

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Li-İYON PİLLERE UYGUN NANOKRİSTAL SnO<sub>2</sub>  
KAPLAMALARIN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Metalurji ve Malz. Yük. Müh. Mehmet Oğuz GÜLER**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZ. MÜH.**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT**

**Ocak 2010**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Li-İYON PİLLERE UYGUN NANOKRİSTAL SnO<sub>2</sub>  
KAPLAMALARIN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malz. Yük. Müh. Mehmet Oğuz GÜLER

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZ. MÜH.

Bu tez 21 / 01 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.  
Şerafettin EROĞLU  
Jüri Başkanı



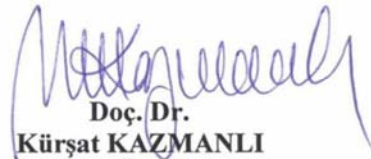
Prof. Dr.  
Hatem AKBULUT  
Üye



Prof. Dr.  
Cuma BİNDAL  
Üye



Prof. Dr.  
İbrahim OKUR  
Üye



Doç. Dr.  
Kürşat KAZMANLI  
Üye

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında katkıları, desteğini ve tecrübesini asla esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL ve Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. İbrahim OKUR'a tezime olan katkılarından dolayı şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımda laboratuvar imkanlarını kullanmamı sağlayan Karlsruhe Araştırma Merkezi, Nanoteknolojiler Enstitüsü Müdürü Sayın Prof. Dr. Horst HAHN'a ve çok kıymetli meslektaşım Dr. Sylvio INDRIS'e ayrıca sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam olan manevi katkılarından dolayı değerli çalışma arkadaşlarım Uzman Fuat KAYIŞ'a, Araş. Gör. Özgür CEVHER'e, Araş. Gör. Mehmet UYSAL'a, Araş. Gör. Deniz GÜLTEKİN'e ve Miraç ALAF'a ve tüm Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri ve Araştırma Görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmalarını 105T260 numaralı proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK), 2006-FBD-002 numaralı doktora projesi ile destek sağlayan Sakarya Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (BAPK) ve Alman Akademisyen Değişim Programına (DAAD) sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca manevi desteklerini asla esirgemeyen babam Cengiz GÜLER'e, annem Naciye GÜLER'e, ablam Dr. Mefküre GÜLER'e ve ağabeyim Dr. Hakan GÜLER'e de teşekkür eder, emeklerinden dolayı sonsuz saygı ve hürmetlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER.....	vii
LİSTE,Şİ.....	
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimyanın Temelleri.....	3
1.2. Katı Hal Elektrokimyasının Temelleri.....	6
1.3. Pil Performansının Değerlendirilmesi.....	9
1.4. Lityum İyon Pillerde Nanoteknoloji.....	12
1.5. Tez Çalışmasının Amacı.....	13
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİLLERİ.....	15
2.1. Lityum İyon Pillerinin Genel Özellikleri.....	17
2.2. Lityum İyon Pillerinin Temel Prensipleri.....	19
2.3. Lityum İyon Pillerinde Kullanılan Elektrot Malzemeler.....	21
2.3.1. Katot malzemeler.....	21
2.3.1.1. Spinel lityum mangan oksit sistemler.....	24
2.3.1.2. Oksitli diğer katot malzemeler.....	25
2.3.2. Anot malzemeler.....	26

2.3.2.1. Karbon esaslı anot malzemeler.....	27
2.3.2.2. Karbon esaslı malzemelerin lityum ile etkileşimleri...	28
2.3.3. Elektrolit malzemeler.....	30
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>KALAY OKSİT VE ÖZELLİKLERİ.....</b>	<b>34</b>
3.1. Lityum Alaşımaları ve Lityum Bileşikli Negatif Elektrotlar.....	35
3.2. TiO <sub>2</sub> (B) Esaslı Negatif Elektrotlar.....	36
3.3. Silikon Esaslı Negatif Elektrotlar.....	37
3.4. Kalay Esaslı Negatif Elektrotlar.....	39
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>FİZİKSEL SIÇRATMA TEKNİKLERİ.....</b>	<b>42</b>
4.1. Doğru Akım (DC) Diyot Sıçratma.....	43
4.2. Doğru Akım (DC) Triyot Sıçratma.....	44
4.3. Radyo Frekansı (RF) Sıçratma.....	46
4.4. Doğru Akım (DC) Manyetik Sıçratma.....	46
4.5. Sıçratma Tekniklerinin Avantaj ve Dezavantajları.....	49
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>İNCE FİLMLERDE BÜYÜTME MODELLERİ.....</b>	<b>52</b>
5.1. İnce Filmlerin Büyümesinin Temel Modelleri.....	54
5.2. Adaların Büyümesi ve Birleşmesi.....	55
5.3. Altlık Sıcaklığı ve Kaplama Basıncının Etkisi.....	57
<b>BÖLÜM 6.</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>60</b>
6.1. Giriş.....	60
6.2. Altlık Hazırlama İşlemleri.....	61
6.3. Kaplama İşlemleri ve Kontrolü.....	61
6.4. İnce Film Kaplamalarının Karakterizasyonu.....	63
6.4.1. Temassız yüzey profilometresi.....	63
6.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizleri.....	67

6.4.3. X-ışınları kırınım ölçeri (XRD).....	71
6.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	73
6.4.5. Atomik güç mikroskobu (AFM).....	74
6.4.6. İnce filmlerin levhasal özdirenç ve Hall etkisi testleri.....	77
6.4.6.1. Levhasal özdirenç testleri.....	77
6.4.6.2. Hall etkisi testleri.....	78
6.4.7. Elektrokimyasal testler.....	80
6.4.7.1. CR2016 buton pil hücrelerinin hazırlanması.....	81
6.4.7.2. Elektrokimyasal yöntemler ve kapasite hesabı.....	82
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	87
7.1. Temassız Yüzey Profilometresi.....	87
7.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Analizi.....	89
7.3. X-Işınları Kırınım (XRD) Analizi.....	91
7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	97
7.5. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) Analizleri.....	110
7.6. İnce Filmlerin Levhasal Özdirenç ve Hall Etkisi Testleri.....	116
7.7. Elektrokimyasal Testler.....	118
BÖLÜM 8.	
ÖNERİLER.....	129
8.1. Mevcut Tez Çalışmasının Özeti.....	129
8.2. Öneriler.....	132
KAYNAKLAR.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	149

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
d	: Düzlemler arası mesafe
DC	: Doğru Akım
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
FESEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü infrared
i	: Akım
$\lambda$	: Dalga Boyu
m	: Kütle
$\mu$	: Kimyasal potansiyel
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
nm	: Nanometre
$\Omega$	: Ohm
RF	: Radyo frekansı
$\theta$	: Bragg açısı
$2\theta$	: Saçılım açısı
V	: Voltaj
XRD	: X-ışınları difraksiyonu

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Elektrokimyasal hücrelerin şematik olarak gösterilmesi.....	5
Şekil 1.2.	Elektrokimyasal hücrenin başlangıç, tersinir olmayan, tersinir kapasitelerini gösteren tipik bir voltaj grafiği.....	12
Şekil 2.1.	Tipik bir elektrokimyasal hücre.....	16
Şekil 2.2.	Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması.....	19
Şekil 2.3.	Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi.....	20
Şekil 4.1.	Hedef malzemeden iyonlaşma yoluyla atomların koparılması.....	42
Şekil 4.2.	Temel bir sıçratma işlemi.....	43
Şekil 4.3.	DC diyot kaplama cihazının şematik olarak gösterimi.....	45
Şekil 4.4.	DC triyot kaplama cihazının şematik olarak gösterimi.....	45
Şekil 4.5.	Şematik olarak RF kaplama cihazının gösterimi.....	47
Şekil 4.6.	Temel bir manyetik sıçratma düzeneğinin şematik olarak gösterilmesi.....	49
Şekil 4.7.	Manyetik sıçratma tekniğinde kaplama sonrası meydana gelen sıçratma izleri.....	49
Şekil 5.1.	İnce film büyümesinin temel modelleri.....	55
Şekil 5.2.	İnce film büyütme mekanizmaları; (a) Ostwald olgunlaşması, (b) küme mobilitesi, (c) yapışma ile büyüme.....	56
Şekil 5.3.	İnce film büyümesi ve sonrasında film oluşumu.....	57
Şekil 5.4.	İnce film oluşumunda meydana gelen fiziksel olayların zon modelinin şematik olarak gösterimi.....	58
Şekil 6.1.	Temassız yüzey profilometresinin çalışma prensibi.....	64
Şekil 6.2.	KLA Tencor P-10 temassız yüzey profilometresi.....	64
Şekil 6.3.	Kaplama sonrası film ve altlıkta oluşan mikro gerilmelerin şematik olarak gösterilmesi.....	65



Şekil 6.4.	FTIR spektroskopisini çalışma prensibi.....	70
Şekil 6.5	Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR sistemi.....	70
Şekil 6.6.	Seinfert C-3000 X-ışınları kırınım ölçeri.....	72
Şekil 6.7.	Leo 1530 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu.....	74
Şekil 6.8.	Atomik Güç Mikroskoplarının çalışma prensiplerinin şematik olarak gösterilmesi.....	75
Şekil 6.9	Digital Instruments Nanoscope III atomik güç mikroskobu.....	77
Şekil 6.10.	(a) İnce film özdirenç ölçümü için dört noktalı ölçüm yöntemi; (b) L boyunda, w genişliğinde ve d kalınlığındaki iletken film modelinin şematik görünümü.....	78
Şekil 6.11.	Hall Etkisi ölçüm düzeneğinin şematik olarak gösterilmesi.....	79
Şekil 6.12.	Hall Etkisi ölçüm düzeneği yapısının şematik olarak gösterilmesi.....	79
Şekil 6.13.	Lakeshore 7550 Hall etkisi ölçüm cihazı.....	80
Şekil 6.14.	Tipik bir CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.....	81
Şekil 6.15.	Paslanmaz çelik altlık üzerine kaplanmış kalay oksit ince filminin şematik görüntüsü.....	83
Şekil 6.16.	CR2016 pil soketi.....	84
Şekil 6.17.	Biologic SI VMP3 modeli galvanostat.....	84
Şekil 7.1.	Temassız yüzey profilometresi ile ölçülmüş kalay oksit birikme oranı.....	86
Şekil 7.2.	Temassız yüzey profilometresi ile ölçülmüş kalıntı gerilme miktarları.....	87
Şekil 7.3.	50 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit kaplamaların FTIR spektrumları.....	89
Şekil 7.4.	100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit kaplamaların FTIR spektrumları.....	90
Şekil 7.5.	150 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit kaplamaların FTIR spektrumları.....	91
Şekil 7.6.	50 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin XRD spektrumları.....	92
Şekil 7.7.	100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin XRD spektrumları.....	93

Şekil 7.8.	150 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin XRD spektrumları.....	93
Şekil 7.9.	Değişen oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutunun değişmesi.....	96
Şekil 7.10.	Değişen RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutunun değişmesi.....	96
Şekil 7.11.	(a) 50 W RF gücü ve %5 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin SEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan; (c) Siyah çerçeveli alan.....	98
Şekil 7.12.	(a) 50 W RF gücü ve %10 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin SEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan; (c) Siyah çerçeveli alan.....	99
Şekil 7.13.	(a) 100 W RF gücü ve %0,5 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin SEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.....	100
Şekil 7.14.	(a) 100 W RF gücü ve %2 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin SEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.....	102
Şekil 7.15.	(a) 100 W RF gücü ve %5 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin SEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.....	104
Şekil 7.16.	(a) 100 W RF gücü ve %10 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin SEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.....	105
Şekil 7.17.	(a) 150 W RF gücü ve %5 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin SEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.....	107
Şekil 7.18.	(a) 150 W RF gücü ve %10 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin SEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.....	108
Şekil 7.19.	(a) 50 W RF gücü, (b) 100 W RF gücü ve (c) 150 W RF gücü ve saf argon atmosferinde üretilmiş ince filmlerin kesit görüntüleri..	109
Şekil 7.20.	(a) 50 W RF gücü, (b) 100 W RF gücü ve (c) 150 W RF gücü ve %10 Oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş ince filmlerin kesit	

	görüntüleri.....	109
Şekil 7.21.	(a) 50 W RF gücü ve saf argon (b) 100 W RF gücü ve saf argon (c) 150 W RF gücü ve saf argon kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin AFM faz bileşimi görüntüleri.....	111
Şekil 7.22.	50 W RF gücü (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin topoğrafik AFM görüntüleri.....	112
Şekil 7.23.	100 W RF gücü (a) saf argon; (b) % 0,2 oksijen, (c) % 0,5 oksijen, (d) % 1 oksijen (e) % 2 oksijen, (f) % 5 oksijen ve (g) % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş ince filmlerin topoğrafik AFM görüntüleri.....	113
Şekil 7.24.	150 W RF gücü (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin topoğrafik AFM görüntüleri.....	114
Şekil 7.25.	50 W, 100 W ve 150 W RF güçleri kullanılarak üretilmiş ince filmlerin Ra yüzey pürüzlülüklerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişimi.....	115
Şekil 7.26.	50 W, 100 W ve 150 W RF güçleri kullanılarak üretilmiş ince filmlerin (a) özdirenç ve (b) taşıyıcı konsantrasyonları değerlerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişimi.....	117
Şekil 7.27.	50 W RF gücü ve (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş numunelerin deşarj kapasitesi – dönüştürülen lityum iyonları grafiği.....	119
Şekil 7.28.	100 W RF gücü ve (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş numunelerin deşarj kapasitesi – dönüştürülen lityum iyonları grafiği.....	120
Şekil 7.29.	150 W RF gücü ve (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş numunelerin deşarj kapasitesi – dönüştürülen lityum iyonları grafiği.....	121
Şekil 7.30.	Farklı oksijen kısmi basınçlarında ve (a) 50 W; (b)100 W ve (c) 150 W RF güçlerinde üretilmiş numunelerin 30 döngülük pil kapasite değerleri.....	122
Şekil 7.31.	Farklı RF güçlerinde (a) Saf argon; (b) % 5 oksijen ve (c) %10	

oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş numunelerin 30 döngülük pil kapasite değerleri.....	131
--	-----

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Çeşitli şarj edilebilir piller ve ortalama hücre potansiyelleri.....	17
Tablo 2.2.	Lityum iyon pillerinde elektrolit olarak kullanılmakta olan bazı çözücülerin yapıları ve özellikleri.....	32
Tablo 6.1.	Nano kristal Kalay Oksit kaplama parametreleri.....	63
Tablo 6.2.	Nano kristalin Kalay Oksit film kalınlıkları.....	65
Tablo 6.3.	Üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin miktarları ve gerçek kapasiteleri.....	84
Tablo 7.1.	Kalay oksit ince filmlerinin tekstür katsayıları.....	94
Tablo 7.2.	Güç ve oksijen kısmi basıncına göre kalay oksit ince filmlerinin özdirenç ve Hall etkisi test sonuçları.....	118
Tablo 7.3.	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin birinci döngü sonundaki toplam pil kapasiteleri.....	126
Tablo 7.4.	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin üçüncü döngü sonundaki toplam pil kapasiteleri...	126
Tablo 7.5.	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin otuzuncu döngü sonundaki toplam pil kapasiteleri.....	127
Tablo 7.6.	Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin üçüncü ve otuzuncu döngü arasındaki toplam pil kapasitelerindeki yüzde değişim.....	128

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum iyon pil, nanokristalleşmiş malzemeler, kalay oksit, radyo frekanslı sıçratma, oksijen kısmi basıncı.

Son yirmi yıl içerisinde lityum iyon piller şarj edilebilir pil endüstrisinde bir çığır açmıştır. Bununla birlikte, şarj edilebilir pil pazarı özellikle elektronik, iletişim ve hibrit araç sektörleri için geniş ve hızlı bir şekilde büyümeye devam etmektedir. Taşınabilir bilgisayarların ve tüketici elektroniği satışlarının artması ve motorlu araçlar için çıkartılan yakıt ekonomisi politikaları lityum iyon piller üzerine yapılan araştırmaları ve araştırma ödeneklerini daha da artırmaktadır. Halen birçok sorunun bulunmasına karşılık, lityum iyon piller günümüzde düşük maliyetli, zehirli olmayan ve tekrar kullanılabilirlik gibi üstün özellikleri sunan en gözde enerji depolama kaynaklarıdır. Özellikle toplumumuzun gündelik yaşamında toplumsal hareketliliğin yanı sıra tüketici elektroniklerinin de gün geçtikçe daha büyük önem kazanmasından dolayı daha güvenilir ve hafif enerji kaynaklarına olan gereksinimleri de artırmaktadır.

Nanokristal malzemelerin lityum iyon pillerde kullanımı daha kısa difüzyon mesafelerine bağlı olarak lityumun daha hızlı bileşik yapması tersinir reaksiyon gösterme niteliklerini artırarak sonuçta daha yüksek kapasite ortaya çıkarır. Çok yüksek teorik enerji kapasitesine sahip olan SnO<sub>2</sub>, Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak en önemli adaylardan bir tanesidir. Bu tez çalışmasında kalay oksit ince filmler, 3 inçlik %99,9 safiyette kalay oksit hedef malzemesi kullanılarak radyo frekanslı manyetik sıçratma yöntemi ile paslanmaz çelik ve silikon wafer altlıklar üzerine kaplanmıştır. R.f. gücü ve oksijen kısmi basıncının film gerilmesine, kimyasal bileşime, mikroyapıya, yüzey pürüzlülüğüne, levhasal özdirence, taşıyıcı yoğunluğuna ve nihai olarak pil performansına olan etkileri temassız yüzey profilometresi, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınım ölçeri, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM), atomik güç mikroskobu, 4 noktalı elektriksel özdirenç yöntemleri, Hall etkisi testleri ve elektrokimyasal testler kullanılarak araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar film gerilmelerinin, kimyasal bileşimin, tane boyutunun, tercihli yönlenmenin, mikroyapının, yüzey pürüzlülüğünün, levhasal özdirençin, taşıyıcı konsantrasyonunun r.f. gücü ve oksijen kısmi basıncı ile değiştirilebileceğini göstermiştir. Pil performansı testleri ise artan güce ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak üretilmiş olan anot elektrotların çevrimsel ömrünü arttığını göstermiştir.

# **THE INVESTIGATION OF NANOCRYSTALLINE TIN OXIDE COATINGS FOR Li-ION BATTERIES**

## **SUMMARY**

Keywords: Lithium-ion battery, nanocrystalline coatings, tin oxide, radio frequency sputtering, oxygen partial pressure.

Lithium ion batteries have revolutionized the rechargeable battery industry over the last 20 years. However, the present market for rechargeable batteries are in the large and rapidly growing sectors on electronics, communications and hybrid vehicles. Increasing the worldwide sales of laptop computers, consumer electronics and laws on fuel efficiency policies have led to research and capital investment in lithium ion batteries. Although there are still too many challenges that should have to be overcome, the rechargeable batteries offer a cost effective, non-toxic and reusable source of energy for today's world. As our society depends more on consumer electronics with higher mobility, there is still an increasing demand on the reliable light weight energy sources.

The use of nanocrystalline materials allows for a faster lithium insertion/extraction due to the shorter diffusion pathways, resulting in a higher power density. SnO<sub>2</sub> is an interesting candidate for the use as anode material in Li ion batteries since it has a high theoretical specific discharge capacity. In this thesis, tin oxide films were deposited onto stainless steel as well as Si(100) substrates by means of radio frequency magnetron sputtering with a 3-inch SnO<sub>2</sub> target of 99.9% in purity. The effects of r.f. power and oxygen partial pressure on the film stress, chemical composition, grain size, texture orientation, microstructure, surface roughness, sheet resistance, carrier concentration and finally battery performance were studied via non-contact surface profiler, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometer, field emission scanning electron microscopy, atomic force microscopy, 4-point probe resistivity, Hall effect and electrochemical techniques.

The results showed that the film stress, chemical composition, grain size, texture orientation, microstructure, surface roughness, sheet resistance, carrier concentration could be changed via r.f. power and oxygen partial pressure. The battery performance tests also showed that increasing power and oxygen partial pressure improves the cyclability of the anode electrodes.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yüksek hıza ve güce sahip olan cihazların kullanıcılar tarafından daha da küçültülmesi talebi cihazların çalıştırılması için gerekli olan enerji içinde yoğun çalışmaların sarf edilmesine neden olmuştur. Bunun yanı sıra sıfır emisyon değerlerine sahip olan elektrikli araçların geliştirilme çabaları da hem yüksek enerji hem de yüksek güç yoğunluğuna sahip şarj edilebilir enerji kaynaklarına ihtiyacı artırmıştır. Bu tür ihtiyaçların karşılanmasında lityum iyon pilleri üstün niteliklerinden dolayı günümüzde büyük önem taşımaktadır. Bu pil türü günümüzde özellikle cep telefonları, mini kameralar ve dizüstü bilgisayarları gibi portatif elektronik ürünlerin gereksinim duyduğu enerji miktarını sınırlı bir zaman dilimi içerisinde başarılı bir şekilde karşılayabilmektedir. İlk olarak Sony Energetic [1] tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olan lityum iyon piller halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Yüksek enerji gerektiren uygulamaların çözümünde lityum iyon pillerin kullanımı halen mantıklı bir çözüm olarak görülmektedir. Günümüzde özellikle lityum iyon pillerin geliştirilmesi üzerine çalışan halen birçok ticari firma ve devlet kurumu bulunmaktadır. Lityum iyon piller her ne kadar umut verici sistemler olsa da halen optimize edilmesi gereken birçok hususu da içermektedir. Bunlara örnek olarak, uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında ortaya çıkan ısının kontrolü, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar örnek olarak verilebilir.

Günümüzde gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimlerin gözlemlendiği görülmüştür. Son yirmi yılda lityum iyon pillerin özellikle katot malzemeleri, teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Anot olarak ele alındığında ise bu tür pillerde halen grafit kullanılmakta olan en gözde malzemedir. Bu çalışmanın temelini ise grafitten çok



daha üstün niteliklere sahip ve bu tür pillerdeki mevcut katot sistemleri ile uyumlu olan ve mevcut elektronik cihazların daha etkili bir şekilde kullanılmasına yardımcı olabilecek bir malzeme geliştirmektir.

Yüksek kapasiteli Li-iyon pil uygulamaları için lityum ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin lityum ile reaksiyonu sonrasında çözünmeye, parçalanmaya ve çatlamaya uğramalarıdır. Günümüzde lityum iyon pillerin anot malzemeleri konusunda yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak “aktif-inaktif” kompozitler düşüncesi göz önüne alınarak gerçekleştirilmektedir. Bu tür malzemelerin temel niteliği ise elektrokimyasal çevrim boyunca anot malzemesinin hacimsel olarak genişmesi sağlanırken herhangi bir hasarın ortaya çıkmasının engellenmesi şeklinde düşünülebilir [2].

Son yirmi beş yılda lityum iyon piller üzerine yapılan çalışmalarda katot sistemleri üzerine yoğun bir ilginin olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak da, anot sistemleri oldukça zayıf kalmıştır. Günümüzde ticarileşmiş olan lityum iyon pillerinin büyük bir kısmında anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafitin özellikleri incelendiğinde ise yaklaşık olarak 372 mAh/gr gravimetrik ve 818 Ah/l’lik bir hacimsel kapasiteye sahip olduğu görülmektedir [3]. Fakat özellikle son yıllarda piyasaya çıkan çeşitli dizüstü bilgisayar ve çok fonksiyonlu cep telefonlarından dolayı daha yüksek kapasiteye sahip olan lityum iyon piller üzerindeki çalışmalar anot sistemleri göz önüne alınarak tekrardan çalışılmaya başlanmıştır.

Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesinin yanı sıra bir takım metaller de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Özellikle silisyum ve antimuan üzerinde yapılan çalışmalarda her bir silisyum ve antimuan atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi ile ortaya sırası ile 4199 mAh/gr ve 1073 mAh/gr’lık bir enerjinin çıktığı görülmüştür [3]. Bununla birlikte, lityum alaşımları ile üretilen anot malzemelerinde şarj ve deşarj esnasında büyük hacimsel değişimlerin meydana geldiği ve belirli bir çevrimden sonrada anotta çatlakların ve kırılmaların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Günümüzde yapılan anot malzemesi üretimi çalışmaları ise

ağırlıklı olarak intermetalik nano kompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Özellikle kalay oksit esaslı cam seramikler üzerine yapılan çalışmalar bu stratejinin bir devamı olarak gösterilebilir [4]. Kalay oksit esaslı cam kompozitlerinden üretilen anot malzemeleri ilk olarak Fuji mühendisleri [4] tarafından geliştirilmiştir ve çevrimler sonrası anotta meydana gelen hasarlar ortadan kaldırılmıştır. Bununla birlikte, kalay esaslı anotların çevrimleri esnasında kalay ile yapılan bileşiklerde tersinir olmayan ürünlerin de ortaya çıkmasından dolayı pilin ömründe geçen zamanla birlikte yaklaşık olarak % 55 ile % 60 arasında kayıplar meydana gelmektedir. Tersinir olmayan reaksiyonlarından dolayı kalay oksit esaslı cam seramiklerde lityum iyon pillerde anot malzeme olarak kullanılmaya uygun değildir. Daha yüksek kapasite ve elektrokimyasal özelliklere sahip olan anot malzemeler için halen farklı malzeme sistemleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Anot malzemeler üzerine yapılan mevcut çalışmaların birçoğu inaktif bir altlık üzerine çok ince bir şekilde dağılmış aktif fazlar içeren yapılar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapılan araştırmaların birçoğunda ise nano kristal olarak elde edilen aktif fazların kristalografik yapının kararlılığını koruduğu, yüksek oranda hacimsel değişimlerden anot malzemesinin etkilenmemesini sağladığı görülmüştür. Anot malzemeleri konusunda Dahn ve çalışma grubu Sn-Fe-C esaslı nanokompozit sistemleri ve Thackeray ve grubu [5] ise  $Cu_6Sn_5$  ile InSb sistemleri üzerinde detaylı çalışmalar gerçekleştirmiştir. Benzer şekilde SnSb esaslı sistemler de araştırılmıştır. Bu sistemlerin birçoğu temel olarak kalay oksit esaslı cam kompozitlerinin bir nevi türevi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Çok umut verici olsalar da gerek kapasite gerekse kullanım ömürleri konusunda halen bir takım problemler ortaya çıkarmaktadırlar. Sonuç olarak, bu konudaki açıkların giderilmesi hususunda halen çalışmaların devam etmesi gerekmektedir. Mevcut çalışmamızda ise aktif olmayan bir altlık üzerine lityum ile bileşik yapabilen ve n-tipi bir yarı iletken olan kalay oksit kaplamaları üzerine çalışılacaktır.

### 1.1. Elektrokimyanın Temelleri

Temel olarak elektrokimyasal hücreler, kendiliğinden gelişen bir redoks reaksiyonunun ortaya çıkardığı enerjiden elektrik akımı üretebilen cihazlardır.

Böylelikle, bir Li-iyon hücresindeki durum ise lityum iyonlarının bir elektrottan diğerine elektrolit yoluyla geçmesi sırasında elektronların da eş zamanlı olarak bir dış devrede hareket etmeleri şeklinde açıklanabilir. Kimyasal dengeye ulaşamamış olan hücreler, elektrotlar arasındaki reaksiyonlar sonucunda elektronların dış bir devreden geçmesini sağlarlar. Elektronların devreyi tamamlaması için gerekli olan enerji miktarı pozitif ve negatif elektrot arasındaki potansiyel farka bağlı olarak değişir. Bu nedenle, negatif elektrot potansiyelinin düşük ve pozitif elektrot potansiyelinin yüksek olması durumunda hücre içerisindeki voltaj farkı maksimize edilecektir. Pil hücrelerinde redoks prosesleri ya da yarı reaksiyonlar fiziksel biçimde iyonik olarak iletken ancak elektriksel olarak yalıtkan olan bir separatör vasıtasıyla ayrılırlar. Hücrenin kapasitesi ise elektrotlar arasındaki potansiyel farkı ile belirlenir. İki yarı reaksiyonun standart elektrot potansiyelleri arasındaki  $\Delta\varepsilon_0$  potansiyel farkı ise hücrenin voltajını verir. Lityum metali tek başına ele alındığında en yüksek negatif voltaja ( $\Delta\varepsilon_0 = -3,02$  V) sahip metaldir ve bu nedenle de negatif elektrotlar için en ideal adaydır. Şekil 1.1’de özellikle lityum iyon piller hususunda oldukça gözde olan malzemelerin standart potansiyelleri gösterilmektedir.

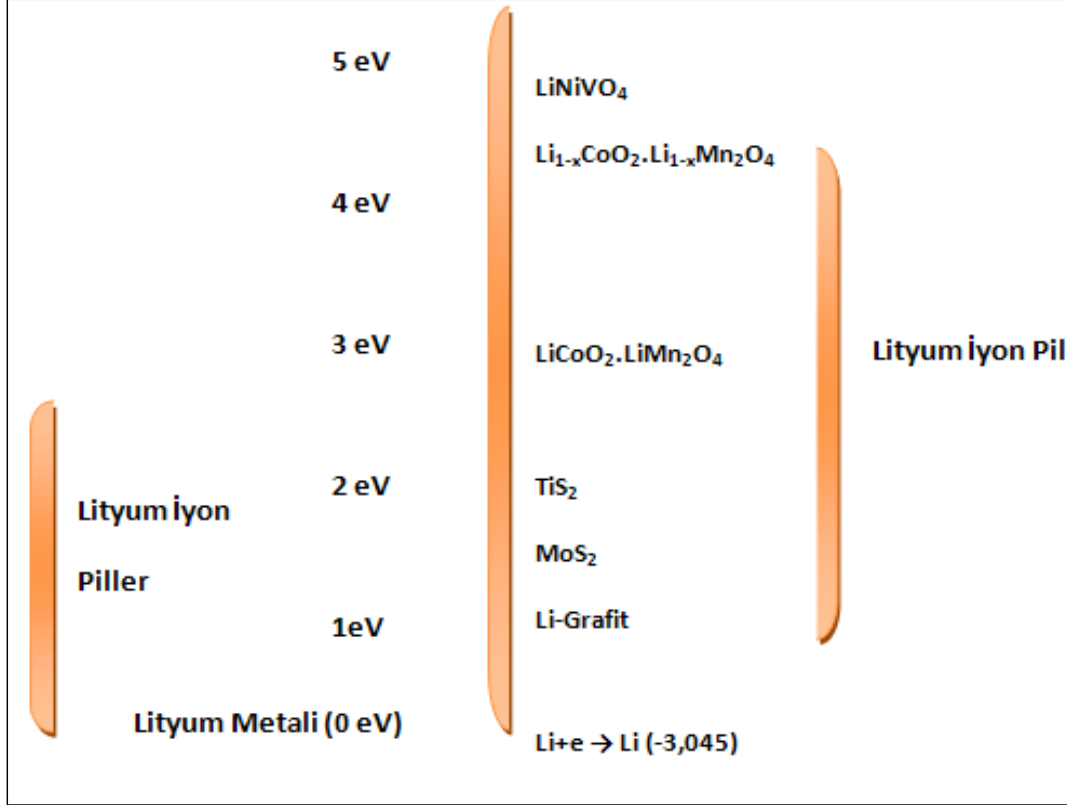
Termodinamik olarak bir elektrokimyasal reaksiyon, komşu lityum atomlarının konsantrasyonlarının <değişmesi olarak tanımlanabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta Gibbs serbest enerjisindeki (G) değişim kimyasal potansiyel ( $\mu$ ) yoluyla eklenen lityum atomlarının sayısına bağlıdır [6]:

$$\mu = \left( \frac{\delta G}{\delta n} \right)_{T,P} \quad (1.1)$$

Kimyasal potansiyel ise doğrudan elektrotlar arasındaki voltaj farkı ölçülerek belirlenir. Örneğin, bir hücre içerisinde kimyasal potansiyeli  $\mu$  olan bir elektrotla ve karşıt olarak kimyasal potansiyeli  $\mu_0$  olan bir lityum metalini düşünelim. Dış devreden geçen ve  $\Delta\varepsilon_{00}$ ’lık bir potansiyel fark oluşturan her bir elektron için konukçu elektroda lityum iyonunun geçişi için gerekli enerji miktarı ise aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\mu - \mu_0 = -e\Delta\varepsilon_{00} \quad (1.2)$$

Eşitlik (1.2)'de  $e$  bir elektronun yükünü temsil etmektedir. Yük değeri 1'den büyük olan iyonlar için eşitliği bir de  $z$  katsayısı ilave edilmelidir. Ancak lityum iyon pillerde lityum yük değerinin +1 olmasından dolayı  $z$  değeri yukarıdaki ifadeye ihmal edilmiştir.



Şekil 1.1. Elektrokimyasal hücrelerin şematik olarak gösterilmesi [3].

Bir hücrenin boşalma sürecinde, lityum iyonlarının konukçu elektroda geçmesi ile değişen kimyasal potansiyelin ölçümü ise, denge durumunda hücre voltajının elektrotlar arasında geçen yükün bir fonksiyonu olarak verilir.  $\Delta\varepsilon_{00}$  değeri sıfıra ulaştığında ve iki elektrotun kimyasal potansiyeli birbirine eşit olduğunda hücre tamamen boşalır.

Genel olarak sıvılar için bir hücrenin yarı reaksiyonunun kimyasal potansiyeli ( $\mu_i$ ) aşağıdaki ifadeye bağlı olarak o elektrotta reaksiyona giren bileşenlerin konsantrasyonuna bağlıdır ( $c_i$ ):

$$\mu_i = \mu_{i,0} + RT \ln c_i \quad (1.3)$$

Eşitlik (1.4)'deki Nernst denklemi en önemli elektrokimyasal ifadelerden bir tanesidir ve bu ifadeye  $c_i$  konsantrasyonu,  $\Delta\varepsilon_0$  denge voltajını,  $\Delta\varepsilon_{00}$  standart potansiyeli,  $a_1$  katot malzemesinin aktivitesini,  $a_2$  anot malzemesinin kimyasal aktivitesini ve  $F$  ise Faraday sabitini ifade etmektedir.

$$\Delta\varepsilon_0 = \Delta\varepsilon_{00} + \frac{RT}{zF} \sum \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (1.4)$$

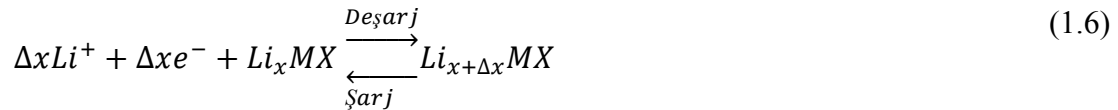
Bir hücrenin boşalması için  $\text{Li}^+$  iyonlarının bir elektrottan diğerine geçişi sağlanmalıdır. Böyle bir reaksiyon ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir [7]:

$$m = \frac{m}{zF} l_t \quad (1.5)$$

(1.5) denkleminde  $m$  aktif kütleyi ya da değişilen lityum miktarını,  $M$  ise lityumun molar kütesini,  $z$  değişimi gerçekleştirilmiş elektronların sayısını (pil durumunda bu değer 1e eşittir) ve  $F$  ise Faraday sabitini ifade etmektedir.

## 1.2. Katı Hal Elektrokimyasının Termodinamiği

Bir konukçu elektrot üzerine lityumun eklenme reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir [8];



(1.6) denkleminde  $x$  sıfırdan büyük yada sıfıra eşit bir değeri,  $X$  ya bir sülfidi ya da bir oksidi ve  $M$  ise geçiş bir metal iyonunu ifade etmektedir. Hücrenin voltaj değerini belirlemede iki önemli faktör bulunmaktadır. Bunlardan ilki her iki elektrottaki lityumun kimyasal potansiyelleri ( $\mu_{\text{Li}}^{\text{katot}}$  ve  $\mu_{\text{Li}}^{\text{anod}}$ ) arasındaki fark olan kapalı devre voltajıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$V = -\frac{(\mu_{Li}^{katot} - \mu_{Li}^{anod})}{nF} \quad (1.7)$$

Eşilikte  $n$  transfer edilen elektronların sayısını ve  $F$  Faraday sabitini ifade etmektedir. Aşağıdaki ifadeden de anlaşılacağı gibi yüksek hücre voltajı için katot malzemesi mutlaka düşük bir  $\mu_{Li}$  değeri verebilecek bir malzemedir tercih edilmelidir:

$$\mu_{Li}^{katot} = \mu_{Li^+}^{katot} + \mu_{e^-}^{katot} \quad (1.8)$$

(1.8) eşitliğinde  $\mu_{Li}$  ve  $\mu_e$  sırası ile lityum iyonunun ve elektronların kimyasal potansiyellerini ifade etmektedir. Eşitlikten de anlaşılacağı üzere katot potansiyeli ve hücrenin toplam voltaj değeri konukçu elektrottaki lityum iyonlarının ve elektronlarının enerjisine doğru orantılı olarak bağlıdır. Ayrıca, konukçuya eklenen elektronlar Fermi seviyesine geçerler:

$$E_f = \mu_{e^-} \quad (1.9)$$

Böylelikle arzu edilen katot malzemesi düşük bir Fermi enerji düzeyine sahip olacak ve hücre potansiyelini artıracaktır. Fermi düzeyinin pozisyonu değerlik bantlarının enerjileriyle belirlenir. Bu nedenle valans bandı 2p olan oksitler değerlik bandı 3p olan sülfidlerden daha düşük Fermi enerji seviyesine sahiptirler. Bu nedenle, oksit formundaki malzemeler daha katot malzemesi olarak daha fazla arzu edilirler. Birçok metal oksitli bileşiklerde katyonların d seviyesindeki orbitalleri malzemenin Fermi enerji seviyesini belirler.

Elektrokimyasal işlemler lityum iyonlarının katoda eklenmesi ile son bulur. Bu işlem tamamen bir katı hal reaksiyonu olup lityum gibi bir iyonun konukçu elektrotla bileşik yapması ile sonlanır. Böyle bir reaksiyonda ise eş zamanlı olarak iki işlem gerçekleşir. Konukçu matrisi içerisinde kristalografik olarak erişebilir bir bölgeye katyonun yerleşmesi ve eş zamanlı olarak konuk alıcısına mevcut elektronun kabul edilmesi ve katot malzemeleri indirgeyici ya da oksitleyici bir elemente sahip olmanın yanında eklenen katyonun kabul edilebileceği bir kristalografik bölgeye de sahip olmalıdırlar. Bu tür malzemeler genel olarak redoks reaksiyonlarının

termodinamiklerine bağılı olarak 3 sınıfa ayrılırlar. Birinci türe dahil olan malzemeler katı çözültü davranışlarına göre sınıflandırılır [9]. Bu ise konukça elektrodun lityum ilavesi boyunca bütünlüğünü oksidasyon yoluyla sağlaması ve lityum iyonlarının kabulünün değişkenlikler göstermesi anlamına gelmektedir. İkinci tür malzemelerde ise lityum iyonlarının kabulü konukçu elektrotta yapısal, elektronik yada her ikisinde aynı anda gerçekleştiği çeşitli değişkenlerin ortaya çıkmasını sağlar. Bu değişikliklerin temel nedeni, konukçu elektrodun oksidasyonu ya da indirgenmesi boyunca ortaya çıkan çeşitli elektrostatik etkileşimler (örneğin, grafit içerisinde lityum iyonlarının istiflenmesi) ve elastik sınırlamalardır. Üçüncü tip malzemelerde ise lityum ilavesi hususunda kararsız olan ve yüksek oranda faz dönüşümleri ortaya çıkaran malzemelerdir. Bu tez çalışmasına konu olan kalay oksit malzemeler üçüncü türe dahildir.

Birinci türe ait malzemelerde lityum ilavesi işlemi Nernst denklemi ile ifade edilir. Eşitlik (1.10)'da  $x_i$  ifadesi  $x$  bölgesi içerisine giren  $\text{Li}^+$  iyonlarını,  $x_{i(\text{maks})}$  ifadesi ise  $x$  bölgesindeki iyonların maksimum konsantrasyonunu ifade etmektedir. Bu durumda konukçu elektroda ilave edilen iyonlar arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı söylenebilir.

$$\mu_{\text{Li}^+} = \mu_{\text{Li}^+}^0 + RT \ln \frac{x_i}{x_{i(\text{maks})} - x_i} \quad (1.10)$$

Benzer şekilde konuk edilen iyonlara karşılık gelen ve konukçu elektroda ilave olan elektronlar da Nernst denklemi ile ifade edilir. Bu denklemde ise  $x_e$  ifadesi elektronlar tarafından doldurulan bölgeleri temsil etmektedir.

$$\mu_{e^-} = \mu_{e^-}^0 + RT \ln \frac{x_e}{x_{e(\text{maks})} - x_e} \quad (1.11)$$

İyonik ve elektronik ifadeler bir araya getirildiğinde ise aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}}^0 + vRT \ln \frac{x}{1-x} \quad (1.12)$$

Denklem (1.12)'deki  $v$  ifadesi ya 1'e ya da 2'ye eşittir.  $v=1$  durumu için konukçu elektrotta iyonik yada elektronik bölgelerin sayısı ile sistem sınırlandırılmıştır. Bu ise lityum iyon ilavesi için konukçu elektrotta daha fazla oksitlenebilecek metal iyonunun bulunmadığını işaret etmektedir.  $v=2$  durumu için ise hem elektronik hem de iyonik bölgeler sınırlıdır ve belirli bir miktarda lityum iyonunu konukçu elektroda gönderebilmek için gerekli olan enerji  $v=1$  durumundan fazladır.

Lityumun potansiyel değerinin sıfıra eşitlemesi durumunda ise (1.13) eşitliği elde edilir:

$$E = E^0 + \frac{vkT}{e} \ln \frac{x}{1-x} \quad (1.13)$$

Denkleminde lityum iyonları arasında meydana gelen çekme ve itme ilaveleri de yapılabilir. Böylelikle ilave edilen lityum miktarının bir fonksiyonu olarak ifade değişecektir;

$$E = E^0 - \gamma U(x)x + \frac{vkT}{e} \ln \frac{x}{1-x} \quad (1.14)$$

(1.14) denkleminde  $\gamma$ , lityumun ilk kabuğundaki en yakın komşularının sayısını ve  $U$  ise lityum iyonları arasındaki çekme yada itmeye bağlı olarak değişen sırası ile pozitif ya da negatif bir değeri temsil etmektedir. Bu açıklamalar sadece katı çözeltilere lityumun ilavesinde geçerlidir.

### 1.3. Pil Performansının Değerlendirilmesi

Amaçların değişkenliğine ve farklı taleplere bağlı olarak tek bir pil sistemi her uygulama için uygun değildir. Örneğin, tek tip bir pil hem sabit ve düşük enerji tüketen bir saat için hem de yüksek akım ve voltaj yoğunluğu gerektiren bir hibrit araç için uygun değildir. Benzer şekilde farklı ihtiyaçlara göre değişen enerji taleplerine bağlı olarak günümüz pil pazarında birbirinden farklı niteliklere sahip olan pil çeşitlerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Buna bağlı olarak, daha uzun ömürlü ve daha yüksek enerji kapasitelerine sahip pillerin üretimi için bilimsel



çalışmalar halen hızlı bir şekilde devam etmektedir. Şarj edilebilir pillerin değerlendirilmesinde özellikle altı ölçüt göz önünde bulundurulmalıdır:

- Pil potansiyeli,
- Deşarj/şarj grafiği
- Kapasite
- Enerji yoğunluğu
- Kolumbik etkinlik
- Döngüsel ömür

Bir pilin değerlendirilmesinde kullanılan ilk ölçüt, kullanılan elektrolitin sınırları içerisinde en üst düzeye çıkarılması gereken iki elektrot arasındaki potansiyel farkıdır. Örneğin, ticari olarak kullanılmakta olan  $\text{LiCoO}_2$  katot malzemesi lityum metalinin anot olarak kullanılması durumunda yaklaşık olarak 4V'luk bir potansiyel değeri verir. Yüksek voltaj değerine bağlı olarak hücrenin elektriksel gücü de ( $P=IxV$ ) maksimumlaştırılmalıdır. Bir pil hücresinin güç yoğunluğu W/kg olarak değerlendirilir [3].

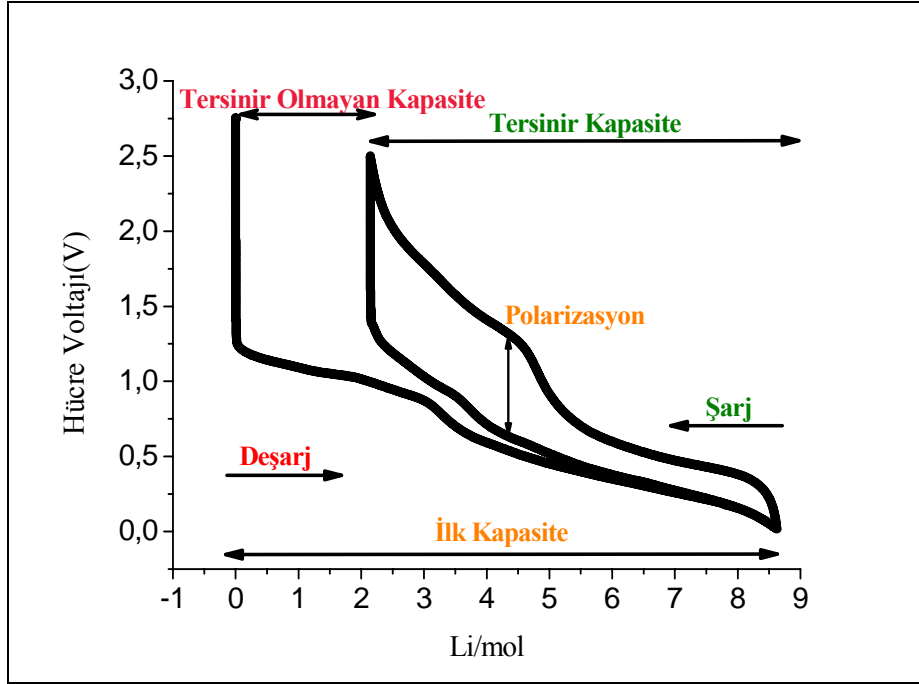
Pil performansının ölçülmesinde kullanılan diğer bir araç ise karakteristik deşarj/şarj eğrileridir. Şekil 1.2'de benzeri bir pilin voltaj-kapasite eğrisi görülmektedir. Voltaj-kapasite eğrisinin çiziminde tüm hücre kapasitesi için sabit bir voltaj değeri kullanılır. Böylelikle hücrenin voltajı sıfıra düştüğü zaman sahip olunan tüm enerji harcanmış olur. Hücrenin deşarj edildiği oranında büyük önemi bulunmaktadır. "C" deşarj oranı hücrenin tamamen deşarj edilmesi için gerekli olan süre ile ters orantılıdır. Örneğin C/20, 20 saatlik bir zaman dilimi içerisinde hücrenin tamamen deşarj edilmesi anlamına gelir. Belirli bir malzeme için artan deşarj oranı hücrenin elde edilebilir kapasitesini düşürebilir. Bunun nedeni ise reaksiyon kinetiklerinin özellikle çok yüksek akım değerlerinde meydana gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 1.2'den de görülebileceği gibi ilk deşarj sonrası kapasitede görünür bir düşüş gerçekleşmiştir. Özellikle anot malzemeleri için gerçekleşen reaksiyonların kinetiklerinin yüksek akım miktarlarına hızlı bir şekilde cevap verememesinden dolayı artan deşarj oranları mevcut hücrenin kapasitesini önemli oranda düşürebilir.

Bir pil hücrenin spesifik enerjisi ve enerji yoğunluğu watt-saat şeklinde gösterilir ve sırası ile birim kütle ve hacim esas alınarak hesaplanır. Bu kriterlerin her ikisi de yüksek enerji yoğunluğu açısından maksimumlaştırılmalıdır. Pil içerisindeki tek bir elektrot malzemesi performans açısından değerlendirilirken, spesifik kapasite (Ah/kg) ya da hacimsel kapasite (Ah/l) mutlaka belirlenmelidir. Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu gibi değerler ya katot ya da anot malzemesine ait değerler olup, pilin bütünü için kesin bir bilgi vermede kullanılamazlar. Bunun yanı sıra hücrenin ortalama voltajı ile spesifik kapasitesinin ya da hacimsel kapasitesinin çarpılması ile de pilin bütünü hakkında yorum yapabilecek değerlere ulaşabilir. Günümüzde lityum iyon pillerin en yaygın ve en basit şekli ile tanımlandığı değerler bu kıstas esas alınarak hesaplanmaktadır.

Bir hücrenin Kulombik etkinliğinin ( $q_{Ah}$ ) ölçülmesi yoluyla pil hücresi içerisindeki elektrokimyasal enerji dönüşümünün verimliliği belirlenmiş olur. Kulombik etkinlik ölçümü kulomb ya da akım-zaman birimleri ile Eşitlik (1.15) kullanılarak belirlenebilir:

$$q_{Ah} = \frac{Q_{deşarj}}{Q_{şarj}} \quad (1.15)$$

Bir pil hücrenin yeniden şarj edilme değerini ifade eden  $Q_{şarj}$  her zaman içindeşarj sırasında ortaya çıkan  $Q_{deşarj}$  değerinden yüksektir. Bunun yanı sıra şarj durumundaki voltaj değerleri dedeşarja oranla hücrenin iç direncinden ve elektrokimyasal reaksiyonları tersine çevirmek için gerekli olan aşırı potansiyelden dolayı yüksektir. Deşarj/şarj eğrilerinde bu durumu polarizasyon ya da histerisiz adı altında görmek mümkündür. Ni-Cd şarj edilebilir pillerinin kulombik etkinlikleri yaklaşık olarak %70-90 iken lityum iyon pillerde bu verim %100'dür.



Şekil 1.2. Elektrokimyasal hücrenin başlangıç, tersinir olmayan, tersinir kapasitelerini gösteren tipik bir voltaj grafiği [3].

Bir pilin pazarda satılabilmesi aynı zamanda çevrim ömrünün yüksek olması ile de ilgilidir. Hem ekonomik hem de ekolojik değerler göz önüne alındığında pilin uzun bir çevrim ömrüne sahip olması önemli şartlardan bir tanesidir. Şarj edilebilme, yani çevrim sayısı tersinir kapasitenin belirli bir alt limit altına düşmeden kaç defa şarj edilebileceğini gösterir. Genelde şarj edilebilme alt limiti ilk kapasitenin yaklaşık olarak %80'idir ve hücrenin tamamen bittiği anlamına gelir. Farklı hücreler için çevrim ömrünü hesaplamada, akım yoğunluğu ve deşarj derinliğinin düzgün bir karşılaştırma için aynı olması gerekmektedir.

#### 1.4. Lityum İyon Pillerde Nanoteknoloji

İlk nesil lityum iyon pillerin elektrot malzemeleri ağırlıklı olarak milimetre boyutlarında tane boyutuna sahip ve sıkıştırılmış tozlardan oluşmaktaydı. Bu nedenle üretilen piller her ne kadar yüksek enerji yoğunluklarına sahip olsa da, düşük şarj ve deşarj kapasitelerinden dolayı nispeten düşük enerjili cihazların çalıştırılmasında kullanılabilmekteydi. Her ne kadar yüksek kapasiteye sahip lityum iyon pil elektrotların tasarımları üzerinde yaratıcı olursa da, katı haldeki lityum iyonlarının difüzyonu (yaklaşık olarak  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) tasarımları büyük oranda sınırlamaktadır.

