



Bakır-Gümüş (Cu-Ag) faz sistemi termodinamik veri analizi ve optimizasyonu

Thermodynamic data analysis and optimization of the Copper-Silver (Cu-Ag) phase system

Muhsin İder^{1,*} 

¹ Uşak Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 64200, Uşak Türkiye

Öz

Bakır-Gümüş (Cu-Ag) termodinamik veri tabanı Calculation of Phase Diagram (CALPHAD) metodu kullanılarak en son deneysel verilerin kıyaslamalı analizi ile optimize edilmiştir. Gümüşçe zengin katı fazında maksimum bakır çözünürlüğü mol kesri olarak 0.095 bulunmuştur. Bakır zengin katı fazında maksimum gümüş çözünürlüğü mol kesri olarak 0.046 hesaplanmıştır. Rastlantısal karışım teorisi katı yüzey merkezli kübik fazı ve sıvı fazı Gibbs enerjilerini modellemek için kullanılmıştır. En güncel deneysel bakır aktivitesi değerleri ve karışma entalpisi verileri optimizasyon prosesinde dikkate alınmıştır. Optimize edilen veri tabanından ötektik sıcaklığı 1052.3 Kelvin olan karakteristik bir ötektik Cu-Ag faz diyagramı hesaplanmıştır. Bu kıyaslamalı veri analizi çalışmasından elde edilen termodinamik özellikler ve hesaplanan faz diyagramı en son deneysel verilerle önceki optimizasyon çalışmalarından daha uyumlu bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Cu-Ag faz diyagramı, Termodinamik veri optimizasyonu, Termodinamik veri analizi, Faz diyagramı

1 Giriş

Gümüş (Ag) ve bakır (Cu) saf halde yumuşak fazda metallerdir. Bazı diğer elementlerle yapılan karışımları ile işlenebilirlik özellikleri ayarlanabilen alaşımlar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Buna örnek olarak som gümüş ve kalay (Sn) da eklenerek yapılan alaşımların elektronik kurşunsuz lehim malzemesi olarak kullanımı verilebilir. Ayrıca paladyumlu bakır gümüş alaşımların daha iyi sıcaklık dayanımı göstermesi nedeniyle baskılı devre kartlarında elektrik bağlantısı olarak kullanma potansiyeli bulunmaktadır.

Bakır (Cu), İndiyum (In), Galyum (Ga) ve Selenyum (Se) elementlerinden foton absorplayıcı tabaka üretiminde bakır atomlarının kristal kafeste gümüş ile yer değiştirmesi bant aralıklarını değiştirmektedir [1-3]. CuIn_xSe₂ (CIS) ve CuGaSe₂ (CGS) stokiometrik olmayan bileşikler olup stokiometrik bölgede sıcaklıkla lineer olmayan değişken homojenlik aralıkları göstermektedir. Buna sebep olarak farklı aktivasyon enerjilerine sahip kafes yapısal defekt (defect) mekanizmaları öne sürülmektedir. CuIn_xGa_{1-x}Se₂ (CIGS) ise bu iki yarı iletken bileşiğin katı çözeltisidir. Ag eklenmiş CIGS ve onun alt sistemlerinden olan Cu-Ag

Abstract

The Copper-Silver (Cu-Ag) thermodynamic database was assessed by employing the Calculation of Phase Diagram (CALPHAD) method with a critical analysis of the latest experimental data. The maximum solubility of copper in the crystalline silver-rich phase was found to be a 0.095-mole fraction. The maximum silver solubility in the solid copper-rich phase was calculated as a 0.046-mole fraction. Random mixing theory was used to model the Gibbs energies of the solid face-centered cubic and liquid phases. The most recent experimental values for copper activity and mixing enthalpy data were considered in the optimization process. A characteristic eutectic Cu-Ag phase diagram with a eutectic temperature of 1052.3 Kelvin was calculated from the optimized database. The thermodynamic properties obtained from the current assessment and calculated phase diagram were found to be more consistent with recent experimental data than previous optimizations.

Keywords: Cu-Ag phase diagram, Thermodynamic data optimization, Thermodynamic data assessment, Phase diagram

sisteminin termodinamik fonksiyonları, termokimyasal özellikleri ile faz diyagramlarının hesaplanması kritik öneme sahiptir. Hâlihazırda CIGS bileşik reaksiyon yolu karmaşıktır ve CIGS' e Ag eklenmesi daha da zor ve fazla parametre optimizasyonuna ihtiyaç göstermektedir.

Termodinamik verileri optimize edilmiş Cu-Ag-In-Ga-Se sistemini ve alt sistemlerini tam olarak hesaplayarak ilgili parametreleri üretmek denge şartları ve en verimli reaksiyon/sentez yolunun keşfedilmesinde yardımcı olacaktır. Bu çalışmada Cu-Ag ikili yarı iletken sistemi faz diyagramı hesaplanmış ve termodinamik verileri bütüncül sistemle uyumlu olacak şekilde optimize edilmiştir. Termodinamik veri tabanı ve hesaplanan termodinamik özellikler arasında iyi bir uyum bulunmuştur

2 Materyal ve metod

2.1 Faz diyagramı literatür verileri

Deneysel literatür verileri incelendiğinde Cu-Ag sisteminin faz diyagramının klasik bir ötektik diyagram şeklinde olduğu anlaşılmaktadır. Sıvı karışımın tek fazdan oluştuğu hakkında genel bir görüş birliği bulunmaktadır. Bu çalışmada yapılan faz diyagramı hesaplamasında gümüş katı

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: muhsin.ider@usak.edu.tr (M. İder)

Geliş / Received: 27.02.2023 Kabul / Accepted: 26.02.2024 Yayınlanma / Published: 15.04.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1257151

fazında maksimum bakır çözünürlüğü mol kesri olarak 0.095 ve bakır katı fazında gümüş maksimum çözünürlüğü mol kesri olarak 0.047 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanmış faz diyagramı Şekil 1'de çizilmiştir. Termodinamik kıyaslamayla seçilmiş bazı faz diyagramı verileri [4-6] ile hesaplanan diyagram Şekil 2'de sunulmaktadır. Şekil 3'te de gümüşçe zengin konsantrasyonlardaki bazı seçilmiş deneysel veriler gösterilmektedir.

