

P 02 0 4 5 1 7

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

50203

/02

ELEKTRÓD LÍTIUM TELEPHEZ, LÍTIUM TELEP ÉS ÚJRATÖLTHETŐ LÍTIUM TELEP ✓

KIVONAT

A találmány tárgya lítium telepekhez való olyan elektród, amely áramgyűjtő elem (6; 7) van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel, például mikrokristályos vagy amorf szilícium vékonyréteggel rendelkezik. Az elektród lényege, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) egyik összetevője a vékonyrétegbe van diffundálva (1. ábra).

Adri
03.06.13.

P 0 2 0 4 5 1 7

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**



(02

ELEKTRÓD LÍTIUM TELEPHEZ, LÍTIUM TELEP ÉS ÚJRATÖLTHETŐ LÍTIUM TELEP

A jelen találmány tárgya lítium telepekhez való olyan új elektród, amely áramgyűjtő elemén van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel rendelkezik. A találmány tárgyai emellett az elektródot tartalmazó lítium telepek és újratölthető lítium telepek is.

Az újratölthető lítium telepek telepteljesítménye az utóbbi időben intenzív kutatás és fejlesztés tárgyát képezi, például a töltési-kisütési feszültség, a ciklustartammal kapcsolatos jellemzők vagy a töltéstároló tulajdonságok nagymértékben függenek az alkalmazott elektródok típusától. Mindez oda vezetett, hogy a kisütő elektród létrehozásához felhasznált anyagok javításával a nagyobb telepteljesítmény elérésére történnek kísérletek.

Habár a negatív elektród aktív anyagaként fémes lítiumot használva nagy tömeg- és térfogategységenkénti energiasűrűséggel rendelkező telep szerkeszthető, a fémes lítium ilyen célból történő alkalmazása azon problémához vezet, miszerint a töltés során keletkező lítiumréteg dendritté növekszik, ami belső rövidzár kialakulását okozhatja.

A *Solid State Ionics* c. folyóirat 1998. évi 113-115. számának 57. oldalán közzétett munka olyan újratölthető lítium telepeket ismertet, amelyek alumíniumból, szilíciumból, ónból vagy ezekhez hasonló, a töltés során a lítiummal elektrokémiai úton ötvöződő egyéb anyagból lévő elektródot használnak. A fentiek közül a szilícium elektród különösen magas elméleti kapacitást biztosít és nagyteljesítményű negatív elektródként való felhasználásra rendkívül ígéretes. Ennek megfelelően a JP 10-255,768 sz. japán közzétételi irat különféle, negatív elektródként szilíciumot tartalmazó újratölthető telepeket ismertet. Mindazonáltal az ilyen ötvözött negatív elektródok nem képesek megfelelő ciklusjellemzőket biztosítani, mivel a kisütő elektród anyagaként alkalmazott ötvözetek töltéskor és kisütéskor maguk is porladnak, miáltal az áramgyűjtő képességek csökkennek.

A találmánnyal célunk olyan új elektród kifejlesztése, amely újratölthető lítium telep elektródjaként való használatkor magas töltési-kisütési kapacitást biztosít és emellett kiváló töltési-kisütési ciklustulajdonságai vannak. A találmánnyal emellett további célunk még lítium telep megvalósítása, továbbá egy, az új elektródot használó újratölthető lítium telep kifejlesztése is.

Kitűzött céljainkat egyrészt lítium telephez való olyan, áramgyűjtő elem elrendezett, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel rendelkező elektród megvalósításával értük el, amelynél az áramgyűjtő elem egyik összetevője a vékonyrétegbe van diffundálva, továbbá a vékonyréteg a vastagságának irányában terjedően kialakított résekkel oszlopokra van felosztva, és ezen oszlopszerű darabok az aljuknál az áramgyűjtő elemhez tapadnak.

Az áramgyűjtő elem szóban forgó összetevőjének a vékonyrétegbe irányuló diffúziója a találmány szerinti megoldás értelmében fokozza a vékonyréteg és az áramgyűjtő elem közötti tapadást és ezáltal megakadályozza, hogy a vékonyréteg az áramgyűjtő elemről leváljék. Ennek eredményeként jó töltési-kisütési ciklusjellemzőket kapunk.

Ha a vékonyréteg egy, a lítiummal ötvözetképzésre alkalmas aktív anyagból van, továbbá az áramgyűjtő elem egy, a lítiummal ötvözetképzésre alkalmatlan anyagból van, az áramgyűjtő elem összetevőjének diffúziója a lítium felhalmozása és leadása közben csökkenti az áramgyűjtő elem közelében lévő vékonyrétegdarab tágulását és összehúzódását, minek eredményeként a szóban forgó darabban kisebb feszültség ébred. Ennek következtében a vékonyréteget az áramgyűjtő elemhez tapadt helyzetben tarthatjuk.

Az áramgyűjtő elem említett összetevőjének vékonyrétegben tekintett koncentrációja előnyösen az áramgyűjtő elem közelében nagyobb és a vékonyréteg felületéhez közelebbi helyen kisebb. Egy ilyen koncentrációgradiens jelenléte miatt a vékonyréteg az áramgyűjtő elem közelében kisebb tágulásnak és összehúzódásnak van kitéve, így a vékonyréteget az áramgyűjtő elemhez tapadt helyzetben tarthatjuk, továbbá a vékonyréteg a felületének közelében viszonylag nagyobb mennyiségű aktív anyagot tartalmazhat, aminek eredményeként magas töltési-kisütési kapacitás tartható fenn.

Az áramgyűjtő elem említett összetevője a vékonyrétegbe történő diffúzióját követően a vékonyréteg egyik összetevőjével előnyösen intermetallikus vegyület helyett szilárdoldatot képez. Az "intermetallikus vegyület" megjelölés alatt itt és a továbbiakban olyan vegyületet értünk, amelynek meghatározott mennyiségekben jelen lévő fémek kombinációjának eredményeként kialakult speciális kristályszerkezete van. Az, hogy a vékonyréteg említett összetevője és az áramgyűjtő elem említett összetevője intermetallikus vegyület helyett szilárdoldatot képez, javítja a vékonyréteg és az áramgyűjtő elem közötti tapadást, aminek eredményeként megnövekedett töltési-kisütési kapacitást érünk el.

A találmány szerinti megoldásoknál a vékonyrétegnek az áramgyűjtő elem említett összetevője általi diffúzióval átjárt tartománya előnyösen legalább 1 μm vastagságú.

A találmány szerinti megoldásoknál a vékonyréteg olyan anyagból van, amely a lítiummal például vegyület vagy szilárdoldat létrehozására alkalmas. Ilyen anyagokat jelent például előnyösen a periódusos rendszer IIB, IIIB, IVB és VB csoportjaiból választott legalább egy elem, továbbá a periódusos rendszer 4., 5. és 6. periódusaiból választott átmeneti fémek oxidjai és szulfidjai.

A periódusos rendszer IIB, IIIB, IVB és VB csoportjaiból származó, a lítiummal vegyületeket vagy szilárdoldatokat képező kémiai elemek közé tartoznak például a szén, az alumínium, a szilícium, a foszfor, a cink, a gallium, a germánium, az arzén, a kadmium, az indium, az ón, az antimon, a higany, a tallium, az ólom és a bizmut. A periódusos rendszer 4., 5. és 6. periódusaiból származó átmeneti fémek közé tartoznak speciálisan például a szkandium, a titán, a vanádium, a króm, a mangán, a vas, a kobalt, a nikkel, a réz, a cink, az ittrium, a cirkónium, a nióbbium, a molibdén, a technécium, a ruténium, a ródiium, a palládium, az ezüst, a kadmium, a lantan sor elemei, a hafnium, a tantál, a volfrám, a rénium, az ozmium, az iridium, a platina, az arany, valamint a higany.

Különösen előnyös, ha a választott kémiai elem a felsorolt kémiai elemek közül a szén, a szilícium, a germánium, az ón, az ólom, az alumínium, az indium, a cink, a kadmium, a bizmut és a higany legalább egyike. A választott elem előnyösen szilícium vagy germánium.

A szilíciumot kristályszerkezete alapján nagyjából az amorf szilícium, a mikrokristályos szilícium, a polikristályos szilícium, továbbá az egykristály szilícium csoportokba sorolják. A "nemkristályos szilícium" megjelölés alatt itt és a továbbiakban összefoglalóan az amorf szilíciumot és a mikrokristályos szilíciumot értjük, kizárva ezen csoportból a polikristályos szilíciumot és az egykristály szilíciumot. A szilíciumot amorf szilíciumnak tekintjük, ha Raman spektroszkópiás vizsgálata a kristályos fázisra utaló 520 cm^{-1} körüli csúcs gyakorlatilag hiányzó voltát állapítja meg, míg a szilíciumot mikrokristályos szilíciumnak tekintjük, ha annak Raman spektroszkópiás vizsgálata a kristályos fázisnak megfelelő 520 cm^{-1} körüli csúcs gyakorlati megjelenését, valamint egy 480 cm^{-1} körüli, valamilyen amorf fázisra utaló csúcst eredményez. Ennek megfelelően a mikrokristályos szilícium lényegileg kristályos fázisból és amorf fázisból áll. A szilíciumot egykristály szilíciumnak vagy polikristályos szilíciumnak tekintjük, ha annak Raman spektroszkópiás vizsgálata az amorf fázisnak megfelelő 480 cm^{-1} körüli csúcs gyakorlatilag hiányzó voltát állapítja meg.

A találmány szerinti elektród esetén az aktív anyag vékonyrétegeként előnyösen mikrokristályos vagy amorf szilícium vékonyréteget használunk.

A találmány szerinti elektródnál a vékonyréteg ezen szilícium vékonyréteg mellett előnyösen germánium vékonyréteg, vagy szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg is lehet. Mivel a szilícium és a germánium homogén szilárdoldat előállítása céljából egymással elegyíthető, továbbá a találmány szempontjából azok mindegyike külön-külön is jó eredményt biztosít, úgy gondoljuk, hogy a szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg ugyancsak jó eredményekkel alkalmazható. A germánium vékonyréteget előnyösen amorf vagy mikrokristályos formában használjuk. A szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteget előnyösen ugyancsak mikrokristályos vagy amorf formában használjuk. A fentiekben ismertetett és szilícium vékonyréteg esetén alkalmazott Raman spektroszkópiás vizsgálat felhasználható a germánium és a szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyrétegek mikrokristályos vagy amorf jellegének meghatározására is.

Kitűzött céljainkat lítium telephez való olyan elektród kifejlesztésével értük el továbbá, amelynél a vékonyréteg amorf vagy mikrokristályos szilícium,

germánium vagy szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg, továbbá az áramgyűjtő elem és a szilícium, germánium vagy szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg közötti határfelületnél az áramgyűjtő elem anyagának és a szilíciumnak, a germániumnak vagy a szilícium-germánium ötvözet anyagának egy kevert rétege kerül el, továbbá a vékonyréteg a vastagságának irányában terjedően kialakított résekkel oszlopokra van felosztva, és ezen oszlopszerű darabok az aljuknál az áramgyűjtő elemhez tapadnak. A szóban forgó kevert réteg egy olyan réteg, amely az áramgyűjtő elem anyagának a szilícium, a germánium vagy a szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyrétegbe irányuló diffúziója eredményeként jön létre.

A vékonyréteg a résekkel előnyösen a vastagságának legalább a feléig van oszlopokra felosztva.

Ezen réseket előnyösen a vékonyréteg tágulása és összehúzódása hozza létre, amit például egy töltési-kisütési reakció vált ki. Ennek megfelelően a réseket célszerűen az elektród telepbe szerelését követően vagy azt megelőzően lejátszódó töltési-kisütési reakcióban alakíthatjuk ki. A szóban forgó réseknek a vékonyrétegben, a vékonyréteg töltési-kisütési folyamatnak való alávetését megelőzően történő létrehozásának egyik példakénti változata értelmében az elektród telepbe történő szerelése előtt hagyjuk, hogy az elektród vékonyrétegében lítium vagy ahhoz hasonló kémiai elem halmozódjék fel, majd ezt követően abból távozhasson, miáltal a vékonyréteget térfogati tágulásra, majd ezt követően összehúzódásra készítve a szóban forgó rések kialakuljanak. Ha pozitív elektródként lítiummentes aktív anyagot használunk, a telep összeszerelését a vékonyrétegben felhalmozott lítium jelenléte mellett végezhethetjük el. A résekkel oszlopokra felosztott vékonyréteget fotoreziszt film fotolitografikus maszkolásával litográfias úton ugyancsak létrehozhatjuk.

Ha a vékonyréteg felületén egyenetlenségek vannak, az előzőekben tárgyalt réseket a vékonyrétegben oly módon alakíthatjuk ki, hogy azok a vékonyréteg vastagságának irányában a vékonyréteg felületén lévő egyenetlenségek völgyeitől terjedjenek az áramgyűjtő elem felé. Előnyösen a vékonyréteg felületén lévő egyenetlenségeknek az áramgyűjtő elem felületén lévő egyenetlenségek formájához idomuló alakjuk van. Másként kifejezve, a vékonyréteg ilyen

egyenetlenségekkel rendelkező áramgyűjtő elemre történő felhordása a megfelelő egyenetlenségeknek a vékonyréteg felületén való megjelenését eredményezi.

A vékonyréteg oszlopszerű darabjai eltérő felső felületekkel rendelkezhetnek, az oszlopszerű daraboknak előnyösen lekerekített tetejük van.

A réseket a vékonyrétegben ez utóbbi vastagságában terjedő módon előre is kialakíthatjuk a kis sűrűségű tartományok mentén. Az ilyen kis sűrűségű tartományok egymáshoz például egy síkbeli hálózatra hasonlítón csatlakozhatnak, és a vastagság irányában az áramgyűjtő elem felé terjedhetnek.

Az áramgyűjtő elem Ra felületi érdessége előnyösen legalább $0,01 \mu\text{m}$, ennél előnyösebben $0,01-1 \mu\text{m}$, még előnyösebben pedig $0,05-0,5 \mu\text{m}$. A JIS B 0601-1994 sz. japán ipari szabvány által meghatározott Ra felületi érdességet például felületi érdességmérő eszközzel mérhetjük meg.

A találmány szerinti megoldásoknál az áramgyűjtő elem Ra felületi érdessége előnyösen kielégíti az $Ra \leq t$ egyenlőtlenséget, ahol t az aktív anyag képezte vékonyréteg vastagságát jelöli. Az áramgyűjtő elem Ra felületi érdessége és az egyenetlenség S közepes osztása előnyösen a $100Ra \geq S$ egyenlőtlenséget elégíti ki. Az egyenetlenség JIS B 0601-1994 sz. japán ipari szabványban meghatározott S közepes osztását például felületi érdességmérő eszközzel mérhetjük meg.

Az áramgyűjtő elem felületén lévő egyenetlenségek kinyúló részeinek alakja tetszőleges lehet, azok azonban előnyösen lényegében kúpos alakúak.

A találmány szerinti megoldásoknál alkalmazott áramgyűjtő elem mindaddig tetszőleges fajtájú lehet, amíg a fölötte elterülő aktív anyag képezte vékonyréteggel jó tapadást biztosít. Közelebbről tekintve az áramgyűjtő elem előnyösen réz, nikkel, rozsdamentes acél, molibdén, volfrám és tantál legalább egyikéből van.

Az áramgyűjtő elem előnyösen vékony, így azt célszerűen fémfólia formájában alakítjuk ki. Az áramgyűjtő elem előnyösen olyan anyagból van, amely a lítiummal való ötvözetképzésre alkalmatlan. Ebből a szempontból a réz különösen előnyösen használható. Az áramgyűjtő elemet előnyösen olyan rézfólia formájában alakítjuk ki, amelynek felületét célszerűen érdesítjük. A szóban for-

gó rézfóliának jellemző példája az elektrolitréz fólia, amit például rézionokat tartalmazó elektrolitból nyerhetünk oly módon, hogy az elektrolitoldatba fémdobot merítünk és azt forgatjuk. Áram bevezetése a réznek a dob felületén való galvanikus leválását eredményezi. Az elektrolitréz fóliát ezt követően a levált réz dobról való eltávolításával kapjuk. Az elektrolitréz fóliát egyik vagy mindkét felületén felületérsdítésnek vagy egyéb felületkezelő eljárásnak vethetjük alá.

Áramgyűjtő elemként alkalmazhatunk olyan hengerelt rézfóliát, amelynek felületét galvanikus úton rá leválasztott rézzel érdsítjük.

Továbbmenve, az áramgyűjtő elem és az aktív anyag képezte vékonyréteg között közbenső réteget is kialakíthatunk. Ilyen esetekben a közbenső réteg előnyösen olyan összetevőt tartalmaz, amely a vékonyrétegbe könnyedén bediffundál, például egy rézréteget. Az áramgyűjtő elem létrehozása céljából ilyen rézréteget például felületérsdített (például elektrolit-) nikkelfóliára vihetünk rá. Egy lehetséges másik kiviteli alak szerint a rézet nikkelfóliára galvanikus folyamatban választjuk le, melynek során a nikkelfólia felülete érdsé válik.

A találmány szerinti megoldásoknál az aktív anyag képezte vékonyréteget az áramgyűjtő elem tetszőleges módszerrel kialakíthatjuk, létrehozhatjuk például gőzfázisból történő kémiai rétegellállítással (CVD), porlasztásos fémbevonással ("sputtering"), vákuumos fémgőzölögtetéssel, szórással vagy galvanizáló eljárással. A szóban forgó vékonyréteg-kialakító eljárások közül különösen előnyösen alkalmazhatjuk a CVD-t, a porlasztásos fémbevonást, valamint a vákuumos fémgőzölögtetés módszerét.

A találmány szerinti megoldásoknál az aktív anyag képezte vékonyréteget szennyezőanyaggal adalékolhatjuk. A felhasználható szennyezőanyagok közé tartoznak például a periodikus rendszer IIIB, IVB, VB és VIB csoportjainak kémiai elemei, például a foszfor, az alumínium, az arzén, az antimon, a bór, a gallium, az indium, az oxigén és a nitrogén.

Továbbmenve, a találmány szerinti megoldásoknál az aktív anyag képezte vékonyréteget egymásra felvitt rétegek sorozataként is ellállíthatjuk. Az alkalmazott rétegek egymástól összetételükben, kristályszerkezetükben, szennyezőkoncentrációjukban, vagy ezekhez hasonló egyéb tulajdonságaiban

különbözhetnek. A szóban forgó rétegek vastagságirányban fokozatosan változó vékonyréteg-szerkezetet képezhetnek. Az ilyen rétegek megfelelő elrendezésük esetén például olyan vékonyréteg-szerkezetet alkothatnak, amelynél az összetétel, a kristályszerkezet, a szennyezőkoncentráció, vagy további ezekhez hasonló tulajdonság a vastagság irányában változik.

A találmány szerinti megoldásoknál az aktív anyag képezte vékonyrétegben előnyösen lítiummal való ötvözetképzés útján lítium halmozódik fel.

