

اثر جانمایی روی به جای منگنز بر ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات LaMnO_3

مریم نقوی، احمد قلی‌زاده*

دانشکده فیزیک، دانشگاه دامغان، دامغان، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۴/۲۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۷/۳۰)

چکیده: ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$) با پراش سنج پرتو ایکس، طیف‌سنج‌های رامان و تبدیل فوریه فروسرخ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف‌سنج پراکندگی انرژی پرتو X ، و طیف‌سنج فرابنفش بررسی شد. نتایج ساختاری نشانگر یک گذار فاز ساختاری از لوزی رخ (گروه فضایی $R\bar{3}c$) به راست‌گوشه (گروه فضایی $P6mm$ I) است. منگنیت لانتانیم (LM) از امیدوار کننده‌ترین و کارآمدترین فوتوکاتالیزورها برای تخریب آلاینده‌های آلی است. برای تعیین عملکرد فوتوکاتالیزوری نانوذرات $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ، اثر سه عامل مقدار کاتالیزور، pH محلول و زمان تابش بر تخریب محلول آبی متیل اورانژ (MO) و متیل بلو (MB) بررسی شد. $\text{MnLa}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ برای تخریب MO و MB زیر تابش نور خورشید توانایی فوتوکاتالیزوری بالاتری را نسبت به LM نشان داد. سازوکار احتمالی برای عملکرد فوتوکاتالیزوری بهتر نمونه‌ها مورد بحث قرار گرفت. نمونه $\text{MnLa}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ پس از شش چرخه تخریب MO و MB در شرایط یکسان، هیچ اتلاف قابل توجهی را نشان نداد.

واژه‌های کلیدی: منگنیت لانتانیم؛ ویژگی‌های ریزساختاری؛ ویژگی‌های نوری؛ گذار فاز ساختاری؛ تخریب فوتوکاتالیزوری.

مقدمه

سال‌های اخیر روی منگنیت‌ها انجام شده است می‌توان به ذخیره‌سازی بار آنیونی از طریق پیوند اکسیژن در الکترودهای LaMnO_3 [۱۰] و ساخت کامپوزیت‌های سه‌گانه $\text{LaMnO}_3/\text{RGO}/\text{PANI}$ به عنوان یک الکتروکاتالیزور برای افزایش چگالی انرژی [۱۱]، اشاره کرد. LaMnO_3 دارای فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی در واکنش کاهشی-اکسایشی (ORR) است و از آنجا که این پروسکایت یک گیرنده الکترون و الماس یک ماده پشتیبان خاصیت مقاوم در برابر خوردگی است، کامپوزیت‌های الماس LaMnO_3 عملکرد ORR بهتری نسبت به LaMnO_3 دارند و فعالیت الکتروکاتالیزوری بسیار خوبی را از خود نشان می‌دهند [۱۲].

پروسکایت $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ به روش مخلوط مایع سنتز شده است [۱۳]. برازش الگوهای پراش پرتو X آن براساس روش ریتولد نشان دادند که اتم‌های منگنز و روی به طور تصادفی در جایگاه‌های هشت‌وجهی توزیع می‌شوند. با افزایش

پروسکایت‌های اکسیدی می‌توانند در هر یک از ساختارهای مکعبی، چارگوشی، راست‌گوشی و لوزی‌رخ شکل بگیرند [۲، ۱]. LaMnO_3 با ساختار مکعبی با گروه فضایی $Pm\bar{3}m$ یک پادفرومغناطیس است. لانتانیم مرکز یاخته مکعبی و منگنز مرکز هشت‌وجهی در برگرفته شده با شش یون اکسیژن را اشغال می‌کنند [۳]. وقتی La یا Mn با عناصر دیگر جایگزین شوند ماده یک گذار فلز-عایق را نشان می‌دهد [۴]. به دلیل ویژگی‌های بی‌مانند الکترونیکی، تحرک اکسیژن خوب و سرعت شارژ و تخلیه بالا، این ترکیب به عنوان ماده الکتروکاتالیزور برای ابر-خازن به طور گسترده به کار می‌رود [۵].

اثر روش‌های ساخت بر ویژگی‌های ریزساختاری و فوتوکاتالیزوری LaMnO_3 بررسی شده است [۶-۹]. اغلب روش سل-ژل در ساخت نانوذرات کوچکتر با ویژگی فوتوکاتالیزوری خوب استفاده می‌شود. از بررسی‌هایی که در

*نویسنده مسئول، تلفن: ۵۲۲۰۰۹۰ (۰۲۳۳)، نمابر: ۵۲۲۰۰۹۰ (۰۲۳۳)، پست الکترونیکی: gholizadeh@du.ac.ir

جانشانی یون‌های Zn^{2+} با شعاع یونی بسیار بزرگتر از Mn^{3+} اثر زیادی بر ویژگی‌های فیزیکی منگنات لانتانیم دارد. در این پژوهش، با تغییر پارامترهای مهم فوتوکاتالیزوری چون pH، مقدار فوتوکاتالیزور، زمان نوردهی و مقدار جانشانی، یک بررسی ویژگی فوتوکاتالیزوری نانوذرات منگنات $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ به طور کامل بررسی شده‌اند.

روش‌های تجربی و مشخصه‌یابی

$LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$)، با روش سیترا-نیترا تهیه شدند [۱۸، ۱۷]. به این منظور، مقداری مناسب از نیترا لانتانیم شش‌آبه، نیترا منگنز شش‌آبه، نیترا روی شش‌آبه و اسید سیتریک در کمترین مقدار آب یونزدایی شده حل شدند. پس از مخلوط کردن محلول همه نیتراها با محلول اسید سیتریک با نسبت مولی ۱:۱، آن‌ها را روی همزن مغناطیسی قرار دادیم تا محلول همگن به دست آید. سپس ظرف به دست آمده را به مدت ۳ ساعت درون حمام آب گرم $80^\circ C$ نگه داشتیم. پس از آن برای کامل شدن فرآیند احتراق در دمای $20^\circ C$ آن را به مدت ۱۶ ساعت در موره قرار دادیم و سرانجام برای کلسینه شدن به مدت ۳ ساعت در دمای $750^\circ C$ قرار گرفت. نام اختصاری نمونه‌ها با افزایش جانشانی در جدول ۱ آورده شده‌اند.

الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌ها با پراش سنج Bruker AXS مدل D8 Advanced مجهز به لامپ $Cu-K\alpha$ (3.0 kV و 35 mA) با تابش به طول موج $1.5404\text{ \AA}$ و صافی نیکل در گستره‌ی زاویه‌ای $2\theta = 20-80^\circ$ و در دمای اتاق ثبت شد. تحلیل ساختاری نمونه‌ها از جمله تعیین دقیق ساختار بلوری و ثابت‌های شبکه با بسته نرم‌افزاری Fullprof انجام شد. طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) نمونه‌ها با دستگاه پراکین-المر مدل RXI، در گستره عدد موجی 400 تا 2000 cm^{-1} ثبت شد. همچنین طیف رامان نمونه‌ها با دستگاه کانفوکال شرکت هوربا ثبت شدند. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر-میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 انجام شد و اندازه متوسط ذرات با نرم‌افزار particle محاسبه گردید. ویژگی‌های نوری و فوتوکاتالیزوری نمونه‌ها براساس طیف جذبی (α) این نانوذرات ثبت شده با طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل ۴۸۰۲ UNICO بررسی شد. گاف انرژی نمونه‌ها براساس روش تاوک و از برونیایی بخش خطی نمودار $(ah\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ (انرژی فوتون) تاوک بدست آمدند [۱۹].

x ، حجم یاخته یک افزایش می‌یابد که با تغییرات میانگین شعاع B_g همخوانی دارد. در پژوهشی دیگر [۱۴]، گزارش شده است که طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) برای ساختار ABO_3 دارای ۶ مد ارتعاشی MnO_6 است که مدهای u_2 و u_4 مدهای فعال IR هستند. با افزایش جانشانی Zn^{2+} مد ارتعاشی کششی در صفحه افقی تقویت شده و به سمت عدد موج‌های کمی بالاتر منتقل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که Zn^{2+} در همسایگی هشت‌وجهی MnO_6 ، صفحه افقی هشت‌وجهی MnO_6 را کج می‌کند. در طیف رامان نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ ($x=0.05-0.4$)، قله‌های جذبی در حدود 500 و 615 cm^{-1} دیده شده‌اند که به ترتیب با مدهای ارتعاشی شی-یان -تالر A_g و تنفسی B_g در صفحه افقی همخوانی دارند [۱۴]. با افزایش x عدد موج دو قله تغییر نمی‌کند، اما شدت آن‌ها افزایش می‌یابد که این تقویت نشان دهنده واپیچش بیشتر هشت‌وجهی MnO_6 در صفحه افقی است.

