

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

**Lİ-İYON PİLLER İÇİN FİZİKSEL BUHAR
BİRİKTİRME (PVD) İLE Zn/ZnO NANOKOMPOZİT
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisi Yasemin AYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hatem AKBULUT

Ağustos 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Lİ-İYON PİLLER İÇİN FİZİKSEL BUHAR
BİRİKTİRME (PVD) İLE Zn/ZnO NANOKOMPOZİT
ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

Yasemin AYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 09/08/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



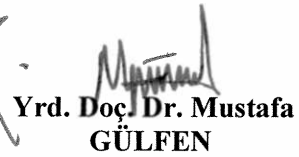
**Prof. Dr. Hatem
AKBULUT**

Jüri Başkanı



**Doç. Dr. Sefer Cem
OKUMUŞ**

Üye



**Yrd. Doç. Dr. Mustafa
GÜLFEN**

Üye

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Bölümü'nde hazırlanmış yüksek lisans tez çalışmasıdır. Tezin hazırlanmasında her türlü imkânı sağlayan değerli danışmanım ve bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım bu çalışmada çok emeği geçen, yol gösteren, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen hocam saygıdeğer Yrd. Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nde Arş. Gör. Özgür CEVHER'e, Arş. Gör. Mehmet UYSAL'a, doktora öğrencisi Miraç ALAF'a ve Uzman Fuat KAYIŞ'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Aynı zamanda çalışma arkadaşım Metalurji ve Malzeme Mühendisi Safa PARLAK'a ve okul hayatım dışında sosyal hayatımda da her anlamda her zaman yanımda olan beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan en yakın arkadaşım, meslektaşım Mediha ÖBEKCAN'a çalışmalarım sırasındaki desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle beni yetiştiren annem Ayşe AYDIN ve babam Kani AYDIN'a, çalışmalarım süresince bana engin bir sabır gösteren her zaman arkamda var olduğunu bildiğim ve varlığından güç aldığım arkadaşlarıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmamı 109M464 No'lu Projesi ile maddi olarak destekleyen TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu ve Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY.....	xv

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

PİL SİSTEMLERİ VE PİL ÇEŞİTLERİ.....	4
2.1. Pillerin Özellikleri.....	4
2.2. PİL Çeşitleri.....	6
2.2.1. Islak hücreli piller.....	7
2.2.1.1. Kurşun-asit piller (aküler).....	7
2.2.2. Kuru hücreli (şarj edilemeyen) piller.....	8
2.2.2.1. Çinko-karbon piller.....	8
2.2.2.2. Alkali piller.....	10
2.2.2.3. Cıva-oksit piller.....	11
2.2.2.4. Gümüş oksit piller.....	12
2.2.2.5. Çinko-hava piller.....	13
2.2.2.6. Lityum piller.....	14
2.2.3. Kuru hücreli (şarj edilebilir) piller.....	15
2.2.3.1. Nikel-kadmiyum piller.....	15

2.2.3.2. Nikel-metal hidrid (Ni-Mh veya nimh) piller.....	15
2.2.3.3. Lityum iyon (Li-Ion) piller.....	16
2.3. Lityum İyon Pillerin Genel Özellikleri.....	19
2.4. Lityum İyon Pillerin Temel Prensipleri.....	23
2.4. Lityum İyon Pillerin Avantajları.....	24
2.5. Lityum İyon Pillerin Dezavantajları.....	25
 BÖLÜM 3.	
Lİ-İYON PİLLERDE KULLANILABİLECEK ALTERNATİF NEGATİF ELEKTROTLAR.....	26
3.1. Çinko Oksit (ZnO).....	26
3.2. Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	28
3.3. Çinko Oksit Filmlerin Optik Özellikleri.....	28
3.4. Nano-Gözenekli ZnO Yapılar (Nano-Porous ZnO).....	29
3.5. Çinko Oksit Pil Uygulamaları.....	31
3.6. Çinko Oksidin Kullanım Alanları	33
 BÖLÜM 4.	
ÜRETİM TEKNİKLERİ.....	34
4.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi İle İnce Film Kaplamalar.....	34
4.2. PVD Teknikleri	35
4.3. Termal Buharlaştırma.....	37
4.3.1. Malzemelerin buharlaştırılması.....	39
4.3.2. Buharlaşma kaynakları.....	40
4.3.3. Termal buharlaştırma avantaj ve dezavantajları.....	42
4.4. Plazma Oksidasyon.....	43
 BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
5.1. Altlık Hazırlama.....	48
5.2. Kaplama İşlemleri.....	48
5.2.1. Termal buharlaştırma.....	49

5.2.2. Plazma oksidasyon.....	49
5.3. Karakterizasyon.....	50
5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	50
5.3.2. X-Işınları difraktometresi (XRD).....	51
5.3.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	53
5.3.4. Dört noktalı elektriksel iletkenlik testleri.....	55
5.3.5. Teorik kapasite hesabı.....	56
 BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR.....	58
6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri.....	58
6.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD) İncelemeleri.....	81
6.3. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) İncelemeleri.....	93
6.4. Dört Nokta Elektriksel İletkenlik Testleri.....	106
 BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	113
7.1. Sonuçlar.....	113
7.2. Öneriler.....	114
KAYNAKLAR.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	122

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DC	: Doğru akım
Å	: Angstrom
eV	: Elektron volt
λ	: Dalga Boyu
m	: Kütle
μ	: Kimyasal potansiyel
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Ω	: Ohm
θ	: Bragg açısı
2θ	: Saçılım açısı
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
RF	: Radyo frekansı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
V	: Voltaj
XRD	: X ışınları difraksiyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Çeşitli boyutlardaki piller ; (4,5 volt dikdörtgen pil, D, C, AA, AAA, 9 volt pil ve 2 adet düğme pil).....	5
Şekil 2.2.	Li-Zn ikili faz diyagramı.....	19
Şekil 2.3.	Tipik bir lityum iyon pil hücresinin kısımları.....	20
Şekil 2.4.	Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması.....	22
Şekil 2.5.	Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi.....	23
Şekil 3.1.	Çinko oksitin wurtzite örgüsü. Küçük daireler çinko atomlarını, büyük daireler ise oksijen atomlarını gösterir	26
Şekil 4.1.	Malzeme yüzeyine (atomsal veya iyonik olarak) birikme.....	35
Şekil 4.2.	Termal buharlaştırma sisteminin kesitten görünümü.....	38
Şekil 4.3.	Dirençle ısıtılan buharlaşma kaynakları.....	41
Şekil 4.4	Reaktif püskürtme büyütme metodunun ve oldukça basitleştirilmiş bir katot saçtırma sisteminin şemasını göstermektedir.....	44
Şekil 4.5.	Plazma oksidasyon sistemi.....	46
Şekil 5.1.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yapısı.....	51
Şekil 5.2.	Atomik Güç Mikroskoplarının çalışma prensiplerinin şematik olarak gösterilmesi.....	54
Şekil 5.3.	Dört noktalı uç sisteminin şematik gösterimi.....	55
Şekil 6.1.	x30.000 büyütmede sırası ile (a) 1 Pa Argon, (b) 1,5 Pa Argon ve (c) 2 Pa Argon kısmi basınçlarda üretilmiş olan saf çinko filmlerinin SEM görüntüleri.....	59

Şekil 6.2.	Saf çinko ince filmlerinin sırası ile (a) 1 Pa Argon, (b) 1,5 Pa Argon ve (c) 2 Pa Argon kısmi basınçlarda üretilmiş olan saf çinko filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri.....	60
Şekil 6.3.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.	62
Şekil 6.4.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	63
Şekil 6.5.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	64
Şekil 6.6.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.	65
Şekil 6.7.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.	66
Şekil 6.8.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.	67
Şekil 6.9.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.	68
Şekil 6.10.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	69
Şekil 6.11.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri.....	70
Şekil 6.12.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 oksijen kısmi basıncında 60 dk oksidasyon sonunda elde edilmiş yüzey morfolojisi.....	71

Şekil 6.13.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	72
Şekil 6.14.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	73
Şekil 6.15.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	74
Şekil 6.16.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	75
Şekil 6.17.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	76
Şekil 6.18.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	77
Şekil 6.19.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	78
Şekil 6.20.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	79
Şekil 6.21.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri.....	80
Şekil 6.22.	Termal buharlaştırma tekniği ile biriktirilen saf Zn filminin XRD paterni.....	81
Şekil 6.23.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan çinko filmlerin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 20 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	82

Şekil 6.24.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan çinko filmlerin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 40 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	84
Şekil 6.25.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	84
Şekil 6.26.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 20 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	85
Şekil 6.27.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 40 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	85
Şekil 6.28.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	86
Şekil 6.29.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 20 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	86
Şekil 6.30.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 40 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	87
Şekil 6.31.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri.....	87

Şekil 6.32a.	1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları ile üretilmiş olan henüz oksitlenmemiş saf çinko filmlerin tane boyutunun değişimi.....	91
Şekil 6.32b	1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 Pa oksijen kısmi basınçlarında oksitlenmiş ince filmlerde ZnO fazının oksidasyon süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi.....	92
Şekil 6.33.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 20dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	96
Şekil 6.34.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 40 dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	97
Şekil 6.35.	1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 60 dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	98
Şekil 6.36.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 20 dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	99
Şekil 6.37.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 40dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	100
Şekil 6.38.	1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 60 dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	101
Şekil 6.39.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 20dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	102
Şekil 6.40.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 40dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	103

Şekil 6.41.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 60dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri..	104
Şekil 6.42.	2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile sırasıyla % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş R_a pürüzlülük değerleri.....	106
Şekil 6.43.	1 Pa 20 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	108
Şekil 6.44.	1 Pa 40 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	108
Şekil 6.45.	1 Pa 60 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	109
Şekil 6.46.	1,5 Pa 20 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	109
Şekil 6.47.	1,5 Pa 40 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	110
Şekil 6.48.	1,5 Pa 60 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	110
Şekil 6.49.	2 Pa 20 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	111
Şekil 6.50.	2 Pa 40 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	112
Şekil 6.51.	2 Pa 60 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	112

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Pillerin tipleri ve kullanım alanları.....	6
Tablo 2.2.	Pil tiplerine göre kullanılan kimyasal bileşenler.....	7
Tablo 3.1.	Çinko oksitin fiziksel özellikleri.....	27
Tablo 4.1.	PVD (Fiziksel buhar biriktirme) çeşitleri.....	36
Tablo 5.1.	Altlık hazırlama işlemleri.....	48
Tablo 5.2.	Çinko oksit kaplama üretim parametreleri.....	50
Tablo 6.1.	1 Pa basınçta 1 saat kaplanmış çinko oksit ince filmlerinin tekstür katsayıları.....	88
Tablo 6.2.	1,5 Pa basınçta 1 saat kaplanmış çinko oksit ince filmlerinin tekstür katsayıları.....	89
Tablo 6.3.	2 Pa basınçta 1 saat kaplanmış çinko oksit ince filmlerinin tekstür katsayıları.....	90
Tablo 6.4.	Elde edilen çinko oksit filmlerin ortalama tane boyutları.....	93
Tablo 6.5.	Çinko oksit filmlerin AFM analizi sonucu Ra yüzey pürüzlülük değerleri.....	105
Tablo 6.6.	Oksijen kısmi basıncına göre çinko oksit ince filmlerinin özdirenç sonuçları.....	107

ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-iyon pil, çinko (Zn), nano kristalin çinko oksit (ZnO), termal buharlaştırma, plazma oksidasyon.

Gelişen teknoloji ile lityum iyon piller şarj edilebilir pil endüstrisinde bir çığır açmıştır. Lityum iyon piller zehirli olmayan, nispeten düşük maliyetli ve tekrar kullanılabilirlik gibi üstün özellikleri olan son dönemde en yaygın enerji depolama kaynaklarındandır. Nano kristalin ZnO ince filmleri yüksek teorik enerji kapasitesi ve geniş bant aralığı sayesinde Li-iyon piller için uygun anot malzemesi gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

Bu çalışmada yüksek safiyetteki (%99,98) saf çinko tel termal buharlaştırma yöntemiyle cam altlık üzerine farklı ortam basınçlarında biriktirilmiştir. Üretilen saf çinko kaplamalar nano kristalin çinko oksit esaslı filmler elde etmek için farklı altlık sıcaklıklarında ve farklı oksijen kısmi basınçlarında plazma ile oksitlenmiştir. Bu ince filmler büyüme sırasında üretim şartlarının ve oksidasyon parametrelerinin özelliklere etkisini incelemek için karakterize edilmiştir. Kaplama basıncı, kısmi oksidasyon basıncı ve sürenin film özelliklerine, tercihi yönelme düzlemlerine, mikroyapıya, yüzey pürüzlülüğüne, tane boyutuna ve nihai olarak levhasal özdirence olan etkileri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işınları difraktometresi (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), dört noktalı elektriksel iletkenlik testleri kullanılarak araştırılmıştır.

Sonuç olarak tane boyutları 11-17 nm aralığında değişen ve düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip nanokristalin yapıda çinkoca zengin çinko oksit filmler elde edilmiştir. Elektriksel direnç değerlerinin yeterli seviyelerde bulunduğu görülmüştür. Çok yüksek teorik enerji kapasitesine sahip olan ZnO, Li-iyon pil hücrelerinde geleneksel olarak kullanılan grafit anot yerine geliştirilen iyi bir adaydır.

DEVELOPMENT OF Zn/ZnO NANOCOMPOSITE ELECTRODES VIA PHYSICAL VAPOR DEPOSITION FOR LITHIUM-ION BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Li-ion battery, zinc (Zn), nano crystalline ZnO, thermal evaporation, plasma oxidation.

Lithium ion batteries have revolutionized the rechargeable battery industry with the developing technology. Lithium ion batteries are non-toxic, relatively low cost and superior properties, such as re-usability of the storage period, the most common sources of energy. Nano-crystalline ZnO thin films have a lot of applications such as anode material for Li-ion batteries with high theoretical energy capacity and wide band gap.

In this thesis, high purity zinc targets (99,98 %) were deposited on sodium silicate glasses by using thermal evaporation technique in different ambient pressures. The resultant pure zinc films were oxidized under plasma conditions at different oxygen partial pressure in order to produce nano crystalline zinc oxide based layers. The resultant thin films are characterized towards their properties as a function of deposition and oxidation parameters during film growth. The effects of coating pressure, oxygen partial pressure and coating time on the film properties, texture orientation, microstructure, surface roughness, grain size and sheet resistance were studied via X-ray diffraction (XRD) techniques, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and 4-point probe resistivity measurement tests.

The results were shown that films are produced in zinc rich zinc oxide nano crystalline structure in which has a grain size between 11-17 nm. ZnO is an interesting candidate for the use as in Li ion batteries instead of traditional graphite anode it has a very high theoretical energy capacity.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojiadaki hızlı gelişmelerle küresel bir saha haline gelen dünyamızda enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Uygarlığın başlangıcından beri düzenli ve konforlu hayat standardını sağlayabilmek için enerji kaynakları sürekli araştırılmakta ve enerji kaynağı olarak da özellikle fosil yakıtlar, nükleer enerji ve güneş enerjisi gibi kaynaklar kullanılmaya devam etmektedir.

Rezervleri gün geçtikçe azalan fosil yataklarının hızla tüketilmesi; küresel ısınma ve hava kirliliği gibi çevre sorunlarının büyük boyutlara ulaşmasına neden olmuş, böylece daha ucuz, çevre dostu ve güvenli alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi daha da artmıştır. Fosil yakıtları yenilenebilir enerji kaynakları olmadığı için alternatiflerinin bulunması gerekmektedir [1].

Yenilebilir enerji kaynaklarının en önemli konularından bir tanesi de özellikle enerji depolama konusudur. Taşınabilir elektronik cihazlar, iletişim cihazları (örn; cep telefonları, taşınabilir bilgisayarlar ve navigasyon cihazları, vs.), bilgisayar hafıza sistemleri, medikal cihazlar (insan vücuduna yerleştirilen minik devreler), elektrikli ve hibrit araçlar, çevresel koruma ve sensörler sürekli olarak çalışabilmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle, enerji depolamaya olan gereksinimler sürekli olarak artmaktadır. Bu gelişmelere paralel olarak düşük boyutlarına oranla yüksek spesifik enerjiye, yüksek enerji depolama kapasitesine ve yüksek çevrim sayısına sahip olan doldurulabilir lityum piller, son dönemde üzerinde büyük bir titizlikle çalışılan alternatif enerji kaynağı haline gelmiştir.

Piller; kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aletlerdir. Bu pillerin küçük boyutlardan, büyük boyutlara kadar üretim imkânı olup yüksek kapasitelerinden dolayı hızlı bir şekilde kurşun-asit ve nikel-kadmiyum pillerinin yerini almaya başlamıştır. Özellikle son yıllarda lityum iyon pillerin gelişiminde altın

çağa doğru gidilmektedir. Tüketicilerin taşınabilir bilgisayarlar gibi teknolojik araçlara olan ilgisi ile satışların hızla artması; hükümetlerin özellikle çevre ve yakıt emisyonu ile ilgili çıkardığı yasalar göz önüne alındığında lityum iyon piller üzerine yapılan yatırımlar git gide büyümektedir ve bu pillerin geliştirilmesi üzerine çalışma yapan birçok ticari firma ve kurum bulunmaktadır [2].

Yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek deşarj gerilimine (3,7 volt) sahip ilk ticari lityum iyon piller 1991 yılında Japon Sony Energetic tarafından ticari olarak piyasaya sürülmüş olup halen ticari anlamda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [3].

Günümüzde şarj edilebilir piller her ne kadar umut verici olsalar da optimize edilmesi konusunda hala birçok problem mevcuttur. Artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Dolayısıyla kullanılmış pillerin tehlike oluşturmaması için ayrı toplanması, taşınması ve geri kazanılması gerekmektedir. Ayrıca pillerdeki tehlikeli ve zararlı metallerin azaltılması da önemli bir konudur. Buna rağmen zehirleyici olmayan, birçok malzeme ve farklı üretim yöntemleriyle üretilebilen bu piller tekrar kullanılabilir kaynaklar sunmaktadır. Uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında meydana gelen ısıнын kontrol edilmesi, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar üzerinde daha fazla çalışma yapılması gereken konulardır [4].

Şu ana kadar gelinen noktada özellikle 1990'dan bu yana lityum iyon pillerde kullanılan malzemelerde büyük değişimlerin gözlemlendiği görülmüştür. Lityum iyon pillerin özellikle katot malzemeleri, teknolojik açıdan büyük evrimler geçirmiştir. Anot olarak ele alındığında ise bu tür pillerde halen grafit kullanılmakta olan en gözde malzemedir. Grafitin özellikleri incelendiğinde ise yaklaşık olarak 372 mAh/gr gravimetrik ve 818 Ah/l'lik bir hacimsel kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesinin yanı sıra bir takım metaller de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitten çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır [2].

Bu tez çalışmasında fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri ile lityum iyon pillere uygun anot elektrotlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın öncesinde çeşitli tezler, uluslar arası yayın ve makaleler incelenmiştir. Ticari olarak sıkça kullanılan elektrotlarla karşılaştırıldıklarında bu filmlerin daha yüksek elektrokimyasal değerlere sahip olduğu görülmüştür. Lityum iyon pillerde kullanılan karbon anot malzemesine alternatif olarak çinko oksidin (ZnO) üç kat daha fazla Li^+ iyonu depolaması da pillerin şarj-depolama kapasitesinde önemli bir artış sağlar. Bundan dolayıdır ki ZnO'nun lityum iyon pil teknolojisinde anot malzemesi olarak kullanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmada ilk olarak metalik haldeki çinko tel termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak çinko ince filmleri üretilmiş ardından radyo frekansı (RF) plazma oksidasyon ile çinkoca zengin çinko oksit filmler elde edilmiştir. Üretim şartlarının ve parametrelerinin faz oluşum ve morfolojiye etkisine bakılmıştır.

Anot malzemesi olarak çinko oksidin seçilmesindeki en büyük etken iyi elektronik iletkenliği, geniş bant aralığına ve yüksek teorik kapasiteye sahip olmasıdır. Kullanılan üretim yöntemlerinde amaç yüksek yüzey alanına sahip nano kristalin, eş eksenli, levhasal, yapraksı, üzüksü ve mezoporlu nanokompozit kaplamalar üreterek, oluşturulan pillerde yüksek performans elde etmektir. Üretilmiş olan çinko oksit ince filmlerinin analizleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları difraksiyonu (XRD), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS) ile atomik güç mikroskobu (AFM) ve dört noktalı elektriksel iletkenlik testleri ile gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 2. PİL SİSTEMLERİ VE PİL ÇEŞİTLERİ

2.1. Pillerin Özellikleri

Piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren, karmaşık elektrokimyasal cihazlardır. Pil hücresi, metal anot (negatif elektrot), metal oksit katot (pozitif elektrot) ile iki elektrot arasında kimyasal reaksiyonu sağlayan elektrolitten ibarettir. Anot elektrolizde aşınırken, katotta iyonik değişim reaksiyonu sonucu elektrik akımı meydana gelir. Bu reaksiyon sonucu oluşan elektrik enerjisi çeşitli aletlerde kullanılır.

Farklı pil sistemlerindeki ana fark elektrot ve elektrolit olarak kullanılan malzemelerdir. Ayırıcılar mikro porlu (separatör) polimerik malzemeden veya kâğıttan oluşurlar. Dış çeper; çelik, polimerik malzeme veya kâğıttan meydana gelir. Elektrot ve elektrolitler; pillerin farklı kullanım özelliklerine göre değişir. Pillerdeki zehirli bileşenler; cıva, kurşun, bakır, çinko, kadmiyum, mangan ve nikel içerirler. Her bir hücre genel olarak 1,5 voltur.

Hücreler birbirine seri bağlanarak daha yüksek voltaj üretebilir. Örneğin, 9 volt pil, 6 adet 1,5 V hücrenin seri halde bağlanması sonucu elde edilir. Elektrokimyasal sisteme bağlı olarak hücre voltajı 1,2 V ile 4 V arasında değişir [5].

Genellikle piller birbirine bağlanan daha küçük hücreler halinde üretilirler, bunun birkaç nedeni vardır:

- 1) Şarj devresi basitleştirilebilir;
- 2) Şarj mekanizması farklı setleri daha düşük gerilim değeriyle doldurabilir;
- 3) Hücrelerden herhangi birisi bozulduğunda şarj devresi onu devre dışı bırakabilir.

Bazı yeni koruma devreleri olası bir patlama durumunu önceden fark edip sıcak gazların çıkışını kolaylaştırarak patlamayı önlemek için pilin üzerinde bulunan bir basınç düşürme deliğini açabilir [6].

Ev tipi piller; tek kullanımlık ve tekrar şarj edilebilir piller olmak üzere temelde iki çeşittir. Tek kullanımlık olanlardan çinko-karbon ve alkali-mangan piller en çok kullanılanlardır. Bunlar boyut olarak AAA, A, C, D ve 9 V'dur [5]. Pil ile çalışan cihazların yaklaşık olarak % 90'ında AA, C veya D boyutlarında piller kullanılmaktadır [7].

Avrupa piyasasında çinko - karbon piller % 39 ve alkali piller % 51 yer tutarlar. Çinko-karbon piller % 0,05-0,5 arasında kursun ve % 0,01-0,05 arasında kadmiyum içeren bir çinko elektrottan oluşur. Bu elementler elektrotun mekanik özelliklerini arttırmak için eklenir. Bazı pillerde kadmiyum ve kursun yerine, korozyonu engellemek ve pilin performansını arttırmak için cıva kullanılır. Şimdilerde bu elementler kullanılmadan pil üretimi yapılmaktadır.

Piller, ıslak veya kuru olarak ikiye ayrılır. Islak hücreli pillerde, elektrolit sıvıdır. Kuru hücreli pillerde elektrolit, pasta, jel veya diğer matrix halde bulunur. Primer pillerde, reaksiyon hücre içinde gerçekleşir ve reaksiyon tersinmezdir. Primer piller şarj edilemez. Sekonder pillerde kimyasal reaksiyonlar tersinirdir. Dıştan bir enerji ile reaksiyon başa döndürülür. Güç, sekonder kaynaktan pile yüklenebilir [5].

Piller çeşitli şekillerde, boyutlarda ve voltajlarda üretilir. Piller dikdörtgen, silindir, düğme ve metal para şekillerinde üretilir.



Şekil 2. 1 Çeşitli boyutlardaki piller ; (4,5 volt dikdörtgen pil, D, C, AA, AAA, 9 volt pil ve 2 adet düğme pil)

Tablo 2. 1. Pillerin tipleri ve kullanım alanları gösterilmiştir [4]

Pil Tipleri	Şekil ve Boyutlar	Tipik Voltajı (Volt)	Kullanım Alanı
Islak Hücreli Piller Kurşun-Asit (Akü)	Dikdörtgen		Taşıtlar, motorsikletler, botlar
Kuru Hücreliler – Primer Piller			
Karbon – Çinko	Silindir, Dikdörtgen, 9-V, D, C, AA, AAA	1.5, 9	Flaş lambaları, radyolar, oyuncaklar, saatler, traş makineleri
Alkali	Silindir, Dikdörtgen, Yatsı, Düğme, 9-V, D, C, AA, AAA	1.5, 9	Radyolar, oyuncaklar, kaset çalarlar, hesap makineleri, kameralar
Cıva oksit	Düğme, silindir, D, C, AA, AAA		İşitme aletleri, saatler, kameralar, hesap makineleri, kalpleri düzenleyen aletler
Gümüş oksit	Düğme	1.55	Hesap makineleri, kameralar, bilgisayarlar, saatler, işitme cihazları
Çinko hava	Düğme	1.4	İşitme cihazları, paket hoparlör aletleri
Lityum	Düğme, dikdörtgen, 3V, 6V, 9-V, C, AA, madeni para ve düğme	3	Paket hesap makineleri, saatler ve fotoğrafçılık cihazları, taşınabilir CD çalarlar, duman alarm sistemleri
Kuru Hücreler – Sekonder Piller			
Nikel – Kadmiyum	Silindir, düğme, 9-V, D, C, AA, AAA	1.2	Güç aletleri, vakumlu temizleme aletleri, taşınabilir telefonlar, oyuncaklar, lap-top bilgisayarlar, traş makineleri, fotoğraf makineleri
Nikel Metal Hidrid	Dilindir, düğme	1.2	Mobil telefonlar, lap-top bilgisayarlar, comcorders
Lityum İyonu	Düğme, dikdörtgen, yatsı	4	Mobil telefonlar, lap-top bilgisayarlar ve comcorders

2.2. Pil Çeşitleri

—Islak hücreli piller (kurşun-asit piller: Aküler)

—Kuru hücreli piller

—Şarj edilemeyen piller (çinko-karbon, alkali, cıva oksit, gümüş oksit, çinko hava, lityum piller)

—Şarj edilebilir piller (nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrid, lityum iyon piller)

Tablo 2. 2 Pil tiplerine göre kullanılan kimyasal bileşenler [8]

Pil Tipleri	Katot	Anot	Elektrolit
Alkali	Mangan Oksit	Çinko	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
Çinko-Karbon	Mangan Oksit	Çinko	Amonyum ve/veya çinko klorür
Cıva Oksit	Cıva Oksit	Çinko Kadmiyum	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
Çinko-Hava	Havadan Oksijen	Çinko	Potasyum hidroksit
Gümüş Oksit	Gümüş Oksit	Çinko	Potasyumve/veya sodyum hidroksit
Lityum	Çeşitli Metal Oksitler	Lityum	Çeşitli organik ve/veya tuz çözeltileri
Nikel Kadmiyum (Şarj edilebilir)	Nikel Oksit	Kadmiyum	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
Sızdıran Kurşun Asit (Akü)	Kurşun Oksit	Kurşun	Sülfürik asit
Nikel Metal Hidrid	Nikel Oksit	Metal Alaşımı	6M Potasyum hidroksit
Lityum İyon	Lityum Kobalit	Grafit Karbon	Lityum Tuzu

2.2.1. Islak hücreli piller

2.2.1.1. Kurşun-asit piller (Aküler)

Kurşun-asit aküler ıslak piller olarak bilinir. Sembolü Pb'dir. Kurşun asit piller (aküler) otomobillerde, motosikletlerde, botlarda ve çeşitli diğer endüstrilerde, çalışma, aydınlatma ve tutuşturma amacı ile kullanılır. Aküler şarj olurken dışarıdan verilen elektrik enerjisini içyapı değişimi ile kimyasal enerji olarak depolarlar. İstendiği zamanda kimyasal yapı değişikliği tersine döner ve aküden elektrik enerjisi alınmaya başlanır.

Kurşun-asit akülerin içyapısı elektrotlar ve elektrolit olmak üzere iki ana unsurdan oluşur. Elektrot olarak kurşun ve bileşikler, elektrolit olarak ise sulandırılmış sülfürik asit kullanılmaktadır. Bir otomobil kurşun-asit aküsü ortalama 8 kg kurşun ve 0,454 kg sülfürik asit içerir. Anotta kurşun oksit, katotta ise kurşun bulunmaktadır. Kurşun-asit akünün % 64'ünü kurşun, % 5'ini polipropilen, % 28,3'ünü H₂SO₄ ve % 2,7'ni diğer maddeler oluşturmaktadır [4]. Akülerin faydalı kullanım ömürleri ise 3-4 yıldır.

Deşarj ve şarj esnasında aküde gerçekleşen reaksiyon;



Şarj olurken ise reaksiyon,



şeklinde gerçekleşir [7].

2.2.2. Kuru hücreli (şarj edilemeyen) piller

Kuru piller kadmiyum, cıva, nikel, gümüş, kurşun, lityum ve çinko gibi çeşitli metalleri içeren potansiyel tehlikeli arz eden elektroliz hücrelerden ibarettir. Piller ayrıca, pil içindeki kimyasal reaksiyonları kontrol etmek için başka kimyasal maddelerde içerir. Mesela cıva, primer hücrenin çinko anoduna ilave edilir (alkali ve çinko-karbon pillerde). Böylece korozyon problemi ve potansiyel patlayıcı hidrojen gazının oluşumu engellenmiş olur. Ayrıca, cıva pilin kendiliğinden boşalmasını önler. Diğer pil bileşikleri, grafit, pirinç, plastik, kâğıt karton ve çeliktir.

2.2.2.1. Çinko-karbon piller

Çinko-karbon piller, 1870-1890'lı yıllarda ilk geliştirilen kuru pil olup Leclanche ve çinko klorür piller olarak da bilinmektedir. Bu tür piller, diğer pillere göre daha ekonomik olmaları, her an bulunabilmeleri, çok çeşitli alanlarda kabul edilebilir performans göstermeleri ile karakterize edilirler.

En çok kullanılan pil çeşitlerinden birisidir. Genelde “Heavy Duty”, “General Purpose”, “Extra Heavy Duty” isimleri altında satılır. Çinko karbon pillerin ömrü alkali pillerden daha kısadır ve daha az güçlüdür. Çinko karbon pillerde sızıntı sıkça görülür. Anodun yapısından dolayı çinko-karbon piller alkali pillerden daha az cıva içerir. Çinko-karbon piller korozyon kontrolü ve hidrojen gazının serbest hale

geçmesini önlemek için cıvaya ilaveten kursun, kadmiyum, arsenik, krom, bakır, demir, mangan, nikel, çinko ve kalay gibi metaller de içerir [4-5].

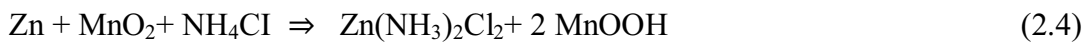
Çinkonun alaşım ve çeliklerin korunması gibi uygulama alanlarında kullanımı, pil üretiminde kullanımına göre çoktur. Pil üretiminde yaklaşık % 16 çinko bulunması, dünya üretiminde % 18'e denk gelmektedir. Çinko-karbon pillerde anot olarak çinko, katot olarak mangan dioksit ve elektrolit olarak ise suda çözünmüş halde amonyum klorür ve/veya çinko klorür bulunmaktadır.

Çinko elektrokimyasal özelliği ve ekonomik olması sebebiyle anot olarak kullanılmaktadır. Katot olarak ise ekonomik olması sebebiyle doğal veya kimyasal mangan dioksit kullanılmaktadır. İletkenliği arttırmak ve nem içeriğini korumak için mangan dioksit ile karıştırılmış karbon (siyah asetilen) yer almaktadır. Pil hücresi deşarj edildiği durumlarda çinko okside olmakta, mangan dioksit ise indirgenmektedir. Hücre reaksiyonun basitleştirilmiş hali aşağıda gösterilmiştir [7].

Pil hücresinde gerçekleşen reaksiyonu,



Eğer elektrolit olarak NH_4Cl kullanılırsa,



şeklinde gerçekleşir. MnO_2 , karmaşık ve polimorfik bileşiktir.

Kullanılmayan piller kuru ve soğuk yerde depolanmalıdır. Çinko karbon pil kullanılan cihazlar 30 günden fazla çalıştırılmıyorsa pili cihazda tutup deşarj olmasına neden olunmamalıdır.

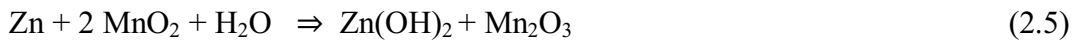
Pilden sızan amonyum klorür göze temas ettiğinde ciddi sulanmaya neden olur. Çinko klorür çok koroziv bir maddedir. Çinko karbon piller 54 °C üzerinde depolandığı zaman hidrojen gazı kaçmasına neden olabilir.

2.2.2.2. Alkali piller

Alkali piller tam olarak deşarj edilecek şekilde tasarlanmış, primer pillerdir ve çinko karbon pillere göre daha uzun ömürlüdür. Alkali piller negatif elektrot (anot) olarak çinko, pozitif elektrot (katot) olarak mangan dioksit ile grafit ve elektrolit olarak ise yüksek iletkenliğe sahip potasyum hidroksitten oluşmaktadır [7]. Alkali-mangan piller, çinko-karbon pillerden sonra geliştirilmişlerdir. Bu pillerde anot olarak; toz çinko içeren çubuk ve katot olarak ise, karbon ve MnO_2 içeren çelik kap mevcuttur. Elektroliti pelteleştirmek için bir selüloz türevi kullanılır.

Elektrolit, potasyum hidroksittir (KOH). Alkali pillerde, aktif katot maddesi olarak cıva oksit (HgO) veya gümüş oksit (Ag_2O) gibi maddeleri de kullanılır.

Pil hücresinde enerji üretimi için gerçekleşen reaksiyonu,



şeklinde yazabilir.

Alkali pili kendi kendine yılda % 2 oranında deşarj olur. Alkali pilleri, yüksek oranda enerji tüketen cihazlarda (dijital kameralar gibi) verimli olarak kullanmak mümkün değildir. Düşük oranda enerji tüketen aletlerde radyo ve saat gibi, çok verimli şekilde kullanılır. Ancak son zamanlarda yüksek oranda enerji tüketen aletler içinde Duracell Ultra, Energizer Advaced Formula, Kodak Photolife gibi alkali piller geliştirmiştir.

Alkali piller yanlış kullanıldığı veya hasar gördüğü zaman pil içindeki alkali madde sızar ve ellere veya göze temas ettiğinde yanmasına neden olur [4-5].

Çinko-karbon ve Leclanche pillerle karşılaştırıldığında alkali pillerin kullanma zamanının 5-6 kez daha fazla olması, deşarj oranının daha düşük olması sebebiyle daha iyi performans göstermeleri gibi avantajları mevcuttur.

2.2.2.3. Cıva-oksit piller

Cıva oksit piller, çelikten yapılmış silindir şeklinde katot görevi gören bir barındırıcı içerir. Anot bölümü de cıva ve çinko amalgamından oluşan, etrafı alkali bir elektrolit, çinko oksit pastası ve cıva(II)oksit karışımından oluşan bir madde ile sarılmıştır [7].

Bu pillerin üretimi bazı ülkelerde durdurulmuştur. Genelde düğme hücre tipi pillerdir. Cıva oksit piller; çinko/cıva oksit ve kadmiyum/cıva oksit piller olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Pil hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar ise çinko veya kadmiyum içermesine bağlı olarak şu şekilde gösterilebilir;

Pil hücresindeki reaksiyonları;

—Çinko-cıva oksit piller için:



—Kadmiyum/cıva oksit piller için:



şeklinde yazmak mümkündür. Cıva oksit piller yerine, teknoloji geliştikçe daha az cıva içeren gümüş oksit ve çinko-hava düğme piller kullanılmaktadır [4-5].

Cıva oksit pillerin ağırlığının % 20-40'ını cıva oksit oluşturmaktadır. Raf ömrünün uzun olması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğundan dolayı II. Dünya Savaşı sonrası elektronik saatlerde, hesap makinelerinde, işitme cihazlarında enerji kaynağı olarak düğme tipi, plaka tipi ve silindirik konfigürasyonlarda kullanım alanı bulmuştur. Son on senedir cıva ile ilgili çevresel problemlerin artması sebebiyle günümüzde cıva-oksit pillerin cıva içeriği azaltılmaya çalışılmakta ve bu tür pillerin kullanımı sürekli azalmaktadır. Çöp depolama alanlarındaki cıva kaynağının % 88'i cıva-oksit pillerden ileri gelmektedir [7].

2.2.2.4. Gümüş oksit piller

Gümüş oksit piller, dizayn olarak cıva oksit pillerle benzerdir. Fakat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve düşük sıcaklıklarda daha iyi performans göstermektedir. Bu karakteristikleri bu tip pillerin işitme cihazlarında, fotoğraf uygulamalarında ve elektronik saatlerde kullanımını daha cazip hale getirmektedir. Gümüş oksit piller çok az miktarda kullanılır. Bu piller düğme şeklinde çeşitli boyutlarda üretilir. Alkali veya çinko-karbon düğme hücreli pillerden daha fazla sabit voltaj üretirler. Gümüş oksit piller, cıva oksit pillerle içten şarj edilebilirler. Bununla birlikte, yüksek maliyete sebep olmaları sebebiyle ve düğme tipi diğer pillerin geliştirilmesi ile bu tür pillerin kullanımı sınırlanmıştır, diğer düğme tipi piller de gümüş oksit pillerle rekabet eder hale gelmiştir İşitme cihazlarında ve saatlerde kullanılmaktadır.

Günümüzde bu tip pillerin birçoğu tek değerlikli gümüş oksitten (Ag_2O) hazırlanmaktadır ve cıva oksit pillere göre gümüş oksit piller genelde çok daha pahalıdır [7]. Gümüş oksit piller % 1 oranında cıva içerir. Bu piller ayrıca gümüş de içerir [4]. İki değerlikli gümüş oksit (Ag_2O) aynı pil boyutunda daha yüksek kapasiteye sahip olmasına rağmen alkali solüsyonlarda daha düşük stabiliteye sahip olması gibi dezavantajları sebebiyle tercih edilmemektedir.

Gümüş oksit piller, anot olarak toz çinko, katot olarak kompreslenmiş gümüş oksit ile elektrolit olarak potasyum veya sodyum hidroksitten oluşmaktadır. Gümüş oksit pillerde gaz oluşumunu önlemek için cıva kullanılır. Bu pillerde cıva miktarı % 0,025'den fazla olmamalıdır [4]. Gümüş oksit piller, diğer düğme pillere çok benzediğinden diğerlerinden ayırmak oldukça zordur.. Tek değerlikli gümüş oksit pillerin elektrokimyasal reaksiyonu;



şeklindedir.

2.2.2.5. Çinko-hava piller

Çinko-hava piller elektrokimyasal enerji üretmek üzere ortam atmosferinden oksijeni kullanırlar. Oksijen pilin içerisine difüze olur ve oksijen katot reaktanı olarak kullanılır. Hava, pil elektroliti ile temas halinde olan aktif yüzeye geçer. Hava, aktif yüzeyde alkali elektrolit varlığında katalitik olarak oksijeni indirger [7]. Dolayısıyla bu reaksiyonlar pillerin kullanım ömrünü kısaltır. Katot çevresinden taşınma söz konusu olmadığından dolayı bu pillerin enerji yoğunluğu oldukça yüksektir. Bu sebepten dolayı bu tür piller genelde işitme cihazlarında kullanılır [5].

Primer alkali sistemlerin iyi bilinen tipleri çinko/mangan dioksit, çinko/cıva oksit ve çinko/gümüş oksit pillerdir. Bu tip pillerde genellikle elektrolit olarak potasyum veya sodyum hidroksit kullanılır. Metal oksit piller için deşarj reaksiyonu şu şekilde belirtilebilir;



Deşarj boyunca, metal oksit (MO) indirgenir. Çinko okside olur ve alkali elektrolitte genellikle ZnO formunu oluşturur. Çinko anotta okside olurken katotta gerçekleşen reaksiyonu,



şeklinde yazılabilir.

Çinko hava piller, yüksek enerji yoğunluğu, uzun raf ömrü, güvenilir olması, çevresel problem oluşturmamaları, düşük maliyetleri sebebiyle medikal ve telekomünikasyon gibi alanlarda kullanılmaktadır. Büyük boyutlarda üretilen çinko hava piller ise cep telefonlarında ve diz üstü bilgisayarlarda kullanım alanı bulmaktadır. Çinko-hava pillerin aktif ömürlerinin kısa olması gibi dezavantajları da mevcuttur [7].

Çinko hava piller sürekli kullanımlar için değil, kesikli kullanımlar için uygundur. Hem çok az nemli hem de çok fazla nemli ortamlar çinko hava pillerin ömrünü kısaltır. Havadan alınan oksijen, gözenekli, hidrofobik elektrot (karbon polimer veya metal polimer bileşeni) arasından elektrolizde çözünür [5].

2.2.2.6. Lityum piller

Lityum, metaller içinde hafifliği, toksik olmayışı, yüksek voltaja sahip olması, iyi iletkenliği sebebiyle etkili bir anot materyalidir. Yüksek performans özelliğinden dolayı çok uzun ömre sahip olmakla birlikte son yirmi yıldır primer ve sekonder pillerde lityum kullanımı önemli bir miktarda artmıştır. İlk olarak 1970'lerde askeri uygulamalarda kullanılmıştır. Primer lityum piller kameralarda, güvenlik aletlerinde, hesap makinelerinde ve saatlerde kullanım alanı bulmaktadır. Aynı zamanda, maliyetinin yüksek olması sebebiyle, pazarda alkali pillerle ne yazık ki rekabet edememektedir [7].

Lityum piller hava ile temas ettiği zaman bozulur. Lityum metaller içinde en düşük redoks potansiyeline sahip çok aktif bir metaldir. Lityum hücreler çok uzun ömre sahiptir. Lityum su ile reaksiyona girdiğinde hidrojen gazı (H₂) açığa çıkar ve derhal pil hücresi patlar. Bu nedenle susuz elektrolit kullanılır. Lityum pilleri tam olarak deşarj olmadan toplamak tehlikelidir. Bunlar çözünmüş lityum tuzu içeren polar organik sıvılardan (dimetil eter veya propilen karbonat) ibarettir. Lityum pillerde ihmal edilebilecek miktarda cıva bulunur. Lityum piller, silindir, düğme veya metal para şeklinde üretilir. Düşük hızda enerji tüketimi gerektiren aletlerde (saatler ve hesap makineleri gibi) küçük silindir veya düğme hücreler halindeki lityum piller kullanılır. Bu aletleri birkaç yıl çalıştırabilir. Askeri ve tıbbi aletlerde kullanılır [4]. Lityum pil hücresinde reaksiyon şu şekilde gerçekleşir;

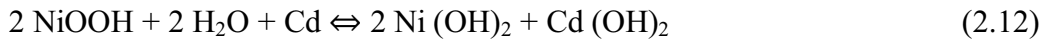


Lityum tonil pilleri tehlikeli atıklar sınıfına girerken diğer türleri (lityum-mangan dioksit, lityum -kükürt dioksit) tehlikeli atık değildir [5].

2.2.3. Kuru hücreli (şarj edilebilir) piller

2.2.3.1. Nikel-kadmiyum piller

Nikel Kadmiyum pilleri piyasada Ni-Cd veya “Ni-Cads” sembolleri altında satılmaktadır. Nikel-kadmiyum pillerle ilgili şarj ve deşarj reaksiyonları basit bir şekilde şöyle açıklanabilir:



şeklinde yazmamız mümkündür.

Bu pillerde kadmiyum miktarı % 11 ila 20 arasında değişir. Kullanılmış Nikel-kadmiyum piller tehlikeli atıklar sınıfına girer. Geri dönüşüm merkezlerinde eskisi getirilmeyen nikel-kadmiyum pillerin yenisi verilmemesi geri dönüşüm metotlarından biridir.

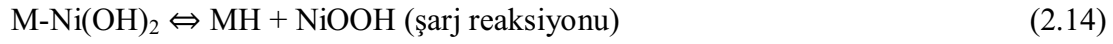
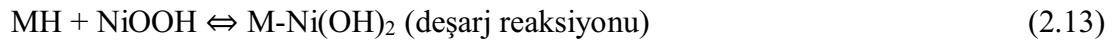
Çöp depolama alanlarındaki kadmiyumun % 50 si Ni-Cd pillerden ileri gelmektedir. Nikel kadmiyum pillerin yerine mümkünse kadmiyum içermeyen nikel metal hidrid ve lityum pilleri gibi alternatifleri kullanılmalıdır [4].

