جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية علوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة
قسم علوم المادة

مذكرة ماستر

علوم المادة
الفيزياء
فيزاء المادة المكثفة

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
شيماء عيادي

يوم: Click here to enter a date.

تحضير و دراسة زجاج مطعم ب Dy^{+3} في النظام Sb_2o_3-B_2o_3-Na_2o

لجنة المناقشة:

سلطاني محمد توفيق	أستاذ	جامعة محمد خيضر	مشرف
بعزوزي مراد	أ. مح أ	جامعة محمد خيضر	رئيس
بلعمري جمال	أ. مح أ	جامعة محمد خيضر	مناقش

السنة الجامعية : 2024/2025


بسم الله الرحمن الرحيم

إهداء

الحمد لله حمدًا كثيرًا طيبًا مباركًا فيه، كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه، الحمد لله الذي بنعمته تتمّ الصالحات، وبتوفيقه تتحقق الأمنيات.

إلى نفسي...

إلى تلك الفتاة التي صبرت حين كان الصبر ثقيلًا،
وثبتت عندما تزعزعت الخطى، وواجهت العثرات بقلبٍ لا يعرف الاستسلام،
من قال "أنا لها" نالها، وها أنا اليوم أقف على عتبة حلمي،
أحمل شهادتي بيمينٍ أنهكها الاجتهاد، وابتسامةً رسمتها سنواتٌ من السعي الطويل.
أهديكِ هذا الإنجاز يا أنا، فأنتِ من كنتِ الحلم والطريق معًا.

إلى أمي الحبيبة، نبع الحنان ومصدر الدعاء الصادق،
إلى من سهرت لأجل راحتي، ودعَت لي في ظهر الغيب،
كل حرف كتبته هنا يحمل من عطائكِ أثرًا، ومن صبركِ وهجًا لا يخبو.

وإلى أبي، سندي وقوّتي، الذي علّمني أن الإرادة طريق النجاح،
لك كل الشكر والامتنان يا من غرست فيّ الثقة والمثابرة،
دمت نبراس طريقي ودعامة نجاحي.

إلى إخوتي الأعزاء، أنتم الأمان الذي يطمئن له قلبي،
وفيكم أجد معنى الأسرة والدفء والدعم الذي لا يُطلب.

وإليكَ أنت يا أخي الكبير...

يا أول الرجال في حياتي، يا من كنت لي أبًا ثانيًا وسندًا لا يميل،
علّمتني بالصمت أحيانًا، وبالقول أحيانًا أخرى، كيف أقف على قدمي بثبات،
كنت القوة التي احتميت بها حين ضعفت، والدافع الذي دفعني إلى الأمام حين تعثرت،
لك في هذا النجاح نصيب، وفي قلبي مكان لا يزاحمك فيه أحد.

وأخيرًا، إلى أصدقائي الذين جمعتني بهم الدراسة والذكريات،
إلى من خفّفوا عني ضغوط الأيام، وكانوا البلسم وسط كل توتر،
كنتم النور حين تعثرت، والضحكة حين عبست الأيام،
شكرًا لقلوبكم النقية، ودعمكم الصادق.

شكر و تقدير

الحمد لله الذي وفّقنا لإنجاز هذا العمل العلمي، وسدّد خطانا لإتمامه في أحسن الظروف.

أتقدّم بخالص الشكر وعظيم التقدير إلى أستاذي المؤطر، الدكتور "سلطاني محمد توفيق"، لما تفضّل به من إشراف دقيق، وتوجيهات قيّمة، وملاحظات بنّاءة كان لها بالغ الأثر في صياغة هذا العمل وتطوير مضمونه العلمي.

كما أتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقّرين، الأستاذ "بعزوزي مراد" رئيس اللجنة، والأستاذ "بلعمري جمال" المناقش، على تفضّلهم بقبول مناقشة هذا العمل العلمي، وتكريس جزء من وقتهم الثمين لتقييمه، وعلى ملاحظاتهم القيمة التي تُعدّ إثراءً حقيقيًا لموضوع الدراسة.

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير زجاج ثلاثي الأساس من نوع زجاج الأكاسيد الثقيلة، يعتمد بشكل رئيسي على أكسيد الأنتيموان(Sb_2O_3) ، وتطعيمه بنسب مختلفة من أكسيد الديسبروسيوم (Dy_2O_3) بلغت 0.25%، 0.5%، 0.75%، و1% .

تم تحضير العينات باستخدام تقنية تجريبية تعتمد على الصهر الحراري للمكونات، ثم التبريد السريع، تليه عملية التلدين والصقل، من أجل ضمان تجانس العينات واستقرارها البنيوي.

شملت الدراسة تحليل الخصائص الحرارية والبصرية للعينات الزجاجية باستخدام تقنيات متعددة، أهمها : تحليل التحول الزجاجي(DSC) ، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية(UV–Vis) ، والتحليل الطيفي تلألؤ ضوئي.

أظهرت النتائج أن تطعيم الزجاج بـ Dy^{3+} يؤدي إلى انخفاض تدريجي في الشفافية البصرية نتيجة تزايد الامتصاص، مع ظهور تأثيرات طيفية ملحوظة على مستوى الامتصاص والانبعاث الضوئي.

كما تم تحديد تركيز أمثل من Dy_2O_3 يحقق توازنًا بين شفافية الزجاج وكفاءته الطيفية، مما يجعل المادة المحضّرة مناسبة لتطبيقات ضوئية متقدمة.

بناءً على هذه النتائج، يمكن توجيه هذا النوع من الزجاج المطعّم نحو مجالات تقنية مثل الليزر، الثنائيات الباعثة للضوء(LEDs) ، والمضخمات البصرية.

الكلمات المفتاحية: زجاج الأكاسيد الثقيلة، أكسيد الأنتيموان، أكسيد الديسبروسيوم،Dy^{3+} ، الخصائص البصرية

Abstract

This study aims to prepare a ternary-based heavy metal oxide glass, primarily composed of antimony oxide (Sb_2O_3), by doping it with varying concentrations of dysprosium oxide (Dy_2O_3) at 0.25%, 0.5%, 0.75%, and 1%.

The samples were prepared using an experimental technique involving thermal melting of the components, followed by rapid quenching, then annealing and polishing, to ensure the homogeneity and structural stability of the samples.

The study included the analysis of the physical and optical properties of the glass samples using various techniques, most notably: Differential Scanning Calorimetry (DSC), Ultraviolet–Visible spectroscopy (UV-Vis), and photoluminescence spectroscopy.

The results showed that doping the glass with Dy^{3+} leads to a gradual decrease in optical transparency due to increased absorption, accompanied by significant spectral effects in both absorption and emission behavior.

An optimal concentration of Dy_2O_3 was identified that achieves a balance between glass transparency and spectral efficiency, making the prepared material suitable for advanced optical applications.

Based on these results, this type of doped glass can be directed toward technological applications such as lasers, light-emitting diodes (LEDs), and optical amplifiers.

Keywords: Heavy metal oxide glass, antimony oxide, dysprosium oxide, Dy^{3+}, optical properties

فهرس المحتويات

قائمة الجداول:

قائمة الأشكال:

المقدمة العامة

المقدمة العامة

يُعد الزجاج من المواد الأساسية التي لعبت دورًا محوريًا في تطور العديد من الصناعات، بفضل خواصه الفريدة مثل الشفافية، الصلابة، والمقاومة الكيميائية والحرارية. ويستخدم الزجاج اليوم في مختلف المجالات، بدءًا من الاستعمالات اليومية البسيطة وصولًا إلى التطبيقات التكنولوجية المتقدمة.

مع تزايد متطلبات الأداء في الأجهزة البصرية والإلكترونية، أصبح من الضروري تطوير تركيبات زجاجية جديدة تتمتع بخصائص ضوئية دقيقة ومضبوطة. من بين التوجهات الحديثة في هذا المجال، يبرز تطعيم الزجاج بأيونات فعّالة بصريًا لتعديل سلوكه الطيفي وتحسين أدائه في التطبيقات الحساسة.

تُعد العناصر الأرضية النادرة، وعلى وجه الخصوص الديسبروسيوم(Dy^{3+}) ، من أكثر الأيونات استخدامًا في هذا السياق، نظرًا لامتلاكها خصائص طيفية ومغناطيسية مميزة. [1] حيث يتميز Dy^{3+} بانبعاثات متعددة في مناطق مرئية من الطيف الكهرومغناطيسي، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات مثل الليزر، الـLED، والمستشعرات الضوئية. [2]

رغم استخدام Dy^{3+} في أنظمة زجاجية متعددة، إلا أن تأثيره داخل زجاج ثلاثي الأساس مكوّن من Sb_2O_3 و Na_2OوB_2O_3 لم يُدرس بشكل كافٍ، خاصة فيما يخص العلاقة بين تركيز Dy^{3+} وخصائص الزجاج البصرية .مما يطرح التساؤل التالي: ما تأثير تطعيم هذا النوع من الزجاج بأكسيد الديسبروسيوم على شفافيته وطيف امتصاصه؟ وهل يمكن تحديد تركيز مثالي يحقق أفضل أداء بصري دون التأثير سلبًا على شفافيته؟

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير زجاج ثلاثي الأساس مكوّن من Sb_2O_3 و Na_2OوB_2O_3، مطعّم بنسب متفاوتة من أكسيد الديسبروسيوم(Dy_2O_3) ، باستخدام تقنية الصهر–التبريد، وذلك بهدف دراسة تأثير هذا التطعيم على الخصائص البصرية للزجاج، لا سيما طيف النفاذية والامتصاص والانبعاث. كما تسعى الدراسة إلى تحديد التركيز الأمثل لـ Dy^{3+} الذي يسمح بتحقيق أفضل توازن بين الشفافية والنشاط الطيفي، بما يؤهل هذا النوع من الزجاج لإستخدامات متقدمة في مجالات الليزر، الإضاءة عالية الكفاءة(LEDs) ، والمضخمات الضوئية.

الفصل الأول :يُخصص لتقديم نظرة عامة حول الزجاج، حيث يتم التطرق إلى مكوناته الأساسية، خصائصه الفيزيائية والكيميائية، أنواعه المختلفة، إضافة إلى بنيته الداخلية غير المتبلورة. كما يُستعرض أهم طرق تشكيل الزجاج المستخدمة في الصناعة.

الفصل الثاني :يعرض الطريقة التجريبية المعتمدة في تحضير الزجاج ثلاثي الأساس المطعّم بأكسيد الديسبروسيوم(Dy_2O_3) ، ويتضمن وصفًا للمواد الأولية المستعملة، نسب الخلط، وخطوات التحضير (الصهر، التبريد، التلدين، الصقل)، إلى جانب عرض لأهم التقنيات التحليلية المستخدمة لدراسة العينات.

الفصل الثالث :يُخصص لعرض النتائج المستخلصة من التحاليل الطيفية والحرارية، وتحليل تأثير تطعيم الزجاج بأكسيد الديسبروسيوم على خصائصه البصرية، من خلال دراسة طيف النفاذية، الامتصاص، والانبعاث، بهدف تحديد التركيز الأمثل لاستخدام المادة في تطبيقات ضوئية متقدمة.

الفصل الأول:

عموميات حول الزجاج

I-1-المقدمة

الزجاج هو مادة فريدة تجمع بين الخواص الفيزيائية والكيميائية المميزة، مما جعله عنصـــرًا أســـاســـيًا في مختلف جوانب الحياة اليومية والصـــناعية. يُعرف الزجاج بكونه مادة غير متبلورة، يتم الحصـول عليها من خلال تبريد السـائل بسـرعة دون السـماح بتشـكيل بنية بلورية منتظمة .هذه البنية العشوائية هي التي تمنح الزجاج مزيجًا فريدًا من الشفافية، الصلابة، والهشاشة.

مع تطور التقنيات عبر العصور، أصبح الزجاج مادة متعددة الاستخدامات تُستعمل في المجالات العلمية والصناعية، من الأجهزة البصرية إلى تقنيات الاتصالات الحديثة.

في هذا الفصـــل، ســـنســـتعرض المفاهيم النظرية المتعلقة بالزجاج، بما في ذلك تعريفه وطرق تصنيعه، بالإضافة إلى الشروط اللازمة لتشكيله وتصنيفه إلى عائلات مختلفة. كما سنتناول لمحة عن أكسيد الأنتيموان والأتربة النادرة، مع التركيز بشكل خاص على أكسيد الديسبروزيوم.

I-2- تاريخ الزجاج:

بدأ اكتشاف وجود الزجاج لأول مرة على يد مجموعة من البحارة بعد أن أشعلوا النار على أحد الشـواطئ الرملية التي تحتوي رمالها على مادة السـيليكا بأن هناك مادة سـائلة شـفافة لامعة، لم تكن ســـائلة قبل وجود الحرارة، وبعد إخماد النار عادت هذه المادة لطبيعتها الصـــلبة، وكانت هذه الخطوة الأولى في مسيرة اكتشاف الزجاج. [3].

يعود تاريخ اكتشـاف الزجاج إلى حوالي 3500 قبل الميلاد في مناطق مثل بلاد ما بين النهرين ومصـــر القديمة. تشـــير الأدلة الأثرية إلى أن أولى القطع الزجاجية كانت خرزًا زجاجيًا يعود تاريخها إلى الألفية الثالثة قبل الميلاد. في العصـــر البرونزي المتأخر (حوالي 1600–1200 قبل الميلاد)، بدأ استخدام الزجاج بشكل أكثر انتشارًا في مصر واليونان الميسينية وبلاد ما بين النهرين[8] .

يعود تاريخ صناعة الزجاج إلى آلاف السنين، حيث يُعتقد أن المصريين القدماء والفينيقيين كانوا أول من اكتشف تقنياته. وقد وُجدت أقدم القطع الزجاجية المعروفة في مصر وبلاد ما بين النهرين، ويعود تاريخها إلى حوالي 2000 قبل الميلاد. في تلك الفترة، كان الزجاج يُستخدم بشكل رئيسي في صناعة الحلي والأواني الصغيرة، وكان يُصنع بطرق بدائية تعتمد على صب الرمل والصودا والجير ثم تسخينها في أفران بدائية. [9]

مع تطور الحضارات، انتقلت صناعة الزجاج إلى الفينيقيين، الذين أحدثوا نقلة نوعية في أساليب التصنيع، حيث كانوا أول من طور تقنية النفخ في الزجاج خلال القرن الأول قبل الميلاد. سمحت هذه التقنية بإنتاج أوانٍ زجاجية أكثر تنوعًا وأكبر حجمًا، مما أدى إلى انتشار استخدام الزجاج بشكل واسع في الحياة اليومية.

في العصور الرومانية، شهدت صناعة الزجاج تطورًا ملحوظًا، حيث أُدخلت تحسينات على شفافيته وألوانه، وأصبح يُستخدم في النوافذ لأول مرة. كما بدأ الرومان في إنتاج الزجاج بكميات كبيرة، مما ساهم في انخفاض تكلفته وانتشاره في الأسواق الأوروبية.

خلال العصور الوسطى، انتقل مركز صناعة الزجاج إلى أوروبا، وخاصة في إيطاليا، حيث اشتهرت مدينة البندقية بإنتاج زجاج المورانو الفاخر، الذي امتاز بدقة تصنيعه وزخرفته الفريدة. ومن هناك، انتقل الفن الزجاجي إلى بقية أنحاء أوروبا، مما أدى إلى ظهور مصانع الزجاج الكبرى في فرنسا وألمانيا وإنجلترا.

مع الثورة الصناعية في القرن التاسع عشر، شهدت صناعة الزجاج تحولًا كبيرًا، حيث تم تطوير آلات حديثة جعلت عملية الإنتاج أسرع وأكثر كفاءة. وفي القرن العشرين، دخل الزجاج في العديد من الاستخدامات المتقدمة، مثل الزجاج العازل والمقاوم للحرارة، بالإضافة إلى الزجاج المستخدم في تقنيات الاتصالات والأجهزة الإلكترونية.

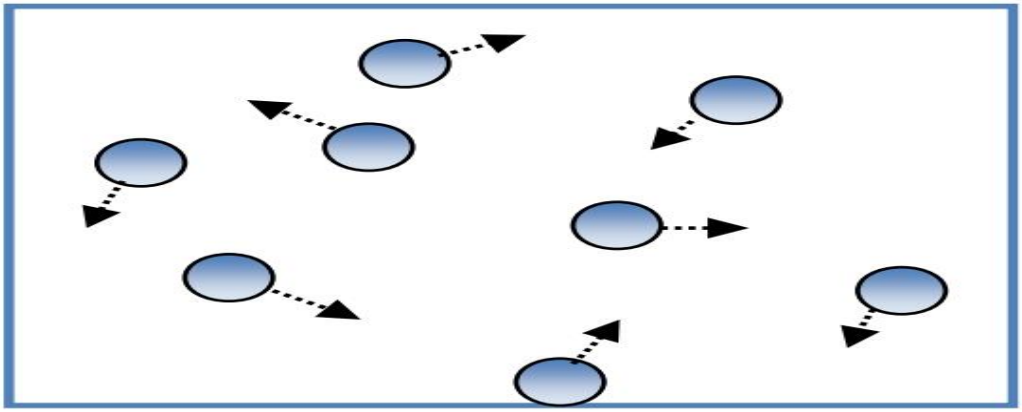
اليوم، يُستخدم الزجاج في مختلف المجالات، من البناء والديكور إلى التكنولوجيا الحديثة، مع استمرار التطورات في تصنيعه لتحسين جودته وخصائصه الفيزيائية والكيميائية.

I-3- حالات المادة:

الحالات الممكنة للمادة في الطبيعة هي الغازية والسائلة والصلبة، وحديثاً تم تصنيف البلازما على أنها صنف من إحدى حالات المادة، كما توجد حالة بين الصلب والسائل تسمى الكريستال_السائل.

I-3-1- الحالة الغازية:

توجد مساحة كبيرة بين جزيئات المادة في الحالة الغازيّة بالإنجليزية (Gases) وتمتلك كميةً كبيرة من الطاقة الحركيّة، حيث تنتشر بشكل غير محدود عندما تكون حرةً، أما إذا كانت محجوزةً في وعاء ما أو مكان مغلق، فإنّ جزيئات الغاز تتوسّع حتى تملأ االوعاء الموجودة فيه. ويتمّ ضغط الغاز عن طريق تصغير حجم الوعاء الذي يحتويه، مما يؤدي إلى تقليل المسافة بين جزيئاته، وبالتالي ازدياد الضغط الناتج عن تصادم الذرات معاً، أو عن طريق زيادة درجة الحرارة المؤدية إلى زيادة الضغط، في حال ثبات حجم الوعاء، كما تمتلك جزيئات الغاز طاقةً حركيّةً كافية للتغلب على قوى الترابط بين الجزيئات التي تربط المواد الصلبة والسوائل معاً، ونتيجةً لذلك لا يمتلك الغاز حجماً واضحاً، ولا شكلاً محدداً. [10]



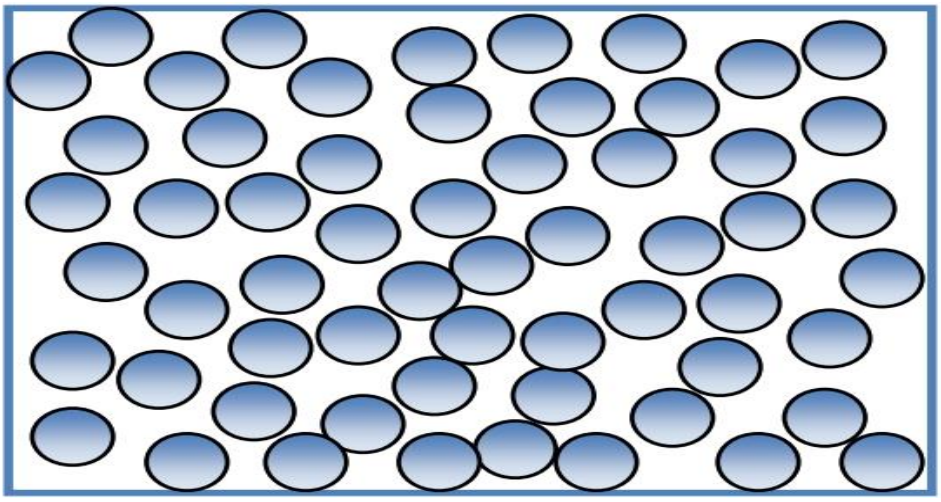
الشكل(1.I) يوضح الحالة الغازية [11]

I-3-2-البلازما:

قد لا تكون هذه الحالة شائعةً على الأرض، ولكنّها أكثر حالات المادة شيوعًا في الكون بأكمله .فالبلازما تتكوّن بالأساس من جُسيماتٍ عالية الشُحنة الكهربائيّة، كما أنّها تمتلك طاقةً حركيّةً كبيرةً جدًا، وغالبًا ما تُستخدم الغازات النبيلة الخاملة لصُنع البلازما على الأرض. تُعتبَر النجوم أساسًا كراتٍ ملتهبةً وكبيرةً من البلازما . [12]

I-3-3-الحالة السائلة

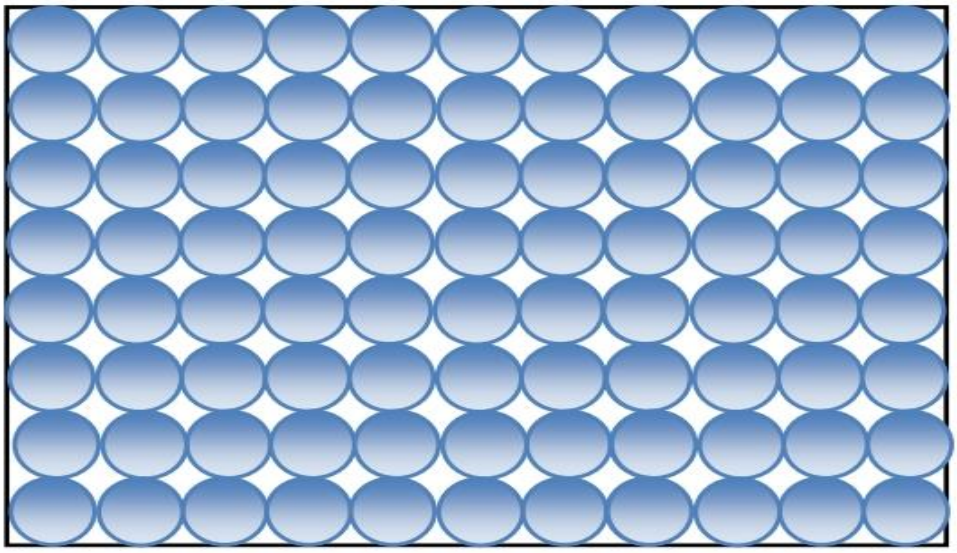
تمتلك المواد في الحالة السائلة بالإنجليزية : Liquids حجماً محدداً، ولكنّ شكلها لا يكون ثابتاً، إذ إنّها تأخذ شكل الوعاء الذي يحتويها، ومن الأمثلة على المواد في الحالة السائلة الماء، والنفط. ويمكن أن تتشكّل المواد السائلة عن طريق تبريد الغازات، كما هو الحال مع بخار الماء؛ وذلك بسبب تباطؤ سرعة جزيئات الغاز الناتج عن برودتها، إضافةً لفقدها طاقتها، كما يمكن أن تتغيّر حالة المادة من الصلبة إلى السائلة عندما يتمّ تسخينها، ومن الأمثلة على ذلك الحمم المنصهرة، والتي تكون في الأصل صخوراً صلبةً تحولت إلى الحالة السائلة نتيجة تعرضها لدرجات عالية من الحرارة[13] .



الشكل(2.I) يوضح الحالةالسائلة [11]

I-3-4-الحالة الصلبة:

المواد الصّلبة لها شكل ثابت حيث أن الجزيئات لا تنتقل من مكانها؛ تكون الجزيئات متقاربة بقدر كبير في الحالة الجامدة، في المواد الصلبة عالية، لأن الفراغات صغيرة جدًّا بين الجزيئات الكثافة.[14]



الشكل(3.I) يوضح الحالة الصلبة [11]

- **تصنـف المـواد الصلبة إلـى نوعيـن**

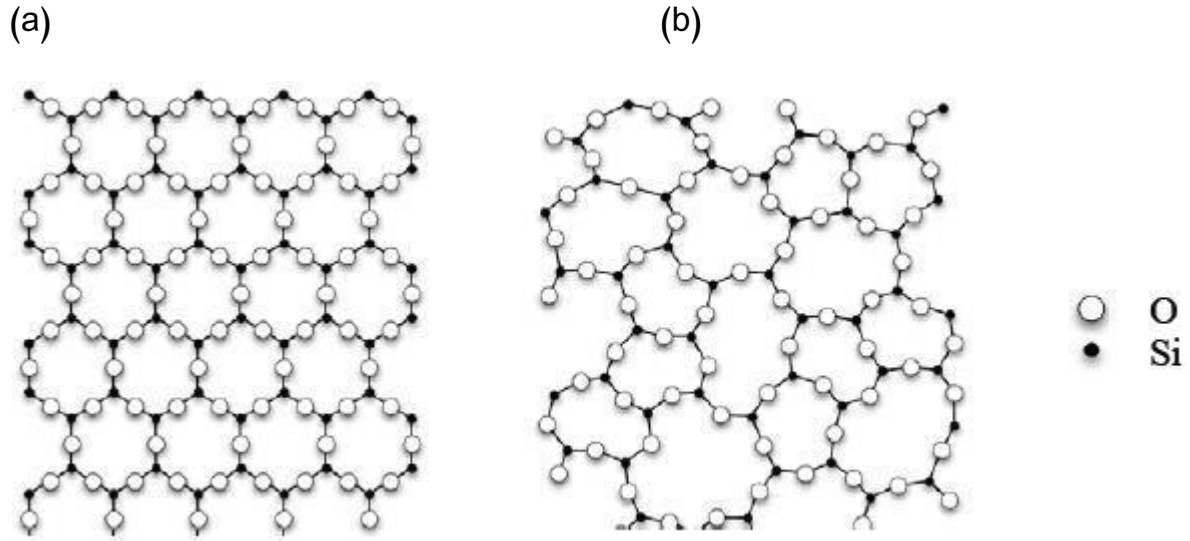
✓**المواد الصلبة المتبلورة:**

هي المواد التي تمتلك شـكل هندسـي مرتب ،و ترتيب بنوي طويل المدى،حيث تشـكل نمطا هندسيا دوريا. **[15]**

✓ **المواد الصلبة غير بلورية:**

و هي المواد الصـلبة التي تفتقر الى الترتيب الدوري لذراتها او جزيئاتها في بنيتها مما يجعلها مختلفة عن المواد الصلبة المتبلورة . [16]

توصف المواد اللابلورية أيضا بأنها زجاجية التركيب حيث أن الزجاج هو أشهر المواد اللابلورية إلى جانب (السراميك والبلاستيك) و معظم الأحجار والمعادن الأولية والأملاح تكون بلورية. [17]



الشكل(4.I) مثال مبسط عن (a) مادة بلورية. (b) مادة لا بلورية . [11]

I-4-تعريف الزجاج:

كلمة "الزجاج" تحمل معاني متعددة تختلف باختلاف السياق الذي تُستخدم فيه. هذا التعريف يبرز الطبيعة غير البلورية للزجاج، حيث يتميز بترتيب ذري غير منتظم، مما يجعله يجمع بين خصـــائص المواد الصلبة والسائلة .في الاستخدام اليومي، يُنظر إلى الزجاج كمادة شفافة وهشة، بينما في السياق العلمي، يُفهم الزجاج على أنه حالة مادية ذات بنية غير متبلورة .[18].ولتوضـــيح هذا المفهوم، يمكن الاعتماد على تعريفين رئيسيين:

1. **التعريف العملي:** "الزجاج هو مادة صلبة يتم إنتاجها من خلال تجميد سائل دون أن يمر بمرحلة التبلور." هذا التعريف يقتصر على المواد التي يتم الحصول عليها عبر التبريد السريع. [19]

2. **التعريف الهيكلي:** "الزجاج هو مادة صلبة غير بلورية."[20]

ومع ذلك، يبدو أن كلا التعريفين غير دقيقين بشـــكل كامل. لذلك، يمكن اقتراح تعريف أكثر شـــمولاً وهو: "الزجاج مادة صـــلبة غير بلورية تُظهر ظاهرة الانتقال الزجاجي أو التزجيج." [21]. تختلف أنواع الزجاج بإختلاف مكوناتها و خصـــائصـــها الفيزيائية ،مما يجعله مادة متعددة الإســـتخدامات في العديد من المجالات ،مثل النوافذ،الأواني المنزلية،و معدات الإتصال.

I_4_1_شروط تشكل الزجاج:

تم اقتراح العديد من الدراسات لشرح آلية تشكيل الزجاج، وتم التوصل إلى إمكانية تصنيفها إلى فئتين رئيســيتين. تعتمد الفئة الأولى على المفاهيم الهيكلية، حيث تركز على التوزيع المكاني للذرات وطبيعة الروابط بين المكونات الأساسية للزجاج. أما الفئة الثانية، فتعتمد على الاعتبارات الحركية التي تفسر تحول المادة إلى الحالة الزجاجية بناءً على العوامل الزمنية والحرارية، مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير معدلات التبريد وسلوك الجزيئات أثناء الانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الزجاجية.

I_4_1_1_النظريات الهيكلية:

نظرًا للتنوع الكبير في المواد القادرة على تكوين بنية زجاجية، كان من الصـــعب وضـــع نموذج موحد يفسر آلية تشكيل الزجاج. تعتمد النظريات الهيكلية على دراسة توزيع الذرات وطبيعة الروابط بينها، حيث تسعى إلى تحديد المعايير الأساسية التي تحكم استقرار البنية غير المتبلورة. ورغم وجود قواعد عامة تصف هذه العملية، فإن لكل مادة خصائصها الفريدة التي تؤثر على تكوينها الزجاجي.

