

دراسة حركية التحولات الطورية تحت شروط الحرارة المتغيرة لمواد زجاجية شالكوجينية باستخدام تقنية الماسح الحراري التفاضلي

رائد خضور- فواز سيوف- إياد مدور
قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق
طالب دراسات عليا (دكتوراه)

تاريخ الإيداع
تاريخ النشر

الملخص

يقدم هذا العمل دراسة تجريبية لحركية التحول الطوري المحرض حرارياً (عملية البلورة) لمركبات نظام من النوع $GeSe_{2-x}Sn_x$ (where $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). تم قياس كل من درجة حرارة التحول الطوري الزجاجي (T_g) ودرجة حرارة التحول للطور البلوري (T_c) عند معدلات تسخين مختلفة، وذلك بواسطة تقنية الماسح الحراري التفاضلي DSC لعينات بشكلها المسحوق من مواد الزجاج الشالكوجيني chalcogenide glasses ، والتي تم تحضيرها بتقنية الصهر المباشر لها في جو مفرغ من الهواء ثم إخمادها في مزيج من الماء الثلجي (melt quenching technique). ومن ثم تم التأكد من الحالة الأمورفية للعينات المدروسة بتقنية انعراج الأشعة السينية (X-ray diffraction).

لقد لوحظ أن كلاً من الدرجتين (T_g) و (T_c) تزداد بازدياد معدل التسخين، ولكنها تتناقص بزيادة نسبة الإشابة بعنصر القصدير (Sn) للعينة، ومن ثم ، تم حساب كل من طاقة التنشيط للبلورة ، و معامل أفرامي (n) (The Avrami exponent) وذلك من اعتماد كل من درجتي الـ (T_g) و (T_c) على معدل التسخين. إن قيم n الناتجة تدل على أن عملية البلورة في المركب ($GeSe_2$) هي في مستوٍ ثنائي الأبعاد، وبزيادة نسبة القصدير أعلى من 6.67 % يجعل عملية النمو البلوري تتم في ثلاثة أبعاد. وقد تم ربط تغيرات طاقة التنشيط تلك بتركيز الأزواج الإلكترونية من النوع (*lone pair electrons*) في العينات المدروسة. كما تم أيضاً دراسة حركية عملية البلورة للزجاج باستخدام نموذج كسنجر (Kissinger) ونموذج تاكور (Takhor)، المعدلين.

الكلمات المفتاحية

زجاج شالكوجيني، لا متساوية درجة الحرارة ، الماسح الحراري التفاضلي DSC، معامل أفرامي.

Non-isothermal phase transformations kinetic study on chalcogenide glasses by using DSC technique.

Raed KHADOUR*, Fouaz SAYOAF, Iad MDAWAR

Dept. of Physics, Faculty of Science, University of Damascus

*Postgraduate Student (PhD)

Received 13/11/2013

Accepted 13/12/2013

ABSTRACT

The present work presents a study on the thermal induced phase transformation (crystallization) in the system $GeSe_{2-x}Sn_x$, where ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$).

At different heating rates, the glass transition temperature (T_g) and the crystallization temperature (T_c) are obtained from the non-isothermal differential scanning calorimetry (DSC) measurements of powder chalcogenide glasses prepared by melt quenching technique. Their amorphous state was verified using X-ray diffraction (XRD).

It was observed that the (T_g) and (T_c) both increase with increasing heating rates but decrease by increasing Sn concentration in the system. The activation energy of crystallization (E), and the Avrami exponent (n) have been determined from the dependence of T_g and T_c on the heating rate. The kinetic analysis indicate that the crystallization in the parent sample GeSe₂ proceeds through two-dimensional growth. The substitution of Se content by Sn increased the dimension of growth to three dimensions. The crystallization kinetic study of glass was also studied by using the modified Kissinger and Takhor models.

Keywords:

Chalcogenide glass, Non-isothermal, DSC, Avrami exponent.

مقدمة وتمهيد نظري:

تعتبر دراسة المركبات الشالكوجينية الأمورفية، ذات أهمية كبيرة من وجهتي نظر الفيزياء والتكنولوجيا التطبيقية حيث يمكن استخدامها في مجالات الأجهزة الكهروضوئية (التصوير الضوئي و الخلايا الشمسية والألياف البصرية) والذواكر بنوعها الكهربائي والضوئي (DVD, PRAM)، وفي تصنيع بعض أنواع الترانزستورات (TFT)، وبطاريات الأفلام الرقيقة، وتطبيقات كثيرة أخرى، لذلك تم مؤخراً توجيه الاهتمام بشكل كبير لدراسة الخواص الفيزيائية والكهربائية والحرارية لهذه المركبات. إن هذا الاهتمام الكبير للباحثين بُني على حقيقة أن هذه المواد تجمع بين خواص المواد الأمورفية وبعض خواص أنصاف النواقل البلورية [1-5,39].

إن تقنيتي الـ DTA, DSC هما التقنيتان الأكثر رواجاً لدراسة حركية التحولات الطورية حيث تكمن أهمية هذه التقنيات ببساطتها ومرونتها باختيار معدلات التسخين، كما أنها اقتصادية لا تتطلب سوى كميات قليلة جداً (من مرتبة الملي غرام) من العينة المدروسة لدراسة سلوكها الحراري وتحديد متحولاتها [6].

يوجد طريقتان للتحليل الحراري باستخدام تقنية الـ DSC وهما التحليل الحراري بشروط درجة الحرارة المتغيرة أو الثابتة (Isothermal or Non-Isothermal conditions). في طريقة التحليل الحراري بشروط درجة الحرارة الثابتة، يتم تسخين العينة بسرعة كبيرة لدرجة حرارة فوق درجة حرارة التحول الطوري الزجاجي (T_g)، وبعدها يتم تسجيل كمية الحرارة اللازمة لعملية البلورة كتابع للزمن. في حين، في طريقة التحليل الحراري بشروط درجة الحرارة المتغيرة فإن العينة تسخن بمعدل تسخين ثابت، ويتم معها تسجيل كمية الحرارة المستهلكة كتابع للزمن أو لدرجة الحرارة.

