

## مقاربة نظرية لدراسة إضافة الأنديموم على بعض الخواص الفيزيائية للمواد الشالكوجينية

د. إياد مدور\*

### الملخص

يقدم هذا العمل دراسة نظرية لبعض الخواص الفيزيائية لجملة الزجاج الشالكوجيني  $GeTe_{1-x}In_x$  حيث  $1 \geq x \geq 0$ ، إضافة إلى إمكانية اعتماد تلك الخواص على التركيب الكيميائي لهذه الجملة.

دُرس تأثير التركيز المتزايد لعنصر الإنديموم على الخواص الفيزيائية للجملة  $GeTe_{1-x}In_x$  الزجاجية والتي تضمنت: عدد التساند الوسطي، القيود، عدد النماذج المرنة وعدد الالكترونات LP وطاقة الرابطة، وحرارة التشكل والأيونية والكهرسلبية، والعرض النظري للفجوة الطاقية والكثافة والحجم المولي. ازدادت كثافة السباتك الزجاجية المدروسة بزيادة تركيز المكون In. بناء على نتائج الكثافة حُسبت قيم الحجم المولي، كما حُسبت قيم طاقة cohesive باستخدام مقاربة الرابطة الكيميائية،

\* قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

ورُبط ذلك بتناقص عرض الفجوة الطاقية بزيادة نسبة الإندنيوم. كما جرى أيضاً حساب حرارة التشكل وربطت تغيراتها بعرض الفجوة الطاقية، حيث لوحظ تناقص عرضها بزيادة تركيز In، ويعزى ذلك لتغير بنية الجملة المدروسة بسبب دخول عنصر الإندنيوم إلى شبكتها.

**الكلمات المفتاحية:** زجاج شالكوجيني، عدد التساند الوسطي، حرارة التشكل، الأيونية، القيود .

## Theoretical approach to study the effect of indium on the some physical properties of the chalcogenid materials.

Dr. Iad Mdawar\*

### Abstract

The present work explain the composition dependence of many physical properties in different Ge-Te-In compositions having the general formula  $GeTe_{1-x}In_x$ , where  $1 \geq x \geq 0$

The effect of indium addition on the physical properties, i.e. coordination number, constraints, fraction of floppy modes, number of lone pair electrons, bond energy, cohesive energy, heat of atomization, ionicity, electronegativity, theoretical energy gap, density, molar volume, of  $GeTe_{1-x}In_x$  bulk glassy alloys was investigated. It was found that the density of the glassy alloys increases with increasing the In content. The molar volume of the structure of the glass was determined from measured density. The cohesive energy of the samples has been calculated using a chemical bond approach and correlated with the decrease in the optical energy gap with increase in the In content. The heat of atomization was also calculated and correlated with the optical energy gap. It was observed that the band gap decreases with increasing the In concentration in the system. This variation in the band gap has been explained on the basis of change in structure

---

\* Department of physics, Faculty of Science, University of, Syria. Damascus

of the system due to the introduction of In in Ge-Te-In glassy system.

**Keywords:** Chalcogenide glass, Coordination Number, heat of atomization, ionicity, Constraints.

**المقدمة:**

تعدّ المواد الشالكوجينية الزجاجية (ChG,s)، ذات أهمية كبيرة من وجهتي نظر الفيزياء والتقانة التطبيقية، حيث يمكن استخدامها في الأجهزة الكهروضوئية (التصوير الضوئي ، الخلايا الشمسية ، الألياف البصرية)، والذاكر بنوعها الكهربائي والضوئي (PRAM،DVD)، وفي تصنيع بعض أنواع الترانزستورات (TFT)، ومدخرات الأفلام الرقيقة، وتطبيقات كثيرة أخرى. لذلك تم مؤخراً توجيه الاهتمام بشكل كبير لدراسة الخواص الفيزيائية والكهربائية والضوئية والحرارية لهذه المواد. كما تجمع هذه المواد بين خواص المواد الزجاجية والمواد نصف الناقلة البلورية [1-2].

تستخدم Ge-Te (ChG,s) الغنية بعنصر التيليريوم كمواد تسجيل بيانات على أقراص تغيرات الأطوار ضوئياً (recording materials in the phase change optical discs [3])، ومن الجدير ذكره أنه من بين التنوع الهائل للمواد الشالكوجينية الزجاجية، تأتي المواد التي أساسها Te في طليعة المواد التي تم الاهتمام بها في تطبيقات ذواكر التحولات الطورية (PCMs) المبنية على خاصية القدح الكهربائي أو الضوئي بين الحالتين الأمورفية والبلورية. إضافة لذلك تستخدم الجملة Ge-Te كنموذج للكثير من السبائك المستخدمة في الصناعة. بالرغم من أن الجمل الثنائية الغنية بالTe تبدي مقاومة عالية وقساوة أعلى وجودة في الخواص الكهربائية والضوئية [4,5]، ولكن يبقى للجمل الثنائية بعض المعوقات التي تحد من تطبيقاتها. لذلك فإن إضافة مكون ثالث لمصفوفة التيليريوم يمكن أن يؤدي إلى تغيرات ملحوظة في معظم خواصها، وبالتالي إن إضافة عنصر Cd إلى الجملة Ge-Te يمكن أن يغير مجال التشكل الزجاجي له، وربما يشكل عشوائية مرغوبة في تركيبه وترتيبه تؤدي بدورها لإحداث تغير كبير في الخواص البنيوية والإلكترونية والفيزيائية والضوئية والحرارية [6-7].

