

دراسة الخواص الفيزيائية، وتوصيف بنيوي باستخدام الأشعة السينية لعينات زجاج شالكوجيني ملدن من النظام $GeSe_{2-x}Sn_x$

رائد خضور⁽¹⁾ و فواز سيوف⁽²⁾ و إياد مدور⁽²⁾

تاريخ الإيداع 2014/08/28

قبل للنشر في 2014/12/29

الملخص

قمنا في هذا العمل بإجراء دراسة تجريبية لتوصيف بنية جملعة من النوع $GeSe_{2-x}Sn_x$ إذ $(X = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)$ ، ودراسة اعتماد الخواص الفيزيائية مثل الكثافة والقساوة على التركيب الكيميائي لهذه الجملعة.

خُصرت المركبات المدروسة بطريقة الصهر المباشر لها في الخلاء والإسقاء في مزيج من الماء الثلجي، وباستخدام تقنية الأشعة السينية، أُجري فحص أولي للحالة الأمورفية للعينات المدروسة. بعد ذلك حُدثت كثافة العينات المدروسة باستخدام تقنية الوزن الهيدروستاتيكي في مادة التولوين الخاملة تجاه هذه العينات ضمن شروط درجة حرارة الغرفة، وقد تبين بالنتيجة أن استبدال بذرات (Se) ذرات (Sn) أدى إلى زيادة الكثافة بشكل خطي، وفسرت هذه النتيجة بالعلاقة مع تغير الوزن والحجم الذري لكل من عنصري السيلينيوم والقصدير. أمّا بالنسبة إلى قساوة هذه العينات فقد قيست باستخدام اختبار فيكرز (VH) ضمن شروط حرارة الغرفة أيضاً. وتبين أن زيادة تركيز عنصر (Sn) في الجملعة المدروسة ينقص قساوتها محوياً إياها من جسم زجاجي قصف إلى جسم لدن أكثر ميولاً للطور البوليميري.

أُجريت الدراسة البنيوية لهذه المركبات بواسطة الأشعة السينية بعد إجراء عملية المعالجة الحرارية (annealing) عند الدرجة 420 درجة مئوية مدة 12 ساعة، إذ حُسب الإجهاد الميكروي (microstrain) للنظام $GeSe_{2-x}Sn_x$ ، ووجد أن قيمته تقل بزيادة نسبة القصدير؛ ممّا يدلّ على زيادة ميل الجملعة نحو التبلور، ومن ثمّ على نقصان العيوب (defects) داخل المركبات.

الكلمات المفتاحية: زجاج شالكوجيني، معامل القساوة، رقم التساند الوسطي، الإجهاد الميكروي.

(1) طالب دكتوراه، (2) أستاذ، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Study of physical properties, and structural determination by XRD of annealing chalcogenide glassy samples of $GeSe_{2-x}Sn_x$ system

R. Khadour⁽¹⁾ F. Sayof⁽²⁾ and I. Mdawar⁽²⁾

Received 28/08/2014

Accepted 29/12/2014

Abstract

The present work is studying the compositional dependence of some physical properties such as density and microhardness in different Ge-Se-Sn compositions having the general formula $GeSe_{2-x}Sn_x$, where ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). The studied compositions were prepared by direct fusion under vacuum followed by quenching in ice water. The glassy state of the prepared materials was confirmed by the X-ray technique. The densities of the as-prepared alloys were determined using the hydrostatic weighting in toluene at room temperature. The partially substitution of the Se atoms by the heavier Sn atoms increased the density linearly. This change in density is related to the change in the atomic weight and the atomic volume of Se and Sn. The microhardness were determined using Vickers test at room temperature. Increasing the Sn content is found to decrease the hardness of the studied system and transforming the structure from rigid solid to floppy polymeric glass. The studied samples were annealed at 420 C° for 12 hr. The X-ray investigation showed that the increase of Sn content leads to decrease the values of the relative microstrain of the examined system. This might be due to the metallic property of the Sn element, which leads to increase the crystallinity of the examined samples by increasing the ordering of the atoms.

Keywords: Chalcogenide glass, Microhardness, Average coordination number, Microstrain.

⁽¹⁾PhD., Student, ⁽²⁾ Prof., Dept. of Physics, Faculty of Sciences, University of Damascus, Syria.

مقدمة

تعدُّ دراسة المواد الشالكوجينية الزجاجية (ChG,s)، ذات أهمية كبيرة من جهتي نظر الفيزياء والتكنولوجيا التطبيقية، إذ يمكن استخدامها في مجالات الأجهزة الكهروضوئية (التصوير الضوئي، والخلايا الشمسية، والألياف البصرية) والذواكر بنوعها الكهربائي والضوئي (PRAM، DVD)، وفي تصنيع بعض أنواع الترانزستورات (TFT)، ومدخرات الأفلام الرقيقة، وتطبيقات كثيرة أخرى، لذلك وُجِّهَ مَوْخراً الاهتمام بشكل كبير لدراسة الخواص الفيزيائية والكهربائية والضوئية والحرارية لهذه المواد. بُني الاهتمام الكبير للباحثين على حقيقة أن هذه المواد تجمع بين خواص المواد الزجاجية وبعض خواص المواد نصف الناقلية البلورية [1-5].

