

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي



مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:

سنوقة مسعودة

الموضوع

دراسة تأثير التنغستن على الخصائص البنيوية و الضوئية
للزجاج ذو التركيبة $Sb_2O_3 - Na_2O - WO_3$

نوقشت يوم: 20-06-2019

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيس

مناقشة

مؤطر

أستاذ محاضر - أ

أستاذة مساعدة - أ

أستاذ محاضر - ب

- بن حوة عثمان

- بوراس ليلي

- تيوة بلخير

الموسم الجامعي: 2019/2018

الإهداء

قال الله تعالى "وقضى ربك ألا تعبدوا إلا إياه وبالولدين إحسانا " .

اهدي ثمرة جهدي هذا إلي صناع نجاحي

إلي من قال فيها عظيم الخلق "الجنة تحت أقدام الأمهات "

إلي من حملتني وهنا علي وهن ،إلي التي تبكي قبل بكائي ،وتفرح قبل فرحي ، إلي التي هي روعي ونبراس حياتي ، إلي منبع الصبر ومدرسة والكفاح ،ومهما قلت فيها لن أفيها حقها، أُمي الغالية رحمها الله.

إلي الرجل العظيم مجر الحب و العطاء ، إلي من ضحي وتعب من اجلي ، إلي من كان لي قدوة في مسار حياتي ،إلي من تعلمت علي يديه القيم والمبادئ السامية ،إلي من كان سندي وسعدني ضد نوائب الدهر.

ألي من زرع في نفسي بذور الإيمان وحب العمل ، إلي الرجل الفاضل والصديق الرائع الذي مهما قلت لن أوفيه حقه، أباي الغالي حفظه الله .

إلي جدتي وجدي رحمهما الله .

إلي من شاركوني حلاوة الدنيا ومرارتها وقاسموني حب وحنان الولدين أخوتي ، و أخواتي الأعزاء .

إلي من سيشاركني الحياة بحلاوتها ومرارتها فأكون له سكنا ويكون لي سندا إن شاء الله.

إلي كل أعمامي وعماتي ، و أخوالي وخالاتي، و أبناءهم .

إلي كل الأصدقاء ، و إلي كل الأساتذة الذين سهروا علي تعليمنا من الابتدائي إلي الجامعة ، إلي كل طلبة جامعة حمه لخضر .

إلي كل من وسعهم قلبي ولم يسعهم قلمي .

شكر و عرفان

الحمد لله كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك الذي هدانا لهذا ونحن الصبر والوسيلة للقيام بهذا العمل المتواضع.

ثم نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلي الأستاذ المشرف الذي لم يبخل عليا بنصائحه و توجيهاته الأستاذ:

تيوه بلخير

كما نتوجه بالشكر الجزيل إلي عمال كلية علوم الدقيقة والجامعة.

والي كل من ساعدني من قريب أو بعيد للإتمام هذا العمل الذي نسال الله أن يثري به مكتبة المعهد ويكون مرجعا للأجيال القادمة.

فهرس المحتويات

الصفحة	العنوان
1	مقدمة عامة.....
الفصل الأول: عموميات	
2	1.I مقدمة.....
2	2.I حالات المادة.....
2	1.2.I المواد الصلبة البلورية.....
2	2.2. I المواد الصلبة الغير بلورية.....
3	3.I تعريف الزجاج.....
3	4.I ظاهرة الانتقال الزجاجي.....
5	5.I بنية الزجاج.....
5	1.5.I بنية الزجاج البسيط.....
5	❖ نموذج غولد سميث (Goldsmith).....
6	❖ نموذج Zachariasen.....
6	2.5.I بنية الزجاج المركب.....
7	1.2.5.I الاكاسيد المشكلة للبنية الزجاجية (Les oxydes fomateurs).....
7	2.2.5.I الاكاسيد المغيرة للبنية الزجاجية (Les oxydes modificateurs).....
7	I.3.2.5 الاكاسيد الوسيطة (Les oxydes intermédiaires).....
7	6.I أنواع الزجاج.....
7	1.6.I الزجاج الاكسيدي (Les verres d'oxydes).....
8	1.1.6.I زجاج السيليكا.....
8	2.1.6.I زجاج الصودا و الجير (les verre des sodo-calcique).....
8	3.1.6.I زجاج البوروسليكات (Verres borosilicatés).....
8	4.1.6.I زجاج الفوسفات و بورات.....
9	2.6.I الزجاج العناصر الكالكوجينية.....
9	3.6.I الزجاج الهالوجيني.....
9	1.3.6.I الزجاج الكلوريدي.....
10	2.3.6.I زجاج الفلوريد.....

117.I الخلاصة
12قائمة المصادر والمراجع
الفصل الثاني: أجهزة المستعملة في عملية التحليل	
141.II - مقدمة
142.II طرق تحضير الزجاج
143.II طريقة تحضير العينات الزجاجية
141.3.II اختيار الاكاسيد
152.3.II اختيار وعاء الصهر
153.3.II التحضير
164.II طرق الميكانيكية والضوئية لتحليل العينات الزجاجية
161.4.II الكثافة
182.4.II قياس قرينة الانكسار
193.4.II التحليل عن طريق جهاز حيود الأشعة السينية (DRX)
204.4.II المطيافية الأشعة تحت الحمراء
22❖ استخدام الطيف تحت الحمراء
245.4.II قياس طيف الامتصاص
25❖ تحديد الفاصل الطاقى
266.4.II التحليل الطيفى للأشعة المرئية و الفوق البنفسجية
285.II الخلاصة
29قائمة المصادر والمراجع

الفصل الثالث: نتائج وتحاليل

311.III مقدمة
312.III الكتلة الحجمية (الكثافة)
323.III قرينة الانكسار
344.III إنعراج الأشعة السينية
355.III دراسة مطيافية أشعة تحت الحمراء
386.III طيف الامتصاص
39❖ استخراج الفاصل الطاقى

فهرس المحتويات

417.III الخلاصة
42قائمة المصادر والمراجع
43الخلاصة العامة
44المعلق

فهرس الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	ترتيب الشكل
	الفصل الأول	
3	(a):بنية مادة لا بلورية ،(b): بنية مادة بلورية.	(1.I)
4	تغير الحجم النوعي بدلالة درجة الحرارة.	(2.I)
6	مجال استقرار متعددات الوجوه تبعاً لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة و الموجبة (R_C/R_A)	(3.I)
11	مجال شفافية الزجاج السيليكاتي و الفليورو و الكالكوجيني	(4.I)
	الفصل الثاني	
16	لعينات زجاجية بتركيبية $50Sb_2O_3-20Na_2O-30WO_3$	(1.II)
17	الميزان الإلكتروني (<i>KERN</i>) لقياس الكثافة	(2.II)
18	جهاز ميتريكون "Metricon 2010M" لقياس قرينة الانكسار	(3.II)
19	مبدأ عمل قياس قرينة الانكسار	(4.II)
20	أشعة "X" الواردة والمنعرجة لجملة مستويات شبكية بلورية متوازية البعد	(5.II)
22	مخطط توضيحي لمكونات جهاز المطيافية تحت الحمراء	(6.II)
23	جهاز المطيافية تحت الحمراء (<i>SENSOR27</i>)	(7.II)
24	لجهاز مطيافية امتصاص UV-Vis-PIR CARY 2415	(8.II)
26	منحني يمثل تحديد الفاصل الطاقوي	(9.II)
27	جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)	(10.II)
27	رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة	(11.II)
	الفصل الثالث	
32	تغير في الكتلة الحجمية و الحجم المولي للزجاج $SN(x)W$	(1.II)
34	طيف انعراج أشعة السينية لمادة أكسيد الإنثيموان	(2.II)
34	طيف انعراج أشعة السينية لمادة أكسيد التنغستان	(3.II)
35	انعراج أشعة السينية لعينة الزجاجية ($50Sb_2O_3-20Na_2O-30WO_3$)	(4.II)
36	أطياف الأشعة تحت الحمراء لـ Sb_2O_3 في شكلين بلوريين: سينار مونتيت و فالونتينيت.	(5.II)
37	أطياف الأشعة تحت الحمراء لـ $SN(x)W$	(6.II)
39	طيف الامتصاص لـ $SN(x)W$	(7.II)
40	الفصل الطاقوي E_{opt} لـ $SN(x)W$	(8.II)

فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجداول	الجداول
	الفصل الأول	
6	تصنيف "zachariasen" لبعض الاكاسيد	(1-I)
	الفصل الثاني	
15	الكتل المولية ودرجة حرارة الانصهار للمواد الأولية	(1.II)
	الفصل الثالث	
31	قيم الكثافة و الحجم المولي بدلالة تركيبة الزجاج	(1.III)
33	قيم قرينة الانكسار بدلالة الأطوال الموجية للزجاج $SN(x)W$	(2.III)
33	قيم قرينة الانكسار وثوابت كوشي لزجاج $SN(x)W$	(3.III)
37	يوضح الوحدة الهيكلية والعدد الموجي الموافق لها الخاص بالزجاج $SN(x)W$	(4.III)
40	قيم حواف امتصاص وفاصل الطاقوي لزجاج $SN(x)\%W$	(5.III)

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

اجتهاد الإنسان منذ وجوده على استعمال ما سخر الله له من مواد مختلفة، وجدها على سطح الأرض أو استخراجها من باطنها في إغراض عدة. فتقدمت به مسيرة العلوم و تزايدت احتياجاته فاخذ يدرس ما لديه من مواد لاكتشاف طبيعتها وبنيتها حتي يحصل على مادة جيدة يمكنه الاستفادة منها ،ومن بين المواد القديمة التي اهتم بها الإنسان والتي ستكون محل دراستنا هو الزجاج ويعتبر أساس العديد من الصناعات في مختلف المجالات، وهذا راجع لان الزجاج يكسب عدة هياكل فتكون على شكل سائل و ذلك تحت تأثير درجات الحرارة المرتفعة وهذا ما يسمح بتغيير خصائصه وتنوعها.

وقد برز الزجاج في مجالات كثيرة أهمها في التركيبات الضوئية، الطبية، العلمية و الصناعية . فأصبح للزجاج تكنولوجيا عالية جعلت منه منتجا لا يمكنه الاستغناء عنه في أي مجال، لذا أصبح لازما على الخبراء والباحثين إجراء دراسة نظرية حول الزجاج و أنواعه و خصائصه.

نلخص إشكالية بحثنا كما يلي :

- ما هو مدى تأثير اكسيد التنغستن على خصائص البنيوية والبصرية لزجاج الانتيموان.

تشمل هذه المذكرة علي ثلاثة فصول:

للإجابة عن هذه الأسئلة قسمنا مذكرتنا الى مقدمة عامة ثم ثلاث فصول ثم خلاصة عامة.

الفصل الأول كان بعنوان "عموميات حول الزجاج" يقدم فيه مفاهيم عامة حول الزجاج حيث يهدف إلى إعطاء نظرة عامة على هذه المواد و خصائصها و تصنيفاتها و هياكلها.

و الفصل الثاني كان عنوانه "تحضير العينات و تقنيات التحليل التجريبي " تطرقنا فيه الى الطرق التجريبية المستعملة في الدراسة، المتمثلة في خصائص البنيوية و الضوئية ألا وهي مطيافية الاشعة تحت الحمراء و حيود أشعة السينية، ومن جهة أخرى تقنية قياس كثافة وقرائن الانكسار، مركزين على الأجهزة المستعملة في ذلك من حيث مبدأ عملها و كيفية استخدامها.

اما الفصل الثالث والذي يخص الجزء العملي من الدراسة مناقشة و تحليل نتائج المحصل عليها من مطيافية تحت الحمراء و انعراج الاشعة السينية و كذلك قياسات للكثافة وقرائن الانكسار.

في الأخير ختمنا بخلاصة عامة اوجزنا فيها أهم النتائج المحصل عليها مع تقديم بعض الملاحظات لمواصلة البحث.

الفصل الأول

عموميات

1.I مقدمة:

يعتبر الزجاج من أقدم واهم المواد التي تم تصنيعها من طرف الإنسان، فقد استعملها في الكثير من احتياجاته اليومية، وهذا لتمييزه ببعض المميزات الهامة، كالشفافية، الصلابة (مقاومته للخدش والثقب) والمقاومة الكيميائية، وقد عرفت مادة الزجاج في العصور المتأخرة تطورا كبيرا مستمرا بعدما أمكن التحكم في خصائصها البنيوية والفيزيائية من خلال معرفة الجيدة للبنية ومكونات الأساسية المشكلة له. حيث سنتطرق في هذا الفصل إلى نظرة عامة حول الزجاج من خلال إعطاء تعريفا خاصا به، وتطرق إلى أهم التصنيفات و الأنواع التي يتميز بها .

2.I حالات المادة:

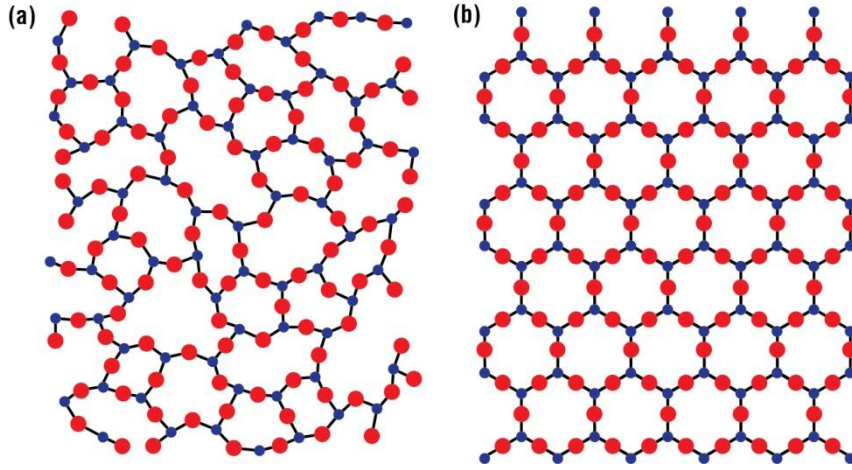
للمادة أربعة حالات وهي: الحالة الصلبة، الحالة السائلة، الحالة الغازية و حالة البلازما إذ يختلف التركيب البنائي للمادة من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط المسيطرة على المادة. يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى قسمين رئيسيين يعتمد كل منهما على التركيب الهندسي الداخلي لذراتها وهما [1]

1.2.I المواد الصلبة البلورية (crystalline):

وهي مواد صلبة تحوي صفوفًا من الذرات المتجمعة والمرتببة بشكل دوري مكونة تشكيلة (Pattern) ثلاثية الأبعاد ولذلك تملك نوعًا من التماثل (Symétrie) فيكون تركيبها عبارة تكرر نموذج أو خلية وحدة (Unit Cell) ثلاثية الأبعاد. هذه الدورية في المواد المتبلورة تدعى ترتيب طويل المدى (Commande à long terme) وتحتفظ البلورة التامة (Cristal parfait) بهذه الدورية في أبعادها الثلاثة والى ما لانهاية لكل محور [1] كما هو موضح في الشكل (1.I) (b).

