



جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:

الرقم التسلسلي:

مذكرة: ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: بن دومة نورة الفريال

الموضوع:

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهوليوم

نوقشت يوم: 2019/07/10.

أمام اللجنة المناقشة المتكونة من:

الصفة	الجامعة	الدرجة	الأستاذ
رئيسا	ورقلة	أستاذ محاضر	محمدي لزهري
مناقشا	ورقلة	أستاذ محاضر	عاشوري عبد الرحيم
مقررا	ورقلة	أستاذ محاضر	بن طويلة عمر

الموسم الجامعي 2019/2018

إهداء وتشكرات

الإهداء

إلى النور الذي ينير لي درب النجاح جدتي رحمة الله عليك
إلى من علمتني الصمود مهما تبدلت الظروف أُمي الحبيبة
إلى أبي رحمة الله عليه
...والى أخي العزيز الذي ساعدني و زوجي الحبيب و جميع اخوتي
وأخواتي وأزواجهن وخالاتي و عماتي و أبناءهم و بناتهم.
إلى اساتذتي الكرام فمنهم استقيت منهم العلم إلى من كانوا يضيئون لي الطريق وساندوني
من أول سنواتي في غروب الجديدة مرورا بمتوسطة عطوات قدور وصولا إلى ثانوية
الخوارزمي لا يمكن
لل كلمات أن توفي حقهم
إلى كل طلبة ثانية ماستر فيزياء مواد ,
دفعة 2019
إلى كل من ساهم بتعليمي ولو حرف
أهديكم هذا العمل

بن دومة نورة الفريال

شكرتكم

الحمد و الشكر لله سبحانه و تعالى الذي وفقني في إنجاز هذا العمل ،أتقدم
بجزيل الشكر و التقدير للاستاذ المؤطر: الدكتور عمر بن طويبة
والشكر موصول إلى رئيس لجنة المناقشة: الدكتور لزهري محمدي
وإلى الدكتور: عبد الرحيم على قبوله مناقشة هذا العمل و جهوده المبذولة
لتقييم هذا البحث.

كما أنني أتوجه بخالص الشكر إلى جميع أساتذتنا الأفاضل في الجامعة
وكذلك نشكر كل من ساهم في إتمام هذا العمل وقدم لنا العون ومد لنا يد
المساعدة وزودنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا العمل فقد كانوا عوناً لنا في
بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحياناً في طريقنا.
إلى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسهيلات و الأفكار
و المعلومات ربما دون أن يشعروا بذلك
فلهم مني كل الشكر

الفهرس

فهرس المحتويات

الصفحة	المحتوى
i	إهداء
ii	الشكر والتقدير
iii	فهرس المحتويات
vi	فهرس الأشكال
vi	فهرس الجداول
7	مقدمة عامة
الفصل الأول: عموميات حول الزجاج	
8	1- مقدمة
8	2- نبذة تاريخية
9	3- حالات المادة
10	4- مفهوم الزجاج
10	5- التحول الحراري لجزيئات الزجاج
11	6- خصائص الزجاج
11	6-1- الخواص البصرية
12	6-2- الخواص الميكانيكية
13	6-3- الخواص الحرارية
14	6-4- الخواص الكهربائية
14	7- بنية الزجاج
14	7-1- بنية V.M.Goldschmidt:

14	2-7-بنة Zachariasen:
16	8-أنواع الزجاج
16	8-1-الزجاج الاكسيدي
16	8-2-الزجاج الكالكوجيني
17	8-3-الزجاج الفلوريدي
17	الخلاصة
الفصل الثاني: الخصائص الحرارية والطيفية للزجاج	
18	1.2. مقدمة
18	2.2. الخواص الحرارية للزجاج
18	1.2.2. التحليل الحراري
19	2.2.2. طرق التحليل الحراري
21	3.2.2. تقنية المسح المسعري التفاضلي (DSC)
21	1.3.2.2. مكونات جهاز المسح المسعري التفاضلي
22	2.3.2.2. مبدأ عمل جهاز المسح المسعري التفاضلي [5-6]
22	1.3.2.2. منحنيات DSC
26	3.2. الخواص الطيفية للزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة
26	1.3.2. العناصر الترابية النادرة
27	2.3.2. تفاعل الاشعاع مع ايونات العناصر الترابية النادرة
30	3.3.2. نظرية جود - أوفلت
30	1. 3.3.2. أهمية نظرية جود-أوفلت
30	2. 3.3.2. لمحة تاريخية عن نظرية جود-أوفلت
30	3. 3.2.2. نظرية جود-أوفلت
31	4. 3.2.2. طيف الامتصاص
32	5. 3.2.2. قوى الانتقال و قوى الاهتزاز

32	6. 3.2.2. حساب قوى الانتقال
33	7. 3.2.2. قوى الاهتزاز التجريبية
35	8. 3.2.2. أهمية حساب معاملات جود-أوفلت و الوسائط الطيفية
35	الخلاصة
الفصل الثالث: تعيين الخصائص الحرارية والطيفية لزجاج فليوروفوسفاتي مُطعم بأيونات الهولميوم	
36	1- مقدمة
36	2- تركيبة الزجاج المدروس
38	3- الخصائص الحرارية
40	4- الخصائص الطيفية-تطبيق نظرية جود-أوفلت
40	4-1. طيف الإمتصاص
41	4-2. قوى الإهتزاز
42	4-3. وسائط جود-أوفلت
43	4-4. حساب الوسائط الطيفية
45	الخلاصة
46	خاتمة عامة
47	الملحق
48	قائمة المراجع

فهرس الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
الفصل الأول		
9	(a) مادة صلبة غير بلورية، (b) مادة صلبة بلورية	الشكل (1.I)
11	تغيرات الحجم v من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة (الزجاج_البلور)	الشكل (2.I)
15	Zachariasen -a بنية الكوارتز و b - بنية زجاج سيليكات ثنائية الابعاد المقدمة من طرف	الشكل (3.I)
الفصل الثاني		
19	مخطط لجهاز تحليل حراري	الشكل (1.II)
21	DSC مخطط مبسط لجهاز المسح المسعري الحراري	الشكل (2.II)
22	وحدة حمل العينة ومادة المرجع في جهاز DSC	الشكل (3.II)
23	منحنى DSC توضيحي	الشكل (4.II)
24	العلاقة بين التدفق الحراري ودرجة الحرارة	الشكل (5.II)
25	طريقة المماسات للحصول على درجة التحول الزجاجي من منحنى مسعر المسح التفاضلي	الشكل (6.II)
26	درجات حرارة: الانتقال الزجاجي (T_g)، التبلور (T_c)، الانصهار (T_m) على منحنى DSC	الشكل (7.II)
29	الآليات الاشعاعية وغير الإشعاعية للأيونات الترابية النادرة	الشكل (8.II)
31	مخطط نظرية جود-أوفلت	الشكل (9.II)
الفصل الثالث		
37	عينات من الزجاج الفلبيوروفوسفاتي: (a) غير المطعم (b) المطعم بالهوليوم قبل الصقل (c) العينة المدروسة بعد الصقل	الشكل (1.III)
38	(InstrumentsTA) DSC 2910	الشكل (2.III)
39	منحنى DSC للعينة غير المطعمّة	الشكل (3.III)
39	منحنى DSC للعينة المطعمّة	الشكل (4.III)
40	مطياف Perkun Elmer Lambda 1050	الشكل (5.III)
41	طيف الامتصاص لأيون الهوليوم في العينة NPZSSAH1	الشكل (6.III)

فهرس الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
الفصل الأول		
16	تصنيف الأكاسيد وفق Zachariasen	الجدول (1.I)
الفصل الثاني		
20	طرق التحليل الحراري وتسميتها المختصرة والخاصية المقاسة ووحدها	الجدول (1.II)
27	العناصر الترابية النادرة	الجدول (2.II)
الفصل الثالث		
37	الكتل المولية والنسب المئوية للزجاج NPZSSAH1	الجدول (1.III)
40	المقارنة بين درجات حرارة التحول الزجاجي للعينة المدروسة مع أنواع أخرى من الزجاج	الجدول (2.III)
42	قوى الاهتزاز لمختلف الانتقالات	الجدول (3.III)
43	وسائط جود-أوفلت المحسوبة	الجدول (4.III)
44	الوسائط الطيفية لأيون الهولميوم في العينة NPZSSAH1	الجدول (5.III)

مقدمة عامة

مقدمة عامة

الزجاج مادة متاحة بشكل في حياتنا اليومية، و على الرغم من أن صناعة الزجاج من الصناعات القديمة التي عرفها الإنسان منذ القرن الخامس قبل الميلاد [1] إلا أن علم الزجاج بدأ فقط في عام 1886م [2].

ففي السنوات القليلة الماضية شهدت بعض صناعات الأجهزة الحديثة التي لا يمكن تصور الحياة الحالية بدونها كالهواتف والحواسيب و شاشات التلفاز و غيرها من الأجهزة الحديثة التي لم يكن في الإمكان إنتاجها لو لم يتم استخدام عدد من العناصر الكيميائية النادرة في صناعتها.

الزجاج يتفاعل مع هذه العناصر المسماة بالعناصر الأرضية النادرة المؤلفة من 17 عنصر كيميائي في الجدول الدوري حيث تتشارك الخصائص الكيميائية والفيزيائية المتشابهة. من بين هذه العناصر يعتبر الهولميوم من أكثرها استخداما في مجال الألياف البصرية وتقنية الليزر [3].

الهدف من هذه المذكرة هو دراسة بعض الخصائص الحرارية والطيفية لزجاج فليوروفوسفاتي مُطعم بالهولميوم من أجل التنبؤ بإمكانية استخدامه للتطبيقات مثل الليزر و التضخيم الضوئي.

تنقسم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول بالإضافة إلى مقدمة عامة وخاتمة.

❖ **الفصل الاول :** يحتوي على بعض المفاهيم العامة حول الزجاج و بنيته و خواصه وأنواعه.

❖ **الفصل الثاني :** يهدف هذا الفصل الى معرفة الخصائص الحرارية للزجاج و طيق تعيينها وكذا الخصائص الطيفية لأيونات

العناصر الترابية النادرة في الزجاج.

❖ **الفصل الثالث:** نقوم فيه بتعيين الخصائص الحرارية وكذلك تحديد الوسائط الطيفية لزجاج فليوروفوسفاتي بتطبيق

نظرية جود-أوفلت.

الفصل الأول:

عموميات حول الزجاج

الفصل الأول: عموميات عن الزجاج

1- مقدمة

يعتبر الزجاج من أقدم وأهم المواد التي تم تصنيعها من طرف الإنسان، حيث كان يعتبر الزجاج من أعلى المعادن النفيسة عند أوائل المصريين، ودليل ذلك وجود حبات زجاج في أقنعة الموت الذهبية في مقابر الفرعنة، فالإنسان الأول استخدم الزجاج في صناعة الخرز أو لتشكيله في مواد تتطلب حواف حادة وهذا لتمييزه ببعض المميزات الهامة، كالشفافية والصلادة (مقاومتها للخدش والثقب) والمقاومة الكيميائية الكبيرة، وهو الآن من أكثر المواد استخداما في عصرنا الحالي.

2- نبذة تاريخية :

الزجاج واستخداماته يسبق التاريخ المسجل، قبل وقت طويل من القدرة على تصنيع الزجاج، اكتشفت القبائل الأولى الزجاج الذي شكلته الطبيعة مثل الزجاج البركاني، والذي هو مادة أساسها السيليكا الموجودة بشكل طبيعي والتي تتكون من التبريد السريع للحمم البركانية. يمكن العثور على حجر السبج في معظم المواقع التي شهدت ذوبان الصخور الغنية بالسيليكا بسبب الانفجارات البركانية، حيث كانت هذه الترسبات قيّمة لدى قبائل ما قبل التاريخ، ويرجع ذلك إلى حقيقة أنه يمكن كسرها لإنتاج شفرات حادة و رؤوس سهام.

مع ذلك يعتقد أن تقنية إنتاج الزجاج الصناعي تعود إلى ما لا يزيد عن 3000 سنة قبل الميلاد، لم يتم اكتشاف هذه التقنية الزجاجية بشكل كامل ولكنها نمت ببطء خلال التطوير المستمر، وقد أصبح هذا التطور متقدما إلى حد ما في الفترة الرومانية وحتى القرن الرابع ميلادي الذي غالبا ما يوصف بأنه العصر الذهبي الأول للزجاج.

أصبح تصنيع الزجاج و استخدامه أكثر انتشارا خلال الإمبراطورية الرومانية مما كان عليه في أي وقت سابق في التاريخ، خلال هذا الوقت كان الزجاج يستخدم على نطاق واسع في الأوعية المنفوخة و أباريق الزجاج والكؤوس والأطباق وغيرها من أدوات المائدة، حيث أصبحت هذه الأدوات الزجاجية واسعة الانتشار مثل الفخار [4].

