LiPO Katı Elektrolitli Pil Hücresinin Bazı Özellikleri

Hafizittin Hakan Yudar

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Mayıs 2017

Some Properties of The Battery Cell With LiPO Solid Electrolyte

Hafizittin Hakan Yudar

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

May 2017

LiPO Katı Elektrolitli Pil Hücresinin Bazı Özellikleri

Hafizittin Hakan Yudar

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Enerji ve Plazma Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Suat Pat

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 115E331 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Mayıs 2017

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hafizittin Hakan Yudar'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "LiPO Katı Elektrolitli Pil Hücresinin Bazı Özellikleri" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Doç. Dr. Suat Pat

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Suat Pat

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şadan Korkmaz

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Özkan

Üye :

Üye :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Suat PAT danışmanlığında hazırlamış olduğum "LiPO Katı Elektrolitli Pil Hücresinin Bazı Özellikleri" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

22/05/2017

Hafizittin Hakan YUDAR

İmza

ÖZET

Bu tezin amacı, radyo frekanslı manyetik püskürtme ile çok katmanlı ince film pilleri üretmek ve üretilen katı elektrolite sahip ince film pillerin (İFP) analizini yapmaktır. Üretilen pillerin alttaş malzemesi olarak yalıtkan ve saydam materyal olan cam kullanılmıştır. İFP'ler için depolama işlemi her bir alttaşa her seferinde tek bir katman olmak üzere toplam da beş seferde gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla indiyum kalay oksit, lityum demir fosfat, lityum fosfat ve lityum titanyum oksit alttaşlar üzerine üretilmiştir. Üretilen İFP'lerin yapısal, optik, yüzeysel ve elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. İFP'lerin yansıma, geçirgenlik ve soğurma spektrumları ölçülmüştür. FESEM ölçümleri sonucunda üretilen İFP'lerin birinde kolonsal ve noktasal birikimlerin olduğu görülmüştür. Alınan AFM ölçümleriyle üretilen pillerin yüzey karekterizasyonu yapılmıştır. XRD ölçümleri sonucunda üretilen İFP'lerin kaplanan bütün katmanlara sahip olduğu görülmüş ve bazı XRD parametreleri hesaplanmıştır. Çok katmanlı İFP'lerin AC empedans spektroskopi ölçümleri sonucunda üretilen yapının katmanları arasında lityum iyon geçişinin olduğu görülmektedir. Warburg değerleri 38,44 $S\text{-}s^{-0.5}$ ve 0,04 $S\text{-}s^{-0.5}$'dir. İFP'lerin yapılan CV ölçümünde katodik ve anodik tepelerin varlığı görülmektedir. Üretilen pillerin kapasite ölçümleri ise 1000 çevrim boyunca büyük bir değişim göstermemektedir.

Anahtar Kelimeler: İnce film pil, katı hal elektrolit, Li_3PO_4, optik özellikler, yapısal özellikler, elektriksel özellikler, RF manyetik sıçratma.

SUMMARY

The purpose of this thesis is to produce multilayer thin film batteries by radio frequency magnetic sputtering and to analyze the produced solid electrolyte thin film battery (TFB). As the substrate material of the produced batteries, insulated and transparent material glass was used. The indium tin oxide, the lithium iron oxide, the lithium phosphate and the lithium titanium oxide were produced onto substrates, respectively. The structural, optical, morphological and electrochemical properties of the produced TFBs are determined. The reflection, the transmittance and the absorbance values of the TFBs were measured, respectively. As a result of FESEM measurements, it was observed that one of the produced TFB had colonial accumulation while the other one had accumulations of point. The surface characterization of the produced TFBs was performed by AFM measurements. XRD measurements revealed that the all layers of produced TFBs were exists and some XRD parameters were calculated. The result of the AC impedance spectroscopy measurements of multi-layered TFBs, it appears that there is a lithium ion transition between the layers of the produced structure. Warburg values are 38.44 $S\text{-}s^{-0.5}$ and 0.04 $S\text{-}s^{-0.5}$. The presence of cathodic and anodic peaks of the TFBs were seen in the CV. Capacity measurements of the TFB do not show a significant change over 1000 cycles.

Keywords:, Thin film battery, solid state electrolyte, Li_3PO_4, optical properties, structural properties, electrical properties, RF magnetron sputtering.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince derslerimde ve deneysel çalışmalarımda, danışmanlığımı üstelenerek önerileri, tavsiyeleri ile beni yönlendiren, bilimsel deneyimleri ve engin bilgi birikimlerini benimle paylaşan, ilgisini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Suat Pat'a en içten teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim. Gerek deneysel gerekse teorik çalışmalarım esnasında her türlü yardım, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Şadan Korkmaz'a çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Soner ÖZEN ve Reza Mohammadigharehbagh'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Bu tez çalışması “115E331” no’lu ve "yüksek şeffaflığa sahip uzun devir ömür özellikli şarj edilebilir lityum pil geliştirilmesi ve çeşitli gaz atmosferleri için test istasyonu tasarımı" isimli TÜBİTAK projesi kapsamında desteklenmiştir.

Bana her konuda destek olup bugünlere gelmemde emekleri olan, yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi olarak yalnız bırakmayan çok değer verdiğim sevgili aileme destekleri için sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 3
3. MATERYAL VE YÖNTEM 16
3.1. Kullanılan Malzemeler 16
3.1.1. İndiyum kalay oksit 16
3.1.2. Lityum demir fosfat 16
3.1.3. Lityum fosfat 16
3.1.4. Lityum titanyum oksit 17
3.2. Radyo Frekans Manyetik Sıçratma Yöntemi ile Kaplama 17
3.2.1. Vakum odası 20
3.2.2. Vakum pompası 21
3.2.3. Radyo frekansı (RF) güç kaynağı 21
3.2.4. Radyo frekansı (RF) manyetik sıçratma tabancası 22
3.2.5. Gaz odası 22
3.2.6. Eşleştirme ünitesi 23
3.2.7. Basınç ölçüm sistemi 24
3.3. Optik Ölçümler 24
3.3.1. UV-VIS spektrometre ölçümü 24
3.3.2. Yansıma ölçümü 26
3.4. Yüzey ve Yapısal Ölçümler 27
3.4.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümü 27
3.4.2. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümü 30
3.4.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ölçümü 32

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.5. Elektrokimyasal Ölçümler 33
3.5.1. AC empedans spektroskopi ölçümü 34
3.5.2. Çevrimsel voltametri ölçümü 38
3.5.3. Kapasite ölçümü 41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 43
4.1. İnce Film Pillerin Üretimi ve Üretim Parametreleri 43
4.2. Katı Elektrolitli İnce Film Pillerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi 45
4.3. Katı Elektrolitli İnce Film Pillerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi 48
4.4. Katı Elektrolitli İnce Film Pillerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi 52
4.5. Katı Elektrolitli İnce Film Pillerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi . 57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 62
KAYNAKLAR DİZİNİ 66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Hacimsel enerji yoğunluğunun karşılaştırılması grafiği 5
2.2. Si-güneş pilini bir İFP ile birleştirip enerji üreten ve saklayan cihaz oluşturma 8
2.3. Cihazlara enerji tedarik birimi olarak kullanılabilecek 3B katı hal pil 9
2.4. PANI kaplı ve olmayan AU nano tüp ve gözenekli nano çubuk 11
3.1. Sıçratma işleminin basit gösterimi 18
3.2. RF sıçratma yöntemi (solda) ve RF manyetik sıçratma yöntemi (sağda) 19
3.3. RF manyetik sıçratma sistemi 19
3.4. RF manyetik sıçratma sisteminin kaplama anındaki şematize edilmiş görseli 20
3.5. Vakum Odası 21
3.6. Mekanik pompa 21
3.7. RF güç kaynağı 22
3.8. RF manyetik sıçratma tabancası bölümleri 22
3.9. Gaz bulundurma odası 23
3.10. Eşleştirme Ünitesi 24
3.11. Basınç ölçer kontrol cihazı 24
3.12. Ölçüm alınan UV-VIS Spektrometre cihazı 25
3.13. UV-Vis Spektrometrenin temel bileşenleri 25
3.14. İnterferometre cihazının gösterimi 26
3.15. Yansıma ölçümümün gösterimi 27
3.16. Atomik kuvvet mikroskobu 28
3.17. AFM'nin çalışma prensibinin şematik gösterimi 29
3.18. XRD cihazının şematik görünümü 31
3.19. Kırınım olayında x-ışınlarının saçılma geometrisi 32
3.20. Alan emisyonlu elektron tabancası tasarımı 32
3.21. Elektron ve numune yüzeyinin etkileşmesi 33
3.22. Elektrokimyasal ölçüm alınan cihaz 34
3.23. Basit devre ve temsili Nyquist grafiği 35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

3.24. Lityum iyonunun (a) elektrolitin içindeki difüzyondan, (b) yük aktarımdan ve (c) katı hal difüzyondan dolayı oluşacak Nyquist eğrileri 37
3.25. Örnek bir Nyquist eğrisi 38
3.26. Çevrimsel voltametride zamana bağlı gerilimin değişimi 39
3.27. Potansiyel uygulayınca teorik olarak elde edilecek olan akım 40
3.28. Şarj/deşarja karşı kapasite ölçümü 41
3.29. Şarj/deşarj çevrimi boyunca kapasitenin değişimi 42
4.1. İnce film pilin şematik gösterimi 44
4.2. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pillerin soğurması 46
4.3. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pillerin geçirgenliği 47
4.4. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pillerin yansıması 48
4.5. İnce film *pil 1*'in 50kx büyütmeli FESEM görüntüsü 49
4.6. İnce film *pil 2*'nin 50kx büyütmeli FESEM görüntüsü 50
4.7. İnce film *pil 1*'in iki boyutlu (solda) ve üç boyutlu (sağda) AFM görüntüsü 51
4.8. İnce film *pil 2*'nin iki boyutlu (solda) ve üç boyutlu (sağda) AFM görüntüsü 51
4.9. *Pil 1*'in (solda) ve *pil 2*'nin (sağda) yüzey histogramları 52
4.10. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pil 1'in XRD spektrumu 53
4.11. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pil 2'in XRD spektrumu 54
4.12. *Pil 1*'in kompleks empedans diyagramı (solda) ve eş değer devresi (sağda) 58
4.13. *Pil 2*'in kompleks empedans diyagramı (solda) ve eş değer devresi (sağda) 58
4.14. *Pil 1*'in (solda) ve *Pil 2*'nin (sağda) akım voltaj grafiği 59
4.15. *Pil 1*'in 100 (a) ve 1000 (b) çevrimlik şarj (c) ve deşarj (d) kapasitesi 60
4.16. *Pil 2*'in 100 (a) ve 1000 (b) çevrimlik şarj (c) ve deşarj (d) kapasitesi 61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

4.1. RF tekniği ile ince film pilin katmanlarının üretim parametreleri..... 44
4.2. *Pil 1*'in ve *Pil 2*'nin yüzey karakterizasyonu..... 52
4.3. *Pil 1*'in bazı XRD parametreleri 56
4.4. *Pil 2*'nin bazı XRD parametreleri 56
4.5. *Pil 1*'in ve *Pil 2*'nin devre parametre değerleri 59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
j	Akım yoğunluğu
U(t)	Alternatif akımının sinüsel geriliminin sinyali
I(t)	Alternatif akımının sinüsel geriliminin sinyaline cevabı
I_0	Alternatif akımın sinyaline cevap olarak oluşan sinyalinin genliği
U_0	Alternatif akımının sinüsel geriliminin sinyalinin genliği
w	Alternatif akımın sinyalinin radyal frekansı
φ	Alternatif akımın sinyalinin faz kayması
A	Amper
Å	Angström
n	Birim hacimdeki elektronların sayısı
k	Boltzman sabiti
λ	Dalga boyu
E^0	Deneyin yapıldığı hücrenin standart potansiyeli
δ	Dislokasyon yoğunluğu
E	Elektrik alan
ē	Elektron
Z	Empedans
eV	Elektron volt
F	Faraday sabiti
t	Film kalınlığı
ν	Frekans
R	İdeal gaz sabiti
T	Geçirgenlik
ϕ_i	Gelen ışık şiddeti
C_R	İndirgenmiş elektrotun yüzeydeki konsantrasyonları
J	Joule
K	Kelvin
n_0	Kırılma indisinin gerçel kısmı

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

Simgeler	Açıklama
L	Kristal büyüklüğü
α	Lineer soğurma katsayısı
ϕ_t	Malzemeyi geçen ışık şiddeti
T(K)	Mutlak sıcaklık
Ω	Ohm
h	Planck sabiti
n	Reaksiyondaki elektronun mol sayısı
°C	Santigrat derece
A	Soğurma
cm	Santimetre
cm^2	Santimetre kare
υ	Tarama hızı
V	volt
θ	XRD'de gelen ışın ile yansıtıcı düzlem arasındaki açı
d	XRD'de paralel düzlemler arasındaki mesafe
R	Yansıma
C_0	Yükseltgenmiş elektrotların yüzeydeki konsantrasyonları

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
AC	Alternatif akım
A	Amper
Ar	Argon
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
DC	Doğru akım
ESOGÜ	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
GOF	Goodness of fit
Vis	Görünür Bölge-
g	Gram
Hz	Hertz
LED	Işık yayan diyot
2D	İki boyutlu
TFT	İnce film transistör
ITO	İndiyum kalay oksit
CRT	Katot ışınları tüpü
IR	Kızılötesi bölgesi
Skr	Kurtosis
Li	Lityum
$LiFePO_4$	Lityum demir fosfat
Li_3PO_4	Lityum fosfat
Li-iyon	Lityum iyon
$LiCoO_2$	Lityum kobalt oksit
$LiNiO_2$	Lityum nikel oksit
$Li_4Ti_5O_{12}$	Lityum titanyum oksit
MHz	Megahertz
μm	Mikrometre

SİMGELER VE KISALTMALAR (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
mHz	Milihertz
UV	Morötesi bölgesi
NiCd	Nikel-kadmiyum
NiMH	Nikel metal hidrür
UV/VIS	Morötesi/Görünür
nm	Nanometre
OLED	Organik ışık yayan diyot
RMS	Ortalama karekök yüzey pürüzlülüğü
Ra	Ortalama yüzey pürüzlülüğü
PDP	Plazma ekran paneli
RF	Radyo frekans
sn	Saniye
cm	Santimetre
LCD	Sıvı kristal ekranlar
Ssk	Skewness
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
3D	Üç boyutlu
vb	ve benzeri
vd	ve diğerleri
W	Watt
W	Warburg sabiti
XRD	X- Işını kırınımı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Geçen yüzyılda, endüstri ve ekonomilerin gelişmesiyle birlikte enerji ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu enerji ihtiyacın karşılanabilmesi çeşitli enerji üretilebilen kaynaklar tarafından sağlanmaktadır. Zamanla, enerji kaynakları talebindeki artış, taşınabilir elektronik, iletişim ve ulaşım için gerekli olan yüksek enerji yoğunluğu için büyük bir ihtiyaç yarattı. Enerji ihtiyacından kaynaklanan enerji üretimi arttıkça enerji dönüşümü, depolanması ve dağıtımı konusunda bir takım sorunlar ortaya çıkmıştır. Bu soruna çözüm olarak üretilen enerjinin depolanması, taşınabilmesi ve üretilen araçlarda kullanılabilmesi için pil sistemleri geliştirilmeye başlanmış ve günümüzde sahip oldukları özellikler nedeniyle lityum tabanlı piller ön plana çıkmaktadır (Li vd., 2009; Clement, 2016).

Lityum iyon piller hafif, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç, güvenli şarj /deşarj ve çevre dostu gibi özelliklere sahiptir (Jiang vd., 2014; Li vd., 2017). Lityum iyon piller yeni nesil elektronik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan bu lityum iyon piller çoğunlukla sıvı ve jel elektrolite sahip pillerdir. Üretilen araçların daha yüksek performansta pile gereksinim duymasından dolayı sıvı elektrolite sahip piller bu ihtiyaca uygun olarak üretilmesi gerekmektedir (Chou vd., 2008). Fakat elektrolitin sıvı olması nedeniyle bazı güvenlik sorunları ortaya çıkmıştır. Güvenlik sorunları önleyebilmek için ise sıvı elektrolite sahip piller yerine katı elektrolite sahip piller geliştirilmektedir. Katı elektrolite sahip olan piller daha güvenli bir yapıya sahiptir. Katı elektroliti kullanan lityum iyon piller mükemmel güvenlik, yüksek kapasite, yüksek performans, mükemmel çevrim performansı, termal kararlılık ve yüksek güç yoğunluğu özelliklerine sahiptir (Nisula ve Karppinen, 2016; Tan vd., 2016).

Katı elektrolitlere sahip olan lityum iyon pillere ince film pil adı verilir. Bu pil yapısı elektrolit, katot ve anot elektrotlar ve katot ve anot akım toplayıcı tabakalarından oluşmaktadır. Katı elektrolite sahip olan ince film pilleri geliştirmek lityum fosfat (Li_3PO_4) materyali katı elektrolit olarak kullanılır. Li_3PO_4 elektrolit materyali iyi bir iyonik iletkenliğe sahiptir ve ince film piller için iyi bir separatörtür (Lepley vd., 2013; Yubuchi vd., 2016).

İndiyum kalay oksit (ITO) ince filmleri, anot ve katot katmanın saydam akım toplayıcısı için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu filmler, görünür bölgede diğer

saydam iletken filmlerden daha düşük özdirenç ve daha yüksek optik geçirgenliğe sahiptirler (Watanabe vd., 2016; Yosvichit vd., 2016). Lityum titanyum oksit ($Li_4Ti_5O_{12}$) kısa süre önce ince film piller için anot materyali olarak dikkat çekmektedir. $Li_4Ti_5O_{12}$ materyali, uzun çevrim ömrüne, termal kararlılığa, mükemmel çevrim performansına, üstün kapasite özelliklerine sahip olduğu için son yıllarda katı elektrolite sahip piller için anot materyali olarak önemli bir alternatif olarak görülmektedir (Zaghib vd., 2012; Chen vd., 2014). Lityum demir fosfat ($LiFePO_4$), ince film pillerde katot materyali olarak kullanılmaktadır. $LiFePO_4$ materyali düşük maliyet, çevre dostu, yüksek teorik kapasite, kararlı yapı, yüksek güvenilirlik, düz deşarj eğrisi bir katot olarak birçok avantaja sahiptir (Huang vd., 2001; Reale vd., 2004).

Bu tez çalışması ile bir fiziksel buhar biriktirme yöntemi olan radyo frekansı manyetik sıçratma (RF) yöntemi aracılığıyla katı elektrolite sahip ince film pillerin saydam alttaşlar üzerine çoklu katmanlar olarak üretilmesi ve üretilen ince film pillerin yapısal, optik, yüzeysel, elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, tamamen katı hal elektrolite sahip yüksek şeffaflıkta ince film piller üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

İlk katı elektrolite sahip ince film piller üzerine araştırmalar Bates ve arkadaşları tarafından üretilen ilk pil yapısı ile başlamıştır. Bu piller üzerinde katı elektrolite sahip şarj edilebilir bir lityum hücreli olup lityum bir anot ve bir amorf vanadyum oksit katodu arasına Li_3PO_4 elektroliti kullanılarak üretilmiştir. Hücrenin açık devre potansiyelinin 3,6 V ila 3,7 V arasında olduğunu bulunmuş ve bu pil yapısı 1,5 V'a deşarj edildiğinde 130 $\mu Ah/cm^2$ kapasiteye sahiptir (Bates vd., 1992).

Bates ve arkadaşları tarafından lityum fosfat ince filmi Ar, $Ar+O_2$ ve $Ar+N_2$ ortamlarında RF manyetik sıçratma tekniği ile ince film piller için elektrolit olarak üretilmiştir. Bu üretim sonucunda üretilen ortamdan dolayı lityum fosfat, lityum silikat ve lityum fosfosilikat yapılarına sahip olan ince filmler oluşmuştur. Pil yapısında katot katmanını V_2O_5, anot katmanını ise lityum oluşturmaktadır. Üretilen Lityum fosfosilikat ince filminin iyi bir iyon iletkenliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Fakat bu filmin elektrokimyasal testler sonucunda lityum ile temasında kararlı bir yapı göstermediği anlaşılmıştır. Azot ortamında Li_3PO_4 malzemesiyle üretilen lityum fosfor oksinitür ince filminin iyi iyonik iletkenliğe sahip olup aynı zamanda lityum ile temasında kararlı bir yapı gösterdiği elektrokimyasal ölçümler sonucunda anlaşılmıştır. Bu sonucunda azot ortamında Li_3PO_4 ile üretilecek olan ince filmler daha iyi ince film piller için daha iyi sonuç vermektedir (Bates vd., 1993).

Noda ve arkadaşları tarafından 2×10^{-3} Scm^{-1} iyonik iletkenliğine sahip olan katı-polimer elektrolit geliştirilmiştir. Bu elektroliti kullanarak 0,1 mm kalınlığa sahip ultra ince film üretilmiştir. Bu üretilen pilin katmanları MnO_2, bir katı-polimer elektrolit ve lityumdan oluşmaktadır ve bu pil 400 Wh/l hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olmuştur. Katı polimer elektrolit ile üretilmiş olan ultra ince bir film pilde, metalik lityumun yüksek reaktivitesi, pilde ısı birikmesi ve biriktirilmiş lityumun büyümesi nedeniyle kısa devre oluşması gibi riskler azaltılmıştır (Noda vd., 1993).

Aihara ve arkadaşları tarafından plastikleştirilmiş katı polimer elektrolit kullanılarak lityum iyon pil üretilmiştir. Bu elektrolitin sentezi, katı bir polimer elektrolit olan etilen oksit

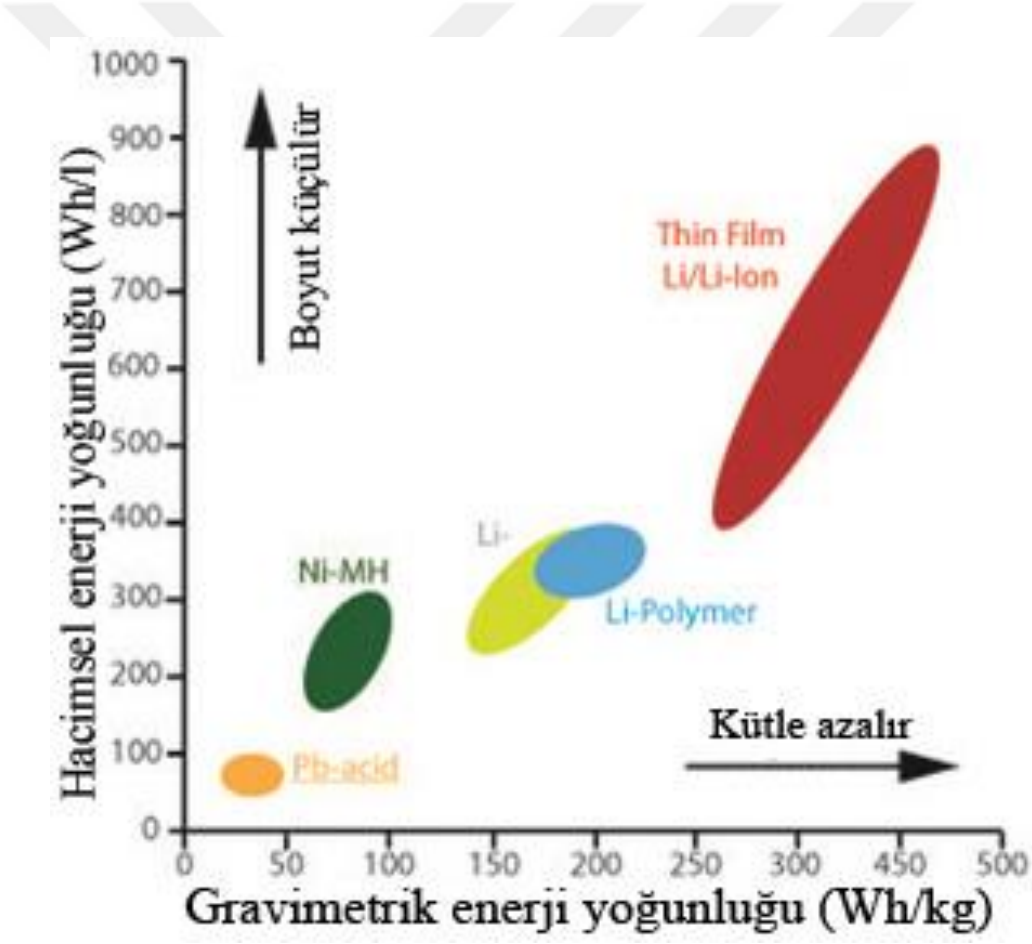
ve propilen oksitten oluşan bir kopolimerin üç boyutlu çapraz bağlanmış olan malzemesi organik bir çözücü ile plastikleştirilmiştir. Üç boyutlu çapraz bağlanmayla katı polimer elektrolitin mekanik mukavemet ve termal kararlılığı arttırılmıştır. Üretilen pilin pozitif elektrotu olarak $LiCoO_2$, negatif elektrotu olarak ise nispeten grafit oranı yüksek karbon kullanılmıştır. Bu katı polimer elektrolit iyi bir iyonik iletkenliğe ve termal kararlılığa sahip olduğu yapılan elektrokimyasal ölçümlerden anlaşılmıştır (Aihara vd., 1997).

İnce film katı hal lityum piller West ve arkadaşları tarafından hücre olarak 0,25 μm kalınlığında katot film için 3,9 V'da 10 $\mu Ahcm^{-2}$ ile çalışan yapı geliştirilmiştir. Daha yüksek gerilim veya kapasiteye sahip piller üretmek için azot gazı ortamında Li_3PO_4 biriktirilmiş elektrolite sahip pil hücreleri seri ve paralel düzende bağlayarak istenilen sonuca ulaşmışlardır. Bu üretim tipinde çoklu şarj/deşarj döngüsü mümkün olmuş ama kaplanmış Lityum filminin su veya oksijen ile bir reaksiyonu sonucunda çevrim ömrünün azaldığını görmüşlerdir. Bu çoklu hücre dizilerinin, mikro gözenekli ve diğer mikro sistemler için düşük akım, yüksek voltaj sahip olup çip üzerinden güç sağlamak için kullanışlıdır (West vd., 2001).

Şarj edilebilir ince film pillerdeki teknolojik gelişmeler, taşınabilir elektronik cihazlar için gittikçe artan bir talep tarafından şekillenmektedir. Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, esnek ve hafif tasarım gibi özelliklere sahip olduğundan dolayı tercih edilen pil türüdür. 2001 yılında şarj edilebilen lityum iyon pillerinin gelişimiyle ilgili Tarascon ve Armand tarafından üretilen bu sistemlerin karakterizasyonu, elektrokimyasal performansı ve güvenliği ile ilgili araştırmalar yapılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda Li-iyon pillerinin ağırlık, boyut ve tasarım esnekliği açısından üretilen pil türlerine göre daha iyi olduğu sonucuna varmışlardır (Tarascon ve Armand, 2001).

Şarj edilebilir Li-iyon piller, günümüzde taşınabilir, eğlence, bilgi işlem ve telekomünikasyon donanımının kilit bileşenleridir. Pillerin dünyadaki satışlarında görülen etkileyici büyümeye rağmen, pil teknolojisindeki yavaş gelişme talebe karşılık verememektedir. Enerji depolaması bilgisayar endüstrisindeki ilerleme hızına ayak uyduramıyor olsa da son on yılda gelişmiş olan Ni-MeH ve Li-iyon pil teknolojilerinde kimya ve mühendislik alanında ilerlemeler göze çarpmaktadır. Bu hücreler iyi bilinmekte ve kullanılmakta olan Ni-Cd pillerin yerini almaktadır. Bir piller ihtiyaç duyulan voltaj ve

kapasiteyi sağlayabilmek için seri ve / veya paralel bağlanabilen birkaç elektrokimyasal hücreden oluşabilir. Her hücre iki elektrotu arasında iyon transferini sağlayacak olan elektrolit ile anot ve katot elektrottan oluşmaktadır. Çeşitli Li-tabanlı piller, yüksek enerji yoğunluğuna ve tasarım esnekliğine sahip olup Şekil 2.1'de de görüldüğü üzere diğer var olan pil sistemlerden daha iyi performans göstermişlerdir. Li tabanlı piller dünyadaki taşınabilir pillerin satış değerlerinin %63'ünü oluşturmuştur. Şekil 2.1'de Li tabanlı pillerden Li-iyon piller güvenlik açısından diğer lityum tabanlı pillerden daha güvenilirdir. Şekil 2.1'de görüldüğü üzere Lityum iyon pillerin diğer pil türlerine göre enerji yoğunlukları arttıkça boyutları küçülmekte ve ağırlıkları azalmaktadır. Böylece hem küçük boyutlarda hem de hafif pil üretimi de mümkün olmuştur. (Tarascon ve Armand, 2001).



