جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية علوم الدقيقة

قسم علوم المادة

مذكرة ماستر

علوم المادة

فيزياء

فيزياء المادة المكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:

فردوس احفيظ

يوم: 02/06/2025

دراسة الخصائص الميكانيكية والبصرية للزجاج المطعم بـ Sm^{+3} للنظام الثلاثي $Sb_2O_3 – Li_2CO_3 – WO_3$

لجنة المناقشة:

بعزوزي مراد	أ.مح.أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	مشرف
حمزاوي ماجدة	أ.مح.أ	جامعة محمد خيضر بسكرة	رئيس
اقطي فاطيمة	أ.مح.ب	جامعة محمد خيضر بسكرة	مناقش

السنة الجامعية : 2025/2024

شكر و تقدير

الحمد لله الذي بنعمته تتمّ الصالحات، وبتوفيقه تُنال الغايات، وبه نستعين في دروب العلم والمعرفة.

في هذه اللحظة الفارقة من مسيرتي الجامعية، لا يسعني إلا أن أرفع كلمات الشكر والعرفان لكل من كان له الفضل في إخراج هذا العمل العلمي إلى النور.

أتقدّم بخالص الامتنان وعظيم التقدير إلى أستاذي المشرف **د. بعزوزي مراد**، على دعمه اللامحدود، وتوجيهاته العلمية الرصينة التي لم يبخل بها طيلة فترة إعداد هذه المذكرة، فكان بحقّ خيرَ مشرفٍ وموجّه، حريصًا على جودة العمل ودقته، فله مني كل الاحترام والامتنان.

كما أتوجه بجزيل الشكر والعرفان إلى **أعضاء لجنة المناقشة**، لما تفضلوا به من وقت واهتمام لمتابعة وتقييم هذا العمل.

ولا يفوتني أن أتقدّم بخالص الشكر إلى طاقم **مخبر LPPNM ومخبر الفيزياء والكيمياء**، وعلى رأسهم **الأستاذ أحباب نور الدين والأستاذة حمزاوي ماجدة**، على ما وفّروه لي من ظروف ملائمة، وتجهيزات ساعدتني على إنجاز التجارب في أفضل الظروف، وعلى مرافقتهم التقنية ونصائحهم القيّمة.

كما أتقدّم بالشكر الجزيل إلى **طلبة الدكتوراه** الذين لم يبخلوا بمساعدتهم وتوجيهاتهم أثناء مراحل العمل التجريبي.

ولا يسعني إلا أن أخص بالشكر كذلك **كافة أساتذة قسم علوم المادة**، الذين كان لهم الفضل في بناء أرضيتي العلمية، وغرس قيم البحث والدقة والانضباط الأكاديمي فينا.

وأتوجه بالشكر إلى **زملائي وزميلاتي** الذين رافقوني في هذا المشوار، فكانوا خير سندٍ في أوقات التحديات، وفرحةً تُضاعف لحظات النجاح.

كما لا أنسى أن أعبر عن شكري وامتناني **لكل من ساهم من قريب أو بعيد** في إنجاز هذا العمل، من إداريين، وتقنيين، وأصدقاء، وكل من مدّني بدعمه أو بكلمة تشجيع صادقة.

إلى كل هؤلاء أقول: شكرًا من القلب... فبصمتكم في هذا العمل ستبقى خالدة، وأثركم لا يُنسى.

اهداء

إلى أولئك الذين كانوا الضوء في عتمتي، واليد التي ساندتني دون تردّد،

إلى من منحوني الثقة حين تردّدت، والدعم حين احتجت...

أهدي هذا العمل بكل حب، عرفانًا وامتنانًا.

الفهرس

مقدمة عامة 1

الفصل الأول : الجانب النظري..... 7

عموميات حول الزجاج 7

I مقدمة :..... 8

I .1 تعريف الزجاج : 9

.I2 بنية الزجاج :.....10

I .3 تشكيل الزجاج : 11

I . 4 انوع الزجاج : 13

I.4. 1 الزجاج الطبيعي :.....13

.I4. 2 الزجاج الصناعي : 14

.I5 زجاج اكسيد الانتموان : 19

I . 5 .1 لمحة تاريخية :.....19

I . 5 .2 تعريف اكسيد الانتموان : 19

I . 5 . 3 بنيته : 20

I . 5. 4 الخصائص الفيزيائية الكيميائية لاكسيد الانتموان : 23

I.5. 5 الخصائص الكيميائية لاكسيد الانتموان : 23

I . 6 خصائص زجاج اكسيد الانتموان لـ:Sb_2O_3 :.....23

I . 7 الاتربة النادرة :.....24

I . 7. 1 خصائص الاتربة النادرة :.....25

I . 7 . 2 اهم الاستعمالات والميزات لدى الاتربية النادرة : 26

I . 7 . 3 أكسيد الساماريوم :.....28

I . 7 .4 خصائص اكسيد الساماريوم واستعمالاته :.....28

الفصل الثاني : الجانب التجريبي 35

تحضير الزجاج والتقنيات المستخدمة لدراسته 35

II . 1 مقدمة 36

II . 2 المواد الكيمائية المستخدمة 36

II. 1. 2 تركيبة الزجاج المستخدمة : 36

II.1 .3 اختيار البوتقة : 37

II .2 اعداد العينات الزجاجية : 38

II.2. 1 تحضير الخليط..... 38

II. 2. 2 عملية الصهر: 39

II.2. 3 عملية التبريد والتشكيل : 40

II.2. 4 عملية الصقل : 41

II .3 الطرق والتقنيات المستعملة في الدراسة : 41

II. 3. 1 الخصائص الحرارية : 41

II.3. 1. 1 التحليل الحراري بواسطة المسعر الحراري التفاضلي DSC : 42

II. 3. 2 الخصائص الميكانيكية :..... 45

II. 3. 1.2 الكتلة الحجمية :..... 45

II. 3. 3.2 صلادة فيكرز : 50

II. 3. 3 الخصائص البصرية :..... 51

II. 3. 3 .1 الاشعة فوق البنفسجية : 51

II. 3. 3 .2 مطياف الاشعة ماتحت الحمراء :..... 53

II. 3. 3 .3 مطياف الطيف الضوئي Photoluminescence :..... 56

المراجـــــــــــــع 58

III. 1 مقدمة..... 61

III .2 الدراسة التجريبية : 61

III . 2 . 1 النظام الثلاثي للعينة المدروسة :..... 61

III . 2 . 2 تحضير الزجاج :..... 63

III. 3 النتائج والمناقشة :.....63

III. 3 .1 الخصائص الحرارية :.....63

III.3. 1. 1التحليل الحراري التفاضلي : 63

III . 3 .2 الخصائص الميكانيكية :.....65

III.3. 2 .1 الكتلة الحجمية :.....65

III.3 .2 . 2 معاملات المرونة :.....67

III.3 .2 . 3 صلادة فيكرز : 68

III.3 .3 .1 التحليل الطيفي للاشعة فوق بنفسجية : 70

III.3 .3 .2 مطيافية الاشعة تحت الحمراء : 71

III.3 .3 .3 مطياف الطيف الضوئي Photoluminescence :.....74

الخاتمة العامة 83

قائمة الاشكال

الفصل الاول

الشكل	العنوان
الشكل ا . 1	منحوتة قديمة تظهر طريقة تصنيع الزجاج لدى الحضارة المصرية قديما
الشكل ا.2	قطعة زجاج اصفر مستخدمة في صناعة الخرز والحلي المصرية القديمة
الشكلا.3	الترتيب البنيوي لمادة بلورية : (a) و مادة لابلورية (الزجاج) : (b)
الشكل ا. 4	منحنى تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة للزجاج والبلور
الشكل ا. 5	يمثل مقارنة تخطيطية بين التحول الزجاجي والتبلور وسلوك الزجاج اثناء عمليتي التسخين والتبريد
الشكل ا. 6	يمثل صورة لمصهور الزجاجة في الحالة اللزجة
الشكل ا.7	صور للزجاج البركاني الاوبسيديان او مايعرف بحجر السج
الشكلا .8	يمثل الالياف الزجاجية استعمالات في العزل الحراري والعزل الكهربائي

الشكل ا .9	بلورة زجاج معدني
الشكل ا.10	اكسيد الانتموان فيزيائيا وكيميائيا
الشكل ا . 11	متعلق ب **سينارمونتيت ويمثل :** (a) الوحدة البنائية ، (b) البنية البلورية ، (c) و (d) تمثلان الشكل الخارجي
الشكل ا . 12	متعلق ب **فالنتينيت ويمثل :** (a) الوحدة البنائية ، (b) البنية البلورية ، (c) و (d) تمثلان الشكل الخارجي
الشكل ا . 13	عناصر الاتربة النادرة في الجدول الدوري
الشكل ا.14	شكل عناصر الاتربة النادرة في الحالة الخام
الشكل ا . 15	صورة تظهر اهم خصائص واستعمالات الاتربة النادرة
الشكل ا .16	يظهر اكسيد الساماريوم على شكل مسحوق و في شكله الخام
الشكل ا .17	الانتقالات الالكترونية لايون الساماريوم

الفصل الثاني

الشكل II.1	الادوات المستعملة في عملية تحضير الخليط
الشكل II.2	مراحل تشكل الخليط المنصهر
الشكل II.3	الادوات المستعملة اثناء عملية التلدين
الشكل II.4	الادوات المستعملة في عملية الصقل

الشكل II.5	جهاز التحليل الحراري التفاضلي
الشكل II.6	مبدا عمل جهاز التحليل الحراري التفاضلي
الشكل II.7	منحنى التحليل الحراري التفاضلي
الشكل II.8	صورة لجهاز قياس الكتلة الحجمية
الشكل II.9	صورة لجهاز قياس الموجات فوق صوتية
الشكل II.10	رسم توضيحي لمبدا عمل اشتغال جهاز قياس الموجات الفوق صوتية
الشكل II.11	صورة لجهاز قياس الصلادة
الشكل II.12	صورة لشكل الرأس الضاغط و اثره على سطح العينة
الشكل II.13	صورة لمطياف نوع Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS
الشكل II.14	صورة لمبدا عمل مطياف UV/VIS
الشكل II.15	(a) صورة لجهاز FTIR (b) صورة لادوات المستعملة لتحضير العينة
الشكل II.16	مبدا عمل جهاز FTIR

الشكل II.17	جهاز *Spectrofluorometer* من نوع *Fluoromax 4P*

الفصل الثالث

الشكل III.1	المجال الزجاجي النظام المدروس
الشكل III .2	شكل العينات الزجاجية المحضرة ذات التركيبات 613SLW-712SLW-811SLW
الشكلIII.3	منحنى DSC للعينة الزجاجية 613SLW-Sm
الشكل III .4	منحنى تغيرات الكتلة الحجمية بدلالة النسب المضافة لكل من اكسيد التنكستان واكسيد الانتموان
الشكلIII .5	منحنيي تغيرات الحجم المولي بدلالة النسب المضافة لكل من اكسيد التنكستان واكسيد الانتموان
الشكل III.6	منحنيي تغيرات صلادة فيكر بدلالة النسب المضافة لمكل من اكسيد الانتموان واكسيد التنكستان
الشكل III.7	منحنيات الامتصاصية لعينات مشوبة /غير مشوبة / مطعمة ذات نفس التركيبة التالية : $60\%\ Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2Co_3 - 30\%\ Wo_3 - 0.25\%\ Sm_2O_3$
لشكل III.8	منحنى الامتصاصية للعينة التالية : $70\%Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2Co_3 - 20\%\ Wo_3$

الشكل III.9	منحنى تغيرات النفاذية بدلالة تغيرات العدد الموجي للعينات التالية
الشكل III .10	منحنى طيف الاثارة للعينة الزجاجية $60\% Sb_2O_3 - 10\% Li_2Co_3 - 30\% Wo_3 - 0.25\% Sm_2O_3$
الشكلIII . 11	منحنى طيف الانبعاث للعينة الزجاجية $60\% Sb_2O_3 - 10\% Li_2Co_3 - 30\% Wo_3 - 0.25\% Sm_2O_3$
لشكل III .12	: يمثل التقريب الاسي لمنحنى مدة عمر الفلورة لعنصر الساماريوم
الشكل III. 13	لون طيف الضوء لكل عينة

فهرس الاجداول

الفصل الثاني

الجدول II.1	الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة في تحضير الزجاج

الفصل الثالث

لجدول III. 1	النسب المئوية لتراكيب العينات المدروسة .
لجدول III.2	قيم الكثافة والحجم الملولي للعينات الزجاجية
الجدول III.3	قيم معاملات المرونة المحسوبة
الجدول III.4	قيم صلادة فيكر للعينات المدروسة
الجدول III . 5	الروابط الموافقة لكل قمة
الجدولIII . 6	الانتقالات والاطوال الموجية لاطياف الاثارة عند $\lambda_{emi} = 596nm$
الجدول III.7	الانتقالات والاطوال الموجية لاطياف الانبعاث عند $\lambda_{ex}404nm$
الجدول III.8	اهم المعاملات المتحصل عليها

مـقـدمـة عـامـة

مقدمة عامة

في ظل التقدم الصناعي والعلمي المتسارع، يشكّل تطوير المواد المستخدمة في التطبيقات البصرية والميكانيكية أحد محاور البحث الأساسية في علوم المواد. ضمن هذا السياق، تُعد الأكاسيد التقليدية مثل فوسفور، سيليكون، بورون وجرمانيوم من المكوّنات الأساسية في الزجاج الأكسيدي، إذ تساهم في تحديد خصائصه الفيزيائية والبصرية [1] .

في المقابل، حظيت زجاجات الأكاسيد الثقيلة، المحتوية على عناصر مثل الأنتيموان، التيلور، البزموث، التنغستن والرصاص، باهتمام متزايد لما توفره من خصائص مميزة كمعامل الانكسار العالي، طاقة الفونون المنخفضة، التمدد الحراري الكبير، ونطاق نفاذية بصري واسع [6–2]، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات متقدمة في البصريات غير الخطية والمضخمات البصرية [6–2] .

زجاج أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) يُعتبر من أبرز أنواع هذه الزجاجات، حيث تنبأ زاكارياسن بإمكانية تشكيله للزجاج، وهو ما أكدته دراسات لاحقة [10–7]. وقد أثبت فعاليته في أنظمة البصريات غير الخطية، خصوصًا في محددات القدرة والمفاتيح البصرية السريعة [12،11]. غير أن استعماله في صورته النقية يواجه صعوبات مرتبطة بضعف الانتقال الزجاجي وعدم الاستقرار الكيميائي [13] .

لتحسين هذه الخصائص، يتم دمج Sb_2O_3 مع أكاسيد ثقيلة أخرى مثل أكسيد التنغستن(WO_3) ، الذي يتميز بكثافة وعدد ذري مرتفعين، مما يساهم في تقوية الشبكة الزجاجية وزيادة استقرارها [24–19]. ويمتاز هذا النوع من الزجاج بـ:

- نطاق نفاذية واسع في منطقة الأشعة تحت الحمراء
- معامل انكسار أعلى مقارنة بزجاج البوروسيليكات
- خصائص غير خطية تجعله ملائمًا للأجهزة البصرية النشطة [27–25] .

من جهة أخرى، يُظهر الزجاج المطعَّم بأيونات الساماريوم الثلاثية (Sm^{3+}) خصائص بصرية فريدة، ويرجع ذلك إلى قدرة هذه الأيونات على إنتاج نطاقات انبعاث عريضة ضمن مختلف المضيفات الزجاجية ، نتيجةً للانتقالات الإلكترونية من المستوى $^4G_{5/2}$ إلى المستويات ^6H_j حيث:

J =2 /11 ،2/9، 2/7 ، 5/2 . [28]

كما أنّ شدة هذا الانبعاث تعتمد بشكل كبير على كل من **تركيز أيونات Sm^{3+} داخل البنية الزجاجية** و**التركيب الكيميائي الابتدائي للزجاج** [28] .

يُميز طيف انبعاث Sm^{3+} بلونه البرتقالي – احمر ، ما يجعله مناسبًا لتطبيقات الليزر المرئي [29] .

كما يمكن استخدام هذا النوع من الزجاج في تطبيقات الذاكرة البصرية عالية الكثافة مثل الاتصالات البحرية، شاشات العرض الملونة، الخلايا الشمسية، وغيرها [30] .

تتمحور إشكالية هذا البحث حول دراسة تأثير إدراج أكسيد التنغستن (WO_3) وتطعيم السماريوم (Sm^{3+}) في شبكة زجاجية أساسها أكسيد الأنتيمون(Sb_2O_3) ، بهدف فهم كيف تؤثر هذه الإضافات على الخصائص الميكانيكية، الفيزيائية، البصرية والبنيوية للزجاج.

يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير إضافة أكسيد التنغستن (WO_3) وتطعيم السماريوم (Sm^{3+}) على الخصائص الفيزيائية والبصرية لزجاج أساسه أكسيد الأنتيمون(Sb_2O_3) . يشمل ذلك تحليل تغيرات الكتلة الحجمية (الكثافة)، معامل المرونة، وصلادة فيكرز، بالإضافة إلى تحديد الانتقالات الإلكترونية، قياس عرض النطاق المحظور (Eg) ، دراسة طيف الانبعاث اللوني، وتقييم شفافية الزجاج في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب.

تحتوي هذه المذكرة على ثالث فصول :

- الفصل الاول : عبارة عن دراسة نظرية يتم فيها تقديم عموميات حول الزجاج بمختلف أنواعه وعائلاته كما سيتم التطرق إلى أحد أهم عناصر هذا العمل وهو أكسيد الانتموان الذي سنذكر خصائصه المتنوعة
- الفصل الثاني : تحت عنوان الطرق التجريبية لتحضير ودراسة الزجاج ,وسيتم ذكر الطرق المتبعة لتحضير العينة الزجاجية ولتوصيل الخصائص البصرية والميكانيكية
- الفصل الثالث : في الفصل الاخير سيتم إعطاء النتائج المتحصل عليها ثم مناقشتها، تحليلها وتفسيرها.

المراجـــــــــــــــع

[1]**Zachariasen, William Houlder.** *The Atomic Arrangement in Glass.* Journal of the American Chemical Society, Vol. 54, No. 10, 1932, pp. 3841–3851.

[2]**Dumbaugh, William H., and Josef C. Lapp.** *Heavy-metal oxide glasses.* Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75, No. 9, 1992, pp. 2315–2326.

[3]**Lezal, Dimitrij, et al.** *Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties.* Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 284, No. 1-3, 2001, pp. 288–295

.

[4]**Ruller, J. A., and Shelby, J. E.** *Properties of heavy metal oxide glasses.* Physics and Chemistry of Glasses, Vol. 33, No. 5, 1992, pp. 177–183.

[5]**Som, Tirtha, and Basudeb Karmakar.** *Structure and properties of low-phonon antimony glasses and nano glass-ceramics in $K_2O–B_2O_3–Sb_2O_3$ system.* Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, No. 20–22, 2010, pp. 987–999

[6]Terashima K, Hashimoto T, Uchino T, Kim SH, Yoko T. Structure and nonlinear optical properties of $Sb_2O_3–B_2O_3$ binary glasses. J Ceram Soc Jpn. 1996;104(1215):1008–14.

[7]Ersundu AE, Çelikbilek M, Gedikoğlu N. A comparative study on WO_3+MoO_3 containing TeO_2 and Sb_2O_3-based heavy metal oxide glasses. J Non-Cryst Solids. 2020;541:120093.

[8]Marzouk SY, Elbatal FH. Infrared and UV–visible spectroscopic studies of gamma-irradiated $Sb_2O_3–B_2O_3$ glasses. J Mol Struct. 2014;1063:328–35.

[9]Ersundu AE, Çelikbilek M, Baazouzi M, Soltani MT, Troles J, Aydin S. Characterization of new Sb_2O_3-based multicomponent heavy metal oxide glasses. J Alloys Compd. 2014;615:712–8.

[10] Roy JS, Messaddeq Y, Ribeiro SJL. Formation and optical properties of new glasses within $Sb_2O_3–WO_3–ZnO$ ternary system. J Mater Sci Mater Electron. 2019;30:16798–805.

[11] Hamzaoui M, Soltani MT, Baazouzi M, Tioua B, Ivanova ZG, Lebullenger R, et al. Optical properties of erbium doped antimony based glasses: Promising visible and infrared amplifiers materials. Phys Status Solidi B. 2012;249(11):2213–21.

[12] Ouannes K, Lebbou K, Walsh BM, Poulain M, Alombert-Goget G, Guyot Y. Antimony oxide based glasses, novel laser materials. Opt Mater. 2017;65:8–14.

[13] Som T, Karmakar B. Structure and properties of low phonon antimony glasses in the $K_2O–B_2O_3–Sb_2O_3–ZnO$ system. J Am Ceram Soc. 2009;92(10):2230–6.

[14] Gandi S, Panda SSS, Parne SR, Lakavat M, Lakkimsetty NR, Gandi SS. Amorphous SnO–Sb_2O_3–SiO_2 glassy anode: high-performance electrode materials for Na-ion batteries. J Mater Sci Mater Electron. 2021;32:26709–15.

[15] Doweidar H, El-Egili K, Ramadan R, Al-Zaibani M. Structural investigation and properties of Sb_2O_3–PbO–B_2O_3 glasses. J Non-Cryst Solids. 2018;497:93–101.

[16] Nalin M, Messaddeq Y, Ribeiro SJL, Poulain M, Briois V, Brunklaus G, et al. Structural organization and thermal properties of the Sb_2O_3–$SbPO_4$ glass system. J Mater Chem. 2004;14(23):3398–405.

[17] Zhang B, Chen Q, Song L, Li H, Hou F, Zhang J. Fabrication and properties of novel low-melting glasses in the ternary system ZnO–Sb_2O_3–P_2O_5. J Non-Cryst Solids. 2008;354(18):1948–54.

[18] Jagannath G, Eraiah B, Gaddam A, Fernandes H, Brazete D, Jayanthi K, et al. Structural and femtosecond third-order nonlinear optical properties of sodium borate oxide glasses: effect of antimony. J Phys Chem C. 2019;123(9):5591–602.

[19] Al-Buriahi MS, Hegazy HH, Alresheedi F, Somaily HH, Sriwunkum C, Olarinoye IO. Effect of Sb_2O_3 addition on radiation attenuation properties of tellurite glasses containing V_2O_5 and Nb_2O_5. Appl Phys A. 2021;127:1–12.

[20] Abouhaswa AS, Olarinoye IO, Kudrevatykh NV, Ahmed EM, Rammah YS. Bi_2O_3 reinforced B_2O_3+Sb_2O_3+Li_2O: composition, physical, linear optical characteristics, and photon attenuation capacity. J Mater Sci Mater Electron. 2021;32:12439–52.

[21] Al-Buriahi MS, Alrowaili ZA, Kebaili I, Al-Baradi AM, Wahab EA, Olarinoye IO, et al. Study of the influence of MoO_3 concentration on the chemical structure, physical properties, and radiation absorption prowess of alumino lead borate glasses. Phys Scr. 2021;96(12):125325.

[22] Alharshan GA, Eke C, Al-Buriahi MS. Radiation-transmission and self-absorption factors of P_2O_5–SrO–Sb_2O_3 glass system. Radiat Phys Chem. 2022;193:109938.

[23] Sekhar KC, Hameed A, Narsimlu N, Alzahrani JS, Alothman MA, Olarinoye IO, et al. Synthesis, optical, structural, and radiation transmission properties of PbO/Bi_2O_3/B_2O_3/Fe_2O_3 glasses: an experimental and in silico study. Opt Mater. 2021;117:111173.

[24] Al-Buriahi MS, Alzahrani JS, Olarinoye IO, Akyildirim H, Alomairy S, Kebaili I, et al. Role of heavy metal oxides on the radiation attenuation properties of newly developed TBBE-X glasses by computational methods. Phys Scr. 2021;96(7):075302.

[25] Zhou S, Jiang N, Zhu B, Yang H, Ye S, Lakshminarayana G, et al. Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers. Adv Funct Mater. 2008;18(9):1407–13.

[26] Meng XG, Qiu JR, Peng MY, Chen DP, Zhao QZ, Jiang XW, Zhu CS. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass. Opt Express. 2005;13(5):1628–34.

[27] Wang Y, Dai S, Chen F, Xu T, Nie Q. Physical properties and optical band gap of new tellurite glasses within the TeO_2–Nb_2O_5–Bi_2O_3 system. Mater Chem Phys. 2009;113(1):407–11.

[28] Kaur J, Kaur P, Mudahar I, Singh K. Effect of Sm_2O_3 on the physical, structural and optical properties of $40SiO_2$–$40B_2O_3$–$10V_2O_5$–(10–x)Fe_2O_3 glasses. Ceram Int. 2023;49(9 Pt A):13610–7. doi:10.1016/j.ceramint.2023.01.188.

[29] Sailaja S, Raju CN, Reddy CA, Raju BDP, Jho YD, Reddy BS. Optical properties of Sm^{3+}-doped cadmium bismuth borate glasses. J Mol Struct. 2013;1038:29–34.

[30] Suresh S, Edison C. Applications of Chalcogenide Glasses: An Overview. IntJ

الفصل الأول : الجانب النظري
عموميات حول الزجاج

I مقدمة :

يعود تاريخ صناعة الزجاج إلى آلاف السنين، غير أن بداياته الحقيقية لا تزال غامضة من حيث الزمان والمكان. وتشير الأبحاث إلى أن الزجاج صُنع لأول مرة حوالي سنة 3000 قبل الميلاد في بلاد ما بين النهرين ومصر القديمة، ويُعتقد أن اكتشافه تمّ عن طريق الصدفة [1].

