الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء الاشعاعات

من إعداد: حشفة خولة، بريبش رحمة

الموضوع

تأثير المذيب (الماء /الايثانول) على الخصائص البنيوية والضوئية لمسحوق أكسيد النيكل (NiO) المحضر بطريقة الصول-جل

نوقشت يوم: 2026/06/07

امام لجنة المناقشة المكونة من الاساتذة:

بوزنة فاطمة الغنابزية	أستاذ محاضر ب	رئيس
بن حوة بوبكر	أستاذ تعليم عالي	ممتحنا
باقي محمد	أستاذ محاضر أ	مؤطرا

الموسم الجامعي 2026/2025

أنجز هذا العمل في مخبر إستغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية LAVRES

إهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وبفضله وكرمه بلغت هذه المرحلة من مشواري العلمي، فله الحمد أولًا وآخرًا على ما وهبني من صبرٍ وقوةٍ وعزيمةٍ في طريقٍ لم يكن سهلًا

إلى نفسي أولاً
إلى تلك الروح التي لم تستسلم رغم التعب، والتي واصلت الطريق خطوة بخطوة حتى وصلت إلى هذه اللحظة

إلى والديّ وأهلي الكرام
إلى من كانوا السند الحقيقي والدعم الذي لا ينقطع والذين آمنوا بي في كل المراحل الدراسية وقدموا لي كل ما استطاعوا لأصل إلى ما أنا عليه اليوم

إلى كل من رافقني في رحلتي الدراسية منذ أولى خطواتي في العلم من أساتذة وزملاء وأصدقاء وكل من كان له أثر ولو بكلمة أو موقف أو تشجيع

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل وفاءً وامتناناً وتقديراً لكل ما قدموه من دعم ومساندة

خولة

إهداء

...بفضل الله وتوفيقه أولاً وآخراً

اهدي تخرجي هذا

إلى من علّمني الطموح ورحل باكراً... إلى روح أبي الطيبة

إلى من غمرتني بحنانها ودعائها... أمي الغالية

إلى نفسي التي لم تستسلم في لحظات التعب، إلى من سهرت واجتهدت وتخطت كل الصعوبات لكي تصنع من حلمها واقعاً جميلاً أفتخر به اليوم

إلى أساتذتي الأجلاء، الذين أفاضوا عليّ من بحر علمهم، وكانوا قدوة في العطاء، فلهم مني كل آيات التقدير والامتنان

وإلى الأصدقاء الأوفياء، ورفاق المقاعد والكتب، الذين جعلوا من رحلة العلم ذكرى لا تُنسى، وكانوا سنداً ودعماً طوال مسيرتي

وفي الختام... أزجي تحية شكرٍ وتقدير خاصّة وملؤها الامتنان، لكل من مرّ في رحلتي الأكاديمية وترك أثراً طيباً، أو أسدى لي نصحاً، أو دفعني خطوة للأمام ولو بكلمة طيبة

رحمة

شكر وعرفان

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات، الحمد لله الذي وفقنا لإتمام هذا العمل وإخراجه على هذه الصورة والصلاة والسلام على أشرف المرسلين محمد ﷺ وعلى آله وصحبه أجمعين

نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذ المشرف **باقي محمد** على إشرافه ومتابعته المستمرة وما قدمه لنا من توجيهات ونصائح قيّمة طوال فترة إنجاز هذا العمل فله منا كل الاحترام والتقدير حفظه الله ورعاه

كما نتوجه بالشكر إلى الأستاذ **غوقالي مبروك** على ما قدمه من إرشادات وملاحظات ساهمت في تحسين هذا العمل وإثرائه.

ونتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الكرام على قبولهم تقييم هذه المذكرة وتحكيمها وكل ما سيقدمونه من ملاحظات علمية بناءة

كما لا يفوتنا أن نتوجه بالشكر والامتنان إلى أعضاء مخبر **استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)** بجامعة الشهيد حمة لخضر

كما نعبر عن شكرنا لكل من ساهم في إنجاز هذا العمل من قريب أو بعيد

ونخص بالشكر الزميلتين **كوثر بن عيسى** و**منال زروق** على دعمهما ومساندتهما خلال فترة العمل ومشاركتهما لنا في مختلف مراحل هذا الإنجاز

وفي الختام نتوجه بالشكر إلى جميع أساتذتنا خلال مسارنا الدراسي تقديراً لجهودهم وتكوينهم العلمي الذي كان له أثر كبير في هذه المرحلة

خولة – رحمة

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات..... IV
فهرس الاشكال..... VII
فهرس الجداول..... IX
فهرس الرموز والمصطلحات X
المقدمة العامة: 2
مراجع المقدمة العامة: 5
الفصل الاول: عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة
I-1- مقدمة: 7
I-2-تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:..... 7
I-3-الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة:..... 8
I-3-1-الفاصل الطاقي (Eg): 8
I-3-2-الناقلية الكهربائية σ والمقاومية ρ:..... 9
I-3-3-المقاومة السطحية R:..... 10
I-3-4-الحركية الكهربائية μ : 10
I-4-الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:..... 10
I-4-1-النفاذية الضوئية (T):..... 11
I-4-2-الانعكاسية (R) : 11
I-4-3-الامتصاصية (A):..... 11
I-4-4-معامل الامتصاص (α): 12
I-5-الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:..... 12
I-5-1-الحالة الذاتية: 12
I-5-2-الحالة المطعمة:..... 12
I-5-2-1-التطعيم من نوع (n) : 12
I-5-2-2-التطعيم من نوع (p): 13
I-6-معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:..... 13
I-7-أكسيد النيكل NiO: 14
I-7-1-معدن النيكل:..... 14

I-7-2-أكسيد النيكل NiO: 14
I-7-3-الخصائص البلورية لأكسيد النيكل NiO: 14
I-7-4-الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO: 15
I-7-5-الخصائص الكهربائية لاكسيد النيكل NiO: 15
I-7-6-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكلNiO: 15
I-7-7-الفاصل الطاقي المباشر لأكسيد النيكل NiO : 16
I-7-8-تطبيقات أكسيد النيكل NiO: 17
I-8-خلاصة: 18
مراجع الفصل الاول 19

الفصل الثاني: طرق التحضير وتقنيات المعاينة

II-1- مقدمة: 24
II-2-طرق التحضير: 24
II-2-1-الطرق الفيزيائية: 24
II-2-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة(PVD) : 24
II-2-2- الطرق الكيميائية: 27
II-2-2-1-الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD): 27
II-2-2-2-طريقة الرش بالانحلال الحراري: 28
II-2-2-3-تقنية المحلول الهلام sol-gel: 29
II-3- تقنيات المعاينة: 31
II-3- 1-الخصائص البنيوية: 32
II-3- 1-1-انعراج الأشعة السينية (DRX): 32
II-3-1-2-مبدأ العمل 32
II-3-1-3-المستويات الشبكية: 32
II-3-1-4-قانون براغ: 33
II-3-1-5-المعلومات البنيوية: 34
II-3-2-2-مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء(IR) : 36
II-3-2-3-مطياف الأشعة تحت الحمراء(FTIR) : 36
II-3- 3-الخصائص الضوئية: 37

II-3- 3-1-التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق بنفسجية (UV-VIS):.....37
II-3-3-2-تحديد معامل الامتصاص: 38
II-3-3-3-تحديد الفاصل الطاقي: 38
II-3-3-4-تحديد طاقة اورباخ:.....39
II-4- الخلاصة:.....40
مراجع الفصل الثاني.....41

الفصل الثالث: العمل التجريبي وتحليل النتائج

III -1- مقدمة: 45
III-2- تحضير أكسيد النيكل(NiO) :.....45
III-2- 1- الطريقة التجريبية محلول -هلام (Sol-Gel) المتبعة في تحضير العينات: 45
III-2-1-1 تحضير العينات (المساحيق): 46
III-3- دراسة الخصائص للعينات المحضرة:.....51
III-3-1- الخصائص البنيوية:.....51
III-3-1 -1- تحديد ثوابت الشبكة البلورية:.....52
III-3-1-2-القد الحبيبي: 53
III-3-1-3-التشوه المتوسط:.....53
III-3-2 - مطيافية الاشعة تحت الحمراء:.....56
III-3-3 - الخصائص الضوئية:.....57
III-3-3- 1-النفاذية (T): 57
III-3-3-2-الامتصاصية (A) : 58
III-3-3-3 - معامل الامتصاص:.....59
III-3-3-4 -الفاصل الطاقي:.....60
III-3-3-5-طاقة أور باخ: 61
III-3-3-6-معامل الخمود K:.....62
III-4-الخلاصة: 64
مراجع الفصل الثالث 65
الخاتمة العامة.....68

فهرس الاشكال

الفصل الأول: عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة		
الشكل (I-1)	مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وانصاف النواقل والعوازل	7
الشكل (I-2)	بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية(a) و المطعمة (b)	13
الشكل (I-3)	البنية البلورية لاكسيد النيكل NiO	15
الشكل (I-4)	الفاصل الطاقي لاكسيد النيكل NiO	16
الشكل (I-5)	تطبيقات أكسيد النيكل NiO	17
الفصل الثاني: طرق التحضير وتقنيات المعاينة		
الشكل (II-1)	ترسيب الاغشية بطريقه التبخير الحراري في الفراغ	25
الشكل (II-2)	رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي	26
الشكل (II-3)	مبدا الاقتلاع بالليزر	25
الشكل (II-4)	رسم يوضح ترسيب الاغشية بطريقة البخار الكيميائي	28
الشكل (II-5)	ترسيب الاغشية بطريقة الرش الحراري الكيميائي	28
الشكل (II-6)	انعراج الاشعة السينية	32
الشكل (II-7)	رسم توضيحي للمستويات الشبكية	33
الشكل (II-8)	رسم توضيحي لعائلة المستويات في شروط براغ	34
الشكل (II-9)	مخطط كيفية تحديد عرض المنحى عند منتصف الشدة (FWHM)	34
الشكل (II-10)	امتصاص الاشعة تحت الحمراء	36
الشكل (II-11)	مخطط مطياف الاشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR)	37
الشكل (II-12)	رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	37
الفصل الثالث: العمل التجريبي وتحليل النتائج		
الشكل (III-1)	صور توضح مراحل تحضير المحلول	47
الشكل (III-2)	صورة توضح تشكل الهلام	48
الشكل (III-3)	صور توضح عملية الحرق الاولي والطحن	48
الشكل (III-4)	صورة العينات المتحصل عليها بعد عملية الطحن	49
الشكل (III-5)	العينات داخل الفرن	49
الشكل (III-6)	صورة المساحيق النهائية بعد عملية التلدين	49
الشكل (III-7)	مخطط يلخص جميع خطوات تحضير العينات	50
الشكل (III-8)	انماط حيود الاشعة السينية (XRD) لعينات أكسيد النيكل (NiO)	51
الشكل (III-9)	البطاقة الدولية لمقياسات الخاصة بأكسيد النيكل (JCPDS 47-1049) NiO	52
الشكل (III-10)	تغير القد الحبيبي والتشوه المتوسط بدلالة نسبة الإيثانول	54
الشكل (III-11)	طيف الاشعة تحت الحمراء بدلالة العدد الموجي لعينات أكسيد النيكل	56
الشكل (III-12)	منحنى تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي لعينات أكسيد النيكل(NiO)	57
الشكل (III-13)	منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لعينات أكسيد النيكل (NiO)	58
الشكل (III-14)	منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة (hν) لعينات أكسيد النيكل	59
الشكل (III-15)	منحنيات تغيرات $(Ahν)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hν) لعينات أكسيد النيكل (NiO)	60

الشكل (III-16)	منحنى تغيرات $\ln(\alpha)$بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$	61
الشكل (III-17)	تغير فجوة الطاقة (Eg) وطاقة اورباخ (Eu) بدلالة نسبة الايثانول	62
الشكل (III-18)	تغيرات معامل الخمود عند حافة الامتصاص للعينات بدلالة نسبة الايثانول	63

فهرس الجداول

الفصل الأول: عموميات حول الاكاسيد الناقلة الشفافة		
الجدول (I-1)	الاكاسيد البسيطة والمركبة	8
الجدول (I-2)	قيمة فجوة الطاقة لبعض الاكاسيد	9
الجدول (I-3)	الخصائص البلورية الاساسية لأكسيد النيكل NiO	14
الجدول (I-4)	خصائص اكسيد النيكل NiO	16
الفصل الثالث: العمل التجريبي وتحليل النتائج		
الجدول (III-1)	المواد المستعملة في تحضير مسحوق أكسيد النيكل(NiO)	46
الجدول (III-2)	تركيب المذيب (ماء/إيثانول) في العينات المحضرة	46
الجدول (III-3)	قيم القد الحبيبي (D) والتشوه المتوسط (ε) لعينات NiO	54
الجدول (III-4)	قيم مواضع القمم البلورية 2θ،ثابت الشبكة ،العرض النصفي FWHM ،والمسافة البينية d-spacing لعينات أكسيد النيكل NiO	55
الجدول (III-5)	المجال الطيفي لعينات اكسيد النيكل NiO	57
الجدول (III-6)	قيم الفاصل الطاقي وقيم طاقة اورباخ ومعامل الخمود لعينات أكسيد النيكل (NiO)	61

فهرس الرموز والمصطلحات

الحروف اللاتينية

T	النفاذية (%)
Eg	الفاصل الطاقي (eV)
q	الشحنة العنصرية للإلكترون (C)
R	المقاومة السطحية (Ω)
d	سمك الطبقة الرقيقة
K	معامل الاخماد
D	القد الحبيبي (nm)
d_{nkl}	المسافة بين المستويات البلورية (nm)
E_u	طاقة اورباخ (ev)

الرموز اليونانية

μ	الحركية الكهربائية ($cm.v^{-1}. s^{-1}$)
$\boldsymbol{\rho}$	المقاومية (Ω.cm)
$\boldsymbol{\lambda}$	الطول الموجي (nm)
$\boldsymbol{\sigma}$	الناقلية ($\Omega^{-1}. cm^{-1}$)
α_0	معامل الامتصاص الذي من اجله تكون قيمة الامتصاص دنيا
$\boldsymbol{\alpha}$	معامل الامتصاصية (cm^{-1})
hv	طاقة الفوتون (eV)
θ	زاوية براغ (°)
β	قيمة منتصف عرض أعلى قيمة (red)
ε	التشوه (%)
δ	كثافة الانخلاع ($Lines/m^2$)

الاختصارات

TCO	الاكاسيد الناقلة الشفافة
VB	عصابة التكافؤ
CB	عصابة النقل
NiO	أكسيد النيكل
hkl	قرائن مستويات ميلر

PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
XRD	انعراج الاشعة السينية
IR	تحت الحمراء
UV	الفوق البنفسجية
Vis	المرئية
FWHM	قيمة العرض عند منتصف اعلى قمة
JCPDS	البطاقة الدولية القياسية

المصطلحات

English	العربية
Transmittance	النفاذية
Absorbance	الامتصاصية
Absorption coefficient	معامل الامتصاصية
Reflectance	الانعكاسية
Refractive	معامل الانكسار
Crystalline	بلوري
Dielectric Constant	ثابت العزل
Density	الكثافة
Direct Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
Electrical Conductivity	التوصيلية الكهربائية
Electrical Mobility	الحركة الكهربائية
Energy gap	فجوة الطاقة
Urbach Energy	طاقة اورباخ
Electronic Transitions	الانتقال الإلكتروني
Extinction Coefficient	معامل الخمود
Indirect Transitions	الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة
Interplanar Spacing	المسافة البينية بين المستويات البلورية
Lattice Constants	الثوابت البلورية
Near Infraredregion	الأشعة تحت الحمراء القريبة
Nickel Oxide	أكسيد النيكل
Joint Committee of Power Diffraction Standards	اللجنة المشتركة لحيود الأشعة السينية
Optical properties	الخصائص البصرية
Peaks	قمم
Polycrystalline	متعدد البلورات
Pure	نقي
Resistance	المقاومة
Resistivity	المقاومية
Semiconductors	أشباه الموصلات
Structural properties	الخصائص التركيبية
Average grain size	الحجم الحبيبي المتوسط
Wavelength	الطول الموجي
X-rays	الأشعة السينية
The dislocation density	كثافة الإزاحة

العربية	English
المعالجة الحرارية	Heat treatment

المقدمة العامة

المقدمة العامة

إن دراسة الخصائص الفيزيائية للمواد النانوية والبنى النانوية تثير إهتمامًا متزايدًا لدى المجتمعين العلمي والصناعي، وذلك لأن تقليص أبعاد المادة إلى المقياس النانومتري يؤدي إلى تغير ملحوظ في خصائصها الفيزيائية والكيميائية مقارنة بحالتها الضخمة [1] وعلى مدى العقود الأخيرة بُذلت جهود بحثية كبيرة لتحسين أداء المواد النانوية بمختلف أشكالها، سواء على هيئة جسيمات أو أغشية رقيقة، حيث أظهرت العديد من المواد تطورًا ملحوظًا في خصائصها نتيجة الانخفاض المستمر في حجم الحبيبات إلى أبعاد نانومتريه.

ومن بين المواد التي حظيت باهتمام واسع نجد المواد شبه الموصلة، وخاصة الأكاسيد شبه الموصلة، التي تعتمد خصائصها بشكل كبير على عدة عوامل بنيوية مثل البنية البلورية، الطور، الشكل وحجم الحبيبات، إضافة إلى تركيبها الكيميائي وقد ساهمت هذه الخصائص في توسيع مجالات استخدامها في العديد من التطبيقات التكنولوجية، خاصة في المجالات الكهربائية، البصرية، الكيميائية والتحفيزية [2].

يُعتبر أكسيد النيكل (NiO) من أشباه الموصلات ذات فجوة طاقة واسعة تتراوح بين(3.6–4.0 eV)، ويتميز بموصلية من النوع p وقد أثبت هذا المركب أهميته في العديد من التطبيقات مثل استشعار الغازات، التحفيز الكيميائي، الأجهزة الكهرو كرومية، والتطبيقات البصرية الإلكترونية [3] كما أن الخصائص البنيوية للجسيمات (الحجم، التوزيع، الشكل المورفولوجيا) تتأثر بشكل كبير بطريقة التحضير والظروف التجريبية المعتمدة [4].

شهدت طرق تحضير المواد النانوية تطورًا ملحوظًا، وتُعد طريقة الصول–جل (Sol–Gel) من أكثر الطرق استخدامًا لتحضير أكاسيد المعادن، نظراً لبساطتها، انخفاض تكلفتها، وقدرتها على التحكم في البنية المجهرية وحجم الجسيمات والتجانس البنيوي للمادة المحضرة [5]، ومن العوامل المهمة التي تؤثر على خصائص المواد المحضرة بهذه التقنية طبيعة المذيب المستعمل ونسبته، حيث يؤثر المذيب على سرعة التفاعل، وآلية التنويه والنمو البلوري [6]، وبالتالي على الخصائص الضوئية والبنيوية للمادة الناتجة. ويُعتبر الإيثانول من أكثر المذيبات استخدامًا في تقنية الصول–جل بسبب قابليته العالية للامتزاج وسرعة تبخره، مما يسمح بالحصول على مواد ذات تجانس أفضل وبنية بلورية محسنة [7].

يؤثر اختيار المذيب بشكل حاسم على خصائص المنتج النهائي، حيث يحدد:

(1) معدل التحلل المائي،(2) لزوجة المحلول وقابلية التغطية، (3) حجم الجسيمات النانوية في Sol، (4) المسامية والكثافة النهائية للأغشية أو المساحق، فالماء يُسرع من تفاعلات Hydrolysis ويُنتج أغشية أكثر مسامية، بينما الإيثانول يُبطئ هذه التفاعلات ويُساعد في تشكيل أغشية أكثر كثافة وتماسكاً.

رغم الدراسات العديدة حول تأثير المذيب على أغشية NiO الرقيقة، إلا أن تأثير المزيج الحجمي المتنوع من الماء والإيثانول على خصائص المساحق النانوية لـ NiO يظل غير مكتمل، فالدراسات السابقة ركزت إما على الماء النقي أو الإيثانول النقي، دون دراسة منهجية للمنطقة الانتقالية (30-70% إيثانول) التي قد تكشف عن خصائص وسطية، كما أن معظم الدراسات تناولت الأغشية الرقيقة دون

التركيز على المساحق النانوية التي تتميز بمساحة سطحية عالية وتطبيقات محتملة في التحفيز والاستشعار.

تُعد هذه الدراسة مساهمة في سد هذه الفجوة البحثية، حيث تهدف إلى:

1. تحضير مساحق نانوية من أكسيد النيكل (NiO) بطريقة Sol-Gel باستخدام مذيب يتكون من مزيج حجمي متنوع من الماء والإيثانول بنسب مختلفة (0%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 100% إيثانول).
2. دراسة تأثير تغيير نسبة المذيب على الخصائص البنيوية للمساحق النانوية المحضرة (البنية البلورية، حجم الحبيبات، التشوهات، كثافة الانخلاع) باستخدام حيود الأشعة السينية.(XRD)
3. دراسة تأثير تغيير نسبة المذيب على الخصائص الضوئية (النفاذية، الامتصاصية، معامل الامتصاص، فجوة الطاقة، طاقة أورباخ، معامل الخمود) باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومطيافية.UV-Vis
4. إقامة علاقات ترابطية بين البنية البلورية والخصائص الضوئية لفهم الآليات الأساسية.

يُتوقع أن تؤدي زيادة نسبة الإيثانول إلى:

- تباطؤ تفاعلات التحلل المائي والتكثيف مما يُحسن استقراريه المحلول.
- تقليل المسامية وزيادة كثافة المساحق النهائية.
- تحسين التبلور وانخفاض التشوهات البلورية.
- زيادة فجوة الطاقة الظاهرية بسبب تقليل العيوب البنيوية.

إشكالية البحث:

ما مدى تأثير نسبة (الماء / الايثانول) المستعملة كمذيب في طريقة الصول–جل على الخصائص الضوئية والبنيوية لمسحوق أكسيد النيكل (NiO) المحضر؟

هيكل البحث:

يتكون هذا البحث من ثلاثة فصول رئيسية:

✓ **الفصل الاول:**

يتناول دراسة نظرية حول الاكاسيد الناقلة الشفافة وأشباه الموصلات، مع التركيز على اكسيد النيكل (NiO) من حيث بنيته البلورية، خصائصه الفيزيائية والكيميائية والبصرية، إضافة الى أهم تطبيقاته التكنولوجية.

- ✓ **الفصل الثاني:**

هذا الفصل تضمن مختلف طرق التحضير الفيزيائية والكيميائية للمواد النانوية، مع التركيز على طريقة السول–جل باعتبارها الطريقة المعتمدة في هذا العمل. كما عرضتُ أهم تقنيات التوصيف والتحليل المعتمدة، وتشمل الأشعة فوق البنفسجية–المرئية(UV–Vis) ، وحيود الأشعة السينية (XRD) والأشعة تحت الحمراء(FTIR) .

- ✓ **الفصل الثالث:**

خُصص هذا الفصل لعرض النتائج التجريبية ومناقشتها، حيث تمت دراسة تأثير نسبة الإيثانول على الخصائص الضوئية والبنيوية لمسحوق أكسيد النيكل باستعمال تقنيات UV-Visو FTIR وXRD، مع تحليل النتائج ومقارنتها بالدراسات السابقة واستخلاص أهم الاستنتاجات المتوصل إليها.

مراجع المقدمة العامة:

[1] A. Boumezoued, "Étude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications", Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, 2020.

[2] I. Grabsi, "Élaboration et caractérisation des nanopoudres d'oxyde de fer par voie sol-gel", Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, 2022.

[3] B. E. Saraç, "Structural and Optoelectronic Properties of Sol-Gel Derived Nickel Oxide Thin Films", Mémoire de Master, Middle East Technical University, Turquie, 2017.

[4] S. S. Hasson and A. M. Alsammarraie, "Synthesis of Nickel Oxide Nanoparticles by Sol-Gel Method", *International Journal of Health Sciences*, vol. 6, no. S7, pp. 6915–6924, 2022 ،https://doi.org/10.53730/ijhs.v6nS7.13692

[5] K. Zhour, "Élaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-Gel", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2013–2014.