I_4_1_1_1_اعتمادًا على رقم التنسيق:

يشير رقم التنسيق إلى عدد الذرات المرتبطة مباشرة بذرة معينة في الشبكة. هذه النماذج تعتمد على كيفية ترتيب الذرات وتنسيقها،[22] وتشمل :

نموذج زكرياسن :(Zachariasen's Model)

- اقترحه زكرياسن عام 1932 لوصف الشبكات الزجاجية .
- يعتمد على فكرة أن الزجاج يمتلك بنية غير دورية وغير منتظمة، حيث تكون الشبكات العشوائية مكونة من متعددات السطوح التي تشترك في الزوايا فقط، وليس في الحواف أو الوجوه .
- تتكون الشبكات الزجاجية غالبًا من وحدات أكسيدية مثل SiO_4 في السيليكا[23] .

- **القواعد الأساسية لتكوين الزجاج حسب هذا النموذج:**

1 * .لا توجد ذرة أكسجين مرتبطة بأكثر من ذرتي كاتيون .

2. * رقم التنسيق للكاتيونات صغير (3 أو 4).

3.* تشترك متعددات السطوح في الزوايا وليس في الحواف أو الأوجه .

-يجب أن تُشارك ثلاث زوايا على الأقل للشبكات ثلاثية الأبعاد .

- هذا النموذج يفسر تكوين الزجاج في أكاسيد السيليكا والبورات والجيرمانيوم[23] .

معيار نسبة نصف قطر غولد سميث :

- يعتمد على نسبة نصف قطر الكاتيون إلى نصف قطر الأنيون .
- إذا كانت النسبة في نطاق معين، يمكن أن تتشكل بنية زجاجية مستقرة .
- تُفضل الروابط رباعية السطوح إذا كانت النسبة بين 0.2 و 0.4 .
- أما الروابط ثمانية السطوح فتتشكل عندما تكون النسبة أكبر من 0.4 .
- يُساعد هذا المعيار في التنبؤ بإمكانية تكوين الزجاج بناءً على حجم الأيونات. [24]

1_4_1_1_2_اعتمادًا على نوع الرابطة:

هذا النهج يركز على طبيعة الروابط بين الذرات في الزجاج :

-الترابط المختلط الخاصة (بسيمكال) :

- يشير إلى أن الروابط في الزجاج قد تكون خليطًا من الروابط الأيونية والتساهمية .
- تعتمد خصائص الزجاج على نسبة هذه الروابط .
- يُساعد هذا النموذج في تفسير سلوك الزجاجات التي تحتوي على أكاسيد الفلزات الانتقالية .

معيار ستانوورث للكهرباء :

- يعتمد على الكهروسلبية للعناصر المكونة للزجاج .
- إذا كانت الكهروسلبية بين الكاتيون والأنيون ضمن نطاق محدد، فإن الرابطة ستكون جزئيًا تساهمية وجزئيًا أيونية، مما يعزز تشكيل الزجاج[24] .
- يُستخدم هذا المعيار لتحليل تكوين زجاجات الفلوريد والكالكوجينيد.

1_4_1_1_3_اعتمادًا على قوة الرابطة الواحدة:

يركز هذا النموذج على قوة الرابطة بين الذرات :

-معيار قوة الرابطة الواحدة لسان :

- يعتمد على حساب الطاقة اللازمة لكسر رابطة واحدة .
- إذا كانت الرابطة قوية جدًا أو ضعيفة جدًا، فلن يتشكل الزجاج .
- يجب أن تكون قوة الرابطة في نطاق متوسط لتحقيق توازن بين الاستقرار الهيكلي والمرونة .
- هذا المعيار يفسر تكوين الزجاج في أنظمة الأكسيد والكالكوجينيد[25] .

1_4_1_1_4_اعتمادًا على شدة المجال :

يأخذ هذا النموذج في الاعتبار تأثير الشحنة وحجم الأيونات :

-شدة مجال ديتزل :

-تُحسب شدة المجال بواسطة الصيغة:

$$:F_S = \frac{Z}{r^2}$$

حيث

Z:هو شحنة الكاتيون.

r :هو نصف قطر الكاتيون .

- إذا كانت شدة المجال عالية جدًا، فإن الروابط ستكون قوية جدًا ولن تتشكل بنية زجاجية .
- إذا كانت شدة المجال منخفضة جدًا، فإن الروابط ستكون ضعيفة جدًا، ما يؤدي إلى تكوين بنية بلورية .
- تحتاج الزجاجات إلى شدة مجال معتدلة لتحقيق التوازن بين الروابط الأيونية والتساهمية. [26]

1_4_1_1_5_نظرية القيد الطوبولوجي:

تركز هذه النظرية على القيود الهيكلية في شبكة الزجاج :

نظرية فيليبس :(Phillips Theory)

- طُوّرت بواسطة فيليبس عام 1979 .
- تعتمد على فكرة أن الزجاج يتشكل عندما يكون هناك توازن بين القيود الرابطة والحرية الحركية .
- إذا كانت القيود كثيرة جدًا، تصبح الشبكة صلبة وهشة .

- إذا كانت القيود قليلة جدًا، تصبح الشبكة سائلة أو مطاطية .
- يتم تحقيق الاستقرار عندما يكون متوسط عدد القيود لكل ذرة حوالي 2.4 .
- تُستخدم هذه النظرية لتفسير تكوين الزجاج في البوليمرات والزجاجات غير العضوية[27] .

طريقة تحديد الوحدات الهيكلية والقيود المرتبطة ببنية الزجاج :

- تعتمد على تحليل الوحدات البنائية الأساسية مثل رباعي الأوجه.(SiO_4)
- تُحدد الروابط وزوايا الترابط لمعرفة عدد القيود لكل وحدة هيكلية .
- يُستخدم هذا التحليل لتصميم زجاجات بوظائف محددة مثل زجاجات الليزر أو الزجاجات المقاومة للحرارة .

هذه النظريات الهيكلية تساعد في تفسير وتوقع تكوين الزجاج اعتمادًا على تكوينه الكيميائي والبنية الذرية.[27] .

I_4_1_2_الإعتبارات الحركية:

تشمل الاعتبارات الحركية لتشكيل الزجاج عدة عوامل مرتبطة بالزمن وحركة الذرات أو الجزيئات أثناء تبريد السائل قبل أن يتحول إلى حالة زجاجية. فيما يلي شرح مفصل لكل جانب من هذه الاعتبارات:

اللزوجة:

- عند تبريد السائل، تزداد اللزوجة بشكل حاد؛ إذ تصبح حركة الجزيئات أبطأ مع انخفاض درجة الحرارة .
- تُعرف درجة حرارة التزجج (Tg) كنقطة يصبح عندها السائل ذا لزوجة مرتفعة بحيث تُعيق الحركة الهيكلية؛ أي أن الذرات أو الجزيئات لا تستطيع إعادة ترتيب نفسها بصورة فعالة[28] .
- يتم التعبير عن العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة باستخدام معادلات مثل قانون أرهينيوس

($\log \eta = A + B/T$) أو معادلات أخرى (مثل معادلة فلوشر–الاند–فيري) التي تربط بين اللزوجة والفرق بين درجة الحرارة الحالية ودرجة حرارة تحول معينة. [29]

الاسترخاء الهيكلي :

- يشير إلى الزمن اللازم لإعادة ترتيب البنية الذرية أو الجزيئية في السائل .
- يُقاس زمن الاسترخاء (τ) والذي يعبر عن الفترة الزمنية التي يحتاجها النظام للتكيف مع تغيرات بسيطة في البيئة الحرارية .
- تُستخدم العلاقة بين الزمن الميكروسكوبي المميز (τ_0) وزمن الاسترخاء الفعلي لوصف كيفية تأثر إعادة الترتيب بالحالة الحرارية؛ وتظهر هذه العلاقة في نماذج مثل نموذج آدم–جيبس، حيث يرتبط الزمن بطبيعة الانتروبيا التكوينية للنظام. [30]

عدم التجانس الديناميكي:

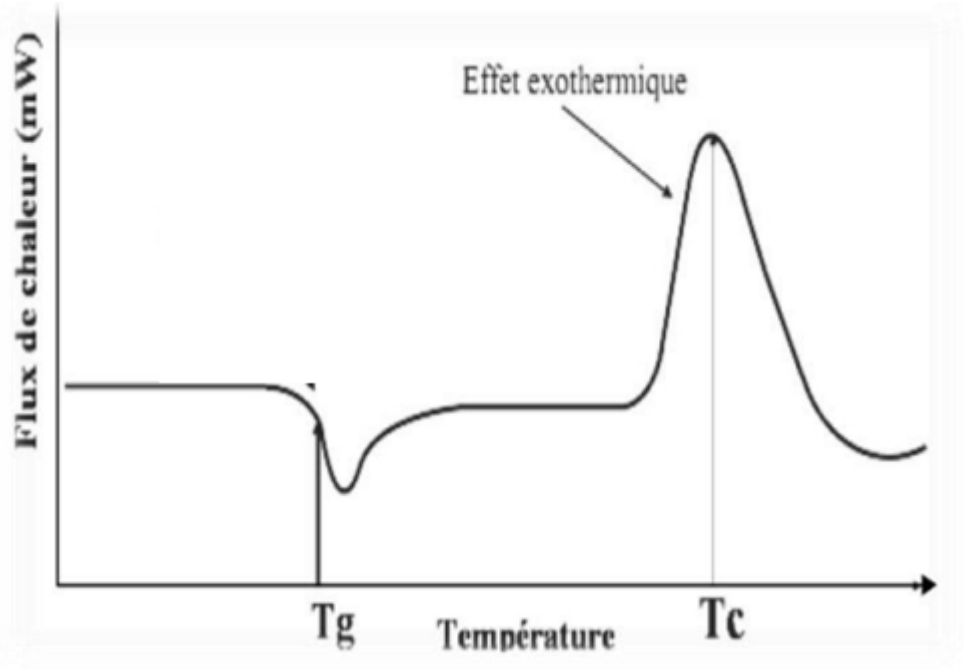
- تُظهر الدراسات التجريبية والعددية أن عملية الاسترخاء لا تحدث بشكل موحد في كامل السائل الفائق التبريد؛ حيث توجد مناطق أو "مجالات" ذات معدلات استرخاء مختلفة .
- بعض المناطق قد تسترخي بسرعة أكبر من غيرها، مما يؤدي إلى اختلاف في خصائص الحركة داخل المادة، وهو ما يُعرف بعدم التجانس الديناميكي .
- هذه الظاهرة مهمة لأنها تؤثر على كيفية انتشار وتطور التحول من الحالة السائلة إلى الحالة الزجاجية، مما يفسر بعض الخواص الميكانيكية والحرارية للزجاج الناتج. [29]

I-5-التحول الزجاجي

الطريقة التقليدية لإنتاج الزجاج هي تبريد سائل بسرعة كافية بحيث لا يكون لتبلور وقت لحدوثه.يمكن وصف السلوك الحراري للزجاج من خلال تطور المتغيرات الديناميكية الحرارية مثل حجم معين أو االمحتوى الحراري حسب درجة الحرارة.

عند مقارنة منحنيات التحليل الحراري التفاضلي أو المحتوى الحراري لزجاج الشكل()نلاحظ وجود ظاهرتين إضافيتين على منحنى الزجاج

- تفاعل طارد للحرارة: تبلور

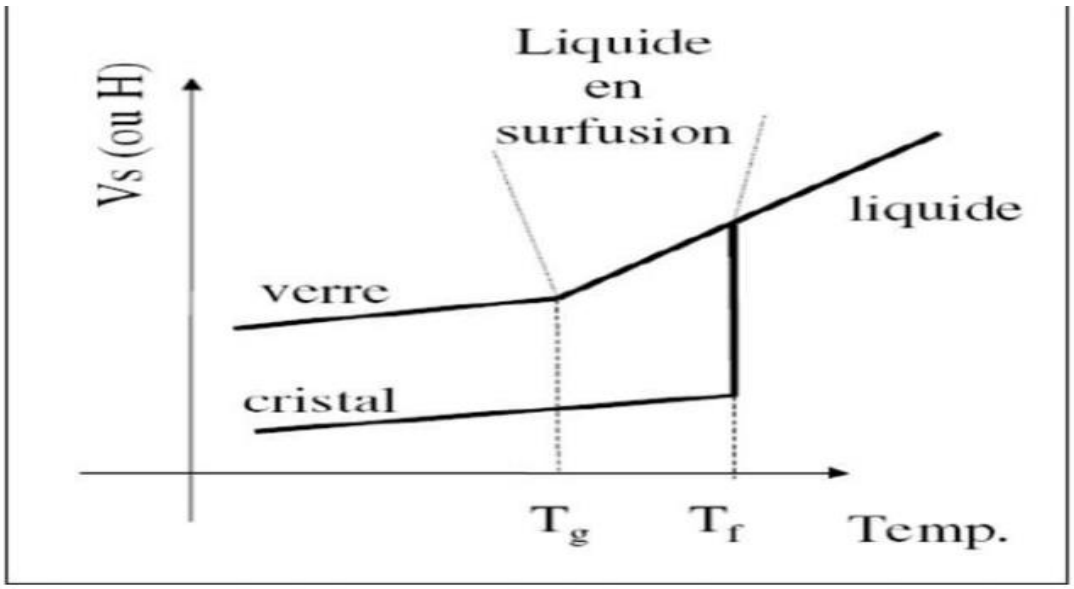


الشكل(5.I) منحنيات التحليل الحراري التفاضلي لزجاج [25]

T_g:هي درجة حرارة تحول الزجاج

T_c: درجة حرارة التبلور

يتم تفسير ظاهرة التحول الزجاجي ،بإتباع التغيير في الحجم كدالة لدرجة الحرارة يوضح الشكل(6) مثالا لسائل يمكن أن يضل شديد البرودة لفترة كافية لتمرير التزجج دون تبلور،و بالتالي يؤدي إلى تبريد الزجاج.يمكن ان نرى في هذا الشكل أن الحجم يتناقص خطيا لدرجات حرارة أقل من T_c مع ميل السائل ،و لكن تحت درجة حرارة التزجج،حيث تصل اللزوجة إلى حوالي 10^{12} (Pa.s)،لوحظ إنخفاض كبير في منحدر منحنى التغير بحيث يصبح الانخفاظ في الحجم كدالة لدرجة الحرارة موازيا لدالة البلور،لذالك لا يرى المرء تغيرا مفاجئا في الحجم عن T_g كما هو الحال مع الانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة لمادة متعددة البلورات ،هذا يؤكد عدم وجود إختلاف هيكلي عند المرور على T_g ،و لكن يكسب خصائص المادة الصلبة مع الحفاظ على بنية السائل. [31]



الشكل(6.I) تغيرات الحجم المحدد للزجاج كدالة لدرجة الحرارة[32]

عند حدوث ظاهرة الانتقال الزجاجي ،Tgيجب مراعاة المفاهيم الاساسية التالية:

-يفترض السائل بنية أو ترتيبا جزيئيا أكثر إحكاما عندما تنخفض درجة الحرارة.

-زمن توازن بنية السائل عند درجة حرارة معينة يسمى زمن الاسترخاء الذي يتناسب مع اللزوجة.

-يحدث التزجج عندما لا يتوفر للهيكل وقت للانتظام عند التغير في درجة الحرارة.

تتأثر سرعة التبريد بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي، لقد تمت الإشارة إلى أن اللزوجة تصل إلى10^{12} (Pa.s) تحدث عندTg وهو ما يتوافق مع زمن اســترخاء قدره 10^3 (Pa.s) لكن زمن الاســترخاء وحده لا يحدد درجة حرارة الانتقال الزجاجي ،Tgيجب أيًضــا مراعاة معدل التبريد، أي هناك علاقة طردية بين ســرعة التبريد ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي، هذا لأن التحول الزجاجي يحدث عند لزوجة أعلى بكثير، عند درجة حرارة أقل بكثير. [33]

I-6- خصائص الزجاج:

I-6-1- الخواص البصرية:

- **معامل الانكسارn:**

هو النسبة بين سرعة الانتشار الضوء في الفراغ c،وسرعة الانتشار في الوسط. [34]

$$n = \frac{c}{v}$$

v:سرعة الانتشار الضوء داخل المادة

C:سرعة انتشار الضوء في الفراغ

ويرتبط nبالطول الموجي من خلال علاقة كوشي: [35]

$$\mathbf{n} = \mathbf{n_0}\frac{c}{\lambda_0}$$

حيث c و n_0 هي ثوابت

-**النطاق:** يتراوح معامل الانكسار للزجاج بين 1.45 (مثل زجاج السيليكا النقي) إلى 2.0 أو أكثر (مثل زجاج أكسيد الرصاص).[36]

-**الأهمية:** معامل الانكسار يعكس قدرة الزجاج على ثني الضوء، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات البصرية مثل العدسات والنوافذ البصرية.

- **الشفافية:**

-الزجاج شفاف عبر نطاق واسع من الأطوال الموجية (الأشعة فوق البنفسجية، المرئية، وتحت الحمراء) بسبب بنيته غير البلورية التي لا تشتت الضوء بشكل كبير.

الشفافية في الزجاج تُقاس عادةً من خلال نفاذية الضوء (Transmittance) والامتصاص البصري (Optical Absorption)، ويُستخدم قانون بير-لامبرت (Beer-Lambert Law) لوصف امتصاص الضوء أثناء مروره عبر المادة. [37]

قانون بير-لامبرت للامتصاص البصري:

$$\mathbf{I} = \boldsymbol{I_0 e^{-\alpha d}}$$

حيث

I :شدة الضوء بعد المرور عبر المادة.

α :معامل الامتصاص للمادة يعتمد على الطول الموجي.

d:سماكة المادة (المسافة التي يقطعها الضوء داخل الزجاج).

I_0 : شدة الإشعاع الساقط على المادة

-**الأطوال الموجية :**

- زجاج السيليكا: شفاف بين 200 نانومتر إلى 2.5 ميكرومتر.

- زجاج أكسيد المعادن الثقيلة: يمتد نطاق الشفافية إلى 5 – 7 ميكرومترفي الأشعة تحت الحمراء.

➢ **النفاذية** T

Tهو معدل النفاذية، والذي يعبر عن نسبة الضوء الذي يمر عبر الزجاج مقارنة بالضوء الساقط عليه. [38]

$$T = \frac{I}{I_0} . 100\%$$

الإنعكاسية R :

هي نسبة الضوء المنعكس عن سطح المادة إلى الضوء الساقط عليه. بالنسبة للزجاج، تُعتبر الانعكاسية أحد العوامل المهمة في تصميم الأنظمة البصرية مثل العدسات والنوافذ، حيث يمكن تقليلها باستخدام طلاءات مضادة للانعكاس. [39]

القانون: يتم حساب الانعكاسية عند سطح زجاجي باستخدام معادلة فريسنل ,والتي تعتمد على زاوية السقوط ومعاملات الانكسار للوسطين (الهواء والزجاج). [40]

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

➢ **التشتت:**

–**التعريف** :هو ظاهرة في البصريات تحدث عندما يختلف معامل الانكسار لمادة معينة مع اختلاف أطوال الموجات الضوئية (الألوان) التي تمر من خلالها. بعبارة أخرى، الضوء الأبيض (الذي يحتوي على مجموعة واسعة من الأطوال الموجية) ينكسر بمقدار مختلف عند مروره عبر مادة، مما يؤدي إلى **فصل الألوان** في الطيف المرئي. [41]

➢ **القانون (رقم أبيAbbe Number):**

يتم تعريف **رقم أبيي** (Abbe number)كمعامل يستخدم لقياس التشتت اللوني للمواد الشفافة. يمكن حسابه باستخدام المعادلة التالية: [41]

$$V_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

➢ **الامتصاصية البصرية :**

-يعتمد الامتصاص على تركيب الزجاج:

- الزجاج النقي يمتص القليل من الضوء المرئي.
- عند إضافة أكاسيد معدنية (مثل الحديد أو النحاس)، يمكن التحكم في اللون.

-التطبيقات: زجاج الألوان والزجاج المستخدم في الحماية من الأشعة فوق البنفسجية [42]

I-6-2-الخصائص الكيميائية للزجاج:

I-6-2-1-مقاومة التآكل الكيميائي:(Chemical Durability)

الزجاج عموماً مقاوم للتآكل الكيميائي بسبب بنيته غير البلورية التي تفتقر إلى نقاط ضعف بلورية.

-الأهمية: الزجاج مقاوم للأحماض القوية مثل حمض الهيدروكلوريك(HCl) ، ولكنه يتأثر بالقواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) . [43]

I-6-2-2-مقاومة الأحماض :(Acid Resistance)

-**النطاق:** زجاج السيليكا النقي وزجاج البورسليكات يتمتعان بمقاومة ممتازة للأحماض.

-**الاستثناءات:** يتفاعل زجاج الصودا والجير مع حمض الهيدروفلوريك(HF) ، مما يؤدي إلى تحلل السيليكا.

-**التطبيقات:** تُستخدم هذه الخاصية في تصنيع الأوعية الزجاجية المختبرية. [44]

I-6-2-3-الثبات الكيميائي في البيئات المائية :(Hydrolytic Stability)

-**زجاج البورسليكات:** يتمتع بثبات عالٍ في الماء، مما يجعله مناسبًا لتخزين السوائل الطبية والمواد الكيميائية.

-**الزجاج القلوي:** يمكن أن يُطلق كميات صغيرة من أيونات الصوديوم أو الكالسيوم في الماء، مما يقلل من ثباته. [45]

I-6-2-4-مقاومة الأكسدة:(Oxidation Resistance)

-الزجاج لا يتأكسد بسهولة في الظروف الجوية العادية، مما يجعله مادة مقاومة للتآكل في البيئات المؤكسدة.

-**التطبيقات:** تُستخدم هذه الخاصية في البيئات ذات درجات الحرارة المرتفعة. [46]

I-6-2-5-التحلل الحراري الكيميائي :(Thermo-Chemical Degradation)

-الزجاج يتحلل عند درجات حرارة مرتفعة جدًا (>1200°C) في وجود مواد كيميائية مثل الأحماض القوية أو القواعد[47] .

I-6-3الخصائص الحرارية :

I-6-3-1- معامل التمدد الحراري - (Coefficient of Thermal Expansion CTE):

التعريف: إن تســـخين مادة ُمعينة ُيؤدي إلى زيادة طاقاتها الحرارية، وبالتالي زيادة ســـرعة اهتزازاتها الذرية، فإذا كانت قوة الربط بين الذرات لا توافقية فإن هذه الاهتزازات ُتؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية ومنه زيادة في حجم العينة، و تســـمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري. [48]

يربط معامل التمدد الحراري تغير أبعاد المادة بتغير درجة الحرارة، ولذلك يكتب على شـكل كسـر بين تغير البعد بالنسبة لتغير درجة الحرارة. وتعطى علاقة معامل التمدد الحراري الخطي α بالشكل [48]:

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0}\left(\frac{\Delta L}{\Delta T}\right)$$

حيث:

$\alpha_{\Delta T}$: معامل التمدد الحراري الخطي.

$\frac{\Delta L}{\Delta T}$: الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائيL_0 .

ΔT :المجال المعتبر، Lالطول الجديد بعد التمدد.

الأهمية: كلما انخفض معامل التمدد الحراري، كلما كان الزجاج أكثر مقاومة للصـــدمات الحرارية. [48]

النطاق: يتراوح بين 0.5×10^{-6} إلى 15×10^{-6}:K^{-1}

- زجاج السيليكا النقي: 0.5×10^{-6}.K^{-1}
- زجاج البورسليكات: 3.2×10^{-6}.K^{-1}

- زجاج الصودا والجير: $10^{-9} \times 10^{-6}.^{-1}K$

I-6-3-2- الموصلية الحرارية:(Thermal Conductivity)

-**النطاق:** منخفض جدًا، يتراوح بين 0.8–1.4 W/m·K

- زجاج السيليكا: 1.4 W/m·K
- زجاج البورسليكات: 1.1 W/m·K

-**الأهمية:** الموصلية الحرارية المنخفضة تجعل الزجاج عازلًا جيدًا للحرارة. [49]

I-6-3-3- درجة التليين:(Softening Point)

-زجاج السيليكا النقي: ~ 1600–1700 °C

- زجاج الصودا والجير: ~700 °C

الأهمية: تُعتبر درجة التليين نقطة حرجة تُستخدم لتحديد التطبيقات الحرارية للزجاج. [50]

I-6-3-4- درجة الانتقال الزجاجي:(Glass Transition Temperature Tg)

- زجاج السيليكا: ~1200 °C
- زجاج البورسليكات: ~550 °C

-**الأهمية:** عند هذه الدرجة، يتحول الزجاج من مادة صلبة إلى مادة شبه صلبة. [51]

I-6-3-5- مقاومة الصدمات الحرارية:(Thermal Shock Resistance)

- **العامل المؤثر:** تعتمد مقاومة الزجاج للصـــدمات الحرارية على التوصـــيل الحراري ومعامل التمدد الحراري.

-زجاج البورسليكات: يتمتع بمقاومة حرارية عالية بسبب انخفاض معامل تمدده الحراري. [52]

- **الحرارة النوعية :(Specific Heat)**

-**النطاق:** تتراوح بين 0.2–1.0 J/g·K

- زجاج السيليكا النقي: 0.75 J/g·K

-**الأهمية:** تُشير إلى كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة حرارة الزجاج بمقدار درجة واحدة. [53]

I-6-3-6- درجة الانصهار:(Melting Temperature)

-**النطاق:** تتراوح بين1000–1600 °C حسب نوع الزجاج:

- زجاج السيليكا النقي: ~1710°C

- زجاج الصودا والجير: ~1100–1300°C

-**الأهمية:** درجة الانصهار العالية للزجاج تجعله مقاومًا للانهيار الحراري في البيئات القاسية[54] .

I-6-3-7- الكثافة الحرارية:(Thermal Mass)

-الكثافة الحرارية العالية للزجاج تجعله قادرًا على الاحتفاظ بالحرارة لفترة أطول، مما يُستخدم في تطبيقات البناء.[55] .

I-6-3-8- مقاومة التزجج:(Devitrification Resistance)

-يشير إلى مقاومة الزجاج للتحول إلى مادة بلورية عند تعرضه لدرجات حرارة مرتفعة.

-زجاج البورسليكات وزجاج السيليكا النقي يتمتعان بمقاومة تزجج عالية[56] .

I-6-4 الخصائص الميكانيكية للزجاج :

I-6-4-1-مقاومة الكسر :(Fracture Toughness)

-**النطاق:** مقاومة الكسر للزجاج منخفضة جدًا (~0.7–1.0(MPa·m^0.5) ، مما يجعله عرضة للتشقق تحت الإجهادات[57] .

-**الأهمية:** الهشاشة هي السمة الرئيسية للزجاج بسبب بنيته غير البلورية.

I-6-4-2-معامل يونغ :(Young's Modulus)

النطاق: تتراوح القيم بين 50–90 GPa حسب نوع الزجاج:

- زجاج السيليكا النقي: ~70.GPa
- زجاج البورسليكات: ~63.GPa

الأهمية: يعكس معامل يونغ صلابة الزجاج ومقاومته للتشوه المرن[58] .

I-6-4-3-مقاومة الضغط :(Compressive Strength)

-**النطاق:** مقاومة الضغط للزجاج أعلى بكثير من مقاومة الشد، وتصل إلى 1000 MPa أو أكثر.

-**التطبيقات:** يتم استخدام هذه الخاصية في التطبيقات التي تتطلب مقاومة عالية للانضغاط مثل نوافذ الطائرات[59] .

I-6-4-4-مقاومة الشد:

النطاق: تتراوح بين 30–50MPa ، وهي منخفضة نسبيًا بسبب العيوب الدقيقة والشقوق على السطح[60] .

I-6-4-5-الكتلة الحجمية:

النطاق: تتراوح بين2.2–6.2 g/cm³ حسب التركيب الكيميائي.

- زجاج السيليكا: ~2.2.g/cm³
- زجاج أكسيد الرصاص: ~6.2.g/cm³

الأهمية: تؤثر الكثافة على الوزن والقوة الإجمالية للمادة[61] .

I-6-4-6-مقاومة الصدمات:

-الزجاج هش جدًا، لكن الأنواع المعالجة حراريًا (مثل الزجاج المقسى) تُظهر مقاومة صدمات أعلى [62]

I-7-أنواع الأكاسيد المكونة للزجاج:

I-7-1الأكاسيد المشكلة:(Forming Oxides)

الأكاسيد المكوّنة للشبكة الزجاجية هي أكاسيد قادرة على تشكيل هيكل شبكي ثلاثي الأبعاد غير دوري عند تبريدها من الحالة المنصهرة، مما يمنح الزجاج خصائصه المميزة .أهم هذه الأكاسيد هو أكسيد السيليكون(SiO_2) ، الذي يشكّل وحدات رباعية السطوح (SiO_4) مترابطة عبر الأوكسجين، مما يُنتج شبكة متشابكة تُعتبر الأساس الهيكلي للزجاج[63] .

-**أمثلة** :

- SiO_2أكسيد السيليكون
- P_2O_5أكسيد الفوسفور
- B_2O_3أكسيد البورون

I-7-2-الأكاسيد المعدِّلة:(Modifying Oxides)

التعريف :هي مركبات أكسيدية تُضاف إلى الزجاج أثناء تصنيعه لتعديل خصائصه الفيزيائية والكيميائية، مثل تقليل درجة حرارة الانصهار، أو تحسين مقاومته الكيميائية، أو تغيير معامل انكساره. من الأمثلة الشائعة على الأكاسيد المعدلة: أكسيد الصوديوم(Na_2O) ، أكسيد الكالسيوم(CaO) ، وأكسيد البوتاسيوم .(K_2O) هذه الأكاسيد تعمل على كسر الشبكة السيليكاتية المستمرة للزجاج، مما يقلل من لزوجته ويسهل تشكيله[64] .

I-7-3-الأكاسيد البينية:(Intermediate Oxides)

التعريف :الأكاسيد البينية هي أكاسيد لا تستطيع تشكيل زجاج بمفردها تحت ظروف التبريد العادية، ولكنها تسهم في تكوين الزجاج عند وجود أكاسيد مكوِّنة للشبكة .تُسهم هذه الأكاسيد في تحسين خصائص الزجاج مثل مقاومته الكيميائية والميكانيكية .من الأمثلة على الأكاسيد البينية: أكسيد الألومنيوم(Al_2O_3) ، أكسيد الزنك(ZnO) ، وأكسيد التيتانيوم(TiO_2) . [65]

مقارنة بين الأدوار:

- الأكاسيد المكوِّنة تُبني البنية الأساسية للزجاج.
- الأكاسيد المعدِّلة تُغيّر خصائص الزجاج مثل الصلابة و الشفافية.
- الأكاسيد البينية تُحسّن من الاستقرار الميكانيكي و الكيميائي .

