الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر_ الوادي
كلية العلوم الدقيقة _قسم الفيزياء

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:
المجال: علوم المادة
التخصص: فيزياء إشعاع وطاقة

مذكرة تخرج مقدمة لنيل:

شهادة الماستر

العنوان:

دراسة الخصائص الفيزيائية والبنيوية والبصرية للزجاج الفوسفاتي المطعم بـالسماريوم والمنغنيز

من إعداد الطالبتين:

سناء غربي

زواري احمد ناديه

نوقشت يوم: 2026/06/06

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

علوش امال	**أستاذ محاضر ب**	**جامعة الوادي**	**رئيسا**
بوراس ليلى	**أستاذ محاضر ب**	**جامعة الوادي**	**مناقشا**
الارقط حنان	**أستاذ محاضر أ**	**جامعة الوادي**	**مشرفا**

الموسم الجامعي 2026/2025

الإهـــــداء

أهدي هذا العمل:

إلى رمز العطاء... والدي العزيز

إلى نور حياتي والدتي الغالية

إلى أحبتي...أخوتي وأخواتي

الى كل الأهل والأصدقاء

سناء

الإهـــــداء

إلى منبع فخري وموطن انتمائي الأول.. والدي الغالي وأمي الحبيبة:

مَن سقيا خطاي من معين الصبر، فكان رضا ودعاء كلٍّ منهما النجم الهادي لطريقي.

إلى سندي الراسخ ودفئي الدائم:

إخوتي وأخواتي، شركاء كل خطوة ومحطة.

إلى رفيق الدرب وشريك العمر:

شكرًا لعظيم صبرك ونبل عطائك.. كنتَ الظهر المعين لي في لحظات التعب.

إلى قرّة عيني ونبض فؤادي:

أبنائي الأحباء (سجى، وعلاء الدين، وأنس).. أنتم البهجة التي تُتوّج هذا النجاح.

وإلى كل مَن وقعت عيناه على هذه الكلمات:

شكرًا لأنك شاركتني لوهلةٍ تفاصيل امتناني، وأتمنى لك دربًا يُكلله التوفيق والنجاح.

إليكم جميعًا، أرفع هذا العمل صكّ حبٍّ وامتنان.. فأنتم الأصل في كل نجاح.

نـاديه

شكر وعرفان

الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات وله الشكر على ما أعطى فهو المعطي والموفق والمسهل لما فيه الخير في الدنيا والآخرة والصلاة والسلام على سيدنا وحبيبنا محمد صل الله عليه وسلم وعلى أله وصحبة ومن اتبع هداه إلى يوم الدين

أقدم شكري إلى:

المشرفة الدكتورة حنان الأرقط، التي تكرمت بالإشراف على هذه المذكرة، وعلى نصائحها وتوجيهاتها القيمة التي قدمتها لنا، كما أحيي روح التواضع والمعاملة الطيبة لديها، لذلك فجزاها الله عنا كل خير

اللجنة الموقرة الذين وافقوا على مناقشة هذه المذكرة

كل من تعلمت منهم طوال مسيرتي التعليمية

سناء/ نادية

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات	الصفحة
الاهداء	II
الاهداء	III
الشكر والعرفان	IV
فهرس المحتويات	V
فهرس الاشكال	IIIV
فهرس الجداول	IX
فهرس الرموز	X
المقدمة العامة	02
قائمة المراجع	04
الفصل الأول: عموميات حول الزجاج والزجاج الفوسفاتي	
I-1– مقدمة	06
I-2-مفاهيم أساسية حول الزجاج	06
I-2-1-لمحة تاريخية على الزجاج	06
I-2-2-تعريف الزجاج	06
I-2-3- تحضير الزجاج	06
I-2-4-ظاهرة الانتقال الزجاجي	08
I-2-5-بنية الزجاج	08
I-2-5-1 بنية الزجاج البسيط	08
I-2-5-2 بنية الزجاج المركب	10
I-2-6-أنواع الزجاج	11
I-2-6-1الزجاج الطبيعي	11
I-2-6-2 الزجاج الصناعي	12
I-2-7- خصائص الزجاج	13
I-2-7-1 الخصائص البصرية	13

I-2-7-2 الخصائص الميكانيكية	14
I-2-7-3 الخصائص الحرارية	15
I-2-7-1 الخصائص الكهربائية	15
I-3- الزجاج الفوسفاتي	15
I-3-1- بنية الزجاج الفوسفاتي	16
I-3-2-الخصائص الزجاج الفوسسفاتي	17
I-3-2-1-الخصائص البصرية	17
I-3-2-2- الخصائص الميكانيكية	18
I-3-2-3-الخصائص كيميائية	18
I.-3-2-4-الخصائص الكهربائية	18
I-3-2-5- الخصائص الحرارية	18
I-4-خلاصة	19
I-5-قائمة المراجع	20
الفصل الثاني: طرق تقنيات التوصيف المستخدمة	
II-1- مقدمة	24
II-2- تقنيات التوصيف المستخدمة	24
II-2-1 الخصائص البنيوية	24
II-2-1-1 حيود الأشعة السينية	24
II-2-1-2 مبدأ عمل جهاز حيود الأشعة السينية	25
II-2-1-3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء	26
II-2-1-4-مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء	27
II-2-1-5 مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراءFTIR	27
II-2-2الخصائص البصرية	29
II-2-2-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية	29
II-2-2-2-سلوك الامتصاص البصري في المواد غير متبلورة	30
II-2-2-3-تحديد الخصائص البصرية للزجاج	31

II-2-2-3-1-فجوة الطاقة	32
II-2-2-3-2- طاقة أورباخ	33
II-4- الخلاصة	34
II-5- قائمة المراجع	35
الفصل الثالث: طريقة تحضير الزجاج وتحليل النتائج	
III -1- مقدمة	37
III-2- تحضير الزجاج	37
III-2- 1- اختيار وتركيب المصفوفة الزجاجية الفوسفاتية	37
III-2- 2- طريقة تحضير زجاج الفوسفات	38
III-2- 3- تسمية العينات المحضّرة	39
III-3- دراسة الخصائص للعينات المحضرة	39
III- 3-1- الخصائص الفيزيائية	39
III- 3-1-1- الكتلة الحجمية والحجم المولي	39
III- 3-2- الخصائص البنيوية	41
III- 3-2-1- حيود الأشعة السينية(XRD)	41
III- 3-2-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء	42
III- 3-3- الخصائص البصرية	44
III- 3-3-1- أطياف الامتصاص	44
III- 3-3-2- تحديد فجوة الطاقة	46
III- 3-3-3- تحديد طاقة اورباخ	47
III-4-الخلاصة	49
III-5-قائمة المراجع	50
الخــاتــمة العامة	55
الملخص	

فهرس الاشكال

قائمة الأشكال		
رقم الشكل	العنوان	الصفحة
(1 - I)	تغير الحجم كدالة لدرجة الحرارة أثناء تكوين الزجاج	07
(2 - I)	مجال استقرار متعددات أوجه التناسق ذات عدد التناسق (N.C.) تبعًا لقيمة النسبة rc/raبين نصف قطر الكاتيون ونصف قطر الأنيون	09
(3 - I)	التمثيل ثنائي الأبعاد: (a) بنية السيليكا البلورية و (b) زجاج السيليكات.	10
(4 - I)	تأثير الأكسيد المعدل Na2O على سلسلة Si-O-Si (أ) رباعي السطوح السيليكون غير الملامس، (ب) تكوين الأكسجين غير الجسور نيف Zachariasen لبعض الاكاسيد	11
(5 - I)	هيكل أكسيدP_2O_5	16
(6 - I)	تمثيل تخطيطي لمجموعات الفوسفات وتسميتها	17
(1-II)	رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية	25
(2-II)	صورة لجهاز حيود الأشعة السينية (diffractomètre)	26
(3-II)	مجالات الأشعة تحت الحمراء	27
(4 -II)	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	27
(5 -II)	مخطط مبدأ عمل جهاز المطياف بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه	28
(6 - II)	جهاز الاشعة تحت الحمراء	28
(7 - II)	مخطط مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية	30
(8- II)	تمثيل تخطيطي للبنية الإلكترونية لمركب غير متبلور	31
(9-II)	تمثيل تخطيطي لعملية اللمعان بين النطاقات في (a) المواد غير المتبلورة ذات الانتقالات المباشرة المسموح بها و(b) ذات الانتقالات غير المباشرة المسموح بها	32
(1-III)	تحضير الزجاج الفوسفاتي.	38
(2-III)	البرنامج الحراري المعتمد لتحضير زجاج الفوسفات	39
(3-III)	يمثل تغير الحجم المولي وكثافة الحجمية بدلالةMn	41
(4-III)	مخططات الاشعة السينية للزجاج المطعم بـSm^{3+}/**Mn**NPs	42
(5-III)	أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات المختلفة المطعم بـSm^{3+}/**Mn**NPs	43
(6-III)	أطياف الامتصاص للزجاجات المطعّمة بـSm^{3+}/MnNPsفي حالة X=0.5mol%وX=1.5 في مجالي الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–VISوالأشعة تحت الحمراء القريبة.(NIR)	45
(7-III)	تحديد طاقة الفجوة البصرية للانتقالات المباشرة (E_{opt} dir) وغيرالمباشرة (E_{opt}indir)لزجاج الفوسفات المطعّم بـ.Sm/Mn للعينة 0.5SmMn و 1.5SmMn	46
(8-III)	تغير ln(α)بدلالة طاقة الفوتونhνلتحديد طاقة أورباخ (Eu)لزجاج الفوسفات المطعّم بأيونات الساماريوم (+Sm3)والمنغنيز .(Mn)	47

فهرس الجداول

رقم الجدول	العنوان	الصفحة
(1-I)	تصنيف Zachariasen لبعض الاكاسيد	10
(1-III)	المواد الأولية المستخدمة	38
(2-III)	تسمية عينات الزجاج المُحضَّر	39
(3-III)	قيم الكتلة الحجمية والحجم المولي للعينات الأربعة	40
(4-III)	ترددات نطاقات الامتصاص وإسناد أنماط الاهتزاز في المجال 400–4000 سم$^{-1}$ للزجاج المُحضَّر المشترك التطعيم بـ Sm^{3+}/MnNPs.	43
(5-III)	طاقة الفجوة البصرية للانتقالات المسموح بها المباشرة (E_{opt} dir) وغير المباشرة(E_{opt}ind)في زجاج الفوسفات المطعّم بـSmMn	47
(6-III)	اطاقة أورباخ لزجاج الفوسفات المحضر	48

فهرس الرموز والاختصارات

الرمز	التسمية باللغة العربية
α	معامل الامتصاص
A	الامتصاصية
T	النفاذية
hν	طاقة الفوتون
E_{opt}	الفاصل الطاقي البصري
Eu	طاقة أورباخ
ρ	الكثافة
BO	الأكسجين الرابط
NBO	الأكسجين غير الرابط
Tg	درجة التحول الزجاجي
Tc	درجة التبلور
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
XRD	حيود الأشعة السينية
UV-Vis	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

المقدمة العامة

المقدمة العامة

شهدت المواد الصلبة غير البلورية اهتمامًا متزايدًا خلال العقود الأخيرة، لما تمتلكه من خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة جعلتها تدخل في العديد من التطبيقات العلمية والتكنولوجية الحديثة. ويُعد الزجاج من أهم هذه المواد، إذ يتميز بالشفافية وسهولة التشكيل وإمكانية تعديل تركيبه الكيميائي بما يسمح بالحصول على خصائص جديدة تتناسب مع متطلبات التطبيقات البصرية والإلكترونية المتطورة[1].كما تُصنف الزجاجات إلى عدة عائلات رئيسية، من بينها زجاج الأكاسيد، زجاج الهاليدات، زجاج الكالكوجيني إضافة إلى الزجاج المعدني[2].

يُعتبر زجاج الفوسفات من أكثر الأنظمة الزجاجية التي حظيت باهتمام واسع في السنوات الأخيرة، وذلك بسبب سهولة تحضيره وانخفاض درجة انصهاره مقارنة بزجاجات السيليكات، فضلًا عن شفافيته العالية في مجال الأشعة فوق البنفسجية وانخفاض طاقة الفونونات فيه، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات الضوئية والليزرية المختلفة[3] غير أن هذا النوع من الزجاج يعاني من بعض النقائص، أهمها ضعف المتانة الكيميائية والاستقرار البنيوي[4]، الأمر الذي دفع الباحثين إلى محاولة تحسين خصائصه من خلال إضافة الأكاسيد المعدلة أو تطعيمه بالأيونات الأرضية النادرة والجسيمات النانوية المعدنية.وفي هذا الإطار، برزت الجسيمات النانوية المعدنية كمواد فعالة في تحسين الخصائص البنيوية والبصرية للزجاجات، لما تمنحه من تغيرات في البنية الإلكترونية وخصائص الامتصاص والانتقال الضوئي[5]. ومن بين هذه الجسيمات، تحظى جسيمات المنغنيز النانوية (MnNPs) باهتمام متزايد نظرًا لما تمتلكه من خصائص فيزيائية وبصرية تؤهلها للدخول في التطبيقات الفوتونية والبصرية الحديثة [6]

ورغم تعدد الدراسات المتعلقة بزجاجات الفوسفات المطعمة بالأيونات أو الجسيمات النانوية، إلا أن تأثير جسيمات المنغنيز النانوية على الخصائص البنيوية والاهتزازية والبصرية لهذا النوع من الزجاج ما يزال بحاجة إلى دراسة أعمق، خاصة فيما يتعلق بالتغيرات التي تحدث في الشبكة الزجاجية وعلاقتها بالخصائص البصرية المختلفة. ومن هنا تتمحور إشكالية هذه الدراسة حول مدى تأثير تغيير تركيز جسيمات المنغنيز النانوية على الخصائص البنيوية والاهتزازية والبصرية لزجاج الفوسفات المعتمد على النظام.$ZnO–Mn_2O_3–Na_2O–P_2O_5$

وانطلاقًا من ذلك، تفترض هذه الدراسة أن زيادة تركيز جسيمات المنغنيز النانوية تؤدي إلى حدوث تغيرات في البنية الزجاجية تتمثل في تعديل الروابط والاهتزازات الداخلية للشبكة، وهو ما ينعكس على الخصائص البصرية مثل حافة الامتصاص والطاقة البصرية وفجوة الطاقة.

تكمن أهمية هذا العمل في المساهمة في تطوير زجاجات فوسفاتية ذات خصائص بنيوية وبصرية محسنة يمكن استغلالها في التطبيقات الضوئية والفوتونية، كالألياف البصرية والمضخمات الضوئية وأجهزة الليزر، إضافة إلى تعميق فهم العلاقة بين البنية المجهرية للزجاج وخصائصه البصرية عند التطعيم بالجسيمات النانوية المعدنية.

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير زجاجات فوسفاتية مشوبة بجسيمات المنغنيز النانوية بتراكيز مختلفة، ودراسة خصائصها البنيوية باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية(DRX) ، وتحليل الروابط والاهتزازات الداخلية بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR) ، فضلًا عن دراسة خصائصها البصرية باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية(UV-Visible) ، مع تحديد تأثير التطعيم بـMnNPsعلى فجوة الطاقة وطاقة أورباخ للعينات المحضرة.

اعتمدت الدراسة على المنهج التجريبي والتحليلي، حيث تم تحضير العينات الزجاجية ودراسة تأثير اختلاف تراكيز جسيمات المنغنيز النانوية على خصائصها البنيوية والبصرية باستخدام عدة تقنيات تحليلية، كما تم الاعتماد على برنامج Origin في معالجة النتائج ورسم المنحنيات وتحليل البيانات المتحصل عليها.

تناولت العديد من الدراسات السابقة تأثير التطعيم بالأيونات الأرضية النادرة والجسيمات النانوية المعدنية على الخصائص البنيوية والبصرية لزجاجات الفوسفات. ففي دراسة Saddam Hussain وآخرون (2017) الموسومة بـ *Optical Investigation of Sm^{3+} Doped in Phosphate Glass*، تم التركيز على دراسة الخصائص البصرية لزجاج الفوسفات المطعّم بأيونات الساماريوم، حيث أظهرت أطياف الامتصاص عدة قمم مرتبطة بانتقالات إلكترونية من الحالة الأرضية إلى مستويات مثارة مختلفة، كما تم حساب فجوات الطاقة المباشرة وغير المباشرة وطاقة أورباخ، وقد بينت النتائج أن تطعيم زجاج الفوسفات بأيوناتSm^{3+} يؤدي إلى تحسين الخصائص البصرية وجعله مناسبًا لتطبيقات الفوتونيات مثل الليزرات والمكبرات البصرية وأجهزة الاستشعار. كما تُعد دراسة H.Largot (2020) بعنوان *Étude spectroscopique de verres de phosphates dopés Sm^{3+} et Ag NPs*من الدراسات المهمة التي تناولت الخصائص البنيوية والبصرية للزجاج الفوسفاتي المطعّم بأيونات الساماريوم وجسيمات الفضة النانوية، حيث أظهرت النتائج أن إدماج هذه العناصر يسهم في تحسين الخصائص الطيفية للزجاج، مما يعزز إمكانية استخدامه في التطبيقات البصرية والليزرية المتقدمة. ورغم أهمية هذه الدراسات، إلا أن الأبحاث المتعلقة بتأثير جسيمات المنغنيز النانوية على زجاجات الفوسفات لا تزال محدودة، وهو ما تسعى هذه الدراسة إلى معالجتها.

تم تقسيم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول، خُصص الفصل الأول منها للدراسة النظرية حول الزجاج وأنواعه وخصائصه، مع التطرق إلى زجاجات الفوسفات وخصائصها الفيزيائية والبصرية، بينما تناول الفصل الثاني طرق التحضير والتقنيات التجريبية المستعملة في هذا العمل، والمتمثلة في حيود الأشعة السينية(DRX) ، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR) ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية(UV-Visible) ، في حين خُصص الفصل الثالث لعرض النتائج التجريبية ومناقشتها وتفسير الخصائص البنيوية والبصرية للزجاجات الفوسفاتية المشوبة بجسيمات المنغنيز النانوية.(MnNPs).

قائمة المراجع

[1] A. Er-Rafai, *Synthèse et étude des relations structure-propriétés thermiques, chimiques et de conduction électrique de nouveaux matériaux vitreux de phosphates d'oxyde de molybdène : cas des systèmes $Li_2O–K_2O–MoO_3–P_2O_5$ et $Fe_2O_3–K_2O–MoO_3–P_2O_5$*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences, Centre d'Études Doctorales Sciences et Technologies, Maroc, 2024.

[2] H. Guezzoun, *Étude physico-chimique et spectroscopique de l'ion cobalt dans les verres $Sb_2O_3–Li_2O–WO_3$*, Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, Faculté des Sciences et Technologie et des Sciences de la Matière, Algérie, 2012.

[3] S. Hussain *et al*., "Optical Investigation of Sm^{3+} Doped Phosphate Glass," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 43, no. 6, pp. 538–547, 2017.

[4] E. A. Abou Neel and J. C. Knowles, "Biocompatibility and Other Properties of Phosphate-Based Glasses for Medical Applications," in *Cellular Response to Biomaterials*, Elsevier, 2009, pp. 156–182.

[5] S. Melle Amrouch, *Élaboration, synthèse et caractérisation des verres de phosphates et de tellures dopés aux terres rares Er^{3+} et Eu^{3+} pour l'amplification optique*, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Faculté des Sciences, Département de Physique, Algérie, 2022.

[6] J. A. Jiménez, "Physical, Thermal, and Optical Properties of Mn^{2+} and Nd^{3+} Containing Barium Phosphate Glasses," *ACS Physical Chemistry Au*, vol. 4, no. 4, pp. 363–374, 2024.

