



# Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

*Araştırma Makalesi*

## La<sub>0,7</sub>Nd<sub>0,1</sub>K<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> Perovskit Manganit Bileşiğinin Yapısal ve Manyetik Akışkan Hipertermi Özelliğinin Araştırılması

C. Gökhan ÜNLÜ<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, 20070 Denizli, TÜRKİYE

\* Sorumlu yazarın e-posta adresi: [cunlu@pau.edu.tr](mailto:cunlu@pau.edu.tr)

### ÖZET

Çalışmada La<sub>0,7</sub>Nd<sub>0,1</sub>K<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparçacıklar sol-gel yöntemiyle sentezlenmiştir ve bileşiğin yapısal, manyetik ve manyeto-termal özellikleri detaylı bir biçimde incelenmiştir. Yapısal özelliklerin belirlenmesi için XRD ve SEM analizi yapılmıştır. Elde edilen XRD desenine FullProf programı kullanılarak Rietveld analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda bileşiğin kristal örgüsünün rombohedral yapıda olduğu ve içerisinde ayrıca La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub> safsızlıkların bulunduğu gözlenmiştir. SEM analiziyle nanoparçacıkların iki farklı şekilde, küresel ve kübik şekillenime sahip olduğu belirlenmiştir. Manyetik analizlerin sonucunda bileşiğin oda sıcaklığında ferromanyetik kısmen paramanyetik duruma geçtiği ve var olan ferromanyetik faza ait doyum mıknatıslanması değeri 0,23 Am<sup>2</sup>/kg ve bileşiğin koarsivite değeri 0,005 T olarak belirlenmiştir. Manyeto-termal ölçümler sonucunda bileşiğin SAR değeri 9,6 W/g olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Perovskit manganit, manyetik akışkan hipertermi, sol-gel, SEM.

## Investigation of Structural and Magnetic Fluid Hyperthermia Properties of La<sub>0,7</sub>Nd<sub>0,1</sub>K<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> Perovskite Manganite Composition

### ABSTRACT

In this study, La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.1</sub>K<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparticles were synthesized by sol-gel method and the structural, magnetic and magneto-thermal properties of the compound were investigated in detail. XRD and SEM analyzes have been performed to determine the structural properties. Rietveld analysis has been performed on the obtained XRD pattern using the FullProf program. At the analysis, it has been observed that the crystal symmetry of the compound has had a rhombohedral structure and has had La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> impurities in the structure. SEM analysis has revealed that nanoparticles has had spherical and cubic shapes in two different forms. As a result of the magnetic analysis, it has been determined that the compound has been in a ferromagnetic partially paramagnetic state at the room temperature and the saturation magnetization of the existing ferromagnetic phase has been 0.23 Am<sup>2</sup>/ kg and the coercivity value has been 0.005 T. As a result of the magneto-thermal measurements, the SAR value of the compound has been calculated to be 9.6 W/g.

**Keywords:** Perovskite manganite; Magnetic fluid hyperthermia; Sol-gel; SEM.

## I. GİRİŞ

Manyetik nanoparçacıklar (MNP) sahip oldukları manyetik özellikler nedeniyle pek çok farklı teknoloji ve bilim alanında araştırılmakta ve kullanılmaktadır [1, 2]. Son dönemde biyomedikal teknolojilerde de potansiyelleri fark edilmiş ve sağlık uygulamaları üzerine pek çok araştırma yapılmaya başlanmıştır [3-5]. Özellikle MNP manyetik rezonans görüntüleme, ilaç taşıyıcı malzemeler [6] ve tümörlü hücrelerde hipertermi [7] tedavilerinde kullanımları üzerine araştırmalar yoğun şekilde sürdürülmektedir. Bu araştırmalar arasında manyetik hipertermi, günümüzün en yaygın hastalıklarından biri olan kanser için geleneksel tedavilere ek bir destek tedavisi olarak öne çıkmıştır. Manyetik hipertermi tümörlü bölgenin zarar görüp ortadan kaldırılabilecek sıcaklığa kadar ısıtılması ile kanser hücrelerinin tahrip edilmesini amaçlamaktadır. Bu tedavide tümörlü bölgeye enjeksiyon, manyetik taşıma yada doku hedefli proteinler yardımıyla ulaştırılan MNP'ların manyetik alan yardımı ile uyarılarak buldukları bölgeyi manyetik ısı üretim mekanizmalarıyla kanser hücreleri için ölümcül ancak sağlıklı hücreler için kısa sürelerde zararsız olan 40-42 °C sıcaklığa ulaştırılması hedeflenmektedir [3, 8].

