

**TERMODINAMIKA I FAZNI DIJAGRAMI
VIŠEKOMPONENTNIH SISTEMA NA BAZI GALIJUMA**

**THERMODYNAMICS AND PHASE DIAGRAMS OF
GALLIUM-BASED MULTICOMPONENT SYSTEMS**

Dragana Živković
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru
VJ 12, 19210 Bor, Srbija

SAŽETAK

U radu je dat pregled dugogodišnjih istraživanja u oblasti termodinamike i faznih dijagrama brojnih sistema na bazi galijuma na Katedri za Metalurško inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru Univerziteta u Beogradu. Izneti su rezultati ispitivanja pojedinih binarnih i ternarnih sistema dobijeni eksperimentalnim putem (Elzenova kalorimetrija, termijska analiza, optička mikroskopija, SEM-EDX), termodinamičkim predviđanjem (opšti model rastvora), kao i kalkulacijom faznih dijagrama po CALPHAD metodi korišćenjem poznatih termodinamičkih softvera (Pandat, ThermoCalc).

Ključne reči: termodinamika legura, fazni dijagrami, sistemi na bazi galijuma

ABSTRACT

The review of long-lasting investigations at Department of Metallurgical Engineering, Technical Faculty in Bor, University of Belgrade in the field of thermodynamics and phase diagrams of numerous gallium-based systems is presented in this paper. The results of investigation of some binary and ternary systems, obtained experimentally (Oelsen calorimetry, thermal analysis, optical microscopy, SEM-EDX), thermodynamic predicting (general solution model), as well as by phase diagram calculation according to CALPHAD method, are shown in this presentation. Different well known commercial thermodynamicsoftwares were used (Pandat,ThermoCalc).

Keywords: thermodynamics of alloys, phase diagrams, gallium - based systems

1. UVOD

Upotreba galijuma i njegovih legura je značajna [1]. Najčešće se koriste se u poluprovodničkoj industriji, ali imaju i druge primene – kao niskotopivi materijali, legure sa pamćenjem oblika, legure komercijalnog naziva galinstan, za pravljenje ogledala, u medicini, kao ekološki lemn materijali, itd.

Poluprovodnička jedinjenja, kao i čvrsti rastvori na bazi galijuma, predstavljaju važne materijale koji se primenjuju u oblasti optoelektronike, kao i u elektronskim uređajima visoke brzine čija proizvodnja uključuje procese koji zahtevaju kontakt između čvrste i tečne faze ili gasne faze pri ravnotežnim uslovima [2]. Imajući u vidu da je za analizu graničnih uslova pri odvijanju pomenutih procesa neophodno poznavanje faznih dijagrama i termodinamike ispitivanih sistema, na Katedri za Metalurško inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru Univerziteta

u Beogradu se već dugi niz godina vrše istraživanja termodinamike i faznih dijagrama brojnih sistema na bazi galijuma.

