

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Milena M. Premović

**Eksperimentalno određivanje i termodinamičko
modelovanje ravnotežnih dijagrama stanja trojnih
sistema Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In**

doktorska disertacija

Bor, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Milena M. Premović

**Experimental determination and thermodynamic
modeling of the phase diagrams of Ge-Sb-Ag and
Ge-Sb-In ternary systems**

Doctoral Dissertation

Bor, 2014.

Komisija za pregled i odbranu

Mentor: *Dr Dragan Manasijević, vanredni profesor*
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: *Dr Duško Minić, redovni profesor*
Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska
Mitrovica

Dr Dragana Živković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Datum odbrane:

Zahvalnost

Ovim putem želim da izrazim duboku zahvalnost osobama koje su mi dale podršku i omogućile realizaciju i izradu moje doktorske disertacije.

Posebno, dugujem iskrenu zahvalnost mom mentoru profesoru dr Draganu Manasijeviću, koji je pravim izborom teme svojim nesebičnim savetima, primedbama i sugestijama, doprineo da se rad definiše i dobije svoju konačnu formu. Zahvaljujem mu na vremenu, koje je u svakom trenutku, bez ikakve zadržke, posvećivao mom radu.

Veliku zahvalnost dugujem profesoru dr Dušku Miniću, pod čijim mentorstvom tokom diplomskog rada sam sticala prva znanja iz materijala, koji je svih ovih godina usmeravao moja naučna stremljenja i koji mi je bezuslovno omogućio da finaliziram ovo istraživanje, prema kome imam odnos kao prema iskonskom učitelju u svetu nauke.

Takođe, zahvalnost dugujem i profesoru dr Dragani Živković, koja mi je svojim korisnim savetima i sugestijama umnogome pomogla, koja nijednog trenutka nije pokazala zanemarivanje za ono što sam radila. Hvala na podršci i pridruživanju Vašem svetski poznatom timu.

Zahvalnost dugujem i dr Vladanu Čosoviću višem naučnom saradniku sa Instituta za hemiju, tehnologiju i materijale Beograd na pomoći za izvođenje eksperimentalne analiza, merenja elektroprovodnosti.

Zahvaljujem se i dipl. inž. Radiši Todoroviću sa Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor na kvalitetnoj pripremi značajnog broja ispitivanih legura.

Zahvalnost dugujem i svojoj porodici, na podršci da istrajem u izradi doktorske disertacije.

Rezime

U doktorskoj disertaciji su izloženi rezultati eksperimentalnog ispitivanja i termodinamičkog proračuna ravnotežnih dijagrama stanja trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema.

U eksperimentalnom delu doktorske disertacije izvršena je priprema legura odabranih sastava koje su zatim ispitivane primenom metoda diferencijalno termijske analize (DTA), skenirajuće elektronske mikroskopije sa energo-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS), X-ray difraktometrije (XRD), optičke mikroskopije (LOM), kao i merenjem tvrdoće, mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđene su karakteristične temperature faznih transformacija, strukturne karakteristike, fazni sastav ispitivanih legura, mehaničke osobine i elektroprovodljivost legura.

Proračun ravnotežnih dijagrama stanja Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema je izvršen primenom CALPHAD metode i odgovarajućeg termodinamičkog programa (Pandat ver. 8.1). Rezultati obuhvataju proračunate likvidus projekcije, invarijantne reakcije, karakteristične vertikalne i izotermalne preseke za oba trojna sistema.

Ključne reči: Ge-Sb-In sistem, Ge-Sb-Ag sistem, proračun ravnotežnih dijagrama stanja, vertikalni preseci, izotermalni preseci, projekcija likvidus površine, DTA analiza, SEM-EDS analiza, XRD analiza, strukturna analiza, merenje tvrdoće, mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti.

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Materijali

UDK broj: 669.2/.8:669.017.11(043.3)

Abstract

The results of experimental investigation and thermodynamic calculation of phase diagrams of Ge-Sb-Ag and Ge-Sb-In ternary systems are presented in this doctoral dissertation.

Experimental part of the work includes preparation of the samples of selected compositions and their investigation using methods of differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (LOM), measuring the hardness, microhardness and electric conductivity of alloys. Based on the obtained results characteristic phase transition temperatures, structural characteristics, phase compositions, mechanical properties and electric conductivity of the investigated alloys were determined.

Calculation of phase diagrams of ternary Ge-Sb-Ag and Ge-Sb-In systems was performed using CALPHAD method and the corresponding thermodynamic software (Pandat ver. 8.1). Calculated results include liquidus projections, invariant reactions, characteristic vertical and isothermal sections for both investigated ternary systems.

Keywords: *ternary Ge-Sb-In system, ternary Ge-Sb-Ag system, calculation of the phase diagram, vertical sections, isothermal sections, liquidus projection, DTA analysis, SEM-EDS analysis, XRD analysis, structural analysis, measuring of hardness, microhardness and electrical conductivity*

Scientific field: Metallurgical Engineering

Scientific subfield: Materials

UDC number: 669.2/.8:669.017.11(043.3)

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISPITIVANJA-RELEVANTNI BIBLIOGRAFSKI IZVORI	3
2.1. Dvokomponentni sistemi	3
2.1.1. Dvojni Ge-Sb sistem	3
2.1.2. Dvojni Ag-Ge sistem.....	5
2.1.3. Dvojni Ag-Sb sistem	7
2.1.4. Dvojni Ge-In sistem	9
2.1.5. Dvojni In-Sb sistem	11
2.2. Trojni sistemi	13
2.2.1. Trojni Ge-Sb-Ag sistem	13
2.2.2. Trojni Ge-Sb-In sistem.....	13
3. CILJEVI ISTRAŽIVANJA	15
4. EKSPERIMENTALNI DEO	16
4.1. Eksperimentalne metode karakterizacije legura	16
4.1.1. Priprema uzoraka	16
4.1.2. Metode termijske analize	17
4.1.3. XRD analiza	19
4.1.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS-om (SEM-EDS)	20
4.1.5. Optička mikroskopija (LOM)	22
4.1.6. Merenje tvrdoće i mikrotvrdoće.....	23
4.1.7. Merenje elektroprovodljivosti.....	25
5. TERMODINAMIČKI PRORAČUN RAVNOTEŽNIH DIJAGRAMA STANJA CALPHAD METODOM	26
5.1. CALPHAD metoda (CALculation of PHase Diagrams).....	26
5.1.1. Modeli	27
5.1.1.1. Opšti model Gibbsove energije faze	27
5.1.1.2. Čisti elementi i stehiometrijske faze	27
5.1.1.3. Supstitucijski rastvori.....	28
5.1.1.4. Model podrešetke (<i>engl. sublattice model</i>)	29
5.2. Proračun ravnotežnih dijagrama stanja trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema	31
6. REZULTATI I DISKUSIJA	34
6.1. Trojni Ge-Sb-Ag sistem	34
6.1.1. Likvidus površina.....	34
6.1.2. Diferencijalno termijska analiza	38
6.1.3. Izotermalni presek na 400 °C.....	41
6.1.4. Izotermalni presek na 300 °C.....	45
6.1.5. Strukturna analiza.....	49
6.1.6. Mikrotvrdoća po Vickersu	52
6.1.7. Tvrdoća po Brinelu	56
6.1.8. Električne osobine	58
6.2. Trojni Ge-Sb-In sistem	60
6.2.1. Likvidus površina.....	60
6.2.2. Diferencijalno termijska analiza	62
6.2.3. Izotermalni presek na 550 °C	65

6.2.4. Izotermalni presek na 400 °C	67
6.2.5. Izotermalni presek na 300 °C	71
6.2.6. Strukturna analiza.....	73
6.2.7. Mikrotvrdoća po Vickersu	75
6.2.8. Tvrdoća po Brinelu	77
6.2.9. Električne osobine	79
7. ZAKLJUČAK.....	81
8. LITERATURA.....	85
9. BIOGRAFIJA.....	90
10. PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA OVE DOKTORSKE DISERTACIJE.....	91

1. UVOD

Legure na bazi Ge i Sb poslednjih godina zaokupljaju značajnu pažnju istraživača iz različitih naučnih oblasti, pre svega zbog mogućnosti njihove primene u mnogim oblastima elektronske industrije.

Poznato je da germanijum ima poluprovodničke osobine i kao takav se koristi za proizvodnju visokofrekventnih tranzistora, dioda, fotorezistentnih dioda i fotodioda. Od germanijuma su napravljeni objektivni, termalnih infracrvenih kamera, rendgen spektroskopi, otporni termometri, itd. U stomatologiji se široko koristi zbog visoke tvrdoće i čvrstoće. Neke legure germanijuma se koriste kao lemovi antikorozionih premaza [1].

Antimon sa pojedinim elementima gradi poluprovodnička jedinjenja te se takođe puno koristi u elektronskoj industriji naročito za izradu infracrvenih (IC) detektora, dioda i elemenata sa Hallovim efektom (efekat povećanja električnog otpora u magnetskom polju). Takođe, antimon se u velikoj meri dodaje kao legirajući element nekim metalima jer im značajno poboljšava mehanička svojstva [2].

Materijali na bazi germanijuma i antimona su od značaja u različitim industrijskim oblastima. Posebno se ističe njihova primena u proizvodnji optičkih diskova. Njihova primena u ovoj oblasti je bazirana na brzom prelasku iz amornog u kristalno stanje prilikom zagrevanja. Poslednjih godina vrše se intenzivna istraživanja u oblasti razvoja novih materijala za primenu u industriji elektronskih memorija [3-10]. U tom pogledu ubrzano se radi na usavršavanju posebnog tipa memorije čiji se rad bazira na faznom prelazu materijala iz amornog u kristalno stanje (*engl. phase-change memory (PCM)*) [11-18]. Dosadašnja istraživanja ukazuju da poluprovodničke legure na bazi germanijuma i antimona poseduju potrebna svojstva koje zahteva ova tehnologija, pre svega brzi i povratni prelaz iz amornog u kristalno stanje. Ova osobina legura na bazi germanijuma i antimona iskorišćena je za razvoj i primenu ovih materijala u industriji optičkih diskova, Blu-Ray diskova, fleš-memorija i dr. [19]. Legure Ge-Sb sistema su, takođe, od važnosti u industriji poluprovodnika [20,21]. Ovi materijali se posebno koriste u optičkim i elektronskim uređajima: za tranzistore, optičke kablove, poluprovodnike, integrisana kola, i dr. [22-24].

Navedeno ukazuje na važnost ispitivanja višekomponentnih sistema na bazi germanijuma i antimona.

Predmet istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su ravnotežni dijagrami stanja dva trojna sistema na bazi germanijuma i antimona: Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In. Srebro i indijum predstavljaju potencijalno korisne legirajuće elemente materijalima na bazi germanijuma i antimona.

Literaturni podaci koji se odnose na legure ovih trokomponentnih sistema nisu zastupljeni u velikom broju, posebno u oblasti termodinamike i faznih dijagrama stanja,

te su istraživanja u ovoj oblasti aktuelna.

Osnovni cilj doktorske disertacije je eksperimentalno i analitičko određivanje faznih ravnoteža i definisanje ravnotežnih dijagrama stanja Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In trojnih sistema.

Eksperimentalna ispitivanja koja su vršena na oba trojna sistema su diferencijalno termijska analiza (DTA), X-ray difraktometrija (XRD), skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS), optička mikroskopija, merenje tvrdoće metodom Brinela, mikrotvrdoće metodom Vikersa i merenje elektroprovodljivosti.

Pored eksperimentalnog ispitivanja u radu je izvršen termodinamički proračun ravnotežnih dijagrama stanja Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In trojnih sistema primenom CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) metode. Za svaku fazu prisutnu u ispitivanim sistemima određen je termodinamički model i vrednosti termodinamičkih parametara koje se u njemu javljaju. Na ovaj način je definisana zavisnost Gibbsove energije pojedinačnih faza u zavisnosti od temperature i sastava sistema.

Nakon toga je primenom programa Pandat ver. 8.1 [25] minimizacijom ukupne Gibbsove energije sistema izveden proračun ravnotežnih dijagrama stanja ispitivanih trojnih sistema a dobijeni rezultati su upoređeni sa eksperimentalnim podacima.

Određeni ravnotežni dijagrami stanja pružaju uvid u fazne transformacije, termičke osobine, mikrostrukturu i druge važne osobine ispitivanih legura. Takođe, za legure izabranih sastava su izvršena merenja pojedinih mehaničkih osobina i elektroprovodljivosti. Dobijeni rezultati imaju fundamentalni i praktični značaj. Oni omogućavaju bolje razumevanje i sagledavanje mogućnosti praktične primene ispitivanih legura Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In trojnih sistema.

2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISPITIVANJA - RELEVANTNI BIBLIOGRAFSKI IZVORI

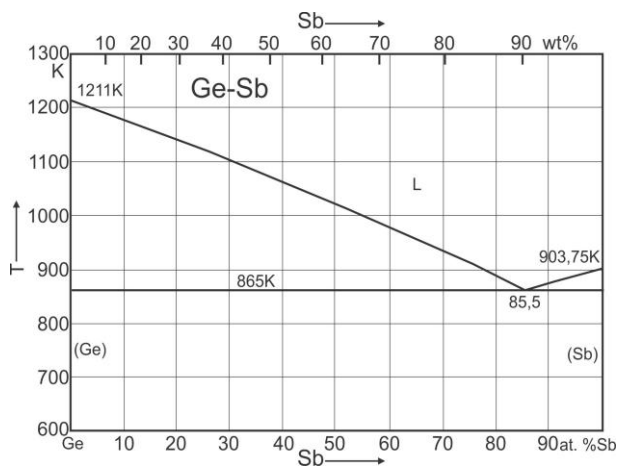
2.1. Dvokomponentni sistemi

U sastav ispitivanih trojnih sistema (Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In) spada pet dvojnih sistema (Ge-Sb, Ge-Ag, Sb-Ag, Ge-In, Sb-In), koji su opisani u ovom poglavlju kroz dostupne relevantne bibliografske izvore.

2.1.1. Dvojni Ge-Sb sistem

Dvojni Ge-Sb sistem je eutektički sistem. Brojna istraživanja su rađena za ovaj sistem u dužem vremenskom periodu od 1940. godine do danas.

Ispitivanja vezana za likvidus temperature su vršili razni istraživači počev od Stohra i Klemma [26], Ruttewita i Masinga [27], Zhurikina i saradnika [28], Malmejaca i saradnika [29] i Alfera i saradnika [30] primenom termijske analize. Eksperimentalna ispitivanja rastvorljivosti antimona u germanijumu su vršili Zhurikin i saradnici [28], Trumbore [31], Trumbore i saradnici [32], Akopyan i Abdullayev [33] i Glazov i Abdullyev [34]. Sagledavajući do tada dostupne literaturne podatke [26-34] Olesinski i Abbaschian [35] su definisali ravnotežni dijagram stanja Ge-Sb sistema sa temperaturom eutektičke reakcije 865 K i eutektičkim sastavom 85,5 at. % Sb. Na slici 2.1 je dat izgled ravnotežnog dijagrama stanja dvojnog Ge-Sb na osnovu podataka Olesinskog i Abbaschiana [35]. Prvu termodinamičku optimizaciju ravnotežnog dijagrama stanja dvojnog Ge-Sb sistema je izvršio Chevalier [36].



Slika 2.1. Eksperimentalno određeni ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ge-Sb sistema [35].

Od tog perioda pa do danas izvršene su još dve termodinamičke optimizacije ovog sistema.

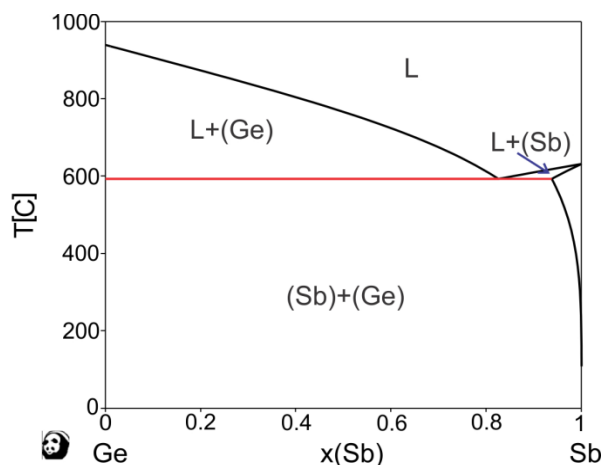
Naime, eksperimentalna istraživanja na ovom binarnom sistemu su se nastavila. Kostov i saradnici [37] su u svom radu objavili aktivnosti germanijuma i antimona u tečnoj fazi na 1073, 1173 i 1273 K primenom Oelsenove kalorimetrije. Predel i Stein [38] su merili entalpije mešanja tečnosti na 1273 K primenom kalorimetrijske metode dok su Alfer i saradnici [39] odredili entalpije mešanja u tečnoj fazi na 1250 K primenom diferencijalno termijske analize.

Nakon objave ovih rezultata [37-39], Wang i saradnici [40] su izvršili termodinamičku optimizaciju sistema sada na osnovu sveobuhvatnijih podataka [26-39].

Nasir i saradnici [41] su 2009. godine eksperimentalno ispitivali ovaj dvojni sistem u potpunosti. Nasirovi eksperimentalni rezultati su ukazali na značajnu rastvorljivost germanijuma u antimonu na eutektičkoj temperaturi od 6,3 at. % Ge.

Uzimajući u obzir eksperimentalne rezultate Nasira i saradnika [41] Liu i saradnici [42] su poslednji izvršili termodinamičku optimizaciju ovog sistema.

Na slici 2.2 je prikazan proračunati dvojni Ge-Sb sistem na osnovu termodinamičke optimizacije Liu i saradnika [42].



Slika 2.2. Proračunati ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ge-Sb sistema po Liu i saradnicima [42].

Korišćeni optimizirani termodinamički parametri dvojnog Ge-Sb sistema, za pravljenje baza podataka trojnih Ag-Ge-Sb i Ge-In-Sb sistema su preuzeti od Lia i saradnika [42].

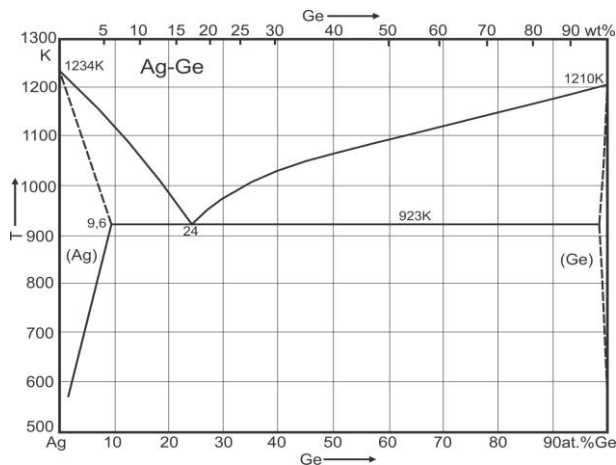
2.1.2. Dvojni Ag-Ge sistem

Dvojni Ag-Ge sistem predstavlja eutektički sistem. Određivanjem temperature kao i sastava eutektičke reakcije su se bavili sledeći istraživači: Briggs i saradnici [43], Maucher [44], Hume-Rothery i saradnici [45], Predel i Bamlstahl [46] i Hassam i saradnici [47]. Svi oni su svoje rezultate dobili korišćenjem tehnika termijske analize. Pored toga bitno je napomenuti da su njihovi rezultati jako slični. U tabeli 2.1 su dati njihovi rezultati.

Tabela 2.1. Literaturni podaci o eutektičkoj reakciji u dvojnog Ag-Ge sistemu.

Sistem	Reakcija	T (K)	Sastav		Literatura
			X_{Ge}^L	X_{Sb}^L	
Ag-Ge	$L \rightarrow (Ag) + (Ge)$	923	0,260	0,740	[43]
		922	0,241	0,759	[44]
		924	-	-	[45]
		923	0,240	0,760	[46]
		923,5	0,240	0,760	[47]

Položaj likvidus linija su ispitivali Briggs i saradnici [43], Maucher [44] i Predel i Bamlstahl [46] samo za sastav od 64 at. % Ag do 82 at. % Ag i to primenom termijske analize. Na slici 2.3 je prikazan eksperimentalno određen ravnotežni dijagram stanja Ag-Ge sistema na osnovu rezultata Predela i Bamlstahla [46].



Slika 2.3. Eksperimentalno određeni ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ag-Ge sistema [46].

U radu Briggsa i saradnika [43], utvrđena je znatna rastvorljivost germanijuma u srebru na temperaturi od 913 K. Zaključeno je da rastvorljivost iznosi između 6 i 7 at. %. Nowotny i Bachmayer [48] su takođe na osnovu metalografske analize odredili maksimalnu rastvorljivost germanijuma u srebru na temperaturi od 923 K od 8,1 at. %.

Filipponi i saradnici [49] su se takođe bavili određivanjem rastvorljivosti germanijuma u srebru i dobili su da je ona 23 at. % na temperaturi od 912 K.

Owen i Rowlands [50] su u svom radu određivali rastvorljivost germanijuma u srebru u opsegu temperatura od 543 do 848 K, XRD metodom.

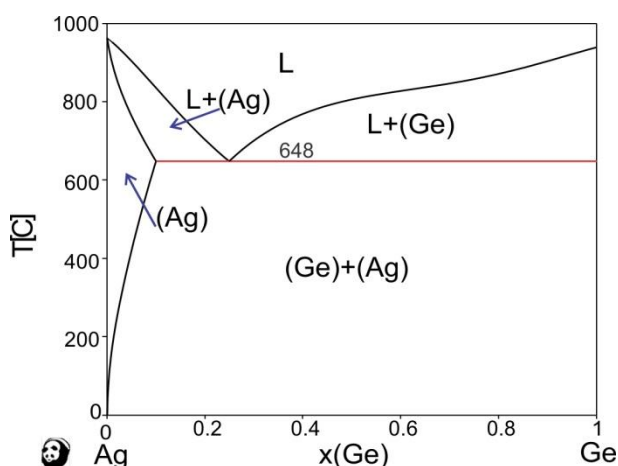
Pollock [51] je ispitivao međusobnu rastvorljivost komponenata termoelektričnim merenjem na 300 K.

Poslednji objavljeni rezultati koji se odnose na rastvorljivost germanijuma u srebru su objavljeni u radu Kazemia i Webera [52]. Oni su u svom radu ispitivali rastvorljivost u opsegu temperatura od 473 K do 913 K i to metodama merenja električne provodljivosti i gustine dve legure koje su bliske eutektičkoj tački.

Catanet i saradnici [53,54] su merili entalpije mešanja na 1280 K korišćenjem kalorimetrijske metode. Batalin i saradnici [55] su uz pomoć metode elektromotorne sile odredili entalpije mešanja i aktivnost srebra u tečnim legurama na 1430 K. Pored njih aktivnosti srebra u tečnim Ag-Ge legurama su odredili Martin-Garin i saradnici [56] na 1250 K i Oktay [57] na 1416 K primenom Knudsen masene spektrometrije dok su Eremenko i saradnici [58] za određivanje aktivnosti na temperaturi od 1378 K koristili metodu merenja napona pare. Pored merenja aktivnosti srebra u tečnim legurama, Eremenko i saradnici [58] i Martin-Garin i saradnici [56] su merili i aktivnost germanijuma u ovim legurama.

Što se tiče termodinamičke optimizacije dvojnog Ag-Ge sistema, prve optimizovane termodinamičke parametre dao je Chevalier [59]. Njegova optimizacija je bila bazirana na eksperimentalnim rezultatima iz [43,44,46,50,51] i prethodne analize Olesinskog i Abbaschiana [60].

Wang i saradnici [61] su 2011. godine izvršili novu termodinamičku optimizaciju dvojnog Ag-Ge sistema. Njihovi rezultati predstavljaju najpotpuniji termodinamički opis ovog dvojnog sistema. Na slici 2.4 je dat izgled ravnotežnog dijagrama stanja dvojnog Ag-Ge sistema po rezultatima Wanga i saradnika [61].



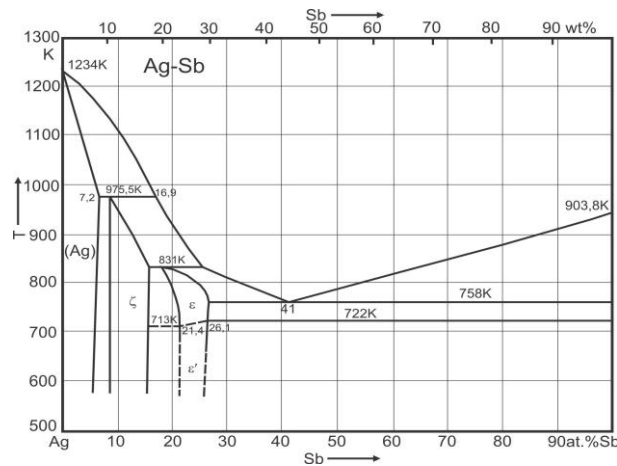
Slika 2.4. Proračunati ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ag-Ge sistema po Wangu i saradnicima [61].

Korišćeni optimizirani termodinamički parametri dvojnog Ag-Ge sistema, za pravljenje baze podataka trojnog Ag-Ge-Sb sistema su preuzeti od Wanga i saradnika [61].

2.1.3. Dvojni Ag-Sb sistem

Ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ag-Sb sistema je složeniji u odnosu na prethodno diskutovane. Pored eutektičke reakcije javljaju se i dve peritektičke reakcije na višim temperaturama.

Ravnotežni dijagram stanja Ag-Sb sistema je bio tema mnogih istraživanja. Petrenko [62], Reynolds i Hume-Rothery [63] i Heycock i Neville [64] su uz pomoć diferencijalno termijske analize odredili položaj likvidus linije. Weibke i Efinger [65] su proučavali intermedijatne ζ i ϵ -Ag₃Sb faze primenom XRD metode. Na osnovu ovih rezultata Hansen i saradnici [66] su konstruisali fazni dijagram prikazan na slici 2.5.



Slika 2.5. Eksperimentalno određeni ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ag-Sb sistema [66].

Kawakami [67], Ehrlich [68] i Predel i Emam [69] su odredili entalpije mešanja tečnih legura na različitim temperaturama i sastavima.

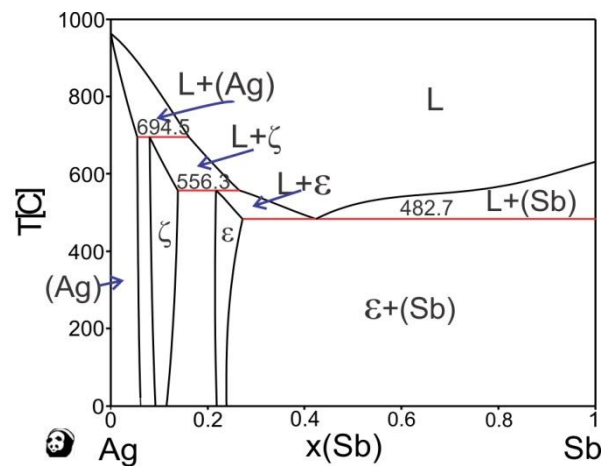
Korišćenjem metode merenja elektromotorne sile Nozaki i saradnici [70] su odredili parcijalnu Gibbsovu energiju srebra u tečnim legurama na temperaturi od 1300 K. Pored njih ovim merenjima su se bavili i Okajima i Sakao [71] za temperaturu od 893 K i Vecher i Gerasimov [72] za opseg temperatura od 903 do 1103 K. Hino i saradnici [73], su odredili na temperaturama od 1273 do 1473 K parcijalnu Gibbsovu energiju antimona. Kleppa [74] je odredio entalpije formiranja za faze (Ag), ζ i ϵ na temperaturi od 723 K sastava antimona od 0,063 do 0,933.

Bazirajući se na podacima Predela i Emama [69] kao i Hultgrena i saradnika [75], Lee i saradnici [76] su 1994 godine uradili termodinamičku optimizaciju Ag-Sb sistema.

Kasnije, Oh i saradnici [77] vrše novu termodinamičku optimizaciju ovog dvojnog sistema. Njihov proračunati dijagram je bio u boljem slaganju sa eksperimentalnim podacima na nižim temperaturama kao i sa eksperimentalno određenim toplotama formiranja čvrstih faza.

Jos jednom, tačnije 2007 godine, izvršena je još jedna termodinamička optimizacija dvojnog Ag-Sb sistema. Zoro i saradnici [78] su izvršili optimizaciju ovog sistema na osnovu svojih eksperimentalnih rezultata. Njihov proračunati ravnotežni dijagram stanja Ag-Sb sistema je u dobrom slaganju sa rezultatima Oha i saradnika [77].

Na slici 2.6 je dat proračunati fazni dijagram na osnovu rezultata Zoro i saradnika [78].



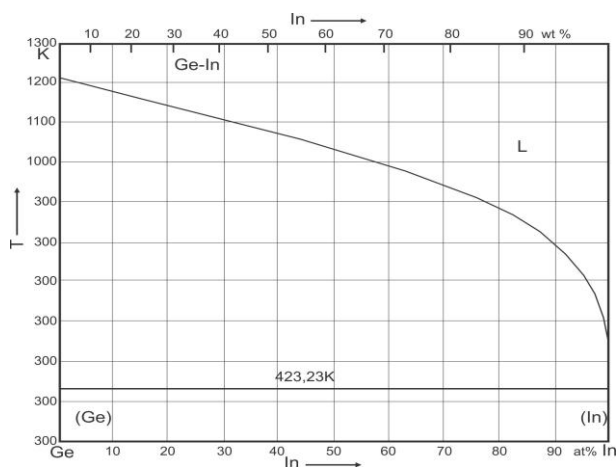
Slika 2.6. Proračunati ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ag-Sb sistema po Zoru i saradnicima [78].

Korišćeni optimizirani termodinamički parametri dvojnog Ag-Sb sistema, za pravljenje baze podataka trojnog Ag-Ge-Sb sistema su preuzeti od Zora i saradnika [78].

2.1.4. Dvojni Ge-In sistem

Dvojni Ge-In sistem predstavlja prosti eutektički sistem i eutektička tačka je jako bliska čistom indijumu.

Likvidus temperature su ispitivali Klemm i Klemm [79] i Keck i Broder [80] korišćenjem termijske analize. Bazirajući se na ovim eksperimentalnim podacima Olesinski i saradnici [81] su konstruisali fazni dijagram Ge-In sistema. Na slici 2.7 je dat izgled ravnotežnog dijagrama stanja Ge-In sistema.

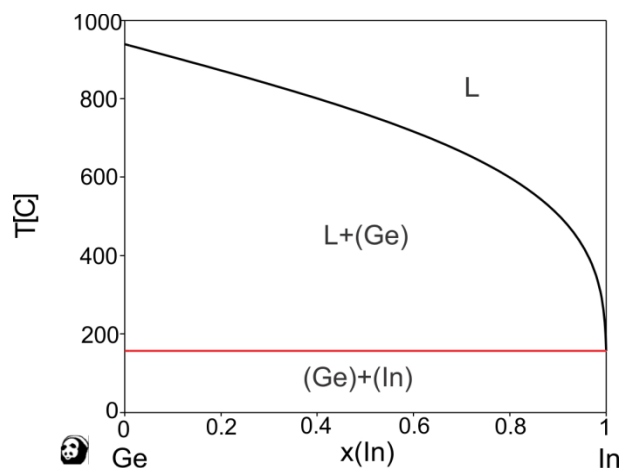


Slika 2.7. Eksperimentalno određeni ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ge-In sistema [81].

Rastvorljivost indijuma u germanijumu je ispitivao Zhurkin i saradnici [82], Thurmond i saradnici [83], Trumbore [84] i Elliott [85] na različitim temperaturama.

Predel i Stein [86] kao i Batalin i saradnici [87] su odredili entalpije mešanja u tečnim legurama primenom kalorimetrijske metode. Batalin i saradnici [88] su predstavili termodinamičke osobine tečnih legura merenjem elektromotorne sile na temperaturi od 1230 K. Oni su u ovom radu predstavili i aktivnosti germanijuma i indijuma kao i parcijalne i integralne Gibbsove slobodne energije mešanja.

