

УДК 546.87–31

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ВАКАНСИЙ В α - И γ - Bi_2O_3 РЕНТГЕНОДЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ© Б. Г. Головкин¹*Статья поступила 24 марта 2015 г.*

Рентгеноденситометрическим методом оценено содержание вакансий висмута и кислорода в α - и γ -модификациях Bi_2O_3 . В условиях атмосферы воздуха часть висмутовых вакансий в α - Bi_2O_3 заняты Bi^{2+} , а в γ - Bi_2O_3 — Bi^{5+} с соответствующим изменением содержания кислорода и кислородных вакансий. Составы модификаций (фаз) при комнатной температуре, нормальном давлении и в условиях атмосферы воздуха можно отразить формулами $\text{Bi}_{1,8183}^{3+}[\text{Bi}^{3+}]_{0,1517}\text{Bi}_{0,0277}^{2+}[\text{Bi}^{2+}]_{0,0023}\text{O}_{2,7552}[\text{O}]_{0,2448}$ (α -модификация Bi_2O_3) и $\gamma_1\text{-Bi}_{1,942}^{3+}[\text{Bi}^{3+}]_2[\text{Bi}_6^{3+}\text{Bi}_6^{5+}]\text{O}_{2,979}[\text{O}]_3$ (γ -модификация Bi_2O_3 со структурой силленита). Однако предельный состав фаз в атмосфере с избытком или недостатком кислорода относительно нормального его содержания одинаков: $\text{Bi}_{24}^{3+}[\text{Bi}_8^{3+}]\text{O}_{36}[\text{O}]_3$.

Ключевые слова: рентгеноденситометрический метод; вакансии; силлениты; оксид висмута.

Оксиды висмута обладают пьезо- и электрооптическими эффектами, фото- и ионной проводимостями, величина которых существенно зависит от содержания в их структурах вакансий [1]. Знания о вакансиях важны как при анализе вещества гравиметрическими методами, так и при синтезе новых соединений путем замещения этих вакансий соответствующими химическими элементами [2, 3].

Для Bi_2O_3 известно восемь модификаций [1, 4 – 6]. Моноклинная α -модификация, стабильная при комнатной температуре, при 717 – 740 °C переходит в кубическую гранецентрированную δ - Bi_2O_3 (структурный тип флюорита), содержащую внутренние анионные вакансии, что может быть записано как $\text{BiO}_{1,5}[\text{O}]_{0,5}$. Фаза δ - Bi_2O_3 стабильна в интервале 729 – 824 °C, при более высоких температурах она плавится. При относительно быстром охлаждении δ -фазы уже около 650 °C возникает тетрагональная β - Bi_2O_3 , а при медленном — кубическая объемно-центрированная γ - Bi_2O_3 [1, 2]. Модификации ϵ -, ω - и A - Bi_2O_3 получают гидротермальным методом, отжигом на подложке из BeO или в условиях высокого давления соответственно [1]. Модификация C - Bi_2O_3 образуется при разложении ацетата висмута [6].

По данным дифференциально-термического анализа наблюдающиеся при низких температурах (150 – 270 °C) эндоэффекты сопровождаются убылью массы образца вследствие потери сорбированной и гидроксильной воды [4, 7]. Состав образца после охлаждения до 20 °C, определенный по изменению

его массы до и после эксперимента, можно отразить формулой

$$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_{2,983}. \quad (1)$$

Поскольку идентичные α -модификации по структуре фазы, синтезированные на воздухе при 430 и 740 °C, имеют составы $\text{Ba}_{0,042}\text{Bi}_{1,958}\text{O}_{2,979}$ и $\text{Ba}_{0,052}\text{Bi}_{1,948}\text{O}_{2,974}$, область гомогенности по кислороду $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$ при 740 °C оценивают значением $x \leq 0,026$ [4]. С температурой область гомогенности растет, что обеспечивает условия формирования фаз, содержащих в позициях Bi^{2+} ионы бария. Замещение Bi^{3+} на Bi^{2+} , имеющих больший радиус, должно приводить к расширению элементарной ячейки $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, что и наблюдается при повышении температуры [4].