I-8-عائلات الزجاج:

I-8-1-زجاج الأكاسيد:

زجاج الأكاسيد هو مادة غير متبلورة تتكون أساسًا من أكاسيد معدنية مثل ثاني أكسيد السيليكون (SiO_2)، وأكسيد البورون(B_2O_3) ، وأكسيد الألومنيوم(Al_2O_3) ، وغيرها، وتُعرف ببنيتها الشبكية غير المنتظمة. تُستخدم هذه الأنواع من الزجاج على نطاق واسع في التطبيقات البصرية والإلكترونية نظرًا لخواصها مثل الشفافية، والاستقرار الكيميائي، والمقاومة الحرارية. [66]

I-8-2-زجاج الهالوجينات:

زجاج الهالوجينات هو نوع من الزجاج يحتوي على هاليدات المعادن مثل فلوريد الزركونيوم(ZrF_4) ، ويتميز بخواص بصرية مميزة منها الشفافية العالية في نطاق الأشعة تحت الحمراء، مما يجعله مثاليًا

في تطبيقات الألياف البصرية وأجهزة الليزر. يُعرف هذا النوع من الزجاج بانخفاض طاقته الفونونية، وهو ما يجعله مناسبًا لاستخدامات مضخمات الليزر وتطبيقات الأشعة تحت الحمراء. [67]

و التي تشمل $ZnCl_2$,$BiCl_3$,$ZnBr_2$,PbI_2

I-8-3-زجاج الكالوجينات:

زجاج الكالكوجينات هو نوع من الزجاج غير المتبلور يتكون أساسًا من عناصر الكالكوجين مثل الكبريت(S) ، السيلينيوم(Se) ، أو التيلوريوم(Te) ، إلى جانب عناصر مثل الزرنيخ(As) ، والجرمانيوم(Ge) ، والغاليوم .(Ga) يتميز بقدرته العالية على نقل الأشعة تحت الحمراء وبخصائصه غير الخطية، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات مثل الألياف البصرية غير التقليدية، وأجهزة الكشف الحراري، والمفاتيح البصرية والليزر غير الخطي. [68]

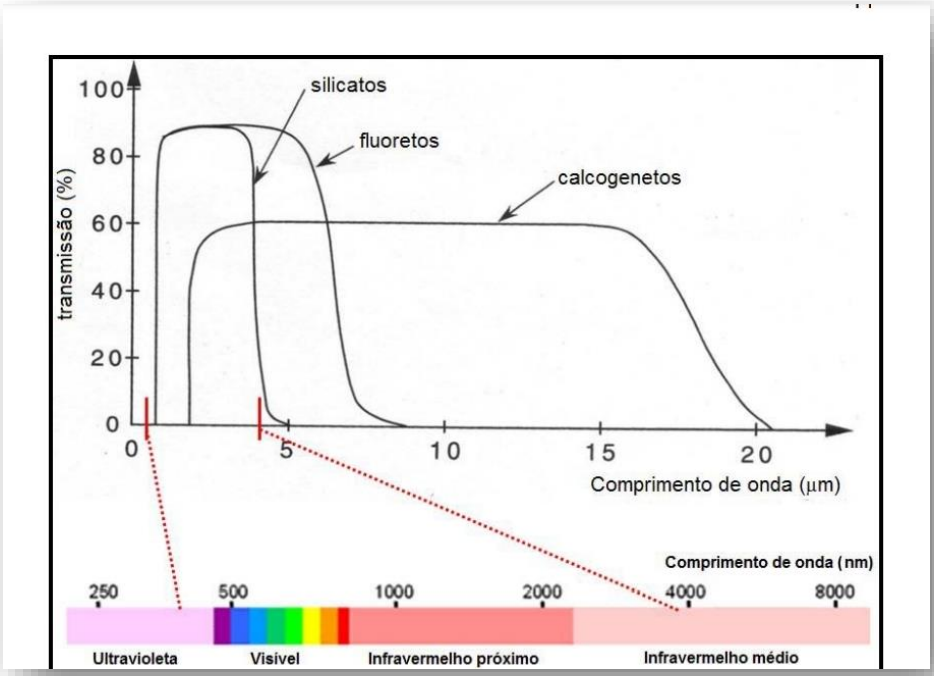
I-8-4-زجاج المفلور:

زجاج الفلوريد هو نوع من الزجاج غير المتبلور يتكوّن أساسًا من فلوريدات المعادن مثل فلوريد الزركونيوم(ZrF_4) ، فلوريد الباريوم(BaF_2) ، وفلوريد الألمنيوم .(AlF_3) يتميز بشفافية عالية في نطاق الأشعة تحت الحمراء وقدرته المنخفضة على فقدان الإشارة، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات الاتصالات البصرية، وأنظمة التصوير بالأشعة تحت الحمراء، والليزر، خصوصًا في مجالات الفضاء والدفاع. كما يتمتع بخصائص بصرية فريدة مثل معامل انكسار منخفض وخسائر ضوئية ضعيفة. [69]

I-8-5-الزجاج المعدني:

الزجاج المعدني هو مادة معدنية غير متبلورة تتميز ببنية ذرية غير منتظمة على عكس المعادن البلورية التقليدية. يتم تصنيعه عادةً من سبائك متعددة المكونات تُبرّد بسرعة فائقة لتمنع تكوّن البلورات. يجمع هذا النوع من الزجاج بين خصائص المعدن مثل الصلابة والتوصيل الكهربائي،

وخصائص الزجاج مثل مقاومة التآكل والبنية غير المنتظمة. تُستخدم الزجاجات المعدنية في التطبيقات الهندسية المتقدمة، مثل الإلكترونيات الدقيقة، والميكانيكا الدقيقة، والمجالات الطبية. [70]



الشكل(7.I) النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الثلاث :الأكاسيد ،المفلورة ،كالوجينات[71]

I-9-أكسيد الأنتموان:

I-9-1-تاريخ أكسيد الأنتموان:(Sb_2O_3)

استخدم أكسيد الأنتموان منذ العصور القديمة، حيث استُخدم المعدن الخام (الأنتموان الطبيعي) في مستحضرات التجميل والطب .بدأ استخدام أكسيد الأنتموان كمادة مضافة في الزجاج والخزف منذ القرن الـ19 لتحسين خصائصها البصرية .

مع تطور التكنولوجيا، أصبح أكسيد الأنتموان مادة أساسية في صناعة اللهب المقاوم والمواد البصرية [72].

I-9-2- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنتموان:

أ-الخصائص الفيزيائية:

الصيغة الكيميائية : Sb_2O_3

الشكل: مسحوق أبيض أو أصفر شاحب .

الشكل(8.I) مسحوق الانتموان [73]

-الكثافة: 5.2 جرام/سم^3 .

-درجة الانصهار: 656 درجة مئوية .

ب- الخصائص الكيميائية:

-غير قابل للذوبان في الماء لكنه يذوب في الأحماض .

-يعمل كمادة حفازة في العديد من التفاعلات الكيميائية .

I-9-3-تطبيقات أكسيد الأنتموان:

I-9-3-1-في صناعة الزجاج:

أكسيد الأنتيموان يُعتبر من المواد المهمة في صناعة الزجاج نظرًا لخصائصه التي تعزز أداء الزجاج في عدة مجالات. يتم استخدامه لتحسين التوصيل الكهربائي، حيث يُمكن إضافته إلى الزجاج لتحويله إلى مادة شبه موصلة، مما يُتيح استخدامه في التطبيقات الإلكترونية والبصرية. كما يُضاف أكسيد الأنتيموان أيضًا لتحسين مقاومة الزجاج للأشعة فوق البنفسجية، مما يجعله مثاليًا للزجاج العازل أو في النوافذ التي تحتاج إلى حماية من الأشعة الضارة. بالإضافة إلى ذلك، يُستخدم أكسيد الأنتيموان في صناعة الزجاج العازل للحرارة، مما يساعد على تقليل انتقال الحرارة، وهو ما يُحسن من كفاءة الزجاج في استخدامات مثل النوافذ في المباني ذات الكفاءة الطاقية العالية. كما أن له دورًا في تحسين خصائص الزجاج المقاوم للحرارة وتعديل اللون في الزجاج الزخرفي. [74]

-يعمل كعامل مفلور (Fining Agent) لإزالة فقاعات الهواء أثناء عملية تصنيع الزجاج .

-يُستخدم لتحسين الخصائص البصرية للزجاج، مثل شفافيته ودرجة انعكاس الضوء .

I-9-3-2- المنتجات الإلكترونية:

يُستخدم أكسيد الأنتيموان في صناعة المكونات الإلكترونية مثل الترانزستورات وأجهزة الذاكرة. لأنه مادة شبه موصلة، يمكن استخدامه لتحسين خصائص التوصيل الكهربائي في الأجهزة الإلكترونية. [74]

I-9-3-3- في أجهزة الليزر:

أكسيد الأنتيموان يُستخدم في تصنيع ليزرات الأشعة تحت الحمراء .(IR) نظرًا لخصائصه الفعالة في التحكم بالطاقات المنبعثة، يُستخدم لتحسين أداء وكفاءة هذه الأجهزة في التطبيقات العسكرية والطبية. [75]

I-9-3-4-في المكثفات والمكونات الإلكترونية:

يستخدم أكسيد الأنتيموان في المكثفات الإلكترونية. يساعد في زيادة الكفاءة الكهربائية وتقليل فقدان الطاقة بفضل استقراره الكيميائي وقدرته على العمل في درجات حرارة مرتفعة. [76]

I-9-3-5- في الطلاء:

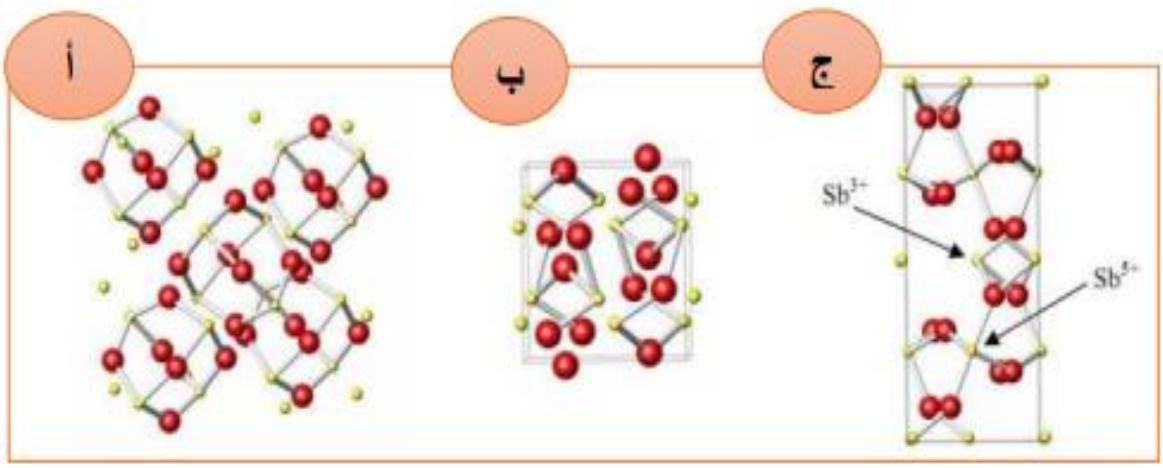
-يُستخدم كصبغة بيضاء أو كعامل مثبت في الطلاءات الصناعية .

-مستقر حراريًا لكنه يتحلل عند درجات حرارة مرتفعة جدًا 900 < درجة مئوية .

-يستخدم أكسيد الأنتيموان في الطلاءات البلاستيكية لتقليل قابلية المواد للاشتعال. عندما يُضاف للألياف أو البلاستيك، يعزز مقاومة اللهب بفضل خصائصه التي تمنع اشتعال المادة بشكل سريع. [77]

I_9_4_هيكل اكسيد الأنتموان:

يتخذ أكسيد الأنتيموان عدة أشكال، من بينها الشكل الثلاثي والرباعي والخماسي، حيث يختلف كل منها في تركيبته وخصائصه الكيميائية. [78]



الشكل(I.9) هياكل أكسيد الأنتيموان.(أ) sénarmontite (ب) valentinite (ج) cervantite. [79]

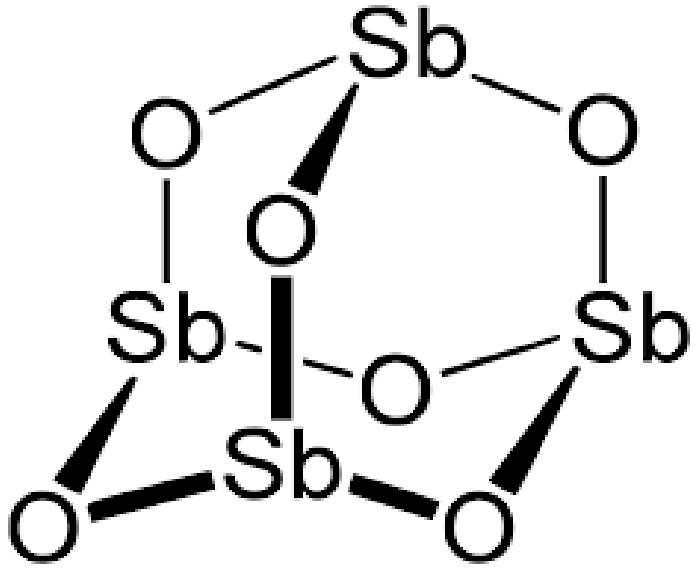
✓ **أكسيد الأنتموان الثلاثي:**

يُعتبر أكسيد الأنتيموان الثلاثي من أكثر مركبات الأنتيموان شيوعًا، وله شكلان بلوريان رئيسيان:

السنارمونت :(Senarmontite) يتميز ببنية بلورية مكعبية (Cubic) ويكون عديم اللون.

الفالنتينيت :(Valentinie) يتميز ببنية بلورية معينية قائمة (Orthorhombic) ويكون ذا لون أبيض.

لاحظ أن الشكل المكعب يكون مستقرًا تحت درجة حرارة 570°س، بينما الشكل المعيني يكون مستقرًا فوق هذه الدرجة. [80]



الشكل(10.I) هيكل أكسيد الأنتيموان الثلاثيSb_2O_3

✓ **أكسيد الأنتيموان الرباعي:**

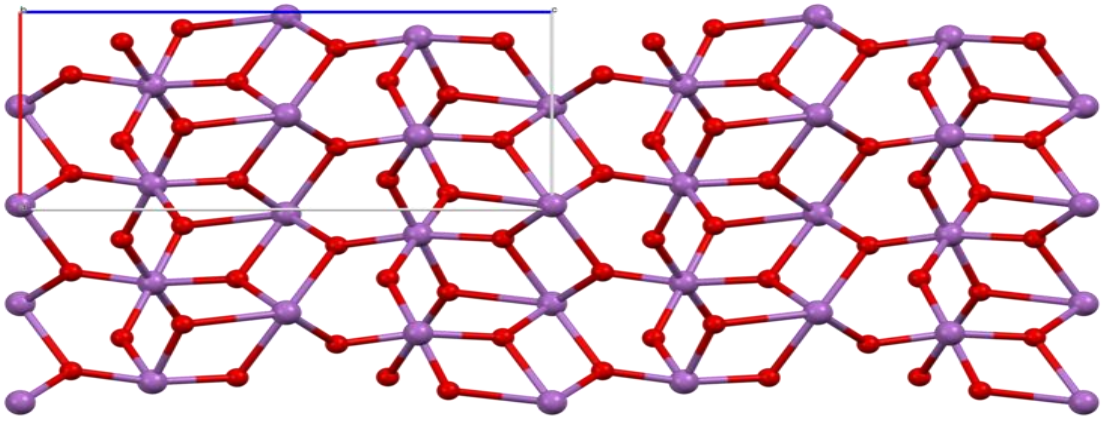
هو مركب كيميائي صـــيغته .Sb_2O_4 يُعتبر أكســيدًا مختلط التكافؤ، حيث يحتوي على الأنتيموان في حالتي الأكسدة +3 و+5. يظهر هذا المركب كمسحوق أبيض اللون، غير قابل للذوبان في الماء، وتبلغ كثافته حوالي 6.59 جم/سم^3.

- **البنية البلورية:**

يُعتبر Sb_2O_4 أكسيدًا مزدوجًا يتكون من مزيج من ثالث أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) وخامس أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_5). هذا يشير إلى أن البنية البلورية للمركب تتضمن وحدات من كلا الأكسيدين، مما يمنحه خصائص فريدة. [81]

- **طرق التحضير:**

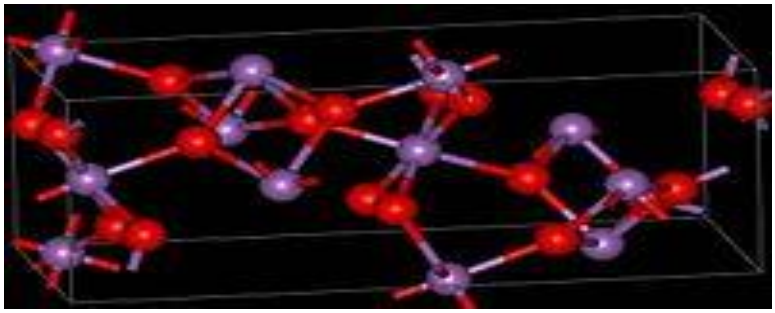
يتم تحضير Sb_2O_4 من خلال تسخين ثالث أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) أو خامس أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_5)أو الأنتيموان المعدني أو معدن الستبنايت (Sb_2S_3) إلى درجات حرارة تتراوح بين 800 °C و900 °C. عند هذه الدرجات، يتأكسد الأنتيموان لتشكيل رباعي الأكسيد. [81]



الشكل(12.I) هيكل أكسيد الانتيموان الرباعي.Sb2O4

✓ **أكسيد الأنتيموان الخماسي:**

يُعتبر أكسيد الأنتيموان الخماسي أقل شيوعًا، ويمتلك بنية بلورية معينية قائمة (Orthorhombic). يُستخدم في بعض التطبيقات الكيميائية كعامل مؤكسد وفي صناعة الزجاج والسيراميك. [82]



الشكل(12.I)هيكل لأكسيد الأنتيموان الخماسيSb_2O_5

I-10-الاتربة االنادرة:

I-10-1 -تاريخ العناصر الأرضية النادرة:

يعود اكتشاف أول تلك العناصر إلى عام 1787م، حيث اكتشف أول عنصر نادر وهو الإيتريوم في منجم بمنطقة إيتيربي السويدية، وأعقبها اكتشاف عدد آخر من تلك المعادن المؤكسدة التي يطلق عليها أحياناً اسم الأتربة النادرة والتي هي عبارة عن فلزات معدنية، ليست نادرة كما يوحي اسمها، لكنها موجودة في أماكن شتى في العالم، متناثرة وبكميات متفاوتة.شاع حديثاً استخدام مصطلح العناصر الأرضية النادرة Rare earth elements or Rare earth metals بشكل كبير وذلك مع التقدم التكنولوجي الذي أسفر عن إنتاج نوع جديد من الأجهزة ذات الكفاءة العالية، صغيرة الحجم وقليلة الوزن. [83]

يبلغ عدد العناصر النادرة 17 عنصراً كيميائياً ، منها 15 عنصراً في مجموعة اللانثانيدات في الجدول الدوري بالإضافة إلى السكانديوم والإيتريوم، وقد اعتبر العنصران الأخيران من العناصر النادرة نظرا لظهورهما في الفلزات مع عناصر اللانثانيدات، وبسبب خواصهما الكيميائية المشابهة، وقد استمد عدد مجموعة المعادن النادرة مجموعة المعادن النادرة؛ هي مجموعة تتكون من 17 عنصرًا كيميائيًا توجد هذه العناصر مجتمعة في الجدول الدوري وهي؛ الإيتريوم(Y) ، سكانديوم (Sc)، اللوتيتيوم(Lu) ، الإيتربيوم(Yb) ، الثوليوم(Tm) ، الإربيوم(Er) ، الهولميوم(Ho) ، الديسبروسيوم(Dy) ، التيربيوم(Tb) ، الجادولينيوم(Gd) ، اليوروبيوم(Eu) ، السماريوم(Sm) ،

البروميثيوم(Pm) ، النيوديميوم(Nd) ، البراسيوديميوم(Pr) ، السيريوم(Ce) ، اللانثانم (La) .إن التركيب الإلكتروني لذرات العناصر الأرضية النادرة، يلعب دوراً مهماً في إبراز بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لها، إذ إن التوزيع الإلكتروني لمعظمها يكون ضمن مدار F_4 و الذي يلعب دوراً مهماً في إكسابها لعدد من الخصائص الفريدة. [84]

هذه الصفات أهلت هذه العناصر لأن تتبوأ مركز الصدارة في صناعة الأجهزة الإلكترونية الحديثة، فمنذ عام 1949م اكتسبت هذه العناصر أهمية كبيرة عندما تم استخدام عنصر اليوروبيوم المنتج من منجم «ماونتين باس» في كاليفورنيا في تصنيع أول تلفاز قادر على البث بالألوان، أما حالياً فتدخل هذه العناصر في صناعة الحواسيب المحمولة، والكاميرات الرقمية، والهواتف النقالة الذكية، وشاشات التلفاز المسطحة، وإنتاج أقراص DVD ، كما أن عدداً منها يستخدم في صناعة السيارات الهجينة «الهايبرد الكهربائية» والبطاريات المنمنمة والمغانط القوية ذات الأداء العالي والتي تستخدم في صناعة توربينات توليد الكهرباء من حركة الرياح، كما أن بعض تلك العناصر يستخدم لإنتاج أنواع خاصة من أشعة الليزر. [85]

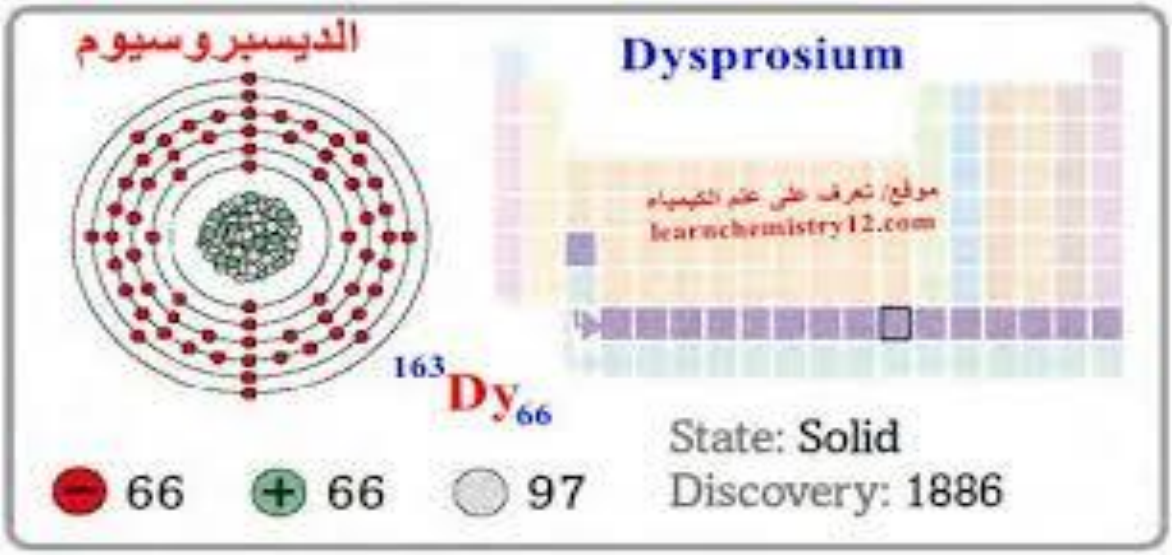
الشكل(13.I) جدول دوري للعناصرالكيميائية والذي يظهر عناصر الأتربة النادرة

I-11-ديسبرسيوم Dy^{+3} :

I_11_1_ الخلفية التاريخية:

اكتشف الكيميائي الفرنسي (بول إميل لوكوك دي بواسبدران Paul-Émile Lecoq de Boisbaudra)عنصر الديسبروسيوم عام 1886. في منشوراته العلمية، أشار إلى أن أكسيد الهولميوم لم يكن عنصرًا نقيًا، بل احتوى على عنصرين مختلفين على الأقل. بعد تنقية الهولميوم وإجراء تحليل طيفي دقيق، لاحظ وجود خطين طيفيين جديدين، مما أكد وجود عنصر جديد غير معروف سابقًا[86] .

اقترح لوكوك دي بواسبدران الاحتفاظ باسم (الهولميوم) للعنصر المسؤول عن الخطوط الطيفية (640.4 نانومتر و536.3 نانومتر)، بينما أطلق اسم ("الديسبروسيوم") على العنصر الذي أظهر خطوطًا طيفية عند(753 نانومتر و451.5 نانومتر .) [86]



الشكل(14.I) صورة توضح موقع تواجد أكسيد الديسبروسيوم و خصائصه

I_11_2_ خصائص عنصر الديسبروسيوم: (Dy)

I_11_2_1_الخصائص الفيزيائية :

-العدد الذري: 66

-الكتلة الذرية: 162.5 وحدة كتل ذرية

-المظهر: معدن فضي لامع

-الكثافة: 8.54 غ/سم^3

-درجة الانصهار: 1412 درجة مئوية

- درجة الغليان: 2567 درجة مئوية

I_11_2_2_التكوين الإلكتروني:

-الترتيب الإلكتروني : $[Xe]\ 4f^{10}\ 6s^2$

-ينتمي إلى مجموعة اللانثانيدات (العناصر الأرضية النادرة)

-يمتلك 7 نظائر طبيعية، وأكثرها وفرة (Dy-164)

I_11_2_3_الخصائص الكيميائية :

-يتواجد عادةً في حالة الأكسدة +3(Dy^{3+}) ، وهي الأكثر استقرارًا

-يمكن أن يُظهر حالات أكسدة أخرى مثل +2 و+4، لكنها نادرة

-لا يكون روابط قوية مع الليغاندات، مما يحد من عدد مركباته الكيميائية [87]

I_11_2_4_ الخصائص المغناطيسية :

-المغناطيسية الحديدية تحت 85 كلفن (يمتلك مجالات مغناطيسية دائمة)

-ضد المغناطيسية الحديدية بين 85 - 179 كلفن

-شبه المغناطيسية الحديدية فوق 179 كلفن (يفقد المغناطيسية في الحقول الخارجية) [87]

I_11_2_5_الخصائص الطيفية والبصرية :

-يتميز بانبعاث ضوئي عند الأطوال الموجية :

486 - نانومتر (أزرق)

576 - نانومتر (أصفر)

667- نانومتر (أحمر)

-يُستخدم في إنتاج الفوسفورات والزجاج البصري والمستشعرات الضوئية. [87]

I_11_3_تطبيقات عنصر الديسبروسيوم(Dy) :

يُعد الديسبروسيوم أحد العناصر الأرضية النادرة ذات التطبيقات الواسعة في المجالات الصناعية، والتكنولوجية، والطبية، والطاقة. فيما يلي أبرز استخداماته :

I_11_3_1_ صناعة المغناطيسات الدائمة:

-يُستخدم الديسبروسيوم مع النيوديميوم (Nd) في تصنيع مغناطيسات دائمة قوية مقاومة لدرجات الحرارة العالية .

-أهم التطبيقات :

- المحركات الكهربائية في السيارات الكهربائية والهجينة .
- التوربينات الهوائية لإنتاج الطاقة المتجددة .
- الأقراص الصلبة (HDDs) وأجهزة تخزين البيانات .
- أنظمة التوجيه الصاروخي والمجال العسكري[87] .

I_11_3_2_صناعة الفوسفورات والإضاءة: LEDs

-تُستخدم أيونات Dy^{3+} في إنتاج فوسفورات غير عضوية تُصدر الضوء عند الإثارة، مما يجعلها ضرورية في :

- المصابيح الفلورية عالية الكفاءة .
- الثنائيات الباعثة للضوء الأبيض (w-LEDs)
- شاشات OLED المستخدمة في الهواتف والتلفزيونات الحديثة .
- الأجهزة الطبية والليزرية.[87] .

I_11_3_3_التطبيقات في صناعة الزجاج والسيراميك :

-يُستخدم Dy^{3+} في صناعة الزجاج البصري المطور لتحسين الشفافية والانبعاثات الضوئية.

-**أهم التطبيقات :**

- إنتاج زجاج يستخدم في الإضاءة الحديثة (مثل مصابيح LED)
- صناعة الألياف البصرية لنقل البيانات بسرعة وكفاءة .
- تصنيع الزجاج المستخدم في الليزر والمستشعرات الحرارية.
- السيراميك الزجاجي المقاوم للحرارة العالية في التطبيقات الفضائية والعسكرية[87] .

I_ 11_3_4_الطاقة المتجددة والخلايا الشمسية

-يُستخدم Dy^{3+} في تحسين كفاءة الخلايا الشمسية الكمية (QDSSC) عبر زيادة امتصاص الضوء وتقليل الفقد الحراري .

-يُساعد على تحسين أداء الألواح الشمسية وجعلها أكثر كفاءة في توليد الكهرباء من الطاقة الشمسية. [87] .

I_11_3_5_ التطبيقات الطبية والتصوير الحيوي (Bioimaging)

–تُستخدم النقاط الكمومية المطعمة بالديسبروسيوم في التصوير الطبي الحيوي مثل :

– التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) لزيادة التباين وتحسين الدقة .

– أنظمة توصيل الأدوية المضادة للسرطان، حيث يساعد Dy^{3+} في تحرير الأدوية داخل الجسم ببطء وفعالية.

– الاستشعار الحيوي للأمراض باستخدام الفوسفورات المطعمة بالديسبروسيوم[87] .

I_11_3_6_ الأمن الجنائي وتقنيات مقاومة التزوير:

–يستخدم Dy^{3+} في تطوير تقنيات مقاومة التزوير مثل :

– إنتاج الأحبار الأمنية المستخدمة في الأوراق النقدية والوثائق الرسمية.

