

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



# مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة  
فرع الفيزياء  
فيزياء المكثفة  
رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالبة:

كوثر حمزه

يوم: 11/06/2024

## دراسة الزجاج الانتمواني المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة.

### لجنة المناقشة:

مناقش	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	بعزوزي مراد
مؤطر	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مح أ	حمزاوي ماجدة
رئيس	جامعة محمد خيضر بسكرة	أ. مس أ	سليمان محمد

السنة الجامعية : 2024/2023

## شكر وتقدير

قال الله تعالى: {وَلَقَدْ آتَيْنَا لُقْمَانَ الْحِكْمَةَ أَنْ اشْكُرْ لِلَّهِ وَمَنْ يَشْكُرْ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ} - لقمان:12 -

بداية أحمد الله تعالى حمدا كثيرا طيبا ملئ السماوات والأرض على ما أكرمني به لإتمام هذه المذكرة التي أرجو أن تنال رضاه. وأن يجعلها ثمرة نافعة لنا ولمن يقرأها ونذراً لنا في يوم الدين.

قال رسول الله - صلى الله عليه وسلم - : {من لم يشكر الناس لم يشكر الله}.

ثم أتوجه بجزيل الشكر وعظيم الامتنان الى كل من:

- الدكتورة الفاضلة /حمزاوي ماجدة، حفظها الله وأطال في عمرها، لتفضلها الكريم بالإشراف على هذه المذكرة، وتكرمها بنصحي وتوجيهي لإتمامها.
- أعضاء لجنة المناقشة الكرام: الدكتور الفاضل /سليمان محمد رئيسا للجنة والدكتور الفاضل /بعزوزي مراد مناقشا، حفظهما الله لتفضلها بقبول مناقشة هذه المذكرة.

ويطيب لي أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى طاقم التدريس على ما بذلوه من جهد وعطاء خلال مسيرتنا الدراسية.

## إهداء

من قال أنا لها نالها، وأنا لها، وإن أبت رغما عنها أتيت بها  
إلى الذي مني كل ما يملك.... إلى من كلفه الله بالهبة والوقار ....  
إلى من أحمل اسمه بكل فخر ..... إلى سندي ومسندي.....

إلى أبيي العزيز أدامك الله ظلا لنا.

إلى من احتضني قلبها قبل يديها .....

إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي.....

إلى أروع امرأة في الوجود أهبي الحبيبة متعها الله بالصحة والعافية.

إلى من ساندني بكل حب في ضعفي ..... الذي أخرج أجمل ما في داخلي .....

وشجعني دائما للوصول إلى طموحاتي.....

إلى حبيب القلب زوجي

إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي... إلى ملهمي نجاحي.....

إلى إخواني

إلى مؤنساتي اللواتي رزقني الله بهن لأعرف من خلالهن طعم الحياة الجميلة..

إلى أخواتي وصديقاتي

فهرس المحتويات

I ..... شكر وتقدير

II ..... إهداء

I ..... فهرس

IV ..... قائمة الاشكال

VII ..... قائمة الجداول

2 ..... المقدمة العامة:

الفصل الأول: عموميات حول الزجاج.

I-1-1- المقدمة: ..... 5

I-2-1- لحة تاريخية حول مادة الزجاج: ..... 5

I-2-1- اكتشاف الزجاج: ..... 5

I-2-2- صناعة الزجاج عند المسلمين: ..... 6

I-3-1- تعريف الزجاج: ..... 7

I-4-1- تركيب الزجاج: ..... 8

I-5-1- خواص الزجاج: ..... 9

I-5-1-1- الخواص الحرارية: ..... 9

I-5-2-1- الخواص البصرية: ..... 9

I-5-3-1- الخواص الكيميائية: ..... 11

I-5-4-1- الخواص الميكانيكية: ..... 11

- 12 ..... I-5-5-5- الخواص الكهربائية:
- 12 ..... I-6-6- أنواع الزجاج:
- 13 ..... I-6-6-1- الزجاج الكالوجيني:
- 13 ..... I-6-6-2- الزجاج الهالوجيني:
- 13 ..... I-6-6-3- الزجاج المعدني:
- 14 ..... I-6-6-4- الزجاج الاكسيدي:
- 15 ..... I-7-7- أكسيد الإنتموان:
- 15 ..... I-7-7-1- تعريفه:
- 15 ..... I-7-7-2- بنيته:
- 16 ..... I-7-7-3- خصائصه:
- 16 ..... I-8-8- العناصر الترابية النادرة:
- 20 ..... I-9-9- عنصر السماريوم:
- 20 ..... I-9-9-1- تعريفه:
- 20 ..... I-9-9-2- تطبيقاته:
- 21 ..... I-10-10- الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة:

### الفصل الثاني: العمل المخبري و التقنيات المستخدمة في الدراسة.

- 23 ..... II-1-1- المقدمة:
- 23 ..... II-2-2- العمل التحريبي:
- 23 ..... II-2-2-1- تركيبة الزجاج المدروس:
- 24 ..... II-2-2-2- اختيار البوتقة:

25	..... 3-2-II - تحضير العينات الزجاجية:
30	..... 3-II - الطرق و التقنيات المستخدمة:
30	..... 1-3-II - الخصائص الحرارية:
33	..... 2-3-II - الخصائص الضوئية:
35	..... 3-3-II - الخصائص الفيزيائية:
37	..... 4-3-II - مطياف الطيف الضوئي Photoluminescence:

### الفصل الثالث: النتائج و المناقشة.

41	..... 1- III - المقدمة:
41	..... 2- III - الدراسة التجريبية:
41	..... 1-2- III - النظام الثلاثي للعينه المدروسة:
43	..... 3- III - النتائج و التحليل:
43	..... 1-3-III - الخصائص الحرارية:
46	..... 2-2-III - الخصائص الفيزيائية:
48	..... 3-2-III - الخصائص الضوئية:
50	..... 4-2-III - مطياف الطيف الضوئي Photoluminescence:
54	..... 5-2-III - لون طيف الضوء:
56	..... خاتمة عامة
58	..... المراجع
64	..... الملخص

## قائمة الأشكال

### الفصل الأول: عموميات حول الزجاج

الصفحة	العنوان	الشكل
6	صناعة الزجاج قديما.	الشكل (1-I)
7	نموذج من المشكاة الإسلامية.	الشكل (2-I)
7	واجهة المسجد الاموي بدمشق -سوريا-.	الشكل (3-I)
8	تغير الحجم النوعي للمادة بدلالة درجة الحرارة.	الشكل (4-I)
10	صورة توضح تشتت الضوء مكونا ألوان الطيف.	الشكل (5-I)
11	صورة توضح خاصية التألق.	الشكل (6-I)
13	التركيب الكيميائي لزجاج .	الشكل (7-I)
14	عنصر سليكات رباعي السطوح من السليكا الزجاجية	الشكل (8-I)
16	مثال عن الزجاج المعدني.	الشكل (9-I)
18	هياكل أكسيد الانتيموان الثلاثي فالتينيت(أ)، السينارمونتيت(ب).	الشكل (10-I)
18	موضع اللانثانيدات في الجدول الدوري	الشكل (11-I)
20	طريقة التوزيع الالكتروني وترتيب مستويات الطاقة	الشكل (12-I)
21	مسحوق السماريوم $(Sm_2O_3)$ .	الشكل (13-I)
21	التطبيقات الضوئية لعنصر السماريوم.	الشكل (14-I)

الفصل الثاني: العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة

الصفحة	العنوان	الشكل
25	صور فوتوغرافية للتراكيب المستخدمة..	الشكل (1-II)
26	بوتقات بريكس (أنابيب زجاج الصودا والجير)	الشكل (2-II)
27	صور فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع <b>KERNABS 220-4N</b> .	الشكل (3-II)
28	صور فوتوغرافية لعملية صهر خليط الزجاج.	الشكل (4-II)
29	صورة فوتوغرافية لعملية السكب في قوالب على صفائح النحاسية	الشكل (5-II)
29	صورة فوتوغرافية للفرن الكهربائي <b>ISOLAB</b> .	الشكل (6-II)
29	صورة فوتوغرافية للعينة الزجاجية بعد استخراجها من الفرن الكهربائي	الشكل (7-II)
30	صور فوتوغرافية لآلة الصقل <b>Pressi-Minitec 233</b> مع الأوراق الكاشطة المستخدمة.	الشكل (8-II)
30	صورة فوتوغرافية للعينات الزجاجية المحضرة.	الشكل (9-II)
31	مخطط مبسط لجهاز المسح المسعر التفاضلي الماسح (DSC).	الشكل (10-II)
33	منحنى جهاز المسعر التفاضلي الماسح للزجاج.	الشكل (11-II)
34	صورة فوتوغرافية لجهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC).	الشكل (12-II)
35	التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي	الشكل (13-II)
36	صورة فوتوغرافية لجهاز مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية	الشكل (14-II)
37	صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الكثافة من نوع <b>OHAUS</b> .	الشكل (15-II)
39	صورة فوتوغرافية لجهاز مقياس الطيف الضوئي	الشكل (16-II)



الفصل الثالث: النتائج والمناقشة.

الصفحة	العنوان	الشكل
43	المجال الزجاجي للنظام الثلاثي ( $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$ )	الشكل (III-1)
45	منحنى DSC للعينات الزجاجية المدروسة.	الشكل (III-2)
46	درجة حرارة الانتقال الزجاجي للعينات الزجاجية المدروسة الأربع.	الشكل (III-3)
47	منحنى تغير كثافة الزجاج والحجم المولي بدلالة نسبة السماريوم.	الشكل (III-4)
49	منحنى طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للعيينة SNWS0,25.	الشكل (III-5)
50	منحنى طيف الإثارة للعيينة الزجاجية $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-10ZnO-(70-x)}$ $20\text{Na}_2\text{O-0.25\%Sm}_2\text{O}_3$	الشكل (III-6)
52	مخطط مستويات الطاقة لأيون السماريوم $\text{Sm}^{+3}$	الشكل (III-7)
53	منحنى طيف الانبعاث للعينات الزجاجية المطعمة.	الشكل (III-8)
54	لون طيف الضوء لكل عينة بطريقة CIE.	الشكل (III-9)
56	تحديد لون طيف الضوء لكل العينات الزجاجية المدروسة.	الشكل (III-10)

## قائمة الجداول

### الفصل الأول: عموميات حول الزجاج

الصفحة	العنوان	الجدول
14	النسب المئوية لمركبات زجاج البوروسليكات.	الجدول (1-I)
19	التوزيع الالكتروني للعناصر الترابية النادرة.	الجدول (1-I)

### الفصل الثاني: العمل المخبري والتقنيات المستخدمة في الدراسة

الصفحة	العنوان	الجدول
24	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المستعملة لتحضير الزجاج. (مأخوذة من علب المواد)	الجدول (1-II)

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة.

الصفحة	العنوان	الجدول
43	درجات الحرارة المميزة للتركيبات الزجاجية المختلفة في نظام $Sb_2O_3-Na_2O-ZnO$ .	الجدول (1-III)
44	ترميز العينات الزجاجية المدروسة والمعاملات المولية للمركبات الموافقة لها .	الجدول (2-III)
45	درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية المدروسة.	الجدول (3-III)
46	قيم الكثافة والحجم المولي للعينات الزجاجية	الجدول (4-III)
49	الانتقالات والاطوال الموجية لطيف الامتصاص في الاشعة فوق بنفسجية والمرئية للعيينة SNWS0,25.	الجدول (5-III)
51	الانتقالات والاطوال الموجية لأطياف الإثارة عند $\lambda_{emi} = 596nm$	الجدول (6-III)
53	الانتقالات والاطوال الموجية لأطياف الانبعاث عند $\lambda_{exi} = 402 nm$	الجدول (7-III)
55	يوضح الاحداثيات المحصل عليها لكل عينة مدروسة.	الجدول (8-III)

مقدمة عامة

## المقدمة العامة:

إن من فضل الله تعالى على الانسان و تكريمه له أن سخر له ما في هذا الكون ليستخدمه في مصلحته انتفاعا و استمتاعا ليقول الله تعالى : ﴿ و سخر لكم ما في السماوات و ما في الأرض جميعا ﴾ (الجاثية 13) ، حتى إذا ما مضت به مسيرة التقدم و تزايدت احتياجاته و ازداد شغفه بفحص المواد الطبيعية، سعيًا وراء فهم أسرارها والاستفادة القصوى منها ، قاد هذا الشغف إلى رحلة ثرية من الاكتشافات والابتكارات، حيث طوّر الإنسان تقنيات جديدة لمعالجة المواد وتعديل خصائصها، ممّا أدى إلى ظهور مواد جديدة لا تتوافر فيما بين يديه من موارد طبيعية، نذكر منها : المواد الزجاجية ، السبائك للمعدنية، البلاستيك،المواد الخزفية ، المواد الشبه الموصله و غيرها من المواد....[1]

وستتناول في هذه المذكرة -بإذن الله تعالى- المواد الزجاجية بحيث أنها تعتبر أحد أكثر المواد الصناعية تنوعا واستخداما في مجموعة واسعة من التطبيقات منذ العصور القديمة لتمييزها بخصائص فريدة[5] ، فهي شفافة تسمح بمرور الضوء ومقاومة لتآكل والتأثيرات البيئية، كما أن لديها قوة ميكانيكية تسمح بتشكيلها بأشكال مختلفة، حيث اقتصر الزجاج القديم على سيلكات الصوديوم والكالسيوم التي لا تزال تدخل في تركيب معظم أنواع الزجاج المسطح والمجوف [2] .

و في العصر الحديث شهد الزجاج تطورات تكنولوجية مثيرة مما أدى إلى ظهور تطبيقات جديدة تشمل مئات التراكيب الكيميائية المختلفة التي لا يتضمن بعضها أي نسبة من أكسيد السيليوم ، و تحقيق متطلبات تفوق خواص الزجاج التقليدي من خلال تطويرها و استكشاف تقنيات معاصرة لتحضير مختلف تركيبات الزجاج [6]خصوصا زجاج الاكاسيد و هذا راجع إلى خصائصها على وجه التحديد معامل الانكسار العالي و تمتد نوافذه البصرية من المرئي إلى طيف الانتقال بالأشعة تحت الحمراء.....[4] ، ومن بينها الزجاج القائم على أكسيد الإنتموان الذي يتميز بشفافية في أشعة تحت الحمراء حتى 8 ميكرومتر [3]و يتميز بدرجة حرارة تحضير منخفضة و يعتبر من أهم الأنواع الثقيلة الواعدة للتطبيقات في الأجهزة البصرية غير الخطية مثل المفاتيح الضوئية فائقة السرعة و محددات الطاقة . [2]

تهدف هذه المذكرة الى عرض الأبحاث الحالية والسابقة في مجال تحضير زجاج الإنتموان المطعم بالعناصر الترابية النادرة بالخصوص عنصر " السماريوم "؛ بالإضافة إلى تقديم تحليل شامل للنتائج المتوقعة والتوجيهات المستقبلية في هذا المجال الواعد.

وقسمت هذه الذكرة الى ثلاث فصول ألا وهي:

**الفصل الاول:** في هذا الفصل قمنا بتقديم بعض المفاهيم الاساسية حول الزجاج، بنيته، أنواعه خصائصه، ومن ثم توجيه الانتباه نحو الزجاج الإنتموان، انتقالا الى العناصر الترابية وتسلط الضوء على عنصر " السماريوم " .

**الفصل الثاني:** تمحور هذا الفصل حول عملية تحضير الزجاج والتقنيات المستخدمة لدراسته، بما في ذلك الطرق الحرارية والفيزيائية والضوئية، لفهم خصائصه بشكل شامل ودقيق.

**الفصل الثالث:** سنسعى في هذا الفصل إلى عرض النتائج التي تم الحصول عليها من التجارب التي قمنا بها ومن ثم مناقشتها وتحليلها وتفسيرها.

وفي الختام سنلخص الموضوع بنقاط عامة تسلط الضوء على النتائج الرئيسية والاستنتاجات المستفادة من هذه الدراسة مع إعطاء نظرة وتوجيهات مستقبلية

# الفصل الأول

عموميات حول الزواج

**I-1-المقدمة:**

في عالم الفيزياء، يتألاً بسحره الفريد،

قد يكون شفافا يعكس جمال الضوء ويترك أثرا بالعقل السديد،

وقد يكون ملونا بألوان الطيف متألقا وساحرا،

بين أيدي العلماء يكون شاهدا ومنجزا،

في الليزر والبصريات يظهر مبدعا وباحثا،

في عالم الفيزياء يبقى مميذا ومختلفا،

نعم إنه الزجاج، فما هو تاريخه؟ وكيف تكون بنيته؟ وما هي خصائصه؟ وماهي أنواعه؟

**I-2- لمحة تاريخية حول مادة الزجاج:****I-2-1- اكتشاف الزجاج:**

لقد تعددت الآراء حول اكتشاف مادة الزجاج وموطنها الأصلي فمنهم من نسب صناعة مادة الزجاج للفينيقيين وهذا استنادا إلى ما ذكره بلين الاقدم في مؤلفه التاريخ الطبيعي، وكما ألف استرابون أيضا كتاب في التاريخ يدعم هذه الفكرة بان الساحل الشهير الذي يحتوي على رمال صالحة تماما للزجاج هو تلك المنطقة بين عكا وصور والتي تعتبر من أعظم المدن الفينيقية جميعا. لكن أغلب الباحثين يرجحون أنها بدأت في نفس الفترة بمصر القديمة و بلاد الرافدين، يقول روبرت برل في كتابه عن الزجاج القديم أن هناك كمية من الاواني الزجاجية تم العثور عليها في مدينة ارايخا ببلاد الرافدين، يمكن ان يوضع لها تاريخ مقارب لتلك الاواني المكتشفة في مصر القديمة و العائدة الى السلالة الفرعونية الثامنة، لافتنا أيضا الى وجود معامل الزجاج في أماكن مختلفة لبلاد الرافدين. و يظن ان اكتشاف هذه المادة و طريقة استعمالها جاء نتيجة الصدفة المحضة و هذه الصدفة كانت كثيرة الوقوع وحوها آراء متعددة و منها رأي روبرت برل أورد في البحث عن الزجاج القديم عن نظريتين مقبولتين في اكتشاف الزجاج :

النظرية الأولى: انه جاء نتيجة بعض العمليات المعدنية مثل: النحاس او القصدير او الرصاص؛ فإذا باي معدن من المعادن ينتج في الغالب فضلات زجاجية.