### 1.1 نظرية القيود البنيوية:

تلعب نظرية الجساءة ( Rigidity ) التي اقترحها [8] J.C Phillips، وطورها فيما بعد [9] M F. Thorpe، دوراً مهماً في فهم الخواص الميكانيكية والبنيوية للشبكة البنيوية الزجاجية، وذلك اعتماداً على مفهومي عدد التساند الوسطي والقيود البنيوية، فقد وضع Thorpe فرضية مفادها أنّ أهم القوى البين ذرية، التي تصف جساءة الشبكة البنيوية للزجاج، هي عدد القيود أو ما يسمى عدد ماكسويل، أي هي قوى امتطاط الروابط في نطاق اقرب جوار، وقوى انحناء تلك الروابط، حيث يُهمل تأثير الروابط الضعيفة مثل قوى فاندرفالس. إن عدد امتطاط الروابط ( bond stretching) ( $N_a$ ) لذرة ذات  $\langle r \rangle$  رابطة  $\langle r \rangle/2$ ،  $N_a = \langle r \rangle/2$ ، حيث كل رابطة هي اشتراك بين ذرتين. في حين يعطى عدد القيود في وحدة الذرة الناتج عن امتطاط الروابط ( $N_b$ ) بالعلاقة  $N_b = 2\langle r \rangle - 3$  وذلك لأنّ كل ذرة بعد  $\langle r \rangle = 2$  كل رابطة تدخل زاويتين جديدتين. تبعاً لنظرية Phillips, Thorpe and Tanaka، تأخذ قابلية التشكل الزجاجي قيمة عظمى عندما يكون العدد الكلي للقيود يساوي تماماً عدد درجات الحرية. ويتحقق هذا من أجل  $\langle r \rangle = 2.4$ ، وهو ما يعرف بعتبة صفوة الجساءة (rigidity percolation threshold) أو العتبة الميكانيكية، ومن أجل  $\langle r \rangle = 2.67$  العتبة الكيميائية. من أجل  $\langle r \rangle < 2.4$  تكون الشبكة البنيوية تحت مقيدة (مرنة floppy أو أسفنجية spongy)، مثل الزجاج البوليميري، أما من أجل  $\langle r \rangle > 2.4$  فتسمى الشبكة البنيوية فوق مقيدة (جاسئة) [10]، يحدث التحول floppy-to-rigid تماماً عند القيمة 2.4 حيث تبدي هذه الخواص سلوكاً شاذاً. يحدث عند العتبة الكيميائية  $\langle r \rangle = 2.67$  تحول بنيوي من بنية شبكية ثنائية الأبعاد إلى أخرى ثلاثية.

## 1- النتائج والحسابات:

## 1-2) عدد التساند الوسطي وعدد القيود:

يُعرّف عدد التساند الوسطي في الأنظمة الشالكوجينية الثنائية بالعلاقة [11]:

$$\langle r \rangle = xN_A + (100 - x)N_B \quad (1)$$

حيث  $N_B$  و  $N_A$  هي تكافؤات العناصر A و B، أما في المركبات الثلاثية

$A_\alpha B_\beta C_\gamma$  فيعرف عدد التساند الوسطي بالعلاقة [11]:

$$\langle r \rangle = \frac{\alpha N_A + \beta N_B + \gamma N_C}{\alpha + \beta + \gamma} \quad (2)$$