إن المواد (ChG,s) مثل Ge-Se هي مواد تشاركية الروابط لها قابلية جيدة للتشكل بالطور الزجاجي [6]. والسمة الأساسية المسيطرة على بنيتها الشبكية، التكافؤ الرباعي لعنصر Ge. تتعلق بنية (ChG,s) بالتركيب الكيميائي لهذه المواد، وعدم الاستمرارية (انقطاع) في الخواص الفيزيائية لمواد (ChG,s)، وقد لوحظ عند التركيب الذي يكون فيه رقم التساند الوسطي $\langle r \rangle = 2.4$ [7-9].

في مواد (ChG,s) الواقعة في المنطقة الغنية بـSe، تشكل ذرات Ge رباعية التكافؤ تصالبات رابطة (cross-linking) بين حلقات أو سلاسل a-Ge، لتكون على شكل سلاسل من رباعيات الوجوه $GeSe_{4/2}$ مرتبطة فيما بينها بالرؤوس، وموزعة بشكل موحد في أنحاء الزجاج كلها وفقاً لنموذج COCRN، ويزيادة تركيز Ge تصبح رباعيات الوجوه $GeSe_{4/2}$ مرتبطة فيما بينها بالوجوه [10]. فقد لاحظ [11] Boolchand *et al.* بواسطة قياسات تشتت رامان أنه يحدث في المنظومة الزجاجية Ge_xSe_{1-x} قرب $x=0.20$ تحول طوري من المرتبة الثانية، من الطور المرن (floppy phase) إلى طور جاسئ غير مجهد (unstressed rigid phase).

ينتمي عنصر Sn للمجموعة الرابعة في الجدول الدوري، ونصف قطره الذري (1.41 Å) أكبر من نصف القطر الذري لـGe (1.22 Å)، ومن ثمَّ إن إشابة جملة Ge-Se بتركيز مختلفة من القصدير Sn، من المتوقع أن تغير قابلية تشكل الزجاج في هذه الجملة وتوسع حدودها، وذلك لأن هذه الإشابة ممكن أن تزيد من نسبة الارتباطات التصالبية (Cross-linking) بين وحدات البناء الهرمية ورباعية الوجوه، فضلاً عن أن هذه الإشابة ستغير بنية هذه الجملة وخواصها الكهربائية والضوئية والحرارية [12-16].

مواد البحث وطرائقه

تحضير العينات:

حُضِرَتْ خلائط الجملة $GeSe_{2-x}Sn_x$ على شكل قطع (5gr)، بطريقة الصهر المباشر لها في الخلاء، إذ أُخِذت مواد خام ذات نقاوة عالية هي (Ge, Se, Sn, purity 99.99 %)، ووزن كل منها بواسطة ميزان حساس بدقة 10^{-4} g ثم وضعت في أنبوب من الكوارتز، وبعدها لُحِمَ الأنبوب تحت ضغط منخفض (10^{-3} Pa) وبعدها سُخِّنَت العينات في فرن خاص حتى الدرجة 950 C° مدة 12 ساعة مع التحريك المنتظم للحصول على أفضل تجانس ممكن، ثم أُسْقِيت في مزيج من الماء الثلجي (melt quenching technique) [17].

الأجهزة المستخدمة:

1- قياس الكثافة: حُدِدَت كثافة العينات المدروسة باستخدام تقنية الوزن الهيدروستاتيكي في مادة التولوين الخاملة تجاه هذه العينات، وضمن شروط درجة حرارة الغرفة بدقة $\pm(0.05-0.1)\%$ ، إذ استُخدمت قطعة صغيرة من الجرمانيوم المتبلور بوصفها عينة مرجعية لقياس كثافة التولوين وباستخدام العلاقة، حُسِبَت كثافة كل عينة:

$$d_{\text{sample}} = \frac{w_1}{w_1 - w_2} d_{\text{Toluene}} \quad (1)$$

إذ: w_1 هو وزن العينة في الهواء، w_2 هو وزن العينة في مادة التولوين.
 d_{Toluene} هو كثافة مادة التولوين، التي حُسِبَت بدقة من العلاقة:

$$d_{\text{Toluene}} = \frac{w'_1 - w'_2}{w'_1} d_{\text{Ge}} \quad (2)$$

إذ: w'_1 هو وزن بلورة الجرمانيوم في الهواء، w'_2 هو وزن بلورة الجرمانيوم في مادة التولوين.

d_{Ge} هي كثافة بلورة الجرمانيوم [16].

