

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE KATI HAL
LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Engin ALKAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

EKİM 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE KATI HAL
LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Engin ALKAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER

EKİM 2023

Engin ALKAN tarafından hazırlanan “Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemiyle Katı Hal Lityum İyon Pil Bileşenlerinin Geliştirilmesi” adlı tez çalışması 27.10.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :	Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER (Danışman) Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Hatem AKBULUT Sakarya Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Prof. Dr. Ali Osman AYDIN İstanbul Medipol Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Mustafa CAN Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi	
Jüri Üyesi :	Doç. Dr. Miraç ALAF Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi	



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE KATI HAL LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(27/10/2023).

Engin ALKAN



TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım sürecinde bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayırıp sabır ve ilgiyle her anda yanımda olan, kendime her zaman örnek aldığım değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e çalışma hayatımı şekillendirirken yaptığı tüm katkıları için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin başlangıcından itibaren, değerli fikir ve görüşlerini benden esirgemeyen, Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a ve Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teşekkür ederim. Doktora tez jürime katılarak değerli fikirlerinden yararlandığım ve mevcut çalışmalarına destek sağlayan Sayın Doç. Dr. Miraç ALAF'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında yanımda bulunan ve fikirleriyle her zaman destek sağlayan yol arkadaşlarım Uzman Mustafa Mahmut SİNGİL ve Arş. Gör. Erhan DURU'ya teşekkürlerimi sunarım. Kader ortaklarım olan değerli araştırmacılar, Dr. Aslıhan GÜLER, Dr. Deniz KURUAHMET, Hatice GÜNGÖR ve Sıdika YILDIRIM'a teşekkür ederim. Analizlerimde bana destek olan Uzman Fuat KAYIŞ, Uzman Özlem GÜLDALLI, Uzman Erdem KILIÇARSLAN'a ve Dr. Öğretim Üyesi Abdülkadir KIZILARSLAN'a çok teşekkür ederim.

Yükseköğretim Kurulu Tarafından desteklenen YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programına ve TUBİTAK 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programına teşekkür ederim. Doktora çalışmalarım sırasında gerekli anlayışı göstererek motive eden değerli yöneticim Dr. Ahmet YILDIZ'a, Kontrolmatik Teknolojileri ve Pomega Enerji Depolama Teknolojileri firmalarına teşekkür ederim.

Son olarak uzun doktora çalışmalarım sırasında beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim annem Binnaz TIKNAS'a, teyzem Ayşe TOKER'e ve eniştem Adnan TOKER'e teşekkür ederim.

Engin Alkan



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. ŞARJ EDİLEBİLİR PİLLERDE GÜNCEL DÖNÜŞÜMLER	7
2.1. Lityum İyon Piller	9
2.1.1. Lityum iyon pil çalışma termodinamiği	10
2.1.2. Elektrot/ elektrolit arayüzü	11
2.1.3. Bazı temel pil kavramları	13
2.1.4. Açık devre ve çalışma potansiyeli	13
2.1.5. Teorik spesifik kapasite, spesifik şarj/deşarj kapasitesi ve spesifik enerji yoğunluğu	14
2.1.6. Kapasite korunumu, kulombik verimlilik ve hız kabiliyeti	14
2.2. İnce Film Sistemleri	15
2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)	16
2.2.2. Radyo frekansı (RF) manyetik sıçratma sistemi	17
2.2.3. İnce filmlerin büyüme süreçleri	19
2.2.4. İnce filmlerde büyüme türleri	20
2.2.4.1. Volmer-Weber tipi büyüme	21
2.2.4.2. Frank-van der Merwe tipi büyüme	21
2.2.4.3. Stranski-Krastanov tipi büyüme	21
2.2.4.4. Yapı zon modeli	22
2.3. Elektrolit Türleri	23
2.3.1. Sıvı elektrolitler	23
2.3.2. Polimer elektrolitler	26
2.3.3. Katı elektrolitler	27
2.3.3.1. NASICON tipi katı elektrolitler	28
2.3.3.2. Garnet tipi katı elektrolitler	28
2.3.3.3. LIPON tipi katı elektrolitler	29
2.3.3.4. Perovskit tipi katı elektrolitler	30
2.3.3.5. Sülfür tipi katı elektrolitler	31
2.3.3.6. Li ₃ N tipi katı elektrolitler	31
2.3.3.7. LISICON tipi katı elektrolitler	32
2.4. İnce Film Elektrotlar	34
2.4.1. İnterkalasyon reaksiyonuna dayanan ince film elektrotlar	35

2.4.1.1. LiMO tipi ince film elektrotlar.....	35
2.4.1.2. Olivin ve poli-anyon tipi ince film elektrotlar	35
2.4.1.3. Karbon ince film elektrotlar	35
2.4.2. Dönüşüm reaksiyonuna dayanan ince film elektrotlar	36
2.4.2.1. Metal oksit (MO _x) ince film elektrotlar.....	36
2.4.2.2. Metal florür (MF _x) ince film elektrotlar	37
2.4.2.3. Metal nitrür (MN _x) ince film elektrotlar	37
2.4.2.4. Metal fosfit (MP _x) ince film elektrotlar	38
2.4.3. Alaşımlama reaksiyonuna dayanan ince film elektrotlar	38
2.4.3.1. Silisyum (Si) ince film elektrotlar	39
2.4.3.2. Kalay (Sn) ince film elektrotlar.....	40
2.5. Silisyum Anotlar.....	42
2.5.1. Silisyum esaslı ince film anotların üretimi.....	45
2.6. LiCoO ₂ Katotlar.....	48
2.6.1. LiCoO ₂ esaslı ince film katotların üretilmesi	54
2.6.2. İnce film biriktirme koşulları ve altlığın etkisi.....	58
2.7. LIPON Elektrolitler	64
2.7.1. LIPON elektrolitlerin üretim yöntemleri.....	67
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	71
3.1. Temel Yaklaşım.....	71
3.2. Kaplama İşlemi.....	72
3.2.1. Li ₃ PO ₄ tozlarının sentezi	72
3.2.2. Hedef malzemelerin hazırlanması	73
3.2.3. İnce film biriktirme işlemi.....	75
3.3. Kullanılan Yöntemler	78
3.3.1. Temassız yüzey profilometresi yöntemi	78
3.3.2. X-ışınları difraksiyonu yöntemi	80
3.3.3. Raman spektroskopisi yöntemi	81
3.3.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) yöntemleri	84
3.3.5. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) yöntemi	85
3.3.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	87
3.3.7. Elektrokimyasal yöntemler	89
4. DENEYSEL SONUÇLAR.....	97
4.1. Silisyum İnce Filmlerin Deneysel Sonuçları.....	97
4.2. LiCoO ₂ İnce Filmlerin Deneysel Sonuçları	109
4.3. LIPON İnce Filmlerin Deneysel Sonuçları	127
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	137
KAYNAKLAR.....	143
ÖZGEÇMİŞ.....	165

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ALD	: Atomik Tabaka Biriktirme
CV	: Çevrimsel voltametri
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
EC	: Etilen Karbonat
EDS	: X-ışını spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMC	: Etil Metil Karbonat
FE-SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
HOMO	: En yüksek olan dolu moleküler orbital
LCO	: LiCoO_2
LİP	: Lityum İyon Piller
LIPON	: Lityum Fosfor Oksonitril
LISICON	: Lityum süperiyonik iletken
LUMO	: En düşük olan boş moleküler orbital
MLD	: Moleküler Tabaka Biriktirme
NASICON	: Sodyum süperiyonik iletken
PLD	: Darbeli Lazer Biriktirme
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme
RF	: Radyo Frekansı
SEI	: Katı elektrolit arayüzeyi
TGA	: Termal gravimetrik analiz
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları difraksiyonu



SİMGELER

A	: Amper [Birim]
Al	: Alüminum
Ar	: Argon
Ca	: Kalsiyum
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
E	: Potansiyel
F	: Faraday sabiti [Birim]
K	: Potasyum
Li	: Lityum
Mg	: Magnezyum
N	: Azot
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
R	: Direnç
S	: Kükürt
S	: Siemens [Birim]
Si	: Silisyum
Z	: Empedans
Zn	: Çinko
Q	: Kapasite
V	: Potansiyel [Birim]
λ	: Dalga boyu
θ	: Kırınım açısı



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Şarj edilebilir pillerin temelini oluşturan bazı elementlere ait teknik özellikler.....	7
Tablo 2.2. Sıvı elektrolitlerde kullanılan bazı çözücüler ve bu çözücülere ait teknik özellikler.....	24
Tablo 2.3. Sıvı elektrolitlerde kullanılan bazı Lityum tuzları ve bu tuzlara ait teknik özellikler.....	25
Tablo 2.4. Lityum iyon pillerde kullanılan bazı polimerik elektrolitler ve bu elektrolitlere ait teknik özellikler.	27
Tablo 2.5. Katı hal lityum pillerde kullanılan bazı katı elektrolitler ve bu katı elektrolitlere ait teknik özellikler.	32
Tablo 2.6. Reaksiyon mekanizmalarına göre LİP’lerde kullanılan elektrotlar ve teorik kapasiteleri.	41
Tablo 2.7. Li-Si sistemi için oluşan alaşımlar, kristal yapısı, birim hücre hacmi ve uzay gruplarının karşılaştırılması.	43
Tablo 2.8. Manyetik Sıçratma yöntemiyle üretilen Si ince filmler ve özellikleri.	48
Tablo 2.9. LiCoO ₂ için Li interkalasyonu/ de-interkalasyonu sırasında kafes parametrelerinin kıyaslanması.	52
Tablo 2.10. RF sıçratma tekniği ile biriktirilen LiCoO ₂ filmlerinin hazırlanması için kullanılan deneysel koşullar.	59
Tablo 2.11. Farklı Li-P-O formlarına ilişkin yapısal parametreler.	66
Tablo 2.12. Değişen N/P oranının iyonik iletkenliğe etkisi.	69
Tablo 3.1. 2 inç 200 Bar’da basılan LiCoO ₂ peletler için sinterleme koşulları.....	75
Tablo 3.2. İnce Film türleri ve biriktirme koşulları.	78
Tablo 4.1. Farklı altlık malzemeleri kullanılarak üretilen ince filmler için elde edilen pürüzlülük parametreleri.	104
Tablo 4.2. Farklı biriktirme koşullarında üretilen LiCoO ₂ ince filmler için elde edilen pürüzlülük parametreleri.	116



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. a) Çeşitli pil prototipleri için enerji yoğunluklarının kıyaslanması (A: Sadece Katot, B: Her İki Elektrot, C: Tam Hücre), b) Çeşitli ticari pillerin volumetric ve gravimetrik enerji yoğunluklarının kıyaslanması.	2
Şekil 2.1. a) Daniell hücresi ve b) Lityum-iyon pil hücresinin elektrokimyasal çalışma prensibinin şematik görünümü.	10
Şekil 2.2. a) Sıvı elektrolit ile üretilen pil sisteminin tüm enerji seviyelerindeki görünümü, b) Sıvı elektrolitle üretilen pillerde kararlı çalışma penceresi, c) Katı elektrolit kullanılarak üretilen pillerde kararlı çalışma penceresi.	12
Şekil 2.3. Manyetik sıçratma cihazının şematik görüntüsü.	18
Şekil 2.4. Büyüme süreci aşamalarının şematik olarak gösterimi.	20
Şekil 2.5. İnce filmlerde büyüme türlerinin şematik gösterimi.	21
Şekil 2.6. Ortamın fiziksel koşullarına göre ince film oluşumunda zon modelinin şematik olarak gösterimi a) Movchan ve Demchishin yapı zon modeli, b) Thornton yapı zon modeli ve c) Karakteristik yapı zonları.	22
Şekil 2.7. a) NASICON tipi katı elektrolitlerin kristal yapısı. b) Garnet tipi katı elektrolitlerin $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ kristal yapısı.	29
Şekil -2.8. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) yapısına sahip perovskit tipi katı elektrolitin kristal yapısı a) ABO_3 yapısı, b) Li'ce zengin ve eksik bölgeler, c) LLTO'nun kristal yapısı ve d) Kristal yapı üzerinde atomların yerleşimi.	30
Şekil 2.9. Sülfür tipi katı elektrolitlerin a) Yapısal çerçevesi ve hareketli Li iyonları, b) Tek boyutta zincirin yapısal çerçevesi ve c) Li-iyonlarının bağlantı yolları.	31
Şekil 2.10. Katı hal pillerde kullanılan katı elektrolitlerin oda sıcaklığında iyonik iletkenliklerinin karşılaştırılması.	33
Şekil 2.11. İnce film tam katı hal pilin şematik görüntüsü.	34
Şekil 2.12. a) Si'nin, b) Li'nin, c) $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 'in kristal yapısı, d) Li-Si arasındaki ikili faz diyagramı ve e) Li-Si arasındaki alaşımlama reaksiyonları.	42
Şekil 2.13. Çeşitli Si anotlar kullanılarak üretilen LİP'lere ilişkin Kulombik verimliliklerin kıyaslanması.	45
Şekil 2.14. HT- LiCoO_2 ve LT- LiCoO_2 birim hücrelerinin şematik görüntüsü.	50
Şekil 2.15. LiCoO_2 için Li interkalasyonu/ de-interkalasyonu sırasında kristal yapının değişimi.	51
Şekil 2.16. Sıçratma ile büyütülen LiCoO_2 filmler için tercihli yönlenmeyi gösteren şematik diyagram.	55
Şekil 2.17. a) Li_3PO_4 yapısının genel kristal görünümü ve bağ yapısı, b) Li_3PO_4 'ün farklı formlarının kristal yapısı, c) LIPON bileşiğinin kristal yapısı.	66
Şekil 3.1. Li_3PO_4 üretimi ve hedef malzeme preslemede kullanılan kalıp ve yöntem.	73
Şekil 3.2. LiCoO_2 ve Li_3PO_4 hedef malzemelerin üretim yöntemleri.	74
Şekil 3.3. VAKSİS Angora PVD-4M İnce Film sisteminin görüntüsü.	76
Şekil 3.4. Vaksis Angora PVD-4M İnce Film sisteminin şematik görüntüsü.	77

Şekil 3.5. İnce filmlerden kalınlık ölçme yöntemi, profilometre çalışma prensibi ve kullanılan profilometre cihazının şematik görüntüsü.....	79
Şekil 3.6. a) X-ışınları difraksiyonu ve Bragg eşitliği, b) X-ışınları difraktometresinde yer alan parçalar, c) X-ışını tüpü ve oluşan radyasyonlar, d) İnce film XRD analizinde kullanılan serbestlik dereceleri.	81
Şekil 3.7. a) Bir fotonun molekülle etkileşimi sonrası enerji seviyesi, b) Genel saçılma türleri, c) Titreşim modları ve d) Kaiser Raman RXN1 cihazı.	83
Şekil 3.8. a) Elektronların numuneyle etkileşimi sonrası açığa çıkan sinyaller, b) SEM cihazını oluşturan parçalar ve c) FESEM- Quanta FEI, FEG450 cihazı...	85
Şekil 3.9. a) AFM bileşenleri ve Hook yasası, b) AFM’de görüntüleme modları ve c) Ntegra Prima-Nt-Mdt cihazı.....	87
Şekil 3.10. a) Fotoelektrik etkinin şematik görünümü, b) Bir XPS cihazında yer alan parçalar, (20)c) Deneylerin yapıldığı Thermo Scientific/ K-Alpha marka XPS cihazı.	88
Şekil 3.11. a) Bir CV voltamogramında yer alan temel bileşenler, b) Pil birleştirme süreci ve kullanılan malzemeler, c) Pil hücrelerinin birleştirildiği eldivenli kutu, d) Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği galvanostat.	91
Şekil 3.12. a) Nyquist eğrisinde yer alan bileşenler, b) Nyquist eğrisindeki bileşenlerin eş değer devre üzerinde gösterilmesi.	94
Şekil 4.1. a) Si ince film yüzeyinden alınan 2 boyutlu ve 3 boyutlu profilometre görüntüleri, b) İnce film kaplama kalınlığı ve c) kaplama kalınlığından yola çıkarak hesaplanan aktif malzeme miktarı.	98
Şekil 4.2. Si wafer altlık üzerinde Si ince filmler için FE-SEM görüntüleri a) 100.000x büyütmede yüzey, b) 300.000x büyütmede yüzey, c) 100.000x büyütmede kesit, d) 200.000x büyütmede kesit.	99
Şekil 4.3. a) Asidik işlem uygulanmış Cu folyo yüzeyinden, b) 10.000x, c) 40.000x ve d) 100.000x büyütmelerde Si ince film yüzeylerinden elde edilen FE-SEM görüntüleri.	101
Şekil 4.4. a) 8.000x, b) 16.000x büyütmelerde Cu folyo kesitinden alınan FE-SEM görüntüleri ve c) 16.000x büyütmelerde 1 ve 2 no’lu işaretli alanlara karşılık gelen EDS analizleri.	102
Şekil 4.5. a) 100.000x, b) 300.000x büyütmelerde paslanmaz çelik yüzeyinde biriktirilen Si ince filmlerden alınan FE-SEM görüntüleri ve c) 1 ve 2 no’lu işaretli alanlara karşılık gelen EDS analizleri.	103
Şekil 4.6. a) Si wafer üzerinde biriktirilen Si ince filmlerden, b) Paslanmaz çelik altlık üzerinde biriktirilen Si ince filmlerden ve c) Bakır folyo altlık üzerinde biriktirilen Si ince filmlerden elde edilen AFM görüntüleri.	105
Şekil 4.7. a) Si ince film kaplamalarda XRD pikleri ve b) Kristalin ve amorf Si için Raman spektrumları.	107
Şekil 4.8. Si ince film elektrotlardan elde edilen, a) Çevrimsel Voltamogram, b) Nyquist ve c) Galvanostatik Şarj/Deşarj eğrileri.....	109
Şekil 4.9. Si wafer altlık üzerinde 125 W’lik RF gücünde 60 dk boyunca, %100 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO ₂ ince filmler için FE-SEM görüntüleri; a) 100.000x büyütmede yüzey, b) 200.000x büyütmede yüzey ve EDS analizi.	111
Şekil 4.10. Si wafer altlık üzerinde 125 W’lik RF gücünde 60 dk boyunca, %97 Ar ve %3 O ₂ gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO ₂ ince filmler için FE-SEM görüntüleri; a) 100.000x büyütmede yüzey, b) 150.000x büyütmede yüzey ve EDS analizi.	112

Şekil 4.11. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, %10 O ₂ ve % 90 Ar gazı atmosferinde biriktirilen ince filmler için FE-SEM görüntüleri; a) 100.000x büyütmede yüzey, b) 150.000x büyütmede yüzey ve EDS analizi.....	113
Şekil 4.12. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, a) %100 Ar, b) %3 O ₂ ve % 97 Ar ve c) %10 O ₂ ve % 90 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO ₂ ince filmler için AFM görüntüleri.	115
Şekil 4.13. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, %10 O ₂ ve % 90 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO ₂ ince filmler için tavlama sonrası FE-SEM görüntüleri; a) 150.000x büyütmede yüzey, b) 300.000x büyütmede yüzey, c) 100.000x büyütmede kesit ve d) 200.000x büyütmede kesit görüntüleri.	117
Şekil 4.14. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, % 100 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO ₂ ince filmler için tavlama sonrası; a) XRD paternleri ve b) Raman Spektrumları.	119
Şekil 4.15. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, %3 O ₂ ve %97 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO ₂ ince filmler için tavlama sonrası; a) XRD paternleri ve b) Raman Spektrumları.	120
Şekil 4.16. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, %10 O ₂ ve %90 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO ₂ ince filmler için tavlama sonrası; a) XRD paternleri ve b) Raman Spektrumları.	122
Şekil 4.17. Oksijensiz ortamda üretilen ince filmlerden elde edilen; a) Çevrimsel voltamogramlar ve b) Şarj/Deşarj eğrileri.....	123
Şekil 4.18. % 3 Oksijen ve % 97 Argon atmosferinde üretilen ince filmlerden elde edilen; a) Çevrimsel voltamogramlar ve b) Şarj/Deşarj eğrileri.	124
Şekil 4.19. %10 Oksijen ve %90 Argon atmosferinde üretilen ince filmlerden elde edilen; a) Çevrimsel voltamogramlar ve b) Şarj/Deşarj eğrileri.	126
Şekil 4.20. LiCoO ₂ ince filmler için a) Çevrim öncesi ve b) 20 Çevrim sonrası Nyquist eğrileri.	127
Şekil 4.21. Lityum fosfat tozlarından elde edilen a)XRD paternleri ve b) termal analizler.	128
Şekil 4.22. a) 500 °C, b) 600 °C, c) 675°C ve d) 750°C'de 8 saat ısıtım işlemi gören numuneler için XRD paternleri.	129
Şekil 4.23. LIPON ince filmler (Ar//N ₂ Atmosferi) (125 W) için FESEM ve EDS analizi a) 100.000X büyütmede ve b) 200.000X büyütmede.....	130
Şekil 4.24. a) Si//LIPON ve b) LiCoO ₂ //LIPON elektrotlar için noktasal haritalama görüntüleri.	131
Şekil 4.25. LIPON katı elektrolitlerde a) Lityum, b) Fosfor, c) Oksijen ve d) Azot elementlerinin bağlanmasına ilişkin XPS spektrumları.	133
Şekil 4.26. Üretilen ince film elektrotlarda a) Lityum, b) Oksijen, c) Kobalt ve d) Silisyum elementlerinin bağlanmasına ilişkin XPS spektrumları.	134
Şekil 4.27. LiCoO ₂ // LIPON yarı hücreler için a) Galvanostatik şarj deşarj testleri, b) CV testleri ve Si // LIPON yarı hücreler için c) Galvanostatik şarj deşarj testleri, d) CV testleri.	135



FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİYLE KATI HAL LİTYUM İYON PİL BİLEŞENLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Son birkaç yüzyıldaki küresel enerji talebi, karbondioksit emisyonları nedeniyle küresel iklim değişikliğine yol açan fosil yakıtların yanma reaksiyonu ile karşılanmıştır. Teknolojik gelişmenin yanı sıra artan nüfusun artan enerji ihtiyaçlarını karşılamaya devam edebilmesi için daha sürdürülebilir bir enerji üretim yöntemi benimsenmelidir. Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürmeye dayalı yöntemler kullanılarak cep telefonlarının, taşınabilir elektronik cihazların, robotik elektrikli süpürgelerin ve dizüstü bilgisayarların artan ihtiyaçlarına daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir alternatif olarak enerji sağlanmaktadır. Ancak mikro ve nanoelektromekanik sistemler gibi daha küçük boyutlu cihazlar üretilmek isteniyorsa daha küçük boyutlu ve yüksek güç yoğunluğuna sahip bataryalar geliştirilmelidir. İnce film piller, daha küçük boyutlu cihazlar için en umut verici aday ve alternatif olarak göze çarpmaktadır. Bu tür pillerin, yüksek enerji yoğunluğu, mükemmel güvenlik, artan çevrim ömrü ve çok çeşitli çalışma sıcaklıkları gibi çeşitli avantajlara sahip olduğu bilinmektedir.

Yaygın olarak kabul görmüş olmasına rağmen, yeni nesil pil malzemeleri pahalı olması, toksik bileşenler içermesi ve güvenlik kaygıları nedeniyle bazı sınırlamalara sahiptir. Aynı zamanda lityum iyon pillerde kullanılan sıvı elektrolitin oldukça yanıcı ve parlayıcı bir malzeme olduğu bilinmektedir. Bu nedenlerle mevcut yöntemler, gelecekteki uygulamalar için öngörülen depolama gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Çalışmaların çoğu genel olarak, yeni malzemelerin geliştirilmesi ve araştırılması için büyük ölçekli üretimle gerçekleştirilen geleneksel sentez tekniklerine dayanmaktadır. Bu çalışmanın odak noktası ise ince film biriktirme yöntemi olarak radyo frekanslı (RF) sıçratma yöntemi kullanılarak lityum iyon pillerde kullanılan hücre bileşenlerini üretmek ve kaplama parametrelerini optimize etmektir. Mevcut teknikle hücre bileşenlerinin üretim parametrelerinin optimizasyonu, lityum iyon pillerin seri üretimi için geleneksel süreçlerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır. Aynı zamanda taşınabilir elektronikler için gelecekte tamamen ince film yöntemiyle üretilen pillerin yolunu açmaktadır.

Mevcut çalışmada lityum iyon pillerin temel bileşenleri olan anot, katot ve elektrolit ince film olarak biriktirilmiş yarı hücreler vasıtasıyla bu malzemelerin elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir. Altlık malzemesi olarak kullanılan Si-wafer, Cu-folyo ve paslanmaz çelik üzerinde Si ince filmlerin biriktirilmesi 2 inç'lik çapa sahip ticari bir hedef malzemesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Böylece anot malzemesi olan Si için yapısal karakterizasyon için Si-wafer, elektrokimyasal karakterizasyon için de paslanmaz çelik uygun altlık malzemesi olarak belirlenmiştir. Bu bilgiler ışında katot olarak LiCoO_2 , elektrolit olarak ise LIPON ince filmler benzer altlık malzemeleri üzerinde test edilmiştir. Katot ve elektrolit üretimi için kullanılan hedef malzemelerin üretiminde 2 inç'lik çapa sahip paslanmaz çelik kalıp kullanılmıştır. Her malzeme özelinde altlık ısıtma, altlık temizleme, RF gücü gibi uygun deneysel parametreler belirlenerek üretime aktarılmıştır. RF manyetik sıçratma ile ince filmlerin

biriktirilmesi, bileşenler arasındaki sitokiyometrik oranı elde etmek için her zaman belli bir gaz karışımında gerçekleştirilmiştir.

Tüm bileşenler için biriktirme işleminin tamamlanması akabinde bileşenlerin yapısal özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle test edilmiştir. Yüzey profilometresi, taramalı elektron mikroskobu (FESEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), x-ışınları difraksiyonu (XRD), raman spektroskopisi, x-ışınları fotoemiyon spektroskopisi (XPS) yapısal karakterizasyon yöntemleri olarak yer almaktadır. Si ve LiCoO₂ ince filmlerle üretilen yarı hücrelere çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj/deşarj testleri uygulanmıştır. Si ince filmler içindeşarj kapasitesinin 20 çevrim sonunda 2440 mAh g⁻¹ olduğu görülmüştür. %10'luk O₂ atmosferinde üretilen LiCoO₂ ince filmlerindeşarj kapasitesi ise 100 çevrim sonrası 13 µAh/cm²'dir. Ayrıca tersinir reaksiyonlar sırasında silisyumun lityum ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan genleşmelerle yapıdaki değişimler mevcut pil tasarımlarıyla engellenmiştir. Bu çalışmada kullanılan yöntem, ince film mikro batarya üretiminde ve ölçeklemede oldukça etkili bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.

DEVELOPMENT OF SOLID STATE LITHIUM-ION BATTERY COMPONENTS BY PHYSICAL VAPOR DEPOSITION METHOD

SUMMARY

Global energy demand over the past few centuries has been met by the combustion reaction of fossil fuels, which has led to global climate change due to the depletion of reserves and carbon dioxide emissions. A more sustainable method of energy production must be adopted so that technological development, as well as the growing population, can continue to meet the growing energy needs. Recently, electrochemical energy storage and conversion are being considered a more sustainable and environmentally friendly alternative to provide energy to the growing needs of mobile phones, portable electronic devices, robotic vacuum cleaners and laptop computers. However, if it is desired to produce smaller-sized devices such as micro and nanoelectromechanical systems, batteries with smaller sizes and high-power density should be developed. In this case, thin-film batteries are the most promising candidates and alternatives for smaller-size devices. These batteries have various advantages including high energy density, excellent safety, increased cycle life, and a wide range of operating temperatures.

In the current study, innovative and safe electrode designs have been developed in order to create smaller sized lithium-ion batteries. Produced thin film electrodes have been tested with various characterization methods. Anode, cathode and electrolyte materials, which are the most basic components in a battery cell, are produced as thin films and an innovative approach to battery design has been revealed. As a thin film deposition method, radio frequency magnetron sputtering method, which is one of the most suitable methods for the accumulation of more homogeneous and uniform films, was selected. 2-inch of commercial silicon target was used on the anode side as a target material for deposition. For electrolyte and cathode deposition, the production of target materials was carried out using 2-inch molds. Commercial LiCoO_2 and synthesized Li_3PO_4 powder were used in the production of target materials for cathode and electrolyte production, respectively. The appropriate gas atmosphere, vacuum conditions, substrate materials and substrate heating temperature are important parameters in radio frequency magnetron sputtering method. By changing some of the thin film production parameters listed above, the effect of these changes on the structure and electrochemical properties of the thin film electrodes was examined in detail.

2 inch commercial silicon target materials were used in the deposition process of nano-sized silicon thin films. The deposition process was carried out at a working pressure of 10^{-2} Torr, using RF power of 100 W, under conditions of 100% Ar gas atmosphere. For the deposition process, Si wafer, copper foil and stainless steel substrate materials were used, and the differences in the accumulation mechanism of the material were well noted. The thickness information and 3D topography of the thin-film silicon electrodes were obtained by surface profiler. Using the thickness information for deposited thin films as a single crystal, it becomes possible to determine the

hypothetical weight of thin films. Since silicon thin films consist of a single element and its density ($2,285 \text{ g/cm}^3$) is relatively easily determinable, it has become possible to calculate an active material weight ($8,06 \cdot 10^{-5}$) in the deposited film. With the current method, the deposition rate was also determined ($2,5 \text{ nm/min}$) and the deposition conditions are optimized with this information. Field emission scanning electron microscope (FESEM) images of thin films that manufactured in various substrat materials have been included in the current study as well. The FESEM image of the grains in the coating zones, the cross-sectional images and the results of the elemental analysis were also discussed separately in this part. From the deposited thin films, an average grain size of 20 nm and a coating thickness of 190 nm were obtained. In the deposition process performed on copper foil, it was seen that the grains were clustered, while in the deposition process performed on stainless steel, epitaxial growth occurred during deposition. Atomic force microscopy (AFM) images results from the same samples are consistent with FESEM images and some parameters related the surface roughness were obtained by using AFM test. The results of roughness measurements subjected on copper foil are higher than measurements using other substrate materials. The test results of X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy were also proved the existence of silicon thin films deposited on the surface. Produced half cells from the silicon thin film electrodes have been subjected to a number of electrochemical tests such as cyclic voltametry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and galvanostatic charge/discharge. CV analysis results have be proved the anodic and cathodic reactions that occur on the surface and the potential values of the reduction/oxidation zones were determined by this method. The results of the EIS analysis were used to comprehend the resistance factors in the battery cell. Thus, information on solution (electrolyte) resistance ($R_p = \sim 10^{-3} \Omega$), charge transfer resistance ($R_{ct} = 2000 \Omega$) and warburg diffusion (W_{dif}) tail have be seen on Nyquist diagram.

2-inch stainless steel molds are used in the production of target materials during the deposition of LiCoO_2 thin films. Pressed target pellets were sintered at a certain temperature and mechanically reinforced targets were obtained by this way. 24-hours at 950°C was noted as the most favorable condition for sintering. Using the produced target materials, deposition was carried out at an ambient pressure of $5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$ and RF power of 125 W was applied on the target. The composition of the gases in the working environment was determined as the exchange parameter and the coating was carried out at 0%, 3% and 10% oxygen gas partial pressure. 250°C substrat heating was applied to Si wafer and stainless steel substart material and thin films were annealed at 750°C for 2 hours. The structural information of the samples produced by changing the gas content has been received by FESEM and AFM method. Increasing the oxygen partial pressure has been caused a decrease in the rate of depositon. Under all deposition conditions, LiCoO_2 thin films have been shown grain size of $30\text{-}60 \text{ nm}$. Cross-sectional images and 3D AFM images have been shown colonial growth in LiCoO_2 thin films clearly. The E_g and A_{1g} peaks obtained from Raman spectroscopy were represented some vibrational modes in the bonds made by cobalt and oxygen atoms. The structural characterization section is completed with XRD analysis and the intensity of the orientation in the (003) decreased while the intensity of the orientation in the (101) increased. Thus, it has been proven that perfect LiCoO_2 thin films have been produced and the final structure is more prone to Li^+ ion diffusion. Electrochemical tests Li/Li^+ vs. revealed the material's cycling ability, capacity, resistance elements and electrochemical reaction voltage peaks. Specific capacity of $2,1 \mu\text{Ah/cm}^2$ (100% Ar atmosphere), $13 \mu\text{Ah/cm}^2$ (3% O_2 atmosphere) and 29

$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (10% O_2 atmosphere) were achieved at the end of 100 cycles from LiCoO_2 thin films. At the same time, EIS results obtained in 1st and 100th cycles from LiCoO_2 thin films that produces in 10 % O_2 atmosphere have been presented charge transfer resistance (R_{ct}) of 425 Ω and 1985 Ω .

In the final part of this thesis, the production of lithium phosphorus oxynitride (LIPON) thin films as electrolyte have been emphasized. The production of Li_3PO_4 powders, which are used as the target material for the production of LIPON thin films, was carried out by chemical precipitation method. Li_3PO_4 target materials was produced with a diameter of 2 inches similar with the previous stage. XRD patterns of Li_3PO_4 powders coincide with the reference code of JCPDs: 96-901-2501. Thermal analysis and XRD analysis after sintering at different temperatures were applied to determine the sintering characteristic of the material. As a result of the thermal analysis process, it was seen that the structure of the material changed after 600 $^\circ\text{C}$. Low temperatures and long-term sintering should be chosen for sintering conditions of the target Li_3PO_4 . XRD peaks obtained after the sintering process carried out at different temperatures also prove the phase transformations on Li_3PO_4 that take place at higher temperatures. Thin film coating was carried out at an ambient pressure of 10^{-4} Torr and RF power of 100 W. During the 2 hour of coating process, 75% Ar, 20% N_2 and 5% O_2 gas mixture was applied and silicon wafer and coated samples from previous stages was used as substrat materials. The results of FESEM and EDS analysis from the surface have been clearly shown both the elemental composition in the deposited regions and the distribution of the grains. Cross sectional images gave information about how to replace present battery design with 3D battery design. With the XPS results obtained from the electrode and electrolyte surface, it has been proven that thin films were produced in the right composition. The designed Si and LiCoO_2 3D batteries were electrochemically characterized and a capacity of 97 mAh/g and 8,5 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ was obtained as a result of the 20th cycle. The method used in this thesis was found to be a highly effective method in thin-film micro battery production and scaling.



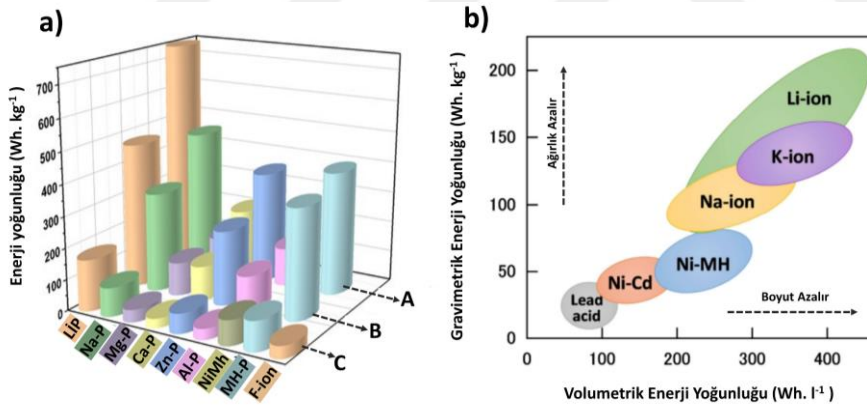
1. GİRİŞ

Geçtiğimiz birkaç yüzyıldaki enerji talebi fosil yakıtların yanma reaksiyonuyla karşılanmış bu da rezervlerin tükenmesinin yanı sıra karbondioksit ve diğer sera gazlarının emisyonunun bir sonucu olarak küresel iklim değişikliğine neden olmuştur. Paris Anlaşması hedefleri dahilinde mevcut iklim sistemini stabilize etmek için fosil yakıt içermeyen enerji üretim yöntemlerinin benimsenmesi gerekmektedir. Ancak bu geçişi sağlamak için uygulanması gereken en iyi stratejiler hala tartışma konusudur [1]. Giderek artan nüfusun yanı sıra teknolojik gelişimin artan enerji ihtiyacını karşılamaya devam edebilmesi için daha sürdürülebilir bir enerji üretimi yöntemi benimsenmelidir. Sürdürülebilir enerji üretimi bakış açısıyla, yenilenebilir enerji, 2040 yılında toplam enerji üretiminin %30'unu oluşturması beklenmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan üretilen elektrik enerjisinin sürdürülebilir bir çerçeveye sokulması için yoğun bir çaba sergilenmektedir [2].

Elektrokimyasal enerji üretimi, depolanması ve dönüşümü, günümüz toplumunun artan ihtiyaçlarına enerji sağlamak için daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir alternatif olarak dikkate alınmaktadır. Enerji dönüşümü ve depolanması için incelenen mevcut sistemler arasında piller, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal kapasitörler bulunmaktadır [3]. Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} ve Al^{3+} gibi iyonların redoks reaksiyonu temeline dayanan metal iyon piller, günümüzde yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Şekil 1.1.a'da bu iyonlara dayalı olarak geliştirilen pillerin enerji yoğunlukları arasındaki ilişki görülmektedir. Aynı şekil üzerinde A, B ve C ile gösterilen grafikler, sırasıyla sadece katot, her iki elektrot ve tam hücre testlerinden elde edilen verilerin kıyaslanması sonucu elde edilmiştir [4].

Hibrit elektrikli araçlarda yoğun kullanıma sahip olan Nikel metal hidrür bataryalar ve daha çok araç akülerinde kullanılan kurşun asit piller yerini daha çevreci ve sürdürülebilir çözümlere bırakmaktadır. Nikel metal hidrür bataryalar ortalama 1,2 V'lık bir nominal voltaj ve 80 Wh. kg^{-1} 'lik spesifik enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Aynı zamanda nikel metal hidrür piller %70'lik Kulombik verimlilikleri ile Lityum iyon pillere (LİP) göre düşük çevrim performansı göstermektedir [5]. LİP'ler yüksek

enerji yoğunluğu ve uzun kullanım ömrü sayesinde enerji tüketici elektroniği, cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar ve güç kaynakları için en cazip seçenek olarak görülmektedir. Elektrikli araçlar ve enerji depolama sistemleri, LİP'lerin en yoğun olarak kullanıldığı alanlar olarak dikkat çekmektedir. LİP'lerin kullanıldığı tüm bu alanlarda, daha yüksek kapasite ve çevrim ömrüne sahip aynı zamanda daha güvenli tasarımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, bu tür uygulamalarda istenilen enerji seviyelerine ulaşmak için yeni pil kimyalarının geliştirilmesi gerektiği yaygın olarak kabul görmüştür [6]. LİP'lerin ilk icat edildiği yıl olan 1991'den bu yana spesifik enerji yoğunlukları, 100 Wh. kg^{-1} seviyesinden 240 Wh. kg^{-1} 'a ulaşmıştır. Bu dikkate değer ilerlemeler, yalnızca daha iyi mühendislik ve hücre tasarımından değil, aynı zamanda başlıca elektrotlar ve elektrolitler olmak üzere pil üretiminde kullanılan malzemelerdeki gelişmelerden kaynaklanmaktadır. Bu gelişmelerin çoğu, elektrot malzemelerinde ve elektrot-elektrolit arayüzlerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların daha iyi anlaşılmasıyla gerçekleşmiştir [7]. Şekil 1.1.b'de ise ticari pil türlerine göre gravimetrik ve volümetrik enerji yoğunluklarının kıyaslaması görülmektedir.



Şekil 1.1. a) Çeşitli pil prototipleri için enerji yoğunluklarının kıyaslanması (A: Sadece Katot, B: Her İki Elektrot, C: Tam Hücre), b) Çeşitli ticari pillerin volumetric ve gravimetrik enerji yoğunluklarının kıyaslanması [8].

Bir ticari batarya hücresi, pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot), separatör ve elektrolitten oluşmaktadır. Pozitif ve negatif elektrotlar içinde ise akım toplayıcı, aktif malzeme, iletken karbon, bağlayıcı ve bağlayıcının türüne göre solvent malzeme kullanılmaktadır. Tüm bu bileşenlerin bir araya gelmesiyle oluşturulan batarya hücreleri sürekli olarak geliştirilmekle birlikte mevcut hücrelerin bir takım güvenlik problemleri bulunmaktadır [9]. Günümüzde sıvı elektrolitler, yüksek iyonik

iletkenlikleri, elektrotlarla etkili bir şekilde temas etmesi ve şarj ve deşarj çevrimleri sırasında elektrotların yüzeyine iyonların daha kolay bir şekilde yerleşmesi gibi birtakım avantajlar sağlaması nedeniyle LİP'lerde kullanımı açısından en ideal elektrolit olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, sıvı elektrolitlerin son derece yanıcı olması nedeniyle dışarıdan uygulanan bir etkiyle tehlikeli olma potansiyelleri bulunmaktadır. LİP'lerdeki ısı birikimi, ısı üretimi ve ısı yayılımı ile domine edilmektedir. Ticari pillerde Lityum iyonlarının katot ve anot arasındaki hareketi sonucu ısı açığa çıkmaktadır. LİPler düşük hızlarda çalıştırıldığında ısı yayılımı spontane olarak gerçekleşmektedir. Ancak yüksek hızlarda çalışmayı gerektiren sistemlerde ısı üretim hızının, ısı yayılım hızından önemli ölçüde büyük olduğu durumlarda biriken ısı, hücre iç sıcaklığını 300 °C'ye kadar arttırmaktadır. Yüksek sıcaklık sonucu oluşan termal kaçak sonucu düşük termal stabiliteye sahip yanıcı organik sıvı elektrolitin neden olduğu yanma veya patlama sorunları meydana gelmektedir [10].

Sıvı esaslı LİP'lerin patlamaya yatkın olması nedeniyle sıvı elektrolit içeren pil paketlerinin sıvıyı sızdırmayacak şekilde kaplanması ve güvenlik sorunlarının önlenmesi amacıyla ekstra güvenlik katmanlarını içermesi gerekmektedir. Bu ekstra güvenlik katmanları, pil maliyetini arttırmanın yanı sıra ağırlığı da arttırması nedeniyle enerji yoğunluğunun düşmesine neden olmaktadır. Etilen karbonat (EC) veya etil metil karbonat (EMC) gibi bir organik çözücü içinde çözünmüş lityum hekzaflorofosfat (LiPF_6) tuzu, son yıllarda ticari LİP'lerde en popüler sıvı elektrolit olarak dikkat çekmektedir. Mevcut LİP'lerde kullanılan organik sıvı elektrolitler termal istikrarsızlıkları nedeniyle, pilin 70 °C'de çalıştırılması sonucu solventin buharlaşmasına ve hücre bozulmasına neden olarak tehlikeli ve yanıcı elektrolit sızıntısına sebep olmaktadır [11]. Aynı zamanda sıvı elektrolit kullanılan pillerde temel olarak çözücü sızıntısı ve özellikle yüksek sıcaklık ortamlarında hızlı kendiliğinden deşarj görülmektedir. Sıvı elektrolit kullanılan pillerde elektrolitin elektrot ile etkileşimi sonucu elektroda zarar vermesi nedeniyle pil daha zayıf çevrim performansı gösterebilmektedir. Bunlara ek olarak sıvı elektrolitin pil paketi içerisinden sızmasıyla açığa çıkan bileşenlerin, insan sağlığına oldukça zarar verdiği bilinmektedir. Günümüzde kullanılan mevcut piller performansları benzersiz olduğundan bu zararlı sıvı elektrolitlerin kullanımı devam etmektedir [12].

Pillerin daha yüksek güvenlik derecesine sahip olması için, sıvı elektrolitlerin yanıcı olmayan katı elektrolitlerle değiştirilmesi gerekmektedir. Katı elektrolitler, mükemmel kimyasal ve fiziksel kararlılığın yanı sıra raf ömürlerinin uzun olması gibi sıvı elektrolitlere göre bir dizi üstünlükler sunmaktadır. Daha da önemlisi katı elektrolitler, günlük hayatta ve şebeke boyutlarında kullanım için yanıcı olmaması ve sızdırma göstermemesi nedeniyle sıvı elektrolitlerde meydana gelen güvenlik problemini ortadan kaldırmaktadır. Katı elektrolit kullanılan pillerde ilave pil katmanlarının ve cihazlarının kullanılması gerekmez bu da pilin toplam enerji yoğunluğunun üretimden sonra yüksek olmasını sağlamaktadır. Ayrıca katı elektrolit kullanılan pillerde yalnızca lityum iyonlarının hareket etmesi nedeniyle istenmeyen yan reaksiyonlar ve elektrolitin performans kaybına veya güvenlik sorunlarına neden olabilecek şekilde ayrışması engellenmektedir. Ne yazık ki mevcut katı hal elektrolitleri, iyonik iletkenliğin ve temas alanının düşük olmasından dolayı sıvı elektrolitlerle karşılaştırılabilir performans gösterememektedir [13, 14].

Ne yazık ki içinde toz ve sıvı barındıran yüksek güvenli hücre tasarımlarının daha küçük sistemlerde kullanıma uygun olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle hücre tasarımlarının, minyatürize edilmiş alternatifleriyle değiştirilmesi gerekmektedir. Burada en özgün katı hal pil tasarımı olarak karşımıza çıkan ince film bataryalar, gerekli voltajı ve kapasiteyi sağlamak için seri ve/veya paralel bağlanmış birkaç elektrokimyasal hücreden oluşmaktadır. İnce film piller; mikro ve nano-elektromekanik sistemler, mikro dronelar, mikro robotlar, vücut implantları gibi küçük uygulamaların yanında daha büyük ölçekli uygulamalarda da cazip bir seçenek olarak düşünülmektedir. Bu alanda, elektrot malzemeleri geniş çapta araştırılmış ve kısa imalat süresi, daha düşük hazırlama maliyeti, yüksek kapasite, iyi çevrim davranışı elde etmek amacıyla önemli iyileştirmeler yapılmıştır. Bu tür bataryalarda 3 boyutlu tasarım yapılarak, elektrot yüzey alanı arttırılabilmektedir. Bu durumun doğal bir sonucu olarak güç kapasitesi ve hız kabiliyeti gibi elektrokimyasal özellikler geliştirilmektedir. Son olarak ise üretilen ince filmlerin yüksek esnekliği sayesinde, yüksek kapasiteli esnek bataryaların geliştirilmesi mümkündür [15, 16].

Bu tez çalışmasında gerek yüksek safiyette ürün üretimi gerekse kullanım esnekliği göz önüne alınarak anot olarak Silisyum (Si), katot olarak lityum kobalt oksit (LiCoO_2) ve elektrolit olarak lityum fosfor oksonitril (LIPON) ince filmlerin üretimi, Radyo Frekanslı (RF) Manyetik Sıçratma Tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama

işlemi optimizasyonu, çeşitli RF gücü uygulanarak, her bileşen için farklı gaz atmosferinde (Ar, O₂, N₂), değişen ortam basıncında ve çeşitli altlık malzemeleri (paslanmaz çelik, silisyum wafer, Cu folyo) kullanılarak sağlanmıştır. Akım toplayıcı malzeme üzerinde biriktirilen Si ve LiCoO₂ ince film elektrotlar ile hazırlanan yarım hücrelerle bu malzemelerin elektrokimyasal karakteristikleri optimize edilmiştir. Buradan yola çıkılarak elde edilen yapılar üzerine LIPON elektroliti kaplanarak sandviç benzeri elektrokimyasal hücreler elde edilmiştir. Burada üretilen tüm ince filmlerin kaplama kalınlığı ve hızının belirlenebilmesi için yüzey profilometre yöntemi kullanılmıştır. Böylece arzu edilen boyutlarda hücre tasarımı yapılırken ne kadar süre ile kaplama yapılmasına ilişkin bilgiler, bu analiz sonucu elde edilmiştir. Aynı zamanda, tüm ince filmlerin morfoloji, kompozisyon ve numune yüzeyinin karakteristiği (kaplama kalınlığı, pürüzlülük, kaplamanın tekdüze olması) alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile elde edilen görüntülerle belirlenmiştir. Bu numunelere ilişkin elementel analizler ve elementlerin işgal ettiği bölgelerin belirlenmesi ise Elektron Dağılım Spektroskopisi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin yapısında yer alan fazların aydınlatılması ve kristalinite karakteristiklerini belirlemede Raman Spektroskopisi, X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ve X-ışınları Fotoemisyon Spektroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılmıştır. Üretilen yarı hücrelerde yürüyen temel reaksiyonların, direnç faktörlerinin ve pil kapasitesinin anlaşılabilmesi için çevrimsel voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve galvanostatik şarj deşarj testleri gerçekleştirilmiştir.



2. ŞARJ EDİLEBİLİR PİLLERDE GÜNCEL DÖNÜŞÜMLER

Pillerde kullanılan temel bileşenlerden olan anot, katot ve elektrolit türlerinin değiştirilmesiyle farklı kombinasyonlarda pil hücreleri türetmek mümkündür. Pil hücresi tasarlarken, standart hidrojen elektrota karşı indirgenme yarı potansiyellerinin pil kapasitesi üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. Son yıllarda pil araştırmaları özellikle iki elektrot (anot ve katot) için yeni nesil malzemelerin geliştirilmesiyle daha ileri noktalara taşınmıştır. Çok değerlikli bir iyonun redoks reaksiyonu temeline dayanan pil hücrelerinde, bir şarj-deşarj işlemi sırasında birden çok elektronun transferi gerçekleşmektedir. Bu nedenle çok değerlikli iyon pillerle, daha yüksek enerji yoğunluğu elde etmek mümkündür. Lityum (Li^+), sodyum (Na^+), potasyum (K^+) magnezyum (Mg^{2+}), kalsiyum (Ca^{2+}), Çinko (Zn^{2+}) ve alüminyum (Al^{3+}) iyonları içeren pil türleri, son dönemde şarj edilebilir piller arasında oldukça popülerdir. Bu iyonların yer aldığı ve farklı yaklaşımlarla elde edilen pillere ilişkin bilgiler Tablo 2.1’de verilmektedir [17].

Tablo 2.1. Şarj edilebilir pillerin temelini oluşturan bazı elementlere ait teknik özellikler [18].

	Li	Na	K	Mg	Ca	Zn	Al
E° (V) karşı SHE	-3,04	-2,71	-2,93	-2,37	-2,87	-0,76	-1,66
Volumetrik kapasite (mAh/cm³)	2062	1128	591	3883	2073	5851	8046
Spesifik kapasite (mAh/g)	3861	1166	685	2205	1337	820	2980
Bolluk (%)	0,002	2,7	2,4	2,08	5	0,008	5,2
İyonik çap (Å)	0,76	1,02	1,38	0,72	1,00	0,74	0,535
Atomik ağırlık (g/mol)	6,94	22,98	39,1	24,31	40,08	65,39	26,98

Sodyum elementi doğada % 2,3 ile en yaygın olarak görülen elementlerden biri olarak dikkat çekmektedir. Na^+ iyonları şarj edilebilir pillerde iyi bir alternatif olarak

düşünülmektedir. Tam katı-hal ve kükürt esaslı piller, Sodyum piller özelinde en dikkat çekici alternatifler olarak değerlendirilmektedir. Sodyum esaslı pillerde en dikkat çeken katot malzemeleri, tabakalı oksitler (Na_xMO_2 , M: Metal), metal oksitler (MnO_2 , V_2O_5) ve fosfatlar (NaFePO_4) son dönemde yoğun olarak çalışılmaktadır. Karbon esaslı bileşenler (sert karbon), oksitler, polianyonik bileşenler ve p-blok elementleri (fosfor) sodyum iyon pillerde kullanılan anot malzemeleri olarak dikkat çekmektedir [19, 20].

Potasyum bileşeni doğada bulunma sıklığı açısından Lityumun en popüler alternatifi olarak dikkat çekmektedir. Ancak K^+ iyonunun iyonik yarıçapı, Li^+ iyonunkinden daha büyük olduğu için iyon difüzyonuna müsaade eden bileşenler sınırlıdır. $\text{K}_{1,75}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,93}\cdot 0,16\text{H}_2\text{O}$ tipi Prusya mavisi analogları potasyum iyon pillerde en yaygın olarak kullanılan katot malzemesi olarak gösterilmektedir. Bu bileşenin kullanıldığı K^+ iyon pillerin ortalama çalışma voltajı 3,8 V olup, spesifik enerji kapasitesi 141 mAh. g^{-1} olarak verilmektedir. Potasyum iyon pillerde kullanılan diğer katot malzemeleri ise tabakalı metal oksitler (KFeMnO), polianyonik bileşikler (KVPOF), ve organik bileşiklerdir. Bu tür pillerde en yaygın kullanılan anot aktif malzemeler; grafit, sert karbon, poroz karbon, grafen ve kompozit malzemeler olarak dikkat çekmektedir. Kırmızı fosfor ve karbon nanotüp anot malzemesi kullanılan pillerde ortalama 0,5 V'luk çalışma voltajında, 750 mAh. g^{-1} 'lik spesifik enerji kapasitesi elde edilmiştir [21].

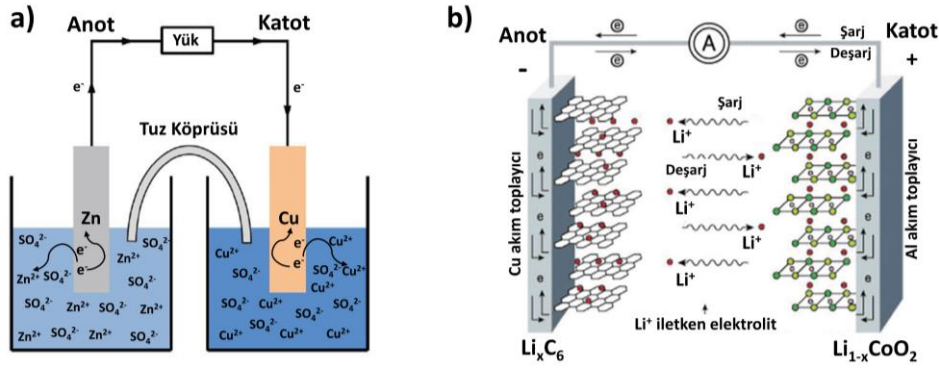
Magnezyum elementi yer kabuğunda % 2,3 oranıyla en çok bulunan elementlerden biridir. Bu durum daha ucuz enerji depolama çözümleri üretilmesinde bir hayli önem teşkil etmektedir. Aynı zamanda magnezyum pillerde tam olarak metalik anot kullanıldığında dentritik büyüme görülmemektedir. Magnezyum toksik olmaması ve çevre dostu bir element olması nedeniyle ideal bir adaydır. Magnezyum düşük ağırlıklı olması (1,73 g. cm^{-3} 'lük yoğunluk ile) ve volümetrik kapasitesinin (3883 mAh. cm^{-3}) yüksek olması ile ön plana çıkmaktadır. Magnezyum pillerde, saf magnezyum metali veya magnezyum alaşımları anot olarak kullanılmaktadır. Bu bileşenlerin yanında farklı alternatifler de mevcuttur. Kullanılan katot malzemesinin kimyasal olarak kararlı ve interkalasyon/ deinterkalasyon sırasında çevrim kabiliyetlerinin yüksek olması beklenmektedir. Metal oksitler ve fosfatlar yoğun olarak kullanılan katot aktif malzemesi olarak ön plana çıkmaktadır [22].

Diğer metal iyon pillerle karşılaştırıldığında kalsiyum piller, standart hidrojen elektroda karşı $-2,87 \text{ V}$ 'luk Ca^{2+}/Ca redoks potansiyeli göstermektedir. Volümetrik ve gravimetrik enerji kapasitesi ise sırasıyla, $2073 \text{ mAh. cm}^{-3}$ ve 1337 mAh. g^{-1} olarak verilmektedir. Ancak diğer metal iyonlarıyla karşılaştırıldığında Ca^{2+} iyonunun çapı daha büyüktür. Bu durum Ca^{2+} iyonunun difüzyon kinetiğini yavaşlatmaktadır. Lityum hariç Ca, Mg, Al ve Zn için yük yoğunlukları sırasıyla, 52, 120, 364, 112 C. mm^{-3} olarak hesaplanmıştır. Al ve Çinko şarj edilebilir pillerin en önemli alternatifleri olarak dikkat çekmektedir [23, 24].

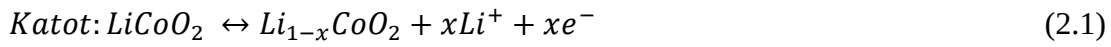
2.1. Lityum İyon Piller

Daha öncede bahsedildiği gibi çeşitli endüstriyel uygulamalar için en umut verici aday Lityum-iyon şarj edilebilir pillerdir. İkincil piller olarak da bilinen şarj edilebilir piller, belirli bir kullanım ömrü boyunca aynı kapasiteyle geri dönüşümlü olarak şarj ve deşarj edilebilir. Dolayısıyla yalnızca tek seferlik kullanım için olan birincil pillerden çok daha verimlidirler. Yeniden şarj edilebilir piller belirli bir uygulama için voltaj ve akımdaki çıkış gereksinimlerini karşılamak üzere seri ve paralel olarak bağlanmış birkaç elektrokimyasal hücreden oluşmaktadır. Bu yüzden bu pillerin geliştirilmesi için yapılan araştırmaların çoğunda tek bir elektrokimyasal hücrenin çalışması ve performansına odaklanılmaktadır [25].

Bir elektrokimyasal hücre, sıvı veya katı olabilen elektronik olarak yalıtkan bir malzeme olan elektrolitle ayrılmış bir pozitif (katot) ve bir negatif (anot) elektrottan oluşmaktadır. İki elektrotun bir elektrik devresi ile bağlanması ile bu iki elektrot arasındaki elektrokimyasal yarı hücre potansiyelleri arasındaki fark nedeniyle iyonların elektrolit vasıtasıyla birbirine iletimi gerçekleşmektedir. Deşarj sırasında, anotta yükseltgenme yarı reaksiyonu gerçekleşirken katotta indirgenme yarı reaksiyonu gerçekleşmektedir. Şarj sırasında ise reaksiyon ters çevrilerek, anotta indirgenme katotta ise yükseltgenme yarı reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bir elektrokimyasal hücrenin temel çalışma prensibi Şekil 2.1.a'da Daniell hücresi vasıtasıyla gösterilmiştir. Aynı zaman da benzer şekilde LiCoO_2 katot ve grafit anot ile kurulan hücre Şekil 2.1.b'de verilmektedir. Bu kapsamda gerçekleşen reaksiyonların denklem 2.1 ve 2.2'de gösterildiği gibi olması beklenmektedir [26]:



Şekil 2.1. a) Daniell hücresi ve b) Lityum-iyon pil hücresinin elektrokimyasal çalışma prensibinin şematik görünümü [26].



2.1.1. Lityum iyon pil çalışma termodinamiği

LİP’lerde görülen bu redoks reaksiyonları, enerji ve maddenin dönüşümü sonucu bir denge durumuna erişmektedir. Tüm bu denge durumu hali termodinamik eşitliklerle açıklanmaktadır. Sabit sıcaklık ve basınçta bir sistem dengeye ulaştığı zaman minimize olan kimyasal potansiyele Gibbs serbest enerjisi (G) adı verilmektedir. Eğer reaksiyonun denge koşullarında yürüdüğü varsayılırsa hesaba dahil olan tüm bileşenlerin standart koşulları göz önünde bulundurulmaktadır. Denklem 2.3 ve 2.4’te bir sistemin normal ve standart koşullarda, Gibbs serbest enerjisi (DG; Joule), entalpi (DH; Joule), entropi (DS; Joule/Kelvin) ve mutlak sıcaklık (DT; Kelvin) arasındaki ilişki görülmektedir [27].

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \Delta S \quad (2.3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \cdot \Delta S^\circ \quad (2.4)$$

Bir hücre düzeneğinde iki elektrot arasında doğrudan temas olmadığı durumlarda, redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesi için iki elektrotun, elektron ve iyon akışının sağlanabilmesi için bir aktarım sistemi ile birbirine bağlanması gerekmektedir. Böylece doğrudan temas etmeyen elektrotlar arasındaki eksik parça tamamlanmış olup gerçekleşen reaksiyonlara elektrokimyasal reaksiyon adı verilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyonların dışarıdan bir etki olmaksızın, spontane bir şekilde yürüdüğü durumlarda Gibbs serbest enerjisinin negatif olduğu bilinmektedir. Bu şekilde kurgulanan hücreler ise Galvanik hücre olarak adlandırılmaktadır. Elektrolitte

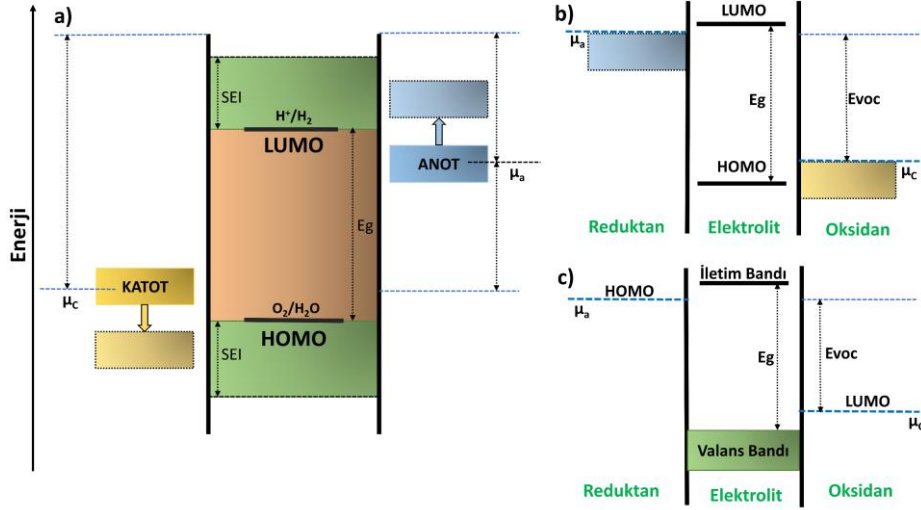
yer alan Li^+ iyonları ve elektronların hareketi sırasında, açığa çıkan elektrik yükü Gibbs serbest enerjisinin tetiklediği itici güç tarafından dengelenmektedir. Burada normal ve standart durumlar için Gibbs serbest enerjisinin (DG; Joule); hücre reaksiyonları sonucu açığa çıkan elektromotor kuvveti ($\Delta\epsilon$; Volt) ve Faraday sabiti (96485 Coulomb) arasındaki ilişki denklem 2.5 ve 2.6’te verilmektedir [28, 29].

$$\Delta G = -n.F.\Delta\epsilon \quad (2.5)$$

$$\Delta G^\circ = -n.F.\Delta\epsilon^\circ \quad (2.6)$$

2.1.2. Elektrot/ elektrolit arayüzü

Elektrotla temas halinde bulunan elektrolitin termodinamik stabilitesi, elektrotların Fermi seviyesi ve en yüksek olan dolu moleküler orbital (HOMO) veya en düşük olan boş moleküler orbital (LUMO) arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Elektrolitin LUMO veya iletim bandı seviyesinin üstündeki bir Fermi seviyesinde tutulan bir anot, indirgenmesi için tetikleyici gücü oluşturmaktadır. Aynı zamanda, elektrolitin HOMO veya valans bandı seviyesinin altındaki bir Fermi seviyesinde tutulan bir katot, yükseltgenmesine yol açmaktadır. Burada gerçekleşen tepkimelerin ikisinde de katı elektrolit dağılmasına ve katı elektrolit/ elektrot arayüzünün (SEI) bozulmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle katı elektrolitin HOMO/LUMO arasındaki elektrokimyasal kararlılık penceresi, malzeme bozulmasını önlemek için geniş seçilmektedir. Bu tür elektrot/ elektrolit arayüzlerinde SEI tabakası, lityumca zengin pozitif ara yer bölgelerinde ve lityumca fakir negatif boşluklarda meydana gelmektedir [30, 31].



Şekil 2.2. a) Sıvı elektrolit ile üretilen pil sisteminin tüm enerji seviyelerindeki görünümü, b) Sıvı elektrolitle üretilen pillerde kararlı çalışma penceresi, c) Katı elektrolit kullanılarak üretilen pillerde kararlı çalışma penceresi [31].

SEI tabakasının kararlı olup olmadığı malzemenin elektronik karakterine bağlıdır. Elektronik olarak yalıtkan tabakaların katı-katı arayüzünü kararlı bir şekilde pasivize ettiği görülmektedir. Böylece, katı elektrolit ayrışması engellenmekte, daha yüksek performanslı piller elde edilmekte ve elektrolitin elektrokimyasal kararlılık penceresi genişletilmektedir. Bir diğer yandan, elektronik olarak iletken tabakaların, pasivizasyon tabakasını gerçekleştiremediği görülmektedir. Tüm bunların devamında elektrolitin ayrışması ve iç direnç yükselmesi gibi sorunlar meydana gelmektedir [32]. Elektrolit için kimyasal kararlılık aralığı Şekil 2.2’de görülmektedir. Burada, katı ve sıvı elektrolitin her ikisi içinde kararlılık penceresi, HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı (E_g) ile belirlenmektedir. Aynı zamanda, HOMO-LUMO arasındaki elektrotların termodinamik olarak kararlı olduğu kimyasal potansiyel anot için μ_a ve katot için μ_c olarak verilmektedir. Bir diğer deyişle, pasivizasyon tabakası olarak arayüzeyde SEI tabakası oluşmadıkça, $\mu_a > \text{LUMO}$ veya $\mu_c < \text{HOMO}$ olması durumunda arayüz kararlı değildir. SEI oluşum mekanizması sıvı ve katı hal piller için yoğun bir şekilde incelenmiştir. Bu durumda elektrolit, Li-iyonlarını verimli bir şekilde taşımak zorundadır, aynı zamanda kısa devre oluşmasını önlemek için elektronik bir yalıtkan olması gerekmektedir. Sıvı elektrolit kullanılan bu tarz sistemlerde elektronik yalıtkanlığın sağlanabilmesi için organik çözücülere ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak bu sistemlerin daha önce de bahsedilen kısıtlamalarının önüne geçilmesi için katı elektrolit kullanılan sistemlere doğru bir yönelim söz konusudur [33].

