



## بررسی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات پروسکایت $LaMn_{1-x}Co_xO_3$

$$(x = 0.10, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0)$$

احمد قلی‌زاده\*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان

(دریافت مقاله: ۹۲/۴/۲۲، نسخه نهایی: ۹۲/۸/۱۸)

**چکیده:** در این کار، خواص ساختاری و مغناطیسی ترکیب‌های  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  ( $x = 0.10, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ ) بررسی شدند. بررسی‌های ساختاری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو  $X$ ، شاهدهی برای یک ساختار لوزی رخ با گروه فضایی  $R-3c$  است. افزایش خیلی کم حجم شبکه‌ای برای مقادیر  $x \leq 0.5$  پیشنهاد می‌کند که جانشینی  $Co$  در شبکه به صورت  $Co^{+2}$  صورت گرفته است درحالی‌که کاهش شدید حجم  $x > 0.5$  دال بر این است که جانشینی  $Co$  در شبکه به صورت  $Co^{+3}$  صورت گرفت. نتایج اندازه‌گیری‌های مغناطیسی، برهم‌کنش فرومغناطیسی شدید  $Mn^{+4} - Co^{+2}$  در گستره‌ی تراکم  $(0.0 < x \leq 0.5)$  را نشان می‌دهند درحالی‌که برهم‌کنش پادفرومغناطیسی  $Co^{+3} - Co^{+2}$  و  $Mn^{+3} - Co^{+3}$  بتدریج در تراکم‌های بالاتر  $Co$  جایگزین می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** ترکیبات منگنات - کباتایت؛ تبدیل شبکه‌ای شش‌گوشی به لوزی‌رخ؛ برهم‌کنش‌های مغناطیسی

### مقدمه

نیز مقایسه با نمونه‌ی پادفرومغناطیس  $LaMn(Co)O_3$  نارسانا می‌توان توضیح داد. در این ترکیبات، گذار فرو-پارا که با یک گذار رسانا-نارسانا در زیر دمای کوری رخ می‌دهد ( $100 < T_C < 350$ ) با توجه به برهم‌کنش تبدالی دوگانه بین یون‌های  $Mn^{+4} - Mn^{+3}$  ( $Co^{+3} - Co^{+4}$ ) توضیح داده شده است. این در حالی است که خاستگاه رفتار فلزگونه‌ی فرومغناطیس قوی در نمونه‌های بس بلور  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ ، پیدایش برهم‌کنش‌های فرومغناطیس  $Mn^{+4} - Mn^{+3}$  یا  $Mn^{+4} - Co^{+2}$  گزارش شده است [۴]. نمونه‌های بس بلور  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  که در آن برای  $x$  مقادیر ۰.۱۰، ۰.۲۵، ۰.۵، ۰.۷۵ و ۱.۰ انتخاب شد به روش سیترا تهیه شدند و خواص ساختاری و مغناطیسی این ترکیبات به منظور تعیین دقیق نوع برهم‌کنش‌های موجود بررسی شدند.

ترکیب  $LaMn(Co)O_3$  یک نارسانا پادفرومغناطیس است چون فاقد  $Mn^{+4}$  ( $Co^{+4}$ ) است، جانشینی یون  $La$  با عنصر دوظرفیتی مانند  $Sr$ ، یون‌های  $Mn(Co)$  سه ظرفیتی، به مخلوطی از یون‌های  $Mn^{+3}$  و  $Mn^{+4}$  ( $Co^{+3}$  و  $Co^{+4}$ ) تبدیل می‌شوند [۱]. ترکیبی از یون‌های کبات و منگنز را با نام منگنات-کباتایت با فرمول عمومی  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  می‌شناسند. آزمایش‌های انجام شده روی نمونه‌های بس بلور  $La_{1-y}M_yMn(Co)O_3$ ، رفتار عایق گونه پادفرو-مغناطیس را در مقادیر کم و زیاد  $y$ ، و رفتار فرومغناطیس فلزگونه‌ی را در غلظت  $y \approx 1/3$  نشان می‌دهد [۲-۳]. خواص مغناطیسی این دسته از ترکیبات را با مشاهده‌ی تغییرات منحنی‌های مغناطش (در مورد وجود برهم‌کنش‌ها و نظم‌های موجود) و مغناطومت (پیدایش رفتار فلزی)  $La_{1-y}M_yMn(Co)O_3$  و

