

УДК 546.776':657.3:544.623:548.73

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ НЕОДИМА НА ВИСМУТ В МОЛИБДАТЕ $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

© 2021 г. К. А. Чебышев¹, *, Л. В. Пасечник¹, Н. И. Селикова¹, Т. С. Бережная¹,
А. А. Заболотный¹, А. В. Игнатов¹

¹Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 83001 Украина

*e-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2021 г.

После доработки 06.08.2021 г.

Принята к публикации 17.08.2021 г.

Методом рентгенофазового анализа изучено изоморфное замещение неодима на висмут в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Кристаллическая структура однофазного твердого раствора состава $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ исследована методом Ритвельда. Изучена проводимость модифицированного молибдата в температурном диапазоне 300–700°C.

Ключевые слова: молибдат неодима, структура флюорита, рентгенофазовый анализ, твердые растворы, пределы замещения, уточнение структуры

DOI: 10.31857/S0002337X21120034

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой флюорита находят широкое применение в науке и технике как разнообразные функциональные материалы. В последнее время значительный интерес вызывают флюоритоподобные молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. В зависимости от природы РЗЭ эти соединения проявляют ионопроводящие, каталитические, люминесцентные свойства [1–3].

В работе [4] впервые описан молибдат валового состава $\text{Nd}_{14}\text{Mo}_8\text{O}_{47}$, полученный в окислительных условиях, который входит в область гомогенности соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ [5]. Показано, что это соединение кристаллизуется в структуре типа флюорита, определены области его существования. Позже молибдаты РЗЭ состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ от лантана до тербия получены в вакууме из оксидов Ln_2O_3 , MoO_3 и металлического молибдена [6].

Пространственная группа и координаты атомов для молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ определены в работе [7]. Это соединение кристаллизуется в кубической структуре, производной от флюорита, с удвоенным параметром ячейки ($a = 2a_f$). Ионы молибдена расположены упорядоченно по катионным позициям структуры флюорита. Большой заряд и малый размер ионов молибдена приводят к смещению ионов кислорода из позиций анионов идеального флюорита и образованию тетраэдров MoO_4 . Катионы РЗЭ занимают две позиции с искаженным кубическим кислородным окру-

жением. Позже строение молибдата неодима подтверждено методами рентгеноструктурного анализа на монокристаллах и дифракции нейтронов [8–10].

В работе [11] впервые изучены электрофизические свойства молибдатов лантана, празеодима, неодима, самария и гадолиния $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в восстановительных и окислительных условиях. Установлено, что в восстановительных условиях данные соединения обладают высокой смешанной электронно-ионной проводимостью. При окислении электронная составляющая уменьшается и проводимость становится чисто ионной. Наибольшей проводимостью обладает молибдат лантана, который неустойчив в окислительных условиях. Только молибдаты неодима и празеодима, которые также можно получить на воздухе, стабильны при окислении.

Изоморфное замещение неодима на лантан и празеодим в молибдате $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, полученном в окислительных условиях, приводит к росту проводимости с увеличением содержания модифицирующего элемента в системе [12]. Вероятно, улучшение проводимости обусловлено увеличением межзельного пространства и, соответственно, подвижности ионов кислорода. Увеличение проводимости в середине области существования твердых растворов на основе молибдата неодима при изовалентном замещении РЗЭ наблюдали в $\text{PbLa}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [13]. В то же время, замещение неодима ионами кальция по

схеме $\text{Nd}^{3+} + 1/2 \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 1/2 \text{V}_\text{O}$ в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ негативным образом сказывается на величине проводимости твердых растворов, что связано с уменьшением количества ионов кислорода в структуре [14].

Исходя из этого модифицирование флюорито-подобных соединений крупными трехзарядными катионами предположительно будет позитивным образом сказываться на их электропроводности. Так, например, введение небольших количеств висмута в молибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ приводит к существенному увеличению проводимости [15]. Поэтому модифицирование висмутом молибдата $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ представляет интерес с точки зрения улучшения проводящих свойств. Кроме того, ион Bi^{3+} , в отличие от ионов лантаноидов, обладает парой $6s^2$ -электронов, которая может оказывать существенное влияние на изоморфное замещение и свойства твердых растворов.

