

УДК 228:544.6.018.42-16

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ <sup>1</sup>© 2019 г. З. А. Михайловская<sup>1</sup>, \*, Е. С. Буянова<sup>1</sup>, С. А. Петрова<sup>2</sup>,  
Ю. А. Кузнецова<sup>1</sup>, Д. В. Пьянкова<sup>1</sup><sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия<sup>2</sup>Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: zozoikina@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2018 г.

После доработки 20.02.2019 г.

Принята к публикации 11.03.2019 г.

Получены шеелитоподобные соединения на основе  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$ . Определены области существования твердых растворов состава  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  ( $x = 0.2125$ ), при  $x \geq 0.175$  наблюдается сверхструктурное упорядочение, связанное с расположением катионных вакансий в структуре. Получены спектры отражения, ширина запрещенных зон прямых переходов лежит в пределах 2.8–3.5 эВ. Изучены фотокаталитические свойства порошков. Показано, что  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  при использовании УФ-излучения проявляет фотокаталитические характеристики, сравнимые с таковыми для оксида титана. Установлено, что  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  имеет худшие по сравнению с  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  проводящие характеристики.

**Ключевые слова:** шеелит, молибдат кальция, молибдат стронция, диэлектрик, фотокатализ

DOI: 10.1134/S0002337X19080098

## ВВЕДЕНИЕ

Шеелитоподобные соединения с общей формулой  $\text{ABO}_4$  ( $A^{n+}$  – катионная подрешетка,  $\text{BO}_4^{n-}$  – анионная подрешетка) довольно хорошо описаны, однако относительная легкость замещения позиций металлов определяет множество вариаций химического состава, позволяющих тонко регулировать их функциональные характеристики. Поэтому данные соединения до сих пор невероятно привлекательны с точки зрения поиска новых материалов для сцинтилляторов и лазеров [1, 2], ионных проводников [3], люминофоров [4], фотокатализаторов [5], СВЧ-диэлектриков [6] и т.д.

Внедрение трехвалентного иона в катионную подрешетку сложного оксида  $\text{ABO}_4$  возможно при образовании кислородно-избыточных фаз типа  $\text{A}_{1-x}\text{M}_x^{3+}\text{BO}_{4+x/2}$  [7, 8], или путем формирования катион-дефицитных фаз  $\text{A}_{1-3x}^{2+}\text{M}_{2x}^{3+}\text{V}_x\text{MoO}_4$  ( $V$  – вакансия) [9–11]. При этом катионные вакансии, характер их упорядочения и влияние на искаженность структуры становятся важным фактором в регулировании физико-химических свойств веществ. Поэтому объектами данной ра-

боты стали именно катион-дефицитные фазы состава  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ .

Твердый раствор  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  ( $x = 0.04$ ) впервые исследован в работе [11], где была отмечена его высокая каталитическая активность, но, несмотря на это, его подробное изучение не проводилось. Катиондефицитные фазы  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{V}_x\text{MoO}_4$  ( $0.005 \leq x \leq 0.2$ ) впервые были синтезированы и изучены как материалы, проявляющие СВЧ-диэлектрические свойства, в работах [10, 12]. Исследование было направлено на оптимизацию их свойств как СВЧ-диэлектриков и уменьшение температуры спекания. В ходе исследования было определено, что структура твердых растворов может быть описана по модели  $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$  [11] (пр. гр.  $I41/a$ ), а область гомогенности твердых растворов лежит в пределах  $0 < x \leq 0.17$ . Показано, что наблюдается значительное искажение полиэдров  $\text{MoO}_4$  и  $\text{BiO}_8$  с ростом концентрации допанта [12], что, в конечном счете, приводит к улучшению СВЧ-диэлектрических характеристик материала.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию других функциональных характеристик семейств  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  и  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ : электрических, фотокаталитических и оптических.

