

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



مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة
فرع الفيزياء
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
عبدو خديجة وعزيزي صفاء
يوم: 27/06/2022

تحضير ودراسة زجاج الأنتيموان المطعم بالأتربة نادرة لتوليد الليزر في المجال المرئي

لجنة المناقشة:

مقرر	أ. د.	جامعة محمد خيضر	سلطاني محمد توفيق
رئيس	أ. مح أ	جامعة محمد خيضر	حمزاوي ماجدة
مناقش	أ. مح ب	جامعة محمد خيضر	بودورو باريزة

السنة الجامعية : 2022/2021

إهداء

أحمد الله عز و جل على منه و عونه لإتمام هذا البحث.

إلى لا يمكن للكلمات أن توفي حقهما

إلى لا يمكن للأرقام أن تحصي فضائلهما

إلى من قلبي يهواها، أولى كلماتي ناداها، و يومي يحلى حين أراها، إلى قدوتي في
الحياة

أمي الغالية

إلى من صنع في نفسي بذور الإيمان وحب العمل، إلى الرجل الفاضل

أبي رحمه الله و جعل قبره روضة من رياض الجنة.

إلى من هم زينة الحياة حولي في كل الأوقات إخوتي وأخواتي حفظهم الله.

إلى رفقاء دربي وزميلاتي وكل عزيز على قلبي ومن يحمل بذرة حب لي.

صفاء



إهداء

إلى كل من علمني حرفا في هذه الدنيا الفانية.

إلى أمي الغالية التي ترمت من أجلي.

إلى روح أبي الزكية الطاهرة.

إلى إخوتي و أخواتي.

إلى رفيقات دربي.

إلى كل من نسيه القلم وحفظه القلب.

إلى كل هؤلاء وهؤلاء أهدي هذا العمل المتواضع.

ونسأل الله أن يجعله نبراسا لكل طالب علم.

خديجة



شكر وتقدير

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على إتمام هذه المذكرة ووفقنا في إنجاز هذا العمل.
نتوجه بجزيل الشكر والامتنان للأستاذ المشرف محمد توفيق سلطاني على توجيهاته ونصائحه القيمة، التي كانت لنا عوناً في إتمام هذه المذكرة.
كما نشكر أعضاء اللجنة على قبولهم مناقشة و تقييم عملنا هذا.
كما لا يسعنا أن ننسى طالبة دكتوراه المخبر LPPNM الذين لم يبخلوا بمد يد العون لنا كل من ساسوي مسعودة، السايح.
إلى كل من ساهموا من قريب أو بعيد في دعمهم لنا.



فهرس الأشكال:

الفصل الأول:

4	أ)بنية بلورية، ب)بنية زجاجية	الشكل (1. I)
5	ظاهرة الانتقال الزجاجي	الشكل (2. I)
6	مجال استقرار متعددات الوجوه تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة و الموجبة (r_c/r_a) .	الشكل (3. I)
7	كسر الرابطة $Si - O$ عن طريق ادخال الجزيء Na_2O في شبكة سيليكات	الشكل (4. I)
8	ادخال Al_2O_3 في الشبكة الزجاجية	الشكل (5. I)
9	النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الأكاسيد، المفلورة، الكالوجينات	الشكل (6. I)
12	هياكل أكسيد الأنثيموان (أ):senarmontite: (ب):valentinite	الشكل (7. I)
13	هيكل أكسيد الأنثيموان الثلاثي Sb_2O_3	الشكل (8. I)
13	هيكل أكسيد الأنثيموان الرباعي	الشكل (9. I)
14	هيكل أكسيد الأنثيموان الخماسي	الشكل (10. I)
16	جدول دوري يظهر عناصر الأتربة النادرة	الشكل (11. I)
17	أكسيد السماريوم	الشكل (12. I)
18	دمج أيون Er^{+3} في مصفوفة زجاج سيليكات	الشكل (13. I)

الفصل الثاني:

24	المواد المستخدمة لتحضير الزجاج.	الشكل (1. II)
26	جهاز الميزان KERN ABS-4N لقياس الكتلة	الشكل (2. II)
26	الموقد المستخدم لذوبان الخليط وتحضير الزجاج	الشكل (3. II)
27	الصفائح النحاسية المستعملة في سكب الزجاج	الشكل (4. II)
27	صورة للفرن الكهربائي ISOLAB	الشكل (5. II)
28	آلة الصقل المستخدمة Pressi-Minitec 233 مع الأوراق الكاشطة المستعملة	الشكل (6. II)
29	جهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC	الشكل (7. II)
30	جهاز UV/Vis Perkin Elmer lambda35	الشكل (8. II)
31	مجالات الأشعة تحت الحمراء	الشكل (9. II)
32	جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء Perkin Elmer FT-IR Spectrum Tow	الشكل (10. II)
33	جهاز قياس الكثافة OHAUS	الشكل (11. II)
35	جهاز قياس الطيف الضوئي spectrofluorometre	الشكل (12. II)
36	الضخ الضوئي	الشكل (13. II)

الفصل الثالث:

42	صورة العينات الزجاجية المصقولة	الشكل (1. III)
42	منحنى DSC للعينات المدروسة	الشكل (2. III)
44	طيف الامتصاص للزجاج المدروس	الشكل (3. III)
45	طيف الأشعة ما تحت الحمراء	الشكل (4. III)
47	طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للعينات	الشكل (5. III)
48	منحنى تغير كثافة الزجاج و الحجم المولي بدلالة نسبة Sm_2O_3	الشكل (6. III)
49	طيف الإثارة للعينات المدروسة SNZS0.5	الشكل (7. III)
50	طيف الانبعاث للعينات المدروسة SNZS0.2 و SNZS0.5 (down conversion)	الشكل (8. III)
50	مستويات الطاقة للانبعاث والإثارة لأيون Sm^{+3}	الشكل (9. III)
52	طيف الانبعاث للعينات SNZS0.2 و SNZS0.5 (Up conversion)	الشكل (10. III)
53	يمثل مدة لعمر للعينات المدروسة	الشكل (11. III)
53	يمثل طريقة التقريب الآسي	الشكل (12. III)

فهرس الجداول

الفصل الثاني:

24	بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد المستعملة لتحضير الزجاج	الجدول (1. II)
----	--	----------------

الفصل الثالث:

41	النسب المئوية لتراكيب العينات	الجدول (1. III)
43	يمثل درجات الحرارة المميزة للعينات المدروسة	الجدول (2. III)
45	الانتقالات والطول الموجي لطيف النفاذية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية SNZS0.2%	الجدول (3. III)
47	الانتقالات والطول الموجي لطيف الأشعة تحت الحمراء للعينات SNZS0.2%	الجدول (4. III)
48	يمثل كثافة الزجاج ذو النظام المحضر	الجدول (5. III)
51	$600nm = ems \lambda$ انتقالات و أطوال الموجة لأطياف إثارة عند	الجدول (6. III)
51	$400 nm = ext \lambda$ الانتقالات الإلكترونية وأطوال الموجة لأطياف الانبعاث عند	الجدول (7. III)
54	يمثل قيم العمر و دقة القياس و نسبة الخطأ للعينات المدروسة	الجدول (8. III)

الفهرس

01	المقدمة العامة
03	المراجع
	الفصل الأول: عموميات حول الزجاج
04	المقدمة
04	I. 1-عموميات على الزجاج
04	I. 2-تعريف الزجاج
05	I. 3-الانتقال الزجاجي
05	I. 4-البنية البلورية للزجاج
06	I. 1.4-بنية الزجاج البسيط
06	I. 1.1.4-نموذج غولد سميث (Goldsmith)
06	I. 2.1.4-نموذج ZACHARIASEN
07	I. 2.4-بنية الزجاج المركب
08	I. 5-أنواع الزجاج
08	I. 1.5-الزجاج الطبيعي
08	I. 2.5-الزجاج الصناعي
08	I. 1.2.5-الزجاج الأكسيدي
08	I. 2.2.5-زجاج السيليكا
08	I. 3.2.5-زجاج الفلوريد
09	I. 4.2.5-زجاج الأكسيد الثقيل
09	I. 5.2.5-زجاج الهالوجيني
09	I. 6.2.5-زجاج الكالوجيني
10	I. 7.2.5-زجاج البوروسيليكات
10	I. 8.2.5-زجاج الصودا والجير
10	I. 9.2.5-زجاج معدني
11	I. 6-أكسيد الأنتيموان
11	I. 1.6-لمحة تاريخية عن الأنتيموان Sb_2O_3
11	I. 2.6-تعريف زجاج الأنتيموان
12	I. 3.6-بنية أكسيد الأنتيموان
12	I. 1.3.6-أكسيد الأنتيموان الثلاثي
13	I. 2.3.6-أكسيد الأنتيموان الرباعي
13	I. 3.3.6-أكسيد الأنتيموان الخماسي
13	I. 4.6-أكسدة الأنتيموان
14	I. 5.6-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنتيموان
14	I. 1.5.6-الخصائص الفيزيائية

14	I. 2.5.6-الخصائص الكيميائية
14	I. 3.5.6-خصائص زجاج أكسيد الأنثيموان
15	I. 7-الأثرية النادرة
16	I. 1.7-خصائص ومميزات الأثرية النادرة
17	I. 2.7-السماريوم Sm^{+3}
17	I. 1.2.7-خصائص السماريوم واستخداماته
18	I. 8-الزجاج المطعم بأيونات الأثرية النادرة
19	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: تحضير الزجاج والأجهزة المستخدمة لدراسته

24	المقدمة
24	II. 1-العمل التجريبي
24	II. 1.1-المواد الكيميائية المستخدمة
25	II. 2.1-نسب التراكيب الكيميائية للعينات المحضرة
25	II. 3.1-اختيار البوتقة
25	II. 4.1-تحضير العينات الزجاجية
28	II. 2-طرق و تقنيات المستخدمة في الدراسة
28	II. 1.2-الخصائص الحرارية
28	II. 1.1.2-التحليل الحراري للمسعر التفاضلي الماسح (DSC)
29	II. 1.1.1.2-مبدأ عمل جهاز التفاضلي DSC
29	II. 2.2-الخصائص الضوئية
29	II. 1.2.2-التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV- VIS)
30	II. 2.2.2-مبدأ التقنية
30	II. 3.2-الخصائص البنيوية
30	II. 1.3.2- الأشعة تحت الحمراء
30	II. 1.1.3.2-نطاق الأشعة تحت الحمراء
31	II. 2.3.2-مطيافية الأشعة تحت الحمراء
31	II. 1.2.3.2-مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء
32	II. 2.2.3.2-الجهاز المستعمل لمطياف الأشعة تحت الحمراء
32	II. 1.2.2.3.2-مبدأ عمل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء
32	II. 4.2-الخصائص الفيزيائية
32	II. 1.4.2-قياس الكثافة
34	II. 5.2-مقياس الطيف الضوئي
35	II. 1.5.2-جهاز مطياف الطيف الضوئي
35	II. 3-الليزر "التضخيم"
35	II. 1.3-مكونات جهاز الليزر
38	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

41	المقدمة
----	---------

41	III.1- الدراسة التجريبية
41	III.1.1- المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير الزجاج
41	III.2.1-تحضير الزجاج
42	III.2- النتائج و المناقشة
42	III.1.2- الخصائص الحرارية
42	III.1.2.1- التحليل الحراري بواسطة مسعر تفاضلي الماسح (DSC)
44	III.2.2- الخصائص الضوئية (التحليل البصري):
44	III.1.2.2-مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV/VIS)
45	III.2.2.2-مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء
46	III.3.2- الخصائص البنيوية
46	III.1.2.3-مطيافية الأشعة تحت الحمراء
48	III.4.2- الخصائص الفيزيائية
48	III.1.4.2-قياس الكثافة
49	III.5.2-مقياس الطيف الضوئي spectrofluorometre
53	III.1.5.2-قياس مدة العمر
55	مراجع الفصل الثالث
57	الخاتمة العامة

المقدمة العامة

المقدمة العامة

سعى الإنسان جاهدا منذ وجوده على استعمال ما سخر الله له من مواد مختلفة، وجدها على سطح الأرض واستخرجها من باطنها في أشياء عديدة. يعتبر الزجاج أساس العديد من الصناعات في مختلف المجالات تطبيقاته التي لا حصر لها في تطور مستمر.

وبهدف تحسين الأداء الفني و التكنولوجيا لأنظمة الاتصالات السلكية و اللاسلكية الراهنة و العمل في البصريات النشطة، استخدمت بشكل أساسي زجاج الأكاسيد حيث أنها المواد المختارة لاستخدامات الاتصالات ذات أطوال الموجات (1.55 و 1.33 ميكرومتر) في مجال التضخيم البصري، تستخدم أكاسيد الزجاج كمادة مضيئة وبالتحديد أكسيد الأنتيموان الذي له طاقة فونونية منخفضة، نفاذية واسعة، شفاف في الأشعة تحت الحمراء وخاصة في النافذة الغلاف الجوي يصل إلى 8µm وقد أدخل Sb₂O₃ بالفعل في بعض التراكيب الزجاجية كمادة مضافة لزجاج لتحسين شفافيته في الأشعة تحت الحمراء أو كمشكل رئيسي في الزجاجيات من النوع Sb₂O₃-Li₂O-WO₂ [1]. في حين أن تشكيل أكسيد الأنتيموان النقي كان موضوع مناقشة في العقدين الأخيرين، تم تركيب عدة أنظمة زجاجية ثلاثية ومتعددة العناصر بناء على هذا الأكسيد [2].

كما أن تطوير مواد مطعمة بعناصر الأتربة النادرة RE وتطبيقها في الأجهزة الضوئية ممكن فقط من خلال التوليف والتوصيف البنيوي، الميكانيكي، الحراري والبصري لها، فالزجاج هو الأكثر استخداما في البصريات حيث يظهر ثباتا كيميائيا وميكانيكيا عاليا، وتوهينا معتدلا في الأشعة المرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [3]، مما جعلته مادة مفضلة للعديد من التطبيقات الحديثة مثل المضخمات البصرية والليزرية [4-5].

يهدف هذا العمل القائم على زجاج أكسيد الأنتيموان المطعم ب Sm³⁺ لتحضير الزجاج ودراسة خصائص الفلورة مع فهم بنية الزجاج وسلوكه و خواصه.

تم تقسيم هذه المذكرة إلى ثلاث فصول وهي:

الفصل الأول الذي بعنوان: "عموميات حول الزجاج" بمختلف أنواعه، عائلاته، خصائصه لنتحدث بعدها على زجاج الأنتيموان ثم إلى الأتربة النادرة وبالأخص عنصر السماريوم Sm³⁺ وخصائصه المميزة.

الفصل الثاني الذي بعنوان: "تحضير الزجاج و التقنيات المستخدمة لدراسته " وسيتم التحدث فيه عن التقنيات والطرق المختلفة لتوصيف الزجاج الشكل من طرق حرارية، فيزيائية، وكذلك الضوئية.

الفصل الثالث الذي بعنوان: "النتائج والمناقشة" سنحاول في هذا الفصل تقديم النتائج المتحصل عليها من خلال العمل التجريبي ثم مناقشتها وتحليلها وتفسيرها.

مراجع المقدمة العامة

- [1]G .Hanane,"Etude physio-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_2$ ", Thèse magister, 2012.
- [2] G.Poirier ,M.Poulain, and M. Poulain , J.Non –Cryst.Solids 284,117 (2001).
- [3]J.Zarycki, Book, no. BOOK.Masson, 1982.
- [4] F . Auzel and P. Goldner, "Towards rare-earth clustering control in doped glasses," Opt. Mater. (Amst), vol. 16, no. 1–2, pp. 93-103,2001, doi: 10.1016/S0925-3467(00)00064– 1, 2001.
- [5] M. Joindot and I. Joindot, "Fibres optiques pour télécommunications," J. Tech. L'Ingénieur, vol. E 7 110, no. 110, p. 5, 1

الفصل الأول

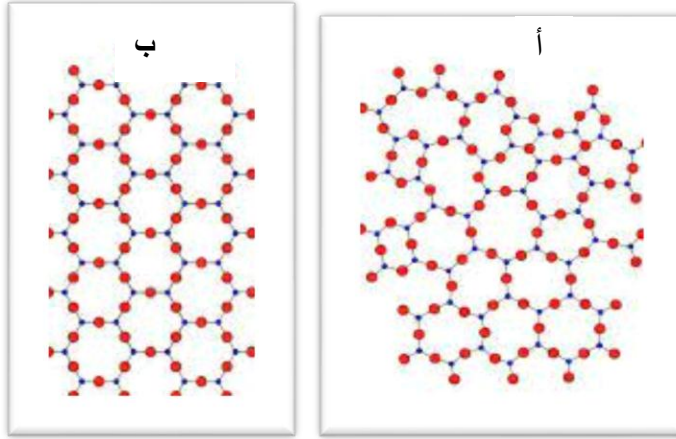
عموميات حول الزجاج

المقدمة:

يعتبر الزجاج أكثر أهمية في حياتنا اليومية ربما يكون أقدم مادة اصطناعية للبشرية تطبيقاته التي لا حصر لها تتطور باستمرار [1].
يتميز الزجاج بخاصية اللزوجة مع انخفاض درجة الحرارة تحدث ظاهرة تسمى الانتقال الزجاجي وهو تحول السائل إلى زجاج [2].
في هذا الفصل سنقدم أولاً عموميات حول الزجاج، تعريفه، الانتقال الزجاجي، عائلته ثانياً سنحاول تقديم مفاهيم نظرية لأكسيد الأنثيموان، تركيبته، الأتربة النادرة وخصائصها ونخص بالذكر السماريوم وفي الأخير الزجاج المطعم بالأيونات النادرة.