Nikel-kadmiyum piller madencilik araçları, ray sinyali sistemleri, telekomünikasyon, uzay ve askeri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Nikel-kadmiyum pillerin avantajları uzun ömürlü olması, elektriksel ve fiziksel durumlara karşı dayanıklı olması, güvenilir olması olarak sayılabilir. Bununla birlikte düşük enerji yoğunluğuna sahip olması, kursun-asit pillere göre daha maliyetli olması ve kadmiyum içermesi gibi dezavantajları da mevcuttur [7].

2.2.3.2. Nikel-metal hidrid (Ni-MH veya NiMH) piller

Nikel metal hidrit hücrelerde (Ni-MH veya NiMH), azot metal hidrit elektrottur ve protonlar oluşturmak için okside olabilen indirgenmiş hidrojenin katı kaynağı gibi hizmet eder.

Nikel-metal hidrid pillerle ilgili reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Anotlar, hidrojen depolama kapasitesine sahip metal alaşımıdır. Anot olarak bir metal alaşımı kullanılır. Kullanılan metaller, V, Ti, Zr, Cr, Co ve Fe'dir. Ticari olarak en çok kullanılan metal alaşımı La Ni_5 'dir. Bu alaşımın her bir atomu 6 adet Hidrojen atomunu $\text{La Ni}_5 \text{H}_6$ depolayabilirler. Ticari Ni-MH pillerinin elektroliti, 6M KOH çözeltisidir.

Ni-MH pilleri kendi kendine boşalma hızları yüksek olan pillerdir. Ayda % 20-25 oranında kendi kendine boşalır. Ni-Cad pillerinin aksine Ni-MH pilleri toksik metaller içermez. Özel olarak bertaraf edilmesine gerek yoktur. Ni-MH pilleri Ni-Cad pillere göre daha büyük kapasiteye (D boyut hariç) sahiptir. Ni-MH piller ayrı boyuttaki Ni-Cad'den % 40 daha yüksek ömre sahiptir [5]. Nikel-kadmiyum piller kadar yüksek kalitede performans gösterememesi, negatif elektrotun yüksek maliyetli oluşu gibi dezavantajları da mevcuttur [7].

2.2.3.3. Lityum iyon (Li-ion) piller

Yüksek enerji gerektiren uygulamaların çözümünde lityum iyon pillerin kullanımı halen mantıklı bir çözüm olarak görülmektedir. Günümüzde özellikle lityum iyon pillerin geliştirilmesi üzerine çalışan halen birçok ticari firma ve devlet kurumu bulunmaktadır.

Hibrit, elektrikli ve Li-iyon pil içeren diğer tür binek araçlar 2009 yılından bu yana pazarda bulunmaktadır. Nissan, Mitsubishi, GM, Daimler, Honda, Toyota ve Audi AG gibi çok ünlü otomobil üreticileri 2010 yılının başı itibari ile hibrit ve elektrikli araçlarını piyasaya sürmeye başlamışlardır. Özellikle hükümetlerin sıkı çevresel düzenlemelere gitmesi ile otomobil üreticileri hibrit araçlar üzerindeki yatırımlarını daha da artırmaya başlamışlardır. Örneğin, AB uyum yasaları çerçevesinde çıkarılan

"Bütünleşik Ortalama Yakıt Ekonomisi (CAFE)" yasası ile 2010 yılı itibari ile üretilecek binek araçların yakıt tüketimleri 130 g/km'den fazla olamayacağına karar vermişlerdir. ABD'de çıkarılan benzeri bir yasa ile de aynı yakıt tüketim değeri 2020 itibari ile 174,5 g/km'ye çekilmiştir [9].

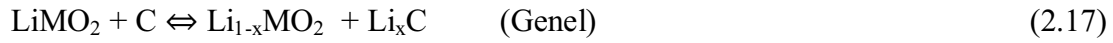
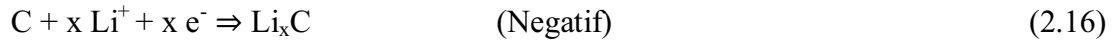
Li-iyon piller Ni-MH pillerle karşılaştırıldığında ise daha yüksek kapasite ve daha küçük boyutlara sahiptirler. Bunun yanı sıra pil güvenilirliği ve emniyet unsurları da Li-iyon pillerde büyük önem arz etmektedir. Ancak günümüzde kullanılan yeni tip pil malzemeleri ile güvenilirliği yüksek pillerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir.

Lityum iyon piller her ne kadar umut verici sistemler olsa da halen optimize edilmesi gereken birçok hususu da içermektedir. Bunlara örnek olarak, uzun dönemde pillerin hücre birimlerinin kararlılığını koruması, şarj ve deşarj esnasında ortaya çıkan ısının kontrolü, yüksek kalite ve düşük maliyet gibi hususlar örnek olarak verilebilir [2].

1990'lı yıllarda marketlerde yeni bir şarj edilebilir pil çeşidi olarak lityum-iyon piller yer almaya başlamıştır. İlk lityum (metal) piller toksik metal içermemekteydi fakat metalik lityum neme maruz kaldığında korozyona uğrayıp patlayabilme olasılıkları vardı. Bu sebepten dolayı bu pillerden tüm metal lityum içerik çıkarılmak zorunda kalınmıştır. Lityum-iyon piller (şarj edilebilir) metalik iyon içermemektedirler. Fakat çoğu lityum sistemleri toksik madde içermektedir. Lityum iyon pillerin içeriği genellikle % 5-20 kobalt, % 5-10 nikel, % 5-7 lityum, % 15 organik kimyasallar ve %7 plastik şeklindedir. Lityum-iyon-polimer piller lityum-iyon pillere benzemektedir. Fakat watt/saat olarak üretimleri daha pahalı olmasına karşın şekilleri daha ince ve paketlenmeleri daha kolaydır.

Lityum iyon pillerin katodunda lityum kobalit, LiCoO_2 , anotta ise grafit karbon ve elektrolizde lityum tuzu kullanılır. Lityum tuzu, susuz bir çözeltide çözülerek elektrolit elde edilir. Lityum-iyon piller, düşük enerji tüketimi gerektiren aletlerde (duman alarmı gibi), cep telefonlarında, video-kameralarda, diz üstü bilgisayarlarda ve diğer taşınabilir elektronik aygıtlarda kullanılmaktadır [7].

Lityum-iyon pillerle ilgili reaksiyonlar:



şeklinde gerçekleşir.

Yüksek kapasiteli Li-iyon pil uygulamaları için lityum ile reaksiyona giren birçok metal bulunmaktadır. Ancak bu malzemelerin çevrim ömürleri oldukça zayıftır. Bunun nedeni ise bu malzemelerin lityum ile reaksiyonu sonrasında çözünmeye, parçalanmaya ve çatlamaya uğramalarıdır. Günümüzde lityum iyon pillerin anot malzemeleri konusunda yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak “aktif-inaktif” kompozitler düşüncesi göz önüne alınarak gerçekleştirilmektedir. Bu tür malzemelerin temel niteliği ise elektrokimyasal çevrim boyunca anot malzemesinin hacimsel olarak genişmesi sağlanırken herhangi bir hasarın ortaya çıkmasının engellenmesi şeklinde düşünülebilir [10].

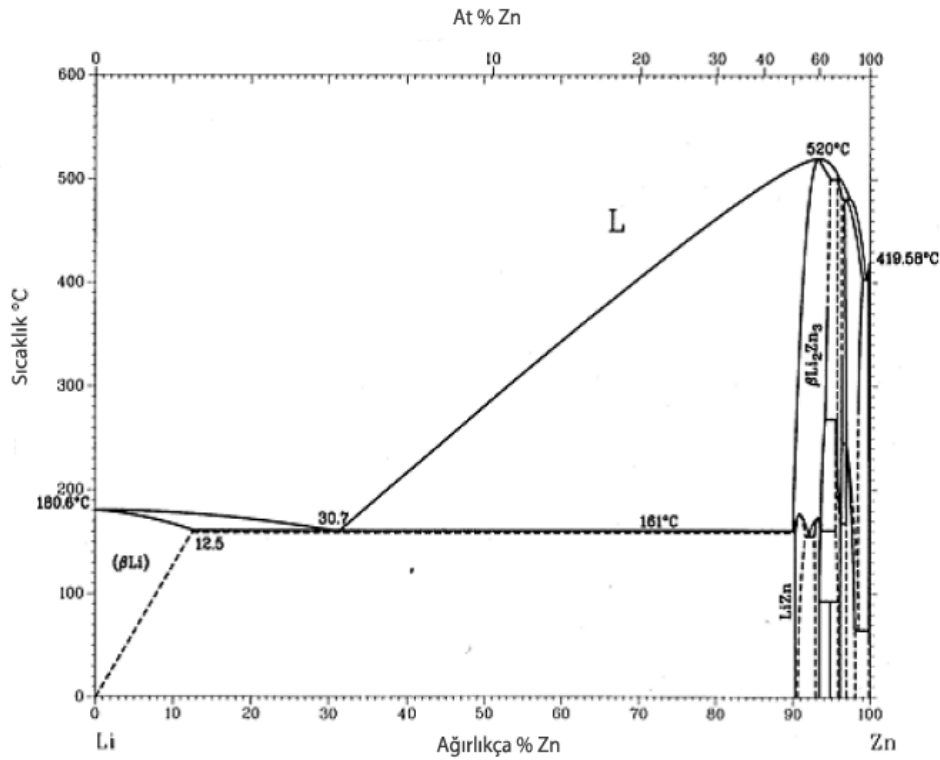
Grafitin anot malzemesi olarak tercih edilmesinin yanı sıra bir takım metaller de anot malzemesi olarak çalışılmıştır. Bunun en temel nedeni ise grafitin çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarıdır. Özellikle silisyum ve antimon üzerinde yapılan çalışmalarda her bir silisyum ve antimon atomunun elektrokimyasal olarak 4,4 Li atomu ile birleşmesi ile ortaya sırası ile 4199 mAhg⁻¹ ve 1073 mAhg⁻¹’lık bir enerjinin çıktığı görülmüştür [11]. Bununla birlikte, lityum alaşımları ile üretilen anot malzemelerinde şarj ve deşarj esnasında büyük hacimsel değişimlerin meydana geldiği ve belirli bir çevrimden sonrada anotta çatlakların ve kırılmaların ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.

Günümüzde yapılan anot malzemesi üretimi çalışmaları ise ağırlıklı olarak intermetalik nano kompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Daha yüksek kapasite ve elektrokimyasal özelliklere sahip olan anot malzemeler için halen farklı malzeme sistemleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir [7].

Anot malzemeler üzerine yapılan mevcut çalışmaların birçoğu inaktif bir altlık üzerine çok ince dağılmış aktif fazlar içeren yapılar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Yapılan araştırmaların birçoğunda ise nanokristal olarak elde edilen aktif fazların kristalografik yapının kararlılığını koruduğu, yüksek oranda hacimsel değişimlerden anod malzemesinin etkilenmemesini sağladığı görülmüştür [2].

2.3. Lityum İyon Pillerin Genel Özellikleri

Lityum sembolü Li atom numarası 3 olan kimyasal elementtir. Periyodik tabloda 1. grupta alkali metal olarak bulunur ve yoğunluğu en düşük olan metaldir. Lityum doğada saf halde bulunmaz. Yumuşak ve gümüşümsü beyaz metaldir. Havada bulunan oksijenle reaksiyona giren lityum, lityum oksit (Li_2O) oluşturur. Bu oksitlenme reaksiyonunu engellemek için yağ içinde saklanır. Hava ve su tarafından hızlı bir şekilde oksitlenip kararır ve lekelenir. Lityum metali doldurulabilir pillerde (örnek olarak cep telefonu ve kamera pili) ve ağırlığa yüksek direniş göstermesi sebebiyle alaşım olarak hava taşıtlarında kullanılır [12].



Şekil 2.2. Li-Zn ikili faz diyagramı [13]

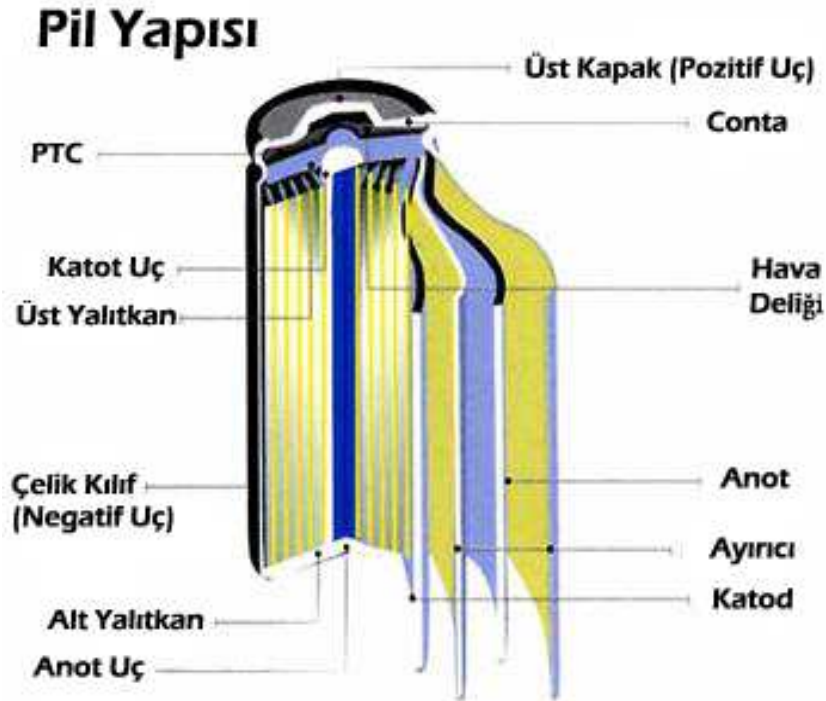
Lityum iyon pilleri tüm şarj edilebilir pil sistemleri ile karşılaştırıldığında en yüksek güce sahip olan sistemlerdir. Tipik bir Li-iyon pil hücresi dört ana kısımdan oluşur;

Katot: Metal oksit katyondan (pozitif elektrot) oluşur. En çok tercih edilen metal oksitler lityum demir fosfat, lityum mangan oksit ya da lityum kobalt oksittir.

Anot: Metal anot (negatif elektrot), gözenekli bir karbon yapıdan oluşur ve genellikle grafit kullanılır.

Elektrolit: İki elektrot arasında iyon iletkenliğini sağlar. Lityum iyonları içeren elektriksel akımı iletebilen ve hareket edebilen yüklü parçacıklardan oluşan bir çözeltilidir.

Separatör(Ayırıcı): Farklı kutuplardaki elektrotları fiziksel olarak ayıran, elektriksel olarak yalıtıcı bir tabakadır. Ayırıcılar, elektrolitlerin iyonlarını geçirmeli ve elektroliti saklayıp hareketsiz tutabilecek fonksiyona sahip olmalıdır. Bugün kullanılan ayırıcılar sentetik polimerlerden yapılmaktadır. Şekil 2.3’de tipik bir lityum iyon pilin kısımları görülmektedir [14].



Şekil 2.3. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin kısımları [14]

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

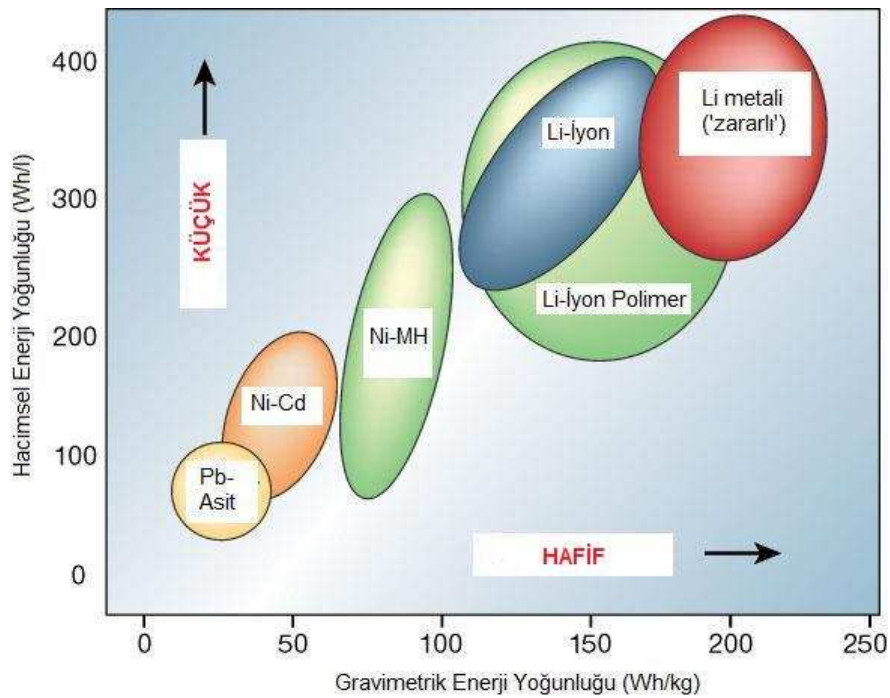
Geçmişte şarj edilebilir pillerde anot malzemesi olarak en yüksek elektronegatifliğe sahip (-3,04 V) ve en hafif elementlerden (6,94 g/mol) bir tanesi olan lityum metalinin kullanımına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Anot elektrodu lityum olan ilk pil 1970’de üretilmiştir. Bu piller gerçekten de çok yüksek kapasiteye sahip olmuş ve kısa zaman içerisinde saat, hesap makinesi ve taşınabilir tıbbi cihazlarda kullanıma sunulmuştur.

Lityum iyon pillerle ilgili olarak ilk çalışmalar Exxon ve grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Geliştirmiş oldukları pilde pozitif elektrot olarak TiS_2 , negatif elektrot olarak lityum metali ve iletkenliği sağlayan elektrolit olarak ise dioksalan içerisinde perklorat kullanılmıştır [15]. TiS_2 bileşiği çok kararlı bir yapıya sahip olup lityum ile kolaylıkla tersinir reaksiyonlar gerçekleştirebilmekteydi. Ancak bu pilin kullanımı sonrası birçok problem ortaya çıkmıştır. Bunun temel nedeni lityum metal elektrotunun yüzeyinde büyüyen dendritik yapılar olmuştur. Bu yapıların oluşumu ise elektrolit ve lityum metalinin etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Zamanla büyüyen dendritlerin separatörü parçalayarak kısa devrelerin meydana gelmesine ve bu kısa devrelerin yangın ve hatta patlamalara neden olduğu gözlenmiştir. Bu tür problemlerin ortaya çıkışı ile araştırmacılar farklı malzeme türleri üzerinde çalışarak lityum metali yerine lityum alüminyum alaşımı üzerine yoğunlaşmıştır [16].

Dey ve grubunun 1971’de yapmış olduğu bir çalışmada lityum alaşımlarının organik elektrolitler içerisinde elektrokimyasal tepkimeler gerçekleştirdiğini ispat etmiştir [17-21]. Lityum alaşımlarının enerji yoğunlukları saf lityum metali ile karşılaştırıldığında iki ya da üç kat daha düşük hale gelmiştir [22-24]. Bunun yanı sıra lityum metalinin alaşım matrisine girişi ya da çıkışında ortaya çıkan elektrokimyasal enerji de yetersiz olmuştur. Bu ise alaşım anotlarının daha hızlı bir şekilde bütünlüğünün bozulmasına ve zamanla anotta çatlaklara ve parçalanmalara neden olmuştur.

Anot malzemesi olarak lityum alaşımları kullanan şarj edilebilir lityum iyon pillerinin servis ömrü buna bağlı olarak oldukça düşük değerler vermektedir. Sonrasında yapılan çalışmalarda ise grafitin boyutsal olarak oldukça kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Lityumun karbon yapısı içerisine girmesi ile oluşan LiC_6 lityumlandırılmış grafitin oluşması ile katmanlar arası mesafenin maksimum % 10 olduğu gözlemlenmiştir [25]. Bunun yanı sıra, daha ağır olan halojenürlerin yerini alabilecek olan oksitler gibi bir takım malzemelerin araştırmasında da yeni başarılar elde edilmiştir [26-27].

Goodenough ve arkadaşları Li_xMO_2 ailesine ait ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ ya da Mn) bir takım katot malzemesi üretimini gerçekleştirmişlerdir [28-29]. 1980'lerin sonuna gelindiğinde ise anot, katot ve elektrolit uyumluluğu düzgün olan lityum iyon pillerin üretimi tam anlamıyla gerçekleştirilebilmiştir. Lityum iyon pillerin bileşenlerinin tam olarak açıklanabilmesi ilk olarak Murphy [30] ve sonrasında ise Scrosati [31] ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Nihai olarak da Sony [32] ticari olarak ilk lityum iyon pili piyasaya sürmüştür. Günümüzde lityum iyon piller tüketici elektroniğinde, hibrit araçlarda, askeri uygulamalarda, uzay ve özellikle kablosuz iletişim teknolojisinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

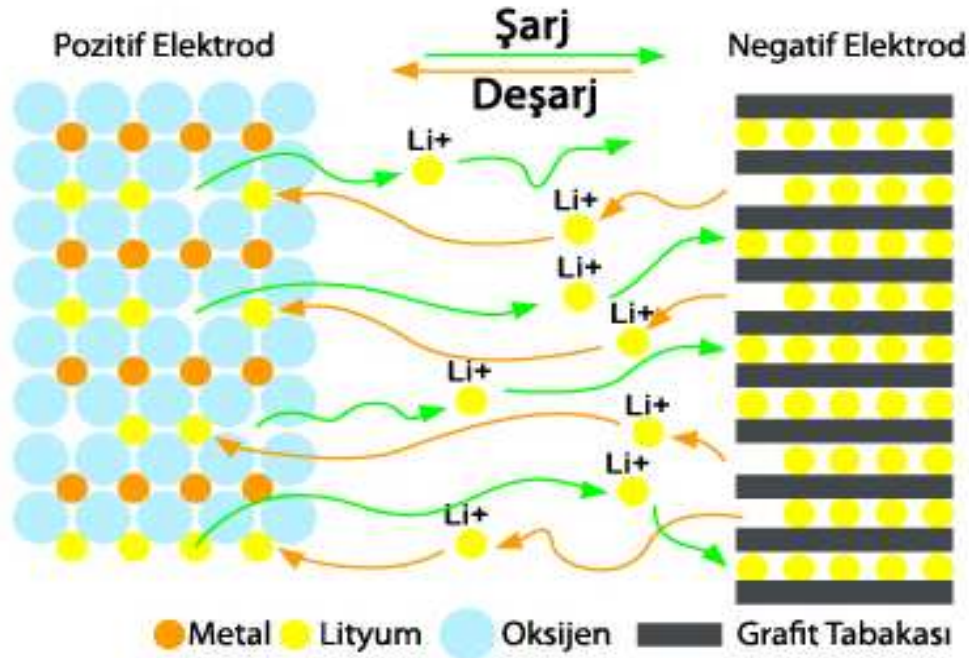


Şekil 2.4. Hacimsel ve spesifik enerji yoğunluklarına bağlı olarak pil türlerinin karşılaştırılması [33]

2.4. Lityum İyon Pillerin Temel Prensipleri

Temel bir lityum iyon pili pozitif bir elektrottan (katot), negatif bir elektrottan (anot), çözülmüş tuzlar içeren bir elektrolitten (sıvı çözelti ya da katı) ve iki elektrodu birbirinden ayıran bir ayırıcıdan meydana gelmektedir. Lityum iyonları elektrotlar arasında sürekli olarak bir geliş ve gidişi sağlar. Lityum iyon pillerin temel çalışma prensibi Şekil 2.5’de şematik olarak gösterilmiştir.

İlk olarak boşalma süreci esnasında lityum iyonları katottan ayrılarak elektrolit yoluyla separatörden (ayırıcıdan) geçer ve anot malzemesi ile bir bileşik oluştururlar. Yine aynı benzer şekilde katottan serbest hale geçen elektronlar ise anot malzemesi tarafından tutulurlar. Bunun tam tersi durumunda dolma işlemi meydana gelir. Döngüler esnasında yüksek verimlilik ve uzun çevrim ömrü elde edebilmek için anotta bulunan lityum iyonlarının katot malzemesine herhangi bir zarar vermeden ya da kristal yapıda bir değişikliğe uğramadan geçmesi oldukça önemlidir.



Şekil 2.5. Tipik bir lityum iyon pil hücresinin şematik olarak gösterimi [34]

Bir lityum iyon pil sisteminin tasarımında yüksek bir çalışma voltajı elde edilebilmesi için doğru elektrot çiftlerinin ve elektrolitin seçilmesi büyük bir önem taşır. Yüksek bir pil gücü için ise daha küçük partikül boyutuna sahip aktif maddeler, uygun dizilim ve kristal kusur olacak şekilde dizayn edilmelidir ve difüzyon uzunluğu gücü kısaltırken reaksiyon bölgesine ek olarak lityum iyon difüzyon katsayısının geliştirilmesi gücü artırabilir. Yüksek pil enerjisi tasarımı lityum ilave tabanlı karbon anottan lityum alaşım reaksiyon tabanlı metal ve metal kompozitlere doğru geçişe itilmiştir [35]. Yüksek bir çalışma voltajı ise çok küçük anot ve katot elektrotlarının çok yüksek verime sahip olmalarından geçer

2.5. Lityum İyon Pillerin Avantajları

—Li iyon piller diğer kimyasallarla hazırlanan denklere oranla sıklıkla çok daha hafiftirler. Bunun sebebi lityum iyon pillerin en üst seviyede doldurulabilme yoğunluklarıdır.

—Li-iyon piller küçük ve taşınabilir.

—Yüksek enerji: Spesifik enerji yoğunluğu; ~202 Wh/kg; Enerji yoğunluğu ~300 Wh/L.

—Lityum piller özel olarak bertaraf edilmesi için yeterli miktarda zararlı ve zehirli madde içermez.

—Uzun çevrim sayısı; (1000 çevrimden daha fazla) vardır.

—Li-iyon pilleri, aynı boyuttaki Ni-MH pillerin dört katı güce sahiptir. Böylece uzun zaman (birkaç yıl) kullanılabilir.

—Geniş kullanım sıcaklığı mevcuttur.

—Li-iyon piller için hafıza etkisi sorunu yoktur, dolayısıyla bu pilleri şarj etmek için tam olarak boşalmalarını beklemek gerekmez.

—Ayrıca yine aynı nedenden dolayı şarjı yarıda kesmek pil için olumsuz bir etki yaratmaz [36].

2.6. Lityum İyon Pillerin Dezavantajları

—Li-iyon pillerin en belirgin kusuru kullanım ömürlerinin üretim tarihlerinden itibaren başlamasıdır. Üretildiklerinden sonra şarj edilseler de edilmeseler de ömürleri üretim tarihinden itibaren azalmaya başlamaktadır. Ancak bu kusur muhtemel müşterilere (topluma) pek duyurulmaz.

—% 100 şarj seviyesindeki ve çoğunlukla 25 °C derece sıcaklıkta bulunan tam dolu tipik bir pil, geri dönüşü olmayacak şekilde her yıl kapasitesinin % 20 sini kaybeder. Bu kapasite kaybı ürünün üretim tarihinden itibaren başlar ve pil hiç kullanılmasa bile devam eder. Değişik depolama/saklama dereceleri değişik pil ömrü kayıplarına yol açmaktadır. 0 °C’de % 6, 25 °C’de , % 20 ve 40 °C’ de % 35 kayıpla karşılaşılabilir.

—Eğer lityum iyon pil % 40 dolu olarak depolanırsa/saklanırsa pil kapasitesindeki kayıp değerleri düşer. Bu değerler % 40 dolu pilde 0 °C’de % 2’ye, 25 °C derecede % 4’e, 40 °C derecede ise % 15’e düşer.

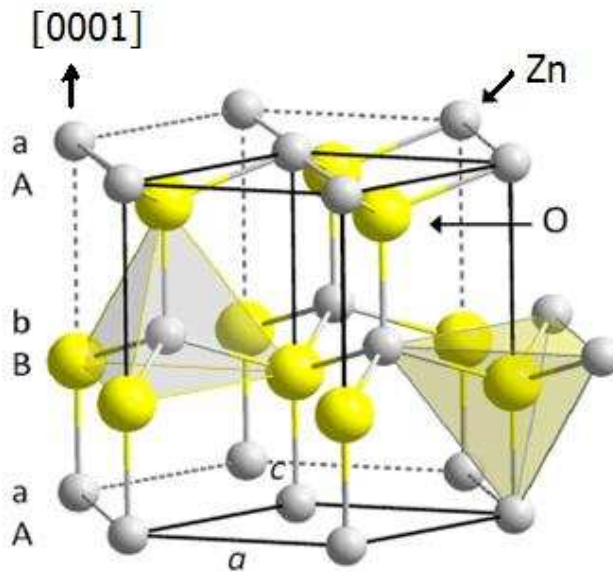
—Eğer pil % 0 a kadar boşaltılırsa bu durum "tam boşaltma" olarak adlandırılır ve bu durum pilin kapasitesini düşürür. Yaklaşık olarak 100 tam boşaltma pilin kapasitesinde % 75 ten % 80’e kadar bir kapasite kaybına yol açar. Dizüstü bilgisayarlar ya da cep telefonlarında kullanıldığında bu kayıpların anlamı üç-beş yıllık bir kullanımın ardından pilin kapasitesinin kullanılamayacak kadar düşecek olmasıdır.

—Li-iyon piller hafıza etkisinden etkilenmezler ancak nikel metal hidrür ya da nikel kadmiyum piller kadar uzun ömürlü değildirler. Hatalı kullanıldıklarında çok tehlikeli olabilirler. İleri kimya bilgisi ve gelişmiş çalışmalar gerektirdiklerinden çoğunlukla daha pahalıdırlar [36].

BÖLÜM 3. Lİ-İYON PİLLERDE KULLANILABİLECEK ALTERNATİF NEGATİF ELEKTROTLAR

3.1.Çinko Oksit (ZnO)

Optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı metal oksit yarıiletken filmler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmakta ve oldukça ilgi çekmektedir. Çinko oksit, doğada mineral zinkit olarak bulunur. ZnO bileşiği hekzagonal yapıda kristalleşmektedir ve ağ sabitleri $a = 3,24982 \text{ Å}$, $c = 5,20661 \text{ Å}$ dur. ZnO birim hücresinin hekzagonal yapısında her Zn atomu birinci kabukta dört O atomu ve ikinci kabukta on iki Zn atomu ile çevrilmiştir. Her oksijen atomu, dört çinko atomundan oluşan tetragonal (dörtgen) grubun arasında bulunur. Bütün bu dört köşeli noktalar kristale polar simetrisini kazandıran hekzagonal eksenlerle aynı doğrultudadır. ZnO yapısı sadece alternatif bir düzlem numarasında O^{-2} ve Zn^{+2} iyonlarının tetrahedral kordineli oluşmasıyla c-ekseni boyunca dönüşümlü yığılması gibi tanımlanabilir [37]. Çinko oksidin hekzagonal yapısı Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Çinko oksitin wurtzite örgüsü. Küçük daireler çinko atomlarını, büyük daireler ise oksijen atomlarını gösterir [38]

Çinkonun doğada bol miktarda bulunması ve ucuz bir malzeme oluşu çinko oksit ince filmlerin maliyetini düşürmektedir. Çinko oksit filmlerin görünür ışık bölgesinde saydam oluşu nedeniyle saydam iletken malzeme olarak çok büyük ilgi görmektedir. ZnO bileşiği görünür bölgede yaklaşık % 80-% 90 optik geçirgenliğe ve $10^{-3} - 10^{+2} \Omega\text{-cm}$ bölgesinde bir elektriksel dirence sahiptir [39].

Tablo 3.1. Çinko oksidin fiziksel özellikleri

Kristal Yapısı	Hegzagonal Wurtize
Yoğunluk	5,61-5,68 g / cm ³
Erime sıcaklığı	1975 °C
Isı sığası (kapasitesi)	25 °C' de 40,26 j mol ⁻¹ K ⁻¹ 100 °C' de 44,37 j mol ⁻¹ K ⁻¹ 1000°C' de 54,95 j mol ⁻¹ K ⁻¹
Kırılma indisi	(n): 1,95-2,10
Isıl iletkenlik	25,2 W m ⁻¹ K ⁻¹
Mohs sertliği	4-4,5
Özdirenç	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁴ Ωcm
Band genişliği	3,37eV (300K)

Çinko oksit sahip olduğu özel elektriksel ve optik niteliklerinden dolayı özellikle elektronik, optoelektronik ve bilişim teknolojilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [40-42]. Bunun yanı sıra özellikle farklı gaz türlerine karşı elektriksel hassasiyet göstermesi, yüksek oranda termal ve mekanik kararlılığa sahip olması, kolay doplanabilmesi, zehirleyici etkisinin bulunmaması ve nispeten ucuz bir malzeme olması gibi özelliklere sahip olmasından dolayı sensör alanında tercih edilen bir malzeme haline gelmesini sağlamıştır [43]. Özellikle gaz sensörü uygulamalarında tek kristal, sinterlenmiş peletler, nanoteknoloji araştırmalarında nano-tel, nano-yüzük, nano-kemer, nano-çubuk, nano-gözenek gibi çeşitli morfolojiler ve ince filmler şeklinde çalışmalara literatürde sıkça rastlanabilmektedir [44-46].

3.2. Çinko Oksit Filmlerin Elektriksel Özellikleri

Çinko oksit, II-VI grubu, geniş band aralıklı, yüksek eksiton bağlanma enerjisine (63 meV), n-tipi bir yarıiletkenidir. Band aralığı oda sıcaklığında $E_g = 3,2-3,7$ eV civarındadır. II-VI bileşik yarıiletkenlerin çoğu wurtzite kristal yapısına sahiptirler ve genellikle geniş yasak enerji aralığına sahip olma eğilimindedirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresi dört atom içerir ve bunların ikisi anyon, diğer ikisi ise katyondur. ZnO, CdO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe ve CdTe gibi malzemeler bu yarıiletkenlerden bazılarıdır. Bu malzemelerin çoğunda p-tipi iletkenlik elde edilmesi oldukça zordur ve bunun sebebi olarak stokiometrinin metal bileşene doğru kayması olarak gösterilebilir. Sonuç olarak bu yarıiletkenler büyütme metodundan bağımsız olarak n-tipi olarak büyürler (katkısız çinko oksitte n-tipi iletkenlik, stokiometriden sapmadan kaynaklanır) [47].

Serbest yük taşıyıcıları, oksijen boşlukları ve kristal örgü arasındaki boşluklarda bulunan çinko ile birlikte sığ donör seviyelerinden kaynaklanır. Bununla birlikte kristal örgü arasındaki boşluklarda bulunan oksijen ve çinko eksikliği kusurları da olabilir ve akseptör durumları oluşturabilirler. Kaplama metoduna bakmaksızın bütün katkısız ZnO filmler uzun vadede stabil olmayan elektriksel özelliklere sahiptir.

Yüksek enerjili elektromanyetik radyasyona bilinen en dayanıklı yarıiletken olması da ZnO'nun uzay uygulamalarında en çok tercih edilebilecek yarıiletken olmasında önemli rol oynar [47]. Çinko oksit filmlerin elektriksel özellikleri, kaplama metodu, ısıtma işlemi ve oksijen kemisorpsiyonuna kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Birçok araştırmacı farklı metotlarla hazırlanmış katkılı ve katkısız ZnO filmlerin elektriksel özelliklerini incelemiştir [48]

3.3. Çinko Oksit Filmlerin Optik Özellikleri

Son zamanlarda çinko oksit ince filmler, şeffaf yarıiletken malzemeler olarak büyük ilgi uyandırmaktadır. Çünkü bu malzemelerin kaplanması nispeten ucuzdur ve keskin bir UV soğurma bölgesine sahiptirler. Günümüzde hala ITO mükemmel özelliklerinden dolayı optoelektronik cihazlar için yaygın olarak kullanılmasına

rağmen, ana dezavantajı indiyum kaynak malzemesinin pahalı olmasıdır. Çinko oksit ince filmler ise şeffaf, iletken ve IR-yansıtıcı kaplamalar için uygulamalarda alternatif olarak araştırılmaktadır. ZnO filmler 0,4–2 mm dalga boyu aralığında şeffaftır. 2–4 mm dalga boyu aralığında ise filmdeki taşıyıcı yoğunluğuna bağlı olarak plazma kenar bölgesi bulunur. Katkılı ve katkısız ZnO filmlerin optik özellikleri birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır Çinko oksit filmler % 85 civarında geçirgenliğe sahiptir.

Çinko oksidin diğer avantajları ise; çinkonun ucuz, bol ve zehirli olmayan bir malzeme olmasıdır. Bu, çinko oksidin uygulamalarda yaygın olarak kullanılan kalay oksit ve ITO'ya göre daha ucuza mal olmasını sağlar.

ZnO'nun zengin kusur kimyası piezoelektrik, ferroelektrik, oda sıcaklığında ferromagnetizma, yüksek magneto-optik etki ve kimyasal sensörleri içeren geniş bir dizi özellikler ve uygulama alanları vermektedir. Termal ve kimyasal kararlılık, geniş bant aralığı ve büyük eksiton bağlanma enerjisinden dolayı ZnO aynı zamanda opto-elektronik uygulamalar için umut verici bir materyal olarak kabul edilmektedir [48].

3.4. Nano-Gözenekli ZnO Yapılar (Nano-poröz ZnO)

Nano bilim ve nanoteknolojinin odağında olan nano materyaller son yıllarda tüm dünyada yoğun bir şekilde araştırılmakta ve çalışılmaktadır. Nano yapıdaki materyallerin araştırılmasıyla bilim ve teknolojide önemli ilerlemeler sağlanmış; metal, yalıtkan ve özellikle yarıiletkenler üzerinde başarılı bir şekilde nano yapılar oluşturulmuştur. Nano yapıdaki materyallerin bir alt kümesi olarak kabul edilen nano gözenekli yapılar yüzey ve yapısal olarak bulk materyallerin sahip olmadığı eşsiz özelliklere sahiptir. Büyük spesifik yüzey alanı, büyük gözenek hacmi, düzenli gözenek dağılımı ve zengin yüzey kimyasına sahip olmasından dolayı yeni nesil fonksiyonel materyaller için umut verici bir malzeme olarak kabul edilmiştir. Güneş pilleri, sensörler, fotonik kristaller, adsorpsiyon, foto kataliz, biyoteknoloji, enerji depolama, iyon değişimi, ayrışma, biyolojik moleküler izolasyon ve saflaştırmada, yaşam bilimi, çevre mühendisliği gibi pek çok alanda çalışılmaya başlanmıştır.

Ayrıca gözenekli yapılar; nanoelek filtreler, maskeleme ve gaz sensörleri gibi önemli uygulama alanları için, yüksek yüzey hacim oranına sahip olması ve kendi doğasında olan mükemmel özelliklerden dolayı tercih edilmekte ve çalışılmaktadır.

Gözenek yapılar III-V yarıiletkenlerde ve silisyum yarıiletkeni üzerinde materyallerin özelliklerini kontrol etmek için çalışılmaya başlanmış gözenekliliğin değişimine göre materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliği değiştiği gözlemlenerek biyo-mühendislik ve nanoteknoloji alanında umut verici bir çalışma alanı olarak benimsenmiştir. Bununla birlikte II-VI yarıiletkenlerinde özellikle ZnO çalışmasıyla birlikte bilim ve teknoloji için son derece önemli alanlarda uygulanmaya başlanmıştır [2,48].

Son birkaç yılda nano boyutta ZnO ile ilgili önemli araştırmalar yapılmakta ve nano-gözenek, nano-tel, nano-kemer, nano-halka, nano-çubuk ve nano-tüp gibi çeşitli morfolojileri içeren ZnO nano yapılar farklı metotlarla oluşturulabilmektedir. Bunlar arasında nano gözenekli ZnO bileşik yarıiletkeni yüksek yüzey hacim oranına sahip olmasının yanı sıra kimyasal ve fotokimyasal kararlılık, zengin yüzey kimyası ve doğasında olan diğer mükemmel özelliklerden dolayı yoğun olarak çalışılmaya başlanmış ve nanoelek filtreler, kataliz, maskeleme ve gaz sensörleri gibi geniş ve özel uygulamalara sahip olduğu belirtilmiştir.

Yarıiletken materyaller üzerinde nano gözenekli yapıların elde edilmesi, spesifik özellik gösteren fonksiyonel materyaller oluşturmada bir alternatif yaklaşım olarak benimsenmektedir. Büyük yüzey alanı ve küçük boyutlardan dolayı nano gözenekli yapıdaki materyallerde ara yüzey kusurları ve yüzey kusurları gibi çok miktarda kusurlar oluşmaktadır Özellikle II-VI bileşik yarıiletken ZnO, görünür dalga boyu bölgesinde ve morötesi bölgedeki ihtiyaçlara cevap verebildiğinden dolayı oldukça cazip bir yarıiletken olmuştur. Yüksek kaliteli ZnO için görünür bölgede fotoluminesans (PL) şiddeti bant kenarı emisyonundan çok daha zayıftır. Buna karşın nano gözenekli yapıda ZnO yarıiletkenlerinde görünür emisyon şiddetinin çok daha güçlü olduğu belirlenmiş ve yarıiletken üzerinde oluşturulan nano yapıların bulk haldekinden çok daha özel uygulamalara sahip olduğu belirtilmiştir [48].

ZnO ince filmlerini üretmek için; sol-jel metot [49], püskürtme piroliz, metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), moleküler demet epitaksiyeli (MBE), elektrokimyasal depozisyon, anodik dağlama DC / RF sıçratma [43], kesikli lazer biriktirme [50] ve termal buharlaşma [51], gibi birçok farklı metot kullanılmaktadır. Bununla birlikte gözenekli ZnO ince filmlerinin hazırlanması oldukça zor ve kısıtlıdır.

Nano-tellerin büyütülmesi, kimyasal buhar deposizyon (CVD), metal-organik kimyasal buhar deposizyon (MOCVD), fiziksel buhar deposizyon (PVD), hidrotermal metot, buhar-sıvı-katı sentez metodu (VLS) ve template-tabanlı sentezleme gibi pek çok büyütme tekniği kullanılarak yapılmaktadır. VLS tekniği ile nanotellerin büyütülmesinde, taban malzeme üzerine nano-tellerin büyütülebilmesi için gaz halinde reaktant ve sıvı ya da eriyik kataliz arasında kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi gerekmektedir. VLS metodu, yüksek saflıkta ve tek kristal nano tellerin büyütülebilmesi için cazip bir teknik olarak kabul edilmektedir [48].

3.5. Çinko Oksit Pil Uygulamaları

Amol Muley ve çalışma arkadaşları metalik çinko peletlerini termal buharlaştırma yöntemi ile Si wafer üstüne kaplamışlardır. Nano kristal boyutlarını yaklaşık 100 nm civarında elde etmişlerdir ve yüzeyde oluşan oksidasyon nedeniyle epitaksiyel olarak büyüyen çinko oksit kabuk yapısını incelemişlerdir. XRD analizi yaparak büyümenin (200) düzleminde şiddetli bir şekilde olduğunu saptamışlardır. TEM analizi ile nanorodları resmetmişlerdir. Epitaksiyel bir çekirdek kabuğunu oluşturan Zn-ZnO yapısı elde etmişlerdir [52].

G. Gordillo ve arkadaşı C. Calderon güneş hücreleri için tasarladıkları çinko oksit tampon tabakasını reaktif buharlaştırma yöntemi ile elde etmişlerdir. Sodyum silikat camı üzerine yapılan kaplamaların dört nokta iletkenlik tekniği ile iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri yapmışlardır. Çinko oksit altlıktan biriktirilen filmlerin buharlaştırma sıcaklığı ve kısmi oksidasyon basıncı ve iletkenliğine bağlı olarak sonuçlar tartışmışlardır. 0.1, 0.2 ve 0.3 mbar a karşılık gelen AFM resimlerinden oksijen kısmi basıncının çinko oksit morfolojine olan etkisi incelemişlerdir. Artan kısmi oksijen

basıncı ile tane boyutlarının ve yüzey pürüzlülüğünün azaldığına değinmişlerdir. İletkenlik değerlerinin 10^6 ile $6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ aralığında değiştiğini bulmuşlardır [53].

Weiwei Wang ve arkadaşları rastgele odaklı çinko oksit nano tellerin silikon wafer üstüne basit bir termal buharlaştırma yöntemiyle dizilimleri üzerine çalışmışlardır. Üretim esnasında altlık sıcaklığını yaklaşık 500°C 'de tutmuşlardır kaplamayı geleneksel yollarla würtzite yapıda ZnO tek kristaller şeklinde c-ekseni boyunca büyütmüşlerdir. Nano çubukların çapları 10-100 nm ve uzunlukları da aynı şekilde 10-100 nm şeklindedir. Başlangıç malzemesi olarak (%99,98) saflıkta çinko oksit toz kullanmışlardır. Yine aynı şekilde XRD analizlerinde hegzagonal yapıda c-ekseni yönünde büyüyen çinko oksit pikleri elde etmişlerdir. Gelecekte elektronik cihazlarda kullanılabileceğine dair bir çalışma yapmışlardır [54].