<sup>1</sup> Работа была представлена на 16-й Международной конференции ИУРАС по химии высокотемпературных материалов (НТМС-XVI), 2–6 июля 2018 г., Екатеринбург, Россия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложных оксидов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  проведен по стандартной керамической технологии из гомогенных стехиометрических смесей  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (“ос. ч.”),  $\text{MoO}_3$  (“ч. д. а.”),  $\text{CaCO}_3$  (“ос. ч.”),  $\text{SrCO}_3$  (“ос. ч.”), последовательно отожженных в интервале температур 773–973 К. Аттестация образцов осуществлялась с помощью РФА (с использованием дифрактометра Bruker Advance D8, детектор VANTEC,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $\theta/\theta$ -геометрия). Расчет параметров элементарной ячейки проводили в бесструктурном варианте в программном пакете Fullprof suite [13]. Денситометрические исследования были проведены методом гидростатического взвешивания керамических брикетов. Анализ микроструктуры спеченных образцов выполнен с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором JED 2300.

Спектры отражения порошков измеряли с помощью спектрофотометра Lambda 35 в интервале длин волн 350–1100 нм, ширину запрещенной зоны вычисляли с использованием модели Кубелки–Мунка. Измерение фотокаталитических свойств замещенного висмутом  $\text{CaMoO}_4$  проводили на примере окисления родамина В (С) в водном растворе (25 г/л), концентрация катализатора – 1 г/л. Источник УФ-излучения – бескорпусная ртутная лампа HPL-N(Philips), реактор объемом 200 мл, рабочая температура смеси 313–315 К. Степень превращения родамина В определяли по изменению оптической плотности рабочего раствора (спектрофотометр Unicó 288, длина волны излучения 552 нм). Контрольные опыты показали нулевую степень превращения родамина В (С) при облучении только видимым светом (8 ч) и при воздействии УФ-излучения без катализатора (2 ч).

Для исследования электропроводности торцевые поверхности спеченных керамических брикетов покрывали мелкодисперсной платиной. Измерения проводили в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 773–898 К в режиме охлаждения (импедансметр Elns Z-3000, интервал частот 3 МГц–10 Гц). Для анализа годографов импеданса использован метод эквивалентных схем (Zview software, Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

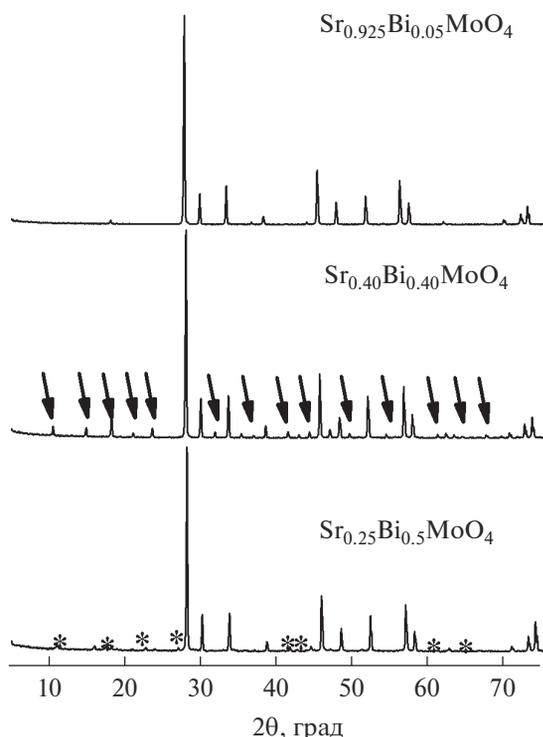
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе серий сложных оксидов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  формирование тетрагональной фазы, изоструктурной  $\text{Sr}_{0.88}\text{Bi}_{0.08}\text{MoO}_4$  [11] (пр. гр.  $I41/a$ ), зафиксировано в пределах  $0.025 \leq x < 0.15$ , что в случае молибдата кальция несколько уже пределов, зафиксированных в ра-