Цель работы — оценка содержания вакансий в каждой из подрешеток оксида висмута α - и γ -модификаций рентгеноденситометрическим методом [5, 8, 9].

Так как при 430 – 740 °C изменение дефицита кислорода незначительно [4], можно с достаточной точностью считать, что дефицит кислорода в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$ линейно зависит от температуры. Соответствующая экстраполяция к температуре 20 °C позволяет оценить дефицит кислорода за счет наличия Bi^{2+} и записать результат формулой

$$\text{Bi}_{1,97}^{3+}\text{Bi}_{0,03}^{2+}\text{O}_{2,985}[\text{O}]_{0,015}. \quad (2)$$

Она в пределах погрешности измерения совпадает с формулой (1), найденной экспериментально.

Помимо кислородных из-за присутствия ионов Bi^{2+} , в кристаллической решетке оксида имеются до-

¹ Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: gbg1940@mail.ru

полнительные вакансии кислорода, возникающие за счет вакансий в подрешетке висмута.

С учетом (2) состав $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$ можно записать в форме:

$$\text{Bi}_{1,97-y}^{3+} \boxed{\text{Bi}^{3+}}_y \text{Bi}_{0,03-ky}^{2+} \boxed{\text{Bi}^{2+}}_{ky} \text{O}_{2,985-y(k+1,5)} \boxed{\text{O}}_{0,015+y(k+1,5)}, \quad (3)$$

где y и ky — количество вакансий в подрешетках Bi^{3+} и Bi^{2+} соответственно; k — коэффициент пропорциональности. Поскольку относительные количества вакансий $\boxed{\text{Bi}^{2+}}$ и $\boxed{\text{Bi}^{3+}}$ в подрешетках Bi^{2+} и Bi^{3+} равны, то

$$\frac{ky}{0,03-ky} = \frac{y}{1,97-y}, \quad (4)$$

откуда $k = 0,0152$.

Запишем формулу (2) в виде

$$\text{Bi}_{2-z} \boxed{\text{Bi}}_z \text{O}_{3-t} \boxed{\text{O}}_t, \quad (5)$$

(здесь z — общее количество вакансий в подрешетках висмута, t — количество кислородных вакансий), тогда общее количество вакансий висмута в формулах (3) и (5) составит

$$2 - z = 1,97 - y + 0,03 - 0,0152y = 2 - 1,0152y, \quad (6)$$

откуда $y = 0,9855z$. Подставив найденные значения y и k в формулу (3), получим:

$$\text{Bi}_{1,97-0,985z}^{3+} \boxed{\text{Bi}^{3+}}_{0,985z} \text{Bi}_{0,03-0,015z}^{2+} \cdot \boxed{\text{Bi}^{2+}}_{0,015z} \text{O}_{2,985-1,493z} \boxed{\text{O}}_{0,015+1,493z}. \quad (7)$$

Параметры элементарной ячейки $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$, определенные после нагревания образца до 740°C с последующим охлаждением и выдержкой в эксикаторе в течение суток ($a = 5,8500 \text{ \AA}$, $b = 8,1650 \text{ \AA}$, $c = 7,5100 \text{ \AA}$, $\beta = 112,98^\circ$, $\rho_{\text{рент}} = 9,372 \text{ г/см}^3$), практически совпадают с данными работы [7]. Плотность образца измеряли в пикнометре с отводным краном [10]. Полученное значение ($\rho_{\text{пикн}} = 8,65 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$) в пределах погрешности не отличается от данных, приведенных в работе [11].