الفصل الأول

عموميات حول الزجاج
والزجاج الفوسفاتي

I-الفصل الأول:عموميات حول الزجاج والزجاج الفوسفاتي

I-1- مقدمة

يُعدّ الزجاج من أهم المواد غير البلورية، وقد استُخدم منذ القدم لخصائصه الفريدة. ومع تقدّم البحث العلمي ظهرت أنواع متطورة من الزجاج، تختلف في تركيبها وخصائصها لتلبية متطلبات التطبيقات الحديثة. ومن بين هذه الأنواع يبرز زجاج الفوسفات بفضل خصائصه الفيزيائية والكيميائية المميزة، فضلاً عن قابليته للتعديل والتشكيل مما يجعله مناسبًا للاستخدام في مجالات متنوعة، ولا سيما البصريات.

يهدف هذا الفصل إلى تقديم مفاهيم عامة حول الزجاج والزجاج الفوسفات على وجه التحديد من حيث خصائصه وتصنيفاته.

I-2-مفاهيم أساسية حول الزجاج

I-2-1-لمحة تاريخية على الزجاج

الزجاج الطبيعي في عصور ما قبل التاريخ أول زجاج استخدمه الإنسان، تم صنعه من الطبيعة، حيث تتدفق حمم الريوليت (Rhyolite) من البراكين وتبرد بسرعة مما يعيق تكوين البلورات وبالتالي تكوين الزجاج، يتمتع هذا الزجاج ببنية غير منتظمة، وبالتالي يتم كسره إلى أشكال منحنية ناعمة ذات حواف أدق.

وقد عرفت العديد من الحضارات المبكرة عبر مختلف أنحاء العالم، هذه الخصائص ووظفت الزجاج في صناعة الأدوات والأسلحة[1]. ولقد تعددت الآراء حول اكتشاف مادة الزجاج وموطنها الأصلي فمنهم من نسب صناعة مادة الزجاج للفينيقيين وهذا استنادا إلى ما ذكره (PlineLancien) في مؤلفه التاريخ [2].

يوجد نظريات متباينة عن البلد أو الموطن الأول الذي عرف صناعة الزجاج، والذي ما يزال مشكلة تدور حولها مناقشات الباحثين، وذلك يعتمد على معرفة أقدم محل لصناعته على أقدم قطعة زجاجية، هذا المحل يتأرجح بين ثلاثة بلدان هي العراق ومصر وشام، ويكاد ينحصر عند مصر [3].

I-2-2-تعريف الزجاج

الزجاج هو مادة صلبة لا بلورية تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي [4]. فهو مادة لا عضوية، عديمة اللون أو ملونة شفافة أو معتمة صلبة لكنها سهلة الكسر، تصنع من صهر الرمل مع الصودا أو البوتاس أو كليهما مع مكونات أخرى [5].

I-2-3-تحضير الزجاج

يمكن الحصول على الزجاج بثلاث طرق مختلفة:

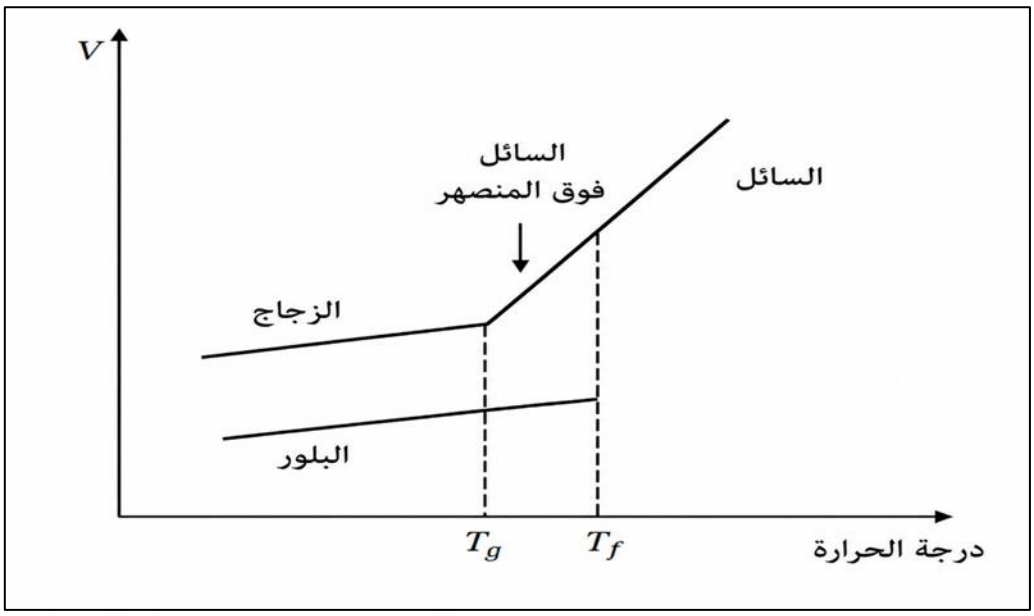
- **من الطور الغازي**: عن طريق تكثيف الغاز (البخار) الذي يعطي الزجاج على شكل طبقات رقيقة تنطبق هذه الطريقة على معادن Si وGe والسبائك المعدنية.
- **من الحالة الصلبة:** بتشوه التركيب البلوري تحت تأثير الإشعاع أو التأثيرات الميكانيكية.
- **من الطور السائل**: هذه التقنية هي الأكثر استخداماً في تصنيع الزجاج؛ يعتمد على صهر المواد الرئيسية حتى يتم الحصول على سائل فائق التبريد، يليه تبريد سريع للغاية (سرعة تبريد سريعة بما فيه الكفاية) لتجنب إعادة التبلور [6].

كل طريقة من طرق تحضير الزجاج سلبياتها الخاصة، فطريقة الطور الغازي تتسم بارتفاع التكلفة ومحدودية الإنتاج، بينما تتطلب طريقة الحالة الصلبة شروطا خاصة وتطبيقا دقيقا، في حين تبقى طريقة الطور السائل الأكثر استعمالا رغم حاجتها إلى طاقة عالية وإلى تحكم صارم في شروط الصهر والتبريد لتفادي العيوب البلورية.

I-2-4-ظاهرة الانتقال الزجاجي

تعتمد الطريقة التقليدية لإنتاج الزجاج على التبريد السريع للسائل لمنع التبلور. ويؤدي الارتفاع المستمر في اللزوجة مع انخفاض درجة الحرارة إلى تجمد السائل تدريجيًا حتى تصلبه النهائي.

ولدراسة هذه العملية، يمكن تتبع تغير أحد المتغيرات الديناميكية الحرارية، مثل الحجم النوعي V كدالة لدرجة الحرارة Tالشكل(1-1).



الشكل (I-1): تغير الحجم كدالة لدرجة الحرارة أثناء تكوين [7].

عند تبريد سائل ذي درجة حرارة مرتفعة، ينخفض حجمه تدريجيًا نتيجة الانكماش الحراري. وعند الوصول إلى درجة التجمد T_f ، قد تحدث ظاهرتان: إما أن يتبلور السائل، وهو ما يؤدي إلى انقطاع في منحنى العلاقة بين الحجم ودرجة الحرارة T-V ، أو أن يدخل في حالة السائل فائق التبريد، حيث يستمر المنحنى امتدادًا لمنحنى السائل. وفي الحالة الثانية، يواصل السائل فائق التبريد انكماشه وفق معامل التمدد الحراري نفسه للسائل الأصلي، ثم يبدأ ميل المنحنى في الانخفاض ابتداءً من درجة حرارة

معينةT_g ، ليقترب تدريجيًا من ميل المادة الصلبة البلورية. ويُعد هذا الانعطاف في منحنى التبريد دلالة على بداية الانتقال إلى الحالة الزجاجية

يُطلق على الانتقال من الحالة السائلة فائقة التبريد إلى الحالة الزجاجية، وعلى درجة الحرارة الموافقة له T_g ، اسم درجة حرارة التحول الزجاجي. في كل مرحلة من مراحل التبريد، يصل السائل إلى بلوغ حالة من التوازن الداخلي وفقًا لتغيرات درجة الحرارة. ومع ذلك، مع انخفاض درجة الحرارة، تزداد لزوجة السائل تدريجيا حتى تصل إلى قيمة معينة عندها لا يعود السائل قادرًا على الحفاظ على حالة التوازن الداخلي. تتوافق هذه القيمة الحرارية مع درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg)، والتي تُحسب عند لزوجة تقارب10^{13}Poise.

تعتمد درجة حرارة التحول الزجاجي على معدل التبريد. ففي حالة التبريد البطيء، تكون درجة حرارة التوازن الداخلي التي يصل إليها السائل فائق التبريد أقل مما هي عليه في حالة التبريد السريع، وبالتالي تكون درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) أقل. [7].

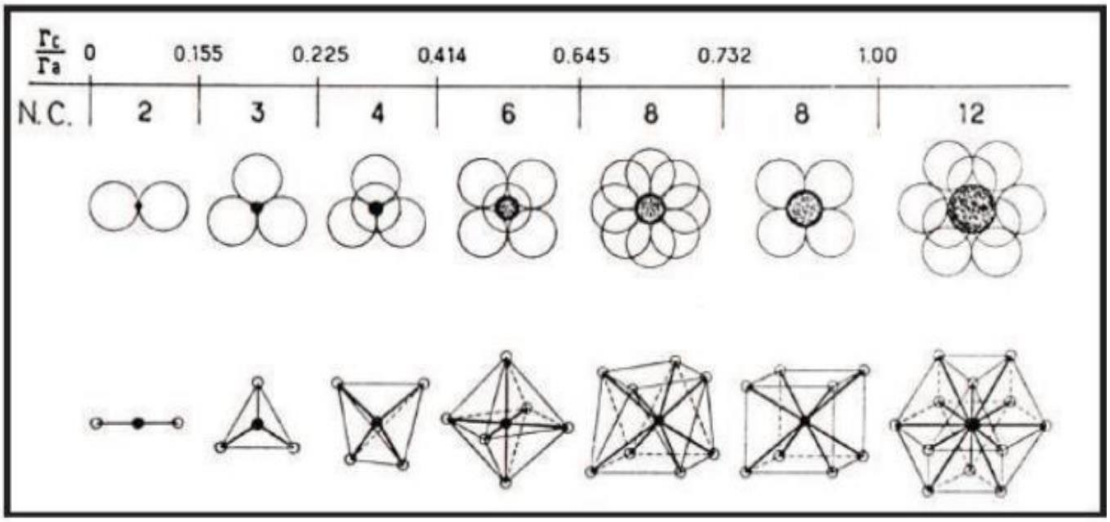
I-2-5-بنية الزجاج

تعتمد بنية الزجاج على طبيعة ونسبة الأكاسيد المكونة لـه، إذ ينقسم باعتبـار بنيتــه إلـى قسمين زجاج بسيط وزجاج مركب [4].

I-2-5-1 بنية الزجاج البسيط

تشكل الجزيئات التي يتكون منها الزجاج متعددات وجوه يعتمد شكلها على التركيب الكيميائي للجزيئات التي يتكون منها. غالبًا ما تعتمد طريقة تشكل هذه الأشكال متعددة السطوح بشكل عام على نسبة أنصاف أقطار الكاتيونات إلى الأنيونات. (عادةً، تحدد الأنيونات الأكبر حجماً مدى تماسك بنية معينة، بينما توضع الكاتيونات في الفراغات الموجودة في تلك البنية).

ثلاثة أنيونات A، نصف قطرها$ra = 1$ ، تشكل (عندما تكون على اتصال) مثلثًا، في منتصفه يمكن لكاتيون C نصف قطره $rc = 0 \cdot 155$أن يجد مكانًا. وبالتالي فإن البنية المكتوبة [CA3] هي عبارة عن شكل ثلاثي الأسطح مع$\frac{rc}{rc} = 0.1555$. إذا كان للكاتيون نصف قطر أكبر، فإن البنية المقابلة لهذا التنسيق تتسع حتى $\frac{rc}{ra} = 0.225$ ، ويتم بناء الإمكانية المستقرة التالية للتنسيق، وهي رباعي السطوح [CA4]. يتم الحفاظ على هذا التنسيق بدوره حتى نسبة نصف القطر $\frac{rc}{ra} = 0.414$: هناك مساحة حول الكاتيون لستة أنيونات عند رؤوس المجسم الثماني [CA6]. من نسبة$\frac{rc}{ra} = 0.732$، يصبح المجسم السداسي (المكعب) مستقرًا [CA8]، وبعد 0.904، يصبح المجسم العشروني [CA12] [8] الشكل (1-2) يوضح ذلك.



الشكل (I-2): مجال استقرار متعددات أوجه التناسق ذات عدد التناسق (N.C.) تبعًا لقيمة النسبة rc/ra بين نصف قطر الكاتيون ونصف قطر الأنيون [8]

➢ نموذج زكريازانZachariasen

في عام 1932 تناول زكرياسن مشكلة BeO. وارتكز تحليله على الاعتبارات التالية:

- يجب أن تكون قوى الترابط بين الذرات والخواص الميكانيكية والكثافة في الزجاج والبلور متشابهة.
- مثل البلورات، يعتمد الهيكل الزجاجي على شبكة ممتدة ثلاثية الأبعاد من الوحدات الهيكلية الصغيرة المرتبطة بشكل عشوائي ببعضها البعض. اقترح زكرياسن أربعة شروط أساسية يجب أن يستوفيها هيكل زجاج أكسيد AxOy [6].

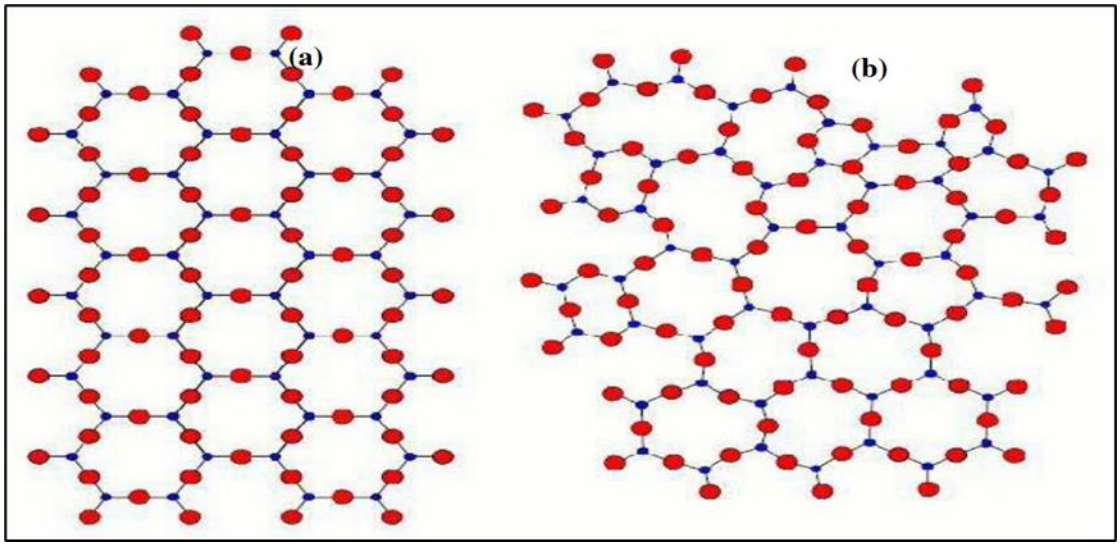
هي كالآتي :

- يكون عدد الجوار الأقرب للكاتيون صغيرا، ثلاثة أو أربعة .
- كل أكسجين لا يمكنه الارتباط بأكثر من كاتيونين.

تشترك متعددات الوجوه برؤوسها فقط، لا بأحرفها ولا بوجوهها .

- كل متعدد وجوه له على الأقل ثلاثة رؤوس مشتركة مع متعددات الوجوه الأخرى

هذه الشروط مستوفاة من اجل الاكاسيد A_2O_5, AO_2, A_2O_3وهـي أكيـدة لتشـكيل زجـاج الاكاسيد التالية:P_2O_5 , GeO_2, B_2O_3, As_2O_3, SiO_2 [4].



الشكل (I-3): التمثيل ثنائي الأبعاد: (a) بنية السيليكا البلورية و (b) زجاج السيليكات [9].

I-2-5-2بنية الزجاج المركب

يتكون الزجاج المركب عادة من أكسيدين فأكثر من الأكاسيدAO,A_2O_5,AO_2,A_2O_3، بنسب متفاوتة ووظائف مختلفة لقد صنف " Zachariasen "الأكاسيد من حيث وظائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاثة أصناف الممثلة في الجدول [4]:

الجدول (I-1): تصنيف Zachariasen لبعض الاكاسيد [5].

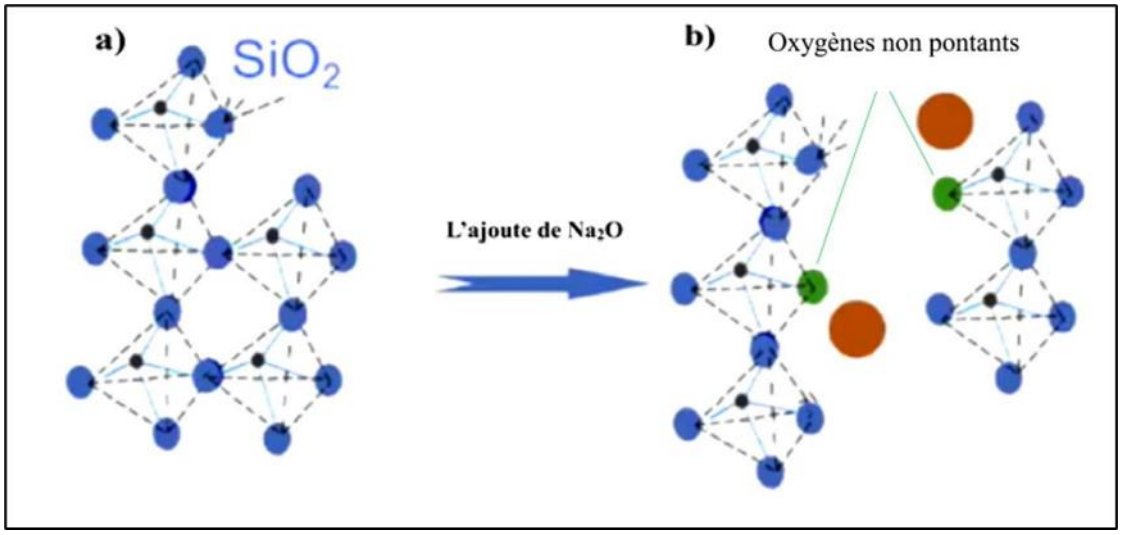
انواع الاكاسيد	الجزيئات	نسبة دخولها
الاكاسيد المشكلة	SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, As_2O_5, As_2O_3, V_2O_5	%94-55
الاكاسيد المغيرة	Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, SrO, BaO	%22-1.5
الاكاسيد الوسطية	Al_2O_3, PbO, ZnO, CdO, TiO_2	%30-2

- **الاكاسيد المشكلة:** وهي تعد الأساس في تكوين البنية القاعدية للشبكة الزجاجية لزجاج يمكن تصنيفها إلى نوعين:
  - **اكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية**: تتشكل من متعددات وجوة مثلثية صيغة جزيئات الكيميائية A_2O_3نجد في هذا الصنف الاكاسيد As_2O_3 , P_2O_3 ,Sb_2O_3 ,BO_2,$_3$ إلخ
  - **الاكاسيد ذات هندسة بنيوية فضائية:** تتشكل من متعددات وجوه رباعية هرمية صيغة جزيئاتها الكيميائية AO_2 أو A_2O_5 نجد في هذا الصنف الاكاسيدAs_2O_5، SiO_2, P_2O_5 GeO_2 إلخ [4].
- **الاكاسيد المعدلة للشبكة الزجاجية:** وهي عبارة عما يلي:

- **الاكاسيد القلوية مثل** K_2O; Na_2O; Li_2O.
- **الاكاسيد القلوية الترابية** CaO; BaO**.**

هذه الاكاسيد لا يمكنها تكوين الزجاج بمفردها [6] بل تعمل على إضعاف الروابط Si-O-Si داخل الزجاج فتكون أكسجين غير جسري وتغير النسبة الشبكية فنتيجة لذلك يؤدي إلى:

- زيادة الاستقطاب ومعامل الانكسار
- خفض اللزوجة ودرجة حرارة الانتقال الزجاجي
- يعزز CaOالمقاومة الكيميائية بتقليل ذوبانية الزجاج [10].