3- حالات المادة

للمادة أربعة حالات و هي الحالة الصلبة والحالة السائلة والحالة الغازية وحالة البلازما، إذ يختلف التركيب البنائي للمادة من

حالة إلى أخرى حسب القوى المسيطرة على المادة [5]، وتصنف المواد الصلبة إلى :

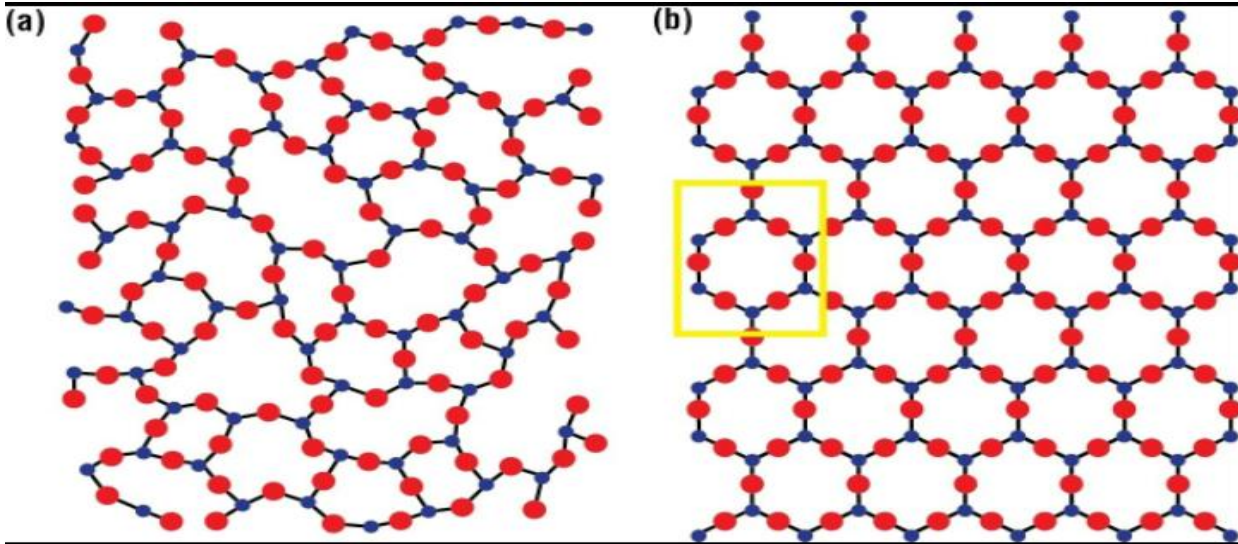
- المواد الصلبة المتبلورة:

تتكون المواد الصلبة المتبلورة من ذرات وأيونات أو جزيئات مرصوصة في ترتيبات هندسية منظمة مع وحدة شكلية يطلق عليها وحدة الخلية [6]. تتميز الأجسام الصلبة المتبلورة بوجود الانتظام في التوزيع الفضائي للذرات أو الجزيئات على المدى الطويل.

- المواد الصلبة اللامتبلورة:

في المواد الصلبة اللابلورية لا يكون توزيع الذرات منتظما في شبكة بلورية، بل يكون عشوائيا ولا يتبع أي نظام من الأنظمة البلورية.

الشكل (1.I) يبيّن بنية مادة صلبة غير بلورية ومادة صلبة بلورية.



الشكل (1.I): (a) مادة صلبة غير بلورية، (b) مادة صلبة بلورية

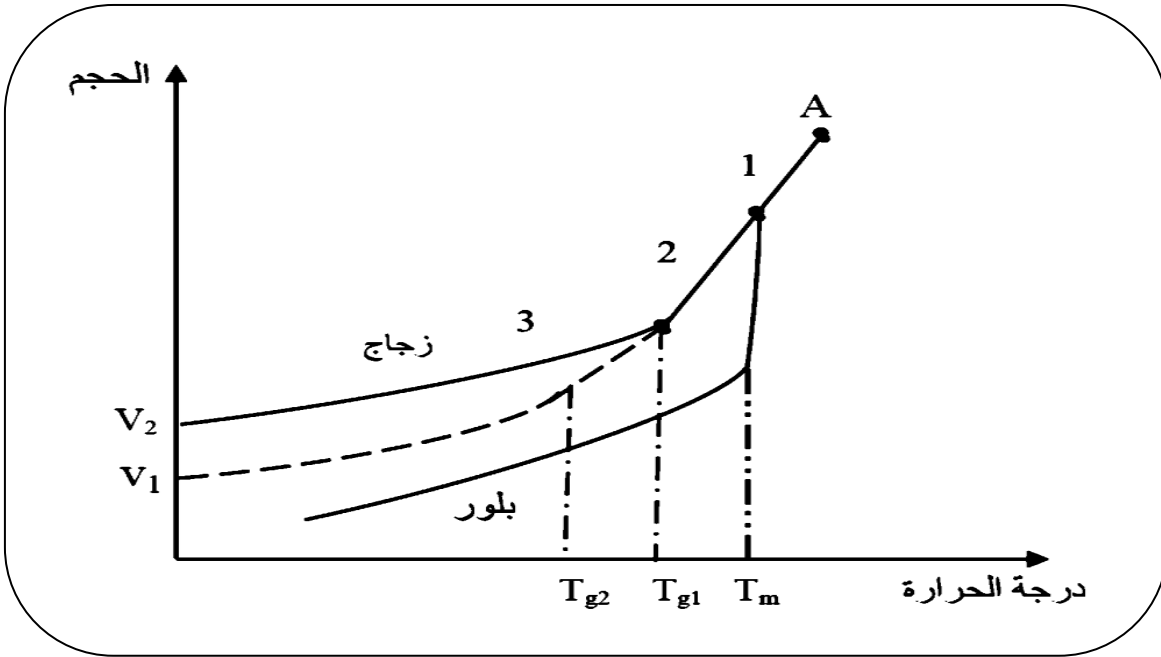
4- مفهوم الزجاج:

الزجاج هو مادة متجانسة، وهو عبارة عن سائل مجمد تكون جزيئاته مضطربة ولا تشكل شبكة بلورية، هذا ما يعطي الزجاج شفافيته، ولا توجد صيغة كيميائية للزجاج، وذلك راجع لاختلاف التراكيب المختلفة له. ليس للزجاج نقطة انصهار، فمع ارتفاع درجة الحرارة يتطور تدريجياً من الحالة الصلبة إلى حالة بلاستيكية من اللزوجة. الزجاج المستخدم في أيامنا هو زجاج من الصودا الكلسية، أثناء تصنيعه يتم تسخين مكوناته المختلفة إلى درجة حرارة عالية لدرجة أنها تصبح لزجة ثم يتم تبريدها، هذه اللزوجة العالية و عملية التبريد اللاحقة لا تسمح للأيونات و الجزيئات أن تكون في وضع ترتيب بلوري.

5- التحول الحراري لجزيئات الزجاج:

عند البدء بتبريد منصهر زجاجي عشوائي التركيب البلوري، فإن حجمه يتقلص مع انخفاض درجة الحرارة، فإذا كانت النقطة (A) شكل (2.I) تمثل الزجاج بالطور السائل وبدرجة حرارة أعلى من درجة حرارة الانصهار، تبدأ الذرات بفقد طاقتها عند أقل من درجة الحرارة في (A)، حيث يكون خليط صلب-سائل (المنطقة 1)، أما في درجة حرارة أقل من (Tm) يكون الزجاج بالطور الصلب ولكنه يحمل صفات السائل (المنطقة 2). وفي نهاية المنطقة يحدث ثبات نسبي في الحجم .

درجة حرارة التحول من الحجم المتغير إلى الحجم الثابت تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg)، وفي نهاية المرحلة (المنطقة 3) يأخذ الزجاج حجمه النهائي. والمنحني المتقطع يعني أنه في حالة إطالة فترة التبريد، سيكون معدل فقدانه للحرارة بطيء ولذلك (Tg2) تكون أقل من (Tg1). هذا يعني أن معدل التبريد له تأثير كبير على خواص الزجاج، أم الخط الثاني فإنه يشمل المادة المنصهرة التي تتحول إلى بلور، حيث نلاحظ أن له نقطة حرجة (Tm) ينتقل فيها مباشرة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة [7].



الشكل (2.I): تغيرات الحجم V من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة (الزجاج-البلور).

6- خصائص الزجاج:

6-1- الخواص البصرية :

• الشفافية Transparence

هو مفهوم مرتبط بنفاذية الضوء للزجاج، حيث يتميز الزجاج بشفافية صافية ومتجانسة تمرر الأشعة الضوئية جميعها من فوق

البنفسجية إلى ما تحت الحمراء كما أن له خاصية الاحتفاظ بالأشعة ذات التأثير الحراري، وتعرف الشفافية بقانون بيير-

لامبارت Beer Lambert كالتالي [8] :

$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$

$$(1. I)$$

I : شدة الاشعاع الصادر

I_0 : شدة الاشعاع الوارد

x : سمك عينة الزجاج

α : معامل الامتصاص

• قرينة الانكسار :

قرينة انكسار الزجاج n تعبر عن سرعة انتشار الضوء في الزجاج فهي النسبة بين سرعة الضوء C في الفراغ، وسرعة الضوء في الزجاج :

$$n = c / c_v \quad (2.1)$$

حيث تتغير قرينة الانكسار بتغير تردد الإشعاع الضوئي وبالتالي تغير الطول الموجي، وبذلك تتناقص قرينة الانكسار بزيادة الطول الموجي λ ، هذا التغير يسمى بالتشتت dispersion يعطى بالعلاقة التالية.

$$D_v = dn/d\lambda \quad (3.1)$$

عند سقوط حزمة ضوئية عموديا على عينة زجاجية متجانسة، فإن جزءا من هذه الحزمة ينعكس على السطح البين، بمعامل انكسار R يعطى بالعلاقة:

$$R = (1-n)^2 / (1+n)^2 \quad (4.1)$$

بينما ينفذ الجزء الآخر إلى العينة ليعاني جزءا منه امتصاصا، وعليه يعرف انتقال الضوء في الزجاج بمعامل T ويعطى بالعلاقة [8]:

$$T = I/I_0 \quad (5.1)$$

6-2- الخواص الميكانيكية:

- **الصلادة:** هي قدرة مقاومة الزجاج لعوامل الخدش والاحتكاك، وتختلف صلادة الزجاج باختلاف تركيبه، فالزجاج البوتاسي أكثر أنواع الزجاج صلادة فهو يقاوم عوامل الاحتكاك دائما، تقدر صلادة الزجاج بنسب الاكاسيد المكونة له.
- **المرونة:** هي عودة الجسم إلى شكله الأصلي بعد زوال المؤثر عليه وتقدم مرونة الجسم بالثقل الذي يتحمله وتزداد مرونة الزجاج بالارتفاع درجة الحرارة .

- **المتانة:** تختلف متانة الزجاج باختلاف تركيبه فتزداد بزيادة نسبة السيليكا وكذلك ترفع الالومينا متانة الزجاج بينما نلاحظ أن متانة الزجاج تضعف بالتسخين الطويل.

3-6- الخواص الحرارية :

- **التوصيل الحراري Conductivité thermique:** للزجاج توصيل حراري ضعيف حيث نجد معدل سريان الحرارة في الزجاج اقل بكثير مقارنة بالمعادن ، أي مهما تغير تركيب الزجاج فان التوصيل الحراري لن يتغير كثيرا .والزجاج الذي له أكثر توصيل حراري هو الزجاج السيليكاتي.
 - **اللزوجة Viscosité:** تعتبر اللزوجة من أهم خصائص الزجاج و العامل المهم في تشكيله، تظهر نتيجة التغير المفاجئ لدرجة الحرارة كما لها علاقة بالتركيب الكيميائي، تقيس اللزوجة مقاومة السائل لاجهادات القص، فاللزوجة العالية تعني أن مقاومة اجهادات القص عالية، باعتبار الزجاج سائل نيوتوني (السائل النيوتوني الذي تكون فيه الاجهادات المماسية والناظرية دوال خطية بالنسبة للتشوه ϵ_{ij}) يعطى معامل لزوجته [8] .
 - **الثبات الكيميائي Durabilité chimique:** الثبات الكيميائي للزجاج هو مفهوم يعبر عن مدى مقاومة الزجاج للعوامل الجوية والتي كثيرا ما تؤثر عليها، كالمحاليل الحمضية أو الملحية (القاعدية) كالغازات الخ... .
 - **التمدد الحراري Dilatation thermique:** إن تسخين مادة معينة يؤدي إلى زيادة طاقتها الحرارية، وبالتالي زيادة سعة اهتزازاتها الذرية، فإذا كانت قوى الربط بين الذرات لاتوافقية إن هذه الاهتزازات تؤدي إلى زيادة في طول الروابط الذرية ومنه زيادة في حجم العينة، حيث تسمى هذه الظاهرة بظاهرة التمدد الحراري.
- نميز التمدد الحراري للمادة بمعامل متوسط لزيادة الطول مع درجة الحرارة، يسمى معامل التمدد الحراري الخطي، أو معامل متوسط لزيادة الحجم مع درجة الحرارة، يسمى معامل التمدد الحراري الحجمي β إذ يعرفان في مجال حراري معين، ويعطى الأول بالعلاقة :

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{L}{L_0} \left(\frac{\Delta L}{\Delta T} \right) \quad (6.1)$$

$\alpha_{\Delta T}$: معامل التمدد الحراري الخطي ، $\frac{\Delta L}{\Delta T}$: الاستطالة النسبية لعينة بطول ابتدائي L_0 ، ΔT : المجال الحراري المعتبر ويعطى معامل التمدد الحراري الحجمي بالعلاقة التقريبية: $\beta = 3\alpha$ [8] .

6-4- الخواص الكهربائية:

في درجة الحرارة العالية يكون الزجاج رديء التوصيل للكهرباء ويعتبر في هذه الحالة من المواد العازلة، وتختلف مقاومة الزجاج للكهرباء، باختلاف تراكيبه، وبارتفاع درجة الحرارة تقل كما أن السطح الخشن للزجاج يقلل من مقاومة التيار [8].