Jedini pronađeni literaturni podaci vezani za optimizaciju ovog dvojnog sistema su od Chevaliera [89]. Na slici 2.8 je dat izgled dvojnog Ge-In sistema.



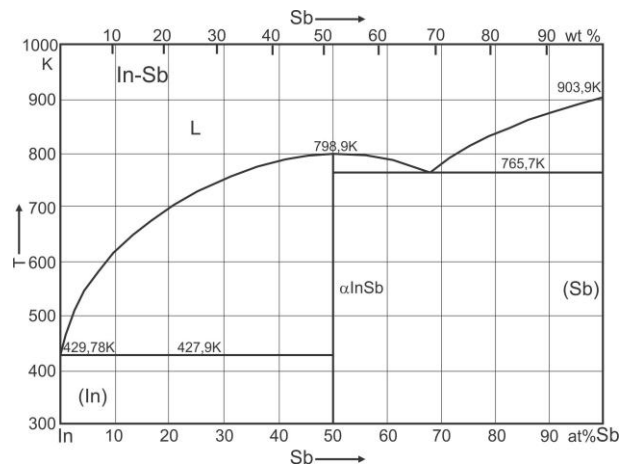
Slika 2.8. Proračunati ravnotežni dijagram stanja dvojnog Ge-In sistema po Chevalieru [89].

Korišćeni optimizirani termodinamički parametri dvojnog Ge-In sistema, za pravljenje baze podataka trojnog Ge-In-Sb sistema su preuzeti od Chevaliera [89].

2.1.5. Dvojni In-Sb sistem

Zbog svoje važnosti u elektronskoj industriji In-Sb dvojni sistem je bio tema istraživanja mnogih autora.

Pogodin i saradnici [90], Liu i saradnici [91], Hall [92] i Goryacheva i saradnici [93] su odredili položaje faznih ravnoteža. Na osnovu njihovih rezultata Sharma i saradnici [94], su predstavili fazni dijagram predstavljen na slici 2.9.



Slika 2.9. Eksperimentalno određeni ravnotežni dijagram stanja dvojnog In-Sb sistema [94].

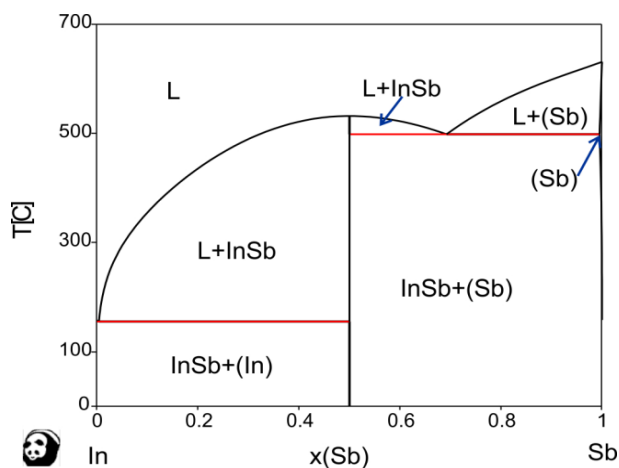
Naredno izračunavanje faznog dijagrama je usledilo od autora Brebricka [95], Ansare i saradnika [96], Kaufmana i saradnika [97], Reddy i saradnika [98] i Yua i saradnika [99].

Koristeći metod merenja elektromotorne sile, Terpilowski i saradnici [100], Goryacheva i saradnici [93] i Anderson i saradnici [101] su odredili aktivnost indijuma u tečnim legurama.

Wittig i Gehring [102], Yazawa i saradnici [103], Itagaki i Yazawa [104,105], Predel i Oehme [106], Oehme i Predel [107] i Rosa sa saradnicima [108] su kalorimetrijski ispitivali entalpije mešanja tečnih legura u ovom sistemu. Poslednja kalorimetrijska ispitivanja koja se odnose na ovaj sistem su izvršili Hassam i saradnici [109].

Entalpije formiranja su određivali sledeći autori Kleppa [110], Schottky i saradnici [111], Lundin i saradnici [112] i Jena i saradnici [113].

In-Sb sistem je termodinamički optimizovan od strane Ansare i saradnika [96] a Liu sa saradnicima [114] su izvršili reoptimizaciju pritom zadržavši vrednosti od Ansare i saradnika [96] za tečnu fazu. Proračunati ravnotežni dijagram po njihovim podacima dat je na slici 2.10.



Slika 2.10. Proračunati ravnotežni dijagram stanja dvojnog In-Sb sistema po Ansari i saradnicima [96].

Korišćeni optimizirani termodinamički parametri dvojnog In-Sb sistema, za pravljenje baze podataka trojnog Ge-In-Sb sistema su preuzeti od Ansare i saradnika [96].

2.2. Trojni sistemi

U ovom delu rada opisani su dosadašnji rezultati koji se odnose na ova dva ispitivana trojna sistema - Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In.

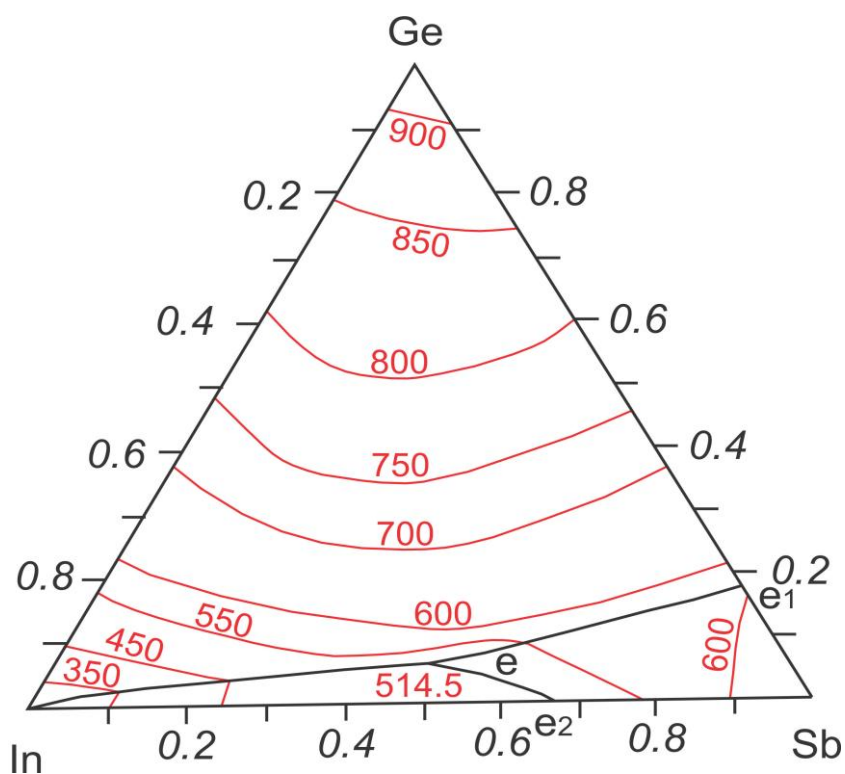
2.2.1. Trojni Ge-Sb-Ag sistem

Pretragom relevantnih bibliografskih izvora utvrđeno je da za ovaj trojni sistem do sada nema publikovanih rezultata.

2.2.2. Trojni Ge-Sb-In sistem

Za trojni Ge-Sb-In sistem su dostupna dva rada koja se odnose na fazni dijagram.

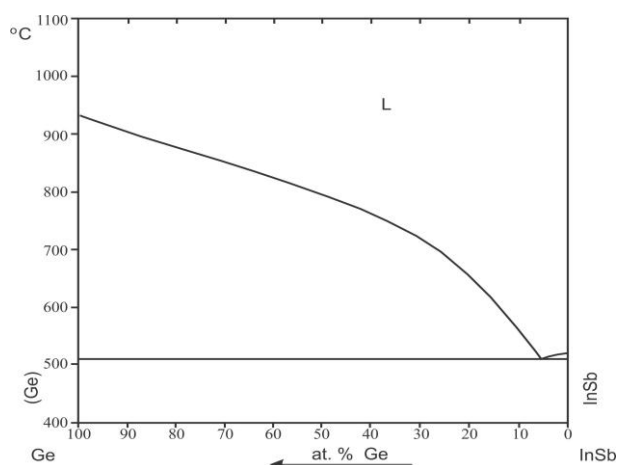
Alfer i saradnici [115] su ispitivali likvidus površinu trojnog Ge-Sb-In sistema korišćenjem diferencijalno termijske analize. Na slici 2.11 je prikazana likvidus površina iz rada Alfera i saradnika [115].



Slika 2.11. Likvidus površina trojnog Ge-Sb-In sistema [115].

Oni su dokazali postojanje trojne eutektičke tačke na temperaturi od 514,5 °C i tri polja primarne kristalizacije (Ge), (Sb) i InSb. Gde najveći region pripada polju čvrstog rastvora germanijuma (Ge).

Woolley i Less [116] su ispitivali vertikalni presek iz ugla germanijuma Ge-InSb pomoću X-ray difraktometrije. Na slici 2.12 je predstavljen vertikalni presek Ge-InSb dat od strane Woolley i Lessa [116]. Dobijena eutektička reakcija je eksperimentalno dokazana na temperaturi od 512,5 °C kao i veoma mala rastvorljivost germanijuma u InSb. Ta vrednost je negde oko 0,75 at. % Ge u InSb.



Slika 2.12. Vertikalni presek Ge-InSb prema Woolleyu i Lessu [116].

3. CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Osnovni ciljevi doktorske disertacije su ispitivanje faznih ravnoteža i definisanje ravnotežnih dijagrama stanja trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema.

Krajnji rezultat doktorske disertacije je termodinamička ekstrapolacija svih faza u ispitivanim trojnim sistemima na bazi dobijenih eksperimentalnih rezultata, što je omogućilo proračune kompletnih ravnotežnih dijagrama stanja ispitivanih trojnih sistema i pokazalo optimalno slaganje sa postojećim eksperimentalnim rezultatima. U tu svrhu oba trojna sistema će biti eksperimentalno i analitički ispitivana.

Eksperimentalni rad obuhvatio je sledeće aktivnosti i primenu sledećih metoda:

- priprema uzoraka topljenjem metala u zaštitnoj atmosferi i njihova termička obrada,
- diferencijalno termijska analiza (DTA) u cilju određivanja likvidus i solidus temperatura kao i temperatura ostalih faznih transformacija,
- X-ray difraktometrija (XRD), u cilju detekcije prisutnih faza i određivanja parametara rešetke,
- skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS analizom (SEM-EDS) u cilju određivanja hemijskog sastava uzoraka i hemijskog sastava prisutnih faza,
- optička mikroskopija (LOM) u cilju analize mikrostrukture ispitivanih legura,
- određivanje elektroprovodljivosti, tvrdoće i mikrotvrdoće u cilju karakterizacije ispitivanih legura.

Eksperimentalni rezultati predstavljaju osnov za termodinamičko modeliranje i proračun ravnotežnih dijagrama stanja ispitivanih trojnih sistema. Termodinamička ekstrapolacija je bila izvedena korišćenjem odgovarajućeg softverskog paketa Pandat.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Eksperimentalne metode karakterizacije legura

U ovom poglavlju opisane su eksperimentalne tehnike koje su primenjivane za ispitivanje uzoraka.

4.1.1. Priprema uzoraka

Uzorci, korišćeni za eksperimentalna istraživanja prikazana u ovom radu, pripremljeni su od srebra, germanijuma, antimona i indijuma. Čistoća ovih metala je iznosila 99,999 mas. %. Masa uzoraka je iznosila oko 3 g. Nakon merenja odgovarajućih masa metala pristupilo se izradi legura.

Priprema uzoraka je izvršena indukcionim topljenjem odmerenih masa metala u zaštitnoj atmosferi kako bi se sprečila oksidacija. Indukciono topljenje je pogodan način za pripremu uzoraka kod kojih postoji znatna razlika u isparljivosti metala zato što je zagrevanje brzo, uzorak je kratko vreme u tečnom stanju dok pripremljeni uzorci imaju homogen sastav usled intenzivnog mešanja tokom zagrevanja. U slučaju uzoraka za ispitivane sisteme posebno se vodilo računa o isparljivosti antimona koji ima znatno veći napon pare od ostalih elemenata.

Nakon topljenja uzoraka vršeno je dodatno merenje uzoraka u cilju provere gubitka mase. Gubici mase su bili manji od 1 %.

Uzorci namenjeni za SEM-EDS ispitivanja su nakon topljenja žareni na 300 °C, 400 °C i 550 °C u trajanju od dve nedelje i nakon toga kaljeni u vodi.

4.1.2. Metode termijske analize

U najširem smislu, termijska analiza predstavlja merenje promene fizičkih i hemijskih osobina materijala u funkciji od temperature [117].

Metode termijske analize koje imaju najširu primenu su:

- diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC),
- diferencijalno termijska analiza (DTA),
- termogravimetrija (TG) i
- termomehanička analiza (TMA).

U ovom radu biće predstavljeni rezultati koji su dobijeni diferencijalno termijskom analizom (DTA).

DTA metoda prati temperaturne razlike između ispitivanog uzorka i nekog termički inertnog etalona (referentni materijal) prilikom zagrevanja pod jednakim uslovima. Jednačina (1) jednostavno opisuje ovu metodu.

$$\Delta T = T_S - T_R \quad (1)$$

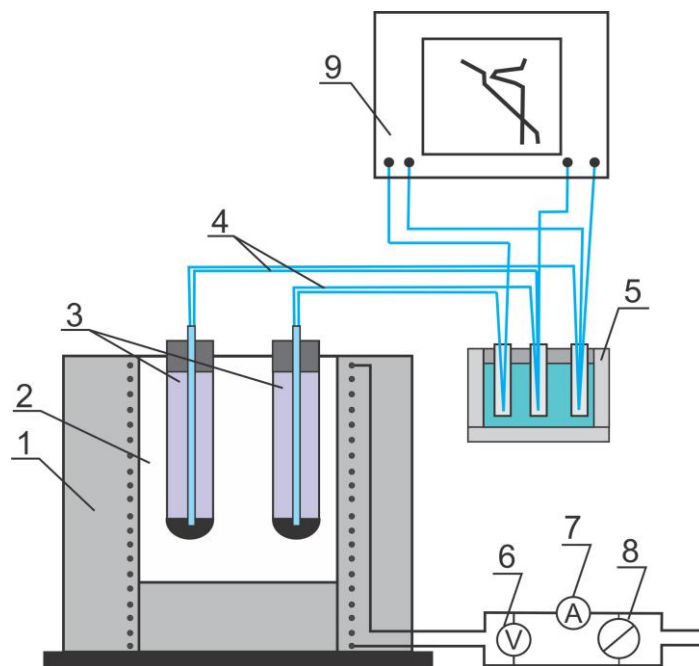
gde je:

ΔT - razlika u temperaturama,

T_S - temperatura uzorka i

T_R - temperatura referentnog materijala.

Temperaturna razlika se javlja kao posledica različitih fizičkih ili hemijskih procesa u uzorku (kristalizacija, isparavanje, adsorpcija, dehidratacija, razlaganje, itd.) . Uređaj registruje temperaturne razlike bilo da se radi o zagrevanju ili hlađenju konstantnom brzinom pri istim uslovima. Na dijagramu se mogu jasno prepoznati egzotermni (usled oslobađanja toplote) odnosno endotermni (usled primanja toplote) pikovi. Na slici 4.1 je dat šematski prikaz klasičnog DTA uređaja koji se sastoji od sledećih delova: 1 - elektrootporna peć, 2 - grafitni uložak, 3 - kvarcne epruvete za uzorak i referentni materijal, 4 - termoelement, 5 - termostat sa ledom, 6 - voltmetar, 7 - ampermetar, 8 - promenljiv transformator i 9 - pisač.



Slika 4.1. Blok šema DTA uređaja.

Termoelement služi za detekciju temperature u ispitivanom uzorku i inernom materijalu. Inertni materijal mora biti izabran tako da se u njemu ne dešavaju nikakve promene. Kada dođe do endotermnog ili egzotermnog efekta u uzorku, registruje se razlika u temperaturi. Analogni signal sa detektora se pretvara u digitalni tj. toplotni protok, koji se vodi do pisača na kome se iscrtava DTA kriva.

Temperature faznih transformacija za oba trojna sistema su određene DTA metodom na uređaju SDT Q600 (TA Instruments). Mase ispitivanih uzoraka su bile između 20 i 30 mg. Brzina zagrevanja je iznosila 5 °C/min.

Svaki DTA eksperiment je ponovljen tri puta. Temperature faznih transformacija dobijene prilikom prvog zagrevanja su zanemarene dok su analizirane temperature dobijene prilikom drugog i trećeg zagrevanja.

Na osnovu ponovljenih merenja ukupna eksperimentalna nesigurnost detektovanih temperatura faznih transformacija je procenjena na ± 1 °C.

Solidus temperature, tj. prvi pikovi koji su dobijeni tokom zagrevanja, su vrednosti koje su očitane na krivama zagrevanja kao onset temperature, dok su sve ostale temperature faznih transformacija očitane sa pika kao maksimalne temperature [118].

4.1.3. XRD analiza

X-ray difraktometrija ili XRD analiza je sprovedena u cilju detekcije prisutnih faza u ispitivanim uzorcima. XRD analize su vršene na uređaju D2 PHASER firme Bruker. Uređaj je opremljen sa dinamičnim scintilacionim detektorom i keramičkom rendgenskom Cu tubom (KFL-Cu-2K) u rasponu 2θ od 5 do 75.

Uzorci za ovu analizu su samleveni i prevedeni u fini prah. Podešeni uslovi za rad su veličina koraka 0,02 i vreme koraka 10s za sve ispitivane uzorke.

Nakon snimanja podataka i dobijanja difraktograma pristupilo se obradi podataka. Difraktogrami su sastavljeni od pikova različitog intenziteta. Detekcija postojećih faza je utvrđena na osnovu intenziteta pikova. Ova detekcija je sprovedena u softverskom paketu Topas 4.2 uz primenu podataka iz ICCD baze podataka PDF-2 Release 2013. Na slici 4.2 je prikazan korišćeni uređaj.



Slika 4.2. XRD uređaj model D2 PHASER firme Bruker.

4.1.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa EDS-om (SEM-EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija omogućava posmatranje i karakterizaciju veoma širokog spektra neorganskih i organskih materijala u nanometarskoj do milimetarske skale.

Mogućnost primena SEM-a je široka zbog mogućnosti proizvodnje snimaka pri uvećanjima od 10 pa čak i do 1 000 000 puta. Pored toga velika primena SEM uređaja je i zbog dodatka spektrometra x-zračenja. Ovi detektori omogućavaju kvalitativnu i kvantitativnu hemijsku analizu površine uzorka kao i linijsko i površinsko mapiranje prisutnih hemijskih elemenata. Upravo iz ovog razloga SEM je tehnika pomoću koje vršimo i karakterizaciju faza.

Korišćeni elektronski mikroskop je JEOL JSM-6460 sa EDS detektorom. Na slici 4.3 je prikazan korišćeni uređaj.

Ovaj korišćeni skenirajući elektronski mikroskop se sastoji od kolone, različitih elektronskih delova i EDS detektora. Kolona se sastoji od elektronskog topa sa dva elektronska sočiva, koja utiču na putanju elektrona kroz evakuisanu cev. Nizak pritisak u koloni održava višestepeni sistem vakum pumpi, koje postižu vakum od 10^{-4} do 10^{-10} Pa.

Elektronski top proizvodi elektrone i ubrzava ih u energetsom opsegu od 0,1 do 30 keV (100-30000 eV). Izvor elektrona je na negativnom potencijalu u odnosu na anodu, što ubrzava elektrone na putu ka uzorku. Svrha elektronskog topa je da obezbedi stabilni snop elektrona podesive energije.

Prilikom sudara primarnih elektrona (elektrona iz elektronskog topa) sa elektronima sa čvrste površine ispitivanog uzorka, dolazi do različitih tipova interakcija. Bombardovanje elektronima uzorka proizvodi brojne signale: sekundarne elektrone, povratno-rasute elektrone, karakteristične X-zrake, Auger elektrone i fotone (katodoluminescencija).

Detektor mora biti u stanju da prikupi odgovarajuće zračenje koje emituje uzorak i da ga pretvori u električni signal i dalje se ide na elektronsku obradu i dobijamo sliku SEM-a. Na slikama se može uočiti struktura ispitivanog uzorka.

Priprema uzoraka za ovu analizu je izvršena na klasičan metalografski način. Uzorci su prvo brušeni pa polirani. Brušenje uzoraka je vršeno na uređaju KNUTH-ROTOR, firme Struers. Poliranje je rađeno na uređaju za poliranje DP-U3, firme Struers sa dodatkom sredstva za poliranje, dijamantska pasta. Nakon poliranja uzorci su prebrisani alkoholom.



Slika 4.3. Skenirajući elektronski mikroskop model JEOL JSM-6460.

4.1.5. Optička mikroskopija (LOM)

Optička mikroskopija omogućava posmatranje čestica veličine 1-150 μ m jer su mogućnosti optičkog mikroskopa ograničene vrednošću uvećanja. Sa velikom preciznošću moguće je odrediti morfologiju čestice pomoću mikroskopa a na taj način se vrši i karakterizacija materijala.

Za optičku mikroskopiju korišćen je invertni mikroskop OLYMPUS GX41, sa maksimalnim uvećanjem 1000 puta. Na slici 4.4 je prikazan korišćeni mikroskop. Uzorci za ovu analizu su pripremani klasičnim metalografskim putem. Izdvojeni uzorci za ovu analizu su zatopljeni, brušeni i polirani. Vršeno je hladno zatapanje sa sredstvom komercijalnog naziva VariDur 10. Tako zatopljeni uzorci su brušeni pa polirani. Brušenje uzoraka je vršeno na uređaju KNUTH-ROTOR, firme Struers. Poliranje je rađeno na uređaju za poliranje DP-U3, firme Struers, sa dodatkom sredstva za poliranje, dijamantska pasta. Uzorci nisu nagrizeni.



Slika 4.4. Invertni optički mikroskop model OLYMPUS GX41.

4.1.6. Merenje tvrdoće i mikrotvrdoće

Mehanička svojstva materijala predstavljaju najvažniji pokazatelj za izbor materijala. Ispitivanja materijala pokazuju kako se materijali ponašaju pri delovanju spoljašnjih sila [119].

Osnovna mehanička svojstva materijala su:

- čvrstoća,
- tvrdoća i
- elastičnost - žilavost.

Čvrstoća je osobina materijala koja pokazuje kolika opterećenja (sile ili momente sila) može izdržati neki deo.

Žilavost (udarna žilavost) je osobina koja pokazuje kolika je otpornost materijala na udarac.

Tvrdoća je fizičko svojstvo materijala i predstavlja otpor kojim se suprotavlja jedno telo ka prodiranju drugog tela u njegovu površinu. Postoji više metoda za određivanje tvrdoće i to statičke, dinamičke i specijalne. Najčešće korišćene statičke metode su po Brinelu, Vickersu i Rokvelu.

Što se tiče mehaničkih osobina za oba trojna sistema ispitivali smo samo tvrdoću. Tvrdoća je ispitivana metodom Brinela i Vickersa.

Procedure pripreme uzoraka za ispitivanje tvrdoće je već opisana u poglavlju 4.1.5.

Korišćeni uređaj za određivanje tvrdoće po metodi Brinela je NEXUS 3000. Na slici 4.5 je prikazan korišćeni uređaj. Svi ispitivani uzorci su opterećivani istom silom 294,2 N a vreme utiskivanja 10 s.



Slika 4.5. Uređaj za merenje tvrdoće po Brinelu, model NEXUS 3000.

Pored tvrdoće materijala merena je i tvrdoća faza. Određivanje mikrotvrdoće je vršeno na uređaju Digital microhardness tester, prikazan na slici 4.6. Primenjena sila je bila 0,245 N a vreme utiskivanja 20 s.



Slika 4.6. Uređaj za merenje mikrotvrdoće po metodi Vickers, model Digital microhardness tester.

4.1.7. Merenje elektroprovodljivosti

Električna provodljivost ili specifična električna provodnost je recipročna vrednost električne otpornosti. Obično se predstavlja grčkim pismom, σ (sigma), κ (kapa, naročito u elektrotehnici) ili γ (gama). Njegova jedinica SI je siemens po metru (S/m).

Električna provodljivost legura je određena upotrebom uređaja SIGMATEST 2,069. Uređaj je prikazan na slici 4.7.



Slika 4.7. Uređaj za merenje elektroprovodljivosti, model SIGMATEST 2,069.

5. TERMODINAMIČKI PRORAČUN RAVNOTEŽNIH DIJAGRAMA STANJA CALPHAD METODOM

5.1. CALPHAD metoda (CALculation of PHase Diagrams)

CALPHAD predstavlja metodu za proračun faznih dijagrama na osnovu termodinamičkih karakteristika ispitivanog sistema [120,121]. Van Laar [122,123] je začetnik termodinamičkih proračuna faznih dijagrama. On je prvi primenio termodinamičke modele idealnog i regularnog rastvora za proračun faznih dijagrama. Mnogo kasnije Kaufman i Bernštajn [121] razvijaju koncept stabilnosti rešetke (*engl. lattice stability*) koji predstavlja osnov CALPHAD metode [124].

CALPHAD metoda je bazirana na određivanju zavisnosti Gibbsovih energija od temperature, pritiska i sastava za sve faze prisutne u ispitivanom sistemu. Gibbsova energija faze se modeluje na bazi dostupnih eksperimentalnih i analitičkih podataka.

Nakon izračunavanja Gibbsove energije faze moguće je izvršiti i proračun drugih termodinamičkih veličina kao što su entropija, entalpija, hemijski potencijal i toplotni kapacitet.

$$\text{- Entropija: } -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i} \quad (2)$$

$$\text{- Entalpija: } H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

$$\text{- Hemijski potencijal: } \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_{i \neq j}} \quad (4)$$

$$\text{- Toplotni kapacitet: } c_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (5)$$

Proračun faznog dijagrama primenom CALPHAD metode se odvija u nekoliko koraka. Prvi korak predstavlja pretragu literature u cilju pronalaženja informacija o eksperimentalno određenim termodinamičkim veličinama kao što su entalpije, toplotni kapaciteti, podacima o faznom dijagramu kao što su likvidus i solidus temperature, invarijantne reakcije, kristalografski podaci [125] kao i podacima dobijenim ab-initio proračunima [126].

Posle pažljive analize dostupnih podataka možemo se posvetiti drugom koraku u proračunu faznog dijagrama. U njemu se vrši izbor modela Gibbsove energije za svaku fazu u posmatranom sistemu. Prilikom izbora termodinamičkog modela faze mora se voditi računa o kristalnoj strukturi date faze.

Sledeći korak predstavlja termodinamičku optimizaciju prilikom koje se vrši određivanje vrednosti parametara koji figurišu u modelima Gibbsovih energija faza tako da proračunati fazni dijagram bude u optimalnom slaganju sa eksperimentalnim podacima.

Na ovaj način se kao konačni rezultat dobija set termodinamičkih parametara kojima je moguće, primenom odgovarajućeg programa, izvršiti proračun faznog dijagrama sistema koji je u optimalnom slaganju sa eksperimentalnim rezultatima.

5.1.1. Modeli

5.1.1.1. Opšti model Gibbsove energije faze

Opšta jednačina Gibbsove energije faze θ uključuje tri člana:

$$G_m^\theta = G_m^o + G_m^{ideal} + G_m^E \quad (6)$$

Prvi član G^o predstavlja Gibbsovu energiju mehaničke mešavine komponenata faze (doprinos čistih komponenata), G^{ideal} je Gibbsova energija mešanja idealnog rastvora, G^E predstavlja ekscesnu Gibbsovu energiju.

5.1.1.2. Čisti elementi i stehiometrijske faze

Temperaturna zavisnost molarne Gibbsove energije G_m faze θ sa fiksnim sastavom (elementa ili stehiometrijskog jedinjenja) je data sledećim izrazom:

$$G_m^\theta - \sum_i b_i H_i^{SER} = a_0 + a_1 T + a_2 T \ln(T) + a_3 T^2 + a_4 T^{-1} + a_5 T^3 + \dots \quad (7)$$

gde je:

H_i^{SER} - entalpija komponente i u njenom referentnom stanju tj. u njenoj stabilnoj kristalnoj strukturi na 298,15 K i 1 bar i
 b_i - stehiometrijski koeficijent.

Gibbsove energije čistih elemenata u metastabilnim kristalnim strukturama takođe mogu biti opisane jednačinom (7). Razlika između vrednosti Gibbsove energije čistog elementa u njegovoj stabilnoj kristalnoj strukturi i metastabilnoj kristalnoj strukturi se naziva stabilnost rešetke (*engl. lattice stability*) [127].

Vrednosti Gibbsovih energija čistih elemenata u njihovim stabilnim i metastabilnim kristalnim strukturama su definisani i nalaze se u SGTE termodinamičkoj

bazi podataka [128].

5.1.1.3. Supstitucijski rastvori

Kod supstitucijskih rastvora, odstupanje od idealnog ponašanja je izraženo Gibbsovom ekscesnom energijom:

$${}^E G_m = {}^{E,bin} G_m + {}^{E,ter} G_m + {}^{E,hig} G_m \quad (8)$$

gde su:

${}^{E,bin} G_m$ - Gibbsova ekscesna energija usled binarnih interakcija,

${}^{E,ter} G_m$ - Gibbsova ekscesna energija usled trojnih interakcija i

${}^{E,hig} G_m$ - Gibbsova ekscesna energija usled interakcija višeg reda.

Binarna i ternarna Gibbsova ekscesna energija se može izraziti preko sledećih izraza (9) i (10):

$${}^{E,bin} G_m = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i y_j L_{ij} \quad (9)$$

$${}^{E,ter} G_m = \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n x_i y_j x_k L_{ijk} \quad (10)$$

gde su:

x_i, y_j i x_k - molski udeli komponenata i, j i k i

L_{ij} i L_{ijk} - su binarni i ternarni interakcioni parametri.

Ovi interakcioni parametri su uglavnom sastavljeni od dva koeficijenta (11).

$$L = a + bT \quad (11)$$

Takođe binarni i ternarni interakcioni parametri mogu biti izraženi i preko Redlich-Kister polinoma [129] jednačinama (12-16):

$$L_{ij} = \sum_{v=0}^k (x_i - x_j)^v L_{ij}^v \quad (12)$$

$$L_{ijk} = v_i^i L_{ijk}^i + v_j^j L_{ijk}^j + v_k^k L_{ijk}^k \quad (13)$$

gde je:

$$v_i = x_i + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \quad (14)$$

$$v_j = x_j + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \quad (15)$$

$$v_k = x_k + \frac{1 - x_i - x_j - x_k}{3} \quad (16)$$

Zbir v_i , v_j i v_k garantuje simetrično ponašanje trojnih interakcionih parametara kada se vrši ekstrapolacija sistema višeg reda. Ova metoda trojne ekstrapolacije je nazvana Redlich-Kister-Muggianu metoda [130].

5.1.1.4. Model podrešetke (*engl. sublattice model*)

Model podrešetke se najčešće koristi za intermedijatne faze. Faze sa više od jedne podrešetke i sa promenljivim sastavom opisuju se po termodinamičkom modelu koji se zove Compound Energy Formalism (CEF) a definisan je od strane Hillerta [131].

Kod CEF modela, umesto molских udela koriste se tzv. okupacioni udeli (*engl. site fractions*):

$$y_i^{(s)} = \frac{N_i^{(s)}}{N^{(s)}} \quad (17)$$

gde je:

$N_i^{(s)}$ - broj atomskih mesta zauzetih atomima komponente i na podrešetki s

$N^{(s)}$ - ukupan broj atomskih mesta na podrešetki s .

Molski udeo komponente i može da se izračuna iz okupacionog udela prema jednačini (18).

$$x_i = \frac{\sum_j b_{ij} y_j}{\sum_k \sum_j b_{jk} y_j} \quad (18)$$

gde je:

b_{ij} - je stehiometrijski faktor komponente i u zavisnosti od komponente j .