\* نویسنده مسئول، تلفن-نمبر: ۵۲۳۵۳۱۳ (۰۲۳۲)، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir; ah\_gh1359@yahoo.com

## روش بررسی

نمونه‌های  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  که به ترتیب  $x$  در آن‌ها برابر است با ۰٫۱۰، ۰٫۲۵، ۰٫۵، ۰٫۷۵ و ۱٫۰، به روش سیترات تهیه شدند. مواد اولیه استفاده شده در ساخت این پروسکایت‌ها، نمک‌های  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ،  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ،  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  و اسید سیتریک، به‌عنوان عامل تعلیقی از شرکت مرک خریداری شده است. بنابر این روش، محلولی از نمک‌های نیترات لانتانیم، نیترات منگنز، نیترات کبالت و اسید سیتریک به نسبت‌های مولی معین در ۲۰ میلی‌لیتر آب تهیه شد (جدول ۱). یک مول اسید سیتریک استفاده شده در این روش برابر است با مجموع مول یون‌های نیترات است [۵]. تمامی محاسبات برای تهیه ۳ گرم کاتالیزور انجام شد. الگوهای پراش پرتو  $X$  پودری برای نمونه‌ها با استفاده از سیستم  $Bruker$  با تابش  $CuK\alpha$  در دمای اتاق با دقت  $2\theta = 0.06^\circ$  ثبت شد. تحلیل سرشتی‌های ساختاری الگوهای پراش پرتو  $X$  نمونه‌ها شامل درصد فازهای ناخالصی، محاسبه پارامترهای شبکه‌ای یاخته‌ی یک‌ه با استفاده از نرم افزارهای  $Fullprof$  و  $Xpert$  به روش ریت ولد انجام شد. اندازه دانه‌ها با استفاده از  $TEM$  بدست آمد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها با اندازه‌گیری حلقه پسماند در دمای  $10K$  و در میدانی تا  $5T$  و نیز اندازه‌گیری مغناطش برحسب دما از  $10K$  تا  $400K$  در میدان مغناطیسی اعمال شده  $0.1T$  ( $1000 Oe$ ) با یک  $Quantum Design MPMS Squid magnetometer$  بررسی شد.

## بحث و بررسی

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده در این پژوهش، پس از ۵ ساعت کلسینه شدن در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی-گراد، در شکل ۱ نشان داده شد. نتایج حاصل از الگوی پراش

نشان می‌دهد که در تمامی نمونه‌ها فاز پروسکایت با ساختار لوزی رخ و گروه فضایی  $R-3c$  تشکیل شده‌است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، تشکیل فازهای ناخالصی را نمی‌کند. نتایج نشان می‌دهد که بهترین برازش با کمترین اختلاف انجام شده‌است. با توجه به گزارش‌های پیشین در مورد ساختار و گروه فضایی ترکیبات  $LaMnO_3$  و  $LaCoO_3$  با ساختار لوزی رخ و گروه فضایی  $R-3c$  می‌توان صحت برازش الگوهای پراش نمونه‌ها را به وسیله‌ی ساختار لوزی رخ و گروه فضایی  $R-3c$  نتیجه گرفت [۶، ۷]. شاخص‌های میلر دسته صفحات ساختار شش‌گوشی در محل قله‌های متناظر الگوی پراش ترکیب  $LaMnO_3$  نوشته شده است.

به‌طور کلی ساختار لوزی رخ به‌عنوان یاخته‌ی یک‌ه‌ی ساختار شش‌گوشی است و در بلورشناسی لازم است ساختارهای یک‌ه، موضوع بحث باشد. مرسوم است که نخست الگوهای پراش به‌وسیله‌ی ساختار شش‌گوشی برازش شوند و سپس پارامترهای شبکه‌ای ساختار لوزی رخ با استفاده از روابط تبدیل از پارامترهای شبکه‌ای شش‌گوشی محاسبه شود. روابط تبدیل در معادلات زیر داده شده‌اند.

