

**АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ПОЛІМОРФНИХ МОДИФІКАЦІЙ СПОЛУКИ  $Ba_6Ta_2O_{11}$** **Заводяний В. В.**

Об'єктом дослідження є кристалічна структура поліморфних модифікацій сполуки  $Ba_6Ta_2O_{11}$ . Дана сполука має малі діелектричні втрати в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні та може бути використана в мікрохвильовій техніці. Сполука кристалізується в структурному типі кріоліту з параметрами кубічної ґратки  $a=8,69\text{Å}$ . Разом з тим, для  $Ba_6Ta_2O_{11}$  властивий поліморфізм. В роботі запропоновано моделі кристалічних структур для  $\alpha$ - та  $\beta$ -фази сполуки для спектрів під номерами 00-049-0899, та 00-049-0903 в базі даних порошкових дифрактограм PDF-2 за 2004 рік. Сполука має решітку, яка належить не до тетрагональної сингонії, як це було запропоновано раніше, а до орторомбічної. Для  $\alpha$ -фази запропонована структурна модель: орторомбічна сингонія з періодами решітки  $a=6.218\text{Å}$ ;  $b=8.509\text{Å}$ ;  $c=6.227\text{Å}$ . Можлива просторова група симетрії  $P2_12_12_1$  (19). Фактор розбіжності  $R=8.54707\%$ . Для  $\beta$ -фази: орторомбічна сингонія. Можлива просторова група симетрії  $Fm\bar{3}m$  (69) з періодами решітки  $a=8.668(7)\text{Å}$ ;  $b=8.677(8)\text{Å}$ ;  $c=8.685(7)\text{Å}$ . Фактор розбіжності  $R=7.03646\%$ . Припускаємо, що фазові переходи пов'язані не тільки зі зміною симетрії решітки (появою других елементів симетрії кристалу), але і з розупорядкуванням структури. Правильні системи точок  $\alpha$ - та  $\beta$ -фази сполуки не повністю заповнені, що вносить дефекти в кристалічну ґратку. Таким чином, структура  $\alpha$ -фази сполуки має неповністю заповнені позиції атомів B2, B5, B6, B7, Ta2, Ta3, O3, O10 (має правильну систему точок 4a). Структура  $\beta$ -фази має правильні системи точок 4a, 4b, 8f, 32p, неповністю заповнені атомами. Це призводить до спотворення кристалічної структури досліджуваної сполуки. Структура  $\beta$ -фази має додатково елементи симетрії площини дзеркального відбиття, перпендикулярні осям x, y, z. Мають елементи симетрії: вісь симетрії 2 порядку, паралельні осям x, y, z. Також гвинтові осі симетрії 2 порядку (властиві обом структурам), паралельні осям x, y, z, та площини ковзаючого відбиття, перпендикулярні осям x, y, z, з n-ковзанням по діагоналі. Проведені дослідження кристалічної структури сполуки дають змогу більш детально вивчити її фізичні властивості, зокрема, як перспективного діелектрика НВЧ діапазону.

**Ключові слова:** рентгеноструктурний аналіз, кристалічна структура, метод Рітвельда, сполука  $Ba_6Ta_2O_{11}$ , поліморфні модифікації.

**1. Вступ**

Мікрохвильові діелектрики характеризуються малими діелектричними втратами в надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні та широко застосовуються в мікрохвильовій техніці. Представниками цих матеріалів є танталати барію,

зокрема  $\text{Ba}_3\text{TaO}_{5.5}$  [1]. Даній сполуці характерний поліморфізм [2]. Танталат був отриманий шляхом прокалювання суміші карбонату барію та п'ятиокислу танталу при температурі 1200 °С. Згідно з [3] кристалізується в структурному типі кріоліту з параметрами кубічної решітки  $a \approx 8.69 \text{ \AA}$ . В роботі [2] виявлено та проіндексовано декілька поліморфних модифікацій цієї сполуки. Тому дослідження кристалічної структури даної сполуки залишається актуальним.

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

Об'єктом дослідження є кристалічна структура поліморфних модифікацій сполуки  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ .

$\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  отримувалась прокалюванням сумішей стехіометричних кількостей карбонату барію та п'ятиокислу танталу в інтервалі температур 600–1500 °С на повітрі в корундових і платинових тиглях [2].

Одним з найбільш проблемних місць є наявність великого числа поліморфних модифікацій даної сполуки [2]. В базі даних PDF-2 за 2004 р. міститься три дифракційних спектри, отриманих для сполуки  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ , два з яких проіндексовані, третій спектр низької якості.