[6] B. G. Kim, W. Jang and D. H. Wang, "Facile NiOx Sol-Gel Synthesis Depending on Chain Length of Various Solvents without Catalyst for Efficient Hole Charge Transfer in Perovskite Solar Cells", Polymers, vol. 10, no. 11, p. 1227, 2018. DOI: 10.3390/polym10111227. (doi.org in Bing)

[7] S. Wang, D. K. Wang, S. Smart and J. C. Diniz da Costa, "Ternary Phase-Separation Investigation of Sol-Gel Derived Silica from Ethyl Silicate 40", Scientific Reports, vol. 5, p. 14560, 2015. DOI : 10.1038/srep14560.

.

الفصل الأول

عموميات حول الأكاسيد
الناقلة الشفافة

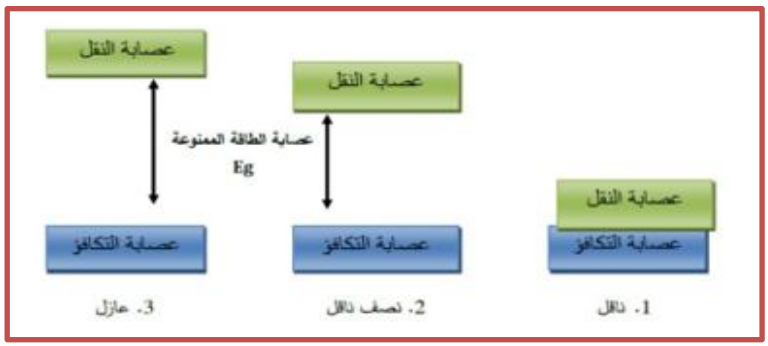
I-الفصل الأول: عموميات حول الأكاسيد الناقلة الشفافة

I-1- مقدمة:

ساهم التطور الكبير في مجال المواد النانوية، سواء على شكل جسيمات أو مساحيق أو أغشية رقيقة، في تحسين خصائص العديد من الأكاسيد شبه الناقلة وتوسيع مجالات استخدامها التكنولوجية، وذلك بفضل الخصائص المميزة التي تظهر عند تقليص أبعاد الحبيبات إلى المجال النانومتر [1]، و تُعد الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides–TCOs) من أهم المواد شبه الموصلة التي تضم عدة أكاسيد معدنية مثل أكسيد القصدير، أكسيد الزنك وأكسيد النيكل، وقد حظيت هذه المواد باهتمام كبير من طرف الباحثين نظرًا لتنوع تراكيبها البلورية وخصائصها الفيزيائية المتميزة التي تجمع بين الشفافية البصرية والتوصيلية الكهربائية كما تتميز هذه الأكاسيد بإمكانية التحكم في خصائصها البنيوية والبصرية والكهربائية من خلال تغيير شروط التحضير أو التطعيم بعناصر مختلفة مثل المغنيسيوم، الحديد، الزنك والنحاس، مما يسمح بتوسيع مجالات استخدامها في التطبيقات التكنولوجية المختلفة، ويُعتبر أكسيد النيكل (NiO) من بين أكثر هذه الأكاسيد أهمية لما يمتلكه من خصائص بصرية وكهربائية مميزة [2] وتعتبر تقنية الصول-جل Sol-Gel من أكثر الطرق كفاءة لتحضير هذه المساحيق , حيث تتيح تحكما دقيقا في التجانس الكيميائي والحجم الحبيبي , خاصة عند استخدام مذيبات مختلطة مثل الايثانول والماء و, وهو ما سنتناوله في هذا البحث ، وفي هذا الفصل سنتعرف على مفهوم وخصائص الاكاسيد الناقلة الشفافة واهم تطبيقاتها كما سنتعرف أيضا على اكسيد النيكل الذي هو موضوع دراستنا .

I-2-تعريف الأكاسيد الناقلة الشفافة TCO:

تصنف المواد الصلبة اعتمادا على نظرية حزم الطاقة الى ثلاث أنواع رئيسية هي المواد الناقلة، أنصاف النواقل ، والمواد العازلة ، ويعتمد هذا التصنيف أساسا على طبيعة الفجوة الطاقوية بين حزم التكافؤ (VB) وحزمة التوصيل (CB) ، ففي المواد الناقلة يحدث تداخل بين الحزمتين مما يسمح للإلكترونات بالحركة بحرية ، بينما تمتلك أنصاف النواقل فجوة طاقوية صغيرة نسبيا تسمح بإنتقال الالكترونات عند إكتسابها طاقة كافية ، اما المواد العازلة فتتميز بفجوة طاقوية كبيرة تعيق إنتقال الإلكترونات وبالتالي تحد من التوصيل الكهربائي وهو ما يوضحه الشكل (I-1) مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وانصاف النواقل والعوازل [3].



الشكل (I-1): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وانصاف النواقل والعوازل [3].

من بين المواد الشبه الناقلة توجد فئة مميّزة بخصائصها الفيزيائية التي تجمع بين الشفافية البصرية والتوصيل الكهربائي في المجال الطيفي المرئي ($400nm < \lambda < 800nm$)، وتُعرف هذه الأكاسيد بالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO).

يعود اكتشاف هذه الفئة إلى بداية القرن العشرين حيث قدّم العالم (Badeker) التقرير الاول حولها سنة 1907 ومن ثم ظهرت عدة أكاسيد شفافة ناقلة ، من بينها SnO_2, ZnO, , ZnO, NiO, $CuAlO_2$ [4] .

و تتكون الأكاسيد الناقلة الشفافة من أكاسيد المعادن، حيث تتكون من ذرات معدن وأكسجين ويعبر عنها بالصيغة الكيميائية (MxOy) حيث يرمز للمعدن ب (M) ، ويرمز للأكسجين ب (O)، بينما تمثلان X و Y النسب الستوكيومترية [5] [6] ومن الأمثلة على هذه المواد: أكسيد القصدير (SnO2)، أكسيد النيكل(NiO) ، وأكسيد الزنك (ZnO) تتميز هذه المواد بارتفاع موصليتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية، ويرجع ذلك إلى وفرة الإلكترونات فيها الناتجة عن العيوب البنيوية أو الخلل الستوكيومتري للأكسيد فضلاً عن إمكانية تطعيمها بمواد مناسبة [7] تعمل هذه العوامل على ملء عصابة التوصيل (CB)بالإلكترونات عند درجة حرارة الغرفة، مما يجعل الأكاسيد الموصلة الشفافة ناقلة للكهرباء إلى جانب ذلك فإن الفجوة الطاقية التي تمتد بين (3-4ev) تمنع امتصاص فوتونات ذات طاقة أقل من الفجوة الطاقية ما يعزز شفافيتها في المجال المرئي [8] ، و قد تكون اكاسيد المعادن بسيطة أي تحتوي على معدن واحد مثل NiO او مركبة أي تحتوي على أكثر من معدن مثل $BaTio_3$ والجدول (I-1) يوضح الاكاسيد البسيطة والمركبة.

الجدول (I-1): الاكاسيد البسيطة والمركبة [8].

الأكاسيد البسيطة	NiO	ZnO	SnO_2
الأكاسيد المركبة	$BaTio_3$	$CdIn_2O_4$	$Cdsb_2O_6$

I-3-الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

بدا الاهتمام بدراسة الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة منذ سبعينيات القرن الماضي، ونذكر منها [9] :

- الفاصل الطاقي (Eg).
- الناقلية الكهربائية والمقاومية.
- المقاومة السطحية.
- الحركية الكهربائية.

I-3-1-الفاصل الطاقي (Eg):

نعرف الفاصل الطاقي (فجوة الطاقة) بانه الفراغ الذي يفصل بين عصابتي التكافؤ (VB) و النقل (CB) [10] و تتميز الأكاسيد الناقلة الشفافة بفاصل طاقي عريض تتراوح قيمته من 3eV إلى

حوالي 5eV حيث تتغير قيمته تبعًا لطريقة التحضير، الظروف التجريبية، وطبيعة المركبات المستعملة أثناء التحضير[11] ويبين الجدول (I-2) قيم الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد .

$$Eg = Ec - Ev \qquad (1\text{-}I)$$

حيث:

- **Eg:** قيمة الفاصل الطاقي .
- **Ec :** ادنى قيمة لعصابة النقل.
- **Ev :** اعلى قيمة لعصابة التكافؤ.

الجدول (I-2): قيمة الفاصل الطاقي لبعض الأكاسيد.

الاكاسيد الناقلة الشفافة	الفاصل الطاقي Ev	المرجع
NiO	3.6 – 4	[5]
ZnO	3.2-3.3	[1]
Sn*O2*	3.6-4.2	[1]

I-2-3-الناقلية الكهربائية σ والمقاومية ρ:

تعد الناقلية σ من أهم الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة اذ تعبر عن قدرة الوسط على تمرير الشحنة الكهربائية داخله و وحدتها هي $(\Omega.m)^{-1}$ حيث يعبر عنها بالعلاقة التالية[12] :

$$\sigma = q.\, n.\, \mu \qquad (2\text{-}I)$$

حيث:

- **q :** الشحنة العنصرية للإلكترون(c)
- **n :** كثافة حاملات الشحنة (cm^{-3})
- **μ :** حركية الشحنات $(cm/v.\, s)$

ومن خلال ما سبق يمكن ايضا ان نعرف مقدار فيزيائي آخر يرتبط بالناقلية الكهربائية وهو المقاومية ρ هذا المقدار يُعبّر عن قدرة المادة على مقاومة أو منع مرور التيار الكهربائي عبرها، ويُعرّف رياضيًا بأنه مقلوب الناقلية الكهربائية σ:

$$\rho = 1/\sigma \qquad (3\text{-}I)$$

وتُقاس المقاومية بوحدة $(\Omega \cdot m)$ [10].

I-3-3-المقاومة السطحية R:

تعد المقاومة السطحية R من الخصائص الكهربائية المهمة في مجال الأكاسيد الناقلة الشفافة وتُعرّف بأنها النسبة بين المقاومية ρ وسمك الطبقة d، وفق العلاقة التالية:

$$R= \rho / d \qquad (4\text{-}I)$$

حيث:

- **ρ :** المقاومية
- **d :** سمك الطبقة الرقيقة ل TCO

وبذلك فهي تُستخدم لوصف سلوك الطبقات الرقيقة من حيث مقاومتها الكهربائية، حيث تقل قيمتها مع زيادة السماكة أو انخفاض المقاومية، وتزداد عند العكس[9].

I-3-4-الحركية الكهربائية μ :

تُعد حركية حوامل الشحنة عاملًا أساسيًا يؤثر مباشرة في الناقلية الكهربائية، حيث بزيادتها تُساهم بشكل ملحوظ في تحسين الخصائص الكهربائية للأكاسيد الناقلة الشفافة وترتبط الحركية بانتشار حوامل الشحنة داخل الشبكة البلورية للمادة فمع ارتفاع تركيز هذه الحوامل يزداد احتمال حدوث التصادمات مما يؤدي إلى انخفاض قيمة الحركية وبالتالي تراجع الناقلية يرمز للحركية الكهربائية بالرمز μ وتقاس بوحدة $(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot S^{-1})$، وتُعطى بالعلاقة التالية[13] :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m*} = \frac{q \cdot l}{m*V} \qquad (5\text{-}I)$$

حيث:

- q **:** الشحنة العنصرية للإلكترون.
- **τ :** زمن الاسترخاء بين تصادمين متتاليين.
- **m*:** الكتلة الفعالة للإلكترون.
- **V :** سرعة الإلكترون الحر (سرعة فرمي).
- **l :** المسار المتوسط الحر بين التصادمين.

I-4-الخصائص الضوئية للأكاسيد الناقلة الشفافة:

يمكن التمييز بين ثلاثة ظواهر تتحكم في الخصائص البصرية للمواد وهي :النفاذية، الانعكاس، والامتصاص، وتُعرّف هذه الظواهر بالمصطلحات التالية [9]:

- **T :** النفاذية أو معامل النفاذ.
- **R:** الانعكاسية أو معامل الانعكاس.
- **A :** الامتصاصية أو معامل الامتصاص.
- **α :** معامل الامتصاص.

I-4-1-النفاذية الضوئية (T):

تُعرَّف النفاذية الضوئية بأنها النسبة بين شدة الضوء النافذ عبر المادة (I_T) وشدة الضوء الساقط عليها (I_0) .

ويعبر عنها بالصيغة الرياضية [14 :

$$T\%=I_T/I_0.100 \qquad (6\text{-}I)$$

حيث:

- **I_0 :** شدة الضوء الساقط.
- **I_T :**شدة الضوء النافذ.
- **T(%) :** نسبة النفاذية المئوية.

تعتمد النفاذية الضوئية بشكل كبير على البنية البلورية و التركيب الكيمياوي و كذلك درجة الحرارة، اضافة الى العيوب السطحية وسمك الأغشية [15].

I-4-2-الانعكاسية (R) :

الانعكاسية هي النسبة بين شدة الضوء المنعكس عند سطح المادة (I_R)وً شدة الضوء الوارد عليها .(I_0)

العلاقة الرياضية[14]:

$$R\ (\%) = I_R / I_0 \times 100 \qquad (7\text{-}I)$$

حيث:

- I0 شدة الضوء الساقط.
- IR شدة الضوء المنعكس.
- R (%) نسبة الانعكاس المئوية.

I-4-3-الامتصاصية (A):

الامتصاصية هي النسبة بين شدة الإشعاع الممتص (I_A) من طرف الطبقة المادة شدة الإشعاع الساقط عليها (I_0) وتُعطى بالعلاقة التالية [9] :

$$A\ \% = I_A/I_0\ .100 \qquad (8\text{-}I)$$

وبما أن التدفق الكلي محفوظ نكتب:

$$I_0 = I_0T + I_0R + I_0A \qquad (9\text{-}I)$$

إذن نحصل على العلاقة:

$$T + R + A = 1 \qquad (10\text{-}I)$$

I-4-4-معامل الامتصاص (α):

يحدد معامل الامتصاص انطلاقًا من العلاقة التي تربط بين النفاذية (T) والانعكاس (R) والامتصاصية والتي تكتب بالشكل التالي [9] :

$$T=(1-R)^{2}\cdot e^{-\alpha e} \qquad (11\text{-}I)$$

حيث:

- **T** :معامل النفاذية.
- **R** :معامل الانعكاس.
- **e** :سمك الغشاء المدروس.
- **α** :معامل الامتصاص، وهو يعتمد على طول الموجة λ .

كما أن معامل الامتصاص α يرتبط بمعامل اخماد المادة (k) بالعلاقة التالية [16] :

$$K = \frac{\alpha\cdot\lambda}{4\pi} \qquad (12\text{-}I)$$

I-5-الأكاسيد الناقلة الشفافة في الحالة الذاتية والمطعمة:

I-5-1-الحالة الذاتية:

هي أشباه موصلات نقية خالية من العيوب والشوائب، وتتميز بتساوي أعداد حاملات الشحنة السالبة (الإلكترونات) والموجبة (الفجوات) ، حيث تتحقق حالة التوازن لشبه الموصل عندما تكون n*=n=pعند درجة حرارة الصفر المطلق، تكون حزمة التكافؤ ممتلئة تماماً بالإلكترونات، بينما تكون حزمة النقل فارغة تماما ولذلك تُعد المواد شبه الموصلة في هذه الدرجة عازلة [17].

I-5-2-الحالة المطعمة:

نقوم بعملية التطعيم بغرض تحسين الخصائص الكهربائية والبصرية للمواد الناقلة الشفافة (TCOs) ويُصنَّف هذا النوع من المواد إلى فئتين أساسيتين n-type و p-type، وذلك وفقًا لطبيعة الذرات الشائبة المُضافة إلى الشبكة البلورية .إن إدخال هذه الذرات يؤدي إلى نشوء مستويات طاقية جديدة داخل الفاصل الطاقوي بين حزمتي التوصيل والتكافؤ[18].

I-5-2-1-التطعيم من نوع (n) :

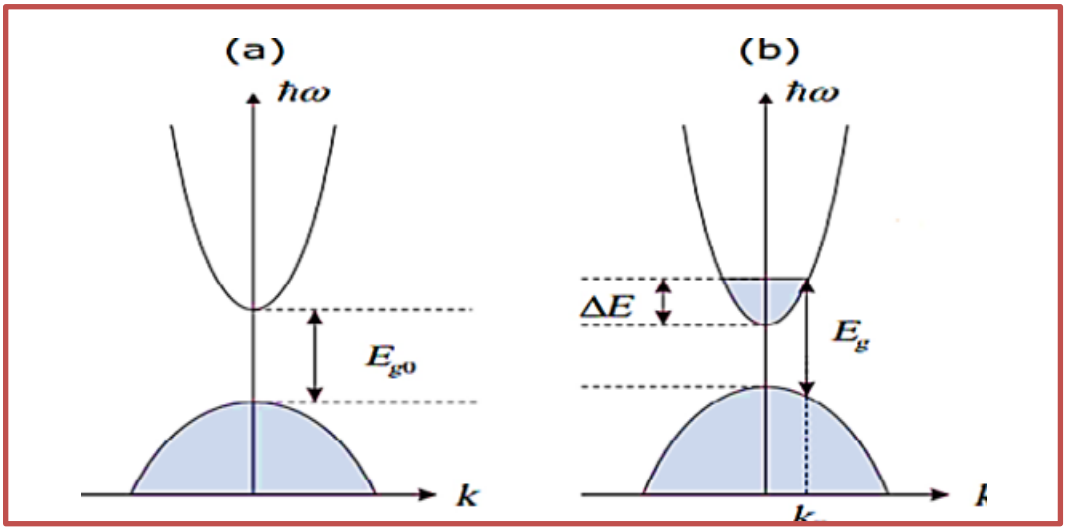
في هذا النوع من التطعيم يتم إدخال ذرات مانحة داخل الشبكة البلورية لشبه الموصل مما يؤدي إلى زيادة عدد الإلكترونات الحرة وتصبح الإلكترونات بذلك هي الحوامل الأغلبية والفجوات هي الحوامل

الاقلية، ويكون التيار الناتج عن حركتها ذا طبيعة سالبة، كما يؤدي وجود هذه الشوائب إلى تكوين مستويات طاقوية جديدة تقع أسفل حزمة التوصيل [19].

ويتحقق هذا النوع من التطعيم عند استبدال بعض ذرات المعدن أو الأكسجين داخل الشبكة البلورية للمواد الناقلة الشفافة، وتعتمد فعالية هذه العملية على طبيعة الذرات المطعِّمة ومدى قابليتها للانحلال والذوبان داخل شبكة الأكسيد مما يؤثر بشكل مباشر على الخصائص الكهربائية والبصرية للمادة [20].

I-5-2-2-التطعيم من نوع (p):

يمثل التطعيم من النوع **p** الحالة المعاكسة للتطعيم من النوع **n**، حيث يتم استبدال الذرات المانحة بذرات مستقبِلة داخل الشبكة البلورية ينتج عن ذلك فائض من الفجوات التي تصبح هي الحوامل الأغلبية، بينما تكون الإلكترونات هي الحوامل الأقلية، تتحرك هذه الفجوات مولِّدة تيارًا ذا طبيعة موجبة [21] والشكل (I-2) يوضح بنية عصابة الطاقة في الحالة النفية (a) والمطعمة (b) .



الشكل (I-2): بنية عصابة الطاقة في الحالة النقية(a) و المطعمة (b) [22].

I-6-معايير اختيار الأكاسيد الناقلة الشفافة:

عند اختيار مادة TCO لتطبيق معين يجب أن تتوفر فيها ثلاثة خصائص أساسية:

- شفافية بصرية جيدة في نطاق الضوء المرئي.
- موصلية كهربائية عالية.
- استقرار ممتاز على المدى الطويل.

إلى جانب هذه الخصائص هناك عوامل إضافية قد تؤثر على الاختيار مثل شروط التحضير، البنية المورفولوجية، الأبعاد البنيوية وطبيعة التطبيق المطلوب، مما يجعل اختيار المادة مرتبطًا

بخصائصها الفيزيائية والكيميائية المناسبة وكذلك التكلفة الاقتصادية للمادة، هذه الاعتبارات تجعل اختيار TCO مرتبطًا بطبيعة التطبيق وظروفه الخاصة[23].

I-7-أكسيد النيكل NiO:

I-7-1-معدن النيكل:

النيكل هو عنصر انتقالي ينتمي للمجموعة VIII-B له لون ابيض فضي يرمز له كيميائيا بالرمز Ni و عدده الذري 28 ذو الكتلة المولية 58.693 g/mol معروف بانه من المواد المغناطيسية إضافة الى انه معدن صلب متبلور وغير قابل للذوبان في الماء وقابل للطرق [24].

I-7-2-أكسيد النيكل NiO:

أكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته NiO تم اكتشافه سنة 1858 [25] وهو مادة شبه موصلة من النوع p تتوفر عادةً في شكل مسحوق بلوري أخضر، يتميز بفجوة طاقوية واسعة ومباشرة [26] حيث تتراوح فجوة الطاقة البصرية له بين 3.6 و4 إلكترون فولت وتشير أحدث الدراسات إلى أن NiOيتكون من النيكل والأكسجين، ويتبلور في بنية مكعبة ذات ثابت شبكي مقداره a=0.4816 نانومتر ويُعد NiO من أهم الأكاسيد نظرًا لما يتمتع به من استقرار كيميائي عالٍ، ومتانة ميكانيكية جيدة، وانخفاض في السمية، إضافة إلى كثافة بصرية واسعة، تكلفة منخفضة، واستقرار حراري متميز[27] .

I-7-3-الخصائص البلورية لأكسيد النيكل NiO:

اكسيد النيكل هو مركب كيميائي صيغته NiO يتميز ببنية بلورية مكعبة " FCC"[28] و هي مشابهة للبنية البلورية لكلوريد الصوديوم (NaCl) ،بمعامل شبكة a=4.176 A [19] حيث تتموضع أيونات الأكسجين (O^{2-}) عند رؤوس المكعب بالإضافة إلى مراكز الأوجه، بينما توجد أيونات النيكل (Ni^{2+})في المركز وفي منتصف أضلاع المكعب والشكل (I-3) يوضح البنية البلورية لأكسيد النيكل NiO ، بذلك تُشكّل أيونات الأكسجين خلية مكعبة متمركزة على الاوجه وتُقدَّر أنصاف الأقطار الأيونية ب [26] :

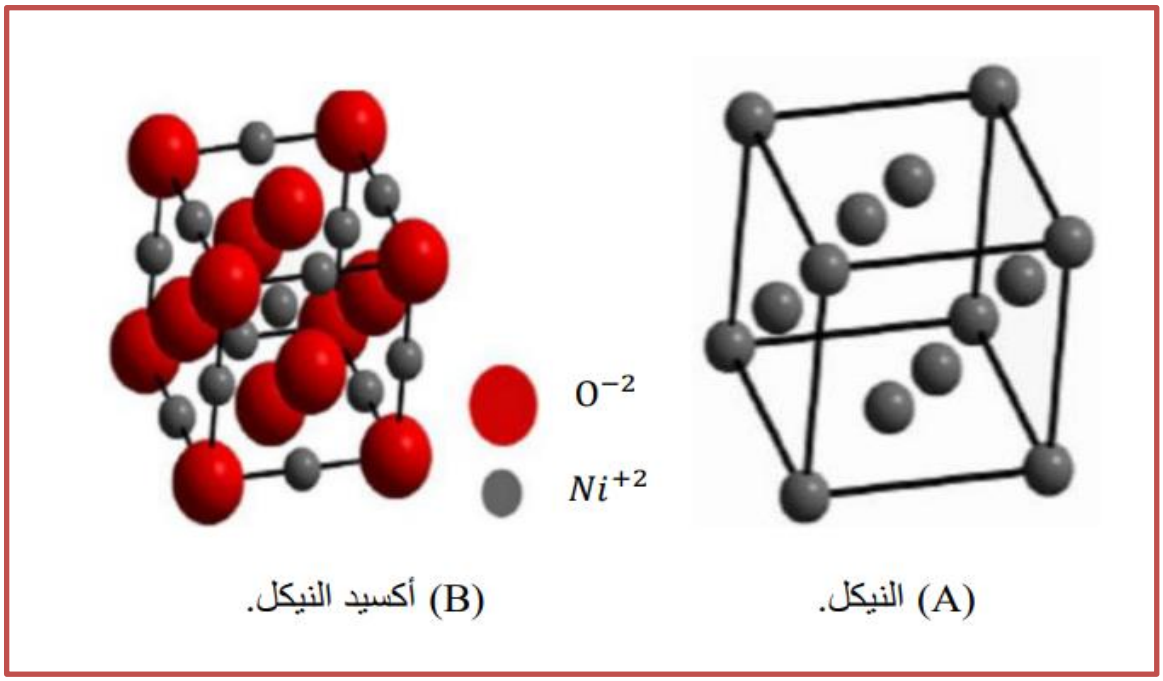
$R\ (Ni^{+2}) = 0{,}72\ Å$

$R\ (O^{-2}) = 1{,}40\ Å$

والجدول التالي يلخص اهم الخصائص البلورية لأكسيد النيكل:

الجدول (I-3): الخصائص البلورية الأساسية لأكسيد النيكل NiO [19]

	Structure	Maile	Reseau	R	Plan	Groupe D'espace
NiO	Cubique FCC	a = b=c et α=β=γ=π/2	A et B L'cation(N^{+2}) L'anion(O^{-2})	(Ni^{+2})=72.0Pm (O^{-2})=140Pm	Ni=(0,0,1/2) O=(0.0.0)	Fm3m



الشكل (I-3): البنية البلورية لاكسيد النيكل NiO [29].