7-بنية الزجاج :

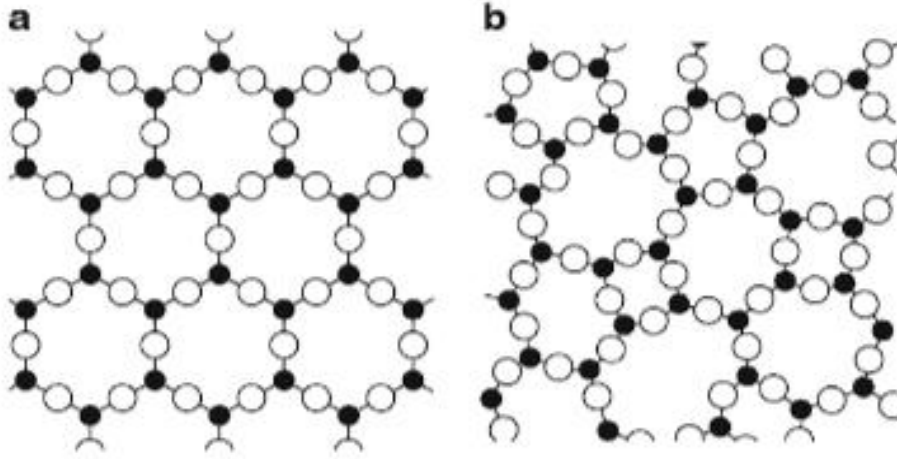
هناك افتراضات مختلفة حول بنية الزجاج و ظروف تكوينه من أهمها:

1-7-بنية V.M.Goldschmidt:

عندما قدم Goldschmidt القواعد التي تربط خصائص وهياكل البلورات الى تكوينها فانه اعتبر أيضا الشروط التي تؤدي إلى تشكيل الزجاج، إذ أشار إلى أن نسبة نصف القطر لأكاسيد تشكيل الزجاج هي من الرتبة 0.3 وهي قيمة مواتية للتنسيق رباعي السطوح. في الواقع معظم الزجاج يحتوي على مجموعات رباعية السطوح: SiO_4 ، PO_4 ، BO_4 . تترابط هذه المجموعات السطوحية رباعية السطوح خاصة من خلال الايونات O^- [9].

7-2-بنية Zachariasen:

الخطوة الرئيسية التالية في تطوير المعايير الهندسية لتشكيل الزجاج وفي توضيح هيكل الزجاج تم في شكل جميل من قبل Zachariasen (1932-1933) على أساس فرضيته الشبكية العشوائية للبنية الزجاجية، صمم Zachariasen ترتيبا رباعي السطوح من الايونات حول الكاتيونات الأصغر يؤدي إلى شكل زجاجي، بهذه الطريقة تمت إعادة صياغة الفكرة الرئيسية لـ Goldschmidt من قبل Zachariasen في شكل دقيق، إن هذه الكاتيونات هي المشكلة للزجاج.



الشكل (3.I): (a) بنية الكوارتز ، (b) بنية زجاج سيليكات ثنائية الابعاد المقدمة من طرف Zachariasen

وضع Zachariasen مجموعة من القواعد التي تسمح بالتنبؤ بإمكانية تشكل الزجاج انطلاقا من أكسيد معين وقام بتقسيمها إلى ثلاث أصناف هي على التوالي :

1- العناصر المُشكِّلة للزجاج (**Network former**) : تشكل أكاسيد عند الاتحاد مع الأوكسجين، وبإمكان هذه العناصر تشكيل الزجاج بمفردها.

2- العناصر المُعدِّلة للزجاج (**Network Modifiers**) : تشكل أكاسيد عند الاتحاد مع الأوكسجين، وتقوم بتعديل بنية الزجاج، لكن لا يمكنها أن تشكل الزجاج بمفردها .

3- العناصر الوسيطة (**Intermédiaire**) : تشكل أكاسيد عند الاتحاد مع الأوكسجين، ويمكنها أن تلعب دور عناصر مُشكِّلة أو عناصر مُعدِّلة للزجاج .

الجدول التالي يبيّن بعض الأكاسيد وفق تصنيف Zachariasen .

الجدول (1.I): تصنيف الأكاسيد وفق Zachariasen

الأكاسيد الوسيطة	الأكاسيد المعدلة للزجاج	الأكاسيد المشكّلة للزجاج
Al ₂ O ₃	Li ₂ O	SiO ₂
PbO	Na ₂ O	GeO ₂
ZnO	K ₂ O	B ₂ O ₃
CdO	CaO	P ₂ O ₅
Ti ₂ O	BaO	As ₂ O ₃

7- أنواع الزجاج:

يحتوي الزجاج على مجموع ثلاث عائلات هي:

7-1- الزجاج الأكسيدي:

الغالبية العظمى من الزجاج تشمل الأكسجين كأيون الذي يعمل كإداة ربط بين الروابط. يحتل زجاج السيليكا بتكوينه و تطبيقاته التقنية مكانة ملحوظة بين زجاج الأكاسيد. السمة الرئيسية للزجاج القائم على السيليكا هي شفافية في للضوء المرئي من 3 إلى 5 ميكرومتر ، Tg الخاصة به أكبر من 1000 درجة مئوية ولديه أيضا استقرار حراري كبير ومقاومة كبيرة للغاية للتآكل. أكاسيد تشكيل الزجاج الرئيسية هي P₂O₅، SiO₂، B₂O₃، GeO₂ [10].

7-2- الزجاج الكالكوجيني:

هذا الزجاج يحتوي عموما على نسبة كبيرة من التيلوريوم أو السيلينيوم. يستخدم الأول في التطبيقات البصرية النشطة كالليزرات في حين ان الأخير يستخدم في البصريات الحاملة وخاصة في مجال الطول الموجي الطويل [11].

7-3- الزجاج الفلوريدي:

يتميز الزجاج الفلوريدي في الأساس عن الأكاسيد من خلال التركيبات الكيميائية التي يبلغ مجموعها 100 بالمئة من فلوريد الفلزات الثقيلة. التركيبات الأكثر تميزاً هي زجاج الفلوروزيركونات (ZBLAN) الفلوريدات (BIG) و زجاج PZG [11].

- الخلاصة:

لقد تطرقنا في هذا الفصل لأهم المفاهيم الأساسية حول الزجاج حيث تعرفنا على الزجاج الذي هو جسم صلب لا بلوري ودراسة بنيته كما اشرنا إلى أهم خصائصه التي يتميز بها. ومن أجل معرفة ماهية و خصائص الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة، سنتطرق في الفصل الثاني لأهم الخواص الحرارية للزجاج والخواص الطيفية للعناصر الترابية النادرة.

الفصل الثاني:

الخصائص الحرارية والطيفية للزجاج

الفصل الثاني:

الخصائص الحرارية والطيفية للزجاج

1.2. مقدمة:

تحتل العناصر الأرضية النادرة دورا كبيرا في الصناعات الحديثة والتي من بينها الالكترونيات الضوئية و الليزر، فعند تطعيم الزجاج بايونات هذه العناصر تصبح نشطة تكسب الزجاج خصائص فيزيائية تجعل منه مادة مُرشحة لهذه التطبيقات. في هذا الفصل سنتطرق إلى بعض الخواص الحرارية للزجاج وكذا تقنيات تعيينها، بالإضافة إلى مختلف الوسائط الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة في الزجاج.

2.2. الخواص الحرارية للزجاج:

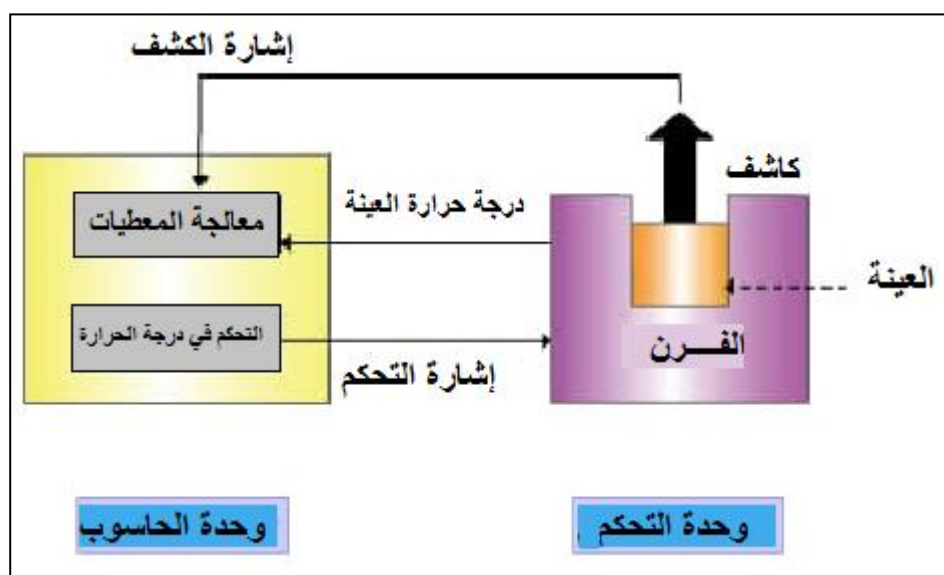
يشير مصطلح "الخواص الحرارية" إلى تلك الخواص الفيزيائية التي تعتمد على درجة الحرارة. تحتوي جميع هذه الخصائص الفيزيائية تقريباً على ميزات مميزة عند الانتقال الزجاجي ، أي في نطاق درجة الحرارة حيث يحدث التغيير من السائل إلى الحالة الزجاجية أو العكس، ويكشف قياس هذه الميزات الكثير عن طبيعة الحالة الزجاجية للمادة؛ وبالتالي فإن الخصائص الحرارية تُعدّ مفتاحاً لفهم ذلك [12] .

1.2.2. التحليل الحراري

يعتمد التحليل الحراري على قياس التغيرات الفيزيائية و الكيميائية التي تصيب المادة عند تسخينها، و تشمل تلك التغيرات فقد الطاقة أو امتصاصها و زيادة الوزن أو نقصانه و التغيرات في الأبعاد أو المتانة. و تحدث تلك التغيرات بدرجات حرارة تميز كل نوع من أنواع المواد وبما يتناسب مع وضعها السابق بالنسبة للحرارة.

2.2.2. طرق التحليل الحراري:

تُعرّف طرق التحليل الحراري، وفق ما قرره الاتحاد الدولي للتحليل الحراري والمسعرات الحرارية (ICTAC) (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)، على أنّها: " مجموعة من التقنيات التي يتم فيها مراقبة خاصية العينة مع الزمن أو درجة الحرارة بينما يتم برمجّة درجة حرارة العينة ، في جوّ محدد". يشمل هذا التحليل الحراري جميع طرق قياس خصائص العينة بينما يتم التحكم في درجة حرارة العينة.



الشكل (1.II): مخطط لجهاز تحليل حراري [13]

جهاز التحليل الحراري يشتمل على ما يلي (شكل 1):

- وحدة الكشف: الفرن ، حامل العينة والمرجع وأجهزة الاستشعار، ويتم فيها تسخين وتبريد العينة في الفرن والكشف عن درجة حرارة العينة.
- وحدة التحكم في درجة الحرارة: تتحكم في درجة حرارة الفرن.
- وحدة تسجيل البيانات: تسجل إشارات المستشعر ودرجة حرارة العينة، وتحللها.

الفصل الثاني: الخصائص الطيفية والحرارية للزجاج

يتم التحكم في درجة الحرارة وتسجيل البيانات وتحليلها بواسطة الكمبيوتر، والمجموعة المكونة من الفرن وأجهزة الاستشعار تسمح بأنواع مختلفة من تقنيات القياس. يمكن توصيل هذا الكمبيوتر بالعديد من الأجهزة التي لديها أنواع أخرى من تقنيات القياس، مما يتيح القياس والتحليل في وقت واحد. من بين طرق التحليل الحراري، نذكر الطرق التالية:

- التحليل الوزني الحراري (TGA) Thermogravimetric Analysis
- التحليل الحراري التفاضلي (DTA) Differential Thermal Analysis
- المسح المسعري التفاضلي (DSC) Differential Scanning Calorimetry
- التحليل الحراري الميكانيكي (TMA) Thermo mechanical Analysis

يوضح الجدول (1.II) تقنيات القياس لكل خاصية.

جدول (1.II): طرق التحليل الحراري وتسميتها المختصرة والخاصية المقاسة ووحدتها

الوحدة	الخاصية المُقاسة	طريقة التحليل الحراري	التسمية المختصرة
الغرام (g)	الكتلة	التحليل الوزني الحراري	DGA
درجة الحرارة المئوية (°C)	الفرق في درجة الحرارة ΔT	التحليل الحراري التفاضلي	DTA
الواط ($W = J/s$)	الأونتالبي ΔH	المسح المسعري التفاضلي	DSC
المتر (m)	التشوّه - تغيّر الأبعاد	التحليل الحراري الميكانيكي	TMA

سنقتصر في دراستنا هذه على طريقة المسح المسعري التفاضلي DSC، لأنها الطريقة التي سنقوم من خلالها بتحديد بعض الخصائص الحرارية للعينة المدروسة (أنظر الفصل الثالث).

3.2.2. تقنية المسح المسعري التفاضلي (DSC) :

تعتمد هذه الطريقة على ما يحدث للعينات المدروسة من تغيرات في حالتها والتحولات الحرارية الناتجة عن عمليات

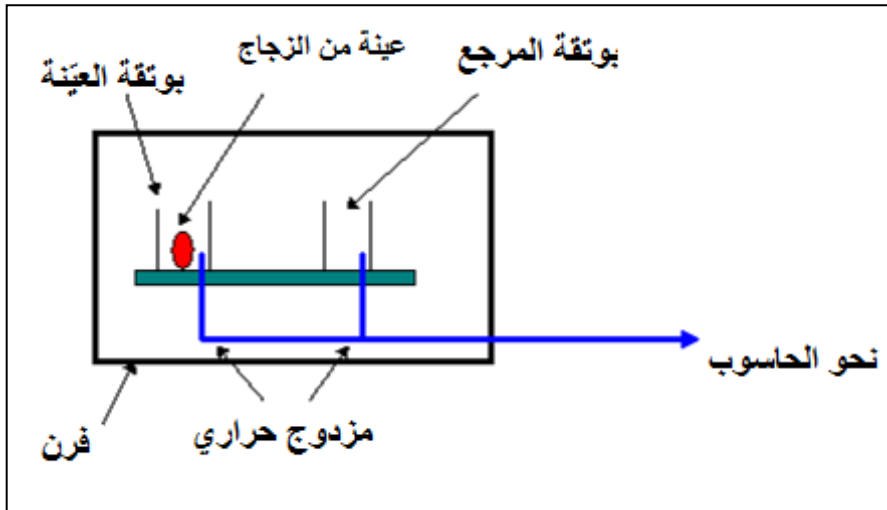
الامتصاص والإطلاق للحرارة جراء عمليات التسخين والتبريد.