Основное уравнение рентгеноденситометрического метода [8]:

$$\rho_{\text{пикн}}/\rho_{\text{рент}} = \mu/M, \quad (8)$$

где M и μ — молярные массы модельной и анализируемой фаз соответственно. Поскольку Bi_2O_3 — модельная фаза, $M = 465,768 \text{ г}$. Анализируемое вещество представлено формулой (7), поэтому

$$\mu = 465,768 - 232,88z. \quad (9)$$

Как следует из (8), при найденных значениях плотностей $\mu/M = 0,9230$. Решив систему уравнений (8) и (9), найдем $z = 0,154$. Подставив его в формулу (7), определим состав анализируемой фазы:

$$\text{Bi}_{1,8183}^{3+} \boxed{\text{Bi}^{3+}}_{0,1517} \text{Bi}_{0,0277}^{2+} \boxed{\text{Bi}^{2+}}_{0,0023} \text{O}_{2,7552} \boxed{\text{O}}_{0,2448}. \quad (10)$$

В условиях избытка кислорода, возможно, фаза не будет содержать ионов Bi^{2+} и соответствующие позиции в решетке будут заняты ионами Bi^{3+} . Тогда для предельного состава ($\alpha_1\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$) можно записать:

$$\text{Bi}_{1,846}^{3+} \boxed{\text{Bi}^{3+}}_{0,154} \text{O}_{2,769} \boxed{\text{O}}_{0,231}. \quad (11)$$

Приводя к целым числам, получим:

$$\alpha_1\text{-Bi}_{24}^{3+} \boxed{\text{Bi}^{3+}}_3 \text{O}_{36} \boxed{\text{O}}_3. \quad (12)$$

Из формулы (12) следует, что в кристаллической решетке оксида на каждые 12 ионов висмута приходится одна висмутовая вакансия, что в принципе обеспечивает возможность существования и синтеза новых фаз при соответствующих замещениях.

Модификация $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ имеет структуру силленита, в основе которой лежит структурный остов

$$\text{Bi}_{24}[\text{M}_2]\text{O}_{40}, \quad (13)$$

где M — ионы внедренного металла, вакансии или сам висмут. В зависимости от того, в какой степени окисления находится висмут в M -позициях (Bi^{4+} , Bi^{3+} и Bi^{5+} , Bi^{3+}), фазы обозначают γ_0 , γ^0 и γ_1 [1].

Не содержащая ванадий γ -фаза образуется при 640°C и переходит в α -модификацию при 533°C [12]. Краевой состав ее области гомогенности по кислороду (при закалке до комнатной температуры) соответствует $\text{Bi}_2\text{O}_{2,978}$, так как состав идентичной по структуре барийсодержащей фазы, синтезированной на воздухе при 740°C , $\text{Ba}_{0,044}\text{Bi}_{1,956}\text{O}_{2,978}$ [4].

Другой состав γ -фазы отвечает формуле $\gamma_1\text{-Bi}_{24}[\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}]\text{O}_{40}$, поскольку она изоструктурна $\text{Bi}_{24}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{5+}]\text{O}_{40}$ [1]. Значения экспериментальной (пикнометрической) и рентгеновской плотностей для γ_1 -фазы составили $\rho_{\text{пикн}} = 9,22 \pm 0,04 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{рент}} = 9,32 - 9,35 \text{ г/см}^3$ [13, 14]. Записав состав фазы в виде $\text{Bi}_{26-x} \boxed{\text{Bi}}_x \text{O}_{40-1,5x} \boxed{\text{O}}_{1,5x}$ и произведя те же действия, что и для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, найдем $x = 0,33$. Тогда состав γ_1 -фазы можно представить формулой $\text{Bi}_{24,67}^{3+} \boxed{\text{Bi}}_{0,33} \text{Bi}_{39,5}^{5+} \boxed{\text{O}}_{0,5}$. Приводя к целочисленным индексам, получим:

$$\gamma_1\text{-Bi}_{142}^{3+} \boxed{\text{Bi}^{3+}}_3 \boxed{\text{Bi}^{5+}}_6 \text{O}_{237} \boxed{\text{O}}_3. \quad (14)$$

Сравнивая формулы (12)–(14), можно заключить: элементарная ячейка γ_1 -фазы соответствует шести ячейкам силленитов (13) и низкотемпературной α_1 -модификации (12).

