Document Type: Full length research Paper
Pages: 53-69

Investigation of Structural, Magnetic and Optical Properties of thin Films of Iron Oxide Doped with Tungsten Cation Prepared by Spray Pyrolysis Method

Alireza Nikzad, Saman Modaresnia, Ali Modabberasl*, Abolghasem Avazpour*

Department of Physics, Faculty of Science, Yasouj University, Yasouj, Iran

Received: 15.07.2025 Final revised: 01.11.2025 Accepted: 30.11.2025 Published On-Line: 31.12.2025

Doi: 10.22055/jrmbs.2025.20483

Abstract

In this study, thin layers of pure and tungsten-doped iron oxide alpha phase (α-Fe_2O_3) deposited on glass substrates were synthesized using the spray pyrolysis method, and investigated. Due to their diverse properties, these thin layers have wide applications in catalysts, sensors, solar cells, and magnets. Structural (XRD, FTIR, AFM), Magnetic (VSM), and Optical Analyses were performed. The results showed that tungsten doping increased particle size (85-120 nm), improved surface smoothness, reduced surface roughness and hardness, as well as caused significant changes in magnetic and optical properties. In particular, the saturation magnetization increased, and the band gap of the material increased. It appears that tungsten doping provides a good potential for optical and magnetic applications in these thin layers.

Keywords: MagneticN anoparticles, IronO ,xideSpray Pyrolysis, ThinLayers, Tungsten

* Corresponding Author: modabber@yu.ac.ir
*Corresponding Author: avazpour@yu.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و نوری لایه‌های نازک اکسید آهن آلاییده شده با کاتیون تنگستن تهیه شده به‌روش اسپری پایرولیزیز

علیرضا نیکزاد، سامان مدرس نیا، علی مدبراصل*، ابوالقاسم عوض پور*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

دریافت: ۱٤۰٤/۰٤/۲٤ ویرایش نهائی: ۱٤۰٤/۰۸/۱۰ پذیرش: ۱٤۰٤/۰۹/۰۹ انتشار بر خط: ۱٤۰٤/۱۰/۱۰

Doi: 10.22055/jrmbs.2025.20483

چکیده

در این مطالعه، لایه‌های نازک اکسید آهن خالص فاز آلفا (α-Fe_2O_3) و آلاییده شده با تنگستن بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای با استفاده از روش اسپری پایرولیزیز سنتز و بررسی شدند. این لایه‌های نازک به‌دلیل خواص متنوع خود، کاربردهای گسترده‌ای در کاتالیست‌ها، حسگرها، سلول‌های خورشیدی و مغناطیس دارند. تجزیه و تحلیل‌های ساختاری (FTIR, AFM, XRD)، مغناطیسی (VSM) و اپتیکی (UV-Vis) انجام شد. نتایج نشان داد که آلایش تنگستن باعث افزایش اندازهٔ ذرات (۱۲۰–۸۵ نانومتر)، بهبود صافی سطح، کاهش زبری و سختی سطح، و همچنین تغییرات قابل توجه در خواص مغناطیسی و نوری شد. به‌طور خاص، مغناطش اشباع افزایش یافت و شکاف نوار مواد نیز بیشتر شد. به‌نظر می‌رسد، آلایش تنگستن پتانسیل مناسبی برای کاربردهای نوری و مغناطیسی در این لایه‌های نازک فراهم می‌آورد.

کلیدواژگان: نانوذرات مغناطیسی، اکسیدآهن، اسپری پایرولیزیز، لایه‌های نازک، تنگستن

مقدمه

به‌طورکلی عملکرد لایه‌های نازک بستگی به ساختار اتم، نقص‌ها و ناخالصی‌های موجود در ساختار لایه‌های نازک، سطوح لایه‌های نازک، زبری و نرمی سطوح لایه‌های نازک، ضخامت لایه‌های نازک و خواص مکانیکی آنها دارد [۳–۱]. ضخامت لایه‌های نازک در گسترهٔ کسری از یک نانومتر تا چند میکرومتر قرار می‌گیرد. معمولاً ساختمان لایه‌های نازک از یک لایه و یک زیرلایه (بستره) است، که بر روی سطح زیر لایه مورد نظر به‌روش‌های مختلف انباشت می‌شود. به‌طوری‌که مجموعهٔ این سیستم (لایه+زیرلایه) سبب خواص جدیدی می‌شود که با خواص زیرلایه و یا لایه به‌تنهایی متفاوت است [۸–٤]. در واقع لایهٔ نازک به لایه‌ای گفته می‌شود که الف: ضخامت آن خیلی کم باشد ب: نسبت سطح به حجم آن خیلی زیاد باشد ج: دارای ساختار فیزیکی خاصی باشد که مستقیماً مربوط به‌فرایند رشد لایه است [٦]. با توجه به‌خواص رسانایی، از تنگستن در الکترودها نیز استفاده می‌شود. در

* نویسندهٔ مسئول: modabber@yu.ac.ir

*نویسندهٔ مسئول: avazpour@yu.ac.ir

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کریتیو کامنز تخصیص ٤.۰ بین‌المللی می‌باشد

الکترونیک، تنگستن را به‌عنوان مادهٔ اتصال در تراشه‌ها (IC)، بین سیلیکون، دی‌اکسید و ترانزیستور به‌کار می‌برند. در لایه‌های نازک فلزی که جایگزین سیم‌کشی به‌کار رفته در الکترونیک معمولی شده، یک پوشش از تنگستن (یا مولیبدن) بر روی سیلیکون استفاده می‌شود [۸]. ساختار الکترونیکی تنگستن، آن را به یکی از مواد اصلی برای اهداف اشعه X تبدیل کرده است. در این پژوهش با توجه به پایداری بالاتر فاز آلفای اکسید آهن، به‌بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک اکسید آهن و اهمیت جانشانی آن با کاتیون تنگستن پرداخته شد. روش‌های مختلفی جهت سنتز این نانوذرات وجود دارد که به‌طور کلی به دو دستهٔ روش‌های فیزیکی (PVD) و شیمیایی (CVD) تقسیم می‌شوند [۷].

مواد و روش پژوهش

روش اسپری پایرولیزیز، یک روش ساده و متداول برای تهیهٔ لایه‌های نازک و ضخیم و برخی از ترکیبات دوتایی و سه‌تایی نیم‌رساناها، عایق‌ها، مواد مغناطیسی و ابررساناها است. از کاربردهای روش اسپری پایرولیزیز می‌توان به لایه‌نشانی بر روی سطوح مختلف جامد از انواع فلزی و غیر فلزی (شامل سرامیک، شیشه) نام برد که در مراکز تحقیقاتی و صنعتی کاربرد فراوانی دارند. به‌طور مثال، در ساخت فیلترهای نوری، سلول‌های خورشیدی، حسگرها، آشکارسازها، تهیهٔ لایه‌های سخت و پوشش‌های مغناطیسی، تهیهٔ لایه‌نازک دی‌الکتریک و غیره کاربرد دارند. دستگاه اسپری پایرولیزیز برای ساخت و تهیه لایه‌های نازک و نانو ساختارها در دمای لایه‌نشانی بالا استفاده می‌شود و پایداری و استحکام لایهٔ محصول نسبت به‌روش‌های فیزیکی بیشتر می‌باشد [۹]. لازم به‌ذکر است این روش با توجه به تکنولوژی ساده‌تر نسبت به‌روش‌های فیزیکی در خلأ، بسیار ارزان قیمت بوده و امکان لایه‌نشانی در سطوح بزرگتر را نیز دارد و برای لایه‌نشانی سطوح در ضخامت‌های کم (نانومتر) مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]. این روش زیر مجموعه روش‌های لایه‌نشانی شیمیایی محسوب می‌شود. در این روش مادهٔ مورد نظر به‌صورت محلول درآمده و توسط یک گاز حامل که معمولاً هوا است به‌صورت قطرات ریز و با فشار روی زیرلایهٔ داغ پاشیده می‌شود [۱۱].

دستگاه اسپری شامل قسمت‌های زیر است:

۱- سیستم اسپری همراه با نازل با حرکت روبشی روی سطح.

۲- صفحهٔ داغ با حرکت دورانی.