إن طريقة شروط درجة الحرارة الثابتة هي الأكثر دقة، ولكن طريقة شروط درجة الحرارة المتغيرة لها الكثير من الميزات التي تجعلها الأكثر رواجاً، وهي السرعة في أداء التجربة، كما أنه يمكن استخدامها على مجال حراري أوسع، والأهم هو أن الكثير من التحولات الطورية تحدث بسرعة أكبر من أن تقاس وفق شروط درجة الحرارة الثابتة، وذلك بسبب بعض التحولات المرتبطة أصلاً بطبيعة الجهاز التجريبي [7].

إن حركية التحول الطوري تدرس العلاقة بين الكسر المتبلور χ والزمن عند درجات حرارة مختلفة لتفاعل ما، ويعطى بالعلاقة، $\chi = (A_T / A_{total})$ حيث A_{total} هو المساحة الكلية للقمة الناشئة للحرارة من النقطة T_s (درجة حرارة بداية البلورة)، والنقطة T_c (درجة حرارة نهاية البلورة)، A_T هي المساحة بين T_s و T_c . و إن هذا الكسر المتبلور χ والذي هو تابع للزمن، دُرس بإسهاب باستخدام نظرية Johnson-Mehl-Avrami (JMA) Theory [8-14].

$$\chi = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

حيث n هو معامل أفرامي، وهو يعتمد على آلية عملية النمو البلوري، وعلى الأبعاد التي تتم فيها تلك العملية، k هو ثابت أورينوس والذي يعطى بالعلاقة، $k = k_0 \exp(-E / RT)$ ، حيث E طاقة التنشيط، k_0 معامل التردد [15-27].

مواد البحث وطرائقه

١- تحضير العينات:

تم تحضير سبائك النظام $GeSe_{2-x}Sn_x$ (where $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) المراد دراستها، بطريقة الصهر المباشر لها في جو مفرغ من الهواء، ثم إخمادها في مزيج من الماء الثلجي (melt quenching technique). حيث تم أخذ مواد خام ذات نقاوة عالية هي (Ge, Se Sn 99.999 % purity) ، وزن من كل منها بواسطة ميزان حساس بدقة 10^{-4} gr ثم وضعت في أنبوب من الكوارتز وبعدها تم لحم الأنبوب تحت ضغط منخفض (10^{-3} Pa) وبعدها تم تسخين العينات في فرن خاص حتى الدرجة $950^\circ C$ ولمدة 12 ساعة مع التحريك المنتظم للحصول على أفضل تجانس ممكن.

٢- الأجهزة المستخدمة:

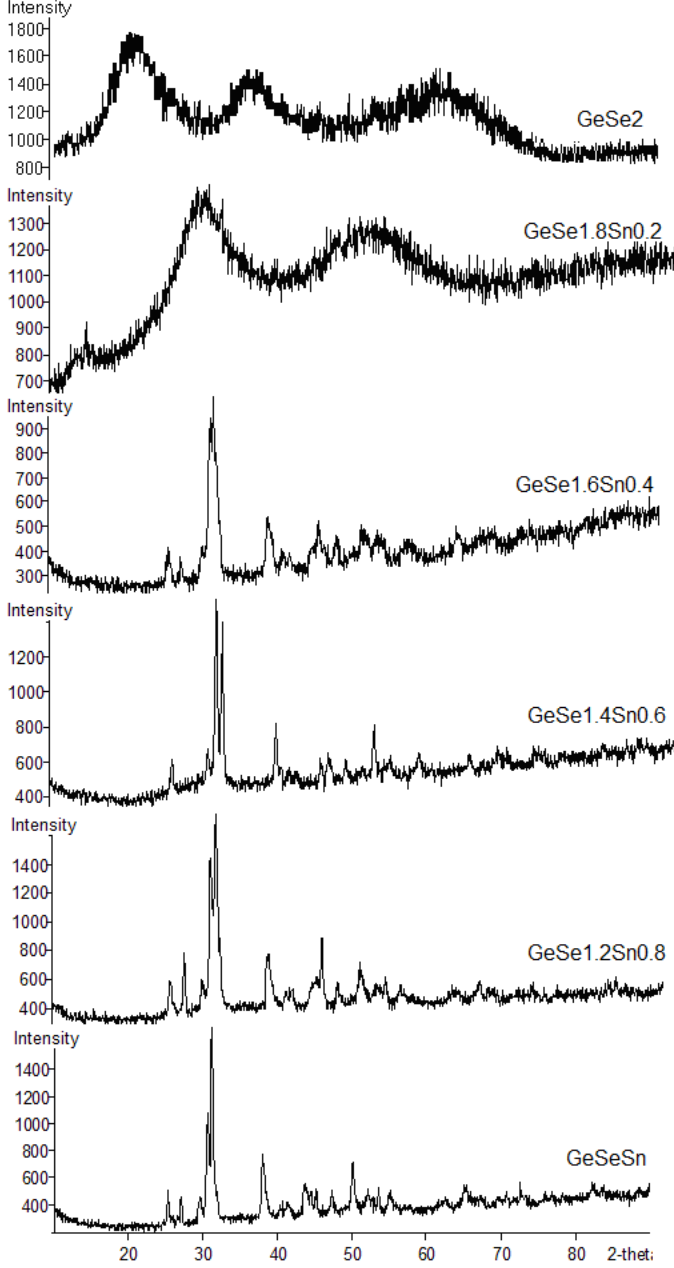
تم دراسة حركية عملية البلورة للنظام $GeSe_{2-x}Sn_x$ باستخدام جهاز الماسح التفاضلي الحراري (DSC) من نوع (Lapsys-Evo 1600)، والذي تمت معايرته باستخدام عينات مرجعية قياسية (Sn, In, Pb). كل عينة تم تسخينها بمعدلات تسخين ثابتة هي $(2, 5, 10, 15, 20^\circ C / min)$ ، وتم تسجيل التدفق الحراري بالنسبة لدرجة الحرارة، ومن ثم، تم تحديد كل من درجة التحول الطوري الزجاجي وعملية البلورة (T_c, T_g) باستخدام برنامج التحليل الحراري (Calisto Processing).

