

## دراسة حركية التحولات الطورية ضمن شروط الحرارة المتغيرة

### لمواد زجاجية شالكوجينية باستخدام تقنية

### الماسح الحراري التفاضلي

رائد خضور<sup>(1)</sup> و فواز سيوف<sup>(2)</sup> و إياد مدور<sup>(3)</sup>

تاريخ الإيداع 2014/01/06

قبل للنشر في 2014/05/21

### الملخص

يقدم هذا العمل دراسة تجريبية لحركية التحول الطوري المحرض حرارياً (عملية البلورة) لمركبات نظام من النوع  $GeSe_{2-x}Sn_x$  (where  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ). قيس 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 التي حضرت بتقنية الصهر المباشر لها في جو مفرغ من الهواء، ثم أخذت في مزيج من الماء الثلجي (melt quenching technique). ومن ثم تم التأكد من الحالة الأمورفية للعينات المدروسة بتقنية انعراج الأشعة السينية (X-ray diffraction).

لوحظ أن كلا من الدرجتين ( $T_g$ ) و ( $T_c$ ) تزدادان بازدياد معدل التسخين، ولكنهما تتناقصان بزيادة نسبة الإشابة بعنصر القصدير (Sn) للعينة، ومن ثم حسب كل من طاقة التنشيط للبلورة، ومعامل أفرامي (n) (The Avrami exponent)؛ وذلك من اعتماد كل من درجتي  $T_c$  و  $T_g$  على معدل التسخين. إن قيم n الناتجة تدل على أن عملية البلورة في المركب (GeSe2) هي في مستوي ثنائي الأبعاد، وبزيادة نسبة القصدير أعلى من 6.67% يجعل عملية النمو البلوري تتم في ثلاثة أبعاد. وقد ربطت تغيرات طاقة التنشيط تلك بتركيز الأزواج الإلكترونية من النوع (lone-pair electrons) في العينات المدروسة. كما درست أيضاً حركية عملية البلورة للزجاج باستخدام نموذج كسينجر (Kissinger) ونموذج تاكور (Takhor)، المعدلين.

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

(1) طالب دكتوراه، (2) أستاذ، (3) مدرس، قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

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

R. Khadour<sup>(1)</sup>, F. Sayoaf<sup>(2)</sup> and I. Mdawar<sup>(3)</sup>

Received 06/01/2014

Accepted 21/05/2014

### 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 GeSe<sub>2</sub> 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.

---

<sup>(1)</sup> PhD., Student, <sup>(2)</sup> Professor, <sup>(3)</sup> Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

## مقدمة وتمهيد نظري

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

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

هناك 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، تُسخن العينة بسرعة كبيرة لدرجة حرارة فوق درجة حرارة التحول الطوري الزجاجي ( $T_g$ )، وبعدها تُسجّل كمية الحرارة اللازمة لعملية البلورة كتابع للزمن. في حين في طريقة التحليل الحراري بشروط درجة الحرارة المتغيرة فإن العينة تسخن بمعدل تسخين ثابت، وتُسجّل معها كمية الحرارة المستهلكة كتابع للزمن أو لدرجة الحرارة.

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

إن حركية التحول الطوري تدرس العلاقة بين الكسر المتبلور  $C$  والزمن عند درجات حرارة مختلفة لتفاعل ما، ويعطى بالعلاقة،  $c = (A_T / A_{total})$  إذ  $A_{total}$  هو المساحة الكلية للقيمة 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  $T_c$ . تُدرس هذا الكسر المتبلور  $C$  الذي هو تابع للزمن، بإسهاب باستخدام نظرية Johnson-Mehl-Avrami (JMA) Theory [8-14].

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

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

### مواد البحث وطرائقه

#### 1- تحضير العينات:

حُضِرَت سبائك النظام  $GeSe_{2-c}Sn_c$  (where  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$ ) المراد دراستها، بطريقة الصهر المباشر لها في جو مفرغ من الهواء، ثم أُخمدت في مزيج من الماء الثلجي (melt quenching technique). إذ أُخذت 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 لُحِمَ الأنبوب تحت ضغط منخفض ( $10^{-3}$  Pa) وبعدها سُخِنَت العينات في فرن خاص حتى الدرجة  $950\text{ C}^\circ$  مدة 12 ساعة مع التحريك المنتظم للحصول على أفضل تجانس ممكن.