۳- سیستم بالابر و تنظیم فاصلهٔ نازل تا صفحه داغ.

٤- قسمت‌های کنترلی دستگاه که شامل کنترل دمای صفحهٔ داغ، آهنگ اسپری و فشار گاز حامل هستند.

محلول درون مخزن که به نازل متصل است ریخته می‌شود. نازل دارای قطری در حدود ده میلی‌متر است که برای پاشیدن ذرات ریز روی زیرلایه به‌کار می‌رود. از یک گاز حامل برای حمل محلول به درون نازل و پاشیدن آن به‌صورت دانه‌های ریز استفاده می‌شود. زیرلایه نقش مهمی در لایه‌نشانی دارد. کیفیت لایه‌نشانی تا حدود زیادی به‌خصوصیات زیرلایه وابسته می‌باشد. زیرلایه باید دارای پایداری حرارتی بالا باشد به‌طوری‌که نباید در لایه‌نشانی نمونه‌ها و افزایش دما

جهت تشکیل فاز، نرم شود یا واکنش دهد. زیرلایه باید دارای ضریب حرارتی نزدیک به لایه بوده و صاف باشد. همچنین باید مقاومت مکانیکی بالایی نیز داشته باشد تا دچار ترک خوردگی به‌همراه لایه نازک نشود. در این پژوهش با یکسان قرار دادن تمامی شرایط و نرخ لایه‌نشانی و اندازه‌گیری زیرلایه با میکروسکوپ که قبلاً انجام داده‌ایم، با تناسب زمانی ضخامت سطح به‌صورت تقریبی اندازه‌گیری شد.

دمای زیرلایه باید دمایی باشد که واکنش شیمیایی محلول انجام گیرد. خواص لایه تشکیل شده به پارامترهای مختلفی از قبیل آهنگ اسپری، دمای زیرلایه، نوع گاز حامل، فشار گاز حامل، غلظت محلول، مقدار محلول و فاصله نازل تا زیرلایه بستگی دارد. نیترات آهن با فرمول شیمیایی $(FeNO_3)_3.9H_2O$ و جرم مولی ٤۰۳٫۹۸ g/mol و آب دوبار تقطیر و کلرید تنگستن با فرمول شیمیایی WCl_6 و جرم مولی ۳۹٦٫٦۱ g/mol برای تهیه نمونه‌ها استفاده شد. ترکیب‌های لایه نازک $Fe_{2-x}W_xO_3$ به‌ازای x =۰، ۰٫۰۲۵، ۰٫۰۵۰، ۰٫۰۷۵، ۰٫۱۰ به‌روش اسپری پایرولیزیز تهیه شد. در انتخاب مقادیر جانشانی علاوه بر الگو گرفتن از پژوهش‌های پیشین، برای جلوگیری از تغییر فاز بلور مادر، حداکثر مقدار جانشانی کاتیون تنگستن تا ۰٫۱ انتخاب شد. در این روش، عوامل متعددی تأثیر گذار هستند که تعدادی از آن‌ها عبارتند از نرخ لایه نشانی، زمان لایه‌نشانی، مولاریته یا غلظت محلول جهت لایه‌نشانی و دمای زیر لایه [۱۲]. امکان آرایش و تشکیل هر چه بهتر لایه‌های نازک بلورینه شده در شرایط گوناگون به‌عوامل مختلفی بستگی دارد که عبارتند از هنگامی که دمای بسترها بالاتر، نرخ لایه نشانی آهسته‌تر، زمان لایه‌نشانی طولانی‌تر، مولاریته محلول دارای غلظت‌های بیشتری باشد نمونه تهیه شده مطلوب‌تر خواهد بود [۱۵-۱۳]. در این پژوهش لایه‌نشانی‌ها بر روی زیرلایه شیشه انجام شد و این زیرلایه‌ها از جنس تکه‌های شیشه‌ای میکروسکوپی KH با مدل ۷۱۰۵ بودند. لازم به‌ذکر است که ابعاد این زیرلایه‌ها $۷۵\times۲٤mm^2$ و ضخامت ۱mm بود.

با حل کردن نمک‌ها در آب دو بار تقطیر شده و به‌دست آوردن یک محلول زرد رنگ همگن M ۰٫۱ و اسپری کردن آن در دمای ٤۵۰ ^oC بر روی زیرلایه‌هایی از جنس شیشه، نمونه‌های لایه‌های نازک اکسید آهن و اکسید آهن آلاییده شده با کاتیون جانشانی شده تنگستن به‌دست آمدند. لایه‌ها بر روی سطح صفحه داغ به‌صورت چرخشی حرکت کردند. این حرکت‌های چرخشی منجر به ایجاد لایه‌نازک همگن‌تر با نرخ لایه‌نشانی یکسان در تمام صفحه شیشه‌ای می‌شد. تمامی شرایط اسپری نمونه‌ها قبلاً در آزمایشگاه تست و تأیید شدند و تنها پارامتر متغیر، مقادیر جانشانی بود.

نمونه‌های تهیه شده به‌وسیله دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) با مشخصات Rigaku-ultra IV, Japan مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور مطالعه و بررسی ریخت‌شناسی و توپوگرافی لایه‌های نازکی تهیه شده خالص و جانشانی شده از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با مشخصات WITec-Alpha300A,Germany استفاده شد. همچنین به‌کمک آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با مشخصات Perkinelmer-spectrum

two, USA خواص ساختاری و گروه‌های عاملی ترکیب‌های لایه‌های نازک مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. به‌منظور تعیین میزان عبور اپتیکی لایه‌ها و محاسبه گاف نواری اپتیکی از تمامی نمونه‌های تهیه شده لایه‌های نازک با دستگاه UV-Vis 4802 در محدوده ۱۰۰۰nm–۳۰۰ انجام گرفت. همچنین خواص مغناطیسی نمونه‌های تهیه شده توسط آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق و تا میزان حداکثر میدان اعمالی ۱۰۰۰۰ Oe با دستگاه ایرانی VSM-MDK,Iran بررسی شدند.

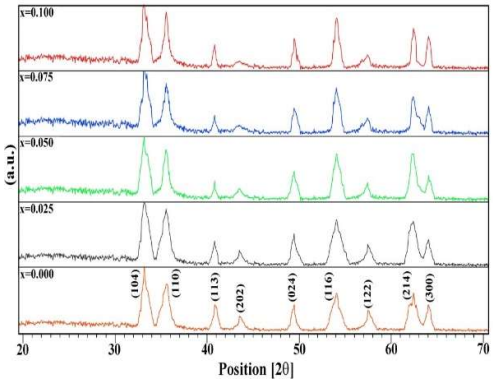
بحث و نتیجه‌گیری

تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

در شکل۱ الگوی پراش پرتو ایکس تمامی نمونه‌های اکسید آهن و اکسید آهن جانشانی شده با کاتیون تنگستن نشان داده شده است. همان‌طور که از الگوها مشخص است، تمامی پیک‌های نشان داده شده مشخصه‌یابی شدند و اندیس‌های میلر مربوط به هر کدام از پیک‌ها به‌تفکیک مشخص شده‌اند. پیک‌های پراش و اندیس‌های میلر مربوط به‌آنها کاملاً با کارت مرجع به شماره (۱۱٦٤–۰۸۷–۰۱) مطابقت داشت و اثری از فاز ناخالصی و یا فازهای ثانویه مشاهده نشد. ساختار بلوری این ترکیب‌ها همگی رومبوهدرال با گروه فضایی R-3c است و با جانشانی کاتیون تنگستن در ساختار ترکیب، ساختار بلوری به‌هم ریخته نشد و تنها در پارامترهای شبکه تغییراتی ایجاد شد [۱۸–۱٦]. نمونه‌ها دارای پیک‌های مختلفی در زوایای مختلفی بودند که اندیس‌گذاری شده و پیک‌های با شدت زیاد متناظر با صفحات (۱۰٤)، (۱۱۰)، (۱۱٦)، (۲۱٤) و (۳۰۰) بوده و پیک‌های دیگری با شدت کمتر متناظر با صفحات (۱۱۳)، (۲۰۲)، (۰۲٤) و (۱۲۲) حضور داشتند [۱۹]. با افزایش جانشانی کاتیون جانشانی شده و پخت یکسان و همزمان با اسپری بر روی سطح شیشه، شدت پیک‌های پراش تا حدودی روند افزایشی داشته و این موضوع می‌تواند نشان از روند افزایش نظم بلوری در ساختار ترکیب‌های تهیه شده باشد. افزایش روند شدت پیک‌های پراش در نمونه‌های جانشانی شده نشان از افزایش نظم بلوری، افزایش اندازهٔ بلورک‌ها، افزایش پارامترهای شبکه، افزایش چگالی نمونه‌های جانشانی شده و فرآیند اتصال بلورک‌ها به یکدیگر است. فازهای بلوری مشاهده شده در طیف‌های پراش پرتو ایکس با جانشانی کاتیون جانشانی شده تنگستن تقریباً افزایش یافت و شدت پیک‌ها بیشتر شد. اندازه بلورک‌ها نیز با رابطهٔ شرر به‌دست آمد [۲۲–۲۰].