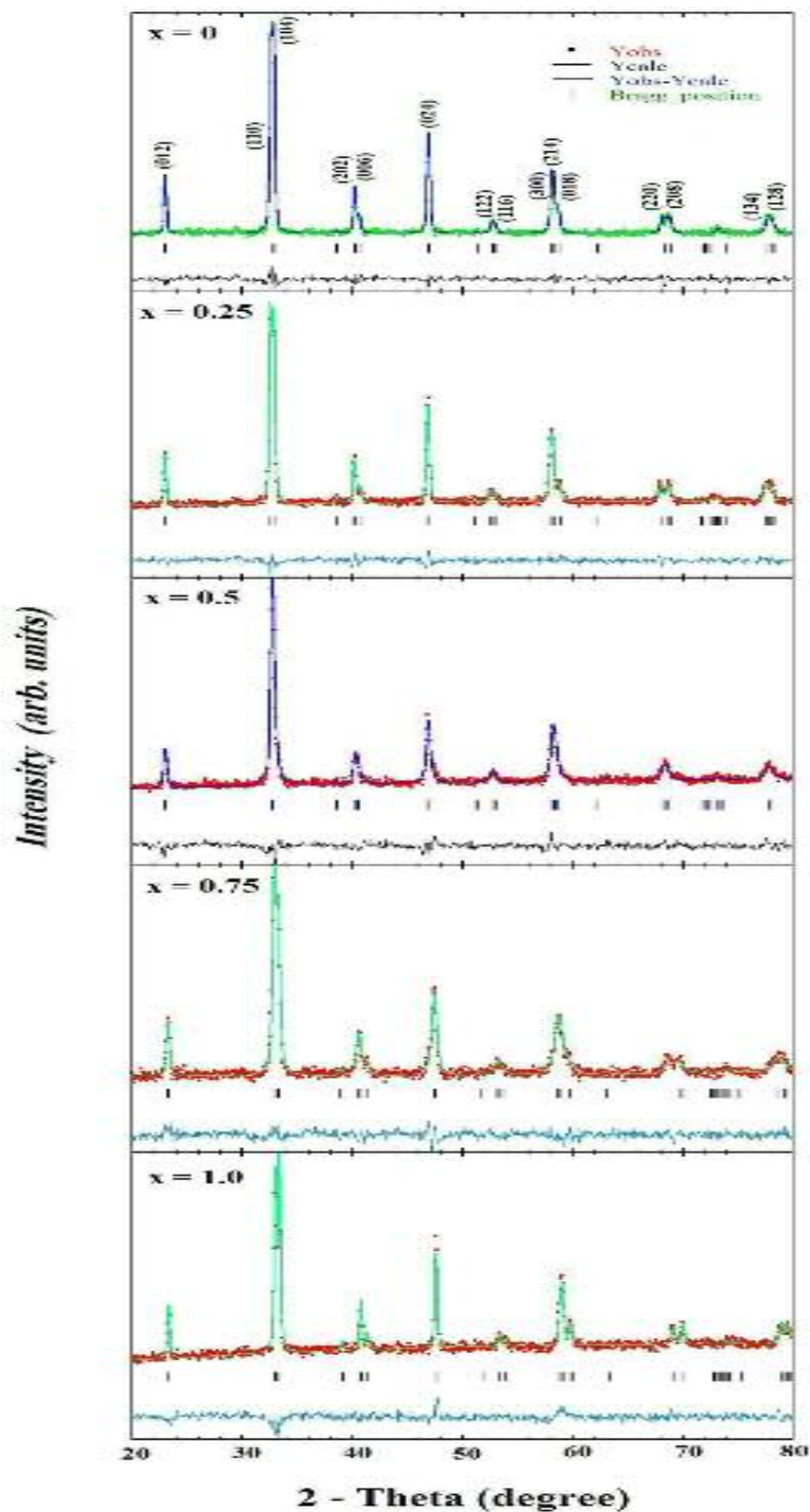
$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a_H}\right)^2}} \quad (1)$$

$$a_r = \frac{1}{3}\sqrt{3a_H^2 + c^2}$$

که در آن‌ها  $a_r$  و  $\alpha$  عبارتند از پارامترهای شبکه‌ی یاخته‌ی یک‌ه لوزی رخ و  $c$  و  $a_H$  پارامترهای شبکه‌ی یاخته‌ی یک‌ه‌ی شش‌گوشی.