A találmány szerinti megoldásoknál a lítiumot a vékonyrétegbe előzetesen is bevihetjük, a lítiumot hozzáadhatjuk például a vékonyréteg kialakítása során. Ez azt jelenti, hogy a lítiumot egy lítiumtartalmú vékonyréteg létrehozásán keresztül visszük be. Egy lehetséges másik kiviteli alaknál a lítiumot a vékonyréteg létrehozását követően adjuk hozzá vagy halmozzuk fel. Az erre a célra használható eljárások egyikét egy olyan elektrokémiai módszer jelenti, ahol az aktív vékonyréteghez lítiumot adunk, vagy abban lítiumot halmozzuk fel.

A találmány szerinti megoldásoknál a vékonyréteg vastagsága tetszőleges lehet, előnyösen azonban legfeljebb 20 μm . Nagy töltési-kisütési kapacitás eléréshez a vékonyréteg vastagságát előnyösen legalább 1 μm -nek választjuk.

A találmány szerinti megoldásoknál az áramgyűjtő elem és a vékonyréteg között azok tapadásának fokozására előnyösen egy közbenső réteget hozunk létre. Az ilyen közbenső réteg célszerűen olyan anyagból van, amely az áramgyűjtő elem anyagával és az aktív anyaggal való ötvözetképzésre egyaránt alkalmas.

Kitűzött céljainkat továbbá olyan lítium telep kifejlesztésével valósítottuk meg, amely a találmány szerinti, előzőekben ismertetett elektród képezte negatív elektródot, pozitív elektródot, továbbá elektrolitot tartalmaz.

A "lítium telep" megjelölésen itt és a továbbiakban összefoglalóan lítium primer telepet és lítium akkumulátort értünk. Ennek megfelelően, a találmány szerinti elektródot lítium primer telepekhez, valamint lítium akkumulátorokhoz egyaránt felhasználhatjuk.

Kitűzött céljainkat végezetül olyan újratölthető lítium telep (lítium akkumulátor) kifejlesztésével értük el, amely a találmány szerinti elektród képezte negatív elektródot, pozitív elektródot, továbbá nemvizes elektrolitot tartalmaz.

A találmány szerinti újratölthető telepben használható elektrolit oldószer tetszőleges típusú lehet, képezheti azt például egy olyan kevert oldószer, amely gyűrűs karbonátokat, például etilén-karbonátot, propilén-karbonátot vagy butilén-karbonátot, továbbá egyenesláncú karbonátot, például dimetil-karbonátot, metil-etil-karbonátot vagy dietil-karbonátot tartalmaz. A felsorolt gyűrűs karbonátok és valamilyen éter oldószer, például 1,2-dimetoxi-etán vagy 1,2-dietoxi-etán, vagy valamilyen egyenesláncú észter, például γ -butiro-lakton, szulfolán vagy metil-acetát kevert oldószere ugyancsak felhasználható. Elektrolitoldat oldott anyagként például LiPF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, valamint ezek keverékei használhatók. További, ugyancsak alkalmas elektrolitok közé tartoznak a polimer elektrolitba, például polietilén-oxidba, poliakril-nitrilbe vagy polivinilidén-fluoridba és szervesetlen szilárd elektrolitokba, például LiI -ba és Li_3N -be beitatott elektrolitoldat képezte gélesedett polimer elektrolitok. A találmány szerinti újratölthető lítium telepben felhasználható elektrolit mindaddig tetszőleges fajtájú lehet, amíg az ionos vezetőképeességet kölcsönző oldott anyagként alkalmazott Li-vegyület, valamint az oldódó és a Li-vegyületet megtartó oldószer a telep töltése, kisütése és tárolása során jelentkező feszültségek mellett elbomlatlan marad.

A találmány szerinti megoldás szempontjából a pozitív elektród aktív anyagaként alkalmas anyagok közé tartoznak például a lítiumtartalmú átmeneti fénoxidok, például az LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , $\text{LiCo}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ és az $\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$, továbbá a lítiummentes fénoxidok, például az MnO_2 , valamint az ezekhez hasonló vegyületek. Egyéb anyagokat szintén felhasználhatunk bármiféle korlátozás nélkül, ha azok lítium elektrokémiai úton történő bevitelére és leadására alkalmasak.

Úgy gondoljuk, hogy a találmány szerinti elektród ugyancsak alkalmas olyan, nemvizes elektrolittal töltött telepek és nemvizes elektrolittal töltött újratölthető telepek elektródjaként való felhasználásra is, amelyek lítiumtól különböző alkálifémek, például nátrium és kálium, valamint alkáliföldfémek, például magnézium és kalcium felhalmozására és leadására alkalmas aktív anyagokból előállított elektródot tartalmaznak.

A találmány szerinti megoldásokat a továbbiakban a csatolt rajzra hivatkozással ismertetjük részletesen, ahol az

- 1. ábra egy, a találmányi gondolat alapján, a bemutatásra kerülő példának megfelelően készített újratölthető lítium telep vázlatos keresztmet-szete; a
- 2. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (2000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti elektród egyik lehetséges példakénti kiviteli alakját ábrázolja a feltöltést és kisütést megelőző állapotban; a
- 3. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (5000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti elektród egy másik lehetséges példakénti kiviteli alakját ábrázolja a feltöltést és kisütést megelőző állapotban; a
- 4. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (500-szoros nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti elektród egyik lehetséges példakénti kiviteli alakját ábrázolja a feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; az
- 5. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (2500-szoros nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti elektród egyik lehetséges példakénti kiviteli alakját ábrázolja a feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 6. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány egyik lehetséges példakénti kiviteli alakja szerinti elektród szilícium vékonyrétegét ábrázolja felülnézetben; a
- 7. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (5000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány egyik lehetséges példakénti kiviteli alakjának megfelelő elektród szilícium vékonyrétegét szemlélteti felülnézetben; a
- 8. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány egyik lehetséges

- példakénti kiviteli alakjának megfelelő elektród szilícium vékonyrétegét mutatja kis szög alatt tekintve; a
- 9. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (5000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány egyik lehetséges példakénti kiviteli alakjának megfelelő elektród szilícium vékonyrétegét szemlélteti kis szög alatt tekintve; a
 - 10. ábra szilícium vékonyréteget ábrázol vázlatosan oldalnézetben rések által oszlopokra való felosztás közben; a
 - 11. ábra transzmissziós elektronmikroszkóppal (12500-szoros nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a3 elektród szilícium vékonyrétegét ábrázolja metszetben; a
 - 12. ábra transzmissziós elektronmikroszkóppal (25000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a6 elektród szilícium vékonyrétegét szemlélteti metszetben; a
 - 13. ábra a 11. ábra szerinti mikrofénykép vázlatos rajza; a
 - 14. ábra a 12. ábra szerinti mikrofénykép vázlatos rajza; a
 - 15. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a3 elektród szilícium vékonyrétegének felszínét mutatja felülnézetben; a
 - 16. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a6 elektród szilícium vékonyrétegének felszínét mutatja felülnézetben; a
 - 17. ábra a találmány szerinti a6 elektród szilícium vékonyrétegében lévő összetevők koncentrációprofiljait szemlélteti grafikusán a vékonyréteg vastagsága mentén; a
 - 18. ábra a bemutatásra kerülő példák szerint vákuumos fémgőzölögtetéssel létrehozott vékonyréteg kialakításánál alkalmazott berendezés felépítését szemlélteti; a
 - 19. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (2000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektródot ábrázolja feltöltést és kisütést megelőző állapotban; a

- 20. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (10000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektródot mutatja feltöltést és kisütést megelőző állapotban; a
- 21. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (2000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektródot ábrázolja feltöltést és kisütést megelőző állapotban; a
- 22. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (10000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektródot szemlélteti feltöltést és kisütést megelőző állapotban; a
- 23. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (500-szoros nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektródot ábrázolja feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 24. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (2500-szoros nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektródot ábrázolja feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 25. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (500-szoros nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektródot szemlélteti feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 26. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (2500-szoros nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektródot szemlélteti feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 27. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektród germánium vékonyrétegét mutatja felülnézetben feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 28. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (5000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektród germánium vékonyrétegét mutatja felülnézetben feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 29. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektród

germánium vékonyrétegét mutatja feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban kis szög alatt tekintve; a

- 30. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (5000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektród germánium vékonyrétegét mutatja feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban kis szög alatt tekintve; a
- 31. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektród germánium vékonyrétegét mutatja felülnézetben feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 32. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (5000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektród germánium vékonyrétegét szemlélteti felülnézetben feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 33. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektród germánium vékonyrétegét ábrázolja feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban kis szög alatt tekintve; a
- 34. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (5000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektród germánium vékonyrétegét mutatja feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban kis szög alatt tekintve; a
- 35. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a7 elektród germánium vékonyrétegét ábrázolja felülnézetben feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 36. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a8 elektród germánium vékonyrétegét szemlélteti felülnézetben feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a

- 37. ábra a találmány szerinti a7 elektród germánium vékonyrétegében lévő összetevők koncentrációprofiljait szemlélteti grafikusán a vékonyréteg vastagsága mentén; a
- 38. ábra a találmány szerinti a8 elektród germánium vékonyrétegében lévő összetevők koncentrációprofiljait ábrázolja grafikusán a vékonyréteg vastagsága mentén; a
- 39. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (2000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a11 elektródot szemlélteti feltöltést és kisütést megelőző állapotban metszetben; a
- 40. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (10000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a11 elektródot szemlélteti feltöltést és kisütést megelőző állapotban metszetben; a
- 41. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a11 elektród szilícium vékonyrétegét mutatja felülnézetben feltöltést és kisütést megelőző állapotban; a
- 42. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal (1000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely a találmány szerinti a11 elektród szilícium vékonyrétegét mutatja felülnézetben feltöltéseket és kisütéseket követő állapotban; a
- 43. ábra transzmissziós elektronmikroszkóppal (500000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely rézfólia és szilícium vékonyréteg között elterülő határfelületet, és annak környezetét szemlélteti; a
- 44. ábra transzmissziós elektronmikroszkóppal (1000000-szeres nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely rézfólia és szilícium vékonyréteg között elterülő határfelületet, és annak környezetét ábrázolja; a
- 45. ábra a találmány szerinti c1 elektród kevert rétegében fennálló réz és hidrogén koncentrációprofilokat szemlélteti grafikusán a kevert réteg vastagsága mentén; míg a

– 46. ábra a találmány szerinti c3 elektród kevert rétegében fennálló réz és hidrogén koncentrációprofilokat ábrázolja grafikusán a kevert réteg vastagsága mentén.

A találmány szerinti megoldásokat az alábbiakban példákon keresztül ismertetjük részletesen. Nyilvánvaló, hogy a bemutatásra kerülő példák csupán az illusztráció célját szolgálják, azok nem tekintendők az igényelt oltalmi kört korlátozó megoldásoknak: a bemutatásra kerülő megoldásokon megfelelő változtatások és módosítások úgy hajthatók végre, hogy azokkal az igényelt oltalmi kört meghaladnánk.

1. KÍSÉRLET

Negatív elektród előállítás

Hengerelt rézfóliát hordozóként, szilánt (SiH_4) forrásgázként és hidrogéngázt vivőgázként használva hengerelt (18 μm vastagságú) rézfólián CVD módszerrel mikrokristályos szilícium vékonyréteget alakítottunk ki. A hordozóként használt rézfóliát speciálisan reaktorkemence belsejében lévő fűtőegységen helyeztünk el. A reaktorkemence belső terét vákuumszivattyúval 1 Pa vagy annál alacsonyabb nyomásra légtelenítettük. A forrásgázként alkalmazott szilángázt, továbbá a vivőgázként használt hidrogéngázt (H_2) forrásgázbeömlésén keresztül vezettük be. A fűtőegységen a hordozót 180°C hőmérsékletre melegítettük fel. A vákuum nagyságát vákuumszivattyúzó berendezéssel reakciónyomásra állítottuk be. Rádiófrekvenciás tápegységgel rádiófrekvenciás hullámot keltettünk, amit parázsfénykiváltás kiváltása céljából elektródon keresztül vezettünk be. A vékonyréteg kialakításához szükséges feltételeket részletesen az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az 1. táblázatban az sccm térfogat egység 0 °C hőmérsékletű folyadék 101,33 kPa nyomás melletti (cm^3/perc egységekben kifejezett) időegységenkénti (percenkénti) átömlését jelenti.

1. TABLAZAT

FELTÉTELEK	A VÉKONYRÉTEG KIALAKÍTÁSA SORÁN
Forrásgáz (SiH ₄) áramlási sebessége	10 sccm
Vivőgáz (H ₂) áramlási sebessége	200 sccm
Hordozóhőmérséklet	180°C
Reakciónyomás	40 Pa
Rádiófrekvenciás teljesítmény	555 W

A mikrokristályos szilícium vékonyréteget a fentiekben ismertetett feltételek mellett kb. 10 µm-es vastagság eléréséig növesztettük. A vékonyréteg nemkristályos voltát (2000000-szoros nagyítás mellett) elektronmikroszkópos megfigyeléssel erősítettük meg oly módon, hogy amorf tartományt mikrofinom kristályszemcsékből álló kristályos tartományt körülvevőn rendeztünk el. Az eredményül kapott mintából a1 elektród előállítására céljából egy 17 mm átmérőjű darabot ütöttünk ki. Egy, az a1 elektróddal azonos darabot 400°C hőmérsékleten 3 órán át hőkezelésnek vetettünk alá, minek eredményeként egy a2 elektródot kaptunk.

Összehasonlítási célból 90 tömegrész kereskedelmi forgalomban beszerezhető (10 µm-es szemcseméretű) szilícium egykristály port, valamint kötőanyagként 10 tömegrész poli(tetrafluor-etilén)-t kevertünk össze. Az így nyert keveréket pellet formájú b1 elektród előállításához 17 mm átmérőjű présformába sajtoltuk.

Pozitív elektród előállítása

Li₂CO₃ és CoCO₃ kiindulási anyagokból meghatározott mennyiségeket oly módon mértünk ki, hogy a Li és a Co atomok atomszámaránya 1:1 legyen, majd ezt követően a kimért mennyiségeket mozsárban összekevertünk. Az így nyert keveréket 17 mm átmérőjű présformába sajtoltuk és szabad levegőn 800°C hőmérsékleten 24 órán át kalcináltuk egy LiCoO₂-t tartalmazó kalcinált termék elérése céljából. A szóban forgó terméket ezt követően 20 µm átlagos szemcseméretű szemcsékké őröltük.

Az így nyert LiCoO₂ porból 80 tömegrészt, vezető anyagként 10 tömegrész acetilén korommal, továbbá kötőanyagként 10 tömegrész poli(tetrafluor-etilén)-nel kevertünk össze, majd a keveréket pellet formájú pozitív elektród létrehozása céljából 17 mm átmérőjű présformába sajtoltuk.

Elektrolitoldat előállítása

Az alábbiakban ismertetésre kerülő telepösszeállításban alkalmazni szándékozott elektrolitoldat előállításához etilén-karbonát és dietil-karbonát azonos térfogatát tartalmazó kevert oldószerben 1 mól/liter LiPF_6 -ot oldottunk fel.

Telep szerkesztése

A fentiek szerint előállított a1, a2 és b1 elektródok egyikét negatív elektródként, valamint a fentiek szerint előállított pozitív elektródot, továbbá a fentiek szerint elkészített elektrolitoldatot felhasználva érme típusú újratölthető lítium telepet szerkesztettünk.

Az 1. ábra az így nyert újratölthető lítium telepet mutatja vázlatosan keresztmetszetben, amely 1 pozitív elektródot, 2 negatív elektródot, 3 elválasztó elemet, 4 pozitív tokot, 5 negatív tokot, pozitív 6 áramgyűjtő elemet, negatív 7 áramgyűjtő elemet, továbbá polipropilénből készített szigetelő 8 tömítést tartalmaz.

Az 1 pozitív elektród és a 2 negatív elektród a 3 elválasztó elem átellenes lapjain helyezkedik el. Ezeket egy, a 4 pozitív tok és az 5 negatív tok képezte telepköpeny fogja körül. Az 1 pozitív elektród a 4 pozitív tokhoz a pozitív 6 áramgyűjtő elemmel van csatlakoztatva, míg a 2 negatív elektród az 5 negatív tokhoz a negatív 7 áramgyűjtő elemmel csatlakozik. A szóban forgó összeállítás akkumulátor formájában történő feltöltést és kisütést tesz lehetővé.

Negatív elektródként rendre az a1, a2 és b1 elektródokat használva A1, A2 és B1 telepeket állítottunk össze.

Töltési-kisütési ciklusjellemzők mérése

A B1 telep kivételével valamennyi telepet 25°C hőmérsékleten $100 \mu\text{A}$ erősségű árammal addig töltöttük, amíg a negatív elektród kapacitása a 2000mAh/g értéket el nem érte, majd a telepeket ezt követően kisütöttük. Egy ilyen folyamat egyetlen töltési-kisütési ciklusnak tekintünk. Valamennyi telep esetén töltési-kisütési ciklusokat hajtottunk végre egymás után az ötvenedik ciklusbeli kapacitásmegtartás mértékének a megmérése céljából. A 2000mAh/g kapacitásra fel nem tölthető B1 telepet olyan ciklusvizsgálatnak vetettük alá, amelynek

keretében a B1 telepet 4,2 V feszültségre töltöttük, majd ezt követően kisütöttük. Mérési eredményeinket az alábbi 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. TÁBLÁZAT

Telep	Ötvenedik ciklusbeli kapacitásmegtartás mértéke	Hidrogéntartalom	Csúcsintenzitások aránya (480 cm ⁻¹ /520 cm ⁻¹)	Kristályszemcse mérete
A1	85%	4%	0,1	1 nm
A2	78%	0,01%	0,1	1 nm
B1	5%	0%	0	10 μm

A 2. táblázatbeli hidrogénkoncentrációt szekunderion-tömegspektroszkópiás (SIMS) méréssel kaptuk, a 480 cm⁻¹ és 520 cm⁻¹ körüli csúcsintenzitások hányadosát Raman színeképelemzéssel határoztuk meg, míg a kristályszemcse-méretet röntgendiffrakciós spektrumból és a Scherrer egyenletből számítottuk, minden esetben a telepek negatív aktív anyagát tekintve. A 2. táblázatban a B1 telep negatív elektródja aktív anyagának kristályszemcse-méretét a por szemcseméretével azonosan szintén megadtuk, mivel a kettő értékét tekintve egymással majdnem megegyezik.

Amint az a 2. táblázatban összefoglalt eredményekből jól látható, a táblázat szerinti A1 és A2 telepek az összehasonlításhoz használt B1 telephez képest határozottan nagyobb kapacitásmegtartási mértékkel rendelkeznek.