Условия синтеза стехиометрической γ^0 -фазы ($\gamma^0\text{-Bi}_{24}[\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{3+}]\text{O}_{39}$) не найдены, но содержание вакансий в ней может быть вычислено по результатам работы [5]. Экспериментально (на основании определения плотности 75 образцов, которые готовили из исходных смесей при $650 - 800^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой при $400 - 450^\circ\text{C}$ в течение $100 - 400 \text{ ч}$ пик-

нометрическим и рентгенографическими методами) была найдена зависимость фазы от химического состава силленитов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$. Обнаружено, что зависимость носит волнообразный характер, и составы с очень малым содержанием ванадия имеют структуру не силленитов, а структуру низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [12].

Экстраполяцией значений плотности к величинам для состава со структурой силленита, не содержащего ванадий, определяем, что γ^0 -фаза должна иметь $\rho_{\text{пикн}} = 9,033 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{рент}} = 9,786 \text{ г/см}^3$. Тогда $\mu/M = 0,9230$, что совпадает с данными для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Состав $\gamma^0\text{-Bi}_{24}[\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{3+}]\text{O}_{39}$ с учетом вакансий можно представить формулой



Следует обратить внимание на то, что кислород при наличии пустот в кислородной подрешетке может менять свои позиции, что перераспределяет весь объем кислородной подрешетки между ионами кислорода. Хотя это и не ведет к большим структурным изменениям, кислородные вакансии методом рентгеноструктурного анализа можно и не обнаружить. Перераспределение же ионов висмута в висмутовой подрешетке, напротив, привело бы к существенному изменению структуры [15].

Несмотря на структурные различия α - и γ -модификации обладают общей особенностью: на каждые 12 позиций атомов висмута приходится всего одна позиция вакансии, которая может быть замещена висмутом или другим каким-либо элементом.

Известно, что вокруг шара можно разместить 12 таких же соприкасающихся с ним шаров, при этом тринадцатый полностью не входит. Если он будет меньше, тогда образуется очень плотная ячейка, но «упаковать» пространство такими ячейками (додекаэдрами) без дыр невозможно. Если в дырки между ячейками внедрить ионы атомов соответствующего размера, как это имеет место в структурах силленита, то можно предположить, что возникнет структура, может быть, даже более плотная, чем кубическая.

Как известно, плотность вещества, определенная пикнометрическим методом, всегда меньше плотности, найденной рентгенографическим способом. Однако среди силленитов известны такие, у которых экспериментальные (пикнометрические) значения плотности намного выше рентгенографических. К ним, в частности, относятся $\text{Bi}_{36}\text{CdP}_2\text{O}_{60}$ ($\rho_{\text{пикн}} = 9,14 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{рент}} = 9,06 \text{ г/см}^3$), $\text{Bi}_{23}\text{Ti}_3\text{O}_{40,5}$ ($\rho_{\text{пикн}} = 9,10 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{рент}} = 8,90 \text{ г/см}^3$) [13, 16].

Рентгенографический метод при определенных соотношениях размеров внедренных межъядерных ионов может их «не заметить», поскольку они будут большей частью экранированы другими ионами, или соответствующие рефлексы могут быть очень слабыми и проигнорированы. По-видимому, если их учесть, то параметры решетки изменятся, что позволит опре-

делить значения рентгенографических плотностей более точно. В итоге они могут оказаться, как и положено, выше пикнометрических.