2- قياس القساوة: بنيت اختبارات القساوة الأولية على أساس أن المادة الأقسى هي التي تخدش المادة الأكثر طراوة، ومن ثم، صُنِّفَت المواد وفق سلم، سمي سلم Mohs للقساوة الذي يبدأ بالقيمة 1 من أجل مادة التالك، وينتهي بالقيمة 10 من أجل المادة الأقسى وهي الماس. مؤخراً طُوِّرَت تقنيات حديثة لقياس القساوة، تحوي مثلماً (indenter) صغيراً يضغط به على سطح العينة تحت شروط محددة من الوزن وسرعة التطبيق، ومن ثم يقاس عمق هذا التلم أو أبعاده الذي يتعلق بدوره بقيمة معامل القساوة، حيث أن المادة الأكثر طراوة

يكون التلم فيها أعمق وأكبر، ومن ثمَّ معامل قساوتها أقل. إن أشهر اختبارات قياس القساوة وأحدثها بشكل كمي هي:

Rockwell hardness testes, Brinlle hardness, knoops and Vickers microhardness tests.

من أجل Vickers microhardness، يستخدم مثلث مصنوع من الماس هرمي الشكل، من أجل تطبيق حمل على سطح العينة، إذ يكون هذا الحمل أقل بكثير مما هو في اختبارات Rockwell and Brinell. بعدها تُقاس أبعاد الأثر الذي يطبعه المتلم على سطح العينة بواسطة مجهر، والذي يترجمه معالج الجهاز إلى قيمة عددية لمعامل القساوة، إن التحضير الجيد للعينات من حيث الصقل والتلميع، هو عامل مهم من أجل دقة القياس. قياس معامل قساوة عينات الزجاج الشالكوجيني المدروسة باستخدام Shimadzu microhardness tester، ضمن شروط درجة حرارة الغرفة، وتطبيق load=25 g لمدة 10 ثوانٍ، ومن ثمَّ حسب Vicker's microhardness بواسطة العلاقة:

$$VH = \frac{1.854 \times P}{d^2} \quad (3)$$

إذ: VH هو Vickers hardness in kg/mm^2

P هو الحمل المطبق بـ kg.

d هو طول قطر المعين الناتج من أثر تطبيق الحمل على سطح العينة.

3- فحص مسحوق العينات بواسطة الأشعة السينية: استُخدم جهاز انعراج أشعة سينية من نوع A PHILIPS X'Pert Multi Purpose ضمن الشروط الآتية، (جدول 1).

الجدول (1) شروط قياس طيف الـ XRD للعينات المدروسة.

$K_{\alpha 1} \dots (A^\theta)$	1.54060
Tube anode	Cu
Scan step size	0.020
Scan step time	0.500 second
Scan range	5-90
Scan type	Continuous

النتائج والمناقشة

1- نتائج قياس الكثافة:

إن قيم الكثافة للعينات المدروسة، الموضحة بالجدول (2)، وهي وسطي ثلاثة قياسات عند درجة حرارة الغرفة، مأخوذة من ثلاثة أجزاء مختلفة للعينة الزجاجية نفسها، وتبين هذه

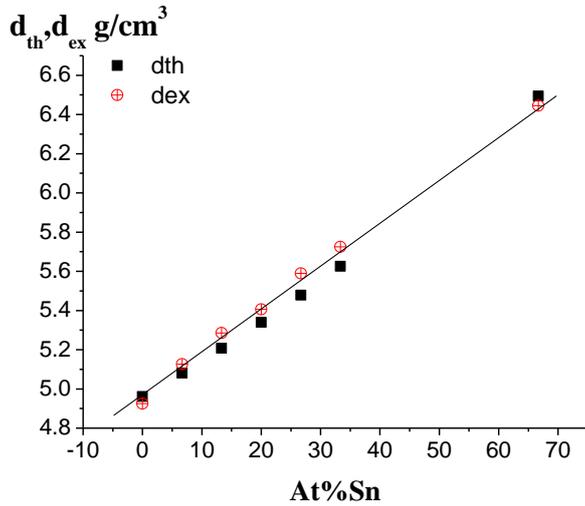
النتائج أن إضافة عنصر الـ Sn إلى $GeSe_2$ يؤدي إلى زيادة مطردة للكثافة من القيمة 4.94 g/cm^3 من أجل $GeSe_2$ إلى القيمة 5.72 g/cm^3 من أجل $GeSeSn$.