Na primer, kristalna struktura CsCl (B2) faze se sastoji od dve podrešetke od kojih

je jedna prvenstveno zauzeta atomima Cs a druga Cl atomima. Za slučaj dvokomponentne faze sa dve podrešetke $(A,B)_p(A,B)_q$ pojedini članovi iz jednačine (6) mogu se izraziti kao:

$$\begin{aligned}
 G_m^o &= y_A^I y_A^{II} G_{A:A}^0 + y_A^I y_B^{II} G_{A:B}^0 + y_B^I y_A^{II} G_{B:A}^0 + y_B^I y_B^{II} G_{B:B}^0 \\
 G_m^{ideal} &= pRT[y_A^I \ln(y_A^I) + y_B^I \ln(y_B^I)] + qRT[y_A^{II} \ln(y_A^{II}) + y_B^{II} \ln(y_B^{II})] \\
 G_m^E &= y_A^I y_B^I \left[y_A^{II} \sum_{k=0} L_{A,B:A}^k (y_A^I - y_B^I)^k + y_B^{II} \sum_{k=0} L_{A,B:B}^k (y_A^I - y_B^I)^k \right] + \\
 &+ y_A^{II} y_B^{II} \left[y_A^I \sum_{k=0} L_{A:A,B}^k (y_A^{II} - y_B^{II})^k + y_B^I \sum_{k=0} L_{B:A,B}^k (y_A^{II} - y_B^{II})^k \right]
 \end{aligned} \tag{19}$$

gde su:

y_A^I i y_B^{II} molски udeli komponenata A i B na prvoj i drugoj podrešetki,

$G_{A:A}^0, G_{A:B}^0, G_{B:A}^0, G_{B:B}^0$ Gibbsove energije $A_p A_q, A_p B_q, B_p A_q$ i $B_p B_q$ jedinjenja, respektivno,

$L_{A,B:A}^k$ i $L_{A,B:B}^k$ k-ti interakcioni parametar između komponenata A i B na prvoj podrešetki i

$L_{A:A,B}^k$ i $L_{B:A,B}^k$ k-ti interakcioni parametari između komponenata A i B na drugoj podrešetki.

5.2. Proračun ravnotežnih dijagrama stanja trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema

U trojnom Ge-Sb-Ag sistemu se javlja ukupno 6 faza. To su: tečna faza, čvrsti rastvori na bazi germanijuma (Ge), antimona (Sb) i srebra (Ag) i dva intermetalna jedinjenja iz dvojnog Ag-Sb sistema ζ (Ag_9Sb) i ϵ (Ag_3Sb).

U tabeli 5.1 su prikazana uobičajena imena faza, njihova imena u termodinamičkoj bazi podataka koja je korišćena za proračun faznog dijagrama i kristalografski podaci za svaku od razmatranih faza.

Tabela 5.1. Razmatrane faze u Ge-Sb-Ag sistemu i njihovi kristalografski podaci.

Ime u termodinamičkoj bazi	Ime faze	Prostorna grupa	Strukturna forma	Pearson's simbol
LIQUID	Liquid			
FCC_A1	(Ag)	$\bar{R}m\bar{3}m$	A1	$cF4$
HCP_A3	ζ (Ag_9Sb)	$P6_3/mmc$	A3	$hP2$
AGSB_ORTHO	ϵ (Ag_3Sb)	$Pmm2$		$oP4$
RHOMBO_A7	(Sb)	$\bar{R}3m$	A7	$hR2$
DIAMOND_A4	(Ge)	$\bar{F}d\bar{3}m$	A4	$cF8$

U tabeli 5.2 su prikazani termodinamički modeli faza i optimizovani termodinamički parametri koji su korišćeni za proračun faznog dijagrama Ge-Sb-Ag sistema.

Tabela 5.2. Optimizovani termodinamički binarni parametri u termodinamičkim modelima faza u Ge-Sb-Ag sistemu.

Ime faze i termodinamički model	Termodinamički parametri (J/mol)	Lit.
Liquid (Ag, Ge, Sb)	${}^0L_{Ag,Sb}^{Liquid} = -964.4779 - 7.9876T$	[78]
	${}^1L_{Ag,Sb}^{Liquid} = -21481.357 + 7.1738T$	[78]
	${}^2L_{Ag,Sb}^{Liquid} = -9992.0766$	[78]
	${}^0L_{Ag,Ge}^{Liquid} = 7636.87 - 6.822T$	[61]
	${}^1L_{Ag,Ge}^{Liquid} = -14500.14 + 5.761T$	[61]
	${}^2L_{Ag,Ge}^{Liquid} = -7029.56$	[61]
	${}^0L_{Ge,Sb}^{Liquid} = +3289.7 - 0.5212T$	[42]
Fcc_A1 (Ag, Ge, Sb) ₁ (Va) ₁	${}^0L_{Ag,Sb:Va}^{Fcc_A1} = -30164.027 + 66.4033T$	[78]
	${}^1L_{Ag,Sb:Va}^{Fcc_A1} = 8714.5741 - 67.6783T$	[78]
	${}^0L_{Ag,Ge:Va}^{Fcc_A1} = 5696.47 + 9.917T$	[61]
	${}^1L_{Ag,Ge:Va}^{Fcc_A1} = -20237.27$	[61]
Hcp_A3 (Ag, Sb) ₁ (Va) _{0.5}	${}^0L_{Ag,Sb:Va}^{Hcp_A3} = -24173.95 + 44.2101T$	[78]
	${}^1L_{Ag,Sb:Va}^{Hcp_A3} = -2341.9664 - 49.1982T$	[78]
AgSb_ortho (Ag, Sb) ₃ (Ag,Sb) ₁	${}^0L_{Ag:Ag}^{AgSb_ortho} = G_{Ag}^{Ser} + 5000$	[78]
	${}^0L_{Sb:Sb}^{AgSb_ortho} = G_{Sb}^{Ser} + 5000$	[78]
	${}^0L_{Ag:Sb}^{AgSb_ortho} = 0.75G_{Ag}^{Ser} + 0.25G_{Sb}^{Ser} - 411.8398 - 3.8229T$	[78]
	${}^0L_{Sb:Ag}^{AgSb_ortho} = 0.75G_{Sb}^{Ser} + 0.25G_{Ag}^{Ser} + 10411.8398 + 3.8229T$	[78]
	${}^0L_{Ag:Ag,Sb}^{AgSb_ortho} = -5788.5398$	[78]
	${}^0L_{Ag,Sb:Sb}^{AgSb_ortho} = 10491.79$	[78]
	${}^0L_{Ag,Sb:Ag}^{AgSb_ortho} = 0$	[78]
	${}^0L_{Sb:Ag,Sb}^{AgSb_ortho} = 0$	[78]
Diamond_A4 (Ge, Sb)	${}^0L_{Ge,Sb}^{Diamond_A4} = 79210.1 - 19.8000T$	[42]
Rhombo_A7 (Ge, Sb)	${}^0L_{Ge,Sb}^{Rhomb_A7} = 10695.0 - 6.5572T$	[42]

U trojnom Ge-Sb-In se ukupno javlja 5 faza. To su tečna faza i čvrst rastvor na bazi germanijuma (Ge), čvrst rastvor na bazi indijuma (In) i čvrst rastvor na bazi antimona (Sb). U sistemu se javlja i jedno stehiometrijsko intermetalno jedinjenje InSb. Razmatrane faze sa svojim standardnim imenima i imenima u termodinamičkoj bazi

podataka kao i njihovi kristalografski podaci su prikazani u tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Razmatrane faze u Ge-Sb-In sistemu i njihovi kristalografski podaci.

Ime u termodinamičkoj bazi	Ime faze	Prostorna grupa	Strukturna forma	Pearson's simbol
LIQUID	Liquid	-	-	-
TETRAG_A6	(In)	$I4/mmm$	A6	$tI2$
ZINCBLLENDE_B3	InSb	$F\bar{4}3m$	B3	$cF8$
RHOMBO_A7	(Sb)	$R\bar{3}m$	A7	$hR2$
DIAMOND_A4	(Ge)	$Fd\bar{3}m$	A4	$cF8$

Optimizovani termodinamički binarni parametri korišćeni za proračun ravnotežnog dijagrama stanja Ge-Sb-In sistema su prikazani u tabeli 5.4. (In) faza je tretirana kao čist element primenom termodinamičkog modela datog jednačinom (7).

Tabela 5.4. Optimizovani termodinamički binarni parametri u termodinamičkim modelima faza u Ge-In-Sb sistemu.

Ime faze i termodinamički model	Termodinamički parametri (J/mol)	Lit.
Liquid (Ge,In,Sb)	$0_{L_{In,Sb}}^{Liquid} = -25631.2 + 102.9324T - 13.45816T \ln(T)$	[96]
	$1_{L_{In,Sb}}^{Liquid} = -2115.4 - 1.31907T$	[96]
	$2_{L_{In,Sb}}^{Liquid} = 2908.9$	[96]
	$0_{L_{Ge,Sb}}^{Liquid} = 3289.7 - 0.5212T$	[42]
	$0_{L_{Ge,In}}^{Liquid} = 1587.2 + 0.38707T$	[89]
	$1_{L_{Ge,In}}^{Liquid} = -583.5 - 1.51072T$	[89]
Diamond_A4 (Ge,Sb)	$0_{L_{Ge,Sb}}^{Diamond_A4} = 79210.1 - 19.8000T$	[42]
Rhombo_A7 (Ge,In,Sb)	$0_{L_{In,Sb}}^{Rhombo_A7} = 15T$	[96]
	$0_{L_{Ge,Sb}}^{Rhombo_A7} = 10695 - 6.5572T$	[42]
Zincblende_B3 (In) ₅ (Sb) ₅	$0_{G_{In,Sb}}^{Zincblende_B3} = -16411.1 + 0.81674T + 1.293581T \ln(T) + 0.5G_{In}^{Ser} + 0.5G_{Sb}^{Ser}$	[96]

6. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom delu rada su prikazani dobijeni rezultati za ispitivane trojne sisteme.

6.1. Trojni Ge-Sb-Ag sistem

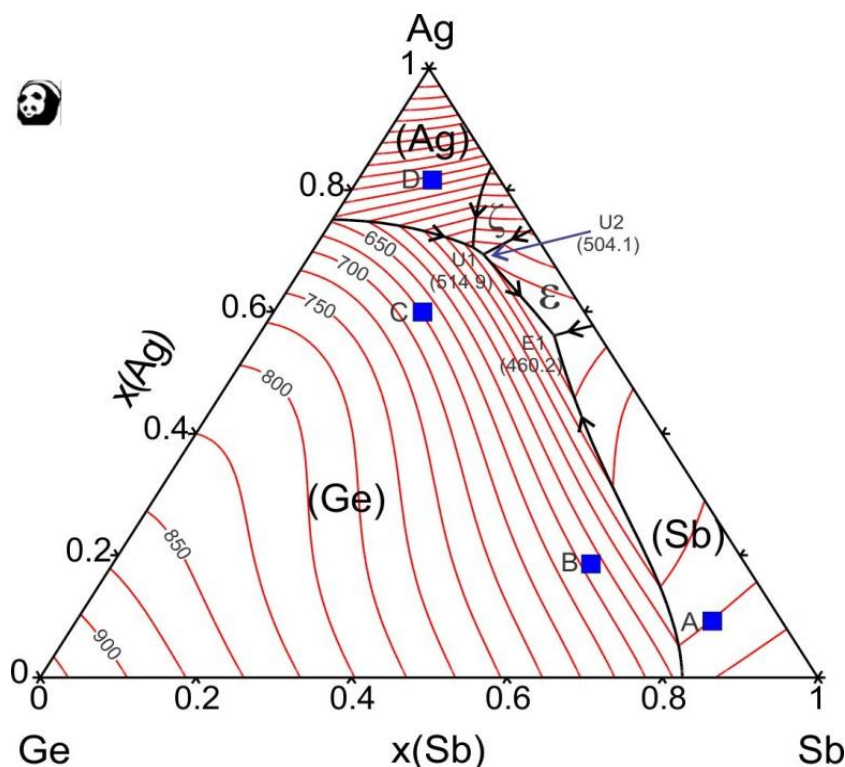
6.1.1. Likvidus površina

Projekcija likvidus površine trojnog Ge-Sb-Ag sistema proračunata na osnovu literaturnih podataka [42,61,78] prikazanih u tabeli 5.2, je predstavljena na slici 6.1.

Na slici 6.1 se mogu uočiti polja primarne kristalizacije faza, monovarijantne linije koje razdvajaju područja primarne kristalizacije faza (crna boja) dok se u presecima monovarijantnih linija nalaze invarijantne tačke kojima je određen sastav tečne faze prilikom odigravanja invarijantnih reakcija. Na slici 6.1 su prikazane i proračunate likvidus izoterme (crvena boja) kojima je definisana promena likvidus temperatura u funkciji od sastava legura ispitivanog trojnog sistema.

U skladu sa rezultatima termodinamičkog proračuna, projekcija likvidus površine predstavljena na slici 6.1 se sastoji od pet polja primarne kristalizacije. To su polja primarne kristalizacije (Ge), (Sb), (Ag), ϵ (Ag_3Sb) i ζ (Ag_9Sb) faza. Takođe, sa slike 6.1 se može videti da najveće polje pripada (Ge) fazi. Pored ovog dominantnog polja primarne kristalizacije (Ge), na strani binarnog Ag-Sb sistema vide se četiri manja polja primarne kristalizacije (Sb), (Ag), ϵ (Ag_3Sb) i ζ (Ag_9Sb) faza.

Radi testiranja tačnosti proračunate projekcije likvidus površine metalografski su ispitivane četiri livene trojne legure čiji ukupni sastavi odgovaraju plavim kvadratima prikazanim na slici 6.1.



Slika 6.1. Proračunata projekcija likvidus površine trojnog Ag-Ge-Sb sistema sa ucrtanim sastavima livenih uzoraka (plavi kvadrat).

Rezultati termodinamičkog proračuna ukazuju na postojanje tri invarijantne reakcije u Ag-Ge-Sb sistemu. Dve su kvazi-ternarne peritektičke reakcije (U-tip reakcije) a treća predstavlja trojnu eutektičku reakciju (E-tip reakcija). Predviđene invarijantne reakcije, temperature kao i sastavi tečne faze su navedene u tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Proračunate invarijantne reakcije u trojnom Ag-Ge-Sb sistemu.

T (°C)	Reakcija	x(Ag)	x(Sb)	Tip
514,9	$L + (Ag) \rightarrow (Ge) + \zeta$	0,705	0,203	U1
504,1	$L + \zeta \rightarrow (Ge) + \varepsilon$	0,694	0,222	U2
460,2	$L \rightarrow (Ge) + (Sb) + \varepsilon$	0,560	0,380	E1

U cilju eksperimentalnog proučavanja polja primarne kristalizacije i upoređenja sa predviđenim rezultatima prikazanim na slici 6.1, izvršena su SEM-EDS ispitivanja na četiri livena uzorka.

Rezultati ispitivanih uzoraka su prikazani u tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Proračunate i eksperimentalno identifikovane faze za ispitivane livene uzorke u trojnom Ag-Ge-Sb sistemu.

Uzorak	Sastav (at. %)	Određene faze		Sastav faza (at. %)		
		Teorijski	SEM-EDS	Ag	Ge	Sb
				Eksp.	Eksp.	Eksp.
A	9,08 Ge	(Ge)	(Ge)	-	97,03±0,80	2,97±0,25
	9,15 Ag	(Sb)	(Sb)	-	2,00±0,20	98,00±0,80
	81,77 Sb	ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	73,59±0,85	-	26,41±0,56
B	19,98 Ge	(Ge)	(Ge)	-	98,95±0,20	1,05±0,32
	18,55 Ag	(Sb)	(Sb)	-	2,21±0,40	97,79±0,90
	61,47 Sb	ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	73,50±1,10	-	26,50±0,45
C	20,98 Ge	(Ge)	(Ge)	-	99,28±0,50	0,72±0,20
	59,85 Ag	ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	73,68±0,95	-	26,32±0,20
	19,17 Sb					
D	8,92 Ge	(Ge)	(Ge)	-	98,96±0,85	1,04±0,20
	81,07 Ag	ζ (Ag ₉ Sb)	ζ (Ag ₉ Sb)	87,31±1,20	2,02±0,30	10,67±0,40
	10,01 Sb					

Eksperimentalno određeni ukupni sastavi četiri ispitivana uzorka su ucrtana na slici 6.1 i obeleženi plavim kvadratima.

Na osnovu proračunate projekcije likvidus površine Ag-Ge-Sb sistema date na slici 6.1 može se videti da je primarna kristalizaciona faza za uzorak A čvrsti rastvor na bazi antimona (Sb). Proračunata faza primarne kristalizacije za legure B i C je čvrsti rastvor na bazi germanijuma (Ge) dok je za leguru D proračunata faza primarne kristalizacije (Ag) faza.

Faze primarne kristalizacije se često mogu uočiti mikroskopskim ispitivanjima mikrostrukture livenih legura. U mikrostrukтури livenih legura ove faze se često javljaju u obliku krupnih kristala, dendritnog ili globularnog oblika usled njihovog početnog očvršćavanja direktno iz rastopa raspoređenih u osnovi drugih prisutnih faza koje su nastale tokom daljeg hlađenja legura.

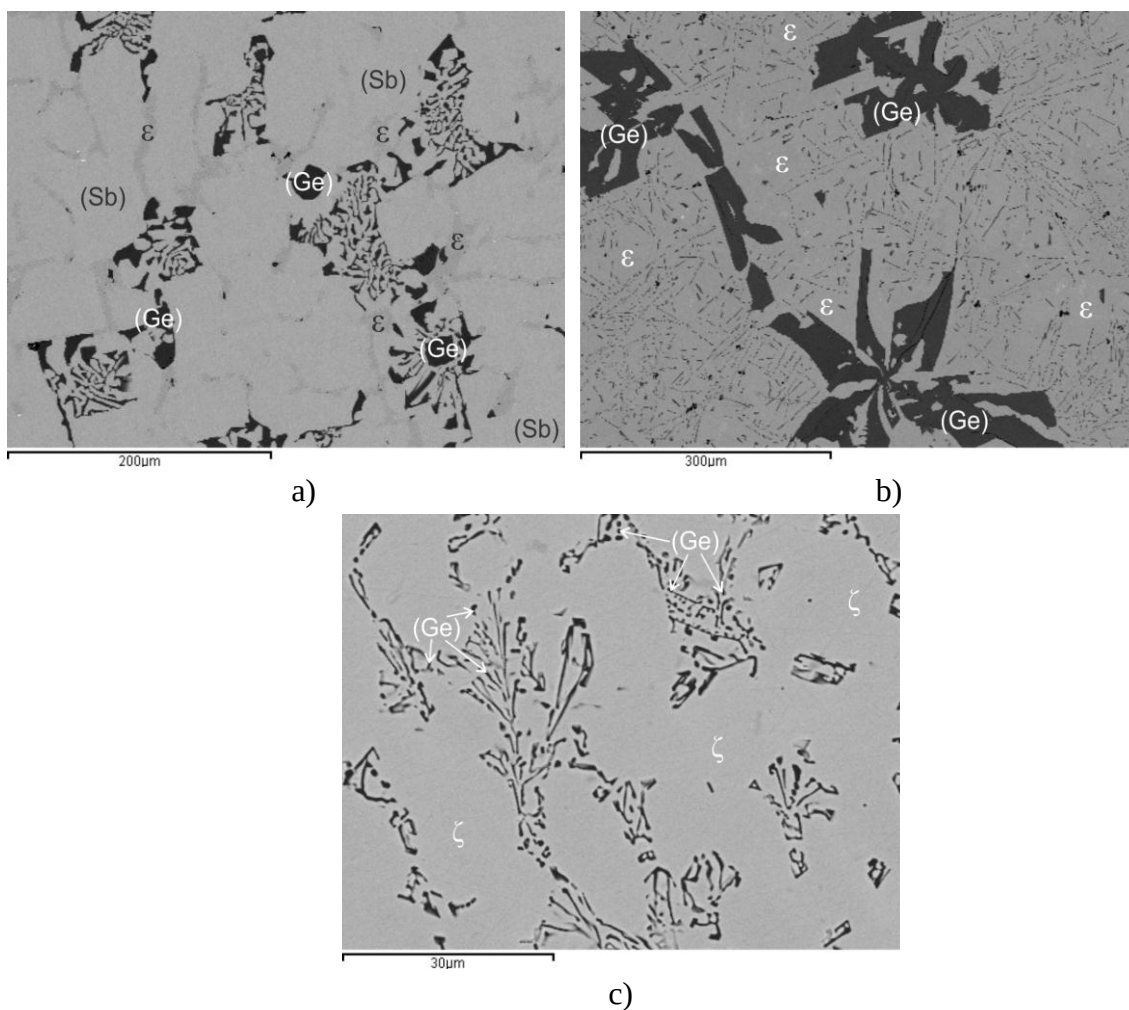
Karakteristične SEM mikrostrukture za uzorke A, C i D su prikazane na slici 6.2. Bazirajući se na SEM-EDS analizi liveni uzorci A i B imaju mikrostrukturu sastavljenju od tri faze (Ge), (Sb) i ϵ (Ag₃Sb).

Na slici 6.2a) je predstavljena mikrostruktura uzorka A. Najveća svetla faza, pripada polju primarne kristalizacije (Sb), što je u saglasnosti sa proračunatom likvidus površinom. Druge dve faze su (Ge) i ϵ (Ag₃Sb) koje kristališu tokom daljeg hlađenja po granicama zrna (Sb) faze.

Mikrostruktura uzorka C je prikazana na slici 6.2b). Na mikrostrukтури se vide dve koegzistirajuće faze (Ge) i ϵ (Ag₃Sb). Identifikovana dendritna morfologija tamne (Ge) faze, potvrđuje da je ona primarno kristalisana faza što je u skladu sa proračunatom projekcije likvidus površine prikazanoj na slici 6.1.

Mikrostruktura D uzorka je prikazana na slici 6.2c). Proračunom je predviđeno da (Ag) faza predstavlja fazu primarne kristalizacije. Međutim ovo eksperimentom nije potvrđeno pošto (Ag) faza nije identifikovana u mikrostrukтури uzorka D. EDS rezultati

iz tabele 6.2 jasno pokazuju dva polja (Ge) i ζ . Ovo se može objasniti odigravanjem invarijantne reakcije $L+(Ag) \rightarrow (Ge) + \zeta$ (tabela 6.1) tokom hlađenja.



Slika 6.2. SEM mikrostrukture za livene uzorke: a) (Ag_{9,15}Sb_{81,77}Ge_{9,08}), b) (Ag_{59,85}Sb_{19,17}Ge_{20,98}) i c) (Ag_{81,07}Sb_{10,01}Ge_{8,92}).

6.1.2. Diferencijalno termijska analiza

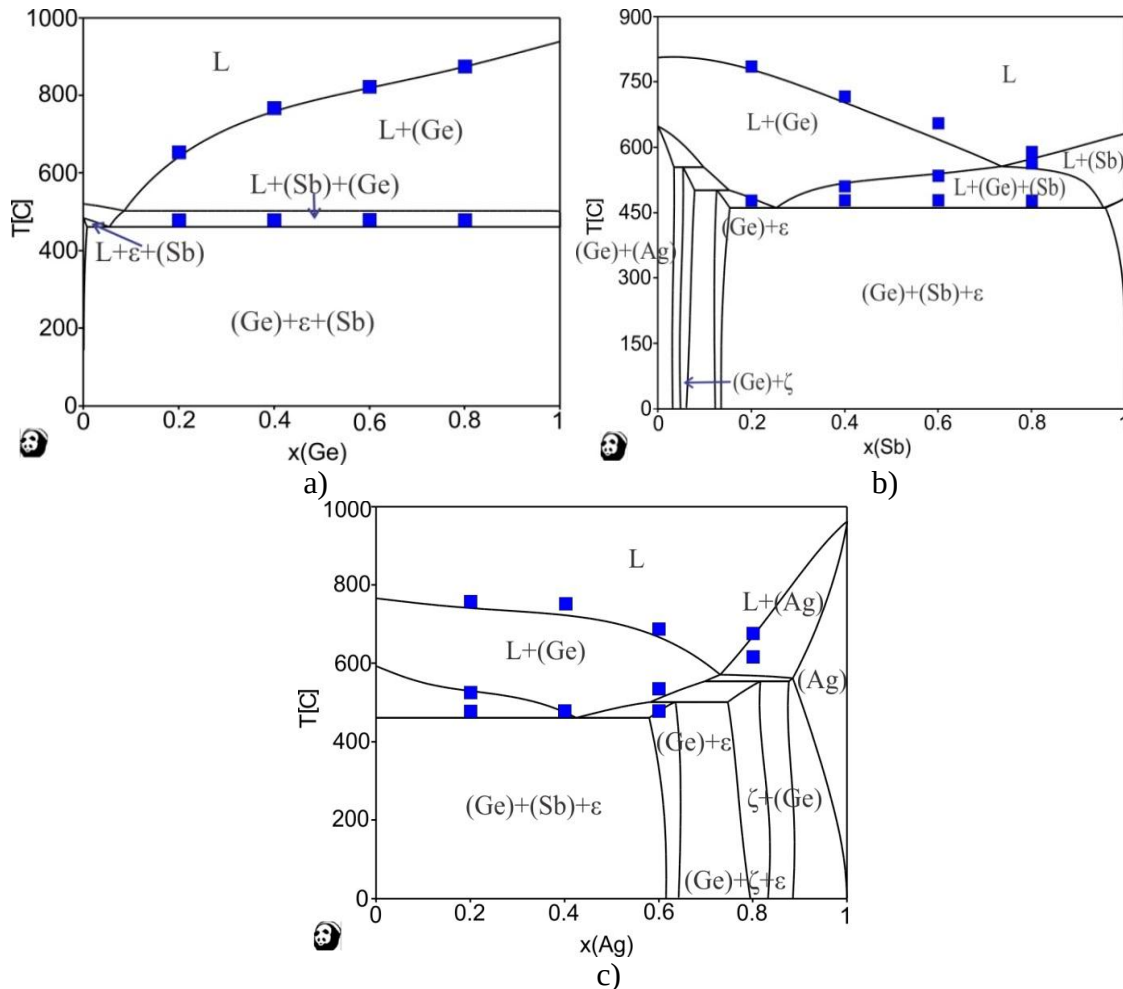
Temperature faznih transformacija uzoraka izabranih sastava su ispitivane primenom DTA metode. Izabrani su uzorci sastava duž tri vertikalna preseka. Ti vertikalni preseki su Ge-Ag₅₀Sb₅₀, Sb-Ag₅₀Ge₅₀ i Ag-Ge₅₀Sb₅₀ a ukupni broj ispitivanih uzoraka je 12 (tabela 6.3).

Sumarni DTA rezultati koji obuhvataju sastave 12 izabranih uzoraka i određene temperature faznih transformacija se mogu sagledati u tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Uporedni prikaz eksperimentalnih i izračunatih temperaturnih transformacija izabranih uzoraka iz trojnog Ag-Ge-Sb sistema.

Sastav uzorka (at. %)	Temperature faznih transformacija (°C)					
	Solidus temperature		Druge temperature		Likvidus temperature	
	Eksp.	Izrač.	Eksp.	Izrač.	Eksp.	Izrač.
Ge-Ag ₅₀ Sb ₅₀ vertikalni presek						
Ge ₂₀ Ag ₄₀ Sb ₄₀	477,1	460,2	-	502,0	652,5	636,0
Ge ₄₀ Ag ₃₀ Sb ₃₀	477,6	460,2	-	502,0	766,4	754,0
Ge ₆₀ Ag ₂₀ Sb ₂₀	478,2	460,2	-	502,0	821,3	817,0
Ge ₈₀ Ag ₁₀ Sb ₁₀	477,5	460,2	-	502,0	873,5	870,0
Sb-Ag ₅₀ Ge ₅₀ vertikalni presek						
Sb ₂₀ Ag ₄₀ Ge ₄₀	476,8	460,2	-	483,0	784,3	775,0
Sb ₄₀ Ag ₃₀ Ge ₃₀	477,2	460,2	509,5	518,0	715,5	700,0
Sb ₆₀ Ag ₂₀ Ge ₂₀	477,4	460,2	533,5	538,0	654,3	614,0
Sb ₈₀ Ag ₁₀ Ge ₁₀	476,7	460,2	562,3	546,0	588,4	572,0
Ag-Ge ₅₀ Sb ₅₀ vertikalni presek						
Ag ₂₀ Ge ₄₀ Sb ₄₀	476,5	460,2	524,6	530,0	756,5	737,0
Ag ₄₀ Ge ₃₀ Sb ₃₀	477,3	460,2	-	475,0	748,6	720,0
Ag ₆₀ Ge ₂₀ Sb ₂₀	477,3	474,3	534,2	503,0	686,5	664,0
Ag ₈₀ Ge ₁₀ Sb ₁₀	-	514,9	615,4	567,0	675,3	667,0

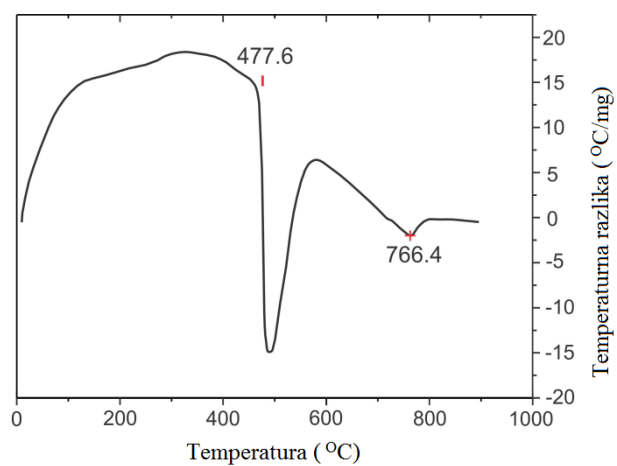
Pored tabelarnog predstavljanja, dobijeni rezultati su predstavljeni i na slici 6.3. Slika 6.3 predstavlja uporedni prikaz proračunatih vertikalnih preseka i eksperimentalno određenih temperatura faznih transformacija. Plavi kvadrat na slici 6.3 predstavlja eksperimentalno dobijene temperaturne vrednosti iz tabele 6.3.



Slika 6.3. Proračunati vertikalni preseki upoređeni sa DTA rezultatima iz ovog rada (plavi kvadrat): a) Ge-AgSb, b) Sb-AgGe i c) Ag-GeSb.

Prema rezultatima prikazanim u tabeli 6.3 i na slici 6.3 vidimo da se trojna eutektička reakcija javlja kod ukupno deset ispitivanih uzoraka. Prema proračunu trojna eutektička reakcija je na temperaturi od 460,2 °C, a dok je srednja vrednost koju smo dobili eksperimentom 477,2 °C što je znatno veća temperaturna vrednost od predviđene. Druge posmatrane vrednosti temperature kao i likvidus temperature su nešto više od proračunatih.

Na slici 6.4 predstavljena je DTA kriva za uzorak iz ugla germanijuma $\text{Ge}_{40}\text{Ag}_{30}\text{Sb}_{30}$. Sa posmatrane slike 6.4 se jasno vide dva pika. Onset prvog pika odgovara trojnoj eutektičkoj reakciji $\text{L} \rightarrow (\text{Ge}) + (\text{Sb}) + \epsilon$ i iznosi 477,6 °C, dok drugi pik predstavlja likvidus temperaturu.



Slika 6.4. DTA kriva za uzorak $\text{Ge}_{40}\text{Ag}_{30}\text{Sb}_{30}$.

