

Број захтева: _____

Датум: _____

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији

Молимо да, сходно члану 46. став 5. тачка 4. Статута Универзитета у Београду (“Гласник Универзитета” број 131/06), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата:

Милене (Мијодраг) Премовић

КАНДИДАТ: **Милена (Мијодраг) Премовић**

Пријавила је докторску дисертацију под називом:

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ И ТЕРМОДИНАМИЧКО МОДЕЛОВАЊЕ РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА ТРОЈНИХ СИСТЕМА Ge-Sb-Ag И Ge-Sb-In

Из научне области: **Металуршко инжењерство**

Универзитет је дана **14.10.2013.** године својим актом под бројем **61206-4079/2-13** дао сагласност на предлог теме дисертације која гласи: **ЕКСПЕРИМЕНТАЛНО ОДРЕЂИВАЊЕ И ТЕРМОДИНАМИЧКО МОДЕЛОВАЊЕ РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА ТРОЈНИХ СИСТЕМА Ge-Sb-Ag И Ge-Sb-In**

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата:

Милене (Мијодраг) Премовић

образована је на седници одржаној **11.12.2014.** године, одлуком факултета под бр. **VI/4-21-8.1.**, у саставу:

Име и презиме члана комисије / звање / научна област / установа у којој је запослен

1. Др Драган Манасијевић, ван. професор, металуршко инжењерство, Технички факултет у Бору, ментор
2. Др Душко Минић, ред. професор, материјали, Факултет техничких наука у Косовској Митровици, члан
3. Др Драгана Живковић, ред. професор, металуршко инжењерство, Технички факултет у Бору, члан

Наставно-научно веће факултета прихватило је извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана **19.02.2015.** године, под бројем: **VI/4-22-9.1.**

Декан Факултета

Проф. др Милан Антонијевић

Прилог:

1. Извештај комисије са предлогом
2. Акт наставно-научног већа факултета о усвајању извештаја.
3. Примедбе дате у току стављања извештаја на увид јавности, уколико је таквих примедби било

Универзитет у Београду
Технички факултет у Бору
Број: VI/4-22-9.1.
Бор, 20. 02. 2015. године

На основу чл. 47. Статута Техничког факултета у Бору, Наставно научно веће Факултета, на седници одржаној 19. 02. 2015. године, донело је

О Д Л У К У

I Усваја се Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата: **Милене Премовић**, дипл. инж. технолог. под називом: „Експериментално одређивање и термодинамичко моделовање равнотежних дијаграма стања тројних система Ge-Sb-Ag и Ge-Sb-In“, на који није било примедби.

II Универзитет у Београду је дана 14. 10. 2013. године дао сагласност на предлог теме докторске дисертације.

III Радови из научних часописа са листе која је утврђена као релевантна за вредновање научне компетенције у одређеном научном пољу:

Рад у међународном часопису 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. (ISSN: 0925-8388, IF: 2,726)

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. (ISSN: 0254-0584, IF: 2,129)

doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.055

IV Именована ће бранити докторску дисертацију пред Комисијом у саставу:

1. др Драган Манасијевић, ванредни професор Техничког факултета у Бору – ментор;
2. др Душко Минић, редовни професор Факултета техничких наука у Косовској Митровици – члан;
3. др Драгана Живковић, редовни професор Техничког факултета у Бору – члан.

V Одлуку доставити надлежном Већу научних области Универзитета у Београду, ради давања сагласности. Докторска дисертација из става 1. ове одлуке подобна је за одбрану након добијања сагласности именованог Већа Универзитета.

VI О термину одбране благовремено се обавештава стручна служба ради обављања претходних активности.

Доставити:

- именованој
- Већу научних области Универзитета у Београду
- студентској служби
- архиви

ПРЕДСЕДНИК
НАСТАВНО НАУЧНОГ ВЕЋА

ДЕКАН

Проф. др Милан Антонијевић

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU
NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU**

Predmet: Izveštaj Komisije o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata MILENE PREMOVIĆ

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehničkog fakulteta u Boru, br. VI/4-21-8.1. od 12. 12. 2014. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Milene Premović pod nazivom: „**Eksperimentalno određivanje i termodinamičko modelovanje ravnotežnih dijagrama stanja trojnih sistema Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In**”.

Posle pregleda dostavljene disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

I Z V E Š T A J

1. UVOD

1.1. Naslov i obim disertacije

Naslov doktorske disertacije je: **EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE I TERMODINAMIČKO MODELOVANJE RAVNOTEŽNIH DIJAGRAMA STANJA TROJNIH SISTEMA Ge-Sb-Ag I Ge-Sb-In**, koja je napisana na 91 strani i sastoji se od 10 poglavlja.