#### 2- الأجهزة المستخدمة:

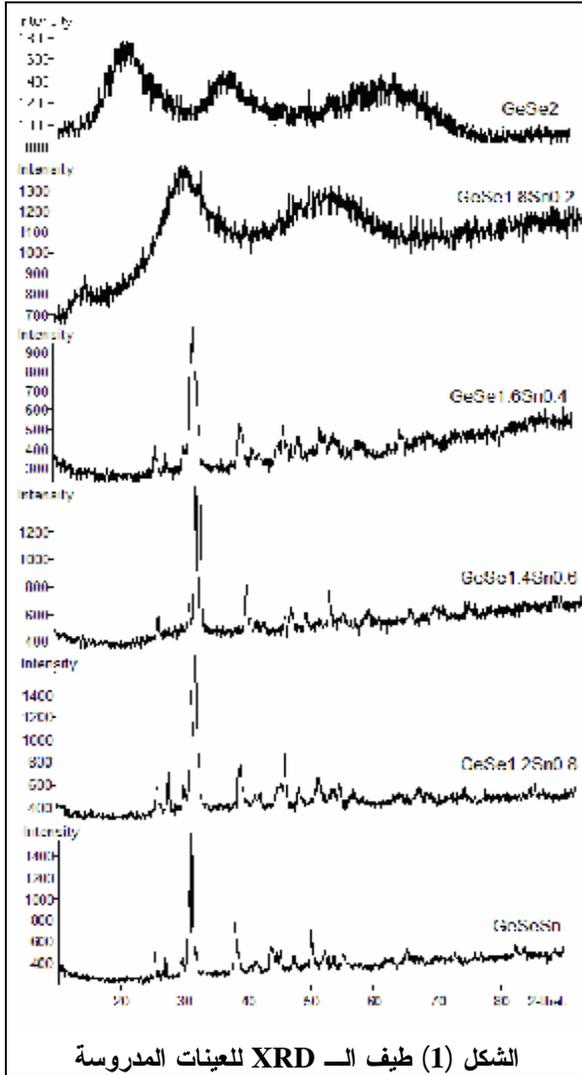
دُرِسَت حركية عملية البلورة للنظام  $GeSe_{2-c}Sn_c$  باستخدام جهاز الماسح النفاضلي الحراري (DSC) من نوع (Lapsys-Evo 1600) الذي عُبِّرَت باستخدام عينات مرجعية قياسية (Sn, In, Pb). كل عينة سُخِنَت بمعدلات تسخين ثابتة هي، ( $2, 5, 10, 15, 20\text{ C}^\circ / \text{min}$ )، وسُجِّلَ التدفق الحراري بالنسبة إلى درجة الحرارة، ومن ثم حُدِّدَ كل من درجة التحول الطوري الزجاجي وعملية البلورة ( $T_c, T_g$ ) باستخدام برنامج التحليل الحراري (Calisto Processing).

بواسطة تقنية الأشعة السينية ( $X - ray$ ) وباستخدام جهاز انعراج سيني من نوع A Multi Purpose X'Pert PHILIPS فحصت العينات المدروسة، وذلك ضمن الشروط الآتية (جدول 1).