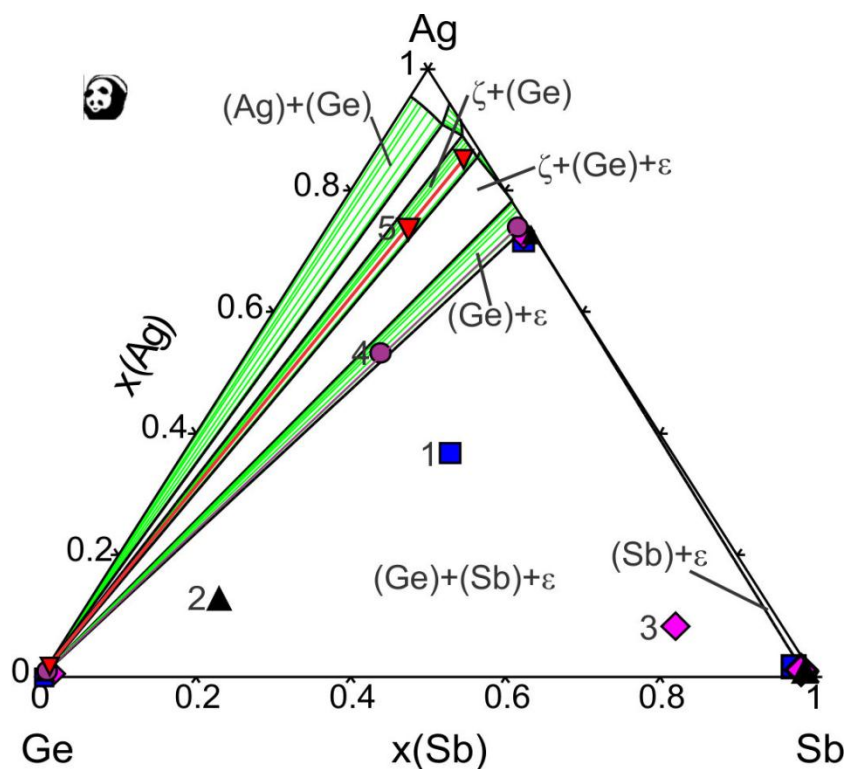
6.1.3. Izotermalni presek na 400 °C

Za ovaj izotermalni presek izabrano je pet uzoraka koji su ispitani SEM-EDS i XRD metodom. Sastav uzoraka, sastav postojećih faza određenih SEM-EDS metodom kao i sastav proračunatih faza je dat u tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Predviđeni i eksperimentalno određeni sastavi faza za izotermalni presek na 400 °C u trojnom Ag-Ge-Sb sistemu.

Broj uzorka	Sastav (at. %)	Odredene faze		Sastavi faza (at. %)					
		Teorijski	SEM-EDS	Ag		Ge		Sb	
				Eksp.	Izrač.	Eksp.	Izrač.	Eksp.	Izrač.
1	29,03 Ge 37,33 Ag 33,64 Sb	(Ge)	(Ge)	0,22±0,30	-	99,21±0,20	100	0,57±0,10	-
		(Sb)	(Sb)	0,73±0,70	-	1,75±1,00	1,18	97,52±0,30	98,82
		ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	72,21±0,90	74,20	1,08±0,10	-	26,71±0,20	25,80
2	70,94 Ge 12,82 Ag 16,24 Sb	(Ge)	(Ge)	0,39±0,10	-	98,70±1,00	100	0,91±0,90	-
		(Sb)	(Sb)	0,89±0,40	-	0,98±1,10	1,18	98,13±0,70	98,82
		ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	72,86±0,80	74,20	0,89±0,80	-	26,25±0,50	25,80
3	14,33 Ge 9,44 Ag 76,23 Sb	(Ge)	(Ge)	1,07±0,20	-	98,34±0,90	100	0,59±0,10	-
		(Sb)	(Sb)	0,57±0,60	-	1,83±0,40	1,18	97,60±0,70	98,82
		ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	72,68±0,20	74,20	0,85±0,10	-	26,47±0,50	25,80
4	28,83 Ge 53,77 Ag 17,40 Sb	(Ge)	(Ge)	0,25±0,30	-	99,03±0,60	100	0,72±0,10	-
		ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	74,45±0,70	75,55	0,80±0,10	-	24,75±0,20	24,45
5	14,65 Ge 75,00 Ag 10,35Sb	(Ge)	(Ge)	0,80±0,20	-	98,69±1,00	100	0,51±0,50	-
		ζ	ζ	85,67±0,40	87,87	2,11±0,70	-	12,22±0,10	12,13

Proračunati izotermalni presek na 400 °C je prikazan na slici 6.5. Takođe na slici 6.5 se vide i pozicije sastava ispitivanih uzoraka zajedno sa eksperimentalno dobijenim vrednostima egzistirajućih faza. Svih pet uzoraka je označeno različitim simbolima.



Slika 6.5. Proračunati izotermalni presek trojnog Ag-Ge-Sb sistema na 400 °C, sastavi uzoraka i sastavi faza dobijenih SEM-EDS analizom.

Sagledavajući sliku 6.5, primećuje se postojanje 11 faznih područja. Od toga tri pripadaju trofaznim područjima, šest dvofaznim područjima i dva jednofaznim poljima.

Tri trofazna polja su $(\text{Ge})+(\text{Sb})+\epsilon$, $\zeta+(\text{Ge})+\epsilon$ i $(\text{Ag})+\zeta+(\text{Ge})$. $(\text{Ge})+(\text{Sb})+\epsilon$ fazno područje je najveće na izotermalnom preseku i ovo koncentracijsko područje smo ispitivali sa tri uzorka (uzorci 1, 2 i 3 na slici 6.5).

Šest dvofaznih područja su $(\text{Ge})+\epsilon$, $(\text{Sb})+\epsilon$, $\zeta+(\text{Ge})$, $\zeta+\epsilon$, $(\text{Ag})+\zeta$ i $(\text{Ag})+(\text{Ge})$. Eksperimentalno primenom SEM-EDS i XRD metode smo ispitali dva dvofazna područja i to $(\text{Ge})+\epsilon$ i $\zeta+(\text{Ge})$.

Dva poslednja polja su jednofazna i to (Ag) i ζ . Ova polja se nalaze na strani bogatijoj sa srebrom.

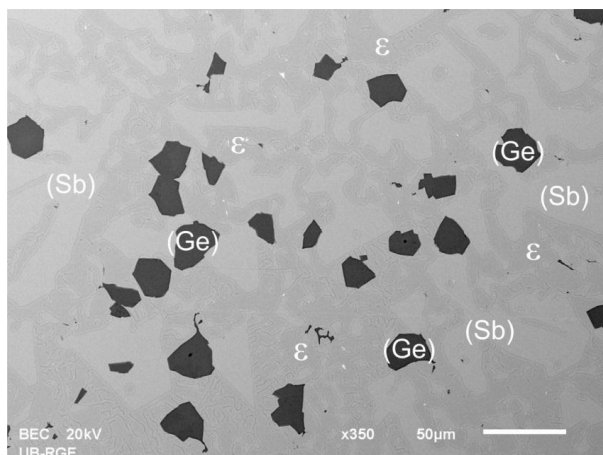
Uzorak broj 1, 2 i 3 pripadaju trofaznom polju $(\text{Ge})+(\text{Sb})+\epsilon$. Uzorak broj 4 pripada dvofaznom polju $(\text{Ge})+\epsilon$ i poslednji ispitivani uzorak pripada takođe dvofaznom polju $\zeta+(\text{Ge})$.

Bazirajući se na predstavljenim rezultatima u tabeli 6.4 i slici 6.5 vidi se slaganje između predviđenih faza i eksperimentalno dobijenih rezultata.

Na slici 6.6 i 6.7 su prikazane mikrostrukture uzorka 1 i uzorka 4.

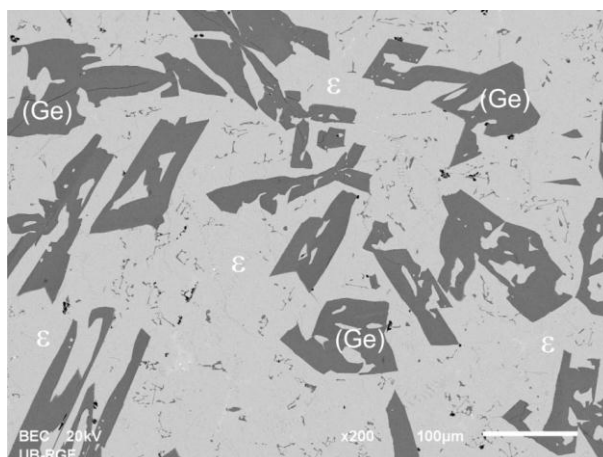
Sa slike 6.6 jasno se može videti prisustvo tri faze. Najtamnija faza predstavlja čvrst rastvor (Ge) , siva faza predstavlja intermetalno jedinjenje ϵ i najsvetlija faza je

čvrst rastvor na bazi antimona (Sb).



Slika 6.6. SEM mikrostruktura uzorka 1 ($\text{Ag}_{37,33}\text{Ge}_{29,03}\text{Sb}_{33,64}$).

Mikrostruktura uzorka 4 ($\text{Ag}_{53,77}\text{Ge}_{28,83}\text{Sb}_{17,40}$) je predstavljena na slici 6.7. Sa slike se vidi dvofazna (Ge)+ ϵ mikrostruktura. Tamna faza predstavlja (Ge), dok je svetlija faza intermetalno jedinjenje ϵ .



Slika 6.7. SEM mikrostruktura za uzorak 4 ($\text{Ag}_{53,77}\text{Ge}_{28,83}\text{Sb}_{17,40}$).

Uzorak broj 1, 2 i 3 su ispitivani XRD metodom. Sva tri uzorka su iz trofaznog regiona (Ge)+(Sb)+ ϵ .

Formirana (Ge) faza ima kubnu kristalnu rešetku sa prostornom grupom $Fd\bar{3}m$. Prema literaturi parametri rešetke germanijuma su $a=5,658 \text{ \AA}$ [132]. Faza (Sb) ima romboedarsku kristalnu rešetku sa prostornom grupom $R\bar{3}m$, i antimonu odgovaraju parametri rešetke $a=4,308 \text{ \AA}$ i $c=11,274 \text{ \AA}$ [133]. Poslednja formirana faza u ovom trofaznom regionu je ϵ faza. Faza ϵ (Ag_3Sb) ima ortorombični kristalni sistem sa prostornom grupom $Pmm2$. Definisanjem parametara rešetke ove faze se bavilo više istraživača Westgren i saradnici [134], Lee i saradnici [135] i Lin i saradnici [136].

Najdetalniji opis ove faze je dat od strane Westgren i saradnika [134] i vrednosti za kristalnu rešetku se kreću od $a=2,986 \text{ \AA}$, $b=5,180 \text{ \AA}$, $c=4,774 \text{ \AA}$ do $a=2,996 \text{ \AA}$, $b=5,246 \text{ \AA}$, $c=4,854 \text{ \AA}$.

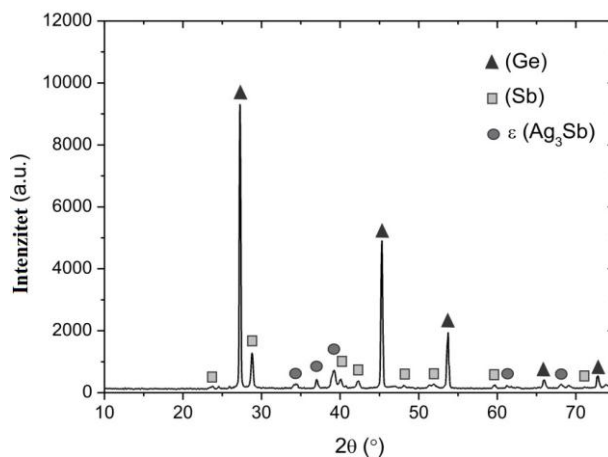
Vrednosti dobijenih parametara rešetke uporedno sa literaturnim vrednostima su date u tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Rezultati XRD analize za izotermalni presek na $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ u trojnom Ag-Ge-Sb sistemu.

U	Sastav (at. %)	Faze		Parametri rešetke ($\text{\AA}$)					
				a		b		c	
		Pred.	Ident.	Lit.	Eksp.	Lit.	Eksp.	Lit.	Eksp.
1	29,03 Ge 37,33 Ag 33,64 Sb	(Ge)	(Ge)	5,658 [132]	5,6568(5)				
		(Sb)	(Sb)	4,308[133]	4,2318(8)			11,274[133]	11,3740(2)
		$\epsilon (\text{Ag}_3\text{Sb})$	$\epsilon (\text{Ag}_3\text{Sb})$	2,986[134]	2,9897(1)	5,180[134]	5,2354(9)	4,774[134]	4,7740(8)
2	70,94 Ge 12,82 Ag 16,24 Sb	(Ge)	(Ge)	5,658 [132]	5,6568(3)				
		(Sb)	(Sb)	4,308[133]	4,2643(6)			11,274[133]	11,3739(2)
		$\epsilon (\text{Ag}_3\text{Sb})$	$\epsilon (\text{Ag}_3\text{Sb})$	2,986[134]	2,9932(2)	5,180[134]	5,2353(1)	4,774[134]	4,8524(1)
3	14,33 Ge 9,44 Ag 76,23 Sb	(Ge)	(Ge)	5,658 [132]	5,6567(8)				
		(Sb)	(Sb)	4,308[133]	4,3728(1)			11,274[133]	11,3740(2)
		$\epsilon (\text{Ag}_3\text{Sb})$	$\epsilon (\text{Ag}_3\text{Sb})$	2,986[134]	2,9908(1)	5,180[134]	5,2370(4)	4,774[134]	4,8506(7)

Eksperimentalno određene vrednosti parametara rešetke za ove tri faze su u dobrom slaganju sa literaturom [132-136].

Na slici 6.8 je prikazan difraktogram za uzorak 1 ($\text{Ag}_{37,33}\text{Ge}_{29,03}\text{Sb}_{33,64}$ (at. %)).



Slika 6.8. Difraktogram za uzorak 1 ($\text{Ag}_{37,33}\text{Ge}_{29,03}\text{Sb}_{33,64}$ (at. %)).

6.1.4. Izotermalni presek na 300 °C

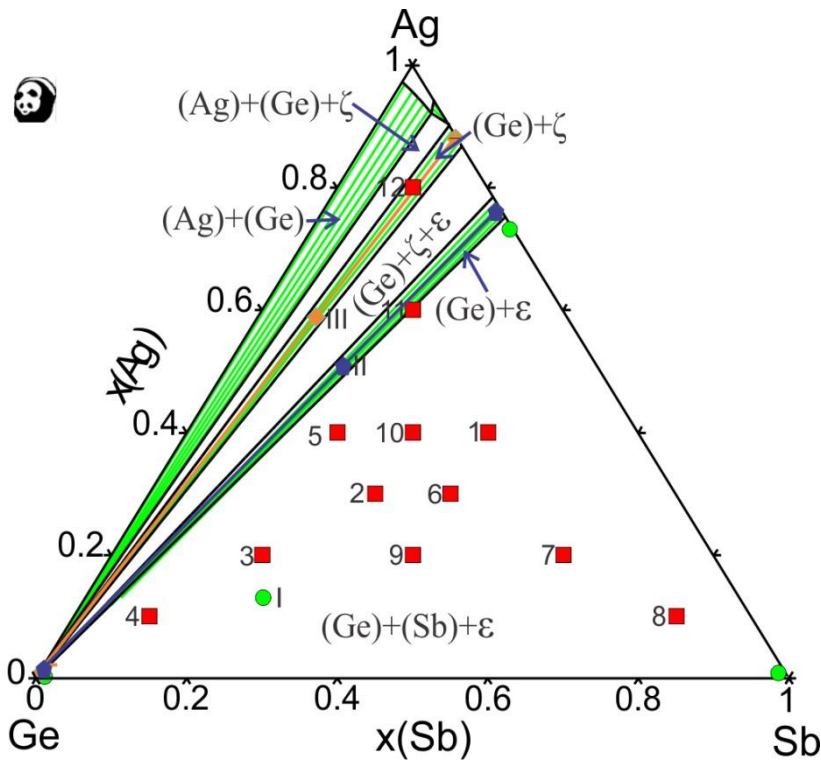
Drugi eksperimentalno ispitivani izotermalni presek trojnog Ag-Ge-Sb sistema je izotermalni presek na 300 °C. Sagledavajući izotermalni presek na 400 °C (slika 6.5) i ovaj izotermalni presek na 300 °C (slika 6.9), vidimo da nema velikih promena u izgledu. Jedina razlika jeste nepostojanje dvofaznog regiona (Sb)+ ϵ .

Za legure iz ovog izotermalnog preseka izvršen je veći broj eksperimentalnih merenja: SEM-EDS, XRD analiza, optička mikroskopija, određivanje mikrotvrdoće po Vikersu, tvrdoće po Brinelu i elektroprovodljivosti.

Tri uzorka su ispitivana SEM-EDS i XRD metodom. Sastav uzoraka, sastav postojećih faza određenih SEM-EDS metodom kao i sastav proračunatih faza je dat u tabeli 6.6.

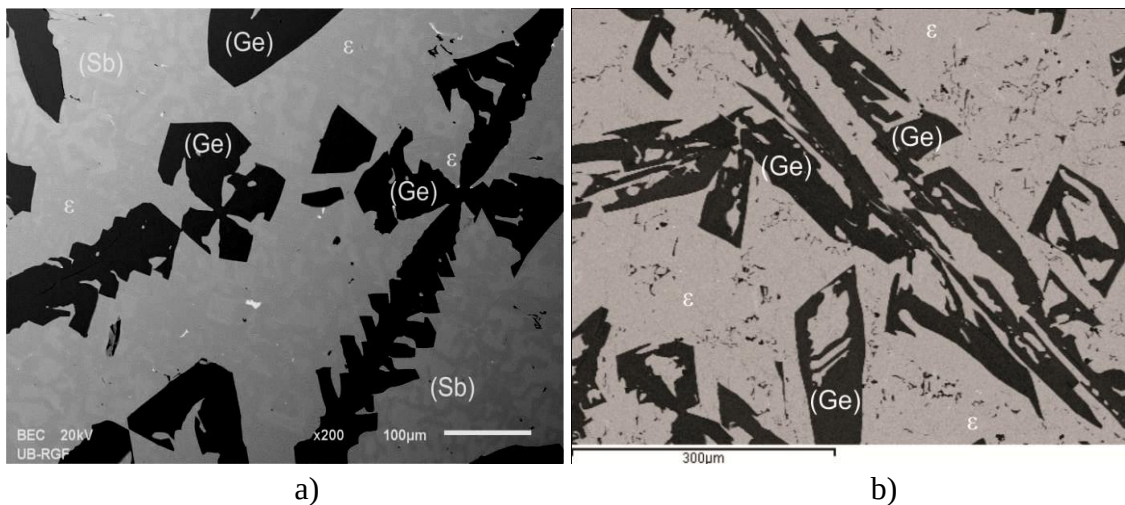
Tabela 6.6. Proračunati i eksperimentalno određeni sastavi faza za izotermalni presek na 300 °C u trojnom Ag-Ge-Sb sistemu.

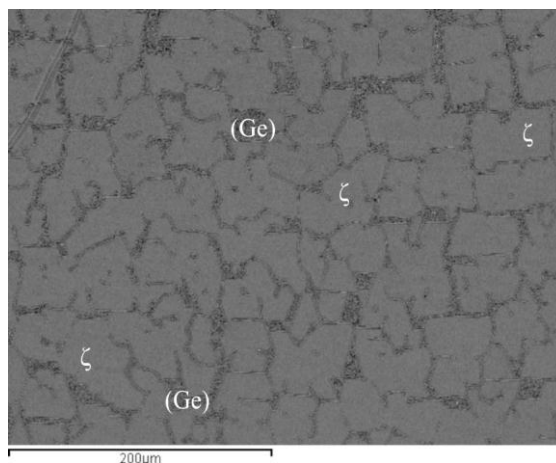
Uzorak	Sastav (at. %)	Odredene faze		Sastavi faza (at. %)					
		Teorijski	SEM-EDS	Ag		Ge		Sb	
				Eksp.	Izrač.	Eksp.	Izrač.	Eksp.	Izrač.
I	63,37 Ge	(Ge)	(Ge)	0,14±0,70	0,04	98,83 ±0,20	99,44	1,03±0,80	0,52
	13,03 Ag	(Sb)	(Sb)	0,54±0,30	-	0,69±0,40	-	98,77±0,70	100,00
	23,60 Sb	ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	73,15±0,90	74,45	0,56±0,60	0,38	26,29±0,60	25,17
II	31,61 Ge	(Ge)	(Ge)	0,61±0,10	0,22	98,43±0,10	99,51	0,96±0,90	0,27
	52,32 Ag 16,07 Sb	ϵ (Ag ₃ Sb)	ϵ (Ag ₃ Sb)	75,83±0,40	76,01	0,26±0,50	0,18	23,91±0,30	23,81
III	33,41 Ge	(Ge)	(Ge)	0,60±0,20	0,04	98,43±0,40	99,74	0,97±0,80	0,22
	58,83 Ag 7,76 Sb	ζ (Ag ₉ Sb)	ζ (Ag ₉ Sb)	87,98±0,70	87,59	0,35±0,60	0,31	11,67±0,30	12,10



Slika 6.9. Izračunati izotermalni presek trojnog Ag-Ge-Sb sistema na 300 °C, sastavi uzoraka ispitivanih LOM, SEM-EDS i XRD i sastavi faza dobijenih SEM-EDS analizom.

Sa slike 6.10 se jasno može videti prisustvo proračunatih faza. Slika 6.10a), predstavlja mikrostrukturu legure I iz trofaznog područja gde najtamnija faza predstavlja (Ge), siva faza ϵ fazu i najsvetlija faza je (Sb). Sa slike 6.10b), vidimo mikrostrukturu legure II iz dvofaznog područja (Ge)+ ϵ , gde je (Ge) tamna faza a ϵ siva faza. Sa slike 6.10c), vidimo mikrostrukturu legure III iz dvofaznog područja (Ge)+ ζ , gde je (Ge) tamna faza a ζ siva faza.





c)

Slika 6.10. SEM mikrostruktura za uzorke: a) I ($\text{Ag}_{13,03}\text{Ge}_{63,37}\text{Sb}_{23,60}$), b) II ($\text{Ag}_{52,32}\text{Ge}_{31,61}\text{Sb}_{16,07}$) i c) III ($\text{Ag}_{58,83}\text{Ge}_{33,41}\text{Sb}_{7,76}$).

Nakon odrađene SEM-EDS analize na istim uzorcima je izvršena i XRD analiza.

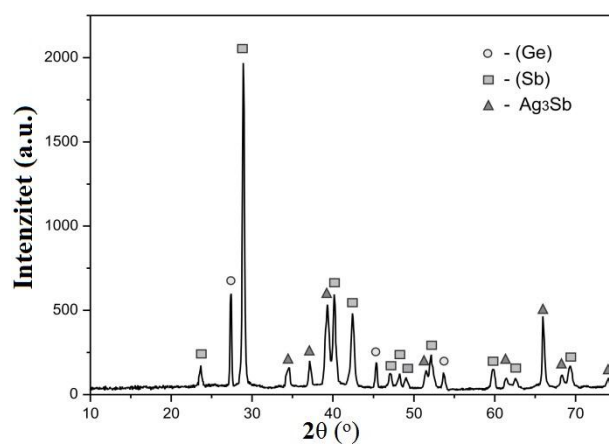
Vrednosti dobijenih parametara rešetke uporedno sa literaturnim vrednostima su date u tabeli 6.7.

Sagledavajući tabelu 6.7, vidi se da prvi uzorak potvrđuje prisustvo tri faze, (Ge), (Sb) i ϵ (Ag_3Sb), drugi uzorak dve faze (Ge) i ϵ (Ag_3Sb) i treći uzorak dve faze (Ge) i ζ (Ag_9Sb), što je i predviđeno proračunom a i potvrđeno SEM-EDS analizom.

Tabela 6.7. Rezultati XRD analize za izotermalni presek na 300 °C u trojnom Ag-Ge-Sb sistemu.

Uzorak	Sastav (at. %)	Faze		Parametri rešetke (Å)					
		Pred.	Ident.	a		b		c	
I	63,37 Ge 13,03 Ag 23,60 Sb	(Ge)	(Ge)	5,632(6)	5,658[132]	-	-	-	-
		(Sb)	(Sb)	4,273(9)	4,308[133]	-	-	11,338(1)	11,274[133]
		ϵ (Ag_3Sb)	ϵ (Ag_3Sb)	2,996(4)	2,986[134]	5,236(1)	5,180[134]	4,847(2)	4,774[134]
II	31,61 Ge 52,32 Ag 16,07 Sb	(Ge)	(Ge)	5,648(2)	5,658[132]	-	-	-	-
		ϵ (Ag_3Sb)	ϵ (Ag_3Sb)	2,973(8)	2,986[134]	5,201(3)	-	4,793(5)	4,774[134]
III	33,41 Ge 58,83 Ag 7,76 Sb	(Ge)	(Ge)	5,652(8)	5,658[132]	-	-	-	-
		ζ (Ag_9Sb)	ζ (Ag_9Sb)	2,953(1)	2,950[137]	-	-	4,786(1)	4,770[137]

Na slici 6.11 je prikazan difraktogram za uzorak I ($\text{Ag}_{13,03}\text{Ge}_{63,37}\text{Sb}_{23,60}$ (at. %)).



Slika 6.11. XRD difraktogram za uzorak I ($\text{Ag}_{13,03}\text{Ge}_{63,37}\text{Sb}_{23,60}$ (at. %)).

6.1.5. Strukturna analiza

Za izotermalni presek na 300 °C izvršena je još jedna serija ispitivanja strukture pomoću optičkog mikroskopa. Na slici 6.9 ucrtni su ispitivani uzorci i obeleženi su crvenim kvadratom.

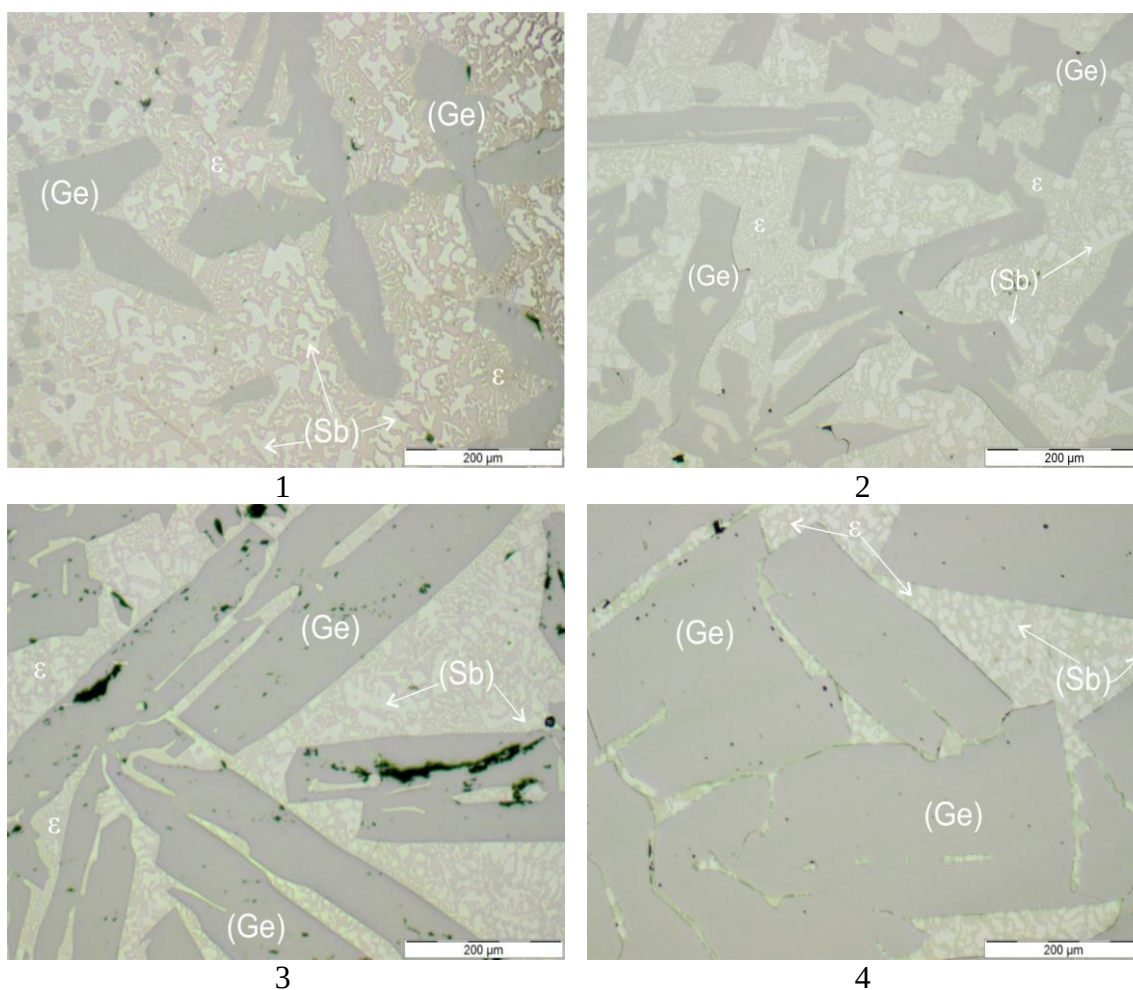
Za ovu analizu izabrano je 12 uzoraka. Njihov sastav je dat u tabeli 6.8.

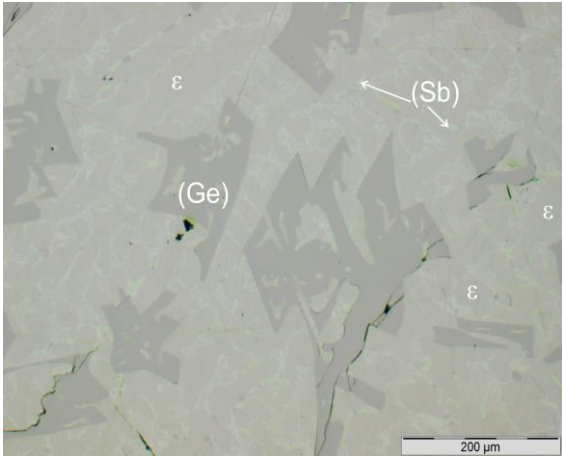
Tabela 6.8. Sastav ispitivanih uzoraka izotermalnog preseka na 300 °C.

Sastav (at. %)	Broj uzorka											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ag	40	30	20	10	40	30	20	10	20	40	60	80
Ge	20	40	60	80	40	30	20	10	40	30	20	10
Sb	40	30	20	10	20	40	60	80	40	30	20	10

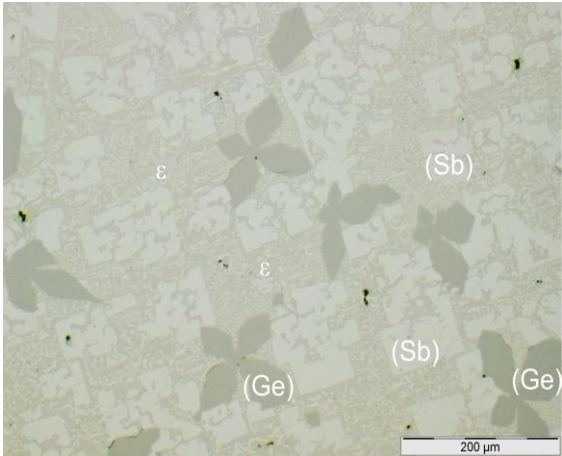
Sagledavajući sliku 6.9, vidimo da uzorci od broja 1 do 10, pripadaju najvećem trofaznom regionu (Ge)+(Sb)+ ϵ . Druga dva uzorka 11 i 12, pripadaju dvofaznim regionima. Uzorak broj 11 je iz regiona (Ge)+ ϵ a broj 12 iz regiona (Ge)+ ζ .

Na slici 6.12 su predstavljene snimljene mikrostrukture ispitivanih uzoraka.