Cu-Ag sisteminin sıvı fazı 1875 yılından itibaren pek çok defa [4], [7-15] çalışılmıştır. DTA, EMF, pirometri gibi çeşitli deneysel yöntemler kullanılan çalışmalarla çeşitli ölçümler yapılmış ve karışmazlık aralığı bildirilmemiştir. Bu ölçümlerden Heycock [7] tarafından sunulan deneysel veriler genel kabul görmüştür. Bunun nedeni bu verilerin Rosina [4], [13] tarafından yüksek saflık metal ve düşük oksijen kontaminasyonu deneyleri ile doğrulanmış olmasıdır. Detaylı deneysel literatür verileri Subramanian [4] tarafından derlenmiştir.

Ötektik nokta sıcaklığı için bulunan en son verilerden biri 1053 Kelvin (K) olarak Bienzle [6] tarafından rapor edilmiştir. Fakat bundan önce ötektik sıcaklığı için yapılan birkaç çalışmada [7-9], [16-18] çeşitli yöntemlerle 1050.15 K sıcaklığından 1053 K'e [4] değişen ölçümler bildirilmiştir. Bienzle [6] tarafından bulunan değer ekstrapolasyona dayanmaktadır. Buna ek olarak Moser [18] yüksek saflıkta metal kullanarak hassas ölçüm yapmıştır. Bu optimizasyon çalışmasında Subramanian [4] tarafından da tavsiye edildiği üzere Moser [18] tarafından bulunan $1052.1 \pm 0,08$ K değeri ötektik sıcaklık için optimizasyon başlangıç değeri kabul edilmiştir. Ötektik noktanın bileşimi için Subramanian [4] literatürdeki deneysel sonuçların tümünün 0.398 ile 0.410 Cu arasında mol kesri aralığında değiştiğini rapor etmiştir. Bu çalışmada ise Hansen [19] tarafından rapor edilen 0.399 ± 0.002 kompozisyon başlangıç değeri olarak kullanılmıştır.

Bahari [20] Tamman grafiğini kullanarak Cu-Ag sistemini yeniden araştırmıştır. Subramanian [4] tarafından yapılan karşılaştırmalı veri analizinden elde edilen değerler ile uyumlu sonuçlar bulunmuştur.

Cu-Ag sisteminin katılaşma ve sıvılaşma eğrisi birçok grup tarafından rapor edilmiştir [8-10], [12], [13], [15], [17], [21-25]. Bu çalışmalarda herhangi bir intermetalik bileşik rapor edilmemiştir. Elliott [23] tarafından bu alandaki karşılaştırmalı analize göre seçilmiş veriler derlenmiştir.

Bakırca zengin faz diyagramı kompozisyonlarındaki deneysel veriler genel olarak birbiri ile uyumludur. Fakat faz diyagramının gümüş (Ag) kompozisyonunca zengin tarafındaki literatür verilerinde belirgin bir saçılma görülmektedir.

En son katı ile katı+sıvı fazları arasındaki sınır çizgisi (solidus) ve katı ile katı1+katı2 fazları arasındaki sınır çizgisi (solvus) eğrilerine ait veriler Bienzle [6] tarafından rapor edilmiştir. Fakat rapor edilen değerler EMF ölçüm değerinin sıfıra ekstrapolasyonu ile yapılan bir ekstrapolasyonla bulunmuştur. Bu veriler bu optimizasyon çalışmasında başlangıç verisi olarak dâhil edilmiştir fakat etki yüzdesi düşük olarak kullanılmıştır.

Benzer olarak Witusiewicz [5] katılaşma ve sıvılaşma eğrisine ait bir veri setini Sommer [26] tarafından yapılan ölçümlere dayandırarak rapor etmiştir. Ancak bu veriler

deneysel yöntem ve koşullar ile ilgili detay eksikliğinden dolayı mevcut optimizasyon çalışmasında kullanılmamıştır.

2.2 Termodinamik özellikler

Cu-Ag sisteminin katı fazlarına ait termodinamik özellik ölçümleri konusunda çeşitli araştırmalar yapılmıştır [12], [27], [28]. Bu konudaki 1990' dan önce ölçülmüş veriler Subramanian [4] tarafından derlenmiştir. Bu özetlenmiş verilere ek olarak, Bienzle [6] tarafından gümüş zengin kompozisyon bölgesine ait EMF ile yapılmış Cu aktivite ölçümü ve bağlantılı termodinamik ölçüm verileri bulunmaktadır. Bu çalışmada, Subramanian [4] tarafından bulunan 1052 K sıcaklığındaki katı fazda karışma entalpisi değeri kullanılmıştır. Bunun nedeni bu verinin önceki deneysel sonuçlar [12] ile uyum göstermesidir. Buna ek olarak Bienzle [6]' ye ait 1053 K sıcaklıkta katı faz karışma entalpisi ve çeşitli sıcaklıklarda katı fazda Cu aktivite ölçüm verileri de bu optimizasyonda kullanılmıştır.

Subramanian [4] sıvı fazdaki termodinamik özellikleri derleyerek özetlemiştir ve bazı veri ölçümlerini tekrarlamıştır. Önceki çalışmalarda [29-35] yayınlanan sonuçlar ile aynı sonuçları elde edilmiştir. Daha sonra Fitzner [36] tarafından Cu-Ag sisteminin sıvı faz karışım entalpisi yerinde karışım (in-situ mixing) yöntemiyle 1375 ± 2 K' de tekrar belirlenmiştir.

2.3 Termodinamik model

Mevcut çalışmadan önce birkaç grup tarafından Cu-Ag sisteminin termodinamik veri tabanı [5], [37-41] kıyaslamalı analizle derlenmiştir. Literatür verilerinin kıyaslamasında Murray [37], Lim [39] ve Kusoffsky [40]' ye ait verilerin diğer bazı deneysel verilerden [4], [5] sapma gösterdiği anlaşılmaktadır.