ботах [10, 12], где верхняя граница области гомогенности определена как  $x \leq 0.17$ . При увеличении концентрации висмута ( $x > 0.15$ ) в обеих сериях твердых растворов на дифрактограммах в области малых углов появляются дополнительные рефлексы (рис. 1), которые авторы [10, 12] в случае  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  приписали второй фазе неизвестного состава. При дальнейшем росте концентрации висмута ( $x > 0.2125$ ) происходит выделение второй фазы на основе  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . При тщательном анализе образцов с высоким содержанием висмута было обнаружено, что для обеих серий  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  дополнительные рефлексы на дифрактограммах в рамках сверхструктурного упорядочения можно описать путем выделения элементарной ячейки большего размера ( $a' = \sqrt{5}a$ ,  $b' = \sqrt{5}b$ ,  $V' = 5V$ ) в рамках этой же пр. гр. (рис. 2). Состав, отвечающий концентрации висмута  $x = 0.15$ , при этом является смесью неупорядоченной и упорядоченной фаз с близкими структурными параметрами, что проявляется в виде уширенных дифракционных линий. В результате при рассмотрении серии  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  внутри области  $0.025 \leq x \leq 0.2125$  наблюдается линейное увеличение объема элементарной ячейки (рис. 3), связанное с замещением иона кальция ионом большего радиуса ( $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.17 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.12 \text{ \AA}$  [13]), что согласуется с работами [10, 12]. Для серии  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  внутри области  $0.025 \leq x \leq 0.2125$  соответственно наблюдается линейное уменьшение объема элементарной ячейки (рис. 3), связанное с замещением ионом меньшего размера ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.26 \text{ \AA}$  [13]).

Денситометрический анализ (табл. 1) показал близость экспериментальных и теоретических значений плотности образцов, что свидетельствует о введении висмута в катионную подрешетку. По результатам сканирующей электронной микроскопии обнаружено, что размер зерен порошков составляет 1–5 мкм, в результате прессования и спекания брикетов наблюдается рост зерен до 5–100 мкм и образование однородной керамики (рис. 4). Энергодисперсионный анализ порошков выявил равномерное распределение элементов по образцу.

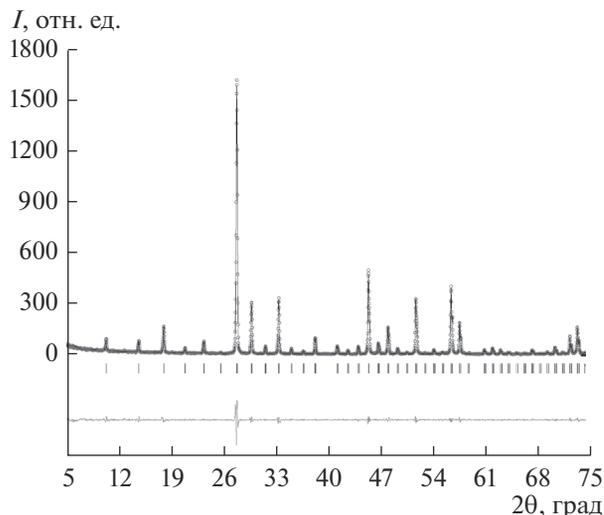
На рис. 5 представлены типичные спектры диффузного отражения образцов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  и кривые функции Кубелки–Мунка. Максимум на спектрах отражения наблюдается в ближнем ИК-диапазоне, что предполагает возможность использования этих составов в качестве ИК-отражающих пигментов. Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны для прямых переходов составляют 2.8–3.5 эВ, следовательно, фотокаталитическая активность  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  будет проявляться в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Характерной особенностью спектра



**Рис. 1.** Примеры дифрактограмм образцов серии  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  (стрелками показаны рефлексы сверхструктурного упорядочения, звездочками – рефлексы второй фазы на основе  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ).

образцов серии  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  является максимум  $\sim 370\text{--}380$  нм, отвечающий линии фотолюминесценции и возникающий за счет облучения образца немонахроматическим светом, включающим длину волны возбуждения люминесценции. При повышении концентрации висмута происходит тушение люминесценции и снижается его интенсивность. Для  $\text{CaMoO}_4$  подобный максимум находится около 520 нм, имеет низкую интенсивность и исчезает при  $x = 0.025$ .

Фотокаталитические исследования подтвердили активность образцов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  как катализаторов при окислении родамина В (С) (рис. 6). При этом рост концентрации допанта приводит к увеличению каталитической активности, а образцы на основе молибдатов стронция менее активны. Максимальная каталитическая активность наблюдается для образцов с  $x = 0.15\text{--}0.20$  и сравнима с таковой для промышленного оксида титана (Degussa) рис. 6г. Пример зависимости степени превращения от времени представлен на рис. 6а, 6б. В случае двухфазных образцов ( $x \geq 0.225$ ) происходит снижение степени превращения, вероятно, связанное с уменьшением эффективной площади взаимодействия реагента с катализатором. В случае  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  процессы могут быть описаны кинетическими кривыми первого



