

تهیه نانو ذرات $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ به کمک تابش مایکروویو و بررسی خواص

فوتوکاتالیستی آنها

عطیه رمضان زاده نوش آبادی، محمد حسین احسانی*

دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۲/۱۶

تاریخ تصحیح: -

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۳۰

چکیده

در این مقاله نانو ذرات $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ با استفاده از روش تابش مایکروویو تهیه شده‌اند. خواص ساختاری، مغناطیسی، اپتیکی و فوتوکاتالیستی نانو ذرات با استفاده از الگوی پراش اشعه‌ی $X(XRD)$ ، میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، طیف مادون فرمز (FTIR)، مغناطش سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و طیف سنجی فرابنفش - مرئی (UV vis) بررسی گردید. ثابت شبکه، حجم یاخته، گروه فضایی، زاویه و طول پیوند به کمک تحلیل پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) بدست آمد. بررسی طیف جذب ذرات به کمک طیف سنج UV-Visible وجود گاف نواری شبیه نیم رساناها را در حدود 2.7 eV ۱/۸ تایید کرد. بررسی خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات، تخریب ۸۳٪ رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی در مدت ۵۰ دقیقه را نشان داد.

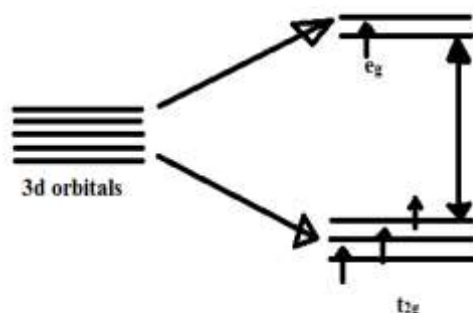
کلمات کلیدی: منگنیت، نانوذرات، گاف نواری، خواص اپتیکی، خواص فوتوکاتالیستی.

۱- مقدمه

منگنیت ها دسته ای از اکسیدهای منگنز هستند که دارای خواص منحصر به فردی هستند. ساختار منگنیت ها به صورت پروسکایتی یا لایه ای می باشد. پروسکایت ها اولین بار در سال ۱۸۳۰ میلادی توسط یک معدن شناس روسی به نام رزگاستاو کشف شدند [۱]. بطور کلی منگنیت ها ترکیباتی هستند که درجات آزادی اسپین، اوربیتال، بار و شبکه را در درون خود تجربه می کنند. این موضوع باعث می شود که برهمکنش قوی بین درجات آزادی در آن ها وجود داشته باشد و باعث پیچیدگی فیزیکی آنها گردد. ترکیبات منگنیت های پروسکایتی در سنسورهای مغناطیسی، یخچالهای مغناطیسی، حافظه های مغناطیسی، حسگر میدان مغناطیسی، هد مغناطیسی، وسایل اسپینترونیک، داروهای هوشمند، کاتالیزورها کاربردهای فراوانی دارند [۲-۶].

فرمول عمومی منگنیت ها به صورت $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ است که در آن A از عناصر گروه خاکی نادر مانند La، Nd، و... و B از عناصر گروه آلکالین ها مانند Sr، Ca، Ba و... یا یون های دوظرفیتی می باشد.

تحقیقات زیادی در سالهای اخیر روی منگنیت ها انجام شده است [۷ و ۸]. یکی از موضوعات مورد توجه در این حوزه ی تحقیقاتی، جایگزین کردن عناصر مناسب در جایگاه های A و B و Mn می باشد. جایگزین کردن این عناصر خواص مغناطیسی و الکتریکی این ترکیبات را متأثر می کند. در این مقاله به بررسی تاثیر جانشانی یون استرانسیوم (Sr) بر خواص ساختاری، نانو ساختاری و جذب نور نانوپودرهای LSMO پرداخته شده است.



شکل ۱- شکافتگی اوربیتالهای 3d در اثر عواملی ذاتی درون منگنیتها.

همانطوریکه در شکل ۱ مشاهده می شود، وجود Mn در ترکیب منگنیت در کنار ظهور عواملی ذاتی چون اثر میدان بلوری، اثر یان تلر و برخی نقایص بلوری باعث شکافتگی اوربیتال های 3d می شود [۹]. این شکافتگی می تواند رفتاری شبیه آنچه که در نیم رسانا به عنوان ساختار نواری پیش بینی شده است، به وجود آورد. منگنیتها به کمک روشهای متعددی همچون روش حالت جامد [۱۰]، سل ژل [۱۱]، هم رسوبی [۱۲] و هیدروترمال [۱۳] ساخته می شوند. روش های مختلف ساخت نانو منگنیت ها مانند سل - ژل، هم رسوبی و... مستلزم صرف انرژی و زمان زیادی هستند. اما فرآیند تاباندن مایکروویو به عنوان روشی سریع، تمیز، آسان و با بازدهی بالا در سنتز نانو ذرات، این معایب را بر طرف می کند [۱۴-۱۸]. در این مقاله از روش تابش مایکروویو برای ساخت نانوذرات استفاده گردیده است. از مزایای این روش میتوان به ارزان بودن، کوتاه بودن زمان ساخت نمونه و همچنین کاهش احتمال ورود آلودگی اشاره کرد.