Mevcut durumda Hayes [38] tarafından rapor edilen veriler termodinamik optimizasyon hesaplamalarında genel kabul görmüştür ve diğer hesaplamalarda ve karşılaştırmalarda yaygın referans olarak kullanılmaktadır. Buna rağmen Hayes [38] tarafından yapılan hesaplamalar sonucu bulunan veriler Bienzle [6] ve Fitzner [36]' e ait deneysel veriler ile belirgin ayrılıklar göstermektedir.

Ayrıca Fitzner [36]' in termodinamik sonuçları ile Witusiewicz [5] ve He [41] tarafından bulunan sonuçlar uyum göstermektedir fakat bu hesaplanan veriler Bienzle [6] tarafından rapor edilen deneysel verilerle uyumlu değildir. Bu nedenle bu çalışmada detaylı bir karşılaştırmalı veri analizi ve derlemesine bağlı faz diyagram hesaplaması ve optimizasyonu yapılmıştır.

2.4 Saf elementler

Saf Ag ve Cu elementlerine ait Gibbs enerji verileri en son Dinsdale [42] tarafından yapılan kıyaslamalı derlemeden alınmıştır. Denge hesaplamalarında kullanılan Gibbs enerjisi denklemleri için aşağıdaki model kullanılmıştır.

$${}^0G - H^{SER} = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln T + d \cdot T^2 + e \cdot T^{-1} + f \cdot T^3 + g \cdot T^7 + h \cdot T^{-9} \quad (1)$$

Burada G, ⁰G, H, SER, a-h ve T sırasıyla Gibbs enerjisini, standart elemental referans durumunu, entalpiyi, standart elemental referans şartları olan 298.15 Kelvin (K) sıcaklığını

ve 1 bar basıncını, model katsayılarını ve mutlak sıcaklığı temsil etmektedir. Burada H^{SER} parametresi saf haldeki elementin 298.15 K ve 1 bar şartlarındaki kararlı yapısına ait entalpi değeridir.

2.5 Sıvı ve katı faz

Literatürdeki kapsamlı deneylere ait çeşitli raporlarda sıvıda karışmazlık aralığı bildirilmemiştir. Katı fazda stokiometrik bileşik rapor edilmemiştir. Bu çalışmada, Cu-Ag sisteminin sıvı fazı ve katı yüzey merkezli kübik (α -fcc) fazı Bragg-Williams gelişigüzel karışım modeli ile tanımlanmıştır. Bu karışım fazlarına ait genel Gibbs enerjii denklemleri aşağıdaki formda modellenmiştir.

$$G^\varphi = x_A \cdot {}^oG_A^\varphi + x_B \cdot {}^oG_B^\varphi + R \cdot T \cdot [x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B)] + {}^{XS}G^\varphi \quad (2)$$

Burada φ tanımlanan fazı ifade ederken, x elementin mol kesri anlamına gelir ve A, B bileşenleri temsil eder. G_A, G_B ise A ve B elementlerinin φ fazındaki Gibbs enerjileridir. ${}^{XS}G^\varphi$ ise fazlalık Gibbs enerjisi olup Redlich-Kister polinom açılımı ile genel olarak aşağıdaki genel formül ile ifade edilmektedir.

$${}^{XS}G^\varphi = x_A \cdot x_B \cdot \sum_{v=0}^n {}^vL_{A,B}^\varphi (x_A - x_B)^v \quad (3)$$

Burada v sıfırdan başlayan tam sayılardır. ${}^vL_{A,B}^\varphi$ ise A-B ikili sisteminde φ fazı için etkileşim katsayısını ifade eder. Mevcut çalışmada bu etkileşim katsayısının sıcaklıkla lineer değiştiği aşağıdaki iki katsayılı model kullanılmıştır

$${}^vL_{A,B}^\varphi = a_v^\varphi + b_v^\varphi \cdot T \quad (4)$$

Burada a ve b optimizasyon yazılımı ile hesaplanan her φ fazına özel katsayılardır. Katsayı v değeri ise optimizasyon verilerinin dağılımına göre matematiksel olarak bulunmaktadır. Bu modele göre hesaplanmış katsayılar **Tablo 1**'de verilmiştir.

Tablo 1. Ag-Cu sisteminin optimize edilmiş termodinamik model parametreleri

Tanımlanan Faz	Termodinamik Parametre
α -fcc	${}^0L_{Ag,Cu}^{\alpha-fcc} = 26579 - 3.3516 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Cu}^{\alpha-fcc} = -9626.37 + 7.7262 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,Cu}^{\alpha-fcc} = 7380.9$
Sıvı	${}^0L_{Ag,Cu}^{Sıvı} = 14144.1 - 0.3690 \cdot T$
	${}^1L_{Ag,Cu}^{Sıvı} = -1381.51 - 1.4017 \cdot T$
	${}^2L_{Ag,Cu}^{Sıvı} = 1462.21$

Bu çalışmada Cu-Ag sistemine özel olarak minimum ortak tanjant bulma metodu ile çalışan bir program yazılmıştır. Katı halde 1052.25 K sıcaklığa kadar stabil olan α -fcc iki ayrı faz olarak modellendiğinde optimizasyonla

mükemmel uyum gösteren faz diyagramı hesaplanmıştır. Bu programda fcc1 fazı Ag zengin bölge için tanımlanırken fcc2 fazı ise Cu zengin tarafta aşağıdaki formda modellenmiştir.

$$G^\varphi = x_A \cdot {}^oG_A^\varphi + x_B \cdot {}^oG_B^\varphi + R \cdot T \cdot [x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B)] + x_A \cdot x_B \cdot \Omega^\varphi \quad (5)$$

Burada φ sembolü fcc1 ve fcc2 fazlarını temsil etmektedir. Omega (Ω) ise sadece sıcaklığa (T) bağlı olarak aşağıdaki formüle göre modellendirilmiştir.

$$\Omega^\varphi = k^\varphi \cdot T^2 + l^\varphi \cdot T + m^\varphi \quad (6)$$

