

УДК 544.22

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ-ВИСМУТА: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

© 2023 г. Е. В. Соколенко<sup>1, \*</sup>, Е. С. Буянова<sup>2</sup>, З. А. Михайловская<sup>2, 3</sup>, Г. В. Слюсарев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>3</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО Российской академии наук,  
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: sokolenko-ev-svis@rambler.ru

Поступила в редакцию 24.09.2022 г.

После доработки 22.01.2023 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

Из первых принципов выполнены квантово-химические расчеты колебательных спектров кластеров  $\text{SrMoO}_4$  и катион-дефицитной фазы с шеелитоподобной структурой  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ . Вычисленные значения сравнивали со значениями, полученными из экспериментальных спектров комбинационного рассеяния. Влияние внедрения висмута и разупорядочения структуры кластеров проявляется в дополнительных ножничных колебаниях кислорода.

**Ключевые слова:** шеелит, нанокластеры, теория функционала плотности, КРС

**DOI:** 10.31857/S0002337X23030132, **EDN:** YUARIY

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения типа  $\text{ABO}_4$  со структурой шеелита хорошо изучены, а легкость замещения позиций металлов позволяет тонко регулировать их функциональные характеристики. Поэтому они привлекательны для поиска новых материалов для сцинтилляторов, светодиодов и лазеров [1, 2], ионных проводников [3], люминофоров [4], фотокатализаторов [5], СВЧ-диэлектриков [6] и т.д. Решить задачу оптимизации составов и дефектной структуры можно с привлечением современных методов квантово-химических вычислений. Моделирование структуры и сравнение расчетных и экспериментальных частот [7] служит эффективным инструментом изучения влияния замены катионов в структуре шеелита [8] и структурного беспорядка [9]. Для шеелитоподобных составов  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$  результаты колебательной спектроскопии доказывают наличие существенных искажений полиэдров  $\text{MoO}_4$  и  $\text{BiO}_8$  при замещениях в катионной А-подрешетке  $\text{AMoO}_4$  [10].

Мы теоретически исследовали влияние внедрения висмута и разупорядочения структуры нанокластера на кристаллическую решетку и спектры КРС шеелита. Нашей задачей было моделирование дефектной структуры молибдата стронция-висмута с использованием квантово-химического подхода, определение природы колебаний, со-

ответствующих экспериментальным спектрам КРС, и оценка роли разупорядочения кластера.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Молибдат стронция  $\text{SrMoO}_4$  кристаллизуется в структурном типе шеелита (пр. гр.  $I4_1/a$ ), он построен из молибден-кислородных тетраэдров, между которыми располагаются восьмикоординированные атомы стронция [11]. Замещение позиций стронция в  $\text{SrMoO}_4$  висмутом возможно путем формирования катиондефицитных фаз  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  для концентраций висмута  $x < 0.15$  [12, 13], при этом наблюдаются значительное искажение структуры и сжатие элементарной ячейки. Для составов с высоким содержанием висмута ( $0.15 < x < 0.25$   $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ ) отмечено наличие сверхструктурного упорядочения [12, 14]. Наличие дефектов и понижение симметрии решетки могут приводить к изменению формы линий КРС в исследуемых материалах [15].

В работе [12] предложена структурная модель, описывающая расширенную элементарную ячейку  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ , и получена информация о координатах кристаллографических позиций и их заселенности.

Использование методов моделирования может быть эффективно для тяжелых атомов со сложной