۲- روش انجام آزمایش

در این پژوهش نانوذرات LSMO به روش مایکروویو ساخته شدند. مواد اولیه این ترکیب شامل نیترات لانتانیم $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، نیترات استرانسیوم $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ نیترات منگنز $(\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ می باشد. مواد اولیه براساس روابط استوکیومتری مناسب در مقدار معینی آب دی یونیزه حل شدند. محلول حاصل را به مدت ۶ دقیقه با توان ۱۰۰۰ وات داخل دستگاه مایکروویو خانگی قرار داده شد. پس از تابش امواج مایکروویو احتراق درون ظرف حاوی یونهای فلزی و آب

مقطر صورت می گیرد. سپس در ادامه محصولی به صورت پودر خاکستری رنگ بدست می آید. پودر حاصل به کمک آسیاب دستی به صورت همگن درآمده و سپس در داخل کوره و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت قرار داده می شود. سنتز به روش مایکروویو در آزمایشگاه ها به طور معمول در دستگاه های ماکروویو خانگی با بسامد ۲/۴۵ گیگا هرتز و بیشینه توان ۱ کیلو وات انجام می شود. در این فرآیندها، اکسیدهای منگنز مواد دی الکتریکی هستند که جاذب های خوبی برای امواج مایکروویو محسوب می شوند و نقش مهمی را به عنوان جاذب مایکروویو به عهده دارند [۱۹].

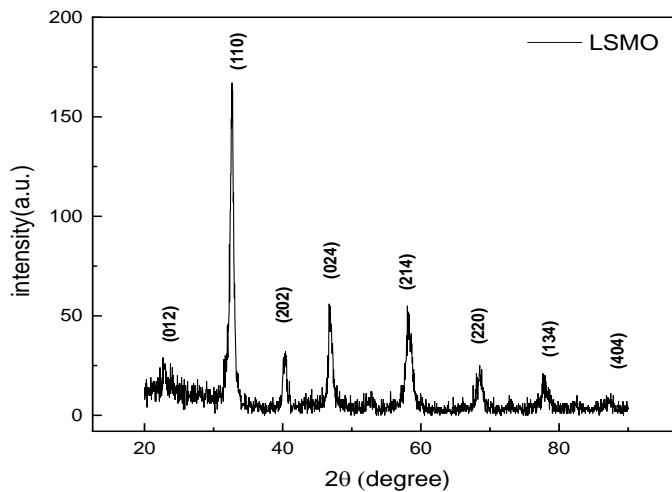
تجزیه و تحلیل ساختاری نانو پودرهای بدست آمده، به کمک داده های به دست آمده از دستگاه پراش اشعه X با تابش تکفام $CuK\alpha$ ($\lambda \sim 1/54.06 \text{ \AA}$) صورت گرفت. همچنین تجزیه و تحلیل کمی داده ها با استفاده از نرم افزار Fullprof که بر اساس رهیافت ریتولد بنا شده است، صورت گرفت. همچنین به منظور بررسی بهتر مورفولوژی نانو پودرهای حاصل از آنالیز TEM استفاده گردید. به کمک دستگاه طیف سنج Perkin Elmer موجود در دانشگاه سمنان طیف جذب نور نمونه بدست آمد. نتایج حاصل از طیف جذب نور نمونه نشان داد که پودر حاصل می تواند کاندیدای مناسبی برای فعالیت های فوتوکاتالیستی باشد به همین منظور خواص فوتوکاتالیستی نانوذره بدست آمده بر روی رنگزای متیل اورانژ بررسی گردید. بعد از توزیع کاتالیست و آماده کردن محلول ۱۰ ppm از آب و متیل اورانژ تست UV برای به دست آوردن طول موج اولیه جذب انجام گردید. در این مرحله pH محلول اندازه گیری به کمک اسید کلریک و با مقدار مورد نظر تنظیم میگردد (PH= ۳/۵). محلول حاصل در حضور کاتالیست به مدت یک ساعت تحت تابش نور مرئی قرار گرفت و هر ۱۰ دقیقه یک بار از آن نمونه برداری و آزمون UV روی آن صورت گرفت. طبق نتایج بدست آمده درصد تخریب رنگزای متیل اورانژ در مدت زمان معلوم تخمین زده شد که نتایج در بخش بعدی گزارش گردیده است.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- الگوی پراش اشعه ی ایکس