Difüzyon değerindeki bu sınırlama ise lityum ile bileşik yapma oranını düşürmekte ve buna bağlı olarak da şarj/deşarj değerleri azalmaktadır. Bununla birlikte, lityum iyon pillerin şarj /deşarj oranlarındaki nispi bir artış bile yeni nesil elektronik cihazlarının verimli bir şekilde kullanılmasını sağlayacaktır. Her ne kadar nanoteknolojiler lityum iyon piller konusunda her derde deva olamazlarsada, lityum iyon pillerde ortaya koydukları avantajları şu şekilde sıralayabiliriz [10]:

- Mikron boyutlu elektrot malzemelerinde meydana gelmeyen çeşitli reaksiyonların nano boyutlu malzemelerde kolaylıkla gerçekleşebilmesi (örneğin, mezoporlu  $\beta$ - $MnO_2$ 'nin rutil yapısına zarar vermeden lityum ile tersinir reaksiyonlar göstermesi).
- Küçülen tane boyutuna bağlı olarak taneler arasında lityum iyonlarının geçişinin artması sağlanır. Difüzyon için karakteristik zaman sabiti  $t=L^2/D$  eşitliği ile hesaplanabilir,  $L$  difüzyon mesafesini,  $D$  ise difüzyon sabitini göstermektedir. Formülden de anlaşılacağı üzere difüzyon süresi difüzyon mesafesinin karesiyle doğru orantılıdır.
- Partikül içerisindeki elektronların taşınması da tane boyutunun küçülmesi ile artar.
- Geniş yüzey alanına bağlı olarak elektrolit ile temas alanı daha da artar ve buna bağlı olarak ise arayüzeyde daha yüksek bir lityum-iyon akışı gerçekleşir.
- Tane boyutunun küçülmesi ile lityum iyonlarının ve elektronların kimyasal potansiyellerinde de gelişmeler gözlenir.
- Katı çözeltilerin oluştuğu bileşim aralığı nano taneler için daha ayrıntılıdır ve lityum ile bileşik yapmanın bir sonucu olarak ortaya çıkan gerilmelere karşı gösterilen direnç daha yüksektir.

### 1.5. Tez Çalışmasının Amacı

Mevcut tez çalışmasında kalay oksit ince filmlerinin lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılabilirliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Çalışmanın öncesinde çeşitli raporlar, patentler ve uluslar arası makalelerde konu ile ilgili olarak literatür taraması gerçekleştirilmiş ve ticari grafit elektrotlarla karşılaştırıldığında bu filmlerin çok daha yüksek elektrokimyasal değerlere sahip olduğu görülmüştür [11]. Kalay oksit ince filmlerinin üretimi “Manyetik RF Sıçratma Tekniği” kullanılarak, yüksek safiyetli kalay oksit hedef malzemelerin silikon tabakalar ve paslanmaz çelik altlıklar

üzerine kaplanması sağlanmıştır. Her ne kadar uzun kaplama süreleri ve pahalı vakum elemanları ve gaz bileşimleri gerektirse de, bu yöntem kararlı ve yüksek mekanik özelliklere sahip kaplamaların elde edilmesinde en önemli yöntemlerden bir tanesidir. Gerek gaz akışı, gerek vakum basıncı ve de gerekse RF gücünün ayarlanması ile elde edilmiş olan kaplamanın tane boyutu, tercihli yönlenmesi, yüzey pürüzlülüğü ve kaplama kalınlığı kontrol edilebilir [12-13].

Tez çalışmasının en temel amaçlarından bir tanesi de mevcut lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmakta olan grafit esaslı malzemelerin yerine kapasitesi daha yüksek olabilecek malzemeler üretmektir. Bu amaçla gerçekleştirilen bir takım elektrokimyasal testlerin yanı sıra üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerinin analizleri, Fourier Dönüşüm Kıızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işınları Difraksiyonu (XRD), Atomik Güç Mikroskobu (AFM) ve 4 Noktalı Elektriksel İletkenlik testleri ile gerçekleştirilmiştir.

## BÖLÜM 2. LİTYUM İYON PİLLERİ

Piller enerjiyi elektrokimyasal formlarda biriktirebilen hücreler olup, farklı uygulamalar için enerjiye ihtiyaç duyan cihazlarda ağırlıklı olarak kullanılmaktadırlar. Elektrokimyasal enerji yarı düzenli bir formda olup ısı ile elektrik formunda değişkenlik göstermektedir. Tek yönlü dönüşümün etkinliği ise maksimum % 85 ile 90 arasındadır. Temel olarak piller iki şekilde sınıflandırılabilir:

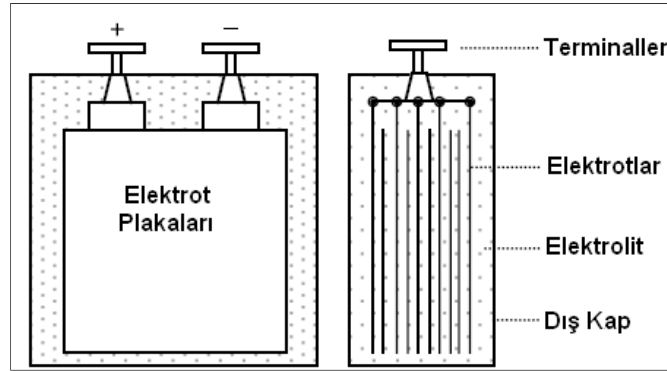
a) Birincil Piller: Bu tür piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler. Elektrokimyasal reaksiyon tersinir değildir ve tam deşarj sonrası pil tekrardan kullanılmaz. Bu nedenle bu tür piller genellikle tek kullanımda yüksek enerji yoğunluğu gerektiren cihazlarda tercih edilirler.

b) İkincil Piller: Bu tür piller ise *Şarj Edilebilen Piller* olarak da bilinirler. Bu tür pillerde elektrokimyasal reaksiyonlar ise tersinirdir. Deşarj sonrası dışarıdan akım vermek suretiyle pil tekrardan şarj edilebilir. Bu tür piller deşarj esnasında kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine, şarj sırasında ise elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürür. Her iki durumda da enerjinin bir kısmı pil içerisinde ısı enerjisine dönüşür. Tam bir çevrimde pilin verimliliği yaklaşık olarak %80-90 arasında değişkenlik gösterir.

Tipik bir elektrokimyasal hücrenin şematik yapısı Şekil 2.1'deki gibidir. Hücre birbirleri ile izole edilmiş pozitif ve negatif elektrot plakaları ve plakalar arasında iletkenliği sağlayan bir elektrolitten meydana gelmektedir. Elektrotların her iki grubu da iki terminale bağlıdır. Bu hücreler çok düşük elektrik potansiyellerinde enerji depolayabilirler. Hücrelerin kapasiteleri ise  $C$  ile tarif edilir. Tipik bir hücrenin kapasitesi ise Amper-saat ( $Ah$ ) ile tanımlanır. Amper-saat ise hücrenin bir saatte verebileceği amper anlamına gelmektedir. Pil ise arzu edilen akım ya da voltaj değerleri için birbirlerine paralel ya da seri olarak bağlanmış çeşitli hücrelerden

meydana gelmektedir. Örneğin pilin kullanıldığı cihazda hem yüksek voltaj değerleri hem de yüksek amper değerleri için birbirlerine seri olarak bağlanmış çok sayıda pil olmalıdır. Pillerin kullanım esnasındaki doluluk oranları ise ortalama voltaj değerlerine göre hesaplanır. Pilin şarj ve deşarj oranları ise Amper-saat kapasite değeri göz önüne alınarak belirlenir. Örneğin, C/10 oranında 100 Ah'lık bir pilin şarjı saatte 10 A olacak şekilde gerçekleştirilir. Benzer şekilde C/2 oranında deşarj durumunda ise pilin ömrü 5 saattir. Herhangi bir zamanda pilin *Şarj Durumu* ise aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$\text{Şarj Durumu} = \frac{\text{Pilde kalan Ah kapasitesi}}{\text{Oranlanmış Ah kapasitesi}} \quad 2.1$$



Şekil 2.1. Tipik bir elektrokimyasal hücre [3].

Günümüzde ticarileşmiş olan altı çeşit şarj edilebilir pil aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kurşun-Asit (Pb-Asit),
- Nikel-Kadmiyum (NiCd),
- Nikel-Metal Hibrit (NiMH),
- Çinko-Hava,
- Lityum İyon (Li-İyon),
- Lityum İyon Polimer.

Pillerin elektrokimyasalarına bağlı olarak deşarj sırasındaki ortalama voltajları Tablo 2.1'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Çeşitli şarj edilebilir piller ve ortalama hücre potansiyelleri [3].

Elektro Kimyası	Hücre Voltajı (V)	Açıklama
Kurşun Asit	2.0	En ucuz teknoloji
Nikel Kadmiyum	1.2	Hafıza etkisi gösterir
Nikel Metal Hibrit	1.2	Sıcaklığa duyarlıdır
Lityum İyon	3.4	Emniyetli, metalik Lityum içermez
Lityum Polimer	3.0	Metalik Lityum içerir
Çinko Hava	1.2	Kendi kendine deşarj oranını azaltmak için iyi bir hava yönetimi gerektirir.

## 2.1. Lityum İyon Pillerinin Genel Özellikleri

Lityum iyon pilleri tüm şarj edilebilir pil sistemleri ile karşılaştırıldığında en yüksek güce sahip olan sistemlerdir. Kameralar, diz üstü bilgisayarları ve cep telefonları gibi en gözde tüketici elektroniklerinde güç kaynakları olarak kullanılmaktadırlar. En önemli tercih nedenleri ise hafif olmaları, esnek kullanıma sahip olmaları ve daha uzun servis süreleridir. Örneğin, elektrikli motora sahip olan bir motor için ise daha büyük seviyede de üretimleri gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 3.1 farklı türdeki ikincil pillerin enerji yoğunluklarını göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı gibi gerek hacim gerekse spesifik enerji yoğunluğu bazında en güçlü piller lityum iyon pilleridir.

Günümüzde lityum iyon pillerin enerji yoğunluğunu, çevrimsel ömrünü ve güvenilirliğinin artırılması için halen çalışmalar devam etmektedir. Ticari sektör olarak bakıldığında da üstün performanslarından dolayı neredeyse tüm pil ihtiyacı duyan elektronik gereçlerinde lityum iyon pillerin tercih edildiği görülebilir.

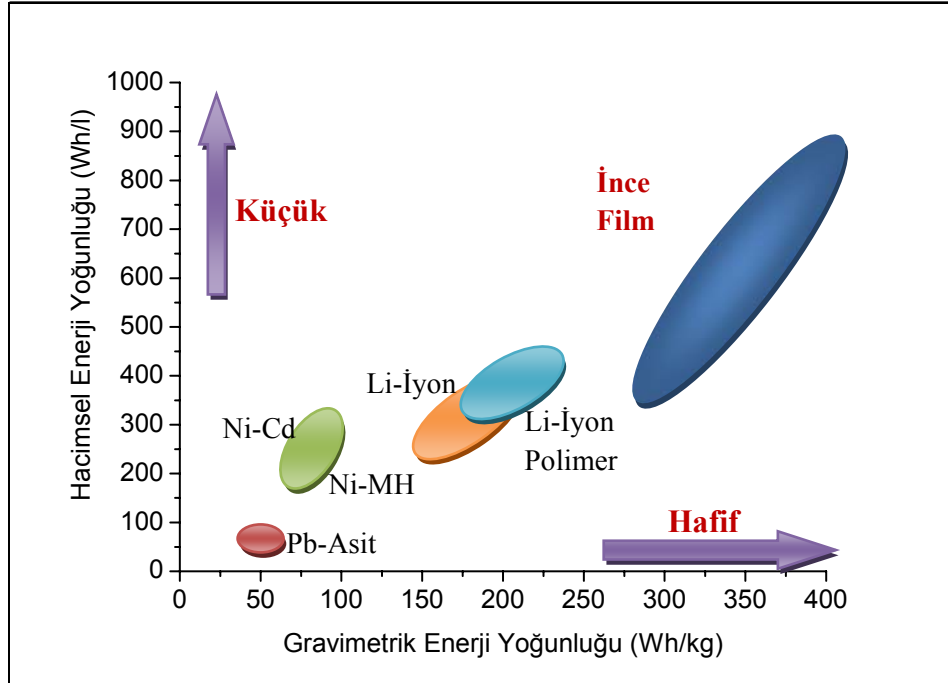
Geçmişte şarj edilebilir pillerde anot malzemesi olarak en yüksek elektronegatifliğe sahip (-3.04 V) ve en hafif elementlerden (6.94 gr/mol) bir tanesi olan lityum metalinin kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Anot elektrodu lityum olan ilk pil 1970'de üretilmiştir. Bu piller gerçekten de çok yüksek kapasiteye sahip olmuş ve kısa zaman içerisinde saat, hesap makinesi ve taşınabilir tıbbi cihazlarda kullanıma sunulmuştur. Lityum iyon pillerle ilgili olarak ilk çalışmalar Exxon ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Geliştirmiş oldukları pilde pozitif elektrot olarak  $TiS_2$ , negatif elektrot olarak ise lityum metali ve iletkenliği sağlayan elektrolit



olarak ise diogzalan içerisinde perklorat kullanılmıştır [3-4].  $TiS_2$  bileşiği çok kararlı bir yapıya sahip olup lityum ile kolaylıkla tersinir reaksiyonlar gerçekleştirebilmekteydi. Ancak bu pilin kullanımı sonrası birçok problem ortaya çıkmıştır. Bunun temel nedeni ise lityum metal elektrotunun yüzeyinde büyüyen dendritik yapılar olmuştur. Bu yapıların oluşumu ise elektrolit ve lityum metalinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Zamanla büyüyen dendritlerin separatörü parçalayarak kısa devrelerin meydana gelmesine ve bu kısa devrelerin ise yangın ve hatta patlamalara neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu tür problemlerin ortaya çıkışı ile araştırmacılar farklı malzeme türleri üzerinde yoğunlaşarak lityum metali yerine lityum alüminyum alaşımı üzerine yoğunlaşmıştır [5]. Dey ve grubunun 1971'de yapmış olduğu bir çalışmada lityum alaşımlarının organik elektrolitler içerisinde elektrokimyasal tepkimeler gerçekleştirdiğini ispat etmiştir [13-17]. O zamandan günümüze alternatif olarak birçok anot malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Lityum alaşımlarının enerji yoğunlukları saf lityum metali ile karşılaştırıldığında iki ya da üç kat daha düşük hale gelmiştir [18-20]. Bunun yanı sıra lityum metalinin alaşım matrisine girişi ya da çıkışında ortaya çıkan elektrokimyasal enerji de yetersiz olmuştur. Bu ise alaşım anotlarının daha hızlı bir şekilde bütünlüğünün bozulmasına ve zamanla anotta çatlaklara ve parçalanmalara neden olmuştur. Anot malzemesi olarak lityum alaşımları kullanan şarj edilebilir lityum iyon pillerinin servis ömrü buna bağlı olarak oldukça düşük değerler vermekteydi. Sonrasında yapılan çalışmalarda ise grafitin boyutsal olarak oldukça kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Lityumun karbon yapısı içerisine girmesi ile oluşan  $LiC_6$  bileşiğinin oluşması ile katmanlar arası mesafenin maksimum %10 olduğu gözlemlenmiştir [21]. Bu nedenle, grafit lityum iyon pillerinde lityum metalinin ve alaşımlarının yerini alabilecek günümüzde tek çözüm olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, daha ağır olan halojenitlerin yerini alabilecek olan oksitler gibi bir takım malzemelerin araştırmasında da başarılar elde edilmiştir [22, 23].

Goodenough ve arkadaşları  $Li_xMO_2$  ailesine ait ( $M = Co, Ni$  ya da  $Mn$ ) bir takım katot malzemesi üretimini gerçekleştirmişlerdir [24, 25]. 1980'lerin sonuna gelindiğinde ise anot, katot ve elektrolit uyumluluğu düzgün olan lityum iyon pillerin üretimi tam anlamıyla gerçekleştirilebilmiştir. Lityum iyon pillerin bileşenlerinin tam olarak açıklanabilmesi ilk olarak Murphy [26] ve sonrasında ise Scrosati [27] ve

arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Nihai olarak da Sony [28] ticari olarak ilk lityum iyon pili piyasaya sürmüştür. Günümüzde lityum iyon piller tüketici elektroniğinde, askeri uygulamalarda, uzay ve özellikle kablosuz iletişim teknolojisinde yoğun olarak kullanılmaktadır.



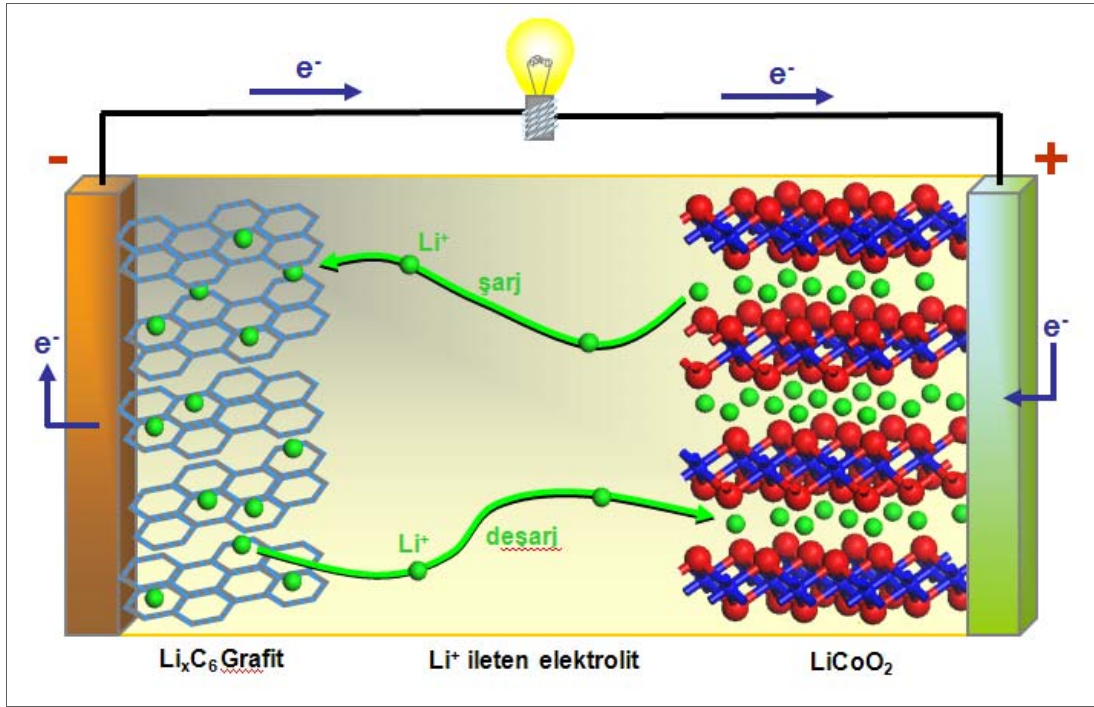
Şekil 2.2. Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması [3].

## 2.2. Lityum İyon Pillerinin Temel Prensipleri

Lityum metali içermeyen lityum iyon piller ilk olarak Armand tarafından “sallanan sandalye” terimi ile tanımlanmıştır [29]. Temel bir lityum iyon pil sisteminin işlem kavramı farklı reaktanlara sahip olan nispeten benzer elektrotlar içeren kısmen konsantre hücreler şeklinde tanımlanmıştır [30]. Sonrasında ise bu kavram metal bileşikler içeren anotlar ve katotlar şeklinde değiştirilmiştir [31, 32].

Temel bir lityum iyon pili pozitif bir elektrottan (katot), negatif bir elektrottan (anot), çözülmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (çözelti ya da katı) ve iki elektrodu birbirinden ayıran bir separatörden meydana gelmektedir. Lityum iyonları elektrotlar arasında sürekli olarak bir geliş ve gidiş sağlar. Şekil 2.3’de lityum iyon pillerinin temel çalışma prensibi görülebilir. Boşalma süreci boyunca lityum iyonları katottan

ayrılarak elektrolit yoluyla seperatörden geçer ve anot malzemesi ile bileşik oluştururlar. Benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise dış bir devre yoluyla anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun tam tersi durumunda ise dolma işlemi meydana gelir. Döngüler esnasında yüksek etkinlik ve uzun çevrim ömrü elde edebilmek için anotta bulunan lityum iyonlarının katot malzemesine herhangi bir zarar vermeden ya da kristal yapıda bir değişiklik gerçekleştirilmeden geçmesi oldukça önemli bir husustur. Bir lityum iyon pil sisteminin tasarımında çok yüksek bir çalışma voltajı ( $V_c$ ) elde edebilmek için doğru elektrot çiftlerinin ve elektrolitin seçilmesi büyük önem taşır. Yüksek bir çalışma voltajı ise çok küçük olan anot ve katot elektrotlarının çok yüksek verime sahip olmalarından geçer.



Şekil 2.3. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi.

Lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılmakta olan karbonun (sert karbon ya da grafit) 0 ile 0.8 V arasında değişen bir potansiyeli bulunmaktadır. Katot malzemesi olarak ise genellikle yaklaşık olarak 4 V'luk potansiyele sahip olan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , tabakalı  $\text{LiCoO}_2$  ve  $\text{LiNiO}_2$  malzemeleri tercih edilmektedir. Yüksek katot potansiyeline ve düşük anot potansiyeline sahip olan bir lityum iyon pili ise yaklaşık olarak 3.6 ile 3.8 V arasında değişen bir potansiyele sahip olur. Bu potansiyel değeri ise Ni-Cd ve Ni-MH pillerinin tam olarak 3 katına denk gelmektedir.

## 2.3. Lityum İyon Pillerinde Kullanılan Elektrot Malzemeler

Literatüre bakıldığında son 25 yıldır lityum iyon pillerde kullanılmakta olan gerek anot ve gerekse katot malzemeler üzerine büyük araştırmalar yapılmaktadır. Çalışmalar özellikle lityum metali, lityum ikili alaşımları, karbon ve metal oksit kompozitler üzerine de yoğunlaşmıştır. Günümüze kadar yapılmış araştırmalarda anot malzemeler içerisinde gerek performans gerekse kullanım ömrü açısından en iyi tercih grafit olarak bulunmuştur.

### 2.3.1. Katot malzemeler

şarj edilebilir lityum iyon pillerinde, katot elektrotlar anoda gidecek olan lityum iyonları için kaynak teşkil ederler. Buna bağlı olarak, katot malzemelerinin fiziksel, yapısal ve elektrokimyasal özelliklerinin pilin toplam performansı üzerinde büyük önemi vardır. Katot malzemeler için temel olan nitelikleri buna bağlı olarak aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

1. Deşarj reaksiyonunun olabildiğince yüksek bir negatif Gibbs serbest enerjisine sahip olması gereklidir (yüksek deşarj voltajı).
2. Katot malzemesinin yapısı düşük moleküler ağırlığa sahip olmalı ve deşarj esnasında yüksek oranda lityum iyonunu serbest hale geirebilmelidir (yüksek enerji kapasitesi).
3. Katot malzemesi yüksek oranda lityum kimyasal difüzyon katsayısına sahip olmalı (yüksek güç yoğunluğu).
4. şarj ve deşarj sırasında yapısal değişimler olabildiğince düşük olmalıdır (uzun çevrim ömrü).
5. Malzemeler kimyasal olarak kararlı, maliyet açısından ucuz ve herhangi bir zehirleyici etkiye sahip olmamalıdır.
6. Malzemelerin taşınması ya da eldesi olabildiğince kolay olmalıdır.

Katot malzemesi olarak ilk önerilen malzeme literatürde  $TiS_2$  olmuştur. Sonrasında ise krom ve vanadyum oksitler de kullanılmaya başlanmıştır [33-35]. Bununla birlikte, literatürde katot malzemesi için önerilmiş olan bileşiklerin birçoğu yüksek

enerji yoğunluğu, iyi çevrim ömrü ve emniyet gibi kritik gereksinimlerden dolayı oldukça sınırlıdır. Genel olarak bakıldığında 3 V'un üzerinde bir enerjiye sahip katot malzemelerine örnek olarak tabakalı  $\text{LiMO}_2$  (örneğin,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ) bileşikleri, manganezli oksitler (örneğin,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spineli) verilebilir [33].

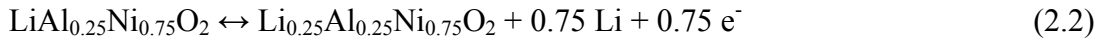
$\text{LiCoO}_2$  günümüzde lityum iyon pillerinde kullanılmakta olan en yaygın katot malzemesidir. T. Ohzuku [36] lityum iyon pillerindeki  $\text{LiCoO}_2$  katot malzemesinin reaksiyon mekanizmalarını XRD teknikleri kullanarak incelemiş ve  $\text{LiCoO}_2$  elektrot malzemesinin üç farklı bölgeye ayrılabilceğini belirtmiştir.  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  katot malzemesinde  $0 < x < \frac{1}{4}$  bölgesinde iki hegzagonal yapının bulunduğu görülmüştür. Bu bölgeye lityumun ilavesi yada çıkışına bağlı olarak iki fazlı bir yapının meydana geldiği gözlemlenmiştir.  $\frac{1}{4} < x < \frac{3}{4}$  bölgesinde ise oluşan yapının tek fazlı olduğu gözlemlenmiştir [37]. 1 mol  $\text{LiCoO}_2$ 'den lityumun ayrılması ile teorik olarak 274 mAh/gr'lık bir enerji elde edilir. Bununla birlikte, lityumun sadece bir kısmı yapısal bütünlük göz önüne alındığında yalnızca büyük bir kısmı tersinir olarak katottan ayrılır ve geri döner.  $\text{LiCoO}_2$  katot malzemesi kapasitesinde yaklaşık olarak 1000 şarj/deşarj döngüsünü başarılı bir şekilde geçirebilir [37].

Araştırmaların yoğunlaşmış olduğu diğer bir katot malzemesi ise  $\text{LiNiO}_2$  olup, özellikle yüksek oksitli formda termal kararlılığı oldukça düşüktür.  $\text{LiNiO}_2$ 'den yarım mol lityumun ayrılması ile kübik spinel  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  oluşur ve bu yapı ise oldukça yüksek kararlılığa sahiptir. Buna bağlı olarak katottan ayrılması gereken  $\text{Li}^+$  miktarı ve hareketliliği azalır. Bu sınırlamalara bağlı olarak da  $\text{LiNiO}_2$  bileşiğinin katot malzemesi olarak kullanımını pratikte imkansız kılar [37].

$\text{LiNiO}_2$  bileşiğinin teorik kapasitesi  $\text{LiCoO}_2$  ile karşılaştırıldığında  $275 \text{ mAhgr}^{-1}$  gibi yakın bir değerdedir. Uygulamada ise 4.1 ile 4.2 V arasında bir değerle şarj edildiğinde ise  $185$  ile  $270 \text{ mAhgr}^{-1}$  gibi bir değere ulaşmaktadır. Bu değer ise  $\text{LiCoO}_2$  katodundan bile daha yüksektir. Bununla birlikte,  $\text{LiNiO}_2$  elektrotlarının çevrim ömürleri daha kısadır. Literatürde yapılmış olan çeşitli çalışmalarda [37, 38]  $\text{LiNiO}_2$  bileşiğinin zamanla elektrokimyasal gücünün, yapısal kararlılığının, spesifik gücünün ve ortalama şarj/deşarj voltajının değiştiği görülmüştür. Bunun nedeninin

ise zamanla spinel yapıda lityum iyonlarının oktahedral boşluklara yerleşmesinden ileri geldiği gözlemlenmiştir [39].

LiCoO<sub>2</sub> ve LiNiO<sub>2</sub> bileşikleri bir araya geldiklerinde LiCo<sub>y</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (0<y<1) şeklinde bir katı çözelti meydana getirirler. Bu katı çözeltilerin şarj-deşarj davranışları ise ilk olarak Delmas ve Saadune [40] tarafından incelenmiştir. LiCoO<sub>2</sub>'nin kapasitesinin 130 mAhgr<sup>-1</sup> olmasına karşılık LiCo<sub>y</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> bileşiğinde bu durum kısmi olarak nikel ilavesi ile kapasite 150 mAhgr<sup>-1</sup>'e çıkmış, fakatdeşarj voltajı da belirli bir oranda azalmıştır. Özellikle LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> bileşiminde olan bu katı çözeltilerin LiCoO<sub>2</sub> bileşiminden sonraki en önemli katot malzemesi olacağı kesindir. LiNiO<sub>2</sub> bileşimine Al<sup>+3</sup> iyonlarının ilavesi ile yapı stabilize edilebilir. Bunun nedeni ise LiAlO<sub>2</sub>'nin LiNiO<sub>2</sub> bileşimi ile eş yapılu olmasından kaynaklanmasıdır. Örneğin, LiAl<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>'nin sentezinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelir:



Benzeri bir reaksiyonun gerçekleşmesi durumunda ise elektrodun aşırı şarj durumuna geçişi engellenir [41]. LiAl<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> katı çözeltisi birçok araştırma grubu tarafından araştırılmaya devam edilmektedir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ölçümleri şarj durumunda LiAl<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> bileşiminin LiNiO<sub>2</sub> bileşiminden çok daha emniyetli olduğunu ispatlamıştır. Şarj durumunda LiNiO<sub>2</sub> bileşiminin termal davranışları yüksek oranda tersinir olmayan bileşiklerin ortaya çıktığını göstermiştir. Tam şarj durumunda LiAl<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub> bileşiminde ise bu kayıplar neredeyse yok denecek kadar azdır [42-43]. Lityumun elektrokimyasal olarak ayrışması ve geri dönüşümü bir akım geçiş tekniği kullanılarak hesaplanmıştır [44]. Şarj/deşarj eğrisinde hiçbir potansiyel platonun oluşmaması ise lityum iyon difüzyonunun tek fazlı bir bölgede gerçekleştiğini ve bunun ise uzun bir çevrim ömrüne sahip bir tersinir reaksiyon olduğunu göstermiştir.

Ni/Co ve Ni/Al kombinasyonlarından farklı olarak farklı bir geçiş metalinin de kullanımı gerçekleştirilmiştir. Li<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> ve Li<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Ni<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> bileşiklerinin de elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yapılan incelemelerde y değerinin artması ile spesifik kapasitenin düştüğü gözlemlenmiştir [45]. Titanyum ve magnezyumun

kullanılması ile de daha yüksek termal kararlılığa sahip olan elektrotların üretimi başarılmıştır [46].

LiNiO<sub>2</sub> bileşimine yapılan çeşitli doplamalar konusunda günümüzde birçok yayın ve patent bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak ise Ti, V, Cr, Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Al, B, Mg, Ga, Ca ve Na verilebilir. Günümüzde katot üretimindeki eğilim yukarıda bahsedilen çoklu sistemlere yenilerine eklemek ve her bir bileşimin tersinir reaksiyonlara getireceği avantajlar üzerine yoğunlaşmıştır [46].

### 2.3.1.1. Spinel lityum manganez oksit sistemleri

Kübik sisteme ait olan spinel LiMnO<sub>4</sub>, sırasıyla Li<sup>+</sup> iyonlarının tetragonal, Mn<sup>+3/+4</sup> iyonlarının oktahedral ve O<sub>2</sub> iyonlarının oktahedral boşluklar içerisinde bulunduğu bir kristal yapı içerisindedirler. Benzeri kristal yapıya sahip olan elektrotlar ise çok yüksek elektrokimyasal döngüye sahiptirler. Örneğin, spineller (Li[M<sub>1.67</sub>Li<sub>0.33</sub>]O<sub>4</sub>) (M=Mn, Ti) birim hücrelerinde döngülere karşı oldukça tolere gösterebilirler [47, 48]. Li-Mn-O spinelinin elektrodu 4 V'luk bir kapasiteye sahiptir. Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> elektrotunun iki fazı bulunmaktadır. Bunlar ise kübik yapıya LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve tetragonal faza sahip olan Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'dür. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelinde lityum iyonlarının çıkış ve geri dönüşünde güçlü Mn-O bağlarından dolayı elektrotun yapısal bütünlüğü korunur. Fakat zamanla birlikte bu tetragonal yapı yavaş yavaş yerini kübik yapıya bırakır [49]. Bu faz değişimi ise elektrotun her bir birim hücresinde hacimsel değişimler meydana getirerek, elektrotun kristal yapısında değişmelere ve elektrokimyasal özelliklerinde ise bozulmalara neden olur. Kapasite ve yeniden şarj edilebilme gibi önemli hususlarda LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelinin elektrokimyasal özellikleri üretim yöntemlerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Düşük sıcaklıklarda sentezlenmiş olan LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelleri yüksek kapasite göstermelerinin yanında düşük çevrimsel ömre sahiptirler. Genel olarak katı-katı reaksiyonları ile elde edilmiş olan LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelinin ise 120 ile 140 mAhgr<sup>-1</sup>'lık bir deşarj kapasitesi vardır ki bu ise çok iyi bir çevrim döngüsü demektir. Kalayca zengin Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> spinellerinde ise kapasite düşüşü yüksek oranda azaltılmıştır. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda bozunma nikel ya da kobaltça zengin malzemelerden halen çok daha kötüdür. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinelinin çevrim ömrü Li, Mg, Zn, Co, Cr, Al ve Ti gibi elementlerin ilavesi ile

geliştirilebilir. Bununla birlikte, artan metal konsantrasyonu ile kapasite de çeşitli düşüşlerde gözlemlenmiştir. Robertson ve çalışma grubu [50] B, Cr, Fe, Ti, Al ve Ga gibi metallerin tek fazlı  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  spineline olan etkilerini incelemiştir. Çalışmalarında en iyi doplama etkisinin ise Cr ilavesi sonucunda elde edildiğini göstermiştir.  $110 \text{ mAhgr}^{-1}$ 'lık tersinir bir kapasite elde etmenin yanında ilk yüz çevrimde herhangi bir kapasite değişimi de gözlemlenmemiştir. Bunun nedeni olarak ise iyonik yapı, kristal yapısının yönlenmesi ve oksidasyon kararlılığı olabilir.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spineline kobalt ilavesi ile de oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Kapasite ve çevrim ömrü hususunda en iyi performans  $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$  spineline elde edilmiştir. Üç yüzüncü çevrimde  $\text{Li}/\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$  hücresi için katottaki enerji yoğunluğu yaklaşık olarak  $370 \text{ Wh/kg}$  olarak hesaplanmıştır [50].  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spineline Co ilavesi tane boyutunda artışlar meydana gelmiş ve toplam yüzey alanı ise yarıya inmiştir.  $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  spineline ise Co içeriğini  $y=0$  ile  $y=0.06$  arasında değiştirildiğinde ilk kapasitede çok yüksek artışlar elde edilmiştir. Co doplu spineldeki lityum iyon difüzyon katsayısı  $2.4 \times 10^{-12}$  ile  $1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{sn}$  arasında değişkenlik göstermektedir. Bu değerler ise saf bir spinelden ( $9,2 \times 10^{-14}$  ile  $2,6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sn}$ ) çok daha yüksektir. Ayrıca spinel içerisine dop edilen Co'nun tane boyutunun artması ile de aktif malzemeler ve elektrolit arasındaki temasın azaldığı ve sonuç olarak ise daha düşük oranlarda deşarj olayının gerçekleşmesi ortaya çıkmaktadır [51].

Döngü performanslarındaki artışların en önemli nedenlerinden bir tanesi spinel içerisindeki oktahedral boşlukların kararlılığının artırılması olmuştur.  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$  ve  $\text{CoO}_2$ 'nin bağ enerjileri ise sırasıyla 946, 1142 ve 1067 kJ/mol'dür. Bu değerlere bağlı olarak ise M-Cr ve M-Co bağlarının M-O bağlarından çok daha güçlü olduğu söylenebilir [51].

### 2.3.1.2. Oksitli diğer katot malzemeleri

Lityum iyon pillerinde lityum vanadyum oksit ve vanadyum oksitler geliştirilmiş olan diğer katot malzemeleridir. Lityum iyon polimer pillerde lityum metali anot olarak kullanılmaktadır. Anotta doğrudan lityumun kullanılmasından dolayı katotta



ise lityum içeren bir metalin kullanılması zorunludur. Bu nedenle, vanadyum oksitler ise yüksek spesifik enerji ve 2 ile 3 V arasında değişen voltaj değerlerini sahip olduklarından lityum iyon polimer piller için oldukça gözde olan katot malzemeleridir. Kristalin halde  $V_2O_5$  [52, 53], amorf  $V_2O_5$  [54] ve  $V_2O_5-B_2O_3$  ile  $V_2MoO_8$  [55] bileşikleri de yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Elde edilmiş olan katotların deşarj voltajı ise yaklaşık olarak 2.5 V civarından bulunmuştur. Çevrimleri esnasında kapasitede de düşüşler meydana geldiğinden bu katot malzemeleri seri üretimine geçilmemiştir. Yapılan son çalışmalarda ise  $Li_xFe_yO_z$  ( $Li^+/Fe^{+3}=0.69$ ) bileşiğinin sentezi gerçekleştirilmiş ve yapılan elektrokimyasal ölçümler sonrası bu elektrot malzemesinin spesifik kapasitesinin 140 mAh/gr ve deşarj voltajının ise 2 V olduğu tespit edilmiştir [56]. Fe'nin maliyetinin düşük olduğu göz önüne alındığında ise bu elektrodun gelecekteki gözde katot malzemeleri arasına gireceği kesindir. Padhi ve çalışma grubu tarafından ise olivin esaslı (M-SiO<sub>4</sub>) bir katot malzemesi geliştirilmiştir [57]. Diğer bir çalışmada ise  $Li_3FePO_4$ ,  $LiFeP_2O_7$ ,  $Fe_4(P_2O_7)_3$  ve  $LiFePO_4$  bileşikleri incelenmiş ve  $LiFePO_4$  bileşiğinin spesifik kapasitesinin 130 mAh/gr ve ortalama hücre voltajının ise 3.3 V'un üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Deşarj voltajını artırabilmek içinse  $LiCoPO_4$  bileşiği hazırlanmış ve çevrimsel davranışları incelenmiştir [58]. Ortalama voltajın 4.5 V'a kadar çıkması sağlanırken; organik elektrotta meydana gelen bozulmalardan dolayı büyük bir başarı elde edilememiştir.

### 2.3.2. Anot malzemeler

Şarj edilebilir lityum iyon pillerinin ortaya çıkmasından önce lityum birincil pillerde anot malzemesi olarak kullanılmaktaydı. Lityum iyon ikincil pillerinin ortaya çıkışı ile lityumun mevcut tercihler içerisinde en yüksek kapasiteye sahip olmasından dolayı yüksek bir enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Bununla birlikte, ilk denemelerde şarj edilebilir lityum pilleri oldukça büyük başarısızlıklara neden olmuştur. Bunun en önemli nedeni ise saf lityum metali ile üretilen anotların güvenlik sorunları ortaya çıkarmasıydı. Şarj ve deşarj sonrasında lityum anotta dendritik büyümelerin meydana geldiği gözlemlenmeye başlamıştır. Bu dendritik yapılar oldukça poroziteli, geniş yüzey alanına sahip ve organik elektrolitlerle reaksiyona girebilmekteydi. Bunun yanı sıra lityum metalinde zamanla meydana gelen dendritik yapıların döngüler

boyunca büyümeye devam ederek anot ile katodu birbirinden ayıran separatöre ulaştığı gözlemlenmiştir. Bunun sonucu olarak ise pillerde kısa devre meydana gelmekte ve hatta bu kısa devrelerden dolayı pillerde patlama ve yanmalar ortaya çıkabilmekteydi. Bu problemlerin aşılması çok kısa zaman içerisinde grafitin, Sn, Al, Pb, Bi, Sb ve As gibi çeşitli alaşımlama elementlerinin bulunması ile aşılmıştır. Ayrıca  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  gibi bir takım oksitler ve perovskitler de lityum ile nispeten düşük potansiyellerde bileşikler yapabilmektedir. Bir anot malzemesi için temel olan üç gereksinim bulunmaktadır;

- Anot elektrotu lityum ile tersinir bileşikler yapabilme kapasitesine sahip olmalıdır,
- Yüksek bir spesifik kapasite için anot malzemesi tarafından maksimum miktarda lityum ile bileşik yapmalıdır,
- Yüksek bir çevrim ömrü için anot elektrotlar lityum metali ile dönüşebilir bileşikler gerçekleştirmelidir.

### **2.3.2.1. Karbon esaslı anot malzemeler**

Günümüzde şarj edilebilir pil endüstrisinde anot malzemesi olarak karbon kullanılmaktadır. Lityum iyon hücreler için bir anot malzemesi olarak karbonun çok önemli nitelikleri bulunmaktadır. Lityum iyon pil gelişiminin tarihinde, karbon anotların başarılı bir şekilde kullanımı ve ticarete aktarımı ciddi bir şekilde dikkat çekmektedir. Anot malzemesi olarak grafitin ilk kullanımlarında anot malzemesinin parçalanmasına bağlı olarak büyük başarısızlıklar yaşanmıştır. Ancak düşük oranda kristalin halde üretilen karbon anotların elektrolit çözeltisine karşı daha az ilgili olduğu belirlenmiştir. Kristalin olmayan karbon anotlar kullanılarak ilk lityum iyon pil üretimi Sony tarafından 1990 yılında gerçekleştirilmiştir [59].

Günümüzde ise ticari olarak doğal ve sentetik grafitleri, karbon karasını, aktif karbonu ve karbon fiberlerini içeren birçok karbon türü ile inert bir gaz atmosferinde çeşitli organik prekürsörler kullanılarak anot malzemeler üretilebilmektedir. Bu nedenle, anot malzeme olarak kullanılan karbon malzemelerinin birçok yapı, tekstür ve morfolojik özelliği bulunmaktadır [60].

Dahn ve grubu lityum iyon pillerde kullanılacak çeşitli karbon malzemeler üzerinde çalışmalar gerçekleştirmiştir [61, 62]. Bunlardan ilki karbon bileşiklerinin yaklaşık olarak 2400 °C’de işlem görmesi ile elde edilmiş olan grafitik karbonlardır. İkincisi ise 700 °C’de pirolize edilmiş olan organik bileşiklerden hazırlanmış olan ve hidrojen içeren karbonlardır. Üçüncü olarak ise sert karbonların sentezi ile elde edilmiş anot malzemelerdir. Elde edilmiş olan karbonların yapısı ve kimyası ise yüksek oranda organik bileşiklerin işlem şartlarına bağlıdır. inert gaz atmosferinde ve 600 °C’nin altında organik bileşenler parçalanarak CO ve CH<sub>4</sub> gazlarının ortaya çıkması sağlanır. Kalan karbon atomları ise düzlemsel aromatik yapılar (grafen yapısı) şeklinde çökeltme gerçekleştirirler. Parçalanmış gazın yarı sıvı bir hale dönüşmesi durumunda ise bu düzlemsel levhalar daha paralel olan bir yapıda düzenlenirler. Bu ise yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça grafitleşmeyi daha da kolaylaştırır. Benzeri bileşikler ise sonuç olarak grafit karbonlarının oluşumunu sağlar. Bununla birlikte, organik bileşenler yeterli oranda çapraz bağa sahip olursa, buna bağlı olarak ise parçalanma boyunca akış durumu elde edilemez ve düzlemsel aromatik yapılar oluşmaz. Bu tür karbon malzemelerin ise yüksek sıcaklıklarda grafitleşmesi imkansızdır ve buna bağlı olarak ise elde edilen ürün sert karbon olur. 1300 ile 1500 °C arasında işlem görmüş tüm karbon malzemeler ise grafit benzeri hegzagonal yapıya sahiptirler [63].

### 2.3.2.2. Karbon malzemelerin lityum ile etkileşimleri

Grafitin LiC<sub>6</sub> oluşumu göz önüne alındığında teorik olarak kapasitesi 372 mAh/gr’dır [64].



İlk reaksiyonun meydana gelmesindeki şarj genellikle teorik kapasitenin üzerindedir. Bunun nedeninin ise aynı zamanda elektrolitte meydana gelen ikincil bir reaksiyon olduğu söylenebilir. Elektrolitin ayrışması ise anot olarak kullanılan grafitin pulcuklar şeklinde dökülmesinden kaynaklanmaktadır ve buna bağlı olarak anotta meydana gelen tersinir reaksiyonlarda da azalmalar meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak seçilecek olan elektrolitin anot malzemelere uygun olması benzeri pile

zarar verici etkileri de azaltacaktır. Ayrıca ilk çevrim boyunca anot yüzeyinde ikincil elektrot arayüzeyi adı verilen bir pasivasyon filmi de meydana gelecektir. Oluşan bu arayüzey elektriksel olarak iletken değildir ancak iyonik olarak iletkenlidir. Bu arayüzey elektrolitin bozulmasını engellemenin yanında elektrota da herhangi bir zarar gelmesini engeller. Birçok elektrolitin kararlılığını kaybettiği voltaj seviyelerinin altında bile pasivasyon tabakasının oluşumu karbon elektrotların kararlılığını ve çevrim ömrünü korur [65].

Kok gibi sert karbon elektrotları ile lityumun tepkime davranışları grafit elektrotlarla karşılaştırıldığında bir takım farklılıklar göstermektedir. Grafitin tersine, sert karbon elektrotların çevrim profilleri birbiri üzerinde gidip gelen eğrilerden ziyade 1.2 V ile 0.2 V arasında değişen düz bir çizgi üzerinde gerçekleşmektedir. Lityumun sert karbona ilavesi ile sert karbon içerisindeki boşlukların lityum tarafından doldurulduğuna inanılmaktadır. Bunun sonucu olarak ise zayıf bağlı lityum-karbon bağları ortaya çıkmakta ve deneysel sonuçların ise buna bağlı olarak düşük kapasiteler verdiği gözlemlenmektedir. Sert karbon malzemelerinde karbon tabakaları kısmen karttan yapılmış evler gibi tek tabakalı yapıya sahiptir. Bu tek tabaka içerisinde lityum iyonları her yönden girerek karbon atomları tarafından daha fazla reaksiyona girmesi ( $Li_2C_6$ ) sağlanır. Bu ise teorik kapasitenin yaklaşık olarak 327 mA/h gibi bir değere ulaşmasına neden olur. Yapısal olarak düzensiz kok elektrotlarında reaksiyon prosesi istiflenmiş fazların ortaya çıkmasına izin vermez. Kristalin yapıya sahip olmamalarından dolayı ise bu elektrotlar grafit elektrotlarında olduğu gibi elektrolitlerle tam olarak uyuma gösteremezler. Ticari olarak koktan elde edilmiş karbon anot malzemeleri günümüzde mevcut Sony video kameralarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [65].

Hidrojen içeren karbon elektrotlar göz önüne alındığında kapasite yaklaşık olarak 800 – 900 mA/h'e kadar çıkmaktadır. Lityum ile reaksiyon oluşumunda hidrojen önemli bir rol oynamaktadır. Bu malzemelerde artan atomik H/C oranı ile tersinir kapasitenin de arttığı gözlemlenmiştir. Yapıya giren lityum iyonları herhangi bir hidrojen atomu ile karşılaştıklarında elektronlarını hidrojen ile paylaşarak C-H bağı içerisinde değişikliklerin meydana gelmesine neden olurlar. Ancak uzun dönem

kullanımı göz önüne alındığında karbon hidrojen elektrotlarının çevrim ömürlerinin çokta yüksek olmadığı görülmektedir [66, 67].

Karbon anot malzemelerinin spesifik enerjilerinin ve çevrim ömürlerinin artırılması hususunda halen çalışmalar devam etmektedir. Özel bileşiklerden piroliz yoluyla elde edilen karbon esaslı malzemelerin bir kısmının kapasitesinin 1000 mAh/gr olduğu yapılan çalışmalarda elde edilmiştir [68]. Yüksek enerjili bilyalı değirmenler kullanılarak elde edilmiş olan nano kristalin karbonlar ise ilk şarjda 2500 mAh/gr'lık bir kapasiteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ancak yalnızca ilk şarjda tersinir kapasitenin yarısı kaybedilmiştir. Pratik uygulamalar içinde ilk şarjda o denli yüksek bir enerji elde etmek mevcut cihazlar düşünüldüğünde uygun değildir. Ancak karbon elektrotlar için hedeflenen değerler 600 – 700 mAh/gr'lık bir kapasite ve uzun çevrim ömrüdür [69, 70].

### 2.3.3. Elektrolit malzemeler

Lityum iyon hücrelerinin performanslarının değerlendirilmesinde diğer önemli bir etken ise elektrolittir. Lityum aktif doğasına bağlı olarak lityum iyon pillerinde organik bir elektrolit sistemi kullanılmalıdır. Elektrolit bileşimi ise ağırlıklı olarak organik bir çözücü içerisinde çözülmüş tuzlar ya da anyonlardır. Sıvı olmayan elektrolitler de günümüzde yoğun bir şekilde araştırılmaya devam etmektedir. Günümüzde ikincil lityum iyon pillerde elektrolit malzeme olarak sıvı polimerik elektrolitler de kullanılmaktadır. Lityum iyon polimer ve lityum polimer pilleri ticari olarak üretime geçmiş durumdadır. Lityum iyonunu iletebilen bir takım camlar ve seramikler de lityum iyon pillerinde katı hal elektrolit malzemesi olarak kullanılabilir. Lityum iyon piller için sıvı elektrolit sistemleri çok karmaşık olmakla birlikte lityum tuzlarının ve organik çözücülerin belirli bir kombinasyonunda kullanılmaktadırlar. Lityum tuzları zehirleyici olmamanın yanında termal, kimyasal ya da elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdır. Bu niteliklere ilave olarak elektrolit malzemelerden beklenen diğer özellikler ise yüksek çözünürlüğe, iyon iletkenliğine sahip olmalı ve tüm hücre elemanları ile uyumlu çalışabilmelidir. En yoğun olarak kullanılan lityum tuzları  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  ve  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  şeklinde sıralanabilir. Bu tuzlar bir takım problemleri de

beraberlerinde getirmiştir. Buna örnek olarak  $\text{LiClO}_4$ 'ün termal olarak kararsız olması ve patlama riskinin bulunması verilebilir.  $\text{LiPF}_6$  tuzu ise katı halde bile kararsız olmanın yanında çözeltiliye alındığında ise  $\text{LiF}$  ve  $\text{PF}_5$  (Leis) asidi oluşturma eğilimindedir [71].

Elektrolitleri elde etmede kullanılan en popüler çözeltiler ise Polipropilen Karbonat (PC), 1,2-dimetiloksiletan (DMC), etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC), tetrahidrofuran (THF) ve 2-metiltetrahydrofuran'dır (2MeTHF). Daha önce de bahsedildiği gibi karbon anot içeren bir lityum iyon pilin başarılı bir şekilde çalışabilmesi için karbonun yüzeyinde bir pasivasyon filminin oluşması büyük bir öneme sahiptir. Lityum iyon pil sistemlerinde kullanılmakta olan çözücüler anodun yüzeyini pasive edebilecek çözünmeyen ve kararlı lityum tuzları (organik ya da inorganik) oluşturabilmelidir [72]. Lityum iyon pillerinde elektrolit olarak kullanılmakta olan bazı çözücülerin yapıları ve özellikleri Tablo 2.1'deki gibidir [73, 74].

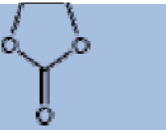

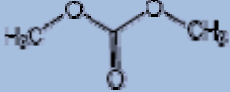
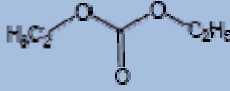
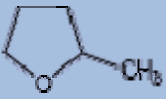


İletken polimerlerin birçoğu son yirmi yıl içerisinde geliştirilmiştir. Polimer elektrolitlerin geliştirilmesi elektrokimya, polimer bilimi, organik kimya ve inorganik kimya gibi farklı disiplinlerin bir arada çalışması ile elde edilmiştir. Polimer elektrotlar için en önemli uygulama alanlarından bir tanesi de lityum ve lityum iyon pillerde katı hal elektroliti şeklinde kullanımınıdır. Lityum iyonlarını ileten katı polimerlerin bir takım kriterleri sağlaması ise önemli bir konudur:

- İyonik İletkenlik: Katı bir polimer elektrolitin iyonik iletkenliği sıvı elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin en az % 70'i oranında olmalıdır. Buna bağlı olarak farklı akım yoğunluklarında pillerin şarjı ve kullanımı sağlanabilir [74].