Şekil 2.1. Hacimsel enerji yoğunluğunun karşılaştırılması grafiği (Tarascon ve Armand, 2001)

Rhou ve arkadaşları tarafından katı hal piller için anot ve katot tabaka için $Li_4Ti_5O_{12}$ ve $LiCoO_2$'nin ince filmleri, sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Yapılmış olan incelemeler sonucunda sol-jel yöntemiyle elde edilen numunelerin katı hal reaksiyonu ile elde edilen

$Li_4Ti_5O_{12}$ ve $LiCoO_2$'nin numunelerinin ile benzer elektrokimyasal performanslar sergilediği görülmüştür (Rho vd., 2002).

Croce ve arkadaşları tarafından $LiFePO_4$ elektrotunun elektrot tepkisini güçlendirmek için $LiFePO_4$'in üretimi sırasında çok düşük konsantrasyonda dağınık metal tozu ilavesi yapılmıştır. Bu metal ilavesi, katodun yapısını etkilemez, ancak düşük boyutlu parçacıkların büyümesine ve parçacıklar arası direncin azalmasına neden olmuştur. Metal ilavesi için ayrı ayrı olarak gümüş ve bakır kullanılmış olup bu da, sonuç olarak toplam kapasitesinin artmasına ve çevrim ömrünün iyileşmesine olanak sağlamıştır (Croce vd., 2002).

Kavan ve arkadaşları tarafından üretilen $Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmi elektrotunun lityum geçişi incelenmiştir. Üretilen bu filmin lityum transferine uygun olduğu çevrimsel voltametriyle belirlenmiştir. Bu filmin 250^oC'ye kadar hızlı şarj durumlarında bile lityumun yapıya girişi için mükemmel bir uygunluk gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca 50^oC ile 250^oC arasındaki şarj kabiliyetinin yüzey alanıyla logaritmik olarak orantılı olduğu ve sıcaklık arttıkça şarj kabiliyetinin azalma gösterdiği de belirtilmiştir (Kavan vd., 2003).

Kalbac ve arkadaşları tarafından üretilmiş olan bataryanın $Li_4Ti_5O_{12}$ elektrot materyali lityum etoksit ve titanyum (IV) bütoksitten sentetik olarak geliştirilmiştir. Bu üretilecek olan bataryanın $Li_4Ti_5O_{12}$ elektrotu bir ticari ürün ve iki örneğinden oluşmaktadır. Bu nanokristal olan yapının biri hidrotermal işleme tabi tutulmaz iken diğeri hidrotermal işleme tutulmuştur. Bu üretim farklılıkları ise lityum transfer davranışının parçacık boyutu ile ilişkili olması olarak ifade edilmiştir. Hidrotermal işleme tabi tutulan nanokristallerin partikül boyutlarının büyüdüğü ve ayrıca hidrotermal işleme tabi tutulmayana kıyasla kusurların azaldığı görülmüştür. Bu kusurların azalması Li^+ geçişinin daha iyi olacağı manasına gelmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda da hidrotermal işleme tutulmamış olan nanokristal yapıdaki $Li_4Ti_5O_{12}$'ün hidrotermal işleme tabi tutulmuş olan numunenin şarj performansına kıyasla hızlı şarjlarda nispeten daha az verimli olduğu anlaşılmıştır. Bu fark kusurların iyileştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü bu ürünlerin ticari ürünün şarj performansından daha düşük değerlere sahip oldukları görülmüştür. Böylelikle hidrotermal işleme maruz kalan yapıların büyük partikül boyutlarına sahip olması ile hidrotermal işleme maruz kalmayanların yapılarının küçük partikül boyutlarına sahip olmasının şarj yeteneğine

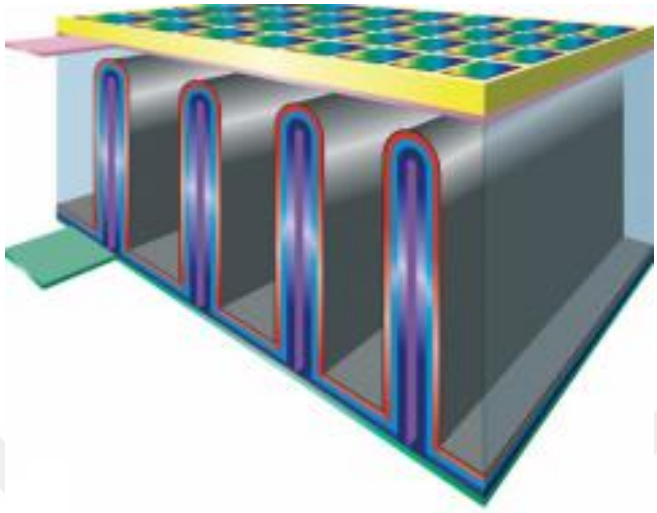
etkisinin olmadığının ve partikül boyutlarının en uygun boyutta olması şarj performanslarını arttıracağını belirtilmiştir (Kalbáč vd., 2003).

$LiFePO_4$ ve Au karışımından oluşan ince film Eftekhari tarafından hazırlanmıştır. Bu işlem Au'nun elektro kaplama sırasında $LiFePO_4$'ün çöktürülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu filmin karışım olarak hazırlanması Au'nun düşük iletkenliği değiştirerek $LiFePO_4$'ün daha iyi elektrokimyasal performansa ulaşması için yapılmıştır. Bu tür biriktirme işleminin kullanılması farklı metallerin biriktirilmesi işlemi sırasında metal oksit gibi değiştirici malzemelerinde dahil edilebilmesi için fırsat sağlamış olmasıdır. Üretim sonrası yapılan deneysel araştırmalardan elde edilen sonuçlarda Au-$LiFePO_4$ karışımlı katodun daha yüksek spesifik kapasite, daha az kapasite kaybı ve daha hızlı difüzyon işlemi de dahil olmak üzere mükemmel bir pil performansına sahip olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak karışık metal biriktirmesi yöntemiyle katot tabakalarının hazırlanmış olması gelişmiş pil performansı için verimli bir yöntem olarak sunulmaktadır (Eftekhari, 2004).

Spinel tipi $Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmler şarj edilebilir lityum mikro pillerin üretimi için önemlidir.$Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmleri, lityum asetat ve titanyum bütoksitin yardımıyla elektrostatik sprey biriktirme tekniği ile Yu ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Sıvı elektrolite sahip olan düğme pil hücrelerinin $Li_4Ti_5O_{12}$'e karşılık lityum metaliyle üretilmiştir. Bu üretilen pilin kapasite değerlerinin daha yüksek olması amacıyla 700^oC'de tavlama işlemi yapılmıştır. Tavlama işlemi yapıldıktan sonra üretilen pilin 70 döngüden sonra yüksek kapasitelere sahip olduğu belirtilmiştir (Yu vd., 2005).

Şarj edilebilen entegre katı hal ince film piller güneş panelleri için önemli bir rol oynamaktadır. Bu pil türleri minyatürleşmeyi sağlamış ve çevrim süresince hem elektrot bozulmasını ve hem de elektrolit sızıntısını engellemiştir. Düzlemsel yapıda üretilen katı hal ince film pilleri hızlıca üretimi yapılabilmektedir ancak bu yapıda ki piller daha düşük enerji yoğunluğuna ve yüksek oranda lityum kullanımı gibi birkaç dezavantaja sahiptirler. Bir katı elektrolit ile kaplanmış Si ince film elektrotlarının yüksek pil ömrüne ve yüksek bir depolama kapasitesine sahip oldukları ve pillerin Si'ye entegre edilebileceği bulunmuştur. Si'nin mükemmel interkalasyonuna dayanarak, Şekil 2.2' görüldüğü gibi yeni bir 3 boyutlu entegre ince film pil konsepti önerilmiştir. Bu konsept yüksek en-boy oranlı oyuklara sahip

olup yaklaşık beklenen enerji yoğunluğu entegre kapasitörlerden üç kat daha fazla enerji depolama kapasitesine sahip geniş yüzey alanlı piller üretilmiştir (Notten vd., 2007).

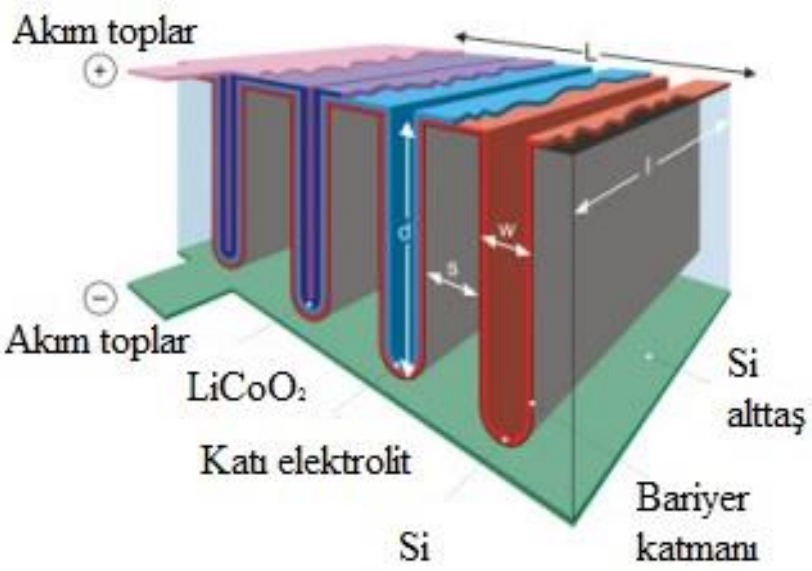


Şekil 2.2. Si-güneş pilini bir İFP ile birleştirip enerji üreten ve saklayan cihaz oluşturma (Notten vd., 2007)

Hong ve arkadaşları tarafından 1 um kalınlığında $LiFePO_4$ filmleri, $LiFePO_4$/karbon bileşiği ile radyo frekansı manyetik sıçratma yöntemi yardımıyla paslanmaz çelik bir tabaka üzerine hazırlanmıştır. Filmdeki karbon varlığını filmin iyonik ve elektronik iletkenliğini arttırmıştır (Hong vd., 2007).

Şarj edilebilen tüm katı hal piller birçok cihaz için önemli bir rol oynamaktadır. Düzlemsel olarak üretilen katı hal ince film piller hızlı ve kolay bir şekilde üretilmektedir ancak bu üretilen piller düşük enerji yoğunluğu ve oldukça reaktif olan metalik lityumun barındırmaları gibi birkaç dezavantaj ortaya çıkmıştır. Bu sınırlandırmaların üstesinden gelebilmek için önemli bir oranda yüzey alanını arttırmak gereklidir. Yüzey artırımı için ise pil Şekil 2.3'de gösterildiği gibi yüzeyin 3 boyutlu olarak üretimiyle gerçekleşmektedir. Katot olarak metalik lityumun kullanılmasını yerine yüksek enerjili yoğunluklu Li'lu bileşik materyaller kullanılmıştır. Potansiyel Li-difüzyon elektrolit malzemeleri olarak Ta, TaN ve TiN malzemeleri püskürtülmüştür. TiN iyonik olarak Lityuma karşı çok düşük tepki ve yüksek bir elektronik iletkenlik göstermiştir. Anot katmanı olarak polikristal-Si ince film kullanılmış olup yüksek enerjili yoğunluğuna sahiptirler. Yüksek enerji yoğunlukları ve

yüksek kapasite özellikleri bir arada olarak 3 boyutlu tüm katı piller için kullanılabileceği bulunmuştur (Baggetto vd., 2008).



Şekil 2.3. Cihazlara enerji tedarik birimi olarak kullanılabilecek 3B katı hal pil (Baggetto vd., 2008)

Zhu ve arkadaşları $LiFePO_4$ ince filmler radyo frekansı manyetik sıçratma yöntemiyle çöktürülmüştür. Depolama anında 25°C ile 500°C arasında farklı yüzey sıcaklığı uygulanmıştır. 400°C'lik alt tabaka sıcaklığında, biriken film saf $LiFePO_4$ fazı içermektedir. Şarj deşarj döngüsü sonuçları 400°C'de $LiFePO_4$ filminin üstün bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu göstermiştir. Üretilen filmler 400°C ve 500°C alttaş sıcaklığına sahip olan filmler için $LiFePO_4$'ün karakteristik redoks tepelerini sergilemiştir. Kaplanan ince filmlerin alttaşların yüzey sıcaklığının $LiFePO_4$ ince filmlerin morfolojisi ve elektrokimyasal özellikleri üzerine güçlü bir etkiye sahip olduğu görülmüştür (Zhu vd., 2009).

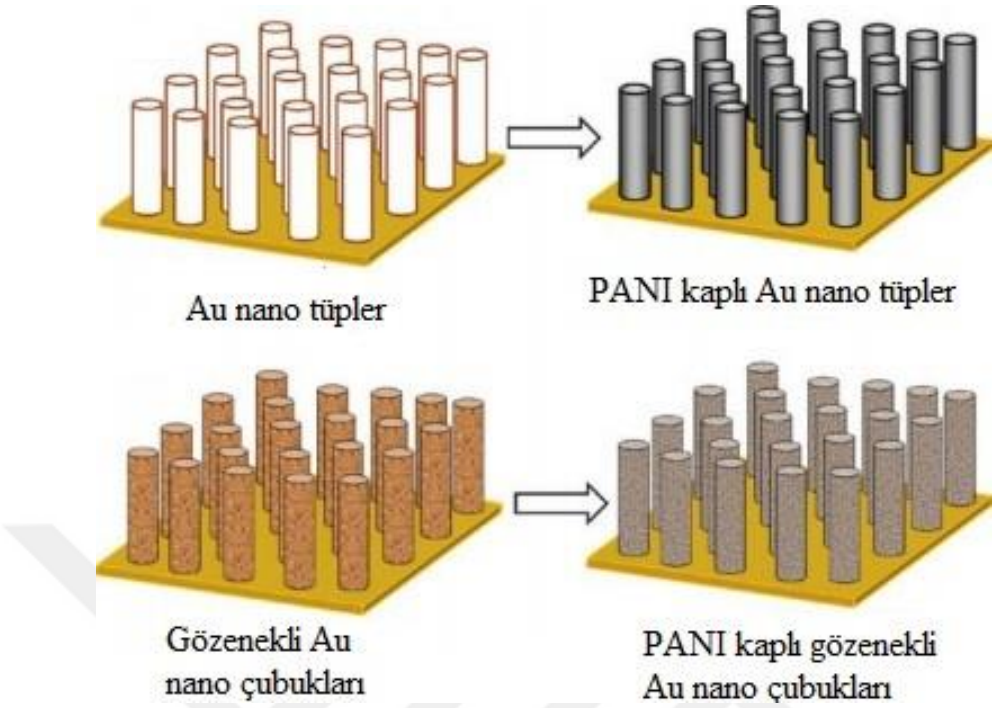
Lityum-iyon piller için spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmi anot materyali olarak atmalı lazer biriktirme yöntemi ile Deng ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Anot olarak kullanılacak olan ince filmler çevre sıcaklığında biriktirildikten sonra argon gazı akışı altında çeşitli sıcaklıklarda tavlanmıştır. 600^{o}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda tavlanmış olan filmler kristal halde olup döngüsel voltamogramlarda $Li_4Ti_5O_{12}$'nin tipik elektrokimyasal lityum ekleme-çıkarma reaksiyonlarının bir özelliği olan 1,5 ila 1,6 V arasında keskin bir redoks

reaksiyon çifti piklerine sahiptir. Tavlama sıcaklığındaki artışla filmlerin daha iyi kristallik ve daha büyük tanecik boyutuna sahip olduğunu ve bunun da büyük bir yüzey alanına neden olup daha iyi elektrokimyasal performans sağladığı anlaşılmıştır. Tavlama sıcaklığının 700^{o}C'den daha yüksek olduğu durumlarda elektrokimyasal performansın daha düşük olduğu görülmüştür (Deng vd., 2009).

Prakash ve arkadaşları tarafından 20 ila 50 nm arasında değişen partikül boyutuyla birkaç dakikalık reaksiyonlar ile nano kristal $Li_4Ti_5O_{12}$ üretilebilmiştir. Bu yöntemle üretilen piller değişen deşarj hızlarında 100 çevrimde az bir kapasite kaybı sergilemiştir. Yanma tekniğiyle hazırlanan $Li_4Ti_5O_{12}$'nin hem yüksek hız-kapasitesi hem de kapasite sabitliği bakımından üstün olduğunu göstermektedir (Prakash vd., 2010).

İnce film piller için katı elektrolit Kuwata ve arkadaşları tarafından atmalı lazer biriktirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu üretim sonucunda ince filmin 0.58 eV aktivasyon enerjisi ile iyonik bir iletkenliğe sahip bir yapı elde edilmiştir. Ayrıca üretilen pilin, 0 V ila 4,7 V potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak dengeli olduğunu ve ince film pilin 3,0 V ila 4,4 V potansiyel aralığında uzun süreli çevrim ömrü ile mükemmel bir biçimde lityumun tersinir olarak pilin anot ve katot tabakası içerisine girme özelliği ve kararlılığı göstermişlerdir (Kuwata vd., 2010).

Klasik ince film piller, akım toplayıcılar ve elektrotlar arasındaki yüksek temas direncinin toplam pil performansını engelleyen düzlemsel akım toplayıcı tasarımlarının yerine Şekil 2.4'de görülen yeni tasarımda akım toplayıcılar üretilmiştir. Bu nedenle, 3D mimarisine ve nanometre pürüzlülüğüne dayanarak mevcut akım toplayıcıların yüzey temas bölgelerini önemli ölçüde arttırılarak elektrot-akım toplayıcı ara yüzey direnci önemli ölçüde azaltılmıştır. Şekil 2.4'de görülen nano tüplü ve nano çubuklu tabanlı akım toplayıcılar yüksek enerjili ve yüksek güçlü mikro pillerin geliştirilmesi için yüksek potansiyel göstermiş tasarımdan birisidir. Önerilen nano gözenekli nano çubuklu tasarımı, birim alan başına elektrot kütlesinin arttırılmasına yardımcı olabilir ve yine de sonraki elektrolit ve elektrot tabakası birikimi için nano çubuklar arasındaki boşluğu korur. Yeni tasarımlı olan üç boyutlu nano tüp ve nano gözenekli nano çubuk tabanlı akım toplayıcılara poli anilin elektrotlar (PANI), elektropolimerize edilmiştir. Bu tarz bir üretim düzlemsel yapılandırmalara kıyaslarsak gelişmiş hız kapasitesi özellikleri gösterdiği görülmüştür (Gowda vd., 2012).



Şekil 2.4. PANI kaplı ve olmayan AU nano tüp ve gözenekli nano çubuk (Gowda vd., 2012)

Lityum iyon pillerde radyo frekansı manyetik sıçratma yöntemi ile başarıyla hazırlanan Li_3PO_4 materyali üzerine Tan ve arkadaşları tarafından $LiFePO_4$ katotları çalışmışlardır. Bu Li_3PO_4 üzerine kaplanmış $LiFePO_4$'ün daha yüksek kapasiteye, sabit çevrim performansına ve yüksek güce sahip olduğu bulunmuştur. Bu olumlu özellikler camsı Li_3PO_4 kaplamanın daha iyi iletkenliğe sahip olduğu ve kararlılığının iyi olmasına neden olmuştur. Camsı Li_3PO_4, yüzey üzerindeki $LiFePO_4$ elektrotun kütlesine iyonikliği ve elektronikliği arttıran, elektro aktif bölgeyi genişleten ve aktarım kinetiklerini kolaylaştıran etkili bir Li^+ iletkeni olduğu kanısına varılmıştır (Tan vd., 2013).

Yu ve arkadaşları katı haldeki lityum-iyon pillerin gelişiminde ciddi bir kısıtlamaya neden olan $Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmlerin iyon iletkenliğini ve lityum-iyon yayılımını nasıl artıracaklarını araştırmışlardır. Bu araştırma kolay yaklaşımla çözümlenmiştir. Bu çözümleme RF püskürtme materyali olarak toz hedef kullanarak $Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmlerine Ti_3^+ ekleyerek, pillerin lityum depolama kapasitesi daha da artırılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda 100 devirden sonra kapasite %10'luk bir kayba uğradığı görülmüştür. Pillerin iyon iletkenliğini arttırmak için ince filmlerin amorf yapısal özellikleri ve üst üste olarak

üretilen 3 boyutlu yapıları oluşturma yöntemi kullanılmıştır. Böylelikle $Li_4Ti_5O_{12}$'nin yüksek performanslı, bağlayıcı içermeyen enerji depolama aygıtları yapımına olanak sağlamıştır (Yu vd., 2014).

Li ve arkadaşları LiPON elektrolitine sahip olan katı hal lityum iyon pil hazırlamışlardır. Bu üretilen pilin deşarj performansların sıcaklıkla olan ilişkisi üzerinde araştırma yapmışlardır. 20°C ila 200°C sıcaklık aralığında yapılan araştırmada 150°C'den önce deşarj kapasitelerinin 20°C'deki deşarj kapasiteleriyle aynı olduğunu ölçmüşlerdir. Yapılmış olan analizler sonucunda LiPON filmlerin ısıl işleminin soğurulan oksijeni ve kutupsal polarizasyonu azaltabileceği ve LiPON'un iyonik iletkenliğini geliştiren N_2 atomunun yapısal birimlerin artışından sorumlu olduğu anlaşılmıştır (Li vd., 2014).

Inada ve arkadaşları $Li_4Ti_5O_{12}$ ince film elektrotunu oda sıcaklığında aerosol birikim yöntemi ile başarıyla üretmişlerdir. Üretilen $Li_4Ti_5O_{12}$ film sıvı elektrolit içerisinde iyi bir elektrokimyasal özellik gösterdiği görülmüştür. Filmin kapasite reaksiyonunun mükemmel olduğu ölçülmüştür. Bu ise film ile alt tabaka arasındaki yapışmanın yeterince güçlü olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, aerosol birikim yönteminin tüm katı hal ince filmli lityum iyon pillerin üretimi için potansiyel olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır (Inada vd., 2014).

Ti folyosu üzerinde sayısız nano telin bir araya getirilmesiyle oluşan $Li_4Ti_5O_{12}$ mimarisi, LIB için bağlayıcı içermeyen anot olarak doğrudan kullanılmıştır ve görünür de performans düşüşü olmaksızın, 2°C ve 20°C'de 5000 devire kadar ultra uzun ömür göstermiştir. Geleneksel bağlayıcı-zenginleştirilmiş $Li_4Ti_5O_{12}$ nano tel elektrotuna kıyasla 1°C ile 80°C arasında değişen çeşitli akım oranlarına sahip olduğu ölçülmüştür. Daha da önemlisi, bağlayıcı içermeyen $Li_4Ti_5O_{12}$ anodundan ve LMO katodundan birleştirilmiş esnek bir tam pil üretilmiştir ve 20°C'lik yüksek bir akıma rağmen yüksek kapasite, sabit çevrim ve ciddi bükülme altında kabul edilebilir kapasite kaybıyla mükemmel mekanik kararlılık göstermiştir (Wang vd., 2014).

Su ve arkadaşları tarafından farklı kalınlıklarda şeffaf amorf lityum fosfor oksinitrit (LiPON) ince filmler üretilmiştir. Bu üretimler için Li_3PO_4 hedef materyalinde N_2 ortamında RF manyetik sıçratma yöntemi kullanılmıştır. Mükemmel optik özelliklere ve iyonik

iletkenliğe sahip olan bu katmanlar farklı ve yüksek N/O oranına sahip filmler olarak hazırlanmıştır. Yapılan ölçümler LiPON'un yalnızca pillerde kullanılan katı hal elektrolit olarak değil aynı zamanda elektrokromik cihazlar için de kullanılabileceğini göstermiştir (Su vd., 2015).

Nowak ve arkadaşları tarafından 12 nm kalınlıkta ultra ince katmana sahip Li^+ ileten iyon demeti püskürtmesi ile biriktirilen LiPON tabakası hazırlanmıştır. Bu katmanın morfolojik incelenmesi sonucunda yüzeyin homojen ve mükemmel ara yüz kalitesine sahip olduğu gözlenmiştir. İyon demeti püskürtmesi ile kaplanmış olan malzemenin spesifik iyon iletkenliğinin manyetik sıçratma ile kaplanmış olan ince filmlerin iletkenliğinden 5 ile 10 kat daha düşük olduğu ölçülmüştür. Düşük olmasına rağmen mutlak iletkenliğin teknik uygulamalar için yeterli olup LiPON'un lityum iyon pillerin katı elektrolit katmanları için kullanılabileceği sonucuna varmışlardır (Nowak vd., 2015).

Pat ve arkadaşları tarafından, saydam katı pil için radyo frekansı manyetik sistemi tarafından üretilip optik olarak saydam olan Li_3PO_4 katı elektrolit tabakasının optik ve yüzey özellikleri ilk kez araştırılmıştır. Bu araştırma sonucunda Li_3PO_4 elektrolitinin, ince film piller için yüksek optik geçirgenlikte olduğu belirtilmiştir (Pat vd., 2015).

Şenay ve arkadaşları tarafından $LiFePO_4$ ince filmler, argon atmosferinde RF manyetik sıçratma yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen $LiFePO_4$ ince filmler %90 geçirgenliğe sahip olduğu ölçülmüştür. Üretilen $LiFePO_4$ ince filmlerin yasak enerji aralığı literatür değerlerine uygun olduğu ve 3 eV değerinde olduğu görülmüştür. Numunelerin yüzeyleri pürüzsüz bir yapıdadır. Islanabilirlik açısından her numune karakterize edilmiş temas açısı ölçümleri sonucunda filmlerin hidrofilik olduğu anlaşılmıştır. Hazırlanan filmlerin birçok uygulamada kullanılabilmek için uygundur (Volkan vd., 2015).

Özen ve arkadaşları tarafından $Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmi RF manyetik sıçratma tekniği ile üretilmiştir. Bu yöntem ile yüksek kalite de $Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmi hazırlanmıştır. Üretilen filmin yüzeyi düşük pürüzlülüğe, homojen ve kompakt bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Üretilen film oldukça şeffaf bir yapıya sahip olduğu ve yasak enerji aralığı değerinin uygun olduğu ölçülmüştür. Asit baz yaklaşımı sonucunda $Li_4Ti_5O_{12}$ numunesinin yüzey enerjisinin düşük olduğu, Zisman yaklaşımının asit bazlı yaklaşımla hesaplanan yüzey enerjisinin

altında kritik bir yüzey gerilimi değeri verdiğini görülmüştür. Böylelikle elektrot ve elektrolit ıslanabilirliğinin, elektrot ve elektrolit arasındaki arasında ve elektrotun iç kısmında iyon difüzyonunu sağlanabilmektedir. Bu da elektrokimyasal performansı arttırmıştır. RF manyetik sıçratma yöntemi ile üretilen nano yapılı $Li_4Ti_5O_{12}$ ince filmler ince film piller için anot malzemesi olarak kullanılmıştır (Özen vd., 2016).

Bi ve arkadaşları tarafından LiOH ve H_3PO_4 solüsyonlarının hızlı çökeltilmesi yoluyla bir membran dağılımlı mikro reaktör gibi yeni bir teknik kullanılarak, Li_3PO_4'lü içi boş nano küreleri hazırlanmıştır. Hazırlanan içi boş Li_3PO_4 nano küreleri iyi kristalize olmuş nano partiküllerden oluşmuştur. Bu nano kürelerin hazırlanış amacı yüksek performanslı $LiFePO_4$ katot maddesinin sentezlenmesi için gereklidir. Li_3PO_4 içi boş nano küreleri ön madde olarak kullanılarak $LiFePO_4$ içi boş nano küreleri ferrik iyonlarıyla iyon değişim reaksiyonu kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda bu benzersiz ürünün içi boş yapısından ve minik ana nano partiküllerinden kaynaklanan elektron ve lityum iyonu göçünün büyük ölçüde arttığı görülmüştür (Bi vd., 2016).

Yudar ve arkadaşları tarafından argon atmosferinde radyo frekansı (RF) manyetik sıçratma tekniği ile depolanan şeffaf ve iletken indiyum kalay oksit (ITO) ince filmlerinin karakterizasyonu ve özellikleri üzerine çalışılmıştır. Yüksek RF gücü, üretilen filmlerde daha fazla poli kristalliğe neden olmuştur. Üretilen ITO filmlerin geçirgenliği %85 - %90 arasında olduğu bulunmuştur. Tavlama işlemi yapılmaksızın daha düşük dirençli ITO ince filmlerin biriktirebildiği görülmüştür. Farklı RF güçlerinde ITO ince filmleri üretilse bile ince filmlerin son derece kompakt, boşluksuz, pürüzsüz ve tamamen kristalize edilmiş bir yapıya sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda düşük RF gücü ile ince film uygulamaları için üretilebileceği anlaşılabilmiştir (Yudar vd., 2016).