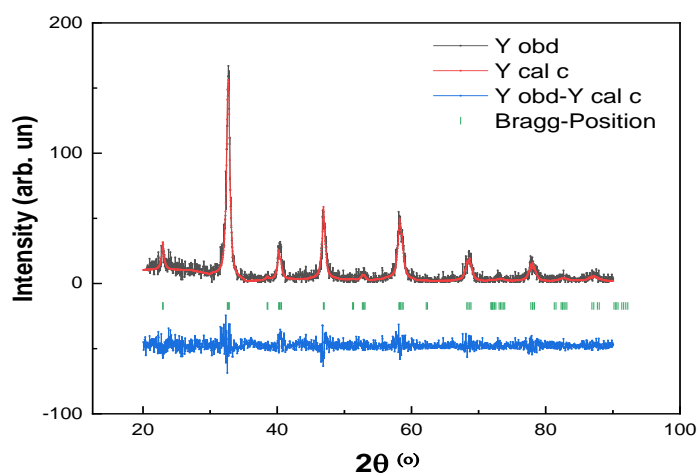
نمودار شکل ۲، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه را نشان می دهد. همانطوریکه مشاهده می شود نمونه به صورت خالص و تک فاز و با ساختار پروسکایتی رشد کرده است. با استفاده از روش ریتولد و نرم افزار فول پروف نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه تحلیل گردید و پارامترهای ثابت های شبکه، طول پیوند، زاویه پیوند و حجم یاخته محاسبه شد. نتایج حاصل درجدول شماره ۱ گزارش شده است. نتایج به دست آمده فاز خالص با ساختار پروسکایتی را برای نمونه نشان می دهد. نتایج مشابه برای منگنیت ها توسط سایر پژوهشگران نیز به دست آمده است [۲۱ و ۲۰] که نشان از اعتبار روش ماکروویو برای تهیه مواد نانو ساختار را دارد. قله های پراکندگی به کمک نرم افزار فول پروف اندیس گذاری شده است. اندازه ی بلورک ها با استفاده از فرمول دبای شر [۲۲ و ۲۳] حدود ۱۳ نانومتر بدست آمد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی LSMO .

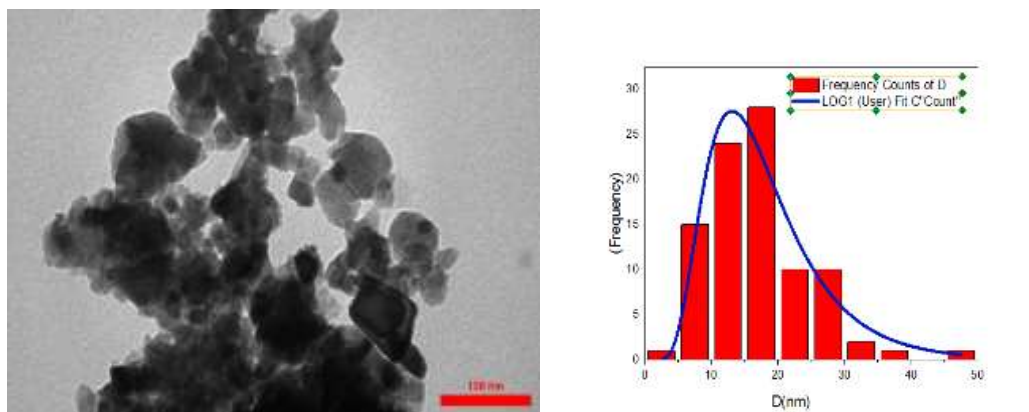
با برازش داده ها به کمک نرم افزار Fullprof (شکل ۳) ، حجم یاخته، ثابت های شبکه، طول پیوند و زاویه پیوند این ترکیب بدست می آید که نتایج در جدول شماره ۱ مشاهده می شود. داده های بدست آمده از تحلیل ریتولد نشان می دهد که نمونه با ساختار رومبوهدرال و با گروه فضایی R-3C به صورت تک فازی بلورینه شده است. طول و زاویه پیوند با داده های گزارش شده از کارهای دیگران تطابق دارد [۲۰ و ۲۱].



شکل ۳- نمودار بدست آمده از تحلیل ریتولد نمونه LSMO .

