

تأثير التشويب بأوكسيد النيكل (NiO) على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الفناديوم (V₂O₅) الرقيقة المحضرة باستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

سعدون حسن حمد*، هدى سعدي علي

قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، العراق


<https://doi.org/10.54153/sjpas.2023.v5i2.505>

الخلاصة:

في هذا البحث تمت دراسة تأثير التشويب بأوكسيد النيكل (NiO) على أوكسيد الفناديوم (V₂O₅) النقي بنسب تشويب مختلفة % (X=0,2,4) باستعمال تقنية الليزر النبضي (PLD) في تحضيرها وتلدينها بدرجة حرارة (450 °C) ولمدة ساعة، ومن ثم دراسة خواصها التركيبية باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) أظهرت النتائج ان الاغشية المحضرة هي متعددة التبلور ومن النوع معيني قائم (Orthorhombic) والاتجاه السائد (111) ، ويقابل الزاوية ($\theta=27.889^\circ$)، ومورفولوجيا السطح للأغشية الرقيقة تم فحصها بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح ذو الانبعاث المجالي (-FE-SEM) ، وبينت نتائج الفحص تغير في الشكل النانوي من انابيب نانوية الى كروية، وتحليل (EDX) اظهر احتواء الاغشية الرقيقة على عناصر (V,Ni,O,Au)، وكذلك درست الخصائص البصرية باستخدام جهاز قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية (-UV-Vis) واظهرت نتائج الفحص ان الأغشية المحضرة لها امتصاصية تنخفض ومعامل امتصاص ينخفض ومقدار قيمة فجوة الطاقة تزداد من 2.23eV الى 2.55eV . المواد التي تم الحصول عليها هي فعالة من حيث التكلفة ومنخفضة السمية، وبالتالي ستكون مناسبة للاستخدام الصناعي.

معلومات البحث:

تاريخ الاستلام: 2023/03/23

تاريخ القبول: 2023/06/05

الكلمات المفتاحية:

الاغشية الرقيقة، أوكسيد الفناديوم (V₂O₅)، ترسيب الليزر النبضي (PLD)، التلدين، القياسات التركيبية.

معلومات المؤلف

الايمل:

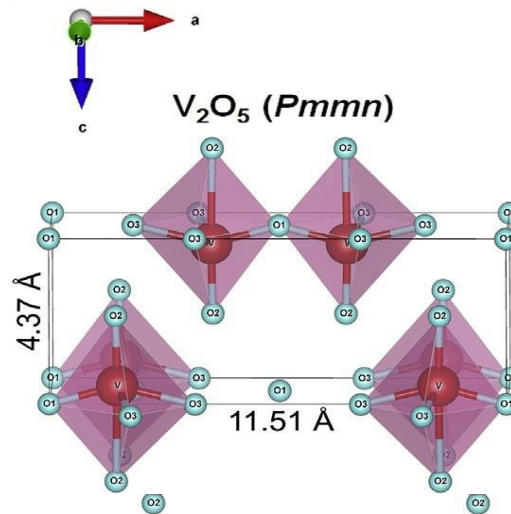
sadon.h.al.juboori@gmail.com

المقدمة

بدأ العمل في مجال تحضير الاغشية الرقيقة منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر [1] ، حيث كان الحصول على اول طبقة رقيقة عام 1838 بواسطة التحليل الكهربائي [2] ، وتحظى الاغشية الرقيقة في الوقت الحاضر بعناية كبيرة، وذلك لاستخدامها ضمن مجالات متعددة اذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الالكترونية الرقيقة والكواشف (Detectors) ومرشحات التداخل، ونظرا لصغر حجمها وخفة وزنها فقد دخلت في مجالات بناء الحاسبات الالكترونية الرقمية والمجالات البصرية وفي صناعة المقاومات والمتسعات والمفاتيح الكهربائية والتوصيلات الرقيقة والخلايا الشمسية وفي تطوير أجهزة أبحاث الفضاء [3]. على الرغم من وجود العديد من الطرق المستخدمة في انتاج الطبقات الرقيقة بمختلف فئاتها وبدرجات نقاوتها من الجودة، السرعة والتكلفة فإن هذه الطرق يمكن ادراجها تحت اثنين من الأساليب التقنية ويعرفان بالطرق الفيزيائية والكيميائية، مثل اشعاع ايون التيار المستمر [4] وتقنية سول جل [5] والترسيب الحراري بالرش [6] التريذ الماكنتروني RF [7] وترسيب البخار الحراري (CVD) [8] ومن اهم وابسط الطرق المتبعة لإنتاج الاغشية الرقيقة هي طريقة الترسيب بالليزر النبضي (PLD) وتمتلك الاغشية المحضرة بهذه الطريقة استقراره عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن [9]

في هذا العمل تم استخدام الفناديوم (Vanadium) وهو عنصر كيميائي يصنف كفلز انتقالي، رمزه الكيميائي (V) عدده الذري (23) ولا يوجد منفردا في الطبيعة لكونه يوجد متحداً مع اكثر من (60) معدناً، والفناديوم له اكاسيد كثيرة وذو أهمية بحثية كبيرة بسبب طبيعة كونه متعدد التكافؤ حيث يحتوي الفناديوم على أنواع من حالات الاكسدة وهي $V^{+2}, V^{+3}, V^{+4}, V^{+5}$ حيث تشكل مواد VO, V_2O_3, VO_2, V_2O_5 [10].

أكسيد الفناديوم (فناديا) هو المركب غير العضوي يحمل الصيغة (V_2O_5) ويعرف باسم خامس أكسيد الفناديوم ، وهو مادة صلبة بنية/صفراء ، وعندما يترسب من محلول مائي يكون لونه برتقالي/غامق ، وبسبب حالت الأكسد العالية فهو أكسيد امفوتيري وعامل مؤكسد، ومن خلال المنظور الصناعي يمثل اهم مركب من الفناديوم بسبب كونه يمثل مادة أساسية لسبائك الفناديوم وهو محفز صناعي يستخدم على نطاق واسع [11]، هنالك اهتمام كبير مؤخراً بخامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) بسبب طبيعة خواصه المادية والتي يمكن استخدامها ودمجها بسهولة في العديد من التطبيقات العلمية والتكنولوجية [12]، ويصعب صناعة في المختبر، تكون مقاومته في درجة حرارة الغرفة عالية جداً وذات فجوة طاقة (2.3eV) تقريباً ، ونظراً لخصائصه الاستثنائية فقد اعتبر مادة واعدة جداً في المستقبل للاستخدام الواسع في التطبيقات الالكترونية الضوئية. [13]، ان خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) نوع من المواد التي يمكن ان تخضع لتحويلات في طور اشباه الموصلات والمعادن القابلة للانعكاس تحت تأثير الظروف الخارجية ومن هذه الظروف التسخين [14]، او تطبيق جهد او تيار مناسب [15]، او عن طريق الاشعاع البصري [16]، وهناك الكثير من التطبيقات على ذلك، ومن الأمثلة على ذلك هو احتواء الاغشية الرقيقة ل(V_2O_5) على نفاذية عالية عند فحصها بالأشعة تحت الحمراء ومقاومة كهربائية عالية، لكن عند تسليط او التأثير عليها بمواد ومحفزات خارجية تنخفض النفاذية او المقاومة الكهربائية بعد انتقال الطور بشكل حاد ويمكن عكس العملية [17][18]. يتبلور (V_2O_5) مع خلية متعامدة واحدة وينتمي الى مجموعة (Pmmn) حيث يكون $a=11.510\text{Å}$, $b=3.563\text{Å}$, $c=4.369\text{Å}$ ويحدث التغير فقط في [19]b,c



