

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM İYON PİLLERİ İÇİN ELEKTRON DEMETİ İLE FİZİKSEL
BUHAR BİRİKTİRME (EBPVD) YÖNTEMİ KULLANILARAK İNCE FİLM
ANOT MALZEMESİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Feyza DENİZLİ**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

HAZİRAN 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM İYON PİLLERİ İÇİN ELEKTRON DEMETİ İLE FİZİKSEL
BUHAR BİRİKTİRME (EBPVD) YÖNTEMİ KULLANILARAK İNCE FİLM
ANOT MALZEMESİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Feyza DENİZLİ
(521081010)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Haziran 2011

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özgül KELEŞ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nurhan CANSEVER (YTÜ)
Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI (İTÜ)**

HAZİRAN 2011

Ailem ve tüm sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince, bana sadece tez çalışmalarım konusunda yol göstermekle kalmayıp, bilgi ve tecrübesiyle farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan, olaylara karşı pozitif ve sakin yaklaşımı ve sorunlara getirdiği pratik çözümlerle bana katkı sağlayan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Özgül Keleş'e,

Deneylerimi gerçekleştirmem konusunda bana çok büyük destek olan, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan değerli meslektaşım ve arkadaşım Nagihan Sezgin'e, laboratuvarlarının kapısını bana açan, bilgi ve tecrübeleri ile tez çalışmama ışık tutarak beni aydınlatan, saygı değer hocalarım Doç. Dr. Kürşat Kazmanlı' ya ve Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e,

Engin bilgi birikimi ve tecrübesi ile yüksek lisans eğitimim süresince edindiğim bilgi ve bakış açımı yön ve değer katan, kendisini tanımaktan memnuniyet duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Yılmaz Taptık'a,

Tez çalışmalarımı tamamlamam konusunda bana gösterdiği anlayış ve sağladığı kolaylıklar için Ramateks Metal Satış Koordinatörü Tarık Bozkurt'a,

Her zaman yanımda olup beni destekleyen, cesaretlendiren, beni anlayıp sorunlarıma çözüm getirerek desteğini her zaman hissettiren sevgili dostum Yeliz Ekinci'ye, bu süreçte beni en iyi anlayan, yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen sevgili çalışma ve ev arkadaşım Emel Danacı' ya ve değerli arkadaşım Elvan Zaman' a, tez çalışmalarım sırasında sabırla gösterdiği yardımlar için değerli arkadaşım Sedat İhvan'a, bilge yaklaşımları, aydınlatıcı fikirleri ve yardımları için sevgili arkadaşım B. Deniz Polat' a,

Son olarak, bana daima inanan ve beni daima destekleyen, varlıkları ile bana huzur ve güven veren, hayatımın en anlamlı kısmını oluşturan sevgili aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2011

Feyza DENİZLİ

Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	5
2.1 Temel Kavramlar.....	5
2.1.1 PİL bileşenleri.....	5
2.1.2 Elektrokimyasal hücrenin çalışma prensibi	6
2.1.2.1 Deşarj	6
2.1.2.2 Şarj	7
2.1.3 Elektrokimyasal altyapı.....	8
2.1.3.1 Serbest enerji.....	8
2.1.3.2 Teorik voltaj	8
2.1.3.3 Teorik kapasite	8
2.1.3.4 Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu.....	9
2.1.4 Pillerin sınıflandırılması.....	9
2.1.4.1 Birincil piller	10
2.1.4.2 İkincil (Yeniden şarj edilebilir) piller	10
2.2 Lityum İyon Pilleri	12
2.2.1 Li –iyon pil genel bilgi.....	12
2.2.2 Lityum iyon pillerinin çalışma prensibi	13
2.2.3 Lityum iyon pil bileşenleri	14
2.2.3.1 Pozitif elektrot.....	14
2.2.3.2 Elektrolit.....	15
2.2.3.3 Negatif elektrot.....	17
2.2.3.4 Metal Sn anot	19
2.3 Elektron Demeti ile Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi	20
2.3.1 Şekli incele filmler.....	21
2.3.1.1 Şekli incele filmlerin büyüme morfolojisi.....	22
2.3.1.2 Şekli incele filmleri etkileyen faktörler	23
2.3.2 Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan diğer kaplamalar	23
2.3.3 Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretilen anot malzemeleri	25
2.4 Çalışmanın Motivasyonu.....	27
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	29

3.1 Deneysel Tasarım	29
3.2 Deneysel Prosedür	30
3.2.1 Altlık malzemenin hazırlanması ve kimyasal analizi.....	30
3.2.2 Negatif elektrotların elektron demeti ile fiziksel buharlaştırma yöntemi ile üretilmesi	31
3.2.3 XRD analizi.....	35
3.2.4 SEM/EDS analizi	35
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	37
4.1 XRD Analizi	37
4.1.1 Sn anot kaplamalarının XRD analizi.....	37
4.1.2 SnO ₂ anot kaplamaları için XRD analizi.....	40
4.1.3 Sn-Ag kaplamaları için XRD analizi	41
4.1.4 Ag ₃ Sn faz oluşum süreci	42
4.2 SEM Analizi	46
4.2.1 Sn anot kaplamaları.....	46
4.2.2 SnO ₂ kaplamaları.....	54
4.2.3 Ag-Sn Anot Kaplamaları.....	57
5. GENEL SONUÇLAR	71
KAYNAKLAR.....	73
EKLER.....	79
ÖZGEÇMİŞ.....	83

KISALTMALAR

EBPVD	: Elektron Demetiyle Fiziksel Buhar Biriktirme
XRD	: X-Işını Kırınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EC	: Etilen Karbonat
PC	: Propilen Karbonat
DEC	: Dietil Karbonat
DMC	: Dimetil Karbonat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: En önemli tekrar şarj edilebilir pil sistemlerinin temel özellikleri [18]	11
Çizelge 2.2: Li-iyon pillerinin avantaj ve dezavantajları [17]	13
Çizelge 2.3: Pozitif elektrot malzemelerinin karakteristik özellikleri [17]	15
Çizelge 2.4: Lityum iyon pil elektrolitlerinde kullanılan çözücülerin yapısal ve fiziksel özellikleri [17]	16
Çizelge 2.5: Lityum alaşım metalleri, karbon ve lityum metalinin teorik kapasiteleri [26, 27]	18
Çizelge 2.6: Elektron Demeti ile Buharlaştırma Yönteminin Diğer Uygulama Alanları	24
Çizelge 3.1 : Deneysel Tasarım	29
Çizelge 3.2 : Altlık malzemenin spektral analiz sonucu	31
Çizelge 3.3 : 1 ve 2 numaralı kaplama deney parametreleri	33
Çizelge 3.4 : 3 ve 4 numaralı kaplama deney parametreleri	33
Çizelge 3.5 : 5 ve 6 numaralı kaplama deney parametreleri	33
Çizelge 3.6 : 7 ve 8 numaralı kaplama deney parametreleri	34
Çizelge 3.7 : 9 ve 10 numaralı kaplama deney parametreleri	34
Çizelge 3.8 : 11,12 ve 13 numaralı kaplama deney parametreleri	34
Çizelge 4.1 : Sn-Ag kaplamalarının optimizasyonu	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Deşarj durumundaki bir pilin elektrokimyasal çalışma mekanizması [17]	6
Şekil 2.2 : Şarj durumundaki bir pilin elektrokimyasal çalışma mekanizması [17]....	7
Şekil 2.3 : Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [21].....	12
Şekil 2.4 : Lityum-İyon Pillerinde Elektrokimyasal Proses [17].....	14
Şekil 2.5 : Li-Sn Faz Diyagramı [28]	19
Şekil 2.6 : Elektron Demeti ile Fiziksel Buhar Biriktirme Sistemi [30].....	21
Şekil 2.7 : Eğik açılı biriktirme yöntemi [35].....	22
Şekil 3.1 : Deneysel prosedür	30
Şekil 3.2 : Sn malzemesinin EDS analizi	32
Şekil 3.3 : Ag malzemesinin EDS analizi.....	32
Şekil 4.1 : Düz Sn İnce Film Anot XRD Analizi (Kaplama hızı: 4 Å/sn).....	37
Şekil 4.2 : Eğik Sn İnce Film Anot XRD Analizi (Kaplama hızı 4 Å/sn).....	38
Şekil 4.3 : Düz Sn İnce Film Anot XRD Analizi a) Cu altlıktan alınan b) Si altlıktan alınan XRD analizi (Kaplama hızı: 1Å/sn)	39
Şekil 4.4 : Eğik Sn İnce Film Anot Malzemesinin a) Cu altlıktan alınan b) Si altlıktan alınan XRD analizi (Kaplama hızı: 1Å/sn).....	40
Şekil 4.5 : Düz SnO ₂ İnce Film Malzemesinin a) Cu altlıktan alınan b) Si altlıktan alınan XRD analizi.....	41
Şekil 4.6 : Düz SnAg İnce Film Anot XRD Analizi (%73,17 Ag;%26,83 Sn;% ağ)	42
Şekil 4.7 : Eğik SnAg İnce Film Anot XRD Analizi (%73,17 Ag;%26,83 Sn;% ağ)	43
Şekil 4.8 : Ag ₃ Sn Faz Oluşum Süreci	43
Şekil 4.9 : Düz Sn-Ag İnce Film Anot Malzemesinin a) Cu altlıktan b) Si altlıktan alınmış XRD Analizi (%82,5 Ag: % 12,5 Sn; % ağ).....	44
Şekil 4.10 : Eğik Sn-Ag İnce Film Anot Malzemesinin a) Cu altlıktan b) Si altlıktan alınmış XRD Analizi (%82,5 Ag : %12,5 Sn;% ağ)	45
Şekil 4.11 : 1 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn anot ince filmine ait; a) Si altlık üzerinden alınmış yüzey b) Cu altlık üzerinden alınmış yüzey c) Si altlık üzerinden alınmış kesit SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.12 : 1 numaralı deney düz kaplanmış Sn anot ince filminin EDS analizi.	48
Şekil 4.13 : 2 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn anot ince filmine ait a) Si altlıktan alınan yüzey b) Cu altlıktan alınan yüzey c) Si altlığın 45° eğilmesi ile alınan yüzey ve d) Si altlıktan alınan kesit SEM görüntüleri.	49
Şekil 4.14 : 2 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn anot ince filmine ait EDS analizi	50
Şekil 4.15 : 3 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn anot ince filmine ait Si altlıktan alınan; a) ve b) yüzey c) kesit SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4.16 : 3 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn anot ince filminin EDS analizi.	52

Şekil 4.17 :	4 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Si altlıktan alınmış Sn SEM; a) ve b) yüzey c) altlığın 45° eğilmesi ile alınan yüzey d) kesit görüntüleri..	53
Şekil 4.18 :	4 numaralı deneye eğik kaplanmış Sn anot ince filminin EDS analizi ..	54
Şekil 4.19 :	5 numaralı deneye ait düz kaplanmış SnO ₂ anot ince filmine ait Si altlıktan alınmış; a) yüzey b) kesit SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.20 :	5 numaralı deneye ait düz kaplanmış SnO ₂ anot ince filmine ait EDS analizi	55
Şekil 4.21 :	6 numaralı deneye ait eğik kaplanmış SnO ₂ anot ince filminin Si altlıktan alınan; a) ve b) kesit c) yüzey ve d) altlık yüzeyinin 45° eğilmesi ile elde edilen yüzey SEM görüntüleridir	56
Şekil 4.22 :	6 numaralı deneye ait eğik kaplanmış SnO ₂ anot ince filminin EDS analizi	57
Şekil 4.23 :	Sn-Ag Faz Diyagramı [51].	57
Şekil 4.24 :	7 numaralı deneye ait düz kaplanmış; a) ve b) yüzey görüntüleri c) ve d) kesit SEM görüntüleri	58
Şekil 4.25 :	7 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag anot ince filminin EDS analizi	59
Şekil 4.26 :	8 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag (26.83-73,17 ; %ağ) anot ince filminin Si altlık üzerinden alınmış; a) ve b) yüzey c) ve d) kesit SEM görüntüleridir.....	60
Şekil 4.27 :	8 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag (26,83-73,17 ; %ağ) ince film anodunun EDS analizi	61
Şekil 4.28 :	9 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (50-50; %ağ) anot ince filminin EDS analizi	62
Şekil 4.29 :	10 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (75-25; % ağ) anot ince filminin EDS analizi	63
Şekil 4.30 :	11 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (87.5 -12.5; %ağ) anot ince filminin EDS analizidir	64
Şekil 4.31 :	13 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (87.5 -12.5; %ağ) ince film anotlarının Si altlık üzerinden alınmış; a) yüzey b) geri saçılmış elektron c) kesit görüntüleri.....	65
Şekil 4.32 :	12 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (87.5 -12.5; %ağ) ince filminin; a) 1. bölge b) 2. bölge c) 3.bölge'den alınmış EDS analizi.....	66
Şekil 4.33 :	13 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag (87,5 -12,5; %ağ) anot ince filminin a) Si b) Cu altlıktan alınmış yüzey SEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.34 :	13 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag SEM (87,5 -12,5; % ağ) anot ince filminin a) Cu altlığın 45° eğilmesi ile elde edilen yüzey b) Si altlıktan alınmış kesit SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.35 :	13 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag (87.5 -12.5; %ağ) ince filmin; a) 1 b) 2 c) 3 numaralı bölgelerinden alınmış EDS analizleri	70
Şekil A.1 :	1 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn SEM görüntüleri; a) Si altlık üzerinden alınmış yüzey b) Cu altlık üzerinden alınmış yüzey c) kesit..	81
Şekil A.2 :	2 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn SEM görüntüleri; a) Si altlıktan alınan yüzey b) Cu altlıktan alınan yüzey c) Si altlığın 45° eğilmesi ile alınan yüzey ve d) kesit görüntüleri	82

Li-İYON PİLLERİ İÇİN ELEKTRON DEMETİ İLE FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (EB PVD) YÖNTEMİ KULLANILARAK İNCE FİLM ANOT MALZEMESİ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Lityum iyon pilleri uzun kullanım ve raf ömrü, geniş kullanım sıcaklık aralığı, hızlı şarj edilebilirlik, yüksek enerji verimliliği gibi özellikleriyle son zamanlarda öne çıkan güç kaynaklarındandır. Lityum iyon pilleri, elektronik cihazların sürekli olarak küçülmesi sebebiyle mikro güç kaynaklarına olan ihtiyacı karşılayabilecek özelliklere sahiptir. Ancak lityum metalinin ergime sıcaklığının düşük olması (181 °C) ve çok reaktif bir malzeme olması sebebiyle anot malzemesi olarak üretilmesi zordur. Bu nedenle lityum iyon pillerinde alternatif anot malzemelerinin kullanılması araştırma konusudur. Bu alternatif anot malzemeleri arasında Sn, SnO₂, Sn-bazlı sistemler öne çıkmaktadır. Çünkü kalay, lityum ile kolay ve tersinir olarak reaksiyona girebilmekte ve oldukça yüksek gravimetrik ve hacimsel teorik kapasiteye ulaşmaktadır. Ancak saf kalay oldukça aktif olduğundan, şarj/deşarj olayı sırasında hacim genişlemesine sebep olmaktadır. Bu durum pil ömrünün azalmasına neden olur. Bunun önüne geçebilmek için Li-Sn sistemine Ag eklemek ve anot malzemesini gözenekli ince film olarak üretmek mümkündür.

Bu çalışmada, Li-iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere Sn, SnO₂ ve Ag katkılı Sn-Ag malzemeleri elektron demeti ile fiziksel buharlaştırma (EB PVD) yöntemi ile Cu altlık malzeme üzerinde biriktirilerek düzenli nano gözenekli ve gözeneksiz ince film olarak üretilmiştir. Ag katkılı Sn-Ag sisteminde, Ag₃Sn intermetalik bileşiği oluşturulmuştur. Üretilen ince film anot malzemelerinin yüzey morfolojisi, kimyasal kompozisyonu ve kristal yapısı sırası ile, SEM, EDS ve XRD cihazları ile karakterize edilmiştir.

THE CHARACTERIZATION OF THIN FILM ANODES FOR LITHIUM ION BATTERIES PREPARED BY ELECTRON BEAM PHYSICAL VAPOR DEPOSITON

SUMMARY

Li-ion batteries are the most studied power sources because of the properties of long cycle and shelf life, broad temperature range of operation, rapid charge capability and high coulombic and energy efficiency. The continuous miniaturization of electronic devices has led to the growing demands of micro power sources. Lithium ion batteries have the properties of satisfying the demand for thin power sources. However, it is difficult to produce lithium metal as an anode material because it has low melting point (181°C) and it is highly reactive with air. For this reason, alternative anode materials are investigated. Sn, SnO₂ and Sn-based systems are the most attractive anodes among alternative anode materials since tin is easily and reversibly alloys with Li atoms and it has high gravimetric and volumetric specific theoretical capacities. However, it will be the volume expansion during the charge/discharge process because pure tin is highly reactive. Therefore, battery cycle life will be shorter. To prevent this volume expansion it is possible to dop Ag in the Sn-Li system and to produce anode material as a porous thin film.

In this study, Sn, SnO₂, Ag-Sn materials were deposited on the Cu substrate as nanoporous and nonporous thin film anodes by electron beam evaporator for lithium ion batteries. It was achieved that Ag₃Sn intermetallic phase in the Sn-Ag system by dopping Ag. To characterize of the surface morphology, chemical composition and crystal structure of thin film anodes, SEM, EDS and XRD analyses were used respectively.

1. GİRİŞ

Lityum iyon pilleri yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları sebebi ile cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar gibi modern tüketici elektronik cihazları için enerji kaynağı olarak en çok kullanılan pillerdir. [1-5]. Elektronik cihazlarda yüksek kapasiteli pillere olan ihtiyacın artması, yüksek enerji kapasitesine sahip lityum iyon pilleri için yeni malzemeler geliştirmek ihtiyacını beraberinde getirmiştir [6].

Mikro cihazlarda güç kaynağı olarak kullanılan yeniden şarj edilebilir ince film mikro pillerde lityum metali yaygın olarak anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ancak lityum metali düşük ergime sıcaklığı (181 °C) ve hava ile temas ettiğinde aşırı reaktif olması ve dendrit oluşturmaya elverişli olması gibi sebeplerle uygulamada bazı sorunlara yol açmaktadır. Bu sebeple yeni anot malzemeleri araştırma ihtiyacı doğmuştur [7].

Grafit, uzun çevrim ömrü, kolay bulunabilirliği ve buna bağlı olarak maliyetinin az olması sebebiyle ticari lityum iyon pillerinde yaygın olarak kullanılan anot malzemesidir [2, 3, 5]. Halen ticari olarak yeniden şarj edilebilir pillerde anot olarak kullanılan grafit malzeme, metalik lityumun sahip olduğu kapasitenin (3860 mAh/g) sadece %10 kadarlık bir teorik kapasiteye (372 mAh/g) sahiptir [6]. Grafit anot malzemesi, düşük kapasiteye sahip olması ve lityum iyonunun anodun yapısına girmesi ile ilişkili olarak güvenlik problemlerinin ortaya çıkması gibi dezavantajlara sahiptir [5]. Bu sebeple araştırmacılar düşük maliyetli, güvenlik problemi olmayan, yüksek enerji yoğunluklu ve uzun çevrim sayısına sahip alternatif anot malzemeleri üzerinde yoğunlukla çalışmaktadır [2, 3, 5, 8].

Genellikle, lityum metal alaşımlarının teorik spesifik yükü ve yük yoğunlukları LiC_6 alaşımından daha yüksektir. Bu sebeple lityum ile alaşım yapan metaller yeniden şarj edilebilir lityum pilleri için anot malzemesi olarak oldukça dikkat çekmektedirler [9]. Bu alternatif anot malzemeleri arasında yüksek spesifik kapasiteye sahip olan Al, Si, Sb ve Sn gibi metaller ve bu metallerin lityum ile alaşım yapabilen bileşikleri öne çıkmaktadır [7, 10, 11].

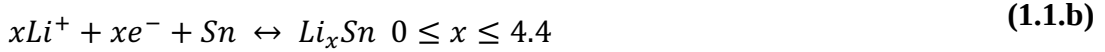
Sn-bazlı alaşımlar ve bileşenleri karbona alternatif anot malzemesi olarak yüksek elektrokimyasal kapasite (900 mAh/g) sağlamaları sebebiyle en çok ilgi çeken alternatif anot malzemesidir [2, 8, 12, 13]. Sonuç olarak, Sn-bazlı bileşikler ve Sn-bazlı oksitler ve oksinitrürler gibi kompozitler başta olmak üzere birçok malzeme alternatif anot malzemesi olarak araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır [4].

Lityum alaşımlarının bu dikkat çekici özelliklerine rağmen, bu metaller lityum ile alaşım yaptıklarında önemli ölçüde yapısal ve hacimsel değişimler meydana gelmektedir. $Li_x^+M^{x-}$ oluşumu sırasında lityum iyonlarına ev sahipliği yapan metalin yapısına sadece lityum iyonları girmekle kalmamakta aynı zamanda negatif yükler de metalin yapısına girmektedir. $M^0 + xe^- \leftrightarrow M^{x-}$ yük transfer reaksiyonu sonucunda oluşan M^{x-} iyonları, M^0 atomlarından daha büyüktür [9]. Bunun sonucunda lityum ile alaşımlanmamış metal ile lityum ile alaşımlanmış metalin hacmi arasında %100-300 mertebelerinde fark meydana gelmektedir. Bunun yanında metalik elektrotlar ile karşılaştırıldığında Li_xM lityum alaşımları oldukça iyonik karakterli olduklarından kırılgenlikleri da fazladır. Buna bağlı olarak meydana gelen mekanik gerilmeler ve hacim genleşmeleri, mekanik kararlılığın azalmasına neden olur. Elektrotta çatlak ve tozlaşma problemi ve partiküller arasında elektronik kontak kayıpları meydana gelir. Bu durum, elektrodun çevrim ömrünü ve mekanik kararlılığını azaltmaktadır [2, 6, 9]. Birçok araştırma grubu tarafından gösterilmiştir ki, bu olumsuz yönler, lityuma ev sahipliği yapan elektrot malzemesinin partikül boyutunu küçülterek, tek fazlı malzemeler yerine çok fazlı malzemeler kullanarak ya da intermetalik bileşikler kullanılarak giderilebilir. Al, Si, Sb ve Sn metallerinin birçok intermetalik bileşiklerinin lityumu depolama kapasiteleri saf metalinkine yakın olup daha yüksek çevrimsel kararlılık gösterirler [7, 11].

Kalay oksit, çeşitli fiziksel ve kimyasal cihazların potansiyel uygulamalarında kullanılan ve en çok çalışılan yarı iletken oksitlerden biridir. Görünür ışığı iletmesi ve iyi elektriksel özellikleri sebebiyle kalay oksit birçok alanda kullanılan önemli bir malzemedir. Kalay oksit partikül boyutları nano seviyelere indirildiğinde mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedir. SnO_2 fotovoltatik cihazlar, geçirgen iletken elektrotlar, gaz sensörleri ve ikincil lityum iyon pillerinde kullanılan önemli bir malzemedir [14].

Kalay oksitten üretilen anotlar prensipte grafitte göre iki kat daha fazla Li^+ iyonu depolayabildiğinden kalay bazlı alaşımlar ve intermetalik bileşiklere ek olarak ilgi

çekici malzemeler olmuşlardır [1]. SnO₂ bazlı elektrotların elektrokimyasal oldukça ilginçtir. Çünkü ilk çevrimde kalay oksit geri dönüşümsüz olarak kalaya dönüşmektedir. Daha sonraki çevrimde kalayın lityum ile tersinir olarak alaşımlama/alaşımsızlaştırma reaksiyonu gerçekleşir. Reaksiyon 1.1.a ve 1.1.b, iki basamaklı olarak gerçekleşen bu prosesi göstermektedir. [1, 15, 16].



Bu alaşımlama/ alaşımsızlaştırma prosesi anot malzemesinin yük depolama kapasitesini vermektedir. Teorik hesaplamaya göre her Sn atomu başına en fazla 4.4 Li atomu yapıya katıldığında, bu anot malzemesinin maksimum teorik kapasitesi 781 mAh/g değerindedir ve bu değer grafitin sahip olduğu 372 mAh/g kapasite değerinden fazladır. SnO₂ anot malzemesinin elektrokimyasal olarak indirgenmesi ile meydana gelen Li₂O nanometrik matrisi alaşımlama prosesinin gerçekleşmesi için imkan sağlamakta ve iyi çevrimsel davranış göstermektedir. Ancak, bu matrisin oluşması ilk çevrimde çok yüksek bir geri dönüşümsüz kapasite kayıplarının meydana gelmesine neden olur. Ayrıca, alaşımlama/ alaşımsızlaştırma prosesleri ile birlikte çok büyük hacimsel genleşmeler yaşanır ve bu da mekanik gerilmelere yol açar ve aktif malzemenin şarj/ deşarj çevrimi tekrarlandıkça tozlaşmasına neden olur [1, 16]. Tozlaşmanın önüne geçebilmek için en popüler yaklaşım kalay oksitin partikül boyutunu azaltarak hacimsel genleşmeyi en aza indirmektir. Li₂O matrisi içerisinde amorf ya da nanokristalin elektrot, kalayın kümeleşmesini engellemektedir. Elektrotlarda nano boyutlu partiküllerin kullanılması, lityumun elektrodun yapısına girmesi için gerekli olan difüzyon mesafesini azaltmakla kalmayıp, elektrotların yük-transfer direncini de azaltmaktadır. Ayrıca, nano boyutlu kalay oksit partiküllerinin geniş yüzey alanı, anodun yüksek katalitik veriminin artmasına neden olur. Nano boyutlu kalay oksit üretmek için birçok teknik kullanılabilir. Bunlar, geleneksel çöktürme, homojen çöktürme, sol-gel yöntemi, vb. yöntemlerdir [10].

Bu bilgiler ışığında, bu çalışmada lityum iyon pillerinde anot olarak kullanılmak üzere yüksek spesifik kapasiteye sahip olduğu bilinen Sn, SnO₂ ve Sn-Ag ince filmleri, anot malzemesi olarak üretilmiştir. Ancak yapılan literatür araştırması göstermiştir ki bu anot malzemelerinin yapısında pilin şarj/deşarj prosesi esnasında

lityumun yapıya giriş çıkışı sebebiyle hacimsel genleşmeler meydana gelmektedir. Bu hacimsel genleşmeler ise pilin çevrim ömrünü azalttığından, yapılan çalışmada hacimsel genleşmelerin önüne geçebilmek için Sn, SnO₂ ve Sn-Ag negatif elektrot malzemeleri Elektron Demeti ile Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (EBPVD) kullanılarak nano yapıda gözenekli anot malzemeleri olarak üretilmiştir. Bu sayede hem yüksek spesifik kapasite hem de çevrimsel kararlılığın artırılması hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Temel Kavramlar

2.1.1 Pil bileşenleri

Pil; elektrokimyasal oksitlenme-indirgenme reaksiyonları aracılığıyla yapısındaki aktif malzemenin sahip olduğu kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir cihazdır. [17, 18]. Bu oksitlenme-indirgenme reaksiyonları elektrot/ elektrolit ara yüzeyinde pile harici olarak bağlanmış elektrik devresi boyunca elektrotların elektro aktif bölgeleri arasındaki elektron değişimi ile gerçekleşir [18].

Pilin en temel elektrokimyasal birimine hücre denmektedir [17]. İki veya daha fazla hücre, seri (pozitif elektrodun negatif elektroda bağlanması), paralel veya seri-paralel karışık olarak birleştirildiğinde meydana gelen yapı için ise pil terimi kullanılmaktadır [17, 19].

Elektrokimyasal hücrenin en önemli bileşenleri, pozitif elektrot, negatif elektrot ve bu iki elektrot arasındaki iyon transferini sağlayan, fakat kendisi elektronik olarak yalıtkan olan elektrolit ve seperatördür [17, 19].

Elektrokimyasal hücreyi oluşturan temel bileşenler:

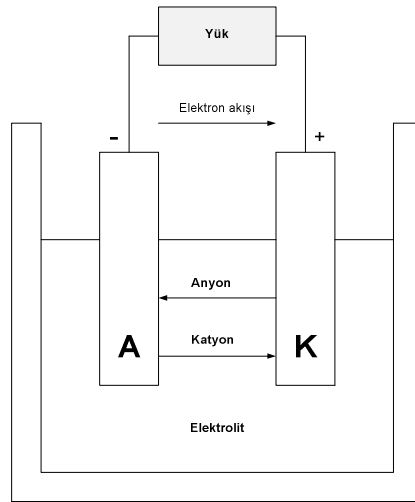
1. Anot- Negatif Elektrot: indirgeyici- elektrokimyasal reaksiyon boyunca elektron vererek oksitlenir [17].
2. Katot – Pozitif elektrot: oksitleyici- elektrokimyasal reaksiyon süresince elektron alarak indirgenir [17].
3. Elektrolit- İyonik İletken: hücre içerisinde anot ve katot arasında yük transferi (iyon gibi) için ortam sağlar. Elektrolitler genellikle tuz, asit ya da alkalilerin iyonik iletkenliğe katkı sağlaması için su veya diğer çözücüler içerisinde çözünmesi ile hazırlanan sıvı yapıdaki çözeltilerdir. Bazı pillerde, hücrenin çalışma sıcaklığında iyonik iletken olan katı elektrolitler kullanılır [17].
4. Seperatör: iki elektrodun birbirine temas etmesini engelleyerek kısa devreyi engelleyen, ince, gözenekli yalıtkan bir malzemedir. Seperatör kullanılmadığında

kısa devre olayı kaçınılmazdır. Seperatördeki gözenekler elektrolit ile dolar ve iyonik akım bu gözenekler arasından transfer edilir [19].

2.1.2 Elektrokimyasal hücrenin çalışma prensibi

2.1.2.1 Deşarj

Şekil 2.1’ de bir hücrenin deşarj esnasındaki çalışma mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Hücre harici bir yüke bağlandığında elektronlar anottan katoda doğru hareket eder. Bu durumda anot elektron vererek oksitlenirken katot ise elektron alarak indirgenir. Elektrik devresi elektrolitteki anyonların (negatif yüklü iyon) ve katyonların (pozitif yüklü iyon) sırası ile anot ve katoda hareket etmesi ile tamamlanır [17].



Şekil 2.1 : Deşarj durumundaki bir pilin elektrokimyasal çalışma mekanizması [17].

Anot malzemesi olarak Zn, katot malzemesi olarak Cl_2 kullanıldığında negatif elektrotta reaksiyon 2.1, pozitif elektrotta reaksiyon 2.2 gerçekleşmekte olup toplam reaksiyon 2.3’ te gösterilmektedir. reaksiyon 2.1’ deki gibi bir deşarj reaksiyonu yazılabilir:

Negatif elektrot: anodik reaksiyon (oksitlenme, elektron kaybı)



Pozitif elektrot : katodik reaksiyon (indirgenme, elektron kazanımı)

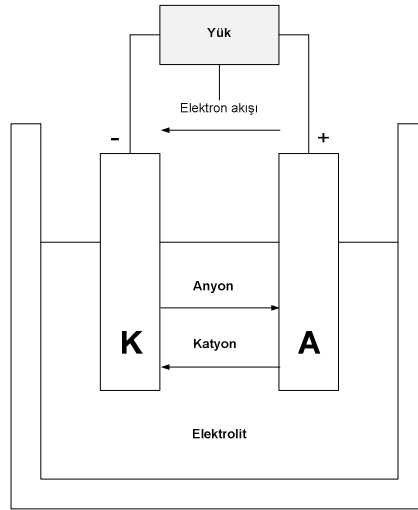


Toplam reaksiyon (deşarj):



2.1.2.2 Şarj

Yeniden şarj edilebilen pillerde meydana gelen şarj işlemi süresince, akım ters yöne akar. Buna bağlı olarak Şekil 2.2’de gösterildiği gibi oksidasyon pozitif elektrotta gerçekleşirken, indirgenme ise negatif elektrotta gerçekleşmektedir. Deşarj reaksiyonunda oksidasyonun gerçekleştiği elektrot anot, indirgenmenin gerçekleştiği elektrot katot olarak adlandırılırken, şarj reaksiyonunda bunun tam tersi olarak indirgenme anotta, oksitlenme ise katotta gerçekleşmektedir [17].



Şekil 2.2 : Şarj durumundaki bir pilin elektrokimyasal çalışma mekanizması [17].

Zn/Cl₂ hücresinde şarj reaksiyonu, negatif elektrotta 2.4, pozitif elektrotta 2.5 reaksiyonunun gerçekleşmesi ile meydana gelmiş olup, toplam reaksiyon 2.6’ da gösterilmektedir.

Negatif elektrot: katodik reaksiyon (indirgenme, elektron kazanımı)



Pozitif elektrot : anodik reaksiyon (oksidlenme, elektron kaybı)

Toplam reaksiyon (şarj):



2.1.3 Elektrokimyasal altyapı

2.1.3.1 Serbest enerji

Elektrokimyasal hücrede reaksiyon başladığında sistemin serbest enerjisinde düşüş meydana gelmektedir. Serbest enerji eşitlik 2.7 ile ifade edilmektedir [17]:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.7)$$

F: Faraday sabiti (96.500 C ya da 26.8 A.h)

n: Sitokiyometrik reaksiyonlarda yer alan elektron sayısı

E⁰: standart potansiyel, V

Ah: Amper-saat

2.1.3.2 Teorik voltaj

Bir hücrenin standart potansiyeli, hücre içerisindeki aktif malzemelerin çeşidine göre belirlenmektedir. Teorik voltaj, serbest enerji verileri kullanılarak veya deneysel olarak hesaplanabilmektedir. Bir hücrenin standart potansiyeli, hücredeki elektrotların standart elektrot potansiyellerinin ölçülmesi ile belirlenir. Hücre voltajı, ayrıca konsantrasyon ve sıcaklığa da bağlıdır [17].