جدول ۱ نسبت‌های مولی محاسبه شده از مواد اولیه برای تهیه‌ی نمونه‌های  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ 

نمونه	مول اسید سیتریک	مول $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	مول $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	مول $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$x = 0.1$	۰٫۰۶۲۰	۰٫۱۲۴	۰٫۱۲۴	-
$x = 0.25$	۰٫۰۶۲۰	۰٫۱۲۳۵	۰٫۰۹۳	۰٫۰۳۱
$x = 0.5$	۰٫۰۶۱۵	۰٫۱۲۳	۰٫۱۳	۰٫۰۶۱۵
$x = 0.75$	۰٫۰۶۱۳	۰٫۱۲۳	۰٫۰۳۱	۰٫۰۹۲
$x = 1.0$	۰٫۰۶۱۰	۰٫۱۲۲	-	۰٫۱۲۲

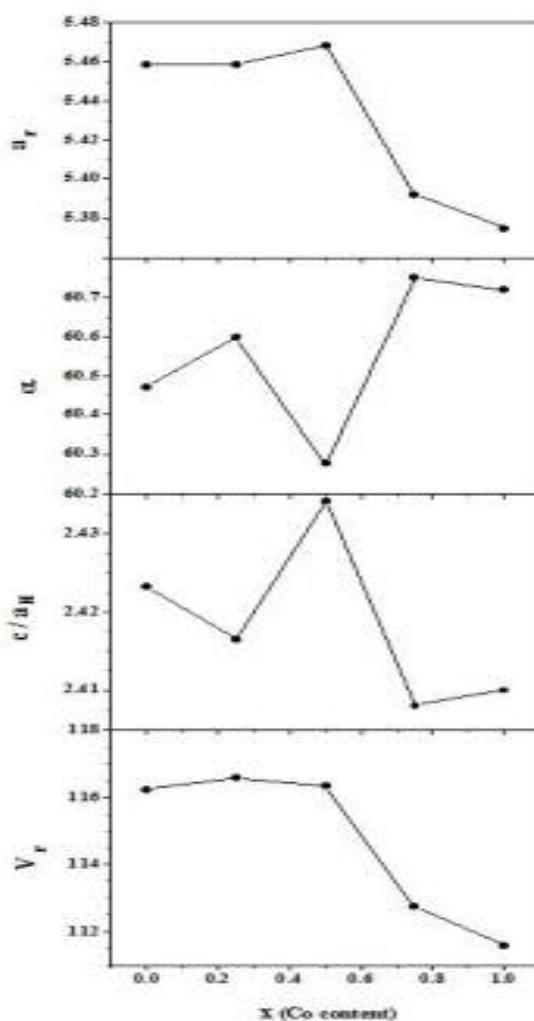


شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  که در آن‌ها x با مقادیر ۰، ۰،۲۵، ۰،۵، ۰،۷۵ و ۱،۰ برابر است. نقطه‌ها، داده‌های خام مربوط به الگوی پراشی را نمایش می‌دهند. خط پر، الگوی پراش محاسبه شده را نمایش می‌دهد. خطوط عمودی، مکان قله‌های براگ را به ترتیب برای ساختارهای شش‌گوشی با گروه فضایی  $R\bar{3}c$  نشان می‌دهند. پایین‌ترین منحنی، اختلاف بین الگوی پراش داده‌های خام و محاسبه شده است.

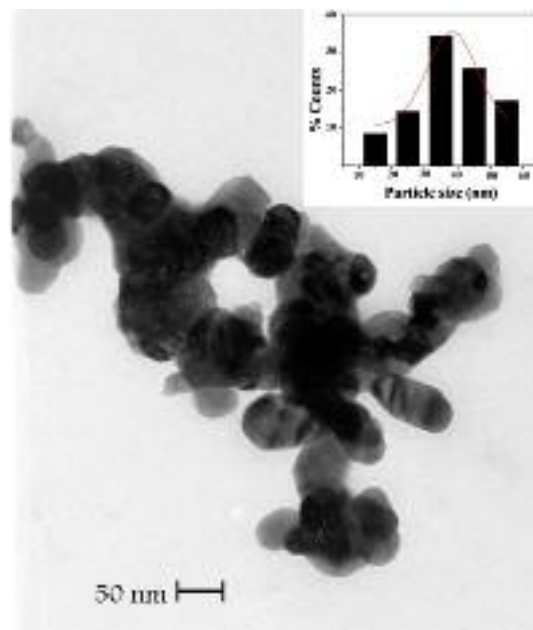
و اپیچش ساختار لوزی رخ به ساختار مکعبی است. ساختار مکعبی کامل با  $\alpha = 60^\circ$  (یا  $c/aH = 2.45$ ) به دست می‌آید، بنابراین نمونه‌ی  $x = 0.5$  با مقدار  $\alpha$  نزدیک به  $60^\circ$  و مقدار  $ar$  بزرگتر، به دلیل کاهش اثر یان-تلر ناشی از کاهش  $Mn^{+3}$  ساختاری نزدیک به مکعبی دارد. بهتر است که این ساختارهای نزدیک به مکعبی را به صورت شبه مکعبی تعریف کنیم. این پدیده قبلاً در مورد ساختار  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  نیز با کاهش اندازه‌ی ذرات مشاهده شده‌است که به کاهش اثر یان-تلر در این ترکیبات نسبت داده شده‌است [۶].