## 3. Мета та задачі дослідження

Мета роботи – запропонувати структурні моделі для дифракційних спектрів сполуки  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  під номерами 00-049-0899, та 00-049-0903 в базі даних PDF-2 за 2004 р.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Визначити періоди решітки та сингонію, в якій кристалізуються поліморфні модифікації досліджуваної сполуки.
2. Обрати просторову групу симетрії та запропонувати структурну модель для даних спектрів сполук.
3. Провести уточнення мікроструктурних параметрів для обраної моделі методом Рітвельда.

## 4. Дослідження існуючих рішень проблеми

В базі даних PDF-2 за 2004 рік приведено три дифракційних спектра сполуки  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  (табл. 1).

**Таблиця 1**

Відомості про кристалічну структуру  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$

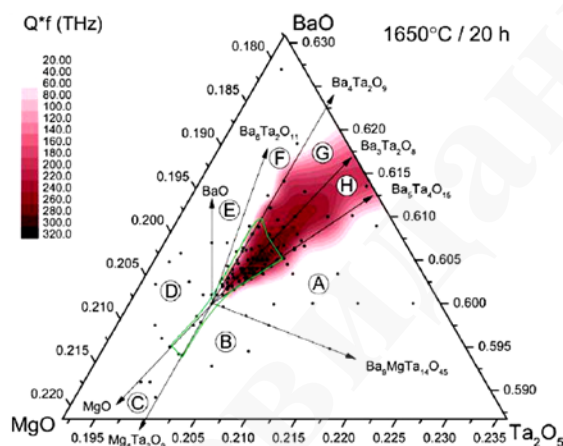
№ з/п	Сполука	Сингонія, ПГС	Періоди решітки, $\text{Å}$	№ картки в базі pdf-2	Якість дифракційного спектру
1	2	3	4	5	6
1	$\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$	Тетрагональна, I	$a=6.2310$ $b=6.2310$ $c=8.5160$	00-049-0899	Проіндексована [2]
2	$\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$	Тетрагональна, I	$a=6.1760$ $b=6.1760$ $c=8.5930$	00-049-0902	Низька точність спектру [2]

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
3	Ba <sub>6</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	Кубічна, F	a=8.6740 b=8.6740 c=8.6740	00-049-0903	Проіндексована [2]

**Примітка:** ПГС – просторова група симетрії

Фрагмент діаграми стану системи BaO-MgO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, приведений в роботі [4], зображено на рис. 1, де зазначено що сполука є метастабільною фазою та може бути використана як НВЧ діелектрик [1, 4].

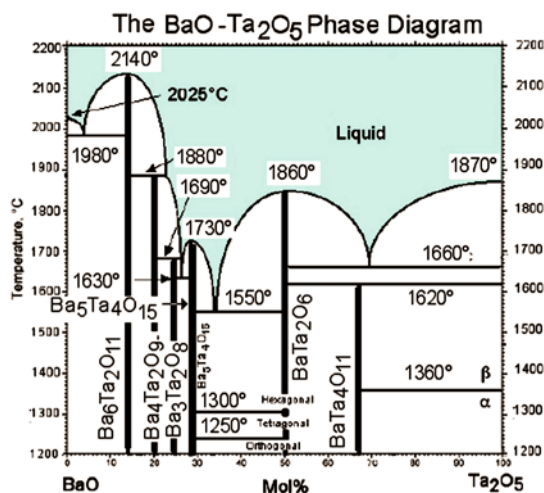


**Рис. 1.** Фрагмент діаграми стану системи BaO-MgO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [4]

Згідно з [4], діелектричні властивості (добротність діелектрика) знаходиться в тісній залежності з їх кристалічною структурою. Також існують відомості, що дана сполука є метастабільною фазою [4] та кристалізується в структурному типі [NH<sub>4</sub>]<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub> [3].

В роботі [5] зазначено, що сполуку Ba<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>11</sub> не було виявлено в області від Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> і BaO, як стабільну фазу.

Як зазначено в [6], досліджувана сполука плавиться конгруентно при температурі 2140 °С. Діаграма стану системи BaO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> згідно з [6] приведена на рис. 2.



**Рис. 2.** Діаграма стану системи BaO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Також сполука  $\text{Ba}_3\text{TaO}_{5.5}$  була помічена в [1, 7] при додаванні  $\text{V}_2\text{O}_3$  в  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ , коли зразки прокалювали при температурі 1200 °С.

В роботі [8] зазначено, що дана сполука має кубічну структуру, а також відбувається розупорядкування до ромбічної структури з просторовою групою  $Fm\bar{3}m$ .