- Kimyasal, Termal, Elektrokimyasal Kararlılık: Polimer elektrolit anot ve katot ile temasında kimyasal olarak inert davranmalıdır. Pillerin çalışabilmesi için ise 0 ile 4.5 V değerleri arasında kimyasal kararlılığa sahip olmalıdır. Ayrıca, polimer elektrolitin sıcaklığa karşı direncinin yüksek olması gereklidir. Bunun nedeni ise kullanıldıkları cihazlarda zaman zaman işlem şartlarına bağlı olarak sıcaklık artışları gözlemlenebilir [75].

- Mekanik Mukavemet: Polimer elektrolitin aynı zamanda pil içerisinde seperator görevini de üstlenmesi gerekmektedir. Anot ile katot arasında herhangi bir kısa devrenin yaşanmaması polimerin mukavemeti ile ilgili bir husustur [76].

Tablo 2.2. Lityum iyon pillerinde elektrolit olarak kullanılmakta olan bazı çözücülerin yapıları ve özellikleri [74-76].

Çözücü İsmi ve Kısaltması	Yapısal Formül	Ergime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Dielektrik Sabiti $\epsilon$
Etilen Karbonat EC		39	248	$89,6 \times 10^{-12}$ (40 °C)
Propilen Karbonat PC		-49	240	$64,4 \times 10^{-12}$
Dimetil Karbonat DMC		4,6	91	$3,12 \times 10^{-12}$
Dietil Karbonat DEC		-43	126	$2,82 \times 10^{-12}$
2-Metil-tetra hidrofuran 2Me-THF		-137	79	$6,29 \times 10^{-12}$
Dimetoksi Etan DME		-58	85	$7,20 \times 10^{-12}$
$\gamma$ -Bütrolakton $\gamma$ -BL		-43	204	$39,1 \times 10^{-12}$

Günümüzde mevcut iki polimer elektrolit sistemi bulunmaktadır. Bunlar ise saf katı polimer elektroliti ve jel polimer elektrolit sistemi şeklinde sıralanabilir. Katı polimer elektrolitleri genellikle düşük iyonik iletkenlik gösterirken yüksek mekanik mukavemete sahiptirler. Bunun tam tersi olarak da jel haldeki polimerik elektrolitler ise yüksek iyonik iletkenliklere sahiplerken, düşük mekanik mukavemetleri bulunmaktadır. Poliviniledin florid (PVdF), polimetil metakrilat (PMMA) ve

poliakrilonitril (PAN) gibi polimerlerle birlikte LiX gibi çeşitli lityum tuzları ( $X = (PF_6)_{-1}, (ClO_4)_{-1}, (BF_4)_{-1}, N(CF_3SO_2)_2$ ) kullanılarak polimerik elektrolitler hazırlanırlar. Jel yapısı ise ister kimyasal yöntemler kullanılarak ister mekanik olarak çapraz bağ oluşumu elde edilerek gerçekleştirilebilir. Günümüzde kullanılmakta olan lityum iyon pillerdeki polimerik elektrolitler gerek Li-iyon iletkenlikleri gerekse esnek olmalarından dolayı tercih edilmektedir [76].



### **BÖLÜM 3. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN NEGATİF ELEKTROTLAR**

Günümüzde ticarileşmiş olan lityum iyon piller pozitif elektrot olarak  $\text{LiCoO}_2$  ve negatif elektrot olarak ise grafit ihtiva etmektedir. Her ne kadar her iki elektrot sistemi içinde gelişmeler gerekli olsa da, özellikle günümüzde ticarileşmiş olan lityum iyon pillerde temel sınırlama negatif elektrot olan anottan kaynaklanmaktadır. Lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak ilk olarak lityum metali kullanılmış ve oldukça yüksek voltaj ve spesifik enerji değerleri elde edilmiştir. Ancak lityumun zamanla dendritik büyüme göstermesi ve reaksiyonlar süresince yüksek ısının ortaya çıkmasından dolayı ilk piller yüksek oranda yanma tehlikesi arz etmekteydi [77].

Mikron boyutunda ve toz formundaki grafit şarj edilebilir lityum iyon pillerde kullanılan en gözde negatif elektrot malzemedir. Lityum iyonunun karbon ile  $\text{LiC}_6$  bileşik yapması sonucu teorik olarak  $372 \text{ mAhgr}^{-1}$ 'lik bir spesifik enerji elde edilir. Ancak mikron boyutunda ve toz formundaki grafitten üretilmiş olan negatif elektrotlardan ticari uygulamalarda maksimum  $170 \text{ mAhgr}^{-1}$ 'lık bir spesifik enerji elde edilmiştir [78, 79]. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle nano boyutta grafitin kullanılması ile anot elektrotunda konuk edilen lityum iyonları sayısının arttığı gözlemlenmiş ve buna bağlı olarak pil kapasitesinde yüksek oranda artışlar gözlemlenmiştir [80]. Ancak pil kapasitesindeki yüksek artışlar beraberinde pilin servis ömründe ise kısılmalara neden olmuştur. Özellikle grafit elektrotun yüzeyinde oluşan ve “Katı Elektrolit Arayüzeyi (SEI-Solid Electrolyte Interface)” adı verilen pasivasyon tabakası zamanla elektrotta çatlamalara ve dökülmelere neden olarak pilin kullanılmaz hale gelmesini sağlamaktadır [81, 82]. Bu nedenle daha yüksek enerji yoğunluklarına, uzun çevrim ömürlerine ve yüksek oranda güvenilirliğe sahip elektrot malzemelerin geliştirilmesi şarj edilebilir lityum iyon piller için halen bir zorunluluk teşkil etmektedir.

İlk geliştirilen lityum iyon hücrelerde negatif elektrot olarak  $\text{MoO}_2$ [83],  $\text{WO}_2$  [84] ve  $\text{TiS}_2$  [85] gibi metal oksitler ve halojenitler kullanılmıştır. Ayrıca pil hücresi içerisinde pozitif elektrotlarla kullanıldıklarında nispeten düşük hücre voltajı ortaya çıkmıştır. Günümüzdeki negatif elektrot çalışmaları özellikle yüksek teorik kapasite değerlerinden dolayı lityum alaşımları ve bileşikler,  $\text{TiO}_2$ , Si ve  $\text{SnO}_2$  üzerinde yoğunlaşmıştır.

### 3.1. Lityum Alaşımları ve Lityum Bileşikli Negatif Elektrotlar

Lityum esaslı negatif elektrot malzemeleri üzerine yapılmış olan çalışmalarda özellikle göze çarpan malzeme türlerinin  $\text{Li}_x\text{MVO}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}; 1 < x \leq 8$ ) [86],  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  [87] ve lityum nitrürlü [88-91] bileşiklerin olduğu görülmektedir. Ancak üretimlerinin oldukça karmaşık ve pahalı olmasından dolayı bu tür elektrotların henüz herhangi bir ticari değeri bulunmamaktadır.

Lityum iyon pil hücrelerinde negatif elektrot olarak lityum yerine lityum alaşımlarının kullanılması ilk olarak Dey'in [92] yapmış olduğu çalışma ile başlamıştır. Dey'in çalışması esas alınarak lityum alaşımlarının şarj ve deşarj işlemleri (3.1) eşitliği kullanılarak açıklanabilir;



Birkaç istisnai durum dışında (örneğin,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Ni}, \text{Mo}$  ve  $\text{Nb}$  gibi) lityum ile diğer metallerin alaşımları nispeten düşük sıcaklıklarda elde edilir. Ancak elektrot reaksiyonları göz önüne alındığında  $\text{Li}_x\text{M}$  bileşiğinin oldukça geniş bir bileşim aralığına sahip olduğu gözlemlenmiştir [93].

Lityum ile elektrokimyasal olarak alaşım yapabilen en önemli metaller alüminyum, silisyum, kalay, kurşun, indiyum, bizmut, antimuan ve gümüş şeklinde verilebilir [94-96]. Ancak bu metallerin lityum ile alaşım yapmaları sonucunda matris metalinde ciddi değişimler meydana gelmektedir. Özellikle saf alüminyum ile yapılan elektrokimyasal çalışmalarda ortaya birçok fazın çıktığı görülmüştür. Yapılan çalışmalarda alüminyum ile lityumun elektrokimyasal etkileşimi sonucu  $\alpha$ -

fazlı (yaklaşık olarak %7 lityum içeren LiAl bileşiği) ve  $\beta$ -fazlı (stokiyometrik olmayan %47 ile %56 arasında lityum içeren LiAl bileşiği) ve çeşitli lityumca zengin LiAl fazları elde edilmiştir [97-98]. Deşarj işlemi boyunca  $\alpha$ -fazındaki LiAl alaşımı tersinir reaksiyon göstermezken,  $\beta$ -fazındaki LiAl alaşımı tamamen tersinir reaksiyon göstermiştir [99, 100].

Lityum alaşımlarının şarj yoğunlukları genel olarak oldukça yüksektir. Bununla birlikte, oda sıcaklığında lityumca zengin olan fazlarda da  $\text{Li}^+$  iyonu difüzyonu nispeten yüksektir ve şarj/deşarj sırasında yüksek akım değerleri ortaya çıkarabilirler [100]. Ancak lityum ile bileşik yapma sonrasında meydana gelen yüksek orandaki hacimsel genleşmelerin meydana getirdiği problemler çözülememektedir. Bu nedenle özellikle günümüzde yapılan çalışmalar lityum alaşımlı elektrot malzemelerin metalurjik özellikleri ve morfolojik yapıları (tane boyutu, tane şekli ve tercihli yönelme) üzerine yoğunlaşmış durumdadır [101, 102]. Mikron seviyede tane yapısına sahip alaşımlardan üretilmiş olan elektrotlar şarj ve deşarj döngüleri boyunca meydana gelen hacimsel genleşmelere dayanamaz. Ancak ince film formunda üretilmiş olan elektrotlarda ise döngü kapasitelerinin daha da geliştirildiği gözlemlenmiştir [103, 104]. Bunun yanı sıra toplam elektrot kütlesi ile elde edilen gravimetrik kapasite karşılaştırıldığında ise toplam kapasitenin oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir [105,106].

### 3.2. $\text{TiO}_2$ (B) Esaslı Negatif Elektrotlar

Son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle oksit esaslı nano tüplerin ve nano tellerin üretimi üzerinde yoğun çalışmaların olduğu bilinmektedir [107,108]. Özellikle fotovoltaiik, fotokatalitik, yarı iletken, katalitik ve gaz sensörü uygulamalarında  $\text{TiO}_2$  esaslı nanotüplerin üretimi üzerine büyük çabaların sarf edildiği bilinmektedir [109-111]. Bunun yanı sıra  $\text{TiO}_2$  esaslı malzemelerin lityum iyon pillerde negatif elektrot malzemesi olarak kullanıldığı da bilinmektedir [112]. Lityum iyon pillerin elektrot malzemeleri hususunda özellikle nano tüp morfolojisinin büyük avantajlara sahip olduğu bilinen bir husustur [113-114]. Nano tüp formunda  $\text{TiO}_2$  sentezlenmesi ilk çalışmalarda elde edilen nano tüplerin aslında  $\text{Na}_y\text{H}_{2-y}\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  olduğu kanıtlanmıştır [115-116]. Sonrasında ise çeşitli hidrotermal yöntemlerle  $\text{TiO}_2$ -B

polimorfu esas alınarak  $\text{TiO}_2$  nano tüplerinin elde edilmesi sağlanmıştır. Elde edilen nanotüplerin  $\text{TiO}_2$ 'nin diğer polimorfları olan rutil, anataz ve brookitten çok daha düşük bir yoğunluğa sahip olduğu görülmüştür. Bu nedenle özellikle lityum iyon pil uygulamalarında lityum iyonlarının ve elektronlarının kontrollü bir şekilde nano tüp içerisine geçişi sağlanabilmektedir. Nano tüp formunda üretilmiş olan  $\text{TiO}_2$  (B)'nin lityum ile reaksiyon sonucu  $\text{Li}_{0,91}\text{TiO}_2$  (B) bileşiğini oluşturulmuş ve 305 mAh/gr'lık spesifik enerji elde edilmiştir.  $\text{Li}_{0,91}\text{TiO}_2$  (B) bileşiğinin diğer bir avantajı ise çevrimler boyunca nano tüplerde herhangi bir deformasyon gözlenmemiştir.  $\text{TiO}_2$ 'nin diğer bir polimorfu olan anataz ile yapılan elektrot uygulamalarında ise lityum ile reaksiyon sonucu  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  bileşiği ve bunun sonucu olarak 165 mAh/gr'lık spesifik enerji elde edilmiştir. Spinel formundaki  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ve  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  bileşiklerini kullanılarak üretilmiş olan negatif elektrotlarla ise 175 mAh/gr'lık spesifik enerji elde edilmiştir. Ancak gerek anatazın gerekse spinel formundaki  $\text{TiO}_2$  bileşiklerinin çevrimsel ömürleri nanotüp formundaki  $\text{TiO}_2$  (B) kadar uzun olamamıştır [115-117].

$\text{TiO}_2$  (B) ilk olarak Marchand tarafından  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  bileşiğinin hidratlı bileşiği dönüştürülmesi ve 500 °C'de kalsine edilmesi ile elde edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında ise 3 boyutlu nano tüp formunda bir morfoloji elde edilmiştir [118]. Nanotüp formunda elde edilen bu yapı rutil, anataz ya da brookitten çok daha fazla boşluğa ve sürekli devam eden kanallı bir yapıya sahiptir. Bu nedenle şarj sırasında lityum iyonlarının nano tüp yapısı içerisine kolaylıkla girebilmekte ve deşarjda ise nano tüp yapısına herhangi bir zarar vermeden katoda dönebilmektedirler [119, 120].

### 3.3. Silikon Esaslı Negatif Elektrotlar

Teorik spesifik kapasitesi yaklaşık 4200 mAh/gr olan silikon en önemli anot malzemelerinden bir tanesidir ve teorik kapasitesi grafit esaslı anot malzemelerin yaklaşık olarak on katından fazladır [121]. Negatif elektrot olarak silikonun lityum ile reaksiyonu sonucunda  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  bileşiği elde edilir. Ancak negatif elektrotta bu bileşiğin oluşması elektrot hacminin % 400 oranında artmasına neden olur [122]. Elektrot hacminde meydana gelen bu artış ise elektrotta yüksek oranda gerilimlerin oluşmasına neden olur. Çevrimsel döngüler sonunda ise meydana gelen gerilimlere

bağlı olarak negatif elektrotta çatlaklar ve en nihayetinde ise elektrotun pulcuklar şeklinde dökülmesi görülür. Bu ise kapasitenin çok kısa bir zaman sonrasında tamamen tükenmesine neden olur [123].

Meydana gelen hacimsel genişlemelerin negatif etkilerini minimuma indirebilmek için ilk olarak silikonun nikel bir altlık üzerine biriktirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Silikonun oksijene olan afinitesinin nikelden çok daha yüksek olmasından dolayı kaplama sırasında nikel üzerinde bir pasivasyon tabakası oluşmasına neden olmuştur. Elde edilen pasivasyon tabakası ise bir bağ tabakası görevi görerek silikonun nikel yüzeyine daha iyi adsorbe olmasını sağlamıştır. 2C şarj ve deşarj oranı ile yapılan elektrokimyasal çalışmalarda ise 750 döngü sonunda 1700-2200 mAh/gr'lık bir spesifik enerji elde edilmesi sağlanmıştır [124]. Hacimsel genişlemenin etkilerini ortadan kaldırmak amacıyla mikron ve nano boyuttaki tozlardan negatif elektrot üretimi üzerinde de çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda mikron ve nano boyuttaki tozların çeşitli bağlayıcılar kullanılarak aktif/aktif olmayan matrisler içerisinde disperse edilmesi sağlanmış ve ince silikon esaslı filmler elde edilmiştir. Özellikle mikron boyuttaki silikon tozlarından üretilmiş olan negatif elektrotların hacimsel genişmelere bağlı olarak çok hızlı bir şekilde parçalandığı ve çevrimsel ömrünün çok kısa olduğu gözlemlenmiştir [125]. Ayrıca silikon esaslı nano kompozitlerin gelişmesi de hacimsel genişmelere dayanıklı ve yüksek spesifik pil kapasitesine sahip pillerin üretilebileceğini göstermiştir. Nano boyuttaki silikon tozlarının yüzeyi çok ince bir karbon tabakası ile kaplanmış ve elektrokimyasal olarak 0,02 ve 1,2 V voltaj aralığında C/4 oranında şarj ve deşarj işlemlerine tabi tutulmuştur. 100 döngülük bir çalışma sonunda 700 mAh/gr'lık bir spesifik enerji elde edilmiştir [126, 127]. Benzeri bir çalışmada ise 0,3 mA/gr'lık oranla yapılan elektrokimyasal testlerle ise 100 döngü sonunda 1000 mAh/gr'lık bir spesifik enerji elde edilmiştir [128]. Nano kompozit fikri esas alınarak üretilmiş olan negatif elektrotlarda, silikonun karbon ile kaplanmasının yapısal kararlılığı artırdığı ve hacimsel genişmelere bağlı olarak ortaya çıkan çatlama ve parçalanmaları engellediğini görülmüştür. Benzeri şekilde nano kürecik morfolojisindeki silikonun karbon ile kaplanması ile elde edilen negatif elektrotlara 100 mAh/gr oranında yapılan elektrokimyasal işlemler sonucunda ise 1450 mAh/gr'lık bir spesifik kapasitenin elde edilmesi sağlanmıştır [129]. Karbon nanotüplerin silikon ile

kaplanması ile elde edilen nano kompozitlere  $250 \text{ mA/cm}^2$  oranında uygulanan elektrokimyasal işlemlerle ise  $1000 \text{ mAh/gr}$ 'lık bir spesifik kapasitenin elde edilmesi sağlanmıştır [130].

Son yıllarda özellikle silikon nano teller üzerine yapılan çalışmalarda ise yüksek oranda genleşmeye maruz kaldıktan sonra negatif elektrotların herhangi bir dökülmeye maruz kalmadığı ve yüksek kapasite değerleri ile birlikte uzun servis ömürleri sağladığı görülmüştür [121]. Nano tüp morfolojisinde üretilmiş olan silikon ince filmlerin teorik pil kapasitesinin  $0,05 \text{ C}$ 'lik ilk deşarj sonrasında %75'nin elde edildiği ve kapasitedeki düşüşün nispi değerlerde olduğu belirtilmiştir. Silikon nano teller paslanmaz çelik altlıklar üzerine gaz-sıvı-katı (VLS) kullanılarak biriktirilmiştir. Yaklaşık  $89 \text{ nm}$  çapındaki silikon nano teller elektrokimyasal testler boyunca hacimsel genleşmelere karşı yüksek dayanım göstermiştir. Lityum iyonlarının negatif elektrotta konuk edilmesi ile nano tel çapı yaklaşık olarak  $141 \text{ nm}$ 'ye yükselmiştir. Hacimsel genleşmenin yanı sıra başlangıçta kristalin olan silikon nano teller amorf  $\text{Li}_x\text{Si}$  bileşiğine dönüşmüştür. Benzeri amorf dönüşümlere başka çalışmalarda da rastlanmıştır [131]. Hacimsel genleşmelere bağlı olarak meydana gelen gerilimlerin elektrotta herhangi bir zarar vermemesinin en temel nedeni ise komşu nano teller arasındaki mesafenin hacimsel değişiklikleri kaldırabilecek mesafede olmasından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak nano tel formunda üretilmiş olan silikon esaslı anot malzemelerin 100 döngü sonunda teorik kapasitelerinin %90'nını koruyabilmenin yanı sıra karbondan 3 kat daha fazla gravimetrik kapasiteye sahip olduğu görülmüştür [132, 133].

### 3.4. Kalay Esaslı Negatif Elektrotlar

Kalay oksit en önemli ticari gelişmelerden bir tanesini sağlamış şeffaf yarı iletkenlerden bir tanesidir. Geniş kullanım alanına sahip olmasının en önemli nitelikleri arasında hem yüksek optik geçirgenliğe sahip olması hem de yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Kalay oksit gibi oksijen iletkenliğine sahip olan çinko oksit, indiyum oksit ve titanyum oksitte bu tür arzu edilen özelliklerin elde edilmesinde kullanılabilirler. Kalay oksit ile ilgili olarak yapılmış olan birçok çalışmaya literatür örneklerinde karşılaşmak mümkündür

[134]. Bununla birlikte, kalay oksidin lityum iyon pillerde tek başına anot malzemesi olarak kullanılması hususunda herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Özellikle son yıllarda kalay oksit ince filmlerinin kullanım alanı oldukça genişlemiştir. Örneğin, doplanmış ve doplanmamış olan kalay oksit filmleri şeffaf iletken filmlerin eldesinde [135-137], kızılötesi ışınları yüksek oranda yansıtma özelliklerinden dolayı mimari cam kaplamalarında [138] ve yüksek sertlik, kimyasal ve mekanik kararlılıklarından dolayı ise aynı zamanda koruyucu kaplama malzemesi olarak da yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [139]. Aynı zamanda yanıcı olamayan gazların belirlenmesinde katı-hal gaz sensörlerinde de kullanılmaktadırlar [140].

Kalay oksit filmlerinin üretilmesi termal buharlaştırma [141], reaktif sıçratma [142], sol jel teknikleri [143], kimyasal buhar biriktirme ve spray piroliz [144] gibi birçok teknik kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu filmlerin optik ve elektriksel iletkenleri ise ağırlıklı olarak biriktirme tekniğine bağlıdır.

İnce bir film tabakası olarak kaplandığında kalay oksit % 95 oranlarına varan ölçüde yüksek şeffaflığa sahip olurlar. Kalay oksit n-tipi bir yarı iletkendir ve optik bant aralığı yaklaşık olarak 3,6 eV olan polikristalin formunda bulunmaktadır [145]. Kalay oksit ince filmlerinin nitelikleri ağırlıklı olarak hazırlanış şekline göre değişkenlik gösterir. Örneğin, sıçratılmış filmlerin mikroyapısı kullanılan altlığa göre ve biriktirme sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Film özellikleri aynı zamanda sıcaklık aralığı, zaman ve gaz atmosferlerine bağlı olarak da değişkenlik gösterebilmektedir. Kalay oksit filmleri düşük sıcaklıklarda (<550 K) nispeten amorf ve polikristalin [141] formlarda meydana gelirler. Fakat altlığın ısıtılması ile de kristalin fazların yoğun olarak meydana geldikleri literatürde gözlemlenmiştir. Film özelliklerini etkileyen diğer faktörler ise yoğunlaşan atomların çökeltme oranı ve altlığın yüzey özellikleri verilebilir.

Kalay metalinin lityum iyon pillerde elektrot malzemesi olarak ilk defa denemesi Foster ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [146]. Sonrasında ise bu çalışma Wen ve Huggins tarafından daha da geliştirilmiştir [147]. Özellikle üç bilim adamının

çalışmaları göz önüne alındığında ikili lityum-kalay sisteminin  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$ ,  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  ve  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$  olmak üzere yedi farklı fazdan meydana geldiği görülmüştür. Sonrasında ise Courtney'in yapmış olduğu çalışma ile lityum-kalay faz diyagramı ve lityum-kalay bileşiğinin voltaj eğrisi elde etmiştir [148]. Elde edilen teorik sonuçların ise deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu ise sonrasında yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [149, 150].

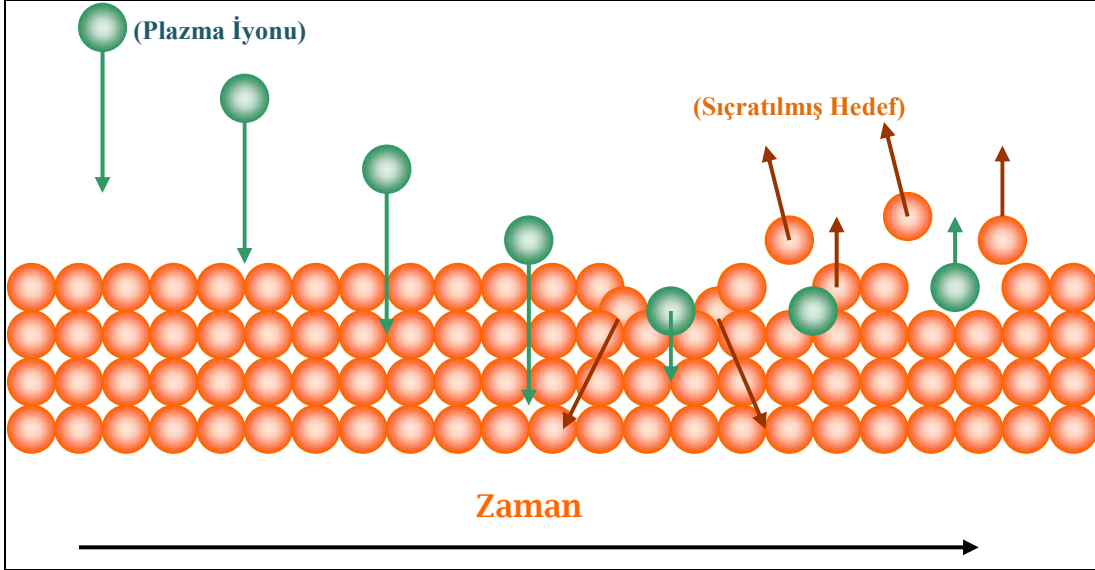
Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak en yüksek kapasiteye sahip kalay esaslı malzeme kalay oksittir ( $\approx 1497 \text{ mAhgr}^{-1}$ ) [151, 152]. Özellikle kalay esaslı amorf oksitli malzemelerden yüksek oranda verim elde edilmesi sonrasında negatif elektrot olarak kalay oksit üzerine ilgi daha da artmıştır [153]. 1995 yılında ticari olarak ilk kalay oksit esaslı lityum iyon pil piyasaya Fuji tarafından sürülmüştür [154]. Kalay esaslı cam kompozitlerden meydana gelen elektrot malzemedan elde edilen spesifik enerji miktarı ise  $600 \text{ mAhgr}^{-1}$ 'dan daha yüksektir. Kalay esaslı elektrot malzemelerinden başarılı ticari uygulamaların elde edilmesi sonrasında özellikle kalay ve kalay alaşımları üzerine olan ilgi daha da artmıştır. Özellikle elektrokimyasal prosesler sırasında in-situ X-ışınları karakterizasyonları ile de lityum farklı kalay bileşikleri ile reaksiyonları da detaylı bir şekilde incelenmiştir [155]. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda özellikle  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SnHPO}_4$ ,  $\text{SnPO}_4\text{Cl}$ ,  $\text{SnSiO}_3$ ,  $\text{SnBPO}_6$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)$  ve  $\text{SnSO}_4$  gibi kalay esaslı bileşiklerin lityum ile reaksiyonu sonucu elde edilen bileşiklerin tam olarak ne olduğu kesin olarak bilinmemektedir [156].

Fuji'nin kalay oksit esaslı lityum iyon pil patentinden sonra ilk olarak test edilen kalay esaslı elektrot malzemesi  $\text{SnO}$  olmuştur [155]. Tabakalı bir yapıya sahip olan  $\text{SnO}$  bileşiğinin lityum ile reaksiyonunun oldukça karmaşık ve birçok adıma sahip olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeninin ise  $\text{LiO}_2$  oluşumunun yanında  $\text{Sn}(\text{II})$ 'nin  $\text{Sn}(0)$ 'a indirgenmesidir. Yapılan çalışmalarda kalay metalinin tamamen indirgenmesinin sonrasında yaklaşık  $600 \text{ mAhgr}^{-1}$ 'lik bir spesifik enerji yoğunluğu elde edilmiştir [156].



## BÖLÜM 4. FİZİKSEL SİÇRATMA TEKNİKLERİ

Plazma esaslı sıçratma tekniklerinde iyonize edilmiş olan pozitif yüklü bir gazın negatif yüklü hedeflere doğru hızlandırılarak çarpması sonucu hedef malzemeden kopartılır ve kopartılan bu iyonların altlık malzeme üzerinde biriktirilmesi sağlanır. Düşük basınçlarda, bu iyonlar yüzey ile iyonun olduğu noktadaki potansiyel düşüşüne bağlı olarak değişir. Yüksek basınçlarda ise iyonlar şarj değişimine bağlı olarak fiziksel düzensizliklere uğrar. Böylelikle, yüzeyi bombardımana tutan iyonların bir enerji spektrumu olduğu söylenebilir. Katot devresindeki akım genellikle hedef üzerindeki akım yoğunluğunu ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) ya da gücü ( $\text{Watt}/\text{cm}^2$ ) tanımlamada kullanılır.

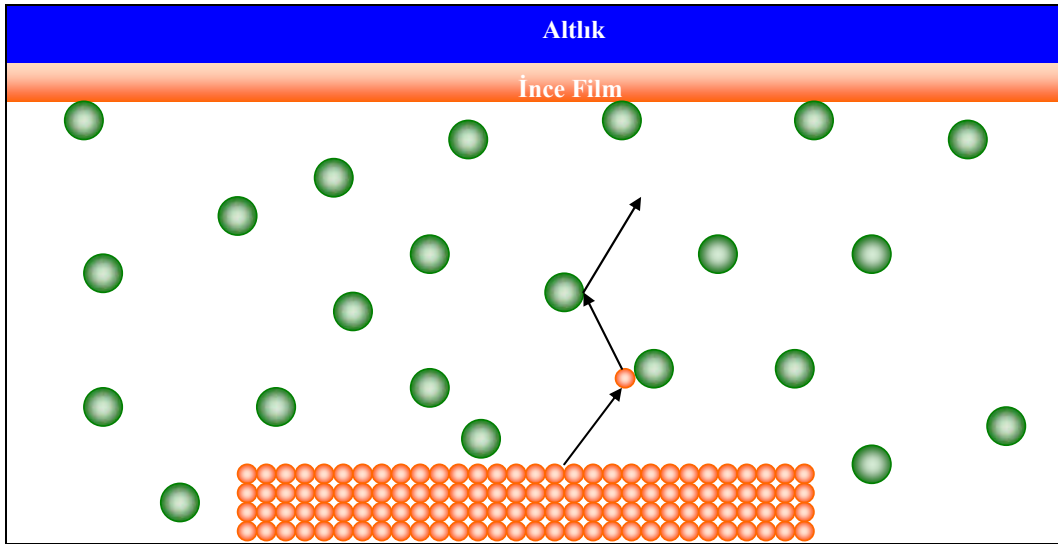


Şekil 4.1. Hedef malzemeden iyonlaşma yoluyla atomların koparılması.

Temel olarak sıçratma, iyonize edilmiş olan gazın negatif olarak bağlanmış yüzeye (katot) belirli bir enerji ile çarptırılması sonrasında yüzeyden atomların koparılması ile bir altlık malzeme üzerine biriktirilmesidir. Tam olarak ifade edemese de bu olayı

bilardo toplarına benzetmek mümkündür. Şematik olarak gösterimi ise Şekil 4.1'deki gibidir.

Hedef malzemedен sıçratılan atomlar ise Şekil 4.2'den de görülebileceği gibi plazma içerisinde geçerek çarptıkları yüzeylere yapışırlar. Bu nedenle daha yüksek kaplama verimliliğine sahip üretimler gerçekleştirilebilmek için daha fazla atomun hedef malzemedен koparılması gerekmektedir. Sonuç olarak işlem süresince hedef malzemedен kayıpların çok olduğu söylenebilir. Aynı zamanda özellikle farklı türde hedef malzemelerin kullanımını öncesinde kaplama hücresinin iç kısmı da çok düzgün bir şekilde kaplanmalıdır.



Şekil 4.2. Temel bir sıçratma işlemi.

#### 4.1. Doğru Akım (DC) Diyot Sıçratma

DC diyot sıçratma işleminde, katot elektrotu olarak sıçratılacak olan hedef anot elektrot olarak ise genellikle toprağa bağlanmış olan altlık malzeme kullanılır [157]. Uygulanan potansiyel katot yüzeyine oldukça yakın bir bölgede tercih edilirken plazma oluşumu bölgesi ise katot yüzeyinin hemen yanında gerçekleştirilir. Argon atmosferinde DC diyot deşarjı gerçekleştirilmede gaz basıncının 10 mTorr'dan yüksek ve plazma oluşumu bölgesinin ise hedef malzemenin bir santimetre altında olmalıdır. Bombardımana tabi tutulan iyonların ortalama enerjileri ise uygulanan potansiyelin 1/3'ü kadardır. DC diyot boşalma işleminde hedef yüzeyinden hızlandırılan ikincil

elektronlar ise katottan uzaklaştırılır. Bu yüksek enerjili elektronlar atomlarla etkileşime girerek iyonları oluştururlar. Yüksek enerjili elektronların bir kısmı ise kaplama hücresi içerisindeki çeşitli yüzeyleri bombardımana tabi tutarak arzu edilmeyen ısının ortaya çıkmasına neden olur. DC diyot boşalma işleminde argon basıncı genellikle 10 mTorr üzerinde olmalıdır. 100 mTorr'un üzerindeki basınçlarda ise yüzeyden sıçratılan malzeme parçalanarak katot elektrotuna geri döner. Buna bağlı olarak ise kaplama işlemi gerçekleşmez [158].

DC diyot sıçratmasında kullanılan katot malzemelerin elektriksel iletkenliği olmalıdır. Bu ise yalıtkan bir yüzeyin pozitif olan iyonları kendine doğru hızlandıramayacağından kaynaklanmaktadır. Katot malzemesi olarak kullanılan yüzeyin elektriksel olarak iletken olmasına karşılık plazma gazı ile reaksiyona girerek yüzeyinde yalıtkan bir tabakanın oluşması durumunda ise yüzey ile plazma arasında arklar meydana gelebilir. Hedef malzeme buna bağlı olarak hızlı şekilde yıpranır ve zehirlenir. Bu tür durumlar özellikle reaktif sıçratma proseslerinde ortaya çıkmaktadır [158].

Diğer vakum prosesleri ile karşılaştırıldığında DC diyot sıçratma işlemi oldukça pahalı ve uzun sürelerde gerçekleşir. Bu işlem genellikle basit ve elektriksel olarak iletken malzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. DC diyot sıçratmanın diğer bir avantajı ise geniş bir alan içerisinde kaplamanın çok düzgün olmasıdır. Kaplamanın gerçekleşebilmesi için gerekli olan alanın düzlemsel olmasına gerek yoktur. Farklı geometrilere kaplanacak olan malzemelerin yüzeyi de düzgün bir şekilde kaplanabilir. Temel bir DC diyot sıçratma düzeneği Şekil 4.3'deki gibidir [159].

#### **4.2. Doğru Akım (DC) Triyot Sıçratma**

DC triyot sıçratmada ise elektron kaynağı olarak sıcak bir filamanın ya da oyuklu bir katodun hemen hedef önünde bulunduğu kısımda ikincil bir plazma kaynağı oluşturulur. Sıçratma için gerekli olan iyonlar buna bağlı olarak daha hızlı bir şekilde katoda negatif potansiyelin uygulanması ile elde edilebilir. Bu tür konfigürasyonlarda sıçratma DC diyot ile karşılaştırıldığında çok daha düşük



### 4.3. Radyo Frekansı (RF) Sıçratma

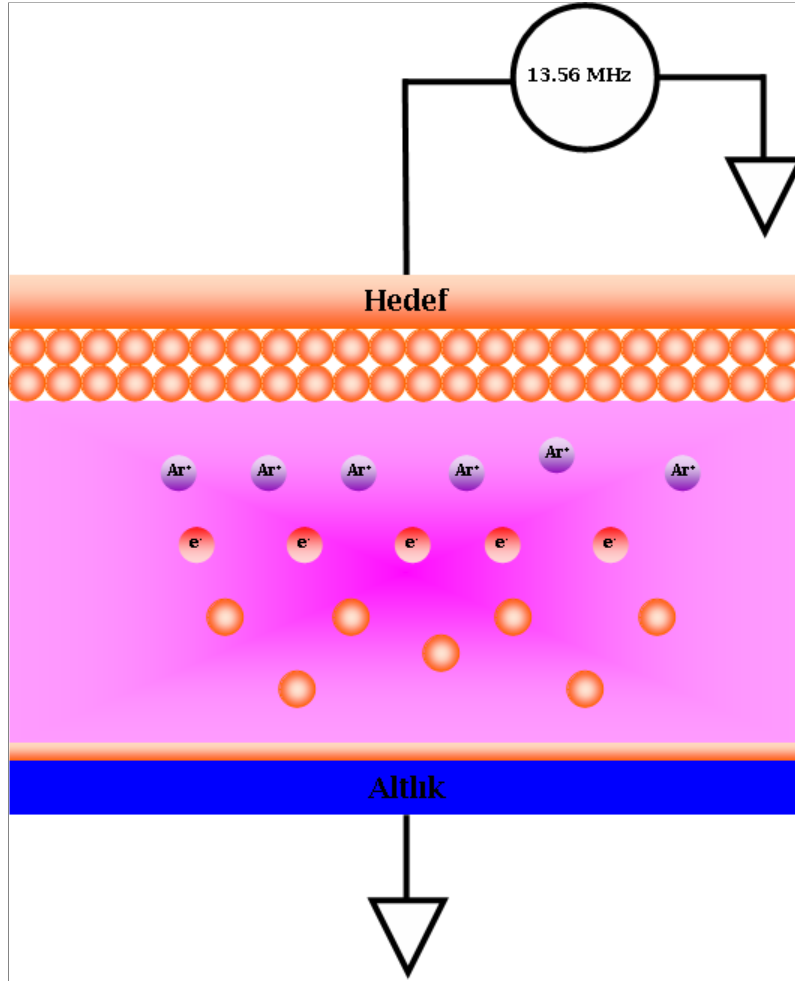
50 kHz üzerindeki frekanslarda, iyonların DC diyot sıçratmaya benzer şekilde hareket etmeleri mümkün değildir. Uygulanan potansiyel ise elektrotlar arasındaki mesafeye bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Elektrotlar arasındaki elektronların iyonizasyon işlemini başlatabilmeleri için yeterli derecede enerji ile yüklenmeleri gerekmektedir. Sisteme uygulanabilecek olan bir RF potansiyeli ile hedef malzemenin yüzeyinde bir pozitif ya da negatif yük birikimi sağlanabilir. Her bir yarım döngü boyunca iyonlar gerekli olan potansiyel ile yüklenerek yüzeye doğru hareket ederler. Bunun yanı sıra diğer yarım döngüde ise elektronlar yüzeye ulaşarak herhangi bir şarj oluşumuna meydan vermezler. RF sıçratma tekniklerinde kullanılan frekanslar 0.5 ile 30 MHz ile değişebilir. Ancak ticari uygulamalarda bu değer 13.56 MHz'dir. RF sıçratma için gerekli olan ortam basıncı ise 1 mTorr'dan düşük olmalıdır.

Hedef malzemenin plazma ile bütünleşik olmasından dolayı hedefin elektriksel olarak iletken olup olmamasının ise herhangi bir önemi yoktur. Ancak elektriksel olarak iletken olmayan hedeflerin kullanılmasından dolayı biriktirme verimi oldukça düşüktür. RF sıçratma yönteminin en önemli dezavantajı elektriksel olarak iletken olmayan malzemelerin birçoğunun düşük termal iletkenliğe, yüksek genleşme katsayısına sahip olmaları ve gevrek malzemeler olmasıdır. Bombardıman işlemlerinin çoğunda ısınma gerçekleştiğinde geniş termal gradyanlar yüksek enerji ile birleştiğinde hedef malzemelerde kırılmalar ve çatlamlar meydana getirmektedir. Örneğin SiO<sub>2</sub> hedef malzemesi düşük termal genleşme katsayısına sahiptir ve buna bağlı olarak termal şoklara dayanımı oldukça düşüktür. Bu nedenle RF ile bir altlık üzerine bir mikron kalındığında biriktirme prosesi ile kimi zamanlar 48 saati bile geçebilmektedir. Şematik olarak bir RF sıçratma düzeneği Şekil 4.3'deki gibidir.

### 4.4. Doğru Akım (DC) Manyetik Sıçratma

DC diyot sıçratmasında katottan koparılan elektronlar uygun plazma ortamının elde edilmesinde etkili bir şekilde kullanılamamaktadır. Uygun bir manyetik alanın oluşturulması ile bu elektronlar hedef yüzeyine yakın olan bölgelerde tutulurlar ve

yüzeyin hemen alt kısmında bir yörünge etrafında döndürülürler. Bu yüksek enerji akışına sahip olan elektronlar ise iyonizasyonu hızlandırarak hedef malzemeden sıçratma prosesinin daha etkili ve verimli bir şekilde gerçekleşmesini sağlarlar [160].



Şekil 4.5. Şematik olarak RF kaplama cihazının gösterimi.

En genel manyetik sıçratma kaynağı sıçratma erozyon yolunun düz bir yüzeyde dairesel olarak ortaya çıktığı düzlemsel mıknatıslardır [157-160].

Düzlemsel manyetik sıçratma düzeneği herhangi bir boyda olabilen iki paralel hattan meydana gelen bir buharlaştırma kaynağı oluşturur. Son katot kaynağı bir silindir ya da silindirik fikstür içerisinde birikimi sağlar. Bu düzen ilk olarak 25 yıl önce jiletlerin köşelerini kaplamada kullanım için geliştirilmiştir [158]. Günümüzde halen kaplanan jiletlerin büyük bir kısmı bu şekilde bir işleme tabi tutulmaktadır. Oyuklu silindirik katotların kullanımı ise akışın tüm yönlerden doğru bir şekilde

sağlanabilmesinden dolayı üç boyutlu karmaşık parçaların kaplanması oldukça kullanışlıdır. Fiber benzeri bir altlık silindirin eksenini içerisinden geçirilerek sürekli olarak kaplama işlemine tabi tutulabilir.

Manyetik sıçratma düzeneğinin en önemli avantajı düşük basınçlarda katot altında çok yoğun bir plazmanın elde edilebilmesidir. Buna bağlı olarak plazmadan hızlandırılan iyonlar herhangi bir enerji kaybına uğramadan katoda ulaşabilirler. Bu yöntem ise DC diyot sıçratma ile karşılaştırıldığında daha düşük potansiyelerde daha yüksek sıçratma oranlarının elde edilmesine yardımcı olur. Ayrıca yüksek sıcaklık ve düşük basınçlarda meydana gelen termalizasyon problemi de ortadan kalkar [158].

Düzlemsel manyetik sıçratma tekniğinin en önemli dezavantajı ise hedef malzeme yüzeyinde plazmanın düzgün olarak gerçekleşmemesidir. Bu nedenle biriktirme işlemi hedefe bağlı olarak altlık pozisyonuna göre değişkenlik gösterebilir. Bu nedenle altlıkların doğru pozisyonda yerleşimi büyük önem taşımaktadır. Her yerde homojen olmayan plazma oluşumu aynı zamanda hedef kaybına da neden olmaktadır. Bazı uygulamalarda hedef malzemenin yaklaşık olarak %30 ya da %40'nın kullanımı sonucunda hedef malzemesi kullanılmaz hale gelebilmektedir. Bu nedenle manyetik sıçratma prosesinde kullanılan hedef malzemelerinde geometrilerinin işleme uygun olması gerekmektedir [157].

Manyetik sıçratma tekniğinde kullanılan manyetik alan sabit mıknatıslar, elektromıknatıslar ya da her ikisinin kombinasyonu kullanılarak elde edilir. Kullanılan mıknatıslar cihaza bağlı olarak hem hedef malzemenin arkasında hem de ön kısmına yerleştirilebilir. Şematik olarak tipik bir manyetik sıçratma düzeneği Şekil 4.6'daki gibidir.

Manyetik sıçratma prosesinde iyon ve elektronların hareketi Şekil 4.6'daki gibidir. Plazma oluşumunun sıçratma üzerindeki büyük etkisine ilave olarak belirli bir bölgede iyon ve elektronların sayısının da fazla olması kullanılan hedef malzemesi üzerinde bir izin oluşmasına neden olur. Bu iz aslında bu bölgelerde meydana gelen sıçratmanın manyetik alana bağlı olarak daha fazla gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.7). Bu nedenle özellikle manyetik sıçratma sistemleri





- Bir elementin, alaşımın ya da bileşimin kaplama prosesi kolaylıkla gerçekleştirilebilir.
- Buharlaştırma kaynakları katı bir yüzeyden yukarı, aşağı yada yan kısımlarda biriktirilecek şekilde kullanılabilir.
- Bir kısım biriktirme hücrelerinde ise hedef malzemede yapılacak olan bir takım değişikliklerle farklı geometrilerde biriktirme işlemleri de gerçekleştirilebilir.
- Bir kısım biriktirme hücrelerinde ise buharlaştırma geniş bir alan içerisinde gerçekleştirilebilir.
- Altlık yüzeyine bağlı olarak hedef malzemelerde farklı geometrilerde kullanılabilirler.
- Bir çalışmadan diğerine geçişte sıçratma parametreleri kolaylıkla değiştirilebilir.
- Vakum altında buharlaştırma teknikleri ile karşılaştırıldığında hücre içerisinde meydana gelen ısı çok düşüktür.
- Reaktif biriktirme tekniklerinde ise kullanılarak reaktanlar plazma ile aktive edilebilirler.
- Proses esnasında yüzey hazırlama işlemleri de bu tür tekniklere kolay bir şekilde eklenebilir.

Her ne kadar birçok üstün niteliğe sahip olsalar da bir takım dezavantajları da beraberinde getirirler. Bunlar ise aşağıdaki gibidir [161];

- Sıçratma enerjisinin birçoğu hedef üzerinde ısıya dönüştüğünden hedefin sürekli olarak soğutulması gereklidir.
- Termal buharlaştırma tekniği ile karşılaştırıldığında buharlaşma oranları sıçratma tekniklerinde oldukça düşüktür.
- Sıçratma teknikleri kullanıldıkları enerji göz önüne alındığında enerji etkin bir yöntem oldukları söylenemez.
- Kullanılan hedef malzemelerin safiyetinin yüksek olmasından dolayı oldukça pahalıdırlar.
- Elektriksel iletken olmayan hedefler taşıma esnasında yada düzgün bir ısıtma yapılmaması durumunda kolaylıkla kırılabilirler.
- Hedef malzemelerin biriktirilmesinde kapasite oldukça düşüktür.

- Bazı sıçratma cihazlarında altlığın elektron bombardımana yüksek oranda maruz kalmasından dolayı altlıkta yüksek ısınma oranları ortaya çıkabilmektedir.
- Hücre içerisindeki kirlilikler ısı ve iyonlarla kolaylıkla etkileşime geçerek altık malzeme yüzeyine birikebilirler.

## BÖLÜM 5. İNCE FİMLERDE BÜYÜTME MODELLERİ

Atomik olarak film büyümesi bir yüzey üzerinde hareketli olan atomların “adatomlar” yoğunlaşması sonucu ortaya çıkar. Herhangi bir fiziksel buhar biriktirme tekniği ile üretilmiş olan bir malzemenin ince filminin özellikleri dört faktöre bağlıdır;

- Altlık ve Yüzey Şartları – örneğin, yüzey morfolojisinin (pürüzlülük, inklüzyonlar, parçacık kirliliği), yüzey kimyası (yüzey bileşimi, kirlilikler), yüzey çatlakları, gaz çıkışı, tercihli çekirdeklenme bölgeleri ve yüzeyin kararlılığı.
- Biriktirme Prosesi ve Sistem Geometrisinin Detayları – örneğin, adatomların çökmesini sağlayan geliş açısının dağılımı, altlık sıcaklığı, biriktirme oranı, gazdaki kirlilikler ve eş zamanlı enerji yüklü partikül bombardımanı.
- Altlık Yüzeyinde Film Büyümesinin Detayları – örneğin, biriken adatomların yüzey hareketliliği, çekirdeklenme, ara yüzey oluşumu, ara yüzey çatlaklarının oluşumu, büyüyen filme enerji girişi, eş zamanlı bombardımanlar, filmin büyüme morfolojisi, gaz çıkışları, biriktirme ortamındaki reaksiyonlar, filmdeki değişimler ve biriktirme boyunca ara yüzey özellikleri.
- Nihai Biriktirme ve Reaksiyonları – örneğin, ortamla, termal ya da mekanik döngülerle, korozyonla, ara yüzey bozulmaları ile ve deformasyonlar yoluyla film yüzeyinin reaksiyona girmesi.

Sürekli ve kararlı bir oluşumu için yukarıdaki şartların yerine getirilmesi zorunludur. Teknolojik ya da mühendislik yüzeyleri şeklinde tanımlanmış olan yüzeyler, filmlerin oluşturulabileceği yüzeyler şeklinde tanımlanırlar. Ancak pratikte, gerçek yüzeyler ana malzemenin kimyasal bileşiminden farklı olan oksitler ya da hidrokarbonlarla kaplı olabilirler. Bu tabakaların kaplama öncesinde mutlaka yüzeyden arındırılmış ya da kaplama için kabul edilebilir bir oranda olması gerekmektedir. Altlığın yüzeye yakın olan tabakanın yüzey kimyası morfolojisi ve

mekanik özellikleri film oluşumu prosesleri için büyük önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, altlık yüzeyinin zayıf olması durumunda iyi bir film adhezyonu elde edilemez. Bunun nedeni ise altlık malzemesinin kaplama ortamı ile reaksiyona girerek bir gaz çıkışı ya da dışarı doğru gerçekleşen bir difüzyon meydana getirmesinden kaynaklanır.

Gerçek yüzeylerin doğası, oluşumuna, taşınmasına ve depolama geçmişine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Tekrarlanabilir film özellikleri elde edebilmek için altlık yüzeyleri de tekrarlanabilir olmalıdır.

Film oluşumunu etkileyen yüzey özelliklerinin bazıları ve biriktirilmiş olan filmlerin özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- Yüzey Kimyası – adatom yüzey reaksiyonları ve çekirdekleşme yoğunluğunu etkiler ve biriken film ile arayüzey arasındaki kararlılığı etkileyebilir.
  - Kirlilik (partikül, yerel, düzgün) – yüzey kimyasını ve yüzeyde adatomların çekirdeklenmesini etkiler. Partikül kirliliği biriktirilmiş filmde pinholler meydana getirir.
  - Mekanik Özellikler – film adhezyonunu ve yük altında deformasyonu etkiler.
- Yüzeyin Safiyeti – yüzey boyunca film özelliklerinin düzenliliğini etkiler.

Yüzey morfolojisinin ve partikül kirliliğinin yüzeyin film tarafından kaplanmasında, oluşan filmin yoğunluğunda ve porozite miktarında büyük önemi bulunmaktadır. Ayrıca, yüzey morfolojisi belirli bir alan üzerinde adatom akışının geliş açısında da büyük bir etkisi bulunmaktadır. Bu durum özellikle oluşan filmin kolonsal olarak gelişiminde ve atomistik olarak biriktirilen filmin özelliklerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Kaplama öncesi altlık yüzeylerinin hazırlanması, çeşitli modifikasyonların gerçekleştirilmesi ve temizlenmesinde oluşan filmin özelliklerinde büyük bir önem taşımaktadır. Yüzey hazırlığı işlemlerinde yüzeyin istenilmeyen bir hale gelmemesi ya da yüzeyin doğasının değiştirilmemesine dikkat edilmelidir. Yüzey hazırlama işlemlerinin diğer bir amacı ise olabildiğince homojen bir yüzey elde edebilmektir. Fiziksel buhar biriktirme tekniklerinin her biri film büyümesini etkileyen bir özelliğe

sahiptir. Örneğin, vakum biriktirme ortamı içerisinde altlık yüzeyi üzerindeki kirlilik seviyesi ve gaz partikülü akışları dikkatli bir şekilde kontrol edilebilir ve izlenebilir.

Film büyümesindeki temel adımlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Yüzeyde adatomların yoğunlaşması ve çekirdeklenmesi;
- Çekirdekçiklerin büyümesi;
- Ara yüzey oluşumu;
- Filmin büyümesi;

Yukarıda yazılmış olan tüm adımlar biriktirilen film malzemesinin özelliklerinin belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır [157-161]. Film özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin biriktirme işlemi boyunca meydana geldiği unutulmamalıdır. Bu ise özellikle filmin ve altlığın biriktirme işlemi boyunca ısıtılmasından kaynaklanmaktadır.