2.1.3. Bazı temel pil kavramları

Bataryalar hakkında fikir sahibi olunması için her bir batarya türüne göre değişiklik gösterebilen bazı kavramların iyi anlaşılması gerekmektedir. Bataryaların bir devre aracılığıyla dış bir kaynağa elektrik enerjisini iletmesine deşarj işlemi adı verilmektedir. Deşarj işlemi sonucu bataryanın dışarıyı besleyecek elektrik enerjisi üretememesi durumunda dışarıdan elektrik enerjisi verilerek batarya içinde depolama işlemine ise şarj işlemi adı verilmektedir. Bataryaların tamamen dolu olduğu durumda yani ayarlanan voltaj parametrelerinin üst sınırına ulaştığında, şarj edilmeye devam edilirse karşılaşılan duruma aşırı şarj denilmektedir. Aşırı şarj işlemi bazı durumlarda bataryalar üzerinde çok ciddi hasarlara sebep olmaktadır. Bataryalar tipik olarak herhangi bir etkiye maruz kalmaksızın içinde bulundurduğu yükün bir kısmını kaybetmektedir. Kendi kendine deşarj, hücre içinde meydana gelen akım üretmeyen yan kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Oda sıcaklığında (20-30 °C) tutulan bir batarya hücresi, tipik olarak 1 ay içinde kendi orijinal şarjının %1-2'sini kaybetmektedir. Bu durum sıcaklık ve bataryanın hangi şarj durumunda olduğuna göre farklılık göstermektedir. Bir hücre içinde, akımın istenmeyen bir yol boyunca ilerlemesine izin veren genellikle hiç veya çok az dirençle karşılaştığı elektriksel devrelere kısa devre adı verilmektedir. Bu devre türü genellikle istenmeyen türdedir ve pil hücresi için oldukça tehlikeli olabilmektedir. Aynı zamanda açık devrenin zıttı olarak nitelendirilmektedir [34].

2.1.4. Açık devre ve çalışma potansiyeli

Açık devre potansiyeli (OCV) bir devreyle herhangi bir bağlantısının olmadığı veya üzerinden akım geçmediği durumda bir sistemin iki kutup başı arasındaki potansiyel fark olarak adlandırılmaktadır. OCV değerinin elde edilebilmesi için anot ve katot için türetilen kimyasal potansiyel aralıkları (μ_c ve μ_a) değerlerinin birbirinden çıkarılması gerekmektedir. Potansiyelin teorik olarak belirlenebilmesi için daha önce de bahsedilen termodinamik eşitliklerden yararlanmak gerekmektedir. Çalışma potansiyeli, elektrolit çözeltisi içinde meydana gelen ohmik düşüş (I.R) nedeniyle OCV'den farklılık göstermektedir. OCV ve çalışma voltajı denklem 2.7 ve denklem 2.8'de verilmektedir. Burada μ_c ve μ_a , katot ve anot için Fermi enerji seviyesi, e ise elektronik yükü temsil etmektedir. Diğer taraftan I , hücrenin çalışma akım değeri ve R hücre iç direncini temsil etmektedir [35].

$$V_{OC} = (\mu_c - \mu_a)/e \quad (2.7)$$

$$V = V_{OC} - I.R \quad (2.8)$$

2.1.5. Teorik spesifik kapasite, spesifik şarj/deşarj kapasitesi ve spesifik enerji yoğunluğu

Tasarımı yapılan bir pilin ne kadar akım üretebileceğini teorik olarak hesaplamak mümkündür. Burada aktif malzemenin özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Aktif malzemenin moleküler ağırlığı (M, g/mol), üretilen elektronların mol sayısı (n, mol), Faraday sabiti (96485 C. m⁻¹) değerlerinden yola çıkılarak denklem 2.9 türetilmiştir. Böylece elimizde bulunan ve elektrokimyasal özellikleri hakkında fikir sahibi olmadığımız bir aktif malzeme için teorik spesifik kapasite (Q_t, mA.h.g⁻¹) değerine ulaşılmaktadır. Aynı aktif malzemeden belli bir miktarda (m, g) kullanılarak pil hücresi haline getirilmesiyle, belli akım (I, mA) değerlerinde, belirli bir süreyle (t, s) şarj/deşarj edilmesi sonucu elde edilen deneysel verilere spesifik şarj/deşarj kapasitesi adı verilmektedir. Denklem 2.10'da spesifik şarj/deşarj kapasitesine (Q_s, mA.h.g⁻¹) yönelik hesaplama metodu sunulmuştur. İnce film pillerde aktif malzeme miktarını belirlemek güç olduğundan, elektrot yüzey alanına (cm²) göre hesaplamalar geliştirilmiştir. Spesifik enerji yoğunluğu, birim kütlede (m, kg) veya hacimde (V, l) depolanan enerji (W.h) miktarı olarak tanımlanmaktadır. Denklem 2.11, spesifik enerji yoğunluğunun (Q_y, Wh/kg, Wh/l), hücre nominal voltajı (E, V), hücre akım miktarı (I, A), süre (t, s), kütle (m, g) ve hacim (V, l) kullanılarak nasıl elde edildiğini göstermektedir [27].

$$Q_t = \frac{1000 \cdot F \cdot n}{M \cdot 3600} = 26.8 \cdot \frac{n \cdot 1000}{M} \quad (2.9)$$

$$Q_s = \frac{I \cdot t}{m} \quad (2.10)$$

$$Q_{y(kütle)} = E \cdot \frac{I \cdot t}{m}; \quad Q_{y(hacim)} = E \cdot \frac{I \cdot t}{V} \quad (2.11)$$

2.1.6. Kapasite korunumu, kulombik verimlilik ve hız kabiliyeti

Pil hücreleri çalıştıkları her çevrimde kapasitelerini belli bir miktarlarını kaybetmektedirler. Aynı hücrenin n. çevrimindeki spesifik şarj kapasitesi vedeşarj kapasitesi arasındaki fark geri dönüşebilir kapasite değerini vermektedir. Pil hücresinin n. çevriminde elde edilen spesifik kapasite ve m. çevrimi sonucu elde edilen spesifik kapasitenin oranı, yüzdesel olarak kapasite korunumuna karşılık gelmektedir.

Denklem 2.12’de kapasite korunumu (Kd) verilmektedir. Bir şarj deşarj döngüsünde kapasitenin ne kadar korunduğu ile ilgili bilgilere Kulombik verimlilik aracılığıyla ulaşılmaktadır. Kulombik verimlilik aynı zamanda Faraday verimliliği, elektrokimyasal reaksiyon sırasında transfer edilen elektronların verimliliği olarak bilinmektedir. Denklem 2.13’te Kulombik verimliliğin (Kv) hesaplama yöntemi verilmektedir [36].

$$Kd_{n. \text{ çevrim}} = \frac{Q_{s(n. \text{ deşarj})}}{Q_{s(m. \text{ deşarj})}} * 100\% \text{ veya } \frac{Q_{s(n. \text{ şarj})}}{Q_{s(m. \text{ şarj})}} * 100\% \quad n > m \quad (2.12)$$

$$Kv_{n. \text{ çevrim}} = \frac{Q_{s(n. \text{ deşarj})}}{Q_{s(n. \text{ şarj})}} * 100\% \quad (2.13)$$

C-hızı, bir pilin belirli bir zamanda şarj/deşarj edilme hızını ifade eden bir terimdir. Örneğin, bir pilin %100’lük bir Kulombik verimliliğe sahip olduğu varsayıldığında, 1 A.h’lik bir pil hücresi için 1 C’lik şarj hızı 1 A’ya karşılık gelmektedir. Bu durum pilin 1 saatte şarj veya deşarj edileceği anlamına gelmektedir. Aynı hücrenin 0,5 C’lik bir hızda şarj edilmesi, 0,5 A’lik akım uygulanması demektir. Bu durumda pil hücresi 2 saatte şarj veya deşarj edilecektir. 2 C’de ise 2 A’lik akım uygulanır ve pil hücresi 30 dakikada şarj veya deşarj olmaktadır [37].

2.2. İnce Film Sistemleri

İnce film biriktirme, bir altlık yüzeyine bir katman (film) şeklinde uygulanarak altlık malzemenin göstermiş olduğu özellikleri değiştirip yeni özellikler kazandırma yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Bir altlık üzerinde tercihli ince film tabakası oluşturmak ve atomik olarak film biriktirme işlemini gerçekleştirmek üzere bazı gelişmiş üretim teknikleri tasarlanmıştır. Atomik olarak ince film biriktirme yöntemiyle yüksek yoğunluklu (gözenekli), belli saflıkta ve kalınlık seviyesinde malzeme üretmek mümkündür. Biriktirme prosesi yüksek saflıkta malzemeler üretmek için kontrol edilebilir olmalıdır. Bu tarz malzemeleri ince film olarak üretebilmek için kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) olmak üzere iki temel yöntem bulunmaktadır. Aynı zamanda atomik tabaka biriktirme (ALD), darbeli lazer biriktirme (PLD) ve moleküler tabaka biriktirme (MLD) yöntemleri ince film biriktirme için cazip seçenekler arasında yer almaktadır [38-40].

PVD yönteminde altlık üzerinde malzeme biriktirilmeden önce katı veya sıvı metal fiziksel olarak buharlaştırılmalıdır. CVD yönteminde ise malzeme buharı ile uygun bir

başlatıcının kimyasal olarak reaksiyonu ile biriktirme işlemi gerçekleştirilmektedir [41]. İnce film üretiminde PVD yönteminin tercih edilmesi için aşağıdaki gibi avantajlar mevcuttur:

- i. PVD yöntemi, farklı tür ve şekildeki altlık malzemelere uygulanabilir. Bu durum erime noktası düşük olan ince ve esnek malzeme üretilmesine izin vermektedir.
- ii. Aynı zamanda CVD yönteminin yüksek depolama sıcaklığı isteyen süreç olması ve kullanılan başlatıcıların toksik olması nedeniyle PVD yöntemi daha çok tercih edilmektedir.
- iii. CVD yöntemi, üretim işlemi sırasında sürecin kontrol edilmesini sağlayan birçok parametreye ihtiyaç duymaktadır. Bu durum CVD sisteminin kontrol edilebilirliğini zorlaştırmaktadır [42].

2.2.1. Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

PVD yönteminin bir parçası olan sıçratma fenomeni W.R. Grove tarafından 1852 yılında öne sürülmüştür. Fakat günümüze gelinceye kadar teknolojinin gelişmesiyle birçok farklı metot geliştirilmiştir. Bu yöntemin temel amacı moleküler veya atomik olarak katı veya sıvı kaynaktan buharlaştırılan malzemenin, vakum veya düşük basınçlı gazlar (plazma) vasıtasıyla bir altlık üzerinde biriktirilmesidir. PVD yönteminin temel kategorileri vakum buharlaştırma, sıçratmayla biriktirme ve iyon kaplamadır. Tüm PVD süreçleri; i) Kaynak, ii) Taşınım, iii) Biriktirme ve iv) ince film karakterizasyon olmak üzere 4 temel aşamadan oluşmaktadır. Kaynak olarak kullanılan malzeme genellikle katı halde bulunmaktadır. Katı malzemenin hedef altlık malzemeye yönlendirilmesi için öncelikle buharlaştırılması gerekmektedir. Bu buharlaştırma süreci ısıtma, elektron ışını (beam), lazer ablasyon gibi çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kaynaktan altlık yüzeyine buhar taşınım sürecinde, buharın altlık malzemenin yüzeyine ulaşma hızı oluşan ince filmin uniformitesinde kritik öneme sahiptir [43]. Yüksek vakum ortamı geniş serbest yollar yaratarak altlık yüzeyinde daha homojen ve uniform filmler oluşmasına neden olmaktadır. Burada ortalama serbest yol bir gaz ortamında bir parçacığın başka bir parçacıkla çarpışmadan geçirebileceği mesafe olarak tanımlanmaktadır. Düşük vakum ortamında ise gaz molekülleri ve parçacıkların çarpışma frekansı artmaktadır. İnce film üretim sürecinin bir diğer aşaması olan altlık yüzeyine biriktirme aşamasında ise

biriktirilen malzemenin reaktivitesi ve biriktirilen yüzeyin durumu göz önünde bulundurulmalıdır. Yüzey morfolojisi, yüzey oksidasyon seviyesi (kontaminasyon) ve yüzeye varan parçacıkların yüzeyle kimyasal bağlanma derecesi genel olarak yüzey durumunu işaret etmektedir. Belirtilen altlık koşulları, biriktirme işleminin sonunda pürüzlülük gibi genel film topografisini etkilemektedir. Üretim süreci sırasındaki reaktivite faktörü, altlık yüzeyinde biriken parçacık yapışma katsayısı olarak adlandırılabilir. Çekirdekleşme işlemi, atom yığını oluşturmak için en alt seviye parçacıklar olarak da bilinen başlangıç parçacıklarının yüzeyine gelen diğer parçacıkların toplanması ile meydana gelmektedir. Bu şekilde ince film üretme işlemi gerçekleşmektedir [44, 45].

2.2.2. Radyo frekansı (RF) manyetik sıçratma sistemi

Manyetik sıçratma tekniği, yüksek kaliteli ve uniform ince film biriktirmek için yaygın olarak kullanılan gelişmiş PVD yöntemlerinden biridir. Bu işlemde, katı hedef kaynağından çıkan buharlaşmış parçacıklar, kullanımda herhangi bir ısı işlem (buharlaşma) olmaksızın altlık üzerinde biriktirilmektedir. Sıçratma, hedef kaynağın yüzeyinde yüksek enerjili plazma iyonlarının bombardımanı ile bu malzemenin buharlaşmasına neden olan ve daha sonra bir altlık üzerinde bu buharın ince bir film şeklinde yoğunlaşmasını içeren bir işlem olarak tanımlanmaktadır. Atom veya moleküllerin atomik seviyede herhangi bir altlık üzerinde biriktirilmesi için düşük basınçlı yüksek enerjili iyonize ortam (pozitif ve negatif iyonlar) kullanılmaktadır. Manyetik sıçratma yönteminde genellikle bombardıman iyonu olarak Ar^+ (plazma) kullanılmaktadır. Burada iyonların yönlendirilmesi, hedef malzemenin hemen altına yerleştirilmiş olan mıknatıslar aracılığıyla gerçekleştirilmektedir [46].

Sıçratma işleminin avantajları; basit aparatlar gerektirmesi, yüksek biriktirme hızı, düşük yüzey sıcaklığı, yüzey düzgünlüğünün iyi olması, şeffaflık ve yoğun tabaka oluşumu şeklindedir. Bu önemli avantajlar, manyetik sıçratma tekniğinin sert ve mukavemeti yüksek, korozyon direnci yüksek ve dekoratif kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Optik malzemeler, piezoelektrik malzemeler, güneş pilleri, lityum iyon piller, elektronik uygulamalarda difüzyon bariyer tabakaları olarak ve birçok önemli uygulamada elde edilen ince film kaplamalar yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Çeşitli saf metal türleri, seramik oksitler ve ince film bileşimleri, tekrarlanabilir ve güvenilir bir şekilde sıçratma tekniği kullanılarak büyütülmektedir. Bakır (Cu), çinko (Zn), altın (Au), titanyum dioksit

Sıçratma sistemi ile oluşturulan ince filmin uniform yapıda olması için birtakım birimlerin birbiri ile bağlantılı olması gerekmektedir. Bu nedenle bir sıçratma sistemi, biriktirme ortamı, sıçratma kaynağı, sıçratma hedefi, yönlendirilebilir altlık tutucu, altlık ısıtıcı, gaz besleme sistemi, su soğutma sistemi, vakum sistemi, vakum göstergesi, güç boşaltma kontrolü ve basınç vana kontrolörü gibi birimleri içermesi gerekmektedir. Bu sisteme ilişkin bağlantılı şema Şekil 2.3.'de verilmektedir. Seçilen hedef malzeme, bölmenin içindeki altlık tutucunun karşısına yani sıçratma kaynağı tutucusuna yerleştirilir. Sıçratma kaynağının yerleştirildiği bölmenin bir ucu radyo frekansı (RF) ve diğer ucu doğru akım (DC) ile bağlantılı olacak şekildedir. Her iki sıçratma kaynağı da hedef yüzeyindeki aşırı ısınmayı önlemek için soğutma suyuna ihtiyaç duymaktadır. Biriktirme süreci başlamadan önce sıçratma sürecinin iyi bir vakum ortamına sahip olması gerekmektedir. Yani böyle ortamlar turbomoleküler pompa gibi vakum sistemleriyle güçlendirilmelidir. DC manyetik sıçratma sistemi kullanılarak Al, Cu, Pt, Au ve Ag gibi iyi iletken malzemeler biriktirilebilmektedir. RF manyetik sıçratma sistemi ise, iletken malzemelerin yanı sıra seramik malzemeler gibi iletken olmayan malzemelerin de biriktirilmesinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. İki yöntem arasındaki temel fark bu şekilde tanımlanmıştır [48, 49].

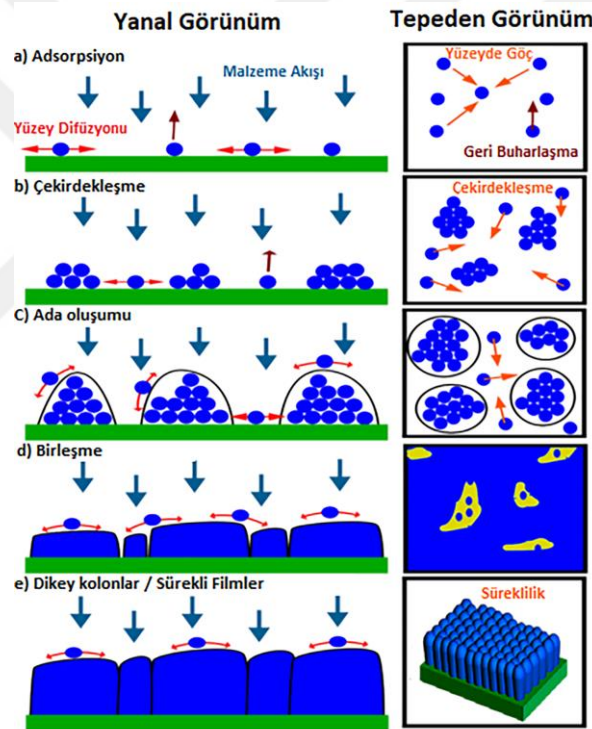


2.2.3. İnce filmlerin büyüme süreçleri

Herhangi bir ince film büyüme süreci üç temel aşamayı içermektedir. Bu aşamalar; uygun atomik, moleküler veya iyonik türlerin üretimi, bu türlerin bir ortam yoluyla altlık malzeme üzerine taşınması ve katı bir birikim oluşturmak için doğrudan fiziksel, kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyon yoluyla altlık malzeme üzerinde yoğunlaşma şeklinde sıralanabilir. Aynı zamanda ince bir film oluşumu çekirdekleşme ve büyüme ile gerçekleşen süreçler olarak bilinmektedir. Çeşitli deneysel ve teorik çalışmalardan ortaya çıkan büyüme sürecinin genel basamakları Şekil 2.4’de verilmiş olup aşağıdaki gibi tanımlanabilir;

- i. Birim türler altlık malzemeye çarptığında, hız bileşenini kaybeder (olay enerjisinin çok yüksek olmaması şartıyla) ve altlık yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe edilmektedir.
- ii. Adsorbe edilen türler başlangıçta altlık ile termal dengede değildir ve altlık yüzeyi üzerinde hareket eder. Bu süreçte kendi aralarında etkileşim kurarak daha büyük kümeler oluşturmaktadır.
- iii. Kümeler veya çekirdekler termodinamik olarak kararsızdır ve biriktirme parametrelerine bağlı olarak zaman içinde desorbe olma eğilimi göstermektedir. Eğer biriktirilecek malzeme desorbe olmadan önce diğer adsorbe edilmiş türlerle çarpışır bu küme boyut olarak büyümeye başlar. Belirli bir kritik boyuta ulaştıktan sonra, küme termodinamik olarak kararlı hale gelir ve çekirdekleşme bariyerini atlattığı söylenebilir. Kararlı ve kimyasal olarak absorbe edilmiş, kritik boyutlu çekirdeklerin oluşumunu içeren bu aşamaya çekirdekleşme aşaması adı verilmektedir.
- iv. Kritik çekirdekler, doyumluk çekirdekleşme yoğunluğuna ulaşılan kadar hem sayısal hem de boyutsal olarak büyür. Çekirdek yoğunluğu ve ortalama çekirdek boyutu, çarpan türlerin enerjisi, çarpma hızı, adsorpsiyon aktivasyon enerjisi, desorpsiyon, termal difüzyon ve sıcaklık, altlığın yüzey topografisi ve kimyasal yapısı gibi bir dizi parametreye bağlıdır. Bir çekirdek hem adsorbe edilen türlerin altlık yüzeyine paralel olarak difüzyonuyla hem de olay türlerinin doğrudan çarpışmasıyla yüzeye dik olarak büyüyebilir. Fakat bu aşamada genellikle yanal büyüme oranı, dikey büyümeden çok daha yüksektir. Bu aşamada büyüyen çekirdekler *adalar* olarak tanımlanmaktadır [51].

- v. Film oluşumu sürecinin bir sonraki aşaması, küçük adacıkların altlık yüzey alanını azaltmak için birbirleriyle birleşmeye başladıkları birleşme aşamasıdır. Daha büyük adalar oluşturma eğilimi aglomerasyon olarak adlandırılır ve adsorbe edilen türlerin yüzey hareketliliğini yükseltmek gereklidir (örneğin altlık sıcaklığını arttırarak). Bazı durumlarda, birleşmenin bir sonucu olarak henüz yeni çarpışmaya maruz kalan bölgelerde yeni çekirdek oluşumu görülmektedir.
- vi. Daha büyük adalar birlikte büyümekte ve açıkta kalan altlığın kanallarını ve gözeneklerini terk etmektedir. Bu aşamadaki filmlerin yapısı süresiz ada tipinden gözenekli ağ tipine dönüşmektedir. Gözenekler ve boşluklar doldurularak sürekli film oluşumu sağlanmaktadır [52].

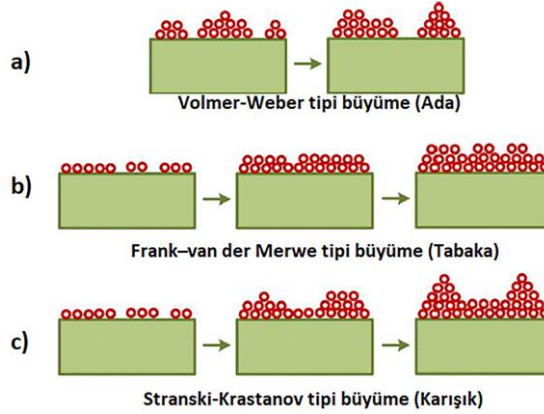


Şekil 2.4. Büyüme süreci aşamalarının şematik olarak gösterimi [53].

2.2.4. İnce filmlerde büyüme türleri

Büyüme süreci; istatistiksel bir çekirdekleşme işlemi, üç boyutlu çekirdeklerin yüzey difüzyonuyla kontrollü olarak büyümesi ve bir ağ yapısının oluşturulması ve bunu takiben sürekli bir film verecek şekilde tabaka halinde biriktirilmesi şeklinde özetlenmektedir. Biriktirme ve altlık yüzeyinin termodinamik parametrelerine bağlı olarak ilk çekirdekleşme ve büyüme aşamaları, Volmer-Weber tipi olarak adlandırılan ada tipi, Frank-van der Merwe tipi olarak adlandırılan tabaka tipi ve Stranski-

Krastanov tipi adı verilen karışık tip olarak gruplandırılmaktadır [54]. Bu büyüme türlerine ilişkin şematik gösterim Şekil 2.5'te verilmektedir.



Şekil 2.5. İnce filmlerde büyüme türlerinin şematik gösterimi [55].

2.2.4.1. Volmer-Weber tipi büyüme

Volmer-Weber büyüme mekanizması, sonunda adalar oluşturmak üzere büyüyen altlık yüzeyine doğrudan çekirdeklenen küçük kümelerden meydana gelmektedir. Adatomlar altlığın yüzeyine kıyasla birbirlerine daha güçlü şekilde bağlanırlarsa bu büyüme türü gerçekleşmektedir. En küçük kararlı yapıların birleşerek üç boyutlu kümeler meydana getirmesiyle açıklanmaktadır.

2.2.4.2. Frank-van der Merwe tipi büyüme

Eğer biriktirilen atomlar altlık malzemeyle birbirlerine kıyasla daha kuvvetli etkileşime girmişse bu büyüme türü gerçekleşmektedir. Bu büyüme türünde, adatomlar ile altlık malzemenin en düşük yüzey enerjisi tarafından belirlenen büyüme bölgeleri, iki boyutta orantısız gelişim göstermektedir. Aynı zamanda en küçük kararlı çekirdeklerin bir araya gelmesi iki boyutta gerçekleşmektedir. Altlık yüzeyinde oluşan birinci tabaka üzerine ikinci tabaka daha zayıf olarak bağlanmaktadır. Bu bağlanma enerjisindeki azalma sonucu yığın benzeri yapıya ulaşıncaya kadar birikim bu mekanizmayla devam etmektedir. Bu tür büyüme özellikle tek kristalin yarı iletken altlık malzemeler üzerinde biriktirilen yarı iletken filmlerin büyütülmesinde görülmektedir.

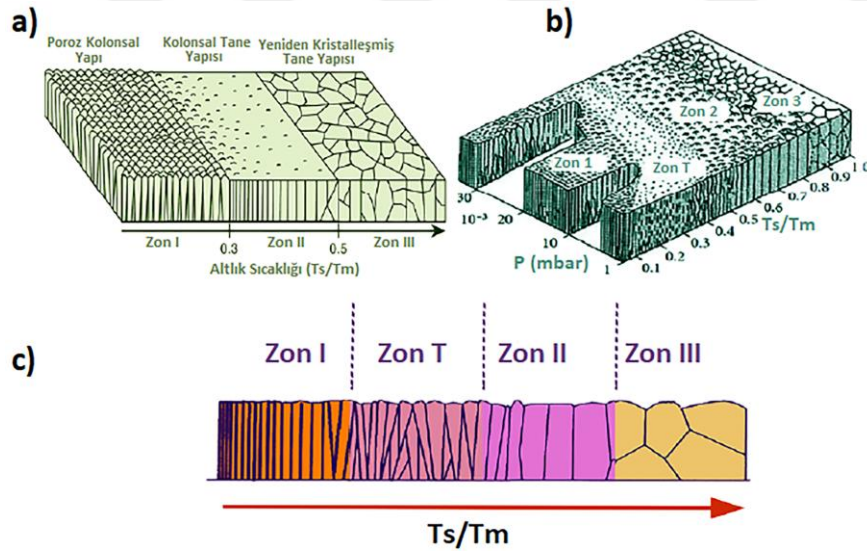
2.2.4.3. Stranski-Krastanov tipi büyüme

Bu büyüme türünde oluşan ilk tabaka, Frank-van der Merwe tipi büyümeyle gerçekleşirken daha sonra büyüme türü Volmer-Weber büyüme mekanizmasına dönmektedir. Yani daha önce bahsedilen iki büyüme türünün karışımı şeklinde

yürüyen bir birikim söz konusudur. Büyüme mekanizmaları arasındaki bu dönüşüm, kafes simetri değişiklikleri ve gerinim birikimi nedeniyle meydana gelen bağlanma enerjisindeki monotonik azalmaya bağlı olarak kritik bir kalınlıkta gerçekleşmektedir. İki boyuttan üç boyutlu büyümeye bir geçiş görülmektedir. Bu mekanizma genellikle metal-metal, metal-yarı iletken ve gaz-tabakalı bileşen sistemlerinde görülmektedir [56].

2.2.4.4. Yapı zon modeli

İlk olarak Movchan ve Demchishin tarafından önerilen bu modelle altlık sıcaklığının (T_s) film büyümesini nasıl etkilediği belirlenmektedir. Film mikroyapısının T_s 'den güçlü bir şekilde etkilendiği görülmektedir. Bunun nedeni dinamik kısıtlamaların hem altlık yüzeyi hem de ada yapılarında adatom difüzyonuna bağlı olmasıdır. Aynı zamanda çekirdeklenme oranı ve ada ilerlemesinin, altlık sıcaklığı ile bağlantılı olan adatom difüzyonu ve adatom desorpsiyonu ile güçlü bir şekilde ilişkisi olduğu belirlenmiştir. Biriktirmek istenen malzemenin erime noktası (T_m) göz önünde bulundurulduğunda, T_s/T_m oranı film mikroyapısını kalitatif olarak belirlemede kullanılmaktadır.



Şekil 2.6. Ortamın fiziksel koşullarına göre ince film oluşumunda zon modelinin şematik olarak gösterimi a) Movchan ve Demchishin yapı zon modeli, b) Thornton yapı zon modeli ve c) Karakteristik yapı zonları [53].

Movchan ve Demchishin birikim bölgelerini Zon I, Zon II ve Zon III olmak üzere üç bölgeye ayırmıştır. Bu bölgeler Şekil 2.6.a'da açık bir şekilde görülmektedir. Zon I filmleri, yüksek düzeyde kalıntı gerilmeye sahip yoğun ve gözenekli kolonsal morfolojiye sahiptir. T_s/T_m oranının 0,3-0,5 arasında olduğu Zon II bölgeleri, yüksek

yüzey difüzyonu ve hareketliliğinden ötürü yığına çok daha yakın çok sıkı paketlenmiş kolonsal doku içermektedir. Dahası Zon II'de kolon çapı arttırılmış, ancak genel yapı korunmuştur. T_s/T_m oranı 0,5'ten daha büyük olduğu durumda Zon III tipi büyüme gerçekleşmektedir. Zon III film, boyutu sıcaklık artışı ile yoğunlaşan eş eksenli taneciklere sahiptir ancak film pürüzlülüğünün düşük olduğu bilinmektedir.

Thornton ise manyetik sıçratma yöntemiyle üretilen ince filmlerin morfolojisi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiş ve mevcut Zon'lara ek olarak Zon I ve Zon II arasındaki bölgede kalan Geçiş (transition) Zon'u (Zon T) olarak adlandırılan yeni bir büyüme türünü eklemiştir. Şekil 2.6.b'de görülebilen Zon T çalışma gazı (Ar gazı) basıncına göre temellendirilmiştir. Çalışma gazı basıncı önemli bir parametredir çünkü biriken malzeme atomlarının akışı, gaz parçacıkları ile çarpışma nedeniyle enerji kaybedebilmektedir. Daha yüksek argon basınçlarında, buhar atomları sıçratma gazı ile elastik çarpışmalara maruz kaldıkça, buhar atomu ortalama-serbest yolu artmaktadır. Ayrıca yüksek çalışma gazı basınçlarında, yoğunlaşan parçacıkların ortalama kinetik enerjisi nispeten küçük hale gelir, bu nedenle Zon I morfolojisi ile sonuçlanan adatom hareketliliği azalmaktadır. Buna karşılık azalan gaz basıncı, çarpışan türlerin enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Böylece adatom hareketliliği artmış ve yoğun bir film elde edilmiş olur. Zon T, yoğun tane sınır dizileri, daha az pürüzlülük ve yüksek dislokasyon yoğunluğuna sahip bir film sergilemektedir. Çalışma gazı basıncının Zon II ve III yapısını etkilemediğine dikkat etmek gerekmektedir, çünkü T_s/T_m oranının geniş yüzey ve yığın difüzyonu için yeterince yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 2.6.c'de tüm karakteristik yapı zon modelleri görülmektedir [57].

2.3. Elektrolit Türleri

2.3.1. Sıvı elektrolitler

Lityum iyon pillerde anot ve katot arasındaki bölgeye yerleştirilen ve yüksek iyonik iletkenlik ile düşük elektronik iletkenlik sağlayan bileşenlere elektrolit adı verilmektedir. İletkenlik gereksinimlerinin yanı sıra, belirlenen çalışma voltajı ve sıcaklığı bölgelerinde elektrolitin, elektrot malzemeleriyle herhangi bir yan reaksiyon göstermemesi gerekmektedir. Ticari lityum iyon pillerde genellikle sıvı ve organik elektrolitler kullanılmaktadır. Ticari lityum iyon piller genellikle yüksek voltajlarda (4,8 V) çalıştırıldığı için, bu voltaj aralıklarında daha dayanıklı olan sıvı elektrolitler

kullanılmaktadır. Aynı zamanda katı elektrolit olarak inorganik veya polimerik malzemeler önerilmiştir [58]. Çeşitli çözücülerin kimyasal özellikleri Tablo 2.2’de verilmektedir.

Tablo 2.2. Sıvı elektrolitlerde kullanılan bazı çözücüler ve bu çözücülere ait teknik özellikler [59].

Solvent	MW (g/mol)	T _m (°C)	T _b (°C)	η (cP)	d (g/cm ³)	Dipol moment
EC	88	36,4	248	1,90 (40°C)	1,321	4,61
PC	102	-48,8	242	2,53	1,2	4,81
BC	116	-53	240	3,2	-	-
DMC	90	4,6	91	0,59 (20°C)	1,063	0,76
DEC	118	-74,3	126	0,75	0,969	0,96
EMC	104	-53	110	0,65	1,006	0,89
Notlar: Etilen karbonat (EC), Propilen karbonat (PC), Bütil karbonat (BC), Dimetil karbonat (DMC), Dietil karbonat (DEC), Etilmetil karbonat (EMC), viskozite (η, cP), Erime noktası (T _m , °C), Kaynama noktası (T _b , °C), Yoğunluk (d, g/cm ³), testler 25 °C’de gerçekleştirilmiştir.						

Lityum iyon pillerin iyi bir performans sergileyebilmesi için kullanılacak elektrolitin iyi tasarlanması gerekmektedir. Kullanılan çözücünün dielektrik sabiti, iyonik ayrışma kuvvetiyle orantılıdır ve Li bazlı tuzların ayrışması zor olduğundan, yüksek bir dielektrik sabiti (ε, F/m) değerine sahip çözücülerin kullanılması önerilmektedir. Yani dielektrik sabitin çözücüler için 20 F/m’nin üzerinde olması beklenmektedir. Ayrıca stokes yasasından yola çıkılarak, iyonik hareketliliğin viskozite ile ters orantılı olduğu bu nedenle kullanılan sıvı elektrolitlerde 1 cP’den düşük bir viskozitenin tercih edildiği bilinmektedir.

Tablo 2.3. Sıvı elektrolitlerde kullanılan bazı Lityum tuzları ve bu tuzlara ait teknik özellikler [60].

Elektrolit Tipi	İyonik İletkenlik (S/cm)	Tanımlama
LiClO ₄	5,6 (PC çözücü) 8,4 (EC-DMC çözücü) 5,7 (PC çözücü)	- Lityum Perklorat. - Çözünürlüğü yüksek ve yüksek iletkenlik. - Yüksek anodik kararlılık ve daha düşük empedans yani SEI üretmektedir. - Daha az higroskopiktir ve ortam nemine karşı karardır. - Güçlü oksitleyici: çoğu organik türle yüksek sıcaklıkta ve yüksek akımda kolayca reaksiyona girmektedir.
LiAsF ₆	11,1 (EC-DMC çözücü) 3,4 (PC)	- Lityum hekzafloroarsenat. - Anot üzerinde oluşan SEI, hücre çalışması sırasında çok karardır. - Mükemmel anodik ve katodik kararlılık sergilemektedir. - Toksiktir.
LiBF ₄	4,9 (EC-DMC) 1,7 (PC)	- Lityum tetrafloroborat. - LiAsF₆'dan daha az toksik ve LiClO₄'ten daha güvenlidir. - Düşük ve yüksek sıcaklıkta iyi stabilite sergilemektedir. - Orta derecede iyonik iletkenlik sergilemektedir.
LiTf	5,1 (PC Çözücü)	- Lityum triflorometansülfonat. - Oksidasyona karşı yüksek dirençli. - Termal olarak kararlı, toksik olmayan ve ortam koşullarına karşı karardır. - Karbon fiber (anot) ile kullanıldığında LiPF₆'dan daha iyi performans göstermektedir. - Zayıf iyonik iletkenlikli, kalın ve dirençli bir SEI filmi oluşturur. - Şiddetli Al korozyonuna neden olmaktadır.
LiPF ₆	10,7 (EC-DMC)	- Lityum hekzaflorofosfat. - Ticari olarak en yaygın kullanılan elektrolit tuzudur. - Ortam nemine ve solventlere karşı hassastır. - Yüksek sıcaklıkta termal olarak kararsızdır. - Hazırlama ve saflaştırmada muazzam zorluklarla karşılaşmaktadır.

Genel olarak, yüksek dielektrik sabitine sahip çözücülerin, yüksek viskoziteye ve polariteye sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle pratikte Lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansının geliştirilmesi için bir çözücü karışımı kullanılmaktadır. Güvenlik açısından daha yüksek kaynama noktasına ve buharlaşma noktasına sahip çözücüler tercih edilmektedir [61-63].

Sıvı elektrolitlerde genellikle ayrışması daha kolay olan Li bazlı tuzlar tercih edilmektedir. İçerisinde daha büyük iyonik yarıçapa sahip anyon barındıran tuzların organik çözücü içinde daha kolay çözündüğü bilinmektedir. Kullanılan bazı yaygın Li tuzları arasında LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆ gibi bileşenler yer almaktadır. LiClO₄, şarj

sırasındaki kararlılık sorunları nedeniyle çoğunlukla birincil pillerde kullanılmaktadır. Florlu tuzların iyi çözünürlüğe ve kararlılığa sahip olduğu bilinmekle beraber LiPF_6 'nın, yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasına rağmen zayıf termal kararlılığa sahip olduğu gözden kaçırılmamalıdır. Tablo 2.3'de sıvı elektrolitlerde kullanılan bazı lityum tuzlarına ilişkin teknik bilgiler yer almaktadır. Ticari pillerde, kararlı bir SEI tabakası oluşturmak ve elektrolitin kararlılığını arttırmak için Vinilen karbonat (VC) gibi katkı maddeleri sıklıkla kullanılmaktadır. Ek olarak aşırı şarj inhibitörleri, iyonik iletkenlik arttırıcılar ve alev geciktiriciler olarak da elektrolit katkı malzemeleri kullanılmaktadır [64].

2.3.2. Polimer elektrolitler

Çeşitli polimer elektrolit türleri arasında katı polimer elektrolit, jel polimer elektrolit ve polielektrolit bulunmaktadır. Katı polimer elektrolit, polimerler ve Li tuzundan meydana gelmektedir. Polimer zincirlerinin hareketi, katı polimer elektrolitlerde iyonik iletkenliği sağlamaktadır. Paketleme kolaylığı, sızıntı problemlerinin ortadan kaldırılması ve özel bir separatör kullanımının ortadan kaldırılması, bu tür elektrolitleri popüler bir seçim haline getirmektedir. İyi araştırılmış bazı katı polimer elektrolitler arasında poli(etilen oksit) (PEO), poli(propilen oksit) (PPO), polifosfazen ve polisiloksan bulunmaktadır. Polimerik jel elektrolitler, içinde lityum tuzları ihtiva eden sıvı elektrolitle birlikte polimerik jelden meydana gelmektedir. Burada sıvı elektrolit iyonik iletkenliği sağlarken, jel bölümü ise yapıya mekanik mukavemet sağlamaktadır [65, 66]. Sıvı elektrolit bileşeni, elektrolite yüksek iyonik iletkenlik ($\sim 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) kazandırmaktadır. Bu tip elektrolitler, katı polimer elektrolitlerin avantajlarının çoğunu sağlarken, sıvı elektrolitle karşılaştırılabilir elektrokimyasal performans sergilemektedir. Jel polimer elektrolitleri için kullanılan bazı yaygın polimerler arasında poliakrilonitril, poli(viniliden florür) (PVDF), poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(propilen oksit) PEO bulunmaktadır.

Tablo 2.4. Lityum iyon pillerde kullanılan bazı polimerik elektrolitler ve bu elektrolitlere ait teknik özellikler [60].

Elektrolit Tipi	İyonik İletkenlik (S/cm)	Tanımlama
Polimer Elektrolit	• $8,46 \times 10^{-8}$ (PVDF içinde %5wt LiPF₆) • $2,34 \times 10^{-6}$ (PVDF içinde %10wt LiPF₆) • $2,10 \times 10^{-5}$ (PVDF içinde %15wt LiPF₆) • $2,70 \times 10^{-4}$ (PVDF içinde %20wt LiPF₆)	• Karmaşık film (PVdF+LiPF₆) ile katkılanmıştır.
Jel Polimer	• $7,9 \times 10^{-3}$ (30 °C'de) • $9,4 \times 10^{-8}$ (30 °C'de) • $1,2 \times 10^{-5}$ (30 °C'de) • $8,0 \times 10^{-6}$ (30 °C'de)	• EC:DEC (1:2) ve 1M'lik LiPF₆ • ST-BD (60:40) elektrolit katkılanmıştır. • 2EHA-AN(85:15) elektrolit katkılanmıştır. • 2EHA-AN (75:25) elektrolit katkılanmıştır.
Jel Polimer	• $\sim 10^{-4}$:EMITFSI (30 °C'de) • $\sim 10^{-2}$:EMITFSI+LiTFSI (30 °C'de) • $\sim 10^{-4}$:HTMATFSI (30 °C'de) • $\sim 10^{-4}$:HTMATFSI+ LiTf (30 °C'de)	• PEO-PMA (7:3) iyonik sıvı elektrolit katkılanmıştır.
Li-iyon iletken polimer	• $8,0 \times 10^{-8}$ • $1,0 \times 10^{-8}$	• PEO polimer konak malzeme olarak kullanılmıştır. • SiO₂ plastikleştirici olarak kullanılır. • LiBF₄ tuzu Li iyon kaynağı olarak kullanılmaktadır.
Notlar: PEO: poli(etilenoksit), ST-BD: stiren-bütadien, PEO-PMA: poli(etilenoksit)-poli(metilmetakrilat), 2EHA-AN: 2etilheksil-akrilat-akrilonitril, EMITFSI: 1-etil-3 metilimidazolyumbis(triflorometansülfon)imid, HTMATFSI: heksiltrimetil amonyumbis (triflorometansülfon)imid.		

Polielektrolit tipi elektrolitlerde, doğrudan katyonlara ve anyonlara ayrıışan polimerler kullanılmaktadır. Katyonlar ve anyonlar birbirinden bağımsız olarak hareket eder ve bu nedenle tek iyon iletkenleri olarak da adlandırılmaktadır. Lityum iyon pillerde Li katyonu elektrotlar boyunca serbestçe hareket edebilmektedir ancak anyonlar yüzeyde birikim sergilemektedir. Dolayısıyla bu tür polimerik elektrolitler, anyonların polimerlere sabitleneceği şekilde tasarlanmaktadır. Bu tip elektrolitlerin genellikle yaklaşık 10^{-6} S.cm⁻¹'lik iyonik iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir [67, 68]. Çeşitli polimerik elektrolitlere ait kimyasal özellikler Tablo 2.4'te verilmektedir.

2.3.3. Katı elektrolitler

Tam katı hal pillerin bileşenlerinden belki de en önemli olanı kullanılan elektrolit olarak bilinmektedir. Katı elektrolitlerin temel fonksiyonu anot ve katodu birbirinden ayırarak Li iyonlarının taşınımı için bir geçiş bölgesi oluşturmaktır. Bu fonksiyonu

yerine getirmek için katı elektrolitin bazı gereksinimlere ihtiyacı olduğu bilinmektedir. Bunlardan ilki, katı elektrolitin oda sıcaklığında iyonik iletkenliğinin $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ’ den daha fazla olması zorunluluğudur. Aynı zamanda katı elektrolitin elektronik iletkenliğinin ihmal edilebilir düzeyde olması ve elektrokimyasal kararlılığının yüksek olması beklenmektedir. Bu ihtiyaçları karşılayacak düzeyde, NASICON, garnet, perovskit, LISICON, LIPON, Li_3N ve sülfür esaslı elektrolitler göze çarpmaktadır [69].

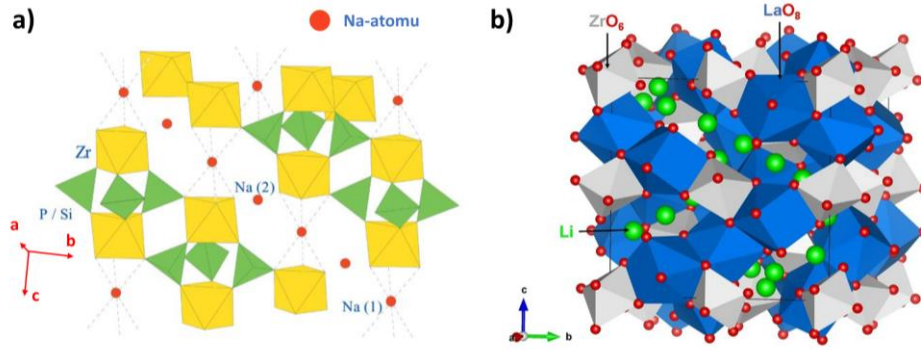
2.3.3.1. NASICON tipi katı elektrolitler

Sodium super ion conductor (Sodyum süper iyon iletken) isminden türetilen NASICON, $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ kimyasal yapısına sahip olup $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) şeklinde örneklendirilebilir. Bu yapıya sahip çoğu bileşik rombohedral yapıya sahip olup R-3c uzay grubunda bulunmaktadır. Bazı durumlarda ise yapıda birtakım bozukluklar meydana gelerek monoklinik yapı şeklinde de karşımıza çıkabilmektedir [70]. Rombohedral yapı Şekil 2.7.a’da gösterilmekle birlikte XO_4 olarak verilen grupta X, P ve Si şeklinde tetrahedronda yer almaktadır. Bu yapılar, MO_6 (ZrO_6) oktahedronlar ile bir 3 boyutlu çerçeve oluşturmak için iyonik olarak birbirlerine bağlanmakta ve iyon difüzyonu için alternatif yollar oluşturmaktadır. Bu da üretilen NASICON malzemesinin katı elektrolit olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Monoklinik yapıdaki NASICON tipi $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$, 300°C ’de $2 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ ’lik iyonik iletkenlik sunmaktadır. Bu yapıdaki malzemeler genellikle sodyum iyon pillerde kullanılmasına rağmen LİP uygulamalarında da karşımıza çıkmaktadır. Li-iyonu kaynağı olarak kullanılan NASICON tipi katı elektrolite ise $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ bileşiği örnek olarak gösterilebilir. Bu yapıya sahip katı elektrolitlerden oda sıcaklığında $3 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ’lik iyonik iletkenlik elde edilmektedir. Aynı zamanda $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, (M: Al, Ge) yapısına sahip katı elektrolitler gözenekli yapıya sahip olmaları nedeniyle Li iyon iletimi için kullanılmaktadır. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) yapısına sahip katı elektrolitlerin, katı hal pillerde kullanımı yüksek olmakla birlikte yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği son zamanlarda yapılan çalışmalardan bilinmektedir [71].

2.3.3.2. Garnet tipi katı elektrolitler

Lityum içeren garnetler $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M: Te, W; Ln: Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) bileşimi ile ilk olarak 1968’de bulunmuştur. $\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ bileşimi için kafes sabiti, $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ garneti ile karşılaştırıldığında, Ln elementinin iyonik yarıçapından büyük ölçüde etkilenmektedir. Katı elektrolit olarak düşünülen

$\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M: Ta, Nb) yapısına sahip garnetin oda sıcaklığında iyonik iletkenliği $1 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 2.7. a) NASICON tipi katı elektrolitlerin kristal yapısı [71]. b) Garnet tipi katı elektrolitlerin $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ kristal yapısı [73].

Burada Nb içeren garnetler, Ta içerenlere göre daha yüksek iyonik iletkenlik ve daha düşük aktivasyon enerjisi göstermektedir [72]. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ yapısı Li ile daha kararlı bir yapı oluşturmuş ve bu moleküle ait genel yapı Şekil 2.7.b’de verilmiştir. Aynı zamanda katı elektrolit olarak kullanılan $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) yapısı ile oda sıcaklığında $3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ’lik iyonik iletkenlik elde edilmiştir [73].

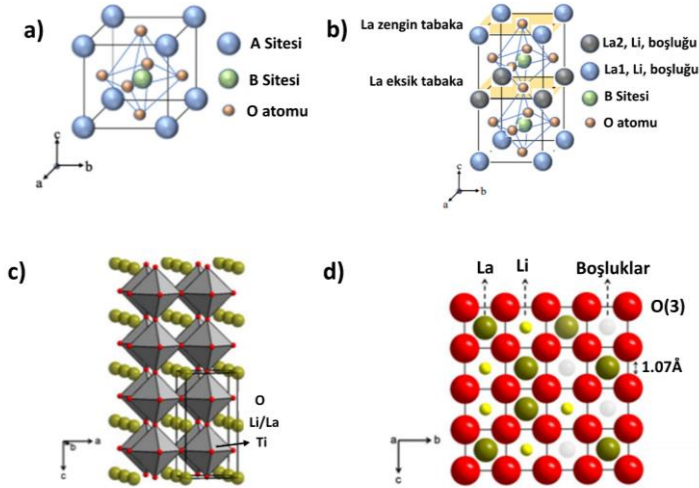
2.3.3.3. LIPON tipi katı elektrolitler

LIPON, lityum fosfor oksinitrürün kısaltmasıdır. Bahsedilen diğer katı elektrolitlerden farklı olarak LIPON amorf katı elektrolit türü olarak bilinmektedir. LIPON ilk olarak RF manyetik sıçratma yöntemiyle Li_3PO_4 hedef malzemesi kullanılarak azot atmosferinde üretilmiştir. Bu katı elektrolitin iyonik iletkenliği 25°C ’de $2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür ve Li-iyonlarıyla kararlı bir yapı oluşturmaktadır. Li_3PO_4 ve Li_2O ’nun 1:2 oranında karıştırılmasıyla elde edilen katı elektrolit ile geleneksel yöntemlerle hazırlanan LIPON elektrolitlere göre üç kat daha fazla değer olan 25°C ’de $6,4 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ’lik iyonik iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Katı elektrolitin iyonik iletkenliğindeki artış Li-iyonlarının artışına atfedilmektedir. Bununla birlikte hedef karışımdaki Li-iyon miktarında daha fazla artış olması, Li-iyon iletimini artırabilecek nispi miktardaki fosfat zincirlerinin azalmasına dolayısıyla iyonik iletkenliğin azalmasına yol açmıştır [74]. İyon ışın destekli biriktirme (IBAD) yöntemiyle elde edilen LIPON ince filmleriyle $4,5 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ’lik iyonik iletkenlik değerine ulaşılmıştır. Aynı zamanda metalorganik kimyasal buhar biriktirme

(MOCVD) üretilen ince filmlerde %80'den fazla geçirgenlik ve 22 °C'de $5,9 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹'lik iyonik iletkenlik değeri elde edilmiştir [75].

2.3.3.4. Perovskit tipi katı elektrolitler

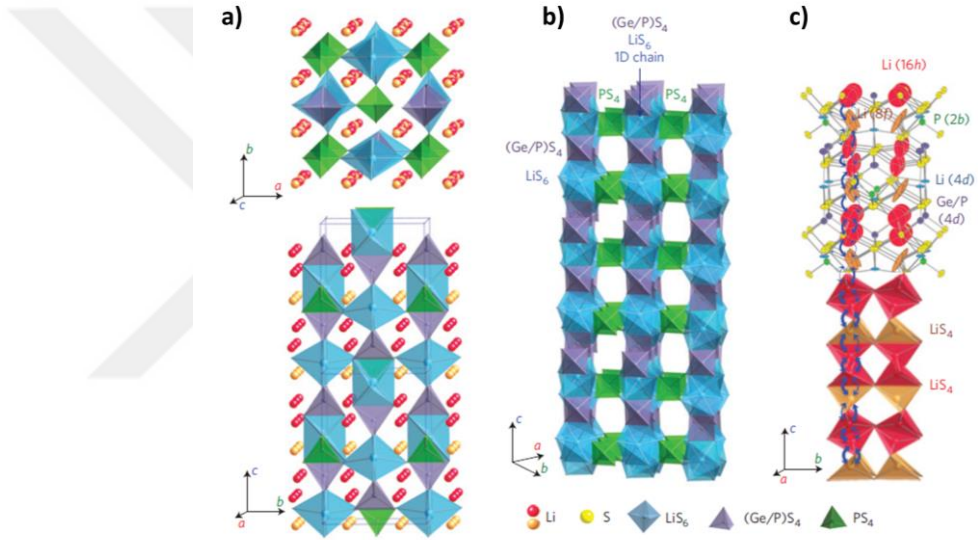
Perovskit tipi katı elektrolitler ilk olarak $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) yapısına sahip olacak şekilde üretilmiştir. Oda sıcaklığındaki $1,0 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹'lik iyonik iletkenliğiyle, daha önce garnet tipi olarak verilen LLTO'dan daha gelişmiştir. Perovskit tipi yapıların temelini oluşturan ABO₃ tipi dizilim Şekil 2.8.a ve b'de görülmektedir. LLTO'nun kristal yapısı Şekil 2.8.c ve d'de gösterilmekle birlikte Li ve La iyonları A sitelerinin merkezine, Ti iyonlarının ise B sitelerinin köşelerine yerleştiği görülmektedir (Şekil 2.8.c). İki bölge arasında kalan dar bölgelere ise O iyonları yerleşmektedir. Bu dar alanın boyutu, latis parametresi ile değişebilmektedir. A sitesi üzerinde bulunan Li ve La'nın atom yarıçapından daha büyük olan Sr^{2+} iyonu katkılanarak latis parametresi büyütülmüş haliyle bu dar alanın boyutu arttırılmıştır. Böylece oluşturulan yeni yapı ile 27 °C'de $1,5 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹'lik iyonik iletkenlik değeri elde edilmiştir. Bu artışın nedeni ise Sr^{2+} ile Li ve La iyonlarının yer değiştirilmesi sonucu artan latis parametresi ile Li-iyonları hareketi için difüzyon yollarının genişletilmesi ve daha kolay difüze olabilir hale gelmesi olarak açıklanmıştır [76].



Şekil 2.8. $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLTO) yapısına sahip perovskit tipi katı elektrolitin kristal yapısı a) ABO₃ yapısı, b) Li'ce zengin ve eksik bölgeler, c) LLTO'nun kristal yapısı ve d) Kristal yapı üzerinde atomların yerleşimi [77].

2.3.3.5. Sülfür tipi katı elektrolitler

Sülfür tipi katı elektrolitler, O^{2-} ile S^{2-} 'nin yer değişmesi sonucu LISICON tipi katı elektrolit olan γ - Li_3PO_4 ile benzer hale gelmiştir. Li^+ ile S^{2-} arasındaki etkileşimin, Li^+ ile O^{2-} arasındaki etkileşimden daha zayıf olduğu bilinmektedir. Böylece sülfür tipi elektrolitler, oksit tipi elektrolitlere göre daha yüksek Li-iyon hareketliliği ve iyonik iletkenlik değeri sağlamaktadır. Bu tip katı elektrolitler için yapısal çerçeveler Şekil 2.9'da verilmektedir. Cam/cam-seramik Li_2S - P_2S_5 ve seramik tiyo-LISICON $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$ ($0 < x < 1$), en umut verici olan sülfür tipi elektrolit malzemeleridir. $Li_{3,25}Ge_{0,25}P_{0,75}S_4$ için iyonik iletkenlik 25 °C'de $2,17 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$ olarak ölçülmüştür. $70Li_2S$ - $30P_2S_5$ bileşimi için 25 °C'de $1,6 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.9. Sülfür tipi katı elektrolitlerin a) Yapısal çerçevesi ve hareketli Li iyonları, b) Tek boyutta zincirin yapısal çerçevesi ve c) Li-iyonlarının bağlantı yolları [78].

2.3.3.6. Li₃N tipi katı elektrolitler

Li_3N katı elektrolitler, saf lityumun azotla reaksiyona sokulması ve ardından azot atmosferinde 650 °C'de soğuk preslenmesi ve sinterlenmesi ile üretilmektedir. Elde edilen Li_3N 'nin teorik yoğunluğu yaklaşık %80 olarak hesaplanmış ve 25 °C'de $3,7 \times 10^{-8} S.cm^{-1}$ 'lik iyonik iletkenlik değeri elde edilmiştir. %96 saflıktaki Li_3N 'nin yüksek iyonik iletkenliği, katı elektrolit içinde bulunan katkı malzemelerine bağlanmıştır. Li_3N 'nin 750 °C'de 1 atm azot gazı altında tavlanmasıyla elde edilen yeni yapı sayesinde 25 °C'de $2,0 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$ 'lik iyonik iletkenlik değeri elde

edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta tavlamanın elektrolitte Li/N oranını arttırdığı ve böylece yüksek iyonik iletkenliğe yol açtığı varsayılmıştır [79].

2.3.3.7. LISICON tipi katı elektrolitler

Lithium super ion conductor (Lityum süper iyon iletken) isminden türetilen LISICON, ilk olarak $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ olarak raporlanmıştır. Bu yapıya sahip olan katı elektrolit $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $1,25 \times 10^{-1}\text{ S.cm}^{-1}$ 'lik iyonik iletkenlik göstermektedir. Hızlı alkali iyon (Li-iyon) iletimi için, komşu alkali iyon (Li-iyon) konumları arasındaki mesafe ve mobil alkali iyon (Li-iyon) ile ağ anyonu (O^{2-}) arasındaki bağlanma enerjisi dahil iki faktör ön plana çıkmaktadır. $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ yapısına sahip elektrolit, $[\text{Li}_{11}\text{Zn}(\text{GeO}_4)]^{3-}$ yapısını oluşturur ve bu üç Li-iyonu ağdaki arayer pozisyonları arasında serbestçe dağılmaktadır.

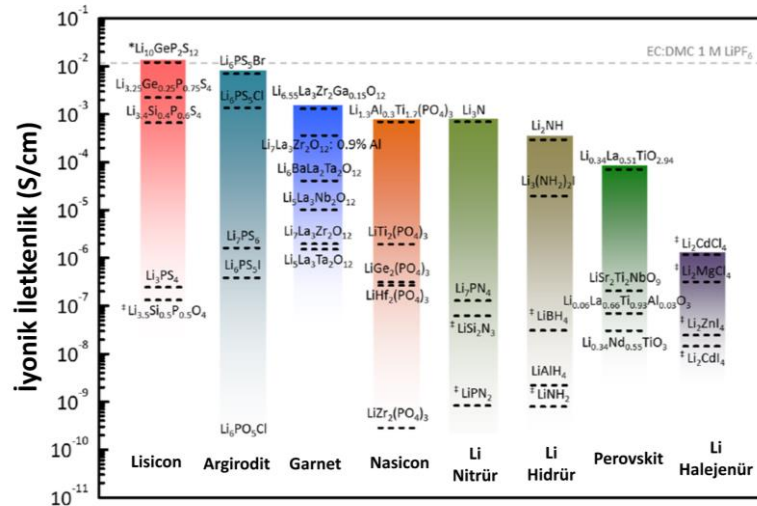
Tablo 2.5. Katı hal lityum pillerde kullanılan bazı katı elektrolitler ve bu katı elektrolitlere ait teknik özellikler [80].

Elektrolit Tipi	İyonik İletkenlik (S/cm)	Tanımlama
Perovskit	$1,0 \times 10^{-3}$ (x: 0,01) $1,0 \times 10^{-8}$ (x: 0,3) $1,0 \times 10^{-11}$ (x: 0,4)	- Katı karışım olarak yerleşmiştir. $x\text{LaAlO}_3-(1-x)\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$. - x ($\text{LaAlO}_3$) miktarı değişmektedir
Nasicon	$6,7 \times 10^{-7}$ ($2500\text{ }^\circ\text{C}$'de)	- Fosfat bileşeni yer almaktadır. $(\text{Li}_2\text{AlZr}[\text{PO}_4]_3)$ yapıda yer alan Al ve Zr atomları, Ti ile yer değiştirerek $\text{Li}_2\text{Ti}_2[\text{PO}_4]_3$ yapısını oluşturmaktadır.
Lisicon	$4,0 \times 10^{-6}$ (x: 0) $5,0 \times 10^{-6}$ (x: 0,05) $4,0 \times 10^{-7}$ (x: 0,1) $2,0 \times 10^{-9}$ (x: 1)	$\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeS}_4$. - Bileşim iyonik iletkenliğe bağlıdır.
Garnet	$5,0 \times 10^{-5}$ $5,0 \times 10^{-4}$ $5,0 \times 10^{-4}$ $5,0 \times 10^{-3}$	$\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ saf numune. $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ La, Ca ile yer değiştirmektedir. $\text{Li}_{6\text{Sr}}\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ La, Sr ile yer değiştirmektedir. $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ La, Ba ile yer değiştirmektedir.

Tablo 2.5.(Devam) Katı hal lityum pillerde kullanılan bazı katı elektrolitler ve bu katı elektrolitlere ait teknik özellikler [80].

LIPON	$1,8 \times 10^{-6}$ ile $8,0 \times 10^{-7}$ $8,0 \times 10^{-7}$ ile $1,8 \times 10^{-6}$ $9,0 \times 10^{-7}$ ile $5,0 \times 10^{-6}$ $2,5 \times 10^{-7}$ ile $8,0 \times 10^{-6}$	- RF gücünün iyonik iletkenliğe etkisi ($2,2-5,7 \text{ W.cm}^{-2}$) N_2 gaz basıncının etkisi ($0,5-2 \text{ Pa}$) - Hedef ve altlık arasındaki mesafe ($7-115 \text{ cm}$) - Hedef malzemenin yoğunluğu ($1,48-2,22 \text{ g.cm}^{-3}$)
Cam Seramik	$1,12 \times 10^{-8}$ $6,53 \times 10^{-4}$ $5,98 \times 10^{-9}$ $3,99 \times 10^{-4}$ $1,00 \times 10^{-3}$	- Cam: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ - Cam ve kristalin karışım fazı: $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $x = 0,3$ - Cam: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ - Cam ve kristalin karışım fazı: $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $x = 0,3$ - Cam ve kristalin ısıtılma işlem görmüş karışım fazı: ($30\text{P}_2\text{S}_5-70\text{Li}_2\text{S}$)

Bu durum, arayer boşluklarının Li-iyonu hareketi için yeterince büyük olması ve O^{2-} anyonu ile elektrolitten gelen Li-iyonu arasında zayıf bağ bulunması nedeniyle Li-iyonu iletimini kolaylaştırmaktadır. $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ yapısına sahip LISICON elektrolitler ile yapılan çalışmalar mevcuttur. $\text{Li}_{3,5}\text{Ge}_{0,5}\text{VO}_4$ yapısına sahip katı elektrolit, 18°C 'de $4 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ 'lik iyonik iletkenlik göstermektedir. Aynı zamanda bahsedilen katı elektrolitler için genel kapsamlı iyonik iletkenlikleri karşılaştırması Şekil 2.10'da ve Tablo 2.5'te sunulmaktadır.

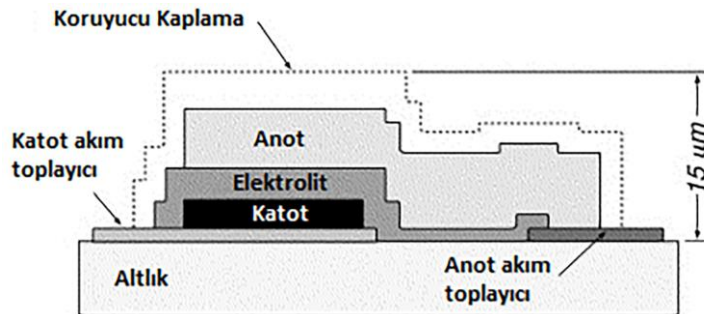


Şekil 2.10. Katı hal pillerde kullanılan katı elektrolitlerin oda sıcaklığında iyonik iletkenliklerinin karşılaştırılması [81].

2.4. İnce Film Elektrotlar

İnce film olarak tasarlanan bir tam-katı hal pili pozitif (katot), negatif (anot) elektrotlar ve katı elektrolitten meydana gelmektedir. Eğer tam katı hal pili ince film olarak üretilmek istenirse kalınlığı 20 μm 'den düşük olmalıdır. Bu şekilde üretilen piller mikro elektromekanik sistemlerde (MEMS), akıllı kartlarda ve sensörlerde kullanılmaktadır. LİP'lerde kullanılan ortak elektrot malzemelerinin ince film yapısına dönüştürülmesiyle ince film elektrot malzemesi elde edilir. İnce-film yöntemiyle elde edilen malzemelerde elektronik direnç bir hayli azaltıldığından, karbon karası gibi iletken malzemelerin eklenmesi gerekmemektedir. Aynı zamanda ince film elektrotlar yoğun bir yapıya sahip olduğundan, polimerik bağlayıcılara gerek duyulmamaktadır [82]. Şekil 2.11.'de de gösterilmiş olan bir tam katı hal pil için temel bileşenler anot, katot ve elektrolittir.