الجدول (1) شروط قياس طيف الـ XRD للعينات المدروسة

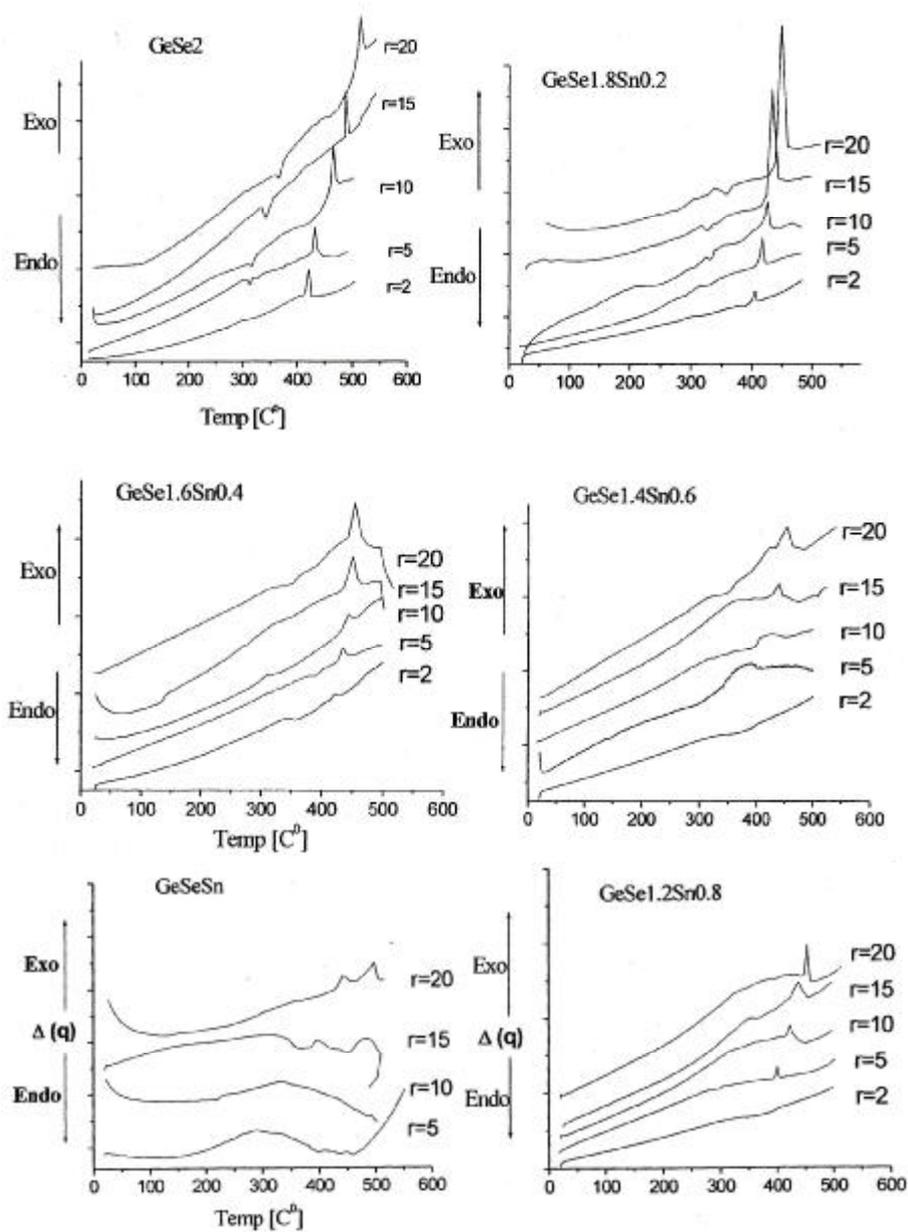
Tube anode	Cu
Divergence slit	$1/12^\circ$
Receiving slit	0.2
Scan step size	0.020
Scan step time	0.500 second
Scan range	5-90
Scan type	Continuous

## النتائج والمناقشة



قمنا في البداية وبواسطة تقنية XRD بعملية فحص أولي للعينات كما حُضرت، ومن الشكل (1) وبالنسبة إلى العينة الأم  $GeSe_2$  نلاحظ عدم وجود قمم مميزة؛ مما يؤكد الحالة الأمورفية لهذه العينة، ولكن لوحظ من مخطط هذه العينة وجود ظاهرة الحديبات الثلاث "three-stepped hump" التي فسرها كل من Warren and Mozzi [28] بأنها ناتجة عن التشتت المتعدد عن كسيرات لامتناهية في الصغر، ذات توجه ما، والمساحة تحت كل حديبة تدل على كثافة تلك الكسيرات ومع الإشابة القليلة بعنصر القصدير في العينة  $GeSe_{1.8}Sn_{0.2}$  لوحظت الظاهرة نفسها مع انزياح بسيط للحديبة الأقوى، وزيادة 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 سُجِّل المخطط الحراري للعينات المدروسة بتقنية DSC ضمن شروط الحرارة المتغيرة، عند عدة معدلات تسخين هي (2, 5, 10, 15, 20 C°/min)، وذلك ضمن مجال من درجة حرارة الغرفة وحتى الدرجة 550C°، (الشكل 2، الجدول 2) يبين درجات الحرارة المميزة لكل عينة، وعند عدة معدلات تسخين.