2.2.I المواد الصلبة الغير بلورية (amorphes):

هي مواد صلبة تتجمع ذراتها بشكل عشوائي و بدون نظام أو نسق محدد بحيث لا يكون لها خلية وحدة تتكرر، وتعتبر السوائل، الزجاج و السيراميك مواد عشوائية الترتيب [1] كما هو موضح في الشكل (1.I) (a).



الشكل (1.1): (a) بنية مادة لا بلورية، (b) بنية مادة بلورية [4].

3.I تعريف الزجاج:

على الرغم من وجود العديد من التعريفات للزجاج، سنتبنى أول تعريف بنيوي يناسب أهدافنا بشكل أفضل: الزجاج عبارة عن مادة صلبة غير بلورية التي لا تمتلك نمطا هندسيا دوريا دوري تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي، وتسمى الحالة الفيزيائية لها بالحالة الزجاجية، ونحصل على هذه الحالة بواسطة التبريد السريع للسائل الزجاجي المذاب [2].

4.I ظاهرة الانتقال الزجاجي:

عند إخضاع الزجاج لتحليل حراري تبايني فإنه يظهر تحولا خاصا يميزه عن باقي المواد اللامتبورة، يحدث ذلك عند درجة حرارية معينة تدعى درجة حرارة الانتقال الزجاجي. كما ذكرنا في الفقرة السابقة، الطريقة الكلاسيكية (القديمة) المتبعة لصناعة الزجاج هي التبريد السريع للسائل المنصهر، هذه العملية تتم من أجل إلغاء عملية التبلور من خلال عدم ترك الوقت الكافي لجزيئات المادة كي تنتظم. عند إحداث خفض مستمر لدرجة حرارة السائل المنصهر يؤدي إلى ارتفاع لزوجته فينجم عن هذه حالة تجمد المتغير الحجم النوعي بدلالة تغير درجة الحرارة (الشكل 1.1).

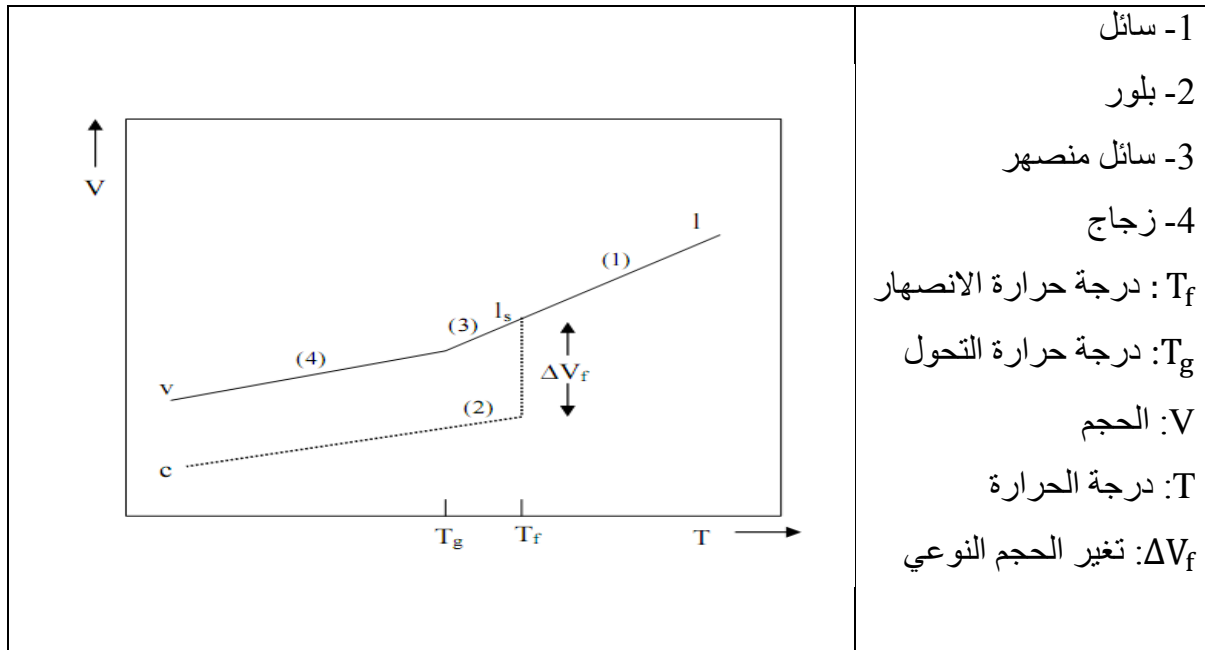
بدأ من درجة العالية لحرارة السائل المذاب (l) و الشروع في عملية التبريد فإن السائل يبدأ بالانكماش إلى أن يصل لنقطة التجمد (l_s) أو بداية الانصهار بالنسبة للعملية العكسية (الشكل 1.1) عند هذه النقطة هناك ظاهرتين يمكن حدوثهما:

الأولى بإمكان السائل أن يتبلور وفي هذه الحالة يحدث تغير مفاجئ لحجم السائل بقيمة ΔV_f و يستمر بعدها الحجم (المرحلة 2) بانكماش تدريجي مع الزمن إلى إن نحصل في الأخير على مادة صلبة بلورية.

إما الظاهرة الثانية فهي الانتقال إلى حالة السائل الغير المستقر في هذه المرحلة يبقى المنحنى في تمدد يعني انكماش تدريجي للحجم (المرحلة 3 من الشكل(2.I)) بمعامل تمدد مساو لذلك الموجود بالبلور (المرحلة 2 من الشكل(2.I)) إلى أن يصل عند درجة حرارية T_g بحيث يحدث إنحراف للمنحنى ويتم فيه إنتقال الخليط المذاب من حالة السائل الغير المستقر إلى الزجاج. تدعى هذه النقطة بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي.

درجة حرارة الانتقال الزجاجي لديها ارتباط وثيق بسرعة التبريد:

عندما تكون عملية التبريد بطيئة تؤدي هذه الحالة إلى تدنى في الطاقة الداخلية للسائل المنصهر وبدوره تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجي منخفضة، من جهة أخرى، عندما تكون عملية التبريد أكثر سرعة في هذه الحالة تكون الطاقة الداخلية مرتفعة فتأثر هذه الأخيرة وبصفة مباشرة في بقاء درجة حرارة الانتقال الزجاجي مرتفعة. و عليه فإن الدرجة الحرارية للانتقال الزجاجي تتعلق بمعيار الزمن لعملية السكب و التبريد.



الشكل (2.I): تغير الحجم النوعي بدلالة درجة الحرارة [7].

5.I بنية الزجاج

و وضعت عدة فرضيات من اجل دراسة بنية الزجاج و ذلك منذ بداية القرن العشرين من بينها النظرية البلورية التي طورت من طرف مجموعة من العلماء (Lebedev) ثم (Valenkov) ثم (Porai-Koskitz) و تنص هذه النظرية على أن الزجاج يتشكل من العديد من المجالات الذرية الصغيرة و المرتبة تسمى البلورات [3].

أما النظرية الثانية التي وضعت من طرف (Zachariasen) سنة 1932 " نموذج الشبكة العشوائية " تنص على أن عدم وجود مجالات ذرية مرتبة, بل تعتمد بنية الزجاج على طبيعة و نسبة الاكاسيد المكونة له [3].

و تنقسم بنية الزجاج إلي قسمين:

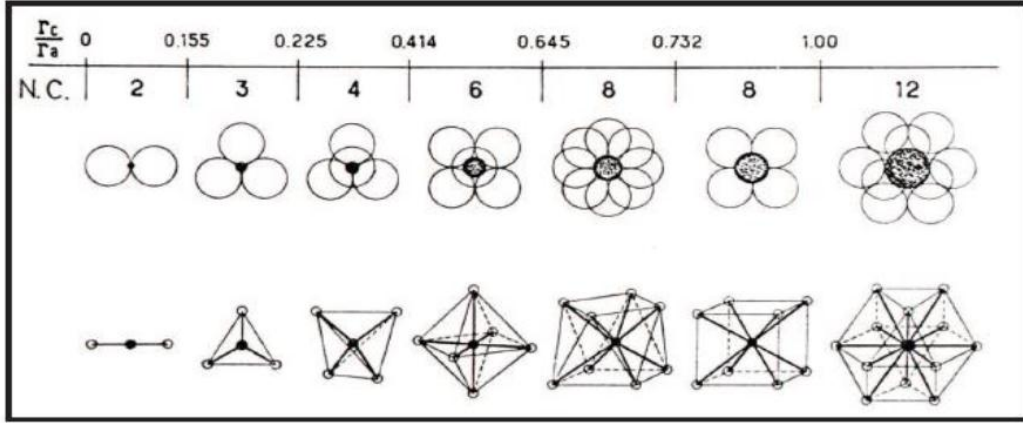
1.5.I بنية الزجاج البسيط:

يتكون الزجاج البسيط من نوع واحد من الاكاسيد ويكون ترتيب الجزيئات عشوائي وهو يمثل الشبكة العشوائية التي تأخذ أشكال متعددة الأوجه و هي [3].

1. الزجاج السليكاتي يتكون من جزيئات SiO_2 .
2. الزجاج الفوسفاتي يتكون من جزيئات P_2O_5 .
3. الزجاج البوراتي يتكون من جزيئات B_2O_3 .

❖ نموذج غولد سميث (Goldsmith):

ثلاثة شوارد سالبة A ذات نصف قطر $R_A = 1$ تترايط مشكلة مثلث تتوسطها شاردة موجبة ذات نصف قطر $R_C = 0.155$, وتكتب الصيغة الكيميائية في هذه الحالة CA_3 و هو عبارة عن شكل ثلاثي السطوح و النسبة $R_C/R_A = 0.155$ اذا كان للشاردة السالبة نصف قطر كبير جدا, فان النسبة R_C/R_A الموافقة لهذا النسق تكون في حدود 0.225 و هي الحالة الأقرب إلي الاستقرار لهذه البنية والصيغة الكيميائية الموافقة CA_4 و هي عبارة عن شكل رباعي السطوح, وفي حالة النسبة $R_C/R_A = 0.414$ يكون الشكل عبارة عن ثماني أوجه. الشكل المقابل يوضح مجالات استقرار متعددات السطوح تبعا لقيمة النسبة بين نصفي قطري الشاردين السالبة والموجبة R_C/R_A [4].



الشكل (3.1): مجال استقرار متعددات الوجوه تبعا لقيمة النسبة بين نصف قطري الشاردين السالبة و الموجبة (R_C/R_A) [4].

❖ نموذج Zachariasen:

وضح Zachariasen في نمودجه أن الاكاسيد المشكلة للزجاج يجب أن تخضع لمجموعة قواعد هي :

- عدد ذرات الأكسجين المحيطة بالشاردة السالبة A يجب أن تكون صغيرا.
- أي ذرة أكسجين لا يجب أن ترتبط بأكثر من شاردين موجبتين.
- يمكن أن تشترك متعددات الأوجه في الرؤوس و لكن لا يمكن أن تكون لها أوجه مشتركة.
- على اقل ثلاثة رؤوس لكل متعدد أوجه تكون مشتركة مع متعددات سطوح أخرى [4].

2.5.I بنية الزجاج المركب:

يتكون الزجاج المركب عادة من أكسيد فأكثر من الاكاسيد البسيطة و واحد من الاكاسيد التالية AO ، A_2O ، بنسب متفاوتة و وضائف مختلفة ولقد وصف « zachariasen » الاكاسيد من حيث و ضائفها في الشبكة الزجاجية إلى ثلاثة أصناف [5].

الجدول (I.1): تصنيف "zachariasen" لبعض الاكاسيد [4].

V_2O_5 . AS_2O_3 . AS_2O_5 . P_2O_5 . B_2O_3 . GeO_2 . SiO_2	الاكاسيد المشكلة
BaO . SrO . CaO . MgO . K_2O . Na_2O . Li_2O_3	الاكاسيد المغيرة
TiO_2 . CdO . ZnO . PbO . AL_2O_3	الاكاسيد الوسيطة

1.2.5.I الاكاسيد المشكلة للبنية الزجاجية (Les oxydes fomateurs):

و هي الاكاسيد التي تشكل البنية القاعدية للشبكة الزجاجية للزجاج المركب، وتتراوح نسب دخولها في الزجاج ما بين (55-94)% ، وتصنف هذه الاكاسيد من حيث بنيتها الفارغة إلي صنفين (اكاسيد ذات هندسة بنيوية مستوية و اكاسيد ذات هندسة بنيوية فضائية)، وتتميز الاكاسيد المشكلة بطاقة ربطها الكبيرة، ودرجة حرارة ذوبان عالية جدا [1].

2.2.5.I الاكاسيد المغيرة للبنية الزجاجية (Les oxydes modificateurs):

و هي اكاسيد تضاف إلي التركيبة الأولية للزجاج لإطراء تغيير على بنية شبكته الزجاجية، بغية الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة، تستعمل عادة اكاسيد المعادن القلوية ذات الصيغة الكيميائية A_2O مثل Na_2O, Li_2O, K_2O واكاسيد المعادن القلوية الترابية ذات الصيغة الكيميائية AO مثل BaO, MgO, CaO الخ، كأكاسيد مغير، تتراوح نسب دخولها في الزجاج ما بين (1.5-22)% [1].