Manyetik spinler dışarıdan uygulanan alternatif manyetik alanı takip etmeye çalışırken sahip oldukları enerjinin bir kısmını manyetik-elastisite, domain duvar hareketleri ya da Neel/Brownian gevşemeleri nedeniyle malzemeyi oluşturan kristal örgüsüne ve içinde buldukları ortama ısı olarak aktarırlar, bu da malzemenin ve içinde bulunduğu ortamın sıcaklığının artmasına neden olmaktadır [9]. Manyetik nanomalzemelerde çoğunlukla Neel ya da Brownian gevşemeleri baskın ısı üretim mekanizmasıdır.

Manyetik hipertermi uygulamalarında kullanılacak olan nanomalzemelerin alternatif manyetik alan altında çevrelerine aktardıkları ısının ölçeklendirilmesinde, spesifik soğurma oranı (SAR) veya spesifik güç kayıpları (SLP) değeri kullanılır [10, 11]. SAR değeri nano-sistemlerde miktatsızlanma değerlerine, parçacık dağılımlarına ve ayrıca uygulanacak alternatif manyetik alanının frekansına doğrudan bağlıdır [2, 12-14].

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomalzemeleri son yıllarda bio-uyumlulukları ve uygun manyetik özellikleri nedeniyle manyetik hipertermi araştırmalarında sıkça kullanılmaktadır [2, 15-17]. Ancak bu malzemeler kullanılırken tümörlü yapının sıcaklığının takip edilerek uygun sıcaklığa geldiğinde uygulamanın durdurulması gerekmektedir. Aksi durumda yüksek sıcaklıktan dolayı normal dokularında zarar görmesine neden olabilirler. Son yıllarda bunun önüne geçebilmek için kendi kendine kontrollü manyetik hipertermi kavramı ortaya çıkmıştır. Bu kavram çok temel bir manyetik özellik olan ferromanyetik - paramanyetik manyetik faz geçişine bir başka deyişle Curie sıcaklığına dayanmaktadır. Hipertermi tedavisinde kullanılacak malzemenin Curie sıcaklığı 40-42 °C aralığında olursa bu sıcaklığın üzerinde ısı üretimi duracağından sağlıklı dokular korunacaktır. Bu amaçla Curie sıcaklıkları kolaylıkla ayarlanabilen ABO<sub>3</sub> (A: büyük metal iyonu, B: küçük metal iyonu) yapısına sahip perovskit bileşikleri hipertermi araştırmalarında kullanılmaya başlanmıştır [8, 18]. Gorbenko vd. [19] yapmış oldukları La<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> bileşiğinde 15 W/g'lık bir SAR değerine ulaştıklarını ve bunun hipertermi uygulamaları için oldukça iyi bir değer olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer bir çalışma da Pollert vd. [20] tarafından gerçekleştirilen CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ve SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışık oksitlerden oluşan yapılarda SAR sonuçlarının oldukça iyi olduğunu sunmuşlardır.

LaMnO<sub>3</sub> temel bileşiği antiferromanyetik bir özelliğe sahiptir ve La elementinin belirli miktarlarda farklı elementler ile katkılanmaları sonucundan farklı manyetik özellikler gösterebilmektedir. Bu tür manganit perovskitlerin elektrik ve manyetik özellikleri çiftli deyiş tokuş ve süper-deyiş tokuş etkileşimleri ile

doğrudan ilişkilidir. Bu etkileşmeler de bileşik içerisindeki  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  oranlarına bağlıdır. Mn'in bu oranı A bölgesine yapılacak iyonik katkılarla değiştirilebilir [21] ve böylelikle Mn-O-Mn bağ uzunlukları ve açıların değişimi bu tür manganit yapılarda ki fiziksel özellikleri direk olarak etkilenmesine neden olmaktadır.  $ABO_3$  yapısında A bölgesine +1 değerlikli K elementi katkısının bileşik içerisinde elektriksel iletkenliğini arttırdığı görülmüştür.  $La_{1-x}K_xMnO_3$  ile ilgili yapılan çalışmalarda K elementinin bileşik içerisinde artan miktarlarda bulunması bileşiğin spesifik ısısını da olumlu yönde etkilediği görülmüştür [22]. Nd elementi A bölgesine eklendiğinde La elementine göre düşük iyonik yarıçapı ile bileşiğin  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  oranını artırarak çiftli değiş tokuş oranını düşürmekte böylelikle bileşiğin Curie sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara çekmektedir [23]. Aynı zamanda  $LaBaMnO_3$ , çalışmalarında Nd elementinin eklenmesi ile bileşikteki tanecik büyüklüklerinin de azaldığı görülmüştür [23].