الشكل (2) مخططات DSC الحرارية للعينات المدروسة عند عدة معدلات تسخين.

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

Heating rate Degree / min	2		5		10		15		20	
	Transition Temperatures in K <sup>0</sup>									
Composition	$T_g$	$T_c$	$T_g$	$T_c$	$T_g$	$T_c$	$T_g$	$T_c$	$T_g$	$T_c$
$GeSe_2$	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

من المعلوم أن العينة الأم  $GeSe_2$  قابلة جيدة للتشكل بالطور الزجاجي، لكن نلاحظ من الشكل (2)، 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 في أثناء التحضير مع زيادة نسبة القصدير، لتصبح مادة أمورية بحتة في العينة  $GeSeSn$ .

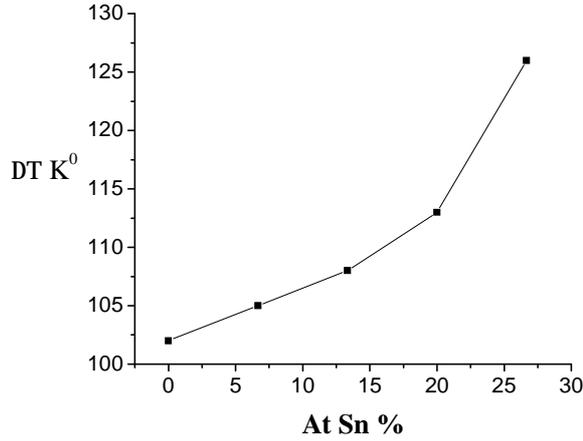
ونلاحظ من الجدول (2) أن زيادة تركيز الـ Sn بالعينة أدى إلى انزياح كل من ( $T_g, T_c$ )، باتجاه درجات الحرارة المنخفضة، ولأن قيم الـ ( $T_g$ ) مرتبطة مباشرة بقوة الروابط في البنية الشبكية للعينات [29]، فإن هذا التناقص يفسر بالظهور المتزايد لروابط  $Ge-Sn$  ذات طاقة الرابطة الأقل، مما يجعل مرحلة التلدين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

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

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

$c_A$  و  $c_B$  هي (37.6 for Ge, 44 for Se and 34.2 for Sn kcal/mol) كهراسلية الذرات A, B (2.01 for Ge, 2.55 for Se and 1.96 for Sn) لنجد أن طاقة الرابطة  $Ge-Sn$  هي (37.4 kcal/mol) وطاقة الرابطة  $Ge-Se$  (49.5 kcal/mol).

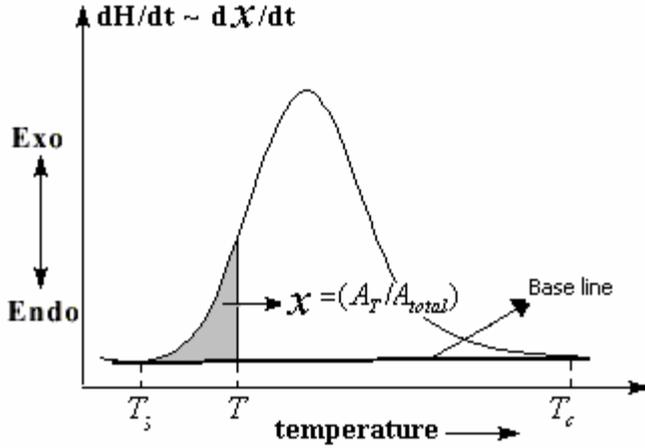
أما تأثير معدل التسخين فتبين أنه بازدياد معدلات التسخين يحدث انزياح نحو القيم الأعلى لدرجات الحرارة الانتقالية ( $T_g, T_c$ )، كما هو واضح في الجدول (2). كما أن الفرق  $\Delta T$  بين الدرجتين  $T_g, T_c$  يزداد بزيادة عنصر القصدير في العينة؛ مما يدل على زيادة الميول للتشكل في الطور البلوري بزيادة نسبة الإشابة بعنصر القصدير [31]. (شكل 3).