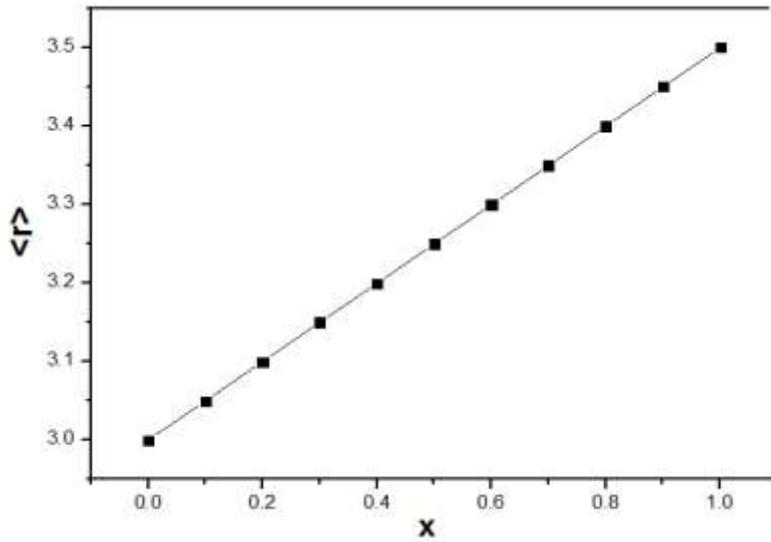
حيث  $\alpha, \beta, \gamma$  و  $N_A, N_B, N_C$  هي النسب المئوية & تكافؤات العناصر A, B, C على التوالي. يوضح الجدول (1) قيم كلٍ من  $N_a, N_b, N_c$  وعدد التساند الوسطي  $\langle r \rangle$  للنظام المدروس  $GeTe_{1-x}In_x$ . نلاحظ من أجل  $x=0$  أن  $N_c=4.50$  و  $\langle r \rangle = 3.00$  أي إن البنية فوق مقيدة ومع زيادة تركيز In تزداد قيم  $N_c$  و  $\langle r \rangle$  بصورة خطية، لتصبح الجملة أكثر تقيداً. يفسر ذلك بأن عنصر الإنديوم ثلاثي التكافؤ (بسبب التهجين من النوع  $SP^3$  لتابعه الموجي) [32] يحل محل عنصر التيلوريوم ثنائي التكافؤ في الشبكة البنيوية للنظام المدروس. إن زيادة قيمة  $\langle r \rangle$  تزيد من احتمال عدد الارتباطات التصالبية في الشبكة البنيوية للمادة، مما يعني تناقص النماذج المرنة فيه وهذا ما تؤكدته قيم F المتناقصة في الجدول (1)، مما يعني تحول

المادة من النمط المرن إلى النمط الجاسئ المجهد [12]، حيث تم حساب عدد النماذج المرنة F وفق تعداد Maxwell من العلاقة [13]:

$$F = 2 - \frac{5}{6} \langle r \rangle \quad (3)$$

الجدول (1): قيم المتحولات الفيزيائية للنظام  $\text{GeTe}_{1-x}\text{In}_x$ .

Composition	At%In	$\langle r \rangle$	$N_a$	$N_b$	$N_c$	F
GeTe	0	3.00	1.50	3.00	4.50	-0.50
Ge Te <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub>	5	3.05	1.56	3.10	4.66	-0.54
Ge Te <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub>	10	3.10	1.55	3.20	4.75	-0.58
Ge Te <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub>	15	3.15	1.58	3.30	4.88	-0.63
Ge Te <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub>	20	3.20	1.60	3.40	5.00	-0.67
Ge Te <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub>	25	3.25	1.63	3.50	5.13	-0.71
Ge Te <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub>	30	3.30	1.65	3.60	5.25	-0.75
Ge Te <sub>0.3</sub> In <sub>0.7</sub>	35	3.35	1.68	3.70	5.38	-0.79
Ge Te <sub>0.2</sub> In <sub>0.8</sub>	40	3.40	1.70	3.80	5.50	-0.83
Ge Te <sub>0.1</sub> In <sub>0.9</sub>	45	3.45	1.73	3.90	5.63	-0.88
GeIn	50	3.50	1.75	4.00	5.75	-0.92



الشكل (1): تغير قيم  $\langle r \rangle$  كتابع لـ  $x$ .

2-2) عدد الالكترونات L.P وقابلية التشكل الزجاجي:

يُحسب عدد الالكترونات L.P باستخدام العلاقة [15,14]:

$$L.P = V - \langle r \rangle \quad (4)$$

حيث  $V$  هو عدد الكترونات التكافؤ. يوضح الجدول (2) قيم L.P للنظام المدروس

حيث  $GeTe_{1-x}In_x$  نلاحظ تناقص هذه القيم بزيادة تركيز الـ  $In$ ،

وهذا ربما يكون مَرْدُهُ للتفاعل بين أيونات الIn والزوج الإلكتروني L.P لذرة ال[16]Te. يكون عدد الإلكترونات L.P في الأنظمة الزجاجية الثلاثية وفق مقترح L.P<Zhenhua[17]1. إن قيم عدد الإلكترونات L.P من أجل الجمل  $GeTe_{1-x}In_x$  هو <1. أثبت الدراسة[18] أنه بازدياد عدد الإلكترونات L.P تنقص طاقة الإجهاد وبالتالي تفضل البنية ذات عدد الإلكترونات L.P المرتفعة التشكل بالطور الزجاجي. تتميز المواد الشالكوجينية الزجاجية ذات عدد الإلكترونات L.P المرتفع بقابليتها لتشكيل حالة مستقرة تتمتع بالمرونة[19]، تؤدي هذه المرونة إلى وجود روابط بين الذرات تؤدي إلى تشكيل شبكة أمرفية بسهولة في الجمل  $GeTe_{1-x}In_x$ ، بإضافة الIn، يتناقص عدد الإلكترونات L.P بسبب التفاعل بين أيونات In والزوج الإلكتروني L.P لذرة الTe التي تشكل روابط جسرية. يبين كل من الجدول (2) والشكل (1) تغير قيم L.P للنظام  $GeTe_{1-x}In_x$ . وفي العمل [20] درست إمكانية التشكل الزجاجي للتراكيب Ge-Te-In من أجل كمية الأنديموم,  $x=0, 5, 10, 15, 20$ AT%In. حيث خلصت إلى النتيجة: إن معاملات البنية تتيح للمركب المذكور التشكل بالطور الزجاجي لهذه التراكيب.