الشكل 1: خلية V_2O_5 (Pmmn)

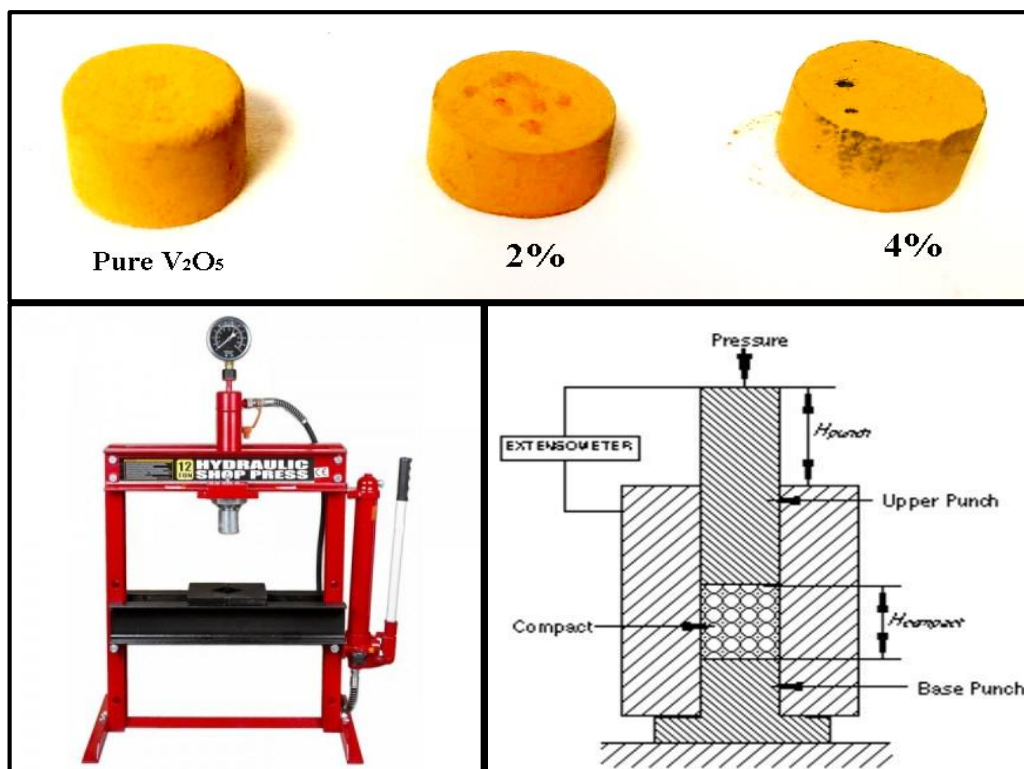
أكسيد النيكل الثنائي هو مركب كيميائي له الصيغة (NiO) ، ونظراً لخصائصه الفيزيائية والكيميائية غير العادية لما له من أهمية كبيرة في التخصصات البحثية المتطورة حيث برز كواحد من اكاسيد المعادن القليلة من النوع (P) التي لها مستقبل واعد في كثير من التطبيقات [20] ، يحتوي أكسيد النيكل (NiO) على فجوة طاقة تبلغ ($3.6\text{eV} - 4.2\text{eV}$) وهو مستقر كيميائياً ولديه متانة وسميه منخفضه وطاقة تأين عالية وتكاليف تصنيعه منخفضة بالإضافة الى امتلاكه خصائص كهربائية وبصرية ومغناطيسية جيدة [21] كما يعتبر مائه لها استشعار للغاز ، وهو نموذج لأشباه الموصلات لأنه يمكن تصنيعه باستخدام مجموعة من الطرق الفيزيائية والكيميائية [22].

تم عمل الاغشية الرقيقة من خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) النقي وتشوبيه مع أكسيد النيكل (NiO) باستخدام ترسيب الليزر النبضي (PLD) [23]. التي تعتبر من طرق الترسيب المميزة وذات الجودة العالية بسبب طبيعة تحكمها في تكوين الغشاء وترتيبه وتوزيع المادة عن طريق التحكم في الطاقة التي يحتاجها الترسيب ودرجه حرارة الأرضية والضغط المحيط بالهدف، بحيث يتم صنع اغشية رقيقة لها ترتيب بلوري جيد. وجدت الباحثة Shireesha Konda وآخرون. [24] ان الحجم الحبيبي للبلورات يقل تدريجياً مع التشويب بأوكسيد النيكل وكذلك مورفولوجية السطح أظهر هياكل مسامية وفتحات هوائية على السطح والباحثة Asmaa Mrigal وجماعتها [25] وجدوا أن جميع الطبقات عبارة عن هيكل متعدد الكريستالات و معيني قائم، واطهر تطوراً لشكل الطبقات الرقيقة المحضرة تحت (500°C) وأكثر نعومة ومتجانسة مع حجم صغير من الحبوب وذات كثافة مسامية عالية، وان النفاذية تزداد مع زيادة درجة حرارة الركيزة، وقيم فجوة الطاقة تزداد.

في هذا العمل تم دراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية للبنية النانوية لأوكسيد الفناديوم مع أكسيد النيكل متعدد التبلور لحالة درجة حرارة التلدين.

