الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم فيزياء

المجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع

رقم التسلسل:

رقم الترتيب:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

الموضوع

دراسة الخواص البنيوية الفيزيائية والبصرية للمنظومة الزجاجية الثلاثية: Sb_2O_3-B_2O_3-K_2O المحضرة بطريقة الصهر والتبريد المفاجئ

من إعداد:

- ✓ اكرم ذهبي
- ✓ حسيني نور الهدى

تحت إشراف:

د. بلخير تيوة

نوقشت يوم : 2026/06/06

من طرف لجنة المناقشة:

د. عسكري سهيلة	أستاذ محاضر (أ)	رئيسا	جامعة الوادي
د. الارقط حنان	أستاذ محاضر (أ)	مناقشا	جامعة الوادي
د. تيوة بلخير	أستاذ محاضر (أ)	مؤطرا	جامعة الوادي

الموسم الجامعي: 2026/2025

بسم الله الرحمن الرحيم

شكر وتقدير

نحمد الله عز وجل الذي وفقنا في إتمام هذا العمل، والذي ألهمنا الصحة والعافية والعزيمة، فالحمد لله حمداً كثيراً.

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذ المؤطر الدكتور تيوة بلخير على كل ما قدمه لنا من توجيهات ومعلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع مذكرتنا في جوانبها المختلفة.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة، دون نسيان جميع مسؤولي قسم الفيزياء.

كما نتوجه بخالص الشكر إلى كل من ساهم في إتمام هذا العمل، وقدم لنا العون ومد لنا يد المساعدة، وزودنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا البحث، فقد كانوا عوناً لنا ونوراً يضيء الظلمة التي كانت تقف أحياناً في طريقنا.

فلهم منا كل الشكر والتقدير

الإهداء

إلى من غرسوا في نفسي حب العلم والفضيلة، إلى من رافقوني في كل خطوة بالدعاء والتشجيع.. إلى والدي العزيز، رمز العطاء والصبر، وإلى أمي الحبيبة، منبع الحنان والرضا.. أهدي إليكما هذا العمل المتواضع، ثمرة لغرسكما الذي أينع، ووفاءً لجميلكما الذي لا يُرد

ذهبي أكرم

اهداء

إلى القلب الكبير الذي لم يبخل يوماً بجهد أو نصح.. والدي الغالي.

إلى ملاكي في الأرض، ودعواتها التي كانت سندي في العثرات.. أمي الغالية.

أهديكم نجاحي هذا، عربون محبة وشكر، سائلًا المولى أن يبارك في أعماركما ويحفظكما لي ذخراً وفخراً

حسيني نور الهدى

فهرس المحتويات

شكر وتقدير.....**II**

اهداء .....**III**

اهداء .....**IV**

فهرس المحتويات .....**V**

قائمة الصور والاشكال .....**VIII**

قائمة الجداول.....**IX**

المراجع.....**ج**

الفصل الأول: عموميات حول الزجاج

I.1.**المقدمة**..... 6

I.2.**حالة المادة**..... 6

I.2.1.**لمحة تاريخية**..... 7

I.2.2.**تعريف الزجاج** 8

I.2.3.**ظاهرة الانتقال الزجاجي** 8

I.2.4.**المواد المتبلورة والمواد غير متبلورة** 9

I.3.**شرط تشكل الزجاج**..... 10

I.3.1.**نظرية** ZACHARIASEN..... 10

I.3.2.**تصنيف الاكاسيد المكونة للزجاج**..... 10

I.4.**أنواع الزجاج:**..... 11

I.4.1.**الزجاج الاكسيدي :**..... 11

I.4.2.**الزجاج غير اكسيدي** 11

I.5.**الزجاج البوراتي** 11

I.5.1. **بنية أكسيد البورن** 12

I. 5.2.**ظاهرة شذوذ البورات** 12

I.5.3.**حلقات البوركسول**..... 13

I.6.**أكسيد الانتيموان** Sb_2O_3..... 13

I.6.1.**بنية أكسيد الأنتيموان** 13

I.6.2.**خصائص أكسيد الانتيموان** 14

I.6.3.**استخداماته** 14

I.6.4.**فائدته** 15

I.7.**الخصائص الفيزيائية للزجاج**..... 15

I.1.7.الكثافة 16
I.2.7.الحجم المولي 16
I.8. الخصائص الضوئية للزجاج 17
I.1.8.تعريف المواد غير البلورية 17
I.2.8.خصوصية الزجاج مقارنة بالمواد البلورية 18
I.3.8.الامتصاص الاشعاعي في الزجاج 18
I.4.8.الانبعاث الاشعاعي 18
I.5.8.الفلورة في المواد الزجاجية 21
I.6.8.فقدان الطاقة وتاثير البنية الزجاجية 21
I.9.الخلاصة 22
مراجع.....23

الفصل الثاني: تحضير وتوصيف العينات الزجاجية الطرق التجريبية الحسابية

II-1- مقدمة :..... 28
II-2- .طرق تحضير الزجاج..... 28
II-2-1- طريقة تحضير العينات الزجاجيه 28
II-2-2- التحضير 29
II-3- تقنيات التوصيف وتحليل البنيوي و البصري لزجاج..... 33
II-3-1- الكثافه..... 33
II-3-2- قياس قرينة الانكسار 34
II-3-3- التحليل عن طريق جهاز حيود الأشعة السينيه (DRX)..... 35
II-3-4- المطيافية الاشعة تحت الحمراء:..... 36
II-3-5- مصدر الاشعاع (Radiation Source) 37
II-3-6- موضع النموذج..... 37
II-3-7- الخلية الضوئية(Photometer) ,الفوتومتر 37
II-3-8- المونوكرومتر Monochrometer محلل الحزمة..... 37
II-3-9- الكاشف Detector..... 37
II-3-10- مقياس الطاقة الحرارية:(bolometer)..... 37
II-3-11- المسجل Reco..... 38
II-3-12- قياس طيف الامتصاص 39
II-4- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية 41
II-5- الخلاصة..... 43

المراجع 44

الفصل الثالث: نتائج وتحاليل

III-1- **مقدمة** 46

III-2- **الكثافة والحجم المولي** 46

III-3- **حيود الاشعة السينية**DRX 48

III-4- **طيف النفاذية** FTIR..... 49

III-5- **أطياف معامل الامتصاص** 52

III-6- **طاقة الفجوة البصرية وقرينة الانكسار** 54

III-7- **الخلاصة** 57

المراجع.....**58**

الخاتمة.....**59**

الخلاصة العامة..... 60

الملخص.....**61**

قائمة الصور والاشكال

الشكل (I-1): نموذج الحالة السائلة 6
الشكل (I-2): نموذج الحالة الغازية 7
الشكل (I-3): احجار السبح المستعملة في صناعة بعض الأدوات 7
الشكل (I-4): ترتيب الذرات a مادة بلورية ,b مادة غير بلورية 8
الشكل (I-5): ظاهر الانتقال الزجاجي 9
الشكل (I-6): ترتيب الذرات :aمادة متبلورة ,bمادة غير متبلورة 10
الشكل (I-7): بنية أكسيد البورون 12
الشكل (I-8): مسحوق أكسيد الانتيموان 13
الشكل (I-9): بنية الانتيموان الثلاثيSb_2O_3. 13
الشكل (I-10): أكسيد الانتيموان الرباعيSb_2O_4. 14
الشكل (I-11): أكسيد انتيموان الخماسي Sb_2O_5..... 14
الشكل (I-12): ظاهر الامتصاص 17
الشكل (I-13): مبدأ الانبعاث التلقائي 19
الشكل (I-14): مبدأ الانبعاث المحفز 20
شكل (II-1) بوتقه الألومينا 29
الشكل (II-3) فرن حراري 31
الشكل (II-4) قالب لتعيين شكل العينة 32
الشكل (II-5) جهاز التلميع والتسوية 32
الشكل (II-6) الميزان الالكتروني لقياس الكثافه 34
الشكل (II-7) جهاز الاشعة السينية DRX 36
الشكل (II-8) جهاز الاشعة تحت الحمراء 39
الشكل (II-9) الجهاز مطيافية امتصاص.UV-Vis-PIR CARY 2415 39
الشكل (II-10) منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي 41
الشكل (II-12) مخطط التفصيلي لمسار الحزمة الضوئية داخل الجهاز 42
الشكل (III-1) تغير الكثافه والحجم المولي بدلاله محتوى الانتيموان 47
الشكل (III-2) طيف حيود الاشعة السينية لأكسيد البور 48
الشكل (III-3) طيف حيود الاشعة السينية لأكسيد الانتيموان 49
الشكل (III-4) طيف حيود الاشعة السينية لعينة الزجاج 49
الشكل (III-5) طيف النفاذية FTIR لعينات الزجاج B(x)SK 50
الشكل (III-6) منحنى تغيرات معامل الامتصاص لزجاج B(x)SK 53
الشكل (III-7) الفاصل الطاقوي لزجاج SBK 54
الشكل (III-8) منحنيات تغير قيم Egو (n) بدلالة محتوى الانتيموان (Sb_2O_3) 55

قائمة الجداول

الجدول (II-1) تقنيات انتاج المواد غير المتبلورة.....28
الجدول(II-2) الخصائص الكميائيه والفيزيائيه للمواد الأساسيه المستخدمه في الدراسة 29
الجدول (II-3) تقنيات التوصيف والتحليل البنيوي و الضوئي لزجاج.....33
الجدول (II-4) تحليل النتائج و الارتباط البنيوي.....35
الجدول (II-5) المبدأ الفيزيائي وظاهرة الانعراج.....35
الجدول (III-1) قيم الكثافة والحجم المولي بدلالة تركيب الزجاج.....46
الجدول (III-2) تحديد نطاقات FTIRواهتزازاتها للوحدات البنيوية (BO_3,SbO_4,SbO_3) 51
الجدول (III-3) قيم فجوة الطاقة البصرية وقرينة الانكسار لعينات الزجاجية BSK.....54

المقدمة العامة

تُعدّ الأنظمة الزجاجية الوظيفية من أكثر المواد غير المتبلورة جذبًا للاهتمام في علم المواد الحديث لما تمتاز به من مرونة تركيبية عالية تتيح التحكم الدقيق في خواصها الفيزيائية والبصرية بما يتوافق مع متطلبات التطبيقات التكنولوجية المتقدمة، خاصة في مجالات البصريات، الاتصالات الضوئية، الليزر والحماية من الإشعاع [1] [2] [3] [4] وفي هذا الإطار، حظيت الزجاجيات القائمة على أكسيد البورات (B_2O_3)باهتمام واسع، نظرًا لما تتميز به من شفافية بصرية عالية، وبنية شبكية متماسكة قائمة على وحدات BO_3 و BO_4، إضافة إلى سهولة التحضير نتيجة انخفاض درجات الانصهار مقارنة بالأنظمة الزجاجية التقليدية الأخرى.

غير أن زجاج البورات النقي يعاني من قيود جوهرية تحد من كفاءته في التطبيقات البصرية المتقدمة من أبرزها طاقته الفونونية المرتفعة، التي تؤدي إلى تعزيز الانتقالات غير الإشعاعية عند تطعيمه بأيونات الأتربة النادرة، مما يقلل من كفاءة الفلورة والانبعاث الليزري. كما يُظهر هذا الزجاج طبيعة استرطابية ملحوظة تؤثر سلبًا على استقراره الكيميائي [5] إلى جانب انخفاض نسبي في معامل الانكسار، وهو عامل غير مرغوب فيه في تطبيقات البصريات غير الخطية ووسائط التضخيم البصري.

في المقابل، يُظهر أكسيد الأنتيموان خصائص فيزيائية وبصرية مميزة عند إدخاله في البنية الزجاجية [6] حيث يتمتع بطاقة فونون منخفضة نسبيًا حوال([7] cm^{-1})، ومعامل انكسار مرتفع إضافة إلى استقطابية إلكترونية عالية ناتجة عن وجود زوج إلكتروني حر (lone pair) لأيونSb^{3+} ، مما يمنحه قابلية كبيرة للتشوه تحت تأثير الحقول الكهرومغناطيسية. كما يُعد Sb_2O_3 مذيبًا فعالًا لأيونات الأتربة النادرة، مما يعزز من احتمالية الانتقالات الإشعاعية ويقلل من الفواقد غير المرغوبة. ومع ذلك، فإن الأنتيموان يُصنف كمكوّن وسيط (intermediate oxide) ضعيف القدرة على تشكيل الزجاج بمفرده مما يستدعي دمجه مع مكونات شبكية أخرى لضمان الاستقرار البنيوي.

وانطلاقًا من هذا التوجه، برزت الأنظمة الزجاجية متعددة المكونات من نوع $Sb_2O_3–B_2O_3–K_2O$ كأنظمة واعدة تجمع بين متانة الشبكة البوراتية وخصائص الأنتيموان البصرية المتقدمة [8]إضافة إلى الدور البنيوي المهم لأكسيد البوتاسيوم (K_2O) كمُعدِّل للشبكة .(network modifier) حيث يعمل K^+ على تفكيك بعض روابط B–O–B وتحويل وحدات BO_3 إلىBO_4 مما يؤدي إلى إعادة توزيع الشحنات داخل الشبكة، وزيادة مرونتها، وتحسين قابلية إدخال الأيونات الفعالة. كما يساهم وجود K_2O في تقليل اللزوجة ودرجة حرارة الانصهار، وتحسين التجانس البنيوي للزجاج.

إن التفاعل البنيوي بين وحدات BO_3 و SbO_3 في وجود أيونات K^+ يؤدي إلى تكوين شبكة زجاجية هجينة تتسم بدرجة عالية من اللاترتيب المنظم، حيث تلعب الأزواج الإلكترونية الحرة لأيون Sb^{3+} دورًا محوريًا في إحداث تشوهات موضعية تعزز الاستقطابية وتُحسن الاستجابة البصرية غير الخطية، خاصة من الرتبة الثالثة ($\chi 3$) كما أن إدخال أيونات Sb^{3+} ذات القطر الأيوني الكبير مقارنة بـ B^{3+} يؤدي إلى توسيع الشبكة الزجاجية، وزيادة الحجم المولي، وهو ما ينعكس على تقليل ظاهرة الإخماد بالتركيز عند التطعيم بأيونات نشطة بصريًا.

إلى جانب التطبيقات البصرية، تُظهر هذه الأنظمة الزجاجية كفاءة واعدة في مجال الحماية من الإشعاع، حيث يوفر وجود عنصر ثقيل مثل الأنتيموان قدرة عالية على امتصاص الأشعة المؤينة (خصوصًا أشعة غاما)، مع تجنب المشكلات البيئية المرتبطة باستخدام الرصاص، مما يجعلها بديلاً صديقًا للبيئة في التطبيقات النووية والطبية.

على الرغم من المزايا المتعددة لأنظمة الزجاج $Sb_2O_3–B_2O_3–K_2O$ ، فإن الفهم الدقيق لكيفية تأثير إدخال أكسيد الأنتيموان على إعادة ترتيب البنية الشبكية لزجاج البورات، خاصة في وجود مُعدِّل قلوي مثل البوتسيوم، لا يزال بحاجة إلى دراسة معمقة. وتكمن الإشكالية الأساسية لهذه الدراسة في الإجابة عن التساؤل التالي:

كيف يؤثر التغير في محتوى الانتيموان ضمن منظومة زجاجية ثلاثية ($Sb_2O_3–B_2O_3–K_2O$) على البنية الشبكية من حيث الكثافة، الحجم المولي، والتشوه البنيوي، وما انعكاس ذلك على الخصائص الفيزيائية والبصرية، خاصة طاقة الفونون، معامل الانكسار، وكفاءة الفلورة؟

وبناءً على ذلك، تهدف هذه الدراسة إلى إجراء تحليل منهجي يربط بين التغيرات التركيبية (composition)، والبنية المجهرية (structure)، والخواص الفيزيائية والبصرية، من خلال دراسة تأثير زيادة محتوى الأنتيموان على الكثافة والحجم المولي، وتفسير هذه النتائج في ضوء القطر الأيوني، الكتلة المولية، وطبيعة الروابط الكيميائية، وذلك بهدف تقييم مدى ملاءمة هذه الزجاجيات كأوساط فعالة في تطبيقات الليزر، التضخيم البصري، والحماية من الإشعاع.

ماهو مدى تأثير أكسيد الانتيموان على الخصائص الفيزيائية والبصرية لزجاج البورات؟

للإجابة على هذه الأسئلة قمنا بتقسيم هذا العمل البحثي إلى فصول متكاملة على النحو التالي:

❖ الفصل الأول :

الذي يمثل الإطار النظري، حيث يتم استعراض المفاهيم الأساسية للحالة الزجاجية ونظريات تشكلها مع التركيز بشكل خاص على بنية زجاج البورات وظاهرة "شذوذ البورات"، بالإضافة إلى دراسة الخصائص الكيميائية لأكسيد الأنتيموان ودوره البنيوي في استقرار الشبكة الزجاجية.

❖ الفصل الثاني:

فقد خُصص للمنهجية التجريبية والبروتوكول المخبري المتبع، حيث يتناول بالتفصيل مراحل تحضير العينات باستخدام تقنية "التبريد المفاجئ" (Melt-Quenching)، فضلاً عن استعراض تقنيات التوصيف البنيوي كحيود الأشعة السينية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء وصولاً إلى الأطر الرياضية والفيزيائية المستخدمة في قياس الكثافة والخواص الضوئية.

❖ الفصل الثالث:

يتم عرض النتائج ومناقشتها من خلال تحليل أثر زيادة تركيز أكسيد الأنتيموان على إعادة ترتيب البنية الشبكية، والربط بين هذه التغيرات المجهرية والخواص الفيزيائية والبصرية الناتجة، مثل معامل الانكسار وفجوة الطاقة.

وتختتم الدراسة بخاتمة عامة تلخص أهم الاستنتاجات حول دور الأنتيموان في تحسين كفاءة الزجاج مع تقديم مقترحات لتطبيقاته العملية وآفاق البحث المستقبلية في هذا المجال.