Burada k, l, m katsayılar olup T Kelvin biriminde sıcaklıktır. Katı fazlara ait ortak tanjant programından hesaplanan model parametrelerinin ötektik üçlü nokta sıcaklığın üzerinde extrapolasyonu ile faz diyagramının üst kısmı ortak tanjant programı ile yeniden hesaplanmıştır. Sıvı faz ötektik nokta etrafında ayrışan iki ayrı sıvı olarak modellendiğinde hâlihazırda optimize edilmiş faz diyagramına uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Sıvı faz aşağıdaki formda modellenmiştir.

$$G^\varphi = x_A \cdot {}^oG_A^\varphi + x_B \cdot {}^oG_B^\varphi + R \cdot T \cdot [x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B)] + x_A \cdot x_B \cdot \Omega^\varphi \quad (7)$$

Burada φ sembolü sıvı1 ve sıvı2 fazlarını temsil etmektedir. Omega (Ω) ise sadece sıcaklığa (T) bağlı olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\Omega^\varphi = p^\varphi \cdot T + r^\varphi \quad (8)$$

Burada p ve r katsayılar olup T Kelvin biriminde sıcaklıktır. Faz diyagramında sıvı1 Ag zengin bölgenin ötektik kompozisyona kadar olan bölgeyi temsil etmektedir. Sıvı2 ise ötektik noktadan sonraki Cu zengin kompozisyonlardaki sıvı faz için kullanılmıştır. G_A, G_B ise A ve B elementlerinin sıvı fazlarındaki Gibbs enerjileridir. Minimum ortak tanjant programı ile bulunan model parametreleri **Tablo 2**'de verilmektedir.

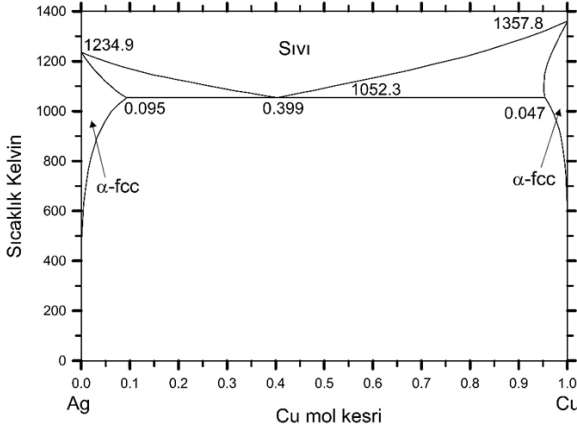
Tablo 2. Ag-Cu sisteminde minimum ortak tanjant programı model parametreleri

Tanımlanan Faz	Termodinamik Parametre ($\Omega^\varphi = k^\varphi \cdot T^2 + l^\varphi \cdot T + m^\varphi$)
fcc1	$k^{fcc1} = -0.070744, l^{fcc1} = 118.6553, m^{fcc1} = -22421.81$
fcc2	$k^{fcc2} = -0.091867, l^{fcc2} = 142.7394, m^{fcc2} = -21293.41$
Tanımlanan Faz	Termodinamik Parametre ($\Omega^\varphi = p^\varphi \cdot T + r^\varphi$)
Sıvı1	$p^{Sıvı1} = -38.7982, r^{Sıvı1} = 49591.01$
Sıvı2	$p^{Sıvı2} = -135.6632, r^{Sıvı2} = 142816.06$

Ortak tanjant ile hesaplanan faz diyagramı genel olarak PANDAT 8.1 yazılımıyla yapılan optimizasyonla uyum göstermiştir. Fakat literatürde Cu-Ag için sıvı ve katı fazlarda tek faz tanımlı model genel olarak kabul edildiğinden bu çalışmada sadece PANDAT 8.1 yazılımı ile elde edilen tek katı tek sıvı faz modeli optimizasyonuna ait faz diyagramı sunulmaktadır.

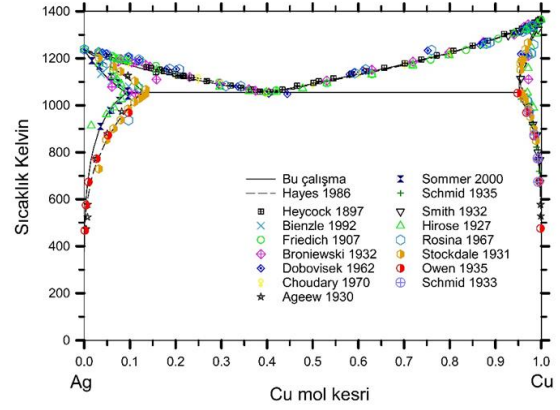
3 Bulgular ve tartışma

İkili Cu-Ag ikili sisteminin termodinamik parametreleri PANDAT 8.1 yazılımıyla optimize edilmiştir. Faz dengesine ait deneysel veriler ile sıvı fazdaki karışım entalpisi ve molar aktivite, çeşitli sıcaklıklarda bileşen aktivitesi ve katı fazda gümüşçe zengin taraftaki karışım entalpisine ait tüm veriler optimizasyonda kullanılmıştır. Optimizasyon hesaplamalarına Ag-solvus verileri EMF değerlerinin sıfıra projeksiyonu ile elde edildiğinden dâhil edilmemiştir. Bu çalışmada optimize edilmiş veri tabanı kullanarak hesaplanan diyagram Şekil 1'de gösterilmiştir.