Elektrotlar indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği yerler iken elektrolitin rolü; redoks çiftlerini etkin bir şekilde ayırmak, enerji salınımı veya depolanmasından sorumlu elektrokimyasal süreci oluşturan spesifik iyonların seçici olarak taşınmasına aracılık etmek ve yapısal sertliği oluşturarak pillere yeterli mukavemeti sağlamaktır. Günümüzde ticari olarak temin edilebilen pillerde organik çözücüler, yüksek taşıma hızlarından dolayı sıvı elektrolit olarak kullanılmaktadır. Ancak bu çözücülerin yanıcı olduğu bilinip dikkatli bir şekilde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden pil uygulamalarında yeni bir yaklaşım olan tam katı hal pillerin kullanımı karşımıza çıkmaktadır. Tam katı hal pillerde pilin bileşenleri olan anot, katot ve elektrolit katı olarak birleştirilir. Bu tarz pillerin çalışma prensibi, diğer pillerle aynı olup sıvı elektrolit kullanılan pillere göre enerji yoğunluğu, çevrim ömrü ve güvenlik gibi konularda bir dizi avantaja sahiptir [83].



Şekil 2.11. İnce film tam katı hal pilin şematik görüntüsü [84].

2.4.1. İnterkalasyon reaksiyonuna dayanan ince film elektrotlar

2.4.1.1. LiMO tipi ince film elektrotlar

Esas olarak tabakalı yapılar ve spinel yapılar içeren LiMO tipi malzemeler (M, çeşitli metalleri temsil eder), lityum iyon piller için en yaygın kullanılan elektrot malzemeleridir. Tabakalı LiCoO_2 ilk ticarileştirilen elektrot malzemesidir. Metal olarak kullanılan Co yerine bu tarz elektrot malzemelerinde Ni'de kullanılabilir. Daha ucuz ve daha az kirlilik gösteren Ni elektrotlar ile Co elektrotlardan alınan sonuçlarla benzer sonuçlar elde edilmektedir. Fakat Ni^{2+} 'nın Ni^{3+} 'ya oksitlenmesindeki zorluk ve LiNiO_2 tabakalı yapısının dengesizliği nedeniyle kristalimsi LiNiO_2 ince filmlerin başarılı bir şekilde üretildiğine dair çok az çalışma bulunmaktadır. Tabakalı yapıya sahip LiMO_2 'nin yanı sıra, spinel yapı LiMn_2O_4 , lityum iyon piller için önemli bir katot malzemesi grubudur. Üretilen LiMO_2 ince filmler ile $56 \mu\text{Ah cm}^{-2} \text{ mm}^{-1}$ 'lik tersinir kapasite elde edilmiştir. $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNiO}_2$ karışımı hedef malzemesi kullanılarak sıçratma yöntemiyle üretilen $\text{LiMn}_{1,4}\text{Ni}_{0,6}\text{O}_4$ ince film elektrot malzemesi ile yüksek spesifik kapasite değerlerine ulaşılmıştır ($52 \mu\text{Ah cm}^{-2} \text{ mm}^{-1}$ veya 115 mAh g^{-1}) [85].

2.4.1.2. Olivin ve poli-anyon tipi ince film elektrotlar

LiFePO_4 en iyi bilinen olivin tipi katot malzemelerinden biridir. Gelişmiş yapısal kararlılık ve yüksek güç sağlaması nedeniyle gelecekteki LİP'ler için en umut vadeden katot malzemesi olarak düşünülmektedir. Aynı zamanda sıvı ve katı elektrolitlerle üretilen pillerde iyi bir elektrokimyasal performans göstermektedir. LiFePO_4 'ün iyi elektrokimyasal performansı ve kararlı kristal yapısına benzer yapılarıdaki diğer poli-anyon bileşiklerinin sentezlendiği bilinmektedir. Bu konuda $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ yapı LiFePO_4 yapı LiNiVO_4 yapı LiNiVO_4 yapı ince film elektrotlar aynı yapıda üretilmiş olup ortalama kapasite değerleri elde edilmiştir. Poli-anyon olarak kullanılan grup PO_4^{-3} , VO_4^{-3} ve WO_4^{-3} olarak farklılık gösterebilmektedir [86].

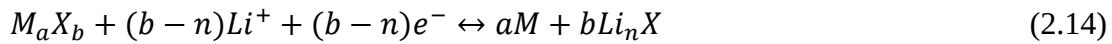
2.4.1.3. Karbon ince film elektrotlar

Karbon bazlı malzemeler ticari ölçekli LİP'ler için ideal bir anot malzemesi olarak düşünülmektedir. Fakat karbon bazlı ince filmleri imal etmenin zor olması ve karbon ile katı hal elektrolit arasındaki arayüzün zayıf olması nedeniyle ince film LİP'lerde kullanımları yaygın değildir. Bu nedenle bu konuda yapılan çalışmaların sayısı

kısıtlıdır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde karbon esaslı ince film elektrotların, grafit elektrotlarla benzer özellikler sergilediği anlaşılmıştır. Bu çalışmalardan birinde çoklu faza sahip karbon ince filmler incelenmiştir. Lityum iyonları öncelikle grafitleşme gösteren bölgelerden ayrılma reaksiyonuna uğramaktadır. Daha sonra ise grafitleşme gerçekleşmeyen bölgelerde ayrılma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu durum grafitleşme olan bölgelerde grafitleşme olmayan bölgelere göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Bazı çalışmalar, çok tabakalı grafitik ince filmleri ve elmas benzeri karbon yapıların elektrot malzemesi olarak kullanıldığını göstermektedir. Elmas benzeri karbon yapısı, DC manyetik sıçratma metodu ile üretilebilmektedir. Burada kritik unsur yapıdaki sp^2/sp^3 hibritleşmesi oranı olarak aktarılmıştır. Daha yüksek kapasiteli pil hücreleri üretilmek istenirse sp^2 hibritleşmesi yapan bağların sayısının daha fazla olması arzulanmaktadır [87].

2.4.2. Dönüşüm reaksiyonuna dayanan ince film elektrotlar

Geleneksel ekleme/çıkarma reaksiyonu temeline dayanan elektrotlarla elde edilen kapasite değerlerinin sınırlı olduğu bilinmektedir. Mekanizması bu şekilde yürüyen malzemelerden yalnızca birkaçının kapasitesi 200 mAh g^{-1} 'in biraz üzerine ulaşabilmiştir. Dönüşüm reaksiyonu adı verilen reaksiyon mekanizması ile yürüyen tepkimeler nanopartiküllerin etkisi nedeniyle son zamanlarda ilgi çekmektedir. Bu tarz malzemelere ait reaksiyonun şu şekilde olması beklenmektedir. Dönüşüm reaksiyonu temeline dayanan kimyasal eşitlik, denklem 2.14'te verilmektedir. Burada (M: Metal, X: O, F, N, S, P, Se, CO_3 , PO_4) olarak verilmektedir [88].



2.4.2.1. Metal oksit (MO_x) ince film elektrotlar

Bu reaksiyon mekanizmasına sahip malzemeler CoO , Co_3O_4 , FeO , ve NiO gibi bazı geçiş metal oksitleri olarak sıralanabilir. Bu tarz malzemelerle üretilen ince-film elektrot malzemelerin üç ayırt edici avantajı bulunmaktadır. Bunlardan ilki herhangi bir katkı malzemesi ve bağlayıcı gerektirmemesidir. İkincisi ise bu tarz ince filmlerin kolay sentezlenmesidir. Sonuncusu ise altlık ve akım toplayıcı arasındaki temas alanının fazla olması nedeniyle altlığın aynı zamanda akım toplayıcı olarak kullanılabilmesidir. Metal oksitler en çok kullanılan dönüşüm reaksiyonu malzemeleri olup Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO , NiO , ZnO , Ta_2O_5 , SnO_2 , Sb_2O_3 , In_2O_3 ve GeO_2 ince filmleri şekilde üretilmiştir [89]. Bu malzemeler arasından Nikel oksit ince filmleri ile 1 C'lik

tarama hızında 1620 mAh g⁻¹'lik tersinir kapasite elde edilmiştir. Bu sonuçlar, bu metal oksit tipi ince film elektrotların lityum ile tersinir reaksiyonunun klasik alaşımlama işlemiyle ilgili olduğu şeklindeki geleneksel görüşe meydan okumaktadır. Metallerin indirgenmesi ve oksidasyonu tamamen geri dönüşümlü olmasa da tersinir kapasiteyi önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu konuda yürütülen son çalışmalar, bu tür dönüşüm reaksiyonlarının yalnızca geçiş metali oksitlerinde değil, aynı zamanda ana grup metal oksitlerinde de meydana geldiğini göstermektedir [90].

2.4.2.2. Metal florür (MF_x) ince film elektrotlar

TiF₃ ve VF₃ türü ince filmler, florür esaslı ince film elektrot olarak ayrışma ve yeniden oluşma reaksiyonlarını başarılı bir şekilde gerçekleştirmektedir. Bu numunelere ilişkin çalışmalardan 3,0 V'lık teorik voltaj elde edilmesinin yanı sıra her iki numune için de 500-600 mAh. g⁻¹'lik bir spesifik kapasite elde edilmiştir. Bu tür ince film elektrotların, ilerleyen süreçte şarj edilebilir piller için umut vadeden bir katot malzemesi olduğu belirtilmektedir. Fakat florür içeren bu tür filmlerin elektronik iletkenliğinin çok düşük olması, şarj/deşarj prosesinde polarizasyon sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır [91]. Bir başka çalışma grubu tarafından da FeF₃ tipi ince filmler darbeli lazer biriktirme (PLD) yöntemiyle üretilmiştir. 1,0-3,5 V arasında çalışabilen FeF₃ ince film elektrotlarla üretilen pillerden 600 mAh. g⁻¹'lik bir spesifik kapasite elde edilmiştir. FeF₃ ince filmlerin yapısına üretim sırasında karbon ilave edilerek elde edilen FeF₃/C yapısı ile kapasite oranı yaklaşık %15 arttırılabilmektedir. Buradan iletken bir ajan ilavesinin, pil kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu kanıtlanmıştır [92].

2.4.2.3. Metal nitrür (MN_x) ince film elektrotlar

Lityum iyon pilinde metal nitrürlerin kullanımı, 1990'ların başında, lityum iyon interkalasyonu için ana matris olarak katmanlı lityum içeren geçiş metali nitrürlerinin kullanılmasıyla başladığı bilinmektedir. Fakat, tabakalı lityumlanmış metal nitrürlerin zayıf elektrokimyasal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir. Dönüşüm mekanizması ile çalışan pillerin varlığıyla Zn₃N₂, Cu₃N, ve Ge₃N₄ gibi ince filmler üzerine yapılan çalışmalarla bu malzemenin popülaritesi yeniden açığa çıkmıştır. Bu tür metal nitrürlerin zayıf elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle, çalışmalar geçiş metali nitrürlere yönelik olarak ilerlemiştir. Geçiş metali nitrürlerinin, düşük polarizasyon kaybı (M-X bağ polaritesindeki azalma) ve son ürünün (LiX_n) oksitlere kıyasla elektronik iletkenliğinin daha iyi olması gibi metal oksitlere göre iki önemli avantajı

bulunmaktadır. Literatürde, M-X bağ kuvvetinin düşürülmesiyle, oksitlerden, sülfürlere, fosfitlere ve nitrürlere gelinceye kadar polarizasyon kaybının azaltılabileceği bulunmuştur. Nitrürlerin en büyük avantajı, dönüşüm reaksiyonunun son ürününün oldukça iletken olan Li_3N olmasıdır. Sonuç olarak, çeşitli metal nitrür kombinasyonları lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak test edilmiştir, ancak bu malzemelerin çoğunun zayıf çevrim performansı onları daha fazla geliştirilmesi için cazip hale getirmiştir. Atomik tabaka biriktirme (ALD) yöntemiyle büyütülmüş olan MoN_x ince filmler gösterdikleri çevrim performansı ile dikkat çekmektedir. Bu ince filmlerle üretilen pillerden 100 çevrim sonucunda 700 mAh. g^{-1} 'lik bir spesifik kapasite elde edilmiştir [93].

2.4.2.4. Metal fosfit (MP_x) ince film elektrotlar

Metal nitrürler veya metal antimonitlerle kıyaslandığında, metal fosfitler yapılarında yer alan çoklu elektron orbitalleri nedeniyle üst düzey kimyasal özellikler sergilemektedir. Metal fosfit ince filmler, yüksek oranda lityum iyonu depolayabilme kabiliyetleri nedeniyle LİP'lerde anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, metal fosfitler metaloit özelliklere ve yüksek spesifik kapasitans değerine sahiptir, bu nedenle süper kapasitörlerde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal fosfitler ve lityum arasındaki reaktivite, P'nin redoks reaksiyonu verme eğilimi ile tetiklenmektedir ve bu anotlar kullanılarak üretilen pil hücrelerinin kapasitesi anyondaki elektronların sayısı ile belirlenmektedir. Dönüşüm mekanizmasıyla ilerleyen reaksiyonlarda Li_3P oluşumu ve geçiş metali birikimi doğrudan gerçekleşebilmektedir. Bazı durumlarda ise Lityum iyonu interkalasyonu ile başlayarak daha sonrasında dönüşüm reaksiyonu ile sonuçlanan tepkimeler görülmektedir. Metal fosfit tipi elektrotların dönüşüm reaksiyonu ile ilerlemesi denklem 2.15'te verilmektedir. CoP_3 , Co_2P , CoP ve Cu_3P gibi metal fosfitler dönüşüm reaksiyonu veren anot malzemeleri olarak raporlanmıştır. Kimyasal formuna bağlı olarak kobalt fosfit anot malzemelerinden 500 mAh. g^{-1} 'lik bir spesifik kapasite elde edildiği raporlanmıştır [94].



2.4.3. Alaşımlama reaksiyonuna dayanan ince film elektrotlar

Alaşımlama reaksiyonuna dayanan malzemeler LİP'ler için ilk kullanılanlardandır. Bu tarz malzemeler 1980'lerden beri LİP'ler için anot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Bu tarz malzemelerin kullanıldığı pillerde yürüyen temel reaksiyon denklem 2.16’da verilmektedir. Alaşım malzemelerinin karakteristiği yüksek güvenli ve kapasiteli olmalarıdır. Fakat düşük çevrim sayısı ve ilk çevrim sonrası yaşanan kapasite düşüşü en çok karşılaşılan kısıtlamaları olarak göze çarpmaktadır. Bu malzemeler arasından Li ile alایش yapabilme kabiliyeti göz önüne alındığında; düşük fiyatları, doğal kaynaklarının bolluğu ve düşük toksisitesi nedeniyle Kalay (Sn) ve Silisyum (Si) daha detaylı şekilde incelenmiştir. Si için teorik kapasite $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alایشını oluşuncaya kadar yaklaşık 4200 mAh g^{-1} olarak, Sn içinse $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ oluşuncaya kadar 900 mAh g^{-1} olarak hesaplanmıştır [95]. LİP’ler için çeşitli reaksiyon mekanizmalarıyla işleyen tepkimelerde kullanılan ince-film malzemelere ilişkin teorik kapasite değerleri Tablo 2.6’da verilmektedir.



2.4.3.1. Silisyum (Si) ince film elektrotlar

Silisyum (Si), bilinen en yüksek teorik şarj kapasitesi olan 4200 mAh. g^{-1} nedeniyle LİP’lerde kullanımı yakından incelenen bir anot malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, Si-anot içeren LİP’lerin geliştirilmesi, çoğunlukla Li iyonlarının alایشlama ve de-alایشlaması sürecinde meydana gelen büyük hacimsel değişiklikler (% 400’e kadar) nedeniyle engellenmektedir. Buna bağlı olarak ortaya çıkan elektrotların pulverize olması ve dağılması problemleri pil kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. Bu zorluğa rağmen, Si’nin kendi başına olağanüstü yüksek enerji kapasitesi, araştırmacıları pratik bir anot malzemesi olarak Si’nin sınırlamalarını azaltan yeni teknikler geliştirmeye doğru itmiştir. Kalınlığı 50 nm’den düşük olan ultra ince film anotlar kullanılarak üretilen pil hücrelerinde elektrot bozunumu engellenerek 2000 üzerinde çevrim sayılarına ulaşıldığı rapor edilmiştir. Bu sonuçlarla, nanopartiküller, nanokompozitler, nanoteller veya nanotüpler gibi Si anotların kapasite korumasını iyileştirmeye yönelik olarak geliştirilen malzemelerin artmasıyla birlikte, nano yapılı malzeme türlerinin lityum alایشlama ve de-alایشlaması sırasında genişleme boşlukları sunabileceği ve pil performansını önemli ölçüde geliştireceği kanıtlanmıştır. İnce film olarak üretilen Si anot malzemelerle, hacimsel genişleme sonucu yaratılan gerilimin baskılanabileceği ve daha yüksek enerji yoğunluklu piller üretilebileceği kanıtlanmıştır [96].

2.4.3.2. Kalay (Sn) ince film elektrotlar

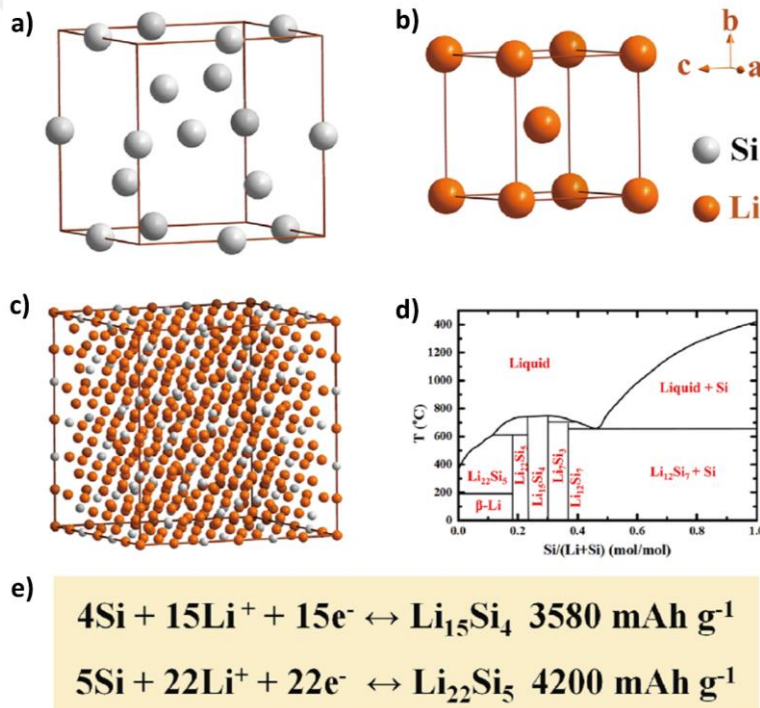
Lityum, oda sıcaklığında çok sayıda metal ile iyi tanımlanmış intermetalik fazlar (Li_xM , M: Sn, Mg, Al, Sb, Ge, Si, vb.) oluşturabilir ve bu da lityumlanmış grafitten (LiC_6) çok daha yüksek lityum depolama kapasitesi sunmaktadır. Si esaslı anot malzemelerinde olduğu gibi, Sn esaslı malzemelerde de hacim genleşmesi kritik öneme sahiptir. Sn metalinin, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ alaşımını oluşturana kadar gösterdiği hacim genleşmesi %250'lere kadar dayanmaktadır. Bu durum aynı şekilde elektrotların pulverize olmasına hatta dağılmasına neden olmaktadır. Çalışılan malzemeler arasında, Sn esaslı alaşımlar ve bunların oksitleri, yüksek teorik özgül kapasiteleri nedeniyle anot aktif malzemesi olarak büyük ilgi çekmektedir. β - Sn malzemesi tetragonal yapıya sahip olmakla beraber, $a=0,5831$ nm ve $c=0,3182$ nm latis sabitleriyle I41/amd uzay grubunda yönelme sergilemektedir. Li_7Sn_2 , Li_7Sn_3 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, ve $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ alaşımları Sn'nin Li ile oluşturmuş olduğu en yaygın yapılar olarak dikkat çekmektedir. $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ yapısı oluşuncaya kadar Li/Li^+ karşı 0,3-1,0 V'luk bir voltaj penceresinde yaklaşık 994 mAh. g^{-1} 'lik bir spesifik kapasite gösterdiği kanıtlanmıştır [97].

Tablo 2.6. Reaksiyon mekanizmalarına göre LİP’lerde kullanılan elektrotlar ve teorik kapasiteleri [98].

İnterkalasyon		Dönüşüm		Alaşımlama	
Malzeme	Teorik Kapasite (mAh g ⁻¹)	Malzeme	Teorik Kapasite (mAh g ⁻¹)	Malzeme	Teorik Kapasite (mAh g ⁻¹)
LiCoO ₂	120-170	NiO	700-1000	Si	1000-4000
LiNiO ₂	100-130	ZnO	500	Co-Si	500-2000
LiNiCoO ₂	100-150	Co ₃ O ₄	640-800	Ag-Si	1000-2500
LiNiMnO ₂	170	MnO	472-565	Sn-Si	1800-3000
LiMn ₂ O ₄	100-140	Cr ₂ O ₃	600-700	Zn-Si	1000-3200
LiFePO ₄	100-170	SnO ₂	1102	Al-Si	1000-2400
LiNiVO ₄	400-640	Sb ₂ O ₃	794	Sn	500-850
C	300-500	In ₂ O ₃	883	Cu-Sn	400-670
NMC (111) [242]	160-180	GeO ₂	1336	Ni-Sn	450-800
		FeF ₃	600	Cr-Sn	467
NMC (622) [243]	190-200	NiF ₂	540	Co-Sn	465
		CuF ₂	540	Ag-Sn	660
NMC (811) [244]	210-220	VN	1156	Al-Sn	600
		CrN	1200	Ge	1400-1700
NCA [245]	180-200	Ni ₃ N	410	Si-Ge-Mo	870
		Sb ₂ Se ₃	605	Zn-Co-Ni	300-600
LMFP [246]	170-180	Sn ₄ P ₃	906		
		InP	620		
		CrP	827		

2.5. Silisyum Anotlar

Silisyum (Si) içeren bileşenler, doğada yaygın olarak kayalarda, çakıllarda ve tozlarda silika ve silikat formu şeklinde bulunmaktadır. Doğada elementel olarak Si formunda bulunması nadir olarak rastlanmaktadır. 14 olan atom numarasıyla Si elementi, periyodik tabloda IV A grubunda konumlanmaktadır. En dış katmanında yer alan dört değerlik elektronu, iletkenlik ve diğer özelliklerde baskın bir rol oynayan yarı kararlı bir yapıya sahip Si atomlarını oluşturmaktadır. Si bileşeninin kristal yapısı, Tablo 2.7’de gösterildiği gibi, 5,431 Å kafes sabitlerine sahip kübik Fd-3m uzay grubundaki üç boyutlu elmas kübik yapıda dizilim sergilemektedir. Silisyumun köşe konumlarını paylaşmakta olan SiSi₄ tetrahedral yapısını oluşturmak için dört eşdeğer Si atomuna bağlanması gerekmektedir [99].



Şekil 2.12. a) Si’nin, b) Li’nin, c) Li₂₂Si₅’in kristal yapısı, d) Li-Si arasındaki ikili faz diyagramı ve e) Li-Si arasındaki alaşımlama reaksiyonları [99].

Si’nin kimyasal özelliklerinin benzer elementlere göre nispeten kararlı olduğu bilinmektedir. Oda sıcaklığında diğer bileşenlerle (hidrojen florür ve sodyum hidroksit hariç) reaksiyona girmesi muhtemel görülmemektedir. Ticari Si’nin genellikle metalik Si ve yarı iletken Si olmak üzere iki grupta sınıflandırıldığı bilinmektedir. Metalik Si esas olarak polikristalin Si, monokristalin Si, Si-Al alaşımı ve Si-çelik alaşımı bileşiklerinin üretilmesinde kullanılmaktadır. Yarı iletken formunda bulunan Si

genellikle, yarı iletken cihazların üretilmesinde kullanılmaktadır. Si esaslı malzemelerin havacılık, elektronik, elektrik, inşaat, ulaşım, enerji, kimya, tekstil, gıda, hafif sanayi, medikal, tarım ve diğer sektörlerde yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir [100].

Tablo 2.7. Li-Si sistemi için oluşan alaşımlar, kristal yapısı, birim hücre hacmi ve uzay gruplarının karşılaştırılması [101].

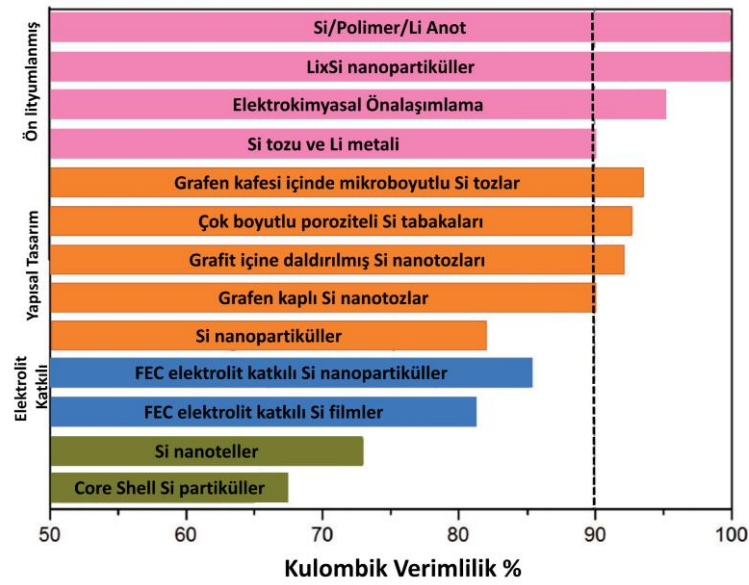
Bileşim	Kristal Yapı	Birim Hücre Hacmi ($\text{\AA}^3$)	Birim Hücre Formülü	Si Atomu hacmi ($\text{\AA}^3$)	Teorik Yoğunluk (g.cm^{-3})	Uzay Grubu
Si	Kübik	160,2	8	20	2,33	Fd3m
Li ₁₂ Si ₇ , Li _{1,71} Si	Ortorombik	2436	6	58	1,15	Pnma
Li ₁₄ Si ₆ , Li _{2,33} Si	Rombohedral	308,9	1	51,5	1,43	R3m
Li ₁₃ Si ₄ , Li _{3,25} Si	Ortorombik	538,4	2	67,3	1,38	Pbam
Li ₂₂ Si ₅ , Li _{4,4} Si	Kübik	6592	16	82,4	1,18	F23

LİP’ler için anot malzemesi olarak Si uygulandığında, Li ve Si’nin etkileşim özelliklerini bilmek önem teşkil etmektedir. Atom numarası 3 olan Li, K katmanında iki ve L katmanında bir elektron bulundurmakta ve en hafif metalik element olarak dikkat çekmektedir. Yüksek yük yoğunluğuna ve kararlı bir helyum çift kabuğuna sahip olan Li kullanılarak, diğer moleküller veya iyonlar kolaylıkla polarize edilebilmektedir, ancak Li’nin polarize edilmesi kolay değildir. Metalik Li’nin hacim merkezli kübik yapıda bulunduğu bilinmektedir. Sıcaklık -201°C ’ye düştüğünde, Li’nin yapısı yüzey merkezli kübik yapıya dönüşmeye başlamaktadır. Sıcaklık ne kadar düşükse, değişim o kadar büyük olur, ancak yapının tamamının yüzey merkezli kübik yapıya dönüşmesi söz konusu değildir. Li’nin negatif anlamda en düşük indirgenme potansiyeline sahip olması, kendisini en aktif malzeme yapmaktadır [102].

Daha öncede bahsedildiği gibi, alaşımlama reaksiyonu gerçekleştiren her bir Si atomunun Li₂₂Si₅ oluşturmak için en fazla 4,4 Li atomunu konuk edebildiği

bilinmektedir. Maksimum kapasiteye ulaştığında yani $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ yapısı elde edildiğinde, $40,88 \text{ \AA}^3$ 'lük hacme sahip olan kübik Si, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ yapısı ile birlikte $1617 \text{ \AA}^3$ 'lük bir hacme ulaşmaktadır. Şekil 2.12'de gösterilen Si-Li sistemi faz diyagramına göre, alaşımlama işlemi sırasında LiSi, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ve $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ gibi bir dizi Si-Li fazının meydana geldiği bilinmektedir. Bu kristalin fazların, kinetik olarak kararlı olma eğilimi daha yüksek olan amorf fazlara göre daha düşük oluşum enerjisine sahip olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, amorf fazların Li_xSi 'nin ($x= 0-3,75$) elektrokimyasal alaşımlanma reaksiyonu sırasında meydana geldiği görülmektedir. Aynı zamanda x değeri $3,75$ 'e ulaştığında amorf fazların kristalin fazlara dönüştüğü keşfedilmiştir. Meydana gelen amorf fazların sürekliliği ve oluşan kararsız SEI tabakasının varlığı hacim değişim oranını arttırmaktadır. Si'nin aşırı hacimsel genişmesi/büzülmesi genellikle Si'nin çatlamasına, pulverize olmasına, kararsız SEI tabakasına ve akım toplayıcının elektriksel iletkenliğini kaybetmesine neden olmaktadır. Li^+ ve Si'nin alaşımlama reaksiyonunun neden olduğu büyük deformasyon ve elastik gerilim, alaşımlama sürecinin kinetiğini önemli ölçüde yavaşlatacak olan elektrotların kırılmasına veya morfolojisinde değişikliğe yol açmaktadır. Si ortaya çıkan gerilime dayanamadığında, kırılma nedeniyle çatlaklar oluşmakta ve malzeme elektrottan sıyrılmaktadır. Böylece elektriksel iletkenliğini kaybeden elektrot, ölü ağırlığa dönüşmektedir. Bu durum, elektrotun spesifik kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır [103].

Zamanın ilerlemesi ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte, son yıllarda Si anot malzemelerinde yaşanan sorunları çözmek için önemli çabalar sarf edilmiştir. Yüksek çevrimlerde yaşanan hızlı kapasite kaybı nedeniyle Si anot malzemelerin kullanımı, 1966'da $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ alaşımlarının ilk keşfinden bu yana ihmal edilmiştir [104]. 1995 yılında ise ilk kez nano boyutlu Si'nin LIP'lerde elektrokimyasal olarak umut verici bir malzeme olduğu kanıtlanmıştır. Burada yapılan çalışmalarda karbon matriksi içine hapsedilen nano Si ile, grafitin yaklaşık iki katı olan 600 mAh. g^{-1} 'lik spesifik kapasite elde edilmiştir [105].



Şekil 2.13. Çeşitli Si anotlar kullanılarak üretilen LİP'lere ilişkin Kulombik verimliliklerin kıyaslanması [103].

Aynı zamanda, Si nano tel yapıları ve Si nanotüpler sentezlenerek LİP'lerde kullanımı araştırılmıştır. Bununla birlikte, Si nanotüplerin, pratik uygulamaları sınırlayan çok düşük kütle yükleme yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle, gözeneklerle birleştirilmiş 3 boyutlu Si ağı oluşturmak, Si nanotüplerin sorununu çözmek için son derece uygun bir çözüm olarak sunulmuştur. Aynı zamanda Si'nin bu problemlerini çözmek için, yolk-shell yapısı, core-shell yapısı, Si ve karbon kompozitleri, Si metal oksit kompozitleri ve ince film ile biriktirilmiş Si gibi birtakım tasarımlar başarılı bir şekilde sunulmuştur [95]. Çeşitli Si anotlar kullanılarak üretilen pillerin kulombik verimliliklerinin karşılaştırılması Şekil 2.13'de gösterilmektedir.

2.5.1. Silisyum esaslı ince film anotların üretimi

Si esaslı ince film anotların üretilmesi ve karakterize edilmesi için çeşitli teknikler ve yöntemler kullanılmaktadır. Si ince film üretiminde fiziksel buhar birikimi (PVD) ve kimyasal buhar birikimi (CVD) adı verilen iki teknik yoğun olarak kullanılmaktadır. PVD, katı halde bulunan malzemelerin vakum altında yoğunlaştırılmış fazdan buhara ve daha sonra yeniden yoğunlaştırılmış faza dönüştürüldüğü ve sonuçta bir altlık malzeme üzerinde ince film birikiminin gerçekleştirildiği biriktirme tekniğidir. Kaynak malzeme olarak ya saf ya da katkıli Si kullanılmakta olup, bazen bir kompozit malzeme veya katmanlı ince film oluşturmak için ek malzemelerle birlikte üretim gerçekleştirilmektedir [106]. Si esaslı ince film anotların PVD yöntemi ile biriktirilmesi, termal buharlaştırma, elektron ışını (e-beam) buharlaştırma, darbeleri

lazer biriktirme (PLD) ve doğru akım (DC) veya radyo frekansı (RF) manyetik sıçratma dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. PVD teknikleri, ince filmlerin morfolojisini ve kalınlığını tam olarak kontrol edebilmenin yanı sıra biriktirme işlemi sırasında çevreyi kontrol edebilme avantajı da sunmaktadır. PVD yöntemiyle biriktirilen Si ince filmler oda sıcaklığında ve artan sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemle biriktirilen ince filmlerin genellikle amorf yapıda olduğu bilinmektedir. Termal buharlaştırma yönteminde, hedef malzemeleri buharlaştırmak için elektrikli ısıtma sistemi kullanılmaktadır. Biriktirme kazanı, hedef malzemenin termal olarak buharlaşan atomları veya molekülleri ile artık gaz moleküllerinin arasındaki çarpışmaları önlemek için nispeten iyi bir vakum (10^{-5} mbar) ortamı gerektirmektedir. Alternatif olarak, elektron ışını (e-beam) buharlaştırma yönteminde, bu görevi gerçekleştirmek için elektron ışını bombardımanı kullanılmaktadır. Her iki durumda da, buharlaşan malzemeler bir vakum kazanı içinde dağılır ve ince filmleri oluşturmak üzere altlık malzeme üzerinde yoğunlaştırılmaktadır. Bu yöntemin biriktirme hızı, dakikada 1 nm ile dakikada birkaç μm arasında değişebilir ve bu yüksek biriktirme hızı, onu birçok endüstriyel uygulama için ideal bir seçim haline getirmektedir. Ayrıca bu teknik, biriktirilen filmlerin yapısının ve morfolojisinin hassas bir şekilde kontrol edilmesini sağlamaktadır. PLD yönteminde darbeli lazer ışınının hedef malzemenin yüzeyine odaklanmasıyla buharlaştırma işlemi sağlanmaktadır. PLD, hedefle aynı sitokiyometrik orana sahip olan yüksek kaliteli ince filmlerin biriktirilmesinde faydalı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır ve tipik olarak yüksek erime noktalı malzemeleri biriktirmek için kullanılmaktadır. Manyetik sıçratma tekniği, altlık yüzeyi üzerinde ince film biriktirmek için hedef malzemeleri DC veya RF gücü kullanılarak üretilen bir plazma yardımıyla bombardımana uğratılması temeline dayanmaktadır. PVD tekniklerinden biri olan manyetik sıçratma yöntemi, kullanım kolaylığı, büyük ölçekli uniform filmler üretebilme yeteneği ve tipik olarak biriktirilen malzeme ile altlık arasında iyi bir adhezyon göstermesi nedeniyle tartışmasız en yaygın kullanılan yöntem olarak dikkat çekmektedir. CVD yöntemi, ince filmler üretmek için altlık malzemenin yüzeyinde (veya yakınında) gaz halindeki öncül maddelerin kimyasal reaksiyonlarını içermektedir. Si esaslı ince filmlerin CVD yöntemiyle birikimi, ısıtılmış bir altlık yüzeyi yakınlarında ayrışma eğilimi gösteren bir Si öncülünün ince film oluşturması temeline dayanmaktadır. CVD için en yaygın kullanılan Si öncül malzemelerin triklorosilan (SiHCl_3), disilan (Si_2H_6) ve silan (SiH_4) olduğu bilinmektedir. Bu yöntem

sayesinde vakum altında, yüksek kaliteli ve yüksek performanslı katı ince filmlerin üretilmesi mümkün görülmektedir. Burada kullanılan sıcaklıklar 150 °C'den 1000 °C'ye kadar farklılık göstermektedir. Aynı zamanda düşük sıcaklıklarda amorf malzemeler üretilirken yüksek sıcaklıklarda nano kristalin malzemeler üretilmektedir [107].

Manyetik sıçratma yöntemiyle üretilen ince filmler incelendiğinde genellikle yüksek saflıktaki Si diskler sıçratma hedef malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde çalışma gazı olarak genellikle Ar atmosferi tercih edilmektedir. Sıçratma gücünün, hazırlanan elektrotların tersinir ilk çevrim kapasitesi üzerinde önemli bir rolü bulunmaktadır. Yapılan bir çalışmada 30, 60 ve 85 W'lık güçlerde hazırlanmış olan ince filmlerden sırasıyla 4200, 3800 ve 3060 mAh g⁻¹'lik başlangıç kapasitesi elde edilmiştir. Bu durum artan kaplama gücüyle elde edilen kapasitenin azaldığına işaret etmektedir.

Artan kaplama gücüyle kaplama kalınlığının arttığı ve yapıya daha az O atomu dahil olduğu ve SEI oluşumu sırasında Li₂O miktarının yükselmesi sonucu kapasitenin düştüğü bildirilmiştir. 200 °C'ye kadar altlığın ısıtılması ile Si ve altlık olarak kullanılan Cu'nun daha iyi iç içe girmesi sonucu ara yüzeydeki adhezyonun arttırıldığı ve daha iyi çevrim performansı gösteren elektrotların elde edildiği görülmüştür. Aynı zamanda altlık döndürme işlemiyle uniform ince filmler üretilmiştir. Tüm bunlara rağmen manyetik sıçratma tekniğinin bir dizi dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan ilki film kalınlığı optimizasyonunu ve uniformitesini sağlamanın diğer yöntemlere göre daha zor olmasıdır. Diğer ise karmaşık 3 boyutlu yapıların üretiminde yaşanan problemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Manyetik sıçratma yöntemiyle üretilen Si ince filmlere ait özellikler detaylı bir şekilde Tablo 2.8'de verilmiştir [108].

Tablo 2.8. Manyetik Sıçratma yöntemiyle üretilen Si ince filmler ve özellikleri [109-112].

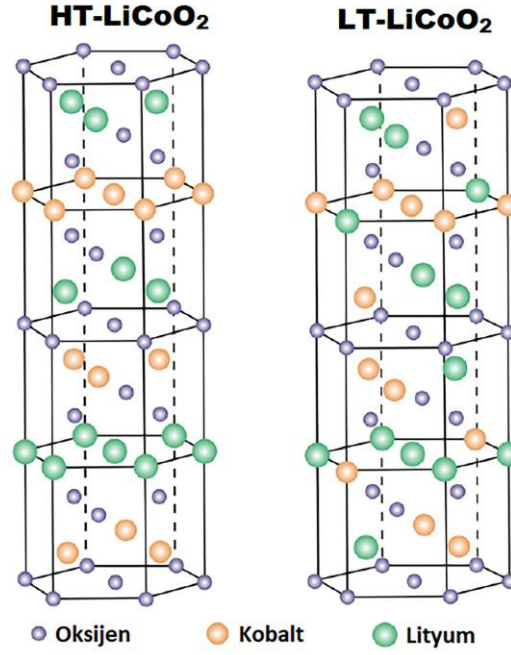
İnce Film Yapısı	Üretim Yöntemi (Koşulları)	Kullanılan Altlık (İnce film kalınlığı)	Çevrim Sayısı	Kapasite (mAh g ⁻¹)
Amorf Si	MS (RF, 150 W, 0,67 Pa)	Cu Folyo (35 nm)	50	18 µA.h
Amorf Si	MS (RF, 200 W, 0,67 Pa)	Cu Folyo (250 nm)	45	1800
Amorf Si	MS (DC, 150 W, 0,5 Pa)	Paslanmaz Çelik (400 nm)	30	1250
Amorf Si	MS (RF, 0,4 Pa, 200 °C)	Cu Plaka (80 nm)	80	2800
Amorf Si	MS (RF, 50-150 W)	Cu Nanotel (-)	60	2060
Amorf n-Si	MS (RF, 85 W, 0,03 Pa)	Paslanmaz Çelik (140 nm)	20	4200
Amorf n-Si	MS (RF, 85 W, 0,03 Pa)	Paslanmaz Çelik (450 nm)	50	2800

2.6. LiCoO₂ Katotlar

Lityum kobalt oksit (LiCoO₂) ilk olarak Prof. John B. Goodenough tarafından 1980 yılında önerilmiştir ve şu anda ticari pillerde yaygın olarak kullanılan pozitif elektrot malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Diğer bazı katot malzemeleri ile karşılaştırıldığında LiCoO₂'nin, yüksek Li⁺ iyonu ve elektronik iletkenliği, yüksek sıkıştırılmış yoğunluk (4,2 g cm⁻³) ve mükemmel çevrim ömrü aynı zamanda güvenilirliği de dahil olmak üzere birçok benzersiz avantaja sahip olduğu bilinmektedir. Sonuç olarak bu malzeme, LiCoO₂ tabanlı LİP'lerin ortaya çıkmasından bu yana yaklaşık 30 yıl geçmesine rağmen hala taşınabilir elektronik pazarında baskın katot malzemesi olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca LiCoO₂, şarj sırasında üst kesme

voltajını artırarak daha fazla yüksek enerji yoğunluğu için gelişmiş voltaj aralığı göstermektedir. LiCoO_2 'nin enerji yoğunluğu 4,5 V'ta 740 Wh kg^{-1} 'dir ve 4,55 V'ta 840 Wh kg^{-1} 'ye kadar yükselebilir ki bu durum Li'ce zengin katotlarla kıyaslanmanın önünü açmaktadır. LiCoO_2 'nin sıkıştırılmış yoğunluğunun Li bakımından zengin katotlardan çok daha büyük olduğu gerçeği göz önüne alındığında, taşınabilir cihazlarda güç kaynağı olarak kullanılan LiCoO_2 tabanlı LİP'lerin çok daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu sergilemesi muhtemel görülmektedir [113-115]

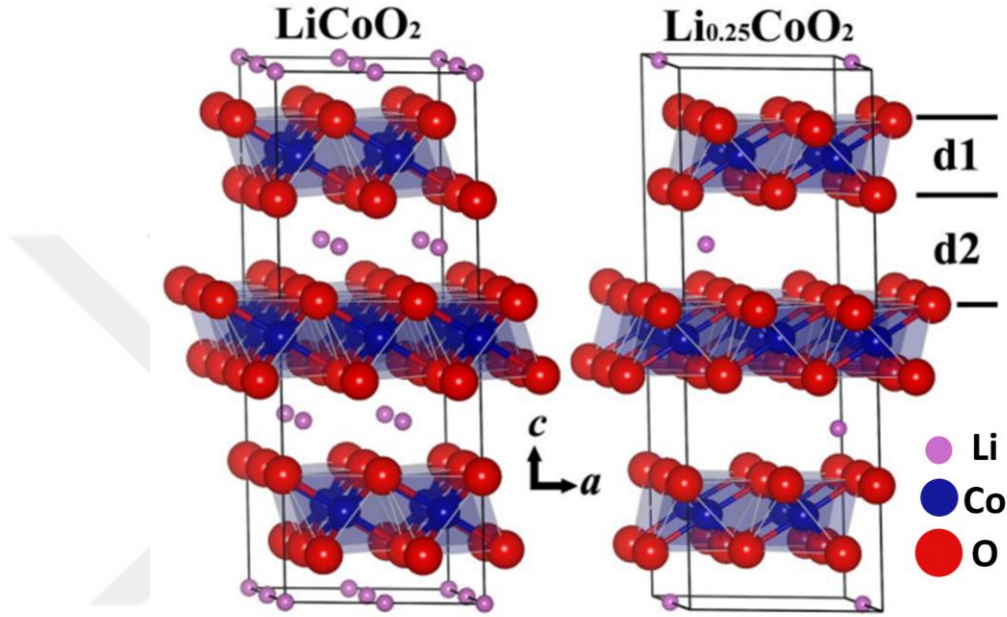
LiCoO_2 'nin kristal yapısı 1958'de raporlanmıştır. Tabakalı oksitlerde, Lityum interkalasyon/de-interkalasyon bölgeleri olarak Li^+ iyonlarının bağlandığı açık çerçevedeki arayer boşlukları tercih edilmektedir. Genel formülü LiMO_2 olan M'nin geçiş metali olarak yer aldığı (Co, Ni, Mn, Fe vb.) aynı zamanda R-3m simetrisi ile α - NaFeO_2 tipi kristal yapıyı benimseyen, Li geçiş metali oksitlerinin kristal yapısı Şekil 2.14'de görülmektedir. Bu yapı, aralarında tabakalar oluşturan metal iyonlarıyla kenarları paylaşan MO_6 oktahedron $(\text{MO}_2)_n$ tabakaları olarak da tanımlanabilir. Oksijen atomlarının kübik sıkı paket bir çerçevede düzenlendiği ve Li^+ ve Co^{3+} iyonlarının $a=2,816 \text{ Å}$ ve $c=14,08 \text{ Å}$ olan hücre parametreleri ile birlikte R-3m uzay grubunun alternatif (111) düzlemlerinde sıralandığı α - NaFeO_2 tipi katmanlı bir yapıya sahip olduğu belirtilmektedir. Bu yapı, O3-tipi LiCoO_2 olarak tanımlanmaktadır. Burada O ile Li^+ iyonlarının altı oksijenle çevrili oktahedron bölgelerini işgal ettiği ve 3 sayısı ile de oksijenin paket tipi belirtilmektedir. Buradaki "3", oksijen paketlemesinin ABCABC... tipinde olduğunu göstermektedir [116].



Şekil 2.14. HT- LiCoO_2 ve LT- LiCoO_2 birim hücrelerinin şematik görüntüsü [117].

Katmanlı geçiş metali içeren bileşiklerden TiS_2 , makul derecede yüksek voltajlarda tersinir Li interkalasyon reaksiyonları göstermiştir. Bu durum enerji depolama için yeni bir katot malzeme sınıfının yolunu açmıştır. Daha yüksek voltaj ve enerji yoğunluğu gereksinimine, yüksek voltajlı kararlı elektrolitlerin geliştirilmesi de eklenince, sülfür tipi katotların oksitler ile hızla yer değiştirilmesinin yolu açılmıştır. 1980 yılında, LiCoO_2 'nin Propilen Karbonat içinde LiBF_4 elektroliti ile bir katot malzemesi olarak elektrokimyasal özellikleri rapor edilmiştir. Li_xCoO_2 'de ($0,07 < x \leq 1$) için 3,9–4,7 V aralığında açık devre voltajı (OCV) sergilediği bilinmektedir [118]. LiCoO_2 'deki tüm Li, teoride elektrokimyasal olarak eklenip çıkarılabilmesine rağmen, tersinir çevrim davranışı yalnızca LiCoO_2 ve $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ arasındaki bileşim aralığında ortaya çıkmaktadır. LiCoO_2 'nin tabakalı yapısına benzer yapı, diğer LiMO_2 formülüne sahip lityum geçiş metal oksitlerinde de bulunmaktadır. LiCoO_2 'nin uzun yıllar başarılı bir şekilde uygulanması, LİP'lerde yaygın olarak kullanılan NCM ve NCA katot malzemelerinin temeli olan polimorf LiNiO_2 katot malzemesinin keşfedilmesine ilham olmuştur. Ayrıca LiCoO_2 'nin çeşitli izoformları, düşük sıcaklıkta sinterleme ile spinel- LiCoO_2 , iyon değişim yöntemi ile O2-tipi ve O4-tipi LiCoO_2 gibi farklı sentetik koşullar ile başarıyla sentezlenmiştir. Burada “2”, oksijen paketlemesinin ABACABAC... olduğunu ve “4”, oksijen paketinin ABACBABC... şeklinde olduğunu belirtmektedir [119]. Aynı oksijen paketine sahip olmaları nedeniyle yüksek sıcaklıkta tavlama ile yarı kararlı spinel- LiCoO_2 , O3 tipi LiCoO_2 'ye dönüşmektedir.

O4 tipi LiCoO_2 , istif hatalı bölgeleri ile O3 ve O2- LiCoO_2 'nin iç büyüme yapısına sahiptir. O4 tipi LiCoO_2 yarı kararlıdır ve yaklaşık 350-400 °C'de termodinamik olarak kararlı olan O3-tipi LiCoO_2 'ye dönüşmektedir. Bu bileşenin elektronik yapısı, nispeten yüksek elektronik iletkenliğe ve yarı iletken özelliklerine işaret etmektedir. Li^+ 'nın LiCoO_2 'den çıkarılmasıyla Li_xCoO_2 'de $x=1$ 'deki yarı iletkenden $x=0,9-1,0$ olan metale kadar elektronik karakter önemli ölçüde değişmektedir.



Şekil 2.15. LiCoO_2 için Li interkalasyonu/ de-interkalasyonu sırasında kristal yapının değişimi [120].

Böylece metalik özellik, lityum iyonlarının deinterkalasyon/ interkalasyon sürecini kolaylaştıran, azalan lityum konsantrasyonu ile daha da gelişmektedir. Dahası, Li_xCoO_2 'nin kimyasal difüzyon katsayısı çok yüksektir bu da LİP'ler için uygun bir katot malzemesi olmasını sağlamaktadır. Ayrıca elektronların elektrokimyasal işlem sırasında hem termodinamik hem de kinetik olarak çok önemli bir rol oynadığını bulunmuştur [121, 122].

Şekil 2.15'de LiCoO_2 için Li interkalasyonu/ de-interkalasyonu sırasında kristal yapının değişimi gösterilmektedir. Burada d1 ve d2 uzunlukları iki O atomu arasındaki mesafe olarak verilmiştir. Aynı zamanda Li atomu (küçük boyutlu ve pembe), Co atomu (orta boyutlu ve mavi) ve O atomu (büyük boyutlu ve kırmızı) ile temsil edilmektedir. Aynı zamanda bu dönüşüm sırasında oluşan bileşiklerin moleküler

formülleri ve kafes parametreleri Tablo 2.9’da verilmektedir. Burada bahsedilen d1 ve d2 uzunlukları Şekil 2.15’de verilmiştir.

Tablo 2.9. LiCoO₂ için Li interkalasyonu/ de-interkalasyonu sırasında kafes parametrelerinin kıyaslanması [120].

Sistem	Latis Parametreleri	Hacim (Å ³)	Oksijen atomları arası mesafe (Å)	
			d1	d2
LiCoO ₂	a=b=5,6738 c=14,1670	$\alpha = \beta = 90,00^\circ$ $\gamma = 120,00^\circ$	395,11	2,0657 2,6566
Li _{0,75} CoO ₂	a=5,6975 b=5,6926 c=14,3781	$\alpha = 89,78^\circ$ $\beta = 89,99^\circ$ $\gamma = 119,98^\circ$	403,95	2,0277 2,7564
Li _{0,5} CoO ₂	a=5,6775 b=5,6839 c=14,6222	$\alpha = 89,42^\circ$ $\beta = 89,98^\circ$ $\gamma = 120,11^\circ$	408,15	1,9355 2,9049
Li _{0,25} CoO ₂	a=5,6735 b=5,6723 c=15,0530	$\alpha = 89,53^\circ$ $\beta = 90,46^\circ$ $\gamma = 120,03^\circ$	419,40	1,9079 3,1186

LiCoO₂’nin yüksek lityum iyonu difüzyonuna ve 140 mAh g⁻¹’lik iyi bir spesifik kapasiteye sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca yüksek hacimsel ve gravimetrik spesifik kapasite sunmaktadır. LiCoO₂ yapısı iki farklı kristal formda karşımıza çıkmaktadır. Biri spinel benzeri (düzensiz) düşük sıcaklık fazı (LT), diğeri ise tabakalı hekzagonal yapı olan yüksek sıcaklık fazıdır (HT). Tabakalı HT-LiCoO₂, PVD, CVD, PLD ve sol-jel gibi farklı yöntemler ile üretilebilmektedir [123-125]. Tabakalı yapıya sahip bu malzemenin performansı, lityum hareketi sadece iki boyutlu olacağından yönelim farklılıklarından güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Bu nedenle tabakalar altlık ile paralel olarak c eksenine doğrultusunda kuvvetli bir tercihi yönelmeye sahip olduğunda iyon yer değiştirmesi istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. En iyi çevrim hızı kabiliyeti HT-LiCoO₂ fazına sahip olan malzeme polikristalin olduğunda veya elektrolite göre uygun bir yönelim gösterdiğinde ortaya çıkmaktadır.

LiCoO₂'nin sahip olduğu temel sınırlamalar, düşük tersinir kapasite ve performans düşüşünden kaynaklanmaktadır. Lityum iyonları 3,9 V ve 4,2 V'ye yakın potansiyellerde ekleme ve çıkarma yapabilmektedir. CoO₂ çerçevesindeki Li iyonları düzenli halden düzensiz hale geçtiğinde hekzagonal yapıdan monokliniğe latis distorsiyonu meydana gelmektedir. Toplam iyon miktarının yarısına karşılık gelen 4,2 V üzerinde şarj edildiği zaman mevcut tüm Li⁺ iyonları, tabakalı yapıdan elektrokimyasal olarak ayrılabilmesine rağmen malzemedeki faz geçişleri ve kendiliğinden oksijen salınımı nedeniyle bu tür hücrelerde zayıf çevrim performansı beklenmektedir. Aşırı de-interkalasyon işlemi, elektrolit ile şiddetli reaksiyona girebilecek oldukça reaktif Co⁴⁺ iyonunu üretmektedir. Lityum nikel oksit LiNiO₂, LiCoO₂ ile eş yapılıdır ve daha yüksek spesifik şarj kapasitesi, daha yüksek kararlılığı ve daha düşük üretim maliyetleri nedeniyle yerine geçebilecek olası malzeme olarak kabul edilmiştir [126].

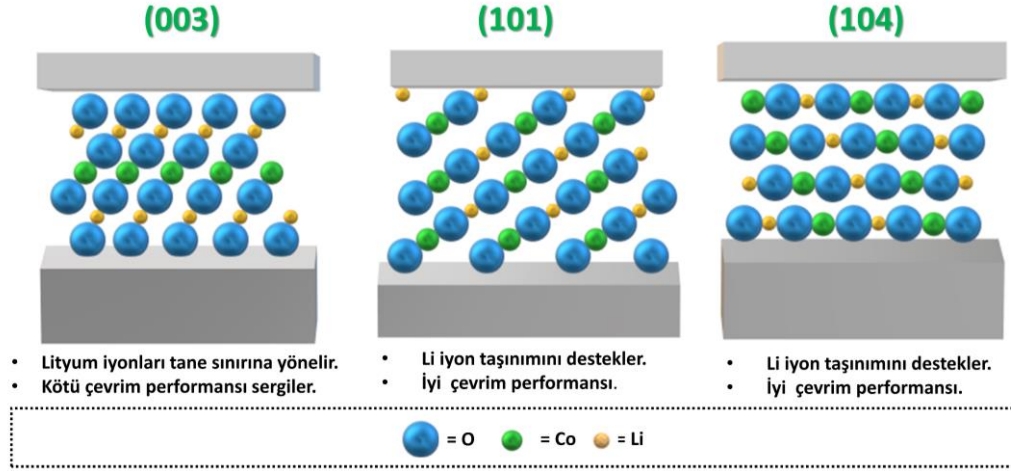
LiNiO₂'nin uygulanması üzerine geliştirilen çalışmalar, düzensiz yapı ve malzeme hazırlama işlemi sırasında lityum kaybı ile ilgili çeşitli dezavantajları ortaya çıkarmıştır. Bozulmuş yapıyı azaltmak amacıyla bu malzeme içindeki bir miktar Ni atomunu, Co veya Al ile değiştirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir [127]. Bununla birlikte, elde edilen malzemeler, düşük çalışma voltajı göz önüne alındığında düşük enerji yoğunluğu sunmaktadır. Lityum mangan oksit LiMn₂O₄, LiCoO₂'ye benzer ümit verici bir malzeme olarak düşünülmektedir. Temel elektrokimyasal bölgede 3,5-4,5 V arasında çevrime tabi tutulduğunda meydana gelen küçük hacimsel değişiklikler ve değişmeden kalan kristal kafes ile kararlı bir kübik yapı sunmaktadır. Bu aralıkta yapıdan ayrılan Li'nin 0 ile 1 arasında olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte Li'nin yaklaşık 3V civarında 1 ile 2 arasında ayrıldığı ikinci de-interkalasyon durumunda, kübikten tetragonale yapısal bir değişikliğe yol açan Jahn-Teller distorsiyonu meydana gelmektedir [128]. Bu spinel yapıdaki Mn²⁺ iyonlarının yüksek mobilitesi ile birlikte, çevrim ömrü önemli ölçüde azalmaktadır. Yapıyı kararlı hale getirmek ve kapasite ile çalışma voltajını geliştirmek için mevcut çalışmalarla özel çaba sarf edilmiştir. Co'nun hem Ni hem de Mn ile yer değiştirmesi sonucu ticari LiCoO₂'ye kıyasla üretilen yeni malzemenin yüksek tersinir kapasite, yüksek termal kararlılık, iyi çevrim hızı kabiliyeti ve azaltılmış toksisite sağladığı bulunmuştur. Diğer geçiş metallerinin dâhil edilmesi, bu sınırlamaların üstesinden gelmeye yol açabilecek alternatif bir yaklaşım olarak göze çarpmaktadır. Lityum nikel mangan

kobalt oksit (NMC) ve lityum nikel kobalt alüminyum oksit (NCA) malzemeleri bu türe örnek olarak verilmektedir. Bu yapılarda geçiş metalleri malzemeye farklı karakteristik özellikler katmaktadır [129].

2.6.1. LiCoO₂ esaslı ince film katotların üretilmesi

Taşınabilir mikroelektronik cihazların boyutu sürekli olarak azaldığından ve daha küçük pil birimlerine yönelik iyi bir yaklaşım olacağı için ince filmler, mikrobataaryalarda ilgi çekici bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. İnce film katot malzemelerinin düzlemsel alt tabakalar üzerinde biriktirilmesi için buhar tabanlı tekniklerden PVD ve CVD’de dâhil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılmıştır. Buhar tabanlı teknikler, yüksek kaliteli ince filmlerin verimli olarak üretilmesine olanak sağlamıştır. Fiziksel ve kimyasal yöntemler, belirli özelliklere sahip filmler sunmaktadır. PVD endüstride de uygulanan LiCoO₂ ince film malzemelerin biriktirilmesi için yaygın olarak kullanılan vakum tabanlı bir teknik olarak göze çarpmaktadır. Yüksek biriktirme oranı, uzun ömürlü, kararlı filmlerin biriktirilmesi ve uygun maliyeti ile en bilinen biriktirme yöntemleri arasında öne çıkmaktadır. Düzlemsel yapıların, yüksek güç iletimi ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmadığı bilinmektedir. Pil bileşenleri (katot, elektrolit ve anot) arasındaki iç yüzeyin artırılmasıyla, düzlemsel bir konfigürasyona kıyasla benzer akım yoğunluklarında çalışıldığında daha yüksek enerji yoğunluğu elde etmek mümkündür. Aynı zamanda genellikle kristal büyümesi sırasında enerjinin en aza indirilmesiyle ilgili olan, sıçratma koşullarının LiCoO₂ filmlerinin tercihli yönlenmeleri üzerindeki etkisi farklı gruplarca incelenmiştir. Bu araştırmalarda genellikle Ar/O₂ gaz karışımının bileşimi, gaz akış hızı, basınç, altlık yapısı, altlık sıcaklığı, biriktirme hızı ve tavlama sıcaklığı dikkate alınmıştır. LiCoO₂ malzemesinin oldukça anizotropik (tabakalı yapı) olduğu bilinmektedir. İnce film biriktirme işlemi sonucu, elektrot-elektrolit ara yüzünde Li⁺ iyonu difüzyonuna yol açan arzu edilen kristalin yönlenme üretmesi gerekmektedir

[130].



Şekil 2.16. Sıçratma ile büyütülen LiCoO_2 filmler için tercihli yönlenmeyi gösteren şematik diyagram [131].

Şekil 2.16'de gösterildiği gibi (003), (101) ve (104) olmak üzere LiCoO_2 'nin tipik olarak, üç yapısal konfigürasyonu bulunmaktadır. LiCoO_2 'nin tabakalı yapısı nedeniyle, yüksek elektrokimyasal performans için temel sorunun tanelerin yönelimi kaynaklı olduğu öngörülmektedir. (003) düzlemindeki tanelerin dizilimi yüksek deşarj kapasitesi göstermemektedir, bu durumda Li^+ iyonları tane sınırlarına nüfuz etmektedir. Buna karşılık, (104) ve (101) düzlemlerinde yönelen taneler Li^+ iyonu taşınmasını desteklemektedir. LiCoO_2 ince filmlerde yönelimden sorumlu mekanizmanın, tavlama işlemi sırasında film ve altlık arasındaki termal uyumsuzluğun neden olduğu hacimsel gerinim enerjisi olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle tanelerin yönelimlerinin, altlık malzemenin yüzey durumu, sıçratma ve biriktirme koşulları gibi çeşitli faktörlere bağlı olduğu bilinmektedir. Sadece argon atmosferinin kullanılması, yüzeyde oksijen rekombinasyonunun (iyonize gazlarda serbest iyonların elektronlarla birleşmesi) olmaması nedeniyle yalnızca altlık malzemeye paralel (003) ve (101) düzlemleri ile sonuçlanan filmlerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bunun aksine Ar/O_2 gaz karışımı kullanılarak, yoğun film ve sonraki ısıl işlemde sonra (101) veya (104) düzlemlerinde tercihli birikim elde edilmektedir. Bu tür filmlerdeki yapı, katı elektrolit ile elektrot ara yüzünde açık bir kanala sahiptir, bu durum film yüzeyinden Li^+ iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırmakta ve transfer direncini düşürmektedir. Öte yandan, karışık gaz atmosferi altında LiCoO_2 filmlerinin büyütülmesi $\sim 300^\circ\text{C}$ 'den daha düşük tavlama sıcaklığı gerektirmektedir [131].

Toplam gaz akış hızı 50 sccm'ye kadar kontrol edilmiş ve 0,5 Pa çalışma basıncı ile birlikte Ar içinde % 4'lük oksijen konsantrasyonu ile biriktirilen 5 μm 'den daha kalın LiCoO_2 filmlerinin kristalografik dokusunda, 800 $^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saatlik tavlama işlemi sonrası (003) düzleminde herhangi bir oluşuma rastlanmamıştır. Bu tür koşullarda üretilen 15 μm 'lik kalınlığa sahip ince film katotlar ile üretilen tam katı hal mikro hücrelerden C/10 hızında 60 $\mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 'lik (katot başına ise 600 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$) deşarj kapasitesi elde edilmiştir. Aynı hücreden C/5'lik deşarj hızında 100 çevrimden sonra % 95'in üzerinde kapasite korunumu sağlanmıştır [132]. $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}/\text{Si}$ altlık malzemeleri üzerinde LiCoO_2 ince film elektrotlar üzerine çalışma gerçekleştirilmiştir. Li_2O kullanımı, yetersiz Li fazının oluşumunu baskılayan bir tampon görevi görür ve (003) düzleminin büyümesinden sorumlu olan LiCoO_2 ve Al (111) düzlemi arasındaki kafes uyumsuzluğunu önlemektedir. Altlık sıcaklığının artırılmasıyla, LiCoO_2 atomik düzlemlerinin yönelimleri arasındaki yüzey enerjisindeki fark azalmaktadır. Sonuç olarak (003) düzlemindeki tercihli yönlenme, 400 nm kalınlığında LiCoO_2 filmlerde görüldüğü üzere (101) düzlemine dönmektedir. Bu durum elde edilen kristal yapının biriktirme koşullarından ne kadar fazla etkilendiğini açıklamaktadır [133].

LiCoO_2 ince filmler ilk olarak 1992 yılında, akıllı pencere uygulaması için kristalin LiCoO_2 hedef malzemesi kullanarak RF sıçratma yöntemini uygulayan Wei ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. Hazırlanan LiCoO_2 ince filmler, 300 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta tutulan altlık nedeniyle bir miktar (003) düzlem dışı tekstüre sahip olan nanokristalin yapıda elde edilmiştir. Filmler, aşağıdaki deneysel parametreler kullanılarak kalay indiyum oksit kaplı cam, tek kristalin NaCl ve Ni kaplı cam gibi çeşitli altlıklar üzerinde biriktirilmiştir. Bu deneysel parametreler ise LiCoO_2 hedef malzemenin altlık tutucunun 8 cm altına konumlandırılması, Ar/ O_2 gaz karışımının 6:14 oranında olacak şekilde sıçratmanın gerçekleştirilmesi, 100 W'lik RF gücü uygulanması, 300 $^{\circ}\text{C}$ 'lik altlık sıcaklığı uygulanması ve 0,83 nm dk^{-1} 'lik kaplama hızında biriktirme olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında üretilen 200 nm kalınlığındaki ince filmlerde, Li eksikliği ($\text{Li}_x\text{CoO}_{2-y}$, $x=0,4$ ve $y=0,08$, Co yükseltgenme hali 3,46) söz konusu olup, genel olarak (003) düzleminde bir yönlenme gösteren tabakalı $\alpha\text{-NaFeO}_2$ benzeri yapı görülmektedir. Son yıllarda yüksek elektrokimyasal performans için uygun olan iyi tanımlanmış tekstür ve oryantasyona sahip LiCoO_2 ince filmleri hazırlamak için önemli çabalar sarf edilmiştir [134].