در نمونه‌های $LaMn_{1-x}Ru_xO_3$ ، نوار ظرفیت به خوبی زیر پتانسیل اکسایش H_2O/O_2 قرار دارد که تولید اکسیژن را به طور مطلوبی ممکن می‌کند [۱۵]. کاهش گاف انرژی با افزایش جانشانی Ru ، میزان جذب نور توسط فوتوکاتالیزور را افزایش داده به طوری که تخریب رنگ MO را در $pH=2.5$ به خوبی انجام می‌دهند. براساس گزارش‌ها، در فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری چند فرآیند بر روند تخریب رنگ‌ها اثر دارند. pH یک عامل اساسی در چنین فرآیندهایی است که در آن با در نظر گرفتن نوع آلاینده رنگ، مقدار pH مناسب باید تنظیم شود. در پژوهشی دیگر [۱۶]، تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ متیلن بلو (MB) در محلول آبی با فوتوکاتالیست $La_{0.98}Ca_{0.02}MnO_3$ زیر نور مرئی انجام شد. در این پژوهش، سه لامپ ۴۰ وات به عنوان منبع نوری به فاصله 5 cm از سطح محلول قرار داشتند و اثر pH در تخریب MB بررسی شد که بیش‌ترین کارایی نمونه‌ها در $pH=5$ بدست آمد. نتایج نشان داد که 0.07 g/L فوتوکاتالیزور تا ۷۰ درصد محلول آبی MB را در ۳۶۰ دقیقه تخریب می‌کند. همچنین آزمون قابلیت استفاده دوباره از نمونه سنتر شده با بازیافت نمونه جامد نشان داد که این ماده می‌تواند فعالیت فوتوکاتالیزوری خود را برای دست‌کم شش چرخه واکنش حفظ کند [۱۶].

در این کار، اثر جانشانی Zn^{2+} بر ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات منگنات $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ به طور جامع بررسی شده است. چنان که نتایج نشان می‌دهد،

جدول ۱ نوع ساختار، گروه فضایی، ثابت‌های شبکه و حجم یاخته یک نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$.

نمونه	نام اختصاری	ساختار-گروه فضایی	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	V/z	D (nm)
$x = 0.00$	LM	$R\bar{3}c$ شش گوشه -	۵,۵۰۰۲		۱۳,۳۶۶۰	۳۵۰,۱۷۸	۵۸,۳۶۳	۳۰,۱۰
$x = 0.05$	LMZ: 0.05	$R\bar{3}c$ شش گوشه -	۵,۵۱۱۶		۱۳,۳۴۷۴	۳۵۱,۱۴۲	۵۸,۵۲۳	۲۹,۷۴
$x = 0.10$	LMZ: 0.1	$Pbnm$ I راست گوشه -	۵,۵۱۵۵	۵,۴۷۸۱	۷,۸۵۵۸	۲۳۷,۳۵۸	۵۹,۳۳۹	۲۸,۶۱
$x = 0.15$	LMZ: 0.15	$Pbnm$ I راست گوشه -	۵,۵۲۰۲	۵,۴۸۳۳	۷,۸۸۴۴	۲۳۸,۶۵۲	۵۹,۶۶۳	۲۶,۴۱

بحث و بررسی

ویژگی‌های ریزساختاری

الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ در شکل ۱ نشان داده شده است. قله‌های دیده شده در 2θ (در $x = 0.05, 0.1, 0.15$) نشان داده شده است. نمونه نشانه تشکیل یک فاز خالص پروسکایت منگنیت لانتانیم است [۲۰، ۴].

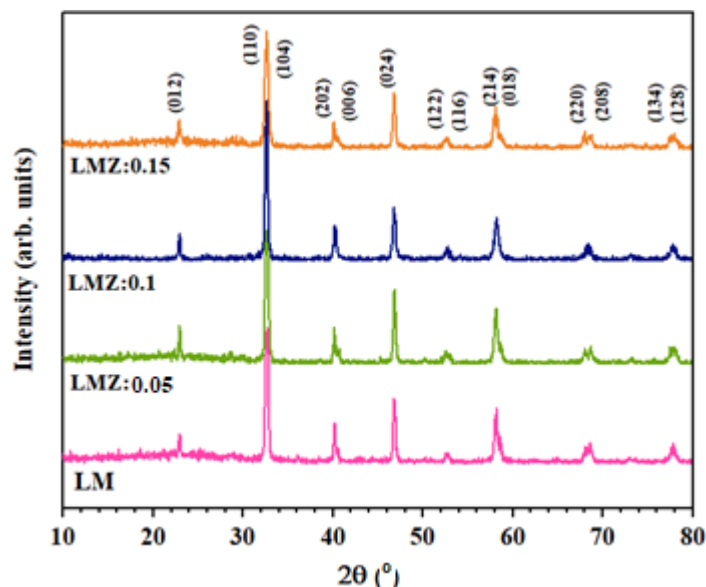
برای تعیین دقیق نوع ساختار بلوری و ثابت‌های شبکه ای نمونه‌ها با جانمایی Zn، الگوهای پراش پرتو X به روش ریتولد با نرم‌افزار Fullprof برازش شدند. مقادیر ثابت‌های شبکه‌ای یاخته یک ساختارهای شش گوشه و راست گوشه به دست آمده برای همه نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده‌اند. دیده می‌شود که با جانمایی یون Zn^{2+} با شعاع یونی بزرگ‌تر ($r_{\text{CN:6}} = 0.745 \text{ Å}$) به جای یون Mn^{3+} ($r_{\text{CN:6}} = 0.65 \text{ Å}$) در جایگاه هشت وجهی با عدد هم‌آرایی ۶، حجم یاخته LaMnO_3 افزایش می‌یابد [۲۱]. هم‌چنین از داده‌های جدول مشخص است که با افزایش جانمایی به دلیل کاهش عامل انحراف (t) از مقدار یک، یک گذار فاز ساختاری از ساختار تقارن بالاتر شش گوشه با گروه فضایی $R\bar{3}c$ به ساختار تقارن پایین‌تر راست گوشه با گروه فضایی $Pbnm$ I دیده می‌شود که این برای ترکیب‌های LaGaO_3 و LaTiO_3 نیز گزارش شده است [۲۲].