الشكل (3) تغير  $\Delta T$  بزيادة تركيز Sn

دراسة حركية التحول الطوري:

يعطى الكسر المتبلور بالعلاقة  $x = A_T / A_{total}$  إذ  $A_{total}$  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 (4).



الشكل (4) الكسر المتبلور كتابع لدرجة الحرارة

ومن المعادلة (3) يمكننا حساب لوغارتيم  $g(x)$  بمعرفة قيم  $x$  مستخدمين الجدول (3) المعطى من قبل العالمين Stava, Skavara [32].

الجدول (3) المعادلات الحركية لمختلف تفاعلات الأجسام الصلبة.

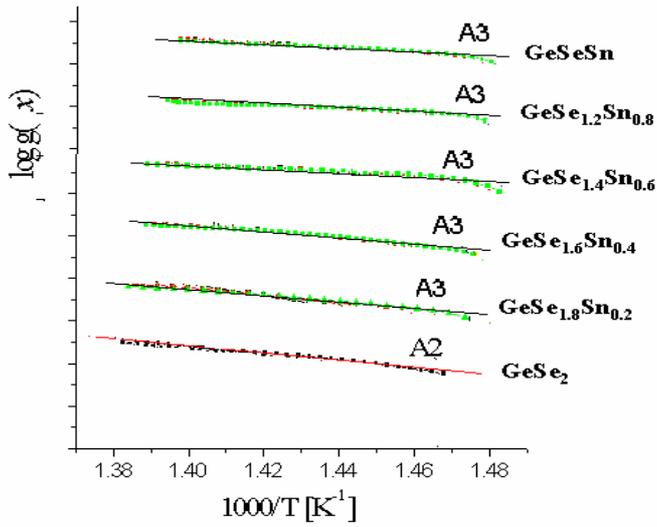
Symbol	$g(c)$	Solid state processes
A <sub>1</sub>	$[-\ln(1-c)]$	Nucleation and growth (Avrami equation)
A <sub>2</sub>	$[-\ln(1-c)]^{1/2}$	Nucleation and growth (Avrami equation)
A <sub>3</sub>	$[-\ln(1-c)]^{1/3}$	Nucleation and growth (Avrami equation)
R <sub>1</sub>	$c$	Phase boundary controlled reaction
R <sub>2</sub>	$[1-(1-c)^{1/2}]$	Phase boundary controlled reaction
R <sub>3</sub>	$[1-(1-c)^{1/3}]$	Phase boundary controlled reaction
D <sub>1</sub>	$c^2$	One-dimensional diffusion
D <sub>2</sub>	$(1-c)\ln(1-c)+c$	Two-dimensional diffusion
D <sub>3</sub>	$[1-(1-c)^{1/3}]^2$	Three-dimensional diffusion
F <sub>1</sub>	$-\ln(1-c)$	Random nucleation with one nucleus on the individual particle

ومن أجل النظام المدرس  $GeSe_{2-x}Sn_x$  تُرست حركية التحول الطوري ضمن 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).

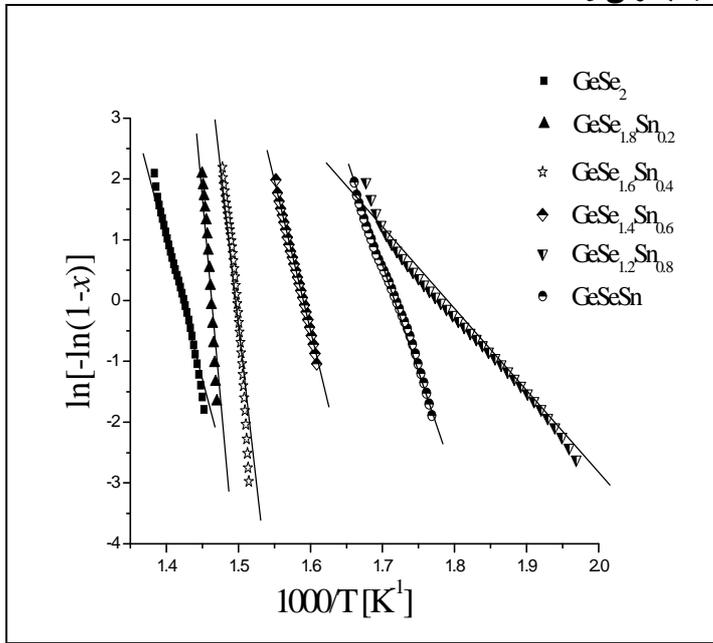
(a) في تقنية المسح الأحادي مُسحت العينات بمعدل بطيء جداً (2deg ree/min) ضمن المجال من درجة حرارة الغرفة حتى الدرجة  $550C^\circ$ ، ومن المساحة المحصورة تحت قمم التبلور (Crystallization peaks) لكل عينة حُسب الكسر المتبلور  $\chi$  وذلك بخطوة قدرها  $2C^\circ$ . ومن العلاقة  $\ln[-\ln(1-c)] = n \ln[(k_0^{1/n} E) / R.q] - E / RT$ ، المستنتجة من معادلة أفرامي و برسم  $\ln(-\ln(1-c))$  كتابع لـ  $1/T$  حُسبت طاقة التنشيط  $E$  لكل عينة ومن ثم، حُسبت مرتبة التبلور  $n$  من المعادلة (3). ومن ثم حُددت الآلية التي تجري وفقها عملية التبلور.