الشكل (I-4): تأثير الأكسيد المعدل Na2O على سلسلة Si-O-Si (أ) رباعي السطوح السيليكون غير الملامس، (ب) تكوين الأكسجين غير الجسور [10].

- **اكاسيد الوسيطة:** حسب تركيب الزجاج يمكن لهذه الاكاسيد ان تتصرف بطرقتين:
  - كمشكلات للشبكة في وجود معوضات الشحنة
  - كمعدلات للشبكة في غياب معوضات الشحنة حيث تقوم بكسر الروابط الجسرية لتشكيل متعددات سطوح خاصة بها.

I-2-6-أنواع الزجاج

يوجد الزجاج بعدة أنواع تختلف حسب تركيبه وخصائصه ومجالات استعماله لذلك تم تصنيفه إلى أنواع متعددة لكل منها مميزات خاصة، يصنف الزجاج بصفة عامة إلى زجاج طبيعي وأخر صناعي ويختلف كل نوع من حيث طريقة تشكله وخصائصه واستعمالاته المختلفة:

I-2-6-1الزجاج الطبيعي

يتشكل هذا النوع من الزجاج عادةً عندما تصل الحمم البركانية المنصهرة إلى قشرة الأرض وتتعرض لتبريد سريع. وتوجد في الصخور النارية بنسب متفاوتة. وهي تتكون من السيليكا (SiO_2)

وأكسيد الصوديوم (Na_2O) وأكسيد الكالسيوم (CaO)، ولها تركيبة مشابهة لتركيبة الزجاج الصناعي [7].

I-2-6-2الزجاج الصناعي

على الرغم من إمكانية تصنيع الزجاج من مجموعة واسعة من المواد، إلا أن عددًا محدودًا منها فقط اكتسب أهمية عملية. فيما يلي، نستعرض الأنواع الرئيسية للزجاج، وخصائصها الأساسية، ومجالات [6].

➢ الزجاج الأكسيدي

تُعدّ عائلة الزجاج الأكسيدي الأكثر استخدامًا على نطاق واسع. وهي تُشكّل حاليًا أكثر من 90% من إجمالي إنتاج الزجاج. ويعود استمرار هيمنة هذه العائلة إلى عوامل اقتصادية، منها انخفاض تكلفة المواد الخام وانخفاض درجة حرارة الإنتاج نسبيًا. ومن الأمثلة عليها: الزجاج أحادي المكوّن (مكوّنات الشبكة البلورية: SiO_2، B_2O_3، P_2O_5، GeO_2)، والزجاج المُشكّل من خلال دمج عدة مكوّنات (الزجاج ثنائي المكوّن: SiO_2-B_2O_3؛ SiO_2-GeO_2؛ SiO_2-TiO_2)، والزجاج المُشكّل من خلال دمج المكوّنات مع أكاسيد أخرى. وتتيح إضافة أكاسيد أخرى إمكانية إجراء تعديلات واسعة النطاق على خصائص الزجاج [11].

➢ زجاج الكالكوجيني

زجاج الكالكوجيني يتكون من مواد حديثة. تُسمى العناصر (الكبريت، السيلينيوم، التيلوريوم) الموجودة في العمود السادس عشر من الجدول الدوري بالكالكوجينات. تُكسب هذه العناصر الزجاج طاقة فونون منخفضة وتزيد من شفافيته للأشعة تحت الحمراء، وخصائصها الحرارية والميكانيكية تجعلها قابلة للتشكيل والاستخدام في التطبيقات اليومية، هذا بالإضافة إلى خصائصها الفيزيائية الجوهرية المميزة، يسمح بتطبيقات واسعة النطاق. تتمثل تطبيقاتها الرئيسية في شفافية الغلاف الجوي (من 6 إلى 15um) وفي المكونات البصرية مثل العدسات والألياف [12].

زجاج الهالوجيي

هي عائلة كبيرة من الزجاج تتكون أساسًا من عناصر هالوجينية مثل الكلور، والبروميد، واليوديد، والفلور. تشمل أنواع الزجاج المكلور:$ZnCl_2$ ، و$BiCl_3$، و$CdCl_3$، وأنواع أخرى من الزجاج الهالوجيني مثل: $ZnBr_2$، وPbI_2. جميع هذه الأنواع من الزجاج شفافة في نطاق الأشعة تحت الحمراء على الرغم من أن استخدامها لا يزال نظريًا [6].

➢ زجاج الفلوريد

يحظى زجاج الفلوريد باهتمام كبير في تصنيع الأنظمة البصرية نظرًا لبنيته غير الرباعية الأوجه، وانخفاض طاقة الفونون فيه، مما يمنحه خصائص بصرية مميزة. يتميز زجاج الفلوريد، وخاصةً زجاج

الفلور/الألومينا أو الفلور/الزركونيا (زجاج ZBLAN بصيغة ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF)، بشفافية عالية ضمن نطاق واسع جدًا من الطيف، ويمكن أيضًا تطعيمه بكثافة عالية بأيونات العناصر الأرضية النادرة لتصميم المضخمات. تُستخدم ألياف الفلوريد في مجالات متنوعة: أجهزة الاستشعار، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، التصوير، وغيرها، مع ذلك يتميز هذا الزجاج بهشاشته الشديدة وتكلفته المرتفعة [12].

- **الزجاج المعدني**

يُعدّ الزجاج المعدني من المواد الحديثة نسبيًا، حيث تم إنتاجه منذ عام 1960على شكل شرائط بسمك 0.1mmتقريبًا، يعود أول عمل على الزجاج المعدني إلى أواخر الخمسينيات من القرن الماضي،وقد أجراه الباحث بول دويز من معهد كاليفورنيا للتكنولوجيا (كالتك)، الذي اكتشف كيفية تبريد المعدن بشكل منتظمبسرعة مذهلة تبلغ مليون كلفن في الثانية. في مثل هذا الوقت القصير،لا يتوفر لذرات السبيكة الوقت الكافي لتشكيل شبكة بلورية، بلتتخذ بنية زجاجية غير منتظمة، تُشبه بنية السوائل. تتميز المواد الناتجة بخصائص رائعة.قد تكون هذه المواد أقوى من التيتانيوم، وأكثر مرونة من السيراميك، كما أنها تتميز بمقاومة ممتازة للتآكل والصدأ، علاوة على ذلك، تنصهر عند درجة حرارة منخفضة [11].

I-2-7- خصائص الزجاج

يتميز الزجاج بعدة خصائص التي اكسبته اهمية كبيرة نذكر منها:

I-2-7-1الخصائص البصرية

تعد الخصائص البصرية من أهم خصائص الزجاج إذ تحدد طريقة تفاعل الضوء معه وتشمل أساسا النفاذية والانكسار

- **النفاذية:** تُعدّ نفاذية الضوء من أهمّ خصائص الزجاج وأكثرها شهرةً. وهي تعتمد كلياً على التركيب لكيميائي والعناصر الموجودة في الزجاج. ويُحدَّد نطاق نفاذية المادة بأطوال موجية قصيرة بفعل حاجز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وبأطوال موجية أطول بفعل حاجز الأشعة تحت الحمراء.
تعرَّف النفاذية للزجاج بقانون بير لامبرت-:

$$\frac{I}{I_0} = exp(-\alpha x) \qquad (1\text{-I})$$

x: سُمك الزجاج بالسنتيمتر.
α: معامل الامتصاص.
I_0: هي شدة الإشعاع الداخل إلى حجم محدد من الزجاج الذي سمكه x.
I: تمثل شدة الإشعاع المنبعث من المادة.

- **معامل الانكسار:** يمر الضوء عبر الأوساط العازلة (الزجاج) في خطوط مستقيمة بسرعة محددة. هذه السرعة، التي تميز الوسط الذي يمر الضوء من خلاله، يحدد معامل الانكسار ($n(\lambda)$) عند طول موجي معين. يُعرَّف معامل الانكسار بأنه نسبة سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في المادة (v)[8].

$$n(\lambda) = \frac{c}{v} \qquad (2\text{-I})$$

I-2-7-2 الخصائص الميكانيكية

تعبر الخصائص الميكانيكية للزجاج عن مدى مقاومته للتأثيرات الخارجية وتشمل الصلابة والكثافة والمرونة.

- **الصلابة:** لا يمكن تعريف خاصية الصلابة تعريفًا دقيقًا، لأنها تعتمد على عدة خصائص أخرى للمادة. تُقاس الصلابة بمقياسMohs الذي يُشير إلى أن المواد اللينة يُمكن خدشها بمواد أخرى أصلب منها. تتراوح صلابة الزجاج بين 4.5 و6.5 على هذا المقياس [13]. والزجاج عمومًا مواد هشة فعند تطبيق إجهاد على عينة زجاجية، يُلاحظ كسر سريع دون تشوه. وتعتمد الخواص الميكانيكية للزجاج بشكل كبير على درجة الحرارة. فبالقرب من درجة حرارة التحول الزجاجي، يصبح الزجاج لزجًا مرنًا. يعتمد عمر المادة على مقاومتها للإجهاد [14].
- **الكثافة**: تختلف كثافات الزجاج حسب نسبة ونوع المكونات الرئيسية للتركيبة. تتراوح كثافات أنواع الزجاج المختلفة من 2.2 إلى 3.2 g/cm^3. وفي بعض أنواع الزجاج الخاصة تصل كثافاتها إلى 8 g/cm^3.وتبلغ كثافات الزجاج العادي المستخدم في المباني $2.5g/cm^3$ [16].

لذا يُمكن اعتبار الكثافة المنخفضة لثاني أكسيد السيليكون (SiO_2)، الذي يُشكّل الجزء الأكبر من تركيب الزجاج، أهم مُعامل لكثافة الزجاج. تُؤدي إضافة كميات صغيرة من الأكاسيد، مثل أكاسيد القلويات والقلويات الترابية، إلى تغيير طفيف في كثافة الزجاج بعبارة أخرى، كلما زادت كمية الأكاسيد وازداد اختلاف كثافتها عن كثافة ثاني أكسيد السيليكون، زاد التغيير في الكثافة، من أهم طرق قياس الكثافة الشائعة الاستخدام: الطريقة الحجمية، وطريقة التعويم، وطريقة أرخميدس.

- **المرونة**: يقال عن الجسم أنه مرن إذا كان تحت تأثير الإجهاد يولد تشوهًا عكسيًا يسمى المرونة. يختفي هذا عن طريق إزالة هذه القوة المطبقة. ينص قانون هوك على أن التشوه ε يتناسب مع الإجهاد المطبق.

$$\sigma = M \cdot \varepsilon \qquad (3\text{-I})$$

حيث :M معامل التناسب، غالبًا ما يتم تحديد سلوك الجسم الصلب بواسطة معامل المرونة E والذي يُسمى أيضًا معامل بواسون [11].

I-2-7-3 الخصائص الحرارية

تبين الخصائص الحرارية كيفية تأثر الزجاج بالحرارة وتشمل اللزوجة والتوصيل الحراري والتمدد الحراري

اللزوجة: تُقاس لزوجة السائل بمقاومته للتدفق. ومن المعروف أن الزجاج يتميز عن السوائل الأخرى بلزوجته العالية، التي تتغير بتغير درجة الحرارة. تعتمد اللزوجة على التركيب الجزيئي للسائل، وبالتالي على قوى التماسك بين جزيئاته، والتي تقل مع ارتفاع درجة الحرارة، وهذا دليل على تميز السائل لأنه يستجيب للحركة. تنشأ اللزوجة نتيجةً لما يشبه الاحتكاك بين طبقات السائل، مما يقلل من الحركة [13]. يعبر عن اللزوجة كما يلي[16].

$$\eta = \frac{dy}{\tau\, dt} \qquad (4\text{-I})$$

τ: اجهاد القص.

η: معامل اللزوجة.

dγ /dt : سرعة القص.

- **التمدد الحراري** يعتبر التمدد الحراري للمادة، بما في ذلك الزجاج، خاصية مهمة يجب مراعاتها نظرًا لتأثيرها على مقاومة تغير درجة الحرارة. يقيس التغير في الطول أو مساحة السطح أو حجم المادة استجابة للتغير في درجة الحرارة. يعتمد معامل التمدد الحراري للزجاج بشكل كبير على تركيبته الأكسيدية. عندما تتمتع المادة بمعامل تمدد حراري مرتفع، فقد تكون أكثر عرضة للصدمة الحرارية لأنها تتمدد وتنكمش أكثر مع التغيرات في درجة الحرارة، مما قد يؤدي إلى ضغوط داخلية وشقوق. ومن خلال تقليل معامل التمدد الحراري، يمكن تحسين مقاومة الزجاج للصدمات الحرارية. تعد درجة حرارة التزجيج أيضًا نقطة حرجة لأنها ترتبط بتغير في سلوك الزجاج من حيث التمدد الحراري واللزوجة وغيرها من الخصائص. يتم إجراء قياس دقيق لمعامل التمدد الحراري باستخدام أجهزة تسمى مقاييس التوسع. تعتبر هذه المعلومات ضرورية لتصميم المنتجات الزجاجية المقاومة للتغيرات في درجات الحرارة، [17].
- **I-2-7-1الخصائص الكهربائية**

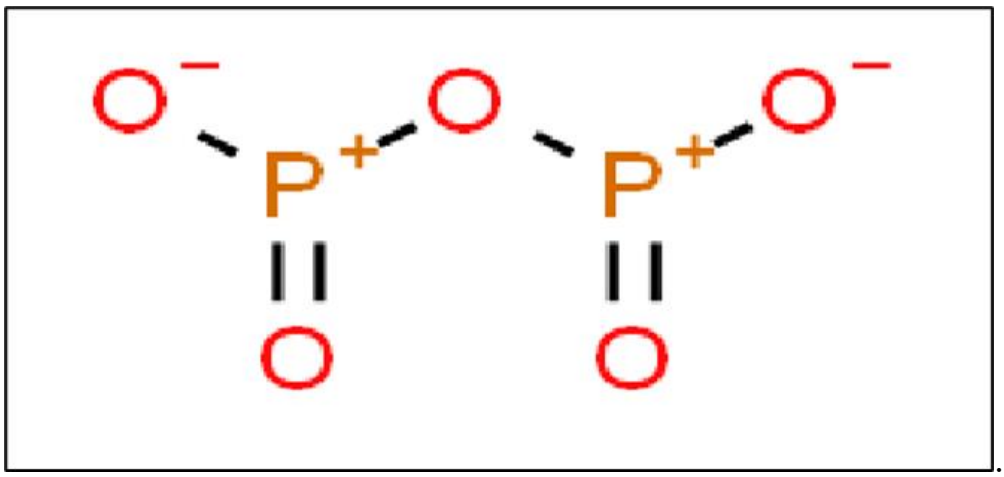
يعتبر الزجاج موصلاً رديئاً للكهرباء، حتى لو كان الزجاج المصنوع من الصودا أو الكالسيوم أكثر مقاومة للكهرباء من الزجاج الذي يحتوي على البوتاسيوم أو الرصاص أو الكريستال، وبالتالي فهو أقل عرضة لرطوبة[13].

I-3-الزجاج الفوسفاتي

في الآونة الأخيرة، ازداد الاهتمام بالزجاج الفوسفاتي نظراً لقدرة P_2O_5 على إذابة الأكاسيد المختلفة مما يسمح بتكوين مجموعة واسعة من تركيبات الزجاج.

I-1-3-بنية الزجاج الفوسفاتي

يتكون الزجاج الفوسفاتي من اكسيد الفوسفور ذو الصيغة الكيميائية (P_2O_5) الذي يعتبر من الأكاسيد المشكلة للزجاج والمكون الرئيسي له وهو ذو بنية هندسية فضائية يأخذ شكل متعددوجوه رباعي (PO_4) [18]. الموضح في الشكل (1-5).

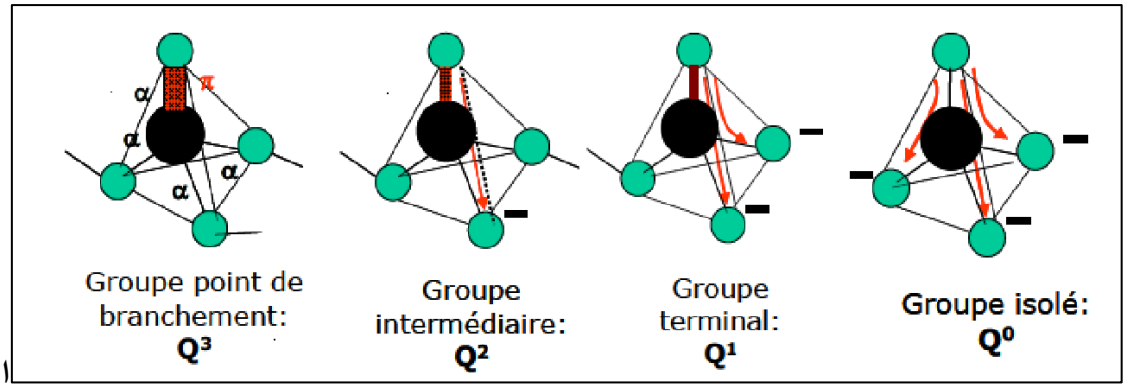


الشكل (I-5): هيكل أكسيدP_2O_5[10].

يحمل رباعي الأوجه PO_4 في أكسيد الفوسفور (P_2O_5) شحنة عالية، مما يؤدي إلى وجود إلكترونات في مدارات π في إحدى روابطP-Oالأربع [9] التي تسمى أكسجين جسري(BO) مُكَوِّنًا رابطة ثنائية P=Oوتُسمّى أكسجينًا طرفيًا مزدوج الرابطةDBO [19] . يدل وجود هذه الرابطة المزدوجة .على قصر المسافة بين ذرتي الفوسفور والأكسجين بشكل ملحوظ، حيث تقل عن 1.45 Åفي مختلف أشكال P_2O_5، بينما تتراوح مسافات P-O للروابط الجسرية بين 1.56 و1.60Å[10].
حسب فان وازر(Van Wazer, 1958) ، فإن الكيانات البنيوية التي تسمح بوصف جميع التشكيلات الممكنة لرباعي السطوحPO_4 عددها أربعة:

- مجموعة نقطة التفرع (3 ذرات أكسجين جسرية وواحدة غير جسرية).
- المجموعة الوسيطة (ذرتا أكسجين جسريتان وذرتان غير جسريتين).
- المجموعة النهائية (ذرة أكسجين جسرية واحدة و3 غير جسرية).
- المجموعة المعزولة (4 ذرات أكسجين غير جسرية).
- كل ذرة أكسجين جسرية تكون مرتبطة بمجموعة فوسفات أخرى (الشكل 1-6) [20].

يُرمز لبنية رباعيات الأوجه بالرمز Q^i حيث يُمثل Q وحدة فوسفات (PO_4)، ويُشير iإلى عدد ذرات الأكسجين الجسرية المرتبطة بكل رباعي أوجه، ويتراوح من 0 إلى 3 [19].