1- تحضير مساحيق المواد والأقراص (The Prepare powders substances and discs)

استخدم مسحوق أكسيد الفناديوم (V_2O_5) النقي بنسبة (99.0%) والمجهز من شركة (Merck) الألمانية وأوكسيد النيكل (NiO) النقي بنسبة (99.9%) المجهز من شركة (sky spring nanomaterials) الأمريكية، تم وزن المساحيق باستخدام ميزان الكتروني صنع (Metler. A.K-160) حساسيته مقدارها (10^{-5} gm) بعد الوزن للمساحيق يتم التشويب بخلط مسحوق أكسيد الفناديوم (V_2O_5) بمسحوق أكسيد النيكل (NiO) بنسب مختلفة الوزن % (0,2,4) للحصول على عينات (3gm) وزنها واستعملت طريقة الخلط الفيزيائي للحصول على التجانس العالي بين حبيبات أكسيد الفناديوم النقي والعينات المشوبة بأوكسيد النيكل، وتم طحن المساحيق باستخدام هاون خزفي لمدة (30 min) وبعدها كبست المساحيق المشوبة بقوة ضغط (3 ton) في قالب خاص (steel stainless) بقطر (1.5cm) وبسمك (0.5cm) ولمدة (10min) باستخدام مكبس هيدروليكي أمريكي من شركة (across international) كما موضح في الشكل (2) لإنتاج الأقراص.



الشكل 2: المكبس الهيدروليكي مع العينات قيد الدراسة.

2- تهيئة القواعد الزجاجية للترسيب (Preparation of glass substrate)

أستخدم للترسيب قواعد زجاجية (سلايدات) لها أبعاد هندسية ($75 \times 25 \times 1.2$ mm) صينية الصنع نوعها (AFCO) ليتم عمل اغشية رقيقة على سطحها وتم تنظيفها لتكون جاهزة قبل البدء بعملية الترسيب باتباع الخطوات الآتية:

- باستخدام الماء المقطر يتم غسل القواعد الزجاجية لإزالة الأوساخ والشوائب العالقة على سطوحها.
- بعد الغسل بالماء المقطر يتم غمر القواعد الزجاجية في حوض زجاجي يحوي كحول الإيثانول ذي النقاوة (96%) ولمدة (20min).
- بواسطة قماش ناعم تجفف القواعد الزجاجية وتحفظ في حافظات خاصة.

3- منظومة الترسيب (Sedimentation system)

استعمل ليزر النديميوم-ياك (Nd:YAG Laser System) في عملية الترسيب للأغشية الرقيقة على القواعد الزجاجية، حيث تتكون المنظومة من نظام تحكم حاسوبي ومجهز قدرة وأيضاً نظام تبريد داخلي ومسار أشعة الليزر يثبت يدوياً على الهدف، حزمة الليزر تكون بطول موجي ($\lambda=1064$ nm) وبطاقة مقدارها (800 mJ) وبتردد مقداره (6 Hz) وزمن نبضي (10 n sec) حيث يتم تسلط هذه الحزمة من الليزر والتي تبعد (15 cm) من مادة الهدف الموجود داخل حجرة (ناقوس) اسطوانية الشكل مصنوعة من مادة الكوارتز وتكون مفرغة من الهواء ضغط منخفض (10^{-3} mbar) وفي درجة حرارة الغرفة ويتم تثبيت الشريحة

الزجاجية فوق مادة الهدف بمسافة (3 cm) والتي يتم الترسيب عليها باستعمال حزمة اشعة الليزر حيث تصنع حزمة اشعة الليزر الساقطة زاوية مقدارها (45°) على سطح مادة الهدف ونستخدم عدد من النبضات مقدرة (800) نبضة للحصول على الاغشية المطلوبة. عملية الترسيب للأغشية الرقيقة ونموها بتقنية الليزر النبضي يتم عن طريق التفاعل ما بين حزمة أشعة الليزر النبضي مع مادة الهدف والشكل (3) يوضح الترتيب والتثبيت في داخل حجرة الترسيب لمادة الهدف والشرايح الزجاجية في قواعد محكمة بشكل جيد.



الشكل 3: مخطط لحجرة الترسيب وجهاز الليزر المستخدم في ترسيب الأغشية.

4- تليدين الاغشية (The Annealing)

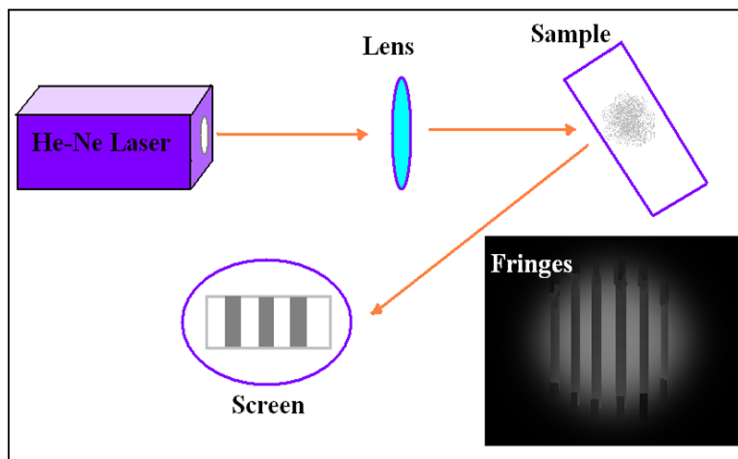
التليدين يعد من الطرائق المتبعة التي تحسن من خصائص الأغشية الرقيقة حيث يتعرض سطحها إلى عملية تسخين منتظمة لفترة زمنية معينة الغرض منها اجراء عملية انتشار منتظم وترتيب الشوائب وازالة الاجهادات المتولدة في المادة وزيادة الفعالية الكهربائية لها وكذلك التقليل من عيوبها التركيبية الحاصلة بسبب التصنيع، الاغشية الرقيقة المحضرة تم تليدينها باستعمال الفرن الكهربائي (كوري المنشئ) -MUFFLE FURNACE موديل MF-12 وفي درجة حرارة (450 °C) ولمدة ساعة كاملة ثم تترك في الفرن لتبرد بشكل طبيعي لتصبح بذلك الاغشية جاهزة لأجراء الفحوصات الآتية:

1- قياس سمك الأغشية (Measuring thickness of films)

تم استخدام طريقة التداخل البصري (optical interferometer method) احدى طرق القياس المستعملة في قياس سمك الأغشية عن طريق جهاز ليزر (He-Ne laser) الطول الموجي له (632 nm) يتم توجيه شعاع الليزر بزواوية (45°) ليسقط على سطح الغشاء ويمر هذا الشعاع بعد انعكاسه في عدسة لامة ليسقط بعدها على شاشة لتظهر لنا الأهداب كما مبين في الشكل (4) حيث يتم قياس عرض الأهداب المضيئة (x) وعرض الأهداب المظلمة (Δx) وتستخدم العلاقة الآتية لإيجاد السمك للغشاء الرقيق.

$$t = \frac{\Delta x}{x} \times \frac{\lambda}{2} \dots\dots\dots(1)$$

وقد كانت الاغشية المحضرة ذات سمك بحدود (400 ± 50)nm.