تصویر TEM در شکل ۳ تشکیل نانو کاتالیزور با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. با رسم نمودار توزیع اندازه‌ی ذرات و برازش آن با توزیع لگاریتم نرمال، میانگین اندازه‌ی ذره برای  $LaMnO_3$  مقدار ۳۷ نانومتر به دست آمد.

نتایج پارامترهای شبکه‌ی  $ar$ ،  $c/aH$  و  $V_r$  ساختار لوزی رخ تمام نمونه‌ها به ترتیب در شکل ۲ بر حسب محتوای کبالت رسم شده‌اند. حجم یاخته‌ی یک‌گوشی سه برابر حجم یاخته یک‌گوشی لوزی رخ‌اند. عدم تغییر حجم شبکه‌ای برای نیمه‌ی اول سری  $x \leq 0.5$  را پیشنهاد می‌کند که جانشینی  $Co$  در شبکه به صورت  $Co^{+2}$  ( $70 pm$ ) صورت می‌گیرد. ولی کاهش شدید حجم برای نیمه دوم سری  $x > 0.5$  پیشنهاد می‌کند که جانشینی  $Co$  در شبکه به صورت  $Co^{+3}$  ( $60 pm$ ) انجام می‌شود. ولی برای تعیین دقیق نوع یون‌های  $Mn$  و  $Co$  باید ارتباطی بین نتایج ساختاری و مغناطیسی برقرار کرد. هر چند بنابر نتایج NMR گزارش شده در ترکیب  $LaMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$  در همسایگی هسته  $Mn^{+4}$  تعداد ۴، ۵ و ۶ هسته‌ی  $Co^{+2}$  قرار می‌گیرد که تعداد نزدیک‌ترین همسایه، ۶ هسته  $Co^{+2}$  است [۷]. تغییرات مشاهده شده در ثابت‌های شبکه، شاهده‌ی بر



شکل ۲ رفتار ثابت‌های شبکه‌ای  $ar$ ،  $\alpha$ ،  $c/aH$  و حجم واحد یک  $V_r$  نمونه‌های  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ .



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و نمودار ستونی توزیع اندازه‌ی ذرات کاتالیست  $LaMnO_3$ .

منحنی  $M-H$  نمونه‌ها، در شکل ۵ آورده شده است. مقادیر مغناطش اشباعی تمام نمونه‌ها از برازش منحنی  $M-T$  با معادله‌ی نزدیک شدن به اشباع [۱۰] با معادله زیر:

$$M(H) = M_s [1 - (A/H) - (B/H^2) - (C/H^3)] + \chi H + EH^{1/2} \quad (۲)$$

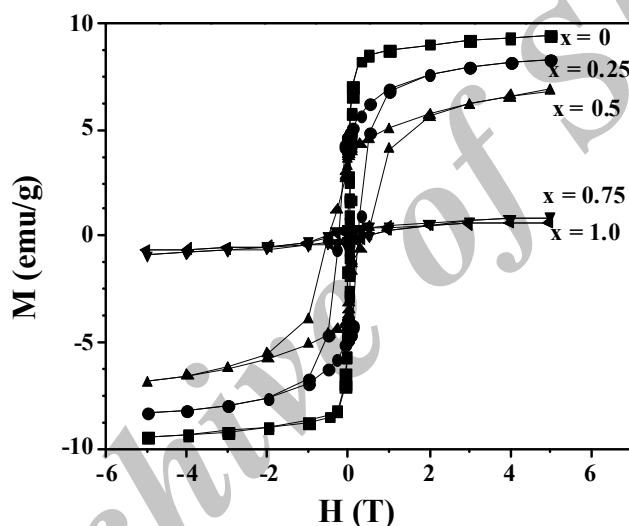
تعیین شد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده‌اند. در معادله‌ی (۲)،  $M_s$ ،  $A$ ،  $B$ ،  $C$ ،  $\chi$ ،  $E$  به ترتیب مغناطش اشباع، پارامتر نایکنواختی، فاکتور متناسب با  $K^x$  (ثابت ناهمسانگردی)، فاکتور متناسب با  $K^x$ ، پذیرفتاری و فاکتور موج اسپینی هستند. به عنوان مثال نتیجه برازش منحنی  $M-H$  با معادله‌ی (۲) برای نمونه‌ی متناظر با  $x = 0$  در شکل ۶ نشان داده شده است. مقادیر ثابت‌های معادله برای این ترکیب نیز در جدول مربوط به شکل قید شده است. چنانکه در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقادیر مغناطش اشباع نمونه‌ها با افزایش میزان کبالت، کاهش می‌یابد. همچنین مقادیر مغناطش اشباع سری اول جانشانی  $x \leq 0.5$  چندین برابر سری دوم  $x > 0.5$  هستند.

اندازه‌گیری‌های ساختاری، مغناطیسی و نتایج مرجع [۷]، جانشینی یون‌های  $Co^{2+}$  و  $Co^{3+}$  را با  $Mn$  به ترتیب برای  $x \leq 0.5$  و  $x > 0.5$  پیشنهاد می‌کنند. بنابراین می‌توان فرمول نمونه‌ی  $x = 0.5$  را به دلیل خنثایی بار به صورت  $La^{+3} Mn_{0.5}^{+4} Co_{0.5}^{+2} O_3^{-2}$  برآورد کرد. مقادیر بزرگتر

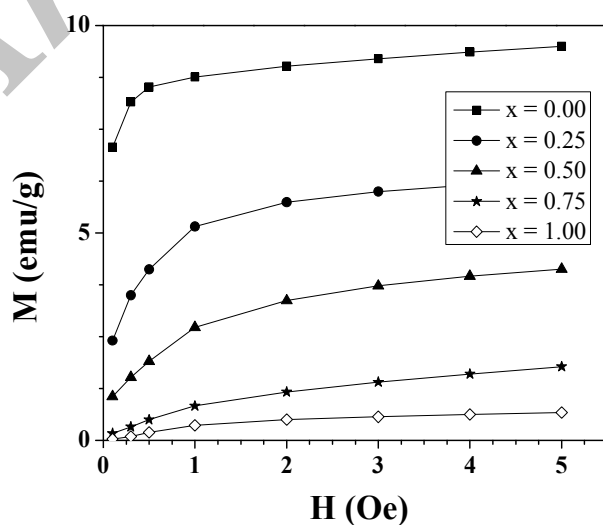
منحنی‌های پسماند نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. منحنی‌های، حلقه‌ی پسماند شکل  $S$  را نشان می‌دهند که عبارتند از یک میدان وادارندگی  $HC$  (تقاطع با محور  $x$ ) و یک مغناطش اشباع  $M_s$ . نتایج نشان می‌دهند که تمام نمونه‌ها رفتار فرومغناطیسی دارند. بنابر جدول ۲ مقادیر میدان وادارندگی  $HC$  برای نمونه‌های جانشان شده در مقایسه با  $x = 0$  خیلی بزرگتر است. مقادیر بزرگتر  $HC$  برای نمونه‌های جانشانی شده در مقایسه با  $x = 0$  ممکن است نتیجه‌ای از افزایش حوزه‌های مغناطیسی به خاطر افزایش حضور یون‌های  $Co$  باشد [۸]. ترکیب منگنایت خالص  $La^{3+} Mn^{3+} O_3^{-2}$  پادفرومغناطیس با ساختار راستگوشی است در حالیکه در این مورد، یک مولفه‌ی فرومغناطیسی با مقدار میدان وادارندگی کوچک و مغناطش بزرگ مشاهده می‌شود. بنابر مرجع [۹]، گرمادهی ترکیب  $LaMnO_3$  در هوا به تشکیل ترکیب  $LaMnO_{3+\delta}$  می‌انجامد که منجر به تشکیل تقریباً ۲۰٪ یون  $Mn^{+4}$  می‌شود. بنابراین تولید یون  $Mn^{+4}$  برای ترکیب  $LaMnO_{3+\delta}$  ناشی از گرمادهی در حضور اکسیژن هوا، منجر به برهم کنش تبدالی دوگانه شدید بین یون‌های  $Mn^{+3}$  -  $Mn^{+4}$  - شود که مقدار بزرگ مغناطش  $x = 0$  را توجیه می‌کند.