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

إذ  $g(c)$  هو أحد عشر تابعاً وضعها العالمان Stava, Skavara تتطوي تحتها آليات التفاعلات جميعها التي يمكن أن تحصل وفقها تفاعلات الأجسام الصلبة [32]، (شكل 5، 6).



الشكل (6) يظهر أن النمو البلوري في العينة الأم  $GeSe_2$  يجري وفق الآلية  $A_2$  وفي العينات الباقية وفق  $A_3$



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

(b) وفي تقنية المسح المتعدد مُسحبت العينات عند عدة معدلات تسخين (2,5,10,15,20 C<sup>0</sup>/min) وبعدها حُسبت طاقة التنشيط E بطريقتين مختلفتين لتوخي الدقة وهما كسنجر وتاكور [33-38] وباستخدام العلاقتين الآتيتين:

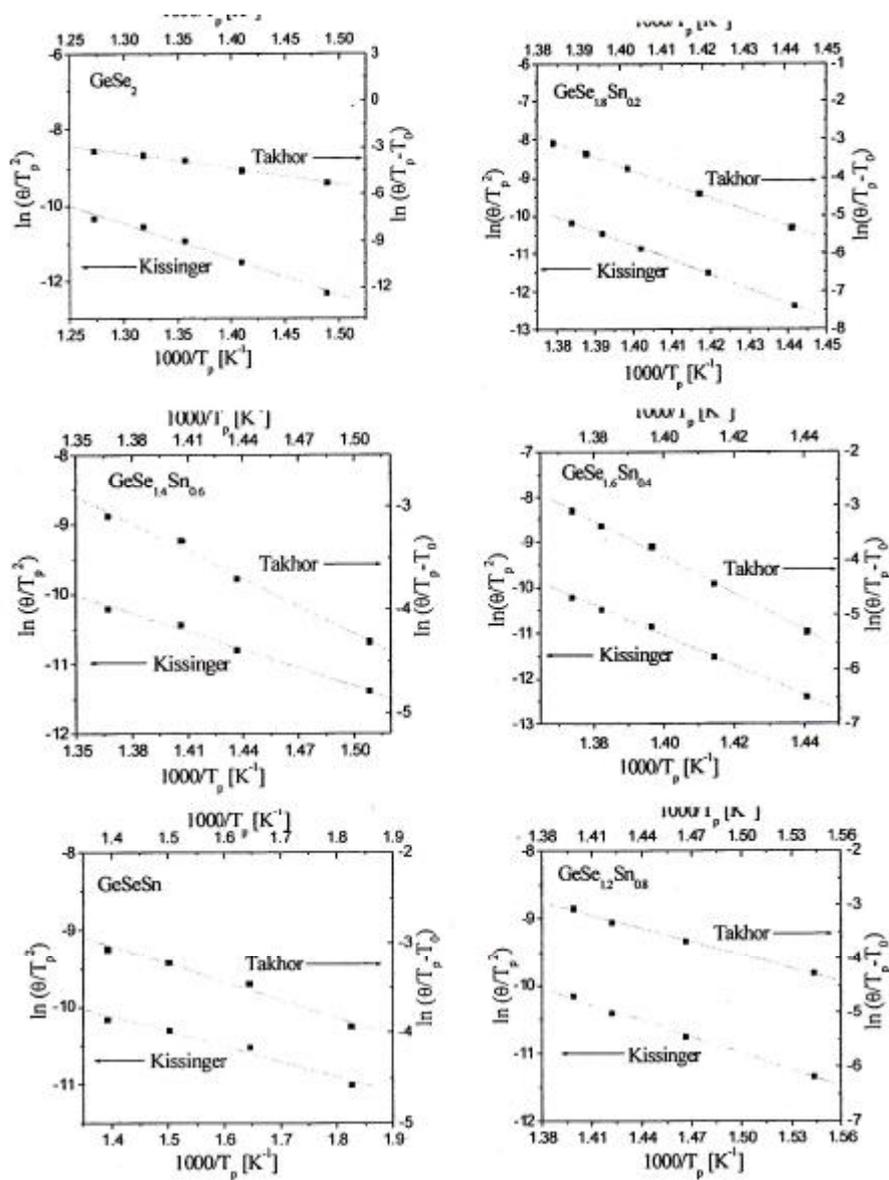
$$q/T_p^2 = \frac{ARK_0}{E} \exp(-E/RT_p) \quad (4)$$

