

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة



مذكرة ماستر

فيزياء المواد مكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالبين:
ماصري نسرين ويحي الشريف خلود
يوم: 05/07/2021

تأثير مركبات الزجاج الثنائي القائم على Na_2O و Sb_2O_3 على لون الليزر المشكل والمطعم بالأتربة النادرة

لجنة المناقشة:

مشرف	جامعة محمد خيضر	سلطاني محمد توفيق
رئيس	جامعة محمد خيضر	عليان إيدير
مناقش	جامعة محمد خيضر	حمزاوي مجدة

إهداء

أهدي ثمار هذا العمل إلى عائلتي وخصيصا إلى أمي وأبي الغاليين على قلبي والذين يمثلان أكبر مساهمين في هذا العمل فأشكر فضل الله وبعده فضلهما علينا وكذلك أهدي عملنا هذا إلى إختوتي الأحبة

وإلى كل صديقاتي

وجميع أساتذتي وكذا إلى كل خريجي قسم الفيزياء دفعة 2021

مهدى من طرف: نسرين وخلود

شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين الذي بفضلته تتم الصالحات وبعد:

كبداية نتقدم بشكرنا الخالص إلى الأستاذ المشرف محمد توفيق سلطاني على مجهوداته المبذولة طوال فترة إعداد المذكرة وعلى توجيهاته القيمة، كما لا ننسى تقديم الشكر كذلك لكل أعضاء اللجنة، كذلك نشكر كل أساتذة قسم علوم المادة الذين ساهموا في عملنا هذا، وبالطبع نتقدم بأحر الشكر إلى طلبة دكتوراه مخبر LPPNM ونخص بالشكر السايح رزقي وهاجر يوسف ولينا. وأخيرا وليس آخرا إلى كل من ساهم في هذه المذكرة من قريب أو بعيد ومد لنا يد العون وإلى كل من أعاننا بتقديم معلومات مساعدة في هذا العمل المنجز وكل من بث التفاؤل في نفوسنا فلهم كذلك كل الشكر والعرفان.

فهرس الأشكال:

الفصل الأول:

5	يمثل ترتيب الذرات: a مادة بلورية b مادة غير بلورية	الشكل (1.I)
8	كسر الرابطة Si-O عن طريق إدخال الجزيء Na ₂ O في شبكة السيليكا	الشكل (2.I)
10	تشكيل الزجاج عن طريق التبريد السريع	الشكل (3.I)
12	النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاث: الأكاسيد، المفلورة، كالوجينات	الشكل (4.I)
15	ثالث أكسيد الأنتيموان	الشكل (5.I)
15	هياكل أكسيد الأنتيموان؛ (أ) séarmontite (ب) valentinite (ج) cervantite	الشكل (6.I)
16	هيكل أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb ₂ O ₃	الشكل (7.I)
16	هيكل أكسيد الأنتيموان الرباعي Sb ₂ O ₄	الشكل (8.I)
17	هيكل وبنية أكسيد الأنتيموان الخماسي Sb ₂ O ₅	الشكل (9.I)
20	جدول دوري للعناصر والذي يظهر عناصر الأتربة النادرة	الشكل (10.I)
21	معدن الأوروبيوم	الشكل (11.I)

الفصل الثاني:

27	يمثل المواد الأولية المستخدمة	الشكل (1.II)
29	توضح الصور كيفية تحضير العينات الزجاجية	الشكل (2.II)
29	يمثل الموقد المستخدم في تدوير الخليط وتحضير الزجاج	الشكل (3.II)
30	الصفات الحاسية التي نضع عليها العينات بعد التدوير.	الشكل (4.II)
31	يمثل صورة فرن Nabertherm	الشكل (5.II)
31	الصورة توضح آلة الصقل المستخدمة في صقل العينات Megabel Pressi233 Minitech	الشكل (6.II)
32	صورة تمثل العينات الزجاجية المحضرة.	الشكل (7.II)
33	رسم توضيحي لمبدأ تشغيل DSC	الشكل (8.II)

34	يوضح منحنى DSC لزجاج مشكل من $40\text{Sb}_2\text{O}_3-60\text{MoO}_3$	الشكل (9.II)
35	جهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC	الشكل (10.II)
36	يمثل جهاز قياس الكثافة OHAUS.	الشكل (11.II)
38	رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية	الشكل (12.II)
38	يمثل جهاز Perkin Elmer Lambda 35 UV / Vis	الشكل (13.II)
39	يمثل مجالات الأشعة تحت الحمراء	الشكل (14.II)
40	يمثل امتصاص الأشعة تحت الحمراء	الشكل (15.II)
41	يمثل رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي للأشعة الحمراء	الشكل (16.II)
41	يمثل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء Perkin Elmer FT-IR spectrometer	الشكل (17.II)
44	يمثل جهاز قياس الطيف الضوئي spectrofluorometer	الشكل (18.II)
45	يوضح مبدأ عمل إنتاج الليزر	الشكل (19.II)

الفصل الثالث:

51	صورة للعينات الزجاجية المصقولة للنظام المدروس	الشكل (1.III)
52	منحنيات DSC للنظام الثنائي المدروس	الشكل (2.III)
54	منحنى تغير كثافة الزجاج والحجم المولي بدلالة نسبة $\text{Na}_2\text{O}\%$.	الشكل (3.III)
56	طيف النفاذية للنظام الثنائي المدروس.	الشكل (4.III)
57	طيف النفاذية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للعينات $\text{SNE}60\%$.	الشكل (5.III)
58	طيف النفاذية للأشعة تحت الحمراء للعينات المدروسة ATR-FTIR	الشكل (6.III)
60	طيف الأشعة تحت الحمراء لأربع عينات مدروسة	الشكل (7.III)
61	منحنى الانبعاث للمركبات $\text{SNE}60\%$. $\text{SNE}70\%$. $\text{SNE}80\%$. $\text{SNE}90\%$ المطعمة ب 0.5% من الأوروبيوم	الشكل (8.III)
62	مستويات الطاقة لأطياف الانبعاث لأيون Eu^{3+} عند $\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$	الشكل (9.III)
64	منحنى الإثارة $\text{SNE}60\%$. $\text{SNE}70\%$. $\text{SNE}80\%$. $\text{SNE}90\%$	الشكل (10.III)
65	مستويات الطاقة لأطياف الإثارة لأيون Eu^{3+} عند $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$	الشكل (11.III)
66	يمثل مدة العمر لأيون الأوروبيوم Eu^{3+} للعينات الأربع المدروسة	الشكل (12.III)
66	يمثل طريقة حساب التقريب الآسي	الشكل (13.III)

67	تمثل تغيرات مدة العمر بدلالة تركيز أكسيد الصوديوم ($\text{Na}_2\text{O}\%$).	الشكل (14.III)
69	لون طيف الضوء للعينات المحضرة بطريقة CIE	الشكل (15.III)

فهرس الجداول:

الفصل الأول:

18	يمثل بعض خواص ثالث أكسيد الأنتيموان	الجدول (1.I)
----	-------------------------------------	--------------

الفصل الثاني:

27	يمثل الكتلة المولية و درجة انصهار للمواد الأولية المستعملة.	الجدول (1.II)
----	---	---------------

الفصل الثالث:

51	يمثل النسب المئوية لتراكيب العينات المدروسة.	الجدول (1.III)
53	يمثل درجات الحرارة المميزة للعينات المدروسة.	الجدول (2.III)
54	يمثل كثافة الزجاج ذو النظام الثنائي المحضر	الجدول (3.III)
57	يمثل الانتقالات والطول الموجي لطيف النفاذية للعيينة الزجاجية SNE60% المطعم ب 0.5% من الأوروبيوم Eu^{3+} .	الجدول (4.III)
62	يبين انتقالات وأطوال الموجة لأطياف الانبعاث عند $\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$.	الجدول (5.III)
64	يبين انتقالات وأطوال الموجة لأطياف الإثارة عند $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$.	الجدول (6.III)
67	يمثل قيم مدة العمر ونسبة الخطأ والدقة للعينات المدروسة SNE	الجدول (7.III)
69	يوضح تحديد إحداثيات المحصل عليها لكل عينة مدروسة.	الجدول (8.III)

الفهرس:

01	المقدمة العامة
03	المراجع
	الفصل الأول : عموميات على الزجاج والطيف الأيوني للأتربة النادرة .
05	مقدمة
05	1-1.1-عموميات على الزجاج
06	1.1.1-تعريف الزجاج
06	2.1.1- كيفية الحصول على الزجاج
07	3.1.1-شروط تشكيل الزجاج
07	1.3.1.1- النظريات الهيكلية
07	1.1.3.1.1- معيار غولد سميث
07	2.1.3.1.1- معيار زكرياسن
09	3.1.3.1.1-المعيار على أساس قوة الرابطة
09	2.3.1.1- المعيار الحركي
09	4.1.1-الانتقال الزجاجي والحالة اللزجة
11	5.1.1-عائلات الزجاج
11	1.5.1.1- زجاج الأكاسيد
11	2.5.1.1-زجاج الهالوجينات
11	3.5.1.1-زجاج الكالوجينات
12	4.5.1.1-الزجاج المفلور
12	5.5.1.1-الزجاج المعدني
13	2.1 - أكسيد الأنثيموان
13	1.2.1- لمحة تاريخية عن Sb_2O_3
14	2.2.1-أكسيد الأنثيموان
15	3.2.1-هيكل أكسيد الأنثيموان

17.....	4.2.I-أكسدة الأنثيموان
17.....	5.2.I-انتقال Sénarmontite-Valentinite
18	6.2.I-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسدة الأنثيموان
18.....	1.6.2.I-الخصائص الفيزيائية
18.....	2.6.2.I-الخصائص الكيميائية
18.....	7.2.I-خصائص زجاج أكسيد الأنثيموان
19.....	3.I-الأتربة النادرة
20.....	1.3.I-خصائص ومميزات الأتربة النادرة
21.....	2.3.I-الخصائص البصرية للأتربة النادرة
21.....	4.I-الأوروبيوم Eu^{+3}
22.....	1.4.I- خصائص الأوروبيوم واستخداماته
23.....	مراجع الفصل

الفصل الثاني: تحضير الزجاج والتقنيات المستخدمة لدراسته

27.....	مقدمة
27.....	II- تشكيل الزجاج والأجهزة المستخدمة لتوصيفه
27.....	1.II- العمل التجريبي
27.....	1.1.II-المواد الكيميائية الأولية المستخدمة
28.....	2.1.II-نسب التراكيب الكيميائية للعينات المحضرة
28.....	3.1.II-اختيار البوتقة
28.....	4.1.II-تحضير العينات الزجاجية
29.....	✓ الانصهار
30.....	✓ عملية التبريد
31.....	✓ الصقل
32.....	2.II-طرق وتقنيات التوصيف
32.....	1.2.II-الخصائص الحرارية
32.....	1.1.2.II-التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضلي الماسح (DSC)

32.....	1.1.1.2.II-مبدأ عمل جهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC)
35.....	2.1.1.2.II-جهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC)
35.....	2.2.II-الخصائص الفيزيائية
35.....	1.2.2.II-قياس الكثافة
36.....	3.2.II-الخصائص الضوئية
36.....	1.3.2.II-مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)
37.....	2.3.2.II-مبدأ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
38.....	3.3.2.II-الجهاز المستعمل لمطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
39.....	4.2.II- الخصائص البنيوية
39.....	1.4.2.II- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
40.....	2.4.2.II- مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء
41.....	3.4.2.II- الجهاز المستعمل لمطياف الأشعة تحت الحمراء
42.....	4.4.2.II- مبدأ عمل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء
42.....	5.2.II- مطياف الطيف الضوئي
43.....	✓ طيف الانبعاث
43.....	✓ طيف الإثارة
44.....	1.5.2.II- جهاز مطياف الطيف الضوئي
44.....	3. II-التضخيم البصري (الليزر)
46.....	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة.

50.....	مقدمة
50.....	1.III-الدراسة التجريبية
50.....	1.1.III-المواد الكيميائية المستعملة في تحضير الزجاج
51.....	2.1.III-تحضير الزجاج
52.....	2.III-النتائج والمناقشة
52.....	1.2.III-الخصائص الحرارية
52.....	1.1.2.III-التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضلي الماسح DSC

54.....	2.2.III-الخصائص الفيزيائية (قياس الكثافة)
56.....	3.2.III-خصائص الضوئية (التحليل البصري)
56.....	1.3.2.III-مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)
58.....	2.3.2.III-الخصائص البنيوية (مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR))
61.....	3.3.2.III-مطياف الطيف الضوئي spectrofluorometer
61.....	طيف الانبعاث 
63.....	طيف الإثارة 
65.....	4.3.2.III-قياس مدة العمر
68.....	5.3.2.III-لون طيف الضوء
70	مراجع الفصل
78.....	الخلاصة العامة

المقدمة العظمى

المقدمة العامة

تمثل كلمة « الزجاج » مادة ذات طابع فني أو تكنولوجي، والأشياء والأدوات المنزلية أو المكونات الصناعية. استخدمه الإنسان منذ العصور القديمة وهو الآن جزء من حياتنا اليومية تطبيقاته التي لا حصر لها في تطور مستمر كما يعد أقدم مادة اصطناعية في الحياة البشرية [1]. منذ قرن تقريبا تجددت تقنيات الزجاج التجريبية وتطورت ، حيث أصبحت بنية الزجاج مثلها مثل البلورات موضوع دراسة لفيزيائيين الحالة الصلبة [2].

من المواد الأكثر استخداما الزجاج، لأنه يقدم استقرار كيميائي وميكانيكي عالي، وتردد معتدل في الأشعة تحت الحمراء القريبة بالإضافة إلى معامل انكسار يمكن تعديله بسهولة [3]، هذه الخصائص جعلت منه المادة المطلوبة للعديد من التطبيقات الحديثة مثل اتصالات الألياف البصرية [4] والليزر [5].

منذ السبعينات وبهدف تحسين الأداء الفني والتكنولوجي لأنظمة الاتصالات السلكية واللاسلكية الراهنة، والعمل في البصريات النشطة والغير النشطة استخدمت بشكل أساسي زجاج الأكاسيد حيث أنها هي المواد المختارة لاستخدامات الاتصالات ذات أطوال الأمواج (1.33 و1.55 ميكرومتر) في مجال التضخيم البصري، بناء عن التلألؤ الضوئي لأيونات الأتربة النادرة، تستخدم أكاسيد الزجاج كمواد مضيئة، وبالتحديد أكسيد الأنتيموان الذي له طاقة فونونية منخفضة، نفاذية واسعة وخصائص بصرية غير خطية ومعامل انكسار عالي بسبب خصائصها أصبحت موضوع للعديد من الدراسات [6]، في حين أن تشكيل أكسيد الأنتيموان النقي Sb_2O_3 كان موضوع مناقشة في العقدين الأخيرين، تم تركيب عدة أنظمة زجاجية ثنائية ومتعددة العناصر بناء على هذا الأكسيد [7] وبإضافة الأتربة النادرة واستنادا إلى أيوناتها يستخدم هذا الزجاج في التضخيم البصري حيث أن له مكان مرموق في ألياف مكبرات الصوت للاتصالات، انبعاث الليزر، تصنيع شاشات LCD، تخزين الصور، الكشف عن الجسيمات عالية الطاقة [8].

ولقد خصصنا دراستنا عن نظام الزجاج الثنائي القائم أساسا على أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 الأكسيد الثقيل وأكسيد الصوديوم Na_2O (الذي هو من العناصر القلوية والأكاسيد المحولة) ويتم تطعيمه ب الأوروبيوم Eu^{+3} (من الأتربة النادرة) وذلك للتضخيم البصري ولتحسين الخصائص البصرية والغرض الرئيسي من هذا البحث هو تأثير العناصر القلوية على خصائص الزجاج الحرارية والبصرية وعلى ألوان الليزر الناتج.

تحتوي هذه المذكرة على ثلاث فصول :

الفصل الأول : عبارة عن دراسة نظرية يتم فيها تقديم عموميات حول الزجاج بمختلف أنواعه وعائلاته كما سيتم التطرق إلى أحد أهم عناصر هذا العمل وهو أكسيد الأنتيموان الذي سنذكر خصائصه المتنوعة لتحدث بعدها عن زجاج الأنتيموان ثم إلى الأتربة النادرة وبالأخص عنصر الأوروبيوم Eu^{+3} وخصائصه المميزة.

الفصل الثاني : في هذا الفصل سيتم التحدث عن أهم الخطوات المستخدمة لتركيب الزجاج الثنائي . كذلك سنتحدث فيه عن التقنيات والطرق المختلفة لتوصيف الزجاج المشكل من الطرق الحرارية إلى الفيزيائية ثم الضوئية .

الفصل الثالث : في الفصل الأخير سيتم إعطاء النتائج المتحصل عليها ثم مناقشتها، تحليلها وتفسيرها .

مراجع المقدمة العامة :

- [1] D.C . Boyd ,D.A.Thompson. Glass ,3rd Edition Kirk-Othmer : Encyclopedia of Chemical Technology.11,(1980).
- [2] J.Barton, C.Guillemet ,"Le verre science technologie", Ed.EDP Sciences (2005).
- [3] B.Tioua,Thèse doctorat, Université M.khider , Biskra, Algérie,(2019).
- [4] F.Auzel , P.Goldner, Opt.Mater. 16 (2001) 93-103.
- [5] M.Joindot , I.Joindot , J.Tech.l'ingénieur E 7 110 (1999) 5.
- [6] W.H.Zachariasen ,J.Amer . Chem . Soc.54,3841-3851, (1932).
- [7] G.Poirier , M.Poulain, and M. Poulain , J.Non –Cryst.Solids 284,117 (2001).
- [8] V.V.R.K.Kumar , A.K.Bhatnagar , R.Jagannathan,J.Phys.D. :Appl.Phys. 34 (2001) 1563-1568.

الفصل الأول

عموميات على الزجاج والطيف الأيوني للأثرية

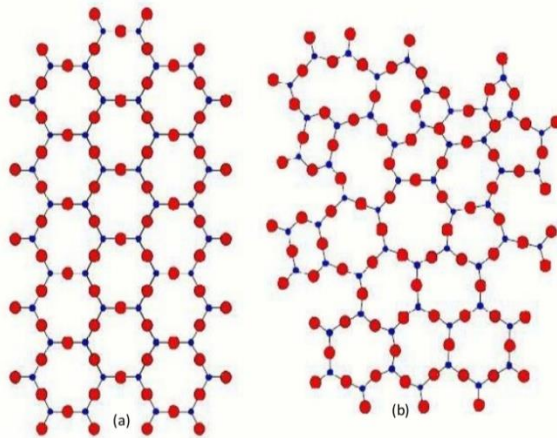
المقدمة:

الزجاج أقدم مادة اصطناعية في الحياة البشرية وهو موجود في الطبيعة بوفرة, وبعد معرفة بنيته البلورية وحساسيته للصدمات والخدوش وبأنه مادة شفافة للضوء أصبح له تطبيقات في جميع المجالات [1]، وتخصصا كاملا في علم المواد حيث أنه يتميز بخاصية رئيسية وهي اللزوجة، ومع انخفاض درجة الحرارة تصل اللزوجة إلى 10^{12} pa.s فتحدث ظاهرة تسمى الانتقال الزجاجي وهو تحول السائل إلى زجاج [2].

سنحاول في هذا الفصل تقديم مفاهيم نظرية حول الزجاج, تعريفه, كيفية الحصول عليه, شروط تشكيله وعائلته كما أننا سنعطي لمحة على أكسيد الأنتيموان والأتربة النادرة وبالخصوص أيون الأوربيوم الثلاثي Eu^{3+} .

1.I- عموميات على الزجاج :

تتميز المواد الصلبة بعدم قدرتها على أخذ شكل الحاوية الموضوع فيها ، وبمقاومتها العالية لقوات القص يتم تصنيفها إلى فئتين :المواد الصلبة البلورية وغير البلورية .تتكون المادة الصلبة البلورية من ذرات أو جزيئات مرتبة ترتيب دوري و منتظم في الفضاء عكس المواد الصلبة اللابلورية التي تسمى الزجاج ، تمتاز هذه الأخيرة بأن ترتيب ذراتها يكون بشكل عشوائي وغير منتظم وتمتلك طاقة زائدة، بحيث إذا تم تسخينها يظهر لديها تحول طبيعي قبل درجة حرارة انصهار T_f [3]. وهذا ما يسمى بالانتقال الزجاجي وهو مرور المادة من حالة صلبة إلى حالة لزجة بعملية التسخين [4].



الشكل (1-I): يمثل ترتيب الذرات: a مادة بلورية

b مادة غير بلورية [5].

1.1.I- تعريف الزجاج:

لكلمة "الزجاج" معاني مختلفة، حيث إذا استخدم هذا المصطلح في اللغة الشائعة تعني مادة هشة وشفافة أما في اللغة العلمية نطاقه أوسع، ولكن يصعب تحديده بدقة ولتحديد معناه لدينا تعريفين.

- ❖ **تعريف عملي :** "الزجاج مادة صلبة يتم الحصول عليها بتجميد سائل لم يتبلور" ويقتصر هذا التعريف على المواد التي يتم الحصول عليها عن طريق التبريد السريع
- ❖ **تعريف هيكلي:** "الزجاج مادة صلبة غير بلورية [6]."

ويبدو لنا أن أيًا من هذه التعريفات غير دقيقة، وفي هذه الشروط يمكننا اعتماد التعريف التالي: "الزجاج مادة صلبة غير بلورية تظهر لنا ظاهرة الانتقال الزجاجي أو التزجيج" [5].