J.J. Chen ve arkadaşları yüksek kaliteli piezoelektrik ZnO ince filmlerini D.C reaktif magnetron sıçratma ile saf çinko altlıktan silisyum yüzeylerde argon/oksijen atmosferinde biriktirmişlerdir. Elde edilen filmleri son derece c- eksenli odaklı ve süper yüzey düzgünlüğünde $106 \Omega\text{cm}$ üzerinde direnç değerlerinde üretmeyi başarmışlardır. Deneysel sonuçlarına göre optimum bir kısmi oksidasyon basıncında daha güçlü bir yönelme ve daha iyi bir nano kristalite ve düşük yüzey pürüzlülüğü sağladığını bulmuşlardır. Artan oksijen kısmi basıncında (Ar/O_2 1:1 den 1:3 e düştüğünde) öz direncin arttığı artan sertlik ve modülün çeşitlilik gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Tane boyutları Scherrer formülü ile 16-25 nm civarında hesaplamışlardır. En üniform yapının % 60 oksijen konsantrasyonunda elde ettiklerinden ortalama yüzey pürüzlülük değerleri R_a 'nın ise yaklaşık 7,8 ile 12 nm arasında olduğunu rapor etmişlerdir. Artan oksijen gaz konsantrasyonuna bağlı olarak elektriksel öz direnç değerlerinin $1,9 \times 10^7$ 'den $8,7 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ arttığını bulmuşlar ayrıca sertlik ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir [55].

H.I. Abdulgafour ve arkadaşları çalışmasında alternatif bir metot olan çinko oksitin seçimli büyütülmesiyle altın katalizör kullanmadan ya da bir çekirdek tabakası üretmeyi amaçlamışlardır. Toz haldeki çinkonun silikon altlık üstüne basit bir termal buharlaştırma ile biriktirilmesiyle nano çiçek şeklinde yapılar elde ederek analiz

yapmışlardır. Kristalin boyunun 44,2 nm olduğunu ve ZnO'in (101) düzleminde büyüdüğünü ve üretimin 850 °C'de olduğunu kaydetmişlerdir [56].

3.6. Çinko Oksidin Kullanım Alanları

Çinko, dünyada yıllık kullanım miktarı açısından demir, alüminyum ve bakırdan sonra gelir.

—Elektronik olmayan uygulamalarda; çinko oksit, sulu boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayinde aktivatör olarak kullanılır.

—Reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunur ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önler. Yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur. Bebeklerin bez bağlanan bölgelerinde çok az miktarda kullanılarak ciltte meydana gelebilecek kızarıklıklar önlenabilir. Yasa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde de kullanılır.

—Çinko, pek çok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşenidir. Cildin ve kasların erken yaşlanmasını önleyen anti-oksidan özellikler taşıdığına inanılmaktadır.

—Çinko oksit Al ile şeffaf iletken oksit (TCO) olarak bant aralığı ve daha az toksik olması sebebiyle indiyum kalay oksit (ITO) yerine kullanılır.

—Korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde, ayrıca enerji tasarrufu ve ısı yalıtımı amaçlı pencerelerde,

—Pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında,

—Genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında,

—Pillerin gövdelerinin yapımında kullanılır.

—Ledlerde (ışık yayan diyod), saydam ince film transistörlerde ve nano yapılarda,

—Çinko klorür, deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak kullanılır.

—Çinko sülfür, karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında kullanılır.

—Çinko metil, $(Zn(CH_3)_2)$ pek çok organik maddenin sentezinde kullanılır.

—Gaz sensörlerinde, güneş pillerinde ve sıklıkla fotodedektörlerde uygulama alanı bulur [43,48,57].

BÖLÜM.4. ÜRETİM TEKNİKLERİ

4.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) Yöntemi İle İnce Film Kaplamalar

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) tekniği malzemelerin yüzey karakteristiklerini istenilen doğrultuda değiştirebilen ve endüstrinin birçok alanlarında kullanılmaya başlayan yüzey modifikasyon tekniğidir. Yüzeyleri bu yöntemle iyileştirilen metallerin aşınma ve korozyon dayanımları, kullanıldıkları yerlerdeki ömürleri artmaktadır.

İleri teknoloji malzemeleri ile tanışan tüketici firmalar, üretici firmalardan sürekli olarak daha üstün performanslı ürün talebinde bulunmaktadır. Bazı durumlarda dekoratif ve üstün özellikli ürünlerin elde edilebilirliği, yüzey kaplama işlemleri ile malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi yoluyla mümkün olmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda yüzey kaplama teknolojileri: optik amaçlı, elektrik-elektronik sanayisinde kullanım amaçlı, dekoratif amaçlı, korozyondan korunma amaçlı, tribolojik amaçlı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [57].

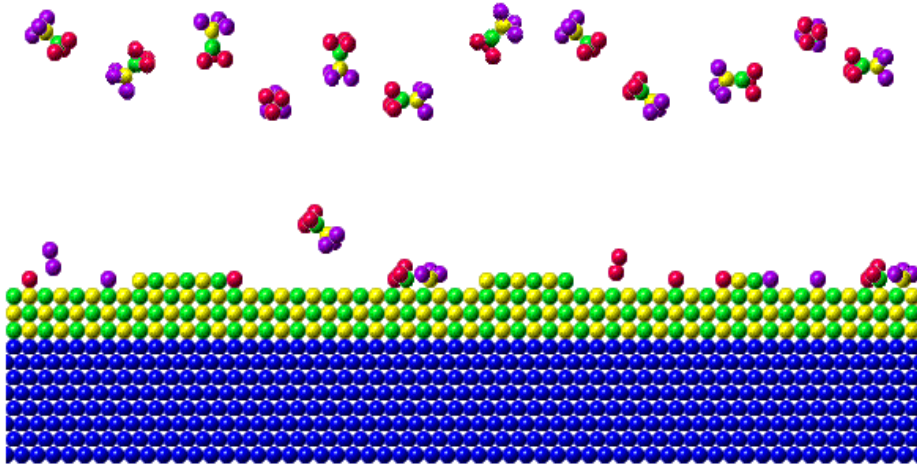
Malzeme yüzeylerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesine imkân sağlayan kaplama teknikleri, kaplama malzemesinin bulunduğu fiziksel hale göre, gaz halinden, çözültiden, sıvı veya yarı sıvı halden yapılan kaplamalar olarak ana başlıklara ayrılırken bunlarda kendi aralarında çeşitli alt gruplara ayrılmaktadırlar.

Çeşitli kaplama yöntemlerinin uygulama alanlarını belirleyen iki parametreden bahsedilebilir. Bu parametreler kaplama işleminin yapıldığı sıcaklık ve kaplama işlemi sonrası elde edilebilecek kaplama kalınlık aralığıdır. Kaplama kalınlığı angströmden mikrometreye kadar değişebilir. Gaz halinde yapılan kaplama tekniklerinden olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleri endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım alanlarına sahiptirler.

Özellikle PVD yönteminin diğerlerine nispeten daha düşük işlem sıcaklıklarda yapılabilmesi ve geniş kaplama kalınlık aralıklarında kaplamaların elde edilebilmesi, PVD yöntemine daha geniş kullanım alanları sunmaktadır [57].

4.2. PVD Teknikleri

PVD tekniği, vakum altında bulundurulanan malzemelerin buharlaştırılarak veya sıçratılarak atomların yüzeyden kopartılması ve kaplanacak olan alt malzeme yüzeyine (atomsal veya iyonik olarak) biriktirilmesi esasına dayanır (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Malzeme yüzeyine (atomsal veya iyonik olarak) birikme

Faraday'ın 1850 yılında metalleri vakum altında buharlaştırarak ürettiği kaplamalar, PVD yönteminin ilk uygulaması olarak kabul edilebilir. 1888 yılında Kundt bu yöntem ile üretilmiş ince filmlerin yansıtma özellikleri üzerine bir takım çalışmalar yapmıştır. Bunu takip eden yıllarda, ince metal film tabakaların kinetiği, gazların difüzyonu ve gaz-metal reaksiyonları üzerine bir takım akademik çalışmalar yapılmıştır. II. Dünya Savaşı yıllarında vakum teknolojisinde elde edilen gelişmeler neticesinde PVD tekniği, endüstriyel uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır [58].

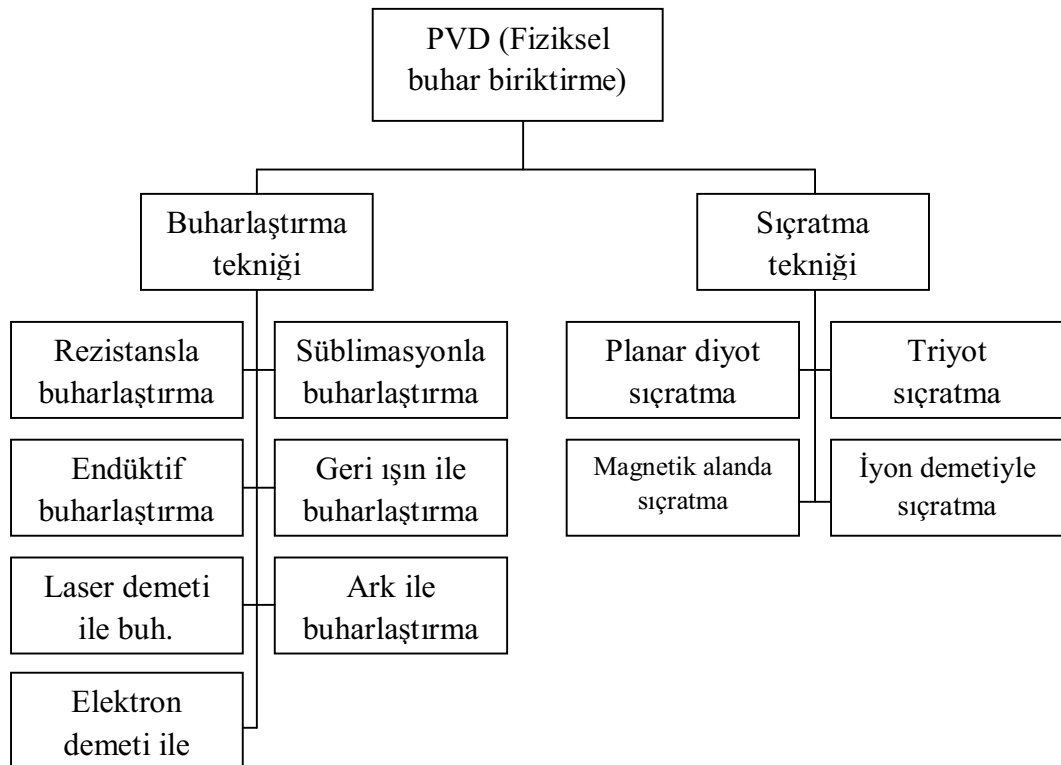
Buharın oluşma mekanizmalarına göre PVD yöntemleri üçe ayrılır:

1. Buharlaştırma
2. Sıçratma
3. İyon kaplama

Üç farklı fiziksel buhar biriktirme prosesi vardır; buharlaştırma, sıçratma ve hibrit bir proses olan iyon kaplama mevcuttur. Her üç yöntem aracılığı ile elde edilen gaz fazının, ortama verilen diğer bir reaktif gaz ile reaksiyona geçirilmesi durumunda, yukarıda sayılan yöntemler reaktif buharlaştırma, sıçratma veya iyon kaplama olarak anılır [58].

Elde edilen gaz atomları, kaplanacak olan malzemeye uygulanan 0.2-5 kV'luk yüksek negatif potansiyelin varlığı ile oluşan şerare etkisine maruz kalarak iyonize olurlar. Elde edilen bu iyonların alt malzeme üzerine biriktirilmesi neticesinde oluşan kaplamaya iyon kaplama adı verilir [59]. Tablo 4.1'de fiziksel buhar biriktirme çeşitleri görülmektedir.

Tablo 4.1:PVD (fiziksel buhar biriktirme) çeşitleri



PVD prosesinin elektrolitik kaplama, plazma sprey ve CVD ile karşılaştırıldığında birçok avantajı vardır;

1. Bileşiklerin biriktirilmesinde çok yönlüdür. Hemen hemen herhangi bir metal, alaşım, refrakter veya intermetalik bileşim, bazı polimerik tipte malzemeler ve onların karışımları kolaylıkla biriktirilebilir.

2. Nadir mikro yapılar ve yeni kristalografik modifikasyonların (amorf yapılar) üretimi mümkündür.

3. Altlık sıcaklığı sıfırdan yüksek sıcaklıklara kadar geniş bir aralıkta değişebilir.

4. Yüksek biriktirme hızlarında kaplamalar yapılabilir.

5. Kaplamalar yüksek saflığa sahiptirler.

6. Altlık ile kaplama arasında mükemmel bağlanma vardır.

7. Kaplamadan sonraki yüzey altlığına eşit olarak mükemmeldir.

8. Çok önemli ekolojik faktör olan kirlilik ve artıkların eliminasyonu mümkündür

PVD prosesinin sınırlamaları da vardır;

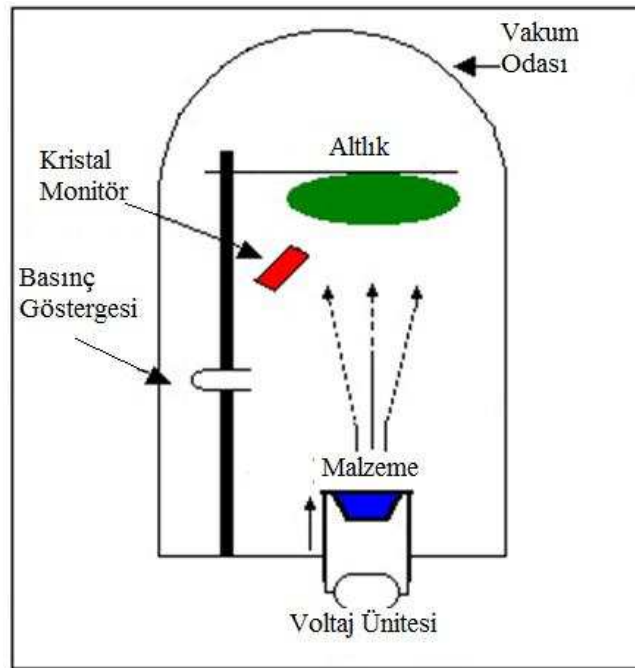
1. Belirli istisnalar ile birlikte polimerik malzemelerin biriktirilmesinde yetersizdir.

2. Proses ekipmanları yüksek derecede gelişmiştir ve bu nedenle başlangıç maliyeti yüksek bir yöntemdir [60].

4.3. Termal Buharlaştırma

Termal buharlaştırma çalışmaları 1800'lü yılların sonlarında denge buhar basıncını belirleyen H. Hertz ve S. Stefan tarafından başlatılmıştır. 1909 yılında Knudsen bir nokta kaynağından buharlaşma için kosinüs dağılımı kuralını bulmuştur. 1915'te de Hert-Knudsen eşitliği ortaya çıkmıştır. 1884 yılında akkorla ısıtma ile termal buharlaştırma ve film biriktirmesini ilk olarak uygulayan Edison 1894'te patent almıştır. 1887 yılında Nahrwold platinin süblimasyonunu ve 1917'de de Stuhlmann gümüş teli buharlaştırmıştır. İlk olarak vakumda termal buharlaştırma ise 1912 yılında Von Pohl ile Pringsheim tarafından yapılmıştır [61].

Üç farklı fiziksel buhar biriktirme prosesi vardır; buharlaştırma, sıçratma ve hibrit bir proses olan iyon kaplama mevcuttur. Buharlaştırma prosesinde bir kaynaktan bulunan malzemeden buhar üretilir. Bu kaynak direk direnç, radyasyon, Eddy akımları, elektron ışını, lazer ışını veya arkla ısıtılır. Diğer fiziksel buhar biriktirme yöntemlerine göre daha az karmaşık ve daha ekonomiktir. Sistem istenilen malzemeyi buharlaştırabilmek için bir buharlaştırma kaynağı ve buharlaştırma kaynağını görebilecek uygun bir bölgeye yerleştirilen altlıktan oluşur. Proses vakumda (10^{-5} – 10^{-6} torr) gerçekleştirilir bu yüzden buharlaşan atomlar altlık üzerine yoğunlaşmadan önce çarpışmadan düz bir hat boyunca transfer olurlar. Altlık genellikle potansiyel bir zeminedir [60]. Şekil 4.2’de bir termal buharlaştırma sistemi basit olarak gösterilmiştir



Şekil 4.2. Termal buharlaştırma sisteminin kesitten görünümü [62]

Termal buharlaştırma esnasında altlık ısıtılabilir ve/veya istenilen potansiyelde DC/RF kaynağı ile bias uygulanabilir. Buharlaştırma 10^{-5} – 10^{-7} torr vakumda gerçekleştirilir. Bu basınç aralığında atomların ortalama serbest yolu (MFP) (5×10^2 – 10^7 cm) kaynak-altlık mesafesi ile karşılaştırıldığında çok büyüktür. Bu nedenle buharlaşan atomlar düz bir hat boyunca çarpışma olmadan altlık üzerine yoğunlaşır. Bazı durumlarda argon gibi uygun bir gaz 5–200 m torr basınçta ortama verilerek

ortalama serbest yol azaltılabilir. Böylece kaynaktan altlığa geçişte çok yönlü çarpışmalar meydana gelerek üniform kalınlığa sahip kaplamalar elde edilir. Bu teknik gaz sıçratma veya basınç kaplama olarak isimlendirilir [63].

4.3.1. Malzemelerin buharlaştırılması

Genellikle birçok element buharlaşır fakat krom (Cr), kadmiyum (Cd), magnezyum (Mg), arsenik (As) ve karbon (C) gibi elementler süblimleşir. Antimon (Sb), selenyum (Se), titanyum (Ti) gibi malzemeler ise süblimleşme ile buharlaşma arasındadır. Örneğin krom (Cr), 10^{-2} torr basınçta ergime sıcaklığının altında $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de süblimleşerek buharlaşır. Karbon (C) ise yalnızca yüksek hidrostatik basınç altında eritilebilir. Alüminyum, kalay, çinko, galyum ve kurşun gibi elementler düşük buhar basıncına sahiptirler ve kolayca erirler. Örneğin kalay, erime sıcaklığını üzerinde $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10^{-2} torr buhar basıncına sahiptir. Alüminyum ve kurşun $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10^{-2} torr buhar basıncına sahiptir [60].

Birçok element atomlar halinde buharlaşırken bazı elementler (Sb, Sn, C, Se vb.) atom kümeleri halinde buharlaşır. Kümeler halinde buharlaşan bu malzemelerde biriktirme buharını atomlar formunda elde etmek için özel buharlaştırma kaynakları kullanılır. Önemli bir nokta ise; malzeme ısıtıldığında ilk uçan kısım yüksek buhar basınçlı yüzey kirlilikleri, soğurulmuş gazlar ve yüksek buhar basıncı safsızlıklarıdır [60].

Alaşımlar ve karışımlar buhar basınçlarına bağlı bir oranda buharlaşırlar. Örneğin yüksek buhar basınçlı bileşen düşük buhar basınçlı bileşene göre daha çabuk buharlaşır. Bu ilişki Raoult kuralıdır ve seçilen malzemenin saflığından etkilenir. Bir ergime havuzundan bir alaşım buharlaştırıldığında yüksek buhar basınçlı olan düşük buhar basınçlı olana göre daha çabuk buharlaşarak azalır. Örneğin; Al-Mg (% 6,27 at) alaşımı 1919 K 'de buharlaştırıldığında Mg toplam buharlaşma süresinin % 3'ü kadar bir zamanda buharlaşır.

Alaşımların buharlaştırılması film bileşiminde bir geçiş oluşturur. Bu istenebilir veya istenmeyebilir. Örneğin; Cu-Al alaşımından polimer bir altlık üzerine bakır-

alüminyum alaşım filmi biriktirildiğinde bakır, altından daha büyük bir buhar basıncına sahiptir ve altından daha yüksek bir başlangıç hızıyla birikir. Bu ara yüzeyde bakırın zenginleşmesiyle sonuçlanır. Böylece de polimer ve film arasında iyi bir adezyon sağlanmış olur. Eğer bir malzeme diğerinden daha çabuk tükeniyorsa bir besleyici kaynakla tel veya pelet şeklinde tekrar doldurulması bazen mümkün olabilir [64].

SiO , MgF_2 , Si_3N_4 , HfC , SnO_2 , BN , PbS ve VO_2 gibi birçok bileşik süblimleşir. Bileşikler sık olarak atomlar, molekül grupları, ayrılmış veya kısmen ayrılmış moleküller halinde buharlaşır. Örneğin; SiO_2 'nin termal buharlaştırılmasında SiO_2 'ye ek olarak $(\text{SiO}_2)_x$, SiO_{2-x} , SiO , Si , O gibi birçok tür bileşik oluşur. Bu ayrışma büyük ölçüde sıcaklık ve kompozisyona bağlıdır.

Birçok monomer ve polimer, bir altlık yüzeyinde ince organik bir film oluşturabilecek şekilde buharlaşabilir. Altlığa yoğunlaşmadan önce, ısıtılmış bir fırın içinde bazı organik malzemeler çapraz bağlı olabilir. Yoğunlaşan polimer ise bir elektron ışını veya ultraviyole radyasyonuna maruz kalarak yüzeyde çapraz bağlı birikebilir [64].

4.3.2. Buharlaşma kaynakları

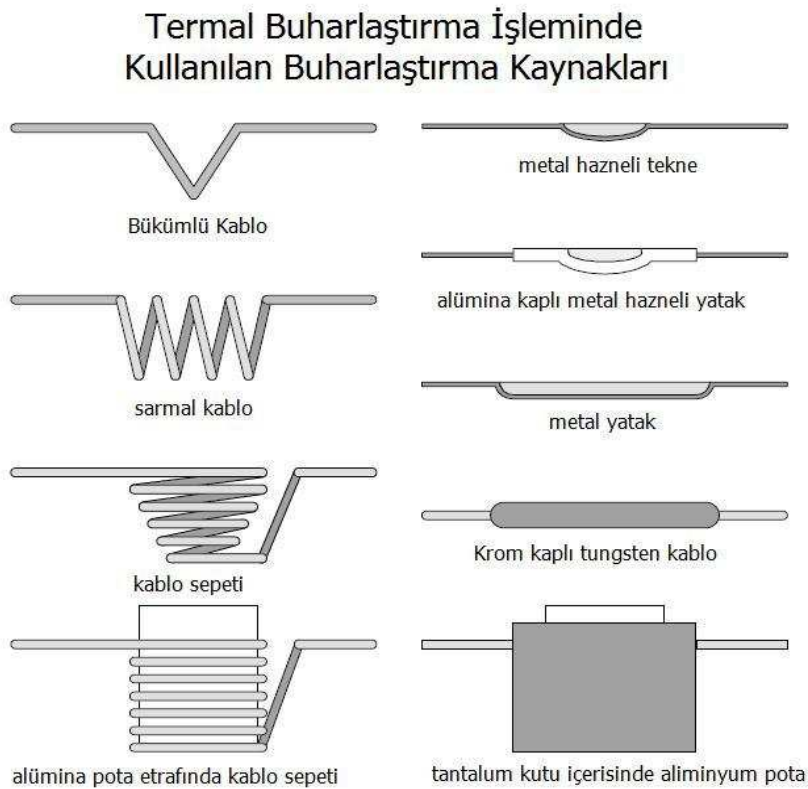
Buharlaştırma için yaygın ısıtma teknikleri dirençle ısıtma, yüksek enerjili elektron ışını, düşük enerjili elektron ışını, indüktif (RF) ısıtmadır. Dirençle ısıtma $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında buharlaşan malzemeler için en yaygın tekniktir. $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde buharlaşan malzemeler için ise odaklanmış elektron ışını en çok kullanılan yöntemdir [65]. Fakat aşağıdaki nedenlerden dolayı her malzeme için her türlü kaynak kullanılamaz.

1. Kaynak malzemesi ve buharlaştırıcı arasındaki kimyasal etkileşim biriktirme sırasında empirüte oluşumuna neden olabilir. Örnek olarak; titanyumun MgO kaynaktan buharlaştırılması oksijen ve magnezyum kirliliğine neden olur. Bu nedenle Ti , Zr gibi reaktif malzemelerin buharlaştırılmasında su soğutmalı tel pota kullanılır.

2. Metalik kaynak (W veya Ta kayıkçıklar) ve buharlaşacak malzeme (Ti) arasında reaksiyon meydana gelir. Birçok durumda yüksek sıcaklıkta iki metal karşılıklı olarak birbirlerini çözerler ve bu da kaynağın yok olmasına neden olabilir.

3. Çeşitli ısı kaynaklarında güç yoğunluğu değişebilir [60].

Dirençle ısıtılmış kaynaklar buharlaştırma kaynaklarının en yaygın kullanılanıdır. Tipik iletken kaynak malzemeleri tungsten (W), molibden (Mo), karbon (C) ve BN/TiB₂ kompozit seramikleridir [65]. Buharlaşma malzemenin içinden geçen akım sayesinde ısınan sıcak yüzeye temasla olur. Elektriksel olarak iletken ısıtıcının dirençle ısıtılması düşük gerilimlerde (<10 V) ve yüksek alternatif akımda (yüzlerce amper) gerçekleştirilir. Isıtıcı akımının yavaş bir şekilde artması birden artmasından daha iyidir. Kullanılan düşük gerilimden dolayı temas direnci kaynak dizaynı açısından önemli bir faktördür. Dirençle ısıtılmış termal buharlaştırma kaynakları Şekil 4.3’de gösterilmiştir [65].



Buharlaşmanın olmasında sıcak yüzey ve malzeme arasında iyi termal temas elde etmek için ısıtma istenen bir şeydir. Özellikle W ve Ta'da olduğu gibi malzemenin üzerindeki yüzey oksitleri birçok metalin erime sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta buharlaşır.

Odaklanmış yüksek enerjili elektron ışını refrakter metaller, cam, karbon ve seramik gibi malzemelerin buharlaştırılmasında gereklidir. Bu elektron ışını yüksek miktarda ki malzemeleri buharlaştırmak için kullanımı uygundur. Elektron ışını tabancaları 10–50 kW çalışma aralığında kullanılırlar. Yüksek güçte elektron ışını tabancaları kullanarak saniyede 50 mikrometre kadar yüksek biriktirme hızları elde edilebilir. Elektron ışını buharlaştırıcılar ultra yüksek vakumda (UHV) kullanılabilecek şekilde uyumludurlar. Elektron ışını buharlaştırıcılar genellikle dikey yönde tasarlanmışlardır fakat yüksek hızda elektron ışını kaynakları yatay yönde tasarlanmışlardır [64].

Literatürde termal buharlaştırma yöntemi ile çinko (Zn) ve çinko oksit (ZnO) ince film üretimine dair birçok çalışma bulunmaktadır. Genellikle tüp fırında gerçekleştirilen kaplamalarda farklı altlıklar ve farklı tipte hedef malzemeleri kullanılmaktadır [67-68]. Literatürdeki birçok çalışmadan farklı olarak bu projede metalik saf çinko tel parçaları farklı Ar basınçlarında direkt olarak bir kaynaktan altlık üzerine biriktirilmiştir. Bu çinko filmi Ar ve O₂ atmosferinde plazma ortamında oksidasyona uğratarak çinkoca zengin ZnO filmleri elde edilmiştir.

4.3.3.Termal buharlaştırma avantaj ve dezavantajları

Diğer PVD teknikleri ile karşılaştırıldığında vakum biriktirme sisteminin avantaj ve dezavantajları vardır.

Avantajları;

— Düz bir hat boyunca biriktirme belirli bir alanın kaplanmasını sağlamak için maskelemeye izin verir.

- Bazı malzemeler için büyük alan kaynakları kullanılabilir (Al ve Zn için “hog trough” potalar).
- Yüksek biriktirme hızları elde edilebilir.
- Biriktirme hızının gözlemi nispeten kolaydır.
- Buharlaştırma kaynak malzemesi toz, tel veya yonga gibi birçok formda olabilir.
- Buharlaştırma kaynak malzemesinin yüksek saflıkta olması nispeten pahalı değildir.
- Biriktirme ortamının istenildiği gibi temiz olmasıyla yüksek saflıkta kaynaktan kolaylıkla yüksek saflıkta filmler elde edilebilir.
- Diğer PVD teknikleri ile karşılaştırıldığında tekniği pahalı değildir.

Dezavantajları;

- Düz bir hat boyunca biriktirme kötü bir yüzey kaplaması verir. Karmaşık bağlantı elemanlarına ihtiyaç duyulur
- Karmaşık bağlantı elemanları kullanılmadığında düz bir hat boyunca biriktirme büyük yüzeyler üzerinde üniform olmayan kaplama verir [64].

4.4. Plazma Oksidasyon

Sıçratma teknikleri içerisinde en yaygın kullanımı alanı bulan teknikler plazma esaslı olanlardır. Plazma esaslı sıçratma tekniklerinde iyonize edilmiş olan pozitif yüklü bir gazın negatif yüklü hedeflere doğru hızlandırılarak çarpması sonucu hedef malzemeden kopartılan iyonların altlık malzeme üzerine çökmesi sağlanır.

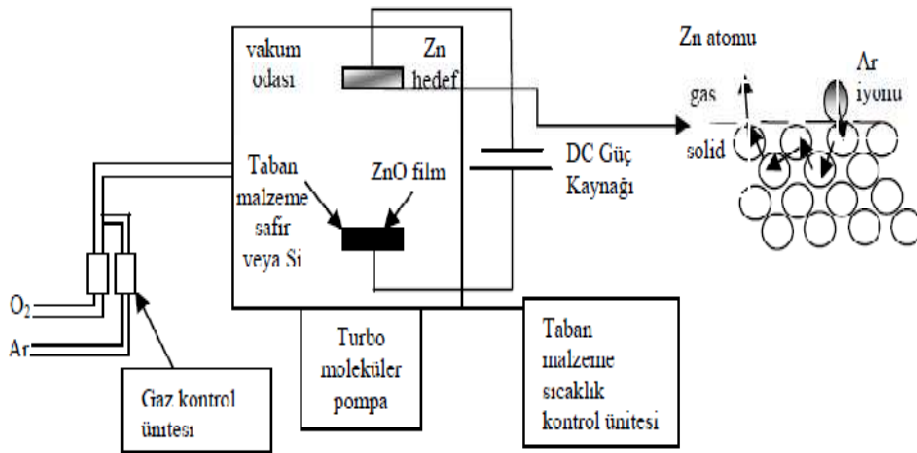
Plazma, eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon bulunduran, genellikle maddenin dördüncü hali olarak nitelenen yoğunlaştırılmış bir gazdır. Normal gazlar ısıtıldığında klasik fizik ve termodinamik kanunlarına uygun davranış gösterirler. Plazma ise bu kanunların dışında bir davranış göstermektedir. Bu nedenle bilinen gaz halinden daha yüksek enerji seviyesine ulaşmış gaz halini tanımlamak için plazma terimi kullanılmaktadır [60].

Normal gazlar yalıtkan, plazma ise iletkenidir. Elektrik arkında iki kutup arasındaki gaz iyonize olduktan sonra akım başlar ve ark ortaya çıkar. Bir elektrik arkında,

üreticinin (+) kutbunun bağlandığı iletken anot, (-) kutbunun bağlandığı iletken katot adı denir. Anot ve katot arasında tatbik edilen elektrikli gerilim sonucu elektronlar (-) kutuptan (+) kutba doğru, iyonlar (+) kutuptan (-) kutba doğru hareket ederler. Elektronların anoda geldikleri andaki kinetik enerjileri, hızlarının fazla olması nedeniyle yüksektir. Bu enerji anoda aktarıldığı zaman meydana gelen sıcaklık katottan daha yüksektir. Bu nedenle iki elektrot arasındaki bölgede maddenin dördüncü hali olan “plazma” oluşur [60].

Plazma oksidasyon işleminde ortamda ki gazların oluşturduğu plazma ile saf metal ile kaplanmış altlık oksidasyona uğratılır. Düşük basınçlarda ise bu iyonlar yüzey ile iyonun olduğu noktadaki potansiyel düşüşüne bağlı olarak değişir. Yüksek basınçlarda ise iyonlar şarj değişimine bağlı olarak fiziksel düzensizliklere uğrar. Böylelikle, yüzeyi bombardımana tutan iyonların bir enerji spektrumu olduğu söylenebilir. Katot devresindeki akım genellikle hedef üzerindeki akım yoğunluğunu (mA/cm^2) yada gücü (Watt/cm^2) tanımlamada kullanılır.

Genellikle katı bir malzemenin pozitif asal gaz iyonlarıyla bombardıman edilmesi ince film üretmek için kullanılan en eski vakum işlemidir. İstenmeyen bir etki olarak katodun aşınmasına sebep olan sıçratma (sputtering) Grove tarafından İngiltere’de 1852 yılında ve Almanya’da Plücker tarafından 1858 yılında keşfedilmiştir. Şekil 4.4 oldukça basitleştirilmiş bir katot saçtırma sisteminin şemasını göstermektedir [47].



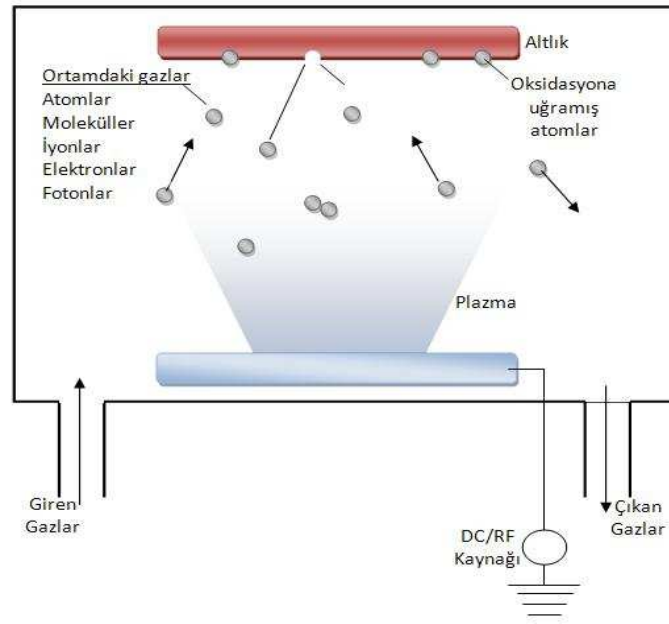
Şekil 4.4. Reaktif püskürtme büyütme metodunun ve oldukça basitleştirilmiş bir katot saçtırma sisteminin şemasını göstermektedir [47]

Büyütme işlemi daha önceden havası boşaltılmış bir vakum odasında gerçekleştirilir. Vakum odasına iki elektrot yerleştirilir. Bunlardan birisi hedef olarak adlandırılır ve büyütülecek olan filmin kaynak malzemesini sağlar. Bu malzeme çok yüksek negatif voltajdadır. Taban malzeme tutucusu hedefin tam tersine bir noktaya konumlandırılır. Üretilen filmin büyütme ortamı içerisinde istem dışı dâhil olabilen gazların bulaşmasını engellemek için başlangıç basıncı 10^{-6} mbar veya daha düşük olmalıdır. Saçtırma işleminin kendisi 10^{-2} - 10^{-3} mbar arasındaki bir basınçta meydana gelir [47].

Bir vakum pompası gerekliliği dolayısıyla mümkün olan en yüksek vakum ve mbar mertebesinde sabit ve yüksek pompalama hızı en iyi ortamı oluşturmak için gereklidir. Bu gereklilik difüzyon pompaları hatta daha iyi bir şekilde turbo-moleküler pompalar vasıtasıyla karşılanabilir. Gaz boşalmasını sürdürmek için bir gaz girişi gereklidir. Asal gazlar (genellikle argon) çalışma gazı olarak kullanılır. Yine de özel uygulamalar için herhangi bir başka gaz veya gaz karışımı da kullanılabilir [47].

Temel olarak sıçratma iyonize edilmiş olan gazın negatif olarak bağlanmış yüzeye (katot) belirli bir enerji ile çarptırılması sonrasında; yüzeyden atomların kopartılması ile bir altlık malzeme üzerine biriktirilmesi. Hedef malzemeden sıçratılan atomlar plazma içerisinde geçerek çarptıkları yüzeylere yapışırlar. Bu nedenle daha yüksek kaplama verimliliğine sahip üretimler gerçekleştirebilmek için daha fazla atomun hedef malzemeden koparılması gerekmektedir. Sonuç olarak proses esnasında hedef malzemeden kayıpların çok olduğu söylenebilir. Aynı zamanda özellikle farklı türde hedef malzemelerin kullanımı öncesinde kaplama hücresinin çok düzgün bir şekilde kaplanması da gerekmektedir. Şekil 4.5’de plazma oksidasyon düzeneği şematik olarak gösterilmiştir.

Ayrıca bu tutucu ısıtılabilir veya soğutulabilir olarak tasarımlanır. Gaz boşalımıyla üretilen pozitif iyonlar negatif hedefe doğru ivmelendirilirler. Hedefin bombardıman edilmesinin ardından itme transferi olayı nedeniyle nötral parçacıklar hedeften fırlatılır. Fırlatılan parçacıklar çalışma gazı boyunca tamamen rastgele bir şekilde dolaşırlar ve taban malzeme üzerine yoğunlaşırlar. Katı bir yüzeyden saçtırma işlemi için kullanılan iyonların enerji aralığı genellikle 10 ve 5000 eV arasındadır.



Şekil 4.5. Plazma oksidasyon sistemi

Bu çalışmada kullanılan ZnO ince filmler plazma oksidasyon metodu ile termal buharlaştırmayla saf Zn kaplanmış cam altlık üstüne O₂/Ar atmosferinde büyütülmüştür. Oksidasyon öncesi sistem önce mekanik ardından moleküler pompa ile 5×10^{-4} Pa basınca indirilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çinko oksit (ZnO) filmlerin üretimi uygulanacağı alana, tane boyut, film kalınlığı ve morfolojisine, filmlerin fiziksel özelliklerine (elektriksel, optik, enerji depolayabilme kapasitesi gibi) bağlı olarak birçok üretim yöntemi ile gerçekleştirilebilmektedir. Kaplamaların yapılacağı altlık malzemesi de bu seçim için önemli bir kriterdir.

Çinko oksit film hazırlamada kullanılan birçok metot olduğu literatür incelemesi bölümlerinde vurgulanmıştır. Bunlar arasında; ZnO sentezlemede kimyasal buhar biriktirme (CVD) [69], termal buharlaştırma-oksidasyon [70], kesikli (pulse) lazer biriktirme (PLD) [71], elektron demetiyle buharlaştırma [72], elektrolizle kaplama (electrodeposition) [73], döndürme ile kaplama gibi yöntemler kullanılabilir. Ayrıca sol-jel metodu, geniş yüzeylere az bir maliyetle uygulanabilmesi ve filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilmesi sebebiyle tercih edilmektedir.

Üretim yöntemlerinin farklı olması farklı morfolojilerin, kimyasal bileşimlerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerin, tercihi yönlenebilirliğe bağlı olarak değişkenlik göstermesine sebep olmaktadır.

Bu çalışmada ZnO filmler iki adımda üretilmiştir. İlk olarak termal buharlaştırma yöntemi ile yüksek saflıktaki (%99,98) saf Zn telin buharlaştırılması ile Zn ince filmler elde edilmiştir. Daha sonra bu filmlerin farklı argon/oksijen oranlarında farklı sürelerde radyo frekansı (R.F) plazma oksidasyonu ile ZnO filmler başarılı bir şekilde üretilmiştir. Değişen kısmi oksidasyon basıncına ve süreye bağlı olarak elde edilen ZnO filmlerin lityum iyon pillerde kullanılabilmesi için mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Anot malzemesine alternatif olarak seçilen Zn/ZnO nanokompozit filmler Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketine ait ONC MT 200 model çok fonksiyonlu PVD kaplama cihazı ile üretilmiştir.

5.1. Altlık Hazırlama

Kaplama işlemine başlamadan önce altlık hazırlama işlemi yapılmıştır. ZnO filmlerin biriktirilmesi için kullanılan altlık; sodyum silikat cam olup (3 x 3 cm) boyutlarında kaplama ünitesine bağlanmıştır. Camların temizlenmesi için çözelti solüsyonu ve gerçekleştirilen işlemler aşağıda Tablo 5.1'deki gibidir;

Tablo 5.1. Altlık hazırlama işlemleri

%25 K₂Cr₂O₇ +%75 H₂SO₄ (1:3) Çözeltisi	60 °C'de 15 dk
Aseton	(Oda Sıcaklığında)
Metanol	(Oda Sıcaklığında)
Çift Destile Su	(Oda Sıcaklığında)

İlk olarak % 25 potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) ve % 75 Sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisi hazırlanmıştır. Bir beher içerisindeki kesilmiş camlar 60 °C'de 15 dakika bekletildikten sonra aseton, metanol ve distile su ile ultrasonik banyoda durulanmış, etüvde kurutularak camlar temizlenmiştir.

5.2. Kaplama İşlemleri

Kaplamalar Genertec Technol Science Co. Ltd. şirketine ait ONC MT 200 model çok fonksiyonlu kaplama cihazı ile yapılmıştır. Kaplama ünitesi çok amaçlı ince filmler üretebilen gerek termal buharlaştırma, gerek doğru akım (DC), gerekse radyo frekansı (RF) sıçratma işlemlerini gerçekleştirebilecek kapasitededir. Yapılan kaplamalar iki adımda gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak termal buharlaştırılan çinko filmler ardından plazma oksidasyon işlemine maruz bırakılmıştır. Kaplama prosesleri boyunca herhangi bir altlık ısıtma işlemi gerçekleştirilmemiştir. Kaplama süresi ise mekanik bir kapak kullanılarak kontrol edilmiştir.

Hedef malzeme ile altlık malzemeler birbirlerine paralel olup, aralarındaki mesafe 13 cm'dir. Kaplama işlemleri 3 farklı kaplama basıncında, 3 farklı oksijen kısmi basıncı ve 3 farklı süre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Termal buharlaştırma

Termal olarak buharlaştırılacak kaynak malzemesi olarak tungsten (W) kayıkçık içine % 99,98 saflıkta çinko (Zn) tel kullanılmıştır. Sistem öncelikle mekanik pompa ardından ise moleküler pompa ile 10^{-3} Pa vakuma kadar indirilmiş ve takiben % 99,99 saflıkta argon sisteme verilerek çalışılması düşünülen basınçlar elde edilmiştir. Kaplama öncesi taban basınç $4,6 \times 10^{-4}$ Pa seçilmiştir. Plazma oluşumunda yüksek safiyetli oksijen (% 99,999) ve argon (% 99,9999) gazları tercih edilmiştir.

Termal buharlaştırma işlemi % 99,98 saflıktaki metalik çinko cam altlık üstüne tungsten kayıkçıklara 80 A akım uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Termal buharlaştırma ile yapılan çinko kaplamalar hücre basınçları sırası ile 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa olmak üzere 3 farklı basınç altında argon gaz atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

5.2.2. Plazma oksidasyon

Termal buharlaştırma yöntemiyle saf çinko kaplanan cam altlıklara plazma oksidasyon işlemi yine termal buharlaştırma işleminin yapıldığı çok fonksiyonlu ince film kaplama cihazında % 99,999 saflıkta argon ve % 99,9999 saflıktaki O_2 gazları karışımı kullanılarak yapılmıştır. Oksidasyon işlemi, 90 W radyo frekansı (R.F) gücü kullanılarak sırası ile % 12,5 oksijen + % 87,5 argon, % 25 oksijen + % 75 argon, % 50 oksijen + % 50 argon kısmi basınçları kullanılarak sırası ile 20 dk, 40 dk ve 60 dk'lık sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Film özelliklerinin optimizasyonu, üretim parametreleri ve kaplama işlemlerinin genel özeti Tablo 5.2'deki gibidir;

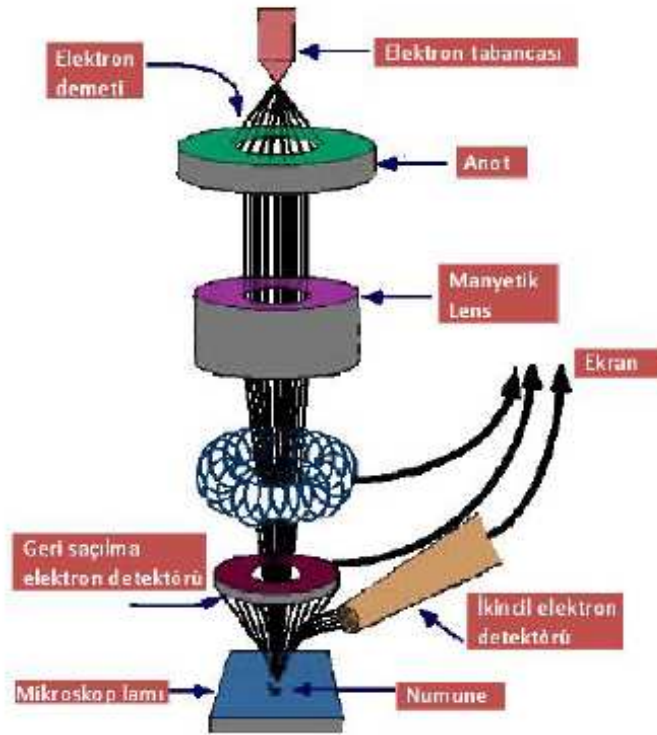
Tablo 5.2. . Çinko oksit kaplama üretim parametreleri

NUMUNELER		ÜRETİM ŞARTLARI	
Saf çinko (Zn) filmler		1 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılmış	
		1,5 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılmış	
		2 Pa Ar atmosferinde buharlaştırılmış	
Çinko oksit (ZnO) filmler	1 Pa Ar'da buharlaştırılmış	% 12,5 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk
		% 25 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk
		% 50 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk
	1,5 Pa Ar'da buharlaştırılmış	% 12,5 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk
		% 25 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk
		% 50 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk
	2 Pa Ar'da buharlaştırılmış	% 12,5 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk
		% 25 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk
		% 50 O ₂ plazma oksidasyon	20-40-60 dk

5.3. Karakterizasyon

5.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Üretilen nano taneli ince filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek için en iyi yöntemlerden biri de taramalı elektron mikroskobudur. Üretilmiş olan ince filmlerin taramalı elektron mikroskopları ile analizinde özellikle üretilmiş filmlerin boyutları, kalınlığı, yüzey pürüzlülüğü, yüzey topografyası, tane boyutu ve şekilleri, filmdeki boşluklar ve mikro çatlaklar gibi özellikleri kolaylıkla incelenebilir. Ayrıca gerek kesit ve gerekse yüzey morfolojilerinin izlenmesi yoluyla film oluşumu hakkında da detaylı bilgiler edinilebilir. Taramalı elektron mikroskobunun şematik resmi Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yapısı [74]

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

Üretilen numunelerin JEOL marka JSM 6060 LV model Taramalı elektron mikroskobunda farklı büyütmelerde yüzey morfolojisi incelenmiştir.