1. I-عموميات على الزجاج:

المواد الصلبة هي مجموعة من المواد تتميز بأن لها شكل وكتلة محددان، ترتبط ذراتها وجزيئاتها وايوناتها ببعضها البعض بشكل وثيق، وتنقسم إلى فئتين: المواد الصلبة البلورية وغير البلورية موضحين في الشكل (1. I)، المواد الصلبة البلورية التي تتخذ فيها الذرات والجزيئات ترتيباً منتظماً دورياً مثل طوب الجدران، أما المواد الغير البلورية ترتبط ذراتها بشكل عشوائي وغير منتظم كالزجاج، بحيث إذا تم تسخينه يظهر لديه تحول طبيعي قبل درجة حرارة الإنصهار T_f [3]، وهذا ما يسمى الانتقال الزجاجي [1].



الشكل (1. I): (أ) بنية بلورية، (ب) بنية زجاجية [4]

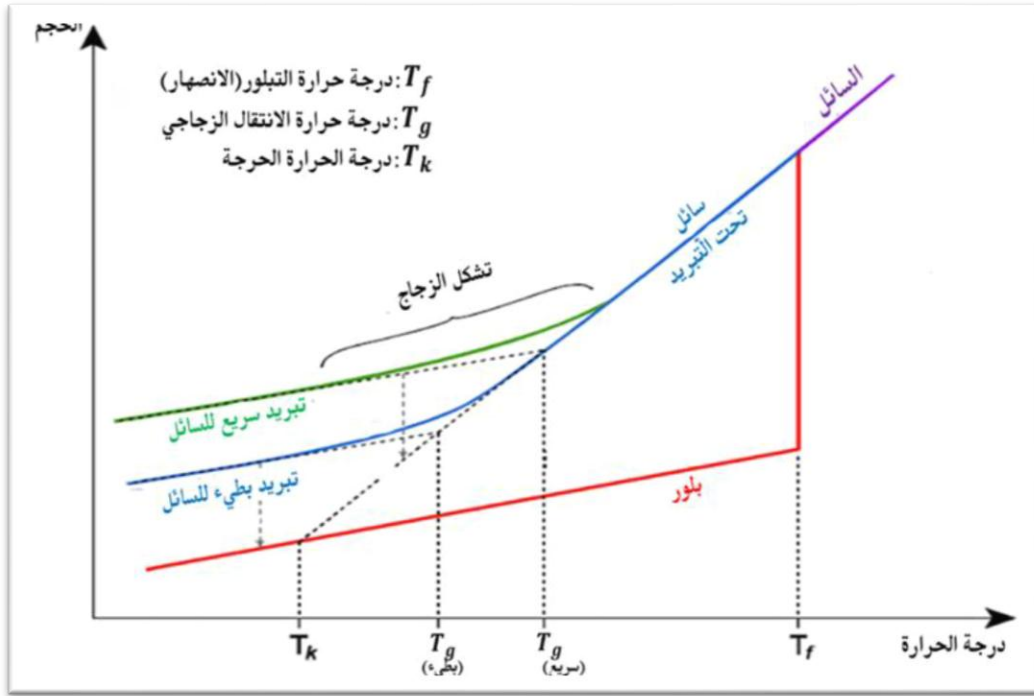
2. I-تعريف الزجاج:

على الرغم من وجود العديد من التعريفات للزجاج، حيث في اللغة الشائعة يعني مادة هشة شفافة، أما علمياً له نطاق واسع ولتحديد معناه لدينا تعريفين:

- **تعريف عملي:** وهو مادة صلبة ينتج من التبريد السريع للسائل الزجاجي المنصهر المتجانس.
 - **تعريف هيكلية:** الزجاج مادة صلبة غير بلورية [5]، (أي الذرات ترتبط بشكل غير دوري).
- ويبدو لنا أي من هذه التعريفات غير دقيقة وفي هذه الشروط يمكننا اعتماد التعريف التالي الزجاج مادة صلبة غير بلورية تظهر لنا ظاهرة الانتقال الزجاجي أو التزجيج [4].

I. 3- الانتقال الزجاجي:

هي الانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة اللزجة و ذلك بتبريد السائل المنصهر ثم تزداد لزوجته تدريجيا إلى أن يتحول إلى مادة صلبة غير متبلورة (أي تشكل الزجاج)[1]. فعندما نقوم بتبريد السائل اللزج تبريدا سريعا ومتواصلا يحدث له تقلص في الحجم مع الانخفاض في درجة الحرارة حتى تصبح أقل من درجة حرارة الانصهار (T_f) وكلما انخفضت درجة الحرارة ارتفعت نسبة اللزوجة ويبدأ السائل في التصلب إلى أن يتحول إلى بلورة وبمواصلة عملية التبريد وانخفاض درجة الحرارة يثبت الحجم تقريبا، تسمى درجة الحرارة الموافقة للتحويل من الحجم المتغير إلى الحجم الثابت تقريبا بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) [6]، وهذا ما يوضحه الشكل (I . 2).



الشكل (I . 2): ظاهرة الانتقال الزجاجي [6]

I. 4- البنية البلورية للزجاج:

منذ بداية القرن العشرين وضعت عدة فرضيات من اجل دراسة بنية الزجاج، من بينها النظرية البلورية التي طورت من طرف عدة علماء:

Poraik-Oshitz، Valuenkov، Lebedev وتتنص هذه النظرية على أن الزجاج يتشكل من العديد من المجالات الذرية الصغيرة والمرتببة تسمى البلورات [7] أما النظرية الثانية التي وضعت من طرف العالم ZACHARIASEN سنة 1932 نموذج الشبكة العشوائية والتي تنص على أن عدم وجود مجالات ذرية مرتبة بل تعتمد بنية الزجاج على طبيعة ونسبة الأكاسيد المكونة له [7] وتنقسم بنية الزجاج إلى قسمين:

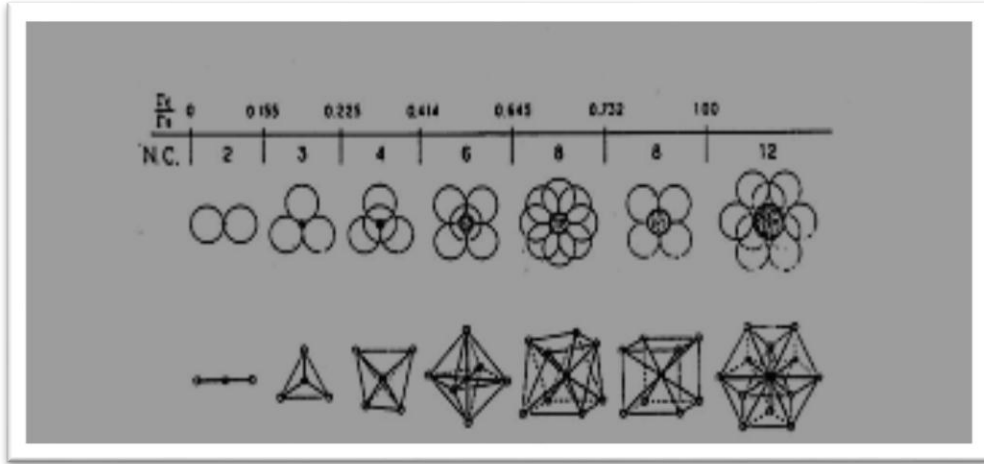
I. 1.4-بنية الزجاج البسيط:

يتكون الزجاج من نوع واحد من الأكاسيد ويكون ترتيب الجزيئات عشوائي وهو يمثل الشبكة العشوائية التي تأخذ أشكال متعددة الأوجه وهي: [7]

- ✓ الزجاج السيليكاتي يتكون من جزيئات SiO_2 .
- ✓ الزجاج الفوسفاتي يتكون من جزيئات P_2O_5 .
- ✓ الزجاج البوراتي يتكون من جزيئات B_2O_2 .

I. 1.1.4-نموذج غولد سميث (Goldsmith):

ثلاث شوارد سالبة ذات نصف القطر $RA=1$ تتربط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف القطر $RC=0.155$ وتكتب الصيغة الكيميائية في هذه CA_3 وهو عبارة على شكل ثلاثي السطوح والنسبة $RC/RA=0.155$ إذا كانت الشاردة السالبة لها نصف القطر RC كبير جدا فان نسبة الموافقة لهذا الشكل تكون في حدود 0.225 وهي الحالة الأقرب إلى الاستقرار لهذه البنية توافق الصيغة الكيميائية CA_4 وهي عبارة عن شكل رباعي السطوح أما إذا كانت النسبة ذات القيمة $RC/RA=0.414$ فيكون الشكل عبارة عن ثماني الأوجه يوضح الشكل (3. I) المقابل مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة [8].



الشكل (3. I): مجال استقرار متعددات الوجوه تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة و الموجبة (RC/RA) .

I. 2.1.4-نموذج ZACHARIASEN:

وضح ZACHARIASEN في نموده ومن خلال مقارنته بين الأكاسيد المتبلورة والأكاسيد الزجاجية (المشكلة لزجاج) أن تخضع لمجموعة القواعد هي:

- عدد ذرات الأكسجين المحيطة بالشاردة السالبة A يجب أن تكون صغيرة.
- أي ذرة الأكسجين لا يجب أن ترتبط بأكثر من شاردين موجبتين.

- يمكن أن تشترك متعددات الأوجه في الرؤوس ولكن لا يمكن أن تكون لها أوجه مشتركة.
- على الأقل ثلاثة رؤوس لكل متعدد أوجه تكون مشتركة مع متعددات سطوح أخرى [9].

I. 2.4-بنية الزجاج المركب:

الزجاج المركب يتشكل من أكسيدين فأكثر من الأكاسيد ولقد صنفت هذه الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ما يلي [10]:

• الأكاسيد المشكلة:

وهي الأكاسيد التي تشكل البنية القاعدية ل لشبكة الزجاجية للزجاج المركب، أو هي الأكاسيد المشكلة للزجاج البسيط مثل AS_2O_3 ، P_2O_5 ، GeO_2 ، B_2O_3 ، SiO_2 ، V_2O_5 تصنف هذه الأكاسيد من حيث بنيتها الفراغية إلى صنفين:

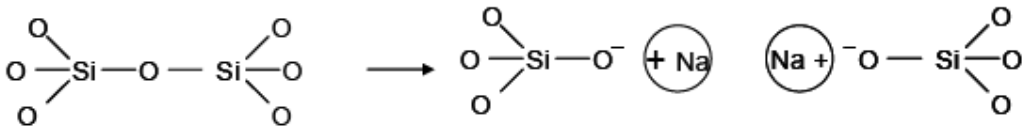
✓ أكاسيد ذات هندسة بنوية مستوية: (B_2O_3 ، As_2O_5 ، P_2O_3).

✓ أكاسيد ذات هندسة فضائية: (SiO_2 ، GeO_2 ، P_2O_5).

وتتميز هذه الأكاسيد بطاقة ربط كبيرة ودرجة انصهار عالية [11].

• الأكاسيد المحولة:

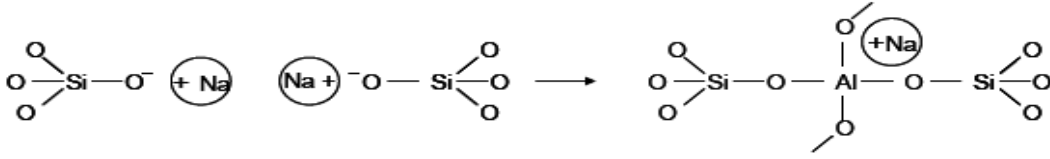
هي أكاسيد تضاف إلى التركيبة الأولية للزجاج لإحداث تغيير في بنية شبكته الزجاجية الشكل (4. I) يوضح ذلك، بغية الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة. تستعمل عادة كأكاسيد مغيرة أكاسيد المعادن القلوية ذات الصيغة الكيميائية A_2O مثل Na_2O ، K_2O ، Li_2O أو أكاسيد المعادن القلوية الترابية ذات الصيغة الكيميائي AO مثل CaO ، MgO ، BaO ... الخ وتتراوح نسبة دخولها في الزجاج ما بين % (1.5-22) [12].



الشكل (4. I): كسر الرابطة $Si - O$ عن طريق ادخال الجزيء Na_2O في شبكة سيليكات [13]

• الأكاسيد الوسطية:

هي أكاسيد يمكنها القيام بالوظيفتين السابقتين، إما كأكاسيد مشكلة أو كأكاسيد مغيرة، وذلك متوقف على نسبها المضافة إلى تركيبة الزجاج، ومن أهمها أكسيد الألمنيوم AL_2O_3 الشكل (5. I) يوضح ادخال AL_2O_3 في الشبكة الزجاجية، اعتمادا على نسبة المواد المضافة، تعمل هذه الأكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية وذلك بمنحها خاصية عدم التغير والنوبان [14].



الشكل (5. I): إدخال Al_2O_3 في الشبكة الزجاجية [13]

5. I-أنواع الزجاج:

ينقسم الزجاج إلى نوعين:

1.5. I-الزجاج الطبيعي:

يتشكل الزجاج في الطبيعة عندما يتم تسخين الرمل أو الصخور (التي غالباً ما تكون عالية سيليكاً) إلى درجات حرارة عالية (نتيجة للبراكين والنيازك) ثم تبريدها بسرعة يمكن أن نذكر:

- حجر السج الذي له تكوين قريب من الزجاج الصناعي، ذو لون أسود، أحمر، رمادي، بني به شوائب (Fe،Mn).
- زجاج البحر والذي يتواجد على الشواطئ المالحة يتشكل بسبب التفاعل الكيميائي والفيزيائي.

2.5. I-الزجاج الصناعي:

المواد التي تشكل الزجاج كثيرة ومتنوعة من أهمها:

1.2.5. I-الزجاج الأكسيدي:

يعتبر زجاج الأكسيد تاريخياً الأقدم والأكثر صناعياً تتكون معظم الزجاج من أكاسيد ومخاليط مثل SiO_2 ، B_2O_3 ، GeO_2 ، P_2O_5 ، يتميز هذا النوع بخصائص ترموميكانيكية ممتازة ويستعمل لصناعة الألياف الزجاجية البصرية وبعض أنواع زجاج اللحام مع المعادن ويستعمل في تطبيقات زجاج الليزر لأغراض الاندماج النووي [15].

2.2.5. I-زجاج السيليكا:

السيليكا هو الاسم الذي يطلق على مجموعة المعادن التي تتكون من السيليكون والأكسجين (الكوارتز مثلاً)، اللذان يُعدان العنصرين الأكثر وفرةً في القشرة الأرضية. نجد السيليكا بشكل شائع في الحالة الكريستالية ونادراً في الحالة اللابلورية. تتكون المادة من ذرة سيليكون وذرتي أكسجين، ويعبر عنها بالرمز الكيميائي SiO_2 ومن خصائصه:

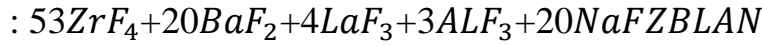
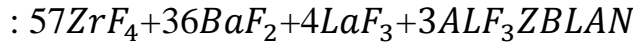
- درجة حرارة تليينه حوالي $1200^\circ C$.
- درجة انصهار مادة السيليس SiO_2 حوالي $1710^\circ C$.
- النفاذية الضوئية (UV) 150 nm إلى (IR) 3000 nm.

- معامل الاستطالة أو التمدد الحراري 0.5×10^{-6} .

I. 3.2.5-زجاج الفلوريد:

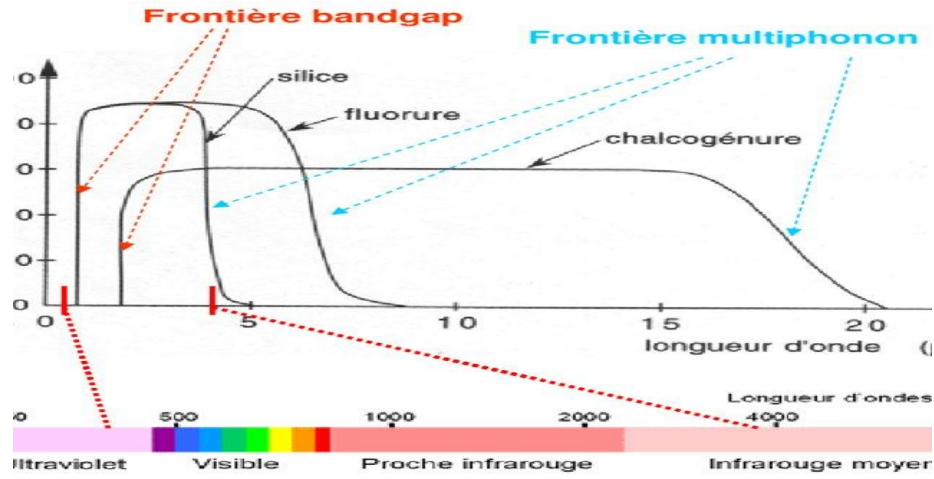
بدأت ثورة زجاجيات الفلوريد منذ عام 1975 اكتشاف سلسلة جديدة من زجاجيات المفلورة للأخوين ميشيل ومارسيل بولان. معظم هذه الزجاجيات لها انتقالات مرئية جيدة تصل إلى $10\mu m$ في الأشعة تحت الحمراء، الشكل (6. I) يمثل النافذة الضوئية لعائلات الزجاج. هذه الميزات تضع الزجاجيات في أعلى القائمة كمرشحين جادين للبصريات وصنع مواد للألياف البصرية. تتميز هذه الزجاجيات بنفاذيتها الضوئية الكبيرة (200-10000) نانومتر [16].

