

УДК 54—31+666.654

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА БАРИЯ $Ba_2Co_9O_{14}$

© Канд. хим. наук А.И. Клындюк, канд. хим. наук Е.А. Чижова

УО «Белорусский государственный технологический университет (БГТУ), г. Минск, Республика Беларусь

Методом твердофазных реакций синтезирована керамика $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Ba, Na, Ca, Sr, La, Pr$), изучены ее кристаллическая структура, электропроводность и термо-ЭДС, рассчитаны значения фактора мощности. Установлено, что в интервале температур 460—680 К в образцах протекает переход «диэлектрик—диэлектрик», обусловленный изменением спинового состояния ионов кобальта в их структуре и сопровождающийся резким возрастанием электропроводности и энергии активации электропроводности, а также резким уменьшением коэффициента термо-ЭДС. Найдено, что увеличение температуры спекания керамики приводит к снижению ее пористости и, как следствие, к возрастанию электропроводности и фактора мощности.

Ключевые слова: слоистый кобальтит бария, оксидные термоэлектрики, электропроводность, термо-ЭДС, фактор мощности.

Using solid-state reactions method the $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Ba, Na, Ca, Sr, La, Pr$) ceramics was synthesized, its crystal structure, electrical conductivity, and thermo-EMF were studied, the values of power factor were calculated. It was established that within 460—680 K temperature in the samples the «dielectric—dielectric» transition took place which was connected to the change of spin state of cobalt ions in their structure and followed by the sharp increasing of electrical conductivity and activation energy of electrical conductivity values, as well as by sharp decreasing of thermo-EMF coefficients. It was found that increasing of sintering temperature of ceramics lead to the lowering of their porosity and, consequently, to the gaining of their electrical conductivity and power factor values.

Keywords: layered barium cobaltite, oxide thermoelectrics, electrical conductivity, thermo-EMF, power factor.



Клындюк А.И.



Чижова Е.А.

Введение

Потенциальной основой для материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов являются слоистые кобальтиты натрия, кальция и висмута—кальция (Na_xCoO_2 , $Ca_3Co_4O_{9+}$ и $Bi_2Ca_2Co_{1,7}O_y$), обладающие высокой электропроводностью и термо-ЭДС и низкой теплопроводностью и устойчивые на воздухе в широком интервале температур [1—3]. Общим элементом структуры этих соединений является наличие в них проводящих $[CoO_2]$ слоев.

В качестве потенциального оксидного высокотемпературного термоэлектрика в последнее время рассматривается также слоистый кобальтит бария $Ba_2Co_9O_{14}$ [4], структурно родственной

упомянутым выше слоистым кобальтитам и являющийся представителем серии $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$ ($n = 1$) [5, 6]. Структура этого сложного оксида состоит из чередующихся слоев CoO_2 (тип CdI_2) и октаэдрических тримеров Co_3O_{12} , соединенных вершинами с тетраэдрами CoO_4 [5]. $Ba_2Co_9O_{14}$ кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. симм. $R\bar{3}m$, $Z = 3$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5,6958(4) \text{ \AA}$, $c = 28,909(4) \text{ \AA}$ [5], $a = 5,6963(8) \text{ \AA}$, $c = 28,924(6) \text{ \AA}$ [6], $a = 5,69464(3) \text{ \AA}$, $c = 28,9017(2) \text{ \AA}$ [7]. При комнатной температуре он является парамагнитным ($T_N = 39 \text{ K}$ [6], 40 K [7]) дырочным [4, 7] диэлектриком. В области температур 473—673 К электропроводность $Ba_2Co_9O_{14}$ резко возрастает [6], что, согласно

[7, 9], связано с переходом ионов Co^{3+} в октаэдрических тримерах Co_3O_{12} из низко- (LS) в высокоспиновое состояние (HS) вблизи 570 К (переход «диэлектрик—диэлектрик»). На воздухе это соединение устойчиво вплоть до температуры 1303 К, при которой оно распадается на оксид кобальта (II) CoO и кубический кобальтит бария BaCoO_3 , что сопровождается выделением кислорода (около 1,6 атома кислорода на элементарную ячейку) [6], причем разложение протекает обратимо, что указывает на возможность синтеза фазы $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ из этих оксидов [6]. Авторы [8] на основании результатов изучения магнитных и термоэлектрических свойств материалов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{La}, \text{Na}$) ниже комнатной температуры сделали вывод о том, что эти соединения являются поляронными проводниками p -типа, а значения их показателя термоэлектрической добротности (ZT) слишком низки ($ZT = S^2T/\rho \ll 1$) для того, чтобы их рассматривать в качестве потенциальных термоэлектриков при температурах ниже комнатной.