В роботі [9] йдеться мова про споріднену сполуку  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  та відзначено, що перехід від кубічної до орторомбічної структури з просторовою групою симетрії (ПГС)  $Fm\bar{3}m$  відбувається за рахунок гідратації. Також методами імпендансної спектроскопії проводились вимірювання провідності  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  [10].

Результати аналізу літератури свідчать про те, що досліджувана сполука має декілька поліморфних модифікацій [2], кристалічна структура яких не достатньо вивчена. За своїми електричними властивостями може бути використана як НВЧ діелектрик.

## 5. Методи дослідження

Дифракційні спектри сполук для дослідження генерували за допомогою програми HighScorePlus 3.0 та приєднаної до неї бази даних PDF-2 за 2004 р. у форматі UDF.

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

## 6. Результати досліджень

Дифракційний спектр сполуки  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  під номером 1 в табл. 1 індексується в орторомбічній сингонії з періодами решітки  $a=6.218 \text{ \AA}$ ;  $b=8.509 \text{ \AA}$ ;  $c=6.227 \text{ \AA}$ . Можлива просторова група симетрії  $P2_12_12_1$  (19).

Правильна система точок та уточнені їх координати для даного спектру представлені в табл. 2.

**Таблиця 2**

Мікроструктурні параметри  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  для спектру 00-049-0899  
в базі даних PDF-2 за 2004 р.

Atom	Wyck.	<i>s.o.f.</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}^a$
1	2	3	4	5	6	7
Ba1	4a	1.000000	0.090587	-0.007633	0.082019	4.806933
Ba2	4a	0.774000	0.274773	-0.114156	-0.024582	3.104173
Ba3	4a	1.000000	-0.049231	0.020238	0.046000	0.620282
Ba4	4a	1.000000	-0.049739	-0.260606	-0.046742	0.394535
Ba5	4a	0.914143	0.079644	-0.231196	-0.059195	1.916451
Ba6	4a	0.486292	0.246502	-0.011633	-0.229980	1.882584
Ba7	4a	0.825643	-0.032989	0.247469	-0.040402	1.284048
Ta1	4a	1.000000	0.503732	0.513886	0.542692	1.396722
Ta2	4a	0.513000	0.207272	0.322148	0.237971	4.483469
Ta3	4a	0.487181	0.300500	0.317155	0.765045	4.244265
O1	4a	1.000000	-0.149414	0.780304	0.553505	0.500000
O2	4a	1.000000	0.634525	-0.025665	-0.112654	0.500000
O3	4a	0.500000	0.468125	0.249244	-0.414674	0.500000
O4	4a	1.000000	0.838651	-0.063485	0.429653	0.500000

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
O5	4a	1.000000	0.286900	0.326182	0.025695	0.500000
O6	4a	1.000000	0.065386	0.394639	1.200774	0.500000
O7	4a	1.000000	0.791818	0.636994	0.829002	0.500000
O8	4a	1.000000	0.688139	0.953246	-0.097689	0.500000
O9	4a	1.000000	0.791818	0.636994	0.829002	0.500000
O10	4a	0.500000	0.456135	0.334908	0.264957	0.500000
O11	4a	1.000000	0.290817	0.560097	0.251081	0.500000
O12	4a	1.000000	0.149415	0.280313	-0.053508	0.500000

**Примітка:** *Wyck.* – правильна система точок; *s.o.f.* – коефіцієнт заповнення позицій атомами;  $x, y, z$  – координати атомів в долях періодів решітки ( $x=a; y=b; z=c$ );  $U_{iso}^a$  – температурний фактор

Величини міжплощинних відстаней та інтегральних інтенсивностей дифракційних спектрів, що спостерігаються та обчислених для  $\alpha$ -фази, приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Величини міжплощинних відстаней та інтенсивності, що спостерігаються та обчислені для  $\alpha$ -фази