Az újratölthető lítium telep töltési-kisütési ciklusjellemzői határozott javulását, mint olyat, a mikrokristályos szilícium vékonyréteg negatív elektród aktív anyagként való alkalmazása eredményezi. Ezt azért gondoljuk így, mert a mikrokristályos szilícium vékonyrétegben a lítium felhalmozásakor és leadásakor fellépő tágulás és összehúzódás mérséklése megakadályozza a negatív elektród aktív anyagának porladását, ennél fogva az áramgyűjtő képesség esetleges csökkenése kismértékűvé válik.

2. KÍSÉRLET

Ezen kísérletben az A1 telep megszerkesztésére irányuló 1. kísérletben alkalmazott módszert követtük, azzal az eltéréssel, hogy az áramgyűjtő elemhez hordozóként (18 μm vastagságú) elektrolitréz fóliát használtunk fel. Vagyis, egy a3 elektród előállításához az elektrolitréz fóliára (kb. 10 μm vastagságú)

mikrokristályos szilícium vékonyréteget hordtunk fel. Ezen a3 elektród felhasználásával A3 telepet szerkesztettünk.

Az 1. kísérletben használt hengerelt rézfóliát #400-as vagy #120-as csiszolópapír alkalmazásával végrehajtott 1 perces csiszoló kezelésnek is alávetettük, hogy ily módon csiszolt rézfóliát kapjunk. Az A1 telep 1. kísérlet kapcsán ismertetett szerkesztési módszerét követtük, azzal az eltéréssel, hogy az áramgyűjtő elem hordozójaként a szóban forgó csiszolt rézfóliát használtuk. Vagyis, egy elektród előállításához a rézfóliára (kb. 10 μm vastagságú) mikrokristályos szilícium vékonyréteget hordtunk fel. A #400-as csiszolópapírral megcsiszolt rézfólia használatával készített elektródot a4 elektródként, míg az #120-as csiszolópapírral megcsiszolt rézfólia használatával nyert elektródot a5 elektródként jelöltük meg. Ezután a szóban forgó a4 és a5 elektródokat használtuk fel az 1. kísérletben ismertetett eljárással azonos módon arra, hogy A4 és A5 telepeket szerkesszünk.

Az így nyert A3-A5 telepeket, továbbá az 1. kísérletben szerkesztett A1 és B1 telepeket a tizedik ciklusbeli kapacitás megtartási mérték meghatározása céljából az 1. kísérletben alkalmazott feltételekkel megegyező feltételek mellett töltési-kisütési ciklusvizsgálatnak vetettük alá. A vizsgálati eredményeket az alábbi 3. táblázatban foglaltuk össze. A 3. táblázatban az A1, B1 és az A3-A5 telepek mindegyikénél megadtuk az áramgyűjtő elemként alkalmazott rézfóliára vonatkozó Ra felületi érdességet, valamint az egyenetlenség S közepes osztását is.

Az Ra felületi érdességet és az egyenetlenség S közepes osztását az egyes rézfóliák esetén egy (az ULVAC Inc. cégtől beszerezhető) Dektak ST típusú tűs profilozó alkalmazásával mértük meg 2,0 mm nagyságú letapogatási hosszt használva. Az Ra felületi érdességet az elhajlási tartomány korrekcióját követően számítottuk ki. Az elhajlási tartományt a 200 μm -es mély völgyek és a 20 μm -es magas völgyek korrekciós értékeit felhasználva állapítottuk meg. Az Ra felületi érdességet automatikusan számítottuk ki, az egyenetlenség S közepes osztását a kapott diagramról olvastuk le.

3. TÁBLÁZAT

Telep	Tizedik ciklusbeli kapacitásmegtartás mértéke	Áramgyűjtő elem (rézfólia)	
		Ra felületi érdesség (μm)	S közepes osztás (μm)
A1	97%	0,037	14
A3	99%	0,188	11
A4	98%	0,184	9
A5	99%	0,223	8
B1	20%	0,037	14

Amint az a 3. táblázatban összegyűjtött eredményekből nyilvánvaló, az áramgyűjtő elemhez nagyobb Ra felületi érdességű rézfóliákat használó A3-A5 telepek a legkisebb értékű Ra felületi érdességgel bíró rézfóliát használó A1 telephez képest nagyobb tizedik ciklusbeli kapacitásmegtartási mértékkel rendelkeznek. Ennek az lehet az oka, hogy ha az áramgyűjtő elemként nagyobb Ra felületi érdességgel jellemzett rézfóliát használunk, az áramgyűjtő elem és az aktív anyag között fennálló tapadás fokozódik. A tapadás ezen erősödése csökkenti a szerkezeti változás, például az aktív anyagnak a lítiumfelhalmozást vagy -leadást kísérő tágulása vagy összehúzódása alatt jelentkező csökkenés hatását.

3. KÍSÉRLET

Az előzőekben az 1. és 2. kísérletekben megszerkesztett A1 és A3 telepeket az 1. kísérletben használt vizsgálati feltételekkel megegyező feltételek mellett további töltési-kisütési ciklusvizsgálatnak vetettük alá a harmincadik ciklusbeli kapacitásmegtartás mértékének a meghatározása céljából. Mérési eredményeinket az alábbi 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. TÁBLÁZAT

Telep	Harmincadik ciklusbeli kapacitásmegtartás mértéke
A1	91%
A3	97%

Amint azt a 4. táblázatban megadott eredmények mutatják, az A1 és A3 telepek még a harmincadik ciklusban is jó kapacitásmegtartási mértékkel bírnak. Speciálisan, a nagyobb Ra felületi érdességű rézfólia felhasználásával ké-

szített áramgyűjtő elemmel rendelkező A3 telepnek jó kapacitásmegtartási mértéke van.

Az A3 telepbe beépített a3 elektródot szilícium vékonyrétege állapotának vizsgálata céljából elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetettük alá. Az a3 elektródot először pásztázó elektronmikroszkóppal az A3 telepbe való beépítését megelőző állapotban, azaz feltöltése és kisütése előtt vizsgáltuk meg. A 2. és 3. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok kirajzolta) olyan mikrofénykép, amely az a3 elektródot feltöltése és kisütése előtti állapotban mutatja. A 2. és 3. ábrát rendre 2000-szeres és 5000-szeres nagyítások mellett készítettük.

Az elektródot műgyantába ágyasztuk, majd ezt követően minta előállításának céljából felszeleteltük azt. A beágyazó műgyantarétegeket a 2. ábra felső és alsó részein, valamint a 3. ábra felső részén találjuk.

A 2. és 3. ábrán az enyhén világos árnyalatú rész felel meg a rézfóliának. A felhordott (kb. 10 μm vastagságú) szilícium vékonyréteget a rézfólián lévő sötét tartomány jelenti. Amint azt a 2. és 3. ábra szemlélteti, a rézfólia felszínén egyenetlenségek képződnek. Speciálisan, a kinyúló részek rendszerint kúpos alakkal bírnak. A rézfóliára felhordott szilícium vékonyréteg felületén hasonló egyenetlenségek alakulnak ki. Ennek megfelelően, általában véve a szilícium vékonyréteg felületi egyenetlenségei formájukat tekintve követik a rézfólia felületén létrejött egyenetlenségeket.

Ezt követően az a3 elektródot harminc ciklus elteltével az A3 telepből eltávolítottuk, műgyantába ágyasztuk, majd az előzőekben ismertetett módon pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetettük alá. Jelen esetben az a3 elektródot kisütését követően távolítottuk el. Ennélfogva a megfigyelés tárgyát képező a3 elektród kisütés utáni állapotban volt.

A 4. és 5. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok kirajzolta) olyan mikrofénykép, amely az a3 elektródot kisütését követően mutatja. A 4. és 5. ábrát rendre 500-szoros és 2500-szoros nagyítás mellett készítettük.

Amint azt a 4. és 5. ábrák mutatják, a szilícium vékonyréteg a vastagságának irányában terjedő és magát a szilícium vékonyréteget oszlopokra fel-

osztó résekkel rendelkeznek. A rések planáris irányban alig terjednek. Azt találtuk, hogy az egyes oszlopszerű darabok alja az áramgyűjtő elemként használt rézfóliához jól tapad. Továbbmenve, valamennyi oszlopszerű darab lekerekített felső résszel rendelkezik. Ennélfogva úgy gondoljuk, hogy a szóban forgó rések a szilícium vékonyrétegnek a feltöltés és kisütés előtti állapotban tekintett felületén található egyenetlenségek völgyeiből kiindulva képződnek.

Továbbmenve, az a3 elektród szilícium vékonyrétegének felületét pásztázó elektronmikroszkóppal feltöltéseket és kisütéseket követően is megvizsgáltuk. A 6. és 7. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofénykép, amely a szilícium vékonyréteg felszínét mutatja felülnézetben. A 6. és 7. ábrát rendre 1000-szeres és 5000-szeres nagyítások mellett készítettük. A 8. és 9. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofénykép, amely a szilícium vékonyréteg felszínét mutatja kis szög alatt. A 8. és 9. ábrát rendre 1000-szeres és 5000-szeres nagyítások mellett készítettük.

Amint azt a 6-9. ábrák mutatják, a szilícium vékonyréteg oszlopszerű darabjainak körülvétele céljából a rések úgy alakulnak ki, hogy a szomszédos oszlopszerű darabok között térrészek képződnek. Amikor a szilícium vékonyréteg töltéskor lítiumot halmoz fel, az oszlopszerű darabok kitágulnak és térfogatuk megnő. Mindazonáltal a szóban forgó térfogatnövekedést az oszlopszerű darabok körül kialakult térrészek elnyelik. Kisütéskor a szilícium vékonyréteg oszlopszerű darabjai a lítiumot leadják és térfogatuk csökkentése céljából összezsugorodnak. Úgy gondoljuk, hogy ezen térfogatcsökkenés eredményeként az oszlopszerű darabok körüli térrészek visszanyerik eredeti méretüket. A szilícium vékonyréteg ilyenfajta oszlopos szerkezete hatékonyan enyhíti az aktív anyag töltéskor és kisütéskor bekövetkező tágulása és összehúzódása okozta igénybevételt, aminek következtében az aktív szilícium vékonyrétegnek az áramgyűjtő elemből történő kihullása megelőzhető.

A szilícium vékonyréteget oszlopokká felosztó rések képződése az oszlopok elektrolitoldattal való érintkezési felületének jelentős mértékű megnövekedését eredményezi. Továbbmenve, a szóban forgó oszlopszerű darabok egymással majdnem összemérhető méretűek. Úgy gondoljuk, hogy ezek az ak-

tív anyag vékonyrétegében lejátszódó lítiumfelhalmozást és -leadást kísérő töltési-kisütési reakció hatékony lejátszódását teszik lehetővé. Mivel a szilícium vékonyréteg egyes oszlopszerű darabjai – amint azt a 4. és 5. ábra mutatja – az áramgyűjtő elemhez tapadnak, az aktív anyag és az áramgyűjtő elem között jó villamos kapcsolat áll fenn. Ez a töltési-kisütési reakció hatékony lejátszódását teszi lehetővé.

Amint az a 6-9. ábrákról ugyancsak látható, valamennyi oszlopszerű darab teteje domború, ami egy olyan elektródszerkezetet biztosít, amely megakadályozza a lokális áramkoncentrációt, továbbá csökkenti a lítium fém leválasztási reakciója ilyen koncentrációjának a jelentkezését.

A 10. ábra egy olyan keresztmetszeti ábra, amely azon folyamatot ábrázolja, amelynek keretében 10 rézfólián leválasztott szilícium 11 vékonyréteget benne kialakuló 12 rések oszlopokra osztanak fel.

Amint azt a 10(a) ábra mutatja, a 10 rézfólia 10a felületén egyenetlenségek vannak. A nagyobb R_a felületi érdességgel jellemzett 10 rézfólia egyenetlenségei nagyobbak.

A 10(b) ábra egy, a 10 rézfólia érdes 10a felületén leválasztott nemkristályos szilícium 11 vékonyréteget szemléltet. A szilícium 11 vékonyréteg 11a felületét a 10 rézfólia 10a felületén lévő egyenetlenségek oly módon befolyásolják, hogy az hasonló egyenetlenségekkel rendelkezik. A töltést és kisütést megelőzően a szilícium 11 vékonyréteg felosztatlan, amint azt a 10(b) ábra mutatja. Feltöltés hatására a szilícium 11 vékonyréteg lítiumot halmoz fel és térfogata megnő. A feltöltés során a szilícium 11 vékonyréteg úgy tűnik, mind vastagságában, mind pedig a 11 vékonyréteg síkbeli irányában egyaránt kiterjed, bár a folyamat részletei nem nyilvánvalók. A rákövetkező kisütési reakció során a szilícium 11 vékonyréteg a lítiumot leadja, és térfogata összehúzódik. Ekkor a szilícium 11 vékonyrétegben szakítófeszültség ébred. A szóban forgó szakítófeszültség valószínűleg a szilícium 11 vékonyréteg 11a felületén lévő egyenetlenségek 11b völgyeinél koncentrálódik, aminek eredményeként olyan 12 rések képződése indul meg, amelyek a 11b völgyekből indulnak és a vastagság irányában terjednek, amint azt a 10(c) ábra mutatja. Az így képződött 12 rések valószínűleg enyhítik a szakítófeszültséget, miáltal lehetővé teszik, hogy

a szilícium 11 vékonyréteg a 10 rézfóliáról való leválás bekövetkezése nélkül húzódhasson össze.

A fentiekben ismertetett módon oszlopokra felosztott szilícium 11 vékonyrétegben az oszlopszerű darabokat körülvevő térrészek az aktív anyag egymásra következő töltési-kisütési ciklusok során fellépő tágulása és összehúzódása következtében ébredő feszültség enyhítését szolgálják. Úgy tűnik, ez biztosítja a töltési-kisütési ciklusok ismételtetését, miközben megakadályozza, hogy az aktív anyag az áramgyűjtő elemelemlől leváljék.

Továbbmenve, a 12 réseknek a szilícium 11 vékonyrétegben zajló kialakulási mechanizmusa tanulmányozása céljából az elektrolitréz fólián leválasztott, kb. 10 μm vastagságú mikrokristályos szilícium vékonyréteget tartalmazó a3 elektródot transzmissziós elektronmikroszkóppal végrehajtott vizsgálatnak vetettük alá. A 11. ábra transzmissziós elektronmikroszkóppal (12500-szoros nagyítás mellett) készített olyan mikrofénykép, amely az a3 elektródot ábrázolja feltöltés és kisütés előtti állapotban keresztmetszetben. A vizsgálat alapját képező mintát a műgyantába ágyazott elektród felszeletelésével állítottuk elő.

A 13. ábra a 11. ábra szerinti mikrofénykép vázlatos rajza. A 11. ábra szerinti, transzmissziós elektronmikroszkóppal készített mikrofényképen a szilícium 11 vékonyréteg – amint azt a 13. ábra mutatja vázlatosan – az galvanikus úton nyert 10 rézfólia 10a felületére van leválasztva. A transzmissziós elektronmikroszkóppal készített mikrofényképen a szilícium 11 vékonyréteg a 10 rézfóliához képest világosnak tűnik. A 11. ábrán szemléltetett szilícium 11 vékonyrétegben a világos részek a szilícium 11 vékonyréteg és a 10 rézfólia 11a és 10a felületein lévő egyenetlenségek 11b és 10b völgyei között terjedő tartományok formájában figyelhetők meg. A szóban forgó világos részek határait a 13. ábrán A, B és C jelű pontozott-szagatott vonalakkal jelöltük. A világos rész speciálisan az A jelű vonallal kijelölt tartományban figyelhető meg tisztábban. Ezen tartományokat kis sűrűségűnek tekintjük, azaz ezek a szilícium 11 vékonyréteg kis sűrűségű tartományai. A szóban forgó ilyen kis sűrűségű tartományok részletesebb vizsgálata céljából az a3 elektród készítésénél használt feltételek mellett elektrolitréz fólián kb. 2 μm vastagságú mikrokristályos szilícium vékonyréteg leválasztásával a6 elektródot készítettünk.

A 12. ábra transzmissziós elektronmikroszkóppal készített olyan mikrofénykép, amely az a6 elektródot mutatja a fentiekben ismertetett módon történő megfigyelés során. A 12. ábra 25000-szeres nagyítás mellett készült. A 14. ábra a 12. ábra szerinti mikrofénykép vázlatos rajza. Amint az a 12. ábráról nyilvánvaló, az a6 elektródnak a szilícium 11 vékonyréteg 11a felületén és a 10 rézfólia 10a felületén lévő egyenetlenségek 11b és 10b völgyei között terjedő D tartományában egy kis sűrűségű tartomány is megfigyelhető. A 12. ábra szerinti mikrofénykép részletesebb vizsgálata számos, a 14. ábrán nyilakkal ábrázolt irányokban terjedő vékony vonalat tár fel. Nagyon valószínűnek tűnik, hogy ezen vonalak a szilícium vékonyréteg növesztése során alakulnak ki. Ennek megfelelően úgy tűnik, hogy a szilícium 11 vékonyréteg a 10 rézfólia 10a felületére rendszerint merőleges irányban nő. Az is megállapítható, hogy a szilícium 11 vékonyréteg olyan irányban nő, hogy a D tartományban egy, a 10 rézfólia szomszédos rézsútos felületén leváló és azon növekedő szomszédos szilícium vékonyréteggel ütközzön. Ennek eredményeként rendkívül valószínű, hogy a kis sűrűségű D tartomány a D tartománynál jelentkező ilyen ütközés eredményeként alakul ki. Úgy tűnik továbbá, hogy a szilícium vékonyrétegdarabok egymással való ütközése egészen a vékonyréteg-képződés befejeződéséig folytatódik, és a kis sűrűségű tartomány képződése a szilícium 11 vékonyréteg 11a felületének eléréséig folytatódik.

A 15. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített olyan (szekunder elektronok által kirajzolt) mikrofénykép, amely az a3 elektród szilícium vékonyrétegének felszínét mutatja felülnézetben. A 15. ábrán bemutatott a3 elektród feltöltés és kisütés előtti állapotban van. A 15. ábra 1000-szeres nagyítás mellett készült. A 15. ábrán a világossal jelölt tartományok a szilícium vékonyréteg felületén lévő kinyúló részeket, míg az ezeket körülvevő, sötéttel jelölt részek a szilícium vékonyréteg felületének völgyeit jelölik. Amint azt a 15. ábra mutatja, a szilícium vékonyréteg felületén lévő völgyek egymáshoz hálózatra hasonlítón kapcsolódnak. Ennek eredményeként azt találtuk, hogy a kis sűrűségű tartományok a szilícium vékonyréteg síkjában egy folytonos hálózatot alkotnak. Amint azt a 11. és 13. ábra mutatja, ezen hálószerkezetű kis sűrűségű tartomány az áramgyűjtő elem felé a szilícium vékonyréteg vastagságának irányában is ter-

jed. A 15. ábrán feltüntetett sötét tartományok nem jelölik a réseket (térrészeket). Ez abból a tényből nyilvánvaló, hogy a 2. és 3. ábrán szemléltetett, pásztázó elektronmikroszkóppal készített mikrofényképeken a vékonyréteg vastagságának irányában terjedő rés (térrész) egyáltalán nem figyelhető meg.