Целью данной работы является изучение изоморфного замещения неодима на висмут в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Nd}_{5-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) синтезировали твердофазным методом из смесей оксидов Nd_2O_3 (“НдО-2”), Bi_2O_3 (“х. ч.”) и MoO_3 , полученного разложением парамолибдата аммония квалификации “х. ч.” при 500°C в течение 5 ч. Перед взвешиванием оксид неодима прокаливали в течение 1 ч при 1000°C , а оксиды молибдена и висмута – при 500°C в течение 4 ч. Шихту гомогенизировали с добавлением этилового спирта в агатовой ступке в течение 30 мин и прокаливали на воздухе при 500°C (для связывания MoO_3 и предотвращения его возгонки), 800 и 1000°C в течение 10 и 20 ч соответственно с промежуточной гомогенизацией. Прохождение реакции контролировали методом рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Для уточнения структуры методом Ритвельда использован массив данных, полученный съемкой по точкам с шагом $0.05^\circ 2\theta$ и экспозицией 3 с в диапазоне углов $2\theta 10^\circ\text{--}140^\circ$. Уточнение проводили с использованием программы FULLPROF.2k (версия 5.30) с графическим интерфейсом WinPLOTR [16, 17]. Параметры элементарных ячеек рассчитывали полнопрофильным анализом дифрактограмм методом Ле Бейла в программе FULLPROF.2k. В качестве исходной модели для уточнения использовали данные кристаллической структуры молибдата неодима состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ [6].

Керамику для изучения электропроводности получали из порошков, прокаленных при 800°C . Таблетки диаметром 8 мм прессовали с добавлением 5%-ного раствора поливинилового спирта. Заготовки высушивали при $75\text{--}120^\circ\text{C}$ и для удаления спирта прокаливали 1 ч при температуре 300°C и 3 ч при 500°C , затем спекали при 1050°C в течение 20 ч. Относительная плотность керамики составляла около 93%. На поверхность керамических таблеток наносили электроды путем вжигания серебряносодержащей пасты при 850°C . Электрическую проводимость определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 на частоте 1 кГц в диапазоне температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$ с шагом 10°C при скорости нагревания $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Из полученных зависимостей рассчитывали энергию активации для прямолинейных участков.

Микронзондовый элементный анализ проводили методом растровой электронной микроскопии на рентгеновском микроскопе JSM-6490LV с применением энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 по 18 фрагментам поверхности скола керамического образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа показано, что введение висмута в молибдат неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ приводит к образованию твердых растворов в области $x < 0.1$ (рис. 1). При $x = 0.1$ на дифрактограммах появляются рефлексы фазы Nd_2MoO_6 (пр. гр. $I4_1/acd$). Увеличение содержания висмута до $x = 0.15$ приводит к появлению рефлексов фазы $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (пр. гр. $I4_1/a$). Отсутствие индивидуальных фаз молибдатов висмута и смещение рефлексов, относящихся к молибдатам Nd_2MoO_6 и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, свидетельствует об изоморфном замещении неодима висмутом в этих структурах.

Параметры элементарных ячеек молибдатов неодима представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что повышение содержания висмута приводит к увеличению параметра a фазы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, параметра c фазы Nd_2MoO_6 и параметров a и c фазы $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, что обусловлено замещением неодима висмутом во всех образующихся структурах.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии приведены в табл. 2. Видно, что в условиях синтеза не происходит существенной возгонки компонентов твердых растворов и состав соответствует заданному.

По данным рентгеновской дифракции для состава $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ проведено уточнение структуры методом Ритвельда. Расчетная и экспериментальная дифрактограммы, а также их разность и положения рефлексов приведены на рис. 2.