1.3.2.2. مكونات جهاز المسح المسعري التفاضلي:

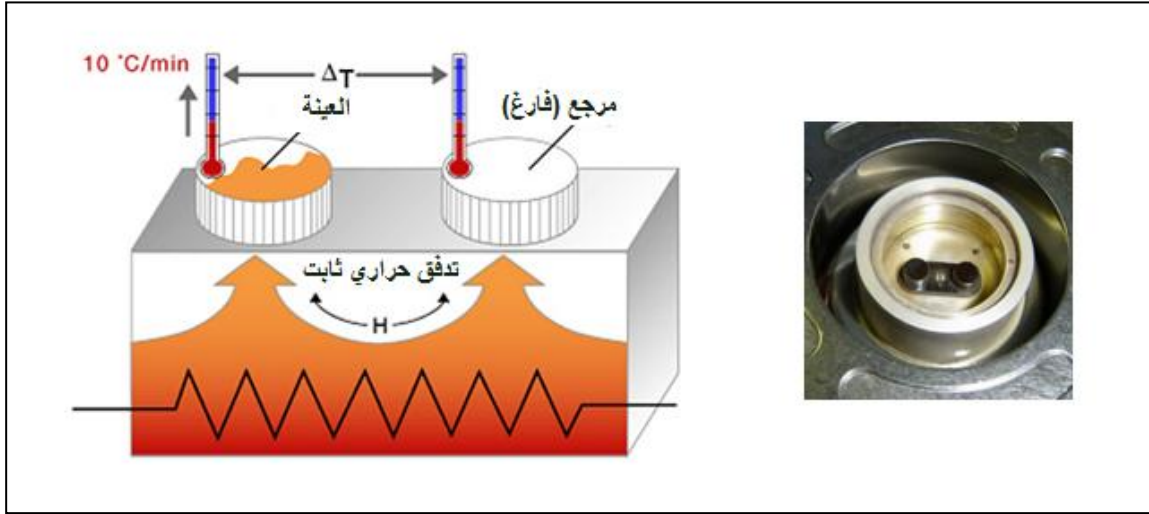
يتألف جهاز المسح المسعري التفاضلي من ثلاث وحدات رئيسية :

1. وحدة الفرن: الذي يعتبر المصدر الحراري حيث يصل مدى درجات الحرارة إلى درجة معينة على حسب نزعية الجهاز.
2. وحدة حمل العينة ومادة المرجع: والتي تتكون من بوتقتين صغيرتين مصنوعتين من مادة الألومينا إحداها للعينة المراد فحصها، والأخرى لمادة المرجع والتي غالبا ما تترك فارغة، ويحتويان على مستشعر حراري ومحمولين على حاملين موصولين إلى المستشعر والذي هو عبارة عن مزدوج حراري يتحسس الفرق في درجات الحرارة بين العينة ومادة المرجع وموصولين إلى حاسب آلي لتسجيل هذا التغير في درجات الحرارة كدالة للزمن ويحولها إلى تدفق حراري على شكل إشارة يتم تسجيلها ورسمها في شكل منحني على شاشة الحاسب الآلي ضمن برنامج محدد يوضح فيه المعدل الزمني للتدفق الحراري كدالة لدرجة الحرارة.

3. وحدة حجرة التفاعل: التي تتيح إجراء التحليل تحت جوّ من الهواء أو من الغاز أو الفراغ.



الشكل (2.II): مخطط مبسط لجهاز المسح المسعري الحراري DSC



الشكل (3. II): وحدة حمل العينة ومادة المرجع في جهاز DSC [15-14]

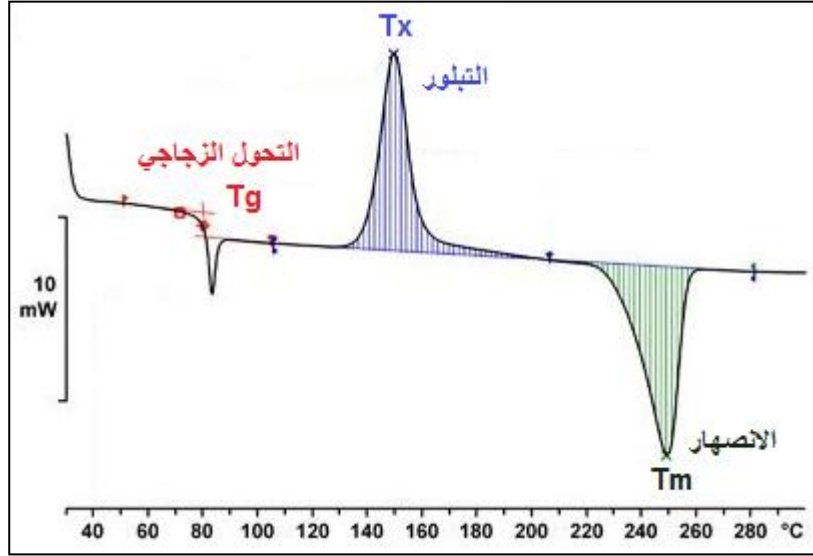
2.3.2.2. مبدأ عمل جهاز المسح المسعري التفاضلي [16-17]:

يعتمد مبدأ عمل الجهاز على تسخين البوتقتين بمعدل زمني ثابت ومنتظم للوصول إلى درجة حرارة المرجع وتمثل هذه العملية امتصاص للحرارة وبعدها يتم تبريد العينة إلى درجة حرارة الغرفة وذلك بمعدل زمني ثابت أيضاً حيث تمثل هذه عملية إطلاق ونشر للحرارة. إن الفرق في درجات الحرارة بين العينة والمرجع تتناسب مع المعدل الزمني للتدفق الحراري من الفرن وان هاتين العمليتين تؤديان إلى حدوث تغيرات وتحولات حرارية في العينة المختبرة حيث يتم تسجيل هذه التغيرات من قبل الحاسب الآلي ويعمل على إخراجها بشكل منحنى تفاضلي. تتوضح فيه الطاقات الممتصة (الاندوثرمية) والمنبعثة (الاكسوثرمية) بشكل قمم نحو الأعلى والأسفل تشير إلى التفاعلات الكيميائية والخصائص الفيزيائية والانتقالات الحاصلة للعينة .

يمكن استخدام جهاز المسح المسعري التفاضلي لقياس عدد من الخصائص المميزة للعينة. باستخدام هذه التقنية، من الممكن مراقبة ظواهر الانصهار والتبلور وكذلك درجات حرارة الانتقال الزجاجي (T_g)، كما يمكن أيضاً استخدام DSC لدراسة الأكسدة، وكذلك التفاعلات الكيميائية الأخرى.

3.3.2.2. منحنيات DSC

نتيجة تجربة DSC هي منحنى تدفق الحرارة مقابل درجة الحرارة أو الزمن. هناك اصطلاحان مختلفان: التفاعلات الطاردة للحرارة في العينة يمكن أن تُمثل بقمة موجبة (نحو الأعلى) أو سالبة (نحو الأسفل)؛ وهذا يعتمد على نوع التكنولوجيا المستخدمة في الأجهزة لإجراء التجربة.



الشكل (4.II): منحنى DSC توضيحي

يتضمن المنحنى التفاضلي للعينة القياسات التالية :

- الانتالي والسعة الحرارية (Cp)
- التحولات الطورية
- درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg)
- درجات التبلور (Tc) ونسبة التبلور في العينة
- نقطة الانصهار (Tm)

❖ قياس الأوتنالي:

يمكن استخدام منحنى DSC لحساب الأوتنالي (المحتوى الحراري) التحولات، يتم ذلك عن طريق حساب تكامل

القمة الموافقة لعملية تحول معينة. يمكن التعبير أوتنالي التحول باستخدام المعادلة التالية:

$$\Delta H = K A$$

$$(1. II)$$

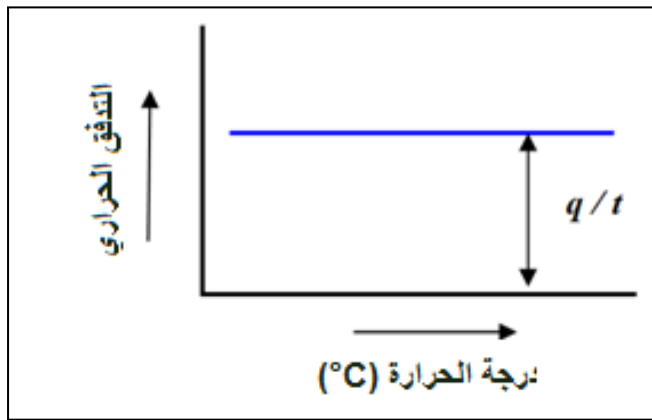
حيث ΔH هي أونتالبي التحول ، K هي ثابت المسعر ، و A هي مساحة المنطقة الواقعة تحت المنحنى. يتغير ثابت المسعر من جهاز إلى آخر ، ويمكن تحديده من خلال تحليل عينة مميزة ذات أونتالبي معروف.

❖ الكشف عن التحولات الطورية:

المبدأ الأساسي الذي تقوم عليه هذه التقنية هو أنه عندما تمر العينة بتحول فيزيائي مثل تحولات الطور، ستحتاج حرارة أكثر أو أقل من حرارة المرجع للتدفق إليها أو منها من أجل الحفاظ عليهما معا (العينة والمرجع) في نفس درجة الحرارة. تدفق حرارة أكثر أو أقل إلى العينة يعتمد على ما إذا كانت العملية طاردة للحرارة أو ماصة للحرارة، على سبيل المثال ، عندما تذوب عينة صلبة إلى سائل ، فسوف تحتاج إلى مزيد من تدفق الحرارة إلى العينة لزيادة درجة حرارتها بنفس معدل المرجع. ويرجع ذلك إلى امتصاص الحرارة من قبل العينة لأنها تمر بمرحلة تحول طوري حراري من الصلب إلى السائل. وبالمثل ، إذا كانت العينة تخضع لعمليات طاردة للحرارة (مثل التبلور) ، يتطلب الأمر حرارة أقل لرفع درجة حرارة العينة. من خلال مراقبة الفرق في تدفق الحرارة بين العينة والمرجع، فإن أجهزة القياس المسحية التفاضلية تكون قادرة على قياس كمية الحرارة التي تم امتصاصها أو إطلاقها خلال هذه التحولات. يمكن أيضًا استخدام DSC لمراقبة تغييرات الطور الأكثر دقة ، مثل التحولات الزجاجية.

❖ تعيين درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g):

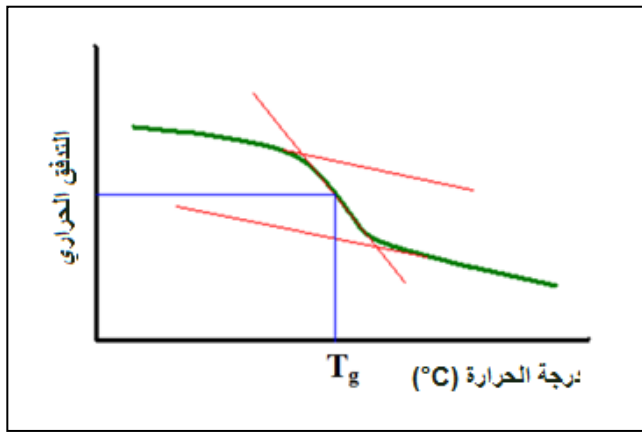
عندما نبدأ بتسخين البوتقتين يبدأ الحاسوب برسم الفرق بين طاقتيهما الحرارية كدالة في درجة الحرارة، أي رسم الحرارة الممتصة من طرف الزجاج (التدفق الحراري q/t) كدالة في درجة الحرارة (الشكل (2-5)).



الشكل (5.II): العلاقة بين التدفق الحراري ودرجة الحرارة

الفصل الثاني: الخصائص الطيفية والحرارية للزجاج

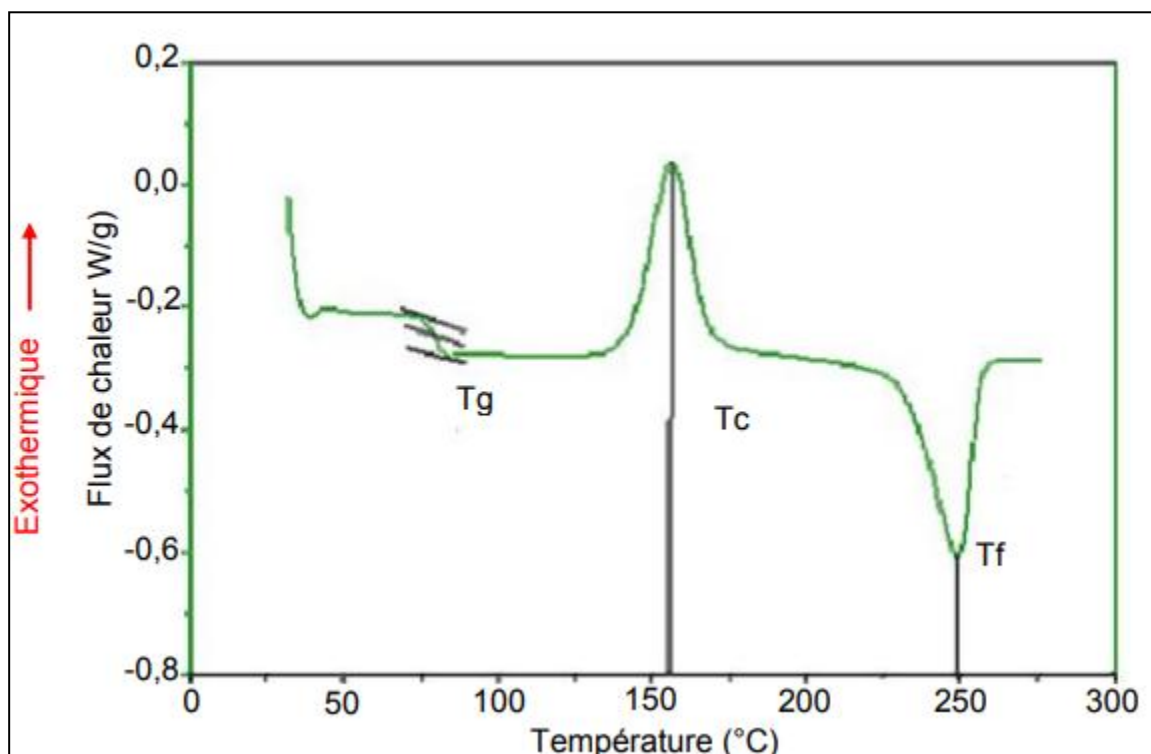
عندما نقوم بتسخين المادة قليلاً فإننا نلاحظ هبوط المنحني فجأة نحو الأسفل بعد درجة حرارة معينة، مما يعني أن التدفق الحراري يزداد والسعة الحرارية للمادة تزداد، وهذا يحدث لأن المادة تمر بطور الانتقال الزجاجي. وتكون السعة الحرارية للمادة أكبر عندما تُسخن المادة فوق درجة حرارة الانتقال الزجاجي. وبفضل هذا التغير في السعة الحرارية نستطيع استخدام مسعر المسح التفاضلي لقياس درجة حرارة التحول الزجاجي لمادة ما. كما نلاحظ أن هذا التحول لا يحدث مباشرة وإنما يحدث عند عتبة من درجات الحرارة وهذا يجعل تحديد درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g صعباً نوعاً ما. فتستخدم طريقة معروفة لتحديد T_g تدعى طريقة المماسات وهي موضحة في الشكل (6.II) [18].



