

УНИВЕРЗИТЕТ У ПРИШТИНИ  
СА ПРИВРЕМЕНИМ СЕДИШТЕМ У  
КОСОВСКОЈ МИТРОВИЦИ

ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА

Александар Ј. Ђорђевић

ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН И  
КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЛЕГУРА ТРОЈНИХ  
СИСТЕМА НА БАЗИ ГЕРМАНИЈУМА

Докторска дисертација

Косовска Митровица, 2020

UNIVERSITY OF PRISTINA  
TEMPORARY SETTLED IN  
KOSOVSKA MITROVICA

FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES

Aleksandar J. Đorđević

THERMODYNAMIC CALCULATION AND  
ALLOYS CHARACTERIZATION OF THE  
TERNARY SYSTEMS BASED ON  
GERMANIUM

Doctoral Dissertation

Kosovska Mitrovica, 2020

Ментор: \_\_\_\_\_

Проф. др Душко Минић, редовни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици  
Факултет техничких наука

Чланови комисије:

\_\_\_\_\_

Проф. др Александар Тодић, ванредни професор

Универзитет у Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици  
Факултет техничких наука

\_\_\_\_\_

Проф. др Драган Манасијевић, редовни професор

Универзитет у Београду  
Технички факултет у Бору

Датум одбране: \_\_\_\_\_

## Захвалност

Овим путем желим да се захвалим људима који су ми дали велику подршку у реализацији и изради моје докторске дисертације.

Посебно велику и искрену захвалност дугујем мом ментору професору др Душку Минићу, уз чију сам помоћ стицао прва знања из области материјала и који је правим избором теме, својим несебичним саветима, примедбама и сугестијама, допринео да се овај рад дефинише и добије своју коначну форму. Захваљујем му на времену, које је у сваком тренутку, без икакве задршке, посвећивао мени и мом раду.

Велику захвалност дугујем професорици др Милени Премовић, уз чију сам помоћ савладао рад на многим уређајима, која ме је свих ових година правилно усмеравала, која ми је безусловно омогућила да финализирам ово истраживање и према којој имам однос као према исконском учитељу и искреном пријатељу.

Такође, захвалност дугујем и професорима Драгану Манасијевићу и Александру Тодићу, који су ми својим корисним саветима и сугестијама умногоме помогли и који ниједног тренутка нису показивали занемаривање за оно што сам радио.

Захвалност дугујем и својој породици, на подршци да истрајем у изради докторске дисертације.

# ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЛЕГУРА ТРОЈНИХ СИСТЕМА НА БАЗИ ГЕРМАНИЈУМА

## Сажетак

У докторској дисертацији је извршен термодинамички прорачун равнотежних дијаграма стања и карактеризација легура тројних система на бази германијума.

Експериментални део обухвата припрему легура за шест одабрана тројна система на бази германијума (Bi-Ge-In, Bi-Ge-Sn, Bi-Ga-Ge, Bi-Ge-Zn, Ge-In-Zn и Ga-Ge-Zn). Експерименталне технике као што су: диференцијална термијска анализа (DTA), скенирајућа електронска микроскопија (SEM) помоћу енергетски дисперзивне спектрометрије (EDS), рендгено дифрактометријска анализа (XRD), мерење тврдоће по Brinell методи и мерење електричне проводљивости коришћене су за експериментална истраживања. Температуре фазних трансформација, одређене помоћу DTA анализе, упоређене су са прорачунатим вертикалним пресецима (испитивана су по три вертикална пресека за сваки тројни систем). Резултати EDS анализе упоређени су са прорачунатим изотермалним пресецима. На основу добијених резултата одређене су карактеристичне температуре, састав и структура легура.

Експериментално добијени резултати упоређени су са резултатима термодинамичког прорачуна фазних равнотежа коришћењем CALPHAD методе и софтверског пакета Pandat. Резултати обухватају вертикалне пресеке, изотермалне пресеке и ликвидус пројекције за све испитиване тројне системе на бази германијума.

**Кључне речи:** *Bi-Ge-In систем, Bi-Ge-Sn систем, Bi-Ga-Ge систем, Bi-Ge-Zn систем, Ge-In-Zn систем, Ga-Ge-Zn систем, SEM-EDS анализа, DTA анализа, XRD анализа, вертикални пресеци, изотермални пресеци, ликвидус површина, термодинамички прорачун.*

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Материјали

УДК број:

# THERMODYNAMIC CALCULATION AND ALLOYS CHARACTERIZATION OF THE TERNARY SYSTEMS BASED ON GERMANIUM

## Abstract

The dissertation presents a performed thermodynamic calculation of equilibrium diagrams of the condition and characterisation of ternary alloys based on germanium.

The experimental part includes a preparation of the alloy for six chosen ternaries on the basis of germanium (Bi-Ge-In, Bi-Ge-Sn, Bi-Ga-Ge, Bi-Ge-Zn, Ge-In-Zn and Ga-Ge-Zn). Experimental techniques, such as: differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM) by energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffractometry analysis (XRD), hardness measurements by Brinell method and electrical conductivity measurements have been used for experimental research. The temperatures of phase transformations, determined through the DTA analysis, have been compared with the calculated vertical sections (each ternary has had three vertical sections examined). The EDS analysis results have been compared with the calculated isothermal sections. On the basis of the obtained results, the characteristic temperatures, composition and structure of the alloys have all been determined.

Experimentally obtained results have been compared with the results of the thermodynamic calculation of phase equilibria, by using the CALPHAD method and Pandat software package. The results comprise vertical and isothermal sections, as well as liquidus projection for all examined ternaries based on germanium.

**Keywords:** *Bi-Ge-In system, Bi-Ge-Sn system, Bi-Ga-Ge system, Bi-Ge-Zn system, Ge-In-Zn system, Ga-Ge-Zn system, SEM-EDS analysis, DTA analysis, XRD analysis, vertical sections, isothermal sections, liquidus projection, thermodynamic calculation.*

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Materials

UDC number:

## САДРЖАЈ

1. УВОД .....	3
2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСПИТИВАЊА НА ОСНОВУ РЕЛЕВАНТНИХ БИБЛИОГРАФСКИХ ИЗВОРА .....	5
2.1. Двокомпонентни системи .....	5
2.1.1. Двојни Vi-Ge систем .....	5
2.1.2. Двојни Vi-In систем .....	6
2.1.3. Двојни Vi-Sn систем .....	7
2.1.4. Двојни Vi-Ga систем .....	8
2.1.5. Двојни Vi-Zn систем .....	9
2.1.6. Двојни Ge-In систем .....	10
2.1.7. Двојни Ge-Sn систем .....	11
2.1.8. Двојни Ga-Ge систем .....	12
2.1.9. Двојни Ge-Zn систем .....	13
2.1.10. Двојни In-Zn систем .....	14
2.1.11. Двојни Ga-Zn систем .....	15
2.2. Тројни системи .....	16
3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА .....	17
4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО .....	18
4.1. Припрема узорака .....	18
4.2. Диференцијално термијска анализа (DTA) .....	20
4.3. Рендгено дифрактометријска анализа (XRD) .....	21
4.4. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS) .....	22
4.5. Мерење тврдоће .....	23
4.6. Мерење електричне проводљивости .....	24
5. ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА CALPHAD МЕТОДОМ .....	26
5.1. Метода за прорачун фазних дијаграма (Calculation of Phase Diagrams- CALPHAD метода) .....	26
5.1.1. Модели .....	26
5.2. Прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система на бази германијума .....	28
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....	33
6.1. Тројни Vi-Ge-In систем .....	33
6.1.1. Диференцијално термијска анализа .....	33
6.1.2. Изотермални пресек на 100 °C .....	35
6.1.3. Тврдоћа по Brinellu .....	38

6.1.4. Електричне особине .....	40
6.1.5. Изотермални пресек на 75 °С.....	42
6.1.6. Изотермални пресек на 50 °С.....	45
6.1.7. Пројекција ликвидус површине .....	47
6.2. Тројни Vi-Ge-Sn систем.....	49
6.2.1. Диференцијално термијска анализа .....	49
6.2.2. Изотермални пресек на 100 °С.....	51
6.2.3. Тврдоћа по Brinellu .....	53
6.2.4. Електричне особине .....	55
6.2.5. Пројекција ликвидус површине .....	57
6.3. Тројни Vi-Ga-Ge систем .....	59
6.3.1. Диференцијално термијска анализа .....	59
6.3.2. Изотермални пресек на 100 °С.....	61
6.3.3. Изотермални пресек на 300 °С.....	63
6.3.4. Пројекција ликвидус површине .....	65
6.4. Тројни Vi-Ge-Zn систем.....	67
6.4.1. Диференцијално термијска анализа .....	67
6.4.2. Изотермални пресек на 100 °С.....	68
6.4.3. Изотермални пресек на 300 °С.....	69
6.4.4. Термодинамичко моделовање и прорачун .....	70
6.4.5. Пројекција ликвидус површине .....	74
6.5. Тројни Ge-In-Zn систем .....	76
6.5.1. Диференцијално термијска анализа .....	76
6.5.2. Изотермални пресек на 100 °С.....	78
6.5.3. Изотермални пресек на 200 °С.....	80
6.5.4. Изотермални пресек на 300 °С.....	83
6.5.5. Пројекција ликвидус површине .....	84
6.6. Тројни Ga-Ge-Zn систем.....	86
6.6.1. Диференцијално термијска анализа .....	86
6.6.2. Изотермални пресек на 100 °С.....	88
6.6.3. Изотермални пресек на 200 °С.....	90
6.6.4. Изотермални пресек на 300 °С.....	92
6.6.5. Пројекција ликвидус површине .....	93
7. ЗАКЉУЧАК .....	95
ЛИТЕРАТУРА .....	98



## 1. УВОД

Имајући у виду велики значај познавања фазних дијаграма како би се одредио потенцијал практичне употребе за нове легуре, истраживања у овој области су веома значајна. Добро описани фазни дијаграми доносе значајне користи будућим истраживањима и олакшавају рад индустрији на начин тражења најбољих практично применљивих легура. Да би се фазни дијаграми прорачунали и термодинамички одредили потребно је одрадити неке од кључних експеримената. Оптимални приступ за дефинисање фазног дијаграма је комбинација експерименталних резултата и Calphad методе.

У овом раду је извршен термодинамички прорачун фазних равнотежа и карактеризација легура тројних система на бази германијума. Германијум и легуре на бази германијума се доста користе у електронској индустрији због својих повољних топлотних и електричних својстава. Легуре на бази германијума имају широку примену у индустрији за израду различитих оптичких и електронских уређаја, транзистора, полупроводника, интегрисаних кола итд. [1-4]. Због њихове широке употребе у индустрији, веома је важно проучити фазне односе у легурама заснованим на германијуму. Са друге стране, легуре на бази германијума привлаче велику пажњу захваљујући посебној примени у савременој технологији израде оптичких дискова, Blu-ray дискова, флеш меморија, DVD-а итд. [5-7]. Због ограниченог броја истраживања која се односе на вишекомпонентне системе германијума, а велике потенцијалне примене веома је важно да се испитују вишекомпонентни системи засновани на германијуму.

Због свега тога основи циљ докторске дисертације јесте термодинамички прорачун и карактеризација легура тројних система на бази германијума и то: Bi-Ge-In, Bi-Ge-Sn, Bi-Ga-Ge, Bi-Ge-Zn, Ge-In-Zn и Ga-Ge-Zn системи. Четири испитивана тројна система у основи имају Bi и Ge, а као трећи елементи се мењају In, Sn, Ga и Zn, док два система у основи имају Ge и Zn, а као трећи елементи се мењају In и Ga. Познато је да додавање Bi у Ge базираним материјалима може значајно изменити њихове полупроводничке особине и такође довести до развоја потпуно нових врста полупроводничких материјала [8]. Међутим, у литератури је

доступан врло ограничен број испитивања спроведених на системима Bi-Ge легура [9-11].

У овом истраживању, експерименталне технике као што су: скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS), диференцијално термијска анализа (DTA), рендгено дифрактометријска анализа (XRD), мерење тврдоће по Brinell методи и мерење електричне проводљивости коришћене су за експериментална истраживања и комбиноване са Calphad методом на начин да се дефинишу фазни дијаграми испитиваних тројних система на бази германијума.

Након експерименталног испитивања у овом раду је извршен термодинамички прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система. Термодинамички прорачун је извршен применом Calphad (Calculation of Phase Diagrams) методе [12,13]. У сваком испитиваном систему за сваку фазу која је у њима била присутна одређене су вредности термодинамичких параметара које се у њему јављају. Одређена је зависност Gibbsове енергије појединачних фаза у зависности од температуре и састава система.

Прорачунавање фазних дијаграма испитиваних тројних система извршено је коришћењем софтвера Pandat [14] и оптимизованих термодинамичких параметара за конститутивне двојне системе.

Колико је познато, не постоје истраживања везана за ове тројне системе. У том смислу, знање о фазним равнотежама за ове тројне системе увек је актуелно. Због значајне примене ових легура, разумевање њихових својстава је питање од великог значаја. Добијени резултати представљени у овом раду требало би да користе индустрији јер се могу користити као основа за пројектовање и развој нових легура.

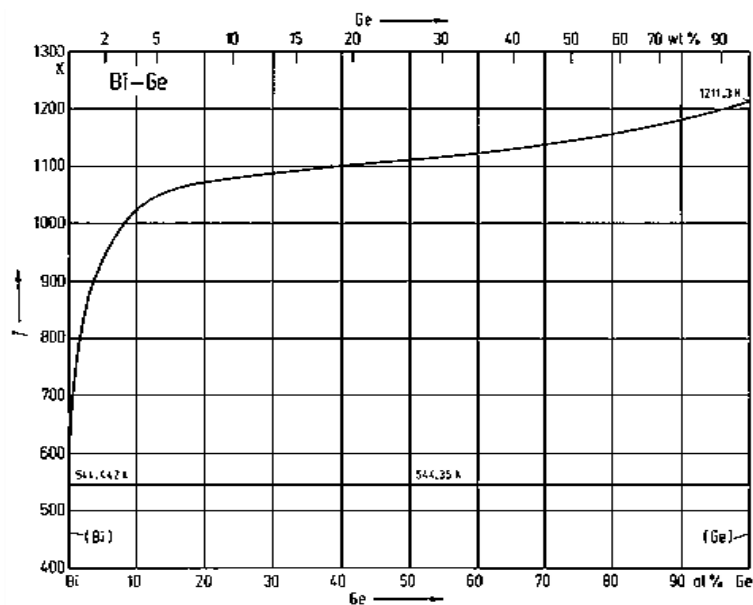
## **2. ПРЕГЛЕД ДОСАДАШЊИХ ИСПИТИВАЊА НА ОСНОВУ РЕЛЕВАНТНИХ БИБЛИОГРАФСКИХ ИЗВОРА**

### **2.1. Двокомпонентни системи**

Испитивани тројни системи на бази германијума (Bi-Ge-In, Bi-Ge-Sn, Bi-Ga-Ge, Bi-Ge-Zn, Ge-In-Zn и Ga-Ge-Zn) састоје се из једанаест двојних система (Bi-Ge, Bi-In, Bi-Sn, Bi-Ga, Bi-Zn, Ge-In, Ge-Sn, Ga-Ge, Ge-Zn, In-Zn и Ga-Zn), који су описани у овом поглављу на основу релевантних библиографских извора.

#### **2.1.1. Двојни Bi-Ge систем**

За овај двојни систем, прве фазне равнотеже су испитивали Stöhr и Ruttewitt са сарадницима [15,16] и то применом рендгентске дифрактометријске анализе, термијске анализе и разним металографским испитивањима. Даље, како њих, овај систем су испитивали Schweitzer и Thurmond са сарадницима [17,18]. На основу свих ових експерименталних резултата, фазни дијаграм Bi-Ge система конструисао је Olesinski са сарадницима [19]. Фазни дијаграм двојног Bi-Ge система је приказан на слици 1.

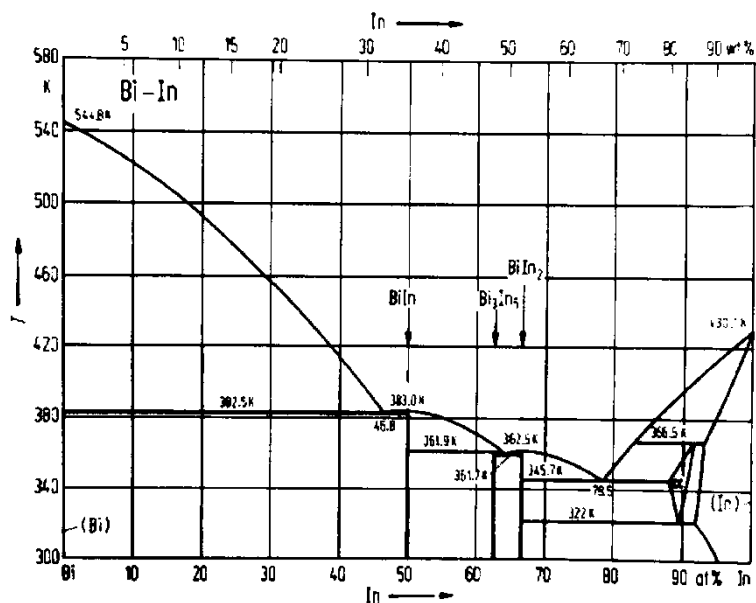


Слика 1. Фазни дијаграм двојног Bi-Ge система [19].

Predel са сарадницима [20] је одредио енталпије мешања у течним легурама на 1273 K, а Mechkovski са сарадницима [21] је одредио енталпије мешања на 1296 K. Двојни Bi-Ge систем је прост еутектички систем [22], који се састоји од три фазе: Liquid, Diamond\_A4 и Rhombo\_A7.

### 2.1.2. Двојни Bi-In систем

Hansen и сарадници [23], Magomedov и сарадници [24] су обавили истраживања о овом двојном систему. Они су испитивали постојање појединих фаза у двојном Bi-In систему. Максимална растворљивост In у Bi чврстом раствору је одређена аналитичким путем и то од стране Ivanova и сарадника [25], а подаци који су добијени потврђивани су и у каснијим експериментима. Evans и сарадници [26] су искористили ове податке за решавање фазног дијаграма Bi-In система приказаног на слици 2.

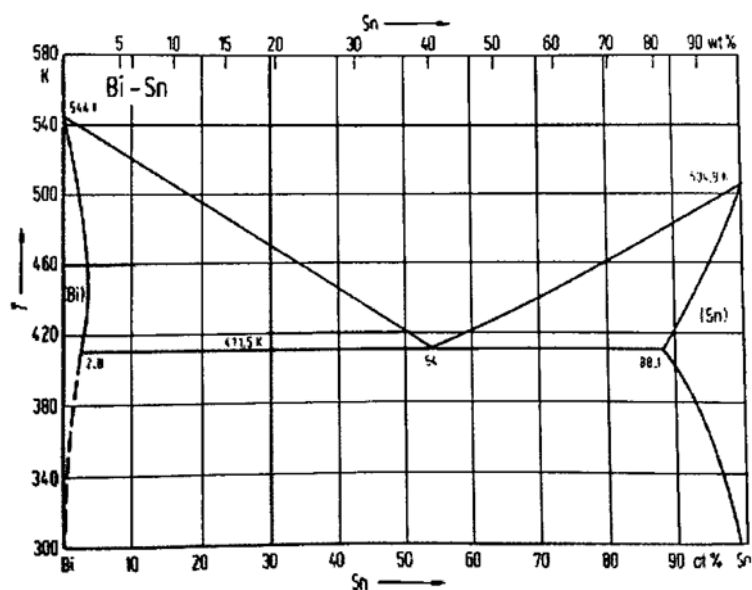


Слика 2. Фазни дијаграм двојног Bi-In система [26].

Максимална растворљивост In у Bi чврстом раствору касније је прорачуната и експериментално одређена и од стране Raporta и сарадника [27] и износила је приближно 0,01 at.% In. И ови резултати су потврђени аналитичким методама. Користећи калориметријску методу Wittig и сарадници [28] одредили су енталпије течних Bi-In легура.

### 2.1.3. Двојни Bi-Sn систем

Различитим експерименталним техникама фазни дијаграми двојног Bi-Sn система су испитивани од стране бројних истраживача: Davidson [29], Seltz и сарадници [30], Avakyan и сарадници [31], Stoffel [32], Gilbert [33], Rudberg [34], Mazzotto [35], Weber [36], Bornemann [37], Lepkowski [38], Wuschmidt [39], Endo [40], Heусock и сарадници [41], Homer [42], Nagasaki и сарадници [43], Jenkel и сарадници [44]. Hansen и сарадници [45] су предложили фазни дијаграм који се веома добро слаже са резултатима Oelsena и сарадника [46] и који важи за најтачнији. Фазни дијаграм Bi-Sn двојног система је приказан на слици 3.

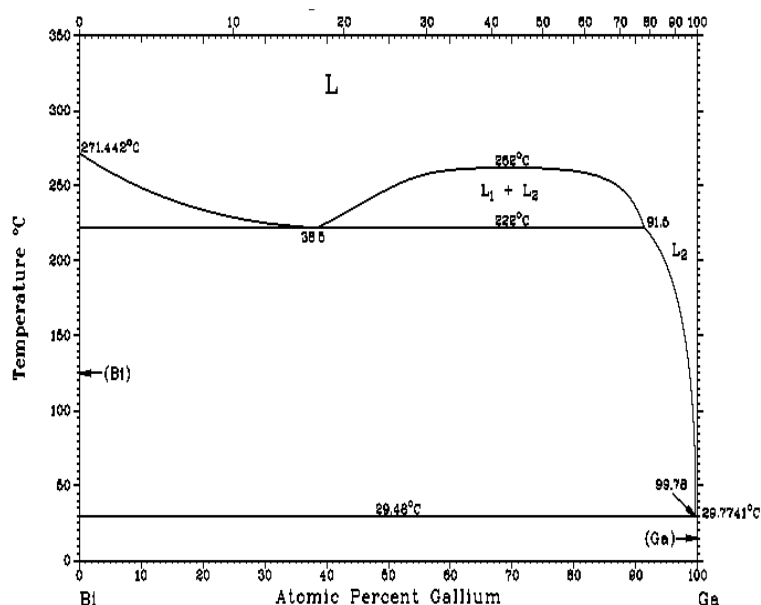


Слика 3. Фазни дијаграм двојног Bi-Sn система [45,46].

Matsushima и сарадници [47], Podgornik и сарадници [48] и Wanger и сарадници [49] су одређивали активности између компоненти у двојном Bi-Sn систему. Yazawa са сарадницима [50] је одредио активности компоненти у течnoj фази методом напона паре. Wittig и сарадници [51] су калориметријски одредили енталпије мешања. Приказ термодинамичких испитивања двојног Bi-Sn система је дат од стране Hultgrena и сарадника [52].

#### 2.1.4. Двојни Bi-Ga систем

Термодинамичка процена двојног Bi-Ga система вршена је током година од стране већег броја истраживача, укључујући Girard [53], Puschin и сарадници [54], Kroll [55], Thompson [56], Ivanov [57], Predel [58] и Mikler и сарадници [59]. Predel [58] је дефинисао фазни дијаграм двојног Bi-Ga система употребом термијске анализе, који је приказан на слици 4.

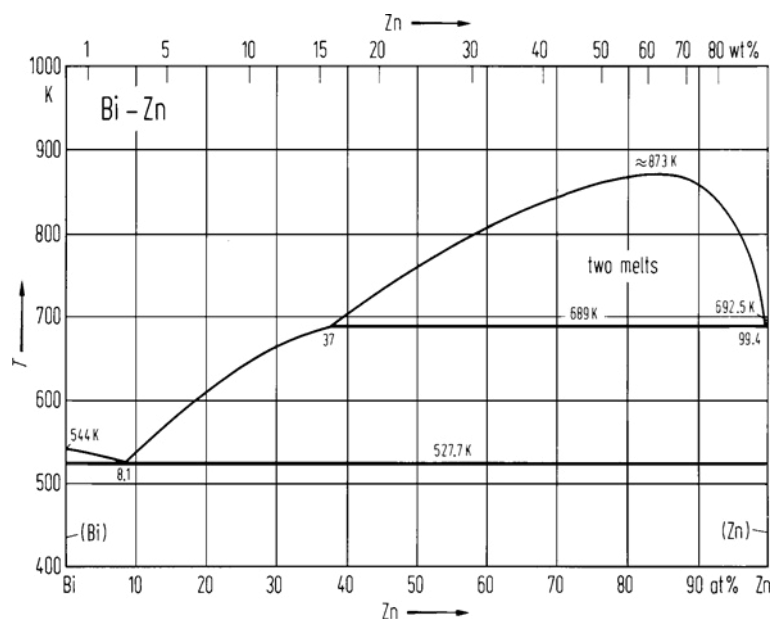


Слика 4. Фазни дијаграм двојног Bi-Ga система [58].

Након њега, најдетаљнију процену фазног дијаграма двојног Bi-Ga система дао је Girard [53], који је одредио мешање у течnoj фази на 257 °C и садржај Ga од 70 at.%. Растворљивост Ga у чврстом Bi испод 0,5 at.% одредио је Ivanov [57].

### 2.1.5. Двојни Bi-Zn систем

Користећи различите методе, фазне равнотеже двојног Bi-Zn система релативно су често испитиване [60-72]. Из свих резултата, Hultgren и сарадници нацртали су фазни дијаграм [73], који је приказан на слици 5.



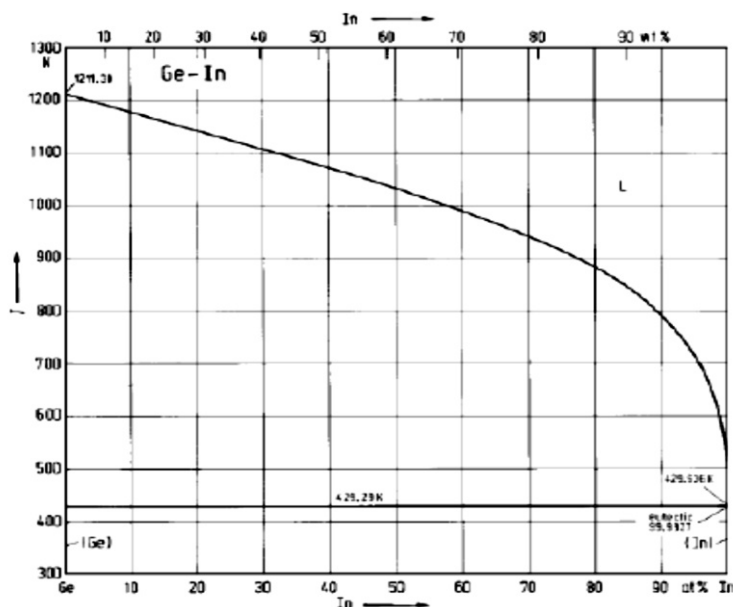
Слика 5. Фазни дијаграм двојног Bi-Zn система [73].

Из резултата термодинамичких истраживања Moser [74], Ptak и сарадници [75], Chiba и сарадници [76], Kleppa и сарадници [77] и Kleppa [78], Hultgren са сарадницима изабрао је најпоузданије вредности за термодинамичке активности [73]. Енталпије мешања течних Bi-Zn легура калориметријски су утврђене од стране Wittig и сарадника и Kawakami [79,80]. Новији радови Asana и сарадника [81] и Окајима и сарадника [82] су у сагласности са сликом 5 и са термодинамичким подацима које су одабрали Hultgren и сарадници [73].

### 2.1.6. Двојни Ge-In систем

Овај двојни Ge-In систем испитиван је од стране разних истраживача [83-89]. Ликвидус вредности су одређивали Klemm, Kesk и Thurmond са сарадницима [83,84,85]. На основу ових резултата Olesinski и сарадници [86] су конструисали фазни дијаграм који је приказан на слици 6.



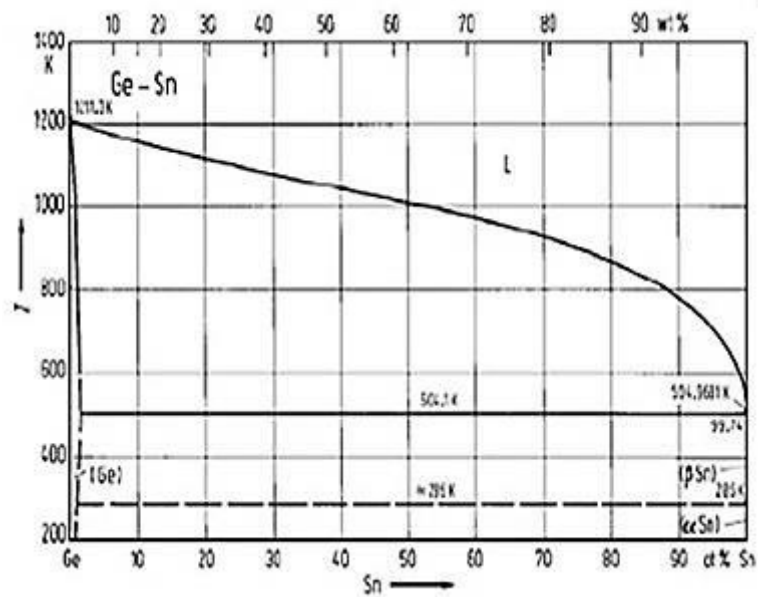


Слика 6. Фазни дијаграм двојног Ge-In система [86].

Растворљивост In у Ge су одређивали Маск [87], Khukhryanskii [88] и Alimov [89]. Са слике можемо видети да је Ge-In систем прост еутектички систем са еутектикумом на температури од 156.25 °C која се одвија на страни богатијој са индијумом [90]. Predel са сарадницима [91] је помоћу калориметријске методе одређивао енталпије мешања течних легура овог система. Batalin са сарадницима [92,93] је исто тако одређивао енталпије мешања течних Ge-In легура применом метода мерења електромоторних сила и калориметријске методе.

### 2.1.7. Двојни Ge-Sn систем

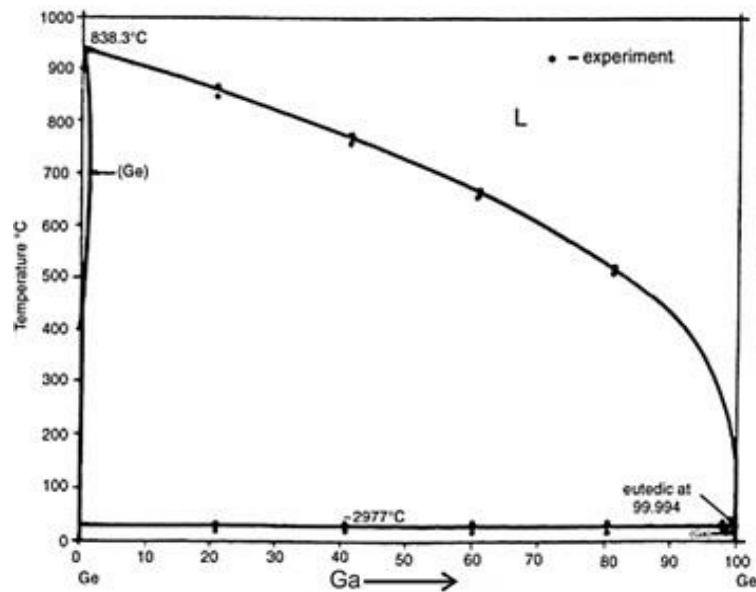
Feutelais и сарадници [94] недавно су термодинамички оптимизирани двојни Ge-Sn систем. Пре њих су многи истраживачи проучавали овај двојни систем са разним експерименталним техникама [95-104]. На основу свих експерименталних резултата Olesinski и сарадници [105] су конструисали фазни дијаграм приказан на слици 7.



Слика 7. Фазни дијаграм двојног Ge-Sn система [105].

### 2.1.8. Двојни Ga-Ge систем

Клемм и сарадници [106] су испитивали фазне равнотеже за овај двојни систем. Trumbore и сарадници [107], Thurmond и сарадници [108], Savitski и сарадници [109], Greiner и сарадници [110], Kesk и сарадници [111], de Roche [112] су такође испитивали овај двојни систем. Калориметријском методом Predel и сарадници [113], Bergman и сарадници [114], Batalin и сарадници [115] и Eslami и сарадници [116] су одређивали енталпије мешања течних легура. Користећи експериментално одређене енталпије мешања Olesinski и сарадници [117] су израчунали фазни дијаграм приказан на слици 8.

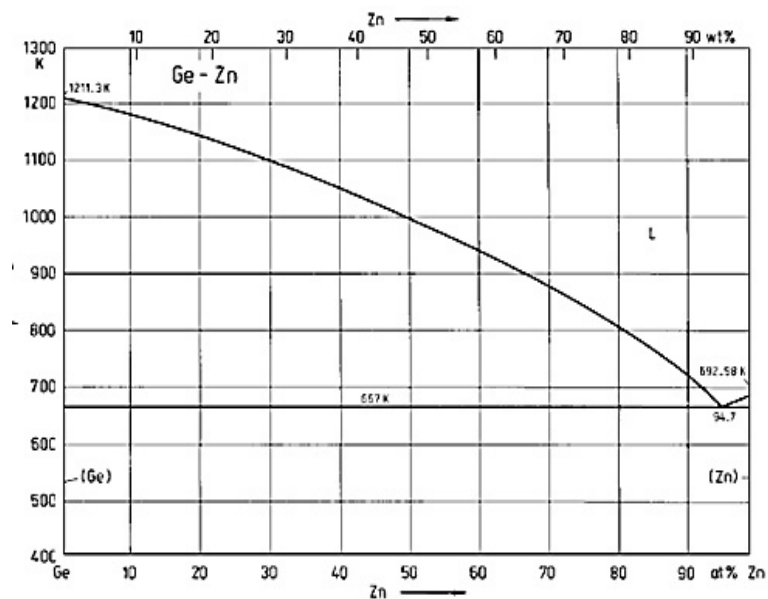


Слика 8. Фазни дијаграм двојног Ga-Ge система [117].

Растворљивост Ga у Ge су одредили Thurmond и сарадници [118], Greiner [119] и Greiner и сарадници [120]. Двојни Ga-Ge систем је класичан еутектички систем [121]. Јављају се три фазе и то: Liquid, Diamond\_A4 и Orthorhombic\_Ga. Еутектичка реакција се јавља на 29.77 °C.

### 2.1.9. Двојни Ge-Zn систем

Равнотежни фазни дијаграм двојног Ge-Zn система утврдио је Gebhardt [122] употребом термичких и микроскопских анализа, а у новије време Thurmond и Kowalchik [123]. Клеппа и Thalmayer [124] су одредили ликвидус. Растворљивост Zn у Ge утврдио је Trumbore [125]. Сазнања о фазној равнотежи у двојном Ge-Zn систему су публиковани и од стране Olesinkog и сарадника [126] (слика 9).

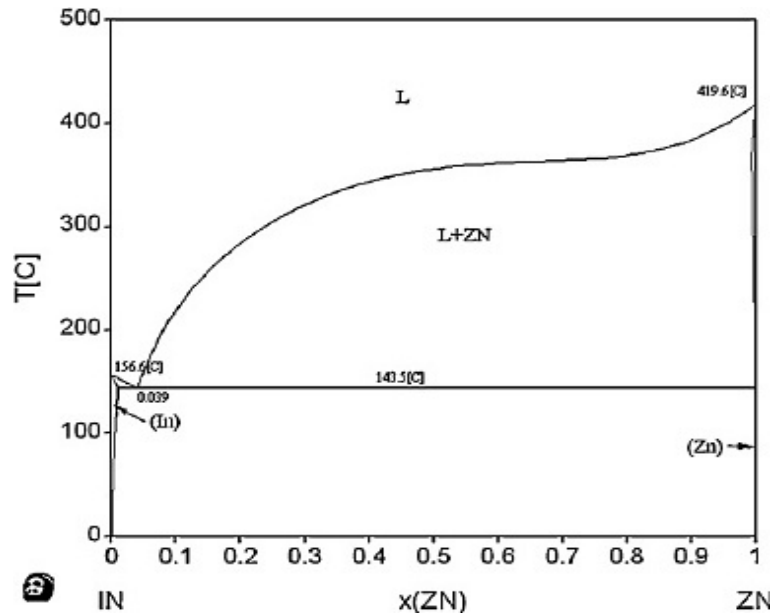


Слика 9. Фазни дијаграм двојног Ge-Zn система [126].