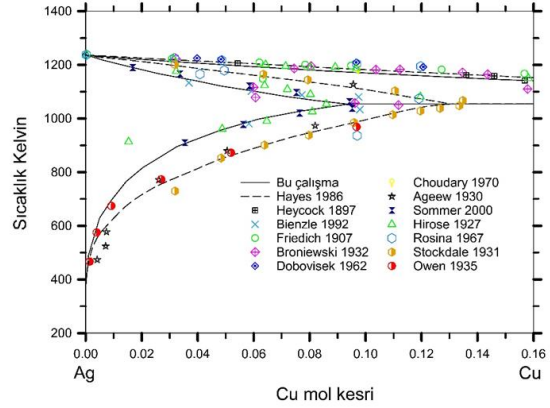


Şekil 1. CALPHAD metodu ile optimize edilmiş Cu-Ag faz diyagramı

Şekil 2'de ise optimizasyon sonucu hesaplanan faz diyagramı ile literatürde ölçülmüş faz dengelerine ait derlenmiş veriler bir arada gösterilmektedir. Cu kompozisyonunun 0 ila 0.11 mol kesri aralığındaki dar kesimine ait faz diyagramı büyütülmüş olarak Şekil 3'te çizilmiştir. Optimize edilmiş termodinamik parametreler Tablo 1'de özetlenmiştir. Hesaplanan faz diyagramı genel olarak deneysel faz denge verileri ile iyi bir uyum göstermiştir. Ancak Şekil 3'te görüldüğü üzere, α-fcc fazındaki Ag bakımından zengin tarafta, katılma ve solvus eğrileri deneysel verilerden bir miktar sapmaktadır. Buradaki kompozisyon-sıcaklık verileri Bienzle [6] tarafından önerilen verilerin extrapole edilmiş değerleridir. Solvus için yapılan ekstrapolasyonda Ag içindeki Cu miktarının ihmal edilecek kadar küçük olduğu kabulü ile bu ekstrapolasyon yapıldığından doğruluk ihtimali az olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle bu verilerin nispeten daha düşük doğruluğa sahip olduğu kabul edilebilir ve dilatometrik ölçümler, DTA vb. gibi başka yöntemlerle ileride yeniden doğrulanması gerekebilir.



Şekil 2. Hesaplanan faz diyagramı ile derlenmiş deneysel verilerin karşılaştırılması. Siyah düz çizgi bu optimizasyon çalışmasıdır.



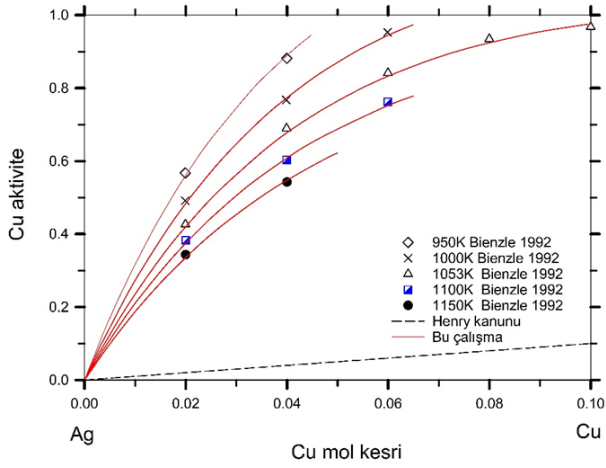
Şekil 3. Hesaplanmış faz diyagramının Ag zengin bölgedeki deneysel noktalar ile karşılaştırılması. Siyah düz çizgi bu optimizasyon çalışmasıdır.

Tablo 3' de Cu-Ag sisteminde hesaplanarak bulunmuş veya deneysel olarak ölçülmüş erime noktaları ve ötektik reaksiyon ve maksimum çözünürlük değerlerine ait özel veri noktaları derlenmiştir.

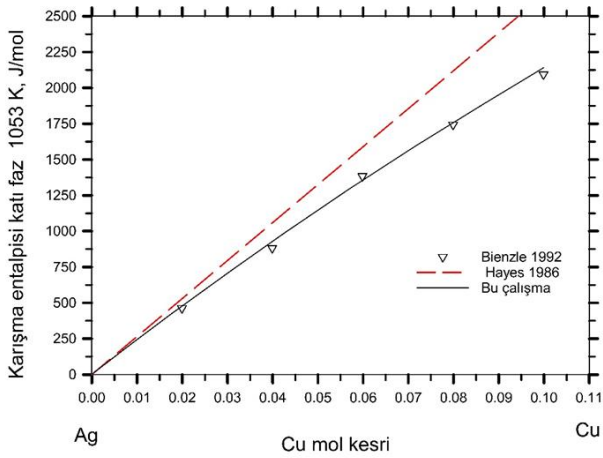
Bu çalışmada hesaplanan bu noktaların çoğunun deneysel değerlerle iyi bir uyum gösterdiği görülmektedir. Sadece Cu' nun gümüş açısından zengin taraftaki maksimum çözünürlüğü biraz fark göstermektedir. Bunun nedeni gümüş açısından zengin taraftaki deneysel verilerin önemli ölçüde dağınık olmasıdır. Ayrıca optimizasyonda kullanılan Cu' nun Ag içindeki maksimum çözünürlüğüne ait ölçülmüş Bienzle [6]' nin aktivite değerlerinden yapılan ekstrapolasyon başka deneysel çalışmalar tarafından yeniden doğrulanmayan verilerdir. Cu' nun gümüş açısından zengin taraftaki fcc fazı aktivitesi ve seçilen ilgili termodinamik değerler Şekil 4 ve Şekil 5' te çizilmiştir. Şekil 4' te görüldüğü üzere bu optimizasyon ile hesaplanan bakır aktivite değerleri Bienzle [6] tarafından ölçülmüş değerler ile uyum göstermektedir. Şekil 5' te ise Bienzle [6] tarafından ölçülen katı faz karışım entalpi değerleri ve Hayes [38] verilerinden hesaplanan değerler karşılaştırılmaktadır. Optimizasyon ile hesaplanan değerlerin Bienzle [6] tarafından yapılan ölçümlerle daha uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 3. Ag-Cu sistemindeki özel reaksiyon/dönüşüm koordinatları

Reaksiyon	Cu mol kesri			Sıcaklık K	Dönüşüm	Referans
α -fcc \leftrightarrow Sıvı	0.129	0.416	0.955	1054.4		[38]
	0.121	0.398	0.953	1053.4		[5]
	0.141	0.397	0.951	1055.8		[41]
	0.136	0.398	0.952	1054.0	Ötektik	[37]
	0.141	0.399	0.951	1052.2		[4]
	0.134	0.399	0.978	1053.1		[20]
	0.095	0.399	0.954	1052.3		Bu çalışma
Cu(katı) \leftrightarrow Cu (sıvı)	0			1234.9	Erime	[4]
Ag(katı) \leftrightarrow Ag(sıvı)	1			1357.8	Erime	[4]



Şekil 4. Katı fazda gümüşçe zengin bölgede Cu aktivitesinin derlenmiş deneysel veriler ve optimizasyon ile karşılaştırması. Kırmızı düz çizgi bu optimizasyon çalışmasıdır.

