

## ANÁLISE MICROESTRUTURAL E DA FORMAÇÃO DA FASE PEROVSKITA EM CERÂMICA DE MANGANITA DE LANTÂNIO DOPADA COM ÓXIDO DE ESTRÔNCIO\*

Sergio Luiz Mineiro<sup>1</sup>

Helen Beatriz Ferreira<sup>2</sup>

João Marcos Kruszynski de Assis<sup>3</sup>

Maria do Carmo de Andrade Nono<sup>4</sup>

### Resumo

A manganita de lantânio no sistema La-Sr-Mn-O recebe grande atenção da comunidade científica por apresentar temperatura de Curie próxima da temperatura ambiente, tornando-a interessante para aplicações tecnológicas por suas propriedades ótica, elétrica e magnética. Outra característica interessante para a área espacial é que a sua emissividade é variável, o que confere a esta cerâmica auxílio no controle de temperatura, justificando sua importância na aplicação em controle térmico de satélites. Neste trabalho foram preparadas amostras de  $\text{LaMnO}_3$  com dopagem de óxido de estrôncio, com o objetivo de substituição de íons  $\text{La}^{3+}$  na estrutura perovskita por íons  $\text{Sr}^{2+}$ . As caracterizações do material foram realizadas para o estudo da formação da estrutura perovskita, pelo método de Rietveld, e a microestrutura após a sinterização das cerâmicas em temperaturas na faixa de 1300 a 1400 °C. Na calcinação os pós apresentaram fases intermediárias além da formação e progressivo aumento da fase perovskita a cada ciclo de processamento utilizado. Na sinterização a composição  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  resultou na maior quantidade calculada, porém, mesmo com a maior temperatura de sinterização utilizadas fases intermediárias também foram identificadas. Quanto à análise microestrutural foi observado que as cerâmicas apresentaram porosidade residual e microestrutura mais densa com a aplicação de maior temperatura, resultados compatíveis com os valores de densidade relativa calculados.

**Palavras-chave:** Manganita de lantânio; Sinterização; Perovskita; Método de Rietveld.

### ANALYSES OF MICROSTRUCTURE AND PEROVSKITE PHASE FORMATION OF LANTHANUM MANGANITE CERAMICS DOPED WITH STRONTIUM OXIDE

#### Abstract

Lanthanum manganite in the La-Sr-Mn-O system receives great attention from the scientific community because its Curie temperature close to room temperature, making it interesting for technological applications due to its optical, electrical and magnetic. Another interesting feature for the spatial area is that its emissivity is variable, which gives this ceramic assist in temperature control, justifying its importance in the application in thermal control of satellites. In this work, lanthanum manganite powders were prepared by conventional mixing. The lanthanum manganite was doped with strontium oxide, aiming to replace part of  $\text{La}^{3+}$  ions by  $\text{Sr}^{2+}$  ions in the perovskite structure. By means of XRD diffraction analysis and quantification of crystalline phases by the Rietveld method, the powder calcination presented intermediate phases besides the formation and progressive increase of the perovskite phase with each processing cycle used. In the sintering stage realized from 1300 to 1400 °C the desired composition  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  was found in major amount. However, even with the higher sintering temperature used intermediate phases were also identified. The sintered ceramics presented residual porosity and denser microstructure with the application of higher temperature, results compatible with the calculated values of relative density.

**Keywords:** Lanthanum manganite; Sintering; Perovskite; Rietveld refinement.

<sup>1</sup> Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Pesquisador, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP, Brasil.