A 16. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal 1000-szeres nagyítás mellett készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofénykép, amely az a6 elektród szilícium vékonyrétege felületét mutatja felülnézetben feltöltés és kisütés előtti állapotban. Amint azt a 16. ábra mutatja, az a6 elektród völgyei egymáshoz szintén egy hálózatra hasonlítón kapcsolódnak. Ennek megfelelően azt találtuk, hogy a kis sűrűségű tartományok síkbeli irányban folytonos hálózatra hasonlítón helyezkednek el.

A 17. ábra az a6 elektród szilícium vékonyrétegében lévő összetevők koncentrácioprofiljait szemlélteti a vékonyréteg vastagsága mentén grafikusán. Az összetevők koncentrácioprofiljait réz ($^{63}\text{Cu}^+$) és szilícium (Si^{2+}) koncentrációinak porlasztóforrásként O_2^+ -t alkalmazó SIMS módszerrel végrehajtott méréseivel nyertük. A 17. ábrán az abszcissza tengelyen a szilícium vékonyréteg felületétől mért mélységet tüntettük fel μm egységekben, míg az ordináta tengely az egyes összetevők beütésszámmal meghatározott intenzitását mutatja.

Amint a 17. ábráról nyilvánvaló, vizsgálataink szerint az áramgyűjtő elem egyik összetevője, nevezetesen a réz (Cu), az áramgyűjtő elemmel szomszédos helyeken a szilícium vékonyrétegbe diffundál. A réz (Cu) koncentrációja a szilícium vékonyréteg felülete felé haladva csökken. Azt találtuk továbbá, hogy a réz (Cu) koncentrációja folytonos módon változik. Ez arra utal, hogy a réz (Cu) diffúziós tartományában a szilícium és a réz szilárdoldata alakul ki azok intermetallikus vegyülete helyett.

A fentiek fényében a réseknek a szilícium vékonyrétegben, annak vastagsága irányában, a szilícium vékonyréteg töltés és kisütés során jelentkező tágulásához és összehúzódásához való növekedés céljából történő kialakulási mechanizmusa rendkívül nagy valószínűséggel az alábbiak szerint magyarázható. A szilícium vékonyréteg térfogatának növekedése vagy csökkenése hatására ébredő feszültség a szilícium vékonyréteg felületén lévő egyenetlenségek völgyeinél koncentrálódik, amint azt a 10. ábra kapcsán előzőleg már tárgyal-

tuk. Továbbmenve, kezdetben a szilícium vékonyrétegben léteznek viszonylag alacsony mechanikai szilárdságú kis sűrűségű tartományok, amelyek a völgyektől az áramgyűjtő elem felé terjednek. Az előzőekben ismertetett helyzet eredményeként a rések (térrészek) valószínűleg ezen kis sűrűségű tartományok mentén jönnek létre.

Továbbmenve, amint azt a 17. ábra mutatja, az áramgyűjtő elem egyik összetevőjét képező réznek a szilícium vékonyrétegbe történő diffúziója a szilícium vékonyrétegben a réz koncentrációgradiensét hozza létre úgy, hogy a réz koncentrációja egy, az áramgyűjtő elemhez közelebbi helyen nagyobb, míg egy, a szilícium vékonyréteg felületéhez közelebbi helyen alacsonyabb. Ennek megfelelően egy, az áramgyűjtő elemhez közelebbi helyen a lítiummal nem reakcióképes réz magasabb koncentrációja és a lítiummal reakcióképes szilícium alacsonyabb koncentrációja áll fenn. Vizsgálataink szerint az áramgyűjtő elem közelében a szilícium vékonyréteg kisebb mennyiségű lítiumot halmoz fel és ad le, kisebb mértékű táguláson és összehúzódáson esik át, és ily módon alacsonyabb feszültséget hoz létre, ez a rések (térrészek) csökkentett mértékű képződésére vezet, ami esetenként a szilícium vékonyréteg áramgyűjtő elemről történő leválását vagy eltávolítását eredményezheti. Ennek eredményeként, a szilícium vékonyréteg oszlopszerű darabjainak aljait az áramgyűjtő elemhez hozzátapadón lehet tartani.

A résekkel ily módon oszlopokra felosztott szilícium vékonyréteg az áramgyűjtő elemhez még a töltési-kisütési ciklusok alatt is erősen tapad. Továbbmenve, az oszlopszerű darabok körülvételeit biztosító térrészek a vékonyrétegnek a töltési-kisütési ciklusok végrehajtásakor fellépő tágulása és összehúzódása okozta feszültség enyhítésére szolgálnak. A szóban forgó tulajdonságok véleményünk szerint hozzájárulnak a kiváló töltési-kisütési ciklusjellemzők kialakulásához.

4. KÍSÉRLET

a7 elektród előállítás

Áramgyűjtő elemhez hordozóként az a3 elektród készítésénél használt-hoz hasonló elektrolitréz fóliát használtunk fel. A szóban forgó rézfólián a7

elektród előállítására céljából rádiófrekvenciás fémbevonási módszerrel (kb. 2 μm vastagságú) amorf germánium vékonyréteget alakítottunk ki.

A vékonyréteget anódként germániumot használva 10 sccm nagyságú áramlási sebességű porlasztógáz (Ar) mellett szobahőmérsékletű (nem melegített) hordozót, 0,1 Pa reakciónyomást és 200 W rádiófrekvenciás teljesítményt használva hoztuk létre.

Az eredményül kapott germánium vékonyréteget Raman spektroszkópiás vizsgálatnak vetettük alá, amellyel 274 cm^{-1} körül csúcs jelenlétét, míg 300 cm^{-1} körül csúcs hiányát észleltük. Ez a germánium vékonyréteg amorf jellegére utal.

a8 elektród előállítása

Az a7 elektród áramgyűjtő eleméhez hasonló típusú elektrolitréz fólián a8 elektród előállítására céljából vákuumos fémgőzölögtetéssel (kb. 2 μm vastagságú) amorf germánium vékonyréteget alakítottunk ki.

A germánium vékonyréteget speciálisan egy, a 18. ábrán bemutatott felépítésű berendezés alkalmazásával választottuk le a hordozóra. Amint azt a 18. ábra mutatja, 21 ECR plazmaforrásnak plazmatermelő 22 kamrája van, amelybe 25 mikrohullámú teljesítményt és 26 Ar gázt táplálunk be. A 25 mikrohullámú teljesítménynek a plazmatermelő 22 kamrába való betáplálásakor 23 Ar plazma keletkezik, amit úgy irányítunk, hogy a plazmatermelő 22 kamrából kilépjen és 20 hordozót bombázzon. A germánium vékonyréteget a 20 hordozón a 20 hordozó alatt elrendezett elektronágyúból (EB) származó elektronnyaláb segítségével választjuk le.

Az elektrolitréz fólia képezte 20 hordozót a germánium vékonyréteg rajta történő leválasztását megelőzően Ar plazmabesugárással előkezelésnek vetettük alá. A reakciókamrában a vákuum mértékét kb. 0,05 Pa-ra állítottuk be. A 20 hordozót az Ar plazmának 40 sccm áramlási sebességű Ar gáz jelenlétében és 200 W mikrohullámú teljesítmény betáplálása mellett vetettük alá. Az Ar plazmával történő besugárzás időtartama alatt a 20 hordozóra -100 V előfeszültséget kapcsolunk. Az előkezelést a 20 hordozó 15 percig tartó Ar plazmával történő bombázásával végeztük.

Ezt követően a germánium vékonyréteget elektronágyú használata mellett 1 nm/s (10 Å/s) leválasztási sebességgel növesztettük. A 20 hordozó hőmérséklete megegyezett a szobahőmérséklettel (vagyis a 20 hordozót nem melegítettük).

Az eredményül kapott germánium vékonyréteget Raman spektroszkópiás vizsgálatnak vetettük alá, amely – hasonlóan az a7 elektródhoz – a germánium vékonyréteg amorf jellegét tárta fel.

b2 elektród előállítása

80 tömegrész 10 µm átlagos szemcseátmérőjű germánium port, villamosan vezető anyagként 10 tömegrész acetilén kormot, továbbá kötőanyagként 10 tömegrész poli(tetrafluor-etilén)-t kevertünk össze. Az így nyert keveréket pellet formájú b2 elektród előállítása céljából 17 mm átmérőjű présformába sajtoltuk.

Telepek szerkesztése

Az 1. kísérlet szerinti folyamatot ismételtük meg, azzal az eltéréssel, hogy A7, A8 és B2 telepek létrehozása céljából negatív elektródként rendre az előzőekben készített a7, a8 és b2 elektródokat használtuk.

Töltési-kisütési ciklusjellemzők értékelése

Az A7, A8 és B2 telepek mindegyikét 25°C hőmérsékleten 0,1 mA erősségű áram 4,2 V feszültségre töltöttük, majd ezt követően 2,75 V feszültségre sűtöttük ki. Ezen szabványos töltési-kisütési ciklust ismételtük a tizedik ciklusbeli kapacitás megtartási mérték mérése céljából. A mérési eredményeket az alábbi 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. TÁBLÁZAT

Telep	Tizedik ciklusbeli kapacitás megtartás mértéke
A7	96%
A8	93%
B2	39%

Amint az 5. táblázatból nyilvánvaló, a találmány szerinti megoldásoknak megfelelő, azaz a negatív elektródként az áramgyűjtő elem kialakított germánium vékonyréteget tartalmazó elektródokat használó A7 és A8 telepek a nega-

tív elektródként germánium port használó B2 telephez viszonyítva jelentősen megnövekedett kapacitásmegtartási mértékekkel rendelkeznek.

Elektronmikroszkópos vizsgálat

A 19. és 20. ábrák pásztázó elektronmikroszkóppal készített (reflexiós elektronok által kirajzolt) olyan mikrofényképek, amelyek az a7 elektród egyik metszetét mutatják az a7 elektród töltését és kisütését megelőző állapotban. A 19. és 20. ábrát rendre 2000-szeres és 10000-szeres nagyítások mellett készítettük.

Az egyes elektródokat műgyantába ágyasztuk, majd minta előállításához ezt követően felszeleteltük. A beágyazó műgyanta a 19. ábra felső és alsó részein elhelyezkedő rétegek formájában, illetve a 20. ábra felső részén elhelyezkedő réteg formájában figyelhető meg.

A 19. és 20. ábrán a rézfólia és a germánium vékonyréteg a többi réteghez képest világosabban tűnik fel. A germánium vékonyréteget a rézfóliát befedő vékony réteg képezi. A rézfólia felületén egyenetlenségek vannak. Hasonló egyenetlenségek a germánium vékonyréteg felületén is megtalálhatók. Ez arra utal, hogy a germánium vékonyréteg felületén lévő egyenetlenségek oly módon alakultak ki, hogy alakjukat tekintve illeszkedjenek a rézfólia felületén lévő egyenetlenségekhez.

A 20. ábrán egy sötét darabot látunk, amely a rézfólia balról legszélső völgyét befedő germánium vékonyréteg-tartományban helyezkedik el, és a vékonyréteg vastagságának irányában terjed. Ezen darab rendkívül valószínű módon egy kis sűrűségű tartomány, azaz a germánium vékonyréteg kis sűrűségű tartományát jelöli.

A 21. és 22. ábrák pásztázó elektronmikroszkóppal készített (reflexiós elektronok által kirajzolt) olyan mikrofényképek, amelyek mindegyike az a8 elektród egy metszetét ábrázolja az a8 elektród töltését és kisütését megelőző állapotban. A 21. és 22. ábrákat rendre 2000-szeres és 10000-szeres nagyítások mellett vettük fel. A 19. és 20. ábrán bemutatott a7 elektródhoz hasonlóan, a szóban forgó a8 elektród mintája szintén műgyantába van ágyazva.

A 21. és 22. ábrákon a rézfóliát egy halványabb darab, míg a (kb. 2 μm vastagságú) germánium vékonyréteget egy erre felhordott valamelyest sötétebb

darab jelöli. Az a7 elektróddal analóg módon az a8 elektród germánium vékonyrétegének és rézfóliájának mindkét felületén egyenetlenségek vannak.

A 23. és 24. ábrák pásztázó elektronmikroszkóppal készített (reflexiós elektronok által kirajzolt) olyan mikrofényképek, melyek mindegyike az A7 telepből kiserelt a7 elektród egyik metszetét szemlélteti tíz ciklust követően. A 25. és 26. ábrák pásztázó elektronmikroszkóppal készített (reflexiós elektronok által kirajzolt) olyan mikrofényképek, melyek mindegyike az A8 telepből kiserelt a8 elektród egyik metszetét ábrázolják tíz ciklust követően. Bármelyik esetről legyen is szó, a tekintett elektródot műgyantába ágyasztuk, és ezt követően minta előállításához felszeleteltük. A 23. és 25. ábrákat egyaránt 500-szoros nagyítás mellett, míg a 24. és 26. ábrákat egyaránt 2500-szoros nagyítás mellett vettük fel.

A 23-26. ábrákon a germánium vékonyréteg felületén fehérnek mutató darab egy, a műgyantába való beágyazást megelőzően a germánium vékonyrétegre felvitt aranybevonat. Az aranybevonatot a germánium vékonyréteg és a műgyanta között esetlegesen lejátszódó reakciók megelőzése, továbbá a két anyag között egy éles határfelület kijelölése céljából alkalmazzuk.

Amint az a 23-26. ábrákról nyilvánvaló, a töltési-kisütési ciklusok egymás utáni alkalmazása olyan rések kialakulását eredményezi, amelyek a germánium vékonyréteg vastagságának irányába terjednek és a szóban forgó vékonyréteget oszlopokra osztják a szilícium vékonyréteg esetéhez hasonlóan. Annak ellenére, hogy az áramgyűjtő elemet képező rézfólia és a germánium vékonyréteg közötti kis kontrasztbeli különbség nehezé teszi a köztük lévő határfelület megkülönböztetését, az alapos vizsgálat az áramgyűjtő elem kinyúló részei fölött a germánium vékonyréteg oszlopszerű tartományainak jelenlétét, és ennél fogva a germánium vékonyrétegnek az áramgyűjtő elemhez való jó tapadását tárja fel.

A szilícium vékonyrétegtől eltérően a germánium vékonyrétegben laterálisan terjedő rések ugyancsak megfigyelhetők. Rendkívül valószínű azonban, hogy az ilyen rések akkor keletkeztek, amikor a germánium vékonyréteget a metszeti vizsgálatot megelőzően polírozásnak vetettük alá.

Továbbmenve, a germánium vékonyrétegben a szomszédos oszlopszerű darabok közötti rés (térresz) szélessége vizsgálataink alapján nagyobb, mint a szilícium vékonyréteg esetén. Töltési-kisütési ciklusokat egymás után végrehajtva az oszlopszerű darabok magasságát kb. $6\ \mu\text{m}$ -nek mértük, ami a germánium vékonyréteg kezdeti, töltési-kisütési ciklusokat megelőző $2\ \mu\text{m}$ -es rétegvastagságának kb. a háromszorosa. Úgy gondoljuk, ez arra utal, hogy a feltöltés alatti lítiumfelhalmozás következtében jelentkező tágulást követő kisütéskor fellépő vékonyréteg-összehúzódáskor a összehúzódás döntően laterális, azaz síkbeli irányban történik. Ennek megfelelően úgy gondoljuk, hogy az oszlopszerű darabok közötti széles rések (térreszek) a germánium vékonyréteg vastagságirányú kis mértékű összehúzódásának eredményeként állnak elő.

A 27. és 28. ábrák pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofényképek, melyek mindegyike az a7 elektród germánium vékonyrétegét ábrázolja felülnézetben az a7 elektród feltöltéseket és kisütéseket követő állapotában. A 27. és 28. ábrákat rendre 1000-szeres és 5000-szeres nagyítások mellett vettük fel. A 29. és 30. ábrák pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofényképek, melyek mindegyike az a7 elektród germánium vékonyrétegét mutatja kis szög alatt az a7 elektród feltöltéseket és kisütéseket követő állapotában. A 29. és 30. ábrát rendre 1000-szeres és 5000-szeres nagyítások mellett készítettük.

A 31. és 32. ábrák pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofényképek, melyek mindegyike az a8 elektród germánium vékonyrétegét mutatja felülnézetben az a8 elektród feltöltéseket és kisütéseket követő állapotában. A 31. és 32. ábrát rendre 1000-szeres és 5000-szeres nagyítások mellett vettük fel. A 33. és 34. ábrák pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofényképek, melyek mindegyike az a8 elektród germánium vékonyrétegét mutatja kis szög alatt az a8 elektród feltöltéseket és kisütéseket követő állapotában. A 33. és 34. ábrát rendre 1000-szeres és 5000-szeres nagyítások mellett készítettük.

Amint azt a 27-34. ábrák szemléltetik, a rések (térrészek) oly módon jönnek létre, hogy a germánium vékonyréteg oszlopszerű darabjait körülvegyék és ezáltal a szomszédos oszlopszerű darabok között térrészeket képezzenek. Úgy gondoljuk, hogy a szóban forgó térrészek a szilícium vékonyréteg esetében ismertetett módon az aktív anyag töltés és kisütés során fellépő tágulása és összehúzódása következtében ébredő feszültség enyhítését szolgálják.

A 35. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofénykép, amely az a7 elektród germánium vékonyrétegének felületét mutatja felülnézetben az a7 elektród feltöltést és kisütést megelőző állapotában. A 36. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofénykép, amely az a8 elektród germánium vékonyrétegének felületét mutatja felülnézetben az a8 elektród feltöltést és kisütést megelőző állapotában. A 35. és 36. ábrákat egyaránt 1000-szeres nagyítás mellett vettük fel.

Amint azt a 35. és 36. ábra mutatja, a germánium vékonyréteg felületén olyan egyenetlenségek vannak, amelyek követik a vékonyréteg alatt elterülő elektrolitréz fólia felületén lévő egyenetlenségek profilját. A germánium vékonyréteg völgyei egymáshoz hálózatként csatlakoznak. Nyilvánvaló, hogy a rések a germánium vékonyrétegben oszlopszerű darabok képzése céljából az említett völgyek mélysége irányában terjednek.

