### DOI: 10.15587/2312-8372.2017.119311

# АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СПОЛУКИ Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>

## Заводянний В. В.

## 1. Вступ

Металопористі катоди находять широке застосування у електричних ракетних двигунах космічних апаратів, а також в потужних електровакуумних приладах, наприклад, надвисокочастотного діапазону. Вони об'єднують велику кількість композиційних катодів і представляють собою багатофазні системи, що складаються з металевої матриці (губки), в порах і на поверхні якої знаходиться емісійно-активна речовина. В процесі просочення губки емісійно активною речовиною утворюється і Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>, що пояснює наявність барію на поверхні емітера [1]. А отже дослідження властивостей цієї сполуки, зокрема її кристалічної структури, є актуальними.

## 2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження – кристалічна структура сполуки Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>. Дана сполука утворюється із суміші ВаСО<sub>3</sub> і WO<sub>3</sub>, що піддається нагріванню при температурах 1000–1400 °С протягом 30 годин з наступним закалюванням. При 690 °С спостерігається поліморфне перетворення Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> із триклінної сингонії в кубічну. Також дану сполуку можна синтезувати із суміші оксидів при тиску 7 кбар, температурі 1300 °С та витримці 24 години [2].

Одним з найбільш проблемних місць є наявність великого числа дифракційних спектрів відзнятих для даної сполуки, отриманих методом Брег-Бертрано на мідному фільтрованому випромінюванні. Так, в базі даних pdf-2 за 2004 р. міститься сім дифракційних спектрів різної якості, отриманих для сполуки Ba<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>, синтезованої різними методами.

### 3. Мета та задачі дослідження

*Метою даної роботи* є вивчення кристалічної структури сполуки Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>, що представлена в базі дифракційних даних pdf-2 за 2004 р. під номером 00-033-0182.

Для поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

1. Провести рентгенівський фазовий аналіз на наявність сполук, вказаних у діаграмі стану (рис. 1).





L – лінія ліквідусу; С і CUBIC – кубічна сингонія; ТЕТRAG – тетрагональна сингонія; ORTHO – орторомбічна сингонія; В – ВаО; W – WO<sub>3</sub>; Ва<sub>3</sub>W – Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>

1. Ураховуючи результати фазового аналізу, запропонувати модель мікроструктурних параметрів спектру даної сполуки.

2. Уточнити мікроструктурні параметри даної сполуки методом Рітвельда.

# 4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Дані pdf-2 за 2004 р. [4] вказують на наявність семи дифракційних спектрів сполуки Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>(табл. 1). Очевидну цікавість представляють позиції 5, 6 та 7 (табл. 1).

# Таблиця 1

	ыдомості про кристалічну структуру Баз w O <sub>6</sub>								
N⁰	Сполиса		Періоди реші-	№ картки в ба-	Якість дифрак-				
3/П	Сполука	Сингонія, пі с	тки, А°	зi pdf-2	ційного спектру				
1	Ba <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	Невідомо	Невідомо	00-015-0240	Низька якість				
2	Ba <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	Невідомо	Невідомо	00-020-0152	Низька точність				
			0.4700		спектру				
_			a=8.6520						
3	$Ba_3WO_6$	Тетрагональна	b=8.6520	00-025-0082	Сумнівної якості				
			<i>c</i> =16.4340						
			a=12.1800						
4	Ba <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	Орторомбічна	b = 12.2300	00-026-0195	Проіндексована				
			c = 17.3700						
		Versierre	a=17.1765		Найвища якість				
5	Ba <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	Куогчна,	b=17.1765	00-033-0182	дифракційного				
		FIII-3III	c=17.1765		спектру				
			a=6.1072						
			<i>b</i> =6.1071						
		T D1	c=8.6710	01 077 0642	Оочислении				
6	$Ba_3WO_6$	Триклинна, РТ	α=90.0200°	01-077-0642	спектр за струк-				
			β=89.9800°		турною моделлю				
			$\gamma = 90.0400^{\circ}$						
		TC C	a=8.62		Обчислений				
7	Ba <sub>3</sub> WO <sub>6</sub>	Кубічна,	b = 8.62	01-089-5178	спектр за струк-				
		Fm-3m			турною моделлю				
					J1				

