DOI: 10.15826/chimtech.2015.2.4.028

V. A. Cherepanov, L. Ya. Gavrilova, N. E. Volkova, A. S. Urusova, T. V. Aksenova, E. Kiselev

Ural Federal University, Ekaterinburg
E-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Phase equilibria and thermodynamic properties of oxide systems on the basis of rare earth, alkaline earth and 3d-transition (Mn, Fe, Co) metals. A short overview of.

Review is dedicated studies of phase equilibria in the systems based on rare earth elements and 3d transition metals. It's highlighted several structural families of these compounds and is shown that many were found interesting properties for practical application, such as high conductivity up to the superconducting state, magnetic properties, catalytic activity of the processes of afterburning of exhaust gases, the high mobility in the oxygen sublattice and more.

Keywords: *phase equilibrium; manganites; isobaric-isothermal diagrams; solid solutions*

© Cherepanov V. A., Gavrilova L. Ya., Volkova N. E., Urusova A. S., Aksenova T. V., Kiselev E., 2015

Introduction

The studies of phase equilibria in the systems based on rare earth elements and 3d transition metals and thermodynamic parameters of the oxide phases formed in these systems was initiated by Vladimir Mikhailovich Zhukovsky in 1977 under the direct supervision of Alexander Nikolaevich Petrov, as the development of contractual issues, conducted with an experienced company GIREDMET. The works on the study of the system Sm–Co–O and properties of oxide phases formed in system were then extended to other rare earth elements (REE) [1–8] and 3d transition metals [9–13]. A characteristic feature of these systems is the formation of oxide phases with perovskite structure AVO_3 and related. The partial substitution of rare earth elements in alkaline earth metals (AEM) leads to significant change of properties and they found a wide range of interesting for practical applications of the properties such as high conductivity up to the superconducting state, magnetic properties, catalytic activity of the processes of afterburning of exhaust gases and a variety of redox reactions, high mobility in the oxygen sublattice and more. In addition, partial substitution in the A-sublattice under constant 3d-cation in the systems Ln–T–O allows to stabilize the structure, which

in the given conditions (temperature and oxygen pressure) are thermodynamically unstable. Therefore, further development of investigations of phase equilibria and thermodynamic stability of complex oxides were targeting the systems Ln–M–T–O (where Ln = REE, M = Ca, Sr, Ba; T = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). When a certain percentage of similarity (in all possible formation of a phase with perovskite structure $LnTO_{3\pm\delta}$) these systems still have a noticeable and distinctive features depending on the nature of the components.

Phase equilibrium in systems with T = Mn

The significant difference of perovskite phases in the manganese-containing systems Ln–Mn–O is that the oxygen content in them exceeds the stoichiometric air $LnMnO_{3+\delta}$. In fact, the oxygen sublattice is complete and the non-stoichiometry is realized by vacancy disordering of cationic A- and B-sublattices and from a structural point of view it is more correct to represent the formula of such manganite $Ln_{1-y}Mn_{1-y}O_3$ [14–24]. Another feature distinguishing Mn-containing systems, is an obvious area of homogeneity on the metal components $Ln_{1-x}MnO_3$ and $LnMn_{1-x}O_3$ [13, 25–29]. During the replacement of REE in alkaline earth metals (Ca, Sr, Ba) are formed solid solutions $Ln_{1-x}M_xMnO_{3\pm\delta}$. The limits of substitution depend both on the nature AEM, so from external conditions (T, PO_2). In Fig. 1 and 2 show the isobaric-isothermal diagrams for the systems La–M–Mn–O (M = Ca [30], Sr [31, 32]), respectively.

The complex relationship between the limit of heterovalent substitution of lanthanum by strontium in $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ with oxygen (3±δ) when the pressure decreases is well illustrated in Fig. 3.

The charge compensation during replacement of Sr^{2+} for La^{3+} may occur by increasing the degree of oxidation of manganese or by reducing the oxygen content. A significant reduction of oxygen content in the first stage reduction of pressure (0.21–10^{-9} атм) [14, 33] leads to the possibility of increasing content of strontium in boundary composition (x). With further decreasing oxygen pressure 10^{-9}–10^{-13} атм loss of oxygen by solid solution slows down, the dependence $\delta = f(Po_2)$ reaches a plateau [14, 33] and the decrease of the degree of oxidation of manganese is achieved by reducing the solubility of strontium in $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. Enriched with strontium solid solutions $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-(0.5+x)/2}$ $(0.67 \le x \le 1)$ with oxygen vacancies ordered in a 6-layer perovskite-like structure, at low oxygen activity (in the presence of NaH) and at low temperatures (not higher than 400 °C) are described in [34]. It should be noted that the equilibrium implemented with decreasing pressure of oxygen dur-

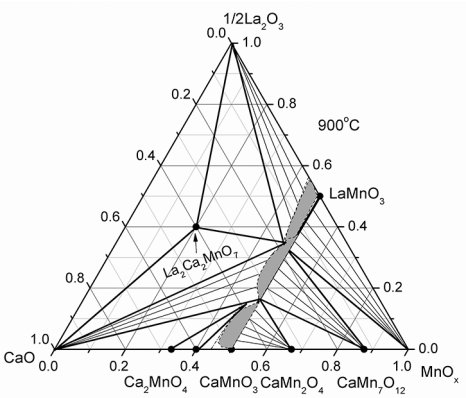


Fig. 1. Isobaric-isothermal section phase diagrams of La–Ca–Mn–O at 1100 °C in air [30]

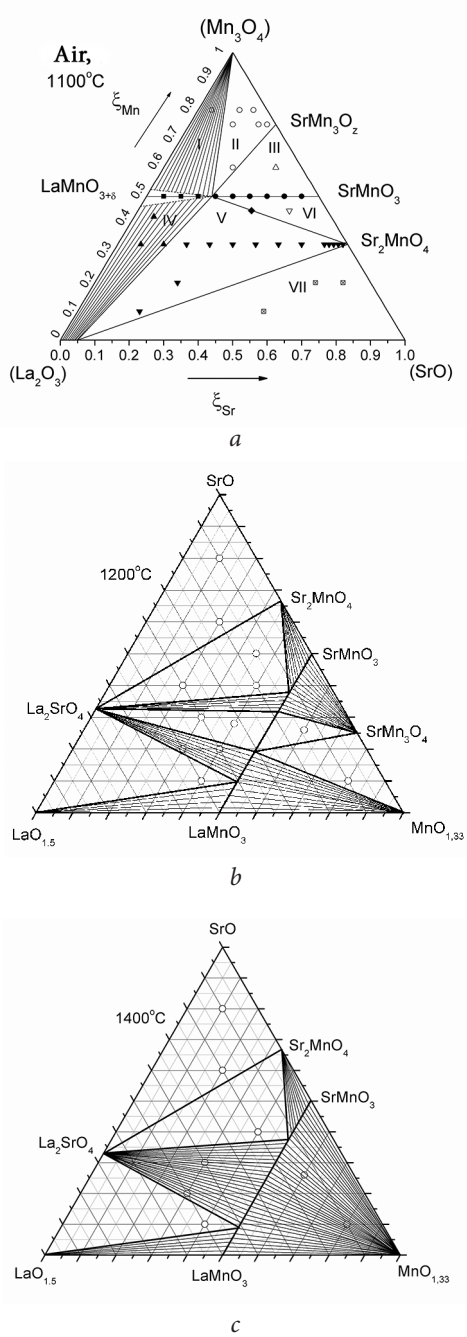


Fig. 2. Isobaric-isothermal section phase diagrams of La–Sr–Mn–O in air at 1100 °C [31] (a); 1200 °C [32] (b); 1400 °C [32] (c)

ing the decomposition of solid solutions $Ln_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ is monovariant, and therefore a method of measuring EMJ in cells with solid electrolyte in its classical version can be applied with certain reservations, and the interpretation of the results obtained in [35, 36] is in doubt. The use of more redox conditions allows to get a phase belonging to a homologous series Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, for example, n=1 ($(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_4$ [31], $n=2$ $La_{1+x}M_{2-x}Mn_2O_7$ (M=Ca, Sr) [37–39]. The full chart for the system La–Ba–Mn–O is not known, systematically studied only cut $LaMnO_{3\pm\delta}$ – $BaMnO_{3-\delta}$, solid solutions $La_{1-x}Ba_xMnO_{3\pm\delta}$ at 1100 °C in air are formed in the interval $0 \le x \le 0.3$ [40–42]. Similarly, Sr-substituted, the barium content may be increased to more reducing conditions (lower oxygen pressure, increasing temperature) up to x=0.5, but there is the effect of streamlining the education phase double perovskite $LaBaMn_2O_{6-\delta}$ [43]. Streamlining A-subject-cations: La

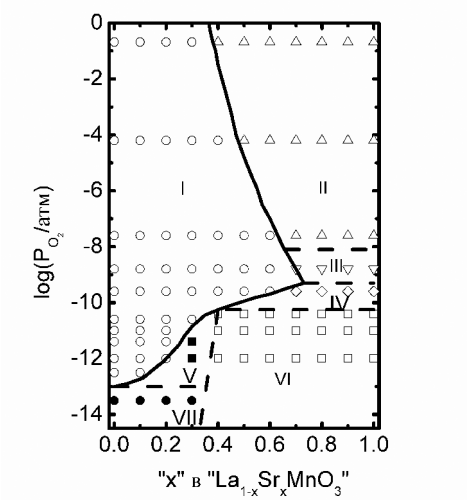


Fig. 3. Section "-composition" phase diagram of the system La–Sr–Mn-O along the line of the $LaMnO_{3-d}$ - $SrMnO_{3-d}$ at 1100 °C [31]

and Ba are arranged in alternating layers, doubling, thus the unit cell along the C-axis and oxygen vacancies, are concentrated in the plane La-O, thus forming the more complex superstructures [43, 44].

The systematic study of phase equilibria for other REE have not been conducted, there have been studies of individual compositions $Ln_{1-x}MMnO_{3\pm\delta}$ [45-48], including double-layer cation-ordered $LnBaMn_2O_{5+\delta}$ [49–51]. Like La-containing systems and the complex oxides Ruddlesden-Popper series $(Ln,M)_3Mn_2O_7$ [52–58], $Ln,M)_2MnO_4$ [58–61] were obtained. Another class of compounds based on rare-earth elements, calcium and manganese $Ln_2Ca_2MnO_7$ was obtained using high pressures (4 GPA in the presence of $KClO_4$), the structure of which is constructed by alternating hexagonal perovskite-like layers and graphite-like Ca_2O-layers [62, 63].

Phase equilibrium in systems with T = Fe

The results of a systematic study of phase equilibria in systems La–M–Fe–O (M = Ca, Sr) at 1100 °C in air are presented in Fig. 4, 5 [64].

The solid solutions $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ crystallize in the perovskite structure with two types of distortion: orthorhombic ($0\leq x\leq 0.2$) and starting with x=0.5, rhombohedral, which are reduced, allowing to describe the structure of a cubic cell in the range of compositions of $0.6\leq x\leq 0.8$ [64]. The homogeneity regions substantially depend on the oxygen content and, therefore, the conditions of processing/receiving, the influence of which increases with increasing content of strontium. For example, at a temperature of 1300 °C-installed the homogeneity regions were as follows: orthorhombic cell with space group *Pbnm* exists in the range of compositions $0\leq x\leq 0.2$, the rhombohedral cell ($R\bar{3}c$) is at $0.4\leq x\leq 0.7$, cubic ($Pm3m$) is at $0.8\leq x\leq 1$ [65, 66]. Thermogravimetric studies allowed us to assess the thermal stability of $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ in an atmosphere of 95 % He+5 % H_2, which decreases with increasing content of strontium [66].

Numerous studies of properties of compounds with the general formula $M_2LnFe_3O_{8+\delta}$ (M = Ca, Sr) [67–71], (which otherwise can be represented as $Ln_{0.33}M_{0.67}FeO_{3-\delta}$), obtained, as a rule, at

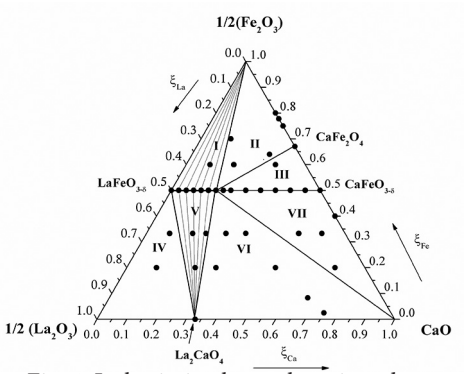


Fig. 4. Isobaric-isothermal section phase diagrams of La–Ca–Fe–O at 1100 °C in air [64]

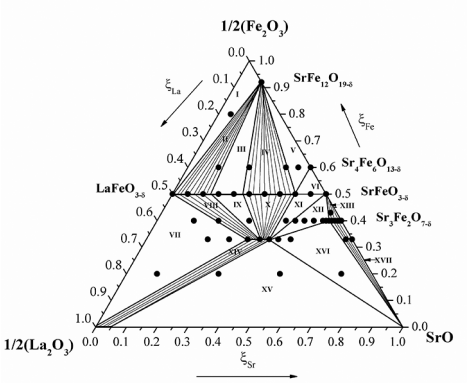


Fig. 5. Isobaric-isothermal section phase diagrams of La–Sr–Fe–O at 1100 °C in air [64]

high temperatures 1200–1400 °C in air, and in some cases processed in an inert atmosphere do not give unfortunately, a clear answer to the question is this structure unique or is one of the homogeneity region, although the observed domain structure of the material confirms the predominant cation ratio M/Ln=2/1 [67]. The ordering of cations in the A-sublattice $Ln_{0.33}Sr_{0.67}FeO_{3-\delta}$ can be correlated with oxygen non-stoichiometry and the domains with a possible streamlining of the La/Sr = 1/2 in the oxide with δ = 0–0.1, observed by electron microscopy, are not recorded under δ = 0.15–0.33 [70, 71]. Another confirmation of the relationship of the structure and content of oxygen may be the results of determining the oxygen non stoichiometry and structural analysis as a function of temperature for $Sr_2LaFe_3O_{8+y}$ [68]. The partial replacement of lanthanum for strontium stabilizes the first term of the series Ruddlesden-Popper $La_{1-x}Sr_x)_2FeO_4$ [64] and at temperatures above 1200 °C begins the formation of next $La_2SrFe_2O_7$ [72]. Quasi-binary section of the chart $LaFeO_3$ – $LaSrFeO_4$ is presented in Fig. 6 [72].