Mélységirányban tekintett SIMS koncentrácioprofil vizsgálat

A 37. ábra összetevők koncentrácioprofiljait ábrázolja grafikusán az a7 elektródban annak mélysége mentén a telepbe való beszerelést megelőzően, azaz a feltöltést és kisütést megelőzően. A 38. ábra összetevők koncentrácioprofiljait szemlélteti grafikusán az a8 elektródban annak mélysége mentén a feltöltést és kisütést megelőzően. Az összetevők koncentrácioprofiljait SIMS módszerrel nyertük, ahol a vékonyréteg felületétől annak mélysége mentén O_2^+ -t porlasztóforrásként használva rézion ($^{63}Cu^-$) és germániumion ($^{73}Ge^-$) koncentrációkat mértünk. Az abszcissza tengelyen a germánium vékonyréteg felületétől mért és μm egységekben kifejezett mélységet, míg az ordináta tengelyen az egyes összetevők beütésszámmal kifejezett intenzitását tüntettük fel.

Amint az a 37. és a 38. ábrákról nyilvánvaló, az áramgyűjtő elem egyik összetevőjét képező réz (Cu) az áramgyűjtő elem közelében a germánium vékonyrétegbe diffundál, és a germánium vékonyréteg felületéhez közelebbi helyen kisebb koncentrációban van jelen.

A fentiek fényében tehát a germánium vékonyréteg egy belediffundált áramgyűjtő elem összetevőt (reze) tartalmaz, az áramgyűjtő elem közelében nagyobb rézkoncentrációt mutat, továbbá olyan koncentrációgradienssel rendelkezik, amelynek megfelelően a réz koncentrációja egy, a felületéhez közelebbi helyen kisebb lesz. Ily módon, a germánium vékonyréteg az áramgyűjtő elem közelében a lítiummal reakcióba nem lépő reze nagyobb koncentrációban, míg a lítiummal reakcióba lépő germániumot kisebb koncentrációban tartalmazza. Az áramgyűjtő elem közelében a germánium vékonyréteg ennél fogva kevesebb lítiumot halmoz fel és ad le, kisebb mértékű táguláson és összehúzódon esik át, és kisebb feszültséget hoz létre. Ez valószínűleg a rések (térresek) csökkentett mértékű képződését eredményezi, ami a germánium vékonyrétegnek az áramgyűjtő elemről való leválását vagy eltávolítását okozhatja, így a germánium vékonyréteg oszlopszerű darabjainak aljai az áramgyűjtő elemhez tapadt helyzetben tarthatók.

A fentiek értelmében a germánium vékonyréteg oszlopokra felosztott állapotában az áramgyűjtő elemhez erősen tapad még a töltési-kisütési ciklusok időtartama alatt is. Továbbmenve, az oszlopszerű darabokat körülvevő módon képződött rések a töltési-kisütési ciklusok során fellépő tágulás és összehúzó hatására ébredő feszültség enyhítését szolgálják. Ily módon kiváló töltési-kisütési ciklusjellemzőket kapunk.

5. KÍSÉRLET

a9 elektród készítése

Áramgyűjtő elemhez hordozóként (18 μm vastagságú) elektrolitréz fóliát használtunk. A szóban forgó elektrolitréz fólián rádiófrekvenciás fémbevonási módszerrel szilícium vékonyréteget alakítottunk ki. A fémbevonást 100 sccm áramlási sebességű (Ar) porlasztógáz jelenlétében, szobahőmérsékletű (azaz nem melegített) hordozóra, 0,1 Pa reakciónyomás mellett és 200 W rádiófrek-

venciás teljesítmény alkalmazásával hajtottuk végre. A szilícium vékonyréteget kb. 2 μm -es vastagság eléréséig növesztettük.

Az eredményül kapott szilícium vékonyréteget Raman spektroszkópiás vizsgálatnak vetettük alá, amellyel 480 cm^{-1} körül csúcs jelenlétét, míg 520 cm^{-1} körül csúcs hiányát érzékeltük. Ez a szilícium vékonyréteg amorf jellegére utal.

A szilícium vékonyréteg leválasztását követően az elektrolitréz fóliát a9 elektród előállításához 2 cm \times 2 cm méretű darabokra vágtuk fel.

A felhasznált elektrolitréz fólia Ra felületi érdességét és egyenetlenségének S közepes osztását egy (az ULVAC Inc., USA cégtől beszerezhető) Dektat³ST típusú tús profilozó egységgel mértük meg 2,0 mm nagyságú letapogatósi hosszt használva. A mérések eredményeként az Ra felületi érdesség és az S közepes osztás rendre 0,188 μm -nek, illetve 11 μm -nek adódott.

a10 elektród készítése

Áramgyűjtő elemhez hordozóként egy, az a9 elektród készítésénél használt elektrolitréz fóliához hasonló elektrolitréz fóliát használtunk. Az elektrolitréz fólián az 1. kísérletben szereplő a1 elektród előállításánál alkalmazott feltételekkel megegyező feltételek mellett kb. 2 μm vastagságú szilícium vékonyréteget növesztettünk. Ezt követően a10 elektród létrehozásához az a9 elektród készítése során használt módszert alkalmaztuk.

Az eredményül kapott szilícium vékonyréteget Raman spektroszkópiás vizsgálatnak vetettük alá, amivel 480 cm^{-1} és 520 cm^{-1} körül csúcsok jelenlétét észleltük. Ez a szilícium vékonyréteg mikrokristályos jellegére utal.

Összehasonlításra szolgáló b3 elektród készítése

Áramgyűjtő elem hordozójaként az előzőekben ismertetett 1. kísérletben felhasznált hengerelt rézfóliát alkalmaztuk. A hengerelt rézfólián rádiófrekvenciás filmbevonó módszerrel egy (kb. 2 μm vastagságú) amorf szilícium vékonyréteg kialakítása céljából az a9 elektród készítésénél felhasznált eljárást követjük.

Az eredményül kapott amorf szilícium vékonyréteget 650°C hőmérsékleten 1 órás hőkezelésnek vetettük alá. A hőkezelt szilícium vékonyréteget ezt követően Raman spektroszkópiás vizsgálatnak vetettük alá, amely a 480 cm^{-1}

körüli csúcs eltűnését tárta fel, továbbá 520 cm^{-1} körül egyetlen csúcsot érzékelt. Ez azt mutatja, hogy a hőkezelés eredményeként egy polikristályos szilícium vékonyréteg képződése történik.

A hengerelt rézfólián kialakított polikristályos szilícium vékonyrétegből egy b3 elektród létrehozása céljából az a9 elektród készítésénél használt eljárást követtük.

Továbbmenve, a hengerelt rézfólia esetén az Ra felületi érdesség, valamint az S közepes osztás meghatározásához a fentiekben ismertetett módszert alkalmaztuk. A hengerelt rézfólia Ra felületi érdessége $0,037\text{ }\mu\text{m}$ -nek, míg S közepes osztása $14\text{ }\mu\text{m}$ -nek adódott.

Töltési-kisütési jellemzők vizsgálata

A fentiek szerint elkészített a9, a10 és b3 elektródok mindegyikét fűtőelektródként alkalmaztuk. Számláló elektródként és referencia elektródként egyaránt fémes lítiumot használtunk. Az említett elektródok felhasználásával kísérleti cellákat szerkesztettünk. Az elektrolitoldat megegyezett az előzőekben már ismertetett 1. kísérletben használt elektrolitoldattal. Egy egyetlen elektródot tartalmazó cellában a fűtőelektród redukciója a töltési reakciónak, míg a fűtőelektród oxidációja a kisütési reakciónak felel meg.

Valamennyi kísérleti cellát állandó, $0,5\text{ mA}$ erősségű árammal 25°C hőmérsékleten addig töltöttük, amíg a referencia elektródhoz viszonyított potenciál 0 V értékűvé nem vált, majd ezt követően 2 V -ra sűtöttük ki. Ezt tekintjük egyetlen töltési-kisütési ciklusnak. Egymás után több ilyen ciklust hajtottunk végre abból a célból, hogy megmérjük az 1. és az 5. ciklusbeli kisütési kapacitásokat, továbbá a töltési-kisütési hatásfokokat. Mérési eredményeinket az alábbi 6. táblázatban foglaltuk össze.

6. TÁBLÁZAT

			a9 elektród	a10 elektród	b3 elektród
Hordozó			Elektrolitréz fólia	Elektrolitréz fólia	Hengerelt rézfólia
Szilícium vékonyréteg vastagsága			2 μm	2 μm	2 μm
Hőkezelés			nincs	nincs	650°C-on 1 órán át
Szilícium vékonyréteg kristályformája			amorf	mikrokristályos	polikristályos
Töltési-kisütési jellemzők	1. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	3980	4020	1978
		Töltési-kisütési hatásfok (%)	100	96	83
	5. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	3990	4020	731
		Töltési-kisütési hatásfok (%)	100	100	75

Amint a 6. táblázatban összefoglalt eredményekből nyilvánvaló, a találmánnyal összhangban lévő, az elektród aktív anyagaként amorf szilícium vékonyréteget alkalmazó a9 elektród, és az elektród aktív anyagaként mikrokristályos szilícium vékonyréteget használó a10 elektród az összehasonlítás céljából készített b3 elektródhoz képest nagyobb kisütési kapacitásokkal, továbbá még az 5. ciklusban is sokkal magasabb töltési-kisütési hatásfokokkal rendelkezik.

6. KÍSÉRLET

1-7. PÉLDÁK ÉS 1-2. ÖSSZEHASONLÍTÓ PÉLDÁK

Áramgyűjtő elem előállítása

Áramgyűjtő elem hordozójaként az alábbi 7. táblázatban felsorolt 1-4. számú mintákat használtuk. Az 1. számú minta hasonló volt a b3 elektród

áramgyűjtő eleméhez felhasznált hengerelt rézfóliához. A 2-4. számú mintákat az alábbi eljárással összhangban készítettük: hengerelt rézfóliát felületének érdesítése céljából #100-as, #400-as, vagy #1000-es finomságú csiszolópapírral csiszoltunk meg, tisztított vízzel megmostunk, majd ezt követően megszárazítottunk.

7. TÁBLÁZAT

<i>Minta sorszáma</i>	1.	2.	3.	4.
Rézfólia vastagsága (μm)	18	18	18	18
Ra felületi érdesség (μm)	0,037	0,1	0,18	1

A táblázatban felsorolt rézfóliák mindegyikét felhasználtuk hordozóként. A hordozón rádiófrekvenciás argongázos filmbevonó berendezéssel az alábbi 8-10. táblázatokban összefoglalt feltételek mellett szilícium vékonyréteget választottunk le. A 2. összehasonlító példában a leválasztott vékonyréteget a későbbiekben hőkezelésnek (feszültségmentesítésnek) vetettük alá. Az 1-7. példákban, valamint az 1. összehasonlító példában a hordozók mindegyikét előkezelésnek vetettük alá a vékonyréteg leválasztását megelőzően. Az előkezelést egy különállóan felszerelt plazmagenerátorban ECR plazma előállításával, és a plazmának bombázás céljából 10 percen át tartó, 200 W mikrohullámú teljesítmény és 0,06 Pa parciális argongáznyomás melletti hordozóra irányításával hajtottuk végre. Az egyes szilícium vékonyrétegek természetét Raman spektroszkópiás vizsgálattal határoztuk meg. Eredményeinket a 8-10. táblázatokban foglaltuk össze.

Töltési-kisütési jellemzők mérése

Az 1-7. példákban, valamint az 1-2. összehasonlító példákban ismertett módon nyert szilícium bevonattal ellátott rézfóliákat 2 cm × 2 cm-es darabokra vágtuk fel, majd a darabokat ezt követően az 5. kísérlet kapcsán ismertett módon kísérleti cellák szerkesztésére használtuk fel. Az egyes cellák esetén a töltési-kisütési tesztet az 1., az 5. és a 20. ciklus utáni kisütési kapacitások, valamint a töltési-kisütési hatásfokok meghatározása céljából az előzőekben részletesen ismertett 5. kísérlethez kapcsolódóan elmondottakkal megegyezően hajtottuk végre. Mérési eredményeinket szintén a 8-10. táblázatokban foglaltuk össze.

8. TÁBLÁZAT

		1. Kísérlet	2. Kísérlet	3. Kísérlet	4. Kísérlet
Hordozó	Hordozó típusa	2. sz. minta	3. sz. minta	4. sz. minta	3. sz. minta
	Ra felületi érdesség	0,1	0,18	1	0,18
	Hordozó vastagsága	18 μm	18 μm	18 μm	18 μm
Vékonyréteg kialakításának körülményei	Szilícium vékonyréteg vastagsága	2 μm	2 μm	2 μm	2 μm
	Vékonyréteg-képző módszer	porlasztásos fémbevonás	porlasztásos fémbevonás	porlasztásos fémbevonás	porlasztásos fémbevonás
	porlasztógáz	Ar	Ar	Ar	Ar
	Ar gáz áramlási sebessége	100 sccm	100 sccm	100 sccm	100 sccm
	Cél	99,999% Si egykristály	99,999% Si egykristály	99,999% Si egykristály	99,999% Si egykristály
	Porlasztási nyomás	0,10 Pa	0,10 Pa	0,10 Pa	0,10 Pa
	Porlasztási teljesítmény	200 W	200 W	200 W	200 W
	Hordozó hőmérséklete	20°C	20°C	20°C	200°C
	Előkezelés	van	van	van	van
	Porlasztási időtartam	2 óra	2 óra	2 óra	2 óra
Hőkezelés körülményei	Hőkezelés	nincs	nincs	nincs	nincs
	Hőkezelési időtartam	-	-	-	-
Kristályosság beazonosítása	Raman csúcs 480 cm^{-1} -nél	van	van	van	van
	Raman csúcs 520 cm^{-1} -nél	nincs	nincs	nincs	nincs
	Kristályosság	amorf	amorf	amorf	amorf
1. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	3980	3978	3975	3980
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	100	100	100	100
5. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	3990	3981	3980	3990
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	100	100	100	100
20. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	3990	3980	3981	3990
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	100	100	100	100

9. TÁBLÁZAT

		5. Kísérlet	6. Kísérlet	7. Kísérlet
Hordozó	Hordozó típusa	3. sz. minta	3. sz. minta	3. sz. minta
	Ra felületi érdesség	0,18	0,18	0,18
	Hordozó vastagsága	18 μm	18 μm	18 μm
Vékonyréteg kialakításának körülményei	Szilícium vékonyréteg vastagsága	2 μm	2 μm	2 μm
	Vékonyréteg-képző módszer	porlasztásos fémbevonás	porlasztásos fémbevonás	porlasztásos fémbevonás
	porlasztógáz	Ar	Ar	Ar
	Ar áramlási sebessége	100 sccm	100 sccm	100 sccm
	Cél	99,999% Si egykristály	99,999% Si egykristály	99,999% Si egykristály
	Porlasztási nyomás	0,10 Pa	1,0 Pa	10 Pa
	Porlasztási teljesítmény	200 W	200 W	200 W
	Hordozó hőmérséklete	50°C	20°C	20°C
	Előkezelés	van	van	van
	Porlasztási időtartam	2 óra	1,5 óra	2,5 óra
Hőkezelés körülményei	Hőkezelés	nincs	nincs	nincs
	Hőkezelés időtartama	-	-	-
Kristályosság beazonosítása	Raman csúcs 480 cm^{-1} -nél	van	van	van
	Raman csúcs 520 cm^{-1} -nél	nincs	nincs	nincs
	Kristályosság	amorf	amorf	amorf
1. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	4060	3585	2500
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	100	100	100
5. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	4060	3592	2505
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	100	100	100
20. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	4060	3590	2505
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	100	100	100

10. TÁBLÁZAT

		1. összehasonlító kísérlet	2. összehasonlító kísérlet
Hordozó	Hordozó típusa	3. sz. minta	1. sz. minta
	Ra felületi érdesség	0,18	0,037
	Hordozó vastagsága	18 μm	18 μm
Vékonyréteg kialakításának körülményei	Szilícium vékonyréteg vastagsága	2 μm	2 μm
	Vékonyréteg-képző módszer	porlasztásos fémbevonás	porlasztásos fémbevonás
	porlasztógáz	Ar	Ar
	Ar áramlási sebessége	100 sccm	100 sccm
	Cél	99,999% Si egykristály	99,999% Si egykristály
	Porlasztási nyomás	0,10 Pa	0,10 Pa
	Porlasztási teljesítmény	200 W	200 W
	Hordozó hőmérséklete	450°C	20°C
	Előkezelés	van	van
	Porlasztási időtartam	2 óra	2 óra
Hőkezelés körülményei	Hőkezelés	nincs	650°C
	Hőkezelés időtartama	–	1 óra
Kristályosság beazonosítása	Raman csúcs 480 cm^{-1} -nél	nincs	nincs
	Raman csúcs 520 cm^{-1} -nél	van	van
	Kristályosság	polikristályos	polikristályos
1. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	1250	1978
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	81	83
5. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	900	731
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	75	75
20. ciklus	Kisütési kapacitás (mAh/g)	700	350
	Töltési-kisütési hatásfok (%)	69	59

Amint a 8-10. táblázatokban összefoglalt eredményekből kiolvasható, az 1-7. példák szerinti, az elektród aktív anyagául a találmány szerinti megoldásokkal összhangban készített amorf szilícium vékonyréteget tartalmazó elektródok alkalmazásával az 1-2. összehasonlító példák szerinti, az elektród aktív anyagaként polikristályos szilícium vékonyréteget tartalmazó elektródok alkal-

mazásához képest megnövekedett kisütési kapacitásokat és jobb töltési-kisütési ciklusjellemzőket kapunk.

7. KÍSÉRLET

Egy a11 elektród előállítására céljából (18 μm vastagságú, $R_a = 0,188 \mu\text{m}$ felületi érdességű és $S = 6 \mu\text{m}$ közepes osztással jellemzett) elektrolitréz fólián rádiófrekvenciás porlasztó módszerrel (kb. 3 μm vastagságú) amorf szilícium vékonyréteget alakítottunk ki. A vékonyréteget antikatódként egykristály szilíciumot használva választottuk le 100 sccm áramlási sebességű (Ar) porlasztógáz jelenlétében, környezeti hőmérsékletű (nem melegített) hordozót használva 0,1 Pa reakciónyomás és 200 W rádiófrekvenciás teljesítmény mellett.

Az eredményül kapott szilícium vékonyréteget Raman spektroszkópiás vizsgálatnak vetettük alá, amivel 480 cm^{-1} körül csúcs jelenlétét, míg 520 cm^{-1} körül csúcs hiányát észleltük. Ez a szilícium vékonyréteg amorf jellegére utal.

Az ily módon nyert a11 elektródot az 1. kísérletben ismertetett módon A11 telep szerkesztésére használtuk fel. Az A11 telepet az 1. kísérlet kapcsán ismertetett feltételekkel megegyező feltételek mellett töltési-kisütési ciklusvizsgálatnak vetettük alá abból a célból, hogy megmérjük a harmincadik ciklusbeli kapacitás megtartási mértéket. Az eredményeket az alábbi 11. táblázatban foglaltuk össze. A 11. táblázatban az A1 és A3 telepek esetén kapott eredményeket szintén feltüntettük.