Özen ve arkadaşları tarafından yüksek vakum koşullarında termiyonik vakumlu ark (TVA) aracılığı ile cam alttaş üzerine Li_3PO_4 elektrolite sahip bir ince film depolanmıştır. Üretilen ince filmin kalınlığının 385 nm olduğu ve görünür bölgedeki geçirgenliğinin ise %80 olduğu görülmüştür. Biriktirilen filmin yüzeyinin homojen, kompakt ve boşluksuz bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar ile ince film pillerin elektrolit tabakasının TVA yöntemi ile üretiminin mümkün olduğu sonucuna varılmıştır (Özen vd., 2017).

Pat ve arkadaşları tarafından şeffaf katı hal pillerin tüm katmanları ilk kez RF manyetik sıçratma yöntemiyle üretilmiştir. Pilin katmanları olarak anot için $Li_4Ti_5O_{12}$, katot için $LiFePO_4$, elektrolit olarak Li_3PO_4 ve akım toplayıcılar olarak ise ITO kullanılmıştır. Katı hal elektrolit kaplaması için, Li_3PO_4'ün kullanılması yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasından dolayı kullanılmıştır. ITO ise hem şeffaf hem de iletken özelliklere sahip olmasından dolayı kullanılmış bir materyaldir. 40 Ω'luk dirence sahip olan ITO tabakasıyla üretilen pilin geçirgenliği yaklaşık% 80'dir. Üretilen pillerin Warburg sabiti ve Li-iyon difüzyon katsayısı 38 $\Omega/s^{-0.5}$ ve $4{,}2x10^{-10}$ cm^2/s olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, mobil cihazlar için tamamen şeffaf tümü katı hal şarj edilebilir pil üretiminin mümkün olduğunu göstermiştir (Pat vd., 2017).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. İndiyum kalay oksit

İndiyum kalay oksit (ITO) ince film olarak sıvı kristal ekranlarda (LCD), organik ışık yayan diyotlarda (OLED), plazma ekran panelinde (PDP), aynalarda, lenslerde , araba camlarında, güneş pilleri, gaz sensörlerinde ve ohmik kontaklarda genel olarak kullanılmaktadır. ITO ince filmler, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde düşük dirençliliğe ve yüksek optik geçirgenliğe sahip olması sayesinde saydam iletken oksit filmler arasında en sık olarak kullanılan malzemedir. Bu film, n-tipi bir yarıiletken malzeme olarak kategorize edilir. Yasak enerji aralığı ise 3,3 eV - 4,3 eV bant aralığında değere sahiptir. ITO üretilen pilde saydam ve iletken elektrot akım toplayıcısı olarak kullanılmıştır. Kullanılan ITO materyali disk şeklinde olup %99,9 saflıkta, 50 mm çapında ve 3 mm kalınlığındadır. Eğer ki amaç saydam pil üretimi ise ITO iletken katman olarak kullanılabilmektedir (Yudar vd., 2016).

3.1.2. Lityum demir fosfat

Üretilen piller için Lityum demir fosfat ($LiFePO_4$) materyali katot katmanı olarak kullanılmaktadır. Kullanılan $LiFePO_4$ (LFPO) materyali %99,9 saflıkta, 50 mm çapında ve 2 mm kalınlığında bir disktir. LFPO katot materyali düşük maliyet, düşük toksikliğe sahip, bulunabilirliği fazla, oldukça yüksek kapasite ve güvenilirlikten dolayı önem kazanmıştır. LFPO önemli bir dezavantaja sahiptir. Bu dezavantaj ise düşük elektronik iletkenliği ve düşük Li^+ difüzyon katsayısından dolayı yüksek hız performansının sınırlanmasıdır. Ayrıca LFPO'nun yasak enerji aralığı ise 1,65 eV ile 3,05 eV bant aralığındadır.

3.1.3. Lityum fosfat

Lityum fosfat (Li_3PO_4) ince film olarak pillerde, mikro elektronik, iletişim ve akıllı kartlarda, tıbbı cihazlarda, elektrokromik camlarda, CMOS tabanlı entegre devrelerde, gaz

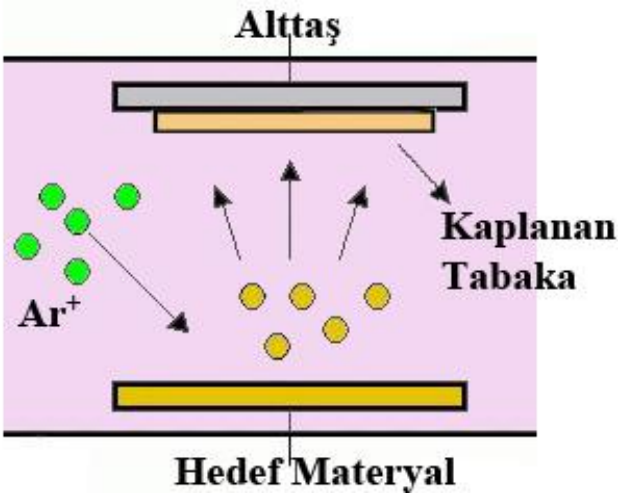
sensörü uygulamalarında kullanılmaktadır. Li_3PO_4 (LPO) üretilen piller için kritik bir malzeme olup pillerde elektrolit ara yüzü olarak kullanılmaktadır. LPO elektrolit iyi bir iyonikliğe sahip olduğundan dolayı piller için iyi bir ayırıcı katmandır. Pil türlerine göre bu tabaka ya sıvı ya da katı olarak üretilebilmektedir. Sıvı elektrolit güvenlik açısından büyük dezavantajlara sahip olduğundan dolayı ve nano boyut uygulamaları için kullanılabilir olmasından dolayı katı elektrolitler kullanılmaktadır. Pil üretimi için kullanılan LPO katı elektrolit olup bu materyal %99,9 saflıkta, 50 mm çapında ve 2 mm kalınlığında bir disktir (Pat vd., 2015).

3.1.4. Lityum titanyum oksit

Lityum titanyum oksit ($Li_4Ti_5O_{12}$) pil için kullanılan bir materyaldir. $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) materyali bir disk şeklinde olup %99,9 saflıkta, 50 mm çapında ve 2 mm kalınlığa sahiptir. Kullanılan bu materyal yüksek optik geçirgenliğe sahip pillerin üretiminde katı anot katmanının üretimi için önem arz etmektedir. Diğer anodik materyaller yerine LTO'nun tercih edilmesinin nedeni pil güvenliğinin sağlanması, pilin çevrim performansını ve kapasitesini arttırdığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca LTO'nun yasak enerji aralığı 2,9 eV ile 3,9 eV bant aralığında değere sahiptir. LTO pil haricinde elektrokromik cam üretiminde de kullanılmaktadır (Özen vd., 2016).

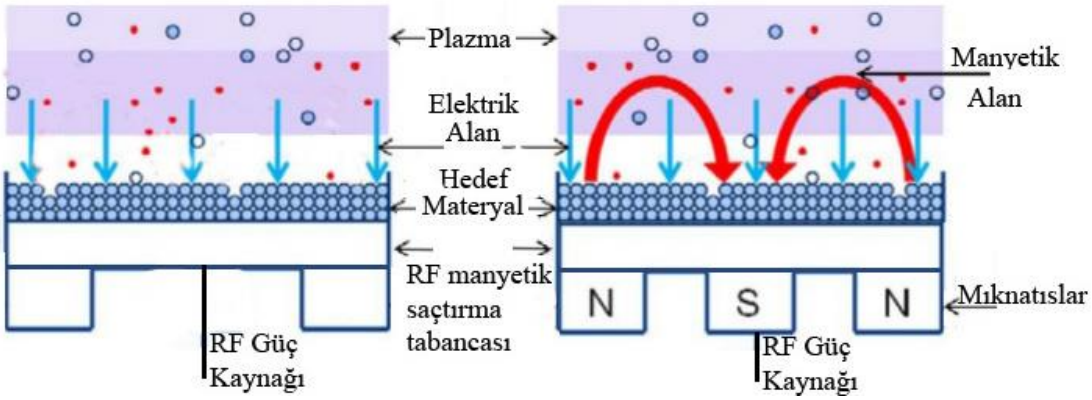
3.2. Radyo Frekans Manyetik Sıçratma Yöntemi ile Kaplama

Sıçratma olayı basitçe vakum ortamında katı bir materyal yüzeyinden atomların mekanik olarak sökülüp, belirli bir alttaş yüzeyine biriktirilmesi olayıdır. Sıçratma da atomların veyahut moleküllerin serbest hale gelmesini sağlayan parçacıklar belirli bir enerjiye sahiptirler. Bu enerji ile katı materyal yüzeyden atom sökebilirler. Sıçratma tekniğinde, materyal ile kimyasal reaksiyona girmeyecek olan gaz elektrotlar arasına doldurulur ve elektrotlar arasına uygulanan potansiyel fark ile gazın plazması üretilir. Bu gaz için genelde ağır bir gaz tercih edilir. Çünkü ağır gazların sıçratma verimliliği yüksektir. Sıçratma tekniği için gerek düşük iyonlaşma potansiyeli, gerek ucuzluğu, gerekse saf halde kolay bulunabilmesinden dolayı Argon gazı tercih edilir. Kaplama işlemi bu soy gaz ortamında gerçekleştirilir. Sıçratma işleminin basit bir şekilde gösterimi Şekil 3.1'de verilmektedir (Wang vd., 2014; Augustin vd., 2015).



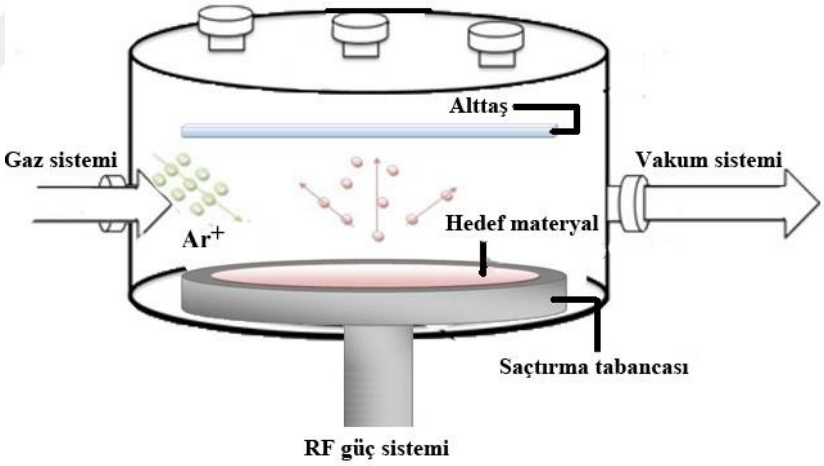
Şekil 3.1. Sıçratma işleminin basit gösterimi (Wang vd., 2014)

Çalışmamızda kullanılan sıçratma tekniğinde güç kaynağı olarak radyo frekans güç kaynağı kullanılmaktadır. Radyo frekansı güç kaynağı ile üretilen dalgalar eşleştirme ünitesi yardımıyla vakum ortamında titreşim frekansı oluşturarak hedef gazı iyonlaştırırlar. Frekansın yüksek olması plazmanın sürekliğinin devamlı olmasını sağlar. RF sıçratma sisteminin bir görseli Şekil 3.2'in sol tarafında gösterilmektedir. RF sıçratma kaynağına mıknatıs eklenirse bu yönteme RF manyetik sıçratma yöntemi denir. Bu manyetiklik özelliği vakum ortamında bulunan iyonlaşmış soy gaz atomlarını hedef malzemeye hızlandırmak için kullanılan elektrik alana dik doğrultuda manyetik alan kullanılması manasına gelir. Manyetik alan sayesinde elektronlar daha çok sayıda nötr soy gaz atomlarıyla çarpışıp hedef üzerindeki iyon yoğunluğu arttırılmış olur. Bu artış daha düşük basınçlarda plazma oluşmasını sağlar. Ayrıca bu teknik ile hedeften kopan atomlar direk alttaşa ulaşmadığından alttaşın ısınmasının önüne geçilmiş olur. Manyetik özelliği olan RF sıçratma kaynağının gösterimi Şekil 3.2'nin sağ tarafındaki görseldir (Kelly ve Arnell, 2000; Hollerweger vd., 2013).



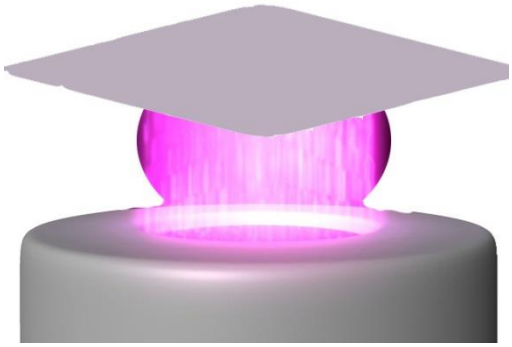
Şekil 3.2. RF sıçratma yöntemi (solda) ve RF manyetik sıçratma yöntemi (sağda) (Bosco vd., 2012)

RF manyetik sıçratma sistemi vakum odası, vakum pompası, radyo frekansı güç kaynağı, RF manyetik sıçratma tabancası, gaz odası, eşleştirme ünitesi, basınç ölçüm sistemi olmak üzere belli kısımlardan oluşur ve şematik olarak gösterimi Şekil 3.3'de yer almaktadır (Pat vd., 2015).



Şekil 3.3. RF manyetik sıçratma sistemi

RF manyetik sıçratma sisteminin vakum odası içinde kaplama sırasındaki görüntüsünün şematize edilmiş yapısı Şekil 3.4'deki gibidir.



Şekil 3.4. RF manyetik sıçratma sisteminin kaplama anındaki şematize edilmiş görseli

Bu teknik, metal ve metal alaşımlarının endüstriyel üretimde, hızlı ve ucuz olarak kolaylıkla istenilen boyutlarda üretilebilmesi nedeniyle oldukça önemli bir ince film kaplama yöntemidir.Aynı zamanda geniş alanların kaplanması ve düşük alttaş sıcaklığı gibi avantajlara da sahiptir.

3.2.1. Vakum odası

Şekil 3.5'de gösterilen vakum odasının boyutları 30 cm yüksekliğe ve 22 cm çapa sahip olup 10^{-6} Torr'luk vakum değerine dayanabilecek şekilde tasarlanan, paslanmaz çelikten imal edilmiş olan özel bir yapıdır. Vakum odasının üst kısmında yer alan açılma parçası el yardımıyla açılıp kapanabilecek kadar hafiftir. Böylelikle sıçratma kaynağına takılacak materyal ve alttaşların konulduğu alttaş tutucu sistem vakum odasından kolayca çıkarılıp kolayca tekrar yerine konulabilmektedir. Vakum odasının üstünde bulunan açılır kısım ile vakum odası arasında sızdırmazlık sağlayan özel bir lastik olan O-ring kullanılmaktadır. Bu odada tutucularla kapakları kısımları tutturulmuş olan girişler bulunmaktadır. Bu girişler yardımıyla elektrik bağlantıları, vakumlama sistemi bağlantıları, gaz giriş bağlantısı, vakum ölçüm bağlantısı ve RF manyetik sıçratma sistemi girişi gibi eklentiler için kullanılır.



Şekil 3.5. Vakum Odası

3.2.2. Vakum pompası

Vakum odasının vakumlayabilmek için Edwards E2M40 marka ve EH250 modele sahip bir mekanik pompa kullanılmaktadır. Bu pompa kullanılarak ile vakum odasının basıncı 10^{-3} Torr'a kadar indirilebilmektedir. Böylelikle vakum odası ince film kaplama işlemine hazır hale getirilmektedir. Kullanılan bu vakum pompasının fotoğrafı Şekil 3.6 de yer almaktadır.



Şekil 3.6. Mekanik pompa

3.2.3. Radyo frekansı (RF) güç kaynağı

RF manyetik sıçratma yönteminde güç kaynağı olarak RF güç kaynağı kullanılmaktadır. Bu güç kaynağı çeşidi radyo frekansı olarak çalıştığından dolayı Federal İletişim Komisyonu tarafından endüstriyel-bilimsel ve tıbbi araştırmalar için belirlenen

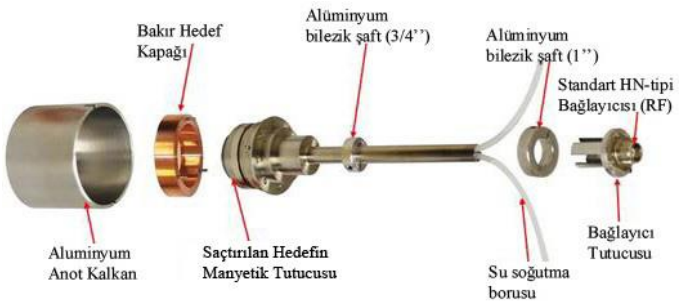
frekans olarak 13,56 MHz ve 27 MHz belirlenmiştir. Bu nedenden ötürü güç kaynaklarının çoğu 13,56 MHz frekansta çalıştırılır. Kaplama işlemi için kullanılan Şekil 3.7'da gösterilen güç kaynağı Dressler marka CESAR 136 FST model RF güç kaynağıdır. Bu kaynak 13,56 MHz frekansa sahip olup en fazla 600 W'a kadar RF gücüne sahiptir.



Şekil 3.7. RF güç kaynağı

3.2.4. Radyo frekansı (RF) manyetik sıçratma tabancası

RF manyetik sıçratma tabancası ince film kaplamak için hedef materyalden atom söken bir araçtır. Bu tabanca RF manyetik sıçratma sisteminde vakum odası içinde kullanılmaktadır. Şekil 3.8'de kullanılan kaynağının parçaları gösterilmektedir. Kaplama işlemi için kullanılacak olan materyal şekilde gösterilen saçtırılan hedefin manyetik tutucusu ile bakır hedef kapağı arasına yerleştirilir ve alüminyum anot kalkanı bütün baş kısmını kapatmak için kullanılır. RF tabancasının sonunda bulunan standart HN tipi bağlayıcı RF güç kaynağına kablo aracılığı ile bağlanır.



Şekil 3.8. RF manyetik sıçratma tabancası bölümleri

3.2.5. Gaz odası

Vakum odası vakumlandıktan sonra RF tabancası ile plazma oluşturup kaplanacak materyali kaplanacak yüzeye taşımak için önceden belirlenmiş olan gazın sisteme verilmeden önce bulundurulduğu vakum odasıdır. Bu gaz odasında belirlenen gaz tek olarak

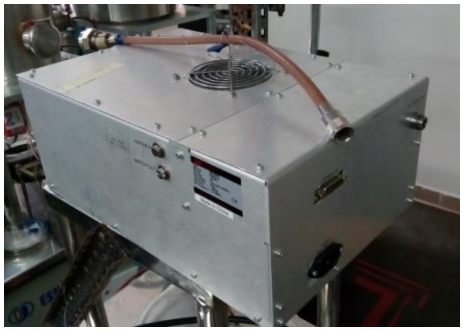
aktarılacağı gibi birçok gaz aynı anda da aktarılarak gaz karışımı da yapılabilir. Bu gaz da vakumlanmış olan vakum odasının basıncını çok değiştirmeyecek miktarlar da verilerek plazma oluşması ve kaplama işleminin gerçekleşmesi sağlanır. Bu sistem içinde gaz olmadığı her zaman için vakum ortamında bekletilerek hava ortamından korunur. Sadece mühürlü olan kapak kısmında beş tane giriş bulunur. Bu sistem Şekil 3.9'de gösterilmektedir. Bu girişler ise gaz alım noktası, vakum pompası için vakumlama girişi, vakum odası için gaz iletim deliği manüel manometre için giriş ve fazladan ucu kapalı iki girişten oluşur. Manüel manometrenin ölçülebilen en çok basınç değeri 760 Torr'dur.



Şekil 3.9. Gaz bulundurma odası

3.2.6. Eşleştirme ünitesi

Sistemde plazma oluşumu için bazı koşulların oluşması gerekmektedir. Bu koşulların başında da RF güç kaynağı ile verilen gücün sabit olarak kalabilmesi gelmektedir. Ani artış veya azalışlar plazma yapısını bozar ve kaplama işleminin gerçekleşmemesine neden olur. Ayrıca plazma ortamında geri yansıma meydana gelip kaplamanın engellenmesinin önüne geçer. Tüm bu sorunları önleyebilmek için plazmayı ve RF güç kaynağının gücünü kararlı tutacak bir araca ihtiyaç duyulmaktadır. Bu eşleştirme ünitesidir ve Advanced Energy markalı VM1000A modele sahiptir. Bu ünitenin AC akım değeri 0,5 A olup 50/60 Hz'de 100-240 V aralığında AC voltaj değerine sahiptir. Bu sistemin RF gücü 1000 W olup yine RF frekansı da 13,56 MHz'dır. Bu sistemin görseli Şekil 3.10'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.10. Eşleştirme Ünitesi

3.2.7. Basınç ölçüm sistemi

Plazma vakum odasının basıncını ölçebilmek için kullanılan manometre düşük basınçlı Edwards marka Active Pirani Gauge APG-M modelidir. Düşük basınçölçer 10^{-3} Torr'a kadar olan düşük basınçları hassas olarak ölçebilmektedir. Bu manometre ise 6 girişe sahip dijital basınç ölçer olan Edwards TIC Instrument Controller D39701000 marka ve modeldedir ve Şekil 3.11 da fotoğrafı görülmektedir. Bu basınç ölçer aracılığıyla vakum odasının vakum değeri görülebilmektedir.



Şekil 3.11. Basınç ölçer kontrol cihazı

3.3. Optik Ölçümler

3.3.1. UV-VIS spektrometre ölçümü

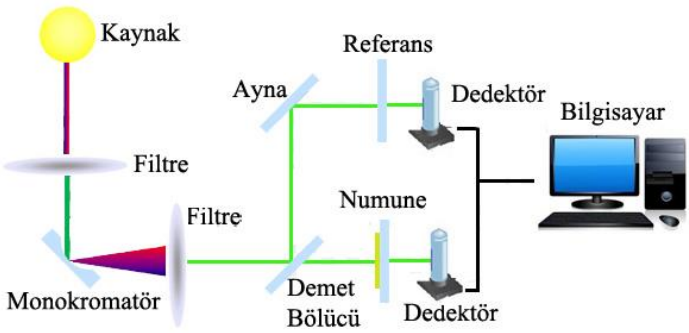
Üretilen pil katmanlarının soğurma ve geçirgenlik ölçümü UNICO 4802 Çift Işınlı Spektrometresi model UV-Vis cihazı kullanılarak 200 - 1000 nm dalga boyu aralığında alınmıştır. UV-Vis'in kısaltmasında UV mor ötesi ve Vis görünür bölge anlamını

taşımaktadır. Optik ölçümler oda sıcaklığında alınmıştır. Bu cihaz ile geçirgenlik ve soğurma değerlerini eşzamanlı olarak ölçülebilmekte ve bu iki değer dalga boyuna karşı kaydedilebilmektedir. UV-Vis spektrometre cihazının görseli Şekil 3.12'de görülmektedir.



Şekil 3.12. Ölçüm alınan UV-VIS Spektrometre cihazı

UV-Vis (mor ötesi ve görünür bölge) spektrometresi ışık kaynağı, bir dalga boyu seçicisi ve bir dedektör olmak üzere üç araçtan oluşmaktadır. UV-Vis ölçümleri kaynaktan çıkan optik bir sinyalin bir filtreden geçip tek bir dalga boyuna sahip ışık örneğe gönderilir. Bu örnekten geçen ışık bir dedektör tarafından yakalanarak elektrik sinyaline dönüşür. Bu dönüşüm ise bir bilgisayar aracılığı ile kaydedilir. Spektrometrenin bileşenleri Şekil 3.13'de gösterildiği gibidir. UV-Vis cihazı için ışık kaynağı olarak tungsten fitilli lamba, ksenon ark lamba, döteryum ve hidrojen lambası kullanılabilmektedir (Mbonyiryivuze vd. 2015).



Şekil 3.13. UV-Vis Spektrometrenin temel bileşenleri (Mbonyiryivuze vd., 2015; Palchoudhury vd., 2016)

Numunelerin soğurulmasının veya geçirgenliğinin ölçülmesi için, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyu seçebilmek için prizma kullanılır ve böylelikle tek dalga boyu seçilmiş olur. Seçilen tek dalga boyuna sahip olan ışık numune üzerine

düşürülerek ölçüme başlanır (Palchoudhury vd., 2016). Eğer ki fotonun enerjisi, enerji bant aralığından daha büyük olursa fotonlar soğurulur, enerji bant aralığından daha küçük olur ise fotonlar soğurulmaz. Numuneden geçen ışığın ne kadar soğurulduğunu anlayabilmek için geçen demet ışının şiddetini ölçerek bulunur. Bu soğurulma mor ötesi ve görünür bölgeyi algılayabilen dedektörler yardımıyla bulunur (Ferrell, 2015). Denklem 3.1 ile de dijital veriye dönüştürülür ve soğurma - geçirgenlik grafikleri elde edilir.

$$A = \log_{10}\left(\frac{\Phi_i}{\Phi_t}\right) = -\log_{10} T \tag{3.1}$$

Burada A soğurma, T geçirgenlik, ϕ_i numune tarafından alınan akı, ϕ_t numunede geçen akı demektir (Woods ve Bain, 2014).

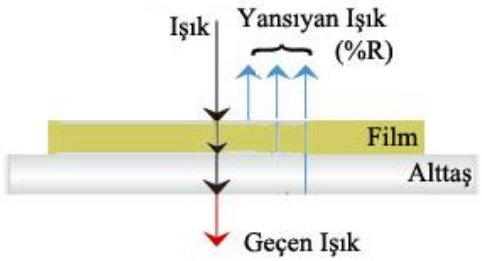
3.3.2. Yansıma ölçümü

Pil katmanlarının kalınlıklarını, yansımasını, kırılma indisini ve sönüm katsayısı gibi optiksel özelliklerini belirlemek için Filmetrics F20 interferometre ölçüm cihazı kullanılır. Kullanılan bu cihaz Şekil 3.14'de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.14. İnterferometre cihazının gösterimi

İnterferometre cihazı ince film özelliklerinden, yansıma ve kırılma indisini ölçerek ışığın dalga boyu aralığı üzerinde analiz yapar. Dalga türü özelliklerinden dolayı, ince filmin yüzeyleri arasında ışığın yukarıdan aşağıya doğru yansıması eş fazlı ise yansımalar eklenir eğer faz dışında ise yansımalar çıkartılır. Bu yansımalar ister eş fazlı ister faz dışında olsun filmin özelliklerine ve kalınlığına bağlı olup ışığın dalga boyuna da bağlıdır. İnterferometrede yansıma incelemesi temsili olarak Şekil 3.15 de gösterilmektedir (Medina ve Díaz, 2013).



Şekil 3.15. Yansıma ölçümümün gösterimi (Khan vd., 2012)

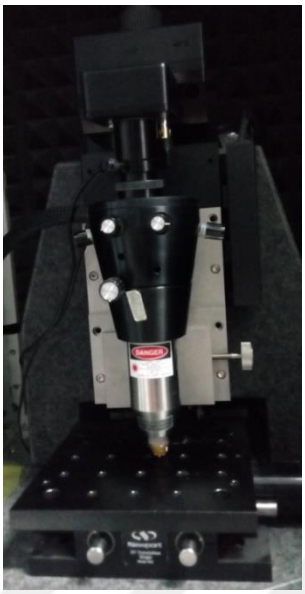
Filmin yansımasını ölçmek için FILMeasure programı kullanılır. Belli bir kalınlık değeri girilmedi ise en iyi kalınlık değerini bulmak için kabul edilebilir bütün kalınlık aralığı araştırılır. Filmin kalınlığının tahmini olarak belirtmek filmin kalınlığının daha kolay bulunmasında, kırılma indisinin ve yansımasının hesaplamasında daha faydalı olur.

İnterferometre cihazı ile ince film numunenin analizi yapılmadan önce ışık kaynağı ışık şiddetinin dengeye gelmesi için 10 dakika boyunca çalışır durumda bekletilmelidir. Numunemizin alttaşı olan madde baseline ile cihaza tanıtılır. Alttaşın referansı alınıp materyalin kırılma indisi, sönüm katsayısı gibi indislerin ölçümü kapatılır. Böylelikle cismin yansıma değerine göre belirlenen dalga boyu aralığında ölçümler elde edilir. Eğer ki incelenecek film kalınlıkları 100 nm'nin altında ise belli bir süre sonra referans ölçümü tekrar alınmalıdır. GOF değeri en iyi uyum gösteren fiziksel parametreler değiştirilerek yansıması en iyi sonuca ulaşılır. GOF değeri 0 (sıfır) ile 1 (bir) arasında değişen bir değerdir. Değer 0'a yaklaştıkça ölçülen ile hesaplanan değerin uyumsuz olduğunu, değer 1'e yaklaştıkça ölçülen hesaplanan değerinin iyi bir uyuma sahip olduğu anlamına gelmektedir.