حُسيبت قيم الكثافة بصورة نظرية باستخدام صيغة Myuller's [18]:

$$d_{th} = [\sum P_i / d_i]^{-1} \quad (4)$$

إذ: P_i النسبة الوزنية للمكون i^{th} ، d_i هو كثافة المكون i^{th} ، وإن قيم d_{th} ، موضحة إلى جانب d_{ex} ، في الجدول (3) نفسه. وتبيّن هذه النتائج أيضاً، أن إضافة عنصر الـ Sn إلى $GeSe_2$ يؤدي إلى زيادة مطردة للكثافة من القيمة 4.96 g/cm^3 من أجل $GeSe_2$ إلى القيمة 5.63 g/cm^3 من أجل $GeSeSn_n$ وهي على توافق عالٍ مع قيم d_{ex} ؛ مما يدل على التجانس العالي والتحضير الجديد للعينات.

إنّ هذا التغير المطرد في الكثافة (شكل 1)، يمكن أن يعزى إلى التغير في كل من الوزن الذري، والحجم الذري للمركبات المدروسة، إذ إنّ الكتلة الذرية لعنصر $(Se) [Ar]3d^{10}4s^24p^4$ ، وعنصر $(Sn) [Kr]4d^{10}5s^25p^2$ هي على التوالي، $78.96, 118.69 \text{ gr/mol}$. أي إنّ استبدال بذرة السيلينيوم ذرة القصدير يؤدي إلى زيادة الوزن الذري للجملة $GeSe_{2-x}Sn_x$ ، ومن ثمّ زيادة الكثافة. إنّ الزيادة الخطية في قيم كلٍ من d_{th} و d_{ex} ، المبيّنة بالشكل (1)، هي على توافق مع نتائج [20] Hilton and Hayes and [19] Hilton et al، حيث وجدوا أن كثافة المواد الشالكوجينية تزداد بصورة خطية بزيادة وزنها الجزيئي.



الشكل (1) d_{Th} d_{ex} and كتابع لتركيز Sn للعينات المدروسة.

الجدول (2) يبين تغير قيم كل من d_{Th} و d_{ex} وبزيادة تركيز عنصر Sn

Composition	At %Ge	At %Se	At %Sn	d_{ex} g/cm ³	d_{Th} g/cm ³
GeSe ₂	33.33	66.67	0.00	4.94	4.96
GeSe _{1.8} Sn _{0.2}	33.33	60.00	6.67	5.12	5.08
GeSe _{1.6} Sn _{0.4}	33.33	53.34	13.33	5.29	5.21
GeSe _{1.4} Sn _{0.6}	33.33	46.67	20.00	5.41	5.34
GeSe _{1.2} Sn _{0.8}	33.33	40.00	26.67	5.58	5.48
GeSeSn	33.33	33.33	33.34	5.72	5.63

2- نتائج قياس القساوة

قيست قساوة العينات باستخدام مقياس (micro-Vickers hardness tester VH)، إذ كان الوزن المطبق على العينة 25gr، مدة 10 sec. وقد قيست القساوة لكل عينة 10 مرات في أماكن مختلفة منها، ودونت القيمة الوسطية لـ VH بوحدة kg/mm² في الجدول (4)، بخطأ نسبي لا يتجاوز 2%. يوضح الشكل (2) تناقصاً غير خطي لقيم VH للجملة المدروسة GeSe_{2-x}Sn_x بزيادة النسبة المئوية لتركيز Sn فيها. ولفهم هذا التناقص في قيم VH، حُسبت طاقات الروابط غير المتجانسة D(A-B) باستخدام علاقة باولينغ [21].

$$D(A-B) = [D(A-A)D(B-B)]^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (5)$$

إذ: $D(A-A)$ ، $D(B-B)$ هي طاقات الروابط المتجانسة، وهي على التوالي:

(37.6 for Ge, 44 for Se and 34.2 for Sn kcal/mol) χ_A و χ_B هي كهربية الذرات A, B (2.01 for Ge, 2.55 for Se and 1.96 for Sn).

إن تغير القساوة الناتج عن تغير تركيز Sn، له علاقة مباشرة بكمية مختلف الروابط الممكن أن تتشكل في الشبكة البلورية وقوتها للجملة المدروسة. في العينة الأم GeSe₂ يوجد نوع واحد من الروابط (Ge-Se) ممكن أن تتشكل في البنية الشبكية ثلاثية الأبعاد. ومن ثم فإن الدخول المتزايد لذرات الـ Sn، لتحل محل ذرات الـ Se، سيؤدي إلى نشوء متزايد للروابط Ge-Sn ذات طاقة الرابطة الأقل (37.4 kcal/mol) على حساب الروابط Ge-Se ذات طاقة الرابطة الكبرى (49.5 kcal/mol)، ومن ثم إلى نقصان القساوة، (شكل 2).