الشكل 4: طريقة قياس سمك الأغشية الرقيقة

2- القياسات التركيبية (Structural Measurements)

لقد تم تسجيل تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) للأغشية باستخدام مقياس حيود (X-ray SHIMADZU 6000) موديل (PW1730) الشركة المصنعة (Phillips) في (Holanda) الذي يعمل عند $(\lambda=1.541874 \text{ \AA})$ باستخدام اشعاع مصدر Cd K α عند 40 kV و 30mA مع نطاق زاوية $10^\circ - 80^\circ$. ومن خلاله تم حساب معدل الحجم الكرسالي (C.S) للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام علاقة ديبيي - شيرار (Debye-Scherrer) [26-27].

$$C.S = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots (2)$$

حيث ان:

K: ثابت ومقداره (0.94). β : عرض منتصف اعلى قمة (FWHM). θ : زاوية الحيود

λ : طول موجة الاشعة السينية المستخدمة Cu K α (1.5405 Å).

وكذلك تم فحص مورفولوجيا سطحها بواسطة المجهر الالكتروني الماسح ذو الانبعث المجالي (FE-SEM) ومطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) موديل (MIRA III) الشركة المصنعة لهما (TESCAN) في (Czech). ثم تم فحص الخصائص البصرية للأغشية بواسطة مقياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) موديل (1900) المصنع في شركة (SHIMADZU) في (Japan) الموجود في جامعة تكريت كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الفيزياء، ومن خلاله تم حساب طيف الامتصاصية ومقدار قيمة معامل الامتصاص للأغشية المحضرة باستخدام العلاقة الآتية [28-29]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \dots\dots\dots (3)$$

حيث ان:

(α): معامل الامتصاص (A): الامتصاصية (t): سمك الغشاء

اما فجوة الطاقة البصرية للأغشية الرقيقة فتم ايجادها وحساب قيمتها للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال المعادلة الآتية [30-31]:

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^r \dots\dots\dots (4)$$

حيث ان:

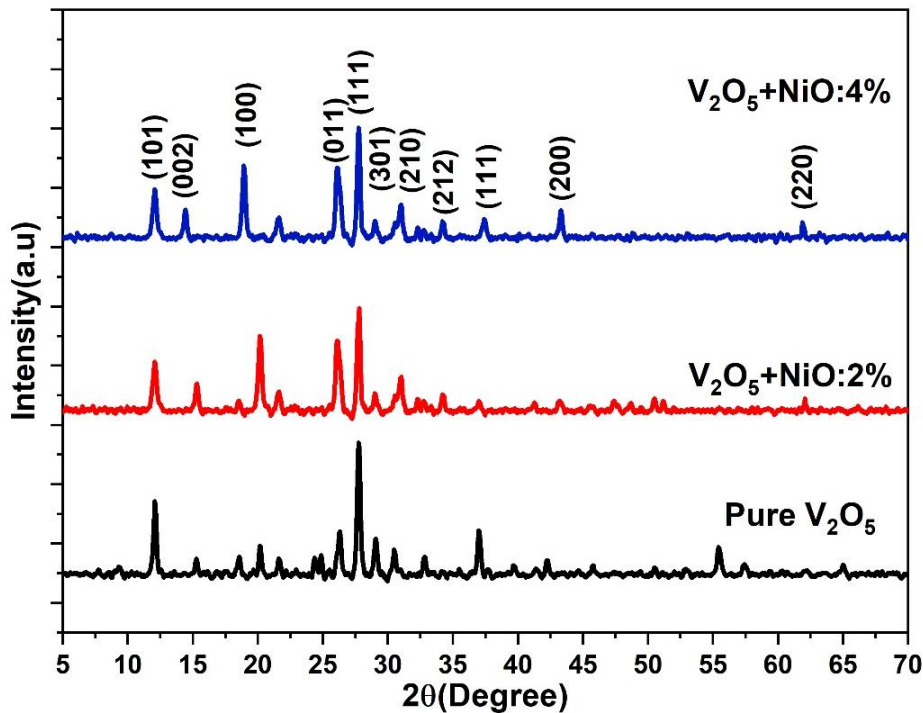
(E_g): فجوة الطاقة (α): معامل الامتصاص (A'): ثابت التناسب. (r): معامل أسي

النتائج والمناقشة

1- حيود الاشعة السينية (X-Ray diffraction)

اظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الاشعة السينية لأغشية أكسيد الفناديوم (V_2O_5) الرقيقة النقية والمشوبة بأوكسيد النيكل (NiO) بنسب تشويب مختلفة % (X=0,2,4) انها من نوع معين قائم (Orthorhombic) وذات تركيب متعدد التبلور ومن خلال مشاهدة وتحليل المنحنيات الموجودة اتضحت القمم (Peaks) ومواقعها حول الزوايا (26.34, 18.36, 15.39, 12.12) (Peaks)

), (301), (111), (011), (100), (002), (101) عند المستويات (55.56, 36.89, 30.66, 28.78, 27.88, (210), (104) كما موضحة في الشكل (5) وهذه النتائج تتفق مع الكارت العالمي (JCPDS Card No: PDF-85-2422) والمستوي (111) هو الاتجاه السائد للأغشية (V_2O_5) النقية والمشوبة بأوكسيد النيكل (NiO) وان الاتجاه السائد (111) والذي يقابل الزاوية ($2\theta=27.889^\circ$)، لم يحدث اي تغير في المستوي البلوري السائد بعد التشويب ، بالإضافة الى ذلك انه مع زيادة نسبة التشويب شدة قمم الحيود تقل مع زيادة في عرض منحنى منتصف القمة (FWHM) وظهور قمم جديدة والتي تعود لأضافه شائبة أوكسيد النيكل مع اختفاء لبعض القمم الصغيرة لأوكسيد الفناديوم مما يشير ان التشويب يقلل من الحجم الكرسالي ل(V_2O_5) ففي نسبة التشويب (4%) اصبح الحجم الكرسالي مقداره (46.026nm) وهو اقل بكثير من الحجم الكرسالي للأغشية النقية والذي مقداره هو (55.536 nm) جدول (1)، وهذا يتفق مع [32-34].