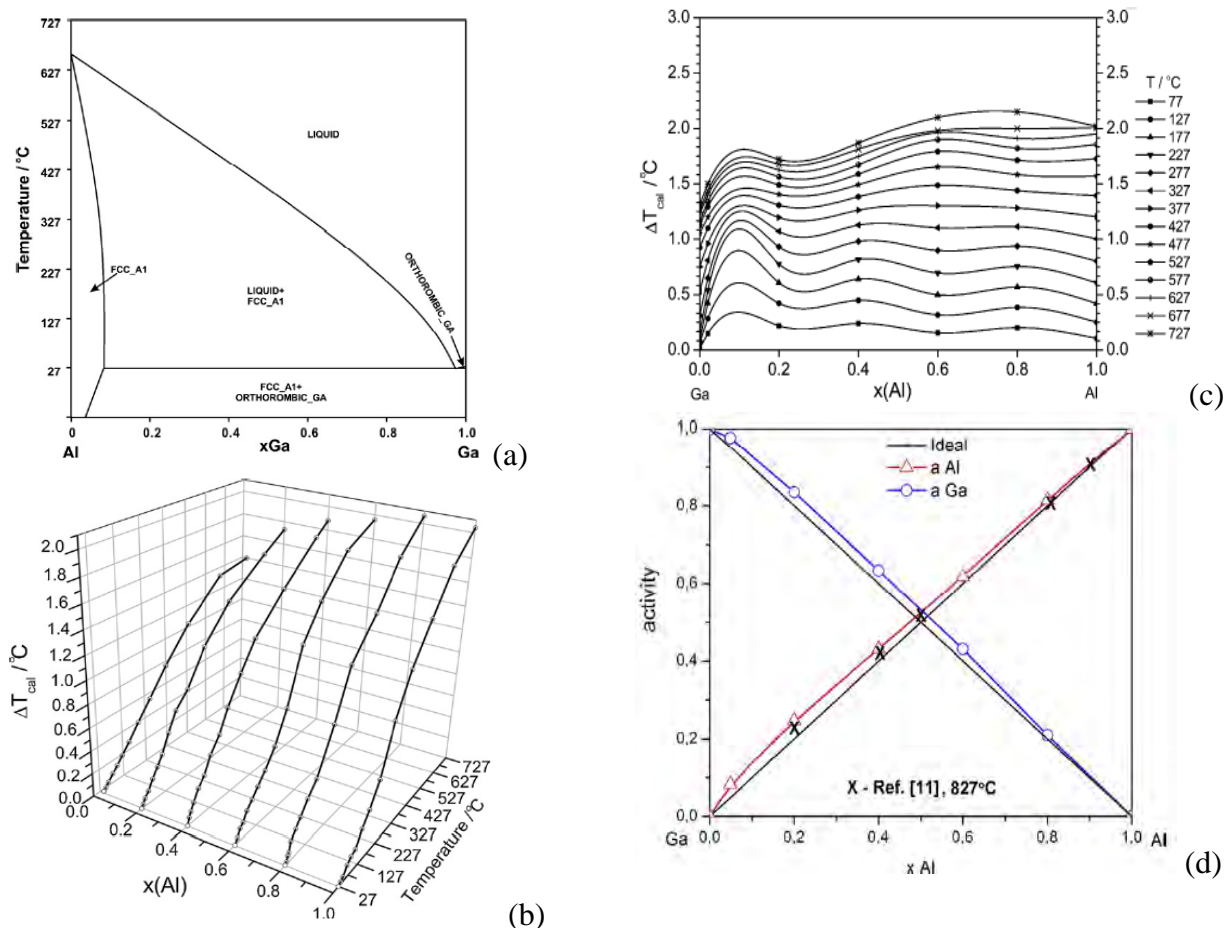
U okviru do sada istraženih sistema treba pomenuti podatke o značajnom broju binarnih, ternarnih i višekomponentnih sistema [3-34], kao npr. Ga-Zn, Ga-Sn, Ga-Al, Ga-Au, Ga-Bi-Sb, Ga-Sn-Zn, Ga-Au-Sb, Ga-Bi-Ni, Ga-Al-Sn-Zn, Ga-Au-In-Sb itd. Ispitivanja pomenutih sistema, koja predstavljaju predmet ovog rada, vršena su eksperimentalnim putem (Elzenova kalorimetrija, termijska analiza, optička mikroskopija, SEM-EDX), termodinamičkim predviđanjem (opšti model rastvora, model Tupa i Mugianua, i dr.), kao i kalkulacijom faznih dijagrama po CALPHAD metodi korišćenjem poznatih termodinamičkih softvera (Pandata, ThermoCalc, MTDData).

2. BINARNI SISTEMI NA BAZI GALIJUMA

U radu su izneti rezultati za dva binarna sistema na bazi galijuma – Ga-Al i Ga-Au.

Ga-Al:

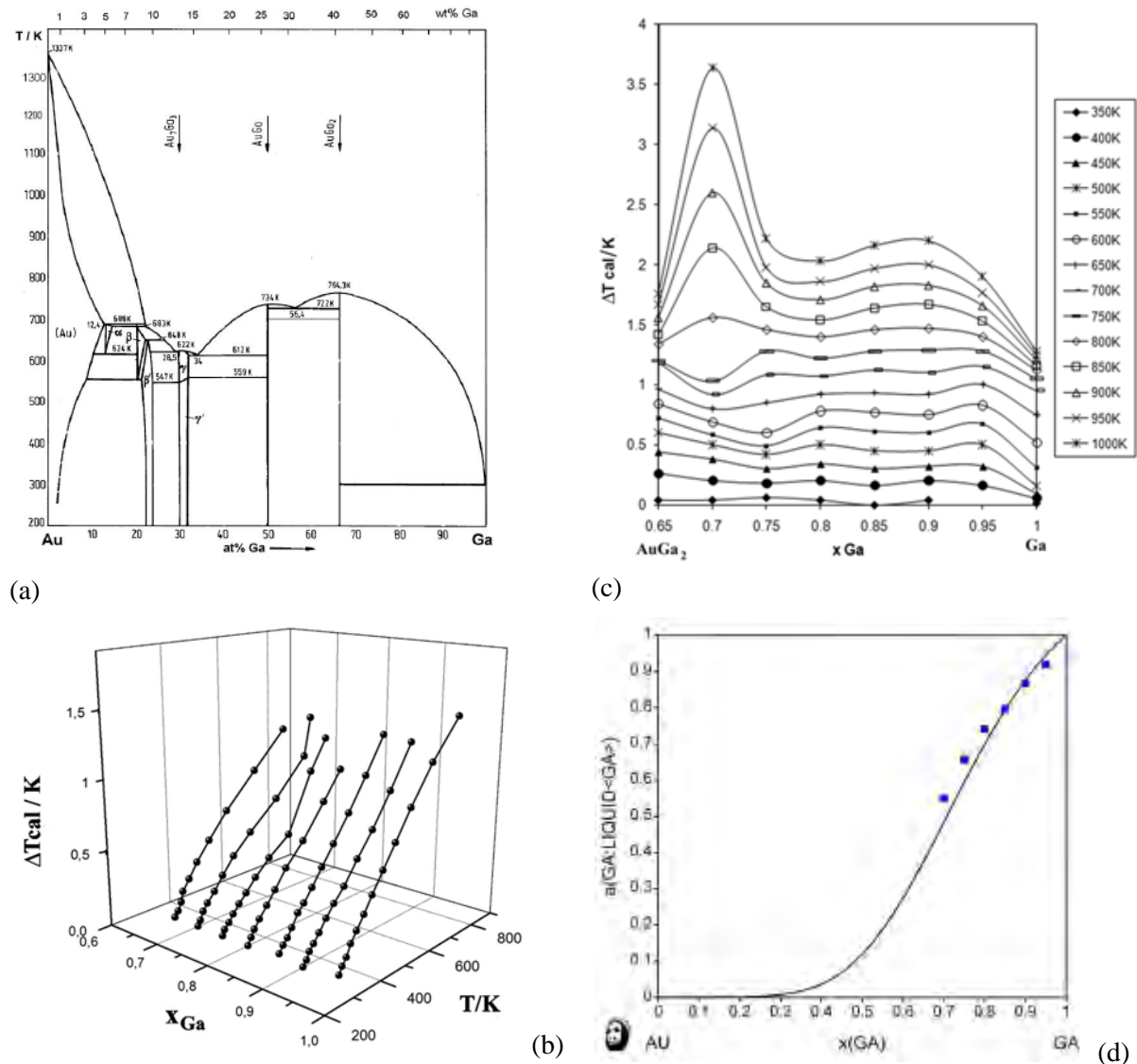
Ga-Al system [4], čiji je fazni dijagram sa eutektičkom temperaturom na 26.6°C pri 97.9 at% Ga prikazan na slici 1a, ispitivan je korišćenjem Elzenove kalorimetrije i dobijeni su podaci o aktivnostima, koeficijentima aktivnosti, parcijalnim i integralnim molarnim veličinama na 727°C. Prostorni dijagram entalpija, dijagram entalpijskih izoterma, te zavisnost aktivnosti komponenata sistema od sastava, predstavljene su na slici 1b-d.



Slika 1. Fazni dijagram (a) i eksperimentalno određene termodinamičke karakteristike sistema Ga-Al (b-d) - preuzeto iz Ref. [4]

Ga-Au:

Ga-Au sistem [5], čiji je fazni dijagram prikazan na slici 2a, takođe je ispitivan korišćenjem Elzenove kalorimetrije i dobijeni su podaci o aktivnostima, koeficijentima aktivnosti, parcijalnim i integralnim molarnim veličinama na 600°C. Prostorni dijagram entalpija, dijagram entalpijskih izoterma, te zavisnost aktivnosti komponenata sistema od sastava, predstavljene su na slikama 2b-d, dok je mikrostruktura odabranih uzoraka (70,80,90 % at Ga, redom) data na slici 3a-c.



Slika 2. Fazni dijagram (a) i eksperimentalno određene termodinamičke karakteristike sistema Ga-Au (b-d) - preuzeto iz Ref. [5]