الشكل (I-6): تمثيل تخطيطي لمجموعات الفوسفات وتسميتها [9].

حيث إن ذرات الأكسجين الجسرية مرتبطة بمجموعاتPO_4 ، أما ذرات الأكسجين غير الجسرية NBOفتُعادَل شحنتها السالبة بواسطة كاتيون. وتشير الأسهم الحمراء إلى تكوّن روابط غير جسرية.

إلكتروناتπ، المتمركزة على الرابطة المزدوجة P=O (ذرة أكسجين غير جسرية) في مجموعة نقطة التفرع(P_2O_5) ، تصبح أكثر فأكثر لا متمركزة على الروابط$P–O^-$ غير الجسرية وفق السلسلة:

$Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$كما توضحه المعادلات التالية:

$$Q^3 + R_2O \rightarrow 2Q^2 \qquad (5\text{-I})$$

$$Q^2 + R_2O \rightarrow 2Q^1 \qquad (6\text{-I})$$

$$Q^1 + R_2O \rightarrow 2Q^0 \qquad (7\text{-I})$$

حيث إن R_2O هي أكاسيد معادن أحادية [19].

I-3-2- الخصائص الزجاج الفوسسفاتي

يتميز الزجاج الفوسفاتي بمجموعة من الخصائص التي تختلف حسب تركيبه وفيما يلي سيتم التطرق الى اهم هذه الخصائص لفهم سلوكه وتطبيقاته.

I-3-2-1-الخصائص البصرية

يتميّز زجاج الفوسفاتي بخصائص بصرية مهمة مثل معامل انكسار منخفض، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات كالليزر و LEDوالخلايا الشمسية وأجهزة الاستشعار. يمكن تحسين هذه الخصائص بإضافة شوائب كالعناصر الأرضية النادرة أو زيادة محتوى الفلور، مما يقلل الانحراف اللوني ويحسّن دقة الضوء المنبعث. وقد استُخدم التطعيم بـNd^{3+} وEu^{3+}وTb^{3+}في تطبيقات الليزر والاتصالات والإضاءة، كما يُستخدم في الاستشعار الحراري البصري بفضل ثباته الحراري، وتساهم المعادن الانتقالية مثلCo^{2+} في تعديل اللون وامتصاص الضوء.

I-3-2-2- الخصائص الميكانيكية

تلعب الخصائص الميكانيكية دورًا حاسمًا في تطبيقاته، حيث تتحسن بإضافة أكاسيد مثل La_2O_3وAg_2O، بينما يؤثر التركيب الكيميائي بشكل مباشر على القوة والمتانة. تؤدي زيادةP_2O_5 إلى بنية أكثر تفككًا وقوة أقل، في حين تعزز أكاسيدFe_2O_3 وCeO_2الروابط داخل الشبكة وتحسّن الخصائص. كما تزيد الأكاسيد الثنائية والثلاثية من الصلابة، بينما تمنح الأكاسيد القلوية مرونة أكبر. ويمكن تحسين الأداء الميكانيكي عبر التلدين وتصنيع الألياف الزجاجية، مما يقلل الإجهادات الداخلية [21].

I-3-2-3- الخصائص كيميائية

تتميز زجاجيات الفوسفات بضعف المتانة الكيميائية مقارنة بالزجاجات السليكاتية. إن وجود كيانات هيكلية تحتوي على أكسجين غير رابط هو السبب الرئيسي لطبيعة هذه الزجاجيات الاسترطابية. في الواقع، ستتفاعل هذه الذرات مع الرطوبة البيئية لتكوين مجموعات من حمض الفوسفوريك تشكل الخاصية الاسترطابية المرتبطة بوجود الفوسفات في الأنظمة الزجاجية الفوسفاتية عيبًا رئيسيًا. للحصول على زجاجيات مستقرة، يمكن تحسين تركيبتها من خلال إدخال عوامل التصلب على شكل أكسيد لتعزيز الشبكة. يعتبر كل من Al_2O_3وFe_2O_3وZnOوPbO، سواء بمفردها أو مجتمعة، من أكثر المواد المثيرة للاهتمام كعوامل لتعزيز الهيكل، ربما بسبب أدائها فيما يتعلق بعدم الذوبان في الزجاجات التي تشكلها [9].

I-3-2-4-الخصائص الكهربائية.

يتميز زجاج الفوسفات بخصائص كهربائية تجعله مناسبًا لتطبيقات مثل البطاريات ونقل الطاقة، حيث تظهر فيه موصلية أيونية وإلكترونية. ترتبط الموصلية الإلكترونية بوجود أيونات المعادن الانتقالية، بينما تعتمد الموصلية الأيونية على حركة الأيونات الصغيرة داخل البنية الزجاجية، ويتحكم التركيب الكيميائي في النوع السائد منهما. كما يمكن تحسين هذه الخصائص بإضافة مواد موصلة. وقد يؤدي ارتفاع محتوى المعدن إلى انتقال الزجاج من حالة عازلة إلى موصلة عند حد معين[21].

I-3-2-5-الخصائص الحرارية

يتمتع زجاج الفوسفات بخصائص حرارية مرتبطة ببنيته البلورية تميزه عن غيره من أنواع الزجاج. بما أن معامل التمدد الحراري لزجاج الفوسفات أعلى بـ 36 مرة من زجاج السيليكا، فإنه Tg ودرجات حرارة تحضيره أو تلدينه أو تحويله أو تبلوره أقل من هذا الزجاج[10].

وتتحكم قوة الروابط بين الجزيئات وبنية الشبكة البلورية في استقراره الحراري. وتؤدي إضافة مكونات مثل BaO/Al_2O_3 وB_2O_3 إلى زيادة قوة الروابط في الشبكة البلورية، ورفع قوة الزجاج، وتحسين استقراره. [21].

I-4-خلاصة

تم في هذا الفصل تم عرض معلومات عامة حول الزجاج، انطلاقًا من تعريفه وتاريخه وصولًا إلى بنيته. حيث عرفناه على انه جسم غير بلوري صلب شفاف، كما أشرنا إلى انه يتكون من ثلاث أكاسيد: مشكله ومغيرة ووسيطيه كما تم تقديم أنواعه المختلفة وخصائصه الفيزيائية والكيميائية المتنوعة. كذلك تم التطرق إلى الزجاج الفوسفاتي من حيث بنيته وخصائصه.

I-5-قائمة المراجع

المصادر العربية

[2]ف. رزيق، "اكتشاف الزجاج وطرق وتقنيات صناعته قديماً"، مجلة العلوم الاجتماعية والإنسانية، المجلد 10، العدد 2، ص 293–313، يناير 2021.

[3]د. حنين شاهين، "نشأة الزجاج وتقنيات تصنيعه"، حوليات جامعة الجزائر 2، المجلد 1، العدد 1، ص 06–17، يناير 2021.

[4]م. غوقالي، "نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي: تطبيق تعيين بيان قرينة الانكسار لموجّه بصري مستوٍ سطحي"، مذكرة ماجستير، كلية العلوم الهندسية، قسم العلوم الفيزيائية، دائرة الفيزياء، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الجزائر، 2005.

[5]ك. طارق إسماعيل، الكيمياء الصناعية، الجزء الأول.

[13]ح. خربوش، "تشخيص الزجاج الأثري وطرق التدخل عليه: نماذج من المجموعة الزجاجية للمتحف الوطني سيرتا"، مجلة الدراسات الأثرية، المجلد 16، العدد 1، ص 240–260، ديسمبر 2018.

[18]أ. و. أ. زيارة، أ. ع. أبوبكر، س. نجم، ج. امحمد، وط. م. فايز، "تأثير استبدال أكسيد الفوسفات بأكاسيد الحديد والأنتيمون والبزموت على بارامترات التدريع للنظام الزجاجي Pb_3O_4–P_2O_5–ZnO–Na_2SO_4في مدى الطاقة"(0.15–5 MeV) ، مجلة شمال إفريقيا للنشر العلمي(NAJSP) ، ص 79–91، مارس 2024، .DOI: 10.65414/najsp.v2i1.164

المصادر الأجنبية

[1] K. K. Leitch, Structure Glass Technology: Systems and Applications, Master of Engineering Thesis, Massachusetts Institute of Technology (MIT), USA, 2005.

[6] H. Guezzoun, Étude physico-chimique et spectroscopique de l'ion cobalt dans les verres Sb_2O_3–Li_2O–WO_3, Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, Faculté des Sciences et Technologie et des Sciences de la Matière, Algérie, 2012.

[7] O. Ben Bordi, Élaboration et caractérisation des verres dopés aux terres rares, Mémoire de Master, Université Hamma Lakhdar d'El Oued, Faculté des Sciences et de la Technologie, Algérie, 2020.

[8] O. Bentouila, Étude des verres dopés par des terres rares pour les applications laser et l'amplification optique, Thèse de doctorat, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2016.

[9] S. Melle Amrouch, Élaboration, synthèse et caractérisation des verres de phosphates et de tellures dopés aux terres rares Er^{3+} et Eu^{3+} pour l'amplification optique, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Faculté des Sciences, Département de Physique ،Algérie2022 ،.

[10] H. Ramdani, Thermodynamic and Kinetic Study of the Crystallization of a Phosphate Glass Doped with Transition Metals, Doctoral Thesis, Faculty of Exact Sciences and Computer Science, Department of Physics, Ziane Achour University of Djelfa, Algeria, 2025.

[11] A. Khelfa, Étude physico-chimique de la durabilité des verres, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, Faculté de Technologie, Algérie, 2019.

[12] L. Beddiar, Étude spectroscopique et caractérisation physique des verres dans le système Sb_2O_3–Li_2O–ZnO dopés à l'erbium, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider de Biskra, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Algérie, 2012.

[14] E. Berrier, Élaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 2005.

[15] Z. İlerisoy and B. Çolak, "Discovery of Innovative Materials in Structural System Design: Glass Structures", 2018.

[16] H. Largot, Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm^{3+} et codopés Sm^{3+}/AgNPs, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière, Département de Physique, Algérie, 2020.

[17] A. Er-Rafai, Synthèse et étude des relations structure-propriétés thermiques, chimiques et de conduction électrique de nouveaux matériaux vitreux de phosphates d'oxyde de molybdène : cas des systèmes Li_2O–K_2O–MoO_3–P_2O_5 et Fe_2O_3–K_2O–MoO_3–P_2O_5, Thèse de doctorat, Université Mohammed V de Rabat, Faculté des Sciences, Centre d'Études Doctorales Sciences et Technologies, Maroc, 2024.

[19] E. A. Abou Neel and J. C. Knowles, "Biocompatibility and Other Properties of Phosphate-Based Glasses for Medical Applications", in Cellular Response to Biomaterials, Elsevier, 2009, pp. 156–182.

[20] J.-J. Videau and G. Le Flem, Les verres phosphates : de la spécificité de l'atome de phosphore à la formation, la structure et la durabilité chimique des phosphates vitreux, École Doctorale des Sciences Chimiques, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, France, 2009.

[21] Yan, Jingping, Lu Deng, and Lili Hu. "Research Progress on the Structure and Properties of Phosphate Glasses." *Journal of the Chinese Ceramic Society*, vol. 50, no. 4, 2022, pp. 1006–1021.

الفصل الثاني

تقنيات التوصيف المستخدمة

II– الفصل الثاني: تقنيات التوصيف المستخدمة

II-1- مقدمة

في هذا الفصل يتم عرض وشرح مختلف تقنيات التحليل المعتمدة في هذا العمل، والتي تهدف إلى تحديد الخصائص البنيوية، الاهتزازية، وكذلك البصرية للزجاج المُحضَّر. وقد تم اعتماد هذه المناهج العلمية من أجل الحصول على رؤية شاملة ودقيقة حول طبيعة البنية الداخلية، السلوك الاهتزازي والاستجابة البصرية للعينات.

II-2-تقنيات التوصيف المستخدمة

تعتمد دراسة العينات المحضرة على ثلاث تقنيات أساسية، يهدف كل منها إلى كشف جانب معين من طبيعة الزجاج:

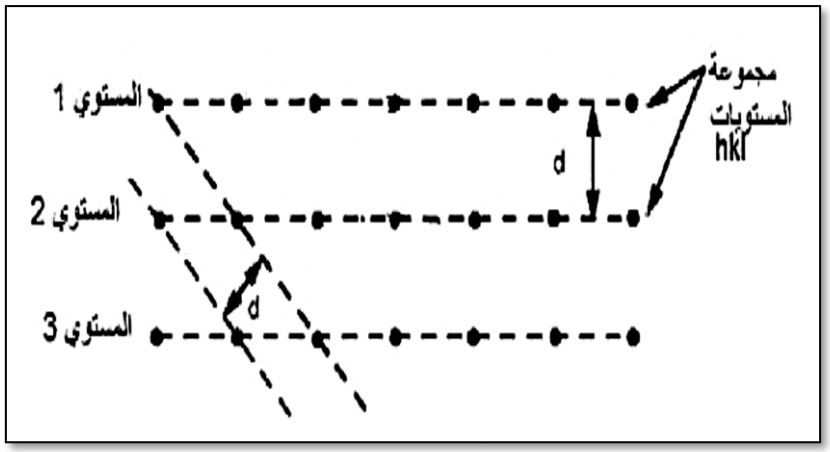
- حيود الأشعة السينية (XRD):تُستخدم لدراسة البنية البلورية؛ فهي الوسيلة التي تؤكد لنا ما إذا كانت المادة الناتجة زجاجية تماماً (غير متبلورة) أم أنها تحتوي على أجزاء متبلورة.
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR) :تُستخدم لدراسة الخصائص الاهتزازية للروابط الكيميائية؛ حيث تعمل كـ "بصمة إصبع" تحدد نوع الروابط والمجموعات الوظيفية المكونة للشبكة الزجاجية.
- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية(UV-visible) : استُخدمت لتوصيف الخصائص البصرية للعينات.

II-2-1الخصائص البنيوية

II-1-2-1 حيود الأشعة السينية

تعتمد تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) على مبدأ أن الأشعة السينية لا تُظهر ظاهرة الحيود إلا عند اصطدامها بمواد ذات بنية بلورية منتظمة، مثل المعادن، الصخور، البلورات، الأصباغ، والطين. ويشترط في هذه المواد أن تكون ذراتها مرتبة في شبكة ثلاثية الأبعاد ذات انتظام دوري، بحيث تتشكل مستويات شبكية تُعرف بـ المستويات البلورية [1].

في البلورات، تُرتب الذرات وفق مستويات متوازية تختلف في كثافتها، ويُشار إليها باستخدام مؤشرات ميلر(hkl)، وهي أعداد صحيحة تحدد اتجاهات تقاطع المستويات مع المحاور البلورية الثلاثة، وتُعد وسيلة رياضية دقيقة لتوصيف البنية البلورية [2،3]. أما المسافات الفاصلة بين هذه المستويات، والتي تُعرف بـ المسافات البينية الشبكية، فهي تقع عادةً في نطاق يتراوح بين0.15 و15Å، وتُعد هذه المسافات ثابتة ومميزة لكل مادة بلورية، إذ تعتمد على حجم الذرات وطريقة ترتيبها داخل الشبكة، مما يجعلها بمثابة "بصمة" تحدد هوية البلورة وتُستخدم في التعرف عليها بدقة [1].



الشكل(II-1): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [4].

يستخدم جهاز حيود الأشعة السينية ظاهرة الحيود البلوري، بحيث هذا الحيود يوصف بواسطة علاقة براغ [5].

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n\lambda \qquad (1\text{-II})$$

حيث:

- n : هو رتبة الانعكاس.
- λ: طول موجة الأشعة السينية.
- d: المسافة بين المستويات البلورية.
- θ:زاوية السقوط (زاوية براغ) بـ (rad).

II-2-1-2مبدأ عمل جهاز حيود الأشعة السينية

يتم تعريض المادة المدروسة إلى حزمة من الأشعة السينية أحادية اللون ومتوازية ذات طول موجي معروف، يتم توليدها بواسطة مضاد كاتود مصنوع من النحاس .لضبط اتجاه الشعاع وضمان دقته، يُمرر الإشعاع عبر نظام من الشقوق (Soller slits) بالإضافة إلى نوافذ موضوعة قبل العينة وبعدها، مما يسمح بتحديد مسار الأشعة الساقطة والمبعثرة بدقة عالية.

أما العينة نفسها، فتُحضَّر على شكل مسحوق ناعم بكمية تقارب15mgيُوزَّع على شريحة زجاجية. توضع هذه الشريحة على جهاز دوران منتظم حول محور يقع في مستواها، وهو ما يُعرف بـ الدائرة الجونيومترية (goniometric circle). هذا الدوران المستمر يتيح تغيير اتجاهات المستويات الشبكية داخل البلورة، وبالتالي يزيد من احتمالية تفاعل الأشعة السينية مع مختلف العائلات الشبكية.

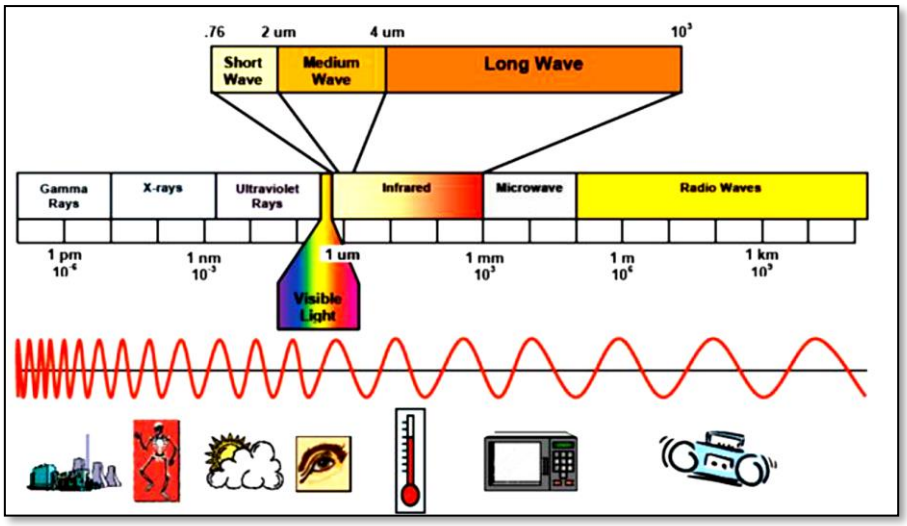
وبما أن جزيئات المسحوق تكون موزعة بشكل عشوائي، فإن هناك دائماً مجموعة من المستويات الشبكية التي تحقق شروط الحيود. ونتيجة لذلك، يتم الحصول بشكل متزامن على جميع الأشعة الممكن أن تُظهر حيوداً. هذه الأشعة المبعثرة تتوزع في شكل مخاريط حيود، حيث يكون نصف زاوية القمة مساوياً لـ 2θ، مع كون θزاوية السقوط أو الانعكاس[6].

هذا الترتيب التجريبي يضمن تسجيل حيود الأشعة السينية بطريقة شاملة، مما يسمح بتحليل البنية البلورية للعينة بدقة عالية حتى في حالة العينات متعددة البلورات أو غير المنتظمة، وهو ما يجعل هذه التقنية أداة أساسية في توصيف المواد الصلبة ودراسة خصائصها البلورية.

الشكل(II-2): صورة لجهاز حيود الأشعة السينية(diffractomètre)[2].