Dinovoori moo unuoro niuuu o  $\mathbf{D}_{\mathbf{a}} \mathbf{W} \mathbf{O}$  Згідно з [5] кристалічна структура спектру, представленого в позиції 6 табл. 1, має наступні мікроструктурні параметри: триклинна, ПГС Р1, параметри решітки a=6.1072 A°; b=6.1071 A°; c=8.6710 A°;  $\alpha=90.0200^\circ$ ;  $\beta=89.9800^\circ$ ;  $\gamma=90.0400^\circ$ ; Z=2. Мікроструктурні параметри представлені в табл. 2.

### Таблиця 2

IVIIK	роструктурн	ппарамстрі	$1 Da_3 \lor O_6 S$	пдпо з [5]	
Атом	Правильна	r	V	7	Коефіцієнт заповнення
1 HOW	чок	л	y	L	позицій
Ba(1)	1a	0.0	0.0	0.0	1.0
Ba(2)	1a	0.528	0.44	0.516	1.0
Ba(3)	1a	0.01	0.96	0.487	1.0
Ba(4)	1a	0.505	0.481	0.028	1.0
Ba(5)	1a	0.031	0.414	0.729	0.5
Ba(6)	1a	0.052	0.546	0.758	0.5
Ba(7)	1a	0.54	0.012	0.25	0.5
Ba(8)	1a	0.558	0.909	0.276	0.5
W(1)	1a	-0.001	0.465	0.25	1.0
W(2)	1a	0.484	0.966	0.767	1.0
O(1)	1a	0.768	0.673	0.272	1.0
O(2)	1a	0.991	0.461	0.031	1.0
O(3)	1a	0.795	0.262	0.325	1.0
O(4)	1a	0.982	0.398	0.467	1.0
O(5)	1a	0.236	0.259	0.255	1.0
O(6)	1a	0.23	0.66	0.296	1.0
O(7)	1a	0.314	0.228	0.768	1.0
O(8)	1a	0.277	0.737	0.76	1.0
O(9)	1a	0.488	0.96	0.989	1.0
O(10)	1 <b>a</b>	0.503	0.926	0.552	1.0
O(11)	1a	0.706	0.752	0.78	1.0
O(12)	1a	0.708	0.187	0.762	1.0

Мікроструктурні параметри Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> згідно з [5]

У роботі [6] для спектру, представленого в позиції 7 (табл. 1), кристалічна структура представлена наступними даними: сполука має кубічну сингонію, ПГС Fm-3m та період решітки *a*=8,62 А°. Мікроструктурні параметри приведені в табл. 3.

### Таблиця 3

M $K$ $D$ $C$ $D$ $K$ $D$ $D$ $K$ $D$ $K$ $D$								
Атом	Правильна система	x	У	Z	Коефіцієнт заповнення			
	точок				позиціи			
<b>B</b> a(1)	8c	0.25	0.25	0.25	1.0			
Ba(2)	4b	0.5	0.5	0.5	1.0			
W	4a	0	0	0	1.0			
0	24e	0.2	0	0	1.0			

# Мікроструктурні параметри Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> згідно з [6]

Діаграма стану BaO-WO<sub>3</sub> приведена на рис. 1 згідно з [3], де зазначено сполуку Ba<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>. Існує декілька поліморфних модифікацій: кубічна, тетрагональна, що частково підтверджується даними pdf-2 за 2004 р. [4].

В роботі [7] зазначається, що отримана сполука вольфрамату барію  $Ba_3WO_6$  має структуру кріоліту, яка ромбічно спотворена. Дана сполука проіндексована у припущені, що належить до ромбічної сингонії з періодами решітки *a*=12,18A°, *b*=12,23A°, *c*=17,37A°, дифракційний спектр якої міститься в pdf-2 за 2004 р. під номером 00-026-0195.

В роботі [8] приведено ізотермічний переріз діаграми стану системи Ba-W-O при температурі 1700 °С (рис. 2). Як видно з діаграми стану сполуки Ba<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>+W знаходиться на лінії подвійних сполук BaO та WO<sub>3</sub>. Разом з тим існує велика потрійна область, в якій вхідні хімічні елементи існують в рідкому стані. Це може означати, що сполука Ba<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> може мати значну область гомогенності.



Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ва-W-О при температурі 1700 °С

В роботах [9, 10] зазначається про існування сполук на основі  $Ba_3WO_6$ , таких як:  $Sr_{3-x}Ba_xWO_6$  (x=0–0.75) та Ba3-xWO6: xEu3+(x=0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1), які мають кристалічну структуру типу (NH4) 3FeF6 (кубічна сингонія), що добре узгоджується з даними [6]. Зокрема синтезовані сполуки мають сегнетоелектричні та люмінесцентні властивості, що може бути використано, наприклад, в твердотілих освітлювальних приладах.

Особливої уваги заслуговують роботи [11, 12], де була синтезована при 1300 °С і загартована рідким азотом, та досліджена кристалічна структура нової сполуки Ва<sub>11</sub>W<sub>4</sub>O<sub>23</sub>, що має власний структурний тип. Структура Ва<sub>11</sub>W<sub>4</sub>O<sub>23</sub> була досліджена за допомогою рентгенівського та нейтронографічного аналізів, методом Рітвельда (Fd-3m, *a*=17.1823 (1) Å, Z=8, Rp=3,09 %, Rwp=4,25 %). Структура є прикладом надбудови простого перовскіту ABO3, і її можна записати, як (Ba1.75–0.25) BaWO5.75–0.25, що має вакансії як на металі, так і на аніоні. Локальна структура однієї з двох асиметричних іонів вольфраму являє собою октаедр WO6, характерний для перовскиту. Інший вольфрам, оточений киснем та аніонними вакансіями, статистично розподіленими по трьом розділе-

ним ділянкам, з утворенням 18 частково зайнятих атомів кисню (у середньому ~30 %), представлених у вигляді WO(18/3), між суміжними багатогранниками WO18/3. Показано, що Ba11W4O23 при кімнатній температурі ізоструктурна до високотемпературної фази при 1100 °C.

Отже  $Ba_{11}W_4O_{23}$  (або Ba1.75 (BaW) O5.75) має похідну структуру перовскіта (ABO3) з вакансіями, розташованими в А-підгратці, але неупорядковані в Опідгратці, що свідчить про потенціал як електроліту оксидного іону.

Особливої уваги заслуговує спектр сполуки позиції 5 (табл. 1). Згідно з даними [5] спектр сполуки проіндексований у кубічній сингонії, ПГС Fm-3m, постійна решітки a=17,1765 A°. Разом з тим літературні данні [11–13] вказують на те, до дана сполука належить до нового структурного типу Ва<sub>11</sub>W<sub>4</sub>O<sub>23</sub>. Мікроструктурні параметри, приведені в табл. 4, періоди решітки 17.188(5) А°, Fd-3m (друга підгрупа).

$w_1$ кроструктурнт параметри $Da_{11}$ w 4023								
	Правильна				Коефіцієнт			
Атом	система	Х	У	Z	заповнення	${ m U_{iso}}^{ m a}$		
	точок				позицій			
Ba1	8b	0.375	0.375	0.375	1	2.1(2)		
Ba2	48f	0.4002(1)	0.125	0.125	1	3.3(1)		
Ba3	32e	0.22556(8)	0.22556(8)	0.22556(8)	1	5.1(1)		
W1	16d	0.5	0.5	0.5	1	1.3(1)		
W2	16c	0	0	0	1	2.2(1)		
01	96g	0.49970(7)	0.49970(7)	0.61246(7)	1	2.4(1)		
O2	96g	0.0779(2)	0.0779(2)	-0.0064(3)	0.412(1)	6.2(4)		
O3	96h	0.0762(2)	-0.0762(2)	0	0.308(1)	9.0(9)		
O4	96g	0.1037(5)	-0.0063(4)	-0.0063(4)	0.197(1)	9.7(8)		

Мікроструктурні параметри Ва<sub>11</sub>W<sub>4</sub>O<sub>22</sub>

Таблиця 4

Описані дослідження ставили за мету провести уточнення мікроструктурних параметрів для сполуки позиції 5 (табл. 4).