۳-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

به منظور بررسی مورفولوژی سطحی نانو ذرات LSMO ساخته شده به روش مایکروویو، آنالیز TEM از این نمونه انجام شد و نتیجه حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است. بزرگ نمایی تصویر ۱۰۰ نانومتر می باشد. به منظور تحلیل دقیق تر اندازه ذرات، از نرم افزار دیجی مایزر استفاده گردید. در این نرم افزار اندازه ذرات در مقیاس های دقیقی که روی تصاویر TEM وجود دارد تخمین زده می شود.



شکل ۴- تصویر TEM نمونه ی LSMO تولید شده به روش ماکروویو.

داده های جمع آوری شده با برازش نرمال-عادی (Log-normal) سازگار بوده و با استفاده از نتایج برازش میانگین اندازه ذرات و انحراف معیار آن را به کمک روابط ۳ و ۴ بدست می آوریم [۲۴].

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left[-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2}\right] \quad (2)$$

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (3)$$

$$\sigma_D = \langle D \rangle \left[\exp(\sigma^2) - 1\right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

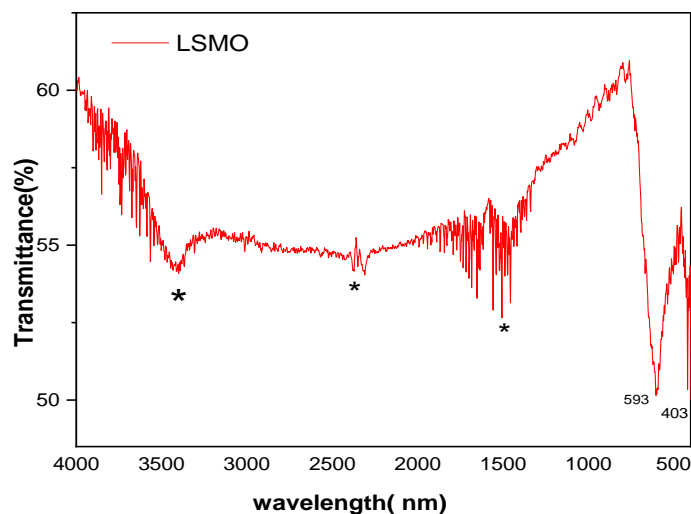
به طوریکه D_0 و σ به ترتیب قطر متوسط و پراکندگی نمونه ها است. این داده ها به کمک نتایج معادلات ۲ و ۳ و ۴ به دست آمدند. نتایج در جدول شماره ۱ گزارش شده است. از تحلیل تصاویر مشاهده می شود که اندازه ذرات در مقیاس نانومتری و در حدود ۱۸ نانومتر بر آورد گردید. مقایسه اندازه های تخمین زده شده از تحلیل XRD و تحلیل تصاویر نشان می دهد که اندازه ذره و بلورک در حد هم می باشد. این موضوع می تواند گواهی بر تشکیل تک حوزه های مغناطیسی باشد که در ادامه در بخش تحلیل مغناطیسی به آن پرداخته خواهد شد.

جدول ۱: ثابتهای شبکه، اندازه ذرات و انحراف معیار

LSMO	پارامترها
۰ ۰ ۰/۲۵	La/Sr : (X, Y, Z)
۰ ۰ ۰	Mn : (X, Y, Z)
۰/۵۵۷ ۰ ۰/۲۵	O(1) : (X, Y, Z)
۰/۵۵۷ ۰ ۰/۲۵	O(2) : (X, Y, Z)
۵/۴۹۳۱۸	a(Å)
۵/۴۹۳۱۸	b(Å)
۱۳/۳۴۳۹	c(Å)
۳۴۸/۷۰۸۱	V(Å ³)
۱/۹۷۰۶	Bond length(d _{Mn-O} Å)
۱۶۳/۹۳	Bond angle (Θ _{Mn-O} A°)
۱۳/۰۲	⟨D⟩ _{XRD} (nm)
۱۸/۰۷۴۸ (±۱۲/۲۰۴۸)	⟨D⟩ _{SEM} (nm) (±σ _D)

۳-۳- طیف سنجی مادون قرمز

به منظور شناسایی نوع پیوندهای موجود در نمونه LSMO از طیف FT-IR استفاده گردید. تحلیل طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش های ارتعاشی مولکول و یون های چند اتمی صورت می گیرد. هشت وجهی MnO_6 دارای شش مد ارتعاشی است که در منگنایت ها فقط دو مد مربوط به محدوده فروسرخ فعال هستند، مد کششی که مربوط به تغییر طول پیوند Mn-O یا Mn-O-Mn است ($\nu_3 = 600\text{cm}^{-1}$) و مد خمشی که ناشی از تغییر در زاویه پیوندی Mn-O-Mn است ($\nu_4 = 400\text{cm}^{-1}$). همانطوریکه در شکل ۵ مشاهده می شود دو طول موج 403cm^{-1} و 594cm^{-1} مربوط به مدهای فعال خمشی و کششی پیوند Mn-O-Mn می باشد و بقیه طول موج های مشخصه که با علامت ستاره مشخص شده اند، مربوط به بخار آب، منوکسیدکربن و KBr می باشد. لذا وجود دو مد خمشی و کششی در این ترکیب شاهدهی دیگر بر تشکیل ساختار پروسکایتی است.