الجدول (2): قيم عدد الالكترونات L.P للنظام  $GeTe_{1-x}In_x$ .

Composition	$\langle r \rangle$	V	L.P
GeTe	3.00	5.00	2.00
Ge Te <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub>	3.05	4.85	1.80
Ge Te <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub>	3.10	4.70	1.60
Ge Te <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub>	3.15	4.55	1.40
Ge Te <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub>	3.20	4.40	1.20
Ge Te <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub>	3.25	4.25	1.00
Ge Te <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub>	3.30	4.10	0.80
Ge Te <sub>0.3</sub> In <sub>0.7</sub>	3.35	3.95	0.60
Ge Te <sub>0.2</sub> In <sub>0.8</sub>	3.40	3.80	0.40
Ge Te <sub>0.1</sub> In <sub>0.9</sub>	3.45	3.65	0.20
GeIn	3.50	3.50	0.00

(3-2) الانحراف عن الإشباع التكافوي R:

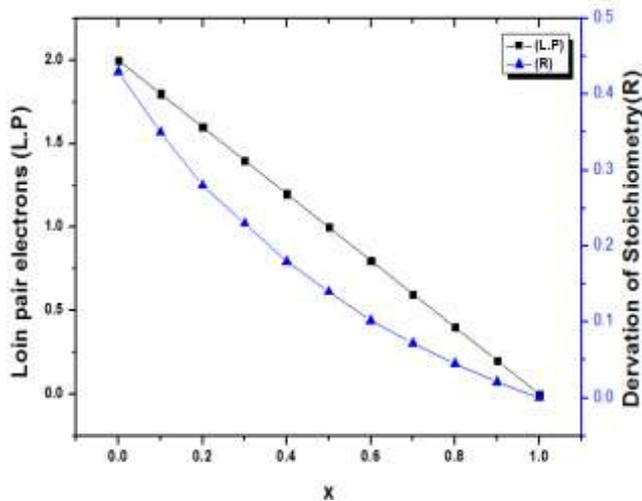
تم حساب قيمة الانحراف عن الإشباع التكافوي R للنظام  $GeTe_{1-x}In_x$  من العلاقة [21]:

$$R = \frac{\gamma.CN(Te)}{\alpha.CN(Ge) + \beta.CN(Cd)} \quad (5)$$

حيث  $\alpha, \beta, \gamma$  النسب الحجمية للعناصر  $Ge, Te, In$  على التوالي. (كما جرى حساب الاحتمالات النسبية لمختلف الروابط باستخدام تابع الاحتمال  $\text{Exp}(E/k_B T)$  عند درجة حرارة الغرفة وعند الدرجة 950C درجة حرارة تحضير العينات)، والقيم مبينة بالجدول (5).

الجدول(3): قيم الانحراف عن الإشباع التكافؤي R للنظام  $\text{GeTe}_{1-x}\text{In}_x$ 

Composition	At%In	$\langle r \rangle$	$R$
GeTe	0	3.00	0.43
Ge Te <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub>	5	3.05	0.35
Ge Te <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub>	10	3.10	0.28
Ge Te <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub>	15	3.15	0.23
Ge Te <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub>	20	3.20	0.18
Ge Te <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub>	25	3.25	0.14
Ge Te <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub>	30	3.30	0.102
Ge Te <sub>0.3</sub> In <sub>0.7</sub>	35	3.35	0.072
Ge Te <sub>0.2</sub> In <sub>0.8</sub>	40	3.40	0.045
Ge Te <sub>0.1</sub> In <sub>0.9</sub>	45	3.45	0.021
GeIn	50	3.50	0



الشكل (2) تغير L.P، الانحراف عن الإشباع التكافوي، كتابع لـ  $\langle r \rangle$ .

#### 2-4) الصفة الأيونية للرابطة التشاركية:

طبقاً لنظرية قيود الرابطة لـ Philips – Thorpe [22]، تكون جميع الروابط من أجل  $\langle r \rangle = 2.4$  تشاركية تماماً، ولكن من أجل أي قيمة أخرى للمقدار  $\langle r \rangle$  فإن تلك الروابط التشاركية يكون لها بعض السلوك الأيوني، أي إن الجزيئات تصبح ثنائيات أقطاب. إن النسبة المئوية لذلك السلوك الأيوني تولد ميولاً باتجاه الترتيب غير الموجه. ويمكن حساب النسبة المئوية لذلك السلوك الأيوني باستخدام صيغة Pauling [23-24].

$$\text{Ionic Character \%} = \left[ 1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}} \right] \times 100 \quad (6)$$