В данной работе представлены результаты исследования кристаллической структуры, электрических (электропроводность, коэффициент Зеебека) и термоэлектрических (фактор мощности) свойств слоистого кобальтита бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ и твердых растворов на его основе $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Pr}$) в широком интервале температур выше комнатной температуры.

Экспериментальная часть

Керамические образцы состава $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Pr}$) получали методом твердофазных реакций из BaCO_3 (ч.), Na_2CO_3 (ч.), CaCO_3 (ч.д.а.), SrCO_3 (ч.д.а.), La_2O_3 (х.ч.), Pr_6O_{11} (х.ч.) и Co_3O_4 (ч.д.а.), смеси которых, взятые в заданных стехиометрических соотношениях, подвергали помолу (с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в планетарной лабораторной шаровой мельнице Retsch PM 100 CM (300 об/мин, 1 ч, материал мелющих шаров и стакана — ZrO_2), после чего прессовали с добавлением $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ под давлением 40 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 4–6 мм, которые обжигали при температуре 1173 К на воздухе в течение 20 ч на подложках из Al_2O_3 (для избежания

взаимодействия образцов с подложкой их разделяли слоем жертвенной смеси того же состава). После обжига образцы измельчали, подвергали повторному помолу, а затем прессовали под давлением 110–130 МПа в штабики размером 5530 мм, которые затем спекали на воздухе при температуре 1273 К (для образцов состава $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ и $\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ — также при температурах 1283 К и 1293 К) в течение 20 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером 552 мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance (CuK—излучение)). Кажущуюся плотность образцов (ρ) находили по их массе и геометрическим размерам. Пористость (Π) керамики вычисляли по формуле $\Pi = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$, где $\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{рент}}$ — кажущаяся и рентгенографическая плотность образца). Электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [10, 11]. Величины энергии активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_S) образцов находили из линейных участков зависимостей $\ln(T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ соответственно, а значения их фактора мощности (P) вычисляли по формуле $P = S^2$.

Результаты и их обсуждение

После заключительной стадии отжига образцы $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ba}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Pr}$) были однофазными, в пределах погрешности РФА, и имели структуру слоистого кобальтита бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (рис. 1), а параметры их кристаллической структуры изменялись в пределах $a = 5,6925,704 \text{ \AA}$, $c = 28,7329,03 \text{ \AA}$ (табл. 1) и, с учетом погрешности их определения, находились в хорошем согласии с литературными данными [58]. Параметры кристаллической структуры твердых растворов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($M = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Pr}$) и базовой фазы $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$, с учетом погрешности их определения, в целом, практически совпадали (табл. 1). При-