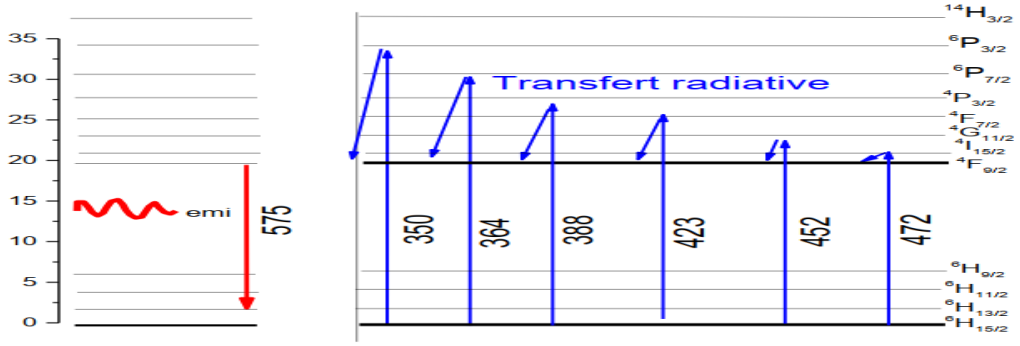
– الكشف عن بصمات الأصابع والشفاه المخفية باستخدام فوسفوراتDy^{3+} ، وهي تقنية مستخدمة في التحقيقات الجنائية.[87] .

I_11_3_7_التطبيقات في الحوسبة الكمومية والبحوث المتقدمة:

–يُستخدم الديسبروسيوم في الأبحاث المتعلقة بالمغناطيسية الكمومية، حيث يمكن أن يكون جزءًا من مواد ذاكرة كمومية متقدمة. [87].

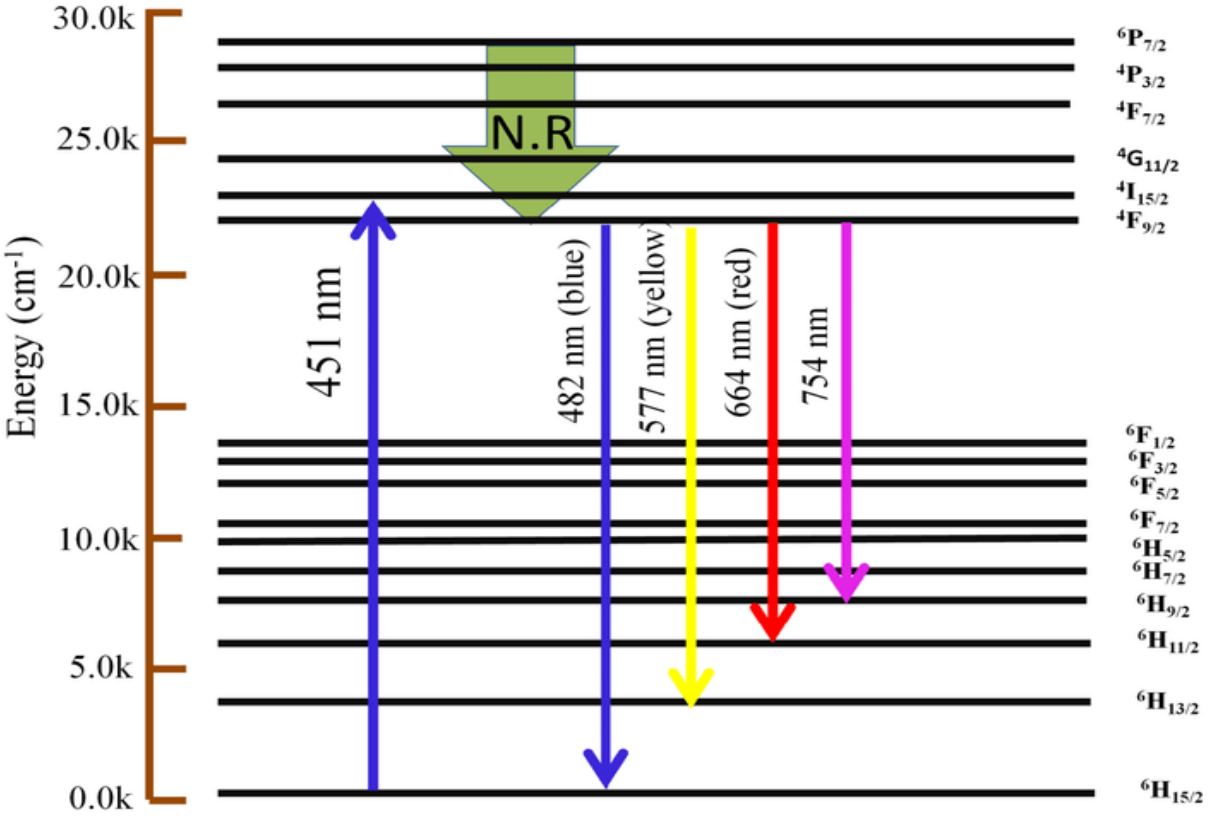
–يُستخدم في تطوير مواد مغناطيسية فائقة تُستخدم في الحوسبة الكمومية والاتصالات فائقة السرعة[87] .

- يُعد عنصر الديسبروسيو Dy^{3+} من العناصر الأرضية النادرة التي تمتلك خصائص بصرية ومغناطيسية مميزة، مما يجعله عنصرًا أساسيًا في العديد من التطبيقات التكنولوجية المتقدمة. يتميز الديسبروسيوم بطيف انبعاث غني ناتج عن الانتقالات الإلكترونية بين مستوياته الطاقوية المختلفة، مما يجعله مرشحًا مثاليًا لاستخدامه في مجالات الليزر، الإضاءة المتقدمة ((LEDs، ومضخمات الألياف البصرية. يُساعد تحليل طيف الانبعاث لهذا العنصر في فهم سلوكه الطيفي وإمكانية توظيفه في تقنيات البصريات الكمومية والاتصالات البصرية الحديثة.



الشكل(15.I): مخطط طاقوي لطيف الاثارة لأيون الديسبرسيوم Dy^{+3} [118]

يُعد طيف الإثارة لعنصر الديسبروسيوم (Dy^{3+}) من الجوانب المهمة في دراسة خواصه البصرية، حيث يكشف عن الأطوال الموجية التي يتم عندها امتصاص الطاقة وانتقال الإلكترونات إلى مستويات طاقوية أعلى. هذه الظاهرة تلعب دورًا أساسيًا في تطبيقات الليزر، مضخمات الألياف البصرية، وأجهزة الإضاءة المتقدمة. من خلال تحليل طيف الإثارة، يمكن فهم كيفية استجابة هذا العنصر للضوء، مما يساهم في تحسين كفاءة المواد البصرية التي تعتمد عليه في المجالات التكنولوجية المختلفة.



الشكل(16.I) طيف الأنبعاث لعنصر الديسبرسيوم Dy^{3+} [5]

I-12-خاتمة الفصل:

تناولنا في هذا الفصل مفهوم الزجاج وخصائصه الفيزيائية والكيميائية التي تجعله مادة فريدة ذات استخدامات واسعة في مختلف المجالات الصناعية والعلمية. كما تم التطرق إلى طرق تصنيعه والعوامل المؤثرة في خصائصه، مما يوضح أهميته في التطبيقات الحديثة .

بالإضافة إلى ذلك، تم تسليط الضوء على عناصر الأتربة النادرة، التي تلعب دورًا حيويًا في تحسين خصائص الزجاج، لا سيما من حيث التوصيل البصري، والكهرومغناطيسي، والميكانيكي. وتُعد هذه العناصر أساسية في تطوير مواد متقدمة تُستخدم في تطبيقات مثل الليزر، والضوئيات، والإلكترونيات البصرية .

يشكل هذا الفصل أساسًا لفهم طبيعة المواد التي سيتم دراستها الفصول القادمة في هذه المذكرة، خاصة فيما يتعلق بزجاج الأنتيموان المطعم بعنصر الديسبروسيوم، مما يساهم في تحديد آفاق تطويره واستغلاله في التطبيقات التكنوجي

الفصل الثاني: تحضير الزجاج و التقنيات المستخدمة في توصيفه

II_1_مقدمة

يستعرض هذا الفصل التفاصيل المتعلقة بالعمل التجريبي المنفذ في هذه الدراسة، حيث يوضح منهجية تصنيع العينات الزجاجية، سواء كانت مطعمة بأيونات الديسبروسيوم (Dy^{3+}) أو غير مطعمة بها. كما يسلط الضوء على أبرز التقنيات التجريبية المستخدمة في تحليل العينات.

II_2_العمل التجريبي:

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

II_2_1_المواد الأولية:

المواد المستخدمة في صنع العينات الزجاجية وتكون على شكل مسحوق تتمثل في:

- **أكسيد الأنتموان Sb_2O_3 :**

الشكل(II .1) صورة لمسحوق الأنتموان [88]

- كربونات الصوديوم Na_2CO_3 :

الشكل(II .2)صورة توضح مسحوق كربونات الصوديوم [6]

حمض البوريك H_3BO_3 :

الشكل(II .3) صورة تمثل مسحوق حمض البوريك [7]

- أكسيد الديسبرسيوم Dy_2O_3 :

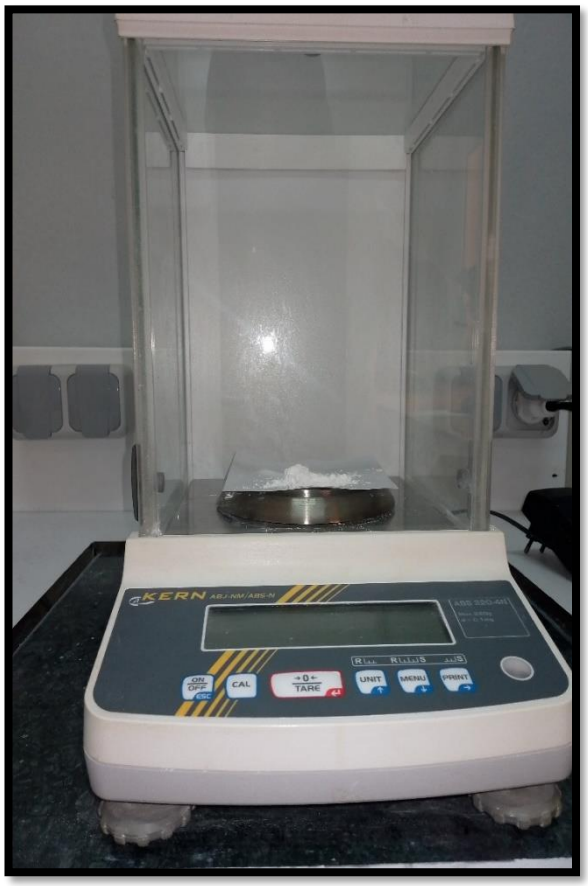
الشكل(II .4) صورة لمسحوق أكسيد الديسبرسيوم [89]

الجدول(II−1): يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستعملة لتحضير عينات الزجاج

العناصر الكيميائية	Sb_2O_3	H_3BO_3	Na_2CO_3	Dy_2O_3
الكتلة المولية(g/mol)	291.42	123.66	105.99	373
النقاوة(%)	99.5	99.5	99.5	99.9
درجة الانصهار(°C)	630.63	2076	97.794	1407

II_2_2_الأدوات و المعدات المستخدمة في تحضير عينات الزجاج:

الميزان: يستخدم في قيلس كتل المواد الكيميائية بدقة خلال عملية تحضير عينات الزجاج



الشكل(II.5) صورة فوتوغرافية لميزان الدقة من نوع.KERN

البوتقات: هي أداة مخصصة لتسخين المواد الكيميائية وتتوفر بعدة أنواع. في تجربتنا، اخترنا بوتقة البيركس نظرًا لقدرتها على تحمل درجات حرارة انصهار عالية.

الشكل(II .6) صور لبوتقات لإذابة المواد الأولية [90]

موقد حراري: يُستخدم لإذابة المسحوق.

الشكل(II .8) صورة لموقد حراري

القوالب: القوالب المستخدمة في صناعة الزجاج هي أوعية مخصصة تُصب فيها المواد الزجاجية المنصهرة لتأخذ شكلا محدد أثناء التبريد .

الشكل(II .9) **صورة لقوالب تشكيل الزجاج**

الفرن:يستخدم لإجراء عمليات التلدين و المعالجة الحرارية لتحسين خصائص الزجاج.

الشكل (II.10) صورة فوتغرافية لفرن حراري

آلة الصقل:تستخدم لتنعيم و تلميع الأسطح .من خلال الاحتكاك بأوراق كاشطة ذات درجات خشونة مختلفة ،مع إستخدام الماء لتقليل الحرارة و تحسين جودة السطح.

الشكل (II.11) صورة لألة الصقل

II_2_3_نسب التراكيب الكيميائية للعينات:

❖ التركيبات الكيميائية للعينات المستخدمة في هذه الدراسة:

- Sb_2O_3 (60%)−NaO_2(20%)−B_2O_3(20%)−Dy_2O_3(0%)
- Sb_2O_3 (59.25%)− NaO_2 (60%)− B_2O_3 (60%)− Dy_2O_3 (0.25%)
- Sb_2O_3 (59.5%)− NaO_2 (60%)− B_2O_3 (60%)− Dy_2O_3 (0.5%)
- Sb_2O_3 (59.25%)− NaO_2 (60%)− B_2O_3 (60%)− Dy_2O_3 (0.75%)
- Sb_2O_3 (59%)− NaO_2 (20%)− B_2O_3 (20%)− Dy_2O_3 (1%)

II_2_4_إختيار البوتقات:

تتوفر أنواع مختلفة من البواتق المســـتخدمة في عمليات صـــهر الخليط، ويتم التخلص منها بعد أول اسـتخدام بسـبب تعرضـها للتشـوه نتيجة درجات الحرارة العالية أثناء الذوبان، مع مراعاة تأثير المواد الأولية على البوتقة نفسها .

تم اختيار هذا النوع من البواتق نظرًا لتكلفته المنخفضـة وإمكانية إذابته بواسطة اللهب. ويتوقف اختيار البوتقة المناسبة على درجة حرارة الانصهار ومدة العملية .

اعتمدنا على بوتقة مصنوعة من زجاج البوروسيليكات لتحضير الزجاج ، حيث يجب أن تتحمل البوتقة درجات حرارة تتناسـب مع طبيعة الخليط المسـتخدم. وتشـمل المواد المسـتخدمة في صـناعة البواتق: السيليكا، الكوارتز، زجاج الصودا والجير، والبوروسيليكات.

II-2-5-تحضير الزجاج:

يتم وزن المواد الكيميائية وفقًا للتراكيب المختارة: Sb_2O_3، Na_2CO_3، H_3BO_3و Dy_2O_3. باستخدام ميزان من نوع KERN-ABS-4N.بحيث يصل الوزن الإجمالي للخليط إلى 4 غرامات. بعد ذلك، تُخلط المواد جيدًا ثم توضع في بوتقة مصنوعة من البور و السليكا .

الشكل (II.12) توضح الصورة كيفية تحضير عينات الزجاج

✓ **الإنصهار**

لإجراء عملية الانصهار، يتم تسخين الخليط داخل بوتقة موضوعة فوق موقد، بحيث يكون اللهب مضبوطًا على ارتفاع مناسب. تتراوح درجة الحرارة المطلوبة بين 750 و900 درجة مئوية، ويُستمر في التسخين مع التحريك المتواصل لمدة تتراوح بين 5 و10 دقائق. يساعد هذا الإجراء في تحقيق تجانس المكونات وإزالة الفقاعات العالقة. أثناء التسخين، تتحلل كربونات الصوديوم، مما يؤدي إلى انبعاث غاز أكسيد الكربون على شكل فقاعات. عندما تختفي هذه الفقاعات، يكون الخليط قد انصهر بالكامل، ويمكن في هذه المرحلة إزالة البوتقة من فوق الموقد.

✓ **عملية التبريد**

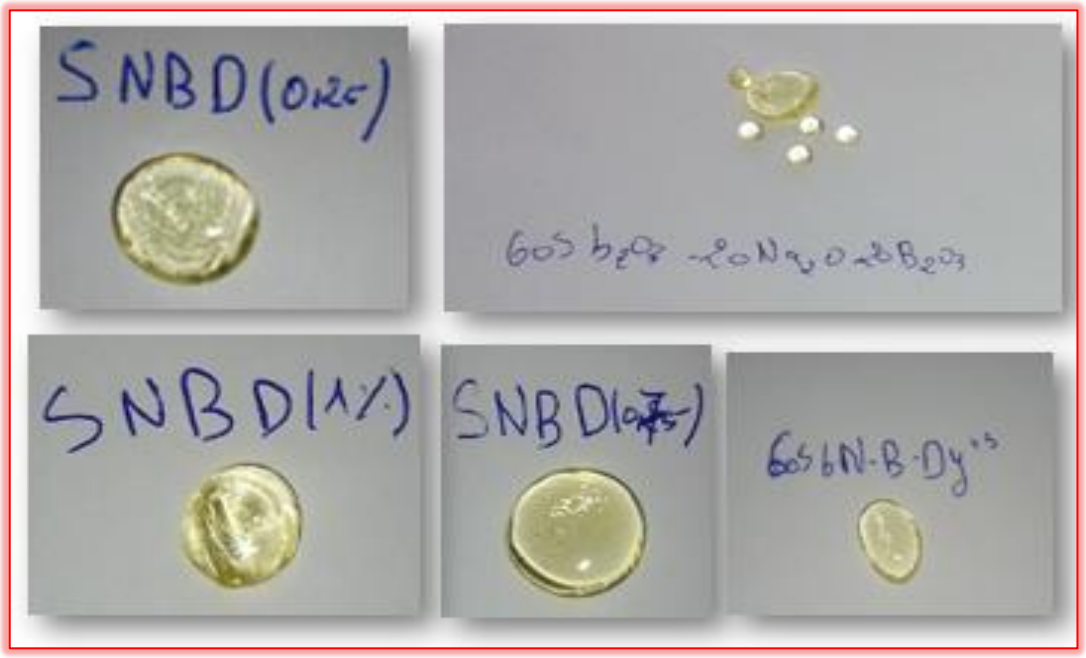
.لتحضير العينات الزجاجية، يتم اتباع عمليتين أساسيتين :

1/ يُسكب الخليط المنصهر فوق صفيحة نحاسية عند درجة حرارة الغرفة. في بعض الحالات، يتم تطبيق ضغط معين على المادة المنصهرة لتعزيز عملية التشكيل وضبط معدل التبريد .

2/ بعد التبريد، يتم الحصول على الزجاج في شكل عينات ذات سماكة تتراوح بين 2 و3 ملم، حيث تعتمد الخصائص النهائية للعينة على معدل التبريد المستخدم أثناء العملية.لتحضير عينات زجاجية قابلة للدراسة، يتم صب السائل المنصهر في قوالب نحاسية مسخنة مسبقًا عند درجة حرارة تقترب من نقطة تحول المادة إلى زجاج. بعد ذلك، تُوضع العينات داخل فرن من نوع Nabertherm، حيث يتم ضبط حرارته لتكون مماثلة لحرارة القالب، والتي تقدر بحوالي 280 درجة مئوية. يستمر تسخين العينات عند هذه الدرجة لمدة تتراوح بين 6 إلى 9 ساعات، مما يساهم في تحسين بنية الزجاج عبر التخلص من الإجهادات الداخلية والعيوب. تُعرف هذه المرحلة باسم "عملية التلدين والمعالجة الحرارية".

✓ **الصقل**

لضمان دقة القياسات البصرية والميكانيكية، يجب أن تكون العينات ذات سطح أملس ومتساوٍ. لتحقيق ذلك، يتم صقل جميع العينات باستخدام أوراق كشط بأحجام حبيبات متفاوتة (800، 1000، 1200)، بدءًا من الخشنة وصولًا إلى الناعمة. توضع العينة على قرص دوار، حيث يتم تمرير ورق الصنفرة عليها مع إضافة الماء تدريجيًا لتقليل الاحتكاك. تُكرر هذه العملية حتى يتم الحصول على عينات ذات سطح متجانس وملمس ناعم، مع التأكد من صقل كلا الجهتين بشكل متوازٍ.



الشكل(II.13): صور تمثل العينات الزجاجية المحضرة

II_3_الطرق و التقنيات المستخدمة في التوصيف:

II_3_1_الخصائص الحرارية:

II_3-1-1- التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضلي الماسح DSC :

جهاز المسعر الحراري التفاضلي (Differential Scanning Calorimetry – DSC)هو تقنية تحليل حراري تُستخدم لتحديد الخصائص الحرارية للمواد، مثل درجة الأنتقال الزجاجي، والحرارة النوعية، والحرارة الكامنة للانصهار أو التصلب. يعمل الجهاز من خلال قياس الفرق في تدفق الحرارة بين العينة المرجعية والعينة قيد الاختبار أثناء تسخينهما أو تبريدهما تحت نفس الظروف.

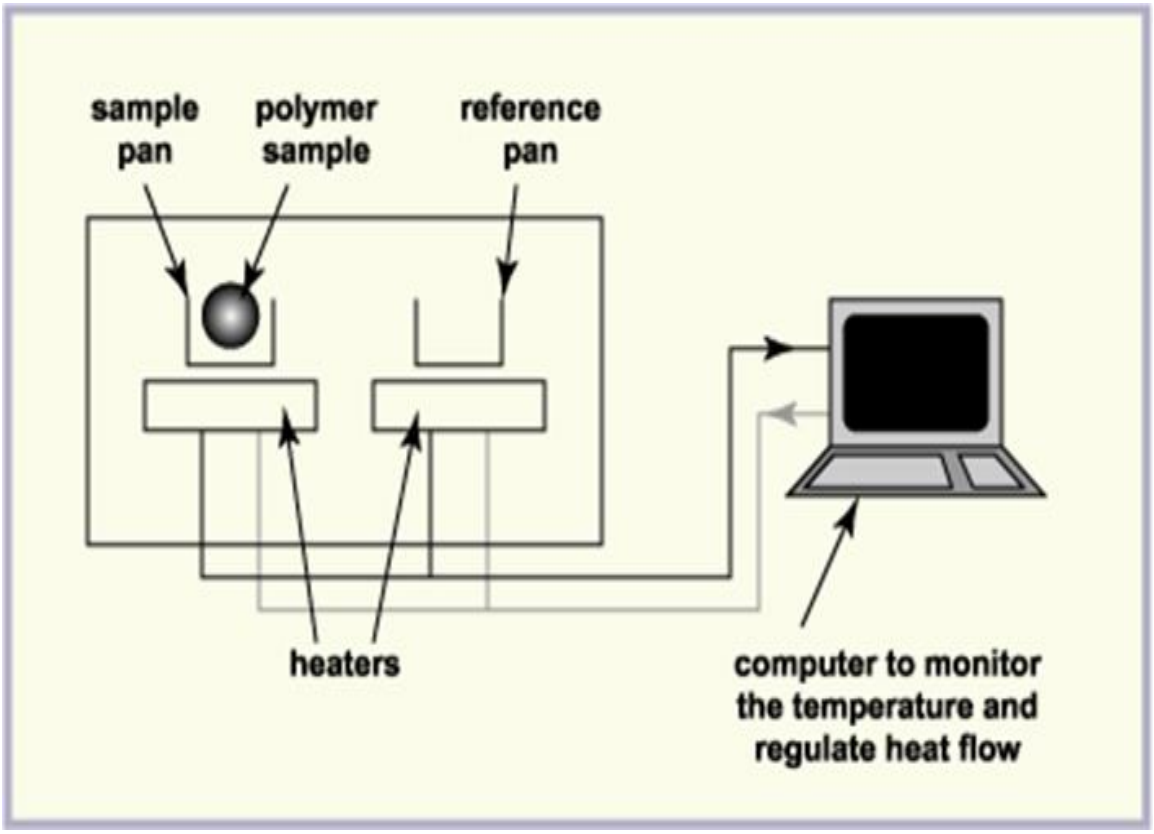
يسمح هذا النوع من التحليل بدراسة سلوك المادة تحت تأثير التغيرات الحرارية، مما يساعد في الكشف عن التحولات الفيزيائية والكيميائية التي تحدث عند ارتفاع درجة الحرارة، بالإضافة إلى تحديد القيم الحرارية المميزة للمادة . [91]

عندما تخضـــع المادة لتغير فيزيائي أو كيميائي، فإن هذا التغير يكون مصـــحوبًا إما بانبعاث حرارة أو امتصـــاصـــها. في حالة إطلاق الحرارة، يُعرف التفاعل بأنه طارد للحرارة(exothermique) ، بينما يُطلق على التفاعل الذي يمتص الحرارة اســـم ماص للحرارة .(endothermique) يعتمد التحليل الحراري على تسخين المادة تدريجيًا وتسجيل التغيرات في تدفق الحرارة داخل العينة.

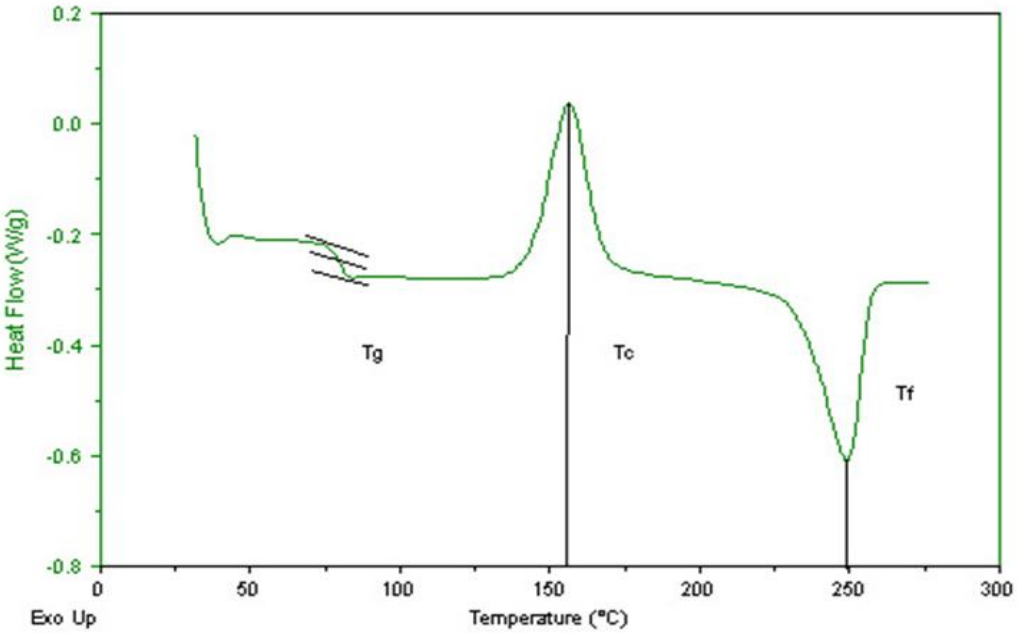
تمت دراســـة الخصـــائص الحرارية، مثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي ودرجات حرارة التبلور والانصـــهار، لعينات الزجاج باستخدام التحليل الحراري التفاضـلي بالمسـح .(DSC) وتُعد هذه التقنية وسيلة فعالة لقياس درجات الحرارة وتدفقات الحرارة المرتبطة بمراحل التحول الحراري في المواد.

II_*3_1_1_1_مبدأ عمل جهاز* DSC :

- ✓ **تســـخين أو تبريد العينة والمرجع:** يتم وضـــع كل من العينة والعينة المرجعية في حاويات معدنية صغيرة داخل الفرن الخاص بالجهاز.
- ✓ **قياس فرق تدفق الحرارة:** أثناء التســـخين أو التبريد، يقوم الجهاز بقياس الفرق في كمية الحرارة التي يتم امتصـــاصـــها أو إطلاقها من قبل العينة مقارنة بالعينة المرجعية.
- ✓ **تسجيل النتائج:** يتم رسم منحنى حراري يوضح التغير في تدفق الحرارة بالنسبة لدرجة الحرارة أو الزمن، مما يُظهر القمم والانخفاضـــات المرتبطة بالتحولات الحرارية في العينة. [91]



الشكل(14.II): يوضح مكان وضع العينتين المرجعية والعينة المطلوب تحليلها [92]



الشكل(15.II): يوضح درجات الحرارة المميزة للزجاج (T_g.T_c.T_f). [92]

❖ التحولات الحرارية المميزة للزجاج Tf, Tg, Tx, Tp :

تشمل التحولات الحرارية المهمة في الزجاج الانتقال الزجاجي، التبلور، والانصهار، والتي تحدث خلال مراحل التسخين المختلفة. تعد درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) من أهم هذه التحولات، حيث تبدأ المادة في فقدان صـــلابتها وتصـــبح أكثر مرونة مع زيادة درجة الحرارة. أما درجات حرارة التبلور (Tx, Tp) فهي تحدد النقاط التي تبدأ فيها المادة بالتبلور بشـــكل كامل أو جزئي. وأخيرًا، يتم تحديد درجة حرارة الانصـــهار (Tf) عند النقطة التي تتحول فيها المادة بالكامل إلى سائل .

يتم قياس درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) من خلال إيجاد نقطة التقاطع بين خط الأســـاس والمنحنى الحراري عند نقطة الانعطاف. وفقًا للفيزياء الحرارية، تُعرَّف (Tg) على أنها الدرجة الحرارية التي عندها تصـــل لزوجة المادة إلى 10^{12} أو 10^{13} بويس، مما يشـــير إلى أن المادة لم تعد ذات بنية صلبة تمامًا ولكنها لم تصل إلى حالة السائل بعد.

يتم تقييم اسـتقرار الزجاج من خلال دراسـة درجات حرارة معينة تُسـتخدم كمؤشـرات أسـاسـية. يُعرف هذا الاســـتقرار بمدى مقاومة الزجاج لعملية التبلور وإعادة التهيكل البلوري. بمعنى آخر، يتعلق بقدرة الزجاج على تحمل درجات حرارة أعلى من درجة حرارة انتقاله الزجاجي دون أن يخضع للتبلور. توجد عدة طرق لتحديد هذا الاستقرار، بعضها يعتمد على أسس تجريبية.