التراكيب الكيميائية النموذجية الأكثر عرفاً في الزجاج الفلوريدي هي:



و من خصائصه :

- درجة حرارة التليين منخفضة .
- كثافة عالية تتراوح بين 5 إلى 7 (g/ml).
- قرينة الانكسار تتراوح من 1.7 إلى 2 [17].



الشكل (6. I): النافذة الضوئية لعائلات الزجاج الأكاسيد، المفلورة، الكالوجينات [18]

I. 4.2.5-زجاج الأكسيد الثقيل:

قد يكون من المثير للاهتمام استبدال أدوات التشكيل القائمة على أكاسيد الضوء مثل: SiO_2 ، B_2O_3 ، P_2O_5 ، بواسطة أكاسيد ثقيلة مثل: As_2O_3 ، Sb_2O_3 [19]، هذه عبارة عن زجاجات ذات معامل انكسار أعلى وتنقل أكثر حتى 6-7 ميكرو متر [20]. يستخدم زجاج الأكسيد الثقيل لمصدر ليزر أو كمضخم ضوئي.

I 5.2.5-زجاج الهالوجيني:

وهي عائلة كبيرة من عناصر زجاج الهالوجينات تتكون أساسا من الأملاح مثل الكلور Cl ، اليود I ، البرومور Br ، وتشمل $ZnCl_2$ ، $BiCl_3$ ، $CdCl_2$ أو غيرها من الزجاج المهلجن مثل $ZnBr_2$ ، PbI_2 ، كل هذه الزجاجات شفافة في الأشعة تحت الحمراء بينما يظل تطبيقها افتراضيا [21].

I 6.2.5-زجاج الكالوجيني:

تعتبر بعض العناصر الكالوجينية مثل الكبريت والسيلينيوم وخلائطها أساس زجاج الكالوجينات الذي يتميز بشفافية للأشعة تحت الحمراء كما يستخدم نوافذ هذه الأشعة وتتميز جزيئاته بروابط متكافئة وقرينة انكسار أكبر [7].

I 7.2.5-زجاج البوروسيليكات:

نوع من الزجاج المقاوم للحرارة وللمواد الكيميائية، و الذي يتألف بشكل رئيسي من السيليكا و أكسيد البورون . يتميز زجاج البوروسيليكات بأن معمل التمدد الحراري له منخفض، مما يجعله مقاوما للصدمات الحرارية ، و ذلك بشكل يفوق أنواع الزجاج الأخرى ، مما يجعله مناسباً لصنع زجاجات المختبر . يباع البوروسيليكات تحت أسماء تجارية مختلفة مثل بروكام ،بروسيل ، دوران، سوبراكس ،سيماكس الخ و بعض الأواني المصنوعة من البوروسيليكات (و ليس جميعها) يباع تحت الاسم التجاري بايركس. أنتج زجاج البوروسيليكات لأول مرة من قبل الكيميائي الألماني أوتوشوت "Ott Schott" في أواخر القرن التاسع عشر. انتشرت صناعة زجاج البوروسيليكات في العالم ،حيث عملت شركة شوت على تسويق منتجاتها تحت اسم دوران "Duran" منذ عام ، كما أن شركة كورننج *Corning Incorporated* الأمريكية سوقت منتجاتها تحت إسم بايركس منذ عام 1915.

إن تركيب زجاج البوروسيليكات يكون عادة كما يلي:

- 70% إلى 80% من ثنائي أكسيد السيليكون (السيليكا SiO_2).
- 7% إلى 13% من أكسيد البورون (B_2O_3).
- 4% إلى 8% من أكسيد الفلزات القلوية (مثل أكسيد الصوديوم Na_2O وأكسيد البوتاسيوم K_2O).
- 2% إلى 7% من أكسيد الألمنيوم (الألو مينا Al_2O_3).
- أحيانا تضاف نسبة حوالي 5% من أكاسيد الفلزات القلوية الترابية (مثل أكسيد الكالسيوم CaO و أكسيد المغنيزيوم MgO).

تأتي تسمية زجاج البوروسيليكات من المكونات الغالبة في التركيب و هي البورون والسيليكون [22].

I 8.2.5-زجاج الصودا والجير:

إنها واحدة من المواد الأساسية للصناعة الحديثة زجاج مسطح، القوارير الزجاجية المكونة أساسا من المزيج من الأكاسيد CaO ، Na_2O و Si_2O ذو نسب مولية كالآتي (CaO 10%) (Na_2O 20%) و (Si_2O 70%) أكسيد الصوديوم يدخل على شكل كربونات الصوديوم [23].

I. 9.2.5-زجاج معدني:

السبائك المعدنية الأولى، التي تم التحقق من طابعها غير المتبلور عن طريق حدود تم الحصول على الأشعة السينية في طبقات رقيقة، إما عن طريق تكثيف البخار أو عن طريق الترسيب كيميائية أو عن طريق الترسيب الكهربائي. لم يكن التقرير الأول حتى عام 1960 تطوير المعدن الزجاجي عن طريق التبريد المفرط لسائل [24] وكان عبارة عن سبيكة من الذهب والسيليكون.

يتم الحصول على الزجاج المعدني بشكل عام عن طريق التبريد السريع للغاية في شكل شرائط أو خيوط $La - Mg - Zr$ [25][26] أول زجاج معدني سميك جدا (زجاج معدني كبير) تم تصنيعها في عام 1990.

$Fe - Al - Ga - P - C - B$ أول تكوين زجاجي يعتمد على الحديد ظهر خلال عام 1999.

I. 6-أكسيد الأنثيموان:

I. 1.6-لمحة تاريخية عن الأنثيموان Sb_2O_3 :

الأنثيموان ذو لون فضي رمادي مع بريق معدني أكتشف ربما من قبل الكيميائي الألماني فالنتين في عام 1450. يوجد في الطبيعة على شكل خام Sb_2O_3 stibine وفي شكل أكسيد Sb_2O_3 . في العصور الوسطى تم تقدير الأنثيموان كعلاج معجزة، تم وصف الأنثيموان ومركباته في دليل نشر حوالي عام 1470 بواسطة باسل فالنتين نفسه "currus triumph de l'antimoine" بعد سلسلة من تقنيات التحضير.

في عام 1923، كان أكسيد الأنثيموان يستخدم لتلوين زجاج السيليكا والبوروسيليكات عن طريق إدخاله بنسبة 10% إلى 30% كمادة عاتمة ل ألmina على الخزف والزجاج [27 16]، اعتبر أكسيد الأنثيموان عن أكسيد مكون للزجاج في سنة 1928 من قبل zachariazen [28]. حتى عام 1952 قام كوستر وآخرون بإجراء دراسة على نظام $Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - Sb_2O_3$ واكتشفوا أن هذا النظام شكل سهل الانصهار ويشكل زجاج صلب ذو لون أحمر [27][16].

حصل kinde و hadden في سنة 1956 [29] على نظام ثلاثي $Sb_2O_3 - Al_2O_3 - R_2O$ ($R = Na, K$)، حيث ظهرت الأنظمة الثلاثية باستخدام 5% (مول) من البورون مثل $Sb_2O_3 - B_2O_3 - R_2O$ ($R = Li, Na, K$) [30].

في عام 1984 Dubois وآخرين [31]، هم بلا شك أول من اهتم بالأنظمة الزجاجية التي تعتمد على أكسيد الأنثيموان. عدد كبير من استخدم التركيبات الزجاجية التي تعتمد على الأنثيموان والهالوجينات وتم وضعها في دليل، جميع النتائج التي حصل عليها Dubois كان موضوع براءة اختراع [32].

يتميز زجاج الأنثيموان بشفافية ضوئية واسعة في الأشعة تحت الحمراء تصل إلى $8\mu m$ ولها قرينة انكسار أكبر من 2، ثبات حراري عالي. تملك هذه الزجاجيات صلابة منخفضة (300 Kg/mm^2) مقارنة بالزجاج السيليكات ($500-700 \text{ Kg/mm}^2$) أو الزجاج البوراتي ($300-500 \text{ Kg/mm}^2$) [33]. درجة حرارة تركيب هذه الزجاجيات ($700-900^\circ c$) وهي منخفضة مقارنة بزجاج أكسيد السيليكا ($1700^\circ c$) [34].

مؤخرا قام البروفسور سلطاني بتقديم ودراسة زجاج قائم على أكسيد الأنتيموان مع إضافة أكاسيد قلووية أو أكاسيد أرضية قلووية وثالث أكسيد مثل ($PbO \cdot Mo_3O_3 \cdot WO_3$, $CdO \cdot ZnO$) [35].

I 2.6- تعريف زجاج الأنتيموان:

تعتبر عائلة زجاجات أكسيد الأنتيموان كعائلة رئيسية من الأنواع الثقيلة الواعدة للتطبيقات المحتملة في الأجهزة البصرية غير الخطية مثل المفاتيح الضوئية فائقة السرعة ومحددات الطاقة [36].

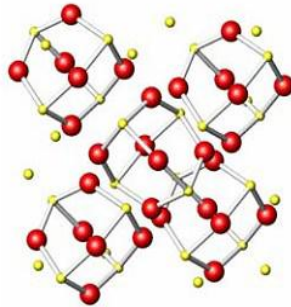
يتميز الأنتيموان ببريق كبير ذو لون أبيض فضي مع لون أزرق معين خاصة وأن المعدن أقل نقاء، يترسب بالزنك من محاليله ويشكل مسحوق أسود. يتميز بخاصية نادرة تتمثل في زيادة الحجم عندما يتصلب ببطء. يتبلور الأنتيموان مثله مثل البزموت المتماثل والزرنيخ والتيلوريوم في أشكال النظام السداسي، تكون كتلته النوعية بين 6.6 و6.7، وفق شرودر تصل إلى 6.697 (الماء عند 4 درجات يساوي 1) [34].

I 3.6- بنية أكسيد الأنتيموان:

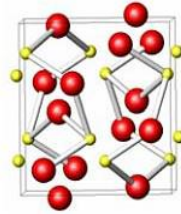
يتواجد أكسيد الأنتيموان في عدة أشكال هي أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3 وأكسيد الأنتيموان الرباعي Sb_2O_4 ، أكسيد الأنتيموان الخماسي Sb_2O_5 [37].

I 1.3.6- أكسيد الأنتيموان الثلاثي:

هو مركب كيميائي صيغته الكيميائية Sb_2O_3 ، يتواجد أكسيد الأنتيموان على شكل مسحوق أبيض ناعم جدا عديم الرائحة، والذي يتحول الى اللون الأصفر بالتسخين ويصبح أبيض مرة أخرى بتبريده [38]. أظهرت الدراسات البلورية أن أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 يظهر في شكلين بلوريين إما في شكل مكعب أو معيني متعامد المحاور وأسمائها على التوالي *senarmontite* و *valentinite* الموضحين في الشكل (7. I) [18] [39] [40] بحيث:



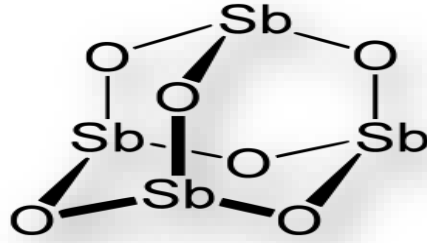
(أ)



(ب)

الشكل (7. I): هياكل أكسيد الأنتيموان [41] (أ) *senarmontite*: (ب) *valentinite*:

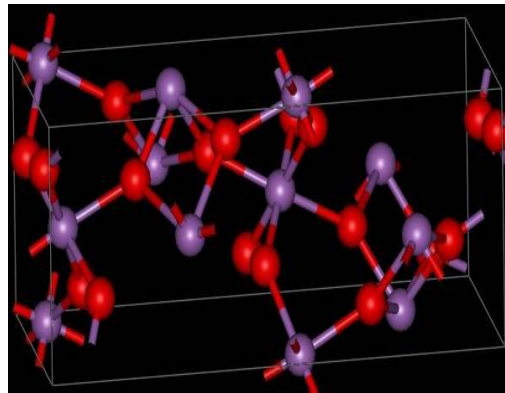
- Sénarmonite: هو شكل مكعب مستقر يصل إلى 570°C ويتبلور في شكل ثماني مثل الزرنيخ شبكته تشبه شبكة ألماس حيث يشغل Sb_4O_6 المواقع المعتادة لذرات الكربون [18] [39] [40].
- Valentinite: معيني متعامد المحاور وهو مرحلة الحرارة المرتفعة مع نقطة انصهار تبلغ 650° وله بنية متسلسلة تتكون من ذرة من الأنتيموان وذرة من الأكسجين يتم سد هذه السلاسل بواسطة ذرات الأكسجين وتقع بين ذرتين الأنتيموان [18] [39] [40].



الشكل (8. I): هيكل أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3

2.3.6. I - أكسيد الأنتيموان الرباعي:

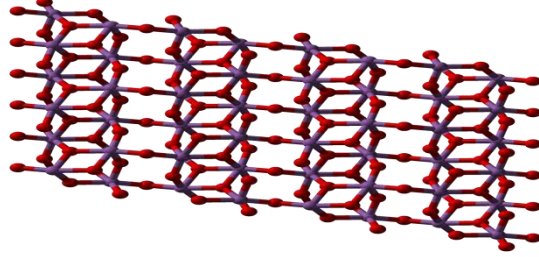
أكسيد الأنتيموان الرباعي هو مركب كيميائي صيغته الكيميائية Sb_2O_4 موضح في الشكل (9. I)، أبيض اللون لا يذوب في الماء ينتج من تسخين ثالث أو خامس أكسيد الأنتيموان إلى درجة حرارة 900°C ويكون تركيبه متضمنا شبكة من ثالث وخامس أكسيد الأنتيموان المنصهرين [18] [39] [40]. يوجد رباعي أكسيد الأنتيموان في شكل أحادي الميل (clinocevantite) أو معيني متعامد المحاور (cervantite) [40].



الشكل (9. I): هيكل أكسيد الأنتيموان الرباعي

I 3.3.6-أكسيد الأنتيموان الخماسي:

أكسيد الأنتيموان الخماسي ذو الصيغة Sb_2O_5 موضح في الشكل (I 10)، عبارة على بلورات صفراء [42] يتكون من أيونات Sb^{+5} أحادية تكافؤ التي تشكل جزيء Sb_4O_{10} حيث تكون أيونات Sb محاطة بأربع ذرات أكسجين مع واحد منهم يصنع رابط مزدوج [39].



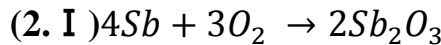
الشكل (I 10): هيكل أكسيد الأنتيموان الخماسي

I 4.6-أكسدة الأنتيموان:

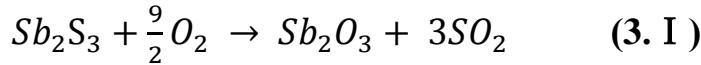
بالتسخين بالهواء يتأكسد أكسيد الأنتيموان الثلاثي Sb_2O_3 جزئياً معطياً Sb_2O_4 المزيج المركب من Sb^{+3} و Sb^{+5} ، يتحلل Sb_2O_4 فوق $900^\circ C$ عن طريق اعطاء أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 الكثير من الأكسجين. يعمل هذا الأكسجين كمحرض على الغاز يسمح بالتخلص من الفقاعات الموجودة في السائل المنصهر للزجاج وتذوب فيه [39][13][43].



يحضر بحرق الأنتيموان حسب المعادلة: [44]



انطلاقاً من تسخين ثلاثي كبريتيد الأنتيموان في وسط من أكسجين الهواء الجوي (تحميص) معطياً Sb_2O_3 [44]:



I 5.6-الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد الأنتيموان:

I 1.5.6-الخصائص الفيزيائية:

يوجد أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 على شكل مسحوق أبيض ناعم بدون رائحة، يحتوي المنتج التجاري على شوائب آثار من الزرنيخ (أقل من 1% والتي يمكن تخفيضها إلى أقل من 0.1% في بعض الصفات). ثالث أكسيد الأنتيموان غير قابل للذوبان في المذيبات العضوية وقابل للذوبان في الماء بشكل طفيف

جدا (0.014 غم/لتر عند 30°C) يذوب في المحاليل الحمضية وقواعد قوية [39][45][43]. من بين خصائصه الفيزيائية الأساسية مايلي:

- الكتلة المولية 291.56.
- نقطة الانصهار: 656 °C (في غياب الأكسجين).
- نقطة الغليان: 1425 °C (المادة تتسامى جزئيا قبل أن تصل هذه الى درجة الحرارة)
- الكثافة: 5.2 (مكعب) ، 5.67 (معين).

I. 2.5.6-الخصائص الكيميائية:

تتأثر الصيغة الكيميائية لزجاج أكسيد الأنتيموان الثلاثي عند ملامسته الماء يعتمد هذا التغيير على تركيبة الزجاج، هذه الآلية بطيئة في درجة حرارة المحيط [18].
ثالث أكسيد الأنتيموان مذذب أو أمفوتيري، يذوب في المحاليل الحمضية مع إعطاء حمض بولي-أنتيموان (poly-antimonia) المعقد، في المحاليل الأساسية يذوب مكونا d'antimoniates مع ذلك فهو سهل قابل للاختزال إلى الأنتيموان و ثلاثي هيدريد الأنتيموان SbH_3 وهو غاز جد سام [46].

I. 3.5.6-خصائص زجاج أكسيد الأنتيموان:

يمكن الاهتمام بتركيب زجاج أكسيد الأنتيموان أساسا في:

- درجة حرارة تركيب الزجاج حوالي (700-900) درجة مئوية منخفضة بدرجة كافية مقارنة بزجاج أكسيد السيليكا حيث تصل درجات الحرارة إلى 1700 درجة مئوية.
- المتانة الكيميائية، عدم وجود تأثير سمية مقارنة بالمنافسين As_2 أو TeO_2 .
- جودة بصرية مثالية، نظرا لشفافيته الكبيرة في الأشعة تحت الحمراء حيث تصل إلى 7 ميكرو متر.
- معامل انكسار n أكبر من 2 .
- تطعيمه بالأتربة النادرة لتطبيقات الليزر، مضخم الإشارة [39][27][47].