3.2.5.I الاكاسيد الوسيطة (Les oxydes intermédiaires):

هي اكاسيد يمكنها القيام بالوظيفتين السابقتين، إما كاكاسيد مشكلة أو كاكاسيد مغيرة، وذلك متوقف على نسبها المضافة إلي تركيبة الزجاج، ومن أهمها أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 ، التنغستن WO_3 ، البيسميث Bi_2O_3 ، تتراوح نسبة دخولها في الزجاج بين (2-30)% ، وتنتمي وفق التركيب الكيميائي للزجاج إلي إحدى الفئتين السابقتين مثل TiO_2, PbO, Al_2O_3 ، فتعمل هذه الاكاسيد على استقرار الشبكة الزجاجية، يمنحها خاصية عدم التغير و الذوبان [1].

6.I أنواع الزجاج:

تنقسم أنواع الزجاج إلي ثلاثة عائلات كبرى وهي الزجاج الاكسيدي (Les verres d'oxydes) والزجاج الهالوجيني (Les verres d'halogénures) والزجاج الكالكوجيني (Les verres de chalcogénures) [3].

1.6.I الزجاج الاكسيدي (Les verres d'oxydes):

وهو الزجاج التي تكون مكوناته مشتقة من الاكاسيد التالية، كالزجاج التقليدي المكون من SiO_2 ، أكسيد البور B_2O_3 ، أكسيد الجرمانيوم GeO_2 ، أكسيد الفوسفات P_2O_5 . حيث تتكون وحداته الأساسية

من رباعي السطوح كـ SiO_4 ، GeO_4 ، PO_4 أو من وحدات مثلثية كـ (BO_3) . و يمكن لهذه الاكاسيد الأربعة أن تشكل مادة زجاجية بمفردها، ويعتبر هذا النوع من أكبر عائلات الزجاج الصناعي [3].

1.1.6.I زجاج السيليكا:

واحدة من أهم أنواع الزجاج مع خصائص فيزيائية مهمة: معامل الاستطالة منخفض للغاية، شفافية جيدة في U.V، صلابة عالية، استقرار حراري استثنائي، Tg أكبر من 1000°C ، يستخدم في نطاق فوق البنفسجي والمرئي و الأشعة تحت الحمراء، وهي مادة رائدة في صناعة الألياف البصرية للاتصالات [8,9].

ومن خصائصه:

- ☒ درجة حرارة تليينه حوالي 1200°C .
- ☒ درجة حرارة انصهار مادة السيليس SiO_2 حوالي 1710°C .
- ☒ نفاذية الضوئية من (UV) 156 nm إلى (IR) 3000 nm.
- ☒ معامل الاستطالة أو التمدد الحراري $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

2.1.6.I زجاج الصودا و الجير (les verre des sodo-calcique):

أنها واحدة من المواد الأساسية للصناعة الحديثة: زجاج مسطح، القوارير زجاجية... الخ. المكونة أساسا من المزيج من الاكاسيد: SiO_2 ، Na_2O و CaO ذو نسب مولية كالآتي: ($70\% \text{SiO}_2$)، ($20\% \text{Na}_2\text{O}$) و ($10\% \text{CaO}$)، أكسيد الصوديوم يدخل على شكل كربونات الصوديوم [7].

3.1.6.I زجاج البوروسليكات (Verres borosilicatés):

يعرف باسم البيركس (Pyrex) ومن مميزاته الرئيسية: صلابة ميكانيكية جيدة، التوصيل الحراري الجيد وانخفاض معامل التمدد و تدخل استخداماته في أواني الطهي، أدوات المخابر الكيميائية. وتكون تركيبته الكيميائية ($80.6\% \text{SiO}_2$)، ($12.6\% \text{B}_2\text{O}_3$)، ($2.2\% \text{Al}_2\text{O}_3$)، ($4.2\% \text{Na}_2\text{O}$)، ($0.2\% \text{CaO}$) و 0.2% من مركبات أخرى [7].

4.1.6.I زجاج الفوسفات و بورات:

أكسيد الفوسفات يشكل بسهولة مادة زجاجية، مثله مثل أكسيد البورات (B_2O_3)، حالما تكون نسبة عدد ذرات P أو B على عدد الكاتيونات المعدنية كبيرة بما فيها الكفاية. حيث يتميز هذا الزجاج ب

مقاومة كيميائية ضعيفة تجاه بخار الماء, لكنها مقاوم جيد لحمض فلور الماء. وهو أيضا مادة مناسبة لتطعيم بالايونات الترابية النادرة (les terre rare). وفي الغالب, يكون هذا الزجاج متعدد المكونات أي يرتبط مع أكاسيد أخرى (أكاسيد القلوية و قلوية-أرضية) للتحكم في خواصه الضوئية وكذلك الميكانيكية. ويمكن استخدامه لصنع مركبات ضوئية نشطة [7].

2.6.I الزجاج العناصر الكالكوجينية:

اكتشاف هذا النوع من زجاج في بداية سنة 1950م, حيث يتشكل هذا النوع الزجاج من عناصر المجموعة VI (S1 . Se1. Te) ممزوجة مع عنصر أو عدة عناصر من المجموعة IIIa (Ga, In), IV (Ge, Si), V (Sb, As) و VII (F, Cl, Br ou I). يتميز هذا النوع من الزجاج باستقرار الكيميائي, وبشفافية كبيرة للأشعة تحت الحمراء بعض التراكيب يصل إلي $20\mu m$ كما تتميز جزيئاته بروابط كيميائية متكافئة وقرينة انكسار خطية أكبر من [7]2.

3.6.I الزجاج الهالوجيني:

الزجاج ذو قاعدة هالوجينية (الفلورايد و الكلوريدات و البروميديات واليودات) له نفاذية للأشعة تحت الحمراء أكثر منا لزجاج الأكسيدي. ويعتمد الحد الطيفي للشفافية على طاقات الاهتزاز الجزيئي للشبكة الزجاجية، هذا التعريض في النفاذية ناجم عن طريق استبدال الأكسجين بعناصر أثقل مثل الفلور أو الكلور أو البورون أو اليود. إن أغلب أنواع الزجاج هالوجيني غير مستقرة كيميائيا. فقط زجاج الفلورايد له خصائص ميكانيكية وكيميائية جيدة. منذ اكتشافه، لقد تم دراسة الزجاج الهالوجيني على نطاق واسع نظرا لخصائصه المميزة و الفريدة من نوعها من خلال تميزها بشكل خاص للاستخدام في المكونات البصرية خاصة بأشعة تحت الحمراء أو الألياف البصرية مع معاملات توهين منخفضة مقارنة فيما يتعلق بزجاج السيليكا [7].

1.3.6.I الزجاج الكلوردي :

النظام الزجاجي ذو القاعدة $ZnCl_2$ يعرف على انه زجاج الكلوردي [8]، ويشكل بنية رباعي السطوح مثل زجاج السيليكا، ومن خلال أعمال سابقة تم الحصول على التراكيب ل $CdCl_2$ الأكثر استقرارا من خلال الجمع بين الفلوريدات و الكلوريدات في أنظمة متعدد الهالوجين [9]، حيث يمثل فئة جديدة من الزجاج الذي يثير اهتمام كبير من خلال خصائصه فينقل الأشعة تحت الحمراء و في الألياف الضوئية ذو توهين منخفض.

في الآونة الأخيرة، أظهرت الدراسات [10، 11] وجود أنظمة مستقرة تؤكد قدرة التزجيج من المتعدد هالوجينات الكادميوم. في هذه الأنظمة، يؤدي إضافة عنصر الرصاص Pb في تحسين متانتها الكيميائية [10]. من أجل تمديد شفافية في نطاق الأشعة تحت الحمراء، أجريت دراسات للعثور على تركيب أتمن كلور و فليورنات ذو قاعدة الكادميوم Cd [8]، توضح الدراسات بأن هذه الأنواع من الزجاج يكون عرضة للتآكل بسبب وجود أيونات الكلوريد و تكون حساسة للماء، من خلال حدوث آلية التبادل الأيوني بين OH^- و Cl^- على السطح الزجاجي متبوعاً بانتشار مجموعات الهيدروكسيل (hydroxyles) في الزجاج.

ان إضافة ايونات الكلوريد تؤدي إلى تغيير في درجات الحرارة الانتقال الزجاجي و زيادة في قرينة الانكسار مقارنة مع زجاج الفليور النقي. هذا النوع من الزجاج لديها مجالات الشفافية عالية للأشعة تحت الحمراء (تصل إلى $9\mu m$) وله الطاقة فونونية منخفضة. يمكن استخدامه لإجراء تضخيم الضوئي في نطاق $1.3\mu m$ الخاصة باتصالات النقل الضوئي [7].

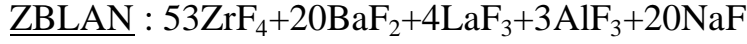
2.3.6.I زجاج الفلوريد:

يتكون الزجاج الفلور يدي، كما يوحي اسمه، كل منها دور محدد: تشكيل الزجاج، تقليل درجة حرارة التحول الزجاجي، التكرير..... الخ

الفلوريد هي فئة جديدة من المواد زجاجية، له طاقة فونونية منخفضة التي تعطيها الخصائص الضوئية الجيدة، يمكن للزجاج الفلوريد أن يكون مادة حاضنة للأيونات الترابية النادرة (les Terre rare)، بفضل خصائص التي تتعلق بمستويات الطاقة ذلك أن له تحولات إشعاعية مكثفة نسبياً و مدة حياة المستويات المثارة طويلة.

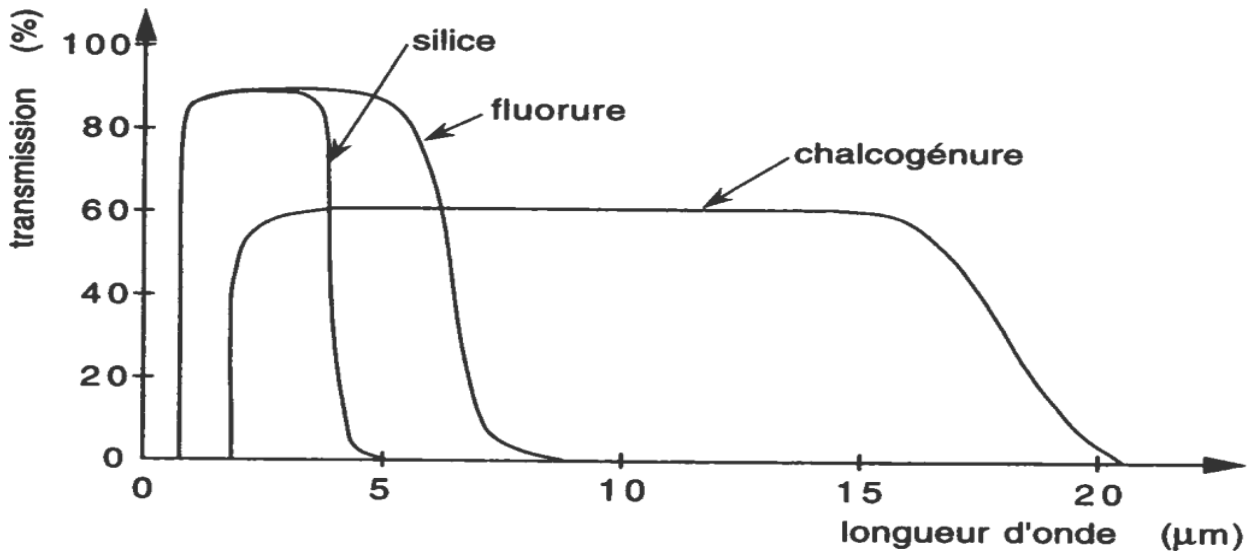
منذ عام 1975، تم اكتشاف عدد كبير من أنواع جديدة للزجاج الفلور يدي و التيتيم تطويرها من قبل الأخوين Poulain (فرنسا) نذكر منها: فليور الزنك، فليور الألمنيوم، الزجاج المشتق من ThF_4 ، UF_4 ، ZnF_2 ، MnF_2 ، ScF_3 ، LiF ، الخ.....، أهمية كبيرة لتحقيق أنظمة بصرية، فهو أكثر شفافية بكثير من زجاج السيليكا في منتصف الأشعة تحت الحمراء، مجال نفاذيته تمتد حتى $6.7\mu m$ و الطاقته الاهتزازية (طاقة الفونون) ما بين $500 - 600\text{cm}^{-1}$ ، تسمح له أن يكون مرشحا جيدا لإنتاج مضخات الضوئية في المجال الأشعة تحت الحمراء ($1.53\mu m$). و يمتلك حد ادني لتوهين اقل بكثير من الزجاج السيليكاتي [7].

التركيبة الكيميائية النموذجية و الأكثر عرفا في الزجاج الفلور يدي هي:



ومن خصائصه :

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



الشكل (4.I): مجال شفافية الزجاج السيليكاتي و الفليورو و الكالكوجيني [12].

7.I الخلاصة:

يعتبر الزجاج من ضمن المواد الصلبة البلورية تميزه ظاهر الانتقال الزجاجي, ولقد عرضنا في هذا الفصل عموميات حول الزجاج, حيث بينا أن هذا الأخير يتكون من ثلاث أنواع من الأكاسيد: أكاسيد مشكلة للشبكة الزجاجية و أخرى مغيرة و أكاسيد وسيطة. ولهذه المكونات تأثير علي خصائص الزجاج, و أهمها خواص الفيزيائية.

قائمة المصادر والمراجع:

- [1]- بوزيان بخته, محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزيئي لمادة زجاجية SiO_2 , مذكرة ماستر أكاديمي, تخصص فيزياء الإشعاعات كاشف وبصريات الكترونية, قسم فيزياء, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ورقلة 2012/2013 .
- [2]- TIOUA Belkheir ,Etude Spectroscopique des ions trivalents de terre rares dans les verres $Sb_2O_3-M_2O$, MEMOIRE Magister en physique, Option physique de rayonnement, Centre Universitaire d'EL-oued , Institut de Sciences et Technologie ,el-oud 2010.
- [3]- بن علي سلمان, نمذجة و محاكاة ظاهرة التبادل الأيوني Ag^+ / Na^+ في الزجاج السيليكاتي, مذكرة ماستر أكاديمي, تخصص فيزياء المواد, قسم علوم المادة, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ورقلة 2015/2016.
- [4]- مدخل أمانة, دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالاربيوم (Er^{+3}), مذكرة ماستر أكاديمي, تخصص فيزياء الإشعاعات كاشف وبصريات الكترونية, قسم فيزياء, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ورقلة 2013/2014.
- [5]- مهيري سبتي, العلاقة بين درجة حرارة التحول الزجاجي و مختلف المعاملات المرورية لزجاج هالوجينو فوسفاتي, مذكرة ماستر أكاديمي, تخصص فيزياء المواد, كلية الرياضيات وعلوم المادة, قسم علوم المادة, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ورقلة 2015/2016.
- [6]- طريلي يمينة, تأثير التطعيم الأحادي والثنائي عمى زجاج هالوجينو فوسفاتي, مذكرة :ماستر أكاديمي, تخصص: فيزياء إشعاعات, كاشف وبصريات الكترونية, كمية الرياضيات وعموم المادة, قسم عموم المادة, جامعة قاصدي مرباح ورقلة, ورقلة 2014/2015.
- [7]- Messaouda magroud - Asma meneceur, étude structurelle et spectroscopie du verre de bore ($B_2O_3 - Bi_2O_3$) dopée aux erbium, mémoire master en physique, Option rayonnement et energie, département sciences de la matiért, faculté des sciences exact, université echahid hamma lakhdar-el-oued, el-oued 2016/2017.

