



## IN SITU TEMPERATURE-DEPENDENT RAMAN SPECTROSCOPY AND LATTICE DYNAMICS OF SCHEELITE AND SCHEELITE-LIKE COMPOUNDS

E.A. Pankrushina  , Z.A. Mikhaylovskaya , Yu.V. Shchapova , S.L. Votyakov 

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15 Academician Vonsovsky St, Ekaterinburg 620016, Russia

**ABSTRACT.** Here we present the results from an in situ Raman thermal spectroscopy study on specific features of the lattice dynamics of scheelite-type compounds (natural and synthetic scheelite, synthetic  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$ ) in the temperature range of 83–873 K. Spectroscopic data processing has been carried out based on both classical "peak fitting" and statistical approaches. It has been suggested that an increase in temperature causes nonuniformity of  $\text{MoO}_4$  and  $\text{WO}_4$  tetrahedra transformation. It has been assumed that dynamics in thermal expansion of unit cells of Ca-containing compounds is slower than that in thermal expansion of  $\text{WO}_4$  ( $\text{MoO}_4$ ) polyhedral. This difference is mainly due to the fact that thermal expansion is mainly defined by the expansion of  $\text{CaO}_8$  ( $\text{SrO}_8$ ) polyhedra.

**KEYWORDS:** scheelite; powellite; Raman scattering; tetrahedron; statistical parameters

**FUNDING:** The study was supported by the state assignment of the "Geoanalitik" Shared Research Facilities of IGG UB RAS (AAAA-A18-118053090045-8) (Raman spectroscopy and EPMA – 50 %) and the grant of the Russian Science Foundation 20-73-10048 (synthesis and certification of samples). The re-equipment and comprehensive development of the "Geoanalitik" Shared Research Facilities of the IGG UB RAS is financially supported by the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-680).

### SHORT COMMUNICATION

Received: December 8, 2021

Revised: February 17, 2022

**Correspondence:** Elizaveta A. Pankrushina, [lizaveta.94@list.ru](mailto:lizaveta.94@list.ru)

Accepted: March 21, 2022

**FOR CITATION:** Pankrushina E.A., Mikhaylovskaya Z.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., 2022. In situ Temperature-Dependent Raman Spectroscopy and Lattice Dynamics of Scheelite and Scheelite-Like Compounds. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2s), 0609. doi:10.5800/GT-2022-13-2s-0609

## ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМАЯ IN SITU СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ ШЕЕЛИТА И ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.А. Панкрушина, З.А. Михайловская, Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, Россия

**АННОТАЦИЯ.** Представлены результаты исследования особенностей динамики решетки в диапазоне температур 83–873 К шеелитоподобных соединений – природного и синтетического шеелита, а также синтетических  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  методом температурно-зависимой in situ спектроскопии комбинационного рассеяния света. Обработка спектроскопических данных выполнена как в рамках классического подхода «peak fitting», так и при использовании статистических подходов. Высказано предположение, что при повышении температуры трансформация тетраэдров  $\text{MoO}_4$  и  $\text{WO}_4$  в пространстве неодинакова, для Ca-содержащих соединений объем элементарной ячейки при повышении температуры увеличивается медленнее, чем объем полиэдра  $\text{WO}_4$  ( $\text{MoO}_4$ ). Подобное различие определяется тепловым расширением, контролируемым преимущественно расширением полиэдров  $\text{CaO}_8$  ( $\text{SrO}_8$ ).

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** шеелит; повеллит; комбинационное рассеяние; тетраэдр; статистические параметры

**ФИНАНСИРОВАНИЕ:** Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН (КР спектроскопия и РСМА – 50 %), гранта РНФ № 20-73-10048 (синтез и аттестация образцов – 50 %). Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Соглашение № 075-15-2021-680.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Динамика кристаллической решетки, т.е. закономерность колебания атомов в кристалле в зависимости от температуры и давления, спектр и взаимодействие разных типов колебаний (фононов), оказывает определяющее влияние на физические свойства, реакцию минерала на внешние энергетические воздействия (температура, давление, радиация) и, в конечном счете, на поведение минерала в геологических процессах. Изучение динамики решетки важно для определения механизмов преобразования минералов в различных РТ-обстановках, для установления областей фазовой стабильности и фазовых переходов, для решения задач геотермометрии, для создания спектроскопических сенсоров давления для экспериментальных работ (см., например [Dove, 1997; Nasdala et al., 2004]). Основными методами исследования динамики решетки кристаллов являются неупругое рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей, а также колебательная спектроскопия, в частности спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР). Измерение спектров КР при варьировании температуры Т и/или давления Р позволяет получать информацию о деформациях структуры, фазовых переходах и ангармонизме колебаний атомов, определяющих реакцию структуры на внешнее воздействие. В последние годы, в связи с обеспечением минералогических лабораторий современными спектрометрами, позволяющими проводить in situ РТ-измерения, работы по использованию температурно-зависимой in situ спектроскопии КР в исследовании динамики решетки минералов интенсивно развиваются [Nasdala et al., 2004].