### 5. Методи дослідження

Дифракційний спектр для дослідження генерували за допомогою програми HiphScorePlus 3.0 та приєднаної до неї бази даних pdf-2 за 2004 р. у форматі UDF.

Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою програми HiphScorePlus 3.0. Мікростуктурні параметри відомих сполук знаходили за допомогою [4, 14, 15].

Аналіз запропонованої структурної моделі даного спектру проводили також за допомогою програми HiphScorePlus 3.0 методом Рітвельда.

#### 6. Результати досліджень

Проведений рентгенофазовий аналіз вказує на відсутність додаткових фаз. Отже, досліджуваний спектр є однофазний. Уточнення кристалічної структури даної сполуки проводили за допомогою програми HiphScorePlus 3.0 методом Рітвельда. Сполука належить до кубічної сингонії ПГС Fd-3m (друга підгрупа) з періодом решітки а=17.1690(4) А°. Мікроструктурні параметри фази приведені в табл. 5.

### Таблиця 5

		I	1 7 7 1		<b>)</b> 3 (	
Атом	Прави- льна система точок	Коефіцієнт заповнення позицій	Х	у	Z	Температур- ний фактор
Ba1	8b	0.894304	0.375000	0.375000	0.375000	0.500000
Ba2	48f	0.943957	0.400354	0.125000	0.125000	2.296785
Ba3	32e	1.000000	0.222107	0.222107	0.222107	0.549590
W1	16d	1.000000	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000
W2	16c	0.941749	0.000000	0.000000	0.000000	0.500000
01	96g	1.000000	0.504385	0.504385	0.615905	0.000000
O2	96g	0.552858	0.044073	0.044073	-0.036847	0.500000
03	96h	0.215246	0.094419	-0.094419	0.000000	0.000000
04	96g	0.201508	0.108406	0.108406	-0.074564	5.500592

# Мікроструктурні параметри сполуки Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>

Величини міжплощинних відстаней та інтенсивності, що спостерігаються та обчислені за даною моделлю, приведені в табл. 6.

### Таблиця 6

Величини міжплощинних відстаней та інтенсивності, що спостерігаються та обчислені

d <sub>cal</sub> (A <sup>o</sup> )	d <sub>obs</sub> (A <sup>o</sup> )	I <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>	Н	K	L
9.92545	9.88879	1.28	1.98	1	1	1
6.07498	6.07453	0.81	1.98	0	2	2
5.18014	—	0.15	-	1	1	3
4.95946	4.96180	9.12	8.96	2	2	2
4.29464	4.29579	5.68	4.99	0	0	4
3.94085	3.94189	1.88	2.98	1	3	3
3.50619	3.50904	4.24	4.95	2	2	4
3.30558	3.30703	5.77	24.96	1	1	5
3.30558	_	19.22	—	3	3	3
3.03626	3.03602	100.00	100.00	0	4	4
2.90316	2.90497	0.05	0.94	1	3	5
2.86254	2.86302	3.25	2.96	2	4	4
2.71559	2.71595	1.27	0.94	0	2	6
2.61911	2.62005	1.73	2.00	3	3	5
2.58917	2.59006	7.85	7.96	2	2	6
2.47890	-	0.04	_	4	4	4
2.40486	2.40503	0.01	2.99	1	1	7
2.40486	_	3.17	—	1	5	5
2.29496		0.42	—	2	4	6
2.23583	2.23601	4.85	13.95	1	3	7
2.23583	_	8.00	—	3	5	5
2.14669	2.14601	15.71	16.87	0	0	8
2.09807		0.43	_	3	3	7
2.08258	2.08397	0.24	0.90	4	4	6
2.02389	2.02401	2.11	2.91	0	6	6
2.02389	-	1.32	_	2	2	8
1.98298	1.98410	5.33	4.90	1	5	7