Katot kalınlığının tam katı hal pillerin elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi 50 nm'den 4 µm'ye kadar uzanan aralıkta araştırılmıştır. LiCoO₂ ince filmler 4–10 nm.dk⁻¹'lik biriktirme hızında 2,7 Pa'lık bir Ar plazmasında RF sıçratma yöntemiyle hazırlanmıştır. Amorf yapıda olan oksijen bakımından zengin filmler, O/Co oranını düşürülmesi için 700 °C'de 2 saat boyunca tavlansmıştır. Katı elektrolit olarak 3 µm kalınlığında LIPON film kullanılan pil hücrelerinin 3,0–4,2 V'lik gerilim aralığında çevrimi sonucu deşarj profillerinin katot kalınlığına bağılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. 50 nm'lik katot kalınlığı için katottaki lityum giriş çıkışı çok hızlıdır ve yaklaşık 1,8 µAh.cm⁻²'lik deşarj kapasitesinin, 2–500 µA.cm⁻² aralığında uygulanan akım yoğunluğundan neredeyse bağımsız olduğu belirlenmiştir. 54 nm'lik katot kalınlığı için Li⁺ iyonu aktarımı kalın kaplanmış katotta çok yavaş hale gelmektedir. Bu durumda 20 µA.cm⁻²'den 1000 µA.cm⁻²'ye kadar arttırılan akım yoğunluğunda gerçekleştirilen pil testlerinden sırasıyla 290 µAh.cm⁻² ve 200 µAh.cm⁻²'lik spesifik kapasite elde edilmiştir. Daha kalın filmler için maksimum kapasitenin % 70'inin, LiCoO₂ ince filmlerdeki taneciklerin uygun olmayan yönlenmesinden kaynaklandığı anlaşılmıştır [135].

Whitacre ve arkadaşları, 55 sscm gaz akış hızı ve 1 Pa'lık toplam gaz basıncında, 3:1 oranında püskürtülen Ar/O₂ gazı karışımında, 100 W'lik RF gücü (2,2 W cm⁻²'lik güç yoğunluğunda) kullanılarak hazırlanan LiCoO₂ ince filmlerin birikim geometrisini ve hedef malzemenin yaşlanma etkisini incelemiştir. Bu çalışmanın sonuçları, daha önce yoğun bir şekilde kullanılmış olan bir hedef malzemeden biriktirilen ince filmlerin Li bakımından eksik olduğunu, taze ve yeni üretilmiş hedef malzeme kullanımının Li bakımından zengin LiCoO₂ filmleri ürettiğini göstermiştir. Önceden kullanılmış taze bir hedef malzemeden altlık sıcaklığı 25 °C'de olacak şekilde Si altlık üzerine biriktirilen yaklaşık 200 nm kalınlığındaki LiCoO₂ ince filmler, büyük ölçüde (104) düzlem dışı tekstür göstermektedir. Sonuç olarak hedef malzemenin en az 30 dk ön sıçratma yapılarak aktive edilmesi sırasında dikkatli olmak gerekmektedir [136]. Yoon ve arkadaşları, hızlı termal tavlama (RTA) yöntemini kullanarak çatlaksız LiCoO₂ filmleri hazırlamak için iki aşamalı bir ısıl işlem kullanmıştır. Altlık sıcaklığının arttırılmasıyla (101) düzlemindeki oluşumlar üzerinde kayda değer bir etki görülmezken (003), (104) ve (018) düzlemlerindeki oluşumların ise yok olduğu belirlenmiştir [137].

1 μm 'den kalın filmler için (101) ve (104) düzlemlerinin hacimsel gerinim enerjisinin, film ile altlık arasındaki farklı termal genişmeden dolayı en aza indirildiğın bilinmektedir. Li bakımından zengin $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$ hedef malzemesinden Au/Ti/SiO₂/Si altlık malzemesi üzerinde biriktirilen ve 650 °C'lik sıcaklıkta tavlanan polikristalin LiCoO_2 ince filmler, (101) ve (104) düzlemlerinde tercihli yönlenme göstermiştir. 50 $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ 'lik akım yoğunluğunda 3,0-4,2 V aralığındaki elektrokimyasal testler sonucu, 20. çevrimde küçük bir kapasite kaybı ile 58 $\mu\text{Ah}.\text{cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ 'lik kapasite elde edilmiştir. LiCoO_2 ince filmleri, 40 sccm'lik Argon gazı akış hızı ve 0,2 Pa'lık toplam gaz basıncı altında Si/SiO₂/Ti yığıını şeklinde üretilen altlık malzemesi üzerinde biriktirilmiştir. Biriktirilen bu malzemenin 650 °C'de 2 saat süreyle vakumda tavllanmasıyla (104) düzleminde tercihli bir yönlenme ve 0,37 $\Omega.\text{cm}$ 'lik düşük elektriksel direnç elde edilmiştir [138].

2.6.2. İnce film biriktirme koşulları ve altlığın etkisi

Biriktirilen malzemenin arzu edilen özelliklerini elde etmek için işlem parametreleri ve filmin son elde edilen yapısı arasındaki ilişkinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Sıçratma gücü, çalışma atmosferi, çalışma basıncı, hedef ve altlık malzeme arasındaki mesafe ve biriktirme sıcaklığı gibi pek çok RF sıçratma parametresinin izlenmesi, LiCoO_2 ince filmlerin tekstürünü, yönlenmesini ve kristalinitesini kontrol etmemize olanak tanımaktadır. RF sıçratma tekniğı, ince film direncinin düşmesine destek olarak ince filmlerin yoğunluğunu ve homojenitesini iyileştirmektedir. Şu anda tam katı hal piller alümina ve silika gibi rijit bir altlık veya mika gibi esnek bir altlık üzerinde üretilmektedir. LiCoO_2 ince filmlerin, akım toplayıcı olarak kabul gören Al folyo, Cu folyo, Al plaka, Au ve Pt gibi metaller üzerinde biriktirildiğı rapor edilmiştir.

Tablo 2.10. RF sıçratma tekniği ile biriktirilen LiCoO₂ filmlerinin hazırlanması için kullanılan deneysel koşullar [139].

Altlık	Gaz	Güç	θ_{dr}	Ts	Yapısal ve Elektrokimyasal Özellikler (d)
(a)	(a)	(W)	(b)	(c)	
Si(100) wafer	3:1/55/1,0	100	3,2	25	Birikim geometrisinin etkisi
Cu Folyo	9:1/-/0,5	100	-	200	Ta: 700, Qd: 52
Al Folyo	5:1/150/0,2	130	0,03	65	Qd: 46, Rc: 100 çevrim sonra %78
Al Folyo	3:1/53/2,2	500	-	25	Ta: 500, Qd: 50, Rc: 800 çevrim sonrası %80
Paslanmaz Çelik	4:1/150/0,27	130	0,05	25	Qd: 44, Rc: 30 çevrim sonrası %66
Si/SiO ₂ /Pt	9:3/12/0,5	50	0,02	25	Ta:800, Qd: 27 (150 çevrim sonunda)

(a) Ar:O₂ gaz oranı / Gaz akış hızı (sccm) / Kazan Basıncı (Pa), (b) θ_{dr} : Birikim Hızı (nm s⁻¹), (c) Ts: Altlık Sıcaklığı (°C), (d) Ta: Tavlama sıcaklığı (°C), Qd: Deşarj Kapasitesi (μAh cm⁻² μm⁻¹), Rc: Kapasite Korunumu (%).

Tablo 2.10’da temel elektrokimyasal performansla birlikte RF sıçratma tekniği ile biriktirilen LiCoO₂ ince filmlerin hazırlanması için literatürden alınan çeşitli deneysel koşullar listelenmektedir. Literatürden alınan bu deneyler, 13,56 MHz’lik radyo frekansı, 50–80 mm arasında değişen hedef-altlık arasındaki mesafe ve 1,2 ile 5,0 W.cm⁻² arasında değişen sıçratma güç yoğunluğu koşullarında gerçekleştirilmiştir. Fakat iyi kalitede LiCoO₂ ince filmler üretmek için bazı önlemler alınmalıdır. Bu önlemlerden biri yeni kullanılmaya başlanacak hedef malzemenin yüzey kirliliğinden arındırılması amacıyla hedef malzeme yüzeyine en az 2-3 saat RF gücü uygulanmasıdır. LiCoO₂ ince filmlerde Li eksikliğinin önüne geçmek için bağlayıcı malzeme ve seramik tozun birlikte preslenmiş ve sinterlenmiş katı hali yaygın olarak kullanılmaktadır. Birikim hızı da aynı zamanda sitokiyometrik LiCoO₂ ince filmlerin büyütülmesi için önemli bir parametre olarak dikkat çekmektedir. Birikim hızının parametre olarak değerlendirildiği ilk çalışmada, bir (100) Si/Co/Pt altlık malzemesi üzerinde biriktirilen LiCoO₂ tanelerinin tercihli yönelme mekanizması bildirilmiştir. 1-10 nm.dk⁻¹ aralığındaki biriktirme hızlarında ve 50-300 °C aralığındaki biriktirme sıcaklığında (003), (101) ve (104) yönelmelerinin farklı oranlarda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Yüksek altlık sıcaklığında, adatomların yüzey hareketliliğinin artmasına

bağlı olarak yapının (101) ve (104) düzlemlerinden, (003) düzlemine kaydığı belirlenmiştir [139].

LiCoO₂ ince filmler biriktirilirken kullanılan en popüler altlıklardan biri Si(100) wafer olduğu bilinmektedir. Fakat Si ve Li bir araya gelerek oluşturduğu alaşımdan sakınmak amacıyla Si(100) wafer altlık üzerine SiO₂ kaplanmaktadır. Sinterlenmiş alümina ve SiO₂/Si(100) altlığı üzerinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmlerinin mikro yapısı üzerindeki etkisi çalışılan konulardan biridir. Bu ince film, 12 sccm'lik gaz akış hızında, 0,5 Pa ve 9:3'lük Ar/O₂ gaz karışımı varlığında, 0,9-1,2 nm dk⁻¹'lik birikim hızıyla biriktirilmiş ve daha sonra 800 °C'de O₂ atmosferinde 30 dakika tavlansmıştır. Her iki altlık için akım toplayıcı olarak 300 nm kalınlığındaki Pt ince film kullanılmıştır. Al₂O₃/Pt altlıkları üzerine biriktirilen LiCoO₂ filmleri, altlık ve kaplamanın ısıl genleşme farklılığı nedeni ile indüklenen birkaç çatlak ile pürüzlü bir yüzey sergilerken, Si/SiO₂/Ti/Pt altlıkları üzerinde biriken filmler çatlaksız küçük taneciklerden oluşmaktadır. Bu tür filmler, çevrim başına ortalama % 0,05'lik bir kapasite düşüş oranı ile 150 çevrim sonrası 50 µA cm⁻¹'lik akım yoğunluğunda 27 µAh.cm⁻² µm⁻¹'lik spesifik kapasite sergilemiştir. Jeevan-Kumar ve arkadaşları, Li'nin eksikliğini telafi etmek için Li ile zenginleştirilmiş (% 10 Li₂O) ve sinterlenmiş 3 inç'lik çapa sahip hedef malzemeden 1,8 µm kalınlığında LiCoO₂ ince filmler üretmiştir. 250 °C'de tutulan metalik Si altlık malzeme üzerinde biriktirilen bu filmlerin, 650 °C'de 5 Pa oksijen basıncı altında tavlansması sonucu iyi yönlendirilmiş (104) düzlemlerinde bir oluşum ve baskın bir HT-LiCoO₂ fazı göstermiştir. 4,997'lik yüksek c/a oranı tabakalı (R-3m) yapısını göstermeye olanak sağlamıştır [140].

Jeong ve arkadaşları, 10 nm kalınlığında 3,5 nm.min⁻¹'lik birikim hızı ile biriktirilen ince bir Al₂O₃ tabakasını, LiCoO₂ ince film katodu ile LIPON ince film elektroliti arasına yerleştirmiştir. 400 °C'de 5 saat boyunca uygulanan ısıl işlem sırasında arayüzde meydana gelen LiCo_{1-y}Al_yO₂ molekül formülüne sahip bir katı çözelti oluşumu nedeniyle arayüz direncinin azaldığı raporlanmıştır [141]. Altlık malzemenin belli yönelime sahip olmasının önemini ve biriktirme sonrası herhangi bir işlem uygulanmayarak LiCoO₂ ince film oluşumu gösterilmiştir. Au/Ti/SiO₂ kaplamaları üzerine biriktirilen LiCoO₂ ince filminin morfolojisi, parlatılmış Si ve tekstüre edilmiş Si (kimyasal aşındırma ile elde edilen-H₂O:HCl:H₂O₂ (6:1:1)) kullanılarak altlık tekstürünün bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Şaşırtıcı bir şekilde, XRD paternlerine göre (003) düzleminde yönelmiş tanelere sahip olan tekstüre edilmiş Si

üzerinde biriktirilen filmler, (104) düzleminde yönelmiş olan parlatılmış Si altlık üzerinde büyütülen filmlerden daha iyi bir kapasite korunumu sergilemiştir. Fakat parlatılmış Si üzerine biriktirilen ve 650 °C’de ısıtılma tabi tutulan ince film elektrotlar, 60 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$ μm^{-1} ’lik yüksek başlangıç deşarj kapasitesi sergilemiştir [142].

Akım toplayıcı olarak işlev gören bir metal altlık malzeme üzerine doğrudan biriktirme avantajından yararlanılarak, paslanmaz çelik folyo üzerinde de LiCoO_2 ince filmlerin üretilmesi mümkündür. Tekstüre edilmiş ve tavllanmış paslanmaz çelik arasında bir karşılaştırma yapılmıştır. (4:1) oranında bir Ar/O_2 gaz karışımı kullanılarak, (220) düzleminde bir tekstüre sahip olan altlık malzeme ile (003) düzleminde tercihli yönelmeye sahip LiCoO_2 ince filmler üretilirken, tavllanmış paslanmaz çelik üzerinde ise (104) düzleminde tercihli yönelmeye sahip ince filmler elde edilmiştir. Sonuç olarak tavllanmış paslanmaz çelik üzerinde biriktirilen filmin başlangıç deşarj kapasitesinin, tekstüre edilmiş altlık üzerine biriktirilen filminkinden daha yüksek olduğu anlaşılmıştır. Ancak LiCoO_2 katotların çevrim kabiliyeti için ise tersi bir davranış görülmektedir. Altlık malzemesi olarak Al folyo kullanıldığında, sıçratılan LiCoO_2 filmlerinin kristalleşme derecesi, Al folyo üzerinde biriktirilen Al kaplamasının kalınlığına göre farklılık göstermektedir. Al tabaka kalınlığı ne kadar düşükse kristalleşme hızı o kadar artmaktadır [143].

Oda sıcaklığında biriktirme yerine ısıtılmış bir altlık kullanılması tartışma konusu olmuştur. Çoğu durumda 25 °C’lik altlık sıcaklığında biriktirilen filmlerin amorf olduğu bulunmuştur ve ardından bu filmlerin kalınlığa bağlı olarak tavllanması ile (003), (101), (110) veya (104) düzlemlerinde bir yönelme elde edilmiştir. Stockhoff ve arkadaşları, altlık sıcaklığı 300 °C’den düşük tutulduğunda LT- LiCoO_2 fazına benzer bir kafes yapısının elde edildiğini, altlık sıcaklığı 300 °C’den yüksek tutulduğunda ve Ar/O_2 (3:2) atmosferinde birikim gerçekleştirildiğinde ise HT- LiCoO_2 fazının üretildiğini belirtmişlerdir [117]. LiCoO_2 filmler, 12 sccm’lik bir Ar/O_2 (3:1) gaz akış hızında 25-600 °C aralığında ısıtılmış Pt kaplı Si wafer üzerinde büyütülmüştür. 250 °C’de biriktirilen ve 600 °C’de tavlanan filmler (104) düzleminde yönelme göstermiştir. 4,2–3,0 V potansiyel aralığında 10 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$ akım yoğunluğu altında elektrokimyasal testler gerçekleştirilmiştir. Spesifik deşarj kapasiteleri 25 °C’de biriktirilen 600 °C’de tavlanan, 250 °C’de biriktirilen 600 °C’de tavlanan ve 600 °C’de biriktirilen katot LiCoO_2 ince filmler için sırasıyla; 50, 42,5 ve 30 $\mu\text{Ah cm}^{-2}$

$2 \mu\text{m}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 25–500 °C aralığında farklı altlık sıcaklıklarında Pt/Ti/kuars cam üzerine biriktirilen LiCoO_2 ince filmlerin yapısı, amorf (003) düzleminde yönelmiş yapıya doğru değişmiştir. 400 °C’lik altlık ısıtma koşullarında büyütülen filmler, 3,9 V’de iyi tanımlanmış deşarj voltaj platosu sergilemiştir ve $54,5 \mu\text{Ah.cm}^2.\mu\text{m}^{-1}$ ’lik bir başlangıç spesifik kapasite sağlamıştır [144]. Çok katmanlı Si (altlık)/ Si_3N_4 /TiO_x/Pt/ LiCoO_2 yapısı üretilmiştir. Burada Si_3N_4 , Li’nin Si ile olan alaşımlama reaksiyonuna karşı bir bariyer olarak kullanılmaktadır. TiO_x’in kullanılma nedeni, 25-45 nm ortalama kalınlığa sahip bir adhezyon tabakası olarak işlev görmesidir [145]. LiCoO_2 ve Si arasındaki SiO_2 ’nin, Li iyonlarının taşınmasına izin veren ve harici voltaj kaldırıldığında Li iyonlarını hapsedebilen bir katı elektrolit olarak çalışabileceğini not etmek gerekmektedir. Son zamanlarda Hu ve arkadaşları, Li tutma mekanizmasını gösteren Pt/ LiCoO_2 / SiO_2 /Si tabakalarının özellikleri üzerine, SiO_2 film kalınlığının etkisini araştırmıştır [146].

Filmlerin gravimetrik yoğunluğu ve gözenekliliği, katot malzemesindeki Li iyonlarının taşınmasında rol oynayan önemli bir parametre olarak dikkat çekmektedir. Deneysel sonuçlar, yoğunluğun sıçratma basıncına ve film kalınlığına bağlı olduğunu kanıtlamıştır. Film yoğunluğu şu anda X-ışını yansıması (XRR) ölçümleriyle belirlenmektedir. Ziebert ve arkadaşları, 3 μm kalınlığındaki LiCoO_2 filmleri için 0,15 Pa’dan 1 Pa’ya artan basınçlar için sırasıyla $4,34 \text{ g cm}^{-3}$ ’ten $4,75 \text{ g cm}^{-3}$ ’lük bir yoğunluk elde etmişlerdir. 10 Pa basınçta, yoğunluğun $3,5 \text{ g cm}^{-3}$ ’e kadar büyük ölçüde düştüğü tespit edilmiştir. SEM görüntüleri, gözenekliliğin arttığını gösteren, gözle görülür açıklıklar ve boşluklar sergilemektedir. 100 nm kalınlığında filmler için, 10 Pa’da $4,2 \text{ g cm}^{-3}$ ’lük bir değer ölçülmüştür. Li ve Co’nun atom ağırlıklarının farklılığından dolayı, Li/Co oranının RF gücüne duyarlı olduğu çalışmada belirtilmiştir. Li/Co oranı 1’e yakın olan LiCoO_2 filmleri, 75-100 W aralığında bir RF gücü kullanılarak 2 Pa çalışma basıncı altında O_2 gazının toplam gazın %25’i kadar verilmesi ile elde edilmiştir. RF gücünün artırılması, bileşimsel olarak Li/Co oranında bir azalmaya neden olmuştur [147]. Pan ve Yang, RF gücünün (80–200 W) LiCoO_2 ince film elektrotlarının mikro yapıları ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir. 55 °C’de ve 200 W’lık yüksek RF gücü uygulanarak Pt-wafer altlıklar üzerinde büyütülen LiCoO_2 ince filmlerin, 150 nm kadar büyük taneler ile (101) düzleminde yönelmeye sahip olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda bu elektrotlardan, 4,2 ile 3,0 V arasında $20 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ’lik sabit bir akımda deşarj edildiğinde

61 $\mu\text{Ah.cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 'lik spesifik kapasite elde edilmiştir [148]. Benzer çalışmalar Jeon ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ise 9:1'lik Ar/O₂ gaz karışımı kullanılarak 150 W'lık RF gücünde paslanmaz çelik altlık malzemesi üzerinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için 30 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ 'de akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerden yaklaşık 59 $\mu\text{Ah.cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 'lik bir spesifik kapasite elde edilmiştir [149]. Pracharova ve arkadaşları ne altlık sıcaklığının ne de altlık malzemesinin Si/SiO₂/Ti/Au altlık üzerinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmlerde Li/Co atom oranını etkilemediğini, RF gücünün sitokiyometriyi kontrol etmek için önemli bir parametre olduğunu belirtmiştir. 60 W'lık (3,06 W.cm⁻²) RF gücü için, filmler arzu edilen sitokiyometrik oranlarda büyümüş, ancak X-ışını kırınımı ve Raman spektroskopisi sonuçlarında (003) düzleminde istenmeyen bir yönelme gözlenmiştir [150]. Rao ve arkadaşları, 25 W'lık düşük bir güç kullanarak, x<1 ve y>2 şeklinde sitokiyometrik orana sahip Li_xCoO_y filmlerini hazırlamıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri, Li_{0,8}CoO_{2,7} filminin metalik olduğunu göstermiştir, bu durum katot malzemesi olarak faydalı görülmesine rağmen Co₃O₄ safsızlık fazı içermesi bakımından zararlı olduğu sonucunu yansıtmaktadır. Sıçratma gazı karışımının LiCoO₂ ince film bileşimi üzerindeki etkisi geniş çapta incelenmiş ve kanıtlanmıştır. % 100 Ar içeren sıçratma gazı için Li/Co oranı 0,8 olarak bulunmuştur [151].

Aynı zamanda basıncın 0,4 Pa'dan 2,4 Pa'ya kadar yükseltilmesinin LiCoO₂ ince film özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve 2,4 Pa için en yüksek deşarj kapasitesi bildirilmiştir. Bouwman ve arkadaşları, mikrometre altı LiCoO₂ ince filmleri, 3:1 oranında Ar/O₂ gaz karışımının 0,7 Pa'lık basıncı altında, 300 °C'lik altlık sıcaklığında, RF sıçratma koşullarında, sitokiyometrik bir hedef malzeme kullanılarak, (100) düzleminde yönelime sahip Si altlık üzerinde biriktirmiştir. 0,5 nm.dk⁻¹'lik kaplama hızında ve 600 °C'de 3 saat tavlama sonra filmler, tercihen altlık yüzeyine paralel (110) düzleminde yönelmiştir. Fakat O/Co oranı 2,02 olarak rapor edilmiştir. Geleneksel bir sıçratma işleminde sadece argonun kullanılması, LiCoO₂ filmlerde çatlaklar yaratabilmektedir. Kalın filmlerde, tavlama sonra belirgin sütunlu yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu yapıların, düşük film yoğunluğuna ve Li⁺ iyonu difüzyonunu sınırlayan çatlakların oluşumuna sebep olduğu için ortadan kaldırılması gerekmektedir. Biriktirme sırasında O₂'nin Ar ile karıştırılması, film çekirdeklenmesi ve büyümesini iyileştiren oksijenin varlığının bir sonucu olarak daha iyi morfolojiye, sitokiyometriye ve pil performansına sahip kalın filmlerin üretilmesine izin verdiği

gösterilmiştir [152]. Kristalin LiCoO_2 ince filmlerin büyüme sürecini iyileştirmek ve tavlama işleminin kullanımını azaltmak amacıyla anahtar parametre olarak altlık malzeme üzerine bias voltajı uygulanması önerilmiştir. Altlık üzerine uygulanan bias voltajın LiCoO_2 film kristalinitesi üzerine etkisi 2005 yılından beri bilinmektedir. 0–100 V aralığında altlığa uygulanan bias voltajının (V_b); 200 W'lık RF gücü kullanılarak, 0,5 Pa çalışma basıncında, Ar/O_2 (45:5) gaz akışı altında, Si (100)/ SiO_2 /Ti/Pt üzerinde biriktirilen 350 nm kalınlığındaki LiCoO_2 ince filmlerinin morfolojisi ve elektrokimyasal performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. $V_b=0$ V'de XRD paternleri zayıf (003) ve (006) pikleri göstermiştir, (101) düzleminde var olması istenen pikler altlık üzerine bias voltajı uygulandığında elde edilmiştir. $V_b=-50$ V'de biriktirilen LiCoO_2 filmlerinin ortalama tane boyutu 4,9 nm (yoğunluk 5,16 g.cm^3) iken, $V_b=-70$ V'de Co_3O_4 varlığı tespit edilmiştir. 3,0–4,3 V'lık gerilim aralığında 1C hızında gerçekleştirilen şarj-deşarj testleri, 60 $\mu\text{Ah.cm}^2.\mu\text{m}^{-1}$ 'lik spesifik kapasite göstermiştir. Katı elektrolit olarak alternatif bir malzemenin kullanıldığı başka bir çalışmada, iyi kristalize edilmiş 500 nm kalınlığında biriktirilen LiCoO_2 ince filmler, O_2 ortamında 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda (400-700 °C) tavlansak elde edilmiştir [153].

2.7. LIPON Elektrolitler

LİP'lerin elektrokimyasal şarj vedeşarj özellikleri, Li^+ iyon iletkenliği ile karakterize edilen Li^+ iyonlarının elektrokimyasal difüzyonu ile kontrol edilmektedir. LiP'ler yoğun atomik yapıları nedeniyle inorganik bir elektrolit için önemli bir zorluk teşkil eden yüksek iyonik iletkenlik gerektirmektedir. Amorf lityum fosfor oksinitrür (LIPON), olağanüstü elektrokimyasal kararlılığı ve iyi Li^+ iyonu iletkenliği nedeniyle şarj edilebilir ince film lityum iyon piller için yaygın olarak kullanılan bir ince film katı elektrolit olarak dikkat çekmektedir [154]. Bu katı elektrolitin, ~4,0 V'de çalışan lityum iyon piller için kabul edilebilir bir değer olan 5,5V'lık bir çalışma voltajı değerine sahip olduğu bilinmektedir [155]. LIPON'un katı hal elektroliti olarak geliştirilmesi popüler bir konu olarak dikkat çekmektedir. Birçok inorganik bileşik, amorf bir yapıya sahipken kristal bir yapıya göre daha iyi bir iyonik iletkenlik sergilemektedir ve LIPON katı elektrolitler bu duruma iyi bir örnek olarak gösterilmektedir. Moleküler bileşimi $0,6\text{Li}_2\text{O} : 0,4\text{P}_2\text{O}_5$ olan amorf lityum ortofosfatın iyonik iletkenliği, kristal yapıya sahip Li_3PO_4 'üne göre 10^2 kat daha fazla olduğu belirtilmiştir [156]. Sodyum metafosfat üzerinde yapılan deneylerde nitrürlemenin,

hava ve suya karşı yapının kimyasal kararlılığını arttırdığı kanıtlanmıştır. Bu durum lityum ortofosfatta da geçerlidir ve nitrürleme sonucu elde edilen LIPON bileşeni daha kararlı hale gelmektedir. Aynı zamanda nitrürleme sonucu iyonik iletkenlik 30 kat kadar artmaktadır. Ancak LIPON'un nem, oksijen ve karbon ile reaksiyonu sonucu yüzey bozulmasının gerçekleştiği bilinmektedir. Dolaylı olarak LIPON elektrolitlerin iyonik iletkenliği azalmakta ve üretilen pil hücrelerinin kapasiteleri düşmektedir. Bu durum elektrotun üzerine bir LIPON tabakası biriktirilmesiyle hafifletilmektedir. Burada aktarılan teorileri kanıtlamak için lityum fosfatların ve nitrürlenmiş lityum fosfatların bağlarının anlaşılması iyi bir şekilde araştırılması gerekmektedir [157].

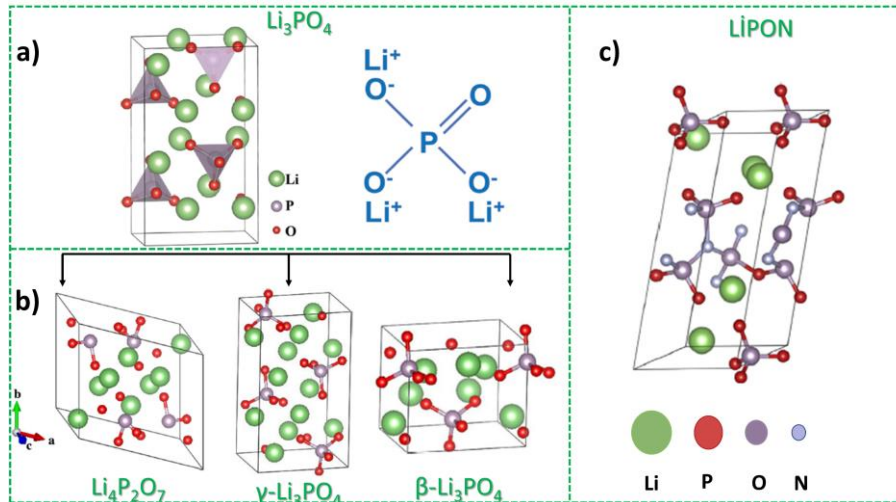
Lityum fosfat yapıları, ağ oluşturucu olan P_2O_5 'e bir ağ değiştirici olan Li_2O eklenmesiyle oluşmaktadır. Li_3PO_4 'ün Lewis yapısında yer alan Li_2O ve P_2O_5 'in elektronik konfigürasyonu ve kombinasyonu, LIPON filmlerindeki iyonik iletim fenomenini anlamak için önem arz etmektedir. Fosfat kristal çerçeve yapısı, yapıda Li'nin yokluğunda her biri diğer üç tetrahedral konuma bağlı olan PO_4 tetrahedronundan oluşmaktadır. Bu bileşikte fosforun en dış kabuğundaki elektronlar, $(3s^2 3p^3)$ sp^3 hibrit orbitallerinde yer almaktadır. Li_3PO_4 yapısına ait bağlar Şekil 2.17'de verilmektedir. Bu bağ yapısı incelenerek, bu yapıya ait iyonik iletkenliğin temel nedeni anlaşılmaktadır. P atomunda yer alan dış kabuk elektronlarından dördü, dört O atomunun 2p elektronları ile dört kovalent σ bağı oluşturmuş ve P'nin beşinci dış kabuk elektronu, güçlü bir kovalent π bağı oluşturmuştur. Bu kimyasal bağ yapısının mobil elektronları bulunmamaktadır, bu nedenle 5,75 eV'lik geniş bir bant aralığı enerjisine sahip olan kristalin Li_3PO_4 yapısının elektronik olarak iyi bir yalıtkan olduğu belirtilmiştir. Li_3PO_4 yapısında PO_4 tetrahedronlarında yer alan O atomlarının kendi arasında bağ yapmadıkları bilinmektedir. Aynı zamanda Li_3PO_4 'ün faz yapısının sıcaklık değişiminden etkilendiği belirtilmiştir [158]. Li_3PO_4 'ün kristal yapıları wurtzite'den türemektedir. Li ve P katyonlarının bir dizi tetrahedral bölge üzerinde sıralandığı ve O atomlarıyla birlikte hegzagonal sıkı paket benzeri bir yapı şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Li_3PO_4 'ün α , β and γ - Li_3PO_4 olarak adlandırılan 3 kararlı formu bulunmaktadır. α - Li_3PO_4 formunun genellikle erime noktasının hemen altında kalan sıcaklık bölgelerinde kararlı olduğu bilinmektedir. γ - Li_3PO_4 formunun oda sıcaklığında kinetik olarak kararlı olduğu belirtilmiştir. Fakat 40 °C'nin altında termodinamik olarak kararlı formun β - Li_3PO_4 olduğu belirtilmiştir. β - Li_3PO_4 formundan γ - Li_3PO_4 formuna dönüşüm sıcaklığı 400-580 °C olarak belirtilmiş olup

dönüşüm sonucu β - Li_3PO_4 formunu tekrar elde etmek mümkün görülmemektedir. α - Li_3PO_4 formundan γ - Li_3PO_4 formuna ve α - Li_3PO_4 formundan sıvı faza geri dönülebilir dönüşüm sıcaklıkları sırasıyla 118 °C ve 122 °C olarak verilmektedir. Tablo 2.11’de Li-P-O sisteminin belirtilen formlarına ait yapısal parametreler verilmektedir [159].

Şekil 2.17.a’da Li_3PO_4 bileşiğine ait kristal yapısı ve kimyasal bağları görülmektedir. Şekil 2.17.b’de ise γ - Li_3PO_4 , β - Li_3PO_4 ve $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ formlarına ilişkin kristal yapılar görülmektedir. Şekil 2.17.c’de ise LIPON bileşiğinin kristal yapısı görülmektedir.

Tablo 2.11. Farklı Li-P-O formlarına ilişkin yapısal parametreler [159].

Moleküler Formül	Uzay Grubu	Kristal sistem	Kafes Parametreleri	Açısal yönelim
β - Li_3PO_4	Pmn21(31)	Ortorombik	$a=6,1150 \text{ \AA}$ $b=5,2390 \text{ \AA}$ $c=4,8550 \text{ \AA}$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
γ - Li_3PO_4	Pmnb(62)	Ortorombik	$a=5,1850 \text{ \AA}$ $b=10,4750 \text{ \AA}$ $c=4,9228 \text{ \AA}$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$	P-1(2)	Anortik	$a=5,1850 \text{ \AA}$ $b=7,1052 \text{ \AA}$ $c=8,5610 \text{ \AA}$	$\alpha=103,0630^\circ$ $\beta=90,0140^\circ$ $\gamma=111,3430^\circ$



Şekil 2.17. a) Li_3PO_4 yapısının genel kristal görünümü ve bağ yapısı [160], b) Li_3PO_4 ’ün farklı formlarının kristal yapısı [161], c) LIPON bileşiğinin kristal yapısı [162].

Polikristalin γ - Li_3PO_4 ve nitr rl nmiş Li_3PO_4 ($\text{Li}_{2,88}\text{PO}_{3,73}\text{N}_{0,14}$)  zerinde yapılan X-ışını ve nötron kırınım  alışmaları, γ - Li_3PO_4 'e nitrojen katılmasının ortalama Li-O bağ mesafesini 1,99  'den 2,0  'a yükselterek yapısal bir bozulmaya neden olduğu göstermektedir. Bu durum, O^{2-} (1,24  ) ile karşılaştırıldığında N^{3-} 'nin (1,32  ) daha büyük etkin iyonik yarıçapından dolayı kaynaklanmaktadır. Bağlanma enerjisinin Li-O bağ mesafesi ile ters orantılı olduğu bilinmektedir. Li ve O arasında daha zayıf bir bağ olduğunda Li^+ iyonu hareketliliğinin daha büyük olması beklenmektedir. LiO_4 tetrahedronunda bulunan Li^+ iyonları üçgen boşluklardan geçmek zorundadır bu nedenle Li-O bağ mesafesinin artması iyonik hareketliliği ve iletimi desteklemektedir. Li_3PO_4 yapısının nitr rl nmesi sonucu elde edilen O boşluklarının etkileri, iki bitişik PO_4 grubunun yeniden bağlanmasına yardımcı olmaktadır. Yapıda yer alan -O- köprülerinden, -N- köprülerine dönüşüm, Li^+ iyonlarının yerleşebileceği boşlukları kararlı hale getiren P-N-P yapılarıyla sonuçlanmaktadır. Tetrahedral yapıda yer alan N atomları, Li iyon boşluklarını stabilize eden PO_3N yapısı olarak karşımıza çıkmaktadır. Belirtilen durumlarda kusur içeren bölgelerin iyonları yakalama eğiliminin daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Bu durum LIPON tipi katı elektrolitlerde iyonik iletkenliğin yüksek olmasının nedeni olarak gösterilmektedir [163, 164].

2.7.1. LIPON elektrolitlerin üretim yöntemleri

LIPON ince filmlerin biriktirme teknikleri, N atomlarını biriktirilen ince filme dahil etmenin zor olması nedeniyle sınırlı olduğu bilinmektedir. Hedef malzeme olarak Li_3PO_4 ' n kullanıldığı ve N_2 gazı atmosferinde gerçekleştirilen RF manyetik sıçratma yöntemi, en popüler biriktirme yöntemi olarak dikkat çekmektedir. Biriktirme sırasında ortama verilen N_2 gazı, N iyonlarına iyonlaşmaktadır. Daha sonra ise ortamda serbest halde bulunan N iyonları Li-O-P yapısına dahil olmaktadır. Amorf bir yapı elde etmek için birikim sıcaklığının düşük olması gerekmektedir. Bu durum LIPON ince filmlerin birikim koşullarını güçleştirmektedir. Düşük RF güçlerinde ve düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen biriktirmenin amorf bir yapıyla sonuçlandığı kanıtlanmıştır. Bu yöntemle biriktirilen LIPON ince filmlerin saatte 100 nm'lik kaplama hızıyla oldukça yavaş  retildeği g r lm şt r. 130  C'de gerçekleştirilen biriktirme de ise saatte 175 nm'lik bir kaplama hızı elde edilmiştir. Biriktirme sırasında hedef malzeme yüzeyine uygulanan RF güç yoğunluğu genellikle düşük (0,8–2 W.cm⁻²) tutulmaktadır. RF güç yoğunluğunun düşük tutulma nedeni hedef malzeme

olarak kullanılan Li_3PO_4 'ün çatlayıp kırılmasının önüne geçmektir. Aynı zamanda düşük güç yoğunluğunda gerçekleştirilen biriktirme işleminde, iyonik iletkenliğin RF güç yoğunluğundan etkilenmediği not edilmiştir. Uygulanan güç yoğunluğunun belirli bir seviyenin üstüne çıkması durumunda, LIPON ince filmlerden elde edilen iyonik iletkenlik değerlerinin bir hayli düştüğü raporlanmıştır. Düşük RF güçlerinde yüzey yüzme potansiyelinin negatif olarak, yüksek RF güçlerinde ise pozitif olarak etkilendiği belirtilmiştir. Altlık malzemenin yüzme potansiyelindeki değişiklik, elektrik alanının anot ve katot arasında yeniden dağıtılmasına ve dolayısıyla LIPON ince filmlerin bileşiminin değişmesine neden olmaktadır. Yüzey yüzme voltajındaki artışı dengelemek için, altlık yüzeyine bias voltajı uygulamak en etkili yöntem olarak dikkat çekmektedir [165-167].

N_2 gazının kısmi basıncı, direnç unsurlarının değişmesine yol açan LIPON'a dahil edilebilecek N miktarını belirlediği için önemli bir rol oynamaktadır. N_2 gazı miktarı arttırıldığında biriktirilen LIPON ince filmlerin direnci düşmektedir. Bu durumda iyonik iletkenliğin arttığı belirlenmiştir. Direnç unsurlarındaki değişimler aynı zamanda yüzme potansiyeline de etki etmektedir. Yüzme potansiyelinde yaşanan değişiklikler ve birikim koşullarının etkilenmesi, hedef malzemenin elementel kompozisyonunun değişmesine neden olmaktadır. Yapılan çalışmalar N_2 gazı kısmi basıncının 0,001 Bar'dan 0,05 Bar'a yükseltilmesiyle, altlık potansiyelinin yaklaşık 10 V düştüğünü göstermiştir. Li_3PO_4 hedef malzemenin üretilmesi sırasında uygulanan sinterleme, yapıdan Li'lerin ayrılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle hedef malzeme üretimi sırasında Li eksikliğinin önüne geçmek için Li_2O ve Li_3PO_4 tozlarının molce 1:1'lik oranı kullanılarak sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. İyon ışını sıçratma (IBS) yöntemi kullanılarak LIPON katı elektrolitlerin üretildiği bilinmektedir. IBS yöntemi düşük sıcaklıklarda biriktirme için altlık malzemenin plazma ortamından ayrılması nedeniyle oldukça etkili bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Sonuç olarak üretilen ince filmlerin ve altlık malzemenin arasında termal nedenlerle görülen uyumsuzluk bu yöntem sayesinde engellenmiştir. IBS ile üretilen LIPON ince filmlerin pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu ve pürüzlülük parametrelerinin 1 nm'den düşük olduğu görülmektedir. Tablo 2.12'de farklı bileşime sahip LIPON ince filmlerin iletkenlik değerleri gösterilmektedir [168].

Tablo 2.12. Değişen N/P oranının iyonik iletkenliğe etkisi [169].

Bileşim	Hedef Malzeme	Li/P oranı	N/P oranı	İletkenlik (S. cm ⁻¹)
Li _{2,971} PO _{1,875} N _{1,250}	Li ₃ PO ₄	2,971	1,250	$1,67 \times 10^{-6}$
Li _{2,410} PO _{2,651} N _{0,909}	Li ₃ PO ₄	2,41	0,909	$6,2 \times 10^{-7}$
Li _{2,795} PO _{2,670} N _{0,750}	Li ₃ PO ₄	2,795	0,750	$7,46 \times 10^{-7}$
Li _{2,708} PO _{2,920} N _{0,420}	Li ₃ PO ₄	2,708	0,420	$2,83 \times 10^{-7}$
Li _{2,854} PO _{2,931} N _{0,400}	Li ₃ PO ₄	2,854	0,400	$2,10 \times 10^{-7}$



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Temel Yaklaşım

Bu çalışmada genel olarak yeni nesil pil teknolojilerinin ince film biriktirme ile üretilmesi ve üretilen ürünlerin özelliklerinin incelenmesine odaklanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan genel yaklaşım; ürünlerin sentezi, hedef malzeme haline getirilmesi, ince film olarak biriktirme, yapısal ve elektrokimyasal testlerin gerçekleştirilmesi şeklinde önerilmektedir. Pil hücresi tasarımında kullanılan temel bileşenlerden olan anot, katot ve elektrolit ince film olarak üretilmiştir. Burada anot olarak Si ince filmler, katot olarak LiCoO_2 ince filmler ve elektrolit olarak ise LIPON ince filmler kullanılmıştır. Bahsedilen tüm ince filmler, daha homojen ve uniform filmler elde etmek için RF manyetik sıçratma yöntemiyle malzeme karakterine özel olarak farklı koşullarda üretilmiştir. Bu ürünlere ait üretim yöntemleri ve biriktirme koşulları ilerleyen bölümlerde bahsedilmiştir. İnce film üretiminde bazı biriktirme parametreleri değiştirilerek filmin yapısı ve özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Bu parametreler altlık olarak kullanılan malzeme türü, altlık üzerine uygulanan RF gücü, uygulanan kazan basıncı, gaz bileşimi ve altlık ısıtma koşulları olarak dikkat çekmektedir. Değiştirilen parametrelerle birlikte üretilen ince filmlerin morfolojisi ve biriktirme hızları farklılık göstermektedir. Sonuç olarak elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzey etkileşimleri ve Li^+ iyonu difüzyon koşulları her bir biriktirme koşulu için ayrı ayrı ele alınmıştır.

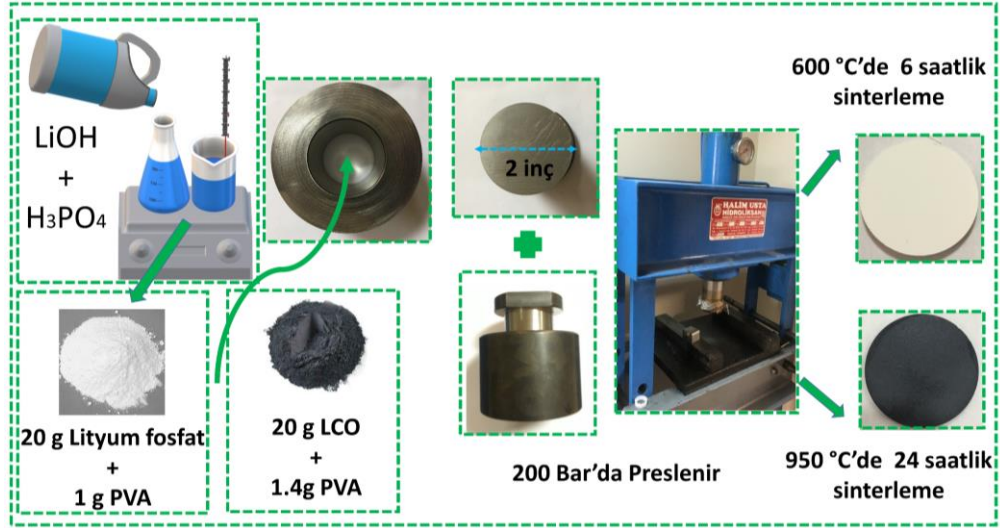
Burada üretilen ince filmlerin kaplama boyutunun belirlenebilmesi için yüzey profilometre cihazı kullanılmıştır. İnce filmlerin morfoloji, kompozisyon ve numune yüzeyinin karakteristiği (kaplama kalınlığı, pürüzlülük, kaplamanın uniform olması) alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FESEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile elde edilen görüntülerle belirlenmiştir. Bu numunelere ilişkin elementel analizler ve elementlerin işgal ettiği bölgelerin belirlenmesi ise elektron dağılım spektroskopisi (EDS) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm ince filmlerin kristalinite ve mevcut bağ yapılarını belirlemede raman spektroskopisi, X-ışınları Difraksiyonu (XRD) ve X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılmıştır. Diferansiyel

Termal Analiz (DTA) yöntemiyle malzemenin termal özellikleri aydınlatılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), çevrimsel voltametri (CV) ve galvanostatik şarj deşarj testleri ise elektrokimyasal karakteri belirlemek amacıyla uygulanmıştır.

3.2. Kaplama İşlemi

3.2.1. Li_3PO_4 tozlarının sentezi

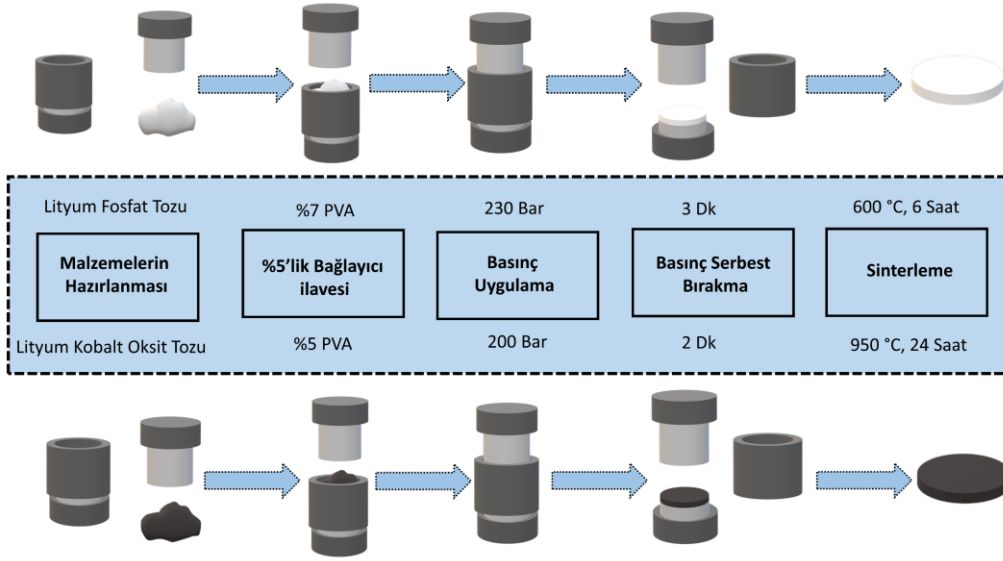
Elektrolit olarak kullanılacak olan LIPON malzemesinin üretilmesi için lityum fosfat (Li_3PO_4) hedef malzemelerin hazırlanması gerekmektedir. Li_3PO_4 tozlarının üretiminde sıvı faz kimyasal çöktürme yönteminden faydalanılmıştır. Molar oranı 3:1 olacak şekilde hesaplanan uygun miktarlardaki lityum hidroksit (LiOH-Sigma Aldrich, %99,99) ve fosforik asit (H_3PO_4 -Merck, %99,99) malzemeleri kullanılmıştır. Öncelikle 18,3 g LiOH tozu alınarak 100 mL'lik saf su içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla tamamen çözünmektedir. Aynı zamanda 5,6 mL'lik H_3PO_4 , 100 mL'ye seyreltilerek istenilen molariteye sahip çözelti hazırlanmaktadır. Bir beher içinde tutulan LiOH çözeltisi üzerine bir büret yardımıyla H_3PO_4 çözeltisi damla damla eklenmiştir. Daha sonra beyaz lityum fosfat (Li_3PO_4) tozlarının çözelti dibine çöktüğü görülmüştür. Çözelti dibine çöken tozlar vakumlu filtrasyon sistemiyle süzülerek çözeltiden arındırılmıştır. Aynı zamanda bu tozlar üzerinde bulunan safsızlıklardan kurtulmak amacıyla birkaç defa saf su yardımıyla süzölmüştür. Filtre kâğıdı üzerinde biriktirilmiş Li_3PO_4 tozları, 24 saat boyunca 110 °C'de kurutularak nemden arındırılmıştır. Li_3PO_4 tozlar 5 saat boyunca 400 °C'de ön sinterlemeye tabi tutulmuş ardından gezegensel bilyeli değirmen (Fritsch pulverisette) kullanılarak tane boyutu düşürölmüştür. Elde edilen Li_3PO_4 tozları RF manyetik sıçratma yönteminde kullanılmak üzere hedef malzeme haline getirölmüştür. Şekil 3.1'de Li_3PO_4 üretimi ve preslemede kullanılan kalıpların görüntüsü verölmektedir.



Şekil 3.1. Li_3PO_4 üretimi ve hedef malzeme preslemede kullanılan kalıp ve yöntem.

3.2.2. Hedef malzemelerin hazırlanması

RF manyetik sıçratma yöntemiyle ince film biriktirilirken hedef malzemenin formu önem teşkil etmektedir. Hedef malzemelerin ticari olarak temin edilebildikleri gibi laboratuvar şartlarında da üretilmesi mümkündür. Mevcut çalışmada ticari olarak piyasada bulunan hedef malzemelerinin yanı sıra laboratuvar şartlarında da üretim tercih edilmiştir. Örneğin anot malzemesi olan Si ince filmler biriktirilirken ticari olarak temin edilen 2 inçlik çapa sahip Si hedef malzemesi (%99.9 safiyette Kurt Lesker) kullanılmıştır. L_3PO_4 ve LiCoO_2 hedef malzemelerin üretimi ise laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir. Üretim sırasında presleme aşamasında gerçekleşen mikro kusurlar, sinterleme sırasında hedef malzemenin eğilmesine, çatlamasına hatta kırılmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle üretim koşullarının stabil ve öngörülebilir olması gerekmektedir. Hedef malzemelerin üretiminde 2 inçlik (50,56 mm) çapa sahip paslanmaz çelik kalıp kullanılmıştır. Üretilen hedef malzemeler, malzemelerin türüne göre uygun sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Tozları pelet halinde bir arada tutmak için bir bağlayıcı çözeltisi hazırlanmıştır. Bunun için %5'lik polivinil alkol (PVA, Merck) ve etil alkol (Merck %99,9) karışımı hazırlanmıştır. Li_3PO_4 tozunun 12 g'si ve %5'lik PVA çözeltisinden 5-10 damla alınarak homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım, çinko stearat yağlayıcı uygulanmış 2 inçlik kalıp kullanılarak 230 bar'lık bir basınç altında, 3 dk boyunca preslenmiştir. Elde edilen peletler önce 80 °C'de 24 saat kurutulmuş ardından 500, 600, 675 ve 750 °C'de sırasıyla 5, 8, 8 ve 12 saat boyunca sinterlenmiştir.



Şekil 3.2. LiCoO₂ ve Li₃PO₄ hedef malzemelerin üretim yöntemleri.

LiCoO₂ ince filmlerin üretilmesi için gerekli olan hedef malzeme, LiCoO₂ tozu (LiCoO₂ Powder for Li-ion Battery Cathode-MTI) kullanılarak hazırlanmıştır. Burada ticari toz kullanılmasının nedeni tozların basılma ve sinterleme koşullarının yan ürünler ve safsızlıklardan etkilenmesinin önüne geçmektir. Böylece elde edilen ince filmlerin üniformitesi daha yüksek olmaktadır. Kullanılan tozların basılması için 2 inç çapında aynı çelik kalıp kullanılmıştır. Kalıp içine 20 g'lık LiCoO₂ tozu ve PVA çözeltisi karışımı eklenmiştir. Basma sırasında uygulanan basınç, kalıptan peletlerin dağılmadan ayrıldığı ve sıkıştırma yoğunluğunun en yüksek olduğu basınç olan 200 Bar'da gerçekleştirilmiştir. Elde edilen peletler, Tablo 3.1'de görüldüğü gibi sıcaklık ve zaman değiştirilerek kısmi sinterlemeye tabi tutulmuştur. Hedef malzemenin çapında bir küçülmenin meydana gelmediği ve mekanik olarak kararlı olarak üretilbildiği, 950 °C'de 24 saatlik sinterleme en uygun koşul olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda LiCoO₂ ve Li₃PO₄ hedef malzemelerine ait üretim yöntemleri Şekil 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1. 2 inç 200 Bar’da basılan LiCoO₂ peletler için sinterleme koşulları.

Sinterleme Sıcaklığı	Sinterleme Süresi (saat)	Sinterleme sonrası elde edilen çap ve kalınlık	Sonuçlar
750 °C	12 (20 g malzeme)	50,53 mm (3,15 mm)	Başarısız (Dağıldı)
850 °C	24 (20 g malzeme)	50,58 mm (3,15 mm)	
950 °C	24 (20 g malzeme)	49,19 mm (3,15 mm)	
1000 °C	24 (20 g malzeme)	48,97 mm (3,15 mm)	

3.2.3. İnce film biriktirme işlemi

Bu çalışmada yer alan tüm ince filmlerin üretimi Sakarya Üniversitesi Araştırma ve Geliştirme Merkezi (SARGEM) bünyesinde bulunan PVD ince film sistemi (Angora PVD-4M İnce Film sistemi, VAKSİS) ile gerçekleştirilmiştir. Burada hedef malzemesi olarak 2 inçlik çapa sahip ticari Si, LiCoO₂ ve Li₃PO₄ kullanılmıştır. Kaplama işlemi sonrası yapısal karakterizasyonda kullanılmak üzere Si Wafer (Siltronix) altlık malzemeler kullanılmıştır. Karakterizasyon için en uygun boyutlarda kesilip yüzey temizleme işlemi gerçekleştirildikten sonra kaplama tamamlanmıştır. Elektrokimyasal testlerde kullanılmak üzere 1,55 cm çapında ve 1 mm kalınlığındaki paslanmaz çelik plakalar kullanılmıştır. Çelik plakalara yüzey safsızlıklarından arındırılması amacıyla parlatma ve temizleme işlemi uygulanmıştır. Parlatma işlemi Struers marka parlatma cihazıyla 0,05 mikronluk tane boyutuna sahip alümina süspansiyon (Metkon) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Parlatılan paslanmaz çelikler ultrasonik banyo içinde 5'er dakika boyunca önce metanol (CH₃OH-Merck, %99,99) ardından bidestile su ile safsızlıklardan arındırılmıştır. Biriktirme işleminde kullanılan Si wafer altlık malzemeleri için farklı bir yöntem izlenmiştir. Bu malzemeler, yüzeyinde bulunan safsızlıklardan arındırılmak için hacimce 5:1:1 oranında sırasıyla bidestile su, hidrojen peroksit (H₂O₂-Merck, %30) ve amonyum hidroksit (NH₄OH-Merck, Su içinde %33'lük NH₃) çözeltisinde 60 °C'de bir süre tutulmuştur. Daha sonra ultrasonik banyo içinde 5'er dakika boyunca önce metanol (CH₃OH-Merck, %99,99) ardından bidestile

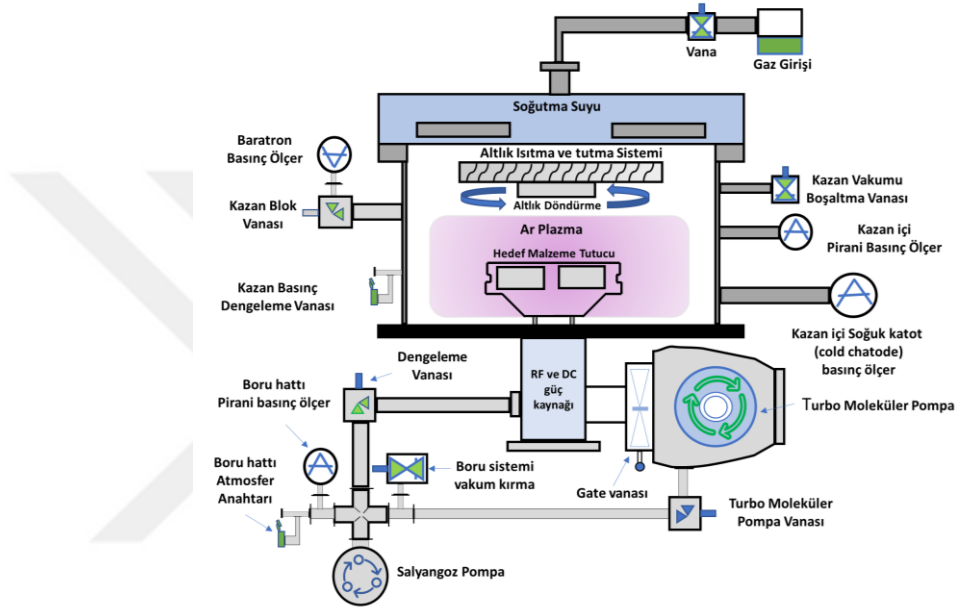
su kullanılarak yıkama işlemi tamamlanmıştır. Yıkama işlemi tamamlanan altlık malzemeler el pompası yardımıyla kurutulup altlık tutucu üzerine termal bant ile yapıştırılarak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Deneylerde kullanılan ince film sisteminin görüntüsü Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3. VAKSİS Angora PVD-4M İnce Film sisteminin görüntüsü.

Altlık malzemeler ve hedef malzemelerin yerine yerleştirilmesiyle sistem ince film kaplamaya hazır hale gelmiştir. Sistem vakum altına alınmadan önce soğutma suyunun akışının gerçekleştiğinden emin olmak gerekmektedir. Vakum işlemi ince film biriktirmede en önemli adımlardan biri olarak dikkat çekmektedir. Biriktirme kazanında yer alan serbest haldeki gazlar ince film biriktirme işlemi sırasında biriktirilmek istenen iyonların ortalama serbest yolunu uzatabilmektedir. Bu durumun biriktirme hızının yanı sıra film morfolojisini de etkilediği belirtilmiştir. İnce film biriktirme parametrelerinin cihaza tanıtılmasının ardından vakuma alma işlemi, salyangoz pompanın çalışmasıyla başlamıştır. Ortam basıncı yaklaşık $1,5 \times 10^{-2}$ Torr’a ulaştığında devreye turbo moleküler pompa girmektedir. Bu basınçlarda baratron ve pirani basınç ölçerlerden faydalanılmaktadır. Yüksek basınçlarda daha fazla serbest molekül bulunduğundan turbo moleküler pompanın çalıştırılması, pompanın bıçaklarına zarar vermektedir. Aynı zamanda ortamda bulunan O_2 gazı soğuk katot basınç dedektörünün yapısını bozduğundan ortam basıncı $5,2 \times 10^{-2}$ Torr’a ulaştıktan sonra bu basınç ölçer devreye girmektedir. Turbo moleküler pompanın devreye girmesi ile plazma oluşturmak için uygun koşullar olan 1×10^{-7} Torr’lara kadar basınç düşürülebilmektedir. Film birikimi sırasında altlık sıcaklığı $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar çıkarılabilmekte ve en yüksek 30 rpm’e kadar altlık döndürme işlemiyle daha homojen

filmler üretilmektedir. Biriktirmek istenen ince filmlere göre farklı RF güçleri uygulanmıştır. Uygulanan RF gücü, malzemeler seramik özellikte olduğu ve termal faktörlerden kolayca etkilenebileceği için kademeli olarak artırılmıştır. Bu sistemde üretilmek istenen ince filmlere göre farklı gaz karışımları kullanılmıştır. Ancak kazan içine verilebilecek gaz miktarları; Argon, Oksijen ve Azot için sırasıyla 200, 10 ve 50 sccm olarak belirtilmiştir. Şekil 3.4’de Vaksis Angora PVD-4M İnce Film sisteminin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.4. Vaksis Angora PVD-4M İnce Film sisteminin şematik görüntüsü.

İnce film kaplama çalışmalarına, ticari hedef malzemesinin kullanıldığı Si ince filmlerin kaplama parametrelerinin optimizasyonu ile başlanmıştır. Kaplama işlemi optimizasyonu, 100 W’lık RF gücü ve 100 sccm’lik Ar gaz akış hızı ile üretilen plazma ortamında, 10 mTorr’luk ortam basıncında ve çeşitli altlık malzemeleri (paslanmaz çelik, silisyum wafer, Cu folyo) kullanılarak sağlanmıştır. Paslanmaz çelik ve Cu folyo üzerine biriktirilen Si ince film elektrotlar ile hazırlanan yarım hücrelerle lityum iyon pillerin performanslarının ölçülmesi amaçlanmıştır. Si ince filmlerin üretilmesinde elde edilen deneyimle, hazırlanan LiCoO_2 ve Li_3PO_4 hedef malzemeleriyle ince film biriktirme işi daha kolay bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Üretilen her iki hedef malzeme de ince film biriktirme işlemine başlamadan önce 75 W’lık RF gücünde üretilen plazma yardımıyla, 10-15 dk boyunca temizlenmiştir. LiCoO_2 ince filmlerin üretiminde temel parametre olarak Ar:O gaz karışım oranı belirlenmiştir. Deneyler

%0, 3 ve 10'luk orana tekabül eden O₂ gazı verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda biriktirme sırasında kazan basıncı 5×10^{-4} 'e sabitlenmiş olup biriktirme işlemi 125 W'de gerçekleştirilmiştir. Biriktirme sırasında altlık olarak Si wafer ve parlatılmış paslanmaz çelik bir önceki çalışmadan alınan referansla en uygun malzemeler olarak seçilmiştir. LIPON ince filmlerin birikimi sırasında Li₃PO₄ hedef malzemeleri 100 W'lık RF gücünde üretilen plazma yardımıyla buharlaştırılmıştır. Birikim koşullarında gaz akış hızları Ar (100 sccm), N₂ (30 sccm) ve O₂ (5 sccm) olarak uygulanmıştır. Film birikim işlemi yapısal karakterizasyonların gerçekleştirilmesi amacıyla Si wafer üzerinde gerçekleştirilmiştir (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. İnce Film türleri ve biriktirme koşulları.

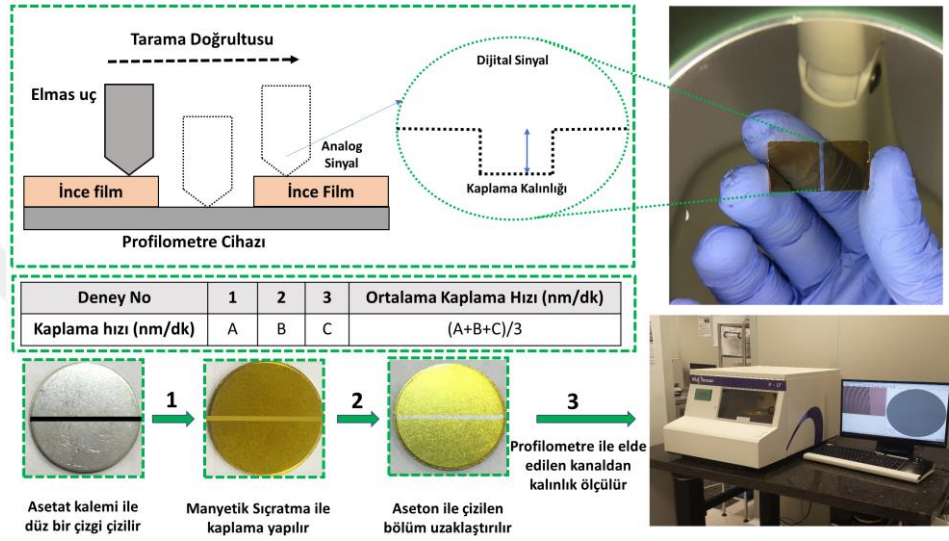
İnce Film Türü	Çalışma Basıncı (Torr)	Uygulanan Güç (W)	Uygulanan Gazlar (sccm)	Biriktirme Süresi (dk)	Altlık Türü ve Isıtması (°C)
Si	10×10^{-3}	100 W	Ar (100)	120 dk	Cu folyo, Si Wafer, Çelik, 250 °C
LiCoO ₂	5×10^{-4}	125 W	Ar (100), Ar (100), O (3) Ar (100), O (10)	60 dk	Si wafer, Çelik, 250 °C
LIPON	1×10^{-4}	100 W	Ar (100) N (30) O (5)	120dk	Si wafer, Çelik, 250 °C

3.3. Kullanılan Yöntemler

3.3.1. Temassız yüzey profilometresi yöntemi

Profilometre, bir yüzeyin topografisini basamak, eğrilik, düzlük gibi kritik parametreler açısından ölçmek için kullanılmaktadır. Bir elmas uç, yüzeye dokunmak için dikey olarak ve ardından belirli bir mesafede numune boyunca yanal olarak hareket ettirilmektedir. Uygulanan gücün geri yansıması her boyut ve yüzey parametresi için spesifik olduğu bilinmektedir. Bu nedenle profilometre cihazı yüzey kontaminasyonuna karşı hassas olmakla birlikte yumuşak yüzeyler için de bozucu davranış sergileyebilmektedir. Profilometre, konumun bir fonksiyonu olarak dikey prob ucunun yer değiştirmesindeki yüzey değişikliklerini ölçmektedir. Yüksekliği 10

nanometre ile 1 milimetre arasında değişen yüzey tipleri bu yöntemle incelenebilir. Elmas ucun yüzey taraması sırasında oluşturulan analog sinyal depolanıp analiz edilerek bir dijital sinyale dönüştürülmektedir. Elmas prob ucunun yarıçapı 20 nm ile 50 µm arasında değişir ve yatay çözünürlük, tarama hızı ve veri sinyali örnekleme oranı tarafından kontrol edilmektedir. Profilometre cihazıyla adım yüksekliği, yüzey pürüzlülüğü, yüzey topografisinin yanı sıra ince filmin kalınlığını da ölçmek mümkündür [170].