$d_{cal}$ (A°)	$d_{obs}$ (A°)	$I_{cal}$	$I_{obs}$	$H$	$K$	$L$	$d_{cal}$ (A°)	$d_{obs}$ (A°)	$I_{cal}$	$I_{obs}$	$H$	$K$	$L$
1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
5.04	5.04	35.2	40.7	0	1	1	1.92	–	0.38	–	3	1	1
5.03	–	14.7	–	1	1	0	1.92	–	0.21	–	1	4	1
4.41	4.41	10.8	10.3	1	0	1	1.87	–	0.35	–	0	2	3
4.26	–	0.79	–	0	2	0	1.86	–	0.30	–	3	2	0
3.91	–	1.52	–	1	1	1	1.79	1.79	82.3	78.4	1	2	3
3.52	–	0.41	–	0	2	1	1.79	–	5.02	–	3	2	1
3.52	–	0.01	–	1	2	0	1.76	1.76	26.3	59.1	0	4	2
3.12	3.12	78.5	80.0	0	0	2	1.76	–	38.5	–	2	4	0
3.113	–	18.7	–	2	0	0	1.74	–	0.45	–	2	3	2
3.06	3.06	100	100	1	2	1	1.73	–	0.88	–	2	0	3
2.93	–	0.23	–	0	1	2	1.73	–	0.17	–	3	0	2
2.92	–	0.15	–	2	1	0	1.69	–	0.57	–	2	1	3
2.79	–	0.12	–	1	0	2	1.69	–	0.28	–	3	1	2
2.78	–	0.06	–	2	0	1	1.69	–	0.14	–	1	4	2
2.65	2.65	10.1	10.1	1	1	2	1.69	–	0.49	–	2	4	1
2.65	–	0.31	–	2	1	1	1.68	–	0.40	–	0	3	3
2.58	–	2.80	–	0	3	1	1.68	–	1.08	–	3	3	0
2.58	2.58	7.57	10.1	1	3	0	1.64	–	0.18	–	0	5	1
2.51	–	0.34	–	0	2	2	1.64	–	0.49	–	1	5	0
2.51	–	0.56	–	2	2	0	1.62	–	0.16	–	1	3	3
2.39	–	0.92	–	1	3	1	1.62	–	1.40	–	3	3	1
2.33	–	0.52	–	1	2	2	1.60	–	0.13	–	2	2	3
2.33	–	0.33	–	2	2	1	1.60	–	0.09	–	3	2	2
2.20	2.21	70.8	59.2	2	0	2	1.59	–	0.35	–	1	5	1
2.13	–	1.19	–	2	1	2	1.56	1.56	6.62	9.95	0	0	4
2.13	2.13	44.5	39.5	0	4	0	1.56	–	4.92	–	4	0	0

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
2.09	–	0.32	–	0	3	2	1.53	–	0.05	–	0	1	4
2.10	–	0.59	–	2	3	0	1.53	1.53	40.2	39.6	2	4	2
2.02	–	0.80	–	0	1	3	1.53	–	1.00	–	4	1	0
2.01	–	0.59	–	3	3	0	1.51	–	0.08	–	1	0	4
2.01	–	0.24	–	0	4	1	1.51	–	1.33	–	4	0	1
2.01	–	0.03	–	1	4	0	1.49	–	0.17	–	0	5	2
1.99	–	14.5	–	1	3	2	1.49	–	0.56	–	2	5	0
1.99	1.99	23.8	39.6	2	2	1	1.49	–	1.23	–	1	1	4
1.97	–	0.13	–	1	0	3	1.49	–	0.11	–	0	4	3
1.97	–	0.81	–	3	0	1	1.49	–	0.26	–	4	1	1
1.96	–	0.14	–	2	2	2	1.48	–	0.12	–	3	4	0
1.927	–	0.41	–	1	1	3							

**Примітка:** фактор розбіжності  $R=8.54707\%$ ;  $d_{cal}$  – міжплощинна відстань, обчислена за структурною моделлю;  $d_{obs}$  – міжплощинна відстань, що спостерігається (знайдена за формулою Вульфа-Брега);  $I_{cal}$  – інтегральна інтенсивність дифракційного максимуму, обчислена для структурної моделі;  $I_{obs}$  – інтегральна інтенсивність дифракційного максимуму досліджуваного спектру сполуки;  $H, K, L$  – індекси Міллера

Величини міжатомних відстаней для сполуки  $Ba_6Ta_2O_{11}$  під номером 1 в табл. 1 розраховані за структурною моделлю та приведені в табл. 4.

Таблиця 4

Міжатомні відстані  $Ba_6Ta_2O_{11}$  за запропонованою структурною моделлю  $\alpha$ -фази