النظرية الثانية: أنه عرف من التطور المتعاقب في مادة الفخار أي من المادة الفخارية الغنية بالسليكات المغطاة بتزجيج قلوي، والتي يؤرخ أقدمها ب 3000 سنة قبل الميلاد في مصر القديمة. والتي تختلف عن مادة الطين المصنوع منها الهيكل الفخاري الذي لا يدخل في تركيبه عادة الزجاج. [7]

### I-2-2- صناعة الزجاج عند المسلمين:

اعتنى المسلمون في العصور الوسطى بصناعة الزجاج وطورها بعد ان تعلموا طرق صناعتها من البلدان التي فتحوها مثل مصر والشام، وكان ذلك لحاجتهم للأواني الزجاجية المستخدمة في الانارة والعقاير والشراب وغيرها.

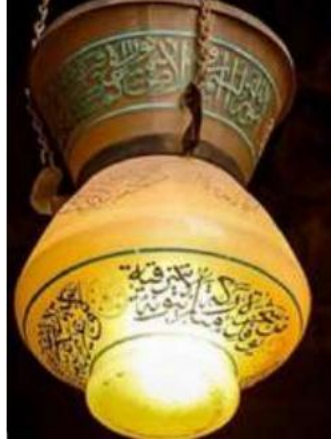
ومت صناعة الزجاج بصهر خليط من رمل السليكا والبوتاس والصودا حتى تتحول الى سائل وتمتج جيداً. وعند تبريده الى درجة ما يصبح مرناً سهل التشكيل ويشكل الزجاج بواسطة انبوبة حديدية طويلة ذات مبسم خشبي لحماية العامل من حرارة الانبوب حيث يغمس في السائل ويرفع على طرفها قطعة من مصهور الزجاج، ويقوم بنفخها فتتحول الكتلة الزجاجية الى فقاعة صغيرة أولاً وتكبر مع استمرار النفخ ثم تشكل حسبما يريد الصانع، ومن ثم تأتي مرحلة الزخرفة وكانت تنفذ بأساليب مختلفة منها طريقة الضغط على الأواني وهي لينة او بطريقة الملقط غير ذلك من الطرق المختلفة. [8]



الشكل (I-1): صناعة الزجاج قديماً. [9]

وصنع المسلمون القدامى أنواعاً كثيرة من الاواني الزجاجية، فبرزوا في صناعة المشكوات، لإضاءة المساجد والمنازل وخلافه [9] ، قد ذكرت في القرآن الكريم: ﴿اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ مِثْلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ﴾ (النور:35).

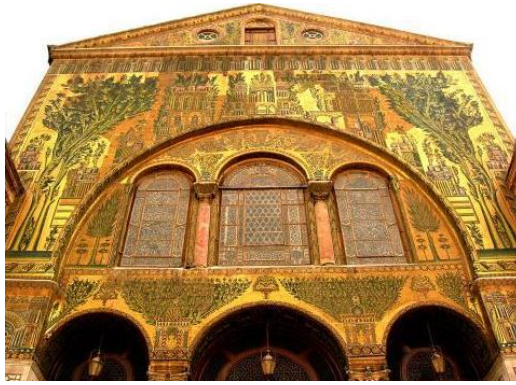




الشكل (2-I): نموذج من المشكاة الإسلامية. [9]

واستخدموا كذلك الزجاج في عمل زخارف الفسيفساء، ويظهر ذلك بوضوح في الجامع الأموي بدمشق والتي تعتبر أقدم نموذج

للفسيفساء الزجاجية الإسلامية بعد قبة الصخرة. [8]



الشكل (3-I): واجهة المسجد الأموي بدمشق - سوريا-

### I-3- تعريف الزجاج:

**لغة:** الزاء والجيم أصل يدل على رقة في شيء، وجمعه زجاج بكسر الزاء، ومفرده زجاجة والزجاجة مضمومة الأول وان شئت مكسورة، وان شئت مفتوحة، [7] وقد ذكر في القرآن الكريم في قوله تعالى: ﴿قِيلَ لَهَا ادْخُلِي الصَّرْحَ فَلَمَّا رَأَتْهُ حَسِبَتْهُ لُجَّةً وَكَشَفَتْ عَنْ سَاقِهَا قَالَ إِنَّهُ صَرْحٌ مُّمَرَّدٌ مِنْ قَوَارِيرَ﴾ (سورة النمل، الآية 44). والقوارير هي جسم شفاف صلب سهل الكسر، يصنع من الرمل.

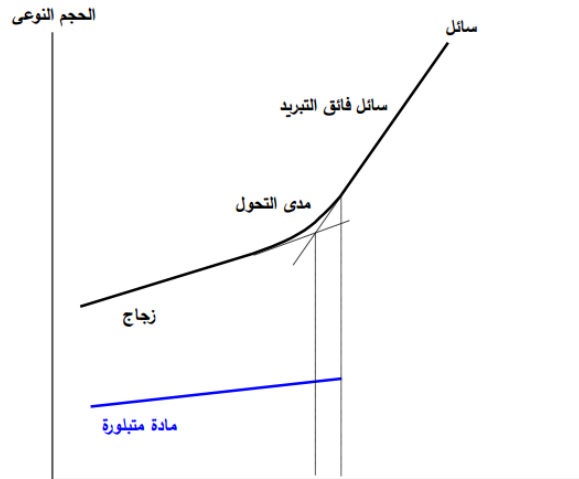
اصطلاحاً: هو منتج غير عضوي لمصهور تم تبريده بالشكل الذي معه تكون المادة الصلبة ذات تركيب أمورفي (غير متبلورة). لتحقيق هذا، يجب أن يكون يتم التبريد بشكل سريع. بناءً على ذلك، يمكن اعتبار أن الزجاج سائل تم تبريده أسفل نقطة التجمد بدون أن يحدث له تبلور. [10]

#### I-4- تركيب الزجاج:

عند دراسة تغير الحجم النوعي للمصهور مع درجة الحرارة نجد أن المصهور يتحول إلى زجاج عند درجة حرارة معينة تسمى بدرجة التحول الزجاجي  $T_g$ ، كما يبين الشكل (I-4)، لا توجد درجة حرارة معينة يحدث عندها التحول من السائل إلى الصلب ولكن درجة التحول تقع في المدى الحراري بين السائل والصلب وتتغير بتقاطع المنحنيين.

يمكن الحصول على كل من المادة المتبلورة والزجاج عن طريق تبريد المصهور بمعدلات مختلفة. أسفل نقطة الانصهار  $T_m$ ، إذا تم تبريد المصهور ببطء فإن المنتج يكون مادة متبلور، بينما إذا تم التبريد بشكل سريع يكون المنتج عبارة عن مادة الزجاج.

توجد مواد معينة يمكن أن تكون زجاجاً بمفردها بواسطة التبريد السريع مثل:  $P_2O_5$ ،  $V_2O_5$ ،  $B_2O_3$ ،  $SiO_2$  وغيرها وتسمى هذه الأكاسيد بأكاسيد مكونة للزجاج، ويشير مصطلح "مكون" إلى مكون للهيكل البنائي للمادة أو للشبيكة. [12] وتوجد مواد أخرى تضاف إلى مكون الزجاج لتغيير خصائصه الفيزيائية مثل:  $K_2O$ ،  $Ag_2O$ ،  $Na_2O$ ،  $Li_2O$ ، .... وغيرها، وتسمى هذه الأكاسيد بأكاسيد معدلة. [10] و أخيراً الأكاسيد البينية تتميز هذه الأكاسيد بأنها تستطيع أن تؤدي وظيفة الأكاسيد المشكلة والمحولة اعتماداً على نسبة المواد المضافة ، ونذكر العناصر الآتية:  $PbO, Al_2O_3, Sb_2O_3, ZnO$  [11]



الشكل (I-4): تغير الحجم النوعي للمادة بدلالة درجة الحرارة. [10]

**I-5- خواص الزجاج:**

الزجاج، هذا العنصر الساحر الذي يحمل في طياته مزيجا مذهلا من الخواص والإمكانات، مما يجعل له تأثير كبير فالعديد من التطبيقات اليومية والصناعات المتنوعة، نذكر منها:

**I-5-1- الخواص الحرارية:**

- التوصيل الحراري: للزجاج توصيل حراري ضعيف حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج اقل بكثير مقارنة بالمعادن، أي مهما تغير تركيب الزجاج فان التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا. والزجاج الذي له أكثر توصيل حراري هو الزجاج السليكاتي [21].

- اللزوجة: تعد اللزوجة من اهم الخواص التي تتحكم بسلوك الزجاج إبان مراحل الانصهار والتشكيل والمعالجة الحرارية، وتتعلق لزوجة الزجاج خصوصا بالتركيب الكيميائي ودرجة الحرارة الموافقة لمعظم تقنيات الزجاج والتي تغير سلوكه من جسم صلب تفوق لزوجته إلى سائل قابل لتشكيل. [19]

- التمدد الحراري: يتمدد الزجاج عند تسخينه ويتقلص عند تبريده. معامل التمدد الحراري للزجاج منخفض نسبيا مقارنة بالمواد الأخرى، مما يجعله مقاوما للتغيرات الحرارية المفاجئة، ومفيدا في تطبيقات تتطلب استقرارا أبعد مدى مثل النوافذ والابواب الزجاجية.

-السعة الحرارية: تشير السعة الحرارية للزجاج إلى كمية الحرارة التي يمكنه امتصاصها أو إطلاقها دون تغيير درجة حرارته بشكل كبير [21].

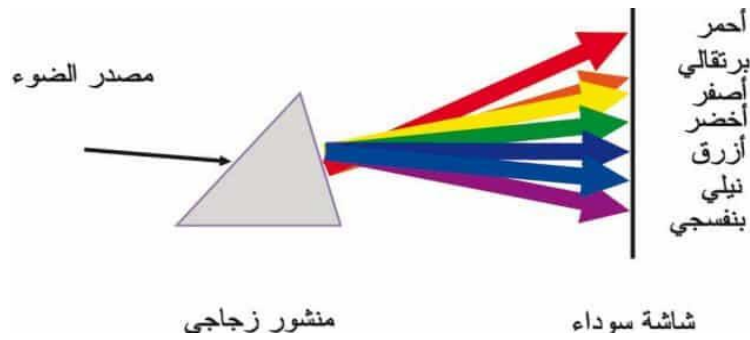
**I-5-2- الخواص البصرية:**

يتميز الزجاج بمجموعة من الخواص البصرية التي تجعله مادة فريدة ومفيدة في مختلف التطبيقات. تشمل بعض أهم هذه الخواص ما يلي:

-الشفافية: يُعد الزجاج مادة شفافة تسمح بمرور الضوء من خلاله، مما يجعله مثاليا للاستخدام في النوافذ والأبواب والعدسات والمرابا. تُحدد درجة الشفافية نوع الزجاج وتركيبته [18].

-**الانكسار:** عندما يدخل الضوء إلى قطعة من الزجاج، ينكسر مساره، مما يؤدي إلى ظاهرة انحراف الضوء. تعتمد زاوية الانكسار على مؤشر انكسار الزجاج، وهو مقياس لقدرة المادة على كسر الضوء [19].

-**التشتت:** عندما يمر الضوء الأبيض من خلال المنشور الزجاج يتشتت إلى الألوان الأساسية للطيف المرئي والسبب في ذلك ان زاوية الانكسار تختلف طبقاً لطول الموجة الخاصة بكل لون فيكون معامل الانكسار أكبر لطول الموجة الصغير للضوء البنفسجي منه لطول الموجة الكبير للضوء الأحمر. [20]



الشكل (I-5): صورة توضح تشتت الضوء مكوناً ألوان الطيف.

-**التألق:** يُظهر بعض أنواع الزجاج خاصية التألق، وهي ظاهرة انبعاث الضوء بعد امتصاصه. بحيث تعتمد آلية التألق في الزجاج على وجود عيوب أو شوائب في بنية الزجاج، مثل أيونات معادن محددة أو جزيئات عضوية. عندما تُمتص هذه العيوب للطاقة، تُصبح في حالة مُثارة، ثم تُطلق هذه الطاقة على شكل ضوء مرئي. تُستخدم هذه الخاصية في تصنيع بعض أنواع الإضاءة مثل: مصباح ثنائي باعث للضوء. [22]



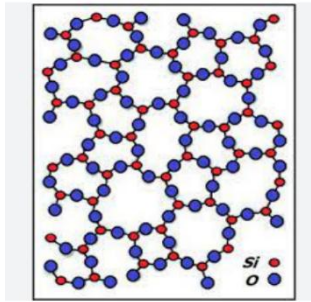
الشكل (I-6): صورة توضح خاصية التألق.

## I-5-3- الخواص الكيميائية:

الزجاج هو من أكثر المواد مقاومة لتفاعلات الكيميائية ومقاوم جيد للتآكل وذلك في جميع درجات الحرارة فمثلا الزجاج المكون من السليكا فقط ولا يحتوي على الصودا يقاوم الماء ومعظم الاحماض ماعدا حمض الهيدروكلوريك وكذلك حمض الفوسفوريك في درجات الحرارة المرتفعة وتتوقف المقاومة الجوية لزجاج على تركيبه الداخلي فقد وجد ان الرطوبة بما تحوه من ماء او احماض يمكن ان تسبب في تآكل الزجاج بمعدل  $8\mu$  في السنة. يتفاعل الزجاج مع الماء ببطء، مما يؤدي إلى تكوين طبقة رقيقة من الهيدروكسيد على السطح. تُساعد هذه الطبقة على منع تآكل الزجاج وتحسين تماسكه مع المواد الأخرى.

-بشكل عام، يُعدّ الزجاج مادة مقاومة للتفاعلات الكيميائية والتآكل ولكن هذه المقاومة ليست مطلقة وتعتمد على عدة عوامل.

[5]



الشكل (I-7): التركيب الكيميائي لزجاج .

## I-5-4- الخواص الميكانيكية:

الخواص الميكانيكية للزجاج هي خصائص تصف سلوكه تحت تأثير القوى والضغطات. وتشمل أهم خواص الزجاج

الميكانيكية ما يلي:

-**الصلادة:** هي خاصية فيزيائية لوصف مقاومة المادة للخدش أو التآكل. كلما زادت صلادة المادة، زادت مقاومتها للخدش

والتآكل. يختلف الزجاج في صلادته حسب تركيبه الكيميائي، حيث كلما زادت نسبة أكاسيد الفلزات القلوية (مثل أكسيد

الصوديوم وأكسيد البوتاسيوم) في الزجاج، قلت صلادته، وكلما زادت نسبة أكاسيد المعادن الأرضية (مثل أكسيد الكالسيوم

وأكسيد المغنيسيوم) في الزجاج، زادت صلادته.

مثال: يستخدم الزجاج البوتاسي في العدسات البصرية لأنه يتمتع بصلادة عالية تُقاوم الخدش وتُحافظ على وضوح الصورة [27]

-**المرونة:** مرونة الزجاج هي قدرته على الانحناء دون الانكسار. وهي عودة الجسم الى حالته الاصلية بعد زوال العامل المؤثر وعليه

تقدر مرونة الجسم بالثقل الذي يتحمله وتزداد مرونة الزجاج بزيادة درجة الحرارة. [21]

-**المتانة:** هي مقاومة الزجاج للكسر تحت تأثير القوى. حيث تعتمد متانة الزجاج على عدة عوامل، مثل سمكه وشكله ووجود

عيوب في سطحه. يمكن تحسين متانة الزجاج عن طريق التقوية الحرارية أو الطلاء بطبقة واقية [20].

مثال: يستخدم الزجاج المقوى حرارياً في الزجاج الأمامي للسيارات لأنه يتمتع بمتانة عالية تُقاوم الكسر.

### I-5-5- الخواص الكهربائية:

يعتبر الزجاج عازل جيد للكهرباء ويرجع ذلك لطبيعة التركيب الداخلي للزجاج بما فيه من روابط داخلية قوية وكذلك

بسبب اللزوجة العالية لزجاج مما يجعل الايونات المشحونة التي تحتويها معظم أنواع الزجاج محددة الحركة فتقل قدرتها على التوصيل

الكهربائي.

كلما قلت لزوجة الزجاج قل توصيل الزجاج ويعتمد العزل الكهربائي على تحرك الايونات المعدنية القلوية الأحادية التكافؤ

الحاملة للشحنات الكهربائية ومن ثم تحدد القابلية للتوصيل الكهربائي، فالزجاج الذي يحتوي على نوعين او أكثر من الايونات

القلوية المختلفة له قدرة توصيل كهربائي ضعيفة أكثر من وجود نوع واحد من الايونات القلوية.