- <sup>2</sup> *Engenheira de Materiais, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), São José dos Campos, SP, Brasil.*
- <sup>3</sup> *Engenheiro Industrial Químico, Doutor em Engenharia e Tecnologia Espaciais, Divisão de Materiais (AMR), Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), Departamento de Ciência e Tecnologia Espacial (DCTA), São José dos Campos, SP, Brasil*
- <sup>4</sup> *Engenheira de Materiais, Doutora em Engenharia Aeronáutica e Mecânica pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), Pesquisadora, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

A manganita de lantânio tem recebido grande interesse nos últimos anos devido as suas propriedades ótica, elétrica e magnética [1-3]. Na área aeroespacial, o estudo das cerâmicas de manganita de lantânio é motivado pela possibilidade de sua aplicação em sistemas de controle térmico, pois esse material tem como característica a emissividade variável com a temperatura, com a propriedade de apresentar baixa emissividade abaixo da temperatura ambiente (retenção de calor) e alta emissividade acima da temperatura ambiente (liberação de calor), o que a torna especialmente útil para auxiliar na dissipação de calor e manutenção da temperatura do satélite dentro de sua faixa de operação [4,5]. A manganita de lantânio apresenta também propriedades como a durabilidade sem perda de sua propriedade de radiação e o baixo peso, características importantes no desenvolvimento de produtos para a área tecnológica espacial.

A estrutura perovskita pertence à família ternária das estruturas cristalinas e tem fórmula  $ABX_3$ . A estrutura da perovskita cúbica  $LaMnO_3$  é uma rede tridimensional que consiste de octaedros regulares  $MnO_3$  conectados com oxigênio nos vértices. Nessa estrutura, o  $La^{3+}$  que é o maior cátion, se encontra centralizado no cubo formado pelo octaedro de oxigênio e o  $Mn^{3+}$ , que é menor fica no centro do octaedro. A estrutura do sistema  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  apresenta dois tipos de distorções, que são causadas pelos desajustes entre os tamanhos dos cátions e o tamanho dos espaços livres correspondentes, ou pelo efeito Jahn-Teller que seria uma redução da energia do sistema conforme a redução da simetria [6,7].

As cerâmicas do sistema manganitas de lantânio dopadas com estrôncio cristalizam em estrutura perovskita distorcida, que varia de ortorrômbica para romboédrica com o aumento da concentração de cátions de estrôncio. Em função deste arranjo exibem propriedades ferromagnéticas em uma ampla gama de conteúdo de estrôncio ( $0,15 \leq x \leq 0,60$ ). No caso da estequiometria quaternária do tipo  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  com composições proporcionais com diferentes valores de x, a cerâmica não só se torna fortemente ferromagnética, mas também exhibe condutividade do tipo metálica observada abaixo do temperatura de Curie ( $T_C$ ) [8,9]. Neste trabalho foi estudada a manganita de lantânio dopada com estrôncio obtida por reação de estado sólido a partir dos óxidos precursores com o objetivo de estudar a formação e a manutenção da estrutura cristalina tipo perovskita e a microestrutura sinterizada em função da temperatura de sinterização.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Materiais e Métodos

Neste trabalho os materiais precursores foram empregados sob a forma de grau analítico e de acordo com as proporções estequiométricas. Foram utilizados pós de  $La_2O_3$  (Vetec, 99,9%) e  $MnO_2$  (Sigma Aldrich, 99,9%) para a formação da manganita de lantânio. Como dopante foi utilizado o pó de  $SrCO_3$  (Dinâmica, 97,0%). Foi utilizada a rota convencional de reação em estado sólido para o preparo da cerâmica  $La_{0,825}Sr_{0,125}MnO_3$  (LSMO). O processo de mistura dos óxidos foi feito por via úmida com álcool isopropílico em um moinho de bolas por uma hora. Após a mistura foi feita a secagem dos pós em estufa na temperatura de 100 °C pelo período de 6h. Foi adotada a calcinação na temperatura de 1100 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de permanência de 6 h. As etapas de mistura seguida de