2.1.I- كيفية الحصول على الزجاج :

يمكن الحصول على مادة صلبة غير بلورية بثلاث طرق مختلفة :

✚ تشكيل من طور سائل :

التقسية: تعتبر أقدم طريقة لإنتاج الزجاج من حالة سائلة، تعتمد عن التبريد السريع بدرجة كبيرة وهكذا تم الحصول على الزجاج الصناعي القائم على السيليكات، لكن بالنسبة لبعض التراكيب تم استخدام وسائل تبريد أكثر نشاطا مثل التبريد في حمام سائل (ماء، زيت، نتروجين سائل) [7]، بصرف النظر عن أساليب ذوبان خاصة مثل: شعلة البلازما أو الليزر عالي الطاقة [3].

✚ تشكيل من طور غازي (بخار):

يحدث تكوين بنية غير منتظمة من خلال تكثيف بخار على جدار بارد بخفض درجة الحرارة بما يكفي لتقليل حركة ترسيب الذرات، المواد الزجاجية التي تم الحصول عليها من خلال هذه العمليات بشكل عام على شكل غشاء رقيق يتم تطبيقها على المعادن والسيليكات والجرمانيون وسبائك المعادن والفلزات [8].

✚ تشكيل من طور صلب :

يمكن تكوين بنية غير بلورية لمادة صلبة وذلك عن طريق الاضطراب بفعل الإشعاع أو الطرق الميكانيكية [9].

3.1.1- شروط تشكيل الزجاج:

تم إجراء العديد من الدراسات لشرح القدرة على تشكيل الزجاج وتم التوصل إلى أنه من الممكن تصنيفها إلى فئتين ، الأولى استنادا إلى المفاهيم الهيكلية والتي تقوم على التوزيع المكاني للذرات وكذلك إلى مدى قوى روابطها ، إما الفئة الثانية تعتمد على الاعتبارات الحركية التي تحجب الجانب الهيكلية تماما .

1.3.1.1- النظريات الهيكلية :

بالنظر إلى التنوع الكبير للمواد التي تشكل زجاج، من الصعب إيجاد معايير عامة يمكن تطبيقها على جميع الحالات، لكن كل من القواعد لها حدودها الخاصة.

1.1.3.1.1- معيار غولد سميث Goldschmidt:

في عام 1926 درس Goldschmidt بنية زجاج الأكسيد الغير عضوي، حيث طور نظريته حول تكوين الزجاج من أكسيد بسيط من نوع M_mO_n . كما اعتبر أن التكوين الزجاجي ممكن إذا كانت نسبة نصف القطر الذري r_a/r_c بين 0.2 و 0.4 أو r_c و r_a وهي نصف القطر الأيوني على التوالي أيون سالب وايون موجب . هذه الحالة ممكنة في الأكاسيد $BeF_2, B_2O_3, P_2O_5, GeO_2, SiO_2$. في الكيمياء البلورية تشير النسبة $0.2 < r_a/r_c < 0.4$ إلى هيكل رباعي السطوح مع أربع ذرات سالبة في الزوايا. لذلك أكد Goldschmidt أن ترتيب رباعي السطوح ضروري لتكوين الزجاج. لكن هذا الشرط أكثر قابلية للتطبيق في حالات معينة ، على سبيل المثال BeO أكسيد يستحيل أن يشكل منه زجاج [10].

2.1.3.1.1- معيار Zachariasen:

عام 1932 قام Zachariasen بتعريف أربع قواعد للترجيح تنطبق على حالة معينة من زجاج الأكاسيد $M_x O_y$:

- لا يمكن ربط أي ذرة أكسجين بأكثر من ذرتين موجبتين M .
- يمكن أن يكون للتنسيق متعدد السطوح رؤوس مشتركة لكن لا حواف ولا وجه مشترك .
- يجب أن يكون عدد الأكسجين المحيط بذرة موجبة صغيرا (3 أو 4).
- يتطلب تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد وجود ثلاث رؤوس على الأقل لكي ترتبط المجسمات متعددة الوجوه بالمتعددات السطوح المجاورة.

من هذه القواعد، أكاسيد من النوعين القلويات الترابية AO والقلويات A_2O لا يمكنها تشكيل زجاج.

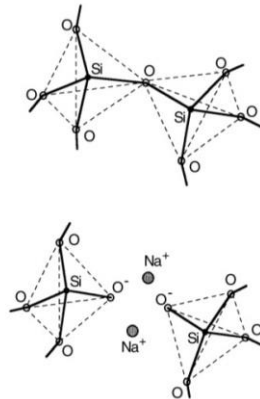
في عام 1978 أظهر كوبر Cooper [11]، أن قواعد زكرياسن Zachariasen الأولى والثانية ضرورية، وهما صالحتان في الأكاسيد A_2O_3 التي تشكل التي تبين أن الأكسجين يشكل مثلثا، وكذلك أكاسيد الشكل A_2O و A_2O_5 إذا كان الأكسجين يشكل رباعي الوجوه. لكنه بين أن هذه القواعد تستند كثيرا على طوبولوجيا من قواعد الطاقة. تم تقسيم الأكاسيد إلى ثلاث فئات [12]:

➤ **الأكاسيد المشكّلة:** هي الأكاسيد التي تشكل الهيكل الأساسي للشبكة الزجاجية المعقدة، تتميز بطاقة ارتباط ودرجة حرارة انصهار عاليتين، تصنف هذه الأكاسيد وفقا للهيكل الفارغ إلى فئتين: الأكاسيد ذات بنية هيكلية مستوية وأكاسيد ذات بنية هيكلية فضائية. و تشمل $AS_2O_3, P_2O_5, GeO_2, B_2O_3, SiO_2, V_2O_5$.

➤ **الأكاسيد المحولة:** يتم إضافتها إلى البنية الأساسية للزجاج ، من أجل الحصول على خصائص فيزيائية وكيميائية معينة ، وتشمل المركبات ذات الصيغة الكيميائية A_2O و العنصر A من العناصر القلوية والتي تشمل: Na_2O, Li_2O_3, K_2O و الأكاسيد ذات الصيغة الكيميائية AO حيث A من العناصر القلوية الترابية والتي تشمل : BaO, CaO, SrO, MgO

في زجاج السيليكا النقي ، جميع الأيونات O^{2-} المرتبطة مع أيونين موجبين Si^{4+} أي تربط بين وحدتين تسمى oxygène pontant ، ويؤدي إدخال Na_2O إلى قطع الرابطة وأيونات الأكسجين O^{2-} تصبح تربط وحدة واحدة مع Si^{4+} وتسمى oxygène non pontant.

في هذه الحالة تلعب السيليكا دور مشكل، بينما يعمل Na_2O كمعدل أو مغير [13].



الشكل (2.1): كسر الرابطة Si-O عن طريق إدخال الجزيء Na_2O في شبكة السيليكا [4].

الأكاسيد البينية: تتميز هذه الأكاسيد بأنها تستطيع أن تؤدي وظيفة الأكاسيد المشكلة والمحولة

اعتمادا على نسبة المواد المضافة ، ونذكر العناصر الآتية: $TiO_2, ZnO, Sb_2O_3, Al_2O_3, PbO$: [14].

3.1.3.1.I-المعيار على أساس قوة الرابطة :

اعتبر Smekel أن وجود روابط مختلطة ضروري للحصول اضطراب ، لا يمكن إدخال اضطراب للروابط التساهمية لأنها من الروابط القوية ولا للروابط الأيونية والمعدنية. يشير ستا نورت إلى وجود علاقة بين قدرة الأكسيد على التزجيج والدرجة التساهمية في رابطة الأكسجين –أيون موجب. وفقا لصون Sun سائل الأكسيد يؤدي إلى تقسية الزجاج فمن الضروري في السائل ترتيب الذرات في اتجاهات متعددة ذات روابط قوية بما يكفي لمنع إعادة الترتيب الذري للهيكال البلوري. قدر صون صلابة ربطة M-O بالقوة F المعطاة كالاتي :

$$[10] F = E_d / N_c$$

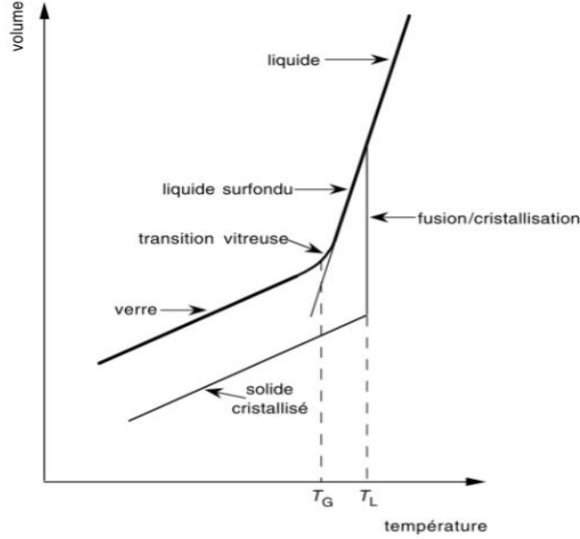
2.3.1.I- المعيار الحركي:

حيث تعتمد على ظروف تكوين الزجاج وعلى الروابط بين الذرات، نقطة البداية لهذه النظرية هي كما يلي : الروابط التساهمية التي تحدد طول الروابط والزواوية غير المتوافقة بالترتيبات العشوائية للذرات في الزجاج ،وفقا لهذه النظرية لا تستند خصائص السيليكات إلى طبيعة ايونات الشبكة ولكن إلى الروابط بين الذرات ،حيث تتيح العلاقة بين التزجيج والروابط الذرية في الهيكل استنتاج خصائص الزجاج. تؤدي هذه النظرية إلى استنتاج مفاده أن جميع المواد غير المتبلورة تنتمي إلى عائلة الزجاجيات [15].

4.1.I-الانتقال الزجاجي والحالة اللزجة:

الطريقة الأكثر شيوعا لتحضير الزجاج هي إحضار خليط من المكونات التي المراد بها تشكيل زجاج نقوم بتسخينه إلى أن يصل لدرجة حرارة الذوبان ، ثم يبرد السائل الناتج حتى يقوى ، ما يميز الزجاج عن غيره من المواد هو أن تصلب الزجاج يحدث من دون تبلور ،درجة الحرارة التي يحدث فيها هذا التحول هي درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ، وهي اقل بكثير من درجة حرارة الانصهار T_f ، حيث توجد علاقة تربط بينهما عبر عنها كلفن ، تعرف باسم قاعدة الثلثين :

$$[16] T_g / T_f = 2/3$$



الشكل (3.1): تشكيل الزجاج عن طريق التبريد السريع [4].

تتضح ظاهرة الانتقال الزجاجي جيدا من خلال تطور الحجم بدلالة درجة الحرارة يوضح الشكل التخطيطي مثال لسائل لزج بما فيه الكفاية عند T_L لا تكون المادة متبلورة، وفي درجة الحرارة T_g حيث تصل اللزوجة إلى حوالي 10^{12} باسكال، هناك انخفاض كبير في منحدر منحنى التباين الذي يصبح قريبا من الذي تقدمه المادة الصلبة المتبلورة، من ناحية أخرى عند هذه الأخيرة لا نلاحظ تغيرا مفاجئا في الحجم كما هو الحال عندما يكون هناك تغيير في الحالة من سائل إلى صلب هذا يدل على أنه لا يوجد اختلاف بنيوي عند T_g ، كما نلاحظ أن عندها يتغير ميل المنحنى.

المادة التي يتم الحصول عليها تحت T_g والتي لها بنية سائلة ولكن لها خصائص صلبة، هي الزجاج.

ولفهم الانتقال الزجاجي، نذكر ثلاث مفاهيم أساسية:

- يتميز السائل ببنيته، أي ترتيب جزيئي خاص بكل درجة حرارة، ومتراص لان درجة الحرارة منخفضة.
- الوقت الذي تستغرقه بنية السائل للوصول إلى التوازن عند درجة حرارة معينة، والمعروف باسم "وقت الاسترخاء" يتناسب مع اللزوجة.
- يحدث التزجيج عندما لا تتغير البنية بمرور الزمن بتغيير درجة الحرارة.

ومن هنا يمكن اعتبار أن الانتقال الزجاجي يحدث للمادة عندما تكون اللزوجة بترتيب 10^{12} باسكال وهو ما يتوافق مع وقت الاسترخاء. ومعنى وقت الاسترخاء أن T_g ، يجب أن تنخفض عندما ينخفض معدل

التبريد ، يبين الفحص الدقيق أن التزجيج عن لزوجة أعلى ، وهذا يعني عند درجة حرارة أقل بكثير من التبريد ، حيث يتغير وفقا لمعدل التبريد (أو التسخين) في مجال الانتقال الزجاجي [4] .

5.1.I-عائلات الزجاج:

1.5.1.I-زجاج الأكاسيد:

يمكن أن تشكل أكاسيد $AS_2O_3, P_2O_5, GeO_2, B_2O_3, SiO_2$ زجاج وحدها دون إضافة أي عناصر أخرى وتدعى بالزجاجيات التقليدية ، وتشكل أكبر عائلة من الزجاجيات الصناعية [13] ، وهي الأقدم والأكثر استخداما في الصناعات وخاصة زجاج السيليكا الذي يشمل 95% من الزجاج الصناعي ، السيليكا هي الخيار الأول في صناعة الزجاج وذلك بفضل خصائصها مثل مقاومته للعوامل الكيميائية ومقاومته للصددمات الحرارية بسبب معامل التمدد المنخفض جدا ، كما تحتوي أيضا على شفافية جيدة في الأشعة فوق البنفسجية ، لكن مجال شفافية الأشعة تحت الحمراء محدودة بطاقة عالية من الفونونات (120cm من أجل رابطة Si-O) [17].

هذا النوع من الزجاج يستخدم لصناعة الألياف الزجاجية البصرية وتطبيقات زجاج الليزر لأغراض الاندماج النووي وله عدة أنواع (زجاج أكسيد الجرمانيوم ، زجاج أكسيد السيليسيوم ، زجاج أكسيد البور ، زجاج أكسيد الفسفور) [18].

2.5.1.I- زجاج الهالوجينات :

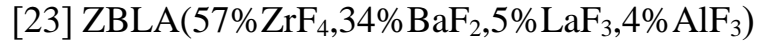
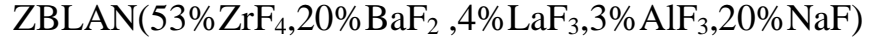
الزجاج الهالوجيني أساسه الأملاح (الكلور Cl ، الفلور F ، والبرومور Br ، اليود I) أغلب أنواعه غير مستقرة كيميائيا ماعدا زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة ، والتي تشمل : $[19] ZnCl_2, BiCl_3, ZnBr_2, PbI_2$.

3.5.1.I- زجاج الكالوجينات:

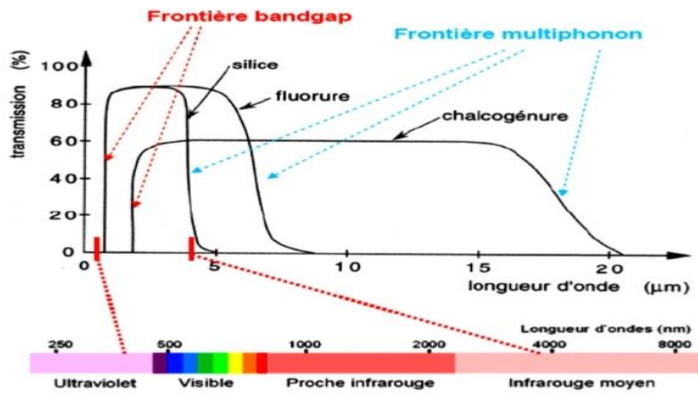
عناصر الكالوجينات هم Se, Te, S حيث أنه بإمكانهم تشكل الزجاج بمفردهم أو مع ارتباط عناصر أخرى من المجموعة الرابعة (Sn, Si, Ge) ، أو مع المجموعة الخامسة (Sb, As). تشكل زجاج ثنائي $(As_2S_3, As_2Se_3, GeS_2)$ والثلاثي مثل $[20] B_2S_3, Li_2S, As_2S_3$.

4.5.1.I- الزجاج المفلور :

كانت تجارب الإخوة بوليين Poulain عام 1974، نقطة بداية لانتشار تركيب جديدة زجاجية مفلورة [21][22]، وهو زجاج ذو قاعدة معدنية ثقيلة، من الأمثلة النموذجية لهذه الأنظمة الزجاجية



حيث يستخدم هذا الزجاج خاصة في مجال البصريات النشطة، وهذا راجع بأن لديه طاقة فونونية منخفضة جدا (500cm^{-1}) مواتية لطاقات انبعاث الأتربة النادرة [5].



الشكل (4.I):النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاث: الأكاسيد،المفلورة،كالوجينات [10].

5.5.1.I- الزجاج المعدني :

لوحظ أن بعض السبائك المعدنية في الحالة السائلة يمكن تحويلها الى زجاج عن طريق التبريد السريع ، كانت الزجاجيات المعدنية موضوع البحث عن الكثير من الأبحاث بسبب صلابتها التي تختلف عن الزجاج الذي يتميز بطابع هش. تم اكتشاف الزجاج المعدني المصنوعة من الذوبان السريع في عام 1960 وذلك عن طريق التبريد السريع جدا (10^4 و 10^6 k/s) حيث تشكلت شرائط ذات سمك أقصى حد 0.1مم.

يمكن تشكيل العديد من الزجاج المعدني من المعادن الانتقالية (Cu, Zn, Cu-Ti, Ni-Ti) من الصعب للغاية تطويرها ، ومن مميزاته ان لديه بنية متراسة وخصائص ميكانيكية جيدة وصلابة عالية ، والمثير للاهتمام أن لدى هذه الزجاجيات مقاومة عالية للتآكل ، ويمكن استخدامها كطلاء مضاد للتآكل [24] .

أمثلة: $65\text{Mg}35\text{Cu}$, $55\text{Au}10\text{Cu}$, $72\text{Zr}28\text{Co}$ [25].

2.I-أكسيد الأنثيموان:

1.2.I-لمحة تاريخية عن Sb_2O_3 :

منذ فترة طويلة يعرف أكسيد الأنثيموان بأنه عامل التشطيب والتلوين في نظارات السيليكا و البورسيليكات لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء، واستعمل كمثبط للهب ومحفز في نباتات polyptère والبلاستيك وأيضا كمعقم في السيراميك والأمينا [26] [27].

يلبي أكسيد الأنثيموان Sb_2O_3 الشروط المكونة أو المشكلة للزجاج التي ذكرها Zachariassen في عام 1932 [28] [29]. في عام 1939 كان Kordes أول من يحصل على شظايا من نظارات Sb_2O_3 تحت ظروف معينة من الانصهار السريع. ويمكن أيضا الحصول على عينات زجاج من بضعة ملليمترات من خلال الجمع بين أكسيد الأنثيموان مع أكسيد البورن ($\text{B}_2\text{O}_3 < 5\%$) [30]. ومنذ ذلك الحين نجحت عدة محاولات لتزجيج أكسيد الأنثيموان النقي من قبل مؤلفين عديدين من إضافات من المكونات الكلاسيكية مثل SiO_2 ، P_2O_5 ، B_2O_3 . على سبيل المثال، فشل عمل Masuda وآخرون في الحصول على أي زجاج Sb_2O_3 نقي [31]، إلا أنه في عام 1951 قام كوستر وزملاؤه بإجراء دراسة حول نظام Sb_2O_3 - Sb_2S_3 واكتشفوا أن هذا النظام سهل الانصهار ويقترب زجاج صلب من اللون الأحمر [26] [27]. تمكن Kigh et Brogen في عام 1956 تشكيل الزجاج Sb_2O_3 النقي، ولكن لا يوجد تفسير لطريقة التحضير باستثناء أن الزجاج يتكون من صب أكسيد سائل على الماء. فشل كودي وآخرون لاحقا في تكرار الإجراء. يمكن أن يكون سبب التزجيج هو وجود بعض الملوثات السابقة في الماء [34].

تم تركيب زجاج الإرسال في الأشعة تحت الحمراء من قبل King وآخرون في عام 1958 مع النظام الثلاثي K_2O - Sb_2O_3 - Sb_2S_3 [32]. وفي 1960، تم الحصول على قطع من أكاسيد الأنثيموان تتميز بإضافة نسب صغيرة من الأكاسيد القلوية [18]. في عام 1982 درس وينتر Winter الثنائيات مثل Ti_2O_3 - Sb_2O_3 أو Cs_2O_3 - Sb_2O_3 هذه العينات الزجاجية تتميز بنافاذة انتقال واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل الى 8 ميكرومتر وهذا ما يؤكد على أهمية الزجاج في مجال التطبيق. تم بالفعل إدخال

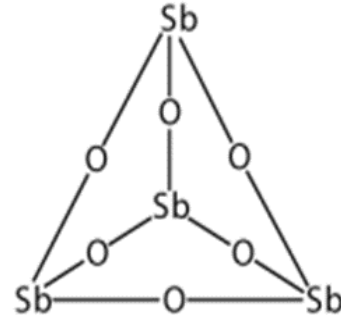
Sb_2O_3 في بعض التركيبات الزجاجية إما كإضافة إلى زجاج من الأكاسيد لتحسين شفافيتها في الأشعة تحت الحمراء أو كعامل رئيسي في الزجاج (Sb_2O_3 -MmOn) [18]. و في عام 1984 ، كان دوباو وآخرون أول من قدم أكاسيد Sb_2O_3 أو كسيالوجينيد. ووجد الباحثون أن هذا الزجاج لديه أداء متفوق مقارنة بزجاجيات الأكاسيد الثقيلة يحدث قطع الأشعة تحت الحمراء عند طول موجي أعلى بقليل ، وتؤدي درجة حرارة الانصهار المنخفضة إلى عملية تحضير وتشكيل أسهل في الألياف. تم استكشاف أنظمة أخرى للقلويات مثل Sb_2O_3 - V_2O_5 - K_2O من أجل بصريات الأشعة تحت الحمراء وتتمتع باستقرار حراري جيد. بسبب قابليتها للذوبان في الأتربة النادرة، تم إجراء تحقيقات في تكاثر زجاج الأنتيموان إمكانية استخدام هذا الزجاج في المكبرات البصرية [13] [34]. في وقت لاحق ، في مختبر المواد الضوئية التي أخرجها البروفيسور مارسيل بولان، تم تسليط الضوء على العديد من تركيبات زجاج أكسيد الأنتيموان واستمر استكشاف أنظمة زجاجية جديدة من الأنتيموان حتى يومنا هذا [18].