### I-6- أنواع الزجاج:

عندما يتحدث الناس عن الزجاج فإنهم عادة يعنون تلك المادة الشفافة اللامعة التي تتكسر بسهولة ... وربما يظن ان

الزجاج الذي يستعمل في النوافذ او الذي يستعمل في عدسات النظارات هما من مادة واحدة ... والواقع ان الامر ليس كذلك،

فهناك أنواع كثيرة من الزجاج، بل ان هناك شركة أمريكية "شركة كورننج لأعمال الزجاج" صنعت أكثر من 100000 نوع من

الزجاج لكل نوع غرض معين منها على سبيل المثال:

**I-6-1- الزجاج الكالوجيني:**

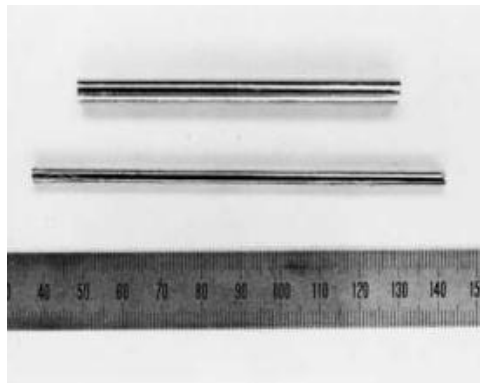
تعتبر بعض العناصر الكالوجينية مثل الكبريت والسيلينيوم وخلائطها أساس زجاج الكالوجينات الذي يتميز بشفافية للأشعة تحت الحمراء كما يستخدم نوافذ هذه الأشعة، وتتميز بروابط متكافئة وقرينة انكسار أكبر. [24]

**I-6-2- الزجاج الهالوجيني:**

إنها عائلة كبيرة من الزجاج تتكون أساساً من عناصر الهالوجين مثل الكلور Cl ، البروميد Br ، اليوديد I ، أو الفلور F من بين التركيبات التي تتدخل في تشكيل زجاج الهالوجين ما يلي  $ZnCl_2$  ،  $BiCl_3$  ،  $CdCl_3$  ويسمى الزجاج المكثور ، كذلك الزجاج المهلجن مثل  $PbL_2$  ،  $ZnBr_2$  .  
- إن هذا الزجاج يكون شفاف في الأشعة تحت الحمراء بينما يظل تطبيقها افتراضياً [28].

**I-6-3- الزجاج المعدني:**

الزجاج المعدني هو مادة حديثة نسبياً تم اكتشافها لأول مرة في معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا في عام 1960. [14] يُطلق عليه أيضاً اسم الزجاج المعدني سائياً أو الزجاج اللحظي لأن عملية التصنيع الخاصة به تمنع ذرات المعدن من ترتيب نفسها في بنية بلورية منتظمة كما هو الحال في المعدن النقي، بدلاً من ذلك، يتم تبريد الذرات في مكانها بسرعة كبيرة مما ينتج عنه مادة صلبة زجاجية عشوائية. يعتبر الزجاج المعدني أقوى من الفولاذ وتيتانيوم وأخف وزناً. كما أنه يقاوم التآكل بشكل كبير. [16] ومع ذلك، على عكس الزجاج العادي، فهو غير شفاف عادةً. فإن الزجاج المعدني مادة واعدة لها العديد من التطبيقات المحتملة. يتم إجراء البحوث حالياً لتحسين خصائص الزجاج المعدني وتقليل تكلفته إنتاجه. [14]



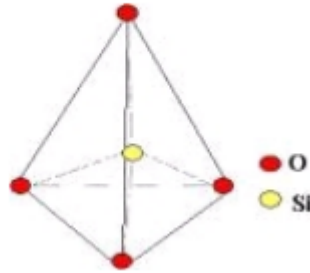
الشكل (I-9): مثال عن الزجاج المعدني. [13]

## I-6-4- الزجاج الاكسيدي:

الغالبية العظمى من الزجاج تشمل الاكسجين كأيون الذي يعمل كأداة ربط بين الروابط. يحتل زجاج السليكا بتركيباته و تطبيقاته التقنية مكانة ملحوظة بين زجاج الاكاسيد. السمة الرئيسية للزجاج القائم على السليكا هي شفافية في للضوء المرئي من  $(5-0\mu\text{m})$   $T_g$  الخاصة به اكبر من 1333 و لديه أيضا استقرار حراري كبير ومقاومة كبيرة للغاية للتآكل.

أكاسيد تشكيل الزجاج الرئيسية هي:  $\text{P}_2\text{O}_5$ ،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{B}_2\text{O}_3$ ،  $\text{GeO}_2$ . [16]

يستعمل هذا النوع من الزجاج في صناعة الألياف الزجاجية البصرية، ويستعمل أيضا في تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الاندماج النووي [15].



الشكل (I-8): عنصر سليكات رباعي  
السطوح من السليكا الزجاجية [15].

## I-6-4-1- زجاج البوروسليكات:

أنتج زجاج البوروسليكات لأول مرة من قبل الكيميائي الألماني أوتو شوت (Shot Auto) في أواخر القرن التاسع عشر، وهو نوع من أنواع الزجاج المقاوم للحرارة وللمواد الكيميائية، والذي يتألف بشكل رئيسي من السليكا وأكسيد البورون. يتميز زجاج البوروسليكات بأن معامل التمدد الحراري له منخفض، مما يجعله مقاوما للصدمات الحرارية، وذلك بشكل يفوق أنواع الزجاج الأخرى، مما يجعله مناسباً لصنع زجاجيات المختبر. يتميز زجاج البوروسليكات بعزل كهربائي عالي مما يجعله المكون الأساسي في التطبيقات [23].



الجدول (I-1): النسب المئوية لمركبات زجاج البوروسليكات

تركيب زجاج البوروسليكات (البيركس)				
المكون	السليكا	القلويات	الالمنيوم	أكسيد البور
النسبة المئوية	%80	%4	%2	%13

### I-6-4-2- زجاج الأكسيد الثقيل:

زجاج أكاسيد المعادن الثقيلة هو نوع خاص من الزجاج يتم تصنيعه بإضافة أكاسيد المعادن الثقيلة مثل الرصاص أو الباريوم

إلى مزيج الزجاج. تُضفي هذه المعادن خصائص فريدة على الزجاج، مما يجعله مناسباً لمجموعة متنوعة من التطبيقات [17].

وهنا سنقتصر دراستنا على زجاج أكسيد الإنتموان.

### I-7-7-1- أكسيد الإنتموان:

#### I-7-1- تعريفه:

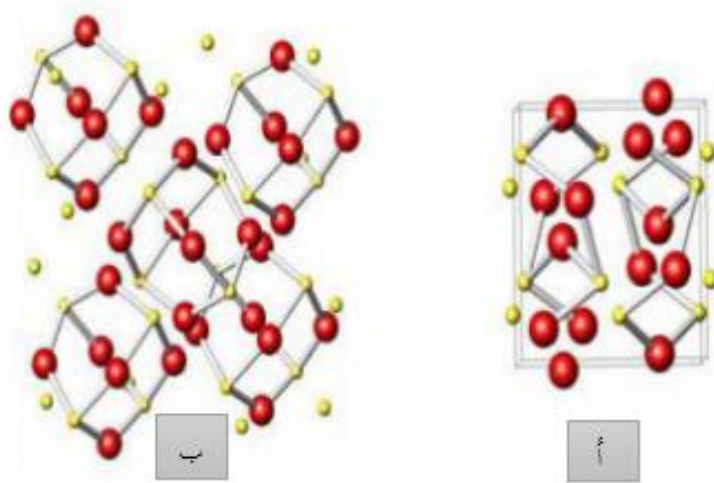
عائلة زجاجات أكسيد الإنتموان تعد واحدة من الأنواع الثقيلة الواعدة في التطبيقات البصرية غير الخطية، مثل المفاتيح الضوئية فائقة السرعة ومحددات الطاقة. يتميز هذا المعدن بريق كبير ذو لون أبيض فضي، مع لون أزرق خاص عندما يكون غير نقي، حيث يترسب الزنك من محاليله ويشكل مسحوقاً أسود. كما يتميز بخاصية نادرة، حيث يزيد حجمه ببطء عند التصلب. يتبلور أكسيد الإنتموان بشكل مماثل للزيموت والزنزيخ والتيلوريوم، في أشكال نظام سداسي. وتتراوح كتلته النوعية بين 6.6 و6.7، وفق شروط تصل إلى 6.697 (حيث أن كتلة الماء عند 4 درجات تساوي 1). [25]

### I-7-2- بنيته:

يتواجد أكسيد الإنتموان في عدة أشكال، بما في ذلك الأكسيد الثلاثي، الأكسيد الرباعي، والأكسيد الخماسي. سنقتصر

في هذه الدراسة على تحليل زجاج أكسيد الإنتموان الثلاثي والذي بدوره يوجد في صنفين إما في شكل مكعب أو معيني الشكل والتي

تسمى على التوالي: السينارمونيت (Senarmontite) وفالنتينيت (Valentinite). [26]



الشكل (I-10): هياكل أكسيد الإنتموان الثلاثي فالنتينيت (أ)، السينارمونيت (ب). [13]

### I-7-3- خصائصه:

- يتميز زجاج ثلاثي أكسيد الإنتموان بشكل عام بما يلي:
- شفافية كبيرة في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى  $3.8 \mu\text{m}$ .
- معامل انكسار أكبر من 2. [28]
- قابلية الزجاج بتطعيمه بالأترية النادرة لتطبيقات الليزر والتضخيم. [27]
- المتانة الكيميائية، ليس له تأثيرات سمية مقارنة مع منافسيه  $\text{As}_2\text{O}_3$  أو  $\text{TeO}_2$ .
- له استقرار حراري جيد. [28]
- درجة حرارة تركيب الزجاج حوالي  $800 \text{ C}^\circ$  منخفضة بما فيه الكفاية مقارنة مع زجاج السليكا  $1700 \text{ C}^\circ$  [29]
- ولقد مازالت الأبحاث والدراسات القائمة حول استكشاف أنظمة زجاجية جديدة من الإنتموان ذات خصائص جيدة متواصلة حتى يومنا هذا..

### I-8-العناصر الترابية النادرة:

- فقط اللانثانيدات هي التي ذات فائدة في التطبيقات البصرية، نظرا لخواصها الضوئية، وبالتالي هنا في هذا العمل يقصد بالعناصر الترابية اللانثانيدات، وتضم هذه المجموعة 14 عنصرا، بداية من عنصر السيريوم إلى عنصر الليثيوم، يكون فيها

المدار f ممتلئ جزئياً أو كلياً بالإلكترونات، بينما تكون المدارات الخارجية d و p فارغة، حيث ان المدار f ليس نشيطاً كيميائياً

مثل المدارات s و p و d. تقع العناصر الترابية النادرة أسفل الجدول الدوري للعناصر، [30]

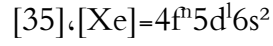
- قد تكون أيونات العناصر الترابية النادرة ثنائية التكافؤ وذلك عندما تمنح الذرة إلكتروناتها البعيدة في الطبقة 6s، بينما تكون هذه الايونات ثلاثية التكافؤ، هذا يعني أنها بالإضافة إلى منح الذرة إلكترونات الطبقة 6s وتفقد أيضاً إلكترونات من الطبقة 5d إذا كانت تمتلك ذلك وإلا ستفقد واحد من الإلكترونات الطبقة 4f حيث تعتبر الحالة الثلاثية التكافؤ الحالة الأكثر استقراراً. [31]

- هذه العناصر لا تختلف في مدارها الأخير وهذا ما يفسر تماثل خواصها الكيميائية، هذه الميزة تعتبر سلبية لصعوبة فصل هذه العناصر كيميائياً وتعد ميزة إيجابية من ناحية سهولة استبدالها ببعضها البعض في المركبات الكيميائية.
- تكون العناصر الترابية النادرة متشابهة كيميائياً، وذلك لوجود الطبقة 4f، حيث مداراته الفرعية السبعة التي تتسع لـ 14 إلكترون وإمكانية انتقال الإلكترون فيها، وهذه الطبقة هي المسؤولة أيضاً عن الخصائص البصرية للأيونات الترابية النادرة.
- تتميز هذه العناصر بأن الغلاف f غير مشبع بالإضافة إلى الغلاف d أيضاً غير مشبع وكذلك تتميز بالملء التدريجي للطبقة الإلكترونية 4f ويكون فيها هذا المدار ممتلئ كلياً أو جزئياً. [32]
- إن لانتقالات بين مستويات الطاقة لدى التشكيل 4f غير مكتملة تولد أطوال موجية تبدأ من الأشعة فوق بنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء.

1 H													
3 Li	4 Be												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti										
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr										
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf										
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

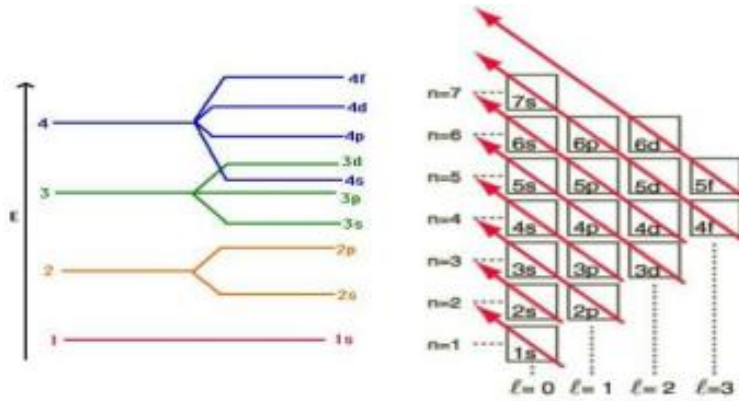
الشكل (11-I): موضع اللانثانيدات في الجدول الدوري. [32]

- يكون التوزيع الإلكتروني للعناصر الترايبية النادرة من الشكل التالي:



- يكون التوزيع الإلكتروني للعناصر الترايبية ضمن الطبقة f4 لأن له دورا هاما في إظهار بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية

لها، نلاحظ أن إلكترونات هذه العناصر لا تتجه للمليء المدار d5 بل تتجه للمليء المدار f4 تدريجيا. [34]



الشكل (I-12): طريقة التوزيع الإلكتروني وترتيب مستويات الطاقة. [35]

الجدول (I-2): التوزيع الإلكتروني للعناصر الترابية النادرة. [33]

التوزيع الإلكتروني	رمز العنصر	العنصر	العدد الذري Z
$[Xe]4f^05d^16s^2$	La	لانثانوم	57
$[Xe]4f^25d^06s^2$	Ce	سيريوم	58
$[Xe]4f^35d^06s^2$	Pr	براسيوديميوم	59
$[Xe]4f^45d^06s^2$	Nd	نيوديوم	60
$[Xe]4f^55d^06s^2$	Pm	بروميثيوم	61
$[Xe]4f^65d^06s^2$	Sm	ساماريوم	62
$[Xe]4f^75d^06s^2$	Eu	يوروبيوم	63
$[Xe]4f^75d^16s^2$	Gd	جادولينيوم	64
$[Xe]4f^95d^06s^2$	Tb	تربيوم	65
$[Xe]4f^95d^06s^2$	Dy	ديسبروسيوم	66
$[Xe]4f^{11}5d^06s^2$	Ho	هولميوم	67
$[Xe]4f^{12}5d^06s^2$	Er	إيريوم	68
$[Xe]4f^{13}5d^06s^2$	Tm	ثوليوم	69
$[Xe]4f^{14}5d^06s^2$	Yb	إيتربيوم	70
$[Xe]4f^{14}5d^16s^2$	Lu	لوتيتيوم	71

**I-9-9- عنصر السماريوم:****I-9-1- تعريفه:**

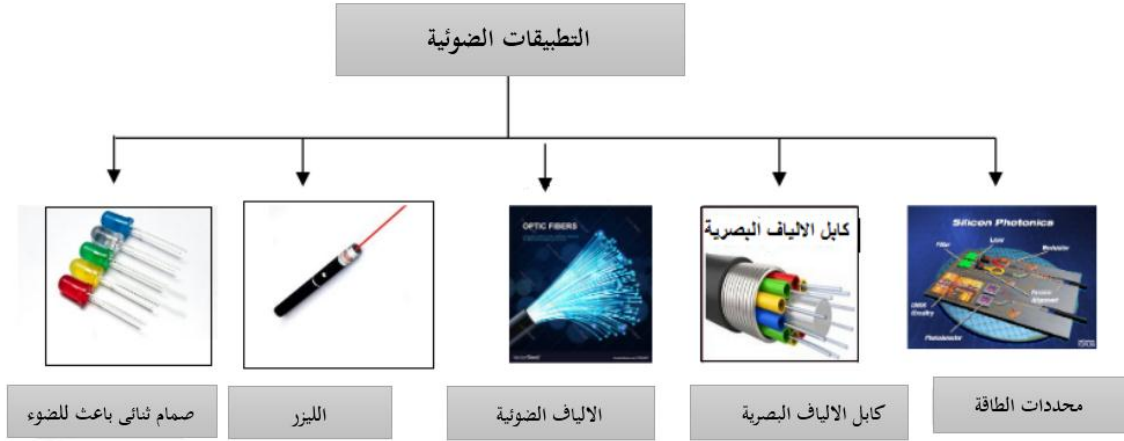
هو عنصر كيميائي صلب نادر رمزه الكيميائي  $Sm^{+3}$  وهو ينتمي لسلسلة اللانثانيدات، عدده الذري 62 كتلته (36.15g/mol) تم اكتشاف هذا العنصر في عام 1879 من قبل الكيميائي الفرنسي بول إيميل ليكوك دي بواسيودران وسمي على اسم سامرسكيت المعدن الذي تم عزله منه، تم تسمية المعدن نفسه في وقت سابق على اسم مسؤول مناجم روسي الكولونيل فاسيلي سامارسكي بيخوفيتس الذي أصبح بذلك أول شخص يحمل عنصرا كيميائيا اسمه. على الرغم من تصنيف السماريوم على أنه عنصر أرضي نادر، إلا أنه يحتل المرتبة الأربعين الأكثر وفرة في قشرة الأرض وهو أكثر شيوعا من المعادن مثل القصدير. تم فصل هذا العنصر في بدايات القرن العشرين ولم يستخدم لفترة طويلة وحاليا أصبح هو ومركباته من أهم العناصر المستخدمة في التكنولوجيا النووية نظرا لتمييز مركباته بالقدرة على امتصاص النيوترونات. [6]



الشكل (I-13): مسحوق السماريوم ( $Sm_2O_3$ ).