Термодинамичка својства течних Ge-Zn легура измерио је Batalin и сарадници [127] и Predel и Schallner [128]. Активност Zn је такође мерена помоћу методе парног притиска од стране Voronin и Evseev [129].

#### 2.1.10. Двојни In-Zn систем

Преглед експерименталних информација и процена фазног дијаграма за In-Zn систем дали су Dutkiewicz и Zakulski [130]. Експерименталне податке о ликвидусу дали су Valentiner [131] и Rhines и Grobe [132] на основу термијске анализе и Oelsen [133] на основу калориметрије и термијске анализе. Будући да је растворљивост фазе In у чврстој фази раствора врло ниска, ликвидус крива се такође може израчунати ако су активности Zn у течним легурама познате као функција температуре. Такво израчунавање је извршено на основу података од Svirbely и Sells [134], Bohl и Hildebrandt [135] и Moser [136]. На слици 10 приказан је фазни дијаграм двојног In-Zn система.



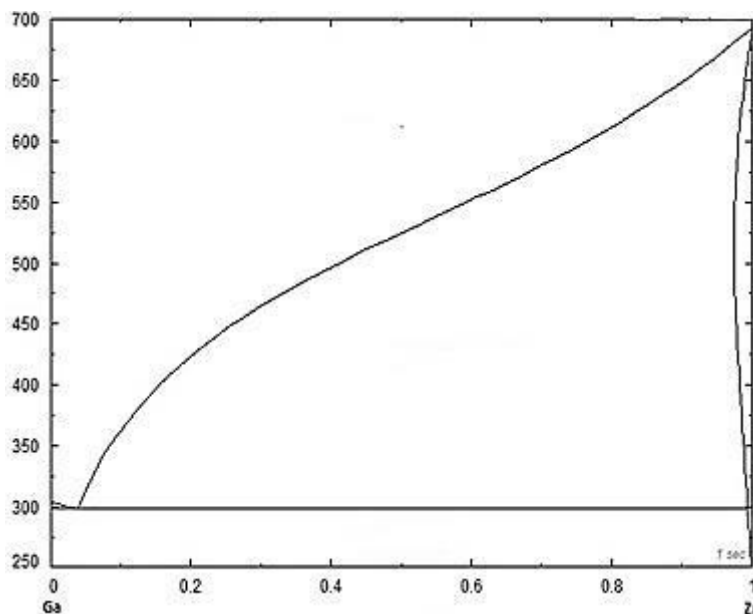
Слика 10. Фазни дијаграм двојног In-Zn система [130-136].

Међутим, разлике у еутектичком саставу између различитих истраживача биле су нешто велике. Према Valentiner [131], била је 8 at.% Zn. Металографским прегледом Carapella и Peretti [137] показали су да су легуре са 3,1 at.% и 3,8 at.% Zn хипо и хипереутектичке, док легура 3,46 at.% Zn даје типичну еутектичку микроструктуру. Када се узму у обзир резултати Carapella и Peretti [137] и Dutkiewicz и Moser [138], чини се да је еутектички састав In-Zn система између 3,46 и 3,8 at.% Zn.

### 2.1.11. Двојни Ga-Zn систем

Двојни Ga-Zn систем садржи ликвидус, чврсти раствор (Zn) са максималном растворљивошћу 2,36 at.% Ga на 260 °C и чврсти раствор (Ga) са максималном растворљивошћу 0,8 at.% Zn на 20 °C.

Ликвидус крива је утврђена помоћу Pushin [139], методом криве хлађења и Neumann [140] методом диференцијалне термијске анализе да би се утврдио ликвидус. Оба скупа резултата показују добро слагање у региону богатом Zn. Valenti [141] и Shurai [142] су такође показали ликвидус криву у истом распону композиције. На слици 11 приказан је фазни дијаграм двојног Ga-Zn система.



Слика 11. Фазни дијаграм двојног Ga-Zn система [139-142].

Подаци од Valenti [141] су блиски подацима од Pushin [139], док су подаци од Клера [143] блиски подацима Shurai [142]. Delcroix [144] је одређивао ликвидус у опсегу композиције 0 до 8 at.% Zn мерењима отпорности и термичке анализе.

## 2.2. Тројни системи

У овом поглављу би требало да буду приказани и описани резултати који се управо односе на описивање тројних система на бази германијума и то: Bi-Ge-In, Bi-Ge-Sn, Bi-Ga-Ge, Bi-Ge-Zn, Ge-In-Zn и Ga-Ge-Zn. Међутим, за ове системе, како је претрагом литературе утврђено нема предходних испитивања осим истраживања и резултата представљених у овој докторској дисертацији [145-147].

### 3. ЦИЉЕВИ ИСТРАЖИВАЊА

У овој докторској дисертацији испитивана су шест тројна система на бази германијума, а основни циљ је био да се изврши термодинамички прорачун, дефинисање равнотежних дијаграма стања и карактеризација легура испитиваних тројних система.

Да би се фазни дијаграми могли прорачунати и термодинамички одредити потребно је одрадити неке од основних експеримената. У ту сврху, свих шест тројних система су подвргнути експерименталним и аналитичким испитивањима, што је обухватило употребу следећих метода:

- припрема узорака металогрфским путем,
- диференцијална термијска анализа (DTA), због одређивања температурних фазних трансформација,
- рендгено дифрактометријска анализа (XRD), због одређивања кристалографских параметара и детекције присутних фаза,
- скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са енергетско дисперзивном спектрометријом (EDS), ради одређивања хемијског састава присутних фаза као и хемијског састава читавог узорка и
- одређивање електричне проводљивости и тврдоће у циљу карактеризације испитиваних легура.

За дефинисање фазног дијаграма потребна је комбинација експерименталних резултата и Calphad методе уз употребу одговарајућих софтверских програма. Као крајњи резултат докторске дисертације извршен је прорачун присутних фаза и термодинамички прорачун испитиваних тројних система на бази германијума, а све то на основу добијених експерименталних резултата.

## 4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

### 4.1. Припрема узорака

На исти начин су припремљене све испитиване легуре за шест тројна система на бази германијума. Тројни узорци су припремљени од комерцијалних елемената високе чистоће, бизмута, германијума, индијума, калаја, галијума и цинка, произведених од Alfa Aesar, Немачка (табела 1).

Табела 1. Коришћени елементи високе чистоће.

Хемијски симбол	Произвођач	Чистоћа (at.%)
Bi	Alfa Aesar	99.999
Ge	Alfa Aesar	99.999
In	Alfa Aesar	99.999
Sn	Alfa Aesar	99.999
Ga	Alfa Aesar	99.999
Zn	Alfa Aesar	99.999

Пажљиво измерене мешавине чистих елемената су растопљене у индукционој пећи под инертном атмосфером (високом чистоћом аргона) у циљу спречавања оксидације, да би се припремиле тројне легуре. Индукционо топљење је погодно за припрему оваквих узорака због испарљивости метала услед брзог загревања. Почетна маса узорака је износила 3 g, док је просечни губитак тежине узорака након топљења био око 0,5 %, што је проверено додатним мерењем узорака након топљења.

Узорци који су подвргнути SEM-EDS и XRD испитивању стављени су у ампуле од кварцног стакла, запечаћене под вакумом и жарене на одговарајућим температурама у зависности од система који се испитује у трајању од неколико недеља. Након жарења, узорци су каљени у леденој води како би се задржали равнотежни састави на одређеним температурама.

Узорци који су подвргнути SEM-EDS испитивању, као и испитивању тврдоће и електричне проводљивости припремани су класичним металографским начином. Након топљења вршено је брушење узорака на уређају KNUTH-ROTOR, фирме Struers, приказаног на слици 12.





Слика 12. Уређај за брушење узорака, модел KNUTH ROTOR, фирме Struers.

После тога, узорци су пажљиво полирани на уређају за полирање DP-U3, фирме Struers (слика 13). Полирање је вршено уз помоћ средства за полирање (глинице  $Al_2O_3$ ).



Слика 13. Уређај за полирање узорака, модел DP-U3, фирме Struers.

За одређивање тврдоћа испитиваних легура, узорци су још и затопљени. Вршено је тзв. хладно затапање помоћу средства комерцијалног назива VariDur 10. Тако затопљени узорци су поново брушени и полирани.

## 4.2. Диференцијално термијска анализа (DTA)

Диференцијално термијска анализа (DTA) се спроводи тако што се прати разлика у температурама референтног узорка и испитиваног узорка приликом загревања, односно хлађења под једнаким условима. Разлика у температури се јавља као последица физичко хемијских процеса у узорку услед испаравања, кристализације, разлагања, адсорпције итд. Приликом температурних разлика на дијаграму се појављују пикови, егзотерни уколико се ради о ослобађању топлоте или ендотермни уколико се ради о примању топлоте.

Температура фазног прелаза одређена је DTA методом коришћењем уређаја DTG-60A, компаније Shimadzu, Јапан. На слици 14 је приказан коришћени уређај.



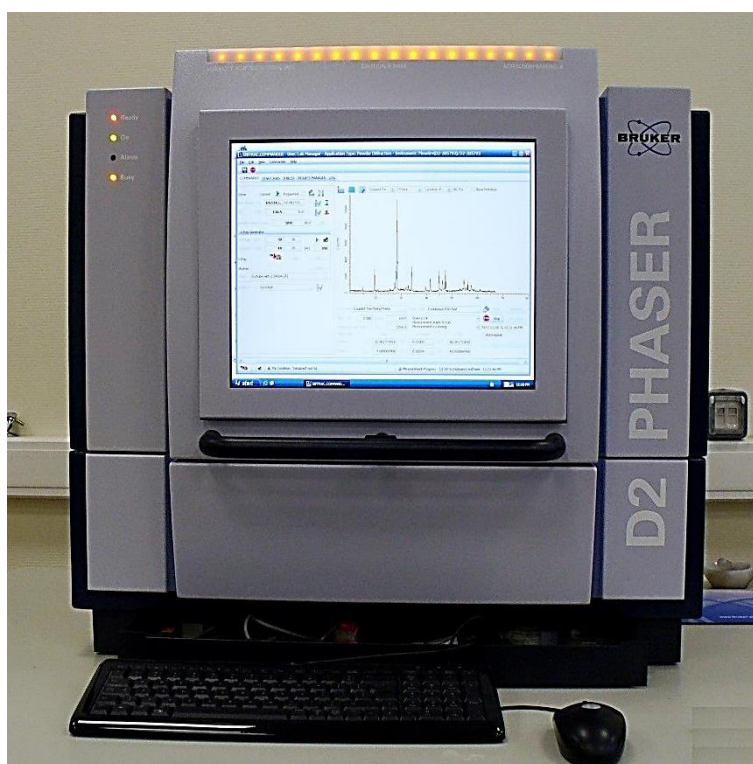
Слика 14. Уређај за DTA анализу, модел DTG-60A, фирме Shimadzu.

Узорци су стављени у алуминијумске лончиће и карактеристичне температуре су забележене под заштитном атмосфером аргона са брзином загревања од 5 °C/min. Тежине узорка анализираних легура су биле између 30 и 40 mg, а као референтни материјал коришћена је глиница. Одређивање температуре

фазног прелаза из резултата ДТА анализе извршено је према препорукама из литературе [148,149]. Ликвидус и температуре моноваријантних фазних прелаза одређиване су из максимума врха пика, док су температуре солидуса и температуре инваријантних реакција одређиване из почетка пика, односно онсет температуре. Сваки експеримент је поновљен по неколико пута да би се потврдила тачност анализирањих температура.

### 4.3. Рендгено дифрактометријска анализа (XRD)

Рендгено дифрактометријска анализа (XRD) је рађена због детекције присутних фаза и одређивања кристалографских параметара у узорцима. XRD анализа је вршена на уређају D2 PHASER, фирме Bruker, Немачка. Уређај је опремљен са динамичним скинтилационим детектором и керамичком рендгенском Cu тубом (KFL-Cu-2K) у распону  $2\theta$  од 5 до 75, са величином корака од  $0,02^\circ$ . На слици 15 је приказан коришћени уређај.



Слика 15. Уређај за XRD анализу, модел D2 PHASER, фирме Bruker.

Да би се ова анализа успешно одрадила узорци су предходно морали бити самлевени, односно преведени у фини прах. Време корака величине 0,02 је износило 10s за све узорке.

Након дигитализације дифрактограма који су били састављени од различитих пикова прешло се на обраду података. Детекција је спроведена у софтверском пакету Topas 4.2 уз примену података из ICCD базе података и PDF-2 Release 2013. Инструмент је калибрисан са Bruker стандардом, Korundprobe A26-B26-S. Поред овог стандарда, десет различитих елемената (елементи високе чистоће од Alfa Aesar) коришћени су као стандарди у процесу калибрације.

#### **4.4. Скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS)**

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) служи за посматрање различитих типова узорака са увећањем чак и до милион пута.

Састави узорака и коегзистирајуће фазе су одређиване помоћу JEOL JSM-6460 скенирајућег електронског микроскопа опремљеног енергетски дисперзивном спектрометријом (EDS). EDS је калибрисан са спољним стандардом са регистрационим бројем 7774 и 7775, произведен од стране Micro Analysis Consultants Ltd., Cambridge, UK. На слици 16 је приказан коришћени уређај.



Слика 16. Скенирајући електронски микроскоп, модел JEOL JSM-6460.

Одређивање укупних састава каљених и гашених узорака извршено је анализом што веће површине узорака. Састави коегзистирајућих фаза су одређиване испитивањем површине исте фазе на различитим деловима узорка (најмање пет различитих положаја исте фазе испитано је по фази).

#### 4.5. Мерење тврдоће

Један од најважнијих показатеља за избор одређене врсте материјала јесу механичка својства тог материјала. Таква испитивања нам показују како се одређени материјали понашају услед деловања спољашњих сила на њих. Што се тиче механичких својстава материјала, они се могу поделити на:

- тврдоћу,
- чврстоћу и
- еластичност, односно жилавост.

Од механичких особина ми смо испитивали само тврдоћу. Тврдоћа представља својство материјала и отпор којим се материјал супроставља продирању другог материјала у његову површину. Постоји више метода за

одређивање тврдоће: статичке, динамичке и специјалне. Најчешће коришћене статичке методе су методе по: Brinellu, Vickersu и Rokvelu. У нашем раду тврдоћа је испитивана методом по Brinellu.

За испитивање тврдоће узорака, припрема узорака јесте извршена на исти начин као што је описано у поглављу 4.1.

Мерење тврдоће узорака вршено је на уређају INNOVATEST, модел NEXUS 3000. Узорци који су испитивани методом по Brinellu оптерећивани су истом силом од 294,2 N, а време утискивања је било у трајању 15 s.

На слици 17 је приказан коришћени уређај.



Слика 17. Уређај за мерење тврдоће по Brinellu, модел 3000.

#### 4.6. Мерење електричне проводљивости

Електрична проводљивост представља реципрочну вредност електричне отпорности. Она се означава грчким словима:  $\sigma$  (сигма),  $\kappa$  (капа, нарочито у електротехници) и  $\gamma$  (гама). Јединица за електричну проводљивост у SI систему је сименс по метру (S/m).

Мерење електричне проводљивости легура одабраних тројних система вршена је на уређају SIGMATEST 2,069 са вртложном струјом.

Припрема узорака је извршена на исти начин као и за мерење тврдоће, описано у поглављу 4.1.

Коришћени уређај за ову анализу је приказан на слици 18.



Слика 18. Уређај за мерење електричне проводљивости, модел SIGMATEST 2,069.

## 5. ТЕРМОДИНАМИЧКИ ПРОРАЧУН РАВНОТЕЖНИХ ДИЈАГРАМА СТАЊА CALPHAD МЕТОДОМ

### 5.1. Метода за прорачун фазних дијаграма (Calculation of Phase Diagrams - CALPHAD метода)

Код CALPHAD методе је потребно извршити минимизацију укупне Gibbsove енергије система на основу познатих Gibbsovih енергија индивидуалних фаза присутних у систему.

CALPHAD метода је у ствари метода за прорачун фазних дијаграма, а на основу термодинамичких података за одговарајући систем. То је метода која се заснива на одеђивању зависности Gibbsovih енергија од притиска, температуре и састава за све фазе. Gibbsova енергија се моделује на бази експерименталних и аналитичких података. Након израчунавања Gibbsove енергије фазе врло је лако извршити и прорачун других величина у термодинамици: ентропију, енталпију, хемијски потенцијал и топлотни капацитет.

За прорачун фазног дијаграма потребно је прво претражити одговарајућу литературу, да би се пронашле информације о неким одређеним термодинамичким величинама, о фазном дијаграму, о инваријантним реакцијама и сл. Затим вршимо избор модела Gibbsove енергије за сваку фазу у одговарајућем систему. У том случају се мора водити рачуна о кристалној структури да би се одабрао прави модел. Следећи корак јесте термодинамичка оптимизација где се одређују вредности параметара који се јављају у моделима Gibbsovih енергија да би прорачунати фазни дијаграм био у слагању са експериментима.

#### 5.1.1. Модели

Gibbsova енергија фазе  $\phi$  може се представити сумом више чланова:

$$G^{\phi} = G^0 + G^{ideal} + G^{xx} \quad (1)$$

где су:

$G^0$  - Gibbsova енергија механичке мешавине компонената,



$G^{ideal}$  - Gibbsova енергија мешања чистих раствора и

$G^{xx}$  - Експесна Gibbsova енергија.

Gibbsova енергија двокомпонентне стехиометријске фазе је дата као:

$$G^{\varphi} = x_A^0 G_A^0 + x_B^0 G_B^0 + \Delta G^f \quad (2)$$

где су:

$x_A^0, x_B^0$  - молски удели елемената А и В дефинисани стехиометријом једињења,

$G_A^0, G_B^0$  - Gibbsove енергије чистих елемената А и В у њиховим референтним стањима и

$G^f$  - Gibbsova енергија формирања једињења.

Двокомпонентни раствори као што су течна фаза и неуређени чврсти супституцијски раствори се термодинамички описују следећом једначином:

$$G^{\varphi} = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{i=0}^n L_1(x_A - x_B)^i \quad (3)$$

где су:

$x_A^0, x_B^0$  - молски удели елемената А и В и

$G_A^0, G_B^0$  - Gibbsove енергије чистих елемената А и В за посматрану фазу  $\varphi$ .

Прва два члана одговарају члану  $G^0 = G_A^0 + G_B^0$  у једначини (1). Трећи члан  $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = G^{ideal}$  одговара другом члану у једначини (1), док четврти члан  $x_A x_B \sum_{i=0}^n L_1(x_A - x_B)^i$  одговара члану  $G^{xx}$  у једначини (1).

$L_1(x_A - x_B)^i$  - представља Redlich-Kister полином, а

$L_1$  - коефицијенти представљају Redlich-Kisterove коефицијенте који се одређују термодинамичком оптимизацијом на основу доступних експерименталних података о термодинамици и фазној равнотежи испитиваног система.

Најсложенији и најопштији модел је модел подрешетки (engl. sublattice model) који се често користи за термодинамички опис интерметалних фаза. За случај двокомпонентне фазе са две подрешетке (A,B)<sub>p</sub> и (A,B)<sub>q</sub> поједини чланови из једначине могу се изразити као:

$$G^0 = y_A^I y_A^II G_{A:A}^0 + y_A^I y_B^II G_{A:B}^0 + y_B^I y_A^II G_{B:A}^0 + y_B^I y_B^II G_{B:B}^0 \quad (4)$$

$$G^{ideal} = pRT [y_A^I \ln(y_A^I) + y_B^I \ln(y_B^I)] + qRT [y_A^II \ln(y_A^II) + y_B^II \ln(y_B^II)] \quad (5)$$

$$G^{xx} = y^I y^II \left[ y_A^II \sum_{k=0} L_{A,B:A}^k (y_A^I - y_B^I)^k + y_B^II \sum_{k=0} L_{A,B:B}^k (y_A^I - y_B^I)^k \right] + y_A^II y_B^II \left[ y_A^I \sum_{k=0} L_{A:A,B}^k (y_A^II - y_B^II)^k + y_B^I \sum_{k=0} L_{B,A:B}^k (y_A^II - y_B^II)^k \right] \quad (6)$$

где су:

$y^I, y^II$  - молски удели компонената А и В на првој и другој подрешетки,

$G_{A:A}^0, G_{A:B}^0, G_{B:A}^0, G_{B:B}^0$  - Gibbsove енергије,

$A_p A_q, A_p B_q, B_p A_q, B_p B_q$  - једињења,

$L_{A,B:A}^k, L_{A,B:B}^k$  - интеракциони параметар између компонената А и В на првој подрешетки и

$L_{A:A,B}^k, L_{B:A,B}^k$  - интеракциони параметар између компонената А и В на другој подрешетки.

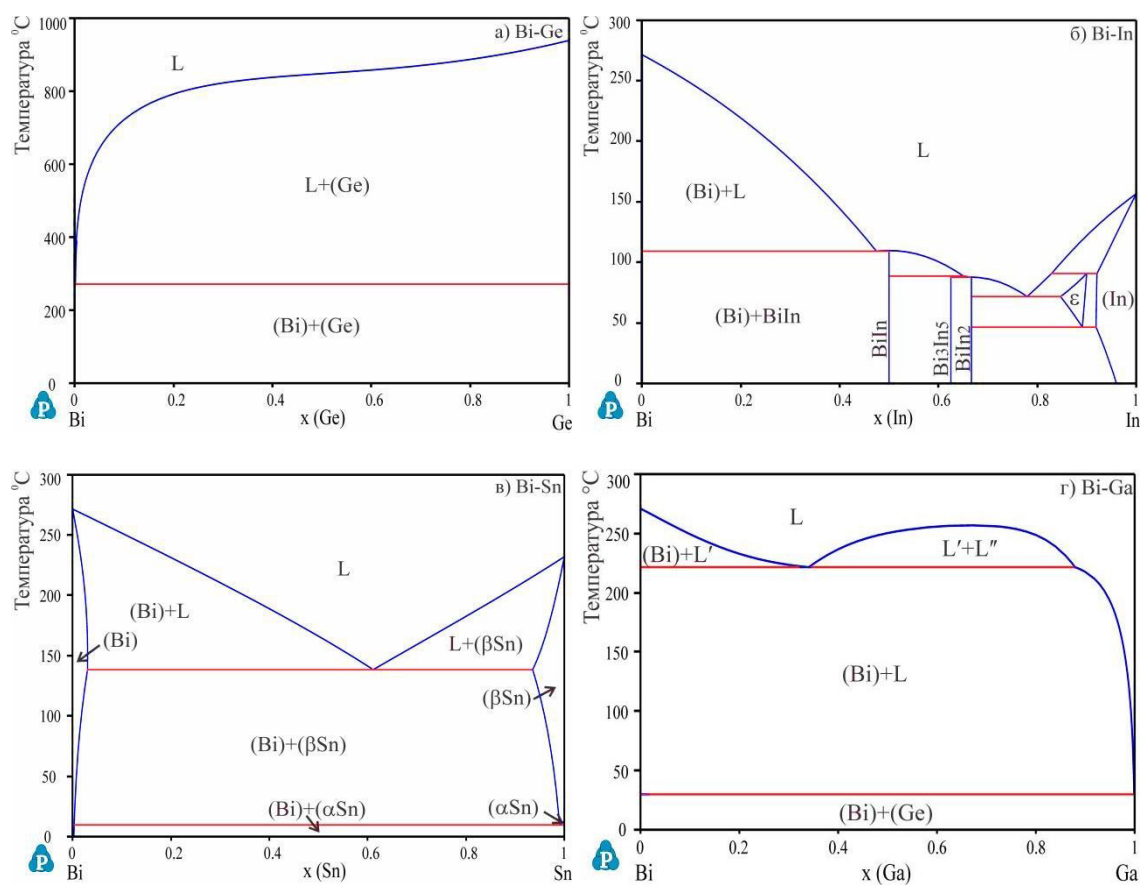
## 5.2. Прорачун равнотежних дијаграма стања испитиваних тројних система на бази германијума

Сви испитивани тројни системи на бази германијума до сада нису експериментално истражени и термодинамички процењени.

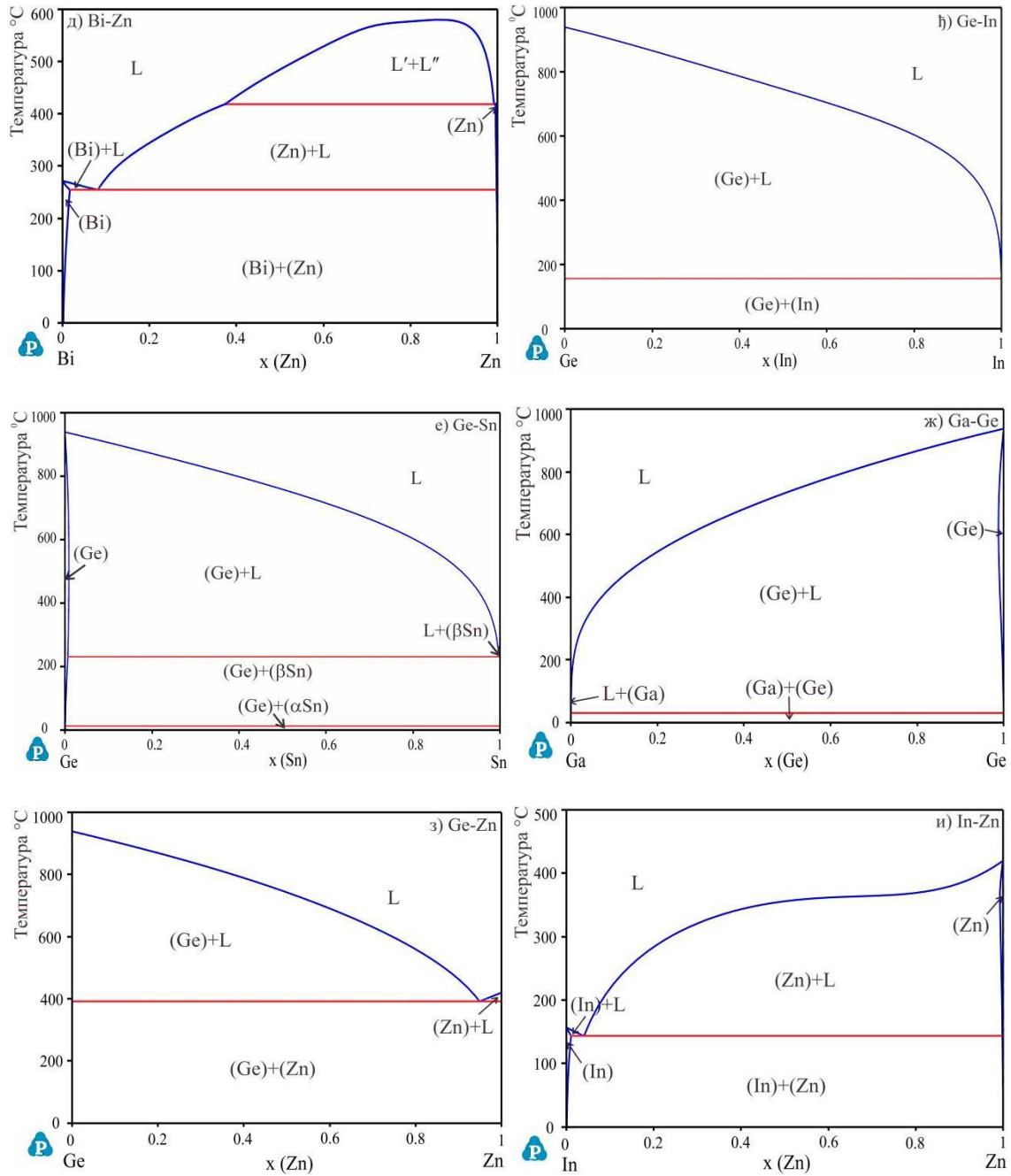
Сви конститутивни двојни системи тројних: Bi-Ge-In, Bi-Ge-Sn, Bi-Ga-Ge, Bi-Ge-Zn, Ge-In-Zn и Ga-Ge-Zn система детаљно су проучавани у прошлости, а поуздани термодинамички скупови података за ове двојне системе доступни су у литератури [150-160]. Оптимизовани термодинамички параметри ових двојних система потичу из различитих извора (двојни Bi-Ge, Chevalier [150], двојни Bi-In,

Воа и Ansara [151], двојни Bi-Sn, Vizdal [152], двојни Bi-Ga, Girard [153], двојни Bi-Zn, Malakhov [154], двојни Ge-In, Chevalier [155], двојни Ge-Sn, Feutelais и сарадници [156], двојни Ga-Ge, Olesinski и Abbaschian [157], двојни Ge-Zn, Chevalier [158], двојни In-Zn, Lee [159] и двојни Ga-Zn, Dutkiewicz и сарадници [160]. Термодинамичке податке представљене у овим радовима користили смо у нашим прорачунима.

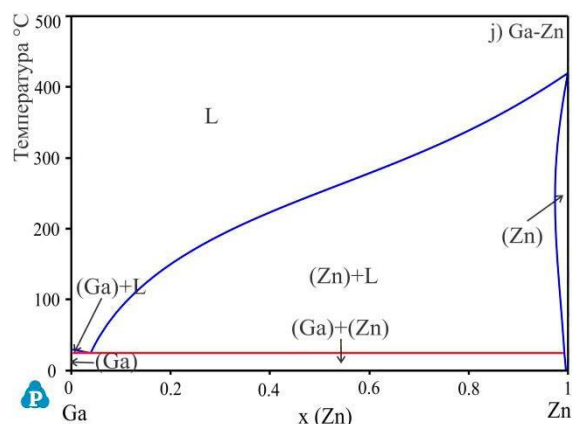
Прорачунати двојни фазни дијаграми су приказани на слици 19.



Наставак



наставак



Слика 19. Прорачунати двојни фазни дијаграми за а) Bi-Ge систем [150], б) Bi-In систем [151], в) Bi-Sn систем [152], г) Bi-Ga систем [153], д) Bi-Zn систем [154], ђ) Ge-In систем [155], е) Ge-Sn систем [156], ж) Ga-Ge систем [157], з) Ge-Zn систем [158], и) In-Zn систем [159] и ј) Ga-Zn систем [160].

На основу литературних информација за двојне подсистеме кристалографски подаци за чврсте фазе приказани су у табели 2.

Табела 2. Разматране фазе и њихови кристалографски подаци у испитиваним системима.

Термодинамички назив	Фаза	Просторна група	Пирсонов симбол
LIQUID	Liquid	-	-
RHOMBO_A7	(Bi)	$R\bar{3}mH$	$hR2$
DIAMOND_A4	(Ge) ( $\alpha$ Sn)	$Fm\bar{3}m$ $Fd\bar{3}m$	$cF8$
TETRAG_A6	(In)	$I4/mmm$	$tI2$
BIIN	BiIn	$P4/nmms$	$tP4$
BI3IN5	Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	$I4/mcm$	$tI32$
BIIN_BRASS	BiIn <sub>2</sub>	$P6_3/mmc$	$hP6$
TET_ALPHA1	$\epsilon$	$I4/mmm$	$tI2$
BCT_A5	( $\beta$ Sn)	$I4_1/amd$	$tI4$
ORTHORHOMBIC_GA	(Ga)	$Cmca$	$oS8$
HCP_ZN	(Zn)	$P6_3/mmc$	$hP2$

На основу фазне равнотеже и кристалографских података за конститутивне двојне системе у тројном Bi-Ge-In систему треба да се појаве течна фаза, четири

фазе чврстог раствора: (Bi), (Ge), (In) и  $\epsilon$  и три двојна интерметална једињења: BiIn, Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> и BiIn<sub>2</sub>.

У тројном Bi-Ge-Sn систему појављују се течна фаза и четири фазе чврстог раствора: (Bi), (Ge), ( $\alpha$ Sn) и ( $\beta$ Sn).

За тројни Bi-Ga-Ge систем требало би очекивати да се појаве течна фаза и три фазе чврстог раствора: (Bi), (Ga) и (Ge).

У тројном Bi-Ge-Zn систему треба да се појаве течна фаза и три фазе чврстог раствора: (Bi), (Ge) и (Zn).

У тројном Ga-Ge-Zn систему треба да буду присутне четири фазе (течна и три чврсте фазе). Све три чврсте фазе су чврсти раствори: (Ga), (Ge) и (Zn).

Према конститутивним двојним системима, у тројном Ge-In-Zn систему треба очекивати четири фазе: течна фаза и чврсте растворе означене као: (Ge), (In) и (Zn) фазе.

Пошто ови тројни системи нису раније истражени нема информација о тројним једињењима.

## 6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У овом поглављу су приказани и објашњени резултати за све испитиване тројне системе на бази германијума.

### 6.1. Тројни Bi-Ge-In систем

Припремљене тројне легуре за тројни Bi-Ge-In систем су испитиване коришћењем DTA, SEM-EDS и XRD анализа. Експериментално добијени резултати упоређени су са прорачунатим фазним дијаграмима изотермалних пресека на 100 °C, 75 °C и 50 °C и три вертикална пресека. У даљем делу рада су приказани и описани сви добијени резултати за овај тројни систем.

#### 6.1.1. Диференцијално термијска анализа

Дванаест тројних легура из три вертикална пресека тројног Bi-Ge-In система испитивано је DTA методом. Према препорукама из литературе [161,162] процењене су и одређене температуре фазних трансформација. Идентификоване температуре фазног прелаза за све анализиране узорке приказане су у табели 3.

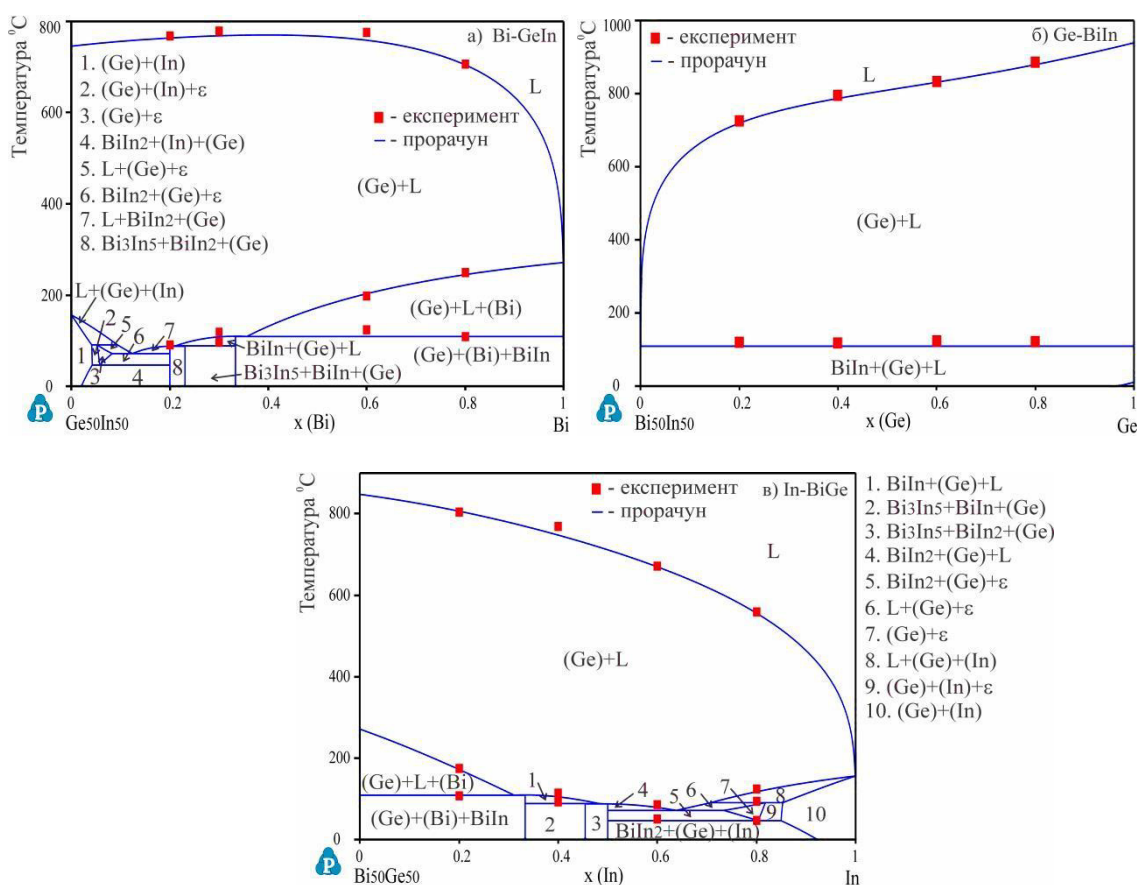
Табела 3. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Bi-Ge-In система добијене помоћу DTA методе.