$$D=k\lambda/\beta\cos\theta \qquad ۱$$

که در این رابطه D اندازهٔ بلورک، k ثابت شرر و مقدار آن برابر با ۰٫۸۹ در نظر گرفته شد. β پهنای پیک در نصف شدت ماکزیمم است، λ طول موج منبع پرتو ایکس بوده و برابر با ۰٫۱۵۱٤ nm بود و در گستره زاویه‌ای ۷۰–۲۰= 2θ اندازه‌گیری شد. در جدول۱ اندازهٔ پارامترهای شبکه و اندازهٔ بلورک‌ها برای تمامی نمونه‌ها حساب شده و ارائه شده است.



شکل۱. طیف‌های پراش پرتوی ایکس نمونه‌های لایه‌های نازک به‌ازای مقادیر جانشانی در دمای بستر **°C** ٤۵۰.

جدول۱- پارامترهای شبکه برای تمامی نمونه‌ها از الگوهای پراش پرتو ایکس به‌همراه اندازهٔ بلورک‌ها.

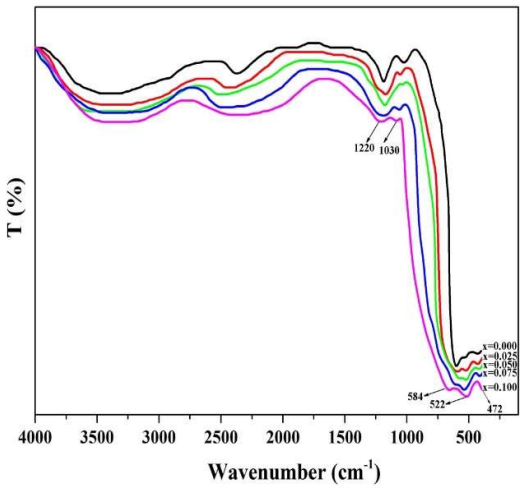
نمونه	a=b (Å)	c (Å)	D (Å)
x =۰	۵٫۰۳٤	۱۳٫۷۲۰	۵۲٫۳۲٤
x =۰٫۰۲۵	۵٫۱۲٤	۱۳٫۷٦۲	۵۳٫۱۲۸
x =۰٫۰۵۰	۵٫۳۲٦	۱۳٫۸۲۲	۵٦٫۲٤۲
x =۰٫۰۷۵	۵٫٦۳٦	۱۳٫۸٦۸	۵۸٫۲٦٤
x =۰٫۱۰۰	۵٫۸٤٦	۱۳٫۹٦۸	٦۲٫٤۲٤

تحلیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

پیک‌های مشخص شده در این طیف‌ها، گویای گروه‌های عاملی، پیوندهای فلز-اکسیژن، پیوندهای نیتراتی، کربناتی و غیره هستند [۳،۲۳،۲٤]. انجام آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای ترکیبات تهیه شده می‌تواند تأییدی در کنار سایر آنالیزهای ساختاری باشد و مشخص کند که پیوندهای گوناگون میان عناصر و گروه‌های عاملی برقرار شده است. در شکل۲ این آنالیز برای ترکیب Fe_2O_3 و Fe_2O_3 جانشانی شده با کاتیون تنگستن به‌همراه پیک‌های مشخصه و مهم معرفی شده است. این پیک‌ها به‌ترتیب در محدودهٔ عدد موجود تقریبی cm^{-1} ٤۷۲، cm^{-1} ۵۲۲، cm^{-1} ۵۸٤، cm^{-1} ۱۰۳۰ و cm^{-1} ۱۲۲۰ اتفاق افتاده‌اند.

پیک‌های مربوط به ناحیهٔ cm^{-1} ۱۲۲۰ مربوط به‌حضور کشش‌های C=O در ترکیب است. پیک‌های مربوط به عدد موجی cm^{-1} ۱۰۳۰ مربوط به پیوندهای اکسیژن-فلز می‌باشد که در این ترکیب، فلز غالب مربوط به آهن بوده و این پیک می‌تواند نشان از پیوندهای Fe–O باشد که این پیک بیشتر در دماهای بالا برای زیرلایه مشاهده شده است. پیک‌های مشاهده شده در عدد موجی cm^{-1} ۱۹۰۰ تا cm^{-1} ۲۳۰۰ می‌توانند مربوط به‌پیوندهای نیترانی در ترکیبات باشند. شدت پیک‌های اتفاق افتاده در عدد موجی cm^{-1} ۵۲۲ برای نمونه x=۰ می‌تواند به‌دلیل وجود زیرلایه شیشه باشد ولی با جانشانی کاتیون تنگستن در ساختار ترکیب، این مقدار روند افزایشی داشته است و نشان از جانشانی کاتیون تنگستن در ترکیب بوده است. پیک‌های ایجاد شده در اعداد موجی حدود cm^{-1} ٤۷۲ و cm^{-1} ۵۸٤ نشان‌دهنده وجود ارتعاشات کششی و ارتعاشات خمشی پیوند کووالانسی میان اکسیژن- فلز Fe–O می‌باشد. با توجه به‌این جذب‌ها می‌توان به‌این موضوع اشاره کرد که حضور پیوندهای کووالانسی میان اکسیژن-فلز در این باندها، بیشترین مقدار جذب یا به‌عبارتی کمترین مقدار عبور را به‌خود اختصاص داده است. پیوند کووالانسی یکی از قوی‌ترین پیوندهای موجود میان فلز کاتیون و اکسیژن آنیون می‌باشد. اختلاف در موقعیت باندها در جایگاه‌های مختلف بین شبکه‌ای، می‌تواند به‌دلیل تغییر در مقدار فاصله میان

پیوندهای فلز–اکسیژن باشد [۳،۲۵].