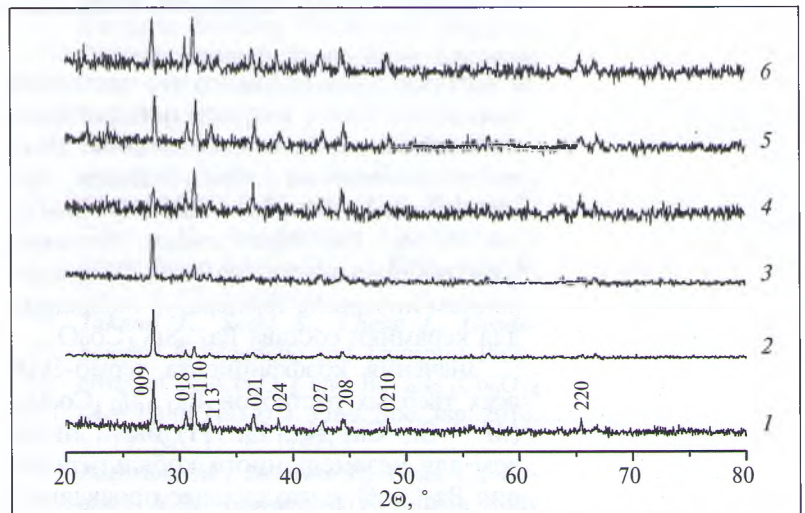
нимая во внимание размеры замещаемого и замещающих ионов ($R(\text{Ba}^{2+}) > R(\text{M}^{2+})$) [12]), следовало ожидать сжатия элементарной ячейки кобальтита бария при частичном замещении в нем ионов бария (Ba^{2+}) ионами натрия (Na^+), других ШЗЭ (Sr^{2+} , Ca^{2+}) или РЗЭ (La^{3+} , Pr^{3+}). Причина кажущегося несоответствия экспериментальных результатов ожидаемым, по всей видимости, заключается в том, что ввиду слоистого характера структуры фазы $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ параметры ее кристаллической структуры при небольших (до 5 мол. %) степенях замещения слабо зависят от среднего размера ионов, расположенных в кристаллографических позициях ионов бария.

Кажущаяся плотность спеченной при 1273 К керамики состава $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ была 4,79 г/см³, что составляет 76 % от рентгенографической, а для твердых растворов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{Na}$, Ca , Sr , La , Pr) значения кажущейся плотности изменялись в пределах 3,50—4,30 г/см³ и были значительно ниже, из чего следует, что спекаемость слоистого кобальтита бария уменьшается при частичном замещении в нем ионов бария другими ионами. Повышение температуры спекания керамики привело к ожидаемому снижению ее пористости; так, кажущаяся плотность образцов состава $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$) составила 5,05 (5,07) и 4,80 (4,90) г/см³ после их спекания при температурах 1283 (1293) К соответственно.

Как видно из рис. 2 а, б, электропроводность полученных нами материалов носила полупроводниковый характер ($\rho/T > 0$), а основными носителями заряда в них являлись «дырки» ($S > 0$), что хорошо согласуется с результатами работ [4, 6—8]. В интервале температур 460—680 К наблюдалось резкое (на два порядка и более) возрастание электропроводности, сопровождающееся сильным (в три—пять раз) уменьшением коэффициента Зеебека, связанное с изменением спинового состояния ионов кобальта $\text{Co}^{3+}(\text{Co}^{3+}(\text{LS}) \rightarrow \text{Co}^{3+}(\text{HS}))$, переход «диэлектрик—диэлектрик» в октаэдрических тримерах Co_3O_{12} кристаллической структуры исследованных сложных оксидов [7, 9]. Аналогичный ход зависимостей $\rho = f(T)$, $S = f(T)$ наблюдался нами ранее для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CoO}_3$, $\text{LnCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{CoO}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Nd), в которых в интервале

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры слоистого кобальтита бария $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ и твердых растворов на его основе $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{Ba}$, Na , Ca , Sr , La , Pr)

Формула	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a	$V, \text{Å}^3$
$\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,697 \pm 0,006$	$28,97 \pm 0,09$	$5,09 \pm 0,02$	$814,4 \pm 4,1$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,698 \pm 0,007$	$29,01 \pm 0,11$	$5,09 \pm 0,02$	$815,5 \pm 4,8$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,703 \pm 0,005$	$29,03 \pm 0,07$	$5,09 \pm 0,02$	$817,7 \pm 3,2$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,696 \pm 0,007$	$28,98 \pm 0,11$	$5,09 \pm 0,02$	$814,4 \pm 4,9$
$\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,692 \pm 0,006$	$28,73 \pm 0,09$	$5,05 \pm 0,02$	$806,0 \pm 4,1$
$\text{Ba}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$	$5,704 \pm 0,006$	$29,02 \pm 0,08$	$5,09 \pm 0,02$	$817,7 \pm 4,0$