Şekil 3.5. İnce filmlerden kalınlık ölçme yöntemi, profilometre çalışma prensibi ve kullanılan profilometre cihazının şematik görüntüsü.

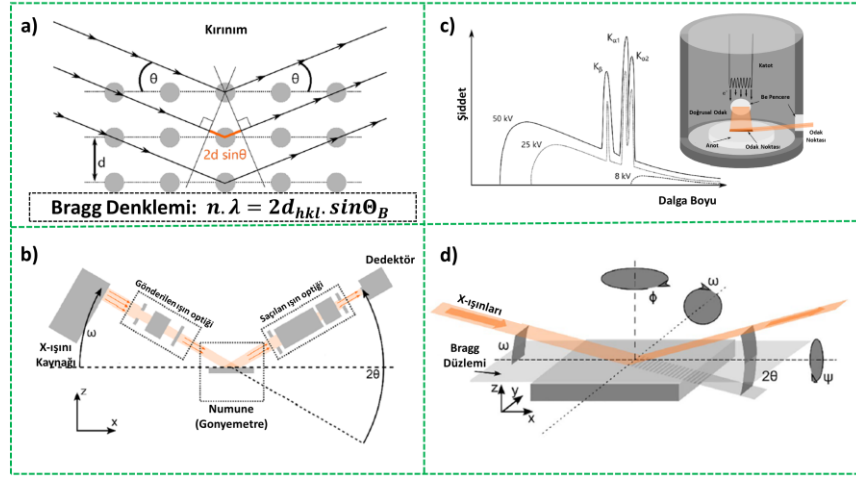
Mevcut çalışmada üretilen ince filmlerin kalınlığını belirlemede ve kaplama hızı optimizasyonunda yüzey profilometre Cihazı (KLA, TENCOR P15) kullanılmıştır. Tam katı hal pillerde üç boyutlu tasarımlara geçilebilmesi için ince film olarak üretilen malzemelerin kaplama kalınlığının optimize edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle üretilen tüm ince filmler için kaplama süresine karşılık elde edilen ortalama kaplama kalınlığı değerleri yüzey profilometresiyle alınmıştır. Bu aşamada altlık olarak kullanılan Si waferin orta yüzeyinden asetat kalemi ile dikine bir çizgi çizilerek bir nevi maskeleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ince film türüne göre ayarlanan proses parametrelerinde biriktirme işlemi gerçekleştirilerek tüm yüzeyde (asetat kalemiyle çizilen bölgede dahil) ince film birikimi sağlanmıştır. Kaplama işlemi sona erdikten sonra kaplanan numunelerin asetat kalemi ile çizilen bölgeleri aseton içinde çözdürülmüştür. Böylece asetat kalemi ile çizilen bölgenin yüzeyden kopararak uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen bu boşluk ve kaplama bölgesinden ise kalınlık analizi yapılmıştır. Şekil 3.5’de biriktirilen ince filmlerden kalınlık ölçme

yöntemi, profilometre çalışma prensibi ve kullanılan profilometre cihazı görülmektedir [171, 172].

3.3.2. X-ışınları difraksiyonu yöntemi

X-ışınları difraksiyonu Şekil 3.6.a’da gösterildiği gibi, λ dalga boyuna sahip X-ışını, θ açısı ile yüzeye gönderildiğinde, iki atomik düzlem arasındaki uzaklığın d olduğu varsayılmaktadır. Eğer X-ışınları düzleme geldiği açı olan θ açısı ile saçılırsa, bu durum yapıda bulunan kristalin fazları işaret etmektedir. Saçılan ışınların yüzeyle yaptığı açı (θ), dalga boyu (λ) ve d uzunluğu arasındaki ilişki Şekil 3.6.a’da verilmektedir. Bragg eşitliği olarak bilinen bu eşitlikte, hkl düzlemler arası aralığa, d Miller indisine ve n ise kırınım mertebesine karşılık gelmektedir. Bir X-ışını difraktometresi; X-ışını kaynağı, dedektör, gönderilen X-ışını optiği, saçılan X-ışını optiği ve gonyometre olmak üzere 5 ana bileşenden oluşmaktadır. Şekil 3.6.b’de XRD cihazının bileşenleri görülmektedir. Laboratuvar tipi XRD yöntemlerinde, X-ışınları bir X-ışını tüpü yardımıyla oluşturulmaktadır. Elektronlar tungsten katottun ısıtılmasıyla ve yüksek enerjilerde hızlandırılmasıyla yüksek saflıktaki metalden oluşan anoda çarpılmaktadır. Hızlandırma voltajı, elektronların hedefe yönlendirilip çarptıktan sonra hedeften elektronları koparıp kendi enerji seviyesine dönerken radyasyon emisyonuna uğratacak kadar yüksek olmak zorundadır. En yaygın olarak kullanılan anot malzemesi Cu olarak dikkat çekmektedir. Düzenli kırınım gerçekleşen en güçlü karakteristik radyasyon, en yoğun çizgiler olan $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ ve K_{β} olan K bandından gelmektedir. Şekil 3.6.c’de X-ışını oluşum tüpü ve oluşan radyasyonlar görülmektedir. Oluşturulan ve saçılan X-ışınlarını odaklamak için optikler, buradan saçılan X-ışınlarını elektrik sinyaline çevirmek içinde dedektörler kullanılmaktadır. İnce filmlerde XRD analizi yapılırken farklı yöntemler izlenmektedir. Gonyometre, ışık kaynağı ve dedektör arasındaki açıları ayarlamaktadır. Çoğu XRD cihazında numune ile ışın kaynağı arasındaki açı θ ve saçılan ışınla dedektör arasındaki açı 2θ olarak verilmektedir. Bu iki ölçüm açısına sahip olan difraktometreler genellikle toz numunelerin ölçümü yapılmaktadır. Toz difraksiyonunda gelen ve kırılan ışınlar her zaman eşleşmiş olup bir ölçüm sırasında her zaman eş zamanlı olarak hareket ettirilmektedir. İnce film ölçümleri için, altlık malzemeyi hizalarken kırılan ışınların açısını gelen ışınların açısından ayırmak gerekmektedir, bu nedenle geliş açısını belirtmek için ω kullanılmaktadır. Bazı difraktometrelerde, numune yatay veya dikey

olarak sabitlenip θ - θ gonyometreler olarak bilinen tüp ve dedektörün birbirine zıt yönlerde dönmesiyle tarama yapılmaktadır [173].



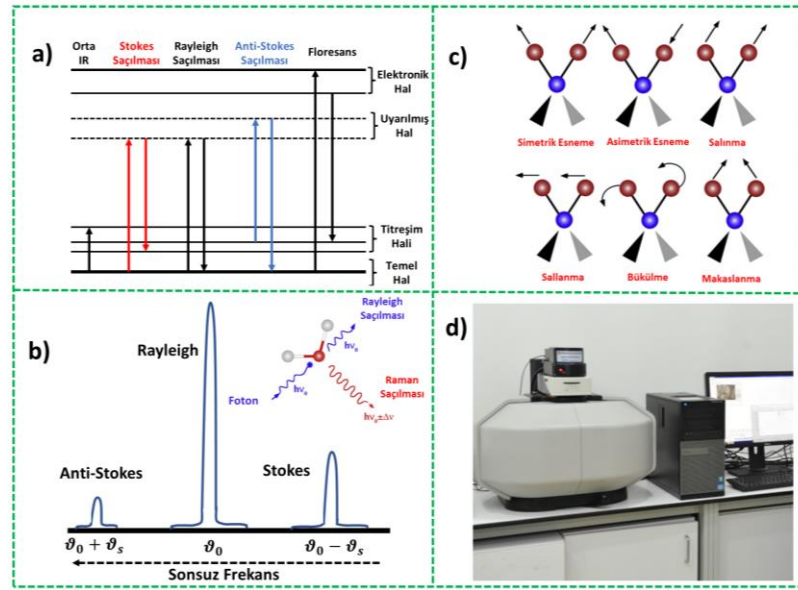
Şekil 3.6. a) X-ışınları difraksiyonu ve Bragg eşitliği, b) X-ışınları difraktometresinde yer alan parçalar, c) X-ışını tüpü ve oluşan radyasyonlar, d) İnce film XRD analizinde kullanılan serbestlik dereceleri [173].

Diğer bir difraktometre tasarımında ise, X-ışını tüpü sabit tutularak dikey olarak ω açısıyla monte edilmiş numune döndürülmektedir. $\theta/2\theta$ gonyometreler olarak adlandırılan bu sistemde detektör, iki kat hızda döndürülmektedir. Çoğu durumda numune doğrultusu, Şekil 3.6.d’de gösterildiği gibi z yönünde hareket etmekte olup bazen x ve y yönlerinde yanal olarak da hareket edebilmektedir. Eğme açısı (ψ) ve dönüş veya azimut açısı (ϕ) olan diğer açılarının yönlendirilmesiyle ince filmlerde yönlenme ve tekstür hakkında fikir sahibi olunmaktadır. Bu ilave açılar (serbestlik dereceleri), $2\theta/\theta$ dairesi içinde konumlandırılmış ek bir gonyometre olan bir Euler beşiği (cradle) kullanılarak mümkün kılınmıştır. Bu tür difraktometreler; ψ , ϕ , θ ve ω gibi 4 farklı serbestlik derecesine sahip olduğundan 4-eksenli veya 4-dairesel difraktometreler olarak adlandırılmaktadır. Mevcut çalışmada ise Si wafer altlık malzemesi üzerine kaplanmış olan Si ve LiCoO₂ ince filmlerin XRD analizi, X-ışını tüpünün sabit tutulup sadece 2θ ölçümünün yapılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kristal yapısını tanımlamak için kullanılan X-ışınları difraktometresinde (XRD-Rigaku D/MAX 2200) ölçümler $2\theta = 10-90^\circ$ arasında gerçekleştirilmiştir [174,175].

3.3.3. Raman spektroskopisi yöntemi

Raman spektroskopisi; inorganik katılar, seramikler, yarı iletken malzemeler, koruyucu kaplamalar, polimerler, pil malzemeleri ve organik bileşikler üzerinde

atomik ölçekte benzersiz yapısal bilgiler sağlayan moleküller arasındaki bağ titreşimlerini baz alarak ölçüm yapabilen bir teknik olarak dikkat çekmektedir. Raman fenomeni adını, kaşiflerinden biri olan Hintli bilim adamı C. V. Raman'ın 1928'de güneş ışığı aracılığıyla etkiyi gözlemlemesinden almıştır. Bu fenomen, ışık ve maddenin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Bir ışık fotonu bir molekülle etkileştiği zaman foton molekül tarafından ya saçılmakta ya da absorplanmaktadır. Absorpsiyon süreci göz önünde bulundurulduğunda, öncelikle gelen fotonun enerjisinin molekülün sahip olduğu iki hal arasındaki enerji farkına eşit (rezonans) olması gerekmektedir. Ayrıca iki hal arasındaki dönüşüm, molekülün dipol momentindeki farktan kaynaklanmaktadır. Moleküllerin gelen fotonu absorpladığı bu gibi durumlar kızıl ötesi absorpsiyonu olarak bilinmektedir. Absorbe olmayan ışık fotonları saçılır ve saçılmanın meydana gelmesi için gelen fotonların molekülün iki hali ile de rezonansa girmesi gerekmemektedir. Kuantum mekaniğinde, bu etkileşim, Şekil 3.7.a'daki enerji seviyesi diyagramında gösterildiği gibi, yüksek enerjili konumdan daha düşük bir enerjili konuma geçişte uyarılma olarak karşımıza çıkmaktadır. Molekülün atomik koordinatlarında herhangi bir değişiklik olmadan fotonun saçılması elastik saçılma olarak adlandırılmaktadır. Bu durumda saçılan foton gelen fotonla aynı enerji (frekans) ve dalga boyunu göstermektedir. Bu durum Rayleigh saçılması olarak adlandırılmıştır. Bununla birlikte, ışığın çok küçük bir kısmı (yaklaşık 10^7 fotonda 1) için bir titreşim hareketi meydana gelmektedir. Gelen foton ve saçılan fotonun eşit olmadığı durumda, gelen foton ve molekül arasındaki etkileşim Raman etkisi sebebiyle elastik olmayan şekilde saçılmaktadır. Bu durumda molekül gelen fotondan enerji kazanabilir veya enerjisini kaybedebilmektedir. Eğer gelen fotonun enerjisi saçılan fotonun enerjisine transfer edildiyse yani daha düşükse bu durum Stokes saçılması olarak karşımıza çıkmaktadır. Aksine molekülün enerjisi saçılan fotonun enerjisine transfer edildiyse yani saçılan fotonun enerjisi daha yüksekse bu durum anti-Stokes saçılması olarak ifade edilmektedir.



Şekil 3.7. a) Bir fotonun molekülle etkileşimi sonrası enerji seviyesi, b) Genel saçılma türleri [176], c) Titreşim modları [177] ve d) Kaiser Raman RXN1 cihazı.

Şekil 3.7.b’de tüm saçılma türleri görülmektedir. Bir Raman spektrumu, gelen ışının dalga boyu ve saçılan ışının dalga boyu arasındaki fark olan ve Raman kayması adı verilen bileşeni içermektedir. Temel durumda yer alan fotonların sayısı uyarılmış durumdakilerden daha fazla olduğu için Stokes çizgileri Anti-Stokes çizgilerinden daha yoğun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle Raman spektrumları genellikle dalga sayısı (cm⁻¹) ifade edilen Stokes kayması frekansına karşı sayım şiddetinin bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. Gelen ışın ile saçılan ışın arasındaki frekans kaymaları, molekülün veya kristalin titreşimsel enerji seviyelerine karşılık gelmektedir. Bu nedenle Raman spektroskopisi, molekül içi titreşimlerin, kristal kafes titreşimlerinin ve diğer katı malzemelerin bağları arasındaki birtakım hareketleri ölçmeye olanak tanımaktadır [178-180].

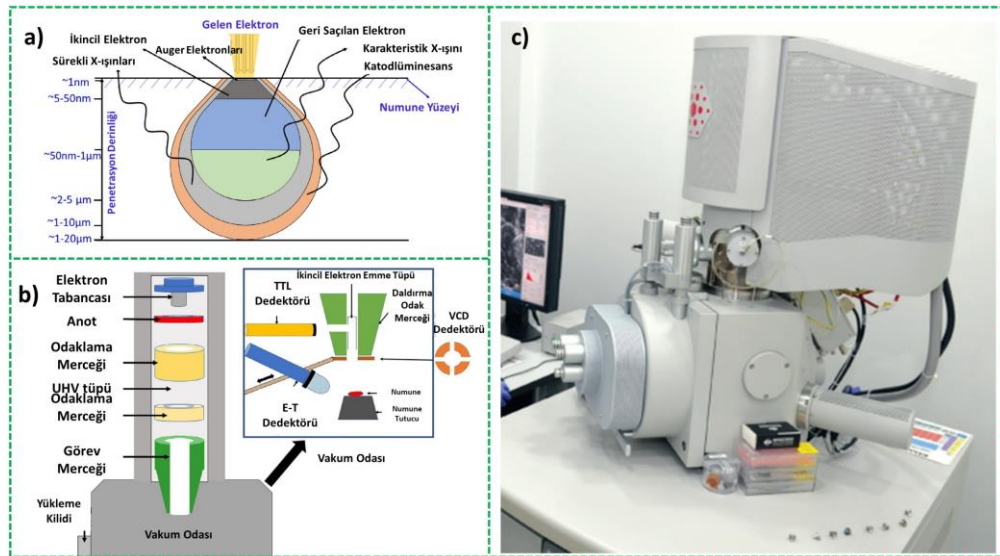
Belirli bir molekül için yalnızca uyumlu atomik yer değiştirmelere izin verilmektedir. Bu yer değiştirmeler her bir atomun aynı frekansta hareket ettiği moleküler titreşimleri ifade eden normal modlar olarak bilinmektedir. n adet atoma sahip doğrusal bir molekülde 3n-5 adet normal mod bulunmaktadır. Doğrusal olmayan molekülde ise bu sayı 3n-6 olarak belirtilmiştir. Moleküllerin arasındaki bağların normal modda karşımıza çıkan çeşitli hareketleri bulunmaktadır. Bir bağın uzunluğundaki değişiklik esneme (stretching) olarak karşımıza çıkmaktadır. Eğer iki bağ arasındaki açı değişiyorsa bu durumda bükülme (bending) gerçekleşmektedir. Bir atom grubu ile molekülün geri kalanı arasındaki açının değişmesi durumunda salınma (rocking)

gerçekleşmektedir. Bir atom grubunun düzlemi ile molekülün geri kalanı boyunca bir düzlem arasındaki açının değişmesi de sallanma (wagging) olarak adlandırılmaktadır [176, 177]. İki atom grubunun düzlemleri arasındaki açının değişmesi ile bükülme (twisting) modu karşımıza çıkmaktadır. Şekil 3.7.c’de moleküllerde gerçekleşen tüm titreşim modları görülmektedir. Si ve LiCoO₂ ince filmlerin titreşim modlarını ve yapısal karakteristiklerini belirlemede Raman Spektrometresi (Kaiser Raman RXN1) cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.7.d’de ise deneylerin yapıldığı Raman Spektrometresi görülmektedir.

3.3.4. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FE-SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) yöntemleri

Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu (FE-SEM), heterojen organik ve inorganik malzemelerin mikrometreden nanometre ölçeğine kadar gözlemlenmesine ve analizine izin veren çok yönlü bir karakterizasyon tekniği olarak dikkat çekmektedir. FE-SEM analizi ile çok farklı skalada yer alan malzemelerin 3 boyutlu benzer görüntülerini elde etmek mümkündür. FE-SEM yöntemi öncelikle görüntülemeye kullanılsa da diğer kullanım alanlarıyla da bir hayli popülerdir. FE-SEM yönteminde analiz edilmek istenen numunene üzerine odaklanan bir elektron demeti yardımıyla görüntü elde edilmektedir. Elektronun numune yüzeyi ile etkileşimi nedeniyle, yüzeyden ikincil elektron, geri saçılan elektron, karakteristik X-ışını ve farklı enerjilere sahip diğer fotonlar gibi çeşitli sinyal türleri üretilmektedir. Şekil 3.8.a’da elektron ışınlarının numunenin farklı derinlikleriyle etkileşimi sonucu üretilen çeşitli türdeki sinyaller görülmektedir. Günümüzde buradaki sinyalleri algılayabilen özel dedektörlere sahip farklı özellikte analiz cihazları mevcuttur. Bu sinyaller, bir numunenin belirli bir konumundan elde edilir ve topografi, kristalografi, bileşim vb. gibi numunenin birçok özelliğini incelemek için kullanılmaktadır. Bu analiz yönteminde görüntüleme sinyalleri, temel olarak topografik değişiklikler nedeniyle farklılık gösterdikleri için, esas olarak düşük enerjili ikincil elektron ve geri saçılan elektrondan elde edilen sinyaller kullanılmaktadır. Everhart-Thornley (ETD) ve mercekle aracılığıyla (TLD) dedektörleri, geri saçılan elektronların ve ikincil elektronların her ikisini de okuyabilen en bilinen iki dedektör olarak dikkat çekmektedir. Genellikle alandan bağımsız modda daha düşük çözünürlüklü görüntüleme için ETD kullanılmaktadır [181, 182]. Yüksek çözünürlüklü görüntüleme için alan emisyonlu SEM’lerde genellikle TLD önerilmektedir. İkincil elektronların

tespit edilmesiyle üretilen görüntüler numunenin topografyası hakkında değerli bilgiler sağlarken, geri saçılan elektronların tespit edilmesiyle üretilen görüntüler ise numunenin bileşimi hakkında çok daha fazla bilgi vermektedir. Her iki dedektörün de özel numuneler için kendine has uygulamalarda kullanımı mevcuttur. Katı hal dedektörü (vCD) gibi bazı gelişmiş algılama seçenekleri, mevcut yöntem sayesinde düşük hızlandırma voltajında görüntü elde etmek için kullanılmaktadır. Bu dedektörlere ek olarak, modern SEM cihazları, herhangi bir malzemenin elementel analizini sağlayan yerleşik bir enerji dağılımlı x-ışını (EDX) dedektörü ile birlikte çalışmaktadır [183]. Şekil 3.8.b’de bir SEM cihazında yer alan komponentler verilmektedir. Yüksek enerjili elektronlarla etkileşen numuneden ayrılan karakteristik X-ışınları yapıda bulunan her elemente göre farklı enerjilerde üretilmektedir. Mevcut yöntemlerle bu elementler analiz edilerek bileşim hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Üretilen ince filmlerin morfolojisini tayin etmek amacıyla mevcut çalışmada FESEM- Quanta FEI, FEG450 cihazı kullanılmıştır. Aynı ince filmlerin elementel analizi ise mevcut cihazda yer alan EDAX modülü ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.8.c’de mevcut cihazlara ilişkin görüntülere yer verilmiştir.



Şekil 3.8. a) Elektronların numuneyle etkileşimi sonrası açığa çıkan sinyaller [182], b) SEM cihazını oluşturan parçalar ve c) FESEM- Quanta FEI, FEG450 cihazı.

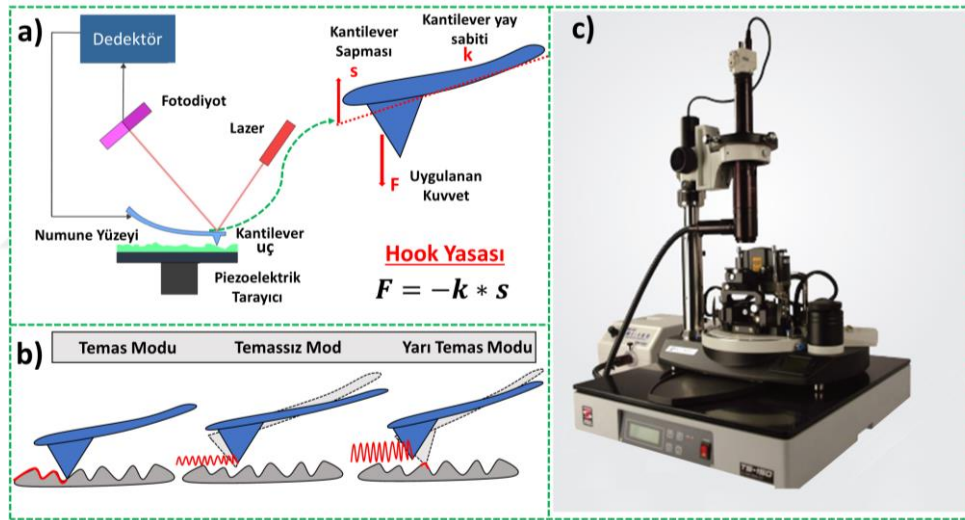
3.3.5. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) yöntemi

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), 1980’lerde icat edilen taramalı prop mikroskobu ailesine ait bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. AFM yöntemiyle iletken ve yalıtkan yüzeylerin topografisini ölçmek mümkündür. Bununla birlikte AFM yöntemi;

polimerler, seramikler, ince filmler, kaplamalar, kompozitler, cam ve biyolojik numuneler dahil hemen hemen her tür yüzeyi görüntüleme avantajına sahiptir. Malzemelerin aşınma, yapışma, temizleme, korozyon, aşındırma, sürtünme, yağlama, kaplama ve parlatma gibi özellikleri ile ilgili çalışmalarda AFM yöntemi bolca kullanılmaktadır. AFM yönteminde numune, yaylı bir kantilevere monte edilmiş konik bir uç tarafından taranmaktadır. Şekil 3.9.a'da AFM cihazında yer alan parçalar görülmektedir. Tarama sırasında, konik uç ile numune arasındaki kuvvet, kantileverin saptması izlenerek ölçülmektedir. Kantileverin hemen arkasından konik ucun numune ile temas ettiği bölgeye gönderilen lazer ışınlarının yansıması fotodedektörde toplanarak kantileverin saptması hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Aynı zamanda numune üzerinde yükseklik farkı bulunan bölgeler varsa bu bölgelerin yüksekliği de ölçülebilmektedir. Bu yükseklik, konik uç ile numune arasında sabit bir kuvvet sağlayan dengeleyici bir kuvvet tarafından kontrol edilmektedir. AFM ölçümlerinde kullanılan konik uç 10 nm'den daha küçük bir yarı çapa sahip olup numune yüzeyine uyguladığı kuvvet oldukça düşüktür. Uç ile numune arasındaki ayrılma derecesi, kullanılan malzemeye göre farklılık göstermektedir. AFM ile ölçüm yaparken konik uç taraması ve numune taraması olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Bir kuvvet ölçümünde, kantilever saptmasını ölçerken üzerine numunenin monte edildiği piezoelektrik tarayıcıya bir voltaj uygulanarak numune yukarı ve aşağı hareket ettirilmektedir. Bazı AFM türlerinde ise kantileverin bağlı olduğu çip, numuneden ziyade piezoelektrik tarayıcı tarafından hareket ettirilmektedir. AFM yönteminde kantileverin saptmasına bağlı olarak yükseklik tayini dolayısıyla yüzey topografisi hakkında bilgi edinirken Hook yasasından faydalanılmaktadır [184-186].

AFM ile görüntü alınırken çeşitli görüntüleme modları bulunmaktadır. Bunlardan ilki temaslı ölçüm modu olup numune yüzeyi ve konik uç tarama sırasında birbiri ile temas etmektedir. Numunenin topografisi değiştikçe (x,y) düzleminde gerçekleştirilen tarama sırasında numune ve kantilever arasındaki saptmaları tayini ile görüntüleme yapılmaktadır. Bununla birlikte, yüzey kontaminasyonunun (toz, nem gibi) etkilerinin üstesinden gelmek için önemli kuvvet uygulanması gerektiğinden, polimerik malzemeler gibi yumuşak numunelerin analizinde yüzeye verilebilecek hasarlar hesaba katılmalıdır. Temassız ölçüm modu olarak bilinen bir diğer yöntemde is konik uç, numune yüzeyine temas etmemektedir. Burada kantilever numune yüzeyine yakın bir konumda, 1-10 nm'lik bir genlikte salınmaktadır. Salınım yapan kantileverin

rezonans frekansı ve genliği, van der Waals ve yüzeyin üzerinde bulunan diğer kuvvetlerin etkisiyle yüzeye yaklaştıkça azalmaktadır. Yüzey üzerinde gerçekleşen salınım farklılıkları da topografik görüntülerin üretilmesinde kullanılmaktadır. Dinamik temas modu veya dokunmalı ölçüm modu adı verilen diğer yöntemde ise konik ucun salınım genliği, temassız moddan çok daha büyüktür. Genellikle 20–200 nm aralığındadır ve uç, her salınım döngüsünde kısa bir süre ile numune yüzeyine temas etmektedir. Bu modda tarama hızı düşük olup genellikle hava atmosferinde, yumuşak numunelerin analizinde görüntü alınmaktadır [187, 188]. Şekil 3.9.b’de AFM analizinde görülen temas modları, yüzey taraması sırasındaki sapma ve Hook yasası ile ilişkisi verilmektedir. Bu çalışmada ince filmlerin AFM analizlerinde Ntegra Prima-Nt-Mdt marka ve model cihaz kullanılmıştır. Dinamik temas modunda gerçekleştirilen ölçümler, x ve y ekseninde 1,83 µm olacak şekilde tasarlanmıştır. Şekil 3.9.c’de bu çalışmada kullanılan cihaz görülmektedir.

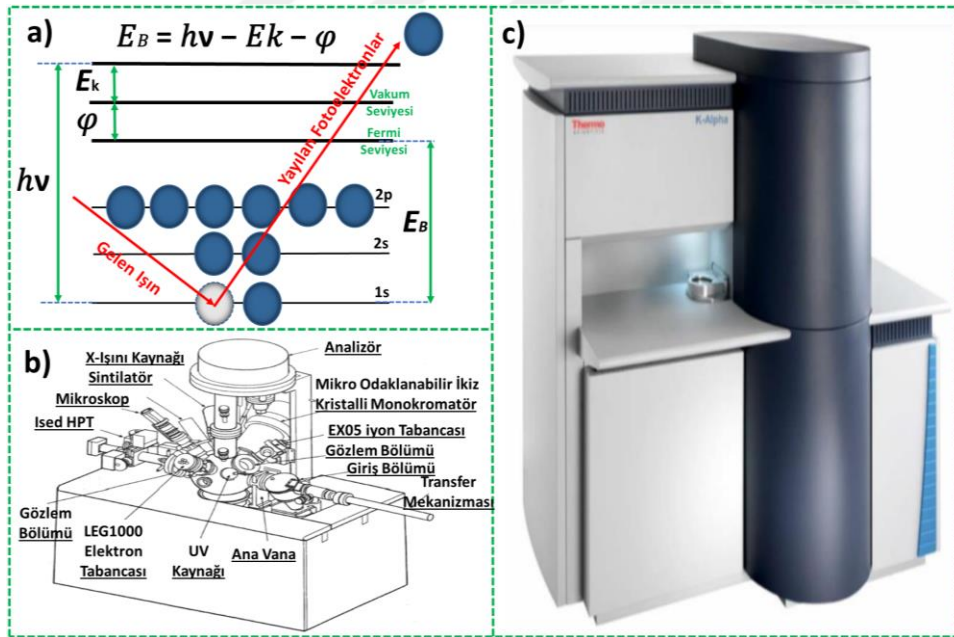


Şekil 3.9. a) AFM bileşenleri ve Hook yasası, b) AFM’de görüntüleme modları ve c) Ntegra Prima-Nt-Mdt cihazı [185, 187].

3.3.6. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisinin (XPS) çalışma prensibi, Şekil 3.10.a’da gösterilen fotoelektrik etkiye dayanmaktadır. Fotoelektrik etki ilk olarak 1887’de Hertz tarafından öne sürülmüştür. 1905’te ise kuantum paketleri veya fotonlar şeklinde ışık kavramını önererek matematiksel olarak açıklayan Albert Einstein, 1921’de bu çalışmalarıyla Nobel ödülü kazanmıştır. XPS yöntemi ise ilk olarak 1981’de Kai Siegbahn tarafından kullanılmıştır. XPS yöntemi, malzemelerin kalitatif ve kantitatif yüzey analizinde kullanılmaktadır. Numune, elektronun dolu halindeki bağlanma

enerjisinden (E_B) daha büyük olan foton enerjisine ($h\nu$) sahip X ışınları ile ışınlanmaktadır. Şekil 3.10.a'da aynı zamanda, fırlatılan elektronun kinetik enerjisi (E_k), numunenin Fermi seviyesi ile vakum seviyesi arasındaki potansiyel fark olan iş fonksiyonu (ϕ), bağlanma enerjisi (E_B) ve foton enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki gösterilmektedir [158]. Vakum seviyesi hem numuneye hem de spektrometreye bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Fotoelektronlar, atomik türlere ve yerel bağlara göre değişen farklı enerji seviyelerinde yayılım göstermektedir. Böylece numune içinde yer alan mevcut elementler niceliksel olarak ölçülebilmektedir. Bir XPS cihazında yer alan parçalardan biri olan X-ışını kaynağı Al ve Mg hedef malzemesi kullanılmaktadır ve malzemeye uygun filtreler kullanılmaktadır. Bu analiz yönteminde numunenin konumlandırıldığı vakum odası 10^{-9} Torr gibi düşük basınca getirilmektedir. Farklı enerjide bulunan elektronlar, manyetik ve elektrostatik alan uygulanarak yarım küre şeklindeki analizörlerde analiz edilmektedir. Buradan alınan sinyaller dedektörler aracılığıyla anlamlı verilere dönüştürülmektedir. Şekil 3.10.b'de XPS cihazının parçaları görülmektedir.



Şekil 3.10. a) Fotoelektik etkinin şematik görünümü, b) Bir XPS cihazında yer alan parçalar [158], c) Deneylerin yapıldığı Thermo Scientific/ K-Alpha marka XPS cihazı.

Bu yöntemde numune atomunda yer alan bir elektron gelen fotonu absorbe ederek enerjisinin bir kısmını kinetik enerjiye dönüştürmektedir. Elektronun atomdan ayrılması sırasında çekirdeğin Coulomb çekimini yenmek için enerjisinin bir kısmı tüketilmektedir. Ayrılan elektrona bu ekstra enerji transfer edilip yaratılan son halin

enerjisi düşürülerek dış kabuk elektronları ayarlanmaktadır. Böylece kinetik enerjiye ilişkin bilgiler elde edilmektedir. Bir XPS spektrumunda yatay eksen de bağlanma enerjisi, dikey eksen de ise şiddet yer almaktadır [189, 190]. Üretilen ince filmlerin elementel bileşimini tayin etmek amacıyla Thermo Scientific/ K-Alpha marka XPS cihazı kullanılmıştır. Şekil 3.10.c’de deneylerin gerçekleştirildiği XPS cihazına ilişkin görüntülere yer verilmiştir.

3.3.7. Elektrokimyasal yöntemler

Uygulanan elektrokimyasal yöntemlerden biri olan çevrimsel voltametri (CV) yöntemi, batarya araştırmalarında kullanılan popüler bir potansiyodinamik yöntem olarak dikkat çekmektedir. Bu yöntem ile karakterize edilmek istenen numuneye ait redoks potansiyeli, faz dönüşümleri ve elektron transfer kinetikleri hakkında eşsiz bilgilere ulaşılabilmektedir. Bir CV analizinde elektrot potansiyeli hem ileri hem de geri yönde tanımlanmış bir potansiyel aralığında belirli bir tarama hızıyla (mV s^{-1} cinsinden) taranırken doğrusal olarak değişmektedir. Başlangıç potansiyel değeri olarak herhangi bir oksidasyon gerçekleşmeden öncesi seçilmektedir. Potansiyel taramasının yapılacağı bitiş değeri olarak ise redoks türlerinin oksidasyonundan hemen sonrası ve numunede yer alan sıvı elektrolitin ayrışması gibi başka bir reaksiyonun meydana gelmeden hemen öncesi seçilmelidir. Böylece bir voltamogram üretilirken, her numuneye özgü olan potansiyel tarama penceresi belirlenmiş olmaktadır. LİP’lerden elde edilen bir voltamogramda ileri ve geri yönlü tarama sırasında gözlemlenen pikler, Li^+ iyonu ekleme/ çıkarma sırasında meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme redoks reaksiyonlarına karşılık gelmektedir [191].

Çözeltide bulunan kimyasal türlerin yalnızca yükseltgenmiş formunun (Oks) ve indirgenmiş formunun (Red) oluşturduğu reaksiyonlar redoks reaksiyonları olarak nitelendirip denklem 3.1’de verilmektedir. Burada redoks reaksiyonu sırasında n elektronun aktarımı verilmiştir. Böylece açığa çıkan redoks türlerinin konsantrasyonu ile yarı hücre potansiyelleri arasındaki ilişki Nernst eşitliğiyle verilmektedir. Denklem 3.2’de verilen Nernst eşitliğinde; uygulanan potansiyel (ϵ , V), standart redoks potansiyeli olarak (ϵ_R , V), indirgenen [Red] ve yükseltgenen [Oks] türlerin konsantrasyonu, ideal gaz sabiti (R , $\text{JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), sıcaklık değeri (T , K), transfer edilen elektron sayısı (n) ve Faraday sabiti (F , $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) arasındaki ilişki görülmektedir [34].

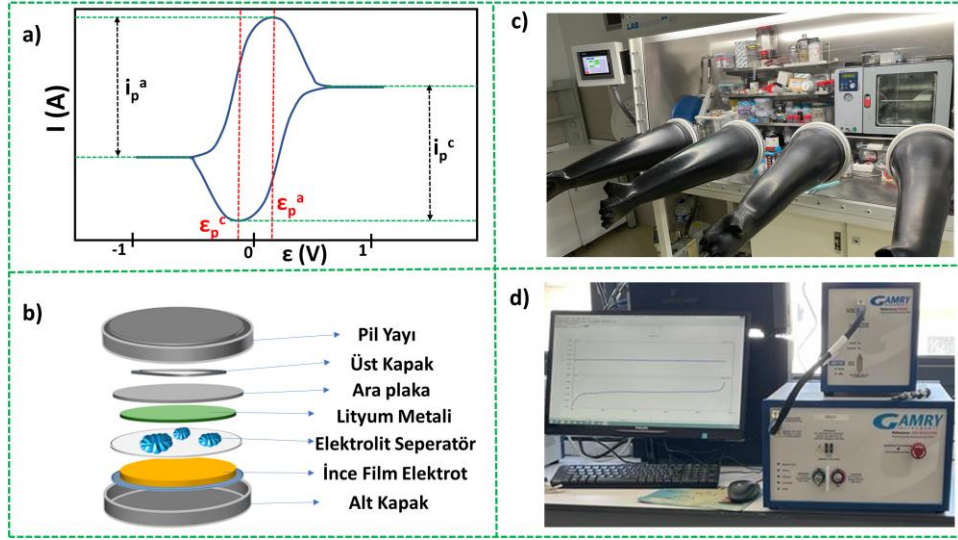
$$Oks. + ne^- \leftrightarrow Red. \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_R - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{[Oks]}{[Red]} = \varepsilon_R - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Oks]}{[Red]} \quad (25^\circ C) \quad (3.2)$$

Bir çevrimsel voltamogramını bir redoks reaksiyonu üzerinden yorumlamak mümkündür. Bir oksidasyon yani indirgenme reaksiyonunun meydana geldiği voltaj olan $\varepsilon = \varepsilon_p^a$ da anodik bir pik (pik yüksekliği i_p^a olan) oluşmaya başlamaktadır. Ardından tepe noktasına ulaşan bu pik ortamdaki indirgeyici türlerin azalması nedeniyle düşmeye başlamaktadır. Geri yönlü tarama incelendiğinde ise ters doğrultuda tepe noktası i_p^c olan ve $\varepsilon = \varepsilon_p^c$ de redüksiyon yani indirgenme reaksiyonları ile ilişkilendirilen bir katodik pik oluşmaya başlamaktadır. Mükemmel bir şekilde tamamen tersinir bir reaksiyon için, anodik ve katodik piklerin yüksekliği eşdeğer olmalı ve oksidasyon ve redüksiyon piklerinin ayrımı $59/n$ mV'a yakın olmalıdır. Şekil 3.11.a'da bu piklerin voltamogram üzerindeki konumları gösterilmektedir. Redoks pikleri arasındaki potansiyel farkı redoks reaksiyonunun tersinir olup olmadığını açıklamakla birlikte aynı zamanda hücre direncinin yüksek olması hem anodik hem de katodik pikler arasındaki potansiyel farkı da arttırmaktadır. Farklı tarama hızları uygulanan numunelerden alınan veriler reaksiyon kinetiğinin anlaşılması açısından önemlidir. Tam anlamıyla tersinir bir sistem için pik akımı, denklem 3.3'te de açıklandığı gibi tarama hızının karekökü ile orantılıdır. Pik akımı ($i_p^{a,c}$, A) ile çalışma elektrotun alanı (A , cm^2), yapıda yer alan elektroaktif türlerin difüzyon sabiti (D , $cm^2.s^{-1}$), tarama hızı (v , $V.s^{-1}$), ortamda yer alan elektroaktif türlerin konsantrasyonu (C , $mol.cm^{-3}$), faraday sabiti (F , $96485 C.mol^{-1}$), ideal gaz sabiti (R , $JK^{-1} mol^{-1}$) ve ortam sıcaklığı (T , K) arasındaki ilişki aynı denklemde gösterilmektedir [192].

$$i_p^a = i_p^c = 0,4463 . n . F . A . C . \left(\frac{n.F.v.D}{R.T} \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

Sistemde incelenen tepkimenin tersinir olup olmaması farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlarla test edilebilmektedir. Tamamen tersinir bir sistemde redoks pik konumlarının tarama hızından bağımsız olduğu durumlar bulunmaktadır. Örneğin, elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği yeterince büyük değilse yani tepkime hızı düşükse tersinmez sistemlerde potansiyel kaymaları görülmektedir. Tamamen tersinmez bir reaksiyon için, redoks pik noktaları arasındaki potansiyel farkın, tarama hızına bağlı olduğu belirtilmiştir. Yarı tersinir süreçler için, redoks pik noktaları daha küçüktür ve tamamen tersinir modele göre birbirinden daha uzaktır. Aynı zamanda pik noktaları arasındaki mesafe değişen tarama hızıyla değişmektedir.



Şekil 3.11. a) Bir CV voltamogramında yer alan temel bileşenler, b) Pil birleştirme süreci ve kullanılan malzemeler [193], c) Pil hücrelerinin birleştirildiği eldivenli kutu, d) Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği galvanostat.

Si ve LiCoO_2 ince film kaplama ile üretilen elektrot malzemelerin elektrokimyasal analiz testlerinin yapılabilmesi için düğme tipi hücreler MBraun MB10 Compact (Şekil 3.11.c) marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda, karşıt elektrot olarak metalik Li elektrolit olarak ise LiPF_6 (DMC:EC, 1:1 içinde) kullanılarak birleştirilmiştir (Şekil 3.11.b). Burada üretilen düğme tipi pil hücreleri diğer tüm elektrokimyasal analizlerde de kullanılmıştır. Pil içerisinde yürüyen temel reaksiyonların anlaşılabilmesi için CV testleri Si için 0,01-1,5V'luk potansiyel aralığında $0,1 \text{ mVs}^{-1}$ 'lik tarama hızında gerçekleştirilmiştir. LiCoO_2 ince filmler içinse voltaj penceresi 3,0-4,2 V olarak seçilmiş olup CV testleri $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ 'lik tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Üretilen pil hücrelerine uygulanan tüm elektrokimyasal testler, Şekil 3.11.d'de görülen Gamry Instrument Version 5.67 marka galvanostat/potansiyostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), çeşitli elektrokimyasal sistemlerin kinetik ve mekanik özellikleri hakkında bilgi edinmek için kullanılan popüler bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Korozyon çalışmalarında, kaplama çalışmalarında, yarı iletken biliminde, enerji dönüştürme ve depolama teknolojilerinde, kimyasal algılama ve biyoalgılama gibi sistemlerin tümünde EIS yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. EIS yöntemi dengede veya sabit durumdaki bir elektrokimyasal sistemin bozunumuna dayanmaktadır. Geniş bir frekans aralığında (10^{-2} - 10^5 Hz) ve düşük genliğe sahip (5-10 mV) sinüzoidal bir sinyalin (ac voltajı veya ac akımı)

uygulanması ve uygulanan bozucu sinyale karşı sistemin sinüzoidal tepkisinin (akım ve voltaj) izlenmesi, EIS yönteminin temel çalışma prensibidir. EIS analizinde incelenen elektrokimyasal sistemin doğrusal zamanla değişmeyen bir sistem olduğu yani çıkış sinyalinin giriş sinyaliyle doğrusal olarak ilişkili olduğu ve sistemin davranışının zamanla değişmediği varsayımıyla deneyler gerçekleştirilmektedir. EIS, geniş bir frekans aralığında çıkış sinyalini (ac akımı veya ac voltajı) giriş sinyaline (ac voltajı veya ac akımı) göre modelleyen bir aktarım fonksiyonu tekniğidir. EIS'nin diğer elektrokimyasal tekniklere göre önemi, gerçek bir elektrokimyasal sistemde yer alan çeşitli elektriksel, elektrokimyasal ve fiziksel süreçleri birbirinden ayırma ve dolayısıyla zengin bilgi sağlama yeteneğinde yatmaktadır. Her sistemden alınan verilerin birbirinden farklı olması nedeniyle bu yöntemin sonuçlarının yorumlanması ve birbirinden ayrılması en büyük zorluklarından biridir. Sıvı elektrolitlerin direnç unsurlarını belirlenmesi, katı elektrolitlerde tane sınırı ve arayüzler arasındaki iyonik iletkenlik değerlerinin belirlenmesi, şarj/deşarj sırasında elektrolit ve elektrot arayüzünde meydana gelen elektriksel çift tabakanın karakterinin incelenmesi, sistemde yer alan bileşenlerin morfoloji ve kompozisyonuna göre farklılık gösteren elektriksel çift tabakadaki kapasitif davranış özelliklerinin belirlenmesi, elektrot yüzeyinden akım toplayıcıya kadar görülen şarj transfer kinetiğinin açığa çıkarılması, Li^+ iyonlarının elektrot üzerindeki difüzyon özelliklerinin belirlenmesi ve daha birçok yöntemde EIS yönteminin LİP'lerde uygulamalarına örnek olarak verilmektedir [194].

EIS analizi yapılırken sinüzoidal dalganın özelliklerinin iyi anlaşılması gerekmektedir. Sinüzoidal bir sinyalin anlık değeri olan $x(t)$, bir trigonometrik dairenin kosinüs ekseninde (dik bileşen) sabit bir açısal frekans (ω) ile saat yönünün tersine dönen X_0 genliğine sahip vektörün izdüşümünden elde edilmektedir. Bu bileşenler arasındaki ilişki denklem 3.4'te tanımlanmıştır. Denklem 3.5'te ise açısal frekans (ω) ve uygulanan sinüzoidal sinyal frekansı (f) arasındaki bağıntı görülmektedir. Burada $t=0$ 'dan başlayarak, 360° 'lik ($\omega t=2\pi$) tam bir dönüş, 0 'dan 360° 'ye veya 2π 'ye kadar sinüzoidal bir dalga formu üretmektedir. Empedans dirençler (R), kapasitörler (C) ve indüktörlerden (L) oluşan bir elektrik devresindeki akım akışına karşı toplam karşıtlığa karşılık gelmektedir. Test edilen elektrik devresinde bulunan farklı pasif elemanlara (R, C, L) ve bunların birbirine bağlanma şekline bağlı olarak, elektrik devresinin empedansı farklı olmaktadır. Belirli bir frekansta düşük genlikli bir alternatif voltajın, elektrik devresine uygulandığı varsayılırsa, aynı frekansta alternatif akım ile

sonuçlanan cevaplar alınmaktadır. Denklem 3.6'da uygulanan akım (I_t), uygulanan akımın genliği (I_0) ve açısal frekans (ω) ve faz kayması (φ) arasındaki ilişki görülmektedir. Bir devre üzerinde bulunan seri bağlı R ve C elemanları üzerine V gerilimi ile birlikte belli frekansa sahip alternatif akım uygulandığında alınan yanıt empedansa (Z) karşılık gelmektedir. Denklem 3.7'de ise empedans bileşenlerinin türetilmesi ve gerçekte (Z') ve sanal (Z'') değerleri arasındaki ilişki gösterilmektedir [195].

$$x(t) = X_0 \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

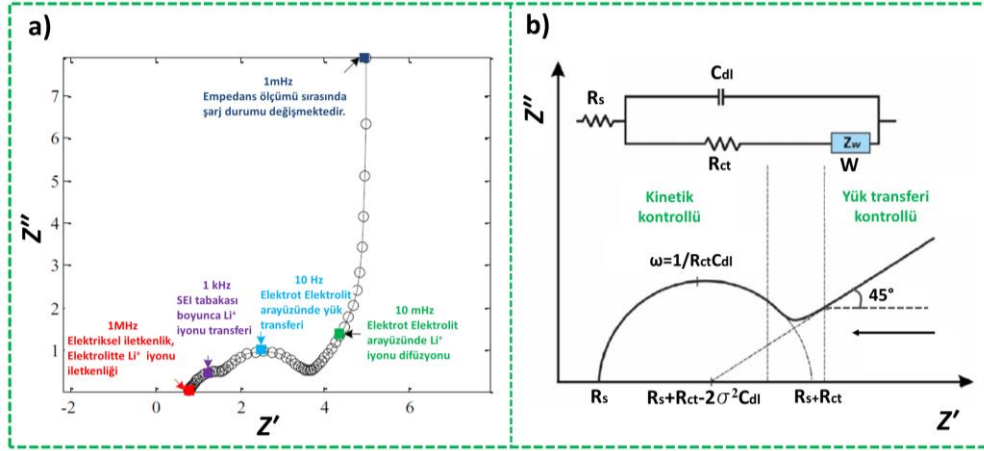
$$\omega = 2\pi f \quad (3.5)$$

$$i(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.6)$$

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\varphi} = |Z|(\cos \varphi + j \sin \varphi) = Z' + j Z'' \quad (3.7)$$

Gerçek (Z') ve sanal (Z'') değerlerinin EIS yönteminde grafiğe aktarılmasıyla Nyquist eğrisi elde edilmektedir. Nyquist eğrisinden sanal değerlerle gerçek değerlerin birbirine bağlılığını göstermekle beraber elektrolit/elektrot arayüzü ve yük transferi hakkında birtakım bilgiler sağlamaktadır. Bir direnç ve kapasitörden oluşan seri veya paralel bağlı bir RC devresinde, Nyquist eğrisi yarım daire olarak karşımıza çıkmaktadır. LİP'ler gibi elektrokimyasal süreçle ilerleyen sistemlerde elde edilen Nyquist eğrileri, yüksek frekans bölgesinde yarım daire düşük frekans bölgesinde ise Li^+ iyonlarını difüzyonuna karşılık gelen doğrusal çizgiden meydana gelmektedir. Elde edilen doğrusal difüzyon eğrisi ile tepkimenin kinetiği ve difüzyon katsayıları açığa çıkartılmaktadır. Elektron transfer işleminin çok hızlı olması durumunda sadece doğrusal çizgi içeren, yavaş olması durumunda ise yarım dairenin daha büyük olduğu bir eğri elde edilmektedir. Nyquist eğrisinden elde edilen yarım dairenin çapı yük transfer direncini (R_{ct}) ve yarım dairenin gerçek empedans değerini (Z') içeren y ekseninde karşılık geldiği nokta ise çözelti direncini (R_s) vermektedir [196]. Şekil 3.12.a'da bir Nyquist eğrisinin bileşenleri ve konumları gösterilmektedir. Buradan elde edilen elemanlar ile deneysel sonuçlarla uyumlu olan elektronik eşdeğer devre kullanılarak bir modelleme yapmak mümkündür. Devre elemanlarının seri ve paralel bağlı kombinasyonları kullanılarak üretilen eş değer devrelerden, sistem hakkında tüm bilgilere ulaşılmaya çalışılmaktadır. LİP'lerde en çok kullanılan eşdeğer devre olan Randles devresi Şekil 3.12.b'de gösterilmektedir. Bu eşdeğer devre üzerinde görülen

devre elemanları R_s elektrolitin ohmik direncini, R_{ct} yük transfer direncini, C_{dl} Çift tabaka kapasitansını ve W ise Warburg difüzyonuna karşılık gelmektedir [195].



Şekil 3.12. a) Nyquist eğrisinde yer alan bileşenler [196], b) Nyquist eğrisindeki bileşenlerin eş değer devre üzerinde gösterilmesi [195].

Yüksek frekans bölgesinde yarım daire şeklinde karşımıza çıkan elektron transfer kinetiğinin R_{ct} ile sembolize edilen yük transfer kinetiği baskınken, düşük frekans bölgesinde 45° eğimli bir düz çizgi şeklinde karşımıza çıkan Warburg difüzyonu baskındır. C_{dl} yerine kullanılan sabit faz elemanı (Q) ise homojen olmayan sistemlerde karşımıza çıkmaktadır. Üretilen ince film pillerin içerisindeki direnç faktörlerinin daha iyi anlaşılabilmesi ve bu faktörleri bir eşdeğer devre üzerine oturtabilmek için EIS ölçümleri 10 mV şiddetinde (genliğinde) bir sinüs dalgasının uygulanması ile 0,01–100 kHz frekans aralığında alınmıştır. EIS ölçümleri, daha önceden bahsedilen pil üretim prosesiyle hazırlanan hücrelerin Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile test edilmesiyle elde edilmiştir [197].

Galvanostatik şarj veya sabit akım şarjı, LİP’lerde gerçekleştirilen en yaygın test olarak dikkat çekmektedir. Bir bataryaya sabit akım uygulanarak kapasite veya voltajın ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Bu durum, uygulanan voltajı tersinir olarak ayarlayarak hücrenin şarj edilmesini veya deşarj edilmesini sağlamaktadır. Her çevrim sonundaki deşarj kapasitesi, çevrim sayısına karşı deşarj kapasitesi arasındaki grafikten anlaşılmaktadır. Buradan hareketle kulombik verimlilik ve çevrim sağlığı gibi pil kavramlarını değerlendirmek mümkündür. Ayrıca belirli çevrimlerde bir dQ/dV eğrisi çizilerek yapılan çalışmalar da mevcuttur. Diferansiyel kapasite eğrisi, reaksiyonların meydana geldiği voltajları belirlemek için CV voltamogramı gibi kullanılabilir. Bu yöntemin CV yönteminden en önemli farkı aşırı potansiyelin

burada sabit tutulmasıdır. CV’de, düşük veya sabit aşırı potansiyel elde etmek için çok düşük tarama hızları gerekmektedir. Böylece diferansiyel kapasite eğrisi ile, reaksiyon gerilimleri hakkında daha iyi bilgiler elde edilebilmektedir.

Potansiyostatik şarj veya sabit voltaj şarjı, diğerine göre nispeten daha basit bir yöntemdir. Galvanostatik şarj işleminde elektrotlara sabit bir yük akışı sağlanmaktadır. Burada şarj işlemi sırasında diğer bileşenlerin (elektronlar için akım toplayıcı ve iyonlar için elektrolit) elektronik ve iyonik iletkenliği çok daha yüksek olduğu için, yüzeyde kaçınılmaz bir yük birikmesi gerçekleşmektedir. Bu nedenle bir polarizasyon probleminin yanında daha yüksek voltajda, yüzey voltajının elektrot voltajını aşması ve dolayısıyla elektrota zarar vermesi olasılığı güçlenmektedir. Bahsedilen problemlerin önüne geçebilmek için şarj işlemi sırasında başlangıçta sabit akım yöntemi ve sona doğru sabit voltaj yöntemi kullanılarak optimum kapasite değerlerine ulaşılmaktadır. Ayrıca artan adımlarda voltaj uygulayarak ve elektrotların şarj olmasına izin vererek hücreyi tüm çevrim boyunca şarj etmek için artan adımlarla potansiyel uygulama yöntemi kullanılabilir. Bu yöntem ile farklı şarj durumlarında açık devre voltajını, diferansiyel kapasite eğrisini ve difüzyon hızlarını ölçmek için kullanılmaktadır. Üretilen Si ve LiCoO₂ ince filmlerde şarj/deşarj testleri CC-CV yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Si ince film yarı hücrelerde voltaj penceresi 0,01-1,5V olarak uygulanırken, LiCoO₂ ince film katotların galvanostatik şarj/deşarj testleri 6 μ A (C/2) sabit akım yoğunluğunda ve 3,0 ile 4,2 V arasında gerçekleştirilmiştir [198].



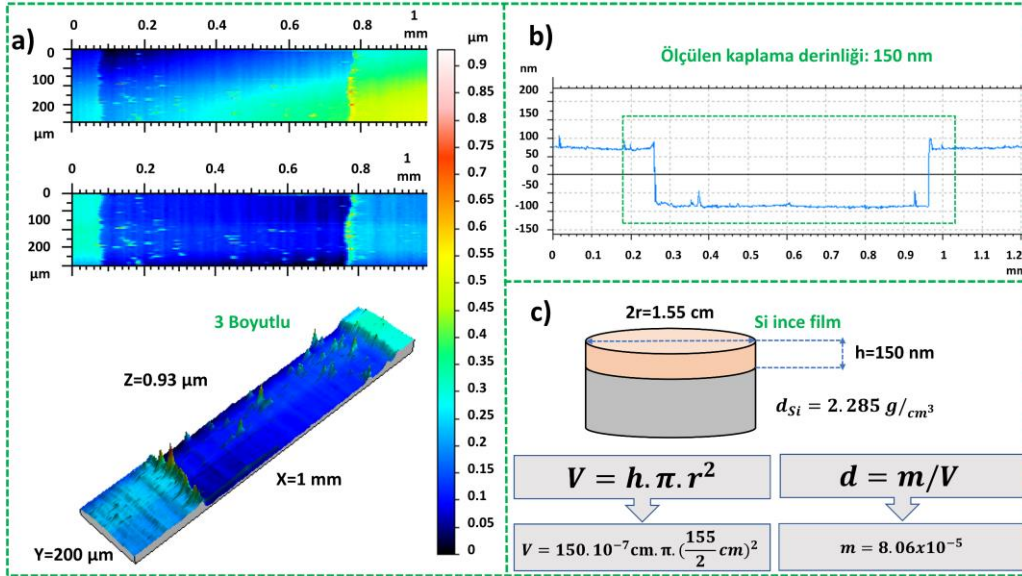
4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Silisyum İnce Filmlerin Deneysel Sonuçları

LİP’lerde Anot olarak kullanılan Si ince filmlerin üretilmesi ve kaplama süreçlerinin optimizasyonu film kalınlığının belirlenmesinde önem teşkil etmektedir. Film kalınlığının kaplama sırasında doğru olarak tahmin edilmesi için süreçlerin kaydının detaylıca tutulması gerekmektedir. Bu bakımdan yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen kaplamalara ait kalınlık bilgileri hangi sürelerde elde edilmişse, o deneysel koşullara ilişkin ortalama bir kaplama hızı elde edilmektedir. Aynı zamanda üretilen ince filmlerin kalınlığından yola çıkılarak, akım toplayıcı üzerinde biriktirilen ince film miktarını tahmin etmek mümkündür. Tam katı hal pillerde üç boyutlu tasarımlara geçilebilmesi için ince film olarak üretilen malzemelerin kaplama kalınlığının optimize edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle üretilen Si ince filmler için kaplama süresine karşılık elde edilen ortalama kaplama kalınlığı değerleri temassız yüzey profilometresiyle alınmıştır.

Daha önce bahsedilen yöntemle gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen bu boşluklu yapı ve kaplama bölgesinden alınan 2 ve 3 boyutlu profilometre görüntüleri Şekil 4.1.a’da açık bir şekilde görülmektedir. Bu görüntüler kaplama yüzeyinin pürüzsüz bir görünüme sahip olduğunu ve tüm kaplama bölgelerinde yükseklik farkının oldukça düşük olduğunu desteklemektedir. Si wafer üzerine 100 W’lık RF uygulama gücüyle 1 saatlik proses sonucu 150 nm’lik kaplama kalınlığı elde edildiği Şekil 4.1.b’de görülmektedir. Buradan hareketle kaplama hızı 2,5nm/dk olarak belirlenmiştir. Deneysel parametrelerin (vakum kazan basıncı, gaz atmosferi, RF gücü vs.) değiştirilmesiyle kaplama hızında önemli değişiklikler olduğu görülmektedir. Kaplama kalınlığından yola çıkılarak hesaplanan kaplama kalınlığı bilgileri, 3 boyutlu pil tasarımında ve elektrot üzerinde biriktirilen aktif malzeme miktarının varsayımsal olarak hesaplamasında kullanılmıştır (Şekil 4.1.c). Kaplanan ince film miktarının belirlenebilmesi için Si yoğunluğu bilinmelidir. İnce film olarak üretilen katkısız Si’nin yoğunluğu 2,285 g/cm³ olarak alınmıştır. Elektrot altlık malzemesi olarak kullanılan paslanmaz çelik 1,55 cm’lik çapa sahiptir ve daireseldir. Buradan hareketle

daire alanı ve kaplama kalınlığını çarpılmasıyla kaplama hacmi hesaplanmıştır. Bulunan değer ile Si'nin yoğunluğu çarpıldığında ortalama kaplama ağırlığı elde edilmiştir. Buradan elde edilen değerler Si ince film pillerin spesifik kapasitelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

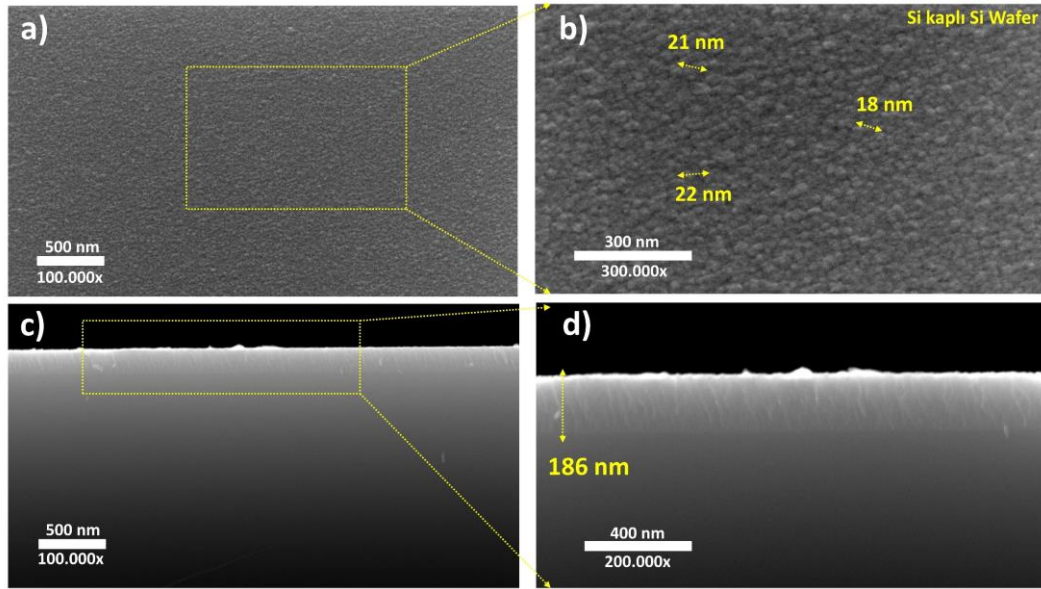


Şekil 4.1. a) Si ince film yüzeyinden alınan 2 boyutlu ve 3 boyutlu profilometre görüntüleri, b) İnce film kaplama kalınlığı ve c) kaplama kalınlığından yola çıkarak hesaplanan aktif malzeme miktarı.

Üretilen Si ince filmlerin yüzey morfolojileri FE-SEM analiziyle tespit edilmiştir. Kaplama kalınlığının kolay bir şekilde belirlenebilmesi ve kararlı fazların açığa çıkarılması için optimizasyon altlık malzemesi olarak Si wafer seçilmiştir. Şekil 4.2.a ve b'de Si ince filmlerin yüzeyden alınan FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, ince filmlerin büyütülmesi sırasında yapıda herhangi bir kümeleşme olmadığı ve Frank Van der Merwe büyüme mekanizmasıyla açıklanan aynı zamanda pürüzsüz ve homojen bir yüzeyle sonuçlanan, kararlı çekirdekçiklerin iki boyutta genişlemesi çıkarılmaktadır. Altlık malzeme olarak Si wafer kullanıldığında birikim homojen tabakalar halinde gerçekleşmiş olup her tane birbirinden net bir şekilde ayrılmaktadır. Bu ayrılmanın başlıca nedeni biriktirilen adatomların yüzeye olan etkileşimlerinin, kendi aralarında göstermiş oldukları etkileşimden yüksek olmasıdır. Böylece adatomlar yüzeye adsorbe olup bir tutunma sağlarken, birbirlerini iterek kümeleşmenin önüne geçilmiş olur.

Thornton modeli baz alınarak öngörülen büyüme yapılarında altlık ısıtma sıcaklığı (T_s) ve biriktirilmek istenen malzemenin ergime sıcaklıkları (T_m) arasındaki ilişki

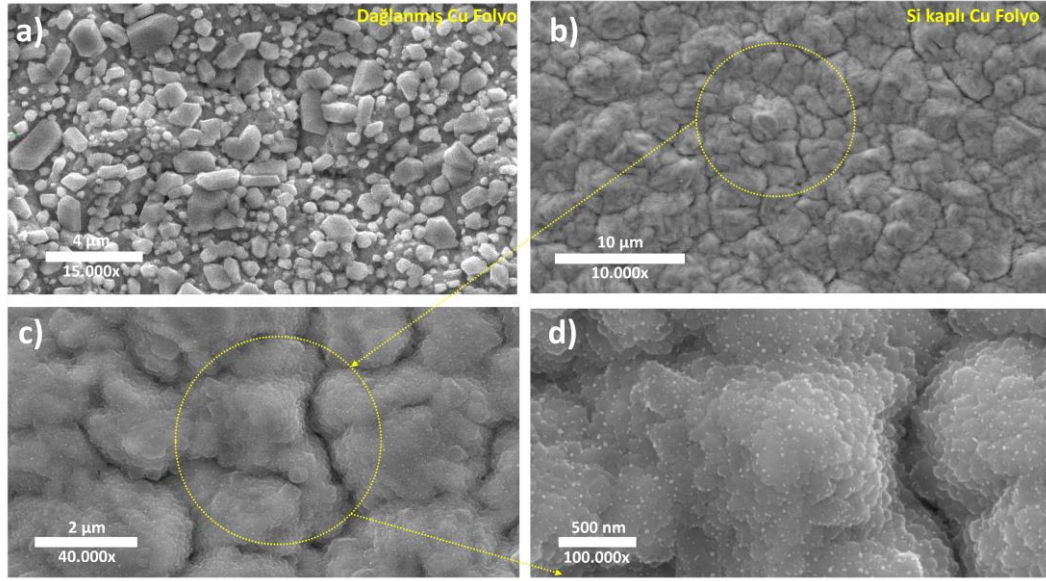
(Ts/Tm) göz önünde bulundurulmalıdır. Si wafer altlık üzerinde biriktirilen ince filmler 250 °C (523 K)'lik bir altlık ısıtma koşullarında üretilmiştir. Si'nin ergime sıcaklığının ise 1410 °C (1683 K) olduğu T/Terg değerinin ise 0,31 olduğu hesaplanmıştır. Bu durumda büyüme türünün Zon II'ye yakın olduğu ve kolonsal yapıların görülebileceği açıktır. Şekil 4.2.c ve d'de ise üretilen ince filmlere ait kesit görüntüleri verilmektedir. Saf Ar plazma atmosferinde Si wafer altlık malzeme kullanılarak 125 W'lık RF gücünde üretilen Si ince filmlerin kolonsal yapıda çekirdekleşme sergilediği kanıtlanmıştır. Buradan hareketle ince filmlere ilişkin büyüme mekanizmasının farklı altlık malzemeleri kullanılarak üretilecek olan Si ince filmler için fikir verici nitelikte olduğu gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Si wafer altlık üzerinde Si ince filmler için FE-SEM görüntüleri a) 100.000x büyütmede yüzey, b) 300.000x büyütmede yüzey, c) 100.000x büyütmede kesit, d) 200.000x büyütmede kesit.