Настоящая работа продолжает исследования динамики решетки минералов методом температурно-зависимой in situ спектроскопии КР – в ней представлены результаты изучения ряда шеелитоподобных соединений – природного и синтетического шеелита, синтетических молибдатов  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$ . Последние используются в качестве фотокатализаторов, пигментов, сцинтилляторов, активных веществ твердотельных лазеров, в фотолюминесцентных устройствах и т.д. (см., например [Yu et al., 2020; Guo et al., 2019; Mikhaylovskaya et al., 2020]); для подобных приложений важной является информация об их структурной устойчивости в условиях различных, в том числе повышенных, температур и давлений.

### 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованы пробы природного кристалла шеелита Shc-1 из сульфидно-кварцевой жилы Березовского месторождения золота (Урал) и трех синтетических поликристаллических образцов со структурой шеелита состава  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ . Последние синтезированы по стандартной керамической (твердофазной) технологии (подробно методика синтеза описана в работе [Mikhaylovskaya et al., 2020]), во всех случаях дифракционные картины указывают на тетрагональную модель шеелита с пространственной группой  $I4_1/a$ , без дополнительных рефлексов. Согласно данным РСМА, содержание примесных элементов в шеелите Shc-1 находится на пределе обнаружения; о химической однородности всех образцов свидетельствуют их изображения в обратнорассеянных электронах (электронно-зондовый микроанализатор Cameca SX 100). Спектры

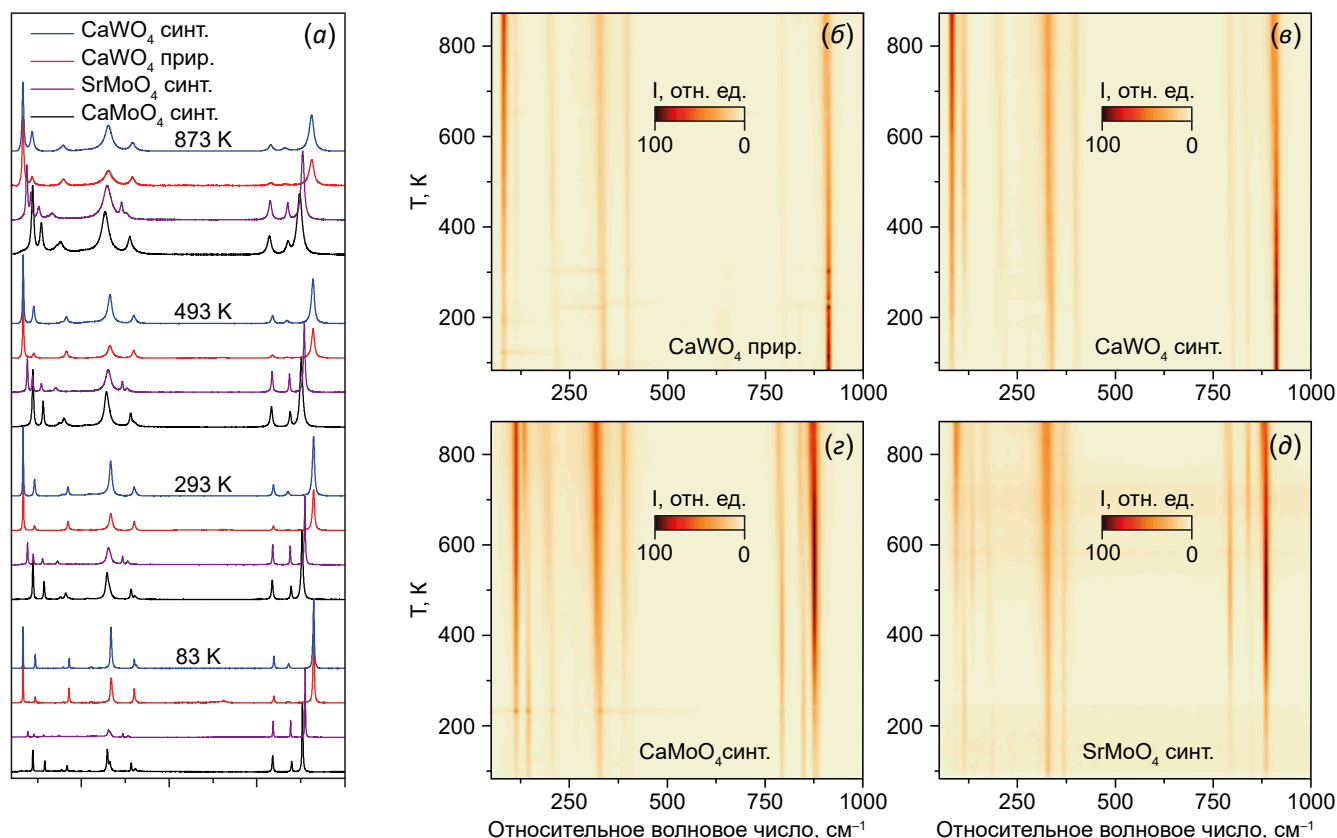
КР проб в диапазоне температур 83–873 К получены на спектрометре Horiba LabRam HR800 с термоячейкой Linkam THMS 600 (лазер 633 нм, решетка 1800 штр/мм, ширина конфокального отверстия 200 мкм, пространственное разрешение  $\sim 1\text{--}2$  мкм). Точность установки и поддержания температуры – 0.1 К; скорость нагрева/охлаждения – 20 К/мин; шаг по температуре 10 К, время выдержки на каждом шаге перед измерением – 5 с. Параметры колебательных мод оценивались в рамках классического подхода (процедуры "peak fitting", спектральное разрешение при вышеуказанных условиях эксперимента в диапазоне  $0\text{--}1000$   $\text{cm}^{-1}$  составляет от 1 до  $1.5$   $\text{cm}^{-1}$ ), а также с применением ряда статистических методов при обработке массивов экспериментальных данных. Все измерения выполнены в одном определении при использовании неполяризованного излучения.