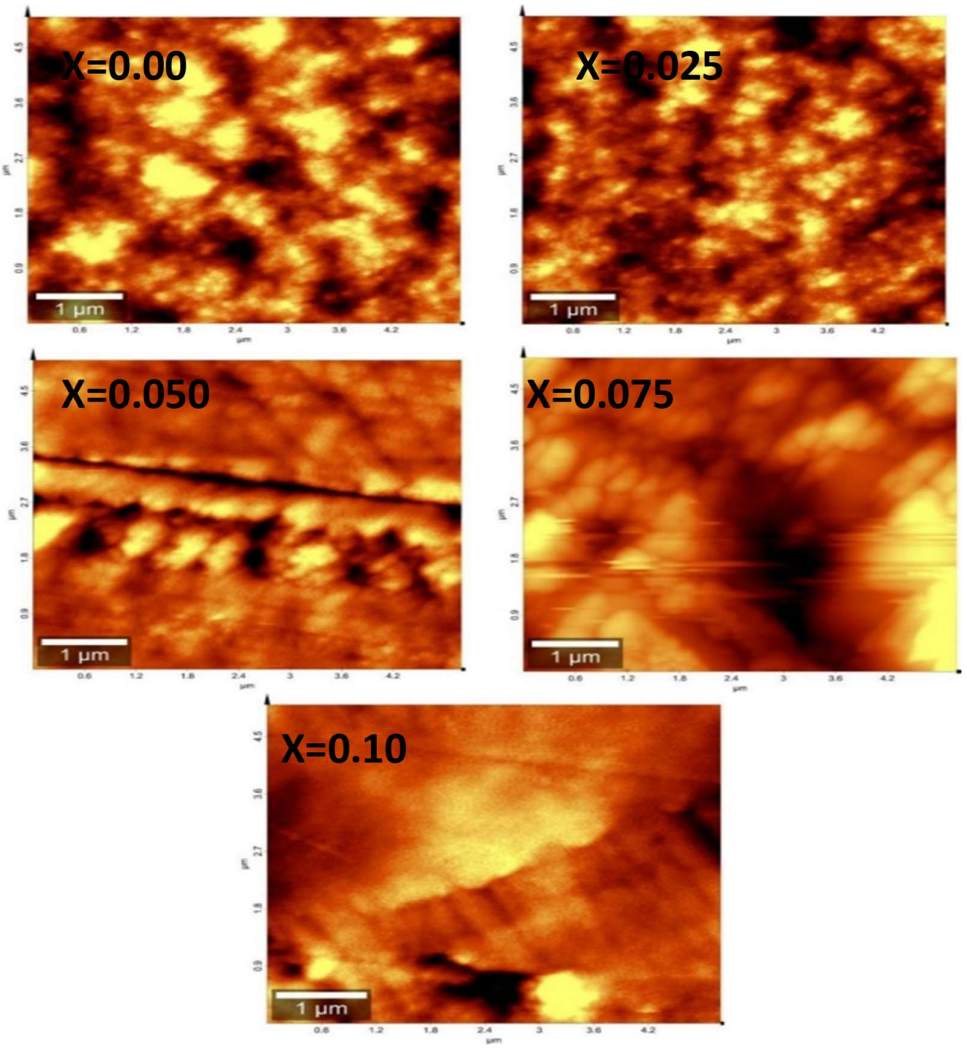
شکل۲. طیف‌های تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌ها به‌ازای تمام مقادیر جانشانی.

تحلیل آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

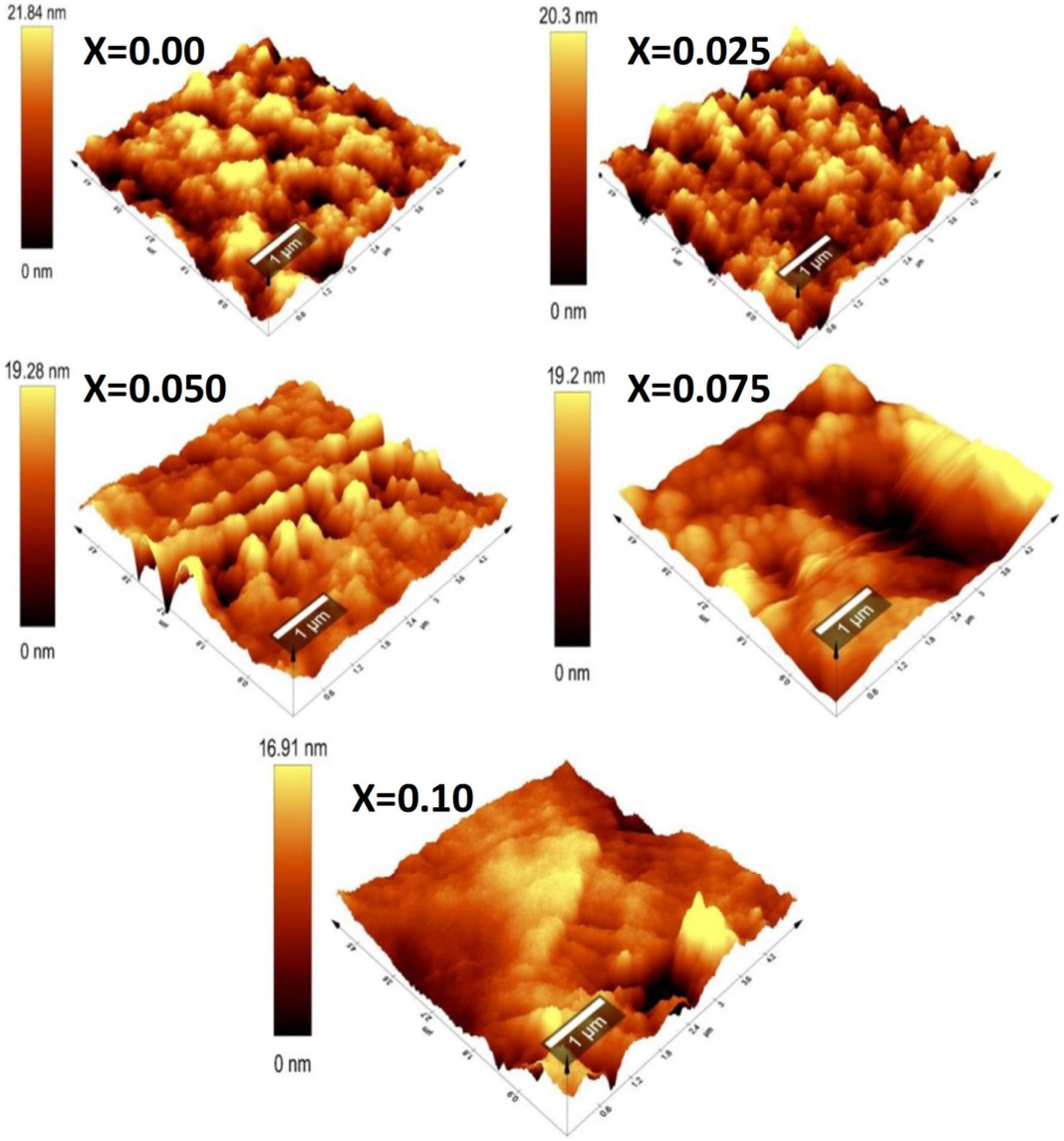
در شکل۳ تصاویر دو بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از تمامی لایه‌های نازک تهیه شده ارائه شده است. متناظر با این تصاویر دو بعدی، تصاویر سه بعدی از آنها به‌کمک میکروسکوپ نیروی اتمی در شکل٤ ارائه شده است. همان‌طور که تصاویر شکل‌های۳ و ٤ نشان می‌دهند، تغییرات در ریخت‌شناسی و توپوگرافی سطح لایه‌ها با افزایش غلظت آلایش به‌خوبی قابل مشاهده می‌باشد. مشاهده می‌شود که سطح نمونه‌ها، شامل تعداد زیادی جزیره‌های در شکل‌های دانه‌های شبه‌کروی و تیغه‌ای با اندازه‌های مختلف، شکل‌های نامنظم و به‌صورت جداگانه و به‌هم‌پیوسته می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند با افزایش غلظت آلایش، ویژگی‌های سطحی نمونه‌های ساخته شده تغییر می‌کنند. بدین صورت که تعداد دانه‌های جزیره‌ای کاهش می‌یابند و لایه‌هایی با سطح به‌هم پیوسته‌تر و میکروساختاری چگال‌تر به‌دست می‌آید. چنین رفتار ریخت‌شناسی مشابهی برای لایه‌های نازک $Al:Fe_2O_3$ ساخته شده به‌روش اسپری پایرولیزیز نیز گزارش شده است [۲٦].