Састав (at.%)	Температуре фазних трансформација (°C)	
	Инваријантне реакције и моноваријантне фазне трансформације	Ликвидус
Вертикални пресек Bi-GeIn		
Bi <sub>20</sub> Ge <sub>40</sub> In <sub>40</sub>	88.3	767.9
Bi <sub>30</sub> Ge <sub>35</sub> In <sub>35</sub>	89.5; 119.2	778.9
Bi <sub>60</sub> Ge <sub>20</sub> In <sub>20</sub>	116.2; 197.8	774.6
Bi <sub>80</sub> Ge <sub>10</sub> In <sub>10</sub>	108.3; 249.3	705.8
Вертикални пресек Ge-BiIn		
Bi <sub>40</sub> Ge <sub>20</sub> In <sub>40</sub>	119.8	724.5
Bi <sub>30</sub> Ge <sub>40</sub> In <sub>30</sub>	117.3	795.5
Bi <sub>20</sub> Ge <sub>60</sub> In <sub>20</sub>	123.2	831.7
Bi <sub>10</sub> Ge <sub>80</sub> In <sub>10</sub>	121.8	885.1

наставак

Вертикални пресек In-BiGe		
$\text{Bi}_{40}\text{Ge}_{40}\text{In}_{20}$	107.3; 174.8	803.9
$\text{Bi}_{30}\text{Ge}_{30}\text{In}_{40}$	88.2; 114.1	768.0
$\text{Bi}_{20}\text{Ge}_{20}\text{In}_{60}$	50.2; 86.7	671.1
$\text{Bi}_{10}\text{Ge}_{10}\text{In}_{80}$	47.3; 94.3; 124.5	558.9

На слици 20 су приказане експериментално добијене температуре у поређењу са прорачунатим вертикалним пресецима.



Слика 20. Прорачунати вертикални пресеци тројног Bi-Ge-In система са експериментално добијеним резултатима: а) Bi-GeIn, б) Ge-BiIn и в) In-BiGe.

Као што се може видети са слике 20, постигнут је добар однос између прорачунатих вертикалних пресека и експериментално добијених температура. Упоредивањем прорачунатих и експериментално одређених температура јасно је да највише температуре представљају температуре ликвидуса. Одређена температура 88,3 °C за узорак  $\text{Bi}_{20}\text{Ge}_{40}\text{In}_{40}$  се односи на инваријантну реакцију  $L \rightarrow (\text{Ge}) + \text{Bi}_3\text{In}_5 + \text{BiIn}_2$ , а прорачуната температура реакције је 87,77 °C, што је



близу експерименталној. Температура 89,5 °C за узорак  $\text{Bi}_{30}\text{Ge}_{35}\text{In}_{35}$  и температура 88,2 °C за узорак  $\text{Bi}_{30}\text{Ge}_{30}\text{In}_{40}$  односи се на инваријантну реакцију  $\text{L}+\text{BiIn}\rightarrow(\text{Ge})+\text{Bi}_3\text{In}_5$ , а прорачуната температура од 88,72 °C је близу експериментално одређеној. За узорке  $\text{Bi}_{60}\text{Ge}_{20}\text{In}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{80}\text{Ge}_{10}\text{In}_{10}$  и  $\text{Bi}_{40}\text{Ge}_{40}\text{In}_{20}$  температуре тројне еутектичке реакције  $\text{L}\rightarrow(\text{Ge})+(\text{Bi})+\text{BiIn}$  одређене су на 116,2 °C, 108,3 °C и 107,3 °C, док је прорачуната температура 109,2 °C. Друге детектоване температуре на узорцима из Bi-GeIn вертикалног пресека и прве детектоване температуре свих узорака из Ge-BiIn вертикалног пресека односе се на моноваријантну фазну трансформацију. Прве температуре детектоване на узорцима  $\text{Bi}_{20}\text{Ge}_{20}\text{In}_{60}$  и  $\text{Bi}_{10}\text{Ge}_{10}\text{In}_{80}$  се односе на фазну трансформацију у чврстом стању. Друге температуре детектоване на узорку  $\text{Bi}_{10}\text{Ge}_{10}\text{In}_{80}$  одговарају  $\text{L}+(\text{In})\rightarrow(\text{Ge})+\varepsilon$  инваријантној реакцији. Уопштено, постигнуто је добро слагање експерименталних резултата и прорачунатих температурама фазне трансформације.

### 6.1.2. Изотермални пресек на 100 °C

Први експериментално испитивани изотермални пресек тројног Bi-Ge-In система је изотермални пресек на 100 °C. За легуре из овог изотермалног пресека извршен је већи број експерименталних мерења: SEM-EDS анализа, XRD анализа, одређивање тврдоће по Brinellu и одређивање електричне проводљивости.

Пет тројних легура жарених на 100 °C, испитивано је коришћењем SEM-EDS и XRD методе. Резултати ових испитивања су приказани у табели 4.

Табела 4. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Ge-In легура жарених на 100 °C.

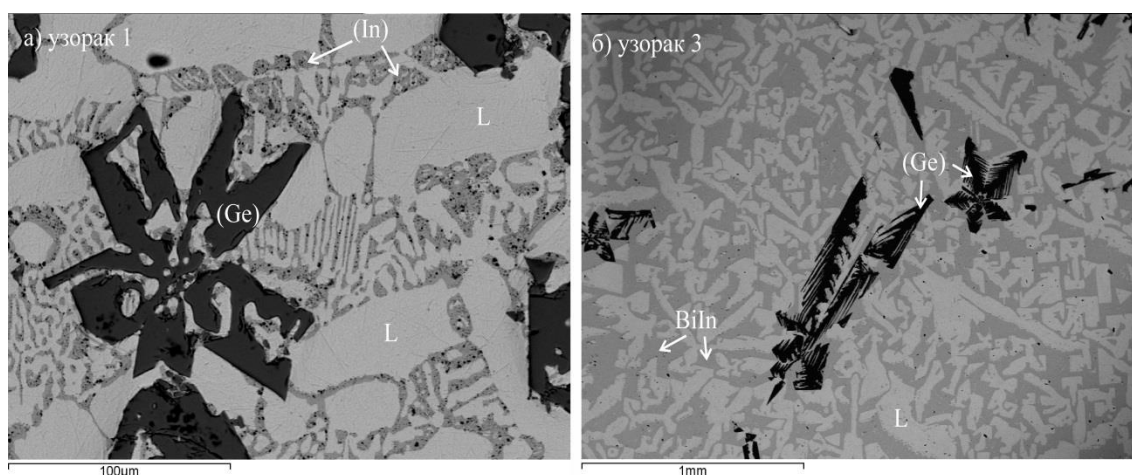
Бр	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састав фаза (at.%)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Bi	Ge	In	$a=b$	$c$
1.	7.89 Bi 28.04 Ge 64.07 In	L (Ge) (In)	(Ge) (In)	15.72±0.2 0.93±0.3 7.69±0.5	0.35±0.5 98.55±0.2 0.49±0.7	83.93±0.2 0.52±0.8 91.82±0.7	5.6557±0.0005 3.2508±0.0002	4.9482±0.0003
2.	20.45 Bi 24.52 Ge 55.03 In	L (Ge)	(Ge)	26.21±0.7 0.72±0.1	0.63±0.1 98.65±0.3	73.16±0.4 0.63±0.2	5.6558±0.0005	
3.	38.56 Bi 13.62 Ge 47.82 In	L (Ge) BiIn	(Ge) (Ge) BiIn	40.63±0.2 0.72±0.3 49.06±0.1	0.42±0.3 98.97±0.5 0.82±0.6	58.95±0.5 0.31±0.4 50.12±0.3	5.6563±0.0008 4.9648±0.0007	4.8320±0.0007

НАСТАВАК

4.	47.0 Bi	(Ge)	(Ge)	0.87±0.3	98.81±0.6	0.32±0.2	5.6561±0.0003	4.8329±0.0005
	24.33 Ge	BiIn	BiIn	50.50±0.3	0.28±0.2	49.22±0.1	4.9637±0.0002	
	28.67 In	(Bi)	(Bi)	99.28±0.5	0.23±0.3	0.49±0.5	4.5348±0.0005	
5.	65.32 Bi	(Ge)	(Ge)	0.53±0.2	98.63±0.5	0.84±0.7	5.6559±0.0003	4.8318±0.0001
	19.60 Ge	BiIn	BiIn	49.47±0.3	0.25±0.1	50.28±0.5	4.9652±0.0002	
	15.08 In	(Bi)	(Bi)	98.87±0.5	0.42±0.3	0.71±0.4	4.5343±0.0007	

Употребом EDS анализатора детектује се састав узорака и састав различитих фаза. Према саставу фаза и XRD анализе, утврђено је да узорак 1 има три фазе у микроструктури L, (Ge) и (In), узорак 2, две фазе L и (Ge), узорак 3, три фазе L, (Ge) и интерметално једињење BiIn, док узорци 4 и 5 имају три исте фазе у микроструктури (Ge), BiIn и (Bi). Одређени параметри решетке детектованих фаза упоређени су са литературом [163-166]. Соорег [163] је одредио параметре решетке за (Ge) чврст раствор од  $5.65675 \text{ \AA}$ , док су у нашем раду параметри у распону од  $5.6557\pm 0.0005$  до  $5.6563\pm 0.0008 \text{ \AA}$ . Ridley [164] је одредио параметре решетке за (In) где су  $a=b=3,2523 \text{ \AA}$  и  $c=4,9461 \text{ \AA}$ , блиски параметрима  $a=b=3,2508\pm 0,0002 \text{ \AA}$  и  $c=4,9482\pm 0,0003 \text{ \AA}$  одређени у узорку 1. Кристалне информације које су дефинисали Kubiak и Janczak [165] ( $a=b=4.964 \text{ \AA}$  и  $c=4.8324 \text{ \AA}$ ) се користе за одређивање параметара BiIn решетке. Параметар решетке за (Bi) се користи од Cuska и Barrett [166] који су дефинисани као  $a=b=4.53 \text{ \AA}$  и  $c=11.814 \text{ \AA}$ .

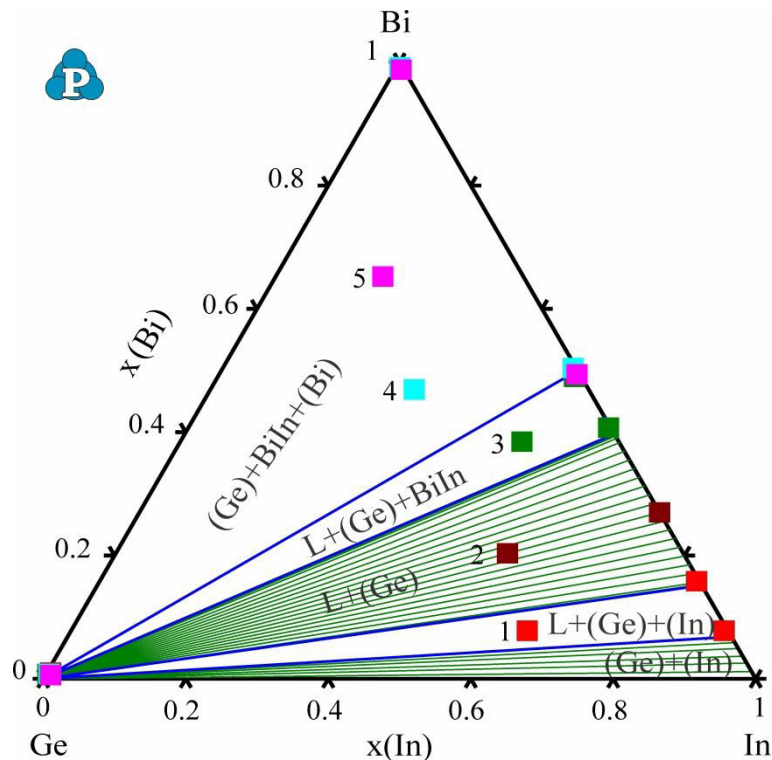
Две SEM микроструктуре узорака легура жарених на  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  приказане су на слици 21.



Слика 21. SEM микроструктуре узорака легура жарених на  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  за а) узорак 1 и б) узорак 3.

На датим микроструктурама су означене детектоване фазе коришћењем EDS и XRD анализа. Узорак 1 има три фазе у микроструктури, а то су L фаза као светла фаза, (In) чврст раствор као сива фаза и (Ge) чврст раствор као тамна фаза. Друга микроструктура представља микроструктуру узорка 3, на којем су видљиве три фазе: L фаза као светла фаза, BiIn интерметално једињење као сива фаза и (Ge) чврст раствор као тамна фаза.

EDS резултати дати у табели 4 су упоређени са прорачунатим изотермалним пресеком на 100 °C. На слици 22 приказан је прорачунати фазни дијаграм са резултатима EDS-а. EDS резултати на слици су означени истим симболом, али у различитим бојама.



Слика 22. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Ge-In система на 100 °C са резултатима EDS-а датим у табели 4.

Прорачунати изотермални пресек се састоји од пет различитих фазних региона, два су двофазна региона, а три су трофазна. Експериментално је потврђено постојање четири од ових пет фазних региона. Састав узорка 1 налази се у трофазном региону L+(Ge)+(In). Упоређивањем EDS састава детектованих фаза у узорку 1 и израчунавања видљиво је да су састави блиски једни другој и да

су у добром слагању. Узорак 2, налази се у двофазном региону  $L+(Ge)$ , истом фазном подручију како је експериментално детектовано. Узорак 3 има три фазе:  $L$ ,  $(Ge)$  и  $BiIn$ . Упоредивањем EDS резултата са изотермалним пресеком видљиво је да је узорак 3 лоциран у трофазном региону  $L+(Ge)+BiIn$ , исто као и експериментално детектован. Узорци 4 и 5 имају исте фазе у микроструктурама:  $(Ge)$ ,  $BiIn$  и  $(Bi)$ . Упоредивањем EDS резултата узорака 4 и 5 и прорачунатог изотермалног пресека видљиво је да узорци припадају трофазном региону  $(Ge)+BiIn+(Bi)$ . Упоредивањем прорачуна и експеримената може се видети да је постигнут добар однос.

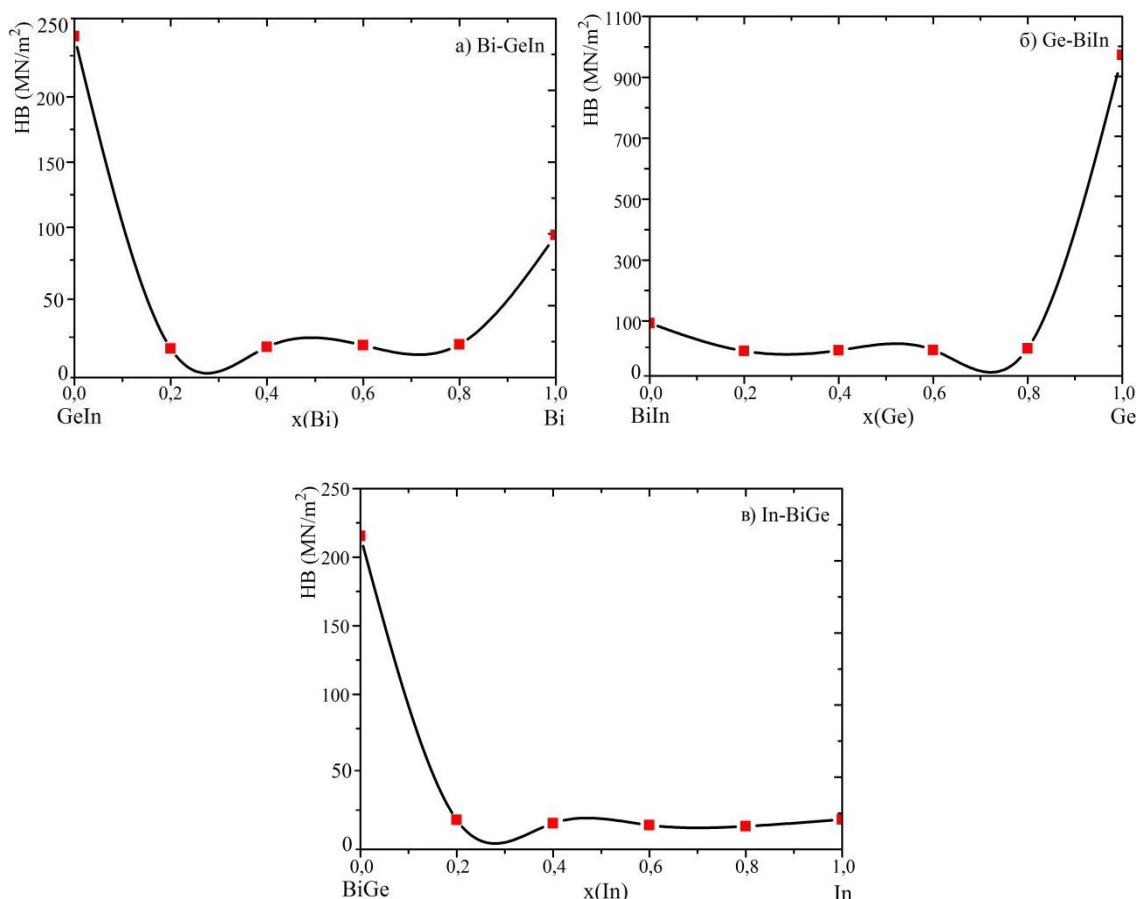
### 6.1.3. Тврдоћа по Brinellu

Дванаест тројних и три двојна узорка су била подвргнута мерењу тврдоће по Brinell методи. Сprovedена су по три мерења за сваки узорак. На основу поновљених мерења, средње вредности тврдоће по Brinellu су представљене у табели 5. Литературне вредности тврдоће за чисте елементе [167] су такође приказане у табели 5 ради поређења.

Табела 5. Тврдоћа добијена по Brinellu за тројни Bi-Ge-In систем.

Молски удео компоненти			Вредности тврдоће за различита мерења (MN/m <sup>2</sup> )			Средња вредност (MN/m <sup>2</sup> )
x(Bi)	x(Ge)	x(In)	1	2	3	
<b>0</b>	0.5	0.5	243.80	249.60	246.30	246.43
<b>0.2</b>	0.4	0.4	7.30	7.10	7.20	7.20
<b>0.4</b>	0.3	0.3	8.20	7.30	9.60	8.36
<b>0.6</b>	0.2	0.2	9.60	10.10	9.30	9.66
<b>0.8</b>	0.1	0.1	10.40	10.30	10.50	10.40
<b>1</b>	0	0				94.20 [167]
0.5	<b>0</b>	0.5	93.20	94.10	92.30	93.20
0.4	<b>0.2</b>	0.4	1.60	1.80	2.30	1.90
0.3	<b>0.4</b>	0.3	4.80	3.60	3.30	3.90
0.2	<b>0.6</b>	0.2	4.80	5.30	4.70	4.93
0.1	<b>0.8</b>	0.1	9.80	10.00	11.60	10.46
0	<b>1</b>	0				973.40 [167]
0.5	0.5	<b>0</b>	213.20	215.60	217.40	215.40
0.4	0.4	<b>0.2</b>	9.30	7.80	8.30	8.46
0.3	0.3	<b>0.4</b>	7.80	4.90	5.60	6.10
0.2	0.2	<b>0.6</b>	4.90	4.60	4.50	4.66
0.1	0.1	<b>0.8</b>	4.10	3.80	3.70	3.86
0	0	<b>1</b>				8.83 [167]

Поред табеларног приказа, добијене вредности за тврдоћу су представљене и графички. На слици 23 приказан је графички приказ односа између тврдоће испитиваних легура и састава легура.



Слика 23. Тврдоћа по Brinellу за испитиване узорке из изотермалног пресека на  $100\text{ }^\circ\text{C}$  за тројни Bi-Ge-In систем: а) Bi-Ge<sub>50</sub>In<sub>50</sub>, б) Ge-Bi<sub>50</sub>In<sub>50</sub> и в) In-Bi<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>.

На основу добијених резултата, приказаних у табели 5, као и графички приказаних на слици 23, може се видети да двојни узорци Ge<sub>50</sub>In<sub>50</sub> и Bi<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub> имају највеће вредности тврдоће. Међу осталим тројним испитиваним узорцима, највећа вредност тврдоће је забележена на узорку Bi<sub>10</sub>Ge<sub>80</sub>In<sub>10</sub> од  $10.46\text{ MN/m}^2$ , што је и разумљиво због присуства високог садржаја Ge у легури. Најнижа вредност тврдоће је измерена на узорку Bi<sub>40</sub>Ge<sub>20</sub>In<sub>40</sub>, од  $1.90\text{ MN/m}^2$  због малог садржаја Ge, као и на узорку Bi<sub>10</sub>Ge<sub>10</sub>In<sub>80</sub> од  $3.86\text{ MN/m}^2$  због великог садржаја In. Такође, може се видети да са повећањем Bi и Ge у тројним легурама благо се повећавају и тврдоће, док повећање In у тројним узорцима води благом смањењу тврдоће легура.

#### 6.1.4. Електричне особине

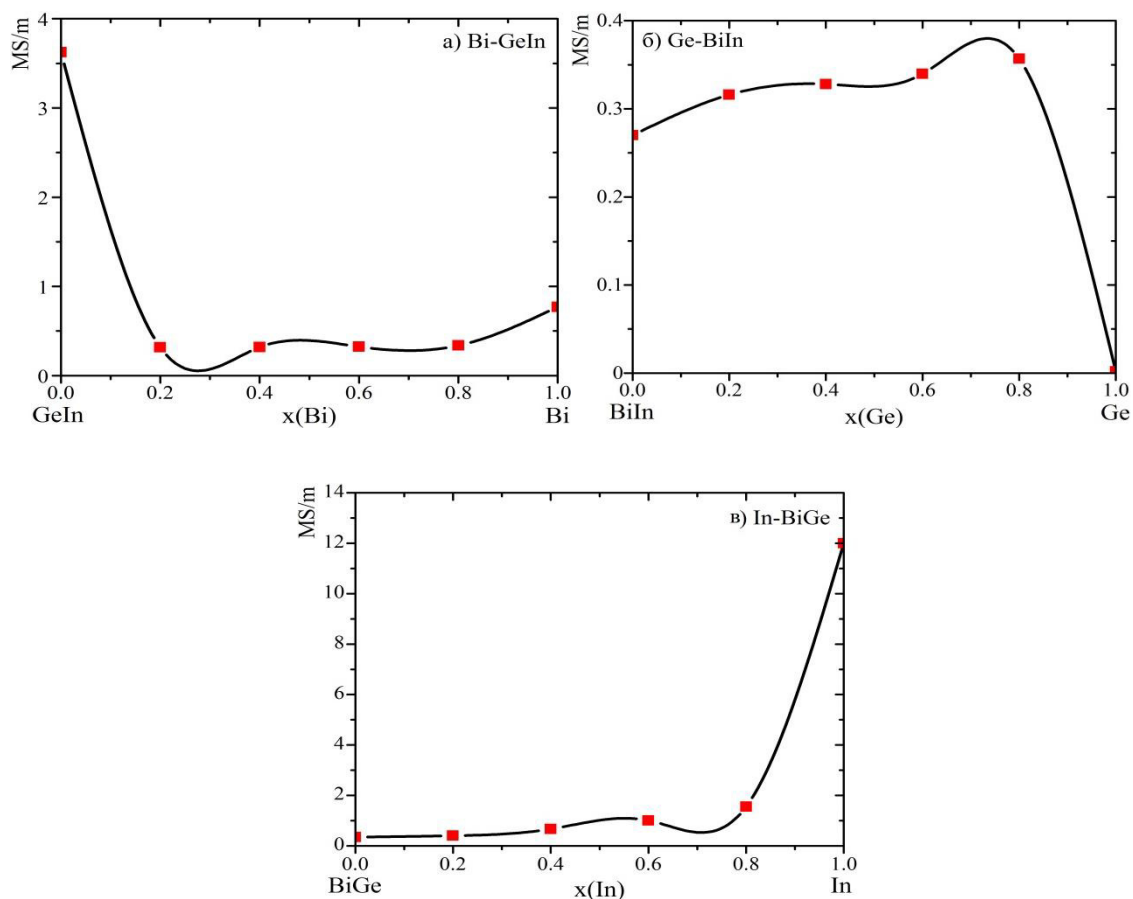
Завршна примењена анализа на узорцима из изотермалниг пресека на 100 °C за тројни Bi-Ge-In систем представља мерење електричних особина.

Истих дванаест тројних и три двојна узорка који су се користили за испитивање тврдоће, користила су се и за мерење електричне проводљивости. Мерења електричне проводљивости за сваки узорак су извођена у четири тачке, а добијени резултати су приказани у табели 6. Литературне вредности електричне проводљивости за чисте елементе [168] су такође приказане у табели 6 ради поређења.

Табела 6. Електрична проводљивост легура тројног Bi-Ge-In система.

Молски удео компоненти			Вредности електричне проводљивости за различита мерења (MS/m)				Средња вредност (MS/m)
x(Bi)	x(Ge)	x(In)	1	2	3	4	
<b>0</b>	0.5	0.5	3.6362	3.8328	3.4332	3.5983	3.6251
<b>0.2</b>	0.4	0.4	0.3169	0.3200	0.3098	0.3182	0.3162
<b>0.4</b>	0.3	0.3	0.3233	0.3180	0.3193	0.3158	0.3191
<b>0.6</b>	0.2	0.2	0.3222	0.3193	0.3281	0.3233	0.3232
<b>0.8</b>	0.1	0.1	0.3396	0.3289	0.3401	0.3395	0.3370
<b>1</b>	0	0					0.77 [168]
0.5	<b>0</b>	0.5	0.2630	0.2840	0.2990	0.2380	0.271
0.4	<b>0.2</b>	0.4	0.2935	0.3159	0.3269	0.3278	0.3160
0.3	<b>0.4</b>	0.3	0.3385	0.3289	0.3258	0.3188	0.3280
0.2	<b>0.6</b>	0.2	0.3366	0.3419	0.3313	0.3487	0.3396
0.1	<b>0.8</b>	0.1	0.3596	0.3623	0.3496	0.3554	0.3567
0	<b>1</b>	0					0.002 [168]
0.5	0.5	<b>0</b>	0.3430	0.3410	0.3530	0.3440	0.3452
0.4	0.4	<b>0.2</b>	0.3555	0.4189	0.4266	0.3999	0.4002
0.3	0.3	<b>0.4</b>	0.6540	0.6799	0.6702	0.6635	0.6669
0.2	0.2	<b>0.6</b>	0.9630	0.9562	0.9988	1.1023	1.0050
0.1	0.1	<b>0.8</b>	1.4530	1.6140	1.5030	1.6483	1.5545
0	0	<b>1</b>					12 [168]

Поред табеларног приказа, добијени резултати за електричну проводљивост су представљени и графички. На слици 24 приказан је графички приказ односа између електричне проводљивости испитиваних легура и састава легура.



Слика 24. Електрична проводљивост за испитиване узорке из изотермалног пресека на 100 °C за тројни Bi-Ge-In систем: а) Bi-Ge<sub>50</sub>In<sub>50</sub>, б) Ge-Bi<sub>50</sub>In<sub>50</sub> и в) In-Bi<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>.

Претпоставља се да хемијски састав легура има снажан утицај на електричну проводљивост. Електрична проводљивост углавном расте са растом садржаја индијума као елемента који у овом случају има највећу вредност електричне проводљивости. Код проучаваних тројних узорака највећа електрична проводљивост је добијена код легуре Bi<sub>10</sub>Ge<sub>10</sub>In<sub>80</sub> од 1.5545 MS/m, са највећим садржајем In. Ипак, осим састава легуре, фазни састојци и њихова количина могу такође значајно да утичу на електричну проводљивост. Можемо закључити да са повећањем садржаја Bi и Ge у легурама, вредности електричне проводљивости се мењају у занемарљиво малим опсезима, док код повећања In у легурама имамо тренд благог пораста електричне проводљивости.

### 6.1.5. Изотермални пресек на 75 °C

Да би се израчунао други изабрани изотермални пресек тројног Bi-Ge-In система на 75 °C, експериментално је испитивано пет тројних узорака који су жарени на 75 °C и испитивани SEM-EDS и XRD анализама, а добијени резултати су приказани у табели 7.

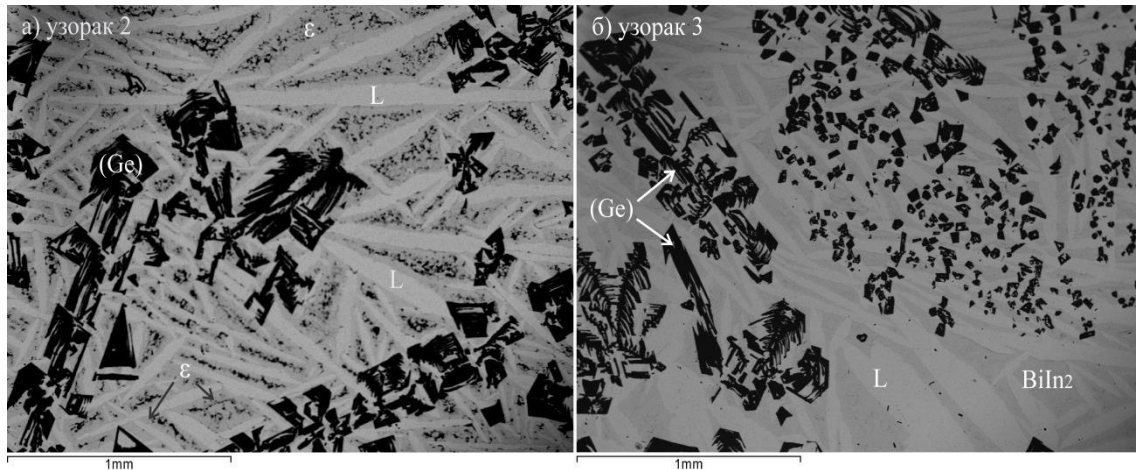
Табела 7. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Ge-In легура жарених на 75 °C.

Бр	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састав фаза (at.%)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Bi	Ge	In	$a=b$	$c$
1.	6.83 Bi 11.44 Ge 81.73 In	(Ge) (In)	(Ge) (In)	0.53±0.5 6.04±0.2	98.55±0.2 0.94±0.7	0.92±0.1 93.02±0.4	5.6561±0.0003 3.2511±0.0001	4.9478±0.0005
2.	14.18 Bi 13.29 Ge 72.53 In	L (Ge) ε	(Ge) ε	20.25±0.1 0.46±0.2 14.48±0.3	0.84±0.4 98.67±0.6 0.41±0.3	78.91±0.2 0.87±0.3 85.11±0.5	5.6552±0.0003 3.2689±0.0005	5.0251±0.0004
3.	21.91 Bi 20.06 Ge 58.03 In	L (Ge) BiIn <sub>2</sub>	(Ge) (Ge) BiIn <sub>2</sub>	23.75±0.5 0.78±0.2 32.38±0.1	0.56±0.3 98.29±0.5 0.71±0.6	75.69±0.2 0.93±0.5 66.91±0.2	5.6563±0.0008 5.4873±0.0002	6.5781±0.0007
4.	29.81 Bi 17.11 Ge 53.08 In	(Ge) BiIn <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	(Ge) BiIn <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	0.93±0.2 33.81±0.3 36.50±0.4	98.54±0.5 0.53±0.1 0.65±0.7	0.53±0.6 65.66±0.3 62.85±0.4	5.6557±0.0002 5.4893±0.0005 8.5378±0.0002	6.5792±0.0001 12.6831±0.0007
5.	38.77 Bi 12.41 Ge 48.82 In	(Ge) BiIn Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	(Ge) BiIn Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	1.01±0.1 48.86±0.4 38.15±0.2	98.26±0.5 0.55±0.3 0.38±0.2	0.73±0.6 50.59±0.2 61.47±0.2	5.6552±0.0004 4.9648±0.0005 8.5457±0.0002	4.8321±0.0002 12.6892±0.0003

На основу експериментално одређених састава узорака и фаза и добијених XRD података дефинисан је фазни састав сваког испитиваног узорка легуре. Утврђени параметри решетке за (Ge), (In) чврсте растворе и BiIn интерметално једињење упоређени су са литературним подацима узетим од Cooper [163], Ridly [164] и Kubiak и Janczak [165]. Параметри решетке дефинисани од стране Smith и сарадника [169] су коришћени за идентификацију ε фазе, од Kubiak [170] за BiIn<sub>2</sub> фазу и параметри решетке дефинисани од стране Wang и сарадника [171] коришћени су за идентификацију једињења Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub>. Добијено је опште уско слагање експериментално добијених вредности и података из литературе.

На слици 25 приказане су две SEM микроструктуре узорака легура жарених на 75 °C.

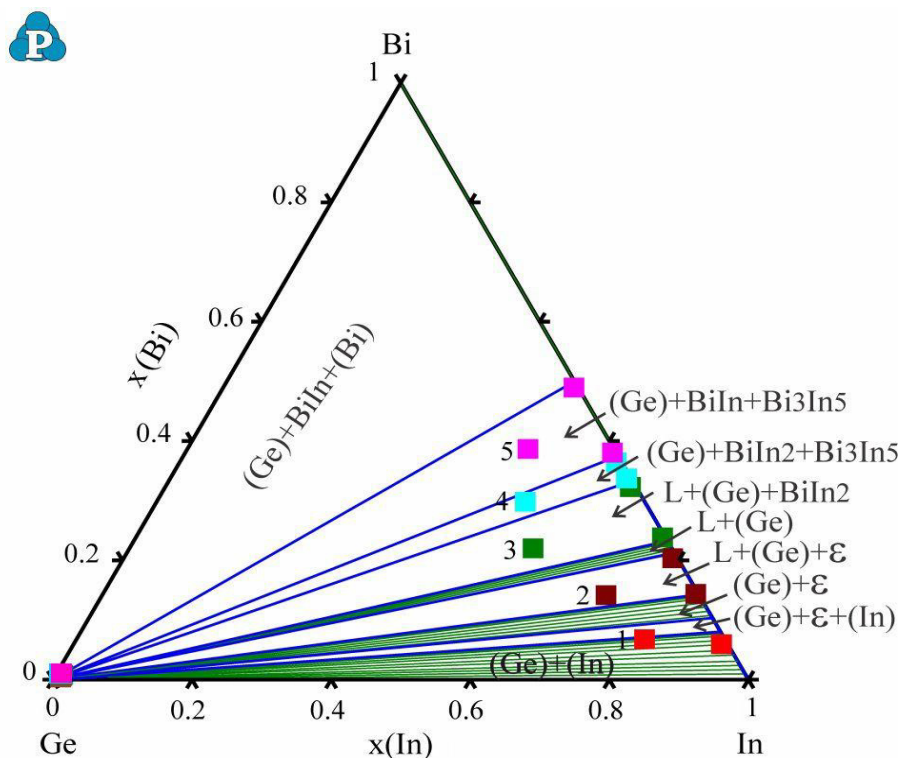




Слика 25. SEM микроструктуре узорка легура жарених на 75 °C за а) узорак 2 и б) узорак 3.

Идентификоване фазе су обележене на датим микроструктурама (слика 25) и види се да у микроструктури узорка 2 постоје три фазе (L фаза као светла фаза,  $\epsilon$  чврст раствор као сива фаза и (Ge) чврст раствор као тамна фаза). Слично томе, узорак 3 такође садржи три фазе у микроструктури: L као светлу фазу,  $\text{BiIn}_2$  интерметално једињење као сиву фазу и (Ge) чврст раствор као тамну фазу.

На слици 26 приказан је прорачунати изотермални пресек на 75 °C са резултатима EDS-а за жарене узорке. Резултати експеримента су обележени истим симболом, али различитом бојом.



Слика 26. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Ge-In система на 75 °C са резултатима EDS-а датим у табели 7.

Као што се може видети са слике 26, прорачунати изотермални пресек састоји се од девет различитих фазних региона (три двофазна региона и шест трофазних региона). С обзиром на то да су састави испитиваних узорка смештени у углу богатом In испитиваног Bi-Ge-In фазног дијаграма, могуће је експериментално верификовати пет посматраних фазних области.