- [8]-M. Baazzouzi, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2014.
- [9]-Malika Nouadji, Thèse de Doctorat, l'université de Biskra, 2012.
- [10]-M. Matecki & M. Poulain, Mater. Sci. For. 32-33 (Halide Glasses 5). 167-172, (1988).
- [11]-A. Jha&J.M. Parker, Phys. Chem. Glasses. 32 (1). 1-12, (1991)
- [12]-V. Moizan, "Etude de l'amplification laser en bande II dans les fibres de verres chalcogénures", thèse de doctorat, Université de Rennes I, (2008).

الفصل الثاني
تُحضير العينات
و تقنيات التحليل
التجريبي

1.II مقدمة:

عرضنا في فصل السابق موضوع عموميات حول الزجاج حيث تطرقنا إلى عموميات حول الزجاج من خلال إعطاء تعاريف و ذكر أهم أنواع الاكاسيد المشكلة له. في هذا الفصل، تم وصف سنتطرق الى وصف إلي مراحل التجريبية المستخدمة لتحضير العينات الزجاجية. بالإضافة إلى ذلك، سنعرض بعض تقنيات القياس المستخدمة لتحليل خصائص البنيوية والضوئية للزجاج.

2.II طرق تحضير الزجاج:

هنا كما لا يقل عن عشرات التقنيات المختلفة التي يمكن استخدامها لإعداد المواد الغير متبلورة. و عليه، فإن الطرق التالية هي من بين التقنيات التي يتم استخدامها بشكل أو بآخر لإنتاج معظم المواد غير البلورية ذات الأهمية التجارية أو الأكاديمية. و يقال Zarzycki, التقنيات هي [1]:

1. تصلب الحالة المنصهرة.
 2. التبخر الحراري.
 3. الرذاذ.
 4. ترسيب الكيمائي للحالة البخارية.
 5. التفاعل الكيمائي.
 6. طريقة محلول-هلام (Sol-gel)
 7. التبريد المفاجئ (Trempe brusque)
 8. تفاعلات إخلال التبلور
- (Réactiond'amorphisation)
- من بين جميع التقنيات، فإن الطريقة الشائعة و الأكثر استخداما لإنتاج الزجاج هي تقنية التبريد في الحالة المنصهرة (تصلب الحالة المنصهرة). في هذه العملية، يتم الحصول على مادة صلبة غير متبلورة بالتصلب المستمر للمادة المذابة [1].

3.II طريقة تحضير العينات الزجاجية:

1.3.II اختيار الاكاسيد:

الاكاسيد المستعملة في هذه الدراسة تصل درجة نقاوتها إلى 99% تم شرائها من طرف مؤسسة (Acros, France) وهي موضحة في الجدول (1.II) [2]:

الجدول (1.II): الكتل المولية ودرجة حرارة الانصهار للمواد الأولية [2].

المواد	الكتلة المولية (g/mol)	درجة حرارة الانصهار
Sb ₂ O ₃	291.4	656
Na ₂ CO ₃	105.97	851
WO ₃	231.85	1473

2.3.II اختيار وعاء الصهر:

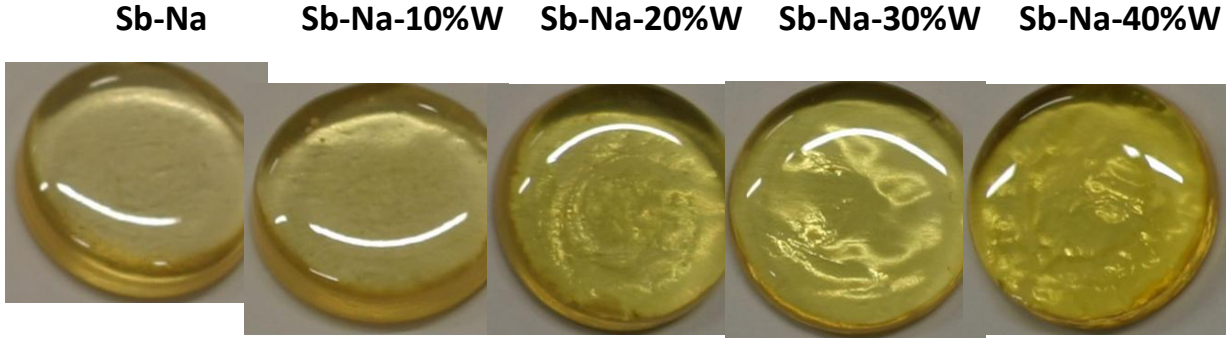
هناك عدة أنواع من أوعية الصهر أو التسخين وتكون على حسب المادة المصنوعة منها هناك من البلاتين، الألومين، السيراميك الخ ، وتوجد أنواع أخرى مصنوعة من الزجاج وتكون على شكل أنابيب اختبار (Tube à essai) تمتاز بمقاومة عالية لدرجات الحرارة و الصدع الحراري مثل أنبوب اختبار السيلييسي (Tube à essai du quartz) وهو اختياري في دراستنا هذه [3].

3.3.II التحضير:

نستخدم في بحثنا هذا تحضير الزجاج بطريقة التبريد في الحالة المنصهرة (Trempe à l'état fondu) هي كالتالي [4]:

1. أول خطوة لقيام بتحضير عينة زجاجية هي وزن المواد الأولية على حسب النسب المئوية لتركيبية الزجاجية، الارتياح المقدر في عملية الوزن في حدود 1mg. أكسيد القلوي المضاف لأكسيد الأنثيموان يكون على شكل كربونات (Carbonate) وهو كربونات الصوديوم Na₂CO₃ أثناء عملية الصهر نتحصل على الأكسيد المراد ادخاله في التركيبية و تحرر أحادي أكسيد الكربون على شكل غاز [4].
2. الخطوة الثانية وهي المزج الجيد لخليط المواد الأولية ثم وضعها في وعاء الصهر، عندها نشرع في عملية التسخين برفع درجة حرارة الوعاء الى 800°C ، تأخذ هذه المرحلة مدة من 7 إلي 12min على حسب التركيبية وتجانس المادة المذابة [4].
3. بعدها ننتقل الى الخطوة الأخيرة وهي عملية التبريد أو السكب و قولبة تتم هذه المرحلة عند التأكد من عملية صهر كل المواد الأولية وتوقف الغازات المنبعثة من وعاء التسخين والتجانس الكلي للخليط المذاب عندها نشرع في عملية التبريد وهي عبارة على سكب

الخليط المنصهر في قالب على صفيحة نحاسية بدرجة حرارة الغرفة (Température Ambient) ليتشكل عندها الزجاج المطلوب [4].



الشكل (1.II): العينات الزجاجية بتركيبية $50\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{Na}_2\text{O}-30\text{WO}_3$ [5].

4.II طرق الميكانيكية والضوئية لتحليل العينات الزجاجية:

1.4.II الكثافة:

يتم تحديد كثافة العينة الزجاجية (la densité) باستخدام طريقة ارخميدس، وهي تعتمد على مبدأ الطفو، حيث ينص هذا المبدأ على أن الجسم المغمور جزئياً أو كلياً في السوائل يواجه قوة طفو تؤثر عليه إلى الأعلى. يعادل حجم هذه القوة وزن السائل المزاح بفعل الجسم.

عادة يستعمل هنا الماء المقطر عند 20°C ، و يتم ضرب هذه الكثافة بكثافة السائل الغمر عند هذه الحرارة [6].

الخطوات المتبعة لقياس الكثافة كمايلي:

- يتم وزن العينة الزجاجية في الهواء (M_{air})
- وزن العينة الزجاجية في السائل المساعد بكثافة معروفة (M_{eau}).
- يمكن حساب كثافة المادة الصلبة ρ على النحو التالي:

$$\rho = \frac{M_{air}}{M_{air}-M_{eau}} \times (\rho_{eau} - \rho_{air}) + \rho_{air} \quad \text{II.1}$$

ρ : كثافة العينة

M_{air} : وزن العينة في الهواء

M_{eau} : وزن العينة في السائل المساعد

ρ_{eau} : كثافة السائل المساعد (الماء المقطر)

ρ_{air} : كثافة الهواء

يجب أن تؤخذ درجة حرارة السائل بعين الاعتبار لأن هذا يمكن أن يسبب تغيرات في الكثافة تتراوح بين 0.001 و 0.1 لكل درجة مئوية، ويمكن رؤية تأثير هذا التغير في المكان العشري الثالث للنتيجة [6].



الشكل (2.II): الميزان الإلكتروني (KERN) لقياس الكثافة.

II.2.4 قياس قرينة الانكسار:

قرينة الانكسار هو مقياس لتشويه سحب الإلكترون الذري بواسطة المجال الكهرومغناطيسي لحزمة ضوئية الواردة. قرينة الانكسار لوسط شفاف معين هو نسبة سرعة الضوء في وسط إلى آخر، معبرا عنها رياضياً بـ [7] :

$$n_i = v_1/v_2 \quad \text{II.2}$$

حيث

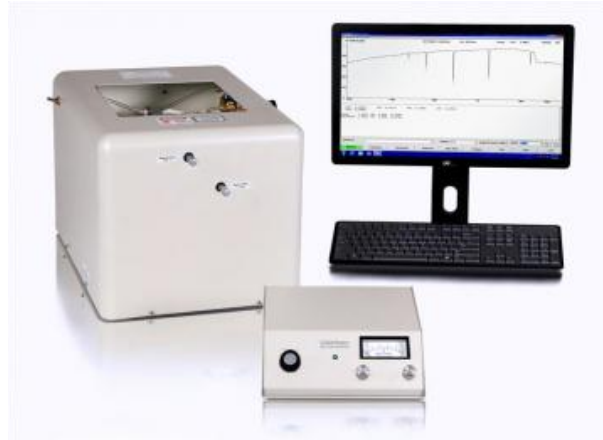
n_i هي قرينة الانكسار عند طول موجي محدد i

v_1 و v_2 هي السرعة الضوئية للوسط الأول والثاني على التوالي

من اجل قياس قرينة انكسار الزجاج، نستخدم v_1 سرعة الضوء في الفراغ.

ترتبط قرينة الانكسار كذلك باستقطاب الوسط، أي استقطاب الذرات التي يتكون منها. عندما تكون ذرات عالية الاستقطاب مثل المعادن الثقيلة (الرصاص الخ ...)، فإن الوسط المكون له يميل إلى زيادة في قرينة انكساره.

من بين أجهزة لقياس قرينة الانكسار نستعمل في بحثنا جهاز ميتريكون "Metricon 2010M" الشكل (3.II) الذي يوفر لنا العديد من إمكانيات القياس [7]، كقياس قرينة الانكسار للأغشية الرقيقة، العينات الزجاجية السميكة وحتى تقييم تباين قرائن الانكسار.



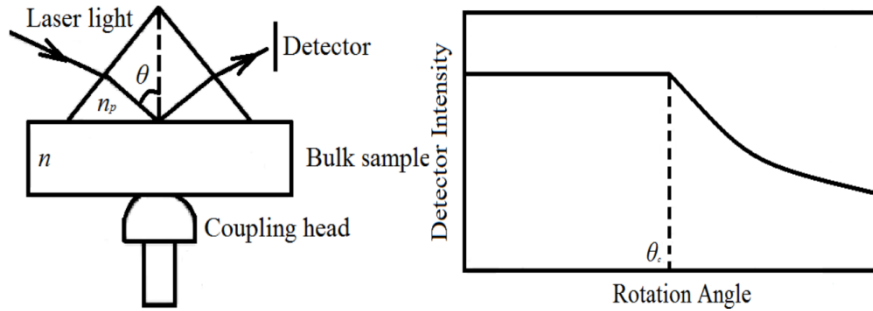
الشكل (3.II): جهاز ميتريكون "Metricon 2010M" لقياس قرينة الانكسار.

وكما هو مبين في الشكل التوضيحي لمبدأ عمل هذا الجهاز الشكل (3.II)، فإن العينة تكون مع تماس بقاعدة الموشور بواسطة الضغط المطبق عليها عن طريق رأس التوصيل يتم التحكم فيه الهواء

المضغوط. عندما يتم تدوير المنشور مع العينة بالنسبة لشعاع الليزر الثابت، فإن الضوء الساقط على المنشور سينعكس بشكل كامل على وحدة الكشف الضوئي حتى تصبح زاوية السقوط أقل من الزاوية الحرجة (θ_c)، انطلاقاً من هذه النقطة تنخفض كثافة الضوئية التي تصل إلى الكاشف بشكل حاد.

بما أن قرينة الانكسار المنشور معروفة (n_p)، يمكن عندئذٍ تحديد قرينة الانكسار للعينة الزجاجية (n) بواسطة المعادلة التالية [8]:

$$\theta_c = \arcsin(n/n_p) \quad \text{II.3}$$



الشكل (4.II): مبدأ عمل قياس قرينة الانكسار

3.4.II التحليل عن طريق جهاز حيود الأشعة السيني (DRX).

تعتبر أشعة X إشعاعات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجبة قصيرة جداً (بين 0.01 و 5nm تقريباً). [9]

نظراً لخصائصها فإن أشعة X تستعمل في عدة مجالات ولأغراض مختلفة، من بينها إعطاء معلومات حول البنى البلورية، إن مبدأ أشعة X يتمثل في وجود تأثير بينها وبين المادة المراد تحليلها.