II-2-1-3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء

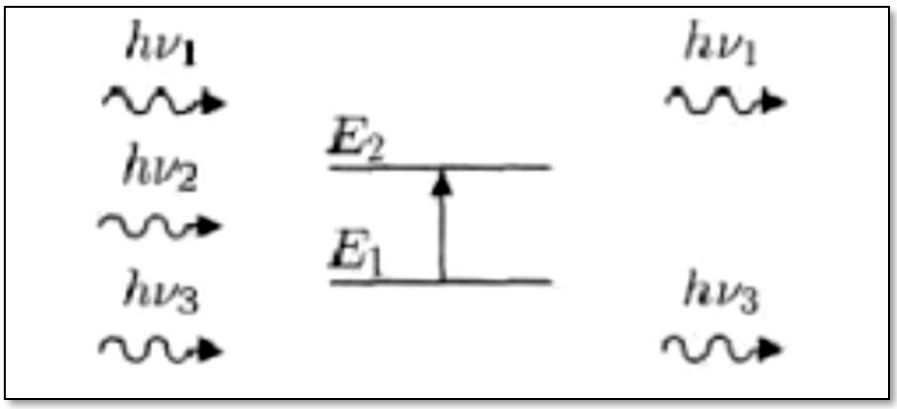
مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) تُعد من أهم التقنيات الطيفية المستخدمة في توصيف المواد، إذ تعتمد على دراسة تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة ضمن نطاق الأشعة تحت الحمراء الممتد بين (0.78و1000) ميكرومتر. يُقسَّم هذا النطاق عادةً إلى ثلاثة مجالات رئيسية: الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR)، الوسطى (MIR) والبعيدة (FIR)[7]، ويُعتبر نطاق الأشعة تحت الحمراء الوسطى الأكثر أهمية، نظرًا لتوافقه مع طاقات الاهتزازات الجزيئية التي تكشف عن البنية الكيميائية للمركبات[8].



الشكل(II-3): مجالات الأشعة تحت الحمراء[7]

II-2-1-4-مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يرتكز المبدأ الأساسي لهذه التقنية على امتصاص الجزيئات للأشعة تحت الحمراء عندما تتطابق طاقة الفوتونات الساقطة مع فروق الطاقة الاهتزازية داخل الروابط الكيميائية. هذا الامتصاص يؤدي إلى إثارة أنماط اهتزازية مميزة، مثل اهتزازات التمدد والانثناء، والتي تُعد بمثابة "بصمة طيفية" خاصة بكل مادة. ويُشترط أن تمتلك الاهتزازات عزمًا كهربائيًا ثنائي القطب كي تتفاعل مع الإشعاع، كما تتأثر مواقع نطاقات الامتصاص بعوامل مثل الكهروسالبية وكتلة الذرات والهندسة الفراغية للجزيء[9].

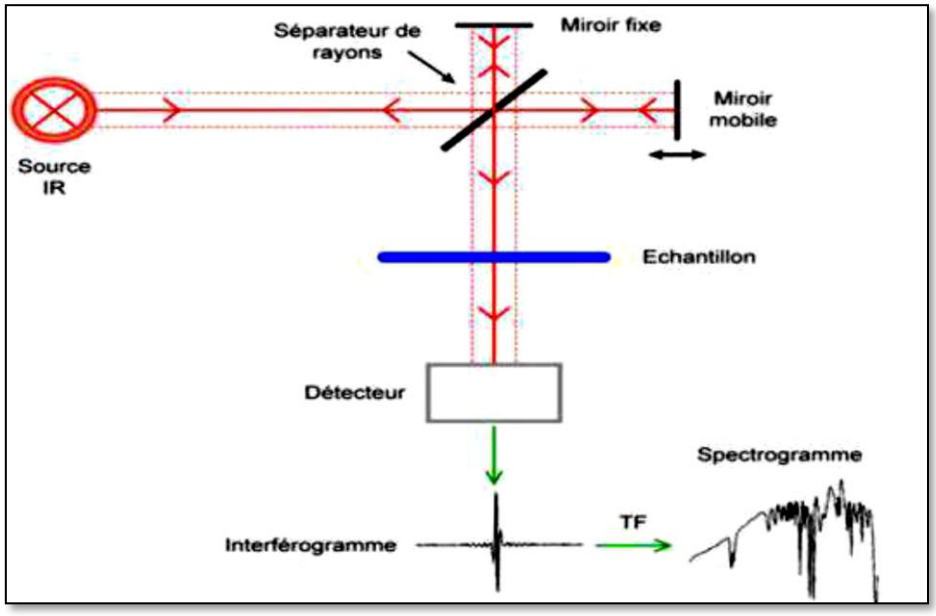


الشكل(II-4): امتصاص الأشعة تحت الحمراء[9].

II-2-1-5 مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراءFTIR:

يعتمد جهاز FTIR على مبدأ تداخل ميكلسون (Michelson Interferometer)، حيث يُقسَّم الشعاع بواسطة مُقسم الحزمة إلى مسارين: أحدهما نحو مرآة ثابتة والآخر نحو مرآة متحركة. ينتج عن اختلاف المسار البصري نمط تداخل يُعاد تجميعه قبل مروره عبر العينة. بعد امتصاص بعض الترددات المميزة، تُسجل الإشارة بواسطة الكاشف، ثم تُحوَّل إلى بيانات رقمية يُطبق عليها تحويل فورييه للحصول

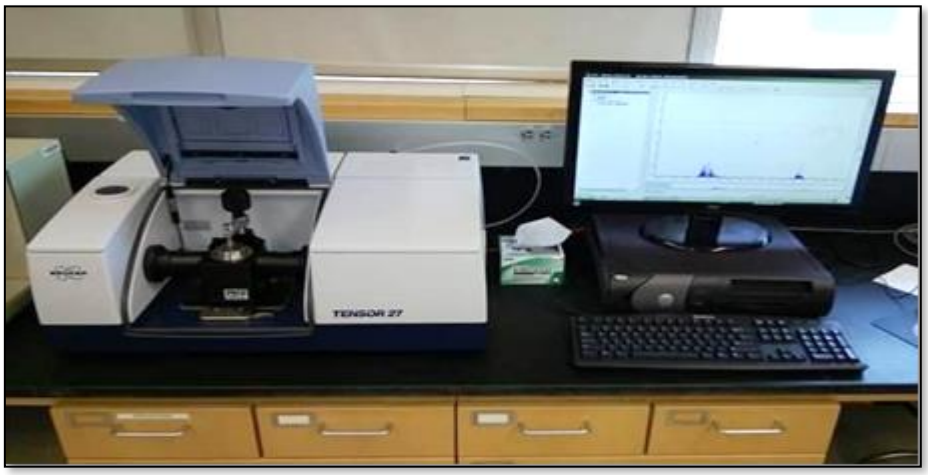
على الطيف النهائي. هذا الطيف يُظهر توزيع الامتصاص عبر المجال($400-4000cm^{-1}$)، وهو ما يسمح بتحديد المجموعات الوظيفية والبنية الجزيئية بدقة عالية.



الشكل(II-5): مخطط مبدأ عمل جهاز المطياف بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه [10].

في التطبيق العملي، يُحضَّر عادةً قرص شفاف من العينة بخلط كمية صغيرة من المادة (حوالي 4mg) مع بروميد البوتاسيوم (KBr) ذي نقاوة طيفية عالية (حوالي 160mg)، ثم يُضغط باستخدام مكبس خاص.

يُستخدم هذا القرص في جهاز مثل Perkin-Elmer FTIR 2000، الذي يعمل ضمن المجال المذكور، لتسجيل الطيف الذي يُمثل البصمة الطيفية للعينة. وبذلك، تُعد مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتقنية تحويل فورييه أداة أساسية في الكيمياء التحليلية والمواد، لما توفره من معلومات دقيقة حول طبيعة الروابط والمجموعات الوظيفية المكوّنة للمركبات[1].



الشكل(II-6): جهاز الاشعة تحت الحمراء[11].

II-2-2الخصائص البصرية

II-2-2-1 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

يُعد التحليل الطيفي من أهم الأدوات الفيزيائية والكيميائية المستخدمة في دراسة المادة، حيث يتم التمييز بين أنواعه وفقاً لمجال الأطوال الموجية التي تُجرى فيها القياسات. ومن بين هذه المجالات: الطيف فوق البنفسجي والمرئي، الطيف تحت الأحمر وطيف الميكروويف.

في هذا العمل البحثي، تم الاعتماد على جهاز مطياف مزدوج الحزم للأشعة فوق البنفسجية و المرئية، وهو جهاز متطور يتيح الحصول على قياسات دقيقة وموثوقة.

التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية تقنية تحليلية كمية تقوم على قياس الامتصاصية (Absorbance)أو نفاذ الضوء خلالالمادة المدروسةسواء كانت على شكل محلول أو مادة صلبة شفافة مثل الزجاج، وتستند هذه التقنية إلى مبدأ أساسي مفاده أن زيادة تركيز المادة يؤدي إلى زيادة قدرتها على امتصاص الضوء، وذلك ضمن حدود التناسب التي يحددها قانون بير–لامبرت.

تُظهر الأطياف الممتصة مواقع النطاقات الرئيسية للامتصاص، وهي النطاقات التي تحدث فيها الانتقالات الإلكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة للجزيئات. وقد تم تسجيل هذه الأطياف باستخدام جهاز Perkin-Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR، وهو مطياف مزدوج الحزم يُدار بواسطة حاسوب مزوّد ببرنامج UV Winlab (Perkin-Elmer). يتيح هذا النظام الحصول على أطياف الامتصاص في مجال واسع يمتد من 200nm (فوق البنفسجي) إلى 2000nm (قريب من تحت الأحمر).

العينة المستخدمة تكون عادةً على شكل صفيحة زجاجية مصقولة بسماكة لا تتجاوز بضعة مليمترات. تمر الفوتونات المنبعثة من المصدر عبر مونوكروماتور (مشتت ضوئي) حيث يتم التحكم آلياً في عرض شق الخروج لضمان وصول عدد ثابت من الفوتونات إلى كل من العينة والمرجع. وبفضل هذا النظام مزدوج الحزم، يمكن مقارنة عدد الفوتونات الممتصة بعدد الفوتونات الساقطة عند كل طول موجي، مما يسمح بقياس الامتصاصية بدقة عالية.

يُعرّف الامتصاص أو الكثافة الضوئية بالعلاقة التالية[12]:

$$DO = A = -\log(\frac{I}{I_0}) \qquad (2\text{-II})$$

حيث:

- I_0: شدة الحزمة المرجعية.
- I :الشدة المارة عبر العينة.

وبالاستناد إلى قانون بير-لامبرت، فإن تغير شدة الإشعاع الكهرومغناطيسي المار عبر وسط شفاف يُعطى بالعلاقة

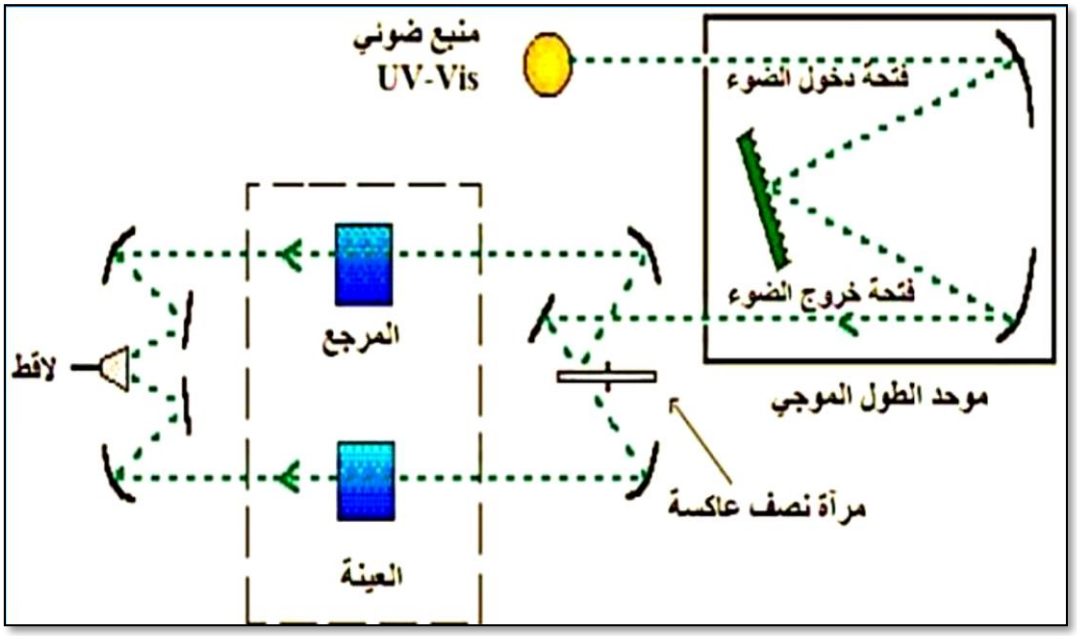
$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)d} \qquad (3\text{-II})$$

حيث:

- $\alpha(\lambda)$: معامل الامتصاص (cm^{-1}).
- d :سماكة العينة (cm).

وبدمج المعادلتين (II-2) و(II-3)، نحصل على صيغة مباشرة لحساب معامل الامتصاص

$$\alpha(\lambda) = \frac{A.\ln(10)}{d} \qquad (4\text{-II})$$



الشكل(II-7): مخطط مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية[1].

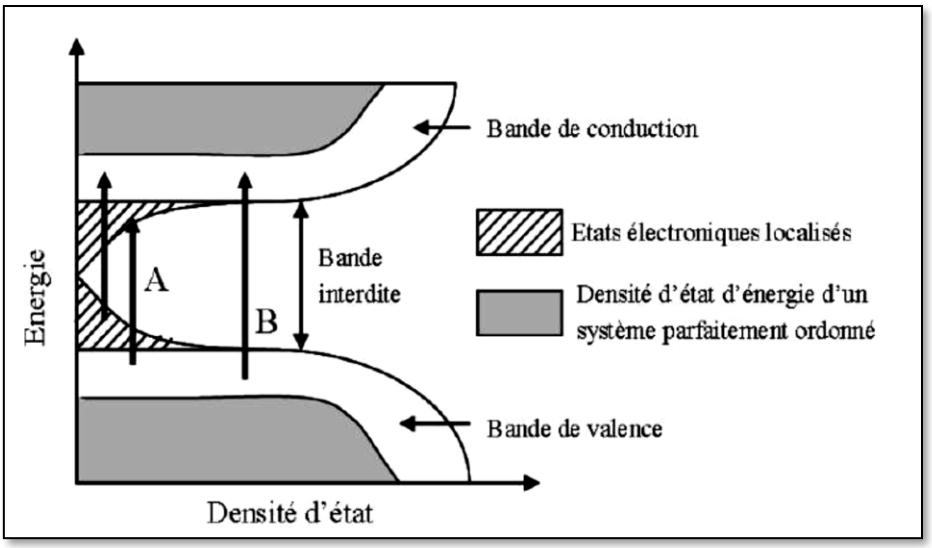
II-2-2-2-سلوك الامتصاص البصري في المواد غير متبلورة

يُقسَّم سلوك الامتصاص البصري في المواد غير المتبلورة (الزجاجية) إلى ثلاث مناطق رئيسية، تعكس كل منها طبيعة الانتقالات الإلكترونية والاضطراب البنيوي للمادة:

- **منطقة الامتصاص الضعيف:** ترتبط بوجود العيوب البنيوية والشوائب داخل المادة، وتتميز بقيم منخفضة جداً لمعامل الامتصاص(α) .
- **المنطقة الأسية (منطقةUrbach):** تقع في المجال الذي تتراوح فيه قيم معامل الامتصاص بين $1cm^{-1}<\alpha<104$ يُظهر الامتصاص في هذه المنطقة اعتماداً أسّياً على الطاقة، ويعكس درجة انتظام (أو اضطراب) البنية الزجاجية، حيث تحدث الانتقالات الإلكترونية هنا بين الحالات الموضعية (Localized states) الموجودة في ذيول النطاقات والحالات الممتدة Extended). states)يُعرف هذا الامتصاص بـ "ذيل أورباخ"، وهو ذو طبيعة حرارية تعتمد على درجة الحرارة.

- **منطقة الامتصاص القوي (منطقةTauc) :**تمثل المجال الذي يُحدِّد الفجوة الطاقية البصرية للمادة(E_{opt})، حيث يصبح الامتصاص ناتجاً بشكل مباشر عن الانتقالات الإلكترونية بين الحالات الممتدة في نطاقي التكافؤ والتوصيل. في هذه المنطقة، لا يكون للحالات الموضعية دور فعّال، وتتشابه الانتقالات الإلكترونية مع تلك التي تحدث في البلورات المثالية.

يُعد هذا التقسيم ثلاثي الأبعاد أساسياً لفهم الخصائص البصرية للمواد غير المتبلورة، إذ يربط بدقة بين البنية الميكروسكوبية للمادة وسلوكها الطيفي. وبناءً على ذلك، يُعتمد بشكل رئيسي على قيمتي طاقة أورباخ (E_u) والفجوة البصرية(E_{opt}) كمعيارين أساسيين لوصف وفهم مستوى الاضطراب المحلي والترتيب القريب في الشبكة الزجاجية [13].



الشكل(II-8): تمثيل تخطيطي للبنية الإلكترونية لمركب غير متبلور[13].

II-2-2-3-تحديد الخصائص البصرية للزجاج

تُحدَّد نافذة النفاذية البصرية للزجاج بحدَّين أساسيين في الطيف الكهرومغناطيسي:

- الحد عند الأطوال الموجية القصيرة (الفجوة البصرية): ينشأ نتيجة امتصاص الفوتونات عبر انتقالات إلكترونية من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل.
- الحد عند الأطوال الموجية الطويلة (امتصاص متعدد الفوتونات): يرتبط بالاهتزازات الجزيئية للروابط الكيميائية وتوافقياتها.

يمثل هذان النوعان من الامتصاص خصائص جوهرية للمادة، إذ يعتمدان مباشرة على التركيب الكيميائي للعناصر المكوّنة لها[14].

وعلى خلاف المواد البلورية، يمتاز الزجاج بوجود حالات إلكترونية إضافية بالقرب من نطاقي التكافؤ والتوصيل، ناجمة عن الاضطراب البنيوي المميز للبنية غير المتبلورة. هذه الحالات الموضعية تُضاف إلى الحالات الممتدة، وتُسهم في ظاهرة الامتصاص الإلكتروني.

ولتحديد طبيعة الانتقالات البصرية عند حد الامتصاص الأساسي، قدّم Davis و Mott صياغة رياضية تربط بين معامل الامتصاص α(ν) وطاقة الفوتون الساقط (hν)، وتُكتب على الشكل التالي[15]:

$$\alpha(\nu) = \frac{A.(h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \qquad (5\text{-II})$$

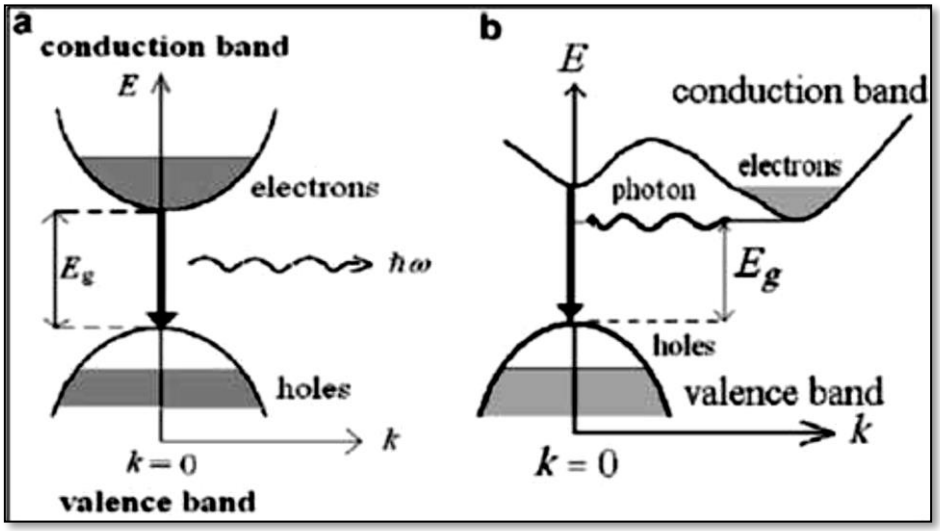
حيث:

- A :ثابت يرتبط باحتمالية حدوث الانتقال.
- ν :تردد الفوتون الساقط.
- E_{opt} : الفجوة البصرية للمادة.
- n: عدد يحدد نوع الانتقال الإلكتروني.