المراجع

[1] بوزيان بختة,محاكاة عددية بطريقة التحريك الجزئي لمادة زجاجيةSiO_2, مذكرة ماستر اكاديمي, تخصص فيزياء الاشعاعات كاشف وبصريات الكترونية ,قسم فيزياء ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,ورقلة 2013/2012.

[2] M.Nalin ،M.Poulain ،J.L.Ribeiro، Y.Messaddeq ،"J.Non-Cryst.Solid،".2001

[3] B.V.Raghavaiah، N.Veeraiah ،"Opt.commun،" .2007

[4] E.Fargin ،A.Berthereau ،T.Cardinal ،G.Le flem ،L.Ducasse ، L.Canioni ،P.Segonds ،L.Sarger، A.Ducasse ،"J.Non-Cryst.Solids" 1996.

[5] W.H.Dumbaugh، J.C.Lapp ،"J.Am.Ceram.Soc،" .1992

[6] A.E.Ersundu ،M.C.Ersundu، N.Gedikoglu ،"J.NON Cryst solid " .2020

[7] k.Ouannes ،K.Lebou ،B.M.Walsh ،M.Poulain ،G.Alombert-Goget، Y.Guyot ،"Opt.mater 65،" 8-14.2017

[8] G.jagannath ،B.Eraiah ،A.Gaddam ،H.Fernades ،D.Bra-zete ، K.Jayanthi ،K.N.Krishnakanth ،S.V.Rao ،J.M.F.Fer-reira ، K.Annapurna و A.R.Allu ،"J.Phys.Chem.C123،".2019 ،

الفصل الأول

عموميات حول الزجاج

1.I.المقدمة:

يعدّ الزجاج من أقدم المواد التي استخدمها الإنسان منذ آلاف السنين، وقد شهد تطورًا كبيرًا في خصائصه الفيزيائية والكيميائية مع التقدم العلمي. وبفضل بنيته اللابلورية وشفافيته العالية للضوء، أصبح الزجاج مادة أساسية في العديد من التطبيقات العلمية والصناعية، خاصة في المجالات البصرية .[1]

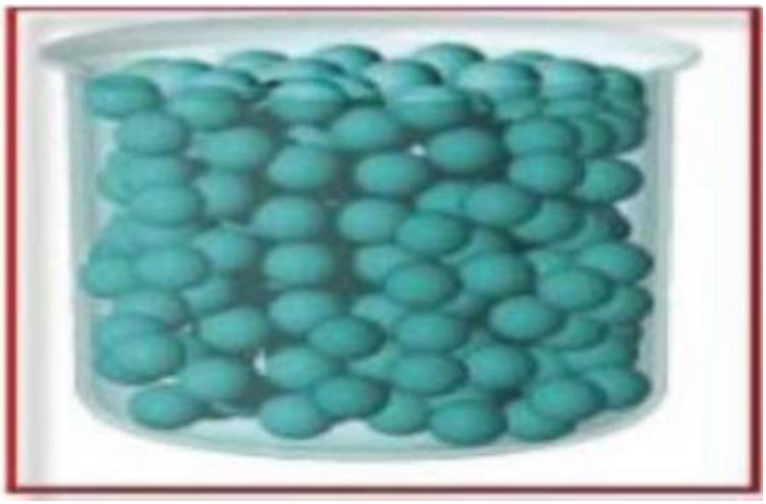
يهدف هذا الفصل إلى تقديم عموميات حول الزجاج، حيث سيتم التطرق إلى تعريفه وبنيته اللابلورية وتركيبه الكيميائي، وطرق تحضيره، وأنواعه المختلفة، إضافة إلى عرض أهم خصائصه الفيزيائية والبصرية والحرارية. ويُعد هذا الفصل مدخلًا نظريًا يمهّد لدراسة زجاج البورات المحتوي على الأنتيموان الذي سيتم التعمق فيه في الفصول اللاحقة من حيث التحضير ودراسة خصائصه الفيزيائية والبصرية [1].

2.I.حالة المادة:

للمادة أربع حالات :الغازية والسائلة والصلبة والبلازما اذ يختلف التركيب البنائي للمادة من حالة الى أخرى حسب قوى الربط في المادة. [2]

أ-الحالة السائلة :

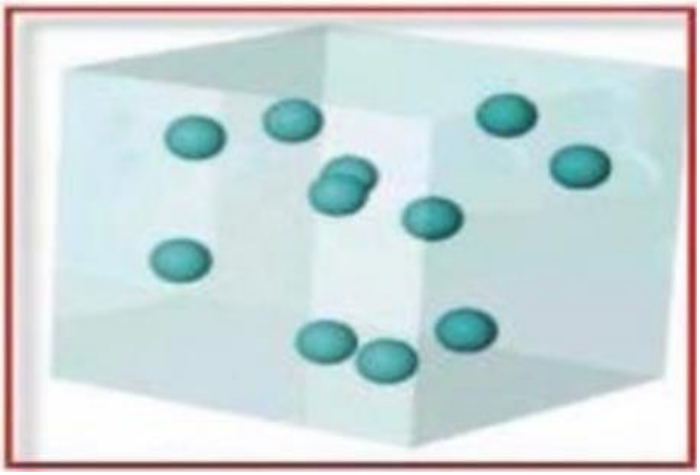
تتواجد ذرات هذه الحالة في المادة السائلة وتكون مترابطة وقريبة من بعضها البعض لكن شكلها غير ثابت ابدا بحيث تأخذ شكل الوعاء الذي يحتويها [1]



الشكل (I-1): نموذج الحالة السائلة

ب- الحالة الغازية :

وهي اقل الحالات المادة ترابطا فيمكن ان تتحرك الذرات فيها بحرية تامة حيث لا تملك شكلا ولا حجما محددا [1]



الشكل (I-2): نموذج الحالة الغازية

ج- الحالة الصلبة :

نجد الذرات في المادة الصلبة تكون مترابطة وقريبة جدا من بعضها بحيث لايمكن تحريكها بسهولة بينما تهتز بشكل مستقر . [1]

د- حالة البلازما :

وهي حالة مميزة من الحالات المادة ويمكن اعتبارها غاز متأين تكون فيه الالكترونات حرة وغير مرتبطة بالذرات او الجزيء . [1]

I.1.2.لمحة تاريخية :

عرف الانسان الزجاج منذ العصر الحجري ,عندما استخدم حجر السبح الأوبسيديان وهو من الأحجار الكريمة ذات البنية الطبيعية من أصل بركاني ومن تسمياته أيضا الحجر الزجاجي الأسود لتشكيل أدوات القطع والسهام والمرايا لكن معظم الأشياء المصنوعة من هذا الحجر تم تصنيعها من طرف المصريين القدامى والتي عرفت منذ ثلاثة الاف سنة قبل الميلاد. [2]

الشكل (I-3): احجار السبح المستعملة في صناعة بعض الأدوات

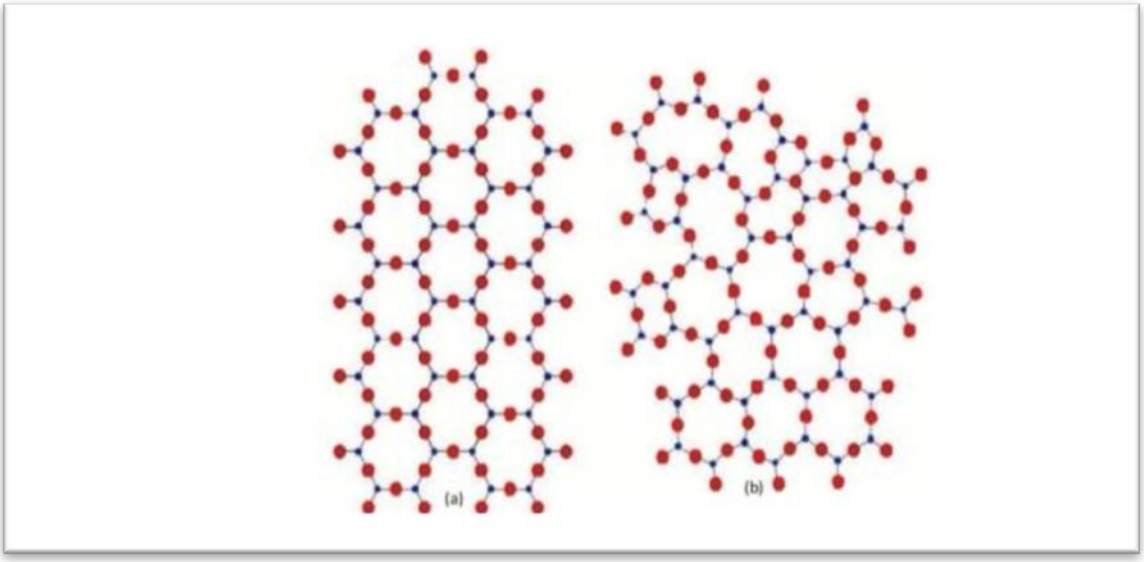
في بداية استخدام الزجاج شكلت صناعة اللؤلؤ والمجوهرات النسبة الأكبر فقد ظهر فن اذابة وتشكيل الزجاج عند الايطاليين وأصبحت روما عاصمة الزجاجيات .ومع التطورات التكنولوجية قدمت معلومات فيزيو كيميائية جيدة عن الزجاج ومن خلال ذلك الوقت أصبحت القيمة البصرية للزجاج وصفاته الخاصة معروفة .

وبعد الحرب العالمية الثانية بدأ فعلا التوفيق والربط بين البحث العلمي والتكنولوجيا الزجاجية واعتماد الطرق الفيزيو كميائية الى فهم أعمق لبنية الزجاج وخصائصه وقد شهد علم الزجاج ازدهار في العقود الأخيرة حيث صنف الزجاج كمواد ذات تطبيقات دقيقة وعالية التخصص وخاصتا في التقنيات الالكترونية والبصرية متقدما على علم المعادن . [1]

I.2.2.تعريف الزجاج :

يعرف بأنه مادة صلبة غير بلورية. أي ان ذراته غير مرتبة ترتيبا دوريا مثل البلورات لكنها تحتفظ بترابط محلي بينها .يتكون الزجاج عند تبريد مادة منصهرة بسرعة تمنع تبلورها ,فتدخل في حاله تسمى الانتقال الزجاجي .يتميز الزجاج بصلابته وهشاشته كما تتغير لزوجته بشكل كبير مع درجة الحرارة ويتمتع بمقاومه كيميائية جيدة واستقرار حراري يمكن التحكم فيه عبر تركيبه . [3]

ويتميز أيضا بشفافيته العالية في المجال المرئي وإمكانية ضبط معامل انكساره كما يمكن تعديل خصائصه البصرية بإضافة شوائب خاصة مما يجعله مناسبا للتطبيقات الليزرية وبفضل هذه الخصائص يستخدم الزجاج في الالياف الضوئية والعدسات وفي مجالات الاتصالات والطب والطاقة والفضاء . [3]



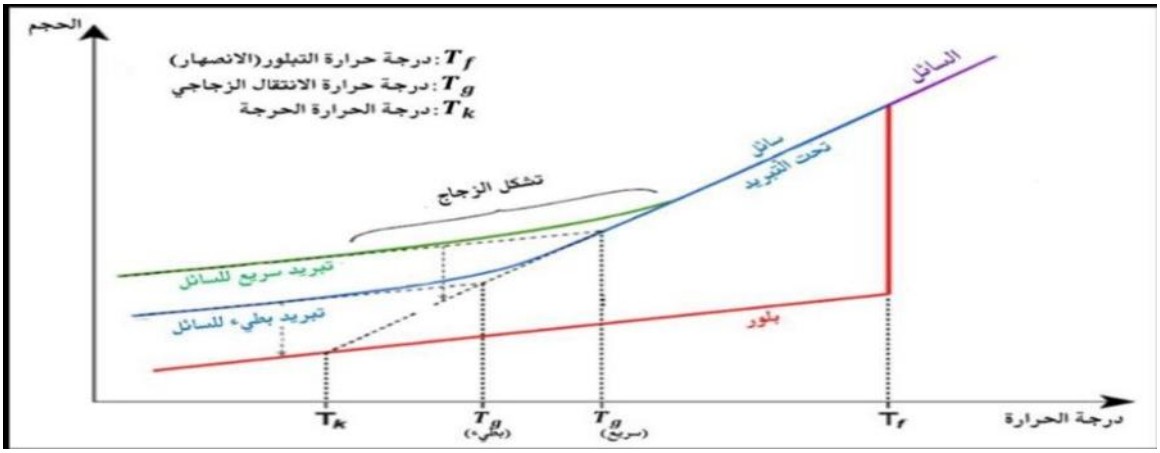
الشكل (I-4): ترتيب الذرات a مادة بلورية ,b مادة غير بلورية. [4]

I.2.3.ظاهرة الانتقال الزجاجي :

تمتاز هذي الحالة بالانتقال من الطور السائل اللزج الى الطور الزجاجي فعندما نقوم بتبريد سائل لزج زجاجي تبريدا سريع ومتواصلا يحدث له تقلص في الحجم مع انخفاض في درجة الحرارة حتى تصبح اقل من درجة حرارة الانصهارT_F فكلما انخفضت درجت الحرارة ارتفعت نسبة اللزوجة ويبدأ السائل في

التصلب الى ان يتحول بلورة وبمواصلة عملية التبريد وانخفاض درجة الحرارة يثبت الحجم تقريبا وعندها تسمى درجة حرارة بدرجة حرارةالانتقال الزجاجي TG

حيث TM تمثل النقطة الحرجة ينتقل فيها من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة . [5]



الشكل (I-5): ظاهر الانتقال الزجاجي [5]

من أهم ما يمكن ملاحظته أيضا من المنحنى انه في حالة إطالة فترة التبريد يكون معدل فقدان الحرارة بطيء ولذلك يكون لدينا بطيء الموافق لتبريد بطيء أقل من سريع الموافق لتبريد أسريع هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير كبير على خواص الزجاج ,فالزجاج الذي يبرد بسرعة يكون له Tgأعلى وبالتالي له حجم مولي أكبر ونتيجة لذلك يكون أقل كثافة.

اما الخط الثاني باللون الأحمر في المنحى فانه يمثل المادة المنصهرة التي تتحول الى بلور حيث نلاحظ ان له درجة حرارة حرجة TFفيها مباشرة من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة .[7] [6]

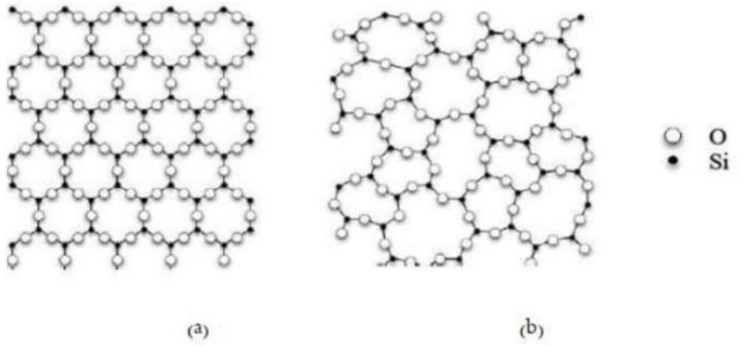
I.4.2.المواد المتبلورة والمواد غير متبلورة :

- المواد المتبلورة :

وهي مواد تمتلك ترتيب بنيوي طويل المدى حيث تشكل نمطا هندسيا دوريا [1]

- المواد غير متبلورية :

وتضم المواد التي تتخذها ذراتها أوجزيئاتها توزيعا عشوائيا وتنتج هذي الحالة من تحول المادة من حالتها السائلة أو الغازية الى حالتها الصلبة كما توصف هذي المواد بالمواد غير بلورية لاتخاذها شكلا عشوائيا وهذه الأخيرة تتشابه مع الزجاج في عشوائية ترتيب الذرات لذا توصف بالزجاجية . [1]



الشكل (I-6): ترتيب الذرات :aمادة متبلورة ,bمادة غير متبلورة

I.3.شرط تشكل الزجاج:

I.3.1.نظرية ZACHARIASEN

لقد فرض ZACHARIASEN في نموذجه أن الاكسيد المشكلة للزجاج تخضع لمجموعة من القواعد وهي :

- يجب ان تشترك متعددات الأوجه في الرؤوس ولا يمكن لها ان تشترك في الأوجه
- على الأقل ثلاث رؤوس لكل متعدد الأوجه تكون مشتركة مع متعددات السطوح أخرى
- كل ذرة اكسجين ترتبط بشاردتين موجبتين على الأكثر
- عدد ذرات الاكسجين المحيطة بالشاردة السالبة يجب ان تكون صغيرة. [8]

I.3.2.تصنيف الاكاسيد المكونة للزجاج:

أ-الاكاسيد المشكلة :

يكفي توفيرها لتشكل الزجاج والأكثر استعمال السيليسيوم SiO_2 والبور B_2O_3 والفوسفات P_2O_5....الخ وتصنف الى نوعين حسب بنيتها الفراغية

- الاكاسيد ذات البنية المستوية :مثل أكسيد البورون B_2O_3
- الاكاسيد ذات البنية الفراغية :مثل أكسيد السيليكون والفوسفور SiO_2, P_2O_5

وتتميز هذه الاكاسيد بطاقة ربط ودرجة حرارة انصهار عالية . [9]

ب-الاكاسيد المعدلة :

هي اكاسيد لا يكفي توفيرها بمفردها لتشكل الزجاج بل تضاف الى التركيب الأولي للزجاج لاجراء تغيير على بنيته البلورية وذلك قصد الحصول على خصائص فيزيوكيميائية معينة تؤدي لتحسين خصائص الزجاج . [9]

ان الاكاسيد المعدلة أكثر شيوعا هي هي اكاسيد المعادن القلوية مثل NaO_2 والاكاسيد القاعدية مثل Li_2O

ج-الاكاسيد الوسطية :

هي أكاسيد لا تمتلك القدرة على تكوين الزجاج بمفردها، إلا أنها تدخل ضمن التركيب الزجاجي وتؤثر في بنيته وخصائصه الفيزيائية والكيميائية. ويعتمد دورها على نوع الزجاج وتركيبه ونسب إضافتها. ومن أكثر هذه الأكاسيد استعمالًا: أكسيد الألومنيومAl_2O_3 ، وأكسيد الزنكZnO ، وأكسيد الأنتيمون .Sb_2O_3 وتساهم هذه الأكاسيد في تعزيز استقرار الشبكة الزجاجية وتحسين مقاومتها للتغيرات الفيزيائية والكيميائية.[10]

I.4.أنواع الزجاج:

لزجاج عدة أنواع تختلف باختلاف مكوناتها وهناك نوعان

I.4.1.الزجاج الاكسيدي :

يمثل هذا النوع أكبر عائلات الزجاج الصناعي وله عدة أنواع منها :

- زجاج أكسيد البور
- زجاج أكسيد الفسفور
- زجاج السليسيوم .[11]

وتتميز هذه الأنواع من الزجاج بخصائص ترموديناميكية ممتازة وله شفافية الضوء المرئي وقرينة انكسار ضعيفة نسبيا ومتغيرة ومع ذلك هذا الزجاج له استقرار حراري عالي ومقاومة عالية جدا لتاكل كما يستعمل هذا النوع من الزجاج في صناعة الالياف الزجاجية البصرية ويستعمل أيضا في التطبيقات زجاج الليزر لأعراض الاندماج النووي .