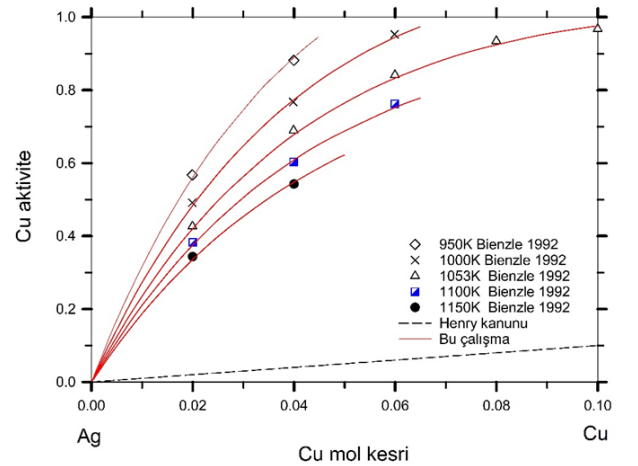


Şekil 5. Cu-Ag katı faz sisteminde 1053 K' de karışım entalpisi.

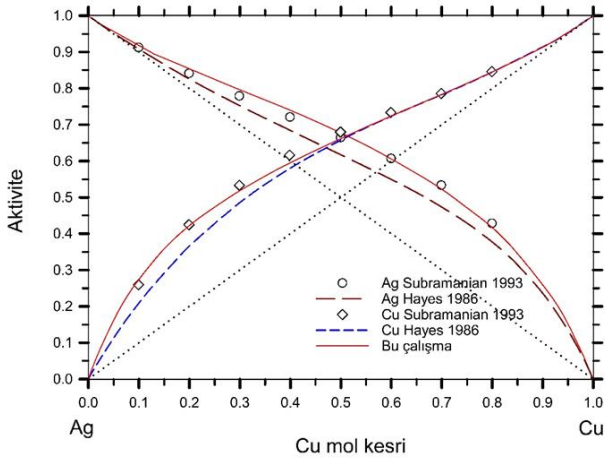
Hesaplanan ve deneysel olarak bulunan sıvı faz fazlalık Gibbs serbest enerjisi değerleri Şekil 6' da

karşılaştırılmaktadır. Şekil 6' da Subramanian [4] tarafından rapor edilen veriler ile bu optimizasyon çalışmasından yapılan hesaplamaların uyum gösterdiği görülmektedir. Fakat Hayes [38]' e ait verilerden çizilen grafik negatif olarak ayrılmaktadır. Ayrıca Hayes [38]' e ait verilerden bulunan değerlerin maksimum noktasının gümüş zengin kompozisyona kaydığı görülmektedir. Fakat optimizasyonla bulunan değerler ve deneysel veri noktaları ise Cu kompozisyonunun 0.5 mol % değerinde simetri göstermektedir. Şekil 7' de ise 1400 K sıcaklıktaki sıvı fazda kısmi molar aktivite değerleri gösterilmektedir. Bu çalışmada optimize edilen Ag ve Cu aktivite eğrilerinin Hayes [38]' e ait verilerden hesaplanan değerlere kıyasla Subramanian [4]' dan alınan deneysel verilere çok daha uyumlu olduğu görülmektedir.

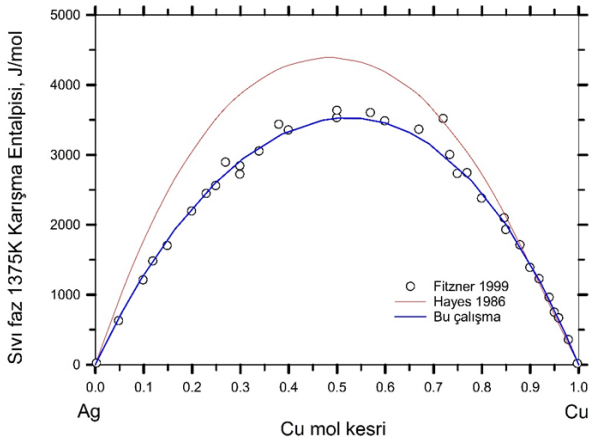
Sıvı fazdaki karışma entalpisinin 1375 ± 2 K sıcaklığındaki hesaplanmış ve deneysel verileri Şekil 8' de çizilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi hesaplanan entalpi eğrisi Fitzner [36]' e ait deneysel verilerle uyumludur. Fakat Hayes [38]' e ait hesaplamalar ve deneysel veriler ile Fitzner [36]' e ait veriler arasında belirgin bir tutarsızlık bulunmaktadır.



Şekil 6. Cu-Ag sıvı faz sisteminde 1400 K' de fazlalık Gibbs enerjisi.



Şekil 7. Sıvı fazda Ag ve Cu'nun 1400 K'de aktivite grafiği. Referans haller Ag ve Cu sıvı fazlarıdır.



Şekil 8. Sıvı fazda Cu-Ag sisteminin 1375±2 K sıcaklıkta karışım entalpi grafiği.

Gümüş ve bakırın stabil saf katı fazları yüzey merkezli kübik (fcc) formunda kristal kafes yapısına sahiptir. Cu ve Ag aynı periyodik sütunda bulunmaktadır ve elektronegativite değerleri de sırasıyla 1.90 ve 1.93 olarak birbirine çok yakındır. Ayrıca Cu ve Ag için erime noktaları sırasıyla 1357.7 K ve 1234.93 K'dir. Buna rağmen Cu-Ag sisteminin faz diyagramında α -fcc ile tanımlanan katı karışımının Ag zengin ve Cu zengin tarafında sınırlı çözünürlük görülmektedir. Bu durum ilk bakışta Hume-Rothery teorisinin bir istisnası gibi görünmektedir. Fakat bu ayrışmanın sebebi olarak atomik yarıçapların farklı olması öne sürülebilir. Literatürde atomik yarıçaplar ile ilgili çok farklı hesaplamalar bulunmaktadır. Bu verilerden ampirik olarak Slater [43] tarafından elde edilen Cu ve Ag atom yarıçapları sırasıyla 160 nm ve 135 nm ve van der Waals yarıçap değerleri Bondi [44] için ise sırasıyla 172 nm ve 140 nm'dir. Bu verilerden Hume-Rothery formülü hesaplamasına göre gümüş ve bakır arasındaki atomik yarıçap farkının Slater [43] için %15.6-18.5 ve Bondi [44] için %18.6-22.8 olarak %15'lik limitin üstünde olması faz ayrışmasını açıklamaktadır.