### **5. 1. İnce Filmlerin Büyümesinin Temel Modelleri**

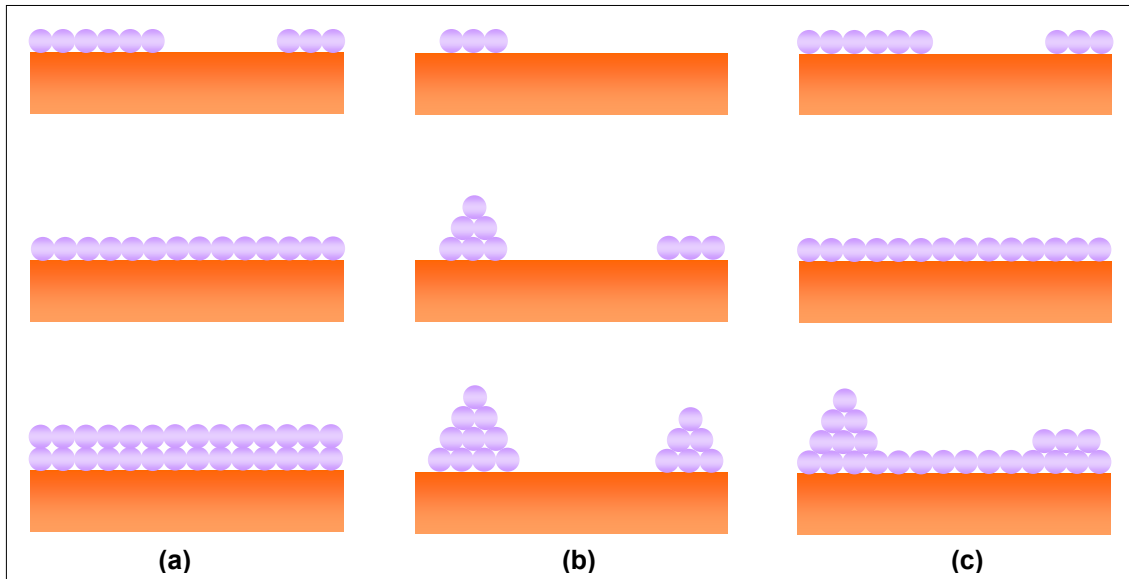
Çekirdekçikler adatomların hem doğrudan hem de çekirdekçiğe göç yoluyla toplanması ile büyür. Çekirdekleşme mekanizmalarının üç farklı türü biriktirilen atomlar ve yüzey malzemesi arasındaki etkileşimin doğasına bağlı olarak tanımlanmıştır. Bu mekanizmalar aşağıdaki gibi sıralanabilirler (Şekil 5.1) [158];

- Üç boyutlu bir çekirdeklenme ve büyüme yoluyla tanımlanmış olan Volmer-Weber mekanizması: En küçük kararlı kümeciklerin büyüyerek adaları oluşturduğu yapılardır. Bu ise filmdeki atomların ya da moleküllerin bağ kuvvetlerinin birbirleri arasında çok güçlü olduğu ve altlık ile karşılaştırıldığında ise zayıf olduğu anlamına gelmektedir.

- Tek katman büyümesi ile Frank van der Merwe mekanizması: Bu tabaka büyümesi şekli ise en küçük kararlı çekirdekçiklerin genişlemesi ile iki boyutta gerçekleşir. Bunun sonucu olarak düzlemsel tabakaların oluşumu sağlanır. Bu büyüme şeklinde ayrıca atomların birbirlerinden ziyade yüzeye çok sıkı bir şekilde bağlandığı görülmektedir. İlk tabakanın tamamlanmasından hemen sonra oluşan ikinci tabaka

ise ilk kadar çok güçlü olmaz. Bu tür büyüme özellikle tek kristalli yarı iletken filmlerin büyümesinde görülmektedir.

- Stranski – Krastanov (S-K) mekanizması: Bu büyüme türü ise yukarıda belirtilmiş olan iki büyüme şeklinin bir karışımıdır. Bir ya da birden fazla tek tabakanın büyümesi sonrasında büyümenin adacıklar şeklinde gerçekleşmesi görülür. İki boyutlu büyümeden üç boyutlu büyümeye geçişin mekanizması her ne kadar tam olarak anlaşılmış olmamasına karşılık temel nedenin bağ enerjisindeki düşmeler olduğu sanılmaktadır. Bu büyüme türü ise ağırlıklı olarak metal-metal ve metal-yarı iletken sistemlerinde yoğun bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.1. İnce film büyümesinin temel modelleri.

## 5.2. Adaların Büyümesi ve Birleşmesi

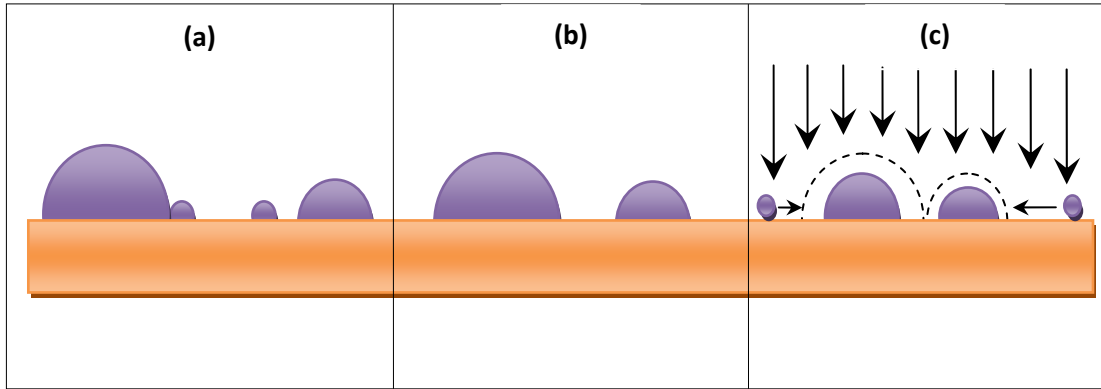
Film büyümesinin ilerleyen seviyeleri de filmin nihai yapısında büyük önem taşır. Çekirdeklenmenin hemen sonrasında büyüme işlemi adasal büyümeye döner ve büyüme sonunda ise adaların birleşimi gözlemlenir. Film oluşumu Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'den de görülebileceği gibi 3 şekilde meydana gelir [158-161].

1. Oswald olgunlaşması: farklı yarıçaplara sahip küçük partiküllerin buhar basınçlarındaki farklılıklardan dolayı büyük çekirdeğe sahip olan partiküller, küçük olan tamamen kaybolana kadar onların üzerinde büyümeye devam eder. Bu proses

oldukça yavaştır ve biriktirme sonrası filme yapılan ısı işlemlerle daha hızlı şekilde gerçekleştirilir.

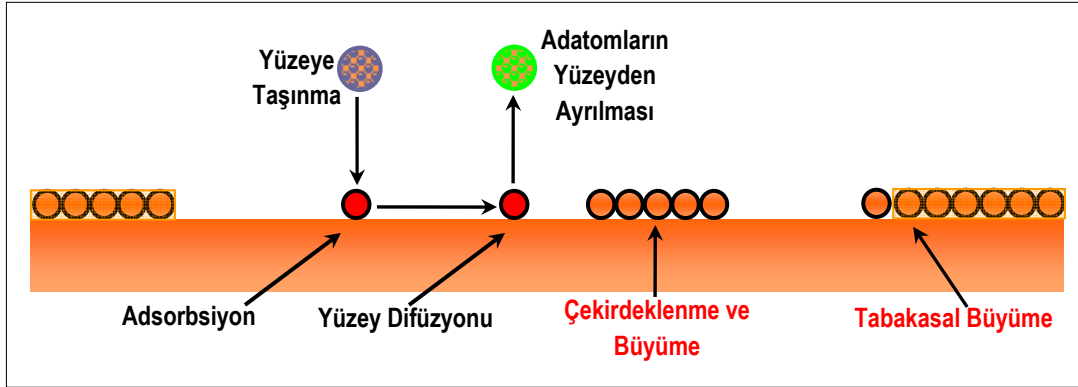
2. Adaların hareketliliğine bağlı olarak birleşme: Küçük çekirdekçiklerin hareketliliği büyük çekirdekçiklerinkinden çok daha yüksektir. Ancak film biriktirmesi boyunca film büyümesinde çok büyük etkilere sahip değildirler.

3. Büyüme yoluyla birleşme: Altlık sıcaklığına ve yüzey enerjilerine bağlı olarak büyüyen iki partikülün birbirine dokunması ile aglomerasyon benzeri bir yapı ya da özellikle yüksek sıcaklıklarda sıvı benzeri bir davranış göstererek Şekil 5.2'den de görülebileceği gibi tek bir tane şekline gelir.



Şekil 5.2. İnce film büyütme mekanizmaları; (a) Ostwald olgunlaşması, (b) küme mobilitesi, (c) yapışma ile büyüme.

Meydana gelen adacıklar büyüme boyunca damla gibi davranırlar. Sistemin büyük arayüzey enerjisi proses boyunca azalır. Altlık üzerinde büyüyen çekirdekçik farklı tercihli yönelmelerine ve büyüme şartlarına sahip olur. Büyük adacıklar hızlı bir şekilde büyür ve küçük olanlar ise kısmen büyük olanlarla birleşerek kaybolurlar. Kaplamanın her anında farklı bir tane boyutu dağılımı bulunmaktadır [159].



Şekil 5.3 İnce film büyümesi ve sonrasında film oluşumu.

Bu teori film oluşumunun temel kanunları hakkında bilgi vermenin yanı sıra film büyümesinin başlangıcındaki önemli faktörlerin etkisi konusunda kalitatif bir bilgilerde sağlamaktadır. Her ne kadar bu teori termal buharlaştırma yöntemiyle üretilmiş olan filmler esas alınarak ortaya çıkarılmış olsa da çözelti ve sıçratma esaslı filmlerin çekirdeklenme seviyesi için de uygundur [161].

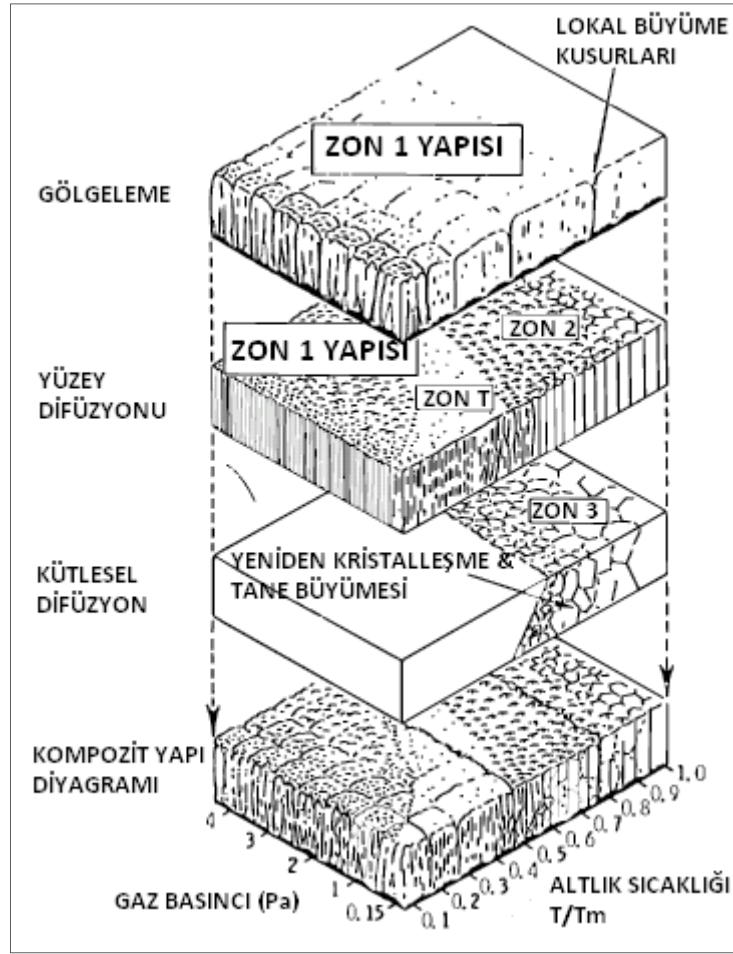
### 5.3. Altlık Sıcaklığı ve Kaplama Basıncının Etkisi

Yukarıda da belirtildiği üzere, yoğunlaşan buhar içerisinde filmin oluşmasında adatomlara dönüşen atomlar bulunmaktadır. Adatomlar öncelikle film yüzeyine difüze olarak düşük enerjili latis bölgelerinde sızıp kalırlar ya da film tarafından desorplanırlar. Nihai safhada ise birleşen atomlar latis içerisindeki denge konumlarına kütleli difüzyon yoluyla ulaşırlar. Atomik seviyede gerçekleşen bu oluşum dört temel basamaktan meydana gelir: göçlenme, yüzey difüzyonu, kütleli difüzyon ve desorpsiyon. Buna bağlı olarak, adatom mobilitesi film büyümesi boyunca yapı üzerinde çok büyük etkilere sahiptir. Adatom hareketliliği etkisi için temel parametreler ise sıcaklık ve partikül bombardımanıdır [158-161].

Movchan-Demchishin ve Thornton'un [161] biriktirme sıcaklığı ve basınca bağlı olarak yapısal değerlendirmeler için oluşturdukları zon modeli ince filmlerin yarı kantitatif olarak değerlendirilmesinde kullanılan oldukça kullanışlı bir araçtır. Filmlerin mikroyapıları bu modelde Şekil 5.4'den de görülebileceği gibi 4 zondan oluşmaktadır [157]. İnce kolonsal bir yapıdan ve önemli miktarda da boşluktan oluşan Zon 1 yapısı genellikle  $T/T_{mp}$  değeri 0,3'den küçük olan filmlerde



gözlemlenir. Bu ifadedeki  $T$  filmin büyüme sıcaklığını ve  $T_{mp}$  ise biriktirilen malzemenin ergime sıcaklığını ifade etmektedir. Bu büyüme sıcaklığındaki adatom difüzyonu ihmal edilebilir. Bu zon yapısı genel olarak kaba yüzeyli, zayıf kararlılığa sahip ve tüm özellikleri kütsel halinden çok daha düşük olan filmler şeklindedir [158].



Şekil 5.10 İnce film oluşumunda meydana gelen fiziksel olayların zon modelinin şematik olarak gösterimi.

Zon 2 ise genellikle  $0,3 < T/T_{mp} < 0,5$  olması halinde ortaya çıkar ve tane yüzeylerinde önemli derecede adatom difüzyonu gözlemlenir. Zon 2 yapısı genellikle yoğun kristalli sınırlarla birbirlerinden ayrılmış kolonsal, tabakalı ve kısa çubuksu bir yapı şeklinde görülür.

Zon 3 ise nispeten daha yüksek sıcaklıklarda ( $T/T_{mp} > 0,5$ ) ve tane içlerindeki difüzyona bağlı olarak filmin büyüdüğü durumlarda gözlemlenir. Zon 3 bölgesindeki tane yapısı ise eş eksenli taneler ve epitaksiyel büyümeler ile tanımlanır.

Dördüncü bölge olan Zon T ise yüzey hareketliliğinin bir sonucu olarak iyon bombardımanının bir sonucu olarak ortaya çıkar.  $T/T_{mp}$  oranına bağlı olarak ortaya çıkması beklenen Zon 1 bölgesi yerine bu zon çok düzgün bir yüzey şeklinde ortaya çıkar. Bunun en temel nedeni ise filmin büyümesi boyunca enerji yüklü partiküllerin yüzeyi sürekli olarak bombardımana tutmasından kaynaklanmaktadır [161].

## BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Giriş

Kalay (IV) Oksit ince filmlerinin üretimi uygulanacağı alana, film kalınlığına, tane boyutuna ya da morfolojisine ve kaplamanın gerçekleştirileceği altlık malzemesine bağlı olarak birçok üretim yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemlere örnek olarak daldırma ile kaplama [162], reaktif termal buharlaştırma [163], elektron demeti ile buharlaştırma [164]; sol-jel [165], kesikli (pulse) lazer biriktirme [166], elektron siklotron rezonans sıçratması [167], Moleküler Demet Epitaksiyeli (MBE) [109], kimyasal buhar biriktirme (CVD) [168], spray piroliz [169], plazma polimerizasyon [170], kalay bileşiklerinin ya da alaşımlarının şarj boşalması ile biriktirilmesi [171] ve döndürme ile kaplama [172] verilebilir. Bu yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş olan kaplamaların film niteliklerinde de çok büyük değişmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Üretilmiş olan filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri mikroyapısına, kimyasal bileşimine ve tercihli yönlenmesine bağlı olarak değişkenlikler göstermektedir.

Bu çalışmada gerek yüksek safiyette ürün üretimi ve gerekse kullanım esnekliği göz önüne alınarak Kalay (IV) Oksit filmlerin üretimi Radyo Frekanslı Manyetik Sıçratma Tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı güç ve Argon/Oksijen oranlarında üretim gerçekleştirilmiş ve değişen güce ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak lityum iyon pillerin performanslarındaki değişmelerin test edilmesi amaçlanmıştır. Lityum iyon piller için anot malzemesi olarak tasarlanan Kalay (IV) Oksit ince filmlerinin üretimi Karlsruhe Araştırma Merkezi, Nanoteknolojiler Enstitüsü'nde bulunan laboratuvar tipi RF Sıçratma Ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 6.2. Altlık Hazırlama İşlemleri

Kaplama prosesinde Temassız Yüzey Profilometresi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işınları Difraksiyonu (XRD), Atomik Güç Mikroskobu (AFM), Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) analizleri için 2” çapında ve 1 mm kalınlığında Silikon Wafer (Siltronix), elektriksel direnç testleri için 2” çapında ve 1 mm kalınlığında 7059 Corning camı ve elektrokimyasal analizler için ise 16 mm çapında 1 mm kalınlığında paslanmaz çelik altlıklar kullanılmıştır. Kaplama öncesinde silikon tabakaların ve 7059 Corning camlarının temizlik işlemlerinde sırasıyla aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir;

1.  $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$  (5:1:1) çözeltisi 60 °C
2. Aseton (Oda Sıcaklığında)
3. Metanol (Oda Sıcaklığında)
4. Çift Destile Su (Oda Sıcaklığında)

Paslanmaz çeliklerin temizliği ise ultrasonik banyo içerisinde sırasıyla aşağıdaki işlemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir;

1. Metanol (Oda Sıcaklığında, 5 dakika)
2. Bidestile Su (Oda Sıcaklığında, 5 dakika)

Yukarıdaki temizleme işlemleri sonrasında tüm altlık malzemeleri etüv (Binder 9010-0078) kullanılarak 50 °C'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

## 6.3. Kaplama İşlemleri ve Kontrolü

Sıçratma tekniği kullanılarak üretilen filmlerin elektriksel, optik ve mekanik özellikleri, elde edilecek filmin stokiometrisi ile doğru orantılıdır. Bu tür uygulamalarda, uygun stokiometri genellikle kaplama hücresi içerisindeki kısmi gaz basınçlarının değiştirilmesi ya da sıçratma oranının değiştirilmesi ile elde edilir.

Kaplama ünitesi, 3 inçlik 6 hedef malzemesi ile gerek Doğru Akım (DC) ve gerekse Radyo Frekansı (RF) Sıçratma işlemlerini gerçekleştirebilecek kapasitededir. Kaplama ünitesinin vakuma alınma işlemi iki adet mekanik pompa ve iki adet turbo moleküler pompa ile sağlanmıştır. Plazma oluşumunda yüksek safiyetli Oksijen (%99,9999) ve Argon (%99,999) gazları tercih edilmiştir. Hedef malzeme olarak ise yüksek safiyetli Kalay (IV) Oksit (Kurt Lesker, %99,9 safiyette) hedef malzemesi kullanılmıştır.

Vakuma alma işleminde öncelikle iki adet mekanik pompa hücre basıncı 1 Pa'a kadar çalışmakta ve sonra turbo moleküler pompalar devreye girmektedir. Kaplama öncesi taban basınç  $4,6 \times 10^{-4}$  Pa seçilmiştir. Bu basınç sonrasında kaplama hücresi içerisine basınç 0,85 Pa olana kadar Argon gazı ve/veya belirli oranlarda Argon ve Oksijen gazı karışımı verilmiş ve plazma oluşumu sağlanmıştır. Kaplama öncesi -300 V'luk bias voltajı kullanılarak altlıkların tekrardan bir dakika süre ile temizlenmesi sağlanmıştır.

Kaplama prosesleri boyunca herhangi bir altlık ısıtma işlemi gerçekleştirilmemiştir. Kaplama süresi ise mekanik bir kapak kullanılarak kontrol edilmiştir. Su soğutmalı sıçratma tabancası bakır bir hedef altlığına sahip olup; sürekli olarak 20 °C'lik su ile soğutulmuştur. Hedef malzeme ile altlık malzemeler birbirlerine paralel olup, aralarındaki mesafe 135 mm'dir. Kaplama ünitesinin altlık tutucusu aynı zamanda halojen bir ısıtıcıya sahip olup, altlık malzemenin 1000 °C'lik sıcaklığa ısıtılmasını sağlayabilmektedir.

Kaplama işlemleri 3 farklı R.F. gücü ve 3 farklı oksijen kısmi basıncı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Film özelliklerinin optimizasyonu 100 W R.F. gücü kullanılarak ve 7 adet farklı gaz basıncında gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işlemleri sonrasında 3 farklı oksijen kısmi basıncı göz önüne alınarak kaplama 50 W ve 150 W R.F. güçlerinde tekrarlanmıştır. Elektrokimyasal pil testleri için kaplamalar paslanmaz çelik altlık üzerine, Elektriksel özdirenç ve Hall Ölçümleri için 7059 Corning camı üzerine ve kalan analizler için ise silikon tabakaların üzerine gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemlerinin genel özeti Tablo 6.1'deki gibidir.

Tablo 6.1. Nano kristal Kalay Oksit kaplama parametreleri.

$\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}+P_{Ar}}$ (%)	R.F. GÜCÜ		
	50 W	100 W	150 W
0	✓	✓	✓
0,2	X	✓	X
0,5	X	✓	X
1	X	✓	X
2	X	✓	X
5	✓	✓	✓
10	✓	✓	✓

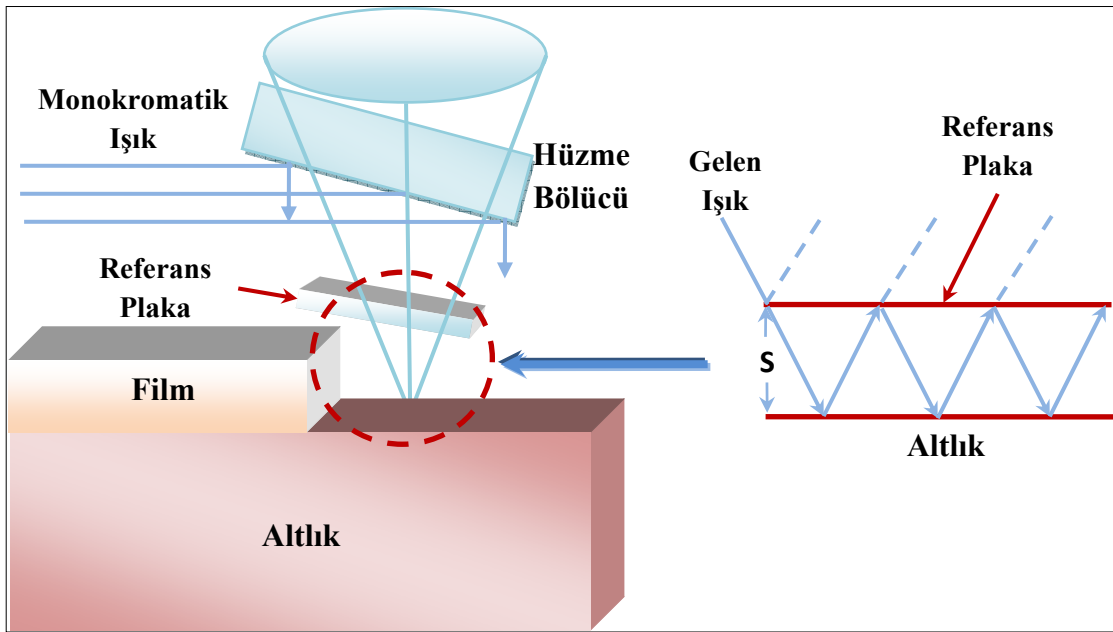
## 6.4. İnce Film Kaplamalarının Karakterizasyonu

### 6.4.1. Temassız yüzey profilometresi

Üretilmiş olan bir filmin kalınlığı genel olarak filmin göstereceği fiziksel özelliklerin belirlenmesi açısından önemlidir. Genel olarak ince film özellikleri kalınlığa bağlı olarak değişkenlik gösterir. Özellikle optik alanlarda kullanılan ince filmlerde kalınlığın yüksek doğruluk derecesinde ölçülmesi gereklidir. Gerçek film kalınlığı bazı uygulamalarda çok büyük önem arz etmez. Ancak mikroelektronik ve pil uygulamalarında kesin ve tekrarlanabilir film morfolojisinin yanı sıra film kalınlığı da büyük önem arz eder [157].

Değişen film türlerine ve kullanım alanlarına bağlı olarak birçok kalınlık ölçme tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikler genel olarak optik ya da mekanik olmak üzere ikiye ayrılabilir. Mevcut çalışmamızda silikon waferlar üzerine kaplanmış olan kalay oksit ince filmlerin kalınlıkları yaklaşık olarak 1,5 µm olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Kaplama kalınlıkları ise temassız yüzey profilometresi kullanılarak ölçülmüştür. Kaplama öncesi silikon waferın yüzeyinin bir kısmı teflon bant ile maskelenmiş ve kaplama sonrasında teflon bant çıkarılarak kalınlık tayini

gerçekleştirilmiştir. Temassız yüzey profilometresi kullanılarak gerçekleştirilen kalınlık ölçümlerinin temeli optik esaslara dayanır ve temel prensipleri Şekil 6.1'deki gibidir [158]. Kalınlık ölçümlerinde Şekil 6.2'den görülebileceği gibi KLA Tencor P-10 marka temassız yüzey profilometresi kullanılmıştır. Farklı deneysel parametreler kullanılarak üretilen filmler yaklaşık 1  $\mu\text{m}$  kalınlıkta olacak şekilde elde edilmişlerdir. Tablo 6.2'den de görülebileceği gibi hedeflenen film kalınlıkları tüm şartlarda yaklaşık olarak sağlanmıştır.



Şekil 6.1. Temassız yüzey profilometresinin çalışma prensibi.

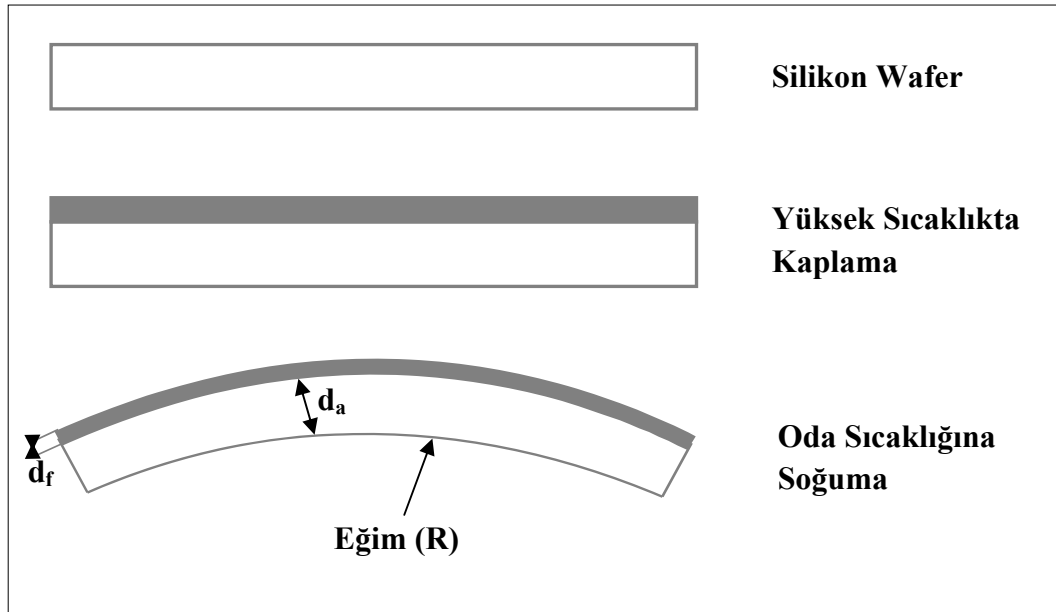


Şekil 6.2. KLA Tencor P-10 temassız yüzey profilometresi.

Tablo 6.2. Nano kristalin Kalay Oksit film kalınlıkları.

$\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}+P_{Ar}}$ (%)	50 Wat RF Gücü	100 Wat RF Gücü	150 Wat RF Gücü
	Film Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )		
0	1,324 $\mu\text{m}$	1,384 $\mu\text{m}$	1,378 $\mu\text{m}$
0,2	X	1,514 $\mu\text{m}$	X
0,5	X	1,425 $\mu\text{m}$	X
1	1,524 $\mu\text{m}$	1,512 $\mu\text{m}$	1,507 $\mu\text{m}$
2	X	1,540 $\mu\text{m}$	X
5	1,534 $\mu\text{m}$	1,518 $\mu\text{m}$	1,547 $\mu\text{m}$
10	1,600 $\mu\text{m}$	1,521 $\mu\text{m}$	1,437 $\mu\text{m}$

İnce filmlerin özellikle wafer gibi altlıklar üzerine biriktirme işlemi genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Kaplama sonrasında ise altlık oda sıcaklığına doğru soğumaya başlar. Soğuma sonrasında altlık ile film arasındaki termal genişleme farklılıkları mekanik gerilmelerin ortaya çıkmasına neden olur.



Şekil 6.3. Kaplama sonrası film ve altlıkta oluşan mikro gerilmelerin şematik olarak gösterilmesi.



Oluşan film gerilmelerine bağlı olarak ise altlık malzemede Şekil 6.3'den de görülebileceği gibi kavis oluşumunun yanında çatlaklar, boşluklar, tümsek oluşumu, filmin altlık malzemeden ayrılması ve mukavemet kaybı gibi etkiler ortaya çıkabilir.

Standart gerilim ölçme tekniğinde kaplama öncesinde altlık yüzeyinin kavis ölçülür ve kaplama sonrasında ise aynı yüzeyin kavis ölçümü tekrarlanır. Ölçüm değerlerinden, Stoney denklemi [173, 174] kullanılarak film ve altlık malzemelerinin kavislerindeki değişimlerine bağlı olarak gerilme değeri hesaplaması yapılır. Gerilme hesabındaki temel parametreler altlığın kaplama öncesi ve sonrasında kavis yarıçapının hesaplanmasından geçer. Eğer altlığın yüzeyi altlık boyunca mesafenin sürekli bir fonksiyonu olarak tanımlanabilirse, sonrasında herhangi bir noktadaki kavisin yarıçapı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir [173]:

$$R(x) = \frac{(1 + y'^2)^{1/2}}{y''} \quad (6.1)$$

Denklemden  $y' = dy/dx$  ve  $y'' = d^2y/dx^2$ 'dir.

İlk yüzeyin düzgün olduğu varsayıldığında filmdeki gerilme aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left( \frac{1}{R_{son}} - \frac{1}{R_{ilk}} \right) \frac{E}{(1 - \nu)} \frac{t_a^2}{t_f} \quad (6.2)$$

6.2 eşitliğinde;

$\sigma$  : kaplama sonrası filmdeki gerilmeyi;

$R_{ilk}$  : Kaplama öncesi kavisin çapını;

$R_{son}$  : Kaplama sonrası kavisin çapını;

$E$  : Kaplanmış malzemenin Young modülünü;

$\nu$  : Kaplanmış malzemenin Poisson oranını;

$t_a$  : Altlık kalınlığını;

$t_f$  : Elde edilen filmin kalınlığını ifade etmektedir.

Bu çalışmada silikon tabakalar üzerine biriktirilmiş olan kalay oksit ince filmlerin gerilim değerleri Stoney eşitliği ile hesaplanmıştır. Gerilim değerlerinin oksijen kısmi basıncına ve kaplama gücüne bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Artan gerilme miktarının yüzey morfolojisine, yönlenmeye ve de özellikle elektrokimyasal pil performansına olan etkileri incelenmiştir.

#### **6.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizi**

Infrared spektroskopisi malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan en önemli tekniklerden bir tanesidir. Malzemenin bileşimi ve moleküllerin yapısında çok önemli bilgilerin elde edilmesinin yanında malzemenin morfolojisi hakkında da çok kullanışlı bilgiler sağlar. İnfrared spektroskopisinin önemli avantajları ise yaygın kullanılabilirliği, tahribatsız bir muayene oluşu, arzu edilen atmosferler altında analizi gerçekleştirebilmesi ve malzeme hakkında detaylı yapısal bilgiler vermesi şeklinde sıralanabilir. Bu özel avantajlarının yanı sıra günümüzde kullanılan ve FTIR adı verilen daha yeni infrared spektroskopilerinde ise daha yüksek hassasiyet, daha yüksek kesinlik (geliştirilmiş frekans çözünürlüğü ve tekrarlanabilirlik), ölçüm işleminin daha çabuk gerçekleştirilebilmesi ve detaylı veri izleme gibi bir takım üstün donanımları mevcuttur.

Elektronik seviyede bir molekülün iki titreşim seviyesi arasındaki geçişlerde IR spektrası elde edilir ve infrared bölgesinde bir absorpsiyon spektrası şeklinde gözlemlenir. Bir molekülün infrared absorpsiyonu gösterebilmesi için sürekli bir dipol momentine sahip olması gereklidir. En az bir tek dipol titreşimine sahip olan bir molekül gelen infrared radyasyonun elektriksel alanı ile etkileşime girerek titreşim gösterir. Molekülün titreşiminin infrared bandında gözlemlenebilmesi için titreşim boyunca molekülün dipol momentinde bir değişme gözlemlenmelidir.

Güç sabiti ve düşük kütle ile belirlenen molekülün titreşim frekansı elektromanyetik radyasyona eşit olması durumunda absorpsiyon meydana gelir. İnfrared radyasyonunun elektriksel alanı frekansının salınım bandı dipolünün frekansına ve aynı frekans ve fazdaki iki salınıma yaklaşmasıyla kimyasal bağ infrared fotonunu

absorplar ve titreşimsel kuantum sayısını +1 ile artırır ya da titreşimsel durumunu daha yüksek bir seviyeye ulaştırır.

İnfrared spektroskopisinde ilk yaklaşım bağ mukavemetinin yüksek olması ile temel titreşim frekanslarının da daha yüksek olmasıdır. Benzeri şekilde, bağlara daha yüksek kütleli atomların bağlı bulunması ile temel titreşimlerin dalga boylarının daha küçük olması anlamına gelir. Özetle, özel bir türe ait grupların sayısının artmasıyla daha yoğun bir bandın elde edilmesine neden olur.

İnfrared spektrumları fonksiyonel grup bölgesi ve parmak izi bölgesi olmak üzere ikiye ayrılır. Fonksiyonel grup bölgesi genellikle 4000 ile 1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığında değişirken parmak izi grubu 1500  $\text{cm}^{-1}$ 'nin altında kalan bölgeye denir. Parmak izi bölgesi genellikle eğme hareketleri gösteren moleküler hareketleri içerir ve bu hareketler molekülün tümü ya da çok büyük bir kısmı için belirleyici bir özellik olduğu söylenebilir. Buna bağlı olarak bu bölgede malzeme karakterizasyonu için kullanılabilir. Fonksiyonel grup bölgesinde ise molekül titreşimleri gerilme esasına dayalı olduğunda bu bölgede yapılan tanımlamalar daha çok organik bileşikler için uygundur. Bu bantlar moleküllerin tam olarak ne olduğunu verememektedir. Ancak molekülü oluşturan bileşenlerin doğası hakkında kullanışlı bilgiler içermektedirler [175].

Şekil 6.4'den görülebileceği gibi temel bir IR spektrometresi kaynak, interferometre ve alıcıdan meydana gelir. İdeal bir IR kaynağı tüm IR bölgesi boyunca sürekli ve yüksek bir radyasyon enerji çıkışı verebilmelidir. Genel olarak tüm IR kaynaklarındaki radyasyon enerjisi kaynağın sıcaklığına bağlıdır ve uzak infrared bölgesindeki enerjisi düşüktür. Yeterli miktarda enerji elde edebilmek amacıyla kaynağın slit uzunluğu belirli bir ölçüde açılmalıdır. Ancak bu durumda da çözünürlükte önemli ölçüde düşüşler meydana gelecektir.

Kaynak ve dedektör arasında radyasyonu analiz edebilecek bir cihaza ihtiyaç vardır. Böylelikle her bir dalga boyunun hangi elementin çözünürlüğüne karşı geldiği değerlendirilebilir. Bu parçalar genel olarak monokromatörler ve interferometreler şeklinde ikiye ayrılabilirler. Monokromatörler genellikle çözeltilerde kullanılan

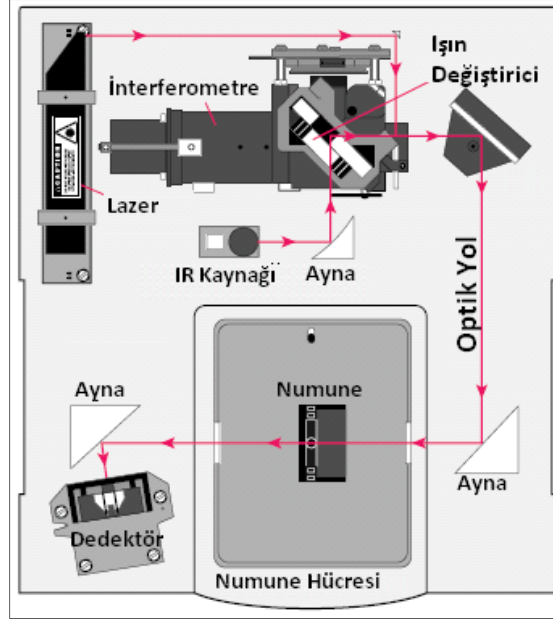
cihazlardır ve interferometreler ise günümüz ticari FTIR cihazlarında kullanılmaktadır. Monokromatörlerde bir prizma ya da bir difraksiyon açıklığı kullanılarak polikromatik radyasyon bileşenleri birbirlerinden ayrılırlar. Spektroskopik çalışmalar için arzu edilen dalga boyu bölgesi şeffaf olmalıdır ve prizmanın dispersiyonu mümkün olabildiğince geniş olmalıdır.

FTIR spektroskopilerinde ise çözelti IR spektroskopilerinin tersine spektralar zaman sınırda kayıt edilir ve sonrasında ise bilgisayar dönüşümleri ile frekans sınırlarına dönüştürülür. Bununla birlikte, benzeri bir işlemin karmaşık olmasına karşılık daha fazla avantajlara sahiptirler. Zaman sınırlarında yapılan kayıt işlemlerinde IR frekansının yeniden düzenlenmesi gerekir. Bu ise Michelson interferometresi adı verilen ve çok daha düşük bir frekansta yeni bir IR sinyali üretebilen bir cihaz ile gerçekleştirilebilir.

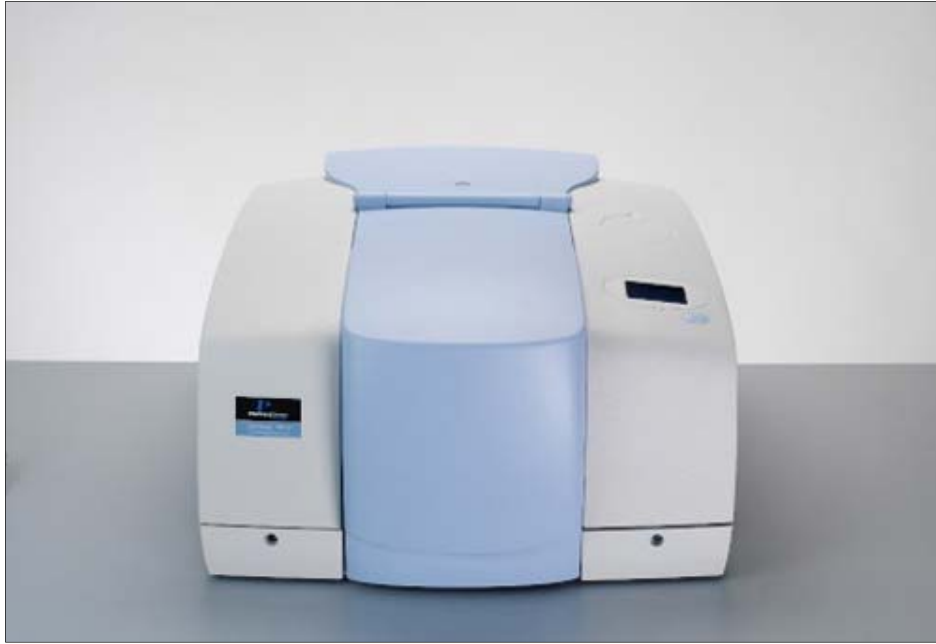
Michelson interferometresinde radyasyon kaynağı terk ederek ikiye bölünür. Yarısı sabit bir aynadan geçerek ışın ayırıcıya geri döner. Bu radyasyonun dolaştığı yol sabittir. Radyasyonun kalan kısmı ise bölücüden geçerek hareketli bir ayna ile geri yansıtılır. Bu nedenle bu ışının dolaştığı yol değişkendir. Yansıtılan ışın iki ışın ayırıcıda karşılaşır ve etkileşim gösterirler. Hareketli aynanın ışın ayırıcıyı sabit bir hızla terk etmesi durumunda detektöre ulaşan ışın etkileşim sonucu maksimum ve minimumu olan bir eğri meydana getirir. Bu eğri basit bir sinüs dalgası şeklindedir. Her bir pik ise lazerin dalga boyunun yarısını ifade etmektedir. Bu ölçüm sisteminin doğruluğu ise IR frekans skalasının doğru kesin olması ile orantılıdır. FTIR cihazlarında numune interferometrenin çıkışı ile dedektör arasına yerleştirilir. Numune belirli dalga boylarında radyasyonu absorbe eder. Bu nedenle, elde edilen interferogram kaynak spektrumunun numunenin spektrumundan çıkarılması ile elde edilen sonucu gösterir. Referans bir malzemenin interferogramına numunenin spektrumunu elde etmek için gerek duyulur. Bir interferogramın toplanması sonrasında, sisteme bağlı olan bilgisayar hızlı bir şekilde Fourier Dönüşümü uygular ve sonrasında ise bilinmek istenen bir frekansın sınır izi elde edilir.

Bir FTIR cihazında kullanılan detektör çok hızlı işlem yapabilmelidir. Çünkü yoğunluk değişimleri oldukça hızlı gelişir. Buna bağlı olarak piroelektrik detektörler

ya da sıvı azot soğutmalı foton detektörleri kullanılmalıdır. Gürültü oranı az olan iyi bir sinyal elde edebilmek için birçok interferogram önce toplanır ve sonrasında ise ortalaması alınır. Çözelti IR spektroskopileri ile karşılaştırıldığında ise bu süre çok düşüktür [175].



Şekil 6.4. FTIR spektroskopisini çalışma prensibi [175].



Şekil 6.5 Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR sistemi.

Kalay oksit ince filmlerinin elde edilmesindeki en önemli problemlerden bir tanesi de oksijen kısmi basıncının kontrol edilmesidir. Vakum şartları altında SnO<sub>2</sub>'nin depozisyonunda elde edilen film stokiometreden sapma eğilimindedir ve sık sık SnO ve Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ara fazlarının elde edildiği görülür [176]. Bu tür ara fazların elde edilmesi en başta pil performansı olmak üzere diğer film özelliklerini de büyük oranda etkiler. Bu nedenle mevcut çalışmada değişen oksijen kısmi basıncına bağlı olarak elde edilen kalay oksit ince filmlerinin stokiometrik durumu da incelenmiştir. FTIR spektroskopisi incelemeleri Şekil 6.5'den de görülebileceği gibi Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR sistemi kullanılarak incelenmiştir.

### 6.4.3. X-ışınları kırınım ölçeri (XRD)

X-ışınları difraksiyon verilerinin en basit kullanım şekli faz tanımlamasıdır. Her bir kristalin malzeme kendine özel bir difraksiyon paterni ortaya çıkarır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan X-ışınları toz veri dosya katalogundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir.

Elde edilen X-ışınları paternleri kullanılarak yapılacak en önemli analizlerden bir tanesi de ortalama tane boyutu hesaplamasıdır. Ortalama tane boyutunun ( $D$ ) hesaplanmasında en genel olarak kullanılan Scherrer denklemidir [177];

$$D = \frac{0,9 \lambda}{w \cos\theta} \quad (6.4)$$

Denkleminde;

$D$  = Ortalama tane boyutunu;

$\lambda$  = kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

$w$  = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

$\theta$  = Bragg difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri göz önüne alındığında, X-ışınları desenlerinden elde edilecek diğer önemli bir bilgi ise değişen kaplama parametrelerine göre tercihli yönlenmenin değiştiği düzlemleri belirlemektir. Farklı kaplama parametrelerine bağlı olarak tercihli yönlenmenin de değişmesiyle film özelliklerinde değişmelerin gözlemlenmesi kaçınılmaz olacaktır. Tercihli yönlenmenin belirlenmesinde kullanılan en genel yöntem Harris analizidir ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak tercihli kristal yönlenmesi hesaplanabilir [178];

$$P(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \right]^{-1} \quad (6.5)$$

Denklemden;

$I_0(h_i k_i l_i)$  = Numunenin  $(h_i k_i l_i)$  düzleminde standart şiddetini;

$I(h_i k_i l_i)$  = Numunenin  $(h_i k_i l_i)$  düzleminde gözlemlenen şiddetini;

$n$  = Kırınmış piklerin sayısını ifade etmektedir.

$P(h_i k_i l_i)$  değerinin 1'den büyük olması durumunda o düzlemde tercihli yönlenmenin olduğu söylenebilir [178].



Şekil 6.6. Seinfert C-3000 X-ışınları kırınım ölçeri.

Mevcut tez çalışmasında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin X-ışınları difraksiyon testleri Şekil 6.6'dan da görülebileceği gibi Seinfert C-3000 marka X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları kaynağı olarak bakır tüp ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları taraması  $20^\circ$  ile  $90^\circ$  arasında  $1^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir.

#### 6.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen ince filmlerin proses gelişiminde, güvenilirliğinde ve hasar analizlerinde mikroyapısal incelemelerin büyük önemi bulunmaktadır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile elde edilmiş ince filmlerin mikroyapıları tabiatları gereği nano ölçekte olmaktadır. Yine bu yöntemlerde kullanılan güç, kısmi gaz basıncı, kaplama basıncı ya da altlık döndürme işlemlerinin elde edilen filmlerin morfolojileri üzerinde büyük değişmelere neden olduğu bilinmektedir [157-159]. Bu nedenlerden dolayı nano taneli ince filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek için en iyi yöntemlerden bir tanesi taramalı elektron mikroskobudur. Üretilmiş olan ince filmlerin taramalı elektron mikroskopları ile analizinde özellikle üretilmiş filmlerin boyutları, kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, yüzey topografyası, tane boyutu ve şekilleri, filmdeki boşluklar ve mikro çatlaklar gibi özellikleri kolaylıkla incelenebilir. Ayrıca gerek kesit ve gerekse yüzey morfolojilerinin izlenmesi yoluyla film oluşumu hakkında da detaylı bilgiler edinilebilir.

Bu çalışmada ince filmlerin yüzey morfolojileri ve büyüme şekilleri, Şekil 6.7'den de görülebileceği gibi Leo 1530 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin kesit görüntüleri ise Jeol 6060 LV elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında üretilmiş ince filmlerin yüzey morfolojileri ise alan emisyonlu elektron mikroskobunun tercih edilmesinin temel nedeni ara çözünürlüğü 1 ile 0,5 nm arasında değişen çözünürlüklerde elektrostatik olarak daha düşük seviyede distorsiyona uğramış görüntülerin elde edilebilmesidir. Bu ara çözünürlük değeri geleneksel taramalı elektron mikroskoplarından yaklaşık olarak altı kat daha fazladır [160].





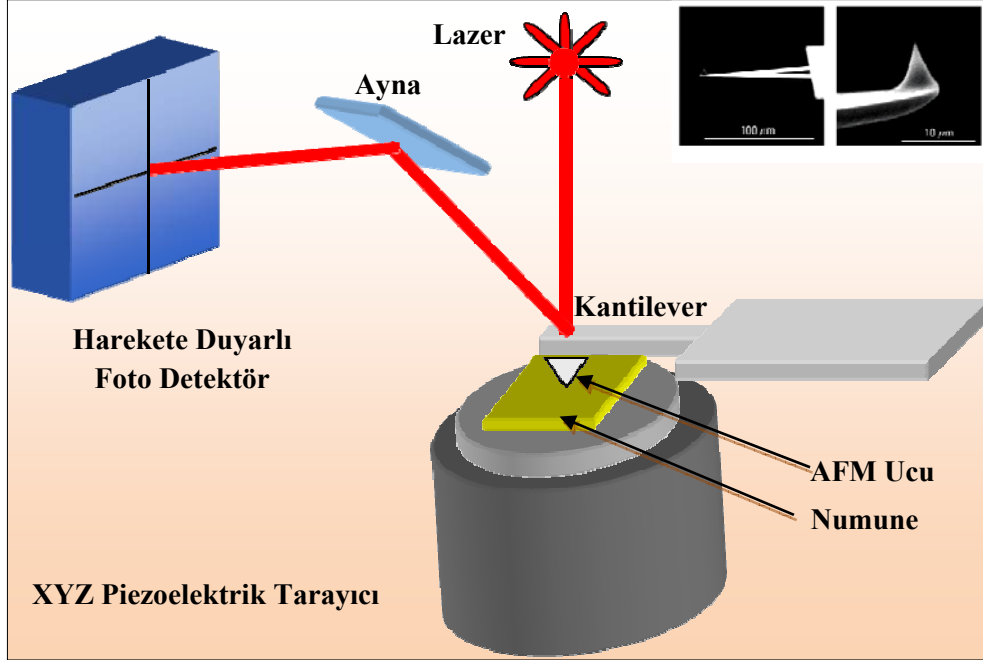
Şekil 6.7. Leo 1530 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu.

#### 6.4.5. Atomik güç mikroskobu (AFM)

Atomik güç mikroskopları (AFM) bir tür taramalı prob mikroskop türü olup; çözünürlüğü nanometre seviyesine kadar inebilmektedir. Elektronik, telekomünikasyon, biyoloji, kimya ve uzay endüstrilerinde yoğun olarak kullanım alanına sahiptirler. AFM'ler atomik seviyede yüzey işlemleri gerçekleştirilmesinin yanında nano-Newton seviyesinde yüzeyin taranmasına da yardımcı olurlar. Bu cihazla ölçülen yüzey özellikleri aslında sivri konik bir uç ile numune yüzeyi arasındaki etkileşim kuvvetleridir.

AFM'ler bir numune yüzeyini yarıçapı 10 nm'den daha düşük olan bir uçla ölçer. Bu uç elastik modülü N/m'nin onda biri olan ve yaklaşık olarak uzunluğu 100  $\mu\text{m}$  olan bir kantilever üzerine yerleştirilir. Piko Newton mertebesinde bir kuvvet uygulanarak numune yüzeyi ile uç arasında Angstrom ölçeğinde salınımlar elde edilir. Kantileverin arka kısmına ve ucun hemen üzerine odaklanan bir lazer ile Şekil 6.8'den de görülebileceği gibi yansıyan ışığın pozisyona duyarlı bir fotodedektör yansıtılması sağlanır. Kantileverin pozisyonundaki herhangi bir değişiklik doğrudan pozisyona duyarlı bir fotodedektöre iletimi sağlanır. Sonuç olarak, sistem kantilever

ucunun Angstrom altı salınımlarına bağlı olarak yüzey topografyasının haritasını çıkarabilir. Temel olarak AFM'nin çalışma şekilleri üçe ayrılabilir [159];



Şekil 6.8. Atomik Güç Mikroskoplarının çalışma prensiplerinin şematik olarak gösterilmesi [159].