I.4.2.الزجاج غير اكسيدي :ويوجد نوعان هما

❖ الزجاج الهالوجيني :

تشكل بعض مركبات الفلوريدات أنواعا من الزجاج اللاعضوي خلائط فلوريدات الزركونيوم ZrF_4والباريوم BaF_2تعطي أنواعا من زجاج الفلوريدات ذات الأهمية التجارية الخاصة نظرا لنفوذيها للاشعة تحت الحمراء واستخدماتها في التضخيم الضوئي في الالياف البصرية للاتصالات كما ان اغلب أنواع الزجاج الهالوجيني غير مستقر كيميائيا فنجد زجاج الفلوريدات له خصائص ميكانيكية جيدة. [11]

❖ الزجاج الكالكوجيني :

عناصر الكالكوجينات هم Se,S,Teحيث انه بإمكانهم تشكيل الزجاج بمفردهم او مع ارتباط عناصر أخرى. [11] من المجموعة الرابعة Si,Ge, Snاو مع المجموعة الخامسة Sb,Asتشكل زجاج ثنائي As_2S_3,As_2Se_3,GeS_2 والثلاثي مثل B_2S_3,Li_2S,AS_2S_3

I.5.الزجاج البوراتي :

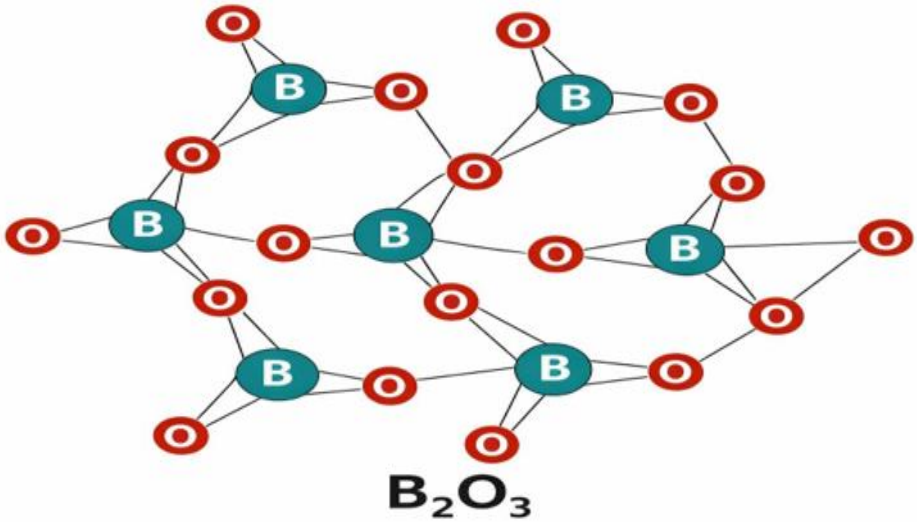
أكسيد البوراتB_2O_3 بسهولة مادة زجاجية حالما تكون نسبة عدد الذراتB على عدد الكاتيونات المعدنية كبيرة بما فيها الكفاية حيث يتميز هذا الزجاج بمقاومة كيميائية ضعيفة اتجاه بخار الماء لكنها مقاومة جيدة لحمض فلور الماء وهو أيضا مادة مناسبة لتطعيمه بالايونات الترابية النادرة وفي الغالب يكون هذا

الزجاج متعدد المكونات أي ترابط مع أكسيد اخر لتتحكم في خواصه الضوئية وكذلك الميكانيكية ويمكن استخدامه لصنع مركبات ضوئية نشطة .[12]

I.1.5. بنية أكسيد البورن :

يتكون أساسا من وحدات BO_3المثلثية حيث تكون ذرة البورن منسقة مع ثلاث اكسجين

هذه الوحدات ترتبط مع بعضها مكونة شبكة زجاجية غير منتظمة. [13]



الشكل (I-7): بنية أكسيد البورون

أ- خصائص وحدات BO_3 :

- ❖ تنسيق ثلاثي
- ❖ شبكة مفتوحة نسبيا
- ❖ معامل تمدد حراري منخفض
- ❖ شفافية عالية [14]

I. 2.5.ظاهرة شذوذ البورات :

عند إضافة اكاسيد معدلة مثل Sb_2O_3 يحدث تحول في تنسيق البورون من 3الى 4 أي [14]

$$BO3 \longrightarrow BO4 \qquad (I\text{-}1)$$

أ-وحدات BO_4:

- ❖ تنسيق رباعي
- ❖ تؤدي الى تماسك الشبكة
- ❖ تؤثر الخواص الفيزيائية والبصرية

المجموعات الهيكلية في الزجاج البوراتي [13]

من اهم البنى المميزة في الزجاج البوراتي هي :

I.3.5.حلقات البوركسول

- تتكون من ثلاث وحدات BO_3
- لها الصيغة B_3O_6
- تزيد من استقرار الشبكة
- تلعب دورا مهما في الخواص البصرية والاهتزازية . [15]

I.6.أكسيد الانتيموان Sb_2O_3

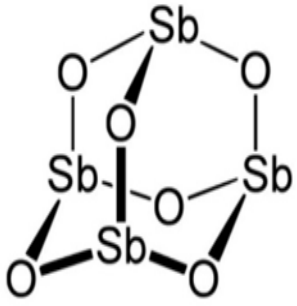
أكسيد الأنتيموان هو مركب كيميائي يتكون من عنصر الانتيمون والاكسجين ويظهر غالبا على شكل مسحوق بلوري أبيض ناعم عديم الرائحة يمتلك عدة تراكيب بنيوية تختلف باختلاف الظروف الحرارية ويتميز باستقراره الحراري وقدرته على الذوبان في الاحماض المركزة والقواعد بينما لايذوب في الماء ويستخدم أكسيد الانتيمون على نطاق واسع في صناعة الزجاج كمعامل محسن للخواص الفيزيائية والبصرية . [16]

الشكل (I-8): مسحوق أكسيد الانتيموان

I.1.6.بنية أكسيد الأنتيموان :

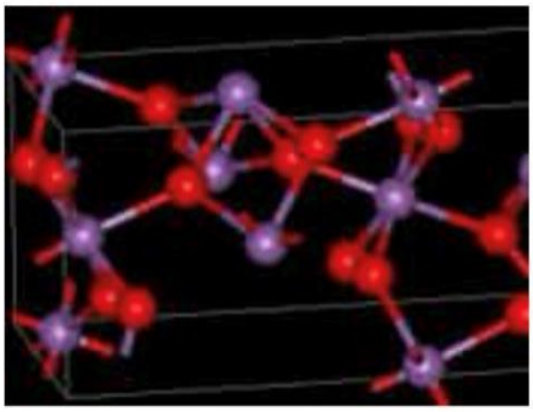
يتواجد أكسيد انتيموان بعدة اشكال وهي :

- أكسيد انتيموان الثلاثي Sb_2O_3



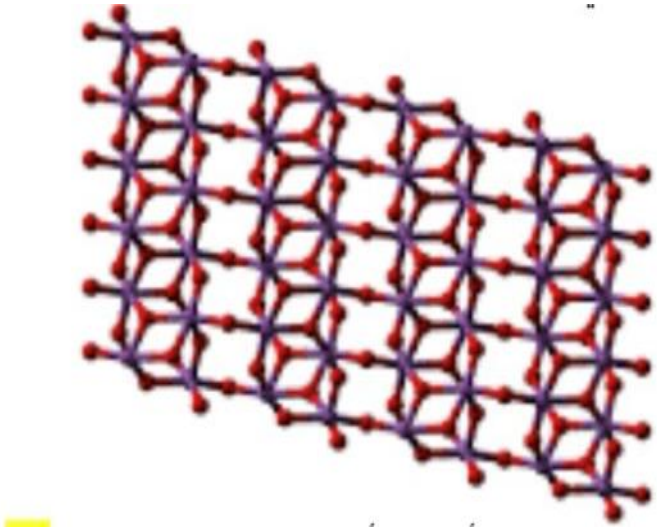
الشكل (I-9): بنية الانتيموان الثلاثيSb_2O_3. [17]

- أكسيد الانتيموان الرباعي Sb_2O_4



الشكل (I-10): أكسيد الانتيموان الرباعيSb_2O_4. [17]

- أكسيد الانتيموان الخماسي Sb_2O_5



الشكل (I-11): أكسيد انتيموان الخماسي Sb_2O_5. [17]

I.2.6.خصائص أكسيد الانتيموان :

- **الكتلة المولية :** 292.51 g\mol
- **نقطة الانصهار :** 656درجة مئوية في حالة عدم وجود الاكسجين
- **نقطة الغليان :**1425 درجة مئوية
- **الكثافة :** 5.2 g\mol
- **جهد البخار :** 133 p عند 574 درجة مئوية
- **كثافة البخار :** 19.8 الى 152 درجة مئوية . [16]

I.3.6.استخداماته :

يعد أكسيد الأنتيمون من أهم المواد المضافة في صناعة الزجاج، إذ يُستخدم عاملَ تنقية أثناء عملية الصهر. فعند التسخين يطلق الأكسجين، مما يساعد على تجميع الفقاعات الصغيرة والغازات المحتجزة داخل

المصهور وإزالتها، وبالتالي الحصول على زجاج أكثر نقاءً وخالياً من العيوب. كما يُستعمل أيضاً كمُعتم، حيث تتكون جسيمات دقيقة معلقة داخل الزجاج تعمل على تشتيت الضوء وإكسابه مظهراً أبيض معتماً. بالإضافة إلى ذلك، يساهم أكسيد الأنتيمون في تعديل البنية الشبكية للزجاج، مما يحسن قابلية الصهر والتشكيل ويعزز بعض خواصه الحرارية [1].

I.4.6.فائدته :

يستخدم هذا الاكسيد كمعدل بنيوي يساعد على تحسين تجانس الزجاج وزيادة شفافيته كما يساهم في ضبط لزوجته اثناء عملية الصهر وتحسين استقراره الحراري والبصري مما يجعله مناسب لتطبيقات الزجاج البصري والالياف الضوئية والمواد الزجاجية المتقدمة . [18]

I.7.الخصائص الفيزيائية للزجاج:

❖ معامل الانتشار D

تكمن أهمية معامل الانتشار في سرعة انشار الايونات داخل العينة الزجاجية وتوغلها على حسب زيادة درجة الحرارة يعطي معامل الانتشار الايوني بالعلاقة التالية :

$$D=D0\ Exp(-E\ /KT) \qquad (I\text{-}2)$$

حيث

D_0: عامل التواتر

E: طاقة التنشيط

K: ثابت الغازات المثالي

T: درجة حرارة المطلقة . [10]

❖ قرينة الانكسار :

يتحكم تفاعل الضوء مع الزجاج في معظم خواصه البصرية في قرينة انكسار n التي بدورها تعبر عن سرعة انتشار الضوء في الزجاج

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{c}}{\mathbf{v}} \qquad (I\text{-}3)$$

حيث:

C: سرعة انتشار الضوء في الفراغ

V : سرعة الانتشار في الزجاج

❖ النفاذية :

النفاذية تعبر عن قدرة الزجاج على تمرير الضوء مع وجود خسائر ناتجة عن الانعكاس والامتصاص تكون شدة الحزمة الضوئية الصادرة عنها تعطى بالعلاقة

$$I = I_0 (1-R)\exp(-\alpha x) \quad (I-4)$$

حيث :

I_0:شدة الضوء الوارد

I:شدة الضوء الصادر

Rمعامل الانعكاس على السطح الزجاج

من جهة أخرى تعد البصريات خير برهان على تنوع الزجاج واتساع مجال تغير خواصه الفيزيائية [10] .

I.7.1.الكثافة :

تعرف الكثافة ρ بأنها كتلة المادة بالنسبة الى حجمها وهي خاصية فيزيائية تعكس درجة تراص الوحدات البنائية داخل الشبكة الزجاجية غير المتبلورة .ترتبط الكثافة ارتبطا مباشرا بمدى تقارب الذرات ونوع الروابط الكيميائية داخل الشبكة الزجاجية حيث تؤدي زيادة التراص البنيوي وتقليل الفراغات البينية الى ارتفاع قيمة الكثافة في الزجاج تتغير الكثافة بتغير التركيب الكيميائي ودور الاكاسيد المكونة للشبكة ٍ [19]

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (I-5)$$

I.7.2.الحجم المولي :

يعرف الحجم المولي V_m بانه الحجم الذي يشغله مول واحد من المادة ويعد مؤشر بنيوي مهما يعبر عن المسافات البينية بين ذرات داخل الشبكة الزجاجية حيث يدل ازدياد الحجم المولي على توسيع الشبكة وارتفاع نسبة الفراغات البنيوية وتقارب الوحدات المكونة لشبكة

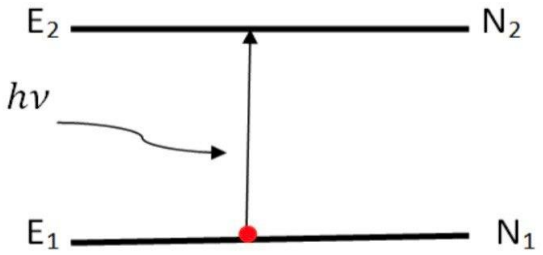
في المواد الزجاجية متعددة المكونات يتاثر الحجم المولي بطبيعة الاكاسيد ودورها داخل الشبكة الزجاجية وقد يظهر الحجم المولي سلوكا غير خطي مع تغير التركيب وهو ما يستخدم لفهم اليات إعادة ترتيب الشبكة الزجاجية والتغيرات البنيوية المصاحبة . [19]

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (I-6)$$

I.8. الخصائص الضوئية للزجاج :

- الامتصاص الضوئي :

يمثل الامتصاص الضوئي قدرة الزجاج على امتصاص جزء من الاشعاع الكهرومغناطيسي الساقط عليه حيث تعتمد هذه الخاصية على التركيب الالكتروني للمادة وطبيعة الروابط داخل الشبكة الزجاجية وينتج الامتصاص أساسا على انتقال الالكترونات من نطاق التكافؤ الى مستوى طاقة أعلى كما يتأثر الامتصاص بوجود شوائب أو أكاسيد معدنية مضافة الى الزجاج مما يؤدي الى تغير في شدة وموقع حافة الامتصاص [20]



الشكل (I-12): ظاهر الامتصاص

❖ النفاذية الضوئية :

تعرف النفاذية بانها النسبة بين شدة الضوء النافذ عبر الزجاج والشدة الضوئية الساقطة عليه وتعتمد هذه الخاصية على سمك العينة وطول الموجة ودرجة نقاوة الزجاج وتتميز الزجاجيات ذات البنية المتجانسة بنفاذية عالية في المجال الضوئي بينما تؤدي العيوب البنيوية وازدياد الامتصاص الى انخفاض النفاذية الضوئية . [20]

❖ الفجوة الطاقية البصرية :

تمثل الفجوة الطاقية البصرية الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لاثارة الالكترونات من نطاق التوصيل ويتم تحديدها عادة باستخدام منحنيات الامتصاص وفق علاقة تاوك وتتاثر قيمة الفجوة الطاقية بالبنية غير متبلورة للزجاج ونوع أكسيد المكون له . [21]

I.8.1.تعريف المواد غير البلورية :

تعرف هذه المواد بانها مواد لاتملك ترتيبا ذريا دوريا طويل المدى أي ان الذرات لا تنتظم في شبكة بلورية منتظمة كما في المواد البلورية وانما تكون موزعة بشكل عشوائي نسبيا مع وجود ترتيب قصير المدى فقط . [1]

هذا النوع من البنية يؤدي الى خصائص فيزيائية وبصرية مميزة خصوصا فيما يتعلق بتفاعل المادة مع الاشعاع الكهرومغناطيسي [22]

I.2.8.خصوصية الزجاج مقارنة بالمواد البلورية :

يعد الزجاج من اهم المواد غير البلورية حيث يتميز بغياب التماثل البلوري وتجانس خواصه الفيزيائية والبصرية في جميع الاتجهات . [22]

في المواد البلورية تكون مستويات الطاقية للالكترونات محدد بدقة بينما في الزجاج تكون هذه المستويات موزعة ضمن نطاقات واسعة مما يؤدي الى اليات الامتصاص والانبعاث الاشعاعي [22]

I.3.8.الامتصاص الاشعاعي في الزجاج :

أ-مبدأ الامتصاص :

يحدث الامتصاص الاشعاعي عندما تسقط فتونات الاشعاع على الزجاج وتمتص طاقتها من قبل الكترونات الذرات أو من الشبكة الذرية نفسها

اذا كانت طاقة الفوتون مساوية لفارق الطاقة بين مستويين يحدث انتقال الكتروني من مستوى ادنى الى مستوى اعلى .