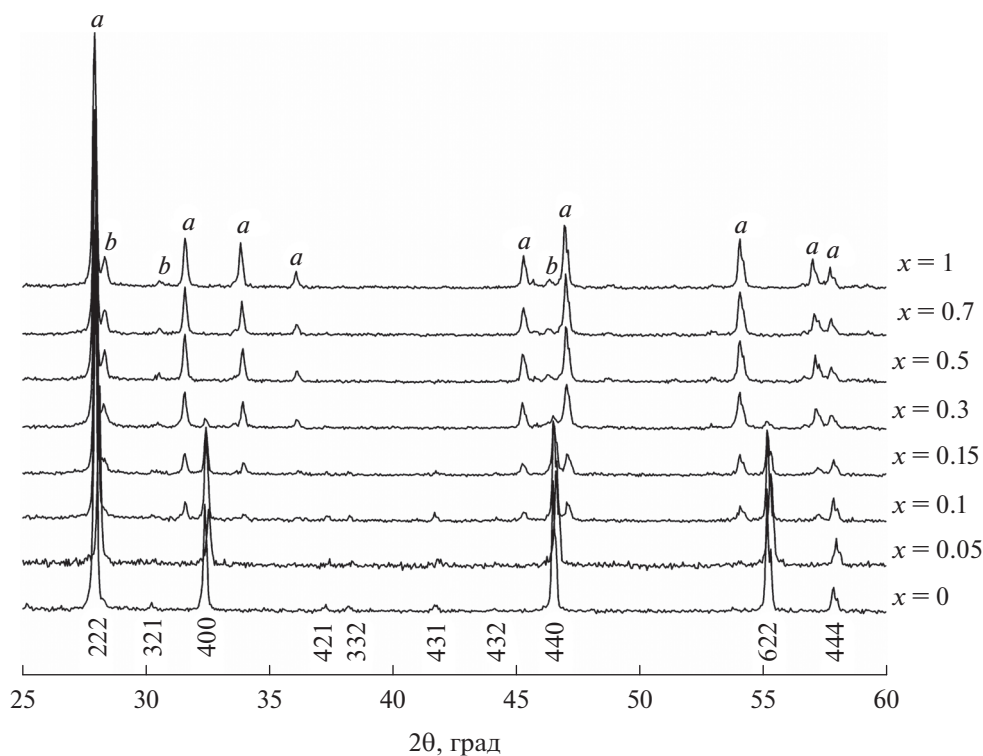


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Nd}_{5-x}\text{VixMo}_3\text{O}_{16+\delta}$; индексы hkl относятся к $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, a – Nd_2MoO_6 , b – $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Кристаллическая структура молибдата неоди-ма $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ является искаженной структурой флюорита с пр. гр. $R\bar{3}m$. Атомы молибдена, обладая значительно меньшим размером и большим зарядом, чем атом неоди-ма, образуют тетра-

эдры MoO_4 . Кислородная подрешетка искажается, что ведет к деформированию кубического окружения атомов неоди-ма. Атомы молибдена в структуре упорядочены и занимают позицию $12d$ с координатами $(0, 0.75, 0.25)$. Атомы неоди-ма

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек фаз в образцах $\text{Nd}_{5-x}\text{VixMo}_3\text{O}_{16+\delta}$

x	a , Å	a , Å	c , Å	a , Å	c , Å
	$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	Nd_2MoO_6		$\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$	
0	11.03916(16)				
0.05	11.04157(2)				
0.1	11.0374(8)	—	—		
0.15	11.0360(7)	5.6534(5)	31.630(4)	—	—
0.3	11.0325(12)	5.6592(3)	31.645(4)	5.2972(5)	11.7076(11)
0.5		5.6594(5)	31.675(4)	5.2993(6)	11.7085(15)
0.7		5.6602(5)	31.711(4)	5.3034(6)	11.7117(15)
1		5.6597(5)	31.755(4)	5.3119(5)	11.7117(14)

Таблица 2. Элементный состав образца $\text{Nd}_{4.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Элемент	Bi	Mo	O	Nd
$C_{\text{эксп}}$, ат. %	0.3	12.9	67.0	19.8
$C_{\text{теор}}$, ат. %	0.2	12.2	67.3	20.2