تُروى عدة أساطير حول أول ظهور للزجاج، من أشهرها أسطورة الفينيقيين، حيث يُقال إن بحارة استعملوا كتلًا من **النطرون** (وهو مركب طبيعي يحتوي على كربونات وبيكربونات وكلوريد وكبريتات الصوديوم) أثناء الطبخ على الشاطئ، مما أدى إلى تفاعل هذه المواد مع الرمال وانصهارها مكونة زجاجًا شفافًا [2]. رواية أخرى تنسب ظهور الزجاج الطبيعي إلى الانفجارات البركانية، التي كانت تذيب الصخور والرمال مشكّلة زجاجًا بركانيًا يُعرف بـ **السج**

الشكل I . 1: منحوتة قديمة تظهر طريقة تصنيع الزجاج لدى الحضارة المصرية قديما

في البداية، كان الزجاج مادة نادرة تُستخدم للزينة وصناعة الخرز والأواني الصغيرة. وقد وُجدت في مصر القديمة قطع زجاجية غير شفافة تقلّد الأحجار الكريمة، ما يدل على قيمته العالية في تلك العصور [1].

ومع تطور المعارف، بدأ الحرفيون يُدخلون مواد إضافية لتحسين خصائص الزجاج مثل الصلابة، الشفافية، وتلوينه. ومن بين هذه المواد، برز أكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) كعنصر فعّال منذ العصور القديمة، حيث استُخدم كمادة مبيّضة تساعد على إزالة الفقاعات، وتحسين نقاء الزجاج. كما أصبح لاحقًا عنصرًا أساسيًا في تصنيع الزجاج المقاوم للحرارة والزجاج البصري المتقدّم. [3].

الشكل I.2: قطعة زجاج اصفر مستخدمة في صناعة الخرز والحلي المصرية القديمة

I.1 تعريف الزجاج :

في الدراسات العلمية الخاصة بالزجاج، لا يمكن الاعتماد على تعريف واحد فقط، لأن الزجاج لا يشبه المواد البلورية التي تمتلك ترتيبًا ذريًا منتظمًا [4] .

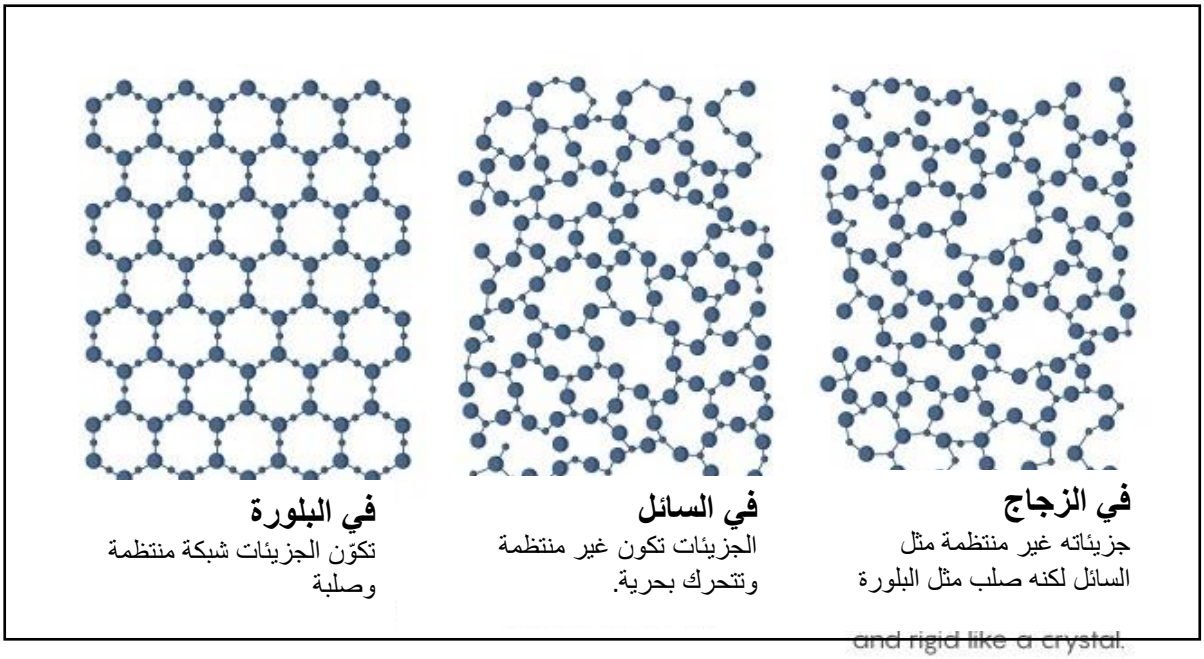
ولفهم طبيعته بشكل أفضل، وضع العلماء نماذج نظرية وتجريبية متعددة، استنادًا إلى معايير مختلفة مثل الكثافة ، درجة الحرارة (ظروف التسخين أو التبريد أثناء التكوين)، شكل البنية (سواء كانت أقرب إلى الغاز أو الصلب)، وطبيعة التفاعلات بين الجزيئات (مدى ترابط الذرات) .

ورغم تعدد التعاريف والمفاهيم، إلا أن جميع أنواع الزجاج المعروفة إلى اليوم تشترك في خاصيتين أساسيتين سندرجها تحت تعريف واحد وهو :

الزجاج مادة صلبة غير متبلورة(Amorphe) ، تفتقر إلى الترتيب الذري طويل المدى، وتتميّز بخاصية التحول الزجاجي [5] .

2.I بنية الزجاج :

الزجاج لا يُصنَّف بدقة ضمن المواد الصلبة أو السائلة، بل يُعدّ مادة في حالة وسطية تُعرف بالحالة الزجاجية (Glassy State) ، وهي حالة غير متبلورة يتم فيها تجميد البنية السائلة دون انتظام بلوري. في هذه الحالة، تكون الذرات مرتبة عشوائيًا مثل السائل، ولكنها لا تتحرك بحرية بسبب اللزوجة العالية. وعليه، يحتفظ الزجاج بمظهره الصلب، في حين أنّ تركيبه الذري شبيه بالسائل المتجمد [6] .

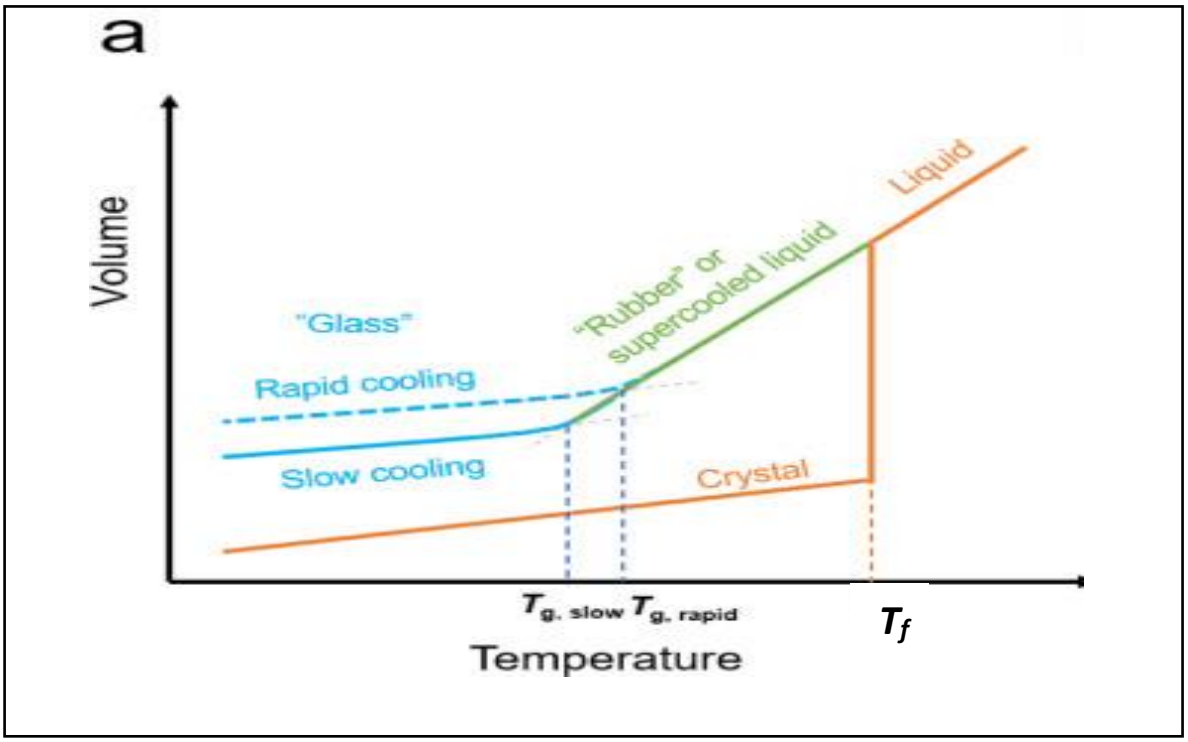


الشكل I.3: الترتيب البنيوي لمادة بلورية : (a) و مادة لابلورية (الزجاج) : (b)

3.I تشكيل الزجاج :

الطريقة التقليدية لإنتاج الزجاج تعتمد على تبريد السائل منصهر بسرعة كافية لمنع تشكّل البلورات، مما يؤدي إلى الحصول على مادة غير متبلورة [7] .

عند تبريد مصهور مادة معينة إلى درجة حرارة أقل من نقطة الانصهار T_F يمكن الحصول على حالتين مختلفتين :مادة متبلورة أو مادة زجاجية، وذلك حسب سرعة التبريد، كما يُوضّح الشكل اسفله
في الحالة السائلة، تكون الذرات أو الجزيئات ذات طاقة حركية عالية وتتحرك بحرية، لكن عند التبريد، تبدأ هذه الحركة بالتناقص [8] .



الشكل I. 4: منحنى تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة للزجاج والبلور

- إذا كان التبريد بطيئًا، فإن الذرات تمتلك الوقت الكافي لإعادة ترتيب نفسها في شبكة منتظمة، مما يؤدي إلى تشكل البلورات.

هذا التحول يحدث فجأة عند درجة حرارة الانصهار T_F، ويترافق بانخفاض مفاجئ في الحجم، لأن البلورات الناتجة تكون أكثر كثافة من السائل، والذرات فيها مكدّسة بشكل محكم [9] .

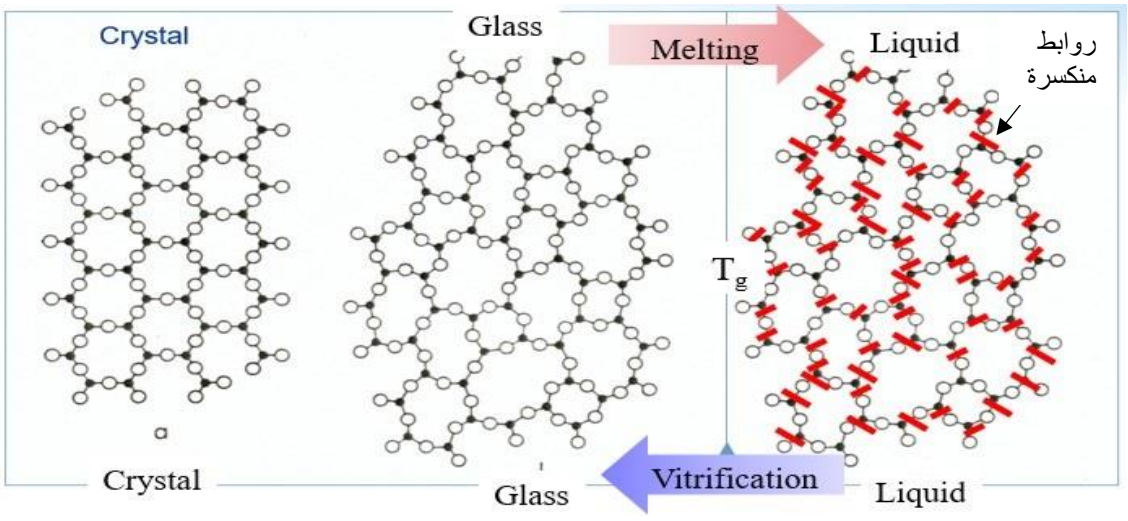
- أما إذا تم التبريد بسرعة كبيرة، فإن الذرات لا تملك الوقت الكافي للترتيب، فتبقى عالقة في مواقع عشوائية دون أن تتبلور.

في هذه الحالة، وعند تبريد السائل إلى ما دون نقطة انصهاره دون أن يتبلور، يُعرف هذا الأخير باسم السائل المفرط التبريد [10] .

مع انخفاض درجة الحرارة، تزداد لزوجة هذا السائل بشكل كبير، ويحدث انتقال تدريجي من سائل لزج إلى زجاج صلب غير متبلور، ويُعرف هذا التحول بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g.

هذه العملية لا تتضمن تغيرًا فجائيًا كما في التبلور، بل يكون التحول تدريجيًا وتدريجيًا في الحجم، وتشير إلى أن الزجاج هو حالة صلبة غير متبلورة ناتجة عن تجميد البنية السائلة في وضعية غير منظمة.

ويُعد الزجاج الناتج عن التبريد السريع حالة غير مستقرة ترموديناميكيًا، إذ أن خواصه تعتمد على معدل التبريد، مما يجعل درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g تختلف حسب ظروف التبريد [11] .



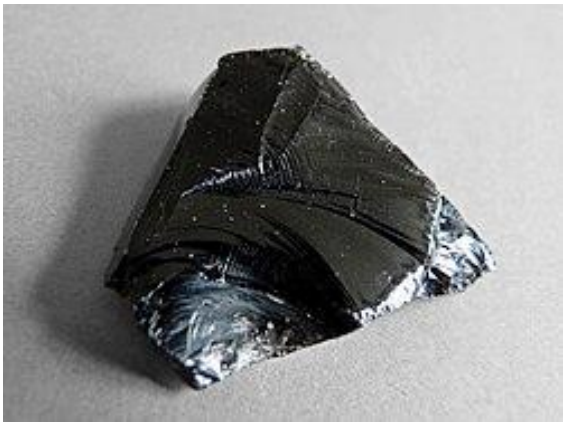
الشكل I. 5 : يمثل مقارنة تخطيطية بين التحول الزجاجي والتبلور وسلوك الزجاج اثناء عمليتي التسخين والتبريد

الشكل I. 6 : يمثل صورة لمصهور الزجاجة في الحالة اللزجة

I. 4 انوع الزجاج :

I.4. 1_الزجاج الطبيعي :

المواد الزجاجية الطبيعية تُعد نادرة الوجود، وأشهرها الزجاج البركاني الذي يتكوَّن عندما تبرد الحمم البركانية بسرعة كبيرة عند ملامستها لسطح الأرض. هذا التبريد السريع يعيق ترتيب الذرات في شبكة بلورية منتظمة، مما يؤدي إلى تشكل مادة غير متبلورة. من بين هذه الزجاجات الطبيعية، يُعد الأوبسيديان مثالًا بارزًا [12] .



الشكل I.7: صور للزجاج البركاني الاوبسيديان او مايعرف بحجر السج

I. 4. 2 الزجاج الصناعي :

هناك العديد من المواد التي يمكن أن تُشكل الزجاج، إلا أن عددًا قليلًا منها فقط اكتسب أهمية عملية. سنذكر هذه المواد مع توضيح خصائصها.

I .4. 2 .1 زجاج الأكاسيد :

يعد الزجاج المشكل من الأكاسيد الأقدم تاريخيًا والأكثر استخدامًا صناعيًا. تتكون معظم أنواعه من أكاسيد أو خليط من الأكاسيد مثل :

SiO_2، B_2O_3 ،GeO_2، P_2O_5. [13] .

I. 4 .2. 2 زجاج الاكاسيد التقليدية :

هو نوع من الزجاج يُصنع أساسًا من أكاسيد المعادن. يتكون عادةً من خليط من أكسيد السيليكا (SiO_2) مع أكاسيد أخرى مثل أكسيد الصوديوم (Na_2O) وأكسيد الكالسيوم (CaO) ، وقد تُضاف له أكاسيد أخرى مثل أكسيد البورون (B_2O_3) أو أكسيد الفوسفور (P_2O_5) لتعديل خصائصه [14]. هذا النوع من زجاج الأكاسيد التقليدية يشمل عدة أصناف حسب نوع الأكاسيد المستعملة:

- **زجاج الصودا جير :**

يعد أحد المواد الأساسية في الصناعة الحديثة، حيث يتكون من :

70٪ mol من SiO_2 ، و 20 ٪mol من Na_2O ، و 10 ٪mol منCaO

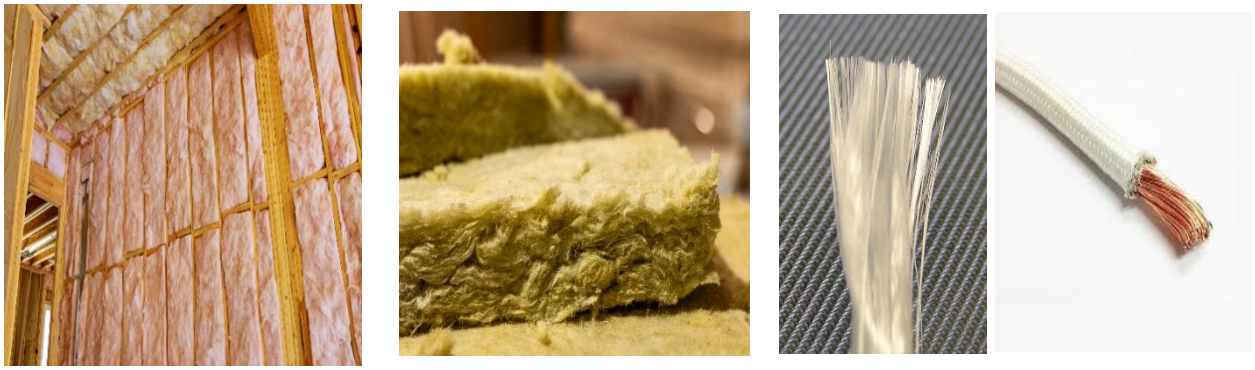
يُستخدم في صناعة الزجاج المسطح والمجوف، مثل المصابيح الكهربائية والعبوات الزجاجية._[15]

- **زجاج البوروسليكات :**

أُنتج لأول مرة من قبل الكيميائي الألماني أوتو شوت (Auto Shot) في أواخر القرن التاسع عشر، وهو نوع من أنواع الزجاج المقاوم للحرارة وللمواد الكيميائية، والذي يتألف بشكل رئيسي من السيليكا وأكسيد

البورون. يتميز زجاج البوروسيليكات بأن معامل التمدد الحراري له منخفض، مما يجعله مقاومًا للصدمات الحرارية، وذلك بشكل يفوق أنواع الزجاج الأخرى، و يجعله مناسبًا لصنع زجاج المختبر.

كما يتميز بعزل كهربائي عالٍ مما يجعله المكون الأساسي في التطبيقات الكهروتقنية بالإضافة لتحسين الألياف الزجاجية[16] .



الشكل1 .8: يمثل الالياف الزجاجية استعمالات في العزل الحراري والعزل الكهربائي

- **زجاج الفوسفات :**

_يتميز زجاج الفوسفات عن السليكات بدرجات حرارة انصهارها المنخفضة وشفافيتها العالية في الاشعة فوق البنفسجية و المنخفضة في الأشعة تحت الحمراء [17].

في كل هذه التركيبات سالفة الذكر، يتم إضافة أكاسيد تُصنَّف ضمن ثلاث فئات رئيسية حسب دورها في التركيب الزجاجي وهي

✓ **الأكاسيد المشكلة للزجاج :**

هي أكاسيد تملك القدرة على تكوين شبكة زجاجية غير منتظمة، وتشكل البنية الأساسية للمادة الزجاجية. من أهمها:

SiO_2، B_2O_3، P_2O_5، GeO_2، و As_2O_3. [18]

✓ **الأكاسيد المحولة للزجاج :**

هي أكاسيد تُضاف إلى البنية الأساسية للزجاج لتعديل خصائصه الفيزيائية والكيميائية، مثل خفض درجة الانصهار، تحسين الليونة. عن طريق التقليل من عدد الروابط القوية نسبيًا في الزجاج لا تُكوِّن هذه الأكاسيد شبكة زجاجية بنفسها، لكنها تدخل في تركيبها وتؤثر عليها.

تشمل مركبات من نوع AO (أكاسيد أحادية الأكسجين لعناصر ثنائية التكافؤ)، بالإضافة إلى:

- أكاسيد قلوية Na_2O ، K_2O ، Li_2O
- أكاسيد قلوية ترابية CaO ، MgO ، SrO ، BaO [19] .

✓ **الاكاسيد المعدلة للزجاج :**

تتميز بعض الأكاسيد بأنها يمكن أن تؤدي وظيفة الأكاسيد المُشكِّلة أو الأكاسيد المحولة في تركيب الزجاج، وذلك اعتمادًا على نسبة المواد المضافة.

أمثلة على هذه الأكاسيد: TiO_2 . ZnO . Sb_2O_3 . Al_2O_3 . PbO [20]

يعتمد دور هذه الأكاسيد في تكوين الزجاج على نسبة المواد المضافة، حيث يمكن أن تقوم بوظيفة المُشكِّل في بعض الحالات أو المحوِّل في حالات أخرى.

يتميّز الزجاج بطبيعته غير المنتظمة (عشوائية عالية)، ويتطلب توازناً دقيقًا بين مُشَكِّلات الشبكة، المواد الوسيطة، والمُعَدِّلات، لمنع تكوّن البلورات المنتظمة داخل المادة.

I. 4 . 2 . 3 زجاج الاكاسيد الثقيلة :

يتكون زجاج الأكاسيد الثقيلة بشكل أساسي من الأكاسيد التالية:

PbO، WO_3، Sb_2O_3، As_2O_3، GeO_2، TeO_3

تتميز هذه الأنواع من الزجاج بارتفاع معامل انكسارها وقدرتها على نقل الأشعة تحت الحمراء لمسافات أطول تصل حتى 8 ميكرومتر.

يتم استخدامها في تصنيع الأدوات البصرية الدقيقة مثل العدسات ، كما تلعب دورًا في تصنيع الفلاتر (زجاج الحماية) أو كدليل موجي لنقل الإشارات. [21]

I. 4. 2 .4 الزجاج الكالكوجيني:

يتم تشكيل هذا الزجاج من العناصر التالية : (Te) ، (Se) ، (S) [22] .

كما يمكن لها أن تشكل الزجاج بمفردها أو مع مجموعة أخرى من المجموعة الثامنة من الجدول الدوري وهي (Ge)، (Si)، (Sn) ، وعناصر المجموعة السابعة من الجدول الدوري (Sb) ، (As)

يكون معظم زجاج الكالكوجين معتم في النطاق المرئي وشفاف في الأشعة تحت الحمراء (حتى 30 العدسات، أجهزة الاستشعار بالأشعة تحت الحمراء.كما يتميز بكثافته العالية مما يسمحله بامتلاك خصائص بصرية وفيزيائية مميزة [23] .

I.4. 2. 5 زجاج الهالوجين :

تُعدّ هذه من أكبر العائلات الزجاجية، حيث تتكوّن أساسًا من عناصر الهالوجين مثل الكلور، البروم، اليود، والفلور.

من بين الزجاجات الكلورية المعروفة نجد ZnCl وBiCl، كما توجد أنواع أخرى من الزجاج الهالوجيني مثل ZnBr و.PbI

تتميّز جميع هذه الأصناف بشفافيتها في مجال الأشعة تحت الحمراء، لكنها تعاني من ضعف في الخصائص الميكانيكية، إضافة إلى قابليتها للتبلور وانخفاض مقاومتها للرطوبة.

ورغم هذه السلبيات، إلا أنّها تُستخدم في عدّة مجالات، مثل البصريات، أجهزة الاستشعار، المعدات الطبية، الاتصالات

I .4. 2. 6 الزجاج المفلور :

كانت تجارب الأخوين بولان (Poulain) سنة 1974 نقطة انطلاق نحو تركيب أنظمة زجاجية مفلورة جديدة

ويُعد هذا النوع من الزجاج من الأنواع اللي تستعمل معادن ثقيلة مع الفلور. ومن بين الأمثلة النموذجية على هذه الأنظمة او التركيبات الزجاجية نجد:

ZBLAN (53% ZrF4 , 20% BaF2 ,4% LaF3 , 3% AlF3 , 20% NaF) [21]
ZBLA (57% ZrF4 , 34% BaF2 , 5% LaF3 , 4% AlF3)

يتميّز زجاج الفلوريد بشفافية عالية تمتد من نطاق الأشعة فوق البنفسجية إلى حدود 6 ميكرون في الأشعة تحت الحمراء، كما يتمتع بإمكانات واعدة في تطبيقات الألياف البصرية والليزر.

I. 4. 2 .7 الزجاج المعدني :

بعض خلائط المعادن، عند تبريدها بسرعة عالية، لا تتيح للذرات وقتًا كافيًا لإعادة الترتيب في شبكة بلورية، مما يؤدي إلى تكون مادة صلبة غير متبلورة تُعرف بالزجاج المعدني .(Metallic Glass) وتُعدّ أنظمة مثل Cu–Ti و Ni–Ti من أبرز الأمثلة، حيث تساهم إضافة أشباه المعادن مثل(B ، P، Si) في تقوية الروابط وتشويش البنية البلورية، مما يعزز التزجّج [24] .

الشكل I .9 : يمثل بلورة زجاج معدني

I.5 زجاج اكسيد الانتموان :

I . 5 .1 لمحة تاريخية :

_زجاج أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) يُعتبر من المواد التي تستوفي شروط التكوّن الزجاجي كما حدّدها زكارياسن سنة 1932 [25] ، غير أن تحضيره في الحالة الزجاجية دون إضافات كان مستحيلًا آنذاك. أولى النجاحات في هذا المجال ظهرت سنة 1939 مع كوردس الذي تمكن من الحصول على أجزاء زجاجية باستخدام التبريد السريع [26]. لاحقًا، بدأ الباحثون بإضافة كميات صغيرة من أكاسيد قلوية أو أكاسيد مكوّنة أخرى مثل Al_2O_3 لتحسين الاستقرار، كما فعل هيدن وأسكريني. في المقابل، فشلت محاولات تحضير الزجاج النقي من Sb_2O_3 ، مثل تجربة وينتر، مما أعاد فتح النقاش العلمي حول إمكانية تحضيره.