температур 370—790 К и 550—950 К протекал фазовый переход «полупроводник—металл», обусловленный переходом ионов кобальта Co^{3+} из низкоспинового состояния в промежуточно-спиновое [13, 14]. Вблизи комнатной температуры электропроводность твердых растворов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{Sr}$, Ca) была выше, а кобальтитов $\text{Ba}_{1,9}\text{M}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{Na}$, La , Pr) — ниже, чем для базового кобальтита бария, тогда как при высоких температурах величина электропроводности всех твердых растворов, за исключением $\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$, была выше, чем для $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (рис. 2 а). Результаты наших исследований хорошо согласуются с данными работы [8],

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (1), $\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (2), $\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (3), $\text{Ba}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (4), $\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (5), $\text{Ba}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (6)

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в) спеченной керамики состава $\text{Ba}_2\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (1), $\text{Ba}_{1,9}\text{Na}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (2), $\text{Ba}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (3), $\text{Ba}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (4), $\text{Ba}_{1,9}\text{La}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (5), $\text{Ba}_{1,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Co}_9\text{O}_{14}$ (6)

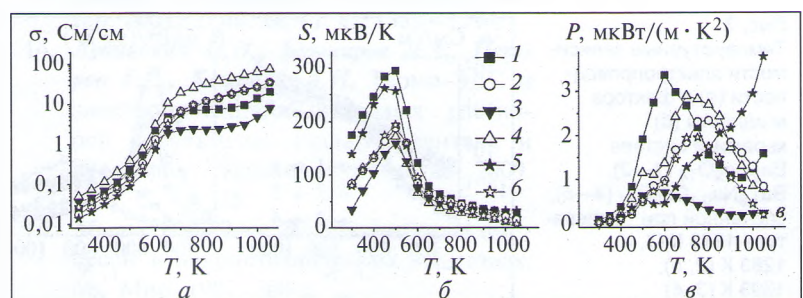


Таблица 2. Значения кажущейся энергии активации электропроводности (E_A) и термо-ЭДС (E_S) керамики $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Ba, Na, Ca, Sr, La, Pr$)

	$E_A, \text{эВ}$			T_1, K	T_2, K	$E_S, \text{эВ}$
	$300-T_1$	T_1-T_2	T_2-1000			
$Ba_2Co_9O_{14}$	0,166—0,011	0,711—0,035	0,143—0,006	495	650	0,083—0,003
$Ba_{1,9}Na_{0,1}Co_9O_{14}$	0,141—0,009	0,847—0,042	0,389—0,005	515	665	0,079—0,002
$Ba_{1,9}Ca_{0,1}Co_9O_{14}$	0,119—0,012	0,470—0,020	0,128—0,008	460	640	0,058—0,001
$Ba_{1,9}Sr_{0,1}Co_9O_{14}$	0,164—0,012	0,884—0,032	0,311—0,003	525	665	0,065—0,001
$Ba_{1,9}La_{0,1}Co_9O_{14}$	0,141—0,009	0,847—0,042	0,389—0,005	520	680	0,010—0,001
$Ba_{1,9}Pr_{0,1}Co_9O_{14}$	0,157—0,008	0,826—0,048	0,357—0,004	525	675	0,099—0,002

в которой было найдено, что частичное замещение бария натрием или лантаном приводит к возрастанию удельного электросопротивления образующихся при этом твердых растворов $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Na, La$). Наибольшие значения электропроводности во всем исследованном интервале температур наблюдали для керамики состава $Ba_{1,9}Sr_{0,1}Co_9O_{14}$.

Значения коэффициента термо-ЭДС всех твердых растворов $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Sr, Ca, Na, La, Pr$) были ниже, чем для незамещенного кобальтита бария $Ba_2Co_9O_{14}$, что сильнее проявлялось вблизи комнатной температуры, при высоких температурах значения коэффициента термо-ЭДС фаз $Ba_2Co_9O_{14}$ и $Ba_{1,9}La_{0,1}Co_9O_{14}$ практически совпадали (см. рис. 2 б).