Atom1	Atom2	Distance, Å	Atom1	Atom2	Distance, Å	Atom1	Atom2	Distance, Å
1	2	3	1	2	3	1	2	3
Ba1	–Ba3	0.929	Ta1	–O2	0.982	O7	–Ba2	1.238
–	–Ba6	1.557	–	–O4	1.123	–	–Ba6	1.427
–	–Ba2	1.604	–	–O6	1.327	–	–Ba4	1.526
–	–O7	1.756	–	–O8	1.344	–	–O10	1.635
–	–O6	1.861	–	–Ba2	1.760	–	–Ta3	1.739
–	–O2	1.942	–	–Ba6	1.954	–	–Ba1	1.756
–	–O3	2.088	–	–O12	2.081	–	–O3	1.952
–	–Ba5	2.097	–	–Ba7	2.103	–	–O2	2.056
–	–O2	2.101	–	–O7	2.244	–	–Ba5	2.107
–	–Ba6	2.172	–	–Ba4	2.244	–	–O1	2.136
–	–Ta1	2.399	–	–O5	2.265	–	–O2	2.165
–	–Ba7	2.426	–	–Ta2	2.269	–	–Ba5	2.224
–	–Ba4	2.457	–	–O3	2.278	–	–Ta1	2.244
–	–O5	2.530	–	–O11	2.281	–	–O6	2.375
–	–Ta2	2.605	–	–O10	2.323	–	–O3	2.390
–	–Ta3	2.605	–	–O11	2.331	–	–Ba7	2.522
–	–O12	2.617	–	–Ba1	2.399	–	–O11	2.625
–	–Ta1	2.646	–	–Ba6	2.464	–	–Ba3	2.625
–	–O11	2.653	–	–Ta3	2.513	–	–Ba6	2.730
–	–O8	2.683	–	–Ba5	2.541	–	–Ba4	2.730
–	–O4	2.714	–	–Ba3	2.599	–	–Ta1	2.736

Продовження таблиці 4

1	2	3	1	2	3	1	2	3
–	–O10	2.744	–	–Ba1	2.646	–	–O5	2.777
–	–O8	2.761	–	–O7	2.736	–	–O8	2.805
–	–Ba2	2.789	–	–Ba3	2.880	–	–Ba2	2.887
–	–O11	2.824	–	–Ta3	2.938	–	–Ba1	2.933
–	–O4	2.896	–	–O5	2.990	–	–Ba7	2.975
–	–O7	2.933	–	–O3	3.067	–	–Ba3	3.000
–	–Ta3	2.949	–	–Ta3	3.094	–	–O8	3.076
–	–Ba4	2.990	–	–Ta2	3.108	–	–Ta2	3.123
–	–Ta2	3.057	–	–O1	3.130	–	–O11	3.128
–	–O5	3.111	–	–Ba5	3.327	–	–Ta2	3.174
–	–O3	3.115	–	–O10	3.346	–	–Ta2	3.185
–	–Ba7	3.232	–	–O8	3.407	–	–O4	3.232
–	–O10	3.263	–	–Ta2	3.412	–	–O5	3.245
–	–O1	3.361	–	–O10	3.427	–	–O4	3.305
–	–O10	3.426	–	–Ba3	3.437	–	–O10	3.407
–	–Ta2	3.485	–	–O2	3.499	O11	–O8	1.155
O4	–O8	0.968	Ta2	–O6	1.101	–	–Ta3	1.192
–	–O6	1.069	–	–O5	1.412	–	–O4	1.738
–	–Ta1	1.123	–	–O4	1.455	–	–O12	1.861
–	–O5	1.252	–	–O10	1.560	–	–Ba3	1.992
–	–Ta2	1.455	–	–O12	1.884	–	–O4	2.011
–	–O1	1.539	–	–O3	1.947	–	–O6	2.011
–	–O11	1.738	–	–Ba5	1.987	–	–O5	2.023
–	–Ba3	1.974	–	–O11	2.092	–	–Ta2	2.092
–	–O2	2.007	–	–O8	2.105	–	–O10	2.176
–	–O11	2.011	–	–Ba7	2.115	–	–Ba3	2.209
–	–Ba7	2.127	–	–Ta1	2.269	–	–Ta1	2.281
–	–Ta3	2.323	–	–Ba4	2.270	–	–Ta1	2.331
–	–O10	2.361	–	–Ba2	2.309	–	–O8	2.346
–	–Ta3	2.433	–	–Ba3	2.370	–	–Ba4	2.348
–	–Ba7	2.469	–	–Ba7	2.375	–	–O5	2.436
–	–Ba3	2.589	–	–Ba4	2.570	–	–O3	2.508
–	–Ba1	2.714	–	–O8	2.586	–	–Ba7	2.576
–	–O3	2.794	–	–Ba1	2.605	–	–Ba5	2.602
–	–O10	2.817	–	–Ba6	2.665	–	–O7	2.625
–	–Ba6	2.837	–	–Ba3	2.687	–	–Ba1	2.653
–	–Ba2	2.854	–	–Ba5	2.718	–	–O2	2.797
–	–Ba1	2.896	–	–O2	2.727	–	–O10	2.820
–	–O3	2.922	–	–O3	2.774	–	–Ba1	2.824
–	–Ba4	2.983	–	–Ta3	2.793	–	–Ba6	2.866
–	–Ba5	2.984	–	–O2	2.850	–	–Ba7	2.891
–	–Ta2	3.028	–	–Ta3	3.002	–	–Ba5	2.934
–	–O8	3.092	–	–O4	3.028	–	–O6	2.965
–	–O6	3.201	–	–Ba1	3.057	–	–O3	3.037
–	–O7	3.232	–	–Ta3	3.074	–	–Ba7	3.126
–	–Ta3	3.278	–	–O1	3.104	–	–O7	3.128
–	–O5	3.283	–	–Ta1	3.108	–	–Ba5	3.143
–	–Ba4	3.294	–	–O7	3.123	–	–O12	3.168