1.2. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

Kandidat Milena Premović, diplomirani inženjer tehnologije – master, upisala je školske 2011/2012. godine doktorske akademske studije na Tehničkom fakultetu u Boru na studijskom programu: *Metalurško inženjerstvo*.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehničkog fakulteta u Boru, broj VI/4-8-15 od 05.07.2013. godine, imenovana je Komisija za ocenu naučne zasnovanosti predložene teme doktorske disertacije.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehničkog fakulteta u Boru, broj VI/4-9-7 od 05.09.2013. godine, usvojen je izveštaj Komisije za ocenu naučne zasnovanosti prijavljene doktorske disertacije.

Veće naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, na sednici održanoj 14.10.2013. godine, donelo je odluku broj 61206-4079/2-13 o davanju saglasnosti na predlog teme doktorske disertacije.

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehničkog fakulteta u Boru, broj VI/4-21-8.1 od 12.12.2014. godine, imenovana je Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije.

1.3. Mesto disertacije u odgovarajućoj naučnoj oblasti

Predmet istraživanja doktorske disertacije pripada naučnoj oblasti *tehničkih nauka*, odnosno užoj naučnoj oblasti *Metalurško inženjerstvo* za koju je Tehnički fakultet u Boru akreditovan.

1.4. Biografski podaci o kandidatu

Milena Premović rođena je 8. maja 1987. godine u Novom Pazaru. Osnovne studije završila je na Univerzitetu u Prištini, Fakultetu tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, 2010 god. sa prosečnom ocenom 8,74 i time je stekla naziv inženjera tehnologije. Naziv diplomirani inženjer tehnologije – master stekla je 2011. god. na Univerzitetu u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, gde je diplomirala sa prosečnom ocenom 9,65.

Dalje svoje školovanje nastavlja upisom na doktorske studije školske 2011./2012. godine na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu.

Nakon položenih ispita, pristupa izradi seminarskog rada pod nazivom „Eksperimentalno određivanje i termodinamičko modeliranje ravnotežnih dijagrama stanja trojnih sistema Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In “ u okviru specijalističkog kursa za definisanje teme doktorske disertacije, i brani seminarski rad ispred komisije u sastavu prof. dr Dragan Manasijević – mentor i prof dr. Dragana Živković – član.

Od 2012. god. radi kao asistent na Univerzitetu u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica. Od zasnivanja radnog odnosa angažovana je na poslovima izvođenja numeričkih i eksperimentalnih vežbi na predmetima, Fizička hemija 1, Fizička hemija 2, Karakterizacija materijala, Materijali, Principi izbora materijala i Struktura i ojačavanje materijala.

Milena Premović je saradnik na projektu pod nazivom Savremeni višekomponentni sistemi i nanostrukturni materijali sa različitim funkcionalnim svojstvima (osnovna istraživanja, ON172037, Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja R. Srbije, 2011.-2015., rukovodilac prof. dr Dragana Živković) i član je Associated Phase Diagram and Thermodynamics Committee (APDTC), koju čine istraživači u oblasti termodinamike i faznih dijagrama iz Poljske, Republike Češke, Slovenije, Mađarske, Bugarske, Slovačke, Rumunije, Srbije, Crne Gore, Hrvatske i BiH.

Autor je i koautor 13 radova objavljenih u časopisima međunarodnog značaja, kao i većeg broja radova saopštenih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Disertacija je napisana na 91 strani, sastoji se od 10 poglavlja i ostalih pratećih sadržaja:

1. Uvod
 2. Pregled dosadašnjih istraživanja-relevantni bibliografski izvori
 3. Ciljevi istraživanja
 4. Eksperimentalni deo
 5. Termodinamički proračun ravnotežnih dijagrama stanja CALPHAD metodom
 6. Rezultati i diskusija
 7. Zaključak
 8. Literatura
 9. Biografija
 10. Publikovani i saopšteni radovi iz okvira ove doktorske disertacije
- Prilog 1 - Izjava o autorstvu
Prilog 2 – Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije dokorskog rada
Prilog 3 – Izjava o korišćenju

Disertacija je ilustrovana 51 slikom i ima 27 tabela, a literaturni pregled sadrži podatke o 139 referenci, pri čemu je najveći broj njih novijeg datuma, što ukazuje na aktuelnost istraživanja.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U *prvom poglavlju* izložena su uvodna razmatranja o predmetu i ciljevima istraživanja u okviru doktorske disertacije.