In addition to these phases the starting forming of the third member of the homologous series n=3 $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ [73] is fixed, the oxygen content which varies in the range $0.1 \le x \le 0.8$ depending on the conditions of obtaining and processing [74]. The systematic studies of phase equilibria in systems Ln–(Ca, Sr)–Fe–O so far have not been conducted. The separate solid solutions were received and investigated, for example, $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($0.6<x<0.8$) [75], $Pr_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ [76], $Sr_{1+x}Nd_{1-x}FeO_{4-y}$ [77]. In addition, as La-containing compounds in the systems Ln–Sr–Fe–O was recorded the formation of layered phase composition $LnSr_2Fe_2O_7$ (Ln = Nd, Eu) with the tetragonal symmetry [78].

The information on phase equilibria in the system La–Ba–Fe–O is virtually little it is known about the possibility of obtaining solid solutions $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ [79, 80] and a layered phase $BaLa_2Fe_2O_7$ [81]. As in Mn-containing systems, a significant difference in size of the barium and REE with sequence number greater than that of lanthanum leads to the formation of ordered layered structures. Much attention is paid to investigation of the conditions of obtaining and properties of phases with the general formula $LnBa_2Fe_3O_{8+w}$ [82–84]. As noted above, the receipt of such phases is essentially determined by the processing conditions (temperature and oxygen pressure) and the possibility of ordering in the cation sublattice is associated with both the oxygen content and the difference of radii of A-cation [85–87]. The getting dulaine ordered structures $LnBaFe_2O_{5+\delta}$ is possible at temperatures above 620 °C and low partial pressure of oxygen (P_{O_2} = $10^{-12.44}$ – $10^{-29.4}$ atm) [88–90]. For Ln = Sm at atmospheric pressure, the existence of five-layer oxide phases $Ln_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_5O_{15-\delta}$ [91] is determined.

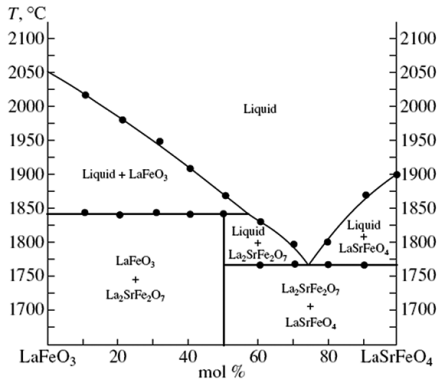
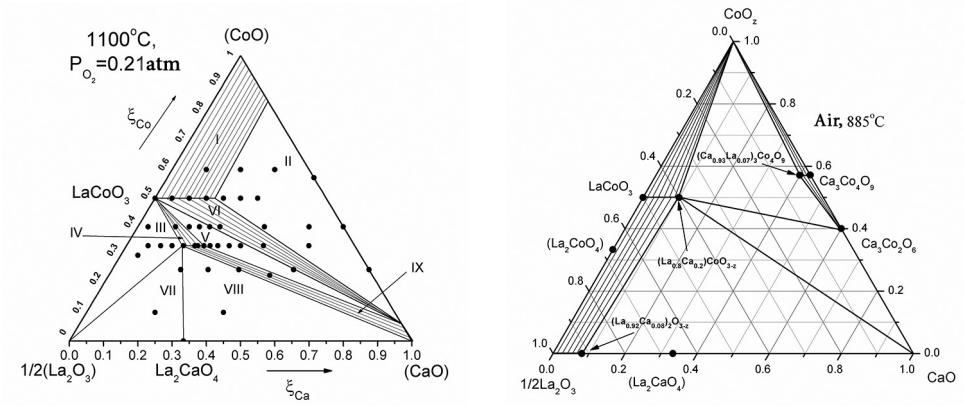


Fig. 6. Quasi-binary section of the chart $LaFeO_3$ – $LaSrFeO_4$ at atmospheric pressure [72]

Phase equilibrium in systems with T = Co

Phase equilibria in systems La–M–Co–O (M = Ca, Sr, Ba) been studied quite extensively in several papers [92-96] at different temperatures and atmospheric pressure (Fig. 7– 9).

The region of homogeneity of substituted lanthanum cobaltites $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ depends on the conditions of heat treatment. The annealing of samples at atmospheric pressure and 885 °C allowed us to obtain single-phase samples in the range of compositions $0 \le x \le 0.2$ [93] at 1100 °C by the authors [92, 95], the boundary of existence was drawn between x =0.3 and x =0.4, while after annealing the oxides at 1200 OC region of existence of solid solutions extends up to x = 0.5 [97, 98]. The solid solutions $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ crystallize in the orthorhombic cell, in this case the reduction of the rhombohedral distortion with increasing x values [97] is observed. Similarly, the introduction of strontium and barium in the sublattice of $LaCoO_3$ leads to a reduction of rhombohedral dis-



a *b*

Fig. 7. Isobaric-isothermal section phase diagrams of La–Ca–Co–O on the air at 1100 °C [92, 95] (a); 885 °C [93] (b)

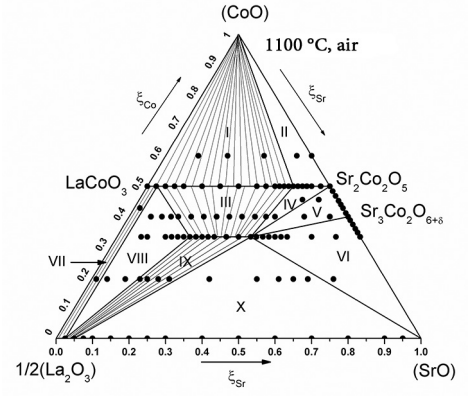


Fig. 8. Isobaric-isothermal section phase diagrams of La–Sr–Co–O at 1100 °C in air [94]

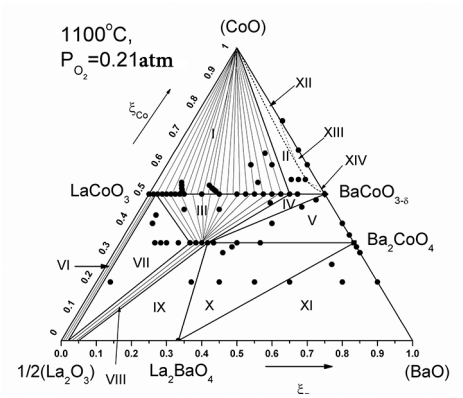


Fig. 9. Isobaric-isothermal section phase diagrams of La–Ba–Co–O at 1100 °C in air [92, 96]

tortion in the range $0.0 \le x < 0.5$ [94–96, 99] and the oxides with $0.5 \le x < 0.65$ (M = Sr) и $0.5 \le x \le 0.8$ (M = Ba) have ideal cubic structure. A further increase in the strontium content of $0.65 \le x \le 0.8$ leads to the appearance of orthorhombic distortions of the cubic structure [94]. The assignable region of homogeneity $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ is considerably less than was found for Sr – and Ba-substituted lanthanum cobaltites. This may be due in part to a dimensional factor, because reducing the size of cation in position *A* reduces the resistance perovskite phases [100], but mainly with the fact that the valence state of cobalt ions determines the thermodynamic stability of these systems [94].

In air at 1100 °C phase La_2CoO_4 is not formed [12, 101]. The introduction of alkaline earth metal in the lanthanum sublattice increases the average oxidation state of cobalt in the solid solution $(La_{1-y}M_y)_2CoO_4$, thereby stabilizing the phase with the structure of the K_2NiF_4 type [93–96, 102]. The regions of existence of solid solutions at T = 1100 °C and =0.21 ATM are in the range of compositions $0.25 \le y \le 0.3$ for M = Ca [92, 95]; $0.30 \le y \le 0.55$ for M = Sr [94]; $0.300 \le y \le 0.375$ for M = Ba [92, 96].

The results of comprehensive study of phase equilibria in systems La–M–Co–O (Ln = Nd, Sm; M = Ca, Ba) are presented in fig. 10, 11, 12 [103, 104].

The information about the intermediate compounds formed in the systems Ln–M–Co–O (M = Ca, Sr) is rather limited. At partial substitution of calcium to REE in the cobaltites $Ca_{3-x}Ln_xCo_2O_6$ ($0 \le x \le 0.15$) [105, 106] and $Ca_{3-x}Ln_xCo_4O_9$ ($0 \le x \le 0.15$) [103] there is an increase in the decomposition temperature of the respective oxides. The region of existence of solid solutions on the basis of orthogonality neodymium $Nd_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ is limited to the value of $Nd_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ x =0.25 [103]. In a series of "$SrCoO_{3-\delta}$" – "$LnCoO_{3-\delta}$" are formed several oxide phases crystallized in different structural type, depending on the nature of the REE [106-109] (Fig. 13).

The phases related to homological series Ruddlesden-Popper $Ln_{2-x}M_xCoO_{4-\delta}$ (M = Ca, Ln = Pr - Gd; M = Sr, Ln = Pr, Sm) [103, 111-113] have been obtained and studied in air.

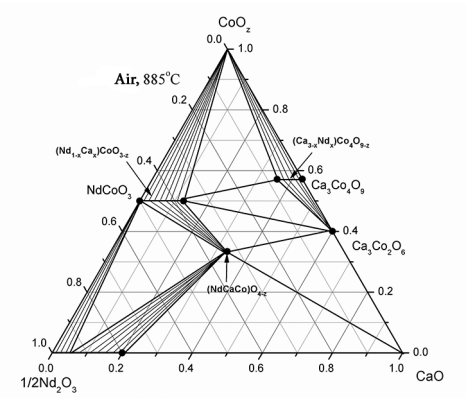


Fig. 10. Isobaric-isothermal section of the phase diagram of Nd–Ca–Co–O at 885 °C in air [103]

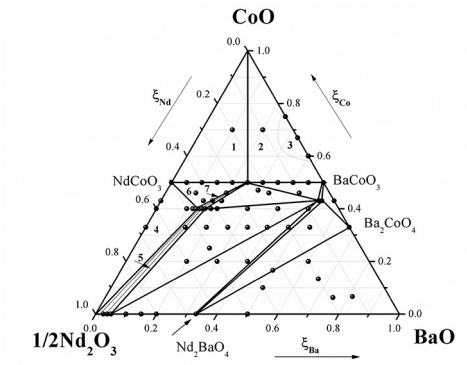


Fig. 11. Isobaric-isothermal section of the phase diagram of Nd–Ba–Co–O at 1100 °C in air [104]

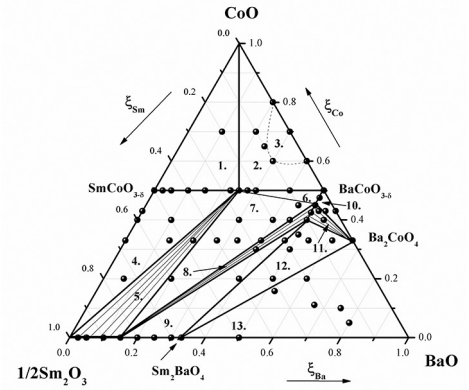


Fig. 12. Isobaric-isothermal section of the phase diagram of Sm–Ba–Co–O at 1100 °C in air [104]

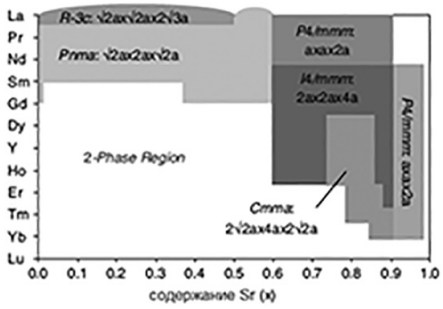


Fig. 13. Phase diagrams of perovskite-like structures $Sr_xLn_{1-x}CoO_{3-\delta}$ at 300 K [109].

When considering systems Ln–Ba–Co–O much attention is paid to bilayer ordered perovskites $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ [114-121]. Unlike iron- and manganese-containing systems, the compounds with similar structure are thermodynamically stable at atmospheric pressure. Depending on the radius of the REE and the conditions of synthesis of oxides, the formation of multiple types of superstructures, which are characterized by alternating planes containing atoms of rare-earth metals or barium, and of the ordering of oxygen and vacancies in the layers LnO_δ [114].

For a number of REE the separate compounds $BaCo_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ ($0.1 \le x \le 0.2$) [104], $Nd_{3-x}Ba_xCo_2O_7$ ($0.70 \le x \le 0.80$) [104] and related to the phase type Ruddlesden–Popper, $Ln_2BaCo_2O_{7-\delta}$ (Ln = Sm, Eu, Gd), [121, 123] were obtained and described.

1. Petrov A. N., Cropanev A. Yu., Zhukovsky M. V., Cherepanov V. A., Neudachina G. K. Conditions and mechanism of solid-phase synthesis of cobaltites of the REE composition of $RCoO_3$ (R=La, Pr, Nd, Sm, Gd). *J. Neorgan. Chemistry*. 1981;26(12):3190–3194.
2. Cherepanov V. A., Petrov A. N., Cropanev A. Yu., Gorchakova O. V., Zhukovsky V. M. Electrical properties of double oxides of rare earth elements and cobalt composition of $RCoO_3$. *J. Physical. Chemistry.* 1981;55(7):1856–1857.
3. Petrov A. N., Cropanev A. Yu., Zhukovsky V. M. Thermodynamic properties of cobaltites REE type $RCoO_3$. *J. Physical. Chemistry*. 1984;58(1):50–53.
4. Cropanev A. Yu., Petrov A. N., Zhukovsky V. M. Phase diagram of the systems Ln-Co-O (Ln=Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). *J. Neorgan. Chemistry.* 1983;28(11):2938–2943.
5. Kropanev A. Yu., Petrov A. N. Thermal-stability of $SmCoO_3$, $EuCoO_3$, $GdCoO_3$, $TbCoO_3$, $DyCoO_3$, $HoCoO_3$ cobaltites in air. *Inorg. mater.* 1983;19(12):1782–1785.)
6. Kropanev A. Yu., Petrov A. N., Rabinovich, J. L. Study of solid-phase interactions c CoO Ln_2O_3 (Ln=Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). *J. Neorgan. Chemistry.* 1983;28(10):2609–2612.
7. Kropanev A. Yu., Petrov A. N., Rabinovich L. Y. Solid-phase synthesis of cobaltites R. E. Z. composition of $RCoO_3$ (R is Sm, Eu, Gd*). Izv. academy of sciences of the USSR. Neorgan. mater.* 1984;20(1):139–143.

8. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Nowicki E. M., Zhukovskiy V. M. Thermodynamics of the system La-Co-O. *J. Physical. Chemistry*. 1984;58(11):2662–2666.
9. Cherepanov V. A., Petrov A. N., Gromova L. J., Nowicki, E. M. Thermodynamic properties of the system La-Ni-O. *J. Physical. Chemistry.* 1983;57(4):859–863.
10. Petrov A. N., Zuev Y. A., Cherepanov V. A., Kropanev A. Yu., Khrustov V. R. Phase equilibria and thermodynamic properties of complex oxides in the system La-Cu-O. *Izv. Academy of sciences of the USSR. Neorgan. Materials* 1987;23(6):949–954.
11. Petrov A. N., Zuev, A. Yu., Cherepanov, VA, Kononchuk O. F. Thermodynamic properties of complex oxides in the system Pr-Cu-O and Nd-BA-Cu-O. *Izv. Academy of sciences of the USSR. Neorgan. Materials.* 1987;23(6):1044–1045.
12. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V. M. Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln-M-O systems (Ln=La, Pr, Nd; M=Co,Ni,Cu). *J. Solid State Chem.* 1988;77(1):1–14.
13. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N. Phase equilibria in the Ln-Mn-O system (Ln=Pr, Nd) and general aspects of the stability of the perovskite phase $LnMeO_3$. *J. Phys. Chem. Solids.* 1994;55(3):229–235.
14. Kuo J. H., Anderson H. U., Sparlin D. M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped $LaMnO_3$: nonstoichiometry and defect structure. *J. Solid State Chem.* 1989;83:52–60.
15. Kamata K., Nakajima T., Hayashi T., Nakamura T. Nonstoichiometric behavoir and phase stability of rare earth manganites at 1200°C: 1. $LaMnO_3$. *Mater. Res. Bull.* 1978;13:49–54.
16. Kamegashira N., Miyazaki Y. Oxygen pressure over $LaMnO_{3+x}$. *Mater. Chem. Phys.* 1984;11:187–194.
17. van Roosmalen J. A. M., Cordfunke E. H. P., Helmhold R. B., Zandbergen H. W. The defect chemistry of $LaMnO_{3\pm d}$. 2. Structural aspects of $LaMnO_{3+d}$. *J. Solid State Chem.* 1994;110:100–105.
18. van Roosmalen J. A. M., Cordfunke E. H. P. The defect chemistry of $LaMnO_{3\pm d}$. 3. The density of $(La,A)MnO_{3+d}$ (A=Ca, Sr, Ba). *J. Solid State Chem.* 1994;110:106–108.
19. van Roosmalen J. A. M., Cordfunke E. H. P. The defect chemistry of $LaMnO_{3\pm d}$. 4. Defect model for $LaMnO_{3+d}$. *J. Solid State Chem.* 1994;110:109–112.
20. Tofield B. C., Scott W. R. Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental surwey; the defect structure of an oxidizes lanthanum manganites by powder neutron diffraction. *J. Solid State Chem.* 1974;10:183–194.
21. Hervieu M., Mahesh R., Rangavittal N., Rao C. N. R. Defect structure of $LaMnO_3$. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1995;32:79–94.
22. Kamegashira N., Miyazaki Y. Nonstoichiometry and phase transition in $NdMnO_3$. *Mater. Res. Bull.* 1984;19:1201–1206.
23. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N., Voronin V. I. Oxygen nonstoichiometry and crystal and defect structure of $PrMnO_{3+y}$ and $NdMnO_{3+y}$. *J. Solid State Chem.* 1995;118(1):53–61.
24. Atsumi T., Ohgushi T., Namikata H., Kamegashira N. Oxygen nonstoichiometry of $LnMnO_{3-d}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm and Y). *J. Alloys and Comp.* 1997;252:67–70.

25. van Roosmalen J. A. M., van Vlaanderen P., Cordfunke E. H. P., IJdo W. L., IJdo D. J. W. Phases in the perovskite-type $LaMnO_{3+d}$ and the La_2O_3-Mn_2O_3 phase diagram. *J. Solid State Chem.* 1995;114:516–523.
26. Takeda Y., Nakai S., Kojima T., Kanno R., Imanishi N., Shen Q. G., Yamamoto O., Mori M., Asakawa C., Abe T. Phase relation in the system $(La_{1-x}A_x)_{1-y}MnO_{3+z}$ (A=Sr and Ca). *Mater. Res. Bull.* 1991;26:153–162.
27. Pollert E., Jirak Z. Study of $Pr_{1-x}Mn_{1+x}O_3$ perovskites. *J. Solid State Chem.* 1980;35:262–266.
28. Töpfer J., Goodenough J. B. Transport and magnetic properties of the perovskites $La_{1-y}MnO_3$ and $LaMn_{1-z}O_3$. *Chem. Mater.* 1997;9:1467–1474.
29. Nakamura K. The defect chemistry of $La_{1-\Delta}MnO_{3+\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2003;173(2):299–308.
30. Wang Y. X., Du Y., Qin R. W., Han B., Du J., Lin J. H. Phase Equilibrium of the La-Ca-Mn-O system. *J. Solid State Chem.* 2001;156:237–241.
31. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Voronin V. I. Phase equilibria in the La-Sr-Mn-O system. *J. Solid State Chem.* 1997;134(1):38–44.
32. P. Majewski, D. Benne, L. Epple F. Aldinger Phase equilibria in the system La_2O_3-SrO-Mn_3O_4 in air. *Intern. J. Inorg. Mater.* 2001;3:1257–1259.
33. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d}$. *Solid State Ionics.* 1991;49:111–118.
34. Dixon E., Hadermann J., Hayward M. A. Structures and Magnetism of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-(0.5+x)/2}$ ($0.67 \le x \le 1$) Phases. *Chem. Mater*. 2012;24:1486–1495.
35. Hildrum R., Brustad M., Changzhen W., Johannesen Ø. Thermodynamic properties of doped lanthanum manganites. *Mater. Res. Bull*. 1994;29(8):817–924.
36. Atsumi T., Kamegashira N. Decomposition oxygen partial pressures of $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln=La, Nd and Dy). *J. Alloys and Comp.* 1997;257:161–167.
37. Green M. A., Neumann D. A. Synthesis, Structure, and Electronic Properties of $LaCa_2Mn_2O_7$. *Chem. Mater.* 2000;12:90–97.
38. Seshadri R., Martin C., Hervieu M., Raveau B., Rao C. N. R. Structural Evolution and Electronic Properties of $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$. *Chem. Mater.* 1997;9:270–277.
39. Shen C. H., Liu R. S., Lin J. G., Huang C. Y. Phase stability study of $La_{1.2}Ca_{1.8}Mn_2O_7$. *Mater. Res. Bull.* 2001;36(5-6):1139–1148.
40. Cherepanov V. A., Filonova E. A., Voronin V. I., Berger I. F. Phase equilibria in the La-CoO_3-$LaMnO_3$-$BaCoO_z$-$BaMnO_3$ system. *J. Solid State Chem.* 2000;153(2):205–211.
41. Kozhevnikov V. L., Leonidov I. A., Mitberg E. B., Patrakeev M. V., Baikov Y. M., Zakhvalinskii V. S., Lähderanta E. High-temperature thermopower and conductivity of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($0.02 \le x \le 0.35$). *J. Solid State Chem.* 2003;172(1):1–585.
42. Radaelli P. G., Marezio M., Hwang H. Y., Cheong S.-W. Structural Phase Diagram of Perovskite $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ (A = La, Pr; A' = Ca, Sr, Ba): A New Imma Allotype. *J. Solid State Chem.* 1996;122(2):444–447.

43. Millange F., Caignaert V., Domengès B., Raveau B., Suard E. Order-Disorder Phenomena in New $LaBaMn_2O_{6-x}$ CMR Perovskites. Crystal and Magnetic Structure. *Chem. Mater.* 1998;10:1974–1983.
44. Caignaert V., Millange F., Domengès B., Raveau B. A New Ordered Oxygen-Deficient Manganite Perovskite: $LaBaMn_2O_{5.5}$. Crystal and Magnetic Structure. *Chem. Mater.* 1999;11:930–938.
45. Barnabé A., Millange F., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., van Tendeloo G., Laffez P. Barium-Based Manganites $Ln_{1-x}Ba_xMnO_3$ with Ln = Pr, La: Phase Transitions and Magnetoresistance Properties. *Chem. Mater.* 1998;10:252–259.
46. Woodward P. M., Vogt T., Cox D. E., Arulraj A., Rao C. N. R., Karen P., Cheetham A. K. Influence of Cation Size on the Structural Features of $Ln_{1/2}A_{1/2}MnO_3$ Perovskites at Room Temperature. *Chem. Mater.* 1998;10:3652–3665.
47. Filonova E. A., Kuzmina E. A., Petrov A. N. Phase equilibria and the crystal structure of phases formed in $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Sr, Sm, Gd, or Ce) systems. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2003;77(2):147–153.
48. Chen Y., Yuan H., Tian G., Zhang G., Feng S. Mild hydrothermal synthesis and magnetic properties of the manganates $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *J. Solid State Chem.* 2007;180(1):167–172.
49. Castillo-Martínez E., Williams A. J., Attfield J. P. High-temperature neutron diffraction study of the cation ordered perovskites $TbBaMn_2O_{5+x}$ and $TbBaMn_2O_{5.5-y}$. *J. Solid State Chem.* 2006;179(11):3505–3510.
50. Millange F., Suard E., Caignaert V., Raveau B. Y. $BaMn_2O_5$: crystal and magnetic structure reinvestigation. *Mater. Res. Bull.* 1999;34(1):1–9.
51. Klimkowicz A., Świerczek K., Takasaki A., Molenda J., Dabrowski B. Crystal structure and oxygen storage properties of $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ (Ln: Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Y) oxides. *Mater. Res. Bull.* 2015;65:116–122.
52. Cheruy M. N. D., Joubert J. C. Donnees cristallographiques sur une nouvelle serie de manganites mixtes de terre rare et d'alcalino-terreux. *J. Solid State Chem.* 1981;40(1):14–19.
53. Meng J., Satoh H., Kamegajhira N. Crystal structure refinement of tetragonal $BaTb_2Mn_2O_7$. *J. Alloys and Comp*. 1996;244:75–78.
54. Kamegashira N., Satoh H., Mikami T. Superstructure of tetragonal $BaGd_2Mn_2O_7$. *J. Alloys and Comp*. 2000;311:69–73.
55. Lamire M., Daoudi A. Les solutions solides $Sr_{3-x}Ln_xMn_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd). *J. Solid State Chem.* 1984;55(3):327–330.
56. Missyul A. B., Zvereva I. A., Palstra T. T. M. The formation of the complex manganites $LnSr_2Mn_2O_7$ (Ln = La, Nd, Gd). *Mater. Res. Bull.* 2012;47(12):4156–4160.
57. Ueno S., Meng J., Kamegashira N., Saito-Nakano H., Enami K. Crystal structure of a layered perovskite, barium europium manganese oxide [$BaEu_2Mn_2O_7$]. *Mater. Res. Bull.* 1996;31(5):497–502.
58. Mahesh R., Mahendiran R., Raychaudhuri A. K., Rao C. N. R. Effect of Dimensionality on the Giant Magnetoresistance of the Manganates: A Study of the $(La, Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ Family. *J. Solid State Chem.* 1996;122(2):448-450.

59. Benabad A., Daoudi A., Salmon R., Le G. Flem Les phases $SrLnMnO_4$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd), $BaLnMnO_4$ (Ln = La, Nd) at $M_{1+x}La_{1-x}MnO_4$ (M = Sr, Ba). *J. Solid State Chem.* 1977;22(2):121–126.
60. Kamegashira N., Ueno S., Saito-Nakano H., Enami K. Physical properties and high resolution electron microscope study of barium neodymium manganese tetra oxide [$BaNdMnO_4$]. *Mater. Res. Bull.* 1994;29(2):111–217.
61. Taguchi H., Kido H., Kato M., Hirota K. The crystal structure and electrical properties of K_2NiF_4-type $(Ca_{2-x}Sm_x)MnO_4$. *Mater. Res. Bull.* 2015;64:318–322.
62. Gaudin E., Goglio G., Besnard A., Darriet J. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the manganate $La_2Ca_2MnO_6(O_2)$ related to the hexagonal perovskite-type structure. *J. Solid State Chem.* 2003;175(1)124–131.
63. Wang Y.-X., Bie L.-J., Du Y., Lin J.-H., Loong C-K., Richardson Jr J.W., You Li -P. Hexagonal perovskite-intergrowth manganates: $Ln_2Ca_2MnO_7$ (Ln=La, Nd and Sm). *J. Solid State Chem.* 2004;177(1):65–72.
64. Gavrilova L. Ya., Aksenova T. V., Cherepanov V. A. Phase Equilibria and Crystal Structures of Complex Oxides in Systems La–M–Fe–O (M = Ca or Sr). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008;53(6):953–958.
65. Dann S. E., Currie D. B., Weller M. T., Thomas M. F., Al-Rawwas A. D. The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 1$, $0 \le \delta \le 0.5$). *J. Solid State Chem.* 1994;109(1):134–144.
66. Patrakeev M. V., Bahteeva J. A., Mitberg E. B., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L., Poeppelmeier K. R. Electron/hole and ion transport in $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}$. *J. Solid State Chem.* 2003;172(1):219–231.
67. Alario-Franco M. A., Henche M. J. R., Vallet M., Calbe J. M. G., Grenier J.-C., Wattiaux A., Hagenmuller P. Microdomain texture and oxygen excess in the calcium-lanthanum ferrite: $Ca_2LaFe_3O_8$. *J. Solid State Chem.* 1983;46(1):23–40.
68. Battle P. D., Gibb T. C., Nixon S. A study of the ordering of oxygen vacancies in the nonstoichiometric perovskite $Sr_2LaFe_3O_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy and a comparison with $SrFeO_{3-y}$. *J. Solid State Chem.* 1989;79(1):75–85.
69. Battle P. D., Gibb T. C., Nixon S. A study of the ordering of oxygen vacancies in the rare-earth perovskites $Sr_2MFe_3O_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 1989;79(1):86–98.
70. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regi M. A HREM Study on $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-y}$, I: ($0 \le y \le 0.10$). *J. Solid State Chem.* 1996;124(2):278–286.
71. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regi M. A HREM Study on $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-y}$ II. ($0.15 \le y \le 0.33$) *J. Solid State Chem.* 1996;125(2):125–132.
72. Tugova E. A., Popova V. F., Zvereva I. A., Gusarov V. V. Phase Diagram of the $LaFeO_3$–$LaSrFeO_4$ System. *Glass Physics and Chemistry* 2006;32(6):674–676.
73. Velinov N., Brashkova N., Kozhukharov V. Synthesis, structure and conductivity of layered perovskites. *Ceramics – Silikáty.* 2005;49(1):29–33.