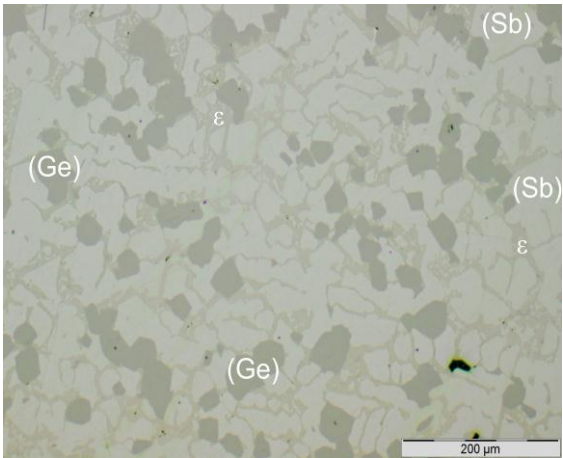




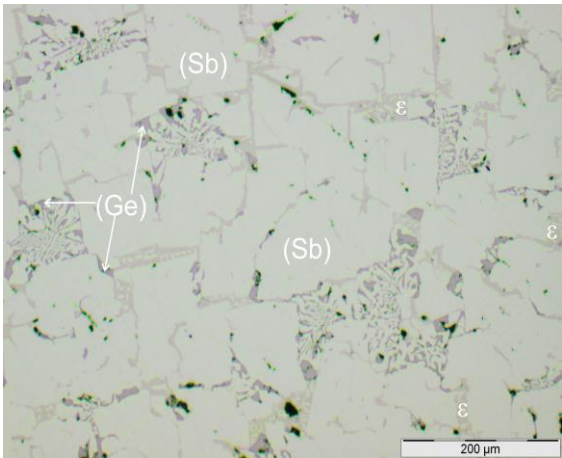
5



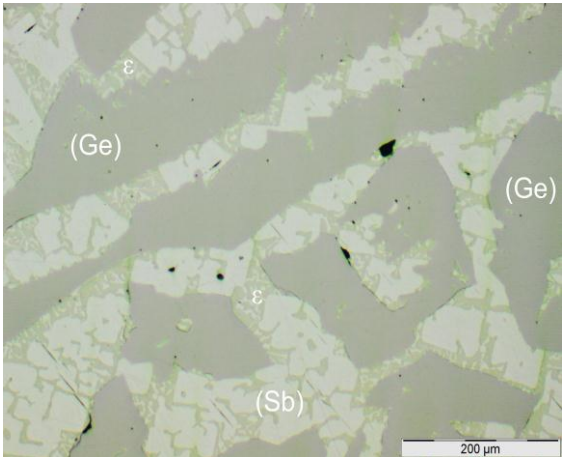
6



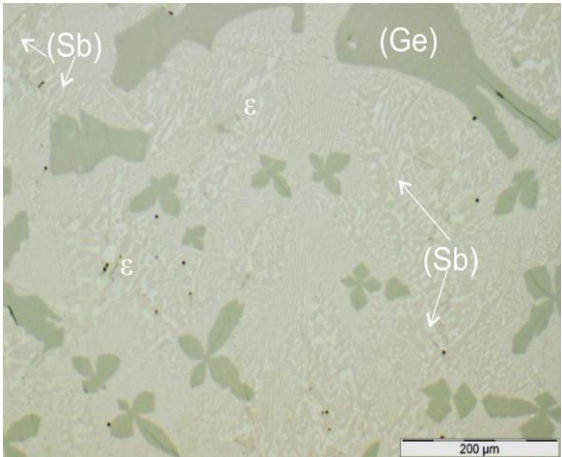
7



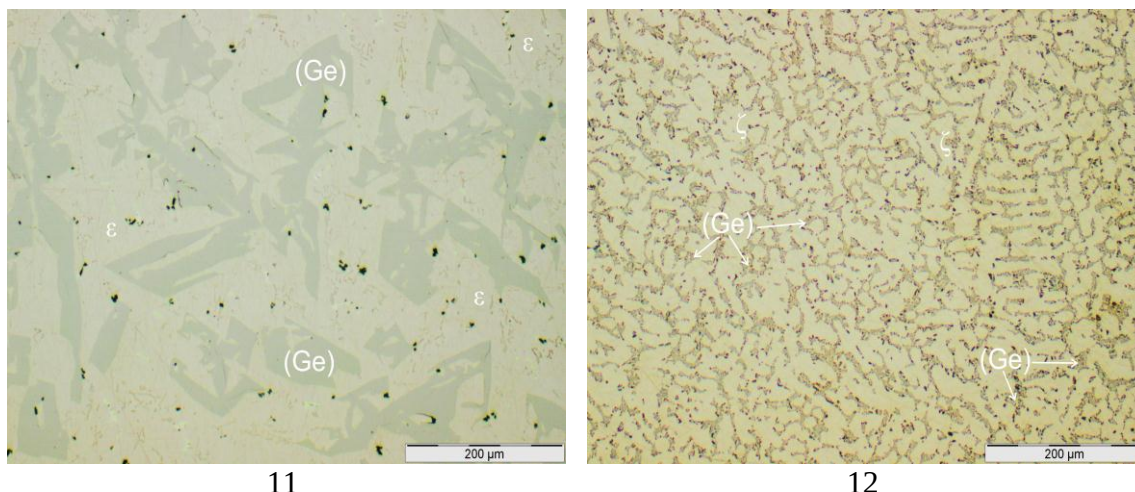
8



9



10



Slika 6.12. Mikrostrukture 12 ispitivanih uzoraka optičkim mikroskopom (broj ispod mikrostrukture odgovara broju uzorka).

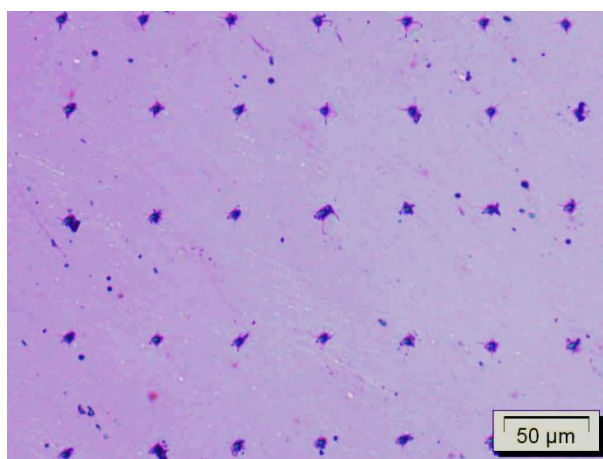
Na osnovu mikrostrukture prikazanih na slici 6.12, na uzorcima pod brojevima od 1 do 10 jasno se vidi postojanje tri faze na svim ispitivanim uzorcima, koje potiču iz trofaznog područja $(\text{Ge})+(\text{Sb})+\epsilon$. Faza (Ge) na svim mikrostrukturama predstavlja najtamniju fazu, dok nasuprot njoj (Sb) je najsvetlija, a ϵ faza je siva. Mikrostrukture legura pod brojevima 11 i 12 pripadaju dvofaznim područjima. Kod uzorka 11 predviđeno je područje $(\text{Ge})+\epsilon$, definisane faze su (Ge) , koji ima isti oblik javljanja kao u predhodnim strukturama kao najtamnija faza, dok ϵ faza sada daje podlogu. Mikrostruktura pod brojem 12 pripada regionu $(\text{Ge})+\zeta$. (Ge) je tamna faza dok je ζ svetla faza.

6.1.6. Mikrotvrdoća po Vickersu

U ovom trojnom sistemu (Ge) faza se javlja u svim ispitivanim uzorcima. Iz tog razloga pripremljen je jedan uzorak od germanijuma radi ispitivanja tvrdoće metodom Vickersa. Pripremljen uzorak je ovalnog oblika od germanijuma. Primenjena sila je 0,245 N a vreme 20 s. Na pripremljenom uzorku je izvršeno 35 merenja i to po sedam u pet reda. U tabeli 6.9 su date izmerene vrednosti tvrdoće po Vickers metodi za pripremljeni uzorak od germanijuma. Srednja vrednost izmerene tvrdoće po Vickersu (HV) je 858,30 MN/m². Na slici 6.13 je predstavljena mikrostruktura germanijuma posle merenja tvrdoće po Vickersu.

Tabela 6.9. Izmerene vrednosti tvrdoće po Vickers metodi za uzorak germanijuma.

Red merenja	Tvrdoća po Vickersu (MN/m ²)						
	1	2	3	4	5	6	7
1	854,24	863,09	851,17	851,92	874,76	857,37	855,06
2	858,95	858,21	851,92	857,01	857,37	851,85	851,92
3	856,54	854,76	867,28	858,16	850,42	851,17	858,95
4	858,24	875,76	853,23	856,63	876,23	856,32	855,23
5	878,21	861,32	850,42	856,36	855,71	857,38	857,31

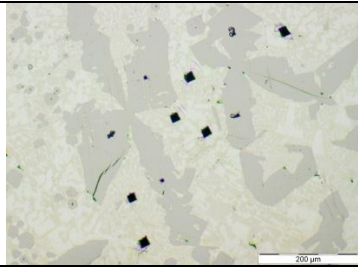
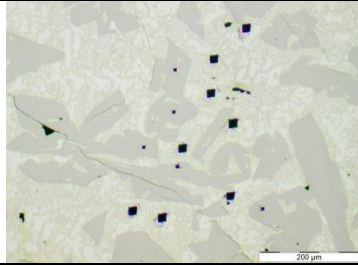
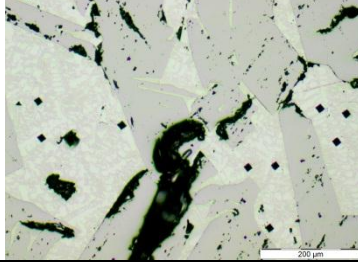
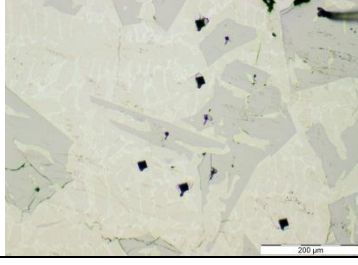


Slika 6.13. Mikrostruktura germanijuma posle merenja tvrdoće po Vickers metodi.

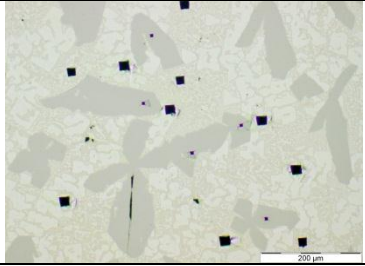
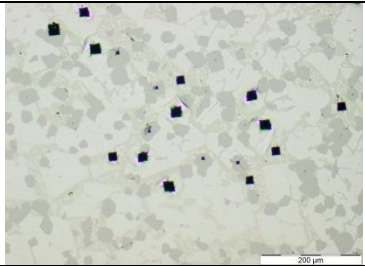
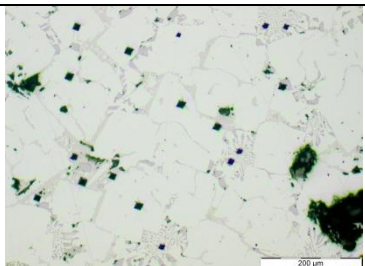
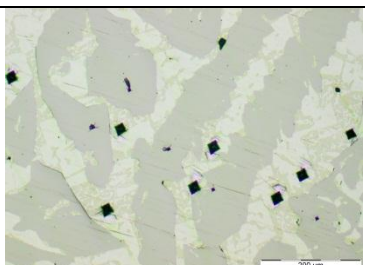
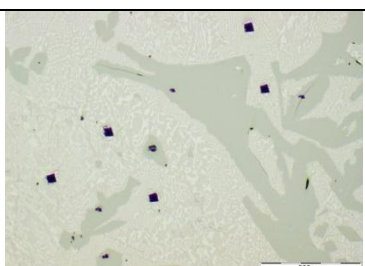
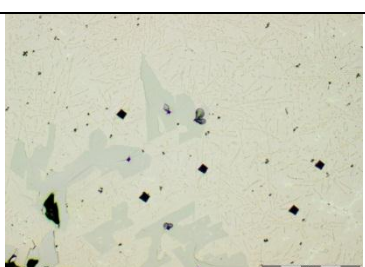
Nakon određivanja tvrdoće metodom Vickersa za germanijum pristupilo se merenju tvrdoće na 12 uzoraka, na kojima je rađena LOM analiza. Sastavi ovih uzoraka dati su u tabeli 6.8.

U tabeli 6.10 su date vrednosti dobijene merenjem tvrdoće po metodi Vickersa. Prikazane vrednosti se odnose na tvrdoću faza za pet merenja, srednju vrednost kao i mikrostrukturu nakon merenja tvrdoće.

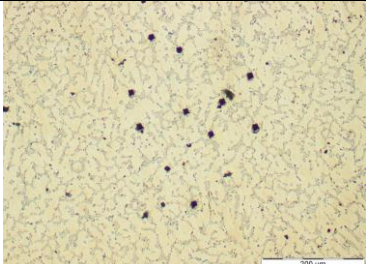
Tabela 6.10. Tvrdća faza izmerena metodom Vikersa u trojnom Ag-Ge-Sb sistemu.

U.	Mikrostruktura	Faza	Tvrdća po Vikers metodi (MN/m ²)					Srednja vrednost (MN/m ²)
			1	2	3	4	5	
1		(Sb)	143,68	144,16	144,43	145,77	147,26	145,06
		ε	195,95	196,35	196,58	197,3	198,27	196,89
		(Ge)	857,45	857,13	858,58	858,96	859,27	858,28
2		(Sb)	143,49	149,86	157,96	166,59	133,18	150,22
		ε	168,26	171,96	173,98	187,9	179,5	176,32
		(Ge)	846,08	847,45	871,85	872,56	873,27	862,24
3		(Sb)	121,66	126,47	133,4	135,52	138,93	131,20
		ε	129,99	131,78	133,65	135,36	149,25	136,01
		(Ge)	837,01	850,32	851,00	864,76	865,48	855,71
4		(Sb)	138,76	143,45	145,4	153,58	156,25	147,49
		ε	168,26	170,5	173,38	174,04	175,99	172,43
		(Ge)	852,82	855,7	858,89	858,69	862,56	858,53
5		(Sb) +ε	161,37	161,41	170,33	172,17	174,04	167,86
		(Ge)	852,45	851,82	852,05	859,8	861,56	855,54

nastavak

6		(Sb)	129,72	133,48	134,5	135,97	137,36	134,21
		ϵ	150,16	162,3	166,79	174,15	175,99	165,88
		(Ge)	851,13	851,3	851,5	853,8	863,99	854,34
7		(Sb)	141,65	143,33	147,34	148,88	148,96	146,03
		ϵ	195,08	193,93	194,05	194,15	195,93	194,63
		(Ge)	856,76	857,13	858,82	859,27	859,63	858,32
8		(Sb)	102,43	103,64	108,8	114,31	118,73	109,58
		ϵ	139,15	141,18	143,32	144,99	146,15	142,96
		(Sb)+ (Ge)	210,85	218,36	222,15	230,27	238,5	224,03
9		(Sb)	103,37	107,85	109,61	109,88	114,65	109,07
		(Sb) + ϵ	126,16	129,41	130,76	136,98	142,3	133,12
		(Ge)	848,13	852,56	853,27	858,69	861,85	854,9
10		(Sb) + ϵ	164,83	168,31	174,09	175,94	176,05	171,84
		(Ge)	843,95	847,45	850,88	861,85	865,41	853,91
11		ϵ	192,06	194,86	194,90	194,93	195,47	194,44
		(Ge)	851,85	853,99	858,08	858,69	859,43	856,41

nastavak

12		ζ	182,32	182,73	183,59	184,55	184,69	183,58
		ζ + (Ge)	215,43	216,94	217,03	217,26	218,12	216,96

Eksperimentalno ispitivani uzorci su najvećim delom iz trofaznog (Ge)+(Sb)+ε područja. Na osnovu merenih vrednosti tvrdoća datih u tabeli 6.10 izračunate su srednje vrednosti tvrdoće najčešćih faza. Za fazu (Ge) srednja vrednost svih deset merenja iznosi 856,82 MN/m², dobijena na osnovu deset srednjih vrednosti, tj. na osnovu 50 merenja. Za fazu (Sb) tvrdoća je 134,12 MN/m² i za fazu ε je 172,45 MN/m² a ove vrednosti su dobijene na osnovu osam srednjih vrednosti. Tvrdoća ζ faze je 183,58 MN/m² a dobijena je merenjem na uzorku broj 12. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih vrednosti čvrst rastvor germaniju ima znatno veću tvrdoću u odnosu na druge faze (Sb), ε i ζ.

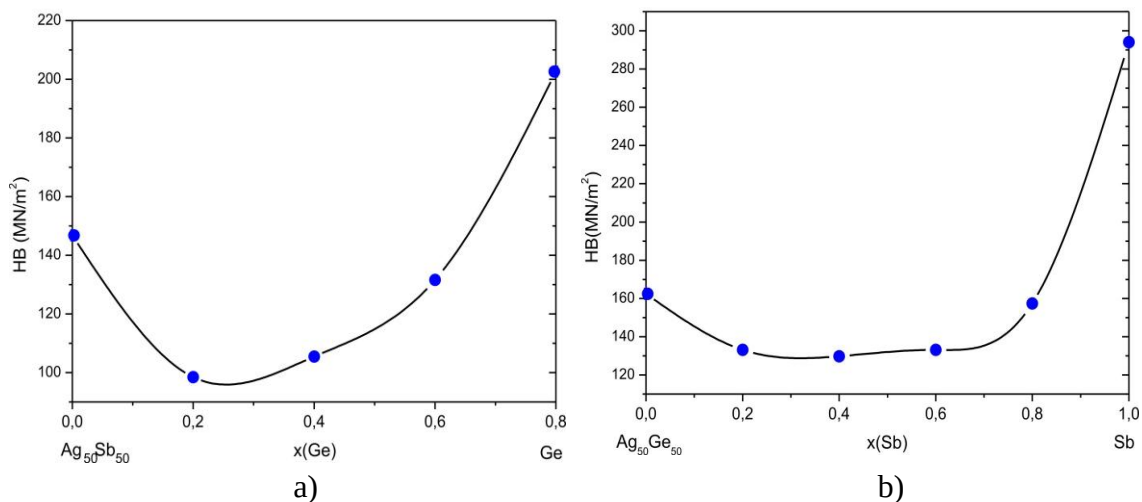
6.1.7. Tvrdća po Brinelu

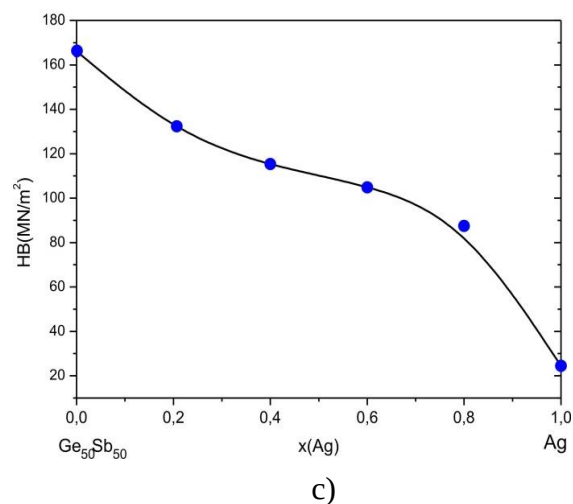
Za ovu analizu su iskorišćeni isti uzorci na kojima je vršena mikrostrukturalna analiza i određivanja tvrdoće faza uz dodatak tri binarna uzorka. Sastavi uzoraka su dati u tabeli 6.11. U tabeli 6.11 su date izmerene vrednosti tvrdoće po Brinelu i njihove srednje vrednosti.

Tabela 6.11. Tvrdća po Brinel metodi za trojni Ag-Ge-Sb sistem.

Molski udeo komponenti			Vrednosti tvrdoće za različita merenja (MN/m ²)			Srednja vrednost (MN/m ²)
x(Ge)	x(Sb)	x(Ag)	1	2	3	
0	0,5	0,5	146,20	146,90	147,30	146,80
0,2	0,4	0,4	106,60	98,10	90,80	98,50
0,4	0,3	0,3	106,40	105,90	104,10	105,50
0,6	0,2	0,2	139,90	130,80	124,10	131,60
0,8	0,1	0,1	209,30	200,10	198,30	202,60
0,5	0	0,5	162,10	162,20	162,30	162,20
0,4	0,2	0,4	134,50	132,50	132,40	133,10
0,3	0,4	0,3	134,50	129,60	125,50	129,80
0,2	0,6	0,2	133,80	133,50	132,10	133,10
0,1	0,8	0,1	162,30	157,00	153,10	157,40
0	1	0	294,00	-	-	294,00
0,5	0,5	0	165,70	166,10	166,20	166,00
0,4	0,4	0,2	129,80	127,10	122,70	126,50
0,3	0,3	0,4	114,00	109,70	104,50	109,40
0,2	0,2	0,6	106,30	106,10	104,50	105,60
0,1	0,1	0,8	90,10	83,40	80,90	84,80
0	0	1	24,50	-	-	24,50

Pored tabelarnog prikaza, dobijene vrednosti za tvrdoću predstavljene su i grafički. Pored izmerenih vrednosti tvrdoće na dijagramu kao i u tabeli 6.11 su dodate i poznate literaturne vrednosti za tvrdoću metodom Brinela za antimon, koja iznosi 294 MN/m² [138] i za srebro 24,5 MN/m² [138].





Slika 6.14. Tvrdća po Brinelu za ispitivane uzorke sa izotermalnog preseka na $300\text{ }^{\circ}\text{C}$:
a) Ge-Ag₅₀Sb₅₀, b) Sb-Ag₅₀Ge₅₀ i c) Ag-Ge₅₀Sb₅₀.

U skladu sa rezultatima prikazanim u tabeli 6.11 i slici 6.14a) i 6.14b) jasno se vidi porast tvrdoće sa porastom molskog udela odgovarajućeg metala. Dok na slici 6.14c) tvrdoća opada sa porastom molskog udela srebra.

6.1.8. Električne osobine

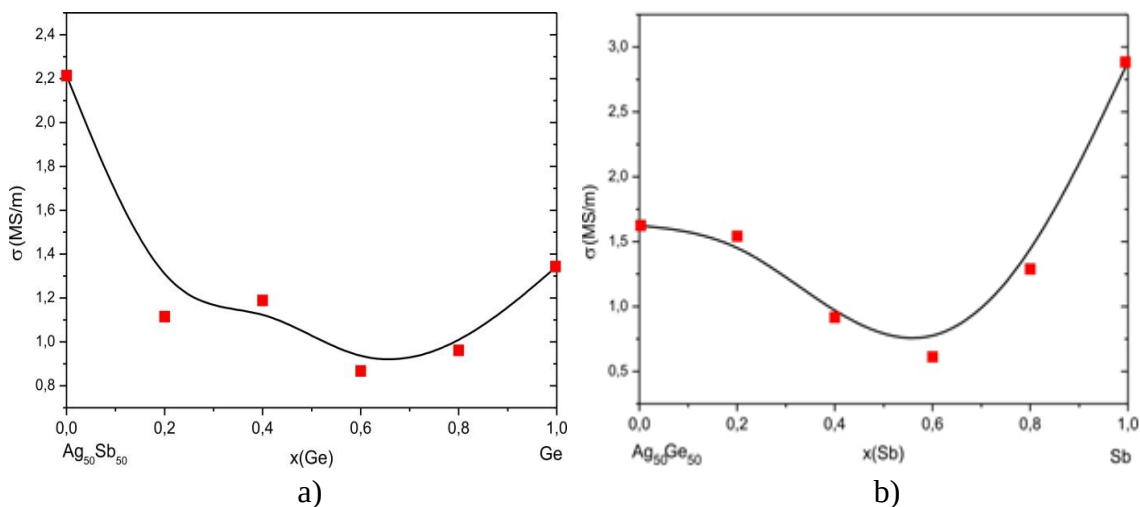
Završna primenjena analiza na uzorcima sa izotermalnog preseka na 300 °C, predstavlja merenje električnih osobina.

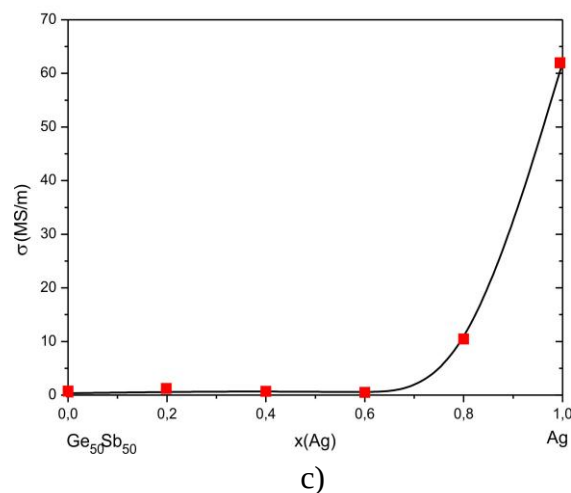
U tabeli 6.12 su predstavljene izmerene vrednosti elektroprovodljivosti izabranih uzoraka sa izotermalnog preseka na 300 °C.

Tabela 6.12. Elektroprovodljivost legura za trojni Ag-Ge-Sb sistem.

Molski udeo komponenti			Vrednosti elektroprovodljivosti za različita merenja (MS/m)				Srednja vrednost (MS/m)
x(Ge)	x(Sb)	x(Ag)	1	2	3	4	
0	0,5	0,5	2,059	2,138	2,097	2,242	2,134
0,2	0,4	0,4	1,180	1,129	1,058	1,092	1,115
0,4	0,3	0,3	1,200	1,175	1,189	1,191	1,189
0,6	0,2	0,2	0,798	0,864	0,912	0,898	0,868
0,8	0,1	0,1	0,975	0,933	0,952	0,988	0,962
1	0	0	1,347	1,339	1,343	1,346	1,344
0,5	0	0,5	1,633	1,621	1,597	1,649	1,625
0,4	0,2	0,4	1,559	1,530	1,600	1,479	1,542
0,3	0,4	0,3	0,937	0,896	0,917	0,918	0,917
0,2	0,6	0,2	0,590	0,613	0,623	0,622	0,612
0,1	0,8	0,1	1,209	1,273	1,298	1,376	1,289
0	1	0	2,882	2,877	2,893	2,885	2,884
0,5	0,5	0	0,343	0,341	0,353	0,344	0,345
0,4	0,4	0,2	0,609	0,606	0,603	0,605	0,606
0,3	0,3	0,4	0,698	0,691	0,692	0,692	0,693
0,2	0,2	0,6	0,520	0,502	0,504	0,521	0,512
0,1	0,1	0,8	10,541	10,530	10,492	10,510	10,518
0	0	1	62,00	-	-	-	62,00

Pored tabelarnog prikaza, dobijeni rezultati elektroprovodljivosti su prikazani i grafički. Slika 6.15 predstavlja grafički prikaz elektroprovodljivosti za ispitivane uzorke na 300 °C iz tri vertikalna preseka.





Slika 6.15. Elektroprovodljivost ispitivanih uzoraka sa izotermalnog preseka na 300 °C:
a) Ge-Ag₅₀Sb₅₀, b) Sb-Ag₅₀Ge₅₀ i c) Ag-Ge₅₀Sb₅₀.

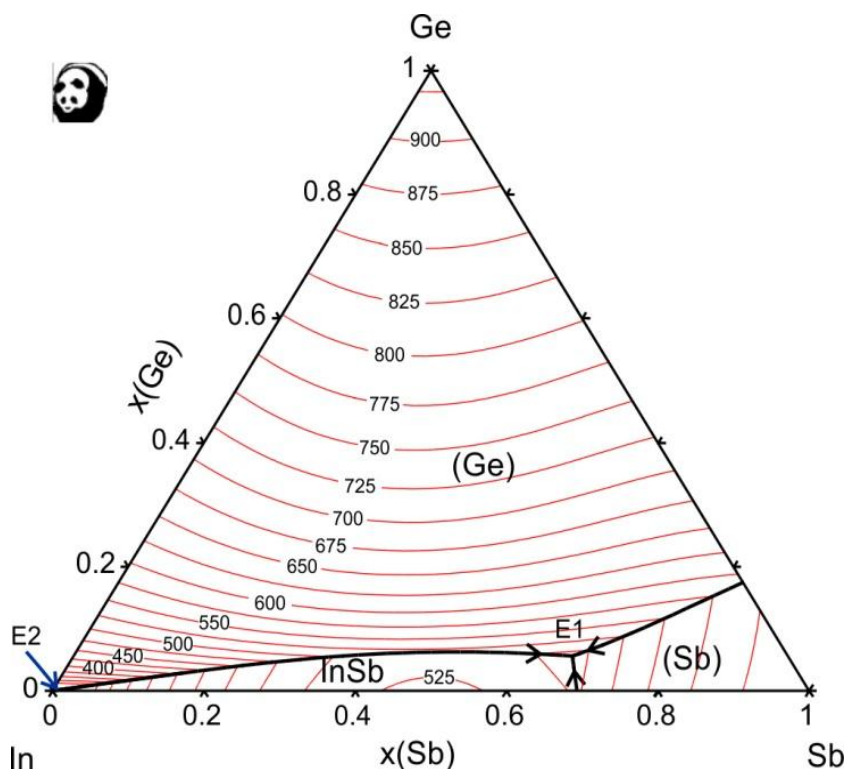
Prema dobijenim rezultatima predstavljanim na slici 6.15c) i tabeli 6.12, trokomponentna legura Ag₈₀Ge₁₀Sb₁₀ ima najveću elektroprovodljivost i to 10,518 MS/m. Što je i očekivano jer u ovoj kombinaciji germanijuma, srebra i antimona, srebro ima najveću elektroprovodljivost u odnosu na druge dve komponente.

6.2. Trojni Ge-Sb-In sistem

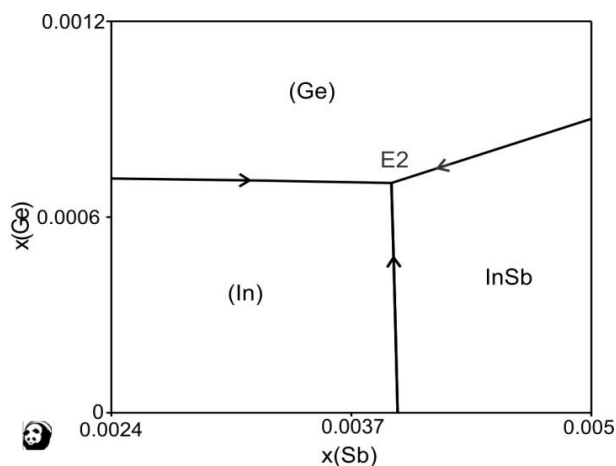
6.2.1. Likvidus površina

Bazirajući se na optimizovanim termodinamičkim parametrima sastavnih binarnih sistema datim u tabeli 5.3, proračunata je projekcija likvidus površine trojnog Ge-Sb-In sistema. Proračunata projekcija likvidus površine je predstavljena na slici 6.16.

Proračunata projekcija likvidus površine je sastavljena od četiri polja primarne kristalizacije. Najveće polje pripada (Ge) fazi, dok su ostala tri polja znatno manja i orijentisana ka binarnom sistemu In-Sb. Ova preostala tri polja su (Sb), InSb i (In). Polje primarne kristalizacije (In) se sa slike 6.16 ne može jasno sagledati jer zauzima jako malu površinu. Na slici 6.17 je dat uvećani prikaz koncentracijskog ugla bogatog sa indijumom.



Slika 6.16. Proračunata projekcija likvidus površine trojnog Ge-Sb-In sistema.



Slika 6.17. Uvećanje proračunate projekcije likvidus površine trojnog Ge-Sb-In sistema na delu bogatom sa In.

Na proračunatoj projekciji likvidus površine trojnog Ge-Sb-In sistema se vide dve ternarne invarijantne reakcije. Obe reakcije predstavljaju trojne eutektičke reakcije (E-tip). Predviđene invarijantne reakcije, temperature kao i sastavi su navedeni u tabeli 6.13.

Tabela 6.13. Termodinamički proračunate invarijantne reakcije u trojnom Ge-Sb-In sistemu.