في الخمسينيات والستينيات، ظهرت تطبيقات جديدة لهذه الزجاجات في مجال الأشعة تحت الحمراء والقياس الإشعاعي، ما أدى إلى تطوير أنظمة زجاجية جديدة تحتوي على الهالوجينات مثل $PbCl_2$ و $ZnCl_2$ ، والتي تميزت بشفافية واسعة ودرجات حرارة منخفضة للتحضير. وقد ساهم كل من ديبوا وبولان في تطوير هذه التركيبات وتسجيل براءات اختراع، ولا يزال البحث في هذا المجال مستمرًا في مخبر المواد الفوتونية التابع للبروفيسور مارسيل بولان.

I . 5 .2 تعريف اكسيد الانتموان :

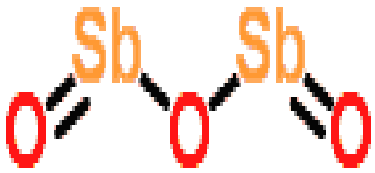
يُعد ثالث أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) مركبًا غير عضوي [27]. يتميّز بظاهرة فيزيائية ملفتة، إذ يتحول لونه إلى الأصفر عند التسخين نتيجة تغيرات في البنية البلورية، ثم يعود إلى لونه الأصلي عند التبريد.

ويستعمل Sb_2O_3 كـ :

مثبط للّهب : يتم مزجه مع الهالوجينات ليقلل من قابلية اشتعال المواد و ابطاء انتشار النار[25]

محفّز في التفاعلات الكيميائية : يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل تقوم بتقليل طاقة التنشيط اللازمة لبدء التفاعل

- تغير لون Sb_2O_3 عند تسخينه ناتج عن اكتساب البلورة طاقة حرارية تؤدي إلى إعادة ترتيب الذرات والى حدوث بانتقالات إلكترونية جديدة بين مستويات الطاقة، وبالتالي تغير سلوك المادة اتجاه الضوء .



الشكل I.10 : شكل التجاري لاكسيد الانتموان وظاهرة التغير اللوني عند التسخين

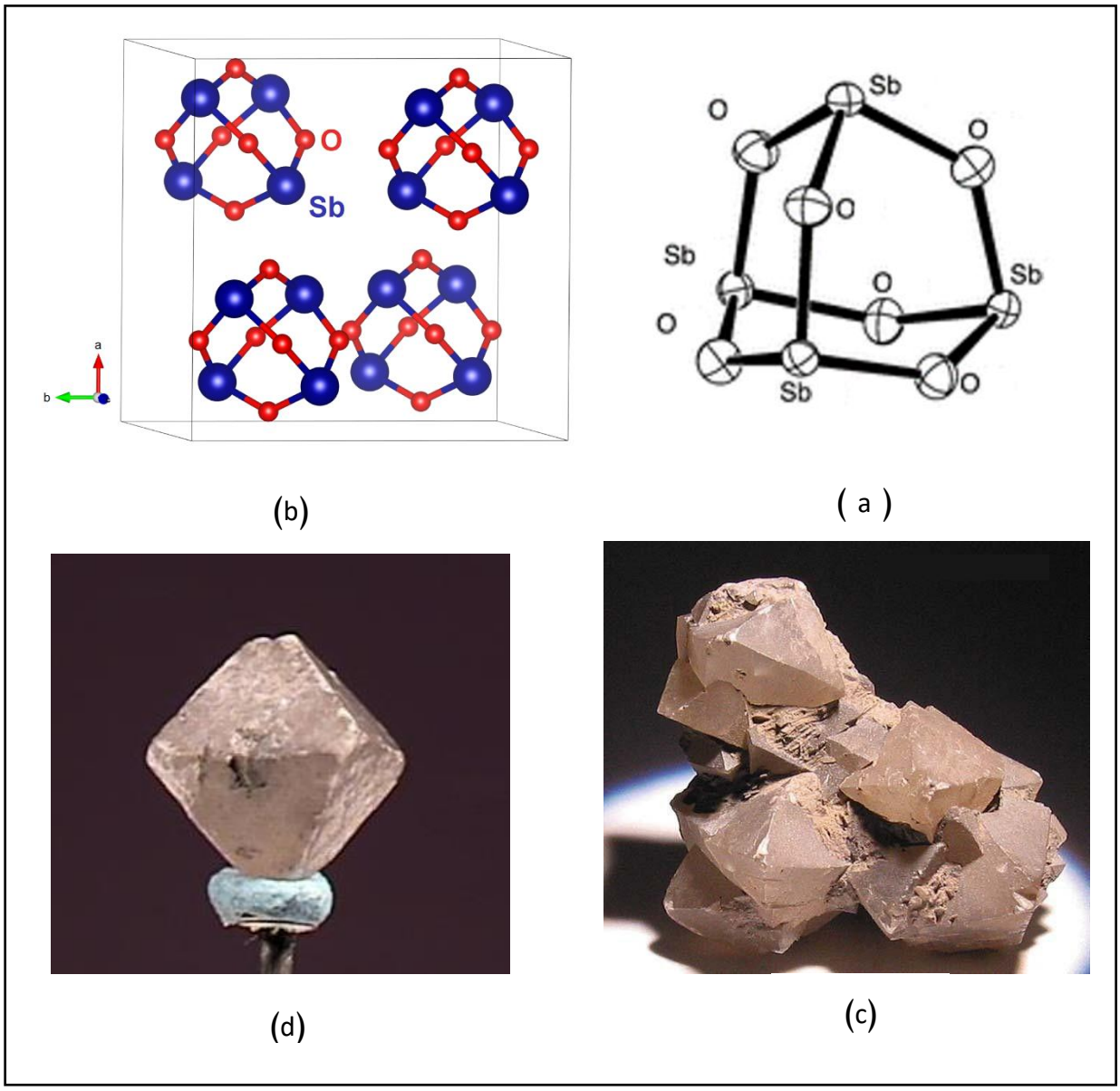
I. 5 . 3 بنيته :

يتواجد أكسيد الأنتيموان في عدة حالات أكسدة، منها الأكسيد الثلاثي، الرباعي، والخماسي، غير أن التركيز في هذه الدراسة سيكون على الشكل الثلاثي (Sb_2O_3) بصفته الأكثر استقرارًا في الظروف العادية. هذا الأكسيد يمكن أن يتبلور في شكلين مختلفين من حيث النظام البلوري، وهما :السينارمونتيت (Senarmontite) الذي يتبع النظام البلوري المكعّب (Isometric) ، والفالنتينيت (Valentinite) الذي يتبع النظام البلوري المعيني القائم (Orthorhombic) [28].

هذان الشكلان يُعرفان باسم ثنائيي الشكل البلوري(Dimorphs) ، إذ يشتركان في نفس الصيغة الكيميائية (Sb_2O_3) ولكن يختلفان من حيث الترتيب الذري الداخلي، ما ينعكس مباشرة على خصائصهما الفيزيائية[28].

يُعد السينارمونتيت الشكل الأكثر استقرارًا عند درجات الحرارة المنخفضة، وتتشكل بلوراته غالبًا في هيئة ثمانية الأوجه(Octahedral) ، مما يمنحه مظهرًا خارجيًا متناسقًا وواضح المعالم [29]. عند التسخين، يخضع السينارمونتيت لتحول طور إلى الفالنتينيت، حيث يعاد ترتيب الذرات في شكل سلاسل مترابطة داخل النظام البلوري المعيني القائم، مما ينتج عنه شكل خارجي يُشبه الخيوط الليفية أو الإشعاعية[30].

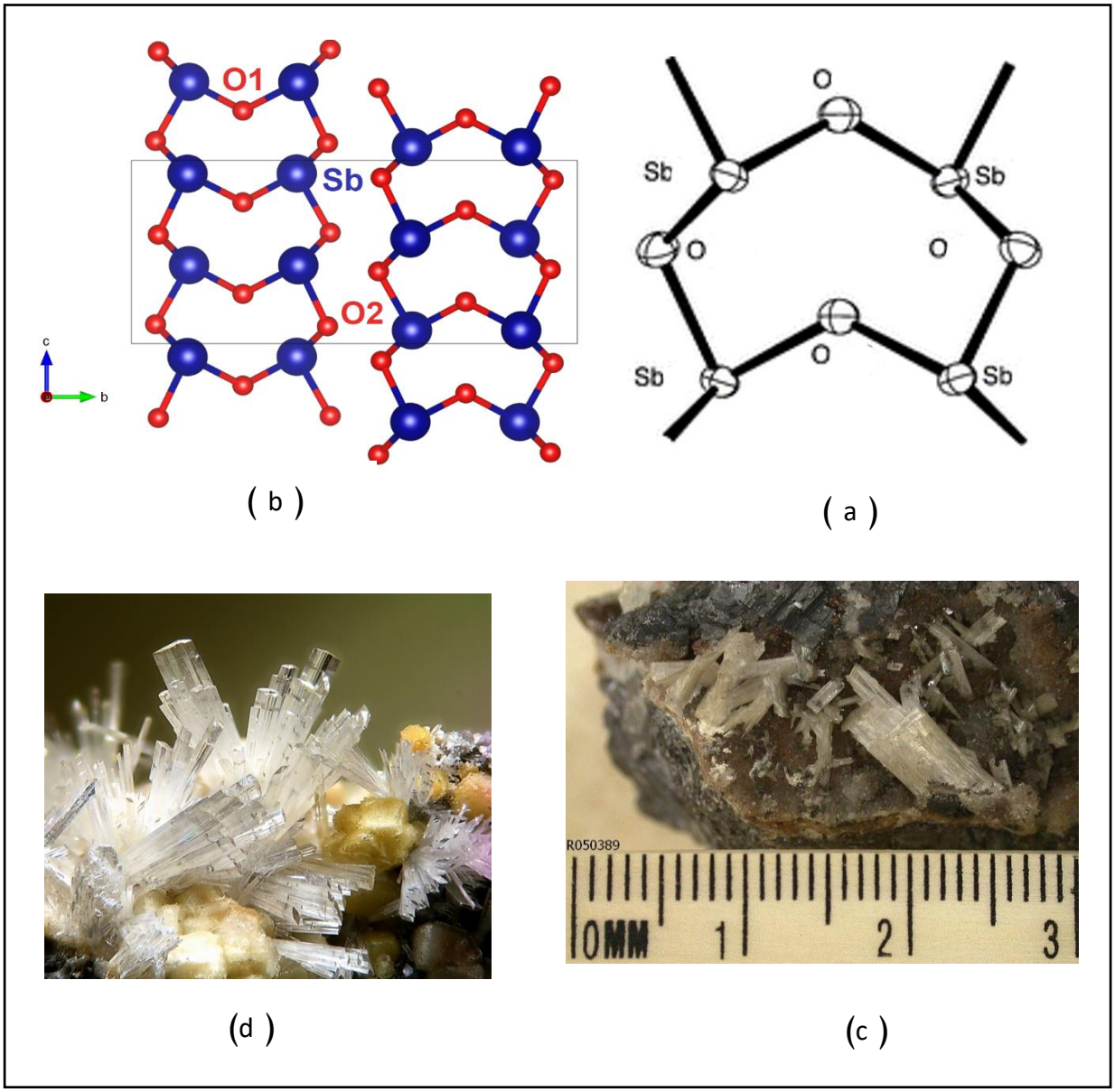
رغم تطابق الصيغة الكيميائية في كلا الشكلين، إلا أن اختلاف النظام البلوري يؤدي إلى تباين واضح في الخصائص الفيزيائية مثل الصلادة، الكثافة، والمظهر الخارجي .وهذا يؤكد أن البنية البلورية الداخلية لها دور حاسم في تحديد الخصائص التي نلاحظها بالعين المجردة.



الشكل I . 11 : متعلق ب **سينارمونتيت ويمثل :**

(a) الوحدة البنائية [30] ، (b) البنية البلورية ، (c) و (d) تمثلان الشكل الخارجي

الرابط التالي يسمح بمشاهدة بنية البلورية ل **سينارمونتيت** بتقنية تفاعلية ثلاثية الابعاد **اضغط هنا**



الشكل I . 12: متعلق ب **فالنتينيت ويمثل :**

(a) الوحدة البنائية [25] ، (b) البنية البلورية ، (c) و (d) تمثلان الشكل الخارجي

الرابط التالي يسمح بمشاهدة بنية البلورية ل **فالنتينيت** بتقنية تفاعلية ثلاثية الابعاد **اضغط هنا**

I . 5. 4 الخصائص الفيزيائية الكيميائية لاكسيد الانتموان :

- **المظهر والكثافة** :ثلاثي أكسيد الأنتيمون مادة صلبة بيضاء بلورية عديمة الرائحة كثافته عالية نسبيًا، حيث تبلغ حوالي سينارمونتيت (مكعب): $5,58\ g/cm^3$ و فالنتينيت (معيني قائم):
- $5,7\ g/cm^3$ [31] .
- **الكتلة المولية** : $291.52\ g/mol$ [32]
- **نقطة الانصهار والنقطة الغليانية** :ينصهر Sb_2O_3 عند 656 °C ~ ، ويتسامي/يبلغ غليانه نحو 1550 °C [33] .
- **معامل الانكسار** :يتميز هذا الأكسيد بمعامل انكسار مرتفع (≈2 تقريبًا في الطور المكعب)، ما يمنحه بريقًا عاليًا وتأثيرًا بصريًا واضحًا، ويجعله يُستخدم في تطبيقات الزجاج والبصريات

I.5. 5 الخصائص الكيميائية لاكسيد الانتموان :

ثالث أكسيد الأنتيمون (Sb_2O_3) يتميّز بثبات كيميائي تجاه الماء [34] نتيجة لقوة الروابط بين ذراته، مما يمنعه من الذوبان. غير أنه يتفاعل مع الأحماض القوية مثل حمض الهيدروكلوريك (مادة أمفوتيرية) [35] ، حيث تعمل هذه الأخيرة على كسر الروابط في الشبكة البلورية للأكسيد، مُكوّنة بذلك أملاح الأنتيمون القابلة للذوبان

I . 6 خصائص زجاج اكسيد الانتموان لـ:Sb_2O_3 :

- **المظهر والكثافة** : تكون زجاجات الأكسيد هذه شفافة وعديمة اللون (أو مصفرة فاتحة أحيانًا)، وهي تنتمي إلى فئة "زجاج الاكاسيد الثقيلة" ذات الكثافة العالية نسبيًاوالتي تزداد بموجب زيادة محتوى Sb_2O_3.
- **معامل الانكسار والشفافية** : تتميز هذا الزجاج بمعامل انكسار كبير (مثلاً ≈1.7–1.8 عند طول موجي ~590 نانومتر) ويزداد المعامل بزيادة نسبة Sb_2O_3 في التركيبة. وهذا يجعلها شفافة في الطيف المرئي وتتميز بقدرة نقل جيدة للأشعة تحت الحمراء
- **درجات الحرارة الانتقال** : نقطة انتقالي الزجاج (Tg) لهذه الزجاجات متوسطة، غالبًا حول

- 300–350 °C حسب التركيب. وقد وجد في بعض الدراسات أن Tg يزيد بزيادة WO_3 أو بعض المكونات الثقيلة، بينما يقل الاستقرار الحراري مع زيادة المعادن الثقيلة أي يصبح اكثر هشاشة خاصة عند تسخينه في درجات حرارة عالية [36] .
- **الذوبانية والاستقرار**: زجاج Sb_2O_3 غير قابل للذوبان في الماء عند الظروف المحيطة وللتاكسد مع الهواء. لكنه يتأثر ببعض الاحماض القوية مسببة تاكل سطحه .

I. 7 الاتربة النادرة :

تُعرف العناصر الأرضية النادرة (Rare Earth Elements – REEs) بأنها مجموعة من العناصر الكيميائية التي كانت تُسمى قديمًا "معادن الترابيات النادرة"، على الرغم من أن بعضها، مثل السيريوم (Ce) واللانثانيوم(La) ، أكثر وفرة في القشرة الأرضية من الرصاص. وقد ظل هذا الاسم مستعملاً رغم تصنيفها الحالي ضمن سلسلة اللانثانيدات، وهي تسمية مشتقة من عنصر اللانثانيوم.

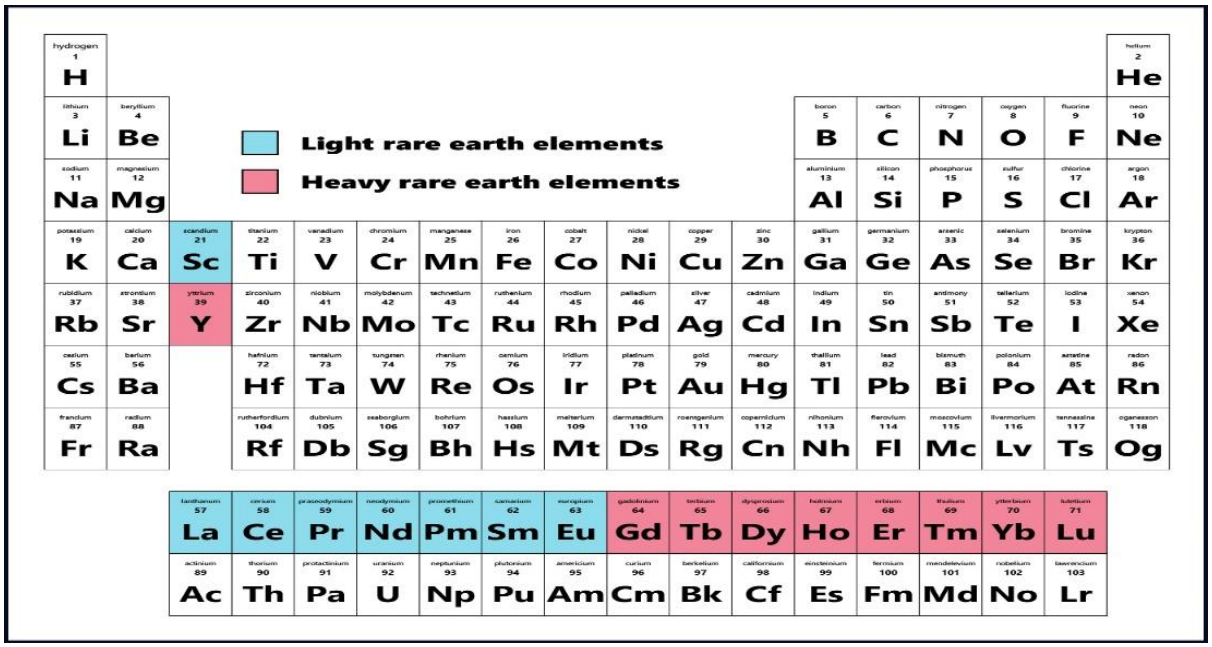
قبل القرن التاسع عشر، لم تحظَ هذه العناصر باهتمام كبير بسبب صعوبة فصلها وارتفاع تكاليفها، إذ كانت تستخدم فقط في مجالات محدودة من طرف بعض العلماء. ومع تطور تقنيات الفصل، بدأ الاهتمام يتزايد بدراسة خصائصها الفيزيائية والكيميائية [37] .

تُعد الأتربة النادرة اليوم من المواد الاستراتيجية الأساسية في الصناعات الدقيقة، على غرار الصناعات الإلكترونية، الطاقات المتجددة، والقطاع الطبي. ونادرًا ما تخلو صناعة حديثة من استخدام عنصر واحد أو أكثر من هذه السلسلة .

وفقًا لتعريف الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية(IUPAC) ، تشمل عناصر REEs كلاً من سلسلة اللانثانيدات 14) عنصرًا من La إلى (Lu بالإضافة إلى السكانديوم (Sc) والإيتريوم (Y)

تتميز هذه العناصر بتقارب في تركيبها الإلكتروني، مما يؤدي إلى تشابه كبير في خصائصها الكيميائية . [38]

من بين أبرز خصائصها الفيزيائية: انكماش نصف القطر الأيوني تدريجيًا مع زيادة العدد الذري (ظاهرة انكماش اللانثانيد)، الصلادة المتزايدة، ونقاط الانصهار العالية. كما أن بعضها يُظهر خصائص مغناطيسية قوية، ويُستخدم بكثرة في تطبيقات متقدمة مثل الليزر، شاشات العرض، الخلايا الشمسية، والمغانط الدائمة . [39]



الشكل ا . 13: عناصر الاتربة النادرة في الجدول الدوري

ا. 7. 1 خصائص الاتربة النادرة :

- **اللون والمظهر** : عادن بيضاء إلى فضية، تتأكسد بسرعة عند تعرضها للهواء، مشكّلة طبقة من الأكاسيد.
- **الصلابة** : معادن ناعمة نسبيًا، تزداد صلابتها بشكل طفيف بزيادة العدد الذري.
- **نقطة الانصهار و الغليان** : تتميز بنقاط انصهار وغليان مرتفعة، مما يدل على روابط قوية بين الذرات.
- **النشاط الكيميائي** : نشطة كيميائيًا، وتتفاعل مع الماء ببطء في درجات الحرارة المنخفضة و بسرعة عند التسخين، مطلقة غاز الهيدروجين(H_2) [40] ,
- **التركيب الكيميائي** :مركباتها غالبًا ذات طبيعة **أيونية**. أغلبها تُوجد في حالة التأكسد +3، بينما تظهر +2 و+4 في بعض العناصر، لكنها أقل استقراراً [38] .
- **المغناطيسية** :معظم عناصر الأتربة النادرة تظهر خصائص مغناطيسية قوية، باستثناء اللانثانيوم و اللوتيتيوم .

الشكل I.14 : شكل عناصر الاتربة النادرة في الحالة الخام

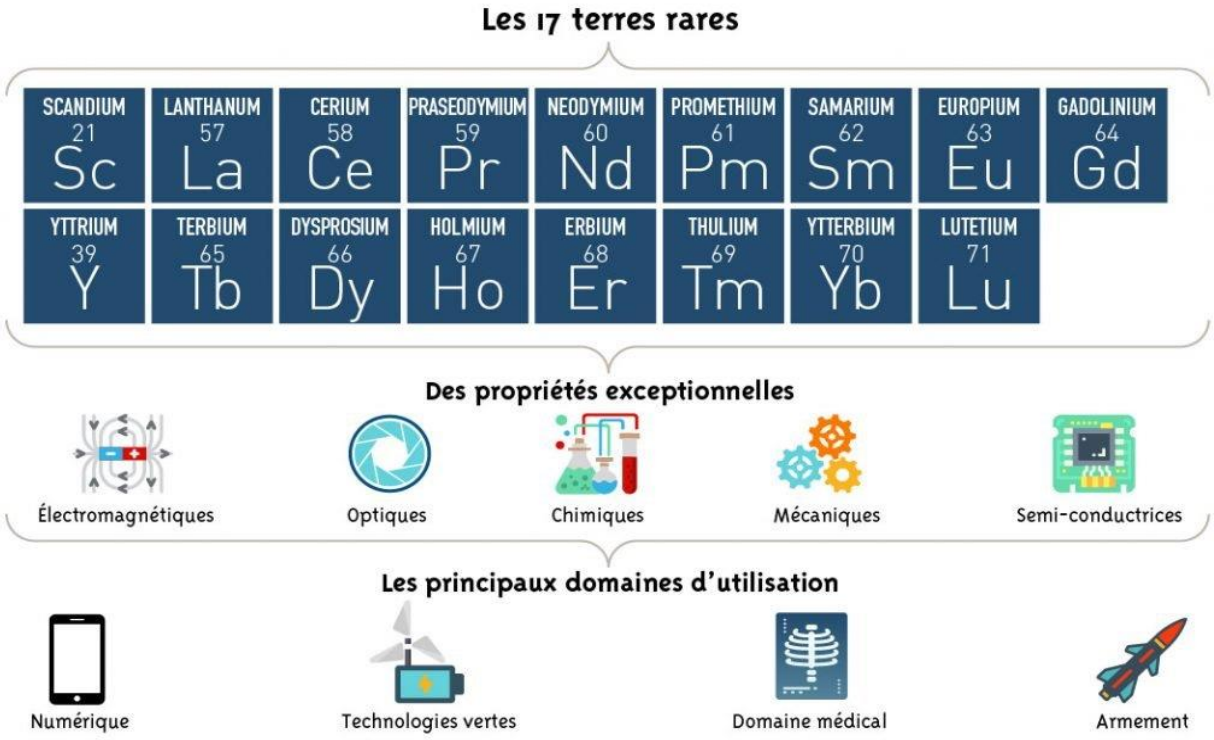
I. 7 . 2 اهم الاستعمالات والميزات لدى الاتربية النادرة :

الميزات الاستثنائية للعناصر الأرضية النادرة كما هو موضح في الصورة تشمل:

- **خصائص كهرومغناطيسية** : تُستخدم في صناعة المغناطيسات القوية مثل نيوديميوم، الضرورية للمحركات الكهربائية والمولدات [41].
- **خصائص بصرية** : لها قدرة على امتصاص وإصدار الضوء، وتُستعمل في شاشاتLED ، الليزر، والنظارات الواقية [42].
- **خصائص كيميائية** : تمتاز بنشاط كيميائي خاص، وتدخل في التفاعلات كمحفزات وفي تنقية الغازات[42] .
- **خصائص ميكانيكية** : بعضها يحسّن من صلابة ومتانة السبائك المستخدمة في الصناعات.
- **خصائص شبه موصلة** : تُستخدم في صناعة أشباه الموصلات المهمة في الإلكترونيات الدقيقة.

اما في ما يخص استخداماتها فهي كاتالي

- **الالكترونيات الدقيقة** : تُستخدم في صناعة الشاشات LED، وشاشات البلازما و تدخل في تصنيع المغناطيسات القوية خاصة النيوديميوم ، وهي ضرورية في مكبرات الصوت، الأقراص الصلبة، والمحركات الصغيرة [41] .
- **الطاقات المتجددة** : تدخل في صناعة التوربينات الهوائية المغناطيسات الدائمة و تُستخدم في بطاريات السيارات الكهربائية، خاصة النيوديميوم، اللانثانيوم، والساماريوم [41] .
- **الصناعات الدفاعية** : تدخل في تصنيع أنظمة التوجيه الليزري، الرادارات، والنظارات الليلية.
- **الصناعات الطبية** : تُستخدم في تصوير الرنين المغناطيسي (IRM) مثلاً الغادولينيوم. و تدخل في صناعة بعض الأدوية المشعة.
- **في الزجاج والسيراميك** : تستعمل كمُلوِّنات خاصة في زجاج الليزر أو زجاج مقاوم للإشعاع. و تُضاف لتحسين خصائص الزجاج البصري.