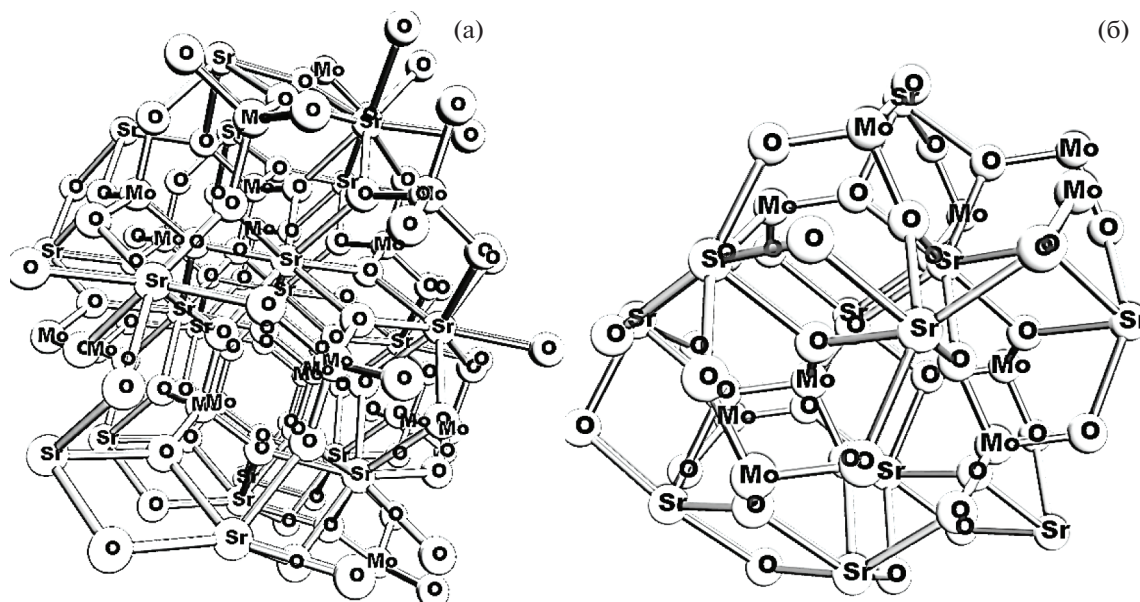


Рис. 1. Исходная ячейка  $\text{SrMoO}_4$  размером  $2 \times 2 \times 1$  (а) и кластер  $\text{SrMoO}_4$  (б).

электронной структурой для понимания механизмов различных процессов, в первую очередь дефектообразования. Поэтому интерес представляет расчет колебательной структуры нанокластеров шеелита, включающих собственные и примесные дефекты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры КРС были получены с помощью спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution, включающего конфокальный микроскоп Olympus VХ-FM. Для возбуждения применялись He–Ne-лазер (длина волны 633 нм) и решетка 600 штр./мм. Использовался объектив Olympus 50× (числовая апертура 0.7). Спектральное разрешение составляло  $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ .

Для моделирования структуры кластера на основе  $\text{SrMoO}_4$  были использованы координаты атомов из работы [11]. Предварительно построены ячейки размером  $2 \times 2 \times 1$  (рис. 1а). Все связи Mo–O равны 1.84785 Å. Длина четырех связей в  $\text{SrO}_8$  равна 2.4980 Å, еще четырех – 2.53734 Å. На рис. 1б атомы, связанные с остальной структурой единичными связями, отсутствуют. Кластеры  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$  построены аналогично на основе структурных данных [12, 16], исходная ячейка  $1 \times 1 \times 1$ . Все связи Mo–O разные: 1.69211, 1.70114, 1.74779 и 2.00408 Å. Соответственно, длины всех связей в  $\text{SrO}_8$  тоже разные и равны для Mo–O5 2.66093 Å, Mo–O6 2.58162 Å, Mo–O7 2.61325 Å, Mo–O8 2.55154 Å, Mo–O9 2.50434 Å, Mo–O10 2.59692 Å, Mo–O11 2.47705 Å, Mo–O12 2.67940 Å.

Эти искажения с учетом большей массы висмута должны привести к появлению дополнительных колебательных частот.

Расчеты колебательных спектров кластеров с помощью метода теории функционала плотности выполнялись программой Q-chem в режиме удаленного доступа на сервере СКФУ [17, 18]. Использование квантово-химического подхода позволяет моделировать необходимую дефектную структуру любой сложности, однако висмут накладывает ограничения при выборе волновых функций. Мы применяли набор Кристиансена–Росса–Эрмлера–Нэша–Бурстена (CRENBL) и базисные наборы Карлсруэ def2 с ECP, которые рекомендуется использовать от Na до Bi [19, 20].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В кластерах  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  частоты, расположенные в дальней ИК-области  $80\text{--}180 \text{ см}^{-1}$ , связаны с колебаниями решетки (табл. 1, линии 86, 93, 113 и  $139 \text{ см}^{-1}$ ). Экспериментальная линия  $139 \text{ см}^{-1}$  и соответствующие расчетные частоты дополнительно связаны с асимметричными колебаниями связи Sr–O и веерными колебаниями кислорода (рис. 2). В кластере  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  дополнительно появились частоты 146.03, 146.56 и  $146.82 \text{ см}^{-1}$ , связанные с симметричными валентными колебаниями связи Bi–O.