Упоредивањем резултата EDS-а са прорачунатим изотермалним пресеком на 75 °C може се видети да је узорак 1 смештен у (Ge)+(In) двофазном региону, узорак 2 у L+(Ge)+ε трофазном региону, узорак 3 у L+(Ge)+BiIn<sub>2</sub> трофазном региону, узорак 4 у (Ge)+BiIn<sub>2</sub>+Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> трофазном региону и узорак 5 у (Ge)+BiIn+Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> трофазном региону, тј. израчунати фазни региони су исти као и експериментално откривени. Стога се може претпоставити да експериментални резултати у великој мери потврђују резултате спроведених термодинамичких прорачуна.

### 6.1.6. Изотермални пресек на 50 °C

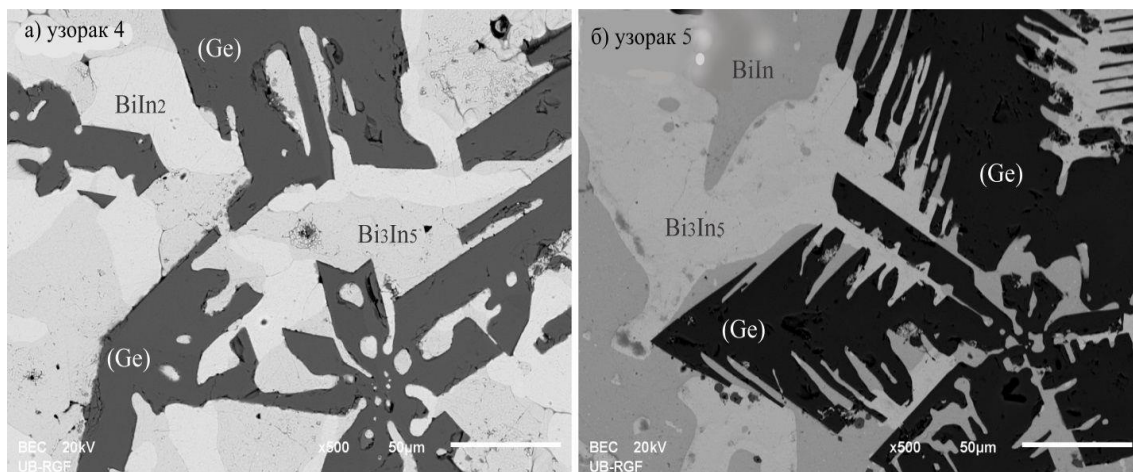
У сврху даље процене трећег одабраног изотермалног пресека на 50 °C, пет тројних легура узорака је жарено на одређеној температури и потом испитивано на исти начин као и претходна два. Резултати SEM-EDS и XRD анализе приказани су у табели 8.

Табела 8. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Ge-In легура жарених на 50 °C.

Бр	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састав фаза (at.%)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Bi	Ge	In	$a=b$	$c$
1.	5.84 Bi 13.21 Ge 80.95 In	(Ge) (In)	(Ge) (In)	0.41±0.3 5.84±0.2	99.31±0.2 0.31±0.5	0.28±0.5 93.85±0.3	5.6556±0.0005 3.2517±0.0003	4.9482±0.0002
2.	13.86 Bi 12.33 Ge 73.81 In	(Ge) BiIn <sub>2</sub> ε	(Ge) BiIn <sub>2</sub> ε	0.72±0.7 32.39±0.4 12.43±0.5	98.93±0.3 0.30±0.1 0.88±0.7	0.35±0.3 67.31±0.4 86.69±0.5	5.6566±0.0003 5.4883±0.0002 3.2698±0.0005	6.5787±0.0002 5.0183±0.0002
3.	23.95 Bi 16.51 Ge 59.54 In	(Ge) BiIn <sub>2</sub> ε	(Ge) BiIn <sub>2</sub> ε	0.32±0.5 33.58±0.2 12.08±0.1	98.87±0.2 0.50±0.2 0.40±0.5	0.81±0.4 65.92±0.4 87.52±0.5	5.6562±0.0003 5.4952±0.0002 3.2673±0.0005	6.5783±0.0004 5.0181±0.0002
4.	30.95 Bi 14.48 Ge 54.57 In	(Ge) BiIn <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	(Ge) BiIn <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	0.81±0.1 33.83±0.4 37.14±0.3	98.67±0.4 0.32±0.5 0.48±0.5	0.52±0.3 65.85±0.3 62.38±0.5	5.6562±0.0001 5.4887±0.0001 8.5381±0.0003	6.5787±0.0002 12.6828±0.0003
5.	38.57 Bi 13.11 Ge 48.32 In	(Ge) BiIn Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	(Ge) BiIn Bi <sub>3</sub> In <sub>5</sub>	0.52±0.1 49.32±0.1 37.92±0.2	98.91±0.1 0.87±0.1 1.06±0.4	0.57±0.7 49.81±0.5 61.02±0.5	5.6550±0.0005 4.9643±0.0003 8.5452±0.0003	4.8319±0.0004 12.6895±0.0004

У складу са процедуром примењеном за процену претходна два изотермална пресека, извршена је фазна идентификација и састав сваког испитиваног узорка легуре. Утврђени параметри решетке за идентификоване фазе упоређени су са литературним подацима [163-165, 169-171] и утврђено је да се блиско слажу.

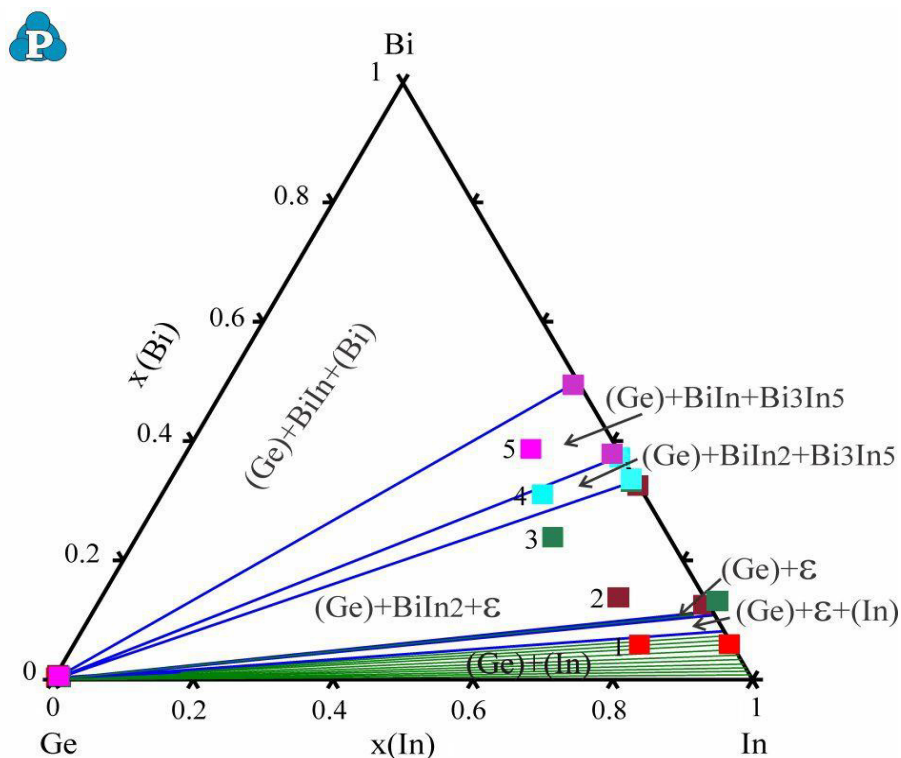
SEM микроструктуре које илуструју микроструктуру два узорка жарена на 50 °C приказане су на слици 27.



Слика 27. SEM микроструктуре узорка легура жарених на 50 °C за а) узорак 4 и б) узорак 5.

У складу са фазним саставом одређеним EDS и XRD анализом на датим микроструктурама, може се видети да у микроструктури узорка 4 постоје три фазе: (Ge) чврст раствор као тамна фаза,  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  као сива фаза и  $\text{BiIn}_2$  као светло сива фаза. На другој микроструктури која приказује микроструктуру узорка 5 такође се могу приметити три фазе: (Ge) чврст раствор као тамна фаза,  $\text{BiIn}$  интерметално једињење као сива фаза и  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  као светло сива фаза.

Поређење прорачунатог фазног дијаграма (изотермални пресек на 50 °C) и резултата EDS-а за узорке који су жарени на 50 °C дат је на слици 28.



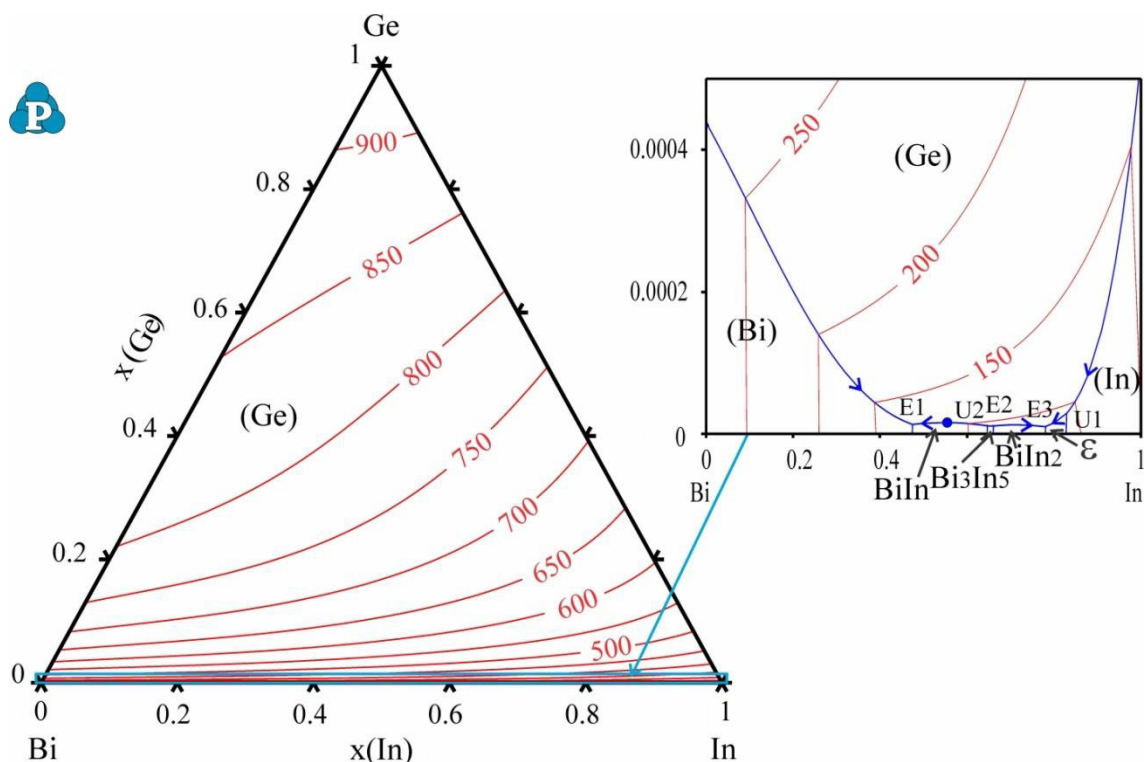
Слика 28. Прорачунати изотермални пресек тројног Ви-Ге-Ин система на 50 °C са резултатима EDS-а датим у табели 8.

Са слике 28 види се да се прорачунати изотермални пресек на 50 °C састоји од седам различитих фазних региона (два двофазна региона и пет трофазних региона), од чега су један двофазни регион (Ge)+(In) (узорак 1) и три трофазна региона (Ge)+BiIn<sub>2</sub>+ε (узорци 2 и 3), (Ge)+BiIn<sub>2</sub>+Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> (узорак 4) и (Ge)+BiIn+Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> (узорак 5) експериментално доказани. Када се упореде, резултати EDS-а и прорачунати изотермални пресек показују врло добро опште слагање.

### 6.1.7. Пројекција ликвидус површине

На основу приказаних резултата може се са сигурношћу претпоставити да није потребно увести нове параметре за опис тројног Ви-Ге-Ин система. Стога се примењени термодинамички скуп података даље користио за прорачун ликвидус пројекције и инваријантних реакција.

Слика 29 представља термодинамичко предвиђање пројекције ликвидус површине тројног Bi-Ge-In система са увећаним делом на страни двојног Bi-In система.



Слика 29. Пројекција ликвидус површине тројног Bi-Ge-In система са увећаним делом на страни двојног Bi-In система.

Предвиђена пројекција ликвидус површине има седам области примарне кристализације. Израчуната поља су (Ge) као доминантна, (Bi), BiIn, Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub>, BiIn<sub>2</sub>, ε и (In). Предвиђено је пет инваријантних реакција и све су оријентисане на део двојног Bi-In система.

Табела 9. Предвиђене инваријантне реакције тројног Bi-Ge-In система.

T (°C)	Реакција	Тип	Састав (mol)		
			x(Bi)	x(Ge)	x(In)
109.21	$L \rightarrow (Ge) + (Bi) + BiIn$	E1	0.5255	0.0001	0.4744
90.85	$L + (In) \rightarrow (Ge) + \epsilon$	U1	0.1711	0.0001	0.8288
88.72	$L + BiIn \rightarrow (Ge) + Bi_3In_5$	U2	0.3498	0.0001	0.6501
87.77	$L \rightarrow (Ge) + Bi_3In_5 + BiIn_2$	E2	0.3366	0.0001	0.6633
71.79	$L \rightarrow (Ge) + BiIn_2 + \epsilon$	E3	0.2207	0.0001	0.7792

Према предвиђању три од пет реакција су еутектички тип, а две су униваријантне реакције. Четири (E1, U1, U2 и E2) од пет реакција су експериментално потврђене DTA методом. Као што је већ речено, експериментално одређене температуре су веома близу предвиђених температура.

## 6.2. Тројни Bi-Ge-Sn систем

За тројни Bi-Ge-Sn систем једна група узорака је испитивана DTA методом, док је друга група узорака жарена на 100 °C и испитивана SEM-EDS и XRD методама. Добијени експериментални резултати су упоређени са прорачунатим вертикалним пресецима и одговарајућим изотермалним пресеком.

### 6.2.1. Диференцијално термијска анализа

Дванаест тројних узорака је испитивано DTA методом. Испитивани узорци су из три вертикална пресека Bi-GeSn, Ge-BiSn и Sn-BiGe. Одређивање температуре фазног прелаза из DTA резултата извршено је према препорукама из литературе [161,162]. Резултати ових испитивања су приказани у табели 10.

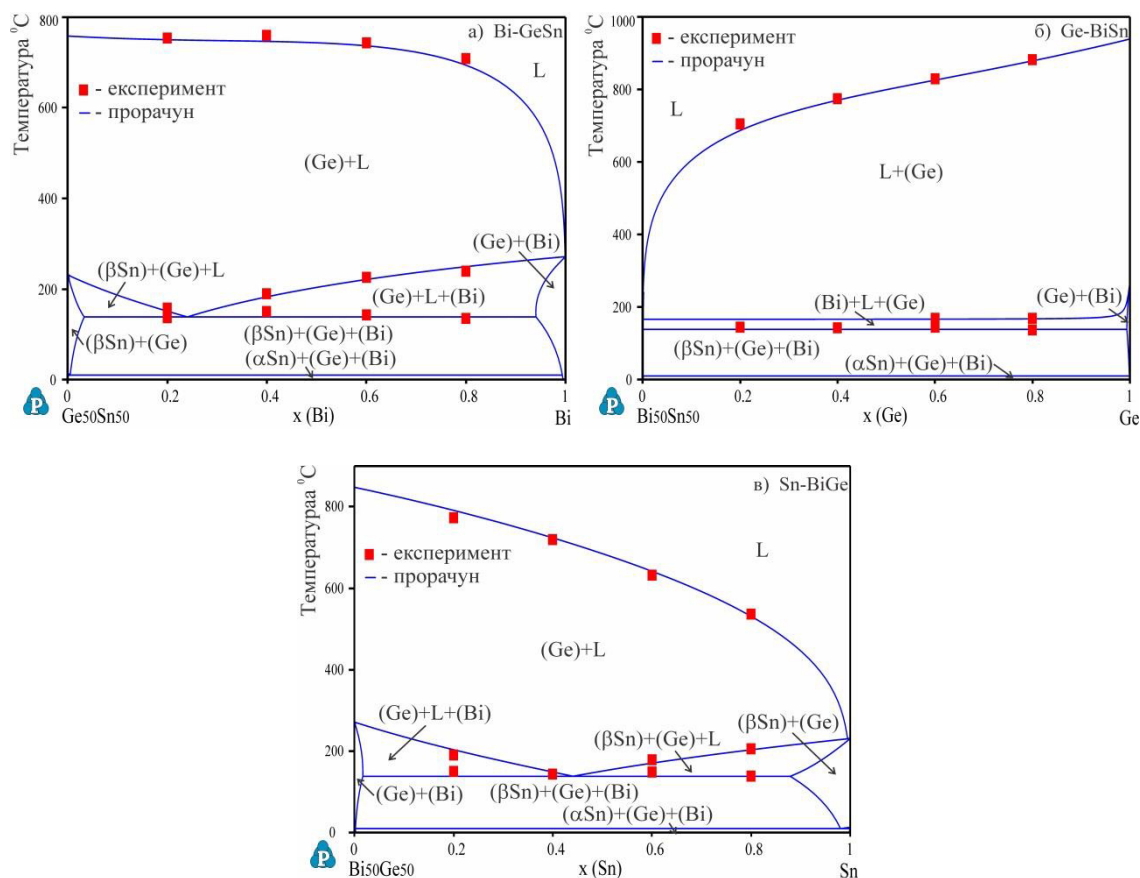
Табела 10. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Bi-Ge-Sn система одређене помоћу DTA методе.

Састав (at.%)	Температуре фазних трансформација (°C)	
	Инваријантне реакције и моноваријантне фазне трансформације	Ликвидус
Вертикални пресек Bi-GeSn		
Bi <sub>20</sub> Ge <sub>40</sub> Sn <sub>40</sub>	137.4; 158.3	752.8
Bi <sub>40</sub> Ge <sub>30</sub> Sn <sub>30</sub>	145.9; 188.8	759.4
Bi <sub>60</sub> Ge <sub>20</sub> Sn <sub>20</sub>	142.8; 226.4	743.2
Bi <sub>80</sub> Ge <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub>	135.7; 239.7	707.5
Вертикални пресек Ge-BiSn		
Bi <sub>40</sub> Ge <sub>20</sub> Sn <sub>40</sub>	143.6	704.0
Bi <sub>30</sub> Ge <sub>40</sub> Sn <sub>30</sub>	142.8	773.2
Bi <sub>20</sub> Ge <sub>60</sub> Sn <sub>20</sub>	144.3; 168.1	827.7
Bi <sub>10</sub> Ge <sub>80</sub> Sn <sub>10</sub>	137.8; 169.9	882.3

наставак

Вертикални пресек Sn-BiGe		
$\text{Bi}_{40}\text{Ge}_{40}\text{Sn}_{20}$	146.9; 190.9	773.0
$\text{Bi}_{30}\text{Ge}_{30}\text{Sn}_{40}$	142.9	719.9
$\text{Bi}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Sn}_{60}$	146.9; 179.8	631.8
$\text{Bi}_{10}\text{Ge}_{10}\text{Sn}_{80}$	139.5; 206.3	535.8

Три температуре су детектоване на девет узорака, док су на три узорка детектоване две температуре. Из DTA резултата може се приметити да прва детектована температура сваког узорка има сличну вредност температуре и може се претпоставити да су детектоване температуре повезане са истом фазном трансформацијом. Друга детектована температура девет узорака повезана је са моноваријантном фазном трансформацијом, док је последња детектована температура на свим узорцима температура ликвидуса. Експерименталне температуре се упоређују са прорачунатим вертикалним пресецима (слика 30).



Слика 30. Прорачунати вертикални пресеци тројног Bi-Ge-Sn система са експериментално добијеним резултатима: а) Bi-GeSn, б) Ge-BiSn и в) Sn-BiGe.



Може се приметити добра сагласност са прорачунатим и експерименталним резултатима. Из резултата се јасно види да је прва детектована температура свих узорака повезана са истом трансформацијом  $L \rightarrow (Ge) + (Bi) + (\beta Sn)$ . Израчуната температура тројне реакције  $L \rightarrow (Ge) + (Bi) + (\beta Sn)$  је 138,38 °C, а експериментална температура се креће у распону од 135,7 до 146,9 °C која је у опсегу израчунате температуре.

### 6.2.2. Изотермални пресек на 100 °C

Експериментално испитивани изотермални пресек тројног Bi-Ge-Sn система је изотермални пресек на 100 °C. SEM-EDS анализа, XRD анализа, одређивање тврдоће по Brinellu и одређивање електричне проводљивости су експериментална мерења која су вршена за легуре из овог изотермалног пресека.

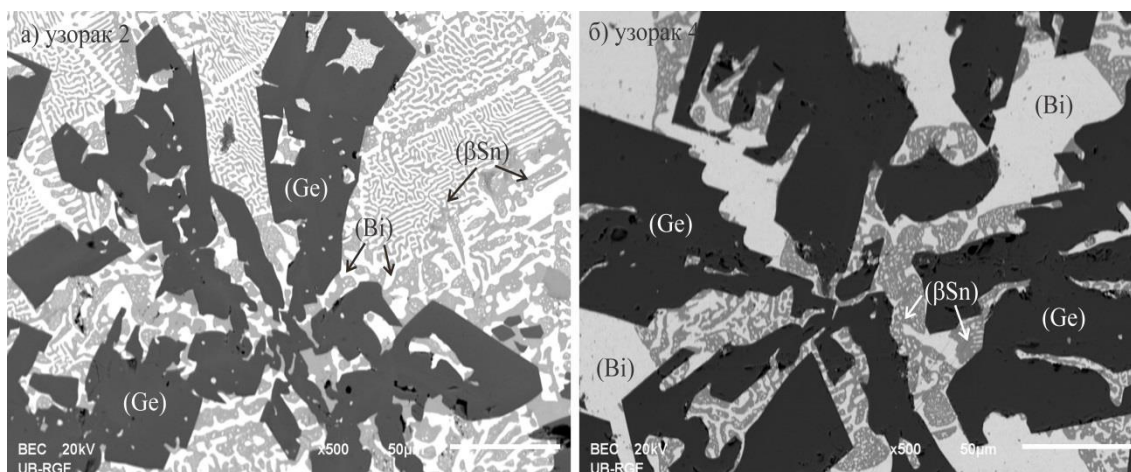
Пет узорака жарених на 100 °C испитивано је помоћу SEM-EDS и XRD анализа. Добијени резултати су приказани у табели 11.

Табела 11. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Ge-Sn легура жарених на 100 °C.

Бр	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састав фазе (at.%)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Bi	Ge	Sn	<i>a=b</i>	<i>c</i>
1.	11.39 Bi	(Bi)	(Bi)	96.61±0.5	0.45±0.3	2.94±0.5	4.5337±0.0002	11.8163±0.0001
	39.93 Ge	(Ge)	(Ge)	0.74±0.1	98.88±0.2	0.38±0.3	5.6552±0.0001	
	48.68 Sn	(βSn)	(βSn)	3.16±0.2	0.55±0.1	96.29±0.1	5.8301±0.0004	3.1821±0.0002
2.	23.74 Bi	(Bi)	(Bi)	97.23±0.1	0.69±0.2	2.08±0.2	4.5341±0.0002	11.8155±0.0002
	30.25 Ge	(Ge)	(Ge)	0.97±0.2	98.36±0.7	0.67±0.1	5.6543±0.0005	
	46.01 Sn	(βSn)	(βSn)	4.80±0.3	0.28±0.1	94.92±0.2	5.8297±0.0004	3.1825±0.0004
3.	31.16 Bi	(Bi)	(Bi)	96.20±0.5	1.76±0.3	2.04±0.5	4.5331±0.0002	11.8165±0.0002
	46.26 Ge	(Ge)	(Ge)	0.92±0.4	98.77±0.4	0.31±0.4	5.6555±0.0001	
	22.58 Sn	(βSn)	(βSn)	4.81±0.3	1.37±0.5	93.82±0.8	5.8291±0.0003	3.1828±0.0003
4.	41.04 Bi	(Bi)	(Bi)	96.01±0.1	0.92±0.2	3.07±0.2	4.5330±0.0005	11.8169±0.0006
	24.18 Ge	(Ge)	(Ge)	0.53±0.6	98.95±0.4	0.52±0.1	5.6557±0.0002	
	34.78 Sn	(βSn)	(βSn)	5.83±0.2	0.24±0.4	93.93±0.7	5.8293±0.0003	3.1827±0.0003
5.	54.41 Bi	(Bi)	(Bi)	95.99±0.1	1.68±0.1	2.33±0.3	4.5329±0.0001	11.8170±0.0001
	23.21 Ge	(Ge)	(Ge)	1.01±0.5	98.21±0.3	0.78±0.2	5.6539±0.0004	
	22.38 Sn	(βSn)	(βSn)	5.63±0.4	0.60±0.5	93.77±0.1	5.8290±0.0003	3.1830±0.0003

Према резултатима EDS-а и XRD-а у свим испитиваним узорцима детектоване су три исте фазе. Детектоване фазе су: (Bi), (Ge) и (βSn). Резултати EDS-а показују да је (Ge) чврст раствор богат германијумом и раствара малу количину друга два елемената, (Bi) чврст раствор је богат бизмутом и раствара калај око 3 at.% и занемарљиву количину германијума, трећи чврсти раствор (βSn)

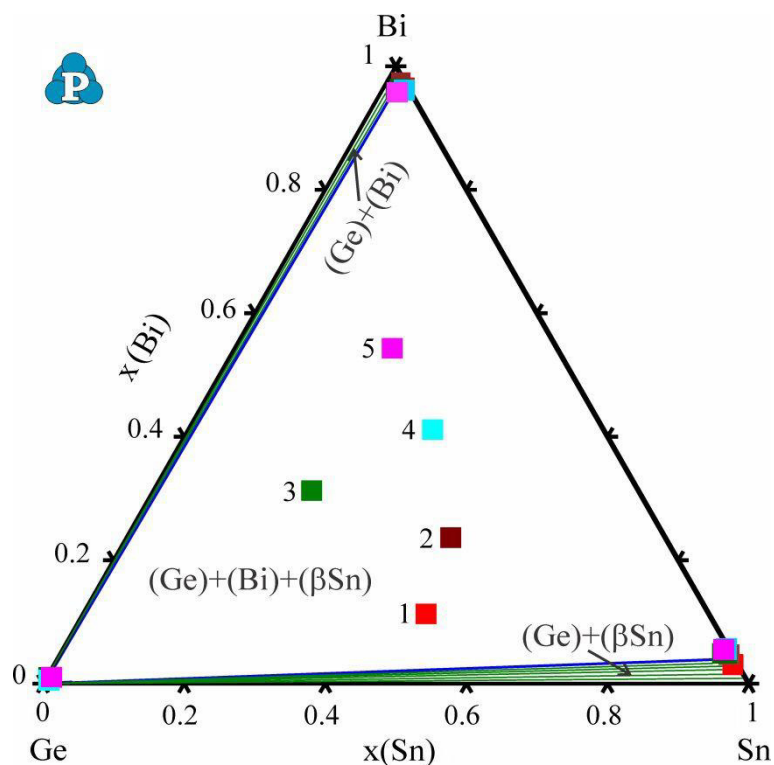
је богат калајем и раствара бизмут максимално 5,83 at.% и занемарљиву количину германијума. Параметар решетке детектованих фаза упоређен је са литературом [163,166,169]. SEM микроструктуре свих узорака су сличне, а микроструктуре узорака 2 и 4 су приказане на слици 31.



Слика 31. SEM микроструктуре узорака легура жарених на 100 °C за а) узорак 2 и б) узорак 4.

У приказаној микроструктури (Ge) чврст раствор се појављује као тамна фаза, (βSn) као сива фаза и (Bi) чврст раствор као светла фаза.

Пошто су узорци жарени на 100 °C, састави EDS фаза се упоређује са прорачунатим изотермалним пресеком на 100 °C. На слици 32 приказано је поређење EDS резултата из табеле 11 и прорачунатог изотермалног пресека на 100 °C.



Слика 32. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Ge-Sn система на 100 °C са резултатима EDS-а датим у табели 11.

Прорачунати изотермални пресек има три фазна региона, два су двофазна региона  $(\text{Ge})+(\beta\text{Sn})$  и  $(\text{Ge})+(\text{Bi})$  а јеан је трофазни регион  $(\text{Ge})+(\text{Bi})+(\beta\text{Sn})$ . Сви експериментално испитивани узорци налазе се у трофазном региону  $(\text{Ge})+(\text{Bi})+(\beta\text{Sn})$ , истом фазном подручју које је експериментално детектовано. Експериментални састави фаза су у сагласности са прорачунатим саставима.

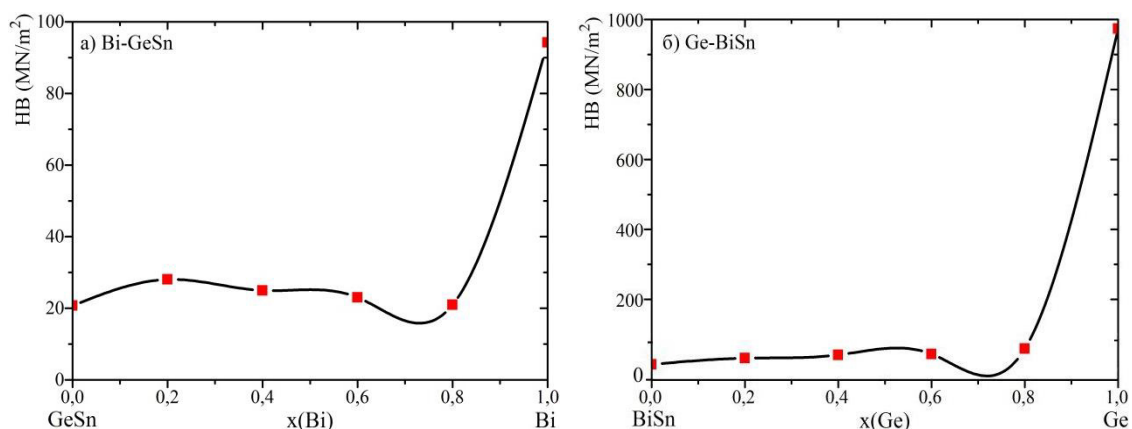
### 6.2.3. Тврдоћа по Brinellu

Дванаест тројних и три двојна узорка су била подвргнута мерењу тврдоће по Brinell методи. Спроведена су по три мерења за сваки узорак. На основу поновљених мерења, средње вредности тврдоће по Brinellu су представљене у табели 12, заједно са вредностима тврдоће за чисте елементе [167].

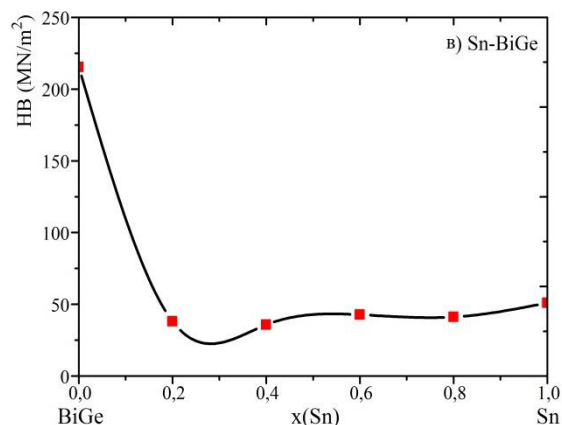
Табела 12. Тврдоћа добијена по Brinellу за тројни Bi-Ge-Sn систем.

Молски удео компоненти			Вредности тврдоће за различита мерења (MN/m <sup>2</sup> )			Средња вредност (MN/m <sup>2</sup> )
x(Bi)	x(Ge)	x(Sn)	1	2	3	
<b>0</b>	0.5	0.5	19.40	24.20	18.60	20.73
<b>0.2</b>	0.4	0.4	27.80	28.00	28.30	28.03
<b>0.4</b>	0.3	0.3	23.90	26.20	24.80	24.96
<b>0.6</b>	0.2	0.2	22.60	22.00	24.40	23.00
<b>0.8</b>	0.1	0.1	23.60	19.10	20.20	20.96
<b>1</b>	0	0				94.20 [167]
0.5	<b>0</b>	0.5	15.40	12.30	16.20	14.63
0.4	<b>0.2</b>	0.4	31.90	32.70	32.30	32.30
0.3	<b>0.4</b>	0.3	38.80	43.10	42.80	41.56
0.2	<b>0.6</b>	0.2	41.60	46.20	44.80	44.20
0.1	<b>0.8</b>	0.1	63.30	58.50	56.20	59.33
0	<b>1</b>	0				973.40 [167]
0.5	0.5	<b>0</b>	213.20	215.60	217.40	215.40
0.4	0.4	<b>0.2</b>	37.30	38.00	39.00	38.10
0.3	0.3	<b>0.4</b>	35.50	36.80	34.90	35.73
0.2	0.2	<b>0.6</b>	43.40	42.10	42.80	42.76
0.1	0.1	<b>0.8</b>	39.90	42.30	41.20	41.13
0	0	<b>1</b>				51.00 [167]

Поред табеларног приказа, добијене вредности за тврдоћу су представљене и графички, што је приказано на слици 33.



наставак



Слика 33. Тврдоћа по Brinellу за испитиване узорке из изотермалног пресека на 100 °C за тројни Bi-Ge-Sn систем: а) Bi-Ge<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub>, б) Ge-Bi<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub> и в) Sn-Bi<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>.

У складу са резултатима приказаним у табели 12 и слици 33б) и 33в) јасно се види пораст вредности тврдоће са порастом молског удела одговарајућег метала, док на слици 33а) тврдоћа опада са порастом бизмута. Највећа вредност тврдоће за тројне легуре је измерена на узорку Bi<sub>10</sub>Ge<sub>80</sub>Sn<sub>10</sub> од 59.33 MN/m<sup>2</sup>, што је и разумљиво због великог удела германијума.

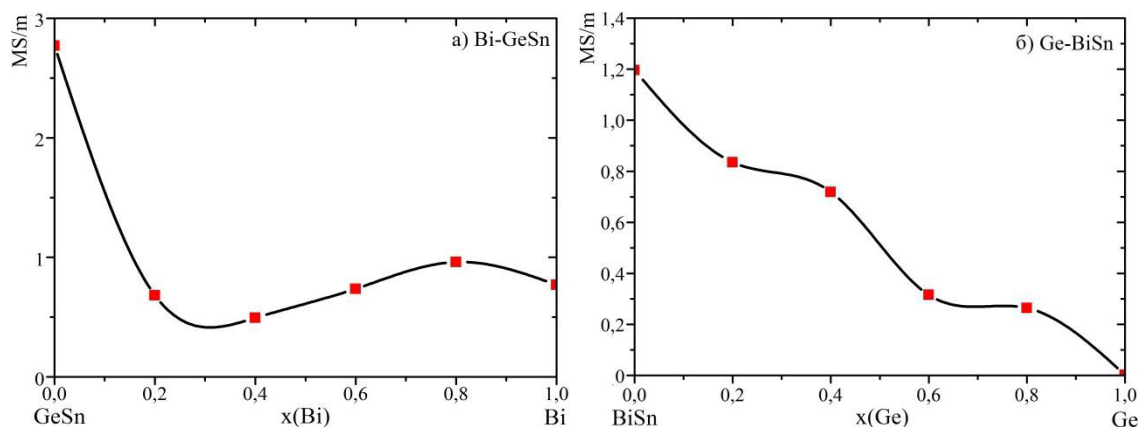
#### 6.2.4. Електричне особине

За изотермални пресек на 100 °C за тројни Bi-Ge-Sn систем вршено је и мерење електричних особина. Дванаест тројних и три двојна узорка користила су се за мерење електричне проводљивости. Мерења електричне проводљивости за сваки узорак су извођена у четири тачке а добијени резултати су приказани у табели 13, заједно са вредностима електричне проводљивости за чисте елементе [168].

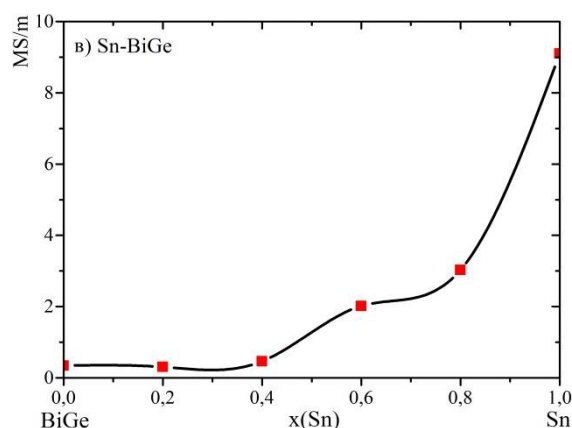
Табела 13. Електрична проводљивост легура тројног Bi-Ge-Sn система.

