

بررسی اثر دمای بازپخت بر روی ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی و

مغناطیسی منگنایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$

مهین اشراقی^۱، محبوبه روشن‌مهر^۱، پرویز کاملی^{۲*} و فاطمه خادمی^۲

^۱گروه فیزیک دانشگاه پیام نور، ایران

^۲دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده

در این پژوهش نمونه منگنایت با فرمول اسمی $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ به روش سل ژل و به کمک مایکروویو تهیه و در دماهای گوناگون پخت شد. ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها با پراش سنجی پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و ویژگی‌های مغناطیسی با اندازه‌گیری پذیرفتاری مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفتند. آنالیز XRD نشان می‌دهد که فاز تقریباً خالص مورد نظر در نمونه‌ها شکل گرفته است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FESEM) نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت از ۶۰۰ به ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، میانگین اندازه ذرات از حدود ۵۰ نانومتر تا میکرومتر افزایش پیدا می‌کند. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دمای بازپخت، پهنای دمای گذار پارامغناطیس به فرومغناطیس، برای تمام نمونه‌ها کاهش و اندازه پذیرفتاری مغناطیسی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین در منحنی مقاومت برحسب دمای نمونه‌های با ابعاد میکرومتر قله‌های مربوط به گذار درون‌دانه‌ای و بین‌دانه‌ای دیده می‌شود، در صورتی که در نمونه با ابعاد نانومتر گذار درون‌دانه‌ای دیده نمی‌شود. این رفتار به اثرات سطحی مربوط می‌شود.

کلیدواژگان: منگنایت، اندازه ذرات، پذیرفتاری مغناطیسی ac، مقاومت الکتریکی

مقدمه

در این سال‌ها پژوهش‌ها بر روی ترکیب‌های ویژه‌ای با عنوان منگنایت‌ها به شدت گسترش یافته است [۱-۳]. منگنایت‌ها دسته‌ای از اکسیدهای منگنز با ساختار بلوری پروسکایت می‌باشند. منگنایت‌ها ترکیباتی با همبستگی زیاد میان الکترون‌ها هستند که این باعث پیچیدگی فیزیک حاکم بر آن‌ها می‌شود [۴]. در نمودار فازی آن‌ها متغیرهای بسیاری وجود دارد که تغییر هر کدام از آن‌ها ویژگی‌های منگنایت‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵]. در این موارد گذارهای گوناگونی باهم رخ می‌دهند که ویژگی‌های ناهنجار آن‌ها بیشتر پیرامون این گذار فاز دیده می‌شود.

بررسی تجربی ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی این ترکیبات اولین بار در سال ۱۹۵۱ صورت گرفت [۶]. از سال ۱۹۹۴ دور تازه‌ای از پژوهش‌ها بر روی منگنایت‌های پایه لانتانیم با بررسی ترکیب $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) آغاز شد. داشتن دمای کوری (T_c) نسبتاً بالا و نزدیک به دمای اتاق و همچنین بالاترین دمای گذار بین منگنایت‌ها در این ماده باعث افزایش پتانسیل‌های کاربردی آن شده است [۷]. ویژگی‌های اصلی منگنایت‌ها با عوامل زیادی مانند میزان و نوع آلیش، شعاع یونی عناصر جایگزین شده، میدان مغناطیسی و ... تغییر می‌کند. این ترکیبات توانایی جالب توجهی دارند و برای کاربردهای گوناگونی همانند حافظه‌های مغناطیسی، حسگر میدان مغناطیسی، حسگر فشار، هد مغناطیسی،

می‌شود. به‌نظر می‌رسد در این حالت و به‌ویژه در قسمت نهایی فرآیند، همه جای نمونه گرمای یکسانی را دریافت نمی‌کند. استفاده از گرمادهی توسط مایکروویو این امکان را فراهم می‌کند که همه جای محلول به‌صورت یکنواخت گرم شده و فرآیند احتراق به‌شکل همگن‌تری انجام شده و پودر حاصل دارای خلوص و همگنی بهتری باشد. لذا محلول به‌دست آمده را برای حرارت دهی، داخل اجاق ماکروویو (مدل LG با توان ۵۰۰ وات) قرار دادیم. محلول پس از یک ساعت خشک شده و سپس آتش می‌گیرد. بدین ترتیب پودر اولیه به‌دست می‌آید. پودر به‌دست آمده را آسیاب دستی می‌کنیم و در دمای 450°C به‌مدت دو ساعت حرارت دهی می‌کنیم. سپس نمونه را چند بخش کرده و در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت ۶ ساعت باز پخت می‌کنیم.