شکل‌های ۲ الف و ب به ترتیب طیف رامان و طیف FTIR نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. طیف‌سنجی رامان در درک تقارن بلور، تغییر شکل ساختاری و همچنین وابستگی آنها به مقادیر جانمایی مفید است. به طور کلی، تعداد بسامدهای مشخصه، تغییرات در بسامد، قطبش، پهنا و شدت قله‌های رامان به ترتیب به نوع ترکیب، مقدار و حالت کرنش شبکه یا تخلخل نمونه‌ها، تقارن و سمت‌گیری بلوری، کیفیت بلور (مقدار تغییر شکل ناکشسان) و مقدار ماده به کار رفته و همچنین تغییر پهنای قله به عامل‌های خارجی بسیاری چون

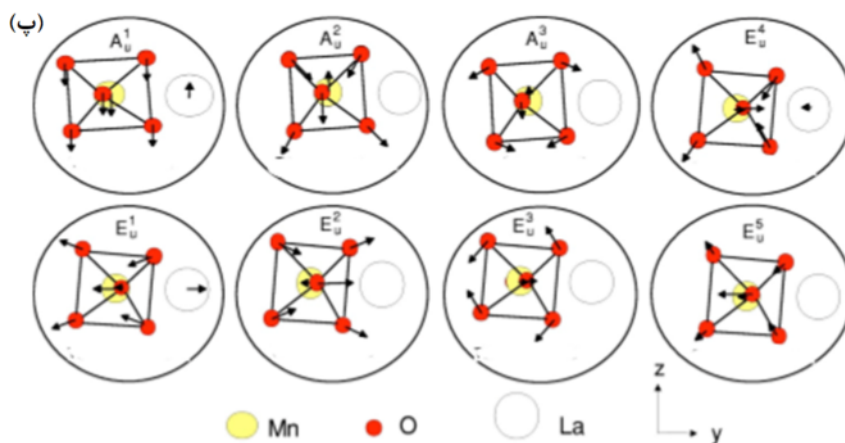
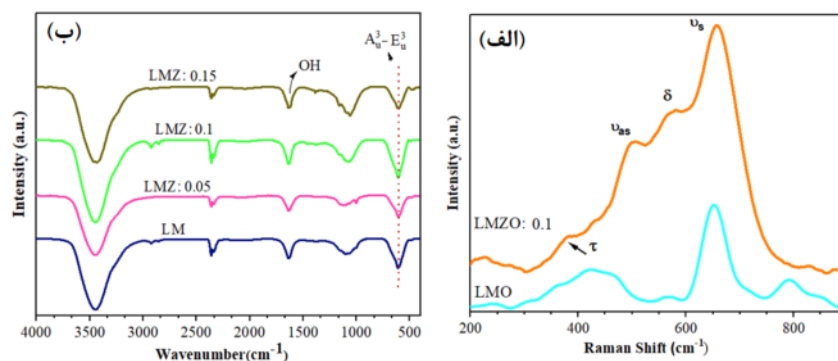
میزان حذف گرما از نمونه و رطوبت محیط بستگی دارد [۲۴، ۲۳]. براساس بررسی‌های گذشته ارتعاش‌های شبکه‌ای برای ساختار بلورنگاری، تحلیل گروه عاملی لوزی رخ LaMnO_3 (LM) ۵ مد فعال رامان در حالی فاز راست گوشه LM تعداد ۲۴ فونون فعال رامان را نشان می‌دهد. افزایش مدهای فونون از ۵ به ۲۴ با تبدیل ساختار لوزی رخ به راست گوشه ناشی از سه اثر است: پایین آمدن تقارن بلوری، جابه‌جایی اتم‌های اکسیژن به جایگاه تقارن پایین از صفحه La، که ۶ ارتعاش فعال رامان جدید معرفی می‌کند و دو برابر شدن یاخته یک که حالت‌های مرز منطقه ساختار لوزی رخ به حالت‌های مرکز منطقه از ساختار راست گوشه که به موجب آن ۹ مد دیگر فعال می‌شود [۲۵]. هم‌چنین ساختار راست گوشه را می‌توان با دو چرخش پی در پی از هشت‌وجهی MnO_6 پیرامون راستاهای ساختار مکعبی بدست آورد [۲۶]. در فاز لوزی رخ $R\bar{3}c$ ، در مرکز منطقه ۳۰ مد وجود دارند که در میان آن‌ها، ۵ مد فعال رامان، ۸ مد فعال IR و بقیه مدهای خاموش غیرفعال هستند. از ساختار لوزی رخ با چرخش هشت‌وجهی MnO_6 در خلاف راستای [۱۱۱] می‌توان ساختار مکعبی می‌توان بدست آورد [۲۴، ۲۶]. یکی از دلایل احتمالی تغییر شکل شبکه شعاع یونی متوسط عنصر جایگاه A است که با عامل انحراف کنترل می‌شود. برای عامل انحراف نزدیک به ۱، ساختار پروسکایت مکعبی می‌شود. افزون بر این، با کاهش شعاع r_A عامل انحراف با کوچکتر شدن زاویه پیوند منگنز-اکسیژن از 180° ، کاهش یافته و ساختار شبکه از مکعبی به لوزی رخ ($1 < t < 0.96$) تغییر می‌یابد. در ادامه با کاهش بیشتر عامل انحراف، ساختار شبکه از لوزی رخ به راست گوشه ($0.96 < t$) تبدیل می‌شود، که از واپیچش بیشتر هشت‌وجهی ایجاد می‌گردد. به هر حال، با افزایش جانمایی Zn^{2+} به جای کاتیون‌هایی Mn^{3+} ، برای حفظ خنثایی بار در ساختار منگنیت لانتانیم نیاز است که مقداری از یونهای Mn^{3+} تبدیل به Mn^{4+} شود. بنابراین نسبت Mn^{4+} به

MnO_6 و در نتیجه گذار فاز ساختاری از لوزی رخ به راستگوشی می‌شود [۲۳].

Mn^{3+} افزایش می‌یابد که وجود کاتیون‌هایی با شعاعی یونی کوچکتر از Mn^{3+} در مرکز هشت‌وجهی MnO_6 پروسکایت ABO_3 سبب ایجاد یک واپیچش هشت‌وجهی



شکل ۱ الگوهای XRD نمونه‌های پروسکایت $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$).



شکل ۲ (الف) طیف رامان $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$), (ب) طیف FTIR نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$), (پ) الگوی جابجایی یونی مدهای فعال Au و Eu در سیستم پروسکایت LaMnO_3 .

می‌شود [۲۶-۲۸]. با جانمایی Zn در جایگاه Mn و کاهش غلظت منگنز، بسامد و شدت قله‌های رامان افزایش می‌یابد. از تغییر شدت قله‌های رامان می‌توان نتیجه گرفت که حضور Zn^{2+} نزدیک هشت‌وجهی MnO_6 سبب کج‌شدگی صفحه افقی آن می‌شود. تغییر در موقعیت قله‌های رامان مربوط به ارتعاش-های کششی Mn-O و Mn-O-Mn مرتبط است که تغییر ساختار از فاز لوزی‌رخ به راست‌گوشی را توجیه می‌کند [۲۸-۲۳]. پهن‌شدگی قله‌ی کششی ممکن است ناشی از تغییر شکل ناکشسان دو ارتعاش کششی $Mn(Zn)-O$ و ارتعاش‌های کششی $Mn(Zn)-O$ در هشت‌وجهی $Mn(Zn)O_6$ باشد [۲۸]. طیف فروسرخ نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ ($x=0, 0.15, 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9$) در گستره‌ی بسامدی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ در شکل ۲ ب نشان داده شده است. یک قله جذب نمونه LM در 604 cm^{-1} [۲۰] مربوط به مد ارتعاش کششی A_1^1 و E_2^3 مشخصه فلز-اکسیژن (Mn-O) ساختار پروسکایت است [۲۹]. یون‌های سیترات به عنوان عامل توزیع کننده عمل کرده و طی سنتز نمونه‌ها، با کنترل رشد ذرات باعث یکنواختی در اندازه و شکل نانوذرات می‌شوند. قله‌ی دیده شده در 1638 cm^{-1} نشان‌دهنده کشش متقارن OH از گروه اسید سیتریک COOH است که می‌تواند پیوند اسید سیتریک به سطح نانوذرات را تأیید کند [۳۱، ۳۰].