Kandidat u ovom poglavlju najpre ukazuje na važnost istraživanja i potencijalnu primenu legura trojnih sistema Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In. Posebno se ističe važnost materijala na bazi germanijuma i antimona u elektronici i informatičkim tehnologijama, koja je uslovljena poluprovodničkim osobinama ovih materijala, kao i brzom i povratnom faznom transformacijom iz amornog u kristalno stanje do koje dolazi tokom zagrevanja. Zbog toga materijali na bazi germanijuma i antimona predstavljaju osnovu za izučavanje i razvoj memorijskih uređaja. Sa druge strane, legure na bazi srebra i germanijuma su bitne za razvoj novih visokotemperaturnih lemnih materijala. U tom pogledu značajno je ispitati uticaj njihovog legiranja niskotopivim metalima poput indijuma na promenu mikrostrukture, mehaničkih i drugih karakteristika.

U nastavku poglavlja kandidat ukazuje na značaj određivanja ravnotežnih dijagrama stanja koji su predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Ravnotežni dijagram stanja posmatranog materijalnog sistema prikazuje fazne odnose u termodinamičkoj ravnoteži što ga čini jedinstvenim i nepromenljivim za dati materijal. Iz tog razloga, tačno definisan ravnotežni dijagram stanja predstavlja polaznu tačku u procesu dizajniranja materijala i optimizaciji procesa gde se manipulacijom sastava sistema i ostalih procesnih varijabli postižu odgovarajuća mikrostruktura i svojstva materijala.

Za određivanje ravnotežnih dijagrama stanja trojnih sistema Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In kandidat je koristio savremen pristup, koji podrazumeva kombinovanu primenu eksperimentalnih tehnika poput diferencijalno termijske analize (DTA), X-ray difraktometrije (XRD), skenirajuće elektronske mikroskopije sa energo-disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS) i termodinamičkog modelovanja ravnotežnog dijagrama stanja primenom CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) metode.

U *drugom poglavlju* kandidat daje detaljan pregled dosadašnjih istraživanja iz naučne oblasti doktorske disertacije. U prvom delu poglavlja su izloženi literaturni rezultati koji se odnose na sastavne dvojne sisteme Ge-Sb, Ag-Ge, Ag-Sb, Ge-In, In-Sb. Navedeni bibliografski izvori predstavljaju prethodna istraživanja termodinamičkih karakteristika i ravnotežnih dijagrama stanja navedenih dvojnih sistema. U ovom delu kandidat daje

prikaz eksperimentalno određenih ravnotežnih dijagrama stanja dvojnih sistema. Potom su iznete reference koje se odnose na termodinamičko modelovanje sastavnih binarnih sistema i prikazani termodinamički proračunati ravnotežni dijagrama stanja sastavnih dvojnih sistema.

U nastavku je dat pregled dosadašnjih istraživanja trojnih sistema Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In koji predstavljaju predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Na osnovu detaljne pretrage publikovane literature zaključeno je da za sistem Ge-Sb-Ag ne postoje publikovani rezultati o termodinamičkim karakteristikama i faznim ravnotežama, dok su za ravnotežni dijagram stanja Ge-Sb-In sistema raspoloživa samo dva literaturna navoda starijeg datuma. Na osnovu izvršenog pregleda dosadašnjih istraživanja zaključeno je da ravnotežni dijagram stanja Ge-Sb-Ag sistema uopšte nije poznat, dok je ravnotežni dijagram stanja Ge-Sb-In sistema do sada delimično ispitivan, tako da se rezultati eksperimentalnog određivanja i termodinamičkog modelovanja Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema, prezentovani u doktorskoj disertaciji, mogu smatrati aktuelnim i predstavljaju originalan naučni doprinos.

U *trećem poglavlju* su izloženi osnovni ciljevi doktorske disertacije. Osnovni cilj doktorske disertacije je definisanje ravnotežnih dijagrama stanja Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema. U tu svrhu korišćena je kombinovana primena eksperimentalnih tehnika ispitivanja i termodinamičkog proračuna po CALPHAD metodi. Ova metodologija rada je danas opšteprihvaćena i predstavlja standardni način istraživanja u ovoj naučnoj oblasti.

U *četvrtom poglavlju* dat je pregled i kratak opis eksperimentalnih tehnika koje su korišćene u doktorskoj disertaciji. Takođe, opisan je postupak pripreme uzoraka i primenjenih režima termičke obrade uzoraka. Za određivanje temperatura faznih transformacija korišćena je diferencijalno termijska analiza (DTA). Ovom tehnikom moguće je odrediti temperature faznih transformacija do kojih dolazi tokom zagrevanja/hlađenja uzorka poput likvidus temperature, solidus temperature, temperature invarijantnih reakcija i dr.