I. 7-الأتربة النادرة:

هي مجموعة من الأكاسيد المتشابهة تتكون من 17 عنصرا كيميائيا في الجدول الدوري في الشكل (I. 11) أعدادها الذرية 21 و39 و57-71، كلهم فلزات ثقيلة ناعمة لونها ابيض - فضي لامع يصعب التمييز بينهم [48]، تشمل 15 عنصرا من اللانثانيدات (اللانثانيوم ، السيريوم ، بريسيوديوميوم ، نيوديوميوم ، بروميتيوم، ساماريوم، اوروبيوم، غادولينيوم ، تربيوم، ديسبروسيوم، هولميوم، اربيوم، توليوم، اتربيوم، لوتتيوم) بالإضافة إلى سكانديوم و الايتيريوم وقد اعتبرا من العناصر الترابية النادرة نظرا لظهورهما في الفلزات مع عناصر اللانثانيدات و بسبب خصائصهما الكيميائية المتشابهة [49][50].
أطلق اسم "نادرة " على هذه العناصر بسبب قلة الأماكن التي تستخرج منها سابقا، إذ أن بعضها أكثر انتشارا في الطبيعة من الرصاص.

كل العناصر الترابية النادرة لها الشكل الأيوني M^{+3} وبعضها لها الشكل M^{+2} , M^{+4} وتكون الحالة (+2), +, (4) اقل استقرارا من (+3) حيث تتواجد الحالة (+2, +4) في عناصر ترابية معينة أو محددة لها أهمية كبيرة في المستخرجات المعدنية للعناصر الترابية النادرة و المتعلقة بالبنية الالكترونية و إمكانيات التأين، كما أن استقرارها متعلق بالتوزيعات الالكترونية على مستوى المدار f (ممتلى، نصف ممتلى، فارغ) [51].
تفرد العناصر الترابية النادرة بالعديد من الخصائص البصرية المهمة التي تؤهلها لان تدخل في العديد من التطبيقات كعوامل محفزة [6]، وهذا مما زاد توجه الأنظار إليها فهناك العديد من طرق الفصل السهلة نسبيا، بغية فصل بعضها عن البعض وتحضيرها من جهة وتبيان خواصها الفيزيائية والكيميائية من جهة أخرى.

The image shows a standard periodic table with 118 elements. The lanthanide and actinide series are placed below the main table. The lanthanides are labeled 'اللانثانيدات' and the actinides are labeled 'الأكتينيدات'. Each element cell contains its symbol, name, and atomic number.

الشكل (I. 11): جدول دوري يظهر عناصر الأتربة النادرة [6]

1.7. I- خصائص ومميزات الأتربة النادرة:

- هذه العناصر لا تختلف في مدارها الأخير وهذا ما يفسر تماثل خواصها الكيميائية هذه الميزة تعتبر سلبية لصعوبة فصل هذه العناصر كيميائيا وتعد ميزة ايجابية من ناحية استبدالها ببعضها البعض في المركبات الكيميائية.
- تكون العناصر الترابية متشابهة كيميائيا وذلك لوجود الطبقة 4f حيث مداراته الفرعية السبع التي تتسع ل 14 إلكترون وإمكانية انتقال الإلكترون فيها وهذه الطبقة هي المسؤولة عن الخصائص البصرية للأيونات الترابية.
- الأتربة النادرة فضية أو بيضاء لها لمعان عالي ولكنها تنتشوه بسهولة في الهواء.

- يتناقص قطر كل ايون للأتربة النادرة ثلاثي التكافؤ تدريجيا عندما يتحرك من اليسار إلى اليمين أو عدده الذري يزداد وهذا ما يعرف باسم انكماش اللانثانيد (contraction de lanthanide) تنبعث منها خطوط ضيقة وأحادية اللون تقريبا ولهامدة حياة طويلة.
- تألق ايونات الأتربة النادرة (+3) يمتد إلى نطاقات طيفية فوق البنفسجية، المرئية وتحت الحمراء توفر نماذج نظرية متطورة لتحليل دقيق ل مستوى الطاقة وشدة الانتقال للتنبؤ وفهم ديناميك الحالة المثارة.

I. 2.7- السماريوم Sm^{+3} :

عنصر كيميائي صلب نادر رمزه الكيميائي Sm الشكل (12. I) يمثل أكسيد السماريوم وهو ينتمي لسلسلة اللانثانيدات، عدده الذري 62 كتلته 150.36 غ.مول⁻¹ توزيع الالكتروني $[Xe]: 6S^2 4P^6$. تم اكتشاف هذا العنصر في عام 1879 من قبل الكيميائي الفرنسي بول ايميل ليكوك دي بوا سيودران وسمي على اسم سامرسكيت المعدن الذي تم عزله منه، تم تسمية المعدن نفسه في وقت سابق على اسم مسؤول مناجم روسي الكولونيل فاسيلي سامارسكي بيخوفيتس الذي أصبح بذلك أول شخص يحمل عنصرا كيميائيا اسمه. على الرغم من تصنيف السماريوم على أنه عنصر أرضي نادر، إلا أنه يحتل المرتبة الأربعين الأكثر وفرة في قشرة الأرض وهو أكثر شيوعا من المعادن مثل القصدير. تم فصل هذا العنصر في بدايات القرن العشرين ولم يستخدم لفترة طويلة وحاليا فانه ومركباته أصبحوا من أهم العناصر المستخدمة في التكنولوجيا النووية نظرا لتمييز مركباته بالقدرة على امتصاص النيوترونات.



الشكل (12. I): أكسيد السماريوم

I. 2.7.1- خصائص السماريوم واستخداماته:

- تتعدد استخدامات السماريوم وخصائصه التي تتمثل في:
- معدن فضي اللون مصفر انه الأصعب والأكثر هشاشة من العناصر النادرة، انه يتشوه في الهواء عند حوالي 150 درجة مئوية.
- السماريوم معدن أرضي نادر له صلابة وكثافة مماثلة لتلك الموجودة في الزنك.
- يتم استرداد السماريوم من المونازيت وباستنايسيت باستخدام التبادل الأيوني واستخراج المذيبات.
- حالة الأكسدة الأكثر شيوعا من السماريوم هي +3 (ثلاثي التكافؤ) معظم الأملاح السماريوم أصفر شاحب اللون.

- يعد عنصر السماريوم عبارة عن أحد العناصر الأرضية النادرة التي يتم استخدامها في صناعة مصابيح القوس الكربوني.
- يشكل عنصر السماريوم أيضا حوالي نسبة 1% من معدن الميش، وهي عبارة عن مادة يتم استخدامها في صنع أحجار الصوان للولاعات.
- يشكل عنصر السماريوم مركبا مع الكوبالت وهذا المركب يمتلك الصيغة الكيميائية التالية $SmCo_5$ ، وهو عبارة عن مغناطيس يمتاز بأنه دائم وقوي.
- تم استخدام أكسيد السماريوم في الزجاج البصري لامتناس الأشعة تحت الحمراء.
- يتم إضافة أكسيد السماريوم ذو الصيغة الكيميائية Sm_2O_3 الى الزجاج ليقوم بامتصاص الأشعة تحت الحمراء .
- السماريوم مستقر نسبيا في الهواء ويتأكسد ببطء إلى Sm_2O_3 ويذوب بسرعة في الأحماض المخففة.

I. 8-الزجاج المطعم بأيونات الأتربة النادرة:

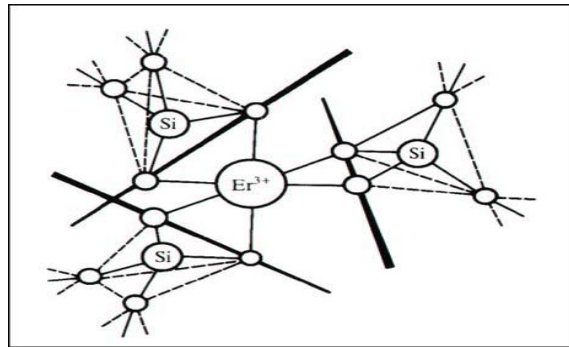
يعتبر الزجاج مستقبل جيد لأيونات العناصر الترابية النادرة، وذلك لقابليته على التكييف من ناحية الشكل و الحجم والخصائص البصرية الممتازة وكذلك وجود مرونة في تغيير بعض خصائصه الفيزيائية وخاصة قرينة انكساره التي يمكن تغييرها إلى حوالي 1.5 إلى 2، انه من الضروري أن يتوافق حجم وتكافؤ الأيون النشط مع أيون الشبكة البلورية من الناحية المثلى [52].

المواد الصلبة البلورية أو الزجاجية يمكن أن تقبل الأيونات الترابية النادرة لكن أحيانا بكميات ضئيلة جدا، إن المعيار الأول من الاختيار سواء للبلورات أو الزجاج هو مقارنة الفرق بين مستويات الطاقة لأيونات الترابية النادرة والتردد الأقصى لاهتزاز الشبكة للمادة المضيفة [52].

يتميز الزجاج على المواد البلورية بالقدرة على تخزين كميات كبيرة من الطاقة [53].

بنية الزجاج هي المسؤولة عن سهولة دمج الأيونات الترابية داخل الشبكة الزجاجية، كما له تأثير على الخصائص الطيفية للأيونات الترابية النادرة مثل المقاطع العرضية وشكل خطوط الانبعاث والامتصاص وعمر المستويات والتفاعلات أيون-أيون وتفاعلات أيون-مصفوفة [53].

في المصفوفة الزجاجية ترتبط أيونات الأرض النادرة بأكسجين غير جسري وهذا ما يوضحه الشكل (I. 13) [54]. في زجاج السيليكا النقي ذرات الأكسجين عبارة عن جسر فهي غير قادرة على الارتباط مع أيونات الأرض، لذلك ترتبط هذه الأيونات بينهم لتشكل مجاميع [55].



الشكل (I. 13): دمج أيون Er^{+3} في مصفوفة زجاج سيليكا [54]

مراجع الفصل الأول

المراجع الأجنبية:

- [1] J. Barton, C. Guillemet, " Le verre science technologie ", Ed. EDPSciences (2005).
- [2] J.M.Haussanne, C.Carry.Bown, J.Bowen, J.Bartoné " Traité de matériaux 16 Céramique et verre ", première édition, (2005).
- [3] C. Mazières, "Les solide non cristallins", Presses Universitaires de France (1978).
- [4] J.Zarzycki, Les verre et l'Etat Vitreux, Masson, Paris, (1982).
- [5] K .Ounnes, Thèse doctorat, Université de Biskra, (2015).
- [8] F. Rehouma," Etude de l'échange d'ions a l'argent dans un verre aluminoboro silicate: Application a un procédé d'enterrage sélectif des guide", thèse de doctorat, Institut National de Grenoble 1994.
- [10] A. Bourzam," Etude de la Surface de verre et de verre silanise par AFM dynamique et par spectroscopie laser : Application a l'écoulement d'un liquide", Mémoire de magister, Université Badji Mokhtar-Annaba.2009.
- [13] W. fertas, Etude structurale des verres quaternaires à base de Sb_2O_3 ", Mémoire de master, Université de Biskra,(2013).
- [15] B. Tioua."Etude spectroscopique des ions trivalents de terre rares dans les verres Sb_2O_3 .Mémoire de magister centre Université El-Oued (2010).
- [16] H. Guezoun," Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$ ", Université de Ouargla, (2012).
- [18] M.Baazouzi, Thèse doctorat, Université Biskra,(2014).
- [19] B.Dubois Thèse Université de Bordeaux. I. (1984).
- [20] M.Imakoa. H. Hasegawa Phys.Chem Glasses 212(1980)67.
- [21] L.Charef khodja , Mémoire de magister de l'université de Biskra (2005).
- [23] M. Magroud, A. Meneceur, "Étude structurale et spectroscopie du verre de bore ($B_2O_3-Bi_2O_3$) dopé erbium" mémoire master (2017).
- [24] W.Klement W.R.H P Duwez Nature .187(869).(1960).
- [25] S.Ashamd et al J.Non-Crist Solide.213&214.341-344.(1997).
- [26] A.Peker and W.L Johnson Appl.phys.lett.63 (17).2342-2344.(1993)
- [27] S. Mellaoui," Etude et caractérisation de nouveaux verres à base d'oxydes

- d'antimoine", Mémoire de Master, Université Biskra,(2014).
- [28] M. P. Glimot, Thèse de l'université de Rennes, (1999).
- [29] M.T. Soltani, "Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour application optronique dans les système $Sb_2O_3 - M_2O - XO$ ", thèse de Doctorat, Université Biskra, (2005).
- [30] S.A. Jones, J. Fenerty and J. Pearce, *Thermochim. Acta* 114, 61-66, (1987).
- [31] Kirk-Othmer- *Encyclopedia of chemical technology*, 3e ed. Vol. 3. New York, John Willey, pp. 107-108.
- [32] K.H.Sun, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 30 (1947) 277-281.
- [33] F.A. Cotton, G.Wilkinson, C.A.Murillo, M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley Sons, 1999.
- [34] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 2016–2018.
- [35] Y. Taibi, M. Poulain, R. Lebullenger, L. Atoui, M. Legouera, J. Optoele *AdvanceMaterials*, 1 (2009). 34-33.
- [36] A.E. Ersundu, M. Çelikkilek , M. Baazouzi, M.T. Soltani, J. Troles, S. Aydin, Characterization of new Sb_2O_3 -based multicomponent heavy metal oxide glasses,*Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 712–718.
- [38] S.Bouslit,"Synthese et étude de la recristallisation des verres ternaire $Sb_2O_3 - MoO_3 - Li_2O$, mémoire master (2015).
- [39] S. Houhou, "Caractérisation spectroscopique et chimique-physique des ions de Nickel dans les verres de composition $Sb_2O_3- K_2O-MoO_3$ ", Mémoire de magistere ,Université Biskra.
- [40] A. Bachiri, » Etude des propriétés mécaniques des verres oxygénés et oxyhalogènes », Mémoire de magistère, Université de Annba, (2012).
- [42] R .George Orman , " Phase Transitions in Antimony Oxides and Related Glasses", the degree of Master, University of warwick,(2005).
- [43] S. Saada, « Etude des propriétés élastiques et spectroscopique du nickel dans les verres de la composition $(90-x) Sb_2O_3-10K_2O-xMoO_3$, Mémoire de Master, Université de Biskra(2015).
- [47] MT Soltani, A Boutarfaia, R Makhloufi, M Poulaini,[New alkali antimonate glasses](#), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, no 12, p. 2307-2312.

- (2012).
- [48] N. G. Connelly and T. Damhus, ed. (2005) .Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005(PDF.)With R. M. Hartshorn and A. T. Hutton. Cambridge: RSC Publishing .ISBN .2-438-85404-0-978 Archived from the original (PDF) on 2008-05-27Retrieved13-03-2012.
- [49] A. Sella, "Insight: Rare-earth metals " Talk at the Department of Chemistry at University College London at YouTube ,Interview on TRT World /Oct 2016,minutes 4:40 –ff
- [50] T. Gray (2007). "Lanthanum and Cerium."The Elements .Black Dog & Leventhal.pp.188-122.
- [51] N.Krishnqmurthy,"Extractive metallurgy of rare earth "CRC Press page 8-45, [available at: <http://books.google.dz>,viewed at: 10/03/2020].
- [52] Y. Louyer, Développement de sources lasers à l'état solide pour la réalisation d'un horloge optique basée sur l'atome d'argent, Thèses Doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, (2003).
- [53] M. Le Flohic, Contribution à l'étude et à la réalisation des lasers à fibre dopée aux ions de terres rares, Thèse Doctorat, université de Rennes 1, (1991).
- [54] T. Wächtler, Conception of an integrated optical waveguide amplifier, Project report, Technische Universität Chemnitz, (2002).
- [55] X. Orignac, fabrication et caractérisation de guides d'ondes sol-gel dopés terres-rares pour réalisation d'amplificateurs optiques intégrés, Rapport de thèse doctorat, Institut national polytechnique de gronoble, (1997).

المراجع العربية

- [6] بوزيان، عائشة و إيمان، "الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني-فوسفاتي ثنائي التطعيم"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، الجزائر (2017).
- [7] بن علي سلمان، "نمذجة و محاكاة ظاهرة التبادل الأيوني Na^+/Ag^+ في الزجاج السيليكاتي"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، (2016/2015).
- [9] "مدخل أمانة دراسة طيفية لزجاج هالوجيني وفوسفاتي مطعم بالأربيوم (Er+3)"، مذكرة ماستر اكاديمي، تخصص فيزياء الإشعاعات كاشف و بصريات الكترونية قسم ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2014/2013).
- [11] غوقالي م، "نمذجة و محاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق

- [12] بيان قرينة الانكسار لموجه بصري مستو مسطح "، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة (2005).
كاخيا. ط إ، الكيمياء الصناعية الجزء الأول تكنولوجيا الصناعات الكيميائية اللاعضوية
الطبعة السادسة دمشق سوريا (2005)، [متوفر على: <http://tark.kakhia.org>]
- [14] قواسم. ص، عبد الستار. ع، "دراسة الزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات العناصر الترابية
النادرة واستعماله كوسط فعال لليزر"، مذكرة ماستر اكاديمي، تخصص فيزياء إشعاع و
طاقة، جامعة حمة لخضر الوادي (2020/2019).
- [17] سنوقة م "دراسة تأثير التنغستن على الخصائص البنيوية و الضوئية لزجاج ذو التركيبة
 $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$ " مذكرة ماستر اكاديمي جامعة حمة لخضر الوادي (2019).
- [22] [http://m.marefa.org] متوفر على (Borosilicat glass) زجاج البروسيليكات المعرفة
ج. خشعي، م. عماري، "دراسة الخصائص الفيزيائية والظوئية للنظام الزجاج - WO_3
- [37] "مذكرة ماستر جامعة بسكرة، (2019).
ص. ناشي"، تحضير ودراسة فيزيائية للزجاج الجديد للتضخيم، "مذكرة ماستر، جامعة
محمد خيضر، بسكرة (2018).
- [44] ماصري نسرين، يحي الشريف خلود، "تأثير مركبات الزجاج القائم على $Sb_2O_3Na_2O$
على لون الليزر المشكل و المطعم بالأتربة النادرة"، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر
بسكرة، (2021).
- [45] ع. صالح هادين، "تأثير ثالث أكسيد الأنثيموان على الموصلة الحرارية لمادة بوليمرية
مقواة بألياف زجاجية" المجلة العراقية للهندسة الميكانيكية وهندسة المواد، المجلد 11،
العدد 3 (2011).
- [46] م. بومرية، قياس المقاومة الكهربائية بدلالة درجة حرارة لسبيكة $Cu_{50}Zr_{45}Al_5$ ،
مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2016).