**I-9-2- تطبيقاته:**

الزجاج هي مادة محتملة لتطبيقات الضوئيات، والتي تشمل مصابيح ثنائية باعثة للضوء، الليزر، والألياف الضوئية للاتصالات السلكية واللاسلكية، والمفاتيح البصرية فائقة السرعة، ومحددات الطاقة، وما إلى ذلك [37]، لأن العينة المدروسة مطعّمة بأيون السماريوم، وهو أمر معروف لاستخداماته في الأشعة الحمراء، أنظر الشكل (I-14). [38] منذ فجر الحضارة، سعى الإنسان جاهداً لتكملة ضوء الشمس. مرّت تقنيات الإضاءة بمراحل متعددة، من النار والشموع إلى مصابيح ثنائية باعثة للضوء (LED)، تتميز مصابيح هذه الأخيرة بكفاءة استثنائية، وعمر افتراضي طويل، وضوء عالي الجودة، وكونها صديقة للبيئة. تُستخدم المصابيح الثنائية باعثة للضوء في كل مكان من حولنا، من شاشات التلفزيون والهواتف الذكية إلى الإضاءة العامة والمركبات. وتُعدّ خياراً واعداً لمستقبل أكثر إشراقاً وكفاءة من حيث استخدام الطاقة [39].



الشكل (I-14): التطبيقات الضوئية لعنصر السماريوم. [40]

### I-10- الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة:

يعتبر الزجاج مضيف جيد لأيونات العناصر الترابية النادرة، وذلك لقابليته على التكييف من ناحية الحجم والشكل والخصائص البصرية الممتازة، بالإضافة إلى وجود مرونة في تغيير بعض خواصه الفيزيائية، وخاصة قرينة انكسارها بحيث يمكن تغييرها من حوالي 1.5 إلى 2، كما يمكن ضبط معامل التغير الحراري، لكي نحصل على فجوة بصرية مستقرة حرارياً ويتميز أيضاً بمعامل ربح ثابت في أطوال موجية مختلفة، وله قدرة كبيرة لتخزين الطاقة مقارنة بالمواد الصلبة البلورية. [6]

# المفصل الثاني

العمل المخبري

والتقنيات المستخدمة في الدراسة

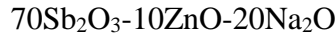


**II-1-1- المقدمة:**

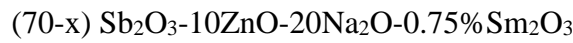
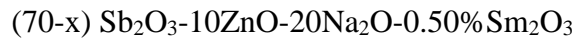
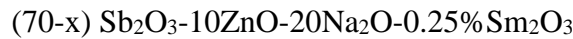
نقدم في هذا الفصل مجموعة من التقنيات والطرق المستخدمة لفهم ووصف خصائص الزجاج. بحيث يعتبر تحليل الخصائص الحرارية باستخدام مطيافية التفاضلية للمسح أحد هذه الطرق. تسمح تقنية DSC بدراسة التغيرات الحرارية في الزجاج عند التعرض للحرارة. بالإضافة إلى ذلك، يتضمن هذا الفصل دراسة الخصائص البصرية للزجاج التي تساعد في فهم تأثير المادة على الضوء المرار عبرها. يتم استخدام تقنية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV) لدراسة المواد في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، إضافة إلى الخصائص الفيزيائية وكيفية استخدامها، ختاماً بدراسة مطيافية الطيف الضوئي .

**II-2- العمل التجريبي:****II-2-1- تركيبة الزجاج المدروس:**

الزجاج المدروس هو عينة من زجاج الإنتموان، تركيبه الكيميائي يعطى بالصيغة التالية:



تم تطعيمه بأكسيد السماريوم  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  بنسب مختلفة ذات التراكيب الكيميائية التالية:



x: هي نسبة التطعيم.

المواد المستخدمة في تصنيع العينات الزجاجية عبارة عن منتجات تجارية على شكل مسحوق وتتميز ببقاوة عالية. تلعب هذه المساحيق دوراً هاماً في تحديد خصائص الزجاج الناتج وطريقة تصنيعه.

جدول (1-II): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المستعملة لتحضير الزجاج. (مأخوذة من علب المواد)

النقاوة (%)	درجة الانصهار (C°)	الكتلة المولي (g/mol)	الصيغة الكيميائية	المركب
99>	656	291.52	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	أكسيد الإنتموان
100.5-99.5	851	105.99	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	كربونات الصوديوم
100.5-99	1975	81.39	ZnO	أكسيد الزنك
99.9	2335	348.70	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	أكسيد السماريوم



الشكل (1-II): صور فوتوغرافية للتراكيب المستخدمة.

## II-2-2- اختيار البوتقة:

يعتمد اختيار البوتقة المناسبة لتحضير الزجاج على تقييم دقيق لتרכيبة الزجاج، بما في ذلك طبيعة المركبات المستخدمة ودرجة حرارة ذوبانها ووقت انصهارها، بالإضافة إلى تفاعلها مع البوتقة نفسها. حيث تتوفر أنواع مختلفة من البوتقات، ولكل منها مميزات وعيوبها:

### ❖ بوتقة بريكس (أنابيب زجاج الصودا والجير):

- مميزات: تستخدم في مرحلة استكشاف تركيبات الزجاج الجديدة.
- عيوب: غير قابلة لإعادة الاستخدام، وتشوه أثناء تحضير العينات.

❖ بوتقات السليكا برو :

- مميزات: تتحمل درجات حرارة عالية (أكثر من  $1200^{\circ}\text{C}$ )، قابلة لإعادة الاستخدام، سهلة التنظيف. [36]
- عيوب: قد لا تكون مناسبة لجميع تركيبات الزجاج، خاصة تلك التي تتفاعل مع السليكا. وهي التي تم اعتمادها في تحضير العينات الزجاجية المدروسة.

❖ بوتقات الكوارتز :

- مميزات: مقاومة كيميائية عالية، تتحمل درجات حرارة عالية ( $1670^{\circ}\text{C}$ ). [36]
- عيوب: مكلفة، هشّة، قابلة للكسر.



الشكل (II - 2): بوتقات بريكس (أنابيب زجاج الصودا والجير)

II-2-3- تحضير العينات الزجاجية:

بداية نقوم بوزن المواد الكيميائية بدقة وفقاً للتركيبات المختارة تتم وزن المواد بواسطة ميزان من نوع KERNABS 220 4N الموضح في الشكل، دقة قياسه  $d=0.1\text{mg}$  والحد الأقصى للوزن  $220\text{g}$ ، يصل وزن العينة بين  $(3\text{g}-4.5\text{g})$ ، نخلط الأكاسيد مع بعضها البعض جيداً حتى يتجانس الخليط تماماً، نضع الخليط المتجانس داخل البوتقة.

مع مراعاة ما يلي:

- دقة الوزن: يجب التأكد من دقة وزن المواد الكيميائية لتجنب أي تغييرات في خصائص الزجاج الناتج.
- خلط دقيق: يجب أن يكون خلط الأكاسيد دقيقاً لتجنب تكوين شوائب في الزجاج.
- نظافة البوتقة: يجب أن تكون البوتقة نظيفة وجافة قبل وضع الخليط فيها.

- **وزن العينة:** يمكن تعديل وزن الخليط حسب الحاجة، مع مراعاة الحفاظ على النسب المئوية للمواد الكيميائية.

مثال عن طريقة حساب كتل التراكيب المختارة لتحضير العينات الزجاجية بتطبيق العلاقة التالية:

$$m_x = x_x \times (m_v / M_v) \times M_x \dots\dots\dots(1- I I)$$

حيث:

**m<sub>x</sub>**: كتلة التراكيب الكيميائية.

**x<sub>x</sub>**: النسبة المئوية لتراكيب الكيميائية.

**m<sub>v</sub>**: كتلة العينة الزجاجية.

**M<sub>v</sub>**: الكتلة المولية للعينة الزجاجية.

**M<sub>x</sub>**: الكتلة المولية لتراكيب الكيميائية.

$$M_v = (x_{Sb_2O_3} \times M_{Sb_2O_3}) + (x_{Na_2CO_3} \times M_{Na_2CO_3}) + (x_{ZnO} \times M_{ZnO}) + (x_{Sm_2O_3} \times M_{Sm_2O_3}) \dots (2- I I)$$

العينة الزجاجية: 69.75 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10ZnO-20Na<sub>2</sub>O-0.25% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

تطبيق عددي:

$$M_v = (0.6975 \times 291.52) + (0.2 \times 105.99) + (0.1 \times 81,39) + (0.0025 \times 348.70) \\ = 233.543 \text{g/mol}$$

$$m_v = 3 \text{g}$$

$$m_{Sb_2O_3} = x_{Sb_2O_3} \times (m_v / M_v) \times M_{Sb_2O_3}$$

$$m_{Sb_2O_3} = 2.6120$$

إذن:  $m_{Sm_2O_3} = 0.0112$ ،  $m_{ZnO} = 0.1045$ ،  $m_{Na_2CO_3} = 0.2723$ .



الشكل (II - 3): صور فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع KERNABS 220-4N.

الخطوة التالية هي صهر الخليط وتشكيل الزجاج (التبريد، الصقل):

### ❖ عملية الصهر:

تُعد عملية صهر خليط الزجاج خطوة أساسية في تحضير الزجاج ذي الخصائص المطلوبة. تتضمن هذه العملية تسخين خليط من المواد الكيميائية، بحيث يتم وضع البوتقة المحتوية على الخليط فوق لهب الموقد على ارتفاع مناسب، بدرجة حرارة مرتفعة لتتراوح بين ( $750^{\circ}\text{C}$  -  $900^{\circ}\text{C}$ ) اعتماداً على تركيبة الزجاج. يُترك الخليط يسخن لمدة (5-10 min)، مع التحريك المستمر ليتحول إلى سائل زجاجي، يمكن ملاحظة تكوين فقاعات غازية داخل الخليط المنصهر، وهي ناتجة عن إطلاق ثاني أكسيد الكربون لكن مع استمرار التسخين والتحريك، يتجانس الخليط المنصهر وتختفي الفقاعات الغازية. بعد صهر الخليط، نقوم بمعالجة الزجاج المنصهر (التكرير) للحفاظ على نقاوته وإزالة أي شوائب.



الشكل (II - 4): صور فوتوغرافية لعملية صهر خليط الزجاج.

❖ **عملية التبريد:** تهدف هذه العملية إلى تحويل الزجاج السائل إلى زجاج صلب دون تكوين تشققات أو كسور ويتم ذلك وفق عمليتين:

- يُسكب الخليط المنصهر، الذي يتكون من أكاسيد مذابة في درجة حرارة مرتفعة على صفيحة نحاسية بدرجة حرارة الغرفة. يتلامس المصهور مع الصفيحة الباردة، مما يؤدي إلى تبريده بسرعة. يتجمد الخليط المنصهر على شكل قطع ذات سمك يتراوح بين (1-3mm) وفي بعض الأحيان يتم الضغط على قطع الزجاج باستخدام مطرقة نحاسية لزيادة معدل التبريد وتقليل سمك القطع.

- يُسكب الخليط المنصهر، الذي يتكون من أكاسيد مذابة في درجة حرارة مرتفعة، في قوالب على صفيحة نحاسية مسخنة. حيث تُسخن القوالب النحاسية والصفيحة إلى درجة حرارة قريبة من درجة حرارة التحول الزجاجي، تُوضع القوالب النحاسية والصفيحة في فرن كهربائي من نوع ISOLAB، عند نفس درجة حرارة الصفيحة. يُسخن الفرن إلى حتى أن تكون درجة حرارة هذه الأخيرة والفرن بالتقريب 20-Tg لمدة (6 إلى 9 ساعات)، تستخرج الصفائح وتزال القوالب النحاسية بعناية لإخراج قطع الزجاج.



الشكل (II-6): صورة فوتوغرافية للفرن الكهربائي ISOLAB.



الشكل (II-5): صورة فوتوغرافية لعملية السكب في قوالب على صفائح النحاسية.



الشكل (II - 7): صورة فوتوغرافية للعيننة الزجاجية بعد استخراجها من الفرن الكهربائي

❖ عملية الصقل:

لضمان دقة القياسات البصرية والمرنة، خضعت عينات الزجاج لعملية تلميع شاملة باستخدام أوراق كاشطة متدرجة (400، 1000، 1400) على قرص دوار. تم سكب الماء تدريجيًا أثناء العملية للحصول على سطح أملس و متوازي السطوح وخالٍ من العيوب على جانبي العينات، مما يضمن نتائج قياسية دقيقة.



الشكل (II - 8): صور فوتوغرافية لآلة الصقل Pressi-Minitec 233 مع الأوراق الكاشطة المستخدمة.

❖ العينات الزجاجية التي قمنا بتحضيرها باتباع العمليات السابقة:



الشكل (II - 9): صورة فوتوغرافية للعينات الزجاجية المحضرة.

### II-3-3- الطرق و التقنيات المستخدمة:

سنقوم بفحص الخصائص الحرارية والفيزيائية والضوئية والتعرف على الأجهزة المستعملة لكل خاصية بعد ما قمنا بإنشاء العينات الزجاجية وتطعيمها:

#### II-3-3-1- الخصائص الحرارية:

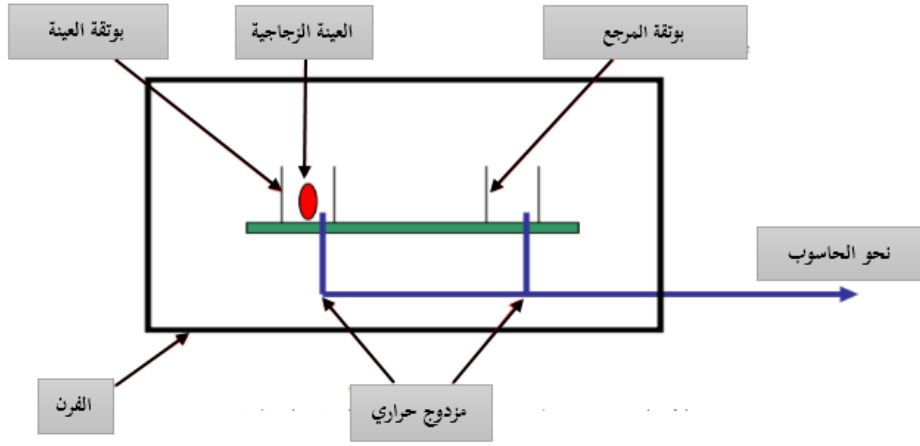
#### II-3-3-1-1- التحليل الحراري بواسطة مسعر تفاضلي الماسح (DSC):

المسعر التفاضلي الماسح، تقنية تحليل حراري دقيقة، تُستخدم على نطاق واسع لفهم الديناميكيات الحرارية للمواد، تعتمد هذه التقنية على قياس فرق التدفق الحراري بين عينة قيد الدراسة وعينة مرجعية خالية من أي تفاعلات حرارية أثناء تعريضهما لنفس الظروف الحرارية المبرمجة بدقة خلال هذه العملية، يتم تسجيل التغير في درجات الحرارة اللازمة لوصول العينة إلى نفس درجة حرارة المرجعية تقدم هذه البيانات، معلومات ثمينة عن سلوك المادة الحرارية وتُشير إلى درجات حرارة مميزة تُمثل نقاط تحول هامة (مثل نقطة الانصهار، نقطة الغليان، التحولات الزجاجية). يتكون جهاز المسعر التفاضلي الماسح من ثلاث وحدات رئيسية: وحدة الفرن: تُنظم درجات الحرارة بدقة عالية باستخدام نظام تحكم دقيق.

وحدة حمل العينة والمرجعية: تُثبت العينة والمرجعية في حاملات مخصصة موصولة بأجهزة استشعار حرارية..



وحدة حجرة التفاعل: تُتيح إجراء التحليل في بيئة غازية محددة (مثل الأرجون) للحفاظ على ظروف التحليل.



الشكل (II - 10): مخطط مبسط لجهاز المسح المسعر التفاضلي الماسح (DSC).

### II-3-1-2- مبدأ عمل جهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC):

- يوضع الزجاج في بوتقة من الألمنيوم ويكون المرجع عبارة عن بوتقة فارغة من الألمنيوم، ويستعمل الأرجون كغاز حامل ويتضمن برنامج المسح الحراري تسخين في مجال بين (20-500 C°) بمعدل تسخين (10 C°/min).
- نقوم بوزن العينة المراد إجراء الاختبار عليها باستخدام ميزان بدقة 0.1 مغ وتتراوح كتلتها من 30 إلى 50 مغ.
- نضع على الحامل المعدني للعينات بوتقتين من الألمنيوم بحيث تكون الأولى فارغة والثانية تحتوي على المادة المراد اختبارها.
- نفتح صمام غاز الأرجون (يستخدم كغاز حامل لمنع حدوث أكسدة للعينة).
- نحضر الإدخالات المطلوبة (سرعة التسخين ودرجة الحرارة الابتدائية ودرجة الحرارة النهائية) للبرنامج المتحكم بالجهاز حسب العينة المراد اختبارها إضافة لمجموعة من التفاصيل المتعلقة بالعينة وزنها واسمها والبوتقة.
- نشغل الجهاز من خلال البرنامج ونراقب المنحنيات الظاهرة على الشاشة لتغير كل من درجة الحرارة داخل الجهاز ، ومعدل التدفق الحراري مع الزمن.