في المواد الزجاجية، يأخذ n عادةً إحدى القيمتين:

- n=2 : ويمثل الانتقالات المسموح بها غير المباشرة.
- n=1/2 :ويمثل الانتقالات المسموح بها المباشرة.

هذه الانتقالات المختلفة موضحة في المخطط التخطيطي المبين في الشكل(II-9)[16].



الشكل(II-9): مخطط تخطيطي لعملية اللمعان بين النطاقات في (a) المواد غير المتبلورة ذات الانتقالات المباشرة المسموح بها و(b) ذات الانتقالات غير المباشرة المسموح بها.

II-2-2-3-1-فجوة الطاقة

فجوة الطاقة (أو الفجوة المحظورة) هي الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لإثارة ونقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ(BV) إلى قعر حزمة التوصيل(BC) وسُميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها منطقة

خالية تقريباً من مستويات الطاقة، ولا يمكن للإلكترونات الاستقرار فيها في أشباه الموصلات النقية والمشوبة[17].

تُعد فجوة الطاقة واحدة من أهم الثوابت البصرية في فيزياء أشباه الموصلات، حيث تحدد نوع المادة الصلبة (موصل، شبه موصل، عازل). وتُبنى عليها صناعة العديد من الوسائل الإلكترونية والبصرية مثل (الخلايا الشمسية، الكواشف الضوئية، الثنائيات الباعثة للضوء)[17].

حيث تكتسب أهميتها من كون طاقتها تتوافق مع طاقة الفوتونات ضمن الطيف الكهرومغناطيسي (الأشعة فوق البنفسجيةUV، الضوء المرئي والأشعة تحت الحمراءIR)، مما يحدد مقدار ما يمتصه الغشاء أو المادة من الضوء، وما ينفذ أو ينعكس منه[17].

تقع هذه الفجوة عادةً في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وهي ناتجة عن انتقالات إلكترونية داخل البنية الزجاجية أو البلورية. أصغر طول موجي يمكن أن ينفذه الزجاج يقابله فرق الطاقة بين نطاقي التكافؤ والتوصيل، وعند أطوال موجية أقصر تُمتَص الطاقة كليا بفعل هذه الانتقالات، مما يؤدي إلى فقدان الشفافية عند حد الامتصاص الأساسي(Fundamental Absorption Edge)[14].

II-2-2-3-2- طاقة أورباخ

تتميز المواد غير المتبلورة (اللا بلورية) بسلوك جوهري عند حد الامتصاص، يتجلى في الزيادة الأسّية لمعامل الامتصاص مع ارتفاع طاقة الفوتونات الساقطة. فعندما تكون طاقة هذه الفوتونات أقل من قيمة فجوة الطاقةE_{opt} $\mathrm{h}\nu <$ ، يرتبط نمو معامل الامتصاص بتناقص أسّي في كثافة الحالات الإلكترونية داخل الفراغ الطاقي[. ويعود هذا السلوك إلى غياب النظام البلوري بعيد المدى في الشبكة الزجاجية، مما يؤدي إلى نشوء كثافة من مستويات الطاقة الموضعية داخل الفجوة المحظورة. هذه المستويات تشكل ما يعرف بـ " ذيول الحزم (Band tails)" الممتدة من حزمتي التكافؤ والتوصيل نتيجة للتقلبات البنيوية العشوائية في المادة. وللتعبير عن مدى اتساع هذه الذيول الأسية عند حافة الامتصاص، تُستخدم طاقة أورباخ كمعيار تجريبي دقيق لقياس درجة العشوائية والاضطراب البنيوي.

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\mathrm{h}\nu}{\mathrm{E_u}}\right) \qquad (6\text{-II})$$

- $\mathrm{E_u}$: طاقة أورباخ، وتحدد عرض ذيل الحالات الموضعية .
- α_0: معامل الإمتصاص التي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنيا .
- ν: تردد الإشعاع.

في حين يُعتبر اقتران الإكسايتون - الفونون العامل الرئيس في اتساع الحافة الأسية في المواد البلورية عند درجات الحرارة المرتفعة، فإنه في المواد غير المتبلورة يُضاف إلى هذا الاتساع مساهمة أساسية وجوهرية ناتجة عن الاضطراب البنيوي الساكنالمتأصل في طبيعة الزجاج. ويتم عملياً حساب طاقة أورباخ($\mathrm{E_u}$)من خلال إيجاد مقلوب ميل الجزء الخطي عند رسم منحنى العلاقة البيانية لـ$\ln(\alpha)$بدلالة طاقة الفوتون ($\mathrm{h}\nu$) عند الطاقات المنخفضة[1].

II-4- خلاصة

في هذا الفصل تم عرض التقنيات التجريبية المعتمدة لتوصيف الخصائص البنيوية والاهتزازية والبصرية للعينات الزجاجية المحضَّرة، والمتمثلة في حيود الأشعة السينية، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية. وقد وفّرت هذه التقنيات معلومات أساسية حول بنية الزجاج وروابطه الكيميائية وخصائصه البصرية. مما يمهد الطريق لتفسير النتائج التجريبية للعينات في الأجزاء اللاحقة، وتحديد مدى ملاءمتها للتطبيقات الإلكترونية والبصرية المتقدمة كالخلايا الشمسية والثنائيات الباعثة للضوء.

II-5- قائمة المراجع

المراجع العربية

[4] ن.م. غيث،م .م. كرى،"حيود الأشعة السينية في البنية البلورية"،بكالوريس،جامعة ليبيا، 2016.

[7] ر.بوزناق، " تصنيع الليزر في زجاج Sb_2O_3-U_2O-WO_3 بطاقة فونون منخفضة مطعم بـPr^{3+} "، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2023.

[8] خ.يعقوب، " دراسة الخصائص البصرية والميكانيكية للسلسلة الزجاجية Sb_2O_3-B_2O_3-ZnO"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2023.

[9] ن.مناصري، خ.يحي الشريف، " تأثير مركبات الزجاج الثنائي القائم على Sb_2O_3 وNa_2Oعلى لون الليزر المشكل والمطعم بالأتربة النادرة"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2021.

[11] م.سنوقة، " دراسة تأثير التنغستن عل الخصائص البنيوية والضوئية للزجاج ذو التركيبة الكيميائية Sb_2O_3-Na_2O-WO_3"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2019.

[17] ر.نسيل، " دراسة بعض خصائص البصرية لزجاج الفلورو- فوسفاتي"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019.

المراجع الاجنبية

[1]O.BEN BORDI, "Etude et caractérisation des verres de Phosphates dopés Sm^{3+}/Bi NPs", thèse de Master en Physique Appliquée : Rayonnement et Energie, Université d'El-Oued, (2020).

[2] M. GHEMAM HAMED, " Synthèse et Caractérisation de Couche mince de ZnS ", thèse de Master en Physique Appliquée : Rayonnement et Energie, Université d'El-Oued, (2016).

[3] P.Baranski, V.Klotchkov. I.Potykévitch, « Electronique de semi-conducteurs ». 2 éme partie, Edition de Moscou (1978).

[5] JEAN BARRAUD, Principe de Radiocristallographie, Masson et Cie, Paris (1960).

[6] John A. Dean, The Analytical Chemistry Handbook, McGraw Hill, New York, 1995, pp. 15.1–15.5.

[10] HAURE, T., Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique, Thèse de Doctorat, Université deLimoges, France, 2003

[12] R.Jurgen, Meyer-Arend, Introduction to classical and modern optics, Fourth edition, Published by prentice-Hall Inc, 1995.

[13] Saito, K., Ikushima, A. J., Absorption Edge in Silica Glass, Physical Review B, Vol. 62, No. 13, pp. 8584–8587,2000.

[14] Jlassi, I. "Propriétés structurales, thermiques et spectroscopiques des verres de phosphates dopés par des ions de terres rares." Thèse de doctorat, Université de Tunis El Manar, 2012.

[15] Tepehan, F. Z., Ghodsi, F. E., Ozer, N., & Tepehan, G. G. Optical properties of Ta_2O_5 thin films prepared by the sol-gel method. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *59*(3), 265-275 ,1999.

[16] H. Largot, Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm^{3+} et codopés Sm^{3+}/AgNPs, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière, Département de Physique, Algérie, 2020.

الفصل الثالث

طريقة تحضير الزجاج
وتحليل النتائج

III الفصل الثالث: طريقة تحضير الزجاج وتحليل النتائج

III-1- مقدمة

يتضمن هذا الفصل تحضير الزجاج وتحليل ومناقشة النتائج التي تتضمن الخصائص البنيوية والبصرية لزجاج الفوسفات باستخدام تقنيات فيزيائية وطيفية هامة. حيث استُخدمت تقنيات توصيف البنيوي لدراسة طبيعة وتجانس بنية الزجاج، بالإضافة إلى تحديد الروابط والعناصر المكونة للشبكة الزجاجية. كما استُخدمت التقنيات البصرية لتحليل سلوك الامتصاص والانتقالات الإلكترونية المرتبطة بالأيونات المُطعّمة، وفهم تأثير التركيب الكيميائي على الخصائص البصرية للعينات المدروسة.

III-2- تحضير الزجاج

III-2- 1- اختيار وتركيب المصفوفة الزجاجية الفوسفاتية

يُعدّ زجاج الفوسفات مادةً زجاجيةً بالغة الأهمية في التطبيقات البصرية نظرًا لخصائصه الفيزيائية والبصرية الفريدة. فدرجة انصهاره المنخفضة تُسهّل تحضيره باستخدام الطرق التقليدية، كما أنه يتميز بشفافية عالية في نطاق الأشعة فوق البنفسجية وشفافية جيدة في نطاق الأشعة تحت الحمراء [1].

ومن أجل تحسين خصائص هذا النوع من الزجاج، يمكن تعديل تركيبه الكيميائي بإضافة بعض الأكاسيد. ولقد أثبتت الدراسات أن الزجاج الفوسفاتي المحتوي على أكسيد الزنك (ZnO) يعد نظامًا زجاجيًا هامًا مناسبًا للتطبيقات البصرية والليزرية، وذلك بفضل التوازن بين درجة حرارة التحول الزجاجي العالية والمقاومة الكيميائية الجيدة. كما يُسهم أكسيد الزنك في زيادة مقاومة الزجاج للصدمات الحرارية والميكانيكية. أما أكسيد الصوديوم (Na_2O) فيعمل كمُعدِّل هيكلي لشبكة الزجاج عن طريق كسر بعض الروابط وإعادة ترتيبها، مما يؤثر على تماسك وخواص البنية الفيزيائية والكيميائية[2].

من جهة أخرى، يُظهر أيون الساماريوم ثلاثي التكافؤ (Sm^{3+}) تألقًا قويًا في المنطقة البرتقالية، ومستويات طاقة غنية، ونطاق انبعاث واسع، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات البصرية [3].

كما تلعب أيونات المنغنيز دورًا هامًا في تغيير بنية زجاج الفوسفات عن طريق كسر روابط الاكسجين الجسريP–O–P ، مما يُحوّل البنية من وحدات Q^2 إلى وحدات Q^1 ويُعزز تفكك الشبكة وكذلك يُضفي (MnO) على الزجاج لونًا بنفسجياعند التركيزات العالية[4].

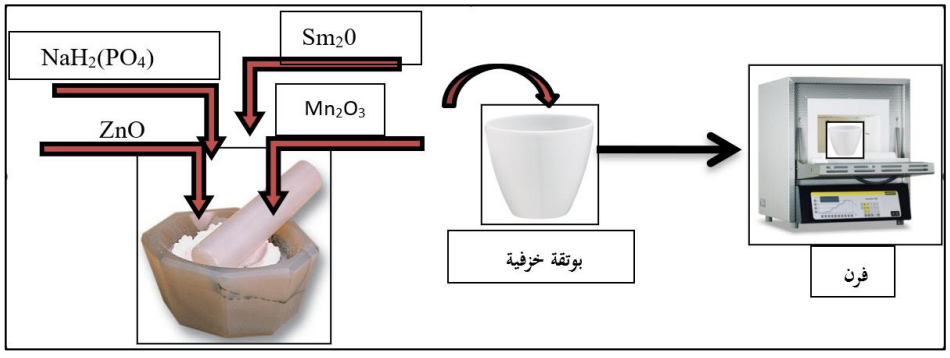
III-2- 2- طريقة تحضير زجاج الفوسفات

تم تصنيع زجاج الفوسفات، ذي التركيب – $(42\text{-}X/2)\ P_2O_5$ – $(42\text{-}X/2)Na_2O$ – $15ZnO$ – $1Sm_2O_3$ –$XMnO_2$، في مختبر معهد تشارلز جيرهاردت، جامعة مونبلييه (فرنسا) من قبل الباحث H. LARGOT أما المواد الأولية المستخدمة في تصنيع هذا الزجاج مُدرجة في الجدول الموالي:

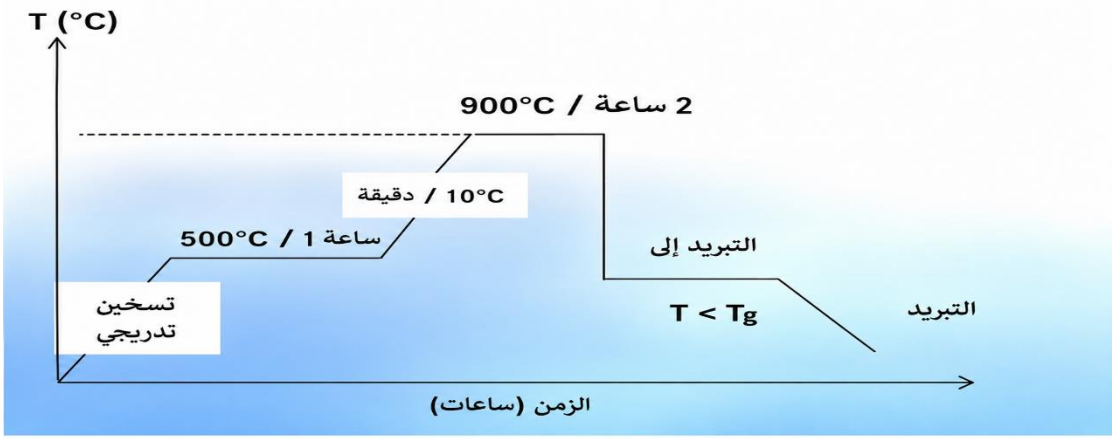
الجدول (III-1): المواد الأولية المستخدمة

المركب	الصيغة الكيميائية	النوعية	النقاوة
ثنائي هيدروجين فوسفات الصوديوم	NaH_2PO_4	Sigma Aldrich	>99%
أوكسيد الزنك	ZnO	Sigma Aldrich	>99%
أوكسيد السماريوم	Sm_2O_3	Sigma Aldrich	>99%
أوكسيد المنغنيز	$M\ nO_2$	Sigma Aldrich	>99%

تم تحضير الزجاج باستخدام مزيج متكافئ من المواد الأولية السابقة الذكر. بعد وزن الكواشف المختلفة بالنسب المحددة للحصول على 10 غرامات من المزيج المسحوق، طُحنت جيدًا في هاون لتجانس المكونات وتسهيل عملية التزجيج. ثم وُضعت في بوتقة خزفية، ثم في فرن كهربائي مزود ببرنامج تسخين كما فيالشكل (III-1). عُولج المزيج حراريًا وفقًا للنمط الموضح في الشكل(III-1). صُقلت العينات الناتجة باستخدام أوراق صنفرة ذات أحجام حبيبات متفاوتة للحصول على ألواح شفافة متوازية الجوانب، وهي ضرورية للتحليل البصري.



الشكل (III-1): تحضير الزجاج الفوسفاتي.



الشكل (2-III):البرنامج الحراري المعتمد لتحضير زجاج الفوسفات

III-2- 3- تسمية العينات المحضّرة

استُخدم نظام ترميز جديد لمناقشة النتائج. وقد جُمعت أنظمة الترميز في الجدول أدناه (2-III):

الجدول (2-III):تسمية عينات الزجاج المُحضَّر

MnO_2 (%)	Sm_2O_3 (%)	ZnO (%)	Na_2O (%)	P_2O_5 (%)	مرجع العينات
-	1	15.0	42.0	42.0	PNZSmMn1
0.5	1	15.0	41.75	41.75	PNZSmMn2
1	1	15.0	41.5	41.5	PNZSmMn3
1,5	1	15.0	41.25	41.25	PNZSmMn4
2	1	15.0	41.0	41.0	PNZSmMn4

III-3- دراسة الخصائص للعينات المحضرة

III -3-1- الخصائص الفيزيائية

III -3-1-1- الكتلة الحجمية والحجم المولي

تم قياس الكتلة الحجمية للعينات المدروسة بواسطة تقنية ترتكز على مبدأ أرخميدس، حيث تُغمر العينات في الماء المُقطّر، ثم يتم تعيين الكتلة الحجمية بوزن العينة في الهواء ثم وزنها داخل الماء المقطر الذي كتلته الحجمية معروفة وتحسب قيمتها بواسطة العلاقة [5]:

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{\boldsymbol{m_a \times \rho_L}}{\boldsymbol{m_a - m_L}} \qquad (\mathbf{1 - Ⅲ})$$

m_a: كتلة العينة في الهواء

m_L:كتلة العينة في الماء المقطر

ρ_L:الكتلة الحجمية للماء المقطّر

كما يمكننا ايجاد الحجم المولي لمادة ما بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{v = \frac{M}{\rho}} \qquad \textbf{(2-III)}$$

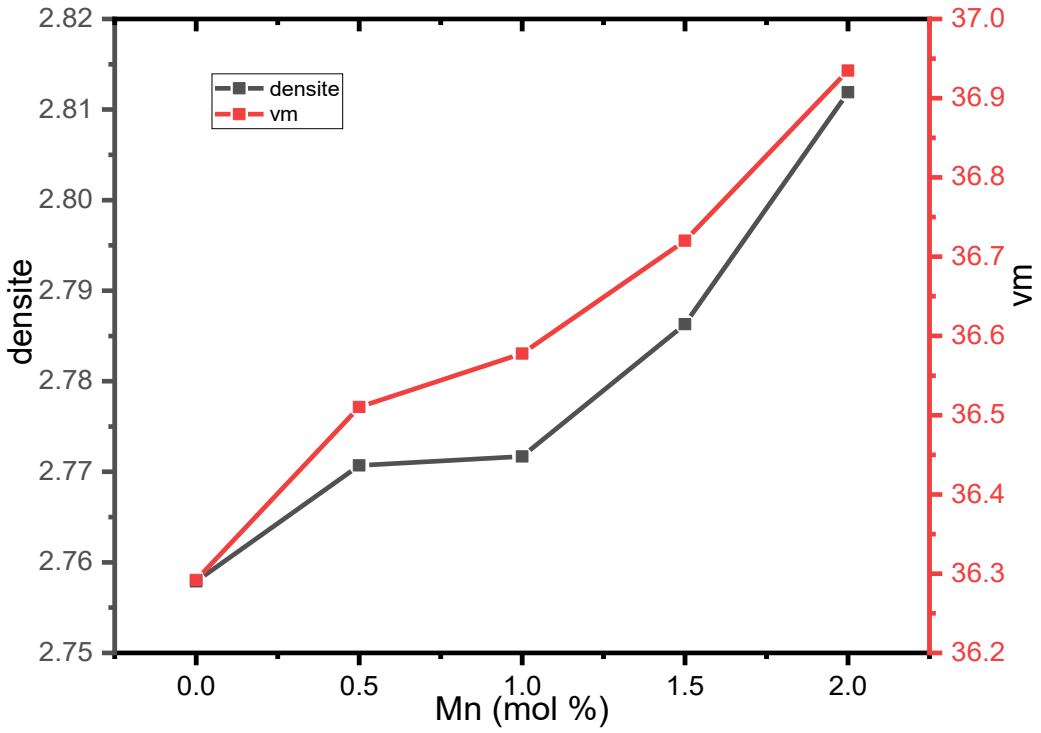
إذا كانت العينة مزيجا محتويا على Nمكون يمكننا حساب الحجم المولي بالعلاقة التالية:

$$\boldsymbol{vzq = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i \cdot M_i}{\rho_i}} \qquad \textbf{(3-III)}$$

القيم المتحصّل عليها معطاة في الجدول(III-3) والممثلة في الشكل**(3-III)**.