Экспериментальной линии  $162 \text{ см}^{-1}$  соответствует набор частот кластера  $\text{SrMoO}_4$  (табл. 1), который обусловлен колебаниями решетки и асимметричными колебаниями связи Sr–O. В кластере

**Таблица 1.** Значения колебательных частот, полученные экспериментально и в результате расчета

v, см <sup>-1</sup>		
эксперимент	расчет SrMoO <sub>4</sub>	расчет Bi <sub>0.4</sub> Sr <sub>0.4</sub> MoO <sub>4</sub>
86	86.88, 88.71	86.26, 87.71, 89.30, 90.33, 92.5
93	97.03, 99.47, 100.98, 104.67, 109.45	93.86, 94.92, 96.57, 100.25, 101.82, 103.46, 105.65, 107.14, 111.56, 112.97
113	<i>114.44, 116.82, 118.49, 120.35, 123.13, 128.58, 135.68</i>	113.08, 115.35, 117.51, 118.06, 121.08, 122.05, 124.72, 126.94, 128.44, 131.00, 131.37, 133.07, 136.08
139	136.44, <b>139.63</b> , 141.65, 143.74, <i>146.40</i>	<b>137.74</b> , 139.18, <i>141.40, 142.55, 146.03</i> , 146.56, 146.82
162	<i>150.12, 153.55, 158.26, 162.13, 164.07, 169.51, 171.47, 178.95</i>	<b>152.02, 154.22</b> , 156.11, <i>158.72, 161.41, 165.35, 166.32, 173.22, 177.85</i>
183	<b>182.34</b> , <i>185.62, 191.68, 197.21, 203.03</i>	<b>175.95</b> , 178.71, 183.52, 188.29, 189.75, <i>193.10, 197.08, 200.06</i> , 201.70, <i>204.79, 208.25, 216.44, 229.12</i>
233	<b>235.75</b> , <i>254.84, 258.28, 259.63, 266.27, 276.56, 280.57</i>	233.01, <i>236.16, 236.82, 240.77, 245.19, 251.48, 256.16, 258.14, 259.83, 264.40, 266.12, 267.69, 271.31, 277.38, 282.58, 284.99, 291.33, 293.18</i>
	<i>287.45, 289.51, 296.03, 301.65, 305.9</i>	<b>300.83</b> , 320.07, 322.91, 325.68, 331.67, 280.59, 294.92, 307.47, 315.04
327	<i>307.92, 314.62, 316.3, 03, 318.03, 322.6, 329.49, 335.22, 335.52, 340.38, 344.36, 351.22, 352.82, 358.42</i>	<b>333.80</b> , 335.24, 335.99, 343.54, 346.90, 350.18, 354.45, 356.96
367	<b>364.10</b> , 367.34, 371.13, 375.47	<b>361.01</b> , 374.07, <b>362.00</b> , 362.74, 367.03, 371.60, 375.60, 379.26, 380.14, 383.05
383	383.26, 385.78, 388.78, <b>399.32</b>	<b>384.27</b> , 387.80, 389.04, 391.45, 396.36, 397.96, 402.64
407	<b>410.48</b> , 417.21, 423.2, <i>425.14, 434.98, 436.71, 444.09, 453.73, 457.42, 466.15, 473.9, 477.99</i>	408.87, 411.59, 413.39, 419.84, 423.40, <b>436.40</b> , 437.53, 439.79, 445.79, 458.40, 461.41, 467.70, 486.74
	<i>484.33, 496.42, 508.92, 520.09, 549.56, 613.14, 615.35, 624.68, 632.72, 638.23, 651.04, 661.53, 670.71, 681.53, 698.57, 712.36</i>	<b>424.90</b> , 453.37, 456.66, 468.01, 476.63, <b>493.15</b> , 506.33, 525.62, 531.01, <b>536.03</b> , 558.72, 591.61, <b>597.54</b> , 615.37
796	<i>731.18, 758.16, 764.7, 773.29, 787.64</i>	<b>764.07</b>
845		
887		884.30, 891.60, 897.65, 911.02, 913.37
931		<b>930.39, 951.13</b> , 968.11, <b>952.67</b> , 964.17, 970.93, 973.68, 976.88, 984.02, <b>997.00</b>

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены моды, представленные на рис. 2, курсивом – колебания, в которые вносят по амплитуде основной вклад поверхностные связи.