11. TÁBLÁZAT

Telep	Harmincadik ciklusbeli kapacitás megtartás mértéke
A1	91%
A3	97%
A11	97%

Amint a 11. táblázatban szereplő eredményekből nyilvánvaló, az aktív anyagként porlasztós fémbevonással nyert amorf szilícium vékonyréteget használó A11 telep az aktív anyagként mikrokristályos szilícium vékonyréteget használó A1 és A3 telepek kapacitás megtartási mértékével összemérhető, jó kapacitás megtartási mértékkel rendelkezik.

Az A11 elektród szilícium vékonyrétegének állapotát elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Először az a11 elektród egy metszetét töltés és kisütés előtti

állapotban pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A 39. és 40. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofénykép, amely az a11 elektród egyik metszetét mutatja feltöltést és kisütést megelőzően. A 39. és 40. ábrát rendre 2000-szeres és 10000-szeres nagyítások mellett készítettük. A mintákat a 2. és 3. ábrákon bemutatott minták előállítási eljárását követve készítettük, azaz az a11 elektródot műgyantába ágyaztuk, majd ezt követően a műgyantába ágyazott elektródot felszeleteltük.

A 39. és 40. ábrán a viszonylag világosnak tűnő tartomány jelenti az elektrolitréz fóliát. A (kb. 3 μm vastagságú) leválasztott szilícium vékonyréteget a rézfólián elterülő sötét tartomány jelenti. Amint azt a 39. és 40. ábra mutatja, az elektrolitréz fólia felületén egyenetlenségek vannak. Speciálisan a kinyúló részek általában tekintve kúpos alakkal rendelkeznek. Ilyen kúpos kinyúló részekkel rendelkező hasonló egyenetlenségek a rézfólián leválasztott szilícium vékonyréteg felületén is képződnek. Ennek megfelelően a szilícium vékonyréteg felületi egyenetlenségei alakjukat tekintve látszólag illeszkednek a rézfólia felületén lévő egyenetlenségekhez. A 41. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (szekunder elektronok által kirajzolt) olyan mikrofénykép, amely az a11 elektród szilícium vékonyrétegének felületét szemlélteti 1000-szeres nagyításban. Amint azt a 41. ábra mutatja, a szilícium vékonyréteg felületén számos kinyúló rész képződik. A 39. és a 40. ábra szerint a szóban forgó kinyúló részek úgy alakulnak ki, hogy a rézfólia felületén lévő kinyúló részeket kövessék.

A 42. ábra pásztázó elektronmikroszkóppal készített (reflexiós elektronok által kirajzolt) olyan mikrofénykép, amely az A11 telepből a töltési-kisütési vizsgálat keretében harminc darab ciklust követően eltávolított a11 elektród felszínét mutatja. A 42. ábrának megfelelő felvételt 1000-szeres nagyítás mellett készítettük.

Amint azt a 42. ábra mutatja, a szilícium vékonyrétegben, annak vastagsága irányában terjedő rések (térrészek) alakulnak ki, melyek a szilícium vékonyréteget oszlopokra osztják fel. A 6-9. ábrákon szemléltetett szilícium vékonyrétegben a rések úgy alakulnak ki, hogy olyan oszlopszerű darabokat képezzenek, amelyek mindegyike a vékonyréteg egyetlen kinyúló részét tartalmazza. Ugyanakkor a 42. ábrán szemléltetett szilícium vékonyrétegben a rések

oly módon alakulnak ki, hogy az egyes oszlopszerű darabok mindegyike a vékonyrétegnek egyszerre több kinyúló részét foglalja magában. Vizsgálataink során azt találtuk továbbá, hogy a rések (térrészek) a 42. ábrán bemutatott szilícium vékonyrétegben a 6-9. ábrákon szemléltetett szilícium vékonyréteg réseihez (térrészeihez) képest szélesebbek.

Az A11 telep az A3 telephez hasonló módon jó kapacitásmegtartási tulajdonsággal rendelkezik. Úgy gondoljuk, ez igazolja, hogy az oszlopszerű részeket körülvevő módon létrehozott térrészek valóban az aktív anyag tágulása és összehúzódása közben fellépő feszültség enyhítését segítik, így a töltési-kisütési ciklusok egymás után anélkül ismételhetők, hogy az aktív anyag az áramgyűjtő elemről leválna, még olyan esetben is, amikor az egyes oszlopszerű darabok a vékonyréteg felületén egyszerre több kinyúló részt magukban foglalón jönnek létre.

8. KÍSÉRLET

Az 1. kísérletbeli a1 elektród előállításánál használt vékonyréteg-képzési feltételekkel megegyező feltételek mellett hengerelt rézfólián és (18 μm vastagságú) elektrolitréz fólián egyaránt kb. 2 μm vastagságú mikrokristályos szilícium vékonyréteget alakítottunk ki. Ezt követően a minták mindegyikéből 17 mm átmérőjű darabot ütöttünk ki, egyrészt a hengerelt rézfólián kialakított szilícium vékonyréteget tartalmazó c1 elektród, másrészt az elektrolitréz fólián kialakított szilícium vékonyréteget tartalmazó c3 elektród létrehozása céljából. A c1 és c3 elektródokkal azonos darabokat 400°C hőmérsékleten 3 órán át tartó hőkezelésnek vetettünk alá, miáltal rendre c2 és c4 elektródokat kaptunk.

Az 1. kísérletben részletezett eljárást követtük, azzal az eltéréssel, hogy a c1-c4 elektródokat újratölthető lítium C1-C4 telepek szerkesztése céljából negatív elektródként használtuk fel. A szóban forgó C1-C4 telepeket az 1. kísérletben elvégzett módon vizsgáltuk meg töltési-kisütési ciklusidő jellemzőik tekintetében. Továbbmenve, az 1. kísérletben ismertetett módon valamennyi elektród szilícium vékonyrétegét megvizsgáltuk annak hidrogéntartalma, Raman csúcs intenzitási aránya (480 cm^{-1} /520 cm^{-1}) és kristályszemcse-mérete tekintetében. Eredményeinket az alábbi 12. táblázatban foglaltuk össze.

12. TÁBLÁZAT

Telep	Ötvenedik ciklusbeli kapacitásmegtartás mértéke	Hidrogéntartalom	Csúcsintenzitások aránya (480 cm ⁻¹ /520 cm ⁻¹)	Kristályszemcse mérete
C1	90%	4%	0,1	1 nm
C2	85%	0,01%	0,1	1 nm
C3	91%	4%	0,1	1 nm
C4	87%	0,01%	0,1	1 nm

Amint azt a 12. táblázatban összefoglalt eredmények alátámasztják, a kb. 2 µm vastagságú mikrokristályos szilícium vékonyréteggel rendelkező C1-C4 telepek esetén szintén szemmel láthatóan magas kapacitásmegtartási mértékeket kapunk.

A hengerelt rézfólián kialakított mikrokristályos szilícium vékonyréteget tartalmazó c1 elektródot vastagsága mentén felszeletelve olyan mintát állítottunk elő, amelyet ezt követően transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltunk meg.

A 43. és 44. ábra transzmissziós elektronmikroszkóppal készített olyan mikrofénykép, amely a c1 elektródban a rézfólia és a szilícium vékonyréteg közötti határfelületet, valamint annak környezetét mutatja. A 43. és 44. ábrát rendre 500000-szeres és 1000000-szoros nagyítások mellett készítettük. A rézfólia az egyes mikrofényképek alsó részein, míg a szilícium vékonyréteg azok felső részein található.

A 43. és 44. ábrán a világos alsó tartomány egy rézfólia-darabot jelöl. A rézfólia és a szilícium vékonyréteg közötti határfelület közelében elhelyezkedő tartomány a képen felfelé haladva egyre sötétül. Ezen (kb. 30-100 nm-es) tartomány egy olyan kevert réteg része, ahol a réz rézfóliából szilíciumba irányuló diffúziója különösen jelentős. Ezen kevert rétegben a réz (Cu) valószínűleg szilíciummal (Si) ötvöződik. Ugyancsak a 43. és 44. ábrán, a látható kevert réteg és a rézfólia közötti határfelület közelében egy szemcsés tartomány figyelhető meg. Ezen szemcsés tartomány a réz szilíciumba történő diffúziójának eredményeként a határfelület mentén egy szabálytalan profilt határoz meg.

A továbbiakban a kevert réteg vastagságának irányában az összetevők koncentrácioprofiljait vizsgáltuk. Ebből a célból réz (⁶³Cu⁺) és hidrogén (¹H⁺) koncentrációját mértük SIMS módszerrel porlasztóforrásként O₂⁺-t használva. A

45. ábra az egyes összetevők koncentrációprofiljait szemlélteti. Az abszcissza tengelyen a μm egységekben kifejezett vastagságot, míg az ordináta tengelyen a cm^3 -enkénti atomok számával kifejezett atomsűrűséget tüntettük fel.

Amint a 45. ábra mutatja, a réz kevert rétegbeli koncentrációja a mélyebben fekvő helyek irányában, azaz a rézfóliához közelebbi helyen növekszik. Ha a kevert réteget egy, a szilícium vékonyrétegben lévő olyan réteggént definiáljuk, amely az áramgyűjtő elem anyagának legalább 1%-át (atomsűrűséggel kifejezve 10^{20} atom/ cm^3 koncentrációban) tartalmazza, a kevert réteg a vastagság irányában egy, kb. $1,9 \mu\text{m}$ -tól kb. $2,7 \mu\text{m}$ -ig terjedő vastagságtartományt alkot.

Szintén SIMS módszert alkalmazva az elektrolitréz fólián kialakított kb. $2 \mu\text{m}$ vastagságú mikrokristályos szilícium vékonyréteget magában foglaló c3 elektród esetén meghatároztuk a kevert réteg mentén az egyes összetevők koncentrációprofilját. Eredményeinket a 46. ábrán összegezzük. Amint azt a 46. ábra mutatja, a réz atomsűrűsége a c3 elektródban a szilícium vékonyréteg felszínénél már meghaladja a 10^{20} atom/ cm^3 értéket. Ez egyértelműen bizonyítja, hogy a réz a szilícium vékonyrétegen annak felületéhez teljes mértékben keresztüldiffundált, és így a szilícium vékonyréteget teljes egészében a kevert réteggé változtatja. A szóban forgó c3 elektródot használó C3 telep szintén jó töltési-kisütési ciklusjellemzőket mutat. Ez azt bizonyítja, hogy a szilícium vékonyréteg még akkor is elektród aktív anyagként működik, ha az teljes egészében a kevert réteggént jelenik meg.

Amint az a 45. és 46. ábrákról tisztán látható, a réz koncentrációja a szilícium vékonyrétegen keresztül folytonosan változik. Ennek megfelelően ez azt bizonyítja, hogy a szilícium vékonyrétegben a réz nem a szilíciummal alkotott intermetallikus vegyület formájában, hanem a szilíciummal képzett szilárdoldat formájában van jelen.

A fentiekkel összhangban ez megerősíti, hogy a rézfólia és a szilícium vékonyréteg közötti határfelületnél egy olyan kevert réteg keletkezik, amelyben a rézfóliában lévő réz és a szilícium vékonyrétegben lévő szilícium egymással keveredik. Úgy gondoljuk, hogy a szóban forgó kevert réteg jelenléte javítja a szilícium vékonyrétegnek a rézfóliához való tapadását, megakadályozza a szilí-

cium vékonyréteg hordozóként használt rézfóliáról történő leválását, még olyan esetekben is, amikor a szilícium vékonyréteg töltéskor és kisütéskor jelentkező tágulásnak és összehúzódásnak van kitéve, továbbá jó töltési-kisütési ciklusjellemzőket biztosít.

A találmány szerinti megoldások felhasználásával magas töltési-kisütési kapacitásokkal és jó töltési-kisütési ciklusjellemzőkkel rendelkező újratölthető lítium telepeket állíthatunk elő.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) egyik összetevője a vékonyrétegbe (11) van diffundálva, továbbá a vékonyréteg (11) a vastagságának irányában terjedően kialakított résekkel (12) oszlopokra van felosztva, és ezen oszlopszerű darabok az aljuknál az áramgyűjtő elemhez (6; 7) tapadnak.

2. Az 1. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevőjének diffúziója következtében az áramgyűjtő elem (6; 7) közelében kisebb lítiumfelhalmozást és -leadást kísérő tágulásnak és összehúzódásnak kitett tulajdonságú, így a vékonyréteg (11) az áramgyűjtő elemhez (6; 7) tapadt helyzetben tartható.

3. Az 1. vagy a 2. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevőjének vékonyrétegben (11) tekintett koncentrációja az áramgyűjtő elem (6; 7) közelében nagyobb és a vékonyréteg (11) felületéhez (11a) közelebbi helyen kisebb.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) diffúzióban részt vevő összetevője a vékonyréteg (11) egyik összetevőjével szilárdoldatot képez.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyrétegnek (11) az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevője általi diffúzióval átjárt tartománya legalább 1 μm vastagságú.

6. A 4. vagy az 5. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevője réz, továbbá a vékonyréteg (11) említett összetevője szilícium vagy germánium.

7. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) a periódusos rendszer IIB, IIIB, IVB és VB csoportjaiból választott legalább egy, lítiummal vegyületek vagy szilárdoldatok képzésére alkalmas kémiai elemből, továbbá a periódusos rendszer 4., 5. és 6. periódusaiból választott átmeneti fémek oxidjaiból és szulfidjaiból van.

8. A 7. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a választott kémiai elem a szén, a szilícium, a germánium, az ón, az ólom, az alumínium, az indium, a cink, a kadmium, a bizmut és a higany legalább egyike.

9. A 7. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a választott kémiai elem szilícium vagy germánium.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) nemkristályos vékonyréteg.

11. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) amorf vékonyréteg.

12. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) nemkristályos szilícium vékonyréteg.

13. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) mikrokristályos vagy amorf szilícium vékonyréteg.

14. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) nemkristályos germánium vékonyréteg.

15. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) mikrokristályos vagy amorf germánium vékonyréteg.

16. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) mikrokristályos vagy amorf szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg.

17. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) amorf vagy mikrokristályos szilícium vékonyréteg, továbbá az áramgyűjtő elem (6; 7) és a szilícium vékonyréteg közötti határfelületnél az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának és a szilíciumnak egy kevert rétege terül el, továbbá a vékonyréteg (11) a vastagságának irányában terjedően kialakított résekkel (12) oszlopokra van felosztva, és ezen oszlopszerű darabok az aljuknál az áramgyűjtő elemhez (6; 7) tapadnak.

18. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő

vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) amorf vagy mikrokristályos germánium vékonyréteg, továbbá az áramgyűjtő elem (6; 7) és a germánium vékonyréteg közötti határfelületnél az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának és a germániumnak egy kevert rétege terül el, továbbá a vékonyréteg (11) a vastagságának irányában terjedően kialakított résekkel (12) oszlopokra van felosztva, és ezen oszlopszerű darabok az aljuknál az áramgyűjtő elemhez (6; 7) tapadnak.

19. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) amorf vagy mikrokristályos szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg, továbbá az áramgyűjtő elem (6; 7) és a szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg közötti határfelületnél az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának és a szilícium-germánium ötvözetnek egy kevert rétege terül el, továbbá a vékonyréteg (11) a vastagságának irányában terjedően kialakított résekkel (12) oszlopokra van felosztva, és ezen oszlopszerű darabok az aljuknál az áramgyűjtő elemhez (6; 7) tapadnak.

20. A 17-19. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg a vékonyréteg (11) teljes vastagságában terjed.

21. A 17-20. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg egy, az áramgyűjtő elemhez (6; 7) közelebbi helyen az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának növekvő koncentrációja jellemezte koncentrációgradienssel rendelkezik.

22. A 17-21. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg legalább 1 μm vastagságú.

23. A 17-22. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) anyaga réz.

24. A 17-23. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) anyaga és a vékonyréteg (11) anyaga a kevert rétegben szilárdoldatot képez.

25. Az 1-24. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a résekkel (12) a vékonyréteg (11) a vastagságának legalább a feléig van oszlopokra felosztva.

26. Az 1-25. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a rések (12) a vékonyréteg (11) tágulásának és összehúzódásának eredményeként keletkező rések.

27. Az 1-26. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a rések (12) az elektród telepbe szerelését követően lejátszódó töltési-kisütési reakcióban keletkező rések.

28. Az 1-26. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a rések (12) az elektród telepbe szerelését megelőzően lejátszódó töltési-kisütési reakcióban keletkező rések.

29. Az 1-28. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) felületén (11a) egyenetlenségek vannak, továbbá a rések (12) a vékonyréteg (11) felületén (11a) lévő egyenetlenségek völgyeitől (11b) a vékonyréteg (11) vastagságának irányában az áramgyűjtő elem (6; 7) felé terjedőn vannak kialakítva.

30. A 29. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) felületén (11a) lévő egyenetlenségeknek az áramgyűjtő elem (6; 7) felületén lévő egyenetlenségek formájához idomuló alakjuk van.

31. A 30. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) felületén (11a) lévő egyenetlenségek kinyúló részei lényegében kúpos alakúak.

32. Az 1-31. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az oszlopszerű daraboknak lekerekített tetejük van.

33. Az 1-32. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyrétegnek (11) a rések (12) benne történő kialakítását megelőzően egymáshoz síkbeli hálózatra hasonlítón csatlakozó és az áramgyűjtő elem (6; 7) felé a vastagság irányában terjedő kis sűrűségű tartományai vannak, továbbá a rések (12) a vékonyrétegben (11) később a kis sűrűségű tartományok mentén a vékonyréteg (11) vastagságának irányában terjedőn kerülnek kialakításra.

34. Az 1-33. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) réz, nikkel, rozsdamentes acél, molibdén, volfrám és tantál legalább egyikéből van.

35. Az 1-34. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) felületén egyenetlenségek vannak.

36. Az 1-35. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) Ra felületi érdessége 0,01 μm és 1 μm közé esik.

37. Az 1-36. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elemet (6; 7) rézfólia (10) képezi.

38. A 37. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a rézfólia (10) elektrolitréz fólia.

39. Az 1-38. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) gőzfázisból történő kémiai rétegelőállítással (CVD), porlasztásos fémbevonással, vákuumos fémgőzölögtetéssel, szórással vagy galvanizáló eljárással kialakított vékonyréteg.

40. Az 1-39. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) a lítiumot lítiummal való ötvözetképzéssel felhalmozó tulajdonságú aktív anyagból lévő vékonyréteg.

41. Az 1-40. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a lítium a vékonyrétegben (11) előzetesen van felhalmozva vagy abba bejuttatva.

42. Lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz az 1-41. igénypontok bármelyike szerinti elektród képezte negatív elektródot (2), pozitív elektródot (1), továbbá elektrolitot.

43. Újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz az 1-41. igénypontok bármelyike szerinti elektród képezte negatív elektródot (2), pozitív elektródot (1), továbbá nemvizes elektrolitot.

44. A 43. igénypont szerinti újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy a pozitív elektród (1) aktív anyagként lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes tulajdonságú oxidot tartalmaz.