3.4. Yüzey ve Yapısal Ölçümler

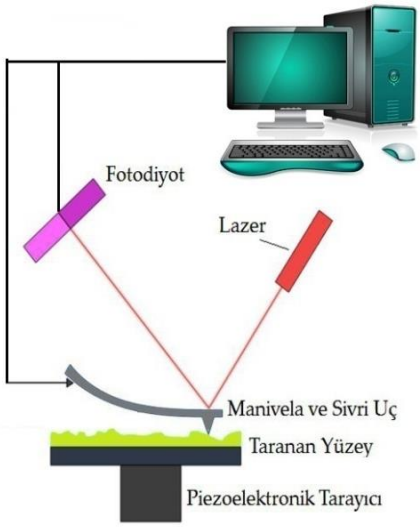
3.4.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümü

RF sıçratma tekniği ile üretilen ince film pillerin yapısının elektrot ve elektrolit katmanlarının yüzey görüntülerini almak ve pürüzlülüğünü ölçmek için Ambios Q-Scope marka atomik kuvvet mikroskobu temassız ölçüm modunda Scan Atomic V 5.1.0 SPM control yazlımı kullanılmıştır. Atomik kuvvet mikroskobunun görseli Şekil 3.16'da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.16. Atomik kuvvet mikroskobu

AFM çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı uç mikroskobu çeşididir. Bu nedenle nano boyutta ki bir numune yüzeyinin etkileşiminin sonucu olarak ortaya çıkan kuvvet ilişkilerinin incelendiği sistem olarak ifade de edilmektedir. AFM ile genellikle iki boyutlu, üç boyutlu yüzey görüntüleri ve yüzey pürüzlülüğü gibi parametreleri elde edilir. AFM aleti teknik olarak çok hassas bir ucun (tip) yüzeyi tarar iken atomlar arası etkileşmeleri esas alarak ölçmesine dayanır. Şekil 3.17'de AFM sisteminin blok diyagramı gösterilmektedir. Bu sistemde görüldüğü üzere ölçülecek yüzeyin özelliklerini doğru bir şekilde tespit edebilmek için, piezoya elektrik güç vericileri kullanılır. Bu güç vericileri ucun uzaysal pozisyonunu ayarlamaya yarar ve ucun aşağı yukarı hareketinden yararlanarak foto diyotun uzaydaki sapmalarında ki veriler bilgisayar ortamına aktarılır. Bu veriler yazılım aracılığıyla derlenerek numunenin görüntüsü elde edilir (Eason ve Dick, 2012).



Şekil 3.17. AFM'nin çalışma prensibinin şematik gösterimi (Henderson ve Oberleithner, 2000)

AFM cihazları üç farklı işlem uygulaması için kullanılmaktadır. Bu işlemler temas modu, temassız modu ve tapping mod olarak ele alınır. Temas modunda işleminde tipin numuneyi taraması sırasında yüzey ile yakın temasta olur. Tipteki kuvvet yüzeydeki moleküller için kuvvet eğrisinin itici bölgesinde olur. Böylelikle yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler elde edilir. Bu işlemin dezavantajı tipin numune üzerinde sürüklenmesinden dolayı büyük dış kuvvetler çıkarak hem tipin hem de numunenin zarar görmesine neden olur. Non kontak metot olarak adlandırılan yöntemde tip ile numune yüzeyi arasında 50-150 angström arasında mesafede ölçümler yapılır. Baskın kuvvet çekici kuvvettir ve küçük salınımlar ile tip tutucu içine yerleştirilen piezoelektrik kristal titreşimleri ile tipin ucuna varır (Leite vd., 2012). Temassız bağlantı olduğundan dolayı yüzey zarar görmez. Tapping mod da tipin titreşim frekansında numunenin yüzeyinde taps adı verilen bağlantı salınımı gerçekleşir. Tip zamanın çok küçük aralıkları için numune ile etkileşime girmektedir (Averett ve Schoenfisch, 2010). Bu etkileşim temas mod da meydana gelecek zarardan daha az zarar oluşmasına neden olur.

Yüzey topolojisinin bazı uzaysal özellikleri incelenerek histogram analizi aracılığı ile belirlenmektedir. Numunenin incelenecek taranacak alanı belirlenip bu alanda kaplı olan alanın inişli çıkışı bölgeleri taranır. Bu inceleme ile materyalin kapladığı alan, materyalin ve var olan boşlukların hacimsel hesabı, ortalama yüksekliği, pürüzlülüğü, yüzeyin simetrik,

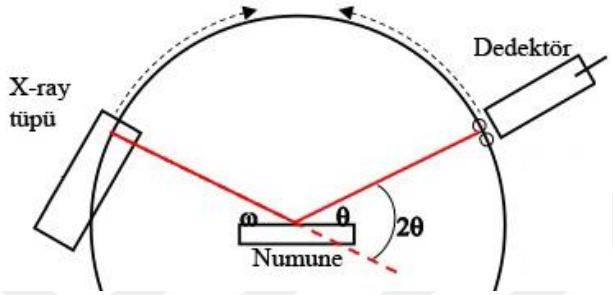
gaussiyan ya da düz olduğunu belirten geometrik özellikleri, maksimum piklerin veyahut çukurların yükseklik ve genişliği gibi özelliklere ulaşılmaktadır. İncelemesi yapılan numunenin görüntüsü alınıp yüzey incelemesi yapılırken en alçak nokta sıfır yükseklik olarak belirlenip diğer noktalar bu noktaya göre değer kazanır. Tüm bu noktaların sayımlarının ortalaması ise ortalama pürüzlülük değeri olarak ifade edilmektedir. Bulunan ortalama pürüzlülük değerlerinin kareköklü sapma değerlerinin tespiti ile ortalama karekök yüzey pürüzlüğü değeri belirlenebilmektedir (Pat vd., 2017; Yudar vd., 2017). Yüzey dağılımı histogram analizi ile çarpıklık (skewness) ve basıklık (kurtosis) değerleri tespit edilebilir. Çarpıklık ile yüzey tanecik dağılımının simetrik mi yoksa asimetrik mi ve bunun ne derece olduğunu bilinebilir. Analiz sonucu çarpıklık değeri sıfır ise yüzeyin o kadar mükemmel simetrik dağılıma sahip olacağı manasına gelir. Çarpıklık değeri eğer pozitif ise pikler çukurlardan fazla demektir ama negatif ise yüzey daha düzlemsel ve çukurludur. Basıklık ölçütü yüzey dağılımının dikenli ya da düzlemsel olduğu manasına gelmektedir. Basıklık değeri eğer yüzey normal bir gaussiyan yüzey dağılımı sahip ise sıfırdır. Eğer ki basıklık değeri pozitif ise yüzey keskin piklerden oluşan dağılıma sahip olacaktır lakin basıklık değeri negatif ise yüzey dağılımı düz tepelerden oluşan bir yapıdadır. Numune yüzeyinin üstünde kalan pürüzlü yapının en yüksek değeri maksimum pik yüksekliğini verip, altında kalan çukurların en yüksek değeri ise maksimum çukur derinliğini vermektedir (Mohammadigharehbagh vd., 2017).

3.4.2. X-ışını kırınımı (XRD) ölçümü

Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki elde edilebilecek çoğu bilgi X-ışını kırınım (XRD) yöntemiyle yapılabilmektedir. Bu yöntemin tahrip edici bir özelliği bulunmayıp sadece kristal atomlarının üzerine gelen X-ışınları içinden geçtiği madde elektronları arasında etkileşime neden olur. Bu etkileşim X-ışınları kristal atomları tarafından saçılmasıyla elde edilebilir (Noyan vd., 1995).

X-ışını kırınımı, çok miktardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip olan bilgisayarlar kullanılarak büyük ölçüde ki verilerin işlenmesi sayesinde görselleştirilir. Tipik bir XRD cihazının sahip olduğu yapı monokromatik X-ışını üreten X-ışınları tüpü, gonyometre ve detektördür. Şekil 3.18'de alttaş üzerine büyütülen ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan XRD görseli gösterilmektedir (Vainio, 2007). XRD

incelemesi ince filmlerin ya da çok katmanı yapıların kalınlıklarını, yoğunluklarını, pürüzlülükleri hakkında bilgi sağlarken ayrıca amorf, kristal, organik ve organik olmayan filmler için de kullanılabilir. Ayrıca diğer yapısal özellik belirleme tekniklerine göre X-ışını kırınım yöntemi önemli bazı avantajlara sahip olup bu avantajlar; yüksek çözünürlükte geniş alanların ölçümlerinin yapılabilmesi, vakumlama ihtiyacına gerek duyulmaması ve ölçüm işlemi için numune hazırlığının olmamasıdır (Dann, 2000).

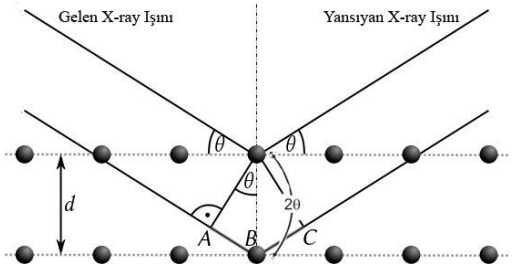


Şekil 3.18. XRD cihazının şematik görünümü (Vainio, 2007)

XRD cihazının numuneyi incelemesi Bragg kanunu olarak bilinen fiziksel ilkeye dayanmaktadır. X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak da bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olur böylece ışınlar aynı faza sahip olacaktır. Kırınım desenini elde edebilmek için; θ (x-ışınlarının atom düzlemleriyle yaptığı açı, d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) ve λ (gelen ışının dalga boyu) bilinmesi gerekir. Bu bağlantı ise aşağıdaki denklem ile bulunur (Bragg, 1913).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3.2}$$

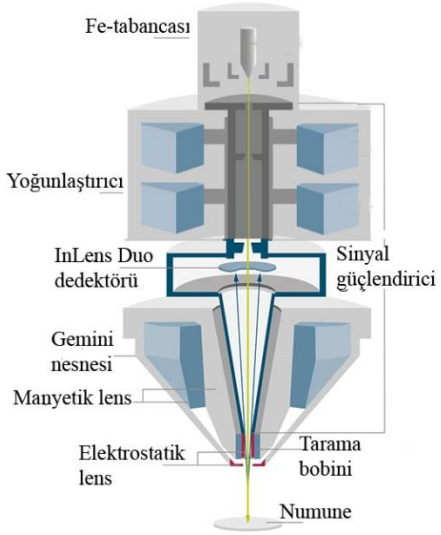
X-ışınları kırımının olayında aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar ise Şekil 3.19'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir .



Şekil 3.19. Kırınım olayında x-ışınlarının saçılma geometrisi (Zerari vd., 2013)

3.4.3. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ölçümü

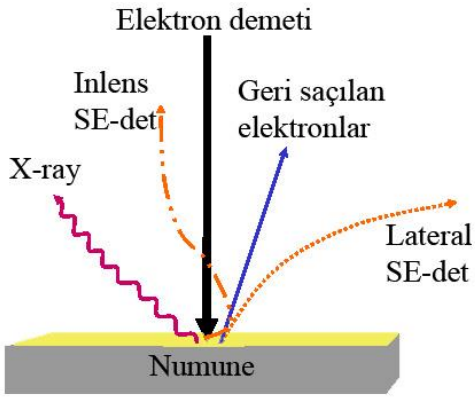
FESEM, numunede kaplı olan materyalin yüzeysel özelliğini belirleyebilmek ve yüksek çözünürlükte görüntü elde edebilmek için foton yerine elektron kullanan bir mikroskop türüdür. FESEM aletinin kullanım alanın geniş olması çözünürlük gücünün yüksek olmasından, odaklama derinliğinin iyi olmasından, elde edilen görüntü ile analiz verilerinin birleştirilebilme özelliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Seiler, 1983; Wei vd., 2001). Tüm elektron mikroskoplarının çözünürlük güçleri optik mikroskoplarda 2000 Å, SEM cihazlarında 25 Å, geçirimli elektron mikroskobunda (TEM) 1-2 Å ve FESEM cihazında 5-10 Å düzeyindedir (Pawley, 1997; Çakıcı, 2014). Şekil 3.20'de alan emisyonlu elektron tabancasının tasarımı verilmiştir .



Şekil 3.20. Alan emisyonlu elektron tabancası tasarımı (Jaksch, 2008)

Elektrostatik odaklama için 2 adet lens olabilir. İlk lens akım emisyonunu sağlarken ikinci lens yayımlanan elektron ışınının enerjisini artırmaya yöneliktir. Ayrıca bu lensler sistemin anot ucu olarak da geçmektedir. Manyetik lens sistemi ile fotonları yoğunlaştırma işlemi gerçekleşir. FESEM görüntüsü elde edilirken elektron tabancasıyla (Fe-tabancası) yüksek voltaj ile hızlandırılan elektronların numune üstüne düşmesi sağlanır (Yamamoto ve Miyokawa, 1998; Breschi vd., 2003; Sant'Anna vd., 2005).

Numunenin yüzeyinin önceden belirlenen parametrelerde hızlandırılan elektron demetiyle taranır. Yüzeyin taratılması sırasında elektron ve yüzey atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucu, etkilerin uygun algılayıcılarla toplanıp ve bu toplanan sinyalin güçlendiriciden geçirilip dijital olarak ekrana yüksek çözünürlükte aktarılması sonucu görüntü oluşmaktadır (Bell ve Erdman, 2012). Elektron ve numune arasındaki etkileşimin nasıl olduğu ile ilgili görsel Şekil 3.21'de gösterilmiştir .



Şekil 3.21. Elektron ve numune yüzeyinin etkileşmesi (Otto vd., 2012)

3.5. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan cihaz Gamry marka Reference 3000 modeldir. Görseli Şekil 3.22'de gösterildiği gibidir. Bu cihaz altı adet kabloya sahip olup ölçümler üç uç yöntemi ile yapılmaktadır. Bu kablolarda "*working*" ve "*working sense*" kabloları birleştirilip katot uç, reference ve counter kabloları birleştirilerek anot uç olup kalan iki kablo olan "*counter sense*" ve "*floating ground*" ise boşta bırakılarak ölçüm yapılır.

AC empedans spektroskopi, çevrimsel voltametri, şarj/deşarj, kapasite ölçümleri Gamry Reference 3000 ile alınmış olup Gamry Framework yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 3.22. Elektrokimyasal ölçüm alınan cihaz

3.5.1. AC empedans spektroskopi ölçümü

Devre elemanları geçen elektrik akımına (i) karşı bir direnç (R) göstermektedirler. Bu durum Ohm Kanunu (V=iR) ile açıklanır. Bu kanun ideal bir direnç için geçerli olup gerçek bir devrenin direnci, ideal bir devrede olduğu gibi frekanstan bağımsız değildir. Gerilim uygulandığında alternatif akımın değeri devre elemanları ile aynı fazda değildir. Bu nedenle empedans, devrelerin alternatif akıma karşı göstermiş olduğu gerçek dirençtir (Nahas, 2016).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, genellikle alternatif akıma ait küçük sinüsel gerilim sinyali U(t) ile ölçülür. Alternatif akımın cevabı, I(t) ise farklı fazda aynı frekansın sinüsel eğrisi olarak elde edilir (Ganesh Kumar vd., 1997; Bramnik vd., 2007). Alternatif akımın gerilimi denklem 3.4'de oluşan sinyal ise denklemi 3.5'de verilmiştir .

$$U(t) = U_o \sin(wt) \quad (3.4)$$

$$I(t) = I_0 \sin(wt + \varphi) \quad (3.5)$$

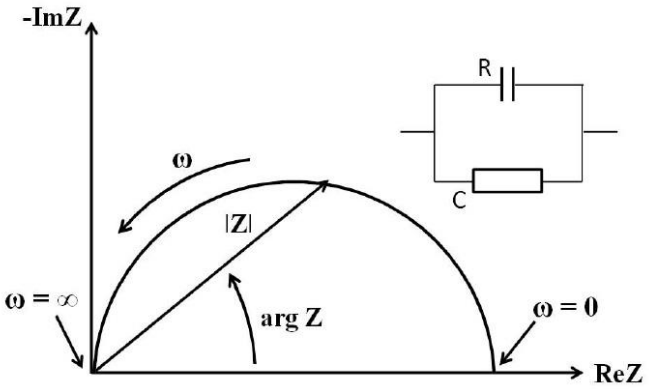
Bu iki denklemde U_0 sinyalin genliği, w radyal frekans, I_0 cevap olarak oluşan sinyalin genliği, φ ise faz kaymasıdır. Ohm Kanunu'ndan yararlanarak empedansı (Z) ifade ettiğimizde;

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(wt)}{I_0 \sin(wt+\varphi)} = Z_0 \frac{\sin(wt)}{\sin(wt+\varphi)} \tag{3.6}$$

Eğer ki Euler bağlantısını da denklemde yerine yazılırsa denklemin son şekli denklem 3.7'deki gibi olur.

$$Z = Z_0 \frac{\sin(wt)}{\sin(wt+\varphi)} = Z_0 \mathrm{Exp}(J\varphi) = Z_0(\cos\varphi + \sin J\varphi) \tag{3.7}$$

Bu denklem 3.7'de gerçek ve sanal kısımlar bulunur . Gerçek kısmı x eksenine çizilip, sanal kısmı ise y eksenine çizildiğinde Nyquist eğrisi alttaki şekildeki görüldüğü gibi elde edilir. Bu eğri üzerindeki her nokta o frekanstaki empedansı gösterir (Nakayama vd., 2003; Gilbert vd., 2016). Şekil 3.23'de gösterilen Nyquist eğrisinin devresi şekilde de gösterildiği gibi bir dirence paralel kapasitif bir devre elemanıdır. Bu eğride, düşük frekanstaki veriler sağ tarafta, yüksek frekanstaki veriler sol tarafta yer alır. Vektör Z ile x ekseni arasında açı ise faz açısı olarak bilinen açıdır (Göbel vd., 2011).

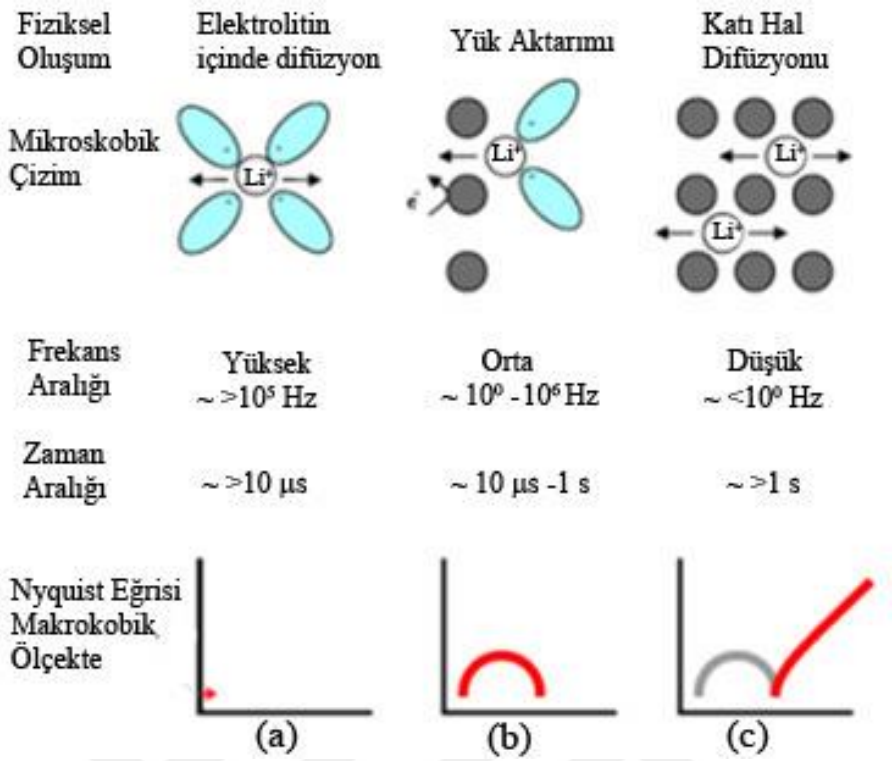


Şekil 3.23. Basit devre ve temsili Nyquist grafiği
(Lee vd., 2015)

Verileri bu Şekil 3.23'de ki gibi sunmanın bir dezavantajı frekansın bilinmemesidir. Bu dezavantajın çözümü olarak ise Bode eğrisinin kullanılması ve önemli frekans noktalarının Nyquist eğrisi üzerinde işaretlenmesi gibi yöntemler kullanılabilir (Song ve Bazant, 2013).

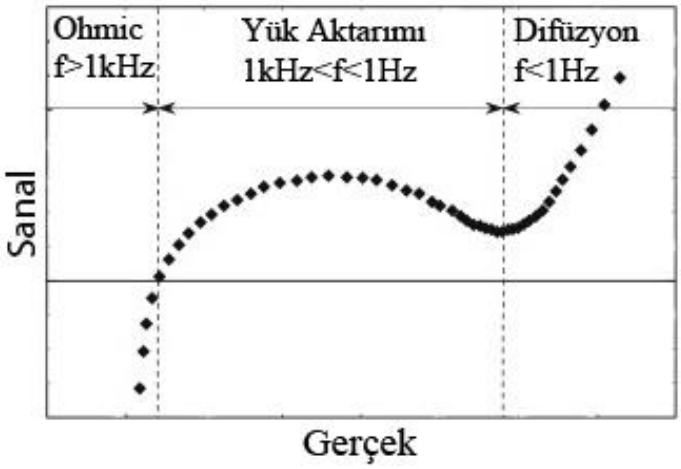
Genel olarak lineer olmayan sistemler, cevap sinyalinin (t) tanımlanmasıyla karıştırılan uyumlu bir uyarılma frekansı oluşturur. Empedans uygulamalarında bu zorluk küçük gerilimlerin uygulanması ve sistemin lineerleştirilmesiyle yapılır. Uygulamada yeni kimyasalların oluşması, safsızlıkların yüzeye tutunması, sıcaklık değişimleri gibi nedenlerle dışarıda ki elektrik sinyalinde olduğu gibi zor olabilir ve ölçümüm kalitesini karıştırabilir. Frekans taraması bazen saatlerce sürebilir, bu nedenle empedans sistemleri hatalara karşı oldukça hassastır (Stricbel vd., 2002).

Şekil 3.24'de lityum iyonlarının organik ligandlarla etkileşimi ve difüzyonu anlatılmıştır. Kabaca 10^5 Hz'den daha büyük olan alternatif akım sinyali bu reaksiyonların 10μs'den daha az zaman aldığını gösterir. Nyquist eğrisi ile gösterilen empedans lityum iyonunun aktarımı olayında kapasitif bir devre elemanının olmadığı, gerçek bir bileşeni gösterir. Bu nedenle burada elde edilen empedans tamamen direnç özelliği gösterir. Lityum iyonunun elektrolit içerisinde difüzyonu sırasında görülen direnç gerçek bileşenin ilk sinyal noktası ile yarım dairenin bitişinin y eksenindeki noktası arasındaki uzaklıkla hesaplanır. Bu uzaklık yarım dairenin tam bir daire haline getirilmesi elde edilen çapın büyüklüğüdür. Elektrot ile etrafını çevreleyen elektrolit arasında yük aktarımı yarım daire ile anlatılır. Bu olayda yük transferi sırasında gerçekleşen elektrot elektrolit ara yüzeyi hem kapasitif hem de resistif etki yapar. 10^0 ve 10^6 Hz orta frekans aralığında 10 μs zaman aralığında yük aktarımı meydana gelir. 10^0 Hz gibi düşük frekans aralığında Nyquist eğrisi genellikle 45° açı yapar. Empedans katı halde meydana gelen difüzyonu gösterir. Daha düşük frekanslarda ise empedans tamamıyla kapasitif özelliktedir. Çünkü lityum malzeme içinde daha fazla difüze olamaz ve iyonlar etrafını çevreleyen malzemeler tarafından kapasitif bir özellik gösterirler (Waag vd., 2013; Xu ve Cao, 2015).



Şekil 3.24. Lityum iyonunun (a) elektrolitin içindeki difüzyondan, (b) yük aktarımdan ve (c) katı hal difüzyondan dolayı oluşacak Nyquist eğrileri (Hjelm ve Lindbergh, 2002; Takahashi vd., 2002; Gaberscek vd., 2008)

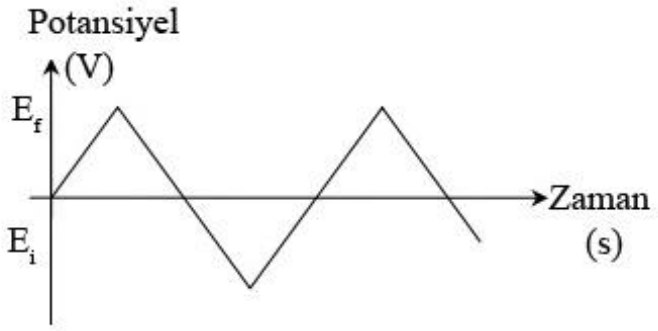
Şekil 3.25'in grafiği ince film piller için Nyquist eğrisini temsil etmektedir (Alavi vd., 2015). Bu eğrinin eksenleri gerçek ve sanal kısımlardan oluşmaktadır. Şekilden de görüldüğü üzere her bir nokta o frekanstaki empedans değerlerini göstermektedir. İnce film pillerin Nyquist eğrisinde frekans 1 kHz'den büyük olan kısım ohmic olarak adlandırılır iken 1 kHz ile 1 Hz arasında frekansa sahip olan kısım ise yük aktarım kısmıdır. Son kısım olan frekansın 1 Hz'den küçük olduğu kısım ise piller için gerekli olan difüzyon kısmını temsil etmektedir. 1 Hz'de bulunan kuyruk pilin türüne ve üretim şekline göre şekil olarak farklılık göstermesine rağmen yine de pillerin Nyquist eğrilerinde kuyruk kısmı bulunmaktadır (Deng vd., 2013; Thieme vd., 2015).



Şekil 3.25. Örnek bir Nyquist eğrisi (Alavi vd., 2015)

3.5.2. Çevrimsel voltametri ölçümü

Elektrokimyasal deneylerde uygulanan potansiyel zamanla artan veya azalan bir değişim gösterir. Potansiyelin zamana göre değişimine tarama hızı denmektedir. Artan veya azalan dalga şeklini kullanan en basit elektrokimyasal yöntem, lineer tarama voltametrisidir. Bu tarama yönteminde potansiyel bir başlangıç değerinden bitiş değerine kadar tek yönde hareket eder. Bu hareket ya sürekli artıştır ya da sürekli azalıştır (Kim vd., 2012). Çevrimsel voltametri, lineer tarama voltametrisinin art arda her defasında potansiyelin yönünü değiştirerek elde edilen bir yöntemdir. Potansiyelin zamana göre değişim grafiği Şekil 3.26'de gösterildiği gibidir. Uygulanan potansiyel sıfırdan büyük olduğu zaman ileri yönde tarama, sıfırdan küçük olduğu zaman geri yönde tarama olarak adlandırılır. Bu yöntemin avantajı ileri yönde avantaj yapılırken elektron transferi sırasında oluşan ürünlerin, geri tarama yapılırken de kullanılabilmesidir. Çevrimsel voltametri, redoks potansiyellerinin belirlenmesi ve elektron transferinin anlaşılabilmesi için kullanılan güçlü bir yöntemdir (Ramachandran vd., 2014).

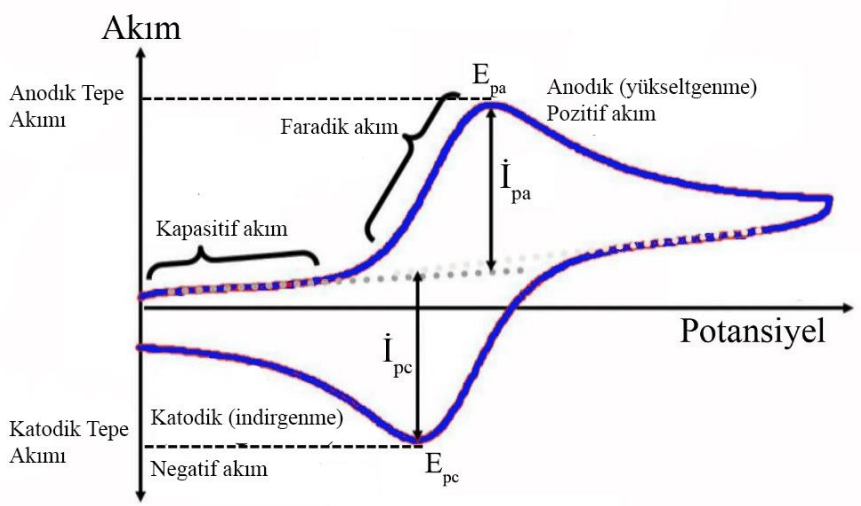


Şekil 3.26. Çevrimsel voltametride zamana bağlı gerilimin değişimi (Andrade vd., 2011)

Voltametride, uygulanan potansiyelin etkisi ve redoks ile oluşan akımının davranışı çok iyi bilinen birçok yasa ile tanımlanmıştır. Yükseltgenmiş bileşen bir elektron alarak $O + \bar{e} \rightarrow R$ reaksiyonu sonucunda negatif yüklü duruma geçer. İndirgenen bileşen de bir elektron vererek $R \rightarrow O + \bar{e}$ reaksiyonu sonucunda pozitif bir duruma geçer. Bu iki kimyasal reaksiyon birleştirilerek $O + n\bar{e} \Leftrightarrow R$ şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemde R indirgenmişi, O yükseltgenmişi,$\bar{e}$ ise elektronu temsil etmektedir (Weber vd., 2011).