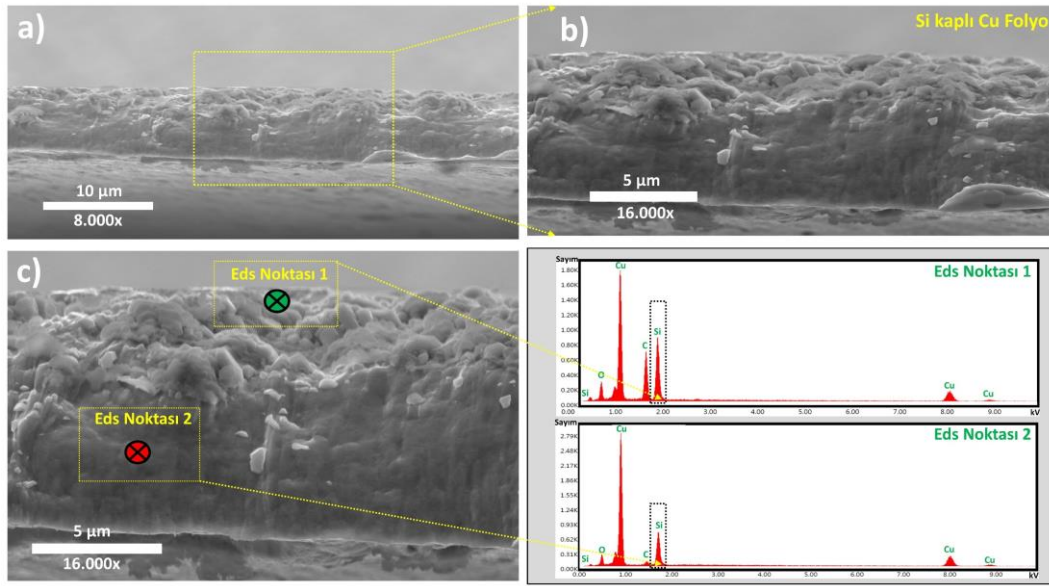
Aşırı pürüzsüz bir yüzeyin kaplama sonrasında elde edilmesi ise filmin büyümesi boyunca enerji yüklü partiküllerin yüzeyi sürekli olarak bombardımana tutmasından kaynaklanmaktadır. Yüzey görüntüleri incelendiğinde yüzeyde biriken partiküllerin boyutunun ortalama 20 nm olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda bu kaplamalarda yüzeyde herhangi bir süreksizlik ve aglomerasyona rastlanmamıştır. Kesit görüntüleri incelenen Si ince filmlerin kaplama kalınlığının (186 nm) yüzey profilometresinde okunan değerden (150 nm) fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun başlıca sebebi olaraksa kesit görüntüsü elde etmek için kırılan wafer'ın eğimli olarak ayrılması olarak gösterilmektedir.

Şekil 4.3’de Cu folyo yüzeyine kaplanan Si ince filmler için yüzeyden alınan FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Cu folyo yüzeyi, yüzeye daha iyi tutunum sağlanabilmesi için %5’lik HCl çözeltisi ile asidik işleme tabi tutulmuştur. Şekil 4.3.a’da asidik işlem sonrası Cu folyo yüzeyinden alınan görüntü mevcuttur. Burada amaç yüzeyde daha fazla kusur oluşturup Si moleküllerinin tutunabileceği bölgeler oluşturmaktır. Aynı şekil incelendiğinde Cu folyo üzerinde porozitelerin arttığı ve tane sınırlarının daha belirgin hale geldiği anlaşılmaktadır. Burada daha belirgin hale gelen tane sınırlarında yer alan boşluklar Si ile doldurulmaktadır. Oluşturulan hatalara tutunumun başarılı bir şekilde gerçekleştiği Şekil 4.3.b, c ve d’de görülmektedir. Oluşturulan Si partiküllerin boşlukları doldurma eğiliminde olduğu ve daha sonra adacıklar şeklinde bir araya geldiği belirlenmiştir. Bu durum Si wafer üzerine biriktirilen Si ince filmlerden daha farklı bir biriktirme mekanizmasının reaksiyona yön vermesiyle açıklanmıştır. Bu adacıkların varlığı Volmer-Weber büyüme mekanizmasının bu biriktirmede kilit rol oynadığını açığa çıkarmıştır. Aynı zamanda bu adacıkların tepe noktalarında görülen beyaz noktacıklar ise birikimin Volmer-Weber mekanizmasıyla sonlandığını kanıtlamıştır. Her bir adacık arasında görülen boşluklar Li^+ iyonları için uygun difüzyon yolu gibi görülse de bu adacıklı yapıların uzun çevrimlerde kararlı bir şekilde yapıyı bir arada tutması mümkün görülmemektedir. Bu durumun önüne geçmek için yüzeyde oluşturulan hataları minimize etmek dolayısıyla asidik işlem süresi, asit türü ve miktarı değiştirmek gerekmektedir. Böylece daha kararlı bir yüzey elde edilip elektrokimyasal çevrim performanslarının geliştirilmesi hedeflenebilir. Cu folyo üzerine kaplamadaki asıl gerekçe ise uygun boyutta elektrotların kolay bir şekilde hazırlanmasının yanı sıra elementel olarak Cu folyo içindeki Si varlığının kanıtlanmasıdır. Bu kapsamda Cu folyo kesitinden EDS analizi gerçekleştirilmiştir [199, 200].



Şekil 4.3. a) Asidik işlem uygulanmış Cu folyo yüzeyinden, b) 10.000x, c) 40.000x ve d) 100.000x büyütmelede Si ince film yüzeylerinden elde edilen FE-SEM görüntüleri.

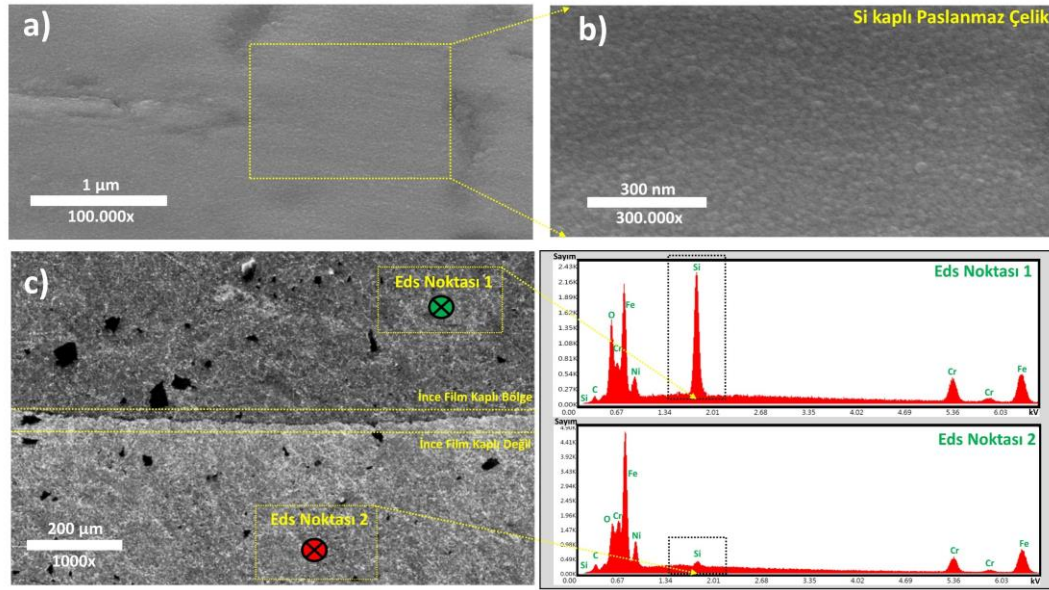
Şekil 4.4'te Cu folyo üzerine biriktirilen Si ince filmlerden alınan kesit görüntüleri ve bu bölgelerden alınan EDS sonuçları görülmektedir. Yüzeyde üzüm salkımı benzeri kümeler halinde birikim gösteren Si ince filmlerin kesit görüntüleri Cu folyonun yüzeyi de dahil olmak üzere 3 boyutlu bir görünüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Yani analiz için hazırlanan Cu folyonun eğilmesi ve bükülmesi nedeniyle kaplama görüntüsü ve kalınlığı net bir şekilde belirlenememiştir. Bunun bir diğer nedeni ise yüzey poroziteleri nedeniyle kaplamanın bu bölgelere birikmesi olarak belirtilebilir. Bu nedenle kaplama tabakasının net bir şekilde belirlenmesi mümkün değildir. Si partiküllerin deforme olan Cu yüzeyinden iç kısmına doğru birikme gerçekleştirdiği bahsedilen görüntüler ile kanıtlanmaktadır. Cu folyo üzerinde kesit alandan ve iki bölgeden alınan EDS analizleri Şekil 4.4.c'de verilmektedir. EDS nokta 1 ve EDS nokta 2'den alınan EDS sonuçlarına göre yüzeye daha yakın bölgelerde Si daha kuvvetli pik verdiği Cu folyo içine doğru gidildiğinde ise bu pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Ortamdaki Si varlığı kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini ve yüzeydeki Si miktarının daha yüksek olduğu mevcut analizle kanıtlanmıştır. Bu durum aynı zamanda Si partiküllerinin Cu folyonun iç kısımlarına doğru yerleştiğini ve elektrot yüzeyinde süreksizlik yarattığını göstermiştir. Elektrot/elektrolit arayüz etkileşimleri ele alındığında bu yapısal oluşum LİP'lerde istenmeyen bir durum olarak not edilmiştir.



Şekil 4.4. a) 8.000x, b) 16.000x büyütmelerde Cu folyo kesitinden alınan FE-SEM görüntüleri ve c) 16.000x büyütmelerde 1 ve 2 no'lu işaretli alanlara karşılık gelen EDS analizleri.

Şekil 4.5 paslanmaz çelik (spacer) yüzeyine biriktirilen Si ince filmlerden alınan FE-SEM ve EDS analizlerini vermektedir. 15,5 mm çapında ve buton tipi hücrelere uyumlu olan bu spacerların altlık malzemesi olarak kullanımı kolay ve pratiktir. Bu altlık malzemeler kaplama yapılmadan önce aseton ve metanol çözeltisi içinde ultrasonik banyo yardımıyla yüzeyindeki kirliliklerden arındırılmıştır. Bu temizlenen yüzeyler asetat kalemi ile çizilerek bir nevi maskeleyme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 100 W kaplama işlemi gerçekleştirilerek tüm yüzeyde (asetat kalemiyle çizilen bölgede dahil) Si ince film birikimi sağlanmıştır. Kaplama işlemi sona erdikten sonra kaplama numuneleri aseton içerisine konularak asetat kalemi ile çizilen bölgede bulunan kaplamanın uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen bu boşluk (EDS noktası 1) ve kaplama bölgesinden alınan (EDS noktası 2) EDS analizleri incelendiğinde (Şekil 4.5.c) Si içeriği net bir şekilde görülebilmektedir. Bu durum kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini açıklamaktadır. Aynı zamanda yüzeyden alınan FE-SEM görüntüleri (Şekil 4.5.a ve b) incelendiğinde kaplamanın Si wafer altlık malzemesi üzerine biriktirilen Si ince filmlerinki ile aynı mekanizmada olduğu görülmektedir. Si ince film birikimi herhangi bir kümelenmeye olanak sağlamadan düzlemsel olarak gerçekleşmiştir. Bu durumda taneler daha belirgin ve difüzyon kanalları daha açıktır. Çelik altlık malzeme kullanılan Si ince film elektrotların diğer tüm alternatiflerden daha iyi kaplama karakteri sergilediği anlaşılmıştır. Tüm bu

nedenlerle üretilecek olan tüm ince film yapıların elektrokimyasal testleri, paslanmaz çelik altlık malzemeler kullanılarak üretilen elektrotlarla gerçekleştirilmiştir.



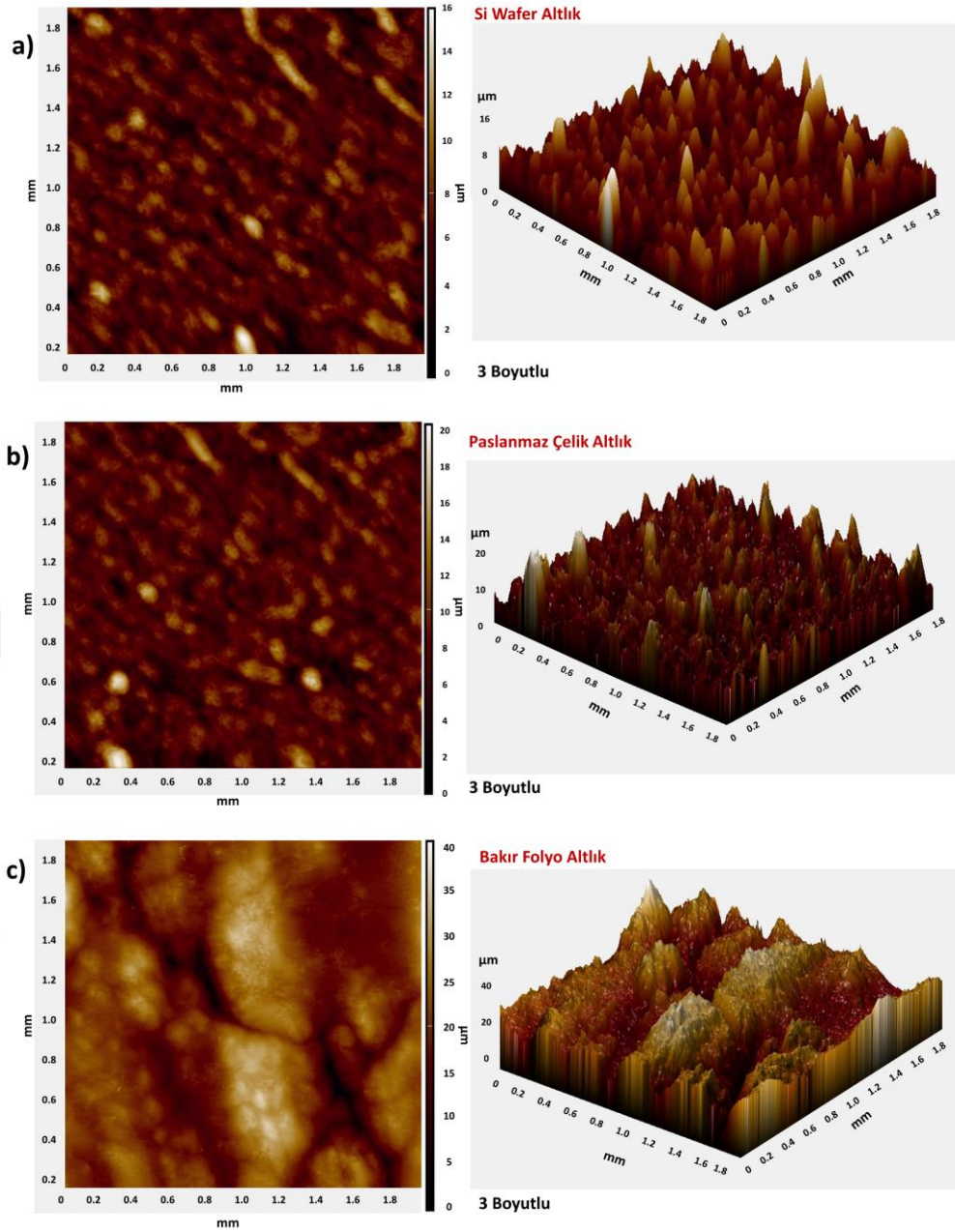
Şekil 4.5. a) 100.000x, b) 300.000x büyütmelerde paslanmaz çelik yüzeyinde biriktirilen Si ince filmlerden alınan FE-SEM görüntüleri ve c) 1 ve 2 no'lu işaretli alanlara karşılık gelen EDS analizleri.

Şekil 4.6. a, b ve c sırası ile Silisyum wafer, paslanmaz çelik ve bakır folyo altlık malzemeleri üzerinde ve saf argon kısmi basıncında üretilmiş olan Si ince film numunelerine ait AFM görüntülerini vermektedir. Mevcut şekiller incelendiğinde Silisyum wafer ve paslanmaz çelik altlık malzemelerinin kullanıldığı üretimlerde pürüzsüz ve tanelerin yüzeye yayılım gösterdiği görülmektedir. Bakır folyo altlık malzemesinin kullanıldığı ince film biriktirme yönteminde ise tanelerin birbirleri ile olan etkileşiminin yüzeye olan etkileşiminden daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda, büyümenin daha çok tane sınırları bölgelerinde meydana gelen adacıklar üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Farklı altlık malzemeleri kullanılarak üretilen Si ince filmlere ilişkin Ra (Roughness average-Ortalama pürüzlülük) ve Rq (Root mean square roughness-Ortalama pürüzlülük değerlerinin karekökü) pürüzlülük parametreleri değerleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Farklı altlık malzemeleri kullanılarak üretilen ince filmler için elde edilen pürüzlülük parametreleri.

Malzeme	Ra (nm)	Rq (nm)
Si Wafer	1,72	2,27
Paslanmaz Çelik	1,78	2,36
Bakır Folyo	4,80	6,07

Şekil 4.6 ve Tablo 4.1’den de anlaşılacağı üzere yapının oldukça pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Paslanmaz çelik üzerinde biriktirilen ince filmlerin pürüzlülük parametrelerinin, parlatılmış Si wafer üzerinde biriktirilen Si ince filmlere göre çok yakın sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Ancak Bakır folyo üzerinde biriktirilen Si ince filmlerin pürüzlülük parametresinin diğer numunelere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum kümelenme ile sonuçlanan Si ince film büyütme işleminin lityum iyon pillerde kullanımını sınırlandırmaktadır. Li^+ iyonlarının Si partikülleri ile alaşımlama/de-alaşımlama yapabilmesi için tanelerin iyi ayrılmış olması ve akım toplayıcıya iyi tutunması gerekmektedir. Kümelenme sonucu yüzeyde yer alan boşluklar sebebiyle elektrolitin doğrudan akım toplayıcıyla temas etmesi mümkün hale gelmektedir. Bu nedenle aktif malzemenin akım toplayıcı yüzeyinden ayrışması ile birlikte pil performansında yaşanan kayıplar, bu tür birikimlerde en sık rastlanan sorunlar olarak dikkat çekmektedir. Buna bağlı olarak yüzeyle daha sıkı bir tutunma gerçekleştiren ince filmlerde ise bu tip sorunların yaşanma ihtimalinin daha düşük olduğu bilinmektedir [201].

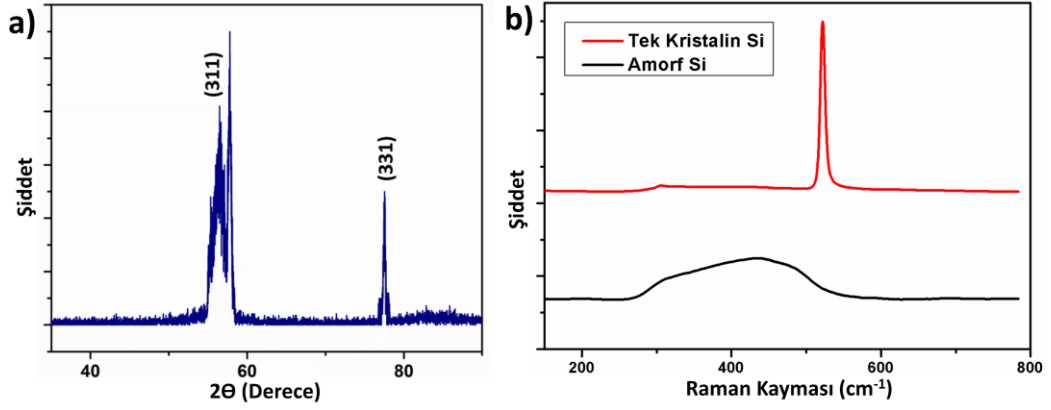


Şekil 4.6. a) Si wafer üzerinde biriktirilen Si ince filmlerden, b) Paslanmaz çelik altlık üzerinde biriktirilen Si ince filmlerden ve c) Bakır folyo altlık üzerinde biriktirilen Si ince filmlerden elde edilen AFM görüntüleri.

Manyetik sıçratma yöntemi ile elde edilen Si ince filmlerin amorf yapıda olduğu bilinmektedir. Yapıyı kristalin hale getirmek için ya elde edilen ince filmlerin belli sıcaklıklarda (600 $^{\circ}\text{C}$, 10 saat) tavllanması ya da kaplama işlemi süresince düşük basınçta altlığın ısıtılması gerekmektedir. Altlık ısıtma işlemi ile birlikte tanelerin yüzeydeki dağılımı daha homojen hale gelmiştir. Aynı zamanda altlık ısıtma işlemi, tanelerin çekirdeklenmesi için de bir tetikleyici kuvvet oluşturmaktadır. Altlık ısıtma işlemi ile elde edilen ince filmlerin yüzeye daha iyi tutunduğu ayrıca literatürde rapor

edilmiştir. Biriktirme sonrası uygulanan tavlama işlemiyle beraber tane sınırlarının daha iyi açığa çıktığı ve yapıda yer alan porozitelerin daha belirgin hale geldiği gösterilmiştir. Üretilen Si ince filmlerin faz kristalografisi Şekil 4.7.a’da görülen XRD analizleriyle desteklenmiştir. Si ince filmlerin XRD grafiği üzerindeki pik pozisyonları 56° ve 76° değerlerine karşılık gelmektedir ve bu pikler (311) düzlemindeki yönelmeyle eşleşmektedir. Amorf Si için XRD analizi yapılırken bir sayım elde etmek mümkün değildir. Bu nedenle kristalin hale getirilmek için tavlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numuneler üzerine X-ışını tüpünün farklı açılarda döndürülmesiyle X-ışınları gönderilmiştir. Böylece Si için spesifik olan (311) düzleminde yer alan difraksiyon pikleri elde edilmiştir [202-204].

Amorf yapıdaki Si ince filmleri, eş eksenli Si (Si wafer) yapılarından ayırt etmek için Raman Spektroskopisi kullanılmıştır. Kristalin ve amorf yapıda bulunan Si için raman görüntüsü Şekil 4.7.b’de verilmiştir. Bu yöntem, kimyasal yapı analizinde kullanılan tahribatsız bir yöntemdir. Si ince film yapılarının Raman analiziyle kolay bir şekilde tayin edilebilmesi için malzemenin altlık malzemeden farklı bir kimyasal yapıya sahip olması gerekir. Bu nedenle Cu folyo üzerine biriktirilen kaplama numuneleri üzerinden gerçekleştirilen Raman analizi ile Si ince film yapısı kanıtlanmıştır. 250 cm^{-1} ’de başlayıp 500 cm^{-1} ’de sonlanan geniş pik amorf yapıda elde edilen Si piki olarak bilinmektedir. Raman pikleri incelenerek malzemenin kristalinitesini belirlemek mümkündür. Şekil 4.7.b’de 525 cm^{-1} ’de görülen keskin pik ise Si wafer üzerine biriktirilen ince filmde elde edilmiştir. Burada altlık malzemesi olarak kullanılan Si waferden gelen keskin pikin, kaplamadan gelen pikleri büyük ölçüde baskıladığı görülmektedir. Yapısal olarak incelendiğinde, düşük kaplama kalınlıklarında çalışıldığında yapıdan herhangi bir Raman piki elde edilemezken, kaplama kalınlığının artmasıyla amorf piklerin varlığı kanıtlanmıştır. Aynı zamanda artan kaplama kalınlığı ile yapının amorf tan mikrokristalin faza dönüştüğü literatürde raporlanmıştır. Yapısal relaksasyona bağlı olarak kalınlığın bağ açısı bozunumuna yol açtığı bilinmektedir. Aynı zamanda amorf Si tabakasına ait raman pikleri azalan bağ uzunluğunun göstergesi olarak daha yüksek frekanslarda (düşük dalga boyunda) ortaya çıkmaktadır [205-207].



Şekil 4.7. a) Si ince film kaplamalarda XRD pikleri ve b) Kristalin ve amorf Si için Raman spektrumları.

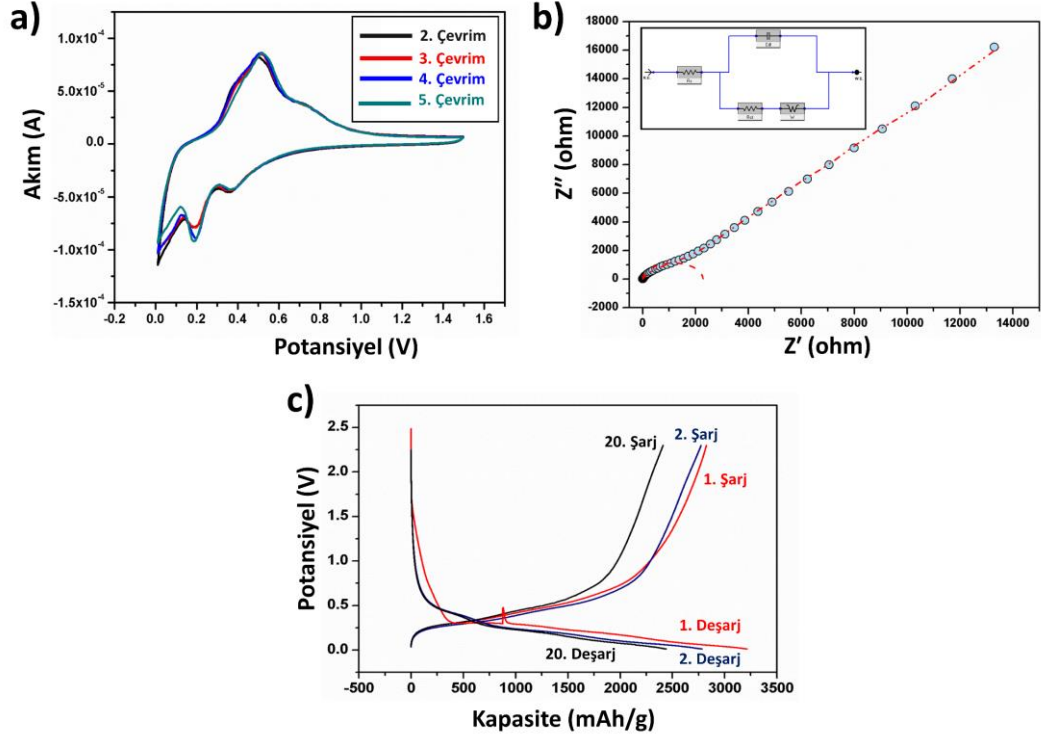
Şekil 4.8.a'da Li/Li^+ 'ya karşı 0,01-1,5 V aralığında $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızında teste tabi tutulmuş ve ilk beş döngüdeki çevrimsel voltametri (CV) voltamogramları görülmektedir. Birinci CV eğrisinin, özellikle de deşarj işlemi için, sonraki çevrimlerde görülen CV profilinden çok farklı olmadığı görülmektedir. 0,4-0,5 V arasındaki hafif eğim, elektrot yüzeyinde SEI tabakasının oluşumu ile ilgilidir. Bu eğrilik ilk çevrim sonrası ortadan kalkmıştır. İnce film Si elektrotlar için alaşımlama mekanizması aşama aşama olacak şekilde 0,3V'de $\text{Li}_{1,7}\text{Si}$ ve yaklaşık 0,2V'de $\text{Li}_{3,25}\text{Si}$ alaşımlarının oluşumuyla meydana gelmektedir. Fakat Si ince filmlerin farklı bölgelerinde meydana gelen alaşımlama mekanizmalarının farklı gerçekleştiği bilinmektedir. Si ve paslanmaz çelik akım toplayıcı arasındaki alaşımlanmış faz, alaşımlanmamış fazlar, ve ince film Si yüzeyinde bulunan hatalar tarafından indüklenen alaşımlama prosesinin başlangıcında difüzyon yollarının Li^+ iyonları tarafından doldurulduğu bilinmektedir. Li^+ iyonlarının alaşımlama mekanizması mevcut elektrolitten ve akım toplayıcıya paralel doğrultudaki difüzyon yollarından kaynaklanmaktadır. Deşarj sırasında Li^+ iyonlarının Si ince film ile alaşımlanmasına rastlanırken, şarj sırasında dealaşımlama reaksiyonu görülmektedir. 0,34 ve 0,50 V'da iki anodik pik, Li_xSi 'den amorf Si'ye faz dönüşümü ile ilgilidir [208-210].

Si ince film elektrotlar için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları Şekil 4.8.b'de gösterilmiştir. EIS analizleri düğme tipi CR2016 pilleri kullanılarak ilk şarj/deşarj sonrası alınmıştır. EIS analizinin çevrim öncesi yapılması metalik Lityum ile elektrolit arasında meydana gelen arayüzey direncine sebebiyet vermiştir. R_s elektrolit ve hücre bileşenleri arasındaki direnci, R_p ise katot yüzeyinde meydana gelebilecek bir katı elektrolit arayüzeyi direncini ifade etmektedir. R_{ct} bileşeni ise şarj

transfer direncini ve W_{dif} ise elektrot yüzeyine lityum iyonlarının difüzyonunu göstermektedir. Si ince film elektrotlarının R_{ct} değeri 2000Ω olarak elde edilmiştir. Elde edilmiş söz konusu değerler herhangi bir iletken bileşen (Karbon) içermeyen ve ince film boyutuna indirgenen Si'nin direncinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durumun bir olası nedeni ise yukarıda bahsedilen Lityum iyonu ve ara yüzey arasında meydana gelen arayüz direnci olduğu düşünülmüştür. Devre bileşenleri göz önüne alındığında Si ince film elektrotlar için diğer bir direnç olan R_p 'nin 10^{-3} mertebesinde düşük bir değerde alındığını göstermektedir. Bu durum ise elektrolit olarak sıvı elektrolit kullanılması nedeniyle açıklanmış olup katı elektrolit kullanılması durumunda bu değerlerin artması düşünülmektedir. Düşük frekans bölgesindeki 45° 'lik eğri bize difüzyon kinetikleri ile ilgili bilgiler vermektedir. Kullanılan altlık malzemenin iletkenliği ve yapısının da direnç faktörleri üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır [211].

Si ince film anotların galvanostatik şarj/deşarj testleri $7 \mu A$ (C/20) sabit akım yoğunluğunda ve 0,1 ile 2,5 V arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile birinci, ikinci ve sekizinci şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.8.c'de sunulmuştur. Şekil 4.8.c'den de görülebileceği üzere Si ince film anotların 20 döngü sonunda yüksek çevrim performansı görülmektedir. Şarj işlemleri boyunca oluşan $Li_{4.4}Si$ bileşiği ile kafes hacminde önemli oranda bir değişiklik gözlenmemiş ve pil yüksek kapasite vermeye devam etmiştir. Bu durumun nanoboyuta indirgenen Si mekanik etkilere karşı daha mukavemetli bir yapı oluşturduğunu kanıtlamaktadır. Elde edilen kalınlık değerleriyle hesaplanan aktif malzeme ağırlığı ile spesifik kapasite değerleri hesaplanmıştır. 20 çevrim sonunda toplamdeşarj kapasitesinin 2440 mAh g^{-1} gibi bir değer elde edilmiştir. Ancak ilkdeşarj eğrisi incelendiğinde teorik kapasite değerlerine çok yakın olan 3215 mAh g^{-1} 'lık birdeşarj kapasitesi, oda sıcaklığında teorik kapasiteye çok yakın olan ilk çevrimden sonra elde edilmiştir. İlk çevrimdeki spesifik kapasite, lityum alaşımlama ve dealaşımlama sırasında elektrodun yüzeyinde oluşan katı elektrolit arayüz (SEI) tabakasının oluşumuna bağlı olarak kararlı şekilde korunabilmektedir. Bunun yanı sıra ikinci çevrimden sonra spesifik kapasitesinin 2784 mAh g^{-1} olduğu görülmüştür. Bu veriler her ne kadar teorik kapasiteye yakın olsa da aktif malzeme ağırlığına bağlı olarak yapılan hesaplamalar varsayımsaldır. Bu nedenle birim alana düşen kapasite miktarı hesaplanmıştır. Birinci, ikinci ve sekizinci çevrim

sonunda sırasıyla $136 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, $118 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ve $103 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 'lik deşarj kapasitesi elde edildiği belirlenmiştir [212, 213].



Şekil 4.8. Si ince film elektrotlardan elde edilen, a) Çevrimsel Voltamogram, b) Nyquist ve c) Galvanostatik Şarj/Deşarj eğrileri.

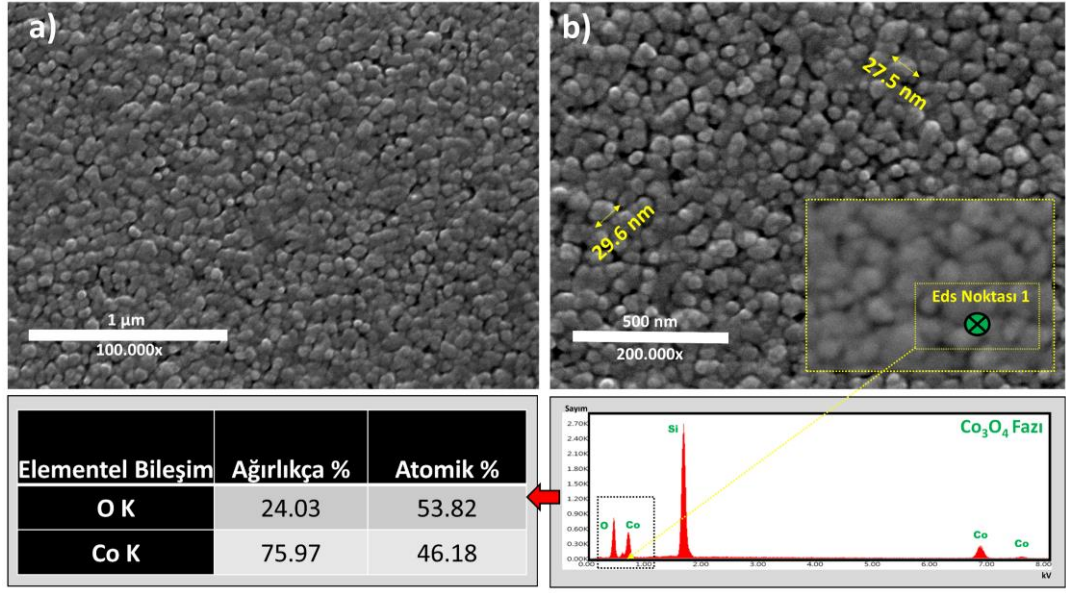
4.2. LiCoO₂ İnce Filmlerin DeneySEL Sonuçları

DeneySEL çalışmaların 2. bölümünde katot malzemesi olarak seçilen LiCoO₂'nin ince film olarak biriktirilmesine odaklanılmıştır. Daha önce de bahsedildiği gibi biriktirme sırasında kullanılan hedef malzemeler ticari LiCoO₂'tozundan üretilmiş olup kaplama işlemi farklı ortam şartlarında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi optimizasyonu daha önce de belirtilen yöntemle tayin edilmiştir. Optimizasyon sonrası belirlenen kaplama hızlarıyla arzu edilen kaplama kalınlığının ne kadar sürede elde edileceği çıkarılmıştır. 125 W'lık RF gücü kullanılarak, 10 mTorr'luk ortam basıncında ve sadece Ar gazı atmosferinde üretilen ince filmlerin FE-SEM analiziyle tespit edilen yüzey morfolojileri Şekil 4.9'da verilmektedir. Kaplama kalınlığının kolay bir şekilde belirlenebilmesi ve kararlı fazların açığa çıkarılması için optimizasyon altlık malzemesi olarak Si wafer seçilmiştir. Si wafer üzerinde belirtilen RF gücünde biriktirilen ince filmler 750 °C'de 2 saat tavlannmıştır. Tavlama sonucu numunelerin farklı bölgelerinden ilk olarak 100.000x büyütmede daha sonra ise 200.000x büyütmede görüntüler alınmıştır. Yüksek yakınlaştırma yapılan bölgeden ise

elementel kompozisyonun belirlenebilmesi için noktasal EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Tanelerin homojen dağılım gösterdiği ve küresele yakın olduğu mevcut görüntülerden anlaşılmaktadır.

Burada üretilen ince filmlerin tane boyutlarının 25-30 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Küçük tane boyutlu olması nedeniyle, yapıda yer alan poroziteler daha az belirgin ve iç içe geçmiş haldedir. Daha iyi bir iyon entegrasyonu için porozitelerin daha belirgin olması gerekmektedir. EDS sonuçlarının hedef malzemeden alınan EDS sonuçları ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Atomik olarak %53 O ve %47 Co oranı EDS sonuçlarından elde edilmiştir. Mevcut yüzdelere göz önünde bulundurulduğunda Co:O oranının 0,88 olduğu hesaplanmıştır. Bu durum yapıda Co_3O_4 fazı varlığının LiCoO_2 fazı varlığından bir hayli fazla olduğunu kanıtlamaktadır. Aynı zamanda tavlama sonucu düşük poroziteli yapı elde edilmiştir. Yapıda bulunan Co_3O_4 fazları, Li^+ iyonlarının yüzeye sıvınmasına ve elektrokimyasal testlerle de ispatlanan kapasite kaybına sebep olmaktadır.

125 W'lık RF gücü kullanılarak 60 dk boyunca yapılan biriktirme işlemi sonucu biriktirme hızının $1,22 \text{ nm dk}^{-1}$ olduğu bulunmuştur. Oksijensiz ortamda gerçekleştirilen biriktirme işleminde elde edilen kaplama hızının diğer ortamlarda gerçekleştirilenlere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durum kazan içinde artan gaz miktarı ile bu gazların kazan ile ve kendi aralarında yapmış olduğu çarpışmalar sonucu ortalama serbest yolun artmasından kaynaklanmaktadır. RF gücünün arttırılarak kaplama hızının geliştirilmesi böylece daha kısa sürelerde daha kalın filmler elde edilmesi mümkündür. Ancak RF gücünün arttırılması hedef malzemenin çatlamasına hatta kırılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle kaplama için seçilen en uygun koşulların 125 W'lık RF gücünün kullanıldığı koşullar olduğu söylenebilir. 250°C 'de altlık ısıtması uygulanarak yüzeyde biriken atomların mobilitesi arttırılmış böylece daha uniform ve homojen filmler elde edilmiştir.

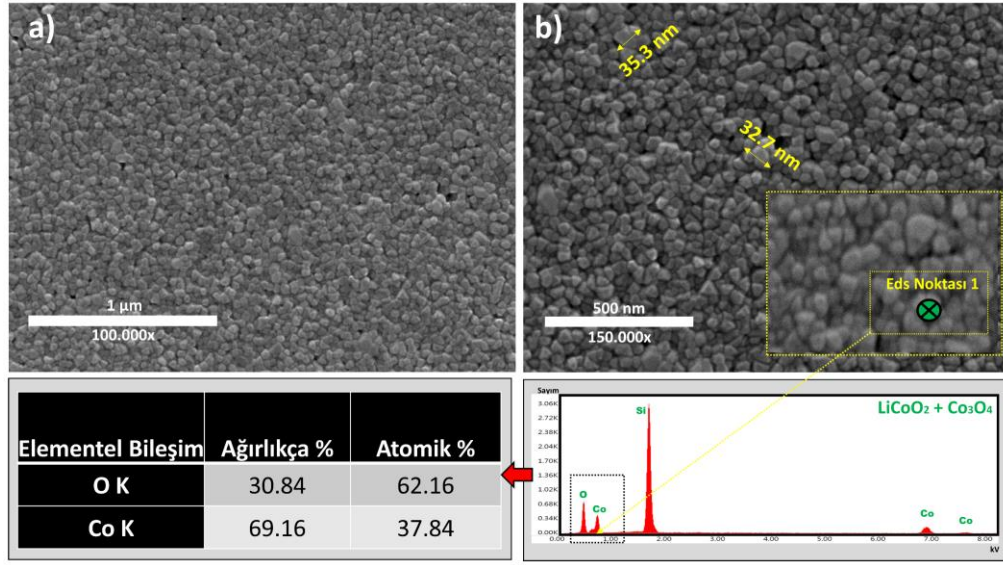


Şekil 4.9. Si wafer altlık üzerinde 125 W’lık RF gücünde 60 dk boyunca, %100 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için FE-SEM görüntüleri; a) 100.000x büyütmede yüzey, b) 200.000x büyütmede yüzey ve EDS analizi.

125 W’lık RF gücü kullanılarak, 10 mTorr’luk ortam basıncında ve % 3 Oksijen ve %97 Argon gazı atmosferinde üretilen ince filmlerin yüzeyinden elde edilen FE-SEM görüntüleri Şekil 4.10’da verilmektedir. Altlık malzemesi olarak Si wafer kullanılarak hem kararlı fazlar açığa çıkarılmış hem de homojen filmler elde edilmiştir. LiCoO₂ ince filmlerin üretilmesi için deneylerin O₂ gazı atmosferinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Si wafer üzerinde ve belirtilen RF gücünde biriktirilen ince filmler, 750 °C’de 2 saat tavlanmış böylece tanelerin belirgin hale gelmesi hedeflenmiştir. 125 W’lık RF gücü kullanılarak 60 dk boyunca yapılan biriktirme işlemi sonucu biriktirme hızının 1,06 nm dk⁻¹ olduğu bulunmuştur. Tavlanan numunelerden FESEM görüntüleri 100.000x ve 150.000x’lik büyütmelerde alınmıştır. Yüksek büyütmede alınan görüntü bölgesinden ise noktasal EDS analizi elde edilmiştir.

Belirtilen kaplama işlemi sonucu üretilen ince filmlerin ortalama tane boyutunun 30-40 nm arasında değiştiği görülmektedir. Kaplama sürecinde ortama O₂ gazının verilmesinin, tane boyutu artışına pozitif etkisi bulunmaktadır. EDS sonuçlarının hedef malzemeden alınan EDS sonuçları ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda %3’lük O₂ gazı atmosferi verilerek üretilen ince filmlerin yapısında, atomik olarak % 62 O ve % 28 Co atomu bulunmaktadır. Bu neticede yapıdaki O atomunun Co atomuna oranı (O:Co) yaklaşık 2,4 olarak hesaplanmaktadır. Bu sonuçlar yapıyı LiCoO₂ yapısına yaklaştırmaktadır. Aynı zamanda yapıda porozitenin diğer numunelere göre

daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum Li iyon difüzyonunu sınırlandırmakta haliyle daha düşük elektrokimyasal performans göstermesine sebep olmaktadır.

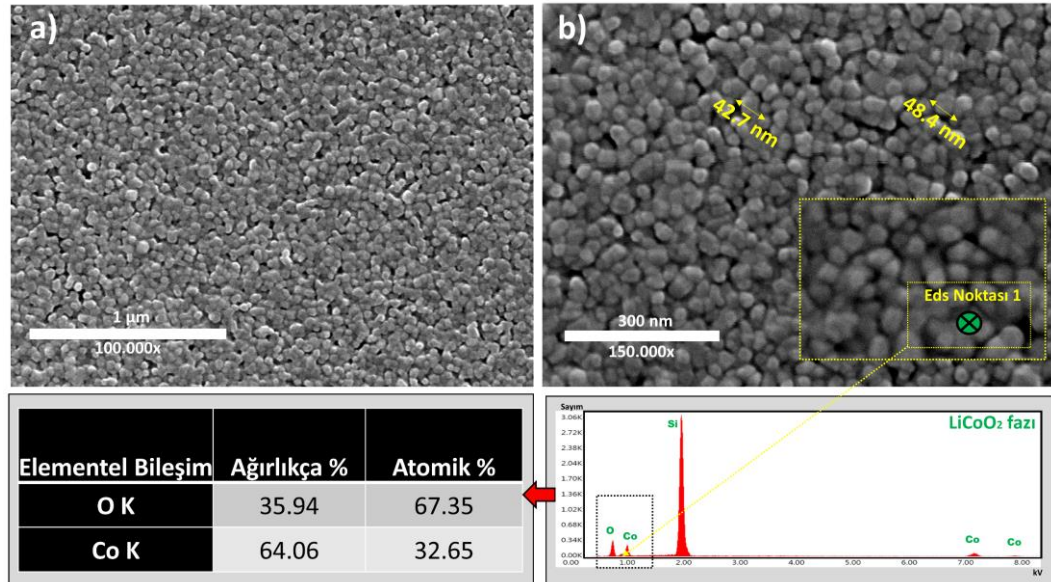


Şekil 4.10. Si wafer altlık üzerinde 125 W’lık RF gücünde 60 dk boyunca, %97 Ar ve %3 O₂ gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için FE-SEM görüntüleri; a) 100.000x büyütmede yüzey, b) 150.000x büyütmede yüzey ve EDS analizi.

125 W’lık RF gücü kullanılarak, 10 mTorr’luk ortam basıncında ve %10 O₂ ve %96 Ar gazı atmosferinde üretilen ince filmlerin yüzey morfolojileri Şekil 4.11’de görülmektedir. Yapısal karakterizasyonların daha sağlıklı gerçekleştirilebilmesi için Si wafer üzerinde belirtilen RF gücünde biriktirilen ince filmler öncekilerde olduğu gibi 750 °C’de 2 saat tavlannmıştır. 125 W’lık RF gücü kullanılarak 60 dk boyunca yapılan biriktirme işlemi sonucu biriktirme hızının 0,97 nm dk⁻¹ olduğu bulunmuştur. Burada en düşük kaplama hızı elde edilme nedeni ise sistemde bulunan oksijen gazı varlığının yüksek olmasıdır. Aynı zamanda target olarak kullanılan malzemenin bu analizde daha yeni olması kaplama hızının daha düşük olmasına sebep olmaktadır. Fesem görüntüleri 100.000x ve 150.000x büyütmelerde alınmıştır. LiCoO₂ malzemesi elektriksel olarak iletken olmadığı için daha büyük büyütmelerde bulanık bir görüntü elde edilmektedir. Bu nedenle belirtilen büyütmelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. 250 °C’de altlık ısıtması uygulanarak yüzeyde biriken atomların mobilitesi artırılmış böylece daha uniform ve homojen filmler burada da elde edilmiştir.

Mevcut yöntem ile üretilen ince filmlerin 40-60 nm aralığında tane boyutuna sahip oldukları tespit edilmiştir. EDS sonuçlarına göre yapıda atomik olarak %67 O ve %32 Co bulunmuştur. Yani yapıda bulunan O:Co oranı 2,09 olarak hesaplanmıştır. Bu

durumda arttırılan O₂ miktarı ile ince film yapısının LiCoO₂'ye yaklaştığı belirlenmiştir. Burada genel olarak, Ar gazı hedef malzemedan koparılan molekülleri altlık malzemeye sıçratmak ve taşımak için kullanılan inert bir gaz olarak işlev görmektedir. O₂ gazının işlevi ise hedef malzemedan koparılan molekülleri oksitleyerek veya yapılarına dahil olarak LiCoO₂ ince filmlerin oluşumunu desteklemektir. Tüm ince filmler homojen tane boyutu dağılımı ve morfolojisi sergilemektedir. Oksijen oranının %10'a kadar arttırıldığı ince filmlerde tanelerin daha iyi bir dağılım sergilediği görülmektedir. Parçacık boyutunun yanı sıra gözenekliliğin de oksijen oranı ile doğru orantılı bir şekilde arttığı görülmektedir. Örneğin, daha düşük oksijen oranlarında 20-30 nm tane boyutuna sahip partiküllerin yoğun birikintilerine karşı yüksek oksijen oranlarında gerçekleştirilen kaplama işleminde ise 40-60 nm'lik iyi tanımlanmış taneler elde edilmektedir. Yüksek sıcaklıktaki tavlama işlemi ile birlikte benzer sonuçlar elde edilmiştir. Aynı zamanda O₂ gazı oranının arttırılması ile birlikte yapıdaki kübik tanelerin miktarı da aynı oranda artış sergilemektedir. Fesem görüntüleri incelendiğinde sadece Ar gazı içeren yapıda daha küresel tanelerin yer aldığı, O₂ gazı ilavesiyle tanelerin kübik yapıya doğru yönelim gösterdiği tespit edilmiştir [214].

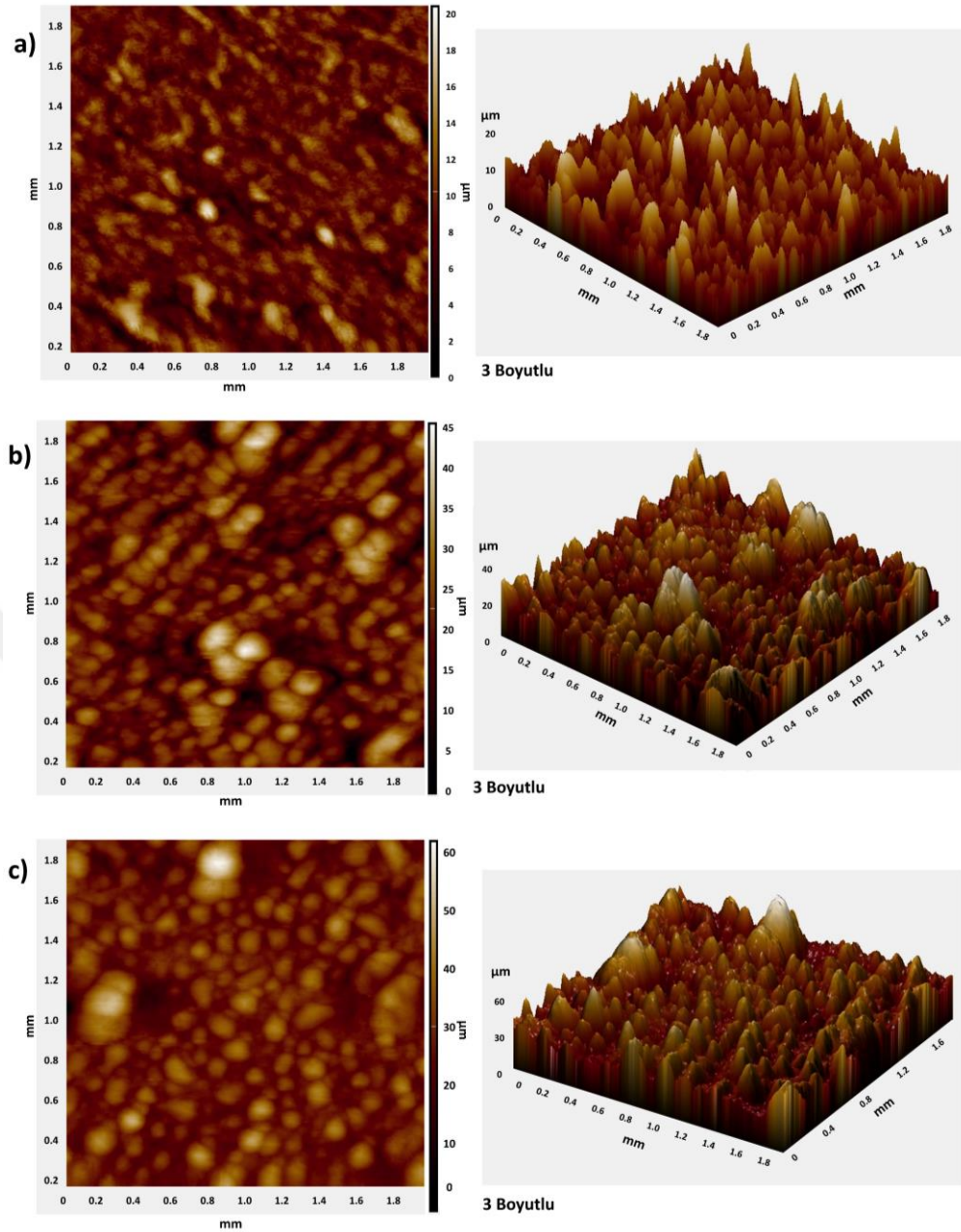


Şekil 4.11. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, %10 O₂ ve % 90 Ar gazı atmosferinde biriktirilen ince filmler için FE-SEM görüntüleri; a) 100.000x büyütmede yüzey, b) 150.000x büyütmede yüzey ve EDS analizi.

Şekil 4.12.a, b ve c 125 W RF gücünde 60 dk boyunca ve sırasıyla saf argon, % 3 oksijen ve % 10 oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş olan LiCoO₂ ince filmlere ait

topografik AFM resimlerini göstermektedir. Tüm biriktirme türlerine ait 3 boyutlu görüntüler incelendiğinde, biriktirmenin ince kolonlar şeklinde gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Tüm biriktirme koşullarında tanelerin yüzeye yayılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak artan oksijen oranı ile birlikte ince film numunelerine ait pürüzlülük değerleri de artış göstermektedir. Oksijen oranının belli bir seviyeden sonra arttırılmasının pürüzlülük değerleri üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır. Tablo 4.2’den de anlaşılabacağı üzere saf argon atmosferinde kaplanmış olan LiCoO_2 ince filmlerin, oksijen atmosferinde kaplanmış olan LiCoO_2 ince filmlerin tüm pürüzlülük parametreleri arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır.

Saf argon gazı atmosferinden üretilen LiCoO_2 ince filmlerde adatomların iç enerjileri daha yüksektir. Aynı zamanda bu durum yüksek mobilitayı da tetiklemektedir. Yüksek mobilitaya sahip olan adatomlar ile pürüzlülük parametreleri daha düşük olan ince filmlerin üretilmesi mümkündür. Bu nedenle Şekil 4.12 ve Tablo 4.2’de de görüldüğü gibi kaplama sırasında artan oksijen gazı oranı ile üretilen LiCoO_2 ince filmlerin pürüzlülük değerleri de benzer şekilde artmaktadır.



Şekil 4.12. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, a) %100 Ar, b) %3 O₂ ve % 97 Ar ve c) %10 O₂ ve % 90 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için AFM görüntüleri.

Arttırılan oksijen gazı kısmi basıncı ile orantılı olarak pürüzlülük parametreleri değerlerindeki artışın bir başka sebebi daha bulunmaktadır. Bu durum, hedef malzeme olarak kullanılan 2 inç'lik çapa sahip LiCoO₂ peletlerin yüzeyinden kopartılan atom veya moleküllere ait fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, vakum kazanına püskürtülen reaktif gazların değişmesi ile açıklanmaktadır. Hedef malzeme yüzeyinden kopartılan LiCoO₂ moleküllerinin reaktif oksijen gazı ile etkileşime girmesi sonucu, iç enerjilerinde bir azalma meydana gelmektedir [215].

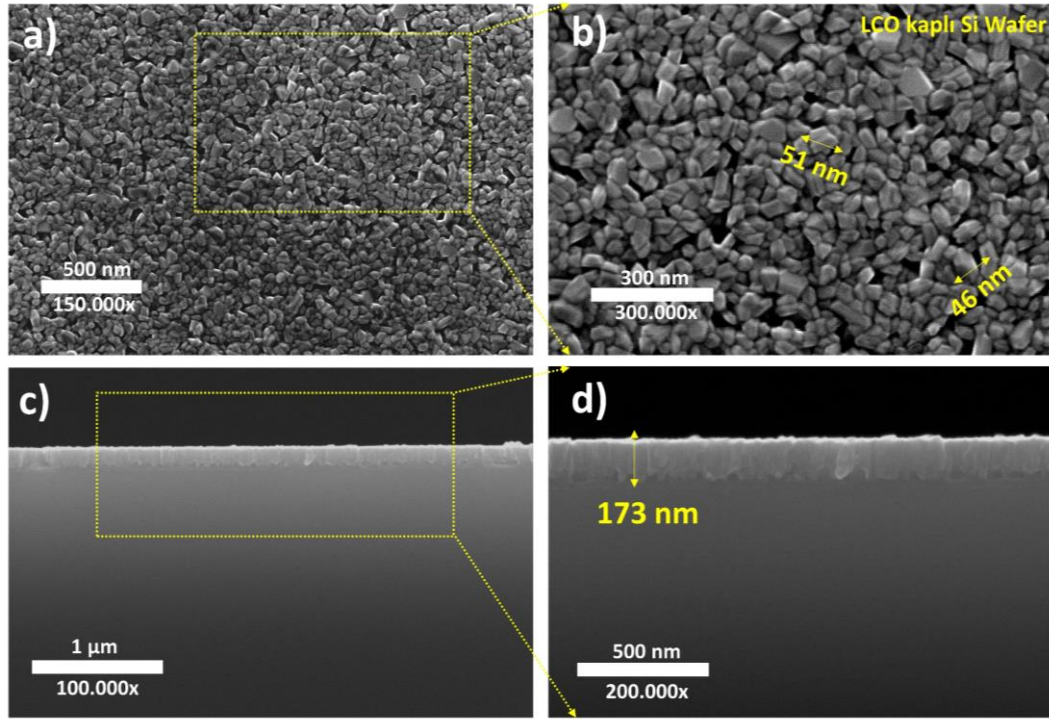
Tablo 4.2. Farklı biriktirme koşullarında üretilen LiCoO_2 ince filmler için elde edilen pürüzlülük parametreleri.

Malzeme	Ra (nm)	Rq (nm)
%100 Ar	1,76	2,30
%97 Ar, %3 O	4,82	6,08
%90 Ar, %10 O	5,04	6,76

%10 ‘luk oksijen gazı kullanılarak biriktirilen ince filmlere ilişkin AFM görüntüleri Şekil 4.12.c’de verilmektedir. Ra ve Rq pürüzlülük parametresi değerleri bu kaplama numunesinde sırasıyla 5,04 nm ve 6,76 nm olarak hesaplanmıştır. Düşük oksijen oranlarında daha pürüzsüz ve düzgün yüzey elde edilirken, oksijen oranının arttırılması yapıda pürüzlülüğü arttırmaktadır. Aynı zamanda düşük oksijen gazı püskürtme oranlarında elde edilen küçük tanelerin yerini, büyük püskürtme oranlarında daha büyük taneler almıştır. Pürüzlülük bakımından incelendiğinde, %3 ve %10’luk oksijen gazı püskürtme oranlarında üretilen ince filmler arasında gözle görülür bir fark bulunmamakla birlikte bir önceki FE-SEM görüntüleriyle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum belli bir oksijen gazı püskürtme oranından sonra yapının stabil hale geldiği ve daha fazla değişmediğini kanıtlamaktadır. Yani oksijen gazı püskürtme oranının %10’un üzerine çıkarılmasının elde edilen ince filmlerin morfolojisi üzerine gözle görülür bir etkisinin olmaması beklenmektedir.

Si Wafer altlık üzerinde 1 saat boyunca 125 W’lık RF gücü uygulanarak ve %10’luk oksijen gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO_2 ince filmler üretim sonrası tanelerin daha iyi penetrasyonu için 750 °C’de 2 saat tavlannmıştır. Tavlama sonrasında üretilen numunelerin yüzey ve kesitlerinden alınan FESEM görüntüleri Şekil 4.13’te verilmektedir. Üretilen ince filmlerin büyüme türlerinin kıyaslanabilmesi ve kanıtlanabilmesi için kesit görüntülerinin alınması gerekmektedir. Daha önce de belirtilen ve büyümenin kolonsal bir şekilde gerçekleştiği büyütme işlemindeki sonuçlar, AFM görüntüleriyle desteklenmiştir. Aynı zamanda tavlama işlemi sonucu biriktirilen ince filmlerin kristalinitesi arttırılmıştır. Mevcut şekiller incelendiğinde tavlama işlemi sonucu daha küresel olan taneler yerlerini daha köşeli tanelere bırakmaktadır. Daha önceki çalışmalarda tavlannmayan ince film kaplamalardan, XRD

analizi sırasında herhangi bir sayım alınamazken tavlama sonrasında ise pikler ortaya çıkmaya başlamıştır.

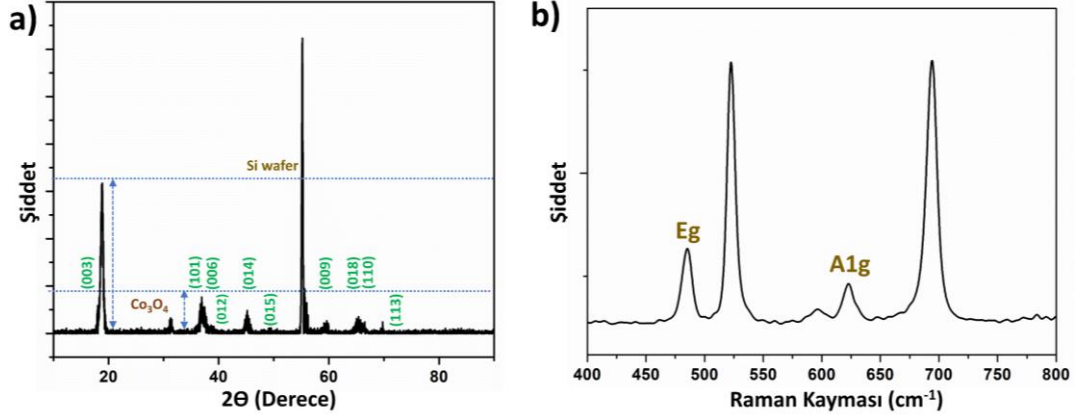


Şekil 4.13. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, %10 O₂ ve % 90 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için tavlama sonrası FE-SEM görüntüleri; a) 150.000x büyütmede yüzey, b) 300.000x büyütmede yüzey, c) 100.000x büyütmede kesit ve d) 200.000x büyütmede kesit görüntüleri.

Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için XRD paternleri Şekil 4.14.a'da verilmektedir. XRD paternleri Cu-K_α ışınması kullanılarak 2θ=10-90° arasında yapılan tarama ile elde edilmiştir. Aynı zamanda kaplama yapılırken altlık yüzeyine 250 °C'lik sıcaklık uygulanmıştır. Sıcaklık uygulanmayan numunelerden alınan FESEM görüntülerinde yoğun kümelenme görülürken bu numunelerden XRD analizi sırasında herhangi bir sayım alınamamıştır. 750 °C'de tavlanan numunelerde de ısıtma işlemi uygulanmayan numunelere göre daha keskin ve belirgin XRD paternleri elde edilmiştir. Şekil 4.14.a'da görüldüğü gibi 2θ= 18.99, 37.33, 38.39, 38.93, 45.18, 49.39, 59.31, 65.40, 66.31 ve 69.92 derecelerde elde edilen pikler için sırasıyla (003), (220), (006), (012), (104), (015), (009), (018), (110) ve (113) düzlemlerinde bir yönelim elde edilmiştir. Buradan en şiddetli yönelimin (003) düzleminde gerçekleştiği görülmektedir. Bu yönelimye sahip LiCoO₂ ince filmlerin LİP'lerde iyi çevrim performansı

sergilemediği bilinmektedir. Bu nedenle üretim sırasında Ar gazının yanında O₂ gazı da verilerek bu yönlenmenin azaltılması amaçlanmaktadır. %100 Ar gazı atmosferinde gerçekleştirilen biriktirme işlemi sonucu uygun LiCoO₂ yapısı elde edilememiştir. Aynı zamanda XRD analizleri incelendiğinde yapıda Co₃O₄ empürite fazları görülmektedir. Yapının aynı zamanda Lityumca fakir olduğu da XRD analizleri ile kanıtlanmıştır. Bu durum pil performanslarına da yansımaktadır ve istenilen voltaj değerlerinde interkalasyon reaksiyonlarını önlemektedir.