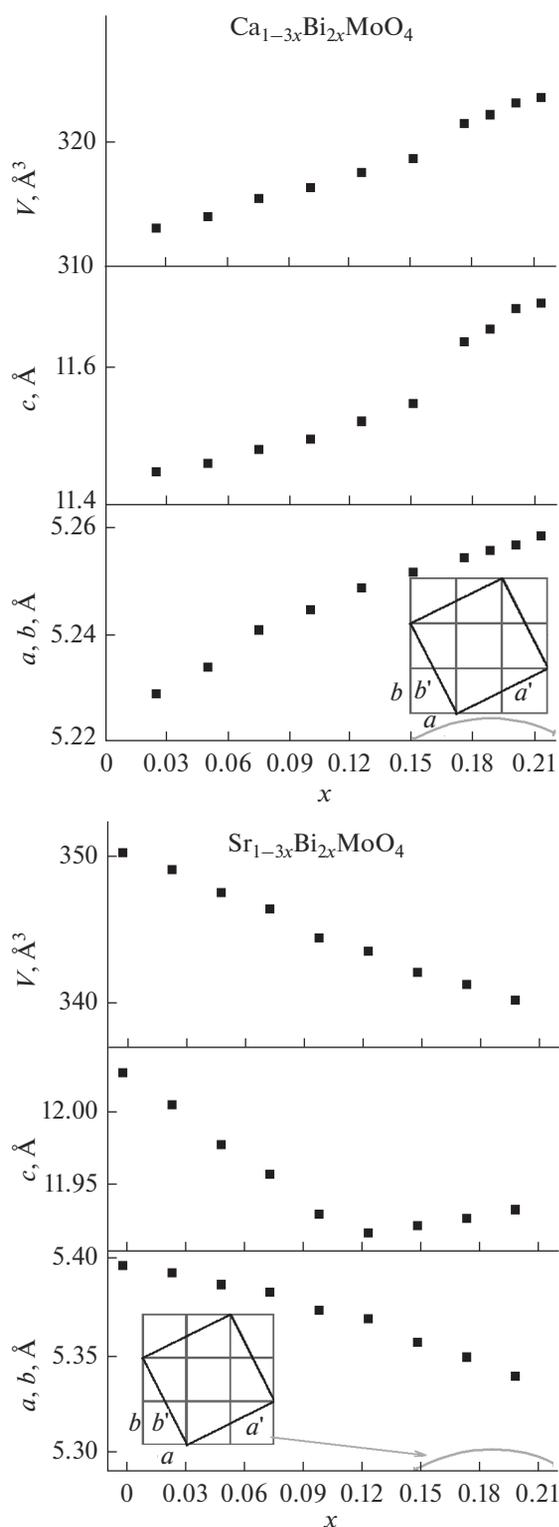
**Рис. 2.** Экспериментальная (точки) и полученная в бесструктурном приближении расчетная (сплошная линия) дифрактограмма порошка образца  $\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$ ; разностная кривая и штрих-диаграмма приведены ниже.

порядка (рис. 6в), что типично для гетерогенного каталитического процесса. Для  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  описание кинетических процессов возможно только при использовании дробных порядков реакции или при разбивке кинетической кривой на линейные фрагменты. Это обусловлено значительным поглощением энергии при фотолюминесценции или влиянием иных факторов, связанных с адсорбцией или химическими реакциями на поверхности молибдатов стронция, и требует дальнейших детальнейших исследований.