4 Sonuçlar

İkili Bakır-Gümüş (Cu-Ag) sistemi termodinamik veri tabanı CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) metodu kullanarak mevcut deneysel verilere dayalı olarak optimize edilmiştir. Katı gümüş fazında maksimum Cu çözünürlüğü mol kesri olarak 0.095 bulunmuştur. Bakır katı fazında ise maksimum Ag çözünürlüğü mol kesri olarak 0.047 bulunmuştur. Bragg-Williams gelişigüzel karışım teorisi modeli sıvı fazı ve katı α -fcc fazını tanımlamak için kullanılmıştır. En son ölçülmüş literatür Cu aktivite ve karışım entalpi verileri optimizasyon işleminde kullanılmıştır. Optimizasyon sonucu elde edilen veri tabanından tipik ötektik Cu-Ag faz diyagramı hesaplanmıştır. Ötektik dönüşüm sıcaklığı ise 1052.3 K olarak literatür verilerine uyumlu bulunmuştur. Faz diyagramının saçılmış Ag zengin bölgesindeki deneysel noktalar haricinde genel olarak verilerle uyumlu bir grafik elde edilmiştir. Katı fazda gümüşçe zengin bölgede Cu aktivitesinin derlenmiş deneysel verileri değişik sıcaklıklarda karşılaştırılmıştır. Şekil 4'te görüldüğü üzere bu değerler optimizasyon ile çok yakından örtüşmektedir. Şekil 5'te görüldüğü üzere Cu-Ag katı faz sisteminde 1053 K'de karışım entalpi optimizasyon değerleri deneysel verilerle uyumlu bulunmuştur. Cu-Ag sıvı faz sisteminde 1400 K'de fazlalık Gibbs enerjisi verileri genel olarak literatür ile uyumlu bulunmuştur. Sıvı fazda Ag ve Cu'nun 1400 K'de aktivite grafiği deneysel verilerle uyumlu bulunmuştur. Sıvı fazda Cu-Ag sisteminin 1375±2 K sıcaklıkta karışım entalpi en son deneysel verilerle uygunluk göstermiştir. Genel olarak bu optimizasyon çalışmasından elde edilen termodinamik özellikler ve mevcut çalışmadaki faz diyagramı önceki veri tabanlarına göre en son deneysel veriler ile daha iyi bir uyum göstermektedir.

Çıkar çatışması

Çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 10

Kaynaklar

- [1] C. P. Thompson, L. Chen, W. N. Shafarman, J. Lee, S. Fields, and R. W. Birkmire, Bandgap gradients in (Ag, Cu) (In,Ga)Se₂ thin film solar cells deposited by three-stage co-evaporation. 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), pp. 14-19, New Orleans, LA, USA, 2015.
- [2] H. Matsuo, K. Yoshino and T. Ikari, Characterization of AgGaSe₂ thin films grown by post annealing method. Thin Solid Films, 515(2), 505-508, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.281>.
- [3] J. L. Shay and J. H. Wernick, Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic properties and applications. Pergamon, Oxford, 1975.
- [4] P. Subramanian and J. Perepezko. The Ag-Cu (silver-copper) system. Journal of Phase Equilibria, 14, 62-75, 1993. <https://doi.org/10.1007/BF02652162>.