Таким образом, при комнатной температуре, нормальном давлении и в условиях атмосферы воздуха α - и γ -модификации Bi_2O_3 содержат ионы Bi^{2+} и Bi^{5+} . Предельный состав фаз при избытке или недостатке кислорода относительно нормального его содержания одинаков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головкин Б. Г. Фазовый состав системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_5$ / Энциклопедия инженера-химика. 2012. № 7. С. 2 – 8.
2. Головкин Б. Г. Гравиметрический метод оценки изменений массы реакционной смеси / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 9. С. 43 – 45.
3. Головкин Б. Г. Гравиметрический метод определения состава фазы, равновесной с газообразующим компонентом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 5. С. 20 – 24.
4. Клиникова Л. А., Николайчик В. И., Барковский Н. В., Федотов В. К. О термической устойчивости Bi_2O_3 / Неорганическая химия. 2007. Т. 52. № 12. С. 1937 – 1945.
5. Головкин Б. Г. Силлениты в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$ / Общая химия. 1999. Т. 69. № 5. С. 718 – 723.
6. Manabe K., Mitarai Y., Kubo T. Thermal Decomposition of Bismuth (III) Acetate and Synthesis of New Polymorph of Bismuth (III) Oxide / Nippon Kagaku Kaishi. 1968. Vol. 71. P. 1828 – 1833.
7. Harwig H. A. On the structure of bismuthsesquioxide: the alpha, beta, gamma and delta phase / Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. Vol. 444. P. 151 – 166.
8. Головкин Б. Г. Рентгеноденситометрический метод определения содержания кислорода, вакансий и степени окисления элементов в кристаллических фазах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. № 3. С. 26 – 30.
9. Головкин Б. Г. Определение истинной молярной массы нестехиометрических оксидов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 10. С. 32 – 34.
10. Головкин Б. Г. Усовершенствованный вариант пикнометрического метода для определения плотности твердых и жидких веществ / Заводская лаборатория. 1993. Т. 59. № 6. С. 44 – 45.
11. Картотека PDF-2, 14-0699.
12. Каргин Ю. Ф., Воеводский В. Ю. Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ в области концентраций 0 – 15 мол. % V_2O_5 / Неорганическая химия. 1997. Т. 42. № 9. С. 1547 – 1549.
13. Батог В. Н., Пахомов В. И., Сафронов Г. М., Федоров П. М. О природе фаз со структурой $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (силленит-фаза) / ИАН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т. 9. № 9. С. 1576 – 1580.
14. Каргин Ю. Ф., Марьин А. А., Скориков В. М. Кристаллохимия пьезоэлектриков со структурой силленита / ИАН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 10. С. 1605 – 1614.
15. Мельникова Т. И., Кузьмичева Г. М., Рыбаков В. Б., Болотина Н. Б., Дубовский А. Б. Строение фаз семейства силленита в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_5$ / Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 252 – 257.
16. Каргин Ю. Ф., Неляпина Н. И., Марьин А. А., Скориков В. М. Синтез и свойства соединений $\text{Bi}_{24}\text{O}_{39}\text{P(V)}\text{O}_{40}$ и $\text{Bi}_{36}\text{O}_{60}\text{P}_2\text{(V)}_2\text{O}_{60}$ со структурой силленита / ИАН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 2. С. 278 – 282.

REFERENCES

1. Golovkin B. G. Fazovyi sostav sistemy $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_5$ [The phase composition of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_5$ Encyclopedia of chemical engineer] / Éntsiklopediya inzhenera-khimika. 2012. N 7. P. 2 – 8 [in Russian].
2. Golovkin B. G. Gravimetricheskii metod otsenki izmenenii massy reaktsionnoi smesi [Gravimetric assessing of change in the reaction mixture mass] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2014. Vol. 80. N 9. P. 43 – 45 [in Russian].
3. Golovkin B. G. Gravimetricheskii metod opredeleniya sostava fazy, ravnovesnoi s gazoobrazuyushchim komponentom [The gravimetric method for the determination of phase equilibrium with the gas-forming