الشكل (6.II): طريقة المماسات للحصول على درجة التحول الزجاجي من منحني مسعر المسح التفاضلي

❖ تعيين درجات حرارة التبلور (T_g) ونقطة الانصهار (T_m):

كلما زادت درجة الحرارة، ستصبح المادة الصلبة غير المتبلورة أقل لزوجة. في مرحلة ما، قد تحصل الجزيئات على حرية حركة كافية لترتيب نفسها تلقائياً في شكل بلوري عند درجة حرارة معينة تُعرف باسم درجة حرارة التبلور (T_c). هذا التحول من المواد الصلبة غير المتبلورة إلى الصلبة البلورية هو عملية طاردة للحرارة، ويؤدي إلى قمة (ذروة) في منحني DSC، ومع ارتفاع درجة الحرارة، تصل العينة في النهاية إلى درجة حرارة الانصهار (T_m). تنتج عن عملية الذوبان قمة ماصة للحرارة في منحني DSC.



الشكل (7. II): درجات حرارة: الانتقال الزجاجي (T_g)، التبلور (T_c)، الانصهار (T_m) على منحنى DSC

2.2. الخواص الطيفية للزجاج المُطعم بالعناصر الترابية النادرة:

1.2.2. العناصر الترابية النادرة

سميت بالعناصر الترابية النادرة لندرة وجودها حرة، حيث يصعب فصلها بسبب تقارب حجمها الذري، كذلك تعرف بسلسلة اللانثينيدات نسبة لأول عنصر في هذه السلسلة وهو اللانثانوم، وتتكون هذه السلسلة من 14 عنصر يقع اسفل الجدول الدوري.

الجدول (1.11): العناصر الترابية النادرة

Element	Symbol	Atomic no.	Atomic wt.	Electronic state	Fundamental State	Ionic radius (Å)
Cerium	Ce	58	140,12	[Xe]4f ¹ 5s ² 5p ⁶	² F _{5/2}	1.11
Praseodymium	Pr	59	140,98	[Xe]4f ² 5s ² 5p ⁶	³ H ₄	1.09
Neodymium	Nd	60	144,24	[Xe]4f ³ 5s ² 5p ⁶	⁴ I _{9/2}	1.08
Promethium	Pm	61	145	[Xe]4f ⁴ 5s ² 5p ⁶	⁵ I ₄	1.06
Samarium	Sm	62	150,4	[Xe]4f ⁶ 5s ² 5p ⁶	⁶ H _{5/2}	1.04
Europium	Eu	63	151,96	[Xe]4f ⁶ 5s ² 5p ⁶	⁷ F ₀	1.03
Gadolinium	Gd	64	157,25	[Xe]4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	⁸ S _{7/2}	1.02
Terbium	Tb	65	158,93	[Xe]4f ⁸ 5s ² 5p ⁶	⁷ F ₆	1.00
Dysprosium	Dy	66	162,5	[Xe]4f ⁹ 5s ² 5p ⁶	⁶ H _{15/2}	0.99
Holmium	Ho	67	164,93	[Xe]4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	⁵ I ₈	0.97
Erbium	Er	68	167,26	[Xe]4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶	⁴ I _{15/2}	0.96
Thulium	Tm	69	168,93	[Xe]4f ¹² 5s ² 5p ⁶	³ H ₆	0.95
Ytterbium	Yb	70	173,04	[Xe]4f ¹³ 5s ² 5p ⁶	² F _{7/2}	0.94

2.2.2. تفاعل الإشعاع مع أيونات العناصر الترابية النادرة

تفاعل الأيونات الترابية النادرة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي ينتج عنه ظاهرة التضخيم الضوئي، ومن شأن هذا التفاعل أن يؤدي إلى الانتقال بين مستويات الطاقة المختلفة للأيونات والتي يمكن تصنيفها إلى فئتين، اعتمادا على ما إذا كان مصحوبا بتبادل الفوتون أو لا، وهما: آليات إشعاعية وغير إشعاعية.

• الآليات الإشعاعية: لهذا التفاعل 3 أنواع:

○ الامتصاص:

تقوم ذرات العناصر الترابية النادرة بامتصاص فوتونات الإشعاع المسلط عليها، وتعمل طاقة الإشعاع الممتص على رفع الإلكترونات من مدارات منخفضة إلى مدارات عالية الطاقة وتصبح الذرات في حالة الإثارة، ولا يتم امتصاص الفوتونات من قبل المادة إلا إذا كانت طاقتها تزيد عن فرق الطاقة بين المدارات الإلكترونية لذرات تلك المادة [19].

○ الإنبعاث التلقائي:

تقوم ذرات العناصر الترابية النادرة المثارة بإشعاع موجات كهرومغناطيسية نتيجة نزول الإلكترونات من مدارات عالية الطاقة الى مدارات منخفضة الطاقة، إن الإشعاع التلقائي الصادر عن المادة المثارة يسمى إشعاعا غير مرتبط وذلك لان الإلكترونات تنزل تلقائيا بين مدارات الذرة [19].

○ الإنبعاث المحرض:

تقوم ذرات العناصر الترابية المثارة بإشعاع كهرومغناطيسي نتيجة نزول الإلكترونات من مدارات عالية الطاقة الى مدارات منخفضة ولكن ليس بطريقة عشوائية نتيجة لحثها بإشعاع له تردد محدد

● الآليات غير الإشعاعية:

يمكن أن يسبب التفاعل ، بين ذرة في الحالة المثارة ، و أنماط الاهتزاز من المواد المضيفة ، استرخاء غير اشعاعي للذرة ، في الكثير من الحالات التي تهمنا طاقة الانتقالات الالكترونية بين الحالة المثارة و الحالة الأساسية اعلى بكثير من طاقة الفوتونات ، و بالتالي فان الاسترخاء الغير اشعاعي بواسطة الفوتونات هو اذن عملية متعددة الفوتونات ، احتمال حدوث الاسترخاء المتعدد الفوتون يتعلق بالفرق الطاقوي بين مستويات الانتقال [18].

$$W_{MP} = W_0 + [n(\nu) + 1]^p \quad (2. II)$$

حيث P هو عدد الفوتونات اللازمة لملء فرق الطاقة

W_0 هو احتمال الانتقال بحيث :

$$W_0 = B \cdot e^{-a\Delta E} \quad (3. II)$$

ΔE هو فرق الطاقة بين مستويات المرحلة الانتقالية.

$a(cm)$ و $B(s^{-1})$ هي ثوابت موجبة مميزة للمادة لا تتعلق بايونات الترابية النادرة ولا بمستويات الطاقة المعتبرة.

$n(\nu)$ هو عدد بوز.

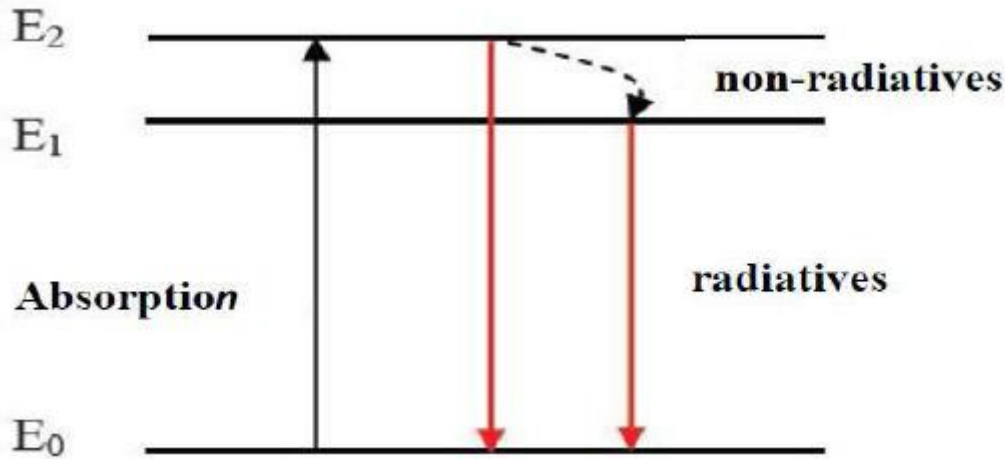
$$n(\nu) = \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{KT-1}}} \quad (4. II)$$

تجدر الإشارة الى ان احتمالية الانتقال الغير اشعاعي تتناقص مع زيادة فرق الطاقة ، عندما يكون هذا الفرق بحيث عدد الفوتونات P اللازم للانتقال أقل من 4، فان احتمالية الانتقال الغير اشعاعي تدخل في تنافس مع العمليات الاشعاعية ، اذا احتمالية الانتقال الغير اشعاعي تزداد مع زيادة درجة الحرارة و بالتالي يؤدي الى انخفاض في مدة الحياة، احتمالية الانتقال تتناقص بسرعة عندما يزداد عدد الفوتونات اللازم $p=\Delta E/h\nu$ ، و هي بالتالي تختلف عن مادة الى أخرى ذلك ان أنماط الاهتزاز هي الأخرى تختلف من مادة الى أخرى ، بشكل عام تأثير هذه التفاعلات يؤدي الى تغير الإسكان في المستويات ، اذ يمكن كتابة تغير الإسكان للمستويات المثارة بسبب الانتقالات الغير مشعة بالمعادلة التالية [19] :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}} \quad (5. II)$$

حيث τ_{nr} ثابت زمني مميز يعبر عن مدة الحياة الغير مشعة وتعطى عبارته كالتالي :

$$\tau_{nr} = \frac{1}{W_{nr}} \quad (6. II)$$



الشكل (8.II): الآليات الاشعاعية وغير الإشعاعية للأيونات الترابية النادرة

3.2.2. نظرية جود - أوفلت:

3.2.2.1. أهمية نظرية جود-أوفلت:

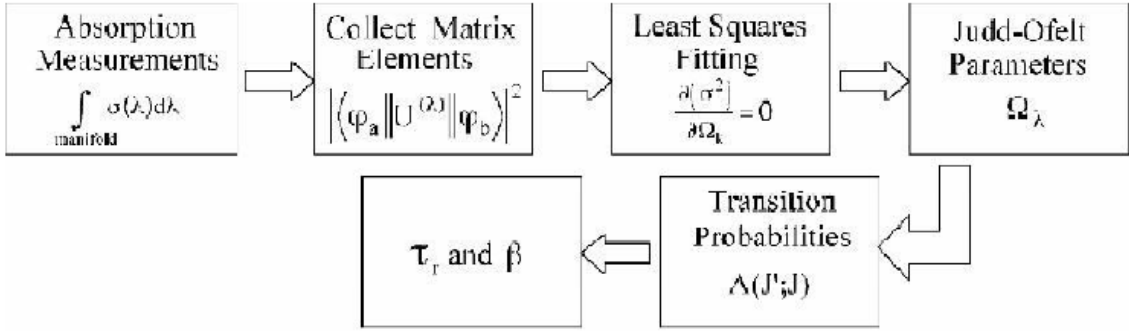
ان تحديد الوسائط الطيفية للايونات الترابية النادرة مهم للغاية في اختبار نوع الزجاج من أجل انجاز مركبات ضوئية أكثر فعالية، لذلك نلجأ الى نظرية جود-أوفلت التي تمكننا بالاستعانة بمعطيات تجريبية من حساب مختلف الوسائط الطيفية و هذا ما يجعل لنظرية هذه الأهمية الكبيرة في مجال البصريات.

3.2.2.2. لمحة تاريخية عن نظرية جود-أوفلت :

قدمت نظرية جود-أوفلت سنة 1962، من طرف كل من الأستاذ في قسم الفيزياء و الفلك في جامعة بيركلي بكاليفورنيا الامريكية، برايان جود و الأستاذ في جامعة جونز هربكنز بواشنطن الأمريكية ، جورج أوفلت. أصبحت نظرية جود-أوفلت الأساس في مجال المطيافية البصرية للأثرية النادرة خلال العقود الخمس الأخيرة حيث استغلت في الكثير من الدراسات (حوالي 5000مقال علمي) ووجهت الكثير من هذه الدراسات إلى التطبيقات المهمة للمواد المطعمة بالأثرية النادرة مثل الليزر و التضخيم الضوئي[20].