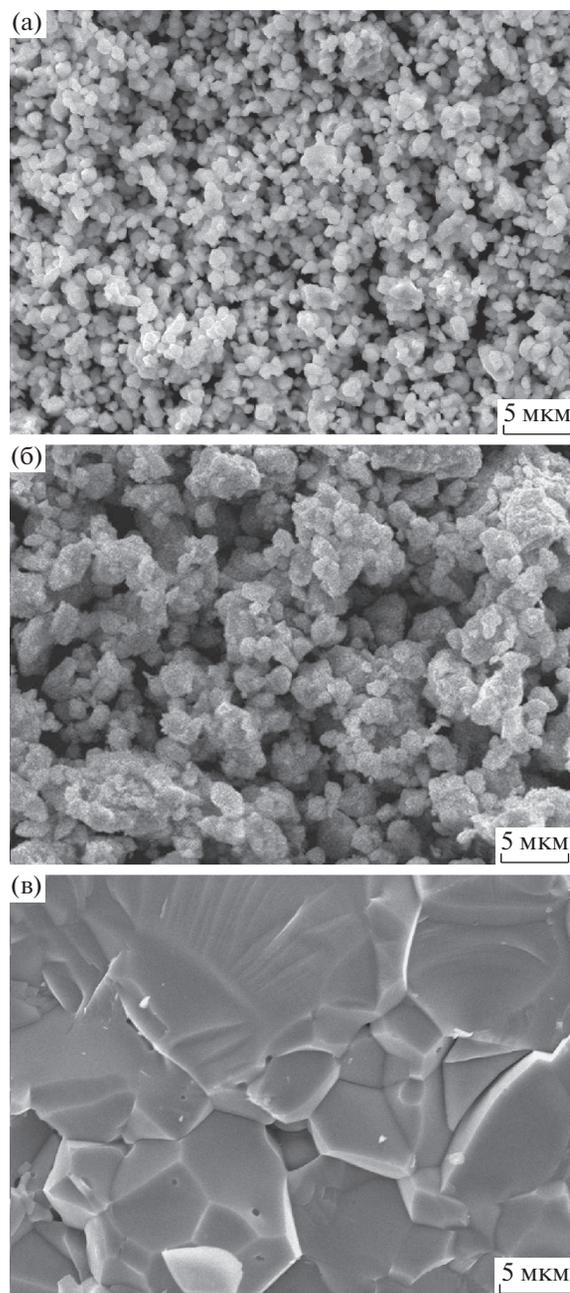
**Таблица 1.** Значения рентгеновской ( $\rho_X$ ) и экспериментальной ( $\rho_{\text{эксп}}$ ) плотности сложных оксидов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$

Состав	$\rho_X$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{\text{эксп}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta$ , %
$\text{Ca}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}\text{MoO}_4$	4.28	4.31	0.7
$\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.10}\text{MoO}_4$	4.55	4.57	0.6
$\text{Ca}_{0.70}\text{Bi}_{0.20}\text{MoO}_4$	4.83	4.86	0.8
$\text{Ca}_{0.55}\text{Bi}_{0.30}\text{MoO}_4$	5.08	5.09	0.2
$\text{Ca}_{0.475}\text{Bi}_{0.35}\text{MoO}_4$	5.17	5.19	0.5
$\text{Ca}_{0.40}\text{Bi}_{0.40}\text{MoO}_4$	5.34	5.37	0.6
$\text{Sr}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}\text{MoO}_4$	4.84	4.88	0.9
$\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.10}\text{MoO}_4$	4.67	4.70	0.7
$\text{Sr}_{0.70}\text{Bi}_{0.20}\text{MoO}_4$	5.10	5.14	0.8
$\text{Sr}_{0.55}\text{Bi}_{0.30}\text{MoO}_4$	5.25	5.29	0.8
$\text{Sr}_{0.475}\text{Bi}_{0.35}\text{MoO}_4$	5.31	5.37	1.0
$\text{Sr}_{0.40}\text{Bi}_{0.40}\text{MoO}_4$	5.41	5.46	0.8

Примечание.  $\Delta = (\rho_X - \rho_{\text{эксп}}) / \rho_X \times 100\%$ .



**Рис. 3.** Изменение параметров элементарной ячейки с ростом концентрации допанта в сериях  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ : в концентрационной области  $0.15 < x \leq 0.225$  был использован эффективный объем  $V = V'/5$  и параметры  $a = a'/\sqrt{5}$ ,  $b = b'/\sqrt{5}$ ; схематичное расположение суперячейки показано на вставках.



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности образцов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  (вторичные электроны): а – порошок  $\text{Sr}_{0.70}\text{Bi}_{0.20}\text{MoO}_4$ , б – порошок  $\text{Ca}_{0.7}\text{Bi}_{0.20}\text{MoO}_4$ , в – скол керамики  $\text{Ca}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{MoO}_4$ .