Rendgenska difraktometrijska analiza (XRD) je sprovedena u cilju identifikacije prisutnih faza u ispitivanim uzorcima. Metalografska ispitivanja su vršena kombinovanom primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i optičke

mikroskopije (LOM). Energetska disperziona spektroskopija (EDS) je korišćena za određivanje hemijskog sastava ispitivanih uzoraka, kao i pojedinačnih faza.

Takođe, dat je opis postupaka merenja tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodljivosti ispitivanih uzoraka.

U **petom poglavlju** su izložene osnovne teorijske postavke CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) metode koja je primenjena za proračun ravnotežnih dijagrama stanja Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema. CALPHAD metoda je bazirana na određivanju zavisnosti Gibbsove energije od sastava i temperature za sve faze u proučavanom sistemu. U tom cilju prvo je potrebno odrediti model Gibbsove energije za svaku fazu pojedinačno, vodeći računa o kristalografskim karakteristikama faze. Zatim se, na osnovu raspoloživih eksperimentalnih i analitičkih podataka o faznoj ravnoteži i termodinamici ispitivanog sistema, određuju vrednosti parametara koji se javljaju u jednačinama modela individualnih faza. Sledeći korak je formiranje termodinamičke baze podataka u kojoj se definišu faze, termodinamički modeli faza i parametri modela. Proračun ravnotežnog dijagrama stanja se vrši minimizacijom ukupne Gibbsove energije sistema, korišćenjem specijalnih programa na bazi CALPHAD metode.

U nastavku petog poglavlja dat je prikaz analiziranih faza u Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In trojnim sistemima. Zatim su prikazani kristalografski podaci, termodinamički modeli faza i parametri modela korišćeni za kreiranje termodinamičkih baza podataka i proračun ravnotežnih dijagrama stanja ispitivanih trojnih sistema. Proračuni u doktorskoj disertaciji urađeni su primenom PANDAT programa.

U **šestom poglavlju** su izloženi glavni rezultati doktorske disertacije.

U prvom delu šestog poglavlja su prikazani rezultati koji se odnose na Ge-Sb-Ag trojni sistem.

Rezultati proračuna obuhvataju likvidus projekciju likvidus Ge-Sb-Ag sistema, 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}.

Prikazana je proračunata likvidus projekcija Ge-Sb-Ag trojnog sistema sa koje se mogu uočiti koncentracijska područja primarne kristalizacije faza, monovarijantni kanali i invarijantne tačke. Rezultati proračuna su pokazali da se kao faze primarne kristalizacije

u ovom sistemu javljaju (Ge), (Sb), (Ag), ϵ (Ag_3Sb) i ζ (Ag_9Sb) faze. Najveće koncentracijsko područje primarne kristalizacije pripada (Ge) fazi. Tačnost proračunatih polja primarne kristalizacije je proverena metalografskim ispitivanjima brzo hlađenih uzoraka. EDS analizom pojedinačnih zrna u mikrostrukturi identifikovane su faze primarne kristalizacije koje su u slaganju sa rezultatima proračuna.

Proračunati izotermalni presek na 400 °C je upoređen sa rezultatima SEM-EDS i XRD analize. Primenom SEM-EDS analize i mikrostrukturnom analizom pet kaljenih 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 proračunati fazni sastav uzoraka. 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. Mikrostrukture tri uzorka su ispitane SEM-EDS i XRD analizom, a dvanaest 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 postojanje termodinamički proračunatih faza. 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 $\text{Ge}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Sb}_{10}$ ima najveću tvrdoću i to 202,60 MN/m² a legura $\text{Ag}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{10}$ 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 intermetalne faze.

Legure u okviru tri vertikalna preseka Ge-Sb_{0,5}Ag_{0,5}, Sb-Ge_{0,5}Ag_{0,5}, Ag-Sb_{0,5}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 $L \leftrightarrow (\text{Ge})+(\text{Sb})+\epsilon$

prema termodinamičkom proračunu iznosi 460,2 °C dok njena eksperimentalno određena prosečna vrednost iznosi 477,2 °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 veoma važni za sagledavanje mogućnosti primene legura ispitivanog sistema.

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

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

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

Uzorci legura za izotermalni presek na 300 °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 mikrostrukturi ova dva uzorka. U okviru istih regiona (L+(Ge)+InSb i (Ge)+(Sb)+InSb) eksperimentalno je ispitivana mikrostruktura, većeg broja uzoraka legura, primenom optičke mikroskopije. Određena je mikrotvrdoća čvrstih rastvora (Ge) i (Sb) i InSb faze. Dobijena vrednost 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 $\text{In}_{80}\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{10}$ i to $2,1624 \text{ MS/m}$.