3.2.2.3. نظرية جود-أوفلت :

تسمح نظرية جود-أوفلت بتحديد الوسائط الطيفية للمادة المضيفة للعناصر الترابية النادرة من هذه الوسائط نذكر: احتمالية الانتقال الاشعاعي بين مستويي الطاقة، مدة حياة المستوى المثار، المقطع الفعال التكامل،... تعتمد النظرية في عملية تحديد الوسائط الطيفية على دراسة العصابات الامتصاص للايون الترابي ففي البداية تقوم بمكاملة كل عصابة من عصابات الامتصاص التي تكون انتقالات ثنائي القطب الكهربائي هي مسيطرة عليها في حين تكون مساهمة ثنائي القطب المغناطيسي ضعيفة ، لذا لا تأخذ بعين الاعتبار ، ثم تحدد قوى الانتقال الموافقة لكل انتقال ، و من خلال هذه القوى تمكننا النظرية من استنتاج معاملات جود-أوفلت ، هذه الأخيرة تحدد الوسائط الطيفية للمادة المضيفة[21].



الشكل (9.II): مخطط نظرية جود-أوفلت

3.2.2. 4. طيف الامتصاص :

من الممكن حساب المقاطع الفعالة للامتصاص عند اطوال موجية مختلفة، و ذلك من خلال استخدام مطياف مزدوج الحزمة الذي يقوم بتسجيل أطيايف الامتصاص بحيث يمرر حزمة من الضوء الأبيض خلال موحد اللون لتحديد الطول الموجي ثم يتم فصلها من الحزمتين لهما نفس الشدة : حزمة مرجعية موافقة لـ $I_0(\lambda)$ ، وحزمة تمر من خلال العينة شدتها $I(\lambda)$. وتعطى الكثافة الضوئية DO بالعلاقة [22]:

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

شدة الضوء الممتصة تعتمد على معامل الامتصاص α وسمك العينة dl الذي يجتازه الشعاع:

$$dl = -\alpha \cdot dl \Rightarrow I = I^0 \exp(-\alpha \cdot l) \quad (8. II)$$

وحدة معامل الامتصاص α تكون بـ cm^{-1} ويعبر عنه بدلالة الكثافة الضوئية DO وفقا للعلاقة التالية :

$$\alpha = \frac{\ln 10}{x} \cdot DO \quad (9. II)$$

ونستنتج المقطع الفعال للامتصاص :

$$\sigma_a = \frac{\alpha(\lambda)}{N_0} = \frac{2.3 \cdot DO}{N_0 \cdot L} \quad (10. II)$$

حيث N_0 : هو تركيز الايونات المسؤولة عن الامتصاص و L : سمك العينة.

3.2.2.5. قوى الانتقال و قوى الاهتزاز:

قوى الانتقال بين عنصري ستارك يرمز لها ب: $(JJ)S$ ويعرف بأنه عنصر المصفوفة لمربع مؤثر الانتقال لثنائي القطب الكهربائي (DE) أو ثنائي القطب المغناطيسي (MD):

$$S_{ed(JJ')} = | \langle J | DE | J' \rangle |^2 \quad (11. II)$$

$$S_{md(JJ')} = | \langle J | DM | J' \rangle |^2 \quad (12. II)$$

قوى الانتقال بين مستويين هي مجموع القوى الانتقالية بين مستويات ستارك:

$$S_{ed.md(JJ')} = \sum S_{ed.md(JJ')} \quad (13. II)$$

أما بالنسبة لقوى الاهتزاز تعرف بالعلاقة التالية:

$$f(JJ') = \left(\frac{8\pi m_e c}{3h(2J+1)n^2\lambda} [X_{ed}S_{ed}(JJ') + X_{md}S_{md}(JJ')] \right) \quad (14. II)$$

حيث: $X_{md} = n^3$ و $X_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ هما التصحيحان للحقل المحلي حول الايونات الترابية النادرة

m هي كتلة الالكترن ، c سرعة الضوء في الفراغ.

n: قرينة الانكسار في الوسط ، h: ثابت بلانك في الوسط و λ : الطول الموجي المتوسط للانتقال.

3.2.2.6. حساب قوى الانتقال:

تعرف قوى الانتقال التحريبية S_{md} بالعلاقة التالية:

$$S_{md} = \left(\frac{\hbar^2}{4\pi m_e c} \right) | \langle J || L + 2S || J' \rangle |^2 \quad (15. II)$$

: $| \langle J || L + 2S || J' \rangle |^2$ مؤثر عنصر المصفوفة ، و يتعلق فقط بأيونات العناصر الترابية النادرة و الانتقال و لدينا:

$$J = J' \left\{ \begin{array}{l} | \langle || L + 2S || J' \rangle | = gh[J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \\ g = 1 + \left\{ \frac{[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]}{2J(J+1)} \right\} \end{array} \right. \quad (16.II)$$

$$J = J - 1: | \langle J || L + 2S || J - 1 \rangle | = h \left\{ \frac{[(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)]}{4J} \right\}^{1/2} \quad (17.II)$$

$$J = J + 1: | \langle J || L + 2S || J + 1 \rangle | = h \left\{ \frac{[(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J-S)(S+L-J)]}{4(J+1)} \right\}^{1/2} \quad (18.II)$$

وفقا لنظرية جود-أوفلت قوى الانتقال لثنائي القطب الكهربائي بين مستويين تعطى عن طريق المعادلة :

$$S_{ed}^{calc} = e^2 \sum_{K=2,4,6} \Omega_K | \langle J' || U^{(K)} || J \rangle |^2 \quad (19.II)$$

Ω : معاملات تعكس تأثير المادة المضيفة على احتمالية الانتقالات الاشعاعية. وهي معروفة تحت اسم وسائط جود-أوفلت

$U^{(K)}$: تمثل قيم المصفوفة لمكونات المؤثر التنسوري المختزل وهي قيم ثابتة مستقلة عن المادة المضيفة تتعلق بعنصر التطعيم.

7. 3.2.2 . قوى الاهتزاز التجريبية:

يمكن التعبير عن f_{mes} اعتمادا على معامل الامتصاص $\alpha(\lambda)$ عن طريق المعادلة:

$$f_{mes} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \quad (20.II)$$

حيث:

$$f_{mes} = f_{ed}^{mes} + f_{md}^{mes} \quad (21.II)$$

وأیضا:

$$f_{md}^{mes} (J, J') = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - f_{md}^{mes} \quad (22. II)$$

ويكون لدينا :

$$S_{ed}^{mes} (J, J') = \frac{9n}{(n^2+2)^2} \left[\frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 N} \int_{J \rightarrow J'} \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} - S_{md}^{mes} \right] \quad (23. II)$$

تكون قوى الانتقال محصورة في المجال بين 10^{-8} و 10^{-6} للعناصر الترابية النادرة في المادة المضيفة الصلبة.

معرفة وسائط جود-أوفلت تسمح لنا بحساب احتمالية الانتقالات الإشعاعية من أجل الانتقال من الحالة الابتدائية J الى الحالة

النهائية J' و المعرفة بالعلاقة التالية :

$$A_{rad} (J, J') = \frac{64\pi^4}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] S_{ed} \quad (24. II)$$

نسبة التفرع β من أجل انتقال J نحو J' تحسب للعلاقة التالية :

$$\beta = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (25. II)$$

و من الممكن أيضا حساب مدة الحياة الإشعاعية في الحالة المثارة J' :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{J'} A_{rad}(J, J')} \quad (26. II)$$

كما بالإمكان حساب المقطع الفعال التكاملي للانبعاث ، يستعمل هذا المقدار بشكل خاص من أجل تحديد إمكانية حدوث

مفعول الليزر في الزجاج و يعطى بالعلاقة التالية :

$$\Sigma = \frac{\lambda^2}{8\pi c n^2} A_{rad} (J, J') \quad (27. II)$$

عندما تكون قيمة المقطع التكاملي للانبعاث قريبة أو أكبر من 10^{-20} فإنّ هناك إمكانية حدوث مفعول الليزر.

أما جودة التعديل فهي معامل يقيم مدى صحة هذه الوسائط و تتميز بالقيمة RMS المعطاة بالعلاقة التالية :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum(f_{cal}-f_{mes})^2}{q-3}} \quad (28. II)$$

حيث q هو عدد العصابات الطيفية المحللة ، p عدد المجاهيل .

3.2.2. 8. أهمية حساب معاملات جود-أوفلت و الوسائط الطيفية:

معاملات جود-أوفلت لها علاقة بتركيب الزجاج أو المادة المضيف لحد بعيد يمكنها ان تعطينا معلومات مهمة عن الايون الذي تم اضافته للزجاج ، تتغير بتغير تركيب و بنية الزجاج المضيف و كذلك بتغير تركيز الايونات الترابية النادرة [23].

- Ω_2 : تعبر عن مدى التكافئية الرابط بين الايون الترابي مع الجوار الأقرب
- Ω_4, Ω_6 : تعبران عن مدى صلابة المادة المضيفة مثل اللزوجة، و ثابت العزل الكهربائي لهذه المواد كما لها علاقة أيضا بالانتقالات الاهتزازية لروابط بين الايونات الترابية النادرة و ذرات الجوار.
- Ω_4/Ω_6 : يسمى معامل الجودة الطيفية وهو معامل مهم جدا للتنبؤ بمدى فعالية الانتقالات الليزرية في المادة المعطاة (26).
- المقطع الفعال التكامل Σ : يعتبر مؤشر على حدوث مفعول الليزر، حيث عندما تكون قيمته قريبة أو أكبر من 10^{-20} فهذا يعني إمكانية حدوث فعل الليزر.
- RMS: معامل جودة التعديل، يقيم هذا المعامل مدى صحة هذه الوسائط (32).
- مدة حياة الاشعاع τ : تتعلق بالريح الليزري و تتناسب طرذا معه.

الخلاصة:

قمنا في هذا الفصل بإلقاء الضوء على الخواص الحرارية للزجاج وكذا أنواع تقنيات التحليل الحراري، كما تطرقنا إلى أساسيات مطيافية أيونات العناصر الترابية النادرة من حيث التركيب الالكتروني وبعض الخصائص ومستويات الطاقة وآليات تفاعلها مع الإشعاع، كما قمنا عرض نظرية جود-أوفلت والتعريف بمدى أهميتها ، واستعرضنا مراحل الحساب ابتداء من طيف الامتصاص إلى الوسائط الطيفية التي تحدد خصائص المادة المضيفة للايونات الترابية النادرة.

سنقوم في الفصل القادم بتعيين الخواص الحرارية والخواص الطيفية للزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بأيونات الهوليوم.

الفصل الثالث:

تعيين الخصائص الحرارية والطيفية لزجاج
فليوروفوسفاتي مُطعّم بأيونات المولميوم

الفصل الثالث:

تعيين الخصائص الحرارية والطيفية لزجاج فليوروفوسفاتي مُطعم بأيونات الهولميوم

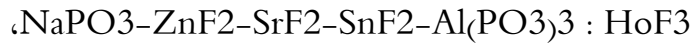
1-مقدمة:

إن البحث عن أفضل المواد المضيئة للعناصر الترابية النادرة لا يزال مستمرا فالمواد المضيئة لها دور مهم جدا من أجل تطوير المركبات الضوئية المطعمة بالعناصر الترابية النادرة، و الزجاج من بين أفضل هذه المضيفات و يستخدم كثيرا في هذه التطبيقات نظرا لقابليته للتشكيل في قطع كبيرة و تجانسه الضوئي إضافة لكلفته المنخفضة، ومن بين أنواع الزجاج نجد الزجاج الفليوروفوسفاتي المطعم بالعناصر الترابية النادرة .

في هذا الفصل سنقوم بتعيين الخصائص الحرارية والطيفية لهذا الزجاج مطعما بأيونات الهولميوم.

2-تركيبية الزجاج المدروس

الزجاج المدروس هو عينة من زجاج فليورو فوسفاتي مُطعم بأيونات Ho^{+3} ، تركيبه المولي هو:



حيث نسبة التطعيم بأيون الهولميوم (Ho^{+3}) هي 1mol%

قرينة انكسار العينة هي $n=1.535$ ، وكتلتها الحجمية $3,002 \text{ g/cm}^3$ وسمكها هو 2 mm.

نرمز اختصارا لهذه العينة بالرمز NPZSSAH1

الجدول (1.III): الكتل المولية والنسب المئوية للزجاج NPZSSAH1

NPZSSAH1	HoF ₃	SnF ₂	SrF ₂	ZnF ₂	Al(PO ₃) ₃	NaPO ₃	المركب
973.45	221.92	156.70	125.61	103.37	263.89	101.96	الكتلة المولية (g/cm ³)
100	1	10	10	10	10	59	المعامل المولي (%)

يُحسب تركيز أيونات الهولميوم N_0 بالعلاقة التالية :

$$N_0 = \frac{[Ho^{+3} mol\%] \cdot \rho \cdot N_A}{M} \quad (1)$$

N_A : عدد أفوجادروا.

ρ : الكثافة الحجمية للعينة (g.cm⁻³).

M : الكتلة المولية للعينة (g.mol⁻¹).