2.1.3.3 Teorik kapasite

Bir hücrenin teorik kapasitesi, o hücredeki aktif malzemenin miktarına göre belirlenir. Teorik kapasite, elektrokimyasal reaksiyondaki toplam elektrik miktarı olarak tanımlanır ve birim olarak Coulomb veya Amper-saat kullanılır. Bir pilin “amper-saat kapasitesi” direkt olarak aktif malzemelerden elde edilmiş elektrik miktarı ile ilgilidir. Teorik olarak bir malzemenin 1 gram eşdeğer ağırlığı 96.487 C ya da 26.8 A.h (Amper-saat) kapasiteye denk gelmektedir. Benzer şekilde hacimsel kapasite ise bir santimetre küp başına düşen amper-saat değerleri ölçülerek belirlenmektedir [17]. Kapasite, eşitlik 2.8 ile ifade edilir [17]

$$C_{Wh} = \int_0^t U(t).I(t).dt \quad /Wh \quad (2.8)$$

U: Voltaj (V)

I: deşarj akımı (A)

t: deşarj süresi (saat)

Eşitlik 2.8, voltaj ve akımın zamana bağlı olarak değişmesi ile pildeki enerji çıkışını ifade etmektedir. Sabit yük (W) altında yapılan ölçümlerin anlamı deşarj ilerledikçe voltajda meydana gelen düşüşün, akımın artmasından sorumlu olduğunu göstermektedir. Bu sonuç Wh kapasitesi olarak (C_{wh}) adlandırılır [20].

Genellikle pratik pillerde, birçok durumda kıyaslama yapmak için yeterli ve kullanışlı olduğundan sadece çıkış akımı ölçülmektedir. Sonuca Ah (Amper-saat) kapasitesi (C_{Ah}) denir ve eşitlik 2.9' daki gibi ifade edilir [20]:

$$C_{Ah} = \int_0^t I(t).dt \quad /Ah \quad (2.9)$$

Pil sabit bir akım ile deşarj edildiğinde Eşitlik 2.9, Eşitlik 2.10 olarak ifade edilmektedir.

$$C_{Ah} = I \cdot \Delta t \quad /Ah \quad (2.10)$$

2.1.3.4 Spesifik enerji ve enerji yoğunluğu

Bir elektrokimyasal sistem tarafından verilen maksimum enerji, kullanılan aktif malzemenin çeşidine ve ağırlığına bağlıdır. Pratikte bir pilin gerçek enerjisi teorik enerjisinin sadece %25-35' i kadardır. Bunun sebebi pilin ağırlığına aktif malzeme haricinde katkı yapan elektrolit, seperatör gibi malzemelerin varlığıdır [17].

Sistem karşılaştırması yapmak için verilen pilin hacmi ya da ağırlığına bağlı olarak enerji kapasitesinin belirlenmesi yaygındır. Ağırlık ile ilişkili olan enerji içeriği spesifik enerjidir (Wh/kg). Bu terimler ihmal edildiğinde genellikle gravimetrik yoğunluk ya da enerji yoğunluğu kullanılır. Bir pilin hacimle ilgili olan enerji içeriğine hacimsel enerji yoğunluğu (Wh/L) denir [20].

2.1.4 Pillerin sınıflandırılması

Elektrokimyasal hücreler ve piller elektriksel olarak yeniden şarj edilebilmelerine bağlı olarak birincil (sadece deşarj edilebilen) piller ve ikincil (yeniden şarj edilebilen piller) olmak üzere iki sınıfa ayrılır [17].

2.1.4.1 Birincil piller

Bu piller elektriksel olarak kolay ve efektif bir şekilde şarj edilemeyen, sadece bir kez deşarj olduktan sonra kullanılamayan pillerdir. Birincil piller, taşınabilir elektrik ve elektronik cihazlar, aydınlatıcılar, fotografik ekipmanlar, oyuncaklar, hafıza yedekleyiciler gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılan, ucuz ve hafif güç kaynaklarıdır. Uzun raf ömrü, düşükten orta deşarj hızlarına kadar yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları, küçük boyutlarda olmaları, kullanımının kolay olması gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca yüksek enerji kapasiteli birincil piller, askeri uygulamalarda kullanılmaktadır [17].

2.1.4.2 İkincil (Yeniden şarj edilebilir) piller

İkincil piller, deşarj olduktan sonra, akım yönünün deşarj akımının tam tersi yönüne çevrilmesi ile orijinal koşullarına dönerek elektriksel olarak yeniden şarj edilebilen pillerdir [17].

İkincil pillerin uygulama alanları iki kategoriye ayrılmaktadır:

1-Otomotiv ve uçak sistemlerinde, yedek güç kaynaklarında, hibrit elektrik araçları ve durgun enerji depolama sistemlerinde (SES) kullanılan bu ikincil piller, ana enerji kaynağına bağlı olan ve ana enerji kaynağı tarafından yüklenen, gerektiğinde bu enerjiyi dağıtma vazifesi gören enerji depolama cihazlarıdır [17].

2-Bu uygulamalarda kullanılan ikincil piller, birincil piller gibi deşarj edilmekte ancak, deşarj edildikten sonra hurdaya çıkartılmaktansa yeniden şarj edilmektedirler. Bu tip piller taşınabilir tüketici elektroniklerinde, güç cihazları ve elektrikli cihazlarda kullanılarak maliyeti düşürmektedirler [17].

İkincil piller tekrar şarj edilebilme özelliklerinin yanında, yüksek güç yoğunluğu, yüksek deşarj hızı, düz deşarj eğrileri, iyi düşük sıcaklık performansı gibi özellikleri ile de karakterize edilirler. Enerji yoğunlukları ise birincil pillerden düşüktür [17].

Ni-Cd, NiMH ve Li-iyon piller ikincil piller sınıfında yer almaktadır. Çizelge 2.1’de yeniden şarj edilebilir bu sistemlerin özellikleri kıyaslanmaktadır [18].

NiCd piller: Ni(OH)_2 / NiOOH bileşiğinden oluşan pozitif nikel elektrot ile Cd ve Cd(OH)_2 negatif elektrodunun oluşturduğu pillere NiCd piller denir. Kullanılan elektrolit ise KOH sulu çözeltisidir. Bu pillerin en önemli avantajı hızlı şarj ve deşarj performansındır. Pili 10 dakika içerisinde şarj etmek ve deşarj süresince yüksek akımlar elde etmek mümkündür. NiCd pilleri ortalama 1,2 V çalışma potansiyeline

sahip olan ve birçok cihazda kullanılan bir pildir. Bu piller genellikle çok yüksek güç gerektiren cihazlarda kullanılmaktadır. Diğer uygulama alanları ise kablosuz ve mobil telefonlar, kameralar, taşınabilir ses kayıt cihazları ve dizüstü bilgisayarlarıdır. NiCd pillerinin dezavantajı, nispeten düşük enerji yoğunluğuna sahip olması ve hafıza etkisinin olmasıdır. Bu hafıza etkisi, daha önceki tekrarlanan şarj/deşarj döngüsü sırasındaki kapasitenin pil tarafından iletilmesine neden olur. Bu etki sebebiyle, maksimum kapasitenin azalmasını engellemek için NiCd pillerinin giriş kapasitesi tercihen her birdeşarj çevrimi için kullanılmalıdır. Diğer bir dezavantajı ise kadmiyumun çevreye olan zararlı etkisidir. Bu sebeple bu pillerin gelecekteki kullanımı tamamiyle bitecektir [18].

NiMH pilleri: NiCd ve NiMH pilleri arasındaki temel fark, NiMH pillerinde negatif elektrot olarak kadmiyum yerine metal hidrür alaşımının kullanılmasıdır. Bu şekilde daha yüksek enerji yoğunlukları elde edilmiş, hafıza etkisi ve çevreye verilen zarar azaltılmış olur. NiMH pilleri NiCd pilleri ile aynı ortalama çalışma potansiyeline (1,2 V) sahip olmaları sebebiyle NiCd pilleri yerine kullanılmaktadır. Uygulama alanları kablosuz ve mobil telefonlar, traş makineleri, kameralar, taşınabilir ses cihazları ve dizüstü bilgisayarlar ve Hibrit Elektrikli Cihazlardır (HEVs). Bu pillerin dezavantajı nispeten kendi kendinedeşarj olma hızının yüksek olması aşırı yüklemelere karşı dayanıklılığının az olmasıdır. Bu durum pilin tam olarak şarj olduğu koşulları belirlemeyi zorlaştırmaktadır [18].

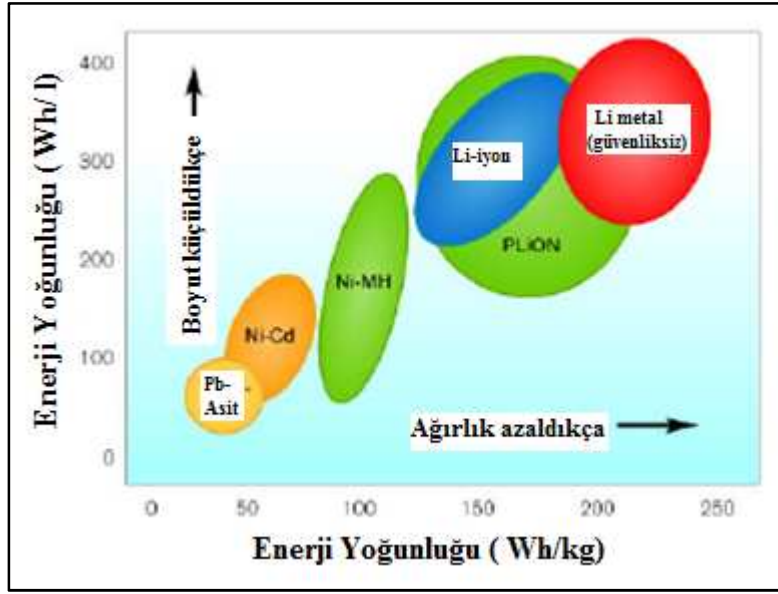
Çizelge 2.1: En önemli tekrar şarj edilebilir pil sistemlerinin temel özellikleri [18]

Pil Sistemi	NiCd	NiMh	Li-iyon
Ortalama çalışma voltajı (V)	1,2	1,2	3,6
Enerji yoğunluğu (Wh/l)	90 – 150	160 – 310	200 - 280
Spesifik enerji (Wh/Kg)	30 – 60	50 – 90	90 – 115
20 °C’de kendiliğindendeşarj olma hızı (% /ay)	10 – 20	20 – 30	1 – 10
Çevrim sayısı	300 – 700	300 –600	500 – 1000
Sıcaklık aralığı (°C)	-20 – 50	-20 – 50	-20 – 50

2.2 Lityum İyon Pilleri

2.2.1 Li –iyon pil genel bilgi

Lityum periyodik tablodaki üçüncü en hafif ve en elektropozitif elementtir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu Li-iyon pillerine katkı sağlarlar. Şekil 2.3’ te çeşitli pil sistemlerinin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları kıyaslanmaktadır. Şekil 2.3’ ten de görülebileceği gibi Li-iyon pilleri en yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğuna sahip pillerdir [21].



Şekil 2.3 : Şarj edilebilir pillerin gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması [21]

Lityum iyon piller, lityum ilaveli bileşenlerini pozitif ve negatif malzemeler olarak kullanan hücrelerden oluşmaktadır. Bir pil şarj/deşarj edildikçe, lityum iyonları (Li^+) pozitif ve negatif elektrotlar arasında değiş tokuş edilmektedir. Li iyonlarının negatif ve pozitif elektrotlar arasındaki ileri-geri hareket etmesi sebebiyle lityum iyon pillerine “ sallanan sandalye” adı verilmiştir. Lityum iyon pillerinde pozitif elektrot malzemesi olarak genellikle lityum kobalt (LiCoO_2) gibi katmanlı metal oksitler veya lityum mangan oksit (LiMn_2O) gibi tünelli yapıdaki metal oksitler kullanılmaktadır. Negatif malzemeler ise genellikle tabakalı yapıya sahip grafitik karbondur. Şarj/deşarj süresince lityum iyonları bu aktif malzemeler içerisindeki atomik tabakalar arasındaki ara yer boşluklarına girer ve çıkar [17].

Çizelge 2.2’ de lityum iyon pillerinin diğer tip pillere göre en önemli avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir. Lityum iyon pilleri kendi kendinedeşarj olabılme

hızlarının düşük olması, uzun çevrim ömrü ve geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip olmaları gibi özellikleri sebebiyle çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Lityum iyon pillerinin çeşitli boyut ve şekilleri mevcuttur. Tek hücreli lityum iyon pilleri genellikle 2,5- 4,2 V aralığında çalışmaktadır. Bu değer Ni-Cd ya da NiMH hücrelerine göre yaklaşık üç kat fazladır. Yani lityum iyon pillerinde verilen voltaj için gerekli olan hücre sayısı daha azdır. Lityum iyon pillerinin bu özellikleri maliyetin ucuz olması, hava geçirmeden paketlenmesi gibi özelliklerle birleştirildiğinde çok çeşitli teknolojik uygulama alanlarında kullanılmalarını sağlar [17].

Çizelge 2.2: Li-iyon pillerinin avantaj ve dezavantajları [17]

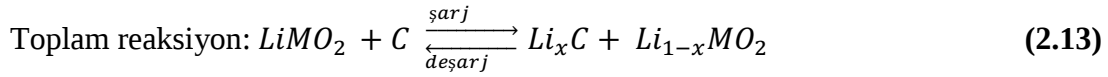
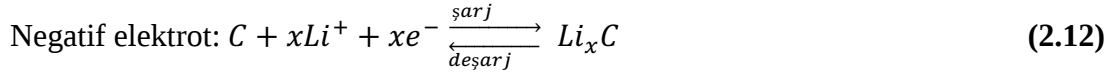
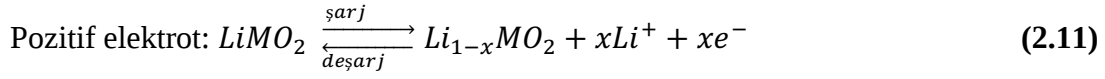
Avantajlar	Dezavantajlar
✓ Kapalı hücre olması; bakım gerektirmemesi ✓ Uzun çevrim ömrü ✓ Geniş çalışma sıcaklık aralığı ✓ Uzun raf ömrü ✓ Kendi kendine deşarj olma hızı düşük ✓ Hızlı şarj olabilme kabiliyeti ✓ Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu ✓ Hafıza etkisinin olmaması	✓ Başlangıç maliyeti ✓ Yüksek sıcaklıklarda bozunması ✓ Koruyucu devre ihtiyacı ✓ Aşırı yüklendiğinde kapasite kaybı ve termal kaçak yaşanması ✓ Silindirik tasarımlarının NiCd veya NiMH pillere göre daha az güç yoğunluğuna sahip olması

Lityum iyon pillerinin dezavantajları, 2V altında deşarj edildiklerinde bozulmaları, aşırı şarj edildiklerinde bu aşırı yüklemeyi önleyecek bir kimyasal mekanizmaya sahip olmadıklarından kaçak yapmalarındır. Bir diğer dezavantajları ise yüksek sıcaklıklarda kalıcı kapasite kayıplarına uğramalarıdır [17].

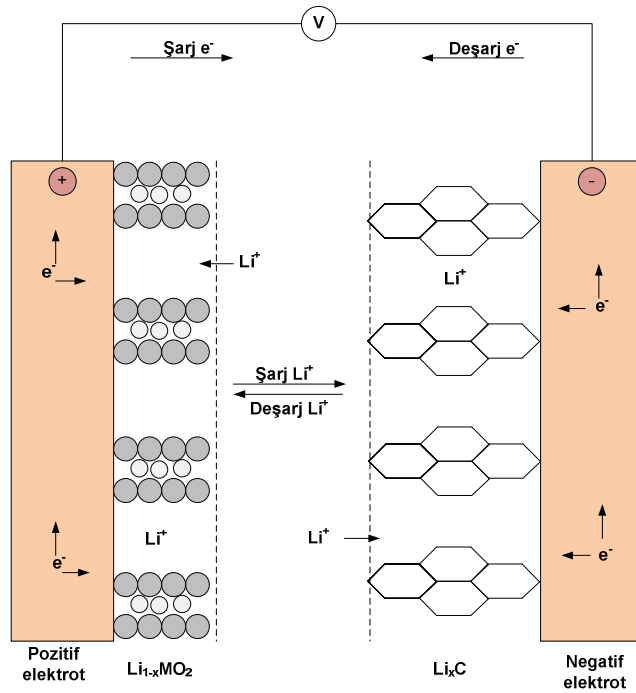
2.2.2 Lityum iyon pillerinin çalışma prensibi

Lityum iyon pillerinin çalışma mekanizması, lityum iyonlarının, lityuma ev sahipliği yapan elektrotların yapısına katılması ve ayrılması prosesine dayanmaktadır. Lityum iyonlarının şarj/ deşarj çevrimi süresince pozitif ve negatif elektrot arasındaki hareketine dayanan bu proses topotaktik reaksiyon olarak adlandırılmaktadır [17]. Bir lityum iyon hücre, şarj edildiğinde pozitif elektrot oksitlenir, negatif elektrot ise indirgenir. Bu proseste, lityum iyonları pozitif elektrodun yapısından ayrılır ve negatif elektrodun yapısına girer. Deşarj prosesinde ise bu işlemin tam tersi gerçekleşir. Lityum iyon pillerindeki şarj/ deşarj prosesi aşağıdaki 2.11 ve 2.12' de

gösterilen reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Toplam reaksiyon ise 2.13' te gösterilmektedir.



LiMO₂, LiCoO₂ gibi bir pozitif metal oksit malzemesidir. C ise grafit gibi karbonlu bir negatif elektrot malzemesidir. Hücrede metalik lityum olmadığından, bu tip lityum-iyon piller, kimyasal olarak daha az reaktif olduklarından daha güvenli ve negatif elektrot olarak lityum metali kullanan diğer şarj edilebilir lityum iyon pillerine göre daha uzun pil ömrüne sahiptirler. Şekil 2.4, lityum iyon pillerinin çalışma mekanizmasını şematize etmektedir [17].



Şekil 2.4 : Lityum-İyon Pillerinde Elektrokimyasal Proses [17]

2.2.3 Lityum iyon pil bileşenleri

2.2.3.1 Pozitif elektrot

Ticari olarak kullanılan pozitif elektrotlar, aktif malzeme olarak lityum metal oksit kullanılmaktadırlar. Ticari olarak kullanılan ilk katot malzemesi LiCoO₂'dir. Son

zamanlarda LiMn_2O_4 gibi daha ucuz maliyetli spinel yapıdaki oksitler ve $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ gibi yüksek enerji kapasitesine sahip malzemeler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Katot malzemesi olarak kullanılacak bir pozitif elektrottan beklenen özellikler şunlardır [21]:

- Lityum ile reaksiyonunda yüksek serbest enerjiye sahip olması
- Çok miktarda lityumun yapısına girebilmesi
- Lityum ile herhangi bir yapısal değişime uğramadan tersinir olarak reaksiyona girebilmesi
- Lityum iyonlarının difüze edebilme gücünün yüksek olması
- Elektrolit içerisinde çözünmemesi
- Düşük maliyetler ile hazırlanması

Bu özellikler pozitif elektrot malzemesinin seçilmesine ve geliştirilmesine rehberlik etmektedir. Çizelge 2.3’de ise en çok kullanılan pozitif elektrot malzemelerinin voltaj ve kapasitelerine ait değerler özetlenmiştir [17].

Çizelge 2.3: Pozitif elektrot malzemelerinin karakteristik özellikleri [17]

Malzeme	Spesifik Kapasite (mAh/g)	Orta Nokta Potansiyeli vs Li (0.05C)	Avantaj/ Dezavantaj
LiCoO_2	155	3,88	Ticari olarak en çok kullanılan, Co pahalı
$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$	190	3,7	Orta derecede maliyetli
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	205	3,73	Orta derecede maliyetli
$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	220	3,76	Yüksek spesifik kapasite
LiNiO_2	200	3,55	En çok ekzotermik bozunma
LiMn_2O_4	120	4	Mn pahalı değil, az zehirli, az ekzotermik bozunma

2.2.3.2 Elektrolit

Organik çözücüler içerisinde çözünen lityum tuzlarını içeren sıvı elektrolit, Li^+ iyonlarını iletir ve harici devreden bir elektrik akımı geçtiğinde katot ve anot arasında taşıyıcı görevi görür. Ancak, katı lityum tuzları ve organik çözücüler şarj süresince anot üzerinde birikerek pil aktivasyonunu engeller. Yüksek güç uygulamaları için kullanılacak alternatif elektrolitler yüksek Li^+ iyon iletkenliğine ve yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır[17].

Organik çözücüler: Ortam koşullarında üstün çevrimsel kararlılık gösterdiklerinden karbonatlar yaygın olarak kullanılan organik çözücülerdir. Etilen karbonat (EC) ve propilen karbonat (PC) yüksek iletkenlik ve geniş kararlılık penceresi sağlamaktadırlar. EC yüksek dielektrik sabitine sahip olan ve en çok tercih edilen organik çözücü olmakla birlikte, oda sıcaklığında katı halde bulunmaktadır. Bu yüzden EC, dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) gibi diğer çözücüler ile birlikte kullanılmalıdır ki geniş çalışma sıcaklık aralığı elde edilebilsin. Çizelge 2.4'te lityum iyon pillerinde kullanılan organik çözücülerin fiziksel özellikleri özetlenmiştir [22].

Çizelge 2.4: Lityum iyon pil elektrolitlerinde kullanılan çözücülerin yapısal ve fiziksel özellikleri [17].

Elektrolit	Özellik							
	Yapı	K.N (°C)	E.N (°C)	Yoğunluk (g/ml)	Viskozite (cP)	Dielektrik sbt.	Donor numarası	Mol (ağ)
EC		248	39	1.41	1.86 (°C)	89.6 (°C)	16.4	88.1
PC		242	-48	1.21	2.5	64.4	15	102.1
DMC		90	4	1.07	0.59	3.12	8.7	90.1
EMC		109	-55	1	0.65	2.9	6.5	104.1
DEC		126	-43	0.97	0.75	2.82	8	118.1
1,2-DME		84	-58	0.87	0.455	7.2	..	90.1
AN		81	-46	0.78	0.34	38.8	14	41
THF		66	-108	0.89	0.48	7.75	...	72.1
γ-BL		206	-43	1.13	1.75	39	...	86.1

2.2.3.3 Negatif elektrot

Lityum metali: Anot malzemesi olarak lityum metali yüksek spesifik kapasite (3860 mAh/g) ve yüksek indirgenme potansiyeline sahip olduğundan tercih edilebilir bir malzeme olarak gözükmektedir [23, 24]. Bu özellikleri sebebiyle birincil lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılmaktadır [24]. Ancak lityum metalinin oldukça elektropozitif doğasından dolayı, birçok indirgenebilen malzeme ile temas ettiğinde termodinamik olarak kararsızlaşması ve aşırı ısındığında güvenlik problemlerine yol açması, korozyon ve dendritik büyüme sebebi ile zayıf çevrim kararlılığına sahip olduğundan şarj edilebilir lityum iyon pilleri için uygun anot malzemeleri değildir. Suda çözünmeyen elektrolitler kullanıldığında metal ve elektrolit ara yüzeyinde pasivasyon tabakası oluşur, bu tabaka korozyonun ilerlemesinin önüne geçmektedir [23, 24]. Ancak, pasivasyon tabakası genellikle homojen olmadığından metal yüzeyinde dendrit büyümesi gibi düzensizliklere yol açar. Bu da pilin kısa devre yapmasına neden olur [24]. Bu tip film oluşumu birincil lityum pilleri için uzun raf ömrü sağlarken, ikincil lityum iyon piller için birçok probleme neden olmaktadır [23]. Bu sebeple anot malzemesi olarak lityum metali yerine kullanılacak alternatif anot malzemeleri geliştirilmiştir.

Karbon bazlı negatif elektrotlar: Lityum metali negatif elektrot olarak kullanıldığında ortaya çıkan güvenlik problemleri, araştırmacıları alternatif anot malzemeleri üzerine yoğunlaştırmıştır. İlk ticari lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak karbon kullanılmıştır. Karbon bazlı negatif anotların ticari başarısının altında yatan sebep karbonun daha ucuz olması, lityumun yapıya tersinir olarak katılması ve yapıdan ayrılmasının çok iyi olması ve birçok elektrolit çözültisi ile koruyucu bir yüzey filmi oluşturmasıdır [25].

Grafitik karbonlar lityum ile tersinir reaksiyonları sonucu bileşik yapabilen malzemelerdir. Bu, lityum iyonlarının ev sahipliği yapan grafitin yapısına yapısal bütünlüğü bozmadan girebilmeleri ve çıkabilmeleri anlamına gelmektedir. Bu tip malzemeler şarj edilebilir piller için uygun elektrot malzemeleridir [26].

Li^+ iyonunun grafitin yapısına tersinir olarak girme prosesi reaksiyon 2.14' teki gibi olur [22]:



Katottan gelen Li^+ iyonları grafit tabakaları arasına girerek LiC_6 bileşimini oluşturur. Grafitin şarj/deşarj çevrim ömrü çok uzun olmasına rağmen, altı karbon atomu başına sadece bir lityum iyonunun grafit tabakaları arasına girmesi, elektrodun spesifik kapasitesini düşürmektedir. LiC_6 elektrodundan elde edilebilen maksimum kapasite 0,372 Ah/g'dir [22, 23]. Bu sebeple lityum iyonun daha yüksek kapasitede depolayan ve elektrokimyasal kararlılığı daha yüksek olan alternatif anot malzemeleri geliştirilmelidir [22].

Lityum metal alaşım anotları: Lityum metali ve karbonlu anot malzemeleri yerine negatif elektrot olarak kullanılabilecek malzemeler lityum metal alaşımlarıdır. Lityum Sn, Pb ve Si metalleri ile sırası ile $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$, $\text{Li}_{4,4}\text{Pb}$ ve $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ lityum alaşımlarını yapmaktadır. Ayrıca bu metallerin lityumu paketleme faktörleri, lityum metalinin lityumu paketleme yoğunluğuna oldukça yakın, kimi zaman ise daha fazla olabilmektedir. Örneğin $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ alaşımının lityumu paketleme yoğunluğu 0,0851 mol/ml, $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ alaşımının 0,0724 mol/ml ve $\text{Li}_{4,4}\text{Pb}$ alaşımının ise 0,0718 mol/ml iken, lityum metalinin lityumu paketleme faktörü ise 0,0769 mol/ml'dir. Bu yüksek lityum içerikli alaşımlar teorik olarak oldukça çekici potansiyel anot malzemeleridir. Çizelge 2.5'de çeşitli lityum metal alaşımlarının teorik kapasiteleri, karbon ve lityum metalinin teorik kapasiteleri ile kıyaslanmaktadır [26, 27].

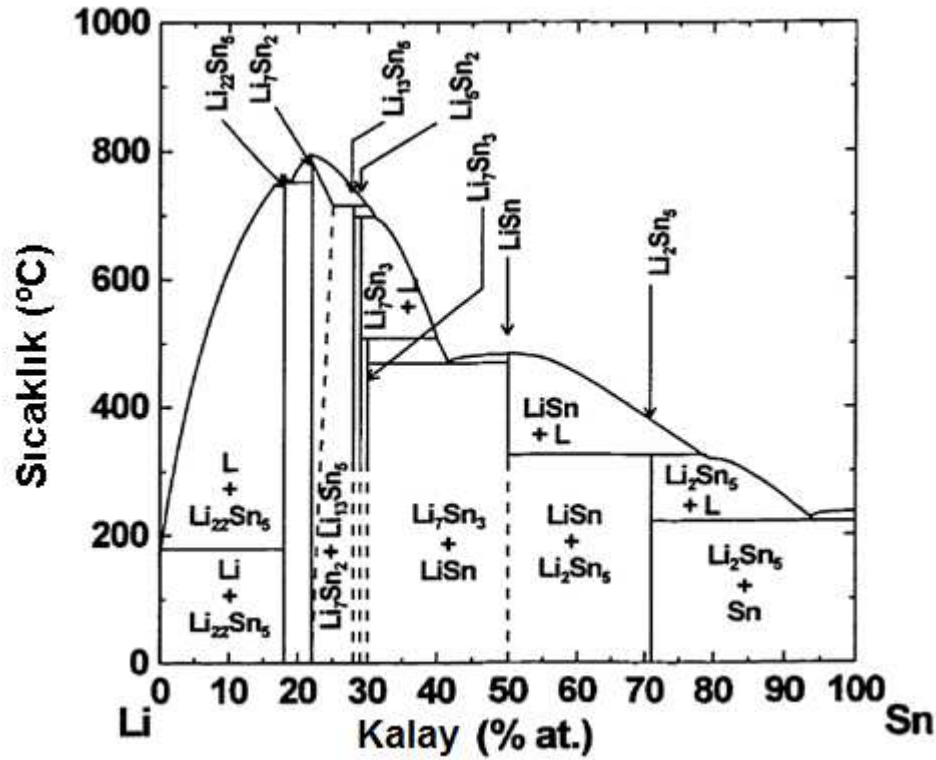
Bu çizelgeye bakıldığında lityum ile alaşım yapan metallere olan ilginin nedeni anlaşılmaktadır. Grafit 2,2 g/mol yoğunluğa sahiptir ve 800 Ah/L değerinde hacimsel kapasiteye sahiptir. Bu kapasite kalay ve silisyumun teorik kapasitesinden oldukça düşüktür [26, 27].

Çizelge 2.5: Lityum alaşım metalleri, karbon ve lityum metalinin teorik kapasiteleri [26, 27].

Bileşik	Gravimetrik kapasite (mAh/g)	Hacimsel Kapasite (Ah/cm ³)
$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	4199	9784
$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	994	7266
$\text{Li}_{4,4}\text{Pb}$	569	6458
Li_3As	1073	6148
Li_3Sb	660	4416
LiAl	993	2680
LiC_6	372	818
Li	3861	2062

2.2.3.4 Metal Sn anot

Bir Li/Sn elektrokimyasal hücre, ortam sıcaklığında kullanıldığında, ilk deşarj sonunda neredeyse tüm teorik kapasite harcanmış olur. Birçok Li_xM fazının şarj/deşarj çevrimi sonucunda bozulmasının nedeni mekanik gerilmelerdir. Lityuma göre daha büyük tane yapısına sahip olan kalay, lityum ile alaşım yaptığında alaşımlama prosesi bir dizi adımdan meydana gelmektedir. Ancak, Şekil 2.5' te gösterilen Li-Sn ikili faz diyagramından da anlaşılacağı gibi Li-Sn alaşımı çoklu faz bölgelerine sahiptir. Bunun anlamı alaşımlama prosesi gerçekleşirken bir büyük kalay tanesinin iki farklı faza sahip olabilmesidir (örneğin LiSn ve Li_2Sn_5 çoklu faz bölgesi gibi). Bu durum, tane içerisinde çok miktarda iç gerilmeler yaratan faz sınırlarının oluşarak tanelerin tozlaşmasına yada çatlak oluşmasına neden olur [28].