و دیگری برهم نهی نظم‌های پادفرمغناطیسی - فرومغناطیسی (اکثراً از  $Co^{+3}-Co^{+2}$  و یا  $Mn^{+3}-Co^{+3}$ ) برای  $x > 0.5$  منحنی‌های مغناطش برحسب دمای نمونه‌ها در میدان  $T$  ۰٫۱ در شکل ۷ آمده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که تمام نمونه‌ها رفتار فرومغناطیسی دارند. مقادیر دمای کوری نمونه‌ها از مشتق اول منحنی  $M-T$  به دست می‌آیند (جدول ۲). نتایج نشان می‌دهند که دمای کوری تا  $x = 0.5$  افزایش و سپس کاهش می‌یابد که بر حسب تغییرات ضریب برهم کنش تبادلی ناشی از تغییرات یون مغناطیسی  $Co^{+2}$  توضیح داده می‌شود.

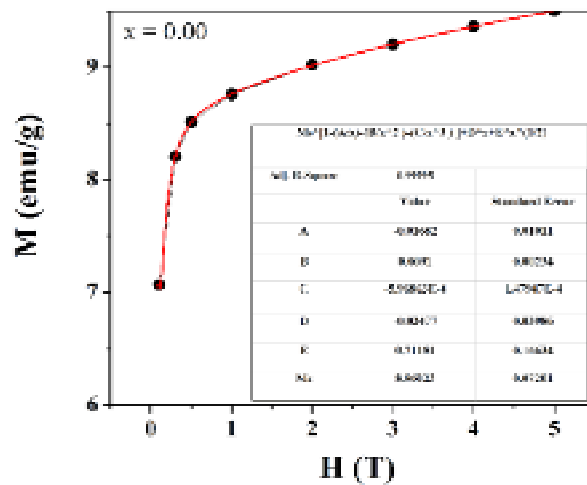
مغناطش  $x = 0.10$  در مقایسه با  $x = 0.25, 0.50$  را می‌توان از شدیدتر بودن برهم کنش تبادلی دوگانه بین یون‌های  $Mn^{+4} - Mn^{+3}$  در مقایسه با برهم کنش فرومغناطیسی  $Co^{+2} - Co^{+2}$  دانست [۸]. حضور  $Co^{+3}$  برای  $x > 0.5$  منجر به یک برهم کنش پادفرو با  $Mn^{+4}$  و یا با  $Co^{+2}$  می‌شود. بنابراین مقادیر کوچک مغناطش ۱٫۰،  $x = 0.75$  ناشی از یک برهم نهی از رفتار فرومغناطیسی-پادفرمغناطیسی است که در تعدادی از گزارش‌های قبلی نیز مشاهده شده‌اند [۸ و ۱۱]. بنابراین دو رژیم در حالت منظم در  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  وجود دارد: یکی فرومغناطیسی قوی  $Mn^{+4}-Co^{+2}$  و  $Mn^{+4}-Mn^{+3}$  برای  $x \leq 0.5$



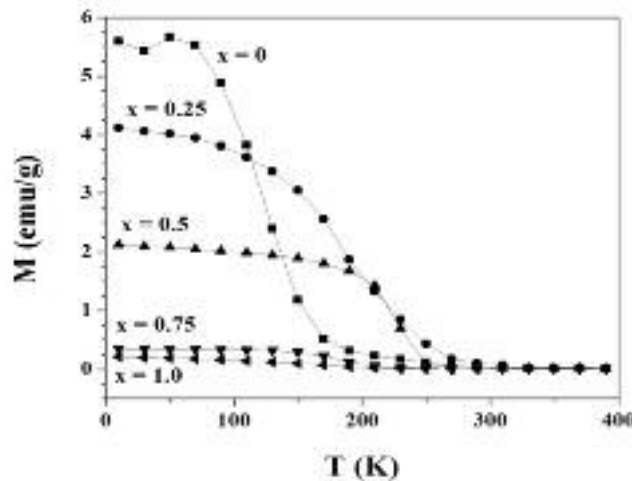
شکل ۴ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌های  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  در  $10 K$ .