و منه نستنتج تركيز أيونات الهولميوم: $N_0 = 1,420 \cdot 10^{20}$ ions.cm⁻³



الشكل (1.III): عينات من الزجاج الفليوروفوسفاتي: (a) غير المطعم (b) المطعم بالهولميوم قبل الصقل (c) العينة المدروسة

بعد الصقل

3- الخصائص الحرارية

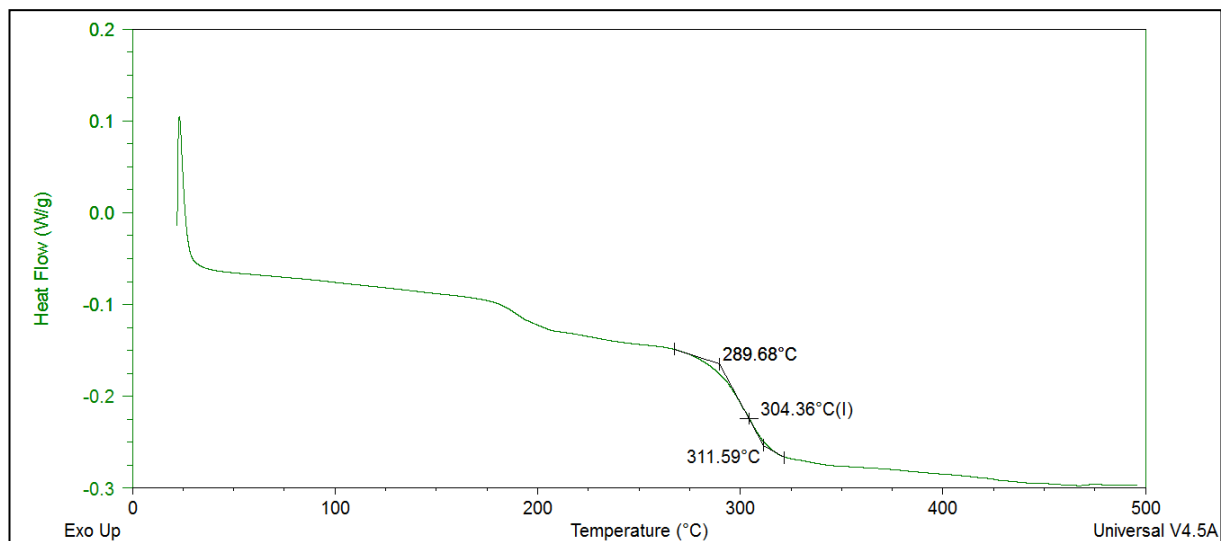
تم قياس درجات الحرارة الزجاجية المميزة (درجة حرارة الانتقال الزجاجي ودرجة حرارة بدء التبلور) من خلال تقنية القياس بالمسح التفاضلي (DSC)، باستعمال (DSC2910 TA) Instruments بمخبر Matériaux Photonique بجامعة Rennes بفرنسا، بمعدل تسخين 10 درجات مئوية / دقيقة تحت جو من الهيليوم المحايد. دقة القياس ± 2 درجة مئوية تتكون العينة من بضعة ملليغرامات من المسحوق الموضوعة في كبسولة الألومنيوم بينما يتم استخدام كبسولة ثانية كمرجع.



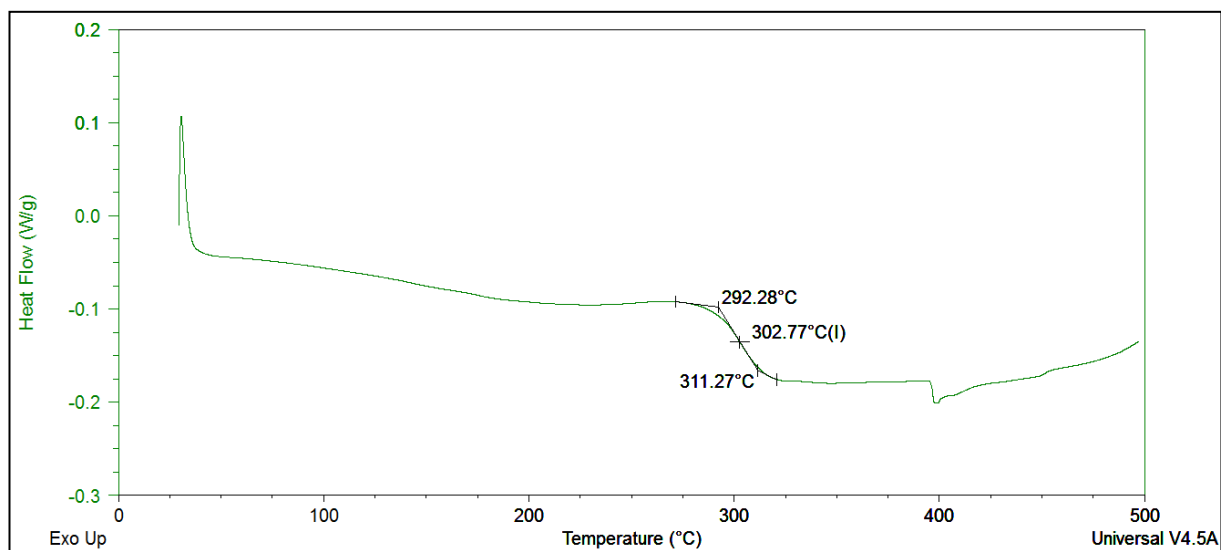
الشكل (2.III): DSC 2910 (InstrumentsTA)

• طريقة العمل:

يتم وزن العينات المراد تحليلها في كبسولة الألومنيوم (5-10 ملجم) ثم توضع في الفرن حيث توجد كبسولة فارغة كمرجع. تتعرض العينات لارتفاع في درجة الحرارة في نطاق من 0 درجة مئوية إلى حوالي 500 درجة مئوية. يتم تسجيل الفرق في تدفق الحرارة بين العينة والمرجع كدالة في درجة الحرارة. منحنيات DSC المتحصّل عليها موضّحين في الشكلين (3.III) و (4.III).



الشكل (3.III): منحنى DSC للعيّنة غير المطعّمة



الشكل (4.III): منحنى DSC للعيّنة المطعّمة

يمكننا الملاحظة من خلال المنحنيين أن العينة غير المطعّمة تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g أكبر من ما هو في

العينة المطعّمة، ومن ناحية أخرى نجد أن درجة حرارة التبلور T_x للعيّنتين قيمتها أكبر من 500°C مما يدلّ على استقرار حراري

كبير للعيّنتين المدروستين.

الجدول (2.III) يوضح مقارنة مع الزجاج الفوسفاتي والزجاج الفليوري.

الجدول (2.III): المقارنة بين درجات حرارة التحول الزجاجي للعينات المدروسة مع أنواع أخرى من الزجاج

المرجع	T _x	T _g	الزجاج
العمل الحالي	<500	304	NPZSSA
العمل الحالي	<500	302	NPZSSAH1
[24]	359.0	286.1	Na ₂ O-P ₂ O ₅ (فوسفاتي)
[25]	579	500	Li _{0.8} FePO ₄ (فوسفاتي)
[26]	352	262	ZBLAN (فليوري)
[27]	392	320	ZBLA (فليوري)

4- الخصائص الطيفية-تطبيق نظرية جود-أوفلت:

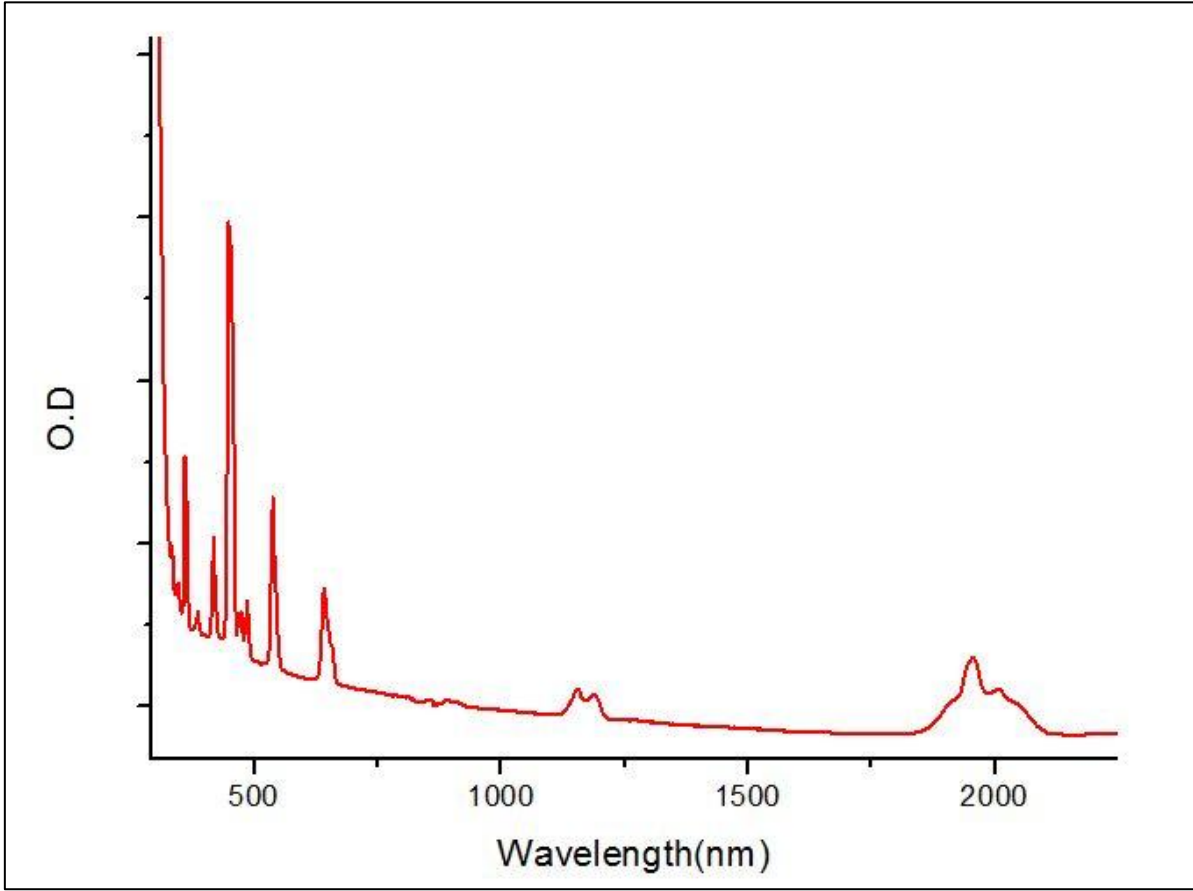
1-4. طيف الإمتصاص:

تم تسجيل طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية والمرئية باستخدام مقياس طيف Perkin Elmer Lambda 1050 الذي يعمل بين 200 و 3000 نانومتر.



الشكل (5.III): مطيف Perkin Elmer Lambda 1050

من خلال الشكل (6.III) الذي يوضح أطيف الامتصاص للعينة المدروسة , نميز عشرة عصابات امتصاص لأيونات الهولميوم لكل عينة و انطلاقا من هذه العصابات يمكننا حساب معاملات الامتصاص و المقاطع الفعالة الامتصاص لكل انتقال .



الشكل (6.III): طيف الامتصاص لأيون الهولميوم في العينة NPZSSAH1

2-4. قوى الإهتزاز:

يُمكن حساب قوى الاهتزاز انطلاقا من طيف الامتصاص، وباستعمال العلاقة :

$$f_{mes} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda)d\lambda}{\lambda^2} \quad (1.III)$$

قيم قوى الاهتزاز لمختلف الانتقالات المعتبرة مبيّنة في الجدول (3.III).

الجدول (3.III): قوى الاهتزاز لمختلف الانتقالات

قوى الاهتزاز $f (x 10^{-6})$		λ (nm)	الانتقال $^5I_8 \rightarrow$
f_{cal}	f_{mes}		
1,29602	1,18415	1953	5I_7
0,95207	0,61411	1156	5I_6
2,47083	2,29595	642	5F_5
2,71553	3,27433	538	5F_4
1,03278	0,75559	486	5F_3
0,63931	0,53515	474	$^5F_2, ^3K_8$
15,24023	14,9884	448	5G_6
2,25634	2,13755	418	5G_5
0,30755	0,57739	386	5G_4
2,86762	4,17784	360	3H_6
0,5885		RMS($x 10^{-6}$)	

3-4. وسائط جود-أوفلت:

انطلاقاً من قيم قوى الاهتزاز المحسوبة تجريبياً، وباستعمال برنامج جود-أوفلت يمكن حساب وسائط جود أوفلت. قيم هذه الوسائط مُبيّنة في الجدول (4.III).

الجدول (4.III): وسائط جود-أوفلت المحسوبة

3,8922	$\Omega_2(x10^{20})$
2,0470	$\Omega_4(x10^{20})$
1,6528	$\Omega_6(x10^{20})$

من خلال الجدول (4.III) نلاحظ أن قيم معاملات جود-أوفلت للعينات جاءت وفق الترتيب $\Omega_6 < \Omega_4 < \Omega_2$ نعلم أن قيمة Ω_2 تعني أنه في حالة التطعيم الثنائي تكون الرابطة أكثر تكافؤية و Ω_6 , Ω_4 تتعلقان بصلابة المادة المضيفة , النسبة Ω_4/Ω_6 تسمى معامل الجودة الطيفية , قيمة هذه النسبة للعينات هي قيم تظهر أن هذه العينات يمكن ان تكون مرشحات جيدة الإصدار الليزري.

4-4. حساب الوسائط الطيفية:

انطلاقاً من قيم وسائط جود أوفلت، يمكن حساب مختلف الوسائط الطيفية : احتماليات الانتقال الاشعاعي $A_{JJ'}$ ونسب التفرع β وفترات الحياة الاشعاعية τ والمقطع الفعال التكاملي للإصدار Σ ، قيم هذه الوسائط الطيفية المختلفة تمّ تجميعها في الجدول (5.III).

على عكس نسب التفرع ، التي تعتمد بشكل ضعيف على المادة المضيفة ، فإن احتماليات الانتقالات الإشعاعية والمقاطع الفعالة التكاملية للإصدار وفترات الحياة الإشعاعية تعتمد بشكل أكبر على المادة المضيفة.

بالنسبة للانتقال ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ ، نلاحظ أن قيمة المقطع الفعال التكاملي للإصدار أعلى من 20^{-10} متر ، مما يدل على إمكانية حدوث مفعول الليزر، بينما قيمة فترة الحياة الإشعاعية لهذا الانتقال هي 16,2 مللي ثانية.