مطابق تصاویر شکل۳ مشخص است که ریخت شناسی و اندازهٔ ذرات با افزایش کاتیون جانشانی شده تنگستن تغییر کرده است. در نمونهٔ خالص Fe_2O_3، ذرات در ریخت شناسی‌های گوناگون شبه‌کروی و تیغه‌ای و البته با تراکم بالا مشاهده شده است. با جانشانی اولین مقدار کاتیون تنگستن، ذرات با ریخت شناسی تقریباً شبیه به نمونه خالص Fe_2O_3، بوده و همان‌طور که از تصاویر مشخص است، مستعد رشد در حالت‌های گوناگون میله‌ای و در ابعاد مختلف هستند [۲۷]. با جانشانی بیشتر مقادیر کاتیون تنگستن در ساختار ترکیب Fe_2O_3، به‌ازای ترکیب $x = ۰٫۰۵۰$، ذرات رشد بالایی داشته و به‌دلیل اندازهٔ آنها در مقیاس نانو و انجام عملیات حرارتی در دمای $٤۵۰^{o}C$، ذرات به‌شدت بر روی بستر به‌هم چسبیده‌اند و رشد داشته‌اند. این روند تا آخرین مرحلهٔ جانشانی کاتیون تنگستن ادامه داشته است. میانگین اندازهٔ ذرات با نرم‌افزار Image j محاسبه شد و در محدوده ۱۲۰–۸۵ nm قرار گرفت. روند افزایشی در میانگین اندازهٔ ذرات با جانشانی کاتیون تنگستن با مقادیر گوناگون در تصویر مشاهده شد. در شکل٤ نیز تصاویر سه بعدی متناظر نشان داده شده است. از این تصاویر این موضوع برداشت می‌شود که هم اندازه ذرات با افزایش مقدار جانشانی کاتیون تنگستن افزایش یافته است و هم ارتفاع ذرات مرتب در حال تغییر بوده است. همان‌طور که در شکل٤ مشاهده می‌شود با

افزایش میزان جانشانی کاتیون سطوح رفته رفته صاف‌تر شده و ذرات با افزایش اندازه‌هایشان، به‌صورت منظم بر روی بستر قرار گرفته‌اند. زبری و سختی سطح با افزایش کاتیون جانشانی شده کاهش یافته و سطوح صاف و منظم ایجاد شده است.



شکل۳. تصاویر دو بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از نمونه‌های تهیه شده به‌ازای مقادیر مختلف جانشانی کاتیون تنگستن.



شکل٤. تصاویر سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از نمونه‌های تهیه شده به‌ازای مقادیر مختلف جانشانی کاتیون تنگستن.

تحلیل آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM)

شکل۵ حلقه‌های پسماند مغناطیسی تمامی نمونه‌های تهیه شده در حالت خالص و حالت‌های جانشانی شده با کاتیون تنگستن را نشان می‌دهد. در جدول۲، پارامترهای مغناطیسی مربوط به‌نمونه‌ها از حلقه‌های پسماند مغناطیسی برداشت شد و به‌صورت یکجا ارائه شده است. این پارامترها شامل مغناطش اشباع (M_s)، مغناطش باقیمانده (M_r) و نیروی پسماندزدای مغناطیسی (H_c) و به‌ازای مقادیر مختلف جانشانی بوده است. از تمامی نمونه‌ها در دمای اتاق آنالیز انجام شد و حداکثر میدان مغناطیسی اعمالی برابر با ۱۰۰۰۰ Oe بود. مقادیر مغناطش اشباع نمونه اکسید آهن Fe_2O_3،

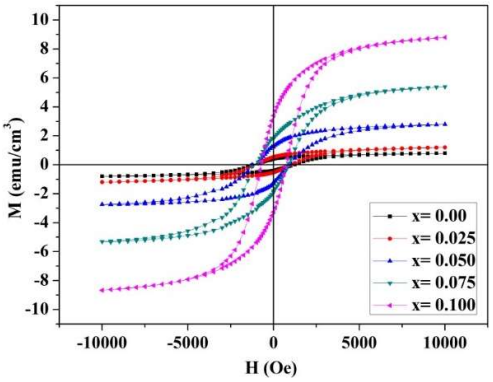
برابر با ۰٫۸emu/cm^3 بوده که با افزایش مقدار جانشانی، این مقدار روند افزایشی داشته و نهایتاً برای حداکثر مقدار جانشانی کاتیون تنگستن و برای ترکیب x=۰٫۱ به‌مقدار ۸٫۸emu/cm^3 رسید. روند مغناطش باقیمانده نیز همانند مغناطش اشباع دارای روند افزایشی با افزایش کاتیون جانشانی شده تنگستن بود و از مقدار ۰٫٤emu/cm^3 برای ترکیب x =۰ به مقدار ۳٫٤emu/cm^3 برای ترکیب x =۰٫۱ افزایش یافت. نیروی پسماندزدای مغناطیسی نیز برای تمامی نمونه‌ها از منحنی‌های پسماند مغناطیسی برداشت شد و روند کاهشی را برای مقادیر مختلف جانشانی نشان داد. نیروی پسماندزدا برای نمونه با ترکیب x =۰ برابر با ۱۱۸۰ Oe بوده که با افزایش کاتیون تا حداکثر مقدار جانشانی برابر با ترکیب x=۰٫۱ به‌مقدار ۷٤۰Oe کاهش یافت.

افزایش مقدار مغناطش اشباع برای نمونه‌های جانشانی شده نشان دهنده ایجاد و حضور خاصیت فرومغناطیسی ضعیفی در نمونه‌های جانشانی شده است. همچنین تأثیرات سطح مانند خاصیت کج شدگی اسپینی[1]، اکسیداسیون جزئی، کاهش در مقدار آهن و انحراف از میزان استوکیومتری می‌توانند از دلایل این موضوع باشند. رفتارهای مشابهی از پدیدهٔ فرومغناطیسی ضعیف در نانو مواد آنتی فرومغناطیس $BiFeO_3$ مشاهده شد [۳۰-۲۷]. قرارگیری کاتیون تنگستن نیز می‌تواند منجر به کاهش تعداد کاتیون‌های آهن در مکان‌های بین نشینی با گشتاور مغناطیسی رو به بالا (مثبت) و همچنین مهاجرت کاتیون‌های آهن از مکان‌های با گشتاور پایین (منفی) به‌سمت مکان‌های با گشتاور بالا شود. این عوامل می‌تواند منجر به‌افزایش تعداد مگنتون بوهر در ساختار شبکه شده و نهایتاً باعث افزایش مغناطش کلی ساختار شده باشد [۳٤-۳۱]. نیروی پسماندزدای مغناطیسی نیز به‌عوامل متعددی از جمله، ترکیب شیمیایی، روش تهیهٔ نانوذرات، ناهمسانگردی‌های مغناطیسی شکل و مغناطو بلوری، میزان انحراف از استوکیومتری و غیره وابسته است. با لایه‌نشانی نانو ذرات به‌روش اسپری پایرولیزیز بر روی سطح زیرلایه شیشه، ناهمسانگردی‌های مغناطیسی شکل و مغناطو بلوری بر روی نیروی پسماندزدای مغناطیسی تأثیر گذار می‌شود. انجام عملیات حرارتی در حین اسپری نمونه‌ها و تشکیل فاز نمونه‌ها بر ناهمسانگردی شکل تأثیر بیشتری می‌گذارد. رشد ذرات با افزایش کاتیون جانشانی شده (همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی مشاهده شد) می‌تواند به‌کاهش اثرات حوزه‌های مغناطیسی کمک کرده و ناهمسانگردی شکل را کاهش داده و نهایتاً منجر به‌کاهش نیروی پسماندزدای مغناطیسی شده است.

جدول۲. پارامترهای مغناطیسی مربوط به‌نمونه‌های تهیه شده و به‌ازای مقادیر مختلف جانشانی.

$W_xFe_{2-x}O$	M_S (emu/cm^3)	M_r (emu/cm^3)	H_C (Oe)
x =۰٫۰۰۰	۰٫۸	۰٫٤	۱۱۸۰
x =۰٫۰۲۵	۱٫۲	۰٫۵	۱۰٤۰
x =۰٫۰۵۰	۲٫۸	۱٫۲	۹۱۰
x =۰٫۰۷۵	۵٫٤	۱٫۸	۸٦۸
x =۰٫۱۰۰	۸٫۸	۳٫٤	۷٤۰

[1] *Spin Canting*



شکل۵. حلقه‌های پسماند مغناطیسی تمامی نمونه‌های تهیه شده به‌ازای مقادیر مختلف جانشانی.