5.3.2. X-Işınları difraktometresi (XRD)

X ışını difraktometresi tahribatsız analiz teknikleri ailesindendir. Malzemelerin ve ince filmlerin kristalografik yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir, en basit kullanım şekli faz tanımlamasıdır. Tanımlama işlemi pratik olarak ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından yayımlanan

X-ışınları toz veri dosya katalogundan (JCPDS) alınmış standart bir patern kullanılarak gerçekleştirilir.

Elde edilen X-ışınları paternleri kullanılarak yapılacak en önemli analizlerden bir tanesi de ortalama tane boyutu hesaplanmasıdır [75]. X-ışınlarına göre hesaplanan en genel kullanılan Scherrer formülü ile tane boyutu tayini yapılmıştır.

$$D = \frac{0,9 \lambda}{w \cos \theta} \quad (5.1)$$

Denkleminde;

D = Ortalama tane boyutunu;

λ = Kullanılan X-ışınının dalga boyunu;

w = Ölçümü yapılan pikin maksimumun yarısındaki radyan cinsinden genişliğini;

θ = Bragg difraksiyon açısını ifade etmektedir.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri göz alındığında X-ışınları paternlerinden elde edilebilecek diğer önemli bilgi ise değişen kaplama şartlarına bağlı olarak tanelerin tercihli yönlenmeleri ile düzlem değişikliklerinin belirlenmesidir. Tahmin edildiği üzere değişen kaplama parametrelerine bağlı olarak tercihli yönlenmenin değişmesiyle film özelliklerinde ya ortaya çıkan değişimlerin gözlemlenmesi kaçınılmazdır. Bu amaçla tercihli yönlenmelerin belirlenebilmesi amacıyla kullanılan en genel yöntem Harris analizidir ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak tercihli kristal yönlenmesi hesaplanabilir [76];

$$P(h_i k_i l_i) = \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I(h_i k_i l_i)}{I_0(h_i k_i l_i)} \right]^{-1} \quad (5.2)$$

Denkleimde;

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

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

n = Kırınmış piklerin sayısını ifade etmektedir.

$P(h_i k_i l_i)$ değerinin 1’den büyük olması durumunda o düzlemde tercihli yönlenmenin olduğu söylenebilir [76] .

Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile oksidasyon öncesi ve sonrası faz analizi yapılmıştır. Faz analizlerinin amacı oksidasyon sonrasında çinko filminde oluşan oksit yapılarını ve büyüme yönlerini incelemektir. Filmler ince film aparatı kullanılarak 1 derecelik açı ile taranmıştır.

5.3.3. Atomik güç mikroskobu (AFM)

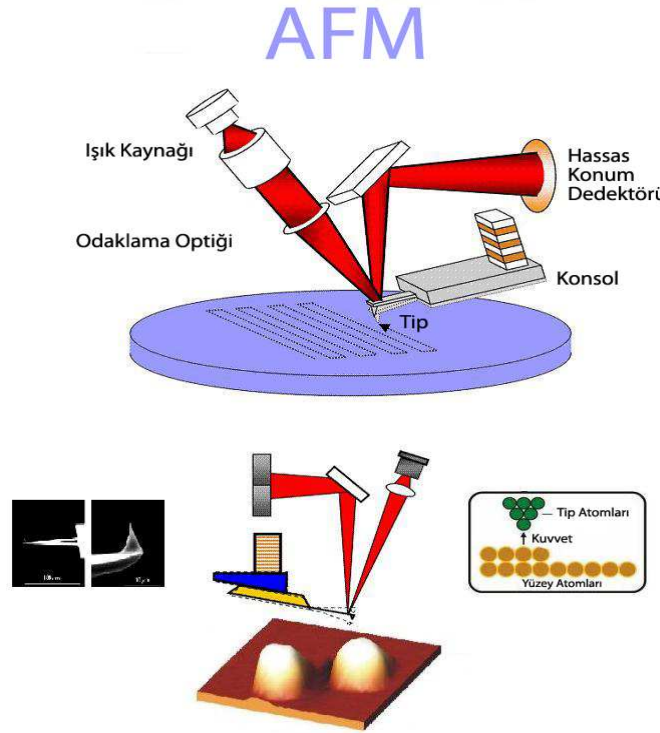
Atomik güç mikroskopları (AFM) bir tür taramalı prob mikroskop türü olup; çözünürlüğü nanometre seviyesine kadar inebilmektedir. Atomik güç mikroskobu bir ucun herhangi bir yüzey ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan kuvvet ilişkilerinin görüntülendiği bir sistemdir.

Genellikle iki moda sahiptir. Bunlar “temas” ve “temas olmayan” modlardır. Genel kullanım amacı, üç boyutlu yüzey görüntü eldesi, nanolitografi, yüzey pürüzlülüğünün tespiti, nano boyutta kalınlık ölçümü, atomik seviyede yüzey işlemleri gerçekleştirmenin yanında nano-Newton seviyesinde yüzeyin taranmasına da yardımcı olması sayılabilir [60].

AFM’ler bir numune yüzeyini yarıçapı 10 nm’den daha düşük olan bir uçla ölçer. Bu uç elastik modülü N/m’nin onda biri olan ve yaklaşık olarak uzunluğu 100 µm olan bir kantilever üzerine yerleştirilir. Piko Newton mertebesinde bir kuvvet uygulanarak numune yüzeyi ile uç arasında Angstrom ölçeğinde salınımlar elde edilir [63]. Şekil 5.2’den de görülebileceği gibi kullanılan AFM sisteminin şematik diyagramı gösterilmiştir.

Blok diyagramından da görüldüğü gibi, AFM sisteminde, ucunda numune yüzeyini taramak için kullanılan keskin bir sivri uç (iğne) ve manivela bulunmaktadır. İğne numune yüzeyine yaklaştığı zaman iğne ve numune arasındaki van der Waals kuvvetleri manivelanın bükülmesine sebep olacaktır. Bükülme miktarı bir lazer tarafından tutulur ve kullanılan AFM mod türüne göre görüntü elde edilir. SEM

ölçümlerinden farkı; numunelerin üçboyutlu görüntüsü elde edilmektedir ve numune yüzeyi incelenirken herhangi bir özel kaplamaya gerek duymaksızın görüntü elde edilebilmiştir [48].



Şekil 5.2. Atomik Güç Mikroskoplarının çalışma prensiplerinin şematik olarak gösterilmesi

AFM'lerin en önemli ölçümlerinden bir tanesi yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzey pürüzlülüğünün en önemli ölçüm yöntemlerinden bir tanesi istatistiki bir parametre olan ortalamaların kök karesidir (rms ya da Ra olarak ifade edilir) ve belirli bir alandaki Z yüksekliklerinin ortalamadan sapmasını ifade eder [77].

Ortalama pürüzlülük ise diğer bir tür pürüzlülük değeri olup; medyan düzleminden sapmaların aritmetik ortalamasını ifade etmektedir [63].

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n |Z_i - Z_{cp}|}{N} \quad (5.3)$$

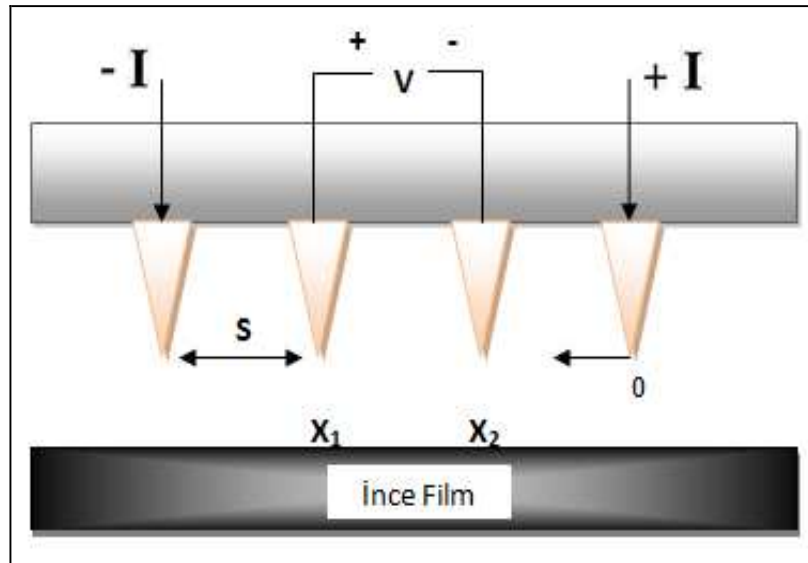
ifadesinde Z_{cp} medyan düzlemindeki Z değerini, Z_i mevcut Z değerini ve N ise belirli bir alan içerisindeki noktaların sayısını ifade etmektedir.

Bu çalışmada üretilmiş olan çinkoca zengin çinko oksit ince filmlerin özellikle R_a pürüzlülük değerleri başta olmak üzere 3 boyutlu yüzey topografyalarının görüntüleri NT-MDT/NTEGRA marka atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak alınmıştır. Numunelerin $5 \times 5 \mu\text{m}$ 'lik alanı 1 Hz'lik hızla taranmıştır. AFM cihazının kullanımı ile kaplama sonrası yapılan oksidasyon işleminde büyüyen fazların büyüme karakteristiklerini, ortalama tane boyutlarını ve tercihli büyüyen kristallerin topografyası incelenmiştir.

5.3.4. Dört noktalı elektriksel iletkenlik testleri

Dört noktalı elektriksel ölçüm cihazı birbirine eşit mesafede bulunan tungsten veya osmiyum metal uçlardan oluşan bir sistemdir. Her uç bir yay ile desteklenmektedir ve numuneye en az hasarı verir. Ölçüm sırasında bu uçlar mekanik olarak aşağı ve yukarı hareket ederler. Numunenin direncini ölçmek için yüksek akım kaynağı Şekil 5.3'de gösterildiği gibi dıştaki iki uca akım vererek iç kısımdaki iki uçtan gerilim ölçme mantığı ile çalışır. Uçlar arası mesafe (S) $\sim 1 \text{ mm}$ kadardır.

Numunelerin öz dirençleri Bell Sonics PRO4 marka dört noktalı elektriksel iletkenlik ölçüm cihazında WC uç ile 10 mA akım uygulanarak öz dirençleri ölçülmüştür.



Şekil 5.3: Dört noktalı uç sisteminin şematik gösterimi

5.3.5. Teorik kapasite hesabı

Piller taşınabilir enerji kaynakları olmasından dolayı sahip oldukları elektrokimyasal enerjilerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Elektrokimyasal hücrelerin kapasitesi pil hücresindeki elektrotların sahip olduğu enerji esas alınarak belirlenir. Lityum iyon pillerin kütle ve hacimsel kapasiteleri ise teorik olarak şarj/deşarj proseslerinde yer alan lityum iyonlarının ya da elektronların sayıları esas alınarak hesaplanır. Lityum iyon pillerin kütle ve hacimsel kapasiteleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlenebilir [2]. Denklemlerden de anlaşılacağı üzere, bir hücrenin bir molüne karşılık gelen teorik kapasitesi coulomb ya da amper-saat kullanılarak çıkarılabilir.

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

ya da;

$$\text{Kütleli Kapasite} = \frac{N \times F}{3,6 \times 10^3 \text{ sn/saat} \times M} \left(\frac{\text{mAh}}{\text{gr}} \right) \quad (5.4)$$

$$\text{Hacimsel Kapasite} = \text{Kütleli Kapasite} \times \text{yoğunluk} \quad (5.5)$$

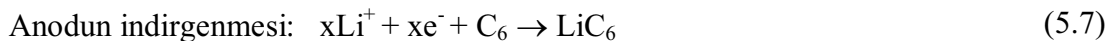
İfadelerinde ise;

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

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

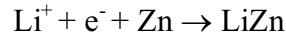
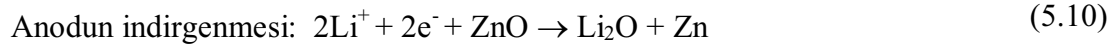
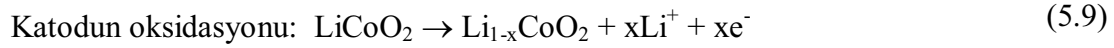
M = Elektrot malzemesinin toplam ağırlığı.

Karbon için şarj durumunda elektrotlardaki reaksiyonlar;



$$Kütlesel\ kapasite = \frac{\frac{1}{6} \times 96500 A.sn/mol}{3,6 \times 10^3 sn/saat \times 12,011 gr/mol} = 372 mAh/gr \quad (5.8)$$

Günümüzde grafitin yerine daha yüksek kütleli kapasiteye ve hacimsel yoğunluğa sahip, katot ile uyumlu halde çalışabilecek alternatif bir anot malzeme üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu tez çalışmasında anot malzemesi olarak 3,37 eV bant aralığına sahip çinko oksit yarı iletkenin kullanılması hedeflenmiştir. 3 mm kalınlığında cam altlıklar üzerine termal buharlaştırma ve plazma oksidasyon yöntemleri kullanılarak yaklaşık 3 µm çinkoca zengin ZnO tabakası biriktirilmiştir. 1 mol çinko oksit ince filminin kütleli kapasitesi (5.11) nolu eşitlik kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir [2];



$$Kütlesel\ kapasite = \frac{3 \times 96500 A.sn/mol}{3,6 \times 10^3 sn/saat \times 81,39 gr/mol} = 988 mAh/gr \quad (5.11)$$

Görüldüğü gibi anot malzemesi olarak çinko oksit kullanıldığında hücrenin kütleli kapasitesi 988 mAh/gr olmaktadır ve bu değer neredeyse anot malzemesi olarak grafitin kullanıldığında hesaplanan değerin 3 katıdır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

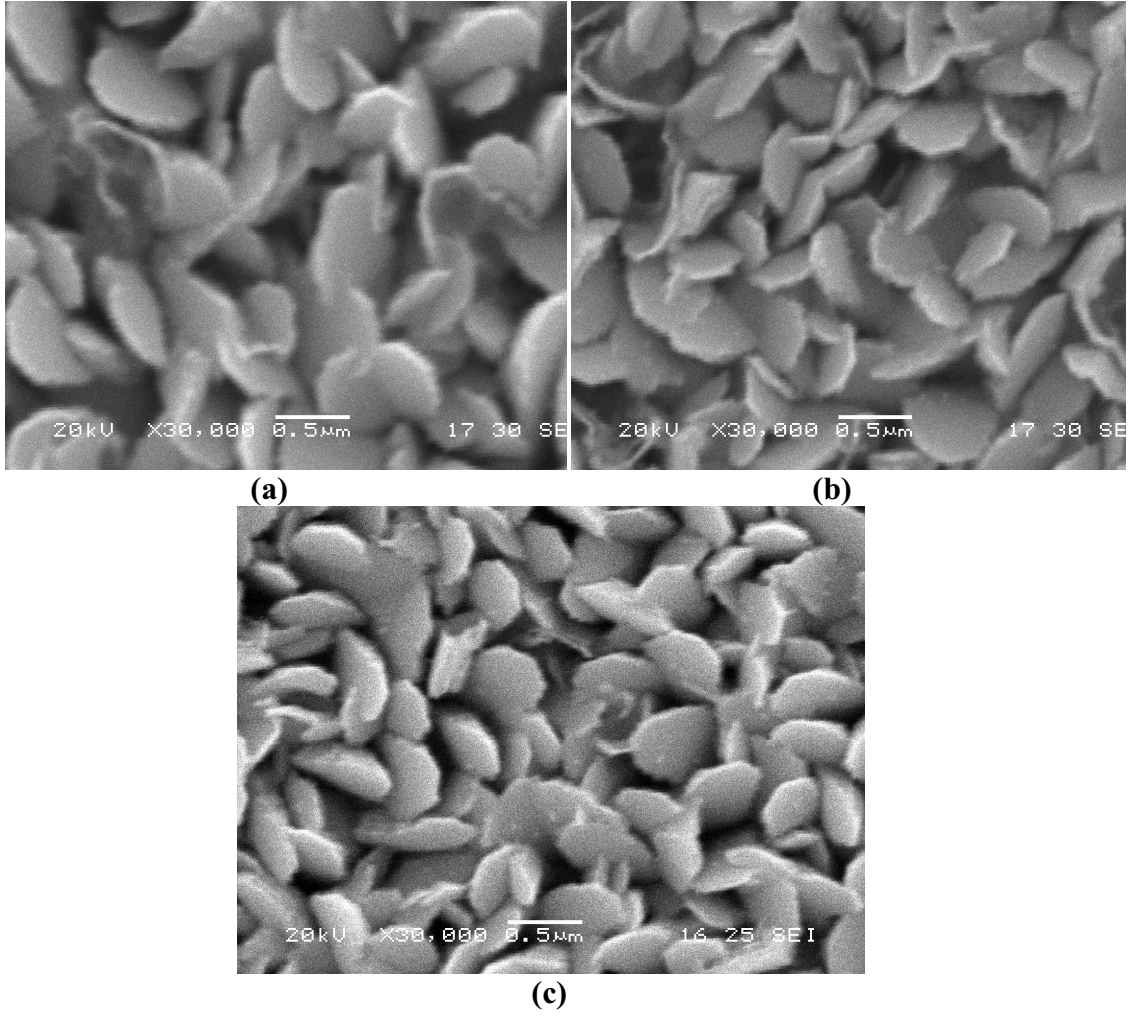
6.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İncelemeleri

%99,98 saflıktaki metalik çinkonun sırası ile 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa Ar kısmi basınçlarında termal olarak buharlaştırılarak cam altlık üzerine biriktirilmesiyle elde edilen saf çinko filmlerinin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 6.1’de sunulmuştur.

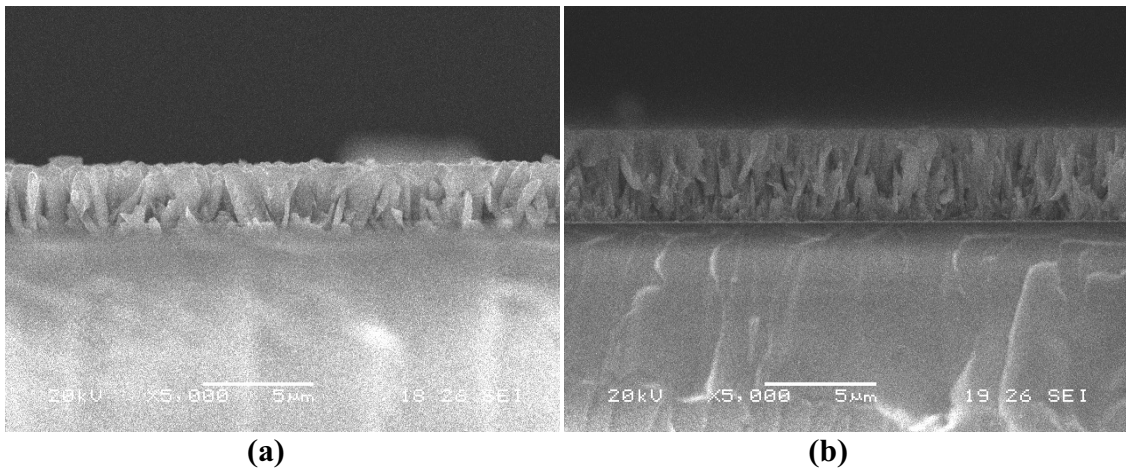
Şekillerden de anlaşılaçağı üzere yüzey morfolojisi incelendiğinde yaklaşık 200 nm ile 600 nm çaplarında ve oldukça ince kalınlıkta ve yüksek oranda porozite içeren yapraksı yapıların elde edildiğı gözlemlenmiştir. Kaplama basıncının yükselmesi ile yaprak çapların daha da küçüldüğü görülmüştür.

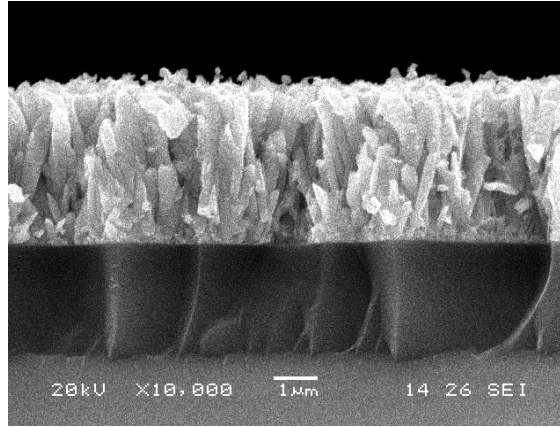
Saf çinko ince filminin kesit görüntüsü Şekil 6.2'deki gibidir. Şekilden de anlaşılaçağı üzere cam altlık üzerinde film kolonsol olarak büyümüştür. Tane yüzeylerinde önemli derecede adatom difüzyonu gerçekleşmesine bağılı olarak yoğun kristalli sınırlarla birbirlerinden ayrılmış kolonsal bir yapı meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra elde edilmiş filmin yüksek oranda mezoporlu yapıya sahip olduğı ve bu porların altlık tabanına kadar uzandığı görülmektedir.

Termal buharlaştırma basıncının artırılması ile elde edilen ince filmlerinin kesitlerinden görülmekte olan kolonsal yapının da gittikçe küçüldüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 6.1. x30.000 büyütmede sırası ile (a) 1 Pa Argon, (b) 1,5 Pa Argon ve (c) 2 Pa Argon kısmi basınçlarda üretilmiş olan saf çinko filmlerinin SEM görüntüleri





(c)

Şekil 6.2. Saf çinko ince filmlerinin sırası ile (a) 1 Pa Argon, (b) 1,5 Pa Argon ve (c) 2 Pa Argon kısmi basınçlarda üretilmiş olan saf çinko filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri

Argon kısmi basıncındaki artışlara bağlı olarak ortalama tane boyutunun azalması; atomların kinetik enerjilerinin artması ile açıklanabilir. Artan atom kinetik enerjilerine bağlı olarak buharlaştırma kaynağı ile filmin büyüdüğü yüzey arasındaki ortalama serbest yol artmakta ve buna bağlı olarak yüksek argon kısmi basınçlarında daha ince tane boyutlu filmlerin elde edilmesi sağlanmaktadır [78].

Sırası ile 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları altında üretilmiş olan saf çinko filmlerinin oksidasyon sonrası SEM görüntüleri Şekil 6.3 ile Şekil 6.11 arasında verilmiştir. Elde edilen çinko oksitlerin literatürde aynı yöntemle yapılan kaplamalarla kıyaslandığında aynı morfolojide wurtzite hegzagonal yapıda olduğu görülmüştür [55]. Altıgen yapıların ince bir tabaka ile adım adım üst üste yığınlar şeklinde büyümesiyle kitap yaprakları görünümünde görüntüler elde edilmiştir.

Şekil 6.3'te çinko oksit numunelerinin yüzey morfolojileri eş eksenli taneler şeklinde görülmektedir. Bunun yanı sıra, artan oksijen kısmi basıncıyla birlikte yapraksı yapılarda hacimsel genleşmeler meydana gelmiş ve buna bağlı olarak mezoporlu yapıda azalmaların meydana geldiği anlaşılmıştır. Daha yüksek kaplama basınçları altında üretilmiş saf çinko filmlerin tane boyutlarının daha düşük olması nedeniyle yüzey alanı artmış ve oksijen difüzyonu daha hızlı gerçekleşmiştir.

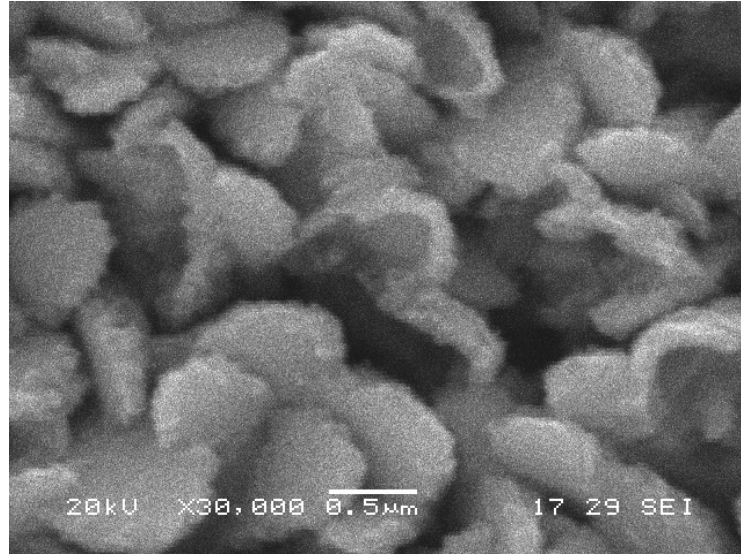
Şekil 6.5'te 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 oksijen kısmi basıncında elde edilmiş yüzey morfolojileri gösterilmiştir. Artan oksijen kısmi basıncına ve süreye bağlı olarak görüntüler irdelendiğinde ince yapraksı saf çinko yapısının üzüksü yapıya döndüğü görülmektedir (sırası ile 20 dk, 40 dk ve 60 dk oksidasyon süreleri sonunda).

Şekil 6.3 (a-b-c), Şekil 6.6 (a-b-c) ve Şekil 6.9 (a-b-c)'te artan çinko kaplama basıncına bağlı olarak ise oksidasyon işleminin daha hızlı gerçekleştiği, yapraksı yapının ise daha hızlı bozularak daha yuvarlak hatlı üzüksü yapıya dönüştüğü görülmüştür.

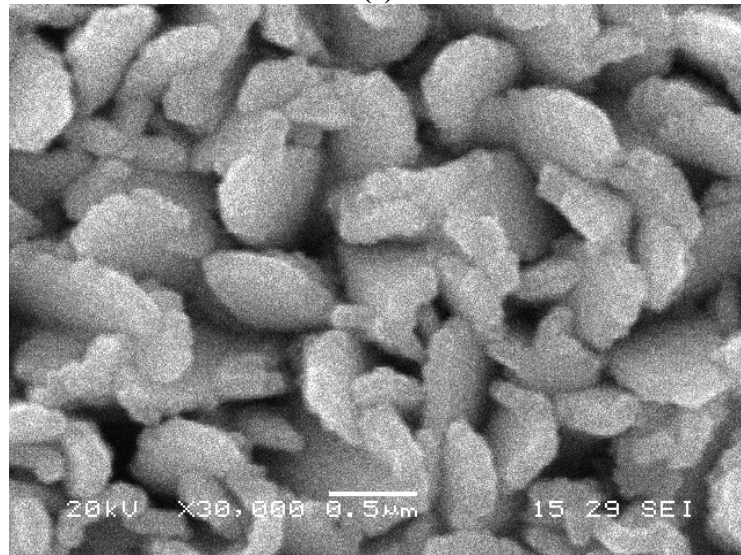
Şekil 6.8 (b-c)'den de görülebileceği gibi oluşan yapraksı yapıların tabakalar şeklinde birbiri üzerinde büyüdüğü ortaya çıkmaktadır.

Şekil 6.10'da artan çinko basıncı ve artan kısmi oksidasyon basıncına bağlı olarak yapının tamamen üzüm salkımı şekline dönüştüğü çok belirgin bir şekilde gözlenmiştir.

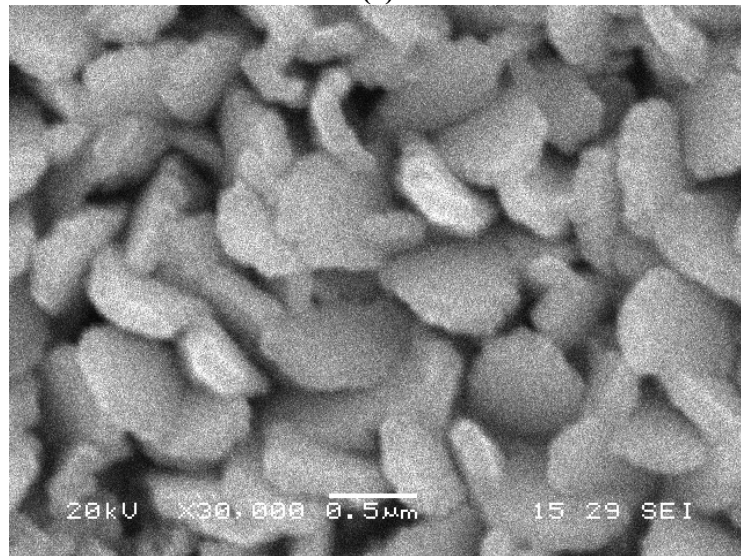
Oluşan çinkoca zengin çinko oksit filmlerin yüzey morfolojilerinin daha iyi irdelenebilmesi için Şekil 6.10 ve Şekil 6.11'de sırasıyla 20 dk, 40 dk ve 60 dk plazma oksidasyon sonrası üretilen SEM yüzey görüntüleri sunulmuştur. SEM görüntülerinden de anlaşılaacağı üzere tabakasal formda oluşmuş yapraksı çinko tanelerinin oksidasyon sonrasında aynı şekilde bozularak üzüksü yapıya dönüştüğü görülmüştür. Oluşum oksidasyon süresine bağlı olarak değişkenlik göstermiştir.



(a)

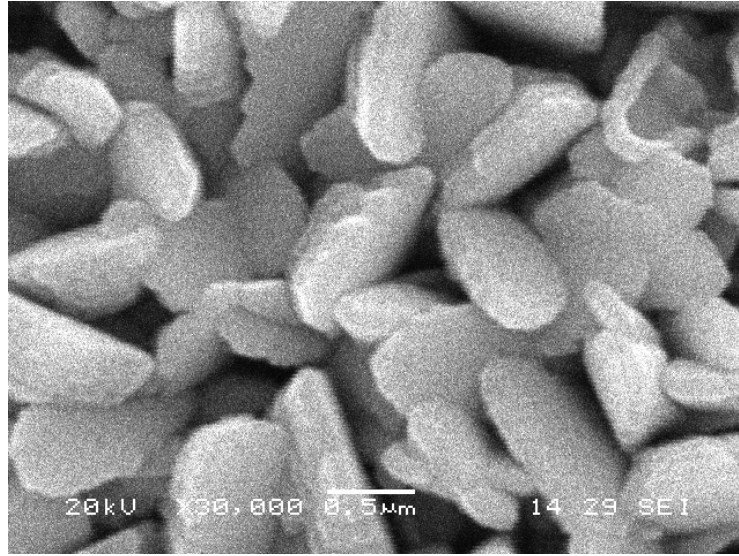


(b)

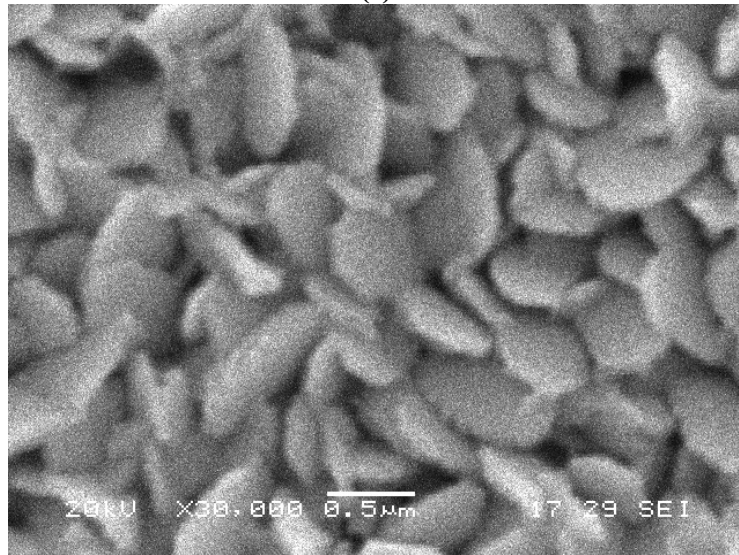


(c)

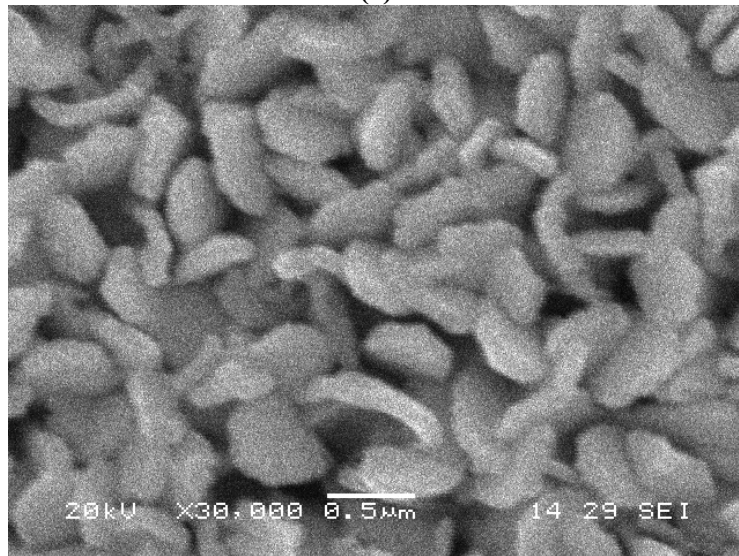
Şekil 6.3. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri



(a)

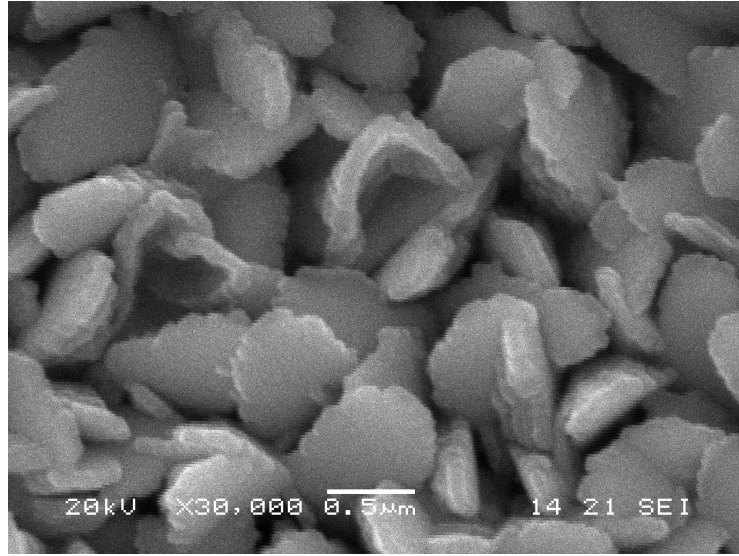


(b)

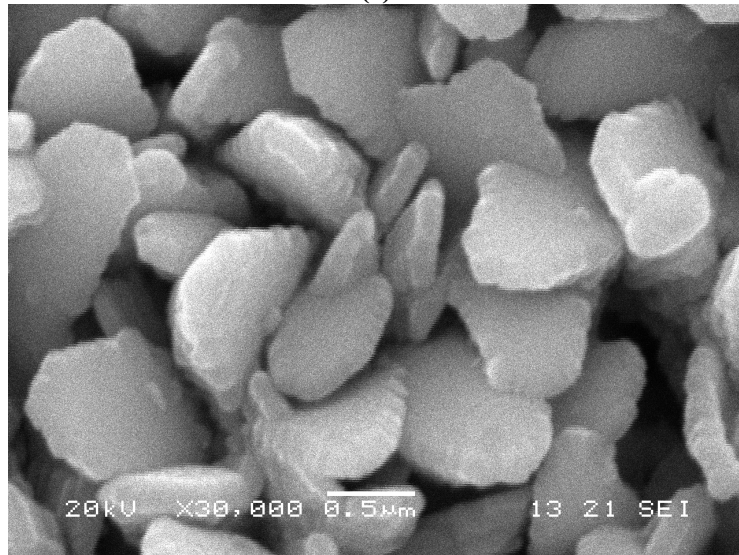


(c)

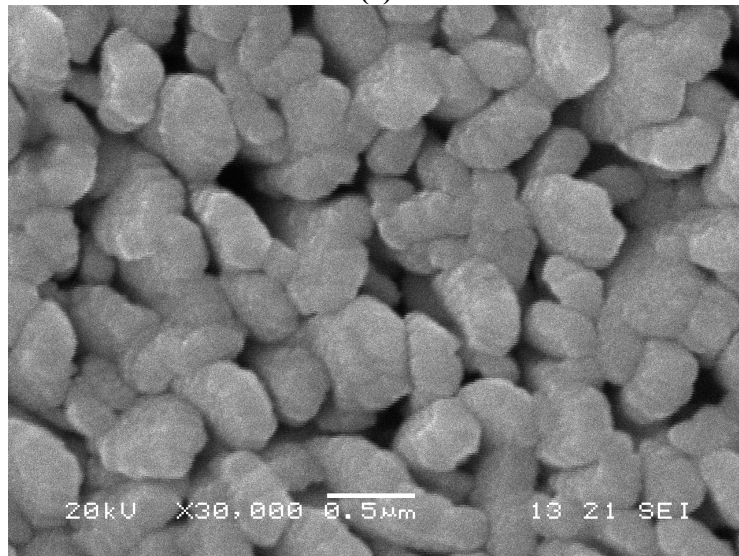
Şekil 6.4. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri



(a)

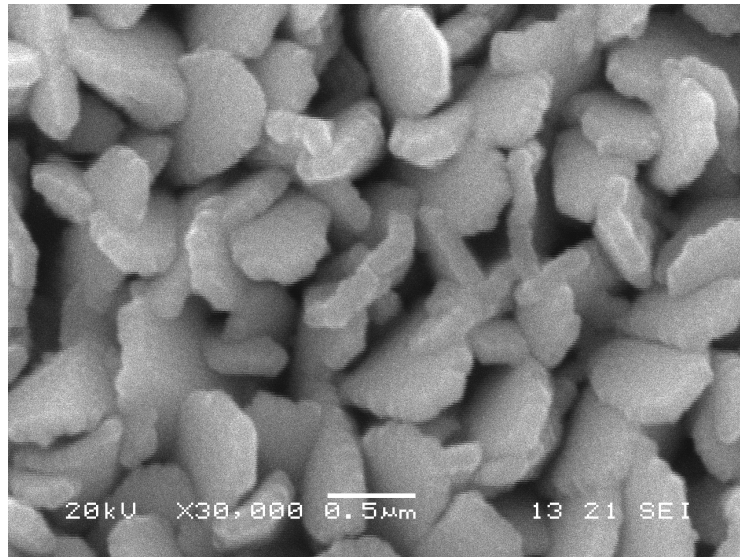


(b)



(c)

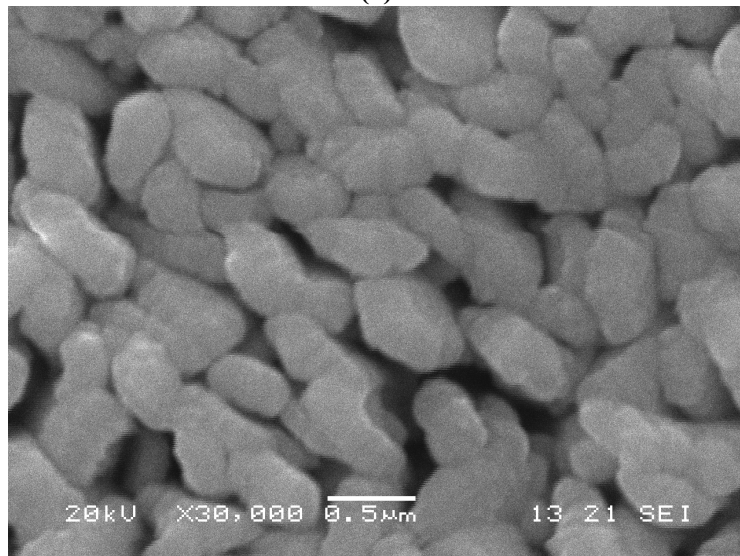
Şekil 6.5. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri



(a)

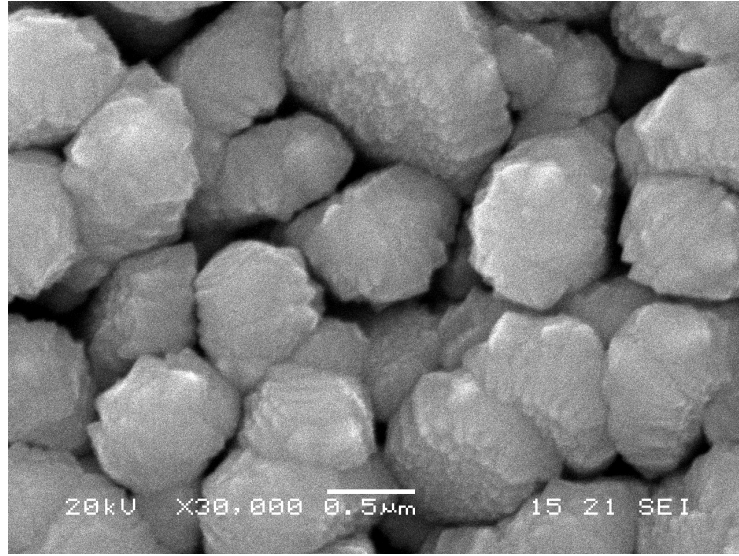


(b)

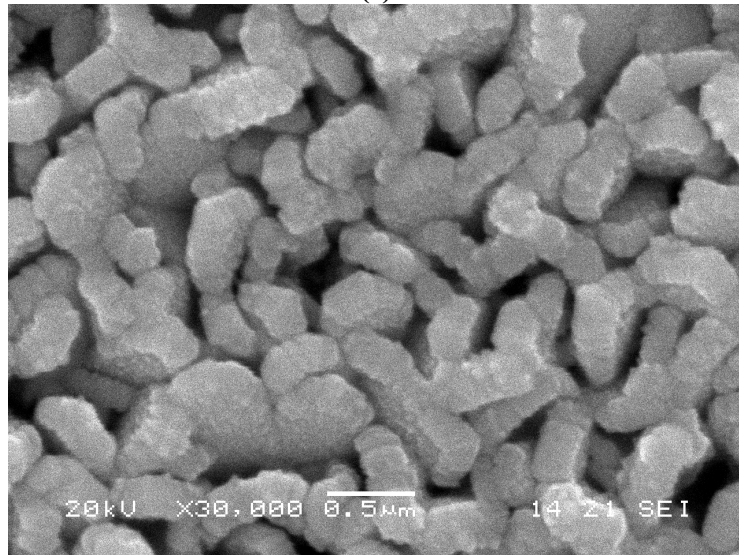


(c)

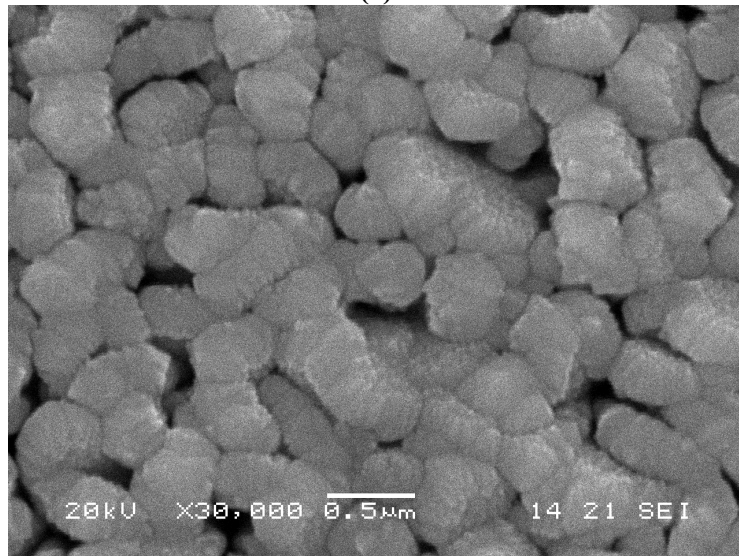
Şekil 6.6. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri



(a)

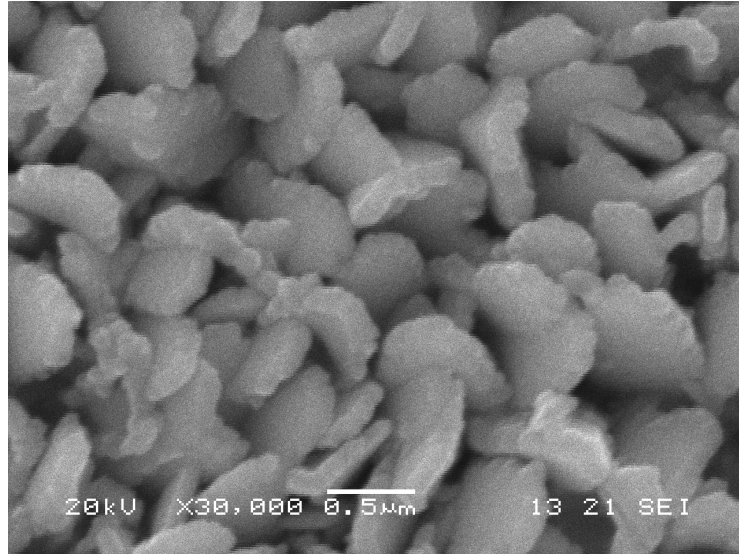


(b)

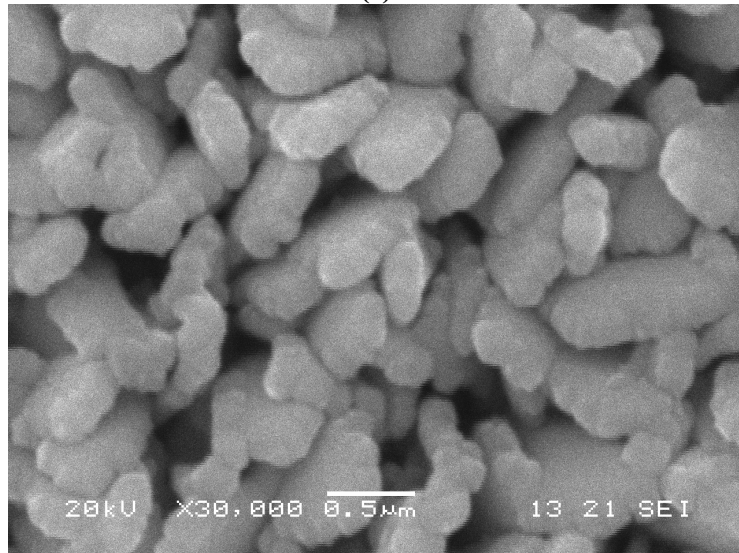


(c)

Şekil 6.7. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri



(a)

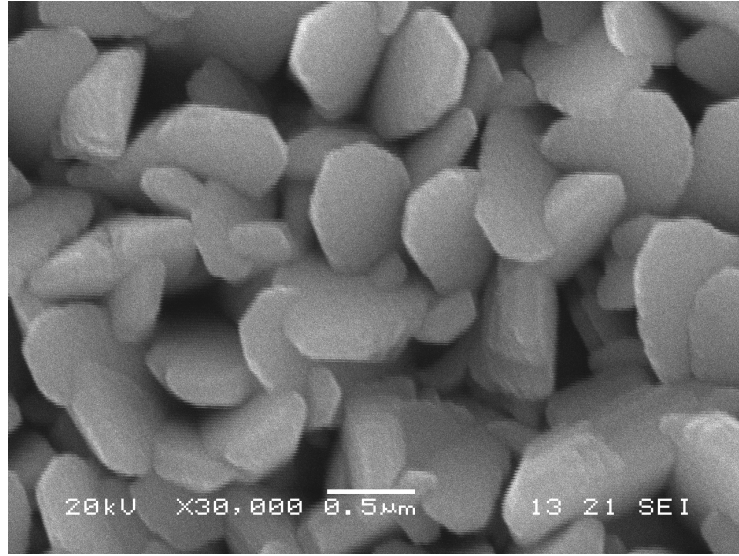


(b)



(c)

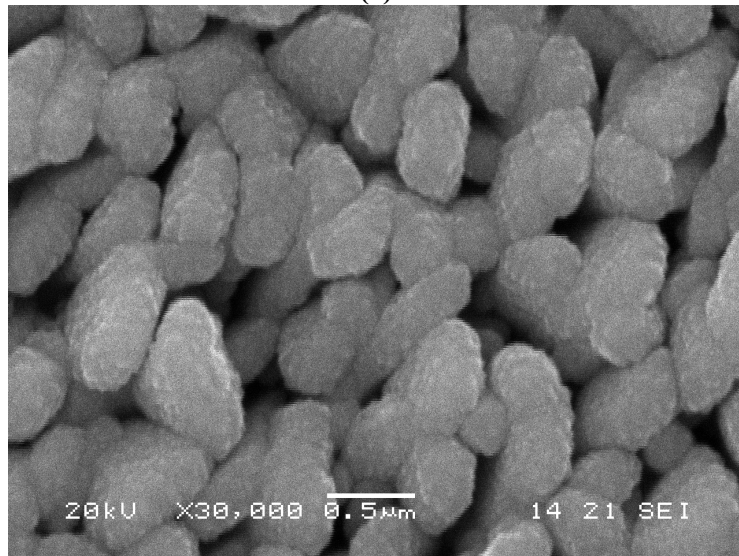
Şekil 6.8. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri



(a)

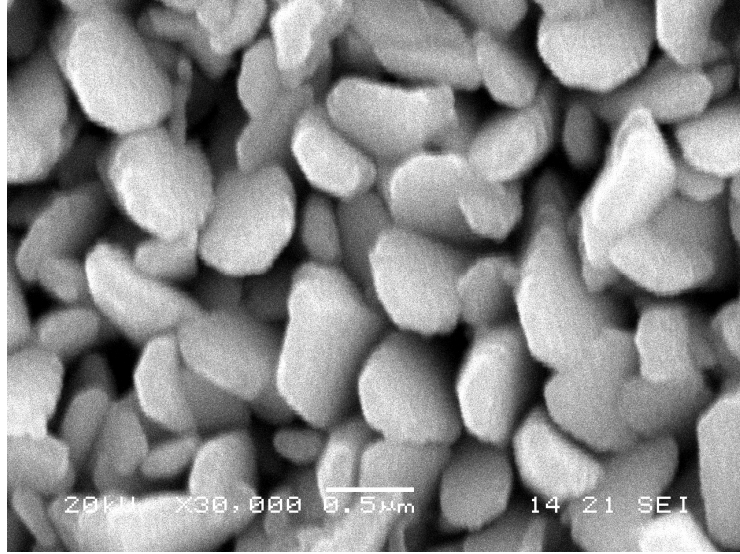


(b)

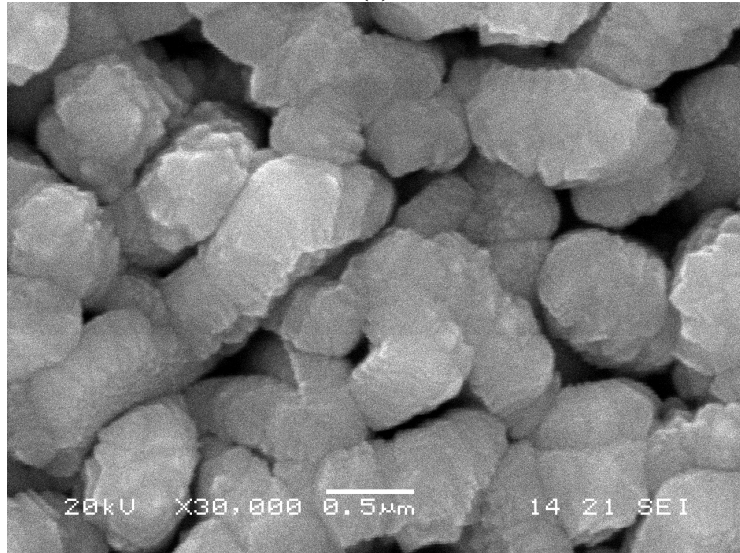


(c)

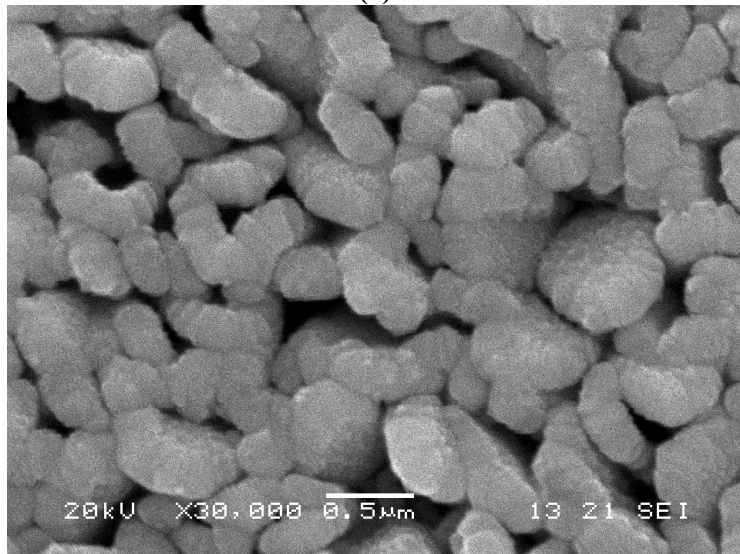
Şekil 6.9. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri



(a)

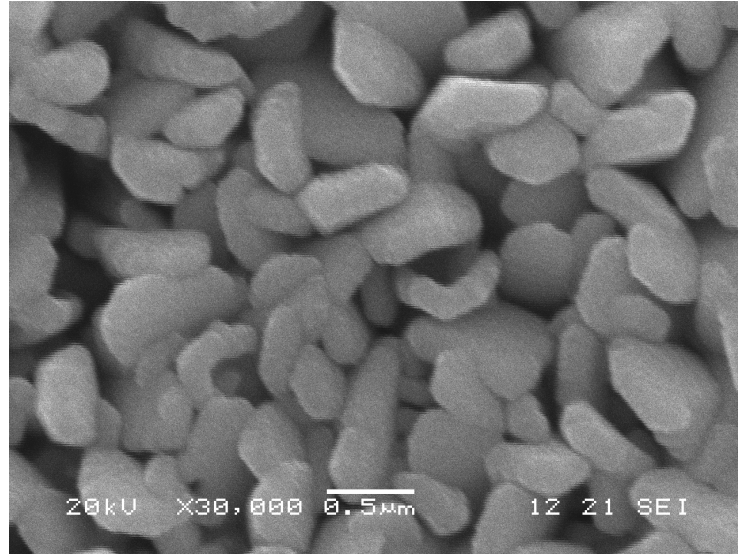


(b)

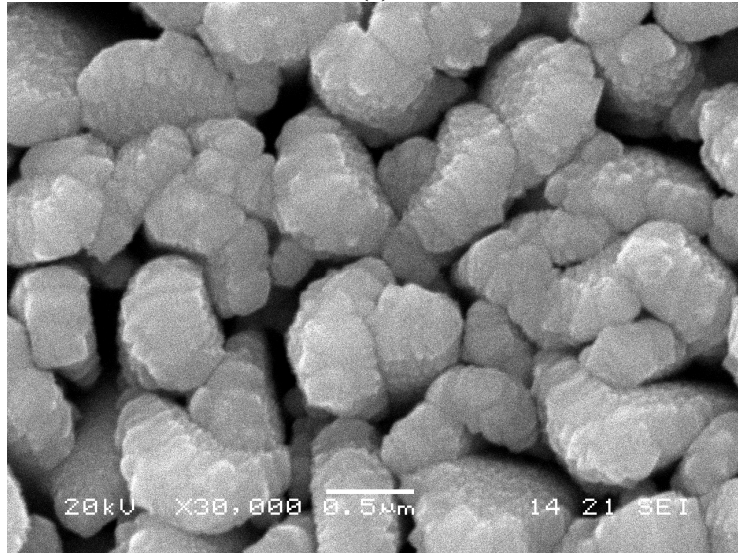


(c)

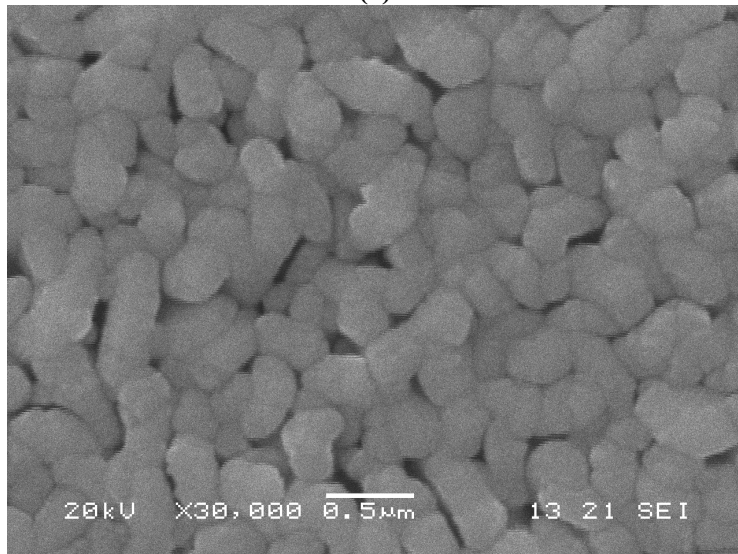
Şekil 6.10. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri



(a)



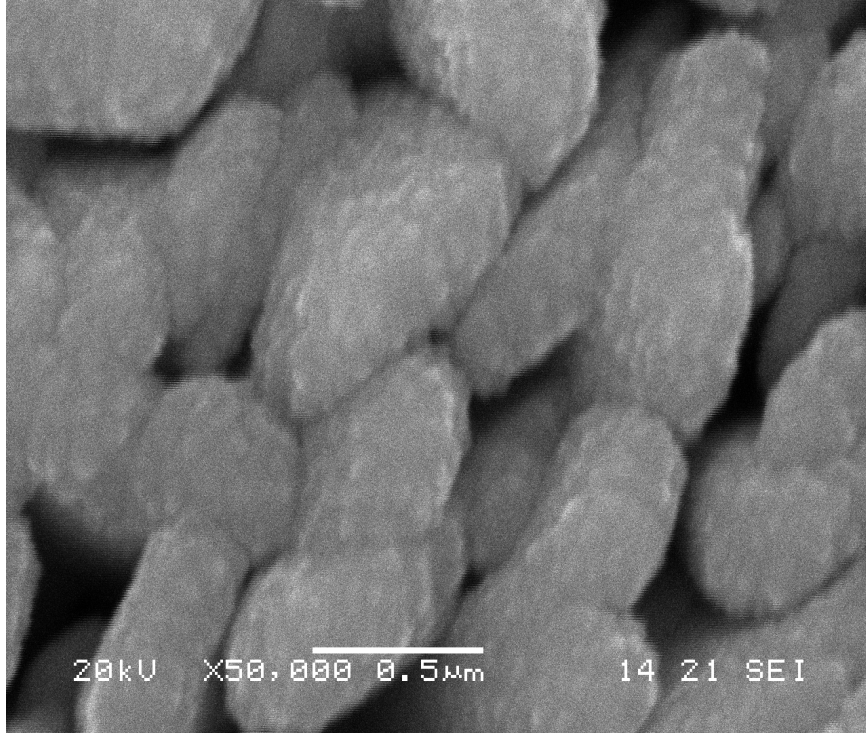
(b)



(c)

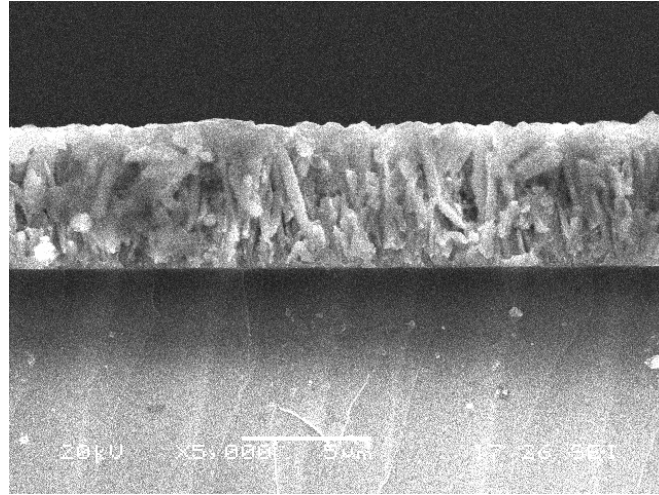
Şekil 6.11. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin %50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş yüzey morfolojileri

Termal buharlaştırma sonrası plazma oksidasyon yapılmış çinkoca zengin çinko oksit filmlerin taramalı elektron mikroskopuyla elde edilmiş yüzey morfolojileri birbirlerine çok benzer eş eksenli yapraksı yapılar olduğu görülmüştür. Ancak daha yüksek büyütmelelere çıkıldığında (Şekil 6.12) bu eş eksenli tanelerin aslında üzüm salkımına benzer bir yapı sergilediği ortaya çıkmaktadır.

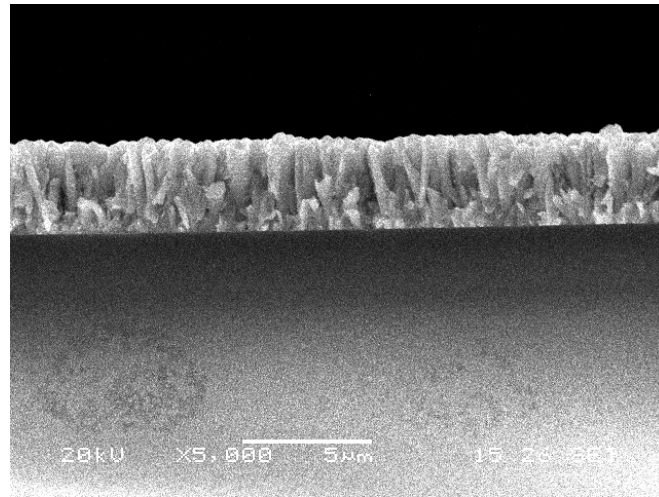


Şekil 6.12. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 oksijen kısmi basıncında 60 dk oksidasyon sonunda elde edilmiş yüzey morfolojisi.

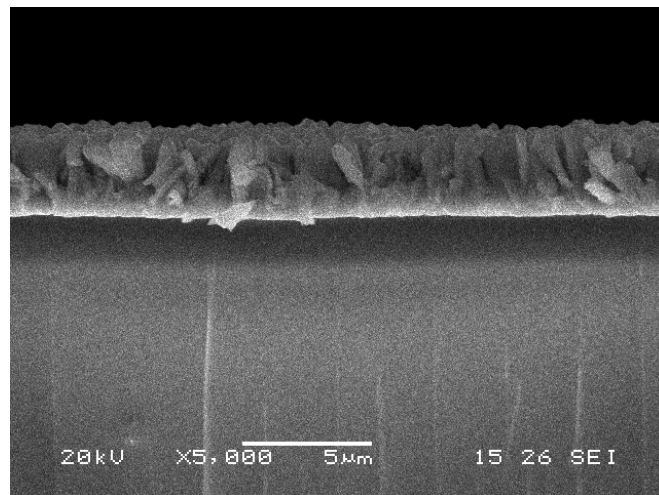
Kaplama kalınlığını görmek ve büyüme morfolojisini incelemek için Şekil 6.13'den Şekil 6.21'e kadar ise oksidasyon sonrası üretilen ince filmlerin kesit görüntüleri yine taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere çinko ince filmlerinin oksidasyonu yapıda hacimsel bir genişleme meydana getirmiş kolonsal yapılar bozunmaya başlamıştır (Şekil 6.13a). Ancak oksijen kısmi basıncının artması ile oluşan kesit yapılar daha iri bir kolonsal yapı oluşturacak şekilde yeniden çekirdeklenmişlerdir. Şekil 6.15'te ve Şekil 6.19 c'de yapının bozulmaya başladığı net bir şekilde gözlenmektedir. Kolonsal olarak büyüyen çinkoca zengin çinko oksit filmlerinin tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 3 μm olduğu anlaşılmıştır.



(a)

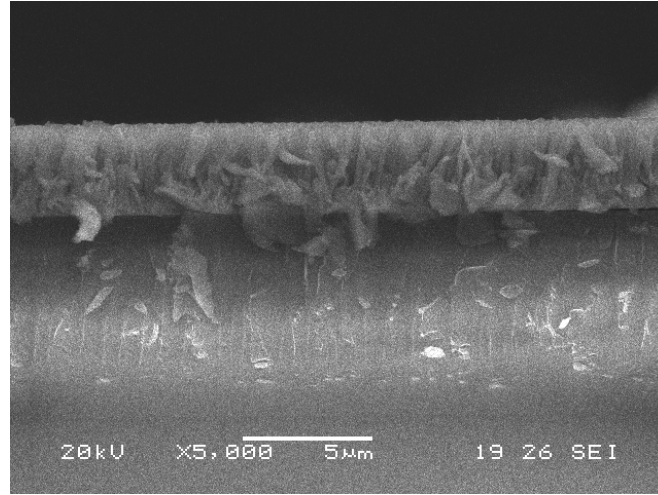


(b)

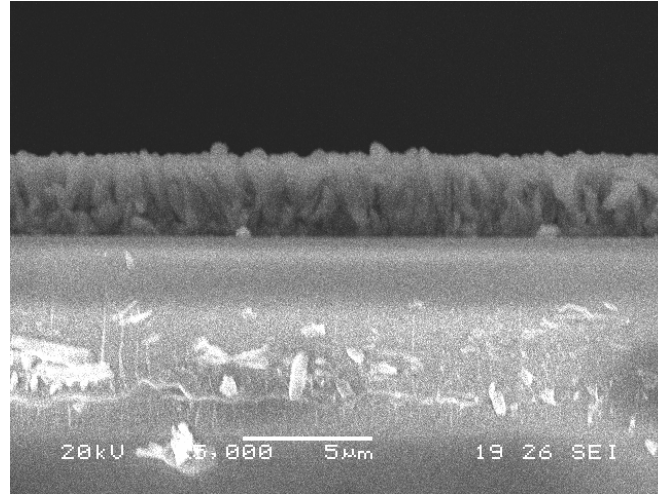


(c)

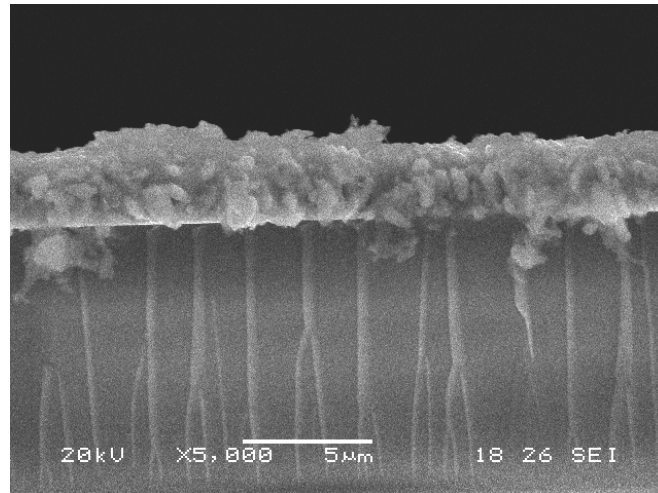
Şekil 6.13. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri



(a)

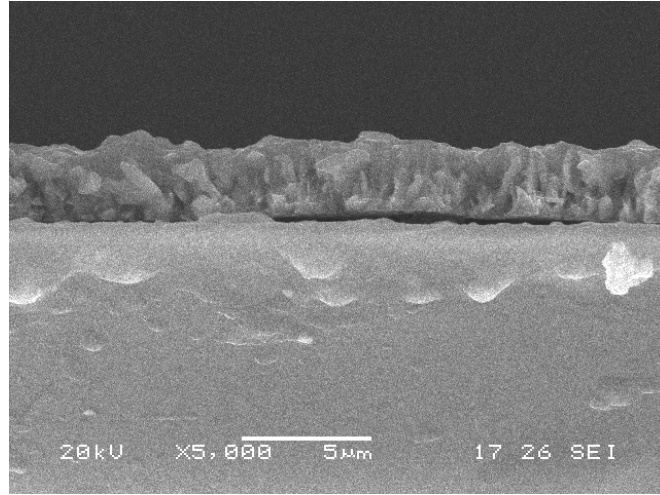


(b)

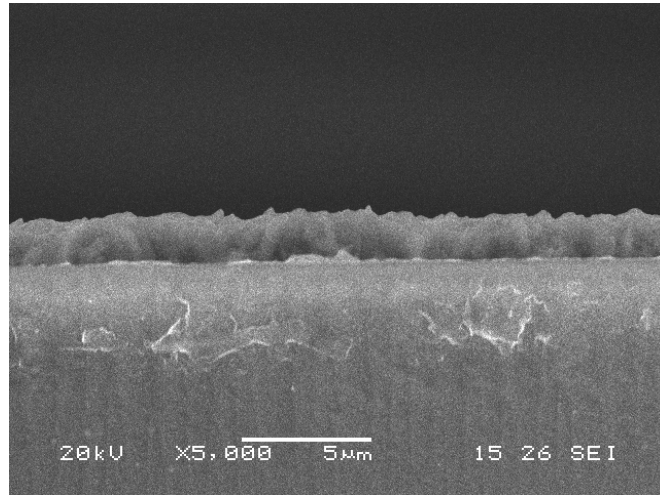


(c)

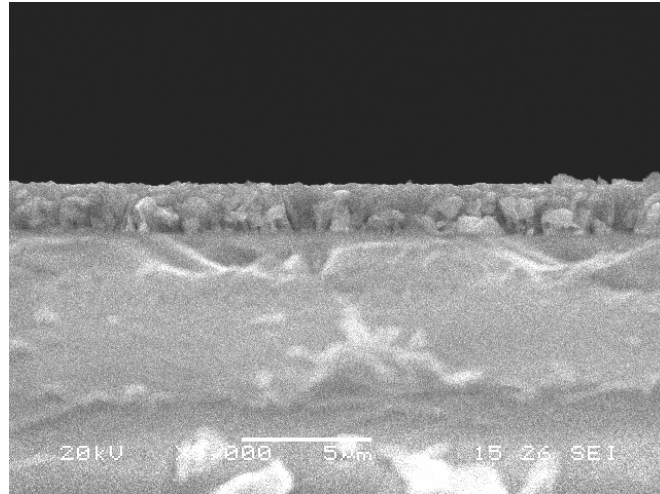
Şekil 6.14. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri



(a)

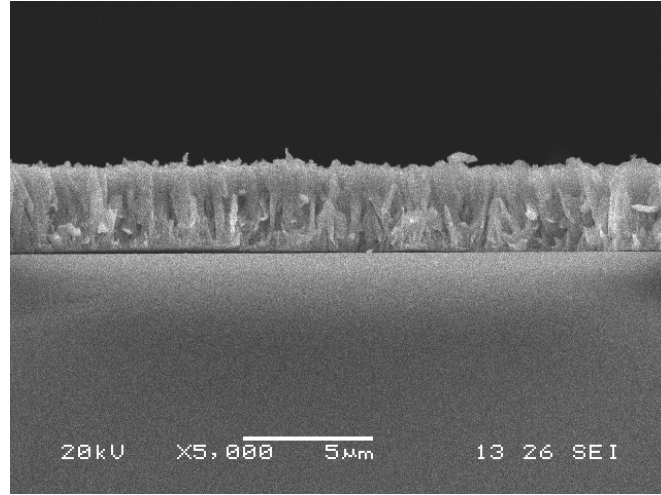


(b)

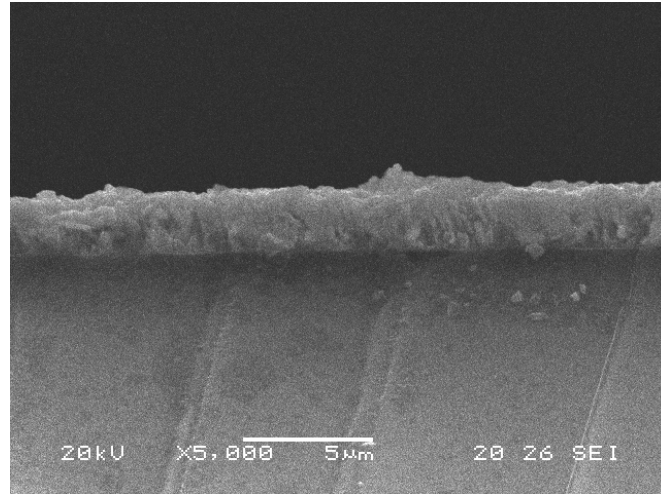


(c)

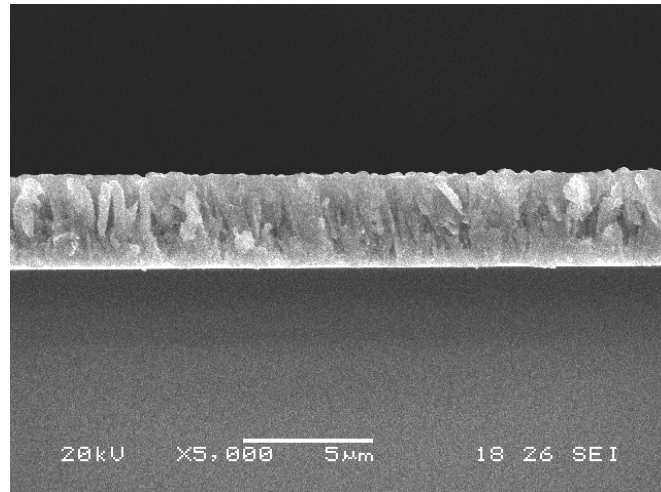
Şekil 6.15. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri



(a)

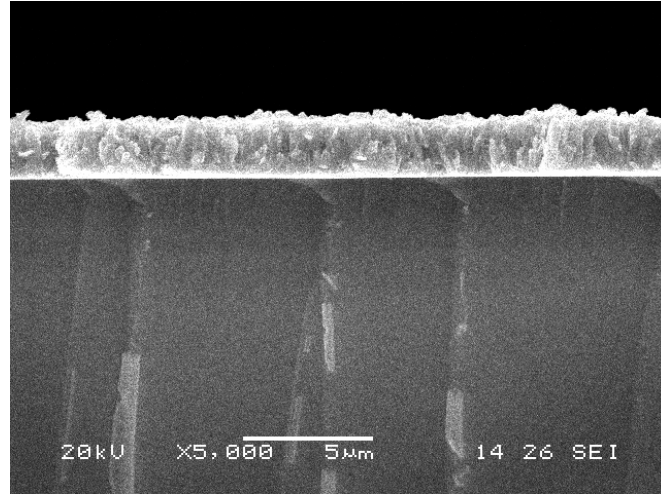


(b)

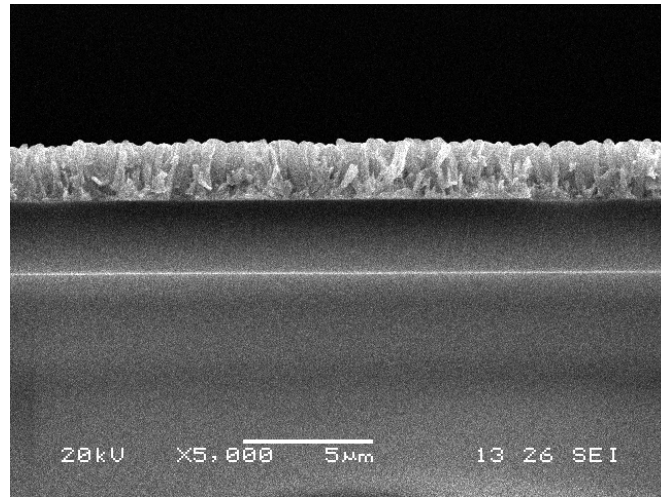


(c)

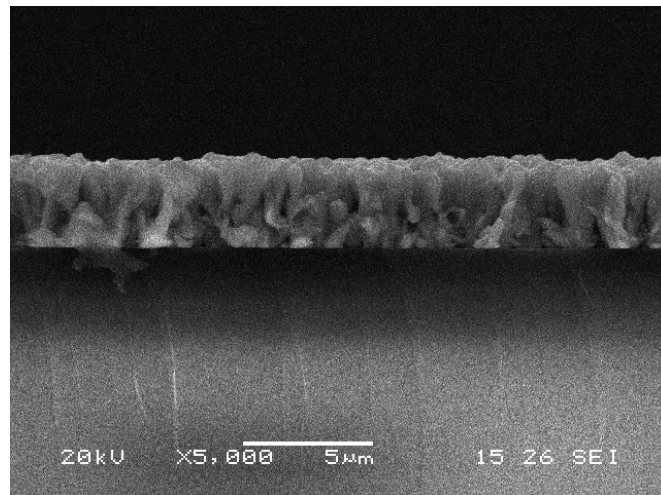
Şekil 6.16. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri



(a)

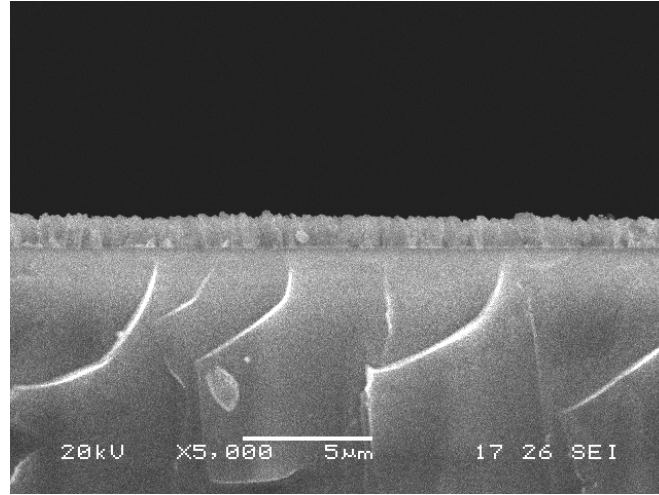


(b)

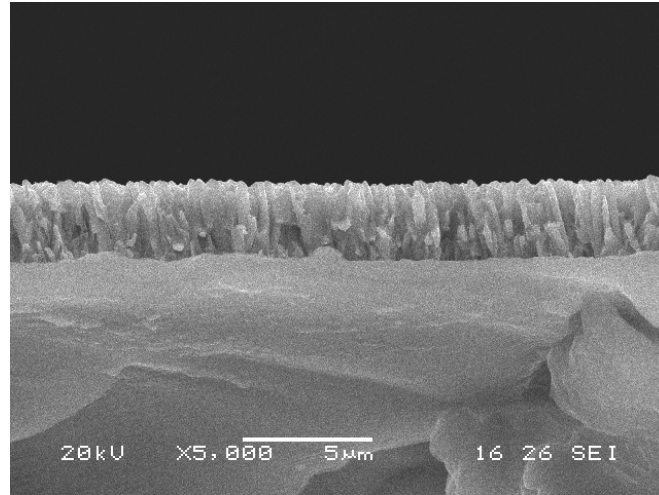


(c)

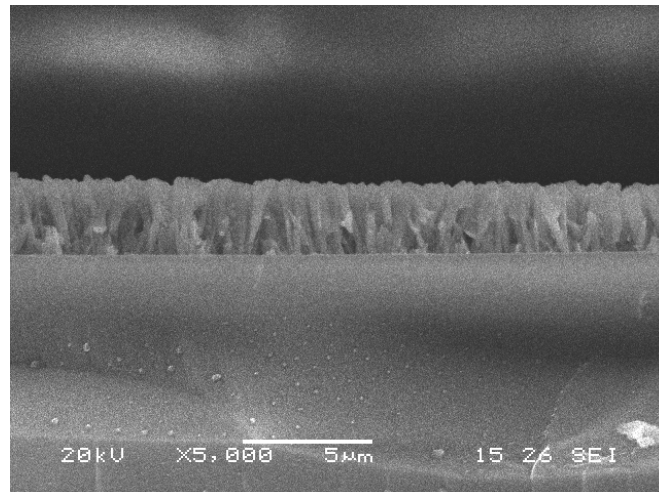
Şekil 6.17. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri



(a)

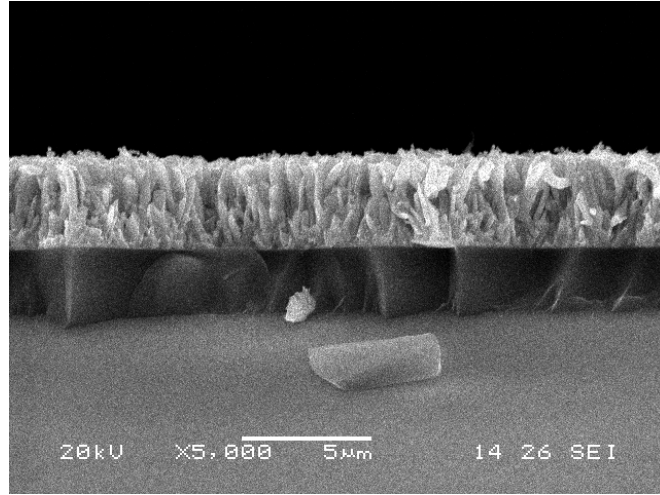


(b)

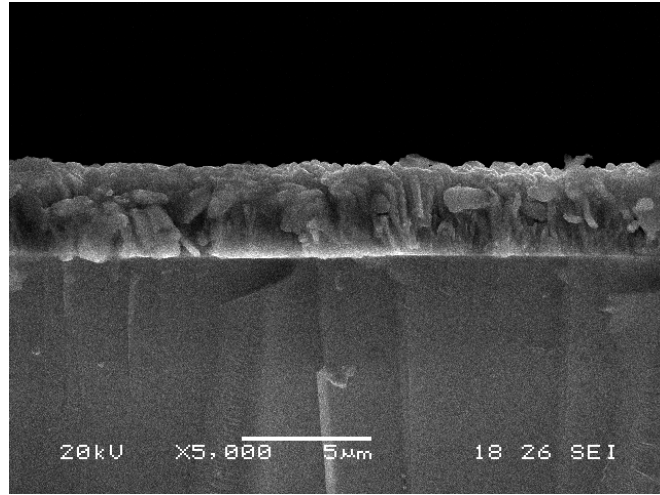


(c)

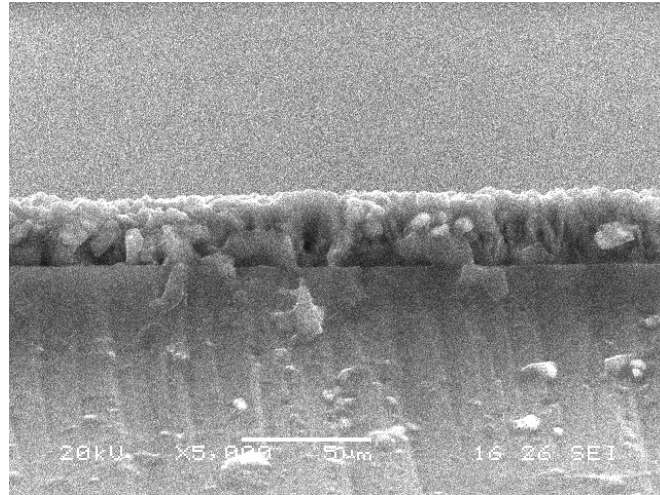
Şekil 6.18. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri



(a)

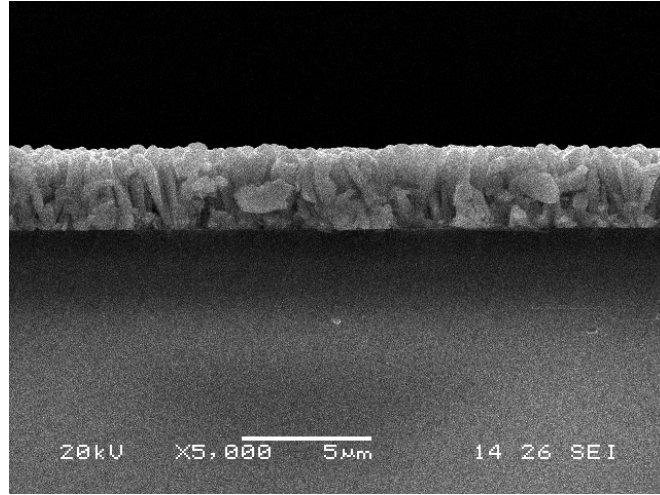


(b)

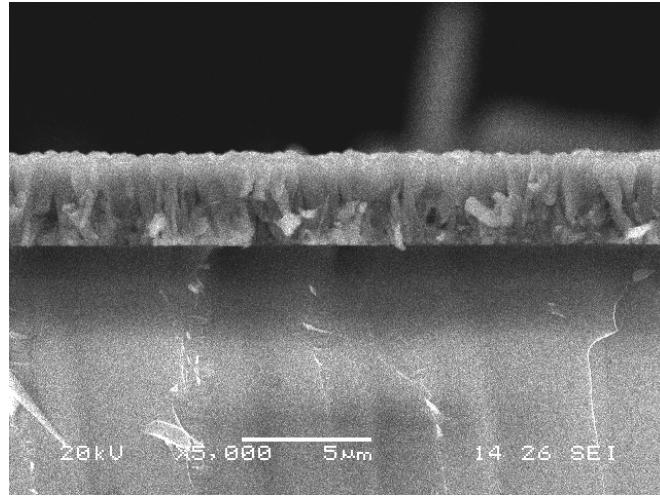


(c)

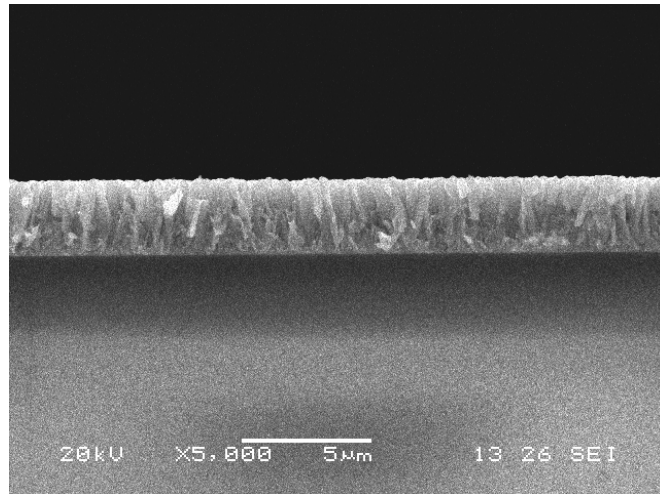
Şekil 6.19. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 12,5 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri



(a)

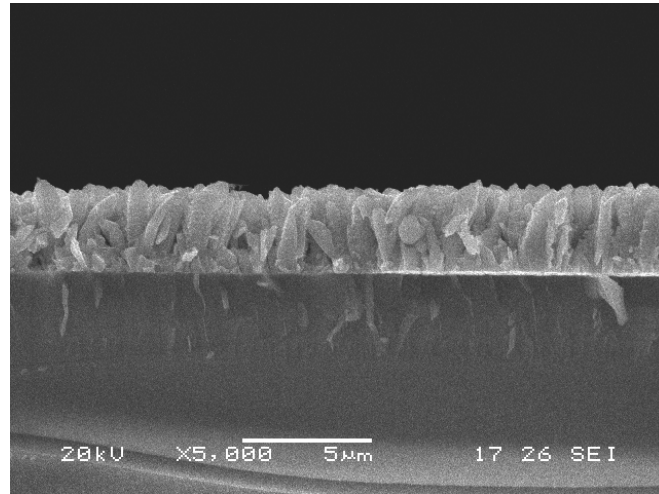


(b)

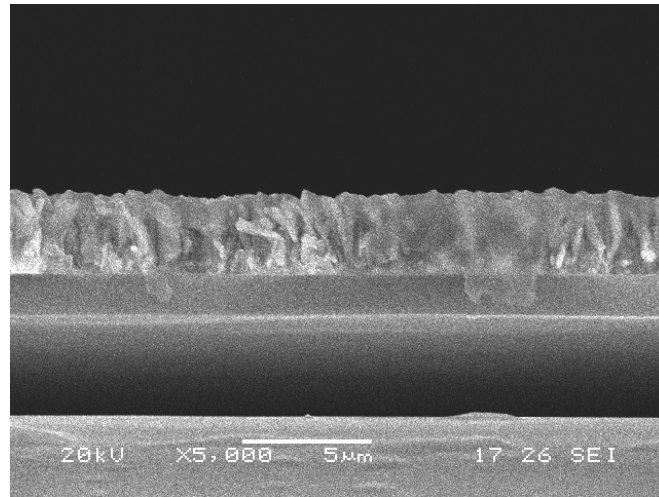


(c)

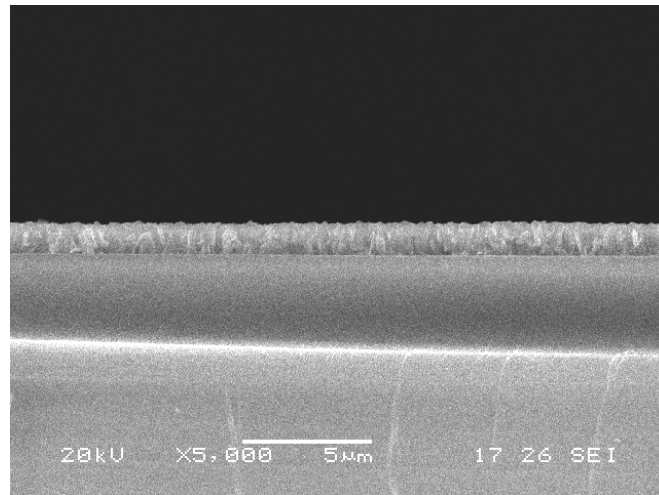
Şekil 6.20. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 25 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri



(a)



(b)

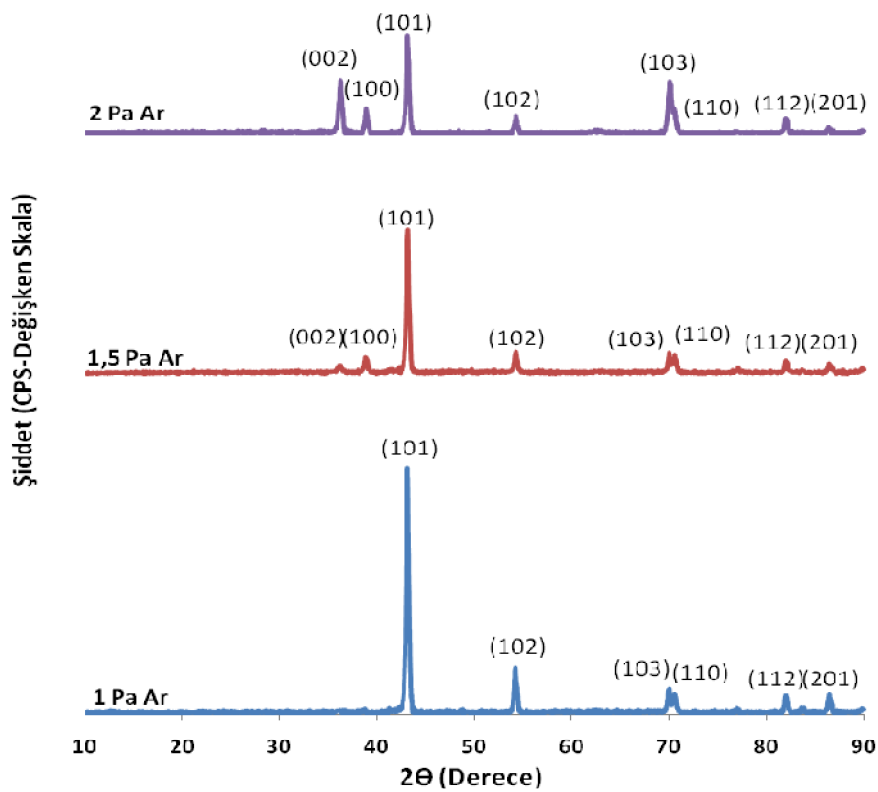


(c)

Şekil 6.21. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko filmlerinin % 50 Oksijen kısmi basıncında sırası ile (a) 20 dk, (b) 40 dk ve (c) 60 dk oksidasyon süreleri sonunda elde edilmiş kesit görüntüleri

6.2. X-Işınları Difraktometresi (XRD) İncelemeleri

% 99,98 saflıktaki metalik çinkonun sırası ile 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa Ar kısmi basınçlarında termal olarak buharlaştırılmasıyla cam altlık üzerine biriktirilerek elde edilen çinko filminin XRD paterni Şekil 6.22'deki gibidir. Şekilden de anlaşılacağı üzere argon kısmi basıncının artışı ile (101) ve (201) düzlemlerinin şiddetleri giderek azalmakta ve (002), (100) ve (103) düzlemlerinde tercihli yönlenme giderek artış göstermektedir.