Bi<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.4</sub>MoO<sub>4</sub> дополнительно появились асимметричные валентные колебания связи Bi–O. Линия 183 см<sup>-1</sup> соответствует асимметричным колебаниям связи Sr–O и веерным колебаниям кислорода. По расчетным данным, в кластерах SrMoO<sub>4</sub> и Bi<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.4</sub>MoO<sub>4</sub> дополнительно появились ножничные колебания кислорода, связанного со стронцием. Таким же образом можно интерпретировать линию 233 см<sup>-1</sup>. Дополнительный набор частот кла-

стера SrMoO<sub>4</sub> в интервале 287.45–305.9 см<sup>-1</sup> связан с маятниковыми колебаниями тетраэдра MoO<sub>4</sub>.

В кластере Bi<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.4</sub>MoO<sub>4</sub> набор частот 245.19–284.99 см<sup>-1</sup> (табл. 1) определяется асимметричными валентными колебаниями связи Bi–O.

Частота 291.33 см<sup>-1</sup> обусловлена асимметричными валентными колебаниями связей Bi–O–Mo, Sr–O–Mo, проявились ножничные колебания кислорода, связанного со стронцием, и веерные коле-

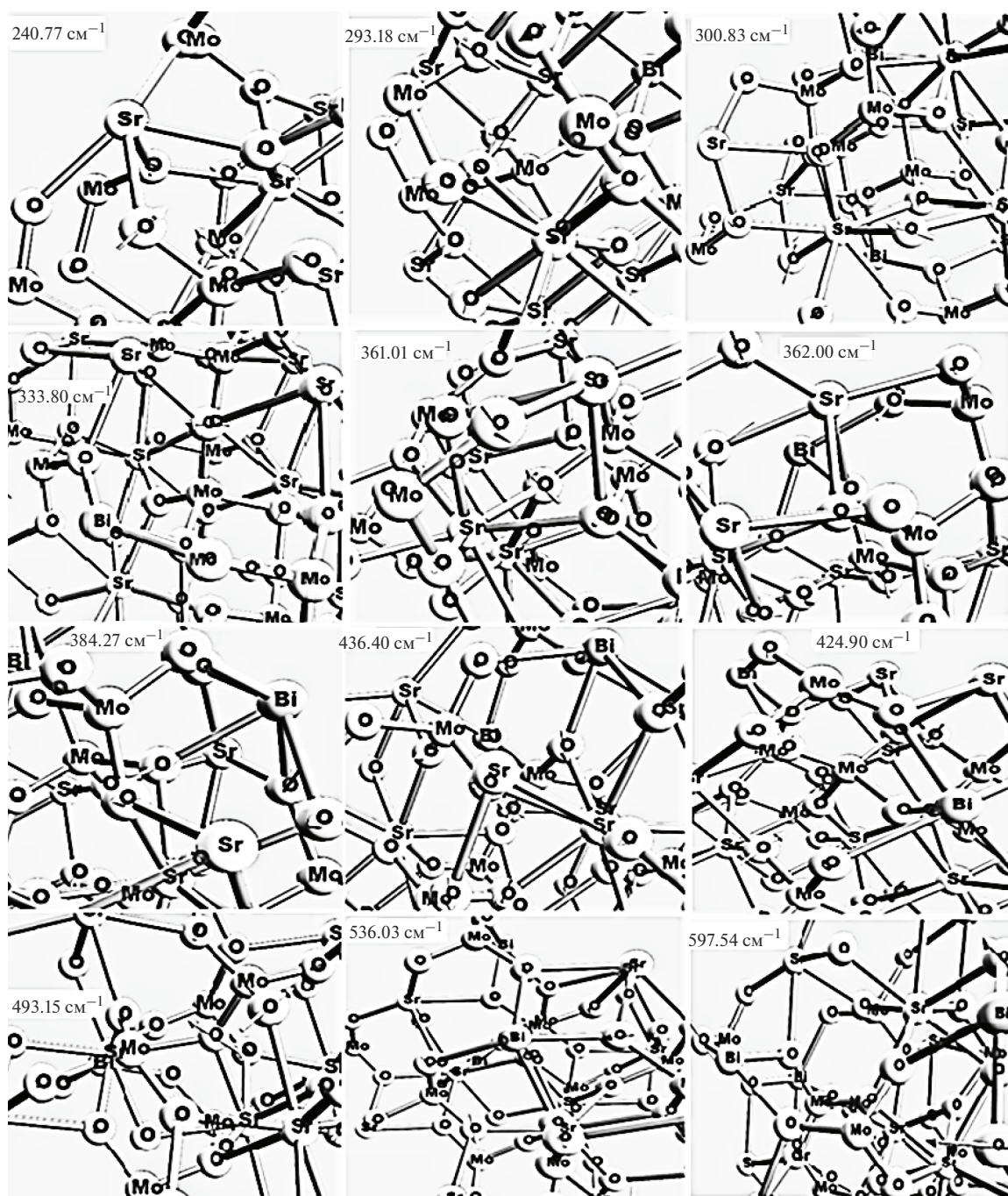


Рис. 2. Модели вибраций некоторых частот.