45. A 43. igénypont szerinti újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy a pozitív elektród (1) aktív anyagként lítiumtartalmú oxidot tartalmaz.

46. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) egyik összetevője a vékonyrétegbe (11) van diffundálva, továbbá a vékonyréteg (11) nemkristályos germánium vékonyréteg, mikrokristályos germánium vékonyréteg, amorf germánium vékonyréteg, mikrokristályos szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg vagy amorf szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg.

47. A 46. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az aktív vékonyréteg (11) az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevőjének diffúziója következtében az áramgyűjtő elem (6; 7) közelében kisebb lítiumfelhalmozást és -leadást kísérő tágulásnak és összehúzódásnak kitett tulajdonságú, így a vékonyréteg (11) az áramgyűjtő elemhez (6; 7) tapadt helyzetben tartható.

48. A 46. vagy a 47. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevőjének vékonyrétegben (11) tekintett koncentrációja az áramgyűjtő elem (6; 7) közelében nagyobb és a vékonyréteg (11) felületéhez (11a) közelebbi helyen kisebb.

49. A 46-48. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) diffúzióban részt vevő összetevője a vékonyréteg (11) egyik összetevőjével szilárdoldatot képez.

50. A 46-49. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyrétegnek (11) az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevője általi diffúzióval átjárt tartománya legalább 1 μm vastagságú.

51. A 46-50. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevője réz.

52. A 46-51. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) réz, nikkelt, rozsdamentes acél, molibdén, volfrám és tantál legalább egyikéből van.

53. A 46-52. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) felületén egyenetlenségek vannak.

54. A 46-53. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) Ra felületi érdessége 0,01 μm és 1 μm közé esik.

55. A 46-54. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elemet (6; 7) rézfólia (10) képezi.

56. Az 55. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a rézfólia (10) elektrolitréz fólia.

57. A 46-56. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) gőzfázisból történő kémiai rétegelőállítással (CVD), porlasztásos fémbevonással, vákuumos fémgőzölögtetéssel, szórással vagy galvanizáló eljárással kialakított vékonyréteg.

58. A 46-57. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) a lítiumot lítiummal való ötvözetképzéssel felhalmozó tulajdonságú aktív anyagból lévő vékonyréteg.

59. A 46-58. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a lítium a vékonyrétegben (11) előzetesen van felhalmozva vagy abba bejuttatva.

60. Lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz a 46-59. igénypontok bármelyike szerinti elektród képezte negatív elektródot (2), pozitív elektródot (1), továbbá elektrolitot.

61. Újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, tartalmaz a 46-59. igénypontok bármelyike szerinti elektród képezte negatív elektródot (2), pozitív elektródot (1), továbbá nemvizes elektrolitot.

62. A 61. igénypont szerinti újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy a pozitív elektród (1) aktív anyagként lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes tulajdonságú oxidot tartalmaz.

63. A 61. igénypont szerinti újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy a pozitív elektród (1) aktív anyagként lítiumtartalmú oxidot tartalmaz.

64. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő

vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) amorf vagy mikrokristályos germánium vékonyréteg, továbbá az áramgyűjtő elem (6; 7) és a germánium vékonyréteg közötti határfelületnél az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának és a germániumnak egy kevert rétege terül el.

65. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) amorf vagy mikrokristályos szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg, továbbá az áramgyűjtő elem (6; 7) és a szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg közötti határfelületnél az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának és a szilícium-germánium ötvözetnek egy kevert rétege terül el.

66. A 64. vagy a 65. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg a vékonyréteg (11) teljes vastagságában terjed.

67. A 64-66. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg egy, az áramgyűjtő elemhez (6; 7) közelebbi helyen az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának növekvő koncentrációja jellemezte koncentrációgradienssel rendelkezik.

68. A 64-67. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg legalább 1 μm vastagságú.

69. A 64-68. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) anyaga réz.

70. A 64-69. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) anyaga és a vékonyréteg (11) anyaga a kevert rétegben szilárdoldatot képez.

71. A 64-70. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) réz, nikkel, rozsdamentes acél, molibdén, volfrám és tantál legalább egyikéből van.

72. A 64-71. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) felületén egyenetlenségek vannak.

73. A 64-72. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) Ra felületi érdessége 0,01 μm és 1 μm közé esik.

74. A 64-73. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elemet (6; 7) rézfólia (10) képezi.

75. A 74. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a rézfólia (10) elektrolitréz fólia.

76. A 64-75. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) gőzfázisból történő kémiai rétegelőállítással (CVD), porlasztásos fémbevonással, vákuumos fémgőzölögtetéssel, szórással vagy galvanizáló eljárással kialakított vékonyréteg.

77. A 64-76. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) a lítiumot lítiummal való ötvözetképzéssel felhalmozó tulajdonságú aktív anyagból lévő vékonyréteg.

78. A 64-77. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a lítium a vékonyrétegben (11) előzetesen van felhalmozva vagy abba bejuttatva.

79. Lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz a 64-78. igénypontok bármelyike szerinti elektród képezte negatív elektródot (2), pozitív elektródot (1), továbbá elektrolitot.

80. Újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz a 64-78. igénypontok bármelyike szerinti elektród képezte negatív elektródot (2), pozitív elektródot (1), továbbá nemvizes elektrolitot.

81. A 80. igénypont szerinti újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy a pozitív elektród (1) aktív anyagként lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes tulajdonságú oxidot tartalmaz.

82. A 80. igénypont szerinti újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy a pozitív elektród (1) aktív anyagként lítiumtartalmú oxidot tartalmaz.

83. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) egyik összetevője a vékonyrétegbe (11) van diffundálva, továbbá az áramgyűjtő elem (6; 7) diffúzióban részt vevő összetevője a vékonyréteg (11) egyik összetevőjét képező szilíciummal vagy germániummal a vékonyrétegben (11) szilárdoldatot képez.

84. A 83. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevőjének diffúziója következtében az áramgyűjtő elem (6; 7) közelében kisebb lítiumfelhalmozást és -leadást kísérő tágulásnak és összehúzódásnak kitett tulajdonságú, így a vékonyréteg (11) az áramgyűjtő elemhez (6; 7) tapadt helyzetben tartható.

85. A 83. vagy a 84. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevőjének vékonyrétegben (11) tekintett koncentrációja az áramgyűjtő elem (6; 7) közelében nagyobb és a vékonyréteg (11) felületéhez (11a) közelebbi helyen kisebb.

86. A 83-85. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyrétegnek (11) az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevője általi diffúzióval átjárt tartománya legalább 1 μm vastagságú.

87. A 83-86. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) említett összetevője réz.

88. A 83-87. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) nemkristályos vékonyréteg.

89. A 83-87. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) amorf vékonyréteg.

90. A 83-87. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) nemkristályos szilícium vékonyréteg.

91. A 83-87. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) mikrokristályos vagy amorf szilícium vékonyréteg.

92. A 83-87. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) nemkristályos germánium vékonyréteg.

93. A 83-87. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) mikrokristályos vagy amorf germánium vékonyréteg.

94. A 83-87. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) mikrokristályos vagy amorf szilícium-germánium ötvözet képezte vékonyréteg.

95. Elektród lítium telephez, amely elektród áramgyűjtő elemen van elrendezve, továbbá lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes aktív anyagból lévő

vékonyréteggel rendelkezik, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) amorf vagy mikrokristályos szilícium vékonyréteg, továbbá az áramgyűjtő elem (6; 7) és a szilícium vékonyréteg közötti határfelületnél az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának és a szilíciumnak egy kevert rétege kerül el, amelyben az áramgyűjtő elem (6; 7) anyaga és a vékonyréteg (11) anyaga szilárdoldatot képez.

96. A 95. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg a vékonyréteg (11) teljes vastagságában terjed.

97. A 95. vagy 96. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg egy, az áramgyűjtő elemhez (6; 7) közelebbi helyen az áramgyűjtő elem (6; 7) anyagának növekvő koncentrációja jellemezte koncentrációgradienssel rendelkezik.

98. A 95-97. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a kevert réteg legalább 1 μm vastagságú.

99. A 95-98. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) anyaga réz.

100. A 95-99. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) réz, nikkel, rozsdamentes acél, molibdén, volfrám és tantál legalább egyikéből van.

101. A 95-100. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) felületén egyenetlenségek vannak.

102. A 95-101. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elem (6; 7) Ra felületi érdessége 0,01 μm és 1 μm közé esik.

103. A 95-102. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy az áramgyűjtő elemet (6; 7) rézfólia (10) képezi.

104. A 103. igénypont szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a rézfólia (10) elektrolitréz fólia.

105. A 95-104. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) gőzfázisból történő kémiai réteg-előállítás (CVD), porlasztásos fémbevonással, vákuumos fémgőzölögtetéssel, szórással vagy galvanizáló eljárással kialakított vékonyréteg.

106. A 95-105. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a vékonyréteg (11) a lítiumot lítiummal való ötvözetképzéssel felhalmozó tulajdonságú aktív anyagból lévő vékonyréteg.

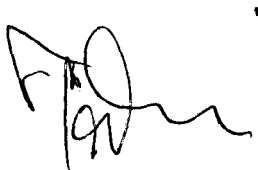
107. A 95-106. igénypontok bármelyike szerinti elektród lítium telephez, *azzal jellemezve*, hogy a lítium a vékonyrétegben (11) előzetesen van felhalmozva vagy abba bejuttatva.

108. Lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz a 95-107. igénypontok bármelyike szerinti elektród képezte negatív elektródot (2), pozitív elektródot (1), továbbá elektrolitot.

109. Újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy tartalmaz a 95-107. igénypontok bármelyike szerinti elektród képezte negatív elektródot (2), pozitív elektródot (1), továbbá nemvizes elektrolitot.

110. A 109. igénypont szerinti újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy a pozitív elektród (1) aktív anyagként lítiumfelhalmozásra és -leadásra képes tulajdonságú oxidot tartalmaz.

111. A 109. igénypont szerinti újratölthető lítium telep, *azzal jellemezve*, hogy a pozitív elektród (1) aktív anyagként lítiumtartalmú oxidot tartalmaz.


03.06.13.

A bejelentő helyett
a meghatalmazott:


DANUBIA

Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

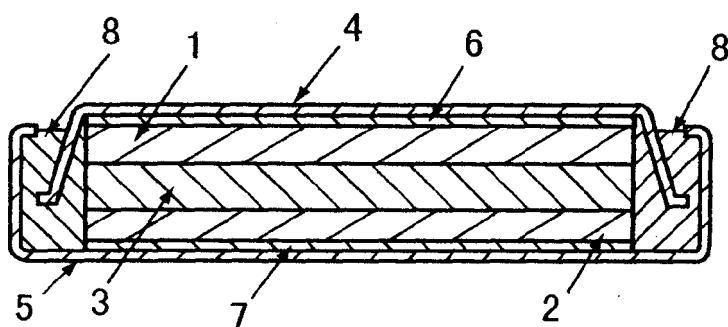
P0204517

50003 / 02

1/28

**KÖZZÉTÉTEL
PÉLDÁNY**

1. ábra



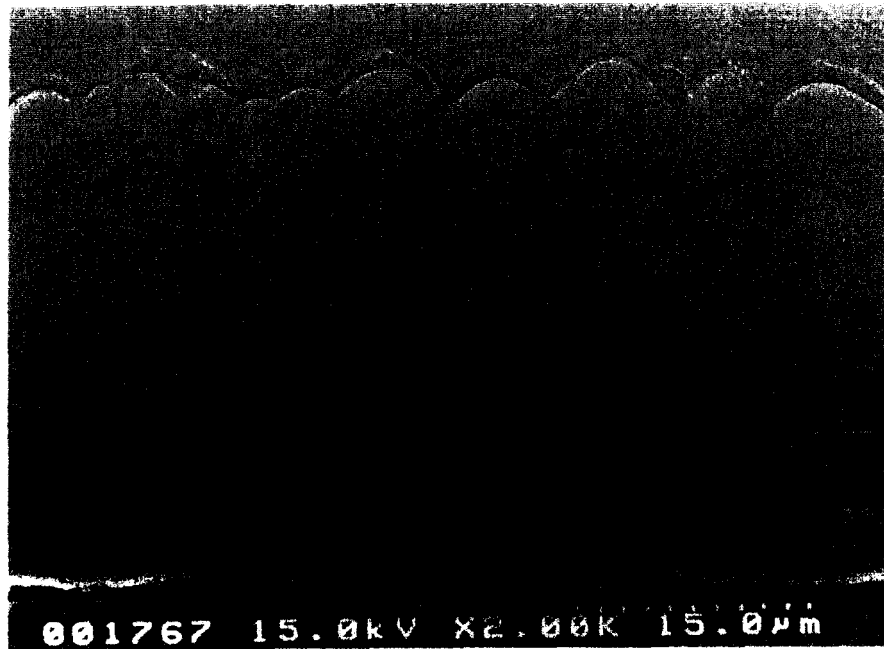
P0204517

5000

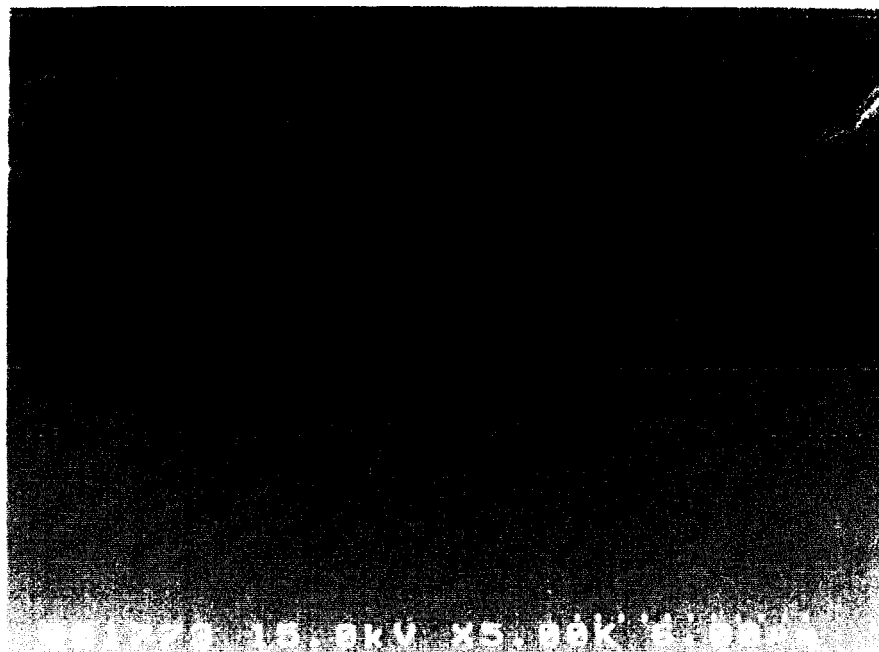
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

2 / 28

2. ábra



3. ábra



P0204517

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

3 / 28

4. ábra



5. ábra



P0204517 J

50003

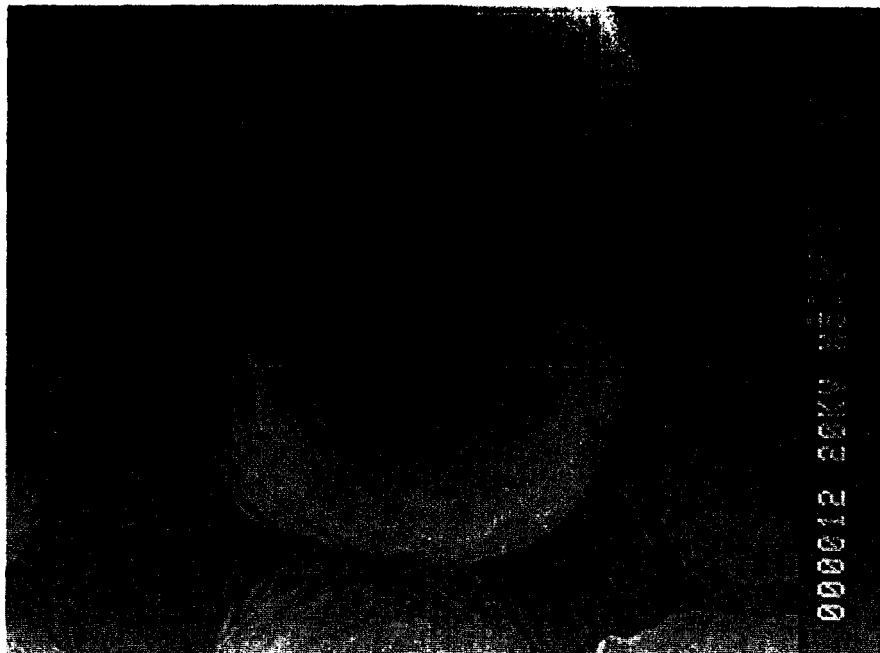
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

4 / 28

6. ábra



7. ábra



P0204517

50203

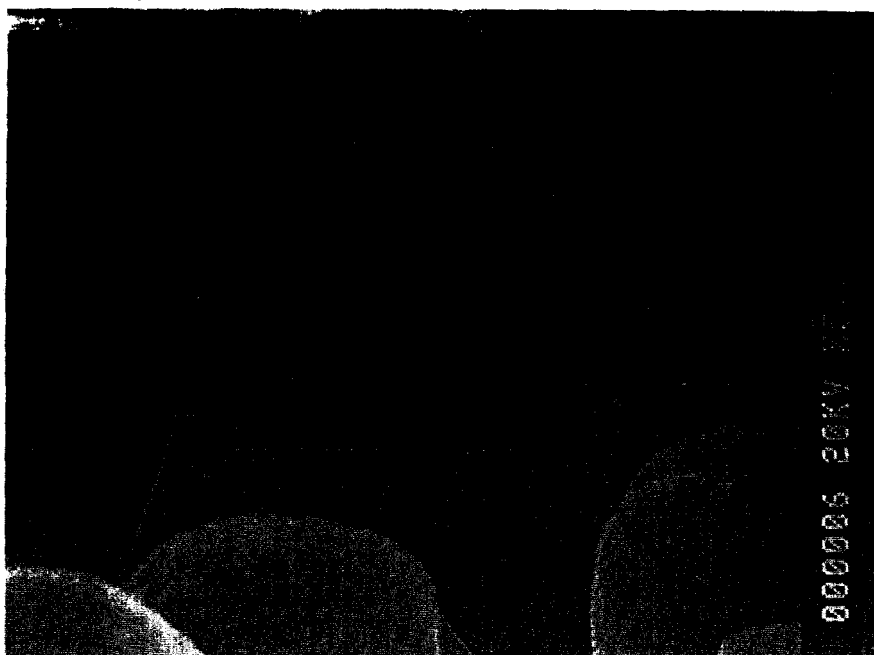
**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