بواسطة تقنية الأشعة السينية ($X - ray$) و باستخدام جهاز انعراج سيني من نوع A Multi Purpose X'Pert PHILIPS تم فحص العينات المدروسة، وذلك ضمن الشروط التالية، جدول (1).

| | |
|-----------------|--------------|
| Tube anode | Cu |
| Divergence slit | $1/12^\circ$ |
| Receiving slit | 0.2 |
| Scan step size | 0.020 |
| Scan step time | 0.500 second |
| Scan range | 5-90 |
| Scan type | Continuous |

جدول (1) شروط قياس طيف الـ XRD للعينات المدروسة

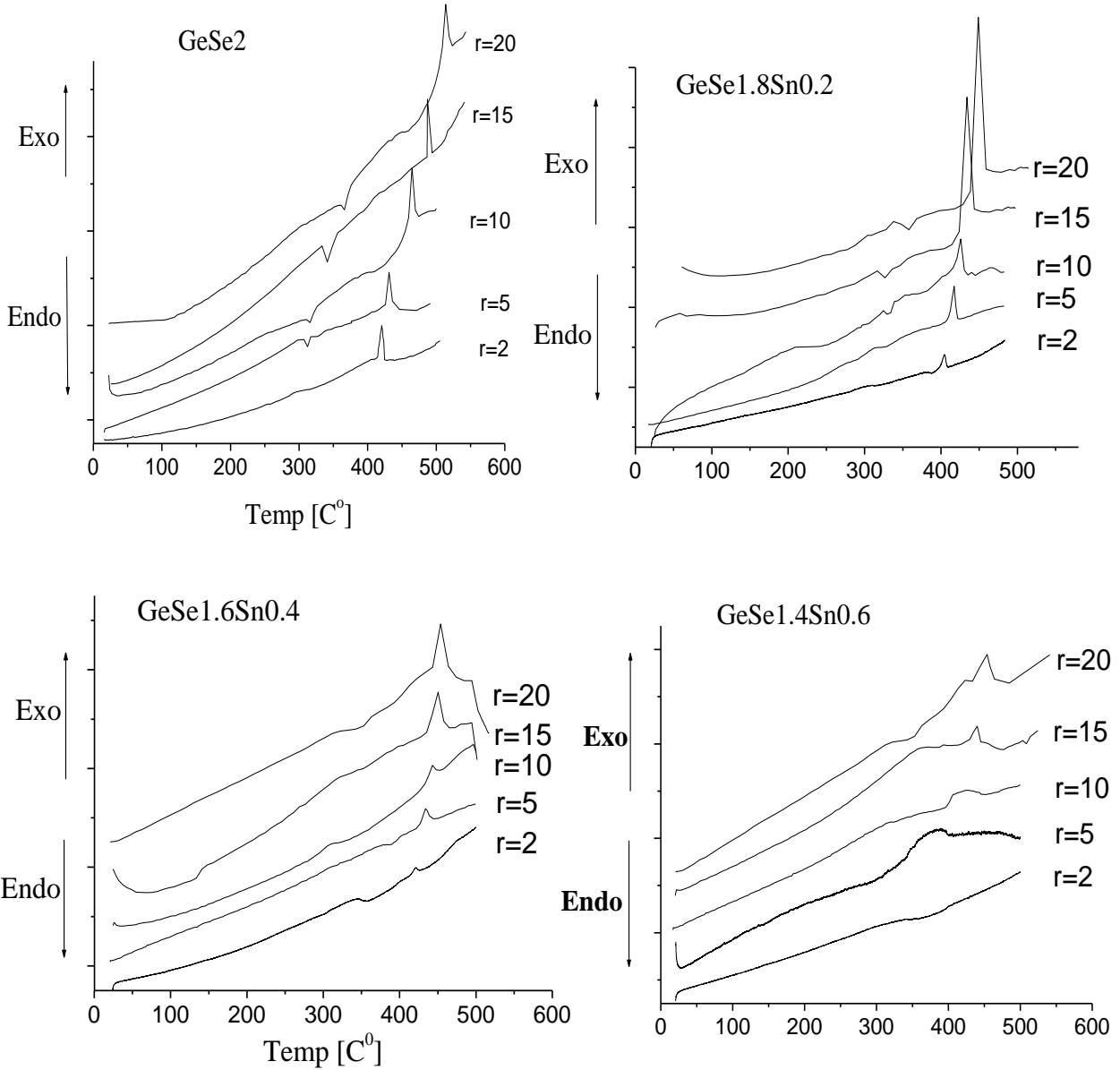
النتائج والمناقشة:

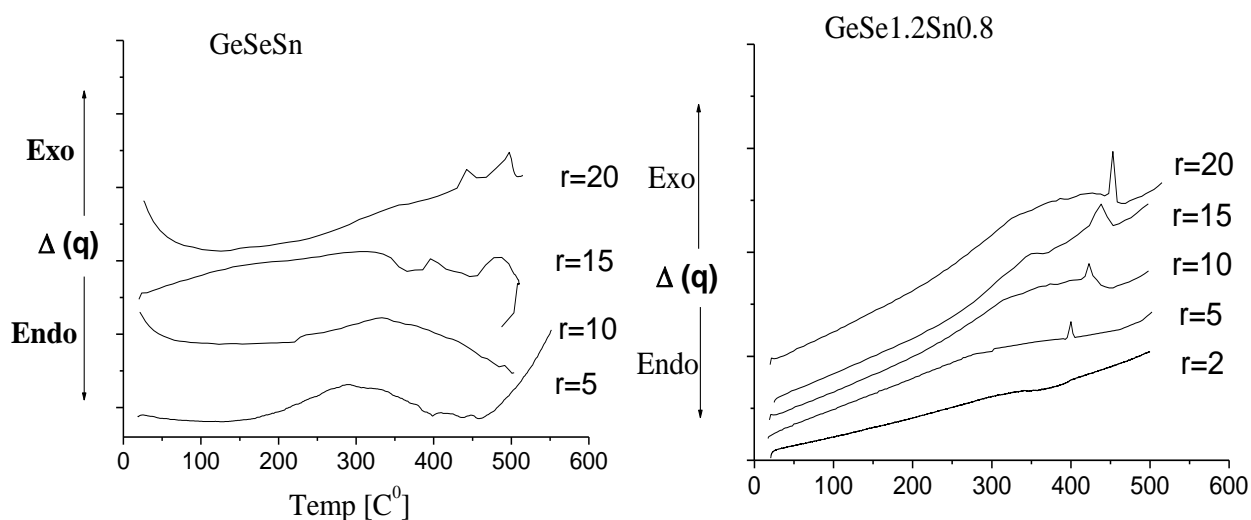


الشكل (1) طيف الـ XRD للعينات المدروسة

قمنا في البداية و بواسطة تقنية XRD بعملية فحص أولي للعينات كما تم تحضيرها، ومن الشكل (1) وبالنسبة للعينة الأم $GeSe_2$ نلاحظ عدم وجود قمم مميزة مما يؤكد الحالة الأمورفية لهذه العينة، ولكن لوحظ من مخطط هذه العينة وجود ظاهرة الحدبات الثلاثة "three-stepped hump" والتي فسرها كل من **Warren and Mozzi** [28] بأنها ناتجة عن التشتت المتعدد عن كسيرات لامتناهية في الصغر، ذات توجه ما، والمساحة تحت كل حذبة تدل على كثافة تلك الكسيرات ومع الإشابة القليلة بعنصر القصدير في العينة $GeSe_{1.8}Sn_{0.2}$ لوحظت نفس الظاهرة مع انزياح بسيط للحذبة الأقوى، وبزيادة نسبة القصدير في العينة بدأت تظهر قمم، تزداد وضوحاً بزيادة نسبة الـ Sn مما يدل أن عملية البلورة تتحسن بازدياد نسبة الـ Sn فيها.

بعد ذلك تم تسجيل المخطط الحراري للعينات المدروسة بتقنية DSC وتحت شروط الحرارة المتغيرة، عند عدة معدلات تسخين هي (2,5,10,15,20 C^0 / min) ، وذلك ضمن مجال من درجة حرارة الغرفة وحتى الدرجة ($550C^0$) ، الشكل (٢) ، والجدول (2) يبين درجات الحرارة المميزة لكل عينة وعند عدة معدلات تسخين.





الشكل (٢) مخططات DSC الحرارية للعينات المدروسة عند عدة معدلات تسخين.

| Heating rate Degree / min | 2 | | | | | 5 | | | | | 10 | | | | | 15 | | | | | 20 | | | | |
|------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|--|--|--|--|
| | Transition Temperatures in K ⁰ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Composition | T_g | T_c | T_g | T_c | T_g | T_c | T_g | T_c | T_g | T_c | T_g | T_c | T_g | T_c | T_g | T_c | T_g | T_c | T_g | T_c | | | | | |
| $GeSe_2$ | 612.5 | 681.6 | 620.6 | 709.3 | 627.8 | 737.3 | 630.4 | 758.8 | 643.5 | 785.1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| $GeSe_{1.8}Sn_{0.2}$ | 606.7 | 673.7 | 610.2 | 705.5 | 612.1 | 716.4 | 622.3 | 719.5 | 631.8 | 732.7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| $GeSe_{1.6}Sn_{0.4}$ | 603.5 | 665.1 | 608.8 | 704.1 | 608.1 | 716.2 | 618.7 | 723.5 | 624.5 | 727.9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| $GeSe_{1.4}Sn_{0.6}$ | --- | --- | --- | 673.2 | 583.4 | 696.3 | --- | 711.3 | 617.5 | 721.6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| $GeSe_{1.2}Sn_{0.8}$ | --- | --- | 538.3 | 664.1 | 556.6 | 682.2 | 572.7 | 703.3 | 580.1 | 715.9 | | | | | | | | | | | | | | | |
| $GeSeSn$ | --- | --- | --- | 548.3 | --- | 608.2 | --- | 666.4 | --- | 711.5 | | | | | | | | | | | | | | | |

الجدول (2) T_g , T_c للعينات المدروسة عند معدلات تسخين مختلفة

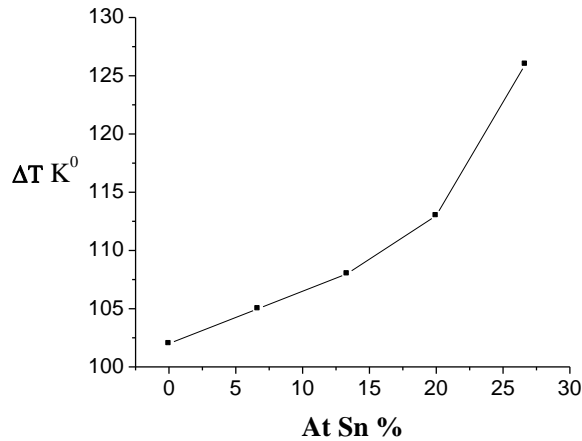
من المعلوم أن العينة الأم $GeSe_2$ قابلة جيدة للتشكل بالطور الزجاجي، لكن نلاحظ من الشكل (٢)، أنه مع الزيادة المستمرة للقصدير عدم وجود درجات (T_g) مميزة في بعض العينات حتى اختفائها تماماً في العينة $GeSeSn$ ، وهذا ما يمكن تفسيره بتناقص الميول للتشكل بالطور الزجاجي أثناء التحضير مع زيادة نسبة القصدير، لتصبح مادة أمورفية بحتة في العينة $GeSeSn$.

ونلاحظ من الجدول (2) أن زيادة تركيز الـ Sn بالعينة أدى إلى انزياح كل من (T_g, T_c)، باتجاه درجات الحرارة المنخفضة، وكون قيم الـ (T_g) مرتبطة مباشرة بقوة الروابط في البنية الشبكية للعينات [29]، فإن هذا التناقص يفسر بالظهور المتزايد لروابط $Ge - Sn$ ذات طاقة الرابطة الأقل، مما يجعل مرحلة التلدين (Softening) للعينات تحصل عند درجات حرارة أقل. حيث تم حساب طاقات الروابط غير المتجانسة $D(A - B)$ باستخدام علاقة بولينغ [30].

$$D(A - B) = [D(A - A)D(B - B)]^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (2)$$

حيث $D(A - A)$ ، $D(B - B)$ هي طاقات الروابط المتجانسة، وهي على التوالي: الذرات A, B (37.6 for Ge, 44 for Se and 34.2 for Sn kcal/mol)، و χ_A و χ_B هي كهراسلبية Ge-Sn هي (37.4 kcal/mol) وطاقة الرابطة Ge-Se (49.5 kcal/mol). لنجد أن طاقة الرابطة