I-7-4-الخصائص الضوئية لأكسيد النيكل NiO:

يُصنَّف أكسيد النيكل (NiO) ضمن فئة أشباه الموصلات الشفافة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، المرئية، وكذلك الأشعة تحت الحمراء القريبة[30] ويُصنف كأحد أهم الأكاسيد الشفافة المستخدمة في التطبيقات البصرية نظرًا لخصائصه المتميزة ، بشكل عام يمتلك هذا المركب فجوة طاقة مباشرة تتراوح بين 3.6 و4 إلكترون فولت، وتتراوح نسبة نفاذيته بين 40% و80% بالإضافة إلى معامل انكسار مميز[24].

I-7-5-الخصائص الكهربائية لاكسيد النيكل NiO:

يتميز أكسيد النيكل بخواص كهربائية شبه موصلة من النوع p ، حيث تتراوح ناقليته بين 10^{-1} $(\Omega\cdot cm)^{-1}$عند درجة حرارة 300K و10^{-2} $(\Omega\cdot cm)^{-1}$عند 500K كما يمتلك فجوة طاقة مباشرة تتراوح بين (3,6 ev – 4) ويبلغ تركيز حاملات الشحنة فيه ما بين 10^{18}–10^{19} cm^{-3}، مما يجعله قابلًا للتطعيم بهدف تحسين خصائصه الكهربائية [31].

I-7-6-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النيكلNiO:

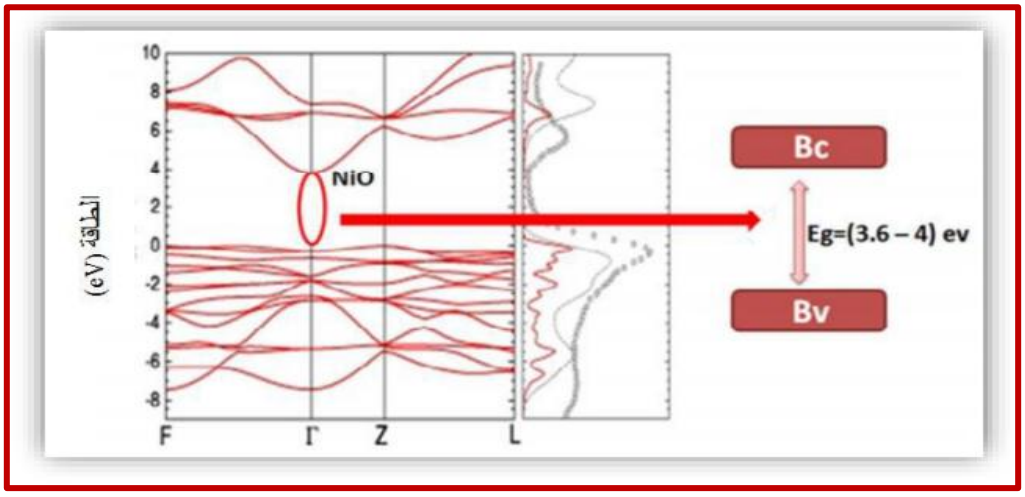
تُظهر مادة أكسيد النيكل مجموعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية المميزة التي تفسر أهميتها في التطبيقات البصرية والإلكترونية، ويعرض الجدول ملخصًا لأهم هذه الخصائص الأساسية [31]

الجدول (I-4): خصائص اكسيد النيكل NiO

خصائص أكسيد النيكل NiO	
المظهر	صلب بلوري أخضر
الكتلة الجزيئية	74.69 g/mol
الكثافة	6.67 g/cm3
ثابت الشبكة (a)	0.4177 nm
الطور المستقر عند 300 K	3.1-4.3 Ev
الناقلية الكهربائية $\sigma\ (\Omega cm)^{-1}$	1.5×10^{-3}
درجة الانصهار	1995°C
معامل الانكسار	2.18
فجوة الطاقة (Eg)	3.6-4.0 Ev

I-7-7-الفاصل الطاقي المباشر لأكسيد النيكل NiO :

يعتبر أكسيد النيكل NiO شبه موصل من النوع p بفجوة طاقية تتراوح بين 3.6 – 4.0 ev [27] وهي قيمة تتأثر بشكل واضح بطريقة التحضير والظروف التجريبية المختلفة، كما أوضح التحليل النظري والعملي أن NiO يتميز بكونه شبه موصل ذو فاصل طاقي مباشر، حيث يحدث الانتقال الإلكتروني نتيجة تقابل قمة نطاق التوصيل (CB) مع قمة نطاق التكافؤ (VB) عند نفس قيمة المتجه الموجي وهو ما يفسر الخصائص البصرية المميزة لهذه المادة [32] ويبين الشكل (I-3) الفاصل الطاقي لأكسيد النيكل NiO.



الشكل (I-4): الفاصل الطاقي لاكسيد النيكل NiO [12].

I-7-8-تطبيقات أكسيد النيكل NiO:

يُعتبر أكسيد النيكل (NiO) من أهم الأكاسيد المعدنية المستخدمة في الأجهزة الميكروإلكترونية والبصرية-الإلكترونية، وذلك بفضل استقراره الكيميائي وخصائصه البصرية والإلكترونية المميزة وقد أثبتت الدراسات أن مساحيق NiO تلعب دورًا فعالًا في عدة تطبيقات عملية نذكر منها[33] :

- تدخل في صناعة النوافذ الذكية وأجهزة الاستشعار.
- تُستخدم في إنتاج مكونات بصرية دقيقة كالليزرات والمرشحات والطلاءات المضادة للانعكاس.
- تُستخدم في تصنيع الأقطاب الكهربائية المدمجة ضمن الأجهزة البصرية والإلكترونية.
- صناعة الخزف الكهربائي الحراري (الثرمستورات).
- يُستعمل في تلوين الزجاج والتزجيج.
- تصنيع بطاريات النيكل-الحديد (بطاريات إديسون) القابلة للشحن.
- صناعة السبائك والسيراميك عالي الأداء.
- يُستخدم لتشويب الذهب بأكسيد النيكل (NiO) في عمليات الطلاء الكهربائي، حيث يعمل كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهروبصرية [15].

والشكل (**I-5**) يوضح بعض تطبيقات أكسيد النيكل NiO.

الشكل (I-5): تطبيقات أكسيد النيكلNiO [6].

I-8-خلاصة:

تم في هذا الفصل التطرق إلى دراسة نظرية حول الأكاسيد الناقلة الشفافة، من خلال تقديم تعريف عام لها واستعراض أهم خصائصها الأساسية كما تم التعرف على مختلف الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبنيوية التي تميز هذه المواد، إضافة إلى بعض العوامل التي تؤثر على أدائها، بعد ذلك تم التركيز على أكسيد النيكل (NiO) بشكل خاص حيث تم عرض خصائصه الضوئية والبنيوية والكهربائية والفيزيائية والكيميائية، وفي الأخير يسمح هذا الجانب النظري بفهم أفضل للنتائج التجريبية التي سيتم مناقشتها في الفصول القادمة.

مراجع الفصل الاول

[1] A. Boumezoued, "Etude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications", Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, 2020.

[2] ف. هاجر و ش. ذكرى، "تحضير ودراسة طبقات رقيقة من أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالنحاس (Cu)", مذكرة ماستر، جامعة محمد الصديق بن يحي، جيجل، الجزائر، 2022.

[3] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM), France, 2009.

[4] M. Mounira, "Enhancement the Transparent Conductive NiO Thin Films by F, Cu and Al Co-doping", Thèse de Doctorat, Université Hamma Lakhdar, El-Oued, Algérie، 2025

[5] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlian, "CVD Preparation and Characterization of Tin Dioxide Films for Electro-Chemical Applications", Journal of Materials Chemistry, vol. 7, pp. 1421–1427, 1997 ،DOI: 10.1039/A608525C.

[6]ع. م، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالكوبالت (Co)", مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2019.

[7] س. ا، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO) المطعم بالحديد (Fe)", مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2017.

[8] B. Nassima, "Elaboration et caractérisation des nanopoudres d'oxyde d'étain (SnO_2)", Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2012.

[9] A. Wafa, "Etude des propriétés structurales, optiques et électriques des oxydes transparents conducteurs nanostructurés de ZnO dopé Al", Mémoire de Master Académique, Université Mohamed Boudiaf, M'Sila, Algérie, 2016.

[10]ا. ا. زينب و ق. سهام، "تأثير التطعيم الثنائي بالفلور والكوبالت على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2020.

[11] ش. خديجة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بـ (La)والمسربة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2016.

[12] ت. دنيا زاد، "تحضير ودراسة الخصائص الضوئية والبنيوية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالمغنيزيوم بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2024.

[13] ع. م، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.

[14] A. Abir, "Etude des différentes propriétés électroniques et optiques des couches minces des oxydes transparents conducteurs (TCO) de type délafossite", Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabès, Sidi Bel Abbès, Algérie, 2021.

[15] ر. ص. عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Ni(1−x) ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة ديالى، العراق، 2013.

[16] G. Abd Elouahab, "Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique", Mémoire de Magister en Physique, Centre Universitaire d'El Oued, Algérie, 2010.

[17] K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Company, New York, USA, 1969.

[18] S. Amara, "Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques", Thèse de Doctorat, Université de Sétif, Sétif, Algérie, 2015.

[19] B. Rafia, "Caractérisation spectroscopique des couches minces d'oxyde de nickel (NiO) élaborées par spray", Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie, 2018.

[20] ح. ب، "الخصائص الضوئية والكهربائية والبنيوية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالأنتيموان المرسبة بطريقة الأمواج فوق الصوتية"، مذكرة ماستر، جامعة حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2013.

[21] M. Balkanski and R. F. Wallis, "Semiconductor Physics and Applications", Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2000.

[22] M. Manel, "Détermination spectroscopique des grandeurs optoélectroniques du SnO_2 codopé élaboré par spray pyrolysis à nozzle mouvant", Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie, 2021.

[23] O. Ouahiba, "Etude comparative des effets de dopage et co-dopage (Al, Ga) sur les propriétés structurales, électroniques et optiques de ZnO", Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie, 2017.

[24] A. Yousef and A. Y. S. Abu-Yaqoub, "Electrochromic Properties of Sol-Gel NiO-Based Films", Master of Science in Physics, An-Najah National University, Nablus, Palestine, 2012.

[25] س. ا. خولة و ب. فاطمة الزهراء، "دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)المطعم بأيونات الليثيوم"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2021.

[26] G. K. Jaafar, "Study of the Electronic and Optical Properties of Nickel-Oxide Nanoparticles", Bachelor Thesis, University of Babylon, Babylon, Iraq, 2024.

[27] D. Laid, Z. Chouaieb and C. Maghni, "Structural, Optical and Electrical Properties of Nickel Oxide Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis", Nanotechnology Perceptions, vol. 20, no. 5, pp. 1793–1800, 2024.

[28] ر. سليمة و و. جهاد، "تحضير ودراسة طبقات أحادية وثنائية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.

[29] A. Elyamna and R. Elkhamsa, "Etude de l’effet de la molarité sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de NiO", Mémoire de Master, Université Larbi Tébessi, Tébessa, Algérie. 2018

[30] A. Venter and J. R. Botha, "Optical and Electrical Properties of NiO for Possible Dielectric Applications", South African Journal of Science, vol. 107, no. 1/2, 2011, Doi: 10.4102/sajs. v107i1/2.268.

[31] C. Zaouche, "Electrical and Magnetic Properties of Nanostructured NiO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method", Biomedical Journal of Scientific & Technical Research, vol. 52, no. 3, 2023, Doi: 10.26717/BJSTR.2023.52.008258.

[32] Y. Wang et al., "Tuning the Optical Band Gap and Electrical Properties of NiO Thin Films by Nitrogen Doping: A Joint Experimental and Theoretical Study", RSC Advances, vol. 12, no. 34, pp. 21940–21945, 2022, Doi: 10.1039/D2RA01887J.

[33] M. I. Hossain and B. Aissa, "Electron-Beam-Evaporated Nickel Oxide Thin Films for Application as a Hole Transport Layer in Photovoltaics", Processes, vol. 12, no. 12, p. 2809, 2024, Doi: 10.3390/pr12122809.

الفصل الثاني

طرق التحضير وتقنيات المعاينة

II – الفصل الثاني: طرق التحضير وتقنيات المعاينة

II-1- مقدمة:

يعد تحضير المواد الصلبة وبالأخص أكاسيد المعادن، مرحلة أساسية تحدد بشكل مباشر خصائصها الفيزيائية والكيميائية إذ تؤثر طريقة التحضير على البنية البلورية، وحجم الحبيبات، ودرجة التجانس، مما ينعكس بدوره على الخصائص البصرية والبنيوية والكهربائية للمادة [1].

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى مختلف طرق تحضير أكاسيد المعادن مع التركيز بشكل خاص على طريقة السول–جل نظرًا لاعتمادها في تحضير أكسيد النيكل في هذا العمل كما سيتم عرض أهم تقنيات المعاينة المستعملة، وذلك من أجل دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية للعينات المحضّرة.

II-2-طرق التحضير:

يمكن تصنيف طرق التحضير إلى:

- ✓ طرق فيزيائية
- ✓ طرق كيميائية

II-2-1-الطرق الفيزيائية:

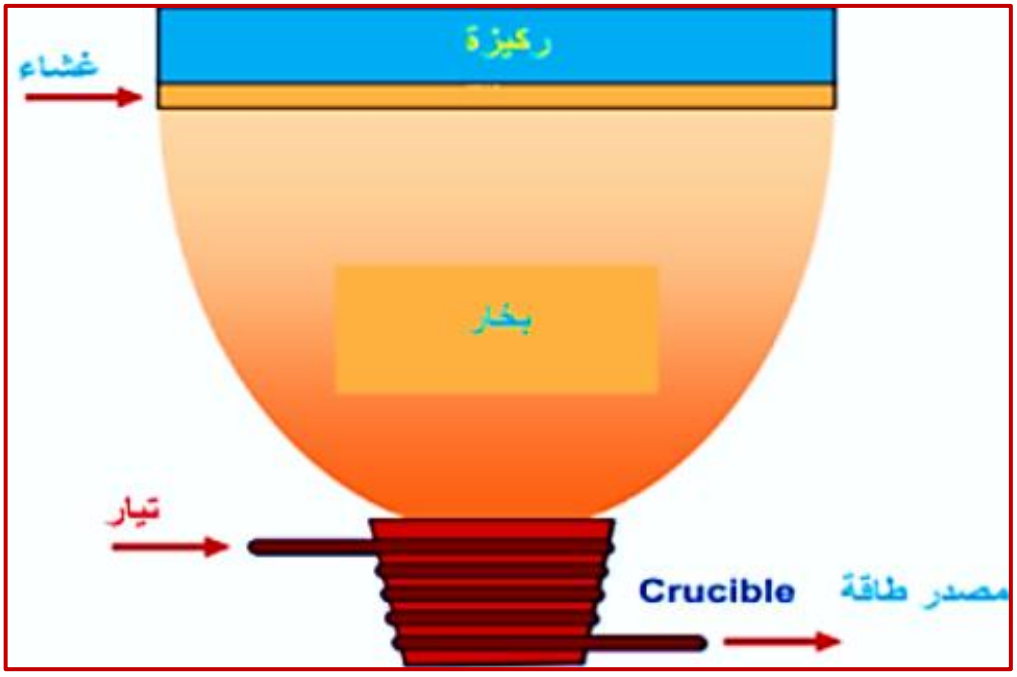
II-2-1-1- الترسيب الفيزيائي للأبخرة(PVD) :

في هذه التقنية يتم الإعتماد على تبخير المواد حراريًا تحت ضغط منخفض، مما يسمح بتكوين طبقات رقيقة على الركيزة وتُعرف هذه الطريقة بكونها نظيفة وغير ملوّثة مقارنةً بتقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة(CVD) ، كما أن الطبقات الناتجة عنها تكون عادةً كثيفة وسهلة التحكم والمراقب.

من أبرز أساليب الترسيب الفيزيائي للأبخرة المستخدمة في هذا المجال: التبخيرفي الفراغ والرش المهبطي والاقتلاع أو النحت بالليزر[2] .

❖ التبخير في الفراغ:

تُجرى عملية الحصول على أبخرة المادة المراد ترسيبها داخل حجرة مفرغة تحت ضغط منخفض يتراوح بين (10^{-3} إلى10^{-4} باسكال) بهدف زيادة سرعة التبخير، وذلك من خلال تسخين المادة باستخدام وسائل متنوعة مثل: التأثير الحراري (مفعول جول)، أو الحث باستخدام مولد عالي التردد، أو القصف بحزمة إلكترونية، أو شعاع الليزر [3]، عند تبخر المادة يحدث لها تكاثف وتترسب على سطح الركيزة في شكل طبقات رقيقة، سرعة تشكل هذه الطبقات مرتبطة بعاملين هما: درجة حرارة المصدر والمسافة بين المبخرة والركيزة [4] ويبين الشكل (II-1) ترسيب الأغشية بطريقة التبخير الحراري في الفراغ .



الشكل (II-1): ترسيب الاغشية بطريقة التبخير الحراري في الفراغ [4]

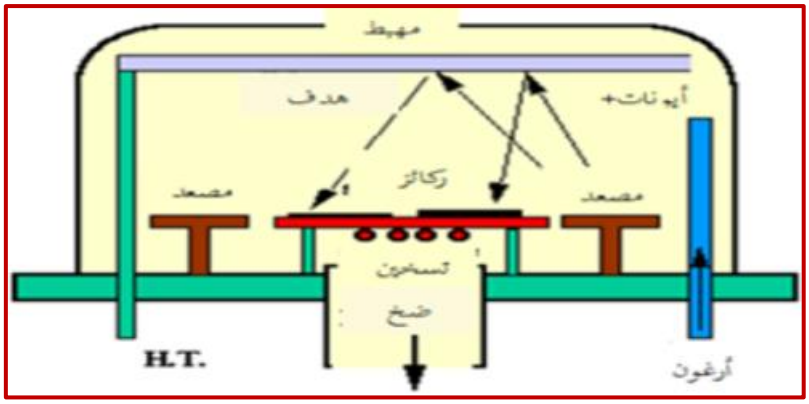
من أبرز التحديات التي تواجها تقنية التبخير في الفراغ هي:

- تعرض الأكاسيد للتفكك نتيجة درجات الحرارة المرتفعة اللازمة لعملية التبخير.
- حدوث تفاعلات جانبية بين المواد المتبخرة عند تلامسها.
- صعوبة التحكم في عملية إزالة الغازات وما قد يرافقها من تفكك أو انفجارات دقيقة للمواد المعرضة للتبخير.

ومع ذلك تبقى تقنية التبخير الحراري مفضلة في العديد من التطبيقات، خاصة عند الحاجة إلى مواد عالية النقاوة [5].

❖ الرش المهبطي:

في تقنية الرش المهبطي يُثبَّت الهدف المراد ترسيب مادته على مهبط يحمل جهداً سالباً يتراوح عادة بين 3 و 5كيلو فولت بالنسبة للمصعد، بينما تكون المسافة الفاصلة بينهما بضع سنتيمترات (نحو 3 إلى 5 سم) يُملأ الحيز بغاز خامل مثل الأرغون ويُحافَظ على ضغط منخفض مناسب لحدوث التفريغ الكهربائي تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج تتسارع الأيونات نحو المهبط وتصطدم بسطح الهدف عند التصادم يحدث تبادل لكمية الحركة بين الأيونات والذرات المكوّنة للهدف مما يؤدي إلى اقتلاع ذرات متعادلة كهربائياً هذه الذرات تنتقل لتستقر على الركيزة الموضوعة أمام المهبط فتتشكل طبقة رقيقة من المادة المرشوشة ويوضح الشكل (II-2) رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي [6] .



الشكل (II-2): رسم تخطيطي لتقنية الرش المهبطي [6].

من إيجابيات هذه الطريقة:

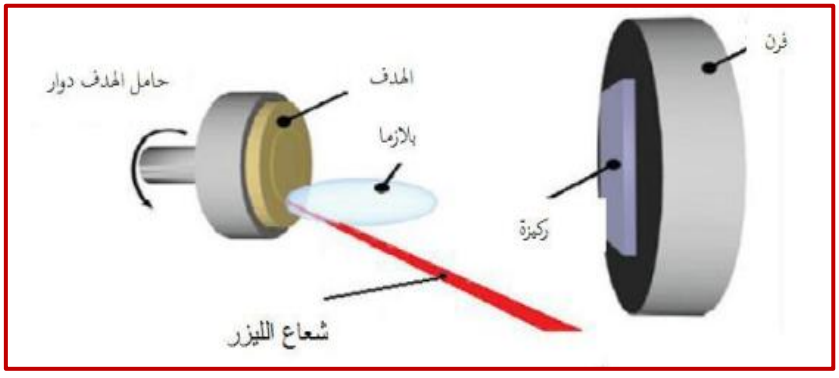
- الترسيب يتم في أجواء مراقبة بدقة.

أما سلبيات هذه التقنية فتتمثل في:

- التكلفة العالية لتركيب جهاز الرش المهبطي.
- بطء عملية الترسيب [7] .

❖ الاقتلاع بالليزر:

في طريقة الاقتلاع بالليزر يُوجَّه شعاع ليزر شديد الكثافة عبر نافذة الغرفة المفرغة نحو الهدف أي المادة المراد ترسيبها نتيجة تركيز الطاقة على السطح يحدث تبخر كثيف ومضيّ يؤدي إلى انبعاث كمية كبيرة من المادة على شكل سحابة بلازمية تعتمد كثافة هذه البلازما على طبيعة الهدف وكذلك على خصائص الليزر مثل الطول الموجي ومدة النبضة توضع الركيزة في مواجهة الهدف وبشكل موازٍ له فتتكاثف المواد المنبعثة عليها تدريجياً لتشكّل طبقة بعد عدة نبضات متتالية ويمكن أيضاً تسخين الركيزة أثناء النمو لتزويد الذرات بطاقة إضافية مما يساعد على تكوين بلورات الطبقة الرقيقة [8] ويوضح الشكل (II-3) مبدأ الاقتلاع بالليزر.



الشكل (II-3): مبدا الاقتلاع بالليزر [6].

إيجابيات التقنية:

- تحسين نوعية الترسيبات بفضل الحد من العيوب.
- زيادة حجم الحبيبات مقارنة بطرق أخرى.