Amorf yapıdaki LiCoO₂ ince filmleri, eş eksenli Si (Si wafer) yapılarından ayırt etmek için Raman Spektroskopisi kullanılmıştır. Bu yöntem, kimyasal yapı analizinde kullanılan tahribatsız bir yöntemdir. LiCoO₂ ince film yapılarının Raman analiziyle kolay bir şekilde tayin edilebilmesi için malzemenin altlık malzemeden farklı bir kimyasal yapıya sahip olması gerekir. Bu nedenle Si wafer altlık malzemesi üzerine biriktirilen kaplama numuneleri üzerinden gerçekleştirilen Raman analizi ile yapıda O ve Co elementlerinden kaynaklanan ince film yapısı Şekil 4.14.b’de kanıtlanmıştır. 475 cm⁻¹’de başlayıp 500 cm⁻¹’de sonlanan zayıf pik elde edilen LiCoO₂’ ince filmlerinde O atomunun c ekseninde yapmış olduğu Co-O bağının gerilmesiyle elde edilen E_g modu olarak bilinmektedir. 610 cm⁻¹’de başlayıp 630 cm⁻¹’de sonlanan diğer bir zayıf pik ise, LiCoO₂ ince filmlerinde O atomunun ab düzleminde yapmış olduğu O-Co-O bağının bükülmesi ile elde edilen A_{1g} modu olarak bilinmektedir. Bu modlar LiCoO₂ ince filmlerde R3-m uzay grubunu kanıtlar niteliktedir. Ayrıca Raman piklerinden yapıda safsızlık olarak ortaya çıkabilen ikincil ürün Co₃O₄’ü tespit etmek mümkündür. Hem XRD sonuçları hem RAMAN sonuçları incelendiğinde Co₃O₄’ün ince film olarak düşük miktarda olduğu görülmektedir. 525 ve 695 cm⁻¹’de görülen keskin pikler ise altlıktan gelen Si pikleri olarak bilinmektedir. Düşük kaplama kalınlıklarında çalışıldığında yapıdan herhangi bir Raman piki elde edilemezken, kaplama kalınlığının artmasıyla pikler daha belirgin hale gelmiştir. LiCoO₂ gibi çok hücreli bir hedef malzemeden gerçekleştirilen sıçratma işlemi birçok deneysel koşuldan etkilenmektedir. Bu nedenle farklı koşullarda üretilen numuneler için elde edilen sonuçlar farklılık göstermektedir.

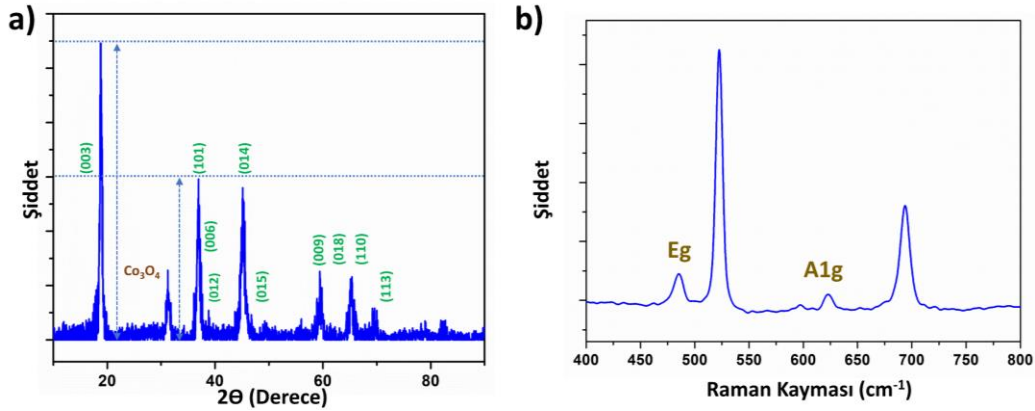


Şekil 4.14. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, % 100 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için tavlama sonrası; a) XRD paternleri ve b) Raman Spektrumları.

%3 Oksijen %97 Ar atmosferinde üretilen ince filmlerin XRD ve Raman analizi Şekil 4.15'de görülmektedir. Yapıya dahil olan oksijenin farklı yönlenmelere sahip pikler ürettiği görülmektedir. Toz LiCoO₂ numunelerinden elde edilen piklerle uyuşan bu pikler yapıda LiCoO₂ ince filmlerinin büyütülmeye başladığını kanıtlamaktadır. Bu pikler yaklaşık olarak 2θ= 18.99, 37.33, 38.39, 38.93, 45.18, 49.39, 59.31, 65.40, 66.31 ve 69.92 derecelerde elde edilen pikler için sırasıyla (003), (220), (006), (012), (104), (015), (009), (018), (110) ve (113) düzlemlerinde yönlenmeye karşılık gelmektedir. Ancak uygulanan oksijen atmosferi oranı da üretilen LiCoO₂ ince filmlerin tamamıyla Co₃O₄ empirite fazlarından kurtulmasına müsaade etmemektedir. Yapıda kalıntı olarak Co₃O₄ fazları bulunuyor olup bu durumun oksijen oranının artırılmasıyla önüne geçilmek istenmektedir. İnce film üretimi sırasında yapıya O₂ kısmi basıncı uygulanmasıyla Şekil 4.15.a üzerinde de görülen ve 2θ= 32°'de açığa çıkan pik, Co₃O₄ fazının (220) düzlemindeki büyümesinden kaynaklanmaktadır. Yapıda kararlı bir LiCoO₂ fazının bulunduğu söylenebilmesi için bu pikten olabildiğince kurtulmak gerekmektedir.

Bu numuneye yönelik Raman analizi sonucu elde edilen görüntü ile oksijensiz ortamda biriktirilen ince filmlerden elde edilen görüntü birbirine benzemektedir. Bu durum yapıdaki Co ve O atomlarının birbiri ile bağ yaptığını kanıtlamaktadır. Ancak bağ şiddetleri birbirinden farklılık göstermektedir. %3 oksijen ortamında üretilen ince filmlerden elde edilen pikler oksijensiz ortamda üretilen ince filmlerden elde edilen piklere göre daha kuvvetlidir. Bu durumun temel sebebinin yapıya dahil olan oksijenin kobalt atomlarıyla daha fazla bağ yapma eğilimine girmesi olarak gösterilmektedir.

Burada da mevcut bağ titreşimleri, Co-O ve O-Co-O bağlarına ait titreşim modlarından kaynaklandığı için elde edilen pikler birbirine yakınlık göstermektedir.

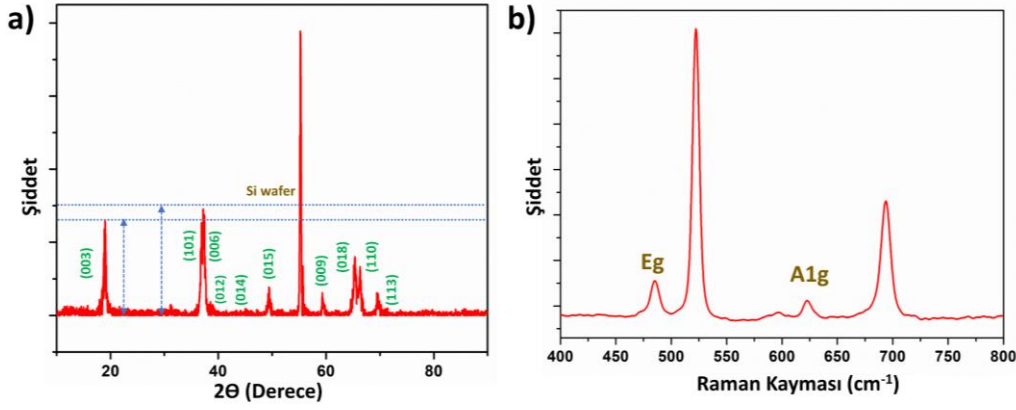


Şekil 4.15. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, %3 O₂ ve %97 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için tavlama sonrası; a) XRD paternleri ve b) Raman Spektrumları.

%10 Oksijen %90 Ar atmosferinde üretilen ince filmlerin XRD ve Raman analizi Şekil 4.16'da görülmektedir. Yapıya dahil olan oksijenin farklı yönlenmelere sahip pikler ürettiği görülmektedir. Toz LiCoO₂ numunelerinden elde edilen piklerle uyuşan bu pikler yapıda LiCoO₂ ince filmlerinin büyütülmeye başladığını kanıtlamaktadır. Elde edilen pikler diğer LiCoO₂ ince filmlerde olduğu gibi $2\theta = 18.99, 37.33, 38.39, 38.93, 45.18, 49.39, 59.31, 65.40, 66.31$ ve 69.92 derecelerde ortaya çıkmaktadır. Bu pikler yine aynı şekilde sırasıyla; (003), (220), (006), (012), (104), (015), (009), (018), (110) ve (113) düzlemlerinde yönlenmeye karşılık gelmektedir. Uygulanan mevcut oksijen atmosferi oranı ile saf LiCoO₂ ince filmlerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Yapıda kalıntı olarak Co₃O₄ fazları bulunmamakla birlikte arttırılan oksijen gazı miktarının, yapıda yer alan LiCoO₂ ince filmlerin miktarında bir artışa yol açtığı kanıtlanmıştır. Bu durum daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, düşük O₂ gazı kısmi basınçlarında üretilen ince filmler ile karşılaştırma sonuçlarıyla desteklenmiştir. Düşük O₂ kısmi basınçlarında görülen Co₃O₄ yapısının (220) düzleminde göstermiş olduğu pikler, mevcut analizde görülmemektedir. Üretim için kullanılan cihazda arttırılan oksijen miktarı ile elde edilen Ar plazmanın kaybolduğu ve biriktirmenin mümkün olmadığı görülmüştür. Bu nedenle toplam gaz miktarının %10 'undan daha fazla oksijen sisteme uygulanamamaktadır. Bu çalışmada kullanılan %10'luk gaz oranı LiCoO₂ ince filmlerin üretilmesi bakımından uygundur.

Oksijen miktarının bir fonksiyonu olarak 750 °C’de tavlanan numunelerin kristalliğini kontrol etmek için XRD analizleri yapılmıştır. İlk yaklaşımda, tüm kırınım paternleri, LiCoO₂ fazının (R-3m uzay grubu) $a=b= 2,82 \text{ Å}$ ve $c = 14,05 \text{ Å}$ birim hücre parametreleriyle hekzagonal bir simetri temelinde olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda her pik ayrı ayrı ele alındığında pik genişliğinin büyük olmasının küçük tane boyuyla ilişkili olduğu bilinmektedir. Bu polikristalin ince filmler, çalışma basıncından açıkça etkilenen tercihli bir yönelme sergilemektedir. Aslında, iki set kırınım modeli gözlenmektedir. Bunlardan ilki, düşük oksijen oranlarında (003) doğrultusunda kuvvetli yönlendirilmiş filmler elde edilmesi sonucudur. Oksijen oranı arttırılmasıyla (003) piklerinin şiddeti azalırken (101) kırınım piklerinin şiddeti ise aynı oranda artmaktadır. (101) doğrultusunda tercihli yönelmenin hızlı Li difüzyonu için (003) düzlemindeki yönelmeden daha uygun olduğu bilinmektedir. Ancak, R-3m ve Fd3m XRD paternleri çok yakın olduğundan, (018)/(110) ve (009)/(015) piklerin ayrılması, R- varlığının tek kanıtı olarak düşünülmektedir. 3m HT-LiCoO₂ fazı ve tepe noktalarının genişliğinden dolayı X-ışını kırınımı, biriktirilen filmlerde LiCoO₂ yapısının varlığını net bir şekilde kanıtlamaktadır [216-218].

Bu numuneye yönelik Raman analizi sonucu elde edilen pikler ile diğer ortamlarda biriktirilen ince filmlerden elde edilen pikler birbirine benzemektedir ve Şekil 4.16.b’de verilmiştir. Bu durum yapıdaki Co ve O atomlarının birbiri ile bağ yaptığını kanıtlamaktadır. Ancak bağ şiddetleri birbirinden farklılık göstermektedir. %10 oksijen ortamında üretilen ince filmlerden elde edilen pikler oksijensiz ortamda ve %3 oksijen kısmi gaz basıncı uygulanan ortamda üretilen ince filmlerden elde edilen piklere göre daha kuvvetlidir. Aynı zamanda piklerin açığa çıktığı dalga boyu kaymaları da tüm numunelerde farklılık göstermektedir. Bu durumun temel nedeni ise yapıda yer alan empürite fazlarının oksijen gazı kısmi basıncındaki artışla ortadan kaldırılmasıdır [219-221].

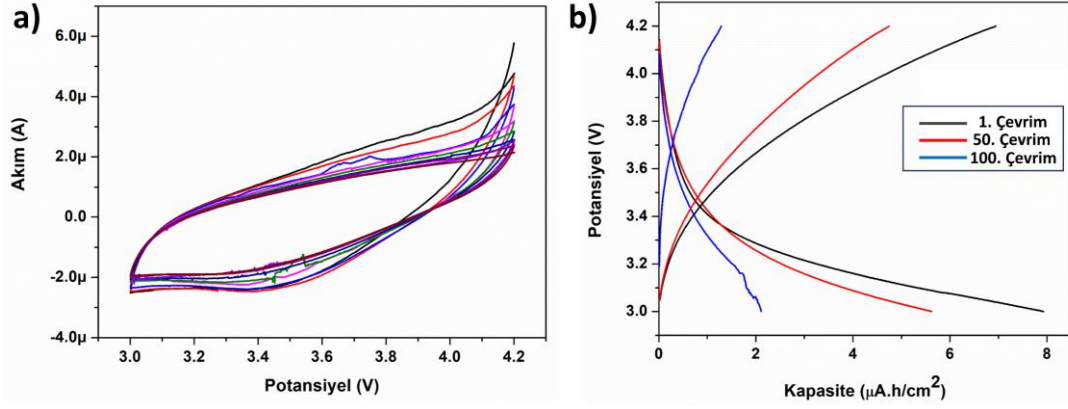


Şekil 4.16. Si wafer altlık üzerinde 125 W'lık RF gücünde 60 dk boyunca, %10 O₂ ve %90 Ar gazı atmosferinde biriktirilen LiCoO₂ ince filmler için tavlama sonrası; a) XRD paternleri ve b) Raman Spektrumları.

Şekil 4.17.a'da oksijensiz ortamda üretilen ince filmlerden elde edilen yarım hücreler, Li/Li⁺'ya karşı 3,0-4,2 V aralığında 0,01 mV s⁻¹ tarama hızında teste tabi tutulmuş ve ilk on döngüdeki çevrimsel voltametri (CV) voltamogramları görülmektedir. Birinci CV eğrisinin, özellikle de deşarj işlemi için, sonraki çevrimlerde görülen CV profilinden çok farklı olmadığı görülmektedir. 3,4-3,6 V arasındaki hafif eğim, elektrotlar içinde gerçekleşen interkalasyon reaksiyonları ile ilgilidir. Fakat üretilen ince film elektrotlar için bu reaksiyonlar için elde edilen pikler belirgin değildir. Bu durum yapıda bulunan Co₃O₄ empirite fazlarına işaret etmektedir. Bu durumun önüne geçmek için ince film üretim sürecinde yapıya argon gazına ek olarak oksijen gazı püskürtülmesi düşünülmüştür.

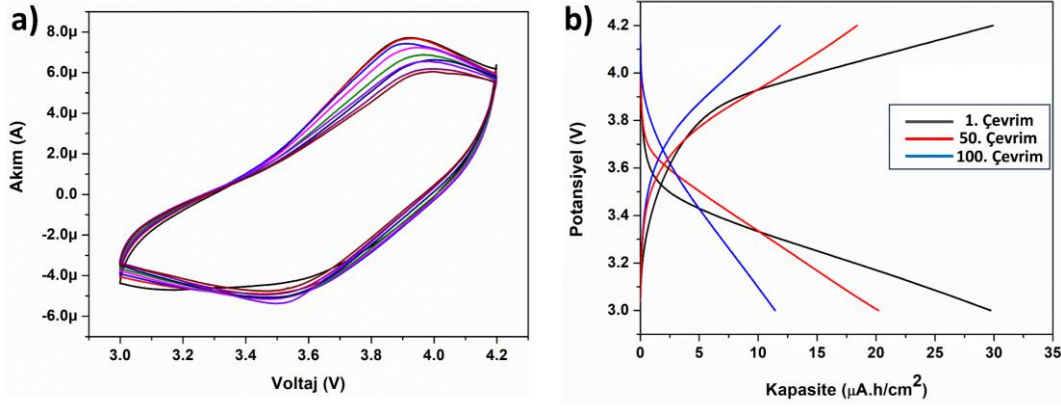
İnce film katot elektrotların galvanostatik şarj/deşarj testleri 6 µA (C/2) sabit akım yoğunluğunda ve 3,0 ile 4,2 V arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile birinci, ellinci ve yüzüncü şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.17.b'de sunulmuştur. Şekil 4.17.b'den de görülebileceği üzere oksijensiz ortamda üretilen ince film katotların 50 çevrim sonunda çevrim performansının düşük olduğu görülmektedir. Şarj/Deşarj işlemleri boyunca oluşan interkalasyon reaksiyonları sonucu Li iyonlarının elektrot tabakaları arasında giriş çıkışı ile malzemenin yapısı bozulmuştur ve pil kapasitesi bir hayli düşmüştür. Üretilen ince filmlerin yapısı XRD sonuçları ile Co₃O₄ bileşiğine yakın olduğu görülmektedir. Bu durum elektrot tabakaları arasında Li iyonlarının ilerlemesini engellemektedir. Bu nedenle 100. çevrim sonrası kapasite değerleri düşmüştür. Daha önceki bölümde saf Si kullanılmış olup malzeme yoğunluğuyla ortalama kütle hesabı yapılabilmektedir. Ancak mevcut bölümde biriktirilen ince film saf olmayıp, yoğunluğu hakkında fikir sahibi olmak mümkün görülmemektedir. Bu

nedenle buradaki pil kapasiteleri birim alana düşen miktarlar gözetilerek hesaplanmıştır. Birinci, ellinci ve yüzüncü çevrim sonunda sırasıyla $8 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, $5,7 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ve $2,1 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 'lik deşarj kapasitesi elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Oksijensiz ortamda üretilen ince filmlerden elde edilen; a) Çevrimsel voltamogramlar ve b) Şarj/Deşarj eğrileri.

Şekil 4.18.a'da %3 Oksijen % 97 Argon gaz atmosferinde üretilen ince filmlerden elde edilen yarım hücreler, Li/Li^+ 'ya karşı 3,0-4,2 V aralığında $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızında teste tabi tutulmuş ve ilk on döngüdeki CV voltamogramları görülmektedir. Birinci CV eğrisinin, özellikle de deşarj işlemi için, sonraki çevrimlerde görülen CV profilleriyle uyum gösterdiği görülmektedir. Ancak artan çevrimlerle reaksiyon gerçekleşen voltaj aralıklarında daralma ve doğru benzeri bir yapı elde edilmektedir. 3,4-3,6 V arasında anodik pik ve 3,8-4,0 V arasında ise katodik pikler görülmektedir. Katodik pik deşarj sırasında lityum iyonların elektrot (katot) tabakaları arasına yerleşmesine atfedilmektedir. Anodik pik ise şarj sırasında Lityum iyonlarının elektrot tabakaları arasından ayrılarak elektrolite geçiş voltaj aralığı olarak bilinmektedir. Üretilen ince film elektrotlar için bu reaksiyonlar için elde edilen pikler oksijensiz ortamda üretilen ürünlere göre daha belirgindir. Aynı zamanda reaksiyon bölgeleri daha net bir şekilde ayırt edilebilmektedir. Oksijen oranının arttırılması yapıda bulunan Co_3O_4 miktarını azaltmış ancak tam olarak bitirememiştir. Bu durumun önüne geçmek için ince film üretim sürecinde oksijen gazı miktarının daha da arttırılması seçenekler arasında tutulmuştur.



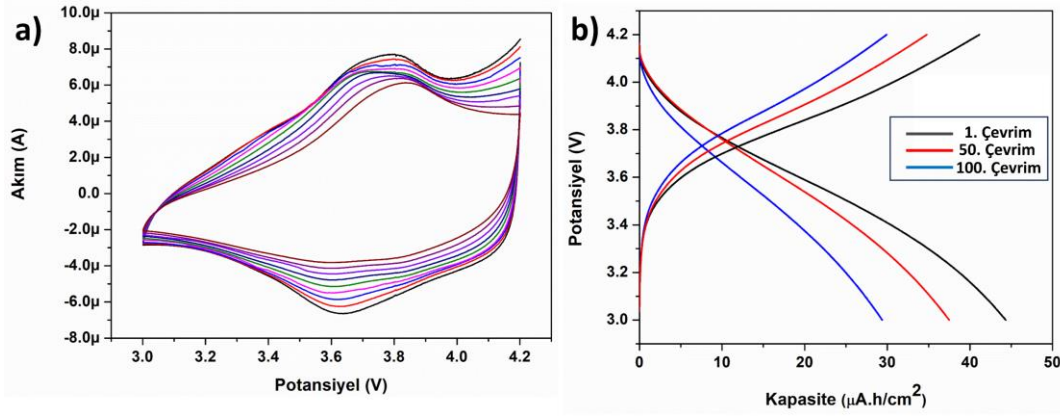
Şekil 4.18. % 3 Oksijen ve % 97 Argon atmosferinde üretilen ince filmlerden elde edilen; a) Çevrimsel voltamogramlar ve b) Şarj/Deşarj eğrileri.

%3 oksijen atmosferinde üretilen ince film katot elektrotların galvanostatik şarj/deşarj testleri $6 \mu\text{A}$ ($C/2$) sabit akım yoğunluğunda ve 3,0 ile 4,2 V arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile birinci, ellinci ve yüzüncü şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.18.b’de sunulmuştur. Şekil 4.18.b’de % 3 oranında oksijen içeren ortamda üretilen ince film katotların 100 çevrim sonunda çevrim performansının oksijensiz ortamda üretilenlerinkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Şarj/Deşarj işlemleri boyunca oluşan interkalasyon reaksiyonları sonucu Li iyonlarının elektrot tabakaları arasında giriş çıkışı ile malzemenin yapısı bozulmuştur ve pil kapasitesi bir hayli düşmüştür. Üretilen ince filmlerin yapısında, yapısal karakterizasyon olan XRD sonuçları ile bir miktar Co_3O_4 bileşiği tespit edilmiştir. Bu durum elektrot tabakaları arasında Li iyonlarının ilerlemesini engellemektedir. Bu nedenle 100. çevrim sonrası kapasite değerleri oksijensiz ortama göre daha yüksektir. Birim alana düşen kapasite miktarı bu kapsamda hesaplanmıştır. Birinci, ellinci ve yüzüncü çevrim sonunda sırasıyla $29 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, $21 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ve $13 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ’lik deşarj kapasitesi elde edildiği belirlenmiştir [222-224].

Şekil 4.19.a’da % 10 Oksijen % 90 Argon gaz atmosferinde üretilen ince filmlerden elde edilen yarım hücreler, Li/Li^+ ’ya karşı 3,0-4,2 V aralığında $0,01 \text{ mV s}^{-1}$ tarama hızında teste tabi tutulmuş ve ilk on döngüdeki CV voltamogramları görülmektedir. Birinci CV eğrisinin, özellikle de deşarj işlemi için, sonraki çevrimlerde görülen CV profilinden çok farklı olmadığı görülmektedir. 3,4-3,6 V arasında anodik pik ve 3,8-4,0 V arasında ise katodik pikler görülmektedir. Katodik pik deşarj sırasında lityum iyonların elektrot (katot) tabakaları arasına yerleşmesine atfedilmektedir. Anodik pik ise şarj sırasında Lityum iyonlarının elektrot tabakaları arasından ayrılarak elektrolite

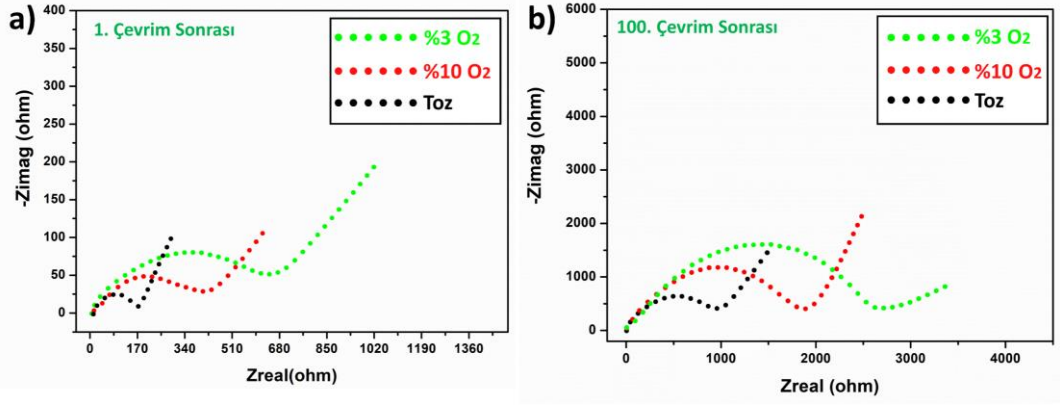
geçiş voltaj aralığı olarak bilinmektedir. Üretilen ince film elektrotlar için bu reaksiyonlar için elde edilen pikler diğer ortamlarda üretilenlere göre daha belirgindir. Oksijen oranının arttırılması biriktirilen ince filmlerin tamamının LiCoO_2 'ye dönüşmesini sağlamıştır. Böylece kristalin yapıdaki düzensizlikler engellenmiş ve yapıdaki empirite fazların varlığı elimine edilmiştir. Bu durum Lityum iyonlarının hareket edebileceği difüzyon yollarının geliştirmiş ve çevrim performansı üzerinde olumlu sonuçlanmıştır [225-228].

% 10 oksijen atmosferinde üretilen ince film katot elektrotların galvanostatik şarj/deşarj testleri $6 \mu\text{A}$ (C/2) sabit akım yoğunluğunda ve 3,0 ile 4,2 V arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırası ile birinci, ellinci ve yüzüncü şarj-deşarj eğrileri Şekil 4.19.b'de sunulmuştur. % 10 oranında oksijen içeren ortamda üretilen ince film katotların 100 çevrim sonunda çevrim performansı diğer ortamlarda üretilen ince filmlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Şarj/Deşarj işlemleri boyunca oluşan interkalasyon reaksiyonları sonucu Li iyonlarının elektrot tabakaları arasında giriş çıkışı ile malzemenin yapısı bozulmuştur ve pil kapasitesi bir hayli düşmüştür. Üretilen ince filmlerin XRD sonuçları ile desteklenen yapısında saptanan Co_3O_4 bileşiği, oksijen oranının % 10'a çıkarılması ile tamamen ortadan kaldırılmıştır. Bu durum elektrot tabakaları arasında Li iyonlarının ilerlemesini engellemektedir. Bu nedenle 100. çevrim sonrası kapasite değerleri diğer ortamlarda biriktirilen ince filmlere göre daha yüksektir. Birim alana düşen kapasite miktarı bu kapsamda hesaplanmıştır. Birinci, onuncu ve yirminci çevrim sonunda sırasıyla $48 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$, $37 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ve $29 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 'likdeşarj kapasitesi elde edildiği belirlenmiştir. Sıçratma gazı atmosferinde O_2 gazı bulunması durumunda, üretilen ince filmler oksijen açısından zenginleşmektedir. Bu durumda oluşan ince filmlerin taneleri arasında yer alan kanallar Li^+ iyonların hareketine izin vermektedir. O_2 gazının artmasıyla birlikte ince film olarak üretilen pillerin çevrim performansları da kademeli olarak artmaktadır. Üretilen ince filmlerde kullanılan sıvı elektrolitten katı elektrolite geçilmesiyle birlikte mevcut bataryalarda kapasite korunumunun geliştirilmesi düşünülmektedir.



Şekil 4.19. %10 Oksijen ve %90 Argon atmosferinde üretilen ince filmlerden elde edilen; a) Çevrimsel voltamogramlar ve b) Şarj/Deşarj eğrileri.

Şekil 4.20, çevrim öncesi ve 100 çevrim sonrası koşullarda ince film olarak oluşturulan pil hücreleri ve LiCoO_2 tozu için Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testlerini göstermektedir. Her bir Nyquist eğrisi, yük transfer direncine karşılık gelen yüksek frekans bölgesinde bir yarım daire ve ardından difüzyon parametresi olarak atanan düşük frekans bölgesinde yaklaşık 45 derecelik düz bir çizgiden oluşmaktadır. Çevrim öncesi testler incelendiğinde %10'luk O_2 atmosferinde üretilen numunelerinin yük transfer direnci ve difüzyon hızlarının diğer numunelere göre oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Biriktirme sırasında oksijen içeriğindeki artış, bileşimdeki LiCoO_2 fazlarının oranının artmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda düşük oksijen kısmi basınçlarında üretilen numunelerde elektrot arayüzü ile elektrolit arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle çevrim öncesi Nyquist eğrileri incelendiğinde, çevrim sonrası değerlere göre yük transfer direncinin azaldığı ve difüzyon değerlerinin arttığı görülmüştür. 100 çevrim sonrası elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında; LiCoO_2 tozu, %10 ve %3'lük O_2 atmosferinde üretilen numuneler için yük transfer dirençleri sırasıyla 990, 1985 ve 2700 ohm olarak belirlenmiştir [229].

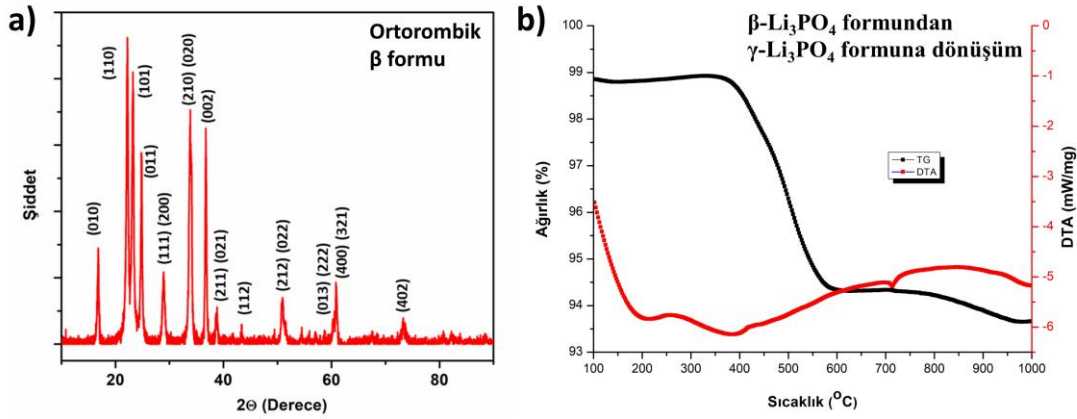


Şekil 4.20. LiCoO₂ ince filmler için a) Çevrim öncesi ve b) 20 Çevrim sonrası Nyquist eğrileri.

4.3. LIPON İnce Filmlerin Deneysel Sonuçları

Li₃PO₄'ün kristal yapıları wurtzitten türetilmiştir. Lityum ve fosfor katyonlarının bir dizi tetrahedral bölge üzerinde sıralandığı, oksijenin de bir araya gelmesiyle yaklaşık olarak hegzagonal sıkı paket yapının olduğu bilinmektedir. Li₃PO₄ bileşiğinin α , β ve γ -Li₃PO₄ olmak üzere üç kararlı polimorfu bulunmaktadır. α -Li₃PO₄ formu erime noktasının hemen altında bulunan kısa bir aralıkta stabilite göstermektedir. γ -Li₃PO₄ formu kinetik olarak oda sıcaklığına kadar kararlı olmasına rağmen 40 °C altında termodinamik olarak kararlı olan form β -Li₃PO₄ formudur. β -Li₃PO₄ formundan γ -Li₃PO₄ formuna dönüşüm 480-500 °C arasında gerçekleşmekte olup bu dönüşüm geri dönüştürülememektedir. γ -Li₃PO₄ formundan α -Li₃PO₄ formuna ve α -Li₃PO₄ formundan sıvı faza tersinir geçiş sırasıyla 118 °C ve 122 °C civarında gerçekleşmektedir.

Li₃PO₄ gibi camsı malzemeler, genellikle katı hal reaksiyonu tekniğiyle üretilmektedir. Erime noktasının biraz üzerine kadar ısıtılan malzemenin hızlı bir şekilde soğutulmasıyla bu malzemenin sentezlenmesi mümkündür. Eğer kaliteli bir form elde edilmek istenirse soğutma hızı yükseltilmelidir. Eğer soğutma hızı istenilen seviyede değilse, malzememiz camsı ve kristalin formu bir arada içermektedir. Hızlı soğutma ile ilgili literatürde birçok yöntem rapor edilmiştir.

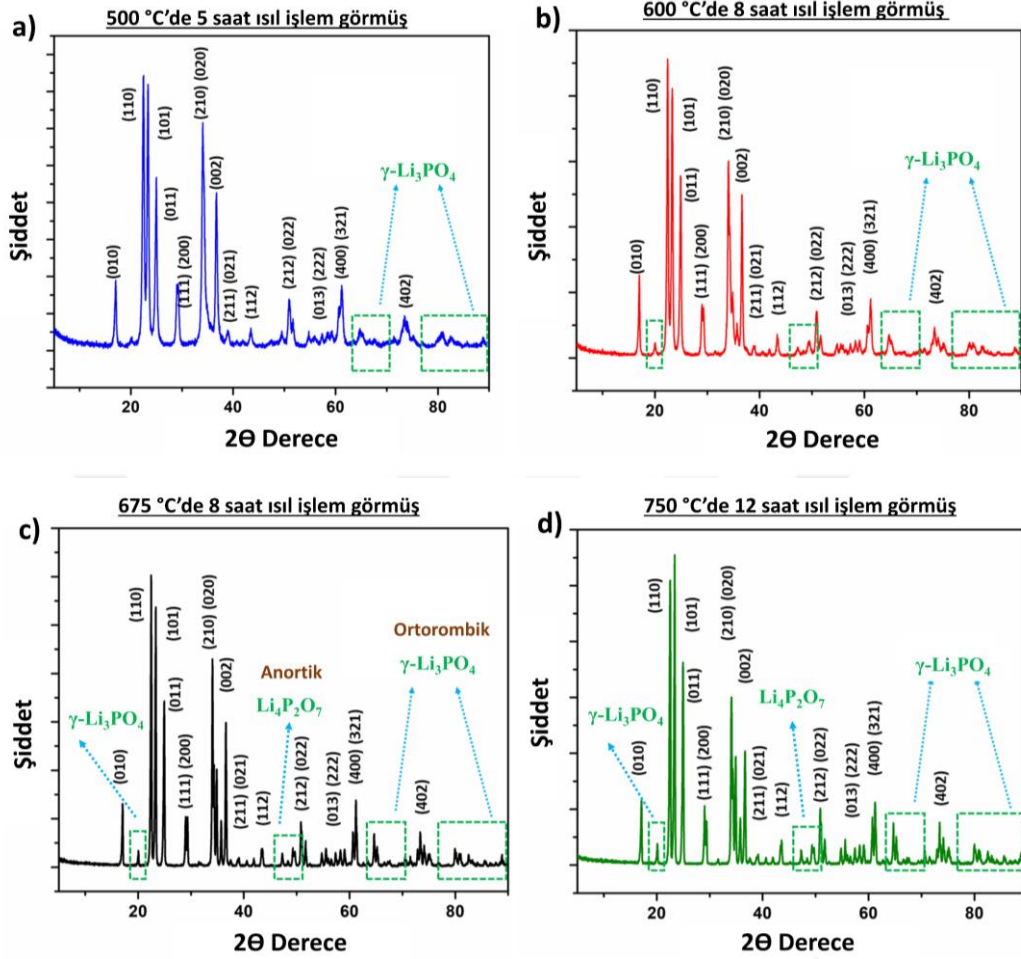


Şekil 4.21. Lityum fosfat tozlarından elde edilen a)XRD paternleri ve b) termal analizler.

Mevcut çalışmada Li₃PO₄ üretimi için sıvı faz yönteminden faydalanılmıştır. Li₃PO₄ üretimi için ön malzeme olarak Li₃CO₄ ve H₃PO₄ malzemeleri kullanılmıştır. Saf su içerisinde çözölen Lityum karbonat üzerine seyreltilmiş fosforik asit çözeltisi damla damla eklenmiştir. Daha sonra beyaz lityum fosfat tozları çözelti dibine çöktürölmüştür. Çöken bu tozlar filtre kâğıdı yardımıyla süzölerek 24 saat oksijensiz ortamda kurutulmuştur. Elde edilen bu tozlardan alınan XRD paternleri Şekil 4.21.a’da görölmektedir. Sonuçlar amorf ve kristalin fazların her ikisini de içermektedir. Aynı zamanda sonuçlar tozların temel olarak kristalin Li₃PO₄ fazından meydana geldiğini kanıtlamaktadır. Li₃PO₄ tozlarının XRD pikleri (Referans kodu: #96-901-2501) kodu ile örtüşmektedir. Sonuçlar aynı zamanda P m n 2₁ uzay grubuna ait ortorombik yapı ile örtüşmektedir. β-Li₃PO₄ formundan γ-Li₃PO₄ formuna dönüşüm sıcaklığının altında sıvı hal yöntemiyle üretilen tozlarda en kararlı fazın β-Li₃PO₄ olduğu görölmüştür.

Aynı zamanda Şekil 4.21.b üzerinde Li₃PO₄ numunesine ilişkin termal analiz (DTA ve TGA) sonuçları yer almaktadır. Yaklaşık 700 °C’de görölen ekzotermik pik yapıda görölen değışikliğe işaret etmektedir. Bu sıcaklıktan sonra numune kristal yapısında değışiklikler görölmektedir. 2 inç boyutunda kalıplarda preslenerek pelet haline getirilen numunelerin hangi sıcaklıkta ısıl işlem göreceğine buradan elde edilen sonuçlarla karar verilmiştir. TG grafiğinde görölen %5’lik azalma ise numunenin β-Li₃PO₄ formundan γ-Li₃PO₄ formuna dönüşüm sıcaklığına karşılık gelmektedir. Bu dönüşüm yapıda yer alan bağların uzunluğunu ve kuvvetini etkilemektedir. Bu dönüşüm 775 °C’ye kadar sürmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda yapıda β-Li₃PO₄

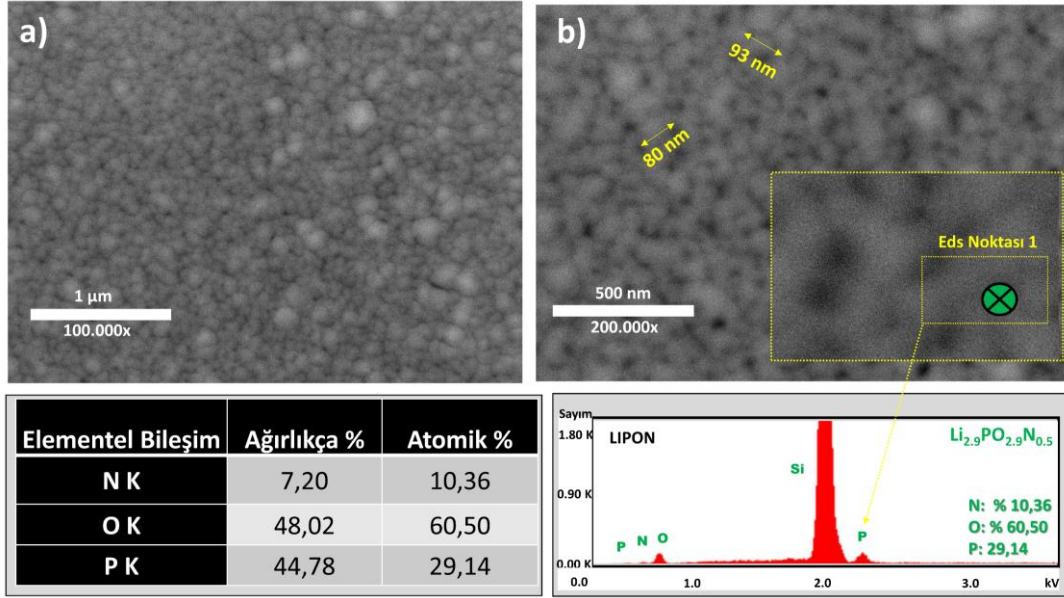
formu bulunmadığından dönüşüm gerçekleşmemektedir. 620 °C’de is monoklinik $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ fazının oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.22. a) 500 °C, b) 600 °C, c) 675°C ve d) 750°C’de 8 saat ısıtım işlemi gören numuneler için XRD paternleri.

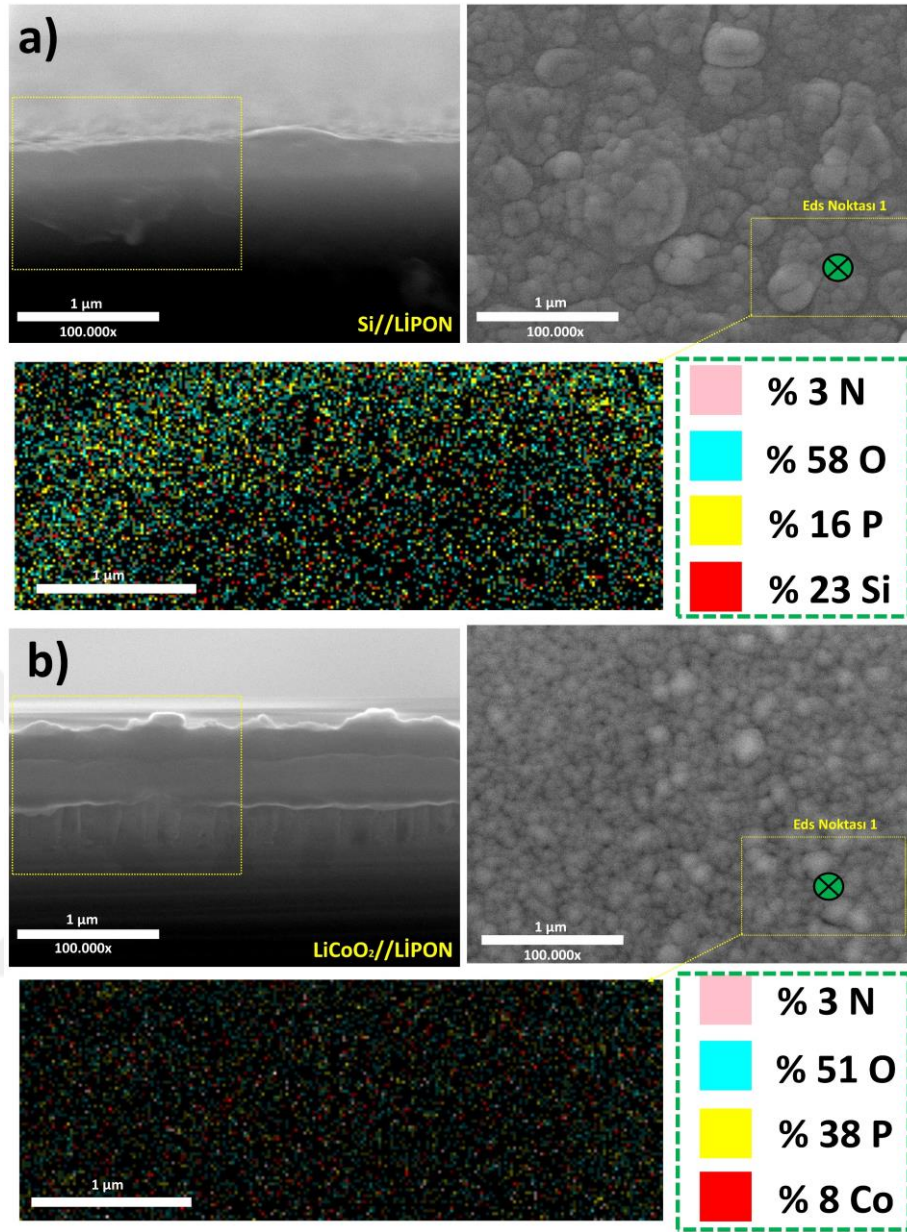
Şekil 4.22’de ısıtım işlemi görmüş Li_3PO_4 tozları için XRD analizleri verilmiştir. Burada 500 °C, 600 °C, 675°C’de ve 750°C’de 8 saat ısıtım işlemi gören numuneler karşılaştırılmıştır. Isıtım işlemi görmemiş $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formundan farklı olarak yeni elde edilen yapıda kalıntı $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formuna ait izlere rastlanmıştır. $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formundan $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formuna dönüş geri dönüştürülemez olduğundan $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formunu tekrar elde etmek mümkün değildir. Isıtım sonucu elde edilen diğer bir pik ise $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ kristaline aittir. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ yapısının düşük sıcaklıkta anortik (P-1) ve yüksek sıcaklıkta monoklinik (P121/n1) olmak üzere iki adet polimorfu bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıkta oluşan monoklinik $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ fazının paternleri, ortorombik Li_3PO_4 fazı ve düşük sıcaklıkta elde edilen anortik $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ fazı ile örtüşmektedir. Genelde ısıtım sonucu görülen faz dönüşümlerinde monoklinik $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ fazına rastlanmamaktadır. Isıtım

işlem sonucu $2\theta=21^\circ$, 28° , 32° ve 41° 'de görülen pikler $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ fazına atfedilmektedir. $2\theta=19^\circ$, 36° ve 51° 'de görülen pikler ise $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formuna atfedilmektedir.



Şekil 4.23. LIPON ince filmler (Ar/N_2 Atmosferi) (125 W) için FESEM ve EDS analizi a) $100.000\times$ büyütmede ve b) $200.000\times$ büyütmede.

LIPON ince filmler, RF manyetik sıçratma yöntemiyle N_2 atmosferinde Li_3PO_4 hedef malzemesi kullanılarak kolaylıkla üretilebilmektedir. Yüksek N içeren kaplama proseslerinde iyonik taşınımın geliştirildiği çeşitli çalışma grupları tarafından rapor edilmiştir. Değişen N/P oranıyla LIPON ince filmlerde elektriksel özellikler de değişmektedir. Şekil 4.23'de 125 W 'lık uygulama gücünde silisyum wafer altlık kullanılarak N_2 atmosferinde üretilen ince filmlerin FESEM görüntüleri verilmiştir. Ortalama tane boyutu bu kaplama numuneleri için $80\text{-}90\text{ nm}$ olarak kaydedilmiştir. Aynı zamanda EDS analizi gerçekleştirilerek yapıdaki N, P ve O atomlarının varlığı kanıtlanmıştır. N ve P atomlarının atomik yüzdeleri oranlandığında N/P oranı $0,5$ olarak bulunmuştur. Verilen oranın iyonik iletkenliği etkilediği bilinmektedir.

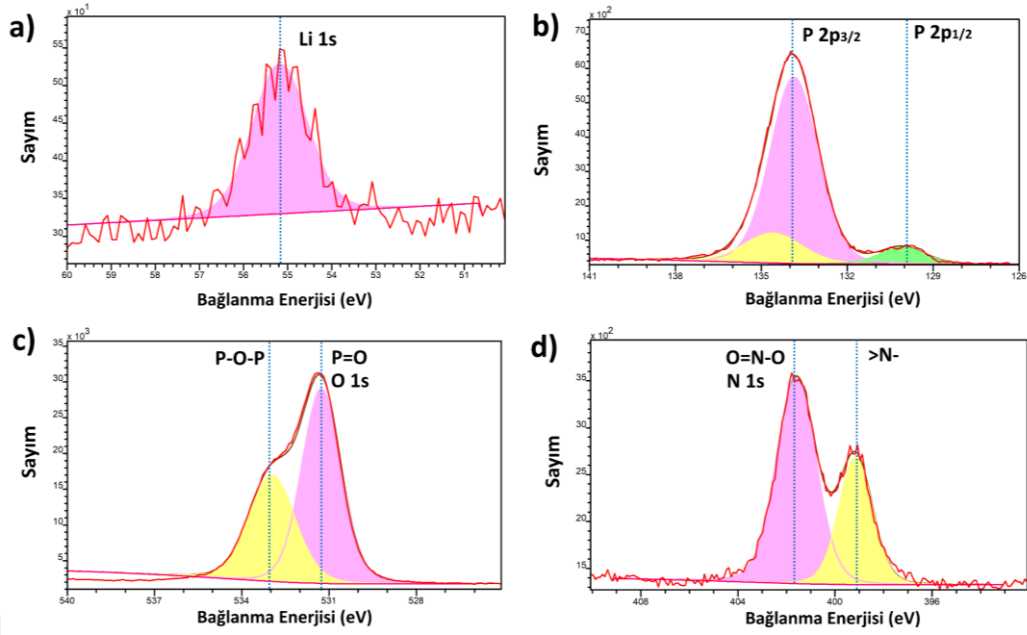


Şekil 4.24. a) Si//LIPON ve b) LiCoO₂//LIPON elektrotlar için noktasal haritalama görüntüleri.

Şekil 4.24'te 125 W'lık uygulama gücünde LCO ince film kaplı silisyum wafer altlık kullanılarak N₂ atmosferinde üretilen ince filmlerin noktasal haritalama metoduyla elementel analizi verilmiştir. Böylece yapıda Co, N, O ve P varlığı kanıtlanmıştır. Burada kaplama %7 lik Oksijen ortamında Si wafer üzerine biriktirilen LCO ince filmlerin üzerine gerçekleştirilmiştir. Kaplama görüntüleri incelendiğinde, bazı bölümlerinde kümelenmelerin ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Si wafer üzerine kaplanan LIPON ince filmlerde böyle bir problemle karşılaşılmamıştır. Noktasal haritalama görüntülerinden atom dağılımının homojen ve tek düze olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda mevcut şekilde üretilen çok tabakalı ince filmlerin

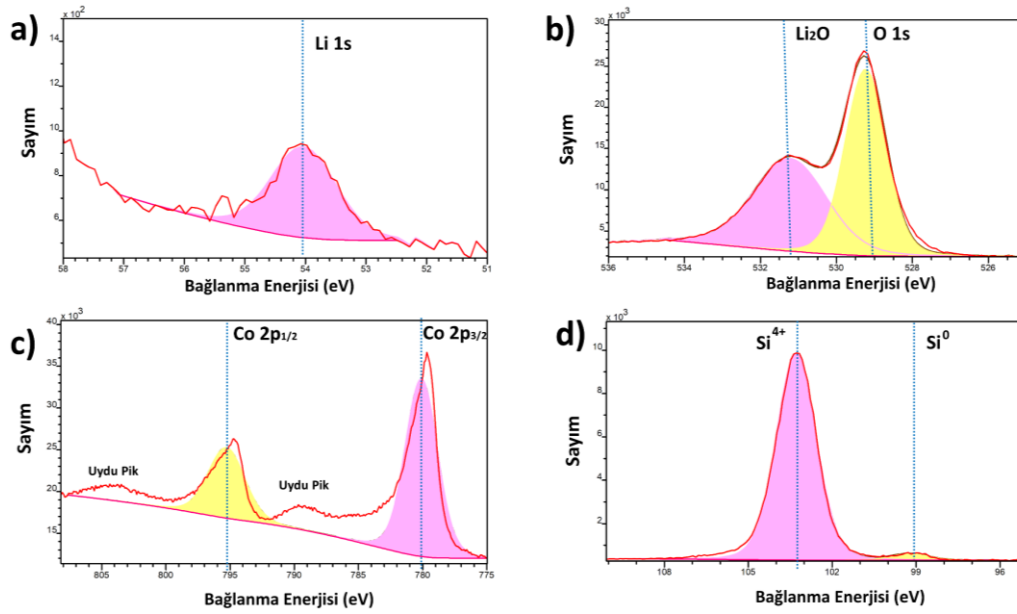
kesit ve yüzeyden alınan FESEM görüntüleri verilmektedir. Si, LiCoO₂ ve LIPON ince filmlerin bir araya getirilmesiyle üç boyutlu pil tasarımları elde edilmiştir [230, 231].

Şekil 4.25'te 125 W'lık RF uygulama gücünde üretilen LIPON ince filmlere ait XPS sonuçları görülmektedir. Li1s, P2p, O1s ve N1s pik bölgelerine ait ayrıştırılmış XPS spektrumları sırasıyla Şekil 4.25.a, b, c ve d'de verilmektedir. Şekil 4.25.a'da görülen Li1s spektrumu 54,7 eV ve 52,4 eV'luk bağlanma enerjisi bölgesinde ortaya çıkan pikten meydana gelmektedir. 54,7 eV'lik bölgede oluşan pik LIPON üzerinde Li bağlarına atfedilirken, 52,4 eV'de oluşan pik ise Li₂O bileşiğine ait Lityum atomlarının oksijen atomlarıyla oluşturduğu Li-O bağına atfedilmektedir. Bu iki pik arasındaki -2,3 eV'lik fark bu bağlanmadan ileri gelmektedir. Şekil 4.25.b'de ise LIPON bileşiğine ait 4 adet P2p piki bulunmaktadır. 2p_{1/2} ve 2p_{3/2} piklerinin her ikisi de PO₄³⁻ bileşiğinde yer alan fosfor bağlarından ileri gelmektedir. PO₄³⁻ bileşiğine ait bu pikler incelendiğinde 2p_{3/2} piklerinin 132,4 eV'de açığa çıktığı, 2p_{1/2} piklerinin ise 0,84 eV daha yüksek olan 133,24 eV'lik bir bölgede çıktığı görülmektedir. Fosfor azalması olan bölgelerde, 129,7 eV'de P2p_{3/2} piki ve 130,54 eV'de P2p_{1/2} piki ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.25.c'de ise LIPON ince filmlerde bulunan oksijen atomlarının bağlanmasından kaynaklı O1s spektrumları görülmektedir. Buradaki iki ana pik oksijen ve fosfor atomunun köprülenmesi ile oluşan (P-O-P) bağına ve köprülenmemesiyle oluşturduğu (P=O) bağına atfedilmektedir. Bu pikler sırasıyla, 532,9 eV ve 531 eV aralığında ortaya çıkmaktadır. Bu iki pik özellikle LIPON ince filmlerin üretildiğini kanıtlamaktadır. Son olarak ise N1s spektrumu da Şekil 4.25.d'de verilmektedir. Azot bağlarından kaynaklanan iki temel pik karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan ilki 403,2 eV'de ortaya çıkan (O-N=O) bağlarına ait spektrumdur. Diğeri ise, 398,7 eV'de karşımıza çıkan (>N-) üçlü koordine azot spektrumudur. Böylece LIPON katı elektrolitte yer alan bağlanma türleri XPS spektrumları ile kanıtlanmıştır [232-234].



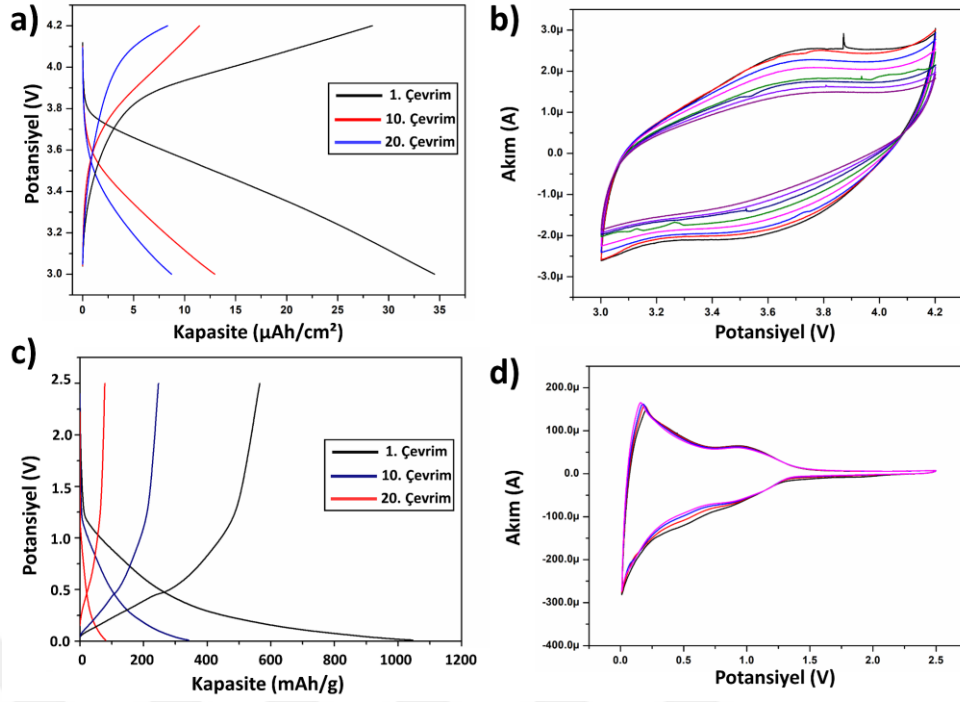
Şekil 4.25. LIPON katı elektrolitlerde a) Lityum, b) Fosfor, c) Oksijen ve d) Azot elementlerinin bağlanmasına ilişkin XPS spektrumları.

Şekil 4.26'da Li, O, Co ve Si ince filmlere ait XPS spektrumları verilmektedir. Li 1s'e ilişkin bağlanma enerjisi piki 54,4 eV'de ortaya çıkmaktadır ve Şekil 4.26.a'da açıkça gösterilmektedir. Aynı zamanda Şekil 4.26.b'de 529,1 eV'de görülen yüksek bağlanma enerjili pik O²⁻ iyonlarını varlığına işaret etmektedir. Aynı şekil üzerinde yer alan ve 531,2 eV'lik düşük bağlanma enerjisine sahip pik ise ortamdaki Li₂O bağlarına işaret etmektedir. Şekil 4.26.c de gösterilen XPS spektrumu, sırasıyla Co(2p1/2) ve Co(2p3/2)'ye atfedilen 779 ve 794 eV'de iki ayrı bileşenden oluşmaktadır ve LiCoO₂'nin Co³⁺ bağlanma durumuna karşılık gelen 15 eV'lik bir bağlanma enerjisi ayrımı ortaya çıkmaktadır. Son olarak Şekil 4.26.d'de Si atomuna ait XPS spektrumu görülmektedir. Burada 99 ve 103 eV'de birbirinden iyi ayrılmış iki pik görülmektedir. Bu durum Si⁰'dan Si⁴⁺'ya kadar yapılan bağlara karşılık gelmektedir [235-237].



Şekil 4.26. Üretilen ince film elektrotlarda a) Lityum, b) Oksijen, c) Kobalt ve d) Silisyum elementlerinin bağlanmasına ilişkin XPS spektrumları.

Mevcut tez çalışmasında son olarak ince film olarak üretilen 2 tabakalı elektrotlarla oluşturulan pil yarı hücreleri elektrokimyasal olarak teste tabi tutulmuştur. Paslanmaz çelik altlık malzemesi üzerinde biriktirilen Si ve LiCoO₂ ince filmler üzerine 200 nm'lik LIPON kaplanarak elektrot malzemeleri üretilmiştir. Bu malzemelerden üretilen yarı hücreler üzerinde ise galvanostatik şarj/deşarj ve CV analizleri Şekil 4.27'de verilmektedir. Sıvı elektrolit kullanılarak yapılan hücrelere göre testlerin benzer sonuçlar gösterdiği anlaşılmaktadır. Elektrot aktif malzemesi olarak seçilen LiCoO₂ için en iyi sonuç veren koşul olan %10'luk O₂ atmosferinde biriktirilen ince filmler kullanılmıştır. Sıvı elektrolit ile hazırlanan pil hücrelerinden elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında ilk çevrim kapasitesinin (33 μ Ah/cm²), bir miktar düşük çıktığı görülmektedir. Daha sonra ise 10 ve 20. çevrimlerde kapasitenin benzer oranlarda düşüş gösterdiği görülmektedir. CV analiz sonuçları da benzer bölgelerde elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Sıvı elektrolit kullanılan pil hücrelerine göre pikler daha az belirgin olduğu da göze çarpmaktadır. Aynı şekilde Si ile üretilen ince film hücrelerden 1079 mAh/g'lık bir ilk çevrim kapasitesi elde edilmiştir. Ancak CV analizi sonuçları incelendiğinde 0,4 V'luk potansiyel aralığında beliren katodik pik ortadan kaybolmaktadır. Bu nedenle ince film elektrolitlerle hazırlanan Si yarı hücrelerde tüm alایشımlama reaksiyonlarının gerçekleşmediği ve ilk çevrim kapasitesinin sıvı elektrolitle üretilene göre daha düşük olduğu anlaşılmıştır [238-241].



Şekil 4.27. $\text{LiCoO}_2 // \text{LIPON}$ yarı hücreler için a) Galvanostatik şarj deşarj testleri, b) CV testleri ve $\text{Si} // \text{LIPON}$ yarı hücreler için c) Galvanostatik şarj deşarj testleri, d) CV testleri.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut tez çalışması ile daha küçük boyutlu lityum iyon pillere geçilebilmesi için yenilikçi ve güvenli elektrot tasarımları geliştirilerek burada üretilen malzemeler çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile teste tabi tutulmuştur. Bir pil hücresinde yer alan en temel bileşenlerden olan anot, katot ve elektrolit malzemeleri ince film olarak üretilmiş ve pil tasarımı olarak yenilikçi bir yaklaşım ortaya konulmuştur. İnce film biriktirme yöntemi olarak daha homojen ve uniform filmlerin biriktirilmesi için en uygun yöntemlerden biri olan radyo frekanslı manyetik sıçratma yöntemi kullanılmıştır.

Mevcut yöntemde biriktirme için sıçratma hedef malzemesi olarak anot tarafında 2 inç boyutunda silisyum kullanılmıştır. Elektrolit ve katot biriktirmek için ise hedef malzemelerin üretimi 2 inçlik kalıplar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katot olarak LiCoO_2 anot olarak ise Li_3PO_4 tozu hedef malzeme üretiminde kullanılmıştır. Radyo frekanslı manyetik sıçratma yöntemi; uygun gaz atmosferi, vakum şartları, farklı altlık malzemeleri ve altlık ısıtma kullanılmasıyla yalıtkan malzemelerin bile üretimine izin vermektedir. Yukarıda sıralanan bazı ince film üretim parametreleri değiştirilerek bu değişimlerin üretilen ince filmlerin yapısı ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisi detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Nano boyutlu silisyum ince filmlerin biriktirme işleminde ticari silisyum hedef malzemeleri kullanılmıştır. Biriktirme işlemi 10^{-2} Torr'luk çalışma basıncında, 100 W'lık RF gücü kullanılarak, %100'lük Ar gazı atmosferi koşullarında gerçekleştirilmiştir. Biriktirme işlemi için Si wafer, bakır folyo ve paslanmaz çelik altlık malzemeleri kullanılmış olup, malzemenin birikim mekanizması farklılıkları not edilmiştir. Üretilen ince film silisyum elektrotların kalınlık bilgileri ve 3 boyutlu topografyaları yüzey profilometresi cihazıyla elde edilmiştir. Tek kristalin olarak üretilen ince filmlere ilişkin kalınlık bilgileri kullanılarak ince filmlerin ağırlığının varsayımsal olarak belirlenmesi mümkün hale gelmektedir. Silisyum ince filmler tek kristalin bir yapıya sahip olması ve bu kristal forma ait literatürde belirtilen $2,285 \text{ g/cm}^3$ 'lük yoğunluk için $8,06 \cdot 10^{-5}$ 'lik bir aktif malzeme ağırlığı hesaplamak mümkün

hale gelmiştir. Mevcut yöntemle aynı zamanda biriktirme hızı belirlenmiş (2,5 nm/dk) ve biriktirme koşulları optimize edilmiştir. Çeşitli altlık malzemeleri kullanılarak üretilen ince filmlere ait FESEM görüntüleri de mevcut çalışmada yer almaktadır. Kaplama bölgelerinde yer alan tanelerin görüntüsü, kesit görüntüleri ve elementel analiz sonuçları da ayrı ayrı ele alınmıştır. Biriktirilen ince filmlerden ortalama 20 nm’lik tane boyutu ve 190 nm’lik kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Bakır folyo üzerinde gerçekleştirilen biriktirme işleminde tanelerin kümелendiği, paslanmaz çelik üzerinde gerçekleştirilen biriktirme işleminde ise epitaksiyel büyümenin gerçekleştiği görülmüştür. Bu tür büyütmeyle elde edilen pil hücrelerinin lityum iyon difüzyonuna daha yatkın olduğu anlaşılmıştır.

Aynı numunelerden alınan AFM analizi sonuçları, FESEM görüntüleriyle tutarlıdır. AFM analizleri ile elde edilen pürüzlülük parametreleri sonuçları, Si-wafer ve paslanmaz çelik üzerinde biriktirilen ince filmler için birbirine yakındır. Si-wafer üzerinde biriktirilen ince filmler için Ra ve Rq değerleri sırasıyla 1,72 nm ve 2,27 nm olarak hesaplanırken, paslanmaz çelik üzerinde biriktirilen ince filmlerin Ra ve Rq değerleri sırasıyla 1,78 nm ve 2,36 nm olarak hesaplanmıştır. Bakır folyo üzerinden alınan pürüzlülük ölçümleri sonuçları, diğer altlık malzemelerin kullanıldığı ölçümlere göre daha yüksektir. XRD ve Raman spektroskopisi sonuçları da yüzeyde biriktirilen Si ince filmlerin varlığını kanıtlamaktadır. Si ince filmlerin altlık malzemesi olan Si-waferden kolaylıkla ayıredilebildiği görülmektedir.

Üretilen Si ince film elektrotlar CV, EIS ve galvanostatik şarj/deşarj gibi bir takım elektrokimyasal teste tabi tutulmuştur. CV analizi sonuçları yüzeyde gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonları ispatlar niteliktedir ve indirgenme/yükseltgenme bölgelerinin potansiyel değerleri bu yöntem ile belirlenmiştir. EIS analizi sonuçları ise pil hücresi içindeki direnç faktörlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Böylece çözelti direnci ($R_p = \sim 10^{-3} \Omega$), şarj transfer direnci ($R_{ct} = 2000 \Omega$) ve warburg difüzyonuna (W_{dif}) ilişkin bilgiler elde edilmiştir. Si ince filmler ile hazırlanan yarı hücrelerden 20 çevrim sonunda 2440 mAh g⁻¹’lik birdeşarj kapasitesi elde edilmiştir.