Şekil 2.5 : Li-Sn Faz Diyagramı [28]

Li ile alaşımlanma prosesi tamamlandığında kalay tanelerinin hacmi orijinal boyutuna göre üç kez daha büyüktür. Bu tür bir hacim genişmesi Li_xM ailesi için alışılmış değildir. Alaşımlarda bu davranışın üstesinden gelebilmek için araştırmacılar birçok yaklaşım denemektedir. Bu yaklaşımlardan bir tanesi elektrottaki kalayın tane boyutunu küçültmektir. Bu yaklaşımda her bir tanedeki alaşımlama prosesi homojendir, her bir tanenin aynı fazda olduğu düşünülür. Ancak

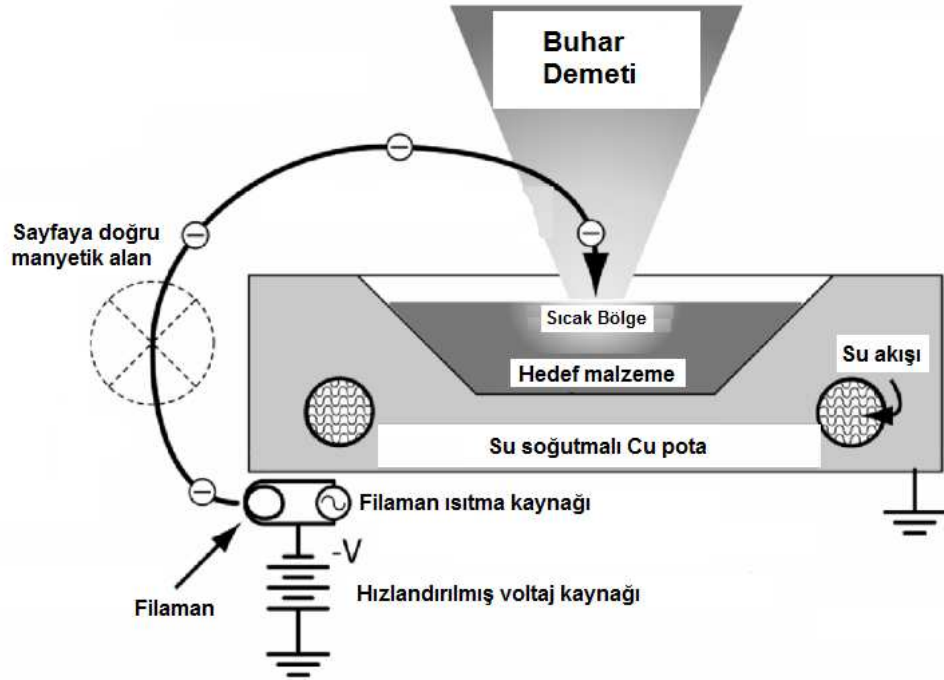
bu yaklaşımın getirdiği başarı sınırlıdır ve kalayın tane boyutunun azaltılması ile çevrim ömrünün iyileştiği görülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise lityumca zengin fazların oluşmasını engellemek amacı ile deşarj derinliğinin azaltılması yöntemidir. Ancak bu yöntem sonucunda da hücre kapasitesinin ciddi şekilde düştüğü görülmektedir. Diğer bir açıdan küçük tane boyutlu partiküllerde matris içerisinde kalayın küçük taneleri, bu taneleri destekleyen bir matris içerisinde dağıtılmış olarak bulunmaktadır. Bu matris lityum ile reaksiyona girmemeli, Li^+ iyonlarının serbestçe hareket etmesini sağlamalı ve elektronların hareketini engellememelidir. Bu pasif matris polimer esaslı yada Li_xM alaşımı olabilir. Li_xM alaşımı matris olduğunda matris ana malzemeden daha az aktif olacaktır. Diğer bir yöntem ise kalayın lityum aktif yada lityum aktif olmayan diğer elementler ile alaşımlandırılması ile hücrede yeni bir bileşik kullanarak şarj/deşarj yapmaktır [28].

2.3 Elektron Demeti ile Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Fiziksel Buhar Biriktirme yöntemi, katı yada sıvı haldeki hedef malzemenin vakumlu yada düşük gaz basınçlı bir ortamda gaz fazına dönüştürülerek altlık malzeme üzerinde biriktirilmesi esasına dayanan bir ince film kaplama tekniğidir. Genellikle bu yöntem, 1 nm ile 1 μm aralığında değişen kaplamalar yapmak için kullanılmaktadır. Bu yöntem ile çok katmanlı ve oldukça kalın kaplamalar da üretmek mümkündür. Fiziksel Buhar Biriktirme yönteminde genellikle 1-10 nm/sn kaplama hızı kullanılmaktadır [29]. Bu yöntem buharın oluşturulma yöntemine göre buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere iki temel gruba ayrılmaktadır. Buharlaştırma yöntemi, hedef malzemenin buhar fazına geçinceye kadar ısıtılması tekniğine dayanmaktadır. Sıçratma yöntemi ise kinetik enerjinin hedef malzeme üzerine aktarıldığı fiziksel çarpışma prosesine dayanmaktadır [30].

Elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi, bir elektron kaynağı tarafından hedef malzeme üzerine bombardıman edilen hızlandırılmış elektronların malzemeyi ısıtması sonucu hedef malzemenin buhar fazına geçerek altlık malzeme üzerinde biriktirildiği bir fiziksel buhar biriktirme yöntemidir. Bu yöntem ile seramik, cam ve yüksek ergime sıcaklığına sahip metalleri buharlaştırmak mümkündür [29]. Şekil 2.6 elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemini şematize etmektedir. Bu yöntemde filamanlardan yüksek akım geçirilerek filamanların yüksek sıcaklıklara ısınması sağlanır. Bu sıcaklıklarda filamanlardan yüksek enerjili elektron demetleri

üretir. Bu elektron demetleri yüksek voltaj (10-20 kV) uygulanarak hızlandırılır ve manyetik alan sayesinde buharlaştırılacak hedef malzeme üzerine odaklandırılır. Hedef malzeme üzerine odaklandırılmış bu yüksek enerjili elektron demetleri hedef malzemenin ısınarak ergimesini ve buharlaşmasını veya direkt olarak süblimleşmesini sağlar. Buhar fazına geçen hedef malzeme bir altlık malzeme üzerinde biriktirilerek ince film üretilir [29, 31]. Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak, buhar geliş açısının altlık malzemesinin normaline göre yaptığı açıya bağlı olarak gözenekli ve gözeneksiz ince filmler, altlık malzemesinin belirli bir hızla döndürülmesi ile şekilli ince filmler üretmek mümkündür.

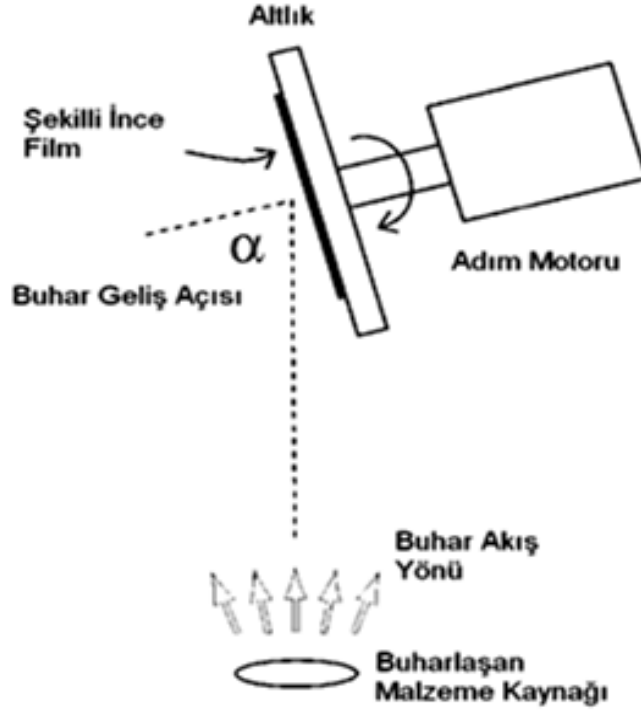


Şekil 2.6 : Elektron Demeti ile Fiziksel Buhar Biriktirme Sistemi [30]

2.3.1 Şekilli ince filmler

Şekilli ince filmler, eğik açılı biriktirme yöntemi ile nano düzeyde kontrollü olarak üretilen farklı morfolojilere sahip olabilen düzenli gözenekli, eğik, kolonsal yapılara denilmektedir [32, 33]. Eğik açılı biriktirme yöntemi, termal buharlaştırma, sıçratma ve elektron demeti buharlaştırma veya diğer ince film biriktirme yöntemleri de uygulanarak gerçekleştirilebilmektedir [32]. Şekil 2.7 eğik açılı biriktirme yöntemini göstermektedir. Bu yöntemde buharlaşan malzemeye göre belirli bir açı ile tutulan altlık malzemeye gelen buhar atomlarının altlık malzemenin normali ile yaptığı açıya

bağlı olarak eğik, kolonsal yapıya sahip ince filmler üretilir [32-34]. Kaplama süresince altlık açısı ve numunenin üzerinde bulunduğu tabla adım motoru yardımıyla döndürülmezse ince film morfolojisi eğik olur. Kaplama süresince altlık malzeme adım motoru yardımıyla belirli bir hızda döndürüldüğünde spiral, zigzag yapısına sahip çeşitli morfolojilerde şekilli ince filmler üretilir [32, 34].



Şekil 2.7 : Eğik açılı biriktirme yöntemi [35]

Bu yöntem ile üretilen filmler, fotonik, sıvı kristal görüntüleme teknolojisi, manyetik ortamda bilgi depolama, organik ve inorganik sensörler, enerji depolama teknolojisi gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [34].

2.3.1.1 Şekilli ince filmlerin büyüme morfolojisi

Şekilli ince filmlerde kolonsal yapının oluşmasında sıcaklık ve basınç etklidir. İnce film üretilirken buhar içindeki atom yada moleküllerin çarpışmadan önce alacakları serbest mesafenin artması için basıncın düşük tutulması gerekmektedir. Bununla birlikte altlık malzemesinin sıcaklığı (T), hedef malzemenin ergime sıcaklığının (T_m) 0,3 katından daha düşük bir değerde tutularak yüzey difüzyonu sınırlandırıldığında kolonsal yapı oluşturmak mümkün olmaktadır. Bu iki şart sağlandığında şekilli ince filmler, normal geliş açısında kibrit çöpü denilen yapıda büyürler [32].

2.3.1.2 Şekilli ince filmleri etkileyen faktörler

Altlık açısı, altlığın dönüş hızı, buharlaşma hızı, buharlaşan malzemenin cinsi ve altlık yüzeyinin topografyası şekilli ince filmlerin özelliklerini etkilmektedir.

Altlık açısı: Şekilli ince film porozitesi altlık açısının eğim açısına önemli ölçüde bağlıdır. Gelen buhar atomlarının yönü, altlık malzemesinin normaline paralel ise porozite minimum olur [34]. Ayrıca altlık açısının değişmesi ile birlikte şekilli ince filmin yüzey alanı ve boyutları gibi fiziksel özellikleri de değişmektedir [36].

Altlığın dönüş hızı: Altlık malzemesinin dönüş hızının kontrol edilmesi ile hemen her türlü iki boytlı morfoloji elde edilebilir. Altlık malzemesinin hareketi ile kolonlar buhar kaynağının pozisyonunu takip ederek büyür [36].

Biriktirme hızı: Biriktirme hızı sabit olduğunda, her bir çevrimde altlığa eşit miktarda atom buharı gelmesiyle film morfolojisini kontrol etmek mümkündür [37]

Malzemenin cinsi: Farklı kristal yapıları, farklı adatom mobilitelerine sahip olduklarından farklı büyüme hızına sahiptirler. Ergime sıcaklığı yüksek olan malzemelerin adatom mobilitesi düşük olur ve film yapısı daha boşluklu bir yapıya sahip olmaktadır [34, 37].

Yüzey topografyası: Malzemenin altlık üzerinde başlangıçtaki çekirdeklenmesi ve büyümesi son morfoloji için önemlidir. Şekilli ince filmlerin biriktirildikleri yüzeyde filmin periyodik olarak çekirdeklenmesine ve düzenli bir film yapısının oluşmasına neden olur. Düz yüzeylerde çekirdeklenme olmadığından daha düzensiz bir film yapısı elde edilir [37].

2.3.2 Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan diğer kaplamalar

Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi lityum iyon pillerinde ince film anot malzemesi üretiminde kullanılmasının yanında, gaz sensörleri, güneş pilleri, yarı iletken malzemelerin elektronik uygulamaları ve diğer opto-elektronik uygulama alanlarında da kullanılmaktadır. Çizelge 2.6 elektron demeti ile fiziksel buharlaştırma yönteminin kullanıldığı diğer uygulama alanlarını ve üretim parametrelerini özetlemektedir.

Çizelge 2.6: Elektron Demeti ile Buharlaştırma Yönteminin Diğer Uygulama Alanları

İnce Film Malzemesi	Uygulama alanı	Altık	Altık sıcaklığı	Basınç	Kaplama Hızı	Kaplama Kalınlığı
ZnO [38]	Optik uygulamalarda rezonatör olarak	Si	300 °C	$1,3 \times 10^{-4}$ Pa	3-5 Å/sn	0,3 µm
TiO ₂ [39]	Mikroelektronik ve optik cihazlar, gaz sensörlerinde	Cam	120-300 °C	2×10^{-2} Pa	2 Å/sn	500 nm
SnO ₂ içerisinde dağıtılmış CNT [40]	Yarı iletken gaz sensörlerinde	Cam	130 °C	10^{-4} Torr	2 Å/sn	300 nm
CdSe [41]	Opto-elektronik uygulamalarda yarı iletken olarak	Cam	Oda sıc.	5×10^{-3} Pa	-	120-710 nm
Fe katkılı WO ₃ [42]	Gas sensör uygulamalarında	Cam, alümina	300 °C	$1,33 \times 10^{-5}$ - $1,33 \times 10^{-4}$ Pa	1,0 Å/sn (WO ₃) 0,1 Å/sn (Fe)	200 nm
Nikel manganat [43]	NTC (negatif sıcaklık katsayılı) termistör uygulamalarında	Cam, alümina, Si	80 °C	10^{-3} Pa	-	1 µm
YF ₃ [44]	Fotovoltaik güneş pili uygulamalarında	Cam	25, 115, 210 °C	10^{-4} Pa	16 2 Å/sn	800 nm
SnO ₂ [45]	Güneş pillerinde ısı yansıtıcı olarak, gaz sensörlerinde	Cam	500-200 °C	2×10^{-4} Pa	1-3 Å/sn	100-300 nm
SnS [46]	Fotovoltaik hücrelerde	Cam	300 °C	8×10^{-4} Pa	30 Å/sn	410-810 nm
ZnTe [47]	Güneş pilleri, ışık yayımlayıcı diodlar (LED) ve diğer opto-elektronik cihazlarda	Cam	30-300 °C	$1,3 \times 10^{-4}$ Pa	6,6 Å/sn	200 nm

2.3.3 Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile üretilen anot malzemeleri

Kim ve arkadaşları 2003 yılında Ni_3Sn düz ince filmlerini 1,2 cm çapındaki Cu folyo üzerine eş zamanlı olarak farklı iki kaynaktan Ni ve Sn malzemelerini elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanarak biriktirmişlerdir. Her bir hedef malzemenin buharlaşma hızı kontrol edilerek ince filmin faz ve kompozisyonunun, buharlaşma süresi kontrol edilerek ise film kalınlığının kontrolü sağlanmıştır. Üretilen filmlere herhangi bir ısı işlem uygulanmamıştır ve Ni_3Sn elektrotlarına uygulanan elektrokimyasal test sonucunda 500 çevrim sonrasında halen bir çevrimsel kapasite kaybı olmadığını görülmüştür [48]. Kim ve arkadaşları yine 2003 yılında Sn-Zr ve Ag katkılı Sn-Zr ince filmleri üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmadaki amaç, Sn malzemesinin elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu hacim genişlemesine neden olmasından dolayı pilin performansını düşürmesinin önüne geçilmesidir. Kim ve arkadaşları bu sebeple Sn ve Zr metallerinin birbirine olan yüksek afiniteleri ve Sn-Zr sisteminin entalpisinin oldukça negatif olması sebebiyle Sn-Zr ince film anotlarını üretmişlerdir. Ancak kalayın düşük ergime sıcaklığına sahip olması, elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi ile üretilen Sn-Zr filmlerinin içerisinde çökmesine neden olmuştur. Bu yüzden Kim ve arkadaşları metalik kalayın çökmesini önlemek için Sn-Zr sistemi içerisine Ag ilave ederek Sn-Zr-Ag üçlü sistemini ince film olarak üretilmişler ve elektrokimyasal olarak test etmişlerdir. Yapılan çalışmada Sn-Zr ince filmde Zr ilavesi arttıkça anodun çevrim kararlılığının arttığı görülmüştür. Sn-Zr-Ag ince filmlerinde ise Ag ilavesi arttıkça Sn aglomerasyonunun engellendiği ve çevrimsel kararlılığın arttığı görülmüştür. $\text{Sn}_{57}\text{Zr}_{33}\text{Ag}$ ince film anot malzemesinin ilk çevrim sonrasındaki kapasite değeri 1750 mAh/cm^3 iken 200 çevrim sonrasında yaklaşık olarak hala aynı kapasite değerini göstermektedir. Bu sebeple Ag katkılı Sn-Zr ince filmleri lityum iyon pillerinde kullanılmak üzere alternatif anot malzemeleri haline gelmiştir [7]. Kim ve arkadaşlarının elektron demeti yöntemi kullanarak ürettikleri bir diğer anot malzemesi ise Co-Si alaşımı ve Co-Si çok katmanlı ince film elektrotlarıdır. Kim ve arkadaşlarının bu yöntem ile ürettikleri $\text{CoSi}_{2.06}$ ve $\text{CoSi}_{2.2}$ stokiyometrisine sahip alaşım ince film anotları üstün çevrimsel kapasiteye sahiptirler. Ancak Si miktarının fazla artmasının kapasite kayıplarına yol açtığı tespit edilmiştir [49]. 2003 yılında bir başka çalışma grubu olan Jae Bum Kim ve arkadaşları, Fe/Si tabakalı ince filmleri

elektron demeti ile buharlaştırma yöntemini kullanarak üretmişlerdir. Galvanostatik şarj/deşarj testleri yapılarak elde edilen elektrokimyasal sonuçlara göre Si tabakaları arasında bir Fe tabaksı koyularak üretilen Fe/Si tabakalı ince film anotlarında silisyumun hacim genleşmesinin azaldığı görülmüştür [50]. 2007 yılında Hu ve arkadaşları, Cu altlık üzerine elektron demeti ile buharlaştırma yöntemini kullanarak yüksek miktarda Cu ilaveli Sn-Cu anotları üretmişleridir. Meydana gelen ϵ -Cu₆Sn₅ intermetalik fazı ve akım toplayıcı ile aktif malzeme arasındaki arayüzey gerilimi tavlama işlemi ile iyileştirilmiştir. Tavlanmış ince filmlerin oldukça iyi çevrimsel kararlılığa sahip oldukları tespit edilmiştir. Katı-elektrolit arayüzeyinin oluşması sebebi ile başlangıçta kapasite kaybı meydana gelmesine rağmen, % 96 oranında Coulomb verimliliği ile 300 mAh/g civarında kararlı birdeşarj kapasitesi elde edilmiştir. Pilin çalışma voltaj aralığı azaltıldığında ise 30. çevrime kadar 200 mAh/gdeşarj kapasitesi ve % 97 Coulomb verimliliği elde edilmiştir. Hu ve arkadaşlarının bu yöntem ile ürettikleri yüksek Cu katkılı Sn-Cu elektrotlarının gösterdiği tersinir kapasite ve çevrim kararlılığı mekanik alaşımlama ve elektrokimyasal kaplama yöntemi ile üretilen Sn-Cu elektrotlara nazaran daha üstün özellikler göstermektedir [4]. 2008 yılında Hu ve arkadaşları bu kez Sn/Cu₆Sn₅ kompozit ince filmlerini bu yöntem ile üretmişlerdir. Bu kompozit ince film, Cu₆Sn₅ matrisi içerisinde polihedral mikro ölçekteki Sn tanelerinin dağıtılması ile üretilmişlerdir ve 0,1-1,25 V aralığında yapılan elektrokimyasal testler sonucunda 370 mAh/gdeşarj kapasitesi elde edilmiştir. Bu şekilde daha önceki Sn-Cu ince filmler olarak ürettikleri anotlara göre daha yüksek kapasite elde etmeyi başarmışlardır [8]. Hu ve arkadaşları daha sonra Al-Sn alternatif ince film anotları üzerinde çalışmışlardır. Birbirleri ile karışmayan Al-Sn alaşımını elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi kullanarak lityum iyon pillerinde kullanılmak üzere ince film anotlar olarak üretmişlerdir. Karmaşık bir yapıya sahip olan Sn-Ag ince filmi, aktif Al matrisi içerisinde ince partiküller halinde homojen olarak dağıtılmış Sn malzemelerinden meydana gelmiştir. Yüksek Al ilaveli (Al-% 33 ağı Sn) ince film elektrodunun başlangıçdeşarj kapasitesi 972,8 mAh/g olarak elde edilmiş, yüksek Sn ilaveli (Al-% 64 ağı Sn) ince film elektrodunun başlangıçdeşarj kapasitesi ise 552 mAh/g olarak elde edilmiş ve 60 çevrim sonrasında 381 mAh/g kapasite değerine düşmüştür. Hu ve arkadaşları Al-Sn ince film elektrotlarını üreterek yüksek kapasite ve iyi çevrimsel kararlılık özellikleri elde etmiş ve gelecek vaad eden alternatif anot malzemeleri üretmişlerdir [13].

2.4 Çalışmanın Motivasyonu

Bu çalışmada Li-iyon pillerinde kullanılmak üzere Sn, SnO₂ ve Sn-Ag anotları elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak gözenekli ve gözeneksiz ince filmler olarak üretilmişlerdir.

Sn malzemesi sahip olduğu yüksek elektrokimyasal kapasite sebebi ile lityum-iyon pillerinde karbona alternatif anot malzemeleri olarak kullanılan en gözde anot malzemelerinden biridir. Ancak Sn, elektrokimyasal reaksiyonlar sonrasında hacim genleşme problemine sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak pil sisteminde tozlaşma ve çatlaklar meydana gelerek çevimsel kararlılığın azalmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada Sn anot malzemesinin, elektron demeti ile fiziksel buharlaştırma yöntemi kullanılarak gözenekli ve gözeneksiz ince filmler olarak üretilmesindeki amaç, anot malzemesinin yüzey alanının artması ve gözenekli yapının oluşması sebebiyle lityumun hacimsel genleşme probleminin önüne geçilebileceği fikridir. Bununla birlikte Sn anot sisteminde hacimsel genleşme probleminin önüne geçmek için Sn malzemesine Ag ilave edilerek Ag₃Sn intermetalik bileşiği üretilmiştir. Ag' nin lityuma karşı aktif olması elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında Sn'nin lityumu depolama kapasitesini sınırlamamaktadır. Bununla birlikte, elektron demeti ile fiziksel buharlaştırma yöntemi ile üretilen düşük ergime sıcaklığına sahip Sn' nin yapısına Ag ilave edilerek oldukça düzenli nano gözenekli ince filmlerin üretilerek pilin hacimsel genleşme probleminin önüne geçilmesi hedeflenmiştir.

SnO₂, yüksek teorik kapasiteye sahip olması sebebiyle, alternatif anot malzemeleri arasında öne çıkmaktadır. Ancak SnO₂' nin pilin ilk şarj/deşarj çevriminde geri dönüşümsüz olarak Sn' ye dönüşmesi pilin kapasitesinin azalmasına ve çevimsel kararlılığının azalmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada SnO₂ malzemesi de düzenli nano gözenekli olarak üretilmesi ile hacimsel genleşme probleminin aşılması ve pilin çevrim kararlılığının artması hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada lityum iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere ince film Sn, SnO₂ ve Sn-Ag negatif elektrotları elektron demeti ile fiziksel buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Film yapısının üretilen lityum iyon pilinin kapasitesi ve çevrim kararlılığı üzerindeki etkisini araştırmak üzere Sn, SnO₂ ve Sn-Ag anotları düz ve eğik olmak üzere iki farklı şekilde üretilmiştir. Üretilen filmlerin yüzey özellikleri ve kaplama kalınlıklarının belirlenmesi için SEM, elementel analizleri için EDS ve kristal yapı ve faz analizi için XRD yöntemleri kullanılmıştır.

3.1 Deneysel Tasarım

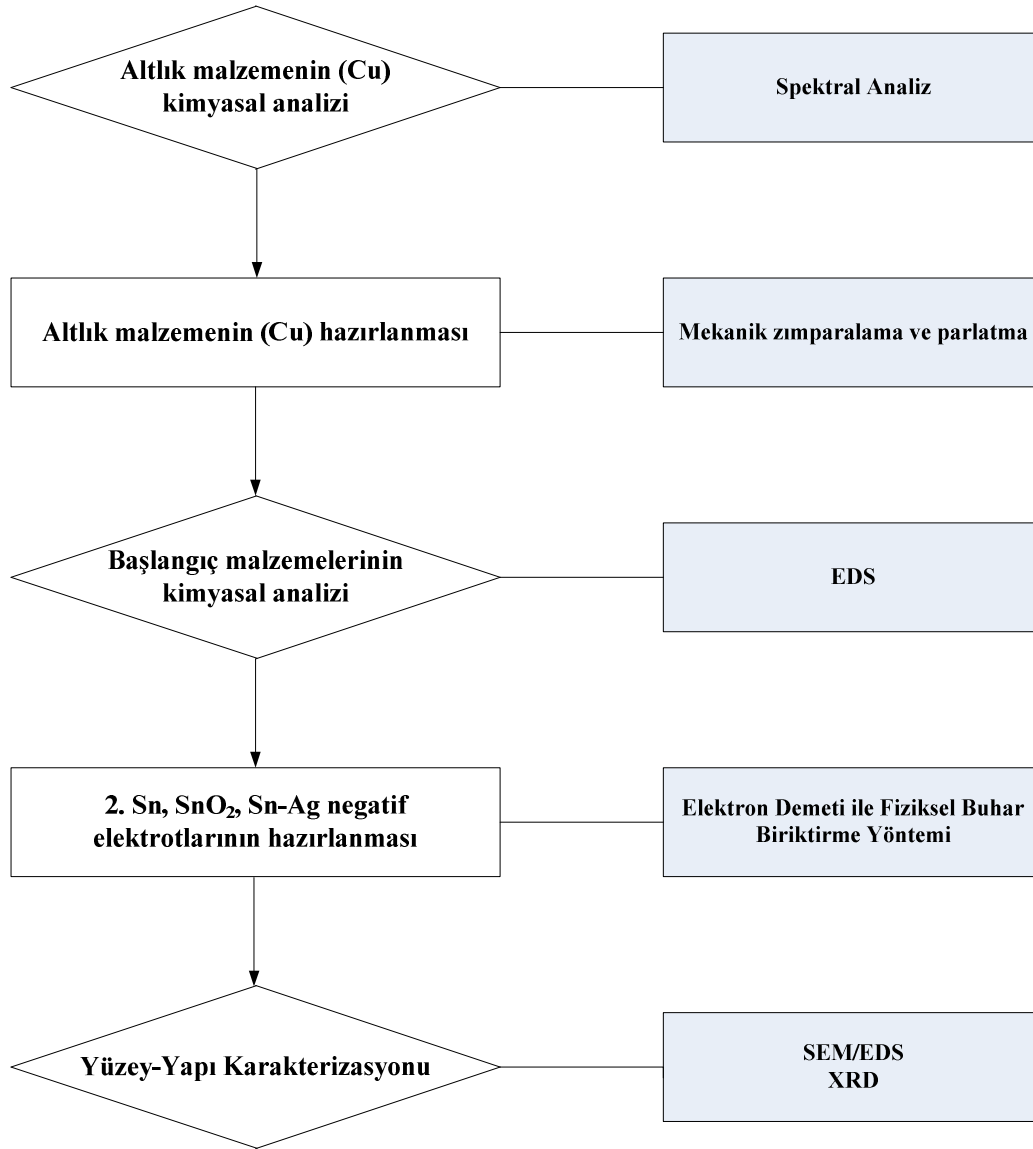
Kaplama deneylerinin tasarlanması için anot malzemesi ve kaplama şekli olmak üzere iki parametre seçilmiştir. Bu parametrelerden ilki olan anot malzemesi Sn, SnO₂ ve Sn-Ag negatif elektrotlarından oluşan üç farklı seviyeye sahiptir. İkinci parametre olan kaplama şekli ise düz ve eğik olmak üzere iki seviyeye sahiptir. Deney parametreleri ve seviyeleri belirlendikten sonra bir kerede bir faktör deneysel tasarım yöntemi kullanılarak Çizelge 3.1’de gösterilen altı deneyden oluşan bir deneysel tasarım yapılmıştır.

Çizelge 3.1 : Deneysel Tasarım

Deney No	Anot Malzemesi	Kaplama Şekli
1	Sn	Düz
2	Sn	Eğik
3	SnO ₂	Düz
4	SnO ₂	Eğik
5	Sn-Ag	Düz
6	Sn-Ag	Eğik

3.2 Deneysel Prosedür

Deneysel çalışmalar Şekil 3.1’de gösterilen proses akış şemasındaki sıra takip edilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 : Deneysel prosedür

3.2.1 Altık malzemenin hazırlanması ve kimyasal analizi

Altık malzeme ve aynı zamanda anot akım toplayıcı olarak 15,5 mm çaplı ve 1,5 mm kalınlığındaki elektrolitik bakır kullanılmıştır. Altık malzemeler 240, 320, 600, 800, 1200 ve 2500 No’lu zımpara kağıtları ile sırası ile zımparalanmıştır. Zımparalanan bakır numuneler daha sonra 0,05 μm Al_2O_3 solüsyonu ile parlatılmıştır. Böylece mekanik olarak yüzeyi hazırlanan bakır folyolar kaplama için

hazır hale getirilmiştir. Spectro-Max LMF14 marka spektral analiz cihazı ile bakırın kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.2, altlık malzeme olarak kullanılan bakırın spektral analiz sonucunu göstermektedir. Bu sonuca göre bakır %99,9 saflığa sahiptir.

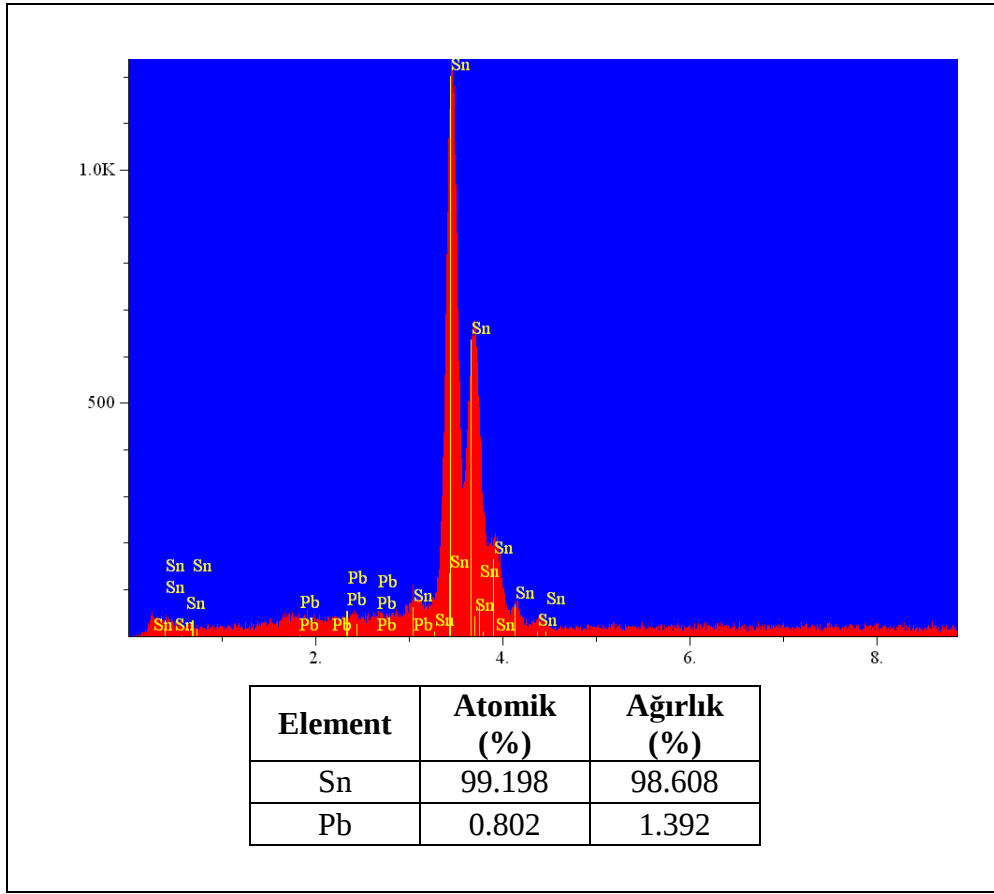
Çizelge 3.2 : Altlık malzemenin spektral analiz sonucu

Element	Cu	Zn	Pb	Sn	P
% Ağırlık	99,9	0,044	<0,0010	<0,0005	<0,0005
Element	Mn	Fe	Ni	Si	Mg
% Ağırlık	<0,0005	<0,0008	<0,00200	<0,0010	<0,0005
Element	Cr	As	Sb	Cd	Bi
% Ağırlık	<0,0003	<0,00080	<0,00400	<0,0001	<0,00560
Element	Ag	Co	Al	S	Be
% Ağırlık	<0,0010	<0,0015	<0,0010	<0,0003	<0,0001
Element	Zr	Au	B	C	Ti
% Ağırlık	<0,0000	<0,00070	<0,0005	<0,0010	<0,00040

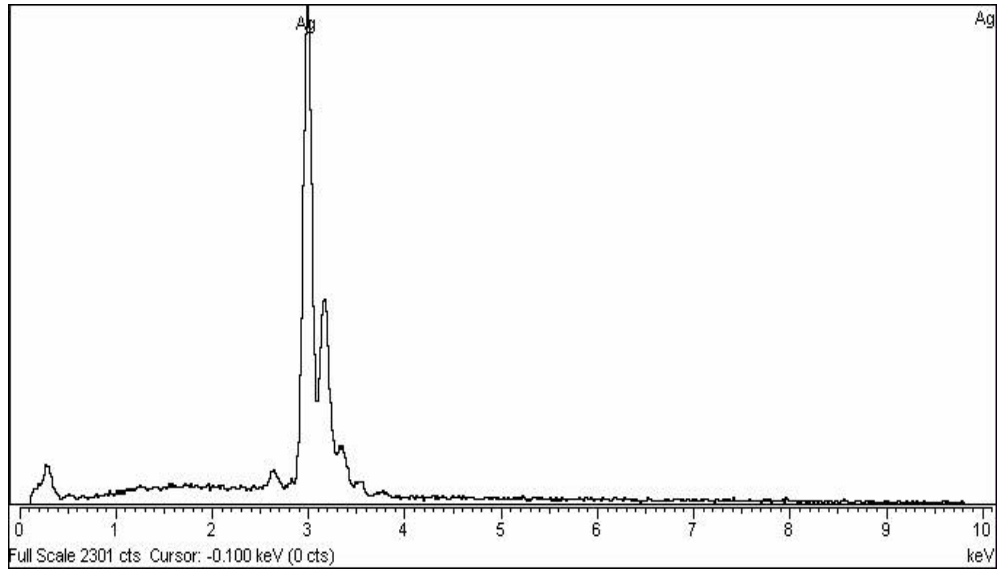
3.2.2 Negatif elektrotların elektron demeti ile fiziksel buharlaştırma yöntemi ile üretilmesi

Negatif elektrotların üretilmesinde katı haldeki Sn, Ag ve SnO₂ (Alfa Aesar, 99.9 %) hedef malzemeleri kullanılmıştır. Kaplama deneyleri öncesinde Sn ve Ag malzemelerinin kimyasal karakterizasyonunu belirlemek amacıyla X-ışınları spektroskopisi yöntemi ile elementel analiz yapılmıştır. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 sırası ile Sn ve Ag başlangıç malzemelerinin EDS analiz sonuçlarını göstermektedir. Ayrıca Sn ve Ag hedef malzemelerine kimyasal yaş analiz yapılmıştır. Kimyasal yaş analiz sonucuna göre Ag ve Sn malzemelerinin saflık oranları sırası ile % 99,76 ve % 93,70 çıkmıştır.