برای آنالیز فازی نمونه‌ها، الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتوی ایکس با لامپ مسی (با طول موج $1/5406$ آنگستروم) مدل XPERT ساخت شرکت فیلیپس فراهم شد. ریزساختار نمونه‌ها با یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) ساخت شرکت Hitachi در دانشگاه تهران مورد بررسی قرار گرفت. پذیرفتاری مغناطیسی ac نمونه‌ها برحسب دما در فرکانس ۳۳۳ هرتز با یک دستگاه پذیرفتاری سنج ساخت شرکت Lake-Shore مدل ۷۰۰۰ و مقاومت الکتریکی نمونه‌ها به‌روش معمول چهار میله‌ای (four point probe)، که با یک دستگاه یخچال مداربسته ساخت شرکت Leybold خنک می‌شد، اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

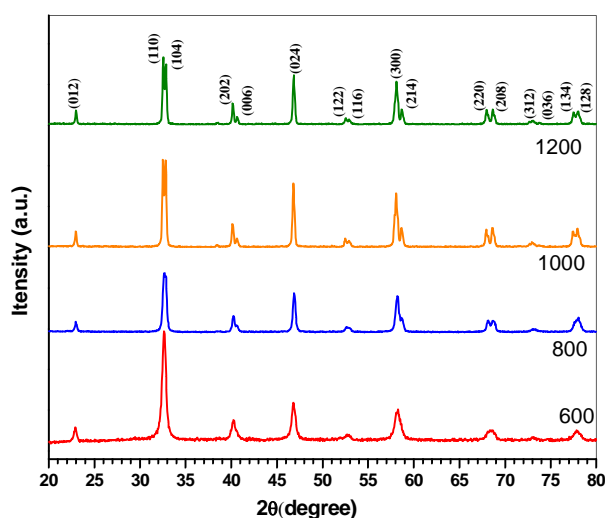
شکل ۱ الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه‌های باز پخت شده در دماهای گوناگون را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود فاز خالص مورد نظر مطابق با کارت استاندارد به شماره (JCPDS 047-0444) شکل گرفته است و در حد دقت دستگاه، ناخالصی وجود ندارد.

یخچال مغناطیسی و جاذب امواج از آن‌ها بهره گرفته می‌شود [۸ و ۹].

انتظار می‌رود که اندازه دانه‌ها در حد نانومتر تأثیر بسیاری بر ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی این ترکیبات داشته باشد. لو و همکارانش اثر اندازه ذرات را بر ویژگی‌های فیزیکی ترکیب $\text{La}_{0.85}\text{Na}_{0.1}\text{MnO}_3$ مورد بررسی قرار دادند. یافته‌های آن‌ها نشان می‌دهد که با کاهش اندازه ذرات، مقاومت الکتریکی افزایش، مغناطش کاهش و دمای گذار عایق به فلز به‌سمت دماهای کمتر جابجا می‌شود [۱۰]. کندو و همکاران نشان دادند که با کاهش اندازه ذرات به محدوده نانومتری رفتار شیشه اسپینی در ترکیب $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ از بین می‌رود [۱۱]. ما در این پژوهش اثر دمای بازپخت یا به‌عبارت دیگر اثر اندازه ذرات را بر ویژگی‌های فیزیکی ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ بررسی کرده‌ایم.

روش کار و دستگاه‌ها

در این پژوهش ترکیب $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ به‌روش سل-ژل و گرمادهی توسط مایکروویو تهیه شد. نخست محلول اولیه شامل محلول نیترات‌ها را فراهم می‌آوریم. مقادیر مورد نظر از نیترات‌های لانتانیوم، منگنز و استرانسیوم را بر پایه فرمول مورد نظر توزین و در حجم کمینه از آب یون زدایی شده بر روی همزن مغناطیسی و دمای 40°C حل می‌کنیم. محلول پایه شامل محلول اتیلن گلیکول است که محلول نیترات‌ها را به آن می‌افزاییم. در نهایت محلول اسیدسیتریک تهیه‌شده در دمای 40°C را به محلول مرحله قبل اضافه می‌کنیم. نسبت مولی اتیلن گلیکول و اسید سیتریک به مجموع یون‌های فلزی ۱:۳ انتخاب شد. pH محلول به‌دست آمده حدود یک بود. این مرحله از کار مشابه روشی است که قبلاً برای ساخت ترکیب‌های مشابه به‌کار برده شده بود [۱۲]. در روش سل-ژل با افزایش دمای همزن مغناطیسی، محلول خشک شده، فرآیند احتراق صورت گرفته و پودر اولیه حاصل



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های بازپخت شده در دماهای گوناگون که بر روی الگوها آمده است.