في الزجاج لا تكون هذه الانتقالات محددة بدقة كما في البلورات مما يؤدي الى امتصاص اشعاعي واسع الطيف [23]

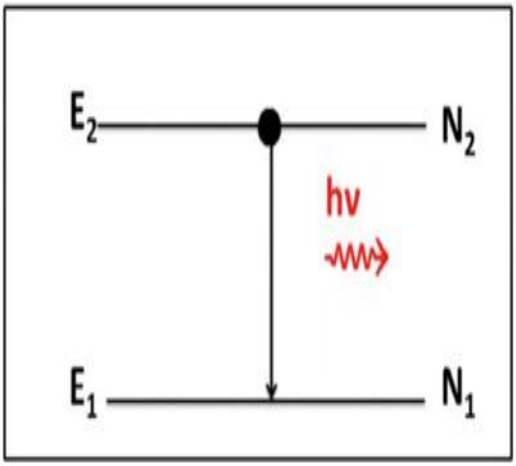
ب-الانتقالات الطاقية في الزجاج :

بسبب البنية غير المنتظمة للزجاج تكون الانتقالات الطاقية على شكل نطاقات وليس مستويات منفصلة

I.4.8.الانبعاث الاشعاعي :

- الانبعاث التلقائي:

تقوم ذرات العناصر المثارة باشعاع موجات كهرومغناطيسية نتيجة نزول الالكترونات من مدرات طاقة عالية الى المدرات المنخفضة وذلك بان الالكترونات تنزل تلقائيا وبطريقة عشوائية بين مدرات الذرات لهذا الاشعاع يحتوي على عدد كبير من الترددات تسمى مدى الحياة التي تبقى فيها الايونات في حاله مثارة بمتوسط عمرالحاله المثارة .[24]



الشكل (I-13): مبدأ الانبعاث التلقائي

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = -A_{21}N_2 = -\frac{\partial N_1}{\partial t} \quad \text{(I-7)}$$

بمكاملة المعادلة نتحصل على

$$N_2 = N_2^0 e^{-A_{21}t} \quad \text{(I-8)}$$

المعادلة السابقة تسمح لنا بمعرفة مدة حياة الاشعاع في الحالة المثارة بوحدة (s)

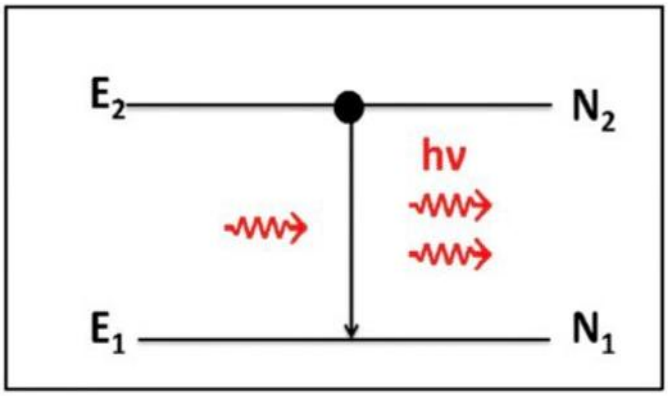
$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \quad \text{(I-9)}$$

والعلاقة العامة تعطى بشكل

$$\tau = \frac{1}{\sum_{ij} A_{ij}} \quad \text{(I-10)}$$

❖ الانبعاث المحفز :

تقوم ذرات العناصر المثارة باشعاع موجات كهرومغناطيسية نتيجة نزول الالكترونات من مدارات عالية الطاقة الى مدارات منخفضة الطاقة ولكن ليس بطريقة تلقائية بل نتيجة لحثها باشعاع له تردده محدد .ذلك ان الموجات الكهرومغناطيسية الناتجة عن نزول الالكترونات لها تردد وطور يساويان تردد وطور الأمواج التي قامت بحث الالكترونات على الاشعاع .[25]



الشكل (I-14): مبدأ الانبعاث المحفز

من اجل الانبعاث المحفز يجب ان تكون نسبة الإسكان في مستوى الحالة المثارة N_2 اكبرمنه في مستوى الحالة الأساسية يعني ذلك ان هناك تعداد معكوس للاسكان ويمكن تحقيق ذلك باستعمال قوة محفزة خارجية تدعى الضخ .

$$\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = -\beta_{21}\rho(v)N_2(t) = -\frac{dN_1(t)}{\partial t} \qquad \text{(I-11)}$$

نستطيع كتابة احتمالية الاثارة بدلالة معامل انشتاين للاصدار والمقطع الفعال :

$$w_{21} = \beta_{21}\rho(v) = \delta_e(v)\frac{I_p(v)}{hv} \qquad \text{(I-12)}$$

من اجل نظام به مستويين وبافتراض الاشعاعات هي فقط التي تساهم يمكن كتابة :

$$\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = W_{12}N_1(t) - (W_{21} + A_{21})N_2(t) = \frac{dN_1(t)}{\partial t} \qquad \text{(I-13)}$$

في حالة توازن حراري نسبة الإسكان بين المستويين ترتبط بمعامل بولتيزمان

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{-g}{g}e^{hv\backslash kT} \qquad \text{(I-14)}$$

$g_i = 2j_i + 1$ هي قيمه التوالد في مستويات الطاقة E,درجة الحرارة K,T ثابت بولتزمان

عندما تكون $\frac{\partial N_i(t)}{\partial t}$=0 نجد:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{-g}{g}e^{hv\backslash kT} = \frac{W_{12}}{W_{21}+A_{21}} \qquad \text{(I-15)}$$

كما يمكن انطلاقا من هذه العلاقة التعبير عن كثافة الحزمة في وحدة المساحة كالتالي :

$$\rho(v) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \cdot \frac{hv}{\frac{B_{12}g_2}{B_{21}g_1}e^{hv\backslash kT} - 1} \qquad \text{(I-16)}$$

I.5.8.الفلورة في المواد الزجاجية

أ-الفلورة الاشعاعية :

هي عملية يتم فيها امتصاص اشعاع عالي الطاقة ثم إعادة انبعاث بطاقة اقل (بطول موجي أطول)

في الزجاج تمتاز الفلورة باتساع الطيف الناتج وذلك بسبب التوزيع غير منتظم للمستويات الطاقية . [26]

ب-الفلورة غير اشعاعية :

في هذا النوع من الفلورة لا يتم امتصاص فوتونات بل تتحول الطاقة الممتصة الى اهتيزاز شبكية او طاقة حرارية

تزداد هذه العملية في المواد الزجاجية نتيجة كثرة العيوب البنيوية وارتفاع طاقة الفوتونات . [26]

I.6.8.فقدان الطاقة وتاثير البنية الزجاجية :

أ-الاسترخاء غير الاشعاعي :

هو عملية فقدان الطاقة المثارة دون اصدار اشعاع ,حيث تنتقل الطاقة الى الشبكة الذرية على شكل حرارة .

تؤدي هذه العملية الى تقليل كفاء الضوئية للزجاج خاصة في التطبيقات الليزرية والبصرية . [27]

ب-تاثير الفوتونات والعيوب :

تلعب الفوتونات دورا أساسيا في تسهيل الانتقالات غير الاشعاعية كما ان العيوب البنيوية في الزجاج مثل الروابط المكسورة او الفرغات الذرية تعمل كمراكز لفقدان الطاقة مما يزيد من الامتصاص غير مرغوب فيه من شدة الانبعاث . [27]

I.9.الخلاصة :

في ختام هذا الفصل، تطرقنا إلى أهم المفاهيم الأساسية المتعلقة بالزجاج، حيث تبيّن أنه مادة صلبة غير بلورية وشفافة. كما تم التعرّف على تركيبه الكيميائي القائم على ثلاثة أنواع من الأكاسيد، وهي الأكاسيد المُشكِّلة للشبكة والأكاسيد المُعدِّلة والأكاسيد الوسيطية. إضافةً إلى ذلك، تم عرض أنواع الزجاج المختلفة مع التركيز على الزجاج البوراتي المحتوي على الأنتيموان، حيث تم إبراز دور أكسيد الأنتيموان في الشبكة الزجاجية. كما تناولنا في الأخير أهم الخصائص الفيزيائية للزجاج.

وانطلاقًا من هذه الأسس النظرية، سيتم في الفصل الثاني التطرق إلى الطرق والتقنيات التجريبية والأجهزة المستعملة في توصيف الخصائص البصرية والبنيوية والفيزيائية لزجاج الأنتيموان–البورات وذلك من أجل فهم تأثير التركيب الكيميائي على خصائص هذا النوع من الزجاج.

مراجع

[1] أ. بوزيان ،ع. بوزيان، "الدراسة الطيفية لزجاج هالوجيني -فسفاتي ثنائي التطعيم،" مذكرة ماستر اكاديمي ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2017

[2] بن علي سلمان ,نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني $Ag^{+}\backslash Na^{+}$ في الزجاج السيليكاتي,مذكرة ماستر اكاديمي ,تخصص فيزياء المواد,قسم علوم المادة ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة,ورقلة 2016/2015

[3] B. A ،"Etude la Surface de verre et du verre silanisepar AFM dynamique et spectrosopie laser :Application a lecoulement dunliquide،" Universite Annaba.2009 ،

[4] ن. مصاري و خ. يحي الشريف، "تأثير المركبات الزجاجية الثنائي القائم على لون الليز المشكل والمطعم بالاتربة النادر،" جامعة بسكرة ، Sb2O3وNa2Oعلى .2021

[5] مهيري سبتي ,العلاقة بين درجة حرارة التحول الزجاجي ومختلف المعاملات المرونية لزجاج هالوجينو فوسفاتي ,مذكرة ماستر اكاديمي ,تخصص فيزياء المواد ,كلية الرياضيات وعلوم المادة ,قسم علوم المادة ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة,ورقلة .2016/2015

[6] A. AYadi ،"Technologie du verre،" offic des publication universitaires ،ALger.2004 ،

[7] w. David Kingery ،H. Biwen و R. Uhlmann ،"Introduction to Ceramics،" 2nd end .1976 ،

[8] مدخل أمنة ,دراسة طيفية لزجاج هالوجينو-فوسفاتي مطعم بالاربيوم (Er^{+3}),مذكرة ماستر اكاديمي ,تخصص فيزياء الاشعاعات كاشف وبصريات ,قسم فيزياء ,جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,ورقلة 2013\2014.

[9] غ. مبروك، "نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الايوني في الزجاج السيلكاتي القلوي تطبيق بيان قرينة الانكسار لموجه بصرية مستو سطحي،" مذكرة ماجستير ، جامعة ورقلة ، 2005.

[10] F. Rehouma ،"Etude de lechange dions a largent dans un verre aluminoborosilicate :Applicatiom a un procede denterrage selectif desguides،" 1994.

[11] B.Tioua ،"Etude spectroscopique des ions trivalents de terre dans les verres Sb_2O_3-M_2O،" memoire de magister centre universitaire dEloued ،Algerie.2010 ،

[12] M. magroud و A. menecur ،"etude structurelle et spectroscopio du verre de bore(B_2O_3-Bi_2O_3) dopee erbium،" memoire master en physique ،universite el oued2016،\2017.

[13] ك. ا. ع. الرحمان، الزجاج:تركيبه وخواصه واستخداماته، القاهرة : الهيئة المصرية العامة للكتاب ، 2003.

[14] ا. ف. زاكي، الكمياء الغير عضوية، الاسكندرية : دارة المعرفة الجامعية ، 2005.

[15] م. ع. ا. الحداد، "علم السيراميك،" دار الفلك العربي ، القاهرة ، 1998.

[16] ج. خشعي و م. عماري ، "دراسة الخصائص الفيزيائية والضوئية للنظنام الزجاجي(Sb_2O_3-$_{10}Li_2O$-WO_3)،" مذكرة ماستر ، جامعة محمد خيضر بسكرة ، 2020\2019.

[17] ص. عزيزي و خ. عبدو، "دراسة وتحضير زجاج الانتيموان المطعم بالاتربة النادرة لتوليد الليزر في المجال المرئي،" مذكرة ماستر ، جامعة محمد خيضر بسكرة ، 2021\2022.

[18] ع. الموسوي، ق. الخزرجي و ج. الخفاجي ، "تاثير اضافة بورات الزنك على مقاومة التعري الحراري لاكسيد الانتيموان الثلاثي،" المجلة 19العدد3، جامعة بابل ، 2011.

[19] ف. ح. عباس، "الكيمياء الفيزياء للمواد الصلبة،" دار اليازوري العلمية للنشر والتوزيع ، 2011.

[20] ع. ا. م. عوض، "الخواص البصرية للمواد الصلبة،" دار الفلك العربية، مصر ، 2005.

[21] م. ا. سالم، "فيزياء الحالة الصلبة،" مصر ، 2008.

[22] O. Ben Touila و R. Nsil ،"Etude de quelques proprietes optiques d'un verre fluorophosphate،" Master's ،univ kasdi merbah Ouargla ، 2019.algeria.

[23] S. BOUKENTER ،"Etude des proprietes optiques et structurales des verres dopes aux ions terres rares،" doctoral dissertation ، university mentouri constantine1,algeria.2012 ،

[24] O. Bentouila ،"Etude de leffet des terres rares les verres applications :lasers et amplificateurs optiques ، مذكرة ماجستير ،" universite de ouargla.2005 ،

[25] د. كوسا، "فيزياء الليزر وتطبيقاته،" كلية العلوم ، جامعة دمشق ، 2005-2006.

[26] N. Bensaad ،"Etude spetroscopique et fluorescence des verres phosphates dopes،" masters thesis ، جامعة فرحات عباس سطيف ,الجزائر ، 2018.

[27] M. Ouidir ،"influence de la structure amorphe sur les pertes optiques dans les verres،" doctoral dissertation جامعة هواري بومدين ، الجزائر ، 2010.

الفصل الثاني
تحضير وتوصيف العينات الزجاجية الطرق التجريبية الحسابية

II-1- مقدمة :

يمثل هدا الفصل الجزء التجريبي من دراستنا. فبعد عرض الجانب النظري سابقا ,سنقوم هنا بوصف مراحل تحضير العينات الزجاجية والمواد الأولية المستعملة في ذلك .بالاضافة الى ذلك, سنستعرض أهم تقنيات القياس التي اعتمدنا عليها لتحليل الخصائص البنيويه والضوئيه للزجاج المحضر, لضمان فهم دقيق لنتائج البحث .

II-2- .طرق تحضير الزجاج:

تتعدد المنهجيات العلمية المعتمدة لانتاج المواد غير المتبلورة ,حيث تختلف التقنية المستخدمة باختلاف الغرض (بحثي او صناعي). وبناء على تصنيف Zarzycki يمكن حصر اهم التقنيات المستخدمه أكادميا وصناعيا في ثماني الطرق التاليه [1]هي :

الجدول (II-1) تقنيات انتاج المواد غير المتبلورة

تقنيات الحالة السائلة و الصلبة	تقنيات الترسيب و التفاعل
تصلب الحالة المنصهرة(Melt quenching)	التفاعلات الكميائية
طريقة الهلام _ محلول (Sol_gel)	التبخير الحرري
التبريد المفاجئ (Trempe brusaue)	الترسيب بالرذاذ
تفاعلات اخلال التبلور	الترسيب الكميائي للبخار

تتصدر طريقة تصلب الحالة المنصهرة مشهد الإنتاج الزجاجي كأهم التقنيات المعتمدة مخبريا وصناعيا .وتعتمد هده العملية في جوهرها على الوصول بالمادة المذابة الى حالة التجميد من خلال مسار تبريد متواصل ,يمنع المادة من بلوغ مرحلة التبلور , مما يؤدي في نهاية المطاف الى تكوين مادة صلبة ذات هيكل غير متبلور انطلاقا من الحالة المنصهرة . [1]

II-2-1- طريقة تحضير العينات الزجاجيه:

العمل التجريبي :

II-2-1-1- اختيار الاكاسيد:

تم اختيار المواد الأولية بعناية فائقة لضمان نقاوة العينات الزجاجية , حيث استخدمت مساحيق كيميائية ذات درجة نقاوة عالية من مختبرات معتمدة . المنظومة المدروسة تتكون من الأكاسيد التالية :

- أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3): يمثل المكون الأساسي.
- أكسيد البورات (B_2O_3): يعمل كشبكة زجاجية داعمة .
- أكسيد البوتسيوم (K_2O) : يعمل كمعدل للشبكة الزجاجية.

الجدول(II-2) الخصائص الكميائيه والفيزيائيه للمواد الأساسيه المستخدمه في هده الدراسة : [2]

الخصائص الفيزيوكيميائية	Sb_2O_3	B_2O_3	K_2O
الكتلةالمولية (mol/g)	291.52	69.62	94.20
درجة النقاوة (%)	99.99	99.5	99.90
درجة الانصهار	656	450	740
الكثافة ($g\| cm^3$)	5.2	2.46	2.32

II-2-1-2- اختيار وعاء الصهر:

يعد اختيار وعاء الصهر خطوة حرجة في عملية التحضير , حيث يجب ان تحمل درجات الحراره العاليه ولا يتفاعل كيميائيا مع المصهور (لتجنب التلوث). تتوفر أوعية الصهر بأنواع مختلفه تشمل :

- **أوعية البلاتين:** وتستخدم للدرجات العالية جدا ولضمان أعلى درجات النقاء
- **اوعية الالومينا (Al_2O_3):**شائعة الاستخدام لقوتها وتحملها الحراري .
- **أوعية السيراميك أو الكوارتز:** وتستخدم حسب طبيعة المكونات ودرجة حرارة الانصهار المستهدفه.