الفصل الثاني

تحضير الزجاج والتقنيات المستخدمة لدراسته

المقدمة:

بعد التعرف في الفصل السابق على بعض المفاهيم حول الزجاج تعريفه، و بعض الأكاسيد المشكلة له، سنقدم في هذا الفصل وصف بعض التقنيات و الطرق المستخدمة لتوصيف وتركيب الزجاج مع ذكر مختلف الأجهزة المستعملة في دراسة الخصائص الحرارية DSC و الخصائص البصرية و كذلك الضوئية (UV، IR) و كيفية عملها.

1. II- العمل التجريبي:

1.1. II- المواد الكيميائية المستخدمة:

الأكاسيد المستخدمة في تصنيع الزجاج عبارة عن منتجات تجارية على شكل مسحوق بلوري موضحة في الشكل (1. II) ومعظمها نقية جدا بنسبة 99% و المتمثلة في أكسيد الأنثيموان Sb_2O_3 ، كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ، أكسيد الزنك ZnO ، المطعم بأكسيد السماريوم Sm_2O_3 بنسب مختلفة.

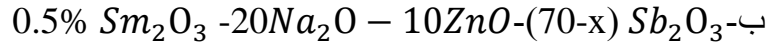
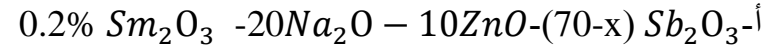


الشكل (1. II): المواد المستخدمة لتحضير الزجاج.

الجدول (1. II): بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد المستعملة لتحضير الزجاج

النقاوة (%)	درجة الانصهار (°C)	الكتلة المولية (g/mol)	الصيغة الكيميائية	المركب
99.6~	656	291.52	Sb_2O_3	أكسيد الأنثيموان
95-100.05	851	105.99	Na_2CO_3	كربونات الصوديوم
99.999	1975	81.38	ZnO	أكسيد الزنك
99.999	2335	348.72	Sm_2O_3	أكسيد السماريوم

II 2.1. نسب التراكيب الكيميائية للعينات المحضرة:



II 3.1. اختيار البوتقة:

في عملية تحضير الزجاج يعتمد اختيار البوتقة على عدة معايير كدرجة حرارة انصهارها وتفاعل المواد مع البوتقة نفسها، هناك عدة أنواع من البوتقات وتكون حسب المادة المصنوعة نذكر منها:

- بوتقة بريكس (أنابيب الصودا والجير): درجة حرارة التلدين أو الرخاوة لهذه البوتقة هي ما يقارب 800 درجة مئوية.
 - بوتقة السيليكات: تستعمل بوتقة السيليكات أكثر من مرة ويتم تنظيفها في محلول الماء أو حمض الهيدروفلوريك، والتي يمكن لها أن تتحمل درجة حرارة الانصهار أعلى من 1200 درجة مئوية.
 - أنابيب زجاجية كربونية: تركيب زجاج للقياسات البصرية .
 - أنابيب الألومين: يمكنها تحمل درجة الحرارة الأعلى من 1400 درجة مئوية [1].
 - بوتقة الكوارتز: درجة ذوبانها 1670 درجة مئوية.
- يتم تشوه أنابيب الصودا و الجير أثناء القيام بتحضير الزجاج، على عكس الكوارتز والسيليس تستعمل أكثر من مرة في جميع الحالات يجب أن تكون البوتقة المستخدمة تملك مقاومة كيميائية جيدة [2].

II 4.1. تحضير العينات الزجاجية:

تعتمد عملية التحضير على حسب التراكيب المختارة Sm_2O_3 ، Sb_2O_3 ، Na_2CO_3 ، ZnO حيث يكون هناك اختلاف من تركيبة إلى أخرى في درجة حرارة الانصهار، الكتلة مولية، نقاوة المواد المستخدمة لتحضير الزجاج. تتم وزن المواد بواسطة ميزان من نوع KERNABS 220-4N الشكل (II 2.) دقة قياسه $d=0.1mg$ والحد الأقصى للوزن 220g. يصل وزن العينة إلى 4 غرام حيث نقوم بخلطها ببعضها البعض حتى نحصل على خليط متجانس، ثم نضعه في بوتقة البورو-سيليكات وبعدها نقوم بعملية الانصهار والتبريد.



الشكل (II. 2): جهاز الميزان KERN ABS-4N لقياس الكتلة

• عملية الانصهار:

تتم عملية تسخين الخليط برفع البوتقة بالقرب من لهب الموقد موضح في الشكل (II. 3) وبارتفاع مناسب بدرجة حرارة تتراوح ما بين 750 إلى 900 درجة مئوية لمدة (5 إلى 10 دقائق) مع التحريك المستمر، مما ينتج عن هذا التحريك تفكك كربونات الصوديوم وانطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 يمكن ملاحظته، التأكد من صهر كل المواد الأولية هو توقف الغازات المنبعثة مع التجانس الكلي للخليط المذاب.



الشكل (II. 3): الموقد المستخدم لذوبان الخليط وتحضير الزجاج

● عملية التبريد:

يتم الحصول على العينات بعمليتين :

- نسكب الخليط المنصهر على صفيحة نحاسية الشكل (II. 4) بدرجة حرارة الغرفة، الزجاج الذي يتم الحصول عليه على شكل رقائق ذات سمك صغير من 1 إلى 3 مم (في بعض الأحيان يتم الضغط عليها بواسطة مطرقة من النحاس لزيادة معدل التبريد).



الشكل (II. 4): الصفائح النحاسية المستعملة في سكب الزجاج

- نسكب السائل المنصهر في قالب على صفيحة نحاسية مسخنة في درجة حرارة قريبة من درجة حرارة التحول الزجاجي ثم يتم وضعها في الفرن في نفس درجة حرارة الصفيحة حتى تكون درجة حرارة هذه الأخيرة و الفرن بالتقريب Tg-20 أي درجة حرارة تساوي 260 درجة مئوية لمدة 6 ساعات والتي تسمى بعملية المعالجة الحرارية. الفرن الكهربائي المستعمل من النوع ISOLAB و يشتغل حتى 1100°C الشكل (II. 5).



الشكل (II. 5): صورة للفرن الكهربائي ISOLAB

• الصقل:

لقياس مختلف الخصائص الفيزيائية (البصرية والمرنة) للزجاج، يجب علينا القيام بعملية الصقل لكي تصبح أسطح العينات الزجاجية ملساء و ملمعة. يتم تلميع الزجاج باستخدام أوراق كاشطة مختلفة الأحجام (1200،400) وهذا بوضع العينات في قرص دوار الموضوع عليه الورق الكاشط الشكل (6. II) مع السكب التدريجي للماء إلى أن نتحصل على عينات زجاجية ملساء، صافية و شفافة في كلتا الجهتين.



الشكل (6. II): آلة الصقل المستخدمة Pressi-Minitec 233 مع الأوراق الكاشطة المستعملة

II.2- طرق و تقنيات المستخدمة في الدراسة:

II.1.2- الخصائص الحرارية:

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

يسمح التحليل الحراري التفاضلي بتحديد الظواهر الحرارية المرافقة لتحول ما (تبلور، انصهار) أو تطور بنية المادة لذلك تحدد درجات الحرارة المميزة. الجهاز المستخدم من نوع LABSYS evo الشكل (7. II) يعمل هذا الجهاز مع درجة حرارة الغرفة إلى 1600 درجة مئوية و بدقة قياس $\pm 0.1^\circ\text{C}$. يتألف جهاز المسعر التفاضلي من ثلاث وحدات رئيسية: الوحدة الأولى وحدة الفرن، الوحدة الثانية وحدة حمل العينة والبوتقة المرجعية الموصولين بحاسوب لتسجيل البيانات المطلوبة، والثالثة وحدة حجرة التفاعل التي تسمح بإجراء التحليل في وجود غاز الأرغون.



الشكل (7. II): جهاز المسعر التفاضلي الماسح DSC

II 1.1.1.2- مبدأ عمل جهاز التفاضلي DSC:

يعتمد مبدأ عمل المسعر على التسخين حيث نقوم بوزن العينة حوالي (20 إلى 50مغ)، و إدخالها في بوتقة من الألمنيوم وهذا بعد وضع البوتقات في فرن(في درجة حرارة 260 درجة مئوية لتخلص من الشوائب) من جهة أخرى نضع البوتقة فارغة من نفس النوع التي تأخذ كمرجع، مع استعمال غاز الأرغون الموصل بالجهاز الذي يستخدم كغاز حامل وهذا لمنع حدوث أكسدة العينة المراد دراستها وعزلها عن الوسط الخارجي، يتم وضع البوتقتين في حامل معدني، نقوم بإدخال المعلومات المطلوبة(درجة حرارة التسخين ودرجة حرارة البداية والنهاية) حسب العينة المراد دراستها، نشغل الجهاز عن طريق البرنامج ونراقب المنحنيات التي يتم رسمها على الشاشة لتغير درجة الحرارة داخل الجهاز ومعدل التدفق الحراري مع الزمن[3].

II 2.2- الخصائص الضوئية:

II 1.2.2- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV- VIS):

تستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في المجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية الشكل (8. II) في المجال [200-1100nm] وهي طريقة بصرية لتحديد اختلاف المعلومات الضوئية مثل معامل الانكسار، معامل الامتصاص، فجوة الطاقة...الخ، حيث تسمح بقياس الامتصاص، أو النفاذية [4،5] وهي أداة مهمة لتوصيف العينات الشفافة بصريا.



الشكل (II. 8): جهاز UV/Vis Perkin Elmer lambda35

II. 2.2.2- مبدأ التقنية :

عندما تمتص المادة الضوء في الأشعة البنفسجية و المرئية، تسبب الطاقة الممتصة اضطرابات في التركيب الإلكتروني لذرات أو الأيونات أو الجزيئات. يمتص إلكترون واحد أو أكثر هذه الطاقة ليقفز من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى أعلى. هذه التحولات الإلكترونية في المدى المرئي من (350 إلى 800) نانومتر والأشعة فوق البنفسجية (بين 200 و 350) نانومتر. يعتمد التحليل الطيفي على دراسة التغيير في امتصاص الضوء بواسطة وسيطا كدالة للتباين في التركيز مكونا هذا الوسيط. يتم تحديد تركيز المادة عن طريق قياس الامتصاص النسبي لضوء نسبة إلى مادة ذات تركيز معروف [6].

II. 3.2- الخصائص البنيوية:

II. 1.3.2- الأشعة تحت الحمراء:

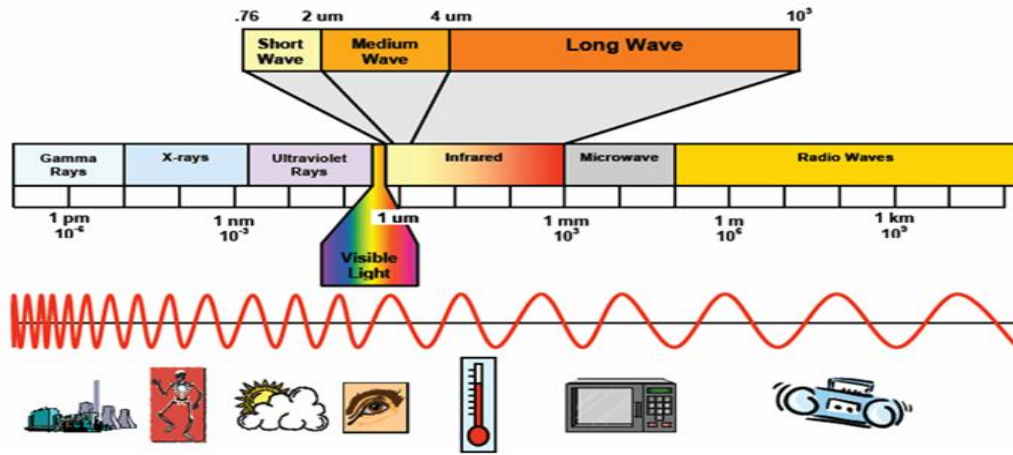
الأشعة تحت الحمراء هي المنطقة التي تقع بين الأشعة الحمراء في الأشعة المرئية، وطيف الموجات القصيرة (الميكروويف) في الطيف الكهرومغناطيسي، وبذلك تكون طاقة الأشعة تحت الحمراء اقل من طاقة الأشعة الحمراء كما يكون ترددها اقل من الأشعة الحمراء ولكن طاقتها وترددها أعلى من أشعة المايكروويف.

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية تنبعث من المصباح الحراري، أو من تسخين أي جسم، بالإضافة إلى انبعاثها من جسم الإنسان والحيوان و النبات [7].

II. 1.1.3.2- نطاق الأشعة تحت الحمراء:

يمتد نطاق الأشعة تحت الحمراء إلى مناطق واسعة من الطيف الكهرومغناطيسي ويقسم نطاق هذه الأشعة إلى ثلاث مناطق الشكل (II. 9) :

- الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR): وهذه الأشعة هي الأقرب إلى الأشعة المرئية و بالتحديد الطيف الأحمر في النطاق المرئي و تعمل هذه الأشعة في النطاق التالي: $(12000-4000)\text{Cm}^{-1}$
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far-IR): وهذه الأشعة هي الأبعد من الأشعة المرئية ولكنها الأقرب إلى أشعة المايكروويف و تعمل في المدى التالي: $(200-10)\text{Cm}^{-1}$.
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) Cm^{-1} : وهذه الأشعة تقع بين الأشعة الحمراء القريبة و البعيدة و تعمل في المدى التالي (4000-200)، و تعتبر منطقة الوسطى أكثر المناطق استخداما في أجهزة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.



الشكل (9. II): مجالات الأشعة تحت الحمراء

II 2.3.2-مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

هو أحد فروع علم الأطياف الذي يتعامل مع المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي و يشمل مجموعة من التقنيات أشهرها مطيافية الامتصاص و تستعمل هذه الأخيرة في تعيين العناصر الكيميائية في المركبات قيد الدراسة.

II 1.2.3.2-مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعتمد مطيافية الأشعة تحت الحمراء على طاقة الاهتزاز للجزيئات، التي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تكون في الجزيئات بسبب اهتزازها حيث أن هذه الطاقة تكون مكتمة عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى حالة اهتزاز [8].

II 2.2.3.2- الجهاز المستعمل لمطياف الأشعة تحت الحمراء:

هو جهاز من نوع "Perkin Elmer FT-IR Spectrum Tow" الموجود بجامعة محمد خيضر بسكرة في مخبر "LPPNM" في المجال الموجي 1Cm^{-1} (400-8000) والمجهز من شركة Perkin Elmer ويمكن لهذا الجهاز تحليل العينات و في أي حالة كانت سواء صلبة أو سائلة أو غازية حيث بالاعتماد على هذا الجهاز تم استخراج طيف الامتصاص للعينات الزجاجية المحضرة الشكل (II 10).



الشكل (II 10): جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء Perkin Elmer FT-IR Spectrum Tow

II 1.2.2.3.2- مبدأ عمل جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء:

يعتمد عمل هذه المطيافية على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط بعد ذلك على الكاشف والذي يحولها إلى إشارة كهربائية والتي يتم تحويلها بواسطة عملية رياضية فنحصل على طيف انعراج يمثل عدد الأمواج بدلالة الامتصاص وقد تم وضع جداول خاصة لمعرفة الماهية الكيميائية للمادة.