Молски удео компоненти			Вредности електричне проводљивости за различита мерења (MS/m)				Средња вредност (MS/m)
x(Bi)	x(Ge)	x(Sn)	1	2	3	4	
<b>0</b>	0.5	0.5	2.8010	2.7370	2.7800	2.7680	2.7710
<b>0.2</b>	0.4	0.4	0.5323	0.7698	0.6397	0.7885	0.6825
<b>0.4</b>	0.3	0.3	0.4978	0.4757	0.5042	0.4989	0.4941
<b>0.6</b>	0.2	0.2	0.8899	0.6365	0.7895	0.6325	0.7371
<b>0.8</b>	0.1	0.1	0.9636	0.9800	0.9993	0.8998	0.9606
<b>1</b>	0	0					0.77 [168]
0.5	<b>0</b>	0.5	1.3699	1.0236	1.3698	1.0233	1.1966
0.4	<b>0.2</b>	0.4	0.8161	0.8317	0.8561	0.8383	0.8355
0.3	<b>0.4</b>	0.3	0.7896	0.6356	0.7853	0.6669	0.7193
0.2	<b>0.6</b>	0.2	0.3168	0.3156	0.3147	0.3158	0.3157
0.1	<b>0.8</b>	0.1	0.3695	0.2225	0.2314	0.2323	0.2639
0	<b>1</b>	0					0.002 [168]
0.5	0.5	<b>0</b>	0.343	0.341	0.353	0.344	0.3452
0.4	0.4	<b>0.2</b>	0.3080	0.3068	0.3091	0.3087	0.3081
0.3	0.3	<b>0.4</b>	0.3889	0.4545	0.5232	0.4999	0.4666
0.2	0.2	<b>0.6</b>	2.0450	1.9999	2.0050	2.0254	2.0188
0.1	0.1	<b>0.8</b>	3.1232	3.1252	2.9362	2.9316	3.0290
0	0	<b>1</b>					9.1 [168]

Поред табеларног приказа, добијене вредности за електричну проводљивост су представљене и графички, што је приказано на слици 34.



наставак

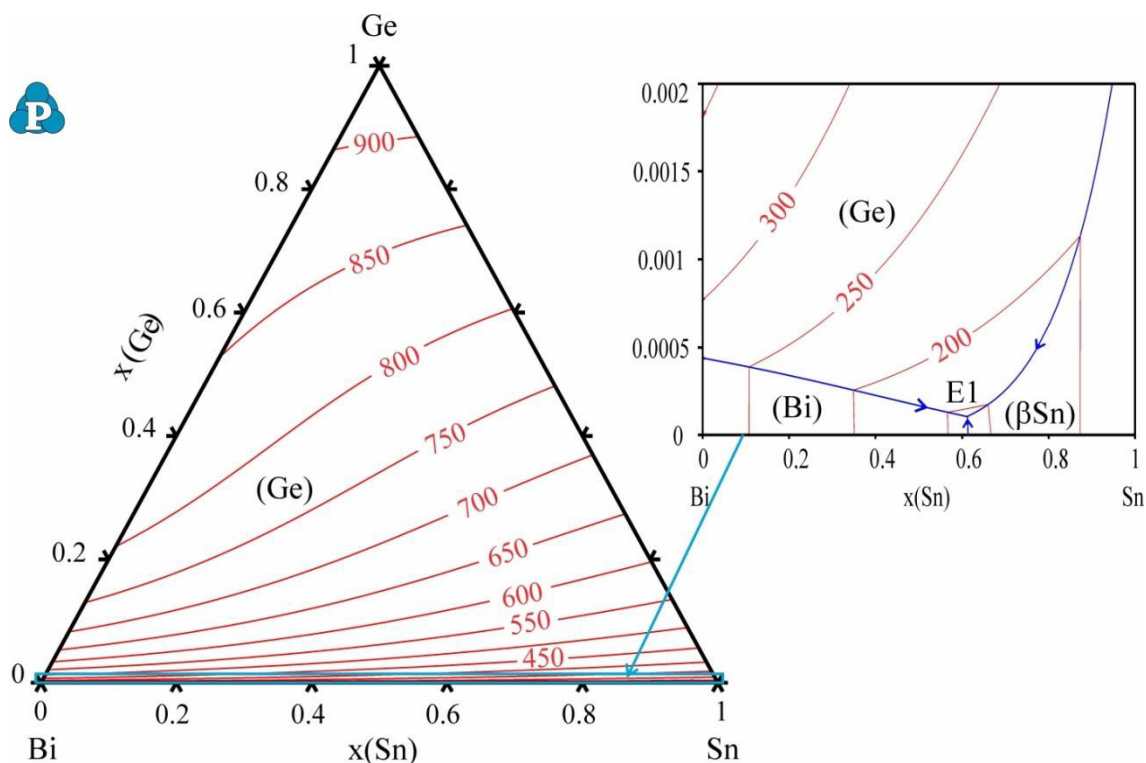


Слика 34. Електрична проводљивост за испитиване узорке из изотермалног пресека на 100 °C за тројни Bi-Ge-Sn систем: а) Bi-Ge<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub>, б) Ge-Bi<sub>50</sub>Sn<sub>50</sub> и в) Sn-Bi<sub>50</sub>Ge<sub>50</sub>

Према добијеним резултатима, тројна легура Bi<sub>10</sub>Ge<sub>10</sub>Sn<sub>80</sub> има највећу вредност електричне проводљивости и то 3.0290 MS/m, што је и очекивано јер у овој комбинацији бизмута, германијума и калаја, калај има највећу електричну проводљивост у односу на друге две компоненте.

### 6.2.5. Пројекција ликвидус површине

На основу доброг слагања експерименталних DTA резултата и вертикалних пресека и EDS резултата и прорачунатог изотермалног пресека на 100 °C може се закључити да није потребно уводити нове тројне термодинамичке параметре за опис фазних дијаграма у тројном Bi-Ge-Sn систему. На слици 35 приказана је предвиђена пројекција ликвидус површине тројног Bi-Ge-Sn система са увећаним делом на страни двојног Bi-Sn система.



Слика 35. Пројекција ликвидус површине тројног Bi-Ge-Sn система са увећаним делом на страни двојног Bi-Sn система.

Три поља примарне кристализације: (Ge), (Bi) и ( $\beta$ Sn) су видљиве на предвиђеној пројекцији ликвидус површине. Једна тројна еутектична инваријантна реакција појављује се у систему и детаљи су наведени у табели 14.

Табела 14. Предвиђена инваријантна реакција тројног Bi-Ge-Sn система.

T (°C)	Реакција	Тип	Састав (mol)		
			x(Bi)	x(Ge)	x(Sn)
138.38	$L \rightarrow (Ge) + (Bi) + (\beta Sn)$	E1	0.3885	0.0001	0.6114

Прорачуната тројна еутектична реакција експериментално је детектована са 12 узорак испитиваних са ДТА методом (видети табелу 8), а утврђена температура реакције је близу прорачунате.



### 6.3. Тројни Bi-Ga-Ge систем

Испитиване тројне легуре за тројни Bi-Ga-Ge систем биле су из изотермалног пресека на 100 °C и 300 °C и три вертикална пресека. Експерименталне технике које су коришћене су DTA, SEM-EDS и XRD. Експериментални резултати за легуре из тројног Bi-Ga-Ge упоређени су са прорачунатим фазним дијаграмима одговарајућих изотермалних и вертикалних пресека и даљем делу рада су приказани и објашњени сви добијени резултати.

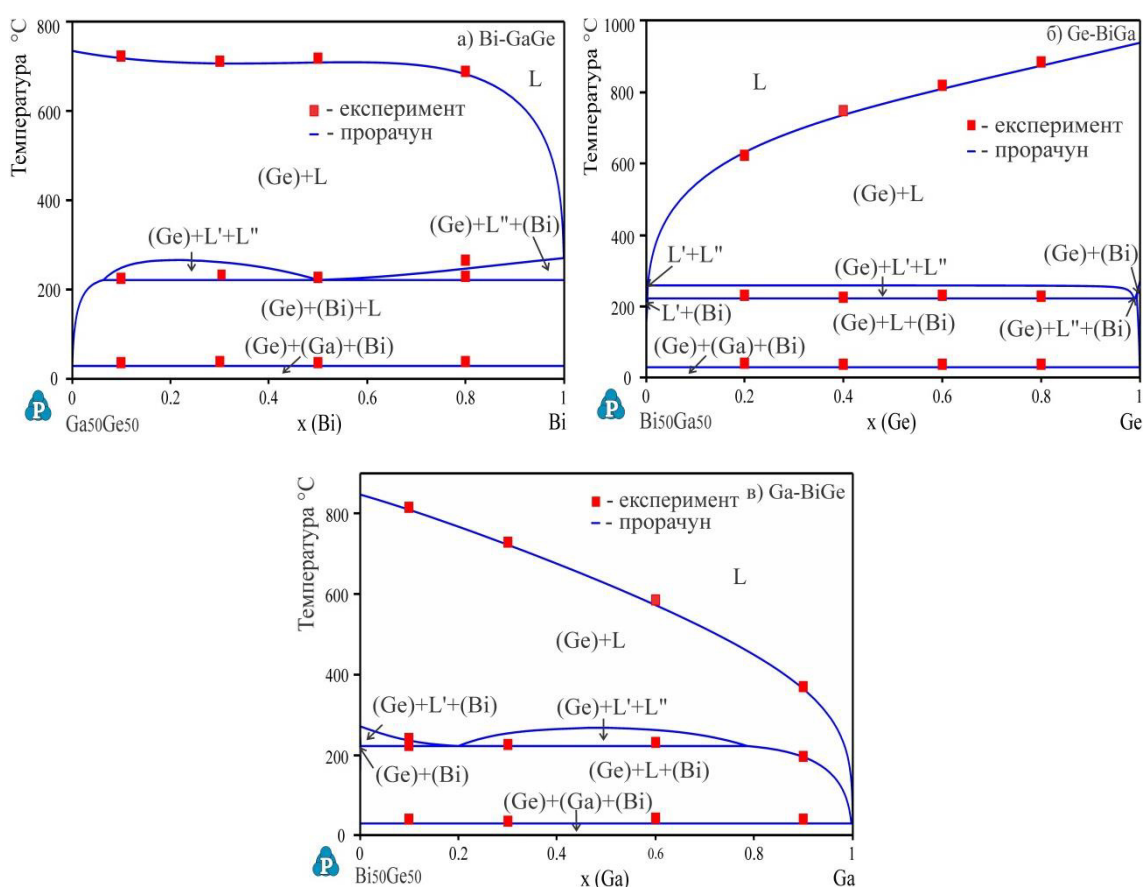
#### 6.3.1. Диференцијално термијска анализа

Дванаест тројних узорака испитивано је DTA методом. Испитивани узорци су из три вертикална пресека Bi-GaGe, Ga-BiGe и Ge-BiGa. Температуре фазних трансформација из DTA резултата одређене су према препорукама из литературе [161,162]. Резултати испитивања приказани су у табели 15.

Табела 15. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Bi-Ga-Ge система одређене помоћу DTA методе.

Састав (at.%)		Температуре фазних трансформација (°C)	
Номинални састав	EDS састав	Инваријантне реакције и моноваријантне фазне трансформације	Ликвидус
Вертикални пресек Bi-GaGe			
Bi <sub>10</sub> Ga <sub>45</sub> Ge <sub>45</sub>	Bi <sub>10.03</sub> Ga <sub>44.01</sub> Ge <sub>45.96</sub>	34.3; 226.8	724.3
Bi <sub>30</sub> Ga <sub>35</sub> Ge <sub>35</sub>	Bi <sub>29.18</sub> Ga <sub>35.32</sub> Ge <sub>35.50</sub>	35.8; 230.3	712.0
Bi <sub>50</sub> Ga <sub>25</sub> Ge <sub>25</sub>	Bi <sub>50.93</sub> Ga <sub>23.97</sub> Ge <sub>25.10</sub>	33.1; 227.1	719.6
Bi <sub>80</sub> Ga <sub>10</sub> Ge <sub>10</sub>	Bi <sub>80.92</sub> Ga <sub>8.71</sub> Ge <sub>10.37</sub>	34.9; 229.2; 265.7	689.8
Вертикални пресек Ga-BiGe			
Bi <sub>45</sub> Ga <sub>10</sub> Ge <sub>45</sub>	Bi <sub>44.92</sub> Ga <sub>9.13</sub> Ge <sub>45.95</sub>	35.9; 224.3; 241.6	815.4
Bi <sub>35</sub> Ga <sub>30</sub> Ge <sub>35</sub>	Bi <sub>35.67</sub> Ga <sub>29.71</sub> Ge <sub>34.62</sub>	32.9; 226.1	729.5
Bi <sub>20</sub> Ga <sub>60</sub> Ge <sub>20</sub>	Bi <sub>19.52</sub> Ga <sub>60.03</sub> Ge <sub>20.45</sub>	37.6; 231.4	585.2
Bi <sub>5</sub> Ga <sub>90</sub> Ge <sub>5</sub>	Bi <sub>5.71</sub> Ga <sub>89.32</sub> Ge <sub>4.97</sub>	36.78; 196.9	370.8
Вертикални пресек Ge-BiGa			
Bi <sub>40</sub> Ga <sub>40</sub> Ge <sub>20</sub>	Bi <sub>40.73</sub> Ga <sub>39.92</sub> Ge <sub>19.35</sub>	36.4; 231.6	624.5
Bi <sub>30</sub> Ga <sub>30</sub> Ge <sub>40</sub>	Bi <sub>29.76</sub> Ga <sub>29.13</sub> Ge <sub>41.11</sub>	35.1; 226.6	748.5
Bi <sub>20</sub> Ga <sub>20</sub> Ge <sub>60</sub>	Bi <sub>19.67</sub> Ga <sub>20.87</sub> Ge <sub>59.46</sub>	36.1; 231.9	820.4
Bi <sub>10</sub> Ga <sub>10</sub> Ge <sub>80</sub>	Bi <sub>10.08</sub> Ga <sub>9.52</sub> Ge <sub>80.40</sub>	33.5; 227.6	884.6

На десет узорка детектоване су три температуре, док су на два узорка детектоване четири температуре. Може се приметити да први детектовани пик сваког узорка има сличну температуру и може се претпоставити да су откривене температуре повезане са истом трансформацијом. Друга детектована температура је моноваријантна фазна трансформација, док је последња детектована температура на свим узорцима ликвидус температура. Експерименталне температуре су упоређене са прорачунатим вертикалним пресецима (слика 36).



Слика 36. Прорачунати вертикални пресеци тројног Bi-Ga-Ge система са експериментално добијеним резултатима: а) Bi-GaGe, б) Ge-BiGa и в) Ga-BiGe.

На слици 36 може се приметити добро преклапање прорачунатих и експерименталних резултата. Из прорачуна је јасно да се прва детектована температура свих узорка односи на исту трансформацију  $L \rightarrow (Bi)+(Ga)+(Ge)$ . Израчуната температура тројне реакције  $L \rightarrow (Bi)+(Ga)+(Ge)$  је 29,57 °C, а експериментална температура се креће у опсегу од 32,9 до 37,6 °C.

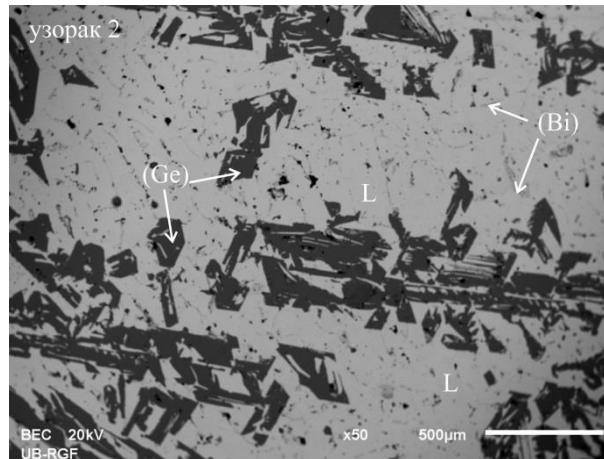
### 6.3.2. Изотермални пресек на 100 °C

Пет тројних узорака који су жарени на 100 °C испитивано је помоћу SEM-EDS и XRD методе. Резултати ових испитивања приказани су у табели 16.

Табела 16. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Ga-Ge легура жарених 100 °C.

Бр	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састав фаза (at.%)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Bi	Ga	Ge	a=b	c
1.	45.11 Bi	(Bi)	(Bi)	99.32±0.2	0.16±0.5	0.52±0.2	4.5567±0.0006	11.8253±0.0003
	37.91 Ga	L		1.09±0.3	98.57±0.2	0.34±0.8		
	16.98 Ge	(Ge)	(Ge)	0.63±0.5	0.22±0.7	99.15±0.7	5.6572±0.0004	
2.	13.02 Bi	(Bi)	(Bi)	98.85±0.7	0.40±0.1	0.75±0.4	4.5341±0.0002	11.8231±0.0001
	65.97 Ga	L		1.32±0.1	98.26±0.3	0.42±0.2		
	21.01 Ge	(Ge)	(Ge)	0.86±0.5	0.51±0.5	98.63±0.5	5.6543±0.0004	
3.	23.99 Bi	(Bi)	(Bi)	99.32±0.2	0.37±0.3	0.31±0.5	4.5567±0.0001	11.8252±0.0006
	41.94 Ga	L		1.32±0.3	98.46±0.5	0.22±0.4		
	34.07 Ge	(Ge)	(Ge)	0.86±0.1	0.10±0.6	99.04±0.3	5.6565±0.0003	
4.	73.01 Bi	(Bi)	(Bi)	98.85±0.3	0.61±0.6	0.54±0.2	4.5342±0.0003	11.8229±0.0003
	12.94 Ga	L		1.55±0.3	97.94±0.2	0.51±0.1		
	14.05 Ge	(Ge)	(Ge)	0.86±0.5	0.51±0.3	98.63±0.5	5.6541±0.0006	
5.	42.08 Bi	(Bi)	(Bi)	98.85±0.2	0.81±0.5	0.34±0.7	4.5343±0.0002	11.8230±0.0002
	7.36 Ga	L		1.55±0.3	97.94±0.1	0.51±0.5		
	50.56 Ge	(Ge)	(Ge)	0.86±0.5	0.10±0.3	99.04±0.4	5.6563±0.0007	

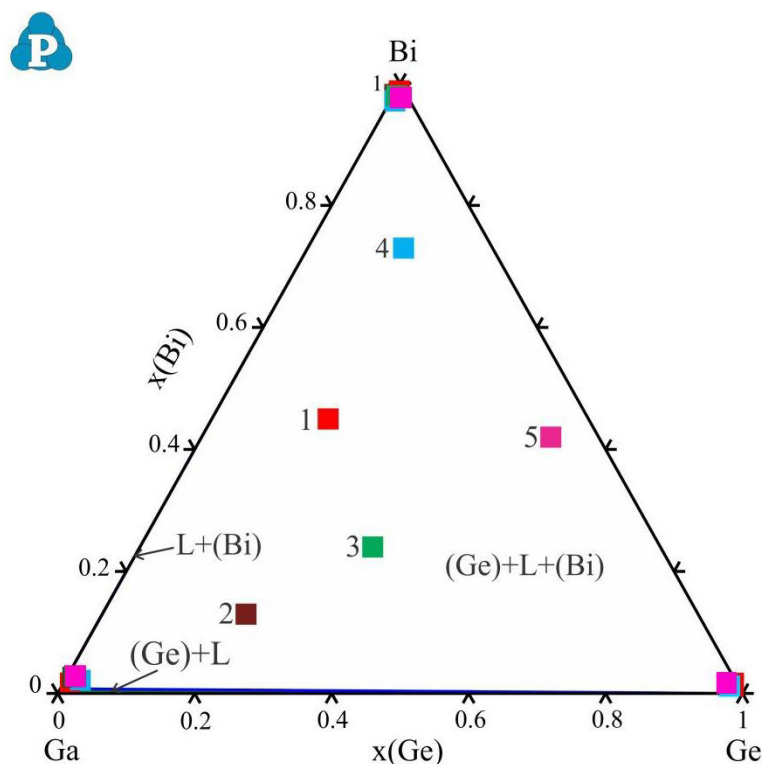
Према резултатима EDS-а и XRD-а у свим испитиваним узорцима детектоване су три исте фазе. Откривене фазе су: (Bi), (Ge) и L. Резултати EDS-а показују да је (Bi) чврст раствор богат бизмутом и раствара занемарљиву количину друга два елемента, (Ge) чврст раствор је богат германијумом и раствара занемарљиву количину остала два елемента, а течна фаза раствара занемарљиву количину бизмута и германијума. Микроструктура узорка 2 који је жарен на 100 °C приказана је на слици 37.



Слика 37. SEM микроструктура узорка легуре 2 жареног на 100 °C.

На датој микроструктури обележене су детектоване фазе помоћу EDS и XRD анализа. У представљеној микроструктури (Ge) чврст раствор се појављује као тамна фаза, (Bi) чврст раствор као сива фаза, а течна фаза као светла.

Пошто су узорци жарени на 100 °C, EDS састав фаза је упоређен са прорачунатим изотермалним пресеком на 100 °C. На слици 38 приказано је поређење резултата EDS-а из табеле 16 и прорачунати изотермални пресек на 100 °C. Резултати EDS-а на слици су обележени истим симболом, али различитом бојом.



Слика 38. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Ga-Ge система на 100 °C са резултатима EDS-а датим у табели 16.

Прорачунати изотермални пресек има три фазна региона, два су двофазна региона (Bi)+L и (Ge)+L, а један је трофазни регион (Ge)+L+(Bi). Сви експериментално испитивани узорци су смештени у трофазном региону (Ge)+L+(Bi), истој фазној области као што је експериментално доказано. Експериментални састави фаза су у сагласности са прорачунатим саставима.

### 6.3.3. Изотермални пресек на 300 °C

Пет тројних узорака који су жарени на на 300 °C испитивани су помоћу EDS и XRD методе. Резултати тих испитивања приказани су у табели 17.

Табела 17. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Ga-Ge легура жарених на 300 °C.

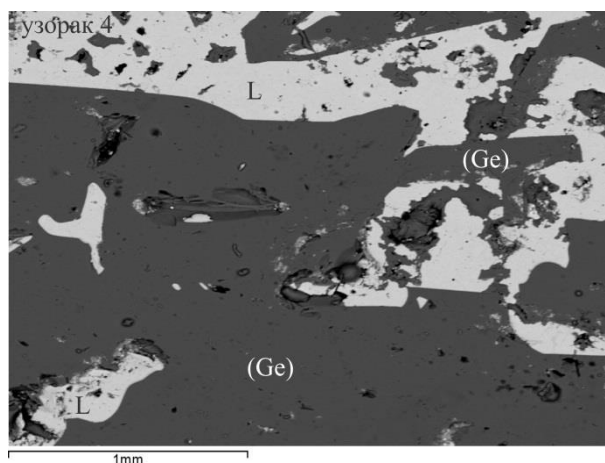
Бр	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састав фаза (at.%)			Параметре решетке (Å) $a=b=c$
		EDS	XRD	Bi	Ga	Ge	
1.	11.01 Bi 44.01 Ga 44.98 Ge	L (Ge)	(Ge)	18.46±0.2 0.86±0.5	79.63±0.5 0.10±0.7	1.91±0.2 99.04±0.7	5.6529±0.0003
2.	21.02 Bi 68.97 Ga 10.01 Ge	L (Ge)	(Ge)	23.71±0.7 0.86±0.5	74.58±0.1 0.51±0.5	1.71±0.4 98.63±0.5	5.6533±0.0006

Наставак

3.	40.99 Bi 38.94 Ga 20.07 Ge	L (Ge)	(Ge)	50.98±0.2 0.63±0.1	48.27±0.3 0.22±0.6	0.75±0.5 99.15±0.3	5.6563±0.0008
4.	65.08 Bi 14.87 Ga 20.05 Ge	L (Ge)	(Ge)	82.24±0.3 0.86±0.5	17.72±0.6 0.51±0.3	0.04±0.2 98.63±0.5	5.6543±0.0001
5.	20.02 Bi 19.42 Ga 60.56 Ge	L (Ge)	(Ge)	46.57±0.2 0.86±0.5	52.53±0.5 0.10±0.3	0.90±0.7 99.04±0.4	5.6554±0.0002

Као што је приказано у табели 17, код свих испитиваних узорака детектоване су две исте фазе. Откривене фазе су L и (Ge) чврст раствор. Из резултата EDS-а откривено је да је (Ge) чврст раствор богат германијумом и да може растворити занемарљиву количину галијума и бизмута. Резултати EDS-а показују да L фаза има различит састав, зависно од састава узорака.

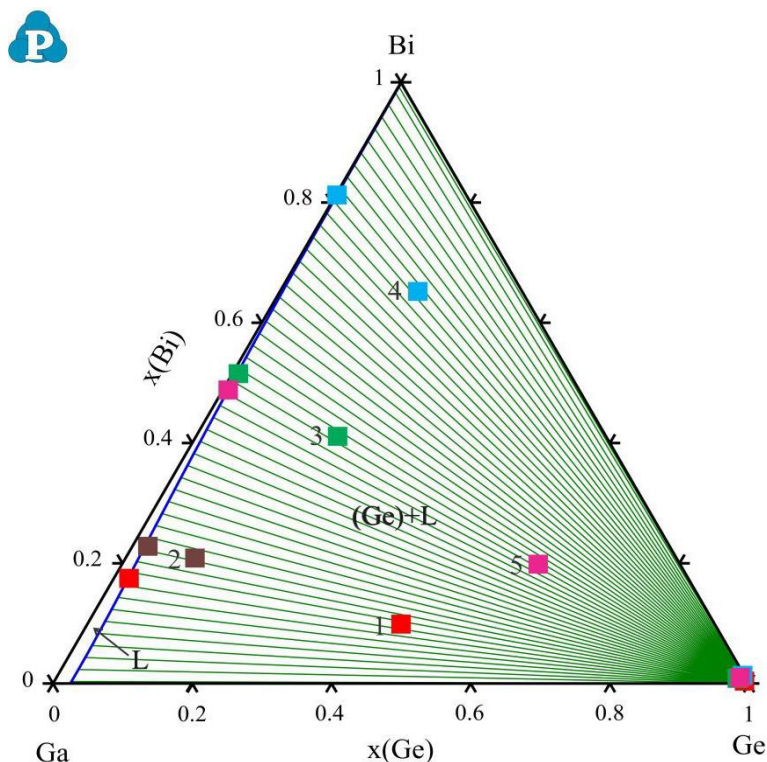
Као илустрација једна SEM микроструктура испитиваног узорка 4 приказана је на слици 39.



Слика 39. SEM микроструктура узорка легуре 4 жареног на 300 °C.

Из микроструктуре се види да се (Ge) чврст раствор појављује као сива фаза, а L фаза као светло сива фаза.

Пошто се испитивани узорци жаре на 300 °C, резултати испитиваних узорака се упоређују са прорачунатим изотермалним пресеком на 300 °C. Слика 40 приказује прорачунати изотермални пресек на 300 °C у поређењу са EDS резултатима.



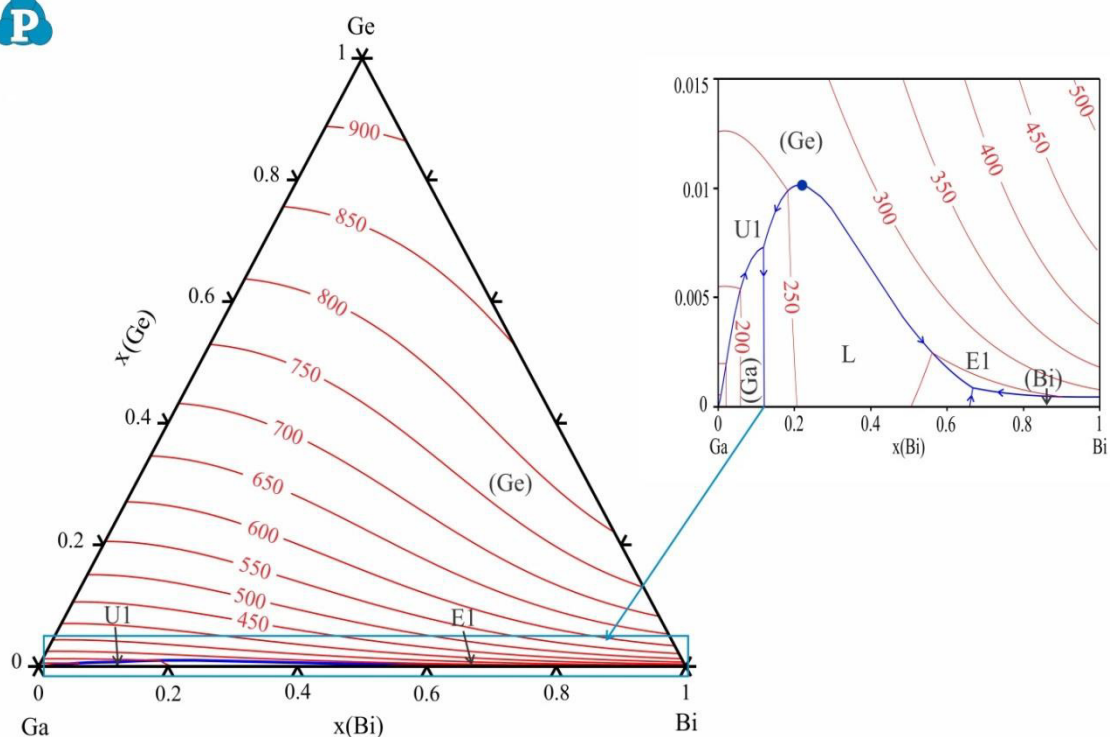
Слика 40. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Ga-Ge система на 300 °C са резултатима EDS-а датим у табели 17.

Прорачунати изотермални пресек на 300 °C састоји се од два фазна региона. Једно је једнофазни регион L, а друго је двофазни регион L+(Ge). Поређењем EDS састава испитиваних узорка утврђује се да су сви узорци из двофазног региона L+(Ge) истих фаза као и експериментално детектовани узорци. EDS састави фаза се добро слажу са прорачунатим саставима фаза.

#### 6.3.4. Пројекција ликвидус површине

На основу приказаних резултата није неопходно уводити нове параметре за опис тројног Bi-Ga-Ge система. Тако коришћени термодинамички скуп података коришћени су за прорачун пројекције ликвидус површине и инваријантних реакција.

На слици 41 приказана је пројекција ликвидус површине тројног Bi-Ga-Ge система са увећаним делом на страни двојног Bi-Ga система.



Слика 41. Пројекција ликвидус површине тројног Bi-Ga-Ge система са увећаним делом на страни двојног Bi-Ga система.

Четири поља примарне кристализације (L, (Ga), (Bi) и (Ge)) су видљива на предвиђеној пројекцији ликвидус површине. Предвиђене су две инваријантне реакције од којих је једна тројна еутектичка реакција, а друга унваријантна. Детаљи реакција су наведени у табели 18.

Табела 18. Предвиђене инваријантне реакције тројног Bi-Ga-Ge система.

T (°C)	Реакција	Тип	Састав (mol)		
			x(Bi)	x(Ga)	x(Ge)
222.14	$L + (Ge) \rightarrow (Bi) + L$	U1	0.6674	0.3317	0.0009
29.57	$L \rightarrow (Bi) + (Ge) + (Ga)$	E1	0.0013	0.9986	0.0001

Прорачуната тројна еутектичка реакција експериментално је потврђена са 12 узорка испитиваних ДТА методом (видети табелу 15), а одређена температура реакције је близу прорачунате.



## 6.4. Тројни Bi-Ge-Zn систем

За тројни Bi-Ge-Zn систем једна група узорака је испитивана ДТА методом, док је друга група узорака жарена на 100 °C и 300 °C и испитивана SEM-EDS и XRD методом. Добијени експериментални резултати су упоређени са прорачунатим вертикалним пресецима и одговарајућим изотермалним пресецима. За тројни Bi-Ge-Zn систем било је потребно увести нове тројне параметре. Уведени тројни параметри засновани су на експерименталним резултатима овог рада.

### 6.4.1. Диференцијално термијска анализа

Дванаест тројних узорака анализирано је коришћењем ДТА методе. Одабрани узорци били су из три различита вертикална пресека са четири узорка по вертикалном пресеку. Одређивање температуре фазног прелаза из ДТА резултата извршено је према препорукама из литературе [161,162]. Резултати ДТА анализе приказани су у табели 19.

Табела 19. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Bi-Ge-Zn система одређене помоћу ДТА методе.

Састав (at.%)		Температуре фазних трансформација (°C)	
Номинални састав	EDS састав	Инваријантне реакције и моноваријантне фазне трансформације	Ливидус
Вертикални пресек Bi-GeZn			
Bi <sub>10</sub> Ge <sub>45</sub> Zn <sub>45</sub>	Bi <sub>10.13</sub> Ge <sub>45.52</sub> Zn <sub>44.35</sub>	259.3; 375.8	727.3
Bi <sub>30</sub> Ge <sub>35</sub> Zn <sub>35</sub>	Bi <sub>29.11</sub> Ge <sub>35.87</sub> Zn <sub>35.02</sub>	261.8; 378.3	762.9
Bi <sub>60</sub> Ge <sub>20</sub> Zn <sub>20</sub>	Bi <sub>60.87</sub> Ge <sub>20.92</sub> Zn <sub>18.21</sub>	260.1	728.6
Bi <sub>90</sub> Ge <sub>5</sub> Zn <sub>5</sub>	Bi <sub>89.92</sub> Ge <sub>5.73</sub> Zn <sub>4.35</sub>	246.1; 275.9	609.7
Вертикални пресек Ge-BiZn			
Bi <sub>40</sub> Ge <sub>20</sub> Zn <sub>40</sub>	Bi <sub>40.18</sub> Ge <sub>19.91</sub> Zn <sub>39.91</sub>	259.4; 379.6	649.5
Bi <sub>30</sub> Ge <sub>40</sub> Zn <sub>30</sub>	Bi <sub>29.55</sub> Ge <sub>39.52</sub> Zn <sub>30.93</sub>	261.1; 381.6	788.5
Bi <sub>20</sub> Ge <sub>60</sub> Zn <sub>20</sub>	Bi <sub>20.73</sub> Ge <sub>61.01</sub> Zn <sub>18.26</sub>	255.9; 393.9	829.4
Bi <sub>10</sub> Ge <sub>80</sub> Zn <sub>10</sub>	Bi <sub>9.35</sub> Ge <sub>79.13</sub> Zn <sub>11.52</sub>	246.5; 399.6	861.6
Вертикални пресек Zn-BiGe			
Bi <sub>45</sub> Ge <sub>45</sub> Zn <sub>10</sub>	Bi <sub>44.13</sub> Ge <sub>44.92</sub> Zn <sub>10.95</sub>	260.9; 328.3	821.6
Bi <sub>35</sub> Ge <sub>35</sub> Zn <sub>30</sub>	Bi <sub>35.82</sub> Ge <sub>34.71</sub> Zn <sub>29.47</sub>	261.9	783.1
Bi <sub>25</sub> Ge <sub>25</sub> Zn <sub>50</sub>	Bi <sub>24.15</sub> Ge <sub>25.08</sub> Zn <sub>50.77</sub>	246.6	679.4
Bi <sub>15</sub> Ge <sub>15</sub> Zn <sub>70</sub>	Bi <sub>15.91</sub> Ge <sub>15.19</sub> Zn <sub>68.90</sub>	250.6	536.7

Из DTA резултата датих у табели 19, откривено је да прва детектована температура у свим узорцима припада истој фазној трансформацији. Детектована температура у свим узорцима блиска је једна другој и креће се у опсегу од 246,1 °C до 261,9 °C. Последња температура детектована на DTA криви припада трансформацији ликвидуса, а у узорцима из вертикалног пресека Ge-BiZn приметан је тренд да са порастом садржаја германијума у узорцима температура расте. У узорцима вертикалних пресека Zn-BiGe примећен је тренд пада температуре са повећањем садржаја Zn у узорцима.

#### 6.4.2. Изотермални пресек на 100 °C

Пет узорака који су четири недеље жарени на 100 °C испитивани су SEM-EDS и XRD техникама. Добијени резултати помоћу ове две технике приказани су у табели 20.