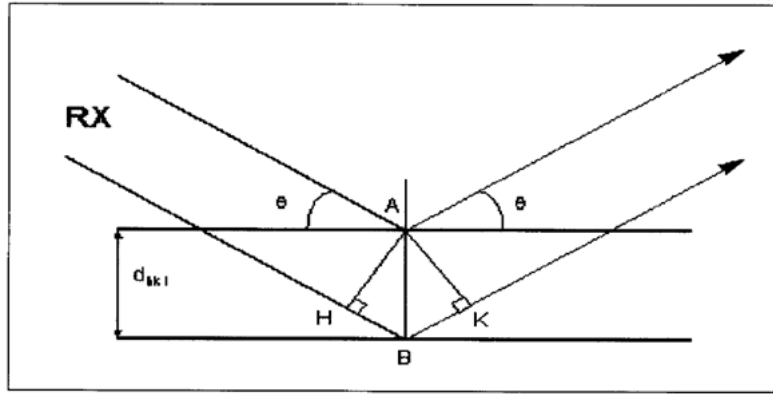
لنفرض أن لدينا جملة مستويات شبكية بلورية متوازية، البعد بينها (d)، وأن هناك أشعة طول موجتها (λ) ترد إليها بزاوية (θ) كما في الشكل (5.II) تتداخل الأشعة المنعكسة لتعطي أهداب إضاءة أعظمية عندما يساوي فرق المسير بينها عدداً صحيحاً من أطوال الموجبة حسب قانون براغ (Bragg) [9]:

$$n = \lambda 2d \sin \theta \quad \text{II.4}$$

هذا القانون هو نتيجة لدورية الشبكة الفراغية، ولا ينطبق إلا عندما تكون $\lambda \leq 2d$ وذلك هو السبب في عدم صلاحية الضوء المرئي لهذا الغرض. لعل أبسط طرق الدراسة من وجهة التكنولوجيا هي

طريقة دراسة المساحيق بأشعة X حيث يضغط مسحوق المادة البلورية في أنبوب شعري من الزجاج ويوضع في مركز الجهاز بحيث تكون أشعة X المستعملة طول موجتها ثابتا، والمتحول هو زاوية الورد (θ)، حيث أن المسحوق يحتوي بصورة مستمرة على بلورات تصنع مستويات الذرية زوايا (θ) مع الشعاع الأولي [9].

تسجل الأشعة المنعرجة على أجهزة تسجيل لتعطي وثبات ذات ساعات تتناسب مع شدة الضوء المنعكس. كل مكون بلوري له طيف انعراج يميزه ويمكن التعرف على ذلك ببطاقة (ASTM) [9].



الشكل (5.II): أشعة "X" الواردة والمنعرجة لجملة مستويات شبكية بلورية متوازية البعد.

4.4.II المطيافية الأشعة تحت الحمراء:

هي قياس شدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء في منطقة تحت الحمراء الوسطية (mid-infrared) وهي المنطقة التي يبلغ طول الموجة فيها من $2.5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ أي ($4000\text{-}200\text{cm}^{-1}$) الوحدة المستخدمة في أطيف IR هي (cm^{-1})، وهي وحدة تتناسب مع التردد وتساوي عدد الموجات في 1cm [10].

يرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باستحداث نقلة اهتزازية في الجزيئات و تغير في العزم القطبي وذلك من خلال إثارة إلكترونية في معظم المركبات الجزيئية للمادة، وتكون هذه الإثارة كافية لإحداث اهتزازات امتطاط وانثناء في الروابط [10].

تستخدم أجهزة IR في تشخيص ومعرفة البنيوية للمركبات المكونة للمادة وذلك بمعرفة نوع الاصره التي تربط بين الذرتين، إن الأشعة تحت الحمراء هي أشعه كهرومغناطيسية تأتي بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة (micro wave) ان امتصاص المركب العضوي للأشعة تحت

الحمراء يزودها بطاقة يمكن ان تؤثر في حركة أجزائه الدوراني هو الاهتزازية معا [10]. يتركب جهاز مطياف الأشعة ما تحت الحمراء من الأجزاء الرئيسية التالية :

1. مصدر مشع Radiation Source

ان هذا المصدر يوفر الشعاع ما تحت الحمراء الذي يفترض ان يسلط على النموذج الذي هو تحت الملاحظة (قيد الدراسة). إن المصادر الضوئية الأكثر استعمالاً هما مصباح نيرنست المتوهج (Nernst) ومصباح جلوبر المتوهج (Globar) الأول عبارة عن قضيب مكون من أكاسيد الزوركونيوم و السيريوم و الثوريوم يسخن كهربائياً إلى درجة حرارة تتراوح بين 1000°C - 1800°C أما الثاني فيتكون من قضيب من كربيد السيليكون (Sintered Silicon Carbide) إلى يسخن إلى نفس درجة المصباح الأول. وعند هذه الدرجة المرتفعة يبث كل من هذين المصدرين الأشعة تحت الحمراء. وكلا المصدرين يحقق مطلبين هامين في المصدر الضوئي وهما عدمذبذبة الشعاع الضوئي وثبات شدته لفته طويلة [10].

2. موضع النموذج Sample Area

تدخل الحزمتان المذكورتان سابقاً هذه المنطقة لتمر أحدهما خلال خلية المرجع ال (Reference) والأخرى خلال خلية النموذج [10].

3. الفوتومتر- الخلية الضوئية Photometer

يتألف من مجموعة من المرايا العاكسة والتي تمتزج حزمة المرجع مع حزمة النموذج بحزمة منفردة [10].

4. المونوكرومتر Monochrometer محلل الحزمة

يتألف هذا الجزء من مجموعة من المرايا العاكسة وفتحات ومرشحات لحزم الأشعة [10].

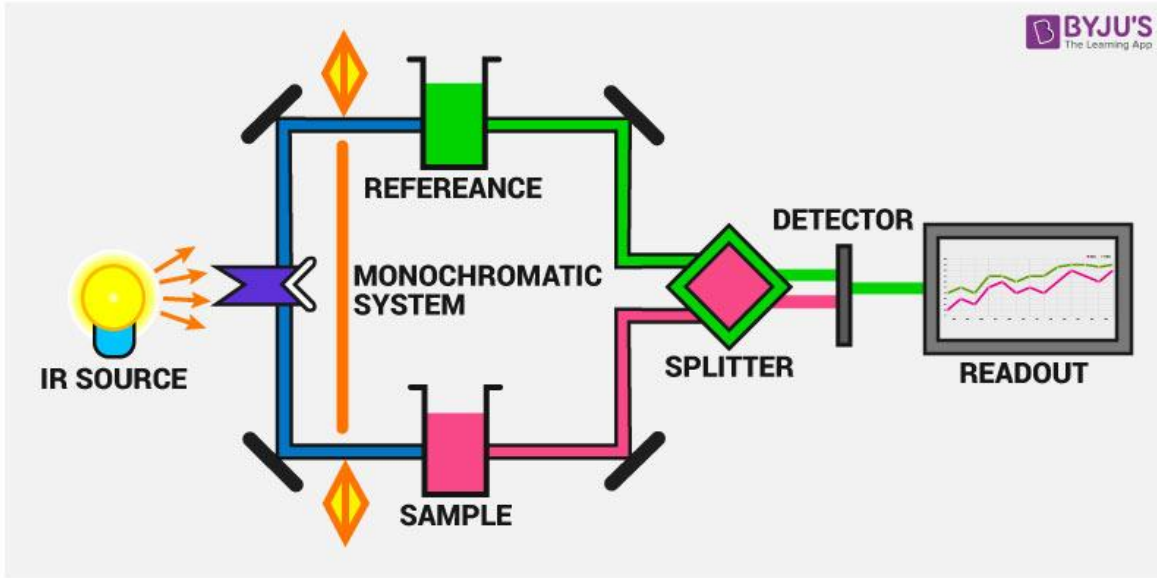
5. الكاشف Detector

وهو وحدة لقياس الطاقة المشعة عن طريق تأثيرها الحراري . أن أكثر الكاشفات استعمالاً في أجهزة الأشعة تحت الحمراء هي مقياس الطاقة الحرارية (bolometer) والمزدوج الحراري (thermocouple) و المقاوم الحراري (thermistors) [10].

مقياس الطاقة الحرارية (bolometer):

وهو عبارة عن مقاومه حساسة جداً للحرارة يستعمل لقياس الأشعة الحرارية . ويتكون من طبقة رقيقة من معدن موصل وعندما تسقط عليه الأشعة تحت الحمراء ترتفع درجة حرارته وبالتالي تتغير مقاومته وهذا التغير هو مقياس لشدة الأشعة الساقطة عليه [10].

6. المسجل Recorder



الشكل (6.II): مخطط توضيحي لمكونات جهاز المطيافية تحت الحمراء.

❖ استخدام الطيف تحت الحمراء

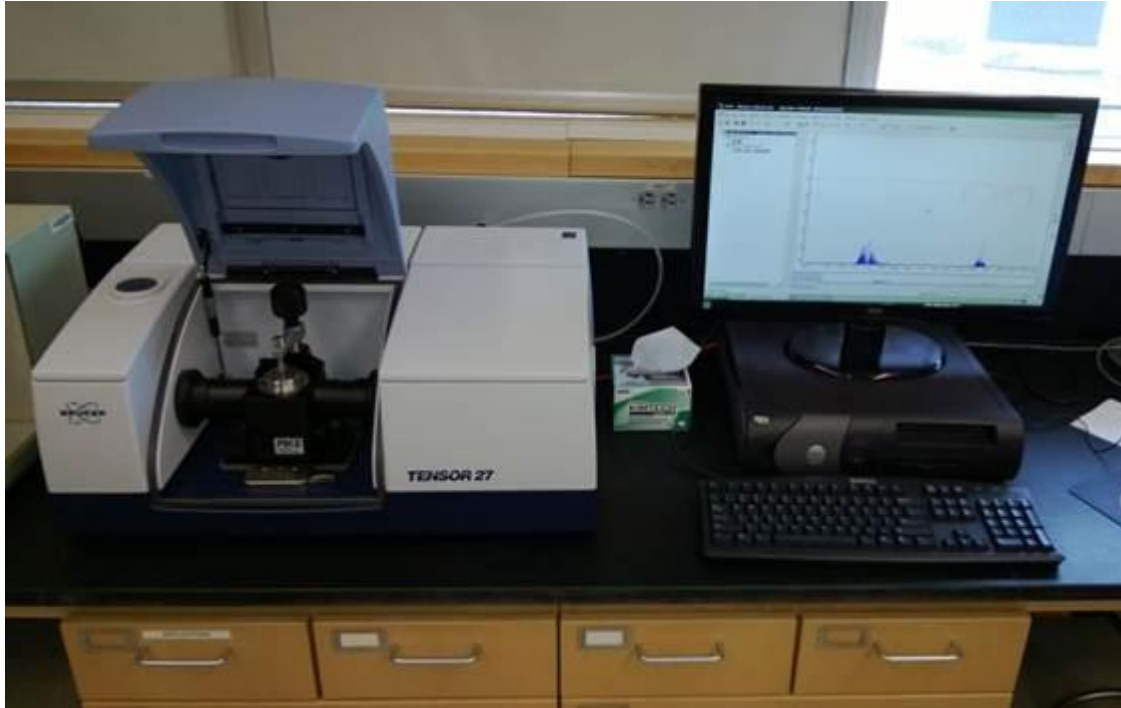
يتم استخدام مطيافية تحت الحمراء عبر مراحل وهي كما يلي [10]:

✓ تهيئة العينة المستخدمة في مطياف الأشعة تحت الحمراء Sample Handling:

ان تهيئة العينات المستخدمة في الأشعة تحت الحمراء تعتمد على حسب حالتها كمواد سائلة أو غازية أو صلبة، في حالة الصلبة يتم تحضير العينات على شكل عجينه أو قرص من هاليدات الفلزات القلوية حيث يتم تشكيله كما يلي [10].
 لتحضير أقراص هاليدات الفلزات القلوية يتم سحق 1g الى 2g من العينة جيدا في ظروف جافه ثم خلط هذا المسحوق 100g الى 200g من بروميد البوتاسيوم ذي نعومه 200-100 mesh ويوضع في قالب و يعرض لضغط $2500 \text{br}/\text{A}^2$ بعدها يوضع القرص في طريق حزمة العينة للمطياف [10].

✓ يمكن تعيين أطياف IR بإحدى الطرق التالية:

- 1- إذابة المركب في مذيب مناسب مثل شريطة أن يكون جافاً نقياً. وفي هذه الحالة تستخدم خلية أخرى فيها مذيب نقي في جهاز يقسم الشعاع إلى قسمين، فيمر قسم في خلية المحول والقسم الأخر في خلية المذيب. وبهذا تحذف الإمتصاصات الخاصة بالمذيب ويسجل الجهاز الإمتصاصات الخاصة بالمذاب فقط [10].
- 2- إذا كان المركب سائلاً ، فإنه يوضع دون مذيب على صورة غشاء رقيق في الخلية أو بين قرصين من NaCl وإذا كان المركب صلباً يتوصل إلى عمل غشاء رقيق بصحنه مع زيت معدني " مخلوط الكانات " تكون امتصاصاته محدودة العدد معروفة المواقع وبعد الصحن التام تفرش المادة بين قرصين من NaCl ويسجل الطيف... [10].
- 3- طريقة قرص KBr وهذه الطريقة صالحة للمواد الصلبة، وفيها يصحن المركب مع قليل من KBr الجاف ثم يوضع المسحوق في قالب قرصي ويعرض لضغط عالي، فيتكون قرص رقيق ينتشر المركب فيه خلال بانتظام تقريباً ويسجل الطيف بوضع القرص في حامل [10].



الشكل (7.II): جهاز المطيافية تحت الحمراء (TENSOR27).

5.4.II قياس طيف الامتصاص:

يتم تسجيل طيف الامتصاص بمساعدة جهاز مطيافي ثنائي الحزمة ذو نطاق واسع، يبدأ من الأشعة فوق البنفسجي إلى نطاق أشعة تحت الحمراء القريب، من نوع UV-Vis-PIR CARY 2415 (VARIAN) [11].



الشكل (8.II): الجهاز مطيافية امتصاص UV-Vis-PIR CARY 2415 .