في هذه الدراسة، تم اختيار بوتقه الألمونيا نظرًا لقدراته العالية على تحمل درجات الحرارة المرتفعة التي تصل الى 1700 C° ومقاومته للتشقق الحراري، إضافة إلى عدم تفاعله مع المواد الأولية المستعملة مما يجعله مناسباً لعمليات تحضير العينات الزجاجية في تجربتنا [3]:

شكل (II-1) بوتقه الألومينا

II-2-2- التحضير :

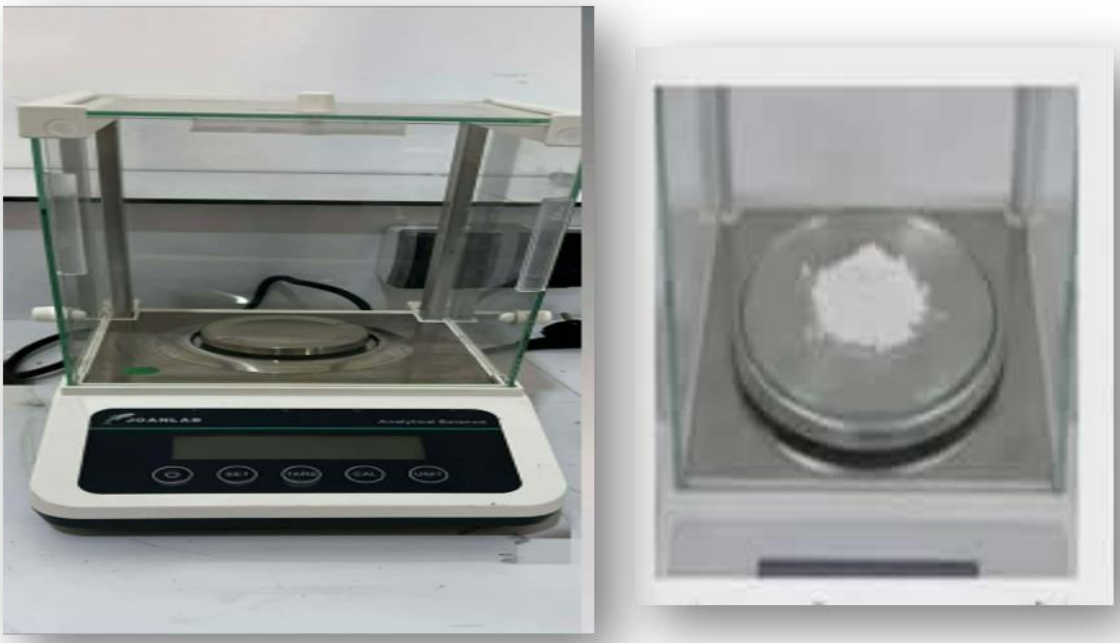
نستخدم في بحثنا هذا تحضير الزجاج بطريقة التبريد في الحالة المنصهر و هي كالتالي :

II-1-2-1-مرحلة الخلط :

تبدأ العملية بوزن المكونات الأساسية بدقة متناهية , وهي: أكسيد البور (B_2O_3) واكسيد الانتيموان (Sb_2O_3) واكسيد البوتسيوم (K_2O) . [4].

الأداة المستخدمة : تم استخدام ميزان تحليلي عالي الحساسية من النوع JOANLAB Analytical Balance(الموضح في الشكل ادناه)

الاجراء : نظرالأننا نتعامل مع كتلة اجمالية صغيرة جدا قدرها 15mg,فقد تم استخدام هذا الميزان المزود بغطاء زجاجي واق من التيارات الهوائية لضمان أعلى درجة من الدقة .تم وزن كل أكاسيد على حدة النسب المولية المدروسة ,ثم تم خلط المساحيق جيدا للحصول على خليط متجانس تماما مما يضمن الخصائص الفيزيائيه للعينات لاحقا.



الشكل(II−2) الميزان الالكتروني

II-1-2-2-عملية الصهر :

بمجرد الحصول على الخليط المتجانس تماما داخل البوتقة , ننتقل الى مرحلة المعالجة الحرارية المتقدمة لتحويل المادة من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة (المصهور):

الأداة المستعملة : فرن كهربائي مبرمج (DAIHAN Scientific)ذو قدرة تسخين عالية وثبات حراري دقيق .

❖ **البتروكول الحراري :**

يتم ادخال بوتقة الأمونيا الى الفرن . تضبط درجة الحرارة لتصل الى 1100 بشكل تدريجي ومدروس .ويتم الحفاظ على درجة الحرارة ثابتة عند هذا المستوى لمدة 4 ساعات متواصلة . هذه المدة الطويلة والحرارة العالية الى :

- الانصهار الكلي : ضمان ذوبان كافة المكونات (الاكاسيد المستعملة)وتداخلها جزئيا .
- التخلص من الغازات :السماح بخروج كل الفقاعات الهوائية الناتجة عن التفاعلات الأولية , مما يضمن الحصول على الزجاج نقي وخال من العيوب المجهرية . لضمان توزيع عادل ومنتظم لذرات
- أكسيد البوتاسيوم داخل الشبكة الزجاجية المكونة من الانتيموان والبورات , وهو مايحدد لاحقا جودة الخصائص الفيزيائية للعينات [4].

الشكل (II-3) فرن حراري

II-1-2-3- عملية التبريد:

تتم هذه المرحلة عند التأكد من عملية صهر، عندها نشرع في عملية التبريد وهي عبارة على سكب الخليط المنصهر في قالب على صفيحة نحاسية تكون مسخنة سابقا ليتشكل عندها الزجاج المطلوب [4]

الشكل (II-4) قالب لتعيين شكل العينة

II-1-2-4- عملية الصقل :

تعد هذه المرحلة أساسية لتحويل العينات الخام الى عينات ذات جودة بصرية, وتتم عبر مرحلتين :

1. **التسوية :** صنفرة السطح بورق بتدرج حبيبي (من 400 الى2000)لإزالة النتوءات وضمان الاستواء.
2. **التلميع :** استخدام قماش ناعم مع مسحوق الألومنيا لاعطاء السطح مظهرا مرئيا .

الشكل (II-5) جهاز التلميع والتسوية

بعد هذه الخطوات المتسلسله نحصل على العينات التاليه :

II-3- تقنيات التوصيف وتحليل البنيوي و البصري لزجاج

II-3-1- الكثافه

تعتمد المنهجية المتبعة لقياس كثافة العينة الزجاجية على تطبيق مبدأ ارخميدس . عبر مقارنة وزن العينه في وسطين مختلفين لتحديد حجمها بدقة . [5]

❖ **المنهجية التجريبية :**

يتم استخدام الماء المقطر كسائل مرجعي , وتتلخص العملية في قياسين :

1. M_{air}: كتلة العينة في الهواء .
2. M_{eau}: كتلة العينة مغمور في السائل .

❖ **الحساب الرياضي:**

نستنتج الكثافة (ρ) من العلاقة :

$$\rho = \frac{M_{air}}{M_{air} - M_{eao}} \qquad \text{(II-1)}$$

حيث:

الجدول (II-3) تقنيات التوصيف وتحليل البنيوي و الضوئي لزجاج

الرمز	الوصف الفيزيائي
ρ	كثافة العينة الزجاجية.
M_{air}	كتلة العينة في الهواء.
M_{eau}	كتلة العينة في السائل المساعد.
ρ_{eau}	كثافة السائل المساعد (الماء المقطر) عند درجة القياس.

يجب تثبيت درجة حرارة السائل بدقة ,لأن أي تغير بمقدار درجة واحدة يؤثر على النتيجه بدأ من المنزلة العشرية الثالثة (0.001 الى 0.1) [5]

الشكل (II-6) الميزان الالكتروني لقياس الكثافه.

II-3-2- قياس قرينة الانكسار:

تعد قرينة الانكسار معلما جوهريا لتحديد كفاءة الزجاج في التطبيقات الضوئية . نظرا لصعوبة القياس التجريبي المباشر في بعض العينات , تم اعتماد على علاقة موس لتقدير قيم (n) نظريا استنادا الى قيم الفجوة الطاقية البصرية (Eg) المستخلصة من طيف الامتصاص [6]. وتصاغ هذه العلاقة وفق النموذج التالي :

❖ تحليل النتائج و الارتباط البنيوي :

من خلال المعاينة البصرية للعينات نلاحظ تحولا تدريجي في لون الزجاج من الأصفر الشاحب

(30 %.Sb_2O_3)الى البني القاتم (70%. Sb_2O_3) هذا التغير الفيزيائي يفسر علميا كالتالي :

- **إزاحة حافة الامتصاص :** زيادة تركيز الانتيموان أدت الى زحف حافة الامتصاص نحو الاطوال الموجبة الطويلة مما يقلل من قيمة الفاصل الطاقوي (Eg)
- **تاثير الاستقطابية :** ايونات الانتيموان تمتلك استقطابية الكترونية عالية جدا . مع زيادة نسبتها تزداد كثافة السحابة الالكترونية القابلة لتفاعل مع الضوء مما يؤدي الى رفع قيمة قرينة الانكسار (n)وفقا لنموذج الحسابات المذكور

الجدول (II-4) تحليل النتائج و الارتباط البنيوي

الرمز	التركيب المولي (sb_2O_3%)
S1	%30
S2	%40
S3	%50
S4	%60
S5	%70

- تشير النتائج الى ان العينة ذات تركيز الأعلى تمتلك الخصائص البصرية الأكثر كفاءة مما يجعل هدا النوع من الزجاج مرشحا مثاليا لتطبيقات الالياف البصرية وأنظمة الدروع الواقية من الاشعاع [7]

II-3-3- التحليل عن طريق جهاز حيود الأشعة السينيه (DRX).

- تعد تقنية حيود الاشعة السينية (x_Ray)من اهم التقنيات غير مكلفة الاستخدام في وصيف المواد الصلبة ,حيث تسمح بتحديد الطبيعة البنيوية وتحديد الاطوار المكونة للعينة . [8]

❖ المبدأ الفيزيائي وظاهرة الانعراج :

تعتبر الاشعة السينية اشعاعات كهرومغناطسية ذات طاقة عاية واطوال موجية قصيرة تتراوح مابين (0,01 و 5 nm) وهي رتبة تماثل المسافات الفاصلة بين الذرات في الشبكة البلورية .

عند سقوط حزمة من هذه الأشعة على عينة بلورية , تخترق الأشعة المادة وتصطدم بالذرات التي تعمل كمراكز تشتت .يحدث التداخل البناء للاشعة المنعكسة من المستويات المتوازية مساويا لعدد صحيح من الطول الموجي , وهو مايعبر علية بقانون براغ : [8]

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad \text{(II-2)}$$

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.

الجدول (II-5) المبدأ الفيزيائي وظاهرة الانعراج

الرمز	الوصف الفيزيائي
d	البعد البيني بين المستويات البلورية المتوازية
θ	زاوية سقوط الشعاع على المستويات البلورية
λ	الطول الموجي للاشعة السينية
n	رتبة الانعراج

❖ **البروتكول التجريبي :**

تعتمد الطريقة التجريبية على تحضير العينة في شكل مسحوق ناعم حيث تضمن هذة الطريقة احتواء العينة على عدد هائل من الحبيبات البلورية الموجهة عشوائيا في جميع الاتجاهات مما يسمح بتحقيق شرط براغ لعدد كبير من المستويات .

- الية القياس : يتم بتدوير الكاشف حول العينة لتسجيل شدة الاشعة المنعرجة كدالة 2θ .
- تحديد الطور :نحصل في النهاية على مخطط الانعراج يحتوي على ذروات تميز المادة
- المطابقة المعيارية :يتم تحديد هوية الاطوار البلورية من خلال مقارنة مواضع وشدة هذه الذروات مع قواعد البيانات العالمية الموثقة مثل بطاقات (ASTM) [8]

الشكل (II-7) جهاز الاشعة السينية DRX

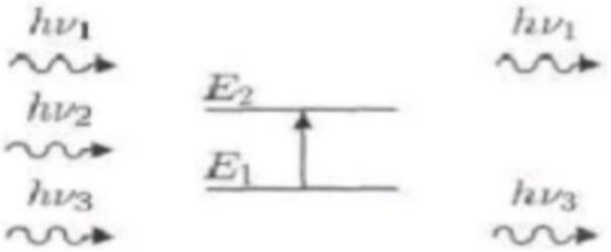
II-3-4- المطيافية الاشعة تحت الحمراء:

ضوء الاشعة تحت الحمراء هو اشعاع كهرومغناطيسي لدالك لها خصائص أساسية مثل الانتشار ,الانعكاس ,الانكسار ,الانعراج ,الاستقطاب ,.....الخ ,اكتشف العالم هيرشل في عام 1800م اشعاع الاشعة تحت الحمراء غير مرئي للعين ويغطي نطاق التردد البصري بين المرئي والميكرويف وهي نفسها الى عدة مناطق .القريب IR ,المتوسط والبعيد . [9]

500µm	25µm	2.5µm	0.8µm	
الميكروويف	البعيدة من IR	المتوسطة من IR	القريبة من IR	المرئي
	$20cm^{-1}$	$400\ cm^{-1}$	$4000\ cm^{-1}$	$12500\ cm^{-1}$

❖ **مبدأ العمل :**

يرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء بحدوث انتقالات اهتزازية داخل الجزيئات . لكي تمتص المادة هذه الاشعة , يجب أن يؤدي الاهتزاز الى تغير في العزم ثنائي القطب للجزيء . توفر هده الطاقة المنبعثة من الاشعة القدر الكافي لاثارة الروابط الكميائية (تمططا أو انثناء) , مما يسمح بالتعرف على طبيعة الروابط والمجموعات الوظيفية المكونة للمادة. [9]



يتكون الجهاز بصفة أساسية من خمسة أجزاء رئيسية تعمل بتكامل لتحليل العينة :

II-3-5- مصدر الاشعاع (Radiation Source) :

يعمل على تزويد الجهاز بحزمة ضوئية مستمرة وثابتة الشدة . ومن اكثر المصادر شيوعا :

- مصدر نيرست : يتكون من اكاسيد الزركونيوم والثوريوم , ويتم تسخينه كهربائيا لدرجات حرارة عالية (° C1800_° C1000)
- مصباح غلوبار : يتكون من قضيب من كربيد السيليكون المسخن . [9]

II-3-6- موضع النموذج

وهي المنطقة التي توضع فيها العينة (أو الخلية المرجع) لتتعرض للحزمة الضوئية . [9]

II-3-7- الخلية الضوئية(Photometer) ,الفوتومتر

يتألف من مجموعة من المرايا العاكسة والتي تمزج حزمة المرجع مع حزمة النموذج حزمة مفرده[9]

II-3-8- المونوكرومتر Monochrometer محلل الحزمة

يعمل على فصل الاشعاع الى اطوال موجية محدده باستخدام منشور او شبكات حيود ومرشحات خاصة [9]

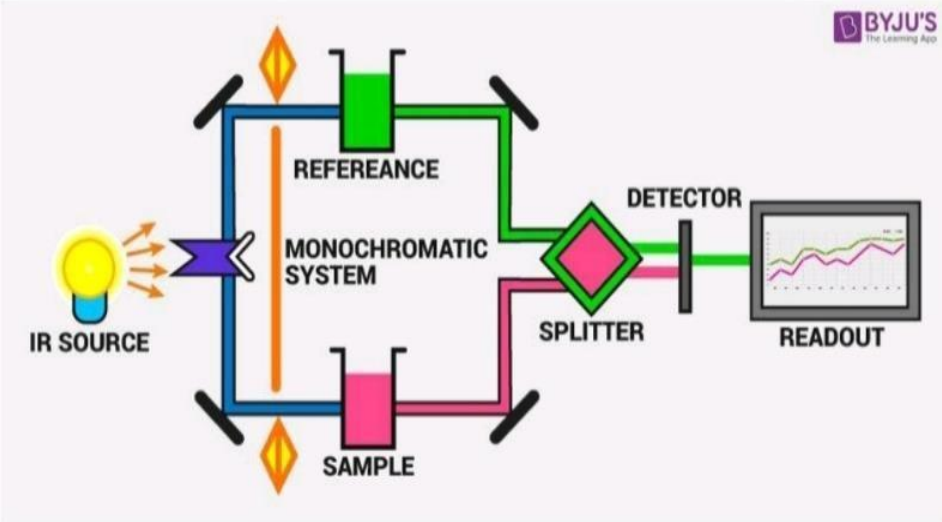
II-3-9- الكاشف Detector

وهو الجزء المسؤول عن قياس شدة الأشعة النافدة وتحويلها الى إشارات كهربائية تعالج لتظهر على شكل طيف[9]

II-3-10- مقياس الطاقة الحرارية:(bolometer)

وهو عبارة عن مقاومة 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 [9]

II-3-11- المسجل Reco



❖ **صوره الجهاز :**

الشكل (II-8) جهاز الاشعة تحت الحمراء

II-3-12- قياس طيف الامتصاص

تعتمد عملية تسجيل أطياف الامتصاص في هذه الدراسة على استخدام جهاز مطياف ضوئي ثنائي الحزمه من طرازه يتميز هذا الجهاز بقدرته على المسح الطيفي ضمن نطاق واسع يمتد من الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي nm180 وصولا الى منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة عند طول موجي nm3200

الشكل (II-9) الجهاز مطيافية امتصاص.UV-Vis-PIR CARY 2415

تخضع عملية توهين شدة الإضاءة عند مرورها عبر العينة لقانون بير لمبرت , والذي يربط بين شدة الضوء النافد ومعامل الامتصاص الخطي وسمك المادة . تعبر العلاقة التفاضلية والتكاملية عنهدا التفاعل كالتالي :[10]

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_{abs} dl \quad \Rightarrow \mathrm{I} = I_{\circ} \exp\left(-\alpha_{abs} \cdot l\right) \qquad \text{(II-3)}$$

حيث:

- **I** :شدة الإضاءة المرسلة من العينة
- $\mathbf{I_0}$:شدة الإضاءة الواردة إلى العينة
- $\boldsymbol{\alpha_{abs}}$:معامل الامتصاص الخطي
- **l** :سمك العينة المدروسة

معامل الامتصاص يعُطى بـ cm^{-1}، وهو مرتبط بالكثافة الضوئية(DO) حسب العلاقة التالية:

$$\alpha_{abs} = \frac{\ln 10}{l} \times DO(\lambda) \qquad \textbf{(II-4)}$$

$$\boldsymbol{DO(\lambda) = log \frac{I_{\circ}}{I}} \qquad \textbf{(II-5)}$$

ويمكننا أيضًا استنتاج المقطع الفعال للامتصاص كما يلي:

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha(\lambda)}{N} = \frac{DO\ (\lambda) \times ln10}{N \times 1} \qquad \textbf{(II-6)}$$

حيث:

N:تركيز الذرات المسؤولة عن الامتصاص .