Bu çalışmada Nd ve K elementlerinin La elementi ile yer değiştirilerek  $La_{0,7}Nd_{0,1}K_{0,2}MnO_3$  perovskit yapısında elde edilen bileşiğin yapısal, manyetik ve manyeto-termal özellikleri tartışılmıştır.

## II. DENEYSEL PROSEDÜR

Çalışmada  $La_{0,7}Nd_{0,1}K_{0,2}MnO_3$  kimyasal formülüne sahip perovskit manganit nanoparçacıklar Sol-Gel yöntemi ile hazırlanmıştır. Bileşiğin stokiyometrisini kontrol edebilmek için saf su içerisinde belirlenen oranlarda  $La_2O_3$  hidroklorik asit içinde,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $KNO_3$  ve  $Mn(NO_3)_2$  tuzları saf suda çözülerek solüsyon hazırlanmıştır. Bu karışıma sitrik asit ve etilen glikol eklenmiştir. Bu solüsyon 200 °C'de yüksek viskoza sahip olana kadar karıştırılmıştır. Bu karışım 250 °C'de jel haline gelene kadar kurutulmuş ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan organik materyallerin uzaklaştırılması için 12 saat boyunca hava ortamında 600 °C'de yakılmıştır.

Yapısal analiz için oda sıcaklığında  $Cu K_{\alpha}$  ışınımı yardımı ile X-ışını kırınımı (XRD) deseni elde edilmiştir. Bu desen, FullProf programı yardımı ile Rietveld analizi yapılarak kristal yapı tayin edilmiştir. Ayrıca alaşımın yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

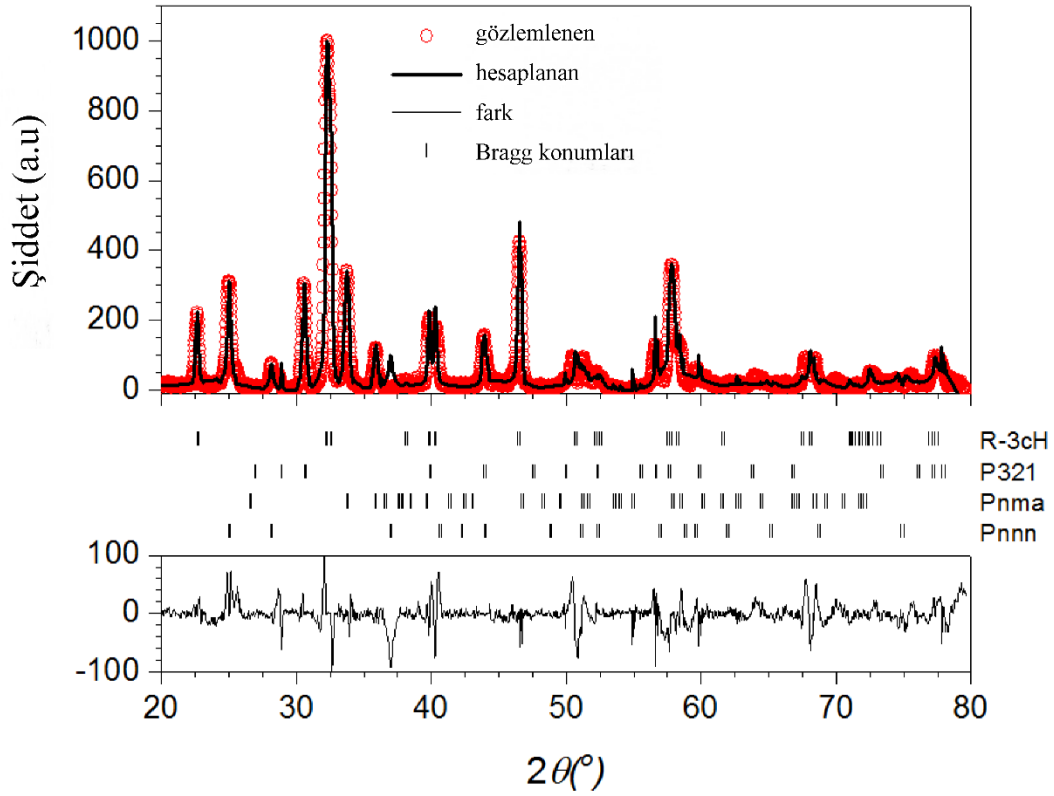
Alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri  $M(H)$ , Quantum Design PPMS VSM opsiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Manyeto-termal özelliği, fiber optik sıcaklık sensörü (Neoptix) ile AC jeneratör (Ambrell, Easy Heat L1) kullanılarak 100 A akımda 300 kHz frekansta yapılmıştır. Önce toz alaşım, 5mg/mL konsantrasyona sahip etanol süspansiyon ile cam şişe içinde çözdürülmüş, sonra bu cam şişeler poliester ile dış ortamdan yalıtılarak,  $22 \pm 1$  °C laboratuvar sıcaklığında deney gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriden SAR değeri hesaplanmıştır.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### A. YAPISAL KARAKTERİZASYON