هذا الجهاز يسمح لنا بتسجيل طيف الامتصاص على المدى الواسع حيث تتغير أطوالها الموجية ابتداءً من 180nm (فوق البنفسجي) إلى 3200nm (تحت الحمراء القريبة) يكون التسجيل هنا على مستوى شدة الإضاءة وهي مرتبطة بمعامل الامتصاص وسمك العينة المدروسة (dl) على حسب قانون بير -لمبيرت "BEER-LAMBERT" [11].

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_{abs} dl \Rightarrow I = I_0 \exp(-\alpha_{abs} \cdot l) \quad \text{II.5}$$

I : الشدة الإضاءة المرسله من العينة

I_0 : الشدة الإضاءة الواردة للعينة

α_{abs} : معامل الامتصاص الخطي

l : سمك العينة المدروسة

معامل الامتصاص بـ cm^{-1} وهو مرتبط بالكثافة الضوئية ($D.O$) بحسب العلاقة التالية:

$$\alpha_{abs} = \frac{\ln 10}{l} \times DO(\lambda), \quad II.6$$

$$DO(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} \quad II.7$$

وبإمكاننا أيضا استنتاج المقطع الفعال للامتصاص كالاتي:

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha(\lambda)}{N} = \frac{DO(\lambda) \times \ln 10}{N \times l} \quad II.8$$

حيث:

N : تركيز الذرات المسؤولة عن الامتصاص.

❖ تحديد الفاصل الطاقى:

يعرف الفاصل الطاقى Eg بأنه الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلي قعر حزمة النقل، وقد سميت بالمحصورة أو الممنوعة لان المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الالكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتوجد فيها لفترة قصيرة جدا في أشباه النواقل المطعمة، يعد الفاصل الطاقى من الثوابت البصرية المهمة إذ تزداد قيمة في بعض أشباه النواقل، وتقل في بعضها الأخر. والمعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقى Eg تعطي بعلاقة (Tauc) كالاتي [12]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - Eg) \quad II.9$$

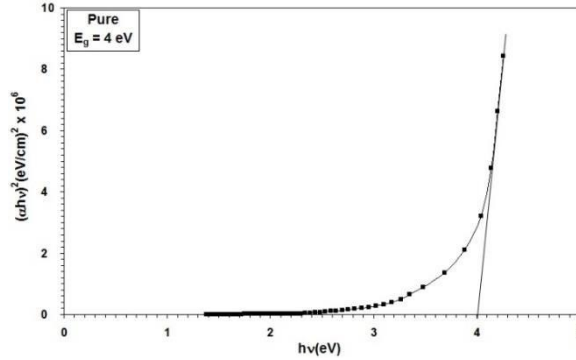
حيث:

B : ثابت.

Eg : الفاصل الطاقى و وحدته (eV).

$h\nu$: طاقة الفوتون و وحدتها (eV).

برسم منحنى بين $(\alpha h\nu)^2$ و طاقة الفوتون $(h\nu)$ وبمد الجزء المستقيم أو رسم المماس للجزء الخطي من هذا البيان ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقى و هذا يحقق المعادلة $(h\nu = E_g)$ ويمثل الفاصل الطاقى البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح, أي ان نقطة القطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقى الممنوع للانتقال المباشر المسموح [12].



الشكل (9.II): منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقوي.

6.4.II التحليل الطيفي للأشعة المرئية و الفوق البنفسجية:

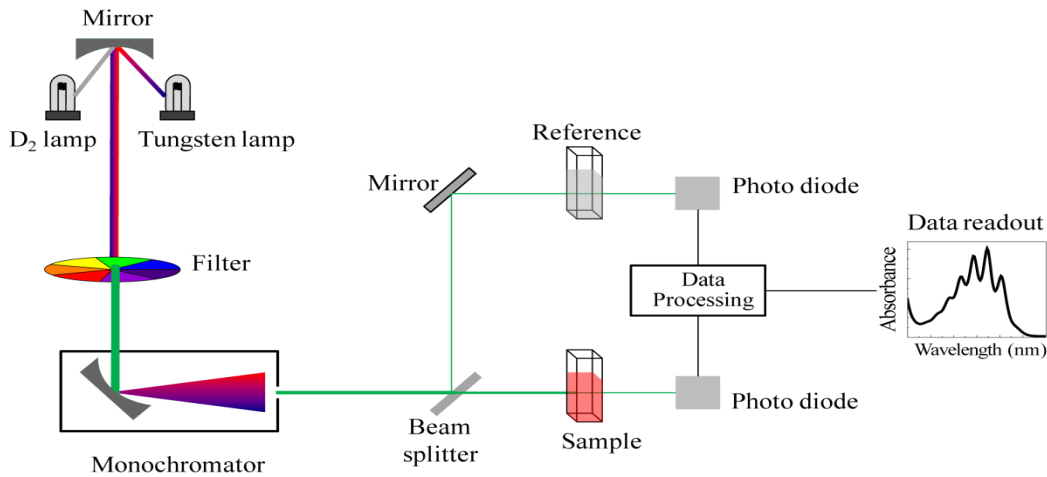
تتميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق طول الموجات التي تنجز فيها القياسات ومن بين هذه المجالات يمكننا ان نميز: الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء, وفي هذه التقنية سوف نقوم بقياس الطيف الضوئية في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي, وهي تعد تقنية لتحديد الخصائص الضوئية, ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها, وجزءاً من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة, عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي اقل إلى مستوي طاقي اعلى [12].

ولهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من نوع (UV-1800) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن-الديتريوم) [12].



الشكل (10.II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) [12].

والشكل (11.II) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد طول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، و الأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من اجل مقارنة النتائج ورسمها [12].



الشكل (11.II): رسم توضيحي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة.

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأغشية الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات

لحساب سمك الأغشية الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية منها الفاصل الطاقى ومعامل الانكسار... [12].

5.II الخلاصة:

لقد تطرقنا في هذا الفصل إلى معرفة طرق تحضير الزجاج من حيث التقنيات المختلفة التي يمكن استخدامها و الى وصف طريقة التبريد السريع الخاصة بتحضير العينات الزجاجية. و أضف الى ذلك التعرف على بعض تقنيات تحليل ودراسة الخواص البنيوية والضوئية للزجاج، و تم التطرق الى الأجهزة المستعملة في المعاينة و كيفية عملها. في الفصل التالي سوف نقوم بعرض أهم النتائج المحصل عليها في تحليل خصائص الزجاج ذو صيغة الكيمائية $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$.

قائمة المصادر والمرجع

- [1] Y.R. Rao, Thèse de Doctorat, Osmania University, 2014.
- [2] GUEZZOUN HANANE, étude physico- chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$, Mémoire MAGISTER, Spécialité Physique, DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE, FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE ET SCIENCES DE LA MATIERE, UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA, 2012.
- [3] Majda HAMZAOUI, Verres d'oxydes lourds a base de Sb_2O_3 , exploration, caractérisation physico-chimiques et application a l'amplification optique, Doctorat en sciences en Physique, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mohamed Khider – Biskra, 2013.
- [4] Mourad BAAZOUZI, Elaboration et caractérisation des verres d'oxydes à indice de réfraction complexe pour application dans l'optique non linéaire, Doctorat en sciences en Physique, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.
- [5] Belkhir TIOUA, *Amplification Optique dans les verres dopés par Er^{3+} et Co-dopés (Er^{3+} , Yb^{3+}) dans les Systèmes $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$* , Doctorat en sciences en Physique, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mohamed Khider – Biskra, 2019.
- [6] messaouda magroud – asma meneceur , etude structurelle et spectroscopie du verre de bore($B_2O_3 - Bi_2O_3$) dopée aux erbium, mémoire master en physique, Option rayonnement et energie, département sciences de la matiért, faculté des sciences exact, université echahid hamma lakhdar-el-oued, el-oued 2016/2017.

- [7] N. Carlie, N.C. Anheier, H.A. Qiao, B. Bernacki, M.C. Phillips, L. Petit, J.D. Musgraves, K. Richardson, J. Rev. Sci. Instruments 82 (2011).
- [8] J. Cardin, D. Leduc, J. Appl. Opt. 47 (2008) 894–900.
- [9] من تحضير وتلييد الميليت لبن يحي عز الدين 2003/06/29 مذكرة ماجستير في جامعة المسيلة.
- [10] B.Tioua "Etude Spectroscopique des ions trivalents de terre rares dans les verres Sb₂O₃-M₂O "Mémoire de Magister 2010 Univ-d'Eloued
- [11] M.T.Soltani (Elaboration et étude de nouveaux matériaux pour applications optroniques dans les systèmes Sb₂O₃-M₂O-XO)Thèse Doctorat . Univ. Biskra 2005
- [12] جهينة بوصبيح صالح – صفاء لبيهيات , دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية اكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالنحاس (Cu) , مذكرة ماستر اكايمي , تخصص فيزياء تطبيقية اشعاع و طاقة , قسم فيزياء , جامعة الشهيد حمة لخضر بالوادي , الوادي 2018/2017.

الفصل الثالث

نتائج وتحليل

1.III مقدمة:

سنهتم في هذا الفصل بعرض أهم النتائج المتحصل عليها من خلال تحليل العينات الزجاجية بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) و المطيافية الأشعة تحت الحمراء وكذلك قياس كلا من قرينة الانكسار و الكثافة، ثم تحليل و تفسير هذه النتائج كلا على حدا.

2.III الكتلة الحجمية (الكثافة):

الكتلة الحجمية هو مصطلح يستخدم لوصف كثافة الجسم، حيث أن كثافة الجسم أو الكتلة الحجمية تعبر عن مقدار الرباط الذي يربط ما بين الحجم والكتلة، يتم قياس الكثافة بواسطة التقنية المبنية على مبدأ الطفو (ارخميدس) كما هو موضح في الفصل السابق. العينات الزجاجية تكون مغمورة في الماء المقطر حيث كثافته بدلالة درجة الحرارة معروفة، دقة القياس هنا تقدر بـ $0.002 \pm g/cm^3$ [1].

ويمكننا هنا من الاستنتاج بسهولة قيمة الحجم المولي من كثافة الزجاج وفقاً للعلاقة:

$$V_m = \frac{(0.8-x)M(Sb_2O_3) + 0.2M(Na_2O) + xM(WO_3)}{\rho} \quad \text{III.1}$$

حيث

M: الكتلة المولية للأكاسيد .

p: الكتلة الحجمية لعينة الزجاجية.

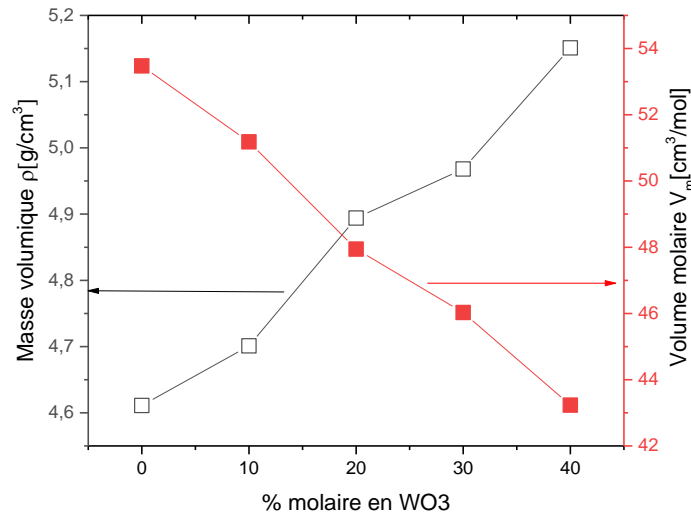
يتم تلخيص القيم التي تم الحصول عليها من الكثافة وحجم المولي في الجدول التالي:

الجدول (1.III): قيم الكثافة و الحجم المولي بدلالة تركيبة الزجاج

الحجم المولي ($\frac{cm^3}{mol}$)	الكثافة	الترميز	التركيبية (%مول)
53.27	4.61	SN0W	80Sb ₂ O ₃ -20Na ₂ O- 0WO ₃
50.98	4.70	SN10W	70Sb ₂ O ₃ -20Na ₂ O- 10WO ₃
47.78	4.89	SN20W	60Sb ₂ O ₃ -20Na ₂ O- 20WO ₃
45.81	4.97	SN30W	50Sb ₂ O ₃ -20Na ₂ O-

			30WO ₃
43.05			40Sb ₂ O ₃ -20Na ₂ O-
	5.15	SN40W	40WO ₃

يمكننا أن نلاحظ هنا بأن هناك تباين مهم في الكثافة و الحجم المولي اعتمادا على طبيعة تركيبة العينات الزجاجية، هذا التباين يترجم في الزيادة الملحوظة في الكثافة مقترنة بإضافة في كميات أكسيد التنغستن، الحجم المولي لعينات الزجاج هنا يتناقص يرجع هذا إلى استبدال ذرات ذات قطر ذري كبير (R(Sb) = 1.45 Å) بذرات ذات قطر ذري اقل (R(W) = 1.35Å)، من أجل تصور أفضل لهذا التغير، نقوم بتمثيلها وتوضيحها في الشكل(1.III)



الشكل(1.III): تغير في الكتلة الحجمية و الحجم المولي للزجاج SN(x)W

3.III قرينة الانكسار:

تعرف قرينة الانكسار للوسط ما بقياس تطور سرعة الضوء أو الموجات الكهرومغناطيسية داخل الوسط. على المستوى المجهرى، تتباطأ سرعة الطور للموجة الكهرومغناطيسية أثناء الانتشار داخل المادة، لأن الحقل الكهرومغناطيسي تفاعل مع شحن كالذرة [2].

باستخدام جهاز ميتريكون Metricon M2010 (انظر الفصل الثاني)، اجرينا قياس قرينة الانكسار n(λ) عند أربعة اطوال موجية هي (632.6، 825، 1060.7 و 1537nm) لعينات الزجاجية، جميع النتائج المحصل عليها مجمعة في الجدول (2.III).

الجدول (2.III): قيم قرينة الانكسار بدلالة الأطوال الموجية للزجاج SN(x)W

قرينة الانكسار (± 0.0001)				الزجاج
1551 nm	1311 nm	825nm	632.8 nm	
1.9516	1.9561	1.9799	2.0062	SN0W
1.9552	1.9599	1.9838	2.0102	SN10W
1.9551	1.9599	1.9878	2.0165	SN20W
1.9637	1.9687	1.9927	2.0191	SN30W
1.9687	1.9737	1.9977	2.0241	SN40W

قيم قرينة الانكسار المتحصل عليها هي في حدود 2.024 إلى 1.9561, إدخال اكسيد التنغستن في الزجاج $Sb_2O_3-Na_2O$ ينتج عنه زيادة في معامل أو قرينة الانكسار وفقاً لقيم الكثافة. ترتبط كذلك قرينة الانكسار بالطول الموجي الذي ينتشر داخل الوسط, علاقة كوشي [2] يمكن استخدامه الحساب معامل الانكسار المقابل لطول موجة الانتشار في الوسط:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{III.2}$$

حيث A و B و C هي ثوابت التي يجب حلها من قبل اثنين على الأقل من الأطوال الموجية ومعاملات الانكسار المعنية.