Çevrimsel voltametride uygulanan gerilimin zamanla değişimi şekil 3.26'de görülmektedir. Bu temsili şekilde numunenin indirgenmiş olduğu düşünülmüştür. Bu nedenden dolayı ilk yarım çevrim için pozitif başlangıç potansiyeli seçilmiş ve anodik akım gözlenmiştir. Çözelti aktif olmadığından dolayı, ileri tarama sırasında ortaya çıkan reaksiyon ürünleri, elektrotun yüzeyinde dururlar ve geri tarama sırasında kullanılıp katodik akım oluştururlar.

Bir çevrimsel voltametri deneyinde, numuneye uygulanan gerilim neticesinde elde edilen akım grafiği Şekil 3.27'de gösterilmektedir . Anodik akımın maksimum olduğu yere anodik tepe, katodik akımın maksimum olduğu yere katodik tepe denir (Petrovic, 2009).



Şekil 3.27. Potansiyel uygulayınca teorik olarak elde edilecek olan akım (Venkataraman, 2015)

Eğer ki bir redoks sistemi potansiyel taraması boyunca dengede ise elektrokimyasal reaksiyona tersinir denir. Yani denge şartı *O* ve *R*'nin yüzey konsantrasyonlarının Nernst denklemi ile belirlenen değerlerde kalması gerekir. Nernst denklemi $O + \bar{e} \leftrightarrow R$ reaksiyonuna uygulanırsa

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \tag{3.8}$$

ile verilir. Bur denklemde E^0 deneyin yapıldığı hücrenin standart elektrot potansiyeli; R gaz sabiti (8,3144 $Jmol^{-1}K^{-1}$), T mutlak sıcaklık (K), *n* reaksiyondaki elektronun mol sayısı, *F* Faraday sabiti (9648,5 C/mol), C_0 ve C_R yükseltgenmiş ve indirgenmiş numunelerin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonlarını göstermektedir (Tang vd., 2011; Huang ve Wang, 2015).

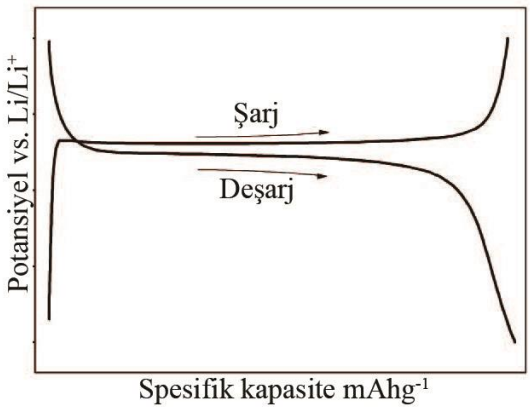
Eğer sistem difüzyon kontrollü ise Fick yasaları O ve R için geçerlidir. Bu şartlar altında tepe akımı,

$$i_t = 2{,}69x10^5 n^{3/2} A C_0 \sqrt{D_0 v} \tag{3.9}$$

Randles denklemi ile verilir. Bu denklemde *n* elektronun mol sayısı, *A* elektrotun alanı (cm^2), C_0 yükseltgenmiş malzemenin konsantrasyonu (mol/cm^3), υ tarama hızıdır (Volt/saniye) ve D_0 difüzyon katsayısı (cm^2/s) (Xing vd., 2015).

3.5.3. Kapasite ölçümü

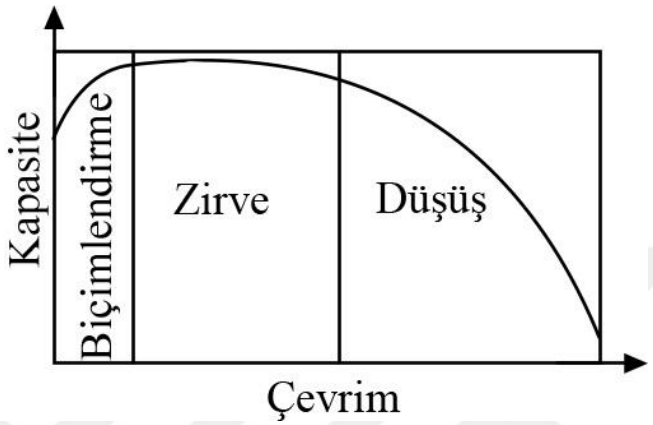
Pillerin kapasitelerinin ölçümünü yapabilmek için ilk önce pillerin şarj ve deşarj ölçümlerini gerçekleştirmek gerekmektedir. Tek sefer olarak gerçekleştirilen bu ölçümler pilin kapasitesi boyunca pilin değişen şarj ve deşarj durumunu göstermektedir. Gerçekleştirilen şarj/deşarj ölçümleri potansiyel olarak adlandırılarak kapasiteye göre Şekil 3.28'deki gibi grafiklendirilir (Loeffler vd., 2015). Grafikte de görüldüğü üzere şarj eğrisi kapasite ölçümü boyunca artış gösterirken deşarj eğrisi ise azalma göstermektedir. Bu azalış veya artışların hızlı olması kapasitenin düşük değerde olmasına neden olacaktır. Belli bir kapasite değeri sonrası yükselen şarj eğrisi doğrusal olup yaklaşık kapasite değerlerinde azalan deşarj eğrisi de doğrusal olacaktır. Daha yüksek kapasitelerde pili şarj etmek daha yüksek potansiyelde, daha yüksek kapasiteler de ise pili deşarj daha düşük potansiyelde mümkün olmaktadır (Sato vd., 2013).



Şekil 3.28. Şarj/deşarja karşı kapasite ölçümü (Loeffler vd., 2015)

Pillerin şarj/deşarj işlemleri art arda birden çok kez yapılması pillerin kapasite ömürlerini göstermektedir. Art arda yapılan şarj/deşarj ölçümlerine çevrim denilmektedir ve her bir çevrim pilin şarj ve deşarjının tam bir tur gerçekleşmesi manasına gelmektedir. Çevrimin amacı pilin kaç şarj/deşarj sonrası ömrünün biteceğini hesaplamaktır. Çevrim kapasite karşılaştırması Şekil 3.29'de verilmektedir (Pavlov, 1995; Nelson vd., 2000; Clark vd., 2016). Şekil 3.29'den de anlaşılacağı üzere çevrim arttıkça pilin kapasitesinde değişimler meydana gelmektedir. Çevrimin ilk artışlarında kapasite de artış görülmektedir (Zeng vd., 2008). Bu artış pil için biçimlendirme evresi olarak adlandırılır ve bu artış sonucunda pilin en büyük kapasitesi elde edilmektedir. Elde edilen en yüksek kapasite belli bir çok az

azalarak bir doğrultu boyunca neredeyse aynı kapasite değerinde kalır. Bu evre ise zirve olarak adlandırılır (Wessells vd., 2011). Son evre ise düşüş evresi denilen evredir ve bu konumda pilin kapasite değerinde sert düşüşler meydana gelmektedir. Çevrim sayısı arttıkça düşüş oranı daha da artacağından dolayı pil kapasite tutamaz duruma yaklaşır. Böylelikle pilin ömrü tamamlanmış olur (Nelson vd., 2000).



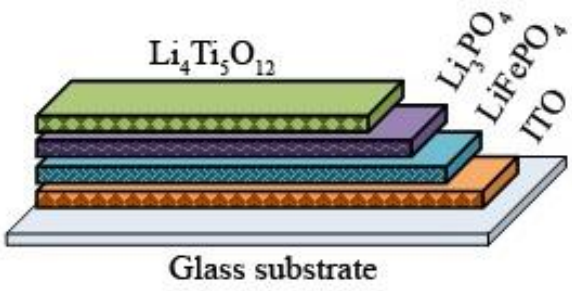
Şekil 3.29. Şarj/deşarj çevrimi boyunca kapasitenin değişimi (Nelson vd., 2000)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. İnce Film Pillerin Üretimi ve Üretim Parametreleri

Katı elektrolitli ince film pillerin üretiminde alttaş olarak cam seçilmiştir. Cam alttaş olarak 75mmx25mmx1mm boyutlarına sahip İSOLAB marka ticari mikroskop camları kullanılmıştır. İlk İnce film katmanının üretiminden önce cam alttaşlar standart temizlik prosedüründen geçirilmiştir. Temizlik prosedüründe öncelikle saf su ile kaba kiri temizlenip *project* marka ultrasonik temizleme cihazı ile 10 dakika beklenmiştir. Arındırma işlemi sonrası alttaşların üzerinde kalan sıvıları sıvı emme özelliği olan kurutma kağıtları ile kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan alttaşlar RF kaplama sistemi içinde yer alan numune tutucunun üzerine düzgün bir şekilde yerleştirilmişlerdir.

İnce film pil üretimi RF tekniği ile iki farklı numune için gerçekleştirilmiştir. Her bir numune için her seferinde tek bir katman kaplayarak toplamda dört ayrı deney olmak üzere beş farklı deney gerçekleştirilmiştir. Kaplanacak hedef malzemeler ile alttaşların konulduğu tutucu arasındaki mesafe her gerçekleştirilen deney için sabit değer olup 30 mm'dir. Deneylerde materyalden atomları sökmek için RF manyetik sıçratma kaynağı kullanılmıştır. Sökülen atomların alttaşlara taşınması için ise vakum odasında argon gazı (%99,999) kullanılmıştır. Hedef materyal olarak kaplama sırasına göre ITO, $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$ olmak üzere %99,99 saflıkta malzemeler kullanılmıştır. Kullanılan ITO malzemesi bir disk şeklinde olup 50 mm çapında ve 3 mm kalınlığındadır. Diğer kullanılan $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$ malzemelerin boyutları 50 mm çapında ve 2 mm kalınlığında olup disk şeklindedirler. İki cam alttaş üzerine ilk kaplanan malzeme olan ITO iki farklı deney ile kaplanmıştır. ITO kaplanmış alttaşların üstüne ise sırasıyla $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$ materyalleri üç farklı deney ile kaplanmıştır. Kaplama sırası ve ince film pillerin yapısal şekli ise Şekil 4.1'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. İnce film pilin şematik gösterimi

Kaplanacak numuneler vakum odasına konulup vakum odasının kapağı el yardımıyla kapatılarak öncelikle mekanik pompa vasıtasıyla 10^{-3} Torr basınç değerine kadar vakumlanır. Vakum koşullarına ulaştıktan sonra vakum ortamına argon gazı gaz odasından aktarılarak sistem plazma oluşumuna hazır hale getirilir. Her bir deney için basınç değerleri farklı olup bu basınç değerleri Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. Basınç koşulları istenilen basınç değerlerine ulaşıldıktan sonra RF güç kaynağı aracılığı ile RF manyetik sıçratma tabancasına güç verilir. Verilen güç her bir deney için aynı olup 100 watt'tır. İnce film pilin katmanlarının kaplama süreleri ise ITO kaplamalarında 90 dakika olup $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$ kaplama işleminde 60 dakika kadardır. Her iki numune için RF yöntemi ile biriktirilen ince filmlerin her katmanının üretim parametreleri Çizelge 4.1'de gösterilmektedir. Kaplama işleminde cam alttaşların sadece bir yüzeyi kullanıldı ve bu yüzeye bütün katmanlar sırası ile kaplanmıştır. Bütün ince filmler ortam sıcaklığında kaplanmış olup kaplama öncesi ve sonrası herhangi bir ısıl işlemden geçirilmemiştir.

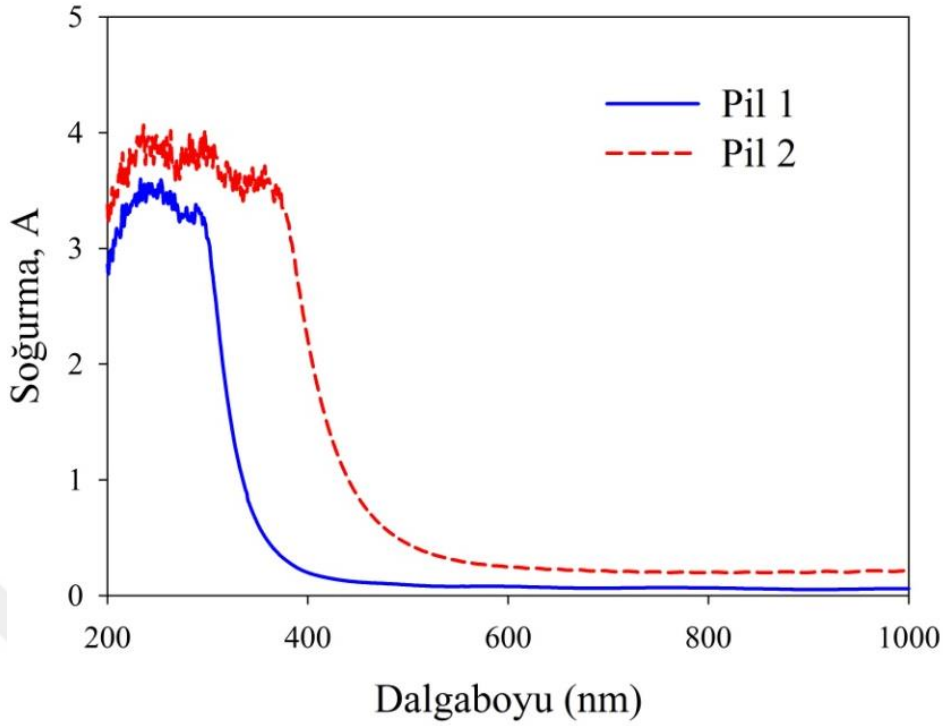
Çizelge 4.1. RF tekniği ile ince film pilin katmanlarının üretim parametreleri

	Parametreler	ITO	$LiFePO_4$	Li_3PO_4	$Li_4Ti_5O_{12}$
Pil 1	Üretim Basıncı (t)	$6x10^{-2}$	$1,9x10^{-1}$	$1,9x10^{-1}$	$1,9x10^{-1}$
	Uygulana Güç (W)	100	100	100	100
	Deney Süresi (dk)	90	60	60	60
Pil 2	Üretim Basıncı (t)	$6x10^{-3}$	$1,9x10^{-1}$	$1,9x10^{-1}$	$1,9x10^{-1}$
	Uygulana Güç (W)	100	100	100	100
	Deney Süresi (dk)	90	60	60	60

4.2. Katı Elektrolitli İnce Film Pillerin Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi

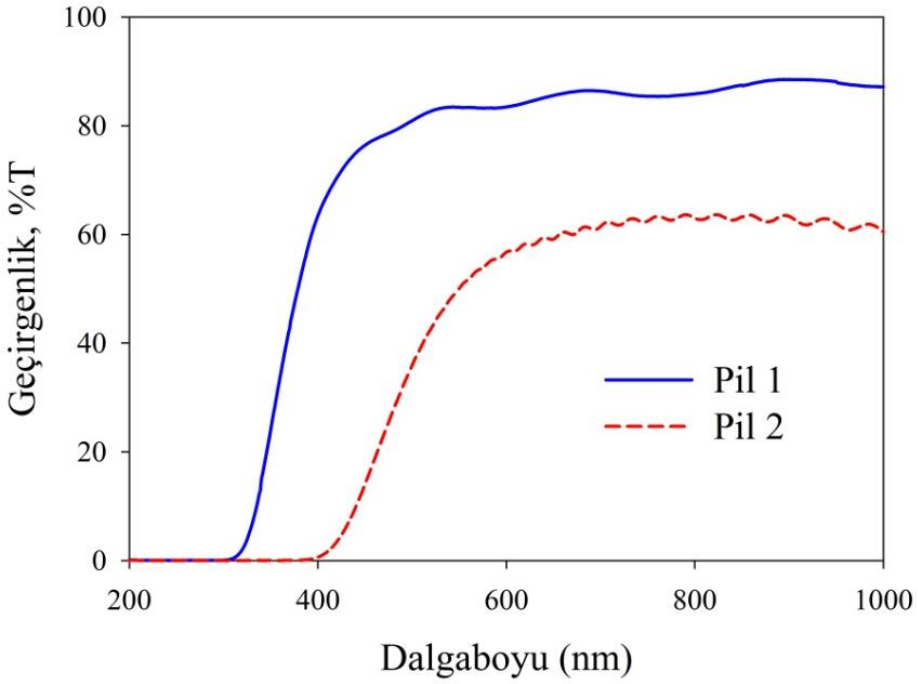
Çalışmada üretilmiş olan ince film katmanlarına sahip ince film pillerin optik özelliklerini incelemek için UNICO 4802 Double Beam UV-Vis Spektrometresi cihazı ve Filmetrics F20 interferometre cihazı kullanılmıştır. UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 200-1000 nm dalga boyu aralığında cam alttaşlar üzerine sırasıyla biriktirilmiş olan ITO, $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$'ın kaplanıp çok katmanlı pil yapısı haline getirilen numunelerin geçirgenlik ve soğurma tayfları elde edilmiştir. Geçirgenlik ve soğurma tayfları en son katman kaplandıktan sonra alınmış olup bütün katmanların etkisi görülmüştür. Cam alttaşların üzerine biriktirilen filmlerin yansıma tayfları ise Filmetrics F20 interferometre ölçüm cihazı aracılığı ile bulunmuştur. Yansıma spektrumun 400-1000 nm dalga boyu aralığında ölçülmüş olup kaplanan tüm katmanların yansıma değerleri elde edilmiştir. Soğurma, geçirgenlik ve yansıma spektrumları her iki numunenin tüm katmanları kaplandıktan sonra ölçülmüştür.

Şekil 4.2'de katı elektrolitli ince film pillerin cam alttaşlar üzerine üretimlerinin soğurma grafiği verilmiştir. Bu üretilen pillerin soğurması 200 ile 1000 nm dalga boyu arasında ölçülmüştür. Üretilen tüm katmanların son halinin soğurma ölçümleri alınan ince film pillerin 550 nm dalga boyunda ki değerleri 0,08 ve 0,3'dir. *Pil 1*'in soğurma ölçümü 200-400 nm arasında soğurma 2,8'den 0,2'a doğru ilk baş saçaklı bir yükseliş ve zirveden sonra ise sert bir azalış göstermiştir. 400 ile 800 nm aralığında ise dalga boyuna soğurma grafiği *pil 1* için 0,2'den 0,06'ya şiddeti daha az olan bir azalış eğrisi göstermektedir. 800 nm ile 1000 nm arasında ise soğurma yaklaşık 0,06 seviyelerinde kalmıştır. *Pil 2*'in soğurma ölçümünden elde edilen değerler ise 200-400 nm aralığında 3.4'den 2,2'e saçaklı bir yükseliş sonrası saçaklı bir azalış göstermiş olup 400-800 nm dalga boyu arasında 2,2'den 0,2'e keskin bir düşüş olduğu görülmektedir. 800 nm ile 1000 nm arasında ise soğurma yaklaşık 0,2 seviyelerinde kalmıştır. İki pilin soğurması 600 ile 1000 nm arasında birbirlerine yakın soğurma değerleri göstermiş olup soğurma değerleri sıfıra yakındır. Bu değerler sıfıra yakın olmasına rağmen 600-1000 nm dalga boyu aralığındaki numunelerin soğurma grafikleri arasında yaklaşık olarak 3 kat soğurma farkı gözlenmiştir.



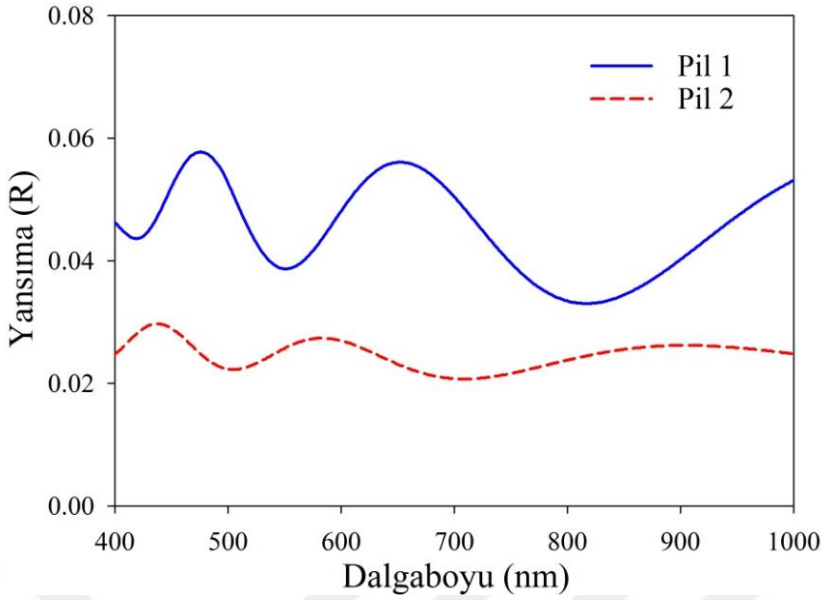
Şekil 4.2. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pillerin soğurması

Şekil 4.3'de ise cam alttaşlar üzerine üretilen katı elektrolitli ince film pillerin geçirgenlik grafiği verilmektedir. Bu üretilen pillerin geçirgenliği 200 ile 1000 nm dalga boyu arasında ölçülmüştür. Üretilen ince film pillerin geçirgenlik ölçümleri alınarak bu pillerin 550 nm'deki geçirgenlik değerlerinin %83 ve %50 olduğu görülmektedir. *Pil 1*'in geçirgenlik ölçümü 200-400 nm arasında geçirgenlik %1'den %63'e yükselmekte olduğu görülmekte olup geçirgenlik ilk baş doğrusal bir eğri iken 300 nm'de sert bir yükseliş göstermektedir. 400-800 nm arasında dalga boyunda ise geçirgenlik grafiği %63 ile %86 arasında eğimi daha düşük ve aynı zamanda saçaklı bir artışa sahiptir. 800 nm ile 1000 nm dalga boyu arasında ise *pil 1*'in geçirgenlik değerleri %86'dan %87'ye %1'lik bir artış göstermiştir. *Pil 2*'in geçirgenlik ölçümünden elde edilen değerler ise 200-400 nm arasında geçirgenlik değerleri sıfıra oldukça yakındır ve %1 civarındadır. *Pil 2*'in geçirgenliği 400-800 nm aralığında %1'den %63'e bir sert bir yükseliş göstermiş olup 800-1000 nm dalga boyu arasında %63'den %60'a doğru sert olmayan bir saçaklı düşüş grafiği göstermektedir. Bu dalga boyu aralığında grafikten de görüldüğü üzere girişim saçakları görülmektedir. İki pilin geçirgenlik grafiğinde var olan girişim saçaklarının sıklıklarının numuneye göre farklı olduğu görülmektedir. Bu saçak sıklığı farklılığı üretim parametrelerinin farklılığından dolayıdır. Ayrıca iki pilin de yaklaşık olarak aynı geçirgenlik değerlerine sahip olduğu aralık 200 ile 300 nm dalga boyudur. Bu aralıkta değerler sıfıra da oldukça yakındır.



Şekil 4.3. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pillerin geçirgenliği

Cam alttaşlar üzerine üretilmiş olan ince film pillerin dalga boyuna göre yansıma değişimlerini veren grafik Şekil 4.4 de görülmektedir. Yansıma 400 ile 1000 nm dalga boyu arasında ölçümü yapılmıştır. Cam üzerine üretilen *pil 1* %3 ile %6 aralığında değişen yansıma eğrisi göstermiştir. *Pil 1* için en yüksek yansıma değeri 475 nm'de ölçülmüş olup en düşük yansıma değeri ise 820 nm'de ölçülmüştür. *Pil 1*'in 400 nm'de yansıma değeri yaklaşık olarak %4 iken 1000 nm'de yansıma değeri %5 kadardır. *Pil 1* 550 nm'de %3 yansıma değerine sahiptir. *Pil 1*'in grafiğinde dalga boyu arttıkça saçaklıkların şiddeti artar iken her saçağın tepe noktasından diğer tepe noktasına doğru saçılımın periyotu artmaktadır. Cam alttaş üzerine üretilmiş olan *pil 2*'nin yansıma değerleri %2 ile %3 arasında değişmektedir. *Pil 2*'nin en düşük yansıma değeri % 2 olup 700 nm'de görülmektedir. *Pil 2*'nin en yüksek yansıma değeri ise %3 olup bu değer 440 nm'dedir. *Pil 2*'nin 400 nm'deki ve 1000 nm'deki yansıma değeri yaklaşık olarak %2 olduğu görülmektedir. *Pil 2* 550 nm'de ise yansıma değeri yaklaşık olarak %2'dir. *Pil 2*'in grafiğinde dalga boyu arttıkça saçaklıkların şiddetinin azaldığı ve her saçağın tepe noktasından diğer tepe noktasına doğru saçılımın periyotunun arttığı gözlemlenmiştir.



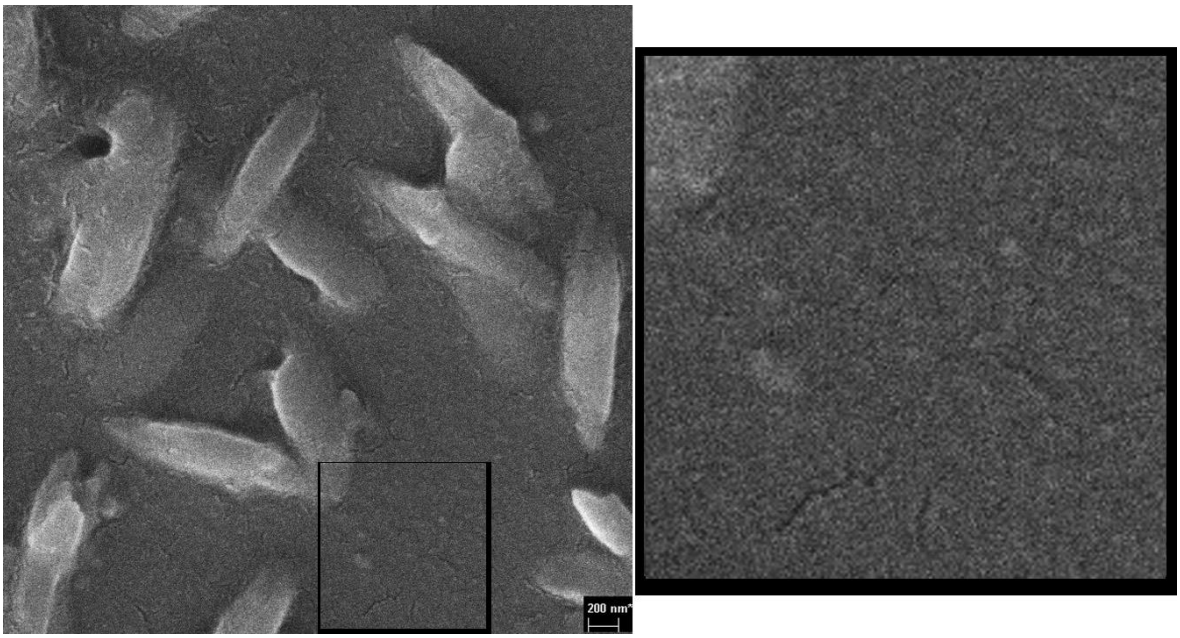
Şekil 4.4. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pillerin yansıması

4.3. Katı Elektrolitli İnce Film Pillerin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Üretilen çok katmanlı ince film pillerin yüzey özelliklerini incelemek için Zeiss SUPRA 40 VP model olan alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) cihazı ve Ambios Q-Scope model olan atomik kuvvet mikroskop cihazı (AFM) kullanılmıştır. FESEM görüntüsü analizinden önce üretilmiş olan numunelerin yüzeyleri Quorum Q150R ES kaplama cihazı ile kaplanmıştır. FESEM görüntüsü Carl Zeiss SUPRA 40 VP cihazı ile 50kx büyütmede ve cam alttaşlar üzerine biriktirilen tüm katmanlar için ince filmlerin yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Cam alttaşlar üzerine biriktirilen ince film pillerin AFM görüntüsü Ambios Q-Scope cihazı ile yüzey morfolojileri temassız mod kullanılarak 2000 nm x 2000 nm tarama boyutlarında, 2 Hz tarama hızında ve 0° tarama açısında görüntüleri alınmıştır. AFM'de alınan bu görüntülerin 2 ve 3 boyutta incelemesi yüzey analizi yapılmıştır. AFM ölçümü yardımıyla yüzey pürüzlülüğü, skewness, kurtosis ve pik ile vadi arasındaki yükseklik gibi yüzey özellikleri belirlenmiştir.