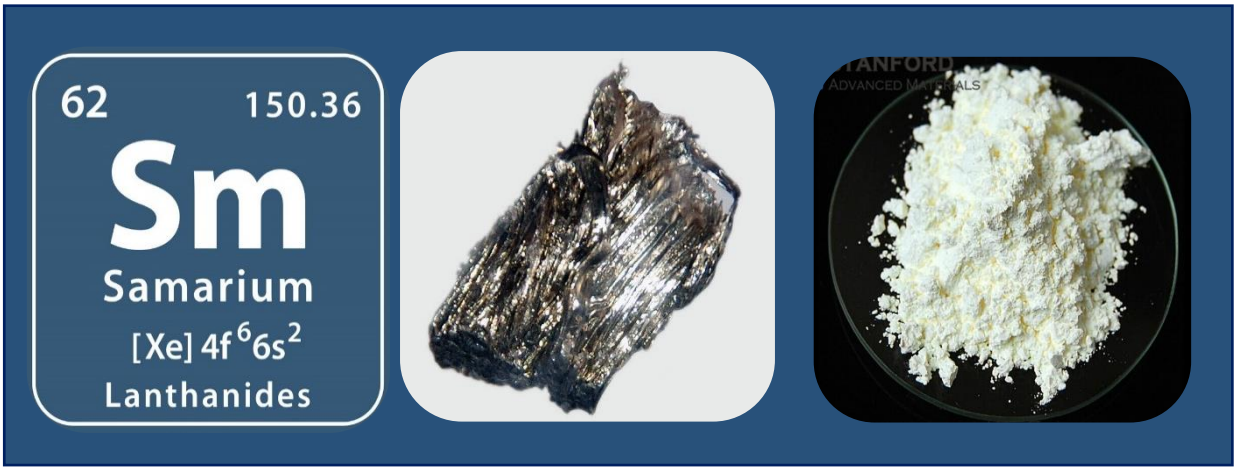


الشكل I . 15: صورة تظهر اهم خصائص واستعمالات الاتربة النادرة

I. 7 . 3 أكسيد الساماريوم :

الساماريوم (Sm) هو عنصر كيميائي فلزي ينتمي إلى سلسلة اللانثانيدات، يتميز بقدرته على التفاعل مع الأكسجين لتكوين أكسيد الساماريوم الثلاثي .هو مركب كيميائي صيغته Sm_2O_3 ، يتكوّن هذا الأكسيد بسهولة على سطح معدن الساماريوم عندما يتعرض للرطوبة أو لدرجات حرارة تفوق 150°C في الهواء الجاف .تمامًا مثل الصدأ الذي يتكوّن على الحديد، فإن طبقة الأكسيد هذه تتقشّر (تتساقط) من على سطح المعدن، مما يسمح بانكشاف المزيد من المعدن واستمرار التفاعل.

غالبًا ما يظهر هذا الأكسيد بلون أبيض أو مائل إلى الأصفر، ويتواجد عادة على شكل مسحوق ناعم جداً يشبه الغبار [43].



الشكل I .16: يظهر اكسيد الساماريوم على شكل مسحوق و في شكله الخام

I . 7 .4 خصائص اكسيد الساماريوم واستعمالاته :

الفجوة الطاقوية:(Band Gap)

أكسيد الساماريوم يمتلك "فجوة طاقوية" تقدر بين 3.5 و4.7 إلكترون فولت، [44] .

الامتصاص في المجال فوق البنفسجي:(UV)

أكسيد الساماريوم يمتص الضوء بقوة في منطقة UV هذا مايجعله مفيدا في الحماية من الأشعة فوق البنفسجية (مناسب كتقنية لامتصاص أو حجب الأشعة فوق البنفسجة)، مثلا في الطلاءات الواقية.

الشفافية تحت الحمراء (IR Transparency) :

بعض مركبات الساماريوم (خصوصاً في الزجاج) تمرّر الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR) بدون امتصاصها مايجعلها مفيدة في :

- أجهزة الاستشعار بالأشعة تحت الحمراء
- التطبيقات الطبية والليزر الجراحي
- أنظمة الرؤية الليلية [45].

الفلورة:(Photoluminescence) :

كان الفيزيائي والمؤرخ الألماني إيلهارد فيدمان (Eilhard Wiedemann) هو أول من استخدم مصطلح "الفلورة (Luminescence) "، والذي اشتُق من الكلمة اللاتينية "Lumin" ويعني "الضوء "
بشكل عام، تُعرَّف الفلورة بأنها ظاهرة انبعاث ضوء نتيجة امتصاص المادة لطاقة خارجية، دون أن يصاحبها انبعاث حراري محسوس،
تحدث الفلورة عندما تمتص إلكترونات المادة طاقة فتنتقل إلى مستويات طاقوية أعلى، ثم تعود إلى مستويات أقل طاقة مطلِقة فوتونات في شكل ضوء. الطول الموجي لهذا الضوء المنبعث يُعتبر خاصًا بالمادة نفسها ولا يتبع بالضرورة طيف الإشعاع المثير [46] .

في حالة أيون الساماريوم الثلاثي Sm^{3+} ، فإن التوزيع الإلكتروني $4\ f^5$ يؤدي إلى تشكيلة غنية من المستويات الطاقوية الناتجة عن تآثر العزم الزاوي المداري والإلكتروني، وتُصنّف هذه المستويات وفق ترميز $^{2S+1}L_J$ حيث تكون الحالة الأرضية هي $^6H_{5/2}$، ومن أبرز المستويات المثارة $^4G_{5/2}$ [47] .

عند إثارة العينة بضوء عند طول موجي يقارب ($\lambda_{ex} \approx 404$ nm)، يمتص Sm^{3+} الفوتونات وينتقل إلكترون من $^6H_{5/2}$ إلى $^4G_{5/2}$ امتصاص إشعاعي [48] .
تلي ذلك انتقالات غير إشعاعية إلى المستوى المضيء $^4G_{5/2}$ عبر فقدان الطاقة إلى اهتزازات الشبكة (phonons)، لتحدث في النهاية انتقالات إشعاعية من $^4G_{5/2}$ إلى عدة مستويات أرضية ، منها:

- $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ عند 561.95 nm
- $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ عند 598.69 nm
- $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ عند 643.77 nm

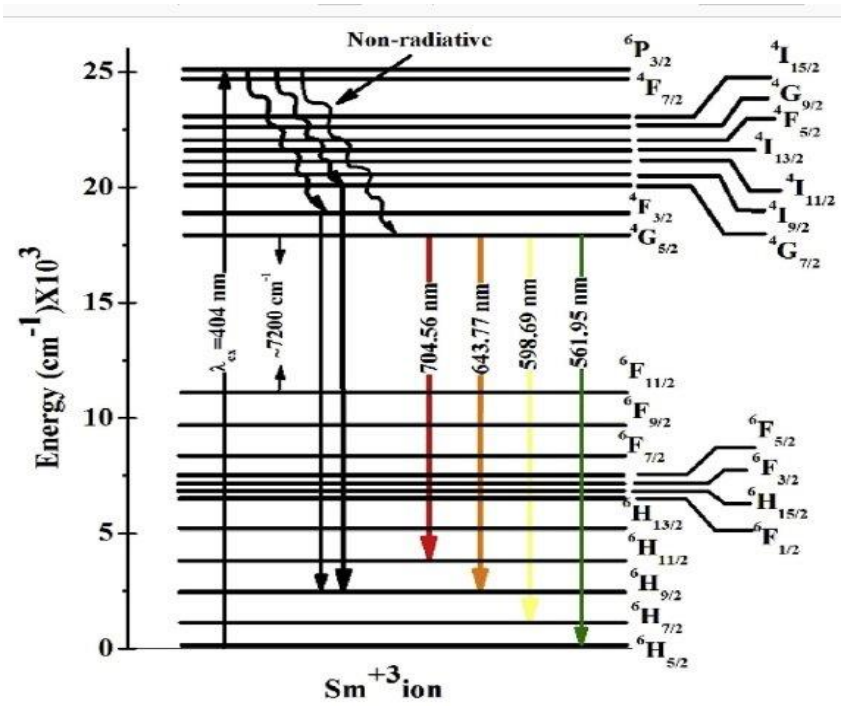
- $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ عند 704.56 nm [49].

هذه الانتقالات تُنتج ألوانًا مرئية يمكن تقديرها كما يلي:

- أخضر معتدل (561.95 nm)
- أصفر معتدل (598.69 nm)
- برتقالي قوي (643.77 nm)
- أحمر ضعيف (704.56 nm) [49].

مما يجعل Sm^{3+} عنصرًا فعّالًا في الزجاج الفسفوري والبصريات غير الخطية. ويرجع تباين الألوان إلى الطبيعة الإلكترونية الخاصة بالأيون، لا إلى مصدر الإثارة.

تُعد هذه الدراسة مهمة للغاية من منظور تطبيقي في مجال التكنولوجيا من أجل تحضير أنواع زجاج ذات كفاءة بصرية عالية، مع التحكم في أيونات الساماريوم كشوائب فعالة. كما أنها ذات أهمية أساسية لفهم الآلية المسؤولة عن الخواص البصرية في المواد النانوية غير المتبلورة [50] .



ا .17: الانتقالات الالكترونية لايون الساماريوم

المراجـــــــــــــــع

المراجع الاجنبية :

[1].McClung Museum of Natural History and Culture. Ancient Glass: A brief history [Internet]. University of Tennessee; 2013

[2].UNESCO. The Glass Story [Internet]. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization; 1984

[3].Hujova M, Vernerova M. Influence of Fining Agents on Glass Melting: A Review, Part I. Ceramics-Silikaty. 2017;61(2):119–26

[4] Rajaramakrishna R, Kaewkhao J. Glass material and their advanced applications. KSS [Internet]. 2019Jul.4

[5] Shelby, James E. *Introduction to glass science and technology*. Royal society of chemistry, 2020.

[6]Gibbs P. Is glass liquid or solid. *Glass Worldwide*. 2007;(11):14–8.

[7] Zarzycki J. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge: Cambridge University Press; 1991. p. 12-15.

[8] Zallen R. *The physics of amorphous solids*. 2nd ed. Hoboken (NJ): John Wiley & Sons; 2008.

[8]Zarzycki J. *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge: Cambridge University Press; 1991. p. 12–15.

[9]Debenedetti PG, Stillinger FH. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*. 2001;410(6825):259–67.

[10] Moynihan CT, Easteal AJ, Wilder J, Tucker J. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. *J Phys Chem*. 1974;78(26):2673–7.

[11]Zarzycki, Les verre et l'état vitreux, Masson, Paris.(1982) ,

[12] Guezzoun H. *Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres Sb_2O_3-Li_2O-WO_3* [dissertation]. Ouargla: Université Kasdi Merbah-Ouargla; 2012.

[13] Yadav AK, Singh P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. RSC Adv. 2015;5(83):67583-67609.

[14] Nouadji M. Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine [Doctoral dissertation]. Biskra: Université de Biskra; 2014

[15] Harper, C.A., Handbook of Ceramics, Glasses, And Diamonds, McGraw-Hill.(2001) ,

[16] Bentouila, Omar. Etude des verres dopés par des rares pour les applications lasers et amplificateurs optique. Thèse de doctorat. Université de Ouargla-Kasdi Merbah. (2016).

[17] Varshneya AK. Fundamentals of Inorganic Glasses. 2nd ed. Academic Press; 2013.

[18] W.H.Zachariasen ,The atomic arrangement in glass,J.Am.Chem .Soc.54.38413851,(1932).

[19] Merbah Asma « Les propriétés physique et mécaniques des verres à Base d'antimoine du système ternaires Sb2O3-Li2O-PbO » Mémoir De Master université Med khider –Biskra-2021/2022

[20] Guezzoun H. *Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres Sb_2O_3-Li_2O-WO_3* [dissertation]. Ouargla: Université Kasdi Merbah-Ouargla; 2012.

[21] Zakery A, Elliott SR. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. J Non-Cryst Solids. 2003;330(1-3):1–12.

[22] Balan V. **Verres chalcogénures pour l'optique intégrée** [dissertation]. Montpellier: Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc; 2003.

[24]Greer AL. Metallic glasses. *Science*. 1995;267(5206):1947–1953.

[25] W. H. Zachariasen, Journal American Ceramic. Society, Vol. 54 (10), (1932) 3841- 3851

[26] Kordes E. Physicochemical researches on fine structure of glasses: III. Z Phys Chem B. 1939;43:173–190.

[27] R. E. Youngman, S. Sen, L. K. Cornelius, A. I. G. Ellison, Phys. Chem. Glasses 44

[28]N. Tigau, V. Ciupina, G. Prodan, G. I. Rusu, C. Gheorghies, E. Vasile, Journal of

Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 6, No. 2, (2004), p. 449-457

[30]C. Svensson, Acta Crystallogr. (1974). B 30 458-461.

[31] O'Neil MJ, editor. *The Merck Index – An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry; 2013. p. 121.

[32] Lide DR, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed. Boca Raton (FL): CRC Press; 2003.

[33] Lewis RJ Sr, editor. *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. 12th ed. Hoboken (NJ): Wiley-Interscience; 2012. p. V2:340.

[34]F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, John Wiley Sons, 1999.

[35] Touval I. Flame Retardants, Antimony and Other Inorganic Agents. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology [Internet]. New York: John Wiley & Sons; 2000 [updated 2012; cited 2025 May 14]. Available from: https://onlinelibrary.wiley.com

[36] Guo SP, Chi Y, Guo GC. Recent achievements on middle and far-infrared second-order nonlinear optical materials. Coord Chem Rev. 2017;335:44–57.

[40] **Helmenstine AM.** Rare Earth Properties [Internet]. ThoughtCo; [cited 2025 May 16]. Available from: https://www.thoughtco.com/rare-earth-properties-606661

[41] **Xometry.** Rare-Earth Metals: Definition, Properties, Use, and Types [Internet]. Xometry; [cited 2025 May 16]. Available from: https://www.xometry.com/resources/materials/rare-earth-metals/

[42]Massari S, Ruberti M. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global demand, and challenges for sustainable mining. Resources Policy [Internet]. 2013;38(1):36–43. [cited 2025 May 16]. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S030142071200075X

[43] Samarium oxide | O3Sm2 | CID 159425 - PubChem [Internet]. PubChem. [cited 2025 May 16]. Available from: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Samarium-oxide

[44] Khan MM, Matussina SN. Sm_2O_3 and Sm_2O_3-based nanostructures for photocatalysis, sensors, CO conversion, and biological applications. *Catal Sci Technol* [Internet]. 2023;13(8):2355–2377. [cited 2025 May 16]. Available from: https://doi.org/10.1039/D3CY00277K

[45] Samarium (Sm) [Internet]. Institute for Rare Earths and Metals. [cited 2025 May 16]. Available from: https://en.institut-seltene-erden.de/samarium-sm-ordnungszahl-62/

[46] Kalyani NT, Swart H, Dhoble SJ. Chapter 1 - Luminescence: Basic Principles and Applications. In: Kalyani NT, Swart H, Dhoble SJ, editors. *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*. Cambridge: Woodhead Publishing; 2017. p. 1–37. (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). ISBN: 9780081012130. doi: 10.1016/B978-0-08-101213-0.00001-1

[47] **Stanulis A, Katelnikovas A, Enseling D, Dutczak D, Šakirzanovas S, Van Bael M, Hardy A, Kareiva A, Jüstel T.** Luminescence properties of Sm^{3+}-doped alkaline earth ortho-stannates. *Opt Mater*. 2014;36(7):1146–1152. doi:10.1016/j.optmat.2014.02.009.

[48] Mawlud SQ, Ameen MM, Sahar MR, Ahmed KF. Plasmon-enhanced luminescence of samarium doped sodium tellurite glasses embedded with gold nanoparticles: Judd-Ofelt parameter. *J Lumin*. 2017 Oct;190:468–75. doi:10.1016/j.jlumin.2017.06.007

[49] Lakshminarayana G, Qiu J. Spectroscopic properties of rare earth ions in glasses. *Physica B*. 2009;404(7–8):1169–76. doi:10.1016/j.physb.2009.01.029

[50] Mawlud SQ, Ameen MM, Sahar MR, Yusof NM, Ahmed KF, Tanko YA. Absorption and luminescence spectral properties study of Sm^{3+} doped TeO_2–Na_2O glasses. In: **Proceedings of the 4th International Science Postgraduate Conference (ISPC 2016)**; 2016 Feb; Skudai, Malaysia. Skudai: Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia; 2016. p. 1–10.

المراجع العربية :

[37]. بوخشبة هالة ، بن نجمة فوزية " دراسة البنية الإلكترونية للبوروكربورات المعادن الإنتقالية ثنائية الأبعاد " مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح –ورقلة– 2021/2022.

[38]. عزيزي صفاء،عبدو خديجة (دراسة وتحضير زجاج الأنتيموان المطعم بالأتربة النادرة لتوليد الليزر في المجال المرئي) مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر بسكرة 2021/2022.

[39]. عنان عماد " المعادن الترابية النادرة.....استعمار من نوع جديد " مجلة الاقتصاد ، تاريخ النشر: 21 ديسمبر 2022.

الفصل الثاني : الجانب التجريبي
تحضير الزجاج والتقنيات المستخدمة لدراسته

II. 1 مقدمة

في هذا الفصل، سيتم التطرق بشكل أساسي إلى التقنيات والطرق المعتمدة لتحضير العينات الزجاجية وتوصيفها. حيث سنقوم بشرح منهجية تحضير زجاج ثلاثي القاعدة مكوَّن من

Sb_2O_3–Li_2CO_3– WO_3 بتراكيز مختلفة، وذلك بهدف دراسة وتحليل خصائصه الميكانيكية والبصرية. كما سيتم عرض الأجهزة والتقنيات التحليلية المستخدمة في توصيف العينات، مع التركيز على المبادئ الأساسية لكل تقنية ودورها في تقييم الخواص البنيوية والفيزيائية للزجاج المدروس

II. 2 المواد الكيمائية المستخدمة

الجدول II.1 : يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة في تحضير الزجاج

العنصر الكيميائي	Sb_2O_3	Li_2Co_3	Wo_3	Sm_2O_3
الكتلة المولية (g/mol)	291.95	73.8912	231.84	348.70
النقاوة(%)	- -	- -	99,9	99,9
درجة الانصهار(°C)	656	723	1475	2335

II . 1. 2 تركيبة الزجاج المستخدمة :

الزجاج المدروس في هذا العمل هو عبارة عن عينة من زجاج أكسيد الأنتيموان، تم تحضيره بنسبة وتركيب كيميائي محدد، يُعطى بالصيغ التالية:

$80\%\ Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2CO_3 - 10\%\ WO_3$

$70\ \%Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2CO_3 - 20\%\ WO_3$

$60\%\ Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2CO_3 - 30\%\ WO_3$

تم تطعيم احد العينات باكسيد الساماريوم

$60\%\ Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2CO_3 - 30\%\ WO_3 - 0.25\%\ Sm_2O_3$

المواد المستخدمة لتحضير العينات الزجاجية عبارةعن منتجات تجارية على شكل مسحوق وتتميز بنقاوة عالية

II.1 .3 اختيار البوتقة :

يُعد اختيار نوع البوتقة المستعملة في عملية صهر وتحضير الزجاج خطوة بالغة الأهمية، إذ يعتمد بشكل أساسي على عدّة معايير، من أهمها:

- درجة حرارة انصهار المواد الأولية مقارنة بدرجة تحمل البوتقة، حيث يجب أن تكون البوتقة قادرة على تحمّل درجات حرارة تفوق درجة انصهار الخليط الزجاجي دون أن تتشوّه أو تتكسر.
- التوافق الكيميائي بين البوتقة ومكونات الزجاج، أي أن تكون البوتقة خاملة كيميائيًا تجاه المواد الأولية لتفادي التفاعلات غير المرغوب فيها التي قد تؤثر على نقاء العينة أو تُحدث تلوّثًا في التركيب النهائي.

في هذا العمل، تم استعمال أنابيب اختبار مصنوعة من الزجاج المقاوم للحرارة مثل Pyrex بدلًا من البوتقات التقليدية، وذلك لتحضير العينات بكميات صغيرة لأغراض البحث. يُعد زجاج البيركس نوعًا من الزجاج البوروسيليكاتي يتميز بمقاومته العالية للحرارة والصدمات الحرارية، حيث يتحمل درجات حرارة تفوق 1200 °C دون أن يتشوه أو يتفاعل مع مكونات العينة، مما يجعله مناسبًا لتحضير الزجاج على النطاق المخبري. كما يتميز البيركس بثباته الكيميائي الجيد وسهولة تنظيفه، وهو ما يُعد عمليًا عند العمل بتراكيب زجاجية متعددة.

إضافة إلى ذلك، فإن استخدام أنبوب اختبار بدلًا من البوتقة يُمثل خيارًا اقتصاديًا وفعّالًا لتحضير تركيبات زجاجية أولية، خصوصًا في إطار العمل الأكاديمي داخل مخبر محدود التجهيزات، حيث تكون الحاجة إلى أدوات بسيطة وموثوقة أمرًا مهمًا في مراحل التحضير الأولى.

2.II اعداد العينات الزجاجية :

1 .2. II تحضير الخليط

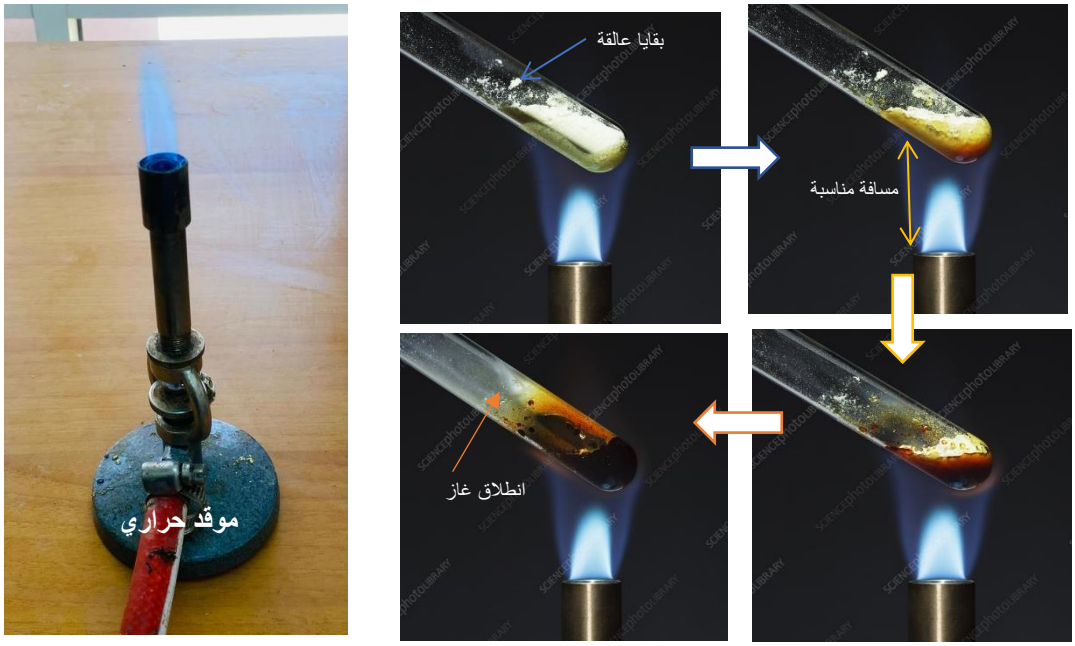
في بداية العمل، يتم حساب كتل المكونات الكيميائية بدقة باستخدام برنامج خاص، بعد إدخال الكتل المولية والنسب المئوية للعناصر المكوِّنة للزجاج. بعد تحديد الكتل المطلوبة، يتم وزنها بواسطة ميزان إلكتروني دقته 0,1 mg ، كما هو موضح في الصورة التوضيحية.

تُخلط الأكاسيد جيدًا للحصول على خليط متجانس بوزن لا يقل عن 4 g ، ثم يُوضع داخل أنبوب Pyrex المقاوم للحرارة لتحضيره للمرحلة التالية.

الشكل II.1: يمثل الادوات المستعملة في عملية تحضير الخليط

II. 2. 2 عملية الصهر:

تعد عملية صهر خليط الزجاج خطوة اساسية في تحضير الزجاج ذي الخصائص المطلوبة . تتضمن هذه العملية تسخين خليط من المواد الكيميبائية بحيث يتم وضع البوتقة الحاوية على الخليط فوق موقد لهب على ارتفاع مناسب بدرجة حرارة تتراوح بين (750–900) درجة مئوية لمدة بين(5 و 10) دقائق وذلك اعتمادا على تركيب الزجاج . يتم اولا تسخين حواف البوتقة (لازالة اي بودرة عالقة) نزولا نحو قاع البوتقة مع التحريك المستمر للحصول على سائل زجاجي , يمكن ملاحظة تكون فقاعات غازية داخل الخليط المنصهر **تحلل كربونات الليثيوم** Li_2CO_3 و انطلاق غاز CO_2.



الشكل II.2: يمثل مراحل تشكل الخليط المنصهر

II.2. 3 عملية التبريد والتشكيل :

تشكيل الزجاج يعتمد اساسا على سرعة التبريد المختارة حيث تهدف هذه العملية إلى تحويل الزجاج السائل إلى زجاج صلب باستعمال طريقتين :

- يسكب الخليط المصهور في قالب من النحاس مسخن مسبقا على درجة حرارة قريبة من درجة حرارة التحول الزجاجي ليتم وضعه بعد ذلك داخل فرن التلدين والذي ضبط مسبقا على درجة حرارة $Tg - 20°C$.

في تجربتنا تم ضبط الفرن على درجة حرارة $T = 270\ °C$.