الجدول (III-3): قيم الكتلة الحجمية والحجم المولي للعينات الأربعة.

رمز العينة	الكتلة الحجمية(g/cm^3)ρ	الحجم المولي(cm^3/mol)
PNZSmMn1	2.7579	36.29196
PNZSmMn2	2.7707	36.51023
PNZSmMn3	2.7717	36.57763
PNZSmMn4	2.7863	36.72016
PNZSmMn5	2.8119	36.93483



الشكل (3-III): تغير الحجم المولي وكثافة الحجمية بدلالةMn

تُعتبر الكتلة الحجمية من الخصائص الأساسية للزجاج، كما أنها تعكس معلومات مهمة حول بنيته الداخلية، إذ تمثل مؤشرًا فعالًا على مدى التغير البنيوي الذي يحدث نتيجة تغيّر التركيب الكيميائي.

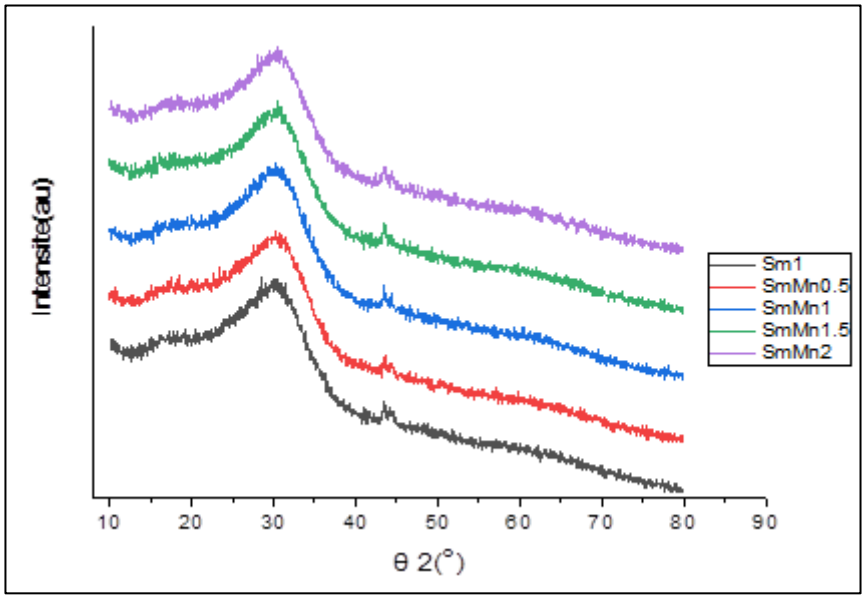
يوضح الشكل(3-III). تغير الكثافة الحجمية والحجم المولي بدلالةMnفي الزجاج حيث تؤكد الزيادة المتزامنة في الكثافة والحجم المولي أن تطعيم الزجاج الفوسفاتي بجسيمات المنغنيز النانوية أدى إلى تعديلات بنيوية ملحوظة في الشبكة الزجاجية. فبينما ارتفعت الكثافة نتيجة زيادة الكتلة المولية وتحسن التعبئة الذرية، ازداد الحجم المولي بسبب تكوّن أكسجينات غير جسرية وإعادة ترتيب وحدات الفوسفات، وهو ما يشير إلى انفتاح جزئي للشبكة الزجاجية وتغير في درجة ترابطها البنيوي. وتمثل هذه النتائج دليلاً واضحاً على الدور الفعال للمنغنيز في التحكم بالبنية والخصائص الفيزيائية للزجاج الفوسفاتي المطعم بأيونات Mn.

III -2-3-الخصائص البنيوية

III -1-2-3- حيود الأشعة السينية(XRD)

تم توصيف الزجاج الفوسفاتي المُطعّم بـــــــ Sm^{3+}/ Mn NPs وذلك باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD).

يوضح الشكل(**III-4**) نمط حيود الأشعة السينية لعينات الزجاج المحضر، يهدف هذا التحليل إلى دراسة تأثير إضافة المنغنيز على البنية التركيبية للزجاج.



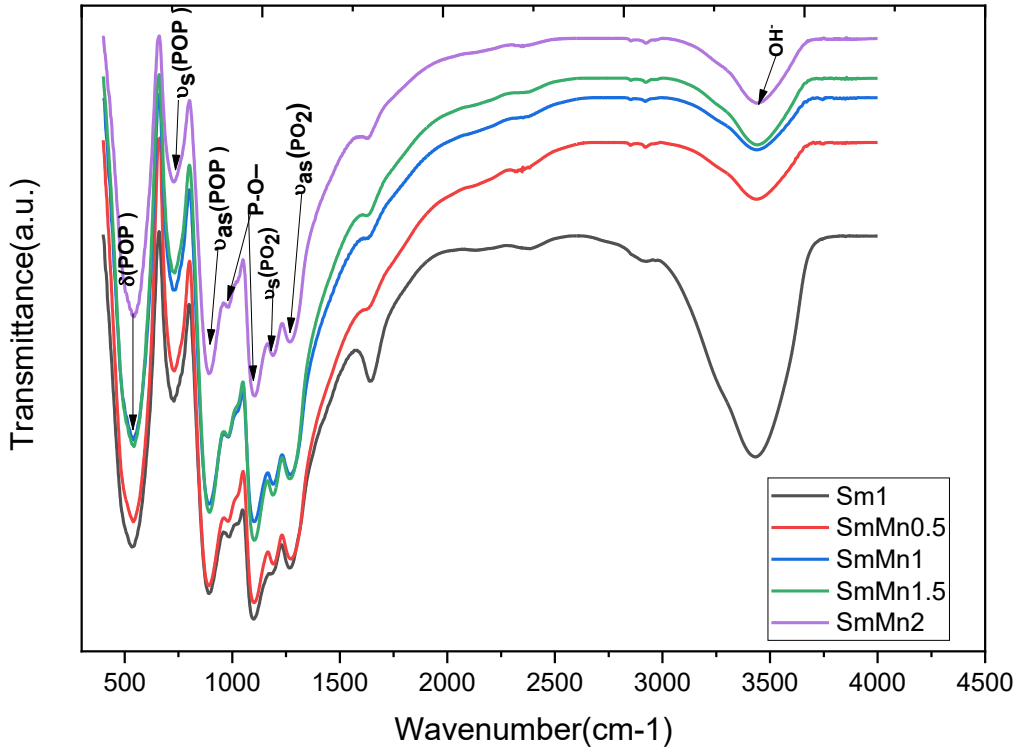
الشكل (III-4): مخططات الاشعة السينية للزجاج المطعم بـSm^{3+}/**Mn**NPs

يبين مخطط حيود الأشعة السينية لجميع العينات وجود نطاقات عريضة متمركزة في المجال الزاوي: °20إلى °35وهذا راجع الى الترتيب قصير المدى، والمسافات المتوسطة بين الروابط الكيميائية الأساسية مثل روابط (P-O) و (Zn-O) داخل الشبكة الزجاجية، مما يؤكد الطبيعة غير المتبلورة للزجاج الفوسفاتي المحضر. كما لوحظ حدوث انزياح تدريجي طفيف مع زيادة تركيز المنغنيز، ويُرجع هذا إلى أيونات Mn داخل الشبكة الزجاجية وإحداث تغيرات طفيفة في الترتيب البنيوي والمسافات البينية الذرية، أي أن الزجاج الناتج ليس له ترتيب طويل المدى[5].

III- 3-2-2- مطيافية الأشعة تحت الحمراء

تُعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء أداة أساسية لفهم البنية الزجاجية، إذ تكشف عن الاهتزازات المميزة للروابط الكيميائية داخل الشبكة الفوسفاتية. في هذه الدراسة، تم استخدام هذه التقنية لتوضيح تأثيرMnO_2على الزجاج المحضر، من خلال الشكل(III-5). التي تمثل أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات المختلفة.

لقد اظهرت أن زيادةMnO_2يؤدي إلى زيادة الأكسجين غير الجسري (NBO) وكسر الروابط الجسرية P–O–P، مما يسبب تقصير السلاسل الفوسفاتية وتحويلها من وحدات Q^2 طويلة إلى وحدات Q^1 قصيرة ثم وحدات Q^0 معزولة.



الشكل (III-5): أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات المختلفة المطعم بـSm^{3+}/**Mn**NPs

يعتمد تفسير الأطياف على التجربة، وغالبًا ما يتم ذلك بمقارنة النتائج المُتحصَّل عليها مع تلك المنشورة في المراجع. هذه الأطياف متطابقة ومُشابهة لتلك المُتحصَّل عليها من أنواع أخرى من زجاج الفوسفات.

يتضمن الجدول (III-4) ترددات الامتصاص المسجلة بوحدة (cm^{-1}) وتعيينات نطاقات الامتصاص لكل عينة.

الجدول (III-4): ترددات نطاقات الامتصاص وإسناد أنماط الاهتزاز في المجال 400–4000 سم$^{-1}$ للزجاج المُحضَّر المشترك التطعيم بـSm^{3+}/MnNPs.

رمز العينة	δ(POP)	υs(P-O-P)	υas(P–O–P)	P–O–	υs(PO2)	υas(PO2)	O-H
PNZSMn1	520	750	850	1000-1125	1200	1300	3437
PNZSMn2	520	750	850	1000-1125	1200	1300	3437
PNZSMn3	520	750	850	1000-1125	1200	1300	3437
PNZSMn4	520	750	850	1000-1125	1200	1300	3437
PNZSMn5	520	750	850	1000-1125	1200	1300	3437

يُظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لعينات زجاج الفوسفات المطعَّمة بأيونات المنغنيز Mnمجموعة من الحزم المميزة في المدىcm^{-1}(500-4000). المرتبطة مباشرة بطبيعة الروابط داخل الشبكة الزجاجية. ففي المجال المنخفض للترددات، تظهر حزمة حولcm^{-1} 500تنسب إلى اهتزازات التشوه δ(P–O–P)الخاصة بالروابط الجسرية بين رباعيات السطوح الفوسفاتية، إضافة إلى اهتزازات مجموعات PO_4^{3-}وتدل هذه الحزمة على وجود ترابط شبكي داخل البنية الزجاجية.

أما الحزمة الواقعة حولcm^{-1} (750- 850)، فتعود إلى الاهتزازات المتماثلة وغير المتماثلة لروابطP–O–P في ase(P–O–P)وs(P–O–P)، على التوالي، وهي روابط الأكسجين الجسرية (BO)التي تربط بين وحدات الفوسفات المختلفة. ويُلاحظ مع زيادة تركيز المنغنيز انخفاض شدة هذه الحزم واتساعها، مما يشير إلى تكسير تدريجي للروابط الجسرية P–O–Pداخل الشبكة الزجاجية.

في المجال cm^{-1} (1000-1125)، تظهر حزم مرتبطة باهتزازات روابط –P–Oغير الجسرية (NBOs)، الناتجة عن تفكك السلاسل الفوسفاتية.

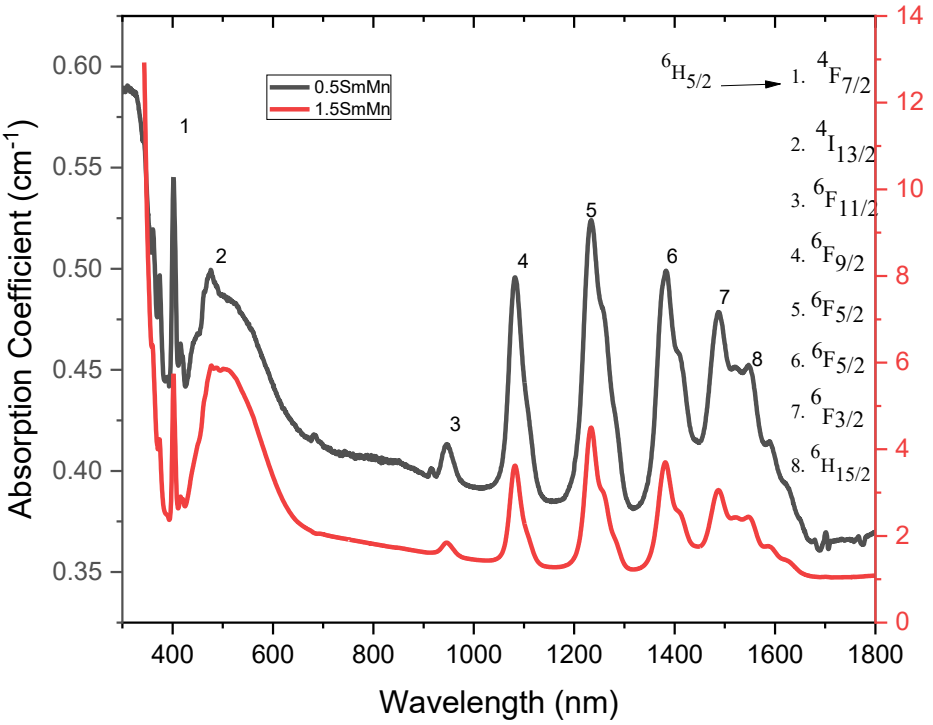
كما تُلاحظ حزمة في المجال cm^{-1} 1300تعود إلى اهتزازات التمدد لمجموعات PO_2المرتبطة بوحدات Q^2، والتي تمثل السلاسل الفوسفاتية الطويلة. ومع زيادة تركيز المنغنيز تنخفض شدة هذه الحزم تدريجيًا، مما يدل على تحول البنية من وحدات Q^2إلى وحدات Q^1، أي من سلاسل فوسفاتية طويلة إلى وحدات أقصر مثل البيروفوسفات.

وتظهر أيضًا حزمة عريضة قرب cm^{-1} 3400مرتبطة باهتزازات مجموعات الهيدروكسيد–OH، وهذا راجع إلى امتصاص الماء أو الرطوبة أثناء التحضير [1].

III- 3-3- الخصائص البصرية

III- 3-3-1- أطياف الامتصاص

تُعد أطياف الامتصاص من أهم التقنيات المستعملة لدراسة الخواص البصرية للمواد الزجاجية، إذ توفر معلومات حول طبيعة الانتقالات الإلكترونية داخل الشبكة الزجاجية. كما تساعد في فهم تأثير الأيونات المطعِّمة على سلوك الامتصاص والبنية الإلكترونية للمادة كما في الشكل(III-6).



الشكل (III-6): أطياف الامتصاص للزجاجات المطعّمة بـSm^{3+}/MnNPsفي حالة X=0.5mol%وX=1.5 في مجالي الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–VIS) والأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR).

تحتوي أطياف الامتصاص للزجاجات الفوسفاتية المطعَّمة بأيونات الساماريوم والمنغنيز Sm^{3+}/Mnعلى ثمانية حزم امتصاص يبين المخطط أطياف الامتصاص لزجاج الفوسفات المطعّم بـ Sm^{3+}/Mnعند تركيزين مختلفين (0.5 و1.5). تظهر عدة قمم امتصاص في المجالين المرئي وتحت الأحمر القريب ناتجة عن الانتقالات الإلكترونية لأيونات الساماريوم المتمركزة عند الأطوال الموجية: (410)، (475)، (950)، (1100)، (1250)، (1380)، (1495) و.(1550nm) وتُنسب هذه الحزم إلى الانتقالات البصرية لأيون الساماريوم انطلاقًا من الحالة الأساسية $^6H_{5/2}$إلى الحالات المثارة المختلفة$^6H_{15/2}$,$^6F_{5/2}$,$^6F_{3/2}$,$^4I_{13/2}$,$^4F_{7/2}$, $^6F_{9/2}$, $^6F_{11/2}$,على التوالي[6]

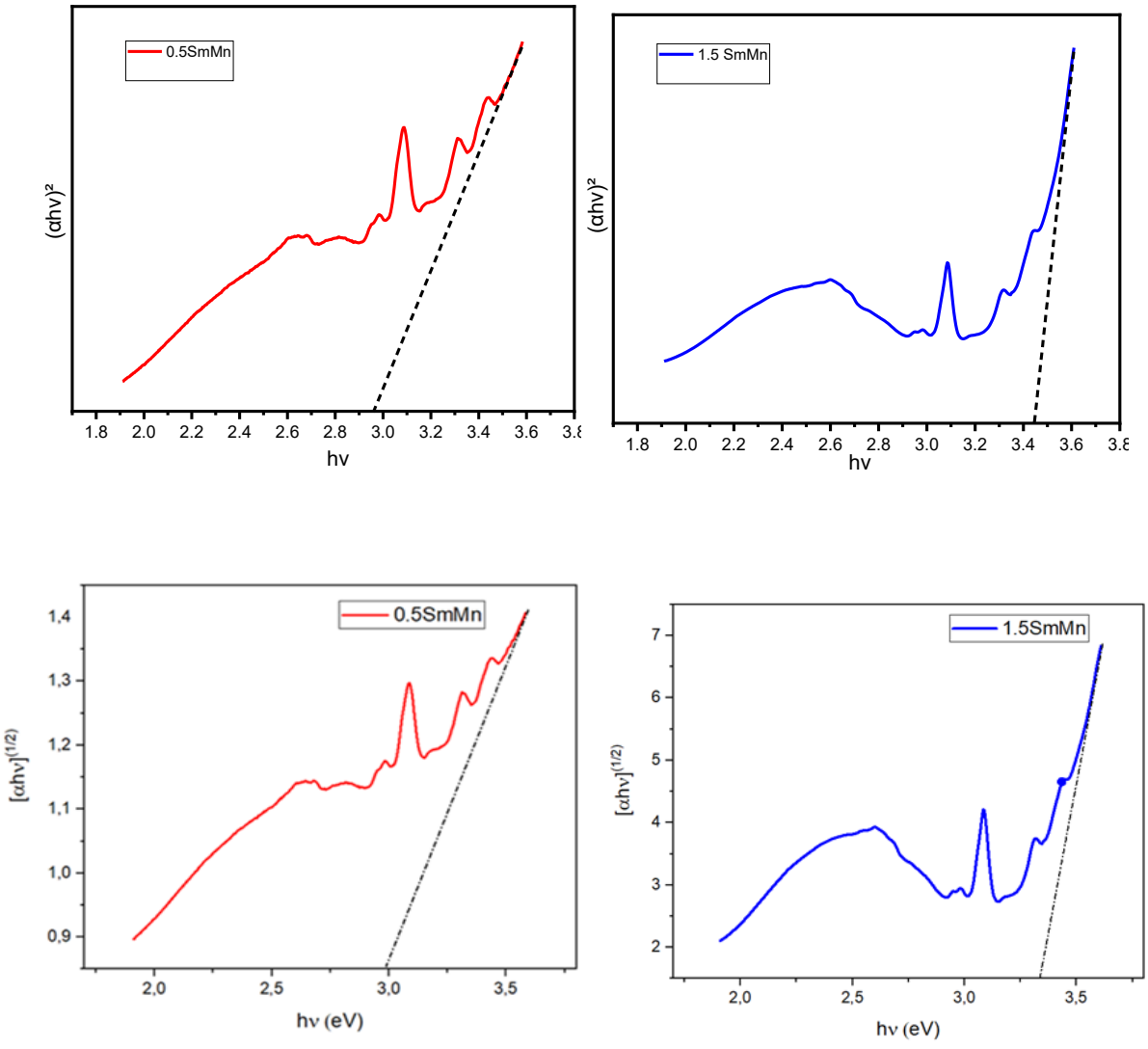
نلاحظ أن شدة الامتصاص تقل بزيادة التركيز، ويرجع ذلك إلى ظاهرة الإخماد التركيزي والتفاعلات بين الأيونات، عندما يزداد تركيز أيونات المنغنيز أو السماريوم في الزجاج عن حد معين، تقترب الأيونات من بعضها البعض بشكل كبير، بدلاً من أن يمتص الأيون الضوء أو يطلقه كفوتونات، تنتقل الطاقة بين الأيونات المتجاورة وتتبدد على شكل حرارة داخل الشبكة الزجاجية وهذا يفسر لماذا انخفضت شدة القمم في (Mn %1.5) مقارنة ب (Mn %0.5)؛ حيث أصبحت الطاقة "تضيع" في تصادمات غير مشعة بدلاً من المساهمة في الامتصاص البصري الواضح.كما تؤكد القمم الحادة نجاح دمج أيونات الساماريوم داخل الشبكة الزجاجية وتحسن الخصائص البصرية للزجاج[7]

III- 3-3-2- تحديد فجوة الطاقة

فجوة الطاقة البصرية هي الفرق في الطاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، وهي تمثل الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات داخل المادة. وتُعد من أهم المعاملات التي تحدد الخواص الإلكترونية والبصرية للمواد الزجاجية.