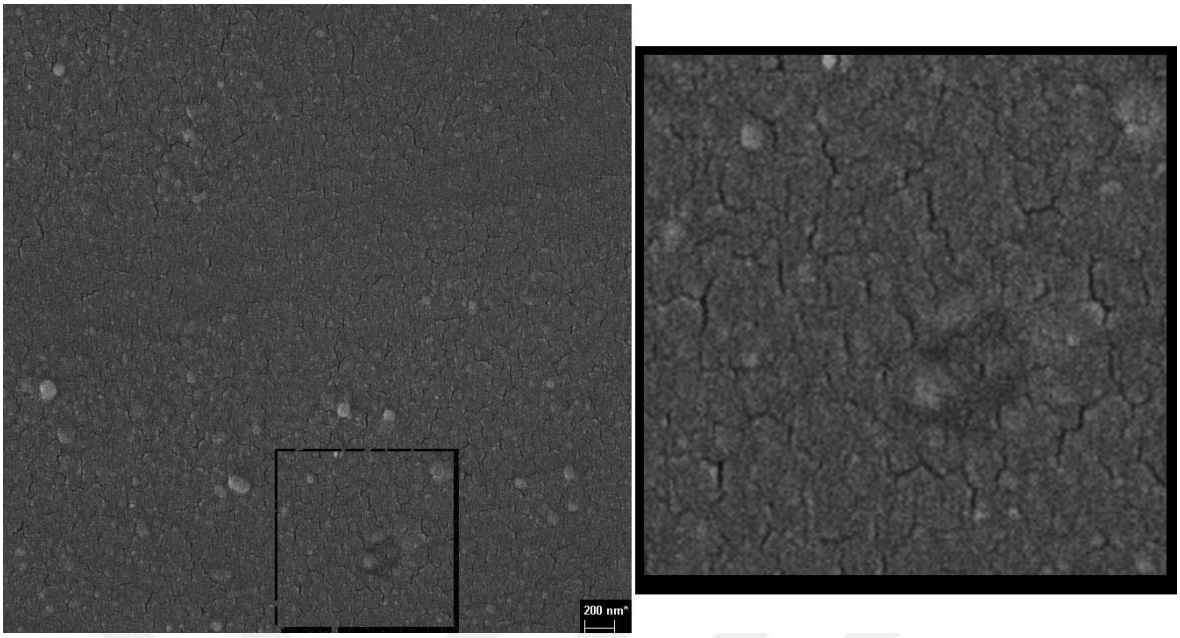
Cam alttaşların üzerine üretilmiş olan çok katmanlı ince film pilin FESEM görüntüleri Şekil 4.5'te ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Üretilen ince film *pil 1*'in en üst tabakasında silindir şeklindeki birikim taneciklerine sahip olduğu Şekil 4.5'te görülmüştür. Bu biriken taneciklerin en küçüğünün genişliği 200 nm en büyüğünün genişliği ise 400 nm olup yaklaşık 200 nm ile 400 nm aralığında genişliğe sahip olduğu görülmektedir. Bu

taneciklerin uzunluğu ise en kısası 400 en uzunu ise 1200 nm olup 400-1200 nm aralığında uzunluğa sahiptir. Bu biriken tanecikler en üst tabaka da olup tanecikler arasında mesafe olduğu görülmektedir. Filmde fazla olmasa da çatlakların olduğu görülmektedir. Bu çatlaklar filmin esneyebileceğini ve ayrıca tabakalar arasında lityum geçişinin rahatlıkla sağlanabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 4.5. İnce film *pil 1*'in 50kx büyütmeli FESEM görüntüsü

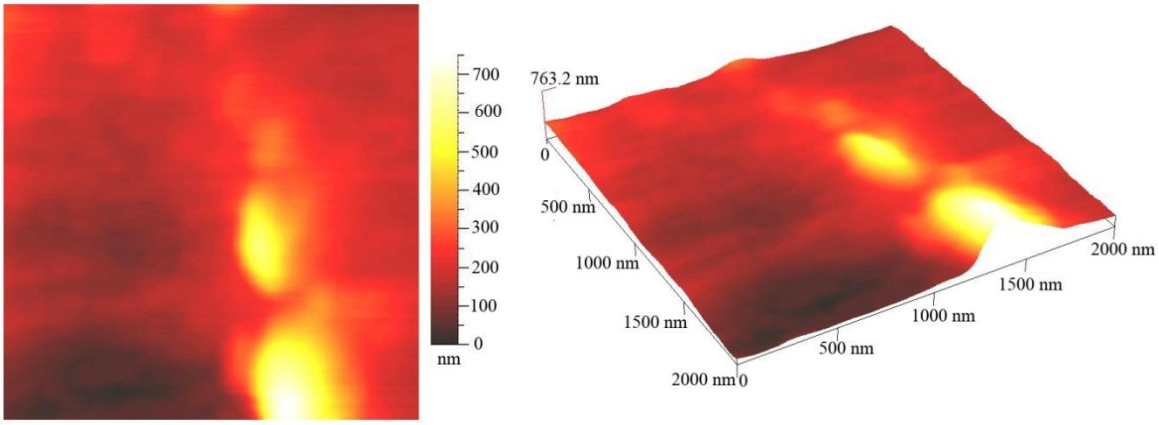
Şekil 4.6'da cam alttaş üzerine üretilmiş olan ince film *pil 2*'nin FESEM görüntüsü bulunmaktadır. Bu görüntü de üretilen ince film *pil 2*'in en üst tabakasında dairesel şekilde biriken taneciklere sahip olduğu görülmüştür. Bu dairesel taneciklerin boyutu en küçüğü 40 nm ve en büyüğü 160 nm olup boyutları 40 ile 160 nm arasında değişmektedir. Bu biriken tanecikler en üst tabaka da olup tanecikler arasında mesafe olduğu görülmektedir. Filmde oldukça fazla ve belirgin olarak çatlakların var olduğu görülmektedir. Bu çatlakların varlığı filmin esnemesi durumunda kaplanan filmin esneme sonrası eski haline dönebileceğini ve ayrıca tabakalar arasında lityum iyonun geçişinin rahatlıkla sağlanabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 4.6. İnce film *pil 2*'nin 50kx büyütmeli FESEM görüntüsü

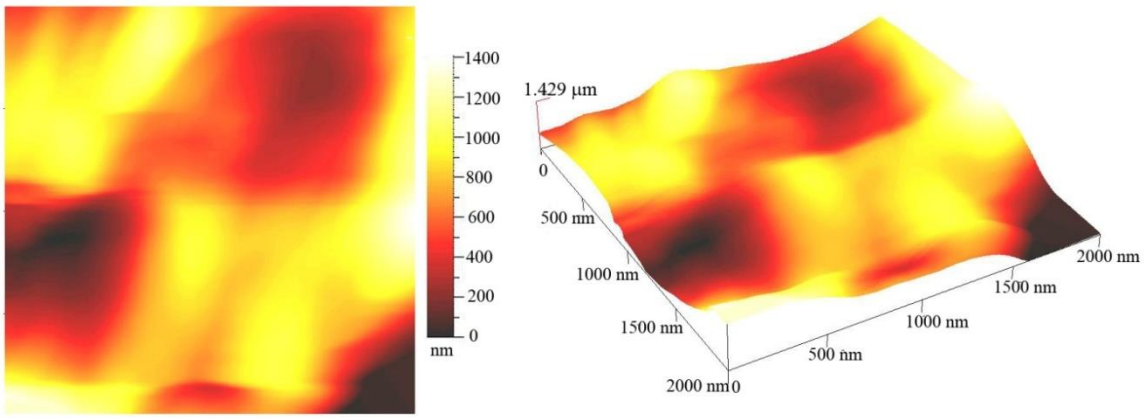
Cam alttaşların üzerine üretilmiş olan çok katmanlı ince film pilin AFM görüntüleri Şekil 4.7'de ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Bu iki farklı şekillerin orta kısımlarında yüzeyler için renklere göre yükseklik değerlerini gösteren yükseklik ölçeği yer almaktadır. Her iki görüntü de farklı olduğundan dolayı yükseklik değerleri de farklılık göstermektedir. Şekillerdeki AFM görüntülerinde siyah bölgeler, sarı bölgeler ve kırmızı bölgeler yer almaktadır. Bu bölgeler siyah renk çukur alanları temsil ederken sarı renk ise yüksek alanları ve pikleri temsil etmektedir. Kırmızı ise çukur ile yüksek noktaların orta kısımlarını göstermektedir.

Şekil 4.7'de ince film *pil 1*'in iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü cam alttaş üzerine üretilmiş hali için verilmiştir. Bu şekilde AFM görüntülerinde siyah bölgeler küçük bir alanda, sarı bölgeler birkaç yerde ve kırmızı bölgeler ise diğer kalan alanlarda bulunmaktadır. Film yüzeyinde ki çukur bölgeleri siyah bölgeler temsil eder iken kırmızıdan açık sarıya doğru temsil edilen bölgeler ise yükseltinin arttığını ve pik yaptığını anlatmaktadır. Şekil 4.7'de üç boyutlu AFM görüntüsünde yer alan 763,2 nm değeri taranan alandaki en dip olan nokta ile en yüksek olan nokta arasındaki mesafe değeridir.



Şekil 4.7. İnce film *pil 1*'in iki boyutlu (solda) ve üç boyutlu (sağda) AFM görüntüsü

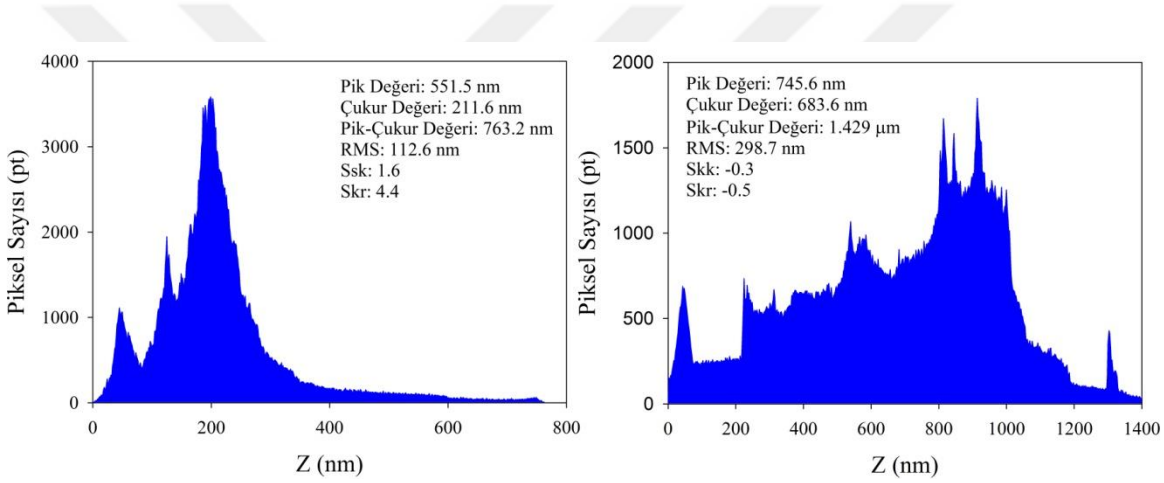
Şekil 4.8'de ince film *pil 2*'nin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüsü cam alttaş üzerine üretilmiş hali için verilmiştir. Bu şekilde AFM görüntülerinde siyah bölgeler küçük bir alanda, kırmızı bölgeler birkaç yerde ve sarı bölgeler ise diğer kalan alanlarda bulunmaktadır. Film yüzeyinde ki çukur bölgeleri siyah bölgeler temsil eder iken kırmızıdan açık sarıya doğru temsil edilen bölgeler ise yükseltinin arttığını ve pik yaptığını anlatmaktadır. Şekil 4.8'de ki üç boyutlu AFM görüntüsünde yer alan 1,429 µm değeri taranan alandaki en dip olan nokta ile en yüksek olan nokta arasındaki mesafe değeridir.



Şekil 4.8. İnce film *pil 2*'nin iki boyutlu (solda) ve üç boyutlu (sağda) AFM görüntüsü

Cam alttaş üzerine üretilen ince film pillerin AFM yüzey analizi sonucu ve yüzey histogramları Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Şekil 4.9'un sol tarafında bulunan histogram *pil 1*'e aittir. Bu grafiğe göre yüzey analizi sonucunda pik yüksekliği 551,5 nm, çukur derinliği 211,6 nm, pik çukur arası mesafe 763,2 nm, ortalama yüksekliği 211,7 nm, ortalama karekök yüzey pürüzlülüğünün ölçüsü olan RMS 112,6 nm, simetrinin ölçüsü olan skewness değeri 1,6 ve basıklığın ölçüsü olan kurtosis değeri 4,4 olarak tespit edilmiştir. *Pil 1*'in bu değerleri

Çizelge 4.2'de görülmektedir. Şekil 4.9'un sağ tarafındaki histogram *pil 2*'ye aittir. Bu grafiğe göre yüzey analizi sonucunda pik yüksekliği 745,6 nm, çukur derinliği 683,6 nm, pik çukur arası mesafe 1,429 µm, ortalama yüksekliği 683,7 nm, ortalama karekök yüzey pürüzlülüğünün ölçüsü olan RMS 298,7 nm, simetrinin ölçüsü olan skewness değeri -0,3 ve basıklığın ölçüsü olan kurtosis değeri -0,5 olarak tespit edilmiştir. *Pil 2*'in bu değerleri Çizelge 4.2'de görülmektedir. Bu analizlerin sonucuna göre pil 2'nin yüzey pürüzlülüğü *pil 1*'den daha fazladır. Skewness (Ssk) değerlerine göre ise *pil 1* asimetrik yükseklik dağılımına sahip iken *pil 2* daha vadisel ve çukursal yüzeylere sahiptir. Kurtosis (Skr) değerlerine göre yüzey keskin zirve veya piklere sahip olup *pil 2* yüzey olarak daha tepeli bir yapıya sahip olmaktadır.



Şekil 4.9. *Pil 1*'in (solda) ve *pil 2*'nin (sağda) yüzey histogramları

Çizelge 4.2. *Pil 1*'in ve *Pil 2*'nin yüzey karakterizasyonu

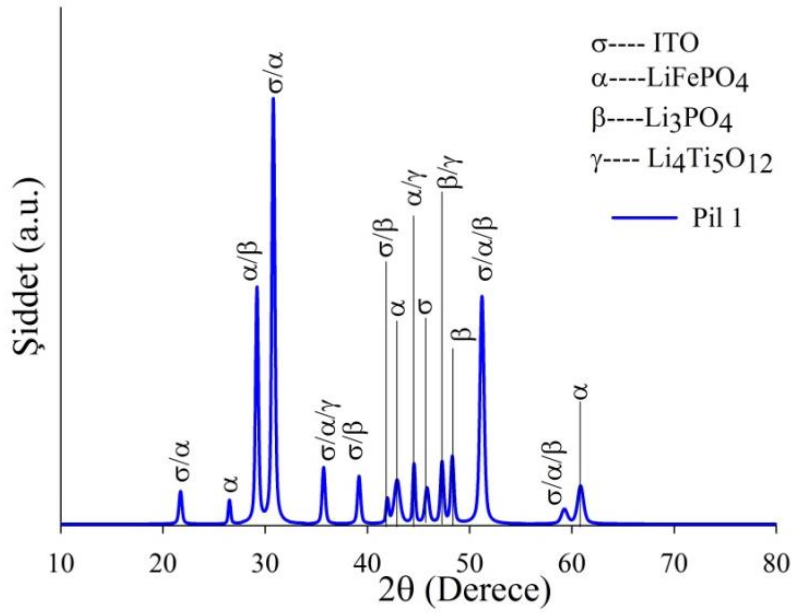
Numuneler	RMS (nm)	Skk	Skr	Pik Değeri (nm)	Çukur Değeri (nm)	Pik-Çukur Değeri (nm)
Pil 1	112,6	1,6	4,4	551,5	211,6	763,2
Pil 2	298,7	-0,3	-0,5	745,6	683,6	1429

4.4. Katı Elektrolitli İnce Film Pillerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, üretilmiş olan ince film pillerin yapısal özelliklerini incelemek için PANalytical Empyrean X-ışını kırınım cihazı kullanılmıştır. Tüm ölçümler oda sıcaklığında ve $10° \leq 2\theta \leq 80°$ tarama aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.10'da ve Şekil 4.11'de cam alttaşlar üzerine üretilmiş olan ince film piller için iki ayrı

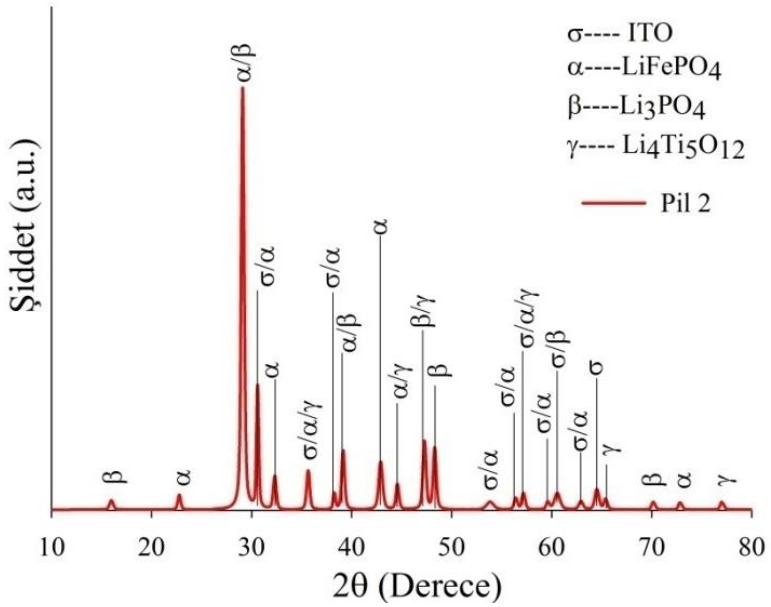
grafik olarak verilmiştir. Bu iki grafikte de görüldüğü üzere tarama aralığı 20º ile 80º aralığında incelenmiştir.

Şekil 4.10 *pil 1*'in XRD piklerini göstermektedir. Bu pik değerleri ITO, $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$ olmak üzere kaplanan bütün katmanların değerlerini içermektedir. *Pil 1*'de elde edilen XRD tepeleri 21,75º; 26,47º; 29,20º; 30,78º; 35,71º; 39,18º; 41,91º; 42,85º; 44,53º; 45,79º; 47,26º; 48,31º; 51,25º; 59,23º ve 60,91º değerlerine sahiptir. XRD zirvelerinden ITO piklerine ait olan değerler 21,75º; 30,78º; 35,71º; 41,91º; 45,79º; 51,25º ve 59,23º'dir. Bu değerlerin ITO'ya göre miller indeksleri sırasıyla ITO (200), ITO (222), ITO (400), ITO (332), ITO (134), ITO (440) ve ITO (145)'dır. XRD zirvelerinden $LiFePO_4$ pikleri 21,75º; 26,47º; 29,20º; 30,78º; 35,71º; 39,18º; 42,85º; 44,53º; 51,25º ve 59,23º değerlerinde bulunur. Bu değerlerin $LiFePO_4$'ya göre miller indeksleri ise sırasıyla LFPO (101), LFPO (111), LFPO (211), LFPO (020), LFPO (311), LFPO (401), LFPO (112), LFPO (321), LFPO (131) ve LFPO (430)'dır. Belirlenen XRD zirvelerinden Li_3PO_4 pikleri 29,20º; 39,18º; 41,91º; 47,26º; 48,31º; 51,25º; 59,23º ve 60,91º olarak bulunmuştur. Bu piklerin miller indisleri sırasıyla LPO (200), LPO (021), LPO (121), LPO (202), LPO (301), LPO (212), LPO (103) ve LPO (321) olarak bulunmuştur. $Li_4Ti_5O_{12}$'a ait olan XRD pik değerleri 35,71º; 44,53º ve 47,26º'dir. Bu piklerin miller indeksindeki karşılıkları LTO (311), LTO (400) ve LTO (331) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pil 1'in XRD spektrumu

Şekil 4.11 *pil 2*'in XRD piklerini göstermektedir. Bulunan pik değerleri ise ITO, $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$ olmak üzere kaplanan bütün katmanların değerlerini içermektedir. *Pil 2*'de elde edilen XRD zirveleri 15,97º; 22,80º; 29,10º; 30,57º; 32,35º; 35,61º; 38,23º; 39,18º; 42,85º; 44,53º; 47,26º; 48,31º; 53,88º; 56,40º; 57,13º; 59,65º; 60,60º; 62,91º; 64,49º; 65,43º; 70,15º; 72,78º ve 76,98º değerlerine sahiptir. XRD zirvelerinden ITO piklerine ait olan değerler 30,57º; 35,61º; 38,23º; 53,88º; 56,40º; 57,13º; 59,65º; 60,60º; 62,91º ve 64,49º'dir. Bu değerlerin ITO'ya göre miller indeksleri sırasıyla ITO (222), ITO (400), ITO (411), ITO (433), ITO (611), ITO (026), ITO (145), ITO (622), ITO (136) ve ITO (444)'dır. XRD zirvelerinden $LiFePO_4$ pikleri 22,80º; 29,10º; 30,57º; 32,35º; 35,61º; 38,23º; 39,18º; 42,85º; 44,53º; 53,88º; 56,40º; 57,13º; 59,65º; 62,91º ve 72,78º değerlerinde bulunur. Bu değerlerin $LiFePO_4$'ya göre miller indeksleri ise sırasıyla LFPO (210), LFPO (211), LFPO (020), LFPO (301), LFPO (311), LFPO (410), LFPO (401), LFPO (112), LFPO (321), LFPO (222), LFPO (412), LFPO (331), LFPO (430), LFPO (113) ve LFPO (143)'dır. Belirlenen XRD zirvelerinden Li_3PO_4 pikleri 15,97º; 29,10º; 39,18º; 47,26º; 48,31º; 60,60º ve 70,15º olarak bulunmuştur. Bu piklerin miller indisleri sırasıyla LPO (101), LPO (111), LPO (021), LPO (202), LPO (301), LPO (400) ve LPO (123) olarak bulunmuştur. $Li_4Ti_5O_{12}$'a ait olan XRD pik değerleri 35,61º; 44,53º; 47,26º; 57,13º; 65,43º ve 76,98º'dir. Bu piklerin miller indeksindeki karşılıkları LTO (311), LTO (400), LTO (331), LTO (333), LTO (531) ve LTO (622) olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11. Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pil 2'in XRD spektrumu

Bulunan XRD pikleri yardımıyla yüzeyde kaplı olan materyallerin tanecik boyutları, yer değiştirme yoğunlukları, mikro gerilimi, kafes gerilimi ve birim alan başına kristal sayısı hesaplanabilir. Tanecik boyutunu hesaplayabilmek için Debye-Scherrer eşitliği kullanılır. Debye-Scherrer eşitliği denklem 4.1'de gösterildiği gibidir.

$$D = \frac{K\lambda}{\left(\beta_{1/2}\right)(\cos\theta)} \tag{4.1}$$

Bu denklemde D tanecik boyutu, K ve λ sabit değerler (0,94 ve 1,5406 Å), $\beta_{1/2}$ (radyan olarak) gözlemlenen zirvenin yarı yüksekliğinin tam genişliği ve θ seçilen pikin tepe noktasının kırınım açısıdır (Korkmaz vd., 2016).

Yer değiştirme yoğunlukları, mikro gerilimi, kafes gerilimi ve birim alan başına kristalit sayıları aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanır (Purohit vd., 2015; Yudar vd., 2016).

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{4.2}$$

$$MG = \frac{(\beta\cos\theta)}{4} \tag{4.3}$$

$$LG = \frac{\beta}{4\tan\theta} \tag{4.4}$$

$$N = \frac{t}{D^3} \tag{4.5}$$

Bu denklemlerde yer alan değerler δ dislokasyon yoğunluğu, *D* tanecik boyutu, *MG* mikro gerilim, β gözlemlenen zirvenin yarı yüksekliğinin tam genişliği, θ seçilen pikin tepe noktasının kırınım açısı, *LG* noktasal gerilimi, *N* birim alan başına kristal sayıları ve *t* filmin kalınlığıdır. Filmin kalınlığı filmetrics yardımıyla ölçülmüş olup kalınlıkları *pil 1* için 850 nm iken *pil 2* içi 990 nm'dir. Bu kalınlıklara göre pillerin tanecik boyutları, dislokasyon yoğunlukları, mikro gerilimleri, noktasal gerilimleri ve birim alan başına kristal sayıları gibi bazı XRD parametreleri Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de gösterilmektedir. Çizelge 4.3'de *pil 1*'in bazı XRD parametreleri bulunurken çizelge 4.4'de ise *pil 2*'nin XRD parametreleri bulunmaktadır. Bu hesaplamalar sonucunda *pil 1*'in tanecik boyutları 13,1 nm ile 29,3 nm arasında değişen değerlere sahip iken *pil 2*'nin tanecik boyutları 10,6 nm ile 29,2 nm arasında değişen değerlere sahiptirler. Depolanan tabakalarının kristal yönelimi ve yüzey yapısı doğrudan Li-iyon difüzyon kapasitesinde önemli rol oynamaktadır.

Çizelge 4.3. *Pil 1*'in bazı XRD parametreleri

2θ (deg)		D (nm)	δ (nm^{-2})	MS	LS	N (nm^{-2})
21,74	ITO, $LiFePO_4$	23,3	0,0018	0,0015	0,0080	0,067
26,47	$LiFePO_4$	29,3	0,0012	0,0012	0,0053	0,034
29,20	$LiFePO_4$, Li_3PO_4	25,3	0,0016	0,0014	0,0055	0,053
30,78	ITO, $LiFePO_4$	23,8	0,0018	0,0015	0,0056	0,063
35,71	ITO, $LiFePO_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$	24,2	0,0017	0,0015	0,0048	0,060
39,18	$LiFePO_4$, Li_3PO_4	23,9	0,0017	0,0015	0,0044	0,062
41,91	ITO, Li_3PO_4	25,1	0,0016	0,0014	0,0039	0,054
42,85	$LiFePO_4$	13,1	0,0058	0,0027	0,0074	0,382
44,53	$LiFePO_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$	27,6	0,0013	0,0013	0,0034	0,041
45,79	ITO	17,9	0,0031	0,0020	0,0051	0,151
47,26	Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$	21,9	0,0021	0,0016	0,0040	0,082
48,31	Li_3PO_4	23,1	0,0019	0,0015	0,0037	0,069
51,25	ITO, $LiFePO_4$, Li_3PO_4	18,9	0,0028	0,0019	0,0043	0,126
59,23	ITO, $LiFePO_4$, Li_3PO_4	15,0	0,0045	0,0024	0,0048	0,254
60,91	Li_3PO_4	13,5	0,0055	0,0026	0,0051	0,344

Çizelge 4.4. *Pil 2*'nin bazı XRD parametreleri

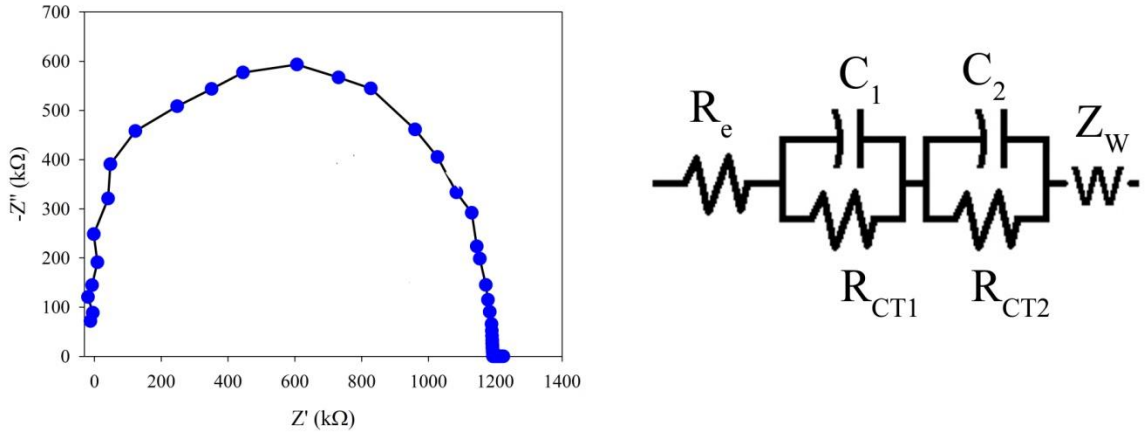
2θ (deg)		D (nm)	δ (nm^{-2})	MS	LS	N (nm^{-2})
15,97	Li_3PO_4	19,1	0,0027	0,0018	0,0133	0,142
22,80	$LiFePO_4$	24,0	0,0017	0,0015	0,0075	0,072
29,10	$LiFePO_4$, Li_3PO_4	24,1	0,0017	0,0015	0,0058	0,071
30,57	ITO, $LiFePO_4$	29,2	0,0012	0,0012	0,0046	0,040
32,35	$LiFePO_4$	22,9	0,0019	0,0015	0,0055	0,082
35,61	ITO, $LiFePO_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$	22,1	0,0020	0,0016	0,0052	0,092
38,23	ITO, $LiFePO_4$	26,7	0,0014	0,0013	0,0040	0,052
39,18	$LiFePO_4$, Li_3PO_4	24,2	0,0017	0,0015	0,0044	0,070
42,85	$LiFePO_4$	18,4	0,0030	0,0019	0,0053	0,159
44,53	$LiFePO_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$	22,1	0,0020	0,0016	0,0042	0,092
47,26	Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$	22,4	0,0020	0,0016	0,0039	0,087
48,31	Li_3PO_4	23,0	0,0019	0,0015	0,0037	0,081
53,88	ITO, $LiFePO_4$	10,6	0,0089	0,0033	0,0073	0,826
56,40	ITO, $LiFePO_4$	21,6	0,0021	0,0016	0,0035	0,098
57,13	ITO, $LiFePO_4$, $Li_4Ti_5O_{12}$	22,3	0,0020	0,0016	0,0033	0,089
59,65	ITO, $LiFePO_4$	17,9	0,0031	0,0020	0,0040	0,174
60,60	ITO, Li_3PO_4	13,8	0,0053	0,0026	0,0051	0,380
62,91	ITO, $LiFePO_4$	18,1	0,0031	0,0019	0,0037	0,167
64,49	ITO	18,6	0,0029	0,0019	0,0036	0,153
65,43	$Li_4Ti_5O_{12}$	21,0	0,0023	0,0017	0,0031	0,106
70,15	Li_3PO_4	22,5	0,0020	0,0016	0,0027	0,087
72,78	$LiFePO_4$	22,1	0,0020	0,0016	0,0027	0,091
76,98	$Li_4Ti_5O_{12}$	23,1	0,0019	0,0015	0,0025	0,080

4.5. Katı Elektrolitli İnce Film Pillerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Üretilen çok katmanlı ince film pillerin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için Gamry Reference 3000 cihazı ve Gamry Framework yazılımı kullanılmıştır. Alınan elektrokimyasal ölçümler ise AC empedans spektroskopi, çevrimsel voltametri, şarj/deşarj, kapasite ölçümleridir. Ölçümü alınacak pillerin katot ve anot kısımlarının elektrokimyasal ölçüm cihazının uygun kablo uçlarına bağlanarak ve pilleri dış ortamdan ayıran koruyucu denilen kutu içerine konularak ölçüm alınır. Ölçümü alınan pillerin yüzey alanı 1 cm^2'dir.