II 4.2- الخصائص الفيزيائية:

II 1.4.2- قياس الكثافة:

الكثافة هي خاصية فيزيائية للمادة تعبر عن علاقة وحدة الكتلة مع وحدة الحجم، هناك عدة طرق لتحديد الكثافة الأكثر استخداما طريقة دافعة أرخميدس تم الحصول عليها من مبدأ أرخميدس "أي جسم مغمور في سائل يخضع لقوة دفع (قوة الطفو) من طرف السائل، وهذه القوة تساوي وزن السائل المزاح" [9] وتتم الطريقة كما يلي:

باستخدام الماء المقطر كمذيب، يتم تحديد الكثافة بوزن العينة في الهواء وبعد ذلك في الماء المقطر، نتحصل على الكثافة باستخدام الصيغة التالية [10]:

1. II

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

m_{eau} : كتلة العينة في الماء المقطر

m_{air} : كتلة العينة في الهواء

ρ_{eau} : كثافة الماء المقطر

الحجم المولي عبارة عن الحجم الذي يشغله المول الواحد من أيونات الزجاج يمكن ايجاده من خلال كثافة العينات بالعلاقة التالية [10]:

2. II

$$V_m = M / \rho$$



الشكل (11. II): جهاز قياس الكثافة OHAUS

II. 5.2- مقياس الطيف الضوئي:

هو فرع من فروع التحليل الطيفي الكهرومغناطيسي يهتم بالقياس الكمي للانعكاس أو خصائص الإرسال للمادة كدالة لطول الموجة. وهو الأداة التي تقوم على قياس الانعكاس الموجي أو كمية عبور الضوء من خلال المادة، امتصاصها للضوء وذلك بمعرفة تركيز هذه المادة. عن طريق معامل الطول الموجي الناتج لها حيث يستخدم فيه الأشعة فوق البنفسجية غالبا و يكون الطول الموجي المستخدم ما بين 250/800 نانومتر، بحيث تكون نتيجة قراءة المادة بين هذه القرائتين، وبذلك يتم معرفة تركيزها في الوسط المذابة فيه أو الموجودة فيه، فجهاز spectrophotometer يحتوي بداخله على مصدر ضوء بالإضافة إلى الضوء الموجي، أما جهاز spectrometer فهو فقط يقرأ الطول الموجي بدون الاستعانة بأي نوع من الإضاءة إذن جهاز spectrophotometer هو أيضا جهاز spectrometer ولكن ليس العكس. تقوم آلية عمل جهاز قياس الضوء الطيفي، على قراءة تفاعل المادة مع الضوء الموجه عليها مثل: انعكاس، امتصاص أو تشتت هذا الضوء أو قراء انبعاث الضوء عن المادة نفسها مثل اللعان و غيره، كما أن الضوء الذي يتم استخدامه في هذه الأجهزة يجمع بين الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء بالإضافة إلى الضوء المرئي (بالإنجليزية polychromatic light) الذي يتم تنقيحه لإعطاء الطول الموجي الناتج للمادة، أو إعطاء كل الأطوال الموجية ما عدا الخاص بالمادة وبذلك يمكن تمييز الباقي وقراءة النتيجة. يتم تنقيح و تحديد نوع الأشعة المنعكسة أو المنبعثة من الأجسام عن طريق أداة تعمل على تمييز نوع الأشعة و طولها الموجي و هي حيث تشابه الحواجز الصغيرة بحيث تختار الطول الموجي الخاص بالمادة. والناتج عن تسليط الضوء عليها بعد تنقيحه، كما أن هذه الأداة قابلة للدوران. لتحديد الطول الموجي المنبعث بدقة هذه الأداة توجد في جميع أجهزة قياس الضوء الطيفي.

• طيف الانبعاث:

تعطي العناصر عندما تمتص كمية كبيرة كافية من الطاقة طيفا يسمى طيف الانبعاث، فلو سخن عنصرا إما بالذهب أو بواسطة قرص كهربائي فإن الطاقة التي يمتصها هذا العنصر تؤدي إلى تهيج ذراته، بمعنى أن هذه الطاقة التي سلطت على ذرات العناصر أدت إلى اختلاف موضع الإلكترونات في تلك الذرات [12,11] أي هو انتقال من سوية منخفضة إلى سوية أعلى منها ويتشخص طيف الإصدار لمجموعة ذرية بمعرفة شدة وتواتر كل خط طيفي أو تواتر وشدات القطاعات للمجموعة وكذلك نجد أن شدة طيف الإصدار يتعلق بإسكانات السويات المرتفعة [12]. وهناك نوعين من طيف الإصدار (الانبعاث) هما: الطيف المستمر والغير المستمر "المتقطع".

• طيف الإثارة:

في حالة وجود عينات سميكة بشكل كبير لقياسات الامتصاص أيضا استخدام التحليل الطيفي للإثارة، عند دراسة عينات زجاجية على سبيل المثال، فإن هذه التقنية تمكننا من تمييز بين مستويات الطاقة أيون العناصر النادرة المستخدمة في دراستنا، وإلقاء الضوء على نقل الطاقة بين هذه المستويات. و من خلال نتائج التحليل الطيفي للإثارة يمكن تحديد الأطوال الموجية الأكثر ملائمة لإثارة المادة [13]. تم إجراء أطياف الإثارة في المدى الطيفي بين 330-600nm باستخدام مصباح Xe (450 واط، مع طيف انبعاث مستمر) يمر الإشعاع

الحادث من خلال مزدوج أحادي اللون من نوع Yvon Gemini-180 مما يجعل من الممكن اختلاف طول الموجة الإثارة. يتم إيداع العينات على حامل عينة مصنوعة من النحاس أو الألمنيوم. يرسل الإشارة إلى الذي يحول الإشعاع الكهرومغناطيسي إلى تيار كهربائي [14] [15].

II 1.5.2-جهاز مطياف الطيف الضوئي:

يستخدم هذا الجهاز في قياس وتحليل طيف الانبعاث، الإثارة و قياس مدة العمر. وهو جهاز من نوع "Fluoromax-4p, YvonHoriba" والمجهز من قبل شركة HORIBA الموجودة بجامعة بسكرة في مخبر "LPPNM"، مجاله الموجي: الإثارة من (200-750) والانبعاث (300-850nm) ومدة العمر (-10µs) (10ms) وهذه القياسات أجريت ضمن درجة حرارة الغرفة الشكل (II 12).



الشكل (II 12): جهاز قياس الطيف الضوئي spectrofluorometre

II 3-الليزر "التضخيم":

هي كلمة مألفة من الأحرف الأولى لكلمة الانجليزية LASER وهي اختصار لعبارة Light "Amplification by stimulates Emission of Radiation" وتعني تكبير و تضخيم الضوء بواسطة الاصدار المحرض للإشعاع و من أجل فهم أسس عمل الليزر لابد من العودة إلى بعض القوانين النظرية في ميكانيك الكم أو في علم الأطياف [16].

II 1.3-مكونات جهاز الليزر:

يتكون جهاز الليزر عادة العديد من المكونات الكهربائية، الإلكترونية، البصرية وأجهزة السيطرة و التضمين، و من أهم المكونات الرئيسية التي يشترط وجودها في أجهزة الليزر هي:

1-الوسط الفعال(وسط تضخيم):

هو المادة المسؤولة عن توليد الليزر ويمكن أن تكون في ثلاث حالات [17].

- الحالة الصلبة: و هو وسط بلوري مثل الياقوت الصناعي Ruby أو Yag:Nd وعقيق الألمنيوم أو وسط زجاجي... إلخ.

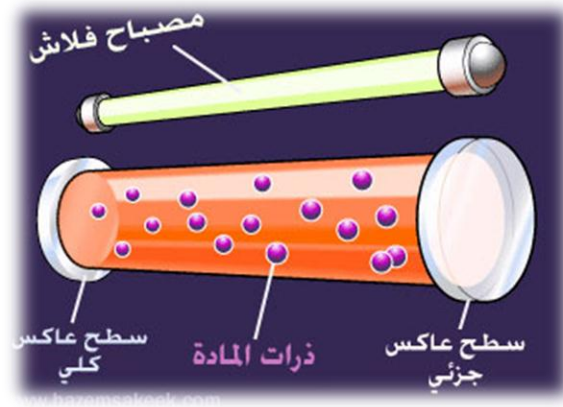
- الحالة السائلة: وهي محاليل للأتربة النادرة بحيث يكون هذا المحلول عبارة عن مركب معدني-عضوي يكون فيه الأيون المعدني محاط بذرات الأكسجين مثل: Nd_2O_3 وليزر الأصباغ العضوية المتفلورة.
- الحالة الغازية: مثل خليط غاز الهيليوم نيوم $He - Ne$ أو غاز أكسيد الكربون CO .
- ليزر أشباه الموصلات: تتكون المادة الفعالة من عناصر العمود الرابع من الجدول الدوري وتطعم بعنصر من العمود الخامس، مثل أرسنيك الجاليوم $As - Ge$.

2-المرنان (المراتان):

يعتبر المرنان من المكونات الرئيسية لأجهزة الليزر وهو منظومة مكونة من مرأتين أو أكثر، يمكن أن يكون لهما محور بصري مشترك في حالة المرأتين حيث يقوم المرنان بمساعدة الفوتونات المنبعثة لتنعكس ملايين المرات في الثانية ذهابا إيابا بين المرأتين، مارة في كل جولة خلال الوسط الفعال لتحفيز عدد كبير من الذرات أو الجزيئات المثيجة لكي تنبعث فوتونات جديدة أخرى للحصول على حزمة الليزر. وتكون المرأتان مسستويتان أو مقعرتان وموضوعتان على التوازي إحداهما عاكسة كليا والأخرى نافذة جزئيا، و يتم وضع المادة الفعالة بين هاتين المادتين و يجب التأكد من شرط التحقق التوازي بشكل دقيق، لأن أي إخلال في هذا الشرط من طاقة أشعة الليزر.

3-الضخ (مصدر الطاقة):

حيث تقوم الطاقة الضاخة بإثارة الذرات المستقرة في الوسط الفعال لتنتقل إلى المستويات المثيجة لكي يتحقق التوزيع العكسي المناسب الذي يتضمن توليد الليزر، وهناك ثلاث تقنيات لضخ وهي:



الشكل (II. 13): الضخ الضوئي

- تقنية الضخ الضوئي: ويتم إستخدام المصابيح العادية أو شعاعه الليزر معين ليقوم بضخ الوسط الفعال من أجل إثارة الذرات الشكل (II. 13) ، و أنواع الأكثر شيوعا للمصابيح المستخدمة هي أنابيب الكورترز مملوءة بغازات مثل الزينون الذي يعمل كمادة مشعة داخل المصباح الضوئي [18].

- تقنية الضخ الكهربائي: وتستخدم هذه التقنية في ضخ الليزررات الغازية وهي التفريغ الكهربائي من خلال وضعها داخل أنبوب زجاجي (أنبوب التفريغ الكهربائي)، يطبق عليها فرق جهد عالي على الأقطاب الكهربائية على جانبي الأنبوب [19][20].
- وكذلك تقنية الضخ الكيميائي.

مراجع الفصل الثاني:
المراجع الأجنبية:

- [1] Mr. B. Tioua, "Amplification optique dans les verres dopes par Er^{+3} et Co -dopes (Er^{+3} , Yb^{+3}) dans les Systèmes $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$, Thèse doctorat, Université Biskra(2019).
- [2] M.Hamzaoui, "Verre d'oxydes lourds a bas de Sb_2O_3 exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique", Thèse doctorat , Université Biskra, (2013).
- [4] D.K.Schrodre, semiconductor 38 aterial and device characterization: john Wily & Sons, 2015.
- [5] H.Mehlem "Nouvelles électrode poreuses de TiO_2 à bas nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide," thèse de doctorat, Limogse, 2011.
- [6] H. V. Garcai, M.H.Vélez, O. S. Garrido, J.M.N.Duart, and J. Jiménez, "Cds doped mor type zeolite characterization, "solid-State Electronics, vol. 43, pp.1171-1175, 1999.
- [8] V. Mazet, "Developpement de méthode de traitement de signaux spectroscopique: estimation de la ligne de bas et du spectre de raies", thèse de doctorat, (2005).
- [9] A. Boulgroun, "Comportement mécanique élastique et structurale de nouveaux verres non conventionnel", Thèse de doctorat, Université Biskra, (2019).
- [10] F. A. Cotton, G. Willkinson, C. A. Murillo, M. Bochman, Advarced inorganic Chemistry, John Wiley Sons, (1999).
- [13] K.R.WOZNICA, "Etude de dopage par des ions sanctifiés des nano particule semi-conductrices de matériaux sol-gel pou l'optique". Interaction dopant – matrice et croissance localisé de nano particule espar irradiation laser, L'université de Lille, (2008).
- [14] S.Houhou, "Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres décomposition $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$ ", Mémoire de Master , Université de Biskra.
- [15] H.Guezzoun" Etude physico-chimique et spectroscopique de lion de cobalt" dans les verres $Sb_2O_3- Li_2O- WO_2$, Mémoire de master, Université de Ouargla, (2012).
- [20] Peter W. milonni, Joseph h. eberly, " Laser physics", edited John Wily & sons.

المراجع العربية:

- [3] ك. صباننا صيف، "تحضير وتوصيف بوليمير متألق مذكرة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا سوريا، (2015).
- [7] التداخل بين المادة و الطيف الكهرومغناطيسي، الفصل الخامس "الأشعة تحت الحمراء".
- [11] محمد أنور بطل، الفيزياء الذرية والجزيئية.
- [12] سالم مليباري، عبد الغني حمزة، كيمياء العامة.
- [16] خالد صوصو " الإهتزازت والأمواج(2) " كلية العلوم جامعة دمشق.
- [17] سعود بن عبد الحميد اللحياني " الليزر و تطبيقاته كلية العلوم جامعة أم القرى 2008 .
- [18] سلمى سميحة عوينات نور الهدى "دراسة كفاءة الليزر الشمسي بواسطة الضخ عند طرف ل Nd:Yag" مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر اكايمي بجامعة حماة لخضر الوادي 2018.
- [19] محمد كوسا " فيزياء الليزر و تطبيقاته" كلية العلوم جامعة دمشق 2005/2006.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

مقدمة:

يعتبر زجاج الأكاسيد الثقيلة موضوعا للكثير من الدراسات نظرا لخصائصه البصرية [1]، يتعلق هذا الفصل بدراسة زجاج ثلاثي $ZnO-Na_2O-Sb_2O_3$ مطعم بأيون الأرض النادر Sm^{+3} وهذا لانتاج الليزر أو التضخيم البصري. قمنا بإخضاع العينات لقياسات بصرية وفيزيائية (قياس الكثافة)، حرارية، في هذا الفصل سنقوم بعرض نتائج هذه القياسات المتحصل عليها من تقنية DSC، FTIR، FLUO UV-Vis ومناقشتها وتحليلها.

III.1- الدراسة التجريبية:

III.1.1- المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير الزجاج:

تم تحضير زجاج أكسيد الأنتيموان ذو نظام ثلاثي انطلاقا من الأكاسيد التالية: مسحوق أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 مسحوق كربونات الصوديوم Na_2CO_3 التي تتفكك بانطلاق غاز أكسيد الكربون عند الانصهار وتتحول إلى أكسيد الصوديوم Na_2O مسحوق أكسيد الزنك ZnO مسحوق أكسيد السماريوم Sm_2O_3 .

حضرت عينتين بنسب مختلفة، يمثل الجدول (III.1) تراكيب العينات المدروسة :

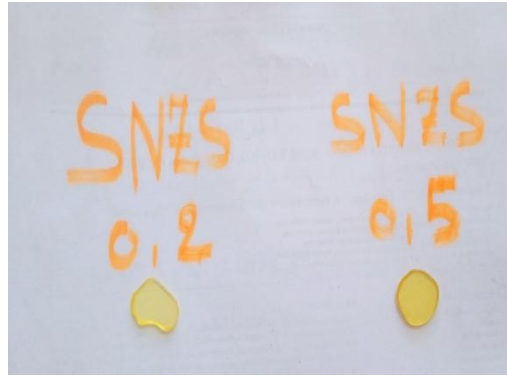
الجدول (III.1): النسب المئوية لتراكيب العينات

الرمز	% Sb_2O_3	% Na_2CO_3	% ZnO	% Sm_2O_3
SNZS0.2	69.8	20	10	0.2
SNZS0.5	69.5	20	10	0.5

الرمز S يدل على أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 ، الرمز N يدل على أكسيد الصوديوم Na_2O ، و Z يدل على أكسيد الزنك، أما S يدل على أكسيد السماريوم Sm_2O_3 .

III.2.1- تحضير الزجاج:

الزجاج المحضر عبارة عن خليط مقدر ب 4g من المواد الكيميائية (أكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 ، أكسيد الصوديوم Na_2O ، أكسيد الزنك ZnO) المطعم بنسب مختلفة من أكسيد السماريوم Sm_2O_3 ، يتم صهره بالطريقة التقليدية في أنبوب البورو- سيليكيا بعد ذلك يسكب في صفيحة نحاسية موضوعة مسبقا في فرن بدرجة حرارة $260^\circ C$ أي T_g-20 نترك العينات الزجاجية في الفرن لمدة بين 6 إلى 9 ساعات في نفس درجة الحرارة السابقة، وهذا للقضاء على الاجهادات الداخلية التي تنتج عن اختلاف درجات الحرارة أثناء الصب. وفي الأخير نقل العينات من كلتا الجهتين بأوراق كاشطة في آلة الصقل للقياسات البصرية الشكل (III.1) يوضح العينات المصقولة.



الشكل (1. III): صورة العينات الزجاجية المصقولة

III-2- النتائج و المناقشة :

III-1.2- الخصائص الحرارية:

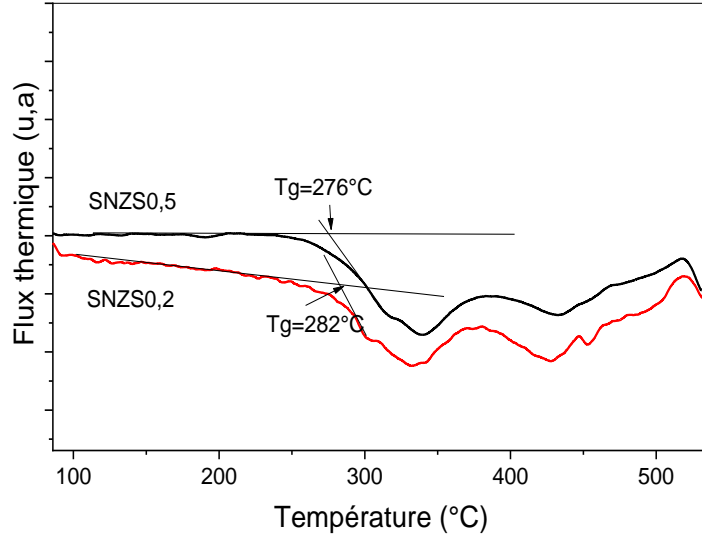
III-1.2.1- التحليل الحراري بواسطة مسعر تفاضلي الماسح (DSC):

باستخدام المسعر التفاضلي الماسح DSC تم قياس درجات الحرارة المميزة لعينات الزجاج (درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g ، درجة حرارة بدء التبلور T_x ، درجة حرارة التبلور T_p)، مبدأ عمله ورد في الفصل السابق.