- كما يسكب ايضا على صفيحة نحاسية مباشرة لها نفس درجة حرارة الغرفة لتتشكل حبات صغيرة متفاوتة القطر. في بعض الأحيان يتم الضغط عليها بواسطة مطرقة معدنية برفق لزيادة معدل التبريد و يكون الزجاج المتحصل عليه على شكل ورقة سمكها $0,5\ mm$

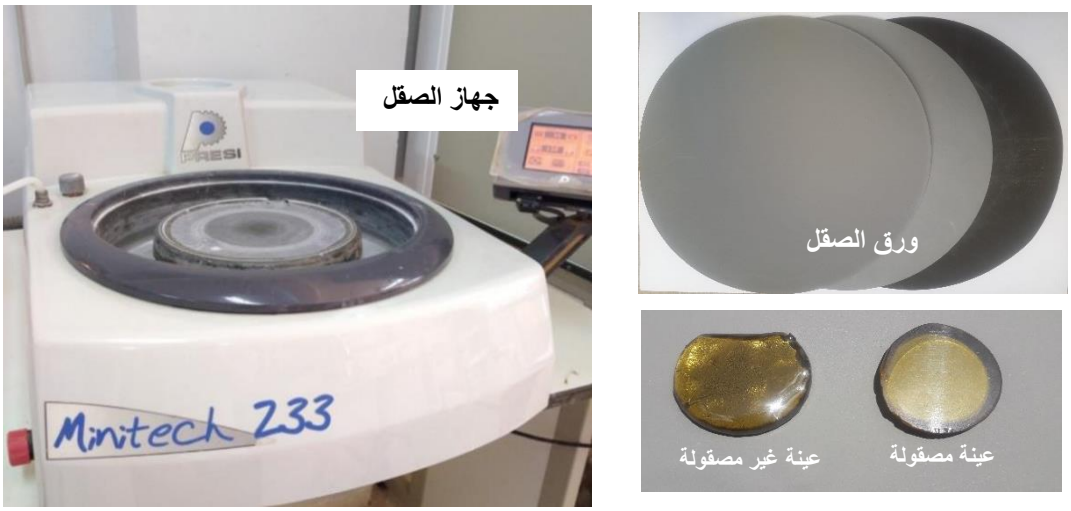
الشكل II.3: الادوات المستعملة اثناء عملية التلدين

II .2. 4 عملية الصقل :

لضمان دقة القياسات البصرية والميكانيكية، يجب أن تكون العينات مصقولة، ملساء ومتوازية السطحين.

تم صقل جميع العينات باستخدام أوراق كاشطة ذات درجات نعومة مختلفة (800 ، 1000، 1200- 4000) على قرص دوار مع سكب الماء تدريجيًا أثناء الصقل لتفادي ارتفاع درجة الحرارة.

يتم صقل العينات من الجهتين (العلوية والسفلية) إلى أن تصبح صافية ومتجانسة.



الشكل II.4: يمثل الادوات المستعملة في عملية الصقل

II.3 الطرق والتقنيات المستعملة في الدراسة :

II. 3. 1 الخصائص الحرارية :

تعد الخصائص الحرارية من المعايير الجوهرية لفهم سلوك المواد الزجاجية أثناء التسخين والتبريد، لاسيما ما يتعلق بظواهر التحول الزجاجي والتبلور. تسمح دراسة هذه الخصائص بتحديد مدى استقرار الزجاج حراريًا، مما يسهم في تطوير تطبيقاته في المجالات الصناعية والتكنولوجية التي تتطلب مقاومة للحرارة وتحكمًا في البنية الداخلية للمادة

II .3. 1. 1 التحليل الحراري بواسطة المسعر الحراري التفاضلي DSC :

يعتمد مبدأ المسح الحراري التفاضلي (Differential Scanning Calorimetry – DSC) على قياس كمية الحرارة المتبادلة بين العينة والمرجع أثناء تغير درجة الحرارة، بهدف الكشف عن التحولات الحرارية التي تطرأ على المادة [2]، مثل التحول الزجاجي(Tg) ، التبلور(Tc) ، أو الانصهار .(Tm) يُجرى هذا التحليل في جو مضبوط، إما خامل مثل غاز الأرغون لتفادي الأكسدة، أو مؤكسد كالأكسجين حسب نوع العينة، حيث تُقاس فروقات التدفق الحراري بين بوتقة العينة وبوتقة مرجعية فارغة [3] .

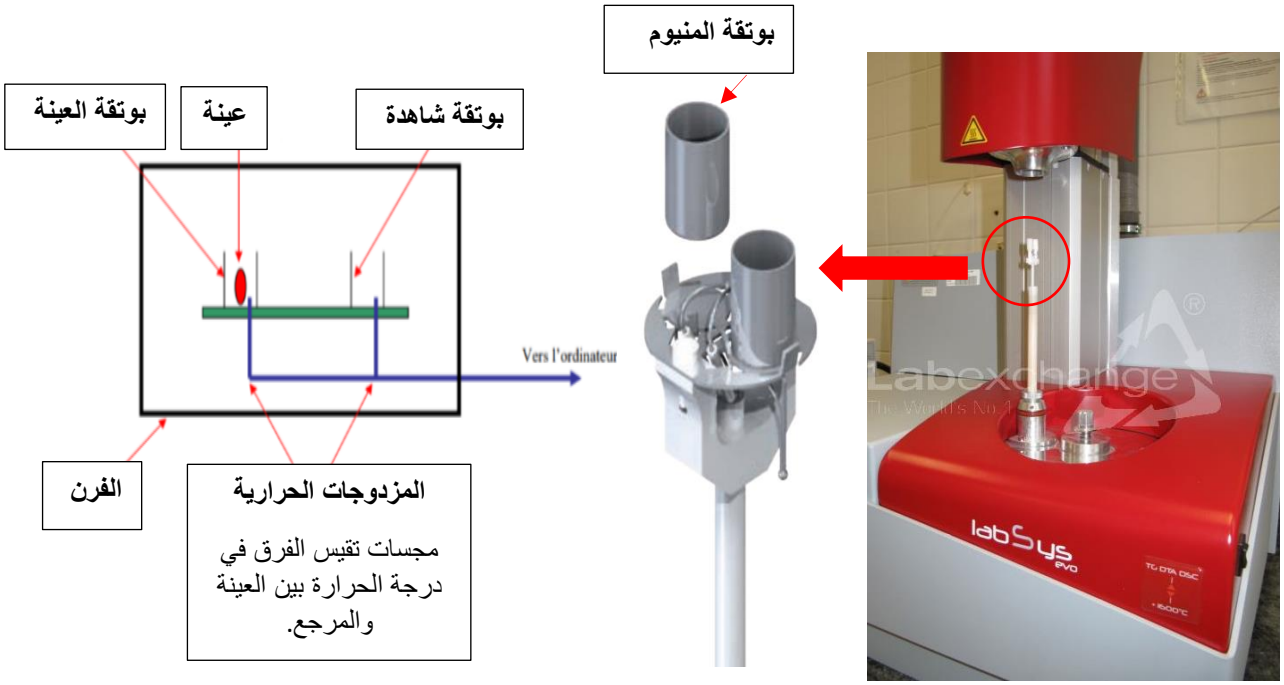
في هذا العمل، استُخدم جهاز DSC من شركة SETARAM الفرنسية، طراز LABSYS، ويتكوّن من وحدتين رئيسيتين: الأولى تضم الفرن، الميزان الحراري، ووحدة التحكم في درجة الحرارة، بينما تحتوي الثانية على جهاز الإلكتروني الذي يستقبل الإشارات المتعلقة بدرجة الحرارة، الكتلة، وتدفق الغاز ويتحكم بها بدقة

الشكل II.5 : جهاز التحليل الحراري التفاضلي

يتم أولًا وزن كمية من العينة تتراوح بين 20 و 50mg، ثم توضع في بوتقة من الألمنيوم في المقابل، تُحضّر بوتقة مرجعية فارغة من نفس النوع وتُستخدم كمرجع. يُمرر غاز الأرغون عبر الجهاز كغاز خامل

لعزل العينة عن الوسط الخارجي ومنع أكسدتها. بعد تثبيت البوتقتين داخل الجهاز، تُبرمج عملية التسخين بمعدل 10°C/min ضمن مجال حراري يتراوح غالبًا بين 20 و 500°C ، حسب طبيعة العينة.

يُدخل المستخدم المعلومات المطلوبة عبر برنامج الجهاز، مثل درجة حرارة البداية والنهاية، نوع الغاز المستخدم، اسم العينة ووزنها، ليتم بعدها تشغيل التحليل وتتبع المنحنيات الناتجة التي تظهر تغير التدفق الحراري بدلالة درجة الحرارة والزمن [4] .



الشكل II.6: تمثل مبدا عمل جهاز التحليل الحراري التفاضلي

نتيجة تجربة DSC تتمثل عادة في منحنى يُظهر تغير تدفق الحرارة بدلالة درجة الحرارة أو الزمن، وتختلف دلالة القمم حسب تقنية الجهاز المستعملة؛ حيث يمكن أن تُمثَّل التفاعلات الطاردة للحرارة بقمة موجبة (إلى الأعلى) أو سالبة (إلى الأسفل)، وهذا حسب النظام المرجعي المعتمد في الجهاز المستخدم [3]

يسمح المنحنى التفاضلي باستخراج عدة معطيات حرارية أساسية تخص المادة المدروسة، أهمها:

- التحولات الطورية

- درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg)
- درجة بداية التبلور (Tx)
- درجة حرارة التبلور عند الذروة (Tp)
- درجة حرارة الانصهار (Tf)

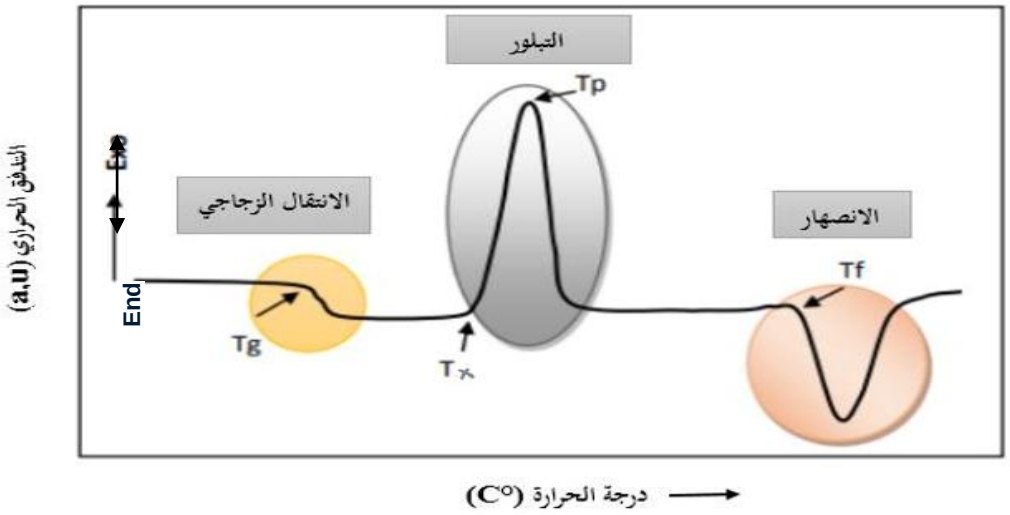
يُعد الانتقال الزجاجي Tg من أهم التحولات الحرارية في المواد الزجاجية، حيث يمثل درجة الحرارة التي تبدأ عندها المادة الزجاجية بفقدان صلابتها تدريجيًا وتتحول من حالة صلبة هشة إلى حالة لزجة .يُحدد Tg انطلاقًا من تقاطع مماسين مع نقطة الانعطاف في المنحنى، وهي عتبة يعتبر عندها الزجاج في حالة صلبة غير متبلورة [5.6] .

بعد تجاوز Tg ، تبدأ اللزوجة في الانخفاض، مما يسمح بزيادة حركية الذرات والجزيئات داخل الشبكة الزجاجية، فتتهيأ الظروف لبدء التبلور عند درجة حرارة Tx، حيث تظهر ذروة التبلور Tp، نتيجة لتبلور الطور غير المتبلور. يمكن بعد ذلك تحديد مؤشر الاستقرار الحراري للزجاج باستخدام الفرق بين Tx وTg

$$\Delta T = \mathrm{T}_x - \mathrm{T}_g \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots 1 - II$$

وهو معيار يُستخدم لقياس مقاومة الزجاج للتبلور، فكلما زادت ΔT ، زادت الاستقرارية الحرارية للزجاج

عند الاستمرار في التسخين، تصل العينة إلى درجة حرارة الانصهار Tf ، حيث يحدث تحول من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، وتتميز هذه المرحلة بامتصاص كمية كبيرة من الحرارة دون ارتفاع كبير في درجة الحرارة، وهو ما يظهر في المنحنى كقمة أو هضبة مميزة. يُشير هذا إلى تحرر البنية الزجاجية من ترتيبها، وتحوّلها إلى طور منصهر يمكن تشكيله بسهولة [7].



الشكل II.7: يمثل منحنى التحليل الحراري التفاضلي

II.3. 2 الخصائص الميكانيكية :

II.3. 1.2 الكتلة الحجمية :

تعرف الكتلة الحجمية (ρ) على أنها نسبة كتلة المادة إلى حجمها، وهي من الخصائص الفيزيائية المهمة التي تُستخدم لحساب خصائص أخرى للمادة، مثل الخصائص المرنة . إلا أنه يمكن تحديدها بطريقة غير مباشرة، وأشهر هذه الطرق هي تقنية دافعة أرخميدس، المعتمدة على مبدأ أرخميدس الذي ينص على أن: الجسم المغمور كليًا أو جزئيًا في سائل يفقد من وزنه مقدار وزن السائل المزاح".

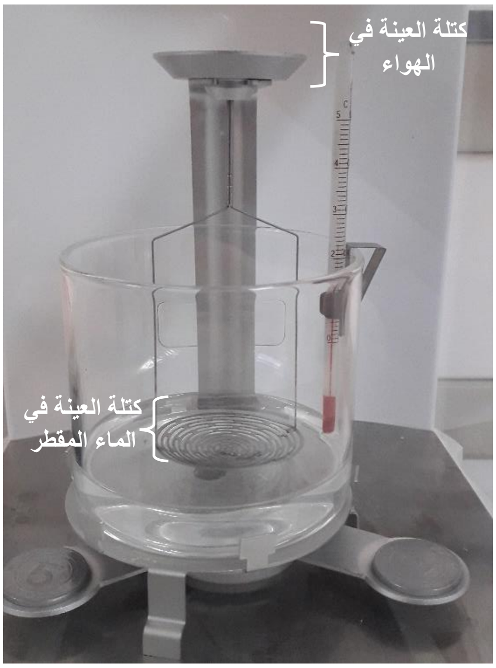
لتطبيق هذه الطريقة، يتم أولًا وزن العينة في الهواء (m_{air})، ثم يتم وزنها وهي مغمورة في الماء المقطر (m_{eau}). عندها تُحسب الكثافة من العلاقة التالية [8] :

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{(m_{air} \times \rho_{eau})}{(m_{air} - m_{eau})} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 2 - II$$

حيث:

- m_{air} : كتلة العينة في الهواء
- m_{eau} : كتلة العينة في الماء المقطر
- ρ_{eau} : كثافة الماء المقطر عادة تُعتبر $1,000\ g/cm^3$ عند $25\ °C$

يُستخدم لهذه التجارب ميزان دقيق من نوع OHAUS في مخبر LPPNM بجامعة بسكرة، لتوفير دقة عالية في قياس الكتل.



الشكل II.8:صورة لجهاز قياس الكثافة

يُعرّف الحجم المولي (V_m) بأنه الحجم الذي يشغله مول واحد من مكونات الزجاج. ويمكن حسابه باستخدام الكتلة الحجمية والكتلة المولية للعينة من العلاقة [9] :

$$V_m = \frac{M}{\rho} \cdots\cdots\cdots 3-II$$

حيث:

- M : الكتلة المولية للزجاج (g/mol)
- ρ : الكثافة (g/cm^3)
- V_m :الحجم المولي (cm^3/mol)

II. . 3. 2.2 اختبارات الموجات فوق صوتية :

بعد تحديد الكتلة الحجمية والحجم المولي للعينات، يتم الانتقال إلى دراسة الخواص الميكانيكية للزجاج، والتي تُعد من أهم مؤشرات مقاومة المواد. من بين أكثر التقنيات فعالية في هذا المجال، نذكر تقنية الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Testing) ، التي تُستخدم لقياس الخصائص المرنة وكذا للكشف عن العيوب الداخلية في المواد الصلبة.

تعتمد هذه التقنية على مبدأ نبض– صدى ، حيث تُصدر محولات طاقة كهروإجهادية نبضات ميكانيكية عالية التردد في حدود MHz ، والتي تنتقل على شكل حزمة ضيقة داخل العينة. في حال وجود أي خلل أو عيب داخلي، تنعكس الموجات نحو المحول وتُعالج الإشارة المستقبلة لتُعرض على الشاشة.

لقياس الخصائص المرنة، نركّز على تحديد سرعتي انتشار الموجتين الصوتيتين:

- الموجة الطولية(V_L)
- الموجة العرضية(V_T)

ويتم ذلك من خلال قياس الزمن الذي تستغرقه الموجة للذهاب والإياب بين سطحين متقابلين من العينة الزمن τ ، باستخدام العلاقة التالية [10] :

$$V = \frac{2e}{\tau} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 4 - II$$

أين:

- V : سرعة الموجة (طولية أو عرضية)
- e : سُمك العينة
- τ : الزمن بين صدَّيَيْنْ متتالِيَين

بمجرد تحديد سرعتي الموجتين الطولية (VL) والعرضية(VT) ، ومعرفة الكتلة الحجمية العينة من القياسات السابقة، يمكن حساب المعاملات المرنة الأساسية للزجاج. تُستعمل المعادلات التالية لاستخراج كل من:

معامل القص(G)

$$G = \rho \cdot V_t^2 \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 5 - II$$

معامل طولي (L)

$$L = \rho \cdot V_l^2 \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 6 - II$$

نسبة بواسون (ν)

$$\sigma = \frac{V_l^2 - V_t^2}{2(V_l^2 - V_t^2)} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 7 - II$$

معامل الحجم (K)

$$K = L - \frac{4}{3}G \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 8 - II$$

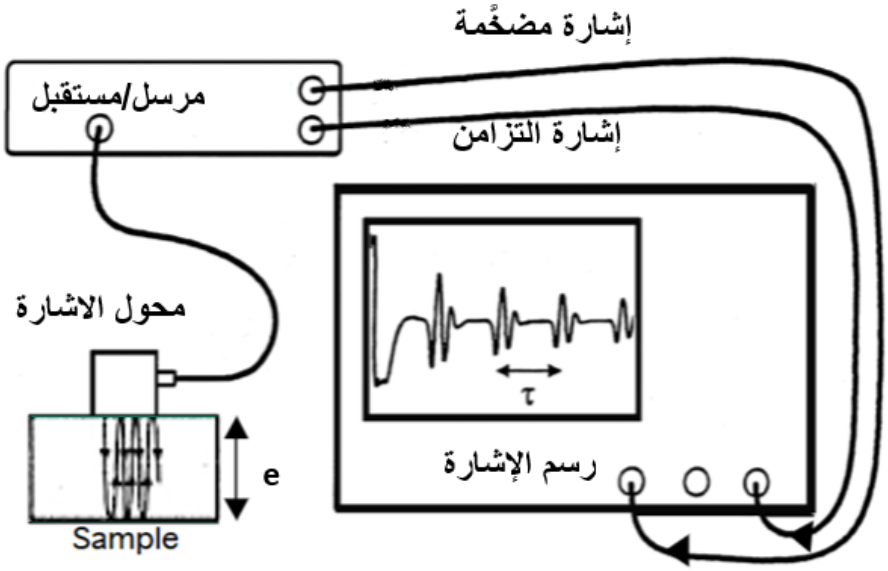
معامل يونغ (E)

$$E = 2G(1 + \sigma) \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 9 - II$$

مع العلم أن : وحدة جميع المعاملات تعطى GPa الا معامل بواسون بدون وحدة.

تمثّل هذه الثوابت معًا مقياسًا مباشرًا للصلابة الميكانيكية والمقاومة البنيوية للزجاج ضد التشوهات المختلفة (الشد، الانضغاط، القص). وتُستخدم لاحقًا لمقارنة تأثير تركيبات كيميائية مختلفة على الخواص الميكانيكية للزجاج، خصوصًا عند تطعيمه بعناصر أرضية نادرة كالساماريوم أو تغيير نسب الأكاسيد الأساسية مثل Sb_2O_3 و WO_3

الشكل II.9: صورة لجهاز قياس الموجات فوق صوتية



الشكل II.10: رسم توضيحي لمبدا عمل اشتغال جهاز قياس الموجات الفوق صوتية

II . 3. 3.2 صلادة فيكرز :

تُعدّ الصلادة خاصية ميكانيكية تعبّر عن مقاومة المادة للاختراق أو التشوّه الموضعي الدائم. ويُستخدم اختبار فيكرز بشكل شائع لتحديد صلادة المعادن، السيراميك، وكذلك الزجاج.

يعتمد هذا الاختبار على استخدام رأس ضاغط مصنوع من **الماس** على شكل هرم رباعي الأوجه قاعدته مربعة، وتشكل الزاوية بين وجهين متقابلين منه 136°. يُطبّق هذا الرأس على سطح العينة بقوة معينة (F) لمدة زمنية محددة (عادةً 10 ثوانٍ)، ثم تُقاس آثار البصمة الناتجة .

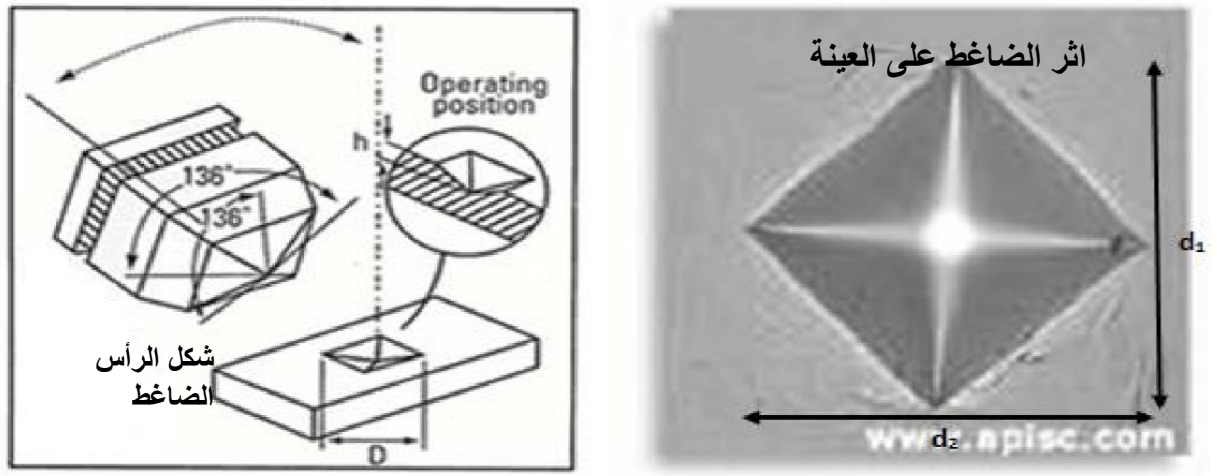
الشكل II.11: صورة لجهاز قياس الصلادة

يكون شكل البصمة عادة مربعًا مقلوبًا، ويتم قياس قطري البصمة d1 و d2 لحساب المتوسط d، ومنه يتم حساب عدد صلادة فيكرز حسب العلاقة التالية [11–12] :

$$Hv = \frac{F}{S} = \frac{2F\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = \frac{F \cdot 1{,}8544}{d^2} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 10 - II$$

أين:

- Hv : صلادة فيكرز [بدون وحدة]
- F : الحمولة المطبّقة [N]
- d^2 :متوسط قطري البصمة [mm]
- S : مساحة الأثر الناتج عن الرأس الضاغط [mm²]
- الزاوية العلوية لرأس الماسح $\theta=136°$



الشكل II.12: صورة لشكل الرأس الضاغط و اثره على سطح العينة

II. 3. 3 الخصائص البصرية :

II . 3. 3 .1 الاشعة فوق البنفسجية :

تُعد مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis Spectroscopy) من التقنيات الأساسية المستخدمة لدراسة الخصائص البصرية للمواد [13] ، لا سيما الامتصاص والنفاذية. تعتمد هذه التقنية على امتصاص المادة للإشعاع الكهرومغناطيسي ضمن المجال الطيفي الممتد من 200 إلى 800 nm ، أي من نطاق الأشعة فوق البنفسجية (200–350 nm) إلى النطاق المرئي(350–800 nm) .