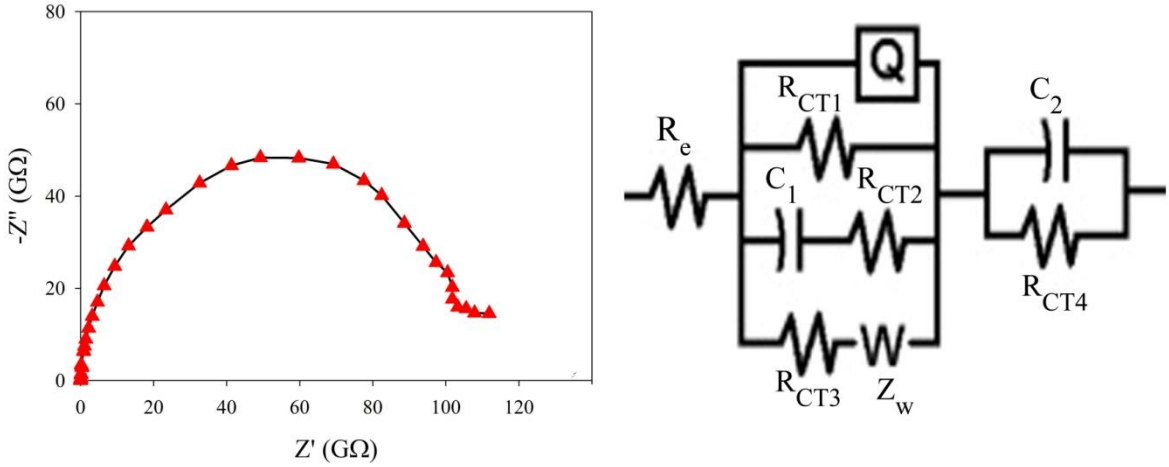
Çok katmanlı ince film pillerin AC empedans spektroskopi ölçümleri Şekil 4.12'de ve Şekil 4.13'te görülmektedir. Bu empedans grafikleri Nyquist çizimi olarak adlandırılır ve elektrokimyasal hücrenin frekansının bir işlevi olarak tepkisini gösterir. Bu çizim pilin ohmik özelliğine (Z') karşı kapasitif özellik (Z'') olan bir grafiktir. Bu bulunan Nyquist diyagramının eşdeğer devre modeli ZSimpWin yazılımı kullanılarak belirlendi.

Şekil 4.12'nin solundaki görsel *pil 1*'in empedans eğrisini temsil eder iken sağındaki görsel ise *pil 1*'in empedans eğrisinin devre şemasını temsil etmektedir. *Pil 1*'in AC empedans spektroskopi ölçümü başlangıç frekansı 1 MHz olmak üzere 1 MHz - 10 mHz frekans aralığında alınmış olup 50 mV/s'de taratılmıştır. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi *pil 1*'in empedans eğrisi kuyruk kısmına sahip olup bu kuyruk var olan pilin tabakaları arasında lityum iyonu geçişi yapabildiği anlamına gelmektedir. Bu düz çizgisel kuyruk kısmına ve yarı dairesel kısma Warburg (W) sabiti denmektedir. Eş değer devre de Warburg sabitinin var olması yapının pil özelliği gösterdiği anlamına gelmektedir. *Pil 1* için Warburg sabiti 38,44 $S\text{-}s^{-0.5}$ değerine sahiptir. Devrenin diğer parametrelerinin değerleri Çizelge 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. *Pil 1*'in kompleks empedans diyagramı (solda) ve eş değer devresi (sağda)

Şekil 4.13'ün solundaki görsel *pil 2*'in empedans eğrisini temsil eder iken sağındaki görsel ise *pil 2*'in empedans eğrisinin devre şemasını temsil etmektedir. *Pil 2*'in AC empedans spektroskopi ölçümü başlangıç frekansı 1 MHz olmak üzere 1 MHz - 10 mHz frekans aralığında alınmış olup 50 mV/s'de kaydedilmiştir. Şekil 4.13'te görüldüğü gibi *pil 2*'in empedans eğrisi kuyruk kısmına sahip olup bu kuyruk var olan pilin tabakaları arasında lityum iyonu geçişi yapabildiği manasına gelmektedir. Bu düz çizgisel kuyruk kısmına ve yarı dairesel kısma Warburg (W) sabiti denmektedir. Eş değer devre de Warburg sabitinin var olması yapının pil özellikler gösterdiği manasına gelmektedir. *Pil 2* için Warburg sabiti 0,04 S-s$^{-0.5}$ değerine sahiptir. Devrenin diğer parametrelerinin değerleri Çizelge 4.5'de gösterilmektedir.

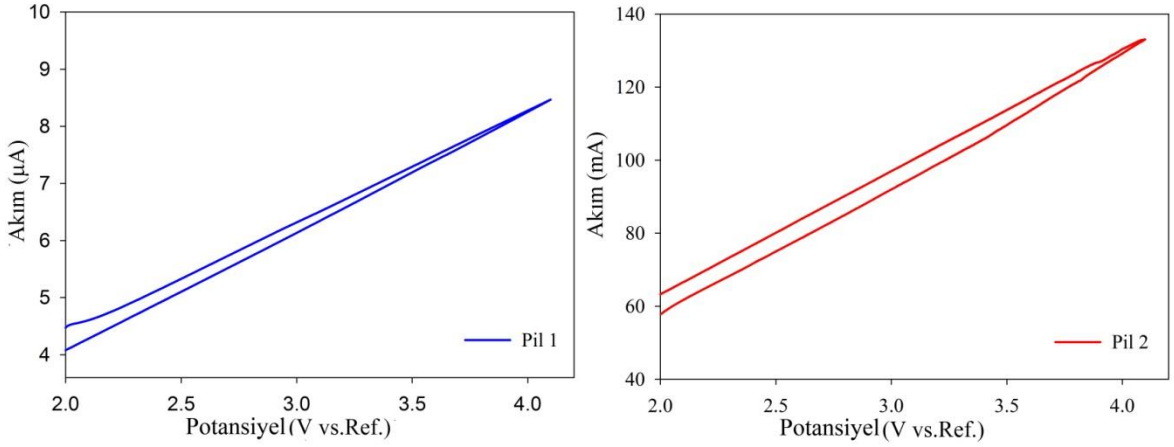


Şekil 4.13. *Pil 2*'in kompleks empedans diyagramı (solda) ve eş değer devresi (sağda)

Çizelge 4.5. *Pil 1*'in ve *Pil 2*'nin devre parametre değerleri

Devre Parametreleri	*Pil 1*	*Pil 2*
R_e (ohm)	0,01	0,08
Yo (S-sec^n)	-----	1,05E-11
R_{CT1} (ohm)	7,13E5	5,1E19
C_1 (F)	4,89E-12	6,18E-12
R_{CT2} (ohm)	1,36E6	532,8
R_{CT3} (ohm)	-----	1E22
Z_W (S-s$^{-0.5}$)	38,44	0,04
C_2 (F)	5,65E-12	2,15E-11
R_{CT4} (ohm)	-----	3,5E9

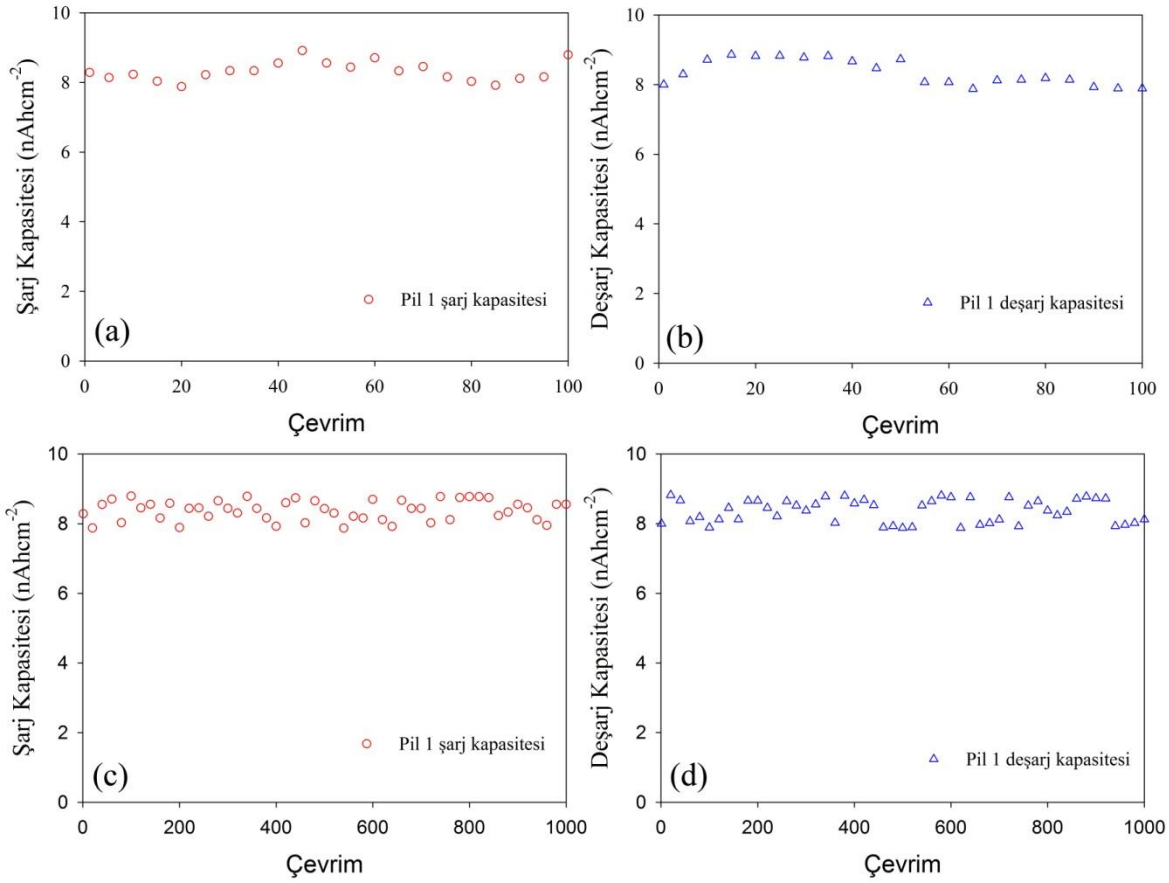
Şekil 4.14'teki görsel *pil 1*'in (soldaki) ve *pil 2*'nin (sağdaki) çevrimsel voltametri (CV) ölçümlerinin grafikleridir. Ölçümler her iki pil içinde 2 V ile 4,1 V aralığında alınmıştır. Literatür araştırması sonucunda ince film pillerin üst potansiyel limitinin 4,1 V olduğu ve daha yüksek potansiyellerde ise pilin zarar görebileceği sonucuna varılmıştır. Her iki pilin çevrimsel voltametrileri için tarama hızı olarak 10 mV/s seçilmiştir. Ölçümlerden de elde edilen grafiklerden de görülebileceği üzere anodik ve katodik tepeler belirgin değildir. Bu belirgin olmama durumu pillerin CV tarama hızının yüksek oluşundan kaynaklanmaktadır. Yavaş CV tarama hızlarında daha belirgin tepelere sahip olan grafikler elde edilebilmektedir. Anodik ve katodik tepelerin varlığı eğer tepe katodik ise elektrot yüzeyine ulaşan bileşeni indirgeyecek kadar negatif, eğer ki tepe anodik ise elektrot yüzeyine ulaşan bileşeni yükseltgeyecek kadar pozitif olduğunu manasına gelmektedir.



Şekil 4.14. *Pil 1*'in (solda) ve *Pil 2*'nin (sağda) akım voltaj grafiği

Pil 1'in ve *pil 2*'nin şarj ve deşarj kapasitelerinin grafikleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmektedir.

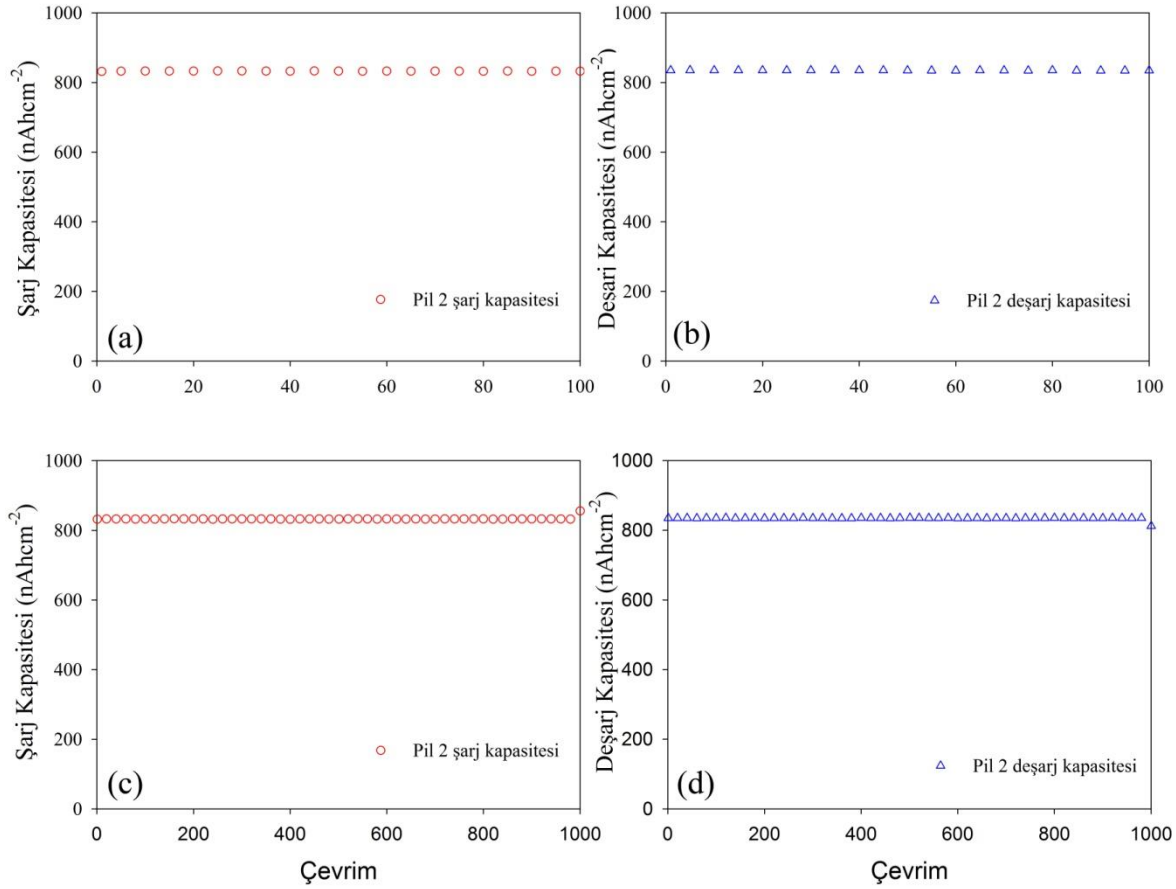
Pil 1'in şarj/deşarj kapasite grafiği Şekil 4.15'te görülmekte olup üst şekiller 100 çevrimlik şarj/deşarj kapasitesi grafiğini gösteriyor iken alt şekiller ise 1000 çevrimlik şarj/deşarj kapasite grafiğini göstermektedir. Üretilen pilin kapasitesi 100 ve 1000 çevrim için yaklaşık 8,3 $nAhcm^{-2}$ olarak ölçülmüştür. 100 çevrimlik şarj/deşarj grafiklerinde görüldüğü üzere dalgalanmaya rağmen şarj için hafif yükselme deşarj için ise hafif düşme görülmektedir. 1000 çevrimlik şarj/deşarj ölçümlerinin grafiklerinde ise şarj çevriminde 8,5 $nAhcm^{-2}$ kapasiteye ulaşır iken deşarj çevriminde ise 8,1 $nAhcm^{-2}$ kapasiteye düşmektedir.



Şekil 4.15. *Pil 1*'in 100 (a) ve 1000 (b) çevrimlik şarj (c) ve deşarj (d) kapasitesi

Pil 2'in şarj/deşarj kapasite grafiği Şekil 4.16'da görülmekte olup üst şekiller 100 çevrimlik şarj/deşarj kapasite grafiğini, alt şekiller ise 1000 çevrimlik şarj/deşarj kapasite grafiğini göstermektedir. Üretilen pilin kapasitesi 100 ve 1000 çevrim için yaklaşık 830 $nAhcm^{-2}$ olarak ölçülmüştür. 100 çevrimlik şarj/deşarj grafiklerinde görüldüğü üzere kapasite eğrisinde net bir yükselme veya alçalma görülmeyip doğrusal olduğu görülmektedir. 1000 çevrimlik şarj/deşarj ölçümlerinin grafiklerinde ise şarj çevriminde 855

nAhcm^{-2} kapasiteye yükselip deşarj çevriminde ise 815 nAhcm^{-2} kapasiteye düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.16. *Pil 2*'in 100 (a) ve 1000 (b) çevrimlik şarj (c) ve deşarj (d) kapasitesi

Her iki numunesinin empedans eğrileri üretilen çok katmanlı ince film pillerin pil özelliklerine sahip olduğunu yani elektrolit tabakasında Li iyonunun tabakalar arasında hareket ettiğini göstermektedir. Nyquist eğrisinin eş değer devre analizi sonucu oluşan devre de pil için gerekli olan Warburg katsayısının varlığı görülmüştür. Bu üretilen pillerin CV analizlerinden görüldüğü üzere keskin anodik ve katodik tepelere sahip olmasa bile anodik ve katodik kısımlar için ayrım olduğu görülmektedir. CV ölçümünde +2 V ile +4,1 V arasında alınan ölçümde *pil 1*'in mikro amper mertebesinde akıma sahip olurken *pil 2*'nin ise mili amper mertebesinde akıma sahip olduğu görülmektedir. Her iki pilin kapasite ölçümü ise CV değerleri ile orantılıdır. 100 çevrimlik şarj/deşarj döngüsünde *pil 1* için dalgalı bir değişiklik gözlenirken *pil 2* için doğrusal bir grafik mevcuttur. 1000 çevrimlik ölçümde ise değişimler mevcut olup pillerin kapasite değerleri şarjda artarken deşarjda azalma göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında katı elektrolite sahip ince film piller radyo frekansı manyetik sıçratma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine çok katmanlı ince filmler olarak üretilmişlerdir. Üretilen ince filmler sırasıyla ITO, $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$ materyalleridir. Üretilen ince film pillerin optik, yüzeysel, yapısal ve elektrokimyasal özellikleri uygun analiz cihazlarıyla incelenmiştir..

Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pillerin optik özellikleri olarak soğurma, geçirgenlik ve yansıma özellikleri incelenmiştir. Bu pillerin 550 nm dalga boyunda ki soğurma değerleri 0,08 ve 0,3 olduğu tespit edilmiştir. *Pil 1* ve *pil 2* mor ötesi bölgede 2,8'den 0,2'ye ve 3,4'den 2,2'ye saçaklı bir yükselişten sonra azalan bir eğriye sahiptir. *Pil 1*'in ve *pil 2*'in görünür bölgedeki soğurulmaları ise 0.2'den 0.06'ya ve 2.2'den 0.2'ye düşen bir eğri ile gösterilmektedir. Kızılötesi bölgesi için ise *pil 1*'in ve *pil 2*'nin soğurulması sabit bir değerde kalarak yaklaşık olarak 0.06 ve 0.2 değerlerindedir. Bu iki pilin soğurma değerleri göz önüne alındığında *pil 1*'in soğurulma değerlerinin *pil 2*'ye göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Üretilen bu pillerin 550 nm dalga boyunda ki geçirgenlik değerleri %83 ve %50 olduğu tespit edilmiştir. *Pil 1*'in ve *pil 2*'nin geçirgenlik değerleri sırasıyla mor ötesi için %1'den %63'e yükseldiği ve yaklaşık olarak %1 civarında olduğu bulunmuştur. *Pil 1*'in ve *pil 2*'in görünür bölgedeki geçirgenlikleri ise %63'ten %86'ya ve %1'den %63'e yükselen bir eğriye sahiptirler. Kızılötesi bölgesi için ise *pil 1*'in ve *pil 2*'nin geçirgenlik değerleri %86'dan %87'ye %1'lik artış göstermekte ve %63'den %60'a %3'lük bir azalış gösterdiği görülmektedir. Bu iki pilin geçirgenlik değerleri göz önüne alındığında *pil 1*'in geçirgenlik değerleri *pil 2*'ye göre daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Pillerin 550 nm'deki yansıma değerleri ise *pil 1* ve *pil 2* için sırasıyla yaklaşık olarak %3 ve %2'dir. *Pil 1* için en yüksek yansıma değeri 475 nm'de %6 olarak ölçülmüş iken en düşük yansıma değeri ise 820 nm'de %3 olarak ölçülmüştür. *Pil 2* için en yüksek yansıma değeri 440 nm'de %3 olarak ölçülmüş iken en düşük yansıma değeri ise 700 nm'de %2 olarak ölçülmüştür. *Pil 1*'in grafiğinde dalga boyu arttıkça saçakların şiddeti artar iken her saçağın tepe noktasından diğer tepe noktasına doğru girişim deseni periyotu artmaktadır. *Pil 2*'in grafiğinde dalga boyu arttıkça saçaklıkların şiddetinin azaldığı ve her saçağın tepe noktasından diğer tepe noktasına doğru saçılımın periyotunun arttığı gözlemlenmiştir. Pillerin ilk ITO katmanlarının farklı

basınç değerlerinde kaplanması nedeniyle iki numune arasında 550 nm dalga boyu için %1 kadar bir yansıma farkı bulunmaktadır.

Cam alttaşlar üzerine üretilen ince film pillerin yüzeysel özellikleri olarak FESEM ve AFM görüntüleri incelenmiştir. Üretilen ince film pillerden *pil 1*'in FESEM görüntüsünde en üst tabakasında silindir şeklindeki birikim taneciklerine sahip olduğu görülür iken *pil 2*'in FESEM görüntüsünde en üst tabakasında ise dairesel şekilde biriken taneciklere sahip olduğu görülmüştür. *Pil 1*'deki silindirik yapıların en küçüğünün genişliği 200 nm iken en büyüğünün genişliği 400 nm civarındadır. Bu yapıların uzunluğu ise en kısası 400 olup en uzunu ise 1200 nm'dır. Silindirik şekildeki tanecikler arasında mesafe bulunmaktadır. *Pil 2*'deki dairesel yapıların boyutu ise en küçüğü 40 nm olup en büyüğü 160 nm'dir. Bu biriken dairesel yapılar arasında mesafe olduğu görülmektedir. Her iki filmin FESEM görüntülerinde ince filmde çatlakların var olduğu gözlenmiştir. Bu çatlakların varlığı ince film pillerin esnek bir yapıya sahip olduğunu ve ayrıca pil tabakaları arasında lityum geçişinin rahatlıkla yapılabileceğini göstermektedir. FESEM görüntüleri yardımıyla *pil 1*'in belirgin ve büyük birikimleri var iken *pil 2*'nin ise belirginliği daha az olan ve daha küçük birikimleri bulunmaktadır. Üretilen pillerin AFM görüntüleriyle ise filmin yüzey pürüzlüğü ayrıntılı olarak incelendi. İncelenen numunelerden *pil 1*'in en çukur noktası ile en yüksek noktası arasındaki mesafesi 763,2 nm değerinde olup *pil 2*'nin en çukur ile en yüksek noktaları arasındaki mesafesi 1429 nm değerine sahiptir. *Pil 2*'nin yüzey pürüzlülüğü *pil 1*'e göre daha yüksektir. *Pil 2*'nin yüzey pürüzlülüğü değeri 298,7 nm iken *pil 1*'in yüzey pürüzlülüğü değeri 112,6 nm'dir. Skewness (Ssk) değerlerine göre ise *pil 1* asimetrik yükseklik dağılımına sahip iken *pil 2* daha vadisel ve çukursal yüzeylere sahiptir. *Pil 1*'in Ssk değeri 1,6 olup pil 2'nin Ssk değeri -0,3'tür. Kurtosis (Skr) değerlerine göre *pil 1*'in yüzeyi keskin zirve veya piklere sahip olup *pil 2*'nin yüzeyi daha tepeli bir yapıya sahip olmaktadır. *Pil 1*'in Skr değeri 4,4 olup *pil 2*'nin Skr değeri -0,5'tir.

Pil 1'in ve *pil 2*'nin XRD ölçümlerinde pil için kaplanan ince film tabakalarının varlıklarını pikler göstermektedir. Bu ölçümler ITO, $LiFePO_4$, Li_3PO_4, $Li_4Ti_5O_{12}$ kaplanan katmanların pik değerlerini içermektedir. XRD ölçümleri yardımıyla ölçümü alınan ince film pillerin tanecik boyutları, dislokasyon yoğunlukları, mikro gerilimleri, kafes gerilimleri ve birim alan başına kristal sayıları gibi bazı parametreler hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda *pil 1*'in tanecik boyutları 13,1 nm ve 29,3 nm arasında değişen değerlere sahip

iken *pil 2*'nin tanecik boyutları 10,6 nm ve 29,2 nm arasında değişen değerlere sahiptirler. Bu parametreler depolanan tabakalarının Li-iyon difüzyonu kapasitesinde önemli birer etkendirler.