سلبيات التقنية:

- محدودية الاستخدام بسبب التكلفة الباهظة لليزر [7]

II-2-2- الطرق الكيميائية:

II-2-2-1-الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

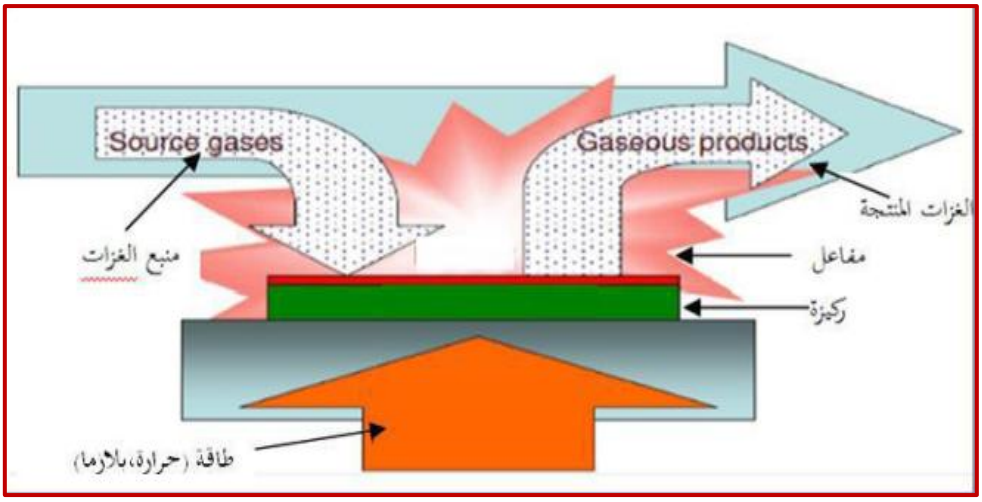
تُستعمل تقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل تعتمد هذه الطريقة على تبخير مركب متطاير، حيث يتفاعل بخاره مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى فوق القاعدة المراد تكوين الغشاء عليها، ولأن بدء التفاعل الكيميائي يتطلب طاقة تنشيط عالية فإن العملية تحتاج عادة إلى درجات حرارة مرتفعة جداً غير أن التطبيقات الصناعية تميل إلى تفضيل درجات حرارة منخفضة، مما دفع إلى تطوير تحسينات على هذه التقنية لتقليل درجة الحرارة ومن بين هذه التحسينات [4]:

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما :(PACVD)** تعتمد هذه الطريقة على استخدام البلازما لتنشيط التفاعل الكيميائي مما يسمح بترسيب الطبقات عند درجات حرارة منخفضة نسبيًا (أقل من°C 300) يؤدي ذلك إلى تقليل العيوب البلورية الناتجة عن التبريد.

من سلبيات هذه التقنية إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة وهو ما قد ينتج عنه طبقة رقيقة غير متجانسة على طول الركيزة.

- **الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض :(LPCVD)** في هذه الحالة تتم التفاعلات الكيميائية عند ضغط منخفض، حيث يكون الضغط المستخدم في حدود 10^{-3}إلى 10^{-10} Pa.
- **الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي :(High-Ultra Vacuum CVD)** يتم ترسيب الطبقات الرقيقة عند ضغط أقل من 10^{-12} Pa [7].

ويوضح الشكل (II-4) رسم لترسيب الاغشية بطريقة البخار الكيميائي.



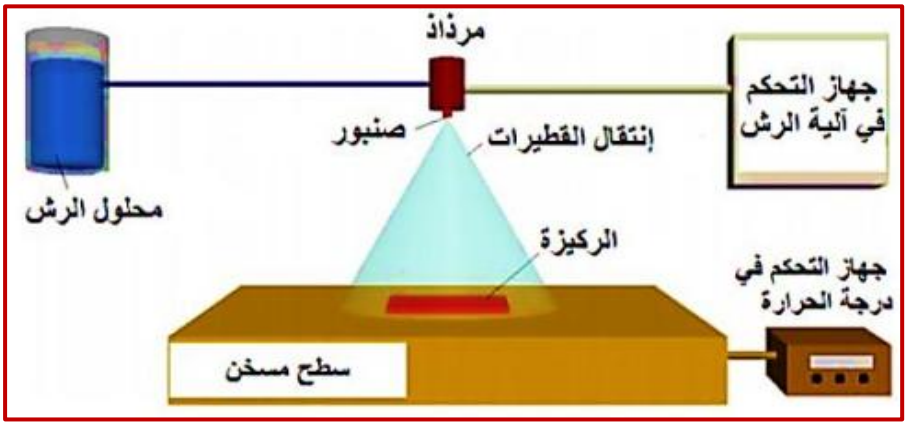
الشكل (II-4): رسم يوضح ترسيب الاغشية بطريقة البخار الكيميائي [9].

II-2-2-2-طريقة الرش بالانحلال الحراري:

تعتمد طريقة الرش الكيميائي الحراري على إسقاط محلول المادة المراد تكوين الغشاء منها فوق قواعد ساخنة بدرجات حرارة محددة وفق طبيعة المادة، حيث يحدث تفاعل كيميائي بين الذرات والقاعدة ينتج عنه غشاء رقيق نجاح العملية يرتبط بحجم القطرات الخارجة من فوهة الرش(Nozzle) [10]:

- إذا كانت كبيرة لا تتحول بالكامل إلى بخار، فيتكون راسب صلب غير متجانس.
- إذا كانت صغيرة جداً تجف قبل وصولها إلى القاعدة.
- أما الحجم المتوسط (الحالة المثالية) B فيسمح بتبخر المذيب قبل وصول القطرة، فتصل إلى القاعدة على شكل بخار، ويحدث التفاعل لتكوين الغشاء الرقيق.

ويوضح الشكل (II-5) ترسيب الأغشية بطريقة الرش الحراري الكيميائي.



الشكل (II-5): ترسيب الاغشية بطريقة الرش الحراري الكيميائي [11].

من ايجابيات الطريقة:

- تُعد طريقة اقتصادية نظرًا لانخفاض تكلفة الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية.
- إمكانية الحصول على أغشية متجانسة وعلى مساحات كبيرة.
- القدرة على تحضير أغشية من أكثر من مادة حتى مع اختلاف درجات الانصهار.
- سهولة التحكم في عوامل الرش للحصول على أغشية بخصائص تركيبية وبصرية وكهربائية محددة.

من سلبيات الطريقة:

- تتطلب وقتًا وجهدًا كبيرين للحصول على أغشية متجانسة.
- تعتمد على المحاليل الكيميائية فقط، ولا تسمح بترسيب مسحوق المادة مباشرة أو باستخدام السبائك [12].

II-2-2-3-تقنية المحلول الهلام sol-gel:

تقنية السول-جيل (Sol-Gel) تُعد من الوسائل المتقدمة لإنتاج مواد صلبة انطلاقًا من جزيئات صغيرة، وقد استُخدمت بشكل واسع في تحضير أكاسيد المعادن، الزجاج، السيراميك، والمركبات الهجينة العضوية-المعدنية، كما تسمح بالحصول على طبقات رقيقة مكونة من جسيمات نانوية بأشكال متعددة مثل الكتل الصلبة، الأغشية، الألياف والمساحيق، وهو ما يمنحها أهمية كبيرة في مجالات التكنولوجيا كالبصريات، الإلكترونيات والمواد الحيوية، إضافة إلى اعتمادها على كيمياء بسيطة وإنتاج مواد نقية جدًا وذات تركيب متجانس[13] .

II-2-2-3-1-مبدأ طريقة الصول-جيل:

يرجع اسم "صول-جيل" إلى اختصار مصطلح "الجل-التجليد"، وهو يصف التحول التدريجي للنظام من الحالة السائلة (صول) إلى الحالة الصلبة (جيل)، وذلك عبر تفاعلات كيميائية متتابعة تشمل التحلل المائي والتكثيف.

- **الصول :(Sol)** عبارة عن محلول يحتوي على جسيمات غروية مشتتة في وسط سائل، أو على مركبات ألكوكسيد عضوية-معدنية، بأحجام تتراوح بين النانومتر والميكرومتر.

- **الجيل :(Gel)** يمثل مادة شبه صلبة ذات لزوجة عالية جدًا، حيث يُحتجز المذيب داخل شبكة المادة الصلبة.

بعد تكوين الجيل، يخضع النظام لعملية تجفيف تهدف إلى الحصول على مسحوق، حيث تتم إزالة الطور السائل (الكحول أو الماء) المحبوس داخل المسام والثقوب، هذه العملية قد تؤدي إلى انكماش في الحجم، ويختلف ذلك حسب نوع التجفيف [14].

هناك مساران أساسيان لتحضير المواد باستخدام تقنية الصول-جيل [15].

- **المسار غير العضوي (الغرواني) :**يعتمد على إذابة أملاح معدنية مثل الكلوريدات، النترات أو الأوكسي-كلوريدات في محلول مائي يتميز هذا المسار بانخفاض تكلفته، لكنه صعب التحكم، لذلك لا يُستخدم كثيرًا رغم كونه مناسبًا لإنتاج المواد السيراميكية.
- **المسار المعدني-العضوي (البوليمري) :**يقوم على استخدام ألكوكسيدات معدنية مذابة في محاليل عضوية ورغم ارتفاع تكلفته فإنه يتيح التحكم بسهولة في حجم الجسيمات.

في كلا المسارين تبدأ العملية بتفاعل التحلل المائي :إما بإضافة الماء في حالة الألكوكسيدات أو بتعديل قيمة الـ pH لتشكيل هيدروكسيدات في الحالة غير العضوية ينتج عن ذلك مجموعاتM–OH ، ثم يليها تفاعل التكثيف الذي يؤدي إلى تكوين روابطM–O–M مشكلةً شبكات من الأكاسيد التي تُعتبر الأساس في بناء المادة النهائية.

✓ الخطوات الأساسية في تقنية الصول-جيل:

تعتمد تقنية الصول-جيل على بناء شبكة غير عضوية عبر تفاعلات التحلل المائي والتكثيف للمواد الأولية في مذيب، وتُجرى عادة عند درجات حرارة منخفضة تمر العملية بعدة مراحل رئيسية [16]:

1. **تحضير المحلول :**إذابة المواد الأولية (مثل النترات أو الألكوكسيدات المعدنية) في مذيب مناسب كالماء أو الكحول.
2. **تكوين الصول :**يتشكل محلول غروي أكثر لزوجة من المحلول الصافي، ويمكن الحصول عليه مباشرة أو عبر تفاعلات التحلل المائي والتكثيف.
3. **تجليد الصول :(Gelation)** استمرار التفاعلات يؤدي إلى تكوين شبكة غير عضوية شبه صلبة، وتزداد اللزوجة بشكل ملحوظ.
4. **تشكيل الجيل :**يمكن التحكم في الشكل النهائي (أغشية، ألياف، مساحيق...) عبر ضبط لزوجة الصول.
5. **التجفيف والتسخين :**إزالة المذيب بالتبخر ثم تسخين الجيل للحصول على سيراميك كثيف غالبًا غير متبلور.
6. **التكثيف :(Densification)** معالجة حرارية إضافية لإزالة المسام، تعزيز النمو الحبيبي، والحصول على بنية بلورية أو أغشية متبلورة.

✓ تحضير المحلول:

في عملية الصول-جيل تُعرف المواد الأولية المستخدمة باسم **الطليعات(Precursors)** ، وهي المركبات التي تُذاب في المذيب لتشكيل المحلول وتشمل هذه الطليعات عادةً الكلوريدات والنترات المعدنية، إضافةً إلى الأسيتات، الأكريلات، الأمينات والهيدروكسيدات، بشرط أن تكون قابلة للذوبان في مذيبات مثل الماء أو الكحولات الأليفاتية (الميثانول، الإيثانول، الأيزوبروبانول، 2-ميثوكسي إيثانول...) أو الأحماض العضوية.

الشرط الأساسي لاختيار الطليعات هو قابليتها للذوبان في المذيب وامتلاكها نشاطًا كيميائيًا كافيًا للمشاركة في تكوين الجيل وبحسب طبيعة هذه المواد، تتوفر عدة طرق لتحضير المواد عبر تقنية الصول-جيل حيث يُحدد الأسلوب المناسب وفقًا للخصائص المطلوبة للمادة النهائية [16].

✓ مزايا وعيوب طريقة الصول-جيل:

تُعتبر تقنية السول-جيل من الطرق المميزة في تحضير المواد، إذ تمنح عدة مزايا مهمة، منها [17]:

- إنتاج مواد عالية النقاء ومتجانسة في تركيبها.
- التحكم الدقيق في حجم الجسيمات حتى المستوى النانوي.
- إمكانية التحضير عند درجات حرارة منخفضة مقارنة بالطرق التقليدية التي تعتمد على الانصهار.
- القدرة على الترسيب على ركائز كبيرة أو ذات أشكال معقدة.
- مرونة في تشكيل المواد بأشكال متعددة مثل الأغشية الرقيقة، الألياف، المساحيق والكتل الصلبة.
- إتاحة تصنيع مواد جديدة مثل الهجائن العضوية-المعدنية والنانو-مركبات، حيث تمتزج المكونات العضوية والمعدنية على المستوى الجزيئي.

في المقابل، تواجه هذه التقنية بعض التحديات التي تحد من انتشارها، أبرزها:

- ارتفاع تكلفة المواد الأولية (الطليعات).
- عدم جدوى استخدامها لإنتاج كميات كبيرة من المساحيق.
- صعوبة التعامل مع كميات كبيرة من المذيبات.
- خطورة بعض المركبات الكيميائية على صحة الإنسان.

II-3- تقنيات المعاينة:

تتطلب عملية تحديد هوية المواد استخدام وسائل وتقنيات مختلفة للتوصيف [14] منها البنيوية والبصرية والكهربائية والمورفولوجية السطحية. فحيود الأشعة السينية (XRD) يُستخدم للكشف عن طبيعة البنية البلورية وجودة التبلور، بينما يتيح المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) دراسة شكل السطح ومظهره وكذلك تقييم خصائصه البصرية، أما الخصائص البصرية نفسها فتُقاس من خلال النفاذية والامتصاص باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Visible) ومطياف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، ولتحديد المقاومية والتوصيلية الكهربائية، تُستعمل تقنية المجس الرباعي (Four Point Probe) [13].

II-3- 1-الخصائص البنيوية:

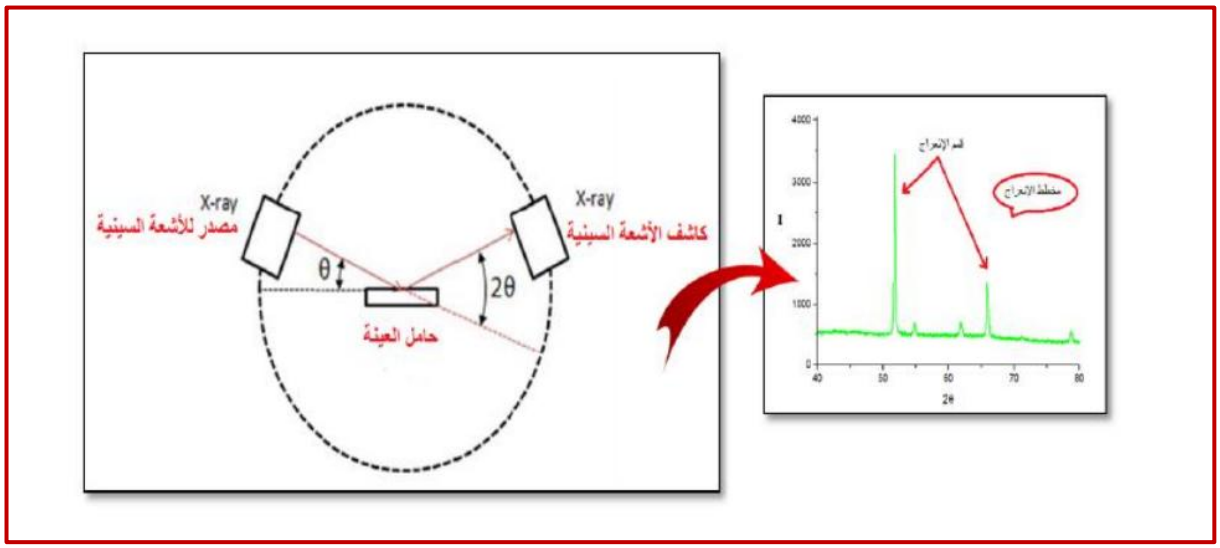
II-3- 1-1-انعراج الأشعة السينية (DRX):

تُحدد البنية البلورية للمادة من خلال توزيع الذرات والكثافة الإلكترونية ثلاثية الأبعاد، وهو عامل أساسي في تحديد خصائصها وسلوكها العام لذلك يُعتبر التوصيف البنيوي خطوة محورية لفهم المادة نظريًا وتجريبيًا.

تُستخدم تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) على نطاق واسع لهذا الغرض، حيث تعتمد على فوتونات بطاقة تتراوح بين 100 فولت و100 كيلو فولت، أي بطول موجي يقع بين 0.01 و10 نانومتر [18] ويُعد حيود الأشعة السينية ظاهرة انتشار متماسك ناتجة عن تداخل الموجات المتناثرة من الذرات داخل مادة ذات بنية منظمة. هذه التقنية غير مدمرة وتسمح بتحديد الأطوار البلورية للمواد المدروسة إذ يعتمد التحليل مباشرة على البنية البلورية للمادة [14].

II-3-1-2-مبدأ العمل

في الشبكة البلورية تتوزع الذرات بشكل منتظم ودوري، وتُعرف المسافة الفاصلة بين المستويات الذرية لعائلة معينة من المستويات (hkl) بالمسافة البينية الشبكية عند تسليط شعاع أحادي اللون من الأشعة السينية (بطول موجي محددλ) على مادة صلبة، يظهر الحيود فقط إذا كانت الذرات مرتبة وفق شبكة بلورية في هذه الحالة، يقوم جزء من الشعاع الساقط بالحيود عند نفس الطول الموجي، وإذا كان الإشعاع المتناثر متوافق الطور، فإن شدة الأشعة السينية الناتجة تصبح قابلة للرصد وتشكل شعاعًا محيدًا يمكن قياسه [13] ويوضح الشكل (II-6) انعراج الأشعة السينية .



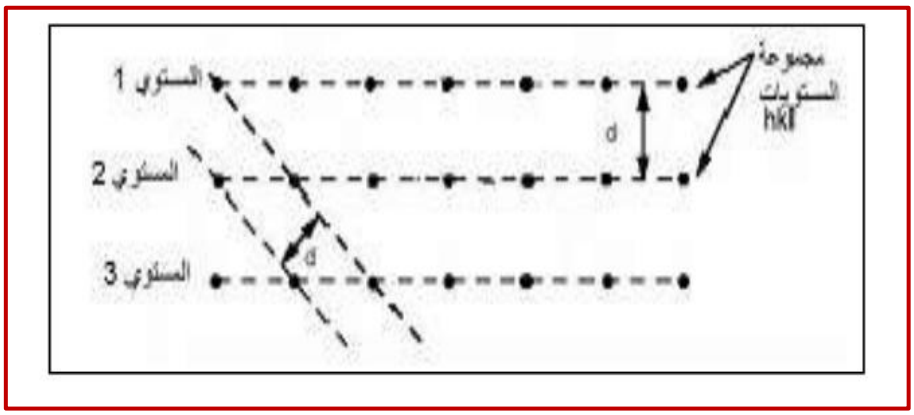
الشكل (II-6): انعراج الاشعة السينية [10].

II-3-1-3-المستويات الشبكية:

تتوزع الذرات داخل البلورة وفق ثلاث اتجاهات رئيسية، ويُطلق على هذا التنظيم اسم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الشبكة بأنها تمثل التوزيع المنتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات داخل

المادة، حيث تتشكل على هيئة مستويات متوازية ومتساوية التباعد تُعرف باسم المستويات الشبكية، كما هو موضح في الشكل.

يمكن اختيار المستويات الشبكية بعدة طرق، بحيث يشكّل كل اختيار ما يُعرف بـ عائلة المستويات، وتُسمى المسافة الفاصلة بين المستويات التابعة لنفس العائلة بالمسافة الشبكية، وهي التي تحدد انتظام البنية البلورية وتُستخدم في توصيف المواد كما يوضح الشكل (II-7) رسم توضيحي للمستويات الشبكية [19].



الشكل (II-7): رسم توضيحي للمستويات الشبكية [19].

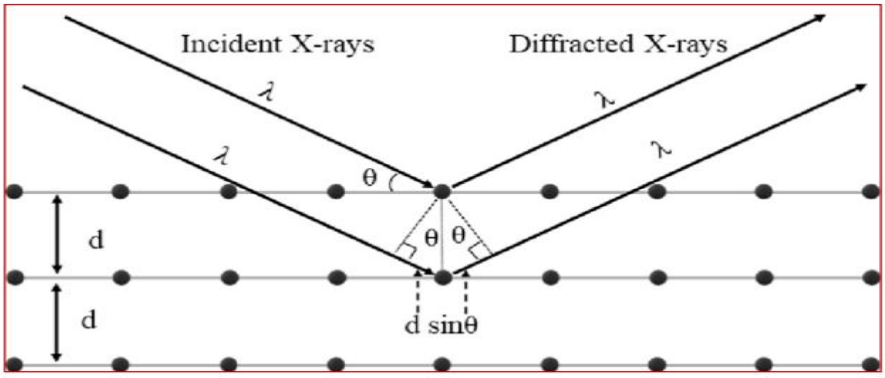
II-3-1-4-قانون براغ:

تمكّن براغ من اقتراح نموذج مبسط للبنية البلورية، يسمح بتحديد اتجاه حيود الأشعة السينية عند سقوطها على البلورة. وتتميز الحالة البلورية بانتظام الذرات وتوزيعها الدوري، بحيث يمكن تجميعها في عائلات من المستويات الشبكية وافترض براغ أن هذه المستويات المختلفة المكوّنة من ذرات البلورة قادرة على عكس الأشعة السينية [20]، ثم صاغ هذه الفرضية رياضيًا في قانونه المعروف بشرط براغ [14]ويوضح الشكل (II-8) رسم توضيحي لعائلة المستويات في شروط براغ .

$$2d_{(hkl)} * \sin\theta = n * \lambda \qquad \textbf{(1-II)}$$

حيث:

- $\mathbf{d_{(hkl)}}$: تمثل المسافة البينية الشبكية للمستويات (hkl) في الشبكة البلورية.
- λ ::طول موجة الشعاع الساقط.
- **n** :عدد صحيح يمثّل رتبة الانعكاس.
- θ : زاوية سقوط الأشعة السينية بالنسبة لسطح العينة.



الشكل (II-8): رسم توضيحي لعائلة المستويات في شروط براغ [13]

II-3-1-5-المعلومات البنيوية:

II-3-1-5-1-الحجم الحبيبي(D) :

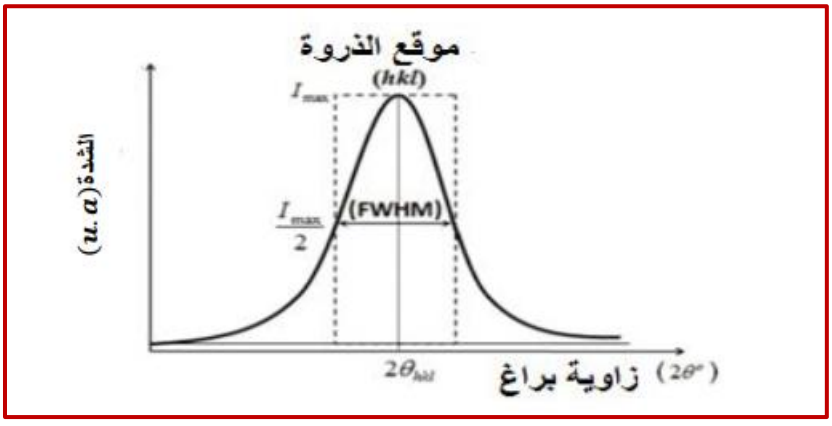
يرتبط الحجم الحبيبي بالخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة، ويمكن تقديره اعتمادًا على معادلة ديباي–شر التي تُستخدم في تحليل حيود الأشعة السينية. يُعطى الحجم الحبيبي بالعلاقة التالية [21]:

حيث:

$$D = \frac{0.9\,\lambda}{\beta\, cos\theta} \qquad \textbf{(2-II)}$$

- λ :يمثل الطول الموجي للأشعة السينية (λ=1.540593 A°).
- θ :زاوية براغ، وهي الزاوية التي تحدد اتجاه حيود الأشعة السينية.
- β:عرض القمة عند نصف ارتفاعها(FWHM) ، محسوب بالزاوية نصف قطرية وفق الطريقة الموضحة في الشكل المقابل .