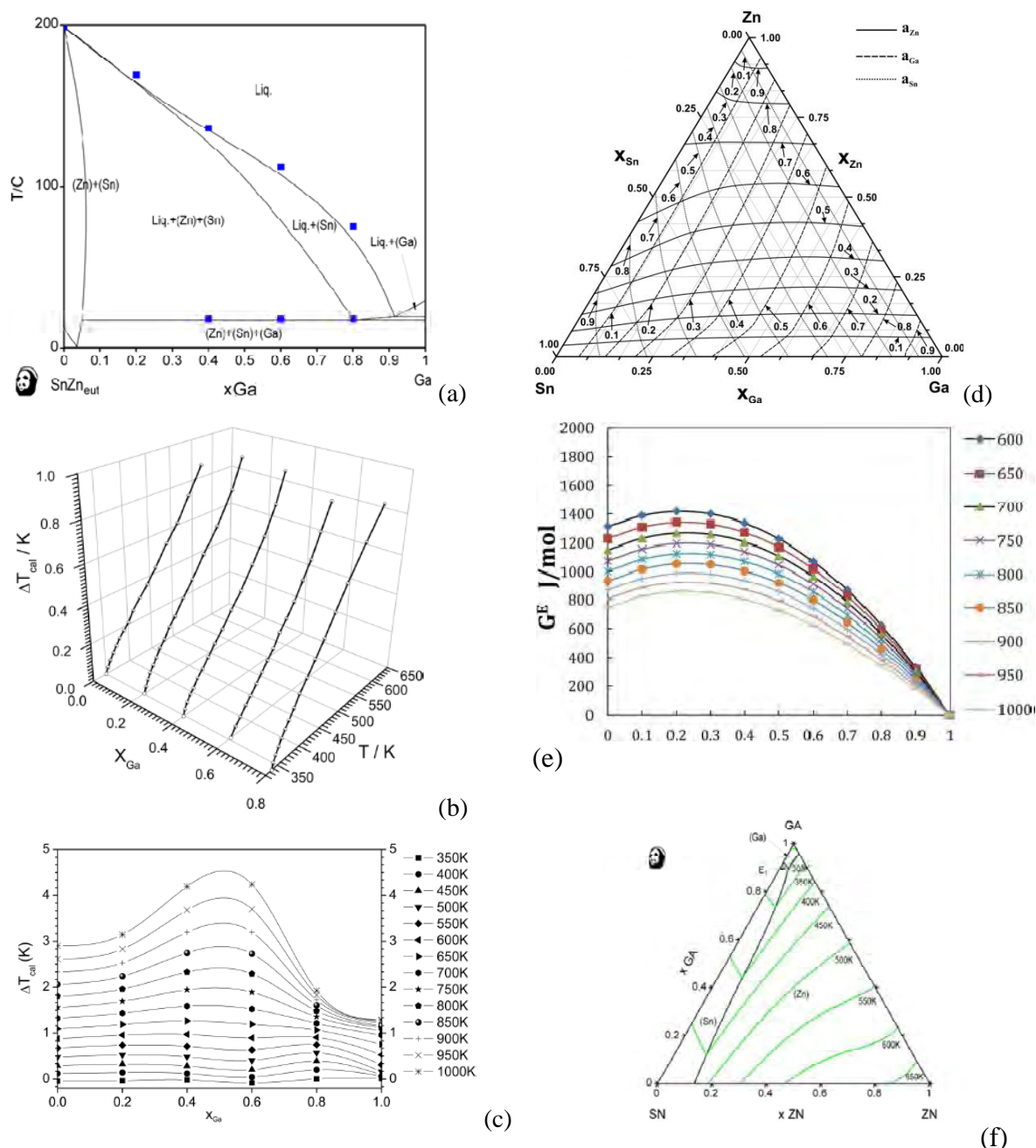
Slika 3. Mikrostruktura odabranih legura rezultati LOM (uvećanje - 100x) - preuzeto iz Ref. [5]

3. TERNARNI SISTEMI NA BAZI GALIJUMA

U radu su izneti rezultati za tri ternarna sistema– Ga-Sn-Zn, Ga-Ag-Sb i Ga-Bi-Ni.

Ga-Sn-Zn:

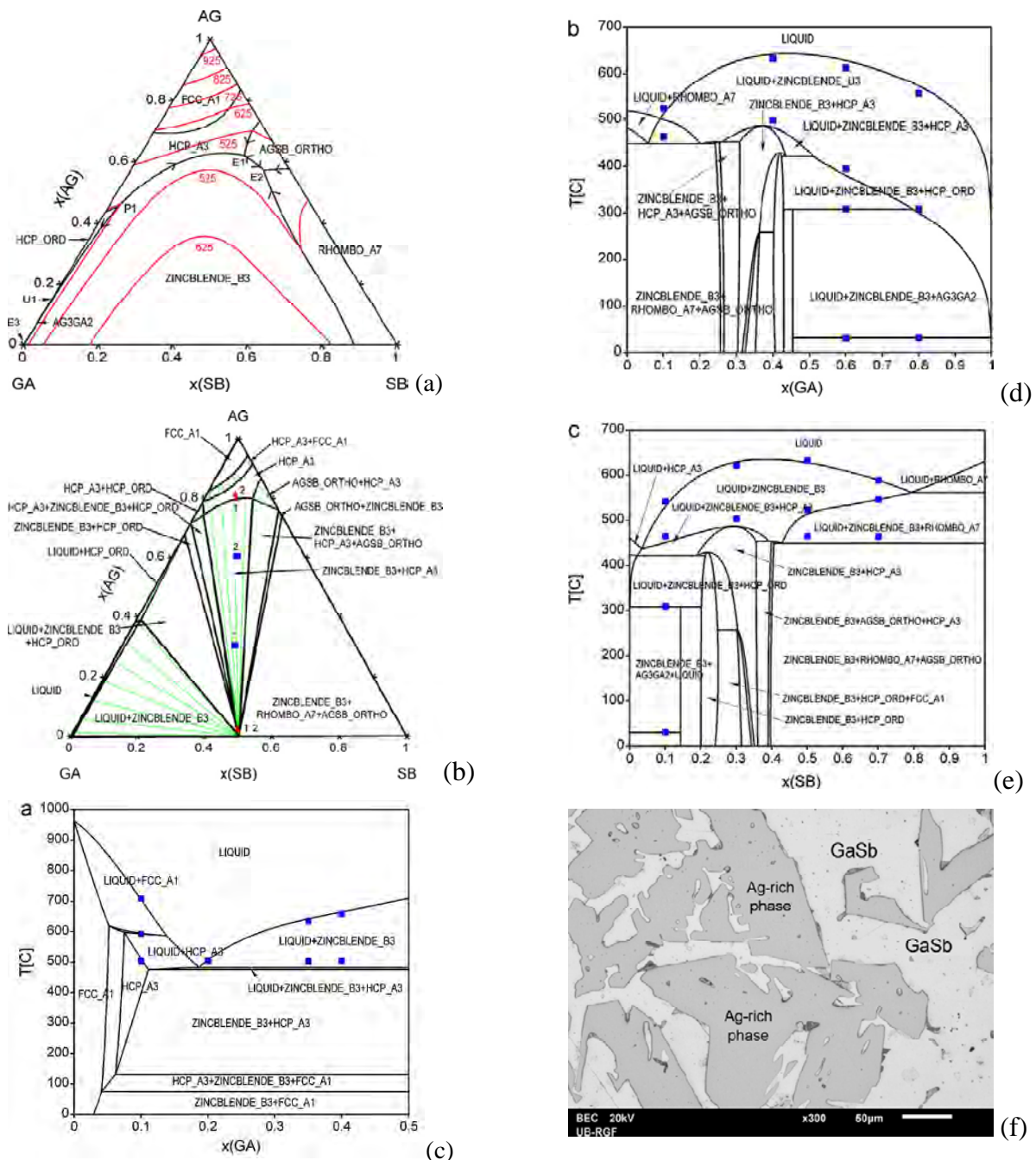
Ga-Sn-Zn sistem [34] ispitivan je u preseku Ga-SnZn_{eut.}. Kalkulisani fazni dijagram sa označenim rezultatima termijske analize, prikazan je na slici 4a. Pomenuti presek je u cilju određivanja termodinamičkih karakteristika, ispitivan i primenom Elzenove kalorimetrije, na osnovu čega su dobijeni podaci o aktivnostima, koeficijentima aktivnosti i parcijalnim molarnim veličinama za galijum u intervalu temperatura 477°-677°C. Prostorni dijagram entalpija, dijagram entalpijskih izoterma, te proračunate izoaktivne linije za sve tri komponente sistema na 477°C predstavljene su na slici 4b-d. Rezultati termodinamičkog predviđanja putem GSM modela dati su na slici 4e, a likvidus projekcija sistema dobijena CALPHAD metodom na slici 4f.



Slika 4. Fazni dijagram (a), eksperimentalno određene termodinamičke karakteristike sistema Ga-Sn-Zn (b-d), predviđanje GSM modelom (e) i CALPHAD metodom (f) - preuzeto iz Ref. [34]

Ga-Ag-Sb:

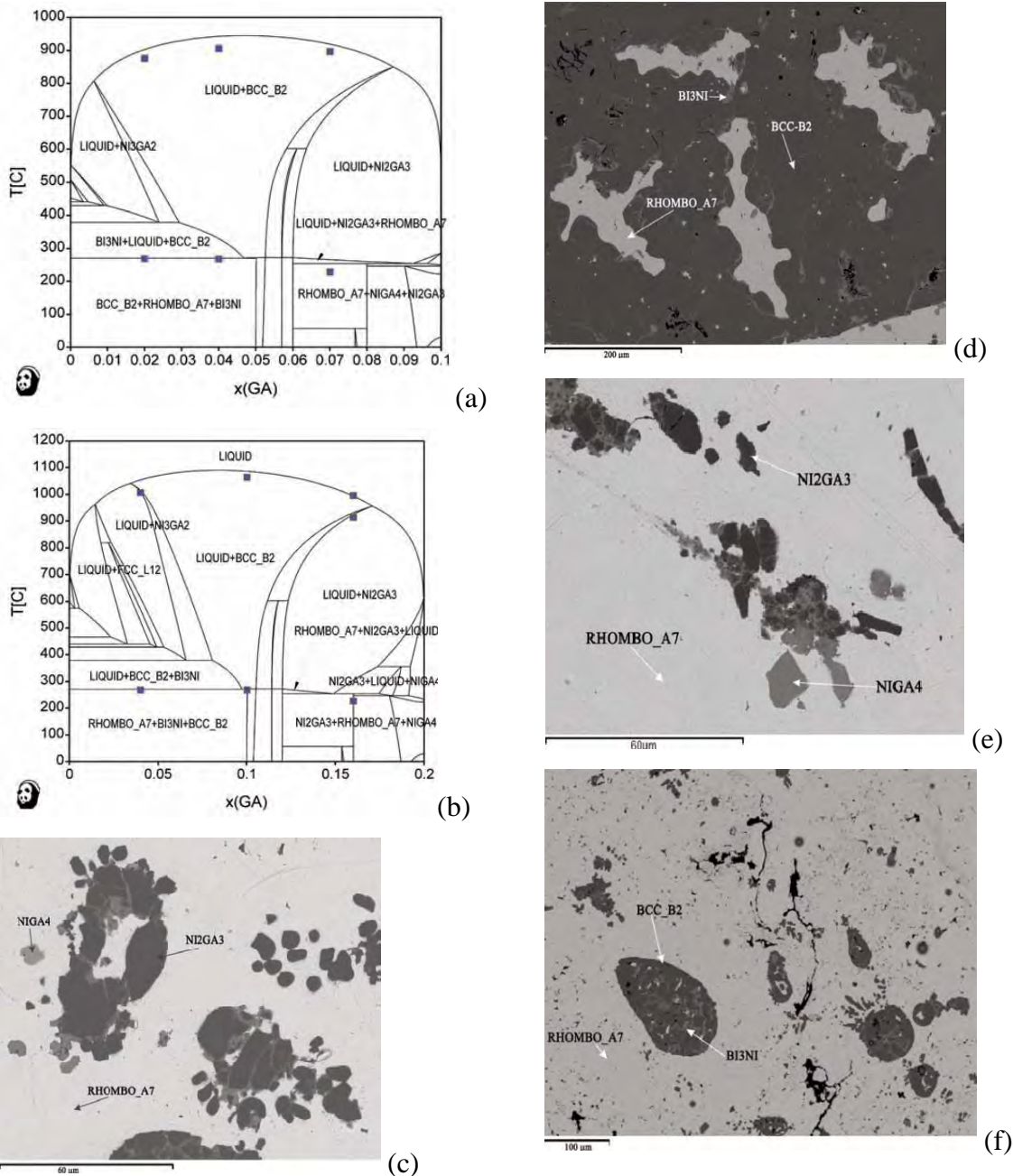
Ga-Ag-Sb sistem [8] je eksperimentalno ispitivan primenom DSC i SEM-EDX analize, a kalkulacija faznog dijagrama je izvršena primenom CALPHAD metode. Na slici 5a-b predstavljene su proračunata likvidus projekcija faznog dijagrama sistema i izotermalni presek na 400°C, dok su kalkulisani fazni dijagrami preseka Ag-GaSb, Ga-AgSb i Sb-AgGa predstavljeni zajedno sa rezultatima DSC analize na slici 5c-e. Na slici 5f data je mikrostruktura legure $Ag_{0.6}Ga_{0.2}Sb_{0.2}$.



Slika 5. Rezultati eksperimentalnog ispitivanja (DSC, SEM-EDX) i termodinamičkog proračuna po CALPHAD metodi za Ga-Ag-Sb sistem - preuzeto iz Ref. [8]

Ga-Bi-Ni:

Ga-Bi-Ni sistem [3] je eksperimentalno ispitivan primenom DSC i SEM-EDX analize, a kalkulacija faznog dijagrama je izvršena primenom CALPHAD metode. Na slici 6a-b predstavljeni su proračunati fazni dijagrami vertikalnih preseka sa 90 i 80% at Bi, zajedno sa ucrtanim temperaturama karakterističnih faznih transformacija dobijenih pomoću DTA, dok su na slici 6c-f predstavljene neke od karakterističnih mikrostruktura dobijenih SEM analizom.



Slika 6. Rezultati eksperimentalnog ispitivanja (DTA, SEM-EDX) i termodinamičkog proračuna po CALPHAD metodi za Ga-Bi-Ni sistem - preuzeto iz Ref. [3]

4. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Rezultati izneti u ovom radu predstavljaju samo kratak prikaz dela istraživačkih rezultata iz oblasti legura na bazi galijuma, po kojima je Katedra za metalurško inženjerstvo Tehničkog fakulteta u Boru Univerziteta u Beogradu prepoznatljiva u svetu u oblasti termodinamike i

faznih dijagrama legura. Treba napomenuti da su u toku i dalja istraživanja u ovom smeru, kako vezano za binarne, tako i za ternarne sisteme na bazi galijuma (npr. Ga-Mg, Ge-Ge-In, itd.).