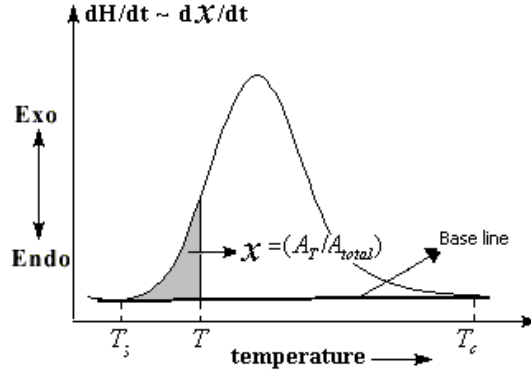
أما بالنسبة لتأثير معدل التسخين تبين أنه بازدياد معدلات التسخين يحدث انزياح نحو القيم الأعلى لدرجات الحرارة الانتقالية (T_g, T_c)، كما هو واضح في الجدول (2). كما أن الفرق ΔT بين الدرجتين T_g ، T_c يزداد بزيادة عنصر القصدير في العينة مما يدل على زيادة الميول للتشكل في الطور البلوري بزيادة نسبة الإشابة بعنصر القصدير، [31]. شكل (٣).



الشكل (٣) تغير ΔT بزيادة تركيز الـ Sn

دراسة حركية التحول الطوري.

يعطى الكسر المتبلور بالعلاقة $x = A_T / A_{total}$ حيث A_{total} هو المساحة الكلية تحت قمة التبلور، بين درجة حرارة بداية التبلور T_s ونهايته T_c ، A_T هو المساحة بين T_s والدرجة T ، الشكل (٤).



الشكل (٤) الكسر المتبلور كتابع لدرجة الحرارة

و من المعادلة (٣) يمكننا حساب لوغارتيم $g(x)$ بمعرفة قيم x مستخدمين الجدول (٣) المعطى من قبل العالمين Stava, Skavara [32].

| Symbol | $g(x)$ | Solid state processes |
|--------|---------------------|---|
| A_1 | $[-\ln(1-x)]$ | Nucleation and growth (Avrami equation) |
| A_2 | $[-\ln(1-x)]^{1/2}$ | Nucleation and growth (Avrami equation) |
| A_3 | $[-\ln(1-x)]^{1/3}$ | Nucleation and growth (Avrami equation) |
| R_1 | x | Phase boundary controlled reaction |
| R_2 | $[1-(1-x)^{1/2}]$ | Phase boundary controlled reaction |
| R_3 | $[1-(1-x)^{1/3}]$ | Phase boundary controlled reaction |
| D_1 | x^2 | One-dimensional diffusion |
| D_2 | $(1-x)\ln(1-x) + x$ | Two-dimensional diffusion |
| D_3 | $[1-(1-x)^{1/3}]^2$ | Three-dimensional diffusion |
| F_1 | $-\ln(1-x)$ | Random nucleation with one nucleus on the individual particle |

الجدول (٣) المعادلات الحركية لمختلف تفاعلات الأجسام الصلبة.

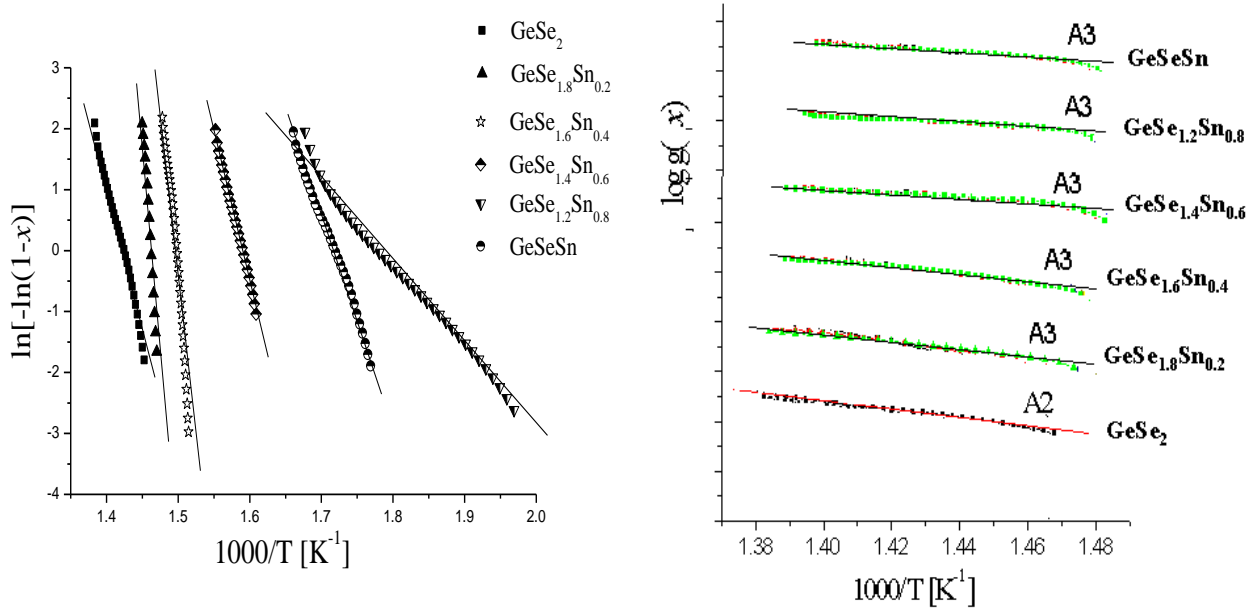
ومن أجل النظام المدروس $GeSe_{2-\chi}Sn_{\chi}$ تم دراسة حركية التحول الطوري تحت شروط الحرارة المتغيرة باستخدام تقنيتين مختلفتين (وذلك لمقاطعة النتائج والتأكد من صحتها) هما تقنية المسح الأحادي (Single scan technique) وتقنية المسح المتعدد (multi scan technique).

(a) في تقنية المسح الأحادي تم مسح العينات بمعدل بطيء جداً (2 deg ree/ min) ضمن المجال من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة (550C⁰) ومن المساحة المحصورة تحت قمم التبلور (Crystallization peaks) لكل عينة تم حساب الكسر المتبلور χ وذلك بخطوة قدرها (2C⁰).