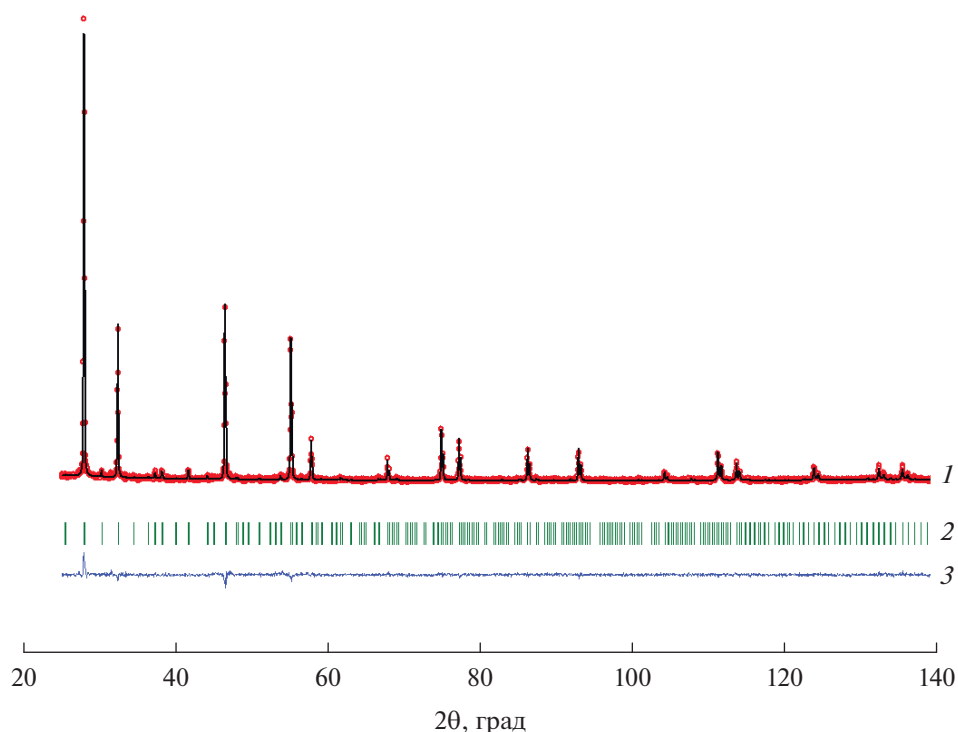


Рис. 2. Уточнение структуры методом Ритвельда: 1 – экспериментальная дифрактограмма (точки), расчетная дифрактограмма (линия); 2 – положения рефлексов; 3 – разность между экспериментальной и расчетной дифрактограммами.

размещаются в двух положениях: Nd1 – 12e (x , 0.25, 0.25), Nd2 – 8c (0, 0, 0), атомы кислорода: O1 – 48i (x , y , z), O2 – 16f (x , x , x). Уточненные координаты атомов образца $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ приведены в табл. 3. Факторы достоверности составляют: R_p – 8.07, R_{wp} – 10.5, R_{exp} – 9.37, R_B – 7.52, R_f – 16.0, χ^2 – 1.26.

Расчитанные по уточненным координатам атомов межатомные расстояния приведены в табл. 4. Введение висмута увеличивает межатомные расстояния катион–кислород в положении Nd2, что может свидетельствовать о размещении атомов висмута в соответствующих позициях.

Проводимость молибдатов измерена в диапазоне 300–700°C. На рис. 3 приведена температурная зависимость удельной проводимости однофазного твердого раствора состава $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в сравнении с проводимостью молибдата неодаима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. На зависимости для молибдата неодаима, модифицированного висмутом, наблюдаются два прямолинейных участка с перегибом при 420°C. Введение висмута приводит к значительному увеличению проводимости на низкотемпературном участке. В интервале температур от 420 до 700°C наблюдается некоторое уменьшение проводимости по сравнению с немодифицированным молибдатом неодаима. Энергия активации проводимости твердого раствора меньше по сравнению с энергией активации $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

(1.1 эВ) и составляет для низкотемпературного участка 0.30 эВ, для высокотемпературного – 1.08 эВ. Низкотемпературный участок можно отнести к области примесной проводимости, а высокотемпературный – к собственной.

Особенностью твердых растворов $\text{Nd}_{5-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ является низкий предел замещения неодаима на висмут ($x \approx 0.05$). Это нельзя объяснить только различием в ионных радиусах неодаима и висмута ($r_i(\text{Nd}^{3+}) = 1.109 \text{ \AA}$, $r_i(\text{Bi}^{3+}) = 1.17 \text{ \AA}$ для к. ч. 8 [18]), поскольку лантан, имеющий близкий к висмуту ионный радиус ($r_i(\text{La}^{3+}) = 1.16 \text{ \AA}$), замещает неодаим в соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в значительно большем диапазоне (до $x = 0.61$) [12]. Для сравнения в табл. 5 приведены ионные радиусы атомов (r_i) и пределы замещения (x) неодаима висмутом (данная работа), а также лантаном [12], свинцом [19] и стронцием [20].