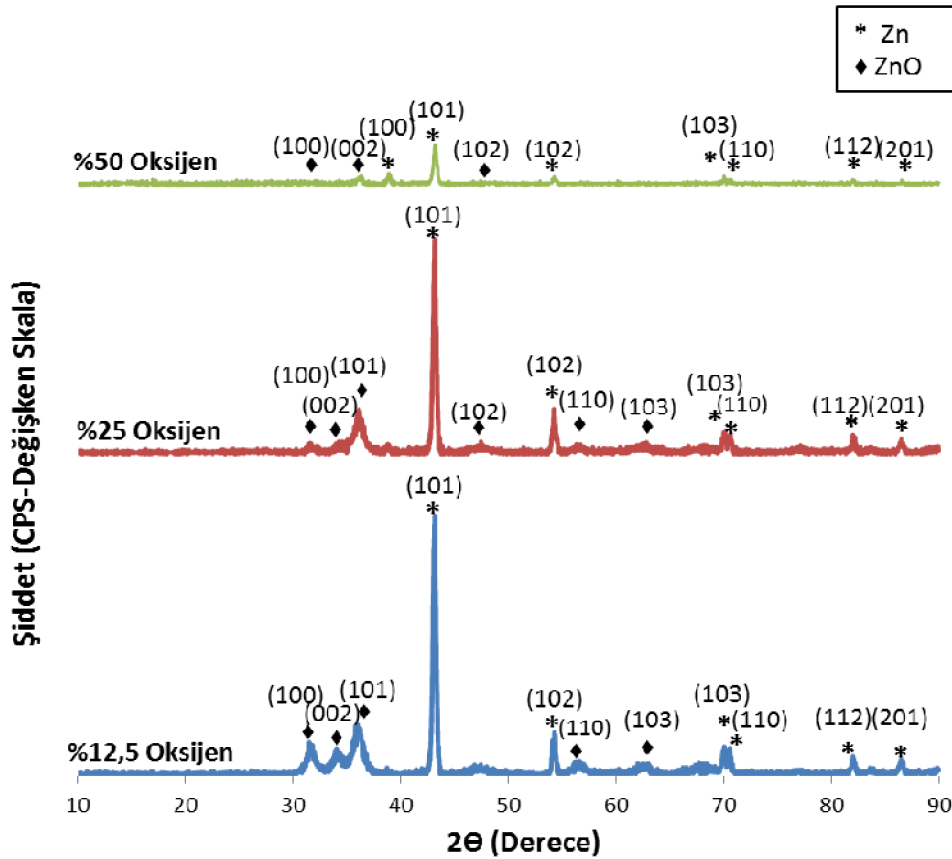


Şekil 6.22. Termal buharlaştırma tekniği ile biriktirilen saf Zn filminin XRD paterni

Üretilmiş olan saf çinko filmleri Tablo 5.2'de belirtilen şartlarda ve farklı argon/oksijen kısmi basınçlarında üç farklı sürede plazma oksidasyona maruz bırakılmış ve ZnO oluşumu incelenmiştir. 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kısmi basınçlarında üretilmiş saf çinko filmlerinin farklı oksijen kısmi basınçlarında oksitlenme sonrası elde edilmiş X-ışınları paternleri sırası ile Şekil 6.23 ve Şekil 6.31 arasında sunulmuştur. Şekillerden elde edilen paternler JCPDS –01-070-2551 çinko oksit, 98-000-0110 kart numarasına göre ise çinkodur.

1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan çinko filmlerin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 20 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri Şekil 6.23'deki gibidir.

Özellikle artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak tercihli yönlenmelerinde meydana gelen değişiklikler oldukça belirgin ve dikkat çekicidir. Şekilden de anlaşılacağı üzere argon kısmi basıncının artışı ile (101), (102), (103), (110), (112) ve (201) olan çinko düzlemlerinin şiddetleri giderek azalmakta olduğu; (101), (102) ve (103) düzlemlerinde ise çinko oksidin büyüdüğü gözlenmiştir. Çinko oksit kaplamalarda temel bazal düzlem c-ekseni üzerinde büyüyen“(002)” düzlemidir ve tüm kısmi oksidasyon basınçlarında elde edilmiştir.



Şekil 6.23. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan çinko filmlerin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 20 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri

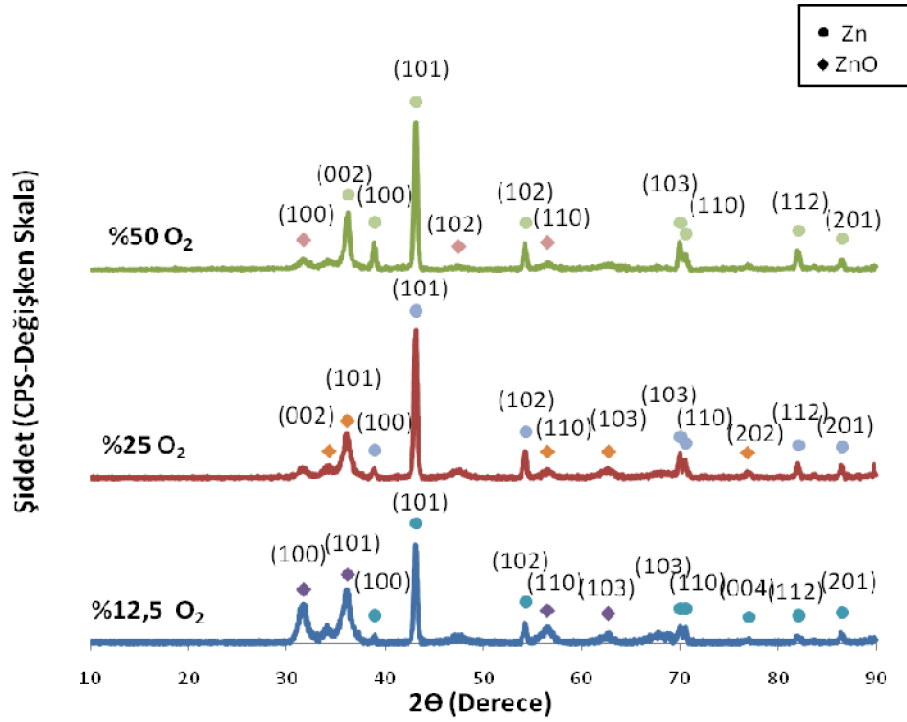
1 Pa oksidasyon kısmi basıncında 1 saat süreyle oksitlenmiş olan saf çinko ince filmlerinin XRD paternleri Şekil 6.25’de sunulduğu gibidir. Şekilden de anlaşılabacağı üzere oksidasyon sonrasında çinko oksit oluşumu ağırlıklı olarak (100) ve (002) düzlemlerinde gerçekleşmiştir. Elde edilmiş nano kompozit ince filmlerde çinko oksidin ağırlıklı olarak (002) düzleminde gerçekleşmesi çinko oksit yapısının hegzagonal würtzite yapısında olduğunu kanıtlamaktadır. Çinko oksit filmlerde c-ekseni boyunca çinko oksidin tercihli olarak büyümesi n-tipi yarıiletken olduğunu göstermektedir [47, 79].

1,5 Pa ve 2 Pa oksidasyon kısmi basınçlarında üretilmiş ve sonrasında 1 saat süreyle oksidasyon işlemine tabi tutulmuş olan çinko ince filmlerin XRD paternleri sırası ile Şekil 6.28 ve Şekil 6.31’de sunulmuştur.

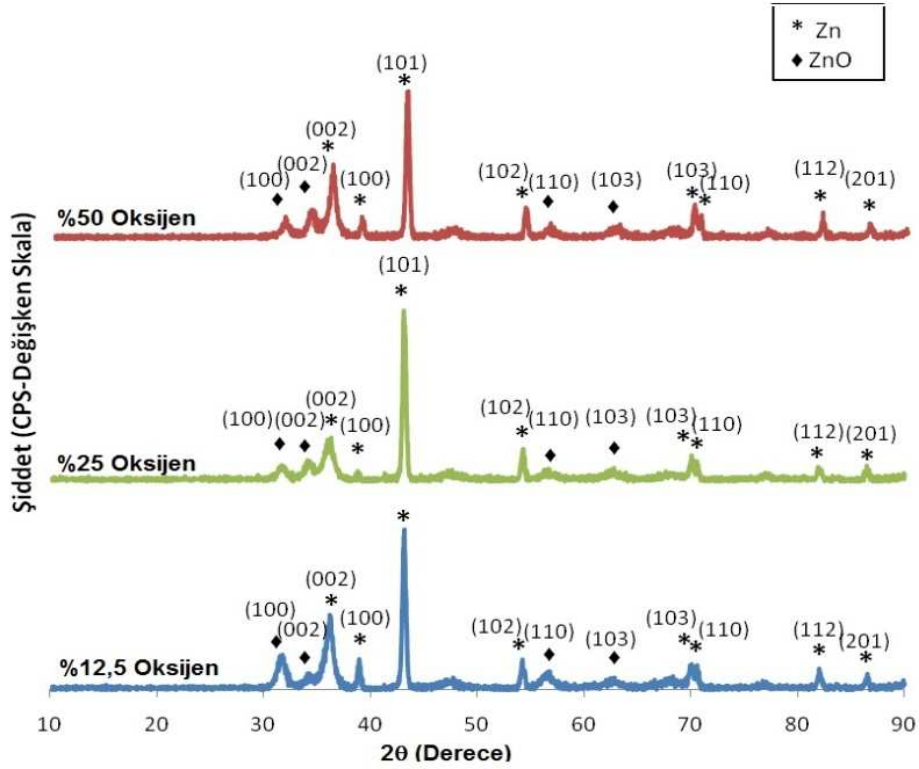
Oksidasyon sonrasında özellikle % 50 oksijen kısmi basıncında çinko oksidin daha yüksek oranda (002) düzleminde tercihli çekirdeklendiği anlaşılmıştır. Çinkonun (Zn) en baskın piki olan (101) düzlemine ait pikin şiddetinde oksidasyon süresinin artmasıyla azalma olmuştur.

Aynı şekilde Zn piklerinde (002) ve (102) düzlemlerine ait piklerin şiddetinde de azalma görülmektedir. Buradan oksidasyon süresinin artmasıyla Zn miktarının azaldığını söyleyebiliriz. Zn piklerinin şiddetlerinin düşmesine karşılık ZnO piklerindeki oksidasyon süresine bağlı olarak meydana gelen artış dikkat çekicidir.

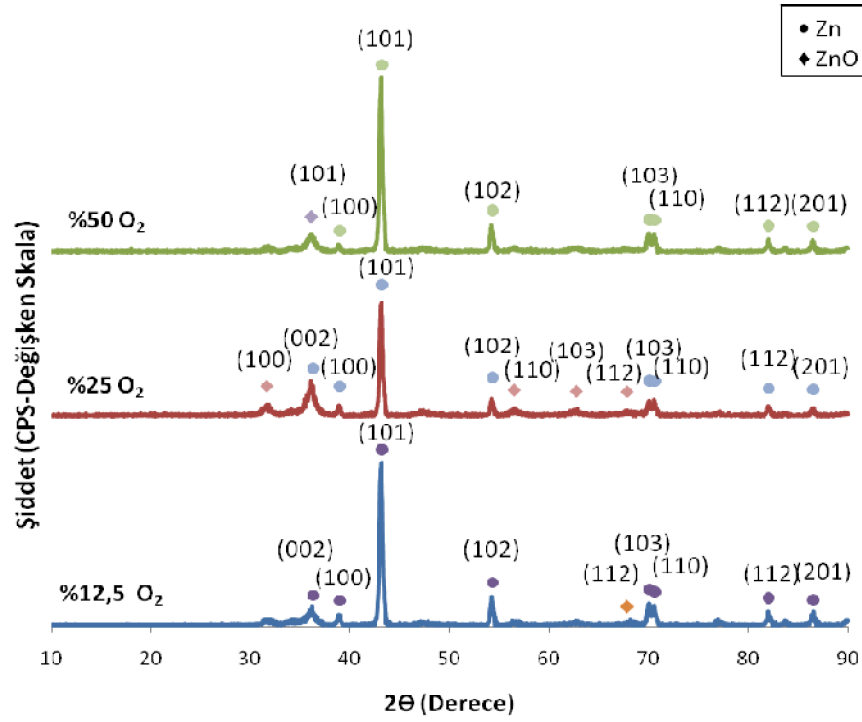
ZnO’nun en belirgin pikleri olan (110), (002) ve (101) düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinde ki artış çok belirgindir. Oksidasyon süresinin artmasıyla Zn miktarı azalmakta ve ZnO miktarı artmaktadır.



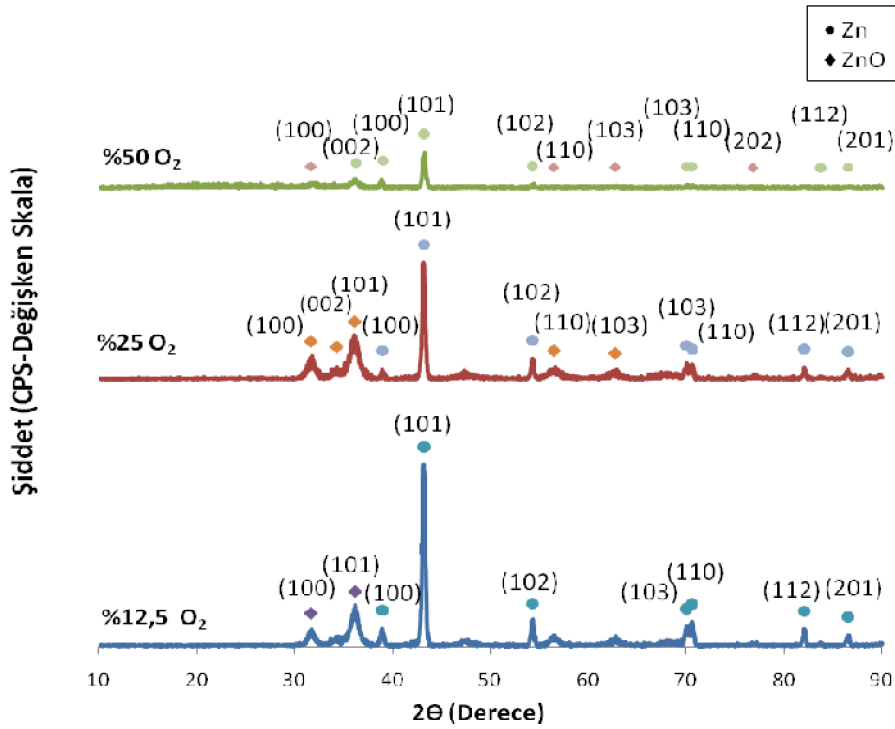
Şekil 6.24. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan çinko filmlerin sırası ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında 40 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri



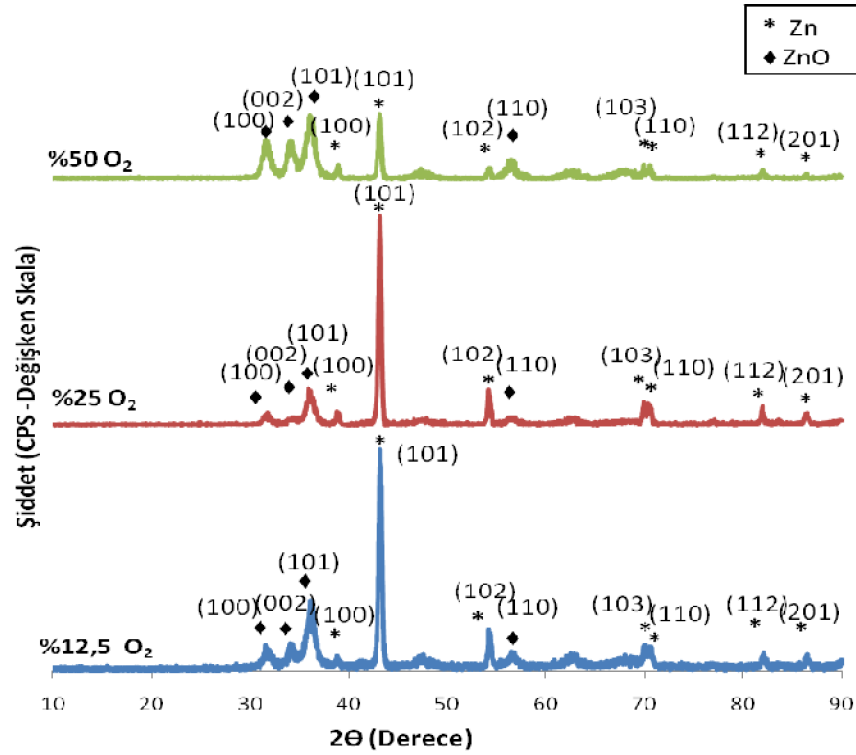
Şekil 6.25. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri



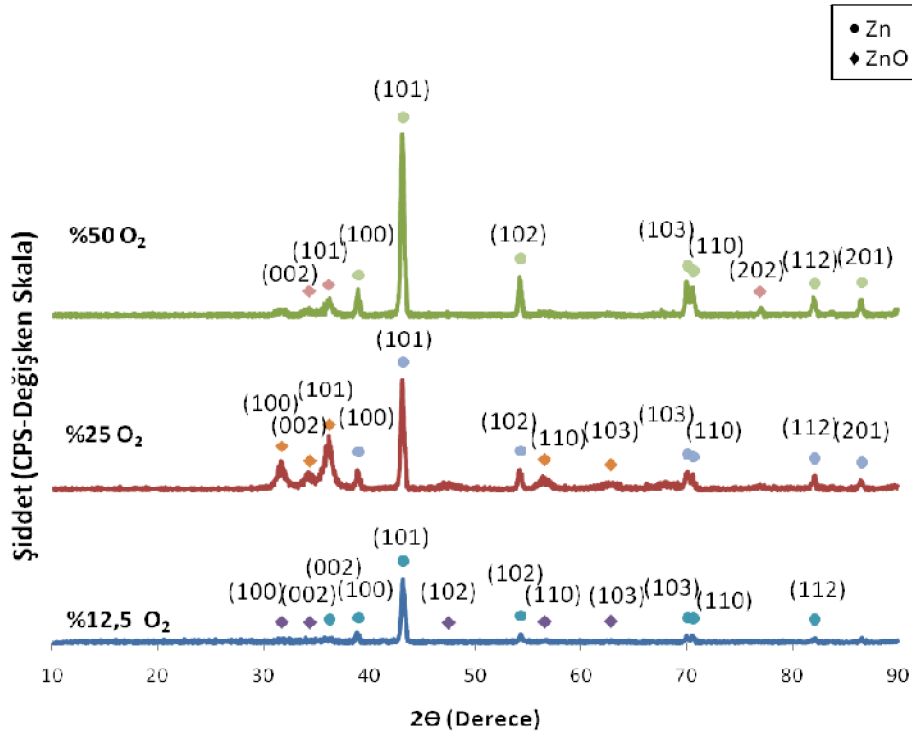
Şekil 6.26. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 20 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri



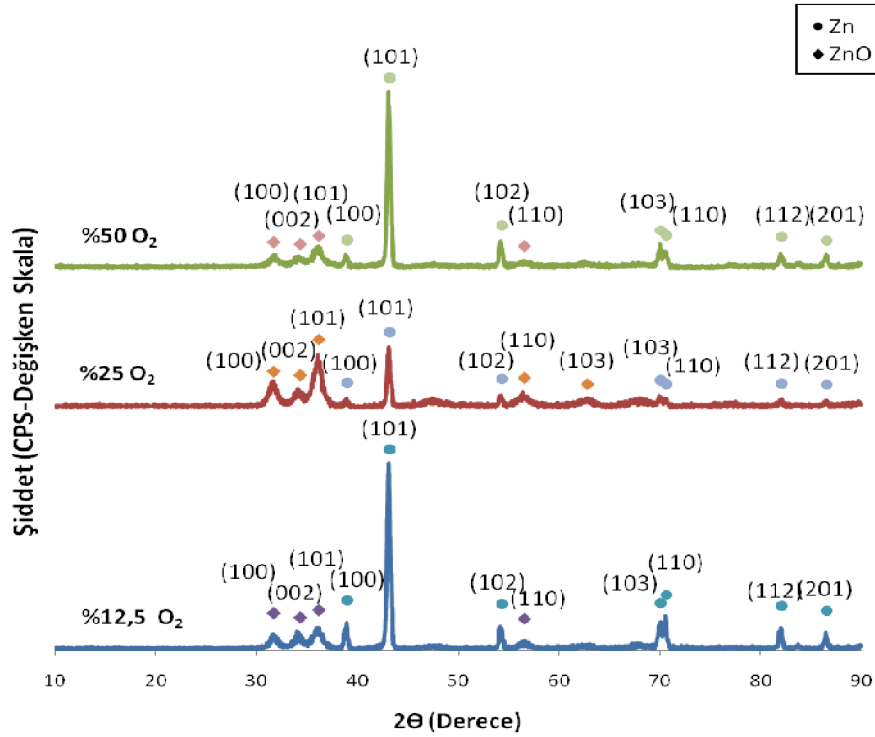
Şekil 6.27. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 40 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri



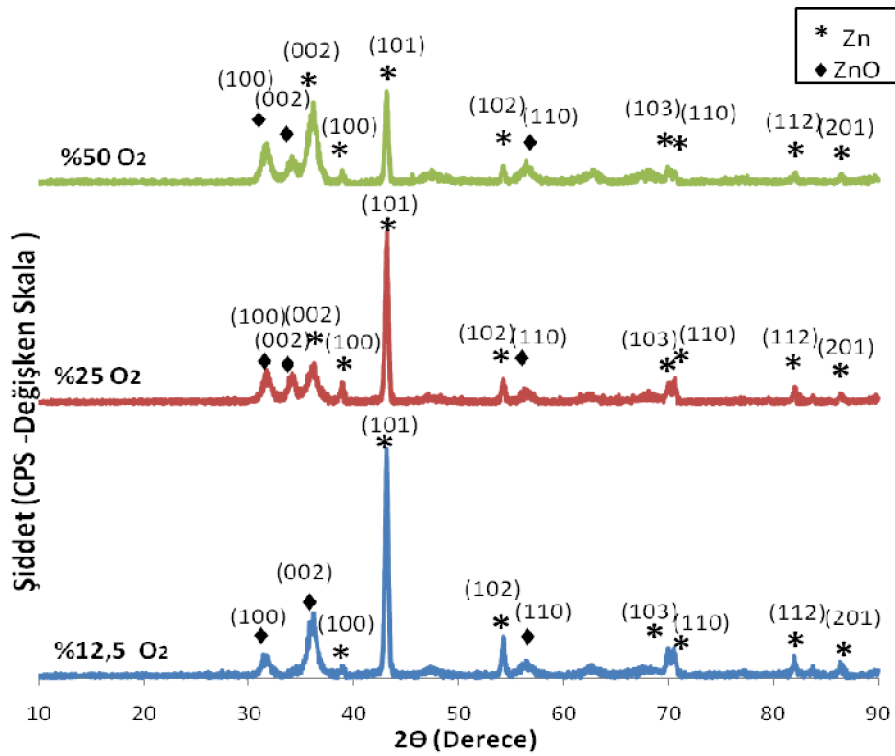
Şekil 6.28. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri



Şekil 6.29. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 20 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri



Şekil 6.30. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 40 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri



6.31. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçlarında 60 dk oksitlenmesi sonrası elde edilmiş XRD paternleri

Tercihli yönlenmenin detaylı olarak araştırılmasında kullanılan en etkili yöntemlerden bir tanesi Harris analizidir. Analiz istatistikî bir çalışma olup elde edilen tüm pik şiddetlerinin aritmetik olarak JCPDS kartından elde edilmiş şiddet değerlerine oranlanması ile elde edilir. Bu çalışmada ince filmlerden elde edilmiş XRD paternlerine Harris analizi uygulanmış ve sonuçları ise Tablo 6.1'de sunulmuştur.

1 Pa kaplama basıncında 1 saat süreyle üretilmiş olan numunelerde tercihli yönlenmenin özellikle (002), (101), (102), (110), (112) ve (201) düzlemlerinde şiddetli olduğu anlaşılmaktadır. Ancak oksijen kısmi basıncının artırılmaya başlanması ile neredeyse sürekli bir şekilde saf çinko (002) düzleminde büyüme baskınlığı azalmakta, çinko oksit düzlemlerinde yönlenme katsayısı artmaktadır.

Tablo 6.1. 1 Pa basınçta 1 saat kaplanmış çinko oksit ince filmlerinin tekstür katsayıları

Kristal yapısı	hkl	Standart	Tekstür Katsayıları – 1Pa 60dk ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$) (%)		
			% 12,5	% 25	% 50
ZnO	100	50,7	0,4519	0,3010	0,2994
ZnO	002	29,4	0,2656	0,5519	0,5094
ZnO	101	100	0	0	0,3825
Zn	002	37,5	1,5032	1,2821	1,1333
Zn	100	22,8	1,0620	0,5957	0,4704
Zn	101	100	1,3018	1,2019	2,0239
ZnO	102	14,9	0	0,4759	0,6384
Zn	102	15,8	1,4007	1,5367	2,3825
ZnO	110	25,8	0,4137	0,2655	0,4079
ZnO	103	24,9	0,2666	0,3282	0,4633
ZnO	112	14,8	0	0,4466	0
ZnO	200	3,3	1,8936	0	0
Zn	103	19,3	0,8296	1,3140	1,4891
Zn	110	12,5	1,4164	1,3750	1,6191
Zn	004	3,1	0	1,8998	0
Zn	112	15,2	1,1048	1,3601	1,0652
Zn	200	1,8	0	1,9365	0
Zn	201	9,8	1,0893	1,1283	1,1152

Oksijen kısmi basıncının % 12,5 ve % 25'e artırılması ile tekstür katsayılarında değişimler ortaya çıkmakla birlikte yönlenmenin halen çinko düzlemlerinde baskın olduğu görülmektedir. % 50 oksijen kısmi basıncında üretilmiş olan ince filmlerde ise tercihli yönlenme şiddetli olarak (101) ve (102) düzlemlerinde gerçekleşmiştir. Özellikle çinko oksit yapısı için (103) düzleminde küçük artışlar gözlemlenmiştir.

Tablo 6.2'de 1,5 Pa kaplama basıncında 1 saat süreyle üretilmiş olan çinkoca zengin çinko oksit numunelerde tercihli yönlenmenin özellikle çinko baskın (002), (101), (102), (103), (110), (112) ve (201) düzlemlerinde şiddetli olduğu görülmektedir. Oksijen kısmi basıncının % 25'e artırılması ile tercihli yönlenme ZnO (100) düzleminde artmış (004) ve (104) düzlemlerinde de baskın bir şekilde meydana gelmiştir.

Tablo 6.2. 1,5 Pa basınçta 1 saat kaplanmış çinko oksit ince filmlerinin tekstür katsayıları.

Kristal yapısı	hkl	Standart	Tekstür Katsayıları – 1,5 Pa 60dk ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$)		
			% 12,5	% 25	% 50
ZnO	100	50,7	0,3833	0,8309	0,2152
ZnO	002	29,4	0,6041	0,4974	0
ZnO	101	100	0,5475	0,7204	0,2428
Zn	002	37,5	0	1,551	0,5678
Zn	100	22,8	0,3758	0,7616	0,4862
Zn	101	100	2,0896	0,8309	1,7596
ZnO	102	14,9	0,6311	0	0
Zn	102	15,8	2,1161	0,7941	1,8375
ZnO	110	25,8	0	0,7504	0,2251
ZnO	103	24,9	0,3441	0	0,1979
ZnO	112	14,8	0	0,6119	0
ZnO	201	9,4	0	0,822	0
Zn	103	19,3	1,0069	0,8007	0,9664
Zn	110	12,5	1,6048	1,3028	1,2669
ZnO	004	1,6	0	1,8695	0
ZnO	104	1,5	0	1,9941	0
Zn	004	3,1	0	0	1,5893
Zn	112	15,2	1,0173	0,7325	1,0187
Zn	200	1,8	0	1,4771	2,6393
Zn	201	9,8	1,2794	0,6528	0,9875

Zn (101), (102) ve (110) düzlemindeki azalışlar dikkat çekicidir. Buradan yapıdaki çinkoların kararlılığını kaybettiğini ve oksidasyon ile çinko oksit yapısına dönüştüğünü görülebilir. % 50 kısmi oksidasyon basıncına çıkıldığında ise Zn (004) ve (200) düzleminde nispi oranlarda artışlar ortaya çıkmıştır.

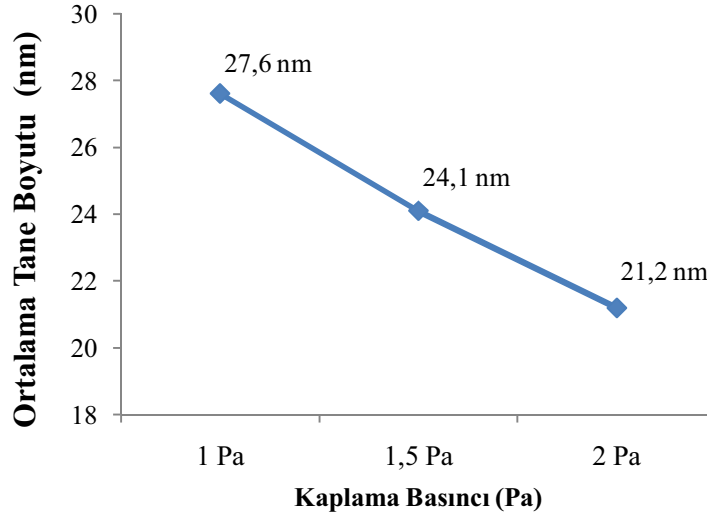
Tablo 6.3'te 2 Pa kaplama basıncında 1 saat süreyle üretilmiş olan çinkoca zengin çinko oksit numunelerde tercihli yönlenmenin özellikle Zn (101), (102), (110) ve (200) düzlemlerinde şiddetli olduğu görülmektedir. Zn (101), (102), (103) ve (110) düzlemlerinin pik şiddetlerinin artan kısmi oksidasyon basıncı ile azaldığı çinkonun yapıda etkisinin azaldığı görülmektedir. Ancak Zn (200) düzleminde çok şiddetli bir yönlenme meydana gelmiştir.

Tablo 6.3. 2 Pa basınçta 1 saat kaplanmış çinko oksit ince filmlerinin tekstür katsayıları

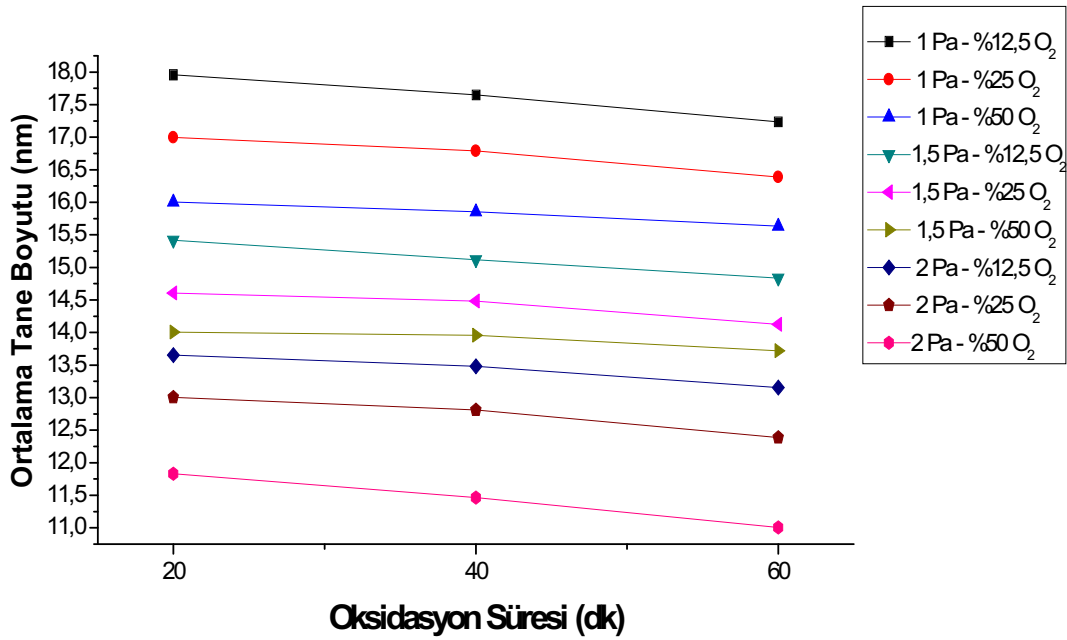
Kristal yapısı	hkl	Standart	Tekstür Katsayıları – 2 Pa 60dk ($P_{O_2}/P_{Ar}+P_{O_2}$)		
			% 12,5	% 25	% 50
ZnO	100	50,7	0,477	0,2536	0,4373
ZnO	002	29,4	0,7344	0	0,2879
ZnO	101	100	0,2712	0,368	0,2524
Zn	002	37,5	0,7047	0,6305	1,0286
Zn	100	22,8	0,9394	0,3176	0,8607
Zn	101	100	1,7273	1,4778	0,749
ZnO	102	14,9	0	0	0,1659
Zn	102	15,8	1,5851	1,6275	1,1187
ZnO	110	25,8	0,3682	0,3437	0,508
ZnO	103	24,9	0	0	0,2677
ZnO	200	3,3	0	0	1,9973
ZnO	112	14,8	0,6069	0	0,7591
ZnO	201	9,4	0	0	0,6852
Zn	103	19,3	0,9755	0,8423	0,7141
Zn	110	12,5	1,7549	1,1941	1,1205
ZnO	004	1,6	0	0	3,6513
Zn	004	3,1	1,0586	0	1,2564
Zn	112	15,2	0,9886	0,875	0,5765
Zn	200	1,8	2,0151	3,1199	2,9127
Zn	201	9,8	0,7931	0,95	0,9018
ZnO	203	5,7	0	0	0,749

Tablo 6.1, 6.2 ve 6.3'ten de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının elde edilen filmlerin tercihli yönlenmesinde büyük etkisi bulunmaktadır. Artan oksijen kısmi basıncı tercihli yönlenme düzlemlerini değiştirmektedir. Ayrıca Şekil 6.29, 6.30 ve 6.31'den de görülebileceği üzere artan çekirdeklenme düzlemlerine bağlı olarak çinko oksit (100), (002), (110) piklerinin genişliklerinde artışlar ortaya çıkmış, artan büyüme düzlemlerinin sonucunda da çinkoca zengin çinko oksit mikroyapılar ortaya çıkmıştır.

Üretilmiş olan ince filmlerin ortalama tane boyutları Scherer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 6.32'de ise 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları ile üretilmiş saf çinko filmlerin ve takiben % 12,5, % 25 ve % 50 Pa oksijen kısmi basınçlarında oksitlenmiş ince filmlerin tane boyut değişimi verilmektedir. Yapılan çalışmalarda X-ışınları analizlerinden de görüldüğü gibi Zn/ZnO çift fazları elde edilmiştir. Bu nedenle Şekil 6.32 a'da kaplama yapısında bulunan ve termal buharlaştırma ile üretilmiş henüz oksitlenmeyen çinkoya ait tane boyutları verilirken, 6.32 b'de ise ZnO fazına ait tane boyutları oksidasyon basınca ve süresine bağlı olarak hazırlanmıştır.



Şekil 6.32a. 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları ile üretilmiş olan henüz oksitlenmemiş saf çinko filmlerin tane boyutunun değişimi



Şekil 6.32b. 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa kaplama basınçları ile üretilmiş olan saf çinko filmlerin sırası ile % 12,5, % 25 ve % 50 Pa oksijen kısmi basınçlarında oksitlenmiş ince filmlerde ZnO fazının oksidasyon süresine bağlı olarak tane boyutunun değişimi

Şekilden de anlaşılabacağı üzere 3 farklı basınçta termal buharlaştırma ile üretilen saf çinko filmlerinin kaplama basıncı arttıkça elde edilen ortalama tane boyutunun azaldığı görülmektedir. Çinko oksit filmlerinin de kısmi oksidasyon basıncının artmasıyla tane boyutlarında küçülme meydana gelmektedir. Kaplama hücresine verilen argonun etkisiyle buharlaşan çinko atomları ve ortamdaki argon atomlarının birbiriyle çarpışmaları söz konusu olup tane boyutu azalması ortalama serbest yol azalması ile açıklanabilir. Düşük basınçlarda çarpışmaların az olmasından dolayı ise tane boyutu daha büyüktür [80].

Çekirdekleşme mekanizmalarında oksijen kısmi basıncı çekirdekleşmeyi artırdığı için tane boyutu düşer. Argon basıncındaki artışa bağlı olarak tane boyutu azalması ise adatomların kinetik enerjilerinin artması ile açıklanabilir. Buharlaşma kaynağı ile yüzey arasındaki ortalama serbest yol kısalmış böylece daha ince taneli yapılar ortaya çıkar. Tablo 6.4'te farklı parametrelerle üretilmiş olan çinkoca zengin çinko oksit nano kompozit ince filmlerde edilmiş tane boyutları verilmiş olup maksimum tane boyutu 17,9 nm iken minimum tane boyutu 11 nm olarak saptanmıştır.

Tablo 6.4. Elde edilen çinko oksit filmlerin ortalama tane boyutları

Argon atmosferi (Pa)	Kısmi oksidasyon basıncı	Süre (Dk)	Ortalama ZnO tane boyutu (nm)
1	12,5	20	17,9
1	12,5	40	17,6
1	12,5	60	17,2
1	25	20	16,9
1	25	40	16,7
1	25	60	16,3
1	50	20	16,0
1	50	40	15,8
1	50	60	15,6
1,5	12,5	20	15,4
1,5	12,5	40	15,1
1,5	12,5	60	14,8
1,5	25	20	14,6
1,5	25	40	14,4
1,5	25	60	14,1
1,5	50	20	14,0
1,5	50	40	13,9
1,5	50	60	13,7
2	12,5	20	13,6
2	12,5	40	13,4
2	12,5	60	13,1
2	25	20	13,0
2	25	40	12,8
2	25	60	12,3
2	50	20	11,8
2	50	40	11,4
2	50	60	11,0

6.3. Atomik Güç Mikroskobu (AFM) İncelemeleri

Şekil 6.33'te 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 20 dk süre ile % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri gösterilmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi oldukça pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip ince filmlerin üretimi sağlanmıştır. Her numune için cihazın kendi hesaplamış olduğu R_a pürüzlülük ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sırası

ile 106,25 nm, 55,37 nm ve 88,961 nm'lik oldukça düşük pürüzlülük değerleri elde edilmiştir.

Şekil 6.34'te 1 Pa kaplama basıncında 40 dk süre ile farklı kısmi oksidasyon basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri gösterilmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi oldukça homojen bir yüzey morfolojisine sahip ince filmlerin üretimi sağlanmıştır. R_a pürüzlülük değerleri sırası ile 79.13 nm, 91.12 nm ve 94.514 nm olarak kaydedilmiştir.

Bazı durumlarda artan oksijen kısmi basınçlarına bağlı olarak üretilmiş çinko oksit ince filmlerin R_a pürüzlülük değerlerinde artışlar gözlemlenmektedir. Bu bağlamda pürüzlülük değerlerinin artmasının nedeni atom ya da moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin reaktif gazla değişmesi ile açıklanabilir [2].

Şekil 6.35'te yine aynı şekilde 1 Pa kaplama basıncında 1 saat süre ile kısmi oksidasyon basınçları altındaki AFM görüntülerinden anlaşılaacağı gibi artan oksidasyon süresine bağlı olarak pürüzlülüğün giderek azaldığı, SEM görüntüleriyle örtüştüğü ve tane boyutunun azalışını doğrular bir yapı sergilediği gözlenmiştir. Şekil 6.35 (c) deki gibi çok ince taneli yapılar elde edilmiş olup R_a pürüzlülük değerleri azalır halde 135 nm, 78.91 nm ve 40.77 nm şeklinde elde edilmiştir.

Şekil 6.36, Şekil 6.37 ve Şekil 6.38'de 1,5 Pa kaplama basıncı altında 3 farklı kısmi oksidasyon basıncı ve süresinde üretilmiş kaplamaların AFM görüntüleri gösterilmektedir. Yine benzer şekilde kaplamada elde edilen üzüksü yapılar kısmi oksidasyon basıncı ve sürenin artmasıyla arttığı için pürüzlülük değerleri de bu bağlamda düşük çıkmaktadır. Büyüme kolonsal ve levhasal olup yüksek kısmi oksidasyon basınçlarında ve sürenin artışıyla iğnesel yapıya doğru dönüştüğü gözlemlenmiştir. Pürüzlülük değerinin 129 nm ile 38 nm arasında değiştiği saptanmıştır.