Hedef malzemelerin kimyasal analizlerinden sonra Çizelge 3.1’de gösterilen deney tasarımına uygun olarak kaplama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama deneylerinde numune ile pota arasındaki mesafe 150 mm olup grafit pota kullanılmıştır. Altlık malzeme olarak ise Si wafer ve Cu kullanılmıştır.



Şekil 3.2 : Sn malzemesinin EDS analizi.



Şekil 3.3 : Ag malzemesinin EDS analizi.

Çizelge 3.3, Çizelge 3.4, Çizelge 3.5, Çizelge 3.6, Çizelge 3.7, Çizelge 3.8, sırası ile 1 ve 2, 2 ve 3, 4 ve 5, 6 ve 7, 8 ve 9, 10, 11 ve 12 numaralı kaplama deneylerinde kullanılan parametreleri göstermektedir.

Çizelge 3.3 : 1 ve 2 numaralı kaplama deney parametreleri

Kaplama Parametreleri	Deney No / Deney Kodu	
	1-(21.07.10-Si-Cu-Sn)	2-(27-10-10-Si-Cu--Sn-80)
Buharlaştırılan Malzeme	Sn	Sn
Kaplama Açısı ($^{\circ}$)	0	80
Basınç (Pa)	5×10^{-1} - 7.5×10^{-4}	8×10^{-1} - 8.3×10^{-4}
Hızlandırma Voltajı (kV)	10.06	9.02
Elektron Emisyon Akımı (A)	0.024-0.027	0.032-0.038
Buharlaşma Hızı ($\text{\AA}/\text{sn}$)	3.6-4.0	3.7-4.0
Kaplama Süresi (dk)	14.2	14.3
Kaplama Kalınlığı (nm)	300	315

Çizelge 3.4 : 3 ve 4 numaralı kaplama deney parametreleri

Kaplama Parametreleri	Deney No / Deney Kodu	
	3-(15-01-11-Si-Cu-Sn)	4-(19-01-11-Si-Cu-Sn-Egik-80)
Buharlaştırılan Malzeme	Sn	Sn
Kaplama Açısı ($^{\circ}$)	0	80
Basınç (Pa)	1×10^{-1} - 5.5×10^{-4}	8×10^{-1} - 8.3×10^{-4}
Hızlandırma Voltajı (kV)	8.5	8.49
Elektron Emisyon Akımı (A)	0.025-0.027	0.024-0.028
Buharlaşma Hızı ($\text{\AA}/\text{sn}$)	1	1
Kaplama Süresi (dk)		59
Kaplama Kalınlığı (nm)	302	355

Çizelge 3.5 : 5 ve 6 numaralı kaplama deney parametreleri

Kaplama Parametreleri	Deney No / Deney Kodu	
	5-(27-10-10-Si-Cu/SnO ₂)	6-(03-11-10-Si-Cu/SnO ₂ -Eğik)
Buharlaştırılan Malzeme	SnO ₂	SnO ₂
Kaplama Açısı ($^{\circ}$)	0	80
Basınç (Pa)	1.6×10^0 - 1.4×10^{-3}	5×10^{-1} - 8.3×10^{-4}
Hızlandırma Voltajı (kV)	9	9
Elektron Emisyon Akımı (A)	0.007-0.008	0.007
Buharlaşma Hızı ($\text{\AA}/\text{sn}$)	3.5-4.0	3.7-4.0
Kaplama Süresi (dk)	13.3	13.5
Kaplama Kalınlığı (nm)	306	300

Çizelge 3.6 : 7 ve 8 numaralı kaplama deney parametreleri

Kaplama Parametreleri	Deney No / Deney Kodu	
	7-(17-03-11-Si-Cu/SnAg)	8-(18-03-11-Si-Cu-SnAg-Egik-80)
Buharlaştırılan Malzeme	Ag-Sn (73.17:26.83, % ağı)	Ag-Sn (73.17:26.83, % ağı)
Kaplama Açısı ($^{\circ}$)	0	80
Basınç (Pa)	1.5×10^{-1} - 7.5×10^{-4}	1×10^{-1} - 5.5×10^{-4}
Hızlandırma Voltajı (kV)	8.51	8.55-8.56
Elektron Emisyon Akımı (A)	0.028	0.27-0.28
Buharlaşma Hızı ($\text{\AA}/\text{sn}$)	4	4
Kaplama Süresi (dk)	15.5	18
Kaplama Kalınlığı (nm)	350	400

Çizelge 3.7 : 9 ve 10 numaralı kaplama deney parametreleri

Kaplama Parametreleri	Deney No / Deney Kodu	
	9-(30-03-11-Si/SnAg)	10-(06-04-11-Si/SnAg)
Buharlaştırılan Malzeme (%)	Ag-Sn ; 50-50	Ag-Sn ; 25-75
Kaplama Açısı ($^{\circ}$)	0	80
Basınç (Pa)	6×10^{-1} - 7.5×10^{-4}	3.0×10^{-1} - 4.6×10^{-4}
Hızlandırma Voltajı (kV)	8.52-8.53	8.56-8.57
Elektron Emisyon Akımı (A)	0.021-0.022	0.25-0.28
Buharlaşma Hızı ($\text{\AA}/\text{sn}$)	3.7-4.1	4
Kaplama Süresi (dk)	15	16
Kaplama Kalınlığı (nm)	350	350

Çizelge 3.8 : 11,12 ve 13 numaralı kaplama deney parametreleri

Kaplama Parametreleri	Deney No / Deney Kodu		
	11-(13-04-11-Si-SnAg)	12-(20-04-11-Si-Cu/SnAg)	13-22-04-11-Si-Cu-SnAg-Egik-80
Buharlaştırılan Malzeme (%)	Ag-Sn ; 12.5-87.5	Ag-Sn ; 12.5-87.5	Ag-Sn (87.5:12.5, % ağı)
Kaplama Açısı ($^{\circ}$)	0	0	80
Basınç (Pa)	6×10^{-1} - 7.5×10^{-4}	1.5×10^{-1} - 7.6×10^{-4}	1.6×10^0 - 8.2×10^{-4}
Hızlandırma Voltajı (kV)	8.52-8.53	8.53-8.58	8.55
Elektron Emisyon Akımı (A)	0.021-0.022	0.029	0.035
Buharlaşma Hızı ($\text{\AA}/\text{sn}$)	4.7-4.1	4.0	4
Kaplama Süresi (dk)	15	17	23
Kaplama Kalınlığı (nm)	350	350	450

3.2.3 XRD analizi

Kaplama deneyleri gerçekleştirilen Sn, SnO₂ ve Sn-Ag anot malzemelerine, mevcut fazların ve kristal yapının belirlenmesi için ince film XRD analizi yapılmıştır. Ölçümler 40 kV ve 40 mA'de Cu-K α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Giriş açısı 0,5° olup, Sn, SnO₂ ve Sn-Ag için sırası ile 2 θ değer aralıkları 20°-80°, 10°-60°, 20°-90° olarak alınmıştır. Açılar 0,2°' lik adımlar ile arttırılmış ve her adımda 0,5 sn süre ile veri toplanarak ölçümler alınmıştır.

3.2.4 SEM/EDS analizi

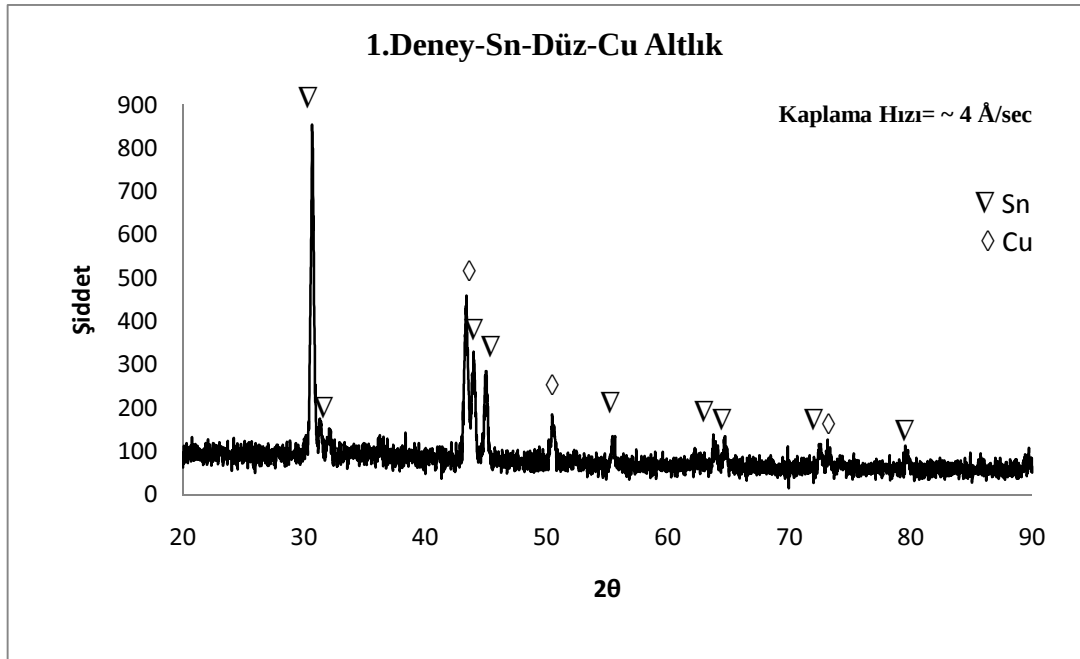
Kaplamaların morfolojisi ve kalınlıkları JEOL JSM 7000F marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, kesitten ve yüzeyden görüntüleri alınmıştır. Numunelerin kimyasal karakterlerini belirlemek amacıyla X-ray spektroskopisi metodu (EDS) ile elementel analiz yapılmıştır. SEM görüntüleri Si ve Cu altlıklar üzerinden alınmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 XRD Analizi

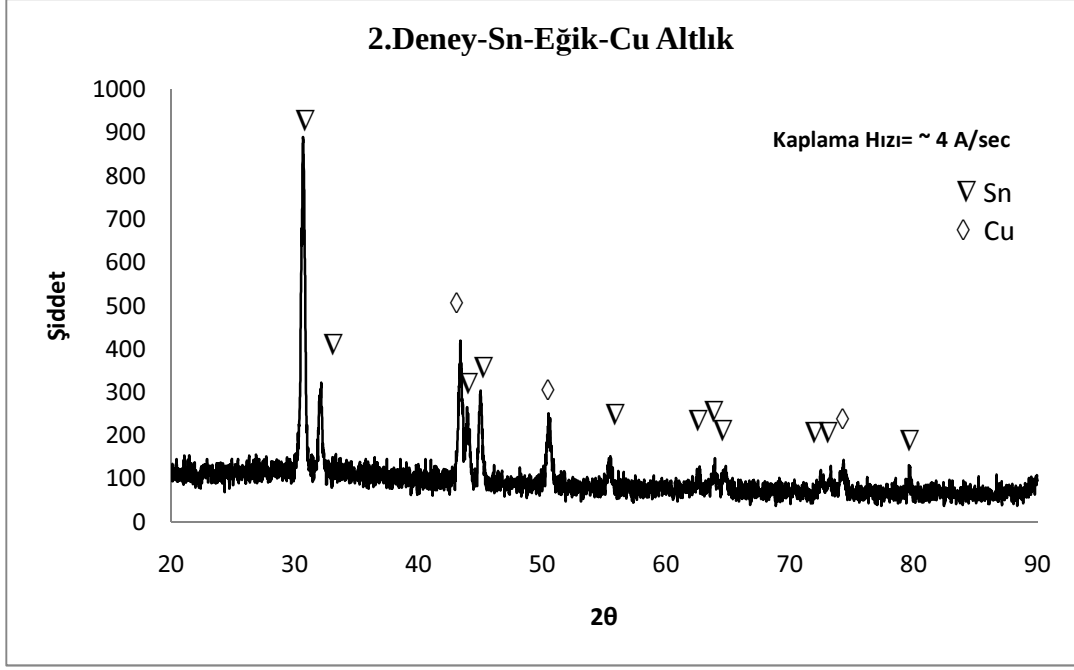
4.1.1 Sn anot kaplamalarının XRD analizi

Şekil 4.1, 1. deneye ait 4 Å/sn kaplama hızı ile Cu altlık üzerine kaplanan düz Sn kaplamaya ait XRD analizini göstermektedir. XRD analiz sonucunda beklendiği üzere Sn ve Cu pikleri gözükmemektedir. Cu piki, altlık malzemedan gelmekte olup, tetragonal kristal yapısına sahip Sn pikleri ise ince film Sn kaplamanın düzgün olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.1 : Düz Sn İnce Film Anot XRD Analizi (Kaplama hızı: 4 Å/sn).

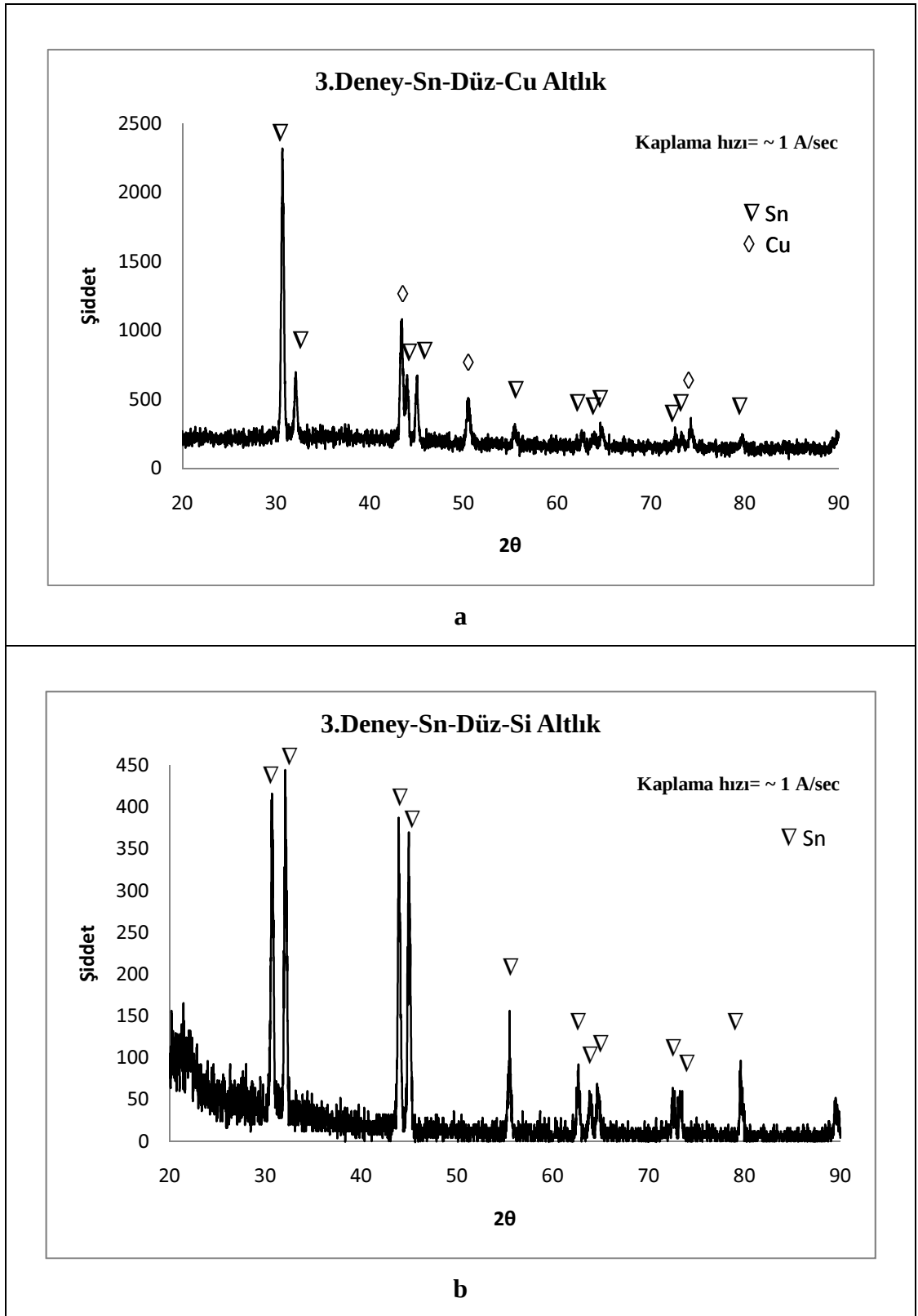
Şekil 4.2, 2. deneye ait 4 Å/sn kaplama hızı ile Cu altlık üzerine kaplanan eğik Sn kaplamaya ait XRD analizini göstermektedir. Eğik Sn kaplamanın XRD analiz sonucu, aynı parametreler ile kaplanmış düz Sn kaplamanın XRD sonucu ile örtüşmektedir. Bu XRD paterninde de yine Sn ve Cu pikleri gözükmemektedir. Cu piki, altlık malzemedan gelmekte olup, tetragonal kristal yapısına sahip Sn pikleri ise ince film Sn kaplamanın düzgün olarak gerçekleştiğini göstermektedir.



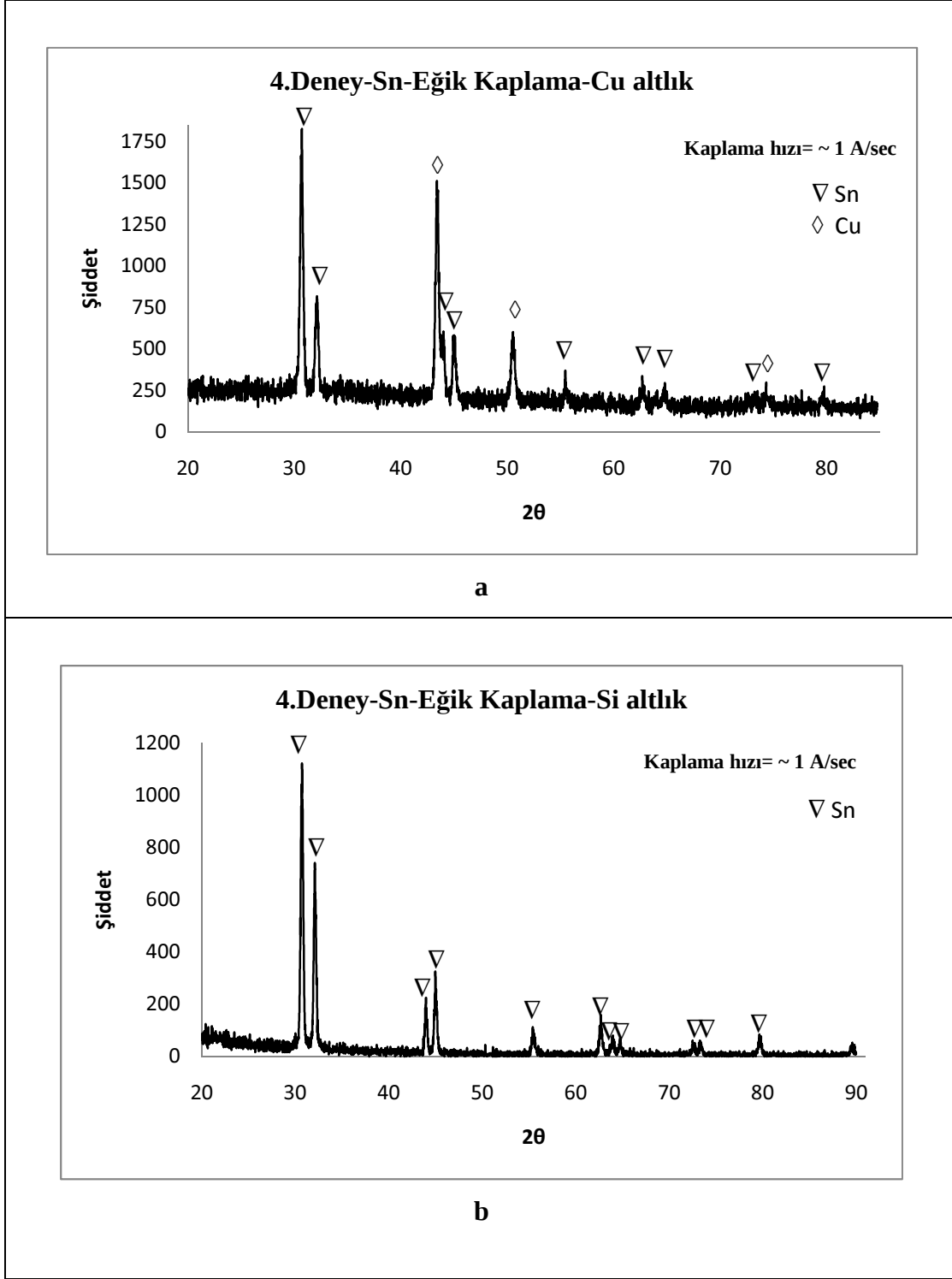
Şekil 4.2 : Eğik Sn İnce Film Anot XRD Analizi (Kaplama hızı 4 Å/sn).

Şekil 4.3, kaplama hızı 1 Å/sn olan düz Sn kaplamanın XRD analiz sonucunu göstermektedir. Şekil 4.3.a Cu altlık üzerinden alınan XRD sonucunu, Şekil 4.3.b ise Si üzerinden alınmış XRD sonucunu göstermektedir. XRD sonuçlarında çıkan Sn pikleri, her iki altlık malzeme üzerinde yapılan Sn kaplamaların gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ancak Si altlık malzemesi üzerine yapılan düz Sn kaplamanın XRD sonucunda beklenildiği üzere Cu piki çıkmamış, Sn pikleri ise daha yüksek şiddette çıkmıştır.

Şekil 4.4, kaplama hızı 1 Å/sn olan eğik Sn kaplamanın XRD analiz sonucunu göstermektedir. Bu XRD sonuçları Şekil 4.4 a ve Şekil 4.4 b’den görüldüğü gibi aynı parametreler ile kaplanmış Sn kaplamanın XRD sonuçları ile örtüşmektedir. Bu sonuçlar hedeflenen Sn kaplamanın gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 4.3 : Düz Sn İnce Film Anot XRD Analizi a) Cu altlıktan alınan b) Si altlıktan alınan XRD analizi (Kaplama hızı: 1Å/sn).

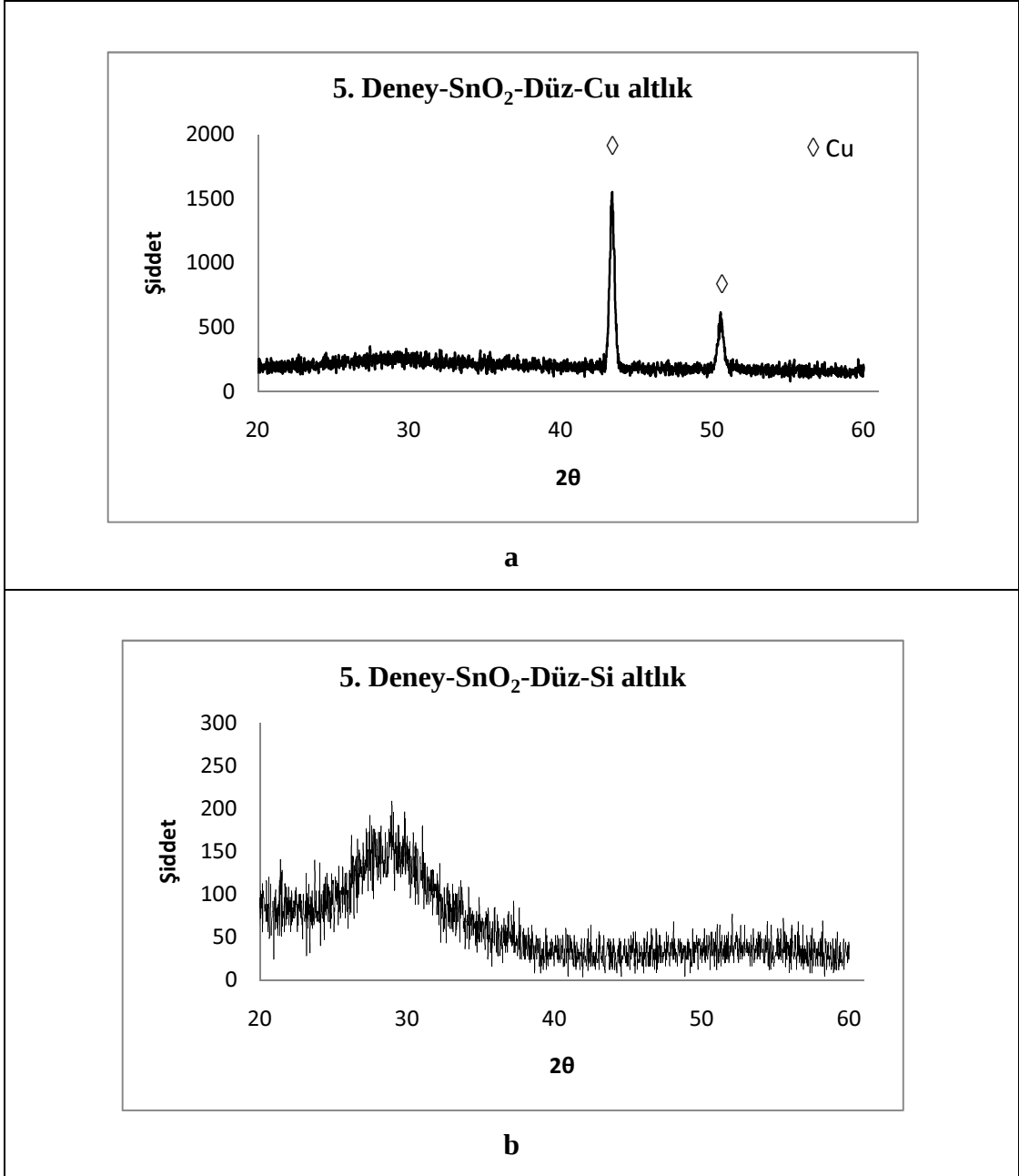


Şekil 4.4 : Eğik Sn İnce Film Anot Malzemesinin a) Cu altlıktan alınan b) Si altlıktan alınan XRD analizi (Kaplama hızı: 1Å/sn).

4.1.2 SnO₂ anot kaplamaları için XRD analizi

Şekil 4.5, düz kaplanmış SnO₂ ince film anot malzemesine ait Cu ve Si altlıktan alınmış XRD sonucunu göstermektedir. Şekil 4.5.a, Cu altlık üzerinden alınmış XRD sonucunu göstermektedir. Şekil 4.5.a'dan görüldüğü üzere SnO₂ nanokristalin

yapıda olduğundan herhangi bir pik görülmemiş, sadece altlık malzemeye ait Cu pikleri görülmüştür. Şekil 4.5.b ise Si altlık üzerinden alınmış XRD sonucunu göstermekte olup kaplamanın nanokristalin yapıda olduğunu göstermektedir.

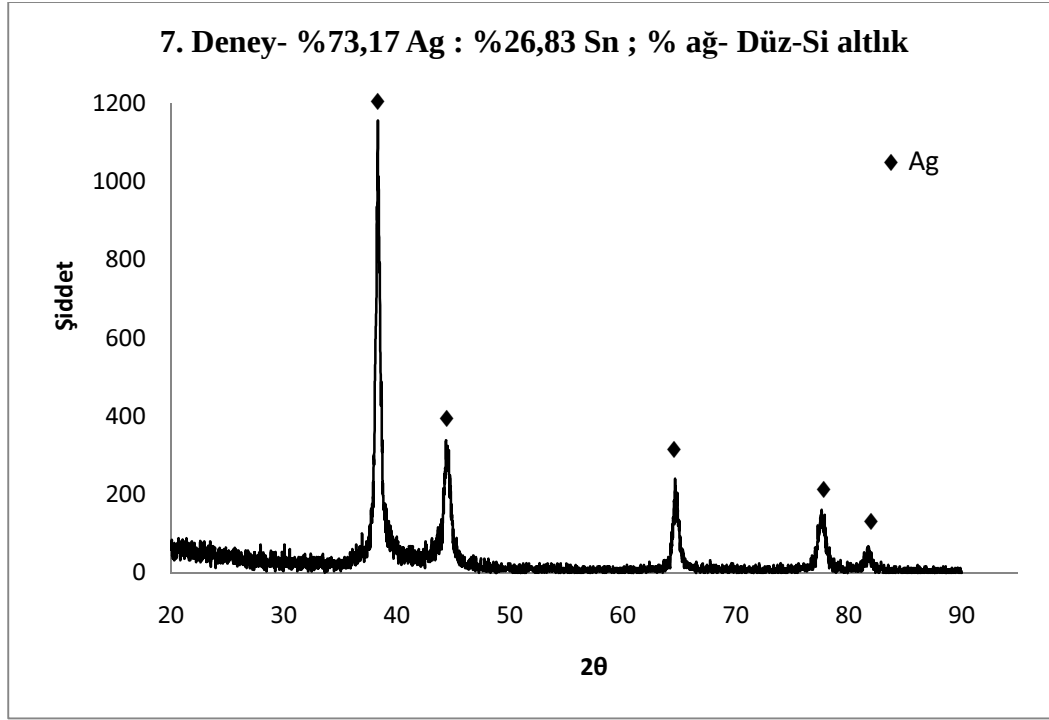


Şekil 4.5 : Düz SnO₂ İnce Film Malzemesinin a) Cu altlıktan alınan b) Si altlıktan alınan XRD analizi.

4.1.3 Sn-Ag kaplamaları için XRD analizi

Şekil 4.6, Ag₃Sn fazını oluşturmak üzere potaya ağırlıkça % 73,17 Ag, % 26,83 Sn koyularak düz kaplaması gerçekleştirilen Sn-Ag ince film anot malzemesine ait XRD analiz sonucunu göstermektedir. Bu XRD sonucu, ince film Sn-Ag kaplama

yapısında sadece Ag piklerinin olduğunu göstermektedir. Yani potaya ağırlıkça % 26,83 oranında koyulan Sn sarf malzemesinin Sn-Ag ince filmini oluşturmak için yeterli gelmediği anlaşılmıştır. Bu sonuca göre Sn malzemesinin bileşiminin değiştirilerek Ag_3Sn fazını meydana getirmek gerektiği anlaşılmıştır.