5. ZAHVALNOST

Autor rada sa zadovoljstvom ističe aktivnost i entuzijazam celog svog tima - posebno najbližih saradnika prof. dr Dragana Manasijevića i Prof. dr Duška Minića, kao i mlađih kolega, bez kojih ovi rezultati ne bi mogli biti ostvareni. Takođe, posebna zahvalnost i Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj pomoći u okviru projekta ON172037. Takođe, treba napomenuti da su za konstrukciju faznih dijagrama u radu korišćeni termodinamički softveri Pandat i ThermoCalc.

6. LITERATURA

- [1] Greber, J. F. (2012) "Gallium and Gallium Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] I. Ansara, C. Chatillon, H. L. Lukas, T. Nishizawa, H. Ohtani, K. Ishida, M. Hillert, B. Sundman, B.B. Argent, A. Watson, T.G. Chart, T. Anderson, Calphad, 18 (2) (1994) 177.
- [3] Živković, D., Manasijević, D., Balanović, L., Minić, D., Cosović, V., Kostov, A., Živković, Ž. Phase relations in Bi - Rich part of the Bi-Ga-Ni system (2012) Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 48 (3), pp. 375-381.
- [4] Živković, D., Balanović, L., Manasijević, D., Mitovski, A., Živković, Ž., Kostić, N. Calorimetric study of Al-Ga system using Oelsen method (2012) Thermochemica Acta, 544, pp. 6-9
- [5] Živković, D., Gomidželović, L., Manasijević, D., Talić, N., Čosović, V. Calorimetric study and phase diagram investigation of the Au-Ga system (2013) International Journal of Materials Research, 104 (6), pp. 554-560.
- [6] Minić, D., Manasijević, D., Živković, D., Stajić-Trošić, J., Dokić, J., Petković, D. Experimental investigation and thermodynamic calculation of Bi-Ga-Sb phase diagram (2011) Materials Science and Technology, 27 (5), pp. 884-889.
- [7] Balanović, L., Živković, D., Mitovski, A., Manasijević, D., Živković, Ž. Calorimetric investigations and thermodynamic calculation of Zn-Al-Ga system (2011) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 103 (3), pp. 1055-1061..
- [8] Minić, D., Manasijević, D., Okić, J., Talić, N., Živković, D., Premović, M. Phase transformations in the ternary Ag-Ga-Sb system (2012) Materials Chemistry and Physics, 134 (1), pp. 287-293.
- [9] Gomidželović, L., Živković, D. Comparative calculation of thermodynamic properties in Ga-In-Sb system (2010) Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications, 4 (12), pp. 2022-2027.
- [10] Živković, D., Novaković, R., Katayama, I., Manasijević, D. Molar volume calculation of Ga-Bi-X (X = Sn, In) liquid alloys using the general solution model (2010) International Journal of Materials Research, 101 (11), pp. 1432-1435.
- [11] Manasijević, D., Minić, D., Živković, D., Talić, N., Živković, Z. Experimental investigation and thermodynamic prediction of the Ga-Sb-Sn phase equilibria (2010) International Journal of Materials Research, 101 (7), pp. 827-833.
- [12] Živković, D., Minić, D., Manasijević, D., Talić, N., Balanović, L.J., Mitovski, A., Čosović, V., Rangelov, I. Phase diagram investigation and characterization of alloys in Bi-Ga 10Sb90 section of Ga-Bi-Sb system (2010) Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 12 (6), pp. 1262-1267.
- [13] Manasijević, D., Minić, D., Živković, D., Katayama, I., Vřešťál, J., Petković, D. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Bi-Ga-Sn phase equilibria (2009) Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70 (9), pp. 1267-1273.