T (°C)	Reakcija	x(Ge)	x(Sb)	Tip
488,5	$L \leftrightarrow (Ge) + InSb + (Sb)$	0,0556	0,6584	E1
154,4	$L \leftrightarrow (Ge) + InSb + (In)$	0,0007	0,0039	E2

6.2.2. Diferencijalno termijska analiza

Za ovu analizu su izabrana 12 uzorka čiji sastavi leže duž tri vertikalna preseka $\text{Ge-In}_{50}\text{Sb}_{50}$, $\text{Sb-In}_{50}\text{Ge}_{50}$ i $\text{In-Ge}_{50}\text{Sb}_{50}$.

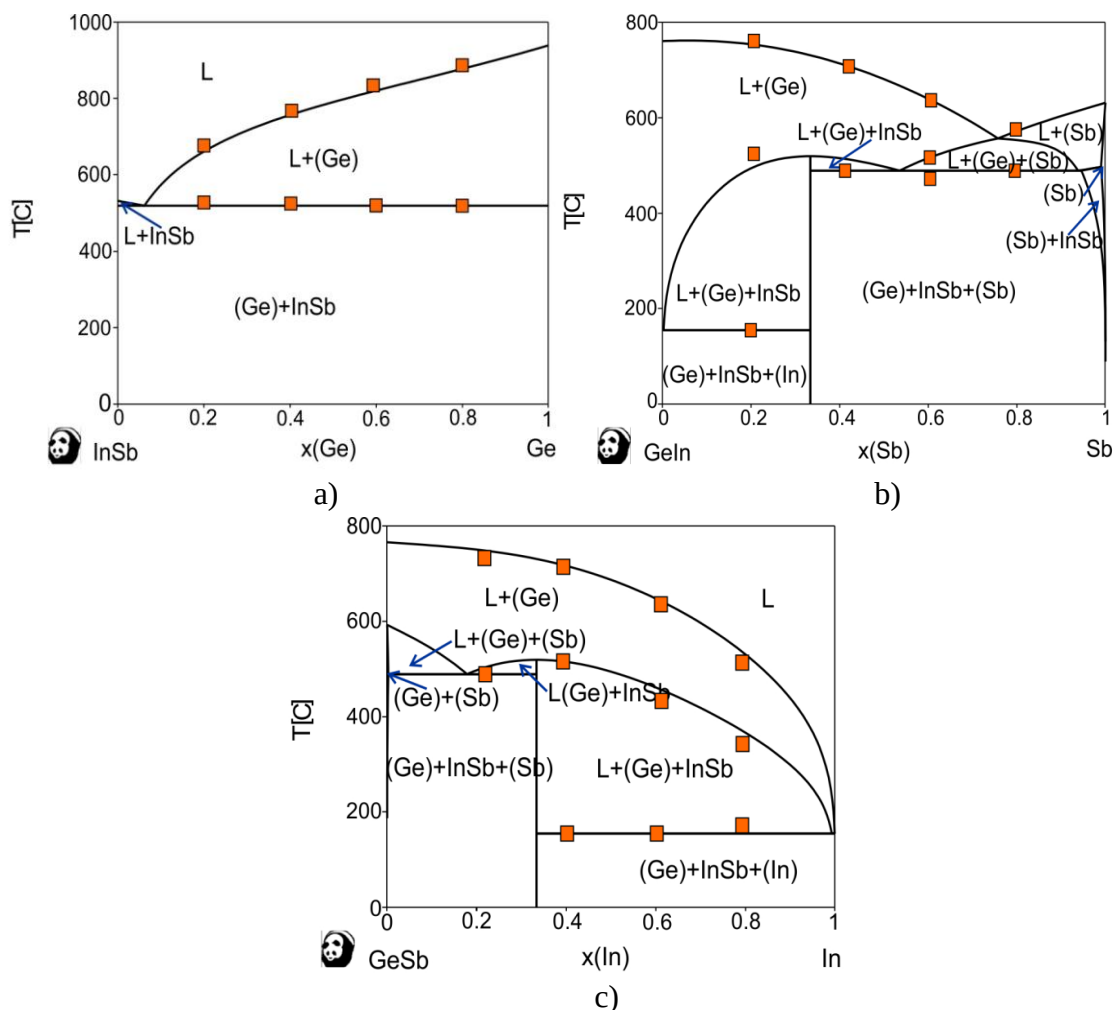
U skladu sa rezultatima proračuna solidus temperature svih ispitivanih uzoraka odgovaraju invarijantnim reakcijama i to trojnim eutektičkim reakcijama $\text{Liquid} \rightarrow (\text{Ge}) + (\text{InSb}) + (\text{Sb})$ i $\text{Liquid} \rightarrow (\text{Ge}) + (\text{InSb}) + (\text{In})$ na predviđenim temperaturama od 488,5 °C i 154,4 °C i jednoj kvazi-binarnoj eutektičkoj reakciji $\text{Liquid} \rightarrow (\text{Ge}) + (\text{InSb})$ na temperaturi od 518,0 °C.

Detaljni podaci o sastavima 12 izabranih uzoraka, eksperimentalno određenim temperaturama i predviđenim temperaturama faznih transformacija mogu se sagledati u tabeli 6.14.

Tabela 6.14. Uporedni prikaz eksperimentalnih i proračunatih temperatura faznih transformacija izabranih uzoraka iz trojnog Ge-Sb-In sistema.

Sastav uzorka (at. %)	Temperature faznih transformacija (°C)					
	Solidus temperature		Druge temperature		Likvidus temperature	
	Eksp.	Lit.	Eksp.	Lit.	Eksp.	Lit.
Ge-In ₅₀ Sb ₅₀ vertikalni presek						
Ge ₂₀ In ₄₀ Sb ₄₀	515,9	518,0	-	-	663,0	660,0
Ge ₄₀ In ₃₀ Sb ₃₀	516,1	518,0	-	-	758,2	753,5
Ge ₆₀ In ₂₀ Sb ₂₀	515,5	518,0	-	-	819,0	817,7
Ge ₈₀ In ₁₀ Sb ₁₀	515,8	518,0	-	-	873,4	870,3
Sb-Ge ₅₀ In ₅₀ vertikalni presek						
Sb ₂₀ Ge ₄₀ In ₄₀	154,2	154,4	509,0	492,0	755,8	753,0
Sb ₄₀ Ge ₃₀ In ₃₀	487,1	488,5	-	511,5	714,3	712,3
Sb ₆₀ Ge ₂₀ In ₂₀	485,2	488,5	510,2	513,2	641,2	639,0
Sb ₈₀ Ge ₁₀ In ₁₀	487,4	488,5	-	551,6	575,0	572,0
In-Ge ₅₀ Sb ₅₀ vertikalni presek						
In ₂₀ Ge ₄₀ Sb ₄₀	488,8	488,5	500,0	498,4	743,1	747,5
In ₄₀ Ge ₃₀ Sb ₃₀	153,1	154,4	515,5	513,2	719,2	714,0
In ₆₀ Ge ₂₀ Sb ₂₀	154,2	154,4	446,0	461,0	641,5	643,5
In ₈₀ Ge ₁₀ Sb ₁₀	157,3	154,4	353,0	361,5	524,0	526,0

Uporedni prikaz proračunatih i eksperimentalno dobijenih vrednosti je prikazan na slici 6.18. Eksperimentalno određene vrednosti faznih transformacija su na slici 6.18 označene narandastim kvadratima.

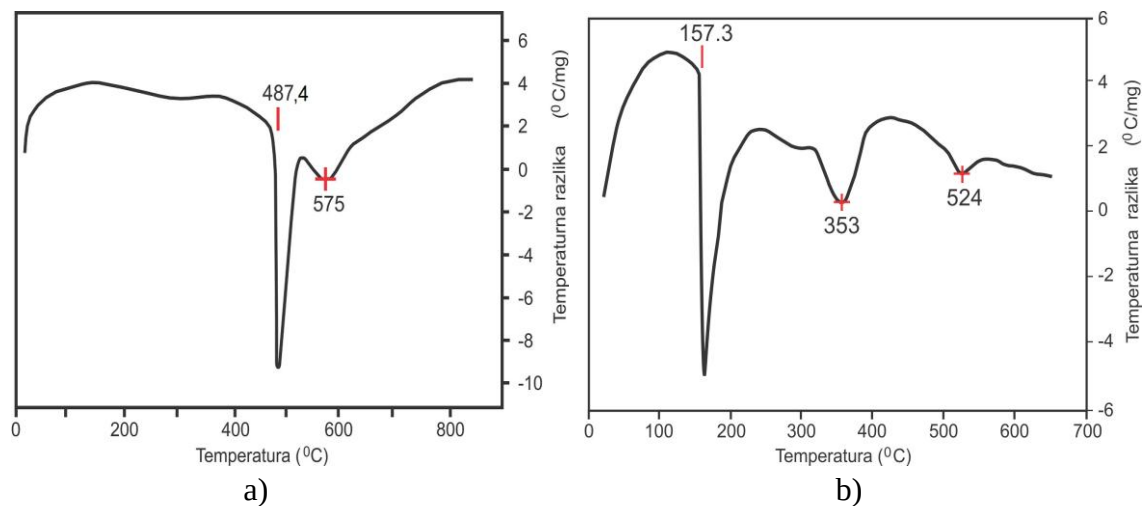


Slika 6.18. Predviđeni vertikalni presezi upoređeni sa DTA rezultatima iz ovog rada (narandžasti kvadrat): a) Ge-InSb, b) Sb-InGe i c) In-GeSb.

Kao što se može videti sa slike 6.18 i tabele 6.14 postoji dobro slaganje između eksperimentalnih rezultata i rezultata termodinamičkog proračuna.

DTA kriva zagrevanja za uzorak $\text{Sb}_{80}\text{Ge}_{10}\text{In}_{10}$ je data na slici 6.19a), kao primer. Onset prvog pika je na temperaturi od $487,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ i on odgovara temperaturi trojne eutektičke reakcije $(\text{Ge})+(\text{InSb})+(\text{Sb})\rightarrow\text{Liquid}$, dok je maksimum drugog pika na temperaturi od $575,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ i on predstavlja likvidus temperaturu.

Slika 6.19b), predstavlja DTA krivu uzorka $\text{In}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{10}$ pri zagrevanju. Prva dobijena temperatura je $157,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ što je jako blisko proračunatoj temperaturi druge trojne eutektičke reakcije $(\text{Ge})+(\text{InSb})+(\text{In})\rightarrow\text{Liquid}$. Maksimumi drugog i trećeg pika odgovaraju kraju procesa topljena InSb i (Ge) faze, respektivno.



Slika 6.19. DTA krive zagrevanja za uzorke: a) $\text{Sb}_{80}\text{Ge}_{10}\text{In}_{10}$ i b) $\text{In}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{10}$.

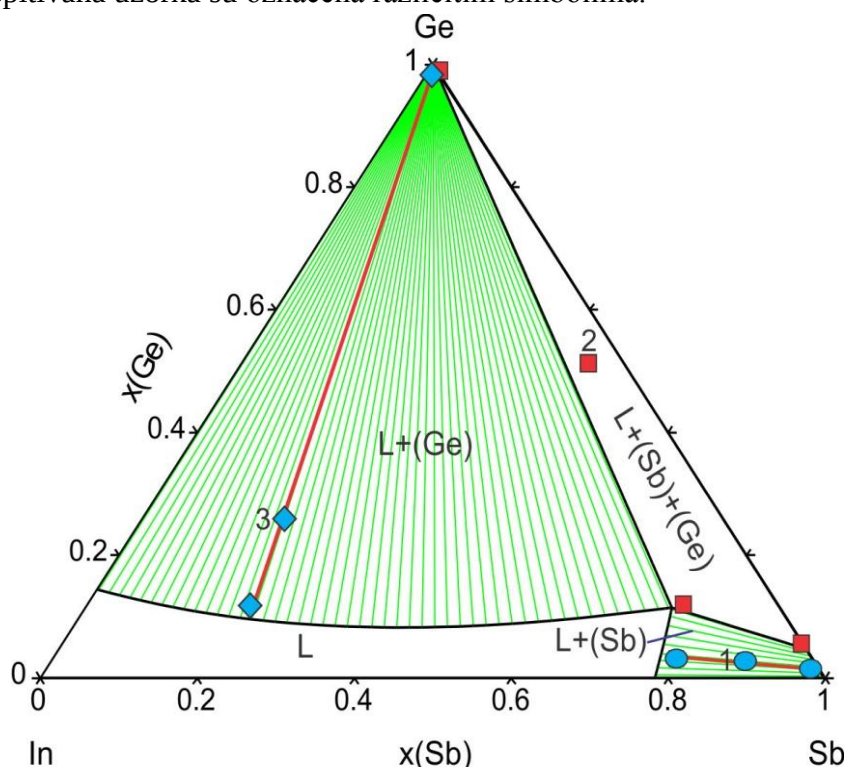
6.2.3. Izotermalni presek na 550 °C

Ispitivanja mikrostrukture su vršena za legure iz tri izotermalna preseka na 550 °C, 400 °C i 300 °C. Za ovaj izotermalni presek na 550 °C izabrano je tri uzorka koja su ispitana SEM-EDS metodom. Sastav uzoraka, sastav postojećih faza određenih SEM-EDS metodom kao i sastav proračunatih faza je dat u tabeli 6.15.

Tabela 6.15. Proračunati i eksperimentalno određeni sastavi ravnotežnih faza za ispitivane legure iz izotermalnog preseka na 550 °C u trojnom Ge-Sb-In sistemu.

Uzorak	Sastav (at. %)	Određene faze		Sastav faza (at. %)					
		Izrač.	Eks.	Ge		In		Sb	
				Eks.	Izrač.	Eks.	Izrač.	Eks.	Izrač.
1	2,52 Ge 9,20 In 88,28 Sb	L (Sb)	L (Sb)	3,37±0,70	4,06	17,58±0,80	18,75	79,05±0,60	77,19
				1,41±0,10	0,91	1,21±0,60	0,45	97,38±0,10	98,64
2	51,65 Ge 4,74 In 43,61 Sb	L	L	11,62±0,20	11,44	12,55±0,50	13,79	75,83±0,30	74,77
		(Ge)	(Ge)	98,56±0,60	100	0,16±0,70	-	1,28±0,70	-
		(Sb)	(Sb)	5,83±0,70	5,30	0,41±0,60	0,41	93,76±1,05	94,29
3	26,17 Ge 56,00 In 17,83 Sb	L (Ge)	L (Ge)	10,27±0,80	9,70	68,13±1,20	67,54	21,60±0,40	22,76
				98,46±0,20	100	0,83±0,30	-	0,71±0,60	-

Na slici 6.20 je predstavljen proračunati izotermalni presek na 550 °C zajedno sa pozicijama ispitivanih uzoraka i eksperimentalno dobijenih vrednosti egzistirajućih faza. Ova tri ispitivana uzorka su označena različitim simbolima.



Slika 6.20. Proračunati izotermalni presek trojnog Ge-Sb-In sistema na 550 °C, zajedno sa sastavima tri ispitivana uzorka i sastavima ravnotežnih faza određenih SEM-EDS analizom.

Na slici 6.20, se može videti postojanje četiri fazna područja, gde je najdominantniji dvofazni region L+(Ge).

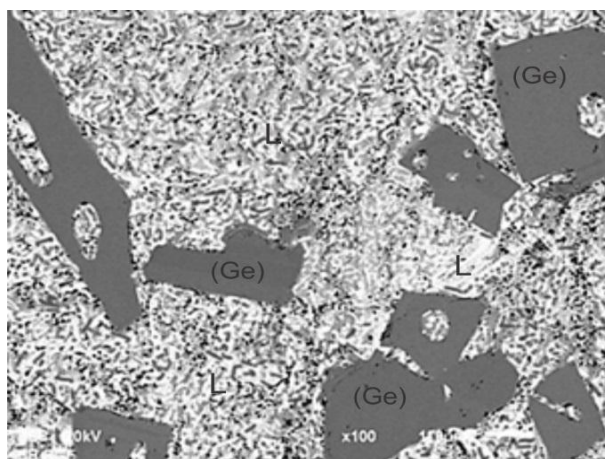
Na izotermalnom preseku postoji jedno jednofazno područje tečne faze L, dva dvofazna područja L+(Ge) i L+(Sb), i jedno trofazno područje L+(Ge)+(Sb).

Ispitivani uzorci su pokrili tri područja.

Uzorak broj 1 pripada dvofaznom polju L+(Sb). Uzorak broj 2 pripada trofaznom polju L+(Ge)+(Sb) i poslednji ispitivani uzorak pripada takođe dvofaznom polju L+(Ge).

Na osnovu rezultata prikazanim u tabeli 6.15 i slici 6.20 vidi se razumno slaganje između proračunatih faza i eksperimentalno dobijenih rezultata.

Na slici 6.21 je prikazana mikrostruktura ispitivanog uzorka 3 (tabela 6.15). (26,17Ge-56,00In-17,83Sb (at. %)). Sa slike se može videti dvofazna struktura uzorka gde tamni kristali predstavljaju (Ge) fazu u osnovi svetle faze koja predstavlja bivšu tečnu fazu dobijenu brzim hlađenjem uzorka sa 550 °C.



Slika 6.21. SEM mikrostruktura uzorka 3 (26,17Ge-56,00In-17,83Sb (at. %)).

6.2.4. Izotermalni presek na 400 °C

Za izotermalni presek na 400 °C izabrano je šest uzoraka koji su nakon dugotrajnog žarenja i kaljenja ispitivani SEM-EDS i XRD metodom. Sastavi uzoraka, sastavi postojećih faza određenih SEM-EDS metodom kao i sastavi proračunatih faza su dati u tabeli 6.16.

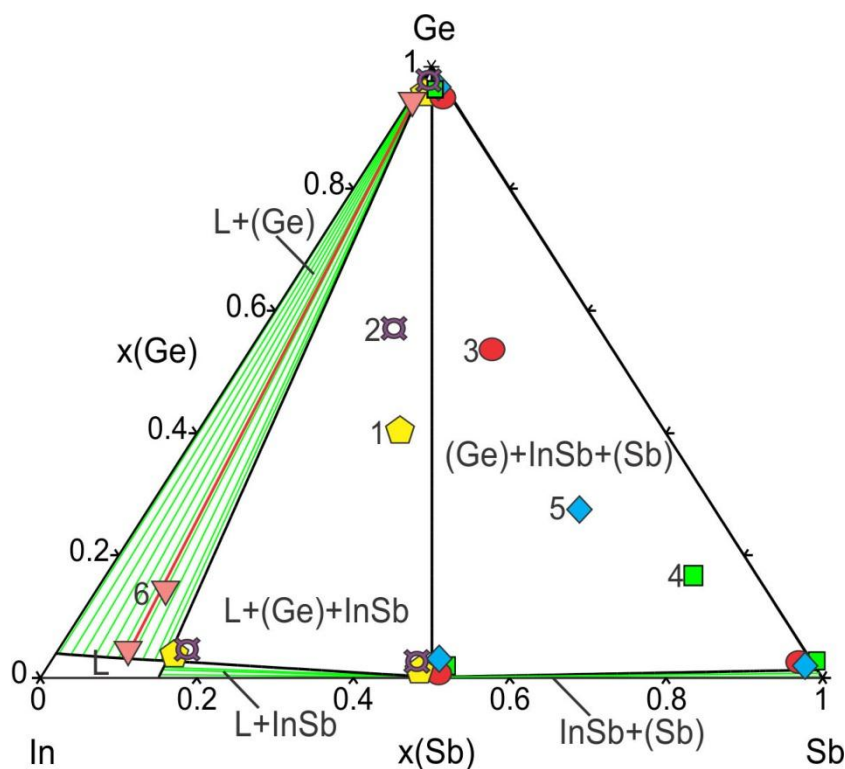
Tabela 6.16. Predviđene i eksperimentalno određeni sastavi faza za izotermalni presek na 400 °C u trojnom Ge-Sb-In sistemu.

Uzorak	Sastav (at. %)	Određene faze		Sastavi faza (at. %)					
		Predviđene	SEM-EDS	Ge		In		Sb	
				Eks.	Izr.	Eks.	Izr.	Eks.	Izr.
1	39,64 Ge	L	L	2,75±0,80	2,58	81,43±0,20	82,14	15,82±1,40	15,28
	35 In	(Ge)	(Ge)	98,62±1,05	100	0,89±0,70	-	0,49±0,10	-
	25,36 Sb	InSb	InSb	1,31±0,20	-	50,56±1,20	50	48,13±1,30	50
2	56,45 Ge	L	L	4,75±0,10	2,58	80,21±0,35	82,14	15,04±0,90	15,28
	27,49 In	(Ge)	(Ge)	98,13±0,20	100	0,83±1,40	-	1,04±0,50	-
	16,06 Sb	InSb	InSb	1,44±0,80	-	50,03±0,50	50	48,53±1,00	50
3	53,34 Ge	(Ge)	(Ge)	98,76±0,40	100	0,65±0,10	-	0,59±1,10	-
	15,79 In	InSb	InSb	0,00±1,00	-	49,12±1,30	50	50,88±1,00	50
	30,87 Sb	(Sb)	(Sb)	1,69±0,30	1,19	0,33±0,80	0,48	97,98±0,90	98,33
4	16,17 Ge	(Ge)	(Ge)	98,73±1,50	100	0,55±0,70	-	0,72±0,30	-
	9,05 In	InSb	InSb	1,45±0,40	-	47,67±1,30	50	50,88±0,50	50
	74,78 Sb	(Sb)	(Sb)	2,25±0,60	1,19	0,00±0,60	0,48	97,75±0,70	98,33
5	27,36 Ge	(Ge)	(Ge)	98,24±0,20	100	0,07±1,30	-	1,69±1,10	-
	18,47 In	InSb	InSb	1,44±1,30	-	48,46±0,60	50	50,1±0,50	50
	54,17 Sb	(Sb)	(Sb)	1,05±1,40	1,19	1,00±0,90	0,48	97,95±0,10	98,33
6	13,71 Ge	L	L	3,80±0,80	3,37	86,94±0,30	86,98	9,26±0,90	9,65
	77,31 In	(Ge)	(Ge)	98,48±0,90	100	1,30±1,20	-	0,22±0,40	-
	8,98 Sb								

Slika 6.22 predstavlja proračunati izotermalni presek na 400 °C zajedno sa naznačenim sastavima ispitivanih uzoraka. Pored ukupnih sastava ispitivanih uzoraka koji su obeleženi brojevima od 1 do 6 i različitim simbolima, obeležene su i eksperimentalno dobijene vrednosti sastava koegzistirajućih faza.

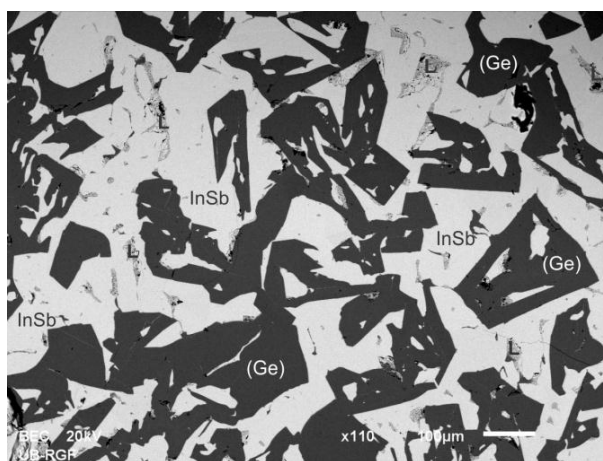
Vidljivo je postojanje šest faznih područja, dva trofazna polja, tri dvofazna polja i jedno jednofazno polje.

Dva trofazna područja su (Ge)+InSb+(Sb) i L+(Ge)+InSb. Ova dva regiona su ispitivana sa pet uzorka. Tri dvofazna polja su L+(Ge), L+InSb, InSb+(Sb). Ispitivanja su vršena samo za polje L+(Ge). Poslednje šesto polje je jednofazno polje tečne faze L.



Slika 6.22. Izračunati izotermalni presek trojnog Ag-Ge-Sb sistema na 400 °C i sastavi šest ispitivanih uzoraka.

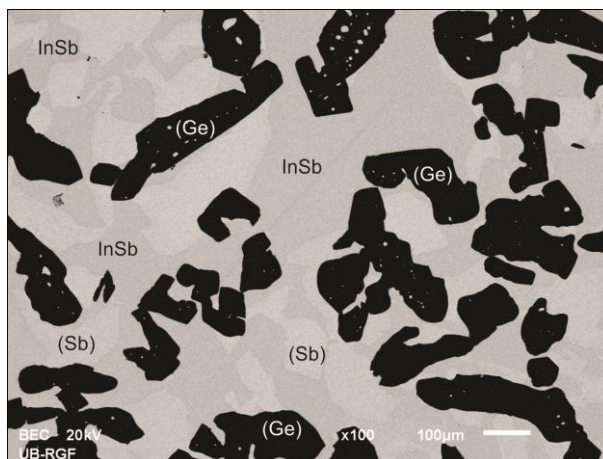
Slika 6.23 predstavlja SEM mikrostrukturu za uzorak 2 (56,45Ge-27,49In-16,06Sb (at. %)). Tri različite faze su jasno vidljive. Vidi se uniformna tamna faza čvrstog rastvora (Ge) i svetlija faza koja predstavlja intermetalno jedinjenje InSb. Pored njih uočljiva su i manja područja sive faze između zrna koja predstavlja bivšu tečnu fazu (L) dobijenu brzim hlađenjem ispitivanog uzorka sa temperature žarenja.



Slika 6.23. SEM mikrostruktura za uzorak 2 (56,45Ge-27,49In-16,06Sb (at. %)).

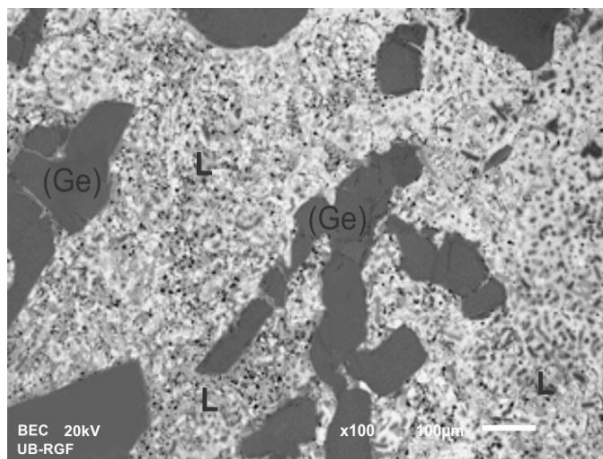
Slika 6.24 predstavlja mikrostrukturu za uzorak 3 (53,34Ge-15,79In-30,87Sb (at. %)) žaren na 400 °C. Ovaj uzorak je takođe iz trofaznog područja što se jasno može

videti sa slike 6.22. Tamna faza predstavlja kristale (Ge). Siva faza je InSb a najsvetlija faza je čvrst rastvor antimona (Sb). Eksperimentalno određeni sastavi ovih faza su dati u tabeli 6.16.



Slika 6.24. SEM mikrostruktura za uzorak 3 (53,34Ge-15,79In-30,87Sb (at. %)).

SEM mikrostruktura za uzorak 6 (13,71Ge-77,31In-8,98Sb (at. %)) je predstavljena na slici 6.25. Mikrostruktura ovog uzorka uključuje dve faze. Najtamnija faza je čvrst rastvor (Ge). U osnovi se nalazi svetla faza (L) koja predstavlja bivšu tečnu fazu dobijenu kaljenjem uzorka.



Slika 6.25. SEM mikrostruktura za uzorak 6 (13,71Ge-77,31In-8,98Sb (at. %)).

Šest eksperimentalno ispitivana uzorka SEM-EDS analizom su ispitivana i XRD analizom.

Rezultati XRD analize su prikazani u tabeli 6.17, zajedno sa literaturnim podacima radi poređenja.

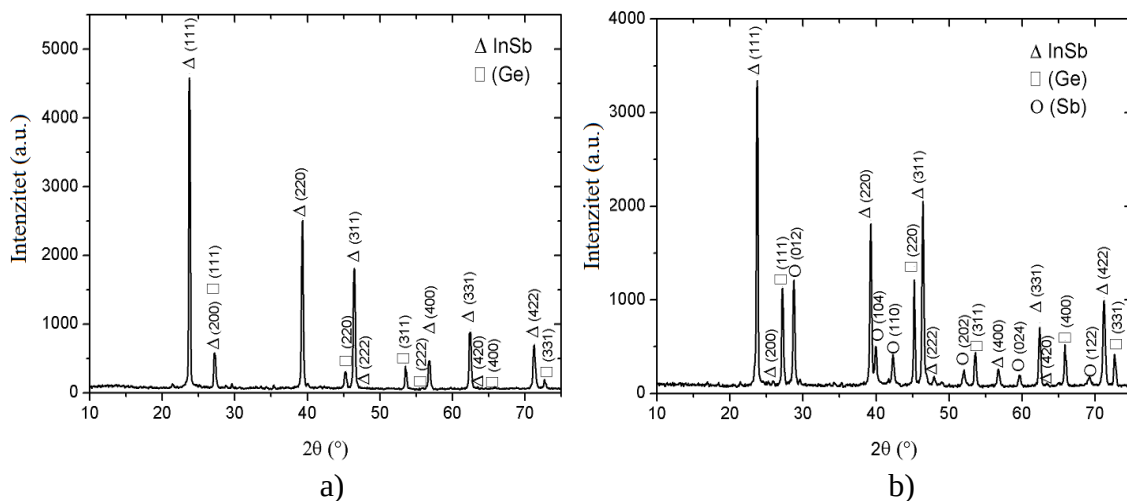
(Ge) faza se pojavljuje u svih šest ispitivanih uzoraka i parametri rešetke su upoređeni sa literaturom [132] i kreću se u opsegu od 5,6069 Å do 5,6892 Å. Pored čvrstog rastvora (Ge), faza InSb se javlja u pet ispitivanih uzoraka od 1 do 5. Parametri

kristalne rešetke faze InSb su upoređeni sa vrednostima datim od strane Breckenbridge i saradnika [139]. Poslednja faza (Sb) koja se javlja u mikrostrukтури tri uzorka 3, 4 i 5 ima romboedarsku kristalnu rešetku sa prostornom grupom $R\bar{3}m$. Parametri kristalne rešetke se kreću u opsegu između $a=4,3097\text{--}4,3353\text{ \AA}$ i $c=11,3827\text{--}11,3987\text{ \AA}$.

Tabela 6.17. Rezultati XRD analize za izotermalni presek na 400 °C u trojnom Ge-Sb-In sistemu.

Uzorak	Sastav (at. %)	Identifikovane faze	Parametri rešetke (Å)			
			$a=b$		c	
			Lit.	Eks.	Lit.	Eks.
1	39,64 Ge 35 In 25,36 Sb	(Ge) InSb	5,658 [132] 6,478 [139]	5,6568(3) 6,4815(5)		
2	56,45 Ge 27,49 In 16,06 Sb	(Ge) InSb	5,658 [132] 6,478 [139]	5,6651(1) 6,4821(9)		
3	53,34 Ge 15,79 In 30,87 Sb	(Ge) InSb (Sb)	5,658 [132] 6,478 [139] 4,308 [133]	5,6568(3) 6,4888(5) 4,3353(8)	11,274 [134]	11,3834(2)
4	16,17 Ge 9,05 In 74,78 Sb	(Ge) InSb (Sb)	5,658 [132] 6,478 [139] 4,308 [133]	5,6069(1) 6,4726(1) 4,3097(9)	11,274 [134]	11,3827(3)
5	27,36 Ge 18,47 In 54,17 Sb	(Ge) InSb (Sb)	5,658 [132] 6,478 [139] 4,308 [133]	5,6892(1) 6,5252(1) 4,3174(7)	11,274 [134]	11,3987(2)
6	13,71 Ge 77,31 In 8,98 Sb	(Ge)	5,658 [132]	5,6699(3)		

Na slici 6.26 su dati karakteristični difraktogrami za uzorke 1 i 3.