Электропроводящие свойства серии  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  были оценены методом импедансной спектроскопии (рис. 7). Установлено, что для всех изученных составов годографы импеданса представляют собой полуокружность, исходящую из начала координат (рис. 7б). Годограф может быть описан эквивалентной схемой из параллельно соединенного резистора  $R1$ , отвечающего общему сопротивлению образца, и кон-

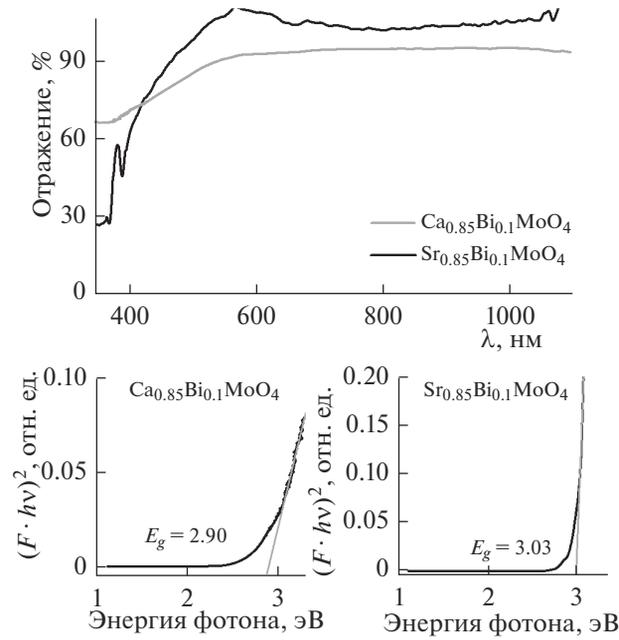


Рис. 5. Типичные спектры отражения и функции Кубелки–Мунка для прямых переходов на примере  $\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.10}\text{MoO}_4$  и  $\text{Sr}_{0.85}\text{Bi}_{0.10}\text{MoO}_4$ ; показан пример аппроксимации линейных участков спектра, отсекающих значения запрещенной щели ( $E_g$ ).