U *sedmom poglavlju* dat je sažet prikaz glavnih rezultata istraživanja. Navedeni su eksperimentalno ispitivani izotermalni i vertikalni preseki u trojnim Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistemima, sastavi legura čija je mikrostruktura ispitivana, identifikovane invarijantne reakcije i njihove temperature, likvidus projekcije i koncentracijska područja primarne kristalizacije faza. Izloženi su glavni rezultati termodinamičkog modelovanja i rezultati proračuna ravnotežnih dijagrama Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema. Takođe, navedeni su rezultati karakterizacije legura izabranih sastava koji uključuju merenje tvrdoće, mikrotvrdoće i električne provodljivosti.

U *osmom poglavlju* je dat spisak korišćene literature.

U *devetom poglavlju* su dati osnovni biografski podaci kandidata.

Deseto poglavlje sadrži spisak publikovanih i saopštenih radova iz okvira doktorske disertacije.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Pregledom dosadašnje literature može se zaključiti da ravnotežni dijagrami stanja trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema, koji predstavljaju predmet istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji, nisu u potpunosti definisani. Rezultati iz okvira ove doktorske disertacije predstavljaju prvo publikovano istraživanje ravnotežnog dijagrama stanja Ge-Sb-Ag sistema. Takođe, u okviru doktorske disertacije urađeno je detaljno eksperimentalno ispitivanje i termodinamički proračun ravnotežnog dijagrama stanja Ge-Sb-In sistema, čime su upotpunjeni prethodno publikovani rezultati u kojima je izvršeno ispitivanje samo jednog dela ravnotežnog dijagrama Ge-Sb-In sistema.

Pored navedenog, u doktorskoj disertaciji su prezentovani rezultati određivanja pojedinih mehaničkih osobina, kao i rezultati merenja električne provodljivosti legura ispitivanih trojnih sistema, koji predstavljaju doprinos karakterizaciji legura ispitivanih trojnih sistema.

Na osnovu prethodno navedenog može se zaključiti da doktorska disertacija predstavlja originalan naučni doprinos.

Za određivanje ravnotežnih dijagrama stanja trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema primenjen je savremeni metodološki pristup. Ovaj pristup je baziran na kombinovanoj primeni standardnih eksperimentalnih tehnika poput SEM-EDS, XRD, DTA i termodinamičkog modelovanja dijagrama stanja prema CALPHAD metodologiji.

Imajući u vidu važnost poznavanja ravnotežnih dijagrama stanja u oblasti razvoja novih materijala i tehnoloških procesa neosporan je naučni i tehnološki značaj ispitivanja koja su predmet doktorske disertacije.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U izradi doktorske disertacije korišćena je literatura koja obuhvata članke publikovane u naučnim časopisima sa SCI liste i drugim naučnim časopisima, referentne knjige iz naučne oblasti doktorske disertacije, kao i druge relevantne izvore. Posebno je značajno što je pregled dosadašnjih istraživanja urađen vrlo detaljno tako da se u korišćenoj literaturi, pored referenci novijeg datuma, nalaze i relevantne reference starijeg datuma. Na ovaj način čitalac brzo i lako stiče kompletan uvid u dosadašnje rezultate, kao i potencijalne pravce daljih istraživanja.

Neke od korišćenih referenci su:

1. L. Kaufman, J. Nell, K. Taylor, F. Hayes, Calphad, 5 (1981) 185-215.
2. 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.
3. H. L. Lukas, S.G. Fries, and B. Sundman. Computational Thermodynamics: The Calphad Method, Cambridge Uni. Press, (2007).
4. R. Ferro, G. Cacciamani, Calphad, 26(3) (2002) 439- 458.
4. Z. K. Liu, J. Phase Equilib., 30(5) (2009) 517-534.
5. L. Kaufman. Acta Metall., 7(8) (1959) 575-587.
6. A.T. Dinsdale, SGTE Unary Database, Version 4.4, 2002, <www.sgte.org>.