كما يمكن من خلال الجدول ملاحظة أنه يمكن حدوث عدة انتقالات:

- في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة: حوالي $1.2 \mu\text{m}$ (الانتقال ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$) وحوالي $1.66 \mu\text{m}$ (الانتقال ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$) مع نسب تفرع تبلغ حوالي 0.9 و 0.5 على التوالي.

- في مجال الأشعة الحمراء: حوالي 645 نانومتر (الانتقال ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) مع نسبة تفرع تبلغ حوالي 0.8.

- في مجال الأشعة الخضراء : حوالي 540 نانومتر للانتقالات ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ و ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ بنسب تفرع تبلغ حوالي 0.5 و 0.8 على التوالي.

الجدول (5.III): الوسائط الطيفية لأيون الهولميوم في العينة NPZSSAH1

$\tau(\text{ms})$	Σ ($\times 10^{-20}$ m)	β_{JJ}	$A_{JJ}(\text{s}^{-1})$	S_{cal} (10^{-20} cm ²)	$\lambda(\text{nm})$	الانتقال
16,2	1,336	1,000	61,768	1,294	1960	$^5 I_7 \rightarrow ^5 I_8$
6,33	1,117	0,910	143,692	1,997	1175	$^5 I_6 \rightarrow ^5 I_8$
	0,691	0,090	14,249	0,181	2934	$\rightarrow ^5 I_7$
7,60	0,241	0,402	52,899	1,574	899	$^5 I_5 \rightarrow ^5 I_8$
	1,136	0,555	72,996	1,513	1662	$\rightarrow ^5 I_7$
	0,474	0,044	5,730	0,013	3831	$\rightarrow ^5 I_6$
11,2	0,026	0,091	8,131	0,274	749	$^5 I_4 \rightarrow ^5 I_8$
	0,332	0,449	40,198	1,200	1211	$\rightarrow ^5 I_7$
	0,852	0,397	35,527	1,938	2064	$\rightarrow ^5 I_6$
	0,635	0,063	5,640	1,873	4472	$\rightarrow ^5 I_5$
0,516	3,483	0,767	1486,409	1,508	645	$^5 F_5 \rightarrow ^5 I_8$
	1,882	0,187	361,783	1,149	961	$\rightarrow ^5 I_7$
	0,963	0,043	83,660	0,366	1430	$\rightarrow ^5 I_6$
	0,192	0,003	6,553	0,020	2282	$\rightarrow ^5 I_5$
	0,005	0,000	0,041	0,387	4658	$\rightarrow ^5 I_4$
0,464	1,891	0,535	1151,401	0,698	540	$^5 S_2 \rightarrow ^5 I_8$
	2,470	0,366	787,999	0,306	746	$\rightarrow ^5 I_7$
	0,808	0,067	143,470	0,190	1000	$\rightarrow ^5 I_6$
	0,371	0,017	35,885	0,541	1354	$\rightarrow ^5 I_5$
	0,735	0,016	34,585	0,029	1942	$\rightarrow ^5 I_4$
	0,023	0,000	0,373	1,715	3330	$\rightarrow ^5 F_5$
0,279	4,688	0,809	2897,552	0,475	536	$^5 F_4 \rightarrow ^5 I_8$
	0,944	0,086	307,744	0,839	738	$\rightarrow ^5 I_7$
	1,248	0,064	227,865	1,079	986	$\rightarrow ^5 I_6$
	1,191	0,034	120,120	0,491	1327	$\rightarrow ^5 I_5$
	0,381	0,005	19,015	0,990	1887	$\rightarrow ^5 I_4$
	0,457	0,002	8,062	0,039	3173	$\rightarrow ^5 F_5$
	0,001	0,000	0,000	0,000	67656	$\rightarrow ^5 S_2$

الخلاصة:

قمنا في هذا الفصل بتعيين الخصائص الحرارية لزجاج فليوروفوسفاتي مُطعم بأيونات الهولميوم، وقد وجدنا أن درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g للعينة المطعمة تكون أقل من العينة غير المطعمة، كما أن درجة حرارة التبلور T_x للعينتين المدروستين كانت قيمتها أكبر من 500°C وهذا يدل على استقرار حراري كبير للعينتين المدروستين. كما مكنتنا أطياف الامتصاص من حساب معاملات الامتصاص و المقاطع الفعالة للامتصاص والتي وظفناها في حساب الوسائط الطيفية ومعاملات جود-أوفلت وقوى الاهتزاز و قوى الانتقال و كذا حساب احتمالية الانتقال وفترة الحياة الاشعاعية ونسب التفرع و المقطع الفعال التكاملي للإصدار و ذلك بعد الاستعانة بنظرية جود-أوفلت. وجدنا من خلال النتائج المتحصل عليها أن التطعيم بالهولميوم للزجاج الفلوروفوسفاتي يساهم في تحسين الوسائط الطيفية للعينات المدروسة و يجعل منها مرشحات جيدة من أجل التطبيقات الضوئية على العموم.

خاتمة عامة

خاتمة عامة

تطرقنا من خلال هذا العمل إلى دراسة الخصائص الحرارية والطيفية للزجاج فليوروفوسفاتي مطعم بالهوليوم، ولتحقيق مبتغانا تعرّضنا أولاً إلى عموميات حول الزجاج الذي يعتبر مادة صلبة لابلورية تميزها ظاهرة الانتقال الزجاجي، و يمتلك خصائص متنوعة تجعله يدخل في العديد من التطبيقات، ثم تناولنا لمحة عن الليزر و توسعنا من بعدها أثناء دراسة الخصائص الطيفية لأيونات العناصر الترابية النادرة لكونها تلعب دوراً هاماً في التطبيقات الضوئية الفعالة، و ذلك أن لهذه الأيونات العديد من الانتقالات الضوئية على مجال واسع من الأطوال الموجية ، وأثناء دراستنا للزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة تبين لنا أن الزجاج مضيف جيّد لهذه الأيونات.

وبعد الحصول على العينة المدروسة تجريبياً، قمنا بتعيين الخصائص الحرارية لها، ثم حساب الوسائط الطيفية المختلفة وذلك من خلال الاستعانة بنموذج نظرية جود-أوفلت، ومن خلال النتائج المتحصل عليها وجدنا أن الوسائط وفق الترتيب $\Omega_2 < \Omega_4 < \Omega_6$ مما يعني أنه في حالة Ω_2 تكون الرابطة أكثر تكافؤية و Ω_6 , Ω_4 تتعلقان بصلاية المادة المضيفة، النسبة Ω_4/Ω_6 تسمى معامل الجودة الطيفية، قيمة هذه النسبة للعينات هي قيم تعبر عن شدة الانبعاث الليزري لأيونات العناصر الترابية النادرة.

ومن خلال نتائج الحساب التي تحصلنا عليها تبين أن الخواص الحرارية والوسائط الطيفية للزجاج المدروس قد تجعل منه مرشحاً جيداً من أجل التطبيقات الضوئية الفعالة مثل الليزر و المضخمات الضوئية.

الملاحق

ملحق

قيم الثوابت المستعملة

الوحدة	القيمة	الرمز	الثابت
m/s	2.9998×10^8	C	سرعة الضوء في الفراغ
Cb	1.602×10^{-19}	E	شحنة الالكترون
Kg	9.019×10^{-31}	M_e	كتلة الالكترون
j.s	6.626×10^{-34}	H	ثابت بلانك
j/k	1.381×10^{-23}	K_B	ثابت بولتزمان

قائمة المراجع

قائمة المراجع

- [1] الكيمياء الصناعية، الجزء الأول ، تكنولوجيا الصناعات الكيميائية اللاعضوية، طارق إسماعيل كاخيا ص 167.
http://tarek.kakhia.org/books/Industrial_Chemistry_1.Tarek_Kakhia.pdf
- [2] Eric Le Bourhis, Glass mechanics and technology, John Wiley & Sons, 2014.
- [3] O. Bentouila, K.E. Aiadi, F. Rehouma, M. Poulain, F. Benhbirech, Thermal stability and spectroscopic study of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorophosphates glasses, Journal of King Saud University - Science, 2017.
- [4] Seth C. Rasmussen, How Glass Changed the World: The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century, Volume 3 de SpringerBriefs in Molecular Science Springer Briefs in History of Chemistry, Springer Science & Business Media, 2012, page1-2.
- [5] غوقالي مبروك و بن حميدة سفيان، مدخل الى الفيزياء-الحالة الصلبة، الجزء الأول، مطبعة مزوار ،الجزائر.
- [6] دونالد أ. تار ، جاري ل. ميسلر ، الكيمياء غير العضوية، العبيكان للنشر، 2014 ، ص207.
- [7] أ.د. شهاب احمد زيدان الجبوري، "علم السيراميك والزجاج" "Ceramic Glass Science"، قسم العلوم التطبيقية الجامعة التكنولوجية.
- [8] غوقالي مبروك، "نمذجة ومحاكاة ظاهرة التبادل الأيوني في الزجاج السيليكاتي القلوي تطبيق : تعيين بيان قرينة الانكسار لموجه بصري مستوي سطحي " ،مذكرة ماجستير،جامعة ورقلة، 2005 .
- [9] Frederick Roland Eirich, Rheology: Theory and Applications, Volume 3, Academic Press, 1956, page307-308.
- [10] W. Liang, JJ Cheng, new phosphate glass for precision molding , American Ceramic Society Bulletin 80(3):62-64, 2011.
- [11] Bernard Schner, Christian Janat, « matériaux en ergents »- p-9-267.
- [12] U. Fotheringham, Thermal Properties of Glass, in: H. Bach, N. Neuroth (Eds.), Prop. Opt. Glas., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998: pp. 201–228.
- [13] "Principle of Thermal Analysis", in *Hitachi High-Technologies*, <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/ta.html>, Retrieved 06-06-2019.
- [14] "Differential Scanning Calorimeter (DSC), in *Physical Properties Lab -Dalhousie University*, <http://physicalproperties.chemistry.dal.ca/dsc.html#top>, Retrieved 06-06-2019.

[15] "Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)" , in *UL International Thermoplastics Testing Center*, <https://www.ulttc.com/fr/prestations/methodes-dessai/analyse-thermique/calorimetrie-differentielle-a-balayage-dsc.html>, Retrieved 06-06-2019.

[16] "La courbe DSC", in *Le Pôle Matériaux et Structures de l'ECAM Lyon*, <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/la-courbe-dsc>, Retrieved 06-06-2019.

[17] V.Moizan, «Etude de l'amplification laser en laser en bande II dans les fibres de verres chalcogenures » , These de doctorat , universite de Rennes I ,(2008).

[25] محمد كوسا "فيزياء الليزر و تطبيقاته"، كلية العلوم، جامعة دمشق، 2006.

[18] O.Bentouila, « Etude de l'effet des terres rares dans les verres applications, laser et amplificateurs optiques », Mémoire de Magister, Université de Ouargla,(2005).

[19] V,Balan, « Verres chalcogenures pour l'optique integree »,These de doctorat, Université Sciences et Technique du languedoc-Montpellier II ,(2003)

[20] K.Ouannes, « Etude structurale et spectroscopique des verres d'oxyde d'antimoine dopes par les ions Er^{+3} » These doctorat , Université Biskra, (2015).

[21] B.Di Bartolo and O.Forte, « Advances in spectroscopy for lasers and sening , Printed in the Netherlands ,2006.

[22] B.Tioua, « Etude Spectroscopique des ions trivalents de terre rares dans les verres Sb203-M20 » ,Mémoire de Magister , Centre Univeritaire d'El-Oued 2010.

[23] P.R.Watekar , S.ju, Won-Taek Han ,Optical properties of Ho-dopedalumino-germano-silica glass opticalfiber , journal of Non-crystalline Solide, (2008).

[24] S. S. Das and P. Singh, "Dsc studies on sodium phosphate glasses doped with chlorides of Cd, Co and Ag", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 78 (2004) 731–738.

[25] I. Gorzkowska1, P. Jozwiak, J. E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck and C. M. Julien, "Studies on glass transition of lithium–iron phosphate glasses", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 93 (2008) 3, 759–762.

[26] M. Poulain and A. Soufiane, "Fluoride Glasses: Synthesis and Properties", Brazilian Jmrnal of Physics, vol. 22, no. 3, Sep tember, 1992.

ملخص:

الهدف من هذا العمل دراسة تأثير الهولميوم على الخصائص الحرارية والطييفية لزجاج فليورو-فوسفاتي ذي التركيب المولي $\text{NaPO}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2\text{-SnF}_2\text{-Al(PO}_3)_3\text{: HoF}_3$ ، قمنا في البداية بدراسة عامة حول الزجاج ثم تطرقنا إلى مطيافية ايونات العناصر الترابية النادرة و كذا الزجاج المطعم بالعناصر الترابية النادرة كما قمنا بحساب مختلف الوسائط الطيفية للعينات المدروسة مثل احتمالية الانتقال الإشعاعي و مدة الحياة و ذلك اعتمادا على نظرية جود-أوفلت وبينت النتائج أن هذه العينات مرشحة جيدة من أجل الإصدار الليزري.

Résumé:

L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet de l'holmium sur les propriétés thermiques et spectroscopiques d'un verre fluoro-phosphate dont la composition molaire est: $\text{NaPO}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2\text{-SnF}_2\text{-Al(PO}_3)_3\text{: HoF}_3$. Nous avons également calculé les différents paramètres spectroscopiques pour les échantillons étudiés, tels que les probabilités de transition radiatives et les durées de vie, sur la base de la théorie de Jude-Ofelt. Les résultats ont montré que ces échantillons peuvent être des bons candidats pour l'émission laser.

Abstract:

The objective of this work is to study the effect of Holmium ions on thermal and spectroscopic properties of fluoro-phosphate glass with molar composition $\text{NaPO}_3\text{-ZnF}_2\text{-SrF}_2\text{-SnF}_2\text{-Al(PO}_3)_3\text{: HoF}_3$. We also calculated the various spectroscopic parameters of the studied samples such as the radiative transition probabilities and lifetimes, based on the Jude-Ofelt theory. The results showed that these samples can be good candidates for the laser emission.