При статистическом анализе температурных изменений спектров КР они рассматривались как сигналы; цель – получение зависимостей параметра сигнала  $\xi$  от  $T$ ; в качестве  $\xi(T)$  выбран ряд известных статистических параметров –  $g$ -коэффициент Пирсона, параметр  $\Delta\text{soig}$ , основанный на расчете автокорреляционной функции [Salje et al., 2000], и параметр асимметрии

(skew) [Pankrushina et al., 2020]. Алгоритмы расчета изложены в работах [Kobuzov et al., 2021a, 2021b].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Спектры КР.** В шеелитоподобных соединениях состава  $\text{MXO}_4$  ( $M=\text{Ca, Sr, Ba}$ ;  $X=\text{W, Mo}$ ) [I4<sub>1</sub>/a] [Wyckoff, 1965] атомы X находятся в тетраэдрическом окружении кислорода, образуя прочно связанные молекулярные анионы  $\text{XO}_4^{2-}$ , которые посредством относительно слабых дальнедействующих ионных сил связаны с катионами металла  $\text{M}^{2+}$ . Для всех шеелитоподобных структур основное колебательное представление одинаково  $\Gamma=3\text{Ag}+5\text{Au}+5\text{Bg}+3\text{Bu}+5\text{Eg}+5\text{Eu}$  [Porto, Scott, 1967]. При этом спектральные параметры мод варьируются в зависимости от состава. Колебания решетки в спектрах КР для  $\text{MXO}_4$  расположены в низкочастотной области спектра от 80 до  $220$   $\text{cm}^{-1}$ ; они значительно меняются при вариациях состава: шеелит характеризуется набором из трех колебательных мод  $\sim 80, 115$  и  $210$   $\text{cm}^{-1}$ ; для повеллита характерно наличие четырех мод  $\sim 111, 140, 190, 205$   $\text{cm}^{-1}$ ; для  $\text{SrMoO}_4$  их количество увеличивается до пяти  $\sim 96, 111, 139, 162, 180$   $\text{cm}^{-1}$  [Porto, Scott, 1967]. Область симметричных деформационных колебаний  $\nu_2$  включает в себя моды  $333$  ( $\text{Ag}+\text{Bg}$ ),  $325$  ( $\text{Bg}$ ),  $332$  ( $\text{Bg}$ )  $\text{cm}^{-1}$