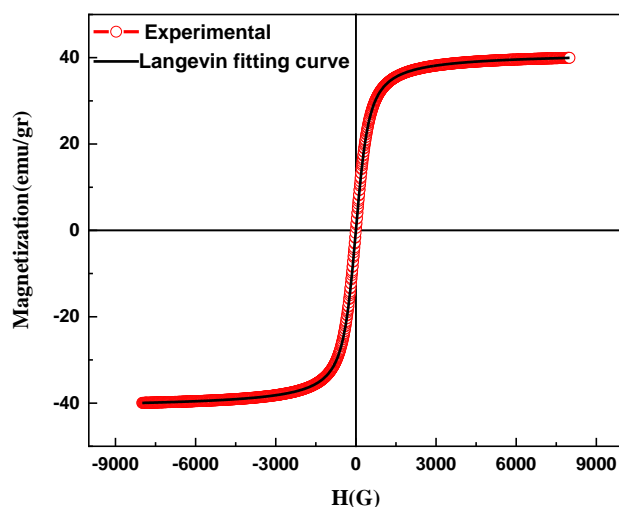
شکل ۵- طیف FT-IR نمونه ی LSMO .

۳-۴- خواص مغناطیسی

منگنیت ها دارای خواص مغناطیسی منحصر به فردی هستند. لذا برای بررسی خواص مغناطیسی نمونه، اندازه گیری مغناطش بر حسب میدان در دمای اتاق (۳۰۰ کلوین) به کمک دستگاه VSM انجام گرفت و در شکل ۶ نشان داده شده است. نتیجه ی حاصل، رفتار ابر پارامغناطیسی را برای این نمونه نشان می دهد. به منظور تحلیل بهتر، منحنی بدست آمده را به کمک نظریه لانژوین [۲۵] برازش داده و نتایج در جدول ۲ گزارش شده است.

$$M = M_S L\left(\frac{\mu_p H}{K_B T}\right) + \chi H \quad (5)$$

که در آن M_S مقدار مغناطیس اشباع، $L(x) = \coth(x) - 1/x$ تابع لانژوین، k_B ثابت بولتزمن، χ پذیرفتاری مغناطیسی و μ_p میانگین ممان مغناطیسی را نشان می دهد.



شکل ۶- بزرگ‌نمایی منحنی پسماند نانو ذرات نمونه ی LSMO .

جدول ۲- داده‌های حاصل از مغناطش‌سنجی (VSM) نانوذرات

χ	μ_p	M_s (emu/gr)
۰/۰۰۰۳۸	۰/۰۲۳×۱۰ ^۷	۴۰/۶۸

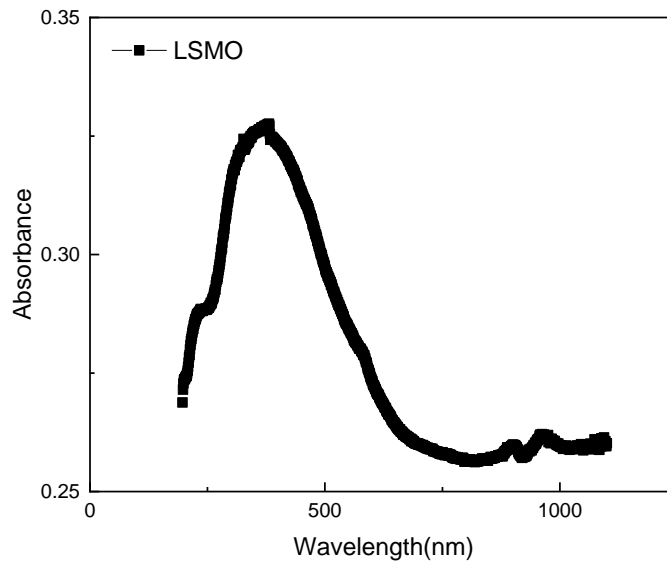
بررسی رفتار مغناطیسی ماده نشان می‌دهد که ماده به لحاظ مغناطیسی جزء مواد مغناطیسی نرم می‌باشد که با میدان نسبتاً کوچک اشباع می‌گردد. این موضوع می‌تواند در جداسازی ماده از محلول به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی بسیار حائز اهمیت باشد.