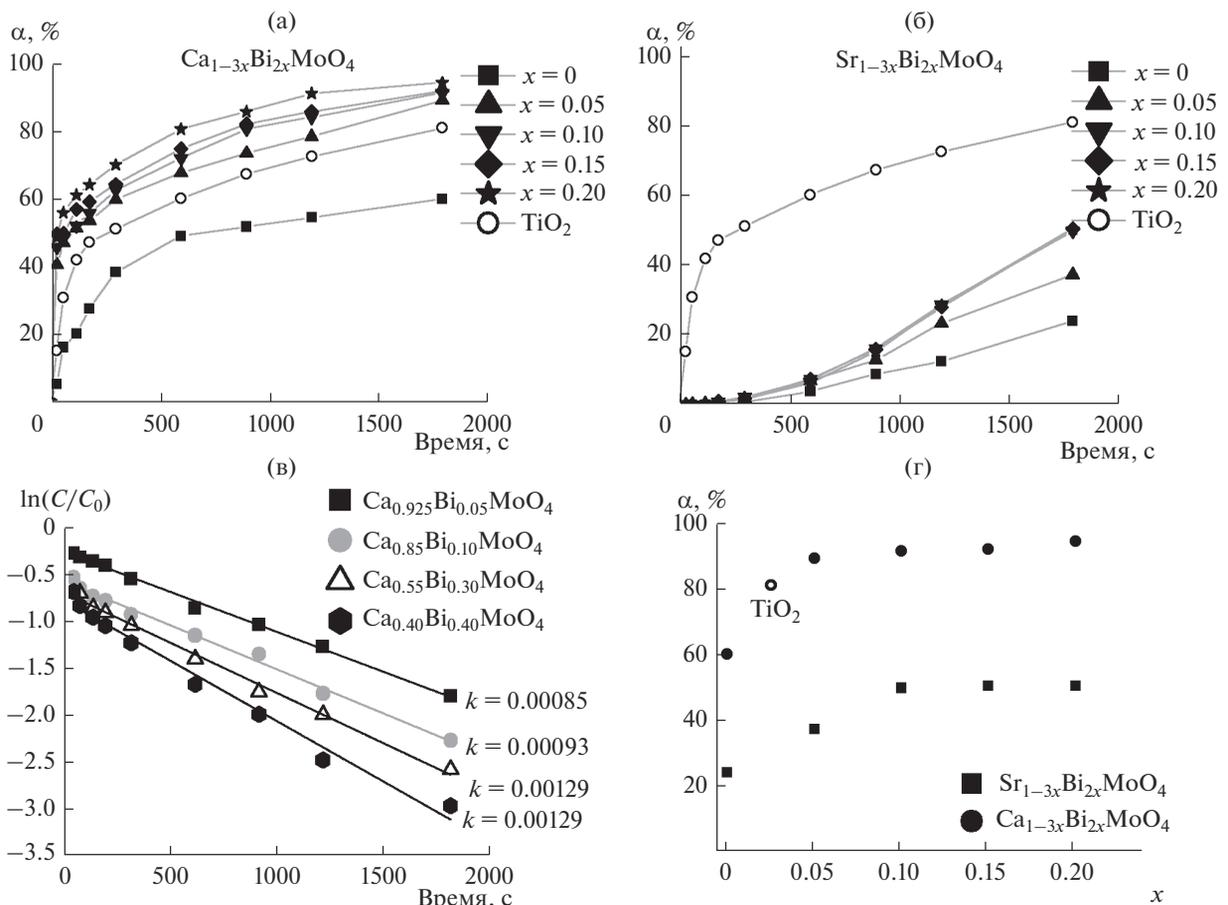
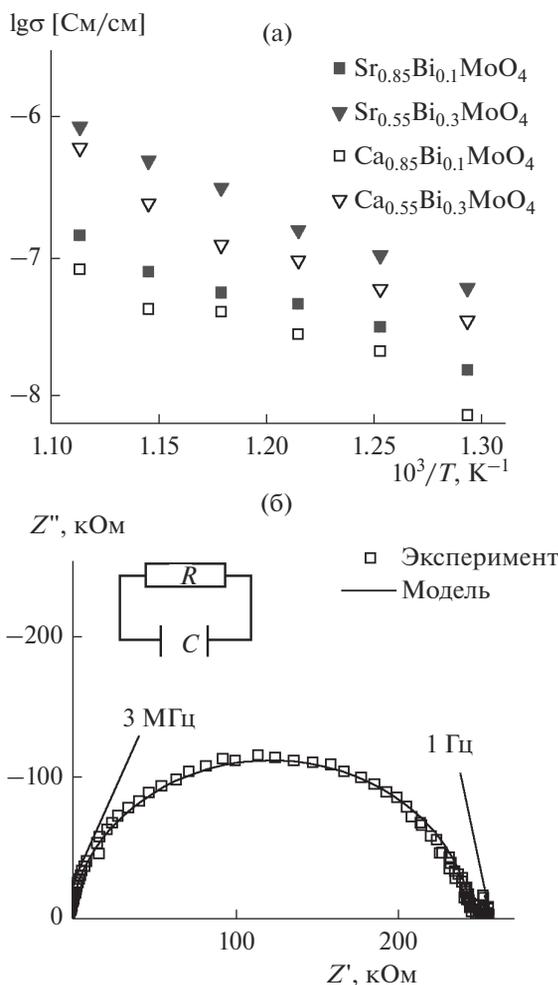


Рис. 6. Зависимости степени превращения ( $\alpha$ ) от времени для серии сложных оксидов  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  (а) и  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  (б) в сравнении с  $\text{TiO}_2$  (Degussa, удельная площадь поверхности  $25 \text{ м}^2/\text{г}$ ); кинетические кривые для составов  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  (в); зависимости степени превращения ( $\alpha$ ) от концентрации допанта  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  после 30 мин фотоактивации ультрафиолетовым излучением (г).



**Рис. 7.** Примеры температурной зависимости общей электропроводности сложных оксидов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  (а); типичный вид годографа импеданса на примере  $\text{Ca}_{0.775}\text{Bi}_{0.15}\text{MoO}_4$ ,  $T = 923 \text{ K}$  (б).