بالمختصر يعتمد مبدأ عمل جهاز المسح الحراري التفاضلي (DSC) على قياس الفرق في تدفق الحرارة بين عينة قيد الدراسة

ومرجع حامل أثناء تسخينهما أو تبريدهما بمعدل تسخين/تبريد ثابت. يُسخّن البوتقتان (العينة والمرجع) داخل فرن الجهاز بمعدل

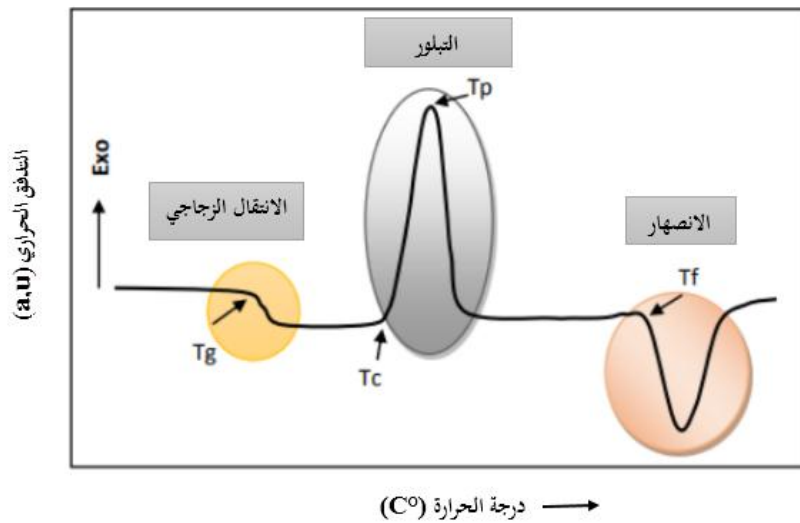
زمني ثابت، مما يؤدي إلى امتصاص الحرارة من الفرن. بعد الوصول إلى درجة حرارة محددة ، يتم تبريد البوتقتين بنفس المعدل، مما يؤدي إلى إطلاق ونشر الحرارة في محيط الفرن. يتم تسجيل فرق درجات الحرارة بين العينة والمرجع بدقة عالية بواسطة مستشعرات حرارية، ويتم تحويل هذا الفرق إلى إشارة كهربائية تُعالج بواسطة برنامج كمبيوتر. تُنتج هذه العملية منحنىً تفاضلياً يُعرف باسم "منحنى DSC".

يُظهر منحنى DSC التغيرات الحرارية التي تحدث في العينة خلال عملية التسخين أو التبريد. نقطة انصهار  $T_f$  ودرجة حرارة

تبلور عند الذروة  $T_p$  ودرجة حرارة بداية التبلور  $T_c$  وكذلك درجة حرارة الانتقال الزجاجي  $T_g$  [42-43]

ولذلك يتم استخدام درجات الحرارة المميزة لتحديد معايير الاستقرار:

$$\Delta T = T_x - T_g \quad [44] \quad \text{الاستقرار الحراري:}$$



الشكل (II-11): منحنى جهاز المسعر التفاضلي الماسح للزجاج. [41]

### II-3-1-3- جهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC):

الجهاز المستخدم من نوع evo LABSYS بحيث يُعد منصة قوية لتحليل المواد الحرارية، حيث يُقدم مجموعة واسعة

من الإمكانيات للباحثين في مختلف المجالات. يتميز هذا الجهاز بقدرته على العمل في نطاق درجات حرارة يتراوح من درجة حرارة

الغرفة إلى  $1600\text{ C}^\circ$ ، مع دقة قياس درجة الحرارة تصل إلى  $1 \pm \text{C}^\circ$  ومعدل تسخين  $10\text{ C}^\circ/\text{min}$ ، مما يجعله أداة مثالية لدراسة مجموعة واسعة من المواد، بما في ذلك الزجاج، البوليمرات، والمستحضرات الصيدلانية، والسيراميك....

الجهاز المستخدم موجود في جامعة بسكرة في مخبر " LPPNM ". [44]



الشكل (II-12): صورة فوتوغرافية لجهاز المسعر التفاضلي الماسح (DSC).

### II-3-2- الخصائص الضوئية:

#### II-3-2-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (VIS-UV):

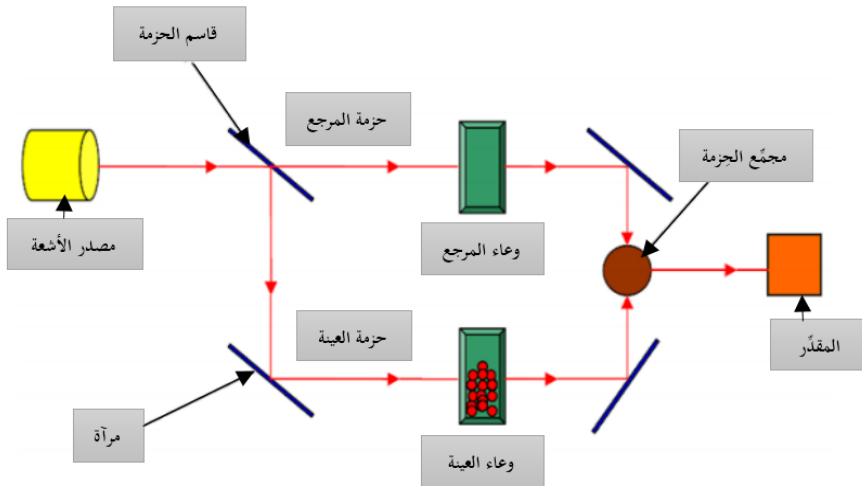
تُستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لدراسة الخصائص البصرية للمواد، مثل: الامتصاص والنفاذية. تعتمد هذه التقنية على نوع من أنواع المطيافية، وهي مطيافية الامتصاص، التي تحدث في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. يُسبب امتصاص أو انعكاس الضوء في هذا المجال انتقالات إلكترونية داخل جزيئات العينة، وذلك نتيجة تأثير الإشعاع الكهرومغناطيسي. تتم مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية بدراسة هذه الانتقالات الإلكترونية، التي تحدث من الحالة الأساسية للجزيء إلى الحالة المثارة. وعند امتصاص الجزيئات لطاقة محددة، تنتقل الإلكترونات من مستوى طاقة أدنى إلى مستوى طاقة أعلى وهذا ما يدعى بالإثارة الإلكترونية. [45-46]

## II-3-2-2- مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي:

1. إصدار الضوء: ينبعث شعاع من الضوء من جهاز مضاعف الحزمة، الذي يتكون من مصدرين ضوئيين: مصباح التنغستن ومصباح الديوتريوم.
2. اختيار طول الموجة: يمر شعاع الضوء عبر موحد الطول الموجي، حيث يتم فصل الضوء إلى حزم من الفوتونات، كل حزمة لها طول موجي محدد.
3. تقسيم الشعاع: تنقسم كل حزمة من الفوتونات إلى شعاعين بواسطة مرآة نصف عاكسة. يمر شعاع عبر العينة بينما يمر الشعاع الآخر عبر مرجع (عادةً من الزجاج).
4. قياس الامتصاص: يتجه كلا الشعاعين إلى الكاشف. تقارن شدة الشعاعين، ويتم تسجيل النتائج كرسوم بياني يوضح الامتصاص مقابل طول الموجة. [47-48]

علما أن:

- مصباح التنغستن يُستخدم لإصدار الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، بينما يُستخدم مصباح الديوتريوم لإصدار الضوء في نطاق الضوء المرئي.
- موحد الطول الموجي يُستخدم للتحكم بدقة في طول الموجة المرسل إلى العينة.
- المرجع يُستخدم لمقارنة امتصاص العينة بالامتصاص المعروف لمادة مرجعية.



الشكل (II-13): التمثيل التخطيطي للتحليل الطيفي في مجال فوق البنفسجي والمرئي [49].

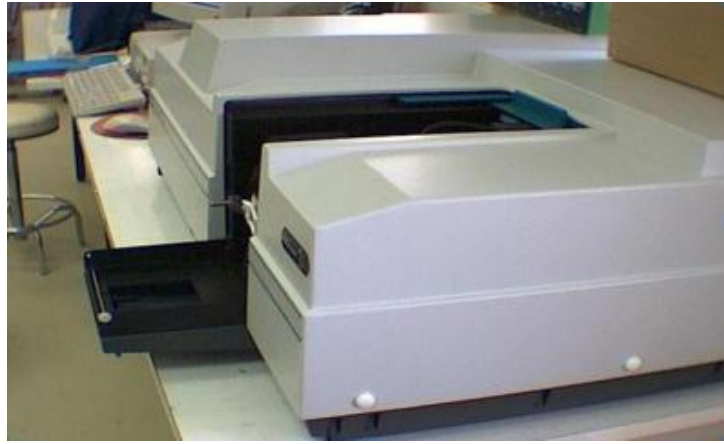
**II-3-2-3- الجهاز المستعمل لمطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية (VIS-UV):**

جرى قياس النفاذية وتحديد الانتقالات الإلكترونية للعينات المحضرة باستخدام جهاز Perkin Elmer VIS

Lambda /35UV مضاعف الحزمة من شركة Perkin Elmer الموجود في مختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة. تم إجراء

القياسات في درجة حرارة الغرفة. سمح لنا هذا الجهاز باستخراج طيف الامتصاص للعينات، مما ساعدنا على فهم خصائصها البصرية

بشكل أفضل.



الشكل (II-14): صورة فوتوغرافية لجهاز مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية

**II-3-3- الخصائص الفيزيائية:****II-3-3-1- الكثافة:**

❖ مفهومها:

الكثافة مفهوم علمي هام، تُعرّف بأنها كتلة المادة في وحدة الحجم. على الرغم من عدم كونها خاصية رئيسية، إلا أنها

ذات أهمية علمية كبيرة. فمعرفة كثافة المادة ضرورية لحساب خصائص أخرى لها، مثل الحجم والوزن. تُستخدم طرق متعددة لقياس

الكثافة، وأكثرها شيوعاً دافعة أرخميدس.

❖ طريقة دافعة ارخميدس:

استناداً إلى مبدأ أرخميدس، حيث يفقد الجسم المغمور في سائل وزناً يعادل وزن السائل المزاح، يتم وزن عينة في الهواء، ثم يتم وزنها وهي مغمورة في المذيب (ماء المقطر) ، العينة المغمورة في المذيب (ماء المقطر) تخضع لدفع (m<sub>eau</sub>-m<sub>air</sub>) متناسبة مع حجمها. [55]

تعطى كثافة العينة بالعلاقة التالية:

$$\rho = (m_{air} \times \rho_{eau}) / (m_{air} - m_{eau}) \dots\dots\dots(2- I I)$$

m<sub>eau</sub>: كتلة العينة في الماء المقطر.

m<sub>air</sub>: كتلة العينة في الهواء.

ρ<sub>eau</sub>: كثافة الماء المقطر.

- يعرف الحجم المولي على انه الحجم الذي يشغله واحد مول من ايونات الزجاج ويمكن إيجاده من خلال قياس كثافة العينات وتطبيق العلاقة [55] :

$$V_M = M_v / \rho \dots\dots\dots(3- I I)$$

M<sub>v</sub>: الكتلة المولية لزجاج.

V<sub>M</sub>: الحجم المولي.

ρ : الكثافة.

II-3-3-2- الجهاز المستخدم لقياس الكثافة:

الميزان المستخدم لهذه القياسات هو OHAUS الموجود في جامعة بسكرة في مخبر LPPNM. مما يسمح بقياس الكثافة إلى 0.0001±g/cm<sup>3</sup>



الشكل (II-15): صورة فوتوغرافية لجهاز قياس الكثافة من نوع OHAUS.

### II-3-4- Photoluminescence الطيف الضوئي

هو نوع من التحليل الطيفي الكهرومغناطيسي يُستخدم في قياس وتسجيل تألق العينات، حيث يستند عمله على قانون كيرتشف الثالث للأطيف، يمكن استخدامه لمراقبة تباين الإشارة مع الوقت أو درجة الحرارة أو التركيز أو الاستقطاب وغيرها من المتغيرات. يُمكن لهذا التحليل الكشف عن التفاعلات التي تحدث بسبب امتصاص وانبعث الطاقة في العينات. يتم استخدام حزمة من الضوء في هذا التحليل، حيث تمر عبر العينة وتُسبب امتصاص الطيف لهذا الضوء. بعد ذلك، تحدث إثارة في جزيئات المركب نتيجة للطاقة الممتصة، وتُعاد الإلكترونات إلى الحالة المستقرة بواسطة إعادة بث أو انبعث الطاقة الممتصة في صورة وميض، ولكن الطاقة المنبعثة تكون أقل من الطاقة الممتصة وطول موجة الطيف المنبعث يكون أكبر من طول موجة الطيف الممتص وطول موجة الطيف المنبعث يكون أكبر من طول موجة الطيف الممتص. يمكن قياس الترددات المختلفة للضوء المنبعث من العينة بتثبيت طول موجة شعاع الإثارة الذي يستخدم في عملية الإثارة، ويطلق على هذه العملية تسجيل طيف الانبعث. اما قياس طيف الإثارة يكون من خلال تسجيل عدد من أطيف الانبعث عند أطوال موجية مختلفة من طيف الإثارة [54].

### II-3-4-1- طيف الانبعث:

عندما تمتص ذرات العناصر طاقة كافية، فإنها تطلق هذه الطاقة على شكل ضوء، مكونة ما يُعرف باسم طيف الانبعث. بمثابة بصمة فريدة لكل عنصر، يُكشف هذا الطيف عن معلومات حيوية حول التركيب الذري والتفاعلات الداخلية للعنصر. تتمثل

عملية الاثارة في تسخين العنصر، إما باستخدام اللهب أو قرص كهربائي. تُؤدي هذه الطاقة الممتصة إلى تهيج ذرات العنصر، مما يُحفز انتقال الإلكترونات من مستويات طاقة منخفضة إلى مستويات طاقة أعلى. مع عودة الإلكترونات إلى مستوياتها الأصلية، تُطلق طاقة زائدة على شكل فوتونات. تعتمد خصائص هذه الفوتونات، مثل الطول الموجي والشدة، على فرق الطاقة بين مستويات الطاقة المثارة والأصلية ومن خلال هذه الخصائص يتم تحديد طيف الانبعاث. وهناك نوعين من طيف الانبعاث هما: الطيف المحرض والغير محرض "التلقائي".

### II-3-4-2- طيف الاثارة:

يُعدّ التحليل الطيفي للإثارة تقنية فعالة لدراسة العينات المنتشرة أو السميكة بشكل كبير، في حال وجود عينات سميكة أو معتمة يصعب قياس امتصاصها، يمكن استخدام تقنية تحليل الإثارة في هذا المجال، يتم تطبيقها على عينات زجاجية لدراسة مستويات طاقة أيونات العناصر النادرة مثل أيون السماريوم الثلاثي ( $Sm^{3+}$ )، تسمح هذه التقنية بفهم كيفية انتقال الطاقة بين مستويات الطاقة، من خلال تحليل نتائج تحليل الإثارة، يمكن تحديد الأطوال الموجية المثالية لإثارة المادة. تم إجراء تحليل الإثارة في نطاق (330-600nm) باستخدام مصباح زينون (450w) ذو طيف انبعاث مستمر يتم تمرير شعاع الإثارة من خلال مقياس طيف أحادي اللون من نوع Jobin -Yvon1 Gemini 80 للتحكم في طوله الموجي توضع العينات على حامل نحاسي أو ألنيوم، ثم يتم إرسال الإشارة من مقياس الطيف إلى مضاعف ضوئي Photomultiplier EMI 9789 لتحويل الإشعاع الكهرومغناطيسي إلى تيار كهربائي.

### II-3-4-3- جهاز مطياف الطيف الضوئي:

يستخدم جهاز "YvonHoriba,4p-Fluoromax" المتطور، الموجود في مختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة، لدراسة خصائص المواد المختلفة من خلال تحليل طيف الانبعاث والإثارة وقياس مدة العمر. يُتيح هذا الجهاز إمكانية قياس نطاق واسع من الأطوال الموجية، حيث يمكن إثارة العينة في نطاق (200-750nm)، بينما يتراوح نطاق قياس الانبعاث بين (300-850nm) بالإضافة إلى ذلك، يُمكن للجهاز قياس مدة عمر الحالة المثارة للعينة بدقة تصل إلى  $10\mu s$ . يتم إجراء جميع هذه القياسات في درجة حرارة الغرفة، مما يوفر سهولة الاستخدام ومرونة كبيرة في التطبيق.