ويوضح الشكل (II-9) مخطط كيفية تحديد عرض المنحنى عند منتصف الشدة (FWHM).



الشكل (II-9): مخطط كيفية تحديد عرض المنحى عند منتصف الشدة (FWHM) [21].

II-3-1-5-2-كثافة الإنخلاعات(δ) :

تُعرَّف كثافة الانخلاعات بأنها عدد خطوط الانخلاع التي تمر عبر وحدة المساحة داخل البلورة، ويُعبر عنها كنسبة بين الطول الكلي لهذه الخطوط وحجم البلورة ويمكن حسابها بالاعتماد على علاقة (Smallmans and Williamson) والتي تُعطى كما يلي [22]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad \textbf{(3-II)}$$

II-3-1-5-3-التشوه المتوسط (ε):

التشوه المتوسط الحاصل في الشبكة البلورية هو ناتج عن الإجهادات الداخلية التي يمكن أن تنشأ أثناء التحضير أو نتيجة ظروف التكوّن، وتُقدَّر قيم الانفعال المتوسط بالعلاقة التالية [21] :

$$\varepsilon = \left(\frac{a-a_0}{a_0}\right) \mathbf{100\%} \qquad \textbf{(4-II)}$$

حيث:

- **ε** : الانفعال المتوسط في المادة
- **a_0**: ثابت الشبكة النظري للمادة البلورية
- **a** :ثابت الشبكة المحسوب تجريبيًا

II-3-1-5-4-ثابت الشبكة:

تعد معرفة البنية الداخلية لأي مادة من خلال تحليل طيف حيود الأشعة السينية أمرًا أساسيًا لفهم العديد من خصائصها الفيزيائية، فجميع المواد ذات البنية البلورية تتميز بثوابت شبكية يمكن تحديدها باستخدام معاملات ميلر(h,k,l) [26] يُحدد ثابت الشبكة (a)بالاعتماد على العلاقة التالية [22]:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad \textbf{(5-II)}$$

II-3- 2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء(IR) :

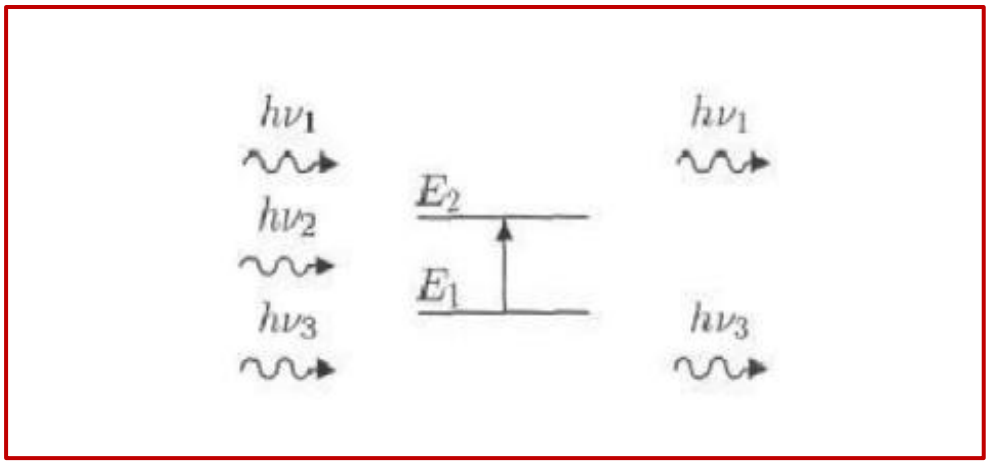
تُعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء واحدة من أهم تقنيات التحليل الحديثة في الكيمياء، إذ تعتمد على مبدأ الامتصاص الطيفي للكشف عن المجموعات الوظيفية في المركبات المراد دراستها، وتتميز هذه التقنية بقدرتها على التمييز بين المركبات المختلفة، مما يجعلها أداة واسعة الاستخدام في التحليل الكيميائي.

يعتمد هذا الأسلوب على دراسة حركة الروابط الكيميائية (اهتزازًا ودورانًا) داخل الذرات والجزيئات عند تعرضها للأشعة تحت الحمراء وتُستخدم في هذا السياق الموجات الكهرومغناطيسية ذات الأطوال الموجية الواقعة بين 2.5إلى 20 مايكرومتر، وهو المجال الذي يتوافق مع طاقات الاهتزاز الخاصة بجزيئات المادة [23].

II-3-2-2-مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء(IR) :

يعتمد عمل مطياف الأشعة تحت الحمراء على دراسة طاقات الاهتزاز الخاصة بالجزيئات، والتي تتكون من الطاقة الكامنة والطاقة الحركية الناتجة عن الحركة الاهتزازية، هذه الطاقات تكون مكممه، أي أنها محددة بقيم منفصلة.

عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب داخل الجزيء، فإنه يصبح قادرًا على امتصاص الأشعة تحت الحمراء، ولكي يتم هذا الامتصاص يجب أن تكون طاقة الفوتون الساقط مساوية تمامًا لفرق الطاقة بين الحالة الاهتزازية الدنيا والحالة الاهتزازية المثارة للجزيء عندها تنتقل الجزيئات من حالة طاقة منخفضة إلى حالة أعلى، وتتحول الطاقة الممتصة إلى طاقة اهتزازية داخل الروابط الكيميائية ويوضح الشكل (II-10) إمتصاص الأشعة الحمراء [10].



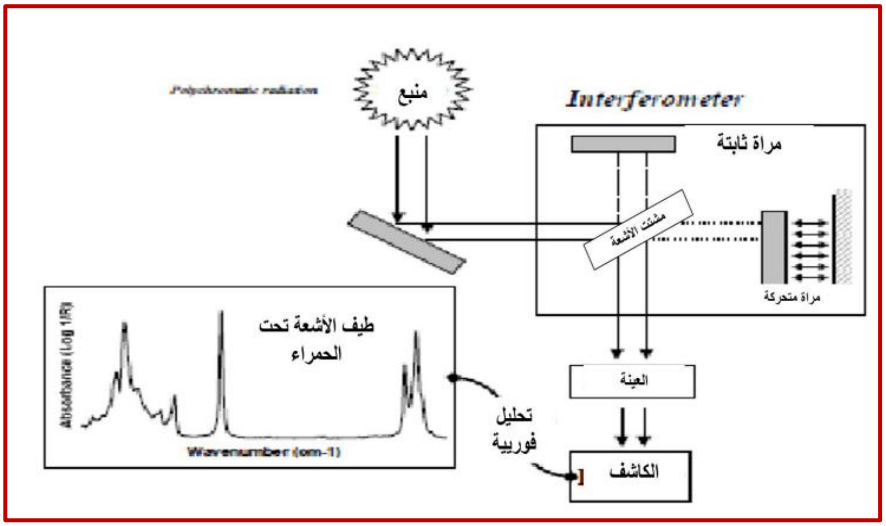
الشكل (II-10): امتصاص الاشعة تحت الحمراء [10].

II-3-2-3-مطياف الأشعة تحت الحمراء(FTIR) :

يقوم مصدر الإشعاع في جهاز FTIR بإرسال حزمة تشمل جميع أطوال موجات الأشعة تحت الحمراء المتوسطة **($4000 - 400\ cm^{-1}$)**نحو صفيحة فاصلة، تعمل على تقسيمها إلى حزمتين:

- الأولى تُوجَّه إلى مرآة ثابتة.
- الثانية تُوجَّه إلى مرآة متحركة.

بعد ذلك تُجمع الحزمتان في شعاع واحد يُسلَّط على العينة المراد تحليلها. يمر الشعاع ذو التردد المحدد عبر العينة ثم يصل إلى **الكاشف (Detector)** المرتبط بجهاز تضخيم وتسجيل تُقارن الإشارة الناتجة مع المرجع، ليتم الحصول في النهاية على **الطيف (Spectrum)** الذي يمثل البصمة الجزيئية للعينة و يوضح الشكل (II-11) مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)[24].



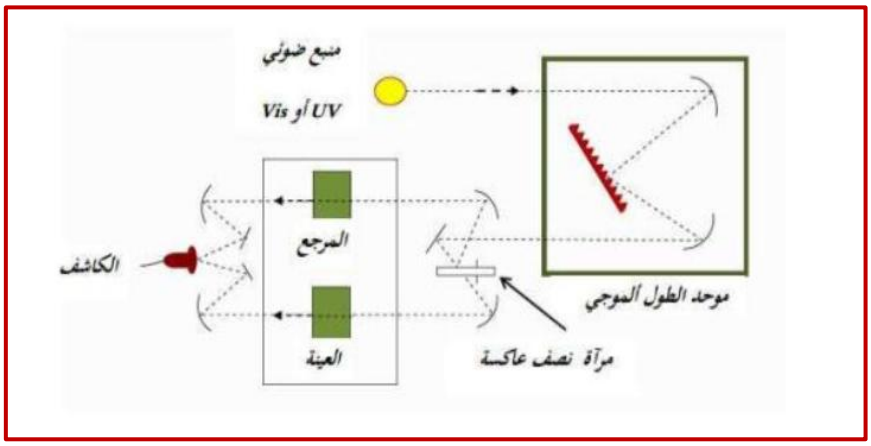
الشكل (II-11): مخطط مطياف الاشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR) [24].

II-3- 3-الخصائص الضوئية:

II-3- 3-1-التحليل الطيفي للأشعة المرئية والفوق بنفسجية (UV-VIS):

لإجراء دراسة للخصائص البصرية مثل الامتصاص والنفاذية وتغيرات الطاقة وسلوك الطبقات الرقيقة، يتم استخدام تقنية التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. هذه الطريقة تُعد وسيلة فعّالة لتحديد الخصائص البصرية بدقة [12]

مبدأ هذه التقنية يقوم على تفاعل الضوء مع المادة المراد تحليلها، حيث يُمتص جزء من الشعاع الساقط أو ينفذ عبر العينة، وعندما تمتص المادة الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، فإن الطاقة الممتصة تُحدث اضطرابًا في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة، مما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى أعلى، هذه التحولات الإلكترونية تحدث ضمن المجال المرئي (350–800 nm) وفي نطاق الأشعة فوق البنفسجية (200–350 nm) ويوضح الشكل (II-12) رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [25].



الشكل (II-12): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [25].

يُوجَّه شعاع ضوئي بطول موجي محدد من المصدر(UV-VIS) ، ثم يُقسَّم بواسطة مرآة عاكسة إلى حزمتين: الأولى تمر عبر العينة والثانية عبر المرجع الحامل لها بعد ذلك يستقبل الكاشف كلا الحزمتين ويقارن بينهما، ليُحوَّل الفرق في النتائج إلى بيانات رقمية تُعالج وتُرسم باستخدام برنامج حاسوبي مخصص، مما يسمح بالحصول على المنحنيات والخصائص البصرية المطلوبة [26].

II-3-3-2-تحديد معامل الامتصاص:

يمكن حساب معامل الامتصاص α للمادة انطلاقًا من طيف النفاذية للطبقة، وذلك بالاعتماد على قانون بير–لامبرت (المعروف أيضًا بقانون بير) الذي يُعطى بالعلاقة الرياضية الاتية [27]:

$$T = \exp^{(-\alpha d)} \qquad \textbf{(6-II)}$$

حيث:

α :معامل الامتصاص.

d :سمك الطبقة الرقيقة

يتم إعطاء معاملات الامتصاص (cm^{-1})والإخماد بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ Ln(\frac{100}{T\%}) \qquad \textbf{(7-II)}$$

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \qquad \textbf{(8-II)}$$

II-3-3-3-تحديد الفاصل الطاقي:

هو الطاقة المطلوبة لانتقال الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة النقل، ويُسمى المجال الممنوع لغياب حاملات الشحنة فيه، في أشباه النواقل النقية لا تستقر الإلكترونات داخله، بينما قد تظهر لفترات قصيرة في المواد المطعمة.

العلاقة بين معامل الامتصاص α، طاقة الفوتون (hν)، والفاصل الطاقي (Eg)تُعبر عنها معادلة Tauc **[28]**

$$\alpha h\nu = D(h\nu - Eg)^n \qquad \textbf{(9-II)}$$

حيث:

- **hν :** طاقة الفوتون.
- **Eg :** الفاصل الطاقي.
- **D :** ثابت.
- **n :** يساوي 1 في حالة الفجوة المباشرة، و2 في حالة الفجوة غير المباشرة.

II-3-3-4-تحديد طاقة اورباخ:

طاقة أورباخ تُعتبر ثابتًا بصريًا مهمًا يميز الأغشية الرقيقة، وترتبط مباشرة بمعامل الامتصاص وفق علاقة رياضية محددة تُستخدم لتوصيف الخصائص البصرية قرب حافة الفجوة الطاقية والتي تكتب كالاتي [10]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\vartheta}{Eu}\right) \qquad \textbf{(10-II)}$$

II-4- الخلاصة:

في هذا الفصل تم استعراض مختلف طرق تحضير المواد النانوية وأهم التقنيات المستعملة في تصنيعها، مع التركيز بشكل خاص على طريقة الصول–جل باعتبارها الطريقة المعتمدة في هذا العمل، وذلك لما تتميز به من بساطة في التحضير، انخفاض التكلفة، وإمكانية التحكم في خصائص المادة المحضّرة، كما تم التطرق إلى أهم تقنيات المعاينة والتحليل المستعملة في دراسة الخصائص البنيوية والبصرية للمواد المحضّرة، والمتمثلة في حيود الأشعة السينية (XRD) الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، والتحليل البصري بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–Vis) وتسمح هذه التقنيات بالحصول على معلومات دقيقة حول البنية البلورية، الروابط الكيميائية، والخصائص البصرية للمادة، مما يساهم في تفسير النتائج التجريبية وفهم تأثير شروط التحضير على خصائص أكسيد النيكل المحضّر.

مراجع الفصل الثاني

[1] Z. Wang, "Novel Sol-Gel Synthesis and Characterization of Oxide Nanopowders for Solid Oxide Fuel Cells", Doctoral Dissertation, University of Leeds, United Kingdom, 2012.

[2] خ. قنبرواي و أ. سليمان، "دراسة الخصائص الضوئية لأفلام ZnS وحساب عرض المجال المحصور للانتقالات الإلكترونية لها"، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد 36، العدد 5، 2014.

[3] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium", Thèse de Doctorat en Sciences, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2012.

[4]ت. دنيازاد، "تحضير ودراسة الخصائص الضوئية والبنيوية والكهربائية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالمغنيزيوم بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2024.

[5] ب. ليلى، "تحضير وتوصيف أغشية رقيقة نانوية البنية من أجل تطبيقات كهروضوئية"، أطروحة دكتوراه، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2025.

[6]ل. يسرى و س. ا. فاطمة الزهراء، "دراسة تأثير سمك الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر، بسكرة، الجزائر، 2022.

[7]ع. سارة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد والموضع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر، قسم الفيزياء، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2016.

[8] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2009.

[9]الع ،مريم، "دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.

[10] ش. خديجة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة بـ (La)والمرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2016.

[11]س. ليلى، "تحديد خصائص أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد"(Fe) ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2016.

[12] ف. مناصري و م. خلاوي، "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO)تحت تأثير حجم المذيب (ماء ثنائي التقطير)"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2017.

[13] F. Zeribi, "Elaboration and Characterization of Titanium Dioxide Thin Films by Sol-Gel (Spin-Coating) Process for Photovoltaic Applications", Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah, Ouargla, Algérie, 2023.

[14] I. Grabsi, "Élaboration et caractérisation des nanopoudres d'oxyde de fer par voie sol-gel", Thèse de Doctorat LMD, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, 2022.

[15] K. Zhouri, "Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-Gel", Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie, 2014.

[16] S. Lahiry, "SOL-GEL: A Simple Method of Thin Film Deposition and Nano-Particle Growth", Physics Education, Jan.–Mar. 2025.

[17] A. Boumezoued, "Étude et préparation par Sol-Gel de nanomatériaux à base d'oxydes semiconducteurs et leurs applications", Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, 2020.

[18] C. Gualtieri, M. L. Gualtieri, D. Grollino et al., "X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials", Crystals, vol. 6, no. 8, p. 87, 2016.

[19]ع. حيزية، "دراسة الخصائص البنية للمركب $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ عند $x = 0.25–0.30$"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2018.

[20] ش. شيماء و د. دعاء، "استخدام أكسيد القصدير SnO_2 الناقل الشفاف كموّجه للأشعة تحت الحمراء"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2023.

[21]ع. عمیار، "تحضير ودراسة خصائص أغشية رقيقة لبعض الأكاسيد ثنائية التركيب صالحة التطبيق في مجال الإلكترونيات الضوئية"، أطروحة دكتوراه، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2024.

[22]أ. ع. أحمد، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة"$Cd_{1-x}Cr_xO$ ، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2014.

[23]إ. بالطيب، "دراسة الخواص البنيوية والمورفولوجية والضوئية لأغشية أكسيد الزنك المطعمة بالنيكل بتقنية رذاذ الانحلال الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2019.

[24]ن. علي الصادق و س. ضياء الدين، "دراسة الخصائص الكيميائية للمعادن الموجودة في مادة الرمل بمنطقة الوادي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمة لخضر، الوادي، الجزائر، 2018.

[25]س. مروة و ح. فردوس، "تحضير ومعاينة الأغشية الرقيقة متعددة الطبقات ($ZnO–Ag/SnO_2$) واختبار فعاليتها بتقنية التحفيز الضوئي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر، 2023.

[26] F. A. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, USA, 1997.

[27] A. Elkali, "Étude de l'effet du fluor sur les propriétés optoélectroniques des couches minces de SnO_2 déposées par spray pyrolyse", Mémoire de Master Académique, Université Mohamed Boudiaf, M'Sila, Algérie, 2021.

[28] D. Wojcieszak *et al*., "Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Nanocrystalline TiO_2:Tb Thin Films", *Journal of Nano Research*, vols. 18–19, pp. 187–193, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.18-19.187

الفصل الثالث

العمل التجريبي وتحليل النتائج

III الفصل الثالث: العمل التجريبي وتحليل النتائج

III -1- مقدمة:

سنتطرق في هذا الفصل إلى العمل التجريبي الخاص بموضوع الدراسة، والمتضمن تحضير أكسيد النيكل (NiO) بطريقة الصول-جل، مع دراسة تأثير تغيير نسبة الإيثانول في المذيب (الماء) على الخصائص الضوئية والبنيوية للمادة، حيث تم تحضير 7 عينات بنسب حجمية مختلفة من الإيثانول والماء تتراوح من 0% إلى 100 % .

كما سيتم التعرف على الخصائص البنيوية والضوئية للعينات المحضرة اعتمادًا على تقنيات التوصيف والتحليل التي سبق التطرق إليها في الفصل السابق، والمتمثلة في:

- حيود الأشعة السينية (XRD) .
- الأشعة تحت الحمراء (FTIR) .
- الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–Vis) .

III-2- تحضير أكسيد النيكل(NiO) :

تم تحضير أكسيد النيكل (NiO) على شكل مسحوق باستعمال طريقة الصول-جل، حيث استُعملت أسيتات النيكل رباعي الهيدرات ($Ni(CH_3COO)_2 4H_2O$) كمصدر لأيونات النيكل، وهي على شكل مسحوق أخضر كما استخدم حمض الليمون كعامل مخلب مع مزيج من الماء المقطر والايثانول كمذيب، وتعتمد هذه الطريقة على عدة عوامل أساسية، من أهمها:

- نوع وتركيز المواد الأولية .
- نوع المذيب ونسبه (الماء/الإيثانول) .
- درجة الحرارة أثناء التحضير .
- سرعة التحريك .
- ظروف المعالجة الحرارية (درجة الحرارة ومدة التلدين) .

يعتمد مبدأ طريقة الصول-جل على تفاعلات كيميائية تحدث في المحلول تؤدي إلى تكوين شبكة هلامية (Gel)، والتي تتحول بعد عمليات التجفيف والمعالجة الحرارية إلى مسحوق من أكسيد النيكل (NiO) ذو بنية بلورية محددة.

III-2- 1- الطريقة التجريبية محلول -هلام (Sol-Gel) المتبعة في تحضير العينات:

تم إنجاز تحضير عينات أكسيد النيكل (NiO) باستخدام طريقة الصول-جل على مستوى مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (Levres) بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي.

III-2-1-1 تحضير العينات (المساحيق):

❖ المواد المستعملة في تحضير العينات:

تم تحضير مسحوق أكسيد النيكل (NiO) بطريقة الصول–جل باستعمال محلول بتركيز مولي C=0.2 mol/L، مع اعتماد نسبة مولية بين حمض الليمون وأسيتات النيكل بنسبة مقدارها 1:1، أي أن عدد مولات حمض الليمون المستعملة يساوي عدد مولات أسيتات النيكل، واستُعمل مزيج من الماء المقطر مرتين والإيثانول كمذيب، مع تثبيت الحجم الكلي للمحلول عند 50mL وتغيير نسبة الإيثانول حسب كل عينة وقد حُسبت الكتل اللازمة للمواد الأولية باستعمال العلاقة:

$$m=C.\ V.M \quad (1\text{-III})$$

حيث:

m تمثل الكتلة ،و C التركيز المولي ،و M الكتلة المولية

أما المواد المستعملة وكمياتها فتُبيَّن في الجدول (III-1)

الجدول (III-1): المواد المستعملة في تحضير مسحوق أكسيد النيكل (NiO) .

المادة	الصيغة الكيميائية	الدور	الكمية المستعملة
أسيتات النيكل	$Ni\ (CH_3COO)_2.4H_2O$	مصدر أيونات النيكل	2.4884 g
حمض الليمون	$C_6H_8O_7$	عامل مخلب	2.1014 g
الماء المقطر / الإيثانول	H_2O / C_2H_5OH	مذيب	50 mL (حسب نسبة كل عينة)

❖ خطوات التحضير:

في هذا العمل، تم تحضير سبع (07) عينات من أكسيد النيكل (NiO) بطريقة الصول-جل مع تغيير نسبة الإيثانول والماء في المذيب من 0% إلى 100%، حيث تم اختيار هذه النسب لتغطية المجال الكامل من الماء النقي الى الايثانول مع التركيز على المنطقة وذلك لدراسة تأثير المذيب على الخصائص البنيوية والضوئية.

الجدول (III-2) تركيب المذيب (ماء/إيثانول) في العينات المحضرة.

العينات	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
الماء (%)	100	70	60	50	40	30	0
الايثانول (%)	0	30	40	50	60	70	100

✓ **الخطوة الأولى:** إذابة المواد الأولية

في البداية تم وزن الكميات اللازمة من أسيتات النيكل وحمض الليمون في ميزان حساس ثم إذابة أسيتات النيكل في المذيب (مزيج من الماء المقطر مرتين والإيثانول) وفق النسب الحجمية المحددة لكل عينة مع تثبيت الحجم الكلي للمذيب عند 50 ml ، اجريت عملية التحريك باستعمال مخلاط مغناطيسي عند درجة حرارة 65 C° وسرعة دوران 450 rpm لمدة 20 دقيقة إلى غاية الحصول على محلول متجانس ، بعد ذلك، أضيف حمض الليمون تدريجيًا مع الاستمرار في التحريك للحصول على محلول متجانس تماما يكتسب لونا أخضر فاتحا يدل على تكوين أيونات Ni^{2+} كما هو موضح في الشكل (III-1).

وقد لوحظ أن زمن التجانس يزداد بزيادة نسبة الإيثانول في المزيج، حيث كانت العينات ذات المحتوى المرتفع من الإيثانول أكثر بطئًا في الذوبان والتجانس، خاصة العينة المحضرة باستعمال 100% إيثانول والتي أظهرت تكتلات ملحوظة أثناء التحضير.