##### A.1 X-ışını ölçümleri

Şekil 1’de  $\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$  bileşiğinin oda sıcaklığındaki FullProf programı ile Rietveld arıtımı yapılan X-ışını deseni görülmektedir. FullProf programı ile yapılan arıtım sonucu yapının ana perovskit  $\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$  yapısının rombohedral olduğu görülmüştür (R-3cH uzay grubunda). Ana perovskit yapının yanında safsızlık pikleri olarak  $\text{La}_2\text{O}_3$  ve iki farklı kristal simetride  $\text{MnO}_2$  yapısına ait olduğu Rietveld analizi sonucunda belirlenmiştir. Katkısız  $\text{LaMnO}_3$  yapısı genel olarak ortorombik bir yapıya sahiptir. Görüleceği gibi K ve Nd katkısının bu yapıyı rombohedral yapıya dönüştürdüğü açıkça görülmektedir.  $\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$  yapısı için elde edilen örgü parametreleri  $a = b = 5,511 \text{ \AA}$  ve  $c = 13,333 \text{ \AA}$  ( $c/a=2.42$ ) olarak bulunmuştur. Kuvvetli Bragg yansımalarından Scherrer Formülasyonu [24] kullanılarak kristalit büyüklüğü 15 nm olarak hesaplanmıştır.