- **Temaslı Ölçüm Şekli:** Temaslı ölçüm şeklinde AFM ucu ve numune tarama süresince birbirlerine temas halindedirler. Ucu kantileverle bir yay ile temas etmesinden dolayı uç sürekli olarak numune yüzeyindeki atomlara temas etmesi sağlanır. Tarayıcının ucu yavaş bir şekilde gezdirmesinden dolayı temas kuvveti yüzey topografyasına bağlı olarak kantileverde eğilmelere neden olur ve yüzey haritası elde edilir. Çok sert kantileverlerin kullanılması ile numune yüzeyi deforme edilebilir. Bu işlem ise "Nanolitografi" olarak da bilinmektedir.
- **Temasız Ölçüm Şekli:** Bu türdeki ölçüm şeklinde kantilever numunenin yüzeyinde bir salınım şeklinde gerçekleştirir. Bu türdeki kantileverlerde kullanılan uç temaslı AFM'de kullanılan uçlardan daha sert olmalıdır. Bunun nedeni ise yumuşak kantileverler numune yüzeyi ile temas edebilme olasılığıdır. Ayrıca numune yüzeyindeki su kirlilikleri gibi nedenlerden dolayı da uç ve numune yüzeyi arasında bir kapiler çekim gücünde gerçekleşebileceğinden, ucun yüzeye belirli bir mesafede salınım gerçekleştirmesi zorunludur.
- **Dokunmalı Ölçüm Şekli:** Dokunmalı ölçüm şekli AFM'lerde kullanılan diğer bir önemli ölçüm şeklidir. Özellikle hava ya da diğer gaz atmosferlerinde ölçüm

gerçekleştirildiğinde, kantilever belirli bir frekansta (50.000- 500.000 döngü/sn) salınım gerçekleştirir ve yüzeyin hemen yukarısında bulunduğu salınım anının çok küçük bir zaman diliminde yüzeye temas eder. Çalışma şeklinin temeli aslında temaslı ve temassız ölçüm şekilleri arasındadır. Bu tür özellikle yumuşak numuneler için tercih edilmektedir.

AFM'lerin en önemli ölçümlerinden bir tanesi yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzey pürüzlülüğünün en önemli ölçüm yöntemlerinden bir tanesi de istatistiki bir parametre olan ortalamaların kök karesidir (rms ya da  $R_q$  olarak ifade edilir) ve belirli bir alandaki  $Z$  yüksekliklerinin ortalamadan sapmasını ifade eder [179];

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_{ort})^2}{N}} \quad (6.6)$$

ifadesinde  $Z_{ort}$  belirli bir alan içerisinde  $Z$  değerinin ortalaması,  $Z_i$  ise mevcut  $Z$  değerini ve  $N$  ise ölçüm yapılan alanlardaki noktaların sayısını ifade etmektedir [159].

Ortalama pürüzlülük ise diğer bir tür pürüzlülük değeri olup; medyan düzleminden sapmaların aritmetik ortalamasını ifade etmektedir [159];

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n |Z_i - Z_{cp}|}{N} \quad (6.7)$$

ifadesinde  $Z_{cp}$  medyan düzlemindeki  $Z$  değerini,  $Z_i$  mevcut  $Z$  değerini ve  $N$  ise belirli bir alan içerisindeki noktaların sayısını ifade etmektedir.

Bu tez çalışmasında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin özellikle  $R_a$  pürüzlülük değerleri başta olmak üzere 3 boyutlu yüzey topografyalarının görüntüleri Şekil 6.9'da görülen Digital Instruments Nanoscope III model AFM cihazı kullanılarak alınmıştır. AFM çalışmalı modu olarak ise dokunmalı mod seçilmiştir.



Şekil 6.9. Digital Instruments Nanoscope III atomik güç mikroskobu.

#### 6.4.6. İnce filmlerin levhasal özdirenç ve Hall etkisi testleri

##### 6.4.6.1. Levhasal özdirenç testleri

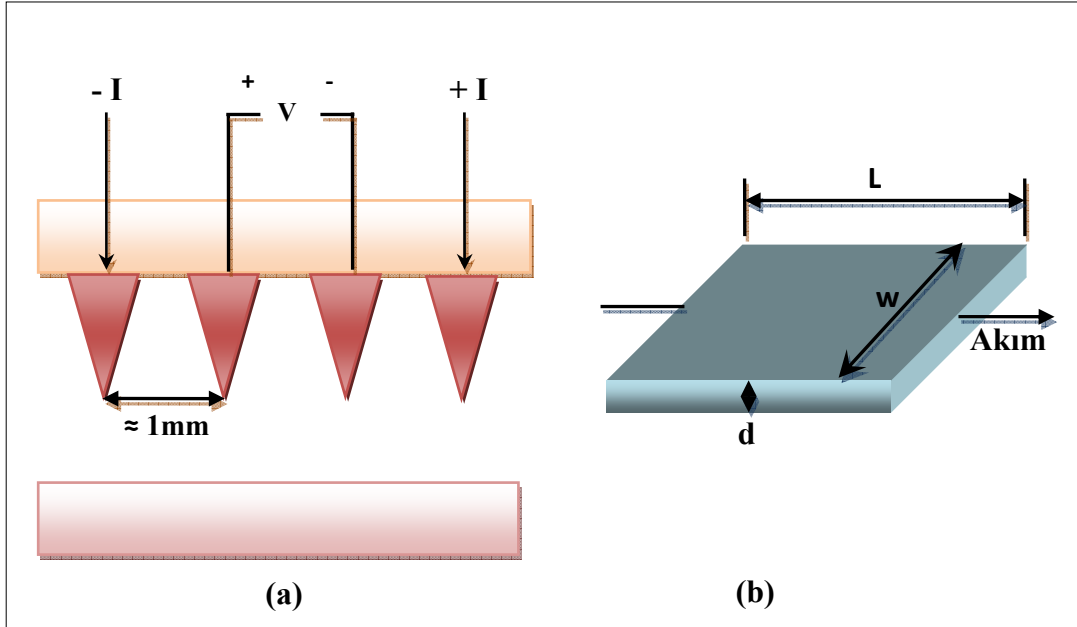
İnce filmlerin levhasal direnci ( $R_s$ ) ince filmlerin özdirençlerini açıklamamanın en kolay yöntemlerinden bir tanesidir (Şekil 6.10a). Bu niteliğin birimi ise “kare başına ohm” ya da “ $\Omega/sq$ ” şeklindedir. İnce filmlerin özdirenç değerleri dört noktalı özdirenç ölçüm yöntemi ile belirlenir. Örneğin, Şekil 6.10b’deki gibi bir modeli ele alalım. Film uzunluğunu  $L$ , genişliğinin  $w$ , kalınlığının  $d$  ve özdirençinin ise  $\rho$  olması durumunda filmin direnci  $R = \rho L/wd$  olur.  $L=w$  olması durumunda ise bu formül aşağıdaki denkleme eşit olur [180];

$$R = R_s = \frac{\rho}{d} (\Omega/sq) \quad (6.8)$$

Bu ifade ise tabakasal direnç olarak bilinir.  $R_s$  ifadesi ise kalınlık dışında film boyutlarından bağımsızdır. Boyu fark etmeksizin her bir kare aynı özdirence sahip olacaktır. Film içerisinde elektriksel potansiyelin ve alan dağılımlarının elektrostatik analizi ise aşağıdaki denklemi elde etmemize yardımcı olur [180];

$$R_s = K \left( \frac{V}{I} \right) \quad (5.9)$$

denkleminde problemlerin yapısına ve aralarında kalan boşluklara bağlı bir sabittir. Filmin prob boşlukları ile karşılaştırıldığında geniş bir alanda olması durumunda problemler arası boşluk film kalınlığından büyük olmalıdır.



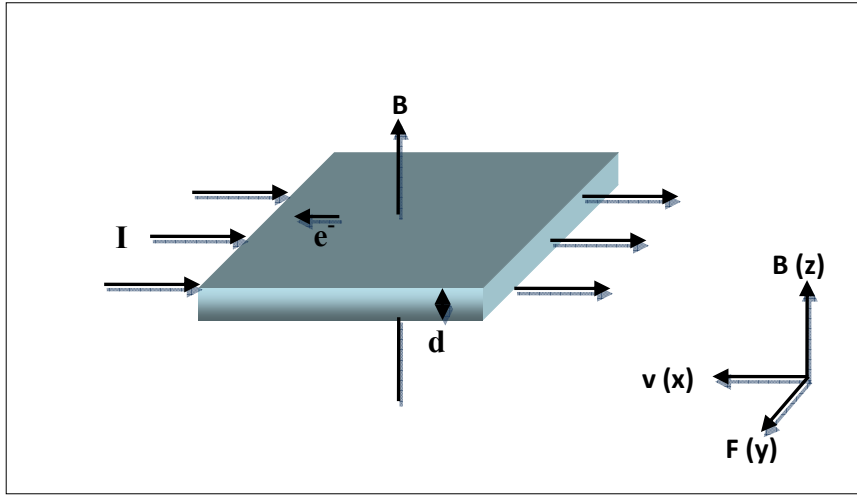
Şekil 6.10. (a) İnce film öz direnç ölçümü için dört noktali ölçüm yöntemi; (b) L boyunda, w genişliğinde ve d kalınlığındaki iletken film modelinin şematik görünümü [180].

#### 6.4.6.2. Hall etkisi testleri

Hall etkisi testlerinin en önemli özelliği yarıiletkenlerin taşıyıcı yoğunluklarının, elektriksel öz dirençlerinin ve taşıyıcı hareketliliğinin kısa bir süre içerisinde kesin bir şekilde belirlenebilmesidir. Hall etkisi testlerinin fiziksel olarak en temel prensibi ise Lorentz kuvvetleridir. Bir elektronun uygulanan bir manyetik alana dik yönde hareket etmesi ile her iki yönün normalinde bir kuvvet meydana gelir. Elektronun hareketine bağlı olarak üzerine etkiyen kuvvet meydana gelen elektriksel alandan etkilenir. Hall etkisi ölçüm düzeneğinin şematik görüntüsü Şekil 6.11'deki gibidir.

N-tipi bir yarıiletken için z-ekseninde  $B$  manyetik alanının ve sabit bir  $I$  akımı değeri bulunması durumunda elektronlar x-ekseni boyunca soldan sağa doğru hareket eder. Zamanla üzerlerinde oluşan Lorentz kuvvetine bağlı olarak ise elektronlar y-eksenine doğru bir kayma göstererek numune yüzeyine aşırı bir akım çizgisi oluştururlar. Meydana gelen aşırı şarj ise Hall voltajı şeklinde adlandırılır. P-tipi yarıiletkenler

için ise ters hızlarından ve uygulanan pozitif voltajdan dolayı boşluklar üzerine etkiyen kuvvetler de aynı yöndedir.

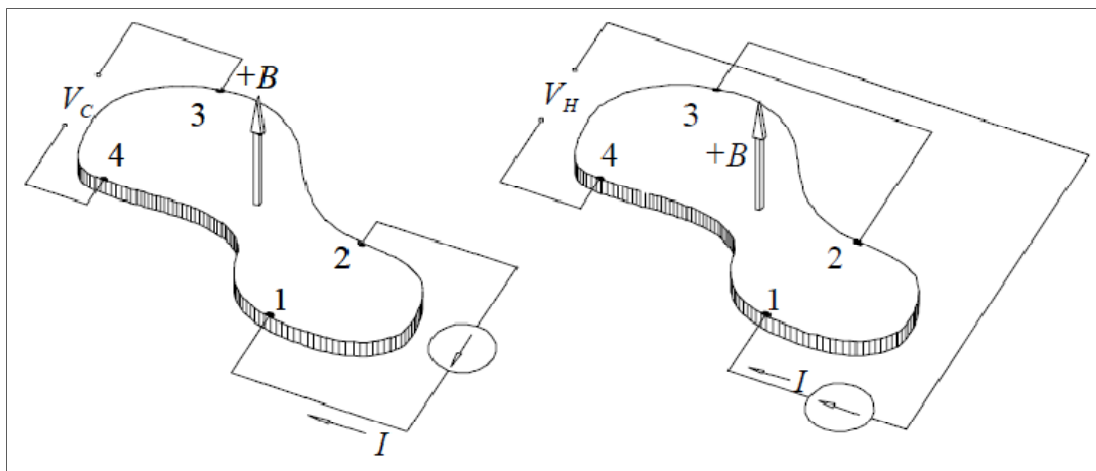


Şekil 6.11. Hall etkisi ölçüm düzeneğinin şematik olarak gösterimi [180].

Hall mobilitesi değeri ise Şekil 6.12'de gösterilmiş olan  $V_c$  ve  $V_H$  voltaj değerlerinin 6.10 denkleminde yerine konularak hesaplanır;

$$\mu = \left(\frac{t}{B}\right) \left(\frac{V_{c,H}}{\rho}\right) \quad 6.10$$

denkleminde  $\mu$  Hall mobilitesini,  $t$  ince filmin kalınlığını,  $B$  uygulanan manyetik alanı ve  $\rho$  ise ince filmin öz direncini ifade etmektedir [181].



Şekil 6.12. Hall etkisi ölçüm düzeneği yapısının şematik olarak gösterimi [181].

Levhasal direnci ( $R_s$ ), öz direnç ( $\rho$ ) ve kalay oksidin Hall mobilitesi ( $\mu$ ) oda sıcaklığında Van der Pauw öz direnç tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Hall etkisi ölçümleri ise 0,1 ile 0,4 Teslalık manyetik alan kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler Şekil 6.13'den de görülebileceği gibi Lakeshore 7550 model Hall etkisi ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



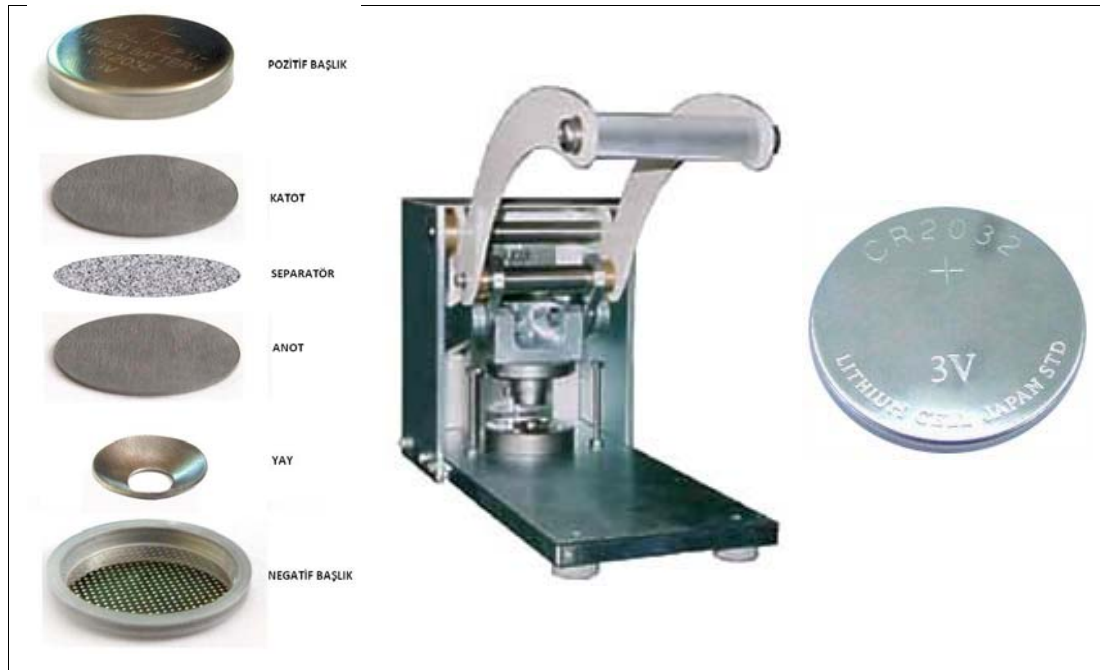
Şekil 6.13. Lakeshore 7550 Hall etkisi ölçüm cihazı.

#### 6.4.7. Elektrokimyasal testler

Pil araştırmalarındaki en önemli hususlardan bir tanesi de farklı şarj ve deşarj testlerinin gerçekleştirebileceği pil hücresinin oluşturulmasını sağlamaktır. Bu hücrenin oluşturulmasındaki en kolay yöntem ise söz konusu malzemenin lityum metali ile test edilmesidir. Ayrıca voltaj profillerinden her iki elektrot için özelliklerin tek tek değerlendirilmesi açısından lityumdan başka bir elektrot kullanmak mantıklı değildir. Bunun nedeni ise lityum metalinin kimyasal potansiyelinin ve buna bağlı olarak da voltaj profilinin de sabit olmasıdır. Buna bağlı olarak mevcut hücremizde lityum metali katot olarak kullanılmıştır.

### 6.4.7.1. CR2016 buton pil hücrelerinin hazırlanması

Pil araştırmalarındaki en önemli hususlardan bir tanesi deşarj ve şarj işlemlerine tabi tutulacak olan pil hücresinin hazırlanmasıdır. Bu araştırmalarda genellikle kullanılan teknik anot ya da katot malzemesinin bir lityum buton hücresi içerisinde (CR2016 şarj edilebilir lityum iyon pili) birleştirilmesi ve lityum metali karşısında döngü niteliklerinin belirlenmesi şeklinededir. Yapmış olduğumuz çalışmalarda elde ettiğimiz filmlerin performans testlerinde test hücresi olarak CR2016 tipi şarj edilebilir lityum iyon piller kullanılmıştır.



Şekil 6.14. Tipik bir CR2016 türü şarj edilebilir pil ve montajı.

Tipik bir CR2016 tipi şarj edilebilir pillerin bileşenleri Şekilde 6.14'deki gibidir. Katot malzemesi olan lityum folyo paslanmaz elik kutusunun (20 mm dış çap ve 16 mm kalınlık) üzerine bir elik altlıkta yerleştirilir. Katot ve anot arasında meydana gelebilecek kısa devreleri engellemek amacıyla üretilmiş anot ile katot arasına mikro porlu polipropilen separator (Celgard 2502) malzemesi yerleştirilir. Sonrasında anot ve katot malzemenin iyon iletkenliğini sağlayacak olan elektrolit (1M'lık  $\text{LiPF}_6$  tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat ve %50 etilen karbonat) yeterli derecede eklenir. Üretilmiş olan anot malzemesinin separatorn üzerine eklenmesi sonrasında konik bir şekle sahip olan elik bir yay üzerine konur ve özel bir zımba ile pil kilitlenir.



Pilin parçalarının birleştirilmesinde kullanılan bu basınca ise “İstifleme Basıncı” adı verilir ve anot malzemesi üzerindeki çelik yayın yardımıyla da elektrot malzemelerinin düzgün bir elektriksel iletkenlik meydana getirmesi sağlanır.

#### 6.4.7.2. Elektrokimyasal yöntemler ve kapasite hesabı

Piller taşınabilir enerji kaynakları olmasından dolayı sahip oldukları elektrokimyasal enerjilerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Enerji yoğunluğu ise ölçülen pil kapasitesi teorik olarak hesaplanmış değerlerin karşılaştırılması ile elde edilir. Diğer bir deyişle, elektrokimyasal hücrelerin kapasitesi pil hücresindeki elektrotların sahip olduğu enerji esas alınarak belirlenir. Lityum iyon pillerin kütleli ve hacimsel kapasiteleri ise teorik olarak şarj/deşarj proseslerinde yer alan lityum iyonlarının ya da elektronların sayıları esas alınarak hesaplanır. Lityum iyon pillerin kütleli ya da hacimsel kapasiteleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenebilir [182]. Denklemlerden de anlaşılacağı üzere, bir hücrenin bir molüne karşılık gelen teorik kapasitesi Coulomb ya da Amper-saat kullanılarak çıkarılabilir.

$$\text{Kütleli Kapasite} = \frac{NxF}{M} \left( \frac{\text{Coulomb}}{\text{gr}} \right)$$

ya da;

$$\text{Kütleli Kapasite} = \frac{NxF}{3,6 \times 10^3 \text{ sn/saat} \times M} \left( \frac{\text{mAh}}{\text{gr}} \right) \quad (6.11)$$

$$\text{Hacimsel Kapasite} = \text{Kütleli Kapasite} \times \text{yoğunluk} \quad (6.12)$$

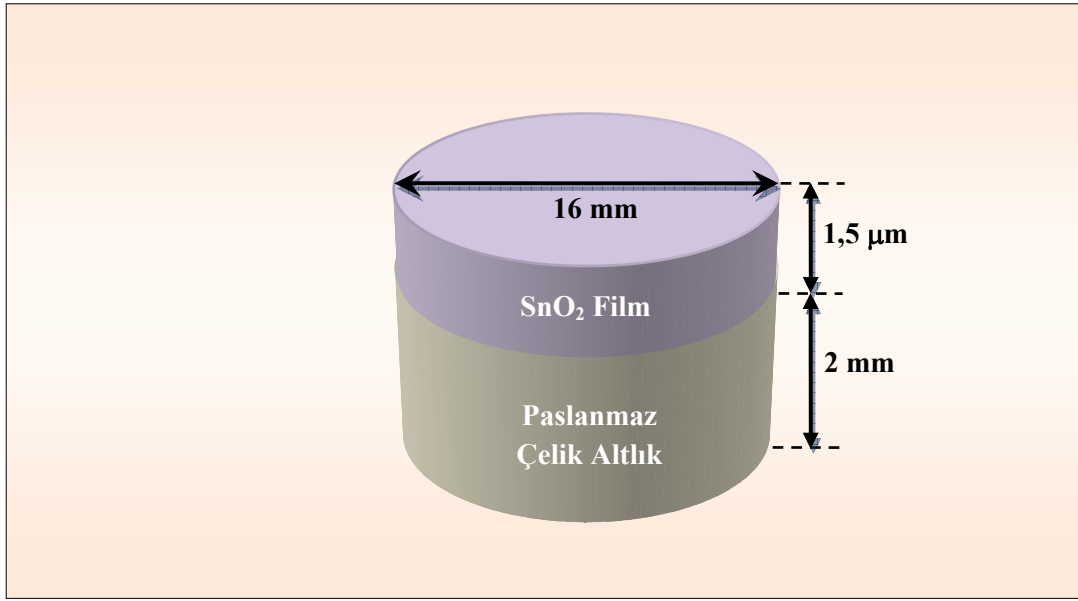
İfadelerinde ise;

$N$  = Elektrot malzemesinin her bir molü başına denk gelen Lityum atomlarının sayısı;

$F$  = Faraday Sabiti ( 1 mol elektrot malzemesi için = 96 500 Coulomb ya da 26,8 Ah);

$M$  = Elektrot malzemesinin toplam ağırlığı.

Bu tez çalışmasında 2 mm kalınlığında ve 16 mm çapındaki paslanmaz çelik altlıklar üzerine RF sıçratma yöntemi kullanılarak kalınlığı yaklaşık 1,5  $\mu\text{m}$   $\text{SnO}_2$  tabakası biriktirilmiştir. Belirli bir yüzey alanının kaplanmasından dolayı basit alan-hacim ilişkilerinden faydalanılarak biriktirilen kalay oksit miktarı “gram” cinsinden hesaplanmıştır. Üretilmiş olan numunelerin şematik olarak gösterimi Şekil 6.15’deki gibidir.



Şekil 6.15. Paslanmaz çelik altlık üzerine kaplanmış kalay oksit ince filminin şematik görüntüsü.

1 mol kalay oksit ince filminin teorik kapasitesi (6.10) Nolu eşitlik kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\text{Kütleli Kapasite} = \frac{8,4 \times 96500 \frac{\text{A} \cdot \text{sn}}{\text{mol}}}{3,6 \times 10^3 \text{ sn/saat} \times 150,71} = 1497 \left( \frac{\text{mAh}}{\text{gr}} \right) \quad (6.12)$$

Teorik gravimetrik hesaplamının hemen sonrasında ise elde edilmiş olan kalay oksit ince filmlerin kütlelerine bağlı olarak pilin gerçek gravimetrik kapasitesi hesaplanmalıdır. Tablo 6.2’deki film kalınlıklarından yola çıkılarak elde edilmiş filmlerin kütleleri hacim-yoğunluk ilişkisi ile kolaylıkla hesaplanabilir;

$$m = dxV \quad (6.13)$$

İfadesinde  $d$  kalay oksidin yoğunluğunu,  $m$  kütlesini,  $V$  ise film kalınlığına bağlı olarak hacmini ifade etmektedir.

Tablo 6.3. Üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin miktarları ve gerçek kapasiteleri.

RF Gücü (W)	$\frac{P_{O_2}}{P_{O_2}+P_{Ar}}$ (%)	Kalay Oksit Miktarı (mg)	Gerçek Kapasite (mAh)	Şarj/Deşarj Akımı ( $\mu$ A)
50	0	1,609	2,409	120,45
	5	1,895	2,792	139,60
	10	1,945	2,911	145,55
100	0	1,683	2,519	125,95
	5	1,849	2,763	138,17
	10	1,849	2,768	138,40
150	0	1,675	2,507	125,35
	5	1,881	2,716	140,80
	10	1,747	2,615	130,75



Şekil 6.16. CR2016 pil soketi.



Şekil 6.17. Biologic SI VMP3 modeli galvanostat.

Ortaya çıkan kütlenin gravimetrik kapasitesi ile çarpımı ile de ortaya çıkan değer üretilmiş olduğumuz CR2016 pilinin gerçek kapasitesini verecektir. Elektrokimyasal testler için seçilmiş olan akım değerleri ise karbon standardına göre hesaplanmıştır.

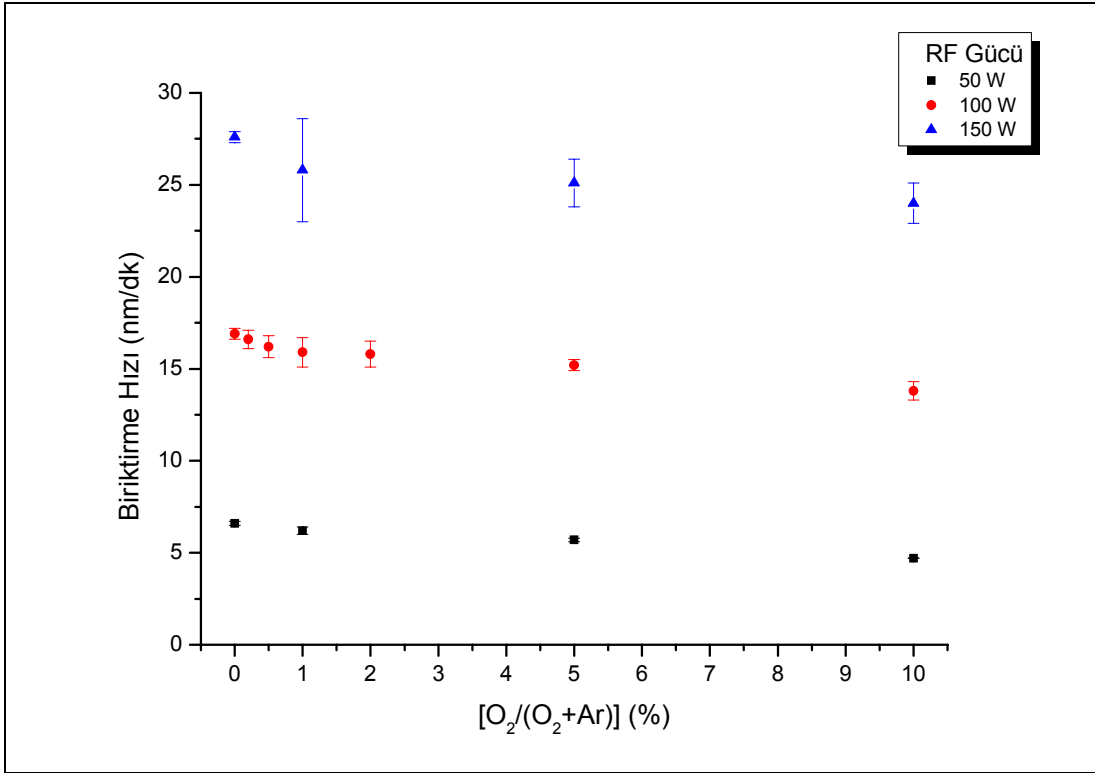
Karbon elektrot standardı pilin şarj ve deşarj işlemlerinin 20 saatlik sürelerle yapılmasını uygun görür. Bu nedenle hesaplamış olduğumuz gerçek kapasite değerlerinin 20/1'i alınarak 0,002 V ve 3 V arasında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmamızda üretmiş olduğumuz CR2016 pillerindeki kalay oksit miktarları, gerçek kapasite değerleri ve şarj/deşarj akımları ise Tablo 6.3'deki gibidir.

Üretilmiş olan CR2016 pilleri Şekil 6.16'dan da görülebileceği gibi özel soketler içerisinde yerleştirilerek, Şekil 6.17'deki Biologic SI VMP3 model galvanostat kullanılarak testler gerçekleştirilmiştir. Ölçümler kontrollü atmosferde gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığı 30 C°'ye ayarlanmıştır.

## BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 7.1. Temassız Yüzey Profilometresi

Temassız yüzey profilometresi ile yapılan ölçümlerde RF gücüne ve değişen oksijen kısmi basıncına göre filmin birikme hızı Şekil 7.1'deki gibidir.

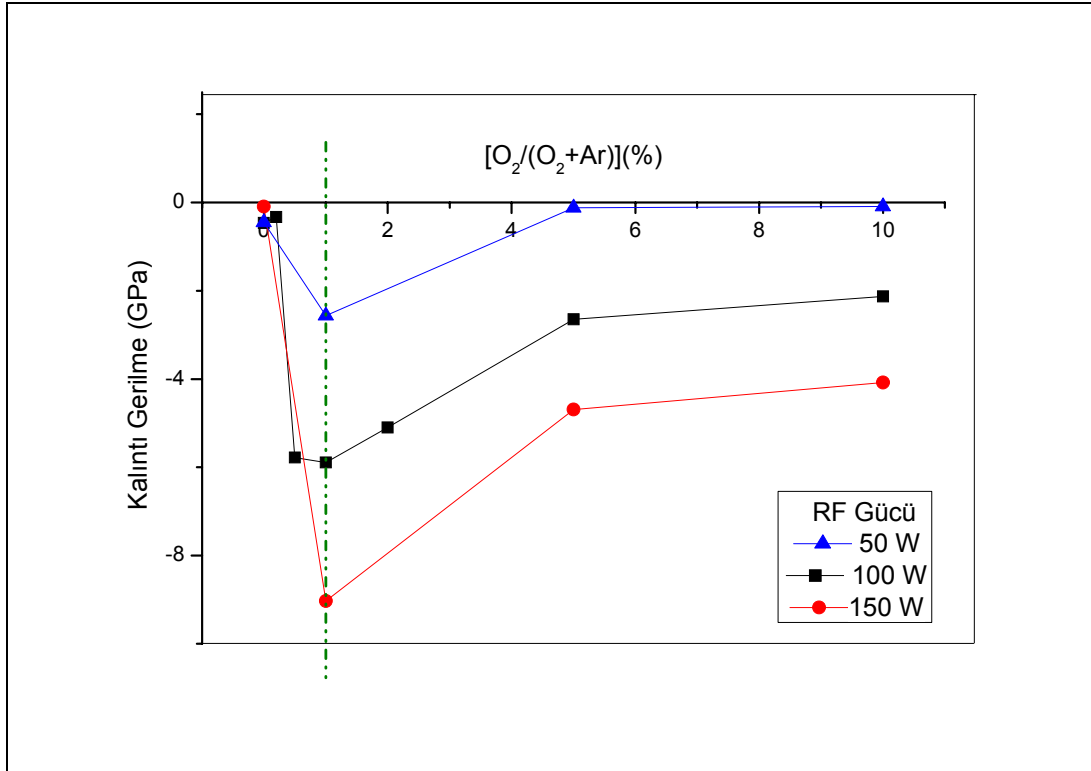


Şekil 7.1. Temassız yüzey profilometresi ile ölçülmüş kalay oksit birikme oranı.

Şekil 7.1'den de görülebileceği gibi güç artışına bağlı olarak birikme oranında bir artış gözlemlenmiştir. Bunun en temel nedeni güç artışına bağlı olarak gazların iyonizasyon oranında meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır. Artan gaz iyonizasyonu hedef malzemeye çarpan iyon sayısını da artırmaktadır ve buna bağlı olarak altlık üzerine biriken kalay oksit miktarı da artmaktadır. Artan gaz

iyonizasyonu nedeni ile biriktirme hızının artma göstermesi temel bir plazma kaplama özelliğidir [157].

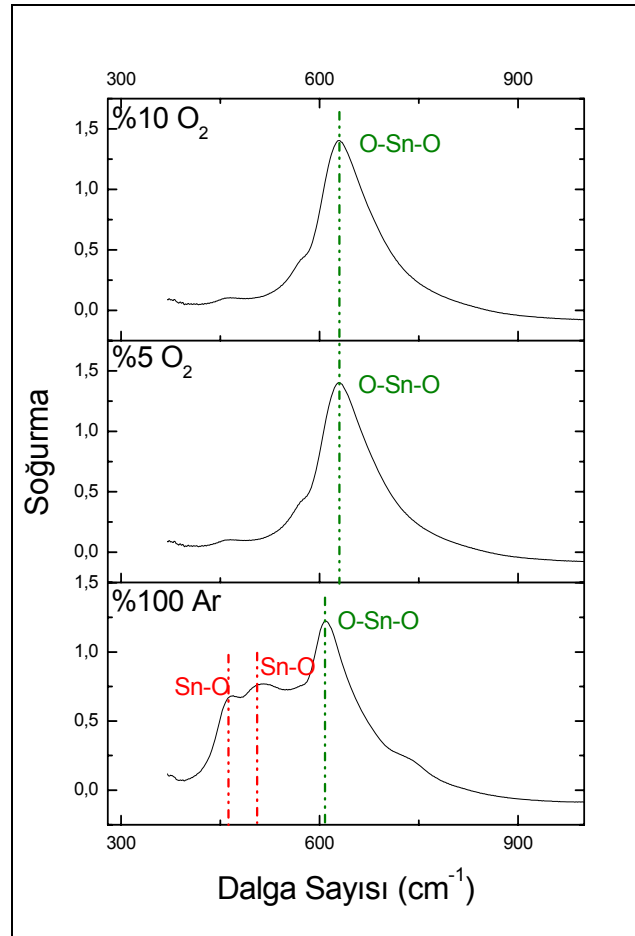
Şekil 7.1'den görülebilecek diğer önemli husus ise artan kısmi oksijen basıncına bağlı olarak birikme hızında nispi oranlarda düşüşlerin meydana gelmesidir. Kaplama hücresi içerisinde artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak hedef malzemeden uzaklaşan kalay oksit iyonlarının oksijen ile çok daha fazla çarpışmaya uğraması biriktirme hızını düşüreceği beklenen bir davranış olarak değerlendirilmektedir [158].



sırasında film içinde oluşan kristalografik hataların etkisine bağlı olarak meydana gelir. Kaplama işlemi yüksek sıcaklıkta yapıldığında, hacim difüzyonu etkinlik kazanır ve bu hatalı bölgelerin oluşumu engellenerek büyüme gerilmeleri azaltılır. Düşük sıcaklıkta biriktirme işlemlerinde ise, büyüme gerilmeleri çok yüksek seviyelere çıkar.

FBB yöntemleriyle buharlaştırılan ya da sıçratılan malzemelerin iyon veya atomları yüksek kinetik enerjiye sahiptirler ve bu yüksek enerjilerini, taban malzeme yüzeyinde hareket ederek harcama eğilimindedirler. Ancak bu iyon ve atomların taban malzeme üzerindeki hareketliliği, yüzeyde önceden oluşmuş kaplama tabakası ya da yüzey pürüzleri gibi yüzey hataları tarafından kısıtlanır. Böylece bu atom veya iyonlar, taban malzeme yüzeyinde yüksek enerjili bölgeler oluştururlar. Bu da, büyüme gerilmelerinin oluşumuna sebep olur. Zon-1 yapısı, düşük sıcaklıklarda yapılan biriktirme işlemlerinde oluştuğu için, yapıda yüksek yoğunlukta büyüme gerilmeleri meydana gelir. Zon-2 yapısı daha yüksek sıcaklıklarda biriktirme yapıldığında elde edildiği için, film büyümesi sırasında meydana gelen toparlanma olayı, büyüme gerilmelerini azaltmaktadır. Zon-3 yapısının elde edildiği çok yüksek sıcaklıklarda ise kaplama yapısı üzerinde hacim difüzyonu temel etkiye sahiptir. Hacim difüzyonu, yapı içindeki hata yoğunluğunu ve büyüme gerilmelerini yüksek oranda azaltmaktadır. Ayrıca Zon-3 yapısının oluşumu sırasında meydana gelen yeniden kristalleşme prosesleri de büyüme gerilmelerini azaltma özelliğine sahiptir [183]. Şekil 7.2'den de anlaşılacağı üzere saf argon atmosferi altında üretilen ince filmlerin film oluşum mekanizması Zon-2 ve Zon-3 modeline göre gerçekleşirken oksijen kısmi basıncının kadar artması ile büyüme mekanizması Zon-1'e göre gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak elde edilen ince filmlerin kalıntı gerilmelerinde artış gözlemlenmektedir. Ancak oksijen basıncındaki artışın %1'in üzerine çıkması ile film oluşumu yeniden Zon-2 ve Zon-3 büyüme mekanizmalarına doğru değişim göstermektedir.

## 7.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Analizi

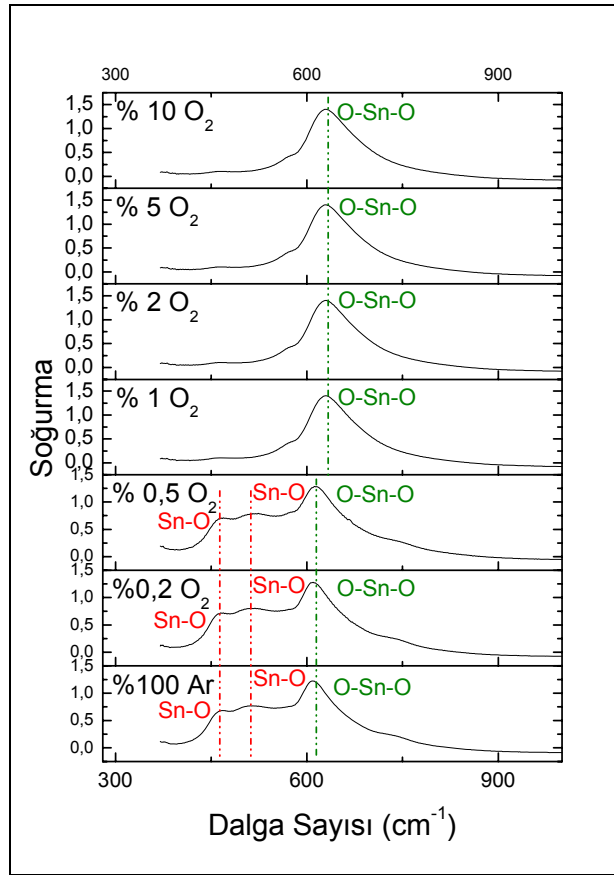


Şekil 7.3. 50 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit kaplamaların FTIR spektrumları.

Farklı üretim parametreleri kullanılarak üretilmiş ve kalay (IV) oksit ile kalay (II) oksit fazlarının bulunduğu ve dalga sayısına bağlı olarak ortaya çıkan bağların oluşum spektralleri literatürde birçok çalışmada tespit edilmiştir [184, 185]. 3 farklı RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin Kalay (IV) Oksit (*O-Sn-O*) ve Kalay (II) Oksitten (*Sn-O*)’dan meydana geldiği görülmüştür. Şekil 7.3’den de görülebileceği gibi *O-Sn-O* bağlarının oluşumu %5 ve %10 oksijen kısmi basınçlarında  $629\text{ cm}^{-1}$ ’dir. Ancak saf argon atmosferinde üretilen numuneler göz önüne alındığında *O-Sn-O* bağları  $612\text{ cm}^{-1}$ ’e kaymış ve sırası ile  $462\text{ cm}^{-1}$  ve  $512\text{ cm}^{-1}$ ’de *O-Sn* bağlarının oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 7.4’de ise 100 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin IR spektrası görülmektedir. Spektrelerden de anlaşılacağı üzere *O-*

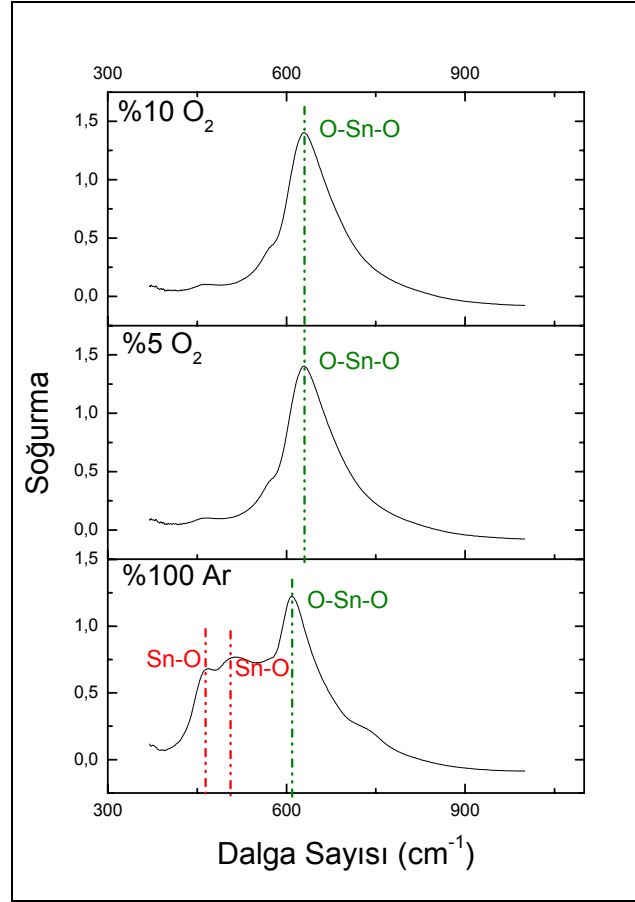


Sn-O bağları %1, %2, %5 ve %10 oksijen kısmi basınçlarında  $629\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşurken oksijen kısmi basıncının %1'in altına inmesiyle O-Sn-O bağları  $612\text{ cm}^{-1}$ 'ye doğru ötelenmiş ve  $462\text{ cm}^{-1}$  ve  $512\text{ cm}^{-1}$ 'de ise O-Sn bağlarının oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 7.5'de ise 150 W RF gücü ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerinin IR spektrası görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere O-Sn-O ve O-Sn bağlarının oluşumu 50 W RF ve 100 W RF güçlerinde üretilmiş numunelerle aynıdır.



Şekil 7.4. 100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit kaplamaların FTIR spektrumları.

Her üç IR spektrasından da anlaşılacağı üzere kararsız bir arafaz olan Kalay (II) Oksit % 1'in altındaki oksijen kısmi basınçlarında  $462\text{ cm}^{-1}$  ve  $512\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşmakta ve oksijen kısmi basıncının artması ile kaybolmaktadır. Ayrıca spektrallardan anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncındaki artışlara bağlı olarak üretilmiş olan ince filmlerin hem mikroyapılarında ve hem de uzay geometrilerinde değişimler gözlemlenmektedir [185].



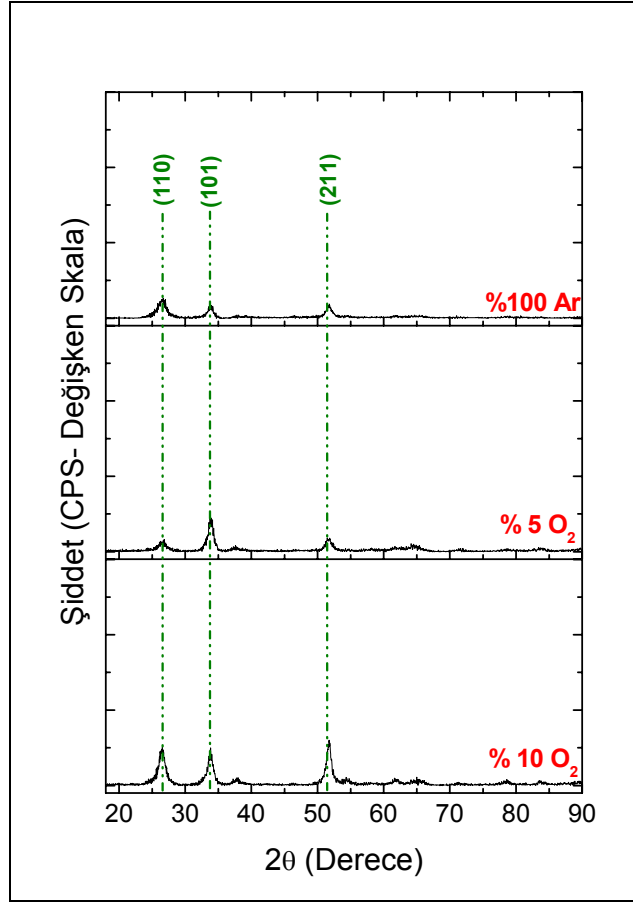
Şekil 7.5. 150 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit kaplamaların FTIR spektrumları.

### 7.3. X-ışınları Kırınım (XRD) Analizi

50 W, 100 W ve 150 W RF güçlerinde üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak XRD spektraları sırasıyla Şekil 7.6, Şekil 7.7 ve Şekil 7.8'deki gibidir. Şekillerden elde edilen paternler JCPDS – 01-077-0447 kart numarasına göre “Cassiterite” formunda kalay oksittir.

Şekil 7.6'dan da anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının elde edilen ince filmlerin tercihli yönlenmesi üzerinde büyük etkisi olduğu görülmektedir.

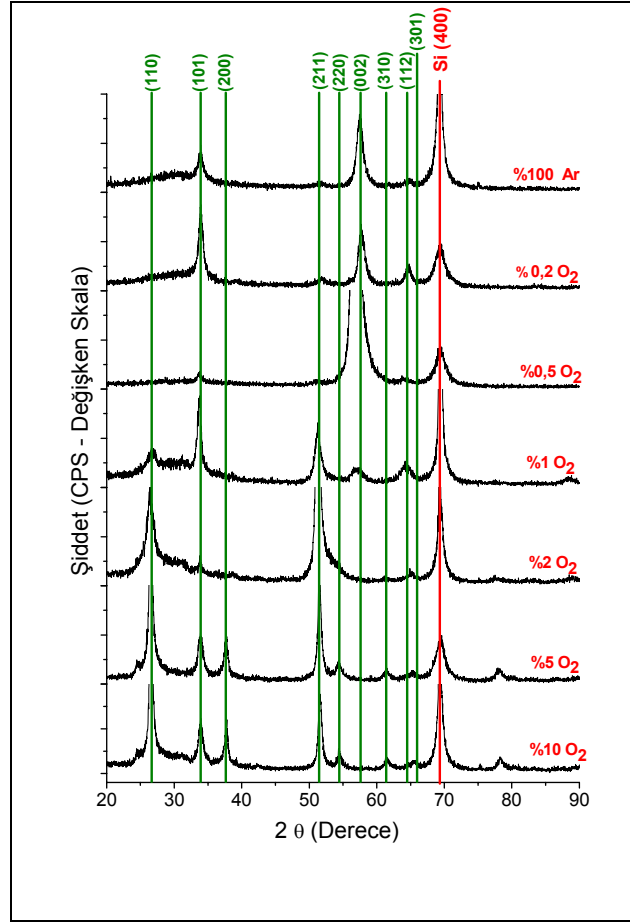
100 W RF gücünde üretilmiş olan ince filmlerin XRD paternleri Şekil 7.7'deki gibidir. Özellikle artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak tercihli yönlenmelerinde meydana gelen değişiklikler oldukça belirgin ve dikkat çekicidir.



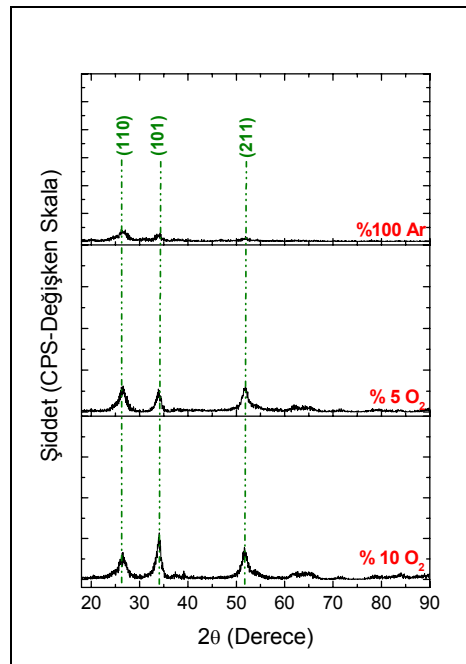
Şekil 7.6. 50 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin XRD spektrumları.

150 W RF gücünde üretilmiş olan ince filmlerin XRD paternleri Şekil 7.8’de verilmiştir. 150 W RF gücü kullanılarak üretilen ince filmlerin özellikle (110), (101) ve (211) kristal düzlemlerinde büyüdüğü gözlemlenmektedir. Ancak artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak elde edilen piklerin şiddetlerinde de artışlar gözlemlenmiştir.

Tercihli yönelmenin detaylı olarak araştırılmasında kullanılan en etkili yöntemlerden bir tanesi Harris analizidir. Analiz istatistiki bir çalışma olup elde edilen tüm pik şiddetlerinin aritmetik olarak JCPDS kartından elde edilmiş şiddet değerlerine oranlanması ile elde edilir. Bu çalışmada ince filmlerden elde edilmiş XRD paternlerine Harris analizi uygulanmış ve sonuçları ise Tablo 7.1’de sunulmuştur.



Şekil 7.7. 100 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin XRD spektrumları.



Şekil 7.8. 150 W RF Gücü ve değişen oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin XRD spektrumları.