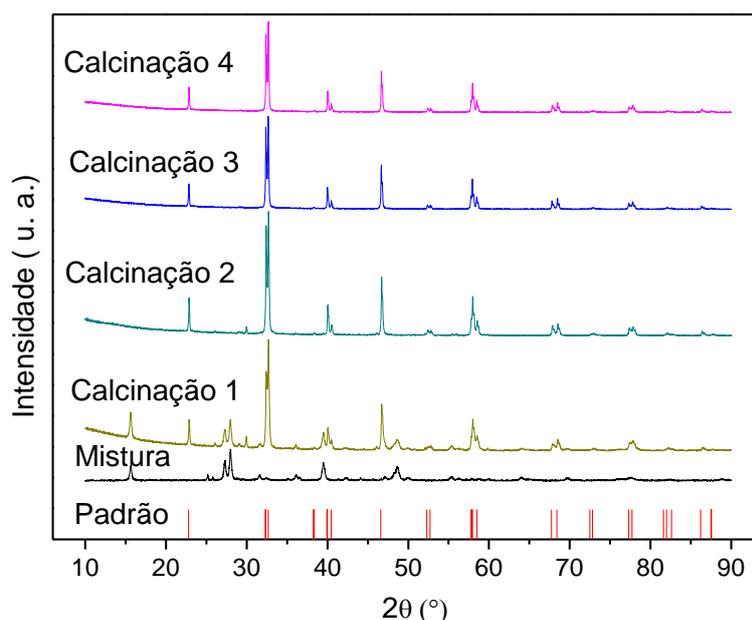
calcinação foram repetidas por quatro vezes no intuito de obter melhor homogeneidade da mistura e reação entre os componentes.

O pó LSMO obtido foi compactado uniaxialmente com uma pressão 160 MPa e posteriormente os compactos formados foram prensados isostaticamente na pressão 300 MPa. Após a prensagem foi feita a sinterização entre as temperaturas de 1300 e 1400 °C por um período de seis horas. Foi utilizado o método de Arquimedes para determinação da densidade das amostras [10]. As microestruturas das mesmas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com o auxílio do microscópio Tescan Mira3. No mesmo equipamento foi feita a espectroscopia por energia dispersiva de raios X para análise de composição das amostras. A técnica de difratometria de raios X para observação das estruturas cristalinas obtidas foi realizada no difratômetro de raios X da marca Panalytical modelo X'Pert.

A identificação das fases presentes foi feita através de comparações com o banco de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Os parâmetros estabelecidos para a análise das amostras foram radiação CuK $\alpha$  obtida em 45 kV, com corrente de filamento de 40 mA, intervalo de medição de  $2\theta$  entre 10 e 90° e varredura com passo angular de 0,02° com tempo de exposição aproximado de 15 segundos. Foi utilizada a análise de Rietveld [11], utilizando o software GSAS [12] e a interface EXPGUI [13] para a quantificação das fases formadas.

## 2.2 Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X da etapa de mistura para homogeneização seguida de calcinação do pó LSMO. Pode-se observar a evolução progressiva de fase perovskita. Na primeira calcinação ocorre o início da formação da fase perovskita com o surgimento dos picos característicos desta fase, posicionados em conformidade com o padrão LSMO inserido no gráfico. A Figura 1 apresenta também a mistura precursora dos materiais empregados na formação da manganita de lantânio, onde é possível observar o desaparecimento dos picos característicos destes óxidos iniciais em favorecimento da formação da fase perovskita.