❖ تحديد الفاصل الطاقي:

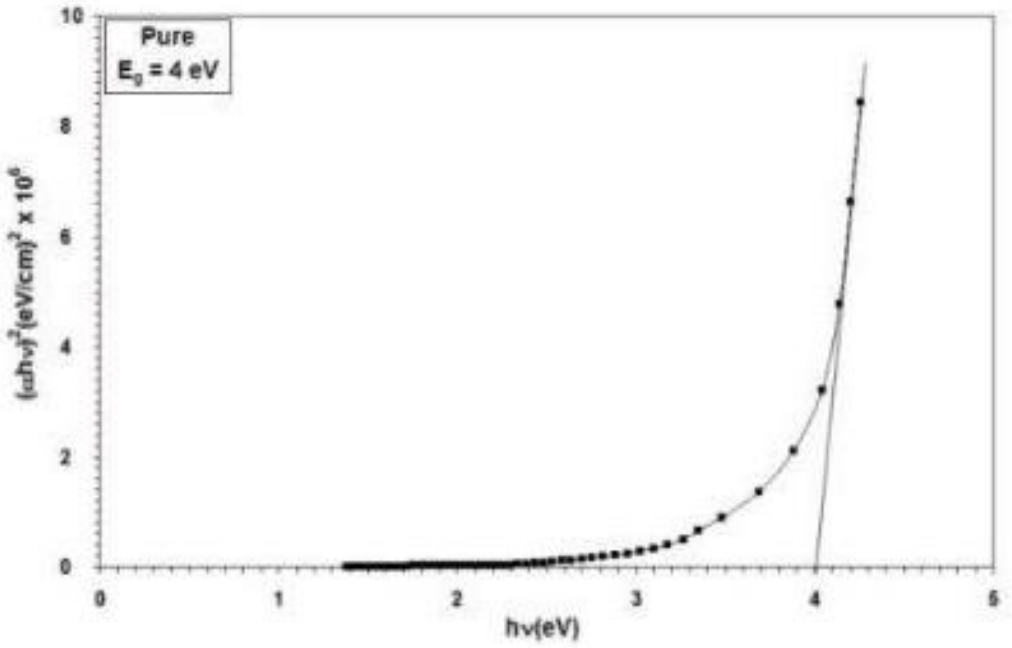
يمثل الفاصل الطاقي Eg مقدار الطاقة الدنيا اللازمة لتحفيز الالكترونات وحثها على الانتقال من حزمة التكافيء الى حزمة النقل وتعرف هذه الفجوة بالمنطقة المحضورة نظرا لعدم وجود مستويات طاقة مسموحة فيها ضمن انصاف النواقل المثالية ,مما يجعلها معيارا أساسيا لتحديد الخصائص الكهربائية والضوئية للمادة

لتقدير قيمة هذا الفصل تجريبيا , يتم الاعتماد على علاقة تاوك Tauc التي تربط بين معامل الامتصاص α وبين و طاقة الفوتون الساقط hυ:[11]:

حيث :

$$(\alpha h\vartheta)^2 = \mathrm{B}(\mathrm{hv} - \mathrm{Eg}) \qquad \textbf{(II-7)}$$

- B:ثابت
- Eg : الفاصل الطاقي ووحدته(eV).
- $h\nu$:طاقة الفوتون ووحدتها(eV).



الشكل (II-10) منحنى يمثل تحديد الفاصل الطاقي

تعتمد المنهجية المتبعة على التمثيل البياني لتغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ كدالة لطاقة الفوتون $(h\upsilon)$. ومن خلال تطبيق طريقة الاستكمال الخطي , يتم رسم مماس للجزء المستقيم من المنحى الناتج , حيث تمثل نقطة تقاطع هدا المماس مع المحور الأفقي ($(\alpha h\upsilon)^2 = 0$) القيمة الدقيقة للفاصل الطاقي البصري المباشر. [11]

II-4- التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية :

تعتمد تقنية التحليل الطيفي في نطاق الأشعة المرئية وفوق النفسجية على قياس التفاعل بين الاشعاع الكهرومغناطيسي والمادة . يتم في هذه الدراسة التركيز على قياس طيف الامتصاص للأغشية الرقيقة في المجالين البنفسجي والمرئي , حيث يؤدي امتصاص الفوتونات الساقطة الى اثارة الالكترونات واضطراب البنية الالكترونية, مما ينتج عنه انتقال الالكترونات من مستويات طاقة منخفضة الى مستويات طاقة أعلى.

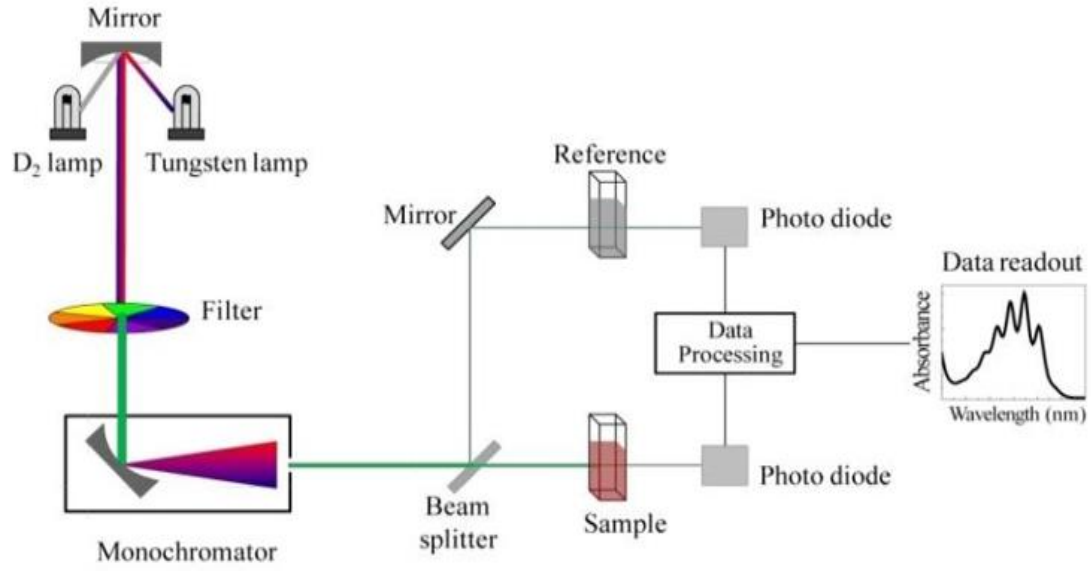
لاجراء هده القياسات , استخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من طراز (UV_1800) . يعتمد عمل هذا الجهاز على مصدر ضوئي مزدوج يتكون من مصباحين لضمان تغطية طيفية واسعة :

- **مصباح الديتيريوم :** لتوليد الأشعة في نطاق فوق البنفسجي (UV).
- **مصباح التنجستين :** لتوليد الأشعة في النطاق المرئي (Visble) . [11]

الشكل (II-12) يوضح المخطط التفصيلي لمسار الحزمة الضوئية داخل الجهاز

حيث تمر العملية بالمراحل التالية:

1. **توحيد لون الموجة :** تمر الموجة الضوئيه عبر موحد اللون الذي يختار طولا موجيا محددا في كل مرة
2. **تقسم الحزمة:** يتم توجيه الحزمة نحو مرأة نصف عاكسة لتقسيمها الى حزمتين متماثلتين
3. **التفاعل مع العينات** : تمر الحزمة الأولى عبر العينة (الغشاء الرقيق المرسب على الزجاج) ,بينما تمر الثانية عبر المرجع (زجاج خام بدون ترسيب) لغرض المقارنة .
4. **الكاشف والمعالجة :** يستقبل الكاشف حزمتين نافدتين لتحويلهما الى اشارت كهربائية تعالج برمجيا لاستخلاص طيف النافدية او الامتصاص .



من خلال نتائج التحليل الطيفي للاغشيه الرقيقه تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاديه بدلالة الطول الموجي في مجال الاشعه فوق البنفسجيه والمرئيه . كبيانات أساسية لحساب الخصائص الفيزيائية للاغشية الرقمية ,ومن أهمها :

- حساب سمك الاغشية (Thickness)

- تحديد الثوابت الضوئية مثل معامل الانكستر (n)
- تقدير قيمة الفاصل الطاقي (Eg)

II-5- الخلاصة:

استعرضنا في هذا الفصل المنهجية المتبعة لتحضير و دراسة عينات الزجاج , انطلاقا من طرق التحضير المختلفة ووصولا الى تقنية التبريد السريع المستخدمة لتحضير العينات الزجاجية محل الدراسة . كما تم التطرق الى اهم التقنيات التوصيف البنيوي والضوئي والأجهزة المستخدمة في المعايرة , مع شرح مبادأ عملها .ستشكل هذه الأسس النظرية والتجربية القاعدة لتحليل النتائج التي تم الحصول عليها لنظام الزجاج ذو الصيغة الكيميائية :

$$K_2O, B_2O_3, Sb_2O_3$$

والتي سيتم عرضها ومناقشتها بالتفصـــيل في الفصل القادم

مراجع

[1] Y. R. Rao, these de Doctorat,Osmania University, 2014.

[2] HANANE. GUEZZOUN, Etude physico-chimique et spectroscopique de lion de cobalt dans les verres Sb2O3_Li2O_WO3, Université Kasdi Merbah, Ouargla, 2012.

[3] HAMZAOUI. Majda , Verres d'oxydes lourds à base Sb2O3.exploration ,caractérisation physico_chimiques et application à l'amplification optique, Universite Mohmed 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, Universite Mohamed Khider, Biskra, 2014.

[5] M. MAGROUD et Asma MENECEUR, étude structurelle et spectroscopie du verre de bore (B2O3 _Bi2O3)dopé aux erbium, Université Echahid Hamma LaKhdar, El_OUED, 2017.

[6]N.Carlie,N.C.Anheie,H.A.Qiao,B.Bernacki,M.C.Phillips,L.Petit,J.D.Musgraves,K.Richardson,J.Rev.Sci.Instruments 82, 2011.

[7] J.Cardin,D.Leduc, J.Appl. Opt. 47 (2008)894 -900.

[8] E. Ben Yahia , Preparation et recuit des milats, Universite de M'Rsila, 2003.

[9]B. Tioua, Etude spectroscopique des ions trivalents rares dans les verres Sb2O3_M2O, Universite d'El Oued, El Oued, 2010.

[10] J. Soltani, Elaboration et rtude de nouveaux materiaux pour applications optroniques dans les systemes Sb2O3_M2O_XO, Universite mohmed Khider, Biskra, 2005.

[11] JIHINA BOUSBIA et Safaa DHIBET, Etude des proprietes structurales rt optiques des films minces d'oxyde de nickel (Nio) dope au cuivre (Cu), Universite Echahid Hamma Lakhdar , El Oued, 2018.

الفصل الثالث
نتائج وتحاليل

III-1- مقدمة :

يستعرض هذا الفصل النتائج التجريبية المتحصل عليها من دراسة العينات الزجاجية المحضرة، حيث تم التركيز على تحليل البنية التركيبية باستخدام تقنيتي حيود الأشعة السينية (DRX) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه .(FTIR) كما يتضمن الفصل دراسة الخصائص الفيزيائية، والمتمثلة في الكثافة وقرينة الانكسار، يلي ذلك تحليل ومناقشة النتائج المتحصل عليها لكل خاصية على حدة، بهدف إبراز العلاقة بين التركيب البنيوي والخواص الفيزيائية للعينات المدروسة.

III-2- الكثافة والحجم المولي :

تعد الكتلة الحجمية من الخصائص الفيزيائية الجوهرية التي تساهم في توصيف الحالة الفيزيائية للأجسام، حيث تعكس طبيعة الترابط بين كتل المواد وأحجامها. وفي هذا السياق، تم تحديد قيم الكثافة للعينات الزجاجية المحضرة اعتماداً على طريقة الطفو (Archimedes' principle)، وذلك عبر غمر العينات في الماء المقطر [1] (مع الأخذ في الاعتبار تغير كثافته بدلالة درجة الحرارة). وقد بلغت دقة القياسات التجريبية المنجزة حوالي؛ g\cm3 0.002

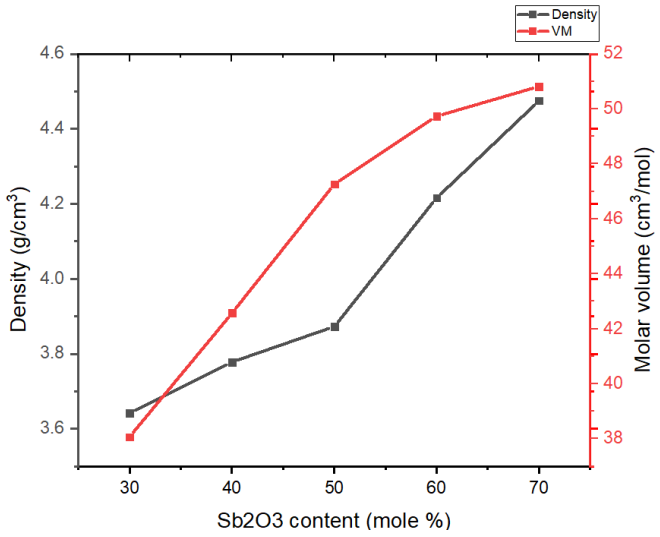
من جهة أخرى، يكتسي حساب الحجم المولي (Vm) أهمية بالغة في فهم التغيرات الهيكلية التي تطرأ على الشبكة الزجاجية [2]وقد تم استنتاجه مباشرة من قيم الكثافة المقاسة باستخدام العلاقة الرياضية التالية:

$$Vm=(M\ total)/\rho$$

$$M\ total\ =(0.9-x).M(Sb2O3)+(x).M(B2O3)+0.1M(K2O)$$

الجدول (III-1) قيم الكثافة والحجم المولي بدلالة تركيب الزجاج

ترقيم العينة	الترميز	$\rho(g/cm^3)$	$V_M(cm^3/mol)$
1	60BSK	3.642	38.068
2	50BSK	3.778	42.572
3	40BSK	3.873	47.257
4	30BSK	4.216	49.737
5	20BSK	4.475	50.817



الشكل (III-1) تغير الكثافه والحجم المولي بدلاله محتوى الانتيموان

يوضح المنحنى المرفق أن استبدال أكسيد البور B_2O_3 بأكسيد الأنتيموان Sb_2O_3 ضمن المجال (30–70)% مولية يؤدي إلى تغيرات مترابطة وعميقة في الخواص الفيزيائية والبنية الزجاجية. إذ تُسجل الكثافة ارتفاعاً منتظماً من 3.64 g/cm^3 إلى 4.47 g/cm^3 ، وهو سلوك تحكمه بالدرجة الأولى الزيادة الكبيرة في الكتلة المولية الناتجة عن إحلال Sb^{3+} كتلته الذرية 121.76 u محل B^{3+} (10.81 u) ، مما يجعل الزيادة في الكثافة ذات طبيعة mass-driven بالأساس. غير أن هذا التأثير لا ينفصل عن البنية، حيث تساهم الروابط Sb–O ذات الاستقطابية العالية في رفع الكثافة الإلكترونية للوسط، وهو ما ينعكس مباشرة على تعزيز معامل الانكسار وتحسين استجابة الزجاج للحقول الكهرومغناطيسية، وهو عامل حاسم في التطبيقات البصرية المتقدمة.

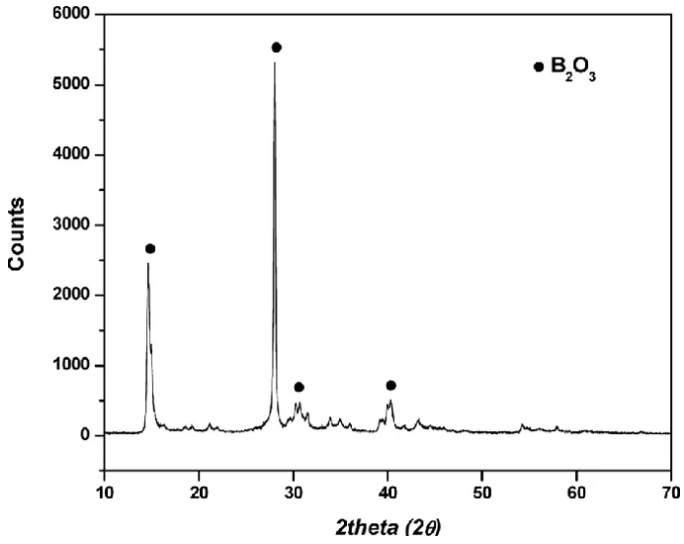
في المقابل، يُظهر الحجم المولي زيادة واضحة من 38.07 cm^3/mol إلى 50.8 cm^3/mol وهو ما يعكس تمدداً فعلياً في الشبكة الزجاجية رغم ازدياد الكثافة. هذا السلوك يُفسر بدقة من خلال عاملين متكاملين: أولاً، القطر الأيوني الكبير نسبياً لـ Sb^{3+} مقارنة بـB^{3+} ، والذي يؤدي إلى زيادة المسافات البينية وتوسيع الهيكل الشبكي؛ وثانياً، التأثير البنيوي للأزواج الإلكترونية الحرة (lone pair) لأيون الأنتيموان، والتي تفرض تنسيقات غير متماثلة وتولد تشوهات موضعية في البنية، مما يزيد من اللاترتيب البنيوي ويخلق فراغات هيكلية إضافية. بالتالي، فإن الزيادة في الحجم المولي هي نتيجة مباشرة لتأثير مزدوج size-driven expansion و distortion-driven disorder ، وهو ما يقلل من قابلية التبلور ويمنح الزجاج استقراراً بنيوياً ملائماً للتطبيقات الضوئية.

يُظهر الربط بين الكثافة والحجم المولي وجود توازن مهم يؤثر بشكل إيجابي على الخصائص الفلورية للزجاج. فارتفاع الكثافة يؤدي إلى زيادة الاستقطابية الإلكترونية ومعامل الانكسار، مما يعزز الانتقالات الإشعاعية ويحسن الانبعاث الضوئي. وفي المقابل، يوفر الحجم المولي الكبير فراغاً أكبر داخل الشبكة الزجاجية، مما يسمح بتوزيع أفضل لأيونات التطعيم ويقلل من ظاهرة الإخماد الناتجة عن تقاربها الشديد. كما أن استبدال روابط B–O الخفيفة بروابط Sb–O الأثقل يساهم في خفض طاقة الفوتونات، الأمر الذي يقلل من الفقد غير الإشعاعي ويزيد من استقرار الحالات المثارة. وبذلك، تتميز منظومة Sb_2O_3–B_2O_3 بامتلاكها كثافة مرتفعة وبنية مرنة، مما يجعلها وسطاً زجاجياً مناسباً لتطبيقات التضخيم البصري وليزرات الحالة الصلبة عالية الكفاءة.