74. Lee J. Y., Swinnea J. S., Steinfink H., Reiff W. M., Pei S., Jorgensen J. D. The Crystal Chemistry and Physical Properties of the Triple Layer Perovskite Intergrowths $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ and $LaSr_3(Fe_{3-x}Al_x)O_{10-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 1993;103(1):1–15.
75. Alario-Franco M. A., Joubert J.-C., Lévy J.-P. Anion deficiency in iron perovskites: The $Sr_xNd_{1-x}FeO_{3-y}$ solid solution I: 0,6 < x < 0,8. *Mater. Res. Bull.* 1982;17(6):733–740.
76. Brinks H. W., Fjellvag H., Kjekshus A., Hauback B. C. Structure and Magnetism of $Pr_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2000;150(2):233–249.
77. Kim M. G., Ryu K. H., Yo C. H. Nonstoichiometry and Physical Properties of the Two Dimensional $Sr_{1+x}Nd_{1-x}FeO_{4-y}$ System. *J. Solid State Chem.* 1996;123(1):161–167.
78. Gurusinghe N. N. M., de la Figuera J., Marco J.F., Thomas M. F., Berry F. J., Greaves C. Synthesis and characterisation of the n = 2 Ruddlesden–Popper phases $Ln_2Sr(Ba)Fe_2O_7$ (Ln = La, Nd, Eu). *Mater Res. Bull.* 2013;48(9):3537–3544.
79. Gibb T. C., Matsuo M. A study of the oxygen-deficient perovskite $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-y}$ by Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 1989;81(1):83–95.
80. González-Calbet J. M., Parras M., Vallet-Regí M., Grenier J. C. Anionic vacancy distribution in reduced barium-lanthanum ferrites: $Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-x/2}$ ($1/2 \le x \le 2/3$). *J. Solid State Chem.* 1991;92(1):110–115.
81. Samaras D., Collomb A., Joubert J. C. Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule $BaLa_2Fe_2O_7$ et $SrTb_2Fe_2O_7$. *J. Solid State Chem.* 1973;7(3):337–348.
82. Garcí-González E., Parras M., Gonzlez-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New "123" Family: $LnBa_2Fe_3O_z$, (I), Ln = Dy, Ho. *J. Solid State Chem.* 1993;104(2):232–238.
83. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New "123" Family: $LnBa_2Fe_3O_z$, (II), Ln = Nd, Sm, and Eu. *J. Solid State Chem.* 1993;105(2):363–370.
84. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New "123" Family: $LnBa_2Fe_3O_z$, (III), Ln = Gd. *J. Solid State Chem.* 1993;110(1):142–149.
85. Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Lynn J. W., Rosov N., Sora I. N., Karen V. L., Mighell A. D., A Santoro Neutron and X-Ray Powder Diffraction Study of $RBa_2Fe_3O_{8+w}$ Phases. *J. Solid State Chem.* 1998;136(1):21–33.
86. Lindén J., Kjekshus A., Karen P., Miettinen J., Karppinen M. A ^{57}Fe Mossbauer Study of $REBa_2Fe_3O_{8+w}$ Triple Perovskites with Varied Oxygen Content (RE=Dy, Er, and Y). *J. Solid State Chem.* 1998;139(1):168–175.
87. Lindén J., Karen P., Kjekshus A., Miettinen J., Karppinen M. Partial Oxygen Ordering in Cubic Perovskite $REBa_2Fe_3O_{8+w}$(RE=Gd, Eu, Sm, Nd). *J. Solid State Chem.* 1999;144(2):398–404.
88. Karen P., Woodward P. M., Santhosh P. N., Vogt T., Stephens P. W., Pagolay S. Verwey Transition under Oxygen Loading in $RBaFe_2O_{5+w}$ (R=Nd and Sm). *J. Solid State Chem.* 2002;167:480–493.
89. Karen P., Woodward P. M. Synthesis and structural investigations of the double perovskites $REBaFe_2O_{5+w}$ (RE = Nd, Sm). *J. Mater. Chem.* 1999;9:789–797.

90. Linden J., Karen P., Yamauchi H., Karppinen M. Valence mixing, separation and ordering in double-cell perovskite $GdBaFe_2O_{5+w}$. *J. Magnetism and Magnetic Mat.* 2004;272-276:267–268.
91. Volkova N. E., Lebedev O. I., Gavrilova L. Ya., Turner S., Gauquelin N., Motin Seikh Md., Caignaert V., Cherepanov V. A., Raveau B., Van Tendeloo G. Nanoscale Ordering in Oxygen Deficient Quintuple Perovskite $Sm_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_5O_{15-\delta}$: Implication for Magnetism and Oxygen Stoichiometry. *Chem. Mater.* 2014;26:6303–6310.
92. Cherepanov V. A., Gavrilova L. Ya., Barkhatova L. Yu., Voronin V. I., Trifonova M. V., Bukhner O. A. Phase Equilibria in the La-Me-Co-O (Me=Ca, Sr, Ba) Systems. *Lonics.* 1998;4:309–315.
93. Wong-Ng W., Laws W. J., Yan Y. G. Phase diagram and crystal chemistry of the La-Ca-Co-O system. *Solid State Sci.* 2013;17:107–110.
94. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N., Voronin V. I. Phase equilibria in the La-Sr-Co-O system and thermodynamic stability of the single phases. *Proc. IV Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IV)*, Yokohama, Japan, 1995;95-1:434–443.
95. Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A., Surova T. V., Baimistruk V. A., Voronin V. I. Phase equilibria and oxygen nonstoichiometry in complex oxide phases of the La-Ca-Co-O system. *Russ. J. Phys. Chem.* 2002;76(2):150–156.
96. Cherepanov V. A., Gavrilova L. Ya., Filonova E. A., Trifonova M. V., Voronin V. I. Phase equilibria in the La-Ba-Co-O system. *Mater. Res. Bull.* 1999;34(6):983–988.
97. Kononjuk I. F., Tolochko S. P., Lutsko V. A., Anishchik V. M. Preparation and properties of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0.2 \le x \le 0.6$). *J. Solid State Chem.* 1983;48:209–214.
98. Tolochko S. P., Kanonik I. F. Obtaining and electrical properties of solid solutions. *Izv. Academy of sciences of the USSR. Neorgan. materials.* 1981;27(12):2610–2613.
99. Patil S. B., Keer H. V., Chakrabarty D. K. Structural, electrical and magnetic properties in the system $La_{1-x}Ba_xCoO_3$. *Phys. stat. sol.* 1979;52a:681–686.
100. Petrov A. N., Cropanev A. Yu., Zhukovsky V. M. Thermodynamic properties of cobaltites of rare-earth elements composition of $RCoO_3$. *J. Physical. Chemistry.* 1984;58(1):50–53.
101. Seppanen M., Kyto M., Taskinen P. Stability of the ternary phases in the La Co O system. *Scand. J. Met.* 1979;8:199–204.
102. Tolochko S. P., Kononiuk I. F., Novik S. F. Preparation and properties of solid solutions in the systems $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ and $La_{2-x}Ba_xCoO_4$ (0£x£1). *J. Neorgan. Chemistry.* 1985;30:2079–2083.
103. Wong-Ng W., Laws W., Talley K. R., Huang Q., Yan Y., Martin J., Kaduk J. A. Phase equilibria and crystal chemistry of the $CaO–½Nd_2O_3–CoO_z$ system at 885°C in air. *J. Solid State Chem.* 2014;215:128–134.
104. Gavrilova L. Ya., Aksenova T. V., Volkova N. E, Podzorova A. S. Cherepanov V. A. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Ln–Ba–Co–O (Ln = Nd, Sm) systems. *J. Solid State Chem.* 2011;184(8):2083–2087.
105. Hervoches C. H., Fjellva H., Kjekshus A., Miksch Fredenborg V., Hauback B. C. Structure and magnetism of rare-earth-substituted $Ca_3Co_2O_6$. *J Solid State Chem.* 2007;180:628–635.

106. Nonga N. V., Ohtaki M. Power factors of late rare earth-doped $Ca_3Co_2O_6$ oxides. *Solid State Commun.* 2006;139:232–234.
107. James M., Cassidy D., Glossens D. J., and Withers R. L. The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+},Y^{3+}, Ho^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} and Yb^{3+}). *J. Solid State Chem.* 2004;177:1886–1895.
108. Withers R. L., James M., and Glossens D. J. Atomic ordering in the doped rare earth cobaltate $Ln_{0.33}S_{r0.67}CoO_{3-\delta}$ (Ln = Y^{3+}, Ho^{3+} and Dy^{3+}). *J. Solid State Chem.* 2003;174:198–208.
109. James M., Avdeev M., Barnes P., Morales L., Wallwork K., Withers R. Orthorhombic superstructures within the rare earth strontium-doped cobaltate perovskites: $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (Ln = Y^{3+}, Dy^{3+} – Yb^{3+}; $0.750 \le x \le 0.875$). *J. Solid State Chem.* 2007;180:2233–2247.
110. Istomin S. Ya., Drozhzhin O. A., Svensson G., Antipov E. V. Synthesis and characterization of $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$, Ln = Y, Sm-Tm, $0.1 \le x \le 0.5$. *Solid State Sci.* 2004;6:539–546.
111. Thorogood G. J, Orain P.-Y., Ouvry M., Piriou B., Tedesco T., Wallwork K. S., Herrmann J., James M. Structure, crystal chemistry and magnetism of rare earth calcium-doped cobaltates: $Ln_{2-x}Ca_xCoO_{4+\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). *Solid State Sci.* 2011;13:2113–2123.
112. Taguchi H., Kido H., Tabata T. Relationship between crystal structure and electrical property of K_2NiF_4-type $(Ca_{1-x}Nd_{1+x})CoO_{4-d}$. *Physica B* 2004;344:271–277.
113. Wang Y., Nie H., Wang S., Valshook V. $A_{2-\alpha}A_{\alpha}'BO_4$-type oxides as cathode materials for IT-SOFC (A=Pr, Sm; A'=Sr; B=Fe, Co). *Solid State Ionics.* 2006;60:1174–1178.
114. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen – Deficient Perovskites $LnBaCo_2O_{5+d}$, Closely Related to the "112" Structure. *J. Solid State Chem.* 1999;142:247–260.
115. Anderson P. S., Kirk C. A., Knudsen J., Reaney I. M. West A. R. Structural characterization of $REBaCo_2O_{6-\delta}$ phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho). *Solid State Sci.* 2005;7:1149–1156.
116. Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Lio S. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permiation membranes and cathodes of SOFCs. *Acta Mater.* 2008;56:4876–4889.
117. Motin Seikh Md., Simon Ch., Caignaert V., Pralong V., Lepetit M. B., Boudin S., Raveau B. New Magnetic Transitions in the Ordered Oxygen-Deficient Perovskite $LnBaCo_2O_{5.50+\delta}$. *Chem. Mater.* 2008;20:231–238.
118. Kim J.-H., Kim Y., Connor P. A., Irvine J., Bae J., Zhou W. Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite $SmBaCo_2O_{5+\delta}$, a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. J. *Power Sources.* 2009;194:704–711.
119. Rautama E.-L., Caignaert V., Boullay Ph., Kundu Asish K., Pralong V., Karppinen M., Ritter C., Raveau B. New Member of the "112" Family, $LaBaCo_2O_{5.5}$: Synthesis, Structure, and Magnetism. *Chem. Mater*. 2009;21:102–109.

120. Aksenova T. V., Gavrilova L. Yu., Yaremchenko A. A., Cherepanov V. A., Kharton V. V. Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ and $SmBaCo_2O_{5+\delta}$. *Mat. Res. Bull.* 2010;45:1288–1292.
121. Aksenova T. V., Gavrilova L. Ya., Tsvetkov D. S., Voronin V. I., Cherepanov V. A. Crystal structure and physico-chemical properties of layered perovskite-like phases $LnBaCo_2O_{5+\delta}$. *J. Physical. Chemistry.* 2011;85(3):493–499.
122. Gillie L. J., Hadermann J., Hervieu M., Maignan A., Martin C. Oxygen Vacancy Ordering in the Double-layered Ruddlesden-Popper Cobaltite $Sm_2BaCo_2O_{7-\delta}$ *Chem. Mater.* 2008;20:6231–6237.
123. Siwen L., Yufang R. The synthesis and physical properties of the new layered lanthanide alkaline earth cobalt oxides [$Ln_2MCo_2O_7$ (Ln = Sm, Gd; M = Sr, Ba)]. *Mater. Res. Bull.* 1994;29(9):993–1000.

УДК 544.228:546.65+546.71'302

В. А. Черепанов, Л. Я. Гаврилова, Н. Е. Волкова, А. С. Урусова, Т. В. Аксенова, Е. А. Киселев

Уральский федеральный университет, Екатеринбург
E-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Фазовые равновесия и термодинамические свойства оксидов в системах на основе редкоземельных, щелочноземельных и 3d-переходных (Mn, Fe, Co) металлов. Краткий обзор

Обзор посящен исследованиям фазовых равновесий в системах на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов. Выделено несколько структурных семейств данных соединений и показано, что многие обнаруживают интересные для практического применения свойства, как высокая электропроводность, вплоть до сверхпроводящего состояния, магнитные характеристики, каталитическая активность процессов дожигания выхлопных газов, высокая подвижность в кислородной подрешетке и другое.

Ключевые слова: *фазовые равновесия; манганиты; изобарно-изотермические диаграммы; твердые растворы.*

© Черепанов В. А., Гаврилова Л. Я., Волкова Н. Е., Урусова А. С., Аксенова Т. В., Киселев Е. А., 2015

Введение

Исследование фазовых равновесий в системах на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов и термодинамических параметров оксидных фаз, образующихся в этих системах, было инициировано Владимиром Михайловичем Жуковским в 1977 г. под непосредственным руководством Александра Николаевича Петрова как развитие хоздоговорной тематики, проводимой с опытным предприятием ГИРЕДМЕТ. Работы по изучению системы Sm–Co–O и свойств оксидных фаз, в ней образующихся, были затем распространены на другие редкоземельные элементы (РЗЭ) [1–8] и 3d-переходные металлы [9–13]. Характерной особенностью этих систем является образование в них оксидных фаз со структурой перовскита ABO_3 и родственных ей. Частичное замещение РЗЭ на щелочноземельные металлы (ЩЗМ) приводит к существенному изменению свойств, и именно они обнаружили широкий спектр интересных для практического применения свойств, таких как высокая электропроводность вплоть до сверхпроводя-

щего состояния, магнитные характеристики, каталитическая активность процессов дожигания выхлопных газов и разнообразных окислительно-восстановительных реакций, высокая подвижность в кислородной подрешетке и другое. Кроме того, частичное замещение в А-подрешетке при неизменном 3d-катионе в системах Ln–T–O позволяет стабилизировать структуры, которые в данных условиях (температура и давление кислорода) являются термодинамически нестабильными. Именно поэтому дальнейшее развитие исследований фазовых равновесий и термодинамической стабильности сложных оксидов были направлены на системы Ln–M–T–O (где Ln = РЗЭ; M = Ca, Sr, Ba; T = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). При определенной доле схожести (во всех возможно формирование фазы со структурой перовскита $LnTO_{3\pm\delta}$) эти системы все же имеют и заметные отличительные особенности в зависимости от природы компонентов.