➢ من بين المعايير المستخدمة لهذا الغرض، نجد معيار هرُبي Hr، الذي يسمح بتحديد مستوى مقاومة الزجاج للتبلور. [93] يتم حسابه وفق المعادلة التالية:

$$H_r = \frac{T_X - T_g}{T_f - T_X}$$

كلما ارتفعت قيمة Hr، زادت قدرة الزجاج على مقاومة التبلور. ولكن، في بعض الحالات، قد يكون تحديد درجة حرارة الانصـهار أمرًا معقدًا. في هذا البحث، تم إجراء القياسـات باسـتخدام تقنيات

محددة لضـــمان دقة النتائج.تبلغ درجة الحرارة القصـــوى 550°C نتيجة لتكوّن أبخرة عند درجات حرارة مرتفعة، مما قد يؤدي إلى إتلاف خلية القياس. لهذا الســـبب، لا يمكن تحديد درجة حرارة الانصهار بشكل مباشر. [93]

- اقترح Saad و Poulain معيارًا آخر لقياس استقرار الزجاج، يُعرف بـــ S، والذي يعتمد على تحليل شكل ذروة التبلور. فكلما كانت هذه الذروة أكثر اتساعًا، أي زاد الفرق بين Tpو Tx، كان الزجاج أكثر مقاومة لعملية إزالة التبلور. يمكن حســـاب هذا المعيار باســـتخدام المعادلة التالية [94]:

$$\boldsymbol{S = \frac{(T_P - T_X)(T_X - T_g)}{T_g}}$$

- بالإضـافة إلى ذلك، هناك معيار مبسـط يُسـتخدم لتقدير اسـتقرار الزجاج.يُعتمد معيار مبسـط لتقييم مدى استقرار الزجاج، ويُحدد وفق العلاقة التالية:

$$\boldsymbol{\Delta T = T_X - T_g}$$

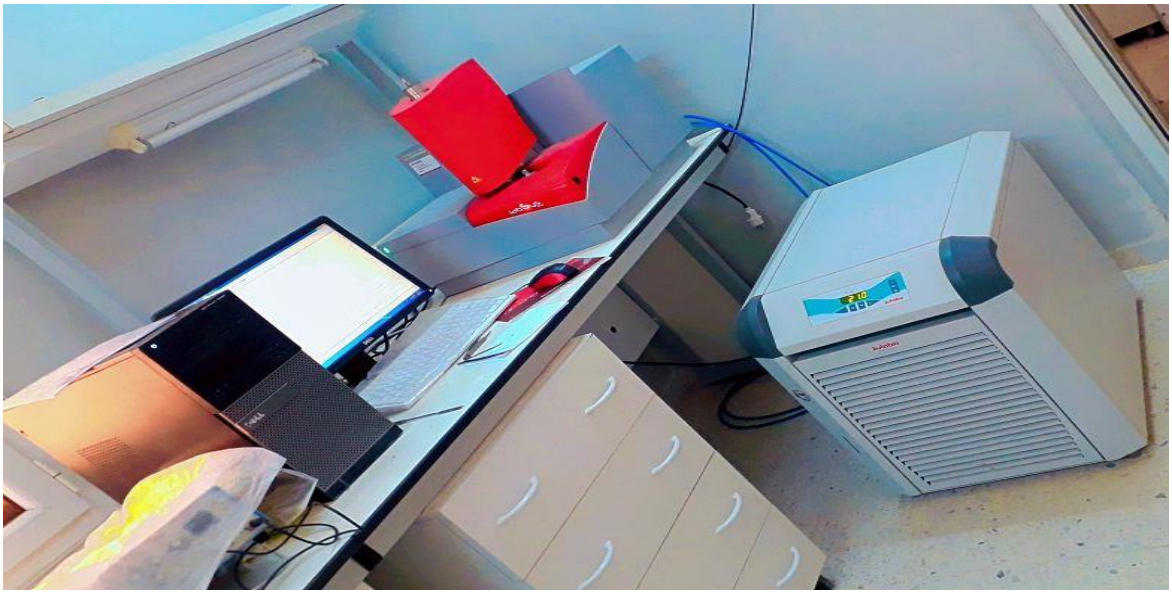
عندما تتجاوز $\boldsymbol{\Delta T}$ قيمة100°C ، يُعتبر الزجاج مقاومًا للتبلور. وعند هذه العتبة، يصـــبح بالإمكان تشكيل الزجاج بطرق مختلفة، مثل السحب على شكل ألياف أو التشكيل بالقوالب. ومع ذلك، لا بد من الإشارة إلى أن بعض العوامل تؤثر على القيم الحرارية أثناء عملية التحضير، ومن بين هذه العوامل :

- ✓ تحقيق تجانس المكونات .
- ✓ درجة حرارة التفاعل أثناء التصنيع.
- ✓ معدل التبريد المستخدم .
- ✓ حجم العينة المدروسة .

أما فيما يتعلق بمقاومة إزالة التبلور، فمن الممكن أخذ بعض العوامل الكيميائية بعين الاعتبار، مثل الحجم الأيوني للكاتيونات المضـــافة حديثًا إلى بنية الزجاج، وشـــحنتها الكهربائية، ومدى قدرتها على الاستقطاب.

*II*_3_1_1_2_جهاز *DSC* :

الجهاز المســـتخدم من نوع LABSYS evo يعمل هذا الجهاز من درجة حرارة الغرفة إلى 1600درجة مئوية وبدقة قياس 1°C−/+مع اســـتعمال 10درجات لكل دقيقة، الموجود في مخبر LPPNM بجامعة بسكرة حيث يتميز هذا الجهاز بحساسية وقدرة تحليل عالي.



الشكل(II.16): صورة لجهاز DSC المستخدم في التوصيف الحراري

II_3_2_الخصائص الضوئية:

II_3_2_1_مطيافية الأشعة المرئية و الفوق البنفسجية UV–VIS:

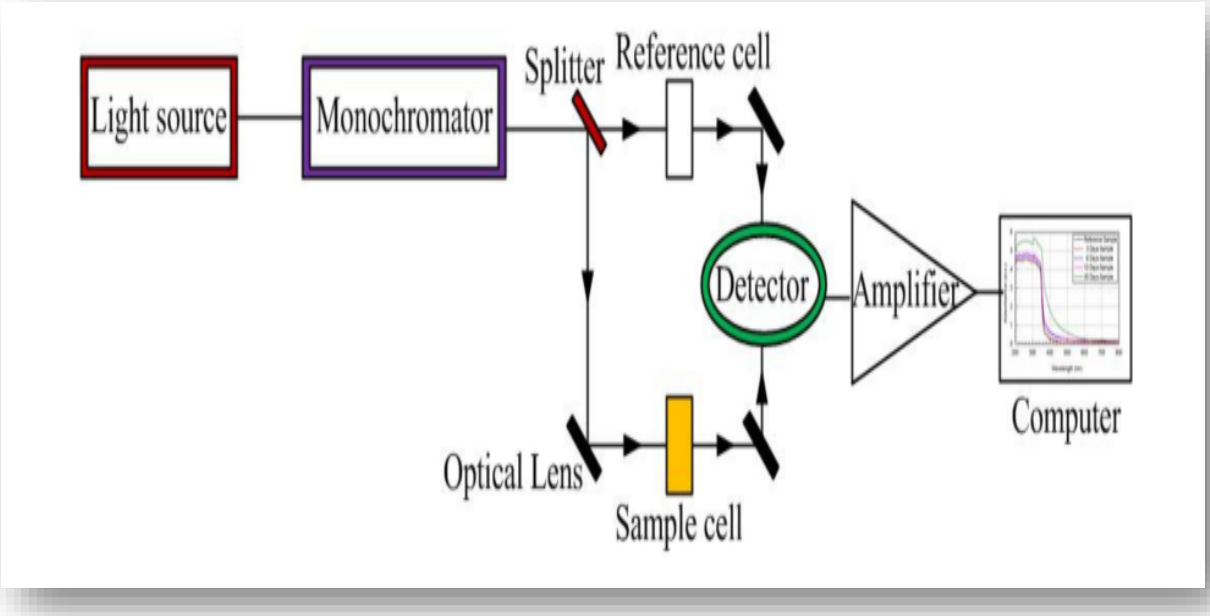
جهاز مطيافية الأشـعة فوق البنفسـجية والمرئية: (UV–Visible Spectrophotometer) هو جهاز يستخدم لقياس امتصـاص المواد للأشـعة الكهرومغناطيسـية في نطاق الأشـعة فوق البنفسـجية (200–400 نانومتر) والمرئية (400–800 نانومتر).

يعتمد عمله على امتصـــاص الجزيئات للضـــوء في هذه الأطوال الموجية مما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات إلى مســتويات طاقة أعلى، ويتم اســتخدامه لتحليل تراكيز المركبات الكيميائية في المحاليل وتحديد تركيبها.يعتمد مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشـــعة فوق البنفســـجية والمرئية–UV) (Visible Spectrophotometryعلى امتصاص الجزيئات للأشعة في نطاقي الأشعة فوق البنفسجية (200–400 نانومتر) والمرئية (400–800 نانومتر). يتسبب امتصاص الأشعة في إثارة الإلكترونات في الجزيئات من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى طاقة أعلى، مما يسمح بقياس الامتصاصية عند أطوال موجية معينة وتحليل تركيب المادة أو تركيزها [95] .

II_3_2_2_مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة المرئية و الفوق البنفسجية:

- ✓ يمر الضـــوء من المصـــدر عبر موحد طول الموجة، الذي يختار الطول الموجي المناســـب للتحليل
- ✓ يُمرر الضـوء عبر العينة في الخلية، حيث تمتص المركبات الكيميائية الموجودة جزءاً منه عند أطوال موجية معينة.
- ✓ يصل الضوء المتبقي إلى المكشاف، الذي يقيس شدة الامتصاص بناءً على الفرق بين الضوء الداخل والخارج[95] .

✓ يتم تحليل البيانات لقياس الامتصـــاصـــية، والتي تُســـتخدم في تحديد التركيز أو تركيب المادة المدروسة.



الشكل(II.17): يوضح مبدأ عمل جهاز جهاز مطيافية الأشعة المرئية و الفوق البنفسجية

*II*_3_2_3_جهاز مطيافية الأشعة المرئية و الفوق البنفسجية:

تم إجراء القياسـات البصـرية لقياس النفاذية (Transmittance) وتحديد الانتقالات الإلكترونية ضـمن نطـاقات مختلفة من الأطوال الموجية، وذلك بـاســـتخدام جهاز Perkin Elmer Lambda 35 UV/VISذو الحزمة المزدوجة، من إنتاج شركة Perkin Elmer.

وقد تمت هذه التجارب في درجة حرارة الغرفة داخل مختبر LPPNM بجامعة بســـكرة، يتيح هذا الجهاز إمكانية استخراج الطيف البصري للعينة بدقة عالية.

II_3_3-الخصائص البنيوية:

II_3_3_-1-مطياف الطيف الضوئيSpectrofluorometer:

يُعد جهاز مطياف الفلورة (Spectrofluorometer) أحد الأدوات المستخدمة في التحليل الطيفي المعتمد على التفاعلات الكهرومغناطيسية، حيث يعتمد في عمله على قانون كيرشوف الثالث للأنظمة الطيفية. يُستخدم هذا الجهاز لقياس وتسجيل طيف العينات، مما يسمح بمتابعة تغيرات الإشارة الضوئية بمرور الوقت، أو عند تغيّر درجة الحرارة، أو التركيز، أو الامتصاص، بالإضافة إلى إمكانية مراقبة العوامل البيئية المؤثرة. كما يمكن الاستفادة منه في دراسة التفاعلات الكيميائية الحيوية وتحديد خصائص المواد المختلفة .

تعتمد هذه التقنية على تسليط شعاع ضوئي على العينة، مما يؤدي إلى امتصاصها لطاقة الإشعاع(absorption) ، فتنتقل الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى تُعرف بالمستويات المستثارة (excited states).بعد فترة قصيرة، تعود الإلكترونات إلى حالتها المستقرة، مطلقةً طاقة زائدة على شكل إشعاع يُعرف بالفلورة .(fluorescence) يختلف الطول الموجي للضوء المنبعث عن الطول الموجي للإشعاع الممتص، حيث يكون الطيف الفلوري عادةً عند أطوال موجية أعلى من طيف الإثارة .

يتم قياس طيف الانبعاث (emission spectrum) عبر تسجيل الضوء المنبعث من العينة عند أطوال موجية مختلفة، بينما يُقاس طيف الإثارة (excitation spectrum) عن طريق تسجيل استجابة العينة عند تطبيق أطوال موجية متنوعة للإثارة. يوفر هذا التحليل معلومات هامة مثل مدى الحياة الفلورية، وكفاءة الامتصاص والانبعاث، وكثافة الإشارة، وغيرها من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد .

ولتحليل البيانات الناتجة، يُستخدم برنامجFelixGX ، الذي يتيح تصحيح الإشارات وتوفير قراءات أكثر دقة. أما المكونات الأساسية لجهاز مطياف الفلورة فتشمل مصدر ضوء متجانس للإثارة، وخلايا عينات مخصصة، وكواشف حساسة للضوء، بالإضافة إلى وحدة تسجيل وتحليل البيانات.

طيف الإنبعاث:

الانبعاث هو المرحلة النهائية في عملية الفوتولومينيسنس، حيث تعود الإلكترونات المثارة إلى حالتها الأساسية، مما يؤدي إلى إصدار فوتونات. يحدث هذا الانبعاث عندما يعيد الإلكترون في نطاق التوصيل الاتحاد مع الفجوة الموجودة في نطاق التكافؤ، حيث يتم تحويل الطاقة الزائدة إلى إشعاع ضوئي. يمكن تصنيف الانبعاث إلى عدة أنواع اعتمادًا على الطريقة التي يعود بها الإلكترون إلى طاقته الأصلية، مثل الانتقال المباشر من نطاق إلى نطاقفي أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة، حيث يتم الحفاظ على متجه الموجة، أو الانتقالات بين مستويات الشوائب عندما يكون هناك تأثير للشوائب المانحة أو المستقبلة التي تضيف مستويات طاقة وسيطة داخل الفجوة .

كما يمكن أن يحدث الانبعاث داخل الآبار الكمومية، حيث يتم تقييد الإلكترونات و الفجوات في مستويات طاقة منفصلة داخل الآبار، مما يؤدي إلى انبعاث فوتونات ذات طاقات محددة تختلف عن المواد الضخمة. بالإضافة إلى ذلك، يختلف زمن الانبعاث تبعًا لنوع المادة وطبيعة الانتقال؛ فقد يكون سريعًا جدًا في النطاق الزمني للنانوثانية أو يمتد إلى عدة ثوانٍ في المواد الفوسفورية، التي تحتفظ بالطاقة لفترة أطول قبل إصدار الفوتون .

طيف الإثارة:

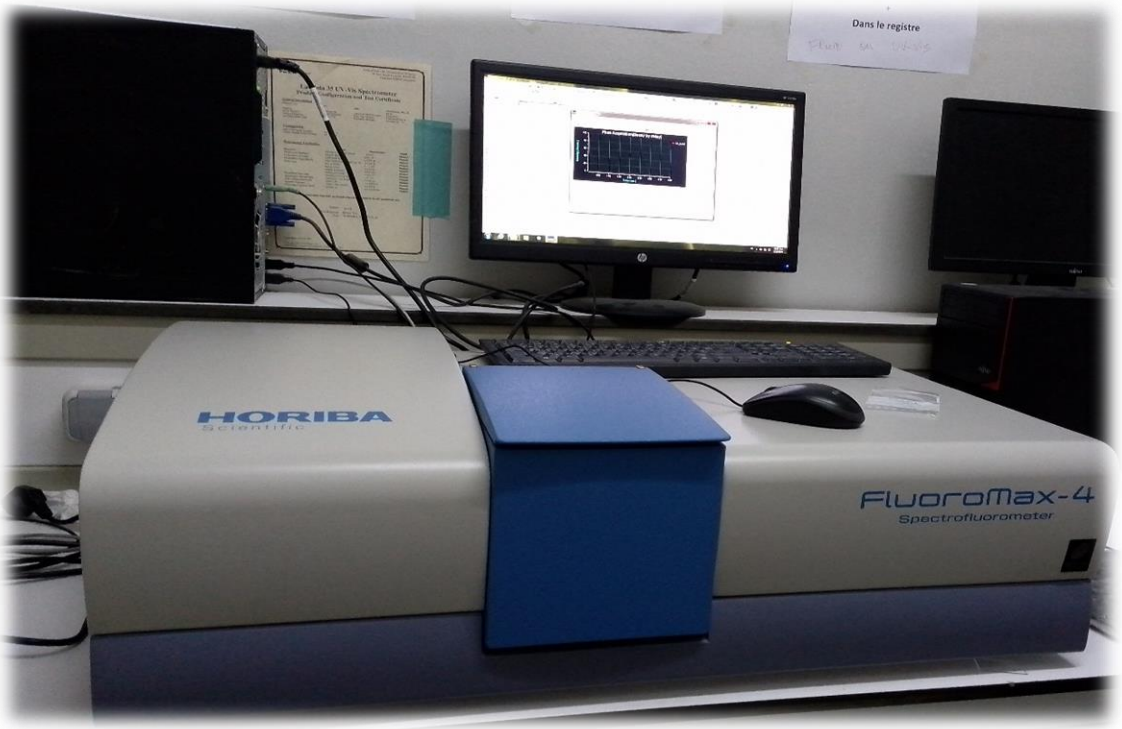
هي العملية التي يتم فيها امتصاص الفوتونات من مصدر ضوئي، مثل الليزر، مما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات داخل المادة من حالتها الأرضية إلى حالة طاقة أعلى تُعرف بالحالة المثارة. تحدث هذه العملية عندما يكون للطاقة الضوئية الممتصة مقدار كافٍ لنقل الإلكترون إلى مستوى طاقة أعلى داخل البنية البلورية. في التحليل الطيفي للضوء الفوتوني(PL) ، يتم

اختيار طول موجي معين للإثارة بناءً على نوع المادة والعيوب المراد الكشـــف عنها، حيث يمكن لبعض المراكز الضـوئية أن تتفاعل فقط مع أطوال موجية محددة. بعد عملية الإثارة، لا تبقى الإلكترونات في الحالة المثارة لفترة طويلة، بل تعود بسـرعة إلى حالتها الأصـلية، مطلقةً الطاقة الزائدة على شـكل ضـوء منبعث، يكون له طول موجي مختلف عن طول موجة الإثارة بســـبب فقدان بعض الطاقة خلال العملية. يمكن أن تتأثر عملية الإثارة بدرجة الحرارة، حيث تصـبح بعض الإشـارات أكثر وضـوحًا عند درجات حرارة منخفضـة، مثل التبريد بالنيتروجين السائل

(196 °C−)، مما يساعد في تحليل المواد بدقة أكبر، كما هو الحال عند فحص الماس الطبيعي والمُعالج والمُصنع.

II_-3-3_2_جهاز الطيف الضوئي:

يُســـتعمل هذا الجهاز لتحليل وقياس طيف الانبعاث والإثارة، بالإضـــافة إلى تحديد زمن العمر. ينتمي الجهاز إلى طراز "Fluoromax 4P" من إنتاج شركة"Yvon Horiba HORIBA" ، وهو متوفر في مختبر "LPPNM" بجامعة بسكرة. يمتد نطاق الطول الموجي للإثارة بين (200−750 نانومتر)، بينما يتراوح طيف الانبعاث بين (300−850 نانومتر). كما يمكن للجهاز قياس زمن العمر في نطاق زمني يتراوح بين (10 ميكروثانية − 10 ميللي ثانية). تم تنفيذ جميع القياسات في ظل ظروف درجة حرارة الغرفة.



الشكل(II.18): صورة لجهاز الفلورة

II_4_ الليزر:

الليزر هو جهاز يولد إشعاعًا ضوئيًا متماسكًا وموجهًا عن طريق تضخيم الضوء بالانبعاث المستحث للإشـــعاع. يعتمد على وســـط مكبر للطاقة، ونظام ضـــخ لتحقيق انعكاس التوزيع الســـكاني، وتجويف بصـــري يعزز التفاعل بين الفوتونات والذرات لإنتاج شـــعاع ضـــوئي دقيق وعالي الكثافة. [4].وهو اختصارلـ"Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" ، أي("تكبير الضوء بواسطة الانبعاث المحفز للإشعاع") على الانبعاث المحفز للفوتونات. [96]

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

❖ الانبعاث المستحث :(Stimulated Emission)

- عند تحفيز الذرات أو الأيونات في المادة الفعالة بواسطة مصدر طاقة خارجي (ضخ ضوئي أو كهربائي)، يتم نقل الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى .
- عندما تعود هذه الإلكترونات إلى مستوى طاقة أقل، فإنها تطلق فوتونات بنفس الطاقة والطول الموجي[4] ..

❖ التضخيم البصري :(Optical Amplification)

- الفوتونات المنبعثة تحفّز المزيد من الذرات على إصدار فوتونات متطابقة في الطول الموجي والاتجاه، مما يؤدي إلى تضخيم الضوء داخل وسط الليزر[4] ..

❖ التجاويف البصرية :(Optical Cavities)

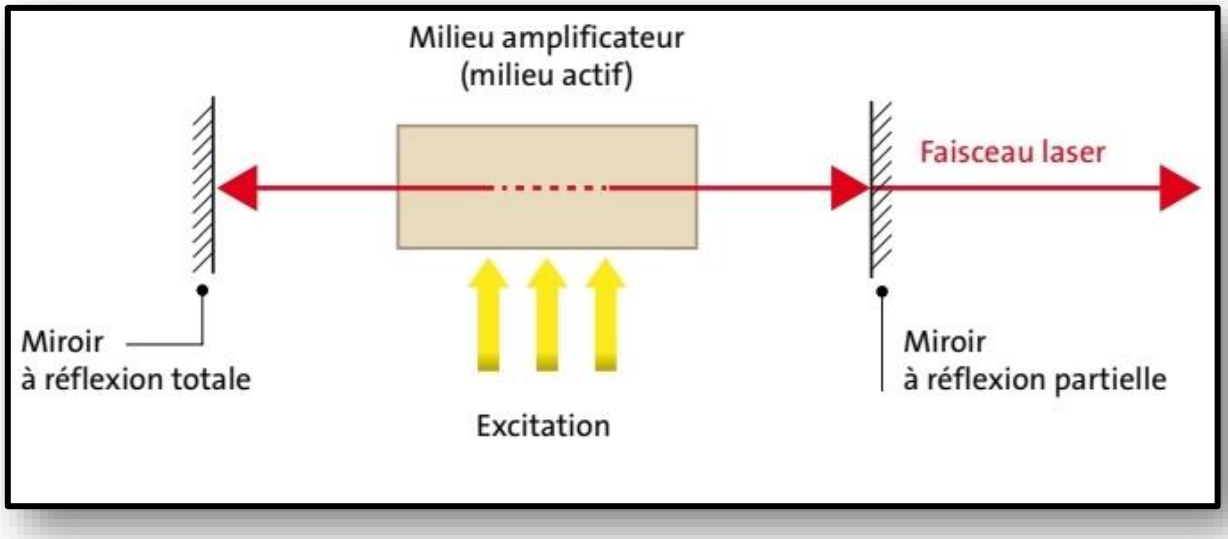
- يتم احتجاز الفوتونات داخل تجويف مكون من مرآتين متقابلتين، مما يسمح للضوء بالانعكاس ذهابًا وإيابًا لتعزيز عملية التضخيم[4] ..
- يتم السماح لجزء صغير من الضوء بالخروج من إحدى المرايا شبه الشفافة، مما يشكل شعاع الليزر النهائي .

❖ شرط العتبة الليزرية :(Laser Threshold)

- لكي يعمل الليزر، يجب أن يكون الربح البصري أكبر من أو يساوي الخسائر داخل التجويف، مما يضمن استمرار الانبعاث المحفَّز[4] ..

❖ انتقاء الطول الموجي :(Wavelength Selection)

- يتم اختيار طول موجي معين بناءً على تصميم التجويف والمادة الفعالة، مما يجعل الليزر أحادي اللون. [4].



الشكل(II.19): صورة لمبدأ عمل الليزر [4].

II-5-خاتمة الفصل:

تم في هذا الفصل عرض طريقة إعداد الزجاج ثلاثي المكونات المطعَّم بعنصر الديسبروسيوم (Dy^{3+}) باستخدام تقنية الصهر-التبريد، بالإضافة إلى خطوات المعالجة الميكانيكية كالصقل. كما تم اعتماد تقنيات توصيف مختلفة شملت التحليل الحراري التفاضلي (DSC) لتحديد درجة حرارة التزجج، والتحليل الطيفي (UV-Vis) لدراسة الامتصاص البصري، وطيف رامان لتحليل البنية الشبكية.

تُظهر هذه المنهجية التكاملية أهمية الربط بين تقنيات التحضير والتوصيف لفهم تأثير التطعيم بـ Dy^{3+} على الخصائص الحرارية والبصرية، بما يخدم تطوير الزجاج في التطبيقات البصرية المتقدمة.

الفصل الثالث:

تحليل النتائج التجريبية ومناقشتها

III-1-مقدمة:

يُعد زجاج أكاسيد المعادن الثقيلة من بين المواد الزجاجية الواعدة نظرًا لخواصه البصرية الفريدة، مثل معامل الانكســـار العالي والنفاذية الممتازة في مجال الأشـــعة تحت الحمراء. في هذا الإطار، قمنا بتحضير زجاج ثلاثي الأساس يتكوّن من ثلاث مكونات رئيسية: أكسيد الأنتيموان، وأكسيد الصوديوم وأكسيد البور وقد تم تطعيم هذا الزجاج بنسب مختلفة من أكسيد الديسبروسيوم. نظرًا لأهمية عنصر الديسبروسيوم ضمن عناصر الأرض النادرة وخصائصه البصرية المميزة.

يُظهر هذا النوع من الزجاج قابلية واعدة للاستخدام في تطبيقات بصرية متقدمة مثل الليزر، مضخمات الضوء، وأنظمة الإضاءة .(LEDs) من خلال هذا العمل، قمنا بتحضير عدد من العينات ذات تراكيب مختلفة، ثم أُجريت عليها قياسات تحليلية متنوعة لدراسة خصائصها الفيزيائية، الحرارية، والبصرية باستخدام تقنيات مثلUV-VIS ، FLUO، DSC، والتي سيتم مناقشتها لاحقًا في هذا الفصل.

III-2-الدراسة التجريبية:

III-2-1-المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير الزجاج:

تم تحضير الزجاج موضوع الدراسة ضمن نظام زجاجي ثلاثي يتكون أساسًا من أكسيد الأنتيموان، مع إضافة كل من أكسيد البور وأكسيد الديسبروسيوم لتحسين الخواص البصرية والفيزيائية.

أُستخدمت المكونات التالية في التحضير:

كربونات الصوديوم تتحلل عند درجات الحرارة العالية، مطلقة غاز ثاني أكسيد الكربون، وتتحول إلى أكسيد الصوديوم الذي يدخل في تكوين البنية الزجاجية .أكسيد الأنتيموان المكون الأساسي للشبكة

الزجاجية .أكسيد البور عنصر مُكوِّن يُسهم في تحسين الاستقرار الحراري والشفافية .أكسيد الديسبروسيوم عنصر أرضي نادر تمت إضافته بنسب دقيقة للحصول على خصائص بصرية مرغوبة.

- تم تحضير خمس عينات مختلفة من الزجاج وفق نسب متفاوتة من المكونات المذكورة :

الجدول(1.III)النسب المئوية لتراكيب العينات المدروسة

الرمز	Sb_2O_3	Na_2O_3	B_2O_3	Dy_2O_3
SNB	60%	20%	20%	0%
SNBD0.25	60%	20%	20%	0.25%
SNBD0.5	59.5%	20%	20%	0.5%
SNBD0.75	59.25%	20%	20%	0.75%
SNBD1	59%	20%	20%	1%

- الرمز S يدل على أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 والرمز N يدل على أكسيد الصوديوم Na_2O

أما B يدل على أكسيد البور B_2O_3 و أخيرا D يدل على أكسيد الديسبروسيوم Dy_2O_3 .

III-2-2-تحضير الزجاج:

تم تحضير زجاج ثلاثي الأساس يتكوّن من أكسيد الأنتيموان، وأكسيد البور، و أكسيد الصوديوم .بالإضافة إلى تطعيمه بنسب مختلفة من أكسيد الديسبروسيوم، باستخدام تقنية الصهر التقليدية داخل أنابيب البيركس.

تم وزن نسب محددة من المركّبات حسب التراكيب المستهدفة، بكتلة إجمالية لكل عينة تبلغ حوالي 4 غرامات، ثم خلطها جيدًا للحصول على مزيج متجانس. وُضع الخليط في بوتقة و وضع فوق موقد حتى تمام الانصهار.

بعد الذوبان، صُب الزجاج المنصهر في صفائح نحاسية مُسخّنة مسبقًا في فرن على درجة حرارة ثابتة تقارب280 درجة مئوية، أي أقل من درجة حرارة الانتقال الزجاج بحوالي20 درجة مئوية تُركت العينات في الفرن لفترة تلدين تتراوح بين 6 إلى 9 ســـاعات بهدف القضـــاء على التوترات الداخلية الناتجة عن تباين درجات الحرارة أثناء عملية الصب.

وفي المرحلة الأخيرة، تم قطع العينات وصقلها من كلا الجهتين باستخدام أوراق كشط خاصة، وذلك لتجهيزها للقياسات البصرية.

III-3-النتائج و المناقشة:

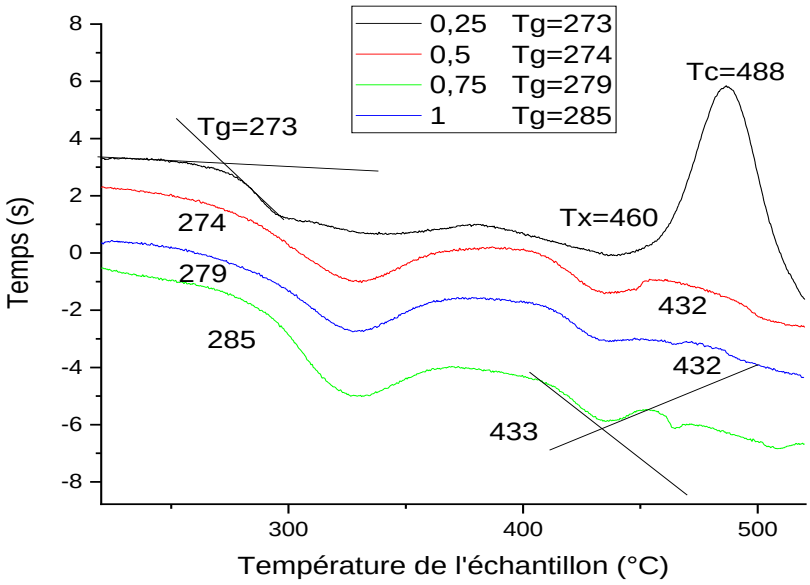
III-3-1-الخصائص الحرارية:

III-3-1-1-التحليل الحراري بواسطة مسعر التفاضلي الماسح:

تم إجراء تحليل DSC لتحديد درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية، وتشمل: درجة حرارة الانتقال الزجاجي(Tg) ، ودرجة بداية التبلور(Tx) ، ودرجة حرارة قمة التبلور(Tp) ، ودرجة حرارة الانصهار (Tf).وقد تم استخدام تقنية المسح التفاضلي الماسحDSC ، كما هو موضح في الفصل السابق، ضمن مجال حراري يتراوح بين درجة حرارة الغرفة و500 درجة مئوية، وبمعدل تسخين قدره 10 درجات مئوية في الدقيقة، وذلك تحت جو من غاز الأرغون.