حيث  $(\chi_A - \chi_B)$  هو فرق الكهرسلبية بين الذرتين A و B . يوجد ارتباط مباشر بين قوة الرابطة وقابلية التشكيل الزجاجي ، حيث كلما زادت قوة الرابطة ازدادت إمكانية الميل للتشكل بالطور الزجاجي. إن المواد الشالكوجينية الزجاجية المكونة من عناصر مثل S, Se, Bi, Ge, Te, هي مركبات تشاركية بالدرجة الأولى. إن عدد الروابط التشاركية أو ما يسمى درجة التشاركية في المواد الأمورفية يمكن أن يحسب من علاقة Pauling:

$$\text{Amount of covalent character} = [e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}}] \times 100 \quad (7)$$

إن العناصر التي لها أكثر من 90% صفة تشاركية هي أكثر ميولا للتشكل بالطور الزجاجي، (الجدول 4).

الجدول (4): قيم المتحولات الفيزيائية لتراكيب مختلفة من النظام  $\text{GeTe}_{1-x}\text{In}_x$

Composition	electronegativity ( $\chi$ )	Relative probability of bond formation at			
		Bond	Bond energy(kcal/mol)	27 °C	950°C
GeTe	2.05	Bond			
Ge Te <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub>	2.04	Ge-Ge Ge-Te Te-Te Ge-In Te-In In-In	37.60 35.47 33.00 31.63 31.21 24.00	1 2.76*10 <sup>-2</sup> 4.34*10 <sup>-4</sup> 9.90*10 <sup>-1</sup> 2.15*10 <sup>-5</sup> 1.14*10 <sup>-10</sup>	1 9.99*10 <sup>-1</sup> 1.49*10 <sup>-1</sup> 8.50*10 <sup>-2</sup> 7.16*10 <sup>-2</sup> 3.64*10 <sup>-3</sup>
Ge Te <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub>	2.02				
Ge Te <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub>	2.00				
Ge Te <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub>	1.98				
Ge Te <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub>	1.97				
Ge Te <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub>	1.95				
Ge Te <sub>0.3</sub> In <sub>0.7</sub>	1.94				
Ge Te <sub>0.2</sub> In <sub>0.8</sub>	1.92				
Ge Se <sub>1.1</sub> In <sub>0.9</sub>	1.91				
GeIn	1.89	Ge-Te In-Te Ge-In	99.80 97.47 98.69	0.20 2.53 1.31	

**2-5) حرارة التشكل:**

تُعرّف حرارة التشكل، بأنها التغير في الإنتالبية الناتج عن تحول واحد مول من المادة إلى ذراتها الأساسية في حالتها الغازية، وتُعطى بالعلاقة [25].

$$H_s = \frac{\alpha H_s(Ge) + \beta H_s(Te) + \gamma H_s(Cd)}{\alpha + \beta + \gamma} \quad (8)$$

حيث حرارة التشكل للمكونات Ge, Te, In هي على التوالي [35] 377, 197,243KJ/mol. يتضح من الجدول (5) أنه بزيادة تركيز الـ In تزداد حرارة التشكل، وهذا يمكن تفسيره أنه بزيادة تركيز الـ In يتناقص عدد الروابط الفائضة Ge-Ge، ويتناقص عدد الروابط Te-In، لذلك فإن هذا سيؤدي بالمحصلة إلى زيادة حرارة تكون الشبكة البنيوية للمركب المدروس.

**2- طاقة الرابطة، توزيع الروابط، طاقة Cohesive :**

يعطي النظام  $GeTe_{1-x}In_x$  احتمالية لتشكيل الروابط Ge-Te, Te-In, In-Ge، وهي تتوزع وفقاً لنموذج الشبكة البنيوية المرتبة كيميائياً (CONM) التي اقترحها (أي عام) Ovshinsky *et al*، والتي تتلخص بالنقاط التالية [26]:

- الأفضلية تكون لارتباط الذرات المتغايرة مع بعضها، أي للروابط اللامتجانسة.
- تراعي هذه الأفضلية تسلسل تناقص طاقة الرابطة حتى يتم إشباع كامل طبقة التكافؤ لها.
- يحدث الارتباط بين الذرات المتماثلة فقط في حال وجود روابط زائدة من جنس الذرة نفسها.

تم حساب طاقات الروابط غير المتجانسة  $D(A-B)$  باستخدام علاقة باولينغ [27].

$$D(A-B) = [D(A-A)D(B-B)]^{1/2} + 30(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (9)$$