5/28

8. ábra

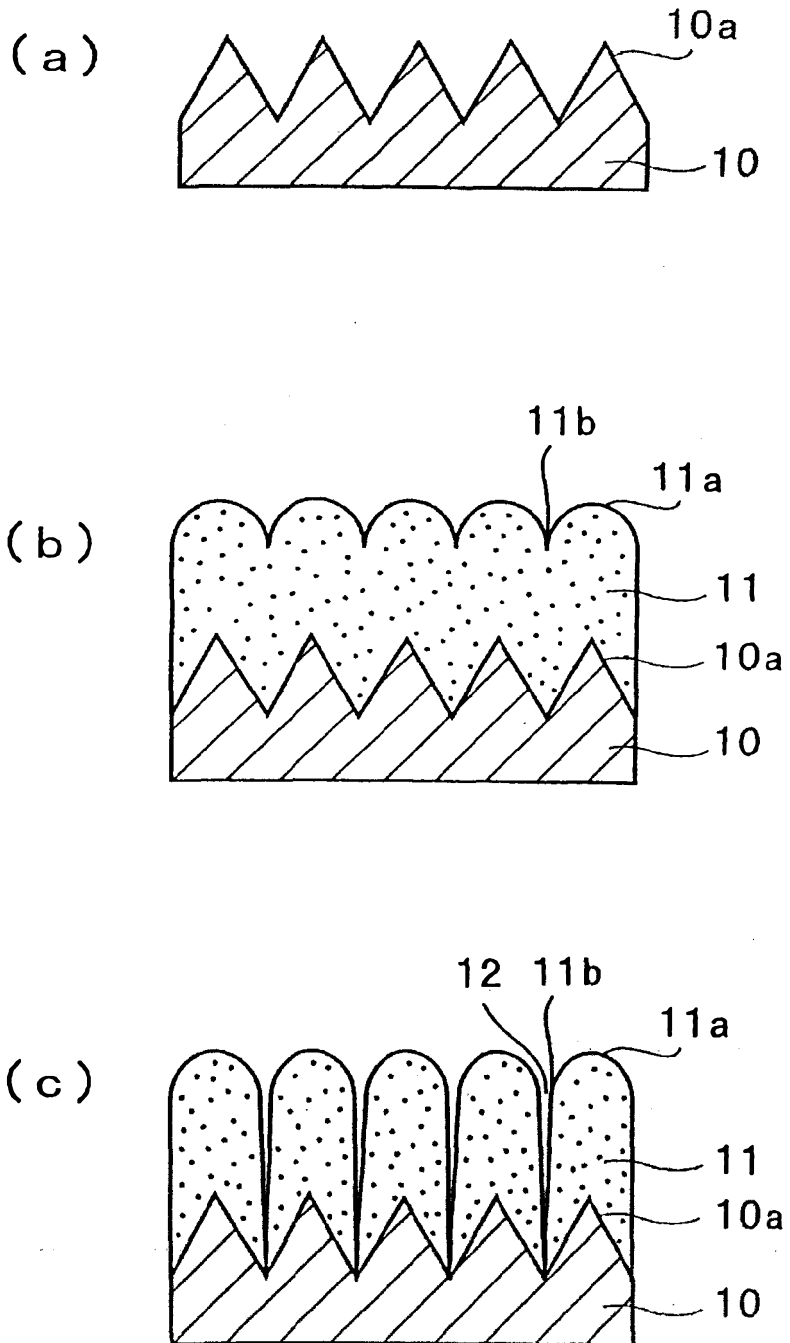


9. ábra



10. ábra

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY



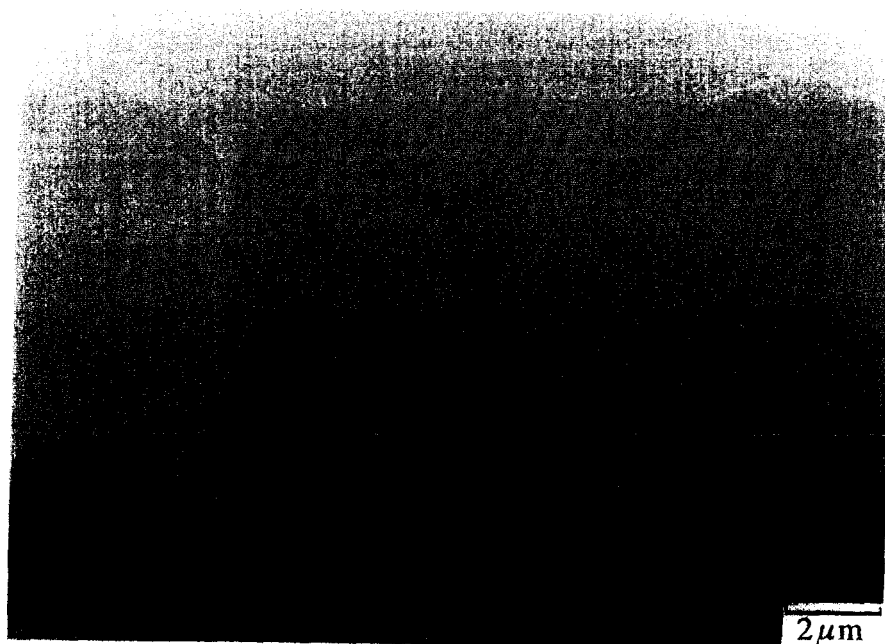
P 0204517

50203

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

7 / 28

11. ábra

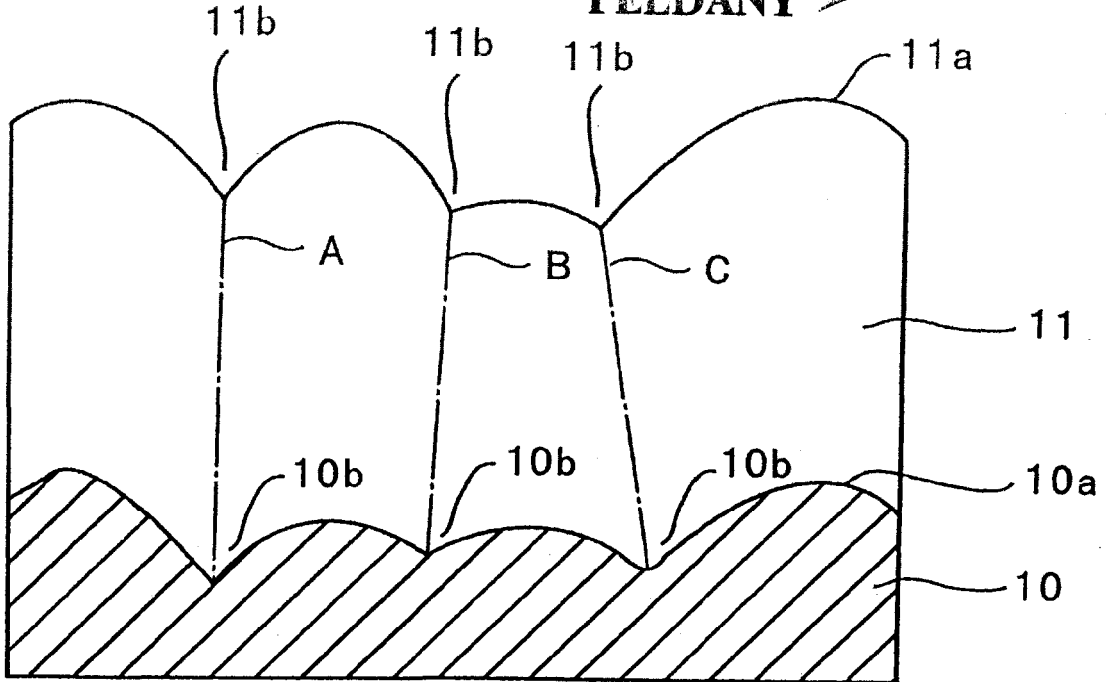


12. ábra

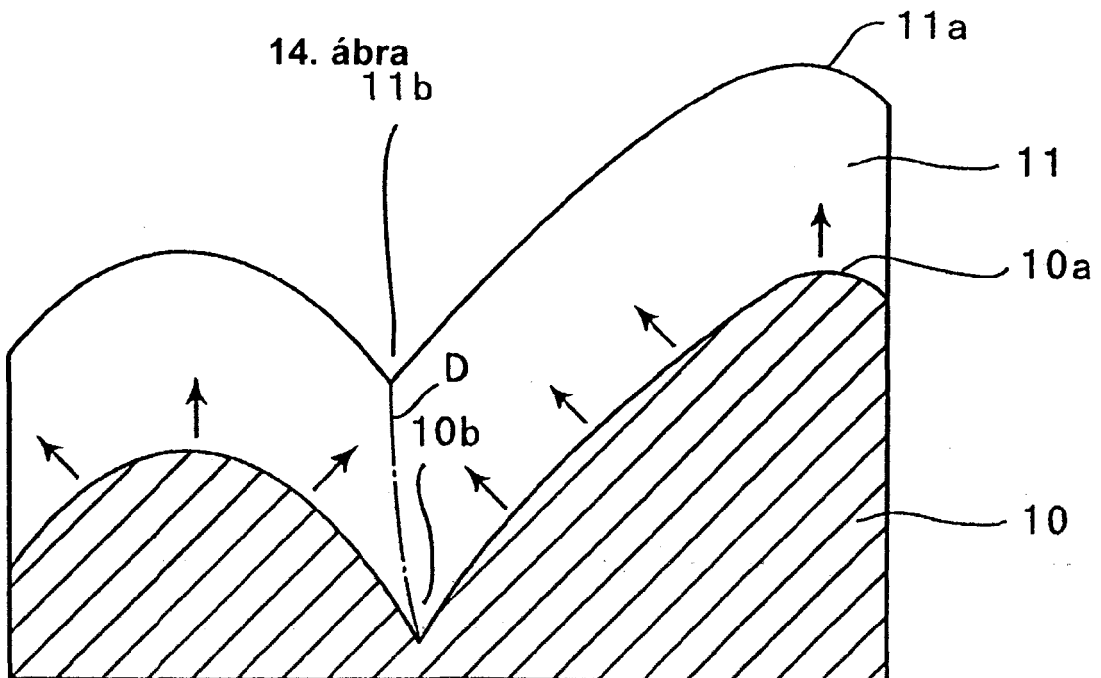


KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

13. ábra



14. ábra



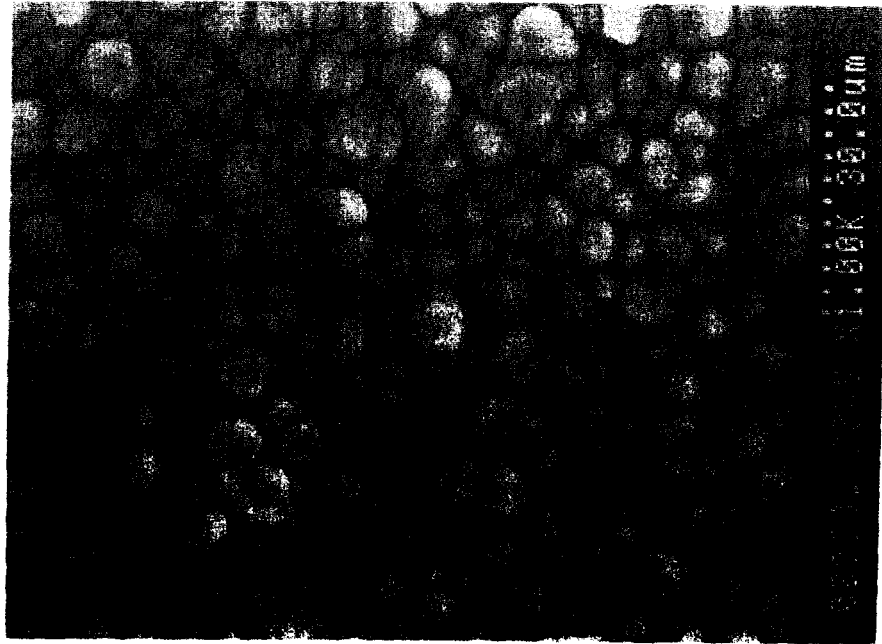
P 0204517

5000

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

9/28

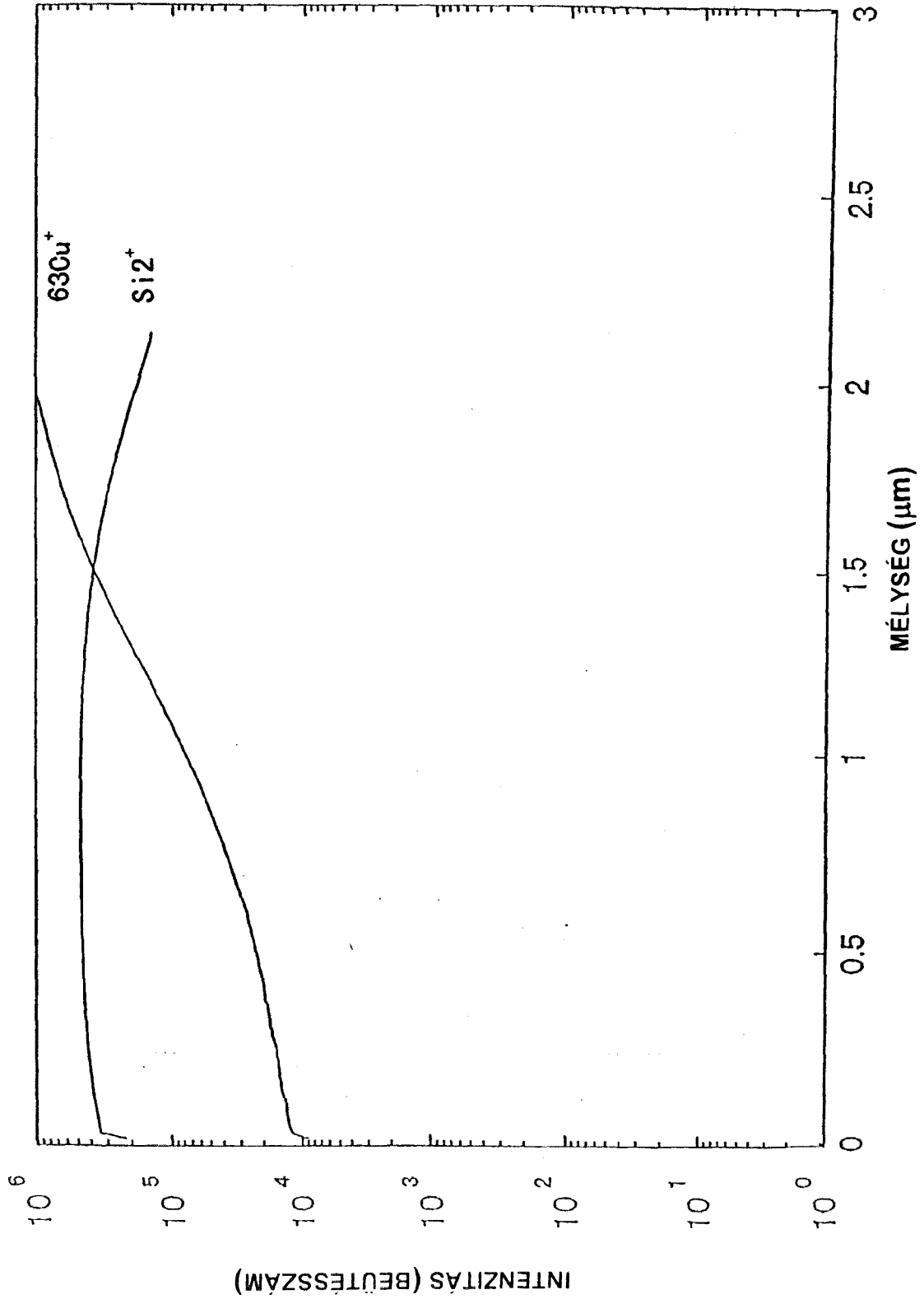
15. ábra



16. ábra

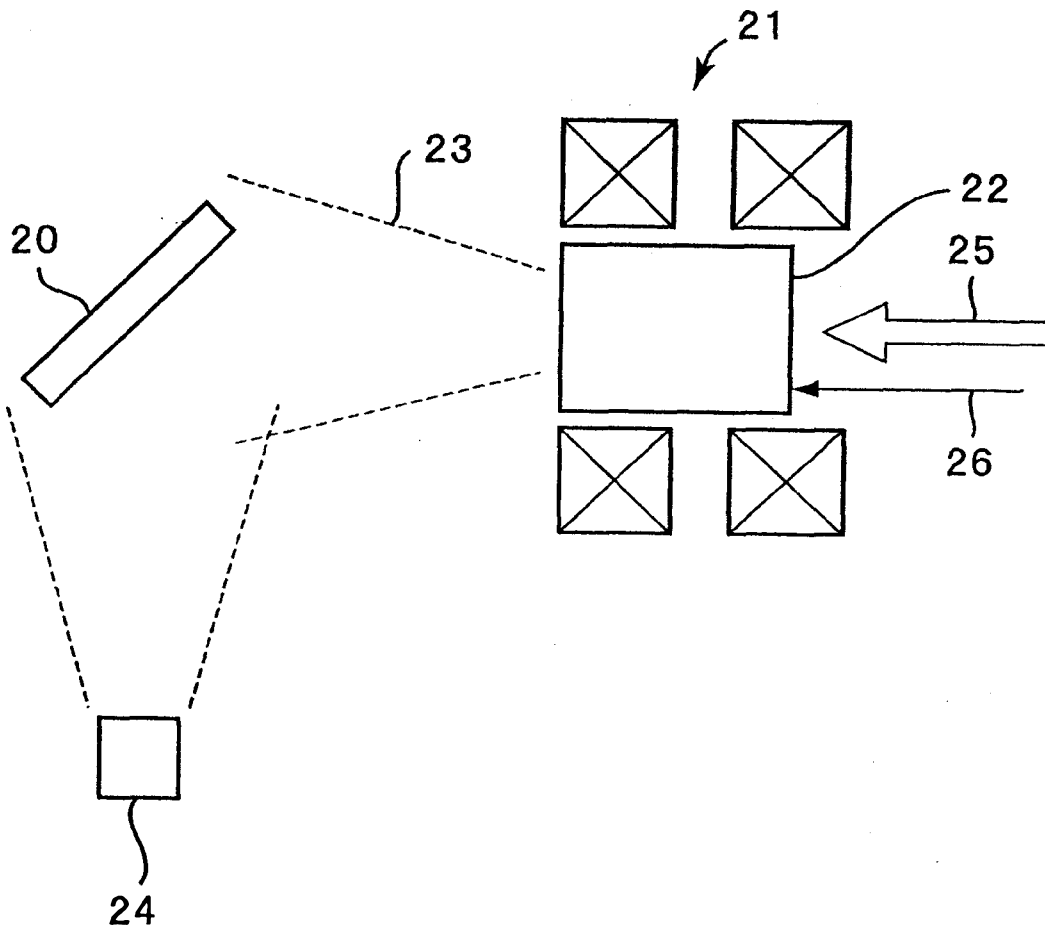


17. ábra