عندما تمتص العينة الضوء في هذا المجال [14] ، تتسبب الطاقة الممتصة في إثارة الإلكترونات من مستوى طاقة منخفض (الحالة الأساسية) إلى مستوى طاقة أعلى (الحالة المثارة)، وهو ما يُعرف بالإثارة الإلكترونية، ويُعبر عن طاقة الفوتون الممتص بالعلاقة [15] :

$$E = h\,\upsilon \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots 11 - II$$

أين:

- E طاقة الفوتون
- h ثابت بلانك
- υ تردد الإشعاع

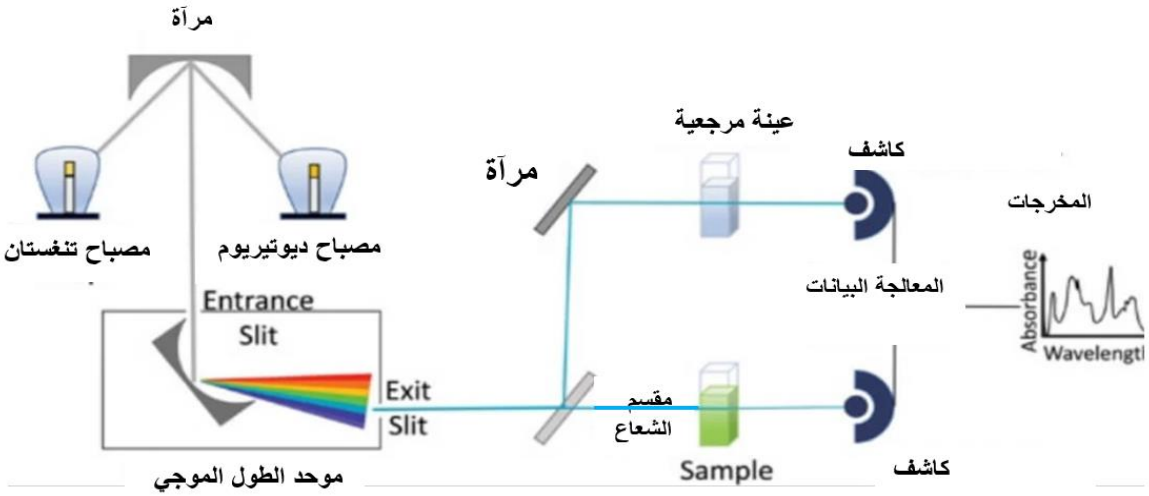
تظهر هذه التحولات تغيرات في الانتقالات الالكترونية داخل المادة مايسمح بدراسة عرض النطاق الممنوع

تتم القياسات باستخدام مطياف مزدوج الحزمة من نوع Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS ، والموجود بمخبر LPPNM بجامعة بسكرة،

الشكل II.13: صورة لمطياف نوع Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS

وتُجرى التحاليل عند درجة حرارة الغرفة .يعتمد الجهاز على مصدر ضوء مكوّن من مصباحي تنكستان وديوتيريوم لتغطية المجال الطيفي كاملاً [16] .تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي (Monochromator) للحصول على أطوال موجية دقيقة، ثم تُقسَم الحزمة بواسطة مرآة نصف عاكسة إلى شعاعين: أحدهما يمر عبر العينة والآخر عبر مرجع (عادة زجاج نقي)، ثم يتجه الشعاعان نحو كاشف ضوئي يقوم بقياس الفرق في النفاذية أو الامتصاص بين العينة والمرجع، مما يسمح برسم منحنى الامتصاص أو النفاذية بدلالة الطول الموجي.

[17–18]



الشكل II.14: صورة لمبدا عمل مطياف UV/VIS

II. 3. 3 .2 مطياف الاشعة ماتحت الحمراء :

تعتبر هذه التقنية من التقنيات التي تمكننا من معرفة بنية المادة المراد دراستها، دون التأثير على خصائصها،

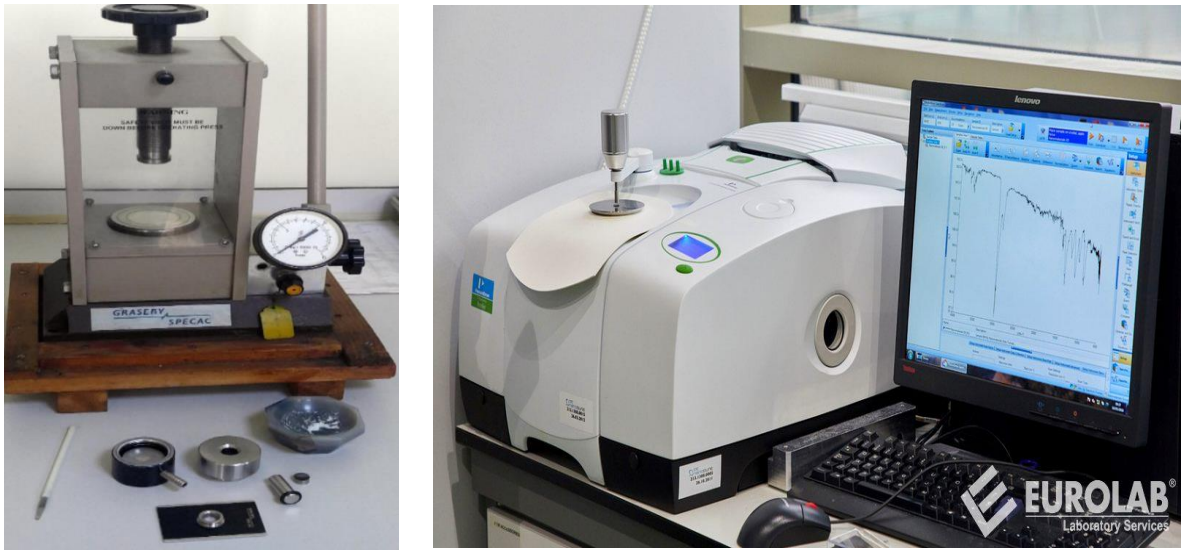
تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الاجسام والجزيئات الساخنة وإن طاقة الموجات تحت الحمراء عند امتصاصها من قبل الأجسام، تظهر على شكل حرارة الن هذه الطاقة تثير ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم إلى ارتفاع درجة الحرارة،

وتأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة والتي Microwave يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية و الدورانية للجزيئات معا، وتنقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية : [19]

الاشعة تحت الحمراء القريبة Near –IR وتتراوح ما بين($12000-4000\ cm^{-1}$)

الاشعة تحت الحمراء Mid – IR وتتراوح ما بين ($4000-200\ cm^{-1}$)

الاشعة تحت الحمراء البعيدة Fir– IR وتتراوح ما بين ($200-10\ cm^{-1}$)

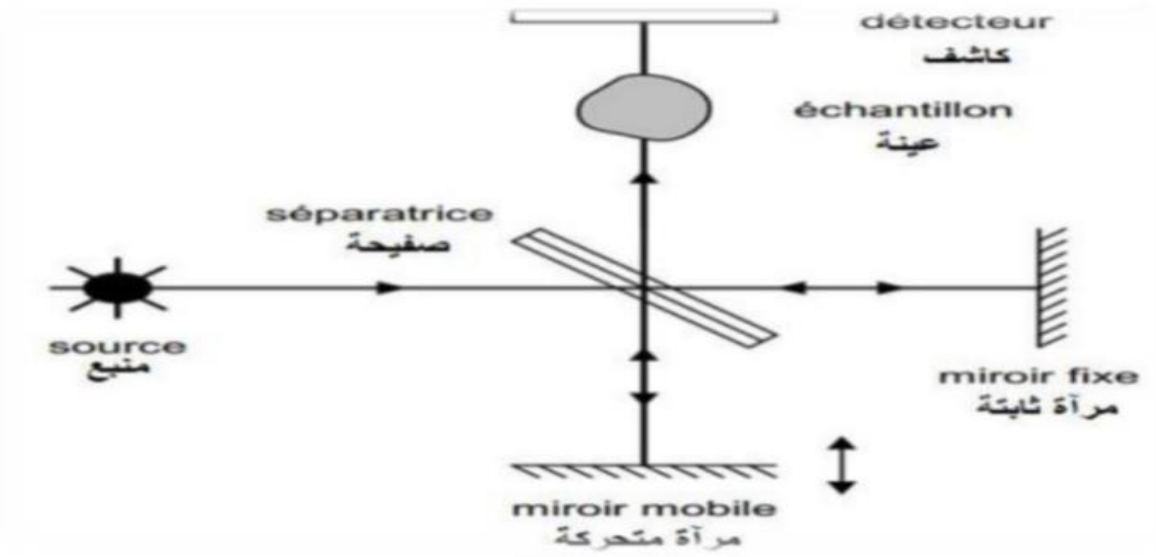


الشكل II.15: (a) صورة لجهاز FTIR (b) صورة لادوات المستعملة لتحضير العينة

يعتمد مبدأ عمل تقنية FTIR على دراسة الحركات الاهتزازية والدورانية للجزيئات، حيث تكون الطاقة الكلية للجزيء في حالة حركة مكمّمة(quantifiée) ، أي لا يمكنها التغير إلا بخطوات محددة. وعند تسليط أشعة تحت الحمراء على العينة، تمتص الجزيئات الفوتونات فقط إذا كانت طاقة الفوتون مساوية لفارق الطاقة بين حالتين اهتزازيتين، مع شرط حدوث تغير في العزم الكهربائي ثنائي القطب للجزيء خلال الاهتزاز.

كل نمط اهتزازي يمثّل حركة مميزة لجزيء معين (مثل التمدد، الانثناء...)، ويظهر على شكل حزمة امتصاص في الطيف عند عدد موجي معين، مما يتيح استخدام هذا الطيف كبصمة "fingerprint" لتحديد البنية الكيميائية [20].

تسمح هذه التقنية بفحص تفاعل الأشعة تحت الحمراء مع المادة بدقة، وكشف الخصائص الفيزيائية والكيميائية من خلال تمثيل عدد موجي مقابل شدة الامتصاص، وتحليل الحزم الناتجة يساهم في التعرف على نوع الروابط، المجموعات الوظيفية وحتى تغيرات في البيئة الكيميائية للذرات.



الشكل II.16: مبدا عمل جهاز FTIR

II . 3. 3 .3 مطياف الطيف الضوئي Photoluminescence :

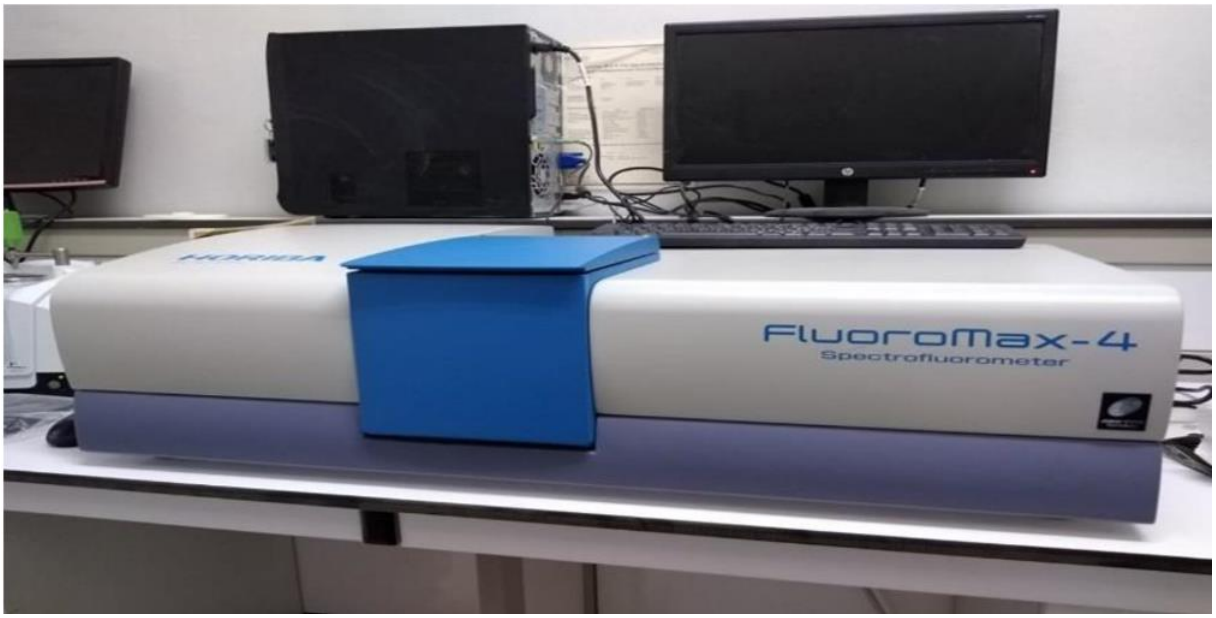
تُعد تقنية التحليل الطيفي للفلورة (Spectrofluorometry) أحد أنواع التحليل الطيفي الكهرومغناطيسي، ويعتمد مبدأ عملها على قانون كيرتشوف الثالث للأطياف، حيث تُستخدم لقياس وتسجيل الضوء المنبعث من العينات، ما يسمح بمراقبة تغير الإشارة (شدة الضوء المنبعث) بدلالة عدة متغيرات مثل الزمن، درجة الحرارة، التركيز أو الاستقطاب. وتتميز هذه التقنية بقدرتها على رصد كل من عمليات الامتصاص والانبعاث، مما يجعلها فعالة في دراسة التفاعلات الجزيئية.

عند تسليط حزمة ضوئية على العينة، يحدث امتصاص للطاقة (absorption) يؤدي إلى إثارة الإلكترونات (excitation) من الحالة المستقرة إلى حالة مثارة. وبمجرد عودة هذه الإلكترونات إلى حالتها الأصلية، تنبعث الطاقة الممتصة على شكل إشعاع ضوئي(fluorescence) ، يكون عادةً أقل طاقة وأطول طول موجي من الشعاع الممتص. وتُستخدم هذه الظاهرة لقياس طيف الانبعاث (emission spectrum) من خلال تثبيت طول موجة الإثارة وتسجيل الضوء المنبعث، أو بالعكس، عبر تسجيل طيف الإثارة (excitation spectrum) بتغيير طول موجة الإثارة وتَتَبُع شدة الانبعاث عند طول موجي ثابت.[22]

يعتمد التحليل الطيفي للانبعاثات أيضًا على نوع الكاشف، مثل المضاعف الضوئي(photomultiplier) أو كاميرا CCD ، حيث تختلف الحساسية حسب مجال الطول الموجي المستخدم. وتُستخدم مرشحات ضوئية ومزدوجات أحادية اللون (monochromators) لفصل الأطوال الموجية بدقة. يتم تحفيز العينات غالبًا باستخدام ليزر أو مصباح زينون (Xe) ذو طيف انبعاث مستمر، وتُحلل الإشارات باستعمال كاشف من نوع EMI 9789.

تمت القياسات الطيفية للانبعاث والإثارة إضافة إلى قياسات مدة العمر (lifetime) باستعمال جهاز *Spectrofluorometer* من نوع *Fluoromax 4P* التابع لشركة *HORIBA Yvon*، المتوفر في مخبر LPPNM بجامعة بسكرة. يغطي الجهاز مجال الإثارة بين200–750nm والانبعاث

من300–850 nm ، وقد تم إجراء جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة.



الشكل II.17: جهاز *Spectrofluorometer* من نوع *Fluoromax 4P*

المراجـــــــــــــــــع

مراجع اجنبية :

[1] 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

.[2] Thomas L. Differential scanning calorimetry of pharmaceuticals [Internet]. News-Medical; 2019 Feb 26 [cited 2025 May 24]. Available from: https://www.news-medical.net/life-sciences/Differential-Scanning-Calorimetry-of-Pharmaceuticals.aspx

[3] Gill P, Moghadam TT, Ranjbar B. Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience. *J Biomol Tech*. 2010 Dec;21(4):167–93. PMID: 21119929; PMCID: PMC2977967.

[4] Dietzel A. *Glastech Ber*. 1968;22(7):41.

[5] N. Ghribi, Synthèse, caractérisations structurale et mécanique de nouveaux matériaux tellurites pour des applications en optique non linéaire, 2015, Université de Limoges.

[6] M.Ç..Ersundu and A. Ersundu, Structure and crystallization kinetics of lithium

[7] C.A.Anegell ,The glass Cuvent opinion in solide state and Matériels science,1(1996)578585

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

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

[10] S. Mellaoui, " Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine", Mémoire de Mestre ,Université Med Khider – Biskra 2014

11] S. Mellaoui, " Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes d'antimoine", Mémoire de Mestre ,Université Med Khider – Biskra 2014 .

[12] H. Scholze, Le Verre : Nature, Structure et Propriété. 2éme édition ; Institut du Verre Paris.(1980) ,

[15] Ouannes K. Etude structurale et spectroscopique des verres d'antimoine dopés par les terres rares trivalents Er^{3+} [PhD thesis]. Biskra (Algérie): Université de Biskra; 2012.

[21]V. Mazet, Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raies, Université Henri Poicré(2005) ,

[22] Julien de Bonfis. Effts 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

مراجع عربية :

[13] مشري خ. دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المطعّمة باللانثانوم، مرسبة بتقنية الرذاذ للانحلال الحراري [ماجستير]. ورقلة (الجزائر): جامعة ورقلة؛ 2016.

[14] بن عمر س. دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعّم بالحديد ZnO المتوضع بتقنية رذاذ للانحلال الحراري [ماجستير]. ورقلة (الجزائر): جامعة ورقلة؛ 2016.

[16] خشانة كريمة. مقارنة بين عينة رمل تنمو فيها وردة رمال وعينة من الرمل لا تنمو فيها وردة رمال [ماجستير]. ورقلة (الجزائر): جامعة ورقلة؛ 2014

[18] مشري خ. دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المطعّمة باللانثانوم، مرسبة بتقنية الرذاذ للانحلال الحراري [ماجستير]. ورقلة (الجزائر): جامعة ورقلة؛ 2016.

[19] بن عمر س. دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك المطعّم بالحديد ZnO المتوضع بتقنية رذاذ للانحلال الحراري [ماجستير]. ورقلة (الجزائر): جامعة ورقلة؛ 2016.

[20] مشري خ. دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO المطعّمة باللانثانوم، مرسبة بتقنية الرذاذ للانحلال الحراري [ماجستير]. ورقلة (الجزائر): جامعة ورقلة؛ 2016.

الفصل الثالث : تحليل النتائج ومناقشتها

III.1 مقدمة

بعد شرح مفهوم الزجاج بشكل عام ومعرفة أنواعه مع التركيز على زجاج أكسيد الانتموان، وقابلية تطعيمه بالعناصر الترابية النادرة، ثم الانتقال إلى شرح كيفية تحضير العينات الزجاجية المدروسة 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 خصائصها في المجال الميكانيكي والبصري. ونظرا 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. 2 . 1 النظام الثلاثي للعينة المدروسة :

تم تعيين المناطق الزجاجية المراد دراستها في النظام الثلاثي الشكل المكون من

$(Sb_2O_3 - Li_2CO_3 - WO_3)$

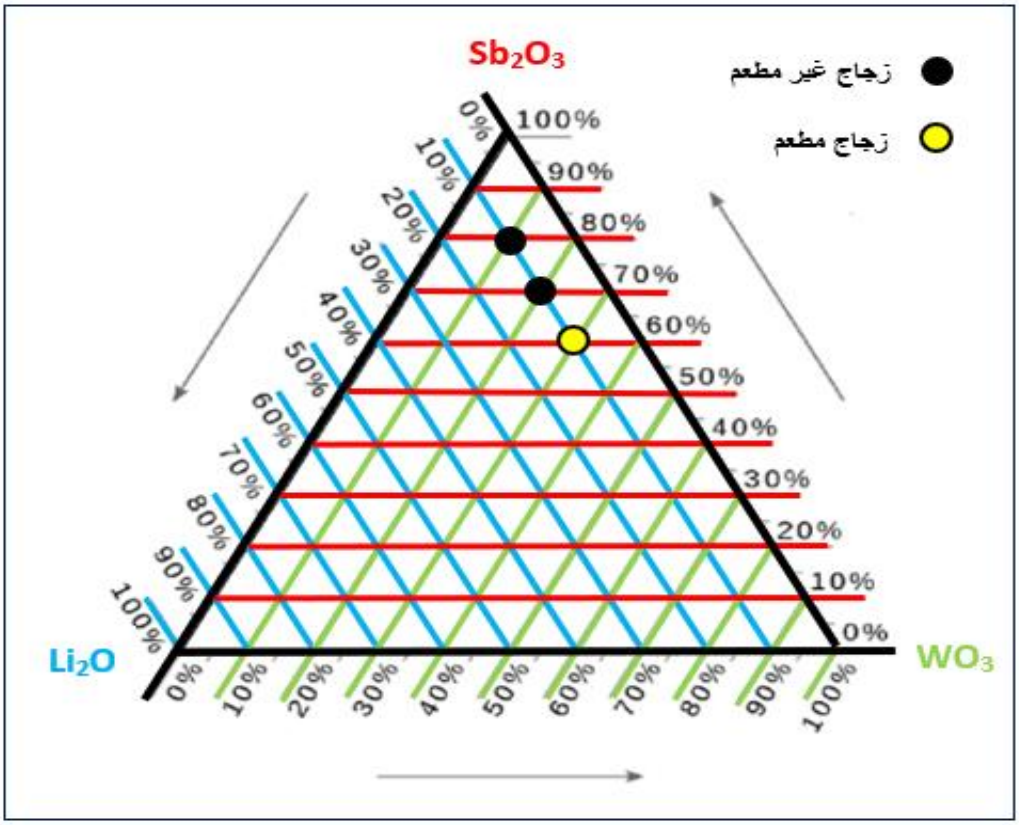
الجدول ادناه يلخص تركيبة العينات المحضرة بنسب مختلفة بالاضافة الى العينة المطعمة باكسيد الساماريوم

في هذا العمل، تم تثبيت نسبة أكسيد الليثيوم (Li_2O) في جميع التركيبات الزجاجية المحضّرة، بينما تم تغيير نسب كل من أكسيد التنكستان (WO_3) وأكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) . يعود هذا التثبيت إلى الدور البنيوي والوظيفي الذي يلعبه Li_2O كمعدّل للشبكة الزجاجية (Network Modifier) ، حيث يُساهم في كسر الروابط داخل البنية الزجاجية، مما يُحسّن من قابلية الانصهار ويُسهّل عملية التحضير .كما يسمح تثبيته بعزل تأثيره على خصائص الزجاج، مما يُمكِّن من دراسة تأثير التغير في نسب WO_3 و Sb_2O_3 بشكل أدق دون تداخل المتغيرات. [1]

هذا النهج متّبع على نطاق واسع في كيمياء الزجاج من أجل التحكم في المتغيرات وتحقيق توازن بين استقرار البنية الزجاجية وسهولة تشكيلها .دراسات عديدة أكدت أن زيادة محتوى Li_2O تؤثر على خصائص الزجاج مثل الكثافة، الحجم المولي، ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي، مما يؤكد أهمية التحكم في نسبته لتحقيق الخصائص المطلوبة في الزجاج النهائي .

الجدول III. 1: النسب المئوية لتراكيب العينات المدروسة .

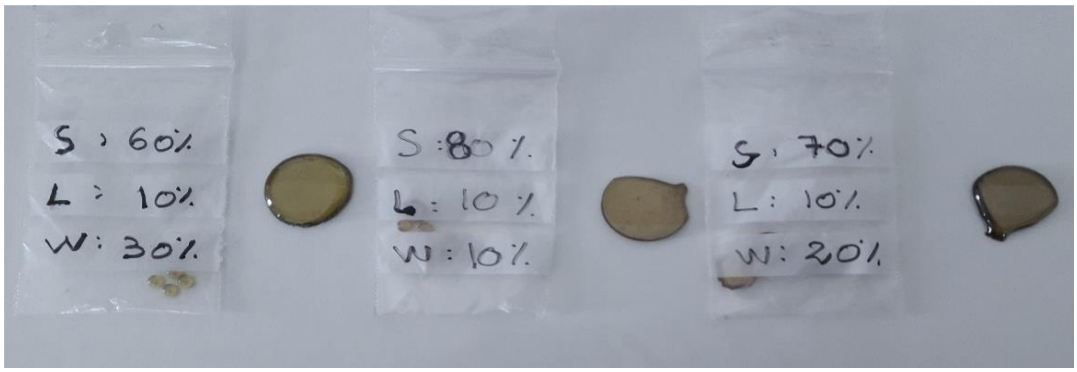
Sm_2O_3	WO_3	Li_2CO_3	Sb_2O_3	التركيبة / العينة
0%	10%	10%	80%	811SLW
0%	20%	10%	70%	712SLW
0%	30%	10%	60%	613SLW
0.25%	30%	10%	60%	613SLW–Sm



الشكل III.1: المجال الزجاجي النظام المدروس

III. 2 . 2 تحضير الزجاج :

تم تصنيع زجاج أكسيد الأنتيموان ،بالطريقة التقليدية (الصهر) في أنبوب من Pyrex، وذلك بعد خلط المركبان بالنسب المدونة أعلاه بعد ذلك يتم سكبه في صفيحة من النحاس موضوعة مسبقا في فرن تحت درجة حرارة Tg−20 ، أي 270 °C ثم نترك العينات الزجاجية في الفرن لمدة 6 ساعات في نفس درجة الحرارة السابقة ، وهذا من أجل القضاء على الإجهادات الداخلية التي تنتج عن اختلاف درجات الحرارة أثناء الصب . أخيرا نقوم بصقل العينات من كلتا الجهتين بأوراق كاشطة في آلة الصقل من اجل القياسات البصرية .الصورة اسفله تمثل شكل الحينات التي تم التحصل عليها



الشكل III .2: يمثل شكل العينات الزجاجية المحضرة ذات التركيبات

613SLW−712SLW−811SLW

III.3 النتائج والمناقشة :

III.3 .1 الخصائص الحرارية :

III.3. 1 .1التحليل الحراري التفاضلي :

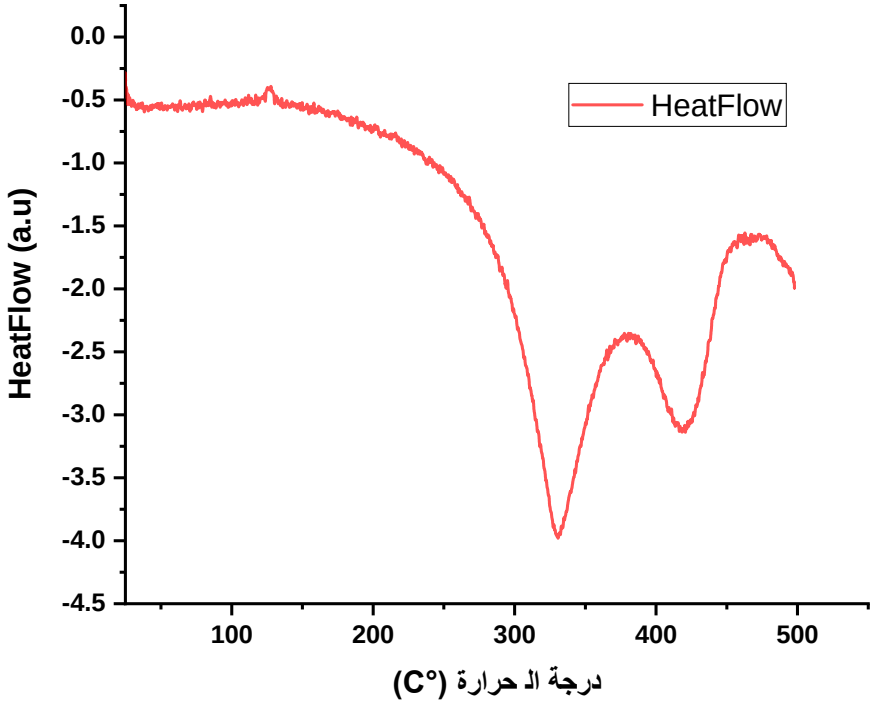
تم إجراء قياسات DSC لتحديد درجات الحرارة المميزة للعينة الزجاجية المطعمة ذات التركيب

$$60\%\ Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2Co_3 - 30\%\ WO_3 - 0.25\%\ Sm_2O_3$$

وهي: درجة حرارة الانتقال الزجاجي(Tg) ، درجة بداية التبلور (Tx) ، درجة حرارة قمة التبلور (Tp)

تم ذلك باستخدام تقنية المسح التفاضلي الماسح (DSC) ضمن المدى الحراري من درجة حرارة الغرفة إلى 500 °C ، بمعدل تسخين ثابت قدره 10 °C /دقيقة ، تحت جو خامل من غاز الأرجون.