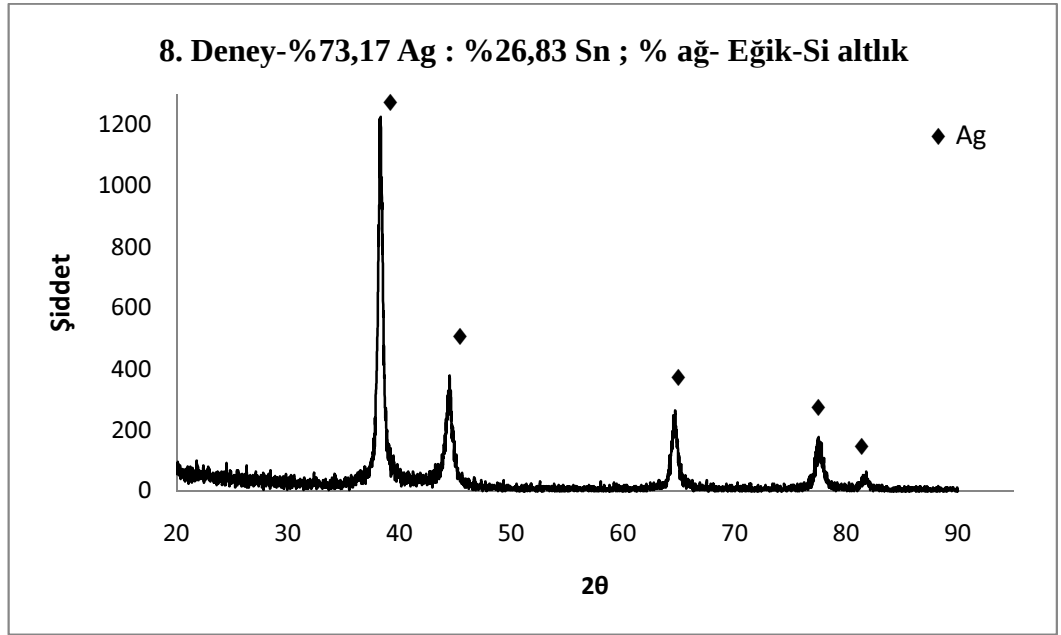
Şekil 4.6 : Düz Sn-Ag İnce Film Anot XRD Analizi (%73,17 Ag : %26,83 Sn;% ağ)

Şekil 4.7, Ag_3Sn fazını oluşturmak üzere potaya ağırlıkça % 73,17 Ag, % 26,83 Sn koyularak kaplaması gerçekleştirilen eğik Sn-Ag ince film anot malzemesine ait XRD analiz sonucunu göstermektedir. Bu deneyde kullanılan parametreler 7. deneyin parametreleri ile aynı olup, tek fark kaplamanın eğik olarak gerçekleştirilmiş olmasıdır. Bu sebeple Şekil 4.7’ de gösterilen XRD sonucu, Şekil 4.6’daki XRD sonucu ile örtüşmektedir. Sonuç olarak potaya ağırlıkça aynı oranlarda hedef malzemeler konulduğundan hem düz hem de eğik kaplamalara ait XRD sonuçları, ince film yapısında sadece Ag fazının olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak bir sonraki deneylerde Sn ve Ag’nin yüzde bileşim oranları değiştirilerek Ag_3Sn yapısının oluşturulması hedeflenmiştir.

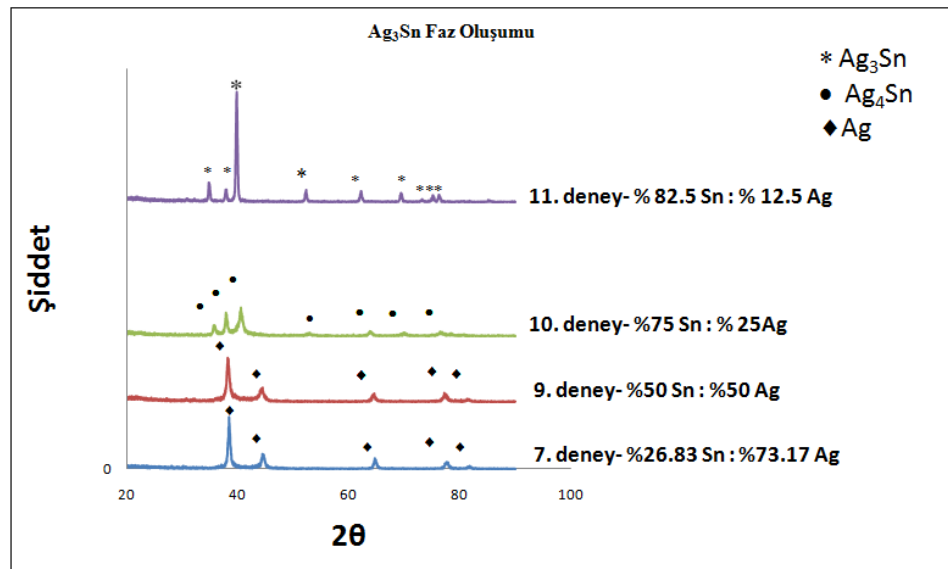
4.1.4 Ag_3Sn faz oluşum süreci

7. ve 8. deney sonuçlarına bağlı olarak, oluşması arzu edilen Ag_3Sn fazının meydana gelmesi için, Sn başlangıç malzemesinin ağırlıkça % oranının arttırılması gerektiği anlaşılmıştır. En uygun Sn:Ag oranını bulmak için Sn oranının %26,83’ ten sonrası

ile %50, %75, %82,5 oranlarına çıkarıldığı deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda yapılan XRD analizi Şekil 4.8’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.8’den görüldüğü gibi Sn oranının pota bileşimi içerisindeki oranı ağırlıkça %50 oranına çıkarıldığında hala yapıda sadece Ag kristal fazı vardır. Bu oran %75’ e çıkarıldığında Sn ve Ag arasında Ag_4Sn fazının oluştuğu, oran % 82,5’ e çıkarıldığında ise hedeflenen Ag_3Sn bileşiğinin oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak 11. deneydeki pota bileşim oranı kullanılarak Sn-Ag düz ve eğik kaplamaları sırası ile 12. ve 13 deney yapılarak tekrar edilmiştir.

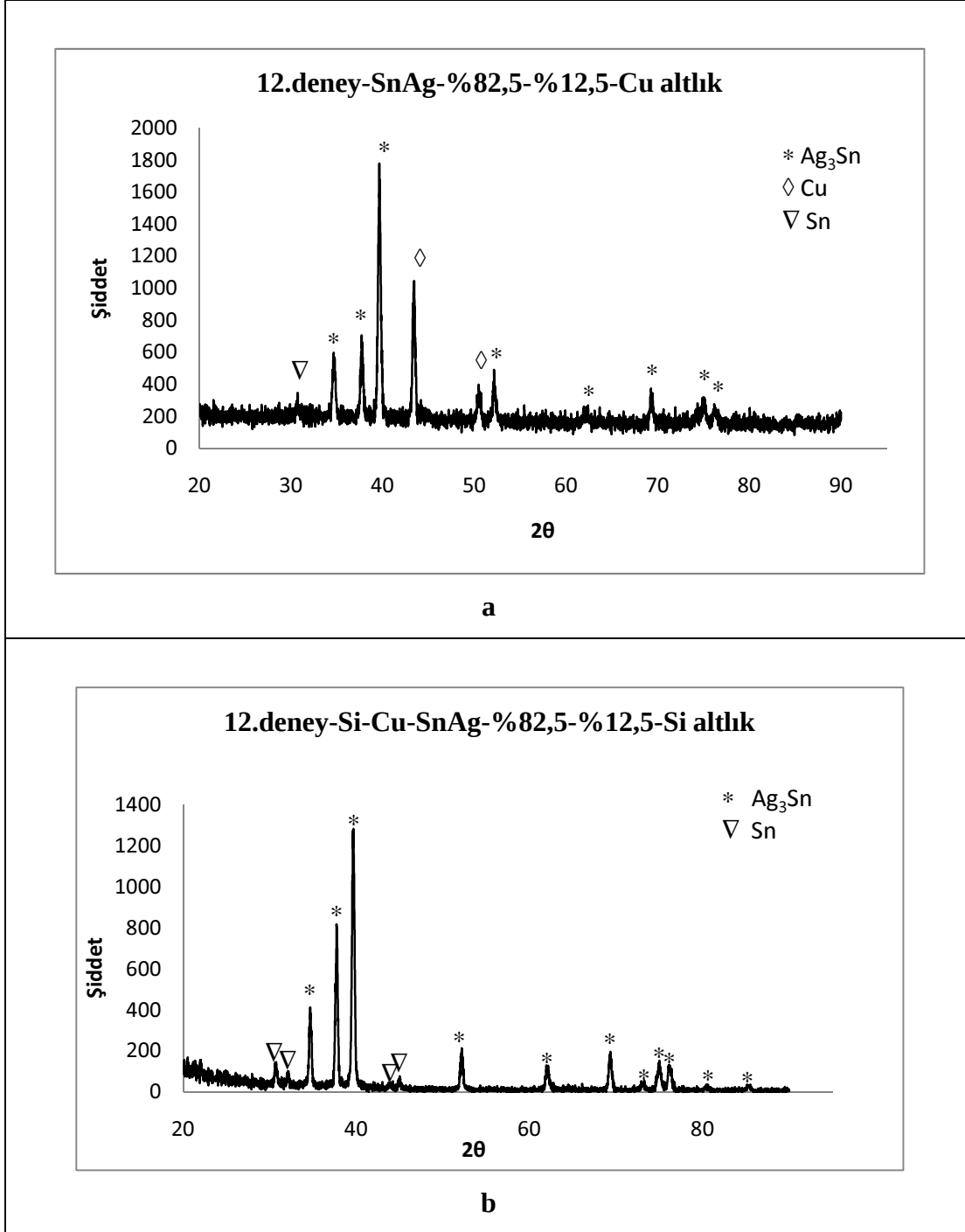


Şekil 4.7 : Eğik Sn-Ag İnce Film Anot XRD Analizi (%73,17 Ag : %26,83 Sn;% eğ)



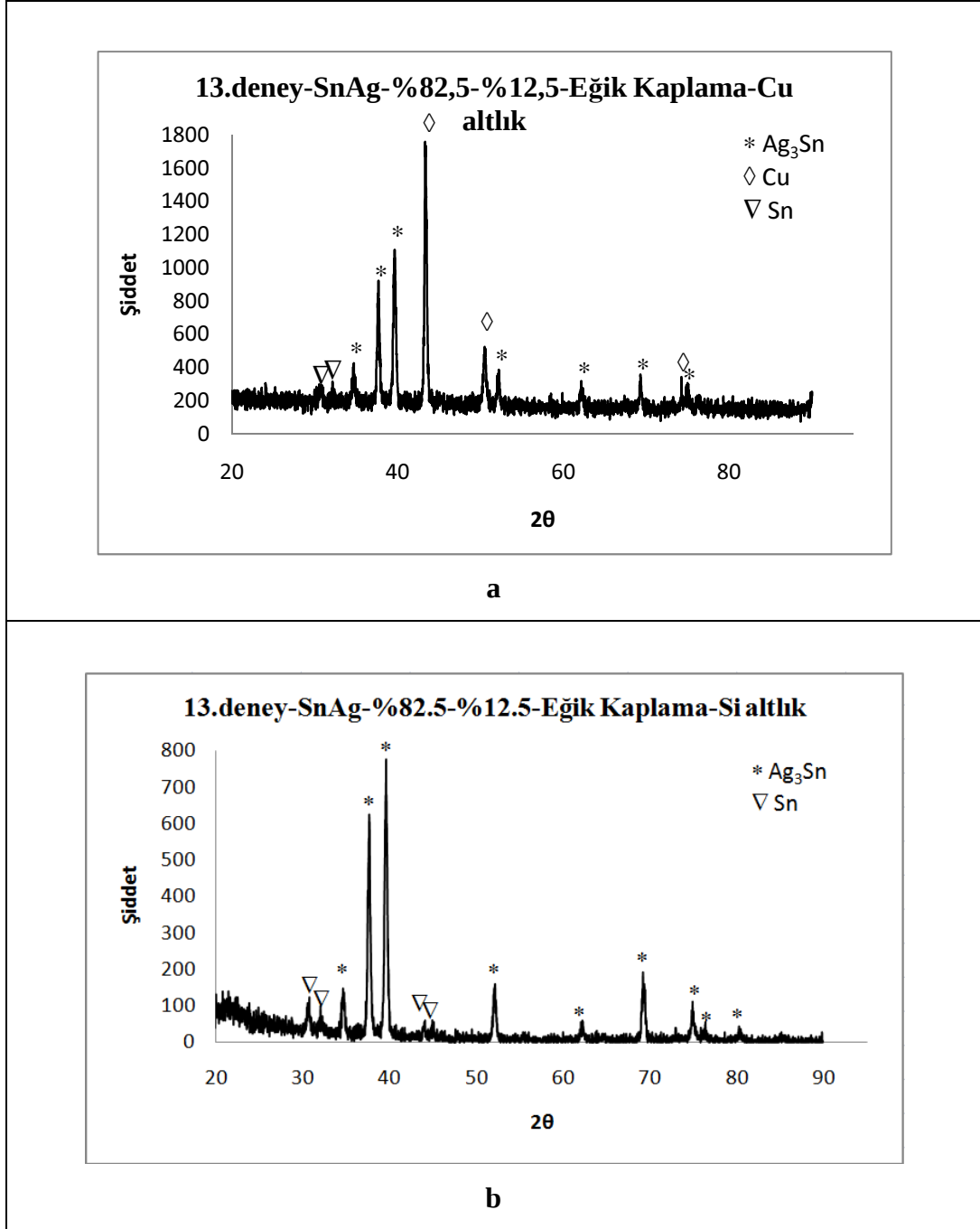
Şekil 4.8 : Ag_3Sn Faz Oluşum Süreci.

Şekil 4.9, pota bileşimi ağırlıkça % 82,5 Sn : %12,5 Ag olan düz olarak kaplanmış Sn-Ag ince filmlerinin XRD sonucunu göstermektedir. Şekil 4.9.a, Cu altlık üzerine kaplanmış Sn-Ag ince filminin XRD sonucuna, Şekil 4.9.b ise Si üzerine kaplanmış Sn-Ag ince filminin XRD sonucuna aittir. Her iki XRD sonucunda da Sn ve Ag_3Sn yapıları görülmektedir. Şekil 4.9.a' daki Cu piki altlık malzemeden gelmektedir.



Şekil 4.9 : Düz Sn-Ag İnce Film Anot Malzemesinin a) Cu altlıktan b) Si altlıktan alınmış XRD Analizi (%82,5 Ag; % 12,5 Sn; % ağı).

Şekil 4.10, pota bileşimi ağırlıkça % 82,5 Sn:%12,5 Ag olan eğik olarak kaplanmış Sn-Ag ince filmlerinin XRD sonucunu göstermektedir. Bu deney 12. deney ile aynı parametrelerle kaplanmış olup kaplama morfolojisi eğik yapıdadır. Dolayısı ile Şekil 4.10’ da gösterilen XRD sonuçları Şekil 4.9’daki XRD sonuçları ile örtüşmektedir. Nihai olarak bu iki kaplama ile Ag_3Sn fazı oluşturularak Sn-Ag ince filmleri üretilmiştir.



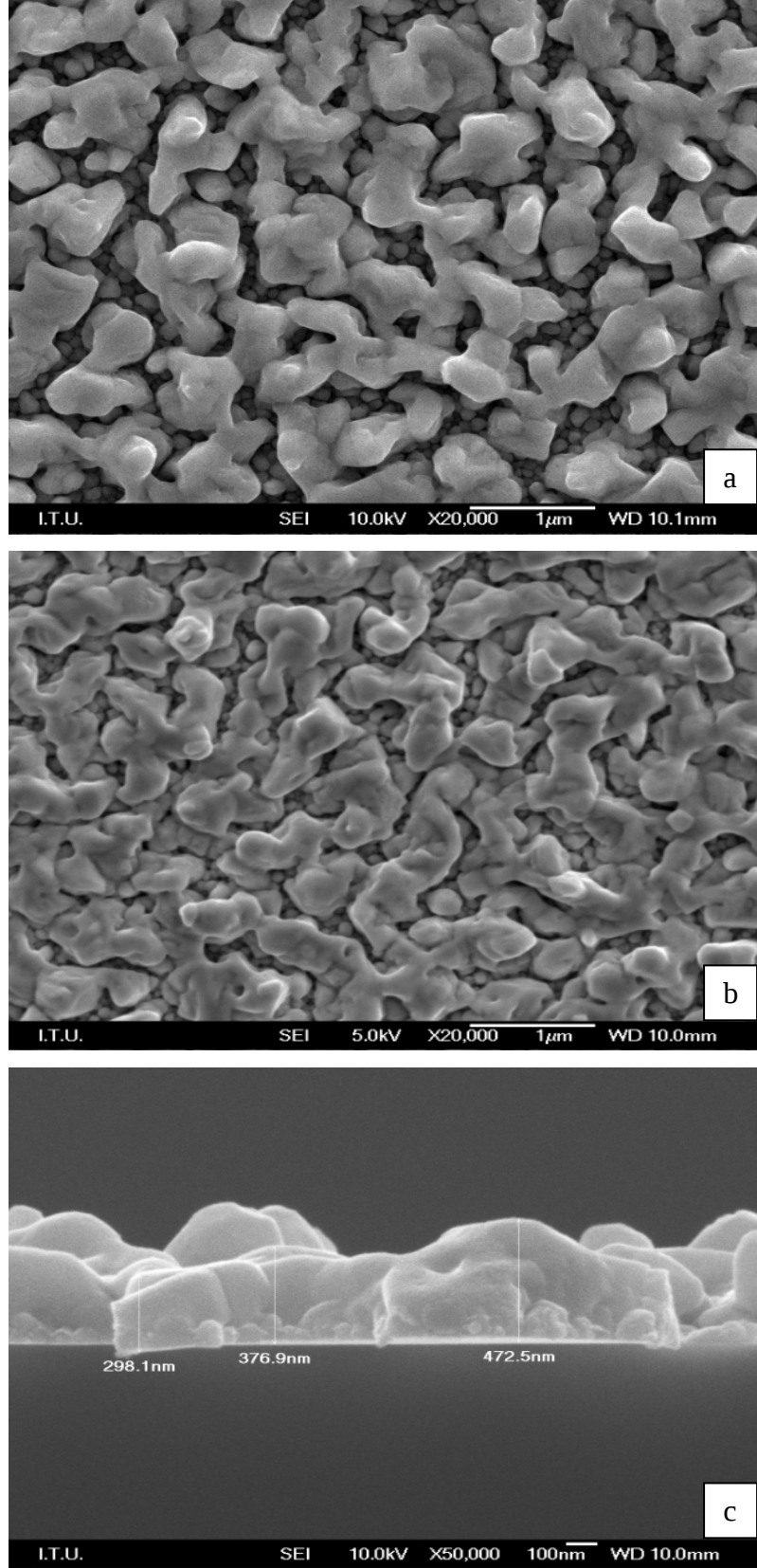
Şekil 4.10 : Eğik Sn-Ag İnce Film Anot Malzemesinin a) Cu altlıktan b) Si altlıktan alınmış XRD Analizi (%82,5 Ag : %12,5 Sn;% ağ).

4.2 SEM Analizi

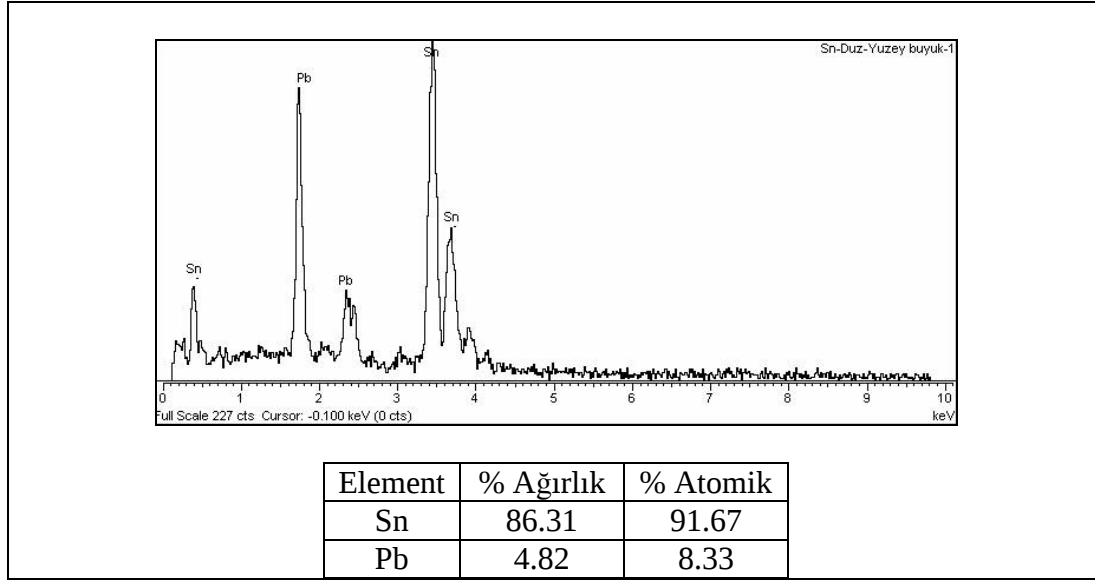
4.2.1 Sn anot kaplamaları

Şekil 4.11, 1. deneye ait düz Sn kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.11 a, Si altlık üzerinden alınan yüzey görüntüsü, Şekil 4.11 b ise Cu altlık üzerinden alınan yüzey görüntüsüne aittir. Cu ve Si altlıklar üzerinden alınan görüntüler, bu iki farklı altlık malzeme üzerine biriktirilen kaplamaların birbirlerine benzer morfolojide olduğunu göstermektedir. Şekil 4.11.c, düz kalay kaplamanın kesit görüntüsünü göstermektedir. Kesit görüntüsünden alınan ölçümlerden görüldüğü üzere kaplama kalınlığı yer yer farklılık göstermekte olup, ortalama kaplama kalınlığı 380 nm' dir. Bu değer 300 nm olarak hedeflenen kaplama kalınlığının üstünde çıkmıştır. Şekil 4.11'e bakıldığında ergime sıcaklığı düşük olan Sn kolay buharlaştığından, adatomların altlık yüzeyine belirli bir enerji ile gelerek altlık yüzeyindeki hareketi sonucu diğer adatomlarla birleşerek geniş taneler oluşturduğu görülmektedir. Bu sebeple ince film Sn kaplamaların film yapısını daha düzgün üretilmesi için kaplama hızını düşürerek ince film Sn kaplamaların yeniden tekrar edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.12, Sn düz kaplamalara yapılan EDS analiz sonucunu göstermektedir. Bu sonuçlara bakıldığında Sn' nin içerisinde Pb'nin varlığı görülmekte olup, Pb' nin mevcudiyeti, başlangıç malzemesi olan Sn için yapılan Şekil 3.2' de gösterilen EDS analiz sonucu ile örtüşmektedir.

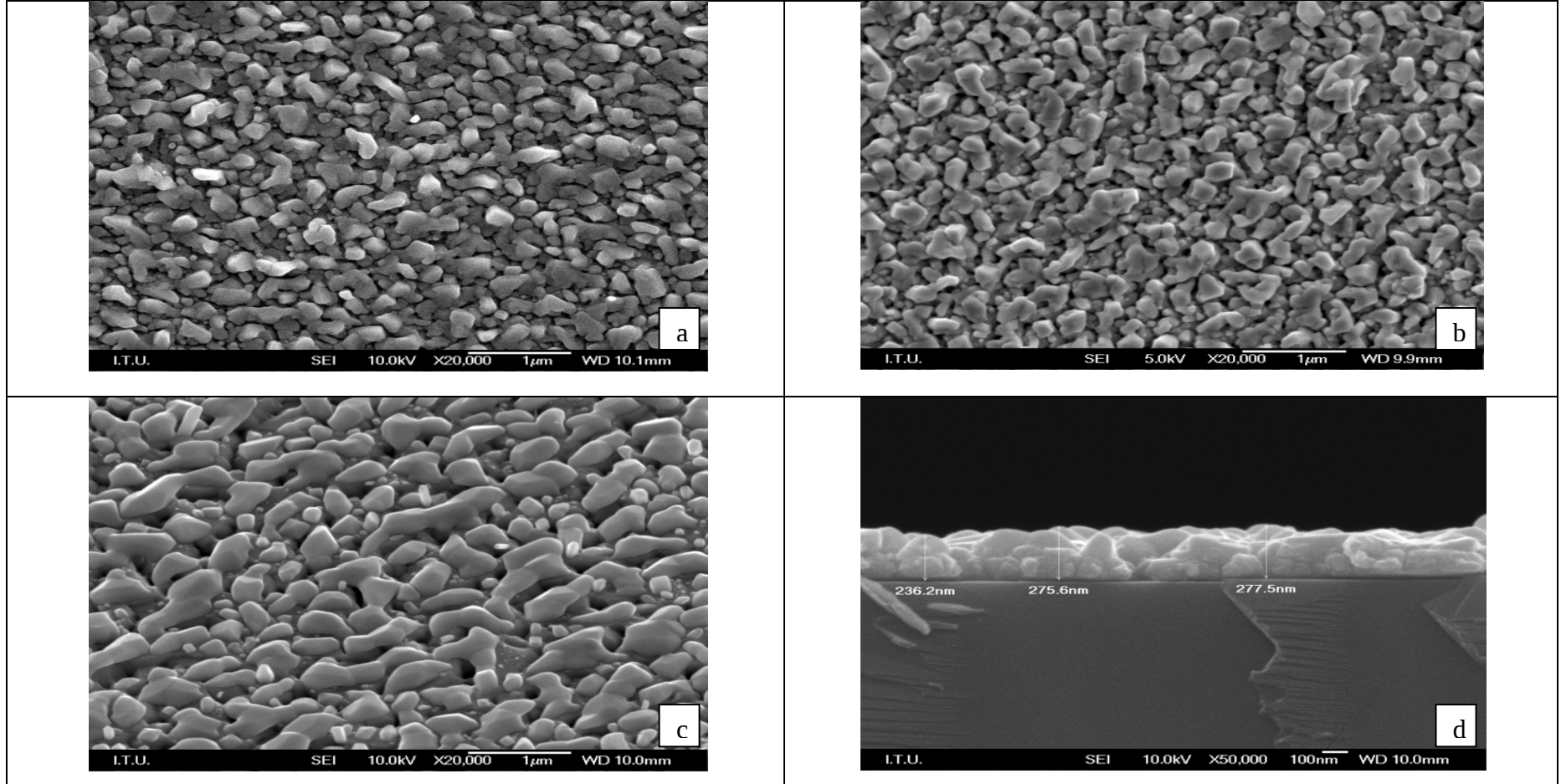


Şekil 4.11 : 1 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn anot ince filmine ait; a) Si altlık üzerinden alınmış yüzey b) Cu altlık üzerinden alınmış yüzey c) Si altlık üzerinden alınmış kesit SEM görüntüleri.



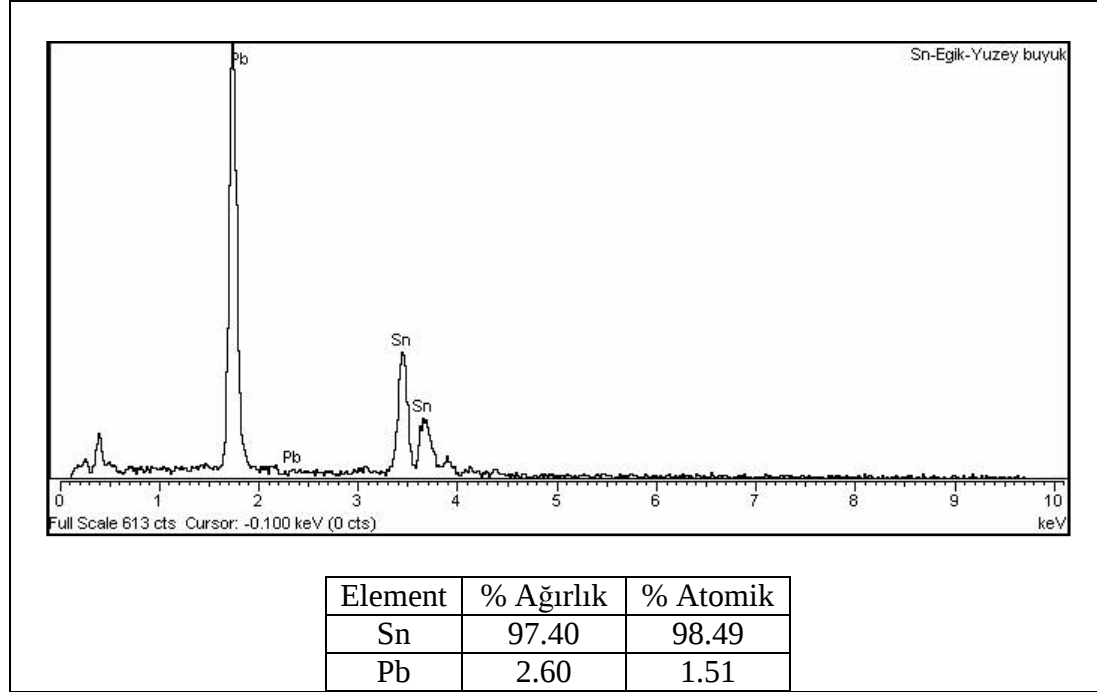
Şekil 4.12 : 1 numaralı deney düz kaplanmış Sn anot ince filminin EDS analizi.

Şekil 4.13, 2. deneye ait eğik açılı Sn kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.13.a Si altlık ve Şekil 4.13.b Cu altlık üzerinden alınan yüzey görüntülerine, Şekil 4.13.c ise Si altlığın 45° eğilmesi ile alınan yüzey görüntüsüne aittir. Bakır ve Si wafer üzerinden alınan görüntüler, bu iki farklı altlık malzeme üzerine biriktirilen kaplamaların birbirleri ile benzer morfolojide oluşunu göstermektedir. Şekil 4.13 a ve b, Şekil 4.11 düz Sn kaplamaların SEM görüntülerine benzer şekilde altlık yüzeyine yayılmış geniş tanelere sahip ince film yapısının olduğunu göstermektedir. Şekil 4.13.c’ de altlık yüzeyi 45° açı ile eğilerek SEM görüntüsü alındığından gözenekli yapı kolaylıkla görülebilmektedir. Şekil 4.13.d, eğik açılı Sn kaplamanın kesit görüntüsüne ait olup, hesaplanan ortalama kaplama kalınlığı 263 nm’ dir. Bu değer 300 nm olarak hedeflenen kaplama kalınlığının altında çıkmıştır. Kaplama kalınlığı düz kaplamada olduğundan daha homojen olmakla birlikte kesit görüntüleri eğik açılı kaplamanın gerçekleşmediğini göstermektedir. Sonuç olarak, kesitten bakıldığında eğik kolonsal yapı gözükme de yüzeyden açılı olarak bakıldığında gözenekli yapının olması, eğik açılı biriktirme yöntemi ile gözenekli Sn ince film anot malzemesi üretmek konusunda başarılı olunmuştur. Ancak daha düzgün bir kaplama gerçekleştirebilmek amacıyla 1. ve 2. deneylerin sonuçlarına bakarak düz ve eğik Sn ince filmler için kaplama hızının 4 Å/sn’den 1 Å/sn değerine düşürülerek deneylerin tekrar edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.13 : 2 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn anot ince filmine ait a) Si altlıktan alınan yüzey b) Cu altlıktan alınan yüzey c) Si altlığın 45° eğilmesi ile alınan yüzey ve d) Si altlıktan alınan kesit SEM görüntüleri.

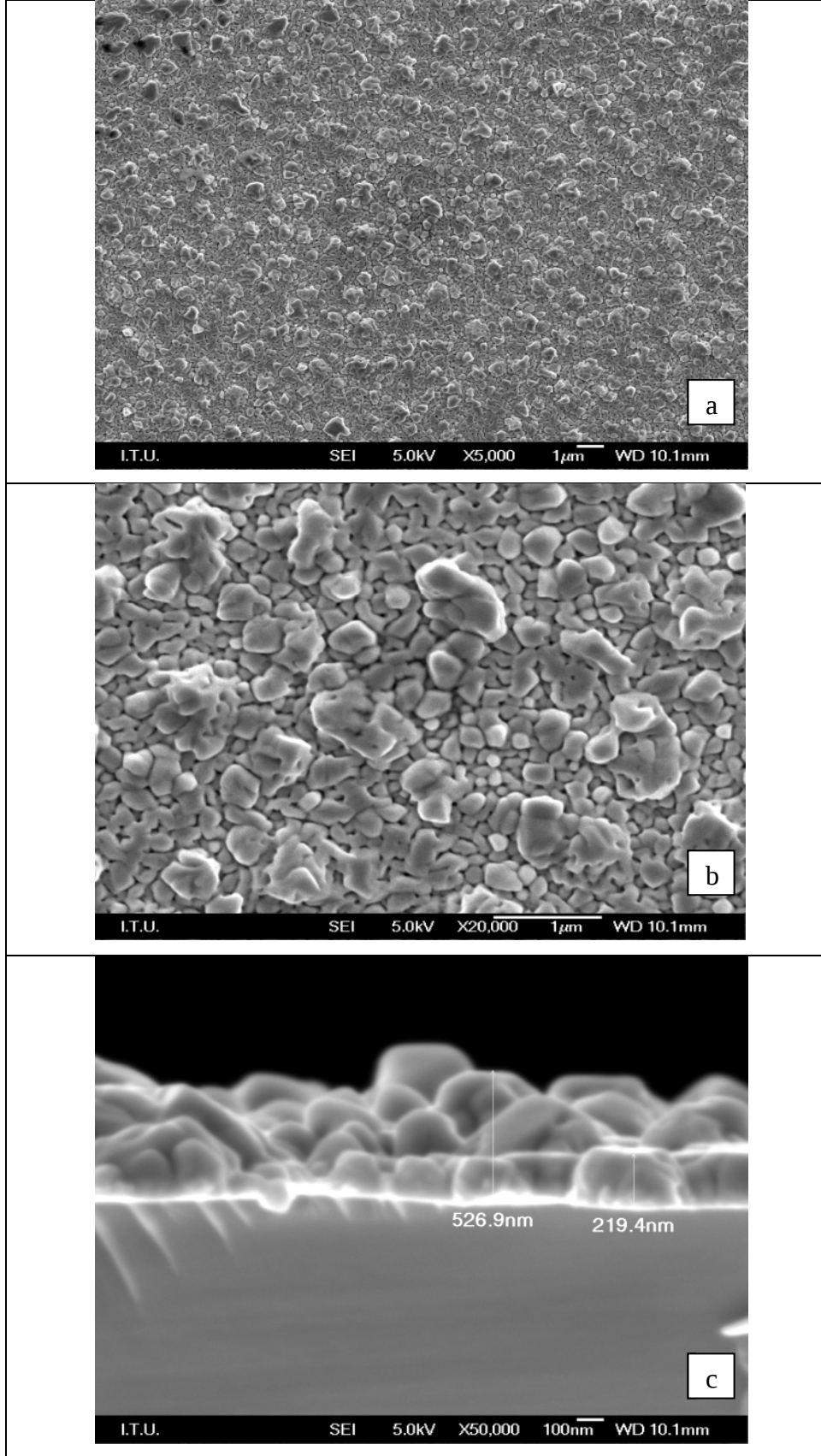
Şekil 4.14, Sn eğik kaplamaların EDS analiz sonuçlarını göstermektedir. EDS analiz sonucuna göre üretilen ince filmin yapısında ağırlıkça % 2,60 oranında Pb, % 97,4 oranında Sn çıkmıştır.