Tablo 7.1’den de görülebileceği üzere 50 W ve 150 W RF güçlerinde üretilmiş olan filmlerin özellikle (110) düzleminde şiddetli olarak tercihli yönlendiği görülmektedir. Kaplama hücrelerinde oksijen kısmi basıncının artması ile birlikte (101) ve (200) düzlemlerinde yönelmenin arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 7.1. Kalay oksit ince filmlerinin tekstür katsayıları.

hkl	Standart	Tekstür Katsayıları - %50 W RF Gücü						
		$(P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2})$						
		%0	%5		%10			
110	100	0.36	0.95		0.71			
101	76,2	1.68	0.65		0.73			
200	20,9	0.96	1.40		1.56			
hkl	Standart	Tekstür Katsayıları - %100 W RF Gücü						
		$(P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2})$						
		%0	%0,2	%0,5	%1	%2	%5	%10
110	100	-	-	-	0,235	0,48	1,543	1,446
101	76,2	0,169	0,3	0,023	0,724	0,194	0,429	0,454
200	20,9	-	-	-	-	-	1,374	1,571
211	54,9	0,061	0,245	0,018	0,721	3,202	1,1	1,08
220	12,9	-	-	-	-	-	1,12	1,139
002	6,2	3,407	2,849	3,847	1,947	-	-	-
310	11,6	-	-	-	-	0,424	0,816	0,899
112	11,6	0,362	0,605	0,112	1,373	0,7	-	-
301	14,4	-	-	-	-	-	0,618	0,583
hkl	Standart	Tekstür Katsayıları - %150 W RF Gücü						
		$(P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2})$						
		%0	%5		%10			
110	100	0.41	0.67		0.50			
101	76,2	1.75	1.17		1.60			
200	20,9	0.84	1.17		0.91			

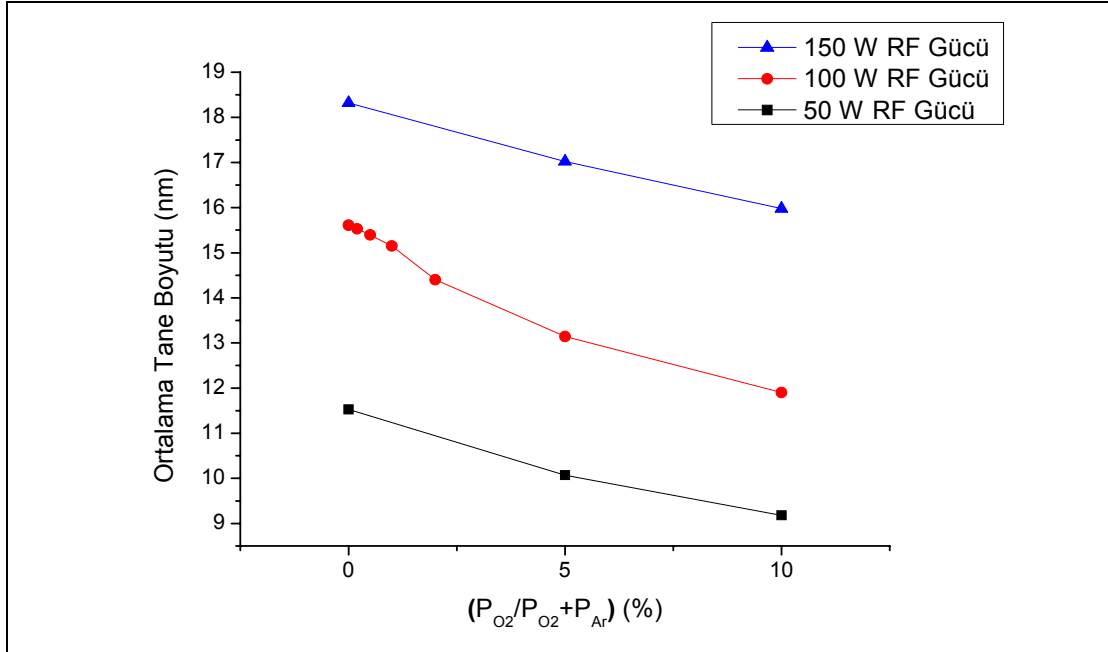
100 W RF gücünde ve saf argon atmosferinde üretilmiş olan numunelerde ise tercihli yönlenmenin özellikle (002) düzleminde şiddetli olduğu anlaşılmaktadır. Ancak oksijen kısmi basıncının artırılmaya başlanması ile neredeyse sürekli bir şekilde, (002) düzleminde büyüme baskınlığı azalmaktadır. Oksijen kısmi basıncının % 0,2 ve %0,5'e artırılması ile tekstür katsayılarında değişimler ortaya çıkmakla birlikte yönlenmenin halen (002) düzleminde baskın olduğu görülmektedir. %1 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan ince filmlerde ise tercihli yönlenme (112) ve (002) düzlemlerinde gerçekleşmiştir. Özellikle (110) düzleminde de küçük artışlar gözlemlenmiştir. Oksijen kısmi basıncının %2'ye artırılması ile tercihli yönlenme özellikle (211) düzleminde büyük bir artış göstermiş ve (310) düzleminde de nispi oranlarda artışlar ortaya çıkmıştır. %5 oksijen kısmi basıncında üretilen numunelerde ise tercihli yönlenme (110), (200), (211) ve (220) düzlemlerinde gerçekleşmiştir. (101) ve (310) düzlemlerinin şiddetlerinde ise artışlar gözlemlenmiştir. %10 oksijen kısmi basınçta üretilen numunelerde ise yönlenme %5 oksijen kısmi basıncında üretilen numunelerde olduğu gibi (110), (200), (211) ve (220) düzlemlerinde meydana gelmiştir.

Tablo 7.1'den de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının ve RF gücünün elde edilen filmlerin tercihli yönlenmesinde büyük etkisi bulunmaktadır. Özellikle artan oksijen kısmi basıncı tercihli yönlenme düzlemlerini değiştirmektedir. Ayrıca Şekil 7.6, 7.7 ve 7.8'den de görülebileceği üzere artan çekirdeklenme düzlemlerine bağlı olarak piklerin genişliklerinde de artışlar ortaya çıkmış, artan büyüme düzlemlerinin sayısı sonucunda mikroyapılar ortaya çıkmıştır..

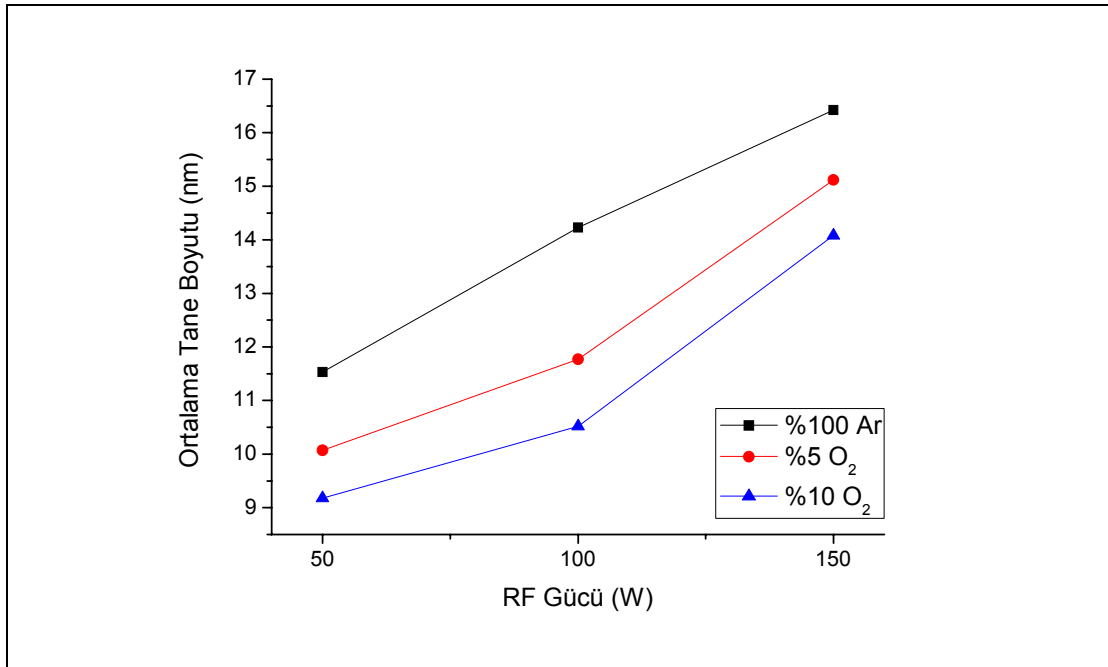
Üretilmiş olan ince filmlerin ortalama tane boyutları Scherer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 7.9 ve Şekil 7.10 sırasıyla değişen oksijen kısmi basıncı ve RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutundaki değişimler görülmektedir.

Şekil 7.9'dan da görülebileceği gibi artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutunda azalmalar meydana gelmektedir. Bunun temel nedeni olarak artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak tercihli büyüme yönlenme düzlemlerinin sayılarındaki artışlar gösterilebilir. Artan tercihli yönlenme çekirdeklenme bölgelerinde de artışlara neden olmuştur. Tablo 6.1'den de görülebileceği gibi

kullanılan RF gücüne bağlı olarak tercihli yönlenme tek yönde iken oksijen kısmi basıncındaki artışlara bağlı olarak tercihli yönlenme düzlemlerinde artışlar gözlemlenmiştir.



Şekil 7.9. Değişen oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ortalama tane boyutunun değişmesi.



Şekil 7.10. Değişen RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutunun değişmesi.

Şekil 7.10'dan da anlaşılacağı üzere artan RF gücüne bağlı olarak ortalama tane boyutunda da artışlar gözlemlenmiştir. Bunun en temel nedeni ise artan RF gücünün gaz iyonizasyonunu artırması ile açıklanabilir. Artan RF gücüne bağlı olarak hedef malzemenin yüzeyinden koparılan adatomların sayısı ve adatomların gücü artmaktadır. Bu ise altlık yüzeyine birim zamanda daha fazla adatomun gelmesine ve çekirdeklenmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak da elde edilen filmin ortalama tane boyutunda artışlar meydana gelmektedir.

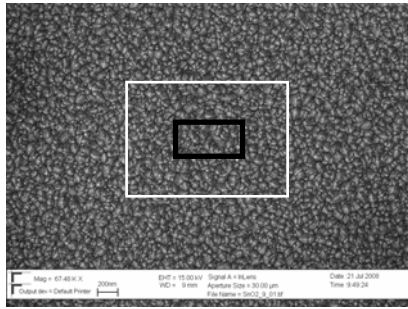
#### 7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Mevcut çalışmamızda üretilmiş olan ince filmlerin yüzey morfolojileri Leo Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir. 50 W, 100 W ve 150 W RF güçleri kullanılarak ve saf argon atmosferinde yapılan kaplamaların oldukça pürüzsüz bir yüzeye sahip olmasından dolayı SEM görüntüleri alınamamıştır. Aşırı pürüzsüz bir yüzeyin elde edilmesi en küçük kararlı çekirdekçiklerin iki boyutta genişlemesi ile açıklanabilir (Frank van der Merwe mekanizması). Böylelikle film büyümesi düzlemsel tabakalar şeklinde gerçekleşmiştir. Bu tür film büyümesinde adatomların yüzeye olan adsorpsiyonları kendi aralarındaki adsorpsiyonlarından çok daha yüksektir. Thorton modeli esas alındığında ise elde edilen filmlerin Zon T bölgesinde gerçekleştiği oldukça açıktır. Bu bölgedeki mikroyapılar  $T/T_{mp}$  değeri 0,3'den küçük olan filmlerde gözlemlenir. Aşırı pürüzsüz bir yüzeyin kaplama sonrasında elde edilmesi ise filmin büyümesi boyunca enerji yüklü partiküllerin yüzeyi sürekli olarak bombardımana tutmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 7.11 (a)'dan da görülebileceği üzere 50 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilmiş olan numunelerin yüzey morfolojileri eş eksenli taneler şeklinde görülmektedir. Ancak daha yüksek büyütmeyle çıktığında (Şekil 7.11 (b) ve (c)) bu eş eksenli tanelerin aslında üzüm salkımına benzer bir yapı sergilediği görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere kararsız küçük taneler bir araya gelip büyümüş ve Şekil 7.11 (b)'deki mikroyapının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Oluşum mekanizması tamamen üç boyutlu Volmer – Weber büyüme mekanizması ile gerçekleşmiştir. Altlık yüzeyinde biriken taneciklerin birbirleri arasındaki çekim kuvvetinin yüksek olmasından dolayı aglomerasyon benzeri bir yapı oluşturacak şekilde çekirdeklenme gerçekleşmiştir. Elde edilen mikroyapının yüksek oranda polikristalin olmasından dolayı Thorton modeline göre çekirdeklenme

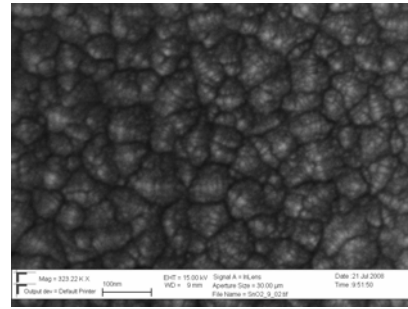


Zon 2 bölgesinde gerçekleşmiştir. Zon 1 bölgesindeki çekirdeklenmeye göre  $T/T_{mp}$  değeri 0,3'den daha düşük değerlerde meydana gelmiştir.

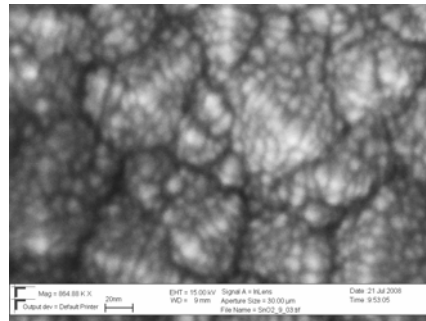
Oksijen kısmi basıncının %10'a yükseltilmesi ile Şekil 7.12'de gösterildiği gibi nano tanelerin topaklaşması ortadan kalkmıştır. Şekil 7.12 (b)'den de görülebileceği üzere Şekil 7.11'deki üzüksü ve aglomere yapı tamamen kaybolmuştur. Büyüme mekanizmasının Volmer – Weber'e göre meydana geldiği aşıkardır. Şekil 7.12 (c)'den de görülebileceği üzere kaplama sonrasında elde edilen tanelerin eş eksenli olması dolayısıyla Thornton modeline göre film büyümesi Zon 3 bölgesinde gerçekleşmiştir ( $T/T_{mp} > 0,5$ ).



(a)

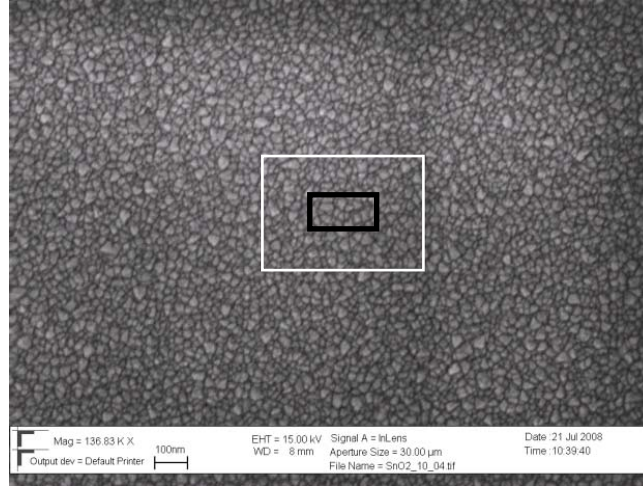


(b)

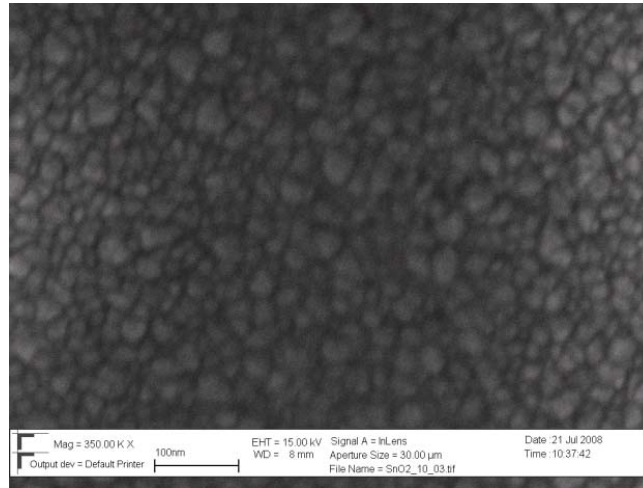


(c)

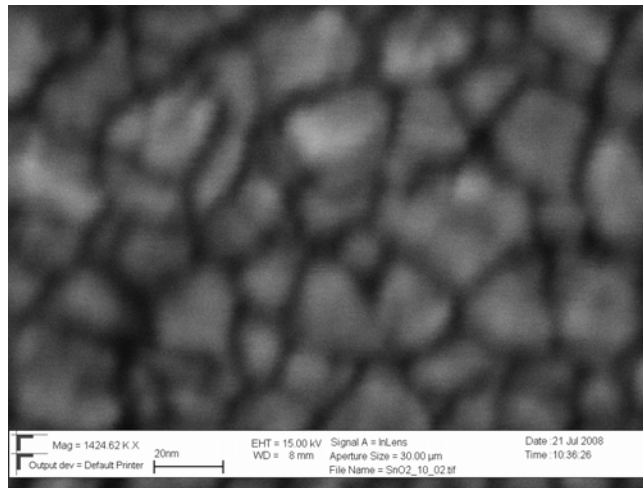
Şekil 7.11. (a) 50 W RF gücü ve %5 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin FESEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan; (c) Siyah çerçeveli alan.



(a)



(b)

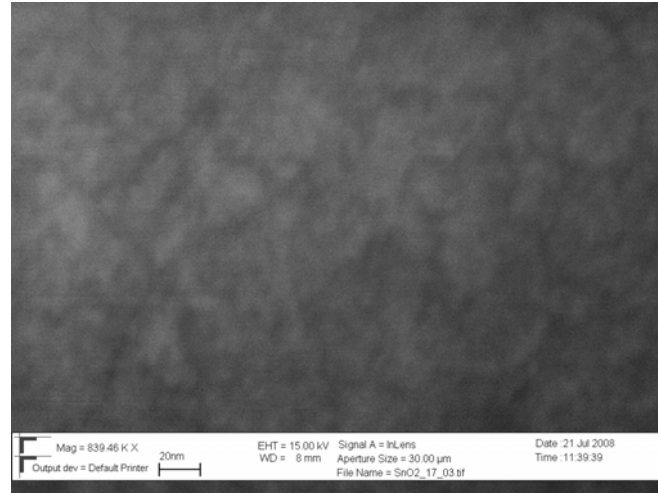


(c)

Şekil 7.12. (a) 50 W RF gücü ve %10 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin FESEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan; (c) Siyah çerçeveli alan.



(a)



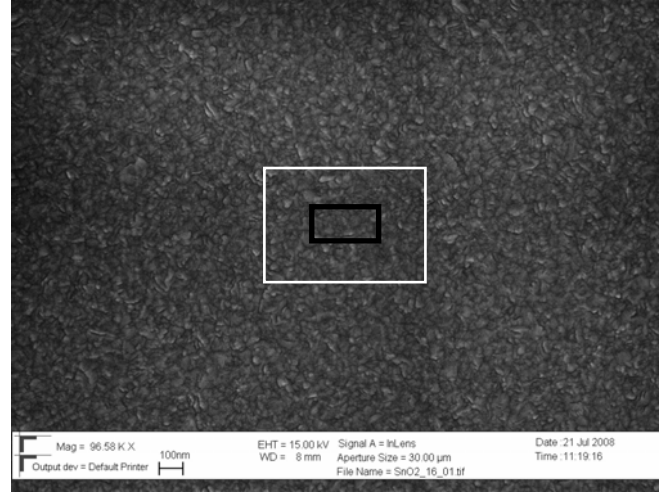
(b)

Şekil 7.13. (a) 100 W RF gücü ve %0,5 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin FESEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan.

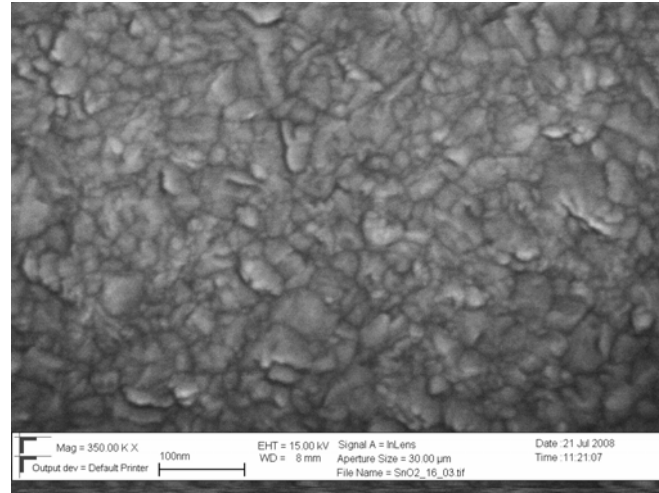
100 W RF gücü ve %0,5 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerin SEM görüntüleri ise Şekil 7.13'deki gibidir. Şekilden de anlaşılacağı üzere yüksek oranda pürüzsüz bir yüzey ve oldukça yoğun bir film tabakası elde edilmiştir. Filmin büyüme morfolojisi şekilden de anlaşılacağı üzere Stranski – Krastanov mekanizmasına göre gerçekleşmiştir. Bu büyüme şeklinde öncelikle bir ya da birden fazla tek tabaka altlık yüzeyi üzerinde büyümüş ve sonrasında ise değişen bağ enerjilerine göre büyüme adalar şeklinde gerçekleşmiştir. Şekil 7.13 (a)'dan da görülebileceği üzere tane sınırları aşırı pürüzsüz yüzeye bağlı olarak oldukça belirsiz şekilde ortaya çıkmıştır. Daha yüksek büyütmelemlerde ise (Şekil 7.13 (b)) ise farklı geometrik şekillere ve büyüklüklere sahip tanelerin ortaya çıktığı görülmektedir.

Bunun nedeni ise film oluşumu esnasında meydana gelen Oswald olgunlaşması ile açıklanabilir. Buna göre farklı yarıçap ve buhar basınçlarına bağlı olarak büyük partiküllerin küçük partiküller üzerinde büyümesi gerçekleşmiş ve bunun sonucunda farklı geometrik şekillere ve tane boyutuna sahip nano tanelerin elde edilmesi sağlanmıştır. Özellikle aşırı pürüzsüz bir yüzeyin elde edilmesi Thorton modeline göre film oluşumunun Zon T bölgesinde gerçekleştiğini işaret etmektedir.  $T/T_{mp}$  değeri 0,3'den küçük olmasına karşılık yüzeyin sürekli iyon bombardıman altında kalması ile elde edilen film yüzeyinin oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir.

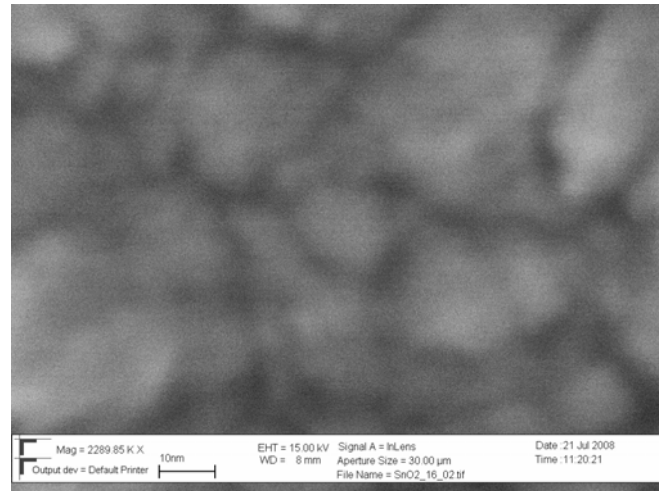
Şekil 7.14'de ise 100 W RF gücü ve %2 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan numunelerin SEM görüntüleri görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere oldukça yoğun ve pürüzlü bir film tabakası elde edilmiştir. Aşırı derecede pürüzlü bir yüzeyin elde edilmesi film oluşumunun Volmer-Weber mekanizması ile gerçekleştiğini işaret etmektedir. Buhar fazındaki kalay oksit iyonlarının kendi aralarındaki yüksek çekim kuvvetine bağlı olarak adalar şeklinde büyüme gerçekleşmiştir. Ayrıca farklı büyüklükteki kalay oksit iyonlarının değişen yüzey gerilim enerjilerine bağlı olarak film büyümesi tabakalı bir yapı ortaya koymuştur. elde edilen ince filmlerin kaba bir yüzey yapısına ve düşük film mukavemeti değerlerine sahip olmasından dolayı Thorton modeline göre büyüme Zon 1 bölgesinde ( $T/T_{mp} < 0,3$ ) gerçekleşmiştir.



(a)



(b)

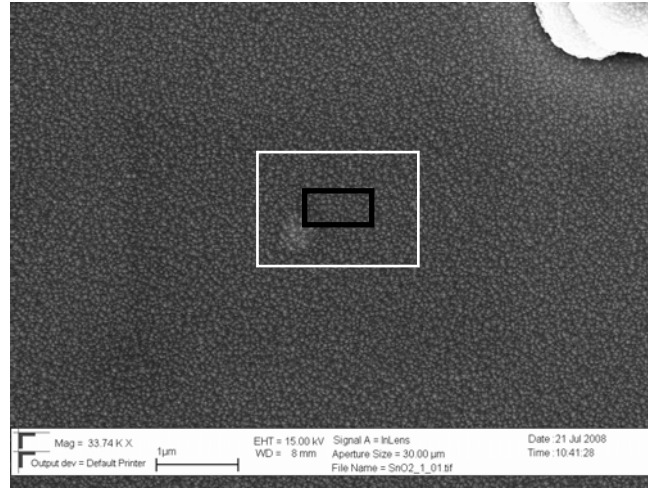


(c)

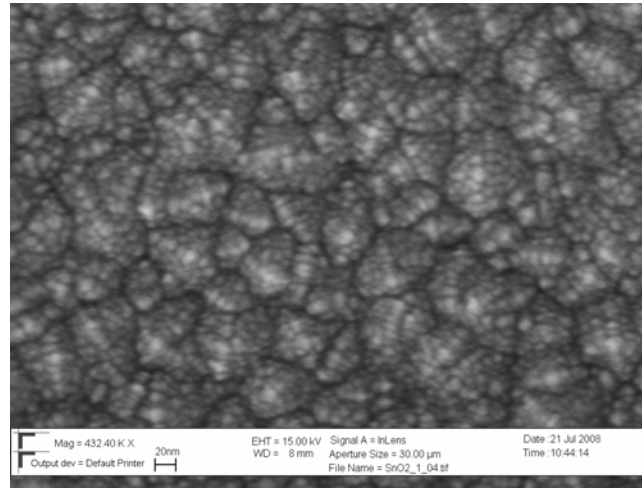
Şekil 7.14. (a) 100 W RF gücü ve %2 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin FESEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.

100 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerin yüzey morfolojileri 50 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basıncında (Şekil 6.11 (a), (b) ve (c)) üretilmiş olan numunelerle benzerlik göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere yüzey morfolojisi düşük büyütmelelerde eş ekseli taneler şeklinde iken yüksek büyütmelelere çıkıldığında yapıların üzüksü bir yapı sergilediği görülmektedir. Üzüksü bir yüzey morfolojisinin elde edilmesi büyüme mekanizmasının Volmer – Weber mekanizmasına göre gerçekleştiğini göstermektedir. Yüzey morfolojisinin aglomere bir yapı şeklinde ortaya çıkması ise kalay oksit moleküllerinin birbirleri arasındaki çekim kuvvetinin çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen mikroyapının eş eksenli olması dolayısıyla Thornton modeline göre film büyümesi Zon 3 bölgesinde gerçekleşmiştir ( $T/T_{mp} > 0,5$ ). Zon 3 bölgesindeki çekirdeklenmeye göre  $T/T_{mp}$  değeri 0,5’den daha büyük değerlerde meydana gelmiştir.

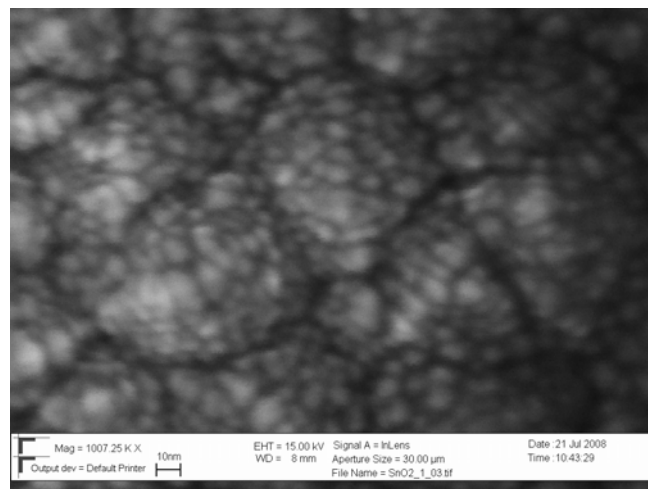
100 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basınçlarında üretilen numunelerin yüzey morfolojileri Şekil 7.16 (a), (b) ve (c)’den de görülebileceği üzere 50 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basınçlarında üretilen numunelerle benzerlikler göstermektedir. Şekil 7.16 (b)’den de görülebileceği üzere Şekil 6.15’deki üzüksü ve aglomere yapı tamamen ortadan kalkmıştır. Büyüme mekanizmasının Volmer – Weber’e göre ortaya çıktığı aşıkardır. Şekil 7.12 (c)’den de görülebileceği üzere kaplama sonrasında elde edilen tanelerin eş eksenli olması dolayısıyla Thornton modeline göre film büyümesi Zon 3 bölgesinde gerçekleşmiştir ( $T/T_{mp} > 0,5$ ). Şekil 7.16 (a)’da gösterilmiş olan beyaz ok ise kaplama sonrası elde edilmiş olan filmdeki çatlakları göstermektedir. Oksijen kısmi basıncındaki artışlara bağlı olarak filmlerdeki gerilme artmış ve mikro çatlakların oluşmasına neden olmuştur. Mikroçatlakların oluşmasındaki en önemli neden ise filmin tercihli büyüme yönlerinde çok düzlemlerli çekirdeklenme ve büyüme olmasıdır. Şekil 7.7 ve Tablo 7.1’den de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncındaki artışlar büyüme düzlemlerini ve buna bağlı olarak ise çekirdeklenme bölgelerini artırmaktadır. Artan çekirdeklenme bölgesi sayısına bağlı olarak ise film gerilmelerinde artışa ve en nihayetinde ise mikroçatlaklara neden olmaktadır.



(a)

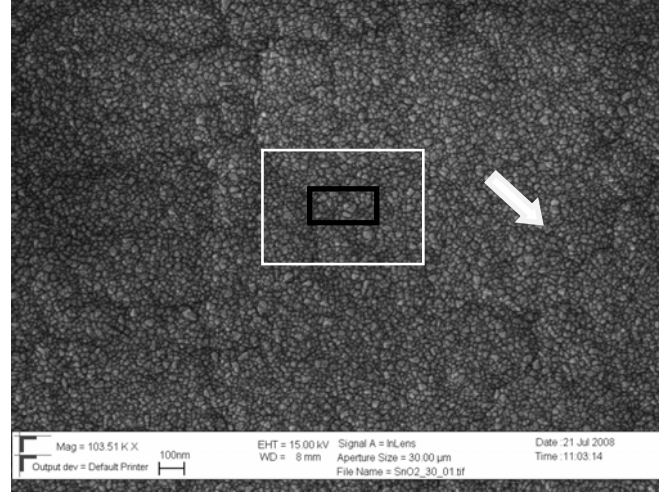


(b)

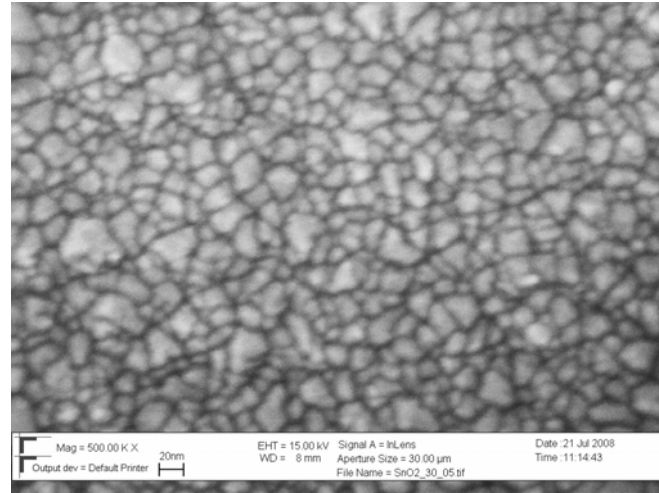


(c)

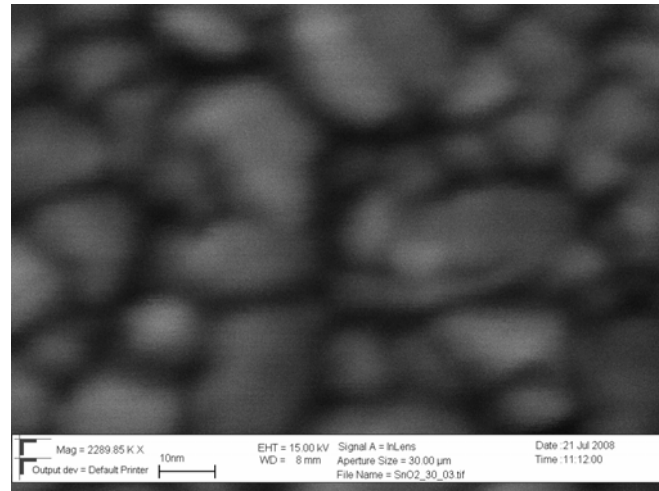
Şekil 7.15. (a) 100 W RF gücü ve %5 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin FESEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.



(a)



(b)



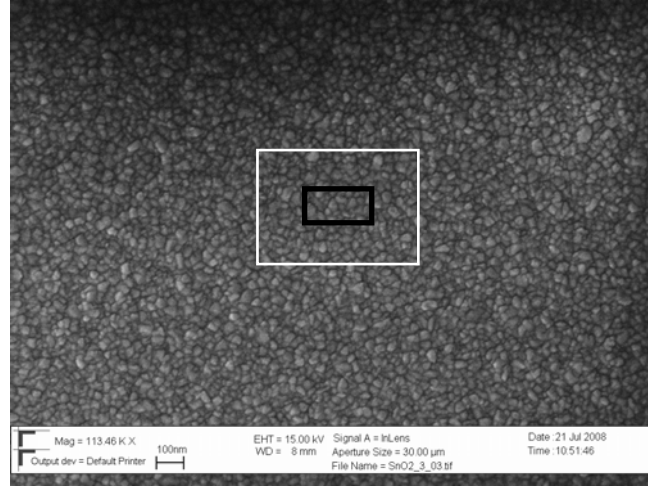
(c)

Şekil 7.16. (a) 100 W RF gücü ve %10 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin FESEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçevesi alan, (c) Siyah çerçevesi alan.

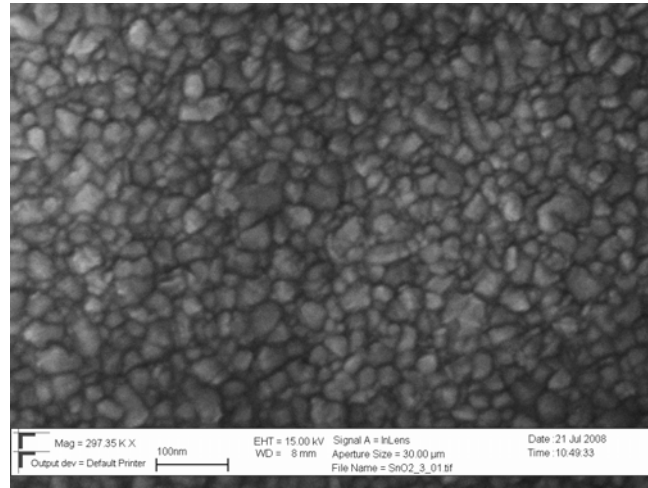


Şekil 7.17 (a), (b) ve (c) ise 150 W RF gücü ve %5 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin FESEM resimlerini göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere oldukça pürüzlü ve yoğun bir film tabakası elde edilmiştir. Düşük büyütmede (Şekil 7.17 (a)) oluşan filmlerin eş eksenli taneler şeklinde oluştuğu görülmektedir. Ancak yüksek büyütmelede yapının düzensiz ve kısmen sinterlenmiş bir yapı şeklinde ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. SEM resimlerinden de anlaşılacağı üzere en küçük kararlı kümeciklerin büyüyerek adaları oluşturduğu yapılar (Volmer-Weber mekanizması). Bu ise filmdeki atomların ya da moleküllerin bağ kuvvetlerinin birbirleri arasında çok güçlü olduğu ve altlık ile karşılaştırıldığında ise zayıf olduğu anlamına gelmektedir. Buhar fazındaki kalay oksit iyonlarının kendi aralarındaki yüksek çekim kuvvetine bağlı olarak adalar şeklinde büyüme gerçekleşmiştir. Ayrıca farklı büyüklükteki kalay oksit tanelerinin değişen yüzey gerilim enerjilerine bağlı olarak film büyümesi tabakalı bir yapı ortaya koymuştur. Thornton modeline göre büyüme ise Zon 2 bölgesinde ( $0,3 < T/T_{mp} < 0,5$ ) gerçekleşmiştir. Elde edilen yüzey morfolojisinin tabakalı bir yapı şeklinde ortaya çıkması film büyümesinin bu zon bölgesi içerisinde gerçekleştiğini işaret etmektedir.

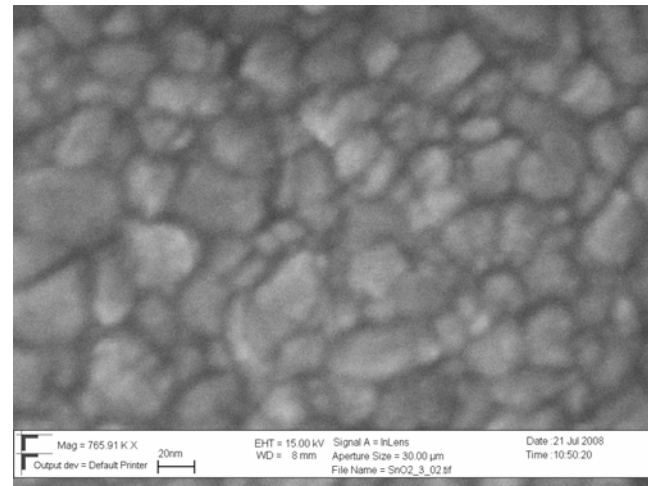
Şekil 7.18'de ise 150 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin FESEM resimleri görülmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere oldukça yoğun, pürüzlü ve bol poroziteli bir yapı elde edilmiştir. Özellikle oksijen kısmi basıncındaki artışlara bağlı olarak eş eksenli ve yarı kristalin tanelerin oluştuğu anlaşılmaktadır (Şekil 7.11 (c)). Şekillerden de anlaşılacağı üzere en küçük kararlı taneler büyüyerek adaları meydana getirmişlerdir. Şekil 7.18 (c)'den de anlaşılacağı üzere tane boyutunda düşüşlerin de gözlemlendiği söylenebilir. Özellikle adatomların yüzey enerjilerine bağlı olarak taneler su damlasını andıracak şekilde bir araya gelerek tek bir tanenin oluşumunu sağlamışlardır. Thornton modeline göre elde edilen mikroyapılar incelendiğinde film oluşumu Zon 3 bölgesinde ( $T/T_{mp} > 0,5$ ) gerçekleşmiş ve yüksek sıcaklıklara bağlı olarak eş eksenli ve kuasi kristalin tanelerin oluşumu gözlemlenmiştir. Film büyümesi ise buna bağlı olarak epitaksiyel büyüme şeklinde gerçekleşmiştir.



(a)

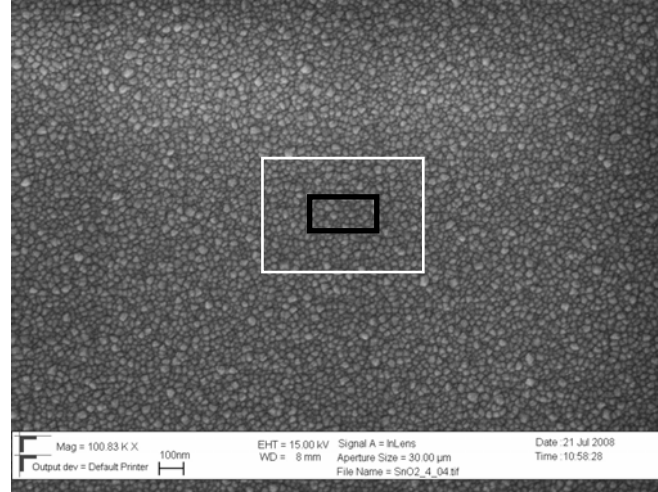


(b)

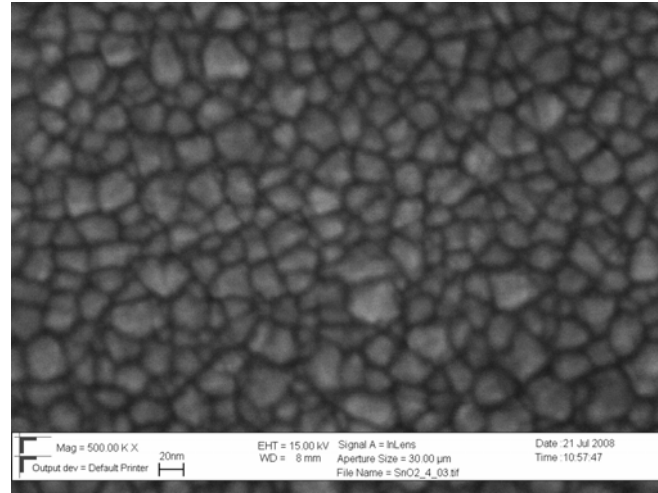


(c)

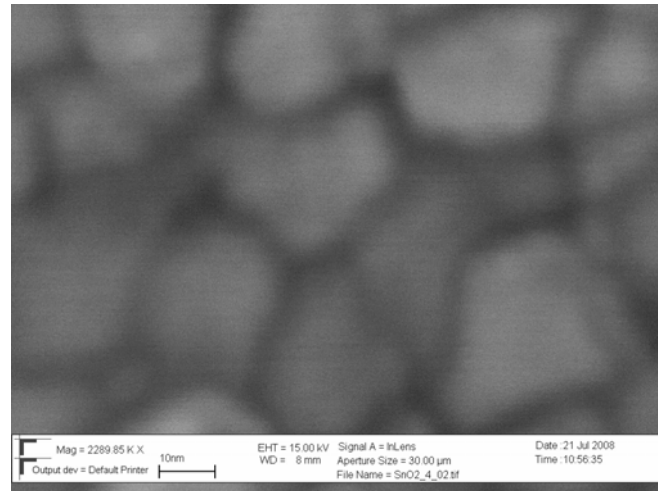
Şekil 7.17. (a) 150 W RF gücü ve %5 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin FESEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçeveli alan, (c) Siyah çerçeveli alan.



(a)

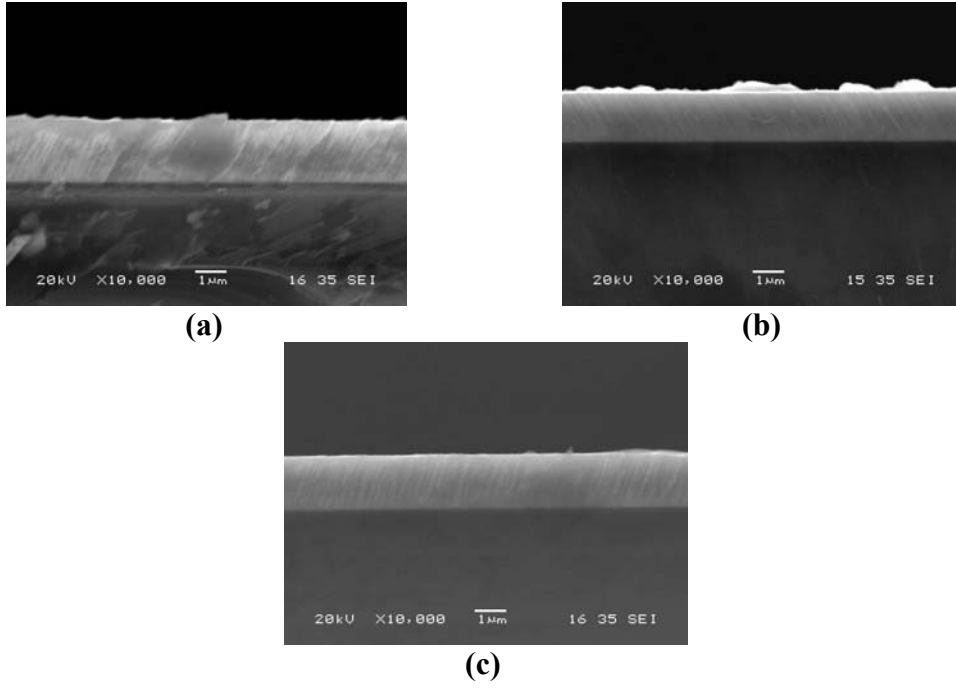


(b)

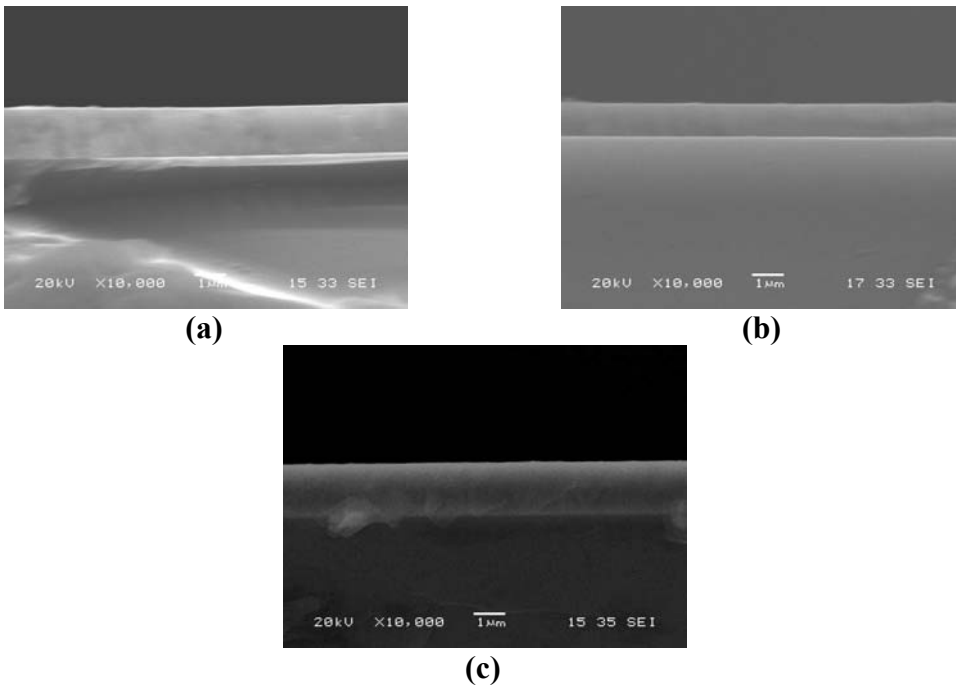


(c)

Şekil 7.18. (a) 150 W RF gücü ve %10 Oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin FESEM görüntüsü, (b) Beyaz çerçevesi alan, (c) Siyah çerçevesi alan.



Şekil 7.19. (a) 50 W RF gücü, (b) 100 W RF gücü ve (c) 150 W RF gücü ve saf argon atmosferinde üretilmiş ince filmlerin kesit görüntüleri.



Şekil 7.20. (a) 50 W RF gücü, (b) 100 W RF gücü ve (c) 150 W RF gücü ve %10 Oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş ince filmlerin kesit görüntüleri.

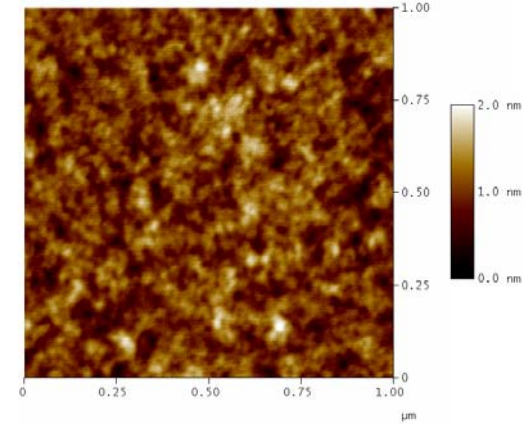
Şekil 19 (a), (b) ve (c) sırası ile 50 W, 100 W ve 150 W RF güçlerinde ve saf argon atmosferinde üretilmiş ince filmlerin kesit görüntüleri gösterilmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere saf argon atmosferlerinde üretilmiş olan ince filmler kolonsal yapıda çekirdeklenmişlerdir. Thornton modeli esas alındığında üretilmiş olan ince filmlerin çekirdeklenme mekanizmalarının Zon T ya da Zon 1 bölgesine göre gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 20 (a), (b) ve (c) sırası ile 50 W, 100 W ve 150 W RF güçlerinde ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin kesit görüntüleri gösterilmektedir. Görüntülerden de anlaşılacağı üzere elde edilmiş ince filmlerin kesitleri oldukça pürüzsüz olduğu görülmektedir. Pürüzsüz kesitler ise yüzey morfolojisinin eş eksenli tanelerden meydana geldiğini işaret etmektedir. Buna bağlı olarak Thornton modeli esas alındığında, üretilmiş olan ince filmlerin çekirdeklenme mekanizmalarının Zon 2 ya da Zon 3 bölgesine göre gerçekleştiğini göstermektedir.

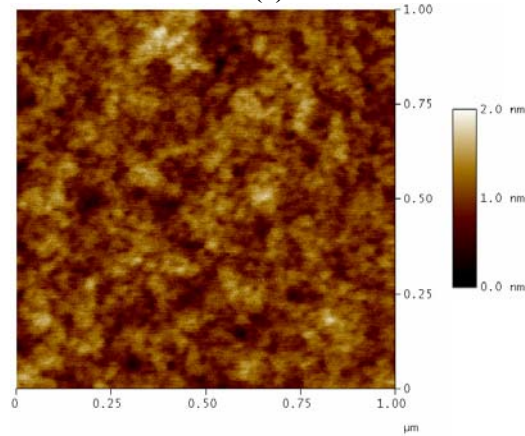
### 7.5. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) Analizleri

Şekil 7.21 (a), (b) ve (c) sırası ile 50 W, 100 W ve 150 W RF güçlerinde ve saf argon kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerin AFM resimlerini göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere oldukça pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip ince filmlerin üretimi sağlanmıştır. Her numunenin 5 farklı bölgesinde  $R_a$  pürüzlülük ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sırası ile 2,17 nm, 2,15 nm ve 2,09 nm'lik oldukça düşük pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler ise parlatılmış silikon wafer yüzeyinin pürüzlülüğüne eşittir. Elde edilen değerlerden de anlaşılacağı üzere artan RF gücüne bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünde artışlar meydana gelmektedir. Bunun en temel nedeni ise RF gücüne bağlı olarak artan iyonizasyonun adatom hareketliliğinde artışlara neden olmasıdır. Şekillerden çıkarılacak olan diğer önemli bir husus ise filmin çekirdeklenme mekanizmasıdır. Çekirdeklenmenin iki boyutlu ve tabakasal bir şekilde olduğu elde edilen pürüzlülük değerlerinden anlaşılmaktadır. Benzer şekilde yüzey pürüzlülüğüne yakın pürüzlülüklerde ince filmlerin elde edilmesi çekirdeklenme mekanizmasının Frank der Merwe mekanizmasına bağlı olarak gerçekleştiğini işaret etmektedir. Buna bağlı olarak

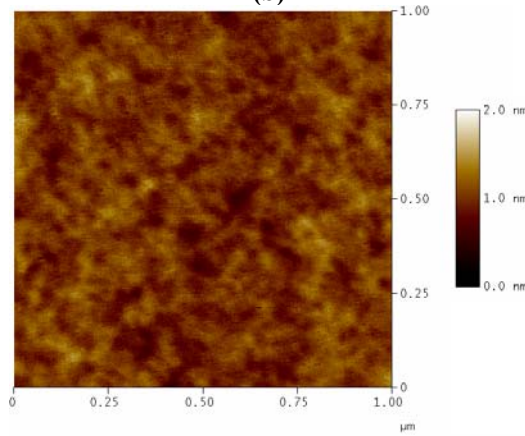
hedef malzemeden buharlaştırılan kalay oksit moleküllerinin birbirlerinden ziyade altlık üzerine çok sıkı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.