7. O. Redlich, T. Kister., *Indust. Eng. Chem.*, 40(2) (1948) 345-348.
8. Y. M. Muggianu, M. Gambino, and J. P. Bos, *J. Chim. Physique*, 72 (1975) 83-89.
9. M. Hillert, *J. Alloys. Compd.*, 320(2) (2001) 161-167.
10. H.E. Swanson, E. Tatge, *Natl. Bur. Stand. US Circ.*, 359 (1953) 1–95.
11. C.S. Burrett, P. Cucka, K. Haefner, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 451–453.
12. A. Westgren, G. Hagg, S. Eriksson, *Z. Phys. Chem.*, B 4 (1929) 461.
13. C. Lee, C.-Y. Lin, Y.-W. Yen, *J. Alloys Comp.*, 458 (2008) 436–445.
14. C.-Y. Lin, C. Lee, X. Liu, Y.-W. Yen, *Intermetallics*, 16 (2008) 230–238.
15. W. Petruk, L.J. Cabri, D.C. Harris, J.M. Stewart, L.A. Clark, *J. Mater. Sci.*, 16 (1981), 1522-1526.
16. E. Dichi, A. Wojakowska, B. Legendre, *J. Alloys. Compd.*, 320 (2001) 218-223.
17. N. Agrawal, M. Sarkar, M. Chawda and V. Ganesan, *Mater. Chem. Phys.*, 143 (2013) 330-335.
18. L.H. Belz, *Adv. Mater. Process. Inc. Met. Prog.*, 132 (5) (1987) 65-69.
19. M.C. Roberts, *Materials and Society*, 13(4) (1989) 411-430.
20. A. Kostov, D. Živković, Ž. Živković, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 60 (2000) 473-487.
21. M. Suzuki, K. Furuya, K. Nishimura, K. Moriy, I. Morimoto, *Proc. SPIE Opt. Data Storage*, 1316 (1990) 374-381.
22. P. Lebaudy, J.M. Saiter, J. Grenet, M. Belhadjiy, C. Vautier, *Mater. Sci. Eng. A*, 132 (1991) 273-276.
23. S.R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids*, 141 (1992) 200-208.
24. J. Solis, C.N. Afonso, J.F. Trull, M.C. Morilla, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 7788-7794.
25. M.C. Morilla, C.N. Afonso, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, *Philos. Mag. A*, 73 (1996) 1237-1247.
26. N. Ohshima, *J. Appl. Phys.*, 79 (1996) 8357-8363.
27. J.M. del Pozo, L. Diaz, *J. Non-Cryst. Solids*, 243 (1999) 45-51.
28. A.A. Bahgat, E.A. Mahmoud, A.S. Abd Rabo, Iman A. Mahdy, *Physics B*, 382 (2006) 271–278.
29. M. A. Caldwell, R. G. D. Jeyasingh, H.-S. P. Wong, D. J. Milliron, *Nanoscale*, 4 (2012) 4382-4392.
30. P. Nemeč, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Benes and M. Frumar, *Mater. Chem. Phys.*, 136 (2012) 935–941.
31. W. Welnic, M. Wuttig, *Mater. Today*, 11 (6) (2008) 20–27.
32. S. Raoux, R.M. Shelby, J. Jordan-Sweet, B. Munoz, M. Salinga, Y.-C. Chen, Y.-H. Shih, E.-K. Lai and M.-H. Lee, *Microelectron. Eng.*, 85 (2008) 2330–2333.
33. D. Lelmini, A. L. Lacaita, *Mater. Today*, 14(12) (2011) 600-607.
34. S. S. Lin, *Ceram. Int.*, 33 (2007) 1161-1164.
35. 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.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

Metode primenjene za određivanje ravnotežnih dijagrama stanja trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema i karakterizaciju pojedinačnih legura u potpunosti odgovaraju predmetu i metodologiji istraživanja.

U eksperimentalnom delu rada korišćene su sledeće metode:

1. *Priprema uzorka za ispitivanje*

Uzorci su pripremljeni topljenjem odmerenih masa čistih elemenata u indukcionoj peći u atmosferi inertnog gasa. Pripremljeni uzorci su žareni na različitim temperaturama i u različitim vremenskim intervalima a zatim brzo hlađeni-kaljeni u vodi sa ledom kako bi se visokotemperaturna struktura uzoraka sačuvala za mikrostrukturna ispitivanja.

2. *Metalografska ispitivanja*

Metalografska ispitivanja uzorka su izvršena primenom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energo-disperzivnom spektrometrijom (SEM-EDS) i optičke mikroskopije. EDS i XRD analizama su identifikovane faze prisutne u mikrostrukтури uzoraka.

3. *Termijska analiza*

Diferencijalna termijska analiza (DTA) je sprovedena u cilju određivanja temperatura faznih transformacija (likvidus, solidus, invarijantne reakcije) ispitivanih uzoraka.

4. *Strukturna analiza*

Identifikacija faza i određivanje parametara kristalne rešetke je izvedena primenom XRD analize.