Фазовые равновесия в системах с T = Mn

Существенным отличием перовскитных фаз в Mn-содержащих системах Ln–Mn–O является то, что содержание кислорода в них на воздухе превышает стехиометрическое $LnMnO_{3+\delta}$. На самом деле подрешетка кислорода является комплектной, а нестехиометрия реализуется путем вакансионного разупорядочения катионных A- и B-подрешеток, и со структурной точки зрения правильнее представлять формулу такого манганита $Ln_{1-y}Mn_{1-y}O_3$ [14–24]. Другой особенностью, отличающей Mn-содержащие системы, является заметная область гомогенности по металлическим компонентам $Ln_{1-x}MnO_3$ и $LnMn_{1-x}O_3$ [13, 25–29]. При замещении РЗЭ на щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba) образуются твердые растворы $Ln_{1-x}M_xMnO_{3\pm\delta}$. Пределы замещения зависят как от природы ЩЗМ, так от внешних условий (T, Po_2). На рис. 1, 2 приведены изобарно-изотермические диаграммы для систем La–M–Mn–O (M = Ca [30], Sr [31, 32]), соответственно.

Сложная взаимосвязь между пределом гетеровалентного замещения лантана стронцием в $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ с содержанием кислорода (3±δ) при понижении давления хорошо иллюстрируется на рис. 3.

Компенсация заряда при замещении La^{3+} на Sr^{2+} может происходить за счет повышения степени окисления Mn либо за счет уменьшения содержания кислорода. Существенное уменьшение содержания кислорода на первом этапе уменьшения давления (0,21–10^{-9} атм) [14, 33] приводит к возможно-

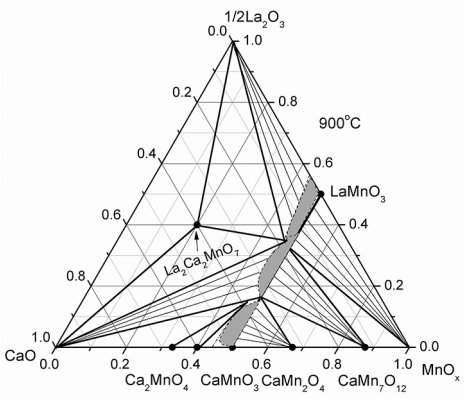
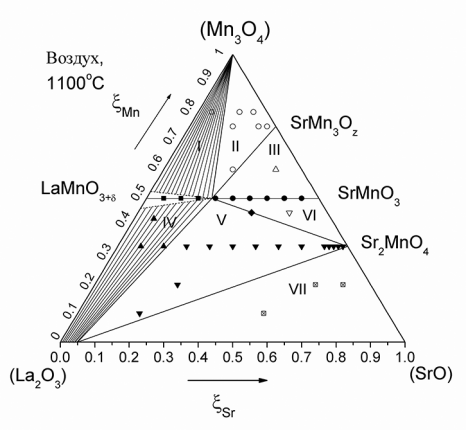
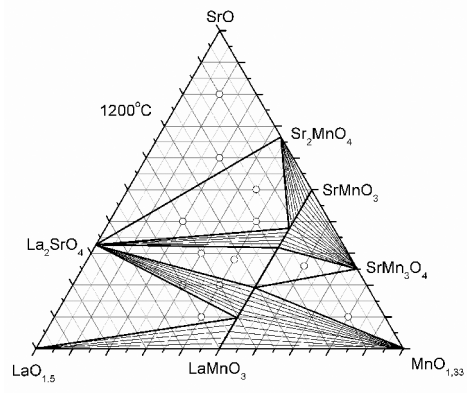


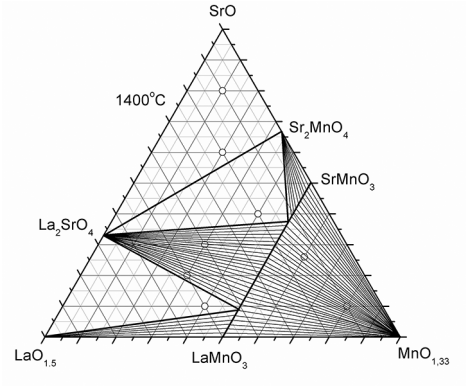
Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Ca–Mn–O при 1100 °C на воздухе [30]



а



б



в

Рис. 2. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Sr–Mn–O на воздухе: при 1100 °C (*а*) [31]; 1200 °C (*б*) [32]; 1400 °C (*в*) [32]

сти увеличения содержание стронция в граничном составе (x). При дальнейшем понижении давления кислорода 10^{-9}–10^{-13} атм потеря кислорода твердым раствором замедляется, зависимость $\delta = f(Po_2)$ выходит на плато [14, 33] и уменьшение степени окисления марганца реализуется путем уменьшения растворимости стронция в $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$. Обогащенные стронцием твердые растворы $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-(0,5+x)/2}$ ($0,67 \le x \le 1$) с кислородными вакансиями, упорядоченными в шестислойной перовскитоподобной структуре, при низкой активности кислорода (в присутствии NaH) и при низких температурах (не выше 400 °C) описаны в работе [34]. Следует заметить, что равновесие, реализуемое с понижением давления кислорода при разложении твердых растворов $Ln_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, является моновариантным, и поэтому метод измерения ЭДС в ячейках с твердым электролитом в его классическом варианте может быть при-

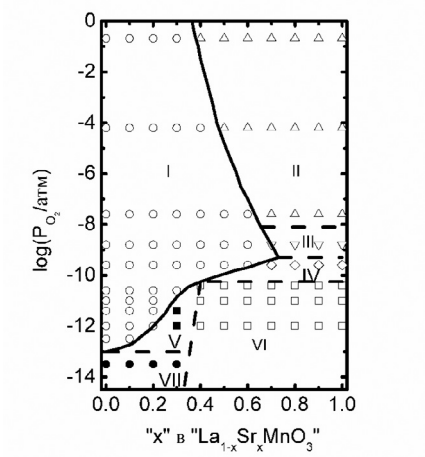


Рис. 3. Сечение «Po_2-состав» фазовой диаграммы системы La–Sr–Mn-O вдоль линии $LaMnO_{3-\delta}$ – $SrMnO_{3-\delta}$ при 1100 °C [31]

менен с определенными оговорками, а трактовка результатов, полученных в работах [35, 36], вызывает сомнения. Использование более восстановительных условий позволяет получать фазы, принадлежащие гомологической серии Руддлесдена – Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, например, n = 1 $(La_{1-x}Sr_x)_2MnO_4$ [31], n= 2 $La_{1+x}M_{2-x}Mn_2O_7$ (M = Ca, Sr) [37–39].

Полная диаграмма для системы La–Ba–Mn–O неизвестна, систематически исследовался лишь разрез $LaMnO_{3\pm\delta}$ – $BaMnO_{3-\delta}$, твердые растворы $La_{1-x}Ba_xMnO_{3\pm\delta}$ при 1100 °C на воздухе образуются в интервале $0 \le x \le 0{,}3$ [40–42]. Аналогично Sr-замещенным, содержание бария может быть увеличено в более восстановительных условиях (понижение давления кислорода, увеличение температуры) вплоть до x= 0,5, но при этом наблюдается эффект упорядочения с образованием фазы двойного перовскита $LaBaMn_2O_{6-\delta}$ [43]. Упорядочению подвергаются A-катионы: La и Ba располагаются в чередующихся слоях, удваивая, таким образом, элементарную ячейку вдоль оси c, а также и вакансии кислорода, концентрируются в плоскости La–O, формируя при этом более сложные сверхструктуры [43, 44].

Систематического изучения фазовых равновесий для других РЗЭ не проводилось, предпринимались исследования отдельных составов $Ln_{1-x}MMnO_{3\pm\delta}$ [45–48], в том числе и двухслойных катион-упорядоченных $LnBaMn_2O_{5+\delta}$ [49–51]. Подобно La-содержащим системам получены и сложные оксиды Руддлесден – Поппер серии: $(Ln,M)_3Mn_2O_7$ [52–58], $(Ln,M)_2MnO_4$ [58–61]. Еще один класс соединений на основе РЗЭ, кальция и марганца $Ln_2Ca_2MnO_7$ получен при использовании высоких давлений (4 ГПа в присутствии $KClO_4$), структура которых построена путем чередования гексагональных перовскитоподобных слоев и графито-подобных Ca_2O-слоев [62, 63].

Фазовые равновесия в системах с T = Fe

Результаты систематического изучения фазовых равновесий в системах La–M–Fe–O (M = Ca, Sr) при 1100 °C на воздухе представлены на рис. 4, 5 [64].

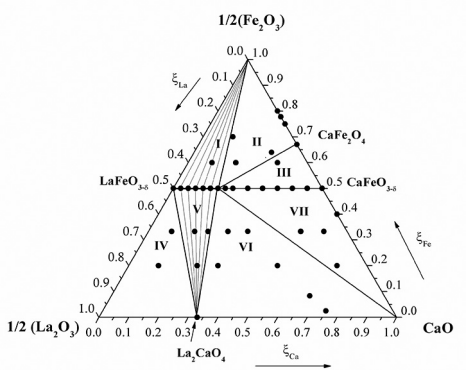


Рис. 4. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Ca–Fe–O при 1100 °C на воздухе [64]

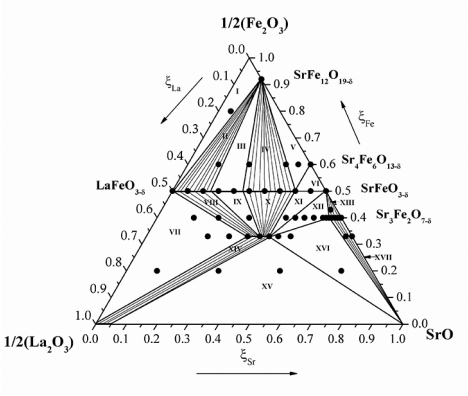


Рис. 5. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Sr–Fe–O при 1100 °C на воздухе [64]

Твердые растворы $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ кристаллизуются в структуре перовскита с двумя типами искажений: орторомбическими ($0 \le x \le 0{,}2$) и, начиная с $x = 0{,}5$, ромбоэдрическими, которые уменьшаются, позволяя описать структуру кубической ячейкой в интервале составов $0{,}6 \le x \le 0{,}8$ [64]. Области гомогенности существенным образом зависят от содержания кислорода и, следовательно, от условий обработки/получения, влияние которых усиливается при увеличении содержания стронция. Например, при температуре 1300 °C установленные области гомогенности составили: орторомбическая ячейка с пространственной группой Pb*nm* существует в интервале составов $0 \le x \le 0{,}2$, ромбоэдрическая ячейка ($R\bar{3}c$) – при $0{,}4 \le x \le 0{,}7$, кубическая (Pm3*m*) при $0{,}8 \le x \le 1$ [65, 66]. Термогравиметрические исследования позволили оценить термическую стабильность $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ в атмосфере 95 % He + 5 % H_2, которая уменьшается с увеличением содержания стронция [66].

Многочисленные исследования свойств составов с общей формулой $M_2LnFe_3O_{8+\delta}$ (M = Ca, Sr) [67–71], (которую иначе можно представить как $Ln_{0,33}M_{0,67}FeO_{3-\delta}$), получаемые, как правило, при высоких температурах 1200–1400 °C на воздухе и в ряде случаев обрабатываемые в инертной атмосфере, не дают, к сожалению, четкого ответа на вопрос, является ли этот состав уникальным или представляет один из области гомогенности, хотя наблюдаемая доменная структура материала подтверждает преимущественное соотношение катионов M/Ln = 2/1 [67]. Упорядочение катионов в А-подрешетке $Ln_{0,33}Sr_{0,67}FeO_{3-\delta}$ может быть взаимосвязано с кислородной нестехиометрией и домены с возможным упорядочением La/Sr = 1/2 в оксиде с $\delta = 0 – 0{,}1$, наблюдаемые электронной микроскопией, не фиксируются при $\delta = 0{,}15 – 0{,}33$ [70, 71]. Другим подтверждением взаимосвязи структуры и содержания кислорода могут служить результаты определения кислородной нестехиометрии и структурного анализа, как функции температуры для $Sr_2LaFe_3O_{8+y}$ [68].

Частичное замещение лантана на стронций стабилизирует первый член ряда Руддлесдена – Поппера состава $(La_{1-x}Sr_x)_2FeO_4$ [64], а при температурах выше 1200 °C начинается формирование и следующего – $La_2SrFe_2O_7$ [72]. Квазибинарный разрез диаграммы $LaFeO_3$ – $LaSrFeO_4$ представлен на рис. 6 [72].

Помимо упомянутых фаз, зафиксировано начало формирование третьего члена гомологической серии $n = 3$ $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ [73], содержание кислорода в котором варьируется в пре-

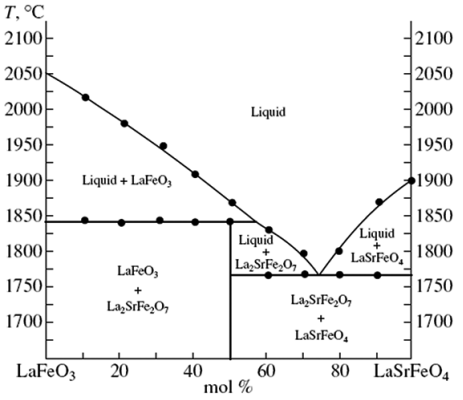


Рис 6. Квазибинарный разрез диаграммы $LaFeO_3$ – $LaSrFeO_4$ при атмосферном давлении [72]

делах $0,1 \le x \le 0,8$ в зависимости от условий получения и обработки [74].