حيث  $D(A-A)$ ،  $D(B-B)$  هي طاقات الروابط المتجانسة، وهي على التوالي:  $\chi_B$  و  $\chi_A$  و [34] (37.6 for Ge, 33 for Te and 24for In) kcal/mol هي كهراسلبية لذرات (A, B.2.01 for Ge, 2.10 for Te and 1.78for In)، ومنه نجد أن طاقة الرابطة Ge-Te هي (35.47kcal/mol) وطاقة الرابطة Ge-In (31.63kcal/mol). تمتلك الرابطة اللامتجانسة Ge-Te أكبر طاقة تشكل لذلك يكون لها أفضلية التشكل، ومن ثمّ Ge-In وبما أن هذه الروابط هي مقادير سلمية، لذلك تُعرف طاقة cohesive بأنها المجموع الجبري لجميع طاقات الروابط الممكنة مضرورياً باحتمال تشكل كلٍ منها. تقيس طاقة Cohesive وسطي قوة رابطة النظام المدروس ويعبر عنها بالعلاقة [28]:

$$CF = \sum C_i E_i \quad (10)$$

حيث  $C_i$  احتمالية تشكل الرابطة  $i$ ،  $E_i$  طاقة تلك الرابطة. نلاحظ من الجدول (5)، تناقص قيمة طاقة CF للجملّة المدروسة بزيادة تركيز ال In، وهذا مردهُ لزيادة عدد الروابط Ge-In الأضعف على حساب عدد الروابط الأقوى Ge-Te.

## 2-7) الحساب النظري لعرض الفجوة الطاقية والكهرسلبية:

تمثل الفجوة الطاقية الفرق بين أعلى قمة عصابة التكافؤ وأسفل عصابة الناقلية،

وتحسب نظريا من علاقة [29] Shimaakawa:

$$E_{gth}(Ge-Te-In) = \alpha E_g(Ge) + \beta E_g(Te) + \gamma E_g(In) \quad (11)$$

حيث  $E_g(Ge), E_g(Te), E_g(Cd)$  هي عروض الفجوات الطاقية للعناصر المكونة  $Ge, Te, Cd$  على التوالي. يوجد علاقة بين الكهرسلبية وعرض الفجوة الطاقية معطى بعلاقة [30] Kastner. في المواد الشالكوجينية الزجاجية تتشكل عصابة التكافؤ من الزوج الالكتروني LP، للمدارp. تبلغ كهرسلبية  $Ge, Te, In$  العناصر المكونة لنظامنا القيم التالية على التوالي 1.78, 2.1, 2.01. بما أن عنصر الإنديوم هو أقل كهرسلبية ويسلك سلوك عنصر كهرجاني نسبة لعنصر التيلوريوم، وبالتالي فإن استبداله بعنصر  $In$  سيؤدي إلى ارتفاع طاقة ذلك الزوج الالكتروني LP. مما يؤدي إلى اتساع عرض عصابة التكافؤ نحو داخل الفجوة الطاقية، لذلك فإن كلاً من الكهرسلبية وعرض الفجوة الطاقية تتناقص بزيادة تركيز عنصر  $In$  كما في الجدول (4) وفي الجدول (5). في العمل [31] تم دراسة الخواص الضوئية للتركيب  $Ge-Te-In$  في المجال الطيفي (200-2000nm) حيث وجد أنه وبزيادة تركيز الإنديوم يتناقص عرض المجال المحظور لهذا المركب، حيث تراوحت قيم  $x$  بين (0-20%) وبلغت قيمة  $E_{gop}=0.41\text{ev}$  من أجل التركيب  $In20\%$  حيث أعطت توافقاً جيداً مع القيمة المحسوبة من قبلنا والتي تساوي إلى  $0.46\text{ev}$  في الجدول (5). تم حساب قيمة الكهرسلبية باستخدام مبدأ [32] Sanderson والتي تُعطى بالعلاقة:

$$\chi = (\chi_{Ge})^{u(Ge)} \times (\chi_{Te})^{v(Te)} \times (\chi_{In})^{w(In)} \quad (12)$$

الجدول (5): قيم  $E_{gTh}$ ,  $H_s$ ,  $CF$ ، توزيع الروابط.

Composition	At % In	$H_s$ (KJ/mol)	$E_{gTh}$ (ev)	Distribution of Chemical Bonds			CF Kcal/atom
				Ge-In	Ge-Te	Ge-Ge	
GeTe	0	287.0	0.50	0.5	0.5	0	33.55
Ge <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub>	5	289.3	0.48	0.054	0.45	0.5	36.47
Ge <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub>	10	291.6	0.46	0.25	0.4	0.35	35.26
Ge <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub>	15	293.9	0.45	0.346	0.350	0.303	34.75
Ge <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub>	20	296.2	0.43	0.428	0.3	0.271	34.37
Ge <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub>	25	298.5	0.42	0.5	0.25	0.25	34.08
Ge <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub>	30	300.8	0.40	0.562	0.2	0.237	33.78
Ge <sub>0.3</sub> In <sub>0.7</sub>	35	303.1	0.38	0.617	0.15	0.232	33.56
Ge <sub>0.2</sub> In <sub>0.8</sub>	40	305.4	0.36	0.666	0.1	0.234	33.41
Ge <sub>0.1</sub> In <sub>0.9</sub>	45	307.7	0.35	0.710	0.05	0.239	33.22
GeIn	50	310.0	0.33	0.75	0	0.25	33.12