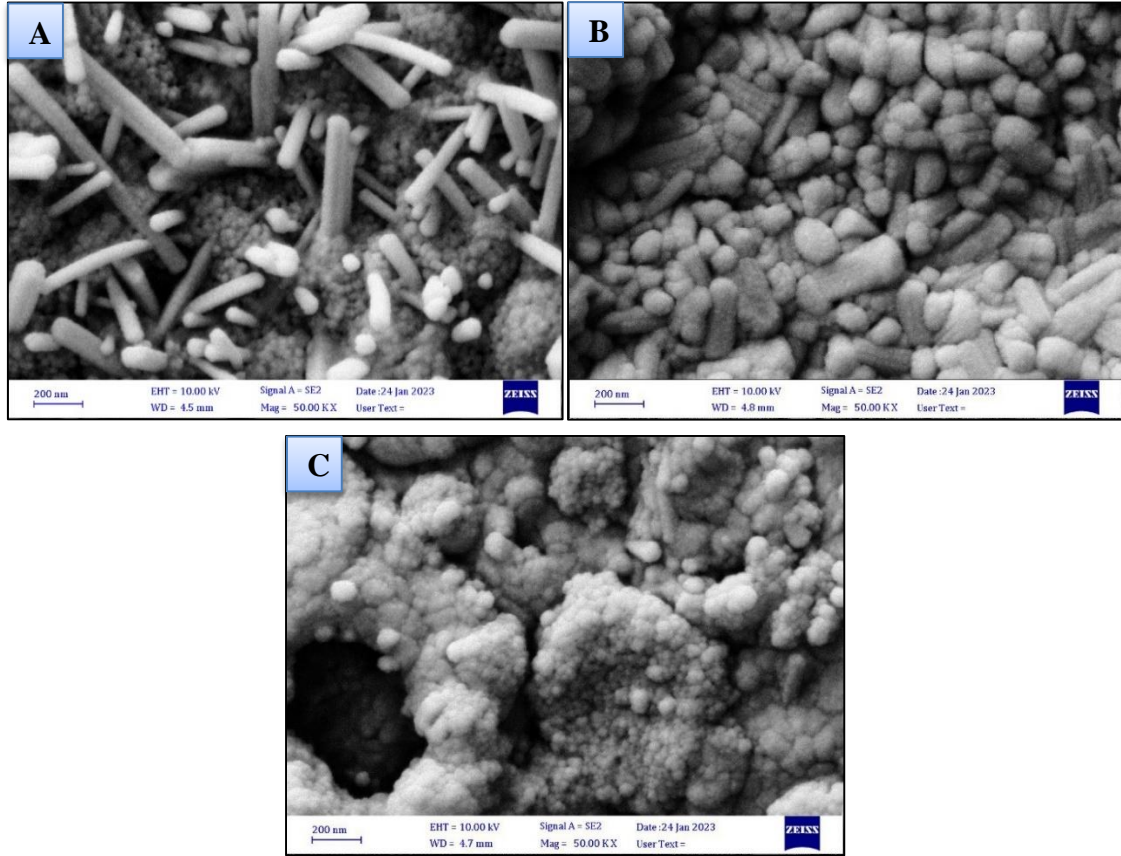
الشكل 5: قمم حيود الاشعة السينية لأغشية (V_2O_5 :NiO) بنسب (Pure, 2%, 4%).

الجدول 1: النتائج التي تم الحصول عليها من فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) للأغشية النقية والمشوبة.

Sample	2θ exp (Deg)	2θ std (Deg)	d exp (Å)	d Std (Å)	FWHM	h.k.l	C.S (nm)
Pure V_2O_5	27.889	27.882	3.195	3.197	0.145	111	55.536
V_2O_5 +NiO 2%	27.829	27.882	3.202	3.197	0.165	111	48.811
V_2O_5 +NiO 4%	27.785	27.882	3.207	3.197	0.175	111	46.026

2- المجهر الالكتروني الماسح ذو الانبعاث المجالي (FE-SEM):

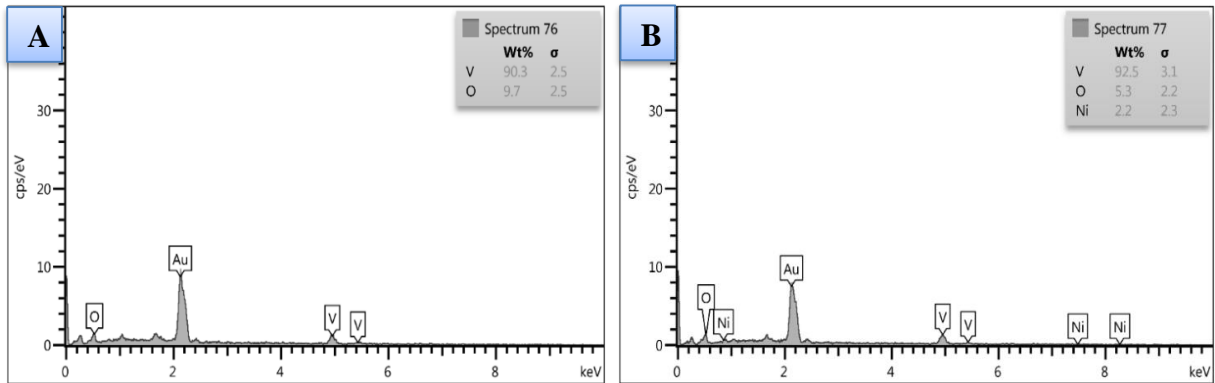
تم دراسة مورفولوجيا السطح للأغشية الرقيقة المحضرة ومعرفة مدى تأثير التشويب عليها والشكل (6) يوضح نتائج FE-SEM لأغشية أوكسيد الفناديوم النقية ($Pure V_2O_5$) والمشوب بأوكسيد النيكل (NiO) ، حيث يظهر الشكل (A) ان الجسيمات النانوية على شكل انابيب نانوية وبحجم (89.32nm) ولكن عند التشويب تظهر تكتلات بسبب حدوث نمو ثانوي لسطح الغشاء وتغير الشكل الى كروي [35-36]، وبهذا يقل الحجم النانوي الى (44.66 - 60.29)nm على التوالي في الشكل (B,C) ويمكن استخدامه الظاهرة في التطبيقات الطبية والتطبيقات التحسسية.

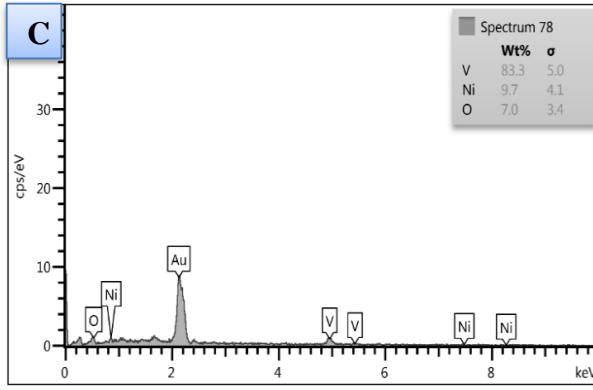


الشكل 6: صور (FE-SEM) للأغشية النقية والمشوبة بنسب (A: Pure) و (B: 2%) و (C: 4%).

3- مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX)

في الشكل (7) أظهر مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية ان الغشاء الرقيق (Pure: 0%) يحتوي ذرات متعددة تعود للفناديوم (V=90.3wt%) والاكسجين (O=9.7wt%) بالإضافة للذهب (Au) الناتج من طلاء العينة لعمل الفحص المطلوب للعينات جميعها اما في حالة التشويب الأولى بأوكسيد النيكل (2%) ظهرت ذرات الفناديوم (V=92.5wt%) والاكسجين (O=5.3wt%) وظهر قمم الشائبة لعنصر النيكل (Ni=2.2wt%) بالرغم من نسبته القليلة هذا يؤكد دخوله كشائبة من ضمن التركيب البلوري لخامس أوكسيد الفناديوم ، اما نسبة التشويب الثانية بأوكسيد النيكل (4%) فأظهرت ذرات الفناديوم (V=83.3wt%) والاكسجين (O=7.0wt%) و القمم الشائبة لعنصر النيكل (Ni=9.7wt%) ، مع اهمال ظهور قمة عنصر الذهب التي تعود الى طلاء الاغشية بهذا العنصر لأغراض الفحص ، ولم يتم العثور على عناصر اخرى له علاقة بالشوائب او تلوث الاغشية وهذا يؤكد نقاء الاغشية المحضرة في هذا البحث.





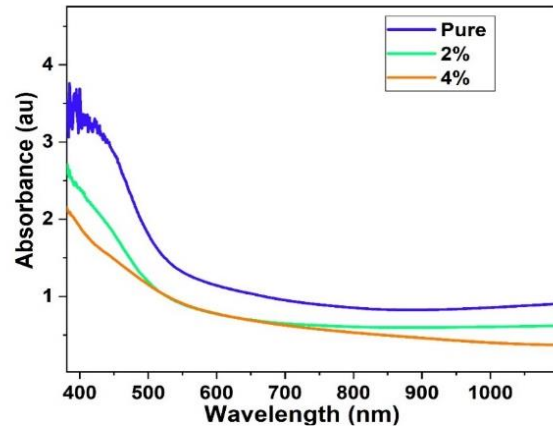
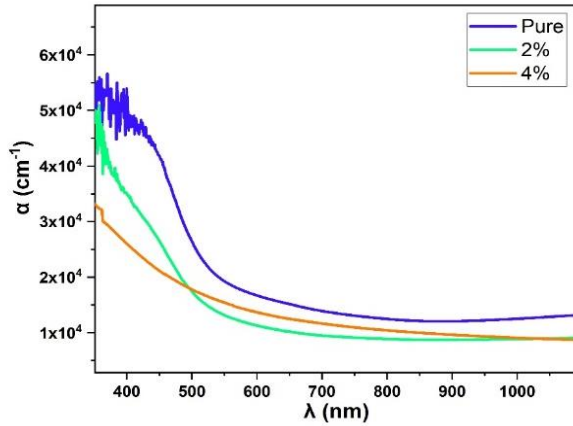
الشكل 7: صور مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) للأغشية النقية والمشوبة بنسب مختلفة (A:Pure) و(B:2%) و(C:4%).

4- الخصائص البصرية (Optical Properties) الامتصاصية (A) Absorbance

تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة وتم حساب الثوابت البصرية من خلال طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي للفوتونات الساقطة ضمن الأطوال الممتدة بين (400nm-1000nm). ونجد أن مقدار الامتصاصية ينخفض في منطقة الأطوال الموجية العالية الغير مرئية فيما يرتفع مقداره بصورة ملحوظة نتيجة زيادة الامتصاصية في منطقة الأطوال الموجية القصيرة الشكل (8)، وان حافة الامتصاص لأوكسيد الفناديوم النقي عند (430nm) [37]. لاحظ ان مقدار الامتصاصية يقل مع ازدياد نسب التشويب، لان الحجم الحبيبي يقل، ، وايضاً تكون مستويات لشوائب (NiO) داخل فجوة الطاقة. بسبب زيادة في مقدار فجوة الطاقة البصرية

معامل الامتصاص (Absorption Coefficient α)

ان معامل الامتصاص مشابه في السلوك للامتصاصية حيث يقل بزيادة نسب التشويب نتيجة لظهور مستويات في فجوة الطاقة للشوائب المضافة وكما موضح في الشكل (9)، ، حيث إن معامل الامتصاص يكون منخفض عند مستوى الطاقات الفوتونية الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة وتزداد قيمة معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص باتجاه الطاقات الفوتونية العالية.



الشكل 9: منحنى التغير في معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي

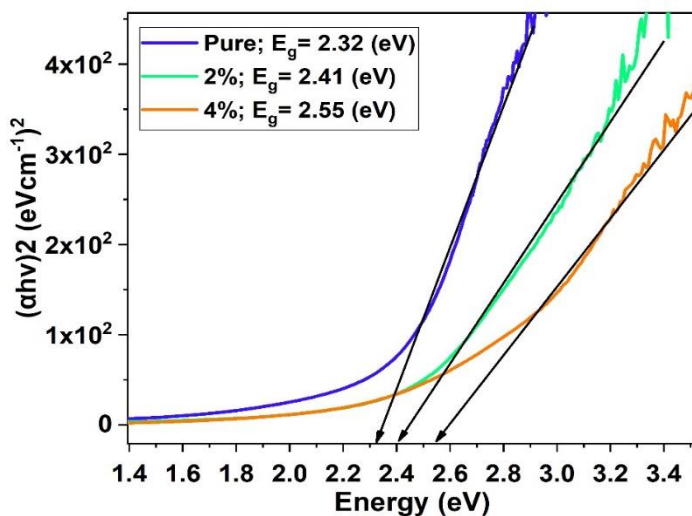
الشكل 8: منحنى التغير في الامتصاصية كدالة للطول الموجي

فجوة الطاقة البصرية (Optical Energy Gap (E_g))

تعرف فجوة الطاقة البصرية بأنها أقل طاقة لازمة لنقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل. وتعد فجوة الطاقة البصرية من أهم الثوابت في فيزياء أشباه الموصلات إذ يعتمد استخدام المواد شبه الموصلة في التطبيقات البصرية كالألواح الشمسية، الخلايا الضوئية، الثنائيات الضوئية، الكواشف، وطلاء المجمعات الشمسية على تحديد هذا الثابت، إذ يتم اختيار مواد طاقة فجوتها البصرية تقارب طاقة الفوتونات ضمن جزء من الطيف الكهرومغناطيسي وحسب الحاجة للسيطرة والتحكم بمقدار ما يمتص أو ينفذ أو ينعكس من الفوتونات الساقطة على الغشاء.