3- عدد التساند الوسطي (Average coordination number):

في بداية الثمانينيات، اقترح كل من J.C.Phillips¹ and M.F.Thorpe أن شبكة من السلاسل البوليميرية (ذات ارتباطات تصالبيه ضعيفة) سوف تتصلب أو تصبح أكثر جساءة مباشرة، عندما تبلغ هذه الارتباطات عتبة محددة. في الأنظمة التكافؤية، يعبر عادة عن درجة هذه الارتباطات بواسطة عدد التساند الوسطي، كما أن تجارب انعراج الأشعة السينية القياسية للجمل الأمورفية، تدل على أن الوحدة البنوية الموضعية ضمن دائرة أقرب جار (نظام قصير المدى) في أنصاف النواقل البلورية، هي تقريباً تماماً مثل تلك التي في

أنصاف النواقل البلورية. فضلاً عن ذلك اقترح [22] Joffe and Regale، أن سمة الارتباط في منطقة أقرب تجاور (التي تعني عدد التساند)، تصف الخواص الالكترونية في المواد نصف الناقلية. يعرف عدد التساند الوسطي في المركبات الثنائية بالعلاقة:

$$\langle r \rangle = xN_A + (100 - x)N_B \quad (6)$$

إذ: N_A و N_B هي تكافؤات العناصر A and B، و x النسبة المئوية. وفي المركبات

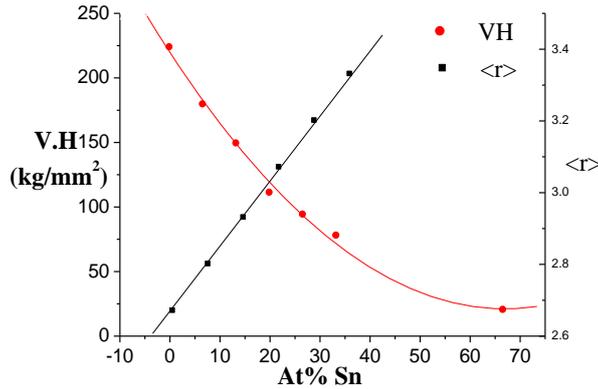
الثلاثية $A_\alpha B_\beta C_\gamma$ يعرف عدد التساند الوسطي بالعلاقة [23]:

$$\langle r \rangle = \frac{\alpha N_A + \beta N_B + \gamma N_C}{\alpha + \beta + \gamma} \quad (7)$$

إذ: α, β, γ هي النسب المئوية، N_A و N_B و N_C هي تكافؤات العناصر A و B و C على التوالي. حُسبت قيم عدد التساند الوسطي $\langle r \rangle$ للجملة المدروسة $GeSe_{2-x}Sn_x$ والقيم الناتجة موضحة بالجدول (3). من الواضح من الرسم البياني لـ $\langle r \rangle$ كتابع لتركيز Sn في العينة (الشكل 2) أن قيم $\langle r \rangle$ تزداد بصورة خطية بزيادة تركيز Sn. ويفسر ذلك بأن تكافؤ عنصر القصدير ذي التكافؤ 4 يحل محل عنصر السيلينيوم ذي التكافؤ 2.

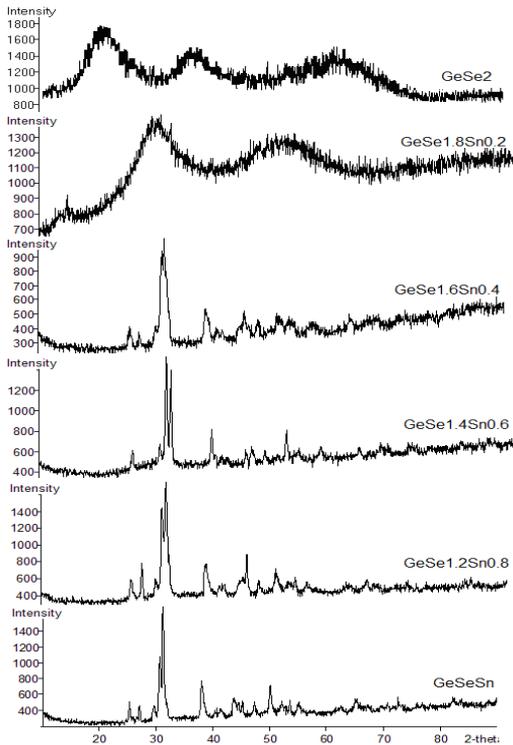
الجدول (3) يبين قيم $\langle r \rangle$ ، $V.H$ المترافقة بزيادة Sn

Composition	At %Sn	$\langle r \rangle$	$V.H \text{ kg/mm}^2$
GeSe ₂	0.00	2.67	223.50
GeSe _{1.8} Sn _{0.2}	6.67	2.80	179.25
GeSe _{1.6} Sn _{0.4}	13.33	2.93	149.00
GeSe _{1.4} Sn _{0.6}	20.00	3.07	110.33
GeSe _{1.2} Sn _{0.8}	26.67	3.20	93.83
GeSeSn	33.34	3.33	77.58



الشكل (2) قيم $\langle r \rangle$ و $V.H$ and كتابع لتركيز Sn للعينات المدروسة.