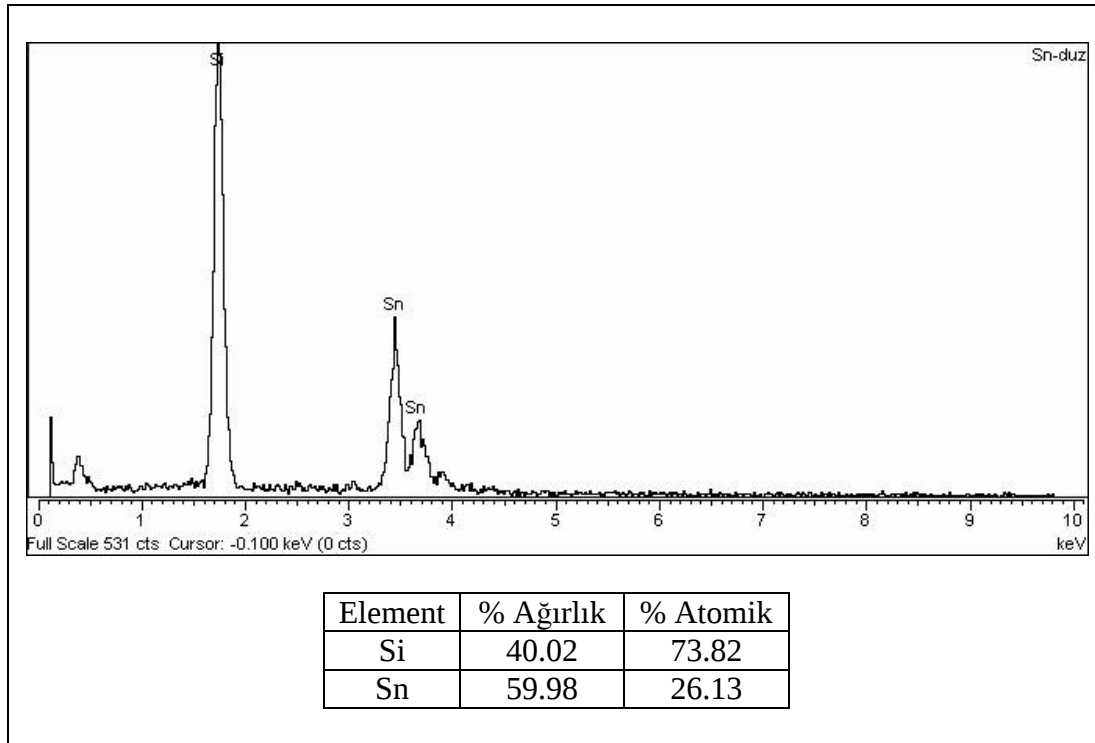
Şekil 4.14 : 2 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn anot ince filmine ait EDS analizi.

Şekil 4.15, 3. deneye ait düz Sn kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Bu kaplamada 1. deneydeki üretim parametrelerinden farklı olarak kaplama hızı değiştirilmiş olup, bu değer 1 Å/sn' dir. Şekil 4.15 a ve b'deki yüzey görüntülerine bakıldığında geniş tanelerin küçüldüğü ve Şekil 4.11 düz Sn kaplamaların SEM görüntülerinden farklılık arz eden bir yapının olduğu görülmektedir. Şekil 4.15 c' de gösterilen kesit görüntüsünde, büyük ve küçük tanelerin olduğu bölgelerden alınan kaplama kalınlıkları sırası ile 526,9 nm ve 219,4 nm olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.16 Sn düz kaplamalara yapılan EDS analiz sonucunu göstermektedir. Bu sonuca göre ağırlıkça % 59,98 Sn % 40,02 Si olduğu görülmüştür. Si piki altlık malzemeden dolayı görülmüş olup kaplanan hedef malzeme üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır.



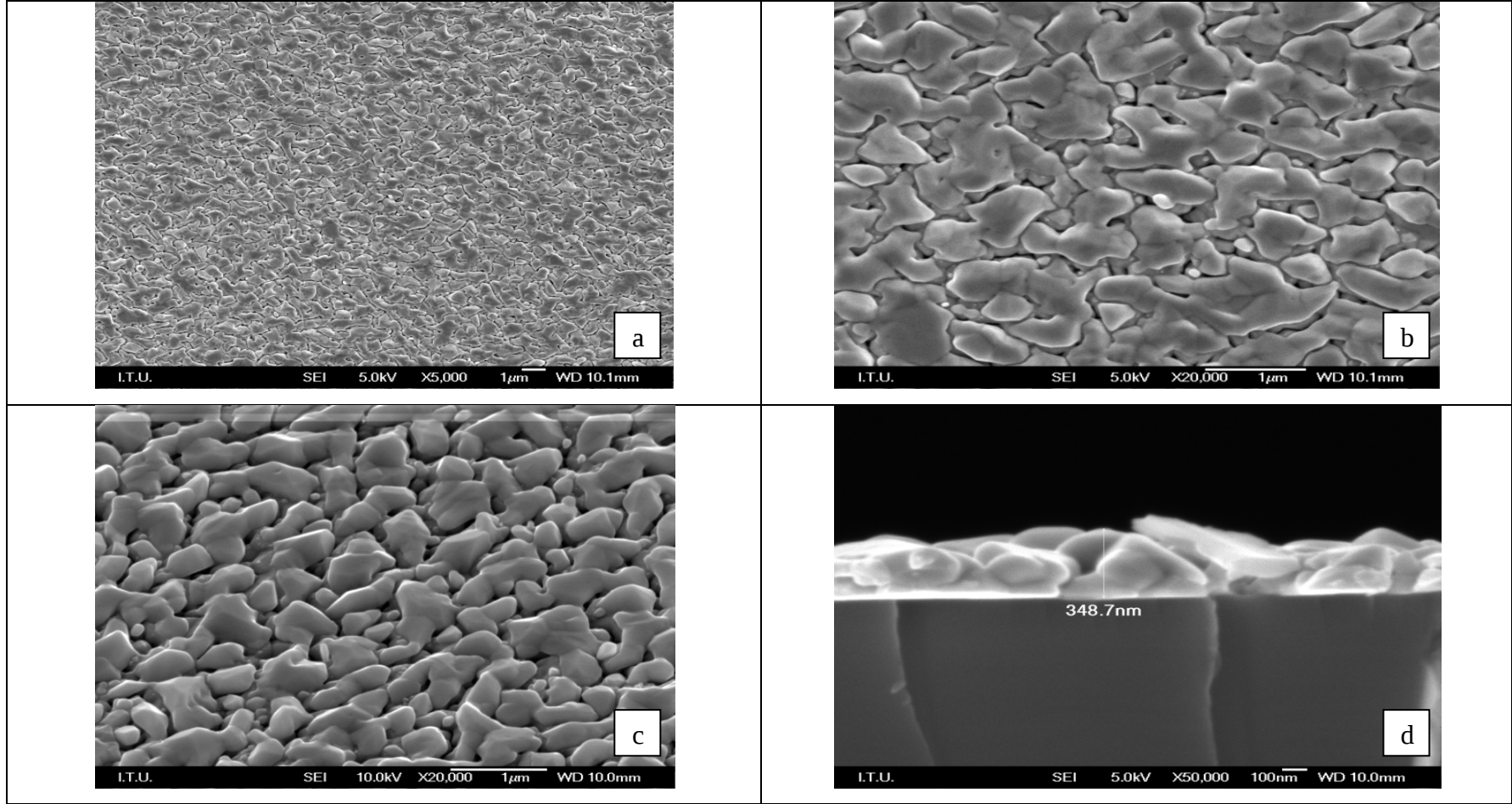
Şekil 4.15 : 3 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn anot ince filmine ait Si altlıktan alınan; a) ve b) yüzey c) kesit SEM görüntüleri.



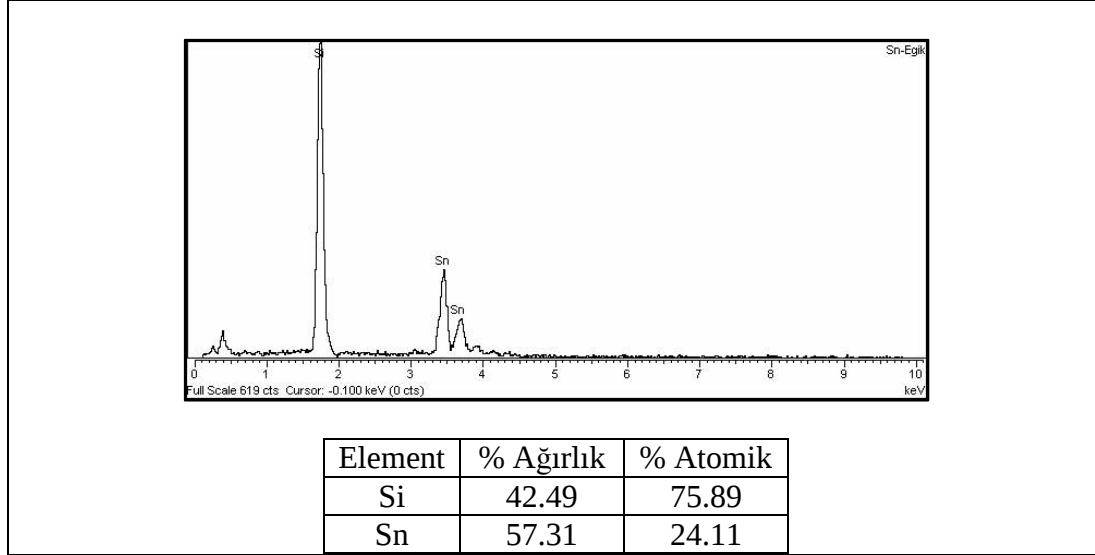
Şekil 4.16 : 3 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn anot ince filminin EDS analizi.

Şekil 4.17, 4. deneye ait eğik Sn kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Bu kaplamada 2. deneydeki üretim parametrelerinden farklı olarak kaplama hızı değiştirilmiş olup, bu değer 1 Å/sn' dir. Şekil 4.17 a, b eğik olarak kaplanmış Sn ince filminin yüzey görüntüleridir. Şekil 4.17 c, Si altlık malzemesinin 45° eğilmesi ile SEM' de alınan görüntüdür. Buna göre gözenekli film yapısının eğik açılı biriktirme yöntemi ile elde edildiği görülebilmektedir. Şekil 4.17 d' de gösterilen kesit görüntüsünden görüldüğü gibi kaplama kalınlığı 348,7 nm olup, eğik açılı kolonsal yapının tam olarak gözlemlenememiştir.

Şekil 4.18 Sn eğik kaplama için yapılan EDS analiz sonucunu göstermektedir. Bu sonuca göre ağırlıkça % 57,31 Sn % 42,49 Si olduğu görülmüştür. Si piki altlık malzemeden dolayı görülmüş olup kaplanan hedef malzeme üzerinde bir etkisi bulunmamaktadır.



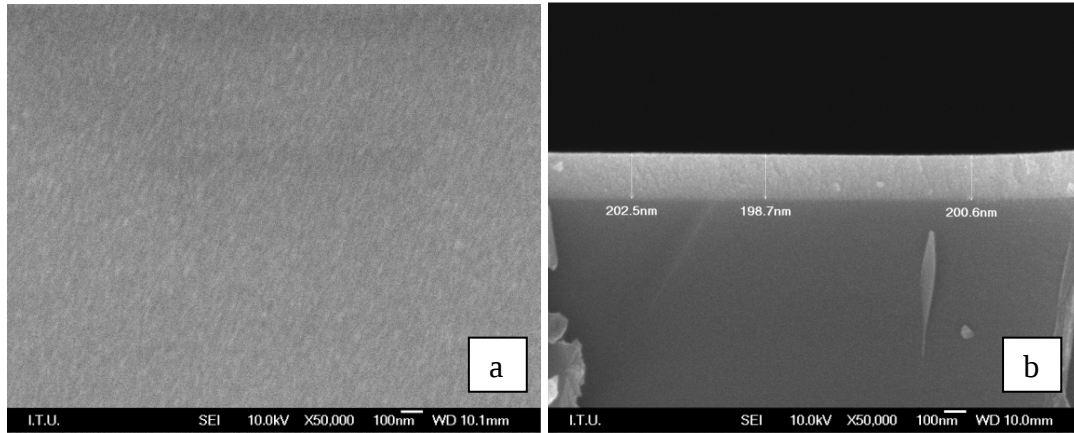
Şekil 4.17 : 4 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Si altlıktan alınmış Sn SEM; a) ve b) yüzey c) altlığın 45° eğilmesi ile alınan yüzey d) kesit görüntüleri.



Şekil 4.18 : 4 numaralı deney eğik kaplanmış Sn anot ince filminin EDS analizi.

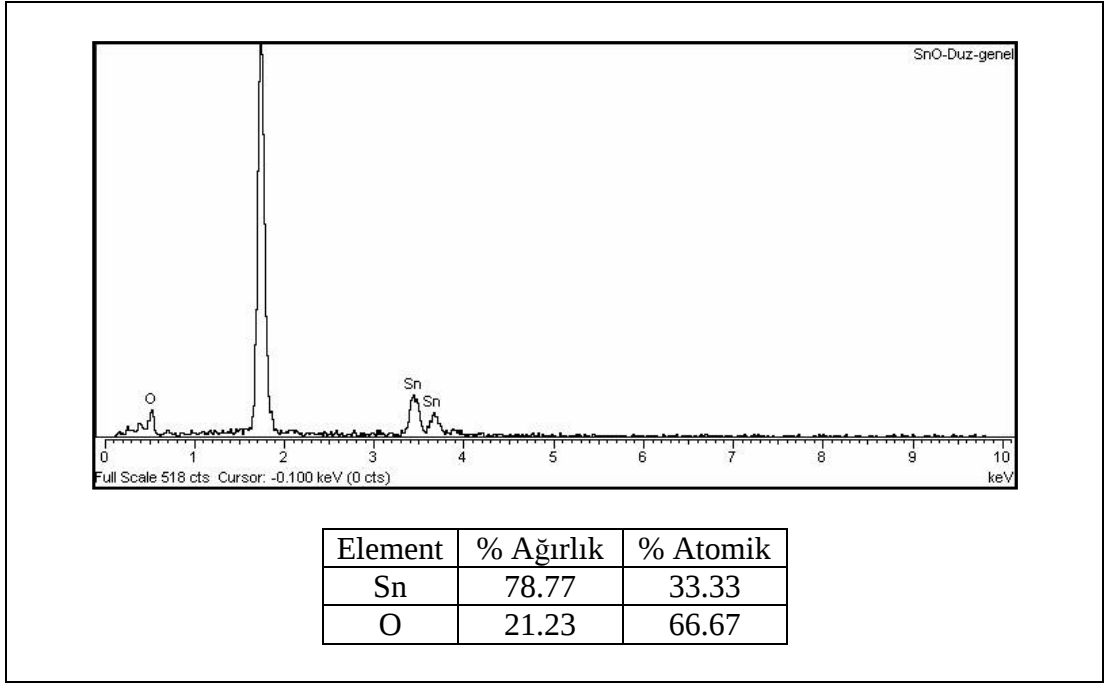
4.2.2 SnO₂ kaplamaları

Şekil 4.19, 5. deneye ait düz SnO₂ kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.19.a, düz SnO₂ ince filminin yüzeyden alınmış görüntüsünü göstermektedir. Şekil 4.19.b, SnO₂'nin kesitten alınan görüntüsüdür. Kesitten görüldüğü gibi kaplama kalınlığı porozitesiz ve düzgün bir ince film morfolojisi elde edilmiştir. Kesit görüntüsüne bakıldığında kaplama 200,6 nm civarında çıkmıştır. Bu değer, 300 nm olarak hedeflenen kaplama kalınlığının altındadır.



Şekil 4.19 : 5 numaralı deneye ait düz kaplanmış SnO₂ anot ince filmine ait Si altlıktan alınmış; a) yüzey b) kesit SEM görüntüleri.

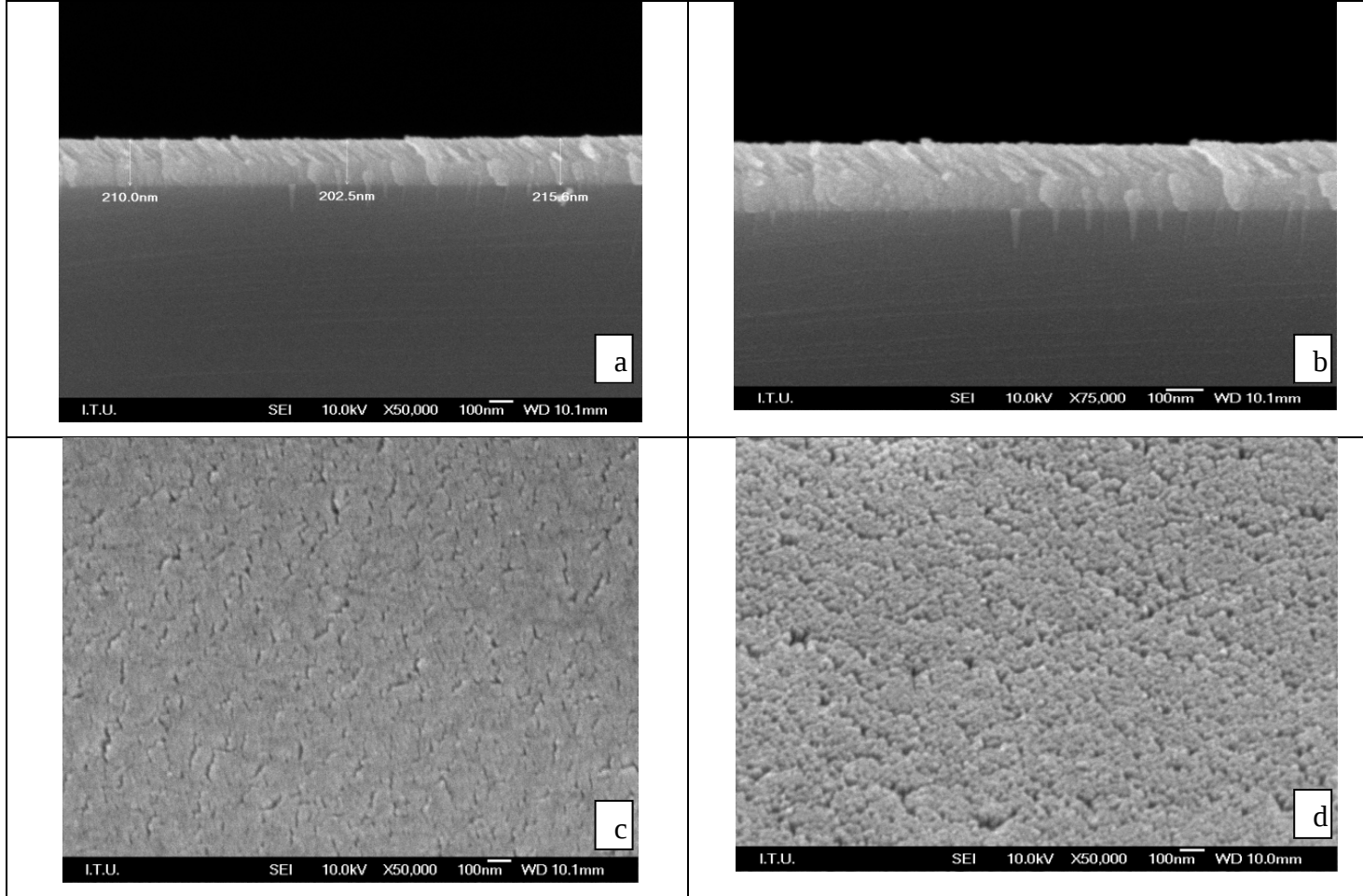
Şekil 4.20, SnO₂ düz kaplama için yapılan EDS analiz sonucunu göstermektedir. Bu sonuca göre ağırlıkça % 78,77 Sn % 21,23 O olduğu görülmüştür. Bu değerler SnO₂ bileşiğini oluşturan oranlardadır.



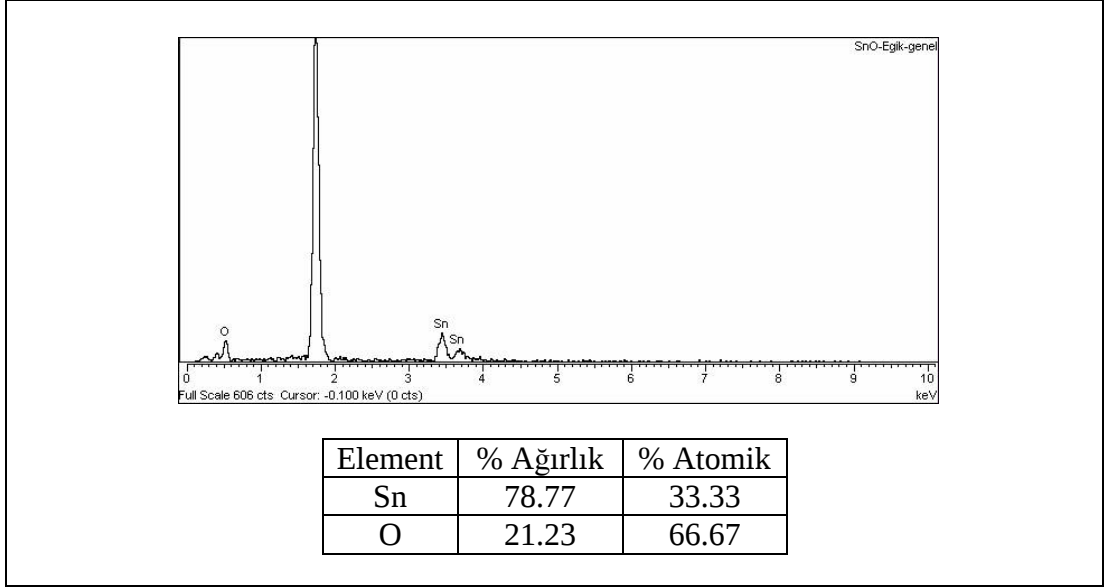
Şekil 4.20 : 5 numaralı deneye ait düz kaplanmış SnO_2 anot ince filmine ait EDS analizi.

Şekil 4.21, 6. deneye ait eğik SnO_2 kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.21.a ve b, eğik SnO_2 ince filminin kesitinden alınmış görüntüsünü göstermektedir. Kesit görüntülerinden eğik açılı kolonsal yapıların ince film olarak biriktirildiği görülmektedir. Kaplama kalınlığı ortalama olarak 209,6 nm civarında çıkmıştır. Bu değer, 300 nm olarak hedeflenen kaplama kalınlığının altındadır. Şekil 4,21 c ve d'ye bakıldığında ince filmin gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 4.22 SnO_2 eğik kaplama için yapılan EDS analiz sonucunu göstermektedir. Bu sonuca göre ağırlıkça % 78,77 Sn % 21,23 O olduğu görülmüştür. Bu değerler SnO_2 bileşiğini oluşturan oranlarda olup 5. deneyin EDS analizi ile aynı çıkmıştır.



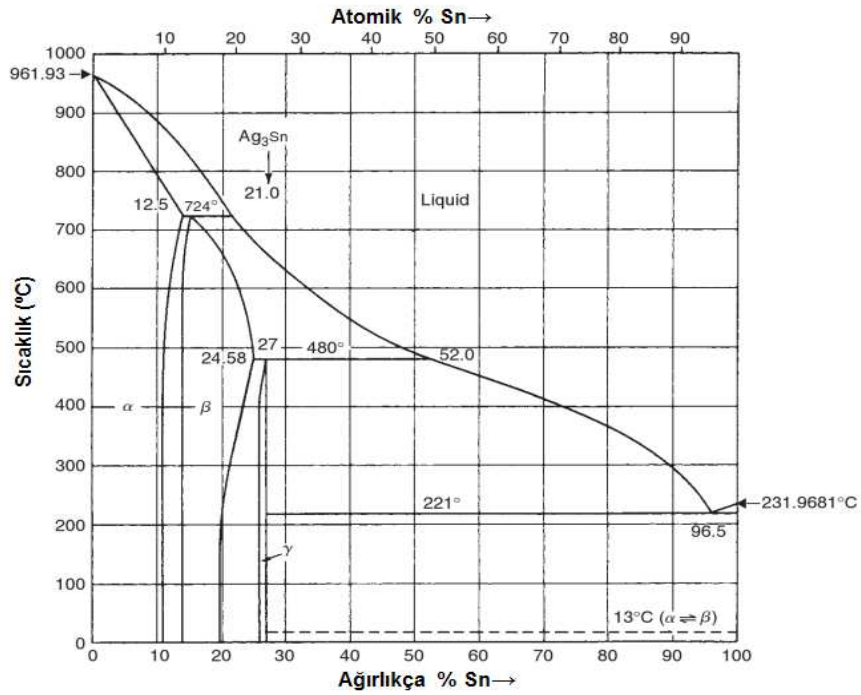
Şekil 4.21 : 6 numaralı deneye ait eğik kaplanmış SnO₂ anot ince filminin Si altlıktan alınan; a) ve b) kesit c) yüzey ve d) altlık yüzeyinin 45° eğilmesi ile elde edilen yüzey SEM görüntüleridir.



Şekil 4.22 : 6 numaralı deneye ait eğik kaplanmış SnO₂ anot ince filminin EDS analizi.

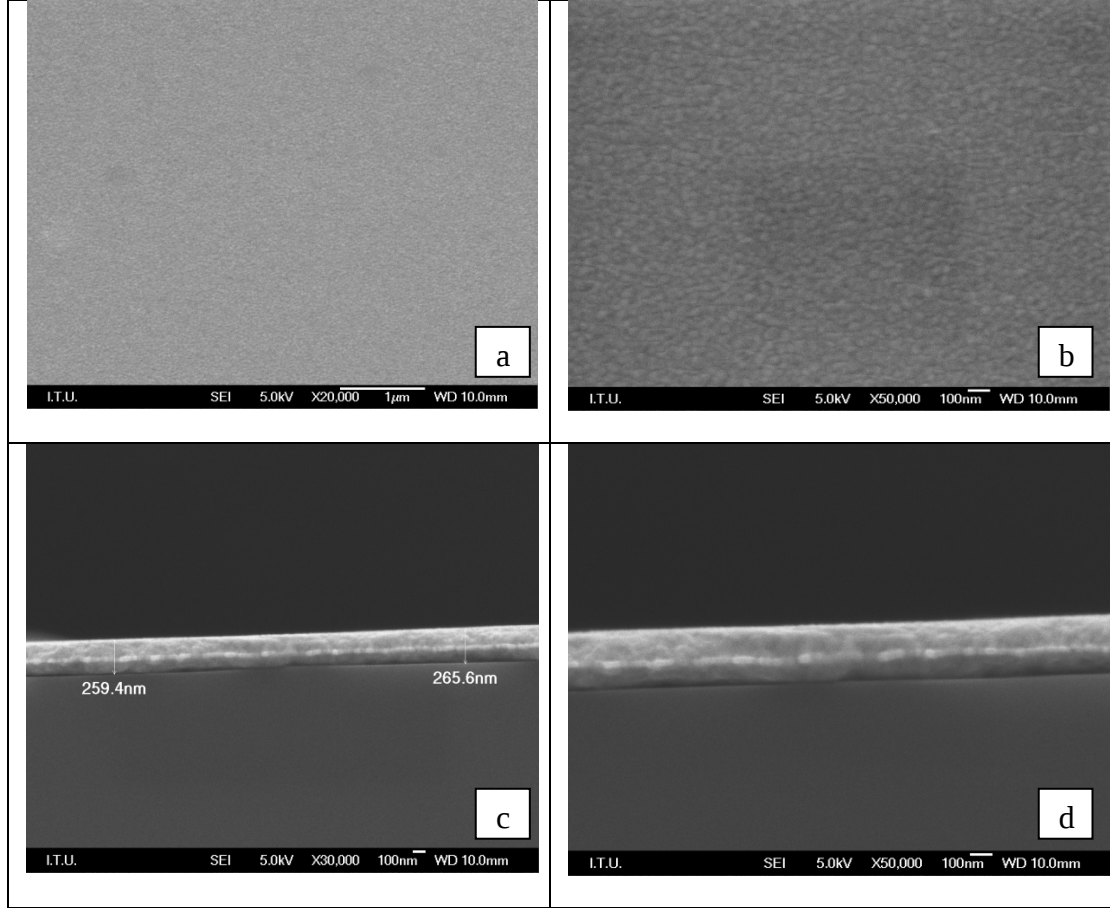
4.2.3 Ag-Sn Anot Kaplamaları

Sn-Ag kaplamalarında hedef Ag₃Sn bileşiğini oluşturmaktır. Şekil 4.23'deki Sn-Ag ikili faz diyagramında ağırlıkça % 26,83 Sn, % 73,17 Ag oranının bulunduğu noktada Ag₃Sn fazının oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu sebeple Sn-Ag kaplamaları yapılırken bu oran dikkate alınarak potaya Sn ve Ag hedef malzemeleri koyulmuştur.



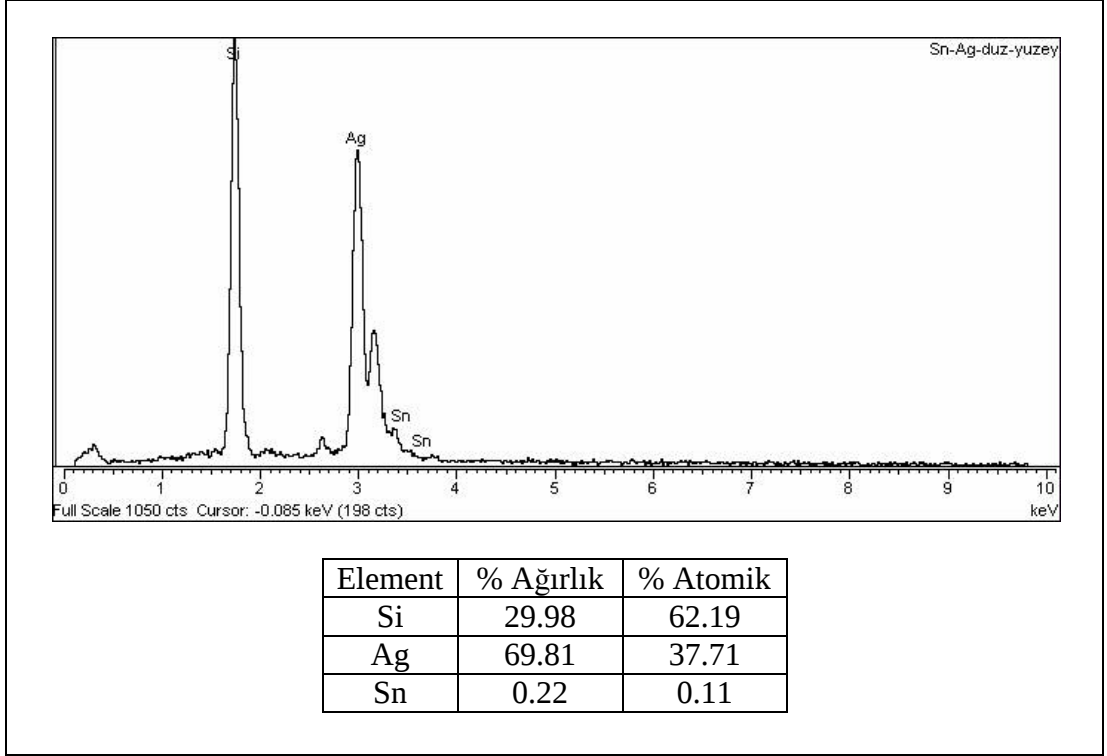
Şekil 4.23 : Sn-Ag Faz Diyagramı [51].

Şekil 4.24, 7. deneye ait düz Sn-Ag kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.24 a ve b yüzeyden alınan SEM görüntüleri, Şekil 4.24 c ve d kesit görüntülerine aittir. Kesit görüntülerinden alınan ölçümlerden görüldüğü üzere kaplama kalınlığı homojenlik göstermekte olup, ortalama kaplama kalınlığı 262 nm’ dir. Bu değer 350 nm olarak hedeflenen kaplama kalınlığının altında çıkmıştır.