2.2.I- أكسيد الأنتيموان:

ثالث أكسيد الأنتيموان هو مركب كيميائي له الصيغة Sb_2O_3 ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض ناعم جدا عديم الرائحة والذي عند تسخينه يتحول إلى اللون الأصفر ولكنه يتحول إلى اللون الأبيض مرة أخرى عند تبريده [36].

ويكون ذا لون أبيض أو عديم اللون اعتمادا على تركيبه الداخلي ،حيث يكون التركيب المكعب عديم اللون ،بينما يكون التركيب المعيني ذا لون أبيض . يكون ثالث أكسيد الأنتيموان المكعبي مستقرا تحت درجة حرارة $570^{\circ}C$ في حين أن ثالث أكسيد الأنتيموان المعيني يكون مستقرا فوق درجة حرارة $570^{\circ}C$ ويعد أكسيد الأنتيموان الثلاثي من الأكاسيد المذبذبة حيث انه ينحل في كل من الحموض المركزة والقلويات في حين انه لا ينحل في الماء [32].

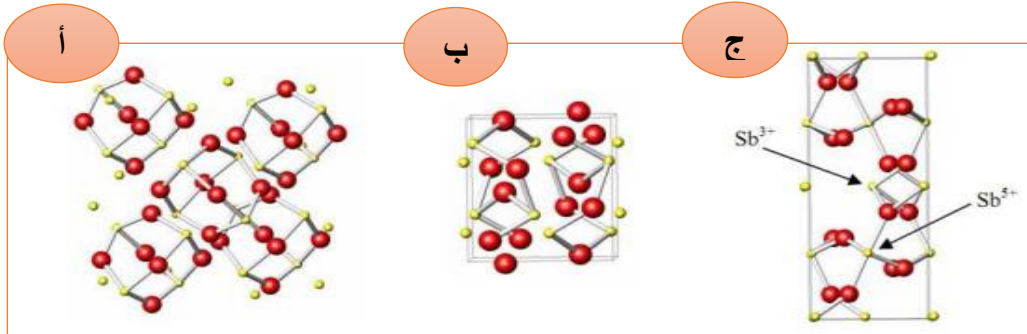
يستخدم ثالث أكسيد الأنتيموان في كثير من الصناعات واهم هذه الصناعات هو استخدامه كمحفز لإعاقة اللهب في اللدائن والأنسجة والألياف واستعماله بشكل واسع كعامل ربط دقيق في الزجاج [26] [33].



الشكل (I-5): ثالث أكسيد الأنتيموان

3.2.I- هيكل أكسيد الأنتيموان:

يظهر أكسيد الأنتيموان في عدة أشكال منها: أكسيد الأنتيموان الثلاثي، أكسيد الأنتيموان الرباعي وكذلك أكسيد الأنتيموان الخماسي [38].



الشكل (I-6): هيكل أكسيد الأنتيموان؛ (أ) sénarmonite (ب) valentinite (ج) cervantite [32]

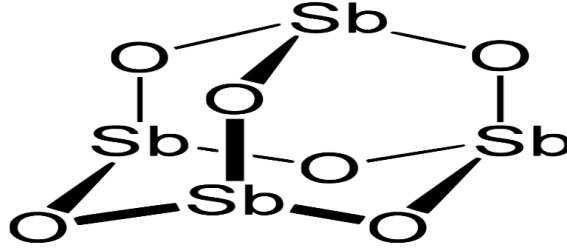
⚡ أكسيد الأنتيموان الثلاثي:

تظهر دراسة البلورات أن أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3 يظهر إما في شكل مكعب أو معيني متعامد المحاور والتي تسمى على التوالي senarmonite و valentinite [29] [10] [34] حيث:

▪ **Senarmonite**: هو شكل مكعب مستقر يصل إلى 570° و يتبلور في الشكل الثماني كما في حالة الزرنيخ شبكته تشبه شبكة الماس حيث يشغل Sb_4O_6 المواقع المعتادة لذرات الكربون [29][10][34].

▪ **Valentinite**: هو معيني متعامد المحاور و هو مرحلة الحرارة المرتفعة أي العالية مع نقطة

انصهار تبلغ 650° وله بنية متسلسلة تتكون من ذرة من الانتيموان و ذرة من الأكسجين يتم سد هذه السلاسل بواسطة ذرات الأكسجين و تقع بين ذرتين من الأنتيموان [29] [10] [34].

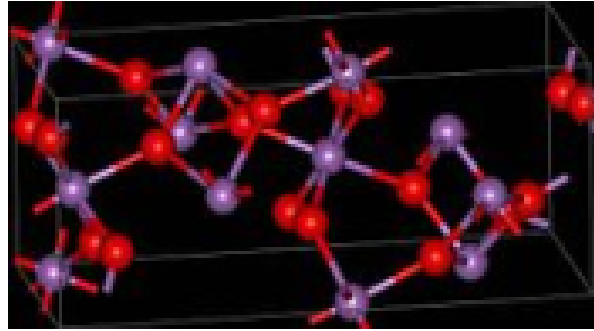


الشكل (7-I): هيكل أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3

أكسيد الأنتيموان الرباعي:

رباعي أكسيد الأنتيموان Sb_2O_4 يمكن أن يكون أحادي الميل (clinocervantite) أو في كثير من الأحيان معيني متعامد المحاور (cervantite) و هو خليط من المكونات التي تحتوي على أيونات Sb^{+3} و Sb^{+5} بنسب متساوية في شبكته البلورية وهو مستقر حتى 1000 درجة مئوية تعتمد القيمة الدقيقة على الغلاف الجوي وطريقة تحضير العينة [29] [10] [34].

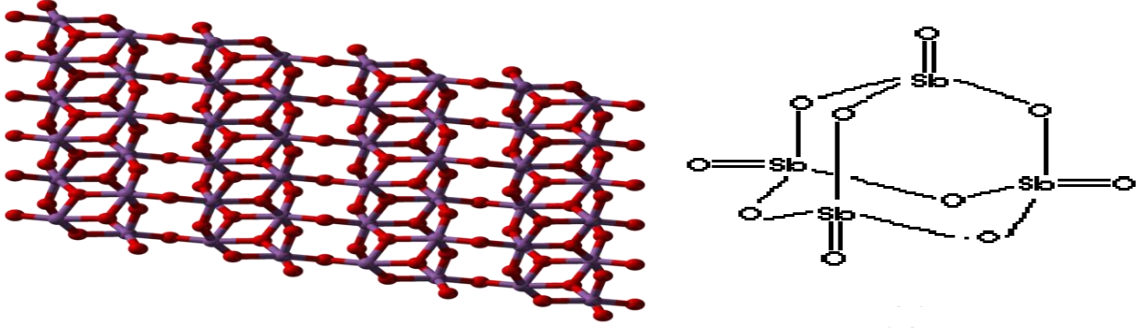
أكسيد الأنتيموان الرباعي هو أكسيد مزدوج متكون من أكسيد الأنتيموان الثلاثي وأكسيد الأنتيموان الخماسي [29] [39].



الشكل (8-I): هيكل أكسيد الأنتيموان الرباعي Sb_2O_4

أكسيد الأنتيموان الخماسي:

خماسي أكسيد الأنتيموان هو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية Sb_2O_5 ويكون على شكل بلورات صفراء [28]. يتكون من Sb^{+5} أحادية التكافؤ لتشكل جزيء Sb_4O_{10} حيث تكون أيونات Sb محاطة بأربعة ذرات أكسجين مع واحد منهم يصنع رابط مزدوج [40].

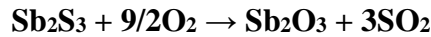


الشكل (9-I): هيكل وبنية أكسيد الأنثيموان الخماسي Sb_2O_5

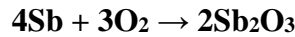
4.2.I-أكسدة الأنثيموان:

يتأكسد أكسيد الأنثيموان الثلاثي Sb_2O_3 جزئياً عن طريق التسخين بالهواء معطياً Sb_2O_4 المختلط الذي يمكن اعتباره مركب من Sb^{+3} و Sb^{+5} يتحلل Sb_2O_4 فوق 900 درجة مئوية عن طريق إعطاء أكسيد الأنثيموان Sb_2O_3 الكثير من الأكسجين. هذا الأكسجين بمثابة التحريض على الغاز لإزالة الفقاعات الغازية العالقة بمصهور الزجاج الموجودة وتذوب فيه [29] [41] [33].

يحضر مركب ثالثي أكسيد الأنثيموان من تسخين ثالثي كبريتيد الأنثيموان في وسط من أكسجين الهواء الجوي (تحميص).



كما يحضر من حرق الأنثيموان حسب المعادلة:



5.2.I- انتقال senarmontite-valentinite :

يعتبر معيني متعامد المحاور valentinite عموماً كما في متعدد الأشكال مستقر في درجة حرارة عالية من ثالث أكسيد الأنثيموان و درجة حرارة الانتقال الصلبة-الصلبة من شكل مكعب senarmontite (مستقرة في درجة الحرارة المنخفضة) وهي لا تزال محل الأبحاث. فقد قام جونز Jones وآخرون بحساب قيمة $T = 650^\circ$ من البيانات الديناميكية الحرارية و أكدوا تجريبياً أن الانتقال يحدث في هذه النقطة أو قبلها و أن التدفئة valentinite فوق 600 يمكن أن يعطي senarmontite [26] [29] [10].

6.2.I- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنثيموان:

1.6.2.I- الخصائص الفيزيائية:

يكون ثلاثي أكسيد الأنثيموان Sb_2O_3 على شكل مسحوق أبيض ناعم جدا بدون رائحة حيث يحتوي المنتج التجاري على آثار الزرنيخ كشوائب (أقل من 1% والتي يمكن تخفيضها إلى 0.1% عند درجات حرارة معينة) . غير قابل للذوبان في المذيبات العضوية وقابل للذوبان بشكل طفيف جدا في الماء (0.014غرام/ لتر عند 30 درجة مئوية) و يذوب في كل من المحاليل الحمضية (قابل للذوبان بسهولة في حمض الهيدروكلوريك وحمض الطرطريك) والقلوية المعقدة [29] [37] [41]. و يكون ساما بشكل خاص في حالة الأبخرة [29] [37] [41].

جدول (1-I) : بعض خواص ثالث أكسيد الأنثيموان

الخصائص	الصيغة الجزيئية	الكتلة المولية	المظهر	الكثافة	نقطة الانصهار	نقطة الغليان	الذوبانية في الماء
القيمة	Sb_2O_3	291.52 غ/مول	مسحوق بلوري	5.76 غ/مول	656°C	1425 °C	لا ينحل في الماء

2.6.2.I- الخصائص الكيميائية:

ثلاثي أكسيد الأنثيموان يعتبر من الأكاسيد الأمفوتيرية حيث أنه يذوب في كل من المحاليل الحمضية فيعطي حمض بولي-أنثيموان (Poly-antimonia) المعقد ، وفي المحاليل الأساسية يذوب مع تشكيل d'antimoniates ومع ذلك يمكن اختزاله بسهولة إلى الأنثيموان و ثلاثي هيدريد الأنثيموان SbH_3 وهو غاز سام جدا [42]. يتغير زجاج أكسيد الأنثيموان الثلاثي عند ملامسته لمحلول مائي يعتمد على تركيبة الزجاج. هذه الآلية بطيئة في درجة حرارة الغرفة [10].

7.2.I- خصائص زجاج أكسيد الأنثيموان:

يتميز زجاج ثلاثي أكسيد الأنثيموان بشكل عام بما يلي :

- شفافية كبيرة في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى 8 ميكرومتر.
- معامل انكسار n أكبر من 2.
- تطعيمه بالأتربة النادرة لتطبيقات الليزر، مضخم الضوء.
- المتانة الكيميائية، ليس له تأثيرات سمية مقارنة مع منافسيه As_2O_3 أو TeO_2 .

- له استقرار حراري جيد .
- درجة حرارة تركيب الزجاج حوالي 800 درجة مئوية منخفضة بما فيه الكفاية مقارنة مع زجاج السيليكا مئوية درجة (1700 درجة مئوية) [26] [29] [43].

3.I- الأتربة النادرة:

الأتربة النادرة (rare-earth elements) هي مجموعة عناصر كيميائية أعدادها الذرية 21 و 39 و 57- 71 عددها بالمجمل 17, وتظم (scandium(Sc) و yttrium(Y) (بالرغم من أن إيتريوم و سكانديوم من خارج اللانثانيدات إلا أنه تم اعتبارهما من العناصر الأرضية النادرة بعد اكتشاف تواجدهما في نفس الرواسب الحاوية للانثانيدات وكما أن لها خصائص كيميائية متشابهة، وإن كان لها خصائص إلكترونية ومغناطيسية مختلفة [44] [45]). وتظم كذلك اللانثانيدات lanthanides الذي يطلق على العناصر من 57 إلى 71 (و تتضمن السلسلة اللانثانيدية خمسة عشر عنصراً يُرمز إليها عموماً بـ (Ln) ولم تعرف بنيتها الإلكترونية معرفة جيدة ، وقد اعتمدت بنية اللانثانيوم الإلكترونية $d1 6s2 5$ أساساً لها، وافترض البدء بالملء الإلكتروني بالسيريوم وانتهاء باللوتسيوم Lu الذي يحوي أربعة عشر إلكترونات في المدار $f4$ ومع أن الاختلاف بين هذه العناصر يكمن في ملء سوية الطاقة الداخلية $f4$ ، إلا أنها تتميز بخواص كيميائية متقاربة).

وتغلب على هذه العناصر في مركباتها حالة الأكسدة «+3»، وتظهر في بعضها الحالتان «+2» و «+4». وتعد الحالة «+3» الحالة الوحيدة الأكثر ثباتاً كما في الأوروبيوم Eu^{+3} .

وكلهم فلزات ثقيلة ناعمة لونها أبيض-فضي لامع يصعب التمييز الشكلي بينهم [46]. وقد سُميت "أتربة نادرة" منذ زمن بعيد مع أنها ليست كلها نادرة، فبعضها أكثر انتشاراً في الطبيعة من الرصاص.

1	2											13	14	15	16	17	18						
1	H											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne
2	3	4											13	14	15	16	17	18					
2	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar					
3	11	12											13	14	15	16	17	18					
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar					
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54					
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86					
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118					
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuc					
6	زمرة اللانثانات			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						
7	زمرة الأكتينيدات			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103						
				عناصر الأتربة النادرة																			

الشكل (10-I): جدول دوري للعناصر والذي يظهر عناصر الأتربة النادرة

جميع هذه الأتربة معادن، وقد وُسمت قبل بداية القرن التاسع عشر بالندرة وارتفاع الثمن نظراً لصعوبة استخراجها وتحضيرها، ولم يهتم بها إلا قلة من العلماء لم يكن عددهم يتجاوز في العالم آنذاك مئتي عالم، ونظراً لتطبيقاتها المتنوعة تضافرت الجهود تدريجياً، وازداد توجه الأنظار إلى هذه الأتربة لسير أغوار عناصرها ومركباتها على الصعيد التجريبي. ويتوفر الآن كثير من طرائق الفصل السهلة نسبياً، بغية فصل بعضها عن بعض وتحضيرها من جهة، وتبيان خواصها الفيزيائية والكيميائية من جهة أخرى.

1.3.I- خصائص ومميزات الأتربة النادرة:

تظهر الأتربة النادرة عدداً من الخصائص التي تميزها وهي كالتالي:

- بشكل عام، الأتربة النادرة عبارة عن معادن بيضاء-فضية تتشوه عند تعرضها للهواء أثناء تكوين أكاسيدهم.
- الأتربة النادرة هي معادن ناعمة نسبياً؛ تزداد صلابتها قليلاً مع العدد الذري الأكبر.
- يتناقص نصف قطر كل أيون للأتربة النادرة ثلاثي التكافؤ تدريجياً عندما يتحرك من اليسار إلى اليمين خلال الفترة أو عدده الذري يزداد وهذا ما يعرف باسم؛ انكماش اللانثانيد (contraction de lanthanide).
- تتميز بنقاط انصهار وغلجان عالية كما أنها نشطة للغاية.
- تفاعل مع الماء لإطلاق الهيدروجين (H_2) ببطء عند البرودة وبسرعة عند التسخين، وعادة ما ترتبط الأتربة النادرة بالماء.

- مركباتها لها طبيعة أيونية بشكل عام.
- المركبات الأرضية النادرة ذات مغناطيسية قوية (باستثناء La^{+3} و Lu^{+3}).

2.3.I- الخصائص البصرية للأتربة النادرة:

الخصائص البصرية التي تجعل أيونات الأتربة النادرة مناسبة لتطبيقات أجهزة الإنارة هي:

- تنبعث منها خطوط ضيقة وأحادية اللون تقريباً ولها عمر طويل.
- توفر الحالات الإلكترونية للنمط الأساسي 4f بنية معقدة لمستوى الطاقة الضوئية ، لذلك هناك العديد من أنماط الليزر الممكنة من ثلاثة وأربعة مستويات.
- هناك العديد من حالات الإثارة المناسبة للضخ البصري، وتتنخفض هذه الحالات المثارة بطريقة غير إشعاعية إلى حالات غير مستقرة ذات كفاءة كمومية إشعاعية عالية.

4.I- الأوروبيوم Eu^{+3} :

الأوروبيوم أو اليوروبيوم Europium هو عنصر كيميائي رمزه Eu ورقمه الذري 63 ويقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة الثالثة والدورة السادسة، ينتمي في تصنيفه إلى مجموعة عناصر اللانثانيدات كما ينتمي إلى المدار f و أيضاً له هذا الشكل الإلكتروني $4f^7 6s^2[Xe]$. وتم اكتشاف هذا العنصر نتيجة عملية التحلل الطيفي التي قام بها العديد من العلماء على مجموعة من العناصر، حيث تبين أنّ هذا العنصر يحتل المرتبة الخمسون من ناحية وفرته وتواجهه على سطح الأرض، إضافةً لكونه ناتج من عمليات التحلل الإشعاعي لكل من عنصر اليورانيوم والثوريوم والبلوتونيوم. أول من اكتشفه هو العالم الفرنسي يوجين ديماراساي عام 1901م وسماه اليوروبيوم على اسم القارة الأوروبية ، ويتميز بمدى حياة طويل.



الشكل (I-11): معدن الأوروبيوم

1.4.I- خصائص الأوروبيوم واستخداماته:

تتنوع استخدامات الأوروبيوم من تجارية وهي قليلة نوعاً ما إلى طبية وغيرها من الاستخدامات التي تتمثل في:

- استعمل لتطعيم بعض أنواع الزجاج لصناعة الليزر ومن أجل التضخيم البصري.
- يستخدم في الكشف عن متلازمة داون وبعض الأمراض الجينية الأخرى.
- وبسبب قدرته على امتصاص النيوترونات, فيجري دراسة استخدامه في المفاعلات النووية.
- أكسيد الأوروبيوم (Eu_2O_3) يُستعمل على نطاق واسع كفسفور أحمر في أجهزة التلفزيون و مصابيح الفلورسنت, وكمنشط للفسفورات المصنوعة من الإتريوم .
- وبينما الأوروبيوم ثلاثي التكافؤ يعطي فوسفورات حمراء, فالأوروبيوم ثنائي التكافؤ يعطي فوسفورات زرقاء.
- مجموعتا فوسفور الأوروبيوم, مجموعتان مع فوسفورات التريوم الصفراء/الخضراء, يعطون أضواء "ثلاثية الألوان" trichromatic " وهي التي أصبحت هامة جداً للحصول على إضاءة اقتصادية.
- ويستخدم أيضاً كعامل في صناعة زجاج الفلورسنت. ويستخدم استنشاع الأوروبيوم لفحص التفاعلات الجزيئية الحيوية في غرابيل اكتشاف العقاقير.
- ويستخدم كذلك في فوسفورات مكافحة التزوير في الأوراق النقدية لليورو.

مراجع الفصل الأول:

- [1] R.W.Douglas&.S.Frank , "A History of Glassmaking ",Foulis&Co(Londes),(1972).
- [2] J.M.Haussanne,C.Carry.Bown,J.Bowen,J.Bartoné "Traité de matériaux 16 Céramique et verre",première édition, (2005).
- [3] C. Mazières , " Les solide non cristallins" ,Presses Universitaires de France (1978).
- [4] J.Barton ,C.Guillemet, "Le verre science technologie" ,Ed.EDPSciences (2005).
- [5] J.Zarzycki , Les verre et l'Etat Vitreux ,Masson ,Paris,(1982).
- [6] K .Ounnes, Thèse doctorat ,Université de Biskra ,(2015).
- [7] L.Holland , "Vacun de position of thin film " ,Willy,(N.Y) (1956).
- [8] Z.P.Ln,Y.Liu,C.T.Liu,Bulk Metallic Glasses :evaluation of glass forminig ablitiy ,Chapter 4,Springer US,(2008).
- [9] B.Dobios ,Thèse doctorat ,Université de Bordeau I,(1984).
- [10] M.Baazouzi, Thèse doctorat ,Université Biskra,(2014).
- [11] A .R.Cooper & W.H .Zachariasen,J.Non-Cryst.Solides&,49 (1982)1-17.
- [12] W.H.Zachariasen,J.Am.Chem.Soc,29(1932),3841.
- [13] W.H.Zachariasen ,The atomic arrangement in glass,J.Am.Chem .Soc.54.3841-3851,(1932).
- [14] I.Hassen,Chimie Inorganique,(2008).
- [15] M.Nouadji, Thèse doctorat , Université Biskra,(2012).
- [16] K.Ouannes, Thèse doctorat ,Université Biskra ,(2015).
- [17] F.Auzed , "Rare erthse in fluoride glasses",Mat.Sci.Forum, 67-68,489-502,(1991).
- [18] M.Hamzaoui, Thèse doctorat ,Université Biskra ,(2013).