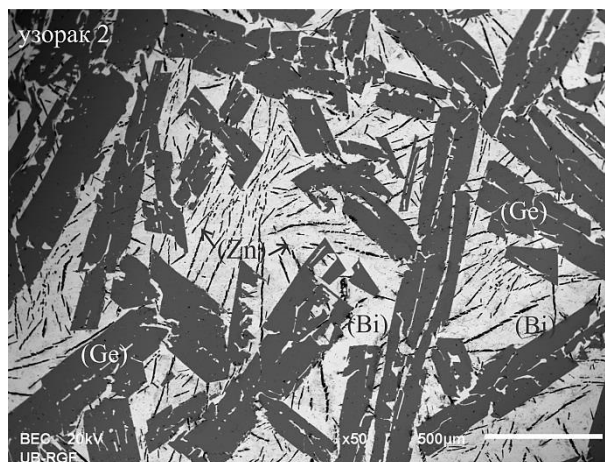
Табела 20. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Ge-Zn легура жарених на 100 °C.

Бр	Састав узорака (at.%)	Детектоване фазе		Састав фаза (at.%)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Bi	Ge	Zn	a=b	c
1.	17.11 Bi	(Bi)	(Bi)	99.12±0.3	0.06±0.4	0.82±0.2	4.5534±0.0003	11.8251±0.0002
	42.9 Ge	(Ge)	(Ge)	0.92±0.2	98.24±0.2	0.84±0.7	5.6553±0.0003	
	39.99 Zn	(Zn)	(Zn)	0.53±0.6	0.02±0.5	99.45±0.6	2.6637±0.0001	4.9476±0.0006
2.	23.02 Bi	(Bi)	(Bi)	99.15±0.5	0.30±0.3	0.55±0.4	4.5535±0.0006	11.8254±0.0006
	59.97 Ge	(Ge)	(Ge)	0.32±0.3	99.16±0.1	0.52±0.3	5.6566±0.0003	
	17.01 Zn	(Zn)	(Zn)	0.65±0.5	0.64±0.5	98.71±0.3	2.6619±0.0007	4.9446±0.0001
3.	29.99 Bi	(Bi)	(Bi)	98.99±0.2	0.45±0.2	0.56±0.3	4.5523±0.0004	11.8242±0.0006
	15.94 Ge	(Ge)	(Ge)	0.32±0.5	99.26±0.5	0.42±0.4	5.6573±0.0006	
	54.07 Zn	(Zn)	(Zn)	0.56±0.1	0.14±0.6	99.30±0.1	2.6631±0.0001	4.9465±0.0005
4.	61.01 Bi	(Bi)	(Bi)	99.55±0.3	0.15±0.6	0.30±0.2	4.5545±0.0002	11.8255±0.0004
	16.94 Ge	(Ge)	(Ge)	0.59±0.3	98.94±0.2	0.47±0.1	5.6561±0.0006	
	22.05 Zn	(Zn)	(Zn)	0.36±0.5	0.11±0.3	99.53±0.5	2.6641±0.0004	4.9483±0.0006
5.	15.08 Bi	(Bi)	(Bi)	98.97±0.2	0.55±0.5	0.48±0.7	4.5521±0.0003	11.8236±0.0003
	4.76 Ge	(Ge)	(Ge)	0.34±0.3	98.94±0.1	0.72±0.5	5.6561±0.0001	
	80.16 Zn	(Zn)	(Zn)	0.74±0.5	0.40±0.3	98.86±0.4	2.6621±0.0006	4.9454±0.0001

У свих пет испитиваних узорака откривене су три исте фазе. У свим узорцима откривене фазе су: (Ge), (Bi) и (Zn) чврсти раствори. Састави откривених фаза у свим узорцима су близу један другом. Откривени (Ge) чврст раствор у свим узорцима богат је германијумом и може растворити занемарљиву количину бизмута и цинка. (Bi) чврст раствор је богат бизмутом. Трећи откривени

је (Zn) чврст раствор богат цинком са опсегом цинка од 98,63 до 99,50 at.% и занемарљивом растворљивошћу Bi и Ge.

Пошто су у свим испитиваним узорцима откривене исте фазе, на слици 42 приказана је једна SEM микроструктура узорка 2, са обележеним називом фаза.



Слика 42. SEM микроструктура узорка легуре 2 жареног на 100 °C.

На слици 42 приказана је микроструктура узорка 2 на којој су обележене три експериментално откривене фазе. (Ge) чврст раствор је тамна фаза, (Zn) чврст раствор је сива фаза и (Bi) чврст раствор је светло сива фаза.

### 6.4.3. Изотермални пресек на 300 °C

Пет узорка жарених на 300 °C испитивано је SEM-EDS и XRD техникама. Резултати испитивања дати су у табели 21.

Табела 21. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Bi-Ge-Zn легура жарених на 300 °C.

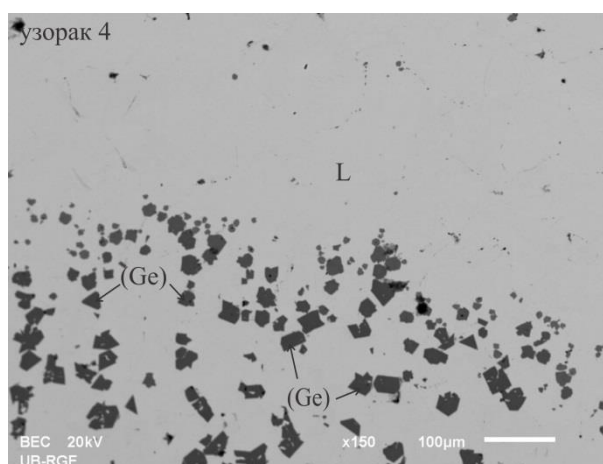
Бр	Састав узорка (at.%)	Детектоване фазе		Састав фаза (at.%)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Bi	Ge	Zn	a=b	c
1.	15.11 Bi	L		87.39±0.5	0.20±0.3	12.41±0.8	5.6533±0.0001	4.9437±0.0005
	54.86 Ge	(Ge)	(Ge)	0.12±0.2	99.46±0.1	0.42±0.3		
	30.03 Zn	(Zn)	(Zn)	0.81±0.4	0.74±0.6	98.45±0.3		
2.	30.02 Bi	L		87.55±0.6	0.10±0.3	12.35±0.2	5.6527±0.0007	4.9446±0.0006
	9.97 Ge	(Ge)	(Ge)	0.22±0.2	99.38±0.1	0.40±0.2		
	60.01 Zn	(Zn)	(Zn)	0.71±0.6	0.17±0.6	99.12±0.5		
3.	45.10 Bi	L		86.29±0.2	0.65±0.1	13.06±0.3	5.6529±0.0005	4.9465±0.0001
	14.83 Ge	(Ge)	(Ge)	0.21±0.4	99.40±0.5	0.39±0.4		
	40.07 Zn	(Zn)	(Zn)	0.56±0.1	0.14±0.6	99.30±0.5		

Наставак

4.	61.01 Bi 38.68 Ge 0.31 Zn	L (Ge)	(Ge)	90.65±0.3 0.59±0.3	0.15±0.6 99.04±0.2	9.20±0.2 0.37±0.1	5.6522±0.0007	
5.	82.08 Bi 17.21 Ge 0.71 Zn	L (Ge)	(Ge)	93.97±0.1 0.34±0.2	0.55±0.4 98.94±0.2	5.48±0.8 0.72±0.4	5.6516±0.0002	

На пет испитиваних узорка детектована су два различита фазна региона. У узорцима 1, 2 и 3 откривене су три фазе. Откривено трофазно подручје је L+(Ge)+(Zn). (Ge) чврст раствор је богат германијумом, (Zn) чврст раствор цинком, а оба растварају занемарљиве количине друга два елемента. Фаза L у сва три узорка богата је бизмутом у распону од 86,29 до 87,39 at.% а остатак су Zn и Ge. У узорцима 4 и 5 откривене се две исте фазе: L и (Ge) чврст раствор.

SEM микроструктура узорка 4 приказана је на слици 43.



Слика 43. SEM микроструктура узорка легуре 4 жареног на 300 °C.

Микроструктура узорка 4, дата на слици 43, има две фазе: (Ge) чврст раствор као тамну фазу и L фазу као светло сиву фазу.

#### 6.4.4. Термодинамичко моделовање и прорачун

Тројни Bi-Ge-Zn систем је термодинамички процењен CALPHAD методом [12,13] помоћу Thermo-calc софтверског пакета [172].

Термодинамички параметри за конститутивне двојне системе су узети из литературе [150,154,158], а три вертикална пресека Bi-GeZn, Ge-BiZn и Zn-BiGe су екстраполирана и упоређена са експерименталним DTA подацима, датим у

табели 15. После упоређивања је примећено да су експериментално детектоване температуре течне фазе веће од прорачунатих. Упоређивањем EDS резултата испитиваних узорак на 100 °C и 300 °C и екстраполираног изотермалног пресека на 100 °C и 300 °C не примећује се разлика у саставу фаза. На основу овог закључка уочено је да је потребно моделовати течну фазу и увести нове тројне параметре за течну фазу.

Тројна течна фаза се третира као супституциони раствор. Gibbsova енергија изражена је Redlich-Kister-Muggian полиномом [173]:

$$G_m^L = x_{Bi}G_{Bi}^L + x_{Ge}G_{Ge}^L + x_{Zn}G_{Zn}^L + RT(x_{Bi}\ln x_{Bi} + x_{Ge}\ln x_{Ge} + x_{Zn}\ln x_{Zn}) + x_{Bi}x_{Ge}L_{Bi,Ge}^L + x_{Bi}x_{Zn}L_{Bi,Zn}^L + x_{Ge}x_{Zn}L_{Ge,Zn}^L + {}^{ex}G_{Bi,Ge,Zn}^L \quad (7)$$

где су  $x_{Bi}$ ,  $x_{Ge}$  и  $x_{Zn}$  моларне фракције елемената Bi, Ge и Zn, односно  $G_{Bi}^L$ ,  $G_{Ge}^L$  и  $G_{Zn}^L$  су Gibbsove енергије Bi, Ge и Zn у течној фази.  $R$  је константа гаса,  $T$  температура и  $RT(x_{Bi}\ln x_{Bi} + x_{Ge}\ln x_{Ge} + x_{Zn}\ln x_{Zn})$  одговара доприносу идеалне ентропије мешања у Gibbsovoj енергији.  $L_{Bi,Ge}^L$ ,  $L_{Bi,Zn}^L$  и  $L_{Ge,Zn}^L$  су параметри интеракције из одговарајућих двојних система из литературе [150,154,158]. Последњи израз у једначини 7 је троструки вишак Gibbsove енергије, који се изражава као:

$${}^{ex}G_{Bi,Ge,Zn}^L = x_{Bi}x_{Ge}x_{Zn}(x_{Bi}{}^0L_{Bi,Ge,Zn}^L + x_{Ge}{}^1L_{Bi,Ge,Zn}^L + x_{Zn}{}^2L_{Bi,Ge,Zn}^L) \quad (8)$$

где су  ${}^0L_{Bi,Ge,Zn}^L$ ,  ${}^1L_{Bi,Ge,Zn}^L$  и  ${}^2L_{Bi,Ge,Zn}^L$  параметри тројне интеракције изражени као  ${}^iL_{Bi,Ge,Zn}^L = a_i + b_iT$ . И  $a_i$  и  $b_i$  су параметри модела који се оптимизују из дијаграма експерименталних фаза и / или термодинамичких података.

Оптимизација параметара за течну фазу је извршена помоћу PARROT модула [174], заснованог на најмањој квадратној процедури.

Оптимизација је извршена коришћењем експерименталних DTA података датих у табели 19 и параметрима за течну фазу.

Термодинамички параметри за течну фазу добијени у овом раду су:

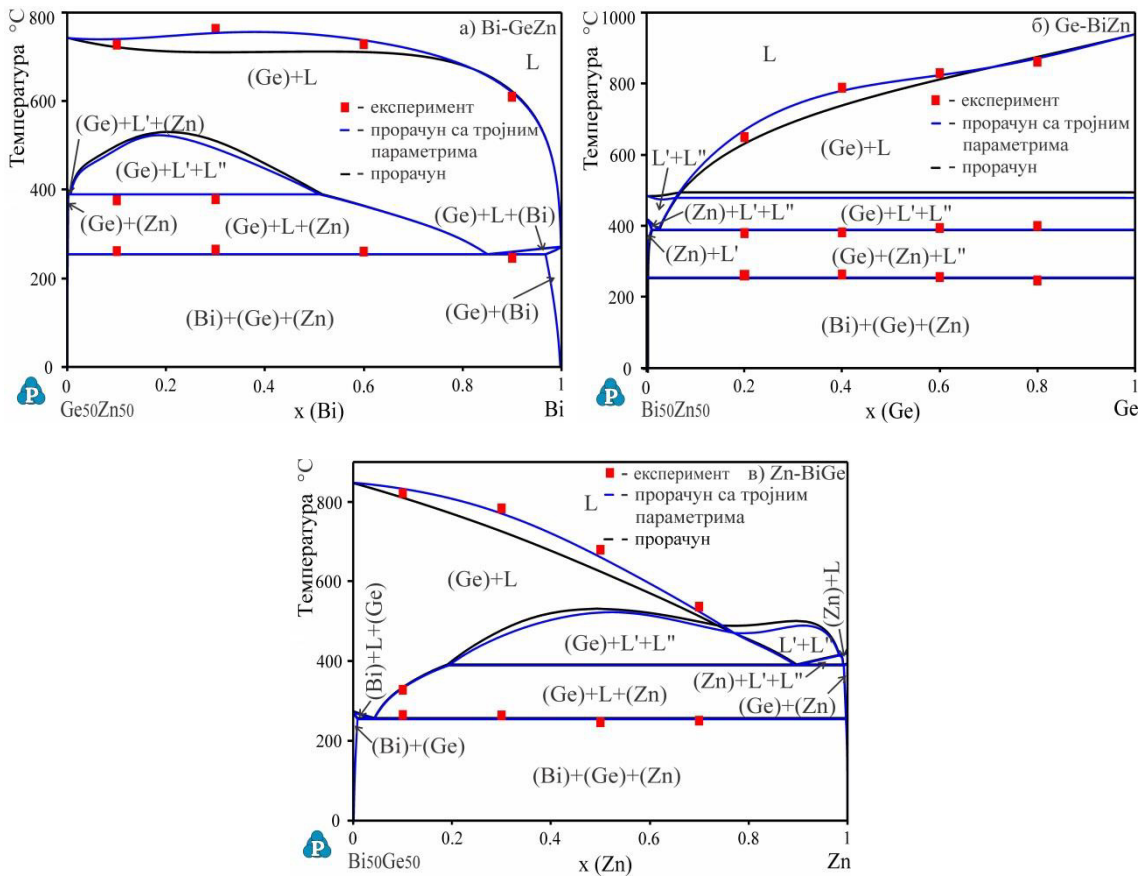
$${}^0L_{Bi,Ge,Zn}^L = 22601.36 - 35.07 * T \quad (9a)$$

$${}^1L_{Bi,Ge,Zn}^L = 22001.2 + 26.03 * T \quad (9б)$$

$${}^2L_{Bi,Ge,Zn}^L = -9003.1 \quad (9в)$$

Коришћењем термодинамичких података за конститутивне двојне системе и нови тројни параметар прорачуната су три вертикална пресека и два изотермална пресека у софтверу Pandat у поређењу са експерименталним резултатима.

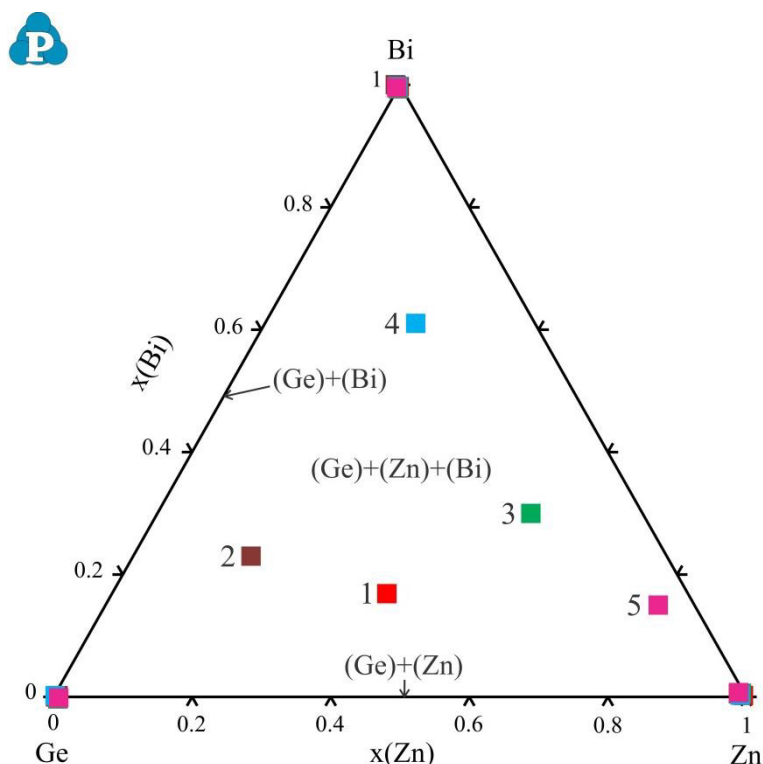
Експериментално добијени резултати ДТА методом су упоређени са прорачунатим вертикалним пресецима и дати на слици 44.



Слика 44. Прорачунати вертикални пресеци тројног Bi-Ge-Zn система у комбинацији са експериментално добијеним резултатима и прорачуном са тројним параметрима: а) Bi-GeZn, б) Ge-BiZn и в) Zn-BiGe.

Постигнуто је разумано слагање између прорачунатих и експерименталних резултата. Дакле, представљени тројни параметри добро описују вертикалне пресеке.

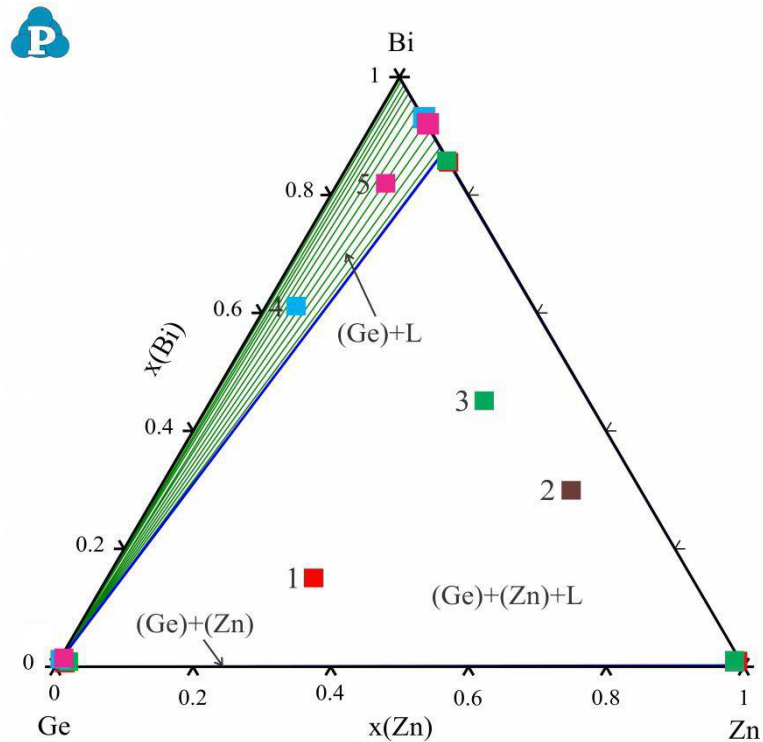
Даље, EDS резултати дати у табели 20 упоређују се са прорачунатим изотермалним пресеком на 100 °C. На слици 45 представљен је прорачунати изотермални пресек на 100 °C у поређењу са резултатима EDS-а.



Слика 45. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Ge-Zn система на 100 °C са резултатима EDS-а датим у табели 20.

Према прорачуну, сви испитивани узорци налазе се у трофазном подручју (Ge)+(Zn)+(Bi) истом фазном подручију као што је експериментално откривено са свих пет узорака. Добијена је добра егрегација између састава експерименталне фазе и прорачунатог састава.

На слици 46 приказан је прорачунати изотермалног пресек на 300 °C са резултатима EDS-а датим у табели 21.



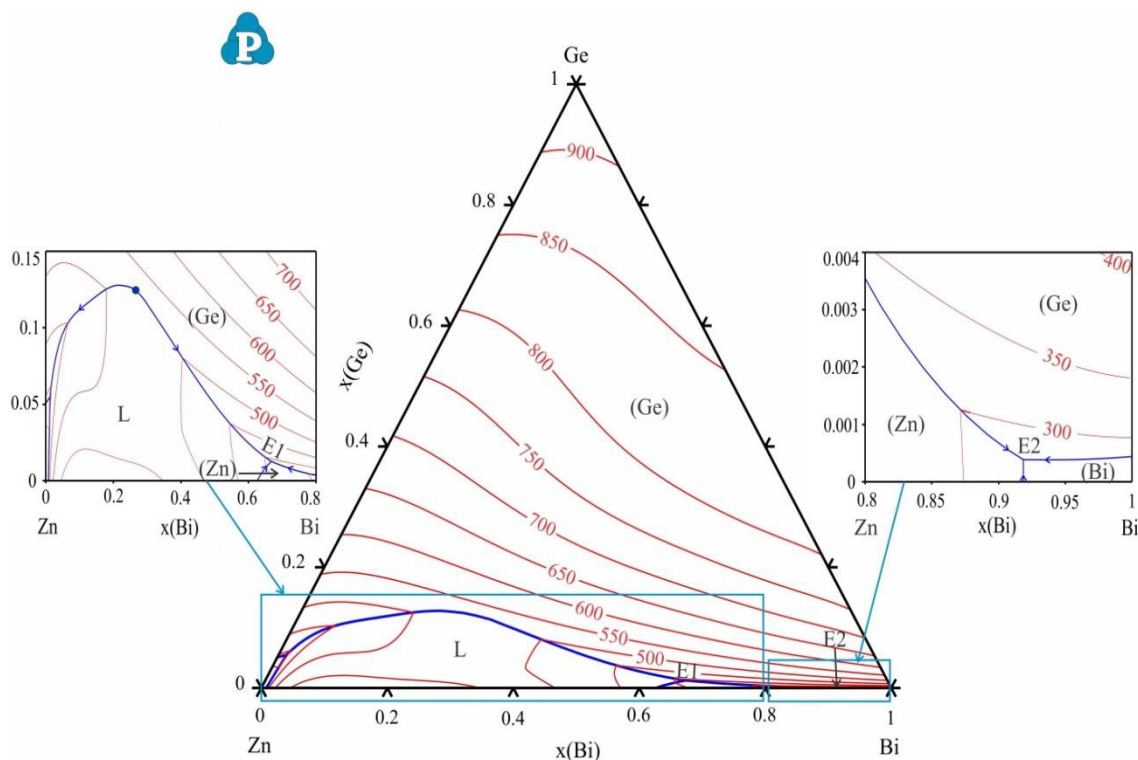
Слика 46. Прорачунати изотермални пресек тројног Bi-Ge-Zn система на 300 °C са резултатима EDS-а датим у табели 21.

Прорачунати изотермални пресек на 300 °C састоји се од три фазна региона. Две фазне регије су двофазне: L+(Ge) и (Ge)+(Zn), а једна је трофазна L+(Ge)+(Zn). Упоредени резултати EDS-а са прорачунатим изотермалним пресеком на 300 °C дају разумано слагање.

#### 6.4.5. Пројекција ликвидус површине

Пројекција ликвидус површине тројног Bi-Ge-Zn система је прорачуната и приказана на слици 47.





Слика 47. Пројекција ликвидус површине тројног Bi-Ge-Zn система са увећаним деловима на страни двојног Zn-Bi система.

Предвиђена пројекција ликвидус површине се састоји од четири поља примарне кристализације: L, (Ge), (Bi) и (Zn) и две инваријантне реакције (табела 22).

Табела 22. Предвиђене инваријантне реакције тројног Bi-Ge-Zn система.

T (°C)	Реакција	Тип	Састав (mol)		
			x(Bi)	x(Ge)	x(Zn)
389.19	$L \rightarrow L + (Zn) + (Ge)$	E1	0.6678	0.0125	0.3197
254.44	$L \rightarrow (Zn) + (Ge) + (Bi)$	E2	0.9186	0.0003	0.0811

## 6.5. Тројни Ge-In-Zn систем

Коришћењем расположивих термодинамичких параметара за конститутивне двојне системе и Pandat софтвера, извршено је прорачунавање фазних дијаграма у тројном Ge-In-Zn систему. Експериментално утврђени резултати фазних равнотежа везани за узорке који су жарени на 100 °C и 200 °C упоређени су са прорачунатим изотермалним пресецима на 100 °C и 200 °C. Температуре фазних трансформација одређене ДТА методом упоређене су са прорачунатим вертикалним пресецима.

### 6.5.1. Диференцијално термијска анализа

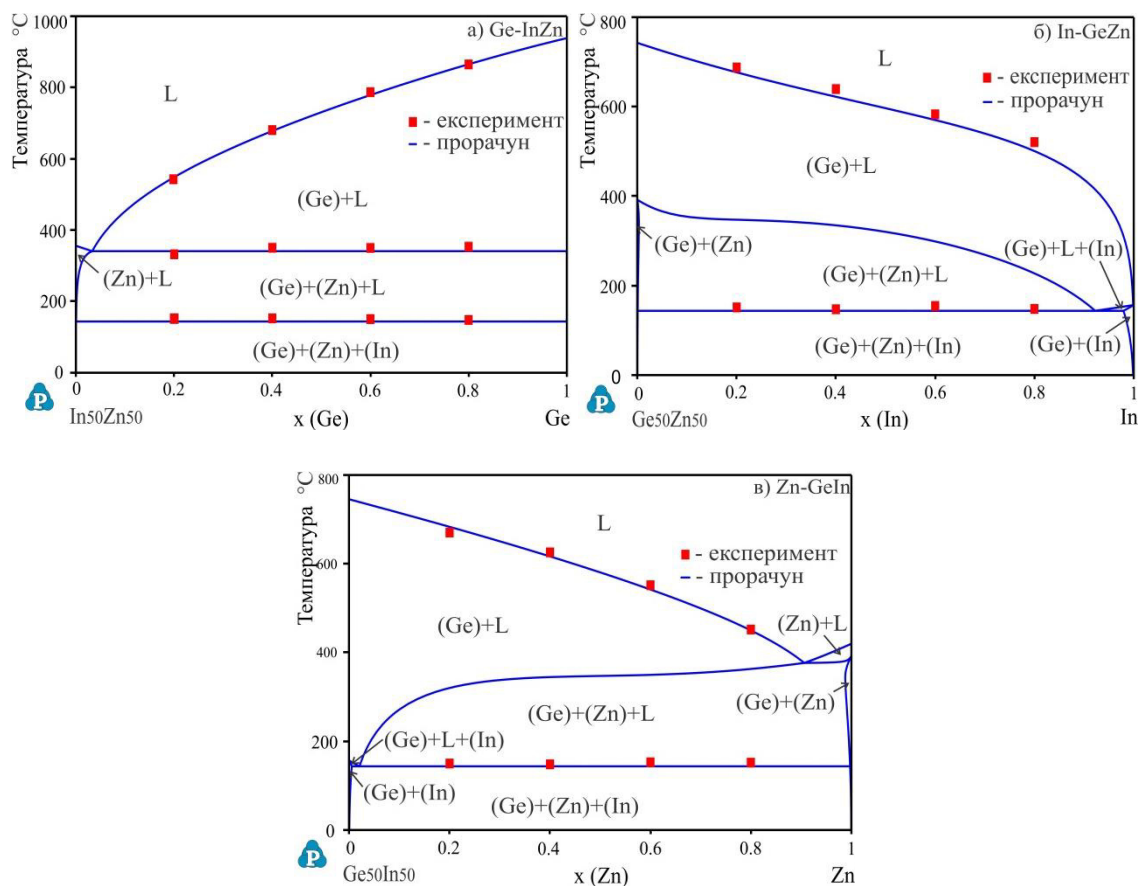
Дванаест тројних узорака анализирано је коришћењем ДТА методе. Састави одабраних узорака били су из три различита вертикална пресека (четири узорка по вертикалном пресеку). Вертикални пресеци су били Ge-InZn, In-GeZn и Zn-GeIn. Одређивање температуре фазног прелаза из ДТА резултата извршено је према препорукама из литературе [161,162]. Резултати ДТА испитивања приказани су у табели 23.

Табела 23. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Ge-In-Zn система одређене помоћу ДТА методе.

Састав (at.%)	Температуре фазних трансформација (°C)	
	Инваријантне реакције и моноваријантне фазне трансформације	Ликвидус
Вертикални пресек Ge-InZn		
Ge <sub>20</sub> In <sub>40</sub> Zn <sub>40</sub>	149.9; 332.2	539.7
Ge <sub>40</sub> In <sub>30</sub> Zn <sub>30</sub>	150.3; 350.3	675.4
Ge <sub>60</sub> In <sub>20</sub> Zn <sub>20</sub>	148.2; 349.8	786.6
Ge <sub>80</sub> In <sub>10</sub> Zn <sub>10</sub>	145.8; 353.1	864.4
Вертикални пресек In-GeZn		
Ge <sub>40</sub> In <sub>20</sub> Zn <sub>40</sub>	149.07	687.4
Ge <sub>30</sub> In <sub>40</sub> Zn <sub>30</sub>	144.9; 339.4	639.1
Ge <sub>20</sub> In <sub>60</sub> Zn <sub>20</sub>	150.2; 295.7	582.6
Ge <sub>10</sub> In <sub>80</sub> Zn <sub>10</sub>	145.7	520.6
Вертикални пресек Zn-GeIn		
Ge <sub>40</sub> In <sub>40</sub> Zn <sub>20</sub>	147.7; 330.4	670.04
Ge <sub>30</sub> In <sub>30</sub> Zn <sub>40</sub>	145.9; 344.1	625.5
Ge <sub>20</sub> In <sub>20</sub> Zn <sub>60</sub>	150.4; 357.4	551.4
Ge <sub>10</sub> In <sub>10</sub> Zn <sub>80</sub>	149.6; 358.7	451.6

Прва детектована температура одговара почетку температуре топљења. Из ДТА резултата датих у табели 23, види се да су прве детектоване температуре за све анализирани узорке врло близу једна другој и да леже у температурном опсегу од 144,9 до 150,4 °С. Ови резултати сугеришу да је почетак топљења за све испитиване легуре повезан са сличним инваријантним ефектом, тј. појавом еутектичке реакције. Последња детектована температура одговара крају топљења узорка, тј. температури ликвидуса. За узорке из вертикалног пресека Ge-InZn постоји тренд постепеног повећања температуре ликвидуса са повећањем садржаја германијума. За вертикалне пресеке In-GeZn и Zn-GeIn долази до снижавања температуре ликвидуса са порастом садржаја In и Zn.

Експериментални резултати ДТА иситивања упоређени су са прорачунатим вертикалним пресецима (слика 48).



Слика 48. Прорачунати вертикални пресеци тројног Ge-In-Zn система са експериментално добијеним резултатима: а) Ge-InZn, б) In-GeZn и в) Zn-GeIn.

Након упоређивања експерименталних резултата температурних трансформација и прорачунатих фазних дијаграма вертикалних пресека Ge-InZn, In-GeZn и Zn-GeIn, јасно је да је преклапање између прорачунатих и експерименталних температура добро у свим случајевима.

Прва откривена температура одговара тројној еутектичкој реакцији  $L \rightarrow (Ge) + (In) + (Zn)$ . Према резултатима израчунавања, ова реакција се појављује на 143,43 °C, а на основу спроведених експеримената, ова температура је мало виша и креће се у распону од 144,9 °C до 150,4 °C. Друга детектована температура одговара моноваријантној трансформацији. Последња детектована температура за све узорке је температура ликвидуса. Генерално, постигнут је добар склад између прорачунатих температура и експериментално добијених температура.

### 6.5.2. Изотермални пресек на 100 °C

Пет узорака жарених на 100 °C током седам недеља, анализирано је коришћењем EDS и XRD техника. Добијени резултати помоћу ове две технике приказани су у табели 24.

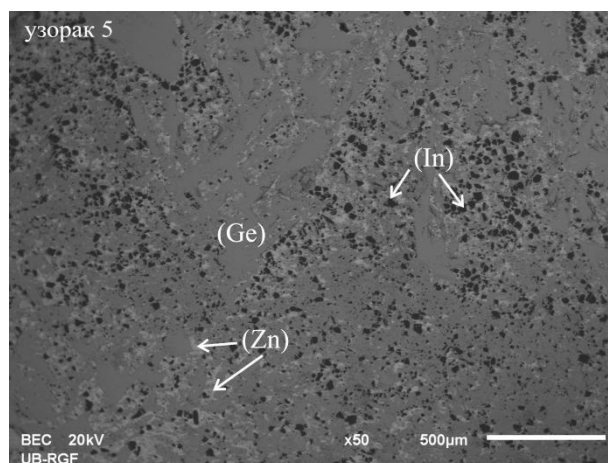
Табела 24. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Ge-In-Zn легура жарених на 100 °C.

Бр	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фазе (at. %)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Ge	In	Zn	a=b	c
1.	16.01 Ge	(Ge)	(Ge)	99.65±0.2	0.06±0.5	0.29±0.2	5.6561±0.0002	4.9466±0.0002 4.9472±0.0004
	66.00 In	(In)	(In)	0.42±0.3	98.91±0.2	0.67±0.8	3.2515±0.0001	
	17.99 Zn	(Zn)	(Zn)	0.42±0.5	0.08±0.7	99.50±0.7	2.6647±0.0002	
2.	7.02 Ge	(Ge)	(Ge)	98.85±0.7	0.44±0.1	0.71±0.4	5.6550±0.0003	4.9473±0.0003 4.9478±0.0003
	27.97 In	(In)	(In)	0.21±0.1	99.01±0.3	0.78±0.2	3.2517±0.0005	
	65.01 Zn	(Zn)	(Zn)	0.52±0.5	0.15±0.5	99.33±0.5	2.6642±0.0001	
3.	29.99 Ge	(Ge)	(Ge)	99.30±0.2	0.33±0.3	0.37±0.5	5.6557±0.0002	4.9469±0.0001 4.9481±0.0001
	27.94 In	(In)	(In)	0.32±0.3	99.46±0.5	0.22±0.4	3.2519±0.0002	
	42.07 Zn	(Zn)	(Zn)	0.86±0.1	0.10±0.6	99.04±0.3	2.6640±0.0003	
4.	50.01 Ge	(Ge)	(Ge)	98.85±0.3	0.57±0.6	0.58±0.2	5.6549±0.0002	4.9466±0.0005 4.9486±0.0002
	34.94 In	(In)	(In)	0.55±0.3	98.88±0.2	0.57±0.1	3.2515±0.0005	
	15.05 Zn	(Zn)	(Zn)	0.82±0.5	0.55±0.3	98.63±0.5	2.6634±0.0001	
5.	65.98 Ge	(Ge)	(Ge)	98.89±0.2	0.77±0.5	0.34±0.7	5.6551±0.0003	4.9468±0.0003 4.9482±0.0003
	14.99 In	(In)	(In)	0.54±0.3	98.95±0.1	0.51±0.5	3.2517±0.0004	
	19.03 Zn	(Zn)	(Zn)	0.82±0.5	0.14±0.3	99.04±0.4	2.6639±0.0004	

У свих пет испитиваних узорака откривене су три исте фазе. Употребом података из литературе за чврсте растворе (Ge) [163], (In) [164] и (Zn) [175] се закључује да у свим узорцима откривене фазе представљају (Ge), (In) и (Zn)

чврсте растворе. Састави детектованих фаза унутар свих узорака су близу један другом. Откривени (Ge) чврст раствор у свим узорцима богат је германијумом и може да раствори занемарљиву количину индијума и цинка, око 1 at.%. Чврст раствор (In) је богат индијумом. Садржај индијума је у опсегу од 98,88 до 99,46 at.%, а преостало припада Zn и Ge. Трећи откривени чврст раствор је (Zn) и детектовано је слично понашање. (Zn) чврст раствор је богат цинком са опсегом Zn од 98,63 до 99,50 at.%, а преостало су In и Ge.