(a)

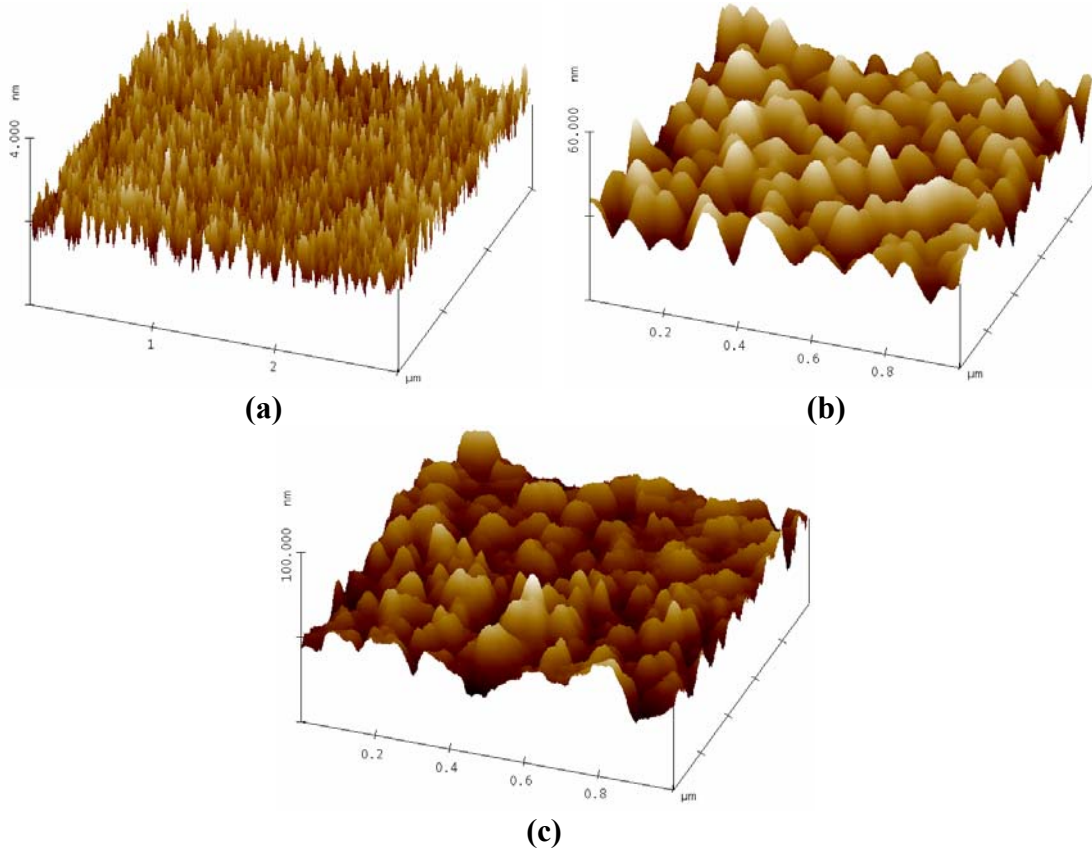


(b)



(c)

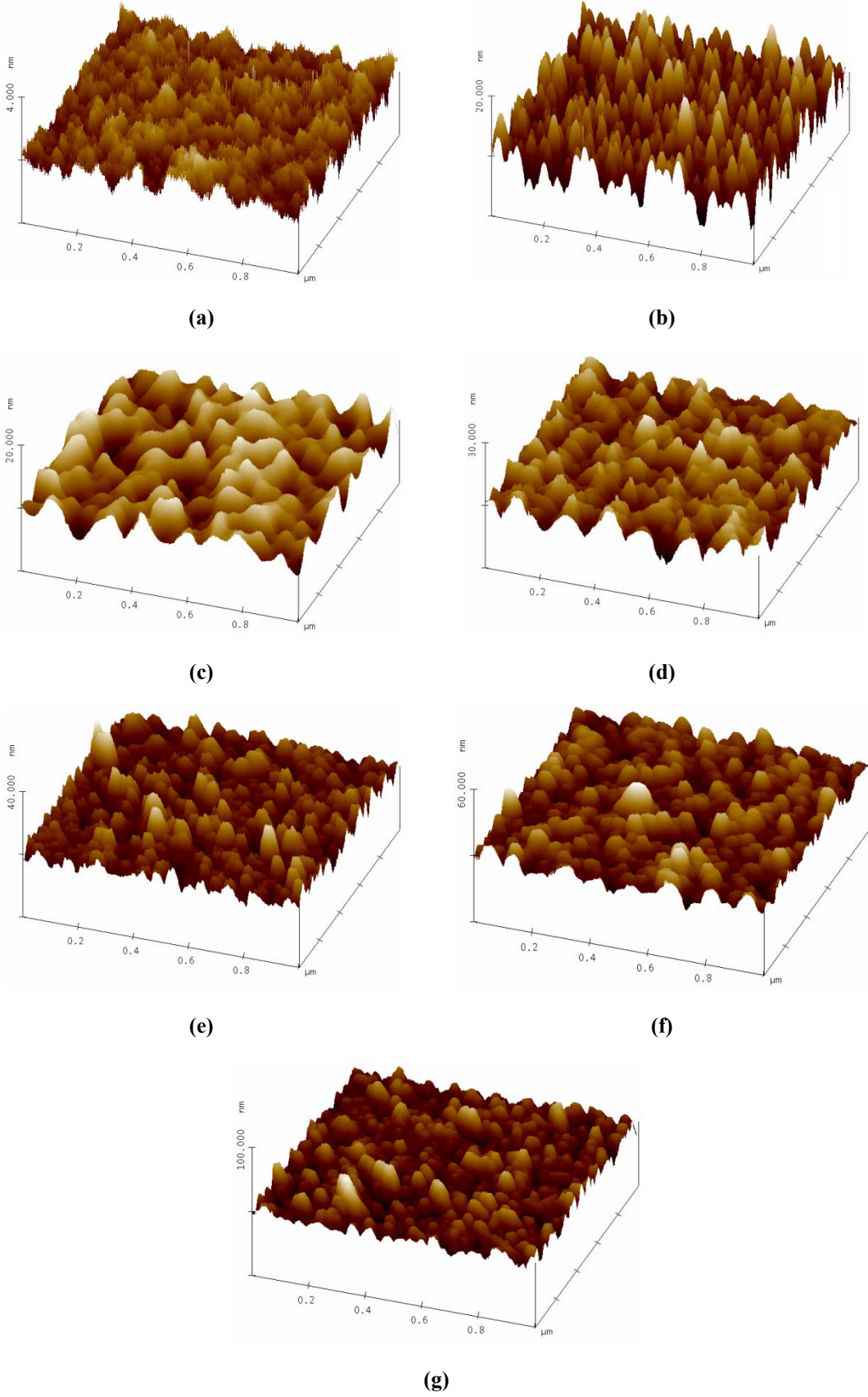
Şekil 7.21. (a) 50 W RF gücü ve saf argon (b) 100 W RF gücü ve saf argon (c) 150 W RF gücü ve saf argon kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin AFM faz bileşimi görüntüleri.



Şekil 7.22. 50 W RF gücü (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin topografik AFM görüntüleri.

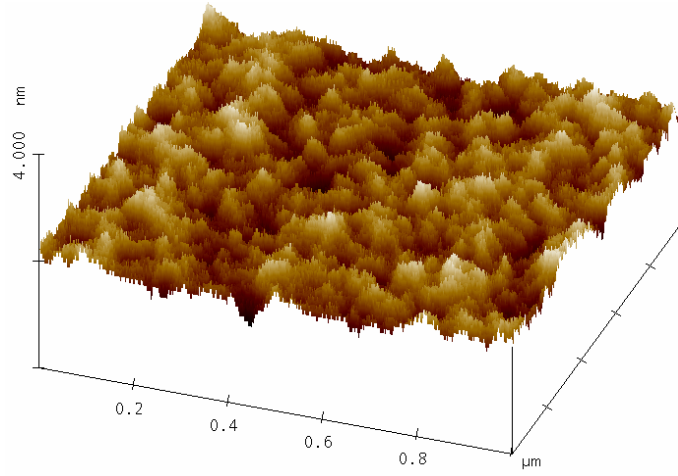
Şekil 7.22 (a), (b) ve (c) 50 W RF gücü ve sırasıyla saf argon, % 5 oksijen ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan numunelerin topografik AFM resimleri göstermektedir. Şekil 7.22 (a)'dan da görülebileceği üzere saf argon atmosferinde kaplanmış numunelerin yüzey topografyaları kolonsal ince iğneler şeklindedir. Ancak Şekil 7.22 (b) ve (c)'den de görülebileceği üzere artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ince iğnesel kolonsal yapının yanlara doğru büyüyerek oldukça pürüzlü ve yüksek oranda boşluk içeren bir yapının meydana gelmesi sağlanmıştır. 100 W ve 150 W RF güçlerinde ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş numunelerin AFM resimleri ise sırası ile Şekil 7.23 (a), (b), (c), (d), (e), (f) ve (g)'de ve Şekil 7.22 (a), (b) ve (c)'de gösterilmiştir. Oksijen kısmi basıncına bağlı olarak yüzey topografyalarındaki değişimler 50 W RF gücü ile üretilmiş olan numunelere benzer şekilde gerçekleşmiştir.



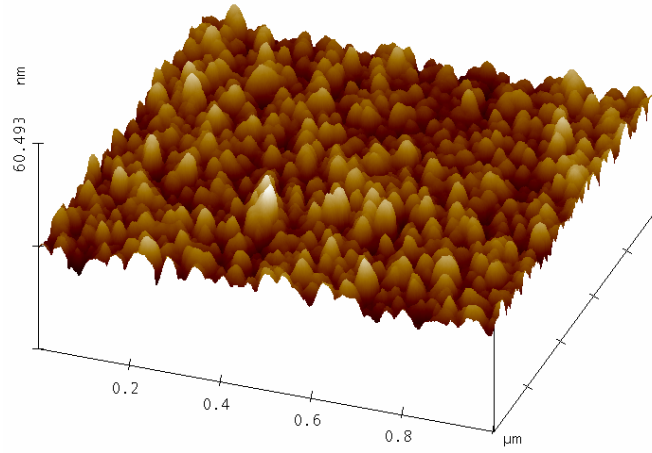


Şekil 7.23. 100 W RF gücü (a) saf argon; (b) % 0,2 oksijen, (c) % 0,5 oksijen, (d) % 1 oksijen (e) % 2 oksijen, (f) % 5 oksijen ve (g) % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş ince filmlerin topografik AFM görüntüleri.

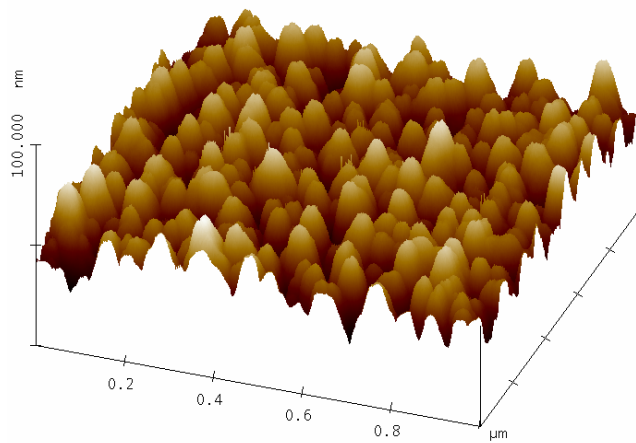




(a)

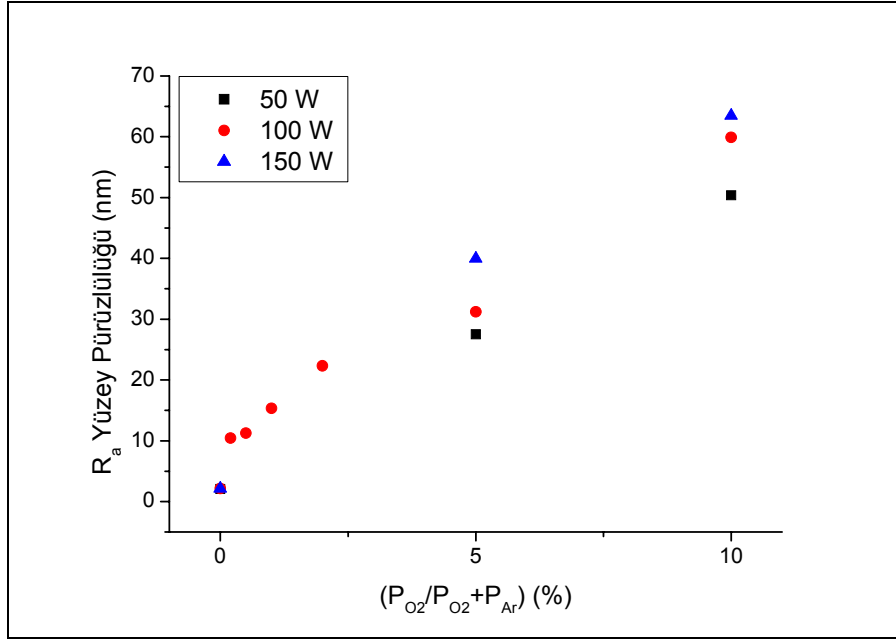


(b)



(c)

Şekil 7.24. 150 W RF gücü (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş ince filmlerin topografik AFM görüntüleri.



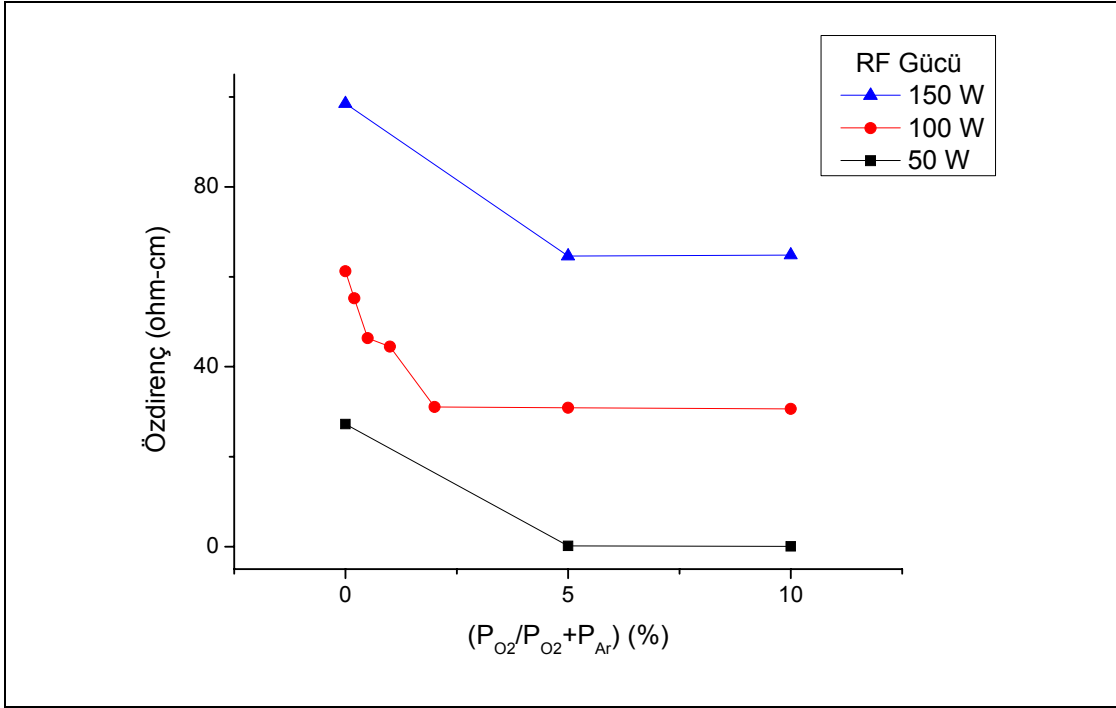
Şekil 7.25. 50 W, 100 W ve 150 W RF güçleri kullanılarak üretilmiş ince filmlerin  $R_a$  yüzey pürüzlülüklerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişimi.

Şekil 7.25 sırasıyla 50 W, 100 W ve 150 W RF güçlerinde üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerinin  $R_a$  yüzey pürüzlülük değerlerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere saf argon atmosferinde kaplanmış olan filmlerin  $R_a$  pürüzlülük değerleri arasında oldukça büyük farklılıklar gözlemlenmektedir. Özellikle düşük oksijen kısmi basınçlarında yapılan kaplamalarda adatomlar daha yüksek iç enerji değerlerine ve buna bağlı olarak ise daha yüksek mobilitelere sahiptirler. Yüksek mobilitelere sahip olan adatomlar ise daha pürüzsüz yüzeyler oluşturma eğiliminde olurlar. Bu nedenle Şekil 6.23'den de görülebileceği gibi artan oksijen kısmi basınçlarına bağlı olarak üretilmiş kalay oksit ince filmlerin  $R_a$  pürüzlülük değerlerinde de artışlar gözlemlenmektedir. Oksijen kısmi basıncına bağlı olarak pürüzlülük değerlerinin artmasının diğer bir nedeni ise hedef malzemedan koparılan atom ya da moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin reaktif gazla değişmesi ile açıklanabilir. Hedef malzemedan koparılan atomların ya da moleküllerin reaktif gazlarla etkileşime girmesi ile iç enerjilerinde bir azalma meydana gelir. Buna bağlı olarak ise mobilitelerinde bir azalma oluşur ve kaplama tabakasal olarak gelişemez [157]. RF gücü artışı ile pürüzlülüğün artması ise artan gaz iyonizasyonu ile açıklanabilir. RF gücünü artışı hedef malzeme yüzeyinden koparılan atom ya da moleküllerin daha yüksek iç enerji

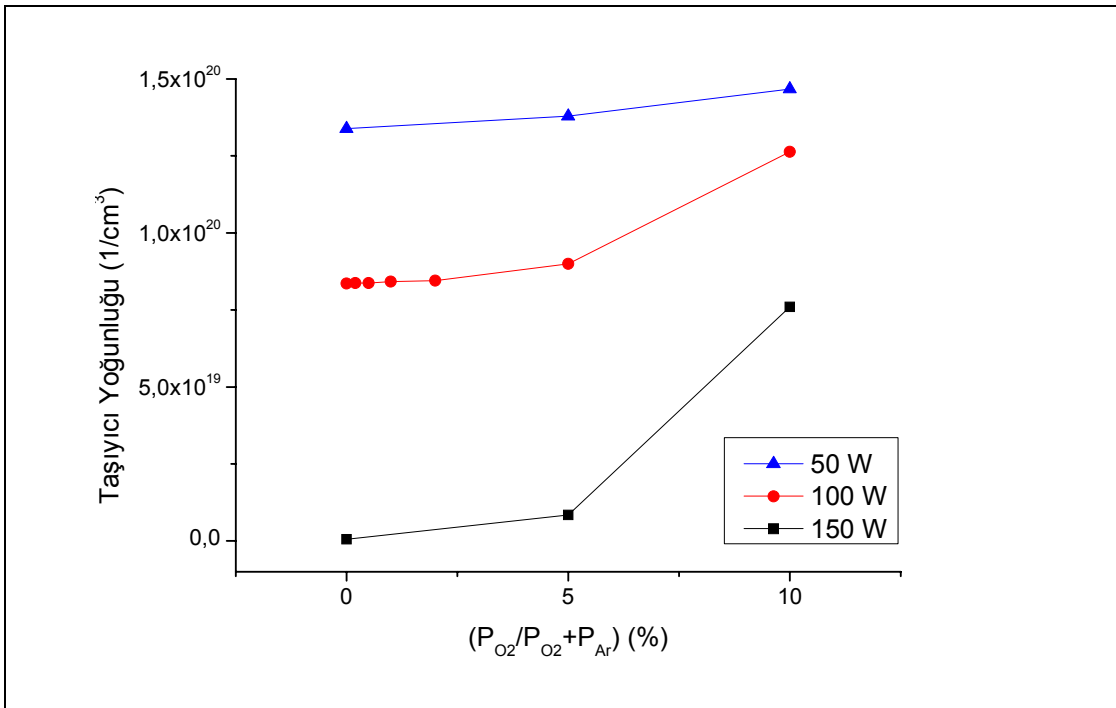
değerlerine sahip olmasına sağlar. Ancak hedef malzemeden altlık yüzeyine hareketi sırasında bu enerjinin büyük bir kısmını özellikle reaktif gazlarla çarpışma sonucu kaybeder. Ortalama serbest yol kısalmış ancak  $R_a$  pürüzlülük değerlerinde bir artış ortaya çıkar.

## 7.6. İnce Filmlerin Levhasal Özdirenç ve Hall Etkisi Testleri

Kaplanmış olan nano kristalin kalay oksit ince filmlerinin özdirenç ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri oda sıcaklığında Hall ölçüm testleri kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçları ise Tablo 7.2’de verilmiştir. Yapılan testler sonucunda silikon waferlar üzerine kaplanmış olan nano kristalin kalay oksit ince filmlerinin n-tipi yarı iletken olduğu ve elde edilmiş filmlerin taşıyıcı yoğunluklarının ise  $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ile  $7,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  arasında değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Şekil 7.26 (a) ve (b)’de ise farklı RF güçlerine bağlı olarak üretilmiş olan nano kristalin kalay oksit ince filmlerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak özdirenç ve taşıyıcı konsantrasyonu değerlerinin değişimi görülmektedir. Yüksek oranda oksijen boşlukları konsantrasyonlarından dolayı yüzeyde oluşan donör seviyelerinin iletkenliği etkilediği bilinmektedir [186]. Saf argon kısmi basıncında üretilmiş olan ince filmlerde Şekil 7.3, 7.4 ve 7.5’den de görülebileceği kalay oksit stokiometrisinden sapmalar meydana gelmiş ve buna bağlı olarak ise filmlerin elektriksel iletkenliklerinde düşüşler gözlemlenmiştir. Düşük oksijen kısmi basınçlarında yapılan kaplamalarda ise daha düşük oranda oksijen boşluklarının elde edildiği ve buna bağlı olarak ise iletkenliğin ve taşıyıcı yoğunluğunun ise düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. Literatürde kalay oksit filmlerin elektriksel iletkenliğinin artan tane boyutu ile düşüş gösterdiği de rapor edilmiştir [187]. Saf tek kristal kalay oksidin yüksek bant aralığı enerjisine sahip olmasından dolayı oda sıcaklığında yalıtkan olarak davrandığı bilinen bir gerçektir. Polikristalin kalay oksit filmlerde ise iletkenlik tane boyutuna, oksijen eksikliğine ve kalay atomu arayer boşluğuna bağlıdır [188-189]. Deneysel sonuçlarımız ile karşılaştırıldığında ise artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak tane boyutu küçülmüş ve taşıyıcı yoğunluğu ise artmıştır.



(a)



(b)

Şekil 7.26. 50 W, 100 W ve 150 W RF güçleri kullanılarak üretilmiş ince filmlerin (a) özdirenç ve (b) taşıyıcı konsantrasyonları değerlerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişimi.

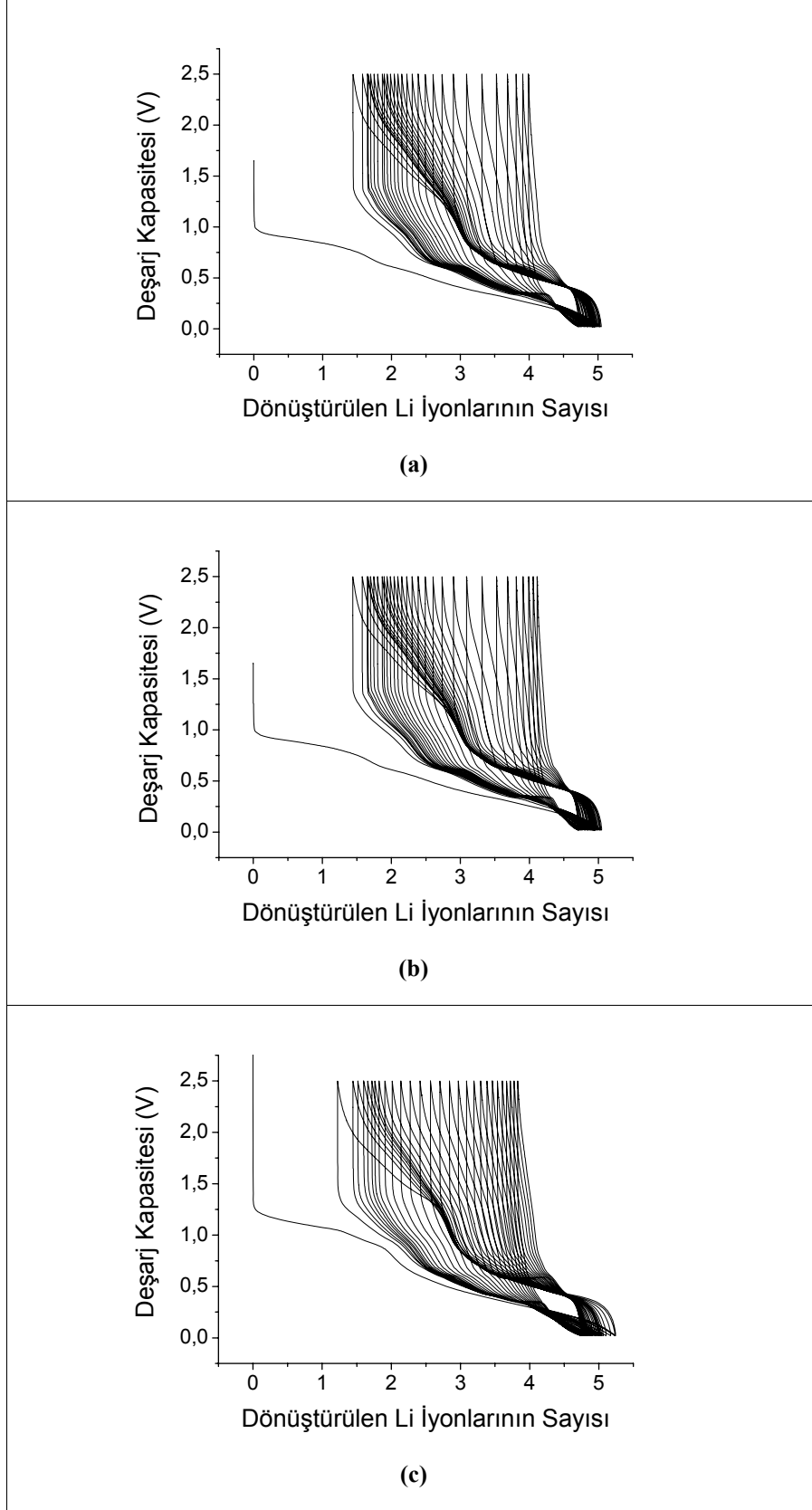
Tablo 7.2. Güç ve oksijen kısmi basıncına göre kalay oksit ince filmlerinin özdirenç ve Hall etkisi test sonuçları.

RF Gücü (W)	P (O <sub>2</sub> /Ar + O <sub>2</sub> ) (%)	Özdirenç (ohm-cm)	Hall Katsayısı (cm <sup>3</sup> /C)	Taşıyıcı Yoğunluğu (1/cm <sup>3</sup> )	Hall Mobilitesi (cm <sup>3</sup> /VS)
50	0	27,243	-17,9	5,2 x 10 <sup>17</sup>	0,77
	5	0,185	-0,464	8,4 x 10 <sup>18</sup>	2,6
	10	0,019	-0,067	7,6 x 10 <sup>19</sup>	3,8
100	0	30,643	-19,5	2,3 x 10 <sup>17</sup>	0,56
	0,2	24,657	-16,9	3,9 x 10 <sup>17</sup>	0,74
	0,5	15,769	-12,5	4,2 x 10 <sup>17</sup>	0,79
	1	13,872	-9,6	8,6 x 10 <sup>17</sup>	0,91
	2	0,454	-0,713	1,2 x 10 <sup>18</sup>	1,6
	5	0,299	-0,634	6,6 x 10 <sup>18</sup>	2,1
	10	0,045	-0,137	4,3 x 10 <sup>19</sup>	3,2
150	0	34,356	-21,2	1,4 x 10 <sup>17</sup>	0,35
	5	0,428	-0,832	4,2 x 10 <sup>18</sup>	1,7
	10	0,657	-0,256	1,3 x 10 <sup>19</sup>	2,3

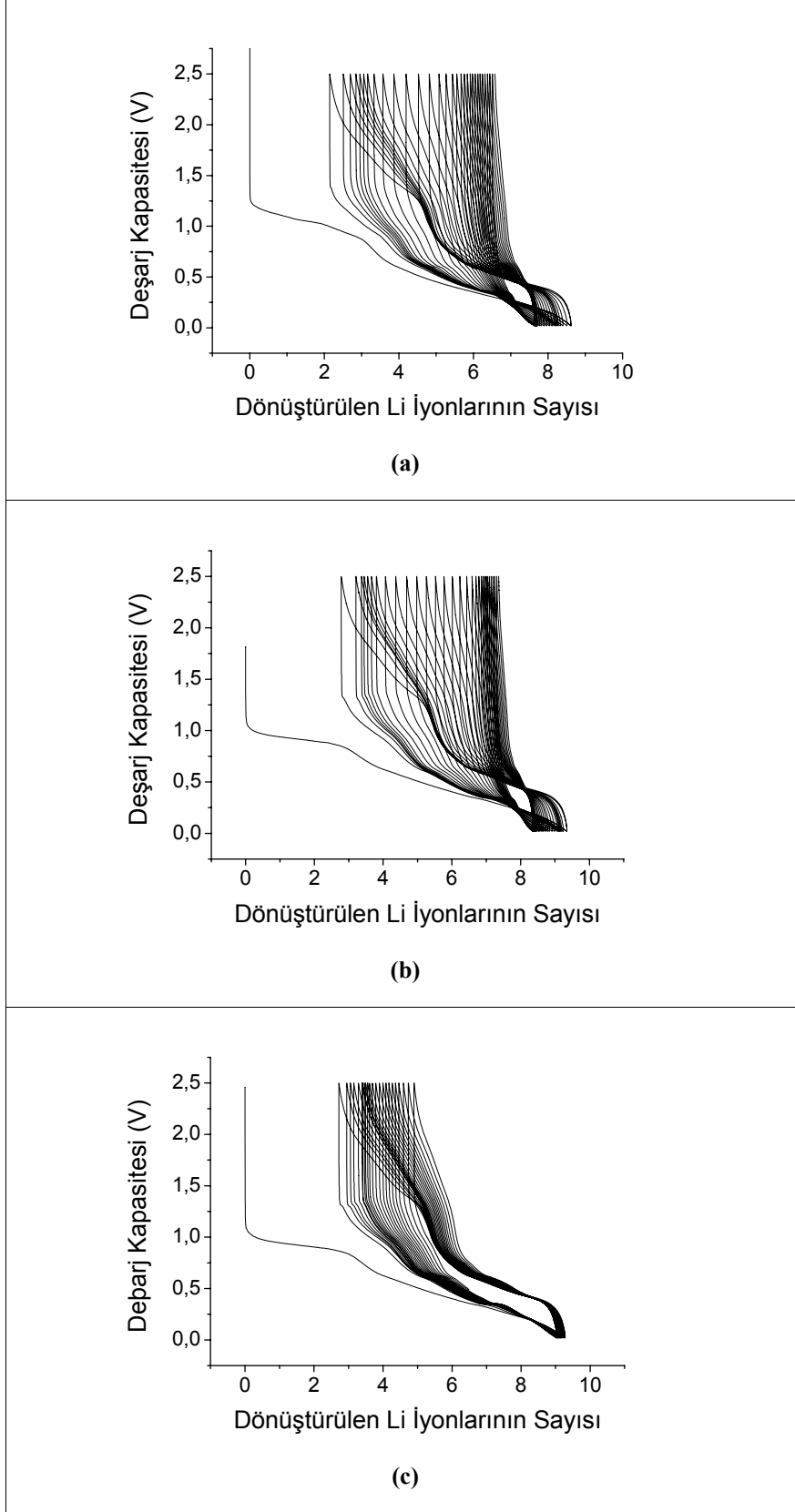
Yüksek oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerinden elde edilmiş daha düşük özdirenç değerleri ise filmlerin tercihli yönelmesi ile açıklanabilir. Polikristalin kalay oksit ince filmlerindeki (110) düzlemi enerji bakımından en kararlı ve en baskın kristal düzlemdir [190, 191]. Şekil 7.6, 7.7 ve 7.8'den de görülebileceği üzere oksijen kısmi basıncındaki artışlara bağlı olarak (110) düzleminin şiddetlerinde de artışlar meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak ise özdirenç değerlerinde düşümler ve taşıyıcı yoğunluklarında ise büyük oranda artışlar gözlemlenmiştir.

## 7.7. Elektrokimyasal Testler

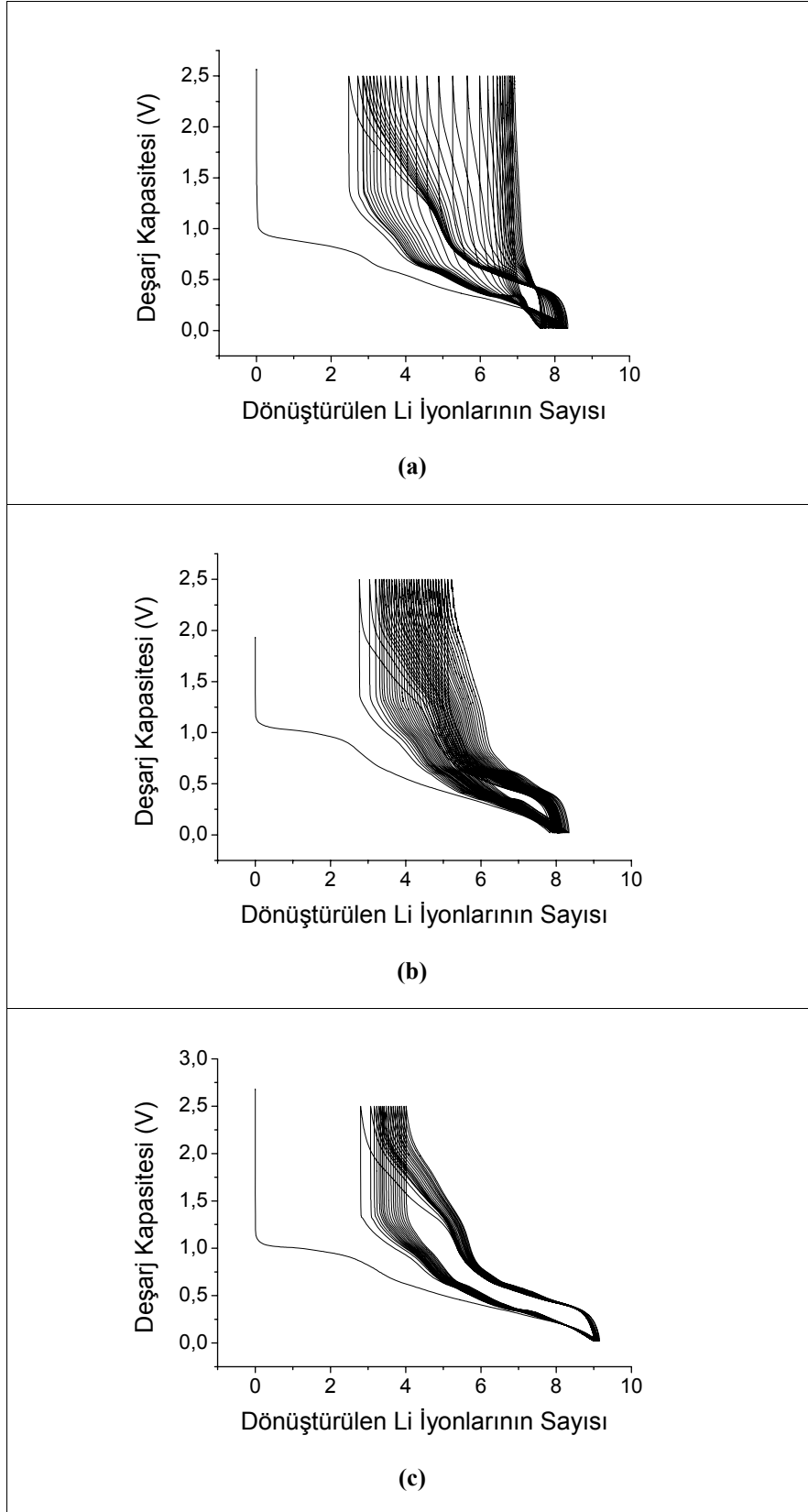
Elde edilen kaplamaların elektrokimyasal testleri CR2016 buton tipi piller oluşturularak değerlendirilmiştir. Pillerin şarj ve deşarj akımları olarak CR2016 pilleri için standart olan “C/20” hesabı göz önüne alınarak gerçekleştirilmiştir [2]. Buna bağlı olarak elde edilmiş olan pillerin şarj ve deşarj işlemleri 20 saatlik bir zaman diliminden gerçekleştirilecek şekilde elde edilen hücrelere akım verilmiştir. Elde edilen hücrelerin şarj-deşarj işlemleri 2,5 V ile 0,02 V arasında olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.27. 50 W RF gücü ve (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş numunelerin deşarj kapasitesi – dönüştürülen lityum iyonları grafiği.

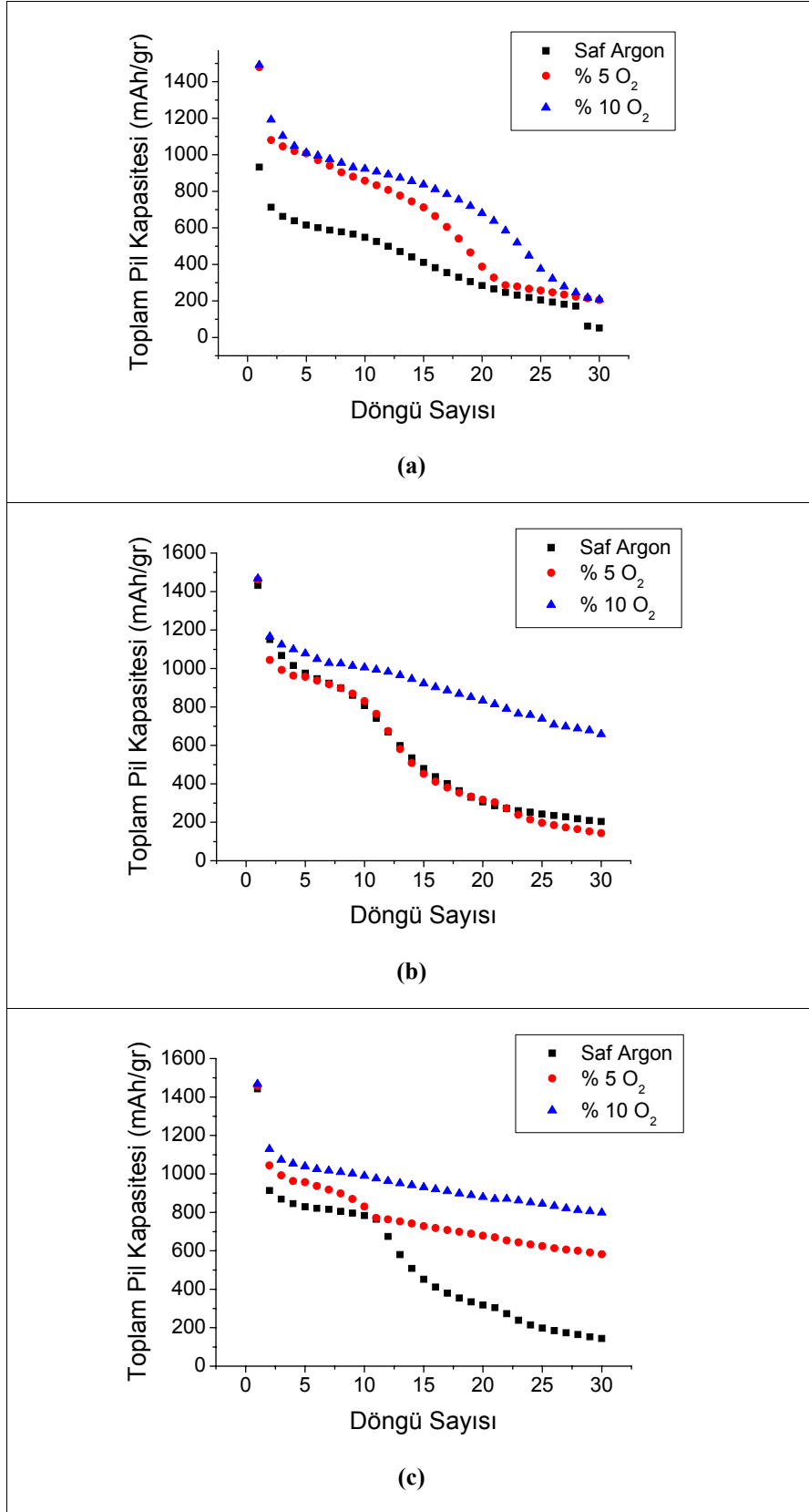


Şekil 7.28. 100 W RF gücü ve (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş numunelerin deşarj kapasitesi – dönüştürülen lityum iyonları grafiği.

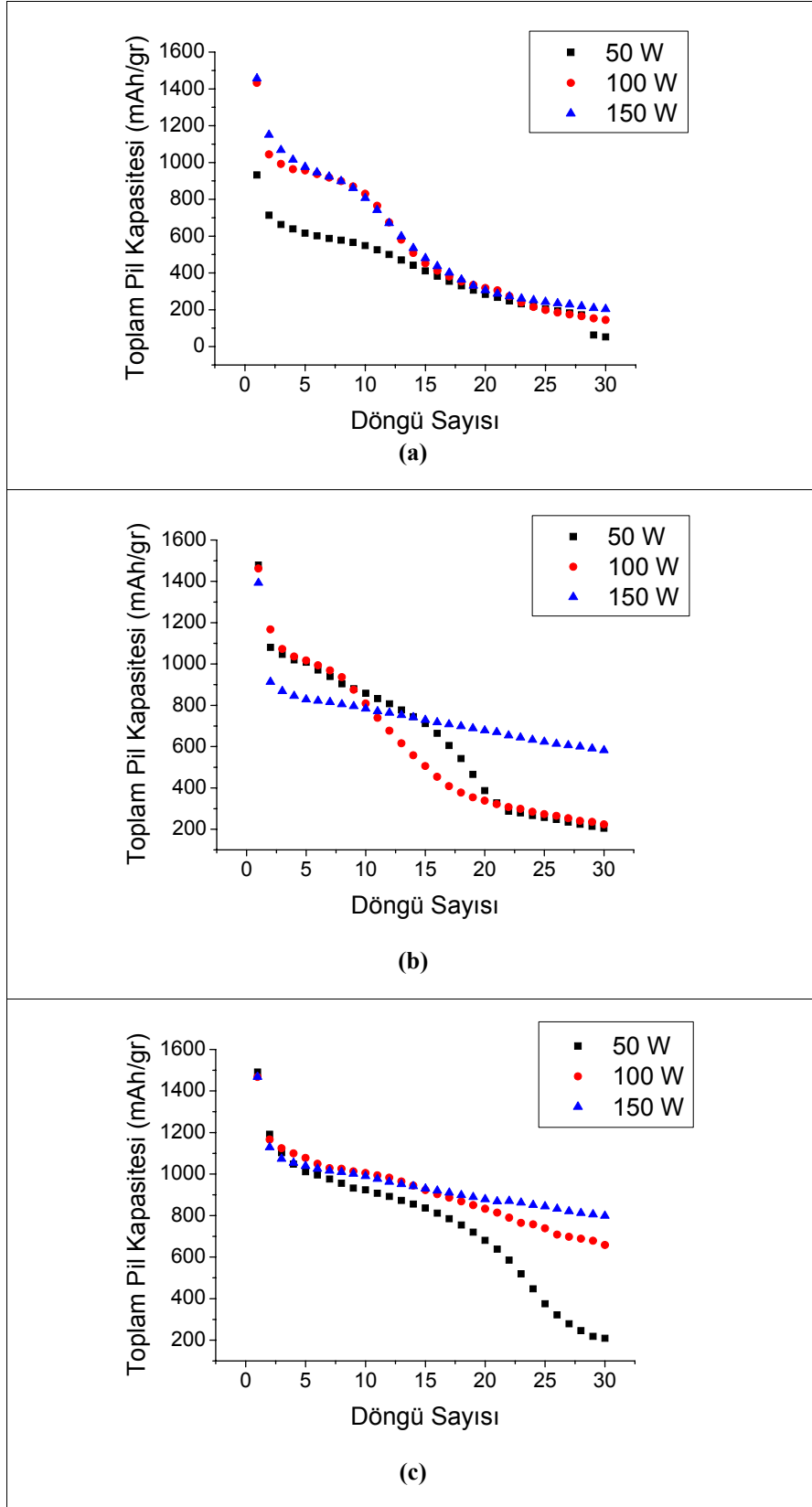


Şekil 7.29. 150 W RF gücü ve (a) saf argon; (b) %5 oksijen kısmi basıncı ve (c) %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş numunelerin deşarj kapasitesi – dönüştürülen lityum iyonları grafiğı.





Şekil 7.30. Farklı oksijen kısmi basınçlarında ve (a) 50 W; (b) 100 W ve (c) 150 W RF güçlerinde üretilmiş numunelerin 30 döngülük pil kapasite değerleri.



Şekil 7.31. Farklı RF güçlerinde (a) Saf argon; (b) % 5 oksijen ve (c) %10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş numunelerin 30 döngülük pil kapasite değerleri.

Şekil 7.27, 7.28 ve 7.29 sırası ile 50 W, 100 W ve 150 W RF güçleri ve farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin deşarj kapasiteleri ve elektrokimyasal testler boyunca dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı grafiklerini göstermektedir. Şekil 7.27a'dan da anlaşılacağı üzere 50 W RF gücü kullanılarak saf argon kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerde dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı ilk deşarj basamağında 5,1 (Şekil 7.27a) ve otuzuncu basamakta ise 1,1 lityum iyonuna düşüş göstermiştir. 100 W RF gücü ve saf argon kısmi basınçlarında üretilmiş olan numunelerde ise (Şekil 7.28a) ilk deşarj basamağında dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı 8,8 iken otuzuncu basamakta bu değer 1,7 lityum iyonuna kadar gerilemiştir. 150 W RF gücü ve saf argon atmosferinde üretilmiş olan numunelerde ise (Şekil 7.29a) ilk deşarj basamağında dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı 8,2 iken otuzuncu basamakta bu değer 0,7 lityum iyonuna kadar düşüş göstermiştir.

50 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerin elektrokimyasal testlerinin birinci döngüsünde dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı 5,2 (Şekil 7.27b) iken otuzuncu döngüde bu değer 1,2 lityum iyonuna düşüş göstermiştir. Benzeri şekilde 100 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerin elektrokimyasal testlerinin birinci döngüsünde dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı 9,2 (Şekil 7.28b) iken otuzuncu döngüde bu değer 1,9 lityum iyonuna düşüş göstermiştir. 150 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerin elektrokimyasal testlerinin birinci döngüsünde ise dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı 8,4 (Şekil 7.29b) iken otuzuncu döngüde bu değer 2,6 lityum iyonuna düşüş göstermiştir.

50 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerde dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı birinci döngüde 5,4 (Şekil 7.27c) iken otuzuncu döngüde bu değer 1,3'e düşmüştür. 100 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basınçları altında üretilmiş olan numunelere gelindiğinde ise birinci döngüde dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı 9,4 (Şekil 7.28c) iken otuzuncu basamakta bu değer 3 lityum iyonuna kadar gerilemiştir. 150 W RF gücü ve % 5 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerin elektrokimyasal testlerinin birinci döngüsünde

ise dönüştürülen lityum iyonlarının sayısı 9,2 (Şekil 7.29c) iken otuzuncu döngüde bu değer 5 lityum iyonuna düşüş göstermiştir.

Şekil 7.30a, b ve c sırasıyla 50 W, 100 W ve 150 W RF güçleri kullanılarak farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan numunelerin otuz döngülük toplam pil kapasitelerini göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere artan RF gücüne bağlı olarak pil performansının döngülere bağlı olarak kapasite düşüşleri daha da azalmıştır. Kalay oksit filmlerin büyütülmesinde esnasında gücün artırılması hedef malzeme yüzeyinden kopartılan adatomların daha yüksek enerji seviyelerine sahip olmasını sağlamıştır. Yüksek enerjili adatomlar ise özellikle artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak elde edilen filmlerin yüzeyde eş eksenli taneler şeklinde çekirdeklenmesine yardımcı olmuştur. Eş eksenli ve nanoporlu kalay oksit taneler ise elektrokimyasal performansın yüksek oranda artırılmasına yardımcı olmuştur.

Şekil 7.28a, b ve c sırasıyla saf argon, % 5 oksijen ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin otuz döngülük toplam pil kapasitelerini göstermektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere gerek RF gücünün gerekse oksijen kısmi basıncının toplam pil kapasitesi üzerinde büyük etkilerinin olduğu görülmektedir. Artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri daha pürüzlü ve yüksek oranda nanoporlar ihtiva etmesinden dolayı pil kapasitesindeki düşüşlerin daha yavaş gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Kapasitedeki düşüşlerin daha yavaş gerçekleşmesinin en temel nedeni lityumun kalay oksit ile bileşik yapması sırasında meydana gelen % 400'lük hacimsel artıştır [134]. Elde edilen film yüzeylerinin yüksek oranda nanoporlara sahip olması ve artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak tane boyutunun daha da küçülmesi meydana gelen hacimsel genişlemelere dayanımı daha da artırmıştır.

Tablo 7.3 ise farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen numunelerin ilk döngü sonundaki toplam pil kapasiteleri verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi 50 W RF gücü ve saf argon atmosferinde üretilmiş numuneler dışında kalay oksidin teorik elektrokimyasal pil kapasitesine yakın değerler elde edilmiştir. Kalay oksidin teorik pil kapasitesine en yakın değer ise 50 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncı kullanılarak üretilmiş olan numunede elde edilmiştir.

Tablo 7.3. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin birinci döngü sonundaki toplam pil kapasiteleri.

RF Gücü (W)	Oksijen Kısmi Basıncı		
	% 0	% 5	% 10
50	932,18 mAh/gr	1478,65 mAh/gr	1491,23 mAh/gr
100	1432 mAh/gr	1461,57 mAh/gr	1467,68 mAh/gr
150	1443,16 mAh/gr	1456,92 mAh/gr	1467,81 mAh/gr

Tablo 7.4. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin üçüncü döngü sonundaki toplam pil kapasiteleri.

RF Gücü (W)	Oksijen Kısmi Basıncı		
	% 0	% 5	% 10
50	662,57 mAh/gr	1046,24 mAh/gr	1103,23 mAh/gr
100	1067,21 mAh/gr	992,32 mAh/gr	1124,15 mAh/gr
150	868,84 mAh/gr	992,32 mAh/gr	1073,93 mAh/gr

Tablo 7.4 ise farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilen numunelerin üçüncü döngü sonundaki toplam pil kapasiteleri verilmiştir. Tablo 6.4'den de anlaşılacağı üzere üçüncü döngü sonunda pil kapasitelerinde büyük düşüşler gözlemlenmiştir. Pil kapasitesindeki en küçük düşüş 269,61 mAh/gr ile 50 W RF gücü ve saf argon kısmi basıncında üretilen numunede gözlemlenmiştir. Pil kapasitesindeki en büyük düşüş ise 574,32 mAh/gr ile 150 W RF gücü ve saf argon kısmi basıncında üretilen numunede gözlemlenmiştir. Nispeten yüksek oranda gözlemlenen bu düşüşlerin en temel nedeni kalay oksit esaslı anot malzemelerin tersinir reaksiyonlarının iki basamaklı olmasından kaynaklanmaktadır. Reaksiyonun ilk basamağında 4 adet lityum iyonu kalay oksidi indirgeyerek 2 adet  $\text{Li}_2\text{O}$ 'ın oluşmasını sağlar. Reaksiyon sonrasında oluşan  $\text{Li}_2\text{O}$  bileşiği tersinir reaksiyon göstermediğinden toplam pil kapasitesinde ilk basamaktan sonra büyük oranda düşüşler meydana gelir.