يتم إجراء القياسات في جهاز DSC بين درجة حرارة الغرفة و 500 درجة بمعدل تسخين $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تحت جو من غاز الأرجون بحيث دقة القياس $\pm 2^\circ\text{C}$ بالنسبة لدرجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g و $\pm 1^\circ\text{C}$ لدرجة حرارة التبلور T_p .

تطحن العينات الزجاجية بحيث يكون وزنها بين 20 إلى 50 مغ وتوضع في بوتقة الألمنيوم ووضعها في حامل الجهاز.

قمنا بقياس لعينتين مختلفتين في النسب فتحصلنا على منحنى DSC في الشكل (2. III) المقابل :



الشكل (2. III): منحنى DSC للعينات المدروسة

يبين الجدول الآتي درجات الحرارة المميزة للعينات الزجاجية المحضرة بحيث:

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

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

العينات	T_g	T_x	T_p	$T_x - T_g$
SNZS0.2	282	-	-	-
SNZS0.5	276	-	-	-

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول (2. III) لدرجات الحرارة المميزة نلاحظ:

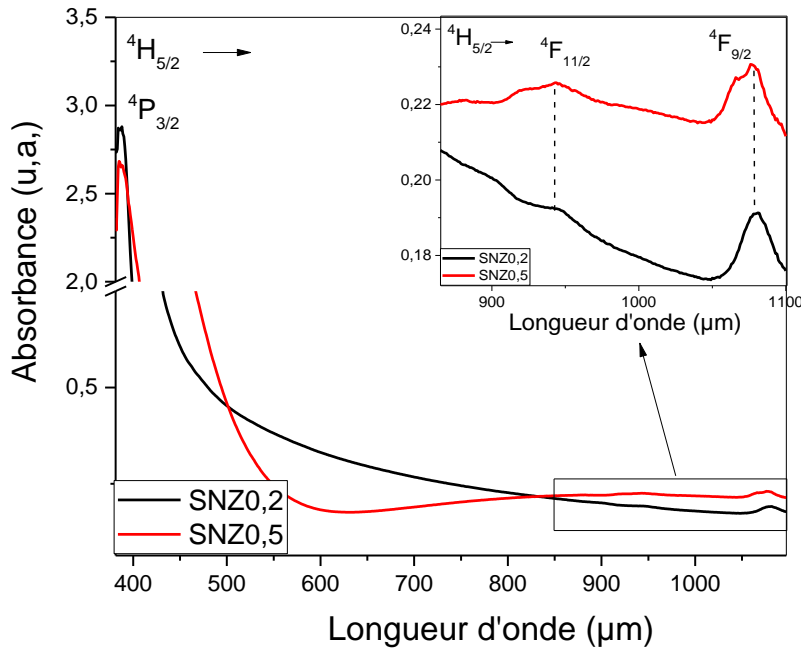
- زيادة درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g من القيمة $276^{\circ}C$ وهذا بالنسبة للعينة SNZS0.5% إلى $282^{\circ}C$ للعينة SNZS0.2% ويمكن تفسيره بزيادة طاقات الربط وكثافة الروابط وهذا يعود إلى استخدام بوتقة البورو-سيليكيا (عند عملية صهر الزجاج تنتقل ذرات السيليسيوم والبور إلى الزجاج المشكل فتزيد من تماسكه ومنه زيادة T_g).
- لم نتمكن من تسجيل درجة حرارة بدء التبلور وقمة التبلور لهذا الزجاج بسبب أن حد درجة الحرارة ل DSC المستخدم للتحليل الحراري هي $500^{\circ}C$ ، ومنه لا يمكن حساب معامل الاستقرار الحراري

- غياب درجة حرارة التبلور في المجال (300-500°C) يشير إلى أن هذا الزجاج شديد الاستقرار الحراري و يبدي مقاومة كبيرة لإعادة التبلور [2].

III.2.2- الخصائص الضوئية (التحليل البصري):

III.2.2.1- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV/VIS):

عندما يتعرض الزجاج للأشعة في المجال فوق البنفسجية -مرئية، فإن طاقتها الموافقة قد تسبب تحولات إلكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة في الزجاج. و بالتالي فإن حد الامتصاص يتوافق مع العتبة التي يتم فيها امتصاص جميع الإشعاعات، تتوافق طاقة أصغر طول موجي ينقله الزجاج مع طاقة الفجوة الموجودة بين نطاقي التوصيل و التكافؤ للزجاج. عند أطوال الموجية الأقصر يتم امتصاص الطاقة الإشعاع عن طريق الانتقال بين هذين النطاقين يتم تسجيل الأطياف باستخدام جهاز Perkin Elmer Lambda 35، حيث يسمح هذا الجهاز بدراسة الامتصاص على مدى طيفي يمتد من (200 حتى 1000nm). قمنا برسم علاقة بيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل (III.3).



الشكل (III.3): طيف الامتصاص للزجاج المدروس

أظهرت النتائج القياسات أن امتصاصية العينات وصلت كحد أقصى إلى 3% من الضوء الساقط. يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص (α) وذلك باستخدام علاقة Beer-lambert الذي يعطى كالاتي [3]:

(1.III)

$$T\% = \exp(-\alpha \cdot d)$$

وفي حالة أخذنا $T(\%)$ هذا يعني أن معامل الامتصاص يكتب من الشكل:

$$(2.III) \quad \alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T\%}\right)$$

هذا يعني أنه بمعرفة سمك العينات d يمكن تحديد معامل الامتصاص عند كل قيمة نفاذية [4]. يعد اللون الأصفر للعينات هو انتقالها نحو الأشعة فوق البنفسجية حوالي 400nm ويرجع ذلك إلى فجوة النطاق الإلكترونية المنخفضة لزوج الحر Sb^{3+} [5].

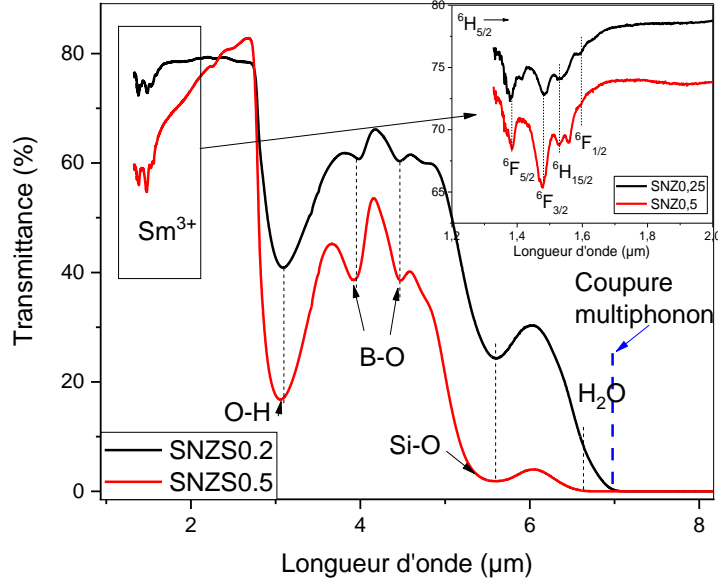
الشكل (3.III) لطيف الامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للعينتين يحتوي على ثلاثة انتقالات الكترونية مميزة لكل موجة و هي ناتجة من تطعيم الزجاج ب أكسيد السماريوم Sm^{3+} عند $1076,943,389\text{nm}$ التي تقابل الانتقالات ${}^6\text{H}_{5/2} \leftarrow {}^6\text{L}_{15/2}$ ، ${}^6\text{F}_{11/2}$ ، ${}^6\text{F}_{9/2}$ و هي موضحة في الجدول (3.III)

الجدول (3.III): الانتقالات والطول الموجي لطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للعيينة

SNZSO.2%

الانتقالات	طول الموجة $\lambda(\text{nm})$
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{9/2}$	1076
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$	943
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{15/2}$	389

III.2.2.2-مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء:



الشكل (4. III): طيف الأشعة ما تحت الحمراء

في الزجاج القائم على أكسيد الأنتيموان يعود حد إرسال الأشعة تحت الحمراء المسمى بقطع multi phonon إلى اهتزازات الروابط الكيميائية أو التوافقيات الخاصة بها، أي أن هذه الطاقة مضاعفات طاقات الاهتزازات الأساسية للروابط. تم القياس في جهاز الأشعة تحت الحمراء في المجال (2μm-8μm) فنتحصل على الأطياف المرسومة في الشكل (4. III).

حدود شفافية هذا الزجاج بين 6.5μm إلى 7μm وهي ميزة زجاج الأنتيموان، بحيث شفافية العينة SNZSO.2% أقل من شفافية العينة SNZSO.5% وهذا راجع إلى تركيز Si-O الكبير في العينة الأولى. تكون نطاقات الامتصاص الموجودة في نافذة إرسال زجاج الأنتيموان بسبب الشوائب الموجودة في العناصر المكونة له منذ بداية تحضيره حيث كل شائبة تمتص طول موجي معين، لهذا النظام الزجاجي ثلاثة عصابات امتصاص رئيسية الأولى تظهر عند 3.2μm وهي خاصة باهتزاز الهيدروكسيل H-O تعود إلى وجود الماء أو الرطوبة في المواد الكيميائية المستعملة، تتمثل العصابة الثانية في اهتزاز B-O عند 4μm و 4.5μm والعصابة الثالثة عند 5.5μm ترجع إلى اهتزاز Si-O لأنه تم تصنيع الزجاج في بوتقة البورو-سيليكات [9].

الامتصاص عند أطوال الموجات أقل من 2μm راجع إلى امتصاص الانتقالات الإلكترونية ل Sm³⁺ من 1595 nm. 1536. 1478 و 1385 nm إلى المستويات 6H_{5/2}, 4F_{5/2}, 4F_{3/2}, 4H_{15/2} و 4F_{1/2} المتواجدة عند أطوال الموجات 1595 nm. 1536. 1478 و 1385 nm. على التوالي. قيم الانتقالات Sm³⁺ في الزجاج المدروس توافق تماما ما وجدناه في بعض المراجع العلمية [6].

امتصاصية الضوء للأشعة تحت الحمراء للعينتين المدروستين محصورة في المجال (0.14%-0.43%) وهذا بسبب قرينة الانكسار لزجاج الأنتمومان التي تصل إلى 2.

الجدول (4. III): الانتقالات والطول الموجي لطيف الأشعة تحت الحمراء للعينة SNZS0.2%

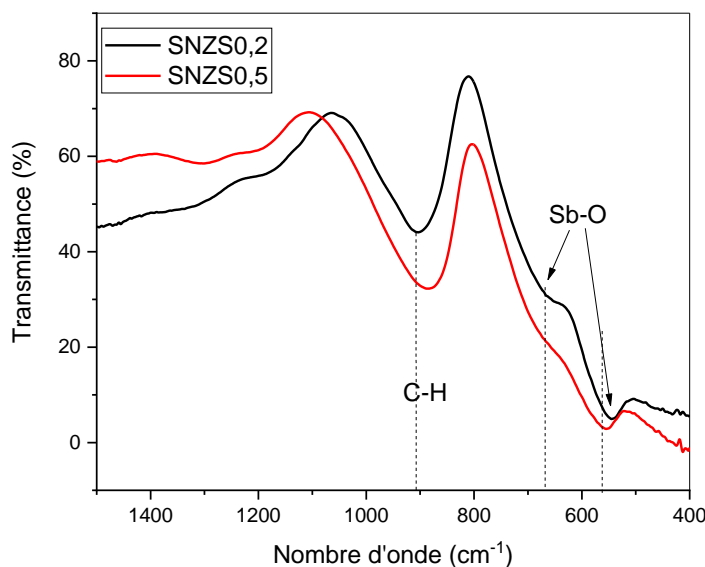
الانتقالات الالكترونية	طول الموجة (nm) [6]
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}$	1385
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$	1478
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$	1536
${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$	1595

III.2.3- الخصائص البنيوية:

III.2.3.1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

لمعرفة بنية المادة المراد دراستها نستخدم تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء دون التأثير على خصائص المادة، في درجة حرارة الغرفة تم إجراء القياسات باستخدام جهاز Perkin Elmer FT-IR spectromètre بين (2.5-25µm) في مجال الأشعة تحت الحمراء المتوسطة والقريبة على عينات بسمك 1.08م و 1.43م، يوضح الشكل (4. III) و(5. III) طيف الامتصاصية للعينات SNZS0.2% و SNZS0.5%.

• طيف ATR-FTIR:



الشكل (5. III): طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للعينات

يمثل الشكل الموضح (5.III) دراسة لبنية زجاج أكسيد الأنثيموان المحضر في المجال 400cm^{-1} - 1500cm^{-1} المسمى بالبصمة الرقمية التي تحتوي على اهتزاز Sb-O. من طيف زجاج أكسيد الأنثيموان المحضر نلاحظ عصابيتين لامتناهات: العصابة الأولى 552cm^{-1} بالنسبة للعينة SNZS0.5 و 665cm^{-1} للعينة SNZS0.2 بحيث تتقارب هذه القيم بالقيم النظرية لعصابات Sb_2O_3 النقي وتوافق ν_2 (قص متناظر) لاهتزاز Sb-O-Sb وبالتالي يشبه الهيكل الزجاجي القائم على أكسيد الأنثيموان شكل Sb_2O_3 valentinite مع عدد الجوار 3 [7][8]. العصابة الثانية 905cm^{-1} بالنسبة للعينة SNZS0.2 و 883cm^{-1} للعينة SNZS0.5 وهي ذروة صغيرة ترجع إلى اهتزاز Si-O في رباعي السطوح SiO_4 والتي توافق δ_1 (تمدد مباشر) [7].

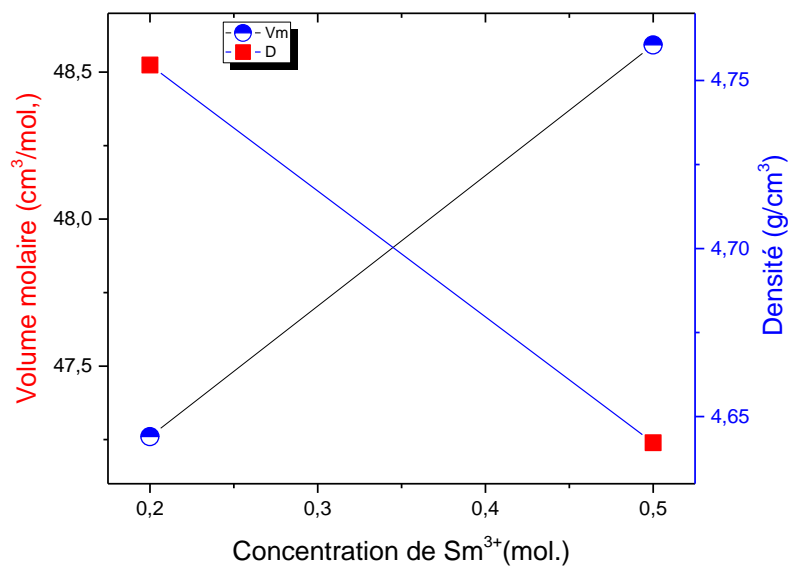
4.2.III- الخصائص الفيزيائية :

1.4.2.III- قياس الكثافة :

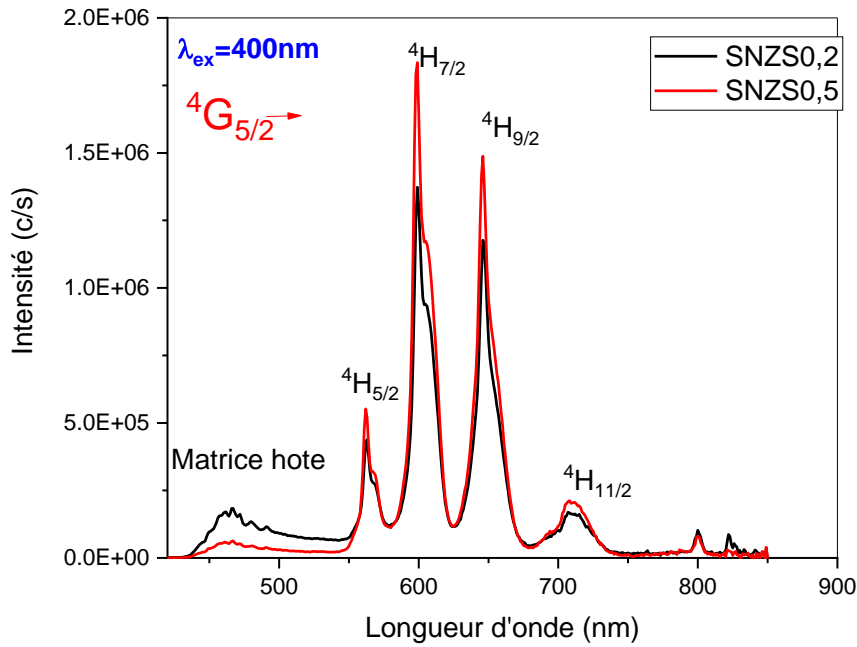
يمثل الجدول التالي كثافة العينات المحضرة

الجدول (5.III): يمثل كثافة الزجاج ذو النظام المحضر .