4- تحليل عينات الجملة وتوصيفها $GeSe_{2-x}Sn$ قبل تلدينها باستخدام XRD وبعده قبل التلدين (العينات كما حُضرت):

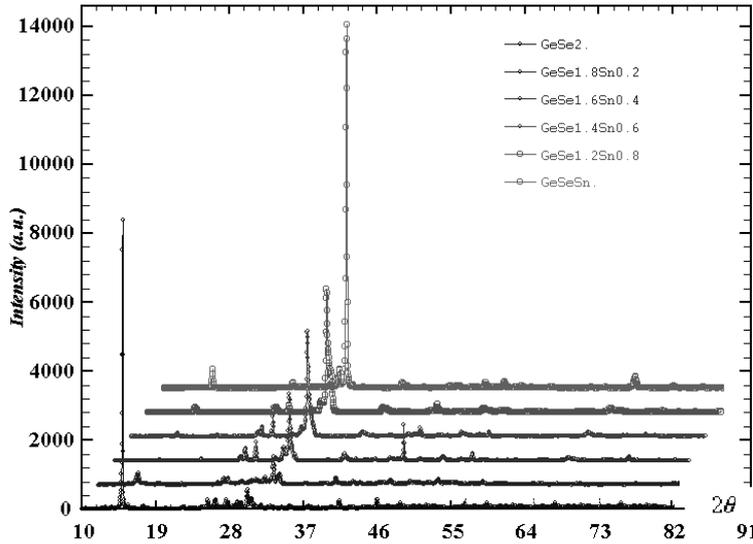


الشكل (3) طيف الـ XRD للعينات المدروسة

قمنا في البداية، و بواسطة تقنية XRD بعملية فحص أولي للعينات كما حُضرت، ومن الشكل (3) وبالنسبة إلى العينة الأم $GeSe_2$ لوحظ عدم وجود قمم مميزة مما يؤكد الحالة الأمورفية لهذه العينة، ولكن لوحظ من مخطط هذه العينة وجود ظاهرة “الحدبات الثلاث three-stepped hump” التي فسرها كل من Warren and Mozzi [24]، بأنها ناتجة عن التشتت الضوئي المتعدد عن بلورات لا متناهية في الصغر، ذات توجه ما، والمساحة تحت كل حذبة تدل على نسبة تلك البلورات ومع الإشابة القليلة بعنصر القصدير في العينة $GeSe_{1.8}Sn_{0.2}$ ، لوحظت الظاهرة نفسها مع انزياح بسيط للحذبة الأقوى، و بزيادة نسبة القصدير في العينة بدأت تظهر قمم انعراج تزداد وضوحاً بزيادة نسبة الـ Sn؛ ممّا يدل على أن التبلور يزداد مع نسبة الـ Sn فيها.

بعد التلدين:

يشير تغيير شكل القمم وشدتها في الشكل (3) إلى أن إضافة عنصر Sn إلى العينة الأم $GeSe_2$ يسبب تغييراً في البنية. ولدراسة هذه التغيرات عُولجت العينات المدروسة عند الدرجة $420\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة 12 hr، ومن ثم أُعيد فحص العينات باستخدام XRD، يبيّن الشكل (4)، طيف XRD للعينات المدروسة بعد معالجتها حرارياً.



الشكل (4) يبين طيف XRD للعينات بعد التلدين.

5- تحديد الحجم الوسطي للحبيبات البلورية (average grain size)، التشوه الميكروي (microstrain) الموافق.

جرى التغلب على توسع الخط المتناحي الموجود في طيف الأشعة السينية للعينات المدروسة باستخدام برنامج يدعى ProFit، إذ يقوم هذا البرنامج بتحليل طيف الـ XRD وفصل الناتج إلى انعكاساته الأساسية للحصول على متحول (profile parameter) يدعى العرض التكامل (integral breadth) $\langle \beta \rangle$ [25] الذي يرتبط مع حجم الحبيبات البلورية ε والتشوه الميكروي e بعلاقة Scherrer:

$$\text{For crystallite size: } \varepsilon = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (8)$$

$$\text{For microstrain: } e = 1/4 \times \beta \times \cot \theta \quad (9)$$

إذ: β العرض التكامل، θ زاوية براغ، λ طول موجة الإشعاع المستخدم.