- [5] V. T. Witusiewicz, U. Hecht, S. G. Fries and S. Rex, The Ag—Al—Cu System: Part 1: Reassessment of the Constituent Binaries on the Basis of New Experimental Data. *Journal of Alloys and Compounds*, 385(1-2), 133-143, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.126>.
- [6] M. Bienzle, T. Oishi, F. Sommer and K. Ono, Thermodynamic Study of the Silver-Rich Ag-Cu Solid-Solution. *Materials Transactions Jim*, 33, 51-56, 1992. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.33.51>.
- [7] C. T. Heycock and F. H. Neville, Complete Freezing-Point Curves of Binary Alloys Containing Silver or Copper Together with Another Metal. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 189, 25-69, 1897. <https://www.jstor.org/stable/90689>.
- [8] K. Friedrich and A. Leroux, Copper, Silver, and Lead. *Metallurgie*, 4, 293-315, 1907.
- [9] T. Hirose, On the Silver-Copper Alloys. *Rept Imp. Mint Osaka* 1, 1, 1-74, 1927.
- [10] W. Broniewski and S. Kostacz, On the Alloys of Ag-Cu. *Compt. Rend.*, 194, 973-975, 1932.
- [11] C. S. Smith and W. E. Lindlief, The Equilibrium Diagram of the Copper-Rich Copper-Silver Alloys. *Trans. AIME*, 91, 101-118, 1932.
- [12] B. Dobovisek and A. Paulin, Report on Caloric Measurements with the DTA at High Temperatures. *Min. Met. Quart.*, 3, 27-32, 1962.
- [13] A. Rosina, N. Smajic, and B. Dobovisek, Application of Differential Thermal Analysis in Calorimetry. *Mikrochim. Acta*, 4, 626-638, 1967. <https://doi.org/10.1007/BF01224382>.
- [14] U. V. Choudary and A. Ghosh, Thermodynamics of Liquid Copper-Silver Alloys by a Solid Electrolyte Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1024-1028, 1970. <https://dx.doi.org/10.1149/1.2407712>.
- [15] J. Markali and P. Thoresen, The Ag-Rich Side of the Binary Phase Diagrams Ag/Au and Ag/Cu as Studied by Zone Refining. *Acta Chem. Scand*, 15(1), 31-35, 1961. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.15-0031>.
- [16] W. F. Roeser, Thermo-Electric Temperature Scales. *U.S. Bur. Stds. J. Res.*, 3, 343-358, 1929.
- [17] D. Stockdale, The Solid Solutions of the Copper-Silver System. *J. Inst. Metals*, 45, 127-155, 1931.
- [18] H. Moser, J. Otto, and W. Thomas, Gasthermometrische Messungen bei Hohen Temperaturen. III. *Z. Phys.*, 175, 327-336, 1963. <https://doi.org/10.1007/BF01375109>.
- [19] M. Hansen, Die Härte silberreicher Kupfer-Silberlegierungen. Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Silber mit Hilfe von Härtemessungen. *Z. Anorg Allg Chem*, 186(1), 41-48, 1929. <https://doi.org/10.1002/zaac.19291860104>.
- [20] Z. Bahari, M. Elgadi, J. Rivet, and J. Dugué, Experimental study of the ternary Ag-Cu-In phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 152-165, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.030>.
- [21] N. Ageew, M. Hansen, and G. Sachs, Entmischung und Eigenschaftsänderungen übersättigter Silber-Rupferlegierungen. *Z. Phys.*, 66, 350-376, 1930. <https://doi.org/10.1002/zaac.1929186010>.
- [22] E. A. Owen and J. Rogers, X-Ray Study of Copper-Silver Alloys. *J. Inst. Metals*, 57, 257-266, 1935.
- [23] R. P. Elliott, F. A. Shunk & W. C. Giessen, The Ag-Cu (Silver-Copper) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1, 41-45, 1980. <https://doi.org/10.1007/BF02883284>.
- [24] E. Schmid and G. Siebel, Über die Mischkristallbildung beiein- und Vielkristallinem Material. *Z. Phys.*, 85(1-2), 36-55, 1932. <https://doi.org/10.1007/BF01330777>.
- [25] E. Schmid and G. Siebel, (as quoted in Hansen). *Z. Phys.*, 85, 41-55, 1933.
- [26] F. Sommer, Yayınlanmamış data (as quoted in 2004 Witusiewicz et al.). MaxPlank-Institüt für Metallforschung, 2000.
- [27] R. A. Oriani and W. K. Murphy, Differential Calorimeter for Heats of Formation of Solid Alloys. Heats of Formation of Alloys of the Noble Metals. *J. Phys. Chem.*, 62, 327-331, 1958. <https://doi.org/10.1021/j150561a020>.
- [28] J. Kucera, L. Dvorak, and Z. Kudelasek, Tensimetric Measurement of Thermodynamic Functions of Silver in Ag-Cu Alloys by Method of Isotope Exchange. *Ceskoslov. CasopisFys.*, 11, 277-284, 1961.
- [29] R. K. Edwards and J. H. Downing, The Thermodynamics of the Liquid Solutions in the Triad Cu-Ag-Au. I. The Cu-Ag System. *J. Phys. Chem.*, 60, 108-111, 1956. <https://doi.org/10.1021/j150535a026>.
- [30] J. Golonka, J. Botor, and M. Dulat, Study of Copper-Silver Liquid Solutions by Combined Effusion Vaporization and Mass Spectrometry Sensing. *Metals Tech.*, 6, 267-272, 1979. <https://doi.org/10.1179/030716979803276084>.
- [31] O. P. Mohapatra and M. G. Froberg, Calculation of Activities of Binary Metallic Systems from Distribution Equilibria Measurements with Fused Salt Mixtures. *Z. Metallkd.*, 65, 58-62, 1974.
- [32] U. V. Choudary and A. Ghosh, Thermodynamics of Liquid Copper-Silver Alloys by a Solid Electrolyte Cell. *J. Electrochem. Soc.*, 117, 1024-1028, 1970. <https://doi.org/10.1149/1.2407712>.
- [33] S. Wagner, G. Sodeck, and A. Neckel, Thermodynamic Excess Quantities of Liquid Binary Silver-Copper by Mass Spectrometry. *High Temp. Sci.*, 3, 481-490, 1971.
- [34] S. M. Howard, Direct Activity Measurements in Liquid Ag-Cu Alloys. *Metall Trans. B*, 20, 845-852, 1989. <https://doi.org/10.1007/BF02670189>.
- [35] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley, Report-Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Metal Park, 1973. <https://doi.org/10.1002/zaac.19291860104>.

- [36] K. Fitzner, Q. Guo, J. Wang, and O. J. Kleppa, Enthalpies of liquid–liquid mixing in the systems Cu–Ag, Cu–Au and Ag–Au by using an in-situ mixing device in a high temperature single-unit differential calorimeter. *Journal of Alloys and Compounds*, 291(1-2), 190-200, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00279-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00279-0).
- [37] J. L. Murray, Calculations of Stable and Metastable Equilibrium Diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn Systems. *Metall. Trans. A*, 75, 261–268, 1984. <https://doi.org/10.1007/BF02645110>.
- [38] F. H. Hayes, H. L. Lukas, G. Effenberg, and G. Petzow, A Thermodynamic Optimisation of the Cu-Ag-Pb System. *Z. Metallkd.*, 77(11), 749–754, 1986.
- [39] M. S. Lim, K.E. Tibballs, P.L. Rossiter, An assessment of thermodynamic equilibria in the Ag-Al-Cu-Mg quaternary system in relation to precipitation reactions. *Zeitschrift für Metallkunde*, 88, 236-245, 1997. <https://10.3139/ijmr-1997-0044>.
- [40] A. Kusoffsky, Thermodynamic evaluation of the ternary Ag–Au–Cu system including a short range order description. *Acta Materialia*, 50(20), 5139-5145, 2002. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00382-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00382-8)
- [41] X. C. He, H. Wang, H. S. Liu, and Z. P. Jin, Thermodynamic description of the Cu–Ag–Zr system. *Calphad*, 30, 367-374, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.09.001>.
- [42] A. T. Dinsdale, Sgte Data for Pure Elements. *Calphad*, 15(4), 317-425, 1991. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-N](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-N).
- [43] J. C. Slater, Atomic Radii in Crystals. *J. Chem. Phys.*, 41, 3199-3204, 1964. <https://doi.org/10.1063/1.1725697>.
- [44] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*. 68(3), 441–45, 1964. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.