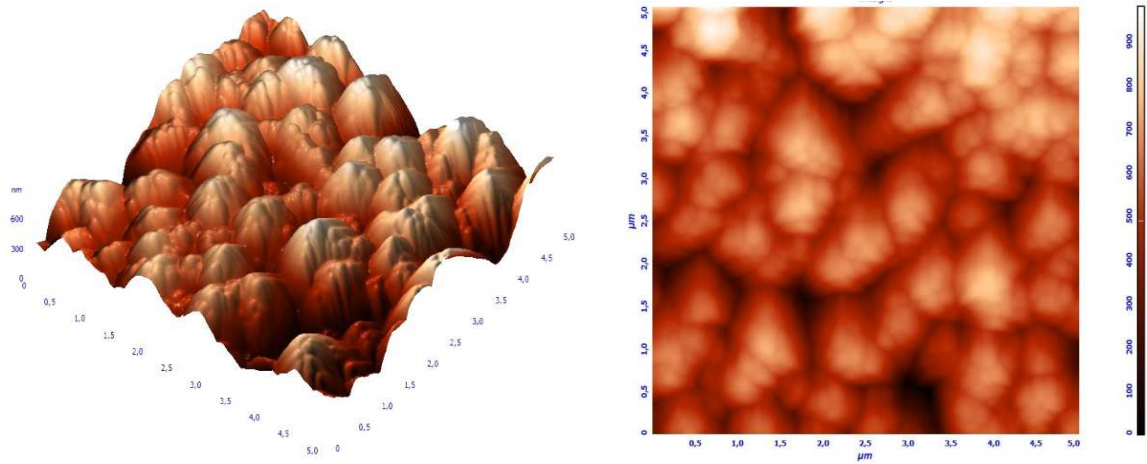
Şekil 6.39 ve Şekil 6.40'da 2 Pa kaplama basıncı altında üretilmiş saf çinko filmlerinin 20 ve 40 dk süre ile sırasıyla % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçlarında sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri sunulmuştur.

Şekilden de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının artışı ile tane sınırları gittikçe görünmez hale gelmektedir. Bu ise oksidasyon sonrasında ortaya çıkan tanelerin artan oksijen kısmi basıncı ile daha da küçüldüğünü işaret etmektedir. Bu filmler 115 nm ve 60.41 nm arasında R_a pürüzlülük değerlerine sahiptir.

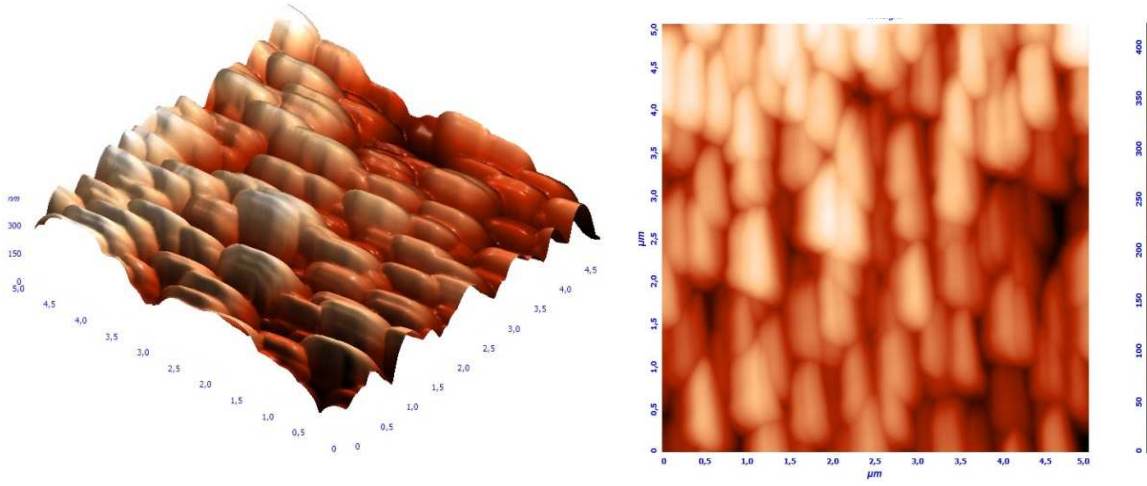
Şekil 6.41'de 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile sırasıyla % 12,5 Oksijen, % 25 Oksijen ve % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş R_a pürüzlülük değerleri verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncında artışa bağlı olarak R_a pürüzlülük değerlerinde bir düşüş meydana gelmiştir. SEM yüzey görüntülerinden de anlaşılacağı üzere oksijen kısmi basıncının artışı saf çinko filmlerinde hacimsel genişlemeye neden olmuştur.

Hacimsel genişlemeye bağlı olarak ise mezoporlu yapıda azalma meydana gelmiş ve pürüzlülük değerlerinde düşüşler meydana gelmiştir. Yüzey morfolojileri iyice uzun levhasal yapraksı yapılar olduğunu göstermektedir bozunan yapıların giderek alt taneler oluşturmasıyla R_a pürüzlülük değerleri 63.67 nm, 38.32 nm ve daha da küçülerek en düşük değer 34.61 nm elde edilmiştir.

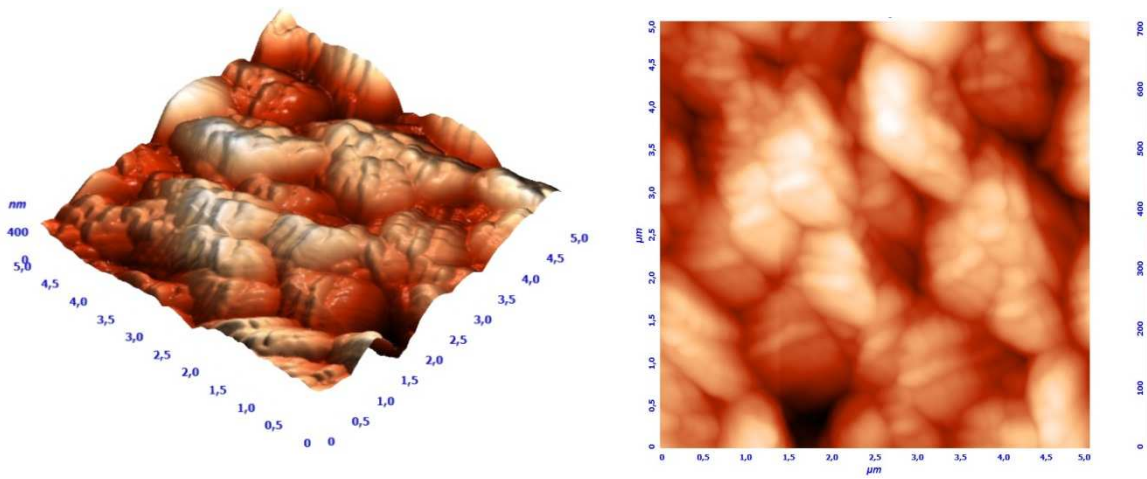
Elde edilen değerlerden de anlaşılacağı üzere çinko oksidin hacimsel genişlemesine bağlı olarak çekirdekleşme mekanizmalarında oksijen kısmi basıncı olumsuz etki yapmaktadır. Çekirdekleşme arttığı için tane boyutu düşer ve yüzey pürüzlülüğünde azalış meydana gelmektedir. Bunun en temel nedeni ise kısmi oksidasyon artışına bağlı olarak artan iyonizasyonun adatom hareketliliğinde artışlara neden olmasıdır.



(a)

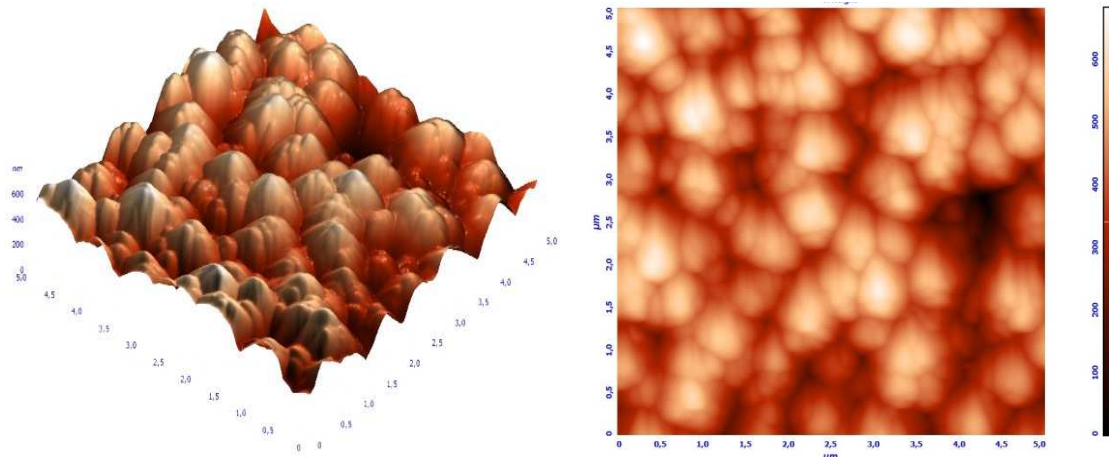


(b)

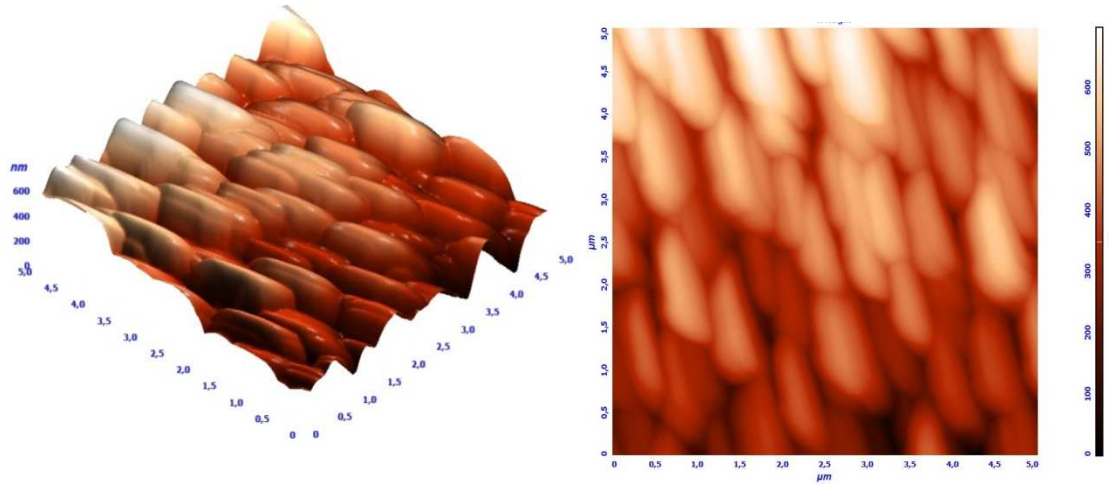


(c)

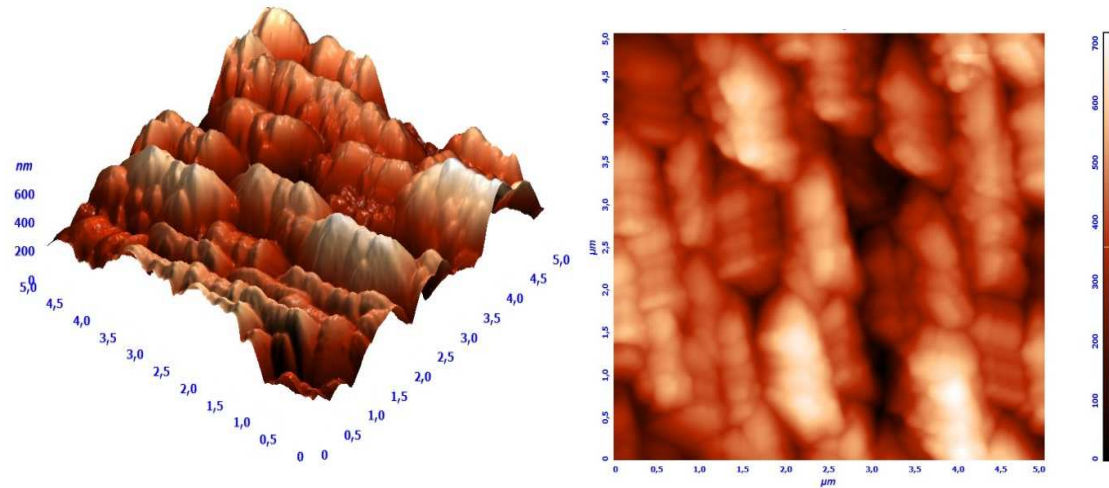
Şekil 6.33. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 20dk süre ile **(a)** % 12,5 Oksijen, **(b)** % 25 Oksijen ve **(c)** % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri



(a)

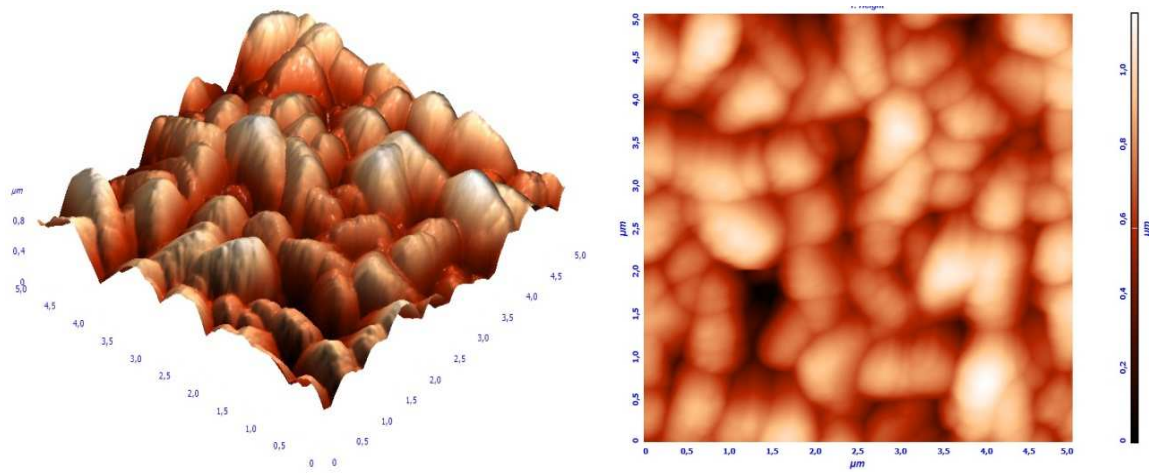


(b)

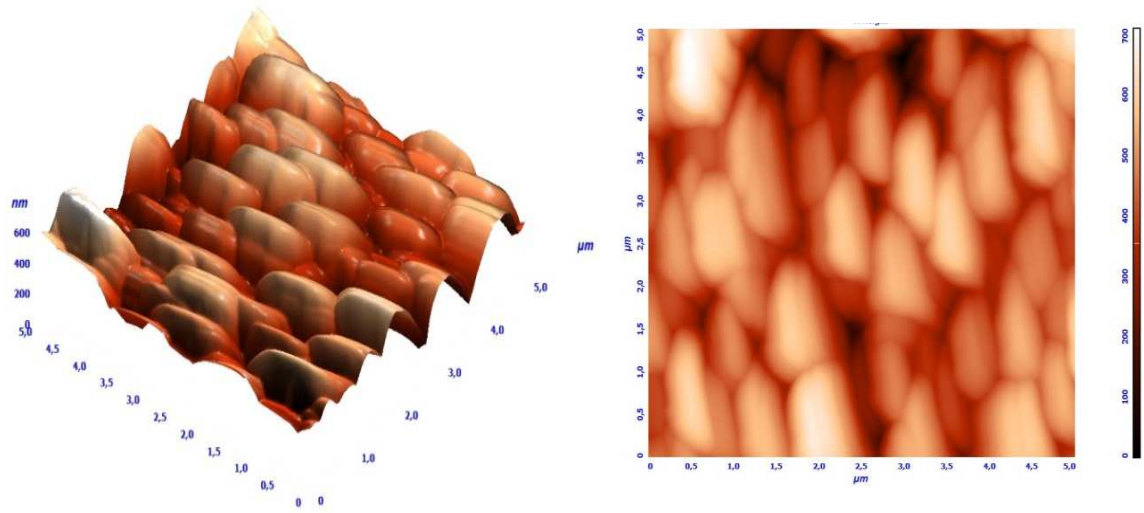


(c)

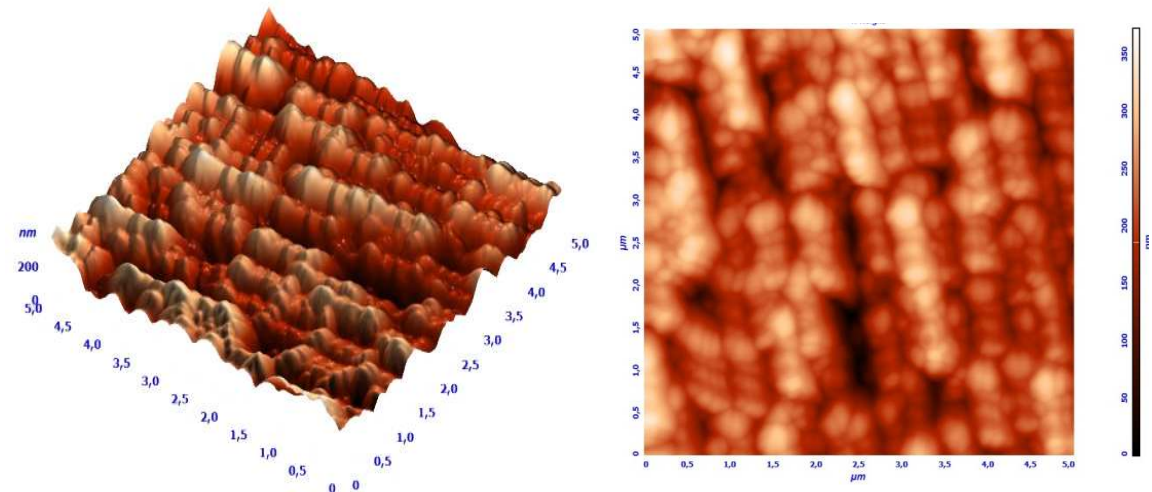
Şekil 6.34. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 40 dk süre ile **(a)** % 12,5 Oksijen, **(b)** % 25 Oksijen ve **(c)** % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri



(a)

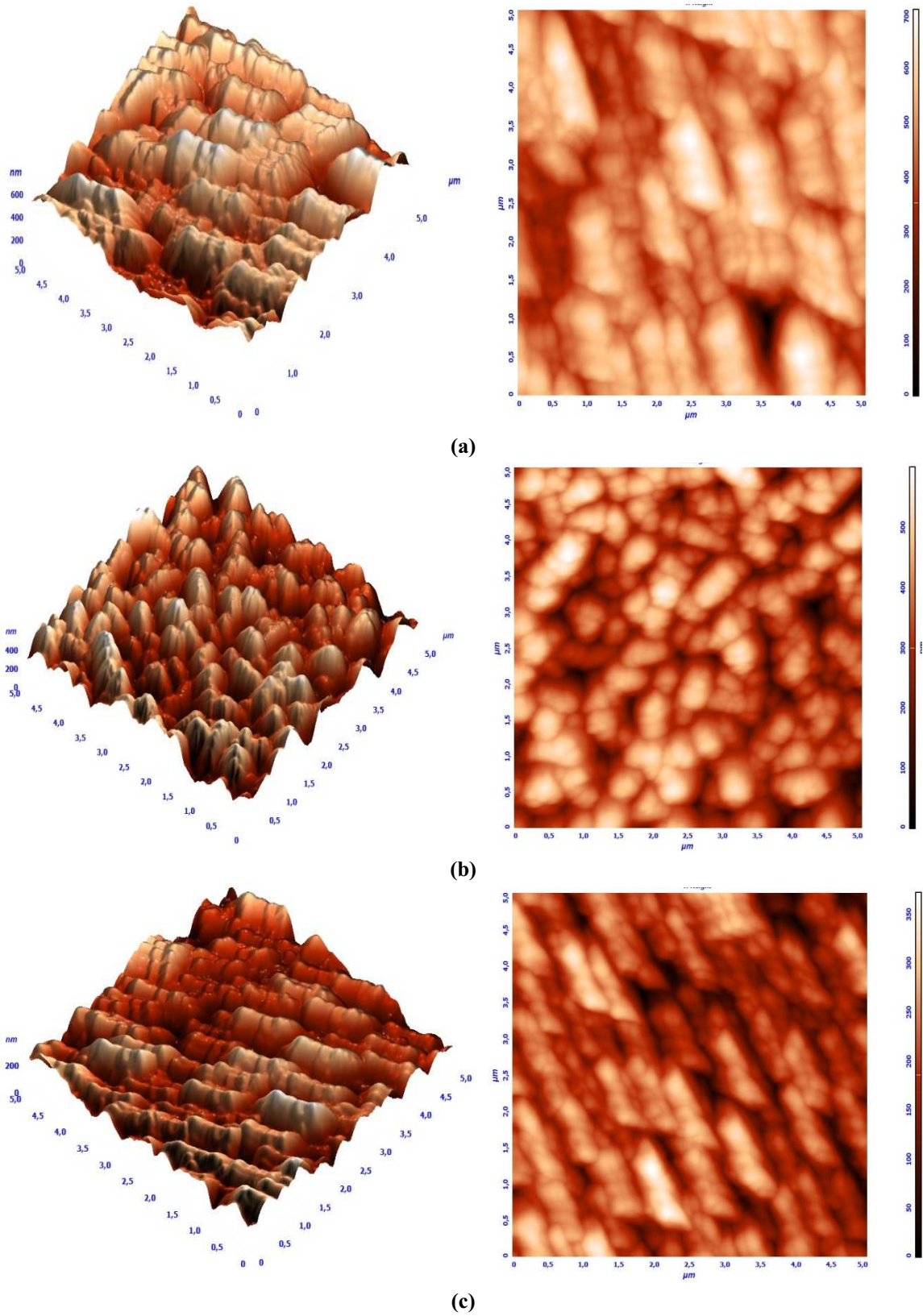


(b)

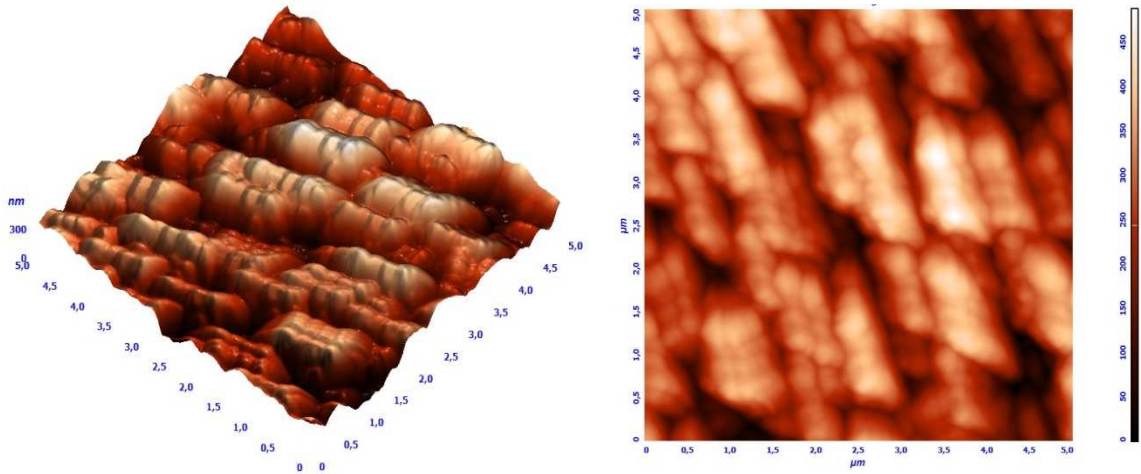


(c)

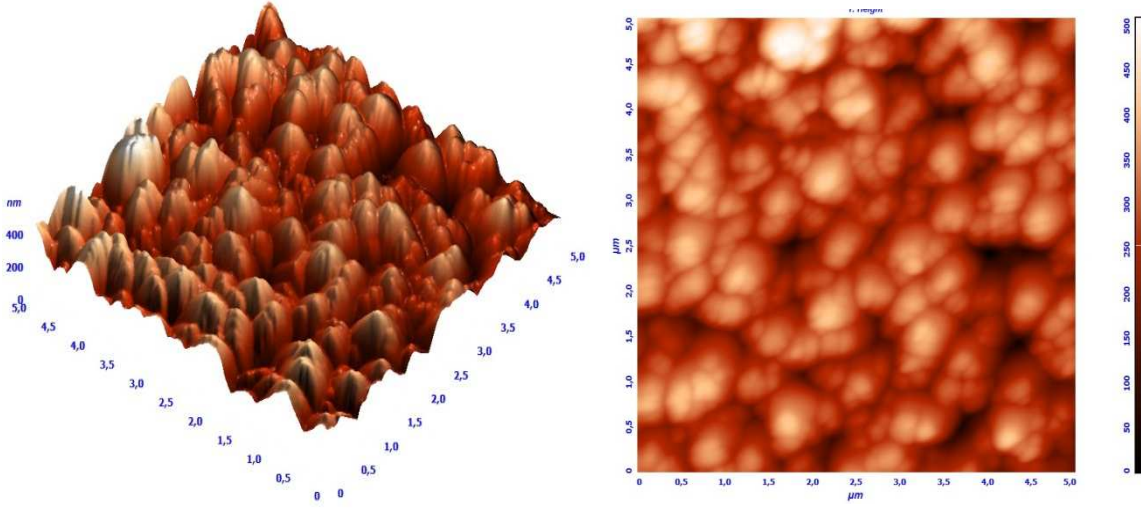
Şekil 6.35. 1 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 60 dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri



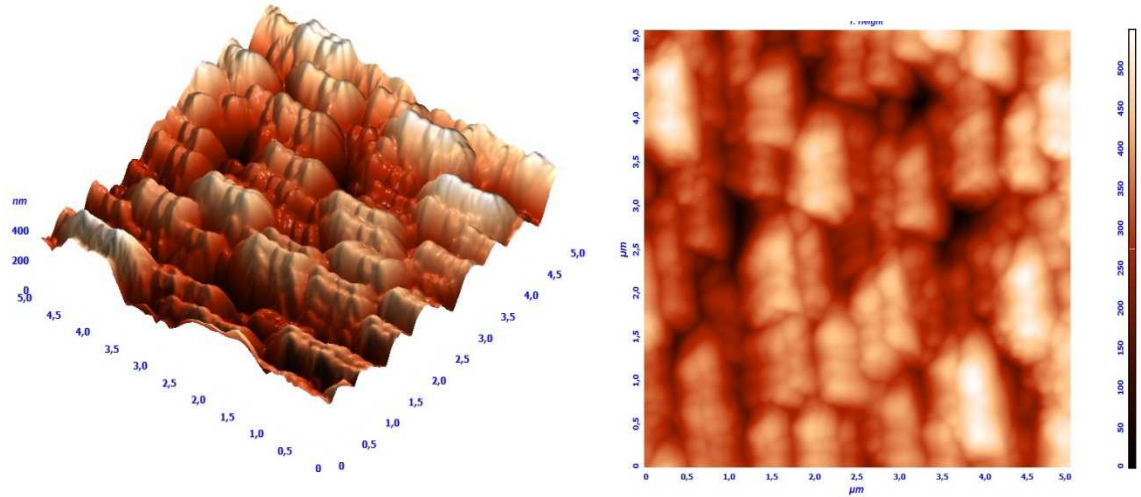
Şekil 6.36. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 20 dk süre ile **(a)** % 12,5 Oksijen, **(b)** % 25 Oksijen ve **(c)** % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri



(a)

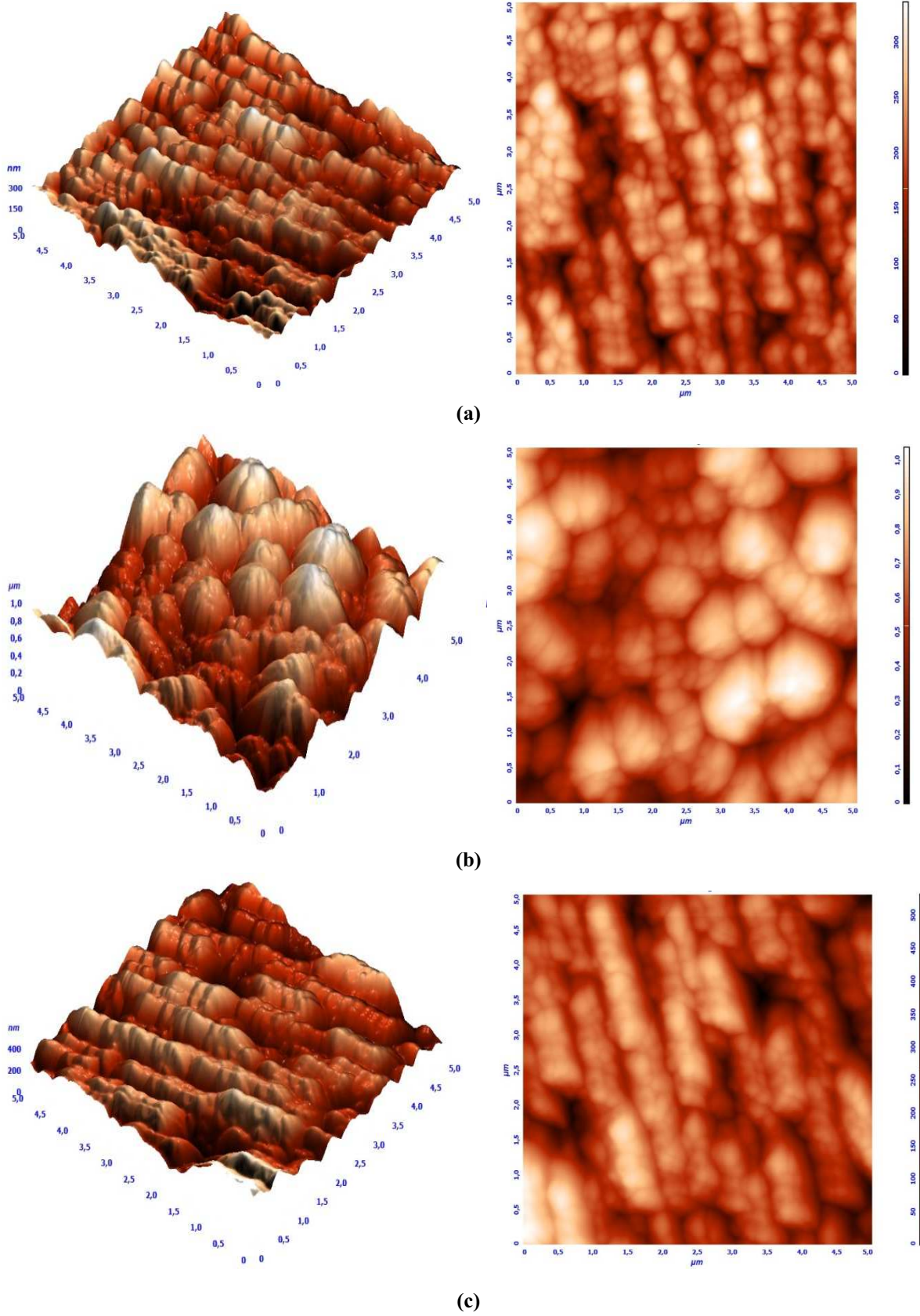


(b)

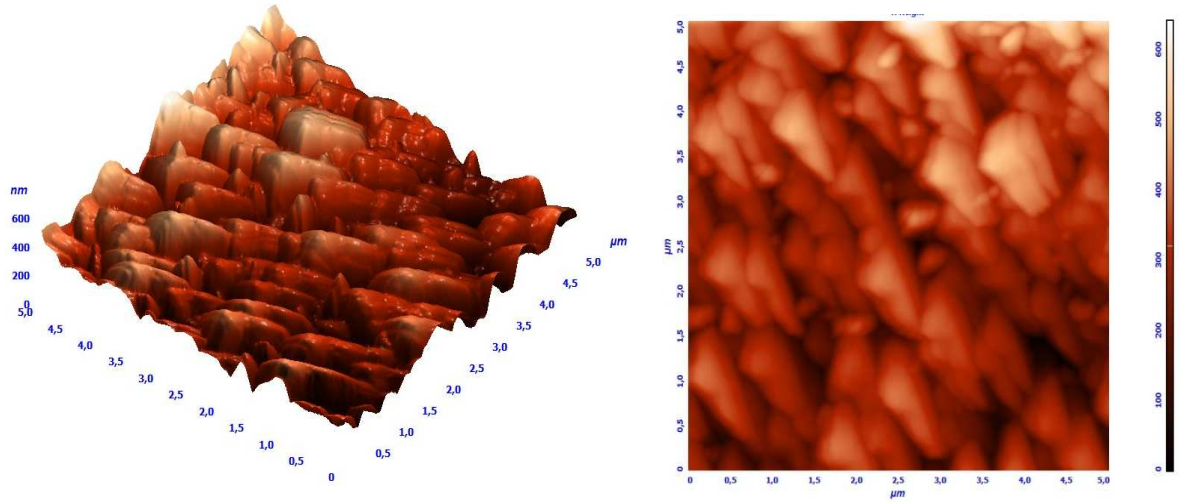


(c)

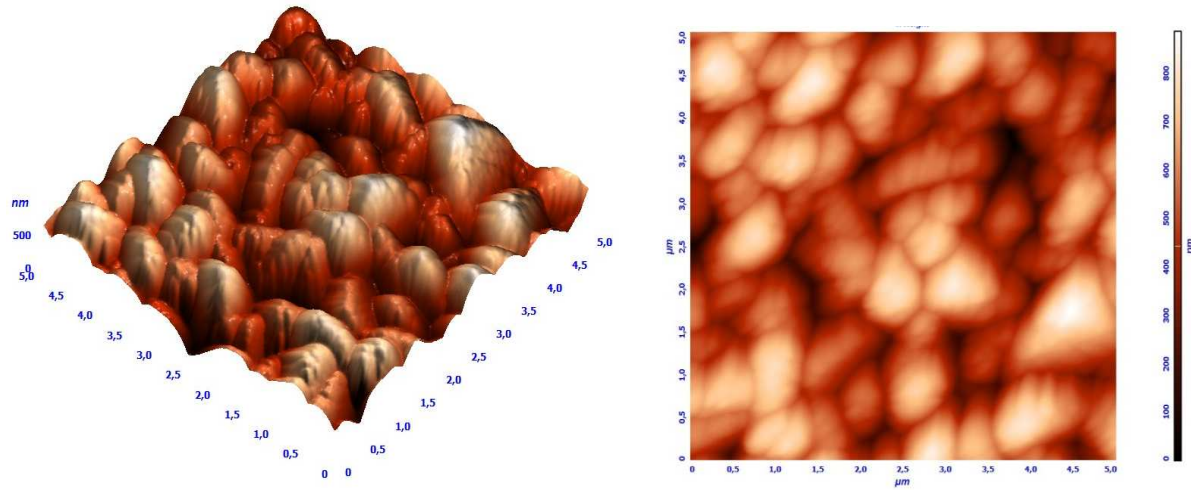
Şekil 6.37. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 40dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri



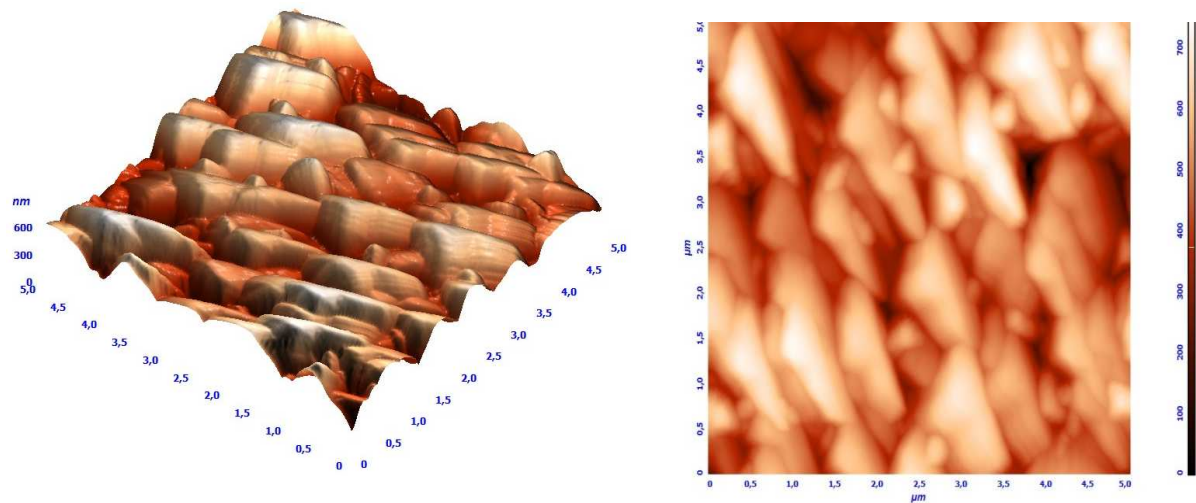
Şekil 6.38. 1,5 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 60 dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri



(a)

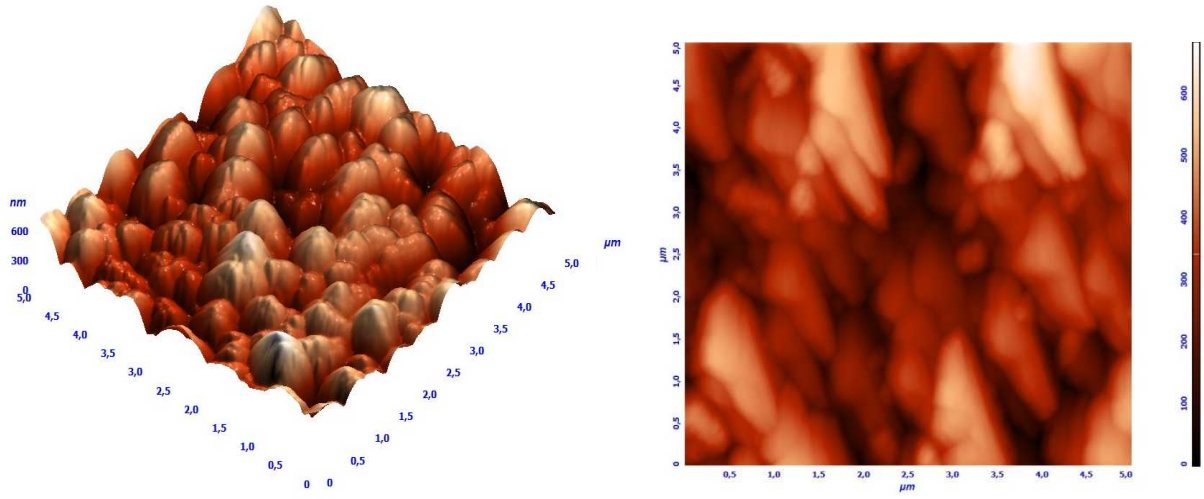


(b)

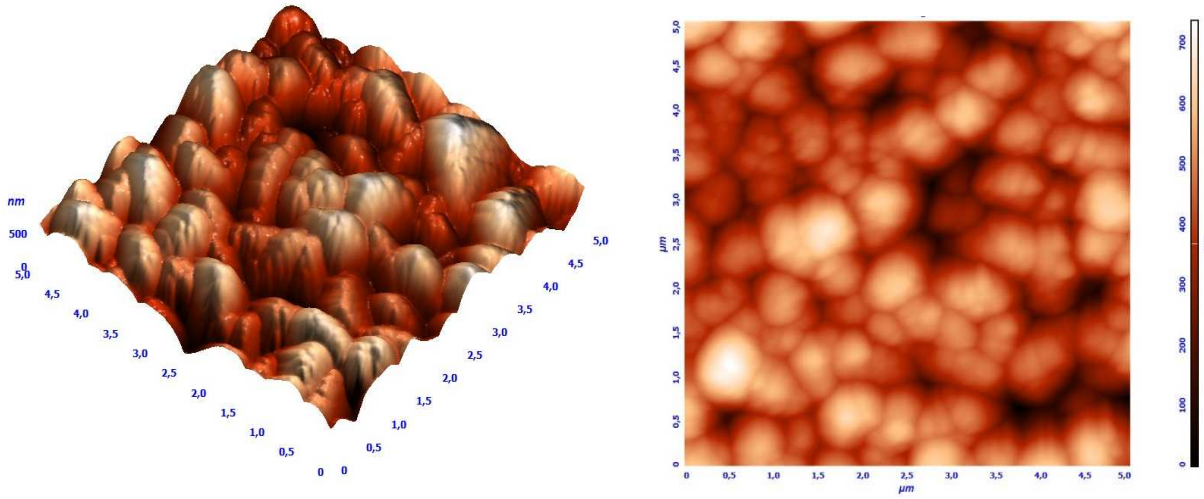


(c)

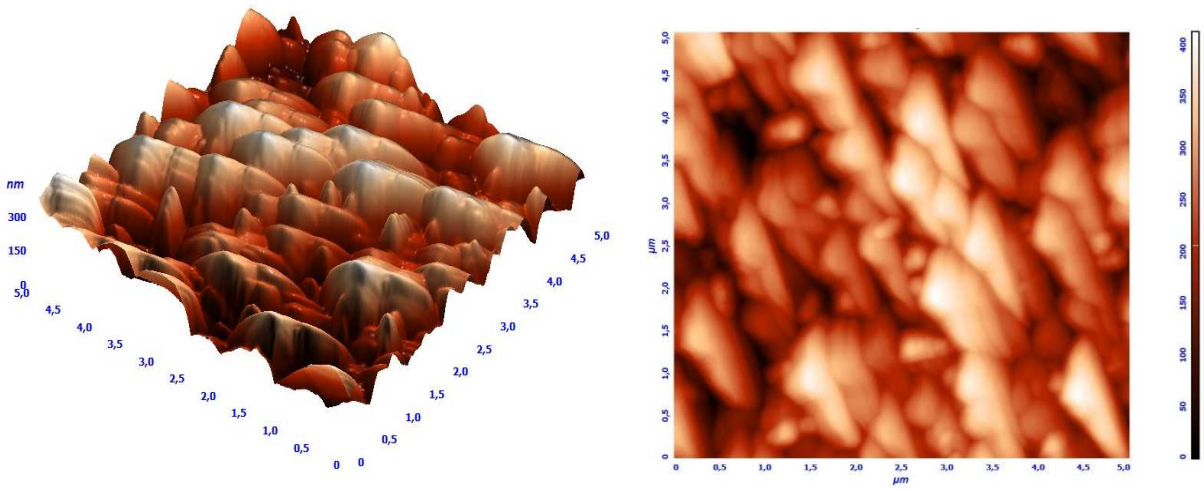
Şekil 6.39. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 20dk süre ile **(a)** % 12,5 Oksijen, **(b)** % 25 Oksijen ve **(c)** % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri



(a)

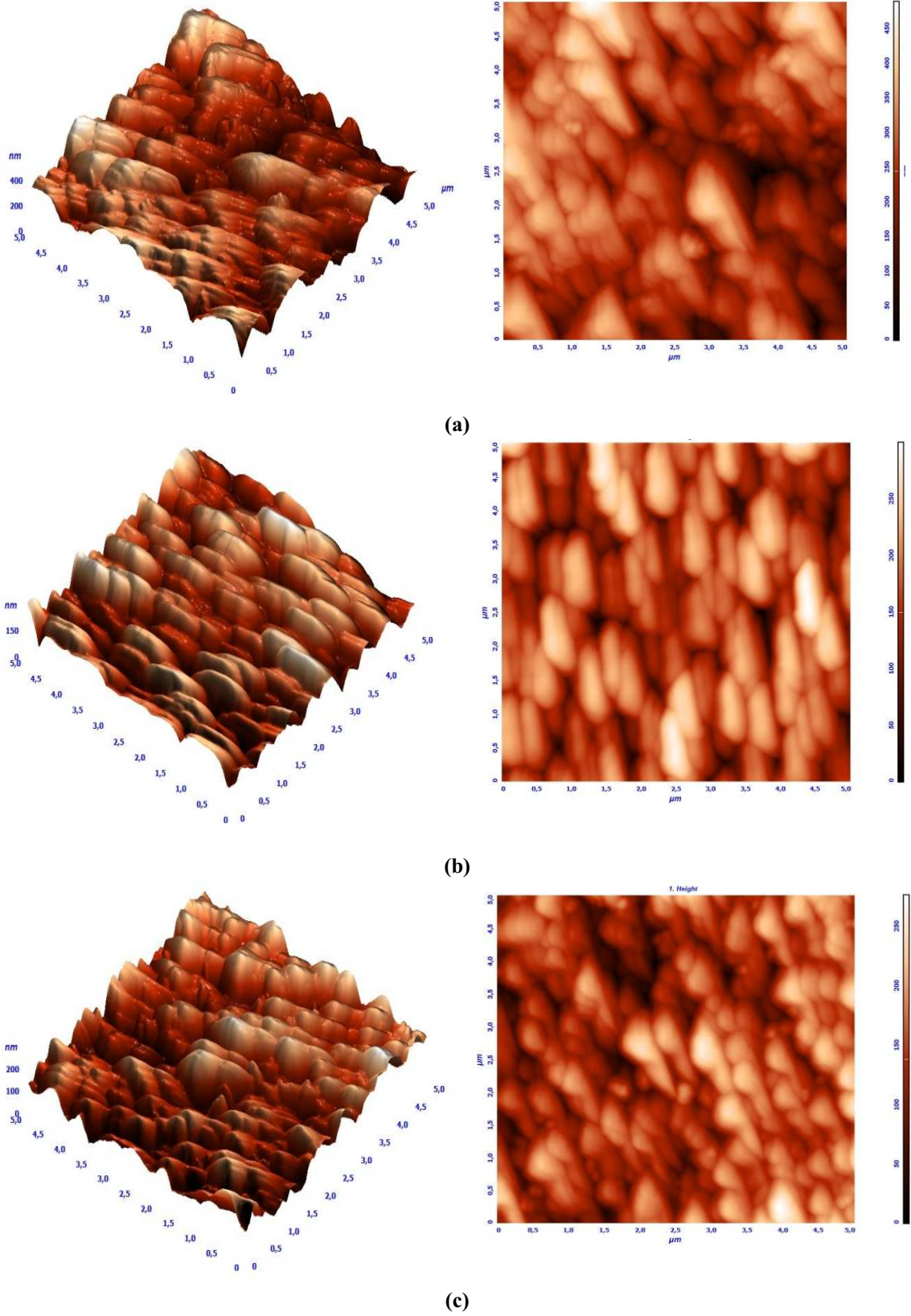


(b)



(c)

Şekil 6.40. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 40dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri

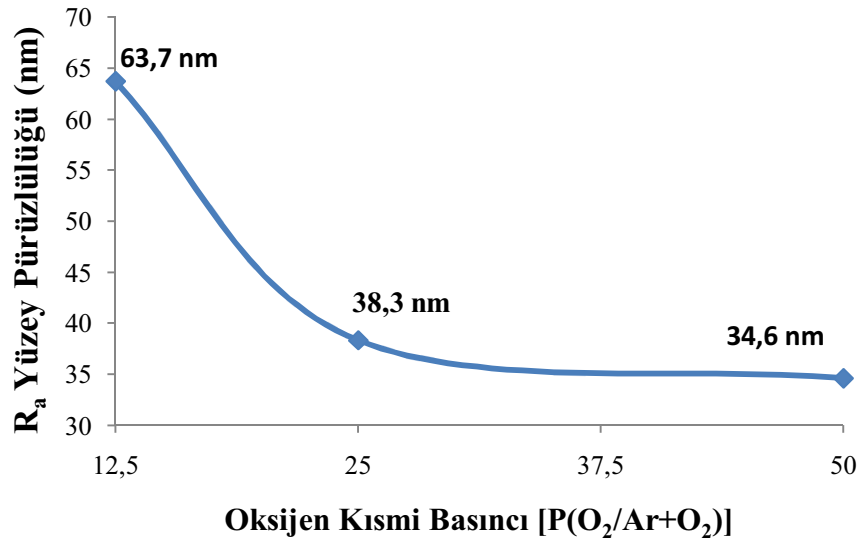


Şekil 6.41. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş çinko oksit filmlerinin 60dk süre ile (a) % 12,5 Oksijen, (b) % 25 Oksijen ve (c) % 50 Oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş AFM görüntüleri

Tablo 6.5. Çinko oksit filmlerin AFM analizi sonucu R_a yüzey pürüzlülük değerleri

Kaplama Basıncı	Kısmi Oksidasyon Basıncı	Süre	R_a Yüzey Pürüzlülük Değeri
1 Pa	% 12,5	20 dk	106.256 nm
1 Pa	% 25	20 dk	55.373 nm
1 Pa	% 50	20 dk	88.961 nm
1 Pa	% 12,5	40 dk	79.139 nm
1 Pa	% 25	40 dk	91.127 nm
1 Pa	% 50	40 dk	94.514 nm
1 Pa	% 12,5	60 dk	135 nm
1 Pa	% 25	60 dk	78.915 nm
1 Pa	% 50	60 dk	40.771 nm
1,5 Pa	% 12,5	20 dk	71.338 nm
1,5 Pa	% 25	20 dk	77.793 nm
1,5 Pa	% 50	20 dk	47.018 nm
1,5 Pa	% 12,5	40 dk	72.454 nm
1,5 Pa	% 25	40 dk	53.344 nm
1,5 Pa	% 50	40 dk	70.324 nm
1,5 Pa	% 12,5	60 dk	38.578 nm
1,5 Pa	% 25	60 dk	129 nm
1,5 Pa	% 50	60 dk	61.736 nm
2 Pa	% 12,5	20 dk	70.907 nm
2 Pa	% 25	20 dk	115.672 nm
2 Pa	% 50	20 dk	87.443 nm
2 Pa	% 12,5	40 dk	92.333 nm
2 Pa	% 25	40 dk	84.802 nm
2 Pa	% 50	40 dk	60.415 nm
2 Pa	% 12,5	60 dk	63.679 nm
2 Pa	% 25	60 dk	38.320 nm
2 Pa	% 50	60 dk	34.612 nm

Tablo 6.5'te Çinko oksit filmlerin AFM analizi sonucu R_a yüzey pürüzlülük değerleri verilmiştir. Şekil 6.42 sırasıyla % 12,5, % 25 ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda üretilmiş olan çinko oksit ince filmlerinin R_a yüzey pürüzlülük değerlerinin oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişimini göstermektedir.