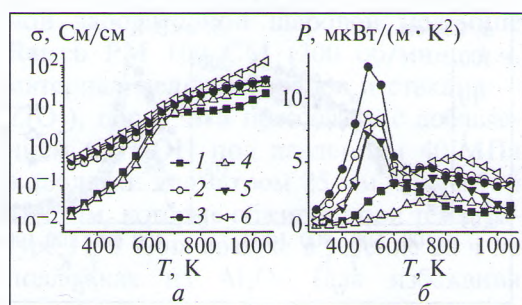
Величины энергии активации электропроводности керамики были максимальны в области средних температур (в области перехода «диэлектрики-диэлектрик», T_1-T_2) (0,47—0,88 эВ), и при высоких температурах (T_2-1000 К) были выше (0,13—0,39 эВ), чем при низких (300 К— T_1) (0,12—0,16 эВ) (табл. 2), что находится в хорошем согласии с результатами работ [6, 7]. Характер зависимостей $\sigma = f(T)$, $S = f(T)$ для исследованных образцов, а также то, что для них $E_A > E_S$, позволяет сделать

заключение о том, что носителями заряда в изученных материалах являются поляроны малого радиуса [15].

Температурные зависимости фактора мощности исследованных материалов (кроме твердого раствора $Ba_{1,9}La_{0,1}Co_9O_{14}$) были симбатны зависимостям $S = f(T)$, причем максимум на зависимостях $P = f(T)$ для твердых растворов $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Sr, Na, Pr$) смещался в сторону более высоких, а для твердого раствора $Ba_{1,9}Ca_{0,1}Co_9O_{14}$ в сторону более низких, чем для $Ba_2Co_9O_{14}$, температур (см. рис. 2 в). В интервале температур 300—650 К наибольшие значения фактора мощности наблюдались для $Ba_2Co_9O_{14}$, тогда как при $T > 650$ К значения P всех твердых растворов, кроме $Ba_{1,9}Ca_{0,1}Co_9O_{14}$, были выше, чем для $Ba_2Co_9O_{14}$. При этом наибольшее значение фактора мощности демонстрировал твердый раствор $Ba_{1,9}La_{0,1}Co_9O_{14}$ 3,8 мкВт/(мК²) при температуре 1000 К, что обусловлено высокими значениями его электропроводности и коэффициента термо-ЭДС (см. рис. 2).

Увеличение температуры спекания керамики $Ba_2Co_9O_{14}$ и $Ba_{1,9}Na_{0,1}Co_9O_{14}$ привело к уменьшению ее пористости и, как следствие, к сильному возрастанию электропроводности. Так, например, электропроводность керамики $Ba_2Co_9O_{14}$ ($Ba_{1,9}Na_{0,1}Co_9O_{14}$), спеченной при 1293 К, при комнатной температуре была в 20 (30) раз, а при 1050 К — в 2 (3) раза выше, чем для керамики, спеченной при температуре 1273 К (рис. 3 а). В результате возрастания электропроводности керамики существенно увеличились значения ее фактора мощности, причем наибольшее значение фактора мощности в области перехода

Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (а) и фактора мощности (б) керамики состава $Ba_2Co_9O_{14}$ (1—3), $Ba_{1,9}Na_{0,1}Co_9O_{14}$ (4—6), спеченной при температуре 1273 К (1, 4), 1283 К (2, 5), 1293 К (3, 6)



«диэлектрик—диэлектрик» наблюдалось для образца состава $Ba_2Co_9O_{14}$, спеченного при 1293 К — 12,4 мкВт/(МК²), а при высоких температурах — для твердого раствора $Ba_{1,9}Na_{0,1}Co_9O_{14}$, спеченного при той же температуре, — 5,50 мкВт/(МК²) при 850 К (рис. 3 б).