Таблица 3. Координаты атомов для образца $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Позиция атома	Координаты	Значение
Nd1 (12e)	x	0.0081(8)
O1 (48i)	x	0.589(4)
	y	0.361(2)
O2 (16f)	x	0.127(4)

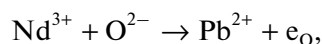
Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния (Å) для молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и твердого раствора $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Состав	$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	$\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$
Nd(Bi)1–O1	2.567(3)	2.54(3)
Nd(Bi)1–O2	2.377(3)	2.33(4)
Nd(Bi)2–O1	2.615(2)	2.66(3)
Nd(Bi)2–O2	2.283(2)	2.43(4)
Mo–O1	1.768(2)	1.77(3)

Таблица 5. Пределы замещения в образцах $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ (R = Bi, La, Pb, Sr)

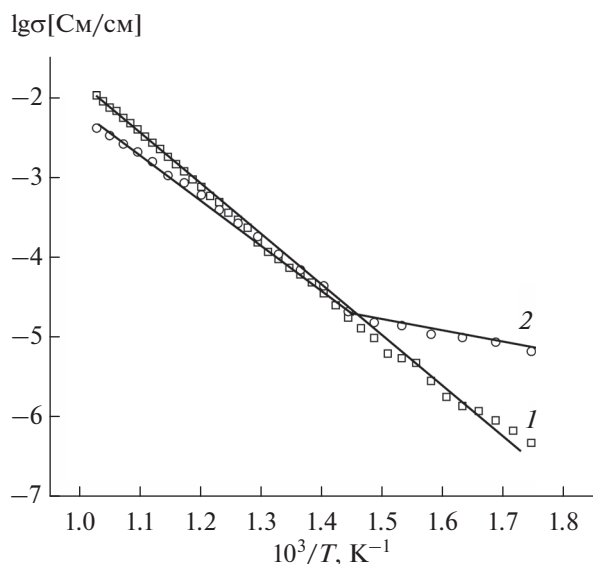
R	Bi	La [11]	Pb [16]	Sr [17]
$r_i, \text{Å}$	1.17	1.16	1.29	1.26
x	0.05	0.61	0.82	0.7

При замещении неодима на двухзарядный катион наличие неподеленной электронной пары не является препятствием для образования широкой области твердых растворов. Как видно из представленных данных, предел замещения неодима на стронций, не имеющий неподеленной электронной пары, близок по значению к пределу замещения в твердых растворах $\text{Nd}_{5-x}\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. При замещении неодима свинцом неподеленная электронная пара может занимать вакансии на месте кислорода по схеме



где e_{O} – неподеленная электронная пара свинца, локализованная в вакансии в позиции кислорода.

Несмотря на близкие значения ионных радиусов лантана и висмута, ширина области гомогенности образующихся твердых растворов на основе молибдата неодима существенно различается. При этом неподеленная электронная пара катионов, входящих в данный тип структуры, является стереохимически активной благодаря несимметричному кислородному окружению. Отсутствие места локализации неподеленной пары электронов в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в случае изовалентного замещения неодима висмутом является лимитирующим фактором изоморфного замещения.

**Рис. 3.** Зависимости логарифма удельной электропроводности от температуры: 1 – $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, 2 – $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным синтезом получены образцы $\text{Nd}_{5-x}\text{Bi}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) при 1050°C . Методом рентгенофазового анализа показано, что предел замещения неодима на висмут составляет $x \approx 0.05$. Увеличение содержания висмута приводит к образованию молибдатов Nd_2MoO_6 и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

С введением висмута увеличиваются параметры элементарной ячейки как флюоритоподобного молибдата со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, так и фаз Nd_2MoO_6 и $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$, что свидетельствует о замещении неодима висмутом в этих фазах.

Уточнением кристаллической структуры установлено увеличение межатомных расстояний металл–кислород в положении $8c$ для твердого раствора $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Измерена электропроводность однофазного твердого раствора состава $\text{Nd}_{4.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ в диапазоне температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$.