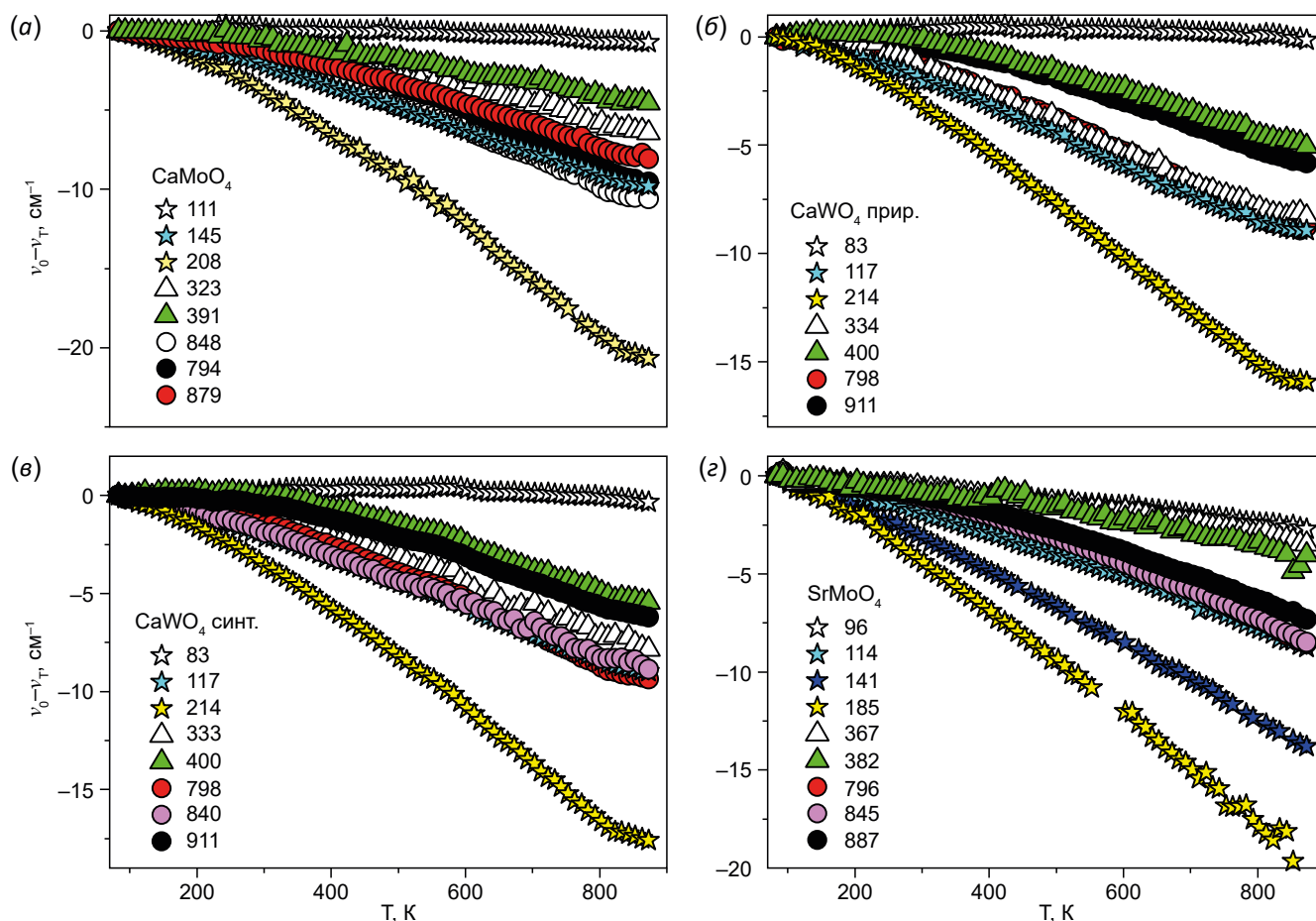
**Рис. 1.** Спектры КР при 83, 293, 493, 873 К (а) и 2D-карты температурного изменения колебательных мод в спектрах синтетического (б) и природного шеелита (в), синтетических  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  (з, д). Спектры при каждой температуре нормированы на интенсивность самой сильной моды.

**Fig. 1.** Raman spectra at different observation temperatures 83, 293, 493, 873 K (a); 2D maps of temperature variation of vibrational modes in the Raman spectra of synthetic (b) and natural scheelite (v), synthetic  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$  (z, d). The spectra are normalized to the maximum.

для  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  соответственно [Suda et al., 1998; Suda, Zverev, 2019; Senyshyn et al., 2004]. Для  $\text{CaWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  моды, соответствующие несимметричным деформационным колебаниям  $\nu_4$ , представляют из себя неразрешенный при 300 К дублет, суперпозиционное положение которого порядка 400 (Bg) и 390 (Bg)  $\text{cm}^{-1}$ . Для  $\text{SrMoO}_4$  этот дублет частично расщепляется на линии 367 и 381  $\text{cm}^{-1}$ . Несимметричные валентные колебания  $\nu_3$  представлены в КР спектрах двумя модами со схожим для всех составов  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$  положением: 796 (Eg) и 838 (Bg), 793 (Eg) и 847 (Bg), 795 (Eg) и 844 (Bg). Незначительное различие положения мод обусловлено различием констант силы связи; отметим при этом, что симметричные деформационные колебания  $\nu_2$  выражены дублетом около 320–330  $\text{cm}^{-1}$ ; их положение незначительно варьируется в зависимости от состава. Согласно [Porto, Scott, 1967], в первом приближении эти моды не зависят от массы центрального атома и, следовательно, одинаковы для всех рассматриваемых структур, т.е. следует считать силовые постоянные равными для этих мод.