تم تحضير العينات بإجراء عملية سحق لها للوصول إلى وزن يتراوح ما بين 20 و50 مغ، ثم وُضعت في بوتقات من الألمنيوم قبل إدخالها في الحامل المعدني الخاص بالجهاز لإجراء القياسات.

تم إجراء القياسات لأربع عينات تختلف في نسب المكونات، حيث تم الحصول على منحنيات DSC المقابلة لكل منها.



الشكل(1.III)منحنيات DSC للنظام الثلاثي المطعم المدروس.

يُوضح الجدول التالي القيم المسجلة لدرجات الحرارة المميزة لكل عينة زجاجية محضرة، حيث تشير الرموز إلى ما يلي:

- **Tg**:درجة حرارة الانتقال الزجاجي(°C)
- **Tx** :درجة بداية التبلور (°C)
- **Tp**:درجة حرارة قمة التبلور (°C)
- **Tf** :درجة حرارة الانصهار (°C)
- **Tg – Tx**:مؤشر الاستقرار الزجاجي(°C)

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

العينات	T_g	T_x	T_p	T_x-T_g
SNBD0.25	273	460	488	187
SNBD0.5	274	432	–	158
SNBD0.75	279	433	–	154
SNBD1	285	432	–	147

تمثل الجدول الآتي الخصائص الحرارية لعينة الزجاج الأساسية (Sb_2O_3–Na_2O–B_2O_3) المطعمة بأيونات Dy^{3+}بتراكيز مختلفة (0.25، 0.5، 0.75 و1 مول%). يبين الجدول درجات حرارة التحول الزجاجي (Tg)، بداية التبلور (Tx) ، ذروة التبلور (Tp) ، والفارق بين درجتي(Tx–Tg) ، والذي يُعد مؤشـــرًا على الاستقرار الحراري للعينات.

أظهرت النتائج أن درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) تزداد تدريجيًا مع زيادة محتوىDy_2O_3 ، حيث ارتفعت من 273 °C للعينة SNBD0.25 إلى 285 °C للعينة SNBD1. يُعزى هذا الارتفاع إلى الدور البنائي لأيوناتDy^{3+} ، والتي تســاهم في تعزيز الترابط داخل الشــبكة الزجاجية من خلال تكوين روابط Dy–Oقوية، ما يزيد من تماسك الشبكة ويقلل من حركية وحداتها البنيوية، وبالتالي يتطلب الانتقال إلى الحالة اللابلورية طاقة حرارية أعلى.

من ناحية أخرى، لوحظ أن درجة بدء التبلور (Tx) انخفضت من 460 °C للعينة ذات التركيز الأدنى إلى 432–433 °C للعينات الأخرى. إضافة إلى ذلك، لم تُسجل ذروة تبلور واضحة (Tp) سوى في العينة SNBD0.25عند 488°C، بينما اختفت هذه الظاهرة تمامًا في العينات ذات التراكيز الأعلى. يشـــير هذا إلى أن التركيز المنخفض من Dy^{3+} يسمح بإعادة ترتيب الشبكة أثناء التسخين مما يؤدي إلى تبلور

ملحوظ، في حين أن التراكيز العالية من Dy^{3+} تُعطل هذا الترتيب البنيوي المنتظم، مما يثبط تشـــكل الأطوار البلورية.

أما الفارق الحراري$Tx-Tg$ ، فقد تناقص بدوره تدريجيًا من 187 °C إلى 147 °C مع زيادة تركيز Dy^{3+} ، مما يدل على إنخفاظ الاسـتقرار الحراري للعينة. فكلما كان هذا الفارق أصـغر، كلما اقتربت درجة التبلور من التحول الزجاجي، ما يشـــير إلى بنية غير مقاومة للتبلور الحراري إلا أن الزجاج لايزال يحافظ على إستقرار بنيته حراريا.

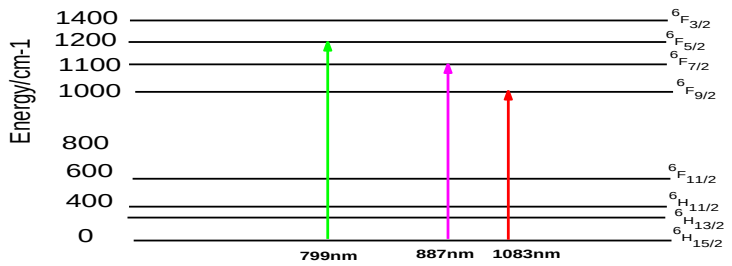
❖ إستنتاج:

إن إدماج Dy_2O_3 ضمن الشبكة الزجاجية يؤدي إلى تعزيز خصائصها الحرارية من خلال رفع درجة التحول الزجاجي وتقليل قابلية التبلور، مما يمنح هذه المواد استقرارًا حراريًا مرتفعًا. بناءً على ذلك، يمكن اعتبار هذه التركيبات واعدة في التطبيقات البصرية والفوتونية التي تتطلب مواد زجاجية مستقرة وغير قابلة للتبلور عند التعرض لدرجات حرارة عالية.

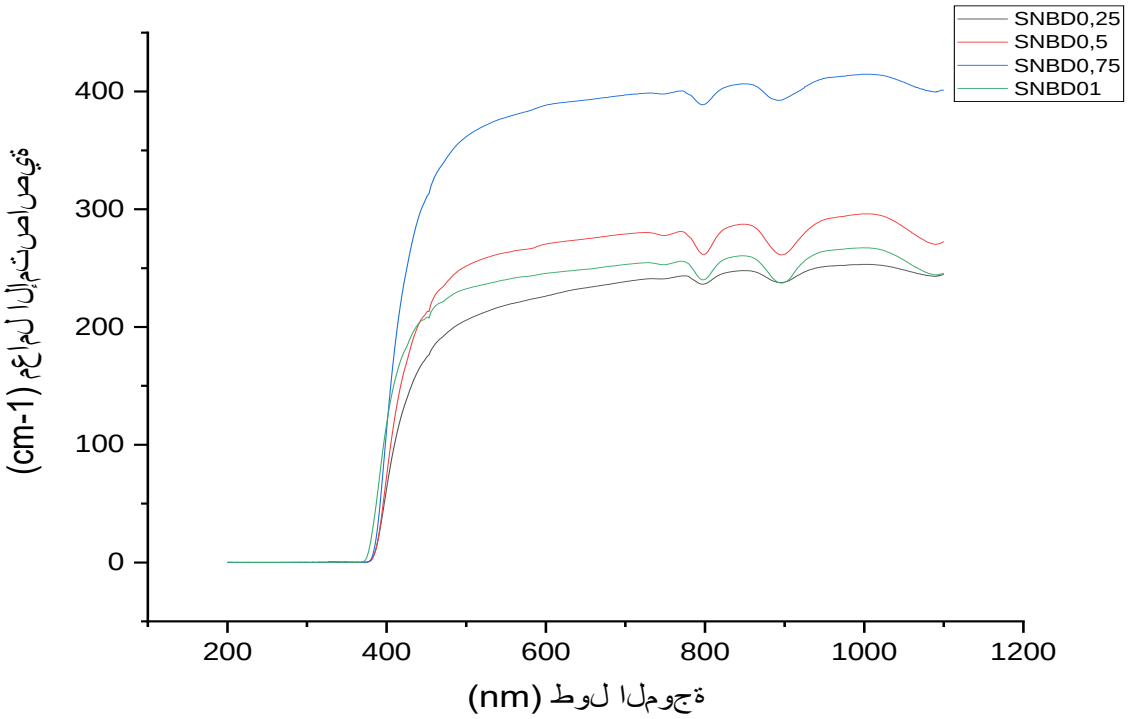
III-3-2-الخصائص الضوئية(البصرية)

III-3-2-1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية:

تم تسجيل أطياف الامتصاص في منطقتي الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي، كما هو موضح في الشكل، وذلك باستخدام جهاز Perkin Elmer .أُجريت القياسات على عينات زجاجية بسماكة تتراوح بين 1 إلى 3 مم، ضمن المجال الطيفي الممتد من 200نانومتر إلى 1200 نانومتر، وفي ظروف درجة حرارة الغرفة.



الشكل(2.III)مخطط مستويات الطاقة الجزئي لأمتصاصية عنصر الديسبرسيوم



الشكل(3.III) منحنيات النفاذية النوعية للعينات الزجاجية المطعّمة بـDy^{3+}

تحليل منحنيات معامل امتصاصية وتأثير تطعيم Dy^{3+} :

تم تحليل منحنيات معامل الإمتصاصية لعينات زجاجية مطعّمة بنِسَب مختلفة من أكسيد الديسبروسيوم (Dy_2O_3)، ضمن مصفوفة زجاجية مكونة من أكسيد الأنتيموان(Sb_2O_3) ، أكسيد الصوديوم(Na_2O) ، وأكسيد البور .(B_2O_3) وقد تم حساب معاملا لإمتصاصية (Transmittance/cm) من خلال قسمة النفاذية على سمك العينة (بالسنتمتر)، وذلك بهدف إزالة تأثير تفاوت السماكة والتركيز فقط على تأثير نسبة Dy^{3+} .

أظهرت النتائج أن جميع العينات تبدأ في تمرير الضـــوء بشــكل حاد عند حوالي 400 نانومتر، مما يدل على امتصـــــاص قوي في المجال فوق البنفســـجي، ويرتبط ذلك بالانتقالات الإلكترونية للزوج الحر في أيونات Sb^{3+} ، ما يفسـر اللون الأصـفر للعينات نتيجة امتصـاص الضـوء البنفسـجي وتمرير الضـوء في المجال الأحمر والأصـفر. بعد هذا الحد، أظهرت المنحنيات سلوكًا مختلفًا باختلاف تركيز Dy_2O_3 ؛ حيث لوحظ أن العينة ذات تركيز 0.25% تمتلك أعلى نفاذية، بينما يزداد الامتصاص تدريجيًا مع زيادة تركيز Dy^{3+} ليصـــل إلى أقصـــاه عند 0.75%، ثم ينخفض قليلًا عند 1%. يعود هذا التغير إلى أن أيونات Dy^{3+} تُسـاهم في إنشـاء مسـتويات طاقوية داخلية تسـبب انتقالات إلكترونية من نوع f–f ، ومن بين أبرز هذه الانتقالات:

الجدول (3.III) يمثل الانتقالات الالكترونية

المرجع	الإنتقالات الإلكترونية	طول الموجة(نانومتر)
[97]	$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	**799**
[97]	$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$	**897**
[97]	$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{9/2}$	**1087**

وبالتالي فإن زيادة تركيزها تُعزز من عدد مراكز الامتصاص داخل الشبكة الزجاجية. عند الوصول إلى 1%، يُحتمل أن يحدث تشبع أو تكتل لهذه الأيونات مما يقلل من فعاليتها البصرية بسبب الإخماد الناتج

عن التركيز. كما سُجلت اهتزازات طفيفة في منطقة 700–1000 نانومتر تُعزى إلى هذه الانتقالات الداخلية أو إلى وجود عيوب بنيوية داخل الزجاج. تؤكد هذه النتائج أن أكسيد الأنتيموان، بصفته مكونًا أساسيًا في النظام المدروس، يساهم في تقليل النفاذية بسبب ارتفاع معامل انكساره($n \approx 2$) ، ما يزيد من كمية الضوء المنعكس. وبالمقابل، إدخال Na_2O يؤدي إلى خفض طفيف في هذا المعامل لكنه لا يمنع بروز تأثيرات الامتصاص المرتبطة بالبنية الكيميائية والعيوب. بشكل عام، توضح النتائج أن إدخال Dy_2O_3 في الشبكة الزجاجية يؤثر بوضوح على الخصائص البصرية ويمكّن من التحكم في سلوك الامتصاص.

تعكس هذه النتائج وجود علاقة عكسية واضحة بين تركيز Dy^{3+} والنفاذية النوعية للزجاج، حيث أن زيادة تركيز أيونات الديسبروسيوم تؤدي إلى انخفاض في كمية الضوء النافذ نتيجة زيادة الامتصاص. هذا التأثير يجب أخذه بعين الاعتبار عند تصميم المواد الزجاجية لتطبيقات بصرية محددة، إذ تختلف الحاجة إلى النفاذية أو الامتصاص حسب نوع التطبيق.

على سبيل المثال، في التطبيقات التي تتطلب شفافية عالية مثل النوافذ البصرية أو العدسات، يجب الحفاظ على تركيز Dy^{3+} عند مستويات منخفضة لتفادي الامتصاص الزائد. بالمقابل، في تطبيقات مثل الليزر أو مضخمات الضوء البصري(Optical Amplifiers) ، يكون وجود Dy^{3+} ضروريًا بتركيز معين للاستفادة من الانتقالات الإلكترونية من نوع$f–f$ ، التي تُنتج امتصاصًا وانتقالًا طيفيًا محددًا عند أطوال موجية معينة.

من المهم أيضًا الإشارة إلى أنه عند تجاوز تركيز معين منDy^{3+} ، تبدأ بعض الظواهر السلبية بالظهور، مثل:

- إعادة الامتصاص(Reabsorption) ، حيث تمتص أيونات Dy^{3+} الضوء المنبعث من أيونات أخرى، مما يقلل من الكفاءة الضوئية.
- تجمّع الأيونات (Clustering) داخل الشبكة الزجاجية، مما يؤدي إلى تعطيل سلوكها البصري وتقليل تجانس التوزيع داخل الزجاج.

لذلك، فإن التحكم في نسبة التطعيم يمثل توازناً دقيقاً بين النفاذية والامتصاصية، ويُعد من العوامل الحاسمة لضمان أداء بصري مثالي للزجاج في مختلف التطبيقات.

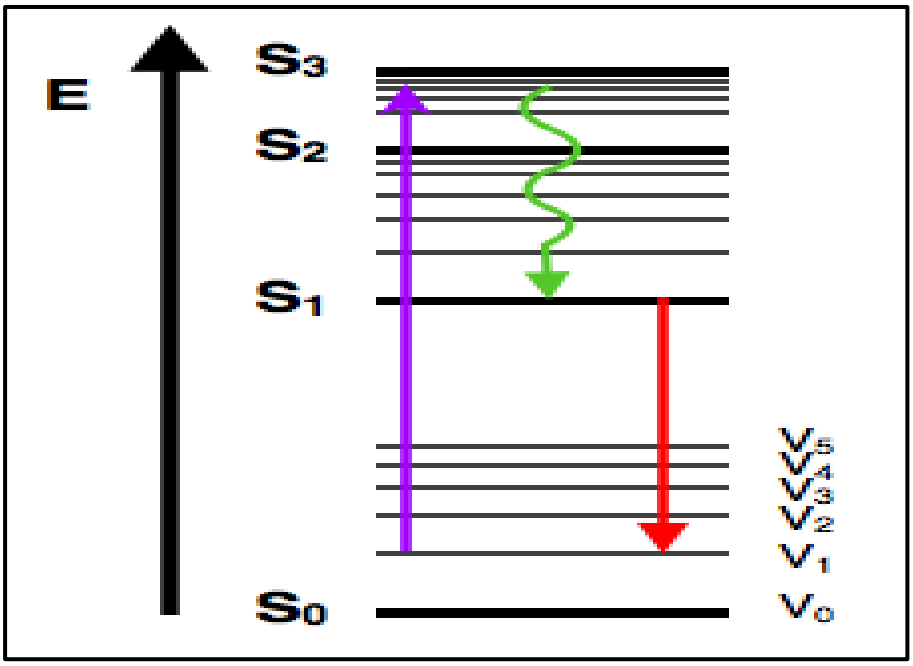
III-3-3-الخصائص البنيوية

III-3-3-1-مطياف التألق الضوئي spectrofluorometer:

تُعد تقنية الفلورة أداة فعالة في دراسة الخصائص البصرية للمواد، ولا سيما المواد المطعّمة بأيونات أرضية نادرة. ويعتمد فهم نتائج القياسات الفلورية على الإلمام بالآليات الفيزيائية التي تتحكم في انتقالات الطاقة داخل المادة من بين هذه الآليات، تبرز عمليات الإصدار المشع وغير المشع والإصدار بطاقة منخفضة، إلى جانب ظاهرة التحويل الصاعد، لما لها من دور مباشر في تحديد شدة الانبعاث، كفاءته. الطيفية، ونطاقه الطيفي فيما يلي، نقدم تعاريف مختصرة لأهم هذه الظواهر:

❖ الإصدار المشع(Radiative Emission) :

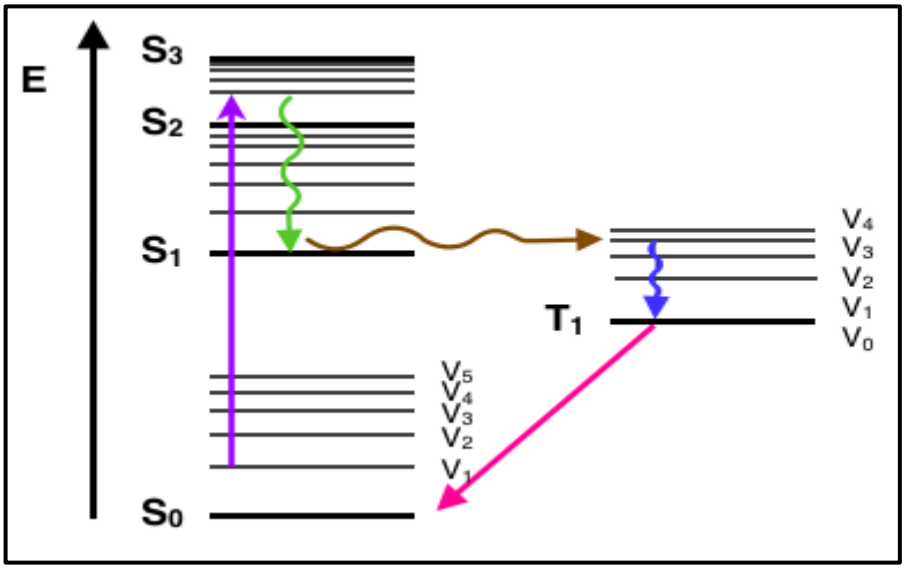
الإصدار المشع هو عملية يتحول فيها الذرّة أو الأيون من حالة مثارة إلى حالة طاقة أقل، مع انبعاث فوتون (ضوء). هذا النوع من الانتقالات مسؤول عن الفلورة والإضاءة في العديد من المواد النشطة بصريًا. [98]



الشكل(4.III) صورة تمثل حالة الإصدار المشع [99]

❖ الإصدار غير المشع(Non-Radiative Emission) :

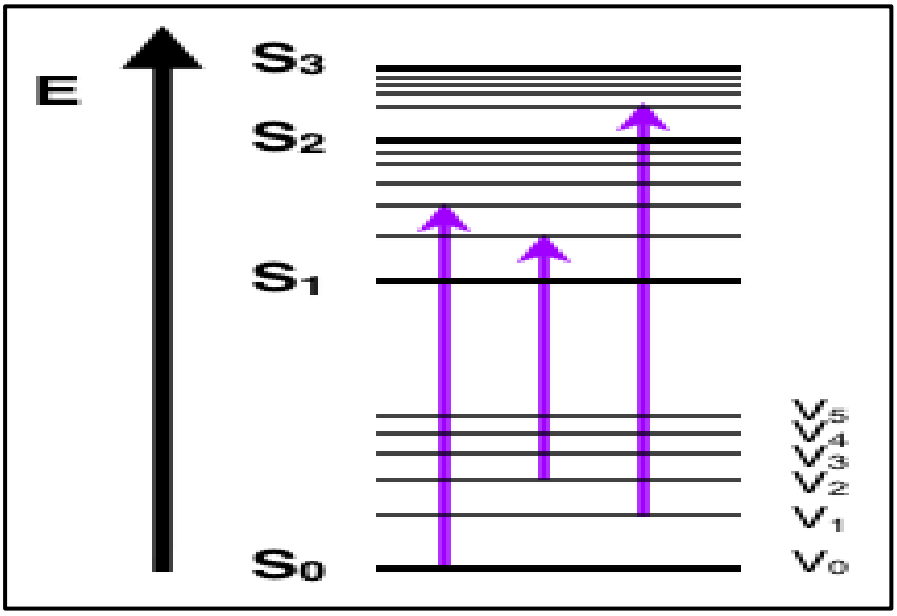
الإصدار غير المشع هو انتقال الذرّة أو الجزيء من حالة مثارة إلى حالة أقل طاقة دون إصدار فوتون، حيث تُفقد الطاقة الزائدة على شكل اهتزازات حرارية أو انتقالات داخلية، مما يقلل من كفاءة الانبعاث الضوئي. [100]



الشكل(5.III) صورة تمثل حالة الإصدار غير مشع [99]

❖ الإصدار بطاقة منخفضة(Low-Energy Emission) :

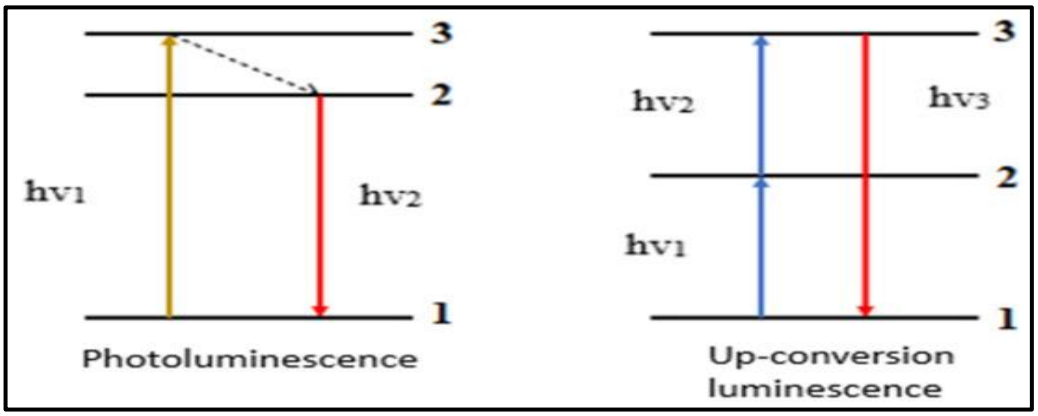
الإصدار بطاقة منخفضة يشير إلى انبعاث فوتونات ذات طاقة صغيرة (عادة في منطقة تحت الحمراء) من الذرات أو الأيونات مثل عناصر الأرض النادرة، ويُستخدم هذا النوع من الانبعاث في تطبيقات الليزر والأجهزة البصرية العاملة في الأشعة تحت الحمراء. [101]



الشكل(6.III) صورة تمثل حالة الإصدار بطاقة اقل [99]

❖ التحويل الصاعد(Up-Conversion) :

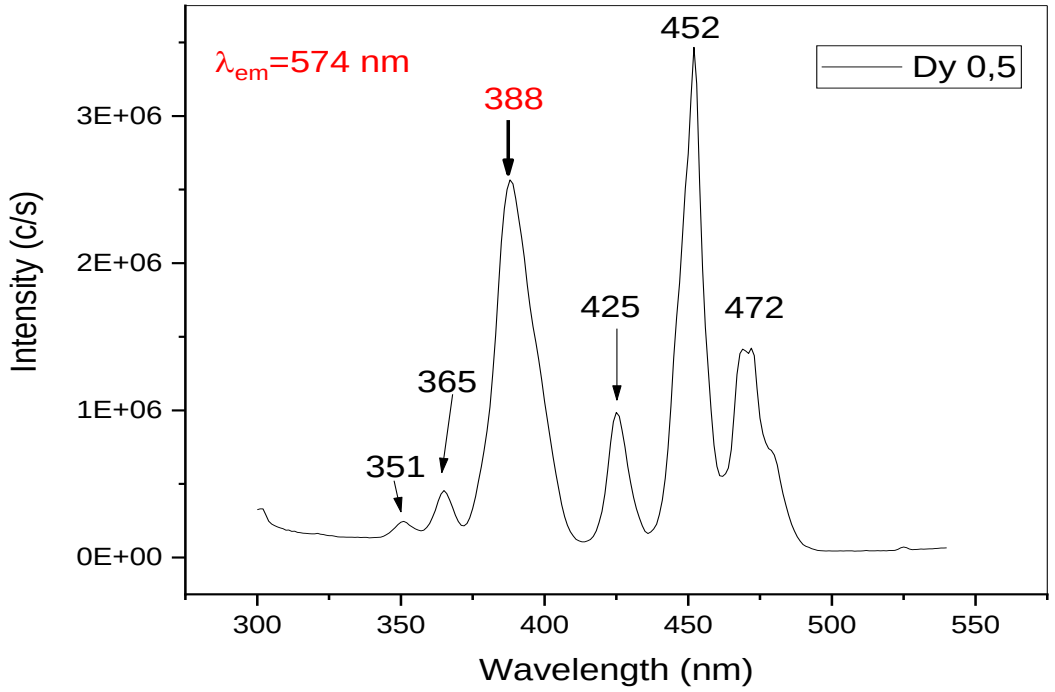
التحويل الصاعد هو عملية غير خطية يتم فيها امتصاص فوتونين أو أكثر منخفضي الطاقة (عادة في المجال تحت الأحمر)، لتحفيز انبعاث فوتون واحد بطاقة أعلى (طول موجي أقصر، عادة في المجال المرئي). وتُستخدم هذه الظاهرة في تطبيقات متنوعة مثل الليزر والتصوير الحيوي والخلايا الشمسية. [102]



الشكل(7.III) صورة تمثل حالة التحويل الصاعد [103]

تحليل طيف الإثارة

تم إجراء قياسات لأطياف الإثارة عند $\lambda_{em} = 574nm$ لأنها تكون فيها أعلى قمة للانبعاث، في المجال الطيفي[600nm–300nm] . فيما يخص أطياف الإثارة، تم عرض منحنى لعينة واحدة فقط نظرًا لتشابه الاستجابة الطيفية بين العينات، حيث يُعد هذا المنحنى تمثيلاً كافياً لسلوك الفلورة في النظام .المنحنى يمثل تغيرات الشدة بدلالة الطول الموجي:

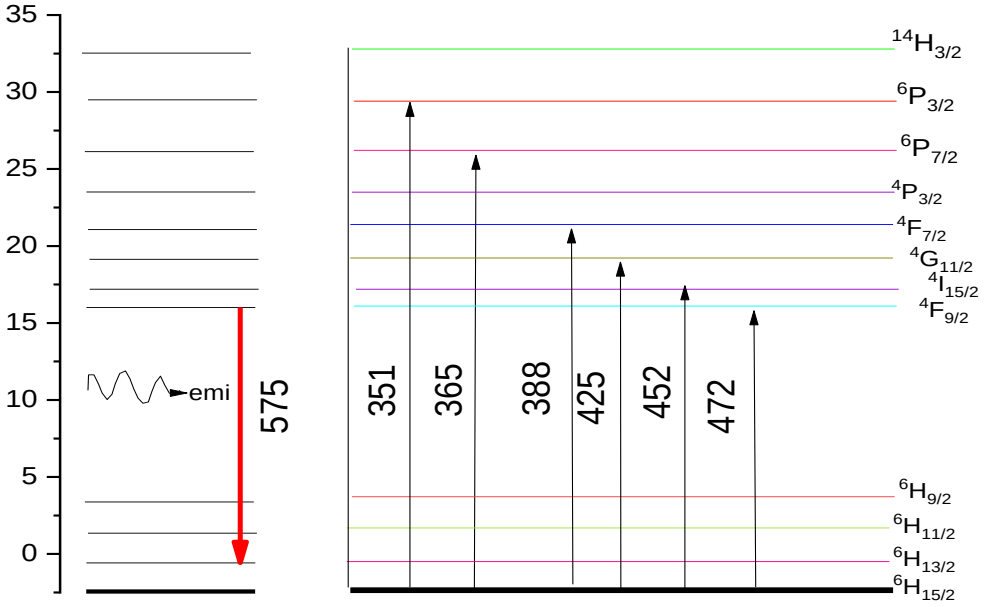


الشكل(8.III) طيف اللإثارة لعينات الزجاج المحضرة

بالاعتماد على الشكل الذي يوضح طيف الإثارة للعينات الزجاجية، يمكن تمييز ستة إنتقالات إلكترونية مميزة لأيون Dy^{3+} . انطلاقًا من هذا الطيف، تم تحديد كل انتقال إلكتروني مرتبط بطول موجي معين كما هو موضح في الجدول :

الجدول (4.III) الإنتقالات الإلكترونية

طول الموجة (nm)	الإنتقالات $^6H_{15/2}\rightarrow$
351	$^4P_{7/2}$
365	$^6P_{7/2}$
388	$^4F_{7/2}$
425	$^4G_{11/2}$
452	$^4I_{15/2}$
472	$^4F_{9/2}$



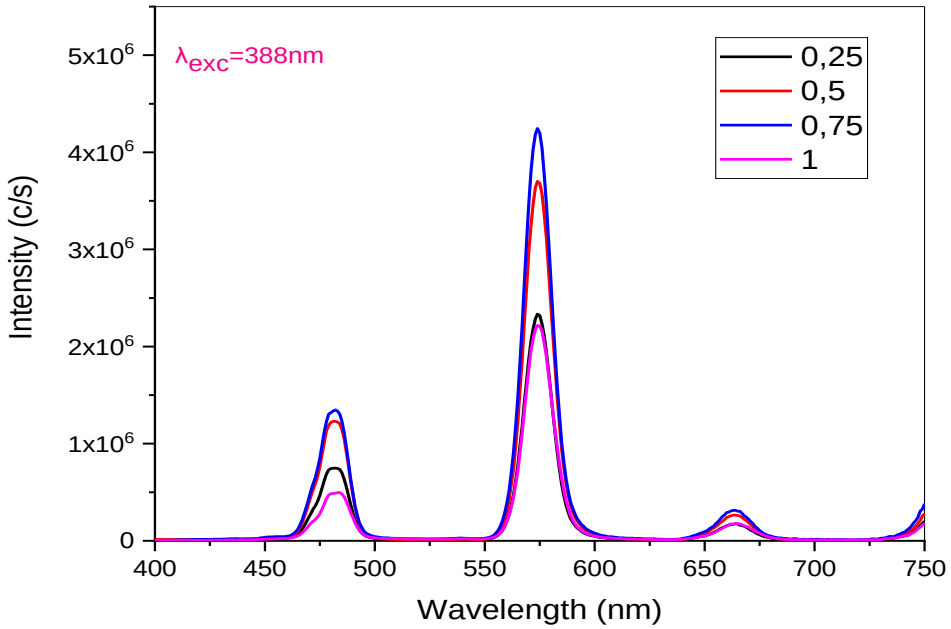
الشكل(9.III) يمثل مستويات الطاقة لأطياف الإثارة لأيون Dy^3 عند $\lambda_{em} = 574nm$

أظهر طيف الإثارة المســـجل عند طول موجي ثابت للانبعاث (574 nm) اســـتجابة قوية في نطاق الأطوال الموجية القصيرة (المجال البنفسجي والأزرق)، مما يعكس كفاءة امتصاص عالية للعينة عند هذه القيم الطيفية. يشـير هذا السـلوك إلى قدرة النظام الزجاجي المطعّم بـــــ Dy^{3+} على أداء عملية التحويل الطاقي النزولي(Down–Conversion) ، حيث يتم امتصـــاص فوتونات عالية الطاقة وإعادة إصـــدارها

على شـــكل إشـــعاع مرئي منخفض الطاقة. يعكس هذا الأداء فعالية العينة في اســـتغلال طاقة الإثارة وتحويلها بكفاءة إلى انبعاث ضوئي، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات الفوتونية، لاسيما في أنظمة الإضاءة المرئية ومكونات الليزر منخفض الطاقة.