الشكل (II-16): صورة فوتوغرافية لجهاز مقياس الطيف الضوئي

Fluor Max4 Horiba Yvon– Jobin

# الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

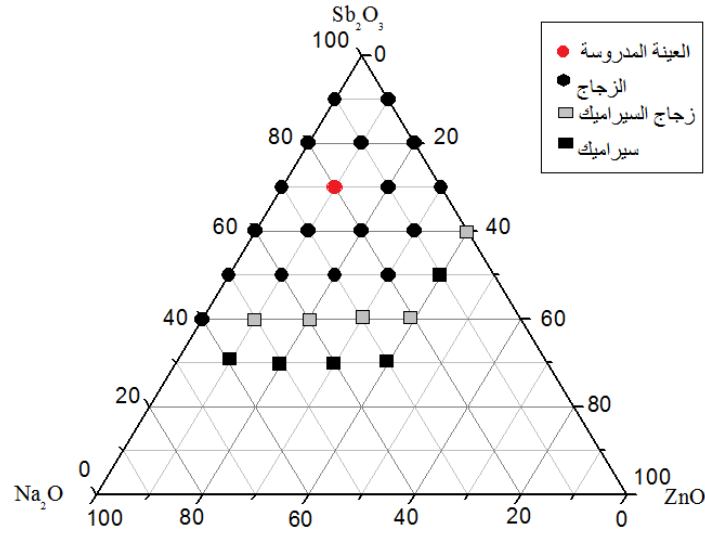
**III -1- المقدمة:**

بعد شرح مفهوم الزجاج بشكل عام ومعرفة أنواعه مع التركيز على زجاج أكسيد الإنتموان، وقابلية تطعيمه بالعناصر الترابية النادرة، ثم الانتقال إلى شرح كيفية تحضير العينات الزجاجية المدروسة ( $70\text{Sb}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}-20\text{Na}_2\text{O}$ ) وتطعيمها بنسب معينة، مع توضيح التقنيات المستخدمة لدراسة خصائصها في الفصول السابقة.

في هذا الفصل، سيتم التركيز على نتائج هذه الدراسات ومقارنتها من خلال تحليلها وتفسيرها لفهم مجال استخدامها وإمكانية تطبيقها في مجال التركيبات الضوئية. ونظراً لاتساع هذا المجال، من غير الممكن تغطية جميع التطبيقات، لذا ستركز المناقشة على الدراسات المتاحة وعلى ما توافر بين أيدينا.

**III -2- الدراسة التجريبية:****III -1-2- النظام الثلاثي للعينه المدروسة:**

كما سبق ذكرت السيدة حمزاوي في الاطروحة الخاصة بها، وجود مناطق زجاجية في النظام الثلاثي المتكون من ( $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}$ ) والشكل (III-1) يوضح ذلك. بحيث يُعدّ أكسيد الزنك ( $\text{ZnO}$ ) مادة ذات خصائص فيزيائية وكيميائية واسعة، بما في ذلك خصائص كهروضوئية، واستقرار كهروكيميائية، ووفرتهما في الطبيعة. مما أدى الى ظهور مجالات زجاجية واسعة. ولكن، دمج أكسيد الزنك في الإنتموان صعب، لذلك قمنا بتثبيت قيمة أكسيد الزنك عند 10% بسبب ارتفاع درجة حرارة انصهاره ( $1975^\circ\text{C}$ )، مما قد يؤدي إلى عدم تجانس الخليط السائل. وتم اختيار العينة ذات التراكيب التالية ( $70\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-10\text{ZnO}$ ) الأكثر استقراراً. انظر الجدول (III-1). [13]



الشكل (III -1-): المجال الزجاجي للنظام الثلاثي (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO) [13]

الجدول (III -1-): درجات الحرارة المميزة للتركيبات الزجاجية المختلفة في نظام Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO [13]

$\Delta T = T_x - T_g$	$T_p$ (°C)	$T_x$ (°C)	$T_g$ (°C)	العينة
155	465	428	273	80 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-10ZnO
146	476	435	289	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-20ZnO
109	-	421	312	60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Na <sub>2</sub> O-30ZnO
-	-	-	286	70 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-10ZnO
-	-	-	297	60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-20ZnO
143	-	447	304	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20Na <sub>2</sub> O-30ZnO
136	437	423	287	60 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30Na <sub>2</sub> O-10ZnO
146	455	438	292	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30Na <sub>2</sub> O-20ZnO
115	407	397	282	50 Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40Na <sub>2</sub> O-10ZnO

- بعد اختيار التراكيب المناسبة للعينات الزجاجية وتحضيرها نقوم بوضع ترميز لكل عينة لتسهيل الدراسة وتسجيل النتائج.

الجدول (III-2-): ترميز العينات الزجاجية المدروسة والمعاملات المولية للمركبات الموافقة لها .

SNZS(x)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	المركبات العينه
100	0	10	20	70	<b>SNZS0</b>
100	0.25	10	20	69.75	<b>SNZS0.25</b>
100	0.50	10	20	69.50	<b>SNZS0.50</b>
100	0.75	10	20	69.25	<b>SNZS0.75</b>

-الرمز S يدل على أكسيد الإيتيموان Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

-الرمز N يدل على أكسيد الصوديوم Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

- الرمز Z يدل على أكسيد الزنك ZnO .

-الرمز S يدل على أكسيد السماريوم Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

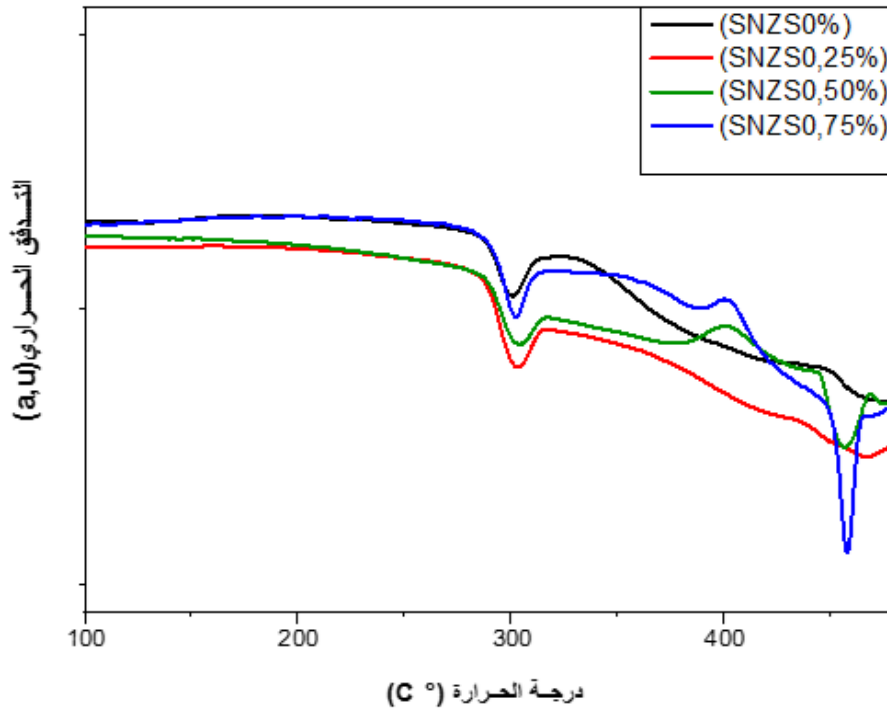
### III-3- النتائج و التحاليل:

#### III-3-1- الخصائص الحرارية:

### III-1-1-3- التحليل الحراري بواسطة مسعر تفاضلي الماسح (DSC):

لتحديد استقرار العينات الزجاجية 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 DSC التي تم تحديدها في الفصل السابق، وذلك بين درجة حرارة الغرفة و  $500\text{ }^\circ\text{C}$  مع معدل ارتفاع درجة الحرارة  $10\text{ }^\circ\text{C/s}$  تحت جو من غاز الأرجون. بعد سحق العينات الزجاجية المراد دراستها بحيث يكون وزنها بين (20mg - 50)، توضع في بوتقات من الألمنيوم ووضعها في حامل معدني في الجهاز.

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

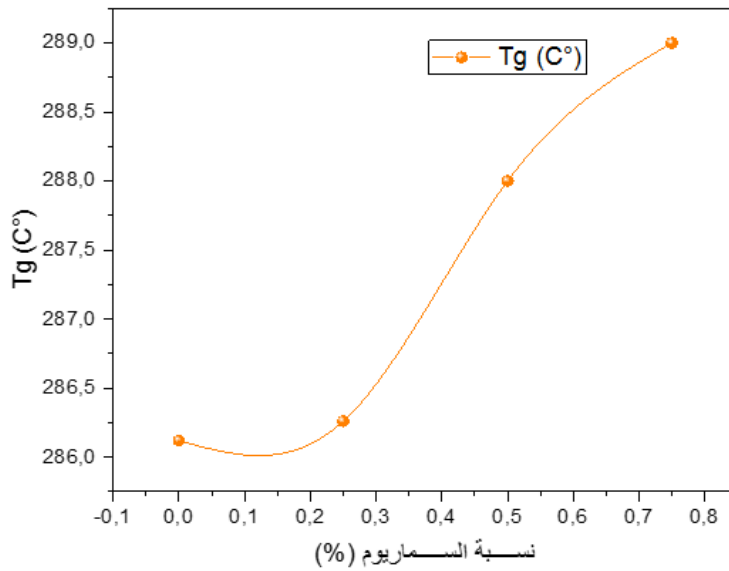


الشكل (III -2-): منحنى DSC للعينات الزجاجية المدروسة.

الجدول التالي يبين درجات الحرارة المميزة لكل عينة بحيث:

**الجدول (III-3-):** درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية المدروسة.

$\Delta T = T_x - T_g$	$T_f (^{\circ}C)$	$T_p (^{\circ}C)$	$T_x (^{\circ}C)$	$T_g (^{\circ}C)$	العينة
-	-	-	-	286	SNZS0
181	-	-	467	286	SNZS0.25
92	458	400	380	288	SNZS0.50
98	459	402	387	289	SNZS0.75



**الشكل (III-3-):** درجة حرارة الانتقال الزجاجي للعينات الزجاجية المدروسة الأربع.

من خلال الشكلين (III-2-) و (III-3-) والجدول (III-3-) نلاحظ:

-زيادة في درجة حرارة الانتقال الزجاجي  $T_g$  من القيمة ( $286^{\circ}C$ ) وهذا بالنسبة للعينة الموجود فيها نسبة 0.25% من السماريوم إلى ( $289^{\circ}C$ ) في العينة الموجود فيها 0.75% من السماريوم. وهذا يعني أن زيادة تركيز السماريوم تزيد درجة حرارة الانتقال الزجاجي. درجة حرارة الانتقال الزجاجي هي مقياس لدرجة الحرارة التي تصل فيها لزوجة النظام إلى قيمة  $10^{13}$  poises ترتبط قيمتها بصلاية الشبكة وتعتمد على درجة الترابط. يمكن تفسير الزيادة في قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي بزيادة كثافة الطاقة وزيادة كثافة الروابط.

- لم يتمكن من تسجيل درجة حرارة قمة التبلور للعينة SNZS0.25 بسبب أن حد درجة الحرارة لـ DSC المستخدم للتحليل الحراري هي (500°C) مما يعني أن التبلور لا يحدث قبل درجة الحرارة (500 °C) ويشير إلى أن العينة ذات استقرار حراري جيد ضد إزالة التزجيج وتبدي مقاومة كبيرة لإعادة التبلور.

- نلاحظ أيضا أن معيار الاستقرار  $\Delta T$  أصغر قيمة له من (92 °C) للعينة SNZS0.5 ويصل إلى قيمته القصوى (181 °C) للعينة SNZS0.25، وهنا تكون عينة الزجاج أكثر استقرارا. بحيث أن معيار استقرار الزجاج ذو أهمية كبيرة. في الواقع، يسمح الزجاج ذات درجات الحرارة الواسعة بين الانتقال الزجاجي والبلورة، بتشكيل الألياف البصرية دون التعرض لخطر التبلور. أن الزجاج يمكن أن يتشكل بشكل ملائم إذا كان الفاصل الزمني للاستقرار الحراري المحدد بواسطة العلاقة ( $T_g - T_x$ ) أكبر من 100 درجة. [13]

### III-2-2- الخصائص الفيزيائية:

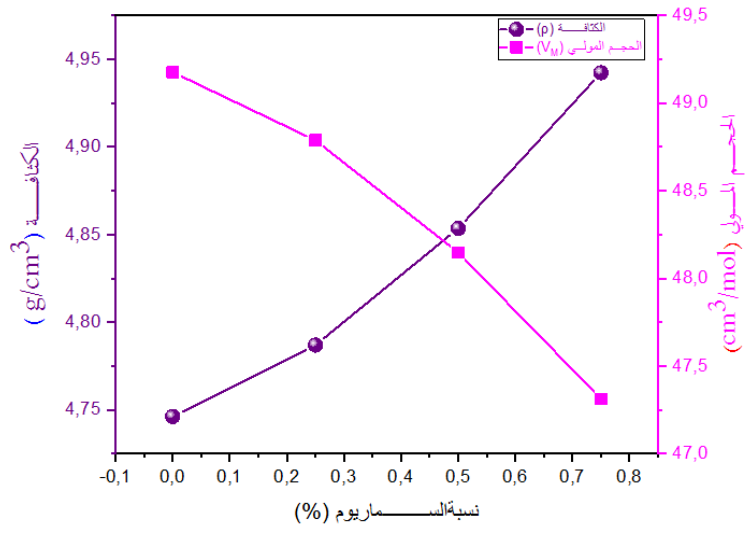
#### III-2-2-1- قياس الكثافة:

بعد قياس الكثافة لمختلف العينات الزجاجية المدروسة وحساب الحجم المولي تم الحصول على القيم المدونة في الجدول أدناه:

الجدول (III-4): قيم الكثافة والحجم المولي للعينات الزجاجية المحضرة.

العينات	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_M$ (cm <sup>3</sup> /mol)
SNZS0	4,7463	49,1753
SNZS0.25	4,7870	48,7869
SNZS0.50	4,8535	48,1481
SNZS0.75	4,9422	47,3129





الشكل (III-4): منحنى تغير كثافة الزجاج والحجم المولي بدلالة نسبة السماريوم.

من المعروف أن:

- ترتبط جزئيات الزجاج ببعضها البعض بشكل عشوائي وغير منتظم، مما يخلق عدد من الفجوات الناجمة عن عيوب (الحجم الحر) تجعلها أقل كثافة. في المقابل، تكون الجزئيات في البلورات مرتبة بشكل منتظم ومدمج، مما يؤدي إلى كثافة أعلى.
- كلما زادت كثافة الزجاج، قلت المساحة المفتوحة (الحجم الحر)، على سبيل المثال زجاج السليكا، تؤدي إضافة الأكاسيد إلى زيادة في كثافة الزجاج بسبب الملء التدريجي للفجوات (الحجم الحر) في شبكة السليكا بأيونات قلوية.
- الكثافة حساسة لترتيب وطبيعة الذرات، فهي تعتمد على ظاهرتين هما الكتلة المولية والحجم الحر.

من خلال: الجدول (2-III) والشكل (4- III) نلاحظ أن الكثافة تزداد بشكل طفيف كلما زادت نسبة السماريوم وهذا راجع إلى الكتلة المولية لساماريوم العالية التي تقدر ب:  $M_{Sm+3} = 348.70(g/mol)$  ونصف قطرها الذري ( $r_{Sm+3} = 0.109nm$ )، مقارنة بالأكاسيد الأخرى الموجودة في العينة الزجاجية، يؤدي ذلك إلى تقارب ذرات الأكسجين بشكل أكبر مع ذرات السماريوم، مما ينتج عنه شبكة زجاجية أكثر كثافة. واتصال قوي في الهيكل الزجاجي [40].SNZS

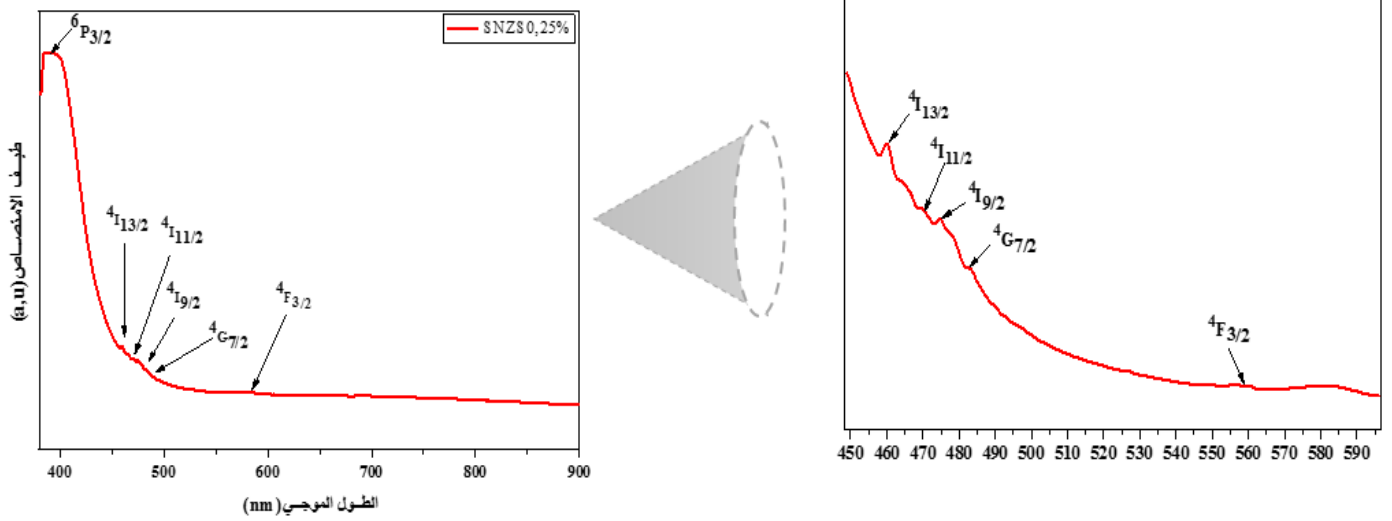
ومن الناحية المنطقية أن كثافة الزجاج تتأثر مباشرة بكثافة التراكيب المكونة للزجاج، والسماريوم هو الأكثر كثافة ( $8.35 g/cm^3$ )، مما يفسر زيادة كثافة العينات الزجاجية بشكل خطي مع زيادة نسبة السماريوم، ويمكن القول الزجاج يكتسب تدريجياً بعض الخصائص الفيزيائية السماريوم  $Sm_2O_3$ .