- components] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 5. P. 20 – 24 [in Russian].
4. **Klinkova L. A., Nikolaichik V. I., Barkovskii N. V., Fedotov V. K.** O termicheskoi ustoychivosti Bi_2O_3 [About thermal stability Bi_2O_3] / Neorg. Khimiya. 2007. Vol. 52. N 12. P. 1937 – 1945 [in Russian].
 5. **Golovkin B. G.** Sillenity v sisteme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$ [Sillenes system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}$] / Obshch. Khimiya. 1999. Vol. 69. N 5. P. 718 – 723 [in Russian].
 6. **Manabe K., Mitarai Y., Kubo T.** Thermal Decomposition of Bismuth (III) Acetate and Synthesis of New Polymorph of Bismuth (III) Oxide / Nippon Kagaku Kaishi. 1968. Vol. 71. P. 1828 – 1833.
 7. **Harwig H. A.** On the structure of bismuthsesquioxide: the alpha, beta, gamma and delta phase / Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. Vol. 444. P. 151 – 166.
 8. **Golovkin B. G.** Rentgenodensitometricheskii metod opredeleniya so-dержaniya kisloroda, vakansii i stepeni okisleniya élementov v kristallicheskikh fazakh [X-ray densitometric method for determination of the content of oxygen, vacancies and oxidation number for the elements in crystalline phases] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2001. Vol. 67. N 3. P. 26 – 30 [in Russian].
 9. **Golovkin B. G.** Opredelenie istinnoi molyarnoi massy nestekhiometri-cheskikh oksidov [Determination of the true molar mass of nonstoichiometric oxides] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. N 10. P. 32 – 34 [in Russian].
 10. **Golovkin B. G.** Uovershenstvovannyi variant piknometricheskogo metoda dlya opredeleniya plotnosti tverdykh i zhidkikh veshchestv [An improved version of pycnometry method for determining the density of solid and liquid substances] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1993. Vol. 59. N 6. P. 44 – 45 [in Russian].
 11. Kartoteka PDF-2, 14-0699 [Card-file PDF-2, 14-0699] [in Russian].
 12. **Kargin Yu. F., Voevodskii V. Yu.** Fazovye ravnovesiya v sisteme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ v oblasti kontsentratsii 0 – 15 mol. % V_2O_5 [Phase equilibria in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ in the concentration range of 0 – 15 mol. % V_2O_5] / Neorg. Khimiya. 1997. Vol. 42. N 9. P. 1547 – 1549 [in Russian].
 13. **Batog V. N., Pakhomov V. I., Safronov G. M., Fedorov P. M.** O pri-rode faz so strukturoi $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (sillinit-faza) (sillinit-faza) [On the nature of phase with the structure of $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (sillinite phase)] / IAN SSSR. Neorg. Mater. 1973. Vol. 9. N 9. P. 1576 – 1580 [in Russian].
 14. **Kargin Yu. F., Mar'in A. A., Skorikov V. M.** Kristallokhimiya p'ezo-élektrikov so strukturoi sillenita [Piezoelectric crystal chemistry with the structure sillenite] / IAN SSSR. Neorg. Mater. 1982. Vol. 18. N 10. P. 1605 – 1614 [in Russian].
 15. **Mel'nikova T. I., Kuz'micheva G. M., Rybakov V. B., Bolotina N. B., Dubovskii A. B.** Stroenie faz semeistva sillenita v sisteme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_5$ [The structure of phases in the family sillenite $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_5$] / Kristallografiya. 2011. Vol. 56. N 2. P. 252 – 257 [in Russian].
 16. **Kargin Yu. F., Nelyapina N. I., Mar'in A. A., Skorikov V. M.** Sintez i svoistva soedinenii $\text{Bi}_{24}\text{E}^{3+}\text{P(V)}\text{O}_{40}$ i $\text{Bi}_{36}\text{E}^{2+}\text{P}_2(\text{V}_2)\text{O}_{60}$ so strukturoi sillenita [Synthesis and properties of the compounds $\text{Bi}_{24}\text{E}^{3+}\text{P(V)}\text{O}_{40}$ and $\text{Bi}_{36}\text{E}^{2+}\text{P}_2(\text{V}_2)\text{O}_{60}$ with the structure sillenite] / IAN SSSR. Neorg. Mater. 1983. Vol. 19. N 2. P. 278 – 282 [in Russian].