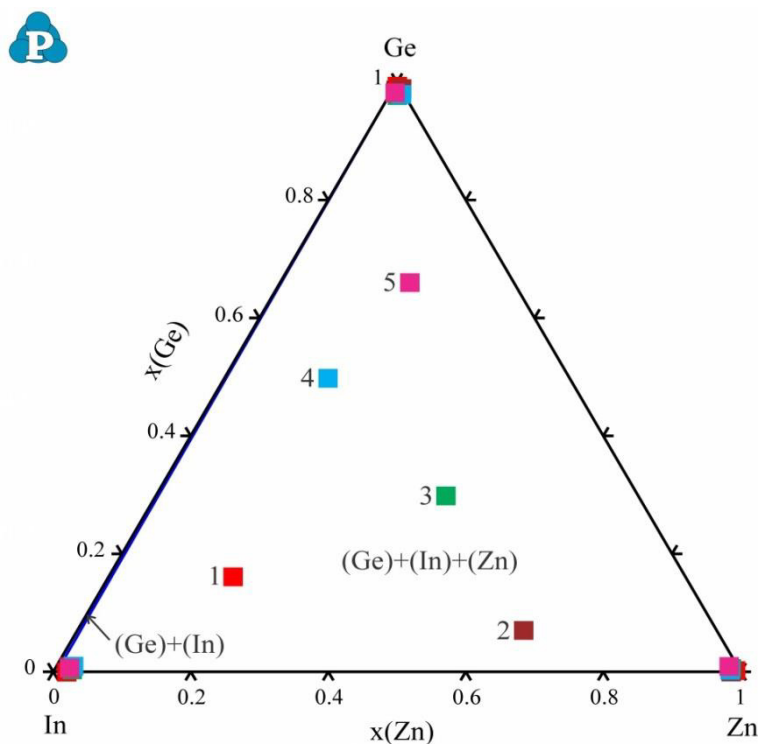
Пошто су у свим испитиваним узорцима откривене исте фазе, на слици 49 приказана је SEM микроструктура узорка 5, са обележеним називом фаза.



Слика 49. SEM микроструктура узорка легуре 5 жареног на 100 °C.

У овој микроструктури су видљиве три фазе: (Ge) чврст раствор као сива и доминантна фаза пошто је узорак 5 богат германијумом, (In) чврст раствор као тамна фаза и (Zn) чврст раствор као светла фаза.

Резултати EDS фазног састава свих пет узорака упоређују се са прорачунатим изотермалним пресеком на 100 °C (слика 50).



Слика 50. Прорачунати изотермални пресек тројног Ge-In-Zn система на 100 °C са резултатима EDS-а датим у табели 24.

Прорачунати изотермални пресек на 100 °C, приказан на слици 50, састоји се од једног претежно трофазног региона (Ge)+(In)+(Zn) и једног двофазног региона (Ge)+(In). Лоцирањем састава узорка од 1 до 5 у прорачунатом изотермалном пресеку на 100 °C, очекује се да у свих пет узорка буду три фазе: (Ge), (In) и (Zn). Упоредивањем резултата EDS састава фаза откривених у узорцима такође се открива да су у свих пет узорка откривене три фазе: (Ge), (In) и (Zn) и састав детектованих фаза је близу прорачунатог састава фаза.

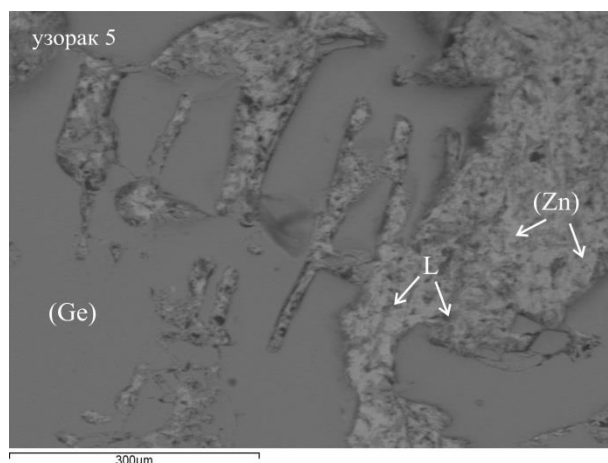
### 6.5.3. Изотермални пресек на 200 °C

Пет узорка жарених на 200 °C испитивано је SEM-EDS и XRD методама. Резултати ових испитивања дати су у табели 25.

Табела 25. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Ge-In-Zn легура жарених на 200 °C.

Бр	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Ge	In	Zn	a=b	c
1.	17.36 Ge	L		0.89±0.2	89.60±0.5	9.51±0.2	5.6542±0.0002	4.9491±0.0004
	47.45 In	(Ge)	(Ge)	98.32±0.4	0.87±0.2	0.81±0.1		
	35.19 Zn	(Zn)	(Zn)	0.15±0.1	1.72±0.1	98.13±0.7		
2.	17.75 Ge	L		1.51±0.2	89.84±0.8	8.65±0.3	5.6550±0.0005	4.9483±0.0004
	27.54 In	(Ge)	(Ge)	98.74±0.5	0.37±0.2	0.89±0.2		
	54.71 Zn	(Zn)	(Zn)	0.05±0.3	0.94±0.6	99.01±0.7		
3.	26.09 Ge	L		0.49±0.3	92.93±0.7	6.58±0.5	5.6531±0.0003	4.9492±0.0002
	40.28 In	(Ge)	(Ge)	98.02±0.6	1.07±0.1	0.91±0.2		
	33.63 Zn	(Zn)	(Zn)	0.34±0.7	1.53±0.2	98.13±0.6		
4.	39.59 Ge	L		1.10±0.2	90.60±0.5	8.30±0.1	5.6553±0.0005	4.9476±0.0001
	34.86 In	(Ge)	(Ge)	98.92±0.4	0.93±0.6	0.15±0.1		
	25.55 Zn	(Zn)	(Zn)	0.07±0.5	0.76±0.1	99.17±0.7		
5.	57.91 Ge	L		1.13±0.3	90.75±0.7	8.12±0.3	5.6547±0.0001	4.9481±0.0003
	22.75 In	(Ge)	(Ge)	98.47±0.7	1.08±0.1	0.45±0.1		
	19.34 Zn	(Zn)	(Zn)	0.52±0.1	0.41±0.1	99.07±0.7		

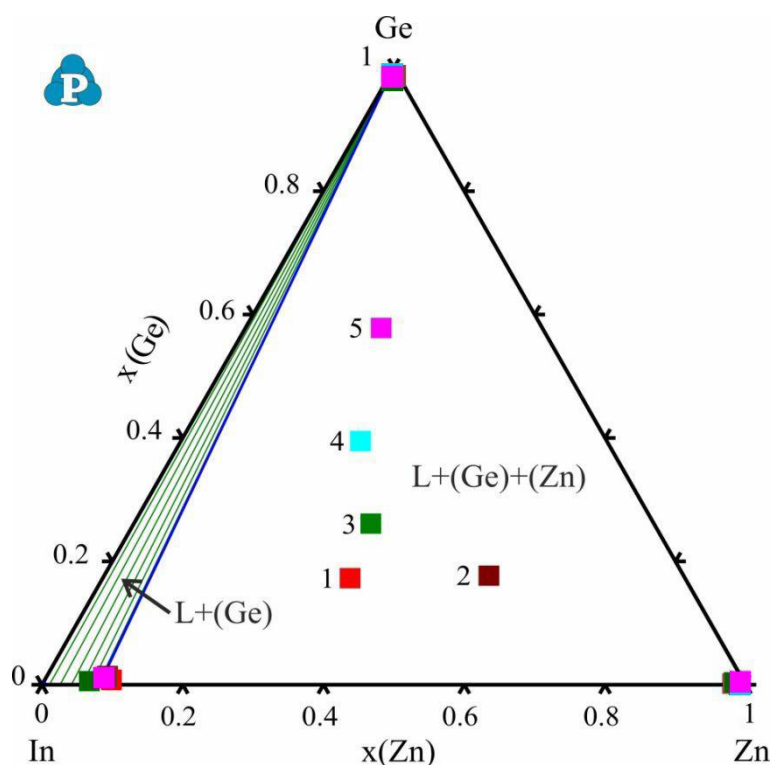
Резултати експеримента приказани у табели 25, показују да су у свих пет узорака откривене исте три фазе. Детектоване фазе су: L, (Ge) и (Zn). Откривена L фаза богата је индијумом и раствара од 6,58 до 9,51 at.% цинка и од 0,49 до 1,13 at.% германијума. Откривени (Ge) чврст раствор у свим узорцима богат је германијумом и може растворити занемарљиву количину индијума и цинка. (Zn) чврст раствор у свим узорцима садржи више од 98 at.% цинка и преостале количине индијума и германијума. Пошто су у свим узорцима исте фазе откривене, на слици 51 је приказана једна SEM микроструктура као илустрација.



Слика 51. SEM микроструктура узорка легуре 5 жареног на 200 °C.

У представљеној микроструктури узорка 5, три откривене фазе су обележене одговарајућим симболом. (Ge) чврст раствор се појављује као сива фаза, (Zn) чврст раствор као светла фаза, а L фаза као тамно сива.

На слици 52 приказан је прорачунати изотермални пресек на 200 °C са резултатима EDS-а датим у табели 25.



Слика 52. Прорачунати изотермални пресек тројног Ge-In-Zn система на 200 °C са резултатима EDS-а датим у табели 25.

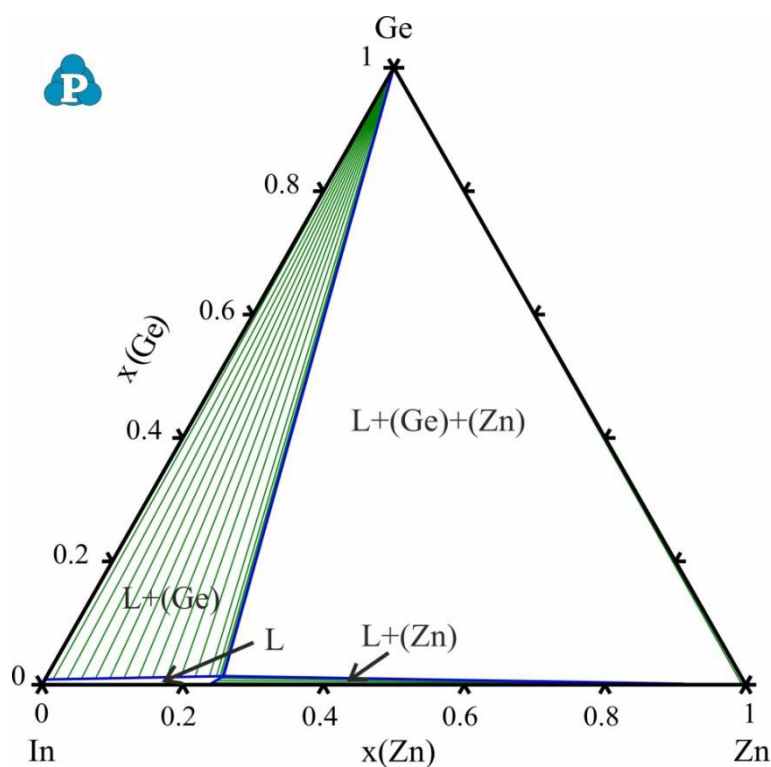
Прорачунати изотермални пресек на 200 °C састоји се од два фазна подручја. Једно је доминантно трофазно подручје L+(Ge)+(Zn), а друго је двофазно подручје L+(Ge). Лоцирањем EDS састава испитиваних узорака утврђује се да сви узорци припадају истом трофазном региону. Упоређујући резултате EDS фазног састава са прорачунатим изотермалним пресеком на 200 °C, постиже се добро слагање између фазних састава.



#### 6.5.4. Изотермални пресек на 300 °C

На основу резултата за вертикалне пресеке и два изотермална пресека може се закључити да су термодинамички параметри који се користе за прорачун фазних дијаграма довољни за опис тројног Ge-In-Zn система. У тројном систему нема новог једињења и нема значајне растворљивости елемената у чврстим растворима. На основу тих закључака прорачунат је изотермални пресек на 300 °C без експерименталне потврде.

На слици 53 представљен је прорачунати изотермални пресек на 300 °C.



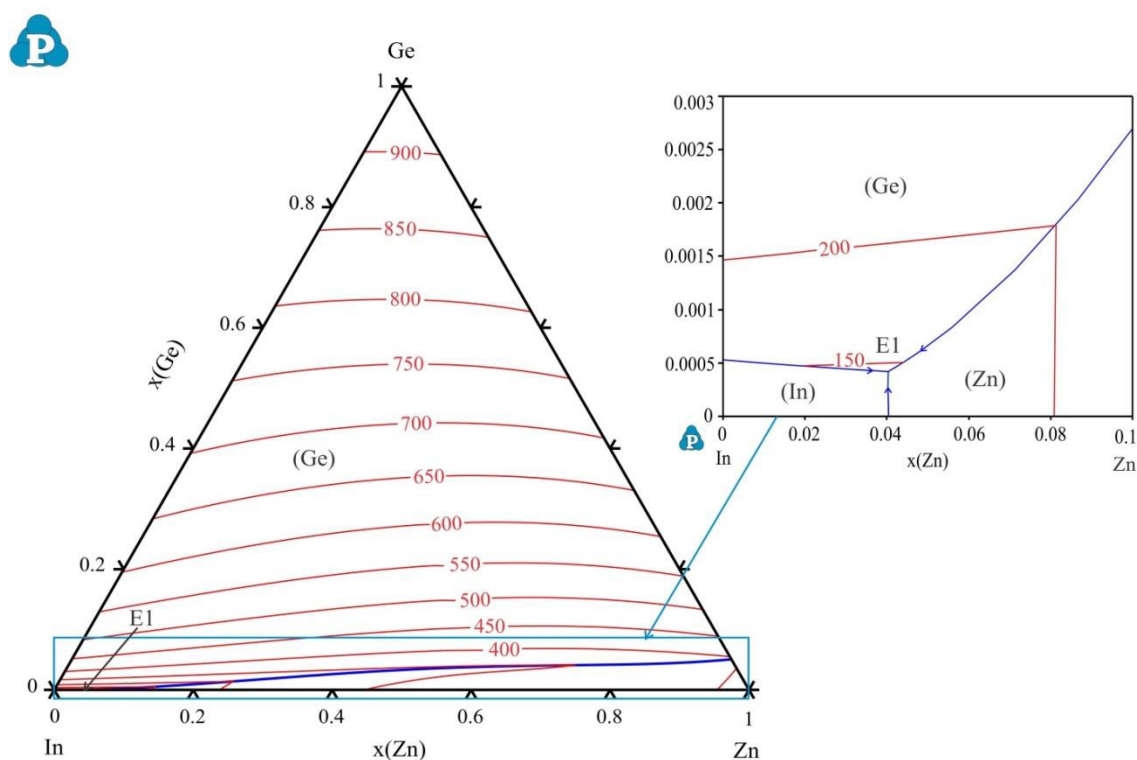
Слика 53. Прорачунати изотермални пресек тројног Ge-In-Zn система на 300 °C.

Прорачунати изотермални пресек на 300 °C, има четири фазна региона. Једно је L регион и налази се на страни богатој индијумом. Два региона су двофазна L+(Ge) и L+(Zn), а један је трофазни регион L+(Ge)+(Zn). Прорачунати изотермални пресек на 300 °C има много сличности са прорачунатим изотермалним пресеком на 200 °C, јер су у два фазна региона доминантни L+(Ge) и L+(Ge)+(Zn) двофазна подручија.

### 6.5.5. Пројекција ликвидус површине

У овом тројном систему нема новог једињења и нема значајне растворљивости елемената у чврстим растворима. На основу тих закључака прорачуната је и пројекција ликвидус површине.

Слика 54 приказује предвиђање пројекције ликвидус површине са увећаним делом на страни двојног In-Zn система.



Слика 54. Пројекција ликвидус површине тројног Ge-In-Zn система са увећаним делом на страни двојног In-Zn система.

Пројекција ликвидус површине тројног Ge-In-Zn система има три поља примарне кристализације. Највеће поље примарне кристализације припада (Ge) чврстом раствору, (Zn) поље чврстог раствора је са мањим делом и оријентисано је на део двојног In-Zn система, док се (In) чврсто поље налази на делу богатом In. Рачунањем се предвиђа једна тројна еутектичка реакција на 143,43 °C. Детаљи реакције дати су у табели 26.

Табела 26. Предвиђена инваријантна реакција тројног Ge-In-Zn система.

T (°C)	Реакција	Тип	Састав (mol)		
			x(Ge)	x(In)	x(Zn)
143.43	$L \rightarrow (Ge) + (In) + (Zn)$	E1	0.00042	0.95927	0.04031

Предвиђена инваријантна реакција је тројна еутектичка реакција, а ову реакцију експериментално потврђује свих 12 узорака који су испитивани ДТА методом. ДТА испитивањима та се реакција појављује у температурном опсегу од 144,9 °C до 150,4 °C.

## 6.6. Тројни Ga-Ge-Zn систем

Експериментално утврђени резултати фазних равнотежа за тројни Ga-Ge-Zn систем везани за узорке који су жарени на 100 °C и 200 °C упоређени су са прорачунатим изотермалним пресецима на 100 °C и 200 °C. Температуре фазних трансформација одређене ДТА мерењима упоређене су са одговарајућим прорачунатим вертикалним пресецима.

### 6.6.1. Диференцијално термијска анализа

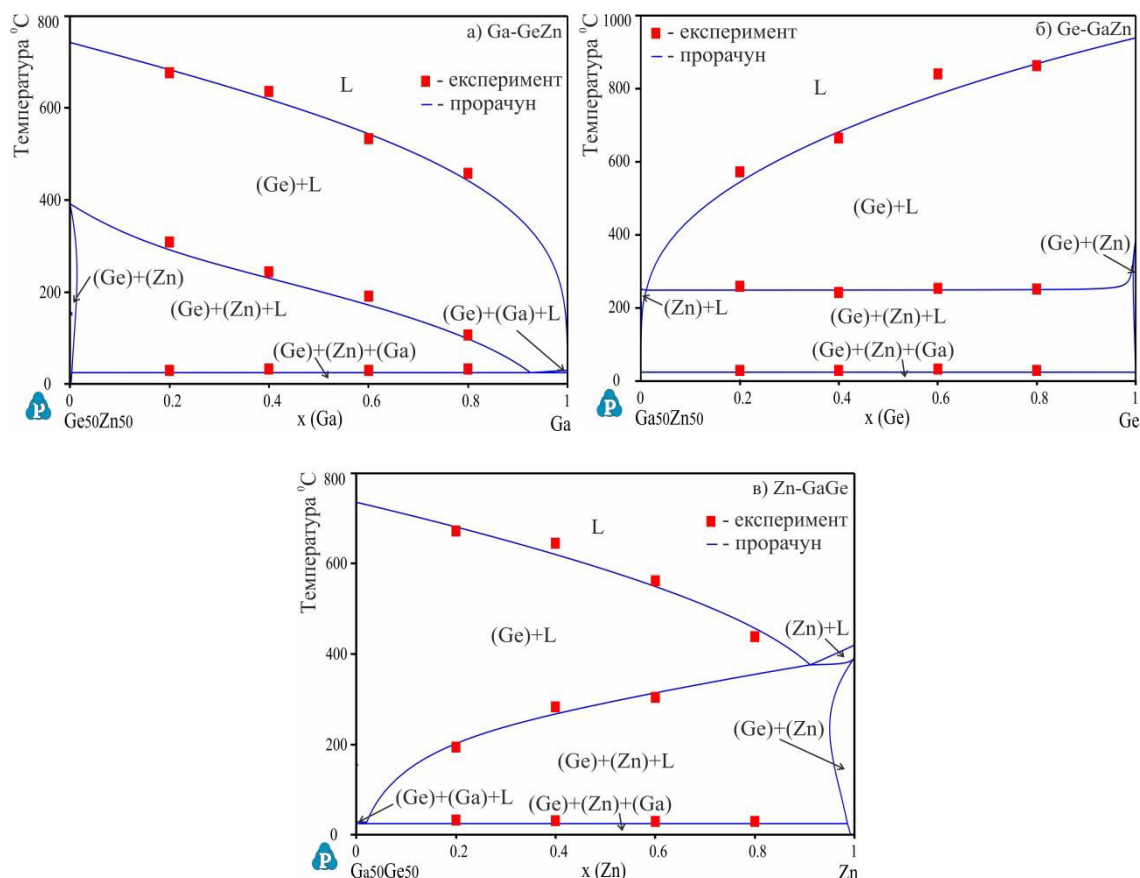
Дванаест тројних узорака из три различита вертикална пресека анализирано је коришћењем ДТА методе. Резултати ДТА мерења приказани су у табели 27.

Табела 27. Температуре фазних трансформација испитиваних легура тројног Ga-Ge-Zn система одређене помоћу ДТА методе.

Састав (at.%)	Температуре фазних трансформација (°C)	
	Инваријантне реакције и моноваријантне фазне трансформације	Ликвидус
Вертикални пресек Ga-GeZn		
Ga <sub>20</sub> Ge <sub>40</sub> Zn <sub>40</sub>	29.1; 309.3	677.2
Ga <sub>40</sub> Ge <sub>30</sub> Zn <sub>30</sub>	32.3; 243.3	636.1
Ga <sub>60</sub> Ge <sub>20</sub> Zn <sub>20</sub>	29.7; 190.7	533.9
Ga <sub>80</sub> Ge <sub>10</sub> Zn <sub>10</sub>	33.2; 107.3	458.3
Вертикални пресек Ge-GaZn		
Ga <sub>40</sub> Ge <sub>20</sub> Zn <sub>40</sub>	30.0; 259.1	572.7
Ga <sub>30</sub> Ge <sub>40</sub> Zn <sub>30</sub>	29.7; 242.3	665.3
Ga <sub>20</sub> Ge <sub>60</sub> Zn <sub>20</sub>	32.5; 254.1	839.1
Ga <sub>10</sub> Ge <sub>80</sub> Zn <sub>10</sub>	29.7; 252.5	861.6
Вертикални пресек Zn-GaGe		
Ga <sub>40</sub> Ge <sub>40</sub> Zn <sub>20</sub>	33.1; 194.7	671.5
Ga <sub>30</sub> Ge <sub>30</sub> Zn <sub>40</sub>	31.4; 283.1	644.3
Ga <sub>20</sub> Ge <sub>20</sub> Zn <sub>60</sub>	29.7; 304.1	561.2
Ga <sub>10</sub> Ge <sub>10</sub> Zn <sub>80</sub>	29.7	438.9

У свим испитиваним узорцима, осим у узорку Ga<sub>10</sub>Ge<sub>10</sub>Zn<sub>80</sub>, детектоване су по три температуре. У свим узорцима прве детектоване температуре одговарају истој фазној трансформацији и налазе се у температурном опсегу од 29,7 до 33,2

°C. Друга детектована температура на DTA криви загревања повезана је са моноваријантним фазним трансформацијама. Последња забележена температура на свим узорцима је температура ликвидуса. Ради лакшег прегледа фазне трансформације, резултати DTA упоређени су са прорачунатим вертикалним пресецима. На слици 55 приказано је поређење DTA резултата и прорачунатих вертикалних пресека.



Слика 55. Прорачунати вертикални пресеци тројног Ga-Ge-Zn система са експериментално добијеним резултатима: а) Ga-GeZn, б) Ge-GaZn и в) Zn-GaGe.

После поређења DTA резултата и прорачунатог вертикалног пресека, јасно је да прве детектоване температуре фазне трансформације припадају тројној еутектичкој реакцији  $L \rightarrow (Ge)+(Zn)+(Ga)$ , а прорачуната температура ове реакције је 24,73 °C. Друге детектоване температуре током загревања повезане су са моноваријантном фазном трансформацијом и експериментално утврђене вредности су у добром слагању са прорачунатим. Последње одређене температуре су температуре ликвидуса и у узорцима богатим германијумом ликвидност расте.

Уопштено, постигнуто је добро слагање између прорачунатих и експериментално одређених температура.

### 6.6.2. Изотермални пресек на 100 °C

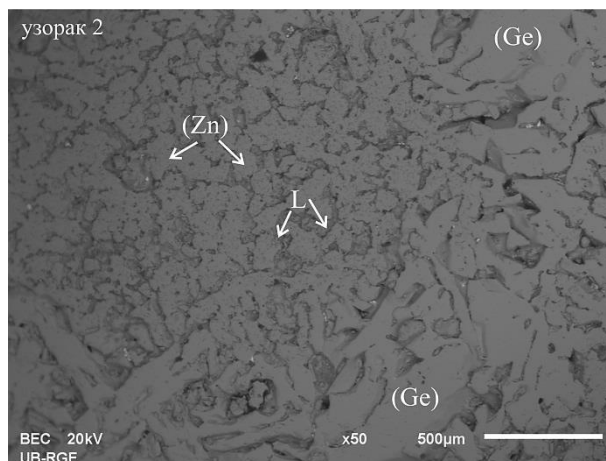
Пет тројних узорака жарених на 100 °C испитивано је SEM-EDS и XRD методама. Резултати испитивања приказани су у табели 28.

Табела 28. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Ga-Ge-Zn легура жарених на 100 °C.

Бр	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Ga	Ge	Zn	a=b	c
1.	13.25 Ga	L		86.73±0.1	0.62±0.2	12.65±0.4	5.6552±0.0002 2.6632±0.0002	4.9483±0.0006
	42.87 Ge	(Ge)	(Ge)	0.89±0.2	98.98±0.7	0.13±0.2		
	43.88 Zn	(Zn)	(Zn)	2.34±0.2	0.77±0.1	96.89±0.2		
2.	23.12 Ga	L		87.97±0.7	0.35±0.2	11.68±0.8	5.6563±0.0001 2.6643±0.0004	4.9478±0.0002
	34.06 Ge	(Ge)	(Ge)	0.31±0.1	99.17±0.5	0.52±0.4		
	42.82 Zn	(Zn)	(Zn)	1.10±0.2	0.65±0.3	98.25±0.2		
3.	27.24 Ga	L		86.32±0.5	1.54±0.4	12.14±0.5	5.6547±0.0005 2.6603±0.0006	4.9493±0.0001
	43.06 Ge	(Ge)	(Ge)	0.92±0.2	98.37±0.5	0.71±0.6		
	29.70 Zn	(Zn)	(Zn)	2.75±0.3	2.22±0.6	95.03±0.7		
4.	31.77 Ga	L		88.38±0.7	0.87±0.2	10.75±0.1	5.6560±0.0001 2.6617±0.0005	4.9492±0.0003
	21.44 Ge	(Ge)	(Ge)	0.27±0.1	99.18±0.5	0.55±0.6		
	46.79 Zn	(Zn)	(Zn)	2.34±0.2	2.41±0.7	95.25±0.7		
5.	60.38 Ga	L		87.96±0.7	1.83±0.3	10.21±0.1	5.6543±0.0003 2.6630±0.0002	4.9485±0.0002
	12.96 Ge	(Ge)	(Ge)	0.91±0.1	98.22±0.2	0.87±0.1		
	26.66 Zn	(Zn)	(Zn)	2.13±0.2	1.06±0.4	96.81±0.7		

EDS и XRD испитивања показују да су у свих пет испитиваних узорака исте фазе у равнотежи. У свим узорцима откривене фазе су: L, (Ge) и (Zn). Резултати EDS-а показују да је течна фаза богата галијумом и да се може растворити од 10.21 до 12.65 at.% цинка и занемарљиву количину германијума од 0,35 до 1,83 at.%. Откривени (Ge) чврст раствор богат је германијумом и може да се раствара мање од 2 at.% галијума и цинка. (Zn) чврст раствор је богат цинком и има цинк у опсегу од 95,03 до 98,25 at.%, а остатак је галијум у распону од 2,13 до 2,75 at.% и германијум од 0,77 до 2,22 at.%.

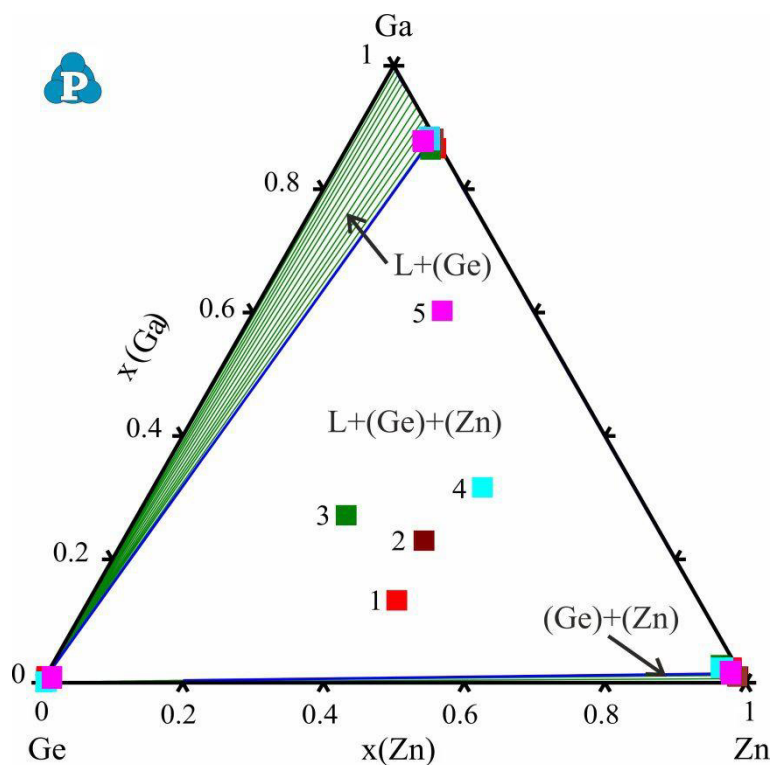
Пошто су у свим узорцима детектоване исте фазе, једна микроструктура је одабрана и приказана на слици 56.



Слика 56. SEM микроструктура узорка легуре 2 жареног на 100 °C

У микроструктури узорка 2, видљиве су три фазе: (Ge), (Zn) и L. (Ge) и (Zn) чврсти раствори су сиве фазе, док (Zn) чврст раствор има различит облик као мања и овална фаза, L фаза је тамна фаза заробљена између зрна (Ge) и (Zn) фазе.

Резултати EDS-а дати у табели 28, упоређују се са прорачунатим изотермалним пресеком на 100 °C. Слика 57 представља ово поређење.



Слика 57. Прорачунати изотермални пресек тројног Ga-Ge-Zn система на 100 °C са резултатима EDS-а датим у табели 28.

Прорачунати изотермални пресек на 100 °C има три фазна подручија. Два фазна подручија су двофазна подручија: L+(Ge) и (Ge)+(Zn), а треће је трофазно подручије L+(Ge)+(Zn). Сви испитвани узорци су смештени у истој фазној области L+(Ge)+(Zn). Упоређивањем EDS резултата састава фаза и прорачунатог састава фаза постиже се добро опште слагање.

### 6.6.3. Изотермални пресек на 200 °C

Пет узорака жарених на 200 °C испитивани су SEM-EDS и XRD техникама. Резултати ових испитивања дати су у табели 29.

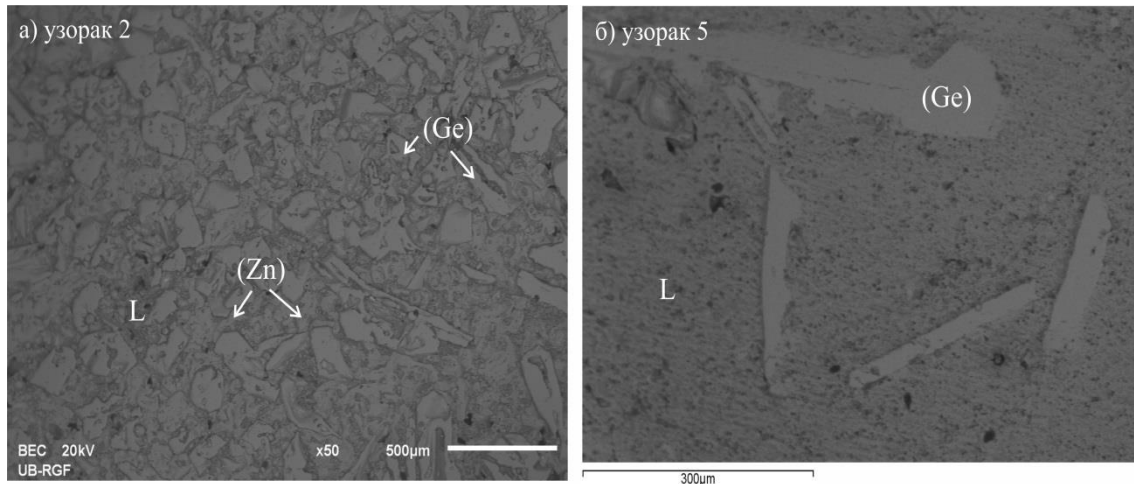
Табела 29. Комбиновани резултати SEM-EDS и XRD анализа одабраних Ga-Ge-Zn легура жарених на 200 °C.

Бр	Састав узорака (at. %)	Детектоване фазе		Састав фаза (at. %)			Параметри решетке (Å)	
		EDS	XRD	Ga	Ge	Zn	a=b	c
1.	12.42 Ga	L		65.53±0.3	1.43±0.2	33.04±0.1	5.6559±0.0002	4.9485±0.0003
	41.25 Ge	(Ge)	(Ge)	0.36±0.2	99.11±0.1	0.53±0.1		
	46.33 Zn	(Zn)	(Zn)	3.37±0.5	0.62±0.7	96.01±0.7		
2.	17.58 Ga	L		65.32±0.7	1.90±0.3	32.78±0.5	5.6543±0.0003	4.9487±0.0004
	37.01 Ge	(Ge)	(Ge)	0.58±0.1	98.66±0.5	0.76±0.1		
	45.41 Zn	(Zn)	(Zn)	3.57±0.8	0.70±0.2	95.73±0.7		
3.	32.59 Ga	L		65.11±0.4	1.46±0.2	33.43±0.3	5.6551±0.0002	4.9491±0.0005
	30.25 Ge	(Ge)	(Ge)	0.13±0.7	98.95±0.7	0.92±0.2		
	37.16 Zn	(Zn)	(Zn)	3.57±0.3	1.26±0.8	95.17±0.8		
4.	50.10 Ga	L		75.40±0.2	1.47±0.3	23.13±0.3	5.6540±0.0005	
	33.83 Ge	(Ge)	(Ge)	0.81±0.2	98.63±0.3	0.56±0.1		
	16.07 Zn							
5.	78.08 Ga	L		91.05±0.4	1.39±0.5	7.56±0.4	5.6547±0.0002	
	14.14 Ge	(Ge)	(Ge)	0.76±0.8	98.91±0.9	0.33±0.1		
	7.78 Zn							

Откривена су два различита фазна региона у испитиваним узорцима. У микроструктури узорка 1, 2 и 3 идентификовано је исто трофазно подручје док су у узорцима 4 и 5 идентификоване две фазе. За саставе узорака од 1 до 5 карактеристично је да се галијум повећава. У узорцима 1, 2 и 3 откривене фазе су чврсти раствори: L, (Ge) и (Zn). Откривена течна фаза у тим узорцима богата је галијумом и цинком, док су чврсти раствори (Ge) и (Zn), германијум и цинк. Узорци 4 и 5 богатији су галијумом, а сиромашнији цинком и у тим узорцима (Zn) фаза није откривена. Узорци 4 и 5 имају две фазе чврстих раствора: L и (Ge), где је течна фаза богата галијумом а (Ge) чврст раствор богат германијумом.

Две микроструктуре из обадва фазна подручија приказане су на слици 58.