5. *Merenje tvrdoće*

Tvrdoće uzoraka je merena metodom Brinela i Vickersa.

6. *Merenje elektroprovodljivosti*

Električna provodljivost legura je određena upotrebom uređaja SIGMATEST 2,069. U analitičkom delu disertacije za proračun ravnotežnih dijagrama stanja korišćena je CALPHAD metoda. Definisani su termodinamički modeli i određeni parametri u jednačinama modela faza. Formirane su termodinamičke baze podataka na osnovu kojih

je primenom PANDAT programa izvršen proračun ravnotežnih dijagrama stanja ispitivanih trojnih sistema.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Iako određivanje ravnotežnih dijagrama stanja prvenstveno spada u oblast fundamentalnih naučnih istraživanja, rezultati do kojih je autor došao su vrlo značajni za praktičnu primenu ispitivanih materijala. Definisane ravnotežnih dijagrama stanja trojnih Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In sistema omogućuje detaljan uvid u strukturne i termičke osobine ispitivanih materijala. Dobijeni rezultati pružaju bitne informacije o promeni strukture ispitivanih materijala sa sastavom i temperaturom. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata moguće je odrediti promenu vrlo važnih termičkih osobina legura poput likvidus i solidus temperature, temperaturnog intervala topljenja, temperature faznih reakcija u zavisnosti od sastava. Na osnovu definisanih ravnotežnih dijagrama stanja moguće je odrediti međusobnu termičku stabilnost i rastvorljivost pojedinih intermetalnih jedinjenja, rastvora i čistih elemenata što je od velike značajnosti za određivanje mogućnosti praktične primene datih materijala u elektronskim i informatičkim tehnologijama.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Urađena doktorska disertacija, analiza dobijenih rezultata, kao i proistekli publikovani naučni radovi vezani za tematiku obrade eksperimentalnih rezultata u samoj disertaciji, ukazuju na sposobnost kandidata Milene Premović, dipl. inž. tehnologije - master, kako za samostalni naučni rad (od početne ideje do završetka disertacije), tako i za aktivno učešće u timskom radu. Kandidat je tokom izrade disertacije u potpunosti ovladao metodologijom naučno-istraživačkog rada. Kvalitet rada, organizovanost, sistematičnost, kao i natprosečna motivisanost, koju je pokazala tokom izrade doktorske disertacije su elementi koji kvalifikuju Milenu Premović, dipl. inž. tehnologije - master za buduću, uspešan, samostalni i timski naučno-istraživački rad. Savremenost i originalnost prikazanih rezultata pokazuju visok nivo spremnosti kandidata za kompetentno bavljenje naučno-istraživačkim radom.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

U okviru ove doktorske disertacije kandidat je primenom odgovarajućih eksperimentalnih tehnika i termodinamičkog modelovanja definisao ravnotežne dijagrame stanja dva trojna sistema na bazi germanijuma i antimona Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In.

Ovi rezultati predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos jer se radi o sistemima koji u prošlosti nisu uopšte bili izučavani (Ge-Sb-Ag sistem) ili samo delimično poznati (Ge-Sb-In sistem).

Za Ge-Sb-Ag sistem izvršeno je eksperimentalno određivanje dva izotermalna preseka na 300 i 400 °C. Takođe, kombinovanom primenom DTA, SEM-EDS i XRD tehnika utvrđeno je postojanje ternarne eutektičke reakcije $L \leftrightarrow (Ge)+(Sb)+\epsilon$ koja se javlja na temperaturi od 477,2 °C. Određene su karakteristične temperature faznih transformacija za ispitivane uzorke sastava duž 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}.

Na osnovu literaturnih podataka o sastavnim dvojnim sistemima i eksperimentalnih rezultata iz ovog rada određeni su termodinamički modeli i parametri prisutnih faza. Formirana je termodinamička baza podataka za Ge-Sb-Ag sistem, a zatim je primenom CALPHAD metode izvršen proračun kompletnog ravnotežnog dijagrama trojnog sistema koji je upoređen sa eksperimentalnim rezultatima i utvrđeno je dobro međusobno slaganje.

Za Ge-Sb-In sistem izvršeno je eksperimentalno određivanje tri izotermalna preseka na 300, 400 i 550 °C i tri vertikalna preseka Ge-In_{0,5}Sb_{0,5}, Sb-Ge_{0,5}In_{0,5}, In-Ge_{0,5}Sb_{0,5}.