бания кислорода. Расчетная частота  $293.18\text{ см}^{-1}$  связана с маятниковыми колебаниями тетраэдра  $\text{MoO}_4$ . Линия  $327\text{ см}^{-1}$  является комбинацией вверных колебаний кислорода с асимметричными валентными колебаниями связи  $\text{Sr}-\text{O}$ , асимметричными валентными колебаниями связей  $\text{Sr}-\text{O}-\text{Mo}$  и маятниковыми колебаниями тетраэдра  $\text{MoO}_4$ . В окрестности линии  $367\text{ см}^{-1}$  набор частот  $364.10\text{--}388.78\text{ см}^{-1}$  кластера  $\text{SrMoO}_4$  связан дополнительно

с ножничными колебаниями  $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ . В кластере  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  проявились валентные и ножничные колебания  $\text{Bi}$ .

Линия  $383\text{ см}^{-1}$  и, соответственно,  $399.32\text{ см}^{-1}$  при расчете кластера  $\text{SrMoO}_4$  определяется комбинацией вверных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи  $\text{Sr}-\text{O}$  и маятниковыми колебаниями тетраэдра  $\text{MoO}_4$ . В

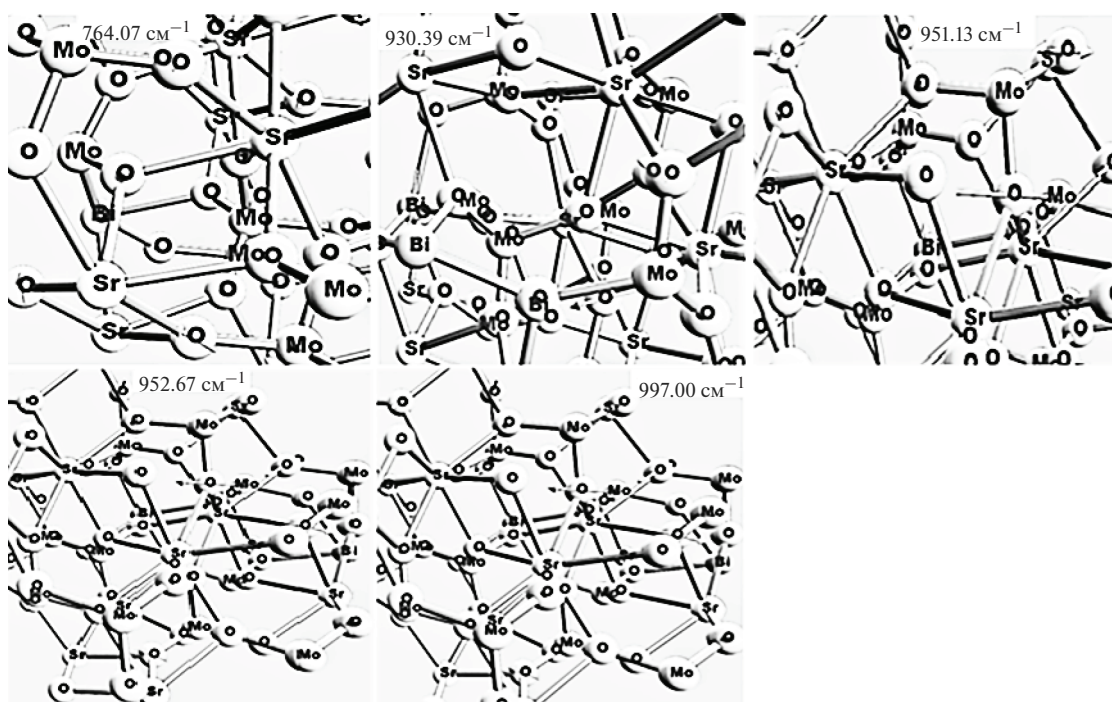


Рис. 2. Окончание

кластере  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  дополнительно вносят вклад асимметричные валентные колебания связи  $\text{Bi}-\text{O}$ .