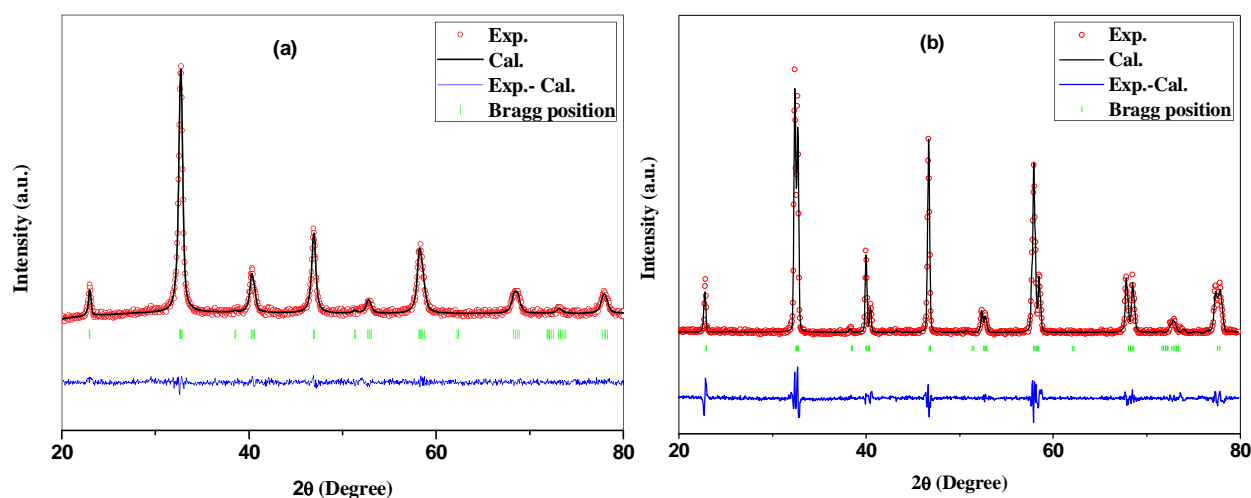
برای تمام نمونه‌ها نشان می‌دهد. پارامترهای شبکه به دست آمده برای نمونه‌ها در حدود $a = 5.493 \text{ \AA}$ ، $b = 5.493 \text{ \AA}$ و $c = 13.352 \text{ \AA}$ است که با مقدار گزارش شده دیگران: $a = 5.531 \text{ \AA}$ ، $b = 5.539 \text{ \AA}$ و $c = 13.347 \text{ \AA}$ تا حدود زیادی مطابقت دارد [۹].

شکل ۳ تصاویر FESEM نمونه‌های بازپخت شده در دماهای گوناگون را نشان می‌دهد. مطابق شکل اندازه ذرات نمونه پخت شده در دمای 600°C در حدود 50 نانومتر است و با افزایش دمای بازپخت ذرات به هم جوش خورده و اندازه ذرات بزرگ‌تر شده و به حد میکرون می‌رسد. لازم به ذکر است که اندازه ذرات به دست آمده از تصاویر FESEM، بزرگ‌تر از اندازه بلورک‌های محاسبه شده از رابطه شرر است. این اختلاف به این دلیل است که هر ذره‌ای با توجه به اندازه‌اش می‌تواند از چند بلورک تشکیل شده باشد و رابطه شرر تنها میانگین اندازه بلورک‌ها را برآورد می‌کند.