# Продовження таблиці 6

1.98298	_	0.11	—	5	5	5
1.96989	1.96939	5.33	4.93	2	6	6
1.92000	1.92060	0.64	3.96	0	4	8
1.88497	_	0.34	_	1	1	9
1.88497	_	0.03	_	3	5	7
1.87371	1.87369	3.62	1.95	2	4	8
1.83062	1.83079	0.79	0.94	4	6	6
1.80019	1.80050	3.38	3.95	1	3	9
1.75267	1.75220	18.84	20.96	4	4	8
1.72590	1.72619	0.30	0.94	1	7	7
1.72590	_	1.04	_	3	3	9
1.72590	_	0.01	_	5	5	7
1.68389	1.68400	0.97	1.93	0	2	10
1.68389	_	1.30	_	2	6	8
1.66011	1.66021	3.01	8.96	1	5	9
1.66011	_	5.59		3	7	7
1.65241	1.65219	1.21	5.99	2	2	10
1.65241	_	6.25		6	6	6
1.60131	_	1.11	-	3	5	9
1.59440	1.59354	0.45	0.62	4	6	8
1.56759	_	0.06		2	4	10
1.54835	1.54851	1.07	0.92	5	7	7
1.54835	_	0.00		1	1	11
1.51780	1.51789	6.92	6.91	0	8	8
1.50032	1.50097	0.15	0.93	1	7	9
1.50032	_	0.27	-	5	5	9
1.50032	_	0.14	_	1	3	11
1.49462	1.49514	2.13	0.91	2	8	8
1.49462	_	0.02	—	4	4	10
1.47247	-	0.00		0	6	10
1.47247	-	0.31	-	6	6	8
1.45649	1.45672	0.72	3.11	3	3	11
1.45649	-	1.04	_	3	7	9
1.45128	1.45159	7.23	7.04	2	6	10
1.43098	1.43130	0.01	1.94	0	0	12
1.43098	_	0.82	—	4	8	8
1.41630	1.41658	0.00	0.90	1	5	11
1.41630	-	1.46	—	7	7	7
1.39280	1.39340	0.55	2.99	2	2	12
1.39280		3.01	—	4	6	10
1.37926	1.37970	0.01	0.95	3	5	11
1.37926	-	0.09		5	7	9
1.35753		3.37	_	0	4	12
1.34498	1.34570	0.85	6.99	1	9	9
1.34087	-	0.38		2	4	12
1.34087		0.83	_	6	8	8

У табл. 7 приведені міжатомні відстані сполуки Ва<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> під номером 00-015-0240 в базі даних pdf-2 за 2004 р.

# Таблиця 7

Atom1	Atom2	Distance, A <sup>o</sup>	Atom1	Atom2	Distance, A <sup>o</sup>
Bal	-0	2.933	03	-W	1.243
Ba2	-0	1.362		-0	1.516
_	-0	2.409	_	-0	1.691
_	-0	2.739	_	-0	1.965
_	-0	2.767	_	-0	2.455
_	-0	3.154	_	-0	2.486
_	-W	3.484	_	-0	2.608
Ba3	-0	2.890	_	-Ba	2.767
_	-0	2.969	-	-0	2.939
_	-0	3.073	_	–Ba	3.264
_	-0	3.264	A	-0	3.362
W1	-0	1.993	—	-0	3.404
_	–Ba	3.484	04	-0	1.516
W2	-0	1.243		-0	1.907
_	-0	2.293		-W	2.293
_	-0	2.927		-0	2.293
01	-W	1.993		–Ba	2.409
_	-0	2.708	-	-0	2.585
—	–Ba	2.739	-	-0	2.608
—	-0	2.831	-	-0	2.831
_	–Ba	2.890	-	–Ba	3.073
_	-0	2.925	-	-0	3.362
_	–Ba	2.933	-	_	—
_	-0	3.149	—	_	—
_	–Ba	3.154	_	_	_
O2	-W	1.993	_	_	_
_	-0	2.708	_	_	_
_	–Ba	2.739	_	_	—
_	-0	2.831	_	_	_
_	–Ba	2.890	_	_	_
_	-0	2.925	_	_	_
_	-Ba	2.933	_	_	_
_	-0	3.149	_	_	_
_	-Ba	3.154	_	_	_
_	-0	3.328	_	_	—

## Міжатомні відстані досліджуваної сполуки

А на рис. 3 приведена результуюча дифрактограма, згненерована та обчислена за приведеними мікроструктурними параметрами сполуки Ba<sub>84.46</sub>W<sub>31.07</sub>O<sub>189.08</sub>.