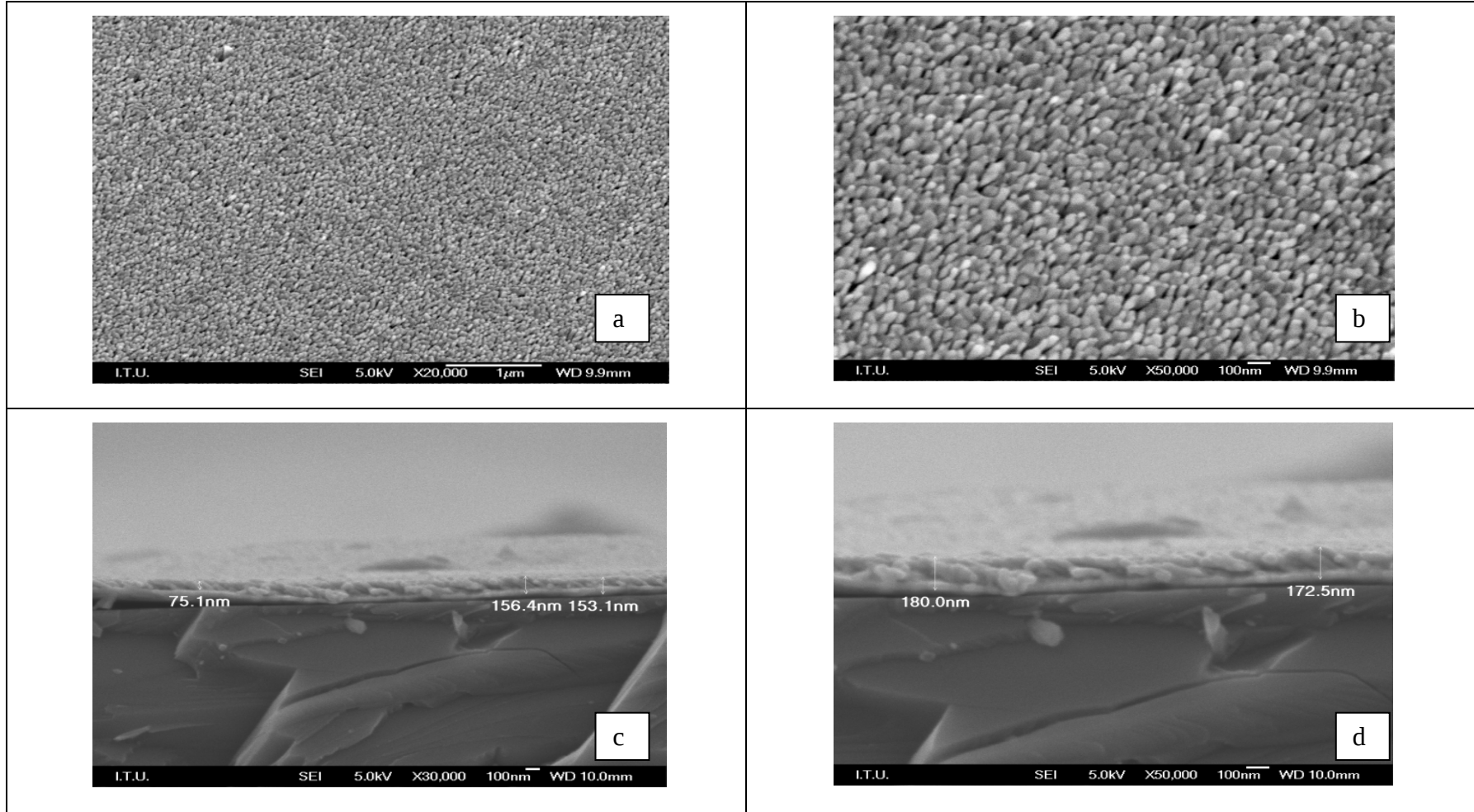
Şekil 4.24 : 7 numaralı deneye ait düz kaplanmış; a) ve b) yüzey görüntüleri c) ve d) kesit SEM görüntüleri.

Şekil 4.25 Sn-Ag düz kaplama için yapılan EDS analiz sonucunu göstermektedir. Analiz sonucu, kaplamalarda ağırlıkça % 69,81 Ag, % 0,22 Sn, % 29,98 Si olduğunu göstermektedir. Si piki altlık malzemeden gelmekte olup Sn-Ag bileşimine etkisi bulunmamaktadır. Bu sonuca göre potaya ağırlıkça % 26,83 oranında koyulan Sn oranı ince film Sn-Ag kaplama içerisinde oldukça düşük çıkmıştır. Bu sebeple oluşturulmak istenen Ag_3Sn fazının oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç Şekil 4.6’da gösterilen XRD sonucunu desteklemektedir.



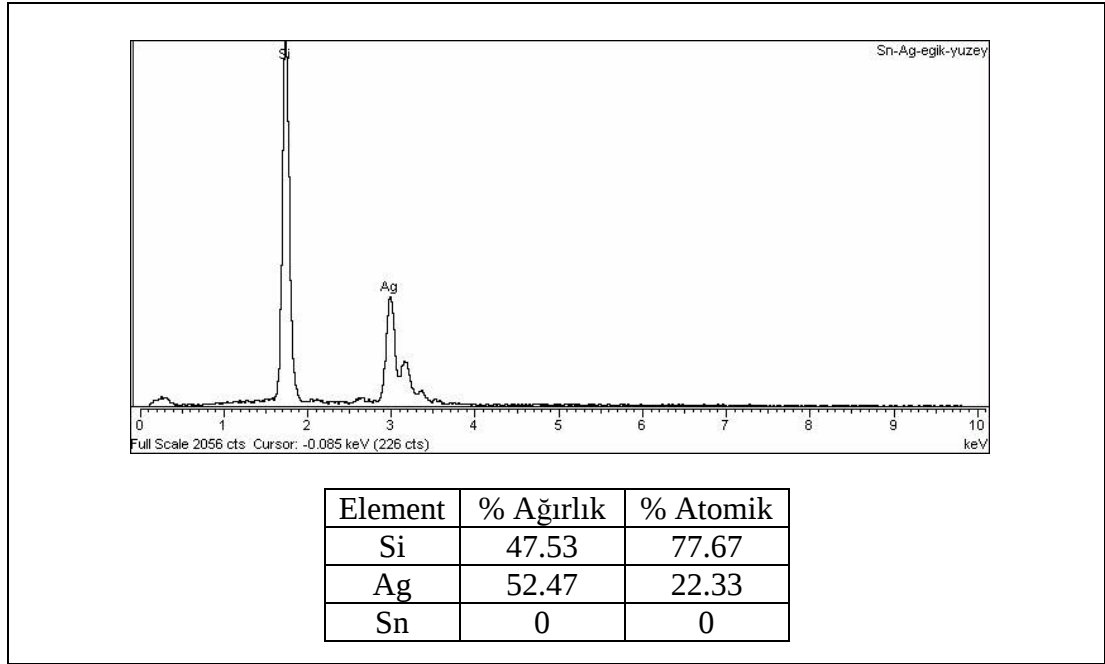
Şekil 4.25 : 7 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag anot ince filminin EDS analizi.

Şekil 4.26, 8. deneye ait eğik Sn-Ag kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Potaya 7. deneyde olduğu gibi ağırlıkça % 26,83 Sn, % 73,17 Ag oranında hedef malzeme konularak kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26 a ve b yüzeyden alınan SEM görüntüleridir. Yüzey görüntülerin boşluklu yapının olduğu görülebilmektedir. Şekil 4.26 c ve d kesit görüntülerine aittir. Kesit görüntülerinden alınan ölçümlerden görüldüğü üzere ortalama kaplama kalınlığı 165,475 nm' dir. Bu değer 400 nm olarak hedeflenen kaplama kalınlığının oldukça altında çıkmıştır. Kaplamanın yer yer altlık malzemedan ayrıldığı Şekil 4.26 c'den gözükmele birlikte eğik açılı kaplamanın gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.26 : 8 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag (26.83-73,17 ; %ağ) anot ince filminin Si altlık üzerinden alınmış; a) ve b) yüzey c) ve d) kesit SEM görüntüleridir.

Şekil 4.27 Sn-Ag eğik kaplama için yapılan EDS analiz sonucunu göstermektedir. Bu sonuca göre kaplamalarda ağırlıkça % 52,47 Ag, % 0 Sn, % 47,53 Si olduğunu göstermektedir. Si piki altlık malzemeden gelmekte olup Sn-Ag bileşimine etkisi bulunmamaktadır. Bu sonuca göre potaya ağırlıkça % 26,83 oranında koyulan Sn oranı ince film Sn-Ag kaplama içerisinde gözükmemektedir. Bu sebeple oluşturulmak istenen Ag_3Sn fazının oluşmadığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç Şekil 4.7’de gösterilen XRD sonucunda çıkan Ag piki ile desteklenmektedir.



Şekil 4.27 : 8 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag (26,83-73,17 ; %ağ) ince film anodunun EDS analizi.

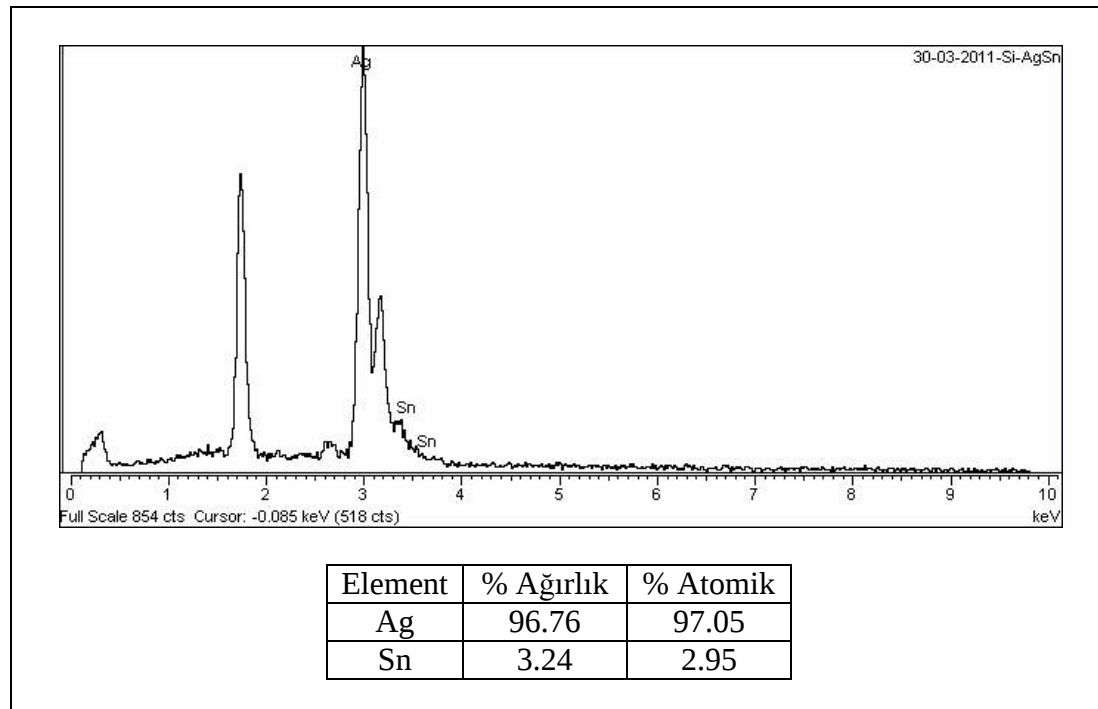
Potaya ağırlıkça % 26,83 Sn, % 73,17 Ag koyularak sırası ile düz ve eğik kaplamaların gerçekleştirildiği 7. ve 8. deneyler göstermektedir ki, Sn-Ag yapısı içerisinde Sn oranı, hedeflenen orandan oldukça az çıkmıştır. Bu oran, elektron demeti ile fiziksel buharlaştırma yöntemi kullanıldığında Ag_3Sn faz yapısının oluşması için yeterli bir oran değildir. Sn’nin 10^{-4} Pa basınçta sahip olduğu buharlaşma sıcaklığı 883 °C olup, Ag’nin aynı buhar basıncında sahip olduğu buharlaşma sıcaklığı ise 705 °C’dir. Yani Ag malzemesi 10^{-4} Pa basınç altında Sn’den çok daha kolay ve hızlı buharlaştığından, Ag buhar atomları, Sn buhar atomlarının altlık malzemeye ulaşmasına fırsat vermeyerek altlık malzeme üzerinde birirmektedir. Bu sebeple kaplama içerisinde % ağırlıkça Ag oranı yüksek çıkmaktadır. Bu sonuca bağlı olarak Sn-Ag kaplamalar içerisinde Sn oranını arttırarak oluşması istenen Ag_3Sn fazını meydana getirmek için bileşim oranı ile

oyunarak Sn-Ag kaplamaların optimize edilmesi yoluna gidilmiştir. Çizelge 4.1 kaplama deneylerinin optimize edilmesinde potaya koyulan Sn ve Ag' nin yüzdece ağırlık oranlarını göstermektedir. EDS analiz sonuçlarına göre Sn miktarı çok az çıktığından Sn oranının artırılması yoluna gidilmiştir.

Çizelge 4.1 : Sn-Ag kaplamalarının optimizasyonu

Deney No	Sn (% ağı)	Ag (% ağı)
9	50	50
10	75	25
11	87.5	12.5

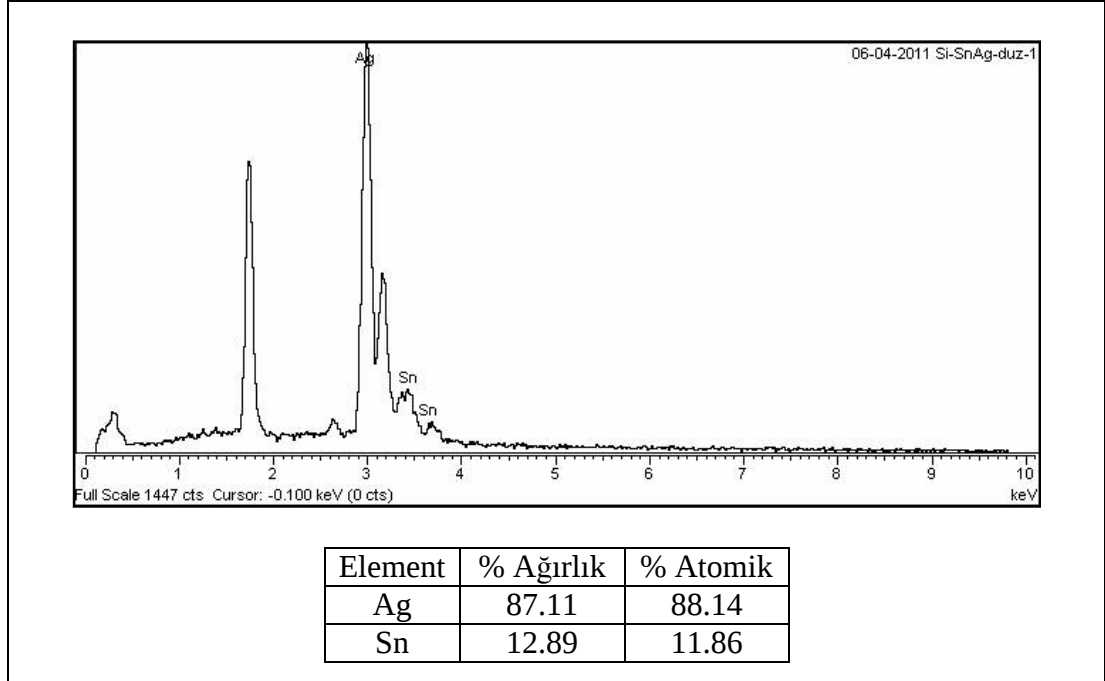
Şekil 4.28, 9.deneye ait EDS analiz sonucunu göstermektedir. Analiz sonucuna göre potaya ağırlıkça % 50 oranında konulan Sn miktarı, kaplama sonrası % 3,24 oranında çıkmıştır. Bu oran olması istenen % 26,3 oranından oldukça düşüktür ve Ag_3Sn fazının oluşması için yeterli değildir. Bu yüzden Sn-Ag içerisinde Sn oranı daha da artırılarak potaya ağırlıkça %75 değerinde Sn koyularak 10. deney yapılmıştır.



Şekil 4.28 : 9 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (50-50; %ağı) anot ince filminin EDS analizi.

Şekil 4.29 10.deneye ait EDS analiz sonucunu göstermektedir. Analiz sonucuna göre potaya ağırlıkça % 75 oranında konulan Sn miktarı, kaplama sonrası % 12,89

oranında çıkmıştır. Bu oran olması istenen % 26,3 oranından düşük olmasına rağmen, potaya koyulan Sn' nin % ağırlıkça miktarının artırılmasının olumlu sonuç ortaya çıkardığı görülmüştür. Bu yüzden Sn-Ag içerisinde Sn oranı daha da artırılarak potaya ağırlıkça % 87,5 değerinde Sn koyularak 11. deney yapılmıştır.

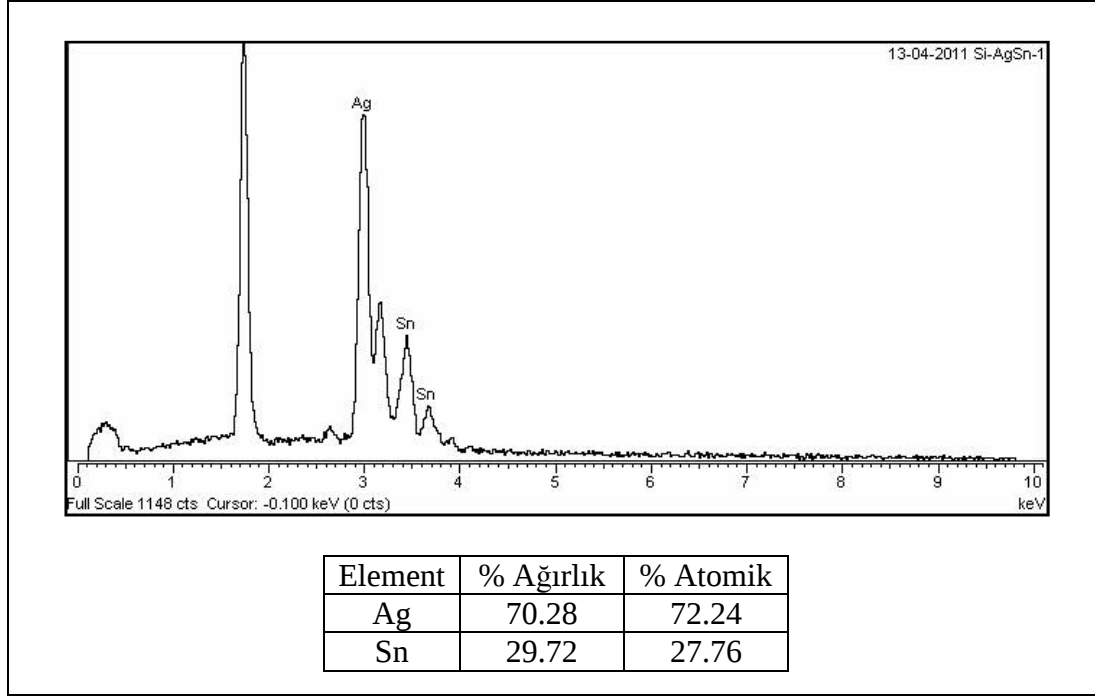


Şekil 4.29 : 10 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (75-25; % ağ) anot ince filminin EDS analizi.

Şekil 4.30, 11. deneye ait EDS analiz sonucunu göstermektedir. Analiz sonucuna göre potaya ağırlıkça % 87,5 oranında konulan Sn miktarı, kaplama sonrası % 29,72 olarak çıkmıştır. Bu oran olması istenen % 26,3 oranından % 3,42 kadar yüksek çıkmasına rağmen oldukça yakın bir değerdir. Deney 9, 10, ve 11 EDS analiz sonuçları, Ag_3Sn fazının oluşması için en doğru bileşimin 11. deneydeki bileşime ait olduğunu göstermektedir. Şekil 4.8'deki XRD sonuçları 11. deneyde Ag_3Sn fazının görüldüğünü göstermektedir. Bu sebeple Sn-Ag (87.5 -12,5; % ağ) bileşim oranı korunarak 12 ve 13 numaralı deneyler yapılmıştır.

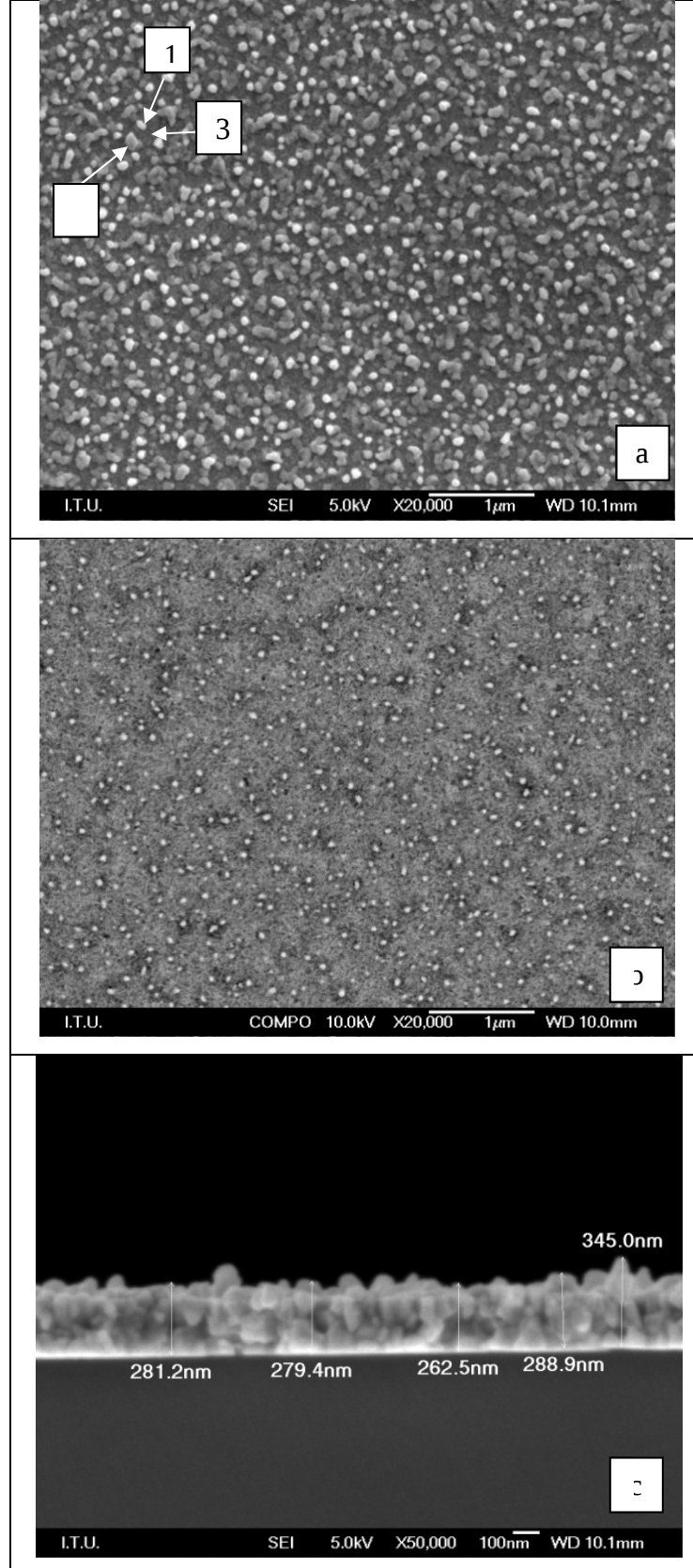
Şekil 4.31, 12. deneye ait düz Sn-Ag kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Kaplamalar 11. Deneyin EDS sonuçlarına dayanarak potaya ağırlıkça % 87,5 Sn ve % 12,5 Ag oranında koyularak yapılmıştır. Şekil 4.31 a yüzeyden alınmış SEM görüntüsü, Şekil 4.31 b ise geri saçılmış elektronlardan elde edilen SEM görüntüsüdür. Bu yüzey görüntüsü ince film olarak kaplanmış SnAg çalışmasındaki [52] yüzey görüntüsüne benzerlik göstermektedir. Sn'nin atom

numarası (50), Ag'nin atom numarasından (47) büyük olduğu için Şekil 4.31.b' deki geri saçılmış elektron görüntüsünde açık renkli bölgelerin kalayca zengin bölgeler olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.31.c, düz kalay kaplamanın kesit görüntüsünü göstermektedir. Buna göre alınan ölçümlerden görüldüğü üzere kaplama kalınlığı yer yer farklılık göstermekte olup, ortalama kaplama kalınlığı 311,5 nm' dir. Bu değer 350 nm olarak hedeflenen kaplama kalınlığının altında çıkmıştır.

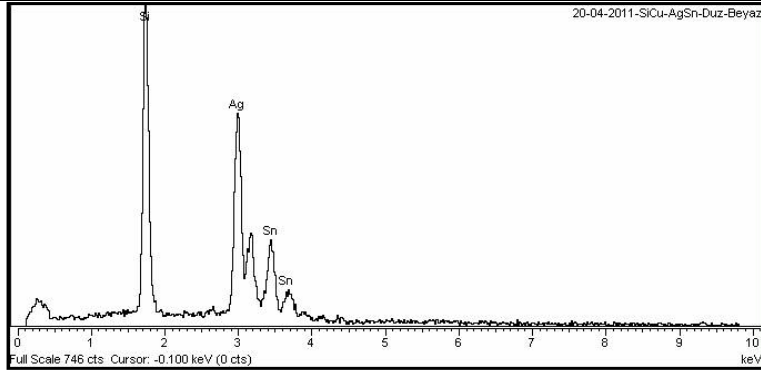


Şekil 4.30 : 11 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (87.5 -12.5; % ağı) anot ince filminin EDS analizidir.

Şekil 4.32 12. deneye ait EDS analiz sonucunu göstermektedir. EDS analizleri Şekil 4.31.a' da işaretlenen sırası ile 1., 2. ve 3. bölgelerden alınmıştır. EDS analiz sonucuna göre üç bölgedeki ağırlıkça % Sn ve Ag oranları birbirlerine yakın çıkmıştır. 1. bölgedeki % ağırlıkça Sn miktarı en yüksek olup, en düşük Sn oranı 3. bölgede bulunmuştur ve ağırlıkça %29,14 oranında çıkmıştır. Bu deneye ait Şekil 4.9'da gösterilen XRD sonucunda da Ag₃Sn fazı görülmektedir.

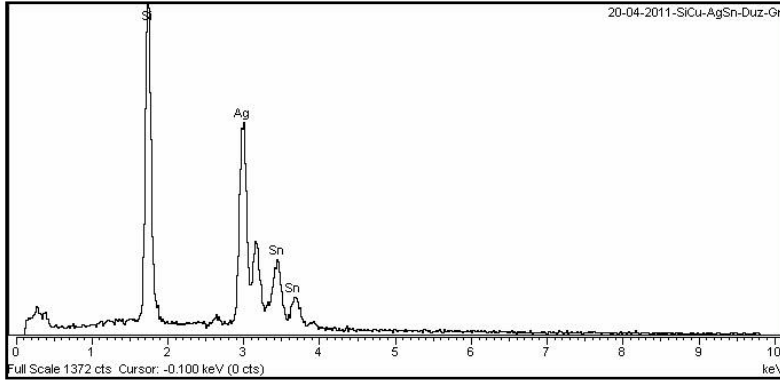


Şekil 4.31 : 13 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (87.5 -12.5; %ağ) ince film anotlarının Si altlık üzerinden alınmış; a) yüzey b) geri saçılmış elektron c) kesit görüntüleri.



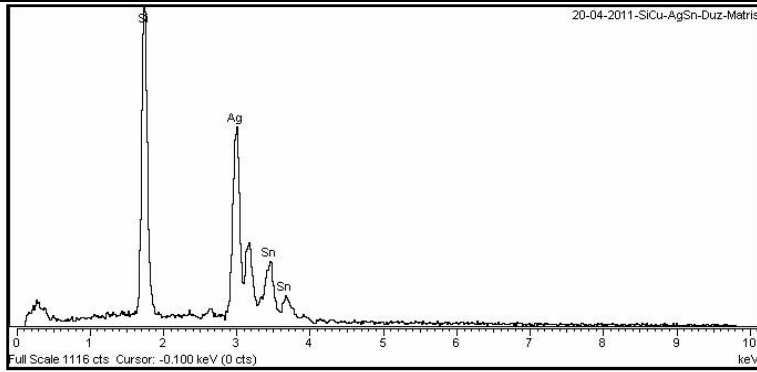
Element	% Ağırlık	% Atomik
Ag	65.45	67.58
Sn	36.57	32.42

a



Element	% Ağırlık	% Atomik
Ag	68.73	70.74
Sn	31.27	29.26

b

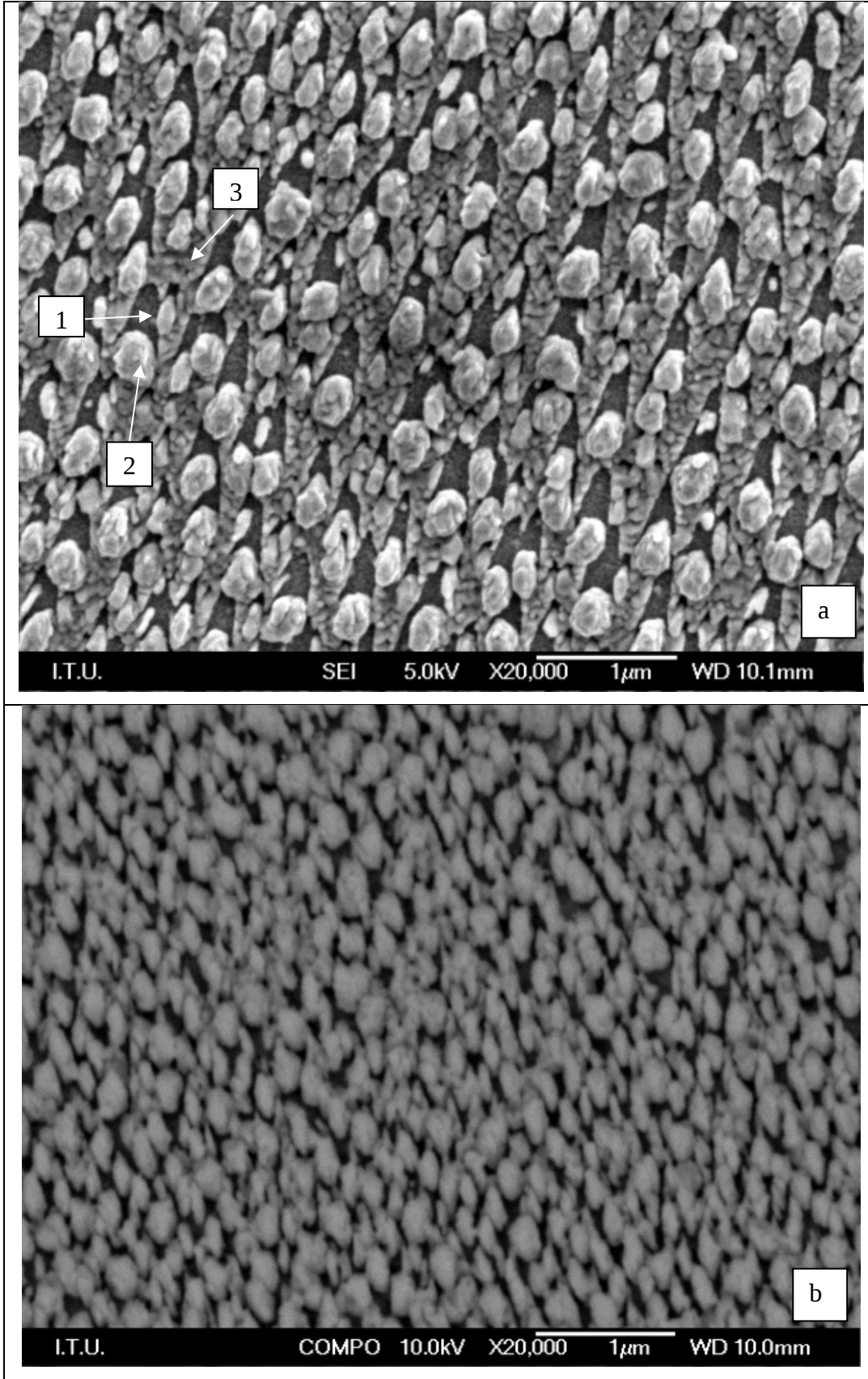


Element	% Ağırlık	% Atomik
Ag	70.86	72.79
Sn	29.14	27.21

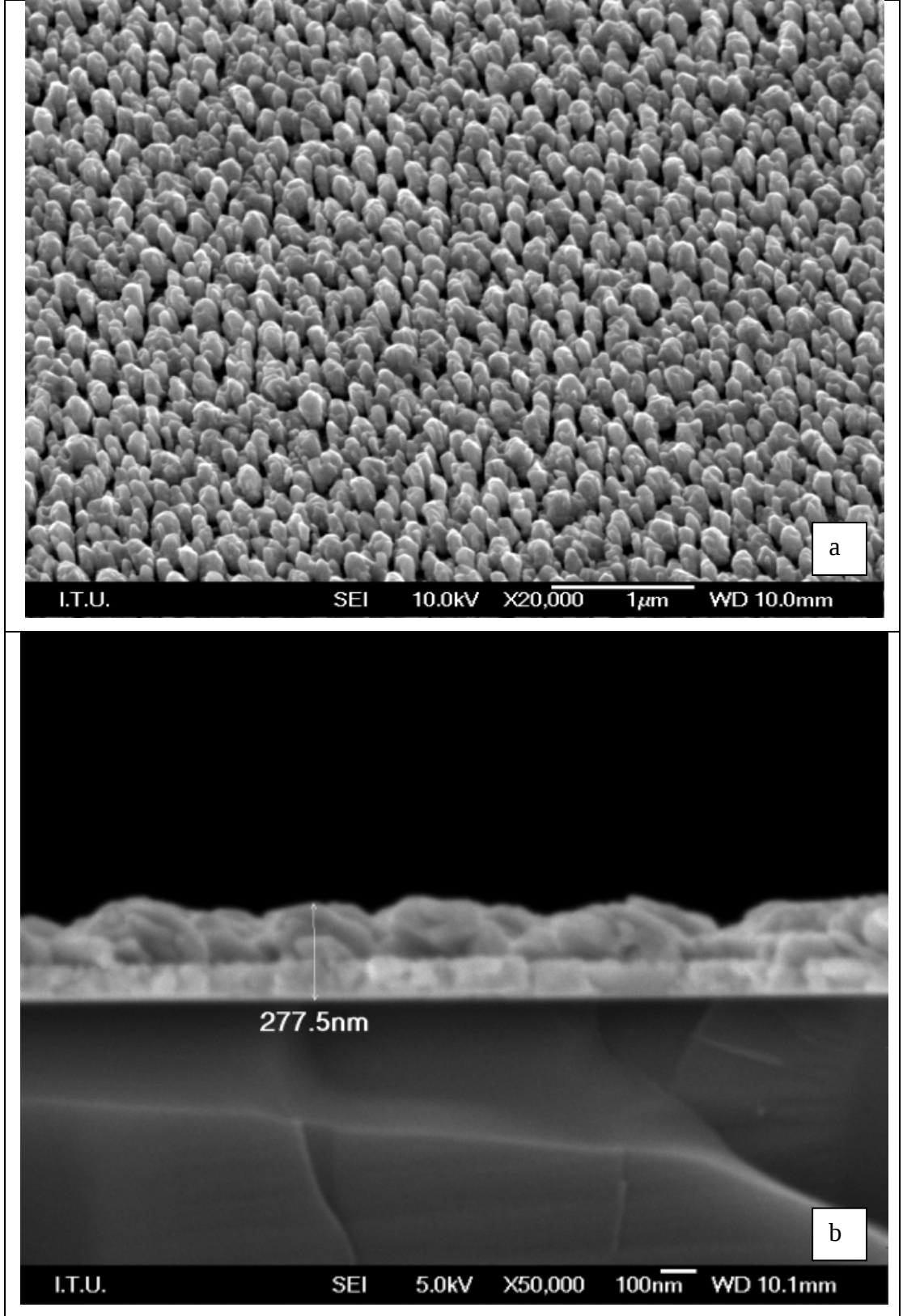
c

Şekil 4.32 : 12 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn-Ag (87.5 -12.5; %ağ) ince filminin; a) 1. bölge b) 2. bölge c) 3.bölge'den alınmış EDS analizi.