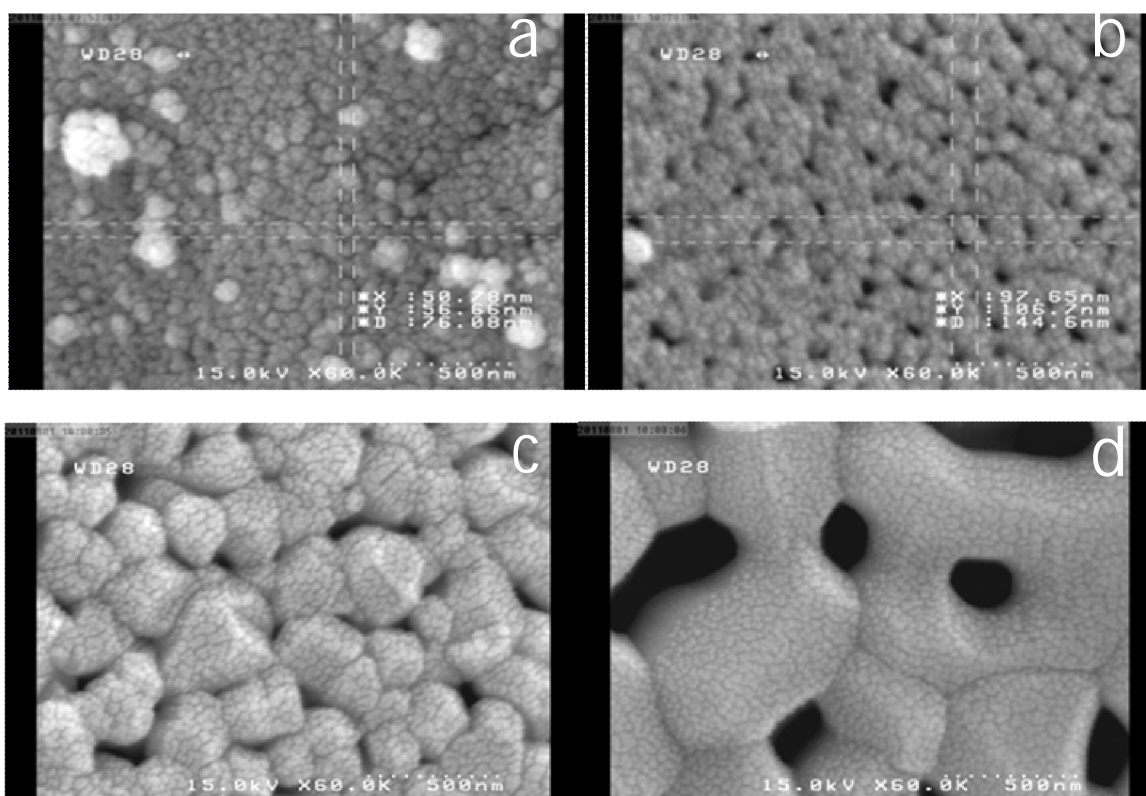
همچنین دیده می‌شود که با افزایش دمای بازپخت قله‌های روی هم مربوط به فاز شکل گرفته از هم جدا می‌شوند. معمولاً در نمونه‌های با ابعاد نانو قله‌ها پهن بوده و هم‌پوشانی قله‌ها وجود دارد. چنین رفتاری را دیگران نیز گزارش داده‌اند [۱۰، ۱۳ و ۱۴]. با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۱) اندازه بلورک‌ها محاسبه شد و به ترتیب مقادیر تقریبی 3 ± 2 ، 4 ± 3 ، 6 ± 3 و 6 ± 4 نانومتر برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 600 ، 800 ، 1000 و 1200 درجه سانتی‌گراد به دست آمد.

$$D = 0.9\lambda/\beta \cos\theta \quad (1)$$

در این رابطه λ طول موج پرتوی ایکس، β پهنا در نصف بیشینه قله و θ زاویه براگ است. تحلیل ریتولد نمونه‌ها با نرم‌افزار ULLPROF انجام شد. شکل ۲ تحلیل ریتولد نوعی را برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 600 و 1200°C نشان می‌دهد. این تحلیل شکل‌گیری ساختار لوزی‌وجه (Rhombohedral) با گروه فضایی R-3C را



شکل ۲. برازش الگوهای پراش پرتوی ایکس به روش ریتولد برای نمونه بازپخت شده در (a) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (b) $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.