Узкая область образования твердых растворов связана с наличием неподеленной пары электронов $6s^2$ висмута, активной в данной структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smet F., Ruiz P., Delmon B., Devillers M.* Evaluation of the Role Played by Praseodymium Molybdates in Pr_6O_{11} – MoO_3 Catalysts for the Selective Oxidation of Isobutene to Methacrolein // *Appl. Catal., A: General*. 1998. V. 172. P. 333–349. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00130-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00130-6)
2. *Li J., Chen L., Zhang J., Hao Z., Luo Y., Zhang L.* Photoluminescence Properties of a Novel Red-Emitting Phosphor Eu^{3+} Activated Scandium Molybdate for White Light Emitting Diodes // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 83. P. 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.004>
3. *Истомин С.Я., Котова А.И., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антупов Е.В.* $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ – новый анодный материал для твердооксидных топливных элементов // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 10. С. 1274–1279. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18100082>
4. *Мохосоев М., Гетьман Е.* Молибдаты неодима // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1969. Т. 5. С. 908–913.
5. *Voronkova V., Leonidov I., Kharitonova E., Belov D., Patrakeev M., Leonidova O., Kozhevnikov V.* Oxygen Ion and Electron Conductivity in Fluorite-Like Molybdates $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ and $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 615. P. 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.019>
6. *Hubert P.-H.* Sur l'Existence d'Une Nouvelle Phase Cubique à Faces centrées des Molybdites IV de Lanthanides Lourds à Haute Température // *C. R. Acad. Sci. Paris*. 1970. V. 271. P. 1179–1181.
7. *Hubert P.-H., Michel P., Thozet A.* Structure du Molybdate de Neodyme $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *C. R. Acad. Sci. Paris*. 1973. V. 276. P. 1779–1781.
8. *Alekseeva O.A., Gagor A.B., Pietraszko A.P., Sorokina N.I., Bolotina N.B., Artemov V.V., Kharitonova E.P., Voronkova V.I.* Crystal Structure of the Oxygen Conducting Compound $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *Z. Kristallogr.* 2012. V. 227. P. 869–875. <https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1563>
9. *Yoshihisa I., Danilkin S.A., Avdeev M., Voronkova V.I., Takashi S.* Crystal structure of $\text{R}_{10}\text{Mo}_6\text{O}_{33}$ (R = Nd, Pr) from 3 K to 973 K by Neutron Powder Diffraction // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. P. 303–306. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.005>
10. *Biendicho J.J., Playford H.Y., Rahman Seikh M.H., Norberg S.T., Eriksson S.G., Hull S.* The Fluorite-Like Phase $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16\pm\delta}$ in the MoO_3 – Nd_2O_3 System: Synthesis, Crystal Structure, and Conducting Properties // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 12. P. 7025–7035. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00734>
11. *Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.* Oxide Ion Conductivity in $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; $x \sim 0.5$) with a Fluorite-Related Structure // *Chem. Mater.* 1989. V. 1. № 2. P. 253–259.
12. *Get'man E.I., Chebyshev K.A., Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Selikova N.I., Radio S.V.* Isomorphous Substitutions and Conductivity in Molybdates $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+y}$ ($y \sim 0.5$), where Ln = La, Ce, Pr // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 686. P. 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.005>
13. *Орлова Е.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И.* Синтез и электрофизические свойства некоторых редкоземельных молибдатов с флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *Кристаллография*. 2017. Т. 62. № 3. С. 475–479. <https://doi.org/10.7868/S0023476117030171>
14. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Orlova E.I., Levchenko A.V., Antipin A.M., Sorokina N.I., Belov D.A.* Ca-Doped Fluorite-Like Compounds Based on $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 673. P. 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.013>
15. *Voronkova V., Kharitonova E., Krasilnikova A.* Phase Transitions and Electrical Conductivity of Bi-doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ Oxide Ion Conductors // *Phys. Stat. Solidi A*. 2009. V. 206. P. 2564–2568. <https://doi.org/10.1002/pssa.200925184>
16. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis // *Mater. Sci. Forum*. 2001. P. 118–123.
17. *Rodríguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // *Newsletter*. 2001. V. 26. P. 12–19. <http://journals.iucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletters>
18. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. V. 32. P. 751–767.
19. *Ardanova L., Chebyshev K., Ignatov A., Pasechnik L., Selikova N., Get'man E.I., Radio S.* Fluorite-Like Neodymium Molybdates Doped with Lead // *KEM*. 2020. V. 865. P. 49–53. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.865.49>
20. *Верескун А.Д., Чебышев К.А., Пасечник Л.В., Селикова Н.И.* Изоморфное замещение неодима стронцием во флюоритоподобном соединении $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ // *Республ. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых “Химические проблемы Донбасса” (21–23 мая 2019 г.)*. Донецк: ДонГУ, 2019. С. 30.