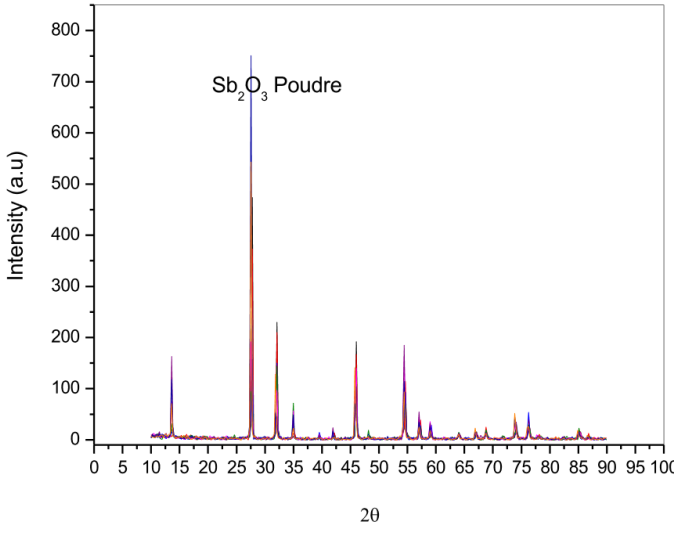
III-3- حيود الاشعة السينيةDRX :

للتأكد من الطبيعة غير البلورية (Amorphous nature) وتجانس العينات المحضرة، تم تسجيل أطياف حيود الأشعة السينية (DRX) لعينة الزجاج BSK 40 عند درجة حرارة الغرفة، وذلك في المدى الزاوي ($20° \ll 2\theta \ll 80°$) يعرض الشكل (3) طيف الحيود الخاص بهذه العينة، بينما يمثل الشكلان (1) و (2) أطياف الحيود المرجعية للمواد الأولية المستخدمة في التحضير، وهي أكسيد البورون وأكسيد الأنتيموان على التوالي، والمستمدة من الدراسات السابقة [1, 2]

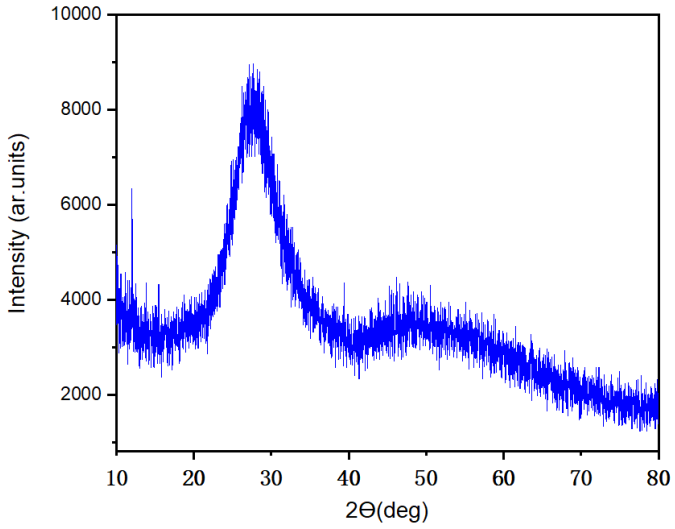
من خلال المقارنة البصرية، يلاحظ بوضوح أن المواد الأولية (الأكاسيد) تظهر قمم حيود حادة (Sharp peaks) وشدات عالية تعكس بنيتها البلورية المنتظمة والواضحة. في المقابل، يظهر طيف العينة BSK40 غياباً تاماً لأي قمم حيود حادة أو مميزة، مع بروز "هالة" عريضة (Amorphous Halo) تتمركز بشكل رئيسي في المدى الزاوي (20^0 - 40^0). إن هذا التحول الجوهري من الحالة البلورية للمواد الخام إلى الطابع العشوائي في العينة النهائية يؤكد نجاح عملية الصهر والتبريد السريع في تحويل المكونات إلى مصفوفة زجاجية متجانسة خالية من أي ترسبات بلورية مجهرية.



الشكل (2-III) طيف حيود الاشعة السينية لأكسيد البور



الشكل (III-3) طيف حيود الاشعة السينية لأكسيد الانتيموان



الشكل (III-4) طيف حيود الاشعة السينية لعينة الزجاج

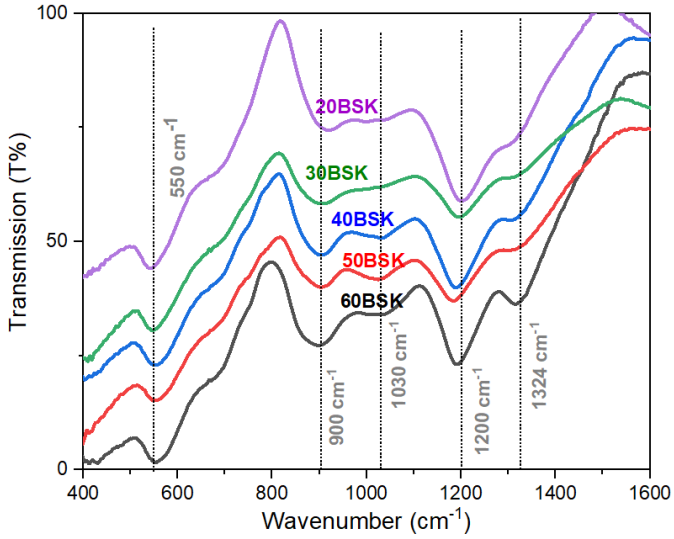
يؤكد لنا المنحنى بان الزجاج يمتلك بنية بلورية من خلال غياب القمم الحادة ووجود الهالات العريضة وهذا مأكد بان المادة زجاجية ولا تحتوي على أي ترتيب بلوري ونجاح التطعيم أي عدم ظهور أي قمم تخص الانتيموان هذا يعني بانه ذاب تماما داخل الزجاج ولم يترسب كبلورات منفصلة .

III-4- طيف النفاذية FTIR:

تم إجراء تحاليل أطياف النفاذية في نطاق الأشعة تحت الحمراء باستخدام مطياف التحويل الفوريه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) من نوع JASCO FT/IR-4X ، بدقة طيفية تصل الى 4.0 cm^{-1}، وقد أُنجزت القياسات داخل مخبر تابع لوحدة البحث لتطوير الطاقات المتجددة في المناطق الصحراوية والقاحلة، وذلك تحت ظروف درجة حرارة الغرفة.

تم تسجيل الأطياف ضمن المجال الطيفي [400-1800]cm^{-1}، وهو النطاق المناسب لرصد الاهتزازات البنيوية الأساسية لوحدات الزجاج غير المتبلور، ولا سيما تلك المرتبطة بشبكات البورات والأنتيمونات

يوضح الشكل (III-5) منحنيات طيف النفاذية في نطاق الأشعة تحت الحمراء الخاصة بعينات الزجاج من النظام B(x)SK.



الشكل (5-III) طيف النفاذية FTIR لعينات الزجاج B(x)SK

استنادًا إلى مراجعة الدراسات السابقة [4] [7]التي تناولت أنماط الاهتزاز المرتبطة بأطياف نفاذية الأشعة تحت الحمراء للأنظمة الزجاجية من نوع Sb_2O_3–B_2O_3 ، فقد تم استخلاص وتلخيص هذه الأنماط الاهتزازية في الجدول(2-III) التالي :

وبناءً على هذه المعطيات المرجعية، سيتم تحليل الأطياف الناتجة في هذه الدراسة اعتمادًا على هذه البصمة الاهتزازية القياسية كإطار مرجعي لتفسير السلوك البنيوي للنظام الزجاجي المدروس

الجدول (III-2) تحديد نطاقات FTIRواهتزازاتها للوحدات البنيوية (BO3,SbO4,SbO3)

Structural Unit or Linkage	Peak Wavenumber (cm^{-1})	Vibration Type / Description
هرم ثلاثي[SbO_3]	924 – 925	اهتزازات التمدد المتماثل(ν_1)
هرم ثلاثي[SbO_3]	540 – 600	اهتزازات الانثناء المتماثل(ν_2)
هرم ثلاثي[SbO_3]	590 – 710	اهتزازات التمدد غير المتماثل(ν_3)
هرم ثلاثي[SbO_3]	450 – 485	اهتزازات الانثناء غير المتماثل(ν_4)
أنتيمون رباعي التناسق[SbO_4]	800 – 1250	اهتزازات التمدد؛ وغالبًا ما تتداخل مع وحدات[BO_4]
وحدات ثلاثية[BO_3]	1200 – 1500	اهتزازات التمدد غير المتماثل لروابط B–O
وحدات ثلاثية[BO_3]	570 – 730	اهتزازات الانثناء (داخل المستوى وغير المتماثلة)
وحدات رباعية السطوح[BO_4]	800 – 1200	اهتزازات التمدد غير المتماثل لروابط B–O
روابطB–O–B	650 – 800	اهتزازات الانثناء في المثلثات الثلاثية والمجاميع الشبيهة بالسلاسل
روابطB–O–B	764 – 769	اهتزازات التمدد المميزة في الشبكات المعقّدة
روابطB–O–Sb	~922	حزمة اهتزازية موحّدة ناتجة عن تراكب أنماط SbO_3 وBO_4
روابطB–O–Sb	700 – 750	اهتزازات مركّبة لجسور Sb–O–Sb مع روابطB–O–B
جسورSb–O–Sb	500 – 620	اهتزازات الانثناء والتمدد غير المتماثل
مجاميع البيروبورات	816 – 930	اهتزازات نوعية خاصة بالمجموعة
وحدات الأورثوبورات	650، 940، 1310	اهتزازات انثناء وتمدد غير متماثل مميّزة

نلاحظ في طيف النفاذية ظهور عدة حزم امتصاص الموافقة لحركات اهتزازية لمكونات الشبكة الزجاجية BSK، هذه الحزم تتغير شدتها وتعريضها على حسب تغير مكونات في عينات المختلفة

ظهور نطاق امتصاص لحركات التمدد التناظري لروابط Sb-O في وحدات [SbO_3] عند العدد الموجي 550 cm^{-1} ، وهي البصمة الخاصة بحضور وحدات [SbO_3] في زجاج، نلاحظ هنا ان القمم تتناقص شدتها وتعريضها عند زيادة في كمية الانتيموان حتى الى العينة 20BSK ، منطقياً، كما قلت: زيادة المادة = زيادة الوحدات الهيكلية = زيادة الامتصاص (أي انخفاض النفاذية). لكن ما نراه في المنحنى هو العكس تماماً (العينة 60BSK التي تحتوي على أقل نسبة أنتيموان هي الأكثر امتصاصاً عندcm^{-1} 550) سبب ذلك يرجع الى هيمنة اهتزازات روابط البورات(Borate Overlap) برغم أن النطاق 540 - 600 cm-1 يخص وحدات[SbO_3] ، إلا أنه في زجاج البورات يتداخل بقوة مع اهتزازات الانحناء لروابط B-O-Bواهتزازات حلقات البورات.

- في عينة 60BSK، لدينا كمية ضخمة من البورون (60%)، مما يعني شبكة معقدة جداً من روابط B-O-B هذا الزخم في روابط البورون يسبب امتصاصاً هائلاً في هذه المنطقة يطغى على إشارة الأنتيموان.

- عندما نرفع الأنتيموان إلى 70% عينة (20BSK)، نحن هنا فعلياً "نكسر" شبكة البورات وتقلل عدد روابط B-O-B بشكل حاد، فيختفي الامتصاص الناتج عنها، ويظهر فقط امتصاص الأنتيموان الذي يبدو "أضعف" مقارنة بزخم الروابط التي اختفت.

كذلك خلال طيف FTIR نلاحظ نطاق امتصاص متمركز عند 1324 cm^{-1} يُعزى إلى الاهتزازات المميزة لوحدات الأورثوبورات $[BO_3]^{3-}$ في حين أن الحزمة المتمركزة حول 1200 cm^{-1} تمثل نطاقًا مركبًا ناتجًا عن تراكب نمطين اهتزازيين: الأول يرتبط بالتمدد المتماثل لروابط B–O داخل الوحدات المثلثية$[BO_3]$ ، والثاني يعود إلى التمدد غير المتماثل لوحدات $[BO_4]$ الرباعية.

ويُظهر تتبع تطور الأطياف الطيفية انخفاضًا حادًا ومتصاعدًا في شدة الامتصاص عند 1324 cm^{-1} مع زيادة محتوى أكسيد الأنتيموان(Sb_2O_3) ، مما يعكس تراجعًا تدريجيًا في نسبة الوحدات المثلثية $[BO_3]$ضمن البنية الزجاجية. ويُفسَّر هذا السلوك على أنه نتيجة انخفاض المحتوى الفعّال للبورون في الشبكة، حيث تُعد وحدات $[BO_3]$ الأكثر قابلية للتفكك البنيوي أو "التضحية" أولًا أثناء إعادة التوزيع البنيوي الناتج عن تغير التركيب الكيميائي، ما يؤدي إلى تآكل واضح في شدة هذه الحزمة الطيفية.

في المقابل، وعلى الرغم من الانخفاض العام في تركيز البورون، تُظهر الحزمة عند 1200 cm^{-1} استقرارًا نسبيًا في شدتها أو تناقصًا أبطأ بكثير مقارنة بمنطقة $[BO_3]$. ويعكس ذلك محافظة نسبية على عدد وحدات $[BO_4]$ الرباعية داخل الشبكة. ويُعزى هذا الاستقرار البنيوي إلى الزيادة النسبية في نسبة القلويات إلى البورون (K_2O/B_2O_3)، حيث إن ثبات محتوى K_2O عند 10% مع تناقص B_2O_3 يؤدي إلى فائض نسبي في الأكسجين والمعدِّلات القلوية. هذا الفائض يعمل كعامل استقرار شبكي، يعزز تحويل البورون المتبقي من التنسيق الثلاثي $[BO_3]$ إلى التنسيق الرباعي $[BO_4]$ الأكثر تماسكًا واستقرارًا ضمن البنية الزجاجية.

III-5- أطياف معامل الامتصاص :

لقد تم حساب قيم معامل الامتصاص انطلاقا من قيم الامتصاصية (absorbance) المأخوذة مباشرة من جهاز مطياف (UV-VIS) بإستخدام العلاقة التالي [3]

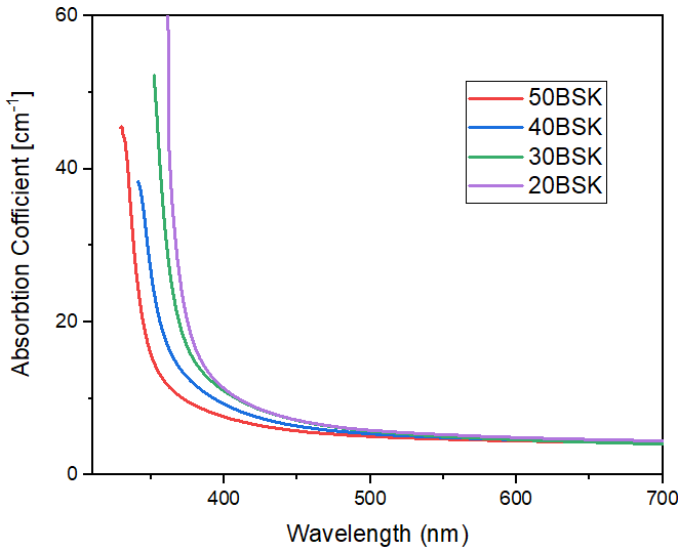
$$\alpha(cm^{-1})=2.303(A/d) \qquad \text{(III-1)}$$

حيث:

A:هو معامل الامتصاص الضوئي

d:هو سمك العينة

يمثل الشكل (III-6) منحنى تغيرات معامل الامتصاص لعينات B(x)SK بدلالة الطولي الموجي في مجال المرئي-فوق البنفسجي



الشكل (III-6) منحنى تغيرات معامل الامتصاص لزجاج B(x)SK

يُظهر منحنى معامل الامتصاص لزجاج النظام $(90-x)B_2O_3 - xSb_2O_3 - 10K_2O$ سلوكًا طيفيًا واضحًا يعكس تأثير زيادة محتوى أكسيد الأنتيموان على موقع حافة الامتصاص. فمن خلال مقارنة العينات، واعتبار العينة 50BSK (40% Sb_2O_3) كمرجع، نلاحظ أن حافة الامتصاص لديها تبدأ عند طول موجي يقارب 330nm ، في حين أنه مع زيادة محتوى (Sb_2O_3 تدريجيًا) الانتقال إلى 40 BSK ثم 30BSK وصولًا إلى 20BSK بنسبة (Sb_2O_3 70 %)، يحدث انزياح تدريجي لهذه الحافة نحو أطوال موجية أكبر لتصل تقريبًا إلى حدود 370 nm في العينة الأعلى أنتيموان. هذا السلوك يُعرف بالإزاحة الحمراء (Red-shift) أو الإزاحة الباثوكرومية، وهو دليل مباشر على انخفاض طاقة الفجوة البصرية Egمع زيادة محتوى الأنتيموان.