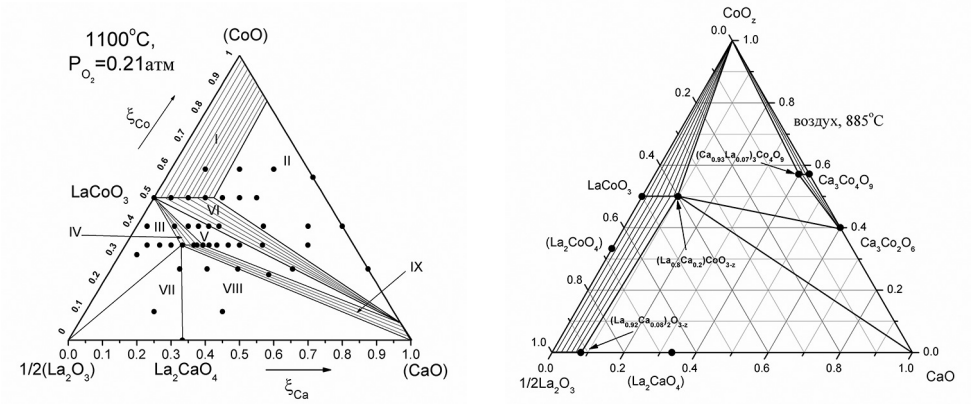
Систематических исследований фазовых равновесий в системах Ln–(Ca, Sr)–Fe–O к настоящему моменту не проводилось. Получены и исследованы отдельные твердые растворы, например, $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($0,6 < x < 0,8$) [75], $Pr_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ [76], $Sr_{1+x}Nd_{1-x}FeO_{4-y}$ [77]. Кроме того, как и для La-содержащих соединений, в системах Ln–Sr–Fe–O зафиксировано формирование слоистых фаз состава $LnSr_2Fe_2O_7$ (Ln = Nd, Eu), имеющих тетрагональную симметрию [78].

Сведения о фазовых равновесиях в системе La–Ba–Fe–O практически отсутствуют, известно о возможности получения твердых растворов $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ [79, 80], а также о слоистой фазе $BaLa_2Fe_2O_7$ [81].

Также как и в Mn-содержащих системах, значительная разница в размерах бария и РЗЭ с порядковым номером больше, чем у лантана приводит к образованию упорядоченных слоистых структур. Много внимания уделяется исследованию условий получения и свойств фаз с общей формулой $LnBa_2Fe_3O_{8+w}$ [82–84]. Как отмечалось выше, получение такого рода фаз существенным образом определяется условиями обработки (температурой и давлением кислорода), а возможность упорядочения в катионной подрешетке связана как с содержанием кислорода, так и с разностью радиусов А-катионов [85–87]. Получение двуслойно упорядоченных структур $LnBaFe_2O_{5+\delta}$ возможно при температурах выше 620 °C и пониженном парциальном давлении кислорода ($P_{O_2} = 10^{-12,44} - 10^{-29,4}$ атм) [88–90]. Для Ln = Sm при атмосферном давлении установлено существование пятислойных оксидных фаз $Ln_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_5O_{15-\delta}$ [91].

Фазовые равновесия в системах с T = Co

Фазовые равновесия в системах La–M–Co–O (M = Ca, Sr, Ba) достаточно подробно изучены в ряде работ [92–96] при различных температурах и атмосферном давлении (рис. 7–9).



а *б*

Рис. 7. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Ca–Co–O на воздухе: *а* – при 1100 °C [92, 95]; *б* – 885 °C [93]

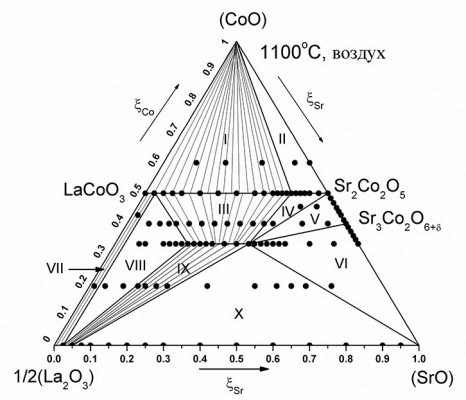


Рис. 8. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Sr–Co–O при 1100 °C на воздухе [94]

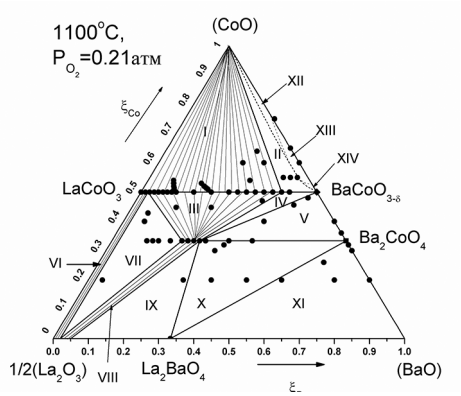


Рис. 9. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния La–Ba–Co–O при 1100 °C на воздухе [92, 96]

Область гомогенности замещенных кобальтитов лантана $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ зависит от условий термической обработки. Так, отжиг образцов при атмосферном давлении и 885 °C позволил получить однофазные образцы в интервале составов $0 \le x \le 0{,}2$ [93], при 1100 °C авторами [92, 95] граница существования проведена между $x = 0{,}3$ и $x = 0{,}4$, в то время как при отжиге оксидов при 1200 °C область существования твердых растворов простирается вплоть до $x = 0{,}5$ [97, 98]. Твердые растворы $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ кристаллизуются в орторомбической ячейке, при этом отмечено уменьшение ромбоэдрических искажений с ростом значения x [97]. Аналогично введение стронция и бария в подрешетку $LaCoO_3$ приводит к уменьшению ромбоэдрических искажений в интервале $0{,}0 \le x < 0{,}5$ [94–96, 99] и оксиды с $0{,}5 \le x < 0{,}65$ (M = Sr) и $0{,}5 \le x \le 0{,}8$ (M = Ba) имеют идеальную кубическую структуру. Дальнейшее увеличение содержания стронция $0{,}65 \le x \le 0{,}8$ приводит к появлению орторомбических искажений кубической структуры [94]. Установленная область гомогенности $La_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ значительно меньше найденной для Sr- и Ba-замещенных кобальтитов лантана. Это может быть связано отчасти с размерным фактором, так как уменьшение размера катиона в позиции *A* уменьшает устойчивость перовскитовых фаз [100], но главным образом с тем, что валентное состояние ионов кобальта определяет термодинамическую стабильность этих систем [94].

На воздухе при 1100 °C фаза La_2CoO_4 не образуется [12, 101]. Введение щелочноземельного металла в подрешетку лантана повышает среднюю степень окисления кобальта в твердом растворе $(La_{1-y}M_y)_2CoO_4$, стабилизируя тем самым фазу со структурой типа K_2NiF_4 [93–96, 102]. Области существования твердых растворов при T = 1100 °C и Po_2 = 0,21 атм лежат в интервале составов $0{,}25 \le y \le 0{,}3$ для M = Ca [92, 95]; $0{,}30 \le y \le 0{,}55$ для M = Sr [94]; $0{,}300 \le y \le 0{,}375$ для M = Ba [92, 96].

Результаты комплексного исследования фазовых равновесий в системах La–M–Co–O (Ln = Nd, Sm; M = Ca, Ba) представлены на рис. 10, 11, 12 [103, 104].

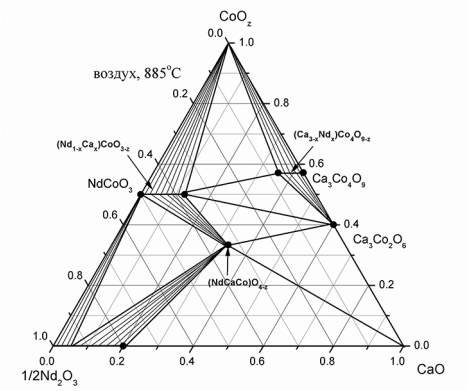


Рис. 10. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния Nd–Ca–Co–O при 885 °C на воздухе [103]

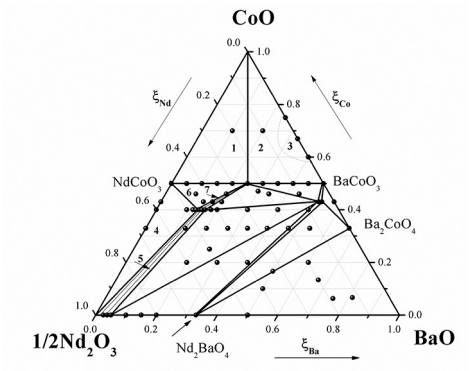


Рис. 11. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния Nd–Ba–Co–O при 1100 °C на воздухе [104]

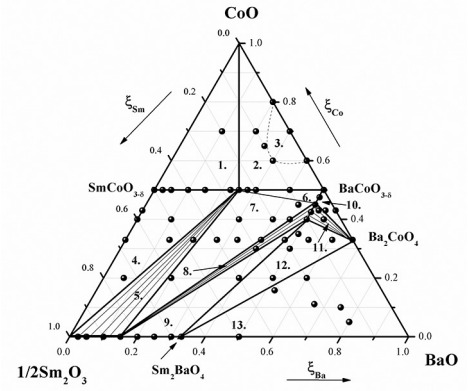


Рис. 12. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния Sm–Ba–Co–O при 1100 °C на воздухе [104]

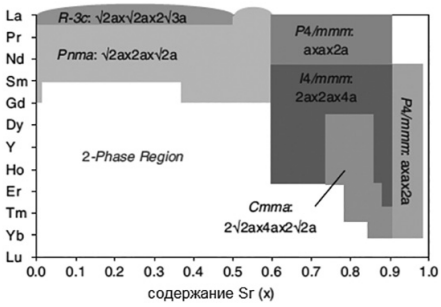


Рис. 13. Диаграмма фаз перовскитоподобных структур $Sr_xLn_{1-x}CoO_{3-\delta}$ при 300K [109]

Информация о промежуточных соединениях, образующихся в системах Ln–M–Co–O (M = Ca, Sr), достаточно ограничена. При частичном замещении кальция на РЗЭ в кобальтитах $Ca_{3-x}Ln_xCo_2O_6$ ($0 \le x \le 0{,}15$) [105, 106] и $Ca_{3-x}Ln_xCo_4O_9$ ($0 \le x \le 0{,}15$) [103] наблюдается повышение температуры разложения соответствующих оксидов. Область существования твердых растворов на основе ортокобальтита неодима $Nd_{1-x}Ca_xCoO_{3-\delta}$ ограничивается значением x = 0,25 [103]. В ряду «$SrCoO_{3-\delta}$ – $LnCoO_{3-\delta}$» образуются несколько оксидных фаз, кристаллизующихся в разном структурном типе, в зависимости от природы РЗЭ [106–109] (рис. 13).

Фазы, относящиеся к гомологическому ряду Руддлесдена – Поппера, $Ln_{2-x}M_xCoO_{4-\delta}$ (M = Ca, Ln = Pr – Gd; M = Sr, Ln = Pr, Sm) [103, 111–113] получены и исследованы на воздухе.

При рассмотрении систем Ln–Ba–Co–O большое внимание уделяется упорядоченным двуслойным перов-

скитам $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ [114–121]. В отличие от железо- и марганец-содержащих систем, соединения с подобной структурой термодинамически стабильны при атмосферном давлении. В зависимости от радиуса РЗЭ и условий синтеза оксидов возможно образование нескольких типов сверхструктуры, характеризующихся чередованием плоскостей, содержащих атомы РЗЭ или бария, и с упорядочением кислорода и его вакансий в слоях LnO_δ [114].

Для ряда РЗЭ получены и описаны отдельные соединения $BaCo_{1-x}Sm_xO_{3-\delta}$ ($0{,}1 \le x \le 0{,}2$) [104], $Nd_{3-x}Ba_xCo_2O_7$ ($0{,}70 \le x \le 0{,}80$) [104] и отнесенные к фазам типа Руддлесдена – Поппера $Ln_2BaCo_2O_{7-\delta}$ (Ln = Sm, Eu, Gd) [121, 123].

1. Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Жуковский В. М., Черепанов В. А., Неудачина Г. К. Условия и механизм твердофазного синтеза кобальтитов РЗЭ состава $RCoO_3$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Gd). *Журнал неорганической химии.* 1981;26(12): 3190–3194.
2. Черепанов В. А., Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Горчакова О. В., Жуковский В. М. Электрические свойства двойных оксидов редкоземельных элементов и кобальта состава $RCoO_3$. *Журнал физической химии.* 1981;55(7): 1856–1857.
3. Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Жуковский В. М. Термодинамические свойства кобальтитов РЗЭ типа $RCoO_3$. *Журнал физической химии.* 1984;58(1):50–53.
4. Кропанев А. Ю., Петров А. Н., Жуковский В. М. Фазовые диаграммы систем Ln–Co–O (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). *Журнал неорганической химии.* 1983;28 (11):2938–2943.
5. Кропанев А. Ю., Петров А. Н., Термодинамическая устойчивость кобальтитов $LnCoO_3$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho) на воздухе. *Изв. АН СССР. Неорганический материалы.* 1983 ; 19 (12) : 2027–2030. (Kropanev A. Yu., Petrov A. N. Thermal-stability of $SmCoO_3$, $EuCoO_3$, $GdCoO_3$, $TbCoO_3$, $DyCoO_3$, $HoCoO_3$ cobaltites in air. *Inorg. mater.* 1983;19 (12):1782–1785.)
6. Кропанев А. Ю., Петров А. Н., Рабинович Л. Я. Исследование твердофазных взаимодействий Ln_2O_3 с CoO (Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho). *Журнал неорганической химии.* 1983;28(10):2609–2612.
7. Кропанев А. Ю., Петров А. Н., Рабинович Л. Я. Твердофазный синтез кобальтитов Р.З.Э. состава $RCoO_3$ (R – Sm, Eu, Gd). *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1984;20(1):139–143.
8. Петров А. Н., Черепанов В. А., Новицкий Е. М., Жуковский В. М. Термодинамика системы La–Co–O. *Журнал физической химии.* 1984;58(11):2662–2666.
9. Черепанов В. А., Петров А. Н., Гримова Л. Ю., Новицкий Е. М. Термодинамические свойства системы La-Ni-O. *Журнал физической химии.* 1983;57(4): 859–863.
10. Петров А. Н., Зуев А. Ю., Черепанов В. А., Кропанев А. Ю., Хрустов В. Р. Фазовые равновесия и термодинамические свойства сложных оксидов в системе La–Cu–O. *Изв. АН СССР. Неорганический материалы.* 1987;23(6):949–954.