Линии  $407\text{ см}^{-1}$  отвечает частота  $410.48\text{ см}^{-1}$  из расчета кластера  $\text{SrMoO}_4$ , которая связана с комбинацией веерных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи  $\text{Sr}-\text{O}$  и ножничными колебаниями  $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ . Соответственно, в кластере  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  дополнительно наблюдаются асимметричные валентные колебания связи  $\text{Bi}-\text{O}$ . Спектр частот из расчета кластера  $\text{SrMoO}_4$  в области  $417-520\text{ см}^{-1}$  определяется комбинацией веерных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи  $\text{Sr}-\text{O}$  и ножничными колебаниями  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ . Частота  $549.56\text{ см}^{-1}$  связана дополнительно с ножничными колебаниями  $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$ . Расчет кластера  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  дал две полосы частот:  $408.87-486.74$  и  $424.90-615.37\text{ см}^{-1}$ . Вторая определяется комбинацией веерных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи  $\text{Sr}-\text{O}$  и ножничными колебаниями  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ . А первая — дополнительно асимметричными валентными колебаниями связи  $\text{Bi}-\text{O}$ . Частота  $549.56\text{ см}^{-1}$  кластера  $\text{SrMoO}_4$  связана с комбинацией веерных колебаний кислорода, асимметричными валентными колебаниями связи  $\text{Sr}-\text{O}$  и ножничными колебаниями  $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ . В группе частот  $493.15-531.01\text{ см}^{-1}$  в кластере  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  появляется дополнительно асимметричное валентное колебание связи

$\text{Mo}-\text{O}$ , которое в различных вариациях наблюдается в группе частот  $536.03-615.37\text{ см}^{-1}$ . Асимметричное валентное колебание связи  $\text{Mo}-\text{O}$  наблюдается в группе частот  $613.14-712.36\text{ см}^{-1}$  кластера  $\text{SrMoO}_4$  (табл. 1) в дополнение к ножничным колебаниям  $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$ .

Линия  $796\text{ см}^{-1}$  обусловлена с частотами  $731.18-787.64\text{ см}^{-1}$  кластера  $\text{SrMoO}_4$ , которые определены в качестве симметричных валентных мод растяжения связей  $\text{Mo}-\text{O}$  в тетраэдре  $\text{MoO}_4$  и ножничных колебаний  $\text{O}-\text{Sr}-\text{O}$ . В кластере  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  частота  $764.07\text{ см}^{-1}$  отражает асимметричные валентные колебания связей  $\text{Sr}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ . Линия  $887\text{ см}^{-1}$  обусловлена частотами  $884.30-913.37\text{ см}^{-1}$ , ей соответствует асимметричное валентное колебание связей  $\text{Mo}-\text{O}$  и  $\text{Sr}-\text{O}$ . Кроме того, в частоте  $884.30\text{ см}^{-1}$  отмечен вклад валентных колебаний  $\text{Bi}-\text{O}$ .

В кластере  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  частоты, расположенные около  $951.13, 968.11\text{ см}^{-1}$ , определены в качестве симметричных валентных мод растяжения связей  $\text{Mo}-\text{O}$  в тетраэдре и представляют проекцию движений кислорода относительно  $\text{Mo}$  (рис. 2). Частоты  $952.67, 964.17, 970.93, 973.68, 976.88, 984.02$  и  $997.00\text{ см}^{-1}$  принадлежат асимметричным валентным колебаниям растяжения связей  $\text{Mo}-\text{O}$ .

Таким образом, замещение висмутом стронция в молибдате  $\text{SrMoO}_4$ , сопровождающееся генерацией катионных вакансий, влияет на упругие

характеристики поликристаллических образцов  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  и приводит к расщеплению колебаний под действием локального кристаллического поля [14].

Наблюдается существенное расхождение по числу мод между предсказанным для шеелита значением из теоретико-группового анализа колебаний и наблюдаемыми значениями в эксперименте и расчетах. Это является подтверждением понижения симметрии структуры. Использование метода теории функционала плотности для шеелитов приводит к отличиям в расчетных и экспериментальных спектрах, как отмечено в работе [21], авторы которой выдвинули предположение о причине различий. Структура шеелита подтверждается данными РФА, который дает усредненную по кристаллу картину [13]. В целом структура шеелита сохраняется, но в искаженном виде. Величина искажений определяется катионной и анионной подрешетками, размером кристаллитов, дефектами в объеме и на поверхности.