**Figura 1.** Difratogramas de raios X do pó LSMO em função dos ciclos de calcinação.

Na análise de Rietveld as fases constitutivas são quantificadas e a sua evolução pelo efeito do tratamento térmico de calcinação pode ser melhor entendido (Tabela 1). A primeira calcinação apresentou maior formação da fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  e a presença da fase  $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$ , sem a inserção do Sr na sua estrutura cristalina. Uma parte do lantânio presente no pó, em torno de 25%, permaneceu na forma de óxido após a calcinação e reagiu com a umidade ambiente, pois é um componente de característica higroscópica, se transformando em  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Foram também observadas as presenças minoritárias dos óxidos de lantânio nas fases cúbica (c- $\text{La}_2\text{O}_3$ ) e hexagonal (h- $\text{La}_2\text{O}_3$ ) e do óxido de estrôncio ( $\text{SrO}_2$ ). Destes três últimos óxidos citados somente o h- $\text{La}_2\text{O}_3$  ainda foi identificado, em menor quantidade, após a segunda calcinação. Na segunda calcinação o pó apresentou as duas fases principais observadas anteriormente, com significativo aumento da fase  $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$ , e uma redução da fase  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ , fato contrário ao verificado na primeira calcinação. Ocorreu também a formação da fase  $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3,84}$ . A segunda mistura do pó e a subsequente calcinação influenciaram a reação e rearranjo do lantânio com os demais elementos e alterou a formação das fases presentes. Após o terceiro e o quarto processamento as fases baseadas em manganita de lantânio prevaleceram, com o completo desaparecimento das fases derivadas dos óxidos iniciais e a gradual diminuição da composição  $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3,84}$  surgida após a segunda calcinação. A partir da segunda calcinação foi verificado que a composição  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  aumentou a sua quantidade em detrimento da diminuição da fase  $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$  e é a fase em quantidade majoritária no pó processado. Dentre os parâmetros que atuam para a estabilização do tipo de estrutura cristalina no sistema La-Mn-Sr-O, podem ser destacados a não estequiometria de oxigênio (deficiência ou excesso de oxigênio), a não estequiometria de cátions (Sr/La/Mn), a temperatura do tratamento térmico e o próprio teor de Sr [14,15].

**Tabela 1.** Identificação das fases presentes na calcinação do pó cerâmico LSMO e os respectivos parâmetros de confiabilidade do refinamento

Análise-Rietveld (%) *	Padrão (ICDD)	Calcinação 1	Calcinação 2	Calcinação 3	Calcinação 4
c- $\text{La}_2\text{O}_3$	03-065-3185	0,28	-	-	-
h- $\text{La}_2\text{O}_3$	01-074-2430	3,36	1,96	-	-
$\text{La}(\text{OH})_3$	01-083-2034	24,69	-	-	-
$\text{SrO}_2$	01-073-1740	1,35	-	-	-
$\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$	01-086-1225	24,99	58,82	45,85	36,24
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$	00-053-0058	45,33	37,05	52,52	63,59
$\text{Sr}_2\text{MnO}_{3,84}$	01-081-1880	-	2,17	1,63	0,17
Rwp **	-	4,36	4,96	6,13	6,12
RB ***	-	5,76	6,36	6,86	6,35
$\chi^2$ ****	-	1,625	1,485	1,475	1,419

\*exceto os valores de  $\chi^2$

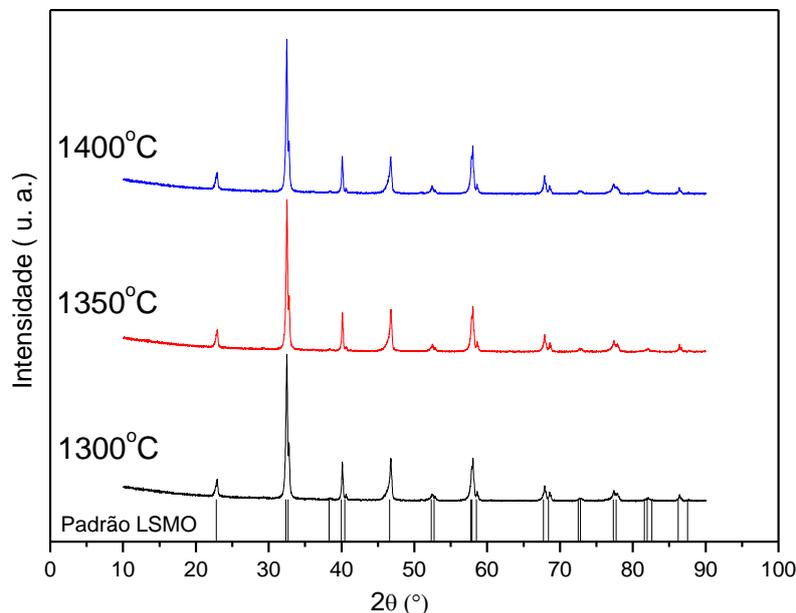
\*\* Rwp: índice ponderado de qualidade do refinamento em função dos pontos de perfil de difração de raios X