Şekil 6.42. 2 Pa kaplama basıncı ile üretilmiş saf çinko filmlerinin 1 saat süre ile sırasıyla % 12,5 oksijen, % 25 oksijen ve % 50 oksijen kısmi basınçları sonunda elde edilmiş R_a pürüzlülük değerleri

Şekilden de anlaşılacağı üzere farklı argon atmosferinde kaplanmış olan filmlerin R_a pürüzlülük değerleri arasında oldukça büyük farklılıklar gözlemlenmektedir. Ancak genel bir yorum yapmak gerekirse pürüzlülük değerinin artan oksijen kısmi basıncıyla azaldığı bazı numunelerde ise belli bir değerin üzerinde arttığı gözlenmiştir. Kısmi oksidasyon basıncının artışı çekirdekleşmeyi etkileyerek kristalin kalitesinin ve film büyümesinin bozulmasına sebep olabilir [81].

6.4. Dört Nokta Elektriksel İletkenlik Testleri

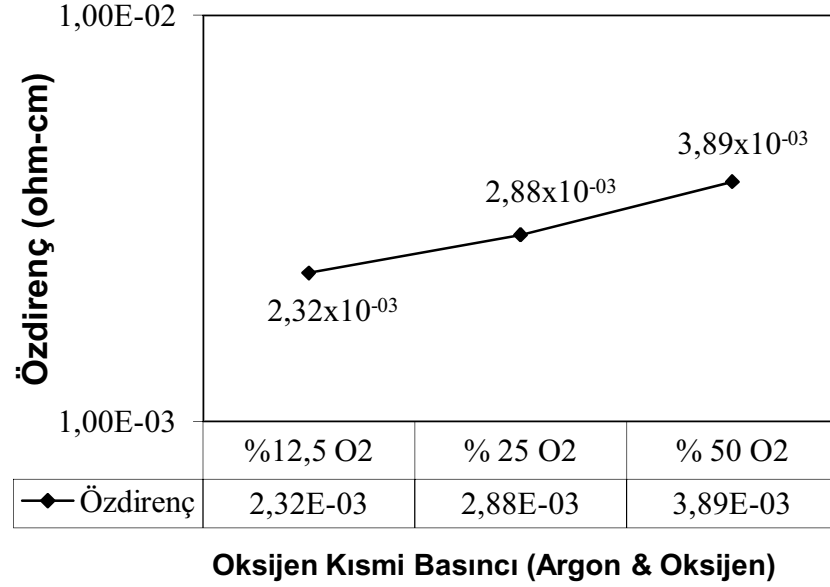
Termal buharlaştırma ile saf çinko kaplanan camlar üzerine farklı oksijen kısmi basınçlarında 3 farklı sürede plazma oksidasyona uğratılmış olan nano kristalin çinko oksit ince filmlerin elektriksel özdirenç değerleri Tablo 6.6'daki gibidir. Elde edilen sonuçlardan da anlaşılacağı üzere özdirenç değerleri oksijen kısmi basıncına paralel olarak artış göstermektedir. Kaplama basıncı ve kısmi oksidasyon basıncının artışı tane boyutunda düşüş meydana getirmektedir. Çinko oksit oluşumu ile azalan oksijen boşlukları bu bölgelerde hacimsel genişlemelere sebep olur, çekirdekleşmenin artmasıyla düşen tane boyutu ile tane sınırları artar. Elektronların iletim bantlarındaki hareketlilik tane sınırları boyunca olmaktadır. Bu bağlamda elektron hareketliliğindeki azalma, özdirenç değerlerinin artmasında bir parça etkili olabilir bu durumda iletkenlik azalır [81].

Tablo 6.6. Oksijen kısmi basıncına göre çinko oksit ince filmlerinin öz direnç sonuçları

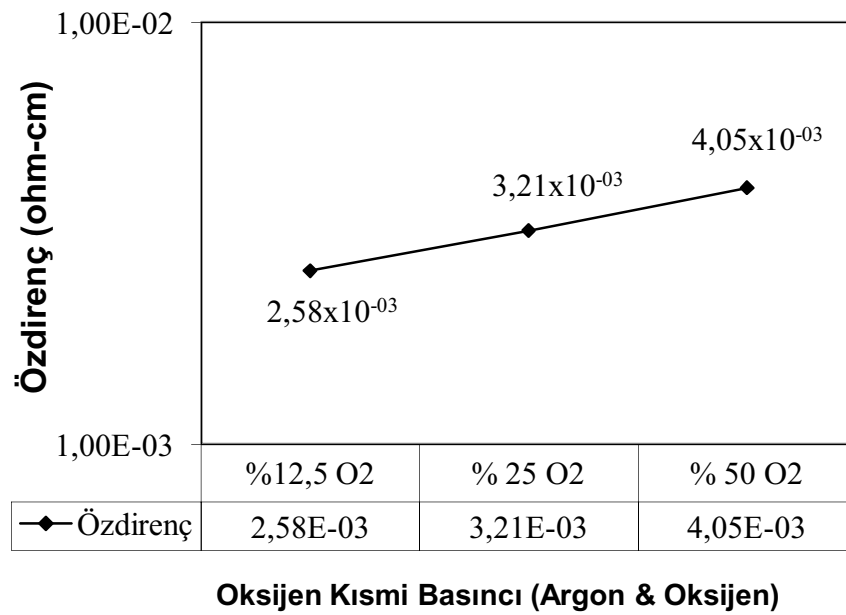
Kaplama Basıncı (Pa)	Kısmi Oksidasyon Basıncı P (O ₂ /Ar + O ₂) (%)	Süre (dk)	Özdirenç (ohm-cm)
1 Pa	12,5	20	2,32 x10 ⁻⁰³
1 Pa	12,5	40	2,58 x10 ⁻⁰³
1 Pa	12,5	60	2,70 x10 ⁻⁰³
1 Pa	25	20	2,88 x10 ⁻⁰³
1 Pa	25	40	3,21 x10 ⁻⁰³
1 Pa	25	60	3,60 x10 ⁻⁰³
1 Pa	50	20	3,89 x10 ⁻⁰³
1 Pa	50	40	4,05 x10 ⁻⁰³
1 Pa	50	60	4,10 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	12,5	20	4,32 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	12,5	40	4,96 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	12,5	60	5,32 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	25	20	6,24 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	25	40	6,56 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	25	60	7,25 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	50	20	7,59 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	50	40	7,67 x10 ⁻⁰³
1,5 Pa	50	60	8,21 x10 ⁻⁰³
2 Pa	12,5	20	8,49 x10 ⁻⁰³
2 Pa	12,5	40	8,79 x10 ⁻⁰³
2 Pa	12,5	60	9,21 x10 ⁻⁰³
2 Pa	25	20	1,02 x10 ⁻⁰⁴
2 Pa	25	40	1,35 x10 ⁻⁰⁴
2 Pa	25	60	1,46 x10 ⁻⁰⁴
2 Pa	50	20	1,66 x10 ⁻⁰⁴
2 Pa	50	40	1,95 x10 ⁻⁰⁴
2 Pa	50	60	2,21 x10 ⁻⁰⁴

Nano kompozit (Zn/ZnO) ince filmlerin, ağırlıklı olarak (002) düzleminde büyümesi hegzagonal würtzite yapısında olduğunu, c-ekseni boyunca büyümesi ise n-tipi yarı iletken olduğunu kanıtlar [82].

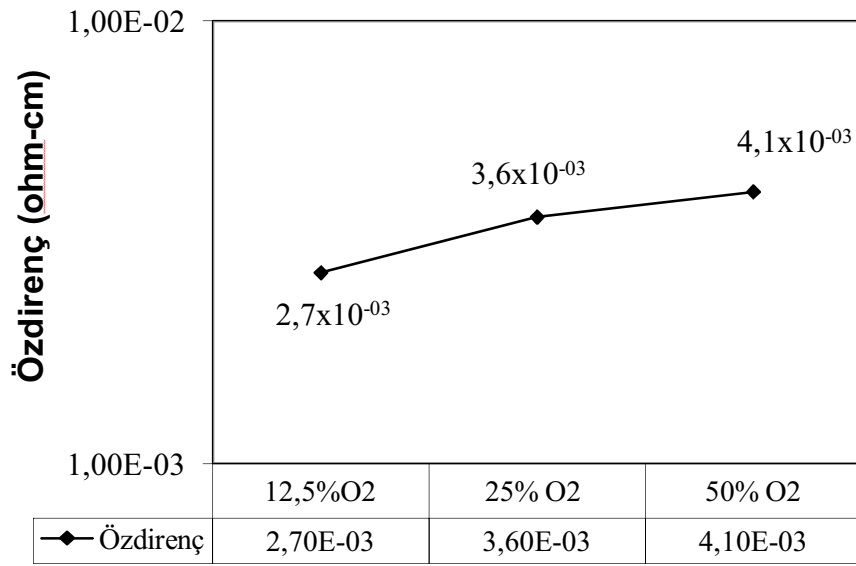
Şekil 6.43'ten Şekil 6.51'e kadar grafik şeklinde artan oksijen kısmi basıncına bağlı olarak okside edilen Zn/ZnO nano kompozit filmler için öz direnç ilişkisi verilmiştir.



Şekil 6.43: 1 Pa 20 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri

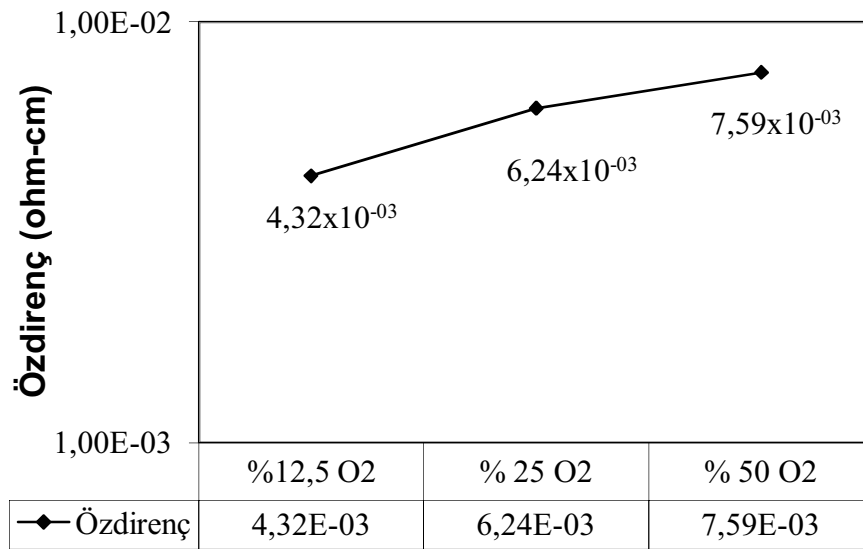


Şekil 6.44: 1 Pa 40 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri



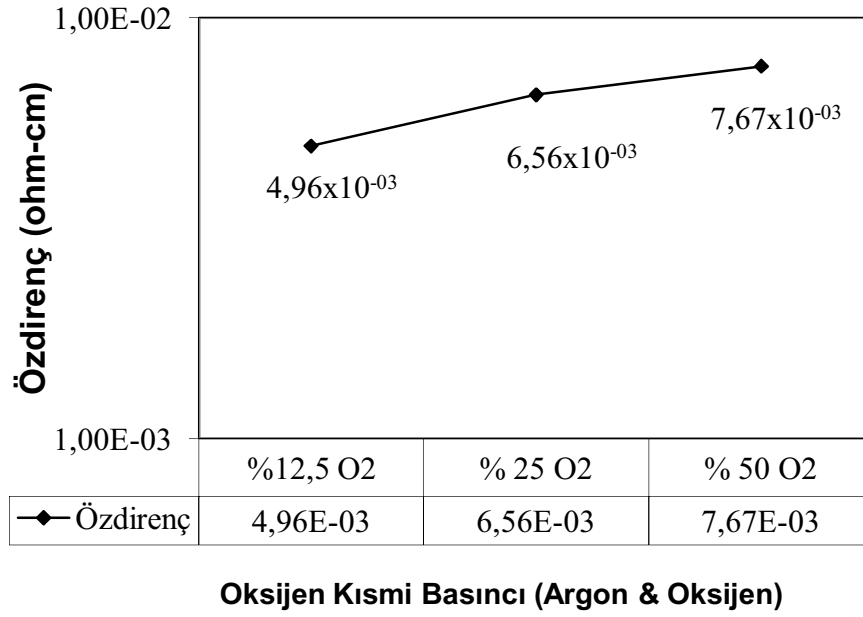
Oksijen Kısmi Basıncı (Argon & Oksijen)

Şekil 6.45: 1 Pa 60 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri

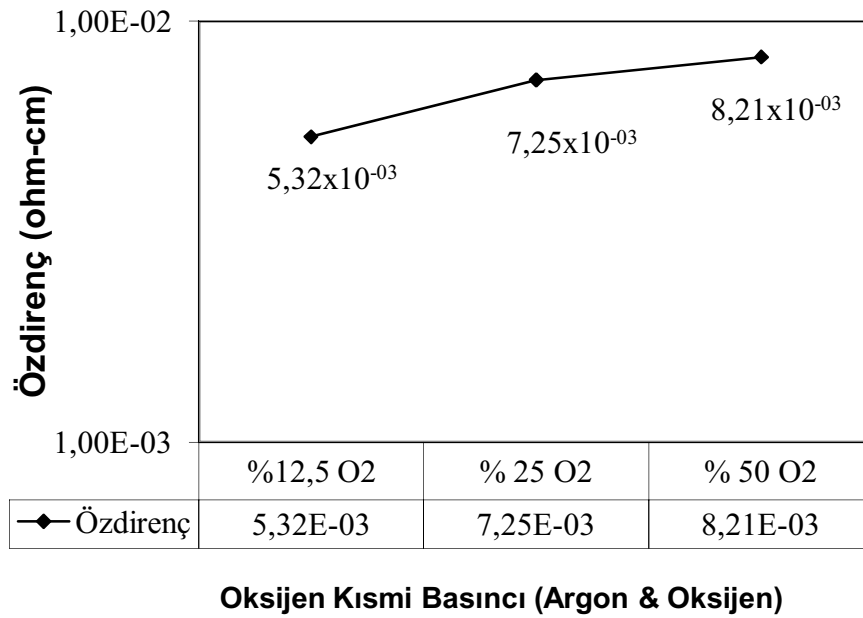


Oksijen Kısmi Basıncı (Argon & Oksijen)

Şekil 6.46: 1,5 Pa 20 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri



Şekil 6.47: 1,5 Pa 40 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri

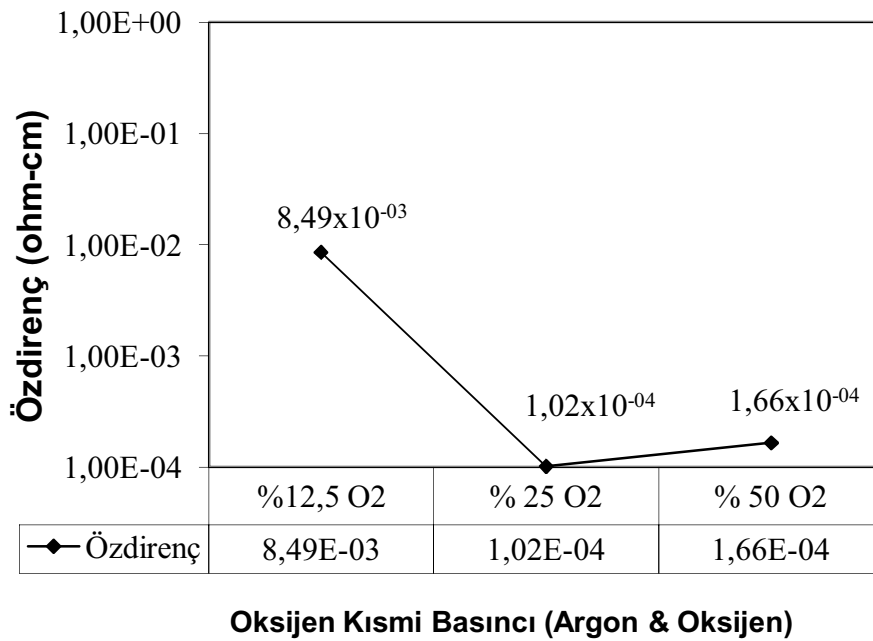


Şekil 6.48: 1,5 Pa 60 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri

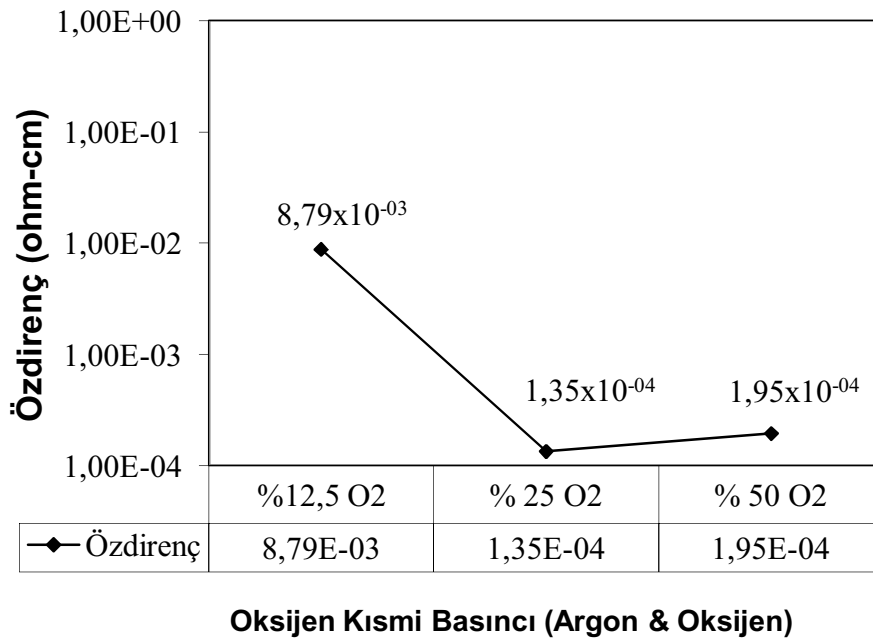
Görüldüğü gibi öz direnç değerleri saf çinko kaplama basıncı arttıkça sürekli ve düzenli artmış ancak 2 Pa'da yapılmış kaplamalarda kısmi oksidasyon basıncının % 25 ve % 50'ye çıkmasından sonra düştüğü saptanmıştır. Bunun nedeni; artan kaplama basıncına bağlı olarak çinko oksit yapısında fazla miktarda oksijen boşlukları elde edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Artan oksijen boşlukları bu bölgelerdeki elektronların iletim bantlarına daha çabuk geçmesini sağlamak ve buna bağlı olarak öz direnç değerinin azalmasına, elektriksel iletkenliğin artmasına yardımcı olmaktadır. Termal buharlaştırılmış Zn filmlerin oksidasyonu ile oksit tabakalı yüzeyden içeriye doğru nüfuz eden oksijen atomlarının azalması da öz dirençlerde düşüş meydana getirmektedir.

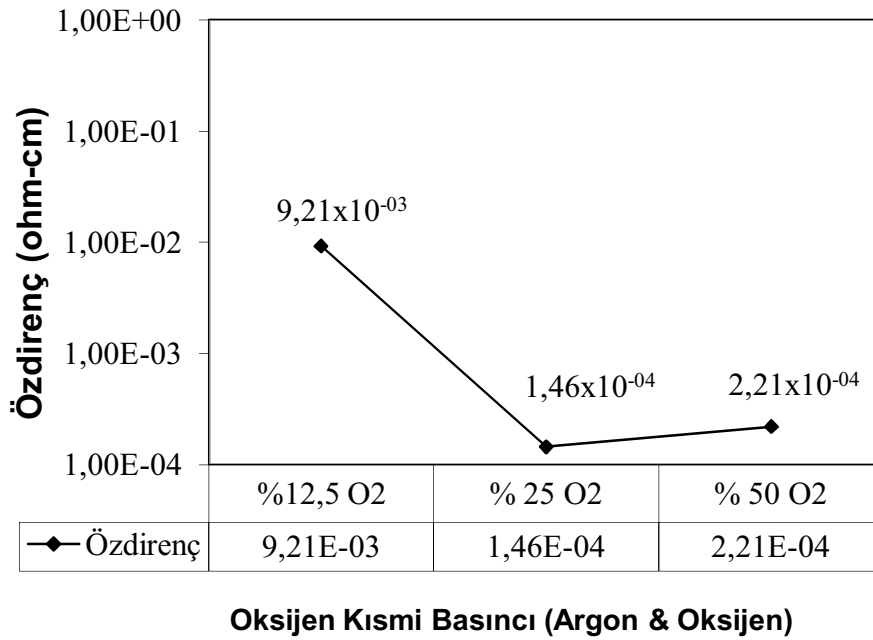
Düşük oksijen kısmi basınçlarında yapılan kaplamalarda daha düşük oranda oksijen boşluklarının elde edildiği ve buna bağlı olarak tane boyutu ve taşıyıcı yoğunluğunun düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. İletkenlik taşıyıcı konsantrasyonu ve taşıyıcı hareketliliğine bağlı olarak değişir [55].



Şekil 6.49: 2 Pa 20 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri



Şekil 6.50: 2 Pa 40 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri



Şekil 6.51: 2 Pa 60 dk'da farklı oksijen kısmi basınçlarında üretilmiş çinko oksit filmlerin elektriksel iletkenlik değerleri

BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında lityum iyon şarj edilebilir pillerde kullanılabilecek yeni bir anot malzemesi geliştirmek ve değişen üretim parametrelerine bağlı olarak elde edilmiş olan ince filmlerin karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

—Termal buharlaşma tekniği ile metalik saf çinko telden 1 Pa, 1,5 Pa ve 2 Pa argon atmosferinde 80 A akım uygulanarak cam altlık üzerine nanokristal çinko filmleri biriktirilmiştir. Yapılan kaplamalar sonrasında elde edilen çinko filmlerin tabakalı lif şeklinde yapraklar meydana getirdiği gözlemlenmiştir.

—İnce filmlerin 20, 40 ve 60 dk boyunca üç farklı oksijen kısmi basıncında (% 12,5, % 25, % 50 O₂ ve argon ortamı) 90 W radyo frekansı gücü kullanılarak üretildiği ve elde edilen ince filmlerin özellikle yüzey morfolojileri, tercihli yönlenmeleri göz önüne alınarak elektriksel dirençleri incelenmiştir.

—XRD sonuçları ile oksijen kısmi basıncının artmasıyla çinko bakımından zengin çinko oksit filmlerin pik şiddetlerinin ve yönlenmelerinin değişmesine neden olduğu kanıtlanmıştır. Elde edilen XRD paternlerine uygulanan Harris analizi ile tercihli yönlenmelerin ne şekilde gerçekleştiği de irdelenmiştir.

—Üretilmiş olan ince filmlerin ortalama tane boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmış ve tane boyutunun oksijen kısmi basıncına bağlı olarak düştüğü gözlemlenmiştir.

—Çinko tanelerinin oksitlenmesine bağlı olarak kafes yapılarında hacimsel bir genleşme meydana geldiği ve kaplama basıncı arttıkça tane boyutunun 17,9 nm'lerden 11 nm'lere kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Ortama verilen argon çarpışmayı hızlandırıcı (adatom hareketliliği) bir etki yapar ve tane boyutu küçülür.

—Üretilmiş ince filmlerin yüzey morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Oksidasyon sonrasında yapılan SEM ve XRD analizleri ile çinko ince filmlerinin tabakalı yaprak morfolojisinin (kristalinite) oksidasyona bağlı olarak bozulduğu piklerin boylarının kısalarak pikler arası mesafelerin arttığı ve özellikle 60 dk sonrasında ise levhasal yapraksı yapıların tamamen üzüm salkımı şeklinde küçük tanelere dönüştüğü gözlemlenmiştir.

—Elde edilen AFM değerlerinden de anlaşılacağı üzere artan oksidasyon basıncına ve süreye bağlı olarak yüzey pürüzlülüğünde azalış meydana gelmektedir. Bunun en temel nedeni ise artan oksidasyon basıncına bağlı olarak artan iyonizasyonun atom hareketliliğinde artışlara neden olması olarak açıklanabilir.

—Çinkoca zengin çinko oksit filmlerin elektrik özdirenç değerleri artan kısmi oksijen miktarı ile atar, iletkenlik değerleri azalır. Bunun nedeni ZnO filmlerin n-tipi yarıiletken özelliği ile açıklanabilir.

7.2. Öneriler

Yukarıda elde edilmiş sonuçlara bağlı olarak geleceğe dönük çalışmalarda yapılması önerilen hususlar ise şu şekilde sıralanabilir;

—Termal buharlaştırma basınçlarının ve plazma oksidasyon yapılan filmlerin üretimleri farklı şartlarda yapılarak tane boyutu, kaplamaların oksidasyon kinetiği, çekirdekleşme, yönelme farklılıkları ve özellikleri incelenebilir.

—Termal buharlaştırma sırasında kullanılan akım, plazma oksidasyon için uygulanan R.F gücü değiştirilip Zn ve ZnO fazlarının oluşum ilişkileri araştırılabilir.

—Pil performans testleri ile kaplamaların enerji yoğunluğu, çevrim ömürleri kararlı deşarj özellikleri ve çok geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilme gibi özellikleri belirlenerek anot malzemesi olarak kullanılabilirliği incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] GÖKTEPE,H.,Demir katkılanmış lityum içermeye bileşiklerinin sentezi karakterizasyonu ve doldurulabilir lityum piller, Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi , Erciyes Üniversitesi, 2003;1-15
- [2] GÜLER, M.O., Li-iyon pillere uygun nanokristal SnO₂ kaplamaların incelenmesi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi 2010; 1–3,15-19
- [3] AKTAŞ, S., Bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden metalik değerlerin geri kazanımı ve fray-farthing-chen (FFC) cambridge prosesi ile metalik kobalt üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2007;12-13
- [4] TUĞRU, M.S., Atık çinko-karbon ve alkali pillerden çinko ve mangan geri kazanımı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2009; 1-7
- [5] ÖZTÜRK, M., Pil/Akü kullanımı ve atık piller ile akülerin zararları, Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi 2011
- [6] <http://www.editelektronik.net/default.aspx?pid=34175&nid=40651>, Mart 2011
- [7] SAYILGAN,E., Kullanılmış pillerden çinko ve mangan metallerinin geri kazanımı – ekonomik analiz ve matematik modelleme, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 2009
- [8] KAYA M., Batteries and their recycling, Eskişehir-Osmangazi Üniversitesi Teknoloji Eğitim, Uygulama ve Araştırma Merkezi (TEKAM), 2009
- [9] CAROLYN FİSCHER, Comparing flexibility mechanisms for fuel economy standards, Energy Policy 36, 2008; 3116– 3124
- [10] IL-SEOK, K., Synthesis, structure and properties of electrochemically active nanocomposites, Philosophy of Doctorate Thesis, Carnegie Mellon University, USA, 2003
- [11] WHITTINGHAM, M.S., The intercalation and hydrothermal chemistry of solid electrodes, Solid State Ionics. 1997; 97: 227-238

- [12] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Lityum> , Nisan 2011
- [13] ASM HANDBOOK, Alloy Phase Diagrams, Volume 3, Li-Zn (Lithium - Zinc) A.D. Pelton, 1991; pg.1096
- [14] http://www.techwithoutwires.com/50226711/whats_wrong_with_liion_batt_eries.php , Haziran 2011
- [15] WHITTINGHAM, M.S., Chalcogenide battery. US Patent No: 4009052, American Patent Office, 2002
- [16] RAO, B.M.L., FRANCIS, R.W., CHRISTOPHER, H.A., Lithium-aluminum electrode, J. Electrochem. Soc. 1997; 124:1490-1495
- [17] GUBBINS, M.A., CASEY, V., NEWCOMB, S.B., Nanostructural characterisation of SnO₂ thin films prepared by reactive r.f. magnetron sputtering of tin, Thin Solid Films, 2002; 405:270-275
- [18] DEY, A. N., Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes , J. Electrochem. Soc. 1971; 118:1547-1550
- [19] JOW, T. R., LIANG, C. C., Lithium-aluminum electrodes at ambient temperatures, J. Electrochem. soc. 1982; 129:1429-1435
- [20] BARANSKI, A. S., FAWCETT W.R., The formation of lithium-aluminum alloys at an aluminum electrode in propylene carbonate, J. Electrochem. Soc., 1982; 129:901-904
- [21] ANANI, A., BAKER, S. C., HUGGINS, R. A., Kinetic and thermodynamic parameters of several binary lithium alloy negative electrode materials at ambient temperature, J. Electrochem. Soc. 1988; 134:3098
- [22] ANANI, A., BAKER, S. C., HUGGINS, R. A., Investigation of a ternary lithium alloy mixed-conducting matrix electrode at ambient temperature, J. Electrochem. Soc. 1988; 135:2103-2106
- [23] BESENHARD, J. O., KOMENDA, P., PAXINES, A., WUDY, E., JOSOWICS, M., Binary and ternary Li-alloys as anode materials in rechargeable organic electrolyte Li-batteries, Solid State Ionics, 1986; 18 & 19 (2):823-827
- [24] SANCHEZ, P., BELIN, C., CREPY, C., DE GUIBERT, A., Electrochemical studies of lithium-boron alloys in non-aqueous media comparison with pure lithium, J. Appl. Electrochem. 1989; 19 (3):421-428
- [25] YAZAMI, R., TOUZIN, P., A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, J. Power Sources. 1983; 9:365-371

- [26] MURPHY, D. W., CHRISTIAN, P. A., Solid state electrodes for high energy batteries, *Science*, 1979; 205:651-656
- [27] BROADHEAD, J., DISALVO, F.J., TRUMBORE, A., Non-aqueous battery using chalcogenide electrode. US Patent No: 3864167, American Patent Office, 1996
- [28] MIZUSHIMA, K., JONES, P.C., WISEMAN, P.J., GOODENOUGH, J.B., Li_xCoO_2 ($0 < x \sim 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 1980; 15:783-789
- [29] THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., BRUCE, P.G., Lithium insertion into manganese spinels, *Mater. Res. Bull.* 1983; 18:461-462
- [30] MURPHY, D.W., CHRISTIAN, P.A., DISALVO, F.J., CARIDES, J.N., Vanadium oxide cathode materials for secondary lithium cells. *J. Power Sources*. 1979; 126:497-499
- [31] LAZZARI, M., SCROSATI, B., A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. *J. Power Sources*. 1980; 127:773-774
- [32] TAMURA, H., KATAYAMA, N., NAGAYAMA, M., Characterization of the adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} ions on the MnO_2 sample, *J. Prog. In Batt. & Batt. Mater.* 1990; 9:188-195
- [35] YANGXING L., BRIAN F., Effective enhancement of lithium-ion battery performance using SLMP , *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 664–667
- [36] http://www.turkcebilgi.com/lityum_iyon_pil/ansiklopedi , Şubat 2011
- [37] DEVIN A. MOUREY, Plasma-enhanced atomic layer deposition zinc oxide for multifunctional thin film electronics., The Pennsylvania State University, August 2010; 29-35
- [38] WEI-LUN TU, B.S. Processing, structure, and tribological property interrelationships in sputtered nanocrystalline ZnO coatings, University Of North Texas, Master Of Science, 2009;10-13
- [39] S.J. PEARTON, C.R. ABERNATHY, M.E. OVERBERG, G.T. THALER, D.P. NORTON, N. THEODOROPOULOU, A.F. HEBARD, Y.D. PARK, F. REN, J. KIM, L.A. BOATNER, Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides, *J. Appl. Phys.* 1 2003;1: 93-98
- [40] Y. NATSUME, H. SAKATA, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films* 2000; 372: 30-36
- [41] T. SHULER, M.A. AEGERTER, Optical, electrical and structural properties of sol-gel ZnO:Al coatings, *Thin Solid Films* 1999;351:125-129

- [42] P.P. SAHAY, R.K. NATH, Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) sensors, *Sens. Actuators B* 2008; 134; 654-662
- [43] TING-FANG YEN., ZnO thin film deposition, characterization, and its applications, State University of New York at Buffalo, Doctor of Philosophy, Department of Electrical Engineering, 2009; 1-20
- [44] X.L. CHENG, H. ZHAO, L.H. HUO, S. GAO, J.G. ZHAO, ZnO Nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property, *Sens. Actuators B* 2004; 102; 248-253
- [45] K. ARSHAK, I. GAIDAN, Development of a novel gas sensor based on oxide thick films, *Mater. Sci. Eng. B* 2005; 118: 44-52
- [46] G. NERI, A. BONAVIDA, G. RIZZO, S. GALVAGNO, S. CAPONE, P. SICILIANO, Methanol gas-sensing properties of $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films, *Sens. Actuators B* 2006; 114; 687-691
- [47] GÜR, E., Çinko oksit yarı iletkeninin yapısal, optik ve elektriksel karakterizasyon teknikleriyle incelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 2007, 4-50
- [48] KILIÇ B., Çinko oksit (ZnO) nano yapılar üzerinde boya ile duyarlı hale getirilmiş güneş pillerinin üretilmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2010; 6-53
- [49] N. HUANG, M.W. ZHU, L.J. GAO, J. GONG, C. SUN, X. JIANG., A template-free sol-gel technique for controlled growth of ZnO nanorod arrays, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6026–6033
- [50] PAIK-KYUN S., YOICHIRO A., TOMOAKI I., KENJI E., Application of pulsed laser deposited zinc oxide films to thin film transistor device, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3767–3771
- [51] AURANGZEB K., MARTIN E. KORDESCH., Large-scale fabrication of metallic Zn nanowires by thermal evaporation, *Physica E* 33 (2006) 88–91
- [52] K.Y. NG, AMOL MULEY, Y.F. CHAN, A.C.M. NG, A.B. DJURIŠIĆ, A.H.W. NGAN., Highly faceted metallic zinc nanocrystals fabricated by thermal evaporation, *Materials Letters* 60 (2006) 2423–2427
- [53] G. GORDILLO, C. CALDERON., Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69 (2001) 251-260
- [54] WEIWEI WANG, GENGMIN ZHANG, LIGANG YU, XIN BAI, ZHAOXIANG ZHANG, XINGYU ZHAO, Field emission properties of zinc oxide nanowires fabricated by thermal evaporation, *Physica E* 36 (2007) 86–91

- [55] J.J. CHEN, Y. GAO, F. ZENG, D.M. LI, F. PAN, Effect of sputtering oxygen partial pressures on structure and physical properties of high resistivity ZnO films., *Applied Surface Science* 223 (2004) 318–329
- [56] H.I. ABDULGAFOUR, Z.HASSAN,N.AL-HARDAN,F.K.YAM, Growth of zinc oxide nano flowers by thermal evaporation method, *Physica B*405(2010)2570–2572
- [57] HOLMBERG, K., MATTHEWS, A., *Coating Tribology* , Elsevier, pp. 11-21, 172-189, 351-371, 1994
- [58] BUNSHAH, R.F., High rate physical vapor deposition processes, AGARD Lecture Series No: 106, *Materials Coating Techniques*, pp. 21-26, Harford Hause, London, Mart 1980
- [59] VANCOLLE, E., A material oriented approach to the wear testing of titanium nitride based coatings for cutting tools, *Katholieke University Press*, pp. 5-117, Leuven, 1993
- [60] ALAF, M.: Kalay (Sn) ve kalay oksit (SnO₂) ince filmlerin üretim ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi,Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya,Türkiye,2007; 5-45
- [61] MATTOX, D. M., *The foundation of vacuum coating technology*, Noyes Publications, New Jersey, 2003
- [62] <http://wwwold.ece.utep.edu/research/webedl/cdte/Fabrication/index.htm> , Temmuz 2011
- [63] BUNSHAH, R. F., *Handbook of hard coatings*. Noyes Publication, United States, 2001
- [64] MATTOX, D. M., *Handbook of physcial vapor deposition (PVD) processing*. Noyes Publication, United States, 1998
- [65] ASM HANDBOOK, *Surface engineering*. Cilt 5, ASM International, 1994
- [66] http://tr.wikipedia.org/wiki/Dosya:Termal_buharlastirma_kaynaklari.jpg, Temmuz 2011
- [67] FEI L., ZHEN L., FUJIANG J., Fabrication and characterization of ZnO micro and nanostructures prepared by thermal evaporation, *Physica B* 403 (2008) 664–669
- [68] YUVARAJ D., NARASIMHA R. K., KESHAB B., Synthesis of platestacks and microtowers of zinc by thermal evaporation, *Solid State Communications* 149 (2009) 349-351

- [69] ARIËL DE G., JOOP VAN D., PAUL P., TON VAN MOL B, KAREL S., FRANK G, ANDO K., Development of atmospheric pressure CVD processes for highquality transparent conductive oxides, *Energy Procedia* 2 (2010) 41–48
- [70] Z.W. LIA, W. GAOA., ROGER J. R. Zinc oxide films by thermal oxidation of zinc thin films, *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 319– 323
- [71] YOLANDA Y. V., DA-REN LIU , PEI TZU C., Pulsed laser deposition of zinc oxide, *Thin Solid Films* 501 (2006) 366 – 369
- [72] S. TRICOT, M. NISTOR, E. MILLON, C. BOULMER-LEBORGNE, N.B. MANDACHE, J. PERRIÈRE, W. SEILER, Epitaxial ZnO thin films grown by pulsed electron beam deposition, *Surface Science* 604 (2010) 2024–2030
- [73] XINZE L., LIN X., BINGBING X., FENGYAN L., Electrodeposition of zinc oxide/tetrasulfonated copper phthalocyanine hybrid thin film for dye-sensitized solar cell application, *Applied Surface Science* 257 (2011) 6908–6911
- [74] <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm> , Temmuz 2011
- [75] ALLEN, W.B., KENNETH, O., THOMAS, R., IGNATIUS, Y.C., On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2009; 117:75-90
- [76] V. BILGIN, I. AKYUZ, E. KETENCI, S. KOSE, F. ATAY, Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6586–6591
- [77] MITJAN, K., SAID, J., Influence of roughness on wear transition in glass infiltrated alumina, *Wear*, 2003; 255:669-676
- [78] PAUL, M. B., *Fundamentals Of Plasma Physics*. Cup Publications, Usa, 2004; Pp.452
- [79] ABDULGAFOUR N, H.I., HASSAN, Z., AL-HARDAN, N., YAM, F.K., Growth of zinc oxide nanoflowers by thermal evaporation method, *Physica B*, 2010; 405:2570-2572
- [80] AIDA, M.S., TOMASELLA, E., CELLIER, J., JACQUET M., BOUHSSIRA N., ABED, S., MOSBAH, A., Annealing and oxidation mechanism of evaporated zinc thin films from zinc oxide powder, *Thin Solid Films*, 2006;515:1494-1499

- [81] Y. MAA, G.T. DU, T.P. YANG, D.L. QIU, X. ZHANG, H.J. YANG, Y.T. ZHANG, B.J. ZHAO, X.T. YANG, D.L. LIU., Effect of the oxygen partial pressure on the properties of ZnO thin films grown by metalorganic vapor phase epitaxy., *Journal of Crystal Growth* 255 (2003) 303–307
- [82] V. TVAROZEKA, K. SHTEREVAB, I. NOVOTNYA, J. KOVACA, P. SUTTAC, R. SRNANEKA, A. VINCZE, Rf Diode reactive sputtering of n- and p-type zinc oxide thin films., *Vacuum* 82 (2008) 166–169

ÖZGEÇMİŞ

Yasemin AYDIN, 13.04.1986'da Samsun'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Samsun'da tamamladı. 2004 yılında Samsun Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2005 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünü 2009 yılında bitirdi. Yine aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün Malzeme Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen yüksek lisans eğitimine ve 2010 yılında başladığı 109M464 nolu "Yeni nano yapılı metal oksit esaslı yarı iletken anotlar kullanılarak Li-iyon pillerin kapasitelerinin geliştirilmesi" adlı TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) Projesi'nde proje asistanı olarak çalışmaya devam etmektedir.