Влияние двухвалентных катионов малозаметно в спектрах КРС [5, 19, 20], а зонный расчет выявил наличие двух дополнительных частот [20]. Внедрение трехвалентных ионов и образование двойных шеелитов приводит к существенным искажениям структуры и понижению сингонии до моноклинной [22, 23], при этом также увеличивается число наблюдаемых мод.

Замена аниона тоже проявляется в разупорядочении и спектрах [21]. Эти моды не полностью поляризованы, и, следовательно, они появляются во всех спектрах КРС и ИК. Исследования нанопорошков [6] тоже обнаружили ряд дополнительных линий в спектрах КРС, которые нельзя отнести к погрешности эксперимента. К влиянию дефектов и поверхностной обработки [24] ИК-спектры более чувствительны, чем РФА. Об этом говорит появление широких полос комбинационного рассеяния пропорционально расширению решетки [25]. Причинами этого явления тоже являются снижение симметрии и неэквивалентность связей нанокристалла или кластера.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет спектров КРС кластеров  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{MoO}_4$  выявил дополнительные частоты, которые обусловлены понижением симметрии структуры соединений. В частности, это дополнительные асимметричные и симметричные колебания связи  $\text{Bi}-\text{O}$ , ножничные колебания кислорода, связанного со стронцием, и веерные колебания кислорода, а также маятниковые колебания тетраэдра  $\text{MoO}_4$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, аттестация и экспериментальное определение функциональных характеристик материалов были проведены при поддержке гранта РФФ 20-73-10048.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF—2296.61321X0043 (соглашение № 075-15-2021-672).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Danevich F.A., Georgadz A.Sh., Kobychiev V.V., Kropivnyansky B.N., Nagornyy S.S.* Application of  $\text{PbWO}_4$  Crystal Scintillators in Experiment to Search for  $2\beta$  Decay of  $^{116}\text{Cd}$  // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2006. V. 556. P. 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.09.049>
2. *Shimamura K., Sato H., Bensalah A., Machida H., Saurukura N., Fukuda T.* Growth of Ce-Doped Colquirite- and Scheelite-Type Single Crystals for Uv Laser // Appl. Opt. Mater. 2002. V. 19. № 1. P. 109–116. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00207-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00207-5)
3. *Emelynova Y.V., Krylov A.A., Kasantseva A.D., Buyanova E.S., Petrova S.A., Nikolaenko I.V.* Bismuth Niobates  $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-8}$ : Structure and Transport Properties // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1.2. P. 151–157.
4. *Баковец В.В., Золотова Е.С., Антонова О.В., Корольков И.В., Юшина И.В.* Возможности адаптации спектра фотолюминесценции шеелитов  $\text{Ca}$  к спектру эмиссии ламп накаливания: соединения  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 7. С. 104–111.
5. *Parulin R.A., Timoshenko I.V., Kuznetsova Yu.A., Zatsepin A.F., Buyanova E.S., Mikhaylovskaya Z.A., Koubisy M.S.I.* Optical Properties and Energy Band Parameters of Luminescent  $\text{CaMoO}_4:\text{Bi}$  Ceramics // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. P. 051005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1124/5/051005>
6. *Vidya S., John A., Solomon S., Thomas J.K.* Optical and Dielectric Properties of  $\text{SrMoO}_4$  Powders Prepared by the Combustion Synthesis Method // Adv. Mater. Res. 2012. V. 1. № 3. P. 191–204. doi: 10.12989/amr.2012.1.3.191
7. *Bilkan M.T., Yurdakul S.* Experimental and Theoretical Studies on Molecular Structures and Vibrational Modes of Novel Compounds Containing Silver // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 910–924. <https://doi.org/10.1134/S0036023617070038>
8. *Кожеевникова Н.М.* Синтез и исследование тройных молибдатов  $\text{KCaLn}(\text{MoO}_4)_3$  шеелитоподобной структуры в системах  $\text{K}_2\text{MoO}_4-\text{CaMoO}_4-\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 147–161. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18020034>
9. *Ляшенко Л.П., Щербакоева Л.Г., Тартаковский И.И., Максимов А.А., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Структурные преобразования порядка-беспорядок в нанокристаллических высокодефектных флюоритпроизводных  $\text{Gd}_2\text{MO}_5$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) // Не-