### Закінчення таблиці 4

1	2	3	1	2	3	1	2	3
–	–O7	3.305	–	–O7	3.174	–	–O2	3.189
–	–Ba5	3.312	–	–O7	3.185	–	–Ta2	3.193
–	–Ba6	3.334	–	–O11	3.193	–	–Ba4	3.202
–	–O10	3.365	–	–Ba3	3.252	–	–Ba2	3.262
–	–O8	3.418	–	–Ba6	3.288	–	–Ba4	3.267
–	–O4	3.475	–	–Ta3	3.333	–	–O11	3.316
–	–Ba4	3.478	–	–O5	3.335	–	–Ta2	3.349
–	–O5	3.496	–	–O11	3.349	–	–Ba2	3.355
–	–	–	–	–Ta1	3.412	–	–Ba6	3.412
–	–	–	–	–Ba1	3.485	–	–O3	3.463
–	–	–	–	–O5	3.488	–	–	–

Дифракційний спектр сполуки під номером 3 в табл. 1 індексується в орторомбічній сингонії. Можлива просторова група симетрії  $Fm\bar{m}m$  (69) з періодами решітки  $a=8.668(7)$  Å;  $b=8.677(8)$  Å;  $c=8.685(7)$  Å. Величини мікроструктурних параметрів приведені в табл. 5.

### Таблиця 5

Мікроструктурні параметри  $Ba_6Ta_2O_{11}$  для спектра 00-049-0903  
в базі даних PDF-2 за 2004 р.

Atom	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	$U_{iso}^a$
Ba1	4a	0.500000	0.000000	0.000000	0.000000	0.500000
Ba2	8f	0.500000	0.250000	0.250000	0.750000	0.500000
Ta1	4b	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000	0.500000
O1	32p	0.687500	–0.38(3)	0.11(4)	0.900000	0.500000

**Примітка:** Wyck. – правильна система точок; s.o.f. – коефіцієнт заповнення позицій атомами; x, y, z – координати атомів в долях періодів решітки ( $x=a$ ;  $y=b$ ;  $z=c$ );  $U_{iso}^a$  – температурний фактор

Величини міжплощинних відстаней та інтегральних інтенсивностей дифракційних спектрів, що спостерігаються та обчислених, приведені в табл. 6.

### Таблиця 6

Величини міжплощинних відстаней та інтенсивності, що спостерігаються та обчислені для  $\beta$ -фази сполуки

$d_{cal}$ (Å°)	$d_{obs}$ (Å°)	$I_{cal}$	$I_{obs}$	H	K	L	$d_{cal}$ (Å°)	$d_{obs}$ (Å°)	$I_{cal}$	$I_{obs}$	H	K	L
1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
5.00	5.01	8.76	20.3	1	1	1	1.53	1.53	12.6	30.3	0	4	4
4.34	4.34	11.9	20.3	0	0	2	1.53	–	12.7	–	4	0	4
4.33	–	0.35	–	0	2	0	1.53	–	5.68	–	4	4	0
4.33	–	0.22	–	2	0	0	1.47	–	0.47	–	1	3	5
3.07	3.07	90.6	100.0	0	2	2	1.47	–	0.58	–	3	1	5
3.07	–	89.5	–	2	0	2	1.47	–	0.11	–	1	5	3
3.06	–	38.7	–	2	2	0	1.47	–	0.14	–	3	5	1
2.62	–	0.46	–	1	1	3	1.46	–	0.10	–	5	1	3
2.61	–	0.02	–	1	3	1	1.46	–	0.11	–	5	3	1