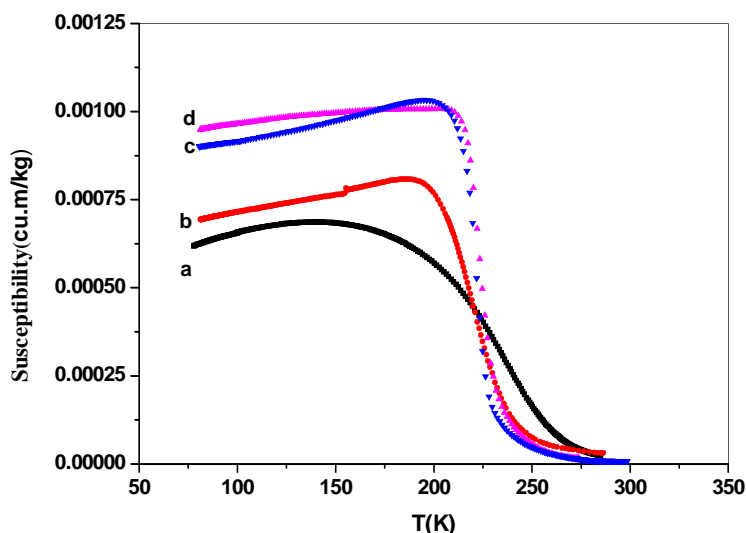
شکل ۳. تصاویر FESEM نمونه‌های بازپخت شده در دماهای مختلف، (a) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ و (d) $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت و افزایش اندازه ذرات، پهنای گذار پارامغناطیس به فرومغناطیس از مقدار حدود $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ برای نمونه بازپخت شده در دمای $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ به حدود $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ برای نمونه بازپخت شده در

شکل ۴ نمودارهای بخش حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی ac نمونه‌ها را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با کاهش دما همه نمونه‌ها گذار از حالت پارامغناطیس به فرومغناطیس را نشان می‌دهند. بررسی این نمودارها نشان

بنابراین با افزایش دمای بازپخت و به‌دنبال آن، افزایش اندازه ذرات، مغناطش افزایش پیدا می‌کند. همچنین با کاهش دمای اندازه‌گیری ابتدا بخش حجمی که نظم و دمای گذار بالاتری دارد به فاز فرومغناطیس گذار می‌کند و در ادامه با کاهش بیشتر دما بخش سطحی نظم مغناطیسی پیدا کرده و گذار کامل می‌شود. بنابراین در نمونه‌های با اندازه ذرات بزرگ، فرآیند گذار در بازه دمایی کمتری صورت می‌گیرد و پهنای گذار کاهش می‌یابد. این رفتار در نمونه‌های $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ که اخیراً توسط یادف و همکارانش مطالعه شده، دیده می‌شود [۱۷].

دمای 1200°C کاهش پیدا کرده و اندازه پذیرفتاری که متناسب با مغناطش است افزایش یافته است. این نتیجه با در نظر گرفتن اثرهای مرزدانه‌ها توجیه شدنی است. در نمونه‌های بس‌بلور دانه‌ای، هر دانه به دو بخش سطحی (برون‌دانه‌ای) و حجمی (درون‌دانه‌ای) تقسیم می‌شود. مرزدانه‌ها یا بخش سطحی به دلیل وجود لایه مغناطیسی مرده در سطح ذرات، مغناطش و دمای گذار پایین‌تری دارند، درحالی‌که قسمت حجمی ویژگی‌های نمونه توده را دارد [۱۵ و ۱۶]. در واقع با بزرگ شدن دانه‌ها بخش حجمی دانه که نظم و مغناطش بیشتری نسبت به سطح دارد و نیز سهم بیشتری در مغناطش دارد، افزایش می‌یابد.



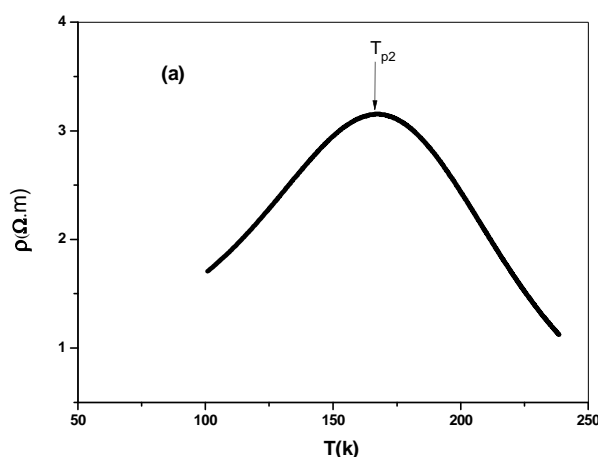
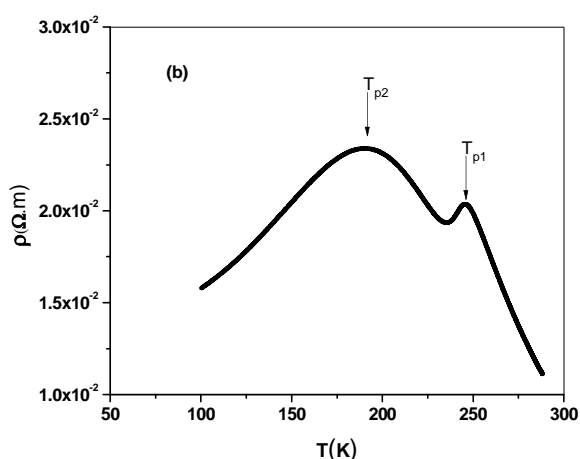
شکل ۴. نمودار تغییرات دمایی بخش حقیقی پذیرفتاری مغناطیسی ac نمونه‌های بازپخت شده در دماهای 600°C (a)، 800°C (b)، 1000°C (c) و 1200°C (d).