شکل ۳ تصاویر ریخت‌شناسی و همچنین نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتوی x (EDS) دو نمونه $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ ($x=0, 0.1$) را نشان می‌دهد. ریختار نمونه $LaMnO_3$ شامل توزیع یکنواختی از ذرات تقریباً کروی است که با جانمایی Zn، تخلخل سطحی نیز ایجاد می‌شود. مقدار میانگین نانوذرات بدست آمده با استفاده از رسم توزیع اندازه ذرات و برازش با تابع توزیع لگاریتمی-نرمال در هر تصویر داده شده است. این مقادیر بزرگ‌تر از اندازه بلورک به دست آمده از داده‌های پراش پرتو X و رابطه شرر هستند که نشان می‌دهد که هر ذره از چند بلورک تشکیل شده است. براساس نتایج به دست آمده، اندازه بلورک و اندازه ذرات با افزایش جانمایی Zn^{2+} کاهش می‌یابد. دلایل متعددی برای کاهش اندازه ذرات می‌توان پیشنهاد کرد؛ نخست، تفاوت زیاد بین شعاع‌های یونی Zn^{2+} ($r_{CN:6}=0.745\text{ Å}$) و Mn^{3+} (0.65 Å) باعث ایجاد تنش‌ها و نقص‌هایی در شبکه LM می‌شود که از رشد بیشتر ذرات جلوگیری می‌کند. دوم، از آنجا که

در ناحیه طیفی فروسرخ، جذب نور به وسیله یک ماده ناشی از برهم‌کنش‌های میان ارتعاش‌های پیوند شیمیایی نمونه و تابش نور است. در اینجا برای بررسی تغییرات ساختاری، شکل‌گیری فازهای بلوری و قدرت پیوند عناصر در مکان‌های A و B در پروسکایت‌های ABO_3 از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. طیف جذب فروسرخ در پروسکایت‌ها به تغییر شکل هشت‌وجهی MnO_6 پروسکایت ABO_3 وابسته است. عامل انحراف نشان‌دهنده‌ی میزان تغییر شکل پروسکایت‌ها از حالت مکعبی است. در پروسکایت ABO_3 ، جانمایی اتم‌های مهمان در جایگاه‌های A و B ویژگی‌های ارتعاشی اتم‌های میزبان را تغییر می‌دهد. شکل ۲ پ طرحواره‌ای از مدهای ارتعاشی ساختار $LaMnO_3$ را نشان می‌دهد. در طیف فروسرخ، ۸ مد فعال ($3A_{2u} + 5E_u$) وجود دارد. مد فعال A_{1u}^1 در بسامدهای پایین در گستره‌ی $192-152\text{ cm}^{-1}$ رخ می‌دهد که مربوط به ارتعاش خمشی یون‌های لانتانیم در طول محور Z و هشت-وجهی‌های MnO_6 در طول محور Y است. این مد ارتعاشی نسبت به تغییر شکل ساختار لوزی‌رخ حساس است. مد E_{2u}^3 ناشی از ارتعاش یون‌های لانتانیم و هشت‌وجهی‌های MnO_6 در خلاف جهت هم است. مدهای ارتعاشی A_{1u}^1 و E_{2u}^3 که در گستره‌ی عدد موج $310-488\text{ cm}^{-1}$ رخ می‌دهند مربوط به ارتعاش خمشی Mn-O بوده که حساس به گذارهای فاز ساختاری هستند. مدهای A_{1u}^1 و E_{2u}^3 ارتعاش کششی زاویه M-O را در گستره‌ی عدد موج $510-620\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. مد E_{2u}^3 ارتعاش پیچشی اکسیژن در هشت‌وجهی را نشان می‌دهد که در پروسکایت‌های مکعبی و لوزی‌رخ ناپدید می‌شود. سرانجام مد آخر E_{2u}^3 نشانگر حرکت یون‌های Mn است. پهن شدن قله‌ها در بسامدهای بالا مربوط به تغییر شکل یان تله است [۲۷].

طیف رامان دو نمونه $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ ($x=0$ و 0.1) در گستره‌ی بسامدی $900-200\text{ cm}^{-1}$ در شکل ۲ الف نشان داده شده است. در طیف رامان نمونه LM، قله‌هایی بلند در حدود 421 cm^{-1} (ν_{as}) و 651 cm^{-1} (ν_s) دیده می‌شود که براساس گزارش‌ها [۲۰ و ۲۶-۲۵]، این مدها را می‌توان به فونون‌های فاز لوزی‌رخ نسبت داد. در طیف رامان نمونه LMZ:0.1، مد کششی متقارن (ν_s) در حدود 657 cm^{-1} قرار دارد. دو مد در بسامدهای 581 cm^{-1} (δ) و 508 cm^{-1} با قله 657 cm^{-1} ترکیب می‌شوند و مد کج‌شدگی (τ) در بسامد 381 cm^{-1} ظاهر

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g)$$

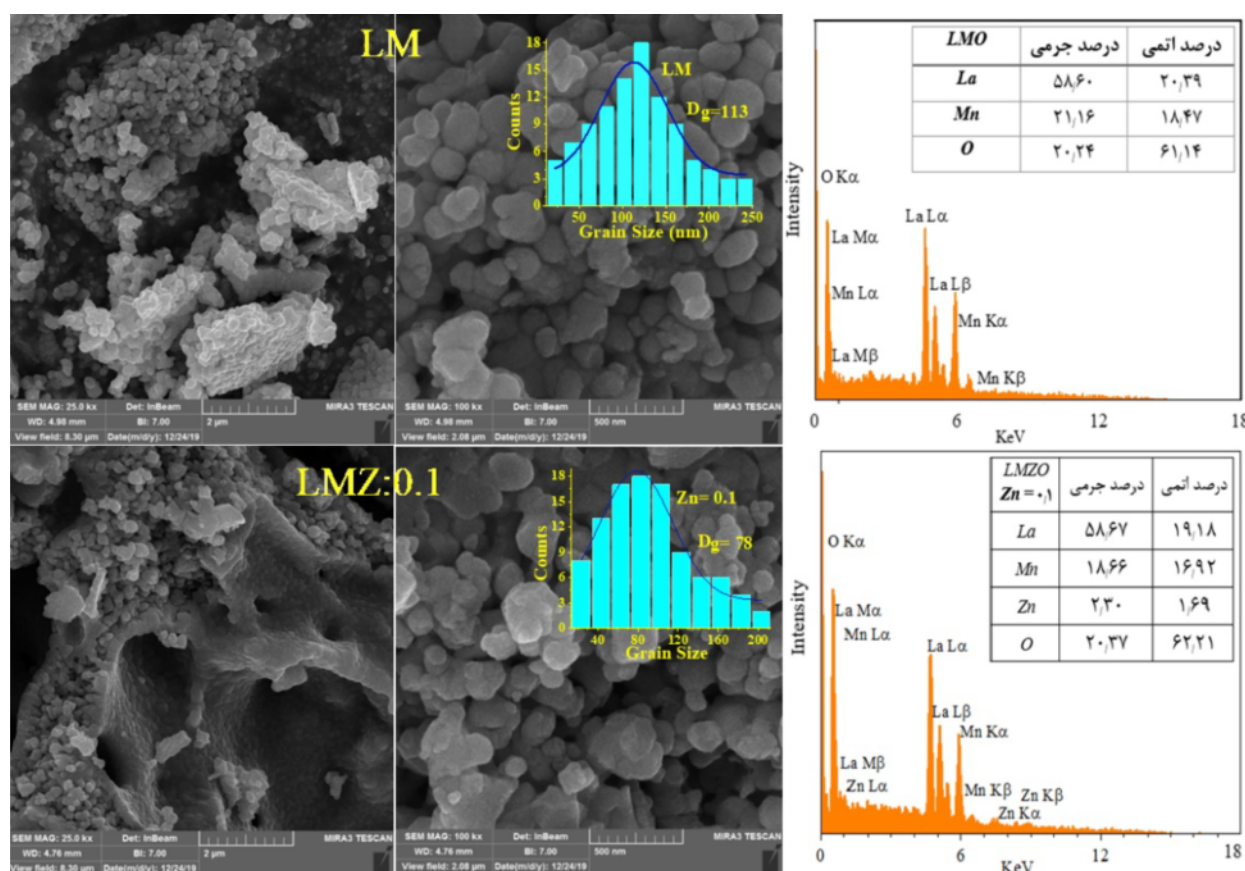
که در آن، $h\nu$ انرژی فوتون (برحسب الکترون ولت)، α ضریب جذب و B یک ثابت است. n برای گذار مستقیم برابر با ۲ و برای گذار غیرمستقیم برابر با ۱/۲ است. از آنجا که گاف انرژی نمونه‌های این پژوهش مستقیم هستند، مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها از برونمایی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ با محور $h\nu$ بدست آمد. چنان که در شکل ۴ دیده می‌شود، مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} به جای Mn^{3+} افزایش می‌یابد. براساس گزارش‌های پیشین، دلایل مختلفی باعث تغییر اندازه گاف انرژی می‌شوند: ۱- اندازه ذرات، ۲- غلظت آلایش [۳۳]، ۳- تغییر شکل بلوری یان-تسر، ۴- نظم مغناطیسی [۳۴]، ۵- چگالی الکترون-حفره، ۶- اختلاف الکترون‌کسانی اتم جانشانی [۳۵]، ۷- اثر تعداد الکترونهای رسانش بر پایه معادله برشتاین-موس (B-M) و ۸- طول پیوند (سه نوع مد کششی هشت‌وجهی بر طول پیوند اثر می‌گذارند) [۱۵].