أما بالنسبة للحجم المولي الذي يتعلق بشكل أساسي مع عدد الأيونات (الموجبة/السالبة)، [52] فإننا نلاحظ أنه يتناقص بشكل خطي من القيمة  $49,1753 Cm^3/mol$  إلى القيمة  $47,3129 Cm^3/mol$  وهذا يتناقص نسبة الإنتموان من 70% إلى 69.25% وتزايد تركيز السماريوم.

### III-2-3- الخصائص الضوئية:

### III-2-3-1- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (VIS-UV):

بعد قياس طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تحصلنا المنحنى الموالي:



الشكل (III-5): منحني طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للعينة SNWS0,25.

بعد دراسة المنحنيات تحصلنا على الانتقالات الالكترونية الموضحة في الجدول التالي:

الجدول (III-5): الانتقالات والاطوال الموجية لطيف الامتصاص في الأشعة فوق بنفسجية والمرئية للعينة SNWS0,25.

الطول الموجي (nm)	الانتقالات	الأشعة
401	${}^6P_{3/2}$	<b>UV-Vis</b>
461	${}^4I_{13/2}$	
472	${}^4I_{11/2}$	
478	${}^4I_{9/2}$	
480	${}^4G_{7/2}$	
563	${}^4F_{3/2}$	
570	${}^4G_{5/2}$	

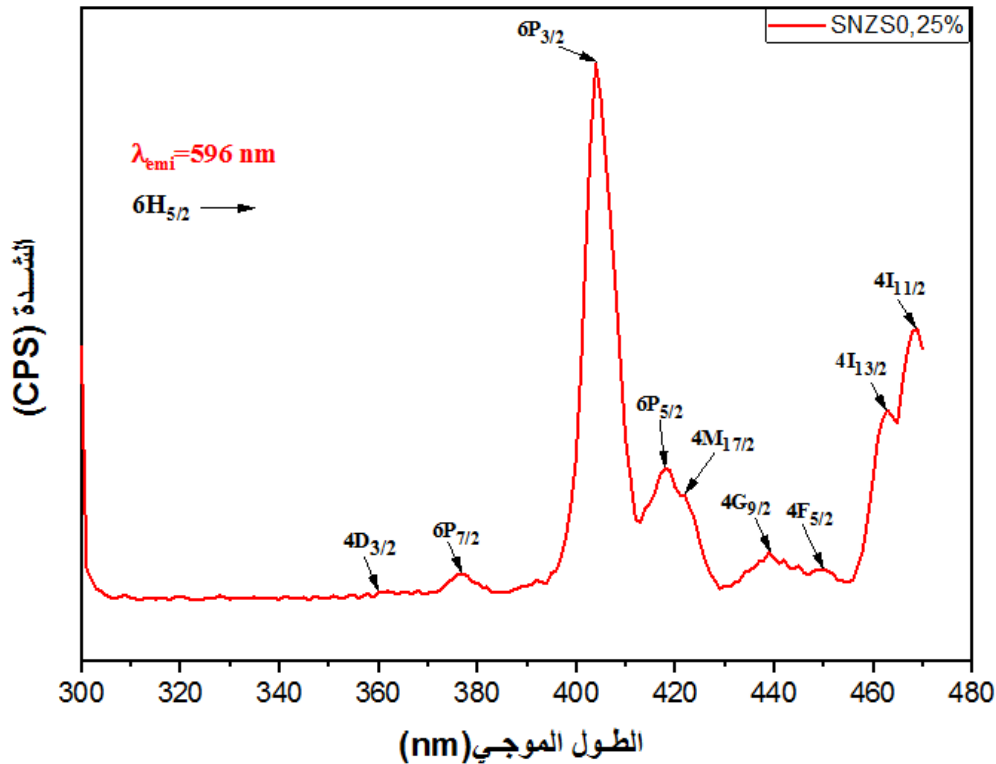
أطياف الامتصاص للزجاج المطعم لها سبعة نطاقات امتصاص تتمركز عند (401, 461, 472, 478, 480, 563, 570) والتي تم تعيينها للانتقالات الضوئية للأيون  $Sm^{+3}$  من حالته الأرضية إلى مختلف الحالات المثارة، تتوافق خطوط الامتصاص هذه مع امتصاص الفوتونات بواسطة أيون  $Sm^{+3}$  الذي يتطابق طول موجته مع اختلافات الطاقة بين المستوى الأساسي والمستويات المختلفة للتكوين 4f.

### III-2-4- Photoluminescence الطيف الضوئي

تم تسجيل أطيف الانبعاث والإثارة باستخدام مقياس الطيف الضوئي "YvonHoriba,4p-Fluoromax" في المجال المحصور بين (200-750nm) عند درجة حرارة الغرفة للعينات الزجاجية المطعمة ذات التراكيب المختلفة. عند القياس تم الحصول على أطيف الإثارة والانبعاث.

### III-2-4-1- طيف الإثارة:

تم إجراء قياسات لأطيف الإثارة عند  $\lambda_{emi} = 596 \text{ nm}$  ، للعينة المطعمة السماريوم SNZS0.25 ، لأنها تكون فيها أعلى قمة للانبعاث في المجال الطيفي [300nm-470nm]، كما يوضح الشكل (III-6).



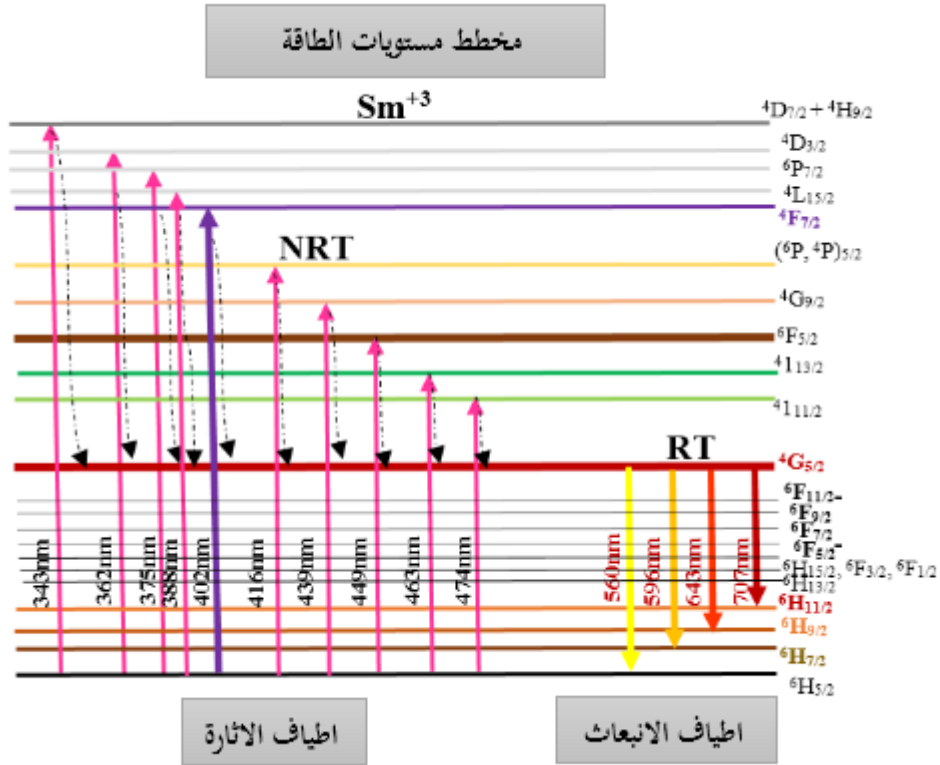
الشكل (III-6): منحني طيف الإثارة للعينة الزجاجية  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZnO-}20\text{Na}_2\text{O-}0.25\%\text{Sm}_2\text{O}_3$  (70-x)

- بعد القياسات، تمكنا من الحصول على أعلى إثارة مكثفة عند الطول الموجي 402 nm، انطلاقا من الانبعاث عند  $\lambda_{emi} = 596\text{nm}$ ، حيث أظهرت هذه الأطياف وجود تسع انتقالات مهمة لأيون  $\text{Sm}^{+3}$  انطلاقا من هذا الطيف يمكننا تحديد الانتقالات الالكترونية لكل طول موجة الموضح في الجدول (6-III) :

الجدول (6- III): الانتقالات والاطوال الموجية لأطياف الإثارة عند  $\lambda_{emi} = 596\text{nm}$

الطول الموجي (nm)	الانتقال
360	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$
376	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$
402	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{3/2}$
418	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$
422	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{17/2}$
438	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$
449	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$
463	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$
469	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$

- بالنسبة لقياس أطياف الانبعاث الخاصة بنا، فإن ذروة الإثارة المكثفة عند 402 nm في العينة الزجاجية تتوافق مع الانتقال  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{3/2}$ ، بحيث يتم تحفيز أيونات السماريوم إلى مستوى الطاقة  ${}^4\text{P}_{3/2}$  عند طول موجة الإثارة 402 nm، وتسترخي بسرعة من خلال انتقال غير إشعاعي إلى مستوى طاقة  ${}^4\text{G}_{5/2}$ ، يوضح الشكل (7- III) مخطط مستويات الطاقة لأيون السماريوم المحفزة عند 402 nm [40].

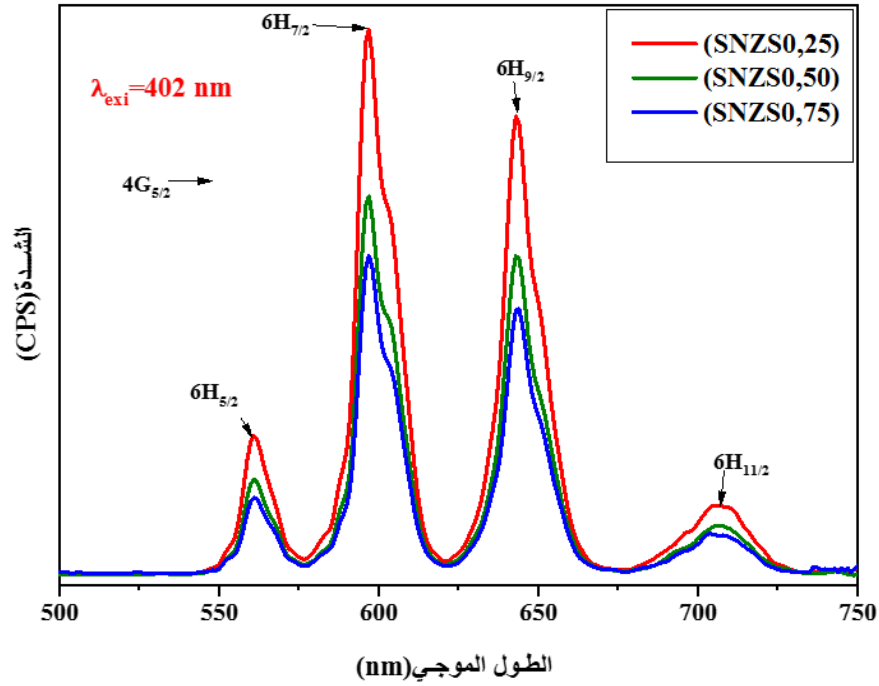


الشكل (III-7): مخطط مستويات الطاقة لأيون السماريوم Sm<sup>+3</sup>

### III-2-4-2- طيف الانبعاث:

تم إجراء قياسات لأطياف الانبعاث عند  $\lambda_{\text{exi}}=402 \text{ nm}$  ، للعينات الزجاجية المطعمة بنسب مختلفة من السماريوم في المجال

الطيفي [470 nm -750nm]، تم الحصول على أطياف الانبعاث عند أطوال موجية مختلفة كما يوضح الشكل (III-8):



الشكل (III-8): منحني طيف الانبعاث للعينات الزجاجية المطعمة.

- عند الإثارة  $\lambda_{\text{exi}}=402 \text{ nm}$ ، تمكنا من الحصول على أعلى انبعاث عند الطول الموجي  $\lambda_{\text{emi}}=596 \text{ nm}$ ، و تمييز أربع انتقالات الكترونية لأيون السماريوم  $\text{Sm}^{3+}$  من الحالة الأولية  $4\text{G}_{5/2}$  إلى المستويات  $6\text{H}_{(2n+1)/2}$  حيث  $n=2, 3, 4, 5$ .

كما موضح في الجدول (III-6).

الجدول (III-7): الانتقالات والاطوال الموجية لأطياف الانبعاث عند  $\lambda_{\text{exi}}=402 \text{ nm}$

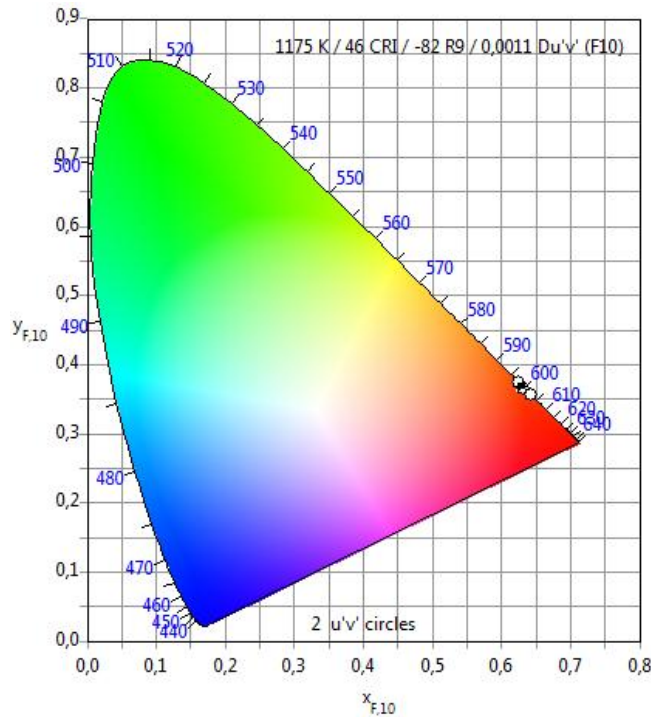
الطول الموجي (nm)	الانتقال
561	$4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{5/2}$
596	$4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{7/2}$
644	$4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{9/2}$
706	$4\text{G}_{5/2} \rightarrow 6\text{H}_{11/2}$

- كشفت هذه الأطياف عن أربع قمم انبعاث مميزة عند أطوال موجية محددة (706، 644، 596، 561 nm) تنبعث من أيون  $\text{Sm}^{+3}$  في حالة إثارته ( $\lambda_{\text{exi}}=402 \text{ nm}$ ). تنشأ هذه الانبعاثات نتيجة ظاهرة انتقالات ستوكس، وهي عملية طبيعية تُفقد فيها الطاقة الزائدة من المستوى المثار  $^4\text{G}_{5/2}$  إلى مستويات طاقة أقل ( $^6\text{H}_{11/2}$ ،  $^6\text{H}_{9/2}$ ،  $^6\text{H}_{7/2}$ ،  $^6\text{H}_{5/2}$ ) في شكل ضوء ذي طاقة أقل (طول موجي أطول). [40]

- أشار الانتقال  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  شديد الحساسية المعتمد على المضيف المسموح به بواسطة قاعدة الاختيار  $\Delta J = 2$  إلى نطاق انبعاث مكثف عند 596 nm من أصل أربع قمم للانبعاثات. يستخدم هذا الانبعاث ذو اللون البرتقالي والأحمر في الثنائيات الباعثة للضوء والاتصالات البحرية وتطبيقات ليزر الحالة الصلبة. [56]

### III-2-5- لون طيف الضوء:

تم استخدام طريقة CIE لسنة 1932 لدراسة خصائص الألوان للنظام SNZ [40] القائم على أكسيد الإنتموان المطعم بأيون السماريوم  $\text{Sm}^{+3}$ . أظهرت دراسة الألوان أن لون الانبعاث الضوئي للعينات الأربعة المحضرة يختلف حسب تركيبها الكيميائي. يمكن ملاحظة ذلك بوضوح في الشكل (III-9) الذي يوضح خصائص الألوان لكل عينة.



الشكل (III-9): لون طيف الضوء لكل عينة بطريقة CIE.

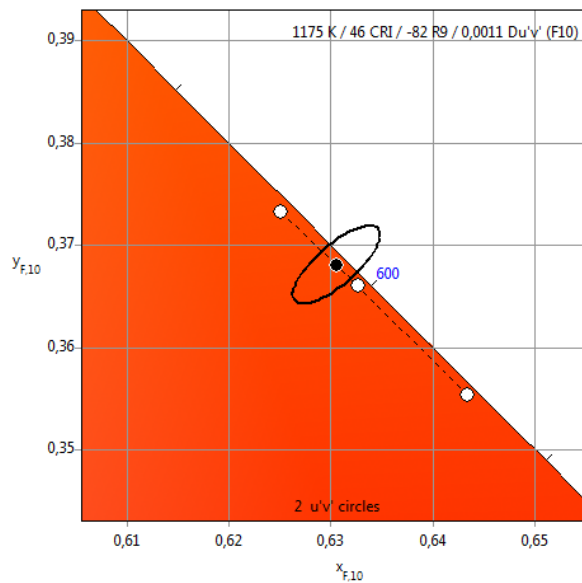


من أجل فهم اللون المنبعث من نظارات SNZ المطعمة السماريوم، تم تقييم قيم الإحداثيات اللونية (X، Y) من أطيف الانبعاث وباستخدام برنامج ColorCalculator-32 تم حساب هذه الإحداثيات من أطيف الانبعاث التي تم الحصول عليها بعد إثارة عينات SWNS عند 402 nm.