تعد أغشية (V_2O_5) من أشباه الموصلات ذات فجوة طاقة مباشرة بحدود (2.3 eV)، وبعد التشويب بأوكسيد النيكل (NiO) تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال المعادلة (4) وعن طريق الرسم للعلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$

ومقدار الطاقة للفوتون ($h\nu$)، ويوضح ذلك الشكل (10) حيث يبين هنالك زيادة واضحة في مقدار فجوة الطاقة البصرية مع زيادة نسبة التشويب، وتم تفسير هذه الزيادة في مقدار فجوة الطاقة الى تكون مستويات لـ (NiO) داخل فجوة الطاقة ويقل عرض هذه المستويات [38]. ان فجوة طاقة أكسيد الفناديوم (V_2O_5) النقي هي (2.32 eV) وعندما تكون نسبة التشويب بأوكسيد النيكل (2 % NiO) فجوة الطاقة تساوي (2.41 eV) وعند نسبة التشويب (4 % NiO) تكون فجوة الطاقة (2.55 eV).



الشكل 10: منحنى التغير في فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح كدالة لطاقة الفوتون

الاستنتاجات

في هذا البحث اظهر ان تحليل (XRD) لجميع الاغشية يكون متعدد التبلور والحجم الكرسطالي للبلورات يقل مع زيادة التشويب، وظهرت نتائج تحليل (FE-SEM) تأثير التشويب على شكل نانوي لأوكسيد الفناديوم وتغيرها من انابيب نانوية الى كرات نانوية مما ادى الى تقلل حجم الجسيمات، و(EDX) اظهر نتائج حقيقية وصحيحة وبدون أي شوائب، وأثر التشويب على الخواص البصرية فانخفضت الامتصاصية ومعامل الامتصاص وزادت قيمة فجوة الطاقة، وبذلك يمكن استخدامها لكثير من التطبيقات الطبية والتحسسية في المستقبل وتطبيقات الكهروضوئية والإلكترونية الضوئية وبطاريات أيون الليثيوم.

References

1. Moustaghfir, A. (2004). Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II). HAL Theses, Id: tel-00012168. Submitted on 21 Apr 2006. <https://theses.hal.science/tel-00012168>
2. Savale, P. A. (2016). Physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin films: A comparative study. Arch. Appl. Sci. Res, 8(5), 1-8.
3. Carlson, D. E. (1980). Amorphous Thin-Film Devices in Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices ed. Elsevier, 1st Edition - August 28, eBook ISBN: 9780323156042
4. Henry, H. K., Johnston, B., Liau, D., Sahadeo, E., & Lee, S. B. (2020). Dual effect of structure and hydration on magnesium-ion insertion into electrodeposited V2O5 thin films. Journal of The Electrochemical Society, 167(11), 110523. [DOI 10.1149/1945-7111/aba36e](https://doi.org/10.1149/1945-7111/aba36e)
5. Moro, M. V., Aðalsteinsson, S. M., Tran, T. T., Moldarev, D., Samanta, A., Wolff, M., & Primetzhofer, D. (2021). Photochromic Response of Encapsulated Oxygen-Containing Yttrium Hydride Thin Films. physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters, 15(6), 2000608. <https://doi.org/10.1002/pssr.202000608>

6. Kose, E., & Aydogu, S. (2022). The structural, optical properties, surface and electrical properties of vanadium pentoxide (V2O5) films produced at different substrate temperatures. *Optik*, 268, 169775. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169775>
7. Sultan, M. T., Ignatova, K., Thorsteinsson, E. B., & Arnalds, U. B. (2022). Structural morphology and electrical transitions of V2O3 thin films grown on SiO2/Si by high power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 742, 139048. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.139048>
8. Sreedhara, M. B., Ghatak, J., Bharath, B., & Rao, C. N. R. (2017). Atomic layer deposition of ultrathin crystalline epitaxial films of V2O5. *ACS applied materials & interfaces*, 9(3), 3178-3185. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14882>
9. Vijay, V. S., Varghese, R., Sakunthala, A., Rajesh, S., & Vidhya, B. (2021). Highly crystalline V2O5 and V6O13 thin films by PLD and a study on morphology transition of V2O5 by post annealing. *Vacuum*, 187, 110097. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110097>
10. Gilligan, R., & Nikoloski, A. N. (2020). The extraction of vanadium from titanomagnetites and other sources. *Minerals Engineering*, 146, 106106. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106106>
11. Pandey, N. K., Panwar, A., & Misra, S. K. (2017). Application of V2O5-ZnO nanocomposite for humidity sensing studies. *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, 6(3), 119-125. [DOI:10.1103/PhysRevB.92.125133](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.125133)
12. Jain, R. K., & Khanna, A. (2017). Structural, optical and electrical properties of crystalline V2O5 films deposited by thermal evaporation and effects of temperature on UV-vis and Raman spectra. *Optik*, 144, 271-280.
13. Abdel-Rahman, M., Zia, M., & Alduraibi, M. (2019). Temperature-dependent resistive properties of vanadium pentoxide/vanadium multi-layer thin films for microbolometer & antenna-coupled microbolometer applications. *Sensors*, 19(6), 1320. <https://doi.org/10.3390/s19061320>
14. Ganesh, P., Lechermann, F., Kylänpää, I., Krogel, J. T., Kent, P. R., & Heinonen, O. (2020). Doping a bad metal: Origin of suppression of the metal-insulator transition in nonstoichiometric VO₂. *Physical Review B*, 101(15), 155129. [DOI:https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.155129](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.155129)
15. Taha, M., Walia, S., Ahmed, T., Headland, D., Withayachumnankul, W., Sriram, S., & Bhaskaran, M. (2017). Insulator-metal transition in substrate-independent VO₂ thin film for phase-change devices. *Scientific reports*, 7(1), 17899.
16. Wall, S., Yang, S., Vidas, L., Chollet, M., Glowina, J. M., Kozina, M., ... & Trigo, M. (2018). Ultrafast disordering of vanadium dimers in photoexcited VO₂. *Science*, 362(6414), 572-576. [DOI: 10.1126/science.aau3873](https://doi.org/10.1126/science.aau3873)
17. Trastoy, J., Kalcheim, Y., Del Valle, J., Valmianski, I., & Schuller, I. K. (2018). Enhanced metal-insulator transition in V₂O₃ by thermal quenching after growth. *Journal of materials science*, 53, 9131-9137. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2214-7>
18. Le, T. K., Kang, M., & Kim, S. W. (2019). Room-temperature photoluminescence behavior of α -V2O5 and mixed α - β phase V2O5 films grown by electrodeposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 94, 15-21. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.01.026>
19. Huotari, J., Lappalainen, J., Eriksson, J., Bjorklund, R., Heinonen, E., Miinalainen, I., ... & Spetz, A. L. (2016). Synthesis of nanostructured solid-state phases of V7O16 and V2O5 compounds for ppb-level detection of ammonia. *Journal of Alloys and Compounds*, 675, 433-440. [DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.116](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.116)