\*\*\* RB: índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg

\*\*\*\*  $\chi^2$ : precisão do ajuste do refinamento de Rietveld

A Figura 2 mostra a caracterização por difratometria de raios X das cerâmicas LSMO sinterizadas nas quatro temperaturas estudadas. Os picos difratados das amostras

aparecem nos difratogramas com alta cristalinidade e tem a posição do ângulo  $2\theta$  coincidentes com o padrão da estrutura cristalina ortorrômbica da fase perovskita. Não foi verificada mudanças em relação aos picos entre um e outro espectro com o aumento da temperatura de sinterização.



**Figura 2.** Difratogramas de raios X das cerâmicas LSMO sinterizadas.

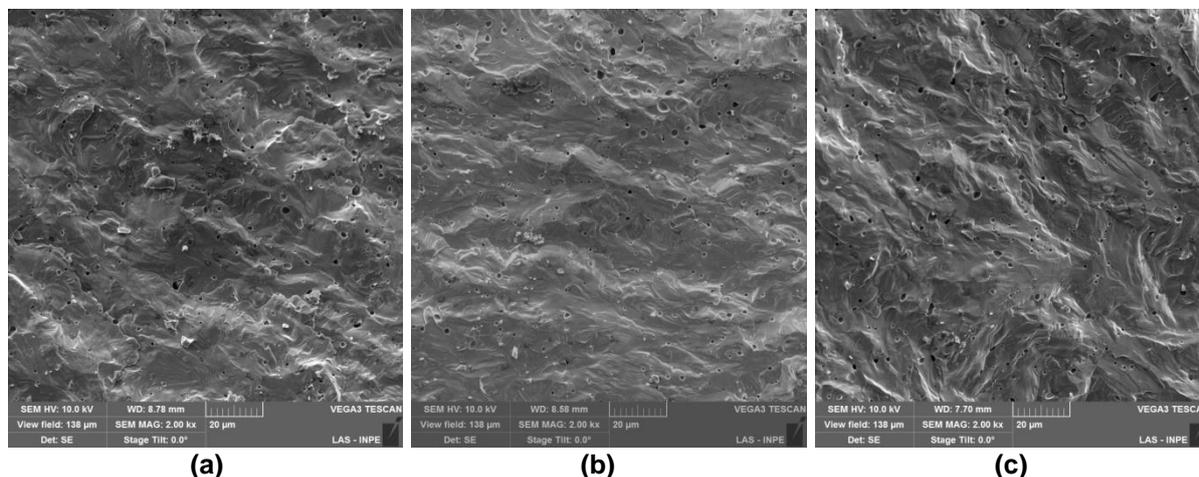
Para confirmar a formação da fase desejada, as cerâmicas LSMO sinterizadas foram submetidas à análise pelo método de Rietveld, cujos resultados estão inseridos na Tabela 2. Para as cerâmicas LSMO sinterizadas a análise apresentou como resultado a formação de outras duas fases majoritárias diferentes das encontradas na calcinação (Tabela 1). A fase  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  foi formada na primeira etapa de sinterização e se manteve estável ao longo dos aumentos de temperatura ao que o material foi exposto. A fase  $\text{La}_{0,784}\text{Sr}_{0,18}\text{Mn}_{0,974}\text{O}_3$  foi originada na primeira sinterização mas teve a sua quantidade reduzida ao final da quarta etapa de sinterização. Fato contrário observado para a fase  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , que apesar de ter uma quantidade bem inferior as duas citadas anteriormente, teve um aumento de quantidade calculada observado entre a primeira e a quarta sinterização. Estas fases apresentam o difratograma com intensidades e ângulo de Bragg muito parecidos, por isso todas se identificam com o padrão LSMO inserido nos gráficos da Figura 2 para a fase perovskita.