- [19] A.Boucq,G.Quinif ,Y.Quinif ,"Matiere et Beauté Verre –Reflets de feu ",Polytechnique de Mons ,(2004)
- [20] شريف زهراء ،دردورة هاجر ،"تحضير الزجاج المركب من $Sb_2O_3, WO_3, NaPO_3$ ودراسة خصائصه الفيزيوكيميائية "،مذكرة ماستر ،جامعة بسكرة ،(2019).
- [21] M.Poulain,J.Lucas , Verres.Réfractaires,32(4),505-513 (1978).
- [22] M. Poulain,M.Poulain,J.Lucas,Revue de Chimie Minérale ,16(4),267-276(1979).
- [23] M.Poulain ,M.Poulain ,J.Lucas, J.Mat .Res .Bull,Vol 10,243-246,(1975).
- [24] M.Makhlofi Rachid, Thèse doctorat ,Université Biskra ,(2017) .
- [25] I.Bouaiche ,W.Farhat ,Mémoire de master ,Université Biskra,(2020).
- [26] S. Mellaoui," Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine", Mémoire de Master, Université Biskra, (2014).
- [27] H. Guezoun," Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ ", Université Ouargla, (2012).
- [28] R .George Orman , " Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses", the degree of Master , University of Warwick ,(2005).
- [29] S. Houhou, "Caractérisation spectroscopique et chimique-physique des ions de Nickel dans les verres de composition $Sb_2O_3- K_2O-MoO_3$ ", Mémoire de maîtrise ,Université Biskra.
- [30] J. M. Parker and P. W. "Fluoride Glass Optical Fibres", in France, Blackie, Glasgow, p 53, (1989).
- [31] شقوري حياة , "الخصائص الطيفية لزجاج فليروفوسفاتي ثنائي التطعيم $Yb^{+3}- Ho^{+3}$ " , مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة ،(2013) .
- [32] ص. ناشي , " تحضير ودراسة فيزيائية للزجاج الجديد للتضخيم " , مذكرة ماستر , جامعة محمد خيضر ,بسكرة 2018.
- [33] W. fertas, Etude structurale des verres quaternaires à base de Sb_2O_3 ", Mémoire de master, Université de Biskra, (2013).
- [34] A. Bachiri," Etude des propriétés mécaniques des verres oxygénés et oxyhalogènes", Mémoire de Magistère, Université de Annba, (2012).

- [35] D. Kermiche, "Elaboration et Caractérisation du système $Sb_2O_3-PbO-Zn$ ", Mémoire de Master, Université de Biskra, (2012).
- [36] B. Sonia, "Synthèse et étude de la recristallisation des verres ternaires $Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3$ ", Mémoire de Master 'Université de Biskra,(2013).
- [37] ع. صالح هادين, " تأثير ثالث أكسيد الأنتيموان على الموصلة الحرارية لمادة بوليمرية مقواة بألياف زجاجية", المجلة العراقية للهندسة الميكانيكية وهندسة المواد, المجلد 11, العدد 3, (2011).
- [38] ج. خشعي, م. عماري, "دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية للنظام الزجاجي $Sb_2O_3-10Li_2O- WO_3-PbO$ ", مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر بسكرة, (2019).
- [39] م. شرفاوي, "تعيين بعض الخصائص المرورية والطيفية لزجاج مطعم بالهولميوم Ho^{+3} ", (2015).
- [40] S. Bouslit, "Synthèse et étude de la recristallisation des verres ternaires $Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3$ ", Mémoire de Master 'Université Biskra , (2012).
- [41] S. Saada, "Etude des propriétés élastiques et spectroscopique du nickel dans les verres de la composition $(90-x) Sb_2O_3-10K_2O-xMoO_3$ ", Mémoire de Master, Université de Biskra, (2014)
- [42] م. بومرية, "قياس المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة لسبيكة $Cu_{50}Zr_{45}Al_5$ ", مذكرة ماستر ، جامعة ورقلة, (2016).
- [43] M.T. Soltani, " Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les systèmes $Sb_2O_3-M_2O-XO$ ", thèse de Doctorat, Université Biskra, (2012).
- [44] Professor of Chemistry at [University College London](#) ,[Andrea Sella](#) ,[Andrea Sella](#): "[Insight: Rare-earth metals](#) "at [YouTube](#) ,Interview on [TRT World](#) / Oct 2016, minutes 4:40 – ff.
- [45] T Gray (2007). "Lanthanum and Cerium ." *The Elements* .Black Dog & Leventhal. pp. 118–122.
- [46] N. G. Connelly and T. Damhus, ed .(2005) .[Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005](#)) PDF .(With R. M. Hartshorn and A. T. Hutton. Cambridge: RSC Publishing .[ISBN .2-438-85404-0-978](#) Archived from [the original](#)) PDF (on 2008-05-27) Retrieved13-03-2012

الفصل الثاني

تحضير الزجاج والتقنيات المستخدمة لدراسته

مقدمة:

سنقدم في هذا الفصل المخصص بشكل أساسي لوصف التقنيات و الطرق المستخدمة لتوصيف و تركيب الزجاج ،حيث سنقوم بشرح كيفية تركيب عينات زجاجية ثنائية القائمة على Sb_2O_3 (SN) Na_2O المطعم بعنصر من عناصر الأتربة النادرة الأوروبيوم Eu_2O_3 بنسب مختلفة ، وذكر مختلف التقنيات و الأجهزة المستعملة في دراسة الخصائص الحرارية (DSC) ودراسة الخصائص البصرية و الضوئية (UV,IR,FLUO) وكيفية عملها .

II- تشكيل الزجاج والأجهزة المستخدمة لتوصيفه :

1.II- العمل التجريبي :

1.1.II-المواد الكيميائية الأولية المستخدمة:

الأكاسيد المستخدمة في تصنيع الزجاج المدروس لها حد أدنى من النقاوة %99 ،كما أنها عبارة على منتجات تجارية على شكل مساحيق بلورية :أكسيد الأنتيموان ،كربونات الصوديوم ،المطعم بأكسيد الأوروبيوم والمحضرة بنسب مختلفة .

الجدول (1.II): الكتلة المولية و درجة انصهار للمواد الأولية المستعملة.

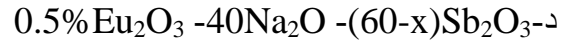
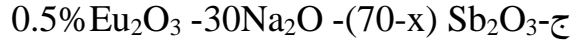
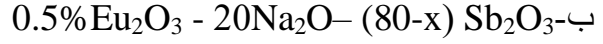
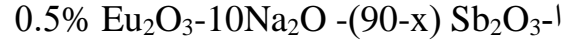
المركب	الصيغة الكيميائية	الكتلة المولية (g/mol)	درجة الانصهار (°C)
أكسيد الأنتيموان	Sb_2O_3	291.4	656
كربونات الصوديوم	Na_2CO_3	105.97	851
أكسيد الأوروبيوم	Eu_2O_3	351.92	1529



الشكل (1.II):المواد الأولية المستخدمة.

2.1.II- نسب التراكيب الكيميائية للعينات المحضرة :

التركيبات الكيميائية للعينات المستخدمة في هذه الدراسة :



3.1.II- اختيار البوتقة :

يعتمد اختيار البوتقة على عدة معايير منها درجة حرارة انصهارها و تفاعل المواد مع البوتقة نفسها ، يتم تصنيع الزجاج في عدة أنواع من البوتقات ، على وجه الخصوص مايلي :

✚ بوتقة البريكس (الجير و الصودا) : درجة حرارة التلدين او الرخاوة لهذه البوتقة هي ما يقارب من 800 درجة مئوية .

✚ أنبوب أو بوتقة السيليكا : يمكنها تحمل درجة حرارة الانصهار أعلى من 1200 درجة مئوية.

✚ أنابيب زجاجية كربونية : تركيب زجاج للقياسات البصرية .

✚ أنابيب الألومين : يمكنها تحمل درجات حرارة الانصهار الأعلى من 1400 درجة مئوية [1].

✚ بوتقة الكوارتز : درجة حرارة انصهارها 1670 درجة مئوية.

يتم تشوه أنابيب الجير والصودا أثناء القيام بتحضير الزجاج ، على عكس أنابيب الكوارتز والسيليس فهي تستعمل أكثر من مرة في جميع الحالات يجب أن تكون البوتقة المستخدمة تملك مقاومة كيميائية جيدة [2] [3].

4.1.II- تحضير العينات الزجاجية :

يتم وزن المواد الكيميائية وفق للتراكيب المختارة $\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{NaCO}_3, \text{Eu}_2\text{O}_3$ بواسطة ميزان من نوع KERN-ABS-4N ، حيث يصل وزن الخليط إلى 4 غرام ، ويتم خلطه مع بعضه البعض ثم يوضع في بوتقة السيليكا.



-ب-



-ا-

الشكل (2.11): توضح الصور كيفية تحضير العينات الزجاجية .

✓ الانصهار:

يتم تسخين هذا الخليط بوضعه في موقد وبوضعه على ارتفاع مناسب من اللهب، بدرجة حرارة تتراوح بين 750 إلى 900 درجة مئوية لمدة 5 إلى 10 دقائق مع التحريك المستمر الذي يؤدي الى التجانس وإزالة البدرة العالقة في الحواف ، حيث يتم في هذه العملية تفكك كربونات الصوديوم وانطلاق غاز أكسيد الكربون على شكل غاز يمكن ملاحظته ، وعند اختفاء اي فقاعات في الخليط المنصهر نزيل البوتقة من على الموقد



الشكل (3.11): يمثل الموقد المستخدم في تذويب الخليط وتحضير الزجاج .

✓ عملية التبريد :

يتم الحصول على العينات الزجاجية من خلال عمليتين :

1- يتم سكب الخليط المنصهر في صفيحة نحاسية، في درجة حرارة الغرفة (في بعض الأحيان يتم الضغط عليها بطريقة لزيادة معدل التبريد) ، الزجاج الذي يتم الحصول عليه على شكل حبات بسمك 1 إلى 3 مم.



الشكل (4.II): الصفائح النحاسية التي نضع عليها العينات بعد التذويب.

ب- إذا كنا نريد الحصول على عينات زجاجية من أجل دراستها، نسكب السائل المنصهر في قوالب نحاسية مسخنة في درجة حرارة قريبة من درجة حرارة التحول الزجاجي ثم يتم وضعها في الفرن Nabertherm في نفس درجة حرارة الصفيحة حيث تكون درجة حرارة الصفيحة والفرن بالتقريب Tg-20 أي في درجة حرارة نسوي 260 درجة مئوية، لمدة (6 إلى 9 ساعات) وهذه تسمى عملية التلدين والمعالجة الحرارية وهذا للتخلص من الاجتهادات الداخلية ومن العيوب .



الشكل (5.11): صورة فرن Nabertherm.

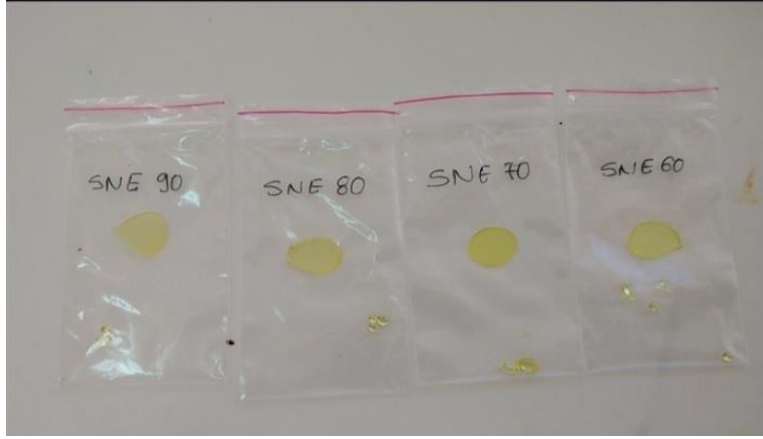
✓ الصقل:

تتطلب القياسات البصرية والمرنة عينات مصقولة لمساء متوازية وملمعة، حيث قمنا بصقل جميع العينات وذلك باستخدام أوراق كاشطة متدرجة الأحجام (800 , 1000 , 1200) من الخشنة إلى الناعمة، وهذا بوضع عينات في قرص دوار الموضوع عليه الورق الكاشط مع سكب الماء تدريجياً إلى أن تتحصل على عينات متوازية وصافية في الجهتين وذلك بعد صقلها من الأعلى والأسفل .



الشكل (6.11): الصورة توضح آلة الصقل المستخدمة في صقل العينات Megabel Pressi233

Minitech



الشكل(II.7): صورة تمثل العينات الزجاجية المحضرة.

2.II- الطرق والتقنيات المستعملة في الدراسة:

1.2.II- الخصائص الحرارية:

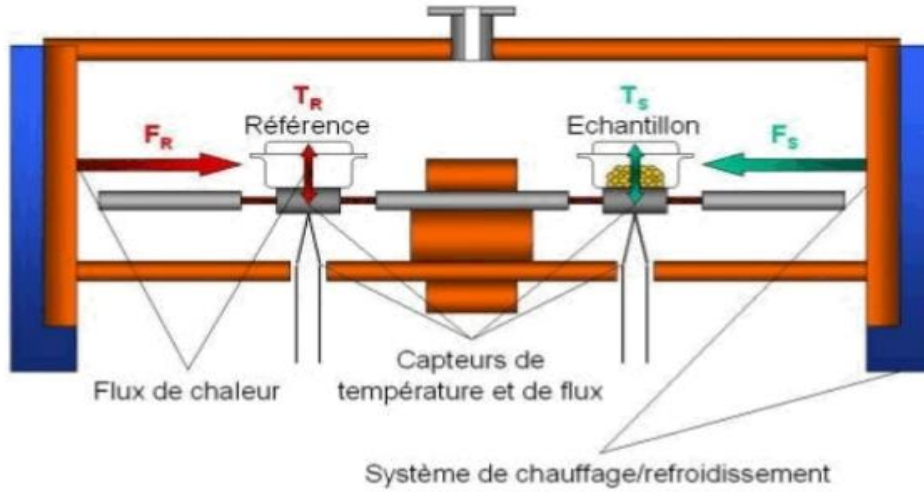
1.1.2.II- التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضلي الماسح (DSC):

يعد المسعر التفاضلي الماسح من إحدى تقنيات التحليل الحراري و من أكثر تقنيات القياس استخداما، مشهور بتوصيف ومقارنة المواد واكتشاف التحولات الماصة والناشرة للحرارة لذلك تحدد درجات الحرارة المميزة، يتم فيها قياس اختلاف التدفق الحراري بين البوتقة المراد فحصها و البوتقة المرجعية الفارغة، حيث يتم تعريضهم للحرارة في نفس الوقت وتسجيل التغير في درجات الحرارة اللازمة لوصول العينة لنفس درجة حرارة البوتقة المرجعية، حيث يتم تسجيل درجات الحرارة ورسمها بيانيا بتغير الزمن. يتألف جهازا لمسح التفاضلي من ثلاث وحدات رئيسية: الوحدة الأولى وحدة الفرن، وحدة حمل العينة و البوتقة المرجعية الموصولين بحاسب لتسجيل البيانات المطلوبة، والثالثة وحدة حجرة التفاعل التي تسمح بإجراء التحليل في وجود غاز الأرغوان [4] [5].

1.1.1.2.II- مبدأ عمل جهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC):

أولا يتم وزن العينة (من 20 الى 50مغ) ، وإدخالها في بوتقة من الألمنيوم وهذا بعد وضع البوتقات في فرن (في درجة حرارة 230 درجة مئوية لنزع الشوائب)، من جهة أخرى نضع بوتقة فارغة من نفس النوع التي تؤخذ كمرجع، مع استعمال غاز الارغوان الموصل بالجهاز الذي يستخدم كغاز حامل وهذا لمنع حدوث أكسدة العينة المراد دراستها وعزلها عن الوسط الخارجي، يتم وضع البوتقتين في حامل

معدني داخل الجهاز يتم إجراء القياسات عند درجة حرارة تسخين 10°C /الدقيقة في جو خامل ، حيث يتضمن برنامج الجهاز تسخين في المجال $(20-500^{\circ}\text{C})$ ، نقوم بإدخال المعلومات المطلوبة (درجة حرارة التسخين ،درجة حرارة البداية والنهاية) حسب العينة المراد دراستها ،ومعلومات على العينة اسمها وزنها والغاز الخامل المستخدم ، نشغل الجهاز عن طريق البرنامج ونراقب المنحنيات التي يتم رسمها على الشاشة لتغير درجة الحرارة داخل الجهاز ومعدل التدفق الحراري مع الزمن [6] [7].



الشكل (8.II): رسم توضيحي لمبدأ تشغيل DSC [8]

T_R : درجة حرارة العينة المرجعية.

T_F : درجة حرارة العينة.

E_N : تدفق الحرارة. [8]

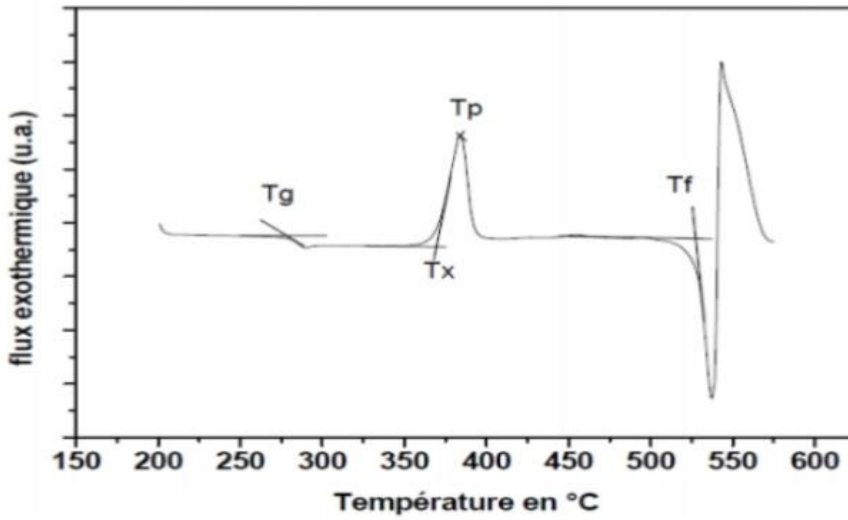
❖ درجات الحرارة المميزة T_g, T_x, T_p, T_f :

الانتقال الزجاجي ،التبلور و الانصهار أو الذوبان في المرحلة المتبلورة ،هي أنواع التحولات الحرارية المهمة للزجاج ، لهذه التحولات درجة حرارة التزجيج أو الانتقال الزجاجي T_g ، ودرجات حرارة التبلور (T_x, T_p) ودرجة حرارة الانصهار T_f

يتم تحديد درجة حرارة التزجيج T_g عن طريق قياس درجة الحرارة الأولية المقابلة للتقاطع بين خط الأساس والمماس عند نقطة الانعطاف ، من وجهة نظر الفيزيائيين درجة حرارة الانتقال الزجاجي يتوافق مع لزوجة المادة التي تساوي 10^{13} poises (10^{12} باسكال /الثانية)، حيث أن اللزوجة غير محدودة ، فان

الزجاج له سلوك صلب (حالة لزجة وهشة) فوق هذه الحرارة لزوجة المادة تبدأ بالتناقص التدريجي ، تكتسب المادة سلوك من نوع سائل لزج مما يسمح بتشكيله .

يتميز تبلور الزجاج بذروة التبلور أو قمة التبلور T_p ، التي تسبقها درجة حرارة بداية التبلور T_x ، اللذان يوافقان التبلور أو إزالة التزجيج من الزجاج مع تحول الحالة غير المتبلورة في حالة التبلور ، في الواقع فوق درجة حرارة الحول الزجاجي ، تسمح للزوج المنخفضة بحركية عالية للذرات والجزيئات والايونات التي تشكل الزجاج وبالتالي إعادة ترتيبها ، بعد عملية التتوي و النمو البلوري . وعند درجة حرارة الانصهار T_f تتحول حالة المادة من صلبة لزجة إلى سائلة [9].



الشكل (9.II): يوضح منحنى DSC لزجاج مشكل من $40Sb_2O_3-60MoO_3$ [10]

❖ معايير الاستقرار الزجاجي:

الزجاج هو حالة مستقرة، والحالة المستقرة للمادة هي المرحلة البلورية، التحول الزجاجي - التبلور يمكن ويحدث عند درجة حرارة تسمى درجة حرارة التبلور T_x . يمكن تقييم الاستقرار الحراري ببساطة عن طريق قياس الفرق بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ودرجة حرارة بدء التبلور T_x [11].

$$\Delta T = T_x - T_g$$

II.2.1.1.2-جهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC):

الجهاز المستخدم من نوع LABSYS evo يعمل هذا الجهاز من درجة حرارة الغرفة إلى 1600 درجة مئوية وبدقة قياس $\pm 1^\circ\text{C}$ مع استعمال 10 درجات لكل دقيقة، الموجود في مخبر LPPNM بجامعة بسكرة حيث يتميز هذا الجهاز بحساسية وقدرة تحليل عالية [12].