قبل التحليل، تم طحن العينة لتكون بوزنة 32,3 mg ، ثم وُضعت في بوتقة من الألمنيوم وثُبّتت داخل الحامل المخصص لجهاز DSC , فتحصلنا على المنحنى المقابل :



الشكلIII.3: منحنى DSC للعينة الزجاجية 613SLW–Sm :

تم تسجيل الناتج التالية للعينة 613SLW–Sm :

درجة حرارة الانتقال الزجاجي: Tg =284 °C ±2°C

درجة حرارة بدأ التبلور : Tx = 427 °C ±2°C

درجة حرارة قمة التبلور : Tp =463 °C ±1°C

معامل الاستقرار : Δ T= Tx–Tg = 179 °C ±2°C

يُعتبر معامل الاستقرار الحراري (ΔT) مؤشرًا فيزيائيًا فعّالًا لقياس مدى مقاومة الزجاج للتبلور. فكلما كانت قيمة ΔT أكبر، كلما دلّ ذلك على أن المادة الزجاجية أكثر استقرارًا حراريًا وأقلّ ميلاً لفقدان بنيتها غير المتبلورة عند التسخين.[2]

في العينة المدروسة، وُجد أن ΔT يتجاوز 100 °C ، وهي قيمة عالية نسبيًا تُشير إلى أن الشبكة الزجاجية تتمتع بقدرة كبيرة على مقاومة إعادة الترتيب البنيوي الذي يُؤدي إلى التبلور. هذا يدل على أن الزجاج يحتفظ بطبيعته غير المتبلورة حتى عند التعرض لدرجات حرارة مرتفعة، كما يُشير أيضًا إلى سهولة تشكيله ومرونة معالجته حراريًا، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات الصناعية التي تتطلب استقرارًا حراريًا عاليًا.

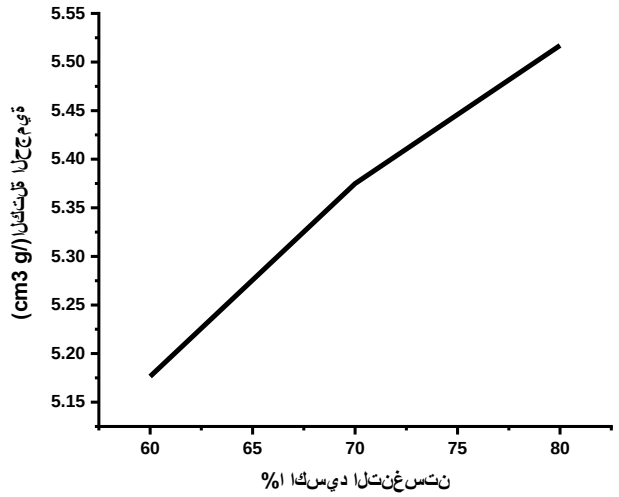
III . 3 .2 الخصائص الميكانيكية :

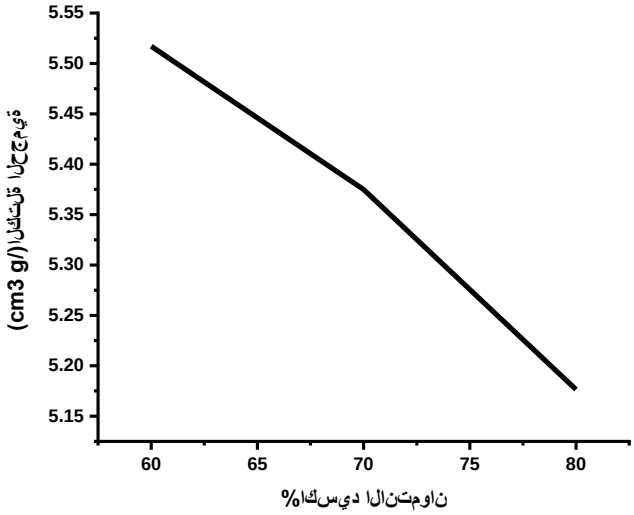
III. 3. 2 .1 الكتلة الحجمية :

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

العينة	الكتلة الحجمية (g/cm^3) $\pm 10^{-3}$ g/cm^3	الحجم المولي (V_M cm^3/mol) ± 0.0009 cm^3/mol
811SLW	5,17653	50,930
712SLW	5,37496	47,9543
613SLW	5,51703	45,6397

لجدول III.2 : قيم الكتلة الحجمية والحجم المولي للعينات الزجاجية





الشكل III .4 : منحنى تغيرات الكتلة الحجمية بدلالة النسب المضافة لكل من اكسيد التنكستان واكسيد الانتموان

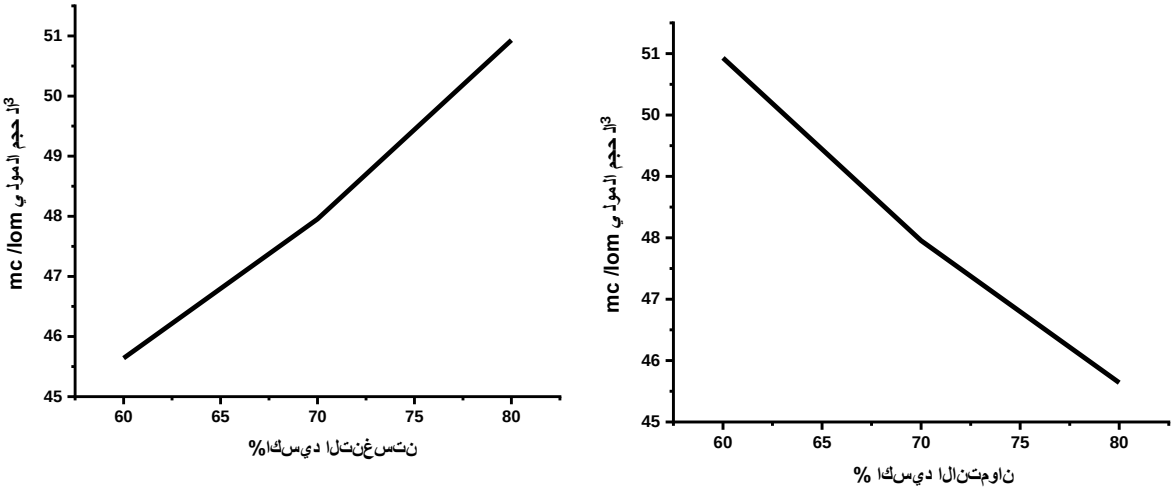
تُظهر نتائج الكتلة الحجمية أن قيمتها تزداد بزيادة نسبة أكسيد التنغستن (WO_3) ، وتنخفض مع ارتفاع محتوى أكسيد الأنتيموان(Sb_2O_3) ، مما يدل على التأثير المباشر لتركيبة الأكاسيد على الخواص الفيزيائية للزجاج. و يعود هذا السلوك إلى الكتلة الحجمية النوعية العالية والوزن الجزيئي الكبير لأكسيد التنكستان

($\sim 7.16\ g/cm^3$) والذي يساهم في ملء الفراغات البنيوية داخل الشبكة الزجاجية.

يحتوي WO_3 على وحدات بنيوية من نوع WO_4 و WO_6 تتميز بروابط بينها وبين الاكسجين [3]، مما يؤدي إلى تقليص المسافات البينية داخل الشبكة، ويزيد من تماسكها وتراصها [4] .هذا التراص البنيوي يُفسر أيضًا الانخفاض المسجل في الحجم المولي مع ارتفاع نسبة WO_3

في المقابل، يمتلك أكسيد الأنتيموان كثافة أقل، وهو ما يُفسر انخفاض الكتلة الحجمية النسبية في العينة SLW 811 التي تحتوي على أعلى محتوى منSb_2O_3 ، إضافة إلى ذلك، فإن انخفاض عدد الروابط القوية ضمن الشبكة الزجاجية، بالإضافة إلى اتساع المسافات بين الوحدات البنيوية يؤدي إلى زيادة الحجم المولي في هذه العينة .

مع زيادة محتوىWO_3 ، تُظهر العينات انخفاضًا في الحجم المولي ، مما يدل على إعادة تنظيم البنية الداخلية للزجاج نحو شبكة أكثر تراصًا، بروابط أقصر وأكثر قوة. هذا ينعكس في زيادة الكتلة الحجمية، حيث تصبح الشبكة أكثر مقاومة للاختراق الميكانيكي بفضل التشابك المحكم بين الذرات.[5]



الشكلIII .5: يمثل منحنيي تغيرات الحجم المولي بدلالة النسب المضافة لكل من اكسيد التنكستان واكسيد الانتموان

III. 3 .2 . 2 معاملات المرونة :

اجريت قياسات معاملات المرونة G , E , L , K بواسطة الموجات فوق صوتية باستخدام طريقة صدى – النبض . يعتمد المبدأ في هذه الطريقة على قياس سرعات الانتشار الطولي V_L و العرضي V_T لموجة فوق صوتية في المادة المدروسة (ترد تفاصيل وتعاريف الوحدات التي تمت دراستها في الفصل الثاني)

النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول التالي :

الجدول III .3: قيم معاملات المرونة المحسوبة

E GPa	K GPa	υ	L GPa	G GPa	V_T ± m/s	V_L m/s	التركيبة
31.08	12.48	0.085	31.58	14.32	1663.265	2469.696	811SLW
35.92	28.98	0.293	47.50	13.89	1607.407	2972.602	712SLW
41.02	22.76	0.200	45.56	17.10	1760.563	2873.563	613SLW

من خلال هذه النتائج تمكنا من ملاحظة مايلي

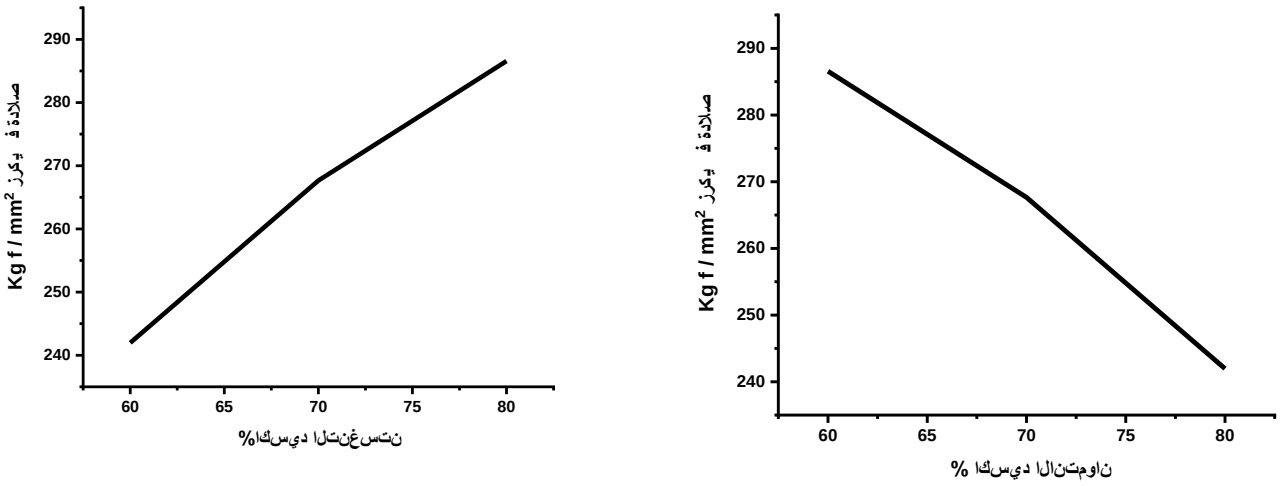
نلاحظ ان معاملات المرونة تتناسب طردا مع النسب الضافة من اكسيد التنكستان مايدل على ان الاكاسيد الثقيلة مثل WO_3 تعمل على تحسين الخصائص الميكانيكية للزجاج [7]

III. 3 .2. 3 صلادة فيكرز :

تُستخدم صلادة فيكرز كمعيار لتقييم مقاومة الزجاج للتشوه تحت تأثير الحمل. وهي تعكس بشكل غير مباشر درجة الترابط البنيوي داخل الشبكة الزجاجية، مما يجعلها أداة فعّالة لتحليل تأثير التغيرات التركيبية على الخصائص الميكانيكية للعينات. يظهر الجدول التالي النتائج التي تم التحصل عليها من قياس صلادة فيكر للعينات :

الجدول III.4 : قيم صلادة فيكرز للعينات المدروسة

Hv (Kg f / mm^2) ± 25 Kg f / mm^2	العينة
241,969	811SLW
267,655	712SLW
286,555	613SLW



الشكل III.6: يمثل منحنيي تغيرات صلادة فيكرز بدلالة النسب المضافة لكل من اكسيد الانتموان واكسيد التنغستن

من خلال قيم صلادة فيكرز (Vickers Hardness) المتحصّل عليها، يُلاحظ أن الزجاج المدروس يُصنَّف كمادة **طرية نسبيًا** مقارنة بزجاج السيليكا التقليدي(SiO_2) ، المعروف بصلادته العالية التي تتجاوز عادة HV 900 [6] .نظرًا لشبكته التساهمية القوية والمترابطة

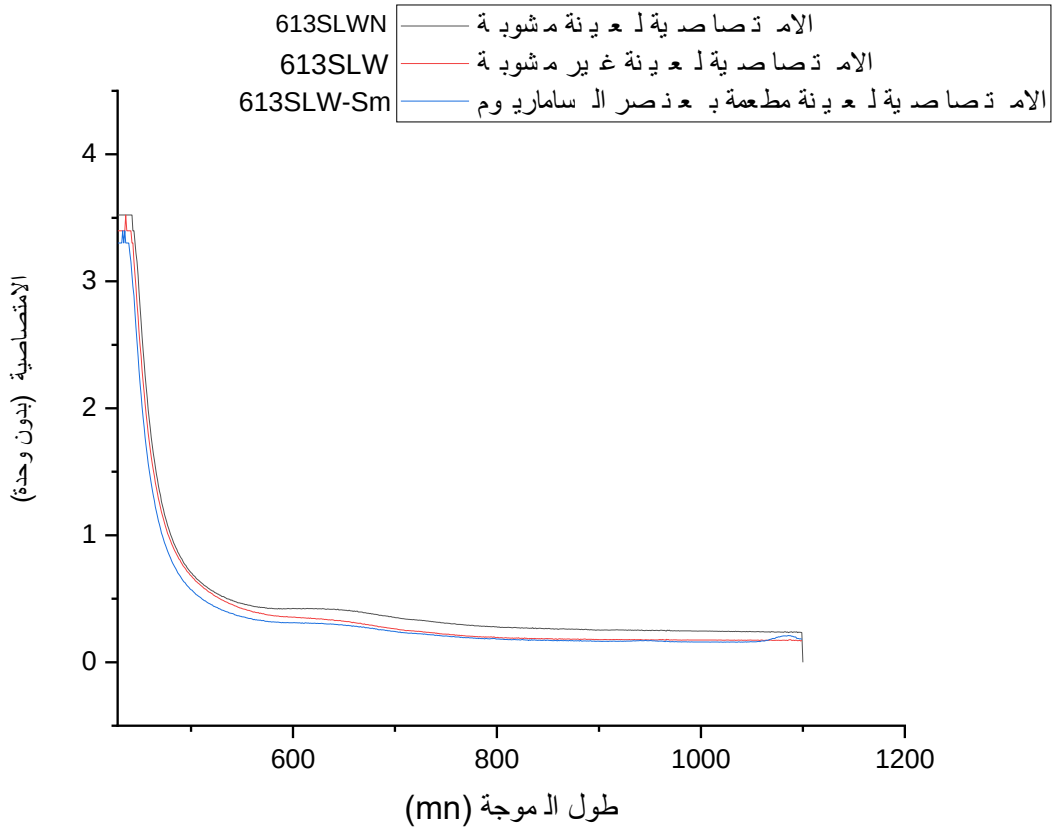
و كما يُلاحظ أن صلادة فيكرز تزداد بزيادة محتوى أكسيد التنغستن (WO_3) في التركيبة، مما يدل على أن هذا المكوّن يُساهم في تعزيز مقاومة السطح للاختراق الميكانيكي.

إضافة إلى ذلك، فإن تغيّر قيم الصلادة يتماشى بوضوح مع تغيّر معاملات المرونة مثل معامل يونغ ، معامل القص ، ومعامل الانضغاط ما يُشير إلى وجود علاقة ترابط بنيوية بين مقاومة المادة للاختراق ومقاومتها للتشوه الميكانيكي. هذا التوازي يرجع إلى أن كلتا الخاصيتين ترتبطان ارتباطًا وثيقًا بقوة الروابط وكثافة الشبكة الزجاجية [7]، وعليه فإن تحسين إحدى هاتين الخاصيتين غالبًا ما يُرافقه تحسّن في الأخرى، خصوصًا في الأنظمة الزجاجية غير المتبلورة.

3 .3 الخصائص البصرية :

III.3 .3 .1 التحليل الطيفي للاشعة فوق بنفسجية :

تم الحصول على منحنيات الامتصاصية المبينة في الشكل باستخدام مِطياف الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–Vis) انطلاقًا من قياسات النفاذية (Transmittance) ، لعينات يتراوح سمكها مابين 1 و2 mm .



الشكل III.7 :يمثل منحنيات الامتصاصية لعينة مطعمة واخرى خير مطعمة ذات نفس التركيبة التالية 613SLW و 613SLWSm0.25

تم تسجيل أطياف الامتصاصية في النطاق بين 200 و1100 نانومتر، حيث لوحظ أن جميع العينات تُظهر امتصاصًا واضحًا في النطاق فوق البنفسجي(UV) ، مما يشير إلى عدم شفافيتها لهذا النطاق الطيفي،

. لأجل تحديد الطول الموجي λg المرتبط بعرض النطاق الممنوع من خلال حساب معامل الامتصاصية باستعمال العلاقة التالية

$$\alpha = \frac{1}{x}\ln\left(\frac{T_{max}}{T}\right)$$

اما النطاق الممنوع فيتم تحديده عبر العلاقة الموالية : [7]

$$\boldsymbol{E_g = \frac{hc}{\lambda_g} = \frac{1{,}24}{\lambda_g}}$$

ومن خلال ما سبق تم التوصل للنتائج التالية :

العينة 613SLW تمتلك : Eg=2.59 ev و λg=477 nm

العينة 613SLWS0.25 تمتلك : Eg= 3.05 ev و λg=406 nm

تشير هذه النتائج إلى أن تطعيم الزجاج بأيونات الساماريوم الثلاثي أدى إلى زيادة ملحوظة في عرض النطاق الممنوع .هذه الزيادة تكون نتيجة للكتلة المولية الكبيرة التي يمتلكها اكسيد السماريوم

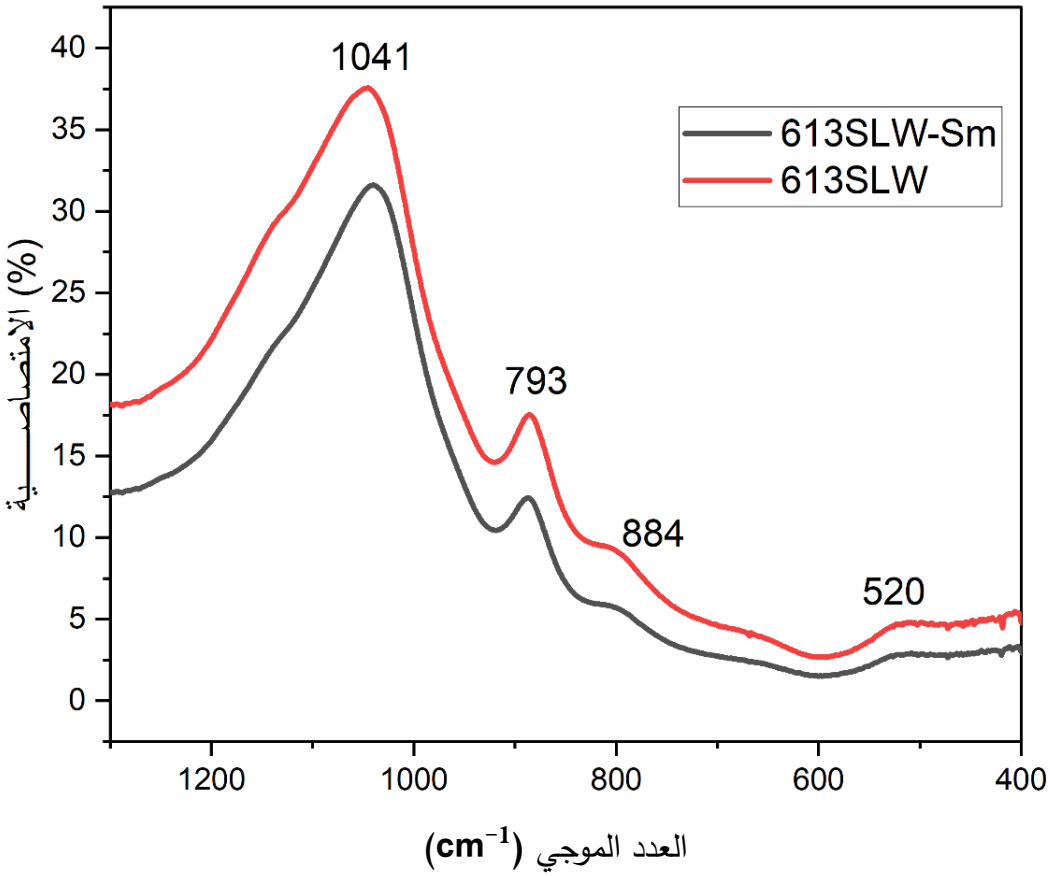
بالتالي، فإن التطعيم بـ Sm^{3+} ساهم في تعزيز الاستقرار الإلكتروني ورفع الكفاءة الطيفية للزجاج، مما يجعله مرشحًا لتطبيقات البصريات غير الخطية، والطلاءات الواقية منUV ، ومرشحات الأشعة.

III.3 .3 .2 مطيافية الاشعة تحت الحمراء :

تُعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) من التقنيات غير التدميرية الفعّالة في دراسة البنية التركيبية للمواد، حيث تُمكّن من تحديد الروابط الكيميائية والمجموعات الوظيفية دون التأثير على خصائص العينة.

تم إجراء القياسات في درجة حرارة الغرفة، ضمن المجال الطيفي الممتد من 400 إلى $1300\ cm^{-1}$، والذي يغطي منطقتي الأشعة تحت الحمراء القريبة والمتوسطة .

تم تحليل أطياف النفاذية لثلاثة عينات من الزجاج والتي يتراوح سمكها بين 1 و 2 mm , النتائج المتحصل عليها موضحة في الشكل التالي



الشكل III.9: منحنى تغيرات النفاذية بدلالة تغيرات العدد الموجي 613SLW-/613SLW-N 613SLW/Sm

الجدول III .5: يمثل الرابط الموافقة لكل قمة

العدد الموجي	الرابطة
1041	اهتزاز تمددي غير متماثل للرابطة W =O
884	اهتزاز تمددي متمال للرابطة *W–O–W* او اهتزاز انحنائي للرابطة *Sb–O*
793	اهتزاز تمددي متماثل للاكسجين رابط في *W–O–W*
520	اهتزاز انحنائي او تشوه للرابطة *Sb–O–Sb*

من خلال تحليل أطياف FTIR لعينة الزجاج المطعّمة بـ0.25 mol% منSm_2O_3 ، لم يُلاحظ ظهور قمم جديدة أو تغيّر واضح في مواقع القمم الموجودة مقارنة بالعينة غير المطعّمة. مما يدل على أن أكسيد الساماريوم لم يُحدث تغيّرات بنيوية كبيرة في المصفوفة الزجاجية، وهو ما يعود إلى تركيزه المنخفض وطبيعة Sm^{3+} كأيون داخل الشبكة الزجاجية بالتالي، فإن البنية تبقى تحت سيطرة المكونات الأساسية وهي Sb_2O_3وWO_3، حيث ظهرت قمم واضحة لروابط Sb–O و W–Oفي النطاق 400–1000 cm^{-1}. [8].