۳-۵ مطالعات UV-vis و تعیین گاف نوار انرژی

خواص نوری منگنایت‌ها به وسیله ساختمان الکترونی آنها متأثر می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که در اثر کنار هم قرار گرفتن یون‌های Mn^{4+} و Mn^{3+} در ترکیب LSMO، گذارهای خاصی مانند $\text{Mn}^{3+}(e_g) \rightarrow \text{Mn}^{3+}(e_g)$ ، $\text{Mn}^{3+}(e_g)$ ، $\text{Mn}^{3+}(e_g) \rightarrow \text{Mn}^{4+}(e_g)$ و همچنین $\text{O}^- 2p \rightarrow \text{Mn}^{3+}(e_g)$ و $\text{O}^- 2p \rightarrow \text{Mn}^{4+}(e_g)$ اتفاق می‌افتد. لازم به ذکر است که بر اساس برخی از قوانین فیزیکی از جمله پارته و قطبش اسپین، انتقال از $t_{2g} \rightarrow e_g$ و $e_g \rightarrow e_g$ ممنوع می‌باشد. این انتقالات ممکن است به دلیل اتصال اسپین دو اوربیتال و اختلال شبکه‌ای مجاز باشد [۲۶-۳۱] که موجب ایجاد خواص قابل توجه فیزیکی و شیمیایی در آنها می‌شود.

به منظور مطالعه خواص نوری، طیف جذبی UV-Vis از نمونه LSMO گرفته شد. نتیجه‌ی حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است. طبق آنچه که در شکل نشان داده شده است قله اول در ۲۲۰ نانومتر (۵/۶ الکترون ولت) (۳۲۵-۳۸۰ نانومتر (۳/۸-۳/۳ الکترون ولت) و قله سوم در اطراف ۹۵۰ نانومتر (۱/۳ الکترون ولت) مشاهده می‌شود. قله‌های مشاهده شده

ناشی از پاسخ نوری در نمونه LSMO می باشد. نتایج مشابه ای برای دیگر نمونه ها از جمله برای ترکیب LaMnO_3 مشاهده شده است [۳۲].

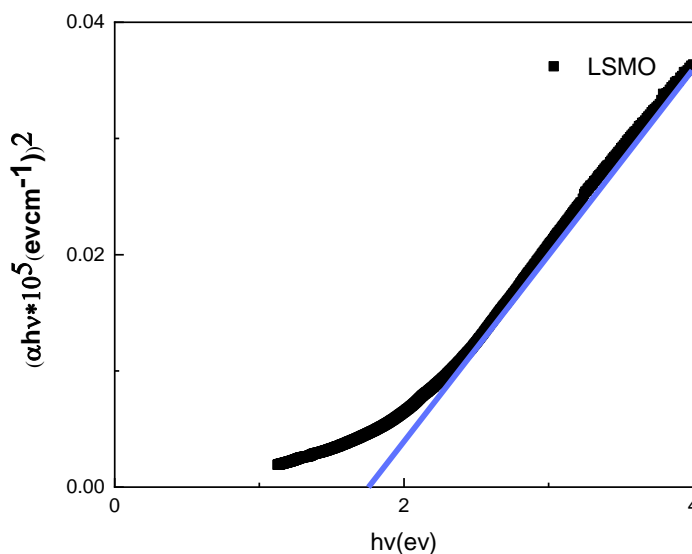


شکل ۷- طیف جذب نمونه LSMO .

به منظور محاسبه ی گاف نواری ترکیب LSMO از طیف جذب نمونه و رابطه ی تاک کمک گرفته شده است [۳۳].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^2 \quad (۶)$$

در این رابطه A مقدار ثابت، α ضریب جذب، h ثابت پلانک و E_g انرژی گاف نواری است. جهت محاسبه ی گاف نواری نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم گردیده (شکل ۸) و برخورد خط راست مماس بر منحنی با محور x ($\alpha = 0$) (محل قطع آن با نمودار)، گاف نواری نمونه $1/8 \text{ eV}$ تخمین زده شد.

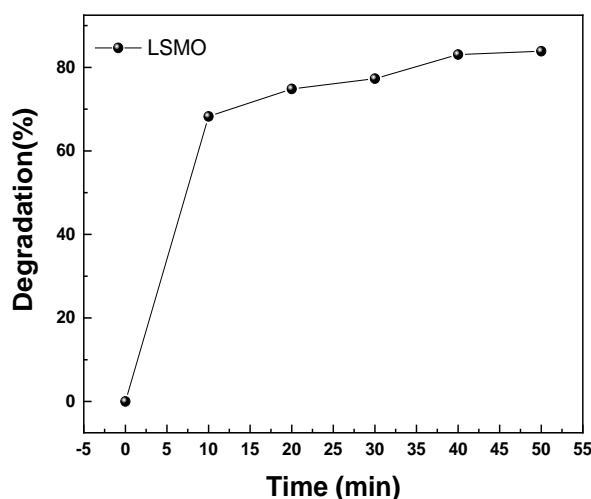


شکل ۸- نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در نمونه LSMO.