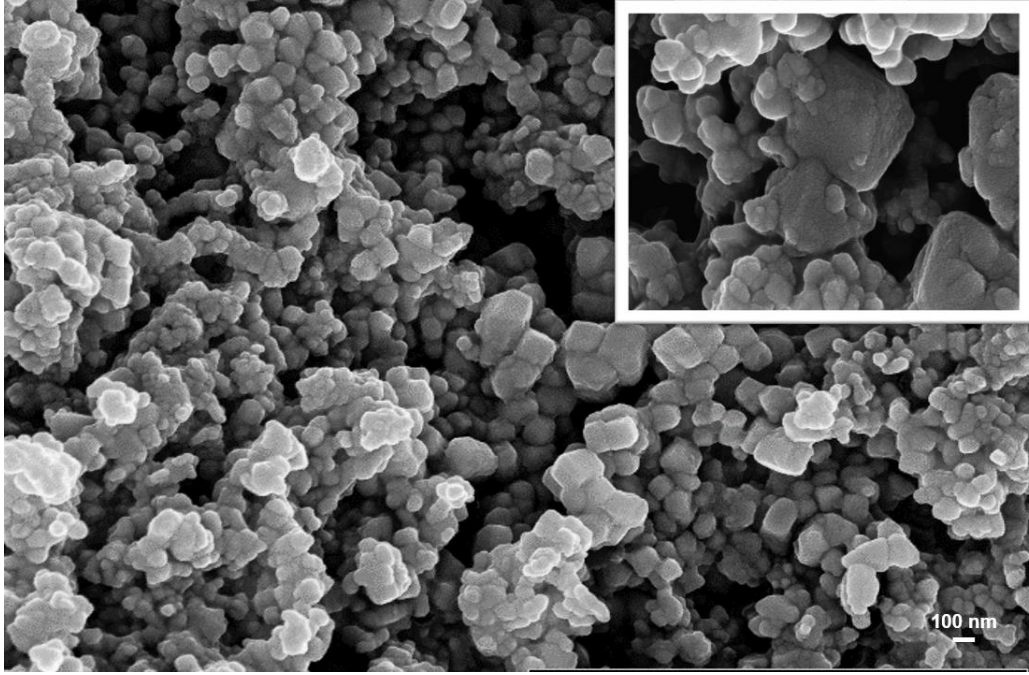


**Şekil 1.** Oda sıcaklığında  $\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$  X-ışını kırınımı deseni: Gözlemlenen (kırmızı içi boş daire) ve hesaplanan (siyah kalın çizgi) şiddetleri, ince siyah çizgi gözlemlenen ve hesaplanan desenlerin farkını göstermektedir. Bragg konumları (siyah dikine çizgiler) şeklin altında verilmiştir.

##### A.2 SEM ölçümleri

$\text{La}_{0,7}\text{Nd}_{0,1}\text{K}_{0,2}\text{MnO}_3$  bileşiğinin yüzey morfolojisi ve parçacık boyutları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiştir. Şekil 2’de görüldüğü gibi kristaller belirli bir bölge üzerinde toplanarak büyümektedirler ve şekilleri; küçük boyutlu olanlar için bir küresel yapıda ( $\sim 50 \text{ nm}$ ) iken daha büyük

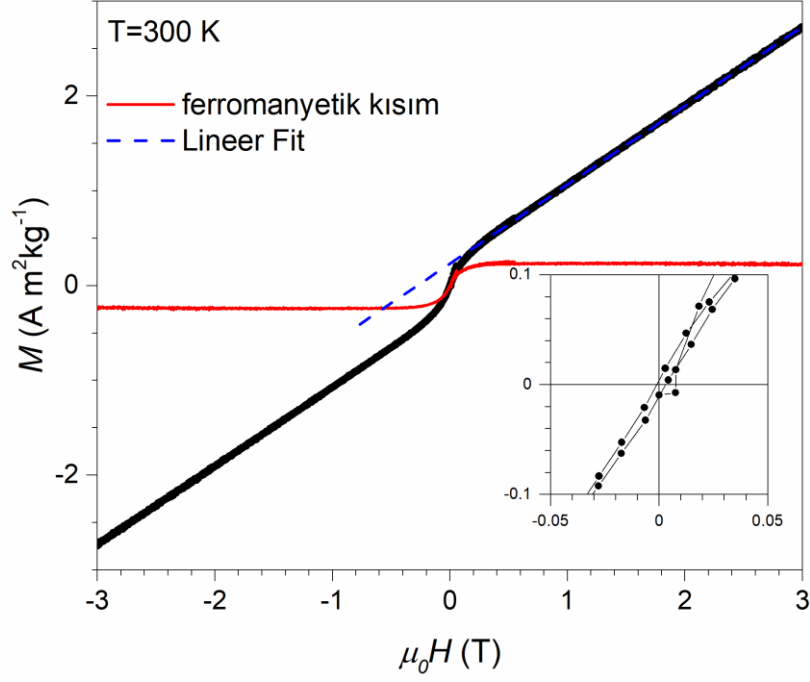
boyutlu olanlar bir küpü (~200 nm) andırmaktadır. Bu şekilsel farklılıkların XRD analizinden de anlaşıldığı gibi farklı safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.



*Şekil 2. La<sub>0,7</sub>Nd<sub>0,1</sub>K<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> SEM görüntüleri.*