- [14] Katayama, I., Živković, D., Novaković, R., Yamashita, H. Experimental study on gallium activity in the liquid Ga-Bi-Sn alloys using the EMF method with zirconia solid electrolyte (2008) *International Journal of Materials Research*, 99 (12), pp. 1330-1335.
- [15] Gomidželović, L.D., Živković, D.T., Mihajlović, I.N. Thermodynamic analysis of ternary system Ga-In-Sb [Termodinamička analiza ternarnog Ga-In-Sb sistema] (2008) *Hemijska Industrija*, 62 (3), pp. 153-159. Cited 2 times.
- [16] Katayama, I., Sendai, Y., Živković, D., Manasijević, D., Živković, Z., Yamashita, H. Experimental determination of Ga activity in liquid Ga-Sb-Tl alloys by EMF method (2007) *Diffusion and Defect Data Pt.B: Solid State Phenomena*, 127, pp. 71-76.
- [17] Živković, D., Katayama, I., Gomidželović, L., Manasijević, D., Novaković, R. Comparative thermodynamic study and phase equilibria of the Bi - Ga - Sn ternary system (2007) *International Journal of Materials Research*, 98 (10), pp. 1025-1030.
- [18] Živković, D., Katayama, I., Živković, Ž., Manasijević, D. Thermodynamic investigation of liquid alloys in Ga-Sb-Bi-Sn system (2005) *Materials Science Forum*, 502, pp. 123-128.
- [19] Manasijević, D., Živković, D., Katayama, I., Živković, Ž. Calculation of the thermodynamic properties of the Ga-Sb-Tl liquid alloys (2005) *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70 (1), pp. 9-20.
- [20] Katayama, I., Shimazawa, K., Živković, D., Manasijević, D., Živković, Z., Yamashita, H. Experimental study on gallium activity in the liquid Ga-In-Tl alloys by EMF method with zirconia solid electrolyte (2005) *Thermochemica Acta*, 431 (1-2), pp. 138-143.
- [21] Živković, D., Manasijević, D., Živković, Ž. Comparative thermodynamic investigation of binary Ga-Bi system: Experimental determination of enthalpies of mixing and activity estimation for liquid Ga-Bi alloys (2005) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79 (1), pp. 71-77.
- [22] Novaković, R., Živković, D. Thermodynamics and surface properties of liquid Ga-X (X = Sn, Zn) alloys (2005) *Journal of Materials Science*, 40 (9-10), pp. 2251-2257.
- [23] Manasijević, D., Živković, D., Cocić, M., Janjić, D., Živković, Z. Phase equilibria in the quasibinary GaSb-Pb system (2004) *Thermochemica Acta*, 419 (1-2), pp. 295-297.
- [24] Živković, D., Manasijević, D., Živković, Ž., Balanović, Lj. Calorimetric investigation of liquid Ga-Me (Me = Sn, Zn) alloys using oelsen method (2004) *Metalurgija*, 43 (2), pp. 71-75.
- [25] Manasijević, D., Živković, D., Živković, Ž. Prediction of the thermodynamic properties for the Ga-Sb-Pb ternary system (2003) *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 27 (4), pp. 361-366.
- [26] Katayama, I., Shimazawa, K., Živković, D., Manasijević, D., Živković, Z., Iida, T. Activity measurements of Ga in liquid Ga-Tl alloys by EMF method with zirconia solid electrolyte (2003) *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 94 (12), pp. 1296-1299.
- [27] Živković, D., Manasijević, D., Živković, Z. Thermodynamic study of Ga-Sn and Ga-Zn systems using quantitative differential thermal analysis (2003) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 74 (1), pp. 85-96.
- [28] Živković, D., Katayama, I., Kostov, A., Živković, Ž. Comparative thermodynamic study of GaSb-Sn system (2003) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71 (2), pp. 567-582.
- [29] Živković, D., Živković, Ž., Stuparević, L., Rančić, S. Comparative thermodynamic investigation of the Bi-GaSb system (2001) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65 (3), pp. 805-819.
- [30] Kostov, A., Živković, D., Živković, Ž. Thermodynamic analysis and characterization of Ga-GeSb0.855 section in Ga-Ge-Sb ternary system (2001) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65 (3), pp. 955-964.
- [31] Živković, D., Živković, Ž., Vučinić, B. Comparative thermodynamic analysis of the Bi-Ga0.1Sb0.9 section in the Bi-Ga-Sb system (2000) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 61 (1), pp. 263-271.

- [32] Kostov, A., Živković, D., Živković, Ž. Comparative thermodynamic analysis of Ga-GeSb0.855 section in the ternary system Ga-Ge-Sb (2000) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60 (2), pp. 473-487.
- [33] Kostov, A., Živković, D., Živković, Ž. Thermodynamic analysis of binary systems Ge-Ga and Ge-Sb (1999) *Thermochimica Acta*, 338 (1-2), pp. 35-43.
- [34] Živković, D., Živković, Ž., Šestak, J. Predicting of the thermodynamic properties for the ternary system Ga-Sb-Bi (1999) *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 23 (1), pp. 113-131.
- [35] Živković, D., Balanović, L., Manasijević, D., Grgurić, T.H., Čubela, D., Mitovski, A. Comparative thermodynamic analysis and phase diagram prediction of the Ga-Sn-Zn system (2013) *International Journal of Materials Research*, 104 (1), pp. 26-34.