Slika 6.26. Difraktogram za uzorke: a) 1 (39,64Ge-35,00In-25,36Sb (at. %)) i b) 3 (53,34Ge-15,79In-30,87Sb (at. %)).

6.2.5. Izotermalni presek na 300 °C

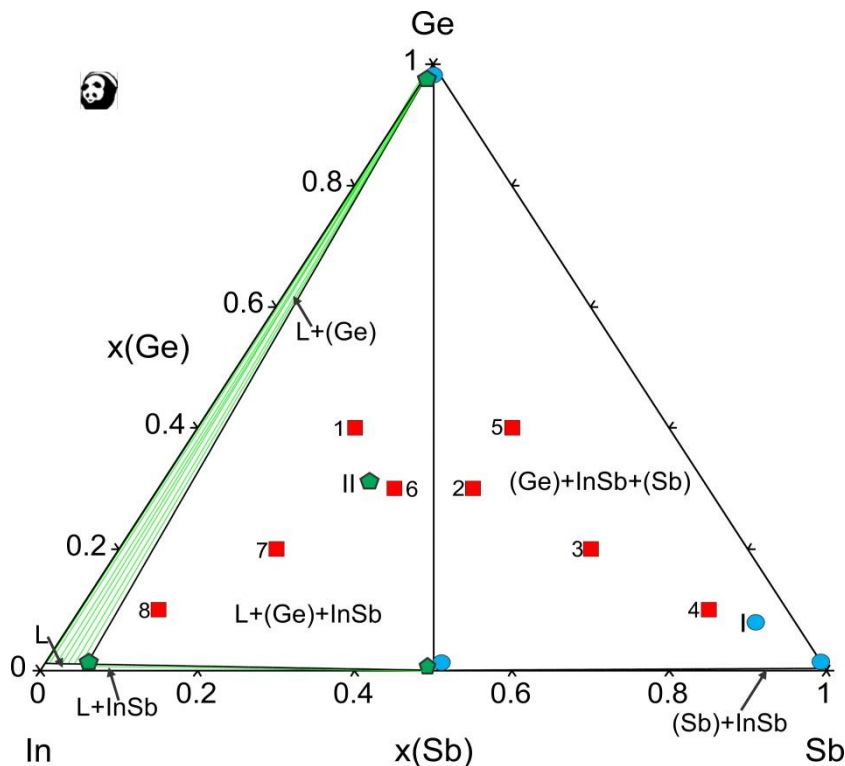
Treći eksperimentalno ispitivani izotermalni presek trojnog Ge-Sb-In sistema je izotermalni presek na 300 °C. Izgled ovog izotermalnog preseka je prikazan na slici 6.27.

U okviru ovog izotermalnog preseka vršen je veći broj analiza, SEM-EDS analiza, optička mikroskopija, određivanje mikrotvrdoće po Vickersu, tvrdoće po Brinelu i elektroprovodljivosti.

Izabrana su dva uzorka koja su ispitivana SEM-EDS metodom. Sastav uzoraka, sastav postojećih faza određenih SEM-EDS metodom i sastav proračunatih faza je dat u tabeli 6.18.

Tabela 6.18. Proračunati i eksperimentalno određeni sastavi faza za izotermalni presek na 300 °C u trojnom Ge-Sb-In sistemu.

Uzorak	Sastav (at. %)	Odredene faze		Sastavi faza (at. %)					
		Proračun	SEM-EDS	In		Ge		Sb	
				Eksp.	Izrač.	Eksp.	Izrač.	Eksp.	Izrač.
I	7,92Ge	(Ge)	(Ge)	0,15±0,32	-	98,32±0,80	100	1,53±0,30	-
	87,01Sb	InSb	InSb	48,13±0,15	50,00	0,43±0,70	-	51,44±0,80	50,00
	5,07In	(Sb)	(Sb)	0,10±0,50	-	1,86±0,10	-	98,04±0,40	100
II	31,13Ge	L	L	94,30±0,30	93,62	1,01±0,90	1,02	4,69±0,50	5,36
	26,10Sb	(Ge)	(Ge)	0,58±0,20	-	98,70±0,10	100	0,72±0,40	-
	42,77In	InSb	InSb	51,92±0,50	50,00	0,40±0,30	-	47,68±0,15	50,00



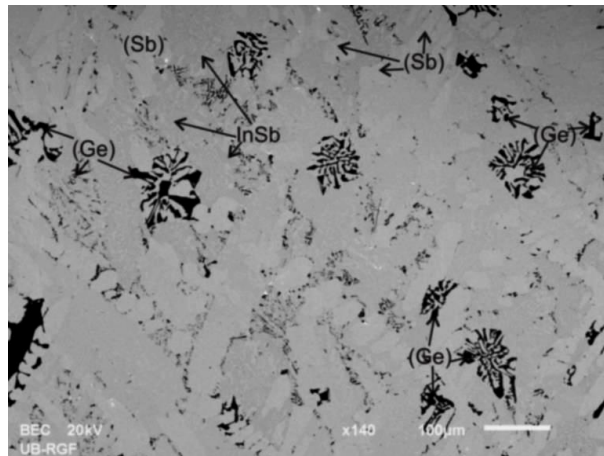
Slika 6.27. Proračunati izotermalni presek trojnog Ge-Sb-In sistema na 300 °C, sastavi uzoraka ispitivanih LOM i SEM-EDS analizom i sastavi faza dobijenih SEM-EDS analizom.

Izotermalni presek na 300 °C je prikazan na slici 6.27 i jasno se može videti postojanje dva trofazna područja $L+(Ge)+InSb$ i $(Ge)+(Sb)+InSb$. Ova dva područja su potvrđena sa po jednim uzorkom.

Pored ova dva trofazna regiona na izotermalnom preseku postoje još tri dvofazna područja $L+(Ge)$, $L+InSb$ i $(Sb)+InSb$ i jedno jednofazno područje stabilnosti tečne faze L .

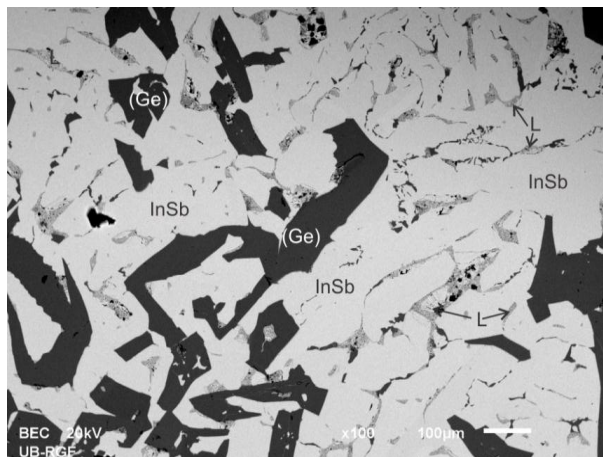
Eksperimentalno ispitane faze su predstavljene na slikama 6.28 i 6.29.

Ispitivani uzorak I (7,92Ge-5,07In-87,01Sb (at. %)) pripada trofaznom području $(Ge)+(Sb)+InSb$. SEM mikrostruktura je prikazana na slici 6.28. Čvrst rastvor (Sb) zauzima najveću površinu i daje podlogu a ujedno je i najsvetlija faza, čvrst rastvor (Ge) je najtamnija faza, dok intermetalno jedinjenje InSb je siva faza.



Slika 6.28. SEM mikrostruktura za uzorak I (7,92Ge-5,07In-87,01Sb (at. %)).

Poslednje ispitivano fazno područje uz pomoć uzorka II (31,13Ge-42,77In-26,10Sb (at. %)) je $L+(Ge)+InSb$ fazno područje. Najtamnija faza je (Ge), InSb je siva faza, dok tečna faza L predstavlja tamno sivu površinu između zrna (Ge) i InSb faze.



Slika 6.29. SEM mikrostruktura za uzorak II (31,13Ge-42,77In-26,10Sb (at. %)).

6.2.6. Strukturna analiza

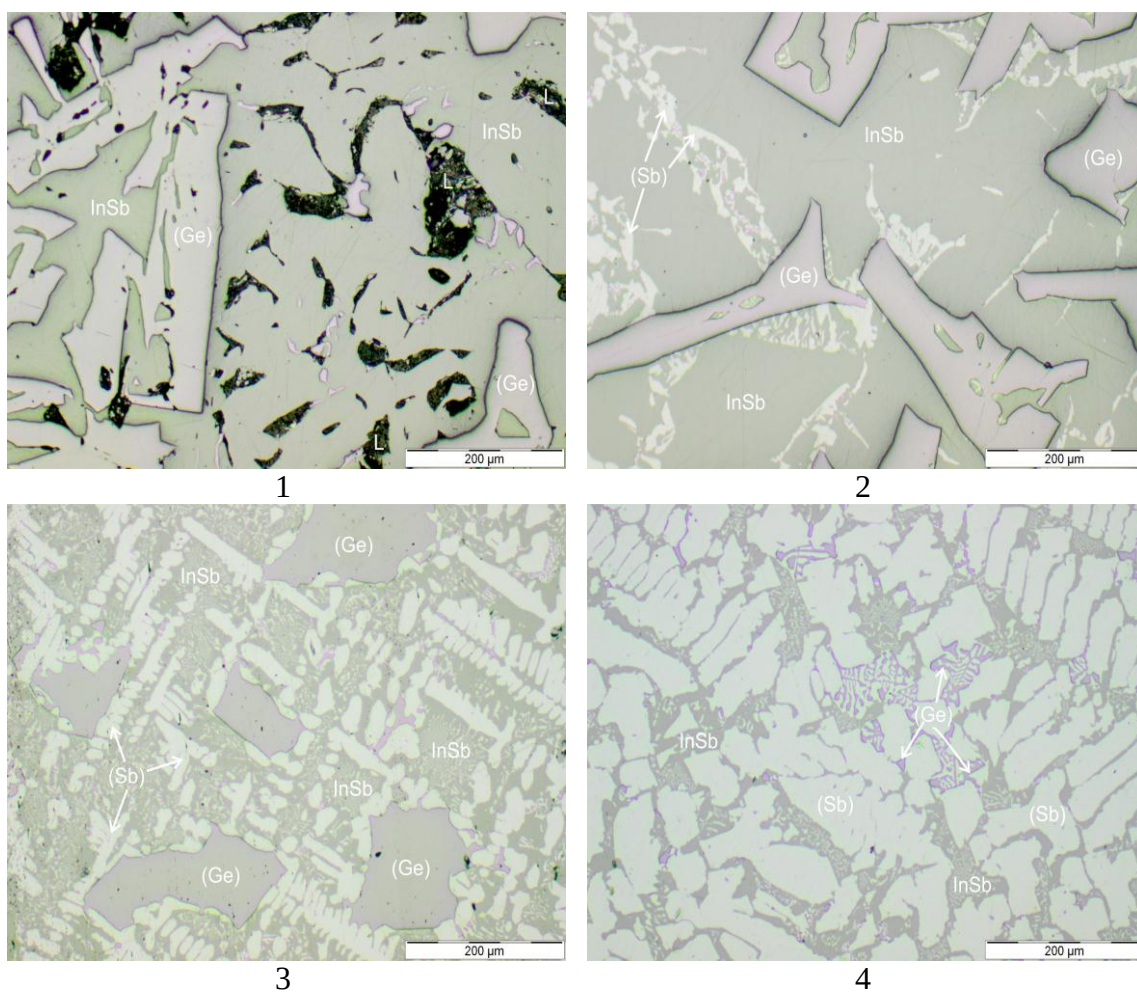
Za izotermalni presek na 300 °C izvršena je još jedna serija ispitivanja strukture pomoću optičkog mikroskopa. Na slici 6.27 ucrtni su sastavi ispitivanih uzoraka i obeleženi sa crvenim kvadratom. Iz svakog posmatranog područja optičkim mikroskopom izvršena je i SEM-EDS analiza radi potvrde proračunatih faza.

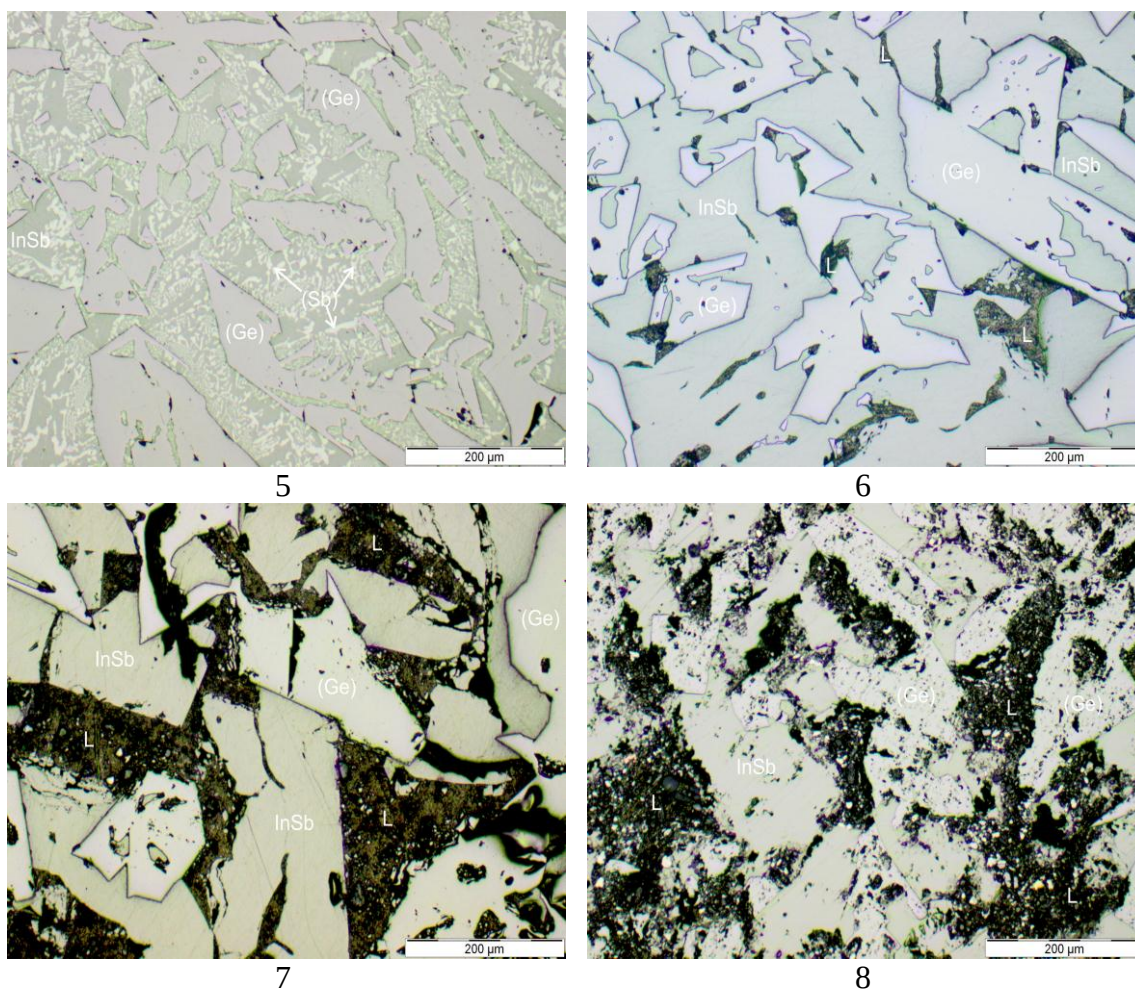
Za ovu analizu smo izabrali 8 uzoraka, njihov sastav je dat u tabeli 6.19.

Tabela 6.19. Sastav ispitivanih uzoraka izotermalnog preseka na 300 °C .

Sastav (at. %)	Broj uzorka							
	1	2	3	4	5	6	7	8
In	40	30	20	10	20	40	60	80
Ge	40	30	20	10	40	30	20	10
Sb	20	40	60	80	40	30	20	10

Sagledavajući proračunati izotermalni presek na 300 °C sa slike 6.27, vidimo da uzorci pod brojevima 1, 6, 7 i 8 pripadaju trofaznom području L+(Ge)+InSb a preostali uzorci 2, 3, 4 i 5 pripadaju (Ge)+(Sb)+InSb području.





Slika 6.30. Mikrostrukture 8 ispitivanih uzoraka optičkim mikroskopom (broj ispod mikrostrukture predstavlja broj uzorka).

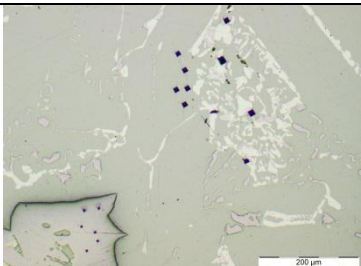
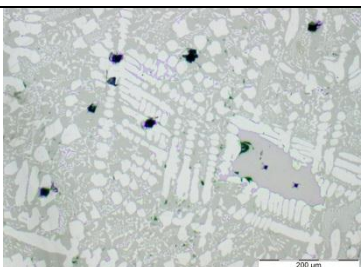
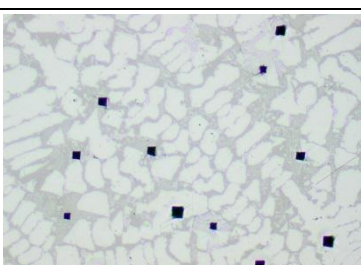
Sagledavajući dobijene mikrostrukture kao i poredenjem sa rezultatima SEM-EDS analize vidimo da su proračunom predviđene faze eksperimentalno potvrđene. Uzorci pod brojem 1, 6, 7 i 8 pripadaju trofaznom području $L+(Ge)+InSb$ a uzorci od 2 do 5 području $(Ge)+(Sb)+InSb$.

6.2.7. Mikrotvrdoća po Vickersu

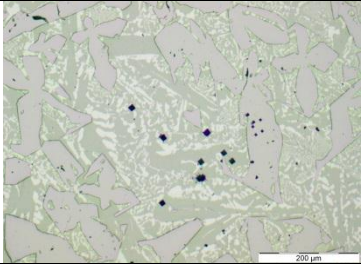
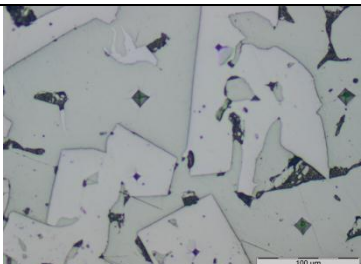
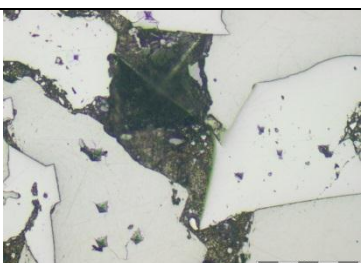
Nakon analize mikrostrukture vršeno je merenje tvrdoće faza. Merenje je vršeno na 7 uzoraka čiji sastav je dat u tabeli 6.19.

U tabeli 6.20 su date vrednosti dobijene merenjem tvrdoće po metodi Vickersa. Prikazane vrednosti se odnose na tvrdoću faza za pet merenja, srednju vrednost kao i mikrostrukturu nakon merenja tvrdoće.

Tabela 6.20. Tvrdoća faza izmerena metodom Vickersa u trojnom Ge-Sb-In sistemu.

Uzorak	Mikrostruktura	Faza	Tvrdoća po Vickers metodi (MN/m ²)					Srednja vrednost (MN/m ²)
			1	2	3	4	5	
1		L	-	-	-	-	-	-
		InSb	225,15	227,75	228,60	228,95	229,01	227,89
		(Ge)	855,56	855,95	856,54	857,91	858,39	856,87
2		(Sb)	144,21	145,03	145,74	145,92	146,18	145,42
		InSb	227,54	227,75	228,14	228,34	229,93	228,34
		(Ge)	857,68	857,76	858,48	858,62	859,54	858,42
3		(Sb)	121,19	122,12	131,04	137,23	139,51	130,218
		InSb	219,30	220,01	220,98	213,76	223,89	219,588
		(Ge)	854,10	855,67	857,77	857,94	858,84	856,864
4		(Sb)	129,64	130,36	131,08	132,92	134,09	131,618
		InSb+(Ge)	434,90	435,13	442,38	443,47	445,90	440,356

nastavak

5		(Sb)	143,39	143,49	144,39	144,89	145,5	144,33
		InSb	227,88	228,03	228,76	229,99	230,46	229,02
		(Ge)	857,19	857,5	858,02	858,14	859,82	858,13
6		L	-	-	-	-	-	-
		InSb	226,92	227,53	228,54	229,09	229,22	228,26
		(Ge)	857,19	857,87	858,24	859,94	860,99	858,85
7		L	-	-	3,15	3,51	4,18	3,613
		InSb	227,55	233,98	235,41	236,18	236,27	233,878
		(Ge)	851,83	853,49	857,98	858,44	859,09	856,166

Izmerena srednja vrednost tvrdoće InSb faze je $227,83 \text{ MN/m}^2$ a čvrstog rastvora (Ge) je $858,07 \text{ MN/m}^2$. Obe vrednosti su dobijene kao srednje vrednosti na osnovu 30 merenja. Tvrdoća čvrstog rastvora (Sb) je $137,90 \text{ MN/m}^2$ dobijena na osnovu 20 merenja.

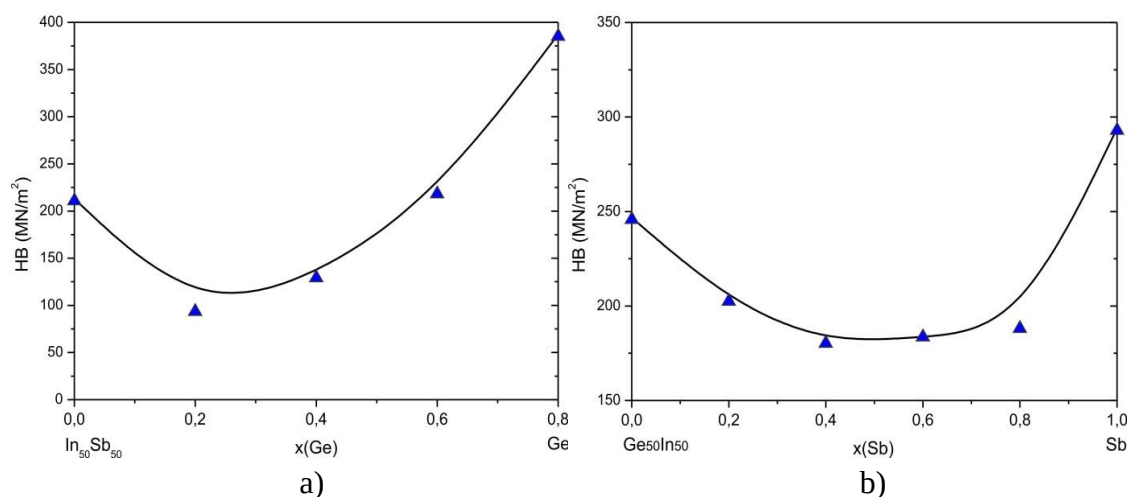
6.2.8. Tvrdća po Brinelu

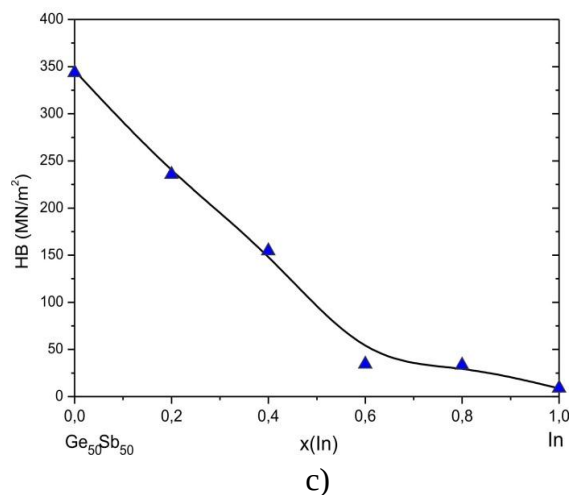
Tvrdća metodom Brinela je vršena za uzorke sa izotermalnog preseka na 300 °C čiji sastavi su dati u tabeli 6.21. Pored sastava ispitivanih uzoraka u tabeli 6.21 su date izmerene vrednosti tvrdće po Brinelu i srednje vrednosti.

Tabela 6.21. Tvrdća po Brinelu metodi za trojni Ge-Sb-In sistem.

Molski udeo komponenti			Vrednosti tvrdće za različita merenja (MN/m ²)			Srednja vrednost (MN/m ²)
x(Ge)	x(Sb)	x(In)	1	2	3	
0	0,5	0,5	212,5	213,35	213,15	213
0,2	0,4	0,4	80,5	97,5	102,6	93,53
0,4	0,3	0,3	126,5	128,8	132,1	129,13
0,6	0,2	0,2	189	189,8	275,4	218,07
0,8	0,1	0,1	386,1	388,5	387,1	387,23
0,5	0	0,5	246,5	248,1	245,9	246,83
0,4	0,2	0,4	204,1	202,3	200,9	202,43
0,3	0,4	0,3	179,2	181,9	179,6	180,23
0,2	0,6	0,2	163,5	193,7	193,7	183,63
0,1	0,8	0,1	188,3	186,6	189,4	188,1
0	1	0	294	-	-	294
0,5	0,5	0	345,8	346,1	345,1	345,6
0,4	0,4	0,2	235,6	234,2	236,8	235,5
0,3	0,3	0,4	130,2	159,7	173,5	154,47
0,2	0,2	0,6	30,2	36	37,1	34,4
0,1	0,1	0,8	29,9	32,3	37,8	33,33
0	0	1	8,83	-	-	8,83

Pored tabelarnog prikaza, dobijene vrednosti za tvrdću smo predstavili i grafički. Vrednosti za In i Sb su preuzete iz literature [138].





Slika 6.31. Tvrdoća po Brinelu za ispitivane uzorke sa izotermalnog preseka na 300 °C:
a) Ge-In₅₀Sb₅₀, b) Sb-Ge₅₀In₅₀ i c) In-Ge₅₀Sb₅₀.

Sa slike 6.31 i tabele 6.21 se uočava da najveću tvrdoću ima legura Ge₈₀In₁₀Sb₁₀ koja iznosi 387,23 MN/m^2 . Takođe jasno se vidi opadanje tvrdoće sa smanjenjem molskog udela germanijuma u trojnim legurama.

6.2.9. Električne osobine

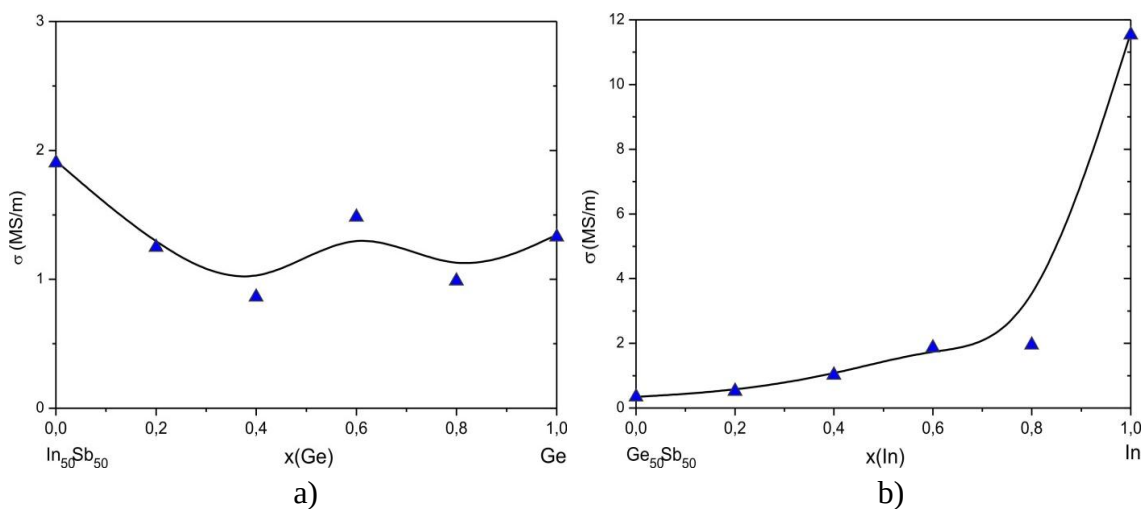
Završna analiza na uzorcima iz izotermalnog preseka na 300 °C je merenje elektroprovodljivosti.

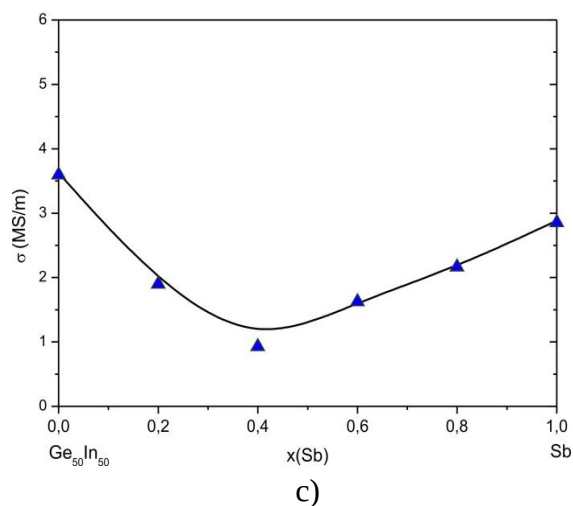
U tabeli 6.22 su predstavljene izmerene vrednosti elektroprovodljivosti izabranih uzoraka iz izotermalnog preseka na 300 °C.

Tabela 6.22. Elektroprovodljivost legura za izotermalni presen na 300 °C.

Molski udeo komponenti			Vrednosti elektroprovodljivosti za različita merenja (MS/m)				Srednja vrednost (MS/m)
x(Ge)	x(Sb)	x(In)	1	2	3	4	
0	0,5	0,5	1,9145	1,9217	1,9175	1,9186	1,9181
0,2	0,4	0,4	1,2298	1,2353	1,2554	1,2706	1,2478
0,4	0,3	0,3	0,8811	0,8702	0,8496	0,8501	0,8627
0,6	0,2	0,2	1,4733	1,4699	1,4873	1,4998	1,4826
0,8	0,1	0,1	0,97	0,9973	0,9896	0,9944	0,9878
1	0	0	1,3472	1,3386	1,3426	1,3457	1,3435
0,5	0	0,5	3,6309	3,6103	3,6009	3,6636	3,6264
0,4	0,2	0,4	1,8893	1,8993	1,9175	1,8825	1,8972
0,3	0,4	0,3	0,9333	0,9447	0,902	0,9191	0,9248
0,2	0,6	0,2	1,6492	1,6298	1,6389	1,5783	1,6241
0,1	0,8	0,1	2,1715	2,1482	2,1689	2,1609	2,1624
0	1	0	2,8824	2,8768	2,8927	2,8846	2,8841
0,5	0,5	0	0,3428	0,3412	0,3526	0,3442	0,3452
0,4	0,4	0,2	0,5246	0,5268	0,5324	0,5264	0,5276
0,3	0,3	0,4	1,0893	1,0352	0,9789	0,9950	1,0246
0,2	0,2	0,6	1,8730	1,8430	1,8620	1,8730	1,8628
0,1	0,1	0,8	1,9846	1,9392	1,9278	1,9328	1,9461
0	0	1	11,6243	11,5462	11,6264	11,5868	11,5959

Pored tabelarnog prikaza, dobijeni rezultati elektroprovodljivosti su prikazani i grafički. Slika 6.32 predstavlja grafički prikaz elektroprovodljivosti za ispitivane uzorke na 300 °C iz tri vertikalna preseka.





Slika 6.32. Elektroprovodljivost ispitivanih uzoraka iz izotermalnog preseka na 300 °C:

a) $\text{Ge-In}_{50}\text{Sb}_{50}$, b) $\text{In-Ge}_{50}\text{Sb}_{50}$ i c) $\text{Sb-Ge}_{50}\text{In}_{50}$.