ومن العلاقة $\ln[-\ln(1-\chi)] = n \ln[(k_0^{1/n} E) / R.\theta] - E / RT$ ، المستنتجة من معادلة أفرامي و برسم $\ln(-\ln(1-\chi))$ كتابع لـ $1/T$ تم حساب طاقة التنشيط E لكل عينة ومن ثم، تم حساب مرتبة التبلور n من المعادلة (3). وبالتالي تحديد الآلية التي تتم وفقها عملية التبلور.

$$\log\{g(\chi)\} = \log\left(\frac{K_0^{1/n} E}{\theta.R}\right) - \frac{E}{2..303.nRT} \quad (3)$$

حيث $g(\chi)$ هو أحد عشرة توابع وضعها العالمان Stava, Skavara تنطوي تحتها جميع آليات التفاعلات التي يمكن أن تحصل وفقها تفاعلات الأجسام الصلبة [32]، شكل (٥)، (٦).



الشكل (5) يظهر $\ln(-\ln(1-\chi))$ كتابع لـ $1/T$

الشكل (6) يظهر أن النمو البلوري في العينة الأم $GeSe_2$

يتم وفق الآلية A_2 وفي العينات الباقية وفق A_3

(b) وفي تقنية المسح المتعدد تم مسح العينات عند عدة معدلات تسخين (2,5,10,15,20 C⁰/min) وبعدها تم حساب طاقة التنشيط E بطريقتين مختلفتين لتوخي الدقة وهما كسنجر و تاكور [33-38] وباستخدام العلاقتين التاليتين :

$$\theta/T_p^2 = \frac{ARK_0}{E} \exp(-E/RT_p) \quad (4)$$

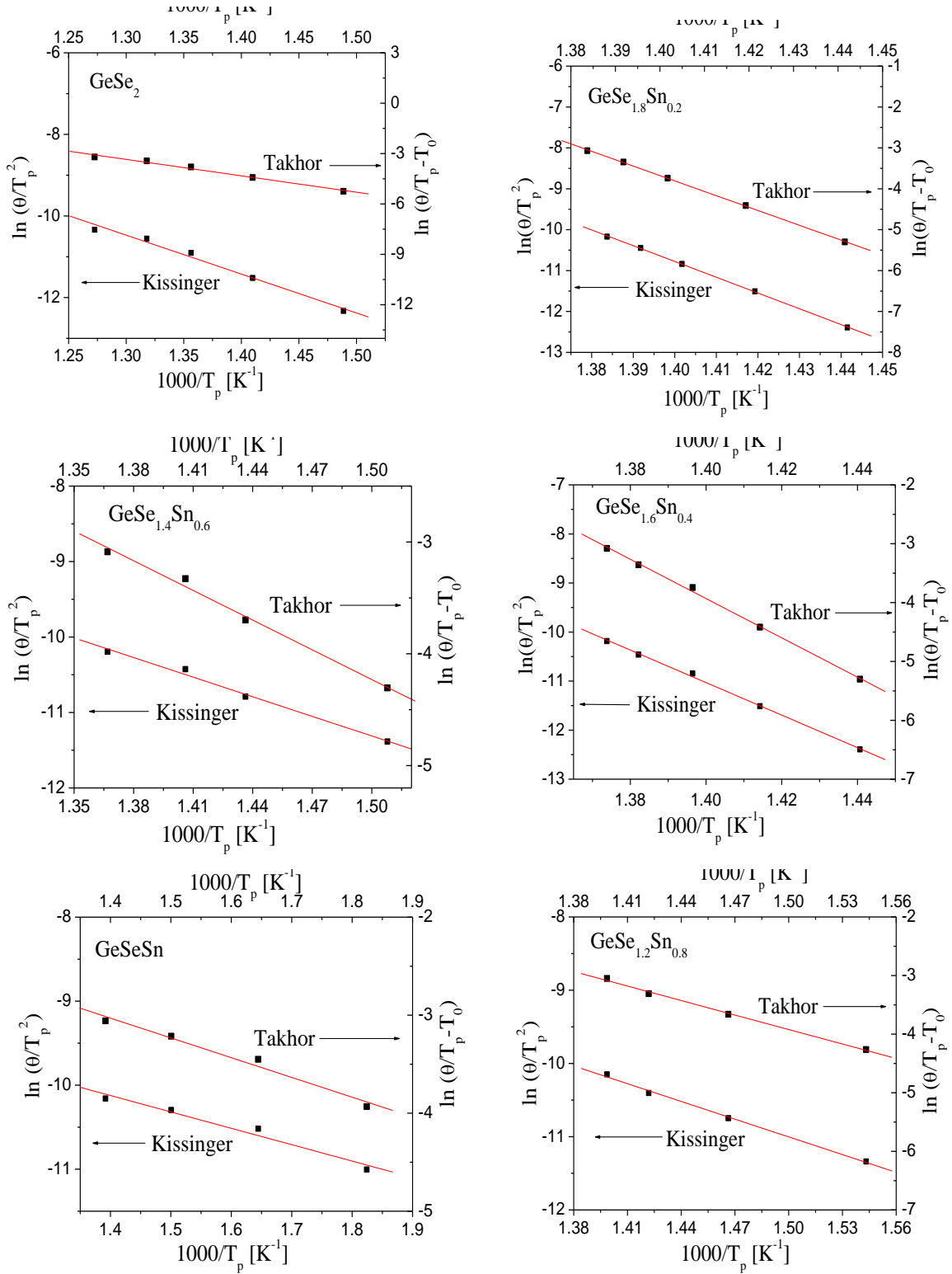
$$\ln\left[\frac{\theta}{T_p - T_0}\right] = \frac{1}{n} \ln\left[\frac{n}{n-1}\right] + \ln(K_0) - E/RT_p \quad (5)$$

حيث T_p هي قمة الـ exothermic peak of crystallization والتي توافق درجة الحرارة التي يحصل عندها أعظم معدل لعملية البلورة θ ، معدل التسخين ، وذلك برسم $\ln(\theta/T_p^2)$ مع $1/T_p$ وفق كسنجر ورسم $\ln(\theta/T_p - T_0)$ مع $1/T_p$ وفق تاكور، الشكل (6)، الجدول (٤) يبين قيم المتحولات الحركية E, n المحسوبة بأكثر من طريقة وآلية.