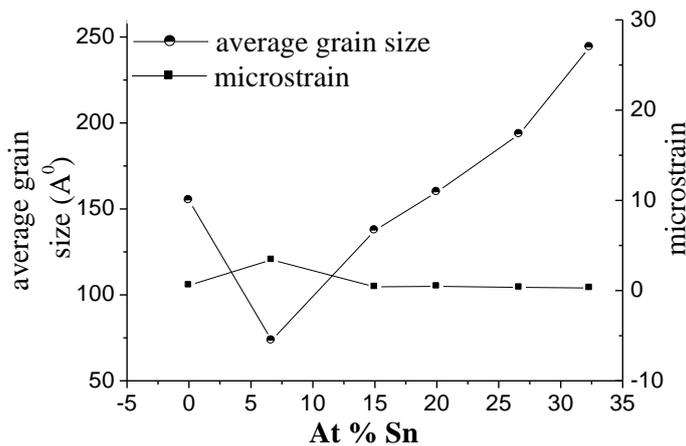
إنَّ قيم كلٍ من العرض التكامل، مقياس الحبيبات الوسطي، والتشوه الميكروي الموافق للجملة المدروسة $GeSe_{2-x}Sn_x$ موجودة ضمن الجدول (4). نلاحظ من هذه القيم أن الإضافة الأولى لعنصر القصدير بتركيز بسيط 6.67% ينقص قيم حجم الحبيبات الوسطي من القيمة 155.09 إلى القيمة 23.54 Å، وبالمقابل يزداد التشوه الميكروي الموافق إلى القيمة 3.412، وبعدها الزيادة المستمرة لعنصر القصدير سوف تؤدي إلى زيادة الحجم الوسطي

للحبيبات لتصل إلى القيمة ($A = 244.19$)، وبالنتيجة نقصان التشوه الميكروي الموافق ليصبح (0.295)، كما هو مبين في الشكل (5). وهذه النتائج يمكن أن تفسر:

إنَّ نقصان حجم الحبيبات الوسطي، والزيادة الموافقة للتشوه الميكروي، ربما تكون بسبب استبدال بذرة Se ذرة Sn الذي ينتج روابط لا جسرية تهدم حالة التوازن في الخلية الأساسية لـ $GeSe_2$ ، مما يزيد من العيوب وحالة الفوضى فيها، مؤكدة زيادة الخاصية الأمورفية في العينة $GeSe_{1.8}Sn_{0.2}$ ، أما الزيادة اللاحقة في حجم الحبيبات، والنقصان الموافق للإجهاد المجهرى الناتج عن الإضافة المستمرة لعنصر القصدير ربما يعود للخاصية المعدنية التي يملكها هذا العنصر التي تغطي على خاصية المركب ككل، كلما زادت نسبته في العينة المدروسة؛ ممَّا يزيد من قابليتها للتبلور وتحسن مدى ترتيب الذرات وانتظامها في الفراغ.

الجدول (4) أبعاد الحبيبات الوسطي، والتشوه الميكروي الموافق للجملة المدروسة $GeSe_{2-x}Sn_x$

Sample	أبعاد الحبيبة الوسطية (\AA)	التشوه الميكروي النسبي
$GeSe_2$	155.09	0.586
$GeSe_{1.8}Sn_{0.2}$	73.67	3.412
$GeSe_{1.6}Sn_{0.4}$	137.59	0.417
$GeSe_{1.4}Sn_{0.6}$	159.80	0.464
$GeSe_{1.2}Sn_{0.8}$	193.50	0.355
$GeSeSn$	244.19	0.295



الشكل (5) تغير الحجم الوسطي للحبيبات البلورية، والتشوه الميكروي الموافق، بدلالة تركيز عنصر Sn.

الخلاصة

يمكن أن نلخص نتائج هذا العمل:

- 1- إن استبدال بعنصر السيلينيوم ذرات القصدير، أدى إلى ازدياد الكثافة التجريبية، وتوافق هذا مع قيم الكثافة المقاسة نظرياً.
- 2- أدت إضافة عنصر القصدير إلى نقصان قساوة العينات، محولة بنية الجملة من بنية صلبة جاسئة إلى بنية بوليميرية طرية، وذلك بسبب ظهور الروابط Ge-Sn ذات طاقة الرابطة الأقل.
- 3- ازدادت قيمة رقم التساند الوسطي من القيمة 2.67 (GeSe_2) الى القيمة (GeSeSn) 3.33
- 4- إن طيوف XRD (للعينات كما تحضيرها) تشير إلى أن العينتين $\text{GeSe}_2, \text{GeSe}_{1.8}\text{Sn}_{0.2}$ هما في الطور الزجاجي، أما باقي العينات فهي جزئية التبلور.
- 5- يمكن شرح ماسبق بأن بنية العينة الأم GeSe_2 (بطوريها الزجاجي والبلوري) مكونة من رباعيات وجوه تتشارك بالأضلاع أو بالزوايا لتشكل مستويات أو طبقات تصطف فوق بعضها وترتبط بواسطة ذرات السيلينيوم [26]، وعندما نسخن هذه المادة إلى درجة أعلى من 950°C تنهار هذه البنية، وعند تبريدها بشكل سريع جداً ومفاجئ تتجمد تقريباً على وضعها كما كانت في الحالة المصهورة، أي عندما نحضر هذه المواد بالحالة الأمورفية تكون مكونة من كسيرات (fragments) صغيرة الحجم من هذه الطبقات، وعند إضافة ذرات القصدير بنسبة قليلة جداً (حتى النسبة 6.67%) في أول عينة جعلها تدخل كذرات غريبة بين هذه الطبقات، وتخلخل هذه البنية بتقطيع روابط $\text{Se}-\text{Se}$ ؛ ممّا يؤدي إلى نقصان الحجم الوسطي لهذه الكسيرات، أي زيادة الميول 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، ومن ثمّ سيزداد الحجم الوسطي لهذه الكسيرات وتزداد الميول للحالة البلورية.