الشكل (II.10): جهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC

II.2.2- الخصائص الفيزيائية:

II.2.2.1- قياس الكثافة :

تعرف الكثافة على أنها نسبة كتلة المادة على وحدة الحجم، لا يتم قياس الكثافة مباشرة، بل يتم الحصول عليها بشكل غير مباشر عن طريق قياس الكتلة الحجمية ، طريقة القياس الأكثر شيوعا هي تقنية دافعة أرخميدس، بناء على مبدأ أرخميدس (جسم مغمور في سائل يظهر خسارة متساوية في الكتلة بوزن السائل المزاح) [13]، وتتم طريقة دافعة أرخميدس كما يلي:

يتم وزن عينة في الهواء m_{air} ، ثم يتم وزنها وهي مغمورة في المذيب (الماء المقطر) m_{eau} ، العينة المغمورة في المذيب (الماء المقطر) تخضع لدفع $(m_{air}-m_{eau})$ متناسبة مع حجمها تعطى كثافة العينة بالعلاقة:

$$\rho = (m_{air} \times \rho_{eau}) / (m_{air} - m_{eau})$$

m_{air} : كتلة العينة في الهواء.

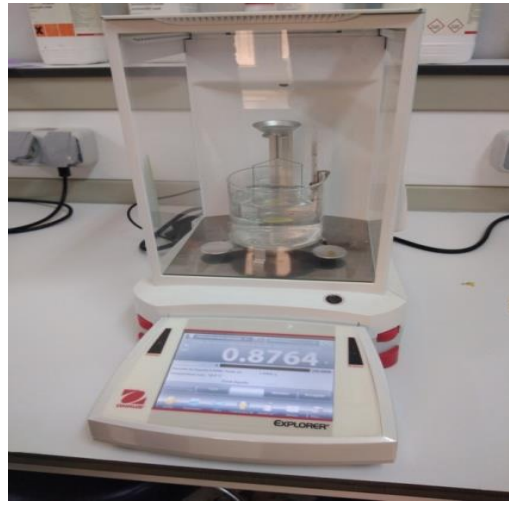
m_{eau} : كتلة العينة في الماء المقطر.

ρ_{eau} : كثافة الماء المقطر.

يعرف الحجم المولي على انه الحجم الذي يشغله المول الواحد من ايونات الزجاج يمكن إيجاده من خلال كثافة العينات بالعلاقة :

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad [4] [14]$$

الجهاز المستخدم لهذه القياسات OHAUS الموجود في جامعة بسكرة في مخبر LPPNM.



الشكل (11.ii): جهاز قياس الكثافة OHAUS.

3.2.II- الخصائص الضوئية:

1.3.2.II- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS):

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية مثل: الامتصاص، النفاذية نستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لتحديد الخصائص الضوئية [17].

وهي نوع من أنواع المطيافيات والتي تصنف تحت مطيافية الامتصاص الذي يحدث في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. إن الامتصاص أو الانعكاس في هذا المجال يحدث انتقالات إلكترونية نتيجة تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي [18]. تهتم هذه المطيافية بالانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالة المثارة فإذا امتصت الجزيئات طاقة معينة انتقلت الإلكترونات من مستوى أدنى إلى

مستوى أعلى وهذا ما يدعى بالإثارة الإلكترونية. تردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة ويعطى بالعلاقة التالية [15] [19]:

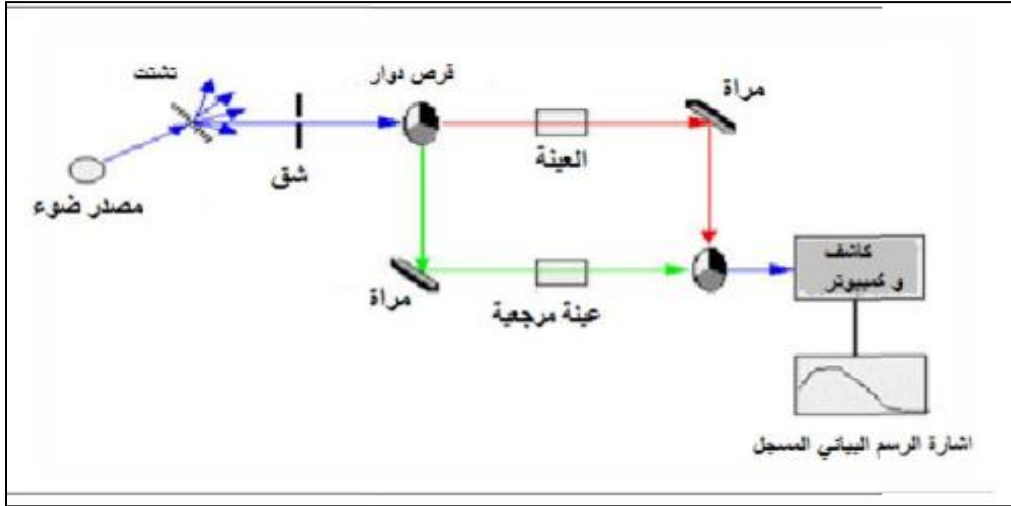
$$E=hu$$

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للزجاج مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى حيث تقع هذه التحولات في المجال المرئي (350nm-800nm) والأشعة فوق البنفسجية (200nm-350nm) [15] [16].

2.3.2.II- مبدأ مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) :

يعتمد هذا المبدأ على مصدر الضوء مكون من مصباحين (التنغستن-الديوتيريوم) ومن خلال تحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لعينات ما يمكننا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي [16] [17].

بحيث تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي وهذا من أجل تحديد هذا الأخير بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة كما في الشكل (II-12) لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شرائحه من المادة) والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج (يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي) بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها حيث يعطي المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعا لطول الموجي [16] [17].



الشكل (II-12): رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية [3]

II.3.3.2- الجهاز المستعمل لمطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) :

اشتملت القياسات البصرية على قياس النفاذية (Transmittance) وتحديد الانتقالات الإلكترونية لمدى الأطوال الموجية وذلك باستعمال جهاز Perkin Elmer Lambda 35UV/VIS مضاعف الحزمة والمجهز من شركة Perkin Elmer و الموجود في مختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة وذلك ضمن درجة حرارة الغرفة كما هو موضح في الشكل (II-13) من خلال هذا الجهاز نستطيع استخراج طيف الامتصاص للعينات المحضرة.



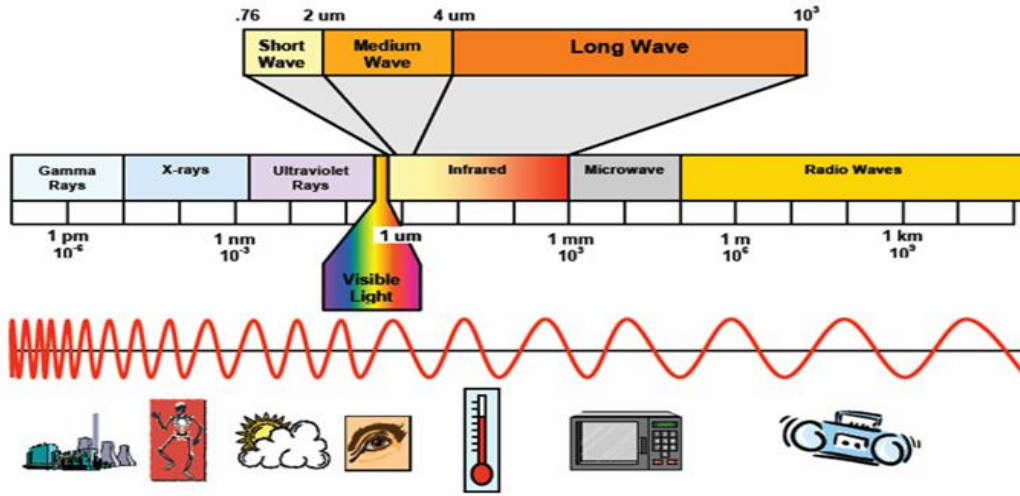
الشكل (II-13): جهاز Perkin Elmer Lambda 35 UV / Vis

4.2.II- الخصائص البنيوية:

1.4.2.II- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الاجسام والجزيئات الساخنة وإن طاقة الموجات تحت الحمراء عند امتصاصها من قبل الأجسام، تظهر على شكل حرارة الن هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم إلى ارتفاع درجة الحرارة، وتأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة (Microwave) والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية و الدورانية للجزيئات معاً، وتنقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية [3]:

1. الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR) وتتراوح بين $(12000-4000)\text{cm}^{-1}$.
2. الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) وتتراوح بين $(4000-200)\text{cm}^{-1}$.
3. الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far-IR) وتتراوح بين $(200-10)\text{cm}^{-1}$.



الشكل (II-14): مجالات الأشعة تحت الحمراء

إن هذه التقنية تعد وسيلة جيدة لدراسة تغيرات الطاقة الدورانية والطاقة الاهتزازية والطاقة الدورانية الاهتزازية، فمن المعروف أن الامتصاص و الانبعاث الناتج عن الحركات الدورانية والاهتزازية للجزيئات يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء الصغيرة التي تمتلك عزمًا كهربائياً حيث يمكنها أن تبعث أو تمتص الضوء ذا التردد الذي يقل عن (250 cm^{-1}) بسبب حركاتها الدورانية إلا أن الجزيئات التي

تمتص كما واحد من الطاقة الاهتزازية تظهر حزما في المنطقة $1\text{-}(200\text{-}3500)\text{cm}^{-1}$ إن استعمال تحليلات فورييه للأشعة تحت الحمراء (Fourier Transforme Infrared FTIR) لم يقتصر على دراسة أطيف الجزيئات العضوية بل اشتملت على دراسة حزم امتصاص أشباه النواقل، إن احدي المعادلات الأساسية التي توصف اهتزاز الجزيئات بدلالة العدد الموجي تعطى بعلاقة هوك [18] [20]:

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{k}}$$

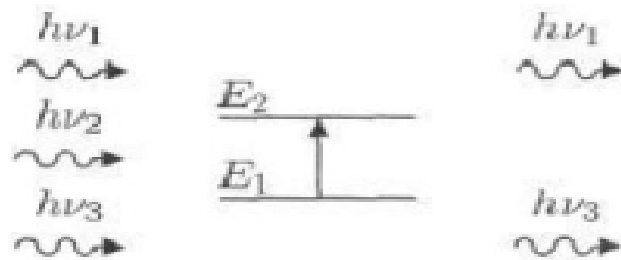
C: سرعة الضوء في الفراغ

μ : الكتلة المختزلة للهزاز

K: ثابت قوة الربط

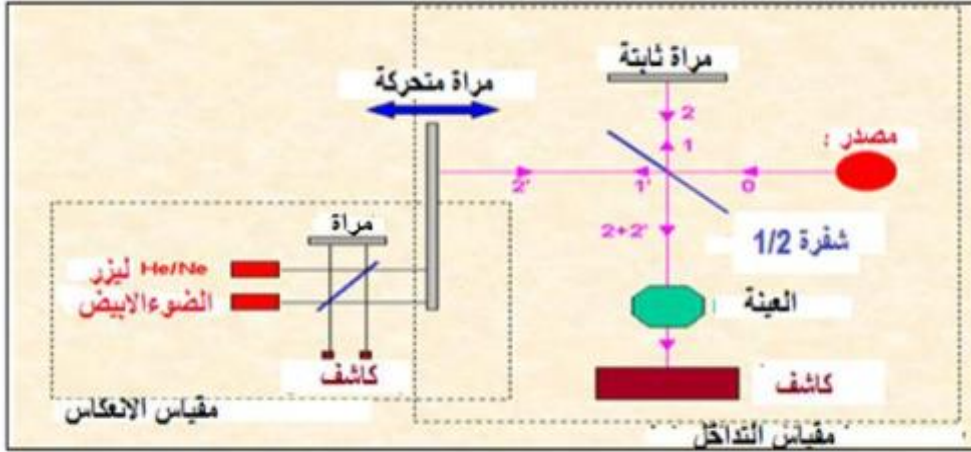
2.4.2.II- مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء على طاقة الاهتزاز للجزيئات والتي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكتمة، عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص الأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز [3].



الشكل (II-15): امتصاص الأشعة تحت الحمراء [3]

إن اهتزاز الجزيئية يكون تحت تأثير الروابط من ناحية التمدد والتقلص والذي يشبه إلى حد سلوك النابض [18] [21].



الشكل (II-16): رسم تخطيطي يوضح التحليل الطيفي للأشعة الحمراء [3]

II.3.4.2- الجهاز المستعمل لمطياف الأشعة تحت الحمراء:

هو الجهاز من نوع "Perkin Elmer FT-IR Spectrum tow" والموجود في جامعة بسكرة في مخبر "LPPNM" في المجال الموجي ($8000-400\text{cm}^{-1}$) والمجهز من قبل شركة Perkin Elmer. ويمكن لهذا الجهاز تحليل العينات في أي حالة كانت سواء صلبة أو سائلة أو غازية حيث بالاعتماد على هذا الجهاز تم استخراج طيف الامتصاص للعينات الزجاجية المحضرة [3].



الشكل (II-17): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء Perkin Elmer FT-IR spectrometer

II.4.4.2- مبدأ عمل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء:

نستخدم مبدأ تحويل فورييه للحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط فيما بعد هذه الأشعة على الكاشف ليحوّله بدوره إلى إشارة كهربائية وبواسطة عملية تحويل رياضية تدعى تحويل فورييه للإشارة الملتقطة نتحصل على طيف انعراج يمثل العدد الموجي بدلالة الامتصاص. ومنه للقيام بعملية التحليل الطيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة الممتصة مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة [12].

II.5.2- مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer:

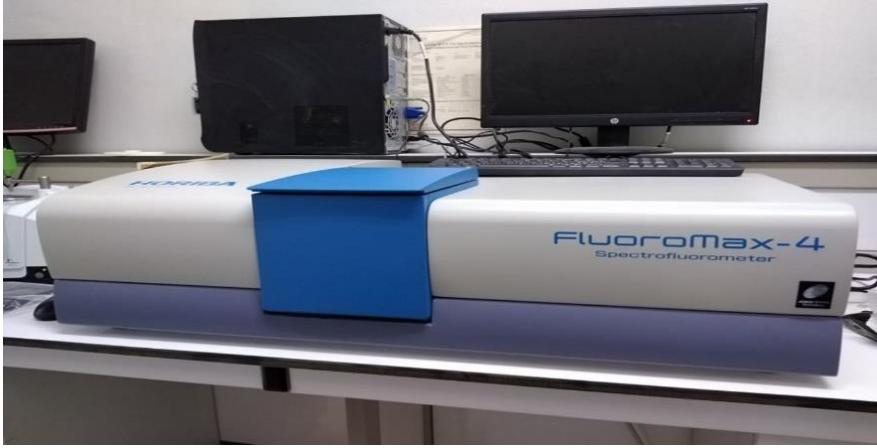
هو نوع من التحليل الطيفي الكهرومغناطيسي يبنى عمله على قانون كيرتشفوف الثالث للأطياف يستخدم لقياس وتسجيل تآلق العينات. يستطيع مراقبة تباين الإشارة مع الوقت أو درجة الحرارة أو التركيز أو الاستقطاب أو غير ذلك من المتغيرات كما يستطيع التعرف على التفاعلات الحادثة من الامتصاص والانبعاث. في هذا المطياف يتم استخدام حزمة من الضوء تمر هذه الحزمة على العينة فيحدث امتصاص absorption لهذا الطيف مما يترتب عليه حدوث إثارة للإلكترونات excitation في جزيئات المركب نتيجة الطاقة الممتصة ثم تعود هذه الإلكترونات إلى الحالة المستقرة مرة أخرى وذلك عن طريق إعادة بث أو انبعاث الطاقة الممتصة مرة أخرى في صورة وميض fluorescence ولكن الطاقة المنبعثة تكون أقل من الطاقة الممتصة وكذلك يكون طول موجة الطيف المنبعث أكبر من طول موجة الطيف الممتص و بالتجربة يمكن قياس الترددات المختلفة للضوء المنبعث من العينة وذلك بتثبيت طول موجة شعاع المسبب لعملية الإثارة excitation light و يطلق على هذه العملية تسجيل طيف الانبعاث emission أما قياس طيف الإثارة excitation فإنه يتم عن طريق تسجيل عدد من أطياف الانبعاث عند أطوال موجية مختلفة من طيف الإثارة. ومن خلال جهاز قياس الطيف الضوئي يمكن أيضا قياس مدى الحياة وعلاوة على ذلك يمكن لبرنامج FelixGX حساب الطيف المصحح ليحسب كثافة الإثارة غير الثابتة وكفاءة المكشاف. المكونات الأساسية لمقياس الطيف الضوئي هي: مصدر للطاقة الضوئية، موحد لون الإثارة، موحد لون الانبعاث، خلية العينة والكشاف والمسجل [12].

❖ طيف الانبعاث:

طيف الانبعاث هو صورة طيف الامتصاص في المرآة. يتم تسجيل طيف الانبعاث من المضاعف الضوئي (المحول البصري) في الجهاز التجريبي غير حساس لأطوال الموجة أكبر من (300-850nm) أو كاميرا CCD التي تصل حساسيتها إلى 1000nm للحصول على طيف الانبعاث نستخدم أيضا المرشحات الضوئية [22] [23]. حيث يستند التحليل الطيفي للانبعاثات على مبدأ الانبعاث التلقائي. يتم تحفيز المادة باستخدام ليزر ينبعث منه إشعاع طاقة مساوية لمستوى الامتصاص، على سبيل المثال، في المستويات المثارة يتم تبسيط إثارة الطاقة الباعثة للضوء المناظرة للانتقال البصري إلى المستويات الإلكترونية. يمكن استخدام الأيونات الثلاثية، مثل Eu^{+3} ، كأيونات لتمييز طبيعة مصفوفة المضيف الخاصة بها بفضل البساطة النسبية لطيف الانبعاث (في المرئية لـ Eu^{+3}). في الواقع، تعتمد بعض هذه المستويات بشكل كبير على التناظر المحلي، أي على بيئة الموقع الذي يشغله أيون المضيف للمصفوفة المضيفة، وبالتالي يمكن ملاحظة التغيرات في الكثافة النسبية بين الانبعاثات الناجمة عن التحولات حيث تتوافق هذه الظاهرة مع التغيرات في توزيعات المستويات المثارة المرتبطة مباشرة بقوة حقل البلورة حول أيون العناصر الترابية النادرة، مما يتسبب في اضطرابات في التحولات الإلكترونية [24].

❖ طيف الإثارة:

قد يكون من المثير للاهتمام في حالة وجود عينات منتشرة أو سميكة بشكل كبير لقياسات الامتصاص أيضا استخدام التحليل الطيفي للإثارة. عند دراسة عينات زجاجية على سبيل المثال، فإن هذه التقنية تمكننا من تمييز مستويات طاقة أيون العناصر الترابية النادرة المستخدم في دراستنا Eu^{+3} وإلقاء الضوء على نقل الطاقة بين هذه المستويات. ومن خلال نتائج التحليل الطيفي للإثارة يمكن تحديد الأطوال الموجية الأكثر ملائمة لإثارة المادة [24]. تم إجراء أطياف الإثارة في المدى الطيفي بين 330-600nm باستخدام مصباح Xe (450 واط ، مع طيف انبعاث مستمر) يمر شعاع الحادث من خلال مزدوج أحادي اللون من نوع Jobin-Yvon Gemini 180 مما يجعل من الممكن اختلاف طول موجة الإثارة . يتم إيداع العينات على حامل عينة مصنوع من النحاس أو الألومنيوم. يرسل Monochromateur الإشارة إلى Photomultiplier EMI 9789 الذي يحول الإشعاع الكهرومغناطيسي إلى تيار كهربائي [22] [23].

1.5.2.II- جهاز مطياف الطيف الضوئي Spectrofluorometer:

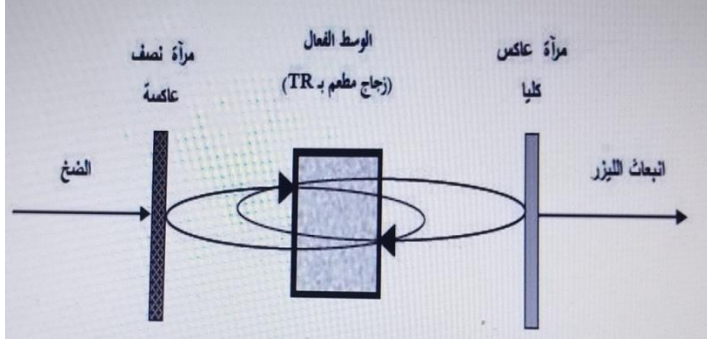
الشكل (II-18): جهاز قياس الطيف الضوئي spectrofluorometer

يستخدم هذا الجهاز في قياس وتحليل طيف الانبعاث والإثارة وقياس مدة العمر. وهو جهاز من نوع "Fluoromax 4P, Yvon Horiba" والمجهز من قبل شركة "HORIBA" الموجود بجامعة بسكرة في مخبر "LPPNM"، مجاله الموجي: الإثارة من (200-750nm) و الانبعاث من (300-850nm) و مدة العمر (10 μ s-10ms) وهذه القياسات أجريت ضمن درجة حرارة الغرفة.

3.II-التضخيم البصري (الليزر):

الحروف L.A.S.E.R هي اختصار في اللغة الانجليزية لتضخيم الضوء بواسطة الانبعاث المستحث (المحفز) للإشعاع [15]، الليزر هو مصدر ضوء خاص سبعت منه طول موجي واحد في اتجاه واحد مع كمية كبيرة جدا من الفوتونات، يخضع انتشار هذه الأخيرة في المادة إلى المبادئ الأساسية للبصريات: الانعكاس والانتشار والامتصاص بواسطة جزيئات مختلفة من المادة [16].