## 8-2) الكثافة والحجم المولي:

حُسبت قيم الكثافة بصورة نظرية باستخدام صيغة [33] Myuller's:

$$d_{th} = [\sum P_i / d_i]^{-1} \quad (13)$$

حيث  $P_i$  هو النسبة الحجمية للمكون،  $d_i$  هو كثافة المكون  $i^{th}$ . إن هذا التعبير المطرد في الكثافة، يمكن أن يُعزى إلى التغيير في كل من الوزن الذري، والحجم

الذري للمركبات المدروسة. حيث إنّ الكتلة الذرية لعنصر Te والعنصر In هي على التوالي  $g \cdot mol^{-1}$  (114.818–127.60). أي إن إدخال ذرة الإنديوم لمواقع ذرة التيريليوم يؤدي إلى زيادة الوزن الكلي للجملة  $GeTe_{1-x}In_x$ ، وبالتالي زيادة الكثافة. وقد تم حساب الحجم المولي  $V_m$  اعتماداً على قيم الكثافة باستخدام العلاقة التالية:

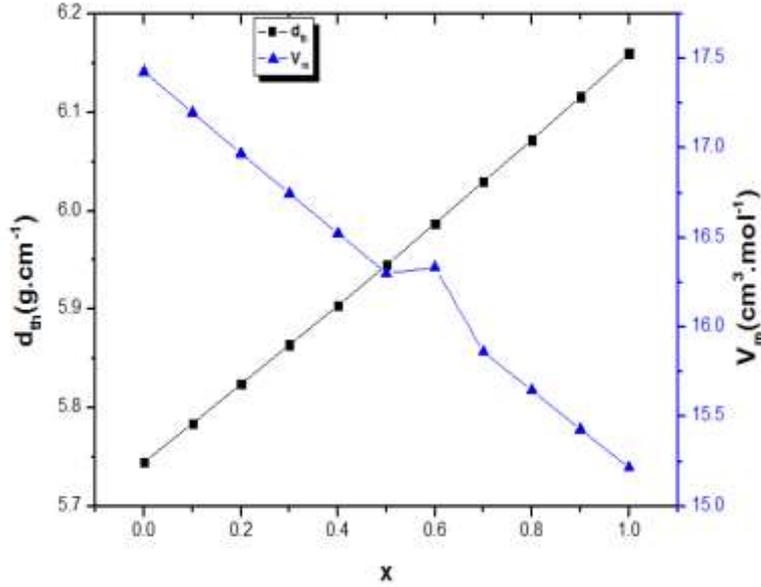
$$V_m = \frac{1}{\rho} \sum x_i m_i \quad (14)$$

حيث  $m_i$  الوزن الذري للعنصر  $i$ th و  $x_i$  هو النسبة المئوية له. من الجدول (6) نلاحظ أن تناقص قيمة الحجم المولي  $V_m$  بزيادة عنصر In يؤدي إلى تكثيف بنية الجملة المدروسة (زيادة الكثافة).

الجدول (6): قيم كل من  $d_{th}$ ،  $V_m$  بزيادة تركيز الإنديوم.

Composition	At%In	$d_{th}(g \cdot cm^{-3})$	$V_m(cm^3 \cdot mol^{-1})$
GeTe	0	5.745	17.427
Ge Te <sub>0.9</sub> In <sub>0.1</sub>	5	5.784	17.199
Ge Te <sub>0.8</sub> In <sub>0.2</sub>	10	5.824	16.971
Ge Te <sub>0.7</sub> In <sub>0.3</sub>	15	5.864	16.747
Ge Te <sub>0.6</sub> In <sub>0.4</sub>	20	5.904	16.525
Ge Te <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub>	25	5.945	16.301
Ge Te <sub>0.4</sub> In <sub>0.6</sub>	30	5.987	16.333
Ge Te <sub>0.3</sub> In <sub>0.7</sub>	35	6.030	15.862
Ge Te <sub>0.2</sub> In <sub>0.8</sub>	40	6.072	15.647
Ge Te <sub>0.1</sub> In <sub>0.9</sub>	45	6.116	15.430
GeIn	50	6.160	15.216

يبين الشكل (3) تغير قيم الكثافة النظرية والحجم المولي كتابع لتركيز الإنديموم ويُلاحظ قيمه في الانحراف الوسطي من أجل القيمة ذات التركيز  $x=0.6$ .



الشكل (3): تغير  $d_m$ ،  $V_m$  كتابع لقيم  $x$ .

#### الخاتمة والتوصيات:

- 1- إن إدخال عنصر الإنديموم إلى هذا النظام يؤدي إلى زيادة العدد التساندي، مما يعني زيادة في احتمال تشكل الروابط التصالبية وتحول من النمط المرن إلى النمط الأكثر جساءة .
- 2- بزيادة تركيز الإنديموم يتناقص عدد الإلكترونات L.P وكذلك قيمة الانحراف عن الإشباع التكافؤي R .

- 3- لوحظ أنه بزيادة تركيز الإنديوم تتناقص قيم عرض المجال المحظور .
- 4- يوصى بتخميد العينات المصنعة من هذا النظام بواسطة الآزوت السائل بدلا من التخميد في الماء البارد وذلك من أجل الحصول على طور أمورفي بنسبة أكبر.