денсатора  $C$ , что типично для диэлектрических материалов с ненулевыми токами утечки. Емкость конденсатора составляет  $\sim 10^{-11} \text{ Ф}$ , что подтверждает однозначное соответствие измеренного сопротивления общему сопротивлению керамического образца, без вкладов резистивных компонент при электродных электрохимических процессах [14]. На основе анализа кривых импеданса построены Аррениусовские зависимости удельной электропроводности  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  (рис. 7а), имеющие линейный вид. Для обеих серий наблюдается небольшое увеличение электропроводности с ростом концентрации допанта; проводимость образцов молибдатов стронция примерно на порядок выше, чем молибдатов кальция, что, вероятно, связано с большим ( $\sim$  на 10%) объемом элементарной ячейки молибдатов стронция и, следовательно, большей подвижностью носителей заряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены области существования твердых растворов  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ , установлено наличие сверхструктурного упорядочения. Анализ спектров диффузного отражения выявил отражающие свойства образцов в ИК-диапазоне, ширина запрещенных зон составила 2.8–3.5 эВ. Фотокаталитические характеристики  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  при использовании УФ-излучения сравнимы с таковыми для оксида титана. Проводимость твердых растворов  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  хуже, чем у  $\text{Sr}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60026).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mikhailik V.B., Kraus H., Miller G., Mykhaylyk M.S., Wahl D.* Luminescence of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ , and  $\text{ZnWO}_4$  Scintillating Crystals under Different Excitations // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. № 8. P. 083523. <https://doi.org/10.1063/1.1872198>
2. *Faure N., Borel C., Couchaud M., Basset G., Templier R., Wyon C.* Optical Properties and Laser Performance of Neodymium Doped Scheelites  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$  // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 1996. V. 63. № 6. P. 593–598. <https://doi.org/10.1007/BF01830998>
3. *Sharma N., Shaju K.M., Rao G.V.S., Chowdari B.V.R., Dong Z.L., White T.J.* Carbon-Coated Nanophase  $\text{CaMoO}_4$  as Anode Material for Li Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 3. P. 504–512. <https://doi.org/10.1021/cm0348287>
4. *Cavalcante L.S., Longo V.M., Sczancoski J.C., Almeida M.A.P., Batista A.A., Varela J.A., Orlandi Mo.O., Longo E., Liu M.S.* Electronic Structure, Growth Mechanism and Photoluminescence of  $\text{CaWO}_4$  Crystals // *CrystEngComm.* 2012. V. 14. № 3. P. 853–868. <https://doi.org/10.1039/C1CE05977G>
5. *Yao W.F., Ye J.H.* Photophysical and Photocatalytic Properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$  Solid Solutions // *J. Phys. Chem. B.* 2006. 110. № 23. P. 11188–11195. <https://doi.org/10.1021/jp0608729>
6. *Choi G.K., Kim J.R., Yoon S.H., Hong K.S.* Microwave Dielectric Properties of Scheelite ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) and Wolframite ( $A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$ )  $\text{AMoO}_4$  Compounds // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. 27. № 8–9. P. 3063–3067. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.037>
7. *Esaka T., Mina-ai T., Iwahara H.* Oxide Ion Conduction in the Solid Solution Based on the Scheelite-Type Oxide  $\text{PbWO}_4$  // *Solid State Ionics.* 1992. V. 57. № 3–4. P. 319–325. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90165-L](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90165-L)
8. *Cheng J., Liu C., Cao W., Qi M., Shao G.* Synthesis and Electrical Properties of Scheelite  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MoO}_{4+d}$  Solid Electrolyte Ceramics // *Mater. Res. Bull.* 2011. V. 46. № 2. P. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.11.019>

9. Jiang P., Gao W., Cong R., Yang T. Structural Investigation of the A-site Vacancy in Scheelites and the Luminescence Behavior of Two Continuous Solid Solutions  $A_{1-1.5x}Eu_x\Box_{0.5x}WO_4$  and  $A_{0.64-0.5y}Eu_{0.24}Li_y\Box_{0.12-0.5y}WO_4$  (A = Ca, Sr;  $\Box$  = Vacancy) // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 13. P. 6175–6183.  
<https://doi.org/10.1039/c5dt00022j>
10. Guo J., Randall C. A., Zhang G., Zhou D., Chen Y., Wang H. Synthesis, Structure, and Characterization of New Low-Firing Microwave Dielectric Ceramics:  $Ca_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_xMoO_4$  // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 35. P. 7364–7372.  
<https://doi.org/10.1039/c4tc00698d>
11. 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.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90124-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90124-3)
12. Guo J., Randall C.A., Zhang G., Zhang C., Jin B., Wang H. Correlation between Vibrational Modes and Dielectric Properties in  $(Ca_{1-3x}Bi_{2x}\Phi_x)MoO_4$  Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 16. P. 4459–4464.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.08.020>
13. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
14. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // Adv. Mat. 1990. V. 2. № 3. P. 132–138.  
<https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>