Заключение

Твердофазным методом получены керамические образцы слоистого кобальтита бария $Ba_2Co_9O_{14}$ и твердых растворов на его основе $Ba_{1,9}M_{0,1}Co_9O_{14}$ ($M = Na, Ca, Sr, La, Pr$), определены параметры их кристаллической структуры, в широком интервале температур исследованы их электропроводность и термо-ЭДС, определены значения энергии активации электропроводности и термо-ЭДС, а также фактора мощности образцов. Установлено, что в интервале температур 460—680 К в образцах протекает переход «диэлектрик—диэлектрик», связанный с изменением спинового состояния ионов Co^{3+} в их структуре и сопровождающийся резким возрастанием электропроводности и энергии активации электропроводности, а также резким уменьшением коэффициента термо-ЭДС. Найдено, что увеличение температуры спекания керамики приводит к снижению ее пористости и, как следствие, к значительному возрастанию электропроводности и фактора мощности материалов.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K.* Large thermoelectric power in $NaCo_2O_4$ single crystals // *Phys. Rev. B.* 1997—II. V. 56. No. 20. P. R12685—R12687.
2. *Masset A.C., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B.* Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $Sa_3Co_4O_9$ // *Phys. Rev. B.* 2000—I. V. 62. No. 1. P. 166—175.
3. *Rasekh Sh., Madre M.A., Sotelo A., Guilmeau E., Marinell S., Diez J.C.* Effect of synthetic methods on the thermoelectric properties of textured $Bi_2Ca_2Co_{1,7}O_x$ ceramics // *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 2010. V. 49. No. 1. P. 89—94.
4. *Delorme F., Chen C., Pignon B., Schoen-stein F., Perriere L., Giovannelli F.* Promising high temperature thermoelectric properties of dense $Ba_2Co_9O_{14}$ ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. No. 7. P. 2615—2620.
5. *Sun J., Yang M., Li G., Yang T., Liao F., Wang Y., Xiong M., Lin J.* New Barium Cobaltite Series $Ba_{n+1}Co_nO_{3n+3}(Co_8O_8)$: Intergrowth Structure Containing Perovskite and CdI_2 -Type Layers // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 9151—9153.
6. *Ehora G., Daviero-Minaud S., Colmont M., Andre G., Mentre O.* $Ba_2Co_9O_{14}$: New Inorganic Building Blocks with Magnetic Ordering through Super-Super Exchange Only // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 2180—2188.
7. *Cheng J.-G., Zhou J.-S., Hu Z., Sucho-mel M.R., Chin Y.Y., Kuo C.Y., Lin H.-J., Chen J.M., Pi D.W., Chen C.T., Takami T., Tjeng L.H., Goodenough J.B.* Spin-state transition in $Ba_2Co_9O_{14}$ // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 094424.
8. *Takami T., Saiki S., Cheng J., Goodenough J.B.* Magnetic and Transport Properties of $Ba_2Co_9O_{14}$ and $Ba_{1,9}A_{0,1}Co_9O_{14}$ ($A = La$ or Na) // *J. Phys. Soc. Jap.* 2010. V. 79. No. 11. P. 114713.
9. *Zaghrioui M., Delorme F., Chan C., Camara N.R., Giovannelli F.* Raman study of high temperature insulator-insulator transition in $Ba_2O_9O_{14}$ // *Solid State Sci.* 2018. V. 79. P. 1—5.
10. *Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Чижова Е.А., Евсеева Л.Е., Танаева С.А.* Синтез и свойства твердых растворов $Na_{0,55}Co_{0,9}M_{0,1}O_2$ ($M = Sc, Ti, Cr-Zn, Mo, W, Pb, Bi$) // *Физ. хим. стекла.* 2016. Т. 42. № 1. С. 139—148.
11. *Мацукевич И.В., Клындюк А.И., Тугова Е.А., Томкович М.В., Красуцкая Н.С., Гусаров В.В.* Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута // *Журн. прикл. химии.* 2015. Т. 88. Вып. 8. С. 1117—1123.
12. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Revised values of effective ionic radii // *Acta Cryst. B.* 1969. V. 25. Pt 5. P. 946—960.
13. *Курган С.В., Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И.* Свойства твердых растворов $Nd_{1-x}Gd_xCoO_3$ // *Неорган. матер.* 2004. Т. 40. № 11. С. 1389—1394.
14. *Лубинский Н.Н., Башкиров Л.А., Петров Г.С., Клындюк А.И.* Термо-ЭДС и электропроводность твердых растворов кобальтитов—галлатов лантана и неодима // *Термоэлектричество.* 2009. № 1. С. 48—55.
15. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир. 1982. 368 с.