## المراجع References

- [1] J. Rocca, M. Erazu, M. Fontana, B. Arcondo, (2009). *J. Non-Cryst. Solids*.V. 355 ,p.2068.
- [2] AbdElnaeim, A.M., Aly, K.A., Afify,N, and A.M. Abousehly. (2010). *J. Alloys Compd.* V.491,p.85.
- [3] V. Wiedenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig,(2001). *J. Applied Physics* 89 (6), 3168.
- [4] J. Feinleib, J. de Neufville, S.C. Moss, S.R. Ovshinsky, (1971). Rapid Reversible Light- Induced Crystallization of Amorphous Semiconductors, *Appl. Phys. Lett.*, 18, 254.
- [5] M.M. Wakkad, E.K. Shokr, S. H. Mohamed, (2000).Optical and calorimetric studies of Ge-Sb-Se glasses, *J. Non Crystalline Solids*, 265, 157.
- [6] B. Thingamajig, R. Ganesan, N. AshaBhat, K.S. Sangunni& E.S.R. Gopal, (2000). Determination of thermal diffusion length in bismuth doped chalcogenide glasses by Photoacoustic technique, *J Optoelect. & Advanced Materials*, 2, 91-94.
- [7] Fadel ,M., Sedeek, K. and N.A. Hegab, . (1998). *Al Azhar Bull science* 9: 385.
- [8] AbdElnaeim, A.M., Aly, K.A., Afify,N, and A.M. Abousehly (2010).*J. Alloys Compd.* V.491,p.85.
- [9] Thorpe , M. F.( 1983). *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 57, No. 3: 355-370.
- [10] Chubynsky , M. V. and M. F. Thorpe. (2002). In: M. A. Popescu, Ed., *Physics and Applications of Disordered Materials*, INOE Publishing House, Bucharest, 229-240.
- [11] Modgil, V., and V.S. Rangra. (2011). *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*,Vol.13,No.2:158-164.
- [12] Naumis ,G. G. (2005). *Physical Review E*, Vol. 71, No. 2. Article ID: 026114:1-77.

- [13] Chubynsky, M. V. and M. F. Thorpe. (2002). In: M. A. Popescu, Ed., *Physics and Applications of Disordered Materials*, INOE Publishing House, Bucharest, 229-240.
- [14] George , A., Sushamma , D., and P. Predeep.( 2006). *Chalcogenide Letters*, Vol. 3, No. 4: 33-39.
- [15] Zhenhua , L. (1991). *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 127, No.3: 298-305.
- [16] Sharma , A., Barman , P.B.,and J. Therm.2009. *Anal.Cal.* 96, 413.
- [17] Zhenhua , L. (1991). *J.Non-Cryst.Solids* 127: 298.
- [18] Fouad, S. S., Fayek, S. A. and M. H. Ali. (1998). *Vacuum*, Vol. 49, No. 1: 25-30.
- [19] Mainka., Sharma . P., and N. Thakur.( 2009). *Philosophical Magazine*, Vol. 89, No. 33: 3027-3036.
- [20] Petkov. P., Ivanova. V., Zaidan. A., Petkov. T., (2013). Glass forming ability of vitreous Ge-Te-In system, surface and interface analysis, Vol 46, Issue 10-11.
- [21] Lafi , O. A., Imran, M. M. A. and M. K. Abdullah. (2008). *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 108, No. 1: 109-114.
- [22] Rao K. J. (2002). *Elsevier Science & Technology*..
- [23] Kapoor. M., and N. Thakur (2011). *Turkish J Physics*, Vol 35: 1-7.
- [24] Phillips J.C. (1979). *J. Non Cryst. Solids*, Vol 34: 153.
- [25] Modgil V. and V.S. Rangra. 2011. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol.13, No.2:158-164.
- [26] Bicerano , J. and S. R. Ovshinsky.( 1985). *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 74, No. 1: 75-84.
- [27] Cox , J. D., Wagman , D. D. and V. A. Medvedev.( 1989). *Hemisphere Publishing Corp.*, New York,
- [28] Bicerno , J., and S. R .Ovshinsky, *J.Non-Cryst.Solids* 74-75.

- [29] Shimakawa , K.( 1981). *J. Non-Cryst.Solid.* 43: 229 .
- [30] Savova E., Skordeva E., and E. Vateva. (1994). *J. Phys. Chem.Sol.*, Vol. 55: 575-578
- [31] Zaidan. A., Ivanova. V., and Petkov. P.,( 2012). Optical properties of chalcogenideGe-Te-In thin films, Journal of physics Conference Seires 365.
- [32] Skordeva E., and D. Arsova . (1995). *J. Non-Cryst. Sol.*, Vol. 192-193: 665-668.
- [33] Myuller , R.L. (1965). Leningrad University, Ch. IX.
- [34] H.S. Derbyshire, E.A. Davis,(1990), *J. Non-Cryst. Solid*, 119, p. 283-287.
- [35] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th ed., Published by CRC Press, Inc. (1979). Florida.