طيف الإنبعاث

تم تسجيل أطياف الفلورة لعينات زجاجية مكونة من أساس ثلاثي يشمل Sb_2O_3 و Na_2OوB_2O_3، مطعّمة بأيونات الديسبروسيوم Dy^{3+} بتراكيز وزنية مختلفة (0.25%، 0.5%، 0.75% و1%)، وذلك باستعمال طول موجة إثارة قدره 388 نانومتر، مع الحفاظ على نفس ظروف القياس، وبعد خضوع العينات إلى معالجة حرارية.



الشكل(10.III) منحنى طيف الإنبعاث لعينات الزجاج المحضرة

يُظهر منحنى الفلورة ثلاث قمم رئيسية لانبعاثDy^{3+} :

الجدول (5.III) يمثل الإنتقالات الإلكترونية لعينات الزجاج المطعمة بأكسيد الديسبرسيوم

المرجع	الإنتقالات الإلكترونية	اللون	طول الموجة (nm)
[104]	$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$	الأزرق	482
[104]	$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$	الأصفر	574
[104]	$^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{11/2}$	أحمر في نهاية الطيف المرئي	663

عند تحليل شدة الذروة الصفراء، نلاحظ أن العينة SNBD0.75 تسجل أعلى شدة فلورة، مما يشير إلى أن تركيز 0.75% هو الأمثل لنشـــاط Dy^{3+} داخل هذا النظام الزجاجي. أما العينة ذات التركيز الأعلى (1%)، فتُظهر انخفاضًا ملحوظًا في الشدة، وهي نتيجة تعود إلى ظاهرة الإطفاء الذاتي.

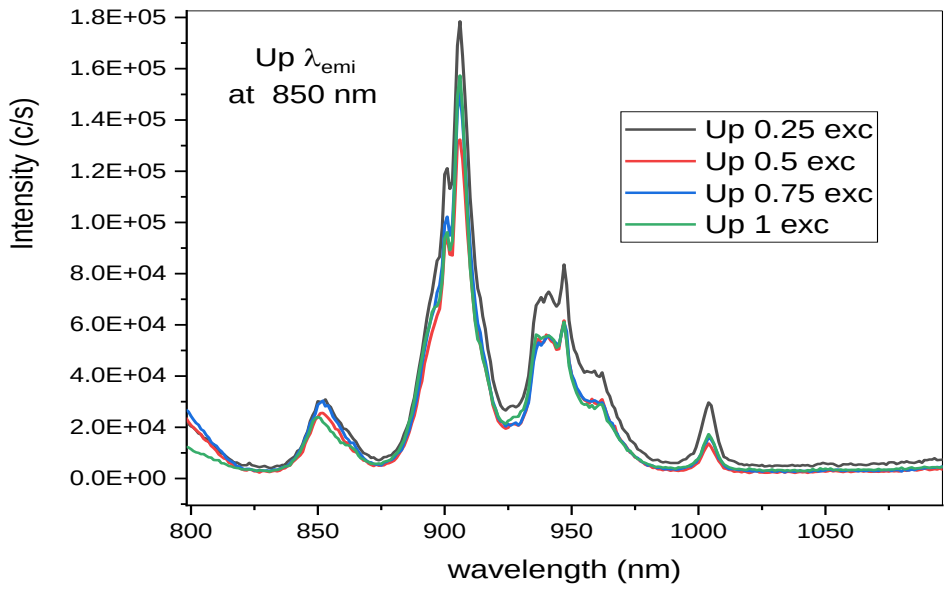
ظاهرة الإطفاء الذاتي تمثل إحدى أهم الآليات التي تحد من كفاءة الإنبعاث في المواد المطعّمة بأيونات أرضـية نادرة. عند التركيزات المنخفضـة، تكون المسـافات بين الأيونات كبيرة نسـبيًا، مما يسـمح بانبعاث ضوئي فعّال. غير أن زيادة التركيز تقلل من المسافة بين الأيونات، مما يزيد احتمال انتقال الطاقة بشكل غير إشـــعاعي من أيون مثار إلى آخر مجاور، عبر تآثرات من نوع ثنائي القطب–ثنائي القطب، تؤدي هذه الآلية إلى فقدان الطاقة في شـكل اهتزازات حرارية ضـمن البنية الزجاجية، بدل انبعاثها على شـكل فوتونات، وهو ما يؤدي إلى انخفاض فعالية الانبعاث. لذلك فإن التركيز الأمثل الملاحظ هو (0.75%) يحقق توازنًا بين عدد مراكز الانبعاث وتفادي التفاعل غير الإشعاعي المفرط.

من جهة أخرى، تجدر الإشـارة إلى أن السـماكة المتغيرة للعينات قد تؤثر نسـبيًا على القيم المطلقة لشـدة الفلورة، نتيجة لاختلاف الامتصـــاص الداخلي وتوزيع الضـــوء داخل المادة. إلا أن الاتجاه العام للمنحنى

يبقى مرتبطًا بشكل واضح بتركيز أيونات Dy^{3+} . كما أن التركيب الزجاجي القائم على Sb_2O_3 و B_2O_3 يوفّر وسطًا مناسبًا لاستضافة أيونات الأرض النادرة بفضل ثباته البنيوي وشفافيته العالية، مما يساهم في تحسين كفاءة الانبعاث واستقرار الخواص البصرية للعينات.

طيف الإثارة(Up– conversion):

تم إجراء قياسات للإطياف الإثارة عند طول موجة 850 نانومتر في المجال الطيفي [800–1100nm] المنحنى يمثل تغيرات الشدة بدلالة الطول الموجي:



الشكل(11.III) منحنى الإثارة (Up- conversion) لعينات الزجاج المحضرة

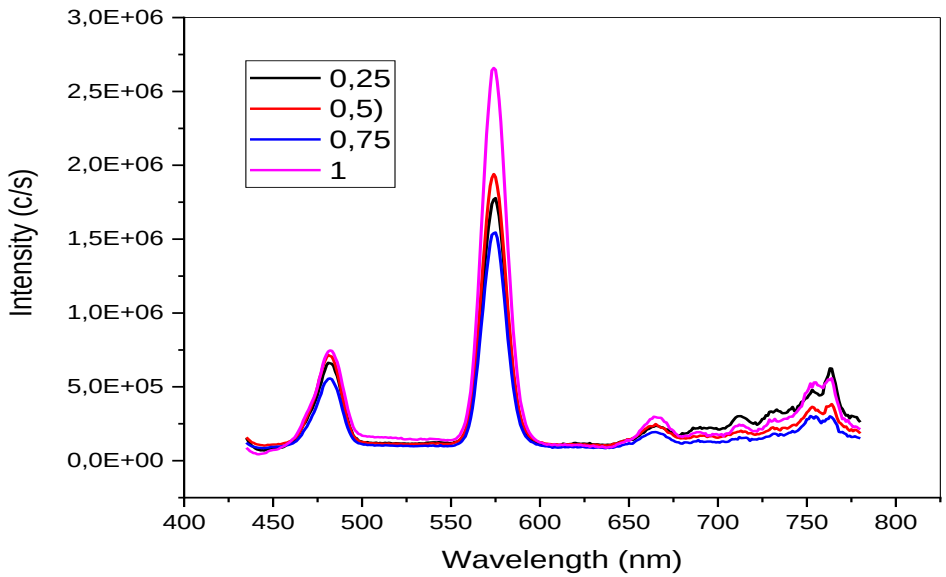
تم اعتماد الإثارة عند طول موجي 850 نانومتر بغرض فحص طبيعة الانبعاثات الناتجة، وذلك بهدف اختيار الإشارات التي تتماشى مع نتائج الدراسة لاستخدامها في تحليل ظاهرة التحويل

الصاعد(Up-Conversion). وتجدر الإشارة إلى أن الجهاز المستخدم في القياسات يكون حساسًا لقيم الأطوال الموجية، حيث تؤدي بعض القيم، ولا سيما تلك القريبة من نصف الطول الموجي المؤثر، إلى حدوث ظاهرة إعادة الامتصاص(Re-absorption) ، التي قد تُشوّش على طيف الانبعاث الحقيقي وتؤثر سلبًا على دقة القياسات. لذلك، من الضروري تحديد جميع أطوال الموجة الخاصة بالانبعاث بشكل دقيق لتفادي هذا الأثر وضمان صحة النتائج. وفي هذا السياق، وعلى الرغم من أن القمة عند 907 نانومتر كانت الأعلى شدة ضمن طيف الإثارة، إلا أنها لم تُعتمد كمصدر إثارة فعلي، وذلك لعدم ظهور طيف انبعاث واضح عند استخدامها، وهو ما يرجّح ارتباطه بحدود تصحيح الجهاز أو بظاهرة إعادة الامتصاص ضمن المجال الطيفي المستخدم. بناءً عليه، تم اختيار الطول الموجي 850 نانومتر لكونه أظهر كفاءة واضحة في توليد انبعاث صاعد فعلي وصافٍ عند المسح في مجال الانبعاث، مما يؤكد فعاليته في دراسة خصائص العينات البصرية بدقة.

- تُظهر القمة المسجلة عند 850 نانومتر أنها فعالة جدًا في تحفيز عملية الإثارة الصاعدة، وتنتمي إلى طيف الامتصاص غير المباشر لأيونDy^{3+}، حيث تسمح هذه الانتقالات بامتصاص فوتونات منخفضة الطاقة وإعادة إصدارها بطاقات أعلى عبر انتقالات داخلية متعددة داخل الأيون، وفقًا لآلية تعتمد على الامتصاص المتتابع أو نقل الطاقة بين الأيونات. وقد تم دراسة تأثير تركيز Dy^{3+}على شدة القمم الطيفية، حيث لوحظت زيادة تدريجية في الشدة من 0.25 إلى 0.75% ، ما يعكس تحسّنًا في كفاءة التحويل الصاعد، ثم انخفاض نسبي عند 1 % يُعزى إلى حدوث آليات الإخماد غير الإشعاعي (Quenching) أو التهدئة المتبادلة (Cross-relaxation) نتيجة تقارب الأيونات وزيادة احتمال التفاعلات غير الإشعاعية فيما بينها. بالإضافة إلى ذلك،

فإن عدم تغير مواقع القمم الطيفية مع اختلاف تركيز Dy^{3+} يدل على ثبات البيئة المضيفة داخل البنية الزجاجية، مما يشير إلى استقرار التركيب البنيوي وعدم تأثره بالتطعيم ضمن النسب المدروسة. بالتالي، يمكن القول إن الطول الموجي 850 نانومتر يُمثل طول الإثارة الأمثل لهذا النظام الزجاجي، وإن التركيز 0.75 % من Dy^{3+} يوفر أعلى كفاءة بصرية دون حدوث خسائر ناجمة عن الإخماد، وهو ما يجعله مناسبًا لتطبيقات التحويل الصاعد مثل الليزر أو أجهزة كشف الأشعة تحت الحمراء.

- **التحليل الطيفي لطيف الانبعاث تحت إثارة عند 850 نانومتر(Up Conversion)**



الشكل(12.III) المنحنى بمثل طيف الإنبعاث تحت إثارة عند 850 نانومتر Up Conversion لعينات الزجاج

يعرض الشكل منحنيات الانبعاث لأربع عينات زجاجية مكونة من Sb_2O_3 و B_2O_3وNa_2O، مطعمة بأكسيد الديسبروسيوم بنسب مختلفة (0.25، 0.5، 0.75 و1 %)، وذلك تحت تأثير إثارة بالأشعة تحت الحمراء عند طول موجي قدره 850 نانومتر، وهي طاقة منخفضة تؤدي إلى ظاهرة التحويل الصاعد.

تُظهر جميع العينات قمتين انبعاثيتين واضحتين في منطقة الضوء المرئي. تقع القمة الأولى عند حوالي 480 نانومتر وترتبط بالانتقال الإلكتروني $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{15/2}$، بينما تظهر القمة الثانية والأكثر شدة عند حوالي 575 نانومتر، وهي ناتجة عن الانتقال $^4F_{9/2}\rightarrow{}^6H_{13/2}$،هذان الانتقالان خاصان بأيوناتDy^{3+} ، ويعكسان الانبعاث الأزرق والأصفر المميز لهذه الأيونات عند تعرضها لظروف إثارة مناسبة.

يُلاحظ من المنحنى أن شـدة الإشـارة تزداد تدريجيًا مع ارتفاع تركيز Dy_2O_3 في الزجاج، حيث تسـجل العينة ذات 1% أعلى شـدة انبعاث. يدل ذلك على أن الزيادة في عدد مراكز Dy^{3+} تسـاهم في تحسـين كفاءة التحويل الصـاعد من خلال تعزيز احتمال امتصـاص أكثر من فوتون من قبل نفس الأيون أو من خلال انتقال الطاقة بين الأيونات المجاورة. تمثل هذه الظاهرة الأسـاس في آلية التحويل الصـاعد، حيث يتم امتصاص فوتونات منخفضة الطاقة بشكل متتالٍ، ما يؤدي إلى رفع الأيونات إلى حالات طاقية عليا ثم إصدار فوتونات ذات طاقة أعلى ضمن المجال المرئي.

كما أن غياب ظاهرة الإخماد عند التركيز الأعلى (1%) يشير إلى أن تركيز Dy^{3+} المستخدم لم يتجاوز العتبة الحرجة التي عندها تبدأ التفاعلات غير الإشـعاعية بالحد من شـدة الانبعاث. وبالتالي، فإن توزيع الأيونـات داخـل البنيـة الزجـاجيـة يبـدو ملائمًـا لتجنـب فقـدان الطـاقـة من خلال التراكم أو الاقتران بين الأيونات.

من جهة أخرى، وبالرغم من أن تركيز Dy^{3+} هو العامل المتغير الأساسي، إلا أن اختلاف السماكة بين العينات قد ساهم بدوره في التأثير على شدة الإشارة، حيث تؤدي السماكة الأكبر إلى زيادة الامتصاص الضوئي وبالتالي ارتفاع في شدة الإنبعاث دون أن يطرأ تغير على مواقع القمم الطيفية.

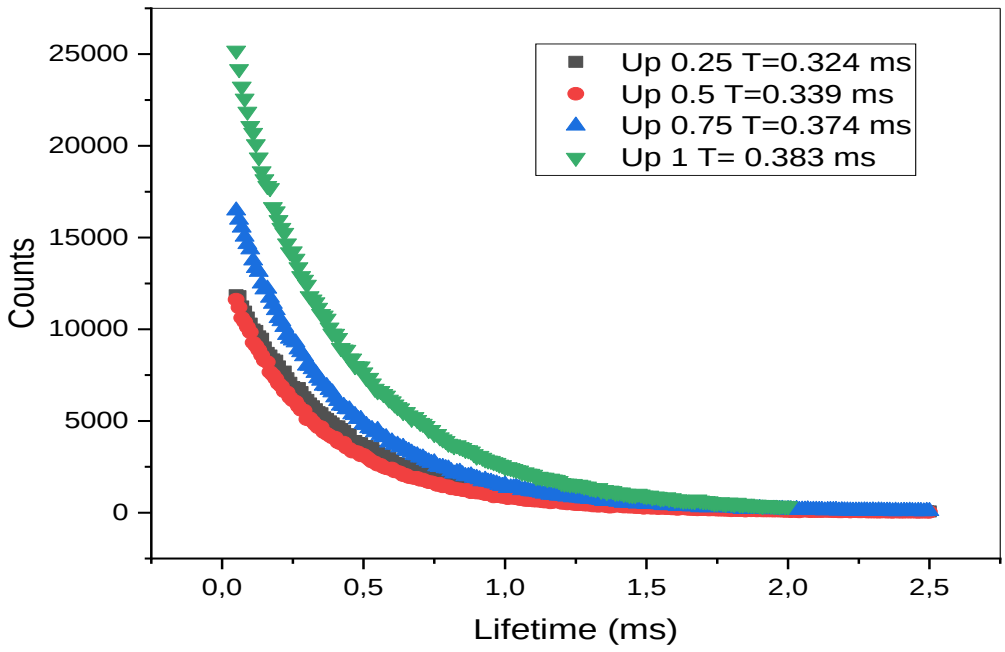
تجدر الإشارة إلى أن المصفوفة الزجاجية المكونة من Sb_2O_3 و B_2O_3و Na_2O تساهم بدورها في توفير بيئة ملائمة لتوزيع أيونات Dy^{3+} بشكل متجانس، حيث يعمل B_2O_3 كمكوِّن رئيسي للشبكة الزجاجية، في حين يسهم Na_2O في تعديل هذه الشبكة وتسهيل دمج الأيونات الفعالة، بينما يمكن أن يكون لـــ Sb_2O_3 دور في تحسين الخواص البصرية من خلال تقليل عدد العيوب البنيوية وزيادة الشفافية في مجال الطول الموجي المستخدم.

- **قياس مدة العمر:**

يوضح الشكل منحنى مدة عمر زجاج أكسيد الأنتيموان المطعم بنسب مختلفة من أكسيد الديسبرسيوم .

منحنى مدة عمر للأيونات Dy^{+2}، مزودة بمعادلة أسية واحدة وهي على النحو التالي:

$$Y=Y_0+A_0*\exp(-x/\tau 1)$$

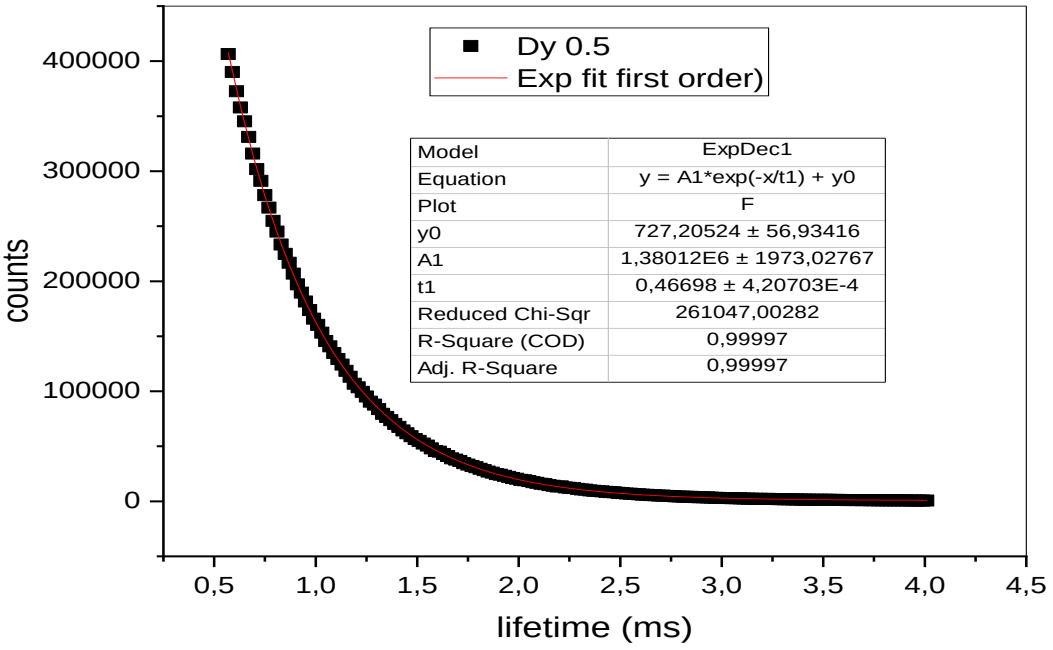


الشكل(13.III) يمثل مدة العمر لأيون الديسبرسيوم للعينات الأربع المدروسة SNBD

تم قياس منحنيات طول عمر الانبعاث الناتج عن الإثارة بعملية التحويل الصعودي (Up–Conversion) عند طول موجي قدره 850 نانومتر لأربع عينات زجاجية مكونة من Sb_2O_3–B_2O_3–Na_2O ومطعمة بأيونات Dy^{3+} بتراكيز مختلفة (0.25، 0.5، 0.75 و 1 مول%). أظهرت منحنيات التوهج الزمني تناقصًا أسيًا مزدوجًا، مما يشير إلى وجود آليتين أو أكثر لانطفاء الفلورة في النظام المدروس. وقد تم استخراج متوسط طول عمر الانبعاث (T) لكل عينة، حيث لوحظ ازدياد تدريجي في القيم مع ارتفاع تركيز Dy^{3+} ، من 0.324 ms لعينة 0.25% إلى 0.383 ms لعينة 1.%

تشير هذه الزيادة إلى تحسن في كفاءة الانبعاث الإشعاعي نتيجة تقليل احتمالية الانتقالات غير الإشعاعية، والتي عادةً ما ترتبط بوجود مواقع انطفاء (quenching centers) في البنية الزجاجية. من جهة أخرى، فإن استخدام شبكة زجاجية غنية بأكاسيد Sb_2O_3 و B_2O_3 قد وفر بيئة كيميائية مناسبة وثابتة

حراريًا لأيوناتDy^{3+} ، ما ساهم في الحد من فقدان الطاقة وتحسين استقرار الحالة المثارة. كما أن غياب ظاهرة انطفاء التركيز (concentration quenching) حتى عند 1% Dy^{3+} يُشير إلى توزيع جيد للأيونات داخل الشبكة الزجاجية، دون تراكمات أو تآثرات قريبة قد تؤدي إلى تفاعلات انطفاء غير إشعاعي. تؤكد هذه النتائج ملاءمة هذه المواد الزجاجية لتطبيقات التحويل الصعودي والبصريات غير الخطية.

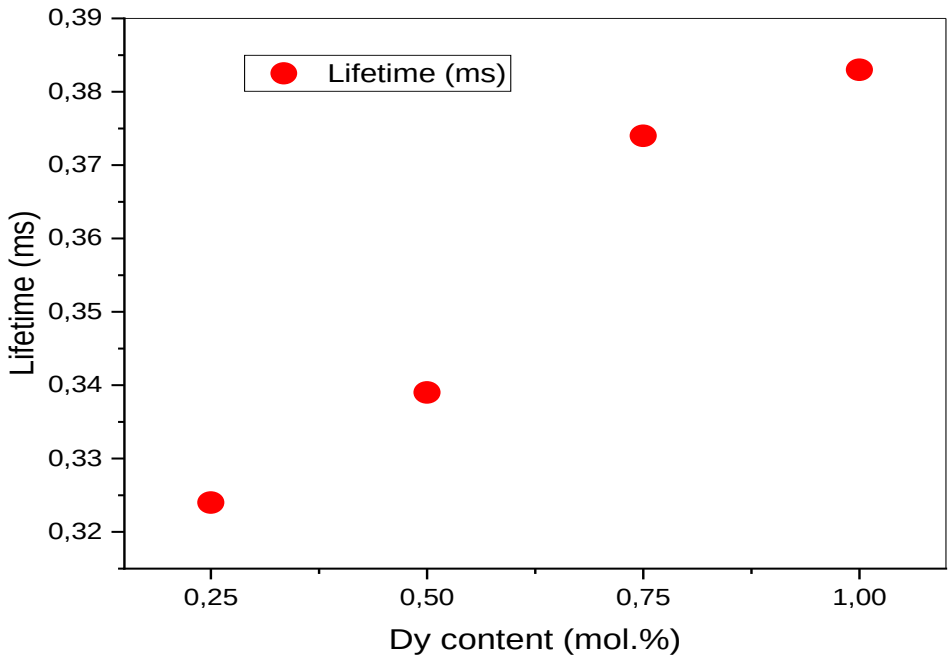


الشكل(14.III) يمثل طريقة حساب التقريب الآسي

- بعد إجراء التقريب الأسي لمنحنيات عمر الفلورة، تم إعداد جدول يتضمن قيم عمر الفلورة، ونسبة الخطأ، والدقة لكل عينة تمت دراستها.

الجدول (6.III) يمثل قيم مدة العمر ونسبة الخطأ والدقة للعينات المدروسة SNBD

التركيبات	مدة العمر τ(ms)	نسبة الخطأ (τΔ)	الدقة R
SNBD0.25	0.324	0.00126	0.99946
SNBD0.5	0.339	0.00042	0.99997
SNBD0.75	0.374	0.00451	0.99757
SNBD1	0.389	0.00154	0.99953



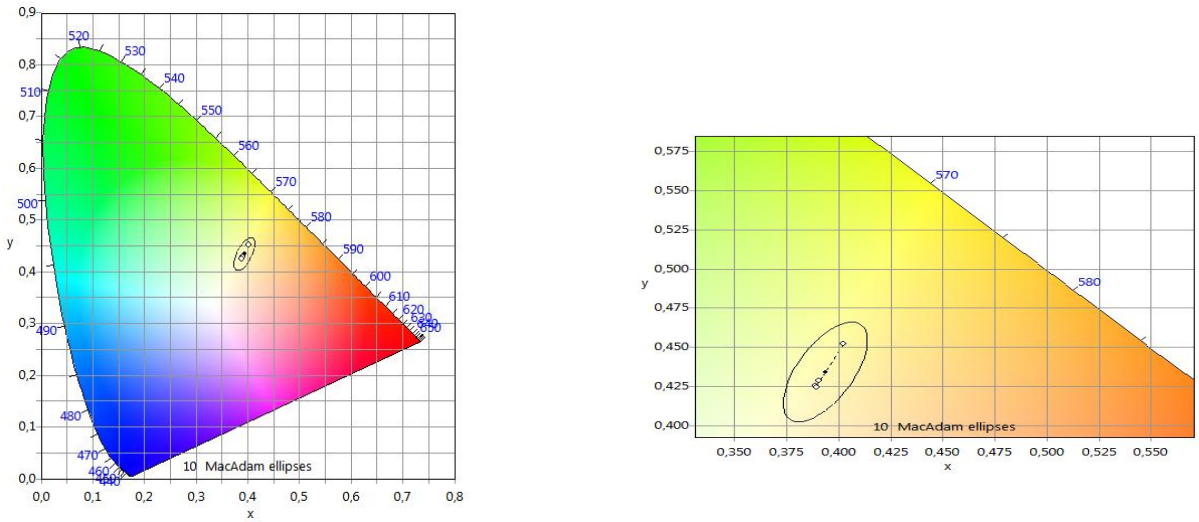
الشكل(15.III) تمثل تغيرات مدة العمر بدلالة تركيز أكسيد الديسبرسيوم

- تبيّن من خلال المنحنى البياني أن زيادة تركيز Dy^{3+} من 0.25 إلى 1 mol% يؤدي إلى ارتفاع تدريجي في مدة عمر الفلورة، مما يشـير إلى وجود علاقة طردية بين محتوى Dy^{3+} والزمن الذي تقضيه الحالة المثارة قبل العودة إلى الحالة الأرضية.

- عند SNBD0.25 ، كانت مدة العمر ms0.324 ، وارتفعت تدريجيًا لتصـــل إلى ms 0.389 عند SNBD1 ، مما يدل على تحسن في الخصائص البصرية للعينة مع ارتفاع نسبة التطعيم.
- هذه الزيادة في العمر الزمني يمكن تفســيرها بزيادة كفاءة نقل الطاقة بين المكونات داخل الزجاج مع زيادة تركيز Dy^{3+}، ما يعزز احتمالية الانبعاث الفلوري بدلاً من عمليات الفقد غير الإشعاعية.
- عدم ملاحظـة ظـاهرة "التخميد التراكمي (concentration quenching) "حتى عند mol% 1 يوحي بأن هذا التركيز لا يزال ضــمن النطاق المثالي الذي يســمح بزيادة الكفاءة دون أن تتغلب التفاعلات بين الأيونات على عملية الانبعاث.
- نسبة الخطأ في القياسات كانت ضعيفة جدًا، وأقلها سُجل عند SNBD0.5 بـــ ms0.00042 ، ما يعكس استقرارًا في النظام وموثوقية البيانات التجريبية.
- معامل التحديد R لجميع العينات كان قريبًا جدًا من 1، مما يدل على جودة ملائمة عالية للنموذج التحليلي المستخدم في استخراج قيم مدة العمر.
- النتائج تؤكد أن تركيب الزجاج المطعّم بـــــ Dy^{3+} ضمن هذا النطاق يعزز أداء الفلورة ويمكن أن يكون واعدًا في التطبيقات البصرية كالمضخمات الليزرية أو أجهزة الـ.LED

III-3-3-1-لون طيف الضوء :

تم استخدام نظام الألوان CIE لعام 1932 لإجراء دراسة لونية بهدف تقييم أداء النظام الزجاجي SNBD المطعّم بأيونات Dy^{3+} بنسب مختلفة. يوضّح الشكل (...) اللون الضوئي لإنبعاث العينات الأربع المحضّرة.