تحلیل آنالیز طیف سنج نور مرئی- فرابنفش

در شکل٦ طیف‌های عبوری لایه‌های نازک تهیه شده در بازهٔ طول موجی ۱۰۰۰-۳۰۰ nm نشان داده شده است. طیف عبوری شامل باندهای فرکانسی نور مرئی و نور فرابنفش می‌باشد. این آنالیز برای تمامی نمونه‌های خالص اکسید آهن و اکسید آهن آلاییده شده با کاتیون تنگستن در دمای اتاق و در ضخامت یکسان ۹۰ نانومتر مورد آنالیز قرار گرفت. در طیف‌های عبوری از نمونه‌ها نوسانات قابل ملاحظه‌ای در این بازه طول موجی مشاهده نشد. این موضوع خود گواه خوبی بر خالص بودن نمونه‌ها و ساختار بلوری و به دور از برهم‌کنش‌های اضافی فازهای مختلف در نانو ذرات تهیه شده می‌باشد. با برخورد پرتو الکترومغناطیسی به جسم، بخشی از پرتو از جسم عبور، بخشی بازتاب پیدا می‌کند و بخشی هم از آن توسط جسم جذب می‌شود که مقدار جذب به‌بزرگی ضریب جذب جسم بستگی دارد. ضریب جذب نمونه‌ها معمولاً با استفاده از قانون لامبرت محاسبه می‌شود [٣٤].

$$\alpha = (-1/t)\ln(T) \qquad ۲$$

که T، ضریب عبور و t، ضخامت نمونه‌ها است. هنگامی که فوتونی با انرژی $h\upsilon$ به‌ماده‌ای تابیده می‌شود، چنانچه این انرژی فوتون تابیده شده برابر یا بیشتر از گاف نواری ماده باشد، فوتون تابیده شده جذب شده و انرژی آن منجر به برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به‌نوار رسانش می‌شود. می‌توان با رسم شیب نمودار $(\alpha h\upsilon)^m$ برحسب $h\upsilon$ و تقاطع آن با محور انرژی و با استفاده از فرمول زیر، به مقدار گاف نواری نمونه مورد آنالیز دست یافت.

$$(\alpha h\upsilon)^m = A(h\upsilon - E_g) \qquad ۳$$

که در آن m =۲ مربوط به نیم‌رسانای با گاف نواری مستقیم بوده و m =۰٫۵ به نیم‌رسانای با گاف نواری غیرمستقیم مربوط می‌شود. همچنین E_g انرژی گاف نواری، α ضریب جذب، و $h\upsilon$ انرژی فوتون فرودی است. میزان طیف عبوری نمونه‌های تهیه شده اکسید آهن خالص در طول موج نور مرئی حداکثر تقریباً برابر با ٦۳٪ بوده و این میزان برای نور فرابنفش حداکثر برابر با حدود ۳۲٪ بوده است. با افزایش کاتیون جانشانی شده تنگستن در ساختار ترکیب اکسید آهن، میزان طیف عبوری کاهش چشمگیری داشته است. این میزان به‌گونه‌ای بود که با جانشانی کاتیون تنگستن در حداکثر مقدار ممکن (ترکیب x =۰٫۱) به‌مقدار ۵۹٪ برای نور مرئی و ٦٪ برای نور فرابنفش رسید. با افزایش بیشتر مقدار جانشانی کاتیون تنگستن (x >۰٫۰۵۰) میزان عبورنور مرئی تا حدودی افزایش ناچیزی داشت. لازم به‌ذکر است که تغییرات طیف عبوری به کاتیون جانشانی شده، میزان تخلخل‌های ایجاد شده در لایه نازک، حرکت کاتیون جانشانی در ساختار ترکیب و

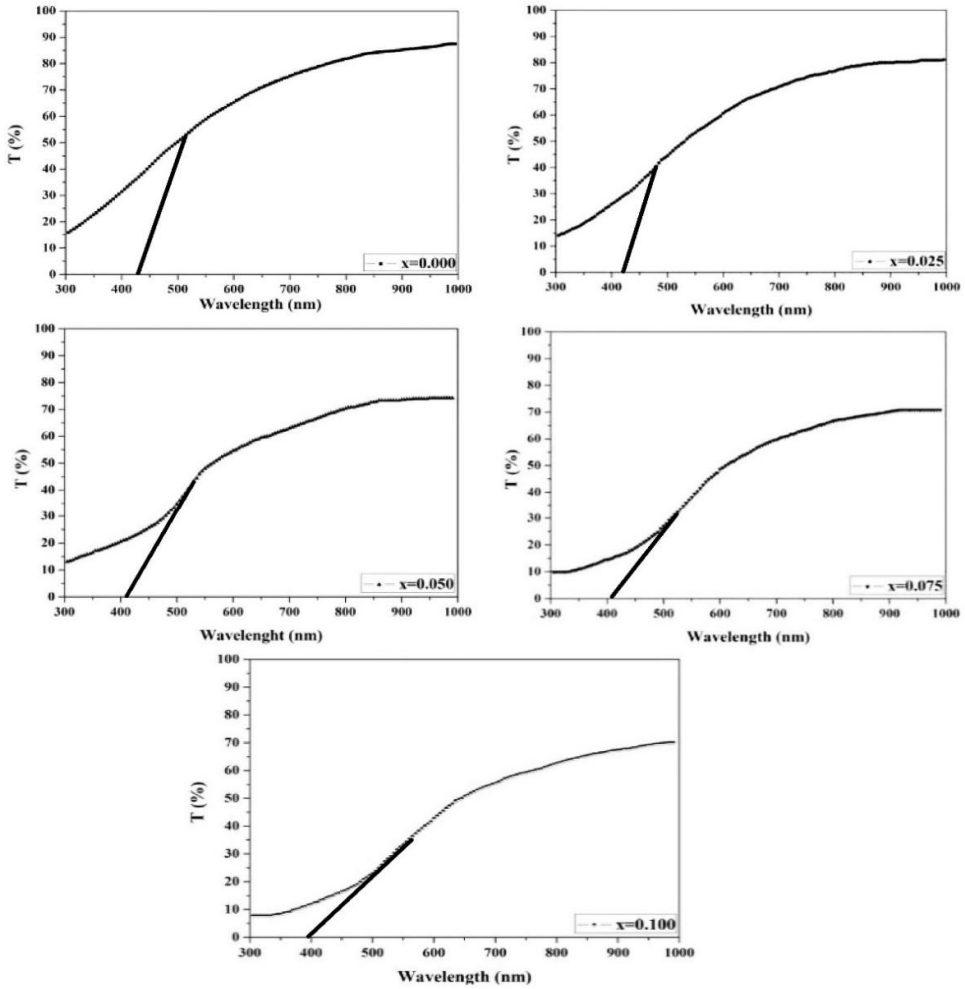
قرارگیری در مرزدانه‌ها، اندازهٔ ذرات و غیره بستگی دارد [۳٦و۳۵]. همچنین با افزایش بیشتر کاتیون جانشانی شده به‌ازای مقادیر x >۰٫۰۵۰، میزان عبور نور مرئی تا حدودی افزایش ناچیزی داشت. این موضوع می‌تواند به‌دلیل کاهش زبری و تخلخل سطح نمونه‌های لایه‌های نازک و صاف شدن تقریبی لایه‌ها باشد که طیف عبوری را افزایش داده است.

با افزایش جانشانی کاتیون تنگستن در ترکیب ساختار، نمونه‌ها تیره‌تر شده و عبور تا حدودی کاهش یافت. همچنین با افزایش جانشانی کاتیون، اندازهٔ بلورک‌ها افزایش یافت و کاتیون تنگستن در نواحی مرزدانه‌ها قرار گرفت و منجر به کلوخه‌ای شدن بسیار زیاد ترکیب شد. این موضوع منجر به‌پراکندگی بیشتر فوتون‌ها از مرزدانه‌ها شده و میزان عبور نور فرودی را کاهش داد. افزایش مقدار اندازهٔ ذرات در تصاویر دو بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از مقدار ۸۵ nm برای نمونه خالص اکسید آهن تا مقدار نهایی ترکیب x =۰٫۱ که برابر با ۱۲۰ nm بود، دلیلی بر کاهش میزان عبور در لایه‌های نازک تهیه شده می‌باشد.