حيث الشكل (III-7) يمثل تغير $(\alpha h\nu)^2$ و$(\alpha h\nu)^{(1/2)}$ بدلالة طاقة الفوتونات$(h\nu)$ للانتقالات المباشرة وغير المباشرة على التوالي. ومن خلال استقراء الجزء الخطي من المنحنيات

بحيث $(\alpha h\nu)^2 = 0$ و $(\alpha h\nu)^{(1/2)} = 0$للانتقالات المسموح بها المباشرة وغير المباشرة على التوالي[8].



الشكل (III-7): تحديد طاقة الفجوة البصرية للانتقالات المباشرة (E_g dir) وغير المباشرة (E_g indir) لزجاج الفوسفات المطعّم بـ.Sm/Mn للعينة PNZSMn4وPNZSMn2

تم تجميع قيم فجوة الطاقة البصرية لزجاج المحضر في الجدول(III-5).

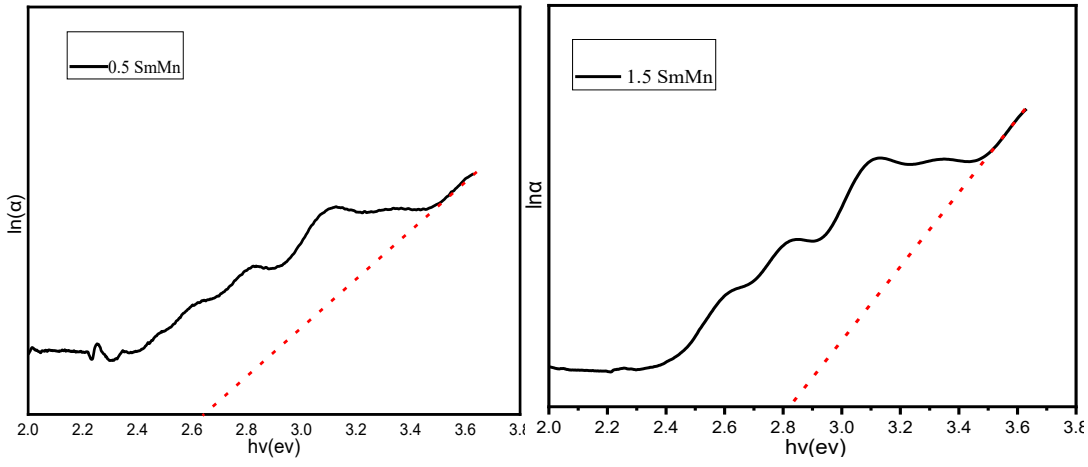
الجدول(III-5): طاقة الفجوة البصرية للانتقالات المسموح بها المباشرة (E_g dir) وغير المباشرة($E_g$indir) في زجاج الفوسفات المطعّم بـ.SmMn.

العينة	(E_g dir) (eV)	(E_g indir) (eV)
PNZSMn2	2.83	3
PNZSMn4	3.43	3.33

نلاحظ من النتائج المحصل عليها أن قيم طاقة الفجوة البصرية المباشرة (E_g dir)وغير المباشرة (E_g indir)تزداد مع زيادة تركيز المنغنيز من العينة 0.5Mnإلى1.5Mnحيث ارتفعت قيمة الفجوة المباشرة من 2.8eVإلى 3.43eV، بينما ازدادت الفجوة غير المباشرة من 3eVإلى 3.33eV. يمكن تفسير هذا السلوك بالتغيرات البنيوية التي يحدثها أيون المنغنيز داخل الشبكة الزجاجية، إذ يؤدي ارتفاع تركيزه إلى إعادة تنظيم بنية الفوسفات وتقليل العيوب البنيوية مما يعكس بنية أكثر تراصاً واستقراراً. يرجع ارتفاع فجوة الطاقة غالباً إلى تناقص عدد ذرات الأكسجين غير الجسرية حيث تعمل أيونات المنجنيز عند هذه النسب كـ "معدلات للشبكة" تقوم بربط السلاسل الفوسفاتية داخل الشبكة الزجاجية ورفع قيمة فجوة الطاقة البصرية[8].

III -3-3-3- تحديد طاقة اورباخ

يمثل الشكل (III-8) تغير ln(α) بدلالة طاقة الفوتون E=hν، حيث تم اختيار عينةPNZSMnالمحتوية على 1.5و 0.5 % من المنغنيز. وقد تم حساب طاقة أورباخ من خلال أخذ مقلوب ميل الجزء الخطي الواقع في منطقة الطاقات المنخفضة للفوتونات من هذه المنحنيات [9].



الشكل (III-8): تغير $\ln(\alpha)$بدلالة طاقة الفوتون$h\nu$لتحديد طاقة أورباخ (Eu) لزجاج الفوسفات المطعّم بأيونات الساماريوم (Sm^{3+})والمنغنيز(Mn) .

تُستخدم طاقة أورباخ (E_u)لتقييم درجة العشوائية البنيوية والحالات الإلكترونية الموضعية في المواد غير المتبلورة وقد تم تحديد قيمها للعينات المحضرة، كما هو موضح في الجدول(III-6).

الجدول(III-6): اطاقة أورباخ لزجاج الفوسفات المحضر

العينة	EU (eV)
PNZSMn2	2.9776
PNZSMn4	0.76317

توضح نتائج طاقة أورباخ (EU) أن قيمتها تنخفض من 2.9776 eV للعينةPNZSMn2إلى 0.76317 eV للعينةPNZSMn4ويشير هذا الانخفاض إلى تحسن انتظام البنية الزجاجية وزيادة تجانسها اي تحسن ترتيب الوحدات البنائية المكوّنة للشبكة الزجاجية .مع زيادة تركيز التطعيم. كما يدل على انخفاض كثافة الحالات الموضعية القريبة من حافة نطاقات الطاقة، مما يعكس تحسناً في الخصائص البنيوية للزجاج المدروس، وعليه تتميز العينةPNZSMn4ببنية أكثر انتظاماً واستقراراً مقارنة بالعينة PNZSMn2[8].

III-4-خلاصة

في هذا الفصل، تم تحضير زجاج الفوسفات المطعّم بجسيمات المنغنيز النانوية (MnNPs) باستخدام تقنية الصهر والتبريد السريع، مع تغيير تركيز المنغنيز لدراسة تأثيره على الخصائص الفيزيائية والبنيوية والبصرية.

أظهرت النتائج تغيرًا في قيم الكثافة والحجم المولي حسب تركيز المنغنيز، مما يدل على تعديل في البنية الداخلية للشبكة الزجاجية، كما أكدت تحاليل حيود الأشعة السينية (XRD) الطبيعة اللابلورية للعينات المحضرة.
بينما أبرزت أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) الاهتزازات والروابط المميزة لبنية الزجاج المحضر، كما بينت دراسة UV-Visible سلوك الامتصاص الضوئي وإمكانية تحديد فجوة الطاقة وأوضحت النتائج أن تغيير تركيز المنغنيز يؤثر بشكل مباشر على الانتقالات الإلكترونية والخصائص البصرية للزجاج المدروس.

III-5-قائمة المراجع

المراجع العربية

[6]- م. عيسى منصور.دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية(ZnO:Cu) المحضرة بطريقة APCVD، المجلة الأردنية للفيزياء، المجلد 5، العدد 2، 2012، ص. 89-103

المراجع الاجنبية

[1]-N. Talebian and M. Kheiri, "Sol–gel derived nanostructured nickel oxide films: Effect of solvent on crystallographic orientations," Solid State Sciences, vol. 27, pp. 79–83, 2014.DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2013.11.010

[2] Mohana F. Attia1, «Effect of Annealing and Thickness on Some Physical Characteristics of ZnO Films», Journal of Materials Science Research and Reviews 2(2) : 176-183, 2019.

[3] M.F.A.Alias, et all," Investigation the Effect of Thickness on the Structural and Optical Properties of Nano ZnO Films Prepared by d.c Magnetron Sputtering", International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEM), Volume 2, Issue 7, July 2013

[4] -Z. A. Kamil and T. M. Al-Saadi, "Study the Effect of Manganese Ions Doping on the Size-Strain of SnO_2 nanoparticles Using X-Ray Diffraction Data,"*Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Sciences*, vol. 36, no. 3, Jul. 2023, doi.org/10.30526/36.3.3052

-[5] S. A. Mohammed, J. Al-Zanganawee, and O. A. Muwaffaq, "The Effect of Double Doping with Copper and Tin on the Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method," *Academic Science Journal*, Dept. of Physics, College of Science, University of Diyala, Received Sept.26,2022,AcceptedNov.13,2022، https://doi.org/10.24237/ASJ.01.04.687C

[7] S. J. Mohammed, R. Q. Abid Al-ameer, Study the doping effect of NiO on some of the structural and optical properties of (CuO) thin, J. Diyala for Pure Sciences, Vol. 12, No. 1, 2016, pp. 60–76.

[8] C. Kaiser, O. J. Sandberg, N. Zarrabi, W. Li, P. Meredith, and A. Armin, "A universal Urbach rule for disordered organic semiconductors," Nature

Communications, vol. 12, no. 1,p.4983,Jul.2021,https://doi.org/10.1038/s41467-021-24202-9

[9] L. Dejam, J. Sabbaghzadeh, A. Ghaderi, Dourian, "Advanced nano-texture, optical bandgap, and Urbach energy analysis of NiO/Si heterojunctions," *Scientific Reports*, vol. 13, no. 15658, pp. 1–12, 2023, https://doi.org/10.1038/s41598-023-33713-y

[10]- V. S. Vavilov,"Physics and applications of wide band gapsemiconductors" *Physics–Uspekhi*, vol. 37, no. 3, pp. 269–277, 1994 DOI: 10.1070/PU1994v037n03ABEH000012

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

يُعد الزجاج الفوسفاتي من المواد الزجاجية التي حظيت باهتمام علمي كبير خلال العقود الأخيرة، نظرًا لما يتميز به من خصائص فيزيائية وبصرية فريدة وقابلية عالية للتطعيم بالأيونات الفعالة والجسيمات النانوية، مما يتيح إمكانية تعديل خصائصه وتوجيهها نحو تطبيقات ضوئية وفوتونية متنوعة. وفي إطار هذا العمل، ساهمت المذكرة في دراسة تأثير التطعيم بأيونات المنغنيز على الخصائص البنيوية والفيزيائية والبصرية للزجاج الفوسفاتي، من أجل فهم العلاقة بين البنية الداخلية للمادة وسلوكها الفيزيائي والبصري.

في الجانب النظري، تم التطرق للمفاهيم الأساسية المتعلقة بالزجاج الفوسفاتي، وبنيته الشبكية، وأهم خصائصه الفيزيائية والبصرية، كما تم التطرق إلى أهم التقنيات المستخدمة في توصيف هذه المواد، مما أتاح تكوين خلفية علمية تساعد على تفسير النتائج التجريبية وتحليلها بصورة دقيقة.

أما في الجانب العملي، فقد تم تحضير عينات الزجاج الفوسفاتي المطعمة بأيونات السماريوم وجسيمات المنغنيز النانوية باستعمال تقنية الصهر والتبريد السريع، ثم تم توصيفها باستخدام مجموعة من التقنيات التحليلية المختلفة. وقد أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) احتفاظ جميع العينات بالطبيعة غير المتبلورة للزجاج، مما يدل على عدم تشكل أطوار بلورية داخل المصفوفة الزجاجية. كما كشفت نتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) عن وجود تغيرات في البنية المحلية للشبكة الفوسفاتية نتيجة إدخال المنغنيز، وهو ما يعكس تأثير التطعيم على الروابط والوحدات البنائية المكونة للزجاج.

ومن الناحية الفيزيائية، بينت النتائج أن تغير تركيز المنغنيز يؤدي إلى تغير في قيم الكثافة والحجم المولي، مما يشير إلى حدوث إعادة ترتيب داخل الشبكة الزجاجية وتأثر درجة تراصها. أما الدراسة البصرية فقد أظهرت تطورًا ملحوظًا في خصائص الامتصاص، حيث تبين أن قيم فجوة الطاقة البصرية تتأثر بزيادة تركيز المنغنيز، مع تسجيل انخفاض في طاقة أورباخ، الأمر الذي يدل على تحسن انتظام البنية الزجاجية وانخفاض درجة عدم الانتظام البنيوي والعيوب المحلية داخل المادة. وتبرز هذه النتائج الدور الفعال لتطعيم الزجاج الفوسفاتي المحضر في تعديل الخصائص الإلكترونية والبصرية وتحسين أدائه.

وبصفة عامة، أثبتت هذه الدراسة أن التطعيم المشترك بأيونات السماريوم وجسيمات المنغنيز النانوية يعد وسيلة فعالة لتطوير الزجاج الفوسفاتي وتحسين خصائصه البنيوية والفيزيائية والبصرية. كما أكدت النتائج وجود ترابط وثيق بين التغيرات البنيوية التي تطرأ على الشبكة الزجاجية وبين السلوك البصري للمادة، وهو ما يوفر أساسًا علميًا مهمًا لتصميم مواد زجاجية جديدة ذات خصائص محسنة وموجهة نحو تطبيقات تكنولوجية متقدمة.

تطبيقات الزجاج الفوسفاتي المطعّم بأيونات السماريوم وجسيمات المنغنيز النانوية المحضر يمكن استغلال خصائصه البصرية المحسّنة في تصنيع الليزرات وأجهزة الاستشعار الضوئية، كما يتيح توافقه البنيوي والفيزيائي إمكانية استخدامه في المجالات الطبية ، إضافةً إلى دوره في تطوير مكوّنات إلكترونية وشاشات عرض متقدمة موجّهة نحو التطبيقات التكنولوجية الحديثة

آفاق البحث المستقبلية

انطلاقًا من النتائج المتحصل عليها، يمكن اقتراح مجموعة من المحاور البحثية المستقبلية التي من شأنها تعميق فهم هذه الأنظمة الزجاجية وتوسيع مجالات استخدامها. ومن بين هذه الآفاق دراسة تراكيز مختلفة وأوسع من أيونات السماريوم والمنغنيز لتحديد التركيز الأمثل الذي يمنح أفضل الخصائص البصرية والفيزيائية، إضافة إلى دراسة خصائص الانبعاث الضوئي (Luminescence) وآليات انتقال الطاقة بين الأيونات الفعالة داخل المصفوفة الزجاجية. كما يمكن توسيع نطاق الدراسة ليشمل الخصائص الحرارية والميكانيكية والاستقرار الكيميائي لهذه المواد، من أجل تقييم مدى ملاءمتها للتطبيقات الصناعية.

كذلك، يمكن توظيف تقنيات تحليل أكثر تقدمًا لفهم التغيرات البنيوية على المستوى المجهري بدقة أكبر، ودراسة تأثير أنواع أخرى من الجسيمات النانوية أو الأيونات الأرضية النادرة على خصائص الزجاج الفوسفاتي. ومن الناحية التطبيقية، تفتح النتائج المتحصل عليها آفاقًا واعدة لاستخدام هذه المواد في الألياف البصرية، والمضخمات الضوئية، والليزرات الصلبة، وأجهزة الاستشعار البصرية، وغيرها من التطبيقات الفوتونية الحديثة، الأمر الذي يجعل من هذا المجال البحثي مجالًا خصبًا لمزيد من الدراسات والتطوير في المستقبل.

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير زجاج فوسفاتي مطعّم بأيونات السماريوم (Sm^{3+}) وجسيمات المنغنيز النانوية(Mn) ، ودراسة تأثير التطعيم الثنائي على خصائصه البنيوية والفيزيائية والبصرية. تم تحضير العينات بطريقة الصهر والتبريد السريع وتوصيفها باستخدام تقنيات XRD و FTIRو UV-Visibleأظهرت نتائج XRDاحتفاظ جميع العينات بطبيعتها غير المتبلورة، بينما كشفت تحاليل FTIR عن حدوث تغيرات في البنية المحلية للشبكة الفوسفاتية نتيجة إضافة المنغنيز. كما بينت الدراسة الفيزيائية تأثر الكثافة والحجم المولي بتركيز المنغنيز، مما يدل على إعادة تنظيم البنية الزجاجية.

أظهرت النتائج البصرية زيادة في فجوة الطاقة البصرية وانخفاضًا في طاقة أورباخ، مما يشير إلى تحسن انتظام الشبكة وانخفاض العيوب البنيوية، وتؤكد هذه النتائج فعالية التطعيم المشترك بالسماريوم والمنغنيز في تحسين خصائص الزجاج الفوسفاتي وتعزيز إمكانياته في التطبيقات الضوئية والفوتونية.

الكلمات المفتاحية:
أطياف الامتصاص؛ الخصائص البصرية؛ زجاج الفوسفات؛ أيونات العناصر الأرضية النادرة ؛ الساماريوم؛ الجسيمات النانوية للمنغنيز؛ التحليل الطيفي الاهتزازي

Abstract:

This study aims to prepare phosphate glass co-doped with samarium ions (Sm3+) and manganese nanoparticles (Mn), and to investigate the effect of dual doping on its structural, physical, and optical properties. Samples were prepared by the melt-quenching method and characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and UV–Visible spectroscopy. XRD results indicated that all samples retained their amorphous nature, while FTIR analyses revealed modifications in the local structure of the phosphate network following manganese addition. Physical investigations showed that density and molar volume were influenced by manganese concentration, reflecting reorganization of the glass network

Optical results demonstrated an increase in the optical band gap and a decrease in Urbach energy, indicating improved network ordering and a reduction of structural defects. These findings confirm the effectiveness of co-doping with samarium and manganese in enhancing the properties of phosphate glass and strengthening its potential for photonic and optical applications

Keywords: absorption spectra; optical properties; phosphate glass; rare-earth ions; samarium; manganese nanoparticles; vibrational spectroscopy