LiCoO₂ ince filmlerin biriktirilmesinde kullanılan hedef malzemelerin üretiminde 2 inçlik paslanmaz çelik kalıplar kullanılmıştır. Kalıplardan elde edilen 2 inçlik çapa sahip peletler belirli sıcaklıkta sinterlenerek mekanik dayanımları arttırılmıştır. Burada sinterleme yapılan 950 °C’de 24 saatlik işlem, en uygun koşul olarak not edilmiştir. Elde edilen hedef malzemeler kullanılarak 5.10⁻⁴ Torr’luk ortam basıncında ve 125

W'lik RF gücü uygulanarak biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Değişim parametresi olarak ortamdaki gazların bileşimi belirlenmiştir. Ortama püskürtülen oksijen gazı kısmi basıncı %0, 3 ve 10 olacak şekilde ince film biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Altlık malzemesi olarak kullanılan Si wafer ve paslanmaz çelik üzerine birikim sırasında 250 °C'de altlık ısıtması uygulanmıştır. Üretilen ince filmler ise 750 °C'de 2 saat boyunca tavlanmıştır.

Ortamdaki gaz oranı değiştirilerek üretilen numunelerin yapısal karakterizasyonu FESEM ve AFM görüntüleriyle kanıtlanmıştır. Artan oksijen kısmi basıncı ile birlikte biriktirme oranında bir düşüş görülmektedir. Her biriktirme koşulunda LiCoO₂ ince filmlerin 30-60 nm boyutunda tanelerden oluştuğu görülmektedir. Kesit görüntüleri ve 3 boyutlu AFM görüntüleri ise kolonsal büyümeyi net bir şekilde göstermektedir. Oksijen gazı kısmi basıncının değiştirilmesiyle gerçekleştirilen deneyler sonucu artan kısmi basınç oranıyla yüzey pürüzlülüğünün de doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir.

Raman spektroskopisinden elde edilen Eg ve A1g pikleri, kobalt ve oksijenin yapmış olduğu bağlarda yer alan bir takım titreşim modlarını temsil etmektedir. O atomunun ab düzleminde yapmış olduğu O-Co-O bağının bükülmesi ile A1g modu elde edilirken, O atomunun c ekseninde yapmış olduğu Co-O bağının gerilmesiyle Eg modu elde edilmiştir. Bu pikler sırasıyla 610 cm⁻¹ ve 475 cm⁻¹'lik değerlerde açığa çıkmakta olup üretilen her bileşende aynı pikleri görmek mümkündür. Bu durum üretilen her bileşenin benzer Co ve O bağı içerdiğini kanıtlamaktadır.

XRD analizi ile yapısal karakterizasyon aşaması tamamlanmış olup artan oksijen kısmi basıncıyla (003) düzlemindeki yönelmenin şiddeti azalırken (101) düzlemindeki yönelmenin şiddeti ise artmaktadır. Böylece, kusursuz LiCoO₂ ince filmlerin üretildiği ve son yapının Li⁺ iyonu difüzyonuna daha yatkın olduğu kanıtlanmıştır. Li/Li⁺ya karşı gerçekleştirilen elektrokimyasal testlerle malzemenin çevrim kabiliyeti, kapasitesi, direnç unsurları ve elektrokimyasal reaksiyon voltaj aralıkları açığa çıkarılmıştır. Üretilen ince filmlere ait 100 çevrim sonunda; 2,1 µAh/cm² (%100 Ar atmosferi), 13 µAh/cm² (%3 O₂ atmosferi) ve 29 µAh/cm²'lik (%10 O₂ atmosferi) çevrim kapasitesi elde edilmiştir. Aynı zamanda, %10'luk O₂ atmosferinde üretilen ince filmlerden 1. ve 100. çevrim sonunda alınan EIS sonuçları, 425 Ω ve 1985 Ω'luk bir şarj transfer direnci göstermektedir.

Mevcut çalışmanın son aşamasında ise elektrolit olarak LIPON ince filmlerin üretimi üzerinde durulmuştur. LIPON ince filmlerin üretilmesi için hedef malzemesi olarak kullanılan Li_3PO_4 tozlarının üretimi sıvı hal yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen Li_3PO_4 tozlarından ise bir önceki aşamadaki ile benzer şekilde 2 inç çapa sahip hedef malzemeler üretilmiştir. Li_3PO_4 tozlarının XRD pikleri JCPDs: 96-901-2501 referans kodu ile örtüşmektedir.

Malzemenin sinterlenme karakteristiğinin belirlenmesi için termal analiz yöntemi ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucu alınan XRD analizi uygulanmıştır. Termal analiz işlemi sonucunda malzemenin yapısının 600 °C'den sonra değişim gösterdiği anlaşılmıştır. Analiz sonuçları bir araya getirilerek, sinterleme için düşük sıcaklıkların seçilmesi gerektiği ve yüksek süreli sinterlemeye ihtiyaç duyulduğu sonucu çıkarılmıştır. Aynı zamanda farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrası elde edilen XRD pikleri, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen Li_3PO_4 üzerindeki faz dönüşümlerini de kanıtlamaktadır. $\beta\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formundan $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ formuna dönüşmeden önceki sıcaklık olan 550 °C'nin sinterleme için en uygun sıcaklık olduğu görülmektedir.

Doğru sinterleme sıcaklığı belirlendikten sonra üretilen 2 inçlik çapa sahip Li_3PO_4 peletleri kullanılarak, 10^{-4} Torr'luk ortam basıncında ve 100 W'lık RF gücünde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama sırasında %75 Ar, %20 N_2 ve %5 O_2 gaz karışımı kullanılıp, 2 saat boyunca Si wafer ve önceki çalışmalardan elde edilen kaplı numuneler üzerine biriktirme gerçekleştirilmiştir. Yüzeyden elde edilen FESEM ve EDS analizi sonuçları hem biriktirilen bölgelerdeki elementel kompozisyon hem de tanelerin dağılımını net bir şekilde göstermektedir. Kesit görüntüleri ise 3 boyutlu pil tasarımına geçilirken kurgulamanın nasıl yapılacağı hakkında bilgi vermektedir. Elektrot ve elektrolit yüzeyinden elde edilen XPS sonuçlarıyla, doğru bileşimde ince filmlerin üretildiği kanıtlanmıştır. Tasarlanan Si ve LiCoO_2 pil hücreleri elektrokimyasal olarak karakterize edilmiş ve bu hücrelerden 20. çevrim sonucu sırasıyla 97 mAh/g ve $8,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 'lik kapasite elde edilmiştir.

Mevcut çalışmada tam katı hal pillere geçilirken elektrot ve elektrolit tasarımları üzerinde durulmuştur. Anot olarak kullanılan Si ince filmler için en iyi elektrokimyasal performans, paslanmaz çelik altlık malzeme üzerinde biriktirilen ince filmlerden elde edilmiştir. Ancak kapasite değerleri ve çevrim performansı iç açıcı değildir. Si'nin hacimsel genişlemesinden kaynaklanan bu kapasite kaybını önlenmesi için birçok

yöntem mevcuttur. Bunlardan biri üretilen Si ince filmleri, bir ağ yapısı içinde hapsedebilen bir altlık malzemesi kullanılmasıdır. Böylece biriktirilen ince filmlerin çevrim sırasındaki dayanımı arttırılmaktadır.

Aynı zamanda nano boyutlu katkı maddeleri ile bu sorunun önüne geçilebilmektedir. Katot özelinde ise en büyük problemlerden biri kobaltın pahalı bir malzeme olmasıdır. Bu nedenle buradaki çalışmalar kobalt içermeyen malzemelere doğru evrilmektedir. Aynı zamanda ince film biriktirme sırasında uygulanan O_2 gazı kısmi basıncı, ince film cihazının özelliklerinden dolayı sadece %10 olarak limitlenmiştir. O_2 gazının arttırılmasıyla daha da kusursuz $LiCoO_2$ filmlerin üretilmesi mümkündür. Elektrolit olarak ise diğer katı elektrolitlerin ince film olarak biriktirilmesi özgün bir yöntem olarak değerlendirilebilir.

Bu çalışmada genel olarak RF manyetik sıçratma yöntemi kullanılarak ince film elektrotlar ve elektrolitler biriktirilmiş ve 3 boyutlu pil tasarımına geçilmiştir. Nano boyutlu 2 katmanlı $LiCoO_2$ //LIPON ve Si//LIPON elektrotlar üretilmiş ve sonuçları tartışılmıştır. Daha sonraki süreçte ise bu elektrotlardan tam hücreler üretilerek sonuçların geliştirilmesi önerilmektedir. Aynı zamanda kaplama yöntemi değiştirilerek mevcut malzemelerin üretimi de değerlendirilebilir. Üretilen malzemelerin değiştirilerek farklı özellikteki malzemelerle mevcut tasarımları geliştirmek mümkündür. Böylece daha yüksek kapasiteli katı hal piller, daha uygun maliyetlere üretilebilecektir.



KAYNAKLAR

- [1] Nielsen, K.S., Nicholas, K.A., Creutzig, F., Dietz, T., & Stern, P.C. (2021). The role of high-socioeconomic-status people in locking in or rapidly reducing energy-driven greenhouse gas emissions. *Nature Energy*, 6(11), 1011–1016. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00900-y>
- [2] Fan, E., Li, L., Wang, Z., Lin, J., Huang, Y., Yao, Y., Chen, R., & Wu, F. (2020). Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chemical Reviews*, 120(14), 7020–7063. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>
- [3] Tomabechi, K. (2010). Energy resources in the future. *Energies*, 3(4), 686–695. <https://doi.org/10.3390/en3040686>
- [4] El Kharbachi, A., Zavorotynska, O., Latroche, M., Cuevas, F., Yartys, V., & Fichtner, M. (2020). Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies. *Journal of Alloys and Compounds*, 817, 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153261>
- [5] Schmuch, R., Wagner, R., Hörpel, G., Placke, T., & Winter, M. (2018). Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nature Energy*, 3(4), 267–278. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
- [6] Pender, J.P., Jha, G., Youn, D.H., Ziegler, J.M., Andoni, I., Choi, E.J., Heller, A., Dunn, B.S., Weiss, P.S., Penner, R.M., & Mullins, C.B. (2020). Electrode Degradation in Lithium-Ion Batteries. *ACS Nano*, 14(2), 1243–1295. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04365>
- [7] Lin, F., Liu, Y., Yu, X., Cheng, L., Singer, A., Shpyrko, O.G., Xin, H.L., Tamura, N., Tian, C., Weng, T.C., Yang, X.Q., Meng, Y.S., Nordlund, D., Yang, W., & Doeff, M.M. (2017). Synchrotron X-ray Analytical Techniques for Studying Materials Electrochemistry in Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 117(21), 13123–13186. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00007>
- [8] Bashir, T., Ismail, S.A., Song, Y., Irfan, R.M., Yang, S., Zhou, S., Zhao, J., & Gao, L. (2022). A review of the energy storage aspects of chemical elements for lithium-ion based batteries. *Energy Materials*, 1(2), 100019. <https://doi.org/10.20517/energymater.2021.20>
- [9] Greenwood, M., Wrogemann, J.M., Schmuch, R., Jang, H., Winter, M., & Leker, J. (2022). The Battery Component Readiness Level (BC-RL) framework: A technology-specific development framework. *Journal of Power Sources Advances*, 14, 100089. <https://doi.org/10.1016/j.powera.2022.100089>

- [10] Tian, X., Yi, Y., Fang, B., Yang, P., Wang, T., Liu, P., Qu, L., Li, M., & Zhang, S. (2020). Design Strategies of Safe Electrolytes for Preventing Thermal Runaway in Lithium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 32(23), 9821–9848. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02428>
- [11] Mandade, P., Weil, M., Baumann, M., & Wei, Z. (2023). Environmental life cycle assessment of emerging solid-state batteries: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 13, 100439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100439>
- [12] Agrawal, R.C., & Pandey, G.P. (2008). Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(22), 1-18. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>
- [13] Ren, Y., Chen, K., Chen, R., Liu, T., Zhang, Y., & Nan, C.W. (2015). Oxide Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(12), 3603–3623. <https://doi.org/10.1111/jace.13844>
- [14] Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D.P., & Zhang, J. (2017). Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, 33, 363–386. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.028>
- [15] Patil, A., Patil, V., Wook Shin, D., Choi, J.W., Paik, D.S., & Yoon, S.J. (2008). Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials Research Bulletin*, 43(8–9), 1913–1942. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.031>
- [16] Kim, Y., Veith, G.M., Nanda, J., Unocic, R.R., Chi, M., & Dudney, N.J. (2011). High voltage stability of LiCoO₂ particles with a nano-scale LIPON coating. *Electrochimica Acta*, 56(19), 6573–6580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.070>
- [17] Zhang, J., Yao, X., Misra, R.K., Cai, Q., & Zhao, Y. (2020). Progress in electrolytes for beyond-lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science and Technology*, 44, 237–257. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.017>
- [18] Liu, Q., Wang, H., Jiang, C., & Tang, Y. (2019). Multi-ion strategies towards emerging rechargeable batteries with high performance. *Energy Storage Materials*, 23, 566–586. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.028>
- [19] Zhou, C., Bag, S., & Thangadurai, V. (2018). Engineering Materials for Progressive All-Solid-State Na Batteries. *ACS Energy Letters*, 3(9), 2181–2198. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00948>
- [20] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., & Komaba, S. (2014). Research development on sodium-ion batteries. *Chemical Reviews*, 114(23), 11636–11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>
- [21] Dhir, S., Wheeler, S., Capone, I., & Pasta, M. (2020). Outlook on K-Ion Batteries. *Chem*, 6(10), 2442–2460. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.012>
- [22] Asif, M., Kilian, S., & Rashad, M. (2021). Uncovering electrochemistries of rechargeable magnesium-ion batteries at low and high temperatures. *Energy Storage Materials*, 42, 129–144. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.031>

- [23] Konarov, A., Voronina, N., Jo, J.H., Bakenov, Z., Sun, Y.K., & Myung, S.T. (2018). Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 3(10), 2620–2640. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b01552>
- [24] Tu, J., Song, W.L., Lei, H., Yu, Z., Chen, L.L., Wang, M., & Jiao, S. (2021). Nonaqueous Rechargeable Aluminum Batteries: Progresses, Challenges, and Perspectives. *Chemical Review*, 121(8), 4903–4961. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01257>.
- [25] Linden, D. ve Reddy, T.B. (2002). *Handbook of batteries*. McGraw-Hill yayınevi.
- [26] Loho, C. (2018). *Advanced Chemical Vapor Deposition Methods for All-Solid-State, Conversion-Type and 3D Li-Ion Battery Concepts* [Doktora Tezi] Karlsruhe Institute of Technology.
- [27] Xu, J. (2014). *Advanced materials for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries* [Doktora Tezi] University of Wollongong.
- [28] Doğan, M. (2019). *Katı Hal Enerji Depolama Cihazlarında Fosfat Esaslı Ucuz Çözüm Yaklaşımları* [Yüksek Lisans Tezi] Sakarya Üniversitesi.
- [29] Yazami, R., ve Maher, K. (2014). *Thermodynamics of Lithium-Ion Batteries*. In *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, 567–604 Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59513-3.00025-X>.
- [30] Peljo, P., ve Girault, H.H. (2018). Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO-LUMO misconception. *Energy and Environmental Science*, 11(9), 2306–2309. <https://doi.org/10.1039/c8ee01286e>
- [31] Xu, L., Tang, S., Cheng, Y., Wang, K., Liang, J., Liu, C., Cao, Y.C., Wei, F., & Mai, L. (2018). Interfaces in Solid-State Lithium Batteries. *Joule*, 2(10), 1991–2015. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.009>
- [32] Siller, V. (2020). *Thin film based all-solid-state lithium-ion batteries and operando characterization method* [Doctor of Philosophy]. Autonomus University of Barcelona.
- [33] Goodenough, J.B., & Kim, Y. (2010). Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3), 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
- [34] Guin, M. (2017). *Chemical and physical properties of sodium ionic conductors for solid-state batteries*. Energy & Environment, 373, Aachen University.
- [35] Tian, J., Xiong, R., Shen, W., & Sun, F. (2021). Electrode ageing estimation and open circuit voltage reconstruction for lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 37, 283–295. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.018>
- [36] Wang, W., Wei, X., Choi, D., Lu, X., Yang, G., & Sun, C. (2015). In *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*, 3–28, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-013-2.00001-7>
- [37] Burke, A. (2014). *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*, 41–55, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59513-3.00003-0>

- [38] Oke, J.A., & Jen, T.C. (2022). Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: From principles to film properties. *Journal of Materials Research and Technology*, 21, 2481–2514. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.064>
- [39] Xu, M., Yu, J., Song, Y., Ran, R., Wang, W., & Shao, Z. (2020). Advances in Ceramic Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Energy and Fuels*, 34(9), 10568–10582. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02338>
- [40] Zhao, Y., & Sun, X. (2018). Molecular Layer Deposition for Energy Conversion and Storage. *ACS Energy Letters*, 3(4), 899–914. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00145>
- [41] Xu, S., Zhang, L., Wang, B., & Ruoff, R.S. (2021). Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films. *Cell Reports Physical Science*, 2(3), 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100372>
- [42] Qadir, M., Li, Y., & Wen, C. (2019). Ion-substituted calcium phosphate coatings by physical vapor deposition magnetron sputtering for biomedical applications: A review. *Acta Biomaterialia*, 89, 14–32. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.03.006>
- [43] Riyaz, A. (2013). *Deposition And Characterisation Of TiO2 Layer Using Magnetron Sputtering Deposition Technique* [Yüksek Lisans Tezi] Universiti Tun Hussein Onn Malaysia.
- [44] Hwang, N.M. (2016). *Non-Classical Crystallization of Thin Films and Nanostructures in CVD and PVD Processes (60th ed.)*. Springer Series in Surface Sciences.
- [45] Selvakumar, N., & Barshilia, H.C. (2012). Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.028>
- [46] Swann, S. (1988). Magnetron Sputtering. *Physics in Technology*, 19, 67. <https://doi.org/10.1088/0305-4624/19/2/304>
- [47] Ma, Y., Li, L., Qian, J., Qu, W., Luo, R., Wu, F., & Chen, R. (2021). Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries. *Energy Storage Materials*, 39, 203–224. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.012>
- [48] Deng, Y., Chen, W., Li, B., Wang, C., Kuang, T., & Li, Y. (2020). Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. *Ceramics International*, 46(11), 18373–18390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.168>
- [49] Janarthanan, B., Thirunavukkarasu, C., Maruthamuthu, S., Manthrammel, M.A., Shkir, M., AlFaify, S., Selvakumar, M., Reddy, V.R.M., & Park, C. (2021). Basic deposition methods of thin films**. *Journal of Molecular Structure*, 1241, 130606. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130606>
- [50] Delagarza, K., *How Does Magnetron Sputtering Work*. <https://adnanotek.com/magnetron-sputtering-systems/>

- [51] Wasa, K., Kitabatake, M., & Adachi, H. (2004). *Thin film materials technology : sputtering of compound materials*. William Andrew Pub.
- [52] Adachi, H., & Wasa, K. (2012). *Thin Films and Nanomaterials*. Handbook of Sputter Deposition Technology.
- [53] Ali, Z. (2018). *Growth, Transport, And Magnetic Properties Of Oblique-Angle-Deposited Permalloy Thin Films* [Yüksek Lisans Tezi] Miami University.
- [54] Hussain Jalaukhan, A. (2012). *Microstructure and Optoelectronics Characterizations of GaxSb1-x/GaAs Heterojunction* [Doktora Tezi] University of Baghdad. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3560.5927>
- [55] Kumar Venkat, C. (2017). *Synthesis of strongly correlated oxides and investigation of their electrical and optical properties* [Doktora Tezi] Luxembourg Institute of Science and technology.
- [56] Cranston, R.R., & Lessard, B.H. (2021). Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties. *RSC Advances*, 11(35), 21716–21737. <https://doi.org/10.1039/d1ra03853b>
- [57] Barna, P.B., & Adamik, M. (1998). Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*, 317, 27-33. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8)
- [58] Su, X., Xu, Y., Wu, Y., Li, H., Yang, J., Liao, Y., Qu, R., & Zhang, Z. (2023). Liquid electrolytes for low-temperature lithium batteries: main limitations, current advances, and future perspectives. *Energy Storage Materials*, 56, 642–663. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.01.044>
- [59] Rafie, A., Kim, J.W., Sarode, K.K., & Kalra, V. (2022). A review on the use of carbonate-based electrolytes in Li-S batteries: A comprehensive approach enabling solid-solid direct conversion reaction. *Energy Storage Materials*, 50, 197–224. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.03.015>
- [60] Park, M., Zhang, X., Chung, M., Less, G.B., & Sastry, A.M. (2010). A review of conduction phenomena in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(24), 7904–7929. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.060>
- [61] Aurbach, D., Talyosef, Y., Markovsky, B., Markevich, E., Zinigrad, E., Asraf, L., Gnanaraj, J.S., & Kim, H.J. (2004). Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: A review. *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.090>
- [62] Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical Reviews*, 104(10), 4303–4417. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
- [63] Niu, H., Wang, L., Guan, P., Zhang, N., Yan, C., Ding, M., Guo, X., Huang, T., & Hu, X. (2021). Recent Advances in Application of Ionic Liquids in Electrolyte of Lithium Ion Batteries. *Journal of Energy Storage*, 40, 102659. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102659>
- [64] Zhang, S.S. (2006). A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162(2), 1379–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>

- [65] Meyer, W.H. (1998). Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 10(6), 439-448. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199804\)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I)
- [66] Muldoon, J., Bucur, C.B., Boaretto, N., Gregory, T., & Di Noto, V. (2015). Polymers: Opening doors to future batteries. *Polymer Reviews*, 55(2), 208–246. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1011966>
- [67] Quartarone, E., & Mustarelli, P. (2011). Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2525–2540. <https://doi.org/10.1039/c0cs00081g>
- [68] Du, L., Zhang, B., Wang, X., Dong, C., Mai, L., & Xu, L. (2022). 3D frameworks in composite polymer Electrolytes: Synthesis, Mechanisms, and applications. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138787. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138787>
- [69] Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O., & Lu, L. (2018). Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 389, 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
- [70] Wen, C., Luo, Z., Liu, X., Wu, Y., Tong, J., Liang, H., Zhang, Q., Ning, T., & Lu, A. (2023). Enhanced electrochemical properties of NASICON-type Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ solid electrolytes with Tb³⁺-ions-assisted sintering. *Solid State Ionics*, 393, 116185. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116185>
- [71] Sebastian, L., & Gopalakrishnan, J. (2003). Lithium ion mobility in metal oxides: A materials chemistry perspective. *Journal of Materials Chemistry*, 13(3), 433–441. <https://doi.org/10.1039/b211367h>
- [72] Cussen, E.J. (2006). The structure of lithium garnets: Cation disorder and clustering in a new family of fast Li⁺ conductors. *Chemical Communications*, 4, 412–413. <https://doi.org/10.1039/b514640b>
- [73] Kuganathan, N., Rushton, M.J.D., Grimes, R.W., Kilner, J.A., Gkanas, E.I., & Chroneos, A. (2021). Self-diffusion in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolytes. *Scientific Reports*, 11(451), 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79919-2>
- [74] Suzuki, N., Inaba, T., & Shiga, T. (2012). Electrochemical properties of LIPON films made from a mixed powder target of Li₃PO₄ and Li₂O. *Thin Solid Films*, 520(6), 1821–1825. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.08.107>
- [75] Li, G., Li, M., Dong, L., Li, X., & Li, D. (2014). Low energy ion beam assisted deposition of controllable solid state electrolyte LIPON with increased mechanical properties and ionic conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30), 17466–17472. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.012>
- [76] Stramare, S., Thangadurai, V., & Weppner, W. (2003). Lithium Lanthanum Titanates: A Review. *Chemistry of Materials*, 15(21), 3974–3990. <https://doi.org/10.1021/cm0300516>
- [77] Yan, S., Yim, C.H., Pankov, V., Bauer, M., Baranova, E., Weck, A., Merati, A., & Abu-Lebdeh, Y. (2021). Perovskite solid-state electrolytes for Lithium metal batteries. *Batteries*, 7(75), 1-20. <https://doi.org/10.3390/batteries7040075>

- [78] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., & Mitsui, A. (2011). A lithium superionic conductor. *Nature Materials*, 10(9), 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>
- [79] Huggins, R.A. (1977). Recent Result on Lithium ion Conductors. *Electrochimica Acta*, 22(7), 773–781. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(77\)80034-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(77)80034-0)
- [80] Ke, X., Wang, Y., Ren, G., & Yuan, C. (2020). Towards rational mechanical design of inorganic solid electrolytes for all-solid-state lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 26, 313–324. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.029>
- [81] Bachman, J.C., Muy, S., Grimaud, A., Chang, H.H., Pour, N., Lux, S.F., Paschos, O., Maglia, F., Lupart, S., Lamp, P., Giordano, L., & Shao-Horn, Y. (2016). Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chemical Reviews*, 116(1), 140–162. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00563>
- [82] Mageto, T., Bhoyate, S.D., de Souza, F.M., Mensah-Darkwa, K., Kumar, A., & Gupta, R.K. (2022). Developing practical solid-state rechargeable Li-ion batteries: Concepts, challenges, and improvement strategies. *Journal of Energy Storage*, 55, 105688. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105688>
- [83] Wang, B. (2017). *Development of Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries by Atomic Layer Deposition* [Doktora Tezi] The University of Western Ontario.
- [84] Dudney, N.J., & Neudecker, B.J. (1999). Solid state thin-film lithium battery systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, 479–482. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(99\)00052-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(99)00052-2).
- [85] Xia, H., Meng, Y.S., Lai, M.O., & Lu, L. (2010). Structural and Electrochemical Properties of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(3), A348-A354. <https://doi.org/10.1149/1.3294719>
- [86] Hong, J., Wang, C., Dudney, N.J., & Lance, M.J. (2007). Characterization and Performance of LiFePO₄ Thin-Film Cathodes Prepared with Radio-Frequency Magnetron-Sputter Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(8), A805-A809. <https://doi.org/10.1149/1.2746804>
- [87] Lei, Y., Yu, X., Haipeng, X., Yiqing, Y., & Zhaoyuan, N. (2010). Effect of Discharge Parameters on Properties of Diamond-Like Carbon Films Prepared by Dual-Frequency Capacitively Coupled Plasma Source *. *Plasma Science and Technology*, 12(1), 53-58. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/12/1/12>
- [88] Lu, Y., Yu, L., & Lou, X.W. (David). (2018). Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chem*, 4(5), 972–996. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.01.003>
- [89] Shobana, M.K. (2019). Metal oxide coated cathode materials for Li ion batteries – A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 802, 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.194>

- [90] Li, J., Dahn, H.M., Sanderson, R.J., Todd, A.D.W., & Dahn, J.R. (2008). Impact of Rare Earth Additions on Transition Metal Oxides as Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(12), A975-A981. <https://doi.org/10.1149/1.2999054>
- [91] Li, H., Richter, G., & Maier, J. (2003). Reversible formation and decomposition of LiF clusters using transition metal fluorides as precursors and their application in rechargeable Li batteries. *Advanced Materials*, 15(9), 736–739. <https://doi.org/10.1002/adma.200304574>
- [92] Zhang, S., Lu, Y., Xu, G., Li, Y., & Zhang, X. (2012). LiF/Fe/C nanofibres as a high-capacity cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(39), 395301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/39/395301>
- [93] Nandi, D.K., Sen, U.K., Choudhury, D., Mitra, S., & Sarkar, S.K. (2014). Atomic layer deposited molybdenum nitride thin film: A promising anode material for li ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(9), 6606–6615. <https://doi.org/10.1021/am500285d>
- [94] Wang, X., Kim, H.M., Xiao, Y., & Sun, Y.K. (2016). Nanostructured metal phosphide-based materials for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(39), 14915–14931. <https://doi.org/10.1039/c6ta06705k>
- [95] Mukanova, A., Jetybayeva, A., Myung, S.T., Kim, S.S., & Bakenov, Z. (2018). A mini-review on the development of Si-based thin film anodes for Li-ion batteries. *Materials Today Energy*, 9, 49–66. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.05.004>
- [96] Yu, C., Li, X., Ma, T., Rong, J., Zhang, R., Shaffer, J., An, Y., Liu, Q., Wei, B., & Jiang, H. (2012). Silicon thin films as anodes for high-performance lithium-ion batteries with effective stress relaxation. *Advanced Energy Materials*, 2(1), 68–73. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100634>
- [97] Hu, R.Z., Liu, H., Zeng, M.Q., Liu, J.W., & Zhu, M. (2012). Progress on Sn-based thin-film anode materials for lithium-ion batteries. *Chinese Science Bulletin*, 57(32), 4119–4130. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5303-z>
- [98] Zhou, Y.N., Xue, M.Z., & Fu, Z.W. (2013). Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 234, 310–332. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.183>
- [99] Chen, X., Li, H., Yan, Z., Cheng, F., & Chen, J. (2019). Structure design and mechanism analysis of silicon anode for lithium-ion batteries. *Science China Materials*, 62(11), 1515–1536. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-9464-0>
- [100] Gu, M., He, Y., Zheng, J., & Wang, C. (2015). Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges. *Nano Energy*, 17, 366–383. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>
- [101] Boukamp, B.A., Lesh, G.C., & Huggins, R.A. (1981). All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(4), 725–729. <https://doi.org/10.1149/1.2127495>

- [102] Xu, Z.L., Liu, X., Luo, Y., Zhou, L., & Kim, J.K. (2017). Nanosilicon anodes for high performance rechargeable batteries. *Progress in Materials Science*, 90, 1–44. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.003>
- [103] Jin, Y., Zhu, B., Lu, Z., Liu, N., & Zhu, J. (2017). Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery. *Advanced Energy Materials*, 7(23), 1700715. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700715>
- [104] Axel, H., Schäfer, H., & Weiss, A. (1966). Zur Kenntnis der Phase $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. *Z. Naturforsch*, 21b, 115–117. <https://doi.org/10.1515/znab-1966-0204>
- [105] Wilson, A.M., Way, B.M., Dahn, J.R., & Van Buuren, T. (1995). Nanodispersed silicon in pregraphitic carbons. *Journal of Applied Physics*, 77(6), 2363–2369. <https://doi.org/10.1063/1.358759>
- [106] Moon, T., Kim, C., & Park, B. (2006). Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 155(2), 391–394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.012>
- [107] Salah, M., Murphy, P., Hall, C., Francis, C., Kerr, R., & Fabretto, M. (2019). Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review. *Journal of Power Sources*, 414, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.068>
- [108] Omampuliyur, R.S., Bhuiyan, M., Han, Z., Jing, Z., Li, L., Fitzgerald, E.A., Thompson, C.V., & Choi, W.K. (2015). Nanostructured thin film silicon anodes for Li-ion microbatteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(7), 4926–4933. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9831>
- [109] Tong, Y., Xu, Z., Liu, C., Zhang, G., Wang, J., & Wu, Z.G. (2014). Magnetic sputtered amorphous Si/C multilayer thin films as anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 247, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.087>
- [110] Maranchi, J.P., Hepp, A.F., Evans, A.G., Nuhfer, N.T., & Kumta, P.N. (2006). Interfacial Properties of the a-Si/Cu:Active–Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(6), A1246–A1253. <https://doi.org/10.1149/1.2184753>
- [111] Maranchi, J.P., Hepp, A.F., & Kumta, P.N. (2003). High capacity, reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6(9), A198–A201. <https://doi.org/10.1149/1.1596918>
- [112] Deng, H., Park, M., Chung, C. Y., Park, C.H., & Joo, S.K. (2007). Effect of Substrate Surface Conditions on Electrochemical Performance of Si Thin Film Anode. *ECS Transactions*, 2(8), 105–112. <https://doi.org/10.1149/1.2424293>
- [113] Zheng, J., Myeong, S., Cho, W., Yan, P., Xiao, J., Wang, C., Cho, J., & Zhang, J.G. (2017). Li- and Mn-Rich Cathode Materials: Challenges to Commercialization. *Advanced Energy Materials*, 7(6), 1601284. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601284>
- [114] Wang, X., Wang, X., & Lu, Y. (2019). Realizing high voltage lithium cobalt oxide in lithium-ion batteries. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(24), 10119–10139. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01236>

- [115] Wang, K., Wan, J., Xiang, Y., Zhu, J., Leng, Q., Wang, M., Xu, L., & Yang, Y. (2020). Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 460, 228062. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228062>
- [116] Delmas, C., Fouassier, C., & Hagenmuller, P. (1980). Structural Classification And Properties Of The Layered Oxides. *Physica*, 99b, 81–85. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4)
- [117] Stockhoff, T., Gallasch, T., Berkemeier, F., & Schmitz, G. (2012). Ion beam sputter-deposition of LiCoO₂ films. *Thin Solid Films*, 520(9), 3668–3674. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.12.065>
- [118] Goodenough, J., Mizushima, K., & Takeda, T. (1980). Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19, 305–313. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.19S3.305>
- [119] Komaba, S., Croguennec, L., Tournadre, F., Willmann, P., & Delmas, C. (2013). Thermal behavior of the layered oxide Li₂/3Co₂/3Mn₁/3O₂ obtained by ion exchange from the P2-type Na₂/3Co₂/3Mn₁/3O₂ phase. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(7), 3264–3271. <https://doi.org/10.1021/jp310417q>
- [120] Xiong, F., Yan, H.J., Chen, Y., Xu, B., Le, J.X., & Ouyang, C.Y. (2012). The Atomic and Electronic Structure Changes Upon Delithiation of LiCoO₂ : From First Principles Calculations. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 9390–9400. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16205-5](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16205-5)
- [121] Goodenough, J.B., & Park, K.S. (2013). The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4), 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
- [122] Amatucci, G.G., Tarascon, J.M., & Klein, L.C. (1996). Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 83, 167–173. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00231-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00231-6)
- [123] Wang, B., Bates, J.B., Hart, F.X., Sales, B.C., Zuh, R.A., & D Robertson. (1996). Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(10), 3203–3213. <https://doi.org/10.1149/1.1837188>
- [124] Fragnaud, F., Brousse, T., & Scleich, D. (1996). Characterization of sprayed and sputter deposited LiCoO₂, thin films for rechargeable microbatteries. *Journal of Power Sources*, 63, 187–191. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02464-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02464-0)
- [125] Julien, C., Camacho-Lopez, M. A., Escobar-Alarcon, L., & Haro-Poniatowski, E. (2001). Fabrication of LiCoO₂ thin-film cathodes for rechargeable lithium microbatteries. *Materials Chemistry and Physics*, 68, 210–216. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00372-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00372-2)
- [126] Baggetto, L., Niessen, R.A.H., Roozehoom, F., & Notten, P.H.L. (2008). High energy density all-solid-state batteries: A challenging concept towards 3D integration. *Advanced Functional Materials*, 18(7), 1057–1066. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701245>

- [127] Nakai, I., Takahashi, K., Shiraishi, Y., Nakagome, T., Izumi, F., Ishii, Y., Nishikawa, F., & Konishi, T. (1997). X-ray absorption fine structure and neutron diffraction analyses of de-intercalation behavior in the LiCoO₂ and LiNiO₂ systems. *Journal of Power Sources*, 68, 536–539. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02598-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02598-6)
- [128] Iskandar Radzi, Z., Helmy Arifin, K., Zieauddin Kufian, M., Balakrishnan, V., Rohani Sheikh Raihan, S., Abd Rahim, N., & Subramaniam, R. (2022). Review of spinel LiMn₂O₄ cathode materials under high cut-off voltage in lithium-ion batteries: Challenges and strategies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 920, 116623. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116623>
- [129] Xia, Y., Zheng, J., Wang, C., & Gu, M. (2018). Designing principle for Ni-rich cathode materials with high energy density for practical applications. *Nano Energy*, 49, 434–452. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.062>
- [130] Oudenhoven, J.F.M., Baggetto, L., & Notten, P.H.L. (2011). All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts. *Advanced Energy Materials*, 1(1), 10–33. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000002>
- [131] Bates, J.B., Dudney, N.J., Neudecker, B.J., Hart, F.X., Jun, H.P., & Hackney, S.A. (2000). Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO₂ Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1), 59–70. <https://doi.org/10.1149/1.1393157>
- [132] Trask, J., Anapolsky, A., Cardozo, B., Januar, E., Kumar, K., Miller, M., Brown, R., & Bhardwaj, R. (2017). Optimization of 10-Mm, sputtered, LiCoO₂ cathodes to enable higher energy density solid state batteries. *Journal of Power Sources*, 350, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.017>
- [133] Yoon, Y., Park, C., Kim, J., & Shin, D. (2013). Lattice orientation control of lithium cobalt oxide cathode film for all-solid-state thin film batteries. *Journal of Power Sources*, 226, 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.094>
- [134] Wei, G., Haas, T.E., & Goldner, R.B. (1992). Thin films of lithium cobalt oxide. *Solid State Ionics*, 58, 115–122. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90018-K](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90018-K)
- [135] Dudney, N.J., & Jang, Y. (2003). Analysis of thin-film lithium batteries with cathodes of 50 nm to 4 μm thick LiCoO₂. *Journal of Power Sources*, 119, 300–304. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00162-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00162-9)
- [136] Whitacre, J.F., West, W.C., & Ratnakumar, B.V. (2001). The influence of target history and deposition geometry on RF magnetron sputtered LiCoO₂ thin films. *Journal of Power Sources*, 103, 134–139. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00849-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00849-7)
- [137] Yoon, Y.S., Lee, S.H., Cho, S.B., & Nam, S.C. (2011). Influence of Two-Step Heat Treatment on Sputtered Lithium Cobalt Oxide Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(12), A1313–A1319. <https://doi.org/10.1149/2.036112jes>

- [138] Hart, F.X., & Bates, J.B. (1998). Lattice model calculation of the strain energy density and other properties of crystalline LiCoO₂. *Journal Of Applied Physics*, 83(12), 7560–7566. <https://doi.org/10.1063/1.367521>
- [139] Julien, C.M., Mauger, A., & Hussain, O.M. (2019). Sputtered LiCoO₂ cathode materials for all-solid-state thin-film lithium microbatteries. *Materials*, 12(7), 2687. <https://doi.org/10.3390/ma12172687>
- [140] Jeevan-Kumar, P., Jayanth-Babu, K., Hussain, O.M., & Julien, C.M. (2013). RF-sputtered LiCoO₂ thick films: Microstructure and electrochemical performance as cathodes in aqueous and nonaqueous microbatteries. *Ionics*, 19(3), 421–428. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0761-5>
- [141] Jeong, E., Hong, C., Tak, Y., Nam, S.C., & Cho, S. (2006). Investigation of interfacial resistance between LiCoO₂ cathode and LIPON electrolyte in the thin film battery. *Journal of Power Sources*, 159(1), 223–226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.042>
- [142] Jeevan Kumar, P., Jayanth Babu, K., & Hussain, O.M. (2014). Enhanced electrochemical properties of as grown LiCoO₂ film cathodes: Influence of silicon substrate surface texturing. *Materials Chemistry and Physics*, 143(2), 536–544. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.029>
- [143] Liao, C.L., & Fung, K.Z. (2004). Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering. *Journal of Power Sources*, 128(2), 263–269. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.065>
- [144] Zhu, X., Guo, Z., Du, G., Zhang, P., & Liu, H. (2010). LiCoO₂ cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries. *Surface and Coatings Technology*, 204(11), 1710–1714. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.057>
- [145] Vieira, E.M.F., Ribeiro, J.F., Sousa, R., Silva, M.M., Dupont, L., & Gonçalves, L.M. (2016). Titanium Oxide Adhesion Layer for High Temperature Annealed Si/Si₃N₄/TiO_x/Pt/LiCoO₂ Battery Structures. *Journal of Electronic Materials*, 45(2), 910–916. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4223-5>
- [146] Hu, Q., Li, R., Zhang, X., Gao, Q., Wang, M., Shi, H., Xiao, Z., Chu, P.K., & Huang, A. (2019). Lithium ion trapping mechanism of SiO₂ in LiCoO₂ based memristors. *Scientific Reports*, 9(1), 5081. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41508-3>
- [147] Ziebert, C., Ketterer, B., Rinke, M., Adelhelm, C., Ulrich, S., Zum Gahr, K. H., Indris, S., & Schimmel, T. (2010). Constitution, microstructure, and battery performance of magnetron sputtered Li-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of the working gas pressure. *Surface and Coatings Technology*, 205(5), 1589–1594. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.110>
- [148] Pan, H., & Yang, Y. (2009). Effects of radio-frequency sputtering powers on the microstructures and electrochemical properties of LiCoO₂ thin film electrodes. *Journal of Power Sources*, 189(1), 633–637. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.065>

- [149] Jeon, S.W., Lim, J.K., Lim, S.H., & Lee, S.M. (2005). As-deposited LiCoO₂ thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering. *Electrochimica Acta*, 51(2), 268–273. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.035>
- [150] Pracharova J, Pridal, J., Bludska, J., Jakubec, I., Vorlicek, V., Malkova, Z., Dikonimos Makris, T., Giorgi, R., & Jastrabik, L. (2002). LiCoO₂ thin-film cathodes grown by RF sputtering. *Journal of Power Sources*, 108, 204–212. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00018-6)
- [151] Rao, K.J., Benqlilou-Moudden, H., Couturier, G., Vinatier, P., & Levasseur, A. (2002). Structure and electrical properties of sputtered lithium cobaltite thin films. *Materials Research Bulletin*, 37, 1353–1367. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00756-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00756-0)
- [152] Bouwman, P.J., Boukamp, B.A., Bouwmeester, H.J.M., & Notten, P.H.L. (2002). Influence of Diffusion Plane Orientation on Electrochemical Properties of Thin Film LiCoO₂ Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(6), A699-A709. <https://doi.org/10.1149/1.1471543>
- [153] Park, H.Y., Lee, S.R., Lee, Y.J., Cho, B.W., & Cho, W.I. (2005). Bias sputtering and characterization of LiCoO₂ thin film cathodes for thin film microbattery. *Materials Chemistry and Physics*, 93(1), 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.024>
- [154] Yu, X., Bates, J., Jellison, G.E., & Hart, F.X. (1997). A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(2), 524–532. <https://doi.org/10.1149/1.1837443>
- [155] Song, X., Yu, W., Zhou, S., Zhao, L., Li, A., Wu, A., Li, L., & Huang, H. (2023). Enhancement of Mn-doped LIPON electrolyte for higher performance of all-solid-state thin film lithium battery. *Materials Today Physics*, 33, 101037. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101037>
- [156] Prasada Rao, R., Tho, T.D., & Adams, S. (2009). Lithium ion transport pathways in xLiCl-(1 - x)(0.6Li₂O-0.4P₂O₅) glasses. *Journal of Power Sources*, 189(1), 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.089>
- [157] Cherkashinin, G., Yu, Z., Eilhardt, R., Alff, L., & Jaegermann, W. (2020). The Effect of Interfacial Charge Distribution on Chemical Compatibility and Stability of the High Voltage Electrodes (LiCoPO₄, LiNiPO₄)/Solid Electrolyte (LIPON) Interface. *Advanced Materials Interfaces*, 7(12), 2000276. <https://doi.org/10.1002/admi.202000276>
- [158] Doss Mani, P. (2015). *Reactive Sputter Deposition of Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Films, A Li Battery Solid State Electrolyte*. [Doktora Tezi] University of Florida.
- [159] Jodi, H., Supardi, S., Kartini, E., & Zulfia, A. (2016). Synthesis And Electrochemical Characterization Of Li₃PO₄ for Solid State Electrolytes. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 18(1), 1–8. <https://doi.org/10.17146/jsmi.2016.18.1.4181>
- [160] Wu, T., Dai, W., Ke, M., Huang, Q., & Lu, L. (2021). All-Solid-State Thin Film μ -Batteries for Microelectronics. *Advanced Science*, 8(19), 2100774. <https://doi.org/10.1002/advs.202100774>

- [161] Ayu, N.I.P., Kartini, E., Prayogi, L.D., Faisal, M., & Supardi. (2016). Crystal structure analysis of Li₃PO₄ powder prepared by wet chemical reaction and solid-state reaction by using X-ray diffraction (XRD). *Ionics*, 22(7), 1051–1057. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1643-z>
- [162] Sicolo, S., & Albe, K. (2016). First-principles calculations on structure and properties of amorphous Li₅P₄O₈N₃ (LIPON). *Journal of Power Sources*, 331, 382–390. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.059>
- [163] Wang, B., Chakoumakos, B.C., Sales, B.C., Kwak, B.S., & Bates, J.B. (1995). Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the γ -Li₃PO₄ structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 115, 313–323. <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1140>
- [164] Nimisha, C.S., Rao, K.Y., Venkatesh, G., Rao, G.M., & Munichandraiah, N. (2011). Sputter deposited LIPON thin films from powder target as electrolyte for thin film battery applications. *Thin Solid Films*, 519(10), 3401–3406. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.087>
- [165] Glenneberg, J., Bardenhagen, I., Langer, F., Busse, M., & Kun, R. (2017). Time resolved impedance spectroscopy analysis of lithium phosphorous oxynitride - LIPON layers under mechanical stress. *Journal of Power Sources*, 359, 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.037>
- [166] Le Van-Jodin, L., Ducroquet, F., Sabary, F., & Chevalier, I. (2013). Dielectric properties, conductivity and Li⁺ ion motion in LIPON thin films. *Solid State Ionics*, 253, 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.031>
- [167] Senevirathne, K., Day, C.S., Gross, M.D., Lachgar, A., & Holzwarth, N.A. W. (2013). A new crystalline LIPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure. *Solid State Ionics*, 233, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.12.013>
- [168] Ko, J., & Yoon, Y.S. (2020). Influence of process conditions on structural and electrochemical properties of lithium phosphorus oxynitride thin films. *Ceramics International*, 46(13), 20623–20632. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.251>
- [169] Choi, C.H., Cho, W.I., Cho, B.W., Kim, H.S., Yoon, Y.S., & Tak, Y.S. (2002). Radio-frequency magnetron sputtering power effect on the ionic conductivities of LIPON films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(1), A14–A17. <https://doi.org/10.1149/1.1420926>
- [170] Channam, V.S.K. (2017). *Synthesis of strongly correlated oxides and investigation of their electrical and optical properties* [Doktora Tezi] Universite de Toulouse.
- [171] Haim, A. (2010). *Elastic and Mechanical Characterization of Thin Gold Films Utilizing Laser-Based Surface-Acoustic-Waves Spectroscopy* [Yüksek Lisans Tezi] Tel-Aviv University.
- [172] Yin, Q., Xu, B., Yin, G., Gui, P., Xu, W., & Tang, B. (2018). Surface profile measurement and error compensation of triangular microstructures employing a stylus scanning system. *Journal of Nanomaterials*, 6396871. <https://doi.org/10.1155/2018/6396871>

- [173] Harrington, G.F., & Santiso, J. (2021). Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *Journal of Electroceramics*, 47(4), 141–163. <https://doi.org/10.1007/s10832-021-00263-6>
- [174] Cowley, J.M. (1995). *Diffraction Physics* (3rd ed.), Elsevier.
- [175] Fultz, B., & Howe, J. (2000). *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* (3rd ed.), Springer.
- [176] Baddour-Hadjean, R., & Pereira-Ramos, J.P. (2010). Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries. *Chemical Reviews*, 110(3), 1278–1319. <https://doi.org/10.1021/cr800344k>
- [177] Marcelli, A., Cricenti, A., Kwiatek, W.M., & Petibois, C. (2012). Biological applications of synchrotron radiation infrared spectromicroscopy. *Biotechnology Advances*, 30(6), 1390–1404. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.012>
- [178] Chirayil, C.J., Abraham, J., Mishra, R.K., George, S.C., & Thomas, S. (2017). Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, *Elsevier*, 3, 1–36. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00001-3>
- [179] Larkin, P.J. (2011). *Infrared And Raman Spectroscopy Principles And Spectral Interpretation*. Elsevier.
- [180] Zhang, S.L. (2012). *Raman Spectroscopy and its Application in Nanostructures*. John Wiley & Sons.
- [181] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J.R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (3rd ed.). Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>
- [182] Mazumder, M., Ahmed, R., Wajahat Ali, A., & Lee, S.J. (2018). SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review. *Construction and Building Materials*, 186, 313–329. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.126>
- [183] Kwon, Y.E., Kim, J.K., Kim, Y.J, Kim, J.G., & Kim, Y.J. (2019). Development of SEM and STEM-in-SEM grid holders for EDS analysis and their applications to apatite phases. *Journal of Analytical Science and Technology*, 10(27), 1-8. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0186-0>
- [184] Butt, H.J., Cappella, B., & Kappl, M. (2005). Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59(1–6), 1–152. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.003>
- [185] Rajagopal, S. (2017). *Identification of Probe of an Atomic Force Microscope Using Curve Fitting* [Yüksek Lisans Tezi] Delft University of Technology.
- [186] Guler, M.O. (2010). *Li-İyon Pillere Uygun Nanokristal SnO₂ Kaplamaların İncelenmesi* [Doktora Tezi] Sakarya Üniversitesi.
- [187] NanoWizard, (2012) *AFM Handbook*. JPK Instruments AG.

- [188] Liu, L., Xi, N., Li, G., & Chen, H. (2011). *Atomic Force Microscope-Based Nanorobotic System for Nanoassembly*. In *Nano Optoelectronic Sensors and Devices: Nanophotonics from Design to Manufacturing*, 51–79. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3471-3.00004-6>
- [189] Sudhanshu, R. (2020). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Xps) Technology* [Rapor] Indian Institute Of Technology Patna.
- [190] Korin, E., Froumin, N., & Cohen, S. (2017). Surface Analysis of Nanocomplexes by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 3(6), 882–889. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00040>
- [191] Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J.L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- [192] Khalafi, L., & Rafiee, M., (2017). *Cyclic Voltametry. Encyclopedia of physical organic chemistry (1st ed.)*. John Wiley and Sons.
- [193] Talaie, E., Bonnick, P., Sun, X., Pang, Q., Liang, X., & Nazar, L.F. (2017). Methods and protocols for electrochemical energy storage materials research. *Chemistry of Materials*, 29(1), 90–105. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02726>
- [194] Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., & Orazem, M.E. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers*, 1(41), 1-21. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00039-w>
- [195] Lazanas, A.C., & Prodromidis, M.I. (2022). Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au*, 3(3), 162-193. <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.2c00070>
- [196] Huang, J., Li, Z., Ge, H., & Zhang, J. (2015). Analytical Solution to the Impedance of Electrode/Electrolyte Interface in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(13), A7037–A7048. <https://doi.org/10.1149/2.0081513jes>
- [197] Karaca, E. (2019). *Süperkapasitör Enerji Depolama Uygulamaları İçin Nano-Boyutlu Metal Oksit İçeren Polipirol Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektrokimyasal Sentezi* [Doktora Tezi] Hacettepe Üniversitesi.
- [198] Jacob, C. (2016). *Investigation Of Thin Film Materials For Next Generation Lithium Ion Batteries* A Dissertation [Doktora Tezi] Texas A&M University.
- [199] Cheng, Y.W., Chen, C.H., Wang, S.A., Li, Y.C., Peng, B.L., Huang, J.H., & Liu, C.P. (2022). Propelling performance of silicon thin film lithium ion battery by appropriate dopants. *Nano Energy*, 102, 107688. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107688>
- [200] Yin, J., Wada, M., Yamamoto, K., Kitano, Y., Tanase, S., & Sakai, T. (2006). Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(3), A472-A477. <https://doi.org/10.1149/1.2160429>

- [201] Gusev, E.Y., Jityaeva, J.Y., Geldash, A.A., & Ageev, O.A. (2017). Effects of PECVD temperature and RF power on surface structure and refractive index of amorphous and polycrystalline silicon films. *Journal of Physics: Conference Series*, 917, 032029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/917/3/032029>
- [202] Polat, B.D., Eryilmaz, O.L., & Keles, O. (2016). SiAg film by magnetron sputtering for high reversible lithium ion storage anodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 363–370. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.095>
- [203] Tehrani, F.S. (2015). Transformation from amorphous to nano-crystalline SiC thin films prepared by HWCVD technique without hydrogen dilution. *Bulletin of Materials Science*, 38(5), 1333–1338. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-1018-5>
- [204] Xu, Y., Yin, G., Ma, Y., Zuo, P., & Cheng, X. (2010). Nanosized core/shell silicon@carbon anode material for lithium ion batteries with polyvinylidene fluoride as carbon source. *Journal of Materials Chemistry*, 20(16), 3216–3220. <https://doi.org/10.1039/b921979j>
- [205] Li, L., Fang, C., Wei, W., Zhang, L., Ye, Z., He, G., & Huang, Y. (2020). Nano-ordered structure regulation in delithiated Si anode triggered by homogeneous and stable Li-ion diffusion at the interface. *Nano Energy*, 72, 104651. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104651>
- [206] Lin, L., Xu, X., Chu, C., Majeed, M. K., & Yang, J. (2016). Mesoporous Amorphous Silicon: A Simple Synthesis of a High-Rate and Long-Life Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie*, 128(45), 14269–14272. <https://doi.org/10.1002/ange.201608146>
- [207] Pollak, E., Salitra, G., Baranchugov, V., & Aurbach, D. (2007). In situ conductivity, impedance spectroscopy, and ex situ Raman spectra of amorphous silicon during the insertion/extraction of lithium. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(30), 11437–11444. <https://doi.org/10.1021/jp0729563>
- [208] Bae, J.H., Nyamaa, O., Lee, J.S., Yun, S. du, Woo, S.M., Yang, J.H., Kim, M.S., & Noh, J.P. (2022). Electrochemical properties of the Si thin-film anode deposited on Ti-Nb-Zr shape memory alloy in Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 140, 107315. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107315>
- [209] Oh, M., Kim, I., Lee, H.J., Hyun, S., & Kang, C. (2018). The role of thermal annealing on the microstructures of (Ti, Fe)-alloyed Si thin-film anodes for high-performance Li-ion batteries. *RSC Advances*, 8(17), 9168–9174. <https://doi.org/10.1039/c7ra13172k>
- [210] Li, B., Yao, F., Bae, J.J., Chang, J., Zamfir, M.R., Le, D.T., Pham, D.T., Yue, H., & Lee, Y.H. (2015). Hollow carbon nanospheres/silicon/alumina core-shell film as an anode for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 5, 7659. <https://doi.org/10.1038/srep07659>
- [211] Su, M., Wang, Z., Guo, H., Li, X., Huang, S., Xiao, W., & Gan, L. (2014). Enhancement of the cyclability of a Si/Graphite@Graphene composite as anode for Lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 116, 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.195>

- [212] Saana Amiinu, I., Imtiaz, S., Geaney, H., Kennedy, T., Kapuria, N., Singh, S., & Ryan, K.M. (2023). A thin Si nanowire network anode for high volumetric capacity and long-life lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 81, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.02.025>
- [213] Han, X., Zhang, Z., Chen, H., Zhang, Q., Chen, S., & Yang, Y. (2020). On the Interface Design of Si and Multilayer Graphene for a High-Performance Li-Ion Battery Anode. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(40), 44840–44849. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13821>
- [214] Wang, C., Dai, X., Guan, X., Jia, W., Bai, Y., & Li, J. (2020). LiCoO₂ thin film cathode sputtered onto 500 °C substrate. *Electrochimica Acta*, 354, 136668. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136668>
- [215] Rao, M. C. (2010). Growth and microstructural features of laser ablated LiCoO₂ thin films. *Journal of Crystal Growth*, 312(19), 2799–2803. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2010.06.012>
- [216] Wu, T., Zhao, Y., Zhang, X., Ma, S., Wei, K., Wei, Y., & Cui, Y. (2022). Improved solid interfacial kinetics and electrochemical performance for LiCoO₂(1 1 0) textured thin-film lithium batteries. *Applied Surface Science*, 591, 153174. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153174>
- [217] Noh, J.P., Cho, G.B., Jung, K.T., Kang, W.G., Ha, C.W., Ahn, H.J., Ahn, J.H., Nam, T.H., & Kim, K.W. (2012). Fabrication of LiCoO₂ thin film cathodes by DC magnetron sputtering method. *Materials Research Bulletin*, 47(10), 2823–2826. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.065>
- [218] Kato, M., Hayashi, T., Hasegawa, G., Lu, X., Miyazaki, T., Matsuda, Y., Kuwata, N., Kurihara, K., & Kawamura, J. (2017). Electrochemical properties of LiCoO₂ thin film surface modified by lithium tantalate and lithium niobate coatings. *Solid State Ionics*, 308, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.05.008>
- [219] Makvandi, A., Lobe, S., Wolff, M., Peterlechner, M., Gammer, C., Hamed Juybari, Y., Uhlenbruck, S., & Wilde, G. (2023). Al-doped ZnO-coated LiCoO₂ thin-film electrode: Understanding the impact of a coating layer on the degradation mechanism. *Journal of Power Sources*, 580, 233451. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233451>
- [220] Clancy, T.M., & Rohan, J.F. (2018). Ultra-Fast Cycling of Nanoscale Thin-Film LiCoO₂ Electrodes in Aqueous Electrolytes. *ChemElectroChem*, 5(21), 3273–3278. <https://doi.org/10.1002/celec.201800822>
- [221] Yun, B., Bui, T.T., Lee, P., Jeong, H., Shin, S.B., Park, S.K., Kim, S.Y., & Kim, M.G. (2021). Photo-assisted low temperature crystallization of solution-derived LiCoO₂ thin film. *Materials Research Bulletin*, 138, 111241. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111241>
- [222] Tang, S.B., Lai, M.O., & Lu, L. (2006). Effects of oxygen pressure on LiCoO₂ thin film cathodes and their electrochemical properties grown by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 424(1–2), 342–346. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.072>

- [223] Rao, M.C., & Hussain, O.M. (2010). Synthesis and electrochemical properties of Ti doped LiCoO₂ thin film cathodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 491(1–2), 503–506. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.246>
- [224] Liu, Q., Javed, M.S., Zhang, C., Li, Y., Hu, C., Zhang, C., Lai, M., & Yang, Q. (2017). Promoting power density by cleaving LiCoO₂ into nano-flake structure for high performance supercapacitor. *Nanoscale*, 9(17), 5509–5516. <https://doi.org/10.1039/c6nr09959a>
- [225] Van Sluytman, J.S., West, W.C., Whitacre, J.F., Alamgir, F.M., & Greenbaum, S.G. (2006). Cycling-induced degradation of LiCoO₂ thin-film cathodes at elevated temperature. *Electrochimica Acta*, 51(15), 3001–3007. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.032>
- [226] Ni, C.T., & Fung, K.Z. (2008). Fabrication of LiCoO₂ thin films on flexible stainless steel substrate for lithium ion batteries. *Solid State Ionics*, 179(21–26), 1230–1233. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.03.034>
- [227] Joo, H., Lee, H., Cho, G., Nam, T., Huh, S., Choi, B., Jueong, H., & Noh, J. (2017). Influence of the metal-induced crystallization on the structural and electrochemical properties of sputtered LiCoO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 641, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.029>
- [228] Yellareswara Rao, K., Shaik, H., & Mohan Rao, G. (2019). Insights into the Mixed Oxide Thin Film Cathodes of LiCoO₂, LiMn₂O₄ and TiO₂ Deposited from Powder Target. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(6), 3762–3769. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17678>
- [229] Tang, S.B., Lai, M.O., & Lu, L. (2008). Li-ion diffusion in highly (0 0 3) oriented LiCoO₂ thin film cathode prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 449(1–2), 300–303. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.131>
- [230] Zhou, S., Tian, R., Wu, A., Lin, L., & Huang, H. (2022). Fast Li⁺ migration in LIPON electrolytes doped by multi-valent Fe ions. *Journal of Energy Chemistry*, 75, 349–359. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.08.044>
- [231] Wang, H., Wang, J., Shi, Q., Su, Y., Tang, P., Huang, S., Lin, S., & Dai, M. (2023). Influence of LIPON thickness on the electro-optical performance of inorganic all-solid-state electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 251, 112140. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112140>
- [232] Hamed Jouybari, Y., Berkemeier, F., Schäfer, A., & Schmitz, G. (2018). The influence of sputter conditions on the properties of LIPON and its interfaces. *Journal of Power Sources*, 394, 160–169. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.023>
- [233] Xiao, Y., Zhong, X., Guo, J., Zhou, C., Zuo, H., Liu, Q., Huang, Q., Zhang, Q., & Diao, X. (2018). The role of interface between LIPON solid electrolyte and electrode in inorganic monolithic electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, 260, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.020>
- [234] Sicolo, S., Fingerle, M., Hausbrand, R., & Albe, K. (2017). Interfacial instability of amorphous LIPON against lithium: A combined Density Functional Theory and spectroscopic study. *Journal of Power Sources*, 354, 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.005>

- [235] Hu, F., Li, Z., West, W. C., & Tenhaeff, W. E. (2022). High-capacity, nanocrystalline $\text{Li}_2\text{RuO}_3\text{-LiCoO}_2$ cathodes for flexible solid-state thin film batteries. *Journal of Power Sources*, 551. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232206>
- [236] Kiuchi, H., Hikima, K., Shimizu, K., Kanno, R., Toshiharu, F., & Matsubara, E. (2020). Operando hard X-ray photoelectron spectroscopy of LiCoO_2 thin film in an all-solid-state lithium ion battery. *Electrochemistry Communications*, 118, 106790. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106790>
- [237] Wang, A.J., Sheng-Li, C., Peng, D., Cai, X.G., Qian, Z., Yuan, G.M., Hu, C.T., & Dao-Zhong, Z. (2009). Fabrication of Colloidal Photonic Crystals with Heterostructure by Spin-Coating Method. *Chinese Physics Letters*, 26(2), 024210. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/26/2/024210>
- [238] Xiao, D.L., Tong, J., Feng, Y., Zhong, G.H., Li, W.J., & Yang, C.L. (2018). Improved performance of all-solid-state lithium batteries using LIPON electrolyte prepared with Li-rich sputtering target. *Solid State Ionics*, 324, 202–206. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.011>
- [239] Su, Y., Falgenhauer, J., Polity, A., Leichtweiß, T., Kronenberger, A., Obel, J., Zhou, S., Schlettwein, D., Janek, J., & Meyer, B.K. (2015). LIPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics*, 282, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.022>
- [240] Suzuki, N., Shirai, S., Takahashi, N., Inaba, T., & Shiga, T. (2011). A lithium phosphorous oxynitride (LIPON) film sputtered from unsintered Li_3PO_4 powder target. *Solid State Ionics*, 191(1), 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.04.001>
- [241] Kim, Y., Veith, G.M., Nanda, J., Unocic, R.R., Chi, M., & Dudney, N.J. (2011). High voltage stability of LiCoO_2 particles with a nano-scale LIPON coating. *Electrochimica Acta*, 56(19), 6573–6580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.070>
- [242] Jung, C.H., Shim, H., Eum, D., & Hong, S.H. (2021). Challenges and recent progress in $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) cathodes for lithium ion batteries. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 58, 1–27. <https://doi.org/10.1007/s43207-020-00098-x>
- [243] Thao, L.T., Truong, P. Van, Bo, N. Van, The Son, L., Tuan, N. Van, Tien Phat, D., Quang Dat, N., Ky, N. Van, Lan, N.T., & Nguyen, T. Van. (2023). Augmenting electrochemical performance of nickel-rich NMC for lithium-ion batteries by combining material synthesis modification and redistribution of transition metal ion concentration. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 183, 111616. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111616>
- [244] Britala, L., Marinaro, M., & Kucinskis, G. (2023). A review of the degradation mechanisms of NCM cathodes and corresponding mitigation strategies. *Journal of Energy Storage*, 73, 108875. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108875>

- [245] Yang, Z., & Li, Z. (2022). Ethoxy-functional-group of polysiloxane coated high-nickel $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) composite cathode materials with excellent cycling stability. *International Journal of Electrochemical Science*, 17, 1-12. <https://doi.org/10.20964/2022.01.02>
- [246] Hu, H., Li, H., Lei, Y., Liu, J., Liu, X., Wang, R., Peng, J., & Wang, X. (2023). Mg-doped $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nano-plate as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*, 73, 109006. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109006>





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Engin ALKAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2017, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Alkan, E., Singil, M. M., Gungor, H., Guler, A., Kuruahmet, D., Guler, M. O., Akbulut, H., (2023), Investigation of LiCoO₂ Thin Film Battery Properties with Changing Ar/O₂ Gas Atmosphere. *Thermal Science*, 27(4B), 1-10. <https://doi.org/10.2298/TSCI2304...A>

DİĞER ESERLER:

- Guler, M. O., Guzeler, M., Nalcı, D., Singil, M., Alkan, E., Dogan, M., Guler, A. & Akbulut, H., Freestanding nano crystalline Tin@carbon anode electrodes for high capacity Li-ion batteries, 2018, *Applied Surface Science*.
- Guler, M. O., Guzeler, M., Guler, A., Nalcı, D., Duman, S. O., Singil, M. M., Alkan, E., Dogan, M., & Akbulut, H. Intermetallic Ni₃Sn₄-based graphene@carbon hybrid composites for lithium-ion batteries, 2018, *International Journal Of Energy Research*.
- Kuruahmet, D., Singil, M.M., Guler A., Yildirim , S., Gungor, H., Uzun E., Alkan, E.,Guler, M.O., Akbulut, H. 2023 Enhancing the Electrochemical Properties of Silicon Nanoparticles by Graphene based Aerogels, *Energy Technology*.
- Kuruahmet, D., Guler A., Yildirim , S., Singil, M.M., Gungor, H., Uzun E., Alkan, E.,Guler, M.O., Akbulut, H. 2023 Cobalt-free Layered LiNi_{0.8}Mn_{0.15}Al_{0.05}O₂/Graphene Aerogel Composite Electrode for Next-Generation Li-Ion Batteries *ACS Omega*.