11. Петров А. Н., Зуев А. Ю., Черепанов В. А., Конончук О. Ф. Термодинамические свойства сложных оксидов в системе Pr–Cu–O и Nd–Cu–O. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1987;23(6):1044–1045.
12. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Zuyev A. Yu., Zhukovsky V. M. Thermodynamic stability of ternary oxides in Ln–M–O systems (Ln = La, Pr, Nd; M = Co, Ni, Cu). *J. Solid State Chem.* 1988;77(1):1–14.
13. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N. Phase equilibria in the Ln–Mn–O system (Ln = Pr, Nd) and general aspects of the stability of the perovskite phase $LnMeO_3$. *J. Phys. Chem. Solids.* 1994;55(3):229–235.
14. Kuo J. H., Anderson H. U., Sparlin D. M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped $LaMnO_3$: nonstoichiometry and defect structure. *J. Solid State Chem.* 1989;83:52–60.
15. Kamata K., Nakajima T., Hayashi T., Nakamura T. Nonstoichiometric behavoir and phase stability of rare earth manganites at 1200°C: 1. $LaMnO_3$. *Mater. Res. Bull.* 1978;13:49–54.
16. Kamegashira N., Miyazaki Y. Oxygen pressure over $LaMnO_{3+x}$. *Mater. Chem. Phys.* 1984;11:187–194.
17. van Roosmalen J. A. M., Cordfunke E. H. P., Helmhold R. B., Zandbergen H. W. The defect chemistry of $LaMnO_{3\pm d}$. 2. Structural aspects of $LaMnO_{3+d}$. *J. Solid State Chem.* 1994 ; 110 : 100–105.
18. Roosmalen J. A. M. van, Cordfunke E. H. P. The defect chemistry of $LaMnO_{3\pm d}$. 3. The density of $(La,A)MnO_{3+d}$ (A = Ca, Sr, Ba). *J. Solid State Chem.* 1994;110: 106–108.
19. Roosmalen J. A. M. van, Cordfunke E. H. P. The defect chemistry of $LaMnO_{3\pm d}$. 4. Defect model for $LaMnO_{3+d}$. *J. Solid State Chem.* 1994;110:109–112.
20. Tofield B. C., Scott W. R. Oxidative nonstoichiometry in perovskites, an experimental surwey; the defect structure of an oxidizes lanthanum manganites by powder neutron diffraction. *J. Solid State Chem.* 1974;10:183–194.
21. Hervieu M., Mahesh R., Rangavittal N., Rao C. N. R. Defect structure of $LaMnO_3$. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1995;32:79–94.
22. Kamegashira N., Miyazaki Y. Nonstoichiometry and phase transition in $NdMnO_3$. *Mater. Res. Bull.* 1984;19:1201–1206.
23. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N., Voronin V. I. Oxygen nonstoichiometry and crystal and defect structure of $PrMnO_{3+y}$ and $NdMnO_{3+y}$. *J. Solid State Chem.* 1995;118(1):53–61.
24. Atsumi T., Ohgushi T., Namikata H., Kamegashira N. Oxygen nonstoichiometry of $LnMnO_{3-d}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm and Y). *J. Alloys and Comp.* 1997 ; 252 : 67–70.
25. Roosmalen J. A. M. van, van Vlaanderen P., Cordfunke E. H. P., IJdo W. L., IJdo D. J. W. Phases in the perovskite-type $LaMnO_{3+d}$ and the La_2O_3-Mn_2O_3 phase diagram. *J. Solid State Chem.* 1995;114:516–523.
26. Takeda Y., Nakai S., Kojima T., Kanno R., Imanishi N., Shen Q. G., Yamamoto O., Mori M., Asakawa C., Abe T. Phase relation in the system $(La_{1-x}A_x)_{1-y}MnO_{3+z}$ (A = Sr and Ca). *Mater. Res. Bull.* 1991;26:153–162.

27. Pollert E., Jirak Z. Study of $Pr_{1-x}Mn_{1+x}O_3$ perovskites. *J. Solid State Chem*. 1980;35: 262–266.
28. Töpfer J., Goodenough J. B. Transport and magnetic properties of the perovskites $La_{1-y}MnO_3$ and $LaMn_{1-z}O_3$. *Chem. Mater.* 1997;9:1467–1474.
29. Nakamura K. The defect chemistry of $La_{1-\Delta}MnO_{3+\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2003;173(2) :299–308.
30. Wang Y. X., Du Y., Qin R. W., Han B., Du J., Lin J. H. Phase Equilibrium of the La–Ca–Mn–O system. *J. Solid State Chem.* 2001;156:237–241.
31. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Voronin V. I. Phase equilibria in the La–Sr–Mn–O system. *J. Solid State Chem.* 1997;134(1):38–44.
32. Majewski P., Benne D., Epple L., Aldinger F. Phase equilibria in the system La_2O_3-SrO-Mn_3O_4 in air. *Intern. J. Inorg. Mater.* 2001;3:1257–1259.
33. Mizusaki J., Tagawa H., Naraya K., Sasamoto T. Nonstoichiometry and thermochemical stability of the perovskite-type $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-d}$. *Solid State Ionics.* 1991;49:111–118.
34. Dixon E., Hadermann J., Hayward M. A. Structures and Magnetism of $La_{1-x}Sr_{x-}MnO_{3-(0.5+x)/2}$ ($0.67 \le x \le 1$) Phases. *Chem. Mater*. 2012;24:1486–1495.
35. Hildrum R., Brustad M., Changzhen W. Johannesen Ø. Thermodynamic properties of doped lanthanum manganites. *Mater. Res. Bull*. 1994;29(8):817–924.
36. Atsumi T., Kamegashira N. Decomposition oxygen partial pressures of $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln = La, Nd and Dy). *J. Alloys and Comp.* 1997;257:61–167.
37. Green M. A., Neumann D. A. Synthesis, Structure, and Electronic Properties of $LaCa_2Mn_2O_7$. *Chem. Mater.* 2000;12:90–97.
38. Seshadri R., Martin C., Hervieu M., Raveau B., Rao C. N. R. Structural Evolution and Electronic Properties of $La_{1+x}Sr_{2-x}Mn_2O_7$. *Chem. Mater.* 1997;9:270–277.
39. Shen C. H., Liu R. S., Lin J. G., Huang C. Y. Phase stability study of $La_{1.2}Ca_{1.8}Mn_2O_7$. *Mater. Res. Bull.* 2001;36(5–6):1139–1148.
40. Cherepanov V. A., Filonova E. A., Voronin V. I., Berger I. F. Phase equilibria in the $LaCoO_3$-$LaMnO_3$–$BaCoO_z$–$BaMnO_3$ system. *J. Solid State Chem.* 2000;153(2):205–211.
41. Kozhevnikov V. L., Leonidov I.. A., Mitberg E. B., Patrakeev M. V., Baikov Y. M., Zakhvalinskii V. S., Lähderanta E. High-temperature thermopower and conductivity of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($0.02 \le x \le 0.35$). *J. Solid State Chem.* 2003 ; 172 (1) : 1–585.
42. Radaelli P. G., Marezio M., Hwang H. Y., Cheong S.-W. Structural Phase Diagram of Perovskite $A_{0.7}A'_{0.3}MnO_3$ (A = La, Pr; A' = Ca, Sr, Ba): A New Imma Allotype. *J. Solid State Chem.* 1996;122(2):444–447.
43. Millange F., Caignaert V., Domengès B., Raveau B., Suard E. Order-Disorder Phenomena in New $LaBaMn_2O_{6-x}$ CMR Perovskites. Crystal and Magnetic Structure. *Chem. Mater.* 1998;10:1974–1983.
44. Caignaert V., Millange F., Domengès B., Raveau B. A New Ordered Oxygen-Deficient Manganite Perovskite: $LaBaMn_2O_{5.5}$. Crystal and Magnetic Structure. *Chem. Mater.* 1999;11:930–938.

45. Barnabé A., Millange F., Maignan A., Hervieu M., Raveau B., van Tendeloo G., Laffez P. Barium-Based Manganites $Ln_{1-x}Ba_xMnO_3$ with Ln = Pr, La: Phase Transitions and Magnetoresistance Properties. *Chem. Mater.* 1998;10:252–259.
46. Woodward P. M., Vogt T., Cox D. E., Arulraj A., Rao C. N. R., Karen P., Cheetham A. K. Influence of Cation Size on the Structural Features of $Ln_{1/2}A_{1/2}MnO_3$ Perovskites at Room Temperature. *Chem. Mater.* 1998;10:3652–3665.
47. Филонова Е. А., Кузьмина Е. А., Петров А. Н. Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз, образующихся в системах $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Sr, Sm, Gd, Ce). *Журнал физичической химии.* 2003;77(2):199–205. (Filonova E. A., Kuzmina E. A., Petrov A. N. Phase equilibria and the crystal structure of phases formed in $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Sr, Sm, Gd, or Ce) systems. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2003;77(2):147–153.
48. Chen Y., Yuan H., Tian G., Zhang G., Feng S. Mild hydrothermal synthesis and magnetic properties of the manganates $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. *J. Solid State Chem.* 2007;180 (1):167–172.
49. Castillo-Martínez E., Williams A. J., Attfield J. P. High-temperature neutron diffraction study of the cation ordered perovskites $TbBaMn_2O_{5+x}$ and $TbBaMn_2O_{5.5-y}$. *J. Solid State Chem.* 2006;179(11):3505–3510.
50. Millange F., Suard E., Caignaert V., Raveau B. Y. $BaMn_2O_5$: crystal and magnetic structure reinvestigation. *Mater. Res. Bull.* 1999;34(1):1–9.
51. Klimkowicz A., Świerczek K., Takasaki A., Molenda J., Dabrowski B. Crystal structure and oxygen storage properties of $BaLnMn_2O_{5+\delta}$ (Ln: Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er and Y) oxides. *Mater. Res. Bull.* 2015;65:116–122.
52. Cheruy M. N. D., Joubert J. C. Donnees cristallographiques sur une nouvelle serie de manganites mixtes de terre rare et d'alcalino-terreux. *J. Solid State Chem.* 1981; 40(1):14–19.
53. Meng J., Satoh H., Kamegajhira N. Crystal structure refinement of tetragonal $BaTb_2Mn_2O_7$. *J. Alloys and Comp*. 1996;244:75–78.
54. Kamegashira N., Satoh H., Mikami T. Superstructure of tetragonal $BaGd_2Mn_2O_7$. *J. Alloys and Comp*. 2000;311:69–73.
55. Lamire M., Daoudi A. Les solutions solides $Sr_{3-x}Ln_xMn_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd). *J. Solid State Chem.* 1984;55(3):327–330.
56. Missyul A. B., Zvereva I. A., Palstra T. T. M. The formation of the complex manganites $LnSr_2Mn_2O_7$ (Ln = La, Nd, Gd). *Mater. Res. Bull.* 2012;47(12):4156–4160.
57. Ueno S., Meng J., Kamegashira N., Saito-Nakano H., Enami K. Crystal structure of a layered perovskite, barium europium manganese oxide [$BaEu_2Mn_2O_7$]. *Mater. Res. Bull.* 1996;31(5):497–502.
58. Mahesh R., Mahendiran R., Raychaudhuri A. K., Rao C. N. R. Effect of Dimensionality on the Giant Magnetoresistance of the Manganates: A Study of the $(La, Sr)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ Family. *J. Solid State Chem.* 1996;122(2):448–450.
59. Benabad A., Daoudi A, Salmon R., Le G. Flem Les phases $SrLnMnO_4$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd), $BaLnMnO_4$ (Ln = La, Nd) at $M_{1+x}La_{1-x}MnO_4$ (M = Sr, Ba). *J. Solid State Chem.* 1977;22(2):121–126.

60. Kamegashira N., Ueno S., Saito-Nakano H., Enami K. Physical properties and high resolution electron microscope study of barium neodymium manganese tetra oxide [$BaNdMnO_4$]. *Mater. Res. Bull.* 1994;29(2):111–217.
61. Taguchi H., Kido H., Kato M., Hirota K. The crystal structure and electrical properties of K_2NiF_4-type $(Ca_{2-x}Sm_x)MnO_4$. *Mater. Res. Bull.* 2015;64:318–322.
62. Gaudin E., Goglio G., Besnard A., Darriet J. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the manganate $La_2Ca_2MnO_6(O_2)$ related to the hexagonal perovskite-type structure. *J. Solid State Chem.* 2003;175(1):124–131.
63. Wang Y.-X., Bie L.-J., Du Y., Lin J.-H., Loong C-K., Richardson Jr J. W., You Li -P. Hexagonal perovskite-intergrowth manganates: $Ln_2Ca_2MnO_7$ (Ln = La, Nd and Sm). *J. Solid State Chem.* 2004;177(1):65–72.
64. Гаврилова Л. Я., Аксенова Т. В., Черепанов В. А. Фазовые равновесия и кристаллическая структура сложных оксидов в системе La–M–Fe–O (M = Ca, Sr). *Журнал неорганической химии.* 2008 ; 53 (6) : 1027–1033. (Gavrilova L. Ya., Aksenova T. V., Cherepanov V. A. Phase Equilibria and Crystal Structures of Complex Oxides in Systems La–M–Fe–O (M = Ca or Sr). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008;53(6): 953–958.)
65. Dann S. E., Currie D. B., Weller M. T., Thomas M. F., Al-Rawwas A. D. The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 1$, $0 \le \delta \le 0.5$). *J. Solid State Chem.* 1994;109(1):134–144.
66. Patrakeev M. V., Bahteeva J. A., Mitberg E. B., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L., Poeppelmeier K. R. Electron/hole and ion transport in $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}$. *J. Solid State Chem.* 2003;172(1):219–231.
67. Alario-Franco M. A., Henche M. J. R., Vallet M., Calbe J. M. G., Grenier J.-C., Wattiaux A., Hagenmuller P. Microdomain texture and oxygen excess in the calcium-lanthanum ferrite: $Ca_2LaFe_3O_8$. *J. Solid State Chem.* 1983;46(1):23–40.
68. Battle P. D., Gibb T. C., Nixon S. A study of the ordering of oxygen vacancies in the nonstoichiometric perovskite $Sr_2LaFe_3O_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy and a comparison with $SrFeO_{3-y}$. *J. Solid State Chem.* 1989;79(1):75–85.
69. Battle P. D., Gibb T. C., Nixon S. A study of the ordering of oxygen vacancies in the rare-earth perovskites $Sr_2MFe_3O_{8+y}$ by Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 1989;79(1):86–98.
70. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regi M. A HREM Study on $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-y}$, I: ($0 \le y \le 0.10$). *J. Solid State Chem.* 1996;124(2):278–286.
71. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regi M. A HREM Study on $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_{3-y}$ II. ($0.15 \le y \le 0.33$). *J. Solid State Chem.* 1996;125(2):125–132.
72. Tugova E. A., Popova V. F., Zvereva I. A., Gusarov V. V. Phase Diagram of the $LaFeO_3$–$LaSrFeO_4$ System. *Glass Physics and Chemistry* 2006;32(6):674–676.
73. Velinov N., Brashkova N., Kozhukharov V. Synthesis, structure and conductivity of layered perovskites. *Ceramics – Silikáty.* 2005;49(1):29–33.