مشاهده جذب بالا در یک یا چند طول موج خاص و همچنین تخمین گاف نواری این ترکیب در محدوده طول موج نور مرئی می تواند در استفاده از این ماده به عنوان جاذب در فعالیت های فوتوکاتالیستی حائز اهمیت باشد. نمونه سنتز شده به دلیل داشتن گاف انرژی پایین، برای استفاده در فعالیت های فوتوکاتالیستی به عنوان جاذب مناسب می باشند. لازم به ذکر است که هرچه گاف انرژی کوچکتر بوده انتقال الکترون از نوار ظرفیت به سمت نوار رسانش آسان تر شده و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی بهبود می یابد [۳۵]. هرچه شکاف باند بزرگتر باشد کاربرد آن در ناحیه مرئی محدودتر می شود که این امر برتری نمونه های سنتز شده نسبت به دیگر جاذب های TiO_2 ($E_g \sim 3.2 \text{ eV}$) را نشان می دهد [۳۴ و ۳۵].

۳-۶- خواص فوتوکاتالیستی

در این بخش به بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه سنتز شده پرداخته شده است. از مهمترین عوامل موثر در کیفیت و بازدهی بالاتر در آزمایشات تخریب فوتوکاتالیستی میتوان به پیدا کردن نسبت مناسبی از مقدار آلاینده و کاتالیست اشاره نمود تا به کمک آن بتوان سرعت تخریب را افزایش داد. از دیگر عوامل موثر در فعالیت های فوتوکاتالیستی میتوان به اثر pH محلول اشاره نمود. این آزمایش بر روی رنگزای متیلن اورانژ در $\text{pH} = 3/5$ تحت تابش نور مرئی قرار گرفت. طیف جذب نمونه بعد از گذشت زمان ۵۰ دقیقه در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹: منحنی میزان تخریب نمونه LSMO بر حسب زمان.

به منظور بررسی پیشرفت واکنش اکسیداسیون و میزان تخریب آلاینده از رابطه ۷ استفاده شده است [36-37]

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (7)$$

در این معادله D میزان تخریب، A_0 میزان جذب اولیه و A جذب را نشان می دهد. در شکل زیر نمودار درصد تخریب بر حسب زمان گزارش شده است. طبق معادله ۷ در مدت ۵۰ دقیقه به میزان ۸۳٪ تخریب صورت گرفته است.

۴- نتیجه گیری

نمونه منگنات LSMO به روش ماکروویو سنتز شد. که این روش یک روش آسان، سریع و کم هزینه است. خواص ساختاری ماده توسط XRD و TEM بررسی شد. نتایج نشان می دهد که نمونه دارای ساختار تک فاز رومبوهدرال با گروه فضایی R-3c است. ذرات به صورت همگن و با ابعاد نانومتری تشکیل شده اند. به منظور دستیابی به اطلاعات نوع پیوندهای موجود در ترکیب از طیف FT-IR استفاده شد که نشان می دهد در این نمونه ساختار پروسکایتی شکل گرفته است. خواص مغناطیسی نمونه توسط تست VSM شناسایی شد نتایج نشان دهنده رفتار مغناطیس نرم و همچنین ابر پارامغناطیس بودن نمونه است. خواص اپتیکی نمونه بیانگر جذب اپتیکی بالایی در بازه طول موج مرئی است که استفاده از این نانو ذرات در کاربردهایی نظیر خواص فوتوکاتالیستی را امکان پذیر می کند. طبق نتایج فوتوکاتالیستی در pH=۳/۵ به مدت زمان ۵۰ دقیقه به میزان ۸۳٪ تخریب صورت گرفته است.