В КР спектрах природного шеелита, его синтетического аналога  $\text{CaWO}_4$  и молибдатов Ca и Sr с ростом

температуры от 83 до 873 К наблюдается уширение и сдвиг большинства колебательных мод в низкоэнергетическую область, а также изменение их относительных интенсивностей (рис. 1, 2) [Suda et al., 1998; Senyshyn et al., 2004]. Различий между синтетическим и природным шеелитом не фиксируется, но при этом наблюдаются значимые различия шеелита и молибдатов соединений в температурном поведении колебательных мод: фиксируются различия по относительным интенсивностям в спектре, в частности для самого низкочастотного решеточного колебания в области 100  $\text{cm}^{-1}$  и симметричного валентного колебания  $\nu_1(\text{XO}_4)$ . При повышении температуры для природного и синтетического шеелита относительная интенсивность моды  $\sim 83 \text{ cm}^{-1}$  остается практически постоянной, при этом относительная интенсивность  $\sim 911(\text{Ag}) \text{ cm}^{-1}$  значимо изменяется от 100 до 40 отн. ед. (все спектры в интервале 83–873 К нормированы на максимум). Противоположная ситуация реализуется для молибдатов Ca и Sr: относительная интенсивность самой низкочастотной моды  $\sim 111 (\text{Ag})$  и 96 (Bg)  $\text{cm}^{-1}$  увеличивается от  $\sim 30$  до 100 отн. ед. Интересной представляется и температурная зависимость относительной интенсивности



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительного положения колебательных мод в спектрах КР  $\text{CaMoO}_4$  (а), природного и синтетического шеелита (б, в) и  $\text{SrMoO}_4$  (г).  $\nu_0$  – положение моды при 83 К;  $\nu_T$  – при  $T=83\text{--}873$  К.

**Fig. 2.** Temperature dependences of the vibrational modes in the Raman spectra of  $\text{CaMoO}_4$  (a), natural (б) and synthetic (в)  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$  (г) in the temperature range 83–873 K, where  $\nu_0$  is the mode position at 83 K,  $\nu_T$  is the mode position at  $T=83\text{--}873$  K.

моды деформационных колебаний в диапазоне 323–367 (Ag, Bg)  $\text{см}^{-1}$ : в шеелитах интенсивность практически не изменяется ( $\sim 20$ – $30$  отн. ед.), а в молибдатах она растет в среднем от 100 до 60 отн. ед. Ввиду того, что большинство проб представлено поликристаллическими агрегатами, однозначной интерпретации с использованием поляризационного КР эксперимента реализовать не удастся, тем не менее некоторые предположения относительно природы этого явления можно выдвинуть.

Максимальный температурный сдвиг (рис. 2) в шеелитах имеет решеточная мода  $\sim 214 \text{ см}^{-1}$ , а максимальное уширение –  $\nu_2(\text{WO}_4) \sim 334 \text{ см}^{-1}$ . Для молибдатов Ca и Sr самыми температурно-нестабильными модами являются  $\sim 208$  (Ag) и  $\sim 185$  (Ag)  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Такие различия в температурном поведении, по-видимому, обусловлены различиями длины связей и электроотрицательности атомов в изученных соединениях.

Заметим, что ранее [Sarantopoulou et al., 2002] спектры КР  $\text{CaMoO}_4$  были проанализированы в интервале температур 12–1300 К; было показано, что при высоких температурах положение и ширина всех мод изменяются почти линейно с температурой. Это факт указывает на то, что процессы трехфононного распада преобладают над четырехфононными. Во всем диапазоне температур все рамановские моды характеризуются нормальным отрицательным ( $dv/dT$ ) наклоном; исключение составляет низкочастотная мода Bg при  $111 \text{ см}^{-1}$ , которая практически не зависит от температуры в области 12–400 К, но при  $T > 400 \text{ К}$  для соответствующего фона характерно незначительное (нормальное) «размягчение» с температурой. Объединение РТ-зависимых рамановских данных [Sarantopoulou et al., 2002] позволило разделить и количественно оценить вклады расширения объема и фонон-фононного взаимодействия в общий сдвиг фононов с температурой. Также анализ шеелитоподобных вольфраматов представлен в работах [Suda et al., 1998; Suda, Zverev, 2019; Senyshyn et al., 2004].

**Статистический анализ данных спектроскопии КР.** Для выполнения статистического анализа спектры КР условно разбиты на три фрагмента: I – 50–220, II – 220–600, III – 600–1000  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие решеточным, изгибным и растягивающим колебаниям  $\text{XO}_4$ -тетраэдров соответственно. Для выделенных фрагментов КР спектра были рассчитаны температурные зависимости  $g$ -коэффициента Пирсона, а также параметров  $\Delta\text{corr}$  и  $\text{skew}$ .