### *B. MANYETİK KARAKTERİZASYON*

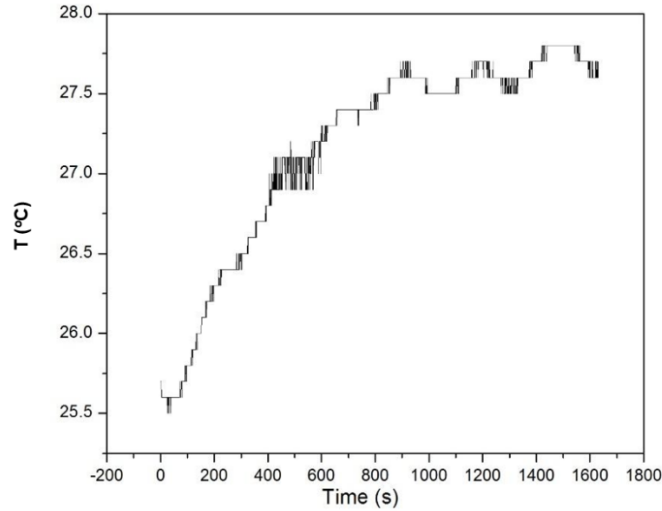
Şekil 3'te La<sub>0,7</sub>Nd<sub>0,1</sub>K<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> perovskit bileşiğinin oda sıcaklığında 3 T manyetik alan altında histeresis eğrisi görülmektedir. Oda sıcaklığında (300 K) ferromanyetik-paramanyetik geçişi hemen hemen tamamlaması nedeniyle doğrusal paramanyetik davranışı içinde zayıf bir ferromanyetik etkileşim göstermektedir. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, bileşiğin tamamen paramanyetik duruma geçeceği öngörülebilir. Bileşiğin bu özelliği kendi kendine kontrollü manyetik hipertermi de kullanılabilirliği açısından oldukça önemli bir göstergedir. Paramanyetik özellikten ileri gelen doğrusal kısmın atılarak elde edilen anlık mıknatıslanma değeri oda sıcaklığında 0,23 Am<sup>2</sup>/kg ve bileşiğin değeri 0,005 T (50 Oe) olarak bulunmuştur.



**Şekil 3.** Oda sıcaklığında  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$  perovskit için 3 T manyetik alan altında ölçülen manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümü.

### C. HİPERTERMİ ÖLÇÜMLERİ

Şekil 4'te AC manyetik alan altında zamana bağlı sıcaklık ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi zamana bağlı olarak nanoparçacıklar üzerinde oluşan ısıtma gücü açıkça görülmektedir ve ölçülen sıcaklık değişimi 800 s'lik bir zaman içinde 2 K'lik bir değişime neden olmakta ve zaman ile 1600 s civarında bu değişim 2,5 K'e kadar ulaşmaktadır.



**Şekil 4.** Oda sıcaklığında  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{MnO}_3$  perovskit için AC manyetik alan altında zamana bağlı sıcaklık artışı.

Nanoparçacıkların ısıtma gücünün bir tanımlayıcısı olan spesifik soğurma oranı (SAR) şu şekilde hesaplanmaktadır:

$$SAR = C \frac{dT}{dt} \frac{1}{m} \quad (1)$$

Burada, C örneğin spesifik ısı kapasitesi, dT/dt zamana bağlı sıcaklık eğrisinin doğrusal kısmının eğimini ve m süspansiyon çözeltisi (etanol) birim gramındaki manyetik malzemenin kütlesini tanımlamaktadır. Bu denklem kullanılarak örneğin SAR değeri 9,6 W/g olarak hesaplanmıştır.

#### IV. SONUÇ

La<sub>0,7</sub>Nd<sub>0,1</sub>K<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparçacıklar sol-gel yöntemiyle sentezlenmiş ve bileşiğin yapısal, manyetik özelliklerinin belirlenmesi ve hipertermi uygulaması için XRD, SEM ve manyeto-termal ölçümleri yapılmıştır. Bileşiğin kristal örgüsü rombohedral yapıda, R-3cH uzay grubunda ve örgü parametreleri a = b = 5,511 Å ve c = 13,333 Å olarak bulunmuştur. Ayrıca ölçümler sonucunda yapıda La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MnO<sub>2</sub> safsızlıklarının bulunduğu gözlenmiştir. Bu safsızlıkların ortadan kaldırılması için bileşiğe farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanması gerekmektedir. Fakat bu durumda parçacık boyutu artarak nanoyapıdan kaynaklanan özellikler ortadan kalkacaktır. SEM analiziyle nanoparçacıkların iki farklı şekilde, yaklaşık 50 nm parçacık boyutlarında küresel ve yaklaşık 200 nm boyutlarında kübik şekillenimleri olduğu gözlenmiştir. Manyetik analizlerin sonucunda bileşiğin oda sıcaklığında kısmen paramanyetik duruma geçtiği ve var olan ferromanyetik faza ait doyum mıknatıslanması 0,23 Am<sup>2</sup>/kg ve bileşiğin koarsivitesi 0,005 T olarak belirlenmiştir. Manyeto-termal ölçümler sonucunda bileşiğin SAR değeri 9,6 W/g olarak hesaplanmıştır.