۵- مراجع

- [1] S. Abrahams, S. Kurtz, P. Jamieson, *Physical Review* **172** (1968) 551.
- [2] A. Ettayfi, R. Moubah, A. Boutahar, E. Hlil, H. Lassri, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **29** (2016) 133.
- [3] M.H.Phan, S.C.Yu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308**(2007)325.
- [4] P.Schlottmann, Spin, charge, orbital and lattice degrees of freedom in quasi-cubic manganites: A brief review, *Physica B: Condensed Matter*, **404**(2009)2699.
- [5] A.Gagrani, T.Tsuzuki, Calcium manganese oxides as biomimetic catalysts in energy applications: A short review, *Chemical Engineering Science*, **194**(2019)116.
- [6] J.Cibert, J.F. Bobo, U.Lüders, *Comptes Rendus Physique*, **6** (2005)977.
- [7] M.H.Ehsani, P. Kameli, M.E. Ghazi, Influence of grain size on the electrical properties of the double-layered $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **73**(2012)744.
- [8] M. H. Ehsani, M. E. Ghazi, P. Kameli, Effects of pH and sintering temperature on the synthesis and electrical properties of the bilayered $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganite prepared by the sol-gel process, *Journal of Materials Science*, **47**(2012)5815.
- [9] Y. Tokura, Y. Tomioka, *Journal of magnetism and magnetic materials* 200 (1999) 1.
- [10] M. Ehsani, P. Kameli, F. Razavi, M. Ghazi, B. Aslibeiki, *Journal of Alloys and Compounds* **579** (2013) 406.
- [11] M. Ehsani, P. Kameli, M. Ghazi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **73** (2012) 744.
- [12] A. Mahmood, M.F. Warsi, M.N. Ashiq, M. Sher, *Materials Research Bulletin* **47** (2012) 4197..
- [13] F.R. Afje, M. Ehsani, *Materials Research Express* **5** (2018) 045012.
- [14] J. Moradi, M. Ghazi, M. Ehsani, P. Kameli, *Journal of Solid State Chemistry* **215** (2014) 1.
- [15] J. Prado-Gonjal, A. Arevalo-Lopez, E. Morán, *Materials Research Bulletin* **46** (2011) 222..
- [16] G. Li, G.-G. Hu, H.-D. Zhou, X.-J. Fan, X.-G. Li, *Materials Chemistry and Physics* **75** (2002) 101.
- [17] S. Ifrah, A. Kaddouri, P. Gelin, D. Leonard, *Comptes Rendus Chimie* **10** (2007) 1216.
- [18] M. Ehsani, M. Ghazi, P. Kameli, J. Moradi, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **29** (2016) 2969.
- [19] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, E. Moran, arXiv preprint arXiv:1401.1965 (2014).
- [20] A. Arabi, M. Fazli, M. Ehsani, *Materials Research Bulletin* **90** (2017) 205.
- [21] R. Chihoub, A. Amira, N. Mahamdioua, S. Altintas, A. Varilci, C. Terzioglu, *Physica B: Condensed Matter* **492** (2016) 11.
- [22] D.E.-S. Bakeer, A. Abou-Aly, N. Mohammed, R. Awad, M. Hasebbo, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30** (2017) 893.
- [23] T. Raoufi, M. Ehsani, D.S. Khoshnoud, *Ceramics International* **43** (2017) 5204..

- [24] E. Tka, K. Cherif, J. Dhahri, E. Dhahri, E. Hlil, Journal of superconductivity and novel magnetism **25** (2012) 2109.
- [25] M. Ehsani, S. Esmaili, M. Aghazadeh, P. Kameli, I. Karimzadeh, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (2018) 1.
- [26] A. Arabi, M. Fazli, M. Ehsani, Bulletin of Materials Science **41** (2018) 77.
- [27] H. Huang, M. He, L. Zhang, B. Lu, J. Hu, Current Nanoscience **14** (2018) 117..
- [28] S. Priyatharshni, M. Divagar, C. Viswanathan, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, Journal of The Electrochemical Society **163** (2016) B460.
- [29] Y. Tian, D. Chen, X. Jiao, Chemistry of materials **18** (2006) 6088.
- [30] F. Lorestani, Z. Shahnava, P. Mn, Y. Alias, N.S. Manan, Sensors and Actuators B: Chemical **208** (2015) 389.
- [31] P. Mohn, Magnetism in the solid state: an introduction, Springer Science & Business Media, 2006.
- [32] M. Shaterian, M. Enhessari, D. Rabbani, M. Asghari, M. Salavati-Niasari, Applied Surface Science **318** (2014) 213.
- [33] S. Zhao, J. Cheng, T. Zhang, Y. Xie, X. Yan, W. Liu, J. Wang, K. Jin, Physica B: Condensed Matter **454** (2014) 42.
- [34] B. Barrocas, S. Sérgio, A. Rovisco, Y. Nunes, M.M. Jorge, Applied Surface Science **360** (2016) 798.
- [35] L.G. Devi, M. ArunaKumari, Applied Surface Science **276** (2013) 521.
- [36] F. Rahmani Afje, M. H. Ehsani, Materials research express, **5**(2018)045012
- [37] H. kazemi; M. Rajabi; B. fahimirad, Journal of Applied Chemistry **14** (2020) 21.