Elektroprovodljivost za trojne legure iz vertikalnog preseka $\text{Ge-In}_{50}\text{Sb}_{50}$ je u opsegu od 0,8627 MS/m do 1,4826 MS/m. Kod vertikalnog preseka $\text{In-Ge}_{50}\text{Sb}_{50}$ elektroprovodljivost raste sa porastom molskog udela indijuma. Sa slike 6.32c) se jasno vidi da trojna legura $\text{Sb}_{40}\text{In}_{30}\text{Ge}_{30}$ ima najmanju elektroprovodljivost u odnosu na druge legure iz ovog vertikalnog preseka.

7. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su bila dva trojna sistema na bazi germanijuma i antimona: Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In.

Razlog zbog koga su za istraživanje izabrani navedeni sistemi je pre svega sve veće interesovanje za legure na bazi germanijuma i antimona uslovljeno njihovom primenom u elektronskoj industriji. Ovi materijali se karakterišu brzim, povratnim faznim prelazom iz amornog u kristalno stanje prilikom zagrevanja što je iskorišćeno u industriji optičkih diskova.

Poznavanje ravnotežnih dijagrama stanja predstavlja prvi korak u sagledavanju mogućnosti praktične primene ispitivanog materijala. Cilj ove doktorske disertacije je bio definisanje ravnotežnih dijagrama stanja tj. faznih dijagrama Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In trojnih sistema.

Određivanje ravnotežnih dijagrama stanja je izvedeno kombinovanom primenom eksperimentalnih metoda i termodinamičkog proračuna CALPHAD metodom.

Eksperimentalne metode korišćene u ovom radu su diferencijalna termijska analiza (DTA), skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS), X-ray difraktometrija (XRD), optička mikroskopija (LOM), merenje tvrdoće, mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti.

Primenom navedenih eksperimentalnih metoda ispitivane su temperature faznih transformacija, mikrostrukture, parametri kristalne rešetke kao i mehaničke i električne osobine legura izabranih sastava.

Za pripremu legura je korišćeno indukciono topljenje u zaštitnoj atmosferi kako bi se sprečila oksidacija uzoraka. Indukciono topljenje je pogodno za pripremu legura kod kojih postoji značajna razlika u naponu pare sastavnih metala. Kako je antimon znatno isparljiviji od ostalih elemenata indukciono topljenje je omogućilo brzo zagrevanje i topljenje metala, dobru homogenizaciju sastava legura uz minimalne gubitke antimona kao najisparljivije komponente.

Pripremljeni uzorci su zatim dugotrajno žareni na izabranim temperaturama kako bi se dostigla struktura koja odgovara termodinamičkoj ravnoteži i zatim kaljeni kako bi se visokotemperaturna fazna struktura uzoraka sačuvala za mikrostrukturna ispitivanja. Mikrostruktura uzoraka je zatim određivana primenom SEM-EDS a parametri rešetke su određeni XRD metodom.

Uzorci pripremljeni za DTA ispitivanja su bili u livenom obliku. Kako bi se proverila reproduktivnost identifikovanih temperatura faznih transformacija. Svaki DTA eksperiment je ponovljen nekoliko puta.

Svi dobijeni eksperimentalni rezultati su upoređeni sa rezultatima

termodinamičkog proračuna ravnotežnih dijagrama stanja ispitivanih trojnih sistema Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In CALPHAD metodom.

CALPHAD metoda je bazirana na principu minimizacije ukupne Gibbsove energije sistema. Pri definisanim vrednostima temperature, pritiska i sastava sistema u sistemu će stabilna biti faza sa minimalnom vrednošću ukupne Gibbsove energije. Kako bi se proračun ravnotežnog dijagrama CALPHAD metodom mogao izvršiti bilo je potrebno definisati sve moguće faze u oba ispitivana trojna sistema, zatim za svaku fazu definisati njen termodinamički model i na kraju definisati parametre koji se javljaju u modelima Gibbsovih energija individualnih faza.

Binarni termodinamički parametri korišćeni u proračunima ravnotežnih dijagrama stanja ispitivanih trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema su preuzeti iz literature. Za oba trojna sistema su urađene termodinamičke baze podataka na osnovu kojih je primenom programa PANDAT izvršen proračun ravnotežnih dijagrama stanja trojnih sistema.

Dobijeni rezultati proračuna obuhvataju u slučaju Ge-Sb-Ag projekciju likvidus površine, izotermalne preseke na 400 °C i 300 °C kao i tri vertikalna preseka iz ugla svakog elementa sa jednakim molskim udelima preostala dva elementa: Ge-Sb_{0.5}Ag_{0.5}, Sb-Ge_{0.5}Ag_{0.5}, Ag-Sb_{0.5}Ge_{0.5}.

Proračunati izotermalni presek na 400 °C je upoređen sa rezultatima SEM-EDS i XRD analize. Primenom SEM-EDS analize i mikrostrukturnom analizom pet uzoraka potvrđena su tri proračunata fazna područja na ovom preseku. Sastavi eksperimentalno dobijenih faza su u skladu sa proračunatim vrednostima. Pored SEM-EDS analize, XRD analizom dodatno je ispitano dominantno trofazno polje (Ge)+(Sb)+ε, na izotermalnom preseku na 400 °C. Dobijeni rezultati XRD analize su takođe potvrdili termodinamički proračunate faze. Takođe su određeni i parametri kristalne rešetke prisutnih faza i dobijene vrednosti su upoređene sa literaturnim podacima.

Proračunati izotermalni presek na 300 °C je eksperimentalno ispitivan primenom SEM-EDS, XRD analize i optičkom mikroskopijom. Tri uzorka su ispitana SEM-EDS i XRD analizom a 12 uzoraka optičkom mikroskopijom. SEM-EDS analizom su potvrđena tri proračunata fazna područja (Ge)+(Sb)+ε, (Ge)+ε i (Ge)+ζ. Dobijeni rezultati XRD analize su takođe potvrdili termodinamički proračunate faze. Mikrostrukture ostalih 12 uzoraka analizirane su optičkom mikroskopijom. Takođe, određene su vrednosti tvrdoće, mikrotvrdoće i elektroprovodljivosti.

Od ispitivanih trokomponentnih legura na temperaturi od 300 °C, eksperimentalno je utvrđeno da legura Ge₈₀Ag₁₀Sb₁₀ ima najveću tvrdoću i to 202,60 MN/m² a legura Ag₈₀Ge₁₀Sb₁₀ ima najveću elektroprovodljivost i to 10,518 MS/m. Tvrdoća prisutnih faza je eksperimentalno određena i to za dva čvrsta rastvora (Ge) i (Sb), i dve ε i ζ faze.

Legure u okviru tri vertikalna preseka Ge-Sb_{0.5}Ag_{0.5}, Sb-Ge_{0.5}Ag_{0.5} i Ag-

$\text{Sb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ su eksperimentalno ispitivane primenom diferencijalno termijske analize. DTA rezultati su generalno potvrdili izgled termodinamički proračunatih dijagrama stanja tri vertikalna preseka ali su uočena i određena odstupanja između eksperimentalnih rezultata i termodinamičkog proračuna. Temperatura trojne eutektičke reakcije $\text{L} \rightarrow (\text{Ge}) + (\text{Sb}) + \varepsilon$ prema termodinamičkom proračunu iznosi $460,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok njena eksperimentalno određena prosečna vrednost iznosi $477,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Takođe, eksperimentalno određene likvidus temperature su nešto više u odnosu na odgovarajuće proračunate vrednosti.

Rezultati eksperimentalnog istraživanja i termodinamičkog proračuna ravnotežnog dijagrama stanja trojnog Ge-Sb-Ag izloženi u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju prve publikovane rezultate o faznoj ravnoteži navedenog trojnog sistema i kao takvi su potrebni za bolje sagledavanje mogućnosti primene legura ispitivanog sistema.

Za Ge-Sb-In trojni sistem izvršen je proračun likvidus projekcije, tri izotermalna preseka na $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ i tri vertikalna preseka iz ugla čistih komponenata sa jednakim molskim udelima preostale dve komponente. Proračunate su dve trojne eutektičke reakcije $\text{L} \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{InSb} + (\text{Sb})$ na $488,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $\text{L} \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{InSb} + (\text{In})$ na $154,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ kao i kvazi-binarna eutektička reakcija $\text{L} \leftrightarrow (\text{Ge}) + \text{InSb}$ na $518,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kako bi se testirala tačnost proračunatih vertikalnih preseka pripremljeni uzorci su ispitivani DTA metodom. DTA rezultati su potvrdili postojanje proračunatih trojnih eutektičkih reakcija. Eksperimentalno određene temperature trojnih eutektikuma su u vrlo dobrom slaganju sa proračunatim vrednostima. Eksperimentalno određena temperatura kvazi binarne eutektičke reakcije je $515,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ što je nešto niža vrednost od proračunate temperature.

Izotermalni presek na $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ je eksperimentalno potvrđen ispitivanjem tri uzorka legura primenom SEM-EDS metode. Sastavi ispitivanih uzoraka su bili u okviru tri različita fazna područja i to $\text{L} + (\text{Ge})$, $\text{L} + (\text{Sb})$ i $\text{L} + (\text{Ge}) + (\text{Sb})$. Dobijene eksperimentalne vrednosti sastava ispitivanih faza su u skladu sa proračunatim rezultatima.

Izotermalni presek na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ je eksperimentalno potvrđen ispitivanjem šest uzorka legura primenom SEM-EDS i XRD analize. Sastavi šest uzoraka su bili u okviru tri fazna područja. Dva su iz trofaznog područja $\text{L} + (\text{Ge}) + \text{InSb}$, tri iz trofaznog $(\text{Ge}) + (\text{Sb}) + \text{InSb}$, i poslednji ispitivan uzorak je iz dvofaznog područja $\text{L} + (\text{Ge})$. Dobijene vrednosti kako SEM-EDS analize tako i XRD analize pokazuju dobro slaganje sa proračunom.

Uzorci legura za izotermalni presek na $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ su ispitivani SEM-EDS metodom i optičkom mikroskopijom, eksperimentalno su određene vrednosti tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodljivosti. SEM-EDS metodom su razmatrana dva uzorka legura koja se nalaze u okviru dva različita regiona, određeni su sastavi prisutnih faza u mikrostrukтури ova dva uzorka. U okviru istih regiona ($\text{L} + (\text{Ge}) + \text{InSb}$ i $(\text{Ge}) + (\text{Sb}) + \text{InSb}$)

eksperimentalno je ispitivana mikrostruktura, većeg broja uzoraka legura, primenom optičke mikroskopije.

Određena je mikrotvrdoća čvrstih rastvora (Ge) i (Sb) i InSb faze. Dobijena vrednosti za (Ge) je $858,07 \text{ MN/m}^2$, za InSb fazu $227,83 \text{ MN/m}^2$ i za (Sb) je $137,90 \text{ MN/m}^2$. Najveću tvrdoću ima legura $\text{Ge}_{80}\text{In}_{10}\text{Sb}_{10}$ koja iznosi $387,23 \text{ MN/m}^2$ dok najveću elektroprovodljivost ima legura $\text{Sb}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{10}$ i to $2,1624 \text{ MS/m}$.

Rezultati eksperimentalnog istraživanja i termodinamičkog proračuna ravnotežnog dijagrama stanja trojnog Ge-Sb-In izloženi u ovoj doktorskoj disertaciji su od značaja za dalje šire sagledavanje mogućnosti praktične primene legura ispitivanog sistema.

8. LITERATURA

- [1] <http://www.evek.rs/germanij.html>, pristup dana 14.09.2012, 22:40.
- [2] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/sb/spojevi.html>, pristup dana 23.08.2014, 22:11.
- [3] M. Suzuki, K. Furuya, K. Nishimura, K. Moriy, I. Morimoto, *Proc. SPIE Opt. Data Storage* 1316 (1990) 374-381.
- [4] P. Lebaudy, J. M. Saiter, J. Grenet, M. Belhadjiy, C. Vautier, *Mater. Sci. Eng. A* 132 (1991) 273-276.
- [5] E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Yamaday, N. Akahira, *Proc. SPIE Opt. Data Storage* 1499 (1991) 171-177.
- [6] S. R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids* 141 (1992) 200-208.
- [7] J. Solis, C. N. Afonso, J. F. Trull, M. C. Morilla, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 7788-7794.
- [8] M. C. Morilla, C. N. Afonso, A. K. Petford-Long, R. C. Doole, *Philos. Mag. A* 73 (1996) 1237-1247.
- [9] N. Ohshima, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 8357-8363.
- [10] J. M. del Pozo, L. Diaz, *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 45-51.
- [11] M. A. Caldwell, R. G. D. Jeyasingh, H. S. P. Wong, D. J. Milliron, *Nanosci.* 4 (2012) 4382-4392.
- [12] P. Nemec, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Benes, M. Frumar, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 935-941.
- [13] W. Welnic, M. Wuttig, *Mater. Today* 11(6) (2008) 20-27.
- [14] S. L. Ou, C. P. Cheng, C. Y. Yeh, C. J. Chung, K. S. Kao, R. C. Lin, *Adv. Mater. Res.* 189(193) (2011) 4430-4433.
- [15] S. Raoux, R. M. Shelby, J. Jordan-Sweet, B. Munoz, M. Salinga, Y. C. Chen, Y. H. Shih, E. K. Lai, M. H. Lee, *Microelectron. Eng.* 85 (2008) 2330-2333.
- [16] D. Lelmini, A. L. Lacaita, *Mater. Today* 14(12) (2011) 600-607.
- [17] S. S. Lin, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1161-1164.
- [18] S. S. Lin, *Ceram. Int.* 33 (2007) 1627-1630.
- [19] A. A. Bahgat, E. A. Mahmoud, A. S. Abd Rabo, I. A. Mahdy, *Physica B* 382 (2006) 271-278.
- [20] E. Dichi, A. Wojakowska, B. Legendre, *J. Alloy. Compd.* 320 (2001) 218-223.
- [21] N. Agrawal, M. Sarkar, M. Chawda, V. Ganesan, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2013) 330-335.
- [22] L. H. Belz, *Adv. Mater. Process. Inc. Met. Prog.* 132(5) (1987) 65-69.
- [23] M. C. Roberts, *Mater. Soc.* 13(4) (1989) 411-430.
- [24] A. Kostov, D. Živković, Ž. Živković, *J. Ther. Anal. Calorim.* 60 (2000) 473-487.
- [25] W. Cao, S. L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y. A. Chang, R. Schmid-Fetzer, W. A. Oates, *Calphad* 33 (2) (2009) 328-342.
- [26] H. Stohr, W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* 224 (1940) 205-223.
- [27] K. Ruttewit, G. Masing, *Z. Metallkd.* 32 (1940) 52-61.

-
- [28] B. G. Zhurkin, V. S. Zemskov, D. A. Petrov, A. D. Suchkov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Tekh. Nauk Met. Topl.* 5 (1959) 86-90.
- [29] Y. Malmejac, P. Desre, E. Bonnier, *Mem. Sci. Rev. Metall.* 69 (1972) 565-577.
- [30] S. A. Alfer, L. A. Mechkovskij, A. A. Večer, *Z. Fiz. Khim.* 57 (1983) 1292-1293.
- [31] F. A. Trumbore, *Bell. Syst. Technol. J.* 39 (1960) 205-233.
- [32] F. A. Trumbore, W. G. Spitzer, R. A. Logan, C. L. Luke, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 734-738.
- [33] R. A. Akopyan, A. A. Abdullayev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* 14 (1978) 1827-1833.
- [34] V. M. Glazov, A. A. Abdullye, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* 14 (1978) 1823-1826.
- [35] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 7 (1986) 219-222.
- [36] P. Y. Chevalier, *Thermochim. Acta* 155 (1989) 227-240.
- [37] A. Kostov, D. Živković, Ž. Živković, *Thermochim. Acta* 338 (1999) 35-43.
- [38] V. B. Predel, D. W. Stein, *Z. Metallkd.* 61 (1970) 909-914.
- [39] S. A. Alfer, A. A. Večer, O. A. Egorov, *Russ. J. Phys. Chem.* 55 (1981) 910-912.
- [40] J. Wang, C. Leinenbach, M. Roth, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 577-582.
- [41] N. Nasir, A. Grytsiv, P. Rogl, A. Saccone, G. Giester, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 645-656.
- [42] J. Liu, C. Guo, C. Li, Z. Du, *Thermochim. Acta* 520 (2011) 38-47.
- [43] T. R. Briggs, R. O. McDuffie, L. H. Willisford, *J. Phys. Chem.* 33 (1929) 1080-1096.
- [44] H. Maucher, *Forschungsarb. Metallkd. Röntgenmet.* 20 (1936) 1-32.
- [45] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, P. W. Reynolds, H. K. Packer, *J. Inst. Met.* 66 (1940) 209-239.
- [46] B. Predel, H. Bamstahl, *J. Less-Common Met.* 43 (1975) 191-203.
- [47] S. Hassam, M. Gambino, M. Gaune-Escard, J. P. Bros, J. Ågren, *Metall. Trans. A* 19 (1988) 409-416.
- [48] H. Nowotny, K. Bachmayer, *Monat. Chem.* 81 (1950) 669-678.
- [49] A. Filipponi, V. M. Giordano, M. Malvestuto, *Phys. stat. sol. B* 234 (2002) 496-505.
- [50] E. A. Owen, V. W. Rowlands, *J. Inst. Met.* 66 (1940) 361-379.
- [51] D. D. Pollock, *Trans. Metall. Soc. AIME* 239 (1967) 1768-1770.
- [52] H. Kazemi, L. Weber, *Thermoch. Acta* 544 (2012) 57-62.
- [53] R. Castanet, M. Laffitte, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 267 (1968) 204-206.
- [54] R. Castanet, Y. Claire, M. Laffitte, *J. Chim. Phys.* 66 (1969) 1276-1285.
- [55] G.I. Batalin, E.A. Beloborodova, V.A. Stukalo, *Russ. J. Phys. Chem.* 45 (1971) 1533-1541.
- [56] L. Martin-Garin, C. Chatillon, M. Allibert, *J. Less-Common Met.* 63 (1979) P9-P23.
- [57] E. Oktay, *Mater. Tech.* 81 (1993) 101-106.
-

-
- [58] V. N. Eremenko, G. M. Lukashenko, V. L. Pritula, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 3 (1967) 1584-1590.
- [59] P. Y. Chevalier, *Thermochim. Acta* 130 (1988) 25-32.
- [60] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 9 (1988) 58-64.
- [61] J. Wang, Y. J. Liu, C. Y. Tang, L. B. Liu, H. Y. Zhou, Z. P. Jin, *Thermochim. Acta* 512 (2011) 240-246.
- [62] G. I. Petrenko, *Z. Anorg. Chem.* 50 (1906) 139-144.
- [63] P. W. Reynolds, W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* 60 (1937) 365-377.
- [64] C. T. Heycock, F. H. Neville, *Philos. Trans. R. Soc. (Lond.) A* 189 (1987) 52-58.
- [65] F. Weibke, I. Efinger, *Z. Elektrochem.* 46 (1940) 53-60.
- [66] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, New York: McGraw-Hill (1958).
- [67] M. Kawakami, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 19 (1930) 521-549.
- [68] K. Ehrlich, *Inaugural Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universitet, München, (1965).
- [69] B. Predel, A. Emam, *Z. Metallkd.* 64 (1973) 496-501.
- [70] T. Nozaki, M. Shimoji, K. Niwa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 70 (1966) 207-214.
- [71] K. Okajima, H. Sakao, *Trans. JIM* 15 (1974) 51-58.
- [72] A. A. Vecher, Ya. I. Gerasimov, *Proc. Acad. Sci. USSR* 139 (1961) 742-749.
- [73] M. Hino, T. Azakami, M. Kameda, *J. Jpn. Inst. Met.* 39 (1975) 1175-1181.
- [74] O. J. Kleppa, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 846-852.
- [75] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, *Am. Soc. Metal, Metals Park, OH*, (1973) 89-93.
- [76] B. Z. Lee, C. S. Oh, D. N. Lee, *J. Alloys Compd.* 215 (1994) 293-301.
- [77] C. S. Oh, J. H. Shim, B. J. Lee, D.N. Lee, *J. Alloys Compd.* 238 (1996) 155-166.
- [78] E. Zoro, C. Servant, B. Legendre, *J. Phase Equilib. Dif.* 28(3) (2007) 250-257.
- [79] W. Klemm, L. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* 256 (1948) 244-246.
- [80] P. H. Keck, J. Broder, *Phys. Rev.* 90 (1953) 521-522.
- [81] R. W. Olesinski, N. Kanani, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 6 (1985) 536-540.
- [82] B. G. Zhurkin, V. S. Zemskov, D. A. Petrov, A. D. Suchkova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Tekhn. Nauk Met. (Toplivo)* 5 (1959) 86.
- [83] C. D. Thurmond, F. A. Trumbore, M. Kowalchik, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 799-807.
- [84] F. A. Trumbore, *Bell System Tech. J.* 39 (1960) 205-233.
- [85] R. P. Elliott, *Constitution of Binary Alloys*, 1st Suppl., McGraw Hill Book Company, New York, 1965.
- [86] B. Predel, D. W. Stein, *Z. Metallkd.* 61(12) (1970) 909-914.
- [87] G. I. Batahn, E.A. Beloborodova, V. A. Stukalo, *Zh. Fiz. Khim.* 45(8) (1971) 2002-2009.
-

-
- [88] G. I. Batahn, E. A. Beloborodova, N. N. Minenko, V. A. StukaIo, V. Ya. Chemenko, *Zh. Fiz. Khim.* 50(2) (1976) 360-364.
- [89] P. Y. Chevalier, *Thermochim. Acta* 155 (1989) 227-240.
- [90] S. A. Pogodin, S. A. Dubinsky, *Izv. Sek. Fiz. Khim. Anal. Inst. Obshch. Neorg. Khim. Akad. Nauk SSSR* 17 (1949) 204-207.
- [91] T. S. Liu, E. A Peretti, *Trans. ASM* 44 (1952) 539-544.
- [92] R. N. Hall, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 385-388.
- [93] V. I. Goryacheva, V. A. Geiderikh, Y. I. Gerasimov, *Zh. Fiz. Khim.* 57 (1983) 2708; *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 57 (1983) 1637.
- [94] R. C. Sharma, T. L. Nagai, Y. A. Chang, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 10 (1989) 657-664.
- [95] R. F. Brebrick, *Metall. Trans. A* 8 (1977) 403-415.
- [96] I. Ansara, C. Chatillon, H. L. Lukas, T. Nishizawa, H. Ohtani, K. Ishida, M. Hillert, B. Sundman, B. B. Argent, A. Watson, T. G. Chart, T. Anderson, *Calphad* 18(2) (1994) 177-222.
- [97] L. Kaufman, J. Nell, K. Taylor, F. Hayes, *Calphad* 5 (1981) 185-215.
- [98] S. R. Reddy, J. P. Hajra, *Calphad* 18 (1994) 39-45.
- [99] T. C. Yu, R. F. Brebrick, *Metall. Trans. A* 25 (1994) 2331-2340.
- [100] J. Terpilowski, W. Trzebiatowski, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* 8 (1960) 95-101.
- [101] T. J. Anderson, L. F. Donashey, *J. Electrochem. Soc. Solid-State Sci. Technol.* 131 (1984) 3006-3014.
- [102] F. E. Wittig, E. Gehring, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 71(1) (1967) 29-34.
- [103] A. Yazawa, T. Kawashima, K. Itagaki, *Jpn. Inst. Met.* 32 (1968) 1288-1293.
- [104] K. Itagaki, A. Yazawa, *J. Jpn. Inst. Met.* 39(8) (1975) 880-887.
- [105] K. Itagaki, A. Yazawa, *J. Jpn. Inst. Met.* 18 (1977) 825-834.
- [106] B. Predel, G. Oehme, *Z. Metallkd.* 67(12) (1976) 826-835.
- [107] G. Oehme, B. Predel, *Thermochim. Acta* 22 (1978) 267-273.
- [108] C. J. Rosa, N. Rupf-Bolz, F. Sommer, B. Predel, *Z. Metallkd.* 71(5) (1980) 320-324.
- [109] S. Hassam, D. Boa, J. Rogez, *J. Alloy. Compd.* 520 (2012) 65-71.
- [110] O. J. Kleppa, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 897-898.
- [111] W. F. Schottky, M. B. Bever, *Acta Metall.* 6 (1958) 320-326.
- [112] C. E. Lundin, M. J. Pool, R. W. Sullivan, *Denver Res. Inst., Final Rep. No. AFORL-63-156* (1963).
- [113] A. K. Jena, M. B. Bever, M. D. Banus, *Trans. Metall. Soc. AIME* 239 (1967) 1232-1237.
- [114] H. S. Liu, C. L. Liu, C. Wang, Z. P. Jin, K. Ishida, *J. Electron. Mater.* 32 (2) (2003) 81-87.
- [115] S. A. Alfer, L.A. Mechkovskii, A. A. Veher, *Zh. Fiz. Khim.* 57(5) (1983) 1292-1293.
- [116] J. U. Woolley, O. G. Lees, *J. Less-Common Met.* 1 (1959) 192-198.
-

- [117] R. P. W. Scott, Physical chemistry resources, Book 5 Thermal analysis.
- [118] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K. W. Moon, J. H. Perepezko, DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing, NIST Special Publication 960-15, Washington, 2006.
- [119] <http://www.tehnickaue.edu.rs/srp/cas/?conid=272>, dan pregleda 25.08.2014, 21:17.
- [120] H. L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge Uni. press, (2007).
- [121] L. Kaufman, H. Bernstein. Computer Calculations of Phase Diagrams. New York: Academic Press, (1970).
- [122] J. J. van Laar. Z. Phys. Chem., 63 (1908) 216-253.
- [123] J. J. van Laar. Z. Phys. Chem. 64 (1908) 257-297.
- [124] M. Ghasemi, Licentiate thesis, Division of solid state physics, Department of Physics, Lund University, Sweden, (2014) 1-37.
- [125] R. Ferro, G. Cacciamani, Calphad 26(3) (2002) 439- 458.
- [126] Z. K. Liu. J. Phase Equilib. 30(5) (2009) 517-534.
- [127] L. Kaufman. Acta Metall. 7(8) (1959) 575-587.
- [128] A. T. Dinsdale, SGTE Unary Database, Version 4.4, 2002, <www.sgte.org>.
- [129] O. Redlich, T. Kister., Indust. Eng.Chem. 40(2) (1948) 345-348.
- [130] Y. M. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bos, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 72 (1975) 83-89
- [131] M. Hillert, J. Alloys. Compd. 320(2) (2001) 161-167.
- [132] H. E. Swanson, E. Tatge, Natl. Bur. Stand. US Circ. 359 (1953) 1-95.
- [133] C. S. Burrett, P. Cucka, K. Haefner, Acta Crystallogr. 16 (1963) 451-453.
- [134] A. Westgren, G. Hagg, S. Eriksson, Z. Phys. Chem. B 4 (1929) 461-473.
- [135] C. Lee, C. Y. Lin, Y. W. Yen, J. Alloy. Comp. 458 (2008) 436-445.
- [136] C. Y. Lin, C. Lee, X. Liu, Y. W. Yen, Intermetallics 16 (2008) 230-238.
- [137] W. Petruk, L. J. Cabri, D. C. Harris, J. M. Stewart, L. A. Clark, J. Mater. Sci. 16 (1981) 1522-1526.
- [138] http://www.webelements.com/periodicity/hardness_brinell/, dan pregleda 27.08.2014, 15:56.
- [139] R. G. Breckenbridge, R. F. Blunt, W. R. Hosler, H. P. R. Frederikse, J. H. Becker, W. Oshinsky, Phys. Rev. 96 (1954) 571-575.

9. BIOGRAFIJA

Ime i prezime: Milena M. Premović

E-mejl: milena.premovic@pr.ac.rs

Datum rođenja: 08.05.1987.

Posle završene srednje medicinske škole, 2006. godine upisuje se na fakultet u Kosovskoj Mitrovici. Diplomirala je 2010. godine na Fakultetu tehničkih nauka u Kosovskoj Mitrovici, sa prosečnom ocenom 8,74 i stekla zvanje inženjer tehnologije. Studiranje nastavlja upisom master studija. 2011. godine je stekla zvanje diplomirani inženjer tehnologije-master sa prosečnom ocenom 9,65. Upisala je doktorske akademske studije 2011. godine, na Katedri za metalurško inženjerstvo na Tehničkom fakultetu u Boru.

U periodu od 2012. godine do danas radi na Fakultetu tehničkih nauka u Kosovskoj Mitrovici, kao asistent na grupi predmeta iz oblasti materijala, na studijskim programima Tehnološko inženjerstvo, Rudarsko inženjerstvo, inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu i to na osnovnim akademskim studijama i master akademskim studijama. Takođe je angažovana na projektu ON 172037 MPNTR RS.

Još tokom studija aktivno učestvovala u naučno-istraživačkom radu. Danas ima 14 publikovanih radova u međunarodnim časopisima, sa JCR liste sa impakt faktorom, 4 citata, 15 saopštenih radova na međunarodnim skupovima štampanim u celini, 9 saopštenih radova na međunarodnim skupovima štampanim u izvodu i 9 radovi saopštenih na međunarodnim studentskim skupovima štampanim u celini.

Na Institutu za minerologiju i kristalografiju u Beču je boravila više puta u cilju usavršavanja u oblasti kristalografije, sa posebnim osvrtom na softverski paket TOPAS. Veoma dobro vlada većim brojem eksperimentalnih tehnika, poput: XRD, DTA, SEM-EDS i dr.

Oblasti interesovanja su dvojni i višekomponentni metalni sistemi, karakterizacija materijala, CALPHAD metod, termodinamika materijala i kristalografija.

Član organizacionih odbora međunarodnog studentskog skupa SRMA koji organizuje Fakultet za mašinstvo i građevinarstvo Kraljevo.

10. PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA OVE DOKTORSKE DISERTACIJE

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu - M21

- [1] M. Premović, D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, Experimental investigation and thermodynamic prediction of the Ag-Ge-Sb phase diagram, *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014) 161-168.
Doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.208
- [2] M. Premović, D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Ge-In-Sb phase diagram, *Materials Chemistry and Physics* 148(1-2) (2014) 356-363.
Doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.055

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini - M33

- [1] M. Premović, D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, Definition of the phase diagram and experimental investigations of the ternary Ge-In-Sb system, *46th International October Conference on Mining and Metallurgy IOC14*, 01-04 October 2014, Bor Lake (Serbia), Proceedings Book (Ed. By N. Štrbac, D. Živković, S. Nestorović), 489-492 (ISBN 978-86-6305-026-6)
- [2] M. Premović, D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Ag-Ge-Sb phase diagram, *46th International October Conference on Mining and Metallurgy IOC14*, 01-04 October 2014, Bor Lake (Serbia), Proceedings Book (Ed. By N. Štrbac, D. Živković, S. Nestorović), 493-496 (ISBN 978-86-6305-026-6)

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu - M34

- [1] M. Premović, D. Manasijević, D. Minić, D. Živković, Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Ge-In-Sb phase diagram, *Thermodynamics of Alloys-TOFA 2014*, 07-11 September 2014, Brno (Czech Republic), Programme and the Book of Abstracts, 117.

*Navedeni radovi i ova doktorska disertacija urađeni su u okviru projekta ON 172037
Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.*

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани: Милена М. Премовић

број уписа: 11/11

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Експериментално одређивање и термодинамичко моделовање равнотежних
дијаграма стања тројних система Ge-Sb-Ag и Ge-Sb-In

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанта

У Бору, 25.02.2015. године

Милена Премовић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора: Милена М. Премовић

Број уписа: 11/11

Студијски програм: Металуршко инжењерство

Наслов рада: Експериментално одређивање и термодинамичко моделовање
равнотежних дијаграма стања тројних система Ge-Sb-Ag и Ge-Sb-In

Ментор: проф. др Драган Манасијевић

Потписана Милена М. Премовић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанта

У Бору, 25.02.2015. godine

Милена Премовић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Експериментално одређивање и термодинамичко моделовање равнотежних дијаграма стања тројних система Ge-Sb-Ag и Ge-Sb-In

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

☒ 1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанта

У Бору, 25.02.2015. godine

Милена Јиреновић