As fases em identificadas nas cerâmicas sinterizadas não apresentam a mesma estrutura cristalina, contendo também as estruturas ortorrômbica ( $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$ ) e romboédrica ( $\text{La}_{0,784}\text{Sr}_{0,18}\text{Mn}_{0,974}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ). Apesar da pequena variação quanto à estequiometria dos elementos que constituem as composições identificadas na Tabela 2, é importante a análise de quantificação das fases, pois, como mencionado anteriormente, a propriedade de emissividade variável com a temperatura, objeto deste estudo e posterior aplicação do material, é dependente da estequiometria, com a quantidade de lantânio em torno de  $x = 0,82$  em relação ao íon estrôncio que forma a composição ( $\text{Sr} = 1-x$ ). Menores ou maiores quantidades não apresentam a propriedade desejada, mesmo que possam apresentar a mesma estrutura cristalina.

**Tabela 2.** Identificação das fases presentes na sinterização da cerâmica LSMO e os respectivos parâmetros de confiabilidade do refinamento

Análise de Rietveld	Padrão (ICDD)	1300 °C	1350 °C	1400 °C
La <sub>0,784</sub> Sr <sub>0,18</sub> Mn <sub>0,974</sub> O <sub>3</sub> (%)	01-089-0648	43,01	42,82	38,43
La <sub>0,875</sub> Sr <sub>0,125</sub> MnO <sub>3</sub> (%)	01-088-0061	51,25	50,34	50,34
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> (%)	01-089-8094	5,74	6,84	9,85
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> (%)	00-053-0058	0,0	0,0	1,38
Rwp (%)	-	5,25	5,31	5,19
RB (%)	-	7,56	7,75	12,46
$\chi^2$	-	1,56	1,58	1,51

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura estão apresentadas na Figura 3. Notou-se a presença de porosidade residual em todas as cerâmicas LSMO sinterizadas em diferentes temperaturas. As microestruturas apresentaram poros distribuídos na faixa de tamanhos abaixo de 3  $\mu\text{m}$ , embora poros maiores do que os descritos também estejam presentes na microestrutura das cerâmicas de manganita de lantânio dopadas com estrôncio. Em relação à microestrutura, o aspecto e homogeneidade das cerâmicas pareceram similares para as três temperaturas de sinterização. Comparando as imagens das amostras, é possível observar a diminuição da incidência de poros na amostra sinterizada em 1400 °C, que foi a maior temperatura utilizada, indicando que o aumento da temperatura de sinterização favoreceu a densificação da cerâmica. Os valores de densidade das cerâmicas LSMO, medidos pelo método de Arquimedes, foram de aproximadamente 97%.



**Figura 3.** Micrografias da cerâmica LSMO sinterizada em 1300 °C (a), 1350 °C (b) e 1400 °C (c).

### 3 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados pós cerâmicos de manganita de lantânio dopados com óxido de estrôncio por mistura convencional em moinho de bolas e tratamento térmico para a obtenção da estrutura perovskita. O método de Rietveld permitiu a quantificação e a correta identificação das fases presentes nos pós e cerâmicas sinterizadas, com adequados parâmetros de confiabilidade do refinamento. Nos