تحضير المواد

وزن المواد الأولية

وضعها في جهاز الرج المغناطيسي

إضافة حمض الليمون

الشكل (III-1): صور توضح مراحل تحضير المحلول.

✓ **الخطوة الثانية:** التسخين وتكوين الجل

بعد الحصول على محلول متجانس تم رفع درجة الحرارة تدريجيًا كل 10 دقائق نرفع الحرارة 10C° الى غاية الوصول إلى حوالي 130 C° مع الاستمرار في التحريك، وذلك لتحفيز تفاعلات الصول-جل وتكوين الجل، ثم تُرك المحلول في هذه الظروف لمدة 21 ساعة عند درجة حرارة الغرفة (25C°) لضمان إزالة الرطوبة وبقايا المذيب بشكل كامل إلى غاية تبخر المذيب وتشكّل جل (هلام) متماسك ذو لون اخضر داكن، كما هو موضع في الشكل (III-2).

تشكل الهلام

الشكل (III-2): صورة توضح تشكل الهلام.

✓ **الخطوة الثالثة:** الحرق الاولي والطحن.

بعد تجفيف الجل تم إجراء عملية الحرق الأولي عند درجة حرارة 350 C° لمدة 20 دقيقة لجميع العينات حتى يتغير لونها الى الاخضر داكن مائل الى البني كما يوضحه الشكل (III-3)، وذلك بهدف إزالة بقايا المواد العضوية وتحويل الجل إلى مادة صلبة، بعد ذلك، تم طحن المسحوق الناتج باستعمال هاون ومدقة خزفيين للحصول على مسحوق ناعم ومتجانس، وقد اكتسبت المساحيق بعد الطحن لونًا أخضر كما هو موضح في الشكل (III-3).

الحرق الاولي عند درجة 350°

شكل العينة بعد الحرق الأولي

طحن العينة في الهاون

الشكل (III-3): صور توضح عملية الحرق الاولي والطحن.

بعد عملية الحرق الأولي والطحن، تم الحصول على مساحيق ذات لون أخضر بدرجات متفاوتة كما هو موضح في الشكل (III-4) وقد لوحظ أن شدة اللون الأخضر تزداد تدريجيًا مع زيادة نسبة الإيثانول المستعملة في التحضير، حيث أصبحت المساحيق أكثر قتامة عند النسب المرتفعة من الإيثانول، في حين أظهرت العينة المحضرة باستعمال إيثانول نقي (100%) لونًا أسود الداكن.

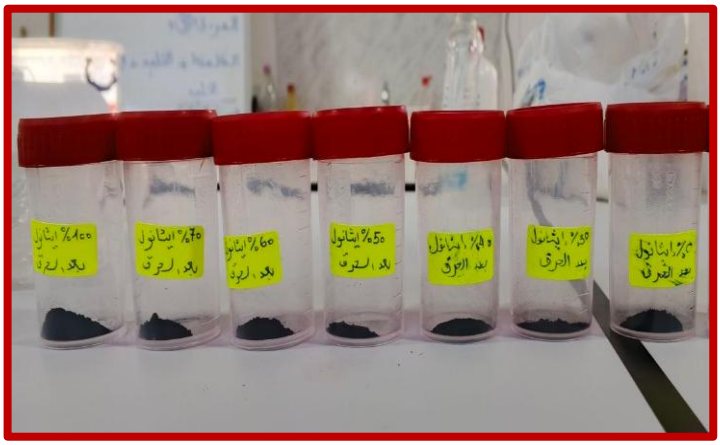
الشكل (III-4): صورة العينات المتحصل عليها بعد عملية الطحن.

✓ **الخطوة الرابعة:** المعالجة الحرارية

في المرحلة الأخيرة وضعت المساحيق المحضرة داخل فرن كهربائي من نوع Nabertherm، وهو فرن مخبري مخصص للمعالجات الحرارية عند درجات حرارة مرتفعة كما هو موضح في الشكل (III-5) وأُخضعت لعملية تلدين في الهواء الجوي عند درجة حرارة 500C° لمدة 5 ساعات حيث تم اختيار درجة الحرارة هذه بالاعتماد على الدراسات السابقة التي أظهرت أنها تساعد على تحسين التبلور وتشكّل طور أكسيد النيكل (NiO) مع إزالة البقايا العضوية الناتجة عن عملية التحضير بالصول–جل [1]وقد رُفعت درجة الحرارة تدريجيًا لمدة حوالي ساعة إلى أن بلغت 500C°، ثم حُفظت العينات عند هذه الدرجة طوال مدة التلدين أي 5 ساعات، بعد انتهاء العملية، تُركت العينات داخل الفرن، ثم استُخرجت في اليوم الموالي، حيث أظهرت العينات المتحصل عليها لونًا أسود داكنًا، مما يدل على تشكل مسحوق أكسيد النيكل (NiO) بصورة نهائية كما هو موضح من خلال الشكل (III-6).

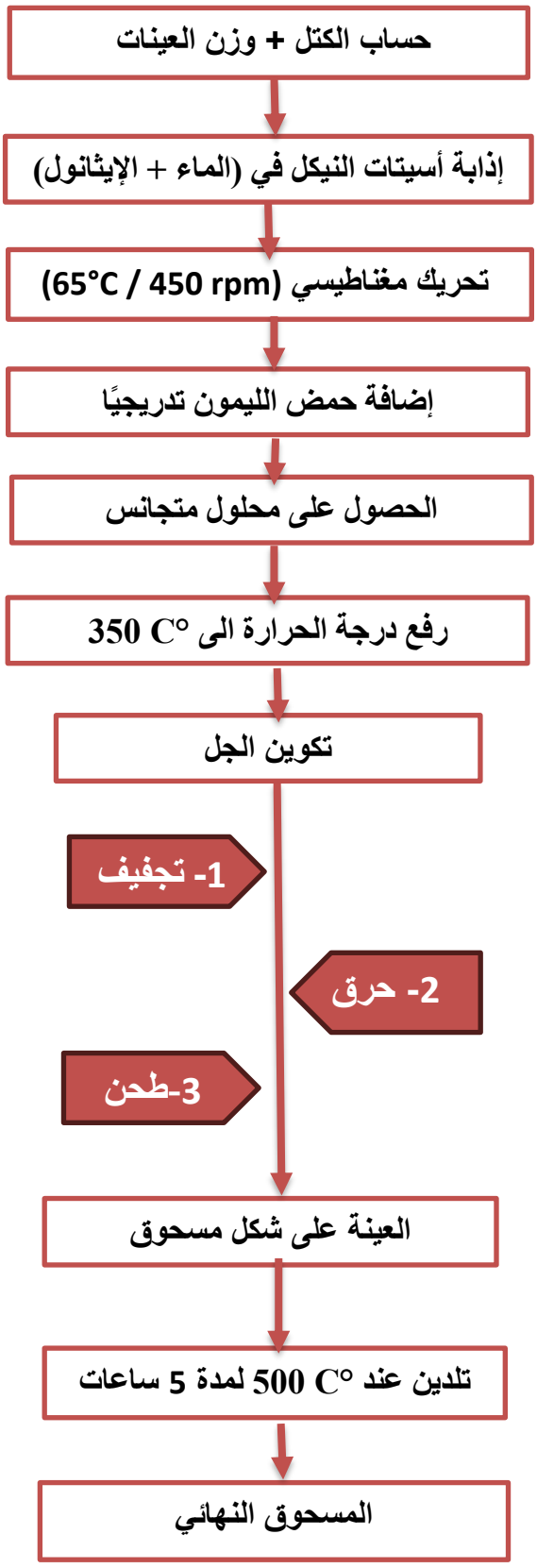
وضع العينات في الفرن

الشكل (III-5): العينات داخل الفرن



الشكل (III-6): صورة للمساحيق النهائية بعد عملية التلدين

❖ المخطط التالي يلخص جميع خطوات التحضير.



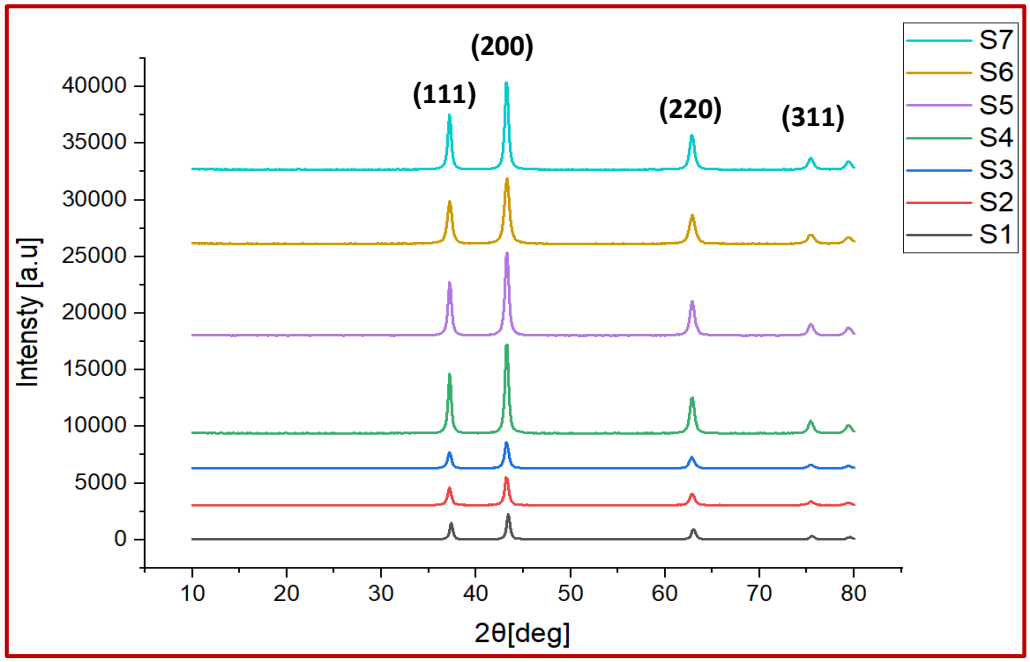
الشكل (III-7): مخطط يلخص جميع خطوات تحضير العينات.

III-3- دراسة الخصائص للعينات المحضرة:

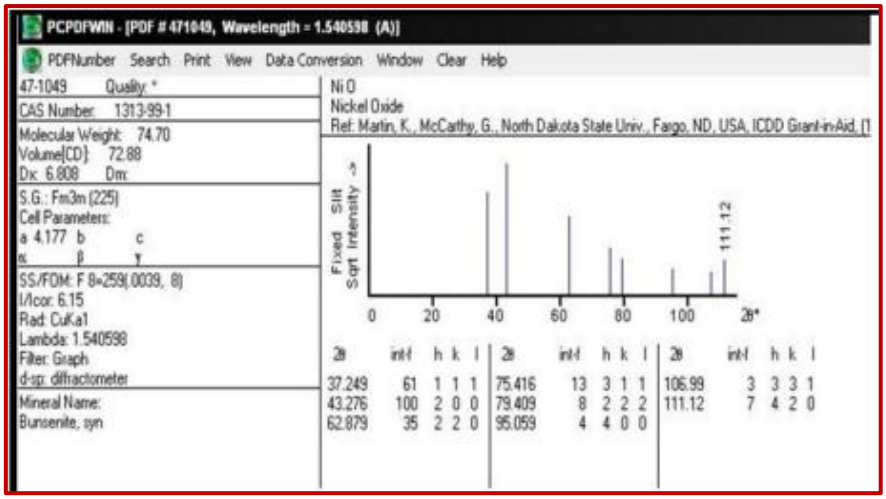
III-3-1- الخصائص البنيوية:

تمت دراسة الخصائص البنيوية للعينات المحضرة باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) بواسطة جهاز PROTO AXRD Benchtop Powder Diffraction System، والتي تُعد من أهم التقنيات المستخدمة لتحديد البنية البلورية والأطوار المتشكلة في المواد الصلبة يبين الشكل (III-8) نتائج فحص حيود الاشعة السينية لعينات أكسيد النيكل (NiO) المحضرة بنسب مختلفة من الايثانول والماء والمعالجة حراريا عند درجة حرارة 500 C° عند تحليل المنحنيات تم التعرف على مواقع القمم (Peaks) التي تظهر بشكل حاد نتيجة تداخل الاشعة السينية المنعكسة عند زوايا مختلفة (2θ) وهو ما يعكس الطبيعة البلورية للمادة ، من خلال طيف XRD المتحصل عليه يتضح أن جميع العينات متعددة التبلور، حيث تظهر قمم حيود مميزة تعود إلى أكسيد النيكل ذي التركيب المكعب متمركز الأوجه (FCC)، والمنتمي إلى المجموعة الفضائية (Fm3m) ، وذلك من خلال مطابقتها مع البطاقة القياسية الدولية (JCPDS 47-1049) ، وتظهر القمم الأساسية عند زوايا تقارب (≈37.22°، 43.27°، 63.03° و75.35°) والتي تُنسب إلى المستويات البلورية (111)، (200)، (220) و (311) على التوالي ، كما يُلاحظ أن الاتجاه البلوري (200) يمثل الاتجاه المفضل للنمو بالنسبة لمعظم العينات، وذلك من خلال شدة القمة الموافقة له مقارنة بباقي القمم ومن جهة أخرى لا يُلاحظ ظهور أطوار ثانوية إضافية في جميع العينات مما يدل على نقاوة أكسيد النيكل المحضر وعدم تشكل مركبات اخرى [2].

كذلك نلاحظ من خلال الجدول (III-4) وجود تغير واضح في شدة القمم باختلاف نسب الإيثانول، حيث سُجلت أعلى شدات للعينتين S4 وS7 خاصة عند القمة (200) مما يشير إلى تحسن درجة التبلور وزيادة انتظام الشبكة البلورية عند هذه النسب، في المقابل أظهرت العينات S1 إلى S3 شدات أقل سبيًا، وهو ما قد يُعزى إلى زيادة العيوب البنيوية أو انخفاض درجة التبلور [2].



الشكل (III-8) : انماط حيود الاشعة السينية (XRD) لعينات أكسيد النيكل (NiO) .



الشكل (III-9): البطاقة الدولية لمقياسات الخاصة بأكسيد النيكل (NiO) (JCPDS 47-1049).

III-3-1 -1- تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d) في مختلف الاتجاهات البلورية (111) (200) (220) (311) لجميع العينات المحضرة وذلك باستعمال قانون براغ وقد وجد ان قيم المسافة البينية متقاربة بين جميع العينات حيث قدرت في الاتجاه (111) بحوالي Å(2.41) وفي الاتجاه (200) بحوالي (2.09Å) اما في الاتجاه (220) فقد بلغت حوالي (1.47Å) وفي الاتجاه (311) بحوالي (1.26Å) كما هو موضح في الجدول (III-4) ومن خلال هذه النتائج نلاحظ وجود تقارب كبير في قيم المسافة بين المستويات البلورية (d) لجميع العينات مع تغيرات طفيفة تعود الى تأثير نسب الايثانول على ظروف التحضير و تم بعد ذلك حساب ثابت الشبكة (a) لعينات أكسيد النيكل (NiO)اعتمادا على العلاقة (III-1)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad \text{(2-III)}$$

حيث تم حساب قيم ثابت الشبكة a انطلاقًا من القمم البلورية المختلفة الظاهرة في مخطط حيود الأشعة السينية، ثم تم اعتماد القيمة المتوسطة لكل عينة، وقد وُجد أن قيم ثابت الشبكة لجميع العينات تتراوح تقريبًا بين $4.170A^{\circ}$ و $4.182A^{\circ}$ كما يبينه الجدول (III−3).

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ ان قيم ثابت الشبكة التجريبية متقاربة جدا مع القيمة النظرية لأكسيد النيكل والمقدرة بحوالي a_{th}=4,177Å (حسب بطاقة JCPDS) مما يؤكد تشكل البنية البلورية المكعبة ممركزة الأوجه (FCC) لأكسيد النيكل بنجاح.

كما تُظهر النتائج ايضا أن قيم ثابت الشبكة a كانت متقاربة جدًا لجميع العينات رغم اختلاف نسب الإيثانول، حيث تراوحت بين $4.17A^{\circ}$ و $4.18A^{\circ}$ ويشير هذا التقارب في قيم ثابت الشبكة إلى أن تغيير نسبة الإيثانول يؤثر على حجم الحبيبات والتشوهات دون تغيير البنية البلورية الاساسية.

III-3-1-2-القد الحبيبي:

إن للقد الحبيبي دورًا هامًا في تحديد الخصائص البنيوية والبصرية للمادة المحضّرة، وقد تم حسابه باستعمال علاقة شرر (Scherrer) المبينة في الفصل الثاني بالعلاقة (II-7) انطلاقا من معطيات حيود الأشعة السينية لكافة العينات المحضّرة، ثم اعتماد متوسط القيم المتحصل عليها للحصول على القد الحبيبي المتوسط و النتائج المحصل عليها موضحة في الجدول (III-3) .

من خلال الشكل (III–8) الذي يبيّن تغير القد الحبيبي والتشوه المتوسط بدلالة نسبة الإيثانول نلاحظ أن القيم تتغير بشكل غير منتظم مع تغيير نسبة الإيثانول، حيث سُجلت أكبر قيمة للقد الحبيبي عند العينة الخالية من الإيثانول (S1) وعند زيادة نسبة الإيثانول إلى 30% انخفض القد الحبيبي بشكل واضح ثم ارتفع مجددًا عند العينة S5 الموافقة لنسبة 60% من الإيثانول، ليعاود الانخفاض عند النسب المرتفعة من الإيثانول ويستقر نسبيًا في العينات الأخيرة.

يمكن تفسير هذا السلوك بأن تغيير نسبة الإيثانول يؤثر بشكل مباشر على آلية النمو البلوري وحركية تشكل الجسيمات أثناء عملية التحضير بطريقة الصول–جل، حيث تؤدي بعض النسب إلى تحسين التبلور وزيادة نمو البلورات، مما ينعكس في زيادة حجم البلورات المتكونة، في المقابل فإن انخفاض القد الحبيبي في بعض العينات قد يرجع إلى زيادة العيوب البنيوية والتشوهات داخل الشبكة البلورية، الأمر الذي يحد من نمو البلورات [3][4].

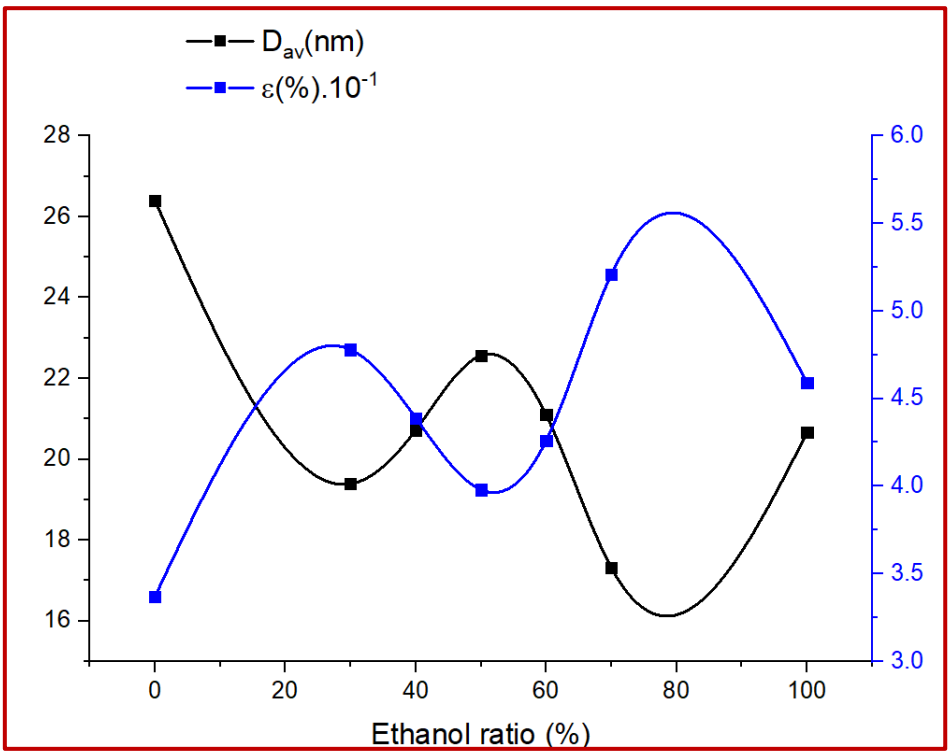
III-3-1-3-التشوه المتوسط:

التشوه المتوسط هو التشوه الحاصل في الشبكة البلورية نتيجة الإجهادات الداخلية وتم حساب التشوه المتوسط باستعمال العلاقة (II-4) المذكورة في الفصل الثاني (ε) اعتمادًا على معطيات حيود الأشعة السينية والنتائج موضحة في الجدول (III-3) نلاحظ أن قيم التشوه تختلف باختلاف نسبة الإيثانول، حيث تسجل العينات ذات القد الحبيبي الصغير قيم تشوه أكبر كما هو موضح في الشكل (III-8)، وهو ما يدل على وجود إجهادات داخلية وتشوهات في الشبكة البلورية، في المقابل فإن العينات التي تمتلك قدًا حبيبيًا أكبر تُظهر قيماً أقل للتشوه، مما يعكس تحسن ترتيب البنية البلورية [5].

يوضح الجدول (III-3) والشكل (III-10) وجود علاقة عكسية بين القد الحبيبي (D) والتشوه المتوسط(ε) ، حيث تزداد قيم التشوه عند العينات ذات القد الحبيبي الصغير وتنخفض عند زيادة القد الحبيبي، فقد سجلت العينة S6 أصغر قد حبيبي (17.31 nm) وأعلى قيمة للتشوه المتوسط (5.21×10^{-1})، في حين سجلت العينة S1 أكبر قد حبيبي (26.40 nm) وأدنى قيمة للتشوه (3.36×10^{-1})، ويُعزى ذلك إلى أن تصغير حجم البلورات يؤدي إلى زيادة حدود الحبيبات والعيوب البلورية داخل الشبكة، مما يرفع من قيمة التشوه المتوسط.

جدول (3-III): قيم القد الحبيبي (D)، والتشوه المتوسط (ε)، لعينات (NiO).

العينة	نسبة الإيثانول(%)	القد الحبيبي D (nm)	التشوه المتوسط $\varepsilon \times 10^{-1}$(%)
S1	0	26,40	3.36
S2	30	19,39	4.78
S3	40	20,72	4.39
S4	50	22,56	3.98
S5	60	21,10	4.26
S6	70	17,31	5.21
S7	100	20,66	4.59



الشكل (10-III): تغير القد الحبيبي والتشوه المتوسط بدلالة نسبة الإيثانول.

الجدول (III-4): قيم مواضع القمم البلورية 2θ، ثابت الشبكة، العرض النصفي FWHM، والمسافة البينية d- spacing لعينات أكسيد (NiO).