Продовження таблиці 6

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
2.61	–	0.02	–	3	1	1	1.44	–	0.06	–	0	0	6
2.50	–	0.32	–	2	2	2	1.44	–	0.09	–	2	4	4
2.17	2.17	100.0	60.1	0	0	4	1.44	–	0.00	–	0	6	0
2.17	–	5.17	–	0	4	0	1.44	–	0.11	–	4	2	4
2.17	–	5.09	–	4	0	0	1.44	–	0.10	–	4	4	2
1.99	–	0.36	–	1	3	3	1.44	–	0.01	–	6	0	0
1.99	–	0.41	–	3	1	3	1.37	1.37	26.7	30.4	0	2	6
1.99	–	0.30	–	3	3	1	1.37	–	27.1	–	2	0	6
1.94	–	0.16	–	0	2	4	1.37	–	3.34	–	0	6	2
1.94	–	0.24	–	2	0	4	1.37	–	3.00	–	2	6	0
1.94	–	0.01	–	0	4	2	1.37	–	3.40	–	6	0	2
1.94	–	0.04	–	2	4	0	1.37	–	2.99	–	6	2	0
1.94	–	0.01	–	4	0	2	1.32	–	0.02	–	3	3	5
1.94	–	0.03	–	4	2	0	1.32	–	0.02	–	3	5	3
1.77	1.77	52.57	80.3	2	2	4	1.32	–	0.02	–	5	3	3
1.77	–	18.60	–	2	4	2	1.31	–	0.16	–	2	2	6
1.77	–	18.40	–	4	2	2	1.31	–	0.03	–	2	6	2
1.67	–	0.06	–	1	1	5	1.31	–	0.03	–	6	2	2
1.67	–	0.01	–	1	5	1							
1.67	–	0.06	–	3	3	3							
1.67	–	0.01	–	5	1	1							

**Примітка:** фактор розбіжності  $R=7.03646\%$ .  $d_{cal}$  – міжплощинна відстань, обчислена за структурною моделлю;  $d_{obs}$  – міжплощинна відстань, що спостерігається (знайдена за формулою Вульфа-Брега);  $I_{cal}$  – інтегральна інтенсивність дифракційного максимуму, обчислена для структурної моделі;  $I_{obs}$  – інтегральна інтенсивність дифракційного максимуму досліджуваного спектру сполуки;  $H, K, L$  – індекси Міллера

Величини міжатомних відстаней для цієї структурної моделі приведені в табл. 7.

Таблиця 7

Величини міжатомних відстаней кристалічної структури  $\beta$ -фази сполуки

Atom1	Atom2	Distance, Å°	Atom1	Atom2	Distance, Å°	Atom1	Atom2	Distance, Å°
Ta1	-O1	1.671	O1	-Ta1	1.671	Ba2	-O1	2.093
–	–	–	–	-O1	1.737	–	-O1	3.453
–	–	–	–	-O1	2.006	–	–	–
–	–	–	–	-O1	2.033	–	–	–
–	–	–	–	-Ba2	2.093	–	–	–
–	–	–	–	-O1	2.653	–	–	–
–	–	–	–	-O1	2.674	–	–	–
–	–	–	–	-O1	2.856	–	–	–
–	–	–	–	-O1	3.276	–	–	–
–	–	–	–	-O1	3.343	–	–	–
–	–	–	–	-Ba2	3.453	–	–	–
–	–	–	–	-O1	3.476	–	–	–
–	–	–	–	-O1	3.497	–	–	–

Таким чином структура  $\alpha$ -фази сполуки має неповністю заповнені позиції атомів B2, B5, B6, B7, Ta2, Ta3, O3, O10 (табл. 2). Структура  $\beta$ -фази має правильні системи точок 4a, 4b, 8f, 32p, неповністю заповнені атомами (табл. 5). Це призводить до спотворення структури.

## 7. SWOT-аналіз результатів досліджень

*Strengths.* В результаті проведеного дослідження запропоновані структурні моделі для дифракційних спектрів сполуки  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  під номерами 1 та 3 в табл. 1. Обидві структурні моделі належать до орторомбічної сингонії. Просторова група  $P2_12_12_1$  (19) має гвинтові осі симетрії 2 порядку паралельні осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Просторова група симетрії  $Fm\bar{m}m$  (69) має площини дзеркального відбивання перпендикулярні осям  $x, y, z$ . Мають елементи симетрії: вісь симетрії 2 порядку паралельні осям  $x, y, z$ . Також гвинтові осі симетрії 2 порядку паралельні осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$  та площини ковзаючого відбивання перпендикулярні осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$  з  $n$ -ковзанням по діагоналі. Проведені дослідження кристалічної структури сполуки дають змогу більш детально вивчити її фізичні властивості, зокрема, як діелектрика надвисокочастотного діапазону.

*Weaknesses.* Поліморфні модифікації даної сполуки належать до орторомбічної сингонії, а не до тетрагональної, як це було зазначено та проіндексовано в [2]. Також відбувається розупорядкування від кубічної до ромбічної сингонії.