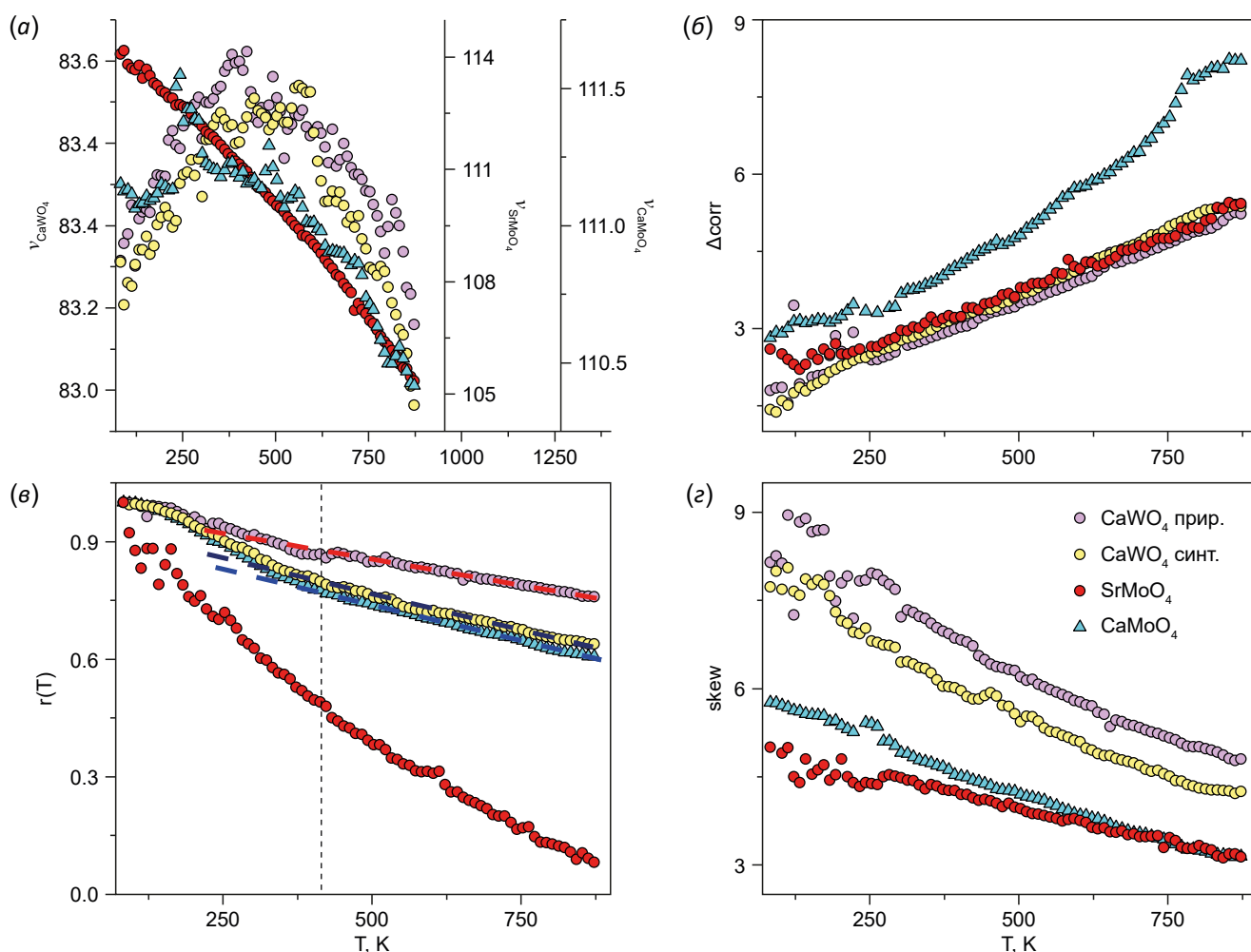
**R-коэффициент Пирсона**, отражающий смещение колебательных мод при повышении температуры [Pankrushina et al., 2020], свидетельствует о том, что моды фрагментов II–III для всех представленных образцов монотонно сдвигаются с постепенным ускорением, что типично для минералов, в которых не фиксируются температурно-индуцированные фазовые переходы. В кальцийсодержащих пробах для диапазона I наблюдается нетипичная ситуация в области температур около 410 К: на зависимости  $g(T)$  наблюдается

незначительный излом. Можно предположить, что до 410 К размеры элементарной ячейки увеличиваются [Senyshyn et al., 2004], что сопровождается монотонным сдвигом решеточных мод, при этом, несмотря на то, что относительная интенсивность моды  $83 \text{ см}^{-1}$  остается постоянной, а ширина почти линейно растет, ее положение меняется немонотонно (рис. 3), а проходит через максимум при 400 К (аналогично и для моды  $111 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{CaMoO}_4$ , для которой характерно незначительное «размягчение» с ростом температуры), что, возможно, связано с переориентацией тетраэдра  $\text{WO}_4$  ( $\text{MoO}_4$ ) в пространстве – его поворотом. Вероятно, скорость изменения объема элементарной ячейки не совпадает со скоростью увеличения объема полиэдра. Последний, по-видимому, растет быстрее за счет роста температуры, что влечет за собой деформацию  $\text{WO}_4$  ( $\text{MoO}_4$ )-тетраэдра и его вынужденный поворот. Можно предполагать, что поворот тетраэдра также влияет на перераспределение относительных интенсивностей всех мод в спектре.

Для  $\text{SrMoO}_4$  подобного эффекта не наблюдается: напротив, для него характерно «стремительное» смещение всех колебательных мод (в частности, моды  $96 \text{ см}^{-1}$ ) с ростом температуры (рис. 3). Вероятно, именно вид катиона значимо сказывается на скорости переориентации тетраэдра в пространстве.