**Рис. 3.** Результуюча дифрактограма згненерована та обчислена за приведеними мікроструктурними параметрами сполуки Ва<sub>84.46</sub>W<sub>31.07</sub>O<sub>189.08</sub>

Проведені дослідження кристалічної структури сполуки (рис. 4) вказують, що досліджувана сполука отримана від BaCO<sub>3</sub> і WO<sub>3</sub> (співвідношення 73:27 моль).



Рис. 4. Зображення кристалічної структури сполуки Ва<sub>84.46</sub>W<sub>31.07</sub>O<sub>189.08</sub>

Сполука нагрівалася в Au (золотому) тиглі в повітрі при 950 °С протягом 48 годин. Цей зразок становить приблизно на 2 мол. % багатшими на WO<sub>3</sub>, ніж справжній оксид 3:1 і має зміщений стехіометричний склад.

Дане припущення підтверджується проведеним уточненням кристалічної структури спектру сполуки, отриманого з pdf-2 за 2004 р. [4], і складає Ва<sub>84.46</sub>W<sub>31.07</sub>O<sub>189.08</sub>.

# 7. SWOT-аналіз результатів досліджень

Strengths. В результаті проведеного дослідження встановлено, що атоми Ba1, Ba2 мають вакансії в правильних системах точок 8b, 48f. Також отримано результат зменшення заповнення позицій для атома вольфраму W2 (16c). Ато-

ми кисню на відміну від вхідної моделі також мають не повне заповнення правильних систем точок (O2, O3, O4). Окрім того, проведений розрахунок вказує, що координати атомів O2 (96g) та O3 (96h) відрізняються від вхідної моделі пропорційно в 2 та 1.5 раз.

*Weaknesses*. Неповне заповнення атомами правильних систем точок пов'язане зі зміною стехіометричного складу сполуки. Суттєва відносна зміна координат атомів кисню приводить до спотворення в О-підградці структури перовскіту з вакансіями (АВОЗ).

*Opportunities.* Було зафіксоване поліморфне перетворення із триклинної сингонії в кубічну без зміни стехіометричного складу сполуки при температурі 690 °С. Разом з тим існують відомості про дану сполуку, що належить до ромбічної та тетрагональної сингоній, і можливо залежить від методу отримання сполуки. Також зміщений стехіометричний склад  $Ba_{11}W_4O_{23}$  вказує на наявність області гомогенності даної сполуки, границі якої варто дослідити. На утворення даної сполуки може впливати і метод її отримання і домішки, що можуть дещо змінювати структурні параметри.

*Threats.* Сполуки  $Ba_{11}W_4O_{23}$  та  $Ba_3WO_6$  за своїм стехіометричним складом близькі одна до одної, однак відрізняються кристалічними структурами та перша із них має область гомогенності. Очевидно вони мають і різні фізико-хімічні властивості. Можливо на утворення цих сполук впливає не скільки процентний вміст вхідних матеріалів, а метод отримання самих сполук. Тому при синтезі даних сполук треба враховувати зазначене.

### 8. Висновки

1. Проведений рентгенівський фазовий аналіз не виявив присутності в досліджуваній сполуці декількох фаз, представлених в діаграмі стану (рис. 1) та табл. 1. Отже робимо висновок, що сполука однофазна.

2. За допомогою програми HiphScorePlus 3.0 методом Рітвельда досліджено дифракційний спектр сполуки під номером 00-033-0182. Виявлено, що вхідною моделлю є структурний тип Ba<sub>11</sub>W<sub>4</sub>O<sub>23</sub> [11–13].

3. Встановлено, що сполука належить до кубічної сингонії, просторової групи симетрії Fd-3m, має постійну кристалічну решітку 17.1690(4) А° (табл. 4). Фактор розбіжності складає R=5.43404. Зміщений стехіометричий склад може означати, що дана сполука має значну область гомогенності, границі якої можуть бути предметом подальших досліджень.

### Література

1. Taran, A. O. Surface structure and composition of impregnated dispenser cathodes with Re-W «sponge» matrix [Text] / A. O. Taran // Aviatsionno-kosmicheskaia tehnika i tehnologiia. – 2013. – Vol. 18, No. 5. – P. 17–25.