يتكون جهاز الليزر التشغيلي الذي هو مذبذب بصري من ثلاث عناصر أساسي:



الشكل (19.II): يوضح مبدأ عمل إنتاج الليزر. [11]

1. وسط تضخيم نشط (الوسط المادي): المادة الفعالة الشائعة للاستعمال خاليا لإنتاج الليزر هي: البلورات الصلبة، المواد الغازية، الجزيئات المتأينة، الجزيئات الغازية، الصبغيات السائلة، المواد الصلبة النصف موصلة ويمكن أن نضيف لها أحد عناصر الأتربة النادرة.
2. مصادر الطاقة: وهي التي تحدد طريقة الحث لإثارة المادة الفعالة وحثها على بعث إشعاع الليزر وتتنوع مصادر الطاقة المستخدمة ومنها:
 - الطاقة الكهربائية، الطاقة الصوتية يمكن أن تنبعث من مصدرين رئيسيين: استخدام المصابيح الوهاجة، استخدام شعاع الليزر، الطاقة الحرارية، الطاقة الكيميائية.
3. التجويف البصري (مسبب الرنين): وهو الوعاء الحاوي والمنشط لعملية التضخيم، وفي العادة يستخدم إما:
 - المرزن الخارجي وهو مرأتان متوازيتان في نهاية الأنبوب الحاوي للمادة الفعالة.
 - المرزن الداخلي ويتمثل في طلاء نهايات المادة الفعالة لتعمل عمل المرآة،
 وفي كلا الحالتين يجب أن تكون إحدى المرأتين عاكسة كلياً للفوتونات الضوئية والأخرى لا تسمح بالنفاذ الجزئي لكي يتسنى لشعاع الليزر الخروج منها خارج المرزن [17].

مراجع الفصل الثاني

- [1] Mr.B.Tioua , "Amplification optique dans les verres dopes par Er^{3+} et Co-dopes (Er^{3+} , Yb^{3+}) dans les Systèmes $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$ ", Thèse doctorat , Université Biskra ,(2019).
- [2] M.Hamzaoui , "Verres d'oxydes lourds a base de Sb_2O_3 exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique", Thèse doctorat , Université Biskra ,(2013).
- [3] ناشي صورية ، "تحضير ودراسة طيفية للزجاج الجديد $80Sb_2O_3-(20-x)K_2O-x ZnO$ مطعم ب (Eu_2O_3) للتطعيم" مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة ، (2018).
- [4] M.Bazouzi , "Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire " , thèse doctorat , Université Biskra ,(2014).
- [5] خشعي جهاد ، عماري مليكة ، "دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية للنظام الزجاجي $Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-PbO$ " ، مذكرة ماستر ، جامعة بسكرة ، (2020).
- [6] A.Dietzel, Glastech .Ber ., 22(7), 41(1968).
- [7] ك. صبانا صيف ، "تحضير وتوصيف بوليمير متألق" ، مذكرة ماجستير ، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا سوريا ، (2015).
- [8] M.Nouadji , "Effet des oxydes alcalino -terreux et les métaux de transitions sur les propriétés physiques des verres d'oxydes bases sur Sb_2O_3 " , Thèse de doctorat , Université de Biskra ,(2012).
- [9] C.A.Anegell , The glass Cuvent opinion in solide state and Matériels science, 1(1996)578-585.
- [10] M.T.Soltani , Thèse de doctorat , Université Biskra ,(2005).
- [11] M.Makhloufi Rachid , Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxysulfure d'antimoine " , Thèse de doctorat , Université Biskra ,(2017).

- [12] سليم كريمة، "التحضير والتوصيف الحراري للزجاج الجديد القائم على Sb_2O_3 "، مذكرة ماستر، جامعة بسكرة، (2018).
- [13] A. Boulgroun, "Comportement mécanique élastique et structurale de nouveaux verres non conventionnel", Thèse de doctorat, Université Biskra, (2019).
- [14] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley Sons, (1999).
- [15] خشانة كريمة، "مقارنة بين عينة رمل تنمو فيها ورده رمال و عينة من الرمل لا تنمو فيها ورده رمال"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2014).
- [16] س. بن عمر، "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ للانحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [17] خ. مشري، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة باللانثانوم La مرسبة بتقنية الرذاذ للانحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [18] خ. شدالة، "دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO مطعمة ب La مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).
- [19] K. Ouannes, "Etude structurale et spectroscopique des verres d'antimoine dopés par les terres rares trivalents Er^{3+} ", Doctorat, Université de Biskra, (2012).
- [20] KU Leuven, Department of Chemistry, Celestijnenlaan 200F, P.O. Box 2404, B-3001 Heverlee, Belgium, Coordination Chemistry Reviews 295 (2015) 1–45.
- [21] د. عبد العليم سليمان أبو المجيد، "التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء".
- [22] S. Houhou, "Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres de composition $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$ ", Mémoire de Master, Université de Biskra.
- [23] H. Guezoun, "Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ ", Mémoire de Master, Université de Ouargla, (2012).
- [24] K.R. WOZNICA, "Etude du dopage par des ions actifs et des nano particules semi-conductrices de matériau sol-gel pour l'optique". Interaction dopant - matrice et croissance localisée de nano particules par irradiation laser, L'Université de Lille, (2008).

[25] Jérôme Kasparian, Les lasers depuis l'antiquité à l'impulsion ultracourts. Future Sciences, 25/2/2008.

[26] I. Bouaiche, W. Farhat, "Génération de lumière laser dans les verres Sb₂O₃", Mémoire de master, Université Biskra.

[27] د. سعود بن حميد اللحياني ، الليزر وتطبيقاته ، الأستاذ المشارك بقسم الفيزياء / كلية العلوم جامعة أم القرى.

الفصل الثالث النتائج والمناقشة

مقدمة:

زجاج أكاسيد المعادن الثقيلة (HOMOG) ملفتة للانتباه بسبب خصائصها البصرية الخاصة [1]، حيث قمنا بتحضير زجاج أساسه أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 ، الذي له وحدة هيكلية يمكن اعتبارها شبه رباعية الوجوه مع ثلاث أكسجين وزوج من الالكترونات الحرة، كما يعتبر تشوه هذا الزوج مصدر الحساسية البصرية، ويتميز بمعامل انكسار أكبر من 2 والنفاذية في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى 8ميكرو متر.

لقد درسنا على وجه الخصوص النظام الثنائي Na_2O, Sb_2O_3 المضاف إليه عنصر من عناصر الأتربة النادرة وهو الأوروبيوم Eu^{3+} وهذا لإنتاج الليزر أو للتضخيم البصري، تم صنع هذا الزجاج بواسطة التقنية الكلاسيكية الانصهار في بوتقة من السيليكا، حيث أنه تم تحضير أربع عينات:



أخضعت العينات لقياسات بصرية وفيزيائية (قياس الكثافة) وحرارية، حيث أننا سنقوم في هذا الفصل بإعطاء نتائج هذه القياسات المتحصل عليها من تقنية UV-VIS, FTIR, FLUO, DSC ومناقشتها وتحليلها.

1.III- الدراسة التجريبية:

1.1.III- المواد الكيميائية المستعملة في تحضير الزجاج :

الزجاج المحضر هو زجاج أكسيد الأنتيموان الثنائي، انطلاقاً من المكونات التالية :

مسحوق كربونات الصوديوم Na_2CO_3 التي تتفكك بانطلاق أكسيد الكربون على شكل غاز عند الانصهار حيث تتحول إلى أكسيد الصوديوم Na_2O - مسحوق أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 - مسحوق أكسيد الأوروبيوم Eu_2O_3 .

حضرت أربع عينات بنسب مختلفة حيث يمثل الجدول أدناه تركيب العينات المدروسة :

الجدول (1.III): النسب المئوية لتراكيب العينات المدروسة.

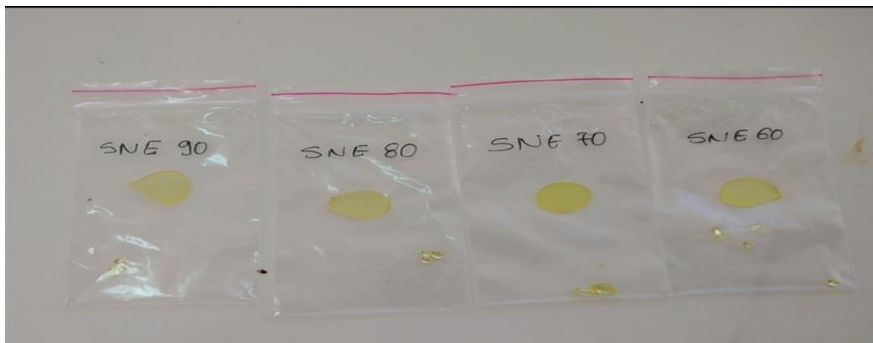
الرمز	Sb ₂ O ₃ %	Na ₂ O%	Eu ₂ O ₃ %
SNE90	89.5	10	0.5
SNE80	79.5	20	0.5
SNE70	69.5	30	0.5
SNE60	59.5	40	0.5

الرمز S يدل على أكسيد الأنتيموان Sb₂O₃، والرمز N يدل على أكسيد الصوديوم Na₂O، أما E يدل على أكسيد الأوروبيوم Eu₂O₃.

2.1.III- تحضير الزجاج:

تم تصنيع زجاج أكسيد الأنتيموان وأكسيد الصوديوم المطعم ب نسبة 0.5% من اليوروبيوم ،بالطريقة التقليدية (الصهر) في أنبوب من السيليكا ،وذلك بعد خلط المركبان بالنسب المدونة أعلاه لإعطاء كتلة مقطرة ب4غرام ،حيث قمنا بالتسخين المباشر بواسطة موقد وبعد إذابته وضعناه في صفيحة نحاسية موضوعة مسبقا في فرن بدرجة حرارة 260°C أي T_g-20، وبنفس درجة الحرارة ونفس الفرن نترك العينات وهي في الصفيحة لمدة تتراوح بين 6 إلى 9 ساعات (التلدين) ،وهذا ل القضاء على الاجتهادات الداخلية الناتجة عن اختلاف درجات الحرارة ،التي تحدث أثناء الصب .

وأخيرا نقوم بصقل العينات بأوراق كاشطة في آلة الصقل، من كلتا الجهتين (العلوية والسفلية) للقياسات البصرية.



الشكل (1.III): صورة للعينات الزجاجية المصقولة للنظام المدروس.

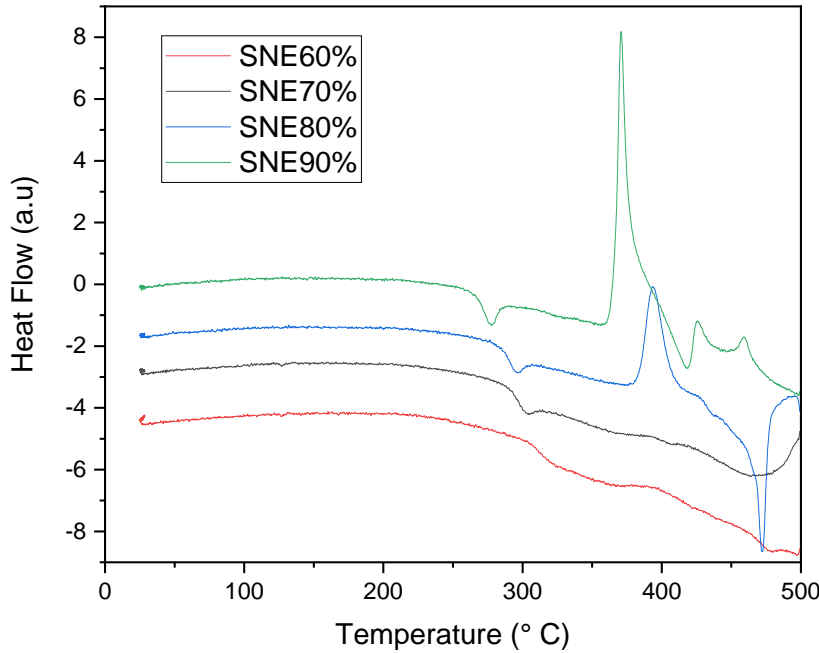
2.III-النتائج والمناقشة:

1.2.III-الخصائص الحرارية:

1.1.2.III- التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضلي الماسح (DSC):

تم رسم منحنى DSC، وقياس درجات الحرارة المميزة للعينات (درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ، درجة حرارة بدأ التبلور T_x ، درجة حرارة قمة التبلور T_p ، درجة حرارة الانصهار T_f) من خلال تقنية مسح التفاضلي الماسح DSC التي تم تحديدها في الفصل السابق، وذلك بين درجة حرارة الغرفة و500 درجة مئوية مع معدل ارتفاع درجة الحرارة 10 درجة مئوية/الدقيقة تحت جو من غاز الأرجوان. بعد سحق العينات الزجاجية المراد دراستها بحيث يكون وزنها بين 20 الى 50مغ، توضع في بوتقات من الألمنيوم ووضعها في حامل معدني في الجهاز.

قمنا بالقياس لأربع العينات المختلفة النسبة، فتحصلنا على منحنى DSC المقابل:



الشكل (2.III): منحنيات DSC للنظام الثنائي المدروس.

الجدول التالي يبين درجات الحرارة المميزة لكل عينة زجاجية محضرة حيث أن:

- T_g : درجة حرارة الانتقال الزجاجي ($^{\circ}C$)
- T_x : درجة حرارة بدأ التبلور ($^{\circ}C$)
- T_p : درجة حرارة قمة التبلور ($^{\circ}C$)
- T_f : درجة حرارة الانصهار ($^{\circ}C$)
- $T_x - T_g$: معامل الاستقرار الزجاجي ($^{\circ}C$)

الجدول (2.III): يمثل درجات الحرارة المميزة للعينات المدروسة.

العينات	Sb_2O_3	Na_2O	Eu_2O_3	T_g	T_x	T_p	T_f	$ T_x - T_g $
SNE90	89.5	10	0.5	266	366	372	403	100
SNE80	79.5	20	0.5	282	385	394	458	103
SNE70	67.5	30	0.5	292	-	-	430	-
SNE60	59.5	40	0.5	308	-	-	-	-

من خلال النتائج المتحصل عليها من الجدول (2.III) الذي يعطي الدرجات الحرارة المميزة لهذا النظام الزجاجي ومنحنى DSC نلاحظ:

زيادة في درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g من القيمة $266^{\circ}C$ وهذا بالنسبة للعينة الموجود فيها نسبة 10% من أكسيد الصوديوم Na_2O إلى $308^{\circ}C$ في العينة الموجود فيها 40% من أكسيد الصوديوم. وهذا يعني أن بزيادة تركيز أكسيد الصوديوم تزيد درجة حرارة الانتقال الزجاجي. ونعرف نظرياً أن بزيادة نسبة العناصر القلوية (Na_2O) ينقص التماسك وبالتالي نقصان درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g . أي أنها تقوم بتكسير الروابط بين الذرات (oxygène non pontant) أما في نظامنا الزجاجي المدروس T_g تتزايد، وهذا إما بسبب استخدام بوتقة السيليكا (عند إذابة الخليط تنتقل ذرات من السيليسيوم إلى الزجاج المشكل فتزيد من تماسك الزجاج ومنه زيادة في T_g) وإما ذرات الصوديوم تحتل فراغات موجودة مسبقاً.

زيادة في درجة حرارة بدأ التبلور T_x ودرجة حرارة قمة التبلور T_p بزيادة تركيز Na_2O ، أما بالنسبة للعينة ذات التركيز 30% و40% من أكسيد الصوديوم Na_2O لا يوجد تبلور وهذا يدل

على استقرار كبير للزجاج وهذا ناتج عن سرعة التسخين 10°C/s الكبيرة فلا يوجد الوقت اللازم للتبلور.

أما بالنسبة لمعامل الاستقرار الزجاجي $\Delta T = |T_x - T_g|$ ، فهو يزداد بزيادة تركيز العناصر القلوية (Na_2O) وهذا يدل على زيادة استقرار الزجاج (العينة الزجاجية الأكثر استقرارا ذات النسبة 40% من أكسيد الصوديوم).

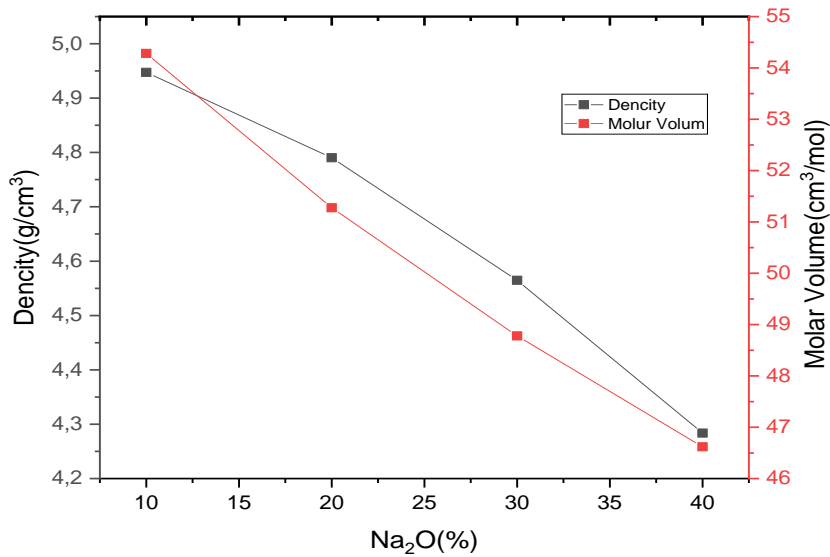
2.2.III- الخصائص الفيزيائية:

1.2.2.III- قياس الكثافة:

الجدول التالي يمثل كثافة العينات الأربعة المحضرة المدروسة.

الجدول (3.III): يمثل كثافة الزجاج ذو النظام الثنائي المحضر.

العينة	الكثافة d (cm ³ /g)	الحجم المولي V _m (cm ³ /mol)
Sb ₂ O ₃ (90-x) -10Na ₂ O-0.5Eu ₂ O ₃	4.9475	54.2831
Sb ₂ O ₃ (80-x) -20Na ₂ O-0.5Eu ₂ O ₃	4.7902	51.2738
Sb ₂ O ₃ (70-x) -30Na ₂ O-0.5Eu ₂ O ₃	4.5647	48.7781
Sb ₂ O ₃ (60-x) -40Na ₂ O-0.5Eu ₂ O ₃	4.2837	46.6194



الشكل (3.III): منحنى تغير كثافة الزجاج والحجم المولي بدلالة نسبة $\text{Na}_2\text{O}\%$.

تتأثر كثافة الزجاج بشكل مباشر بكثافة العناصر المشكلة له، تقدر كثافة Sb_2O_3 الزجاجي ب $5.05g/cm^3$ [3]، وكثافة أكسيد الصوديوم Na_2O التي تقدر ب $2.27g/cm^3$ ، من النتائج السابقة نلاحظ أن أكسيد الصوديوم يتسبب في تقليل كثافة الزجاج وهذا ما يدل على وجود علاقة عكسية بينهما.

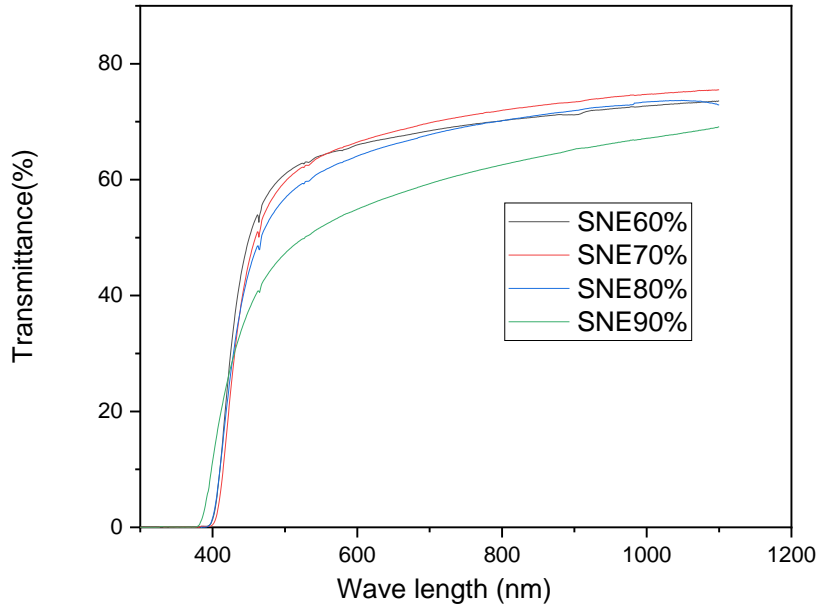
تتغير كثافة الزجاج الثنائي بالتقريب خطياً (تناقص) من 4.9475 إلى 4.2837 غ/سم³ (تتناقص)، من ناحية أخرى تناقص الحجم المولي، بشكل خطي من 54.2831 إلى 46.6194 cm^3/mol ، وهذا بنقصان نسبة الأنتيموان من 90% إلى 60%، التي من العناصر الثقيلة والذي له كتلة مولية كبيرة، وبزيادة تركيز العناصر القلوية (أكسيد الصوديوم Na_2O) من 10% إلى 40%، التي تتميز بأنها أكاسيد محولة وتعمل على كسر الروابط بين الذرات (oxygène non pontant) والتي تنشأ لنا فراغات، وبهذا تنقص الروابط بين الذرات مما يؤدي إلى تزايد الفراغات، أي نقصان الكثافة.

أما بالنسبة للحجم المولي الذي يتعلق بشكل أساسي مع عدد الأيونات (الموجبة/السالبة)، فإننا نلاحظ أنه بتناقص تركيز Sb_2O_3 وتزايد تركيز Na_2O تنقص عدد الأيونات السالبة، وهذا لأن عدد الأيونات السالبة في أكسيد الأنتيموان أكثر من عدد الأيونات السالبة في أكسيد الصوديوم لهذا تناقص الحجم المولي [4].

III.2.3- الخصائص الضوئية (التحليل البصري) :

III.2.3.1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS):

أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية موضحة في الشكلين (III.5)، (III.4) التي تم قياسها باستخدام جهاز Perkin Elmer، لعينات زجاجية بسبك 1 إلى 2مم، في المجال المحصور بين (200nm-1100nm) في درجة حرارة الغرفة.



الشكل (4.III): طيف النفاذية للنظام الثنائي المدروس.