**Параметр  $\Delta\text{corr}$ .** Температурные зависимости  $\Delta\text{corr}(T)$  (рис. 3) свидетельствуют о существенном росте среднезвешенной ширины КР мод в интервале 83–873 К, в особенности для деформационных колебаний  $\nu_2(\text{XO}_4)$  как в шеелитах, так и в молибдатах Ca и Sr. Отсутствие различий для этого типа колебаний связано с тем, что, согласно [Porto, Scott, 1967], в первом приближении эти моды не зависят от массы центрального атома X в тетраэдре и, следовательно, одинаковы для молибдатов и шеелита. Последнее позволяет предположить, что и силовые постоянные равны для этих мод. Значения  $\Delta\text{corr}$  для  $\text{CaMoO}_4$  существенно превышают таковые для остальных проб, что объясняется максимальным (до  $20 \text{ см}^{-1}$ ) среди всех уширением моды около  $208 \text{ см}^{-1}$ .

**Параметр  $\text{skew}$ .** Аномалий на температурных зависимостях  $\text{skew}(T)$  в диапазоне 83–873 К не фиксируется (рис. 3); они достаточно однотипны для всех соединений: характерна тенденция монотонного уменьшения значений  $\text{skew}$  с ростом температуры за счет температурного «сглаживания» спектра. Установлено, что молибдаты и вольфраматы различаются температурным поведением  $\text{skew}(T)$ , рассчитанным для фрагмента III, связанного с валентными колебаниями:  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  характеризуются большей скоростью изменения спектра до  $\sim 500 \text{ К}$  по сравнению с фрагментами I и II. Для  $\text{CaWO}_4$  изменение параметра  $\text{skew}(T)$ , рассчитанного для всех трех фрагментов спектров, проходит примерно с одинаковой скоростью. Такая разница в поведении может быть обусловлена неодинаковой температурной трансформацией тетраэдров в пространстве, о чем свидетельствуют различия относительных



**Рис. 3.** Температурные зависимости положения низкоэнергетичной решеточной моды в спектрах КР синтетического и природного шеелита, синтетических  $CaMoO_4$  и  $SrMoO_4$  (а), коэффициента корреляции Пирсона  $r$  (б), параметров  $\Delta corr$  (в) и skew (г), рассчитанных для спектрального фрагмента I ( $50-220\text{ cm}^{-1}$ ). Пунктир – зона изменения наклона кривых (е).

**Fig. 3.** Temperature dependences of the low-energy lattice mode in the Raman spectra (a) and Pearson correlation coefficient (б),  $\Delta corr$  (в) and Skew (г) parameters for spectrum fragment I ( $50-220\text{ cm}^{-1}$ ) in synthetic and natural scheelite, synthetic  $CaMoO_4$  and  $SrMoO_4$  (е).

интенсивностей в спектрах молибдатов Ca и Sr и шеелита: при повышении температуры очевидны повороты тетраэдров, но  $WO_4$  и  $MoO_4$  поворачиваются вокруг разных осей.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом температурно-зависимой *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния света в диапазоне температур 83–873 K выполнено исследование особенностей динамики решетки шеелитоподобных соединений – природного и синтетического шеелита, синтетических  $CaMoO_4$  и  $SrMoO_4$ , структуры которых стабильны в исследуемом диапазоне. Проанализированы особенности температурного поведения колебательных мод, оцененных в рамках классического подхода (процедуры «peak fitting») и при использовании статистических алгоритмов обработки больших массивов экспериментальных данных ( $r$ -коэффициента корреляции Пирсона, показывающего сходство/различие с

референсным спектром; параметра  $\Delta corr$ , основанного на расчете автокорреляционной функции и позволяющего оценивать средневзвешенную ширину спектральных линий; параметра асимметрии как характеристики распределения интенсивности спектра). Показано влияние на температурное поведение спектров КР соединений  $MXO_4$  со структурой шеелита ( $M=Ca, Sr; X=W, Mo$ ) как типа катиона M, так и типа аниона X. Установлено, что основное различие в поведении статистических параметров обусловлено неодинаковой температурной трансформацией тетраэдров  $MoO_4$  и  $WO_4$  в пространстве. Нетипичное поведение обнаружено для низкочастотных мод при  $111\text{ cm}^{-1}$  ( $CaMoO_4$ ) и  $83\text{ cm}^{-1}$  ( $CaWO_4$ ), которые практически не зависят от температуры в области 83–400 K, но при  $T > 400\text{ K}$  для соответствующего фона характерно незначительное «размягчение» с температурой; последнее обуславливает немонотонно-температурное поведение коэффициента  $r(T)$ , рассчитанного для данного фрагмента спектра.