REFERENCES

1. Abd Elnaeim, 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.* 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.* 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.* 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.* 404: p.1835.
5. Rocca, J, Erazu M., Fontana. M., Arcondo B, (2009). Crystallization process on amorphous GeTeSb samples near to eutectic point $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, *J. Non-Cryst. Solids.* 355: p.2068.
6. Chen Y. C., Chen. C. T., Lee J. Y. Yu, C. Y, Chen C. F., Lung S. L and Rich Liu work for Macronix International Co. Ltd. (Hsinchu, Taiwan). September 19, 2003.
7. XingweiFeng, W. J., Bresser and Boolchand, P. (1997). Direct Evidence for Stiffness Threshold in Chalcogenide Glasses. *Physical Review Letters.* 78: 4422.
8. Sleenckx, E., Tichy, L., Nagels, P., Callaerts, R. (1996). Thermally and photo-induced irreversible changes in the optical properties of amorphous $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ films. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 198-200: 723
9. Kumar, A., Goel, S., and Tripathi, S. K. (1988). Crystallization kinetics in glassy $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. *Physical Review . B .* 38: 13432.
10. Phillips, J. C., Thorpe, M. F. (1985). Constraint Theory, Vector Percolation and Glass Formation. *Solid State Commun.* 53: 699.
11. Boolchand, P., Feng, X., and Bresser, W. J. (2001). Rigidity Transitions in Binary Ge-Se Glasses and the Intermediate Phase. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 293-295: 348.
12. Mott, N. F. (1969). Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine.* 19: 835.
13. Stevens, M., Boolchand, P. and Rarandz, J. G. (1985). *Physical Review. B.* 31: 2.
14. Cuppellelli, R.L., Kmitahara, W.A., and Islam, D. (1994). Neutron Scattering in Materials Science II Symposium. Boston, Ma USA. (Pittsbury, Pa).
15. Fadel M., K. Sedeek and N.A. Hegab, *Al Azhar Bull science* 9 (1998) 385.
16. Wahab, L. A. (2002). Thermal studies on $(\text{Ge}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Se}_2)_{1-x}\text{Ag}_x$ chalcogenide glasses. *Indian Journal of Pure and Applied Physics.* 40: 879-886.

17. Kotkata, M. F., AFifi, M. A., Labib, H.H., Abel-Aziz, M. M. (1994). "Electrical and switching properties of amorphous films based on the Ge-Se-Tl CHALCOGENIDE SEMICONDUCTOR-FILMS" *Thin Solid Films*. 240: 143-146.
18. Myuller, R. L. (1965). *Khimia Tverdovo Tela*. Leningrad University, Chapter 9.
19. Hilton, A. R., Jones, C.E., Brau, M. (1966). Non-oxide IV-VA-VIA chalcogenide glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*. 7 (4): 105.
20. Hilton, A.R., Hayes, D.J., and Rehtin, M.D. (1975). Infrared absorption of some high-purity chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 17(3): 319-338.
21. Pauling, L. (1954). The Nature of the Chemical Bond, *J. Phys. Chem.*, V. 58, P. 662-668.
22. Ioffe A. F. and Regel A. R. (1959). Noncrystalline amorphous and liquid electronic semiconductors, *Prog. Semicond.* 4: 239
23. Warren.B.E. and Mozzi. R. E. (1966). Multiple scattering of X-rays by amorphous samples , *Acta. Cryst.*, 21: 459 -461.
24. Shirley R. (2002). *The Crysfire 2002 System for Automatic Powder Indexing: User's Manual*, The Lattice Press, 41 Guildford Park Avenue, Guildford, Surrey GU2 7NL, England. (i.e. this manual)
25. Pan., R. K., Tao, H.Z., Zang, H. C., Zhao, X.J., Zhang, T. J. (2010). Optical properties of pulsed laser deposited amorphous (GeSe₂)_{100-x} -Bi_x films. *Applied Physics*. 99: 889-894.
26. Petkova V., Qadira D., Shastr ib S.D. (2004). "Rapid structure determination of disordered materials: study of GeSe₂ glass" *Solid State Communications* 129: 239-243