النفاذية هي مرور جزء من الشعاع الضوئي المسلط على عينة زجاجية عند طول موجة محدد، وهذا يتعلق أساسا بمركبات العينة المراد دراستها، حيث في نظامنا المدروس الثنائي القائم على أكسيد الأنتيموان (Sb_2O-Na_2O)، نتائج القياسات أظهرت أن نفاذية العينات وصلت كحد أقصى إلى 75% من الضوء الساقط، وهذا لأن العينة المدروسة قائمة على عناصر الثقيلة بشكل رئيسي (أكسيد الأنتيموان) التي تمتاز بمعامل انكسار يساوي 2 وبزيادة معامل انكسار تزداد الأشعة المنعكسة:

$$I_R = R \times I_0$$

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

شدة الشعاع النافذ يمكن إيجاده بالعلاقة:

$$I = I_0 - 2 \times I_R + I_{abs}$$

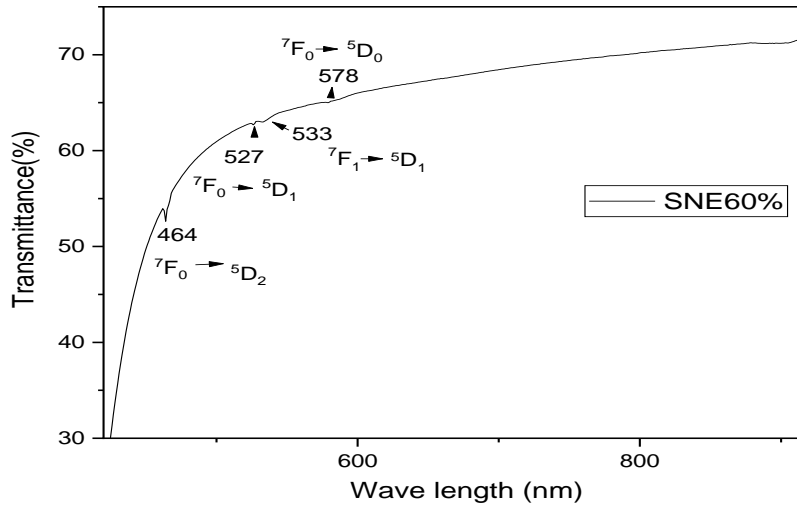
الأشعة الممتصة I_R سببها العيوب والشوائب

بوضع: $n=1.9$ النقصان في معامل الانكسار بسبب زيادة الصوديوم.

$$I_R = 0.09 \times I_0 = 9\% , 2 \times I_R = 18\%$$

نلاحظ أن العينة التي توجد فيها 40% أكسيد صوديوم، النفاذية لديها تصل إلى 60%، والسبب هو وجود عيوب وشوائب في العينة بكثرة والحل هو استخدام طرق خاصة ومتطورة لتحضير الزجاج.

السبب لكون العينات لونها أصفر، هو أن حد الشفافية يبدأ من 400nm لكل العينات المدروسة، أي من الأشعة فوق البنفسجية، التي توافق طاقة إلكترونات الطبقة الخارجية وهذا راجع لضعف نطاق الممنوع الإلكتروني للزوج الحر لSb [5].



الشكل (5.III): طيف النفاذية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للعينة SNE60%.

من خلال الشكل (5.III) طيف النفاذية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، على العينة SNE60% المطعمة بـ 0.5% من الأوروبيوم Eu^{3+} ، نميز أربع انتقالات الإلكترونية لكل موجة الموضحة في الجدول (4.III):

الجدول (4.III): الانتقالات والطول الموجي لطيف النفاذية للعينة الزجاجية SNE60% المطعم بـ

0.5% من الأوروبيوم Eu^{3+} .

طول الموجة (nm)	الانتقالات
464	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ [6]
527	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ [7]
533	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ [6]
578	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ [8]

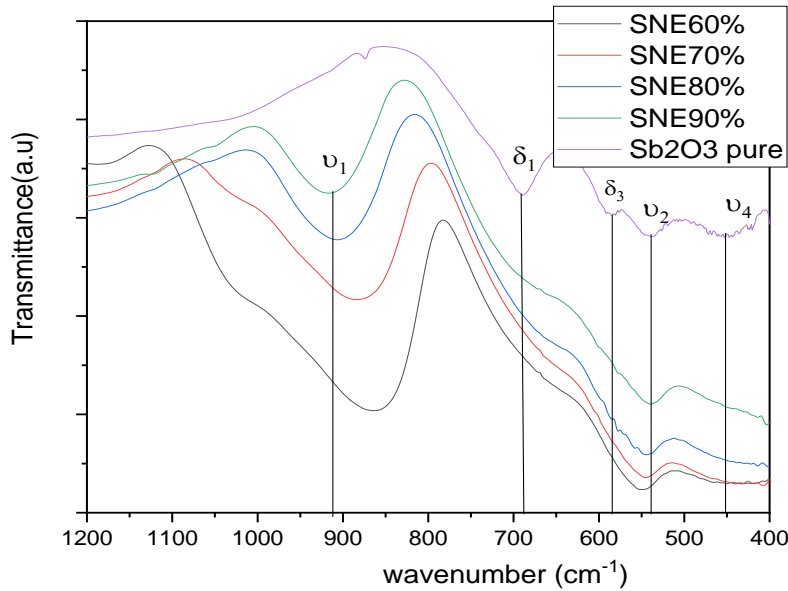
أطياف النفاذية في مناطق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، (UV-VIS) هي المعروضة في الشكل (5.III)، الانتقالات الالكترونية المميزة ل SNE تمت ملاحظتها عند 464,527,533,578 nm المقابلة للانتقالات من 7F_0 (الحالة الأرضية)، و 7F_1 (الحالة المثارة الأولى) إلى حالات الإثارة الأعلى: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ على التوالي .

4.2.III- الخصائص البنيوية:

1.4.2.III - مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من التقنيات التي تمكننا من معرفة بنية المادة المراد دراستها، دون التأثير على خصائصها، تم إجراء القياسات في درجة حرارة الغرفة، باستخدام جهاز المطيافية Perkin Elmer FT-IR spectromètre في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة (400cm^{-1} - 4000cm^{-1})، على عينات زجاجية سمكها بين 1 إلى 2مم، يوضح الشكل (6.III) و(7.III)، طيف النفاذية المتحصل عليه لأربع عينات من الزجاج SNE60% .SNE70% .SNE80% .SNE90% .

❖ طيف ATR-FTIR:



الشكل (6.III): طيف النفاذية الأشعة تحت الحمراء للعينات المدروسة ATR-FTIR.

يمثل الشكل طيف النفاذية للعينات المدروسة و ل Sb_2O_3 النقي (valentinite) ذا البنية الرباعية الذي يتشكل عند التسخين في درجة حرارة $600^{\circ}C$ من Sénarmontite ذا البنية المكعبة وهما ينتميان إلى Sb^{3+} (valentinite) [9] [10] ، في المجال $[400cm^{-1}-1200cm^{-1}]$ ، الذي يبين بنية المادة المدروسة حيث يسمى البصمة الرقمية التي تحتوي على أطياف الاهتزاز $Sb-O$ ، بالمقارنة بين طيف زجاج أكسيد الأنتيموان النقي وأطياف العينات المحضرة نجد أنه يوجد توافق في أربع عصابات كبرى ، ذات أطوال الأمواج التالية :

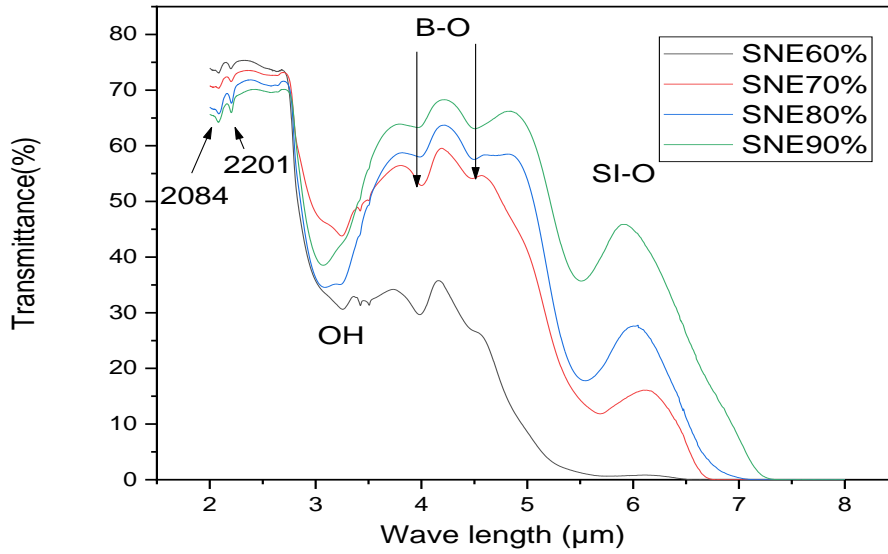
عند $452cm^{-1}$ التي تتطابق مع وضع الاهتزاز $4v$ (قص غير مباشر) ، وعند $540cm^{-1}$ التي تتطابق مع وضع الاهتزاز $2v$ (قص متناظر) ، و $584cm^{-1}$ ، $690cm^{-1}$ على كتف طيف أشعة تحت الحمراء ، التي تتطابقان مع وضعيتي الاهتزاز 3δ (تمدد غير مباشر) ، 1δ (تمدد مباشر) على الترتيب .

حيث العصابة عند $912cm^{-1}$ التي تتطابق مع 1δ (تمدد مباشر) التي قد تكون بسبب اهتزازات استتالية رابطة $Si-O$ في رباعي السطوح SiO_4 [11].

❖ طيف FTIR:

في الزجاج حد النقل للأشعة تحت الحمراء يسمى قطع multi phonon ، الذي يرجع إلى اهتزازات الروابط الكيميائية، والتوافقيات الخاصة بهم، وهذا يعني أن هذه الطاقة هي مضاعفات طاقات الاهتزازات الأساسية لهذه الروابط.

قمنا بقياسات في جهاز الأشعة تحت الحمراء في المجال $(2\mu m-8\mu m)$ فتحصلنا على الأطياف الآتية:



الشكل (7.111): طيف الأشعة تحت الحمراء لأربع عينات مدروسة.

هذا الزجاج شفاف في حدود 6.5 إلى 7.3 μm وهي ميزة زجاج الأنتيموان. و السبب في أن العينة SNE60% شفافة في حدود 6.5 μm راجع إلى وجود Si-O بتركيز كبير (ذوبانه)، وتواجد تركيز الصوديوم بسبب كبيرة ، طيف الانتقال لهذا النظام لديه ثلاث عصابات امتصاص ، الأولى توجد في حوالي 3.1 μm وتعود إلى اهتزاز مجموعات الهيدروكسيل O-H وهذا راجع إلى الماء الموجود في المساحيق الأولية المستخدمة في تحضير العينات أو رطوبة الهواء أثناء التركيب ، تمثل العصابة الثانية عند 4 و 4.5 μm ، والعصابة الثالثة الراجعة إلى اهتزازات Si-O التي توجد في حدود حوالي 5.5 μm [12] الناتجة عن ذوبان السيليكا الموجودة في البوتقات في العينات أثناء الانصهار ، هذه الشوائب الناتجة عن تحضير العينات تنقص من خصائص الليزر ، الذي يمكن تقليله بشكل كبير عن طريق تحسين معالجة الزجاج باستخدام بوتقة الألومينا بدلا من بوتقة السيليكا للقضاء على نطاق Si-O .

عند 2 μm يوجد حد القطع multi phonon الراجع إلى مجموع اهتزازات الروابط الموجودة في جميع العينات الزجاجية. حيث توجد عصابتين الأولى عند 2.084 μm والثانية 2.201 μm بالقرب منها.

نلاحظ أن نفاذية الضوء لأطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات الأربعة، محصورة بين (65%-75%) وهذا بسبب معامل الانكسار العالي لدى زجاج أكسيد الأنتيموان والأشعة الممتصة من الشوائب.

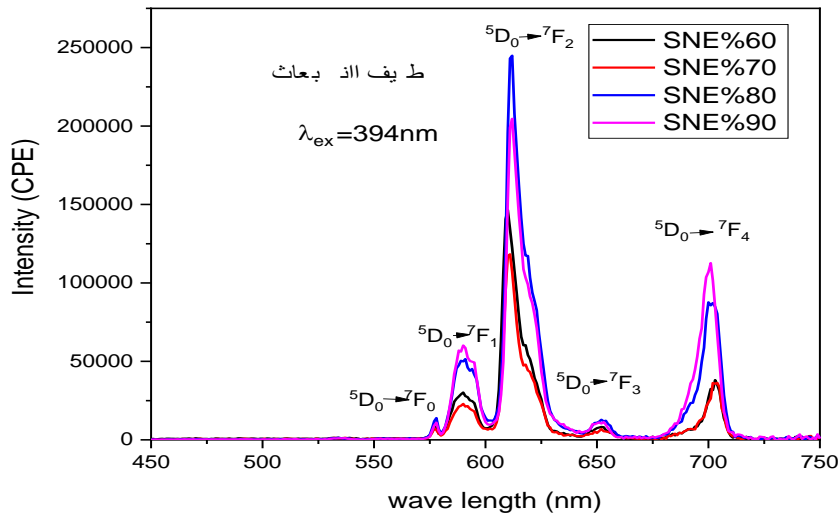
5.2.III- مطياف الطيف الضوئي spectrofluorometer:

تم تسجيل أطيف الانبعاث والإثارة باستخدام مقياس الطيف الضوئي (Fluor Max 4, Horiba) في المجال المحصور بين (200nm-950nm) عند درجة حرارة الغرفة للعينات الأربعة SNE ذات التراكيز المختلفة.

عند القياس تم الحصول على أطيف الإثارة والانبعاث.

طيف الانبعاث:

تم إجراء قياسات لأطيف الانبعاث عند $\lambda_{ex} = 394\text{nm}$ في المجال الطيفي [410nm-750nm]، المنحنى يمثل تغيرات الشدة بدلالة الطول الموجي:

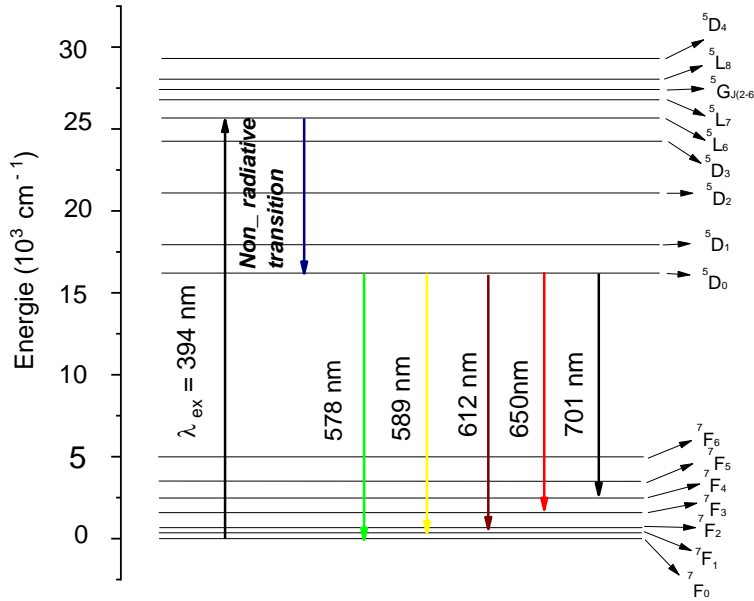


الشكل (8.III): منحنى الانبعاث للمركبات SNE90%. SNE80%. SNE70%. SNE60% المطعمة بـ 0.5% من الأوروبيوم.

بعد القياسات، تمكنا من الحصول على انبعاث مكثف عند طول الموجي $\lambda_{em} = 612\text{nm}$ الذي يوافق الطول الموجي $\lambda_{ex} = 394\text{nm}$ ، حيث نميز خمسة انتقالات للأيون Eu^{3+} انطلاقاً من هذا الطيف يمكننا تحديد الانتقالات الإلكترونية لكل طول موجة موضح في الجدول (5.III).

الجدول (5.III): انتقالات وأطوال الموجة لأطياف الانبعاث عند $\lambda_{ex} = 394\text{nm}$ [6]

الانتقالات	طول الموجة (nm)
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	578
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	589
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	612
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	650
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	701



الشكل (9.III): مستويات الطاقة لأطياف الانبعاث للأيون Eu^{3+} عند $\lambda_{ex} = 394\text{nm}$.

من خلال النتائج الموضحة لمنحنى أطياف الانبعاث للعينات المطعمة بالأوروبيوم بنسبة 0.5%، عند $\lambda_{ex} = 394\text{nm}$ في الشكل (9.III) نلاحظ أن:

- ينقسم المجال البلوري لمستويات طاقة الذي يرجع إلى تفاعل المدارات F مع الذرات المحيطة في المادة التي تبعد بحوالي 0.01eV، في وجود حقل مغناطيسي يتم تقسيم مستويات دوران Spin إلى مدارات أكثر بسبب تأثير زيمان Zeeman، وينطبق نفس الشيء في الحقول الكهربائية الساكنة حيث

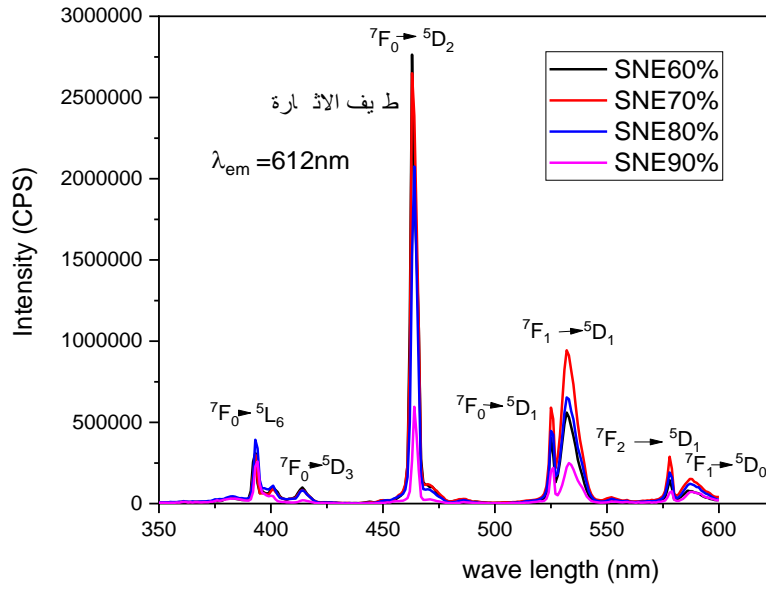
يسمى تأثير ستارك Stark، في كلتا الحالتين الذرات أو الأيونات في غاز أوفي مساحة حرة سيظهر تأثير متوسط بسبب حركة الجسيمات، ومع ذلك مواقع الذرات والأيونات في بلورة ثابتة أو أقل ثباتا وبتطبيق إما الحقول الكهربائية أو المغناطيسية على طول الاتجاهات المتناظرة بشكل عام تسبب درجة عامة، درجات مختلفة من تقسيم المستويات من نفس الحقول المطبقة على طول اتجاهات التناظر الأخرى [13]. عند زيادة نسبة أكسيد الصوديوم Na₂O تنقص شدة أطراف الانبعاث وذلك بسبب تغيير البنية الزجاجية، حيث يرجع الانتقال ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (612nm) إلى ثنائي القطب الكهربائي (ED) التي شدته تعتمد على التناظر حول الأيون Eu^{+3} ، في حين أن الانتقال ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (589nm) راجع إلى ثنائي القطب المغناطيسي (MD) التي شدته مستقلة عن التناظر المحلي في المصفوفة الزجاجية.

عندما تكون كثافة الانتقال (ED) أعلى من الانتقال (MD) هذا يدل على أن البنية الزجاجية غير متناظرة، ومن التسجيل الطيفي الموضح أعلاه كثافة الانتقال ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ، أكبر من كثافة الانتقال ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ في جميع العينات الزجاجية، وبالتالي نستنتج أن طبيعة العينات المدروسة جميعها غير متناظرة. العينة SNE80% و SNE90% طبيعتها غير متناظرة أكثر من العينتين SNE60%، SNE70% ومنه كثافة التآلق (اللمعان) في العينات SNE80% و SNE90% أكثر منها في العينتين SNE60%، SNE70% [14].

- تحت الإثارة بطول موجة 394nm تمتص الالكترونات طاقة كافية بانتقالها من الحالة الابتدائية 7F_0 إلى 5L_6 ، ثم هذه الالكترونات المثارة تنزل إلى المستوي 5D_0 لتملأه (تعبئته)، من خلال الاسترخاء الغير مشع [15]. وأخيرا تنتقل الالكترونات من المستوي 5D_0 لتصل إلى المستويات 7F_1 ، 7F_0 ، 7F_2 ، 7F_3 ، 7F_4 التي تقابل أطوال الأمواج التالية 589، 578، 612، 650، 701nm: على الترتيب، مواقع قمم الانبعاث هذه مماثلة تقريبا لعينات زجاجية مدروسة من قبل [6].
- حيث أنه أعلى قمة طيف الانبعاث بالاستخدام طيف إثارة $\lambda_{ex} = 394nm$ ، توجد عند الطول الموجي 612nm الذي يتوافق مع الانتقال الالكتروني ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ حيث أستخدم هذا الطول الموجي لتسجيل أطراف الإثارة للعينات المدروسة SNE.