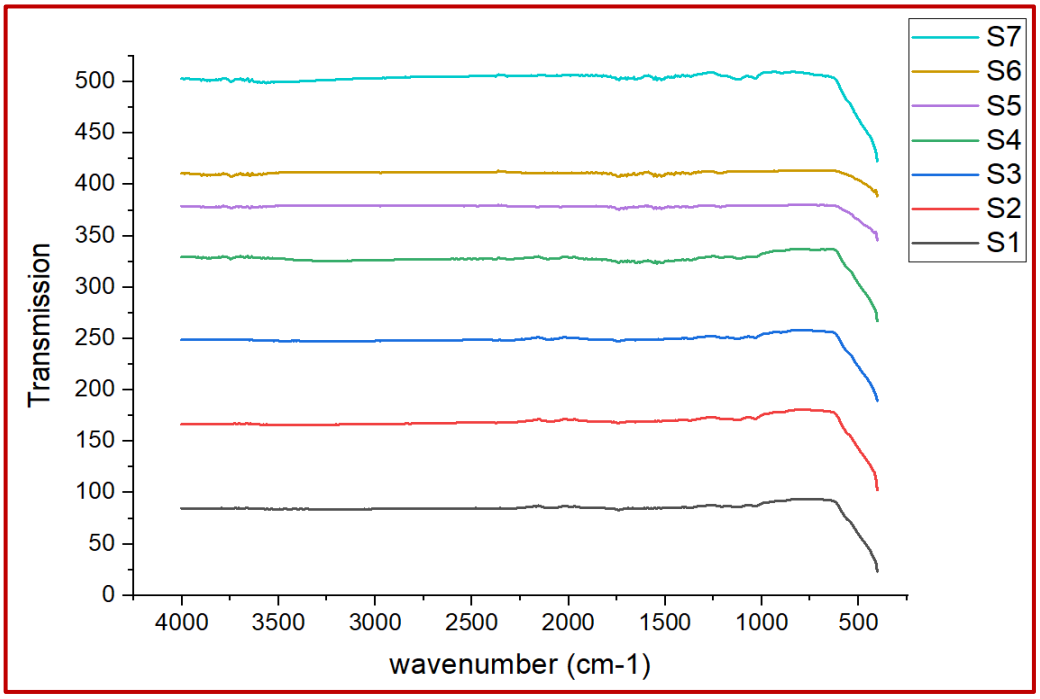
d-spacing (Å)	FWHM (β°)	hkl	a(A°)	2θ (°)	العينة
.....	.....	(111)	4.177	**37.24**	**NiO(JCPDS47-1049)**
.....	.....	(200)		43.27	
.....	.....	(220)		62.87	
.....	.....	(311)		75.416	
2.4053	0.3247	(111)	4.170	37.38	S1
2.0840	0.3247	(200)		43.24	
1.4753	0.4330	(220)		63.00	
1.2584	0.5412	(311)		75.56	
2.4166	0.5314	(111)	4.179	37.20	S2
2.0921	0.5314	(200)		43.24	
1.4779	0.5314	(220)		62.88	
1.2603	0.5314	(311)		75.42	
2.4160	0.4212	(111)	4.181	37.21	S3
2.0917	0.5264	(200)		43.25	
1.4787	0.5264	(220)		62.84	
1.2602	0.5264	(311)		75.43	
2.41625	0.3336	(111)	4.182	37.2126	S4
2.09152	0.4448	(200)		43.2588	
1.47808	0.5560	(220)		62.8764	
1.26039	0.5560	(311)		75.4203	
2.41533	0.4369	(111)	4.180	37.2273	S5
2.09069	0.4369	(200)		43.2767	
1.47796	0.5461	(220)		62.8824	
1.26027	0.5461	(311)		75.4286	
2.41530	0.5412	(111)		37.2278	S6

2.09090	0.5412	(200)	4.180	43.2722	
1.47770	0.6494	(220)		62.8945	
1.26063	0.6494	(311)		75.4029	
2.41696	0.5314	(111)	4.182	37.2012	S7
2.09205	0.5314	(200)		43.2473	
1.47847	0.4251	(220)		62.8583	
1.26024	0.5314	(311)		75.4304	

III-2-3 - مطيافية الاشعة تحت الحمراء:

تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) باستعمال جهاز Cary 630 FTIR التابع لشركة Agilent Technologies في مجال الأعداد الموجية($400–4000\ cm^{-1}$) ، وذلك باستخدام تقنية الانعكاس الكلي الموهَّن (ATR: Attenuated Total Reflectance) حيث يميز كل عدد موجي ممتص نوعًا معينًا من اهتزاز الروابط الكيميائية، مما يسمح بالتعرف على المجموعات الوظيفية والروابط الكيميائية الموجودة في العينات، وخاصة رابطة ((Ni-O)) المميزة لأكسيد النيكل.

يبين الشكل (**III-11**) طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينات أكسيد النيكل (NiO) المحضرة ضمن المجال العددي($400–4000\ cm^{-1}$) .



الشكل (III-11): طيف الاشعة تحت الحمراء بدلالة العدد الموجي لعينات أكسيد النيكل (NiO).

الجدول (III-5): المجال الطيفي لعينات اكسيد النيكل (NiO) .

FTIR		
موضع الروابط (cm^{-1})	**تعينات**	**المواضع في اعمال اخرى (cm^{-1})**
500	Ni–O اهتزازات التمدد للرابطة	[6] 400-500

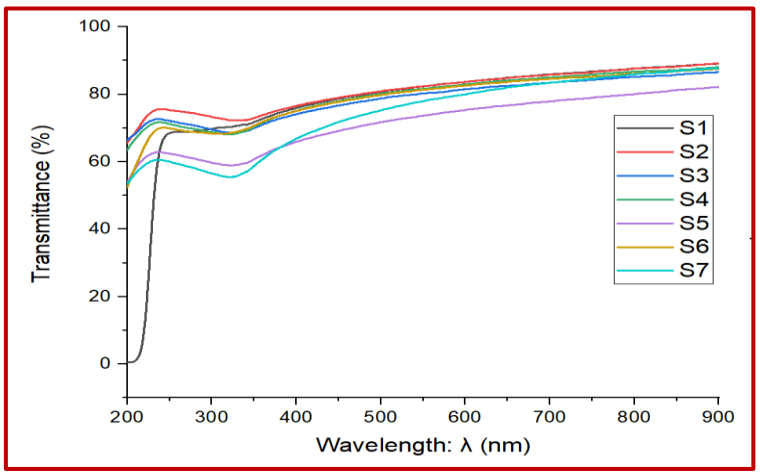
تظهر النتائج من خلال الشكل (III-9) والجدول (III-5) وجود حزمة امتصاص عند $500cm^{-1}$ تنسب الى الاهتزازات التمددية لرابطة Ni-O، مما يؤكد تشكل أكسيد النيكل في جميع العينات المحضرة، كما ان اتساع هذه الحزمة يشير الى ان الجسيمات المتشكلة ذات طبيعة نانونية [5].

III-3-3 - الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية لمسحوق أكسيد النيكل (NiO) على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية(UV–Vis) ، حيث تم إجراء القياسات باستعمال جهاز UV-1900i UV-Vis Spectrophotometer، وهو جهاز يسمح بدراسة تفاعل المادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي في مجالي الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، مما يتيح تحديد الخصائص البصرية المختلفة للمواد ، ولإجراء القياسات، تم تحضير العينات في صورة مناسبة للتحليل الطيفي ثم وضعها في حاملة العينة الخاصة بالجهاز لإجراء القياسات ضمن المجال الطيفي المدروس، وتسمح هذه التقنية بدراسة عدد من الخصائص البصرية المهمة مثل النفاذية، الامتصاصية، الفاصل الطاقي، وطاقة أورباخ.

III-3-3- 1-النفاذية (T):

تمت دراسة قياسات النفاذية لعينات NiO المحضرة بنسب مختلفة من الإيثانول (0%، 30%، 40%، 50%، 60%، 70%، 100%)، وذلك في مجال الأطوال الموجية(200–900 nm) ، كما يوضحه الشكل(III-12) .



الشكل (III-12): منحنى تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي لعينات أكسيد النيكل(NiO) .

من خلال البيان المتحصل عليه لمنحنيات النفاذية بدلالة الطول الموجي نلاحظ أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع العينات المحضرة.، كما توضح النتائج أن قيم النفاذية تكون منخفضة في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية ضمن المجال(300–350 nm) نتيجة الامتصاص القوي في هذه المنطقة في المجال المرئي (400–700nm) تستمر قيم النفاذية في الارتفاع التدريجي لجميع العينات لتصل إلى قيم مرتفعة ومستقرة نسبيًا، حيث تتراوح تقريبًا بين (≈80–90%) عند الأطوال الموجية الكبيرة .(700–900 nm) كما تُظهر النتائج وجود فروقات واضحة بين العينات، إذ تسجّل العينة S2 أعلى نفاذية مقارنة بباقي العينات، تليها العينات S3 و S4 بقيم متقاربة ،كما تدل قيم النفاذية المرتفعة المسجلة في المجال المرئي (80–90%) على تمتع عينات أكسيد النيكل المحضرة بدرجة جيدة من الشفافية البصرية، خاصة بالنسبة للعينة S2 التي سجلت أعلى نفاذية، مما يجعلها أكثر ملاءمة للتطبيقات البصرية والإلكترونية التي تتطلب مواد شفافة .

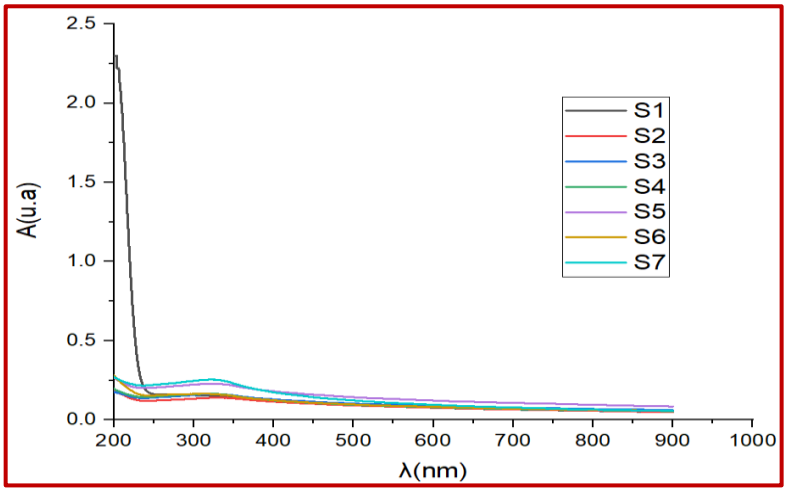
يرجع انخفاض النفاذية عند الأطوال الموجية القصيرة إلى ارتفاع الامتصاص، حيث تكون طاقة الفوتونات قريبة من حافة الامتصاص الأساسي (فجوة الطاقة الممنوعة) لأكسيد النيكل، بينما عند الأطوال الموجية الطويلة تصبح طاقة الفوتونات أقل من هذه الحافة، مما يؤدي إلى انخفاض الامتصاص وزيادة النفاذية.[7]

III-3-3-2-الامتصاصية (A) :

تم حساب الامتصاصية في مجال الأطوال الموجية (200-900 nm) لجميع العينات المحضرة بالعلاقة

$$A = \log(1/T) \qquad (3\text{-III})$$

يوضح الشكل (13-III) منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لعينات أكسيد النيكل (NiO)المحضرة بنسب مختلفة من الإيثانول (0%، 30%، 40%، 50%، 60%، 70%، 100%)

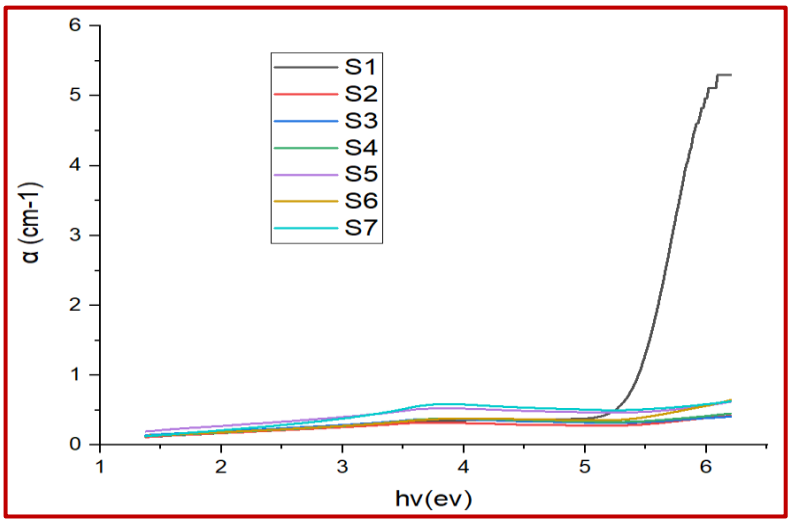


الشكل (13-III): منحنى تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لعينات أكسيد النيكل (NiO) .

تُظهر النتائج أن الامتصاصية تتناقص تدريجياً مع زيادة الطول الموجي لجميع العينات المحضّرة، حيث تعطي الأطوال الموجية القصيرة طاقة عالية تسمح بإثارة الإلكترونات ونقلها من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، وهو ما يفسر القيم المرتفعة للامتصاصية في هذا المجال ، ومع زيادة الطول الموجي، تنخفض طاقة الفوتونات الساقطة، فلا تعود قادرة على تهييج الإلكترونات، مما يؤدي إلى انخفاض قيم الامتصاصية وذلك لأن طاقة الفوتون تصبح أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل، وهو ما ينسجم مع العلاقة العكسية بين الطول الموجي وطاقة الفوتون[8] ومن خلال المقارنة بين العينات، نلاحظ أن العينة S1 تُسجّل أعلى امتصاصية خاصة في المجال فوق البنفسجي و يمكن تفسير الارتفاع الملحوظ في الامتصاصية بالنسبة للعينة S1 بامتلاكها أكبر قد حبيبي مقارنة بباقي العينات، حيث تؤدي زيادة حجم البلورات إلى تعزيز التفاعل بين المادة والإشعاع الساقط وتقليل تأثير حدود الحبيبات، مما يساهم في زيادة امتصاص الضوء. وقد أشارت بعض الدراسات إلى أن الخصائص البصرية لأكسيد النيكل تتأثر بشكل مباشر بالقد الحبيبي والتغيرات البنيوية المصاحبة له، مما يدل على ارتفاع الامتصاص فيها [9] ، في حين تُظهر العينة S2 أدنى قيم للامتصاصية مقارنة بباقي العينات، تليها العينات S3 و S4 و S6 بقيم متقاربة ومنخفضة نسبيًا. أما العينات S5 و S7 فتُظهر سلوكًا متوسطًا.

III-3-3-3 - معامل الامتصاص:

تم حساب قيم معامل الامتصاص لجميع عينات أكسيد النيكل (NiO) المحضرة وفق العلاقة (1-II) وأخذ السمك d=1cm، و رسم منحنيات تغيرات معامل الامتصاص (α) بدلالة طاقة الفوتون (hν) كما يوضحه الشكل (14-III) ، فمن خلال الشكل نلاحظ أن معامل الامتصاص α لعينات أكسيد النيكل المحضّرة بنسب مختلفة من الايثانول يبقى ضعيفًا نسبيًا عند الطاقات المنخفضة، ثم يبدأ بالازدياد تدريجيًا مع زيادة طاقة الفوتون (hν) ، ويظهر هذا الارتفاع بشكل أوضح بالقرب من حافة الامتصاص، وهو سلوك مميز لأشباه الموصلات ذات فجوة الطاقة الواسعة، حيث تصبح طاقة الفوتونات كافية لإحداث انتقالات إلكترونية من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل [10] ، كما تُظهر العينة S1 امتصاصًا أعلى مقارنة بباقي العينات عند الطاقات المرتفعة، مما يدل على زيادة الانتقالات الإلكترونية في هذه المنطقة ، أما بقية العينات فتُظهر سلوكًا متقاربًا مع اختلافات طفيفة في شدة الامتصاص.

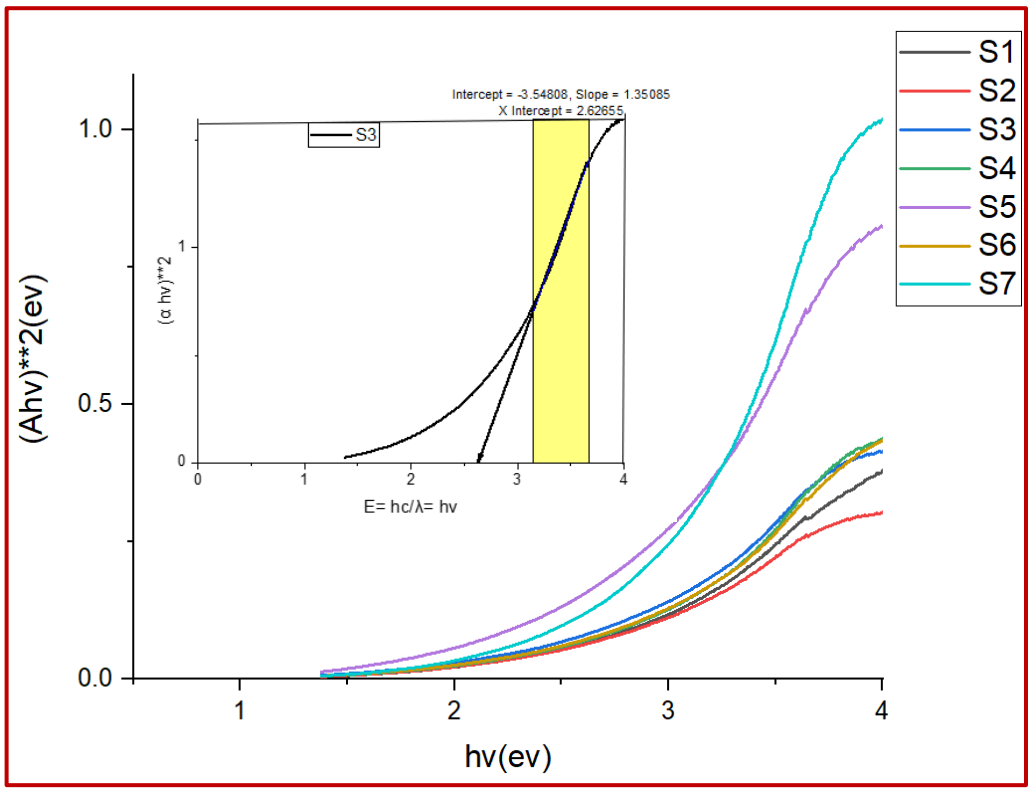


الشكل (III-14): منحنى تغيرات معامل الامتصاص بدلالة (hν) لعينات أكسيد النيكل (NiO).

III-3-3-4- الفاصل الطاقي:

تم حساب قيم الفاصل الطاقي لعينات أكسيد النيكل (NiO) المحضرة اعتمادًا على أطياف الامتصاص البصري المتحصل عليها من قياسات UV–Visible بالاعتماد على علاقة تاوك ، وبالاعتماد على الدراسات السابقة التي تشير إلى أن أكسيد النيكل يمتلك انتقالًا بصريًا مباشرًا مسموحًا (Direct Allowed Transition)، تم اعتماد القيمة n=1/2 وعليه تم رسم المنحنيات الممثلة لتغير $(Ahν)^2$بدلالة طاقة الفوتون (hν) بعد ذلك تم تحديد الجزء الخطي القريب من حافة الامتصاص الأساسية و استخراج قيم الفاصل الطاقي من نقطة تقاطع المماس مع محور طاقة الفوتون (hν) ، و يوضح الشكل (III-15) منحنيات تغيرات $(Ahν)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hν) لعينات أكسيد النيكل (NiO) المحضرة ، بينما يلخص الجدول (III-6) قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها لجميع العينات المدروسة .

حيث أظهرت النتائج أن قيم فجوة الطاقة (Eg) لعينات أكسيد النيكل المحضرة تتراوح بين 2.60) eV - 2.87)، مع تسجيل أعلى قيمة للعينة S7 وأدنى قيمة للعينة S2. ويُعزى هذا التغير إلى تأثير نسبة الإيثانول على البنية البلورية والعيوب داخل المادة. كما أن القيم المتحصل عليها أقل من القيم النظرية لأكسيد النيكل النقي (3.6–4.0 eV)، وهو ما قد يرجع إلى وجود عيوب بنيوية وحالات طاقية موضعية داخل فجوة الطاقة، إضافة إلى طبيعة العينات المستعملة.



الشكل (III-15): منحنيات تغيرات $(Ahν)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hν) لعينات أكسيد النيكل (NiO)

III-3-3-5-طاقة أور باخ:

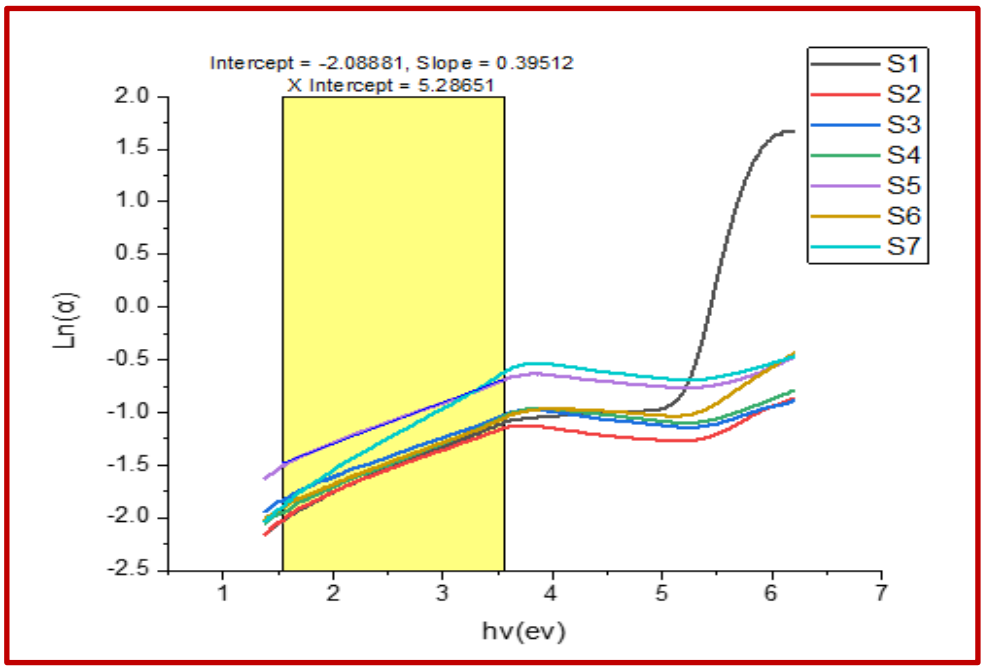
تم تحديد قيمة طاقة أور باخ انطلاقا من رسم منحنيات تغير Ln(α) بدلالة طاقة الفوتون (hν) للعينات المحضرة كما موضح في الشكل (III-16)، حيث طاقة أور باخ (Eu) تمثل مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحنى بجوار حافة الامتصاص وفق العلاقة التالية:

$$Eu = \frac{1}{m} \qquad (4\text{-III})$$

حيث:

- **Eu :** طاقة أور باخ .
- **m:** ميل الجزء الخطي من المنحنى .

تظهر النتائج المبينة في الجدول (III-6) أن قيم طاقة أورباخ (Eu) لعينات أكسيد النيكل المحضّرة بنسب مختلفة من الإيثانول تتراوح بين 1.77 ev و2.76 eV، حيث سجلت أعلى قيمة لطاقة أورباخ للعينة S3 في حين سُجلت أدنى قيمة للعينة S7 كما تُظهر بقية العينات قيماً متقاربة نسبيًا.

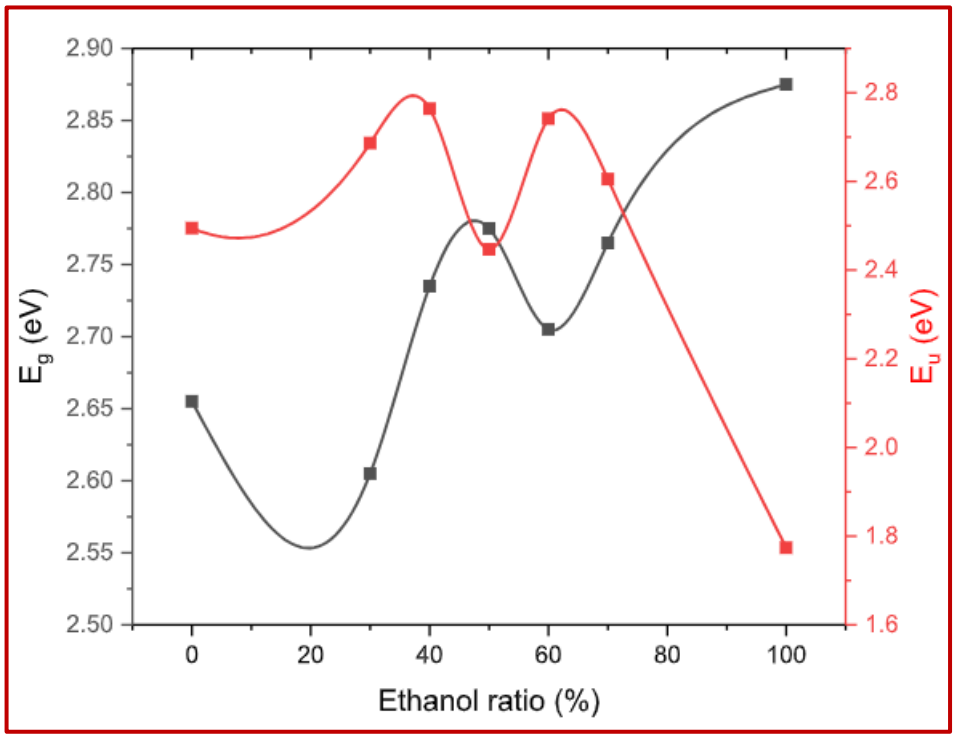


الشكل (III- 16): منحنى تغيرات Ln(α)بدلالة طاقة الفوتون (hν).