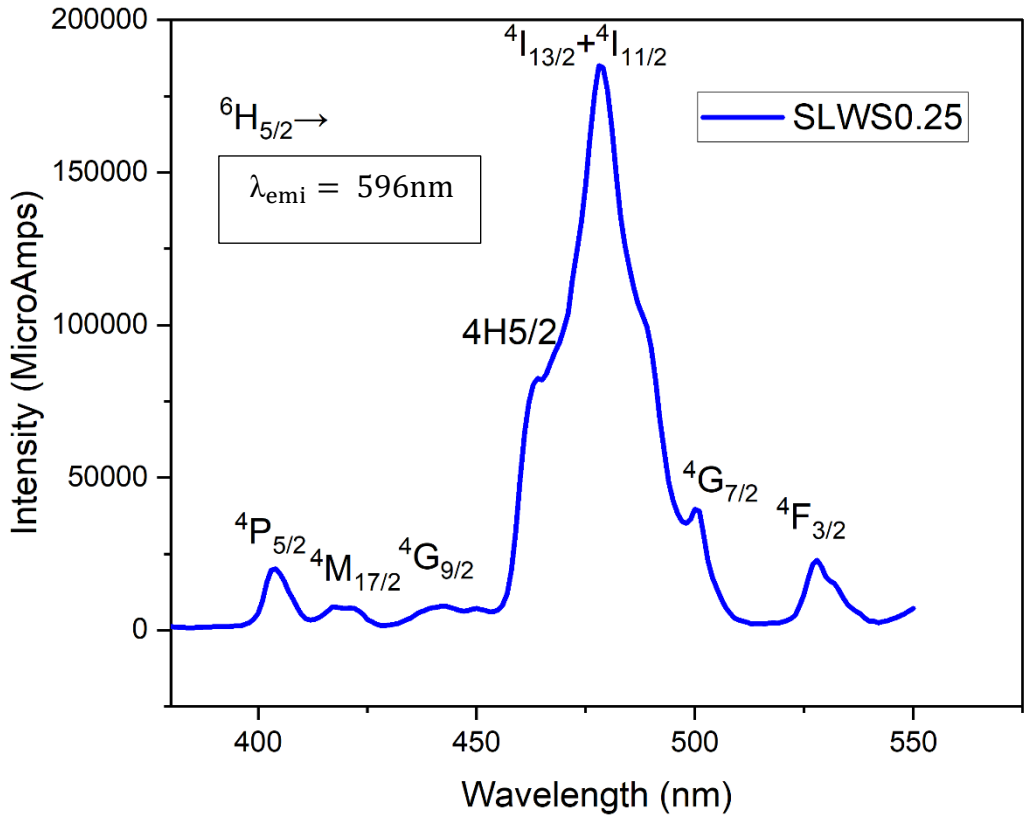
أي Sm^{3+} لا يُظهر تأثيرًا واضحًا في أطياف FTIR عند تركيزات منخفضة

III. 3. 3. 3 مطياف الطيف الضوئي Photoluminescence :

تم تسجيل اطياف الانبعاث والاثارة باستخدام مقياس الطيف الضوئي عند درجة حرارة الغرفة للعينة الزجاجية المطعمة ب Sm_2O_3

III 3. 3. 3 . 1 منحنى الإثارة :

تم اجراء قياسات طيف الاثارة عند $\lambda_{emi} = 596nm$ للعينة المطعمة باكسيد الساماريوم في المجال المحصور بين nm (300 −550) وتحصلى على المنحنى التالي



الشكل III . 10: منحنى طيف الاثارة للعينة الزجاجية

$60\%\ Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2Co_3 - 30\%\ Wo_3 - 0.25\%\ Sm_2O_3$

بعد اجراء القياسات , تمكنا من الحصول على أعلى إثارة مكثفة عند الطول الموجي 478 nm انطلاقا من الانبعاث عند $\lambda_{emi} = 596nm$,حيث أظهرت هذه الاطياف وجود خمس انتقالات مهمة للأيون Sm^{+3} انطلاقا من هذا الطيف يمكننا تحديد الانتقالات الالكترونية لكل طول موجة الموضح في الجدول التالي

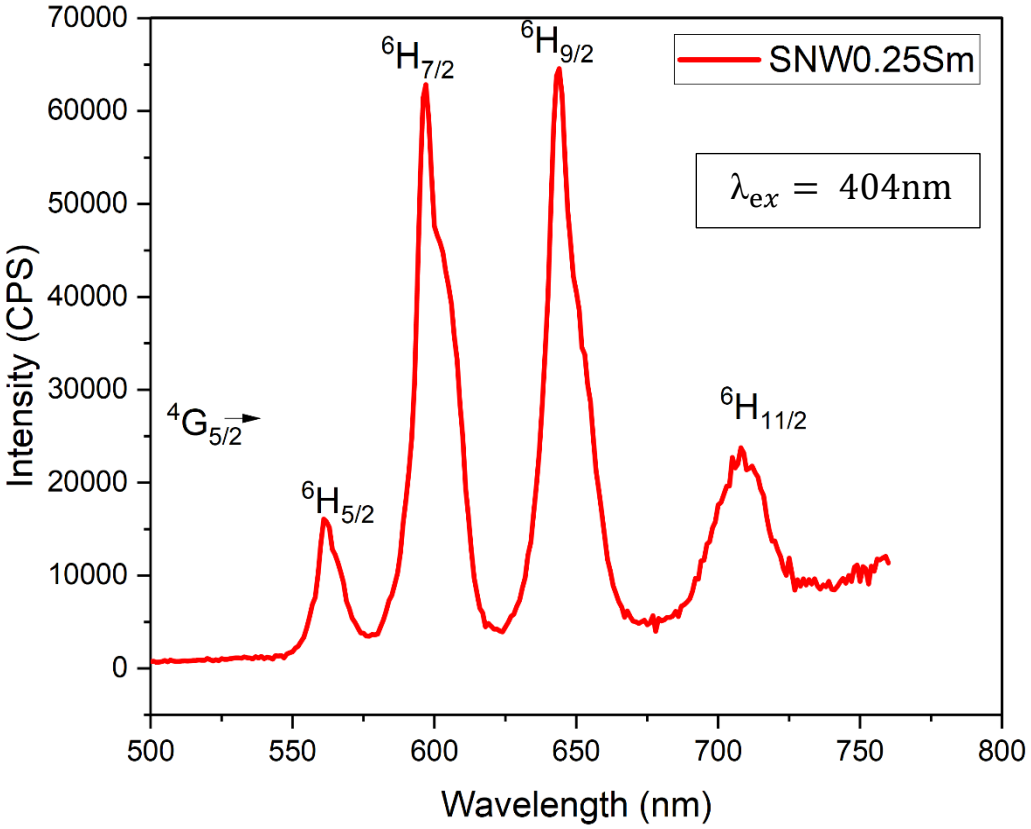
طول الموجة (nm)	الانتقال من $6H_{5/2}$
404	$^4P_{5/2}$
417	$^4M_{17/2}$
442	$^4G_{9/2}$
464	$^4H_{5/2}$
478	$^4I_{13/2}$ أو $^4I_{11/2}$
500	$^4G_{7/2}$
528	$^4F_{3/2}$

الجدول III . 6: الانتقالات والاطوال الموجية لاطياف الاثارة عند $\lambda_{emi} = 596nm$

من خلال منحنى الإثارة المسجّل عند $\lambda_{emi} = 596nm$ ، تم تحديد قمة رئيسية عند $\lambda_{ex} = 478$ nm ، والتي تمثل الانتقال الإلكتروني $^4I_{13/2}$ - $^4I_{11/2}$ $\rightarrow$ $6H_{5/2}$ مما يدل على أن هذا الطول هو الأنسب لإثارة Sm^{3+} [9−10]

III. 3 .3 .3 .1 منحنى الانبعاث :

تم اجراء قياسات طيف الانبعاث عند $\lambda_{ex} = 404$ nm للعينة المطعمة باكسيد الساماريوم في المجال المحصور بين nm (760− 410) وتحصلى على المنحنى التالي.



الشكل.III . 11: منحنى طيف الانبعاث للعينة الزجاجية

$$60\%\ Sb_2O_3 - 10\%\ Li_2Co_3 - 30\%\ Wo_3 - 0.25\%\ Sm_2O_3$$

بعد اجراء القياسات , تمكنا من الحصول على أعلى إنبعاث مكثف عند الطول الموجي 644 nm انطلاقا من الاثارة عند $\lambda_{ex} = 404nm$,حيث أظهرت هذه الاطياف وجود أربع انتقالات مهمة للأيون Sm^{+3} انطلاقا من هذا الطيف يمكننا تحديد الانتقالات الالكترونية لكل طول موجة الموضح في الجدول التالي

الجدول III .7 : الانتقالات والاطوال الموجية لاطياف الانبعاث عند λ_{ex}404nm

طول الموجة (nm)	الانتقال الى $^4G_{5/2}$
561	$^6H_{5/2}$
597	$^6H_{7/2}$
644	$^6H_{9/4}$
708	$^6H_{11/2}$

من خلال منحنى الانبعاث المسجّل عند $\lambda_{ex} = 404\text{nm}$ ، تم تحديد قمة رئيسية عند

$\lambda_{em} = 644\ \text{nm}$

والتي تمثل الانتقال الإلكتروني $6H_{9/4} \rightarrow 4G_{5/2}$ ، مما يدل على أن هذا الطول هو الأنسب لانبعاث Sm^{3+} في البنية الزجاجية المدروسة [8-9]

يُلاحظ أن طول موجة الانبعاث الرئيسي المسجل في طيف الانبعاث (644 نانومتر) يختلف عن طول موجة الانبعاث الذي تم تثبيته أثناء تسجيل طيف الإثارة (597 نانومتر).

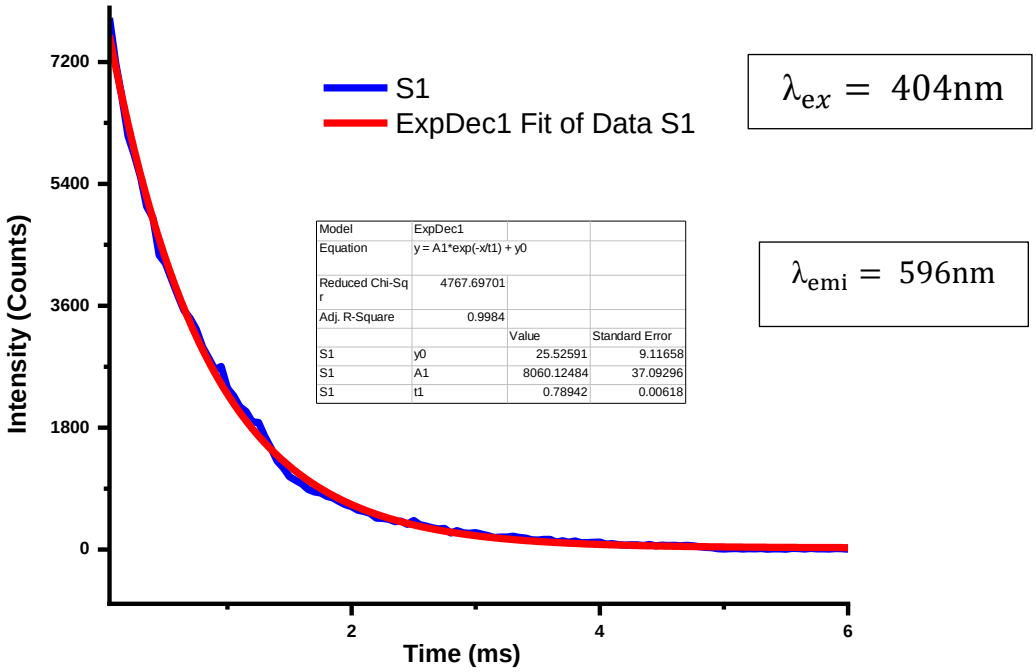
هذا الاختلاف لا يُعتبر خطأ تجريبياً، بل هو ظاهرة طبيعية ناتجة عن اختلاف طول موجة الإثارة المستعمل خلال كل تجربة، مما يؤدي إلى تنشيط انتقالات إلكترونية مختلفة داخل المادة.

في طيف الإثارة، تم تثبيت طول موجة الانبعاث عند 597 نانومتر للبحث عن أفضل طول موجة للإثارة، ووجد أن الإثارة المثلى تحدث عند 478 نانومتر.

بالمقابل، خلال تسجيل طيف الانبعاث، تم استعمال طول موجة إثارة مختلف (404 نانومتر)، مما أدى إلى تسجيل قمة انبعاث رئيسية عند 644 نانومتر بدلاً من 597 نانومتر. واعلى قمة 644 نانومتر التي توافق توافق اللون الاحمر – برتقالي

III. 3 .3. 3. 3 قياس مدة عمر الفلورة :

يمثل الشكل التالي منحنى مدة عمر انتقال زجاج اكسيد الانتموان ومنحنى التقريب الاسي المطعم بعنصر الساماريوم بنسبة 0,25 %



الشكل III . 12: يمثل التقريب الاسي لمنحنى مدة عمر الفلورة لعنصر الساماريوم

منحنى مدة العمر متناسب مع معادلة التناقص الاسي من الشكل :

$$y = A_1\, e^{-x/t_1} + y_0.$$

مدة العمر الفلورة التي تم الحصول عليها للعينة المدعمة بأيونات الساماريوم Sm^{3+} المقاس عند الاطوال الموجية $\lambda_{ex} = 404nm$ و $\lambda_{emi} = 596nm$ كانت بالتقريب تساوي 0.79 ميلي ثانية. هذه القيمة تعتبر جيدة بالنسبة لهذا النوع من المواد. عادةً، في الأنظمة الزجاجية المدعمة بالأيونات الأرضية النادرة مثل Sm^{3+} ، تتراوح مدة العمر بين مئات الميكروثواني وعدة ميلي ثوانٍ حسب طبيعة العينة وجودتها.
القيمة المحصل عليها تشير إلى أن معدلات الانتقالات غير المشعة داخل العينة منخفضة نسبيًا، مما يدل على قلة العيوب أو الشوائب البنيوية في الزجاج. وبالتالي، فإن هذه النتيجة تبين أن العينة تمتلك خصائص بصرية جيدة يمكن استغلالها في تطبيقات مختلفة مثل الليزر أو المواد المضيئة.

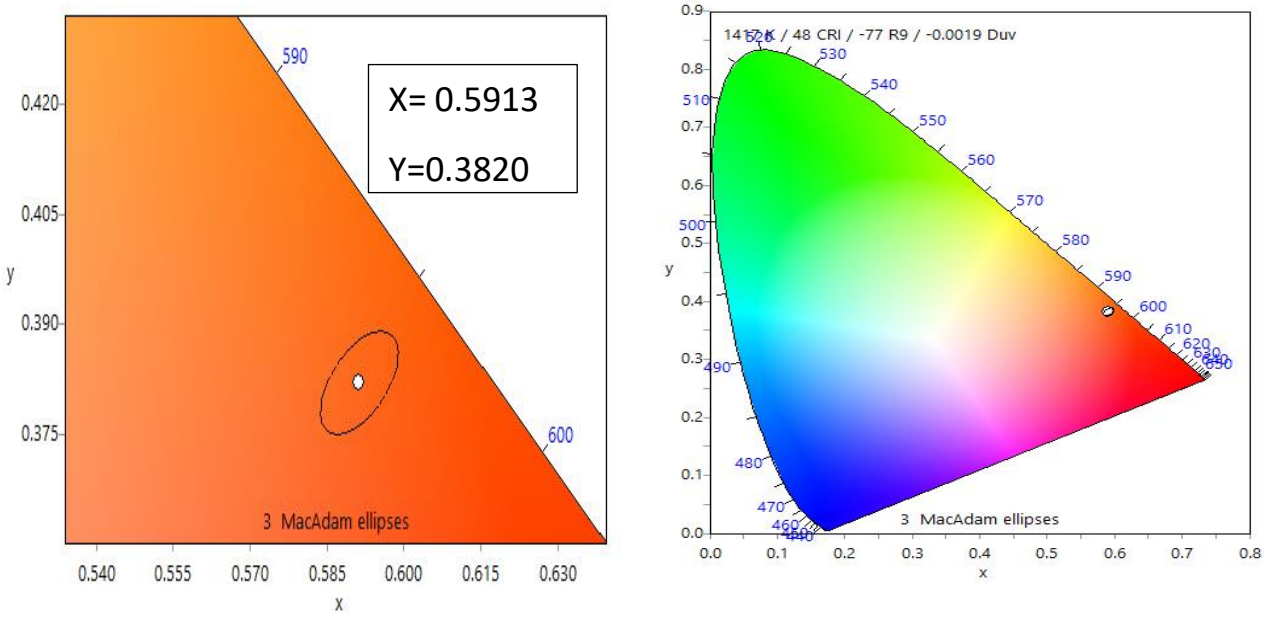
الجدول III.8 : اهم المعاملات المتحصل عليها

التركيبة	مدة العمر	نسبة الخطأ	الدقة
613SLW;Sm0.25	0,79	0.00618	0.9984

III. 3. 3. 3. 4 لون طيف الضوء :

من أجل فهم تأثير أيونات الساماريوم على خصائص الإشعاع واللون لزجاج اكسيد الانتموان تم استعمال طريقة CIE 1932 التي تُعدّ معيارًا عالميًا لتمثيل الألوان كما تُدرَك بصريًا من طرف الإنسان. هذه الطريقة

تعتمد على نظام الإحداثيات اللونية (x , y) وتسمح بتحديد موقع اللون على شكل الموضح اسفله بدقة، انطلاقًا من البيانات الطيفية لمنحنى الانبعاث .



الشكل III . 13: احداثيات المنطقة اللونية في نظام CIE 1932

تحليل العينة المطعّمة أيشير الى أن طيف الانبعاث عن 644 نانومتر يظهر لون برتقالي–أحمر حيث تم حساب درجة حرارة اللون (CCT) بـ حوالي K1417 ، كما أظهر مؤشر تجسيد اللون (CRI) قيمة 48، مما يدل على أن الضوء الناتج غير قادر على إظهار الألوان بدقة عالية مقارنة بالضوء الطبيعي.

هذه النتائج تؤكد أن تطعيم الزجاج بأيونات Sm^{3+} يُحدث تعديلاً واضحًا في سلوكه البصري واللوني، ما يجعله مرشحًا واعدًا في التطبيقات البصرية، خاصةً تلك التي تتطلب اللون برتقالي–أحمر .

المراجـــــــــــــــــع

[1]Mo-Sci Corporation. Using glass modifiers [Internet]. Rolla (MO): Mo-Sci; [cited 2025 May 16]. Available from: https://mo-sci.com/using-glass-modifiers/?utm_source=chatgpt.com

[2]Emery J. *Synthèse, caractérisations structurales et optiques de verres tellurites pour l'optique intégrée: étude du comportement sous champ électrique de verres riches en alcalins* [dissertation]. Limoges (France): Université de Limoges; 2021.

[3]Prasad, R.N.A.; Siva, B.V.; Neeraja, K.; Mohanq, N.K.; Rojas, J.I. Effect of modifier oxides on spectroscopic and optical properties of Pr^{3+}doped PbO-Ro_2O_3–WO_3–B_2O_3 glasses (with Ro_2O = Sb_2O_3, Al_2O_3, and Bi_2O_3). *J. Lumin.* **2021**, *230*, 117666.]

[4]Mundher, Mohamed, et al. "Investigation of Role of Tungsten Ions on Structural and Optical Properties of Sodium Borosilicate Germanate Glass for Optoelectronic Applications." Al-Azhar Bulletin of Science 34.3 (2023): 6.

[5]Prasad, R.N.A.; Siva, B.V.; Neeraja, K.; Mohanq, N.K.; Rojas, J.I. Influence of modifier oxides on spectroscopic features of Nd_2O_3 doped PbO-Ro_2O_3–WO_3–B_2O_3 glasses (with Ro_2O_3 = Sb_2O_3, Al_2O_3, and Bi_2O_3). *J. Lumin.* **2020**, *223*, 117171.

[6]OHARA Corporation. High quality silica glass: VAD-process synthetic fused silica SK-1300 [Internet]. Japan: OHARA; [cited 2025 Jun 17]. Available from: https://www.oharacorp.com/

[7] Baazouzi M. **Élaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire** [Doctoral dissertation]. Biskra (DZ): Université Mohamed Khider Biskra; 2014. 213 p. French.

[8]**Ersundu AE, Çelikbilek M, Baazouzi M, Soltani MT, Troles J, Aydin S.** Characterization of new Sb_2O_3-based multicomponent heavy metal oxide glasses. *J Alloys Compd*. 2014;615:712–8.

[9]Ravi O, Reddy CM, Manoj L, Raju BDP. **Structural and optical studies of Sm^{3+} ions doped niobium borotellurite glasses**. *J Mol Struct*. 2012;1029:53–59. doi:10.1016/j.molstruc.2012.06.059.

[10]Rajaramakrishna R, Knorr B, Dierolf V, Anavekar RV, Jain H. **Spectroscopic properties of Sm^{3+}-doped lanthanum borogermanate glass**. *J Lumin*. 2014;156:192–198. doi:10.1016/j.jlumin.2014.07.021.

خاتمة عامة

تتناول هذه الدراسة تحضير وتوصيف زجاج ثلاثي مكوّن من Sb_2O_3–Li_2CO_3–WO_3 مع تطعيم إحدى العينات بـSm^{3+} ، وذلك لتحسين خصائصه البصرية والميكانيكية. تم تحضير ثلاث عينات غير مطعّمة بنسب مختلفة من(10%) WO_3 ، 20%، 30% (وعينة رابعة مطعّمة بـ $Sm_2O_3$0.25 %، باستعمال تقنية الصهر والتبريد السريع.

أظهرت نتائج DSC درجة Tg مرتفعة واستقرارًا حراريًا جيدًا، كما تزايدت الكتلة الحجمية وانخفض الحجم المولي مع زيادة WO_3 وSm^{3+}، مما يشير إلى تزايد التراص البنيوي. صلادة فيكرز أظهرت تحسنًا ملحوظًا مع ارتفاعWO_3 ، حيث بلغت HV. 286.5 أما من الناحية البصرية بالنسبة لنتائج FTIR لقد وجدنا ان القيم كلها تابعة لاكسيد الانتموان واكسيد التنغستن ولا يوجد اي اثر للتطعيم باكسيد الساماريوم اما نتائج UV–VIS وضحت ان كل العينات لها شفافية عاليه

. تجدر الإشارة إلى أن نسبة تطعيم الزجاج بأيون Sm^{3+} في هذه الدراسة (0.25%) تُعد منخفضة نسبيًا، مما جعل تأثيره البصري محدودًا وظهور قمم الامتصاص ضعيفًا نسبيًا. لذلك، يُنصَح في الأعمال المستقبلية برفع تركيز Sm_2O_3 تدريجيًا (مثلاً 0.5%، 1% أو أكثر) من أجل تعزيز الاستجابة الطيفية وتحسين أداء الزجاج في التطبيقات البصرية.

ومن جهة أخرى، يمكن التفكير في تطعيم الزجاج بمزيج من أيونات أرضية نادرة مثل **Eu^{3+}**، **Tb^{3+}**، **Dy^{3+}**، **Tm^{3+}**إلى جانبSm^{3+} ، حيث يُعرف عن هذه العناصر قدرتها على إصدار ألوان متعددة تغطي الطيف المرئي بالكامل (من الأزرق إلى الأحمر).

إن تطعيمًا مزدوجًا أو ثلاثيًا مدروسًا بين هذه الأيونات يمكن أن يؤدي إلى الحصول على زجاج متعدد الألوان، ما يجعله واعدًا في تطبيقات الإضاءة البيضاء، الليزر، والشاشات البصرية عالية الأداء

ملخص :

تركّز هذه الدراسة على تحضير وتوصيف زجاج ثلاثي القاعدة مكوَّن من$Sb_2O_3–Li_2CO_3–WO_3$ ، مع دراسة تأثير التطعيم بنسبة منخفضة من .Sm_2O_3 الهدف هو استكشاف الخصائص الحرارية والبصرية والميكانيكية لهذه العينات من أجل تطبيقات محتملة في الأجهزة البصرية. تم تحضير العينات باستخدام تقنية الصهر والسكب، ثم خضعت لتحاليل متعددة مثلDSC :، وUV–Vis، وFTIR، بالإضافة إلى قياسات الكثافة، وصلادة فيكرز، وحساب معاملات المرونة.

أظهرت النتائج تحسنًا في الكثافة والصلادة مع زيادة نسبةWO_3 ، كما لوحظ ارتفاع طفيف في عرض النطاق الممنوع (Eg) بعد تطعيم الزجاج بأيونات .Sm^{3+} ومع ذلك، لم يُسجَّل تأثير واضح للتطعيم على البنية الداخلية حسب ما بيّنته أطياف.FTIR

في الختام، تُظهر هذه المواد الزجاجية قابلية جيدة للاستخدام في التطبيقات البصرية والضوئية، خاصةً إذا تم اعتماد نسب أعلى من Sm_2O_3 أو دمجها مع عناصر أرضية نادرة أخرى في الأعمال المستقبلية.

الكلمات المفتاحية : اكسيد الانتموان ،اكسيد التنكستان ،الساماريوم ، الخصائص الحرارية ، الخصائص الميكانيكية ، الخصائص البصرية .

Abstract :

This study focuses on the preparation and characterization of a ternary glass system composed of $Sb_2O_3–Li_2CO_3–WO_3$, with an investigation into the effect of doping with a low concentration of Sm_2O_3. The aim is to explore the thermal, optical, and mechanical properties of these samples for potential applications in optical devices. The samples were prepared using the melt-quenching technique and analyzed through various methods, including DSC, UV-Vis, and FTIR spectroscopy, as well as measurements of density, Vickers hardness, and elastic moduli.

The results showed an improvement in density and hardness with increasing WO_3 content. A slight increase in the optical band gap (Eg) was also observed upon doping with Sm^{3+} ions. However, no significant structural change due to doping was detected according to the FTIR spectra.

In conclusion, these glass materials exhibit promising potential for optical and photonic applications, especially if higher concentrations of Sm_2O_3 are used or if co-doping with other rare-earth elements is considered in future work.

Keywords: Antimony oxide, tungsten oxide, samarium, thermal properties, mechanical properties, optical properties.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA
Faculté des SE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة

Département des Sciences de la matière
Filière: Physique

قسم :علوم المادة
شعبة :الفيزياء

تصريـح شرفـــي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

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

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): احجيط فروسا .....

تخصص: فيزياء المادة المكثفة الصفة: طالب سنة ثانية ماستر

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 20600144.72 الصادرة بتاريخ: 2020.09.03

المسجل بكلية: علوم الدقيقة قسم: علوم المادة

والمكلف بانجاز أعمال بحث : مذكرة

عنوانها: دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية للزجاج المطعم Sb^{3+} من النظام الثنائي $SiO_2-Li_2O-WO_3$

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

التاريخ: 2025/05/26

إمضاء المعني بالأمر