| Composition | The activation energy E in Kcal/mole | | | The order of crystallization N |
|---------------------------------------|--------------------------------------|--------|-------------|--------------------------------|
| | Multi scan | | Single scan | |
| | Kissinger | Takhor | | |
| *GeSe ₂ | 3.4 | 3.8 | 2.25 | 1.87 |
| GeSe _{1.8} Sn _{0.2} | 76.06 | 76.50 | 79.6 | 2.86 |
| GeSe _{1.6} Sn _{0.4} | 66.1 | 66.4 | 65.6 | 2.96 |
| GeSe _{1.4} Sn _{0.6} | 16.9 | 17.3 | 15.9 | 2.91 |
| GeSe _{1.2} Sn _{0.8} | 13.51 | 14.6 | 13.5 | 2.97 |
| GeSeSn | 3.87 | 3.96 | 4.05 | 2.95 |

الجدول (٤) قيم طاقة التنشيط E ، معامل أفرامي n للعينات المدروسة

محسوبةً بتقنيتي المسح الأحادي والمسح المتعدد ([40]*)



الشكل (7) يظهر رسم $\ln(\theta/T_p^2)$ مع $1/T_p$ ورسم

$\ln(\theta/T_p - T_0)$ مع $1/T_p$ للعينات المدروسة

ونلاحظ من الجدول (4) أن إضافة عنصر الـ Sn إلى الجملة $GeSe_{2-x}Sn_x$ يترافق بتغير في طاقة التنشيط العائد لحصول تحول طوري محرض حرارياً (عملية البلورة)، وتحليل نتائج هذا الجدول نستنتج مايلي:

✓ إن قيمة E تزداد عند إضافة نسبة قليلة عنصر القصدير حتى نسبة 6,67% وبعدها الإضافة المتزايدة لـ Sn أدى إلى انخفاض قيمة طاقة التنشيط E.

✓ إن قيم طاقة التنشيط المحسوبة بطريقتي **Kissinger and Takhor** هي على توافق جيد جداً مع بعضها ومع قيم E المحسوبة بتقنية المسح الأحادي.

✓ إن عملية البلورة تتم في العينة $GeSe_2$ في بعدين ووفقاً للآلية A_2 وان استبدال ذرات الـ Se بذرات القصدير رفع مرتبة البلورة إلى ثلاثة أبعاد وفقاً للآلية A_3 .

وتفسر النتائج السابقة كمايلي.

إن البنية البلورية للعينة الأم $GeSe_2$ مكونة من رباعيات أضلاع مشتركة بالأضلاع لتشكل مستويات أو طبقات تصطف فوق بعضها البعض وترتبط بواسطة ذرات السيلينيوم وعندما نسخن هذه المادة إلى درجة أعلى من 950C سوف تنهار هذه البنية وعند تبريدها بشكل سريع جداً ومفاجئ سوف تتجمد تقريباً على وضعها كما كانت في الحالة المصهورة أي عندما نحضر هذه لمواد بالحالة الأمورفية ستكون مكونة من كسيرات (fragments) صغيرة الحجم من هذه الطبقات وعند إضافة ذرات القصدير بنسبة قليلة جداً في أول عينة جعلها تدخل كذرات غريبة بين هذه الطبقات وتخلخل هذه البنية بتقطيع روابط الـ $Se - Se$ مما يؤدي إلى نقصان الحجم الوسطي لهذه الكسيرات أي زيادة الميلول للخاصية الأمورفية وزيادة ثباتها. ولكن الإضافة المستمرة لذرات القصدير جعلها تحل محل ذرات السيلينيوم في البنية الشبكية وبسبب التكافؤ الرباعي لها يصبح الربط في الأبعاد الثلاثة وبالتالي الحجم الوسطي لهذه الكسيرات سوف يزداد وبالتالي سوف يزداد الميلول للحالة البلورية.