ciclos de calcinação do pó diferentes formações de fases estruturais foram observadas e quantificadas, sendo que as composições  $\text{La}_{0,96}\text{Mn}_{0,96}\text{O}_3$  e  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  foram obtidas majoritariamente. Embora com a presença de diferentes composições, as cerâmicas LSMO formaram e mantiveram a fase perovskita nas diferentes temperaturas estudadas. A composição de interesse  $\text{La}_{0,875}\text{Sr}_{0,125}\text{MnO}_3$  apresentou a maior quantidade de fase calculada, demonstrando que as condições de processamento utilizadas foram eficazes, mas, diferentes parâmetros de processamento serão necessários para a completa obtenção desta fase. As microestruturas resultantes após a sinterização são densas com valores de densidade relativa próximos a 97%, porém, certa porosidade foi observada nas amostras sinterizadas. A quantidade e o tamanho dos poros presentes na microestrutura foram influenciados pelo aumento da temperatura de sinterização, e, portanto, estão distribuídos em maior quantidade nas amostras sinterizadas com menor temperatura.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo recurso destinado ao desenvolvimento do projeto (Processo 139905/2017-0).

### REFERÊNCIAS

- 1 Lv J, Zhang Y, Lv Z, Huang X, Wang Z, Zhu X, Wei B. Strontium doped lanthanum manganite/manganese dioxide composite electrode for supercapacitor with enhanced rate capability. *Electrochimica Acta*. 2016;(222):1585-1591.
- 2 Kambhala N, Chen M, Li P, Zhang X, Rajesh D, Bhagyashree KS, *et al.* Study of coexisting phases in Bi doped  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016(406):22-29.
- 3 Chihoub R, Amira A, Mahamdioua N, Altintas SP, Varilci A, Terzioglu C. Magnetoresistive properties of cerium doped  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganites. *Physica B: Physics of Condensed Matter*. 2016(492):11-15.
- 4 Shimazaki K, Tachikawa S, Ohnishi A, Nagasaka Y. Radiative and optical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ) in the vicinity of metal-insulator transition temperatures from 173 to 413 K. *International Journal of Thermophysics*. 2001(22-5):1549-1561.
- 5 Shen X, Xu G, Shao C, Cheng C. Temperature dependence of infrared emissivity properties of  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{MnO}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2009(474):375-377.
- 6 Vanina PY, Naberezhnov AA, Nizhankovskii VI, Mamin RF. Temperature evolution of the magnetic properties of lanthanum-strontium manganites. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 2016(2):175-180.
- 7 Moure C, Pena O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*. 2015(43):123-148
- 8 Shlapa Y, Solopan S, Bodnaruk A, Kulyk M, Kalita V, Tykhonenko Y, *et al.* Lanthanum-strontium manganites for magnetic nanohyperthermia: fine tuning of parameters by substitutions in lanthanum sublattice. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017(702):31-37.
- 9 Loktev VM, Pogorelov YG. Peculiar physical properties and the colossal magnetoresistance of manganites. *Low Temperature Physics*. 2000(26-3):171-193.
- 10 Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water - ASTM C20-00. ASTM International - American Society for Testing Materials. West Coshohocken, PA. 2010.

- 11 Santos COP. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen. Instituto de Química/UNESP. 2009 [acesso em 06 jun. 2019]. Disponível em: [http://labcacc.net.br/PDF/Aplicacoes\\_do\\_Metodo\\_de\\_Rietveld.pdf](http://labcacc.net.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf).
- 12 Larson AC, Von Dreele RB. General structure analysis system (GSAS). Los Álamos Neutron Science Center – LANSCE. Los Álamos, NM. 2001.
- 13 Toby BH. EXPEGUI, a graphical user interface for GSAS. *Jornal of Applied Crystallography*. 2001(34):210-221
- 14 Laberty-Robert C, Fontaine ML, Mounis T, Mierzwa B, Lisovytskiy D, Pielaszek J. X-ray diffraction studies of perovskite or derived perovskite phase formation. *Solid State Ionics*. 2005(176):1213-1223.
- 15 Grundy AN, Hallstedt B, Gauckler LJ. Assessment of the La-Sr-Mn-O system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2004(28):191-201.