**TEŞEKKÜR:** Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2018KRM002-016).

#### V. KAYNAKLAR

- [1] Belous, A.G., Synthesis and Properties of Ferromagnetic Nanostructures and Their Possible Use in Medicine and Microwave Engineering. *2014 Ieee International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (Omee)*, pp. 69-70, 2014.
- [2] Ansari, L. and B. Malaekheh-Nikouei, Magnetic silica nanocomposites for magnetic hyperthermia applications. *International Journal of Hyperthermia*, vol. 33, no. 3, pp. 354-363, 2017.
- [3] Epherre, R., et al., Manganite perovskite nanoparticles for self-controlled magnetic fluid hyperthermia: about the suitability of an aqueous combustion synthesis route. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 12, pp. 4393-4401, 2011.
- [4] S. Martirosyan, K., Thermosensitive Magnetic Nanoparticles for Self-Controlled Hyperthermia Cancer Treatment. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, vol. 03, no. 06, 2012.

- [5] Bubnovskaya, L., et al., Magnetic Fluid Hyperthermia of Rodent Tumors Using Manganese Perovskite Nanoparticles. *Journal of Nanoparticles*, pp. 1-9, 2014.
- [6] Pollert, E., et al., Core-shell  $\text{La}(1-x)\text{Sr}(x)\text{MnO}_3$  nanoparticles as colloidal mediators for magnetic fluid hyperthermia. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, vol. 368, no. 1927, pp. 4389-405, 2010.
- [7] Myrovali, E., et al., Arrangement at the nanoscale: Effect on magnetic particle hyperthermia. *Sci Rep*, 6, pp. 37934, 2016.
- [8] Nam, N.H., D.T.M. Huong, and N.H. Luong, Synthesis and Magnetic Properties of Perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Nanoparticles. *Ieee Transactions on Magnetics*, vol. 50, no. 6, 2014.
- [9] Cullity, B.D. and C.D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2011.
- [10] Bornstein, B.A., et al., Local Hyperthermia, Radiation-Therapy, and Chemotherapy in Patients with Local-Regional Recurrence of Breast-Carcinoma. *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*, vol. 25, no. 1, p. 79-85, 1993.
- [11] Kumar, C.S.S.R. and F. Mohammad, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 63, no. 9, p. 789-808, 2011.
- [12] Haase, C. and U. Nowak, Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles. *Physical Review B*, vol. 85, no. 4, 2012.
- [13] Kumar, S., et al., Theranostic fluorescent silica encapsulated magnetic nanoassemblies for in vitro MRI imaging and hyperthermia. *Rsc Advances*, vol. 5, no. 66, p. 53180-53188, 2015.
- [14] Arteaga-Cardona, F., et al., Improving the magnetic heating by disaggregating nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 663, pp. 636-644, 2016.
- [15] Gupta, A.K. and M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, vol. 26, no. 18, p. 3995-4021, 2005.
- [16] Cristofolini, L., et al., Hybrid Polyelectrolyte/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocapsules for Hyperthermia Applications, *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 38, p. 25043-25050, 2016.
- [17] Guibert, C., et al., Magnetic fluid hyperthermia probed by both calorimetric and dynamic hysteresis measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 421, pp. 384-392, 2017.
- [18] Natividad, E., et al., New insights into the heating mechanisms and self-regulating abilities of manganite perovskite nanoparticles suitable for magnetic fluid hyperthermia. *Nanoscale*, vol. 4, no. 13, pp. 3954-62, 2012.
- [19] Gorbenko, O.Y., et al., Synthesis, composition, and properties of the solid solutions  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3 + \delta$ , promising materials for cell hyperthermia. *Doklady Chemistry*, vol. 424, no. 1, p. 7-10, 2009.



- [20] Pollert, E., et al., Search of new core materials for magnetic fluid hyperthermia: Preliminary chemical and physical issues. *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 37, no. 1, pp. 1-14, 2009.
- [21] Zener, C., Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, vol. 82, no. 3, pp. 403-405, 1951.
- [22] Aliev, A.M., et al., Magnetocaloric properties of  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$  manganites. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 112, no. 3, pp. 460-468, 2011.
- [23] Ünlü, C.G., et al., Magnetocaloric effect in  $\text{La}_{0.7}\text{Nd}_x\text{Ba}_{(0.3-x)}\text{MnO}_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ) perovskite manganites. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 704, pp. 58-63, 2017.
- [24] Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley. 547, 1978.