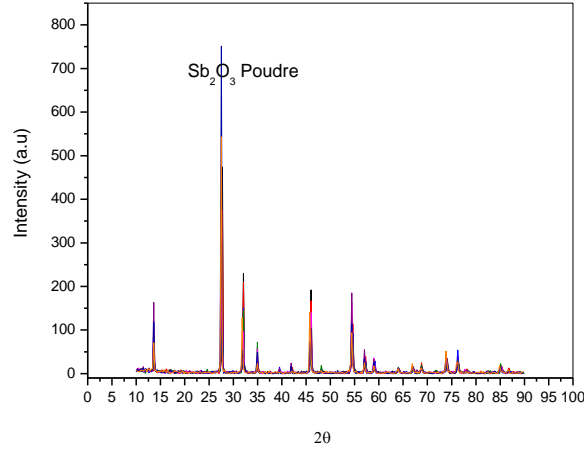
ثوابت كوشي A, B و C يتم استخراجها انطلاقاً من قيم $n(\lambda)$ المقاسة تجريبياً عند أطوال الموجية 632.6, 825, 1060.7 و 1537nm, تجمع قيم هذه الثوابت في الجدول التالي:

الجدول(3.III): قيم قرينة الانكسار وثوابت كوشي لزجاج SN(x)W.

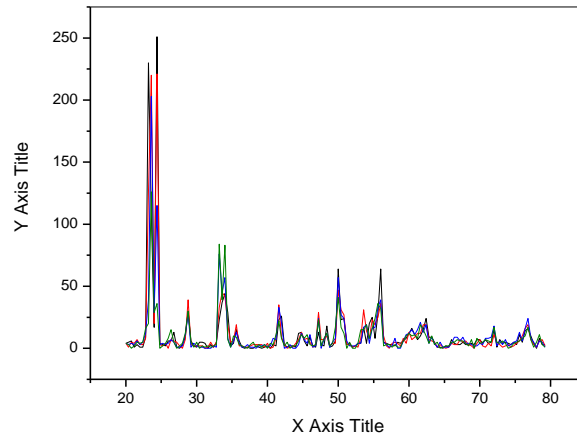
قرينة الانكسار (± 0.0001)			الزجاج
A	B	C	
1.9423			SN0W
R=0.99998	2.81E4	-6.38E8	
1.9445			SN10W
R=0.99998	2.85E4	-7.18E8	
1.9458			SN20W
R=0.99737	3.40E4	-1.49E8	
1.9510			SN30W
R=0.99993	2.91 E4	-8.88E8	
1.9600			SN40W
R=0.99997	2.91E4	-8.88E8	

4.III إنعراج الأشعة السينية :

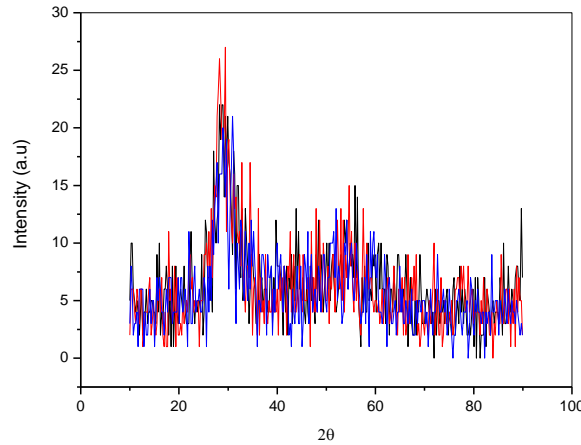
في الشكل (2.III) و (3.III) يتم عرض طيف DRX للمواد الأولية، أكسيد الأنتيموان وأكسيد التنغستان على التوالي. إما الشكل (4.III) هو عرض لطيف DRX لزجاج بتركيبية



الشكل (2.III): طيف انعراج أشعة السينية لمادة أكسيد الإنتيموان



الشكل (3.III): طيف انعراج أشعة السينية لمادة أكسيد التنغستان.



الشكل (4.III): طيف انعراج أشعة السينية لعينة الزجاجية (50Sb₂O₃-20Na₂O-30WO₃)

يؤكد لنا هذا المنحنى بأن الزجاج لا يمتلك بنية بلورية من خلال غياب الخطوط الرقيقة المنفصلة في المنحنى ونلاحظ أيضا بأن هناك تذبذب وتوزع في قمم المنحنى الزجاج حول خطوط المواد الأولية (WO₃, Sb₂O₃).

5.III دراسة مطيافية أشعة تحت الحمراء:

هي دراسة تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة لتتبع دراسات خصائص الروابط الكيميائية، وعليه سوف نستخدم هذه الخاصة بمسح مجال الترددات (cm^{-1}) (4000-400) بواسطة جهاز (SHIMADZ Model IR Affinity 1) وهذا في مخبر تميمين وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الوادي.

أجريت القياسات التحليل الطيفي لنفاذية الأشعة تحت الحمراء في درجة حرارة الغرفة على عينات بأسطح متوازية بسلك 2mm.

نقوم بخلط الزجاج المحضر يكون على شكل مسحوق ناعم مع مزيج أكاسيد (بوتاسيوم-برومين) KBr بنسبة 1:100 mg (مسحوق زجاجي: KBr)، على التوالي. بعدها يعرض هذا الخليط الناتج لضغط في حدود $150Kg/cm^2$ لإنتاج أقراص متجانسة. يتم قياس طيف النفاذية أشعة تحت الحمراء مباشرة بعد تحضير أقراص KBr (لتجنب امتصاص الرطوبة من الهواء).

في هذا التحليل، سنقارن قمم امتصاص أطياف عينات زجاجية مع تلك الواردة في أعمال السابقة. أكسيد الأنثيمون موجود عادة تحت أصناف مختلفة، نعرض هنا أطياف نفاذية الأشعة تحت الحمراء

لصنفين الأكثر تواجد لأكسيد الأنتيموان كما هو مبين في الشكل (6.III). الصنف الأول يدعى سينارمونيت "sénarmontite" وهو مسحوق أولي يعرض أنماط اهتزاز خاصة وهي حول النطاقات التالية: ν_1 (952 cm^{-1})، ν_2 (600 cm^{-1})، ν_3 (710 cm^{-1}) و ν_4 (485 cm^{-1}) الصنف الثاني يدعى ب فالونتينيت "valentinite" الذي يمثل الشكل البلوري للمسحوق بعد الذوبان و التبريد السريع، يظهر إزاحة لقمم امتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة حيث ν_1 (690 cm^{-1})، ν_2 (590 cm^{-1})، ν_3 (539 cm^{-1}) و ν_4 (463 cm^{-1}) المرتبطة بطيف Sb_2O_3 [3].

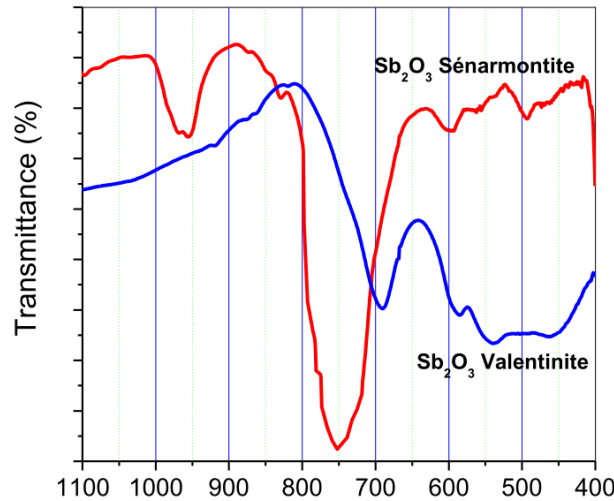
تمتلك المجموعة الهرمية SbO_3 أربعة اهتزازات أساسية في منطقة الأشعة تحت الحمراء [4,5]. نطاقات الامتصاص كما ورد في المراجع هي كمايلي:

ν_1 : نمط الاهتزاز: التمدد المتماثل (stretching).

ν_2 : نمط الاهتزاز: الانحناء المتماثل (bending).

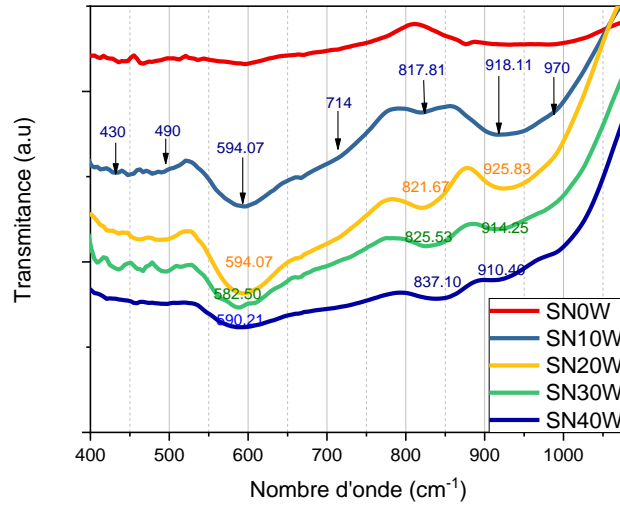
ν_3 : نمط الاهتزاز: الاستطالة المضادة للتماثل (anti-sym stretching)

ν_4 : نمط الاهتزاز: الانحناء المضاد للتماثل (anti-sym bending) للوحدة الهيكلية SbO_3



الشكل (5.III): أطياف الأشعة تحت الحمراء لـ Sb_2O_3 في شكلين بلوريين: سينارمونيت وفالونتينيت.

يتم تحديد مجموعات المشكلة الخاصة بأكاسيد المكونة للزجاج كما في الشكل (6.III) من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء وبالتالي استنتاج الرابطة أو الوحدة الهيكلية، والجدول (4.III) يوضح نوع الرابطة والعدد الموجي الموافق لها.



الشكل (6.III): أطياف الأشعة تحت الحمراء لزجاج SN (x) W

الجدول (4.III): يوضح الوحدة الهيكلية والعدد الموجي الموافق لها الخاص بالزجاج SN(x)W.

FTIR		
نمط الاهتزاز	الوحدة الهيكلية	العدد الموجي (cm^{-1})
الانحناء ضد التماثل	$[WO_4]$	430
الانحناء ضد التماثل	$[SbO_3]$	475
الانحناء المتماثل	$[SbO_3]$	594
التمدد ضد التماثل	$[SbO_3]$	714
تمدد الروابط البسيطة $W - O$ و $W = O$	$[WO_4]$ ، $[WO_6]$	824
التمدد المتماثل	$[SbO_3]$	918
التمدد المتماثل	$[WO_4]$	930
التمدد المتماثل	$[WO_6]$	970

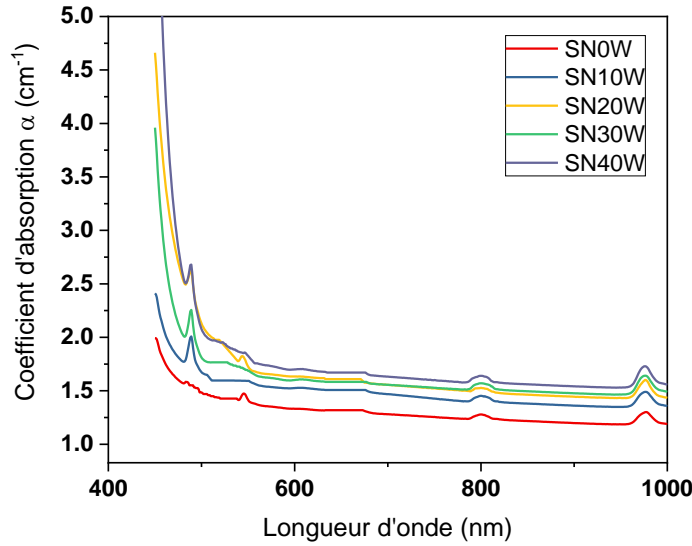
مع الإضافة المنتظمة لأكسيد التنغستن لزجاج $Sb_2O_3-Na_2O$ بنسب تتراوح من 0% إلى 40% مول، التغييرات الملحوظة على المستوى البنيوي للعينات هو كما يلي:

- هناك تناقص تدريجي لشدة قمم امتصاص لاهتزازات انحناء الممتائل لكل من مجموعات $[SbO_3]$ و $[WO_4]$ مرفوقا بإزاحة خفيفة نحوى الإعداد الموجية الصغيرة.
 - عندما تكون كميات اكسيد التنغستن المضاف إلى الزجاج ضعيفة ($> 20\%$)، فإنه هذا الأخير يشارك في بنية الزجاج بمجموعات $[WO_4]$ (قمة امتصاص حوالي $915cm^{-1}$)، ومع زيادة في مقدار اكسيد WO_3 فإن اكسيد يغير في وحداته داخل بنية الزجاجية ليأخذ المجموعات $[WO_6]$ كما هو مبين في الشكل (قمة امتصاص حوالي $970cm^{-1}$).
- وعليه فيمكننا استنتاج هنا بأن اكسيد التنغستن عند المقدار ($> 20\%$) يدخل في البنية الزجاجية كأكسيد مغير للشبكة، ويدخل عند ($< 20\%$) كأكسيد مكون للشبكة.

6.III طيف معامل الامتصاص:

عندما يتعرض الزجاج للأشعة فوق البنفسجية - مرئية، فإن طاقتها الموافقة قد تسبب تحولات الكترونية بين مستويات الطاقة المختلفة في الزجاج. وبالتالي فإن حد الامتصاص يتوافق مع العتبة التي يتم فيها امتصاص جميع الإشعاعات. تتوافق طاقة أصغر طول موجي ينقله الزجاج مع طاقة الفجوة الموجودة بين النطاقين التوصيل و التكافؤ للزجاج. عند اطوال الموجية الأقصر، يتم امتصاص طاقة الإشعاع عن طريق الانتقال بين هذين النطاقين، والزجاج يصبح عاتما .