Eksperimentalno je utvrđeno postojanje tri invarijantne reakcije. U Ge-Sb-In sistemu se dešavaju dve trojne eutektičke reakcije $L \leftrightarrow (Ge)+InSb+(Sb)$ na 488,5 °C i $L \leftrightarrow (Ge)+InSb+(In)$ na 154,4 °C i kvazi-binarna eutektička reakcija $L \leftrightarrow (Ge)+InSb$ na 515,8 °C.

Takođe, izvršeno je termodinamičko modelovanje ispitivanog trojnog sistema i urađena je termodinamička baza podataka na osnovu koje je proračunat ravnotežni dijagram

stanja Ge-Sb-In sistema. Rezultati dobijeni termodinamičkim proračunom su u vrlo dobrom slaganju sa eksperimentalnim rezultatima.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Legure trojnih sistema Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In su posebno značajne za razvoj novih poluprovodničkih, memorijskih i lemnih materijala. U tom pogledu, rezultati ove doktorske disertacije, koji uključuju ispitivanja mikrostrukturnih, termodinamičkih i termičkih osobina, imaju veliki značaj. Rezultati prezentovani u doktorskoj disertaciji definišu fazne odnose u ispitivanim trojnim sistemima Ge-Sb-Ag i Ge-Sb-In u uslovima termodinamičke ravnoteže. Ravnotežni dijagram stanja prikazuje fazne odnose ispitanog sistema u uslovima termodinamičke ravnoteže i kao takav jedinstven je za određeni materijalni sistem. Praktično sve fizičke i hemijske osobine nekog materijala zavise od karakteristika faza u njegovoj strukturi kao i od njihovog količinskog odnosa. Zbog toga određivanje ravnotežnog dijagrama stanja predstavlja značajan naučni doprinos.

Iako ravnotežni dijagrami stanja ne uključuju kinetičke efekte, kao što su pojava pothlađenja rastopa ili pojava metastabilnih faza uslovljena neravnotežnim uslovima očvršćavanja prilikom neravnotežnog hlađenja, rezultati termodinamičkog modelovanja sprovedeni u doktorskoj disertaciji omogućuju analizu i neravnotežnih procesa primenom različitih simulacionih modela poput modela Scheilovog očvršćavanja.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Naučni doprinos ove doktorske disertacije verifikovan je kroz publikacije proistekle kao rezultat istraživanja u okviru teme, o čemu svedoče radovi objavljeni u naučnim časopisima i saopštenja sa naučnih skupova:

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. (ISSN: 0925-8388, IF: 2,726)
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. (ISSN: 0254-0584, IF: 2,129)
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.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Doktorska disertacija kandidata Milene Premović, dipl. inž. tehnologije - master, naslova **EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE I TERMODINAMIČKO MODELOVANJE RAVNOTEŽNIH DIJAGRAMA STANJA TROJNIH SISTEMA Ge-Sb-Ag I Ge-Sb-In**, predstavlja savremen, originalan i značajan naučni doprinos. Disertacija je u saglasnosti sa obrazloženjem u prijavi teme i sadrži sve elemente koje predviđa Pravilnik o doktorskim studijama Univerziteta u Beogradu - Tehničkog fakulteta u Boru. Komisija potvrđuje da doktorska disertacija ima originalan i savremen naučni doprinos u oblasti metalurškog inženjerstva. Na osnovu pregledane doktorske disertacije, kao i uvida u verifikovan naučni doprinos kroz objavljene radove u međunarodnim naučnim časopisima (dva publikovana rada u časopisima sa SCI liste iz kategorije M21 kao prvopotpisani autor), komisija za ocenu i odbranu urađene doktorske disertacije zaključuje da kandidat Milena Premović, dipl. inž. tehnologije - master, ispunjava sve zakonske i ostale uslove za odbranu doktorske disertacije. Takođe, komisija zaključuje da je urađena disertacija napisana prema standardima u naučno-istraživačkom radu, kao i da ispunjava sve uslove predviđene Zakonom o visokom obrazovanju, Standardima za akreditaciju, kao i Statutom Tehničkog fakulteta u Boru Univerziteta u Beogradu. Stoga komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehničkog fakulteta u Boru da prihvati pozitivan izveštaj o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Milene Premović, dipl. inž. tehnologije - master, pod nazivom: **EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE I TERMODINAMIČKO MODELOVANJE RAVNOTEŽNIH DIJAGRAMA STANJA TROJNIH SISTEMA Ge-Sb-Ag I Ge-Sb-In**, da isti izveštaj uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, te nakon toga kandidata pozove na javnu odbranu.

U Boru, 22.12.2014.

KOMISIJA:

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

Dr Duško Minić, *redovni profesor*
Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, član

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