Предполагается, что для Ca-содержащих проб объем элементарной ячейки при повышении температуры увеличивается медленнее, чем объем полиэдра  $WO_4$  ( $MoO_4$ ). Подобное различие определяется тепловым расширением, контролируемым преимущественно расширением полиэдров  $CaO_8$  ( $SrO_8$ ). Разница в скоростях изменения параметра асимметрии обусловлена неодинаковой температурной трансформацией тетраэдров в пространстве. Для более точных выводов требуется исследование ориентированных кристаллов.

## 5. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

## 6. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

## 7. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Dove M.T., 1997. Theory of Displacive Phase Transitions in Minerals. *American Mineralogist* 82 (3–4), 213–244. <https://doi.org/10.2138/am-1997-3-401>.

Guo H.H., Zhou D., Pang L.X., Qi Z.M., 2019. Microwave Dielectric Properties of Low Firing Temperature Stable Scheelite Structured  $(Ca,Bi)(Mo,V)O_4$  Solid Solution Ceramics for LTCC Applications. *Journal of the European Ceramic Society* 39 (7), 2365–2373. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.010>.

Kobuzov A.S., Pankrushina E.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., 2021a. A Program to Calculate Asymmetry and Excess as Characteristics of Stereoscopic Data. Software Registration Certificate № RU 2021668021 of November 09, 2021. ROSPATENT (in Russian) [Кобузов А.С., Панкрушина Е.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Программа для вычисления асимметрии и эксцесса как характеристик спектроскопических данных: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № RU 2021668021 от 09.11.2021 г. РОСПАТЕНТ, 2021].

Kobuzov A.S., Pankrushina E.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., 2021b. A Program to Calculate Autocorrelation Function as a Characteristic of Spectroscopic Data. Software Registration Certificate № RU 2021667714 of November 02, 2021. ROSPATENT (in Russian) [Кобузов А.С., Панкрушина Е.А., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Программа

для вычисления автокорреляционной функции как характеристики спектроскопических данных: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № RU 2021667714 от 02.11.2021 г. РОСПАТЕНТ, 2021].

Mikhaylovskaya Z.A., Abrahams I., Petrova S.A., Buyanova E.S., Tarakina N.V., Piankova D.V., Morozova M.V., 2020. Structural, Photocatalytic and Electroconductive Properties of Bismuth-Substituted  $CaMoO_4$ . *Journal of Solid State Chemistry* 291, 121627. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121627>.

Nasdala L., Smith D.C., Kaindl R., Ziemann M.A., 2004. Raman Spectroscopy: Analytical Perspectives in Mineralogical Research. In: A. Beran, E. Libowitzky (Eds), *Spectroscopic Methods in Mineralogy*. EMU Notes in Mineralogy. Vol. 6. Eötvös University Press, Budapest, p. 281–343. <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.6.7>.

Pankrushina E.A., Kobuzov A.S., Shchapova Y.V., Votyakov S.L., 2020. Analysis of Temperature-Dependent Raman Spectra of Minerals: Statistical Approaches. *Journal of Raman Spectroscopy* 51 (9), 1549–1562. <https://doi.org/10.1002/jrs.5825>.

Porto S., Scott J., 1967. Raman Spectra of  $CaWO_4$ ,  $SrWO_4$ ,  $CaMoO_4$ , and  $SrMoO_4$ . *Physical Review* 157, 716–719. <https://doi.org/10.1103/PHYSREV.157.716>.

Salje E.K., Carpenter M.A., Malcherek T., Ballaran T.B., 2000. Autocorrelation Analysis of Infrared Spectra from Minerals. *European Journal of Mineralogy* 12 (3), 503–519. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2000/0012-0503>.

Sarantopoulou E., Raptis C., Ves S., Christofilos D., Kourouklis G.A., 2002. Temperature and Pressure Dependence of Raman-Active Phonons of  $CaMoO_4$ : an Anharmonicity Study. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (39), 8925.

Senyshyn A., Kraus H., Mikhailik V.B., Yakovyna V., 2004. Lattice Dynamics and Thermal Properties of  $CaWO_4$ . *Physical Review B* 70 (21), 214306. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.214306>.

Suda J., Chiba H., Sato T., 1998. Temperature Dependence of the Ag+Bg-Mode of Raman Shift for  $CaWO_4$  Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan* 67 (1), 20–22. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.67.20>.

Suda J., Zverev P.G., 2019. Temperature Dependence of Raman Frequency Shift in  $SrWO_4$  Crystal Studied by Lattice Dynamical Calculations. *Crystals* 9 (4), 197. <https://doi.org/10.3390/cryst9040197>.

Wyckoff R.W.G., 1965. *Crystal Structures*. Vol. 3. Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 981 p.

Yu H., Shi X., Huang L., Kang X., Pan D., 2020. Solution-Deposited and Low Temperature-Annealed  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$ -Doped  $CaMoO_4/SrMoO_4$  Luminescent Thin Films. *Journal of Luminescence* 225, 117371. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117371>.