پیوند Zn-O قوی‌تر از پیوند Mn-O است (الکترون‌کسانی Zn کمی بیشتر از Mn است)، جایگزینی یون غیرمغناطیسی Zn^{2+} به جای Mn^{3+} در LM منجر به کاهش غلظت تهیج‌های اکسیژن و در نتیجه حرکت کمتر آنها بین ذرات شده که این موجب کاهش اندازه ذرات با افزایش جانشانی Zn^{2+} می‌شود [۱۷]. سوم، مقادیر اسید سیتریک در نمونه‌ها با بمباران ذرات می‌تواند به تشکیل نانوذرات کوچکتر LM کمک کند [۳۲]. نتایج تحلیل طیف‌های EDS در سمت راست شکل ۳ آورده شده است. حضور فقط قله‌های مربوط به عناصر Mn، Zn، O و La در این طیف‌ها و همچنین همخوانی داده‌های تحلیلی EDS در مورد درصد اتمی و درصد وزنی این عناصر در نمونه‌ها بیانگر ساخت موفق نانوذرات لاتانیم منگنات است.

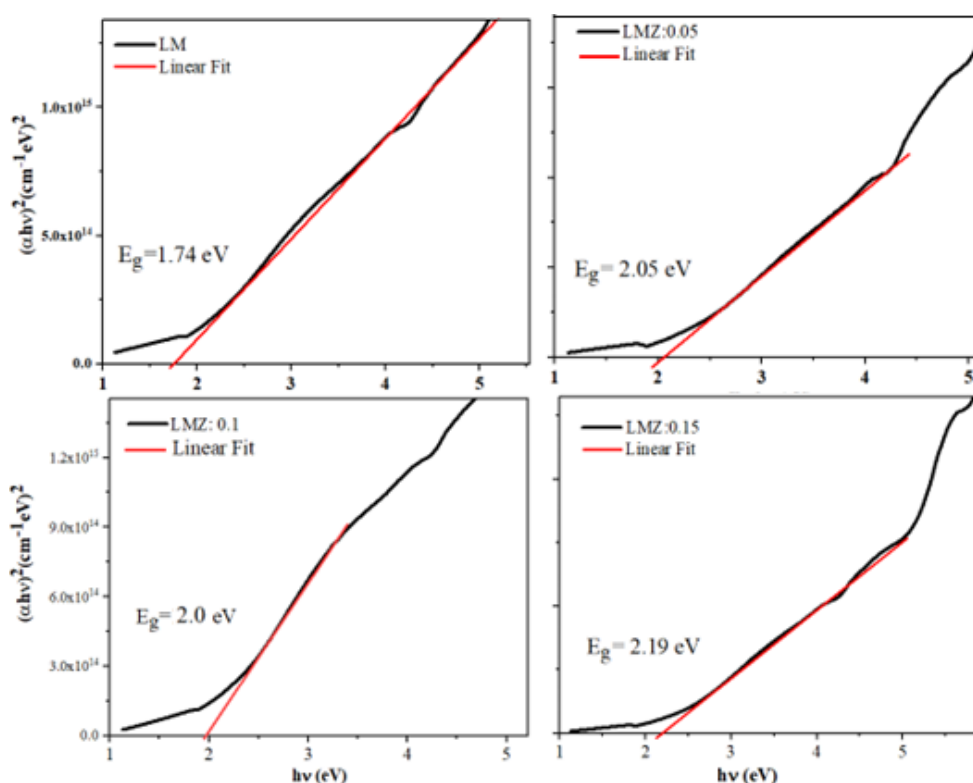
ویژگی‌های نوری

گاف انرژی (Eg) نمونه‌ها براساس منحنی جذب (A) آن‌ها و با استفاده از رابطه تاوک برآورد شد [۱۹]:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (۱)$$



شکل ۳ تصاویر FESEM در دو مقیاس ۵۰۰ nm و ۲ μm و نتایج EDS دو نمونه $(x = 0, 0.1) LaMn_{1-x}Zn_xO_3$.



شکل ۴ منحنی $(\alpha hv)^2$ نسبت به hv برای نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$).

آلایش از حد مشخصی فراتر رود، که بتواند همه حالت‌های قابل دسترس زیر نوار رسانش را پر کند، سطح فرمی به انرژی بالاتر منتقل شده و باعث افزایش گاف انرژی این نمونه می‌شود [۱۵].

ویژگی‌های فوتوکاتالیزوری

متیل اورانژ (MO) و متیل بلو (MB) در شرایط خنثی ($\text{pH}=7$) ماده‌های رنگی بسیار پایدار هستند و با مقدار کمی از آنها در آب، تخریب یا بی‌رنگ کردن آنها سخت است [۱۶]. pH عامل مهمی در کنترل جذب سطحی انواع جامد است. اثر pH های مختلف در جذب 10 ppm از محلول‌های آبی MO و MB نمونه LM بررسی شد که نتایج در شکل ۵ الف نشان داده شده است. با اندازه‌گیری منحنی‌های جذب UV-Vis، بیشترین جذب مشخصه محلول‌های آبی MO و MB به ترتیب در طول موجهای 601 و 508 nm دیده شد. به هر حال، بیش‌ترین جذب محلول‌های آبی MO و MB به ترتیب در $\text{pH}=2$ و $\text{pH}=3.04$ بدست آمد.