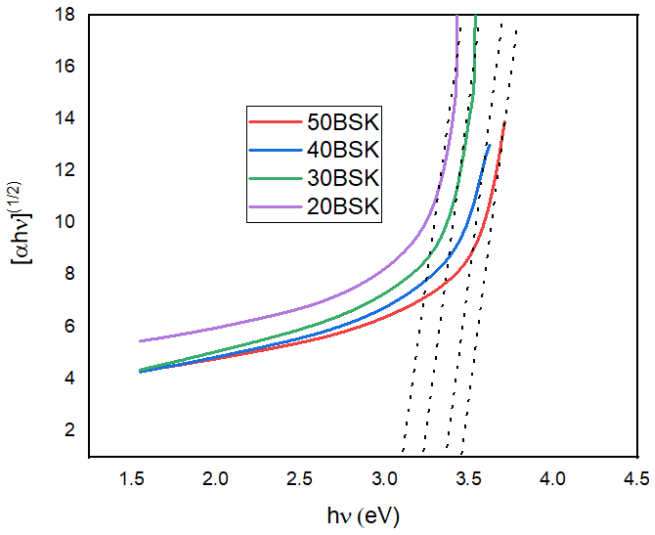
فيزيائيًا وبنيويًا، يمكن تفسير هذه الإزاحة من خلال عدة عوامل مترابطة. أولها تأثير الزوج الإلكتروني الوحيد لأيون$Sb3^+$ ، والذي يمنح الشبكة الزجاجية قابلية استقطاب عالية، مما يسهل انتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، وبالتالي يقلل الطاقة اللازمة لحدوث الامتصاص. ثانيًا، تؤدي زيادة Sb_2O_3 على حساب B_2O_3 إلى تفكيك جزئي للشبكة البوراتية، حيث يتم تحويل بعض الوحدات من BO_4 إلى BO_3 مع تكوّن أكسجين غير جسري (NBOs) هذه المواقع تمتلك إلكترونات أقل ارتباطًا، مما يؤدي إلى رفع مستوى حزمة التكافؤ وتقليص فجوة الطاقة. إضافة إلى ذلك، فإن إدخال أيونات Sb^{3+} ذات الكتلة الكبيرة والقطر الأيوني الأكبر يسبب زيادة في الاضطراب البنيوي، وهو ما يؤدي إلى ظهور حالات موضعية داخل الفجوة الطاقية(Urbach tails) ، فتتمدد حافة الامتصاص تدريجيًا نحو الأطوال الموجية الأكبر.

بناءً على ذلك، يمكن القول إن زيادة أكسيد الأنتيموان لا تؤدي فقط إلى تعديل بنية الشبكة، بل تعمل فعليًا كمعدل شبكي يقلل من شفافية الزجاج في نطاق الأشعة فوق البنفسجية القريبة، ويدفع حافة الامتصاص باتجاه المجال المرئي. وهذا السلوك له أهمية كبيرة في التطبيقات البصرية، حيث يعكس قدرة التحكم في الفجوة البصرية وخصائص الامتصاص، وهو عامل حاسم في تصميم مواد فعالة في مجالات مثل المرشحات الضوئية ووسائط الليزر

III-6- طاقة الفجوة البصرية وقرينة الانكسار :

تعتبر طاقة الفجوة البصرية (Optical Band Gap) من أهم المعالم الفيزيائية التي تسمح بـفهم التركيب الإلكتروني للمواد غير المتبلورة، وتحديد طبيعة الانتقالات الإلكترونية بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل. في هذا العمل، تم تحديد قيم الفجوة الطاقية (Eg) للمنظومة الزجاجية الثلاثية-Sb_2O3-B_2O_3 K_2Oمن خلال تحليل أطياف ويمثل الشكل (7-III) ، منحنيات Tauc لعينات الزجاجية B(x)SK ، مستخدمين علاقة Taucالتالية [8]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \qquad \textbf{(III-2)}$$



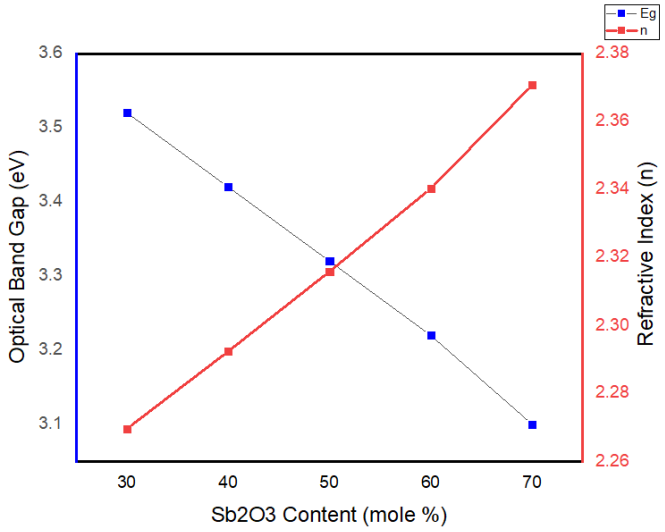
الشكل (7-III) الفاصل الطاقوي لزجاج SBK

تكتسي قرينة الانكسار (Refractive Index) أهمية بالغة في تقييم كفاءة وملاءمة الزجاج للتطبيقات البصرية والتكنولوجية الحديثة، كصناعة الألياف الضوئية والأجهزة الضوئية غير الخطية. ونظراً للصعوبات التجريبية التي قد تواجه القياس المباشر لقرينة الانكسار في بعض الأحيان، فقد تم الاعتماد على قيم طاقة الفجوة البصرية (Eg)التي استخلصناها في الخطوة السابقة لتقدير قيم قرينة الانكسار (n) نظرياً وبشكل متناسق [4] [3]

$$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} = 1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \qquad \textbf{(III-3)}$$

الجدول (III-3) قيم فجوة الطاقة البصرية وقرينة الانكسار لعينات الزجاجية BSK

ترقيم العينة	الترميز	Eg	n
1	60BSK	3.52	2.26957
2	50BSK	3.42	2.29233
3	40BSK	3.32	2.31586
4	30BSK	3.22	2.34023
5	20BSK	3.10	2.37066



الشكل (III-8) منحنيات تغير قيم Egو (n) بدلالة محتوى الانتيموان (Sb2O3)

تُظهر البيانات تناقصًا شبه خطي في طاقة الفجوة الضوئية Eg من حوالي 3.52 eV عند محتوى 30% من Sb2O3 إلى نحو 3.10 eV عند 70%، وهو سلوك يتوافق تمامًا مع إزاحة حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الأطول (Red-shift) التي تمت ملاحظتها سابقًا. يُعزى هذا الانخفاض أساسًا إلى التحولات البنيوية داخل الشبكة الزجاجية، حيث يؤدي استبدال B_2O_3 بـ Sb_2O_3 إلى زيادة تركيز الأكسجين غير الجسري(NBOs) ، والذي يمتلك مستويات طاقة أعلى ضمن حزمة التكافؤ مقارنة بالأكسجين الجسري(BO) ، مما يرفع مستوى حزمة التكافؤ ويقلل الفجوة الطاقية اللازمة لانتقال الإلكترونات. إضافة إلى ذلك، فإن أيونات Sb^{3+} ، بفضل كتلتها الكبيرة ووجود الزوج الإلكتروني الحر، تُسهم في إنشاء حالات طاقة موضعية (Localized states) قرب حواف الحزم، وهو ما يعزز من تضييق الفجوة البصرية ويُسهّل الانتقالات الإلكترونية.

في المقابل، تُظهر قرينة الانكسار n سلوكًا تصاعديًا منتظمًا، حيث ترتفع من حوالي 2.27 إلى 2.37 مع زيادة محتوى Sb_2O_3 يُعزى هذا الارتفاع بشكل رئيسي إلى القابلية العالية للاستقطاب الإلكتروني لأيون $Sb3+$، الناتجة عن وجود الزوج الإلكتروني الحر، والذي يجعل السحابة الإلكترونية أكثر قابلية للتشوه تحت تأثير المجال الكهرومغناطيسي للضوء الساقط. كما تلعب زيادة الكثافة المادية، المرتبطة بإدخال عنصر ثقيل مثل الأنتيموان، دورًا مهمًا في رفع الكثافة الإلكترونية للوسط، مما يؤدي إلى إبطاء سرعة انتشار الضوء داخله وبالتالي زيادة قرينة الانكسار.

تكشف النتائج عن علاقة عكسية واضحة بين طاقة الفجوة الضوئية وقرينة الانكسار، حيث يقترن انخفاض Eg بزيادةn ، وهو ما يتماشى مع العلاقات الفيزيائية المعروفة مثل علاقة .Dimitrov–Sakka يعكس هذا السلوك تحول طبيعة الشبكة الزجاجية نحو حالة أكثر استقطابية وأقل ارتباطًا إلكترونيًا، حيث تصبح الإلكترونات أكثر حرية في الاستجابة للمجالات الخارجية، مما يؤدي إلى تعزيز الخصائص البصرية للوسط.

من منظور بنيوي، فإن زيادة محتوى Sb_2O_3 تؤدي إلى رفع درجة اللاترتيب داخل الشبكة الزجاجية نتيجة إدخال أيونات ذات قطر أيوني كبير وبنية إلكترونية غير متماثلة. ويساهم ذلك في خلق بيئة غنية بالحالات الإلكترونية القريبة من حواف الحزم، إلى جانب زيادة مرونة الشبكة وقابليتها للاستقطاب. وبهذا، يتحول الزجاج تدريجيًا إلى وسط بصري أكثر "نعومة"، حيث تصبح السحب الإلكترونية أكثر استجابة وتأثرًا بالمجال الكهرومغناطيسي.

تُظهر هذه النتائج أن زيادة محتوى أكسيد الأنتيموان في منظومة الزجاج (B_2O_3–Sb_2O_3–K_2O) تؤدي إلى تعديل متوازن في الخصائص البصرية، يتمثل في انخفاض طاقة الفجوة الضوئية وارتفاع قرينة الانكسار. هذا التوافق يعكس نجاح إدماج الأنتيموان في إعادة هندسة البنية الشبكية للزجاج، مما ينتج وسطًا بصريًا يتميز بفجوة طاقة منخفضة واستقطابية عالية، وهي خصائص أساسية لتطبيقات متقدمة مثل وسائط التضخيم البصري، المواد الفلورية، والبصريات غير الخطية. [6]

III-7- الخلاصة :

قد لاحظنا في هذا الفصل ان قيمة الحجم المولي والكثافة لزجاجSBKتتطورتطور خطي كدالة لاكسيد الانتيموان في الزجاج ومن ناحية أخرى لاحظنا أن إضافة أكسيد الأنتيموان (Sb_2O_3) إلى الزجاج البوراتي يؤدي إلى تغيّر ملحوظ في خواصه الفيزيائية والبصرية، حيث تتناقص قيم الفاصل الطاقوي (Eg) تدريجياً مع زيادة نسبة الأنتيموان، في حين تزداد قرينة الانكسار بشكل شبه خطي، مما يدل على وجود علاقة عكسية بينهما.من جهة أخرى، أكدت نتائج التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية–المرئية أن الزجاج يحتفظ ببنيته غير البلورية، مع حدوث تغيّرات هيكلية داخل الشبكة الزجاجية ناتجة عن إدماج وحدات SbO_3، مما يؤدي إلى إعادة ترتيب الروابط وتقليل عدد وحدات BO_4 لصالح BO_3 (ظاهرة شذوذ البورون).

كما أظهرت النتائج أن حد الامتصاص يقع في حدود 350nm، مما يشير إلى أن هذا النوع من الزجاج غير شفاف للأشعة فوق البنفسجية، وهو ما يفسر ظهور لون مائل إلى الاصفرار العاتم في العينات المدروسة بشكل عام، فإن تطعيم الزجاج البوراتي بأكسيد الأنتيموان يساهم في تحسين خصائصه البصرية مما يجعله مناسباً لتطبيقات بصرية وتقنية متعددة

المراجع

[1] BELKIR. Tioua ،"Amplification Optique dans les verres dopés par Er+3 et Co-dopés (Er+3,Yb+3) darts les Systèmes Sb203-Na20WO3, Doctorat en sciences en Physique،" Universite Mohamed Khider-Biskra.2019

[2] M.Baazzouzi ،Thèse de Doctorat, ،Université de Biskra,2014

[3] A.S.Abouhaswa ،I.O.Olarinoye ،N.V.Kudrevatykh ،E.M.Ahmed ، Y.S.Rammah ،"J.Mater.Sci. Mater.Electron 32،" .2021

[4] R.El-Mallawany ،M.D.Abdalla و I.A.Ahmed ،"Mater.Chem.Phys 109،" .2008

[5] G.Pal، D.P.Singh ،"Effect of WO3 on structural and optical properties of CeO2 - PbO - B2O3 glasses تأليف "،*J. Phys. B Phys Condens.Mater vol 406no.3,pp640-644*.2011

[6] M.Salagram، V.Krishna Prasad and K.Surahmanyam ،"Optical band gap studies on xPb3o4-(1-x)P2o5 lead phosphate glasses J.Opt.Mater vol.18,no.4,pp.367-372،" 2002.

[7] Y.B.Saddeek ،K.A.ALY ،A.DAHSHAN ،I.M.El Kashef و J.Alloys ،"compd.494(1-2),210-213،" 2010.

[8] J.Tauc ،A.Menth ،"J.Non-creyst solid " 1972.

الخاتمة

الخلاصة العامة:

بفضل التطورات المتسارعة في علم المواد، اكتسبت الزجاجات ذات الأكاسيد الثقيلة أهمية بالغة في المجالات التكنولوجية المتقدمة، خاصة في تطبيقات البصريات غير الخطية والدروع الواقية من الإشعاع. وفي هذه المذكرة، قمنا بدراسة وتحليل الخصائص الفيزيائية والبصرية لنظام زجاجي ثلاثي مكون من البورات وأكسيد الأنتيمون والبوتاسيوم، حيث توزع العمل وفق فصول الدراسة كالتالي:

الفصل الأول: خصص لتناول المفاهيم العامة والمبادئ الأساسية للحالة الزجاجية، مع التركيز على بنية الزجاج ودور الأكاسيد المختلفة (مشكلة للشبكة، معدلة، ووسيطة). كما تطرقنا إلى الخصائص البنيوية لزجاج البورات وما يميزه من وحدات إنشائية مثل [BO_3] و [BO_4].

الفصل الثاني: تناول الجانب التجريبي ومنهجية العمل، حيث تم تحضير العينات الزجاجية وفق الصيغة الكيميائية

$$(90\%-x)B_2O_3 - x\%Sb_2O_3 - 10\%K_2O$$

باستخدام تقنية الصهر والتقسية (Melt-Quenching) عند درجات حرارة تراوحت بين 900 C^0 و1100 C^0. كما استعرضنا تقنيات التوصيف المستخدمة، بما في ذلك حيود الأشعة السينية (DRX) للتأكد من الحالة غير المتبلورة، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis).

الفصل الثالث: خُصص لعرض ومناقشة النتائج المحصل عليها، والتي أظهرت ما يلي:

- **الخصائص الفيزيائية:** سجلت الكثافة ارتفاعاً ملحوظاً من3.642 g/cm^3 إلى 4.475 g/cm^3نتيجة زيادة محتوى أكسيد الأنتيمون الثقيل على حساب أكسيد البورات.
- **الخصائص البصرية:** لوحظ تناقص في فجوة الطاقة البصرية (Eg) من eV3.36 إلى eV3.007، مع زيادة في معامل الانكسار. ويعزى هذا السلوك إلى زيادة الأكسجين غير المرتبط (NBOs) وزيادة اضطراب الشبكة.
- **التحليل البنيوي:** أكدت نتائج FTIR أن زيادة Sb_2O_3 تعزز تحول وحدات [BO_3] إلى [BO_4]، مما يثبت دور الأنتيمون كمعدل فعال للشبكة الزجاجية.

وفي الختام، نخلص إلى أن النتائج التي حققناها قد أجابت على الإشكالية المطروحة، وأثبتت فاعلية هذا النظام الزجاجي في التطبيقات البصرية المتقدمة. ومع ذلك، تبقى هذه الدراسة منطلقاً لآفاق مستقبلية يمكن من خلالها التوسع في دراسة خصائص ميكانيكية أو حرارية أخرى لهذا النظام لتلبية متطلبات تكنولوجية أكثر دقة.

الملخص

يعدّ الزجاج من المواد الأساسية في حياتنا اليومية، كما يحتل مكانة مهمة في مجالات الصناعات التكنولوجية المتقدمة، خاصة في التطبيقات الإلكترونية والبصرية. يهدف هذا العمل إلى دراسة هذا النوع من المواد من خلال تقديم تعريف عام للزجاج من حيث بنيته، حيث يُصنَّف كمادة صلبة غير متبلورة تتميز بظاهرة الانتقال الزجاجي.كما تناولنا في هذا البحث بعض أنواع الزجاج من حيث تركيبها وخصائصها، مع إبراز أهم المزايا التي تميز كل نوع. بالإضافة إلى ذلك، تم استعراض مجموعة من التقنيات التجريبية المستخدمة في دراسة الخصائص الفيزيائية والبصرية للزجاج، مثل حيود الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، الكثافة، معامل الانكسار، وطيف الامتصاص.في الجزء التطبيقي، تم تحضير عينة زجاجية بالتركيبة:

$(x)Sb_2O_3 - (90-x)B_2O_3 - 10K_2O$ حيث: $(x = 30, 40, 50, 60, 70\ mol\%)$

ودراسة خصائصها البنيوية والبصرية. ومن خلال النتائج المتحصل عليها، تبين أن الزجاج مادة سهلة التحضير وقابلة للتعديل من خلال تغيير نسب مكوناتها، مما يسمح بتحسين خصائصها بما يتناسب مع التطبيقات المطلوبة.

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

Résumé

Le verre constitue un matériau essentiel dans la vie quotidienne et occupe une place importante dans les industries de haute technologie, notamment dans les applications électroniques et optiques. Ce travail vise à étudier ce matériau en présentant d'abord une définition générale du verre du point de vue structural, où il est considéré comme un solide amorphe caractérisé par le phénomène de transition vitreuse.Nous avons également abordé quelques types de verres en fonction de leur composition, tout en mettant en évidence les avantages spécifiques de chaque type. Par ailleurs, plusieurs techniques expérimentales utilisées pour étudier les propriétés physiques et optiques du verre ont été présentées, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la densité, l'indice de réfraction et le spectre d'absorption.Dans la partie expérimentale, un échantillon de verre de composition

$(x)Sb_2O_3 - (90-x)B_2O_3 - 10K_2O$ Où : $(x = 30, 40, 50, 60, 70\ mol\%)$.a été préparé, puis ses propriétés structurales et optiques ont été étudiées. Les résultats obtenus montrent que le verre est un matériau facile à élaborer et à modifier en ajustant sa composition, ce qui permet d'améliorer ses propriétés en fonction des applications visées

Mots-clés: verre, cristal, transition vitreuse, point de fusion, refroidissement, spectre d'absorption.