در شکل٦ منحنی گاف نواری مستقیم $(\alpha h\upsilon)^2$ برحسب $h\upsilon$ برای تمامی لایه‌های نازک خالص و آلاییده شده با کاتیون مورد بررسی قرار گرفت. مقدار گاف نواری نمونه‌ها را می‌توان با برون یابی نمودار $(\alpha h\upsilon)^m$ برحسب $h\upsilon$ و قطع محور انرژی به‌دست آورد. مشاهده شد که با افزایش کاتیون جانشانی شده تنگستن در ساختار ترکیب اکسید آهن، مقدار گاف نواری روند افزایشی داشته است. کمترین مقدار انرژی گاف نواری مربوط به‌نمونهٔ خالص اکسید آهن و برابر با ۲٫۹ eV بوده است. با افزایش کاتیون جانشانی شده تنگستن، گاف نواری افزایش یافت و نهایتاً برای ترکیب x =۰٫۱ به‌مقدار ۳٫٥٤ eV رسید. چنین رفتاری برای لایه‌های نازک α-Fe_2O_3 ساخته شده به‌روش اسپری پایرولیزیز بر روی زیرلایه شیشه و در دماهای مختلف لایه‌نشانی نیز گزارش شده است [۳].

افزایش گاف نواری می‌تواند به‌دلیل هم‌اندازه بودن یا بزرگتر بودن انرژی فوتون‌های ورودی بر روی لایه‌های نازک و نانو ذرات تهیه شده باشد. همچنین افزایش اندازه بلورک‌ها و افزایش محدودیت‌های کوآنتومی ناشی از جانشانی کاتیون در نواحی مرزدانه‌ها در نانو ساختارهای تهیه شده منجر به افزایش گاف انرژی شده است. بنابراین افزایش اندازه بلورک‌ها به‌همراه افزایش اثر محدودیت‌های کوآنتومی در مرز دانه‌ها با جانشانی در نانو ساختار با فاز خالص و افزایش میزان بلورینه شدن منجر به افزایش گاف انرژی نواری شده است. گاف نواری با جانشانی کاتیون تنگستن و ایجاد نقص در شبکه دستخوش تغییر شد ولی نکته حائز اهمیت در اینجا این است که با جانشانی کاتیون، ساختار تکفاز حفظ شد و کاتیون جانشانی در لبه‌های نوار هدایت ساختار به‌جای کاتیون آهن مستقر شد و تشکیل اربیتال‌های مولکولی داده و از ایجاد تله‌های عمیق در انرژی الکتریکی جلوگیری کرده و نهایتاً این موضوع منجر به افزایش و قرارگیری گاف انرژی در انرژی‌های بالاتر شده است. پس افزایش گاف انرژی به دلیل افزایش نظم بلوری و افزایش چگالی الکترون‌ها در نانو ساختارهای لایه نازک می‌باشد [۳۸-۳٦]. در این مواد اکسیدی کاتیون‌ها در کنار آنیون‌ها قرار دارند. نوع کاتیون‌ها تعیین کننده سطح ترازهای انرژی ماده می‌باشند و متعاقباً موقعیت نوار رسانش و نوار ظرفیت معین می‌شود. بنابراین نوع کاتیون و ظرفیت آن، پهنای گاف انرژی را تعیین می‌کند که این موضوع می‌تواند از

طریق کنترل همپوشانی اوربیتال‌ها، حالت‌های اکسایش و میدان بلوری که بر روی الکترون‌های نزدیک تراز فرمی اعمال می‌شود، انجام بگیرد. در ترکیب‌های تهیه شده در این پژوهش، تغییر در مقدار جانشانی یا نوع کاتیون‌ها، می‌تواند در گاف انرژی تغییر ایجاد بکند.



شکل٦. طیف‌های عبوری نمونه‌های تهیه شده به‌ازای مقادیر مختلف جانشانی.

جدول۳. درصد عبور نور مرئی و نور فرابنفش مربوط به نمونه‌های تهیه شده و به‌ازای مقادیر مختلف جانشانی

نمونه	درصد عبور نور فرابنفش	درصد عبور نور مرئی	گاف انرژی(ev)
x =۰٫۰۰۰	۳۲٪	٦۳٪	۲٫۹۲
x =۰٫۰۲۵	۱۲٪	۵۸٪	۳٫۱۲
x =۰٫۰۵۰	۱۰٪	۵۵٪	۳٫۲٤
x =۰٫۰۷۵	۸٪	۵۸٪	۳٫٤۲
x =۰٫۱۰۰	٦٪	۵۹٪	۳٫۵٤

نتیجه گیری

لایه‌های نازک با روش اسپری پایرولیزیز تهیه شدند و ترکیب‌های لایه نازک $Fe_{2-x}W_xO_3$ به‌ازای ۰٫۱۰، ۰٫۰۷۵، ۰٫۰۵۰، ۰٫۰۲۵، ۰ = x صورت گرفت. با توجه به آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، هیچگونه اثری از فاز ناخالصی و یا فازهای ثانویه مشاهده نشد. ساختار بلوری این ترکیب‌ها همگی رومبوهدرال با گروه فضایی R-3c بود. نمونه های بدست آمده با نرم افزار X-pert بررسی گردید و با الگوی استاندارد با شماره (۱۱٦٤-۰۸۷-۰۱) تطابق داشت. اندیس‌های میلر مربوط به‌تمامی پیک‌های پراش مشخص شدند و با استفاده از روش شرر اندازه بلورک‌ها در تمامی نمونه‌های جانشانی شده به‌دست آمد و پارامترهای شبکه با فرمول محاسبه شدند.

طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) برای هر نمونه انجام شد و پیک‌های مشخص شده در این طیف‌ها، گویای گروه‌های عاملی، پیوندهای فلز-اکسیژن، پیوندهای نیتراتی، کربناتی و غیره بودند. آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از تمامی لایه‌ها، ریخت شناسی‌های گوناگون شبه کروی و تیغه‌ای و البته با تراکم بالا در نمونه‌ها با میانگین اندازه ذرات در محدوده ۱۲۰-۸۵ nm را نشان داد. . با توجه به آنالیز مغناطیسی سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، مغناطش اشباع نمونه‌ها از مقدار $0.8\ emu/cm^3$ به مقدار $8.8\ emu/cm^3$ رسید و نیروی پسماندزدا نیز روند کاهشی را برای مقادیر مختلف از مقدار ۱۱۸۰ Oe به مقدار ۷٤۰ Oe داشت. آنالیز طیف سنج ناحیه مرئی و ناحیه فرابنفش (UV) نشان داد که طیف‌های عبوری دارای روند صعودی بوده و نوسانات قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. همچنین مشاهده شد که با افزایش کاتیون جانشانی شده تنگستن در ساختار ترکیب اکسید آهن، مقدار گاف نواری روند افزایشی داشته است.

سپاسگزاری

این پژوهش تحت حمایت حوزه معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه یاسوج انجام گرفته است.

مرجع‌ها

[1] S. Yılmaz, M. Parlak, Ş. Özcan, M. Altunbaş, E. McGlynn, E. Bacaksız, Structural, optical and magnetic properties of Cr doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis method, Appl. Surf. Sci., 257 (2011) 9293-9298. https://Doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.017

[2] J. Wang, M. Tong, X. Wang, Y. Ma, D. Liu, J. Wu, D. Gao, G. Du, Preparation of H_2 and LPG gas sensor, Sens. Actuators, B, 84 (2002) 95-97. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)01065-6

[3] A. A. Akl, Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis, Appl. Surf. Sci. 233 (2004) 307-319. https://Doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.263

[4] X. Xu, P. Wang, Z. Qi, H. Ming, J. Xu, H. Liu, C. Shi, G. Lu, W. Ge, Formation mechanism of Zn_2SiO_4 crystal and amorphous SiO_2 in ZnO/Si system, J. Phys.:Condens. Matter, 15 (2003) L607. https://Doi: 10.1088/0953-8984/15/40/L01

[5] A.H. Jayatissa, S.-T. Cheng, T. Gupta, Annealing effect on the formation of nanocrystals in thermally evaporated tungsten oxide thin films, Mater. Sci. Eng., B, 109 (2004) 269-275. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.080

[6] P.R. Somani, S. Radhakrishnan, Sensitization effect in conducting polyaniline by rhodamine 6G, J. Mater. Sci.:Mater. Electron., 13 (2002) 735-741. https://doi.org/10.1023/A:1021577308155