تخریب محلول‌های MO با $\text{pH}=2$ و MB با $\text{pH}=3.04$ با

در این پژوهش، اندازه ذرات نمی‌تواند دلیل تغییر اندازه گاف انرژی باشد، زیرا اندازه نانوذرات به اندازه‌ای نیست که پدیده محدودیت کوانتومی رخ دهد؛ این پدیده در مورد نانوذرات کوچکتر از 10 nm معتبر است. براساس گزارش‌های پیشین، نوار ظرفیت LM از اربیتال $2p\text{-O}$ ، در حالی که نوار رسانش آن از اربیتال $3d\text{-Mn}$ تشکیل شده است، در نتیجه گاف انرژی LM در بین اربیتال‌های $2p$ و $3d$ تغییر می‌کند [۳۵-۳۷]. بین اربیتال‌های d فلز منگنز و اربیتال‌های $2p$ اکسیژن به دلیل نزدیکی انرژی و هم‌پوشی مکانی هیبریدشدگی رخ می‌دهد. افزایش الکترون‌کشایی فلز باعث افزایش میزان هیبریدشدگی آن و اکسیژن با تغییر مکان اربیتال d فلز و اوربیتال $2p$ اکسیژن در انرژی نزدیک‌تر می‌شود. قدرت هیبریدشدگی ویژگی‌های الکترونیکی این مواد را کنترل می‌کند. از آنجا که الکترون‌کشایی Zn کمی بیشتر از Mn است، انتظار نمی‌رود که جانمایی Zn به جای Mn اثر چندانی بر گاف نواری داشته باشد [۳۵]. به هر حال، افزایش گاف انرژی را می‌توان به اثر نوار B-M و تغییر شکل یان-تلا مشاهده شده با جانمایی Zn نسبت داد. در صورتی که سطح

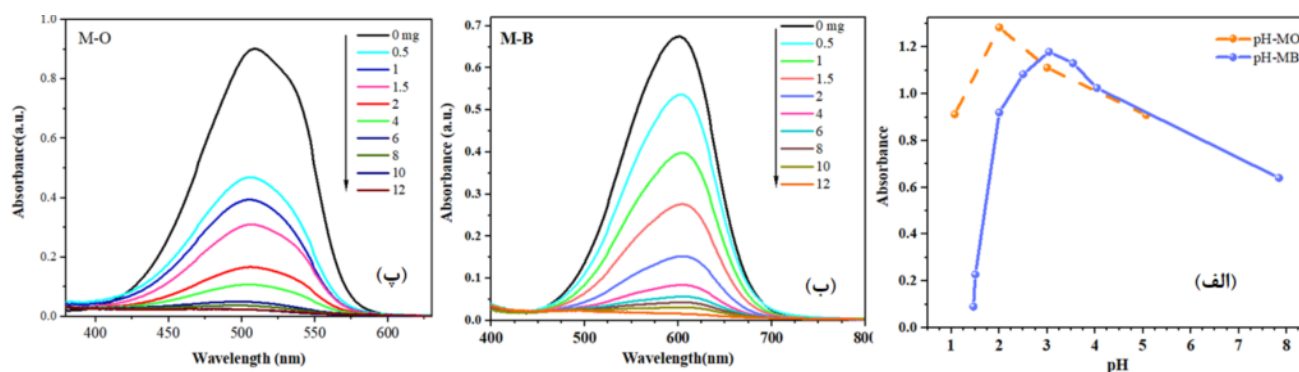
سرعت تخریب می‌کند. به هر حال، گذار فاز ساختاری دیده شده در نمونه LMZ: 0.1 و احتمال حضور همزمان دو فاز لوزی‌رخ و راستگوشی به افزایش درصد تخریب این نمونه نسبت به نمونه LMZ: 0.15 کمک می‌کند [۱۷]. ساختار متخلخل با سطح موثر خوب مسئول جذب بیش‌تر مولکول‌های رنگ است و با ارائه مکان‌های واکنش بیش‌تر، میزان واکنش با بازده را افزایش می‌دهد و این برای هر دو مدل آلاینده MB و MO صادق است.

سه فرآیند جذب مولکول‌های رنگ، جذب نور مرئی و سازوکار انتقال و جداسازی بار نقش مهمی در واکنش فوتوکاتالیزوری دارند [۳۷]. برای درک سازوکار فعالیت فوتوکاتالیزوری، تعامل بین ذرات رنگ MO و MB زیر نور خورشید با توجه به شکل ۶ ث بررسی شد. در سیستم واکنش برای تخریب، انرژی نور بیش‌تر از انرژی آستانه است. جذب تابش توسط نمونه LM باعث تحریک الکترون‌ها می‌شود. الکترون برانگیخته شده از نوار ظرفیت به نوار رسانش رفته و در نوار ظرفیت حفره ایجاد می‌شود. حفره‌های تولید شده در نوار ظرفیت فوری با مولکول‌های رنگ اکسید شده یا توسط گروه-های هیدروکسیل سطحی، یعنی با H_2O یا OH^- جذب می‌شوند تا رادیکال‌های هیدروکسیل $OH^\bullet$ تولید کنند. این رادیکال‌های $OH^\bullet$ بیشتر مسئول تجزیه و تغییر رنگ آلی هستند [۱۶ و ۳۷]. الکترون‌های تحریک‌شده در نوار رسانش با O_2 جذب شده در سطح فوتوکاتالیزور جذب واکنش می‌دهند تا رادیکال ابراکسید ($O_2^{\bullet-}$) شکل گیرد.

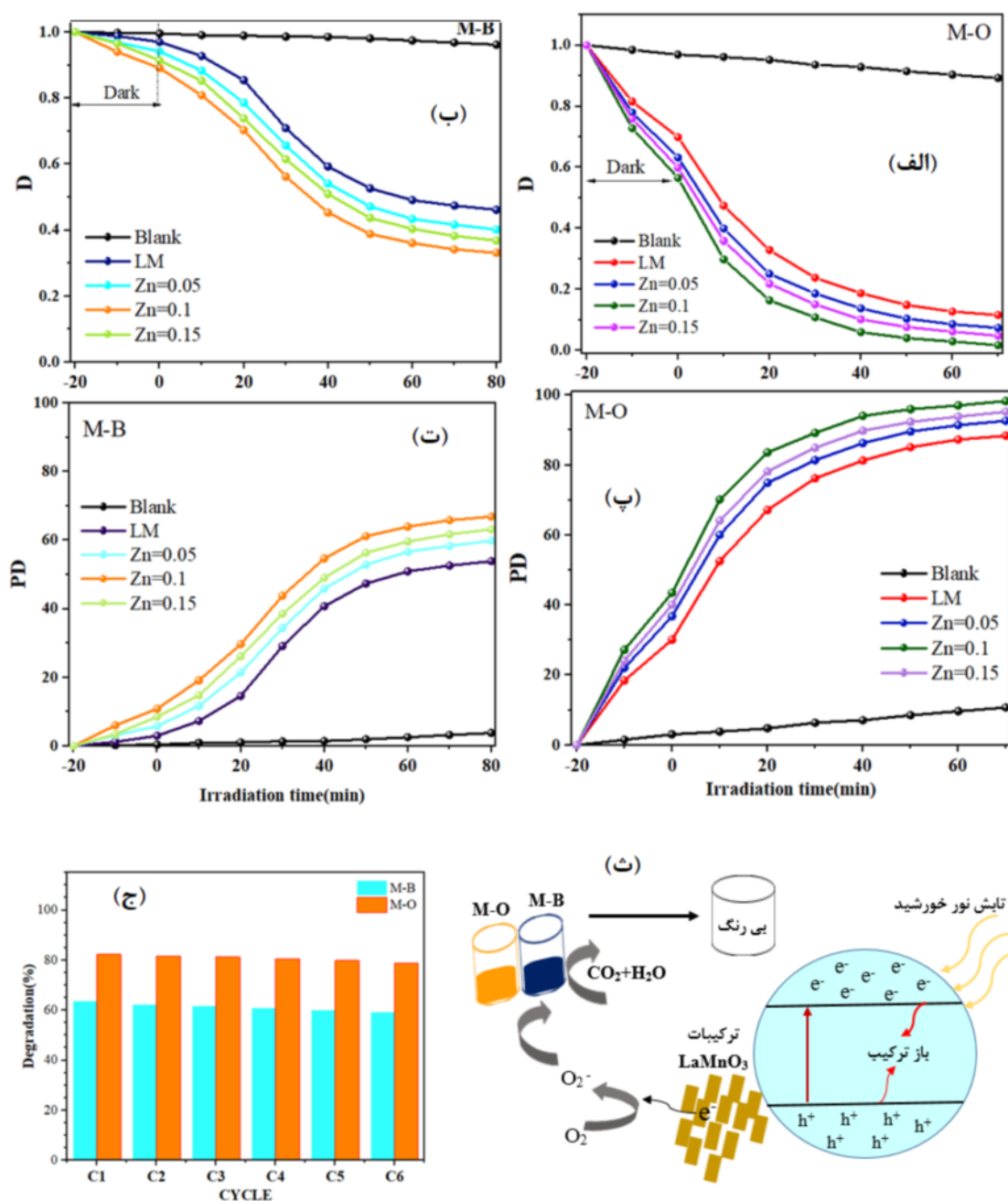
افزودن مقدارهای مختلف ۰.۵، ۱، ۱.۵، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ میلی‌گرم از نمونه پایه LM زیر تابش نور مرئی بررسی شد. چنان که در شکل‌های ۵ ب و پ دیده می‌شود با افزایش مقدار نمونه، تخریب رنگ MB و MO افزایش می‌یابد. البته، با توجه به منحنی‌های جذب در این شکل‌ها، با افزایش مقدار کاتالیزور، در مقدارهای ۱۲ تا ۶ میلی‌گرم اختلاف چندانی در میزان تخریب محلول‌های آبی MB و MO دیده نشده است، از این رو ۶ میلی‌گرم به عنوان مقدار مطلوب برای کاتالیزور در آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.