Tablo 7.5. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin otuzuncu döngü sonundaki toplam pil kapasiteleri.

RF Gücü (W)	Oksijen Kısmi Basıncı		
	% 0	% 5	% 10
50	51,44 mAh/gr	204,5 mAh/gr	208,65 mAh/gr
100	203,78 mAh/gr	143,96 mAh/gr	658,35 mAh/gr
150	143,96 mAh/gr	582,37 mAh/gr	798,78 mAh/gr

Tablo 7.5'den de görülebileceği gibi otuz döngü sonunda 50 W RF gücü ve saf argon kısmi basıncında üretilmiş olan numunenin pil performansı neredeyse tükenmiş durumdadır. Gerek artan güç ve gerekse artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak pil performansında da artışlar görülmektedir. En yüksek pil performansı değeri 150 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunede elde edilmiştir. Elde edilen 798,78 mAh/gr'lık değer karbon gramı başına olan teorik değerinin iki katından fazla olduğu görülmektedir. Özellikle üçüncü basamaktan sonra meydana gelen kapasite düşüşleri ise kalay oksidin lityum ile reaksiyonunun ikinci basamağında meydana gelen reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. İkinci basamakta, metalik kalayın  $Li_{22}Sn_5$  bileşiğine dönüştüğü bilinmektedir [192]. Reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan  $Li_{22}Sn_5$  bileşiğine bağlı olarak anot malzemesindeki hacimsel büyüme yaklaşık olarak % 400 civarında olduğu literatürde rapor edilmiştir [193].

Tablo 7.5 üçüncü ve otuzuncu döngüler arasındaki toplam pil kapasitesinin yüzde değişimini göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 50 W RF gücü ve saf argon atmosferlerinde üretilmiş olan numunenin otuzuncu döngü sonundaki toplam pil kapasitesinde % 92,23'lük bir düşüş gözlemlenmiştir. Ancak özellikle güç ve oksijen kısmi basıncındaki artışlara bağlı olarak pilin çevrim ömürlerinde de yüksek oranda artışlar gözlemlenmiştir. En iyi elektrokimyasal sonuçlar ise 150 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunede elde edilmiştir. Bu numuneye gerçekleştirilen elektrokimyasal testler sonucunda otuzuncu döngü sonundaki toplam pil kapasitesi % 25,62 düşüş göstermiştir. Mevcut durumdaki hali ile elde edilen sonuçlar günümüzde ticari olarak kullanılmakta olan grafitin teorik kapasitesinin (370 mAh/gr) yaklaşık iki olduğu görülmektedir [194].

Tablo 7.6. Farklı RF güçleri ve oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan ince filmlerin üçüncü ve otuzuncu döngü arasındaki toplam pil kapasitelerindeki yüzde değişim.

RF Gücü (W)	Oksijen Kısmi Basıncı		
	% 0	% 5	% 10
50	% 92,23	% 80,45	% 81,09
100	% 80,91	% 85,49	% 41,44
150	% 83,43	% 41,31	% 25,62

## **BÖLÜM 8. ÖNERİLER**

### **8.1. Mevcut Tez Çalışmasının Özeti**

Bu tez çalışmasında lityum iyon şarj edilebilir pillerde kullanılacak yeni bir anot malzemesi sentezlemek ve değişen üretim parametrelerine bağlı olarak elde edilmiş olan ince filmlerin karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Üretilmiş olan anot malzemelerine uygulanan elektrokimyasal testler sonucunda pilin çevrimsel ömrüne üretim parametrelerinin etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Nano kristalin kalay oksit ince filmlerin üretiminde yüksek safiyetli kalay oksit hedef malzemeler kullanılmış ve üretim tekniği olarak radyo frekanslı manyetik sıçratma yöntemi seçilmiştir. Radyo frekanslı manyetik sıçratma tekniği ile üretimlerin gerçekleştirilmesinin en temel nedeni uygun vakum şartları ve oksijen kısmi basıncı ayarlandığında yalıtkan malzemelerin bile bir altlık üzerine nano tanecikler şeklinde biriktirebilmesidir.

Tez çalışmasında üretim optimizasyonu işlemleri 100 W RF gücü ve sırasıyla saf argon, % 0,2, % 0,5, % 1, % 2, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin özellikle yüzey morfolojileri, tercihli yönlenmeleri göz önüne alınarak elektrokimyasal performans testleri için saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan numuneler seçilmiştir. Gücün etkisinin de pil performansı üzerindeki etkilerinin de araştırılabilmesi için sırasıyla 50 W ve 150 W RF gücü ve saf argon, % 5 ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında da numunelerin üretimi sağlanmıştır.

Üretilmiş olan filmlerin kalınlıkları, birikme oranları ve filmlerdeki kalıntı gerilmeler temassız yüzey profilometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Temassız yüzey profilometresi ile elde edilen sonuçlar artan güce bağlı olarak altlık yüzeyinde kalay



oksit birikme oranında da artışlar olduğunu göstermiştir. Ancak oksijen kısmi basıncında artışlarda ise birikme oranında da nispi oranda düşüşlerin gerçekleştiği görülmüştür. Üretilmiş olan ince filmlerde kalıntı gerilme % 1'lik oksijen kısmi basıncına kadar güçle orantılı olarak basma yönünde artış göstermiş ve sonrasında ise artan oksijen kısmi basıncı ile birlikte basma yönünde düşüş göstermiştir.

Vakum altında sıçratılan oksitli bileşikler özellikle stokiometriden sapma eğilimi gösterirler. Pil performansı göz önüne alındığında stokiometriden sapmalar üretilecek olan pillerin performans değerlerini etkileyeceğinden elde edilen ince filmlere Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) analizleri uygulanmıştır. Üretilmiş olan ince filmlere uygulanan Moleküler Bağ Enerjisi (FTIR) analizleri özellikle saf argon, % 0,2 ve % 0,5 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan numunelerin nispi oranlarda stokiometriden saptıklarını göstermiştir. Ancak artan oksijen kısmi basıncı ile stokiometriden sapmalar tamamen kalkmıştır. Stokiometriden sapmaların sıçratma gücünden ziyade ortamdaki oksijen kısmi basıncından yüksek oranda etkilendiği görülmüştür.

Elde edilen kaplamalara yapılan X-ışınları analizi ince filmlerin JCPDS – 01-077-0447 kart numarasına göre “Cassiterite” formunda kalay oksit olduğunu göstermiştir. Özellikle 50 W ve 150 W RF gücü kullanılarak üretilmiş numunelerin paternleri birbirlerine çok benzerlik gösterirken 100 W RF gücünde üretilmiş numunelerin XRD paternleri değişen oksijen kısmi basıncına bağlı olarak farklı yönlerde büyüme ortaya koymuştur. Elde edilen XRD paternlerine uygulanan Harris analizi ile tercihli yönelmelerin ne şekilde gerçekleştiği de irdelenmiştir. Harris analizi sonuçları artan oksijen kısmi basıncının tercihli yönelme düzlemlerinin sayısının da büyük oranda arttığını göstermiştir. Ayrıca üretilmiş olan ince filmlerin ortalama tane boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmış ve tane boyutunun artan gücü bağlı olarak artış gösterdiği ancak artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak ise düştüğü gözlemlenmiştir.

Üretilmiş ince filmlerin yüzey morfolojileri ise Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen elektron mikroskobu görüntüleri artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak üretilmiş olan numunelerin

film oluşum mekanizmalarında büyük değişmelere neden olduğunu göstermiştir. Artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak film yüzeylerinde pürüzlülük artmış ve çekirdeklenme % 5 oksijen kısmi basıncına kadar aglomere nano taneler şeklinde gerçekleşmiştir. Ancak oksijen kısmi basıncının % 10'a yükseltilmesi ile çekirdeklenmenin eş eksenli taneler şeklinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Elde edilmiş ince filmlerin yüzey topografyaları Atomik Güç Mikroskobu (AFM) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen AFM görüntüleri gerek kaplama gücünün gerekse artan oksijen kısmi basıncının üretilmiş olan ince filmlerin yüzey pürüzlülüklerinde artışlara neden olduğu göstermiştir. Özellikle saf argon atmosferi altında üretilmiş olan numunelerin yüzey pürüzlülüklerinin parlatılmış olan silikon tabakalar yüzeyi ile aynı olduğunu göstermiştir.

Üretilmiş olan ince filmlere yapılan levhasal özdirenç ve Hall testleri ise elde edilen nano kristalin kalay oksit filmlerin n-tipi bir yarı iletken olduğunu göstermiştir ve iletkenlik ve taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin artan gücü ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği saptanmıştır. Artan güce bağlı olarak üretilmiş ince filmlerin özdirenç değerlerinin arttığı ve taşıyıcı konsantrasyonu değerlerinin ise düştüğü gözlemlenmiştir. Ancak artan kısmi oksijen basıncı esas alındığında ise özdirenç değerlerinin düştüğü ve taşıyıcı konsantrasyonu değerlerinin ise arttığı gözlemlenmiştir.

Üretilmiş olan ince filmlerin pil performansı testleri ise ticari CR2016 pil hücreleri oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Pil performansı testlerinde CR2016 pil hücreleri için standart değer olan "C/20" oranı kullanılmıştır. Bu orana bağlı olarak üretilmiş olan CR2016 pillerin şarj ve deşarj işlemlerinin her biri 20 saatlik bir süre zarfında tamamlanmıştır. Otuz döngülük elektrokimyasal testler sonucunda özellikle 50 W RF gücü ve saf argon kısmi basınçlarında üretilmiş olan numunelerin pil kapasitelerinin yaklaşık olarak % 90'nın tükendiği gözlemlenmiştir. En iyi pil performansı sonuçları ise 150 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerde gözlemlenmiştir. 150 W RF gücü ve % 10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerde otuzuncu döngü sonunda bile elde edilen kapasite değerinin ticari

karbon anot içeren pillerden yaklaşık 2 kat daha fazla güce sahip olduğu görülmüştür.

## 8.2. Öneriler

Bu tez çalışmasında elde edilmiş en iyi sonuç 150 W RF gücü ve %10 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan numunelerde gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında pil performansının artan RF ve oksijen kısmi basıncı ile daha da arttığı gözlemlenmektedir. Bu nedenle elde edilmiş olan pil ömürlerinin daha da artırılması amacıyla daha yüksek kaplama gücü ve basıncında ince filmlerin üretimine devam edilmelidir.

Bununla birlikte, yüksek kapasite değerlerinin yanı sıra servis ömrünün de yüksek olma zorunluluğundan dolayı kalay oksit esaslı kompozit malzemelerinde elektrokimyasal özellikleri irdelenmelidir. Özellikle nano bazda antimuan, kobalt oksit, demir oksit, nikel oksit ve bakır oksit gibi teorik kapasiteleri 700 mAh/gr civarında ve yaklaşık 100 döngü sonunda % 100 tersinir reaksiyonlar gösterebilen malzemeler kalay okside dop edilerek çevrimsel özellikler daha da artırılabilir [195].

Anot malzemelerin ömürlerinin artırılmasındaki diğer bir yöntem ise elektrokimyasal olarak aktif olan kalay oksidin elektrokimyasal olarak aktif olmayan bir matris içerisinde çözündürülmesidir. Böylelikle aktif olmayan matris içerisinde disperse edilen aktif anot malzemesinin elektrokimyasal özellikleri geliştirilirken elektrot malzeme içerisinde lityum ile bileşik yapma sonrasındaki iç gerilmeleri azaltılabilir ve anot malzemesinin bozulması engellenebilir [196, 197]. Özellikle elektrokimyasal olarak kararlı  $BPO_4$  ve  $CaSiO_3$  gibi elektrokimyasal ve termal olarak kararlı malzemeler içerisinde kalay oksidin ilave edilmesi ile çevrimsel döngüler çok daha yüksek olan anot malzemelerinin üretimi sağlanabilir [198, 199].

Elektrokimyasal test sonuçlarından elde edilmiş olan diğer önemli bir bulgu ise ilk döngü sonunda yaklaşık 500 mAh/gr'lık kapasite düşüşüdür. Bu düşüşün meydana gelmesindeki en önemli neden kalay oksidin lityum ile reaksiyonunda meydana gelen ve tersinir olmayan  $Li_2O$  bileşiğidir [2].  $Li_2O$ 'nin oluşumunun en temel nedeni

ise sıvı halde kullanılan elektrolitteki lityum tuzlarıdır. Bu oluşumu engelleyebilmenin diğer bir yolu ise katı elektrolit içerisinde sadece lityum iyonlarının bulunmasını sağlayacak olan katı elektrolitlerin kullanılmasıdır. Diğer bir deyişle katı elektrolitlerin kullanılması ile tersinir olmayan reaksiyon ürünlerinin oluşumu engellenecek ve buna bağlı olarak kapasitede meydana gelen düşüşler ortadan kalkacaktır. Bu şekilde üretilecek olan katı hal şarj edilebilir pillerin çevrimsel özellikleri yaklaşık olarak 20.000 döngüde bile mükemmel sonuçlar verebilecek [200] ve çok yüksek sıcaklık değerlerinde bile kendi kendine deşarjın önüne geçilebilecektir [201]. Kalay oksit anot malzemesi ile kullanılacak katı elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik özelliklerinin yanı sıra çok geniş bir elektrokimyasal alana da sahip olmalıdır. Kullanılacak olan katı elektrolitler yüksek oranda oksitleyici özelliğe sahip katotlara ve yüksek indirgeyici özelliğe sahip olan anot malzemelere karşıda yüksek kararlılığa sahip olmalıdır. Bu nedenle  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  [202],  $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$  [203] ve  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$  [204] gibi sülfütlü camların mevcut tezimizde üretilmiş olan kalay oksit ince filmlerle denenmesi gereklidir.

Özellikle son yıllarda lityum esaslı  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni, Co, Mn, Al}$  ve  $\text{V}$  gibi 3d geçiş metalleri) geçiş metal oksitleri katot malzemesi olarak çalışılmakta olan en gözde malzemelerdir [205]. Yüksek enerji yoğunluğu, uzun çevrim ömrü, geliştirilmiş emniyet şartları, kararlı deşarj özellikleri ve çok geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilme gibi birçok neden dolayı lityum iyon pillerde katot malzemeler için en iyi adaylardır.

Pilin toplam kapasitesinde katot malzemesinin de büyük önemi bulunmaktadır. Yukarıda sözü edilen özellikle  $\text{LiCoO}_2$  günümüz ticari lityum iyon pillerinde en yaygın olarak kullanılmakta olan katot malzemedir. Bu nedenle, mevcut çalışmamızdan elde edilen kalay oksit ince filmlerin gerçek performans testleri  $\text{LiCoO}_2$  ile de değerlendirilmelidir.

## KAYNAKLAR

- [1] KUHLMANN, F. J., Deposition Of SnO<sub>2</sub> thin films using reactive rf sputtering. Master of Science Thesis, University of Texas, USA, 2004.
- [2] IL-SEOK, K., Synthesis, structure and properties of electrochemically active nanocomposites. Philosophy of Doctorate Thesis, Carnegie Mellon University, USA, 2003.
- [3] WHITTINGHAM, M.S., The intercalation and hydrothermal chemistry of solid electrodes. *Solid State Ionics*. 1997; 97: 227-238.
- [4] WHITTINGHAM, M.S., Chalcogenide battery. US Patent No: 4009052, American Patent Office, 2002.
- [5] RAO, B.M.L., FRANCIS, R.W., CHRISTOPHER, H.A., Lithium-aluminium electrode. *J. Electrochem. Soc.* 1997; 124:1490-1495.
- [6] McKINNON, W.R., *Solid state electrochemistry*, Cambridge University Press, 1995; pg. 322.
- [7] HAMBITZER, G., PINKWART, C., SCHILLER, C., *Handbook of battery materials*, John Wiley and Sons Press, pg. 32, 1999.
- [8] YIXUAN, W., *Lithium ion batteries: Solid electrolyte interphase*, Imperial College Press, UK, 2004; pg. 66.
- [9] ARMAND, M.B., *Materials for Advanced Batteries*, NATO Conference Series VI: Materials Science, 1989; pg. 145.
- [10] PETER, B.G., BRUNO, S., JEAN-MARIE, T., *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries*. *Angewandte Chemie*. 2008; 47:2-19.
- [11] HIROAKI, U., EIJI, H., ITARU, H., HOASHEN, Z., HIROAKI, I., A nanoscale meshed electrode of single crystalline SnO for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2008; 10:52-55.
- [12] QI-HUI, W., JIE, S., JUNYONG, K., QUAN-FENG, D., SUN-TAO, W., SHI-GANG, S., *Nano-particle thin films of tin oxides*, *Mater. Lett.* 2007; 61:3679-3684.
- [13] GUBBINS, M.A., CASEY, V., NEWCOMB, S.B., *Nanostructural characterization of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive r.f. magnetron sputtering of tin*. *Thin Solid Films*, 2002; 405:270-275.

- [14] DEY, A. N., Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1971; 118:1547-1550.
- [15] JOW, T. R., Liang, C. C., Lithium-aluminum electrodes at ambient temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 1982; 129:1429, 1982.
- [16] BARANSKI, A. S., FAWCETT W.R., The formation of lithium-aluminum alloys at an aluminum electrode in propylene carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 1982; 129:901-904.
- [17] ANANI, A., BAKER, S. C., HUGGINS, R. A., Kinetic and thermodynamic parameters of several binary lithium alloy negative electrode materials at ambient temperature. *J. Electrochem. Soc.* 1988; 134:3098, 1988.
- [18] ANANI, A., BAKER, S. C., HUGGINS, R. A., Investigation of a ternary lithium alloy mixed-conducting matrix electrode at ambient temperature. *J. Electrochem. Soc.* 1988; 135:2103-2106.
- [19] BESENHARD, J. O., KOMENDA, P., PAXINES, A., WUDY, E., JOSOWICS, M., Binary and ternary Li-alloys as anode materials in rechargeable organic electrolyte Li-batteries. *Solid State Ionics*, 1986; 18&19 (2):823-827.
- [20] SANCHEZ, P., BELIN, C., CREPY, C., DE GUIBERT, A., Electrochemical studies of lithium-boron alloys in non-aqueous media - comparison with pure lithium. *J. Appl. Electrochem.* 1989; 19 (3):421-428.
- [21] YAZAMI, R., TOUZIN, P., A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources.* 1983; 9:365-371.
- [22] MURPHY, D. W., CHRISTIAN, P. A., Solid state electrodes for high energy batteries. *Science.* 1979; 205:651-656.
- [23] BROADHEAD, J., DISALVO, F.J., TRUMBORE, A., Non-aqueous battery using chalcogenide electrode. US Patent No: 3864167, American Patent Office, 1996.
- [24] MIZUSHIMA, K., JONES, P.C., WISEMAN, P.J., GOODENOUGH, J.B.,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* 1980; 15:783-789.
- [25] THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., BRUCE, P.G., Lithium insertion into manganese spinels. *Mater. Res. Bull.* 1983; 18:461-462.
- [26] MURPHY, D.W., CHRISTIAN, P.A., DISALVO, F.J., CARIDES, J.N., Vanadium oxide cathode materials for secondary lithium cells. *J. Power*

Sources. 1979; 126:497-499.

- [27] LAZZARI, M., SCROSATI, B., A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. *J. Power Sources*. 1980; 127:773-774.
- [28] TAMURA, H., KATAYAMA, N., NAGAYAMA, M., Characterization of the adsorption of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions on the  $\text{MnO}_2$  sample. *J. Prog. in Batt. & Batt. Mater.* 1990; 9:188-195.
- [29] ARMAND, M., *Materials for advanced batteries*. Plenum Press, New York, 1980; pp. 145-165.
- [30] HEVER, K.O., Ion mobility in crystals of a mixed-alkali ferrite:  $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Fe}_7\text{O}_{11}$ . *J. Electrochem. Soc.* 1968; 127:826-829.
- [31] SAADOUNE, C., DELMAS, I., Electrochemical and physical properties of the  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  phases. *Solid State Ionics*. 1992; 370:53-56.
- [32] ZHONG, Q., VON SACKEN, U., Crystal structures and electrochemical properties of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  solid solution. *J. Power Sources*. 1995; 54:221-223.
- [33] OHZUKU, T., UEDA, A., KOUJICHI, M., Synthesis and characterization of  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  (R3m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries, *J. Electrochem. Soc.* 1995; 142:4033-4039.
- [34] OHZUKU, T., NAKURA, K., AOKI, T., Comparative study of solid-state redox reactions of  $\text{LiCo}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  and  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*. 1999; 45:151-160.
- [35] II PYUN, S., Lithium intercalation into and deintercalation from  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  electrode: current transient analysis. *J. Power Sources*. 1999; 81 & 82:442-447.
- [36] JONES, C.D.W., ROSSEN, E., DAHN, J. R., Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ . *Solid State Ionics*. 1994; 68:57-63.
- [37] GAO, Y., YAKOVLEVA, M. V., EBNER, W. B., Novel  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$  compounds as cathode materials for safer lithium-ion batteries. *Electrochem. and Sol. Stat. Lett.* 1998; 1:117-119.
- [38] COLBOW, K.M., DAHN, J.R., HAERING, R.R., Structure and electrochemistry of the spinel oxides  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ . *J. Power Sources*. 1998; 6:397-402.
- [39] THACKERAY, M. M., DE KOCK, A., ROSSOUW, M. H., LILES, D. C., HOGE, D., BITTCHN, J., Spinel Electrodes from the Li-Mn-O system for rechargeable lithium battery applications. *J. Electrochem. Soc.*

- 1992; 139:363-366.
- [40] ROBERTSON, A.D., LU, S.H., AVERILL, W.F., HOWARD, W.F.,  $M^{3+}$ -modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel intercalation cathodes. *J. Electrochem. Soc.* 1997; 144:3500-3505.
- [51] ARORA, P., POPOV, B. N., WHITE, R. E., Electrochemical investigations of cobalt-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as cathode material for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1998; 145:807-815.
- [52] COCCIANTELLI, J. M., DOUMERC, J.P., POUCHARD, M., BROUSSELY, M., LABAT, J., Crystal chemistry of electrochemically inserted  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . *J. Power Sources.* 1992; 50:99-402.
- [53] COCCIANTELLI, J., MENETRIER, M., DELMAS, C., DOUMERC, J.P., POUCHARD, M., HAGENMULLER, P., Electrochemical and structural characterization of lithium intercalation and deintercalation in the  $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$  bronze. *Solid State Ionics.* 1992; 50:99-105.
- [54] DELMAS, C., BRETHER, S., MENETRIER, M.,  $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  — a new electrode material for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources.* 1991; 34:113-118.
- [55] WAKIHARA, M., Manganese spinel oxides and vanadium oxides for cathode active materials, the latest technology of the new secondary battery. Japan, 1997; pg. 31.
- [56] KIM, J., MANTHIRAM, A., Amorphous manganese oxyiodides exhibiting high lithium intercalation capacity at higher current density. *J. Electrochem. Soc.* 1999; 146:55-57.
- [57] PADHI, A. K., NANJUNDASWAMY, K. S., MASQUELIER, C., OKADA, S., GOODENOUGH, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1997; 144:1188-1194.
- [58] OKADA, S., ARAI, H., YAMAKI, J., Iron complex cathodes. *Denki Kagaku.* 1997; 65:802-808.
- [59] KANO, R., TAKEDA, Y., ICHIKAWA, T., NAKAMISHI, K., YAMAMOTO, O., Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells. *J. Power Sources.* 1989; 26:535-543.
- [60] WAKIHARA, M., Recent Developments in lithium ion batteries. *Mater. Sci. Eng.* 2001; R33:109-134.
- [61] ZABEL, H., SOLIN, S. A., Graphite Intercalation Compounds, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1990; pg. 152.



- [62] DAHN, J.R. ZHENG, T., LIU, Y., XUE, J. S., Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*. 1995; 270:590-593.
- [63] INAGAKI, M., Carbon materials structure, texture and intercalation. *Solid State Ionics*. 1996; 86 & 88:833-836.
- [64] MEGAHED, S., SCROSATI, B., Lithium-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources*. 1994; 51: 79-84.
- [65] DAHN, J.R., SLEIGH, A.K., SHI, H., WAY, B. M., WEGDANZ, W.J., REIMERS, J.N., GONG, Q., VON SACKEN, U., PISTOIA, G., Lithium batteries. Elsevier Science Publications, Amsterdam, 1994; pg. 196.
- [66] ZHENG, T., DAHN, J.R., ZHONG, Q., High-capacity carbons prepared from phenolic resin for anodes of lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 1995; 142:L211-L214.
- [67] ENOKI, T., MIYAJIMA, S., SANO, M., INOKUCHI H., Hydrogen-alkali-metal-graphite ternary intercalation compounds. *J. Mater. Res.* 1990; 5:435-466.
- [68] FEY, K., CHEN, C. L., SUBRAMANIAN, V., Electroanalytical and thermal stability studies of multi doped lithium-nickel-cobalt oxides. *J. Power Sources*. 2003; 119-121:658-663.
- [69] WANG, C. S., WU, G. T., ZHANG, X. B., QI, Z. F., LI, W. Z., Lithium insertion in carbon-silicon composite materials produced by mechanical milling. *J. Electrochem. Soc.* 1998; 145:2751-2758.
- [70] SALRER, F., LENAIR, C., BEAUDOIN, B., AYMARD, L., TARASCON, J-M., Unique effect of mechanical milling on the lithium intercalation properties of different carbons. *Solid State Ionics*. 1997; 98:145-158.
- [71] OHZUKU, T., UEDA, A., NAGAYAMA, M., Electrochemistry and structural chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (r3m) for 4 volt secondary lithium cells. *J. Electrochem. Soc.* 1993; 140:1862-1870.
- [72] AURBACH, D., ZABAN, A., GOFER, Y., ELY, Y. E., WEISSMAN, I., CHUSID, O., ABRAMSON, O., performances and safety behaviour of rechargeable AA-size  $\text{Li/Li}_x\text{MnO}_2$  cell. *J. Power Sources*. 1995; 54:143-145.
- [73] LINDEN, D., Handbook of batteries, McGraw – Hill Publications, 1994; pg. 405.
- [75] FENTON, D. E., PARKER J.M., WRIGHT P.V., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) polymer. *Polymer*. 1973; 14:589-596.

- [76] APETECCHI, G. B., CROCE, F., SCROSATTI, B., High-performance electrolyte membranes for plastic lithium batteries. *J. Power Sources*. 1997; 66:77-82.
- [77] BRANDT, K., Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*. 1994; 69:173-183.
- [78] VAN, W. S., BRUNO, S., *Advances in lithium-ion batteries*, Kluwer Academic/Plenum, New York, USA, 2002; pg. 16-19.
- [79] NAZRI, G. A., PISTOIA, G., *Lithium batteries science and technology*, Kluwer Academic/Plenum, Boston, USA, 2004; pg. 27-35.
- [80] PELED, E., The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *J. Electrochem. Soc.* 1979; 126:2047-2051.
- [81] BATES, J.B., DUDNEY, N.J., NEUDECKER, B., UEDA, A., Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 2000; 135:33-45.
- [82] STANLEY, M. W., *Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts*. *Prog. Solid State Ch.* 1978; 12:41-99.
- [83] DI PIETRO, B., PATRIARCA, M., BRUNO, S., On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries. *J. Power Sources*. 1982; 8:289-299.
- [84] AURBACH, D., DAROUX, M. L., FAGUY, P. W., YEAGER, E., Identification of surface films formed on lithium in propylene carbonate solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1987; 134:1611-1620.
- [85] GUYOMARD, D., SIGALA, C., LE GAL LA SALLE, G., PIFFARD, Y., New amorphous oxides as high capacity negative electrodes for lithium batteries: the  $\text{Li}_x\text{MVO}_4$  (M = Ni, Co, Cd, Zn;  $1 < x \leq 8$ ) series. *J. Power Sources*. 1997; 68:692-697.
- [86] PIFFARD, Y., LEROUX, F., GUYOMARD, D., MANSOT, J. L., TOURNOUX, M., The amorphous oxides  $\text{MnV}_2\text{O}_{6+\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ) as high capacity negative electrode materials for lithium batteries. *J. Power Sources*. 1997; 68:698-703.
- [87] SHODAI, T., OKADA, S., TOBISHIMA, S, YAMAKI, J., Anode performance of a new layered nitride  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  ( $x = 0.2-0.6$ ). *J. Power Sources*. 1997; 68:515-518.
- [88] NISHIJIMA, M., KAGOHASHI, T., IMANISHI, M., TAKEDA, Y., YAMAMOTO, O., KONDO, S., Synthesis and electrochemical studies of a new anode material,  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ . *Solid State Ionics*. 1996; 83:107-111.

- [89] SAID, A. H., SELMAN, J. R., Thermal modeling of secondary lithium batteries for electric vehicle/hybrid electric vehicle applications. *J. Power Sources*. 2002; 110:341-348.
- [90] BATES, J.B., DUDNEY, N.J., NEUDECKER, B., UEDA, A., Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*. 2000; 135:33-45.
- [91] NISHIJIMA, M., KAGOHASHI, T., IMANISHI, M., TAKEDA, Y., YAMAMOTO, O., Electrochemical studies of a new anode material,  $\text{Li}_3 - \text{xM}_\text{x}\text{N}$  (M = Co, Ni, Cu). *J. Power Sources*. 1997; 68:510-514.
- [92] DEY, A. N., Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 1971; 118:1547-1549.
- [93] BESENHARD, J. O., In progress in intercalation research, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1994; pp. 457-459.
- [94] FAUTEUX, D., KOKSBANG, R., rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium, *J. Appl. Chem.* 1993; 23:1-9.
- [95] BESENHARD, J. O., In soft chemistry routes to new materials, materials science. *Trans Tech, Aedermannsdorf, Switzerland*, 1994; pp. 13-17.
- [96] BESENHARD, J. O., WINTER, M., Aging mechanism and lifetime of Li battery materials. (8UECT) 8th Ulm Electrochemical Talks, Neu-Ulm, Germany, 2002; pp: 47-57.
- [97] RAO, B. M. L., FRANCIS, R. W., CHRISTOPHER, H. W., Lithium-aluminum electrode. *J. Electrochem. Soc.* 1977; 124:1490-1492.
- [98] GERONOV, Y., ZLATILOVA, P., MOSHTEV, R.V., The secondary lithium - aluminum electrode at room temperature: II. Kinetics of the electrochemical formation of the lithium - aluminum alloy. *J. Power Sources*. 1984; 12:155-165.
- [99] WEN, C. J., BOUKAMP, B. A., HUGGINS, R. A., WEPPNER, W., Thermodynamic and mass transport properties of "LiAl". *J. Electrochem. Soc.* 1979; 126:2258-2266.
- [100] ZLATILOVA, P., BALKANOV, I., GERONOV, Y., Thin foil lithium-aluminum electrode. the effect of thermal treatment on its electrochemical behavior in nonaqueous media. *J. Power Sources*, 1988;24: 71-79.
- [101] HUGGINS, R. A., in fast ion transport in solids. Kluwer Publications, Dordrecht, The Netherlands, pp: 143-156, 1993.
- [102] HUGGINS, R. A., Materials science principles related to alloys of potential use in rechargeable lithium cell. *J. Power Sources*. 1989; 26:109-120.

- [103] ANANI, A. A., BAKER, C. S., HUGGINS, R. A., Investigation of a ternary lithium alloy mixed-conducting matrix electrode at ambient temperature. *J. Electrochem. Soc.* 1988; 135:2103-2105.
- [104] OWEN, J. R., MASKELL, W. C., STEELE, B. C. H., NIELSEN, T. S., SORENSEN, O. T., Thin film lithium aluminium negative plate material. *Solid State Ionics.* 1984; 13:329-334.
- [105] JOHN, H. K., Thin film solid electrolyte systems. *Thin Solid Films.* 1977; 43:41-92.
- [106] MAXFIELD, M., JOW, T. R., GOULD, S., SEWCHOCK, M. G., SHACKLETTE, L. W., Composite electrodes containing conducting polymers and Li alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1988; 135:299-305.
- [107] RAO, C.N.R., NATH, M., New strategies for the synthesis of t-selenium nanorods and nanowires. *J. Mater. Chem.* 2003; 13:2845-2847.
- [108] GRETA, R. P., FRANK, K., REINHARD, N., Oxidic nanotubes and nanorods - anisotropic modules for a future nanotechnology. *Angewandte Chemie Int. Edn.* 2002; 41:2446-2461.
- [109] WANG, P., ZKEERUDDIN, S. M., MOSER, J. E., NAZEERUDDIN, M. K., SEKIGUCHI, T., MICHAEL, G., A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. *Natural Materials.* 2003; 2:402-407.
- [110] ANDERS, H., MICHAEL, G., Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chem. Rev.* 1995; 95:49-68.
- [111] TIAN, Z. R., TONG, W., WANG, J., Y., DUAN, N. G., KRISHNAN, V. V., SUIB, S. L., Manganese oxide mesoporous structures: mixed-valent semiconducting catalysts. *Science.* 1997; 276:926-931.
- [112] ZHANG, Y. X., LI, G. H., JIN, Y. X., ZHANG, J., ZHANG, D. L., Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO<sub>2</sub> nanowires, *Chem. Phys. Lett.* 2002; 365:300-304.
- [113] FENG, L., MING, Z., JING, F., GANG, C., ZHIJUN, W., YUGUANG, M., SHIYONG, L., JIACONG, S., Red electrophosphorescence devices based on rhenium complexes. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 83:365-368.
- [114] ZHANG, Q. H., GAO, L. A., SUN, J., ZHENG, S., Preparation of long tio<sub>2</sub> nanotubes from ultrafine rutile nanocrystals. *Chem. Lett.* 2002; 31:226-231.
- [115] SUN, X., LI, Y., Cylindrical silver nanowires: preparation, structure, and optical properties, *Chem. – Euro J.*, 2005; 9:2626-2630.
- [116] YANG, J., JIN, Z., WANG, X., LI, W., ZHANG, J., ZHANG, S., GUO,

- X., ZHANG, Z., Study on composition, structure and formation process of nanotube  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ . *J. Chem. Soc. Dalton*. 2003; 38:3898-3902.
- [117] ARMSTRONG, A. R., ARMSTRONG, G., CANALES, J., BRUCE, P. G.,  $\text{TiO}_2$ -B nanowires. *Ange. Chem. Int. Edit.* 2004; 43:2286-2288.
- [118] MARCHAND, R., BROHAN, L. TOURNOUX, M.,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ . *Mater. Res. Bull.* 1980; 15:1129-1133.
- [119] MARCHAND, R., BROHAN, L. TOURNOUX, M., Layered  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  and the open metastable  $\text{TiO}_2(\text{B})$  structure. *Prog. Solid State Ch.* 1986; 17:33-52.
- [120] FEIST, T. P., DAVIES, P. K., The soft chemical synthesis of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  from layered titanates, *J. Solid State Ch.* 1992; 101:275-295.
- [121] CHAN, C. K., PENG, H., LIN, G., MCILWRATH, K., ZHANG, X. F., HUGGINS, R. A., CUI, Y., High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotech.* 2008; 3:31-35.
- [122] JOW, T. R., SHACKLETTE, L. W., MAXFIELD, M., VERNICK, D., The role of conductive polymers in alkali-metal secondary electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1987; 134:1730-1733.
- [123] MARANCHI, J. P., HEPPS, A. F., EVANS, A. G., NUHFER, N. T., KUMTA, P. N., Interfacial properties of the a-Si/Cu: active-inactive thin-film anode system for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2006; 153:A1246-A1253.
- [124] SHIGEKI, O., JUNJI, S., KYOICHI, S., TSUTOMU, T., Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil. *J. Power Sources.* 2003; 591:591-596.
- [125] UDAY, K., CHUNSHENG, W., JOHN, A., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *J. Power Sources.* 2007; 163:1003-1039.
- [126] MONI, K. D., PRASHANT, N. K., Silicon and carbon based composite anodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources.* 2006; 158:557-563.
- [127] MONI, K. D., PRASHANT, N. K., Silicon, graphite and resin based hard carbon nanocomposite anodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources.* 2007; 165:368-378.
- [128] LIU, W., WANG, J., WU, H., SHIEH, D., YANG, M., WU, N., Electrochemical characterizations on Si and C-coated Si particle electrodes for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2005; 152:A1719-A1725.

- [129] SEE-H, N., JIAZHAO, W., DAVID, W., KONSTANTIN, K., ZAI-P, G., HUA, K. L., Highly reversible lithium storage in spheroidal carbon-coated silicon nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries. *Angew. Chemie Int. Edn.* 2006; 45:6896-6899.
- [130] WEI, W., KUMTA, P. N., Reversible high capacity nanocomposite anodes of Si/C/SWNTs for rechargeable li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2007; 172:650-658.
- [131] JAGJIT, N., MONI, K. D., JEFFREY, T. R., ANN, O. N., PRASHANT, N. K., In situ raman microscopy during discharge of a high capacity silicon-carbon composite Li-ion battery negative electrode. *Electrochem. Commun.* 2009; 11:235-237.
- [132] CANDACE, K. C., XIAO, F. Z., YI, C., High capacity Li ion battery anodes using Ge nanowires. *Nano Lett.* 2008; 8:307-309.
- [133] DO, K. K., MURALIDHARAN, P., HYUN, W. L., RICCARDO, R., YUAN, Y., CANDACE, K. C., HAILIN, P., ROBERT, A.H., YI, C., Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods as lithium ion battery cathodes. *Nano Lett.* 2008; 8:3948-3952.
- [134] WATANABE, M., KANBA, M., NAGAOKA, K. SHINOHARA, I., Ionic conductivity of hybrid films based on polyacrylonitrile and their battery application. *J.Appl. Polym. Sci.* 1983; 27:4191-4198.
- [135] COURTNEY, I. A., The physics and chemistry of metal oxide composites as anode materials for lithium ion batteries, Philosophy of Doctorate Thesis, Dalhousie University, Canada, 1999.
- [136] PAUL, M. B., Fundamentals of plasma physics. CUP Publications, USA, 2004; pg. 452.
- [137] ASM HANDBOOK, Surface engineering. Volume 5, ASM International, 1994.
- [138] SINNER, M., H.,  $\text{SnO}_2$  (110) and nano- $\text{SnO}_2$ : characterization by surface analytical techniques. Philosophy of Doctorate Thesis, Tübingen Universität, Germany, 2000.
- [139] MOL, A. M. B. V., Chemical vapour deposition of tin oxide thin films. Philosophy of Doctorate Thesis, Eindhoven University, Germany 2003.
- [140] YUSTA, F. J., HITCHMAN, M. L., SHAMLIAN, S. H., CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electrochemical applications. *J. Mater. Chem.*, 1997; 7:1421-1427.
- [141] KWOK, H.S., SUN, X.W., KIM, D.H., Pulsed laser deposited crystalline ultrathin indium tin oxide films and their conduction mechanisms. *Thin*

- Solid Films, 1998; 324:299-302.
- [142] SOUZA, A. E. D., MONTEIRO, S. H., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., Electrical and optical characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by dip coating from aqueous colloidal suspensions. *J. Mater. Sci.: Mater. Elec.* 1997; 4:265-270.
- [143] THANGARAJU, B., Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor. *Thin Solid Films.* 2002;411: 71–78.
- [144] BATZILL, M., DIEBOLD, U., The surface and materials science of tin oxide. *Prog.Surf. Sci.* 2005; 78:47–54.
- [145] CAI, D., SU, Y., CHEN, Y., JIANG, J., HE, Z., CHEN, L., Synthesis and photoluminescence properties of novel SnO<sub>2</sub> asterisk-like nanostructures. *Mater. Lett.* 2005; 59 (16):1984-1988.
- [146] MELVIN, S. F., CARL, E. C., SCOTT, E. W., Thermodynamics of binary alloys. II. The lithium—tin system. *J. Phys. Chem.* 1966; 70:3042-3045.
- [147] JOHN, W., HUGGINS, R. A., Thermodynamic study of the lithium-tin system. *J. Electrochem. Soc.* 1981; 128:1181-1187.
- [148] COURTNEY, I. A., TSE, J. S., MAO, O., HAFNER, J., DAHN, J. R., Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile. *Phys. Rev. B.* 1998; 58:15583-15588.
- [149] CHOUVIN, J., OLIVER, F. J., JUMA, S. J. C., SIMON, B., GODIVEOU, O., <sup>119</sup>Sn Mössbauer study of Li<sub>x</sub>Sn alloys prepared electrochemically, *Chem. Phys. Lett.* 1999; 308:413-420.
- [150] DUNLAP, R. A., SMALL, D. A., MACNEIL, D. D., OBRAVAC, M. N., DAHN, J. R., A Mössbauer effect investigation of the Li–Sn system. *J.Alloy Compd.* 1999; 289:135-142.
- [151] COURTNEY, I. A., DAHN J. R., Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO<sub>2</sub> and Sn<sub>2</sub>BPO<sub>6</sub> glass. *J. Electrochem. Soc.* 1997; 144:2943-2948.
- [152] IDOTA, Y., KUBOTA, T., MATSUFUJI, A., MAEKAWA, Y., MIYASAKA, T., Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material. *Science.* 1997; 276:1395-1397.
- [153] SANTOS, P. J., BROUSSE, T., SCHLEICH, D., M., search for suitable matrix for the use of tin-based anodes in lithium ion batteries. *Solid State Ionics.* 2000; 135:87-93.
- [155] LI H., HUANG X., CHEN L. J., Electrochemical impedance spectroscopy study of SnO and nano-SnO anodes in lithium rechargeable

- batteries. *J. Power Sources*. 1999; 81-82:340-345.
- [156] CHOUVIN, J., OLIVER, F. J., JUMAS, J. C., SIMON, B., BIENSAN, P., FERNANDEZ MARDIGAL, F. J., TIRADO, J. L., PEREZ VINCENTE, C., SnO reduction in lithium cells: study by x-ray absorption,  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction, *J. Electroanal. Chem.* 2000; 494:136-146.
- [157] BUNSHAH, R. F., *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. Noyes Publications, United States, 1994.
- [158] MATTOX, D. M., *Handbook of physical vapor deposition (pvd) processing film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*. Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [159] BUNSHAH, R. F., *Handbook of hard coatings*. Noyes Publications, USA, 2001.
- [160] STENIER, T., *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications*. Artech House, Norwood MA, 2004.
- [161] GERO, D., JOSEPH, B.S., *Multilayer thin films: Sequential assembly of nanocomposite materials*, Wiley – VCH Verlag, GmbH, Germany, 2003.
- [162] DISLICH, H., HUSSMANN, E., Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: procedures, chemical processes and products. *Thin Solid Films*. 1981; 77:129-134.
- [163] DISLICH, H., HUSSMANN, E., A study of undoped and molybdenum doped, polycrystalline tin oxide thin films produced by a simple reactive evaporation technique. *J. Phys. D Appl. Phys.* 1990; 23:1212-1216.
- [164] JIANG, J.C., LIAN, K., MELETIS, E.I., Influence of oxygen plasma treatment on the microstructure of  $\text{SnO}_x$  thin films. *Thin Solid Films*. 2002; 411:203-207.
- [165] WAN, C.F., MCGRATH, R.D., KEENAN, W.F., FRANK, S.N., LPCVD of tin oxide from tetramethyltin and oxygen. *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136:1459-1463.
- [166] KADOTA, M., KASANAMI T., MINAKATA M., Characteristics of zinc oxide films on glass substrates deposited by rf-mode electron cyclotron resonance sputtering system. *Jap. J. Appl. Phys.* 1993; 32:2341-2345.
- [167] BATZILL, M., BURST, J.M., DIEBOLD, U., Pure and cobalt-doped  $\text{SnO}_2(101)$  films grown by molecular beam epitaxy on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Thin Solid Films*. 2005; 484:132-137.
- [168] LALAUZE, R., BREUIL, P., PIJOLAT, C., *Thin films for gas sensors*.



- Sensor Actuat. B-Chem. 1991; B3:175-181.
- [169] SHANTHI, E., BANERJEE, A., CHOPRA, K.L., Dopant effects in sprayed tin oxide films. *Thin Solid Films*. 1982; 88:93-96.
- [170] INAGAKI, N., HASHIMOTO, Y., Sn-containing plasma films applicable for gas sensor devices. *J. Polym. Sci. Pol Lett*. 1986; 24:447-451.
- [171] DEVI, G.S., MANORAMA, S., RAO, V.J., High sensitivity and selectivity of a SnO<sub>2</sub> sensor to H<sub>2</sub>S at around 100 °C. *Sensor Actuat. B-Chem*. 1995; 28:31-36.
- [172] SCHNEIDER, T., SOMMER, M., GOSCHNICK, J., Multivariate data analysis for depth resolved chemical classification and quantification of sulphur in SNMS. *Appl. Surf. Sci*. 2005; 252:257-262.
- [173] SNIUREVICIUTE, M., LAURIKAITIENE, J., ADLIENE, D., VONZODAS, T., RUTKUNIENE, R., JOTAUTIS, A., Stress and strain in DLC films induced by electron bombardment. *Vacuum*. 2009; 83:159-161.
- [174] LEE, H.C., HONG, S.P., KANG, S.K., YEOM, G.Y., Residual stress on nanocrystalline silicon thin films deposited under energetic ion bombardment by using internal ICP-CVD. *Thin Solid Films*. 2009; 517:4100-4103.
- [175] COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLY, S.E., Introduction to infrared and raman spectroscopy, Academic Press Inc. Publications, New York, 1990.
- [176] PAN, X.Q., FU, L., Oxidation and phase transitions of epitaxial tin oxide thin films on (1012) sapphire. *J. Appl. Phys*. 2001; 89:6048-6053.
- [177] ALLEN, W.B., KENNETH, O., THOMAS, R., IGNATIUS, Y.C., On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Micropor. Mesopor. Mat*. 2009; 117:75-90.
- [178] JAYA, P.N., JAYAKRISHNAN, R., NANDU, B., CHAURE, B., PANDEY, R.K., In situ Sb-doped CdTe films. *Semicond. Sci. Tech*. 1998; 13:340-344.
- [179] MITJAN, K., SAID, J., Influence of roughness on wear transition in glass infiltrated alumina. *Wear*, 2003; 255:669-676.
- [180] KAZOU, T., RUIFEI, X., KOJI, N., TAKASHI, S., PERHAT, A., YASUTOSHI, O., MICHIKAZU, M., MASAFUMI, K., KUNIYUKI, K., HIROSHI I., Analysis of irregular increase in sheet resistance of Ni

- silicides on transition from NiSi to NiSi<sub>2</sub>. *Microelec. Eng.* 2008; 85:315-319.
- [181] JENKINS, T. E., *Semiconductor Science Growth and Characterization Techniques*, Prentice Hall Publications, New York, United States, 1995: pp. 455-469.
- [182] JULIEN, C., NAZRI, G., *Solid state batteries: Materials design and optimization*, Kluwer Academic Publications, Norwell, 1994.
- [183] MUSTAFA, C. T., *Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Yapılan Zirkonyum Nitrür İnce Film Kaplamanın Kaplama Parametrelerinin İncelenmesi ve Optimizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006: pp. 56-58.
- [184] GIUNTINI, J.C., GRANIER W., ZANCHETTA J.V., TAHA A., Sol-gel preparation and transport properties of tin oxide. *J. Mater. Sci. Lett.* 1990; 9:1383-1388.
- [185] OREL, B., LAVRENCIC, S., CRNJAK, O.Z., BUKOVEC, P., KOSEC, M., Structural and FTIR spectroscopic studies of xerogel-oxide transitions of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Sb powders and dip coated films prepared via inorganic sol-gel route. *J. Non-Crystal. Solids.* 1994; 167:272-278.
- [186] ÇETIN, K., ALEX, Z., Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 2002; 88:095501-95511.
- [187] HASUCK, K., LAITINEN, H.A., Composition and conductivity of tin oxide films prepared by pyrohydrolytic decomposition of tin (IV) compounds. *J. Am. Cer. Soc.* 1975; 58:23-25.
- [188] KINGERY, W.D., *Advances in ceramics*. The American Ceramic Society, Columbus Publications, 1979.
- [189] YASUO, W., SHIGERU, N., Grain growth mechanism of heavily phosphorous implanted polycrystalline silicon. *J. Electrochem. Soc.* 1978; 125:1499- 1504.
- [190] STEVE, S., DAVID, F.C., Experimental studies of the correlations between gas sensor response and surface chemistry. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1986; A4:626-630.
- [191] STEVE, S., TERESA, B.F., DAVID, F.C., Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub> (110) – 1x1 surface. *Phys. Rev. Lett. B.* 1988; 56:2072-2083.
- [193] ABOULAICH, A., MOUYANE, M., ROBERT, F., LIPPENS, P.E., FOURCADE, J.O., WILMANN, P., JUMAS, J.C., New Sn based composites as anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources.*

- 2007; 174:1224-1228.
- [194] JUSEF, H., GAELLE, D., STEFANIA, P., BRUNO, S., A SnSb-C nanocomposite as high performance electrode for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*. 2009; 54:4441-4444.
- [195] POIZOT, P., LAURELLE, S., GRUGEON, S., DUPONT, L., TARASCON, J.M., Nano-sized transition-metal oxides as negative electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*. 2000; 407:496-499.
- [196] JUMAS, J.C., ROBERT, F., LIPPENS, P.E., FOURCADE, J.O, WILLMAN, P., In situ  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopy study of Sn based electrode materials. French Patent Number: FR2873855, 2004.
- [197] ABOULAICH, A., ALDON, L., ROBERT, F., LIPPENS, P.E., FOURCADE, J.O., WILMANN, P., In situ Mössbauer spectroscopy study of Sn-based electrode materials. *Hyper. Interact*. 2006; 167:733-738.
- [198] KELDER, E.M., JAK, M.J.G., LANGE, F.D., SCHOONMAN, J., A new ceramic lithium solid electrolyte for rechargeable swing type batteries. *Solid State Ionics*. 1996; 85:285-291.
- [199] MALKI, M., ECHEGUT, P., Electrical conductivity of the CaO-SiO<sub>2</sub> system in the solid and the molten states. *J. Non-Cryst. Solids*. 2003; 323:131 – 136.
- [200] FLINT, S.D., HARTMANOVA, M., JONES, J.S., SLADE, R.C.T., Microstructure of Ca-doped barium cerate electrolytes BaCe<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> (=0, 0.02, 0.05, 0.10 and 0.15). *Solid State Ionics*. 1996; 86-88:679-683.
- [201] IWAMOTO, K., FUJINO, M., TAKADA, K., KONDO, S., Performance of coin type solid state battery with inorganic solid electrolytes. *Denki Kagaku*. 1997; 65:753-757.
- [202] RENE, M., JEAN, P.M., BERNARD, F., GUY, R., Superionic conduction in Li<sub>2</sub>S – P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> – LiI glasses, *Solid State Ionics*. 1981; 5:663-66.
- [203] WADA, H., MENETRIER, M., LEVASSEUR, A., HAGENMULLER, P., Preparation and ionic conductivity of new B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>S-LiI glasses. *Mater. Res. Bull*. 1983; 18:189-193.
- [204] JOHN, H.K., YUAN, Y., A highly conductive Li<sup>+</sup>-glass system: (1-x) (0.4SiS<sub>2</sub>-0.6Li<sub>2</sub>S)-xLiI. *J. Electrochem. Soc*. 1986; 133:2437-2440.
- [205] YAN-NA, N., SHENG-LI, Z., QI-ZONG, Q., Nanocrystalline tin oxides and nickel oxide film anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*. 2003; 114:113-120.

## ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Oğuz Güler 01/01/1978 yılında Kars'da doğdu. 1996 yılında Gebze Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 1997 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğine girmeye hak kazandı. Sırası ile 2001 yılında Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden ve 2002 yılında ise Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde mezun oldu. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Yüksek Mühendis olarak mezun oldu. 2004 yılından beri Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde doktorasına devam etmektedir. 2004 yılından bu yana Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.