Şekil 4.33, 13. deneye ait düz Sn-Ag kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir. Kaplamalar 12. deneyin EDS sonuçlarına dayanarak potaya ağırlıkça % 87,5 Sn ve % 12,5 Ag oranında koyularak yapılmıştır. Şekil 4.33 a ve b, eğik açılı Sn-Ag kaplamanın sırası ile Si ve Cu altlıktan alınan yüzey görüntülerine aittir. Eğik kaplamalar, Cu altlık üzerine ilk olarak düz Sn-Ag kaplama yapıldıktan sonra yapılmıştır. Şekil 4.33' e bakıldığında bu düz kaplama üzerinde iki şekilde büyüyen ve örgü yapısı oluşturan Sn-Ag ince filmi görülmektedir. Şekil 4.33 a'da en alttaki düz kaplama ve farklı şekilde büyüyen filmler sırası ile 1, 2 ve 3 olarak işaretlenmiştir. Şekil 4.34.a, Cu altlığın 45° eğilmesi ile elde edilmiş SEM görüntüsüdür. Bu görüntü oldukça gözenekli bir Sn-Ag ince film kaplamasının elde edildiğini ve Ag_3Sn ince film anodunun gözenekli olarak Cu altlık üzerinde başarılı bir şekilde üretildiğini göstermektedir. Şekil 4.34.b ise gözenekli Sn-Ag ince filminin kesit görüntüsüdür. Kesit görüntüsünden alınan ölçümden görüldüğü üzere kaplama kalınlığı 277,5 nm olarak belirlenmiştir. Bu değer 350 nm olarak hedeflenen kaplama kalınlığının altında çıkmıştır.

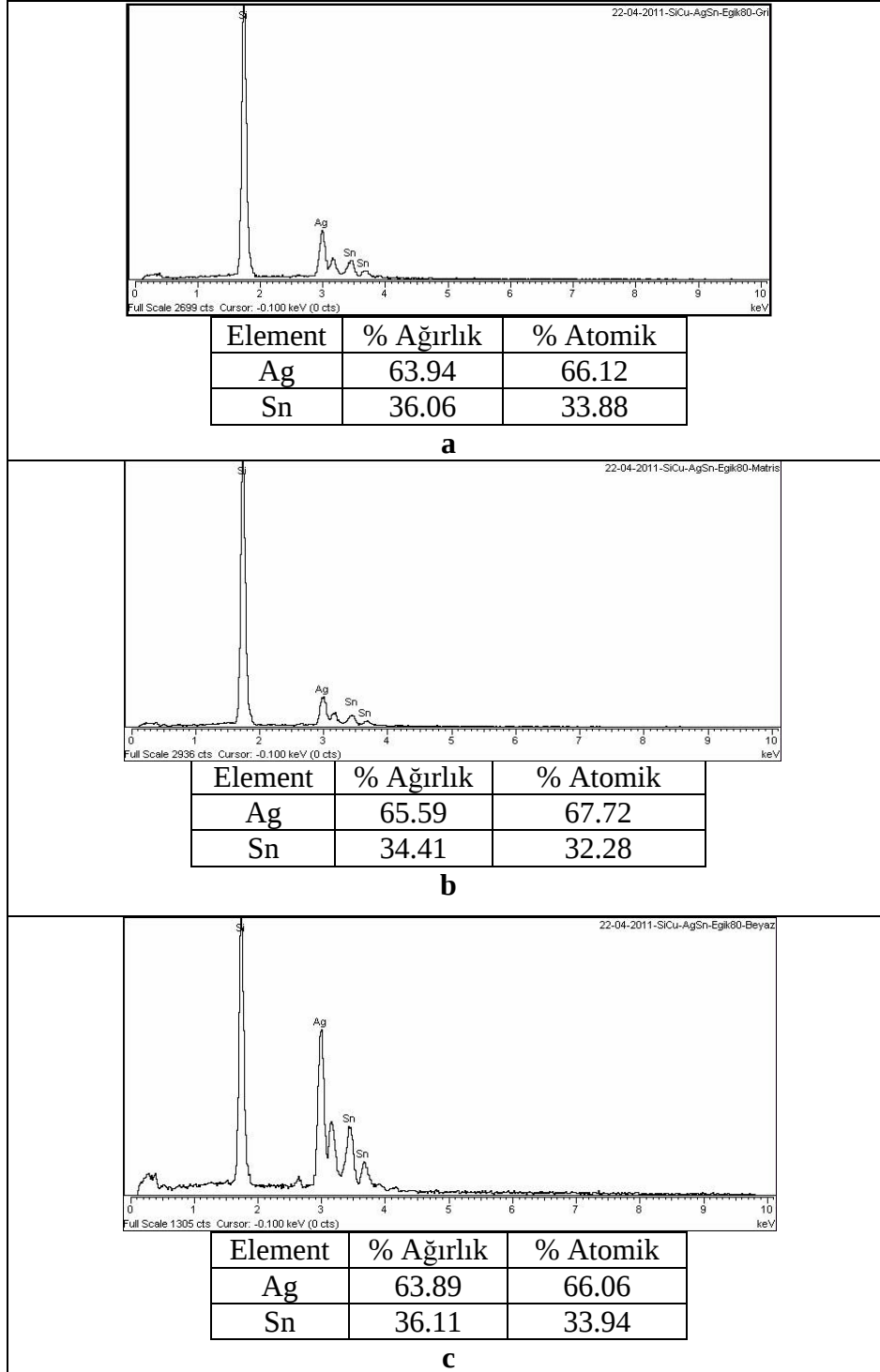


Şekil 4.33 : 13 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag (87,5 -12,5; %ağ) anot ince filminin a) Si b) Cu altlıktan alınmış yüzey SEM görüntüleri.



Şekil 4.34 : 13 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag SEM (87,5 -12,5; % ağ) anot ince filminin a) Cu altlığın 45° eğilmesi ile elde edilen yüzey b) Si altlıktan alınmış kesit SEM görüntüleri.

Şekil 4.35 13. deneye ait EDS analiz sonucunu göstermektedir. EDS analizleri Şekil 4.33’ te sırası ile 1, 2 ve 3 olarak gösterilmiş bölgelerden alınan EDS analiz sonuçlarıdır. Bu sonuçlara bakıldığında her üç yapı için de yüzdece Sn ağırlığının birbirine çok yakın olduğu ve ortalama %35,5 değerinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.35 : 13 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn-Ag (87.5 -12.5; %ağ) ince filmin; a) 1 b) 2 c) 3 numaralı bölgelerinden alınmış EDS analizleri.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada lityum iyon pillerinde anot olarak kullanılmak üzere Sn, SnO₂ ve Sn-Ag malzemeleri elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak gözenekli ve gözeneksiz ince film olarak üretilmişlerdir. Bu anot malzemeleri Li metaline göre daha güvenli ve daha yüksek çevrim kararlılığına sahip olup karbonlu anot malzemelerinden daha yüksek spesifik kapasiteye sahiptirler. Ancak Sn, SnO₂, Sn-Ag anot malzemeleri şarj/deşarj çevrimi sırasında Li ile reaksiyona girdiğinde hacim genişmesi meydana geldiğinden yapıda çatlaklar meydana gelmekte ve çevrim sayısı düşmektedir. Bu sebeple bu anot malzemelerinin yüksek kapasitelerinden yararlanmak için hacim genişleme probleminin önüne geçilerek yüksek kapasiteli ve uzun ömürlü Li iyon piller için anot malzemesi üretilmiştir. Hacim genişleme probleminin önüne geçmek için elektron demeti fiziksel buharlaştırma yöntemi ile ince film lityum iyon pilleri eğik ve düz olarak üretilmiştir. Eğik olarak kaplanan ince filmler gözenekli yapıya sahip olduklarından şarj/deşarj çevrimi sırasında hacim genişmesini tolere edecek boşluklara sahiptirler.

Bu amaç ile ilk olarak Sn anot malzemeleri şekilli ve şekilsiz olarak 4 Å/sn ve 1 Å/sn kaplama hızı ile kaplanmışlardır. Bu malzemelerin SEM görüntülerine göre Sn ergime sıcaklığının düşük olması (231°C) sebebi ile buhar atomlarının altlık malzeme üzerinde kimi zaman üstüste gelerek birikmesi sebebi ile altlık yüzeyine yapışan geniş taneler gözlenmiştir. Ancak, altlık malzemenin 45°' lik açı ile eğilmesi ile eğik kaplamaların yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri, gözenekli yapının oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuç eğik ve düz olarak kaplanmış Sn anotlarının kullanılması üretilen Li iyon pillerinin kapasite ve çevrim ömürlerinin kıyaslanmasına imkan tanıyan bir üretim gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üretilen SnO₂ anot malzemesi, yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğundan (1630 °C) düzgün ve eğik açılı kolonsal kaplama yapısı elde edilmiştir. Eğik kaplamaların yüzeyine 45°' lik açı ile bakılarak alınan SEM görüntüleri, gözenekli yapının oluştuğunu

göstermektedir. EDS analizi ile ağırlıkça % oranlara göre kaplanan hedef malzemenin SnO₂ bileşimini oluşturacak oranda olduğunu göstermektedir.

Sn-Ag kaplamalarında amaç, kaplanan malzeme yapısında Ag₃Sn fazını oluşturmaktır. Bu fazı oluşturmak üzere önce faz diyagramındaki Ag₃Sn fazının olduğu bileşim oranı olan ağırlıkça % 26,83 Sn ve % 73,17 Ag hedef malzemeleri potaya konularak kaplamalar yapılmıştır. Üretilen bu malzemelerin EDS analizlerinde Sn görülmemiş, yine XRD analiz sonucu sadece Ag pikinin olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni 10⁻⁴ Pa basınç altında Ag'nin buharlaşma sıcaklığının Sn'nin buharlaşma sıcaklığından düşük olmasıdır. Buharlaşma sıcaklığı düşük olan Ag, altlık malzeme üzerinde önce birirmektedir. Bu sonuçtan yola çıkılarak Sn-Ag bileşiminin içerisinde ağırlıkça % Sn oranı artırılarak Ag₃Sn fazının elde edilmesi için optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Bu optimizasyon çalışmaları sonrasında elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme yöntemi kullanılarak üretilen Ag₃Sn fazının oluşması için başlangıç malzemelerinin ağırlıkça % 87,5 Sn ve % 12,5 Ag oranlarında kullanılması gerektiği tespit edilmiştir. Bu oranlar kullanılarak üretilen Sn-Ag ince film anot malzemelerinin EDS analiz sonuçları, Sn-Ag ikili faz diyagramındaki ağırlıkça % Sn-Ag oranına en yakın sonucu vermiştir. XRD sonucunda da Ag₃Sn pikleri görülmüştür. Sonuç olarak Li iyon pillerinde kullanılmak üzere Ag₃Sn ince film anot malzemesi üretimi gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Li, N., Martin, C., R., and Scrosati, B.**, 2001: Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes. *Journal of Power Source*. Vol. **97-98**, p. 240-243.
- [2] **Wang, L., Kitamura, S., Obata, K., Tanase, S., and Sakai, T.**, 2005: Multilayered Sn-Zn-Cu alloy thin film as negative electrodes for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. Vol. **141**, p. 286-292.
- [3] **Chen, Y.C., Chen, J. M., Huang, Y.H., Lee, Y.R., and Shih, H. C.**, 2007: Size effect of tin oxide nanoparticles on high capacity lithium battery anode materials. *Surface & Coatings Technology*. Vol. **202**, p. 1313-1318.
- [4] **Hu, R., Z., Zhang, Y., and Zhu, M.**, 2007: Microstructure and electrochemical properties of electron-beam deposited Sn-Cu thin film anodes for thin film lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, Vol. **53**, p. 3377-3385.
- [5] **Park, J.W., Eom, J.Y., and Kwon, H., S.**, 2010: Charge-discharge characteristic of a layered-structure electroplated Cu/Sn anode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*. Vol. **55**, p. 1825-1828.
- [6] **Pu, W., He, X., Ren, J., Wan, C., and Jiang, C.**, 2005: Electrodeposition of Sn-Cu alloy anodes for lithium batteries. *Electrochimica Acta*. Vol. **50**, p. 4140-4145.
- [7] **Kim, Y.L., S.J., Baik, H. K., and Lee, S. M.**, Sn-Zr-Ag alloy thin film anodes. *Journal of Power Sources*. Vol. **119-121**, p. 106-109.
- [8] **Hu, R.Z., Zeng, M.Q., and Zhu, M.**, 2009: Cyclic durable high-capacity Sn/Cu₆Sn₅ composite thin film anodes for lithium ion batteries prepared by electron-beam evaporation deposition. *Electrochimica Acta*. Vol. **54**, p. 2843-2850.
- [9] **Winter, M., and Besenhard, J.O.**, 2009: Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochimica Acta*. Vol. **45**, p. 31-50.
- [10] **Yuan, L., Guo, Z.P., Konstantinov, K., Liu, H.K, and Dou, S.X.**, 2006: Nanostructured spherical porous SnO₂ anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. **159**, p. 345-348.
- [11] **Wachtler, M., Winter, M., and Besenhard, J. O.**, 2002: Anodic materials for rechargeable Li-batteries. *Journal of Power Sources*.,Vol. **105**, p. 151-160.
- [12] **Lee, J., J., Kim, S.H., Jee, S.H., Yoon, Y.S., Cho, W.I., Yoon, S.J., Choi, J., W., and Nam, S.C.**, 2008: Characteristic of Sn/Li₂O multilayer composite anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. Vol. **178**, p. 434-438.

- [13] **Hu, R., Z., Zhang, L., Liu, X., Zeng, M.Q, and Zhu, M.,** 2008: Investigation of immiscible alloy system of Ag-Sn thin films as anodes for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*. Vol. **10**, p. 1109-1112.
- [14] **Chang, S., T., Leu, I. C., and Hon, M., H.,** 2005: Novel methods for preparing nanocrystalline SnO₂ and Sn/SnO₂ composite by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. **403**: p. 335-340.
- [15] **Nam, S., C., Yoon, Y., S., Cho, W., I., and Cho, B., W., Chun, H., S., and Yun, K. S.,** 2001: Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries. *Electrochemistry Communications*. Vol. **3**: p. 6-10.
- [16] **Sivashanmugam, A., Kumar, T., P., Renganathan, N., G, Gopukumar, S., and Garche, J.,** Electrochemical behavior of Sn/SnO₂ mixtures for use as anode in lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, Vol. **144**, p. 197-203.
- [17] **Linden, D., and Reddy, B. T.,** 2001: Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill, p. 1.3-1.5, 1.7-1.10, 35.1, 35.2, 35.4, 35.5, 35.8, 35.21, 35.22.
- [18] **Pop, V., Bergveld, H.J., Danilov, D., and Regtien, P., P., L.,** 2008: Battery Management Systems: *Accurate State-of-Charge Indication for Battery-Powered Applications*, Philips Research Book Series, Springer Science. p. 13-16.
- [19] **Dell, R., M., R., and, Rand, D. A. J.,** 2001: Understanding Batteries, *Royal Society of Chemistry Paperbacks*, p. 10-12.
- [20] **Berndt, D.,** 2003: A Handbook of Battery Technology Maintenance-Free Batteries based on Aqueous Electrolyte Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride, Third ed., Research Studies Press LTD, p.74.
- [21] **Katiyar, R.K.,** 2009: Synthesis and Characterization of Cathode materials for High Energy Density and High Rate Capability Lithium-ion Rechargeable Batteries, *M.Sc. Thesis*, Mechanical Engineering, University of Puerto Rico, Mayagüez Campus, p. 2, 8, 9.
- [22] **Park, M.S.,** 2008: Synthesis and characterization of nanostructured electrode materials for rechargeable lithium ion batteries, *PhD Thesis*, Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, p. 25, 39, 41.
- [23] **Vincent, C., A., and Scrosati, B.,** 1997: Modern Batteries: *an Introduction to Electrochemical Power Sources*, Second ed., p. 202, 203, 206.
- [24] **Limthongkul, P.,** 20: Phase Transformations and Microstructural Design of Lithiated Metal Anodes for Lithium-ion Rechargeable Batteries, *PhD Thesis*, Ceramics, Massachusetts Institute of Technology, p. 26.
- [25] **Nazri, G., A., and Pistoia, G.,** 2009: Lithium Batteries Science and Technology, Springer Science, p. 114.

- [26] **Courtney, I.A.**, 1999: The Physics and Chemistry of Metal Oxide Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *PhD Thesis*, Physics, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada, p. 11.
- [27] **Courtney, I.A.**, 1997: Mechanism for the Reversible Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites, *M.Sc. Thesis*, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada, p. 8-9.
- [28] **Davis, A., C.**, 2000: A Study of Sequentially Sputtered Mo-Sn Thin Films, *M.Sc. Thesis*, Physics, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada, p. 5, 6, 41.
- [29] **M., M., Donald**, 1998: Handbook of PVD Processing, *Noyes Publications*, p. 301-303.
- [30] **Rockett, A.**, 2007: The Material Science of Semiconductors, Springer Science, New York, USA, p. 505, 515.
- [31] **Bishop, C., A.**, 2007: Vacuum Deposition onto Webs, Films, and Foils: Materials Science and Process Technology, First ed., Norwich, William Andrew Publishing, New York, USA, p. 239.
- [32] **Sezgin, N.**, 2010: Galyum oksit ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, p. 21, 24, 28.
- [33] **Güvendik, S., Trabzon, L., Kazmanlı, K., and Gürlük, G.**, 2009: In-Plane and Out of Plane Engineering of Si Nano Columns, 5. *Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09)*, Karabük.
- [34] **Buzea, C., and Robbie, K.**, 2004: Nano-Sculptured Thin Film Thickness Variation with Incidence Angle. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Vol. 6, p. 1263-1268.
- [35] **Robbie, K., and Brett, M., J.**, 1997: Sculptured Thin Films And Glancing Angle Deposition: Growth Mechanics And Applications. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 15, p. 1460-1465.
- [36] **Robbie, K., Sit, J., C., and Brett, M., J.**, 1998: Advanced techniques for glancing angle deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 16 (3), p. 112-115.
- [37] **Şener, Y., A.**, 2005: Şekilli ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi İstanbul, p. 21-23.
- [38] **Asmar, A., Zaouk, D., Bahouth, Ph., Podleki, J., and Foucaran, A.**, 2006: Characterization of electron beam evaporated ZnO thin films and stacking ZnO fabricated by e-beam evaporation and rf magnetron sputtering for the realization of resonators. *Microelectronic Engineering*. Vol. 83, p. 393-398.
- [39] **Xue-hua, W., Yi-yu, X., You-ling, Z., and Hong, C.**, 2004: Correlations between the Optical Properties and the Microstructure of TiO₂ Thin Films Prepared by Reactive Electron-beam Evaporation. *Journal of Wuhan University of Technology*, Vol. 19, p. 73-76.

- [40] **Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Thanachayanont, C., Patthanasettakul, and Singjai, P.,** 2006: Electron beam evaporated carbon nanotube dispersed SnO₂ thin film gas sensor. *J Electroceram*, Vol. **17**: p. 45-49.
- [41] **Kissinger, N., J., Jayachandran, M., Perumal, K., and Raja, C., S.,** 2007: Structural and optical properties of electron beam evaporated CdSe thin films. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. **30**, p. 547-551.
- [42] **Tesfamichel, T., Arita, M., Bostrom, T., and Bell, J.,** 2010, Thin film deposition and characterization of pure and iron-doped electron-beam evaporated tungsten oxide for gas sensors. *Thin Solid Films*, Vol. **518**, p. 4791-4797.
- [43] **Parlak, M., Hashemi, T., Hogan, J., Brinkman, and A., W.,** 1998: Electron beam evaporation of nickel manganite thin-film negative temperature coefficient thermistors. *Journal of Material Science Letters*, Vol. **17**, p. 1995-1997.
- [44] **Barrioz, V., Irvine, J., C., and Jones, D., P.,** 2003: In situ and ex situ stress measurements of YF₃ single layer optical coatings deposited by electron beam evaporator. *Journal of Materials Science in Electronics*, Vol. **14**, p. 559-566.
- [45] **Shamala, K., S., Murthy, L., C., S., Rao, K, N.,** 2004: Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. **27**, p. 295-301.
- [46] **Tanusevski, A., and Poelman, D.,** 2003: Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Vol. **80**, p. 297-303.
- [47] **Ahmed, M., G., S., B., Nagarethinam, V., S., Thayumanavan, A., Murali, K., R., Sanjeeviraja, C., and Jayachandran, M.,** 2010: Structural, optical, electrical and morphological properties of ZnTe films deposited by electron beam evaporation. *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol. **21**, p. 1229-1234.
- [48] **Kim, Y., L., Lee, H., Y., Jang, S., W., Lee, S., J., Baik, H., K., Yoon, Y., S., Park, Y., S., and Lee, S., M.,** 2003: Nanostructured Ni₃Sn₂ thin film as anodes for thin film rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, Vol. **160**: p. 235-240.
- [49] **Kim, Y., L., Lee, H., Y., Jang, S., W., Lim, S., H., Lee, S., J., Baik, H., K., Yoon, Y., S., and Lee, S., M.,** 2003: Electrochemical characteristics of Co-Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion microbatteries. *Electrochimica Acta*, Vol. **48**: p. 2593-2597.
- [50] **Kim, J., B., Lee, H., Y., Lee, K., S., Lim, S., H., and Lee, S., M.,** 2003: Fe/Si multi-layer thin film anodes for lithium rechargeable thin film batteries. *Electrochemistry Communications*. Vol. **5**, p. 544-548.
- [51] **W. Gale, F., and Totamer, T., C.** 2004: Smithells Metals Reference Book 8ed, Elsevier Butterworth-Heinman, Ch 11, p. 25.

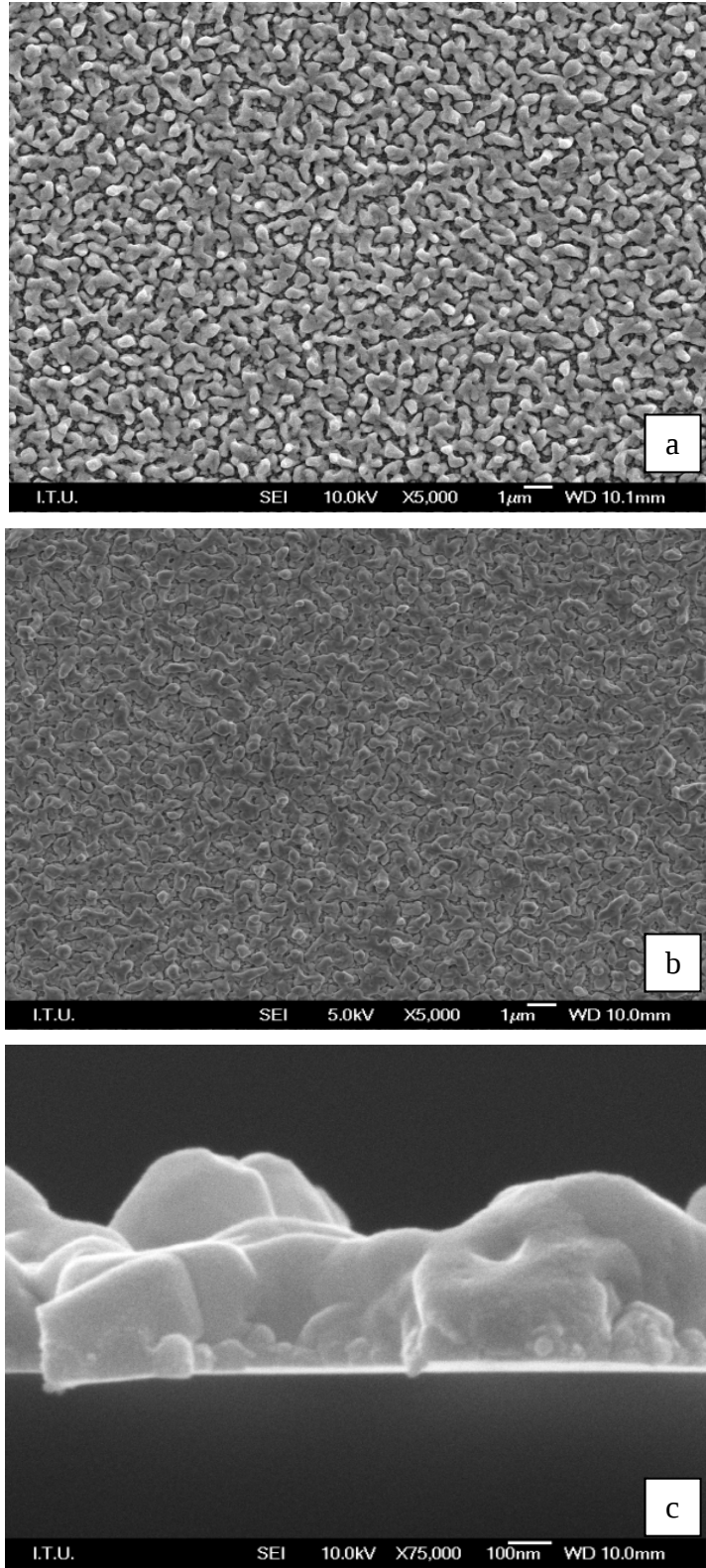
- [52] **Venkatasamy, V., Riemer, S., and Tabakovic, I.**, 2011: Electrodeposition of eutectic $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_{3.5}$ films from iodide pyrophosphate solution. *Electrochimica Acta*, Vol. **56**, p. 4834-4840.

EKLER

EK A.1: 1 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

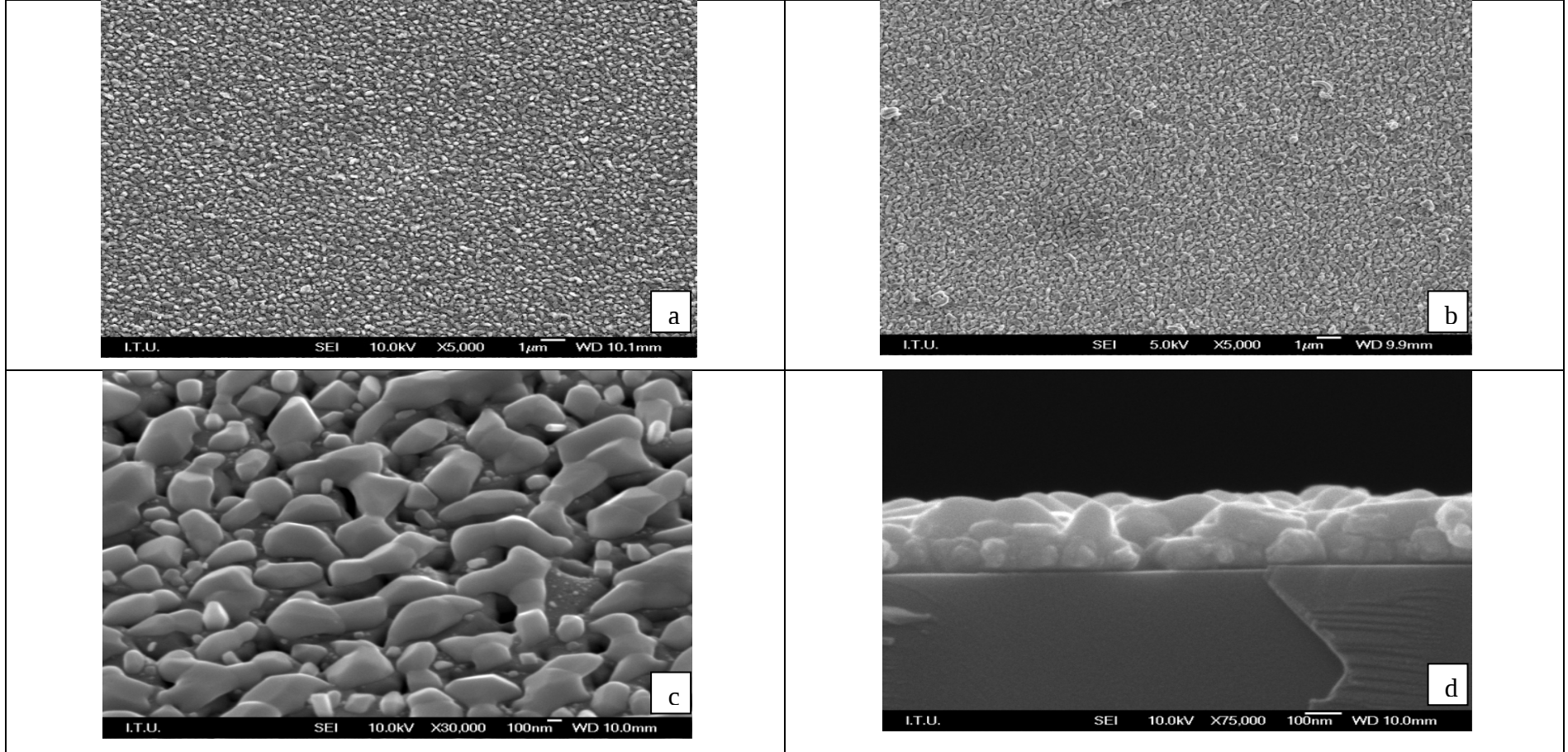
EK A.2: 2 numaralı deneye ait SEM görüntüleri

EK A.1



Şekil A.1 : 1 numaralı deneye ait düz kaplanmış Sn SEM görüntüleri; a) Si altlık üzerinden alınmış yüzey b) Cu altlık üzerinden alınmış yüzey c) kesit

EK A.2



Şekil A.2 : 2 numaralı deneye ait eğik kaplanmış Sn SEM görüntüleri; a) Si altıktan alınan yüzey b) Cu altıktan alınan yüzey c) Si altlığın 45° eğilmesi ile alınan yüzey ve d) kesit görüntüleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Feyza DENİZLİ
Doğum tarihi : 04.06.1983
Doğum yeri : Kdz. Ereğli/Zonguldak

EĞİTİM

Lise : 1998-2001 19 Mayıs Lisesi
Lisans : 2003-2004 Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
İngilizce Hazırlık
: 2004-2008 Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Mühendislik Fakültesi/ Malzeme Bilimi ve Müh.
Yüksek Lisans : 2008-2011 İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü/ Malzeme Bilimi ve Müh.