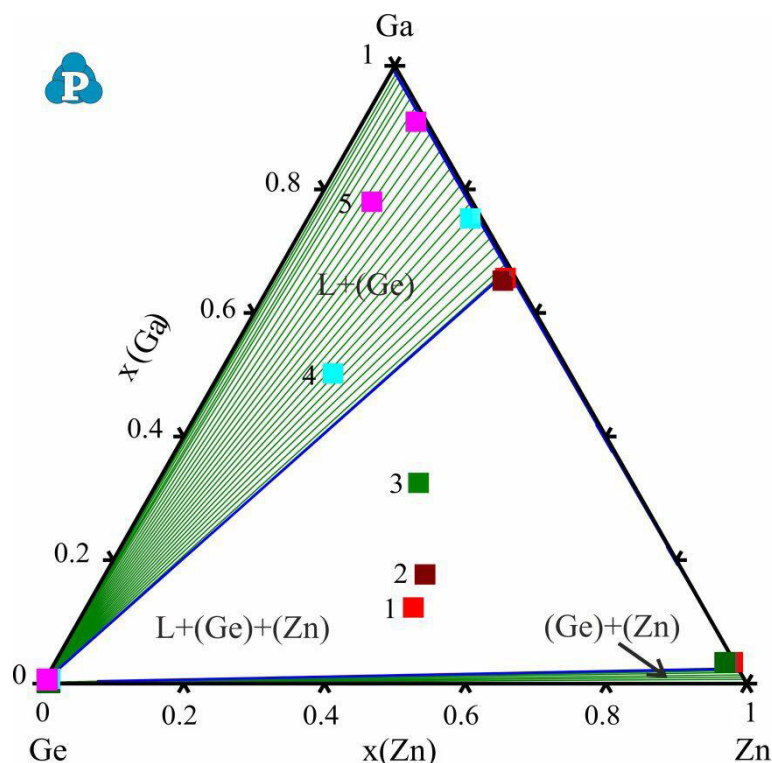




Слика 58. SEM микроструктуре узорка легура жарених на 200 °C за а) узорак 2 и б) узорак 5.

Слика 58а приказује микроструктуру узорка 2 на којој су откривене три фазе. Откривена L фаза је тамно сива фаза, (Ge) и (Zn) чврсти раствори су сиве фазе, али различитог облика зрна. (Zn) чврст раствор се појављује као овална зрнца, док је (Ge) чврст раствор више попут дендрита. Слика 58б приказује микроструктуру узорка 5, на којој су видљиве две фазе: (Ge) чврст раствор као сива фаза и L фаза као тамно сива.

На слици 59 приказан је прорачунати изотермални пресек на 200 °C упоређен са резултатима EDS-а датим у табели 29.



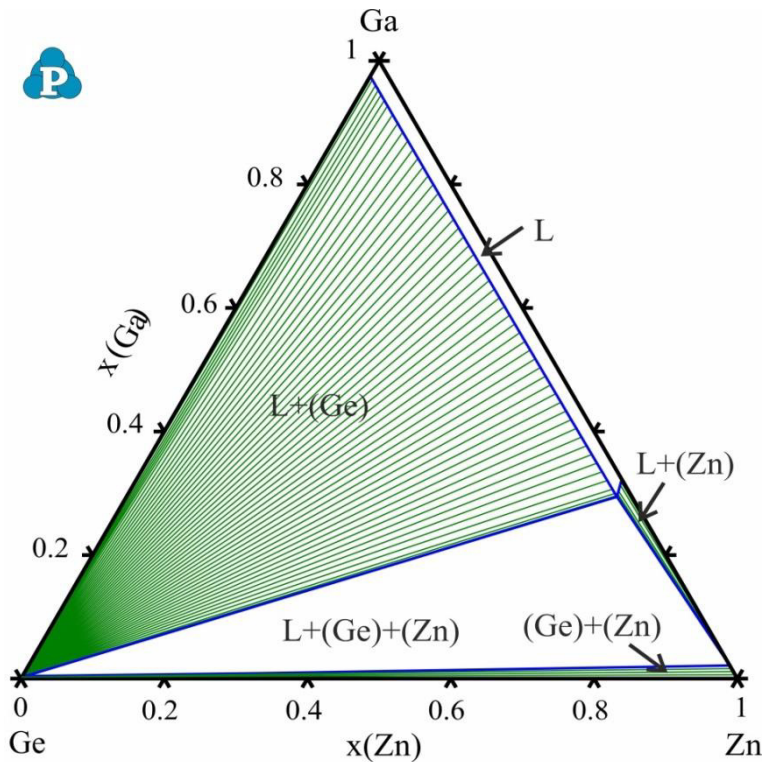
Слика 59. Прорачунати изотермални пресек тројног Ga-Ge-Zn система на 200 °C са резултатима EDS-а датим у табели 29.

Прорачунати изотермални пресек на 200 °C има три различита фазна региона, два су двофазна региона: L+(Ge) и (Ge)+(Zn), а једно је трофазни регион L+(Ge)+(Zn). Два региона од ова три су експериментално испитивана. Упоредивањем резултата EDS-а откривених фаза и прорачунатог изотермалног пресека на 200 °C постигнуто је разумно слагање прорачунатих и експерименталних података. На основу доброг подударарања експерименталних података са вертикалним пресецима, као и са изотермалним пресецима, није неопходно уводити нове тројне параметре за опис тројног Ga-Ge-Zn система.

#### 6.6.4. Изотермални пресек на 300 °C

У следећем делу представљен је прорачунати изотермални пресек на 300 °C и ликвидус пројекција без експерименталне потврде.

На слици 60 представљен је прорачунати изотермални пресек на 300 °C.

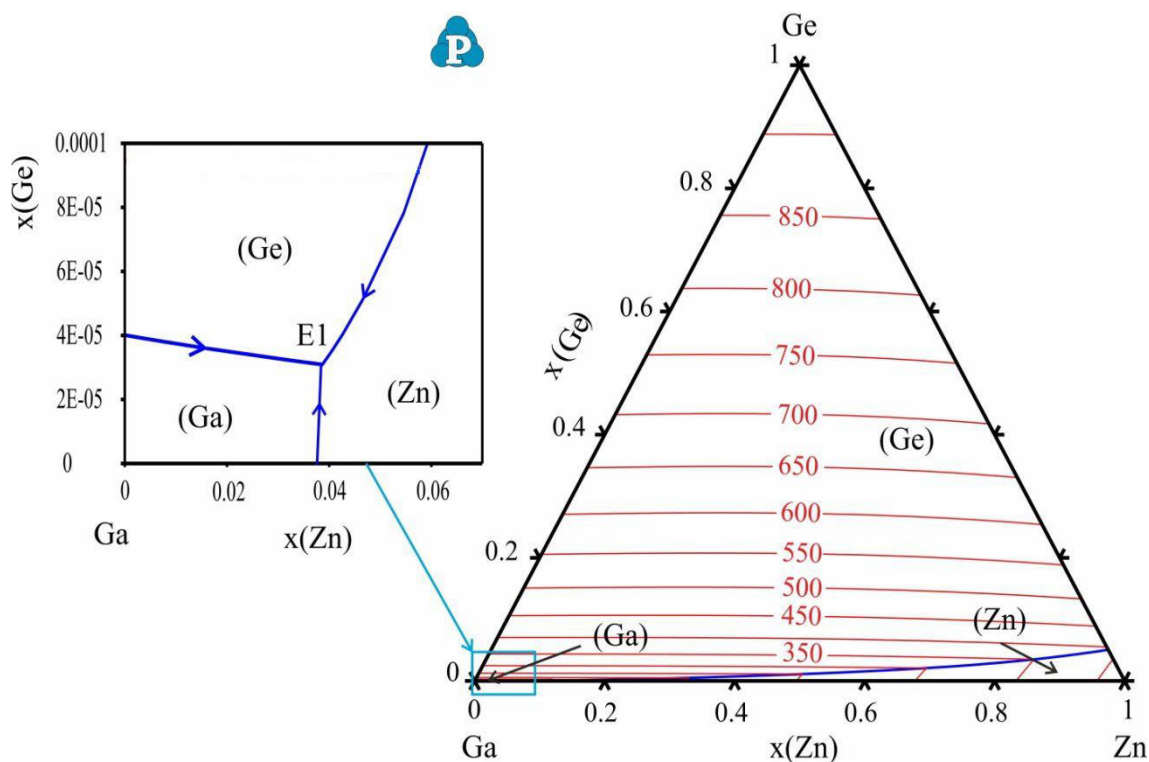


Слика 60. Прорачунати изотермални пресек тројног Ga-Ge-Zn система на 300 °C.

Прорачунати изотермални пресек на 300 °C има пет фазних области, једна је течна (обележена као L), три су двофазна региона: L+(Zn), L+(Ge) и (Ge)+(Zn), а једно је трофазна област L+(Ge)+(Zn). Две области доминантне фазе L+(Ge) и L+(Ge)+(Zn) су исте као што је прорачунато на изотермалном пресеку на 200 °C.

### 6.6.5. Пројекција ликвидус површине

Предвиђање пројекције ликвидус површине приказано је на слици 61, заједно са увећаним делом на страни двојног Ga-Zn система.



Слика 61. Пројекција ликвидус површине тројног Ga-Ge-Zn система са увећаним делом на страни двојног Ga-Zn система.

Пројекција ликвидус површине састоји се од три поља примарне кристализације. Доминантно поље је (Ge), а друга два су оријентисана на део богат Ga-Zn. Рачуна се да је једна инваријантна реакција на 24,73 °C. Ова реакција је тројна еутектичка реакција  $L \rightarrow (Ga) + (Ge) + (Zn)$  и према резултатима DTA та се реакција појављује на нешто вишој температури од 29,7 °C до 33,2 °C. Детаљи тројне реакције приказани су у табели 30.

Табела 30. Предвиђена инваријантна реакција тројног Ga-Ge-Zn система.

Т (°C)	Реакција	Тип	Састав (mol)		
			x(Ga)	x(Ge)	x(Zn)
24.73	$L \rightarrow (Ga) + (Ge) + (Zn)$	E1	0.96128	0.00004	0.03868

## 7. ЗАКЉУЧАК

У оквиру ове докторске дисертације експериментално су испитивана шест тројна система на бази германијума: Bi-Ge-In, Bi-Ge-Sn, Bi-Ga-Ge, Bi-Ge-Zn, Ge-In-Zn и Ga-Ge-Zn.

Код сагледавања практичне примене неког материјала први корак представља познавање равнотежних дијаграма стања, због чега је управо циљ ове докторске дисертације био дефинисање равнотежних дијаграма стања тројних система на бази германијума, због своје велике примене у разним гранама индустрије. Добро описани фазни дијаграми доносе значајне користи будућим истраживањима и олакшавају рад индустрији на начин тражења најбољих практично применљивих легура. Да би се фазни дијаграми прорачунали и термодинамички одредили потребно је комбиновати експерименталне резултате и термодинамички прорачун.

Од експерименталних техника у овом раду су коришћене следеће: скенирајућа електронска микроскопија са енергетско дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS), диференцијално термијска анализа (DTA), рендгено дифрактометријска анализа (XRD), мерење тврдоће по Brinell методи и мерење електричне проводљивости. Ове технике су комбиноване са Calphad методом на начин да се дефинишу фазни дијаграми испитиваних тројних система на бази Ge.

Свих шест испитиваних тројних система испитивана су DTA, SEM-EDS и XRD методама. За сваки испитивани тројни систем у даљем тексту су дати појединачни закључци.

Тројни Bi-Ge-In систем експериментално је испитиван са горе наведеним техникама. Добијени резултати EDS анализе нису открили никакве нове тројне фазе нити велику растворљивост трећих елемената у двојним чврстим растворима и једињењима. Резултати EDS-а се подударају са прорачунатим изотермалним пресецима на 100 °C, 75 °C и 50 °C и примећено је блиско слагање. Поред тога, резултати DTA анализе за 12 испитиваних узорака легура упоређени су са одговарајућим прорачунатим вертикалним пресецима и поново је добијено сасвим задовољавајуће слагање између резултата прорачуна и експеримената. Фазни дијаграми тројног Bi-Ge-In система израчунати су Calphad методом користећи

термодинамичке скупове података који садрже само термодинамичке описе граничних двојних система. Узимајући у обзир да се генерално добијени експериментални резултати врло добро слажу са прорачунатим фазним дијаграмима, закључено је да се прилично поуздан термодинамички опис тројног Bi-Ge-In система може добити чак и без увођења тројних интеракционих параметара. За изотермални пресек на 100 °C за овај тројни систем, поред осталог, израчунате су и вредности тврдоће и електричне проводљивости.

За тројни Bi-Ge-Sn систем прорачунати изотермални пресек на 100 °C је потврђен резултатима EDS испитивања. За овај изотермални пресек су израчунате и вредности тврдоће и електричне проводљивости. Температуре фазних трансформација за дванаест испитиваних узорака из три вертикална пресека су показале добро слагање са прорачунатим вертикалним пресецима. Веома добро слагање између експерименталних и прорачунатих резултата у свим случајевима води до закључка да није непоходно уводити тројне интеракционе параметре за термодинамички опис фазног дијаграма тројног Bi-Ge-Sn система.

У тројном Bi-Ga-Ge систему EDS анализом нису откривена никаква нова једињења. Припремљене су и испитиване три групе узорака. Легуре су биле из два изотермална пресека на 100 °C и 300 °C и три вертикална пресека. Добијени резултати експерименталних испитивања упоређени су са предвиђеним фазним дијаграмима. Поређење резултата EDS и DTA са прорачунатим фазним дијаграмима тројног Bi-Ga-Ge система резултира добрим слагањем. Термодинамички опис тројног Bi-Ga-Ge система извршен је коришћењем Calphad методе. Остварено је разумано слагање између експерименталних података и прорачунатих фазних дијаграма за тројни Bi-Ga-Ge систем.

За добар опис тројног Bi-Ge-Zn система било је потребно увести нове тројне параметре за течну фазу. Уведени тројни параметри засновани су на експерименталним резултатима овог рада. После упоређивања је примећено да су експериментално детектоване температуре течне фазе веће од прорачунатих. Упоређивањем резултата EDS испитиваних узорака на 100 °C и 300 °C и екстраполираног изотермалног пресека на 100 °C и 300 °C не примећује се разлика у саставу фаза. На основу овог закључка уочено је да је потребно

моделирати течну фазу и увести нове тројне параметре за течну фазу. Додавањем нових параметара постигнут је добар опис овог тројног система.

За тројни Ge-In-Zn систем, резултати EDS анализе нису указивали на постојање нових тројних фаза нити велике растворљивости елемената у чврстим фазама раствора у испитиваном тројном систему. Резултати EDS-а упоређени су са прорачунатим изотермалним пресецима на 100 °C и 200 °C и постигнуто је добро слагање. DTA резултати 12 узорака упоређени су са одговарајућим прорачунатим вертикалним пресецима и примећено је разумано слагање. Фазни дијаграми испитиваног тројног система израчунати су помоћу термодинамичких скупова података који садрже само термодинамичке описе граничних двојних система. Уопштено, добар склад између прорачунатих фазних дијаграма и експерименталних резултата доводи до закључка да није потребно увођење нових тројних параметара за термодинамички опис тројног Ge-In-Zn система.

И код тројног Ga-Ge-Zn система проучавана су два изотермална пресека на 100 °C и 200 °C, као и три вертикална пресека. Испитивање микроструктурног и фазног састава је вршено користећи EDS и XRD методе и није се дошло до откривања присуства нових једињења али је откривено и да нема велике растворљивости трећег елемента у двојним једињењима. Добијени резултати путем EDS и XRD анализе такође потврђују исправност прорачунатих изотермалних пресека.

Резултати ових истраживања представљени у овој докторској дисертацији, представљају прве објављене резултате везане за термодинамички прорачун и карактеризацију легура за ове тројне системе и као такви су неопходни за сагледавање примене испитиваних легура.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] G.W. Burr, B.N. Kurdi, J.C. Scott, C.H. Lam, K. Gopalakrishnan and R.S. Shenoy, *IBM J. Res. Dev.*, 52, (2008), 449–464.
- [2] T.C. Chong, X. Hu, L.P. Shi, P.K. Tan, X.S. Miao, and R. Zhao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42, (2003), 824–827.
- [3] E. Dichia, A. Wojakowskab and B. Legendrea, *J. Alloys Compd.*, 320, (2001), 218–223.
- [4] J. Solis, C.N. Afonso, J.F. Trull and M.C. Morilla, *J. Appl. Phys.*, 75, (1994), 7788–7793.
- [5] S. Raoux, T.J. Ibm, *Phase Change Memory (PCM) Materials and Devices, Advances in Nonvolatile Memory and Storage Technology*, (2014), 161–199.
- [6] T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Wuttig, *Nat. Mater.*, 10, (2011), 202–208.
- [7] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26, (1987), 61–66.
- [8] L. Tichý, H. Tichá, A. Pačesová, J. Petzelt, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 128, (1991), 191–196.
- [9] M. Premović, D. Minić, V. Cosović, D. Manasijević, D. Živković, *Metallurgical and materials transactions A*, 45, (2014), 4829–4841.
- [10] H. P. Trah, *Journal of Crystal Growth*, 102, (1990), 175–182.
- [11] D. Milisavljević, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević, V. Čosović, N. Košanin, *International Journal of Thermophysics*, 40, (2019), 164–170.
- [12] N. Saunders, A. P. Miodownik, *Calphad (Calculation of Phase Diagrams): a comprehensive guide*, in: R.W. Cahn (Ed.), (1998).
- [13] L. Lukas, S. G. Fries and B. Sundman, *Computational Thermodynamics: Calphad Method*, (2007).
- [14] W. Cao, S.L. Chen, F. Zhang, K. Wu, Y. Yang, Y.A. Chang, R. Schmid-Fetzer and W.A. Oates, *Pandat Software*, (2), (2009), 328–342.
- [15] H. Stöhr, W. Klemm, *Z. Anorg. Chem.* 244, (1940), 205.
- [16] K. Ruttewitt, G. Masing, *Z. Metallkde.* 32, (1940), 52.
- [17] D.G. Schweitzer, J.R. Weeks, *ASM Trans. Q.* 54, (1961), 185.



- [18] C.D. Thurmond, *J. Phys. Chem.* 57, (1953), 827.
- [19] R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian, *Bull Alloy Phase Diagrams*, 7, (1986), 535-540.
- [20] B. Predel, D.W. Stein, *Z. Metallkde.* 62, (1971), 381.
- [21] L.A. Mechkovskii, P.P. Zhuk, A.A. Vecher, *Zh. Fiz. Khim.* 52, (1978), 2960
- [22] V.M. Glazov, V.S. Zemskov, *Physicochemical Principles of Semiconductor Doping*, (1967).
- [23] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Comp., (1958).
- [24] A. Magomedov, A.M. Omarov, *Zh.Fiz. Khim.*, 47, (1973), 1556.
- [25] G.A. Ivanova, A.R. Regel, *Zh. Tkhn. Chem. Abstr.*, 49, (1955), 1290.
- [26] D.S. Evans, A. Price A, *Met. Sci.*, 17, (1983), 1174.
- [27] E. Rapport, P.W. Richter, J. Clark, *Higs-Pressure Scienceand Technology*, 253, (1979).
- [28] F.E. Wittig, E. Gehring, *Ber. Bunsen-Ges. Phis. Chem.*, 71, (1967), 29.
- [29] A.C. Davidson, *Techn. Publ. Int. Tin research Development Council A.*, 77, (1938).
- [30] H. Seltz, F.J. Dunkerley, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, (1942), 1392.
- [31] S.V. Avakyan, E.N. Kislyakova, N.F. Lashko, *Zh. Fiz. Khim.*, 24, (1950), 1057.
- [32] A. Stoffel, *Z. Anorg. Chem.*, 53, (1907), 147.
- [33] K. Gilbert, *Z. Metallkde.* 14, (1922), 249.
- [34] F. Rudberg, *Poggendorfs Ann.* 18, (1830), 240.
- [35] D. Mazzotto, *Mem. Reale Ist. Lombardo* 16, (1886), 1.
- [36] C.L. Weber, *Wiedemanns Ann. Phis.* 34, (1888), 580.
- [37] K. Bornemann, *Metallurgie* 8, (1911), 277.
- [38] W. Von Lepkowski, *Z. Anorg. Chem.* 59, (1908), 286.
- [39] J. Wurshchmidt, *Z. Phis.* 5, (1921), 39.
- [40] H. Endo, *Sci. Repts. Tohoku Univ.* 14, (1925), 489.
- [41] C.T. Heycock, F.H. Neville, *J. Chem. Soc.*, 57, (1890), 384.
- [42] C.E. Homer, H. Plummer, *J. Inst. Met.*, 64, (1939), 169.
- [43] S. Nagasaki, E. Fujita, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 16, (1952), 313.
- [44] E. Jenkel, L. Roth, *Z. Metallkde.*, 30, (1938), 135.

- [45] M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, (1958).
- [46] W. Oelsen, K.F. Golocke, Arch. Eisenhuttenw. 29, (1958), 689.
- [47] Y.T. Matsushima, K. Ono, Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho 20, (1964), 41.
- [48] A. Podgornik, R. Bhargava, Rudarsko-Tet. Zb., 4, (1960), 577.
- [49] C. Wagner, G. Engelhardt, Z. Phys. Chem., 159, (1932), 241.
- [50] A. Yazawa, T. Kawashima, K. Itagaki, J. Jpn. Inst. Met., 32, (1968), 1281.
- [51] F. Wittig, F. Huber, Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main), 18, (1958), 330.
- [52] R. Hultgren, P.D. Desia, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, Am. Soc. Met., Metals Park, Ohio, (1973).
- [53] C. Girard, University of Provence, Marseille, (1985).
- [54] N. Puschin, S. Stepanovich, V. Stajic, Z. Anorg. Chem. 209, (1932), (329).
- [55] W. Kroll, Metallwirtschaft, 11, (1932), 435.
- [56] N. Thompson, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A., 115, (1936), 120.
- [57] G.A. Ivanov, A.R. Regel, Zh. Tekhn. Fiz. 25, (1955), 39.
- [58] B. Predel, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 24, (1960), 206.
- [59] J. Mikler, F. Gehringer, K.L. Komarek, Z. Met., 79, (1988), 755.
- [60] W. Spring, L. Romanoff, Z. Anorg. Chem., 13, (1897), 29
- [61] C.T. Heycock, F.A. Neville, J. Chem. Soc., 71, (1897), 390.
- [62] F. Rudberg, Poggendorfs Ann., 18, (1830), 247.
- [63] F. Guthrie, Philos. Mag., 17, (1894), 462.
- [64] P.T. Arnemann, Metallurgie, 7, (1910), 206.
- [65] H. Endo, Sci. Repts. Tohoku Univ., 14, (1925), 501.
- [66] B.E. Curry, J. Phys. Chem., 13, (1909), 601.
- [67] P. Fuchs, Z. Anorg. Chem., 109, (1920), 86.
- [68] M. Herschkowitsch, Z. Phys. Chem., 27, (1898), 145.
- [69] R. Kremann, A. Langbauer, H. Rauch, Z. Anorg. Chem., 127, (1923), 231.
- [70] E. Maey, Z. Phys. Chem., 50, (1905), 215.
- [71] A. Pasternak, Bull. Int. Acad. Polon. Sci., Cl. Sci. Math. Nat., Ser.A., (1951), 177.

- [72] G.A. Ivanov, A.R. Regel, Zh. Tekhn. Fiz. 25, (1955), 39.
- [73] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, Metals Park, Ohio, (1937).
- [74] Z. Moser, Arch. Hutnictwa 14, (1969), 371.
- [75] W. Ptak, Z. Moser, Arch. Hutnictwa, 11, (1966), 207.
- [76] Y. Chiba, T. Matsushima, K. Ono, Tohoku Daigaku Seiren Kenkyusho Iho, 21, (1965).
- [77] O.J. Kleppa, C.E. Thalmayer, J. Phys. Chem., 63,(1959),1953.
- [78] O.J. Kleppa, J. Am. Chem. Soc., 74, (1952), 6052.
- [79] F.E. Wittig, E. Müller, W. Schilling, Z. Elektrochem., 62, (1958), 529.
- [80] M. Kawakami, Sci. Rept. Tohoku Univ., 19, (1930), 521.
- [81] N. Asano, K. Wase, T. Kawazawa, Suikyokwai-Shi, 17, (1970), 115.
- [82] K. Okajima, H. Sako, Trans. Jpn. Inst. Met., 21, (1980), 226.
- [83] W. Klemm, L. Klemm, E. Hohmann, H. Volk, E. Orlamünder, H.A. Klein, Z. Anorg. Allg. Chem., 256, (1948), 239.
- [84] P.H. Keck, J. Broder, Phys. Rev. Lett., 90, (1953), 521.
- [85] C.D. Thurmond, M. Kowalchik, Bell Syst. Tech. J., 39, (1960), 169.
- [86] R.W. Olesinski, N. Kanani, G.J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagrams, 6, (1985), 536.
- [87] G. Mack, Z. Phys., 152, (1958), 26.
- [88] Y.P. Khukhryanskii, Sov. Phys. Solid State, 6, (1964), 1222.
- [89] O.M. Alimov, L.A. Goncharov, D.A. Zeynalov, P.D. Kervalishvili, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater., 16, (1980), 751.
- [90] K.P. Gupta, The Indian Institute of Metals, India, ASM International, 30, (2009), 398–401.
- [91] B. Predel, D.W. Stein, Z. Metallkd., 61, (1970), 909.
- [92] G.I. Batalin, E.A. Beloborodova, V.A. Stukalo, Zh. Fiz. Khim., 45, (1971), 1136.
- [93] G.I. Batalin, G.A. Beloboradova, N.N. Minenko, V.A. Stukalo, V.Y. Chernenko, Zh. Fiz. Khim., 50, (1976), 360.
- [94] Y. Feutelais, B. Legendre, S.G. Fries, CALPHAD, 20, (1996), 109-123.

- [95] W. Guertler and M. Pirani, Tech. Publ. Int. Tin Dev. Council A, 50, (1937), 1-23.
- [96] H. Stöhr and W. Klemm, Allg. Chemie., 241, (1939), 305-424.
- [97] F.A. Trumbore, J. Electrochem. Soc., 103, (1956), 597-600.
- [98] F.A. Trumbore, C.R. Isenberg, and E.M. Porbansky, J. Phys. Chem. Solids, 9, (1958), 60-69.
- [99] C.D. Thurmond and M. Kowalchik, Bell Syst. Tech. J., 39, (1960), 169-204.
- [100] G.I. Batalin, E.A. Beloborodova, V.A. Stukalo and V.S. Sudavtseva, Izv. Akad. Nauk., SSSR Neorg. Mater., 7, (1971), 202-205.
- [101] H. Eslami, Thesis, Université de Provence, Marseille, France, (1979).
- [102] M. Fornaris, Y.M. Muggianu, M. Gambino and J.P. Bros, Z. Naturforsch., 35, (1980), 1256-1264.
- [103] L. Baldé, Thesis, University of Paris XI, Orsay, France, (1981).
- [104] D. Mouani, C. Souleau and B. Legendre, J. Chim. Phys., 89, (1992), 2107-2125.
- [105] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, Materials Information Soc., Materials Park, Ohio, (1990).
- [106] W. Klemm, L. Klemm, E. Hohmann, H. Volk, E. Orlamünder, H.A. Klein, Z. Anorg. Allg. Chem., 256, (1948), 239.
- [107] F.A. Trumbore, F.E. Porbanskiy, A.A. Tartaglia, J. Phys. Chem. Solids, 11, (1959), 239.
- [108] C.D. Thurmond, M. Kowalchik, Bell Syst. Tech. J., 39, (1960), 169.
- [109] Y.M. Savitski, V.V. Baron, M.A. Tylkina, J. Russ. Inorg. Chem., 3, (1958), 310.
- [110] E.S. Greiner, P. Breidt, Trans. AIME, 203, (1955), 187.
- [111] P.H. Keck, J. Broder, Phys. Rev. Lett., 90, (1953), 521.
- [112] N. de Roche, Z. Metallkd., 48, (1957), 58.
- [113] B. Predel, D.W. Stein, Z. Metallkd., 62, (1971), 499.
- [114] C. Bergman, J.P. Bros, M. Laffitte, Thermochim. Acta, 2, (1971), 259.
- [115] G.I. Batalin, E.A. Beloborodova, V.A. Stukulo, S.S. Trofimora, Ukr. Khim. Zh., 38, (1972) 2131.
- [116] H. Eslami, Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, P. Leydet, J. Less-Common Metals, 64, (1979), 31-44.

- [117] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, Binary Alloys Phase Diagrams, 6, (1985), 258-262.
- [118] C.D. Thurmond, F.A. Trumbore, M. Kowalchik, J. Chem. Phys., 25, (1956), 799.
- [119] E.S. Greiner, J. Met., 4, (1952), 1044.
- [120] E.S. Greiner, P. Breidt, Trans. AIME, 203, (1955), 187.
- [121] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, Binary Alloys Phase Diagrams 7, (1986), 219-222.
- [122] E. Gebhardt, Z. Metallkd., 34, (1942), 255-257.
- [123] C.D. Thurmond and M. Kowalchik, Bell System Tech. J., 39, (1960), 169.
- [124] O.J. Kleppa and C.E. Thalmayer, J. Phys. Chem., 63, (1959), 1953.
- [125] F.A. Trumbore. Bell System Tech. J., 39, (1960), 205.
- [126] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagrams, 6, (1985), 540.
- [127] G.I. Batalin, E.A. Beloborodova and V.A. Stukalo, Izv. Akad. Nauk SSSR, Met., 2, (1970), 147.
- [128] B. Predel and U. Schallner, Z. Metallkd., 63, (1972), 119.
- [129] G.F. Voronin and A.M. Evseev, Zh. Fiz. Khim., 33, (1959), 2024.
- [130] J. Dutkiewicz and W. Zakulski, Bull. of Alloy Phase Diagram, 5, (1984).
- [131] S. Valentiner, Z Metallkd., 35, (1943), 250.
- [132] F.N. Rhines and A.H. Grobe, Trans. Met. Soc. AIME., 156, (1944), 253.
- [133] W. Oelsen and P. Wilke, Arch. Eisenhüttenwes., 27, (1956), 743.
- [134] W.J. Svirbely and S.M. Selis, J Am. Chem. Soc., 75, (1953), 1532.
- [135] R.W. Bohl and V.D. Hildebrandt, J. Am. Chem. Soc., 79, (1957), 2711.
- [136] Z. Moser, Rev. Rom. Chim., 16, (1971), 327.
- [137] S.C. Carapella, Jr. and E.A. Peretti, Trans, Met. Soc. AIME., 188, (1950), 890.
- [138] J. Dutkiewicz and Z. Moser, Bull. Acad. Pol. Sci., Tech. Sci., 31, (1983), 37.
- [139] N.A. Pushin, S. Stepanovic, and V Stojio, Z. Anorg. Chem., 209, (1932), 329-339.
- [140] T. Heumann and B. Predel, Z. Metallkd., 49, (1958), 90-95.
- [141] V. Valenti and M. Fiorani, Gazz. Chim. Ital., 85, (1955), 620-635.
- [142] P.E. Shurai, W.N. Danilin, I.T. Sryvalin and A.G. Dolesov, Izv. Mad. Nauk SSSR, Met., 245, (1974), 65-66.
- [143] O.J. Kleppa, Acta Metall., 6, (1958), 225-232.

- [144] S. Delcroix, A. Defrain and I. Epelboin, *J. Phis. Rod.*, 24, (1963), 17-20.
- [145] A. Djordjević, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević and Vladan Ćosović, *J. Phase Equilib. Diffus.*, 40, (2019), 623-637.
- [146] A. Djordjevic, M. Premovic, D. Minic, V. Cosovic and D. Manasijevic, *J. Chem. Thermodynamics*, (2019).
- [147] A. Djordjević, D. Minić, M. Premović, D. Manasijević, V. Ćosović, *JMMB*, у процедури.
- [148] P. Fima and A. Gazda, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 112, (2013), 731-737.
- [149] W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon, J.H. Perepezko, in *DTA and Heat-Flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, (2006), 960.
- [150] P.Y. Chevalier, *Thermochimica Acta*, 132, (1988), 111–116.
- [151] D. Boa and I. Ansara, *Thermochimica Acta*, 314, (1998), 79-86.
- [152] J. Vizdal, *Calphad*, 31, (2007), 438–448.
- [153] C. Girard, Thesis University of Provence, Marseille, (1985), 56-59.
- [154] D.V. Malakhov, *Calphad*, 24, (2000), 1-14.
- [155] P.Y. Chevalier, *Thermochimica Acta*, 155, (1989), 227-240.
- [156] Y. Feutelais, B. Legendre, and S.G. Fries, *Calphad*, 20, (1996), 109-123.
- [157] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Binary of Alloy Phase Diagrams*, 6, (1985), 258–262.
- [158] P. Y. Chevalier, *Thermochimica Acta*, 155, (1989), 227-240.
- [159] B. J. Lee, *Calphad*, 20, (1996), 471-480.
- [160] J. Dutkiewicz, Z. Moser, L. Zabdyr, D. Gohil, G. Chart, I. Ansara and C. Girard, *Bull. Alloy Phase Diagram*, 11, (1990), 77–82.
- [161] P. Fima and A. Gazda, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 112, (2013), 731-737.
- [162] W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.W. Moon, J.H. Perepezko, *NIST recommended practice guide, Special publication*, (2006), 960-15.
- [163] A. S. Cooper, *Acta Crystallogr.*, 15, (1962), 578-582.
- [164] N. Ridley, *J. Less Common. Met.*, 8, (1965), 354-357.
- [165] R. Kubiak, J. Janczak, *J. Alloy. Compd.* 196, (1993), 117-119.
- [166] P. Cucka, C. S. Barrett, *Acta Cryst.* 15, (1962), 865.
- [167] <https://periodictable.com/Properties/A/BrinellHardness.v.html>.
- [168] <https://periodictable.com/Properties/A/ElectricalConductivity.v.html>.

- [169] T.F. Smith, T.R. Finlayson, P.D. Currie, J. Less-Common. Met., 62, (1978), 13-24.
- [170] R. Kubiak, Anorg. Allg. Chem., 431, (1977), 261-267
- [171] R. Wang, B.C. Giessen and N.J. Grant, Krist., 129, (1969), 244-251.
- [172] B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, The thermo-calc databank system, Calphad. 9, (1985), 153–190.
- [173] O. Redlich, A.T. Kister, Ind. Eng. Chem. 40, (1948), 84–88.
- [174] B. Jansson, Royal Institute of Technology, Stockholm, (1984).
- [175] H.E. Swanson and E. Tatge, Phys. Rev. B: Condens. Matter. Phys., 56, (1997), 56-62.

## Биографија аутора

**Ђорђевић (Јовица) Александар**, рођен је 14.08.1990. године у Косовској Митровици. Основну и средњу школу је завршио у Звечану 2009. године. Исте године уписује Факултет техничких наука у Косовској Митровици на студијском програму Заштита животне средине и заштита на раду, модул Општи. Дипломирао је у септембру 2012. године, са просечном оценом 8,07. Мастер студије на Факултету техничких наука у Косовској Митровици уписује 2012. године на студијском програму Заштита животне средине и заштита на раду, модул: Заштита на раду. Мастер студије је завршио 2014. године са просечном оценом 9,14. Докторске студије је уписао на Факултету техничких наука у Косовској Митровици 2015. године на студијском програму Технолошко инжењерство, модул Општи. Са положеним свим испитима на докторским студијама имао је просечну оцену 9,75.

Још током студија је активно учествовао у научно-истраживачком раду. Данас има објављена 10 рада у међнародним часописима са импакт фактором (1 рад категорије M21, 4 рада категорије M22 и 5 рада категорије M23), 3 рада у националним часописима међународног значаја категорије M24, 15 саопштења на међународним скуповима штампана у целости категорије M33, 7 саопштења на међународним скуповима штампана у изводу категорије M34 и 11 рада презентованих на интернационалним студентским симпозијумима штампана у изводу.

Научна област интересовања: вишекомпонентни метални системи, дефинисање дијаграма стања, CALPHAD метод, карактеризација легура (SEM-EDS, DTA, TGA, XRD, механичке особине, електрична проводљивост и оптичка микроскопија), кристалографија и термодинамика материјала.

Тренутно живи и ради у Косовској Митровици као Асистент на Факултету техничких наука у Косовској Митровици на Катедри за Технолошко инжењерство. Говори енглески језик.



## Изјава о ауторству

Потписани: Александар Ђорђевић

Број индекса: 2/2015

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Термодинамички прорачун и карактеризација легура тројних система на бази германијума“

- 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 Косовској Митровици, \_\_\_\_\_

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

Име и презиме аутора: Александар Ђорђевић

Број индекса: 2/2015

Студијски програм: Технолошко инжењерство

Наслов рада: Термодинамички прорачун и карактеризација легура тројних  
система на бази германијума

Ментор: Проф. др Душко Минић

Потписани: Александар Ђорђевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.**

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 Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици.

**Потпис докторанта**

\_\_\_\_\_

У Косовској Митровици, \_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Приштини, са привременим седиштем у Косовској Митровици унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Термодинамички прорачун и карактеризација легура тројних система на бази германијума“

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 Приштини са привременим седиштем у Косовској Митровици 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 Косовској Митровици, \_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.