**الجدول (III-8):** يوضح الإحداثيات المحصل عليها لكل عينة مدروسة.

الترتيب (y)	الفاصلة (x)	العينة
0,3774	0,6202	<b>SNZS0.25</b>
0,3687	0,6293	<b>SNZS0.50</b>
0,3558	0,6423	<b>SNZS0.75</b>

يلاحظ أن: إحداثيات CIE لجميع نظارات SWNS التي تمت دراستها تقع في المنطقة البرتقالية والحمراء. لوحظ تغير بسيط في قيم (X، Y) للنظارات المدروسة (من 0,6202 إلى 0,6423) وارتفاع كثافة الانبعاث في المنطقة البرتقالية من المخطط اللوني، وهو ما يمكن توقعه بسبب التشابه الكبير بين أطيف الانبعاث وقد تكون مفيدة في تطبيقات الإضاءة. من مخطط CIE وقيم (X، Y)، يمكننا القول إن نظارات SWNS تنبعث منها ضوء برتقالي تحت  $\lambda_{ex}$ .



**الشكل (III-10):** تحديد لون طيف الضوء لكل العينات الزجاجية المدروسة.

خاتمة عامة

## خاتمة عامة

في عالم المواد، ينفرد الزجاج بمكانة مميزة بفضل خصائصه التي تجعله عنصرًا أساسيًا في مجالات متعددة. تسعى هذه المذكرة إلى استكشاف الفريدة خصائص السلسلة الزجاجية "Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-ZnO" من منظور ميكانيكي وبصري، لتقديم رؤى ثاقبة حول سلوكها وتطبيقاتها المحتملة.

- أظهرت النتائج في الخصائص الحرارية أن درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T<sub>g</sub>) تزداد مع زيادة تركيز أكسيد السماريوم مما يدل على زيادة قوة وكثافة الروابط، وان معامل الاستقرار الحراري  $\Delta T > 100^\circ\text{C}$  للعينة SNZS0.25 مما يعني ان هذه العينة مستقرة حراريا وهذا يسمح باستعمالها في شتى المجالات مثل الألياف البصرية.

- في الخصائص الفيزيائية أظهرت لنا أن الكثافة تتزايد بتزايد تركيز السماريوم مما يدل على ان كثافة السماريوم أكثر من كثافة أكسيد الإنتموان Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، وان الحجم المولي يتناقص بتزايد تركيز السماريوم مما يدل على قدرتها على تغيير هيكلها وانكماشها داخل المصفوفة.

- في الخصائص الضوئية لاحظنا عند امتصاص الجزيئات لطاقة محددة، تنتقل الإلكترونات من مستوى طاقة أدنى إلى مستوى طاقة أعلى وهذا ما يدعى بالإثارة الإلكترونية.

- وأظهرت أطياف الانبعاث باستخدام  $\lambda_{\text{exi}}=402 \text{ nm}$  لطول الموجي للإثارة للحصول على ألوان الطيف الضوئي المشكل، حيث وجد أن الزجاج يصدر ضوء أحمر برتقالي مما يجعلها مفيدة لتطبيق المصابيح الثنائية الباعثة للضوء البرتقالي.

## المراجع

المصادر: القرآن الكريم

المراجع العربية

- [1] س. قصرية، تحضير وتوصيف زجاج أكسيد الأنثيموان المطعم بالتربة النادرة E+3-مذكرة ماستر-، بسكرة: جامعة محمد خيضر ، 2023.
- [2] أ. ع. جاد الله، الاتحافات الحديثة و عصر المواد،-محاضرة-، جدة: كلية التربية للبنات -جدة-.
- [3] A. Bachiri, M. Legouira, S. TLILI, SYNTHÈSE NOUVEAUX VERRES A BASE D'OXYDES D'ANTIMOINE  $Sb_2O_3-PbCl_2$   $As_2O_3$  /  $AgCl$  ET LEURS CARACTERISATIONS , First International Workshop On Chemical Engineering (IWCE'17),2017  
- CRTI - [www.crti.dz](http://www.crti.dz) .
- [4] ن. بركات و ر. خنفر، دراسة الخصائص الميكانيكية والضوئية للسلسلة الزجاجية  $Sb_2O_3-B_2O_3-20PbO$ -مذكرة ماستر-، بسكرة: جامعة محمد خيضر، 2022.
- [5] ص. قواسم و ع. عبد الستار، دراسة الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة وإستعماله كوسط فعال لليزر-مذكرة ماستر-، الوادي: جامعة الشهيد حمة لخضر، 2020
- [6] خ. عزيزي و ص. عزيزي، تحضير ودراسة زجاج الأنثيموان المطعم بالأتربة نادرة لتوليد الليزر في المجال المرئي-مذكرة ماستر-، بسكرة: جامعة محمد خيضر ، 2022.
- [7] ف. رزيق، ”اكتشاف الزجاج و طرق وتقنيات صناعته قديما،” مجلة العلوم الانسانية و الاجتماعية، المجلد المجلد 10 ، رقم العدد 2، ص 293-313، 2021.
- [8] ب. ع. ا. الرفاعي، صناعة الزجاج، دمشق-حلب: الاتحاد العربي لصناعات النسيج.
- [9] س. ديفل، مطبوعة بيداغوجية في مقياس الحرف والفنون التطبيقية، قسنطينة: جامعة عبد الحميد مهري- قسنطينة 2، 2021.

- [10] ي. مصطفى و أ. الغامدى، فيزياء الحالة الصلبة وتطبيقاتها، السعودية: جامعة الملك عبد العزيز، 2012.
- [11] ن. ماصري و خ. يحيى الشريف، تأثير مركبات الزجاج الثنائي القائم على  $\text{Na}_2\text{O}_3$  و  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  على لون الليزر المشكل والمطعم بالأثرية النادرة-مذكرة ماستر-، بسكرة: جامعة محمد خيضر، 2021.
- [12] Quintas, A, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de doctorat, Paris VI : l'Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [13] M. Hamzaoui , Verres d'oxydes lourds a base de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique, Thèse de Doctorat, Biskra : Université Med Khider –201 3.
- [14] William, J. Bulk glass-forming metallic alloys: Science and technology Article , California ,1999- 572 p 56.
- <https://www.researchgate.net/publication/299223923>
- [15] Fu, C., Sun, L. and Cheng, Z. (2015) Molecular Dynamics Simulation of Glass Forming Ability of  $\text{Al}_{30}\text{Co}_{10}$  Amorphous Alloy. Open Journal of Applied Sciences, 5, 552-558. doi: 10.4236/ojapps.2015.59053.
- [16] Viorel Balan. VERRES CHALCOGENURES POUR L'OPTIQUE INTEGREE. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2003. Français. ffNT : ff fel-00005465
- <https://theses.hal.science>
- [17] H. Guezzoun, Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$ - MAGISTER- OUARGLA : UNIVERSITE KASDI MERBAH ,2012
- [18] ع. م. الزعفراني و أ. أحمد فكري، الزجاج ذو النفاذية الاختيارية للإشعاع الشمسي مدخل للتصميم البيئي للفتحات الخارجية في المباني، القاهرة: مؤتمر قسم الهندسة المعمارية، 2006.
- [19] س. بن علي، نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج \* حالة التبادل الأيوني  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  في الزجاج السيليكاتي\*- مذكرة ماستر-، ورقلة: جامعة قاصدي مرباح، 2016.

- [20] ج. خشعي و م. عماري، دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية للنظام الزجاجي  $Sb_2O_3-10Li_2O-WO_3-PbO$ ، جامعة محمد خيضر، 2020.
- [21] خ. يعقوب، دراسة الخصائص البصرية والميكانيكية للسلسلة الزجاجية  $Sb_2O_3-B_2O_3-ZnO$  -مذكرة ماستر-، بسكرة: جامعة محمد خيضر، 2023.
- [22] ص. قواسم و ع. عبد الستار، دراسة الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات العناصر الترابية النادرة وإستعماله كوسط فعال لليزر-مذكرة ماستر-، الوادي: جامعة الشهيد حمة لخضر، 2020.
- [23] س. نعامي، حول نظريات تشكل الزجاج-مذكرة ماستر-، ورقلة: جامعة قاصدي مرباح، 2021.
- [24] آ. مدخل، دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالإربيوم ( $Er^{3+}$ ) -مذكرة ماستر-، ورقلة: جامعة قاصدي مرباح، 2014.
- [25] ز. شريف و ه. دردور، تحضير الزجاج المركب من  $NaPO_3 - WO_3 - Sb_2O_3$  ودراسة خصائصه الفيزيوكيميائية، بسكرة: جامعة محمد خيضر، 2019.
- [26] M.T. Soltani, Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les systèmes  $Sb_2O_3-M_2O-XO$ , Thèse de Doctorat, Biskra : Université Med Khider –2005.
- [27] م. حبشي و ف. ا. حبشي، دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للزجاج المركب من  $ZnO - Na_2O$  -مذكرة ماستر-  $Sb_2O_3$ ، بسكرة: جامعة محمد خيضر، 2020.
- [28] ر. بوزناق، تصنيع الليزر في زجاج  $WO_3-U_2O-Sb_2O_3$  بطاقة فونون، بسكرة: جامعة محمد خيضر بسكرة، 2023.
- [29] ب. بوزيان، محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزيئي للمادة الزجاجية  $S_2O_3$ ، ورقلة: جامعة قاصدي مرباح، 2013.

[30] ح. شقوري، الخصائص الطيفية لزجاج فليورو فسفاقي ثنائي التطعيم  $Yb^{+3}/Ho^{+3}$ ، ورقة: جامعة قاصدي مرباح، 2014.

[31] م. شرفاوي، تعيين بعض الخصائص المرئية و الطيفية لزجاج مطعم بالهولميوم ( $Ho^{+3}$ ) - مذكرة ماستر-، ورقة: جامعة قاصدي مرباح، 2015.

[32] ص. ذكار و ف. ا. صندالي، تعيين المقاطع الفعالة للإصدار لأيون الإيريوم في بعض أنواع الزجاج- مذكرة ماستر-، ورقة: جامعة قاصدي مرباح، 2018.

[33] ح. خويلدي و ف. ا. قريشي، محاكاة طيف امتصاص أيونات العناصر الترابية النادرة، حالة الأريوم  $Er^{+3}$ ، ورقة: جامعة قاصدي مرباح، 2018.

[34] ج. ويلسون، ج. ف. هوكس، مبادئ الليزرزات وتطبيقاتها. ترجمة د. محمد بن صالح الصالحي / د. عبد الله بن الصالح الخويان قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة الدلك سعود 2 مارس 2010.

[35] ع. بوزيان و إ. بوزيان، الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني- فوسفاتي ثنائي التطعيم- مذكرة ماستر-، ورقة: جامعة قاصدي مرباح، 2017.

[36] S. MERAD, ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DES VERRES À BASE D'OXYDE DE TELLURE DOPÉ AU SAMARIUM- Master- OUM EL BOUAGHI : UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDI, 2022.

[37] M. Abdel-Baki, and F. El-Diasty, Glasses for photonic technologies. Int. J. Opt. Appl, 2013. 3(6) : p. 125-137.

[38] N. Deopa, and A. Rao, Spectroscopic studies of  $Sm^{3+}$  ions activated lithium lead alumino borate glasses for visible luminescent device applications. Optical Materials 2017. 72 : p. 31-39.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.067>

[39] H. Bouchouicha, Élaboration, caractérisation structurale et étude des propriétés de luminescence des verres et des vitrocéramiques alumino-silicatés de calcium dopés à l'euporium, Université de Lyon ; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie) , 2016.

- [40] N. GUESMIA, Exploration and study of new generations of antimony-based heavy oxide glass for photonics- Thèse de Doctorat, Biskra : Université Med Khider –2022.
- [41] M. Nalin et al., Antimony oxide based glasses. Journal of non-crystalline solids, 2001. 284(1-3): p. 110-116.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00388-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00388-X)
- [42] N. Ghribi, Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire, 2015, Université de Limoges.
- [43] M.Ç..Ersundu and A. Ersundu, Structure and crystallization kinetics of lithium tellurite glasses. Journal of non-crystalline solids, 2016. 453 : p. 150-157.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.007>
- [44] Agti F. Z, ELABORATION ET ETUDES DES VERRESANTIMOINO-PHOSPHATE POUR APPLICATION DANS L'AMPLIFICATION OPTIQUE Thèse de Doctorat, Biskra : Université Med Khider
- [45] ك. لوصيف، تحضير وتوصيف بوليمير متألق –مذكرة ماجستير–، سوريا: المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجية، 2015.
- [46] ص. نانشي، تحضير ودراسة فيزيائية للزجاج الجديد للتضخيم –مذكرة ماستر–، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2018.
- [47] Clément Maurel. Verres pour la Photostructuration. Matériaux. Université Sciences et Technologies- Bordeaux I, 2009.  
<https://theses.hal.science>
- [48] R. Makhloufi, M T. Soltani, A. Boutarfaia & M. Poulain, Research November 2015  
<https://www.researchgate.net/publication/235736779>
- [49] N. Ghribi, Thèse doctorat, Université de Limoges et de Sfax, 2015.
- [50] M. Çelikkbilek Ersundu, A. E. Ersundu, Journal of Non-Crystalline Solids 453 (2016) 150-157
- [51] S. MIHI, Etude et fabrication de nouveaux amplificateurs optiques opérant dans le proche Infrarouge basé sur les verres Sb2O3. Doctorat, Biskra : Université Med Khider,2019.
- [52] R. Makhloof, Synthèse et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxysulfure d'antimoine, Thèse de Doctorat, Biskra : Université Med Khider,2017.
- [53] M. ALIYU, STRUCTURAL, OPTICAL AND JUDD-OFELT PARAMETERS STUDY ON SAMARIUM AND DYSPROSIUM IONS DOPED CALCIUM SULFATE AND



---

MAGNESIUM SULFATE ULTRA-PHOSPHATE GLASSES, thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the award of the degree of Doctor, Universiti Teknologi Malaysia,2019.

[54] Julien de Bonfis. Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires. Physique Atomique [physics.atom-ph].Université Claude Bernard - Lyon I, 2007.  
<https://theses.hal.science>

[55] A. DJERIDI, Élaboration de matériaux à base de verres à réseau mixte pour la vitrification des déchets nucléaires, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES,2019.

[56] Thomas, S., et al., Optical properties of Sm<sup>3+</sup> ions in zinc potassium fluorophosphates glasses. Optical Materials, 2013. **36**(2): p. 242-250.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.09.002>

## الملخص

تقوم دراستنا هذه حول النظام الثلاثي للزجاج القائم على أكسيد الإنتموان، والذي تم تطعيمه بنسب مختلفة من السماريوم من أجل استخداماته العديدة في مجال البصريات والتضخيم الضوئي وذلك وفقا للتركيبات الموالية:

$(70-x) \text{Sb}_2\text{O}_3 - 10\text{ZnO} - 20\text{Na}_2\text{O}_3 - x\text{Sm}_2\text{O}_3$  حيث  $x=0-0,25-0,5-0,75 \text{ mol}\%$  حيث تم تحضير أربع عينات للسلسلة الزجاجية وذلك بإتباع عدة مراحل تتمثل في: مرحلة وزن المواد الكيميائية المستخدمة ومرحلة التسخين مرحلة المعالجة الحرارية وأخيرا مرحلة الصقل. حيث اظهر جهاز التفاضل الماسح (DSC) ان درجة حرارة الانتقال الزجاجي تزداد هذا يعني قوة وكثافة الروابط وأن  $\Delta T > 100\text{C}^\circ$  معناه ان العينات الزجاجية المدروسة مستقرة حراريا الكثافة تتزايد والحجم المولي يتناقص بتزايد تركيز السماريوم مما يدل على ان كثافة السماريوم أكثر من كثافة أكسيد الإنتموان. تم جمع الإحداثيات اللونية  $(x, y)$  في المنطقة البرتقالية والحمراء، مما يجعل هذا الزجاج المطعم ب  $\text{Sm}^{3+}$  مناسب لتطبيقات LED والليزر.

الكلمات المفتاحية: الزجاج، أكسيد الإنتموان، خصائص الزجاج، عناصر ترابية نادرة، ساماريوم، احداثيات لون الطيف، مصابيح ثنائية باعثة لضوء.

## Summary

This study investigates the optical and luminescence properties of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped antimony oxide (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-zinc oxide (ZnO)-sodium oxide (Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ternary glasses for potential applications in optics and luminescence amplification. The glasses were prepared with the following compositions:

- (70- x )Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10ZnO-20Na<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (where x = 0, 0.25, 0.5, and 0.75 mol%)

The glasses were prepared using a multi-step procedure involving weighing of raw materials, melting, annealing, and polishing. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements revealed that the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) increased with increasing Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration, indicating stronger and denser bonds. The thermal stability of the glasses was confirmed by a ΔT value greater than 100 °C. Density measurements showed that the density increased and the molar volume decreased with increasing Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration, suggesting that the density of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is higher than that of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Color coordinates (x, y) were measured in the orange and red regions of the CIE 1931 color space, indicating that these Sm<sup>3+</sup>-doped glasses are suitable for LED and laser applications.

**Key words: Glass, Antimony oxide, Glass properties, Rare earth elements, Samarium, Color coordinates, LEDs.**



## تصريح شرفي

### خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا المعني أسفله،

السيدة(ة) : ..... كوش .....  
.....

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر فيزياء تخصص : فيزياء ..... مكتبة : .....

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم : 2.0.3.8.7.6.7.9.3 ..... الصادرة بتاريخ : 2.7.2018...12...2018

المسجل بكلية : علوم ..... المادة : ..... قسم : الفيزياء .....  
.....

والمكلف بإنجاز أعمال بحث : مذكرة ماستر في الفيزياء

عنوانها : .....  
.....

أصرح بشرفي أنني أتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ : 2024/5/30

إمضاء المعني بالأمر