*Opportunities.* Було зафіксоване поліморфне перетворення із  $\alpha$ -фази в  $\beta$ -фазу при температурі  $540^\circ\text{C}$ . На утворення тої чи іншої поліморфної модифікації сполуки впливає метод її отримання. Також зазначено, що дана сполука може мати метастабільні фази.

*Threats.* Фазові переходи даної сполуки можливо пов'язані не тільки зі зміною симетрії кристалу (поява нових елементів симетрії), але й існуванням нових дефектів в заповненні позицій атомів структури. Так,  $\beta$ -фаза сполуки має неповністю заповнені правильні системи точок для всіх атомів структури (табл. 5).

## 8. Висновки

1. За допомогою програми TREOR проведено індексування рентгенограм сполуки  $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  під номерами 00-049-0899 та в базі даних PDF-2 за 2004 рік (табл. 1). Дифракційний спектр  $\alpha$ -фази сполуки 00-049-0899 індексується в орторомбічній сингонії з періодами решітки  $a=6.218 \text{ \AA}$ ;  $b=8.509 \text{ \AA}$ ;  $c=6.227 \text{ \AA}$ . Дифракційний спектр  $\beta$ -фази (сполука 00-049-0903) індексується в орторомбічній сингонії з періодами решітки  $a=8.668(7) \text{ \AA}$ ;  $b=8.677(8) \text{ \AA}$ ;  $c=8.685(7) \text{ \AA}$ .

2. Показано, що можлива просторова група симетрії  $\alpha$ -фази сполуки 00-049-0899:  $P2_12_12_1$  (19) та запропоновано для розрахунку структурну модель.

Також показано, що можлива просторова група симетрії  $\beta$ -фази сполуки 00-049-0903:  $Fm\bar{m}m$  (69) та запропоновано для розрахунку структурну модель.

3. За допомогою програми HighScorePlus 3.0 методом Рітвельда уточнено параметри структурних моделей  $\alpha$ - та  $\beta$ -фаз досліджуваної сполуки. Мікроструктурні параметри приведені у табл. 2 та табл. 5, відповідно.

### Література

1. Surendran, K. P. (2004). *Investigation on low loss dielectric ceramic materials for wireless communication thesis submitted to the university of Kerala. Kerala.*

2. Kovba, L. M., Lykova, L. N., Paromova, M. V., Polschikova, Z. Ia. (1977). Polimorfizm tantalata bariia Ba<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. *Zhurnal neorganicheskoi khimii, XXII (9)*, 2584–2586.

3. Brixner, L. H. (1958). Preparation and Structure of the Strontium and Barium Tantalates Sr<sub>3</sub>TaO<sub>5.5</sub> and Ba<sub>3</sub>TaO<sub>5.5</sub>. *Journal of the American Chemical Society, 80 (13)*, 3214–3215. doi: <http://doi.org/10.1021/ja01546a011>

4. Ohsato, H., Varghese, J., Jantunen, H. (2020). Dielectric Losses of Microwave Ceramics Based on Crystal Structure. *Electromagnetic Materials and Devices*. doi: <http://doi.org/10.5772/intechopen.82483>

5. Vanderah, T. A., Roth, R. S., Siegrist, T., Febo, W., Loezos, J. M., Wong-Ng, W. (2003). Subsolidus phase equilibria and crystal chemistry in the system BaO–TiO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Solid State Sciences, 5 (1)*, 149–164. doi: [http://doi.org/10.1016/s1293-2558\(02\)00089-4](http://doi.org/10.1016/s1293-2558(02)00089-4)

6. Ropp, R. C. (2013). Group 5 (V, Nb and Ta) Alkaline Earth Compounds. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, 701–794. doi: <http://doi.org/10.1016/b978-0-444-59550-8.00009-0>

7. Surendran, K. P., Mohanan, P., Sebastian, M. T. (2004). The effect of glass additives on the microwave dielectric properties of Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Solid State Chemistry, 177 (11)*, 4031–4046. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.018>

8. Labib, A. A. (2013). *Structural, magnetic and electrical studies on some mixed metal perovskite oxides*. The University of Sydney, 186.

9. Animitsa, I., Nieman, A., Titova, S., Kochetova, N., Isaeva, E., Sharafutdinov, A. et. al. (2003). Phase relations during water incorporation in the oxygen and proton conductor Sr<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. *Solid State Ionics, 156 (1-2)*, 95–102. doi: [http://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00605-7](http://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00605-7)

10. Goto, T., West, A. R. (1990). A.C. Impedance and Transport Number Measurements of Ba<sub>6</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. *MRS Proceedings*, 210. doi: <http://doi.org/10.1557/proc-210-669>