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

إن  $T_p$  هي قمة الـ exothermic peak of crystallization التي توافق درجة الحرارة التي يحصل عندها أعظم معدل لعملية البلورة،  $\theta$  معدل التسخين، وذلك برسم  $\ln(q/T_p^2)$  مع  $1/T_p$  وفق كسنجر ورسم  $\ln(q/T_p - T_0)$  مع  $1/T_p$  وفق تاكور، (الشكل 7، الجدول 4) يبين قيم المتحولات الحركية  $n, E$  المحسوبة بأكثر من طريقة وآلية.

الجدول (4) قيم طاقة التنشيط E، معامل أفرامي n للعينات المدروسة محسوبة بتقنيتي المسح الأحادي والمسح المتعدد (\*[40])

Composition	The activation energy E in Kcal/mole			The order of crystallization N
	Multi scan		Single scan	
	Kissinger	Takhor		
GeSe <sub>2</sub>	53.4	53.8	52.25	1.87
GeSe <sub>1.8</sub> Sn <sub>0.2</sub>	76.06	76.50	79.6	2.86
GeSe <sub>1.6</sub> Sn <sub>0.4</sub>	66.1	66.4	65.6	2.96
GeSe <sub>1.4</sub> Sn <sub>0.6</sub>	16.9	17.3	15.9	2.91
GeSe <sub>1.2</sub> Sn <sub>0.8</sub>	13.51	14.6	13.5	2.97
GeSeSn	3.87	3.96	4.05	2.95



الشكل (7) يظهر رسم  $\ln(q/T_p^2)$  مع  $1/T_p$  ورسم  $\ln(q/T_p - T_0)$  مع  $1/T_p$  للعينات المدروسة

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

- 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  $A_2$  وإن استبدال ذرات الـ Se بذرات القصدير رفع مرتبة البلورة إلى ثلاثة أبعاد وفقاً للآلية  $A_3$ .
- وتفسر النتائج السابقة كما يأتي:

إن البنية البلورية للعينة الأم  $GeSe_2$  مكونة من رباعيات أضلاع مشتركة بالأضلاع لتشكل مستويات أو طبقات تصطف فوق بعضها بعضاً، 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 المواد 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، 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 الحجم الوسطي لهذه الكسيرات سوف يزداد، ومن ثمّ سوف يزداد الميول للحالة البلورية.

## المراجع 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.* 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] 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.* 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-Alemamy, 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-x-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 Se75S25-xCdx 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 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 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 (Sb15As30Se55) 100-xTex 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 Cu50Ti50 and Cu50Zr50 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 Pb4.3Se95.7 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 Se70Te30-xZnx using DSC technique, V. 403,p. 3429-3433.
- [23] Zhang, S. N. Zhu, T. J. Zhao, X. B. (2008). Crystallization kinetics of Si15Te85 and Si20Te80 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, *Thermochim. 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 GeSe2-As2Se3-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-Se80Te20xPbx 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  $Ga_{15}Se_{85-x}Pb_x$  (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.