20. Taeño, M., Maestre, D., & Cremades, A. (2021). An approach to emerging optical and optoelectronic applications based on NiO micro-and nanostructures. *Nanophotonics*, 10(7), 1785-1799. <https://doi.org/10.1515/nanoph2021-0041>.
21. Bonomo, M. (2018). Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(8), 222. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-018-4327y>
22. Xuemei, H., Yukun, S., & Bo, B. (2016). Fabrication of cubic pn heterojunction-like NiO/In₂O₃ composite microparticles and their enhanced gas sensing characteristics. *Journal of Nanomaterials*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/7589028>
23. Vijay, V. S., Varghese, R., Sakunthala, A., Rajesh, S., & Vidhya, B. (2021). Highly crystalline V₂O₅ and V₆O₁₃ thin films by PLD and a study on morphology transition of V₂O₅ by post annealing. *Vacuum*, 187, 110097. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110097>
24. Shireesha, K., & Chidurala, S. C. (2022). Impact of hybridization on specific capacitance in hybrid NiO/V₂O₅@graphene composites as advanced supercapacitor electrode materials. *Applied Surface Science Advances*, 12. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100329>
25. Kotta, A., & Seo, H. K. (2020). Facile synthesis of highly conductive vanadium-doped NiO film for transparent conductive oxide. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(16). <https://doi.org/10.3390/APP10165415>
26. Fathima, A. S., Punithavthy, I. K., Rajeshwari, A., Sindhya, A., & Muthuvel, A. (2022). Structural, Optical and Electrical Properties of V₂O₅ Thin films at different Molarities by Spray pyrolysis method. *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences*, 1050-1050. [DOI:10.46481/jnsps.2022.1050](https://doi.org/10.46481/jnsps.2022.1050)
27. Ali, M. Y., & Ali, A. M. (2022). تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص التركيبية والخواص البصرية والطبوغرافية. النانوي (CdO) السطحية لأغشية أكسيد الكاديوم. *Samarra Journal of Pure and Applied Science*, 4(3), 89-99. <https://sjpas.com/index.php/sjpas/article/view/393>
28. Thakur, Y. S., Acharya, A. D., & Sharma, S. (2023). Reinforcement of V₂O₅ nanoparticle in polyaniline to improve the optical and UV-shielding properties. *Results in Optics*, 11, 100400. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100400>
29. Polus, T. J., Zaker, T. A., Zakar, A. T., & Mohammed, Y. H. (2021). Effect of Polarization on Nonlinear Optical Properties of ZnO Thin Film. *Samarra Journal of Pure and Applied Science*, 3(4), 148-159. <https://doi.org/10.54153/sjpas.2021.v3i4.315>
30. Abdelrazek, M. M., Hannora, A. E., Kamel, R. M., Morad, I., & El-Desoky, M. M. (2023). Effect of Lanthanum Doping on the Structure and Optical Properties of Nanocrystalline Vanadium Pentoxide Films Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Research Square*, 12 January, PREPRINT (Version 1). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs2461694/v1>
31. Fritzsche, H., & Tauc, J. (1974). Amorphous and liquid semiconductors. Plenum Press, New York, 1974) p, 254. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7>
32. Liu, Y., Chen, Q., Du, X., Liu, X., & Li, P. (2019). Effects of substrate on the structure and properties of V₂O₅ thin films prepared by the sol-gel method. *AIP Advances*, 9(4), 045028. <https://doi.org/10.1063/1.5095718>
33. Le, T. K., Kang, M., & Kim, S. W. (2019). Room-temperature photoluminescence behavior of α -V₂O₅ and mixed α - β phase V₂O₅ films grown by electrodeposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 94, 15-21.
34. Gandasiri, R., Sreelatha, C. J., Nagaraju, P., & Vijayakumar, Y. (2019). Effect of annealing temperature on micro-structural, optical and electrical characterization of nanostructured

- V2O5 thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Physica B: Condensed Matter*, 572, 220-224. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.08.004>
35. Bazta, O., Urbieto, A., Piqueras, J., Fernández, P., Addou, M., Calvino, J. J., & Hungría, A. B. (2019). Influence of yttrium doping on the structural, morphological and optical properties of nanostructured ZnO thin films grown by spray pyrolysis. *Ceramics International*, 45(6), 6842-6852. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.178>.
36. Liu, H., Liang, X., Jiang, T., Zhang, Y., Liu, S., Wang, X., ... & Zhang, D. (2022). Analysis of structural morphological changes from 3DOM V2O5 film to V2O5 nanorods film and its application in electrochromic device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 238, 111627. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.111627>.
37. Neeli, C. K. P., Ganjala, V. S. P., Vakati, V., Rao, K. S. R., & Burri, D. R. (2016). V2O5/SBA-15 nanocatalysts for the selective synthesis of 2, 3, 5-trimethyl-1, 4-benzoquinone at room temperature. *New Journal of Chemistry*, 40(1), 679-686. <https://doi.org/10.1039/c5nj02399>
38. A. Sherin Fathima, I. Kartharinal Punithavthy, S. S. J. J., A. Rajeshwari, A. Sindhya, & A. Muthuvel. (2022). Structural, Optical and Electrical Properties of V2O5 Thin films at different Molarities by Spray pyrolysis method. *Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences*, 1050. <https://doi.org/10.46481/jnsps.2022.1050>

The effect of doping with nickel oxide (NiO) on the structural and optical properties of vanadium oxide (V₂O₅) thin films prepared using the pulsed laser technique (PLD)

Sadoon H. Hamad*, Huda saadi Ali

Department of Physics, College of Education for Pure Science, University of Tikrit, Iraq

Article Information

Received: 23/03/2023

Accepted: 05/06/2023

Keywords:

Thin films, vanadium oxide (V₂O₅), Pulsed laser deposition (PLD), Annealing, structural properties.

Corresponding Author

E-mail:

Abstract

In this research, the effect of doping with nickel oxide (NiO) on pure vanadium oxide (V₂O₅) were studied with different tarnishing ratios (X=0,2,4) % pulsed laser technology (PLD) was used in their preparation and annealing at a temperature of (450 °C) for an hour, and then their structural properties were studied using X-ray diffraction (XRD) the results showed that the prepared membranes are polycrystalline and of a rhombic Orthorhombic type ($\theta=27.889^\circ$), the surface morphology of thin films was studied by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), showed the change of the nanotube shape from nanotubes to spherical, and the analysis of (EDX) showed the containment of (V, Ni, O, Au), The optical properties were also studied using a (UV-Vis) spectrophotometer and the results showed that the prepared membranes have a reduced absorbency and absorption coefficient, and the energy gap increases from 2.23 eV to 2.55 eV. The material obtained is cost-effective and low-toxic, therefore it will be suitable for industrial use.