شکل ۵ منحنی  $M-H$  برای نمونه‌های  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  در  $10 K$ .



شکل ۶: برازش منحنی  $M-H$  برای نمونه‌های  $LaMnO_3$  در  $10\text{ K}$ .



شکل ۷: منحنی مغناطش برحسب دما برای نمونه‌های  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ .

جدول ۲: مقادیر پارامترهای مغناطیسی نمونه‌های  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$

Sample	$M_S(10\text{ K})$ (emu/g)	$H_C(10\text{ K})$ (Oe)	$M_r(10\text{ K})$ (emu/g)	$T_C$ (K)
$x = 0.0$	۸,۹۶	۹۰	۱,۵۰	۱۳۰
$x = 0.25$	۷,۳۴	۲۷۳۰	۳,۴۸	۱۸۴
$x = 0.5$	۴,۲۱	۴۳۱۰	۲,۳۲	۲۳۰
$x = 0.75$	۱,۲۹	۵۰۴۰	۰,۳۰	۱۷۹
$x = 1.0$	۰,۵۴	۴۳۱۰	۰,۲۳	۱۶۹

#### برداشت

نتایج الگوهای پراش پرتو  $X$  حاکی از تشکیل ساختار لوزی رخ با گروه فضایی  $R-3c$  است. اندازه‌گیری‌های ساختاری و مغناطیسی، جانشینی یون‌های  $Co^{2+}$  و  $Co^{3+}$  را با  $Mn$  به

ترتیب برای  $x \leq 0.5$  و  $x > 0.5$  پیشنهاد می‌دهند که می‌توان نتیجه گرفت که دو رژیم یکی فرومغناطیس قوی برای  $x \leq 0.5$  و دیگری و برهم‌نهی پادفرومغناطیسی- فرومغناطیسی برای  $x \geq 0.5$  وجود دارند.

## قدردانی

اینکار با پشتیبانی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران ریاست جمهوری با شماره گرت ۹۰۰۰۷۲۲۸ انجام شد.

## مراجع

- Samples*” Crystal Research and Technology 45 (2010) 1064.
- [6] L. da Conceicao, Nielson F.P. Ribeiro, Mariana M.V.M. Souza, “*Synthesis of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  powders by polymerizable complex method: Evaluation of structural, morphological and electrical properties*” *Ceramics International* 37 (2011) 2229–2236.
- [7] V. Prochazka, et al., “*NMR study of  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  perovskites*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) e12–e15.
- [8] G. Pecchi, C. Campos, O. Pena, L. E. Cadus, “*Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides  $LaMn_{1-y}Co_yO_3$  ( $y = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$ )*” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 282 (2008) 158–166.
- [9] Y.D. Zhao, J. Park, R. J. Jung, H. J. Noh, S. J. Oh, “*Structure, magnetic and transport properties of  $La_{1-x}Bi_xMnO_3$* ” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 280 (2004) 404–411.
- [10] R. Groessinger, “*A Critical Examination of the Law of Approach to Saturation*” *physica status solidi (a)* 66 (1981) 665.
- [11] G. Pecchi, C. Campos, O. Pena, “*Thermal stability against reduction of  $LaMn_{1-y}Co_yO_3$  perovskites*” *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 846–853.
- [1] I. P. Nisha, S. Savitha Pillai, K.G. Suresh, M.R.Varma, “*Influence of Dy addition on the magnetocaloric effect of  $La_{0.67}Ca_{0.33}Mn_{0.9}V_{0.1}O_3$  ceramics*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 37–43.
- [2] C. Zener, “*Interaction between the s-shells in the transition metals: II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*” *Physical Review* 81 (1951) 403–406.
- [3] J. B. Goodenough, “*Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[La, M(II)]MnO_3$* ” *Physical Review* 100 (1955) 564–573.
- [4] V.A. Ryzhov, et al., “*Comparative study of heterogeneous magnetic state above  $T_C$  in  $La_{0.82}Sr_{0.18}CoO_3$  cobaltite and  $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$  manganite*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 3432–3436.
- [5] M. Khazaei, A. Malekzadeh, F. Amini, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, “*Effect of Citric Acid Concentration as Emulsifier on Perovskite Phase Formation of Nano-Sized  $Sr(Mn \text{ or } Co)O_3$* ”