الجدول (III-6): قيم الفاصل الطاقي وقيم طاقة اورباخ ومعامل الخمود لعينات أكسيد النيكل (NiO).

S7	S6	S5	S4	S3	S2	S1	العينة
2.87	2.76	2.70	2.77	2.73	2.60	2.65	Eg (ev)
1.77	2.60	2.74	2.44	2.76	2.68	2.49	Eu(ev)
0.258	0.282	0.292	0.303	0.294	0.295	0.343	K

من خلال الجدول (6-III) نلاحظ أن قيم فجوة الطاقة (Eg) وطاقة أورباخ (Eu) تتغير بشكل غير منتظم باختلاف نسبة الإيثانول، ويُعزى ذلك إلى تأثير الإيثانول على درجة التبلور والعيوب البنيوية داخل المادة ، حيث تؤدي بعض نسب الإيثانول إلى تحسين انتظام الشبكة البلورية وتقليل العيوب، مما يساهم في ارتفاع قيم (Eg) وانخفاض (Eu) ، بينما تؤدي نسب أخرى إلى زيادة الاضطراب البنيوي والمستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة، وهو ما ينعكس في انخفاض (Eg) وارتفاع (Eu) [11]،كما تُظهر النتائج وجود علاقة عكسية بين فجوة الطاقة وطاقة أورباخ والموضحة فب الشكل (17-III) ، إذ ترتبط زيادة (Eu) عادة بزيادة العيوب البنيوية داخل الشبكة البلورية [10] .



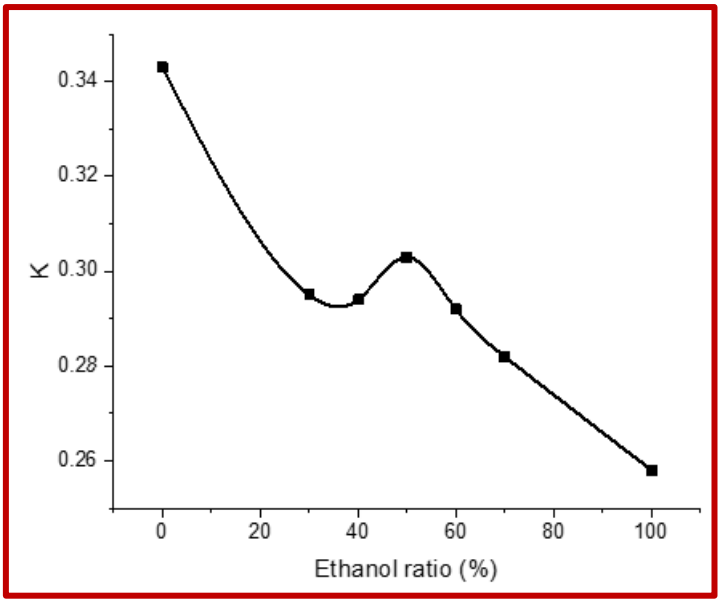
الشكل (III-17) : تغير فجوة الطاقة (Eg) وطاقة أورباخ (Eu) بدلالة نسبة الإيثانول.

III-3-3-6-معامل الخمود K:

معامل الخمود Kهو مقياس لقدرة المادة على امتصاص الضوء وتشتيته عند مروره خلالها، تم حساب معامل الخمود لعينات أكسيد النيكل (NiO) المحضرة بنسب مختلفة من الإيثانول وفق العلاقة (4-III) والشكل (18-III) يوضح تغيرات معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لعينات أكسيد النيكل (NiO) المحضرة.

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (5\text{-III})$$

حيث α هو معامل الامتصاص، وλ هو الطول الموجي. ولضمان المقارنة بين العينات، تم حساب K عند طاقة محددة تتوافق مع فجوة الطاقة البصرية Eg لكل عينة (أي عند حافة الامتصاص الأساسية) يظهر الجدول (6-III) النتائج المحصل عليها



الشكل (18-III): تغيرات معامل الخمود عند حافة الامتصاص للعينات بدلالة نسبة الايثانول.

يُظهر المنحنى**(6-III)** تغيرات معامل الخمود K بدلالة نسبة الإيثانول. يلاحظ انخفاضاً حاداً في K من 0.343 (S1) إلى 0.294 (S2) عند إضافة 30% إيثانول، مما يعكس تحسناً ملحوظاً في الشفافية نتيجة تباطؤ تبخر الماء وتشكل حبيبات أكثر انتظاماً.

عند النسبة 50% (S4)، تسجل K قيمة قصوى محلية (0.303) رغم أن التشوه البلوري ε هو الأقل (1.97×10^{-3}). يُعزى هذا التناقض إلى أن K يقيس الامتصاص الكلي (داخلي + سطحي + حدودي)، بينما ε يقيس الاضطراب الداخلي فقط عند 50%، يكون السطح أكثر خشونة أو المسامية مختلفة، مما يزيد من التشتت الضوئي رغم انتظام الشبكة الداخلية.

أخيراً، ينخفض K تدريجياً من 0.303 (S4) إلى 0.258 (S7) مع زيادة الإيثانول، مما يؤكد أن الإيثانول النقي يُنتج مساحق أكثر شفافية بفضل تشكل حبيبات أصغر وأكثر تماسكاً مع سطح أكثر سلاسة".

III-4-الخلاصة:

في هذا الفصل تم عرض الجانب التجريبي الخاص بتحضير مسحوق أكسيد النيكل (NiO) بطريقة الصول–جل باستعمال نسب مختلفة من الإيثانول مع الماء المقطر مرتين، حيث أظهرت النتائج أن نسبة الإيثانول تؤثر بشكل واضح على الخصائص البنيوية والبصرية للمادة المحضّرة، ومن خلال تحليل نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) تبين أن جميع العينات تمتلك بنية بلورية مكعبة ممركزة الأوجه (FCC) مع اتجاه نمو مفضل وفق المستوى البلوري (200)، كما لوحظ تغير في شدة القمم والعرض النصفي (FWHM) باختلاف نسب الإيثانول حيث العينة S4 هي الأعلى شدة ، مما يعكس تأثيره المباشر على درجة التبلور والقد الحبيبي والتشوهات داخل الشبكة البلورية. كما أكدت نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) تشكل رابطة (Ni–O) المميزة لأكسيد النيكل ونجاح عملية التحضير.

أما بالنسبة للخصائص البصرية، فقد أظهرت نتائج التحليل الطيفي (UV–Vis) اختلافًا واضحًا في سلوك النفاذية والامتصاصية وفجوة الطاقة البصرية وطاقة أورباخ باختلاف نسبة الإيثانول، حيث سجلت العينة S2 أعلى قيم للنفاذية وأدنى قيم للامتصاصية مقارنة بباقي العينات، في حين أظهرت العينة S1أعلى امتصاصية كما بينت النتائج أن قيم فجوة الطاقة البصرية تراوحت بين eV (2.60-2.87) ،حيث سُجلت أعلى قيمة للعينة S7 وأدنى قيمة للعينة S2 كذلك أظهرت النتائج وجود علاقة عكسية بين فجوة الطاقة وطاقة أورباخ، مما يعكس تأثير العيوب البنيوية والحالات الطاقية الموضعية على السلوك البصري للعينات المحضرة، وتؤكد هذه النتائج أن نسبة الإيثانول تؤثر بشكل مباشر على الخصائص البصرية لأكسيد النيكل المحضر بطريقة الصول–جل.

مراجع الفصل الثالث

[1] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Shipochka and P. Vitanov, "Nickel Oxide Films Deposited by Sol-Gel Method: Effect of Annealing Temperature on Structural, Optical, and Electrical Properties", *Materials*, vol. 15, no. 5, p. 1742, 2022, doi: 10.3390/ma15051742.

[2] N. Talebian and M. Kheiri, "Sol-Gel Derived Nanostructured Nickel Oxide Films: Effect of Solvent on Crystallographic Orientations", *Solid State Sciences*, vol. 27, pp. 79–83, 2014, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.11.010.

[3] M. F. Attia, "Effect of Annealing and Thickness on Some Physical Characteristics of ZnO Films", *Journal of Materials Science Research and Reviews*, vol. 2, no. 2, pp. 176–183, 2019.

[4] M. F. A. Alias et al., "Investigation the Effect of Thickness on the Structural and Optical Properties of Nano ZnO Films Prepared by D.C. Magnetron Sputtering", *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM)*, vol. 2, no. 7, 2013.

[5] Z. A. Kamil and T. M. Al-Saadi, "Study the Effect of Manganese Ions Doping on the Size-Strain of SnO_2 Nanoparticles Using X-Ray Diffraction Data", *Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Sciences*, vol. 36, no. 3, 2023, doi: 10.30526/36.3.3052.

[6] B. K. Mohammed, M. K. A. Mohammed and D. S. Ahmed, "The Effect of Copper Doping on the Structural, Optical, and Electrical Properties of Nickel Oxide Thin Films for Optoelectronic Applications", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 99, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1007/s10971-021-05537-7.

[7]م. عيسى منصور، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO:Cu) المحضرة بطريقة APCVD"، *المجلة الأردنية للفيزياء*، المجلد 5، العدد 2، ص. 89–103، 2012.

[8] S. J. Mohammed and R. Q. Abid Al-Ameer, "Study the Doping Effect of NiO on Some of the Structural and Optical Properties of CuO Thin Films", *Journal of Diyala for Pure Sciences*, vol. 12, no. 1, pp. 60–76, 2016.

[9] S. A. Makhlouf, M. A. Kassem and M. A. Abdel-Rahim, "Crystallite Size-Dependent Optical Properties of Nanostructured NiO Films", *Open Access Materials Research*, vol. 1, no. 1, pp. 1–7, 2012.

[10] L. Dejam, J. Sabbaghzadeh, A. Ghaderi and M. Dourian, "Advanced Nano-Texture, Optical Bandgap, and Urbach Energy Analysis of NiO/Si Heterojunctions", *Scientific Reports*, vol. 13, no. 15658, pp. 1–12, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-33713-y.

[11] C. Kaiser, O. J. Sandberg, N. Zarrabi, W. Li, P. Meredith and A. Armin, "A Universal Urbach Rule for Disordered Organic Semiconductors", *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 4983, 2021, doi: 10.1038/s41467-021-24202-9.

[12] V. S. Vavilov, "Physics and Applications of Wide Band Gap Semiconductors", *Physics-Uspekhi*, vol. 37, no. 3, pp. 269–277, 1994, doi: 10.1070/PU1994v037n03ABEH000012.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

في إطار هذا العمل، تم التركيز على دراسة تأثير المذيب (الماء والإيثانول بنسب حجمية مختلفة) على الخصائص البنيوية والضوئية لمساحق أكسيد النيكل (NiO) النانوية المحضرة بطريقة Sol-Gel وقد تم تحضير سبع عينات (S1-S7) باستخدام أسيتات النيكل رباعي الهيدرات كمادة أولية، وخضعت جميعها لنفس ظروف التحضير والمعالجة الحرارية(500°C) لمدة 5 ساعات، مع تغيير نسبة المذيب فقط كمتغير رئيسي.

تكمن **مساهمة هذا العمل** في دراسة منهجية لتأثير المزيج الحجمي المتنوع من الماء والإيثانول (وليس الماء أو الإيثانول النقي فقط) على خصائص المساحق النانوية لـNiO ، مع التركيز على المنطقة الانتقالية (30-70% إيثانول) التي قد تكشف عن خصائص وسطية فريدة وهو ما لم يُدرس بشكل كافٍ سابقا حيث ركزت بعض الاعمال إما على الأغشية الرقيقة أو على المذيبات النقية.

أهم ما توصلنا إليه من نتائج نلخصه فيما يلي:

أولاً: من حيث الخصائص البنيوية

أظهرت تحليلات حيود الأشعة السينية (XRD) أن جميع العينات تتبنى البنية البلورية المكعبة (NaCl)ذات الفضاء المتماثلFm-3m ، مع الاتجاه البلوري المفضل (200) دون ظهور أي أطوار ثانوية. وتُشير قيم ثوابت الشبكة البلورية (a ≈ 4.17-4.18 Å) إلى تقارب كبير بين العينات، يُعزى إلى أن تغيير نسبة المذيب يؤثر بشكل أساسي على حجم الحبيبات والتشوهات السطحية دون تغيير البنية البلورية الأساسية لـNiO .

سُجل سلوك غير منتظم لحجم الحبيبات (D) مع تغيير نسبة المذيب، حيث تراوحت القيم المتوسطة بين 17.31 nm (S6) و26.40 nm (S1). وقد يُعزى هذا السلوك إلى التوازن المعقد بين معدل تبخر المذيب وتكوين الجل: فالماء السريع التبخر (S1) يُنتج حبيبات أكبر نتيجة التكتل السريع، بينما الإيثانول البطيء (S6, S7) يُنتج حبيبات أصغر وأكثر تماسكاً غير أن العينة S4 (50% ماء/50% إيثانول) سجلت أقل قيمة للتشوه البلوري(ε = 0.00197) ، مما يشير إلى أن التوازن الأمثل بين سرعة تبخر الماء والإيثانول يُنتج شبكة بلورية أكثر انتظاماً.

ثانياً: من حيث الخصائص الضوئية

أظهرت قياسات مطيافية UV-Vis أن النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي في النطاق المرئي (400-700 nm)، مع تسجيل العينة S2 (70% ماء/30% إيثانول) أعلى نفاذية ويُعزى ذلك إلى أن النسبة 30% إيثانول تُنتج حبيبات متوسطة الحجم بسطح أكثر سلاسة، مما يقلل من الانتثار الضوئي .أما النسب العالية من الإيثانول (S6, S7) فتُنتج حبيبات صغيرة جداً (< 20 nm) تزيد من حدود الحبيبات وتشتت الضوء، مما يُقلل النفاذية رغم صغر حجم الحبيبات.

بخصوص فجوة الطاقة البصرية (Eg)

سُجل سلوك غير منتظم لفجوة الطاقة، تتراوح قيمها بين 2.60 eV (S2) و2.87 eV (S7). وهذا الانخفاض الكبير مقارنة بالقيم النظرية للـ NiO الستوكيومتري (3.6-4.0 eV) يُعزى إلى عوامل كثيرة ومترابطة نذكر منها:

1. **وجود عيوب بنيوية كثيفة :**تُشير قيم طاقة أورباخ المرتفعة جداً (1.77-2.76 eV) إلى وجود اضطراب بنيوي كبير في الشبكة البلورية، مما يخلق مستويات طاقة موضعية داخل فجوة الطاقة ويُقلل الفجوة الظاهرة.
2. **وجود نسبة مهمة من المرحلة غير البلورية :**رغم ظهور قمم بلورية واضحة فيXRD ، إلا أن نسبة عدم التبلور- والتي لم نأتي على حسابها - قد تكون سببا في توسع حزم الطاقة.
3. **تأثير الحجم النانوي والسطحية العالية :**أحجام الحبيبات (17-26 nm) تقع في النطاق حيث تكون التأثيرات السطحية والعيوب الحدودية مهمة، مما يُساهم في تكوين مستويات طاقة داخل الفجوة.
4. **استخدام معادلة Tauc** وجدنا أن استعماله يكون مع الأغشية الرقيقة وهو يعطي نتائج جيدة بينما للمساحق قد يُدخل انحرافات نظامية فالطريقة الأكثر دقة للمساحق هي استخدام دالة كوبلكا-مونك (Kubelka-Munk)
وهو يتطلب قياس الانعكاس الانتشاري (Diffuse Reflectance) للأسف لم يسعفنا الوقت لتطبيقها.
5. **تأثير الحجم الكمومي:** يُلاحظ أن العينة S7 (100%إيثانول)سجلت أعلى قيمة لEg(2.87eV) وهو ما يتوافق مع أصغر حجم حبيبات (S6: 17.31 nm) يُقابل أعلىEg ، مع ملاحظة أن S7 لها حجم مشابه لـ (S6 (20.66 nm لكن بعيوب أقل نتيجة الاستقرارية الأعلى الناتجة عن محلول الإيثانول.

ثالثا: الصعوبات والعوائق

من أهم القيود التجريبية لهذا العمل عدم دراسة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية لمساحق NiO، وذلك لأن قياسها يتطلب تقنيات خاصة مثل قياس أربع نقاط (Four-Point Probe) على أقراص مضغوطة أو قياس هول، إضافة إلى عدم استخدام تقنيات التوصيف على المستوى النانوي مثل المجهر الإلكتروني لتحديد شكل الجسيمات كما أن درجة حرارة التلدين (500C°) قد لا تكون المثلى لتحقيق أقصى تبلور، وهو ما يستدعي دراسة منفصلة لتحديد درجة الحرارة المثلى.

رابعا: التوصيات والآفاق المستقبلية

بناءً على النتائج المستخلصة، يُوصى بما يلي:

1. **دراسة الخصائص الكهربائية :**باستخدام قياس أربع نقاط (Four-Point Probe) على أقراص مضغوطة من المساحق، أو قياس فعل هول لتحديد نوع التوصيل (p-type) وتركيز الحاملات وحركتهم وهو أمر حاسم لتقييم جدوى NiO ك TCO من النوع p .
2. **تحسين الخصائص الضوئية :**يمكن تحسين النفاذية بتقليل حجم الحبيبات إلى أقل من 20 nm مع الحفاظ على التبلور، أو بتشكيل تراكيب متعددة الطبقات (NiO/Ag/NiO) لتقليل الانعكاسات وزيادة النفاذية الصافية.
3. **دراسة تأثير درجة حرارة التلدين :**يُوصى بدراسة تأثير درجات حرارة مختلفة (400°C، °C 500، C°600، 700°C) على الخصائص البنيوية والضوئية، لتحديد درجة الحرارة المثلى التي تحقق أقصى تبلور مع أقل تشوه.
4. **التطعيم بالعناصر الأخرى :**يمكن استكشاف التطعيم بالليثيوم (Li:NiO) لتحسين التوصيل الكهربائي، أو بالنحاس (Cu:NiO) لتعديل فجوة الطاقة، أو بالكوبالت (Co:NiO) للخصائص المغناطيسية، أو بالزنك (Zn:NiO) لتحسين الشفافية.
5. **دراسة الخصائص المغناطيسية :**يُتوقع ظهور خصائص مغناطيسية فريدةلـ NiO عند أحجام أقل من 20nm ، وهو ما يفتح آفاقاً في تخزين البيانات والتطبيقات الحيوية.
6. **دراسة الخصائص السطحية :**باستخدام تقنية BET لقياس المساحة السطحية والمسامية، لأنها تؤثر بشكل مباشر على التطبيقات الكاتليزية واستشعار الغاز.
7. **استخدام دالة :Kubelka-Munk** لحساب فجوة الطاقة من بيانات الانعكاس الانتشاري للمساحق، بدلاً من معادلة Tauc المشتقة للأغشية الرقيقة.
8. **استخدام تقنيات توصيف متقدمة :**مثل TEM لتحديد شكل وحجم الجسيمات بدقة، و XPS لتحديد حالات الأكسدة (Ni^{2+} vs Ni^{3+}) والتركيبة العنصرية السطحية...

وفي الختام:

تُعد هذه الدراسة خطوة أولى نحو فهم العلاقة المعقدة بين شروط التحضير Sol-Gel والخصائص البنيوية-الضوئية لمساحق NiO النانوية. ورغم القيود المذكورة، إلا أن النتائج تكشف عن إمكانية التحكم في خصائص NiO من خلال تعديل بسيط لنسبة المذيب، وهو ما يفتح آفاقاً واعدة لتطبيقات هذه المادة في مجالات الطاقة المتجددة (الخلايا الشمسية الشفافة)، والبيئة (مستشعرات الغاز، التحفيز الضوئي)، والإلكترونيات (الأجهزة الكهرومغناطيسية). ويُوصى بشدة بمواصلة البحث في هذا المجال من خلال دراسة الخصائص الكهربائية والمغناطيسية، واستكشاف استراتيجيات التحسين المختلفة، لتعظيم إمكانات NiO كمادة وظيفية متعددة الاستخدامات في العصر النانوي.

الملخص:

يتضمن هذا العمل دراسة تأثير نسبة المذيب (ماء / ايثانول) على الخصائص البنيوية والبصرية لمسحوق أكسيد النيكل (NiO) المحضر بطريقة الصول–جل، حيث تم تحضير العينات باستعمال نسب مختلفة من الإيثانول والماء ثنائي التقطير (0%.30%.40%.50%.60%.70%.100%) مع تثبيت باقي شروط التحضير ،أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن جميع العينات المحضرة تمتلك بنية بلورية مكعبة ممركزة الأوجه (FCC) مع اتجاه نمو مفضل وفق المستوى البلوري (200) كما بينت النتائج أن نسبة الإيثانول تؤثر بشكل واضح على شدة القمم، القد الحبيبي و التشوه المتوسط ، مما يدل على تأثيرها المباشر على درجة التبلور وانتظام الشبكة البلورية،أكدت نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) تشكل رابطة (Ni–O) المميزة لأكسيد النيكل، في حين أظهرت نتائج التحليل البصري (UV–Vis) اختلافًا في اختلافًا في سلوك كل من النفاذية والامتصاصية باختلاف نسب الإيثانول، حيث تزداد النفاذية وتتراجع الامتصاصية تدريجيًا مع زيادة الطول الموجي ، كما تم حساب فجوة الطاقة البصرية باستعمال علاقة (Tauc) وأظهرت النتائج تغير قيم الفجوة الطاقية من عينة إلى أخرى تبعًا للتغيرات البنيوية والعيوب داخل المادة، كذلك بينت نتائج طاقة أورباخ (Eu) وجود تغير في العيوب البنيوية والتشوهات داخل المادة المحضرة، وقد أظهرت الدراسة أن التحكم في نسبة الإيثانول أثناء التحضير يسمح بتحسين الخصائص البنيوية والبصرية لأكسيد النيكل المحضر بطريقة الصول–جل.

الكلمات المفتاحية: أكسيد النيكل (NiO)، طريقة الصول-جل، نسبة الإيثانول، الخصائص البنيوية، الخصائص البصرية، حيود الأشعة السينية (XRD)، الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV–Vis)، طاقة اورباخ.

Abstract:

This work investigates the effect of the solvent ratio (water/ethanol) on the structural and optical properties of nickel oxide (NiO) powder synthesized by the sol–gel method. The samples were prepared using different ethanol/distilled water ratios (0%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, and 100%) while keeping all other preparation parameters constant. The X-ray diffraction (XRD) results revealed that all prepared samples possess a face-centered cubic (FCC) crystal structure with a preferred growth orientation along the (200) crystallographic plane. The results also showed that the ethanol ratio significantly affects the diffraction peak intensity, crystallite size and average strain, indicating its direct influence on the crystallinity and structural ordering of the material. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis confirmed the formation of the characteristic Ni–O bond of nickel oxide. The optical analysis (UV–Vis) showed variations in both transmittance and absorbance with changing ethanol ratios, where transmittance increased and absorbance decreased gradually with increasing wavelength. The optical band gap was determined using the Tauc relation, and the results revealed variations in the band gap values from one sample to another due to structural modifications and defects within the material. Furthermore, the Urbach energy (Eu) results indicated changes in the structural disorder and defect states of the synthesized samples. The study demonstrated that controlling the ethanol ratio during the synthesis process is an effective approach for improving the structural and optical properties of sol–gel derived nickel oxide.

Keywords: Nickel oxide (NiO), Sol–gel method, Ethanol ratio, Structural properties, Optical properties, X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet–Visible spectroscopy (UV–Vis), Urbach energy.

.