74. Lee J. Y., Swinnea J. S., Steinfink H., Reiff W. M., Pei S., Jorgensen J. D. The Crystal Chemistry and Physical Properties of the Triple Layer Perovskite Intergrowths $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ and $LaSr_3(Fe_{3-x}Al_x)O_{10-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 1993;103(1):1–15.
75. Alario-Franco M. A., Joubert J.-C., Lévy J.-P. Anion deficiency in iron perovskites: The $Sr_xNd_{1-x}FeO_{3-y}$ solid solution I: 0,6 < x < 0,8. *Mater. Res. Bull.* 1982;17(6):733–740.
76. Brinks H. W., Fjellvag H., Kjekshus A., Hauback B. C. Structure and Magnetism of $Pr_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. *J. Solid State Chem.* 2000;150(2):233–249.
77. Kim M. G., Ryu K. H., Yo C. H. Nonstoichiometry and Physical Properties of the Two Dimensional $Sr_{1+x}Nd_{1-x}FeO_{4-y}$ System. *J. Solid State Chem.* 1996;123(1):161–167.
78. Gurusinghe N. N. M., de la Figuera J., Marco J. F., Thomas M. F., Berry F. J., Greaves C. Synthesis and characterisation of the n = 2 Ruddlesden–Popper phases $Ln_2Sr(Ba)Fe_2O_7$ (Ln = La, Nd, Eu). *Mater Res. Bull.* 2013;48(9):3537–3544
79. Gibb T. C., Matsuo M. A study of the oxygen-deficient perovskite $Ba_{1-x}La_xFeO_{3-y}$ by Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* 1989;81(1):83–95.
80. González-Calbet J. M., Parras M., Vallet-Regí M., Grenier J. C. Anionic vacancy distribution in reduced barium-lanthanum ferrites: $Ba_xLa_{1-x}FeO_{3-x/2}$ ($1/2 \le x \le 2/3$). *J. Solid State Chem.* 1991;92(1):110–115.
81. Samaras D., Collomb A., Joubert J. C. Determination des structures de deux ferrites mixtes nouveaux de formule $BaLa_2Fe_2O_7$ et $SrTb_2Fe_2O_7$. *J. Solid State Chem.* 1973; 7(3):337–348.
82. Garcí-González E., Parras M., Gonzlez-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New «123» Family: $LnBa_2Fe_3O_z$, (I), Ln = Dy, Ho. *J. Solid State Chem.* 1993 ; 104 (2) : 232–238.
83. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New "123" Family: $LnBa_2Fe_3O_z$, (II), Ln = Nd, Sm, and Eu. *J. Solid State Chem.* 1993;105(2):363–370.
84. García-González E., Parras M., González-Calbet J. M., Vallet-Regí M. A New "123" Family: $LnBa_2Fe_3O_z$, (III), Ln = Gd. *J. Solid State Chem.* 1993;110(1):142–149.
85. Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Lynn J. W., Rosov N., Sora I. N., Karen V. L., Mighell A. D., A. Santoro Neutron and X-Ray Powder Diffraction Study of $RBa_2Fe_3O_{8+w}$ Phases. *J. Solid State Chem.* 1998 ; 136 (1) : 21–33.
86. Lindén J., Kjekshus A., Karen P., Miettinen J., Karppinen M. A ^{57}Fe Mossbauer Study of $REBa_2Fe_3O_{8+w}$ Triple Perovskites with Varied Oxygen Content (RE=Dy, Er, and Y). *J. Solid State Chem.* 1998;139(1):168–175.
87. Lindén J., Karen P., Kjekshus A., Miettinen J., Karppinen M. Partial Oxygen Ordering in Cubic Perovskite $REBa_2Fe_3O_{8+w}$ (RE = Gd, Eu, Sm, Nd). *J. Solid State Chem.* 1999;144(2):398–404.
88. Karen P., Woodward P. M., Santhosh P. N., Vogt T., Stephens P. W., Pagolay S. Verwey Transition under Oxygen Loading in $RBaFe_2O_{5+w}$ (R = Nd and Sm). *J. Solid State Chem.* 2002;167:480–493.
89. Karen P., Woodward P. M. Synthesis and structural investigations of the double perovskites $REBaFe_2O_{5+w}$ (RE = Nd, Sm). *J. Mater. Chem.* 1999;9:789–797.

90. Linden J., .Karen P., Yamauchi H., Karppinen M. Valence mixing, separation and ordering in double-cell perovskite $GdBaFe_2O_{5+w}$. *J. Magnetism and Magnetic Mat.* 2004;272–276:267–268.
91. Volkova N. E., Lebedev O. I., Gavrilova L. Ya., Turner S., Gauquelin N., Motin Seikh Md., Caignaert V., Cherepanov V. A., Raveau B., Van Tendeloo G. Nanoscale Ordering in Oxygen Deficient Quintuple Perovskite $Sm_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}Fe_5O_{15-\delta}$: Implication for Magnetism and Oxygen Stoichiometry. *Chem. Mater.* 2014;26:6303–6310.
92. Cherepanov V. A., Gavrilova L. Ya., Barkhatova L. Yu., Voronin V. I., Trifonova M. V., Bukhner O. A. Phase Equilibria in the La-Me-Co-O (Me = Ca, Sr, Ba) Systems. *Lonics.* 1998;4:309–315.
93. Wong-Ng W., Laws W. J., Yan Y. G. Phase diagram and crystal chemistry of the La–Ca–Co–O system. *Solid State Sci.* 2013 ; 17 : 107–110.
94. Cherepanov V. A., Barkhatova L. Yu., Petrov A. N., Voronin V. I. Phase equilibria in the La-Sr-Co-O system and thermodynamic stability of the single phases. *Proc. IV Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-IV)*, Yokohama, Japan, 1995;95–1:434–443.
95. Гаврилова Л. Я., Черепанов В. А., Сурова Т. В., Баймиструк В. А., Воронин В. И. Фазовые равновесия и кислородная нестехиометрия сложнооксидных фаз в системе La–Ca–Co–O. *Журнал физической химии.* 2002;76(2):210–216. (Gavrilova L. Ya., Cherepanov V. A., Surova T. V., Baimistruk V. A., Voronin V. I. Phase equilibria and oxygen nonstoichiometry in complex oxide phases of the La–Ca–Co–O system. *Russ. J. Phys. Chem.* 2002;76(2):150–156.).
96. Cherepanov V. A., Gavrilova L. Ya., Filonova E. A., Trifonova M. V., Voronin V. I. Phase equilibria in the La–Ba–Co–O system. *Mater. Res. Bull.* 1999;34(6):983–988.
97. Kononjuk I. F., Tolochko S. P., Lutsko V. A., Anishchik V. M. Preparation and properties of $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($0.2 \le x \le 0.6$). *J. Solid State Chem.* 1983;48:209–214.
98. Толочко С. П., Кононюк И. Ф. Получение и электрические свойства твердых растворов $La_{1-x}Ca_xCr_yCo_{1-y}O_3$ ($0 \le x \le 0.3$; $0 < y \le 1$). *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1981;27(12):2610–2613.
99. Patil S. B., Keer H. V., Chakrabarty D. K. Structural, electrical and magnetic properties in the system $La_{1-x}Ba_xCoO_3$. *Phys. stat. sol.* 1979;52a:681–686.
100. Петров А. Н., Кропанев А. Ю., Жуковский В. М. Термодинамические свойства кобальтитов редкоземельных элементов состава $RCoO_3$. *Журнал физической химии.* 1984;58(1):50–53.
101. Seppanen M., Kyto M., Taskinen P. Stability of the ternary phases in the La Co O system. *Scand. J. Met.* 1979;8:199–204.
102. Толочко С. П., Кононюк И. Ф., Новик С. Ф. Получение и свойства твердых растворов в системах $La_{2-x}Sr_xCoO_4$ и $La_{2-x}Ba_xCoO_4$ (0£x£1). *Журнал неорганической химии.* 1985;30:2079–2083.
103. Wong-Ng W., Laws W., Talley K. R., Huang Q., Yan Y., Martin J., Kaduk J. A. Phase equilibria and crystal chemistry of the $CaO–½Nd_2O_3–CoO_z$ system at 885°C in air. *J. Solid State Chem.* 2014;215:128–134.

104. Gavrilova L. Ya., Aksenova T. V., Volkova N. E, Podzorova A. S. Cherepanov V. A. Phase equilibria and crystal structure of the complex oxides in the Ln–Ba–Co–O (Ln = Nd, Sm) systems. *J. Solid State Chem.* 2011;184(8):2083–2087.
105. Hervoches C. H., Fjellva H., Kjekshus A., Miksch Fredenborg V., Hauback B. C. Structure and magnetism of rare-earth-substituted $Ca_3Co_2O_6$. *J Solid State Chem.* 2007;180:628–635.
106. Nonga N. V., Ohtaki M. Power factors of late rare earth-doped $Ca_3Co_2O_6$ oxides. *Solid State Commun.* 2006;139:232–234.
107. James M., Cassidy D., Glossens D. J., and Withers R. L. The phase diagram and tetragonal superstructures of the rare earth cobaltate phases $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (Ln = La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+},Y^{3+}, Ho^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} and Yb^{3+}). *J. Solid State Chem.* 2004;177:1886–1895.
108. Withers R. L., James M. and Glossens D. J. Atomic ordering in the doped rare earth cobaltate $Ln_{0.33}S_{r0.67}CoO_{3-\delta}$ (Ln = Y^{3+}, Ho^{3+} and Dy^{3+}). *J. Solid State Chem.* 2003;174:198–208.
109. James M., Avdeev M., Barnes P., Morales L., Wallwork K., Withers R. Orthorhombic superstructures within the rare earth strontium-doped cobaltate perovskites: $Ln_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (Ln = Y^{3+}, Dy^{3+} – Yb^{3+}; $0.750 \le x \le 0.875$). *J. Solid State Chem.* 2007;180:2233–2247.
110. Istomin S. Ya., Drozhzhin O. A., Svensson G., Antipov E. V. Synthesis and characterization of $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$, Ln = Y, Sm–Tm, $0.1 \le x \le 0.5$. *Solid State Sci.* 2004;6:539–546.
111. Thorogood G. J, Orain P.-Y., Ouvry M., Piriou B., Tedesco T., Wallwork K. S., Herrmann J., James M. Structure, crystal chemistry and magnetism of rare earth calcium-doped cobaltates: $Ln_{2-x}Ca_xCoO_{4+\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). *Solid State Sci.* 2011;13:2113–2123.
112. Taguchi H., Kido H., Tabata T. Relationship between crystal structure and electrical property of K_2NiF_4 -type $(Ca_{1-x}Nd_{1+x})CoO_{4-d}$. *Physica B.* 2004;344:271–277.
113. Wang Y., Nie H., Wang S., Valshook V. $A_{2-\alpha}A_\alpha'BO_4$-type oxides as cathode materials for IT-SOFC (A = Pr, Sm; A' = Sr; B = Fe, Co). *Solid State Ionics.* 2006;60:1174–1178.
114. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen – Deficient Perovskites $LnBaCo_2O_{5+d}$, Closely Related to the "112" Structure. *J. Solid State Chem.* 1999 ; 142 : 247–260.
115. Anderson P. S., Kirk C. A., Knudsen J., Reaney I. M. West A. R. Structural characterization of $REBaCo_2O_{6-\delta}$ phases (RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho). *Solid State Sci.* 2005;7:1149–1156.
116. Zhang K., Ge L., Ran R., Shao Z., Lio S. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ as materials of oxygen permiation membranes and cathodes of SOFCs. *Acta Mater.* 2008;56:4876–4889.
117. Motin Seikh Md., Simon Ch., Caignaert V., Pralong V., Lepetit M. B., Boudin S., Raveau B. New Magnetic Transitions in the Ordered Oxygen-Deficient Perovskite $LnBaCo_2O_{5.50+\delta}$. *Chem. Mater.* 2008;20:231–238.

118. Kim J.-H., Kim Y., Connor P. A., Irvine J., Bae J., Zhou W. Structural, thermal and electrochemical properties of layered perovskite $SmBaCo_2O_{5+\delta}$, a potential cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. J. *Power Sources.* 2009;194:704–711.
119. Rautama E.-L., Caignaert V. Boullay Ph., Kundu Asish K., Pralong V., Karppinen M., Ritter C., Raveau B. New Member of the "112" Family, $LaBaCo_2O_{5.5}$: Synthesis, Structure, and Magnetism. *Chem. Mater*. 2009;21:102–109.
120. Aksenova T. V., Gavrilova L. Yu., Yaremchenko A. A., Cherepanov V. A., Kharton V. V. Oxygen nonstoichiometry, thermal expansion and high-temperature electrical properties of layered $NdBaCo_2O_{5+\delta}$ and $SmBaCo_2O_{5+\delta}$. *Mat. Res. Bull.* 2010; 45:1288–1292.
121. Аксенова Т. В., Гаврилова Л. Я., Цветков Д. С., Воронин В. И., Черепанов В. А. Кристаллическая структура и физико-химические свойства слоистых перовскитоподобных фаз $LnBaCo_2O_{5+\delta}$. *Журнал физической химии.* 2011;85(3):493–499.
122. Gillie L. J., Hadermann J., Hervieu M., Maignan A., Martin C. Oxygen Vacancy Ordering in the Double-layered Ruddlesden-Popper Cobaltite $Sm_2BaCo_2O_{7-\delta}$. *Chem. Mater.* 2008;20:6231–6237.
123. Siwen L., Yufang R. The synthesis and physical properties of the new layered lanthanide alkaline earth cobalt oxides [$Ln_2MCo_2O_7$ (Ln = Sm, Gd; M = Sr, Ba)]. *Mater. Res. Bull.* 1994;29(9):993–1000.