2. Diagrammy sostoianiia sistem tugoplavkih oksidov [Text]. Vol. 5. Dvoinye sistemy: Handbook. – Part 4. – Leningrad: Nauka, 1988. – 348 p.

3. Kreidler, E. R. Phase Equilibria in the System CaO-BaO-WO3 [Text]/ E. R. Kreidler // Journal of the American Ceramic Society. – 1972. – Vol. 55, No. 10. – P. 514–519. doi:<u>10.1111/j.1151-2916.1972.tb13419.x</u> 4. ICSD [Electronic resource] // Serving the people of Central Asia. – Available at: \www/URL: <u>http://ec-ifas.waterunites-ca.org/aral\_basin/institutions/mkur/175-icsd.html</u>

5. Balashov, V. L. Model of crystal structure and analysis of oscillation in Ba3WO6 [Text] / V. L. Balashov, A. A. Kharlanov, O. I. Kondratov, V. V. Fomichev // Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. – 1991. – Vol. 36. – P. 456–459.

6. Steward, E. G. Pseudo-cubic alkaline-earth tungstates and molybdates of theR3MX6type [Text] / E. G. Steward, H. P. Rooksby // Acta Crystallographica. – 1951. – Vol. 4, No. 6. – P. 503–507. doi:10.1107/s0365110x51001719

7. Kovba, L. M. Rentgenograficheskoe issledovanie smeshannyh vol'framatov bariia i strontsiia sostava Ba3-xSrxWO6 [Text] / L. M. Kovba, L. N. Lykova, N. N. Shevchenko // Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. – 1971. – Vol. XVI, No. 8. – P. 2154–2158.

8. Chang, L. L. Y. Alkaline-Earth Tungstates: Equilibrium and Stability in the M-W-O Systems [Text] / L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, B. Phillips // Journal of the American Ceramic Society. – 1966. – Vol. 49, No. 7. – P. 385–390. doi:10.1111/j.1151-2916.1966.tb13291.x

9. Drache, M. Les materiaux a proprietes non lineaires du systeme Sr<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>-Ba<sub>3</sub>WO<sub>6</sub> [Text] / M. Drache, J. Ravez, P. Hagenmuller // Solid State Communications. – 1981. – Vol. 37, No. 2. – P. 139–143. doi:<u>10.1016/0038-1098(81)90729-8</u>

10. Li, Y. Structure and luminescence properties of  $Ba_3WO_6:Eu^{3+}$  nanowire phosphors obtained by conventional solid – state reaction method [Text] / Y. Li, X. Liu // Optical Materials. – 2014. – Vol. 38. – P. 211–216. doi: 10.1016/j.optmat.2014.10.032

11. Hong, S.-T. Novel perovskite-related barium tungstate  $B_{a11}W_4O_{23}$  [Text] / S.-T. Hong // Journal of Solid State Chemistry. -2007. - Vol. 180, No. 11. -P. 3039-3048. doi: <u>10.1016/j.jssc.2007.08.027</u>

12. Ha, J.-S. A new potential electrolyte  $Ba_{11}W_4O_{23}$ : Novel structure and electrical conductivity [Text] / J.-S. Ha, E. Lee, S.-T. Hong, H.-I. Yoo // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179, No. 21–26. – P. 1066–1070. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.038

13. Morris, M. C. Standard x-ray diffraction powder patterns [Text] / M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, N. Pyrros, C. R. Hubbard. – Washington: U.S. Government Printing Office, 1982. – 118 p. doi:<u>10.6028/nbs.mono.25-19</u>

14. Metal composite oxide with novel crystal structure and their use as ionic conductors [Electronic resource]: Patent US 20060051278 A1 / Hong S., Roh Y., Lee E., Park M. – Appl. No. US 11/110,940; Filed April 21, 2005; Publ. March 9, 2006. – Available at: \www/URL: <u>https://www.google.ch/patents/US20060051278</u>

15. Crystallography Open Database [Electronic resource]. – Available at: \www/URL: <u>http://www.crystallography.net/cod/index.php</u>