المراجع REFERENCES

- [1] Abd Elnaem, A.M. Aly, N. Afify, K.A, Abousehly, A.M. (2010), Glass transition and crystallization kinetics of $\text{In}_x(\text{Se}_{0.75}\text{Te}_{0.25})_{100-x}$ chalcogenide glasses, *J. Alloys Compd.* V.491, p.85.
- [2] Soltan, A.S. (2010) , A study of DSC non-isothermal pre-crystallization kinetics of $\text{Pb}_{10}\text{Se}_{90}$ glass using isoconversional kinetic analysis, *Physica B.V.* 405,p. 965.
- [3] Abu-Sehly, A.A. (2009) ,Structural and kinetic studies of crystallization of $\text{Te}_{51}\text{As}_{42}\text{Cu}_7$ chalcogenide glass, *J. Alloys Compd.*V. 486,p. 97.
- [4] Mehta, N. Singh, K. Kumar, A. (2009) , On the glass transition phenomenon in Se-Te and Se-Ge based ternary chalcogenide glasses , *Physica B.V.* 404 ,p.1835.
- [5] J. Rocca, M. Erazu, M. Fontana, B. Arcondo, (2009), Crystallization process on amorphous GeTeSb samples near to eutectic point $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, *J. Non-Cryst. Solids.*V. 355 ,p.2068.
- [6] Gao,Y.Q. Wang, W. (1986), On the activation energy of crystallization in metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids .V.* 81,p. 129-134
- [7] Deepika, P.K. Jain, K.S. Rathore, N.S. Saxena,(2009) , Structural characterization and phase transformation kinetics of $\text{Se}_{58}\text{Ge}_{42-x}\text{Pb}_x$ ($x= 9, 12$) chalcogenide glasses, *J.Non-Cryst. Solids.*V. 355,p.1274-1280
- [8] Johnson, W.A. (1939), R.F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, *Trans. Am. Inst. Miner. Eng .V.*135 p.416-458.
- [9] Avrami, M. (1940), Kinetics of Phase Change. II: Transformation-Time relations for random distribution of nuclei, *J. Phys. Chem. .V.* 8 ,p. 212.
- [10] Rabinal, M.K. (1994), NONISOTHERMAL TRANSFORMATION OF PB-MODIFIED GE-SE GLASSES, *Philos. Mag. B.V.* 70,p. 89-99.
- [11] Lopez-Aleman, P.L., J. Vazquez, P. Villares, R. Jimenez-Garay, (1999), Kinetic study on non-isothermal crystallization in glassy materials: application to the $\text{Sb}_{0.12}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.48}$ alloy, *J. Alloys Compd.*V. 285,p. 185-193.
- [12] Maharjan, N.B. Bhandari, D. Saxena, N.S. Paudyal, D.D. Hussain, M. ,(2000), Kinetic Studies of Bulk $\text{Se}_{85-x}\text{Te}_{15}\text{Sb}_x$ Glasses with $x = 0, 2, 4, 6, 8$ and 10 , *Phys. Status Solidi (a) .V.* 178 ,p. 663-670.
- [13] Moharram, A.H. Abu-Sehly, A.A. Abu El-Oyoun, M. . Soltan, A.S,(2002), Pre-crystallization and crystallization kinetics of some Se-Te-Sb glasses , *Physica B.V.* 324,p.344-351.
- [14] Khana, Z.H. Khanb, S.A. and Alvic, M.A. (2013), Study of Glass Transition and Crystallization Behavior in $\text{Ga}_{15}\text{Se}_{85-x}\text{Pb}_x$ ($0 \leq x \leq 6$) Chalcogenide Glasses, v 123, p 80-86.
- [15] Elabbar, A.A. (2009), Kinetics of the glass transition in $\text{Se}_{72}\text{Te}_{23}\text{Sb}_5$ chalcogenide glass: Variation of the activation energy, *J. Alloys Compd. .V.* 476 ,p.125-129.
- [16] Abu-Sehly, A.A. Alamri, S.N. Joraid, A.A. (2009), Measurements of DSC isothermal crystallization kinetics in amorphous selenium bulk samples ,*J. Alloys Compd. .V.* 476,p. 348-351.
- [17] Khan,S.A. Al-Hazmi, F.S. Faidah, A.S. Al-Ghamdi, Curr, A.A. (2009), Kinetics of $\text{Se}_{75}\text{S}_{25-x}\text{Cd}_x$ glassy system using differential scanning calorimeter , *Appl. Phys.*V. 9, p.649-653.
- [18] Chen Y., Nie Q., Xu T., Dai S., Wang X., Shen X. (2008), A study of nonlinear optical properties in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-TeO}_2$ glasses, *J. Non-Cryst. Solids.*V.354, P. 3468-3472.
- [19] Aly, K.A. Othman, A.A. Abousehly, A.M. (2009) , Effect of Te additions on the glass transition and crystallization kinetics of $(\text{Sb}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55})_{100-x}\text{Te}_x$ amorphous solids., *J. Alloys Compd. .V.* 467,p. 417-423.
- [20] Mehta, N. Singh, K. Saxena, N.S. (2008), Comparative analysis of thermal crystallization in $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ and $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ metallic glasses, *Physica B.V.* 403,p. 3928-3931.
- [21] Elabbar, A.A. Abu El-Oyoun, M. Abu-Sehly, A.A. Alamri, S.N. (2008) , Crystallization kinetics study of $\text{Pb}_{4.3}\text{Se}_{95.7}$ chalcogenide glass using DSC technique, *J. Phys. Chem. Solids. V.* 69, p.2527-2530.

- [22] Srivastava, S. Zulfequar, M. Agrahari, S.K. Kumar, A. Physica B.,(2008), Kinetics of crystallization in glassy $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30-x}\text{Zn}_x$ using DSC technique , V. 403,p. 3429-3433.
- [23] Zhang, S.N. Zhu, T.J. Zhao, X.B. (2008), Crystallization kinetics of $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$ and $\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$ chalcogenide glasses , Physica B.V. 403,p. 3459-3463.
- [24] Abu-Sehly, A.A. Abu El-Oyoun, M. Elabbar, A.A. (2008), Study of the glass transition in amorphous Se by differential scanning calorimetry, Thermochem. Acta.V. 472,p.25-30.
- [25] Dahshan, A. (2008), Thermal stability and crystallization kinetics of new As-Ge-Se-Sb glasses, J. Non-Cryst. Solids .V. 354,p. 3034-3039.
- [26] Zhao, D. et al., (2008), Thermal properties of chalcogenide glasses in the $\text{GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-CdSe}$ system, J. Non-Cryst. Solids.V. 354,p. 1281-1284.
- [27] Khan, S.A. Khan, Z.H. Zulfequar, M. Husain, M. (2007) , Kinetics study of a- $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}\text{Pb}_x$ using non-isothermal crystallization, Physica B. V. 400 p. 180-184.
- [28] Warren.B.E. and Mozzi. R.E. (1966), Multiple scattering of X-rays by amorphous samples , Acta. Cryst.,V 21, P. 459 -461
- [29] Tichy and Ticha, H. (1995), Covalent bond approach to the glass-transition temperature of chalcogenide glasses, J. Non-Cryst. Solids, V 189, P. 141-146.
- [30] Pauling, L. (1954) , The Nature of the Chemical Bond, J. Phys. Chem., V. 58, P. 662-668.
- [31] hurby, A., (1972), Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, J. Phys. V 22, P.1187-1193.
- [32] Doyle, C.D.J., (1961) , Kinetic analysis of thermogravimetric data , Appl. Polym. Sci., V 5, P. 285-292.
- [33] Ozawa, T. Bull., (1965) , A new method of analyzing thermogravimetric data, Chem. Soc. Jpn.V. 38, P. 1881-1889.
- [34] Chen, H.S., (1978), A Method for Evaluating Viscosities of Metallic Glasses from the Rates of Thermal Transformations, J. Non-Cryst. Solids, V. 27, P. 257-263.
- [35] Takhor, R.L., (1972), Advanced in Nucleation and Crystallization of Glasses, Am. Ceram. Soc. Columbus, V 25, P. 166-171.
- [36] Kissinger, H.E. ,(1956), Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis, J. Research of national bureau of standards, V. 57, P. 217-221.
- [37] Kissinger, H.E., (1957), Reaction Kinetics in the Differential Thermal Analysis, Anal. Chem., V. 29, P. 1702-1706.
- [38] Augis, J.A. and Bennett, (1978), J.E. J. Thermal Anal., Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state, V. 13, P. 283-289.
- [39] Khan, Z.H. Khan, S.A and Alvi, M.A. ,(2013), Study of Glass Transition and Crystallization Behavior in $\text{Ga}_{15}\text{Se}_{85}\text{Pb}_x$ (0 ,x , 6) Chalcogenide Glasses, ACTA PHYSICA POLONICA, V. 123, P .80-86.
- [40] Mihai A. ,(2012), Non-crystalline Chalcogenides Popescu published by Kluwer Academic Publisher, p 184.