- орган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 257–264.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18030065>
10. Guo J., Randall A.C., Zhang G., Zhou D., Chen Y., Wang H. Synthesis, Structure, and Characterization of New Low-Firing Microwave Dielectric Ceramics:  $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{Pb}_x)\text{MoO}_4$  // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 35. № 2. P. 7364–7372.  
<https://doi.org/10.1039/C4TC00698D>
  11.  $\text{SrMoO}_4$  ( $\text{Sr}[\text{MoO}_4]$ ) Crystal Structure // Inorganic Solid Phases // Pauling File / Ed. Villars P. Heidelberg: Springer.  
[https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1014644](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1014644)
  12. Михайловская З.А., Буянова Е.С., Петрова С.А., Кузнецова Ю.А., Пьянкова Д.В. Синтез и свойства твердых растворов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1080–1086.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19080098>
  13. Sleight J.A.W., Aykan K. New Nonstoichiometric Molybdate, Tungstate, and Vanadate Catalysts with the Scheelite-Type Structure // Solid State Chem. 1975. V. 13. № 3. P. 231–236.
  14. Михайловская З.А., Буянова Е.С., Соколенко Е.В., Слюсарев Г.В., Петрова С.А., Зацепин А.Ф. Влияние добавок висмута на кристаллическую и электронную структуру молибдата стронция // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1857–1864.
  15. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукшин В.Е., Загуменный А.И., Заварцев Ю.Д., Кутовой С.А. Исследование структурного разупорядочения в кристаллах  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{GdVO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$  методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // ФТТ. 2009. Т. 51. № 9. С. 1776–1782.
  16. Mikhaylovskaya Z.A., Buyanova E.S., Petrova S.A., Nikitina A.A. Scheelite-Related Strontium Molybdates: Synthesis and Characterization // Chim. Tech. Acta. 2018. V. 5. № 4. P. 189–195.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.4.03>
  17. Соколенко Е.В., Слюсарев Г.В. Моделирование дефектов в структуре карбида кремния // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 21–33.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19010159>
  18. Furlani Th.R., Kong J., Gill P.M.W. Parallelization of SCF Calculations Within Q-Chem // Comput. Phys. Commun. 2000. V. 128. P. 170–177.
  19. Wadt W.R., Hay P.J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations Potentials for Main Group Elements Na to Bi // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284–298.  
<https://doi.org/10.1063/1.448800>
  20. Botelho G., Nogueir I.C., Moraes E., Longo E. Study of Structural and Optical Properties of  $\text{CaMoO}_4$  Nanoparticles Synthesized by the Microwave-Assisted Solvothermal Method // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 183. P. 110–120.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.008>
  21. Oliveira F.K.F., M.C., Gracia L., Tranquilin R.L., Paskocimas C.A., Motta F.V., Longo E., Andr'es J., Bomio M.R.D. Experimental and Theoretical Study to Explain the Morphology of  $\text{CaMoO}_4$  Crystals // J. Phys. Chem. Solids. 2018. V. 114. P. 141–152.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.11.019>
  22. Sczancoski J.C., Cavalcante L.S., Marana N.L., Silva R.O., Tranquilin R.L., Joya M.R., Pizani P.S., Varela J.A., Sambrano J.R., Siu Li M., Longo E., Andr'es J. Current Electronic Structure and Optical Properties of  $\text{BaMoO}_4$  Powders // Appl. Phys. 2010. V. 10. P. 614–624.  
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.08.006>
  23. Hanuza J., Benzar A., Haznar A., Maczka M., Pietraszko A., Maas J.H. Structure and Vibrational Dynamics of Tetragonal  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$  Scheelite Crystal // Vibr. Spectrosc. 1996. V. 12. P. 25–36.
  24. Hanuza J., Maczka M., Maas J.H. Vibrational Characteristics of the Single-Bridge  $\text{MoOMo}$  and Double-bridge  $\text{MoO}_2\text{Mo}$  Intermolecular Interactions-Polarized Infrared and Raman Spectra of Monoclinic  $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$  Single Crystal // Vibr. Spectrosc. 1995. V. 8. P. 417–423.
  25. Hanuza J., Maczka M., Maas J.H. Polarized IR and Raman Spectra of Tetragonal  $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  Single Crystals with Scheelite Structure // J. Mol. Struct. 1995. V. 348. P. 349–352.