شکل‌های ۶ الف و ب، تخریب رنگ D (نسبت غلظت باقی-مانده C_t به غلظت اولیه C_0 در واحد زمان) برای محلول‌های آبی MB و MO توسط نمونه‌های $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ (۰.۱۵، ۰.۱، ۰.۰۵، ۰) را نشان می‌دهد. همه‌ی نمونه‌ها در شرایط یکسان بررسی شده‌اند. کاتالیزور موجود در محلول رنگی در دو گستره زمانی ۱۰ دقیقه‌ای در تاریکی هم‌زده شده و تغییر غلظت در نبود تابش نور خورشید سنجیده شد. با توجه به شکل، فرآیند تخریب در تاریکی عملکرد قابل قبولی داشت، اما نمونه‌ها تخریب بهتری را در حضور نور خورشید از خود نشان دادند. به بیان دیگر، فعالیت پروسکایت LM و جانشانی در جایگاه Mn آن برای تخریب رنگ MB و MO مسیری فعال و مناسب برای نور است.

شکل‌های ۶ پ و ت نشان می‌دهند که با افزایش مقدار جانشانی Zn کوچک شدن اندازه ذرات و افزایش تخلخل، تخریب محلول‌های آبی MB و MO نیز افزایش می‌یابد، به-طوری که نمونه LMZ: 0.1 در مقایسه با سایر نمونه‌ها به



شکل ۵ الف) اثر pH بر جذب MO و MB، ب) منحنی اثر مقدار فوتوکاتالیزور بر جذب MO و پ) MB نمونه LM.



شکل ۶ (الف) و (ب) منحنی‌های تخریب، (پ) و (ت) منحنی‌های درصد تخریب محلول‌های آبی MB و MO نمونه‌های $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15$)، (ث) طرحواره‌ای از سازوکار پیشنهادی برای تخریب فوتوکاتالیزوری و (ج) چرخه‌ی مصرف نمونه LMZ: 0.1 در تخریب دو رنگ MB و MO.

چرخه کامل تخریب فوتوکاتالیزوری محلول‌های آبی با دستگاه فرامرکزگریزی بازیافت شدند. نمونه‌ها پس از هر بار جمع‌آوری با مقدار مناسب آب یونزدایی شده شسته شدند. با شرایطی که گفته شد، در هر مرحله فعالیت فوتوکاتالیزور نمونه جامد بررسی شد. شکل ۶ ج نشان می‌دهد که این ماده می‌تواند

عملکرد پایداری و قابلیت استفاده دوباره فوتوکاتالیزورها از نظر کاربردهای اقتصادی و عملی مهم هستند [۱۶]. قابلیت استفاده دوباره نمونه‌های سنتز شده با بازیافت نمونه جامد پس از تخریب فوتوکاتالیزور مولکول‌های MB و MO زیر تابش نور مرئی بررسی شد. نانوذرات پروسکایت استفاده شده در یک

system.” Journal of materials research and technology 7 (2018) 77-81.

[5] Mefford, J. T., Hardin, W. G., Dai, S., Johnston, K. P., & Stevenson, K. J. “Anion charge storage through oxygen intercalation in LaMnO_3 perovskite pseudocapacitor electrodes.” Nature materials, 13(2014) 726.

[6] T. Raoofi, M.H. Ehsani, D. Sanavi khoshnood, “Investigation of particle size effect on structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite”, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 24 (2017) 691-702.

[7] Ahmad Gholizadeh, “Structural and magnetic investigations of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$) perovskite nano-particles”, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 22 (2015) 599-606.

[8] Sh. Abarashi, N. Tajabor, M. Rezaei, M. Behdani, “Synthesis of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nano-crystallites by mechanical activation and study their microstructure and magnetotransport properties”, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 18 (2010) 301-312.

[9] M. R. Alinejad, N. Tajabor, S. Masoomi, “Effect of substitution of cobalt on crystal structure and magnetoresistance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ compositions prepared by sol-gel technique”, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 14 (2006) 413-430.

[10] Tian, H., Lang, X., Nan, H., An, P., Zhang, W., Hu, X., & Zhang, J. “Nanosheet-assembled $\text{LaMnO}_3/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ nanoarchitecture growth on Ni foam for high power density supercapacitors.” Electrochimica Acta. (2019) 318 (2019) 651-659.

[11] Shafi, P. M., Ganesh, V., & Bose, A. C. “ $\text{LaMnO}_3/\text{RGO}/\text{PANI}$ Ternary Nanocomposites for Supercapacitor Electrode Application and Their Outstanding Performance in All-Solid-State Asymmetrical Device Design.” ACS Applied Energy Materials, 1 (2018) 2802-2812.

[12] Huang, H., Liu, Q., Lu, B., Wang, X., & Hu, J. “ LaMnO_3 -diamond composites as efficient oxygen reduction reaction catalyst for Zn-air battery.” Diamond and Related Materials 91 (2019) 199-206.

فعالیت فوتوکاتالیزوری خود را برای ۶ چرخه واکنش حفظ کند.