Cam alttaşlar üzerine üretilen pillerin elektrokimyasal özellikleri AC empedans ölçümü, çevrimsel voltametri ölçümü ve kapasite ölçümü yapılarak incelenmiştir. AC empedans ölçümü her iki pil için 1 MHz - 10 mHz frekans aralığında ve 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm sonucunda pil numuneleri için ilk kısmı sinüsel bir eğri olmak üzere sinüsel eğri sonunda ise bir kuyruk kısmının varlığı gereklidir. Bu eğriye Nyquist eğrisi denilmektedir. Bu kuyruk yapısı üretilen pillerde tabakalarının arasında iyon geçişinin var olduğu manasına gelmektedir. Pillerde kuyruğun varlığı Nyquist eğrisinin eş değer devrelerinde pil sabiti olan Warburg değerinin varlığını ortaya çıkarmaktadır. Warburg sabiti pillere göre değişiklik göstermektedir. *Pil 1*'in kuyruk kısmı var olmasına rağmen *pil 2*'ye göre daha belirgin değildir. Bu nedenden dolayı Warburg değerleri de değişiktir. Warburg değerleri *pil 1* için 38,44 $S\text{-}s^{-0.5}$ iken *pil 2* için 0,04 $S\text{-}s^{-0.5}$ değerlerine sahiptirler. Hem grafikten hem de Warburg sabitinin varlığından bu üretilen çok katmanlı ince filmlerin pil yapısında oldukları görülmektedir.

Çevrimsel voltametri (CV) ölçümlerinde piller 2 V - 4.1 V potansiyel aralığında ölçümü yapılmıştır. Ölçümü alınan bu iki pilin CV tarama hızı 10 mV/s'de kaydedilmiştir. Ölçümlerin sonucunda teorikte var olan anodik ve katodik tepelerin ölçüm sonucunda belirgin olmadığı görülmüştür. Belirgin olmama durumu pillerin CV tarama hızlarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu tepelerin belirgin olmamasına rağmen katodik ve anodik kısımlarında ayrımlar gözükmektedir. Anodik ve katodik tepelerin varlığı eğer tepe katodik ise elektrot yüzeyine ulaşan bileşeni indirgeyecek kadar negatif, eğer ki tepe anodik ise elektrot yüzeyine ulaşan bileşeni yükseltgeyecek kadar pozitif olduğunu manasına gelmektedir.

Üretilen pillerin şarj ve deşarj kapasitelerinin ölçümleri 100 ve 1000 çevrimde alınmıştır. *Pil 1*'in şarj/deşarj kapasitesi 100 ve 1000 çevrim için yaklaşık 8,3 $nAhcm^{-2}$ olarak ölçülmüştür. *Pil 1*'in 100 çevrimlik şarj/deşarj kapasitelerinde dalgalanma olmasına rağmen şarj için hafif yükselme deşarj için ise hafif düşme görülmektedir. *Pil 1*'in 1000

çevrimlik şarj/deşarj ölçümlerinde ise şarj çevriminde 8,5 $nAhcm^{-2}$ kapasiteye yükselir iken deşarj çevriminde ise 8,1 $nAhcm^{-2}$ kapasiteye düştüğü görülmektedir.

Pil 2'in şarj/deşarj kapasitesi 100 ve 1000 çevrim için yaklaşık 830 $nAhcm^{-2}$ olarak ölçülmüştür. *Pil 2'*in 100 çevrimlik şarj/deşarj grafiklerinde görüldüğü üzere kapasite eğrisinde net bir yükselme veya alçalma görülmeyip eğrinin doğrusal olduğu görülmektedir. *Pil 2*'in 1000 çevrimlik şarj/deşarj ölçümlerinde ise şarj çevriminde 855 $nAhcm^{-2}$ kapasiteye yükselip deşarj çevriminde ise 815 $nAhcm^{-2}$ kapasiteye düştüğü görülmektedir.

Sonuç olarak üretimi yapılan *pil 1* ve *pil 2* numuneleri yüksek optik geçirgenliğe sahip olarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda ise daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip katı elektrolit kullanılarak ve farklı anot malzemeleri kullanılarak yeni ve farklı tamamen katı hal piller üretilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Aihara, Y., Kodama, M., Nakahara, K., Okise, H.,Murata, K., 1997, Characteristics of a thin film lithium-ion battery using plasticized solid polymer electrolyte, Journal of Power Sources, 65(1-2), 143-147.

Alavi, S., Birkl, C.,Howey, D., 2015, Time-domain fitting of battery electrochemical impedance models, Journal of Power Sources, 288, 345-352.

Andrade, C., Oliveira, M.D., Faulin, T., Hering, V.,Abdalla, D.S.P., 2011, Biosensors for detection of Low-Density Lipoprotein and its modified forms. in Biosensors for Health, Environment and Biosecurity, (InTech).

Augustin, A., Udupa, K.R.,Bhat, U., 2015, Effect of Pre-Zinc Coating on the Properties and Structure of DC Magnetron Sputtered Copper Thin Film on Aluminium, American Journal of Materials Science, 5(3C), 58-61.

Averett, L.E.,Schoenfisch, M.H., 2010, Atomic force microscope studies of fibrinogen adsorption, Analyst, 135(6), 1201-1209.

Baggetto, L., Niessen, R.A., Roozeboom, F.,Notten, P.H., 2008, High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration, Advanced Functional Materials, 18(7), 1057-1066.

Bates, J., Dudney, N., Gruzalski, G., Zuhr, R., Choudhury, A., vd., 1993, Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, Journal of Power Sources, 43(1-3), 103-110.

Bates, J., Gruzalski, G., Dudney, N.,Luck, C., 1992, New amorphous thin-film lithium electrolyte and rechargeable microbattery. in Power Sources Symposium, 1992., IEEE 35th International, (IEEE, 337-339).

Bell, D.C.,Erdman, N., 2012, Low voltage electron microscopy: principles and applications, John Wiley & Sons, p.

Bi, J., Zhang, T., Wang, K., Zhong, B.,Luo, G., 2016, Controllable synthesis of Li 3 PO 4 hollow nanospheres for the preparation of high performance LiFePO 4 cathode material, Particuology, 24, 142-150.

Bosco, R., Van Den Beucken, J., Leeuwenburgh, S.,Jansen, J., 2012, Surface engineering for bone implants: a trend from passive to active surfaces, Coatings, 2(3), 95-119.

Bragg, W.L., 1913, The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. in Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, (The Royal Society, 248-277).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bramnik, N.N., Nikolowski, K., Baehtz, C., Bramnik, K.G.,Ehrenberg, H., 2007, Phase transitions occurring upon lithium insertion− extraction of LiCoPO4, Chemistry of materials, 19(4), 908-915.

Breschi, L., Perdigao, J., Gobbi, M.,Mazzotti, G., 2003, Morphological study of resin-dentin bonding with TEM and in-lens FESEM, American journal of dentistry, 16(4), 267-274.

Chen, S., Xin, Y., Zhou, Y., Ma, Y., Zhou, H., vd., 2014, Self-supported Li 4 Ti 5 O 12 nanosheet arrays for lithium ion batteries with excellent rate capability and ultralong cycle life, Energy & Environmental Science, 7(6), 1924-1930.

Chou, S.-L., Wang, J.-Z., Sun, J.-Z., Wexler, D., Forsyth, M., vd., 2008, High capacity, safety, and enhanced cyclability of lithium metal battery using a V2O5 nanomaterial cathode and room temperature ionic liquid electrolyte, Chemistry of materials, 20(22), 7044-7051.

Clark, S.J., Wang, D., Armstrong, A.R.,Bruce, P.G., 2016, Li (V0. 5Ti0. 5) S2 as a 1 [thinsp] V lithium intercalation electrode, Nature communications, 7,

Clement, J., 2016, Investigation of Thin Film Materials for Next Generation Lithium Ion Batteries, s. (yayımlanmamış).

Croce, F., d'Epifanio, A., Hassoun, J., Deptula, A., Olczac, T., vd., 2002, A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO4 lithium battery cathode, Electrochemical and Solid-State Letters, 5(3), A47-A50.

ÇAKICI, T., 2014, In2S3 İNCE FİLMİNİN n-InP ALTLIK ÜZERİNE KİMYASAL PÜSKÜRTME METODUYLA BÜYÜTÜLMESİ VE ÜRETİLEN Au/n-InP/In VE Au/In2S3/n-InP/In YAPILARIN NUMUNE SICAKLIĞINA BAĞLI OLARAK ELEKTRİKSEL KARAKTERİSTİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI, s. (yayımlanmamış).

Dann, S.E., 2000, Reactions and characterization of solids, Royal Society of Chemistry, p.

Deng, J., Lu, Z., Belharouak, I., Amine, K.,Chung, C.Y., 2009, Preparation and electrochemical properties of Li 4 Ti 5 O 12 thin film electrodes by pulsed laser deposition, Journal of Power Sources, 193(2), 816-821.

Deng, Z., Zhang, Z., Lai, Y., Liu, J., Li, J., vd., 2013, Electrochemical impedance spectroscopy study of a lithium/sulfur battery: modeling and analysis of capacity fading, Journal of The Electrochemical Society, 160(4), A553-A558.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Eason, R.P.,Dick, A.J., 2012, Response Measurement Accuracy for Off-Resonance Excitation in Atomic Force Microscopy, Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control, 134(1), 011010.

Eftekhari, A., 2004, Electrochemical deposition and modification of LiFePO4 for the preparation of cathode with enhanced battery performance, Journal of The Electrochemical Society, 151(11), A1816-A1819.

Ferrell, S.K., 2015, Effects of metal and semiconducting nanoparticles on the fluorescence and optical band gap of Dy 3+ doped lead borate and bismuth borate glasses, Western Illinois University, p.

Gaberscek, M., Moskon, J., Erjavec, B., Dominko, R.,Jamnik, J., 2008, The importance of interphase contacts in Li ion electrodes: the meaning of the high-frequency impedance arc, Electrochemical and Solid-State Letters, 11(10), A170-A174.

Ganesh Kumar, V., Munichandraiah, N.,Shukla, A., 1997, Electrode impedance parameters and internal resistance of a sealed LiC/Li1-xCoO2 lithium-ion rechargeable battery, Journal of Applied Electrochemistry, 27(1), 43-49.

Gilbert, J.L., Mali, S.A.,Liu, Y., 2016, Area-dependent impedance-based voltage shifts during tribocorrosion of Ti-6Al-4V biomaterials: theory and experiment, Surface Topography: Metrology and Properties, 4(3), 034002.

Gowda, S.R., Leela Mohana Reddy, A., Zhan, X., Jafry, H.R.,Ajayan, P.M., 2012, 3D nanoporous nanowire current collectors for thin film microbatteries, Nano letters, 12(3), 1198-1202.

Göbel, M.C., Gregori, G.,Maier, J., 2011, Mixed conductivity in nanocrystalline highly acceptor doped cerium oxide thin films under oxidizing conditions, Physical Chemistry Chemical Physics, 13(23), 10940-10945.

Henderson, R.M.,Oberleithner, H., 2000, Pushing, pulling, dragging, and vibrating renal epithelia by using atomic force microscopy, American Journal of Physiology-Renal Physiology, 278(5), F689-F701.

Hjelm, A.-K.,Lindbergh, G., 2002, Experimental and theoretical analysis of LiMn 2 O 4 cathodes for use in rechargeable lithium batteries by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Electrochimica Acta, 47(11), 1747-1759.

Hollerweger, R., Holec, D., Paulitsch, J., Rachbauer, R., Polcik, P., vd., 2013, Magnetic field strength influence on the reactive magnetron sputter deposition of Ta2O5, Journal of Physics D: Applied Physics, 46(33), 335203.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hong, J., Wang, C., Dudney, N.J.,Lance, M.J., 2007, Characterization and performance of LiFePO4 thin-film cathodes prepared with radio-frequency magnetron-sputter deposition, Journal of The Electrochemical Society, 154(8), A805-A809.

Huang, H., Yin, S.-C.,Nazar, L.s., 2001, Approaching theoretical capacity of LiFePO4 at room temperature at high rates, Electrochemical and Solid-State Letters, 4(10), A170-A172.

Huang, Q.,Wang, Q., 2015, Next-Generation, High-Energy-Density Redox Flow Batteries, ChemPlusChem, 80(2), 312-322.

Inada, R., Shibukawa, K., Masada, C., Nakanishi, Y.,Sakurai, Y., 2014, Characterization of as-deposited Li 4 Ti 5 O 12 thin film electrode prepared by aerosol deposition method, Journal of Power Sources, 253, 181-186.

Jaksch, H., 2008, Low Loss BSE Imaging with ZEISS ULTRA GEMINI® technology, Carl Zeiss SMT-Nano Technology Systems Division,

Jiang, H., Hu, Y., Guo, S., Yan, C., Lee, P.S., vd., 2014, Rational design of MnO/carbon nanopeapods with internal void space for high-rate and long-life Li-ion batteries, ACS nano, 8(6), 6038-6046.

Kalbáč, M., Zukalová, M.,Kavan, L., 2003, Phase-pure nanocrystalline Li4Ti5O12 for a lithium-ion battery, Journal of Solid State Electrochemistry, 8(1), 2-6.

Kavan, L., Prochazka, J., Spitler, T.M., Kalbáč, M., Zukalova, M., vd., 2003, Li Insertion into Li4Ti5 O 12 (Spinel) Charge Capability vs. Particle Size in Thin-Film Electrodes, Journal of The Electrochemical Society, 150(7), A1000-A1007.

Kelly, P.,Arnell, R., 2000, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, Vacuum, 56(3), 159-172.

Khan, S., Chari, R., Jayabalan, J., Pal, S., Sharma, T., vd., 2012, Origin of Periodic Modulations in the Transient Reflectivity Signal at Cryogenic Temperatures, arXiv preprint arXiv:1208.5575,

Kim, B., Chung, H.,Kim, W., 2012, High-performance supercapacitors based on vertically aligned carbon nanotubes and nonaqueous electrolytes, Nanotechnology, 23(15), 155401.

Korkmaz, Ş., Geçici, B., Korkmaz, S.D., Mohammadigharehbagh, R., Pat, S., vd., 2016, Morphology, composition, structure and optical properties of CuO/Cu 2 O thin films prepared by RF sputtering method, Vacuum, 131, 142-146.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kuwata, N., Iwagami, N., Tanji, Y., Matsuda, Y.,Kawamura, J., 2010, Characterization of thin-film lithium batteries with stable thin-film Li3PO4 solid electrolytes fabricated by ArF excimer laser deposition, Journal of The Electrochemical Society, 157(4), A521-A527.

Lee, W.E., Tang, T., Lin, D., Mohammed, A.M., Harrison, D.J., vd., 2015, Self-assembled nanostructures for bioanalysis,

Leite, F.L., Bueno, C.C., Da Róz, A.L., Ziemath, E.C.,Oliveira, O.N., 2012, Theoretical models for surface forces and adhesion and their measurement using atomic force microscopy, International journal of molecular sciences, 13(10), 12773-12856.

Lepley, N., Holzwarth, N.,Du, Y.A., 2013, Structures, Li+ mobilities, and interfacial properties of solid electrolytes Li 3 PS 4 and Li 3 PO 4 from first principles, Physical Review B, 88(10), 104103.

Li, D., Ma, Z., Xu, J., Li, Y.,Xie, K., 2014, High temperature property of all-solid-state thin film lithium battery using LiPON electrolyte, Materials Letters, 134, 237-239.

Li, H., Wang, Z., Chen, L.,Huang, X., 2009, Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries, Advanced Materials, 21(45), 4593-4607.

Li, J.-Y., Xu, Q., Li, G., Yin, Y.-X., Wan, L.-J., vd., 2017, Research progress regarding Si-based anode materials towards practical application in high energy density Li-ion batteries, Materials Chemistry Frontiers,

Loeffler, N., Bresser, D.,Passerini, S., 2015, Secondary lithium-ion battery anodes: from first commercial batteries to recent research activities, Johnson Matthey Technology Review, 59(1), 34-44.

Mbonyiryivuze, A., Mwakikunga, B., Dhlamini, S.M.,Maaza, M., 2015, Fourier transform infrared spectroscopy for sepia melanin, Physics and Materials Chemistry, 3(2), 25-29.

Medina, J.M.,Díaz, J.A., 2013, Characterization of reflectance variability in the industrial paint application of automotive metallic coatings by using principal component analysis, Optical Engineering, 52(5), 051202-051202.

Mohammadigharehbagh, R., Özen, S., Yudar, H.H., Şenay, V., Pat, S., vd., 2017, Investigation on the physical properties of C-doped ZnO thin films deposited by the thermionic vacuum arc, The European Physical Journal Plus, 132(1), 28.

Nahas, M.M., 2016, Electric Circuit Analysis Using a Simple Assumption-Based Technique, American Journal of Electrical and Electronic Engineering, 4(2), 69-74.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Nakayama, M., Ikuta, H., Uchimoto, Y.,Wakihara, M., 2003, Study on the AC Impedance Spectroscopy for the Li Insertion Reaction of Li x La1/3NbO3 at the Electrode− Electrolyte Interface, The Journal of Physical Chemistry B, 107(38), 10603-10607.

Nelson, R., Sexton, E., Olson, J., Keyser, M.,Pesaran, A., 2000, Search for an optimized cyclic charging algorithm for valve-regulated lead–acid batteries, Journal of Power Sources, 88(1), 44-52.

Nisula, M.,Karppinen, M., 2016, Atomic/Molecular Layer Deposition of Lithium Terephthalate Thin Films as High Rate Capability Li-Ion Battery Anodes, Nano letters, 16(2), 1276-1281.

Noda, T., Kato, S., Yoshihisa, Y., Takeuchi, K.,Murata, K., 1993, Application of solid-polymer electrolyte in lithium batteries: ultra-thin film battery, Journal of Power Sources, 43(1-3), 89-99.

Notten, P.H., Roozeboom, F., Niessen, R.A.,Baggetto, L., 2007, 3-D integrated all-solid-state rechargeable batteries, Advanced Materials, 19(24), 4564-4567.

Nowak, S., Berkemeier, F.,Schmitz, G., 2015, Ultra-thin LiPON films–Fundamental properties and application in solid state thin film model batteries, Journal of Power Sources, 275, 144-150.

Noyan, I., Huang, T.,York, B., 1995, Residual stress/strain analysis in thin films by X-ray diffraction, Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, 20(2), 125-177.

Otto, T.N., Habicht, W., Dinjus, E.,Zimmerman, M., 2012, Catalyst characterization with FESEM/EDX by the example of silver-catalyzed epoxidation of 1, 3-butadiene. in Scanning Electron Microscopy, (InTech).

Özen, S., Korkmaz, Ş., Pat, S.,Yudar, H.H., 2017, A new technique for transparent solid state Li3PO4 electrolyte layer growth: thermionic vacuum arc technique, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1-5.

Özen, S., Şenay, V., Pat, S.,Korkmaz, Ş., 2016, Optical, morphological properties and surface energy of the transparent Li4Ti5O12 (LTO) thin film as anode material for secondary type batteries, Journal of Physics D: Applied Physics, 49(10), 105303.

Palchoudhury, S., Baalousha, M.,Lead, J., 2016, Methods for measuring concentration (mass, surface area and number) of nanoparticles, Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media, eds Baalousha M, Lead J (Elsevier, Amsterdam), 153-177.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Özen, S., Şenay, V., Yudar, H.H., vd., 2017, The Al doping effect on the surface, optical, electrical and nanomechanical properties of the ZnO and AZO thin films prepared by RF sputtering technique, Vacuum, 141, 210-215.

Pat, S., Özen, S., Şenay, V.,Korkmaz, Ş., 2015, Optical and surface properties of optically transparent Li3PO4 solid electrolyte layer for transparent solid batteries, Scanning,

Pat, S., Özen, S., Yudar, H.H., Korkmaz, Ş.,Pat, Z., 2017, The transparent all-solid-state rechargeable micro-battery manufacturing by RF magnetron sputtering, Journal of Alloys and Compounds,

Pavlov, D., 1995, A theory of the grid/positive active-mass (PAM) interface and possible methods to improve PAM utilization and cycle life of lead/acid batteries, Journal of Power Sources, 53(1), 9-21.

Pawley, J., 1997, The development of field-emission scanning electron microscopy for imaging biological surfaces, SCANNING-NEW YORK AND BADEN BADEN THEN MAHWAH-, 19, 324-336.

Petrovic, S.C., 2009, Correlation of perceived wine astringency to cyclic voltammetric response, American journal of enology and viticulture, 60(3), 373-378.

Prakash, A., Manikandan, P., Ramesha, K., Sathiya, M., Tarascon, J., vd., 2010, Solution-combustion synthesized nanocrystalline Li4Ti5O12 as high-rate performance Li-ion battery anode, Chemistry of materials, 22(9), 2857-2863.

Purohit, A., Chander, S., Nehra, S., Lal, C.,Dhaka, M., 2015, Effect of thickness on structural, optical, electrical and morphological properties of nanocrystalline CdSe thin films for optoelectronic applications, Optical Materials, 47, 345-353.

Ramachandran, R., Saranya, M., Santhosh, C., Velmurugan, V., Raghupathy, B.P., vd., 2014, Co 9 S 8 nanoflakes on graphene (Co 9 S 8/G) nanocomposites for high performance supercapacitors, RSC Advances, 4(40), 21151-21162.

Reale, P., Panero, S., Scrosati, B., Garche, J., Wohlfahrt-Mehrens, M., vd., 2004, A safe, low-cost, and sustainable lithium-ion polymer battery, Journal of The Electrochemical Society, 151(12), A2138-A2142.

Rho, Y.H., Kanamura, K., Fujisaki, M., Hamagami, J.-i., Suda, S.-i., vd., 2002, Preparation of Li 4 Ti 5 O 12 and LiCoO 2 thin film electrodes from precursors obtained by sol–gel method, Solid State Ionics, 151(1), 151-157.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sant'Anna, C., Campanati, L., Gadelha, C., Lourenço, D., Labati-Terra, L., vd., 2005, Improvement on the visualization of cytoskeletal structures of protozoan parasites using high-resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM), Histochemistry and cell biology, 124(1), 87-95.

Sato, T., Morinaga, T.,Ishizuka, T., 2013, Preparation, Physicochemical Properties and Battery Applications of a Novel Poly (Ionic Liquid), INTECH Open Access Publisher, p.

Seiler, H., 1983, Secondary electron emission in the scanning electron microscope, Journal of Applied Physics, 54(11), R1-R18.

Song, J.,Bazant, M.Z., 2013, Effects of nanoparticle geometry and size distribution on diffusion impedance of battery electrodes, Journal of The Electrochemical Society, 160(1), A15-A24.

Stricbel, K., Sakai, E.,Cairns, E., 2002, Impedance studies of the thin film LiMn 2 O 4/electrolyte interface [J], J Electrochem Soc A, 149(1), 61-68.

Su, Y., Falgenhauer, J., Polity, A., Leichtweiß, T., Kronenberger, A., vd., 2015, LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering, Solid State Ionics, 282, 63-69.

Takahashi, M., Tobishima, S.-i., Takei, K.,Sakurai, Y., 2002, Reaction behavior of LiFePO 4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries, Solid State Ionics, 148(3), 283-289.

Tan, G., Wu, F., Li, L., Chen, R.,Chen, S., 2013, Coralline glassy lithium phosphate-coated LiFePO4 cathodes with improved power capability for lithium ion batteries, The Journal of Physical Chemistry C, 117(12), 6013-6021.

Tan, G., Wu, F., Zhan, C., Wang, J., Mu, D., vd., 2016, Solid-state li-ion batteries using fast, stable, glassy nanocomposite electrolytes for good safety and long cycle-life, Nano letters, 16(3), 1960-1968.

Tang, A., Bao, J.,Skyllas-Kazacos, M., 2011, Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery, Journal of Power Sources, 196(24), 10737-10747.

Tarascon, J.-M.,Armand, M., 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature, 414(6861), 359-367.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Thieme, S., Brückner, J., Meier, A., Bauer, I., Gruber, K., vd., 2015, A lithium–sulfur full cell with ultralong cycle life: influence of cathode structure and polysulfide additive, Journal of Materials Chemistry A, 3(7), 3808-3820.

Vainio, U., 2007, Characterisation of cellulose-and lignin-based materials using x-ray scattering methods,

Venkataraman, A., 2015, Pseudocapacitors for Energy Storage,

Volkan, Ş., Özen, S., Pat, S.,Korkmaz, Ş., 2015, Optical and surface properties of LiFePO4 thin films prepared by RF magnetron sputtering, The European Physical Journal D, 69(3), 76.

Waag, W., Käbitz, S.,Sauer, D.U., 2013, Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application, Applied Energy, 102, 885-897.

Wang, X., Liu, B., Hou, X., Wang, Q., Li, W., vd., 2014, Ultralong-life and high-rate web-like Li4Ti5O12 anode for high-performance flexible lithium-ion batteries, Nano Research, 7(7), 1073-1082.

Wang, Y., Chen, W., Wang, B.,Zheng, Y., 2014, Ultrathin ferroelectric films: Growth, characterization, physics and applications, Materials, 7(9), 6377-6485.

Watanabe, Y., Suemori, K.,Hoshino, S., 2016, Improvement of the electrochromic response of a low-temperature sintered dye-modified porous electrode using low-resistivity indium tin oxide nanoparticles, AIP Advances, 6(6), 065121.

Weber, A.Z., Mench, M.M., Meyers, J.P., Ross, P.N., Gostick, J.T., vd., 2011, Redox flow batteries: a review, Journal of Applied Electrochemistry, 41(10), 1137.

Wei, Y., Xie, C., Dean, K.A.,Coll, B.F., 2001, Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy, Applied physics letters, 79(27), 4527-4529.

Wessells, C.D., Huggins, R.A.,Cui, Y., 2011, Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, Nature communications, 2, 550.

West, W., Whitacre, J., White, V.,Ratnakumar, B., 2001, Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications, Journal of Micromechanics and Microengineering, 12(1), 58.

Woods, D.A.,Bain, C.D., 2014, Total internal reflection spectroscopy for studying soft matter, Soft Matter, 10(8), 1071-1096.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Xing, X., Zhang, D.,Li, Y., 2015, A non-aqueous all-cobalt redox flow battery using 1, 10-phenanthrolinecobalt (II) hexafluorophosphate as active species, Journal of Power Sources, 279, 205-209.

Xu, J.,Cao, B., 2015, Battery Management System for Electric Drive Vehicles–Modeling, State Estimation and Balancing. in New Applications of Electric Drives, (InTech).

Yamamoto, Y.,Miyokawa, T., 1998, Emission characteristics of a conical field emission gun, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 16(5), 2871-2875.

Yosvichit, B., Siriphongsapak, N., Horprathum, M., Eiamchai, P., Patthanasettakul, V., vd., 2016, High optical transmittance of indium tin oxide nanorods prepared by electron beam evaporation with glancing angle deposition technique, Month, 43(2),

Yu, Y., Shui, J.,Chen, C., 2005, Electrostatic spray deposition of spinel Li 4 Ti 5 O 12 thin films for rechargeable lithium batteries, Solid state communications, 135(8), 485-489.

Yu, Z., Zhu, G., Xu, H.,Yu, A., 2014, Amorphous Li4Ti5O12 Thin Film with Enhanced Lithium Storage Capability and Reversibility for Lithium-Ion Batteries, Energy Technology, 2(9-10), 767-772.

Yubuchi, S., Ito, Y., Matsuyama, T., Hayashi, A.,Tatsumisago, M., 2016, 5V class LiNi 0.5 Mn 1.5 O 4 positive electrode coated with Li 3 PO 4 thin film for all-solid-state batteries using sulfide solid electrolyte, Solid State Ionics, 285, 79-82.

Yudar, H.H., Korkmaz, Ş., Özen, S., Şenay, V.,Pat, S., 2016, Surface and optical properties of indium tin oxide layer deposition by RF magnetron sputtering in argon atmosphere, Applied Physics A, 122(8), 748.

Yudar, H.H., Pat, S., Korkmaz, Ş., Özen, S.,Şenay, V., 2016, Zn/ZnSe thin films deposition by RF magnetron sputtering, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1-5.

Yudar, H.H., Pat, S., Özen, S., Şenay, V., Korkmaz, Ş., vd., 2017, Effect of XRD relative intensities of the Li (002) on surface, optical and electrochemical impedance spectroscopy analyses of the deposited LiCoO2 thin film, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1-6.

Zaghib, K., Dontigny, M., Guerfi, A., Trottier, J., Hamel-Paquet, J., vd., 2012, An improved high-power battery with increased thermal operating range: C–LiFePO 4//C–Li 4 Ti 5 O 12, Journal of Power Sources, 216, 192-200.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zeng, Z., Tu, J., Yang, Y., Xiang, J., Huang, X., vd., 2008, Nanostructured Si/TiC composite anode for Li-ion batteries, Electrochimica Acta, 53(6), 2724-2728.

Zerari, N., Saidouni, T.,Benretem, A., 2013, Determination of Residuals Stresses Induced by the Autofrettage Treatment by the X-Rays Diffraction Method,

Zhu, X.-J., Cheng, L.-B., Wang, C.-G., Guo, Z.-P., Zhang, P., vd., 2009, Preparation and characteristics of LiFePO4 thin film by radio frequency magnetron sputtering for lithium microbatteries, The Journal of Physical Chemistry C, 113(32), 14518-14522.