طيف الإثارة:

تم إجراء قياسات لأطراف الإثارة عند $\lambda_{em} = 612nm$ لأنها تكون فيها أعلى قمة للانبعاث، في المجال الطيفي [330nm-600nm] المنحنى يمثل تغيرات الشدة بدلالة الطول الموجي:

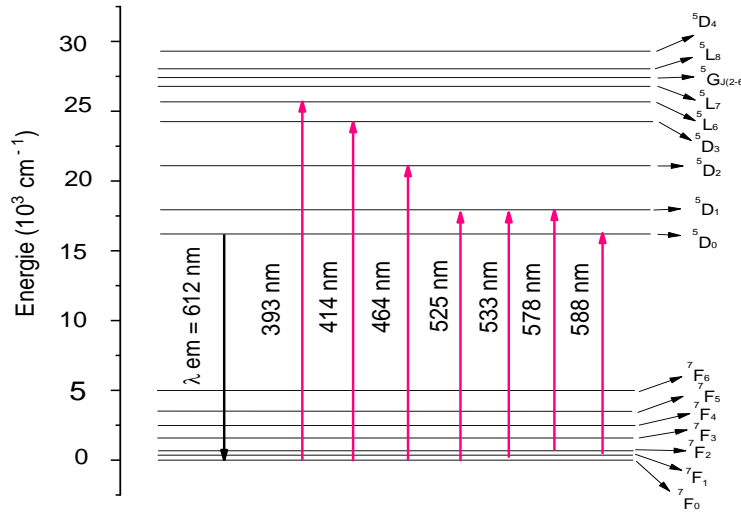


الشكل (10.III): منحنى الإثارة SNE60%.SNE70%.SNE80%.SNE90% المطعمة ب 0.5% من الأوروبيوم Eu^{3+} .

بعد القياسات، تمكنا من الحصول أعلى إثارة مكثفة عند الطول الموجي 464nm، عند الإثارة ب 612nm ، حيث لاحظنا وجود سبع انتقالات للأيون Eu^{3+} انطلاقا من هذا الطيف يمكننا تحديد الانتقالات الالكترونية لكل طول موجة الموضح في الجدول (6.III).

الجدول (6.III): انتقالات وأطوال الموجة لأطياف الإثارة عند $\lambda_{em}=612nm$ [6]

طول الموجة (nm)	الانتقالات
393	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
414	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$
464	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$
525	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$
533	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$
578	${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_1$
588	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$



الشكل (11.III): مستويات الطاقة لأطياف الإثارة للأيون Eu^{3+} عند $\lambda_{em} = 612nm$

تم اختيار الطول الموجي $\lambda_{em}=612nm$ لإيجاد أطياف الإثارة للعينات المطعمة بالأوروبيوم بنسبة 0.5% في المجال الطيفي [330nm-600nm]، حيث لوحظ ما يلي :

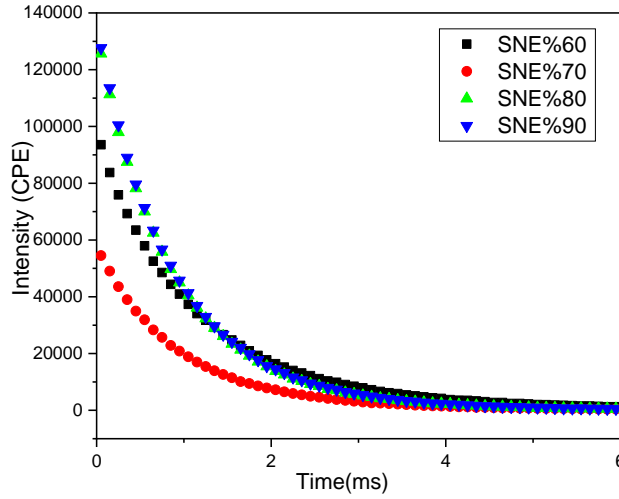
- بزيادة تركيز أكسيد الصوديوم تزداد شدة طيف الإثارة.
- توجد سبعة أطياف للإثارة الرئيسية 393, 414, 464, 525, 533, 578, 588 nm التي تقابل ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ على التوالي، مواقع قمم الإثارة مماثلة تقريبا للزجاج مدروس مسبقا [6].
- طيف الإثارة عند 464nm الذي يعبر على الانتقال ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ لديه أعلى كثافة.

5.2.III- قياس مدة العمر:

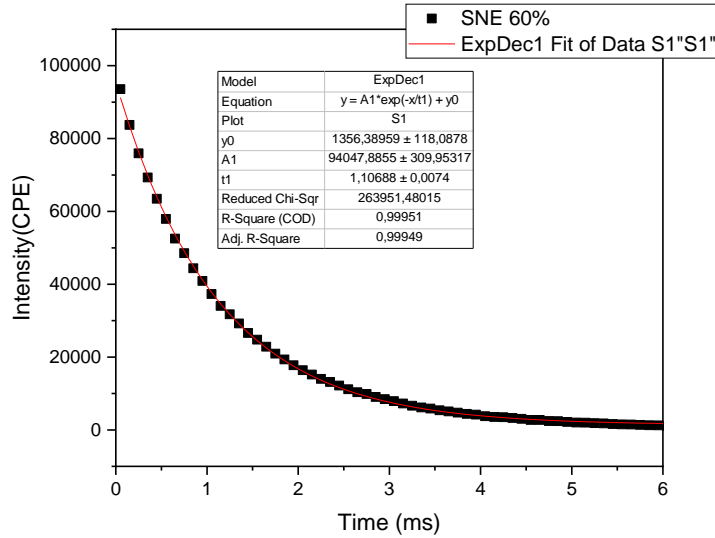
يوضح الشكل 12 منحنى مدة عمر زجاج أكسيد الأنتيموان المطعم ب 0.5% من Eu^{3+} المطابق للانتقال ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

منحنى مدة عمر للأيونات Eu^{3+} ، مزودة بمعادلة أسية واحدة وهي على النحو التالي :

$$Y = Y_0 + A_0 \cdot \exp(-x/\tau_1)$$



الشكل (12.III): يمثل مدة العمر لأيون الأوروبيوم Eu^{3+} للعينات الأربع المدروسة SNE .

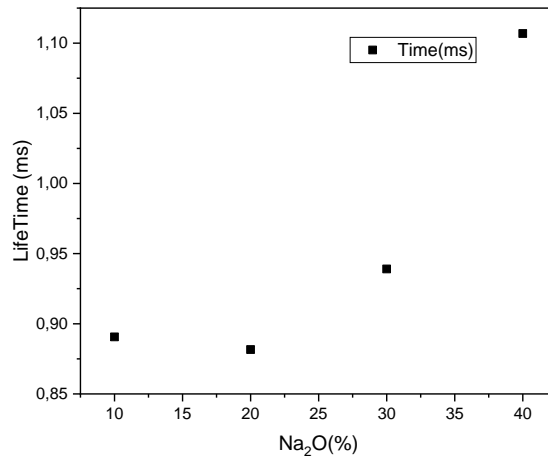


الشكل (13.III): يمثل طريقة حساب التقريب الآسي.

بعد حساب التقريب الآسي لمنحنيات مدة العمر تم وضع جدول يوضح فيه مدة العمر ونسبة الخطأ والدقة لكل عينة مدروسة.

الجدول (7.III): يمثل قيم مدة العمر ونسبة الخطأ والدقة للعينات المدروسة SNE.

التركيبات	مدة العمر τ (ms)	نسبة الخطأ $(\Delta\tau)$	الدقة R
SNE60%	1.10688	0.0074	0.99951
SNE70%	0.93908	0.00463	0.99971
SNE80%	0.88164	0.00375	0.99978
SNE90%	0.89066	0.00359	0.99971



الشكل (14.III): تمثل تغيرات مدة العمر بدلالة تركيز أكسيد الصوديوم ($\text{Na}_2\text{O}\%$).

مدة العمر لحالة الطاقة المثارة واحدة من المعلومات الرئيسية في تطبيقات الوقت الحالي مثل المكبرات الضوئية والليزر الحديث، ملفات التعريف لكل عينة موضحة في الجدول (7.III) التي طعمت ب 0.5% من Eu^{3+} [16]، حيث قيست مدة العمر عند طول الموجة 612nm تحت الإثارة عند 394nm، وهذا في العينات الثلاثة SNE60%، SNE70%، SNE80% أما في العينة SNE90% أثرت ب 464nm. من خلال الجدول (7.III) نلاحظ أن مدة العمر تتزايد بزيادة الأكسيد المحول أكسيد الصوديوم لكن تبقى دقة القياس التقريب الأسّي جد عالية أكبر من 0.999.

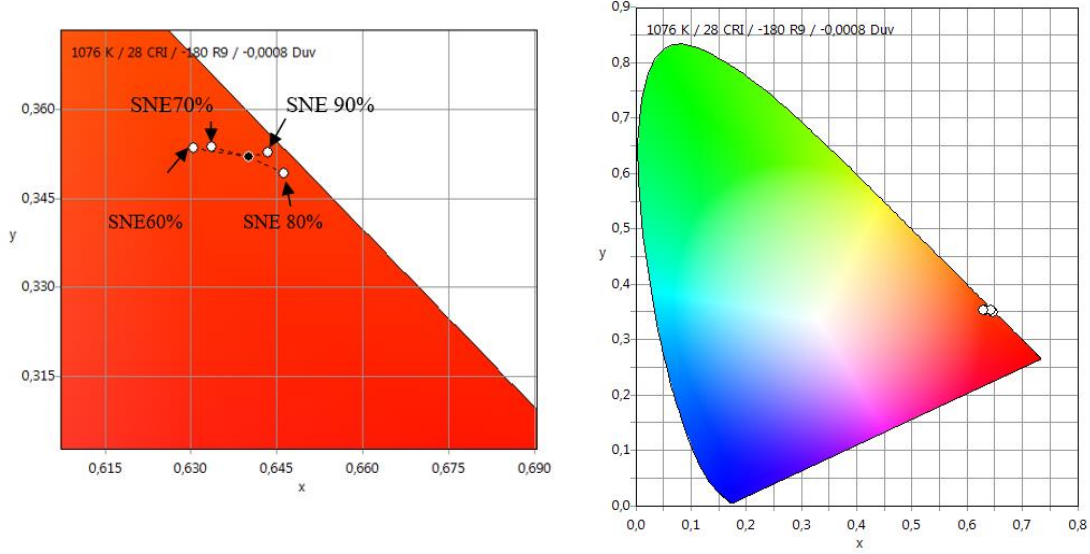
في زجاج SNE يتم الزيادة في تركيز نسبة أكسيد الصوديوم، التي تزداد من 10 إلى 40% في التركيب الزجاجي، بتغيير مدة العمر بدلالة تركيز نسبة أكسيد الصوديوم ($\text{Na}_2\text{O}\%$)، نلاحظ أن قيم العمر المقاسة لحالة $^5\text{D}_0$ للأيون Eu^{3+} تزداد بزيادة الأكسيد المحول (أكسيد الصوديوم)، وهذا بسبب

التغيير الذي حصل في هيكل الزجاج ، كما لاحظنا في تحليل DSC أنه بزيادة تركيز Na_2O في العينات المدروسة نتج عنها تحول كبير نحو إزالة البلورة من بنية الزجاج ، ومن البديهي أن تتغير قيم الانبعاث و الشدة التي بها تقاس مدة العمر للأيون Eu^{3+} ، أي تتغير الخصائص البصرية بتغير المكونات المضافة للزجاج .

ونعني بتغير هيكل الزجاج الروابط بين E-O والمجال المحيط بها الذي يؤثر تأثير قوي على قيم الانبعاث و قيم مدة العمر، حيث عند زيادة تشكيل وحدات هيكلية (Oxygène pontant) ، تقل تساهمية E-O بالتالي تقل البلورة مجال O_2 حول موقع Eu^{3+} مما يؤدي الى انخفاض قيم عمر الحالة $^5\text{D}_0$ ل Eu^{3+} وهذا عند تركيز عالي من العناصر التي تشكل Oxygène pontant مثل Bi_2O_3 [17]، أما في دراستنا نرفع في تركيز الأكاسيد المحولة (Na_2O أكسيد الصوديوم) الذي يكسر الروابط الأكسجينية Oxygène non pontant، بالتالي يزيد تساهم E-O، فترفع البلورة مجال O_2 حول موقع Eu^{3+} مما يؤدي الى انخفاض قيم عمر الحالة $^5\text{D}_0$ ل Eu^{3+} ، بزيادة تركيز أكسيد الصوديوم تزيد قيم مدة العمر .

III.6.2- لون طيف الضوء :

تم استعمال طريقة CIE لسنة 1932، لإجراء دراسات الألوان لتقييم أداء النظام الثنائي SNE القائم على أكسيد الأنتيموان المطعم بالأوروبيوم Eu^{3+} بنسبة 0.5%، اللون الضوئي للانبعاث للعينات الأربعة المحضرة موضحة في الشكل (III.14).



الشكل (15.III): لون طيف الضوء للعينات المحضرة بطريقة CIE.

الجدول (8.III): يوضح تحديد إحداثيات المحصل عليها لكل عينة مدروسة.

المركب	X	Y
SNE60%	0.6305	0.3535
SNE70%	0.6336	0.3537
SNE80%	0.6463	0.3492
SNE90%	0.6434	0.3538

تشير النتائج الموضحة في الشكل (15.III) و الجدول (8.III)، أن لون طيف الضوء لكل العينات الزجاجية متشابهة لجميع التركيزات، حيث أن لون طيف عموماً في المنطقة الحمراء و البرتقالية في مخطط CIE، كما نلاحظ أن لون الضوء يمتد من الأحمر (40% Na₂O) إلى اللون البرتقالي (10% Na₂O) حيث يتبين أن الإحداثيات اللونية تتغير بتغير نسبة أكسيد الصوديوم في الزجاج، والذي يمكن استنتاجه . إن الزجاج الثنائي يصدر ضوء أحمر برتقالي تحت الطول الموجي 394nm للإثارة. من هذه النتائج يتضح أنه يمكن تطوير زجاج SNE لاستخدامها على أنها مادة فوتونية مع اللون الأحمر [18].

مراجع الفصل الثالث :

- [1] P. Boolchand & M.F. Thorpe , "Glass forming tendency , percolation of rigidity and onefold-coordination atoms in covalent networks", Phs. Rev. B., 50, 103-166, (1994).
- [2] <http://ahmadkelhy.blogspot.com/2012/05/blog-post7545.html?m=1>.
- [3] H. Hasegawa , M. Stone and M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses, 19 28, (1978).
- [4] M. Nouadji , Thèse de doctorat , Université Biskra ,(2012).
- [5] M. Baaazouzi , Thèse de doctorat , Université Biskra ,(2014).
- [6] F. Jiang, S. Sha, et al, "Luminescence and structural properties of Eu^{3+} -doped calcium fluoride -bismuth oxide -phosphate glasses", Ceramics International, 47, 13776-13782, (2021)
- [7] G. Jagennale, A.G. Pramod , et al , "Nonlinear Optical limiting and radiation shielding features of Eu^{3+} activated glasses , Journal Pre-proof ,(2021).
- [8] B.N .Swetha, K. Keshavamurthy, G. Jagannath, "Influence of size of Ag NP on spectroscopic performances of Eu^{3+} ion in sodium borate glass host ", Optical, 240, 166918, (2021).
- [9] Jeremy P. Allen, John J. Carey, et al , "Electronic Structures of Antimony Oxides " , J. Phys. Chem, 117, 14759-14769 ,(2013)
- [10] R.B. Orman, "Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses", Master of science, University of warwick, ,(2005).
- [11] K .Terashim, T .Hashimoto , et al , "Structure and Nonlinear optical Properties of Sb_2O_3 - B_2O_3 Binary Glasses " , Journal of the Ceramic Society of Japan, 104 , 1008-1014, (1996).
- [12] K .Ouannes , Thèse de doctorat , Université Biskra ,(2015)
- [13] R.J.D .Tilley, "Lanthanoid Ion Color " , Encyclopedia of color Science and Technology ,(2013).
- [14] N. Chanthima, Y. Tariwong , et al , "Effet of alkali Oxides on Luminescence Properties of Eu^{3+} -doped Aluminium Phosphate Glasses" , Science Directe , 17, 1906-1913, (2019).

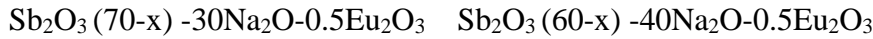
- [15] L.Han ,Q.Zhang,J .Song ,etal ,“A novel Eu^{3+} -doped phosphat glass for reddish orange emission :Preparation ,structure and fluorecence properties ” ,Journal of Luminescence,221 ,117041,(2020).
- [16] M.Rajesh,G.R.Reddy ,N.John Sushma, etal,“Phonon sideband analysis ,structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} ions embeddad $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-NaF-Na}_2\text{O}$ glasses ” ;Optical Materials ,107,110038,(2020).
- [17] P.Ramesh,J.gangareddy,K.N.Sathish,etal,“Effect of heavy metal oxides on photoluminescence and spectroscopic attriutes of Eu^{3+} activated borate glasses ”,Optical Materials,110933,114,(2021).
- [18] N .Chanthima ,J .Keawkhao,Y.Tariwong ,etal ,“Thermal Correction of Eu^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_3$ Glasses System ”, Science Direct,43,2490-2497,(2021).

الخاتمة العامة:

تم تخصيص هذه المذكرة لدراسة النظام الثنائي القائم أساسا من أكسيد الأنتيموان، الذي يعتبر من عناصر الزجاج الثقيلة وله عدة خصائص التي جلبت اهتمام الباحثين له (كمعامل الانكسار العالي الذي يتعدى 2 , ضعف طاقة النفاذية للفونونات من مجال الأشعة المرئية 400nm إلى منتصف الأشعة تحت الحمراء ~8µm) المطعم بأكسيد الأروبيوم Eu_2O_3 (من الأتربة النادرة) وهذا لتحسين الخصائص البصرية و المضاف إليه أكسيد الصوديوم Na_2O (من الأكاسيد القلوية المحولة) من أجل دراسة تأثيره على الزجاج.

حيث قمنا في الفصل الأول بالتطرق إلى بعض المفاهيم الأساسية التي تعتبر ركائز بحثنا هذا أولها الزجاج و سلطنا الضوء أيضا على أكسيد الأنتيموان بأنواعه الثلاثة الذي يستخدم لصناعة الليزر وذلك بعد تطعيمه بالأتربة النادرة حيث تعرفنا عليها وعلى خصائصها البصرية لنخص بعدها الحديث عن أحد عناصرها والذي قمنا بالتطعيم به ألا وهو الأروبيوم الثلاثي Eu^{3+} .

أما في الفصل الثاني تطرقنا الى الطرق التجريبية التي تم استعمالها خلال هذا العمل التجريبي فقد تم تحضير أربع عينات زجاجية بالطريقة التقليدية ذات النظام الثنائي SNE، و التي تركيبها الموالي :



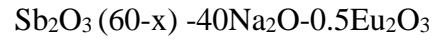
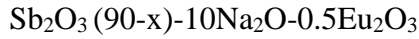
باستعمال DSC تم تعيين درجات الحرارة المميزة للزجاج التي بينت الاستقرار العالي له كما لوحظ عدم وجود تبلور لبعض التراكيب الزجاجية ، حيث تعتمد الخصائص البصرية والفيزيائية والحرارية بشكل عام على تركيب الزجاج وبالأخص على تركيز Na_2O ، وكشفت دراسة الخواص الفيزيائية (الكثافة والحجم المولي) تناقصهما بزيادة أكسيد الصوديوم لأنه من العناصر المحولة التي تكسر الروابط الأكسجينية *Oxygène non pontant*، تمتد نفاذية الزجاج من 400nm في مجال الأشعة المرئية إلى 7µm أي تصل للموجات تحت الحمراء، كما بينت النتائج أن أعلى قمة للنفاذية تصل إلى 70% وهذا ناتج عن معامل الانكسار العالي 2. كما لاحظنا في تحليل DSC أنه بزيادة تركيز Na_2O في العينات المدروسة نتج عنها تحول كبير نحو إزالة البلورة من البنية الزجاجية، ومن البديهي تغير الانبعث و الشدة التي بها تقاس قيم مدة العمر للأيون Eu^{3+} ، أي تتغير الخصائص البصرية بتغير المكونات المضافة للزجاج .

وأظهرت أطياف الانبعاث باستخدام $\lambda_{ex}=392nm$ الطول الموجي للإثارة للحصول على ألوان الطيف الضوئي المشكل، حيث وجد أن الزجاج الثنائي يصدر ضوء أحمر برتقالي. بالإضافة إلى ذلك يتمتع هذا الزجاج بمدة حياة جيدة ، وأعلى مدة عمر وجدت في العينة %60SNE أي %40 من أكسيد الصوديوم .

وتوضح من خلال خصائص هذا الزجاج البصرية ، أنه مناسب لعدة استعمالات مثل مصابيح LED وشاشات العرض وتطبيقات الليزر .

الملخص:

تقوم دراستنا هذه حول النظام الثنائي للزجاج القائم على أكسيد الأنثيموان، والذي تم تطعيمه بنسب ثابتة من الأوروبيوم (اليوروبيوم) من أجل استخداماته العديدة في مجال البصريات والتضخيم الضوئي وذلك وفقا للتركيبات الموالية:

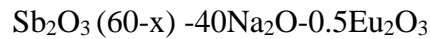


كما تم تحديد الخصائص الحرارية (DSC)، الفيزيائية (الكثافة)، البصرية (مطيافية الأشعة تحت الحمراء) والضوئية (مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية)، مدة العمر، ألوان الطيف المشكل، وكذلك أطيف الانبعاث والإثارة.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الأنثيموان، الأتربة النادرة، الأوروبيوم، الليزر، التضخيم الضوئي، أكسيد الصوديوم، الزجاج.

Abstract:

Our study is based on the antimony oxide-based binary glass system, which has been grafted with a fixed percentage of europium for its many uses in the field of optics and optical amplification, according to the following formulations:



Also, it has been identified thermal properties (DSC), physical (density), optical (infrared spectroscopy) and optical (UV spectroscopy and visible), lifetime, colors of the formed spectrum, as well as emission and excitation spectra were also determined.

Key words: antimony oxide, rare earths, europium, laser, optical amplification, sodium oxide, glass.