می‌گیرد و سپس مقاومت کاهش می‌یابد. این نوع رفتار در نمونه‌های بس‌بلور با اندازه ذرات گوناگون دیده شده و توسط مدل ژانگ توجیه شدنی است [۱۸ - ۲۰]. بر پایه این مدل در نمونه بس‌بلور دانه‌ای، هر دانه مانند یک سامانه دو فازی شامل سطح و درون‌دانه (body) در نظر گرفته می‌شود. بخش درون‌دانه ویژگی‌های نمونه‌های حجمی (bulk) را دارد، اما بخش سطحی از دیدگاه مغناطیسی و الکتریکی ضعیف است. ضعیف بودن ویژگی‌های سطحی به دلایل گوناگونی از جمله کامل نبودن پیوندها در سطح، ناخالصی شیمیایی، کاستی‌های شبکه و کمبود اکسیژن است. در این مدل قله اول در

برای بررسی ویژگی‌های الکتریکی نمونه‌ها، تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌ها برحسب دما اندازه‌گیری شد. شکل ۵ این تغییرات را برای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای گوناگون نشان می‌دهد. در نمونه بازپخت شده در دمای 600°C درجه سانتی‌گراد با کاهش دما مقاومت افزایش یافته و قله‌ای در دمای حدود 165 کلوین (T_{p2}) شکل گرفته و سپس مقاومت کاهش می‌یابد. در مقابل در نمونه پخت شده در دمای 1200°C درجه سانتی‌گراد مقاومت با کاهش دما افزایش یافته و قله کوچکی در دمای حدود 250 کلوین (T_{p1}) شکل گرفته و سپس با کاهش بیشتر دما قله دومی در دمای حدود 190 کلوین (T_{p2}) شکل

نمونه پخت شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بسیار بزرگ‌تر از نمونه پخت شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است، که دلیل آن نیز بی‌نظمی‌های سطحی بیشتر موجود در نمونه با اندازه ذرات کوچک‌تر و نبود اتصالات بین دانه‌های خوب در این نمونه است.

دمای بالاتر که منطبق بر دمای گذار پارامغناطیس-فرومغناطیس است، مربوط به گذار عایق-فلز ذاتی است که ناشی از درون‌دانه است، اما قله دوم مربوط به تونل‌زنی بین‌دانه‌ها است [۱۸]. پس قله اول در نمونه‌های بازپخت شده در دماهای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل چیرگی اثرهای قسمت سطحی دیده نمی‌شود. همچنین مقاومت



شکل ۵. نمودار تغییرات مقاومت برحسب دمای نمونه‌های بازپخت شده در دماهای (a) ۶۰۰ °C و (b) ۱۲۰۰ °C.

تشکر و قدردانی

از حمایت‌های مالی دانشگاه پیام نور برای انجام این پروژه کمال تشکر را داریم.

منابع

- [1] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomika, T. Arioma, Y. Tokura, Structural phase transition induced by an external magnetic field, *Nature* 373 (1995) 407.
- [2] L.B. Duan, J.M. Liu, H.T. Zhu, W.C. Geng, H.Y. Xie, Structure and magnetization studies of $\text{Nd}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ system, *Physica B* 406 (2011) 4682.
- [3] R. Dudric, F. Goga, M. Neumann, S. Mican, R. Tetean, Magnetic properties and magnetocaloric effect in $\text{La}_{1.4-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ perovskites synthesized by sol-gel method, *Journal of Materials Science* 47 (2012) 3125.
- [4] J.M.D. Coey, M. Viret, S. Von Molnár, Mixed-valence manganites, *Journal of Advanced Physics* 58 (1999) 571.
- [5] Y. Tokura, Colossal magnetoresistive oxides, (Gordon and Breach Science) Singapor (2000).