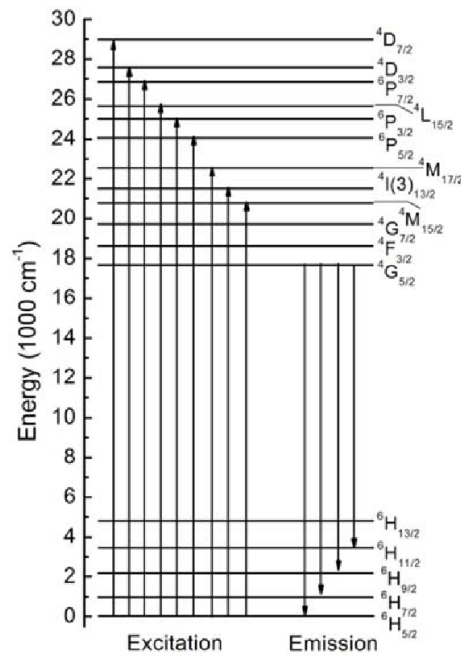
العينات	الحجم المولي V_m (cm^3/mol)	الكثافة d (Cm^3/g)
SNZ0.2	47.26	4.75
SNZ0.5	48.59	4.64



الشكل (6.III): منحنى تغير كثافة الزجاج و الحجم المولي بدلالة نسبة Sm_2O_3



الشكل (8. III): طيف الانبعاث للعينات المدروسة SNZS0.2 و SNZS0.5 (down conversion)



الشكل (9. III): مستويات الطاقة للانبعاث والإثارة لأيون Sm^{+3}

✓ حسب الشكل (7. III) فإن أشد إثارة (2.10^6 c/s) تم الحصول عليها عند طول الموجة $\lambda_{ext}=404\text{nm}$ الذي يوافق الانتقال ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ وهذا عند تثبيت لاقط الانبعاث عند طول الموجة $\lambda_{ems}=600\text{nm}$ في المجال $[320-580\text{nm}]$ ، حيث لاحظنا وجود 8 انتقالات للأيون Sm^{+3} انطلاقاً من هذا الطيف يمكننا تحديد الانتقالات الإلكترونية لكل طول موجة موضحة في الجدول (5. III) [6].

الجدول (6. III): انتقالات و أطوال الموجة لأطياف إثارة عند $\lambda_{ems}=600\text{nm}$

الانتقالات	طول الموجة $\lambda(\text{nm})$ [6]
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$	361
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$	376
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	404
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{p}_{5/2}$	417
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$	439
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	462
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	475
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$	563

✓ عند الإثارة $\lambda_{ext}=400\text{nm}$ تمكنا من الحصول على طيف الإنبعاث الموضح في الشكل (8. III) حيث يمكننا تمييز أربع انتقالات الكترونية لأيون Sm^{+3} عند أطوال الموجات التالية: 562، 598، 645، 713 بحيث أعلى انبعاث يكون عند $\lambda_{ems}=598\text{nm}$ ، الانتقالات موضحة في الجدول (6. III).

الجدول (7. III): الانتقالات الإلكترونية و أطوال الموجة لأطياف الانبعاث عند $\lambda_{ext}=400\text{ nm}$

الانتقالات	$\lambda(\text{nm})$ [6]
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	562
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	598
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	645
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	713

✓ من خلال تسجيلات طيف الانبعاث للعينات SNZS0.2 و SNZS0.5 نلاحظ:

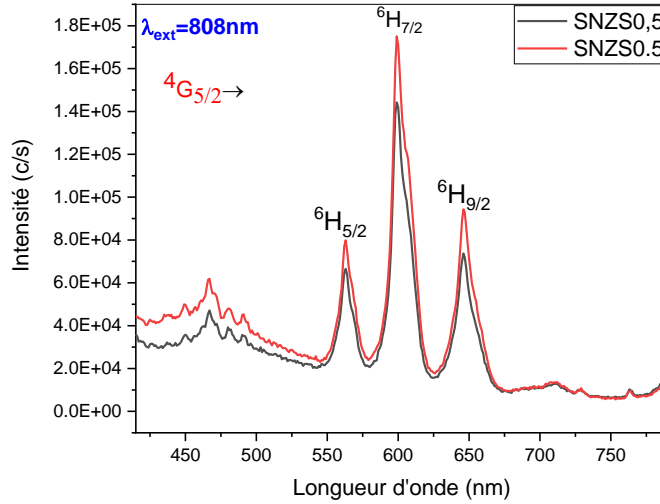
كشفت هذه الأطياف على أربع نطاقات انبعاث عند 562، 598، 645، 713 من المستوي المثار $G_{5/2}^4$ إلى $H_{5/2}^6$ ، $H_{7/2}^6$ ، $H_{9/2}^6$ ، $H_{11/2}^6$ المستويات أقل إثارة لأيون Sm^{+3} بسبب انتقالات ستوكس وهي عملية ومضان طبيعية (down conversion) عند $\lambda_{ex}=400nm$ ، بحيث عند $\lambda_{ems}=598nm$ هي الانبعاث الأكثر كثافة، بالإضافة إلى ذلك هذه الانتقالات تنتمي إلى مجال أطوال الموجات [420-850].

تحتوي الانتقالات $G_{5/2}^4 \rightarrow H_{5/2}^6$ (562nm) و $G_{5/2}^4 \rightarrow H_{7/2}^6$ (598nm) على ثنائي القطب الكهربائي والمغناطيسي تمتثل إلى قواعد الاختيار $\Delta J=0, \pm 1$ ، في حين أن التحولات الأخرى للانبعاثات $G_{5/2}^4 \rightarrow H_{9/2}^6$ ، $H_{11/2}^6$ ، $H_{9/2}^4$ عبارة عن تحولات ثنائية القطب كهربائية بحتة [12][13].

لوحظ أن شدة الانبعاث تزداد حتى 0.5% من تركيز أيون Sm^{+3} .

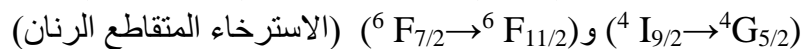
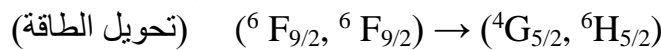
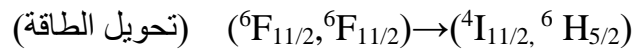
• من خلال القياسات في المجال [415-790nm] لطيف الانبعاث عند تثبيت اللاقط عند 808، 923،

$\lambda_{ext}=1004nm$ ، حيث حصلنا على أحسن طيف انبعاث عند $\lambda_{ext}=808nm$



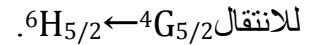
الشكل (10. III): طيف الانبعاث للعينات SNZS0.2 و SNZS0.5 (Up conversion)

من الشكل (10. III) طيف الانبعاث بإثارة أيونات Sm^{+3} ب $\lambda_{ext}=808nm$ في المجال [415-780nm] وهذا مايسمى بالتحويل الأعلى (up conversion) وهي عملية امتصاص اثنين من الفوتونات بواسطة أيون واحد ولقد تم وصف هذا الانتقال بواسطة Auzel [14] بحيث يمكن تفسير هذا التحويل مع الأخذ بالاعتبار العمليات التي تحدث بين مستويات الطاقة المختلفة لمأ المستوي الغير مستقر $G_{5/2}^4$ [15]:



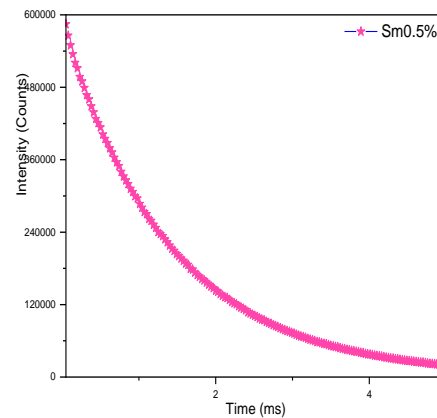
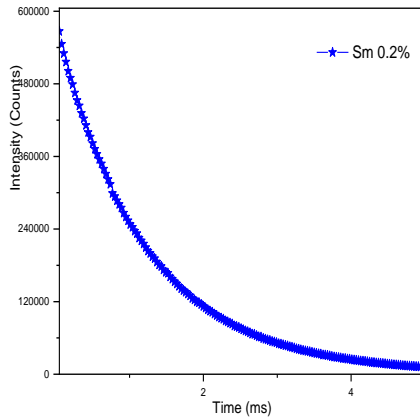
III.1.5.2-قياس مدة العمر:

يوضح الشكل منحنى مدة العمر زجاج أكسيد الأنتيموان المطعم ب0.5% من السماريوم المطابق

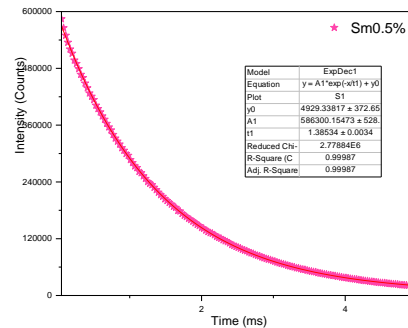
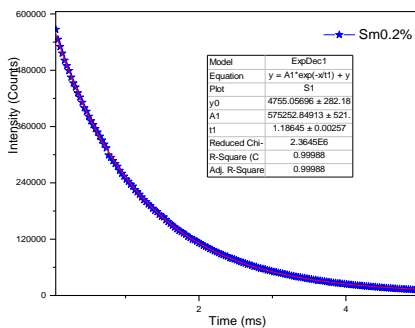


منحنى مدة العمر لايونات السماريوم Sm^{+3} ، مزودة بمعادلة أسية واحدة وهي كالآتي:

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



الشكل (III.11): يمثل مدة العمر للعينات المدروسة



الشكل (III.12): يمثل طريقة حساب التقريب الآسي

بعد حساب التقريب الآسي لمنحنيات مدة العمر تم وضع جدول يوضح فيه مدة العمر و دقة القياس و نسبة الخطأ لكل عينة مدروسة.

الجدول (8.III): يمثل قيم العمر و دقة القياس و نسبة الخطأ للعينات المدروسة

التركيبية	مدة العمر τ (ms)	دقة القياس R	نسبة الخطأ
SNZS0.5	1.38534	0.99987	0.0034
SNZS0.2	1.18645	0.99988	0.00225

تعتبر مدة العمر لحالة الطاقة المثارة واحدة من المعلومات الرئيسية في تطبيقات وقتنا الحالي، حيث قيست مدة العمر للعينات المدروسة ذات المنحنيات بطبيعة الآسية موضحة في الشكل (12.III) عند طول موجة 600nm و تحت الإثارة عند 400nm. نلاحظ أن المدة العمر بالنسبة للعيينة SNZS المطعمة ب 0.5% أكبر مقارنة بالعيينة SNZS المطعمة ب 0.2%، لكن تبقى دقة القياس التقريب الآسي جد عالية أكبر من 0.999.

مراجع الفصل الثالث

- [1] P. Boolchand & M. F.Thorpe, "Glass forming tendency, percolation of rigidity and one fold –coordination atoms in covalent networks", Phs. Rev. B., 50, 103-166, (1994).
- [2] M.Hamzaoui,"Verres d'oxydes lourds a base de Sb₂O₃ exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique", Thèse doctorat, Université Biskra ,(2013).
- [3] R. Jurgen, Meyer-Arendt," Introduction to Classical and Modern Optics ", Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [4] D. Mencaraglia," Influence de l'hydrogène sur les propriétés de transport électronique, la densité et la cinétique des états profonds dans le silicium amorphe élaboré par pulvérisation cathodique ", Institut de recherche et développement sur l'énergie photovoltaïque, Thèse de doctorat d'état, paris VI , (1987).
- [5] M. Baazouzi, Thèse de doctorat, Université Biskra, (2014).
- [6] N.Jaidass,C.KrishnaMoorthi,M.MohanBabu,M.ReddiBabu,"Spectroscopic Properties of Sm³⁺ Doped Lithium Zinc Borosilicate Glasses", School of Advanced Sciences, V I T University, Vellore - 632 014, India.
- [7] K.Terashim, T .Hashimoto, etal, "Structure and Nonlinear optical Properties of Sb₂O₃- B₂O₃ Binary Glasses ", Journal of the Ceramic Society of Japan, 104, 1008-1014, (1996).
- [8] Nalin. M, Messaddeq. Y, Ribeiro. S. J. L, Poulain. M,Briois. V, Brunlkaus. G, Rosenhahn. C, Mosel. B. D. and Eckert.H, (2004) "Structural organization and thermal properties of the Sb₂O₃–SbPO₄ glass system."Journal of Materials Chemistry 14, 3398-3405.
- [9] K .Ouannes, Thèse de doctorat, Université Biskra, (2015).
- [10] M. B. Volf, « Mathematical Approach to glass », Glass Science and Technology 9, (1988) Ed Elsevier, Amsterdam.
- [11] H. Hasegawa, M. Stone and M. Imaoka, Phys. Chem. Glasses, 19 (1978) 28.
- [12] N. Srisittipokakuna, J. Kaewkhao, Proceedings of the 4th II AE International Conference on Industrial Application Engineering 2016 .DOI:2.ia-engineers.org/iciae2016/.
- [13] K. Devlin, B. O' Kelly, Z.R. Tang, C.Mc. Donagh, J.F.Mc. Gilp, Journal of Non-Crystalline Solids 135(1991)8-14.DOI:10.1016/0022-3093 (91) 90436 - A.
- [14] F. Auzel, Proc. IEEE 61 (1973), p. 758.
- [15] Som, Tand Karmakar, B. (2008). "Infrared-to-red up conversion luminescence in samarium-doped antimony glasses." Journal of Luminescence128, 1989–1996.

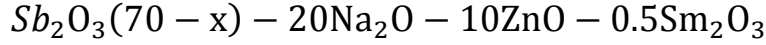
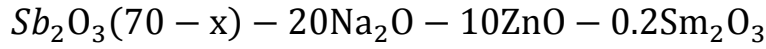
الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

هذه المذكرة مخصصة لدراسة النظام الثلاثي القائم على أكسيد الأنتيموان، والذي جذب انتباه الباحثين بسبب خصائصه المميزة كمعامل انكسار حوالي 2 وشفافيته في الأشعة تحت الحمراء التي تصل إلى $8\mu\text{m}$ ، ولتحسين خصائصه البصرية يطعم بالسمايوم Sm^{3+} الذي ينتمي إلى مجموعة الأتربة النادرة. تم تحضير العينات ذات النظام الثلاثي $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - 10\text{ZnO}$ و المطعمة ب 0.2 و 0.5 Sm^{3+} (mol%) بحيث يمكننا تحديد خصائصهم في مرحلة أولية بما في ذلك درجات الحرارة المميزة مثل درجة الانتقال الزجاجي T_g بواسطة المسعر الحراري التفاضلي DSC، ولقد لوحظ غياب درجة الحرارة التبلور T_x وهذا يشير أن هذا الزجاج شديد المقاومة. كشفت دراسة الخصائص البصرية أن هذه العينات لها أقصى امتصاص حوالي 3% ويرجع ذلك أساسا إلى ارتفاع معامل الانكسار الذي يتسبب في خسائر كبيرة عن طريق الانعكاس، اللون الأصفر للعينات هو انتقالها نحو الأشعة فوق البنفسجية حوالي 400nm ويرجع ذلك إلى فجوة النطاق الالكترونية المنخفضة للزوج الحر (III) Sb . الدراسة الطيفية لأيون السمايوم Sm^{3+} في زجاج $70\text{Sb}_2\text{O}_3 - 20\text{Na}_2\text{O} - 10\text{ZnO}$ أظهرت أنه يمكننا التحصل على أعلى شدة للانبعاث (سواء عند التحويل السفلي (Down conversion) أو التحويل العلوي (up conversion) عند $\lambda_{\text{ems}} = 600\text{nm}$ ، ويتمتع هذا الزجاج بمدة حياة جيدة للانتقال المثار عند 600nm. من النتائج المتحصل عليها يمكن من تطبيق هذا الزجاج المستقر حراريا في أجهزة LED والليزر المرئي.

المخلص

هذه المذكرة مخصصة لدراسة زجاجيات الجديدة القائمة على أكسيد الأنتيموان المطعم بأيون السماريوم (Sm^{+3}) للخصائص الضوئية والتضخيم الضوئي وفقا للتراكيب الموالية:



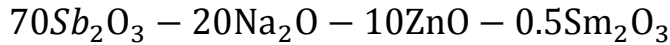
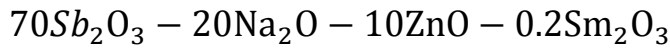
تمت دراسة خصائص هذا الزجاج الحرارية بتقنية المسعر التفاضلي الماسح (DSC) لقياس درجات الحرارة المميزة والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الفيزيائية (قياس الكثافة)، البنيوية (مطيافية الأشعة تحت الحمراء).

تم دراسة انبعاث هذا الليزر عن طريق قياس أطياف الانبعاث والإثارة وقياس طول العمر للتحويل السفلي والتحويل العلوي.

الكلمات المفتاحية: زجاج أكسيد الأنتيموان، الأتربة النادرة، ساماريوم، الليزر، التضخيم الضوئي

Abstract

This memory is devoted to study of new antimony glasses doped samarium (Sm^{+3}) ion for optical properties, according to the following compositions:



The properties of this glass are studied by scanning differential calorimetry technique to measure characteristic temperature and analysis of ultraviolet and visible rays, physical (density), structural (infrared spectroscopy).

The emission of this laser was studied by measuring the emission and excitation spectra and measurement of the down conversion and up conversion.

Key words: antimony oxide glass, rare earth, samarium, laser, optical amplification.