الشكل(16.III) لون طيف الضوء للعينات المحضرة بطريق ة.CIE

الجدول **(7.III) يوضح تحديد إحداثيات المحصل عليها لكل عينة مدروسة:**

Down conversion		Up-Conversion		العينات
x	y	x	y	-
0.4103	0.4488	0.3906	0.4287	0.25
0.4104	0.4482	0.3892	0.4244	0.5
0.4105	0.4507	0.3887	0.4255	0.75
0.4292	0.4670	0.4024	0.4524	1

تمثل الصـــورة أعلاه مخطط الألوان اللوني CIE 1931 الذي يوضـــح موقع الإحداثيات اللونية (x, y) للضـوء المنبعث من العينات الزجاجية المدروسـة، المحضّـرة بتراكيز مختلفة من أكسـيد الديسـبروسـيوم

(Dy_2O_3)باســـتخدام طريقتي الإثارة الهابطة (Down–Conversion) والإثارة الصـــاعدة–Up) Conversion) .من خلال الجدول المرافق، نلاحظ أن الإحداثيات اللونية للعينات المحضّـــرة بطريقة Down–Conversionتقع ضـمن نطاق ضـيق متمركز في المنطقة القريبة من اللون الأبيض الدافئ (Warm White)، حيث تراوحت قيم x بين 0.4103 و0.4292، وقيم y بين 0.4482 و0.4670. يظهر هذا التمركز بشـكل واضـح في الشـكل (يسـارًا)، حيث تتجمع النقاط في منطقة محددة على حدود الإهليلجات اللونية(MacAdam Ellipses) ، مما يعكس ثباتًا لونيًا جيدًا لهذه العينات، ويدل على انبعاث ضوئي يميل إلى الأصفر–البرتقالي، وهو ما يناسب تطبيقات الإنارة الدافئة.

أما بالنسبة للعينات المحضّرة بطريقةUp–Conversion ، فإن الإحداثيات اللونية تنخفض قليلًا لتتمركز في منطقة أقرب إلى اللون الأبيض البارد أو المحايد(Cool/Neutral White) ، كما هو موضـــح في الشـــكل المكبَّر (يمين الصـــورة). تراوحت قيم x في هذه الحالة بين 0.3887 و0.4024، وقيم y بين 0.4244 و0.4524. يُلاحظ أن العينات بتراكيز منخفضـة (0.25–0.75%) كانت قريبة من بعضـها، في حين أظهرت العينة ذات التركيز الأعلى (1%) انزياحًا واضـــحًا نحو الأعلى واليمين في المخطط، مما يدل على تحول في لون الإشـعاع باتجاه الدفء. يُعزى هذا التغير إلى احتمالية تأثير التركيز العالي للأيونات الفعالة على انتقالات الطاقة وتفاعلاتها داخل الوسط الزجاجي.

بناءً على التحليل المشـــترك للجدول والمخطط، يمكن القول إن طريقة الإثارة تؤثر بوضـــوح على اللون الناتج من العينات. فطريقة Down–Conversion توفّر اســـتقرارًا لونيًا وانبعاثًا دافئًا، بينما–Up Conversionتوفّر ضـــوءًا أكثر برودة مع قابلية التعديل حســـب التركيز، مما يجعل كلا الطريقتين واعدتين في تطبيقات مختلفة، منها الإنارة الذكية والـ LEDs والمجالات البصرية الدقيقة.

➢ تحليل درجة حرارة اللون CCT للعينات عند تراكيز مختلفة من Dy^{3+} :

تم حساب درجة حرارة اللون المترابطة (CCT) للعينات الزجاجية المحضّرة بتراكيز مختلفة من أكسيد الديسبروسيوم (Dy_2O_3) باستخدام طريقتي الإثارة الهابطة (Down–Conversion) والإثارة الصاعدة (Up–Conversion). تعكس CCT طبيعة اللون المنبعث، حيث تشير القيم المنخفضة إلى ألوان دافئة (أقرب إلى الأصفر والبرتقالي)، بينما تشير القيم الأعلى إلى ألوان باردة (أقرب إلى الأزرق والأبيض البارد).

الجدول (9.III): قيم CCT للعينات عند تراكيز مختلفة من Dy^{3+}

CCT (K)		Dy content (mol.%)
3801	0,25	4084
3797	0,5	4091
3809	0,75	4110
3574	1	3971

في حالة الإثارة الهابطة(Down–Conversion) ، تراوحت قيم CCT بين 3574 و3809 كلفن، ضمن نطاق الضوء الدافئ. حافظت العينات ذات التراكيز المنخفضة (0.25%–0.75%) على قيم مستقرة تقارب 3800 كلفن، مما يشير إلى انبعاث ضوئي ثابت ودافئ. أما عند التركيز الأعلى (1%)، فقد انخفضت CCT إلى 3574 كلفن، ما يدل على انبعاث أكثر دفئًا، يُحتمل أن يكون ناتجًا عن تعزيز الانتقالات f–f وانبعاث أطوال موجية أطول.

في المقابل، أظهرت الإثارة الصاعدة (Up–Conversion) قيم CCT أعلى نسبيًا (3971–4110 كلفن)، ضمن نطاق الضوء المحايد إلى البارد. وارتفعت CCT تدريجيًا مع زيادة التركيز حتى 0.75%،

ثم انخفضت مجددًا عند 1%، كما في حالة الإثارة الهابطة، بسبب احتمالية حدوث إعادة امتصاص أو تآثر بين الأيونات الفعالة.

تُظهر هذه النتائج أن طريقة الإثارة تؤثر على خصائص اللون المنبعث:

- الإثارة الهابطة تنتج ضوءًا دافئًا ومستقرًا، مناسبًا للإنارة المريحة.
- الإثارة الصاعدة تولد ضوءًا أبيض محايدًا إلى بارد، ملائمًا للتطبيقات التقنية.
- التركيز العالي من Dy^{3+} يؤدي إلى انخفاض CCT في كلا الحالتين، نتيجة تفاعلات بين الأيونات وتحوّل الانبعاث نحو أطوال موجية أطول.

III-4-خاتمة الفصل :

أظهرت نتائج هذا الفصـــل أن تطعيم الزجاج بأيونات الديســـبروســـيوم أدى إلى تحســـين ملحوظ في الخصـــائص البصـــرية والفلورية، حيث ازدادت شـــدة الانبعاث ومدة عمر الفلورة مع ارتفاع التركيز دون ظهور تأثيرات التخميد، مما يدل على كفاءة عالية في نقل الطاقة داخل البنية الزجاجية.

كما بينت الدراسـة الحرارية اسـتقرارًا حراريًا جيدًا، حيث سُـجّل ارتفاع تدريجي في درجة الانتقال الزجاجي (T_g)ودرجة التبلور (T_x) مع زيادة تركيز Dy^{3+} ، ما يشـير إلى تحسـن في الترابط البنيوي داخل الشـبكة الزجاجية.

بشكل عام، تؤكد النتائج أن العينات المحضّرة تتمتع بخواص بصرية وحرارية تجعلها مناسبة لتطبيقات ضوئية متقدمة مثل الليزر والمضخمات البصرية.

خاتمة عامة

خاتمة عامة

تم تخصيص هذه المذكرة لدراسة زجاج ثلاثي مكون أساسًا من أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) وأكسيد البور (B_2O_3)وأكسيد الصوديوم(Na_2O) ، حيث يُعد أكسيد الأنتيموان من مكونات الزجاج الثقيل لما يتميز به من خصائص فريدة، أبرزها معامل انكسار عالٍ يتجاوز 2، وانخفاض طاقة الفونونات، مما يسمح بنفاذ الضوء ضمن نطاق واسع يمتد من الأشعة المرئية (حوالي 400 نانومتر) إلى منتصف الأشعة تحت الحمراء (~8 ميكرومتر). وقد تم تطعيم هذا النظام بأكسيد الديسبروسيوم – (Dy_2O_3) أحد عناصر الأتربة النادرة – بهدف تحسين الخصائص البصرية ودراسة تأثيره على بنية وخصائص الزجاج المحضر.

في الفصل الأول، تناولنا مجموعة من المفاهيم الأساسية التي تشكل الأساس النظري لهذا البحث، بدءًا بالتعريف بالزجاج وخصائصه العامة. كما سلطنا الضوء على أكسيد الأنتيموان بأنواعه الثلاثة، والذي يُستخدم في صناعة الليزر بعد تطعيمه بعناصر الأتربة النادرة، نظرًا لما تضفيه هذه العناصر من تحسينات على الخصائص البصرية. وفي هذا السياق، تعرفنا على خصائص الأتربة النادرة بشكل عام، ثم ركزنا الحديث على أحد عناصرها الذي اعتمدناه في عملية التطعيم، وهو أكسيد الديسبروسيوم (Dy_2O_3)، مبرزين خصائصه البصرية ودوره في تحسين أداء الزجاج المحضر.

أما في الفصل الثاني، فقد تطرقنا إلى الطرق التجريبية المعتمدة خلال هذا العمل، حيث تم تحضير أربع عينات زجاجية ثلاثية المكون تعتمد على نظام(Sb_2O_3 – B_2O_3 – Na_2O) ، وذلك باستخدام الطريقة التقليدية لصهر وتبريد الزجاج. وقد تم تطعيم العينات المحضّرة بنسب مختلفة من أكسيد الديسبروسيوم (Dy_2O_3)بهدف دراسة تأثير هذا العنصر من الأتربة النادرة على الخصائص البنيوية والبصرية للزجاج.

باســتخدام تقنية DSC، تم تحديد درجات الحرارة المميزة للزجاج المحضــر، وقد أظهرت النتائج اســتقرارًا حراريًا عاليًا، مع غياب التبلور في بعض العينات، مما يؤكد الطبيعة غير المتبلورة للزجاج. كما بيّنت التحاليل أن زيادة تركيز أكسيد الديسبروسيوم (Dy_2O_3) تؤدي إلى تعزيز الاستقرار البنيوي وتقليل احتمالية التبلور، مما يساهم في الحفاظ على البنية الزجاجية المتجانسة.

أما من حيث الخصائص البصرية، فقد امتدت نفاذية الزجاج ضمن المجال الطيفي من 400نانومتر في منطقة الأشــعة المرئية إلى 7ميكرومتر في منطقة الأشــعة تحت الحمراء، مع بلوغ أقصــى قيمة للنفاذية حوالي 70%، ويُعزى ذلك إلى معامل الانكســار العالي الذي يتميز به الزجاج، والذي يصــل إلى حوالي 2.كما أظهرت نتائج القياســات البصــرية تغيّرًا في ســلوك الانبعاث وشــدته مع اختلاف تركيز أكســيد الديســبروســيوم، مما يؤثر على قيم مدة عمر الفوتونات المنبعثة. هذا يؤكد أن تعديل نســبة التطعيم بهذا العنصر يساهم في ضبط وتحسين الخصائص البصرية للزجاج المحضر.

تُبرز النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة أن الزجاج المحضر، والمطعم بأكسيد الديسبروسيوم، يتمتع بخصائص بصرية واعدة تجعله مناسبًا لتطبيقات الليزر ومصابيحLED ، بفضل نفاذيته العالية واستقراره البنيوي. وتُفتح آفاق مستقبلية لدراسة تأثير تغيير نسب المكونات الزجاجية أو رفع تركيز Dy^{3+} لاكتشاف خصــائص جديدة، كما يمكن دمجه مع عناصــر أرضــية نادرة أخرى لتطوير مواد متعددة الوظائف تلبي متطلبات التطبيقات البصرية المتقدمة.

قائمة المراجع

المراجع

[1] M. S. Y. G. H. A. S. M. A. E. I. B. A. T. A. Almessiere, "Magnetic Attributes of $NiFe_2O_4$ Nanoparticles: Influence of Dysprosium Ions (Dy^{3+}) Substitution," *Nanomaterials,* vol. 9, no. 6, p. 820, 2019.

[2] X. –. S. J. –. Q. Z. –. Z. J. Yang, «Optical properties and energy transfer mechanisms of Dy^{3+}–doped phosphors for white light–emitting diodes,» *Journal of Alloys and Compounds,* n° %1685, p. من 577 إلى 584, 2016.

[3] ر. حبيب, فن الزجاج في مصر القديمة حتى العصر القبطي, مكتبة المحبة, 2023.

[4] A. Refai, *Physique des lasers,* Blida : Université de Blida 1 – Département de Physique, 2021.

[5] Y. L. Q. Z. و. D. Yujie Zhu, « Energy level diagram of Dy^{3+} ions,» *Journal*

[6] C. Group, «مسحوق بيكربونات الصوديوم,» Chemate Group, [En ligne]. Available: https://www.chemategroup.com/ar/sodium-bicarbonate-powder/. [Accès le 05 ماي 2025].

[7] إ. العقلة, «موضوع,» موضوع, 05 نوفمبر 2015. [En ligne]. Available: https://mawdoo3.com/%D8%A3%D9%8A%D9%86_%D8%A3%D8%AC%D8%AF_%D8%AD%D9%85%D8%B6_%D8%A7%D9%84%D8%A8%D9%88%D8%B1%D9%8A%D9%83. [Accès le 05 ماي 2025].

[8] ز. أحمد., الكيمياء العامة, دار الشرق, 2010.

[9] ن. سميرة, *حول نظريات تشكيل الزجاج,* 2020, بسكرة: جامعة محمد خيضر -بسكرة.

[10] B. s. liley et Michaelc kelley, «Plasma state of matter,» *Britannica,* 18 05 2025.

[11] B. E. .Poling et John M.Prausnitz, «Effects of chemical interactions,» *Encyclopaedia Brintannica,* 29 03 2025.

[12] E. Gregersen, «solid state of matter,» *Britannica Encyclcopaedia,* 12 03 2025.

[13] جامعة بسكرة, «sb2O3-B2O3-ZnO,» ي. خلود, «دراسة الخصائص البصرية والميكانيكية للسلسلة الزجاجية 2023.

[14] موقع منهاجي, «أ. الحسين, «المواد الصلبة البلورية وغير البلورية 26 11 2023.

[15] D. G. Rethwisch et William D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons, Inc, 2020 (الطبعة العاشرة).

[16] A. K. Varshneya et John C. Mauro, Fundamentals of Inorganic Glasses, ISBN-13: 978-0128162262: Elsevier, 3rd Edition 2019.

[17] M. I. O. &. W. E. Lee, «Connectivity and glass transition in disordered oxide systems,» *Crystalline Solids,* vol. 356(44–49), p. 2531–2540, 2010.

[18] E. LibreTexts, «Engineering LibreTexts,» no date. [En ligne]. Available: https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Insulators/Glass_(Amorphous_Solids.

[19] M. R. N. B. A. L. Boulanger, *Étude des propriétés des verres amorphes,* Université de Paris, 2018.

[20] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant et L. Montagne, From glass to crystal: Nucleation, growth and phase separation, from research to applications, 665: EDP Sciences, 2017.

[21] J. C. Mauro, «Topological constraint theory of glass,» *American Ceramic Society Bulletin,* vol. 90, n° %14, p. 31–37, 2011.

[22] W. Vogel, Glass Chemistry, Springer, 1994.

[23] R. K. Brow, «Structural Theories of Glass Formation,» *Missouri University of Science and Technology,* pp. 1-41, 2022.

[24] W. Vogel, Glass Chemistry .Classical Theories of Glass Structure, Springer, 1994.

[25] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant et L. Montagne, From Glass to Crystal: Nucleation, Growth and Phase Separation, from Research to Applications, 665: EDP Sciences, 2017.

[26] C. A. Angell, «Formation of glasses from liquids and biopolymers,» *Science,* vol. 267, p. 1924–1935, 1995.

[27] M. I. Ojovan, «Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides,» *Advances in Condensed Matter Physics,* vol. 2008, n° %1Article ID 817829, p. 23, 2008.

[28] L. Berthier, Masaki Ozawa et Camille Scalliet, «Configurational entropy of glass-forming liquids,» *The Journal of Chemical Physics,* vol. 150, n° %116, pp. 15-10, 2019.

[29] ن. سميرة, *حول نظريات الزجاج,* 53, 2021, علوم المادة.

[30] A.K.Varshneya, «The phonomenon of glass transition,» *Bulletin of materials sciences ,* vol. 1, n° %1indian Academy of sciences, pp. 193-181, 1997.

[31] G. Yuan, *The glass formation of a repulsive system with also a short range attractive potential,* 272-286, 2017.

[32] E. Hecht, Optics, 728: Pearson Education, 2017.

[33] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 295: Royal Society of Chemistry (RSC), 2005.

[34] j.e.shelby, *introduction to glass scince and technology,* 2005.

[35] B. G. Yacobi, Fundamentals of Optical Materials and Devices, 460: John Wiley & Sons, 2006.

[36] A. K. A. K. e. a. M. H. S. Al-Mashhadani, «Optical properties of glass and the influence of composition on transmittance and absorption,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 354, n° %113, p. 1405-1412, 2008.

[37] A. S. W. S. D. J. W. Y. A. A. A. B. A. Rima J. Isaifan, «Anti-Reflective Coatings: A Critical, In-Depth Review,» *ResearchGate,* pp. 3804-3779, 01 08 2011.

[38] M. Born et Emil Wolf, Principles of Optics, 1000: Cambridge University Press, 1999.

[39] R. Paschotta, «RP Photonics,» RP Photonics, 2024. [En ligne]. Available: https://www.rp-photonics.com/abbe_number.html.

[40] C. G, Galoisy, Laurence, Cormier, Laurent et Lefrère, Yannick, «Glass coloration: role of transition elements,» *Verre,* vol. 11, n° %15, p. 10, 2006.

[41] H. V. W. a. P. B. Adams, «The Chemical Durability of Optical Glass,» *Applied Optics,* vol. 7, n° %15, pp. 845-850, 1968.

[42] W. W. Wendlandt, Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, 424: Interscience Publishers, 1974.

[43] R. R. M. و. W. E. Hume, The Chemistry of Glasses, 424: Reinhold Publishing Corporation, 1960.

[44] P. Reuss et H. Michels, Glass and Glass Ceramics, 252: Springer-Verlag, 1982.

[45] H. Müller et J. Schott, «Thermo-Chemical Degradation of Glasses in Acidic and Basic Environments,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 177, n° %11-3, pp. 1-9, 1994.

[46] W. D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, 16: John Wiley & Sons, 2014.

[47] «AZoM - The A to Z of Materials,» 2023. [En ligne]. Available: https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5911. [Accès le 27 04 2025].

[48] J. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 307: Royal Society of Chemistry, 2005.

[49] J. Zarzycki, Glasses and the Vitreous State, 505: Cambridge University Press, 1991.

[50] A. K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, 570: Academic Press, 1994.

[51] W. D. C. Jr et David G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction, 992: Wiley, 2018.

[52] j. shelby, *introduction to glass science and technology,* 2005.

[53] j. zarzycki, *lass physics and chemistry,* 1991.

[54] varshneya et a.k, *fundamentals of Inorgnic glasses,* 1994.

[55] b. lawn, *fracture of brittle solids,* 1993.

[56] j. shelby, *Introduction to glass science and technology,* 2005.

[57] j. zerzycki, *glass physics and chemistry,* 1991.

[58] varshneya et a.k, *fundamentals of Ionrganic glasses,* 1994.

[59] w. callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction,* 2018.

[60] varchneya et a.k., *fundamentals of Inorganic glasses,* 1994.

[61] K. S. S. Kohara, « Glass formation at the limit of insufficient network formers,» *Science,* vol. 299, n° %15614, p. 1701-1703, 2003.

[62] M. Kuwik, j. Pisarska et a. w. Pisarski, «Influence of Oxide Glass Modifiers on the Structural and Spectroscopic Properties of Phosphate Glasses for Visible and Near-Infrared Photonic Applications,» *Materials,* vol. 13, n° %121, pp. 10-15, 2020.

[63] R. K. Brow, « Short Course on Glass Formation, Structure and Properties,» *The American Ceramic Society,* pp. 1-41, 2022.

[64] J. E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 296: Royal Society of Chemistry, 2005.

[65] H. Poignant, Infrared ZrF_4 Based Fluoride Glass Optical Fibres, Dordrecht: Springer, 1985.

[66] A. Zakery et s. R. Elliott, «Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review,» *Crystalline Solids,* pp. 1-12, 2003.

[67] V. e. a. Nazabal, «Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications,» *Fluorine Chemistry,* vol. 174, pp. 18-23, 2012.

[68] S. S. J. E. M. Stoica, «A Critical Review on Metallic Glasses as Structural Materials for Biomedical Applications,» *Materials,* n° %14, p. 11, 2018.

[69] S. j. l. ribeiro, «Estudos preliminares de preparacao de fibras opticas plesticas e hibridos-inorganicos luminecentes a partir de poli comercial,» *insliituto de quimica ,* vol. 1st ed, n° %1universidade Estadula Paulista, pp. 1-10, 2010.

[70] G. N. K. e. al, «Antimony as a raw material in ancient metal and glass making,» *cience & Technology of Archaeological Research,* vol. 2, n° %112, pp. 98-112, 2019.

[71] A. Guangzhong, « Crushed Antimony Ingot,» Antimony Guangzhong, [En ligne]. Available: https://ar.antimony-gz.com/crushed-antimony-ingot_sp_2. [Accès le 07 05 2025].

[72] M. Filella, Antimony, برلين/بوسطن: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2021.

[73] B. T. Z. G. I. R. L. M. S. J. Z. M. J. M. Poulain, «Antimony oxide based glasses, novel laser materials,» *Optical Materials,* vol. 34, n° %112, p. 2062-2067, 2012.

[74] L. Z. E. O. Alok Ranjan, «Dielectric Breakdown Mechanisms in High-κ Antimony Trioxide (Sb_2O_3),» *ACS Applied Electronic Materials,* vol. 6, n° %111, p. 8540-8548, 2024.

[75] J. F. Papp, « Antimony and Compounds,» chez *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, Inc, 2010, p. 347-370.

[76] N. N. Greenwood et A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 1997.

[77] ناشي .ص, *تحضير ودراسة فيزيائية للزجاج الجديد للتضخيم,* 2018 ,بسكرة: جامعة محمد خيضر.

[78] R. Orman, *Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses,* University of Warwick: 2005 ,رسالة ماجستير.

[79] D. H. M. R. J. L. L. D. I. S. R. S. O. L. Y. C. V. R. C. L. L. M. K. K. M. E. M. R. P. Hermann, «Vibrations and Phase Stability in Mixed Valence Antimony Oxide,» *Inorganic Chemistry,* vol. 62, n° %140, pp. 40-60, 28 9 2023.

[80] D. H. M. R. J. L. L. D. I. S. R. S. O. L. Y. C. V. R. C. L. L. M. K. K. M. E. M. R. P. Hermann, «Electronic Structures of Antimony Oxides,» *Physical Chemistry C,* pp. 14463-14872, 18 01 2013.

[81] م. م. سليمان, العناصر الأرضية النادرة واستخداماتها في التكنولوجيا المتقدمة, القاهرة/مصر: دار السحاب للنشر والتوزيع, يناير 2016.

[82] K. A. G. Jr et LeRoy Eyring, « Metals,» chez *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. الاولى, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1978.

[83] K. R. Long, «Rare Earth Elements — The Global Supply Chain,» Congressional Research Service - CRS, Washington, 2010.

[84] P.-É. Lecoq de Boisbaudran, «Sur un nouvel élément contenu dans l'oxyde d'holmium,» *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences,* vol. 102, n° %1Académie des Sciences, Paris, p. 1554-1557, 1886.

[85] J. Czajka, «Dysprosium - a rare earth element with high application potential,» *wiadomosci chemiczne,* vol. 78, pp. 11-12, 2024.

[86] Antimony-GZ, «سبيكة الأنتيمون 99.65 ٪ / 99.85 ٪ / 99.90 ٪,» Guizhou Province Metals & Minerals I/E Co., Ltd, 18 ابريل 2019. [En ligne]. [Accès le 05 ماي 2025].

[87] Made-in-China, "Rare Earth Dysprosium Oxide Powder Dy2O3 (CAS No. 1308-87-8)," Made-in-China, [Online]. Available: https://image.made-in-china.com/155f0j00uczqTGpruIbk/Rare-Earth-Dysprosium-Oxide-Powder-Dy2O3-CAS-No-1308-87-8.webp. [Accessed 05 ماي 2025].

[88] L. CS Ceramic Co., «Transparent 99.98% quartz glass tubes with one end closed,» CS Ceramic Co., Ltd, [En ligne]. Available: https://ar.csceramic.com/transparent-99-98-quartz-glass-tubes-with-one-end-closed_p815.html. [Accès le 05 ماي 2025].

[89] A. K. A. B. a. A. B. A. Elbahri, «Thermal Characterization of Phase Change Materials by Differential Scanning Calorimetry Analysis,» *Earth and Environmental Science,* vol. 1081, n° %11, p. 012033, 2022.

[90] N. H. Al-Mutairi, *hermal Analysis Techniques: DSC, TGA, and DTA,* Riyadh, Saudi Arabia, 2025.

[91] H. Doweidar, «Thermal stability of glassy materials,» *Journal of Non-Crystalline Solids,* vol. 47-51, n° %1Elsevier, p. 4636-4642, 2007.

[92] M. P. Mohammed Saad, «Glass Forming Ability Criterion,» *Materials Science Forum,* p. من 11 إلى 18, 01 جانفي 1987.

[93] س. ا. ع. ا. ع. ا. ا. أ. الزعبي, «Spectrophotometer,» جامعة, كلية الهندسة التقنية، قسم تكنولوجيا الأغذية, حلب, 2007.

[94] I. -. I. N. d. R. e. d. Sécurité, «Chapitre 3: Caractéristiques du rayonnement laser,» INRS, Paris, France, 2019.

[95] S. H. S. K. G. I. H. H. a. R. S. O. A. Ichoja, «Physical, Structural and Optical Studies on Magnesium Borate Glasses Doped with Dysprosium Ion,» *Journal of Rare Earths,* vol. 10, n° %1Skudai;Johor;Malaysia, pp. 9-17, 2018.

[96] M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2010.

[97] S. Lower, «Jablonski Diagram,» The LibreTexts Project, UC Davis, Davis, California, USA, 2022.

[98] C. Ronda, Luminescence: From Theory to Applications, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

[99] M. V. G. B. D. M. V. A. S. N. E. N. M. A. Noginov, «Low-energy photoluminescence in rare-earth doped materials,» *Journal of Luminescence,* vol. 113, n° %1Elsevier, p. 39-48, 2005.

[100] F. Auzel, «Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids,» *Chemical Reviews,* vol. 104, n° %1American Chemical Society (ACS Publications), p. 139-174, 2004.

[101] M. M. C. C. K.-K. D. A. Dorota Bartusik-Aebisherm, «Photon Upconversion in Small Molecules,» *Molecules,* vol. 27, pp. 10-20, 2022.

[102] Q. Z. X. W. X. Wang, «Luminescence properties of Dy^{3+} doped boro-phosphate glasses,» *Journal of Alloys and Compounds,* p. 815-819, 12 10 2020.

[103] ويكبيديا, «هل كنت تعلم؟تجارة الزجاج,» 14 2 2017. [En ligne]. [Accès le 28 12 2024].

[104] ويكبيديا, «تاريخ الزجاج,» 14 02 2017. [En ligne]. [Accès le 28 12 2024].

[105] ب. جميل, «تعرف على تاريخ الزجاج و اهميته للملوك منذ3600 عام *اليوم السابع,* p. 2, 16 5 2022.

[106] ع. ا. حبيب, «من اخترع الزجاج؟تعرف عاى تاريخ الزجاج الصناعة القديمة *اليوم السابع,* p. 5, 9 6 2022.

[107] ويكبيديا, «تاريخ الزجاج,» 14 02 2017. [En ligne]. [Accès le 28 12 2024].

[108] س. الحموي, «الزجاج .....مقدمة مختصرة *الكيمياء العربي,* p. 5, 07 12 2014.

[109] callister et w.d, *Materials Science and Engineering,* 2018.

[110] varshneya et a.k, *fundamentals of Inorganic glasses,* 1994.

[111] د. ر. حبيب, فن الزجاج في مصر القديمة حتى العصر القبطي, مكتبة المحبة, 2023/10/23.

[112] E. Gregersen, «solid of matter,» *Encylcopaedia Britannca,* 12 03 2025.

[113] R. h. Doremus, Glass Scince, USB: John Wiley &sons.inc, 1994.

[114] J. E. Shelby, introduction to glass scince and technology, USB: RSC, 2005.

[115] V. Dubey, J. Kaur et ect.

[116] B. I. &. F. Wided, *Génération de lumière laser dans les verres Sb2O3,* Biskra: Université Med Khider-Biskra, 2020.

[117] Antimony-GZ, «سبيكة الأنتيمون 99.65 ٪ / 99.85 ٪ / 99.90 ٪,» Guizhou Province Metals & Minerals I/E Co., Ltd, 18 ابريل 2019. [En ligne]. Available: https://ar.antimony-gz.com/uploadfile/201904/18/b63a6d1da4970e534581dcfa235ab62a_medium.jpg. [Accès le 50 ماي 2025].

[118] X. –. S. J. –. Q. Z. –. Z. J. Yang, «Optical properties and energy transfer mechanisms of Dy^{3+}-doped phosphors for white light-emitting diodes,» *Journal of Alloys and Compounds,* n° %1685, p. من 577 إلى 584, 2016.

[119] M. S. Y. G. H. A. S. M. A. E. I. B. A. T. A. Almessiere.

[120] M. S. Y. G. H. A. S. M. A. E. I. B. A. T. A. Almessiere, "Magnetic Attributes of $NiFe_2O_4$ Nanoparticles: Influence of Dysprosium Ions (Dy^{3+}) Substitution," *Nanomaterials,* vol. 9, no. 6, p. 820, 2019.