برداشت

ویژگی‌های ریزساختاری، نوری و فوتوکاتالیزوری نانوذرات $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ تهیه شده به روش سیترا-نیترا بررسی شد. الگوهای XRD نمونه‌ها نشانگر تشکیل یک سیستم پروسکایت منگنایت لانتانیم بدون حضور فاز ناخالصی هستند. حضور یون‌های Zn^{2+} به جای Mn^{3+} سبب کج‌شدگی صفحه افقی هشت‌وجهی MnO_6 می‌شود که گذار ساختاری از فاز لوزی‌رخ به راست‌گوشی را توجیه می‌کند. تصاویر SEM نمونه‌ها گویای افزایش میزان تخلخل و کاهش اندازه نانوذرات با افزایش جانشانی Zn^{2+} است. جابه‌جایی و افزایش تعداد مدهای ارتعاشی در طیف رامان نمونه‌ها این گذار فاز ساختاری را توضیح می‌دهند. افزایش گاف انرژی نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} را می‌توان به اثر نوار B-M و تغییر شکل یان-تلا دیده شده نسبت داد. افزایش درصد تخریب نمونه‌ها با افزایش جانشانی Zn^{2+} را می‌توان به گذار فاز ساختاری دیده شده و افزایش تخلخل ربط داد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت معاونت محترم پژوهشی دانشگاه دامغان برای انجام این کار تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] J. B. Goodenough, I. Kazeminezhad, “Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ Perovskites.” Aust. J. Phys, (1999).
- [2] A. Gholizadeh, “The effects of A/B-site substitution on structural, redox and catalytic properties of lanthanum ferrite nanoparticles.” Journal of Materials Research and Technology 8 (2019) 457-466.
- [3] Mo, H., Nan, H., Lang, X., Liu, S., Qiao, L., Hu, X., & Tian, H. “Influence of calcium doping on performance of LaMnO_3 supercapacitors.” Ceramics International, 44 (2018) 9733-9741.
- [4] Supelano, G. I., Barón-González, A. J., Santos, A. S., Ortiz, C., Gómez, J. A. M., & Vargas, C. A. P. “Effect of Mg addition on LaMnO_3 ceramic

- (SOFC-IV)", THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC., (1995).
- [23] Dodiya, N., & Varshney, D. "Structural properties and Raman spectroscopy of rhombohedral $La_{1-x}Na_xMnO_3$ ($0.075 \leq x \leq 0.15$). Journal of Molecular Structure 1031 (2013) 104-109.
- [24] Martín-Carrón, L., De Andres, A., Martínez-Lope, M. J., Casais, M. T., & Alonso, J. A. "Raman phonons as a probe of disorder, fluctuations, and local structure in doped and undoped orthorhombic and rhombohedral manganites". Physical Review B, 66 (2002) 174303.
- [25] Gnezdilov, V. P., Yeremenko, A. V., Pashkevich, Y. G., Lemmens, P., Güntherodt, G., Shiryayev, S. V., & Barilo, S. N. Phonon Raman scattering in $LaMn_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4$, and 1.0). Low Temperature Physics, 29 (2003) 963-966.
- [26] Gao, F., Chen, J., Farhoudi, M. M., Wang, X. L., & Dou, S. X. "Structures, and far-infrared and Raman spectra of $GdMn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0-1.0$). Thin Solid Films 518 (2003) e24-e27.
- [27] De Marzi, G., Popović, Z. V., Cantarero, A., Dohčević-Mitrović, Z., Paunović, N., Bok, J., & Sapiña, F. "Effect of A-site and B-site substitution on the infrared reflectivity spectra of $La_{1-y}A_yMn_{1-x}B_xO_3$ ($A = Ba, Sr$; $B = Cu, Zn, Sc$; $0 < y \leq 0.3$; $0 \leq x \leq 0.1$) manganites". Physical Review B 68 (2003) 064302.
- [28] Van Minh, N., Kim, S. J., & Yang, I. S. "Effect of Ni on structure and Raman scattering of $LaMn_{1-x}Ni_xO_3 + \delta$ ". Physica B: Condensed Matter, 327(2003) 208-210.
- [29] A. Ahmad, H. Bae, and I. Rhee. "Silica-coated gadolinium-doped lanthanum strontium manganite nanoparticles for self-controlled hyperthermia applications." AIP Advances 8 (2018) 015108.
- [30] S. Farhadi, F. Mahmoudi, M. M. Amini, M. Dusek, and M. Jarosova. "Synthesis and characterization of a series of novel perovskite-type $LaMnO_3$ /Keggin-type polyoxometalate hybrid nanomaterials for fast and selective removal of cationic dyes from aqueous solutions." Dalton Transactions 46 (2017) 3252-3264.
- [13] I. Alvarez-Serrano, C. Pico, and M. L. Veiga. "Structural characterization, electric and magnetic behaviour of Zn-doped manganites" Solid state sciences 6 (2004) 1321-1326.
- [14] S. Hu, L., Tong, W., Zhu, H., & Zhang, Y. "The effects of Jahn-Teller distortion changes on transport properties in $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$." Journal of Physics: Condensed Matter, 15 (2003) 2033.
- [15] E. A. S. Patra, G. Gogoi, R. K. Sahu, and M. Qureshi. "Modulating the electronic structure of lanthanum manganite by ruthenium doping for enhanced photocatalytic water oxidation." Physical Chemistry Chemical Physics 19, no. 19 (2017): 12167-12174
- [16] A. Arabi, M. Fazli, and M. H. Ehsani. "Synthesis and characterization of calcium-doped lanthanum manganite nanowires as a photocatalyst for degradation of methylene blue solution under visible light irradiation." Bulletin of Materials Science 41, no. 3 (2018): 77.
- [17] Esmaili L., Gholizadeh A., "Effect of temperature and concentration of bismuth nitrate mole on structural, magnetic and photocatalytic properties of bismuth ferrite", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26 (2019) 1013-1026.
- [18] A. Gholizadeh, and M. Beyranvand, "Structural, magnetic, elastic, and dielectric properties of $Mg_{0.3-x}Ba_xCu_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticles", Physica B: Physics of Condensed Matter, 584 (2020) 412079.
- [19] Gholizadeh A., Tajabor N., "Influence of N₂- and Ar-ambient annealing on the physical properties of $SnO_2:Co$ transparent conducting films", Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 162.
- [20] Gong, F., Tong, W., Tan, S., & Zhang, Y. "Large effect of small Zn doping on the electric and magnetic properties in $LaMn_{1-x}Zn_xO_3$ ". Physical Review B, 68 (2003) 174410.
- [21] R.D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Crystallogr. A 32 (1976) 751-767
- [22] M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, S.C. Singhal, "Proceedings of the fourth international symposium on SOLID OXIDE FUEL CELLS

and Correlated Metals.” Springer, Berlin, Heidelberg 119 (1995) 95-105.

[35] Arima, T. H., & Tokura, Y. “Optical study of electronic structure in perovskite-type RMO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Y}; \text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).” Journal of the Physical Society of Japan, 64 (1995) 2488-2501.

[36] M. Satpathy, S., Popović, Z. S., & Vukajlović, F. R. “Density-functional studies of the electronic structure of the perovskite oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ”, Journal of applied physics, 79 (1996) 4555-4557.

[37] Kumar, S. R., Abinaya, C. V., Amirthapandian, S., & Ponpandian, N. “Enhanced visible light photocatalytic activity of porous LaMnO_3 sub-micron particles in the degradation of rose bengal.” Materials Research Bulletin 93 (2017) 270-281.

[31] Z. Sihaib, F. Puleo, G. Pantaleo, V. La Parola, José Luis Valverde, Sonia Gil, Leonarda Francesca Liotta, and Anne Giroir-Fendler. “The Effect of Citric Acid Concentration on the Properties of LaMnO_3 as a Catalyst for Hydrocarbon Oxidation.” Catalysts 9 (2019) 226.

[32] N. Shamgani, A. Gholizadeh, “Structural, magnetic and elastic properties of $\text{Mn}_{0.3-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles”, Ceramics International 45 (2019) 239–246.

[33] Thakur, P., Thakur, A., & Yadav, K. “Study of variation in the band gap with concentration of TiO_2 in $(\text{LaMnO}_3)_{1-x}/(\text{TiO}_2)_x$ (where $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) nanocomposites.” AIP Publishing LLC. 1728 (2016) 020414.

[34] T. Hamada, N., Sawada, H., & Terakura, K. “Electronic Band Structures of LaMO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Cu}$) in the Local Spin-Density Approximation In Spectroscopy of Mott Insulators