[7] S. Shinde, K. Rajpure, Fabrication and performance of N-doped ZnO UV photoconductive detector, Journal of Alloys and Compounds, 522 (2012) 118-122. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.118

[8] T. Nishide, F. Mizukami, Crystal structures and optical properties of tungsten oxide films prepared by a complexing-agent-assisted sol-gel process, Thin solid films, 259 (1995) 212-217. https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)06444-X

[9] I. Petrov, P. Barna, L. Hultman, J. Greene, Microstructural evolution during film growth, J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Process. Phenom., 21 (2003) S117-S128. https://Doi: 10.1116/1.1601610

[10] T.P. Nguyen, P. Le Rendu, N. Dinh, M. Fourmigué, C. Meziere, Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance, Synth. Met., 138 (2003) 229-232. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)01292-4

[11] T. Nguyen, P. Le Rendu, P. Long, S. De Vos, Chemical and thermal treatment of PEDOT: PSS thin films for use in organic light emitting diodes, Surf. Coat. Technol., 180 (2004) 64 6-649. https://Doi:10.1016/S0379-6779(02)01292-4

[12] S. Gangopadhyay, G. Hadjipanayis, B. Dale, C. Sorensen, K. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, Magnetic properties of ultrafine iron particles, Phys. Rev. B, 45 (1992) 9778. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.9778

[13] Z.L. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, J. Phys.:Condens. Matter, 16 (2004) R829. https://Doi:10.1088/0953-8984/16/25/R01

[14] S. Thongchant, Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, Liquid-phase synthesis of EuS nanocrystals and their physical properties, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 219 3-2196. https://doi.org/10.1021/jp021850z

[15] J. Sort, V. Langlais, S. Doppiu, B. Dieny, S. Suriñach, J. Muñoz, M. Baró, C. Laurent, J. Nogués, Exchange bias effects in Fe nanoparticles embedded in an antiferromagnetic Cr_2O_3 matrix, Nanotechnology, 15 (2004) S211. https://Doi:10.1088/0957-4484/15/4/017

[16] M. Ando, A. Iwata, Y. Ozeki, K. Tsuchiya, T. Akiba, H. Nihei, Circulating platelet-derived microparticles with procoagulant activity may be a potential cause of thrombosis in uremic patients, Kidney international, 62 (2002) 1757-1763. https://doi.org/10.1046/j.1523-1755.2002.00627.x

[17] L. Huo, W. Li, L. Lu, H. Cui, S. Xi, J. Wang, B. Zhao, Y. Shen, Z. Lu, Preparation, structure, and properties of three-dimensional ordered α-Fe_2O_3 nanoparticulate film, Chem. Mater., 12 (2000) 790-794. https://doi.org/10.1021/cm990690+

[18] Z. Tianshu, P. Hing, Z. Ruifang, Improvements in α-Fe_2O_3 ceramic sensors for reducing gases by addition of Sb_2O_3, J. Mater. Sci., 35 (2000) 1419-1425. https://doi.org/10.1023/A:1004771216935

[19] P. Patnaik, Handbook of inorganic chemicals, McGraw-Hill New York (2003).

[20] E.M. Bomhard, H.-P. Gelbke, H. Schenk, G.M. Williams, S.M. Cohen, Evaluation of the carcinogenicity of gallium arsenide, Crit. Rev. Toxicol., 43 (2013) 436-466. https://Doi: 10.3109/10408444.2013.792329

[21] E. Antolini, E.R. Gonzalez, Tungsten-based materials for fuel cell applications, Appl. Catal., B, 96 (2010) 245-266. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.039

[22] S. Balideh, A. Aavazpour, G. Rezaei, A. Nikzad, Structural and Magnetic Properties of Spinel Nickel-Cobalt Ferrite Nanoparticles Substituted by Dysprosium Cation Synthesized by Hydrothermal Method, Acta Phys. Pol. A, 140 (2021) 14-19. https://DOI: 10.12693/APhysPolA.140.14

[23] A. Hojabri, F. Hajakbari, A.E. Meibodi, Structural and optical properties of nanocrystalline α-MoO_3 thin films prepared at different annealing temperatures, Journal of Theoretical and Applied Physics, 9 (2015) 67-73. https://doi.org/10.1007/s40094-014-0161-5

[24] C. Luyo, R. Ionescu, L. Reyes, Z. Topalian, W. Estrada, E. Llobet ,C.-G. Granqvist, P. Heszler, Gas sensing response of NiO nanoparticle films made by reactive gas deposition, Sens. Actuators, B, 138 (2009) 14-20. https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.11.057

[25] A.A. Akl, Influence of preparation conditions on the dispersion parameters of sprayed iron oxide thin films, Appl. Surf. Sci., 256 (2010) 7496-7503. https://Doi:10.1016/j.apsusc.2010.05.096

[26] S. Shinde, A. Moholkar, J. Kim, K. Rajpure, Structural, morphological, luminescent and electronic properties of sprayed aluminium incorporated iron oxide thin films, Surf. Coat. Technol., 205 (2011) 3567-3577. https://doi:10.1016/j.surfcoat.2010.12.022

[27] A.A. Akl, Thermal annealing effect on the crystallization and optical dispersion of

sprayed V_2O_5 thin films, J. Phys. Chem. Solids, 71 (2010) 223-229. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.11.009

[28] A.S. Hassanien, A.A. Akl, Optical characteristics of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique at different substrate temperatures, Applied Physics A, 124 (2018) 752. https://doi.org/10.1007/s00339-018-2180-6

[29] L. Mathevula, L. Noto, B. Mothudi, M. Dhlamini, Structural and optical properties of α-Fe_2O_3 nanoparticles, influence by holmium ions, Physica B: Condensed Matter, 535 (2018) 258-261. https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.053

[30] A. Nikzad, A. Ghasemi, M.K. Tehrani, G.R. Gordani, Correlation between structural features and microwave analysis of substituted Sr-Co_2Y ceramic nanoparticles, J. Supercond. Novel Magn., 29 (2016) 1657-1664. https://doi.org/10.1007/s10948-016-3430-5

[31] J. Khobzade, A. Avazpour, A. Modaberasl, A. Nikzad, Influence of dysprosium cation on structural and magnetic properties of thin films nickel-cobalt ferrite: using spray pyrolysis method, IJPR, 24 (2024) 45-51. https://DOI: 10.47176/ijpr.24.3.11791

[32] I. Petrila, F. Tudorache, Influence of partial substitution of Fe_3+ with W_3+ on the microstructure, humidity sensitivity, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite, Superlattices and Microstructures, 70 (2014) 46-53. http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.02.014

[33] C. Sanchez, K. Sieber, G. Somorjai, The photoelectrochemistry of niobium doped α-Fe2O3, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 252 (1988) 269-290. https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80216-X

[34] R. Azimirad, O. Akhavan, A. Moshfegh, The effect of heat treatment on physical properties of nanograined (WO_3) 1–x–(Fe_2O_3) x thin films, Vacuum, 85 (2011) 810-819. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2010.12.003

[35] K.-R. Lee, Y.-P. Hsu, J.-K. Chang, S.-W. Lee, C.-J. Tseng, J.S.-C. Jang, Effects of spin speed on the photoelectrochemical properties of Fe_2O_3 thin films Int. J. Electrochem. Sci., 9 (2014) 7680-7692. https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)10997-7

[36] R. Satheesh, K. Vignesh, A. Suganthi, M. Rajarajan, Visible light responsive photocatalytic applications of transition metal (M= Cu, Ni and Co) doped α-Fe_2O_3 nanoparticles, J. Environ. Chem. Eng., 2 (2014) 1956-1968. https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.016

[37] A. Moshfegh, R. Azimirad, O. Akhavan, Optical properties and surface morphology of evaporated $(WO_3)_{1-x}$ - $(Fe_2O_3)_x$ thin films, Thin Solid Films, 484 (2005) 124-131. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.02.019

[38] R. Azimirad, O. Akhavan, A. Moshfegh, An investigation on electrochromic properties of $(WO_3)_{1-x}$ - $(Fe_2O_3)_x$ thin films, Thin Solid Films, 515 (2006) 644-647. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.229