نتیجه‌گیری

مگنایت $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ با اندازه ذرات گوناگون از حدود چند ده نانومتر تا میکرومتر به روش سل ژل و به کمک مایکروویو تهیه شد. آنالیز XRD نشان می‌دهد که فاز تقریباً خالص مورد نظر در نمونه‌ها شکل گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دمای بازپخت و اندازه ذرات، پهنای دمای گذار پارامغناطیس-فرومغناطیس به دست آمده از پذیرفتاری مغناطیسی برای تمام نمونه‌ها کاهش و پذیرفتاری نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین در منحنی مقاومت نمونه‌های با ابعاد میکرومتر، قله‌های مربوط به گذار درون‌دانه‌ای و بین‌دانه‌ای دیده شد، در صورتی که در نمونه با ابعاد نانومتر گذار درون‌دانه‌ای دیده نمی‌شود.

- [17] P.A. Yadav, A.V. Deshmukh, K.P. Adhi, B.B. Kale, N. Basavai, S.I. Patil, Role of grain size on the magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Journal Magnetism and Magnetic Materials* 328 (2013) 86.
- [18] N. Zhang, W. Ding, W. Zhong, D. Xing, Y. Du, Tunnel-type giant magnetoresistance in the granular perovskite $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, *Physical Review B* 56 (1997) 8138.
- [19] M.A. Lopez-Quintela, L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, Intergranular magnetoresistance in nanomanganites, *Nanotechnology* 14 (2003) 212.
- [20] P. Kameli, H. Salamati, A. Aezami, Influence of grain size on magnetic and transport properties of polycrystalline $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganites, *Journal Alloys and Compound* 450 (2008) 7.
- [6] S. Jin, T. Tiefel, H.M. Mc. Cormack, R. Fastnacht, A. Ramesh, L.H. Chen, Thousand fold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films, *Science* 264 (1994) 413.
- [7] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation, *Physics Reports* 334 (2001)1.
- [8] U.N. Gupta, H. Muthurajan, H. Kumar, N. Koteswara Rao, S.P. Gokhale, V. Ravi, Synthesis of LSMO at low temperature by novel hydroxide precursor technique, *Materials Letters* 62 (2008) 527.
- [9] K.P. Shinde, S.S. Pawar, S.H. Pawar, Influence of annealing temperature on morphological and magnetic properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9996.
- [10] K.L. Liu, C.Y. Li, D.Y. Wu, Y.Q. Wang, Effects of sintering temperature on physical properties of nanocrystalline $\text{La}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{Mn}_3$ ceramics, *European Physical Journal: Applied Physics* 56 (2011) 30602.
- [11] S. Kundu, T.K. Nath, Suppression of a glassy magnetic state and emergence of a Griffiths-like phase on size reduction in $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 113903.
- [12] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, P. Kameli, H. Salamati, J.M.D. Coey, Magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite above room temperature, *Journal Magnetism Magnetic Materials* 323 (2011) 2214.
- [13] R. Rozenberg, A.I. Shams, M. Auslender, G. Jung, I. Felner, J. Sinha, S.S. Banerjee, D. Mogilyansky, E. Sominski, A. Gedanken, Ya. M. Mukovskii, G. Gorodetsky, Disorder-induced phase coexistence in bulk doped manganites and its suppression in nanometer-sized crystals: The case of $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$, *Physical Review B* 76 (2007) 214429.
- [14] M. Pekała, V. Drozd, Magnetocaloric Effect in Nano- and Polycrystalline Manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 5308.
- [15] L.E. Hueso, J. Rivas, F. Rivadulla, M.A. Lopez-Quintela, F. Rivadulla, Tuning of the magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ nanoparticles synthesized by sol-gel techniques, *Journal Applied Physics* 86 (1999) 3881.
- [16] J. Park, E. Vescovo, H.J. Kim, C. Kown, R. Ramesh, T. Venkatesan, Magnetic Properties at Surface Boundary of a half-metallic ferromagnet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Physical Review Letters* 81 (1998) 1953.