يتم تسجيل الأطياف باستخدام مطياف Cary 5000 UV-Vis-NIR، حيث يسمح هذا الجهاز بدراسة الامتصاص على مدى طيفي عريض يمتد من 175nm (فوق البنفسجي) حتى 3300nm (بالقرب من الأشعة تحت الحمراء). تم حساب قيم معامل الامتصاص لجميع عينات الزجاجية، وقمنا برسم علاقة بيانية لمعامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل (7.III)



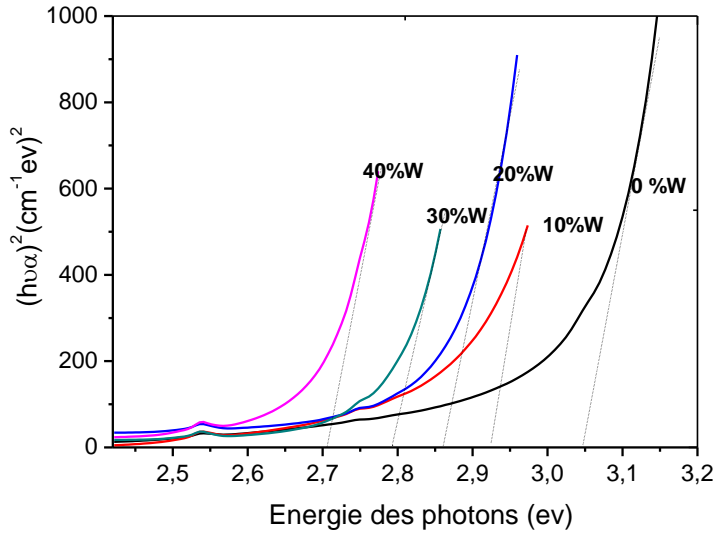
الشكل (7.III): طيف الامتصاص لزجاج SN (x) W

نلاحظ هنا بأن إضافة أكسيد التنغستن يزيح حد أو حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة .

❖ استخراج الفاصل الطاقوي:

ان الفاصل الطاقوي يعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء شفافاً للإشعاع الذي تكون طاقته اقل من الفاصل الطاقوي ($h\nu < E_g$) و ماصاً للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها ($h\nu > E_g$), ويمكن حسابه من خلال علاقة (Tauc) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة ($h\nu$) كما هو موضح في الشكل (8.III).

يتم الحصول على قيم طاقات الفجوة البصرية (الفاصل الطاقوي) عن طريق استقراء المنطقة الخطية للدالة $(\alpha h\nu)^2$ بالمقارنة مع $h\nu$ الى $(\alpha h\nu)^2 = 0$. تمثل قيم ($h\nu$) عند نقطة الالتقاء مقياساً مباشراً للفاصل الطاقوي الضوئي E_{opt} ويعطي الميل قيمة الثابت C (ثابت نهاية الفاصل). تم تلخيص القيم التي تم الحصول عليها من حد الامتصاص و الفاصل الطاقوي E_{opt} للزجاج SN(x)W في الجدول (5.III).

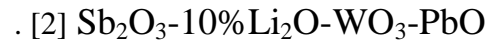


الشكل (8.III): الفصل الطاقوي E_{opt} لزجاج SN(x)% W

الجدول (5.III): قيم حواف امتصاص و فاصل الطاقوي لزجاج SN(x)% W

الزجاج	حاف امتصاص (eV)	فاصل الطاقوي (eV)
SN0WE	388	3.073
SN10WE	392	2.973
SN20WE	416	2.887
SN30WE	424	2.795
SN40WE	438	2.710

تشير الأعمال السابقة إلى أن الفاصل الطاقوي لزجاج Sb₂O₃ تساوي [6]3.8 [eV]، الملاحظ هنا هو تناقص في قيمة الفاصل الطاقوي (E_g) من 3.073[eV] إلى 2.710[eV] عند زيادة في كمية التنغستن في الزجاج SN(x)W. هذه الملاحظات تتفق مع دراسة أجريت على الزجاج



بما أن الفاصل الطاقوي هو خاصية حساسة للروابط الكيميائية المشكلة للبنية الأولية لشبكات الزجاجية وأن أي انخفاض في متوسط طاقة الارتباط يؤدي إلى تقليل في الفاصل الطاقوي [7], [8]. في الشبكة الزجاجية الحالية، قد لوحظ أنه مع إضافته أكسيد WO₃ فإن عدد كبير من أيونات الأكسجين المتاحة في الشبكة الزجاجية تسمح بتغيير في شكل المجموعات أكاسيد التنغستن من وحدات رباعي

السطوح $[WO_4]$ إلى ثمانية السطوح $[WO_6]$ مما يؤدي إلى تضيق في الشبكة; ولذلك، يتشكلا زجاج أكثر استقرارا وثباتا لها بنية ثماني السطوح. و قد يزيح هذا التغير في الشبكة حافة الامتصاص نحو الطاقة الأضعف مما يؤدي إلى تضيق كبير في الفاصل الطاقوي. يظهر انخفاض في الفاصل الطاقوي مع إضافة اكسيد التنغستن في شبكة الزجاجية الى الميل نحو سلوك أشباه الموصلات [9].

7.III الخلاصة:

لقد لاحظنا في هذا الفصل بأن قيم الكثافة و قرينة الانكسار لزجاج $SN(x)W$ تتطور تطورًا خطيًا كدالة لمعدل أكسيد التنغستن في الزجاج. من ناحية أخرى، فإن البيانات التي تم الحصول عليها من التحليل الاشعة السينية و تحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء تثبت لنا بأن الزجاج ذو بنية غير بلورية و تظهر التغيرات الهيكلية للشبكة التساهمية الناجمة عن إضافة أكسيد التنغستن، مما يؤدي إلى تعديلات في الخواص الفيزيائية و خاصة الضوئية. و في الأخير، تظهر قيم الفاصل الطاقوي في العينات المختلفة ان حد الامتصاص في المدى المرئي للاشعة فوق البنفسجية من الزجاج $SN(x)W$ هو في حدود 400nm، مما يعني ان هذه الزجاج غير شفاف للاشعة فوق البنفسجية مما يفسر لنا اللون المصفر الظاهر على هذه العينات.

قائمة المصادر والمراجع

- [1] Belkhir TIOUA, Amplification Optique dans les verres dopés par Er^{+3} et Co-dopés (Er^{+3}, Yb^{+3}) dans les Systèmes $Sb_2O_3-Na_2O-WO_3$, Doctorat en sciences en Physique, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Mohamed Khider – Biskra, 2019.
- [2] M. Baazzouzi, Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2014.
- [3] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520.
- [4] B.M. Walsh, *J. Adv. Spectroscopy Lasers Sens.* (2006) 403–433.
- [5] R.G. Orman, PhD Thesis, University of Warwick, 2010.
- [6] S. G. Tomlin, E. Khawaja, and G. K. M. Thutupalli, “The optical properties of amorphous and crystalline germanium,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 9, no. 23, pp. 4335–4347, 1976.
- [7] G. Pal and D. P. Singh, “Effect of WO_3 on structural and optical properties of $CeO_2 - PbO - B_2O_3$ glasses,” *J. Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 406, no. 3, pp. 640–644, 2011.
- [8] M. Abdel-Baki, F. A. Abdel-Wahab, A. Radi, and F. El-Diasty, “Factors affecting optical dispersion in borate glass systems,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 8, pp. 1457–1470, 2007.
- [9] M. Salagram, V. Krishna Prasad, and K. Subrahmanyam, “Optical band gap studies on $xPb_3O_4-(1-x)P_2O_5$ lead[(II, IV)] phosphate glasses,” *J. Opt. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 367–372, 2002.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

بفضل التطورات والتحسينات في التركيبة الكيميائية للزجاج اكسبت أهمية كبيرة في عدة مجالات وخاصة في مجال الاتصالات, وبهذه الأهمية جعلت له مكانة مرموقة.

قمنا في هذه المذكرة بدراسة خصائص الزجاج فكانت محل دراستنا وفق ثلاث فصول:

الفصل الأول: وفيه تطرقنا إلي المفاهيم العامة حول الزجاج فالزجاج مادة صلبة امورفية تتميز بالشفافية, ويتميز أيضا إذا سخن إلي درجة حرارة اعلي من درجة حرارة انتقاله الزجاجي فانه يصبح لزجا للحد الذي يسهل تشكيله وتسمي هذه بظاهرة الانتقال الزجاجي, ونلاحظ من خلال هذا الفصل ان للزجاج بنيتين هما بنية الزجاج البسيط و بنية الزجاج المركب وهذا بدوره يتكون من ثلاثة أصناف: اكاسيد مشكلة للشبكة الزجاجية, اكاسيد مغيرة و اكاسيد الوسيطة يمكن ان تقوم بكلتا الوظيفتين. وللزجاج عدة أنواع منها الاكسيدي,الهالوجيني و الكالكوجيني.....الخ.

إما الفصل الثاني: قمنا فيه بدراسة تحضير العينات و تقنيات التحليل التجريبي وبعض الخصائص الفيزيوكيميائية للزجاج بصفة عامة ونذكر منها: الخصائص الضوئية وتشمل على قرينة الانكسار, طيف الامتصاص للأشعة المرئية و الفوق البنفسجية, الخصائص الميكانيكية منها الكثافة و الخصائص بنيوية تتمثل في أشعة تحت الحمراء و أشعة السينية, ان خصائص الزجاج شديدة الارتباط ببنيته هي كذلك متداخلة فتغير أحدهما يعني تغير الأخر, إلا ان التغيرات الطارئة على اغلب المكونات سمحت اليوم بتصنيع زجاج يتمتع بتنوع كبير في الخواص.

وفي الأخير تطرقنا إلي دراسة النتائج وتحليلها, و من خلال هذه النتائج التي حققناها نرجو ان نكون قد اجبنا عن الإشكالية المطروحة أنفا ورغم ذلك ستظل العديد من التساؤلات مطروحة, ونظرا لضيق واقت لم نتمكن من التوسع أكثر في موضوع بحثنا هذا ولكن يعد هذا البحث منطلق لمن أراد البحث والدارسة المعمقة أكثر, فيمكن إجراء بحث تجريبي آخر ومقارنة نتائجه المتحصل عليها مع النتائج النظرية, وكذلك طريقة تعيين تركيبة زجاج ما بمواصفات مطلوبة.

وتبقي صناعة الزجاج ذو أهمية كبيرة ولها آفاق مستقبلية في عالم التكنولوجيا.

الملحق

crystalline	المواد الصلبة البلورية
amorphes	المواد الصلبة الغير بلورية
Symétrie	التمائل
Unit Cell	خلية وحدة
Commande à long terme	ترتيب طويل المدى
Cristal parfait	البلورة التامة
Goldsmith	نموذج غولد سميث
Les oxydes fomateurs	الاكاسيد المشكلة للبنية الزجاجية
Les oxydes modificateurs	الاكاسيد المغيرة للبنية الزجاجية
Les oxydes intermédiaires	الاكاسيد الوسيطة
Les verres d'oxydes	الزجاج الاكسيدي
Les verres d'halogénures	الزجاج الهالوجيني
Les verres de chalcogénures	الزجاج الكالكوجيني
les verre des sodo-calcique	زجاج الصودا و الجير
Verres borosilicatés	زجاج البوروسليكات
Sol-gel	طريقة محلول-هلام
Trempe brusque	التبريد المفاجئ
Réactiond'amorphisation	تفاعلات إخلال التبلور
Tube à essai	أنابيب اختبار
Tube à essai du quartz	أنبوب اختبار السيلييسي
Trempe à l'état fondu	التبريد في الحالة المنصهرة
Metricon 2010M	جهاز ميتريكون
Bragg	براغ

ملخص

إن استعمالات الزجاج في حياتنا اليومية, وفي مجال الصناعات التكنولوجية العالية أصبح من الأساسيات التي لا يمكننا الاستغناء عنها، حيث صنفت هذه المادة مؤخرا ضمن المواد ذات التطبيقات الدقيقة، عالية التخصص، في التقنيات الالكترونية أو البصرية (ليزر)، وعليه وددنا في مذكرتنا هذه اجراء بحث بسيط حول هذه المادة من خلال عرضنا في بداية عموميات حول الزجاج من خلال اعطاء تعريف بنيوي واستخلصنا عندها بأن الزجاج هو مادة صلبة لا بلورية تتميز بظاهرة الانتقال الزجاجي. كما قمنا أيضا بذكر وعرض بعض أنواع الزجاج من حيث تركيبته وإعطاء مميزات لكل نوع. بعدها تطرقنا إلى عرض بعض الطرق التجريبية الأكثر استخداما لإجراء الخصائص الفيزيائية و الضوئية لزجاج كفحص بالأشعة السينية، مطيافية تحت الحمراء، الكثافة، قرينة الانكسار و طيف الامتصاص. وفي الأخير قمنا بتحضير عينة زجاجية بتركيبية $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-(x)WO_3$ و اجرينا عليها دراسة خصائص الفيزيائية منها البنيوية والضوئية. ومن هنا نستخلص أن الزجاج هي مادة صلبة سهلة التحضير وسهلة التعامل مع تركيبته حيث تمكنا من تحسين وتعديل خصائصها من خلال تغير في مكوناتها.

الكلمات المفتاحية: البلور، الزجاج، الانتقال الزجاجي، درجة الانصهار، التبريد، طيف الامتصاص

Abstract

The use of glass in our daily lives, and in the field of high-tech industries has become a indispensable principle. This article has recently been classified into the materials with highly specialized applications in electronic or optical technologies. A simple research on this material through our presentation at the beginning of the generalities about the glass by giving a structural definition and then concluded that the glass is a solid non-crystalline characterized by the phenomenon of glass transition. We also mentioned and presented some types of glass in terms of composition and give advantages to each type. Then we discussed some of the most experimental methods used to conduct physical and optical properties of glass such as x-ray, infrared spectroscopy, density, refractive index and absorption spectra. In the end, we prepared a glass sample with the composition of $(80-x)Sb_2O_3-20Na_2O-(x)WO_3$ and examined the physical properties of the structural and optical. From this we conclude that glass is a solid material easy to prepare and easy to deal with the composition, which enables us to improve and modify their properties through a change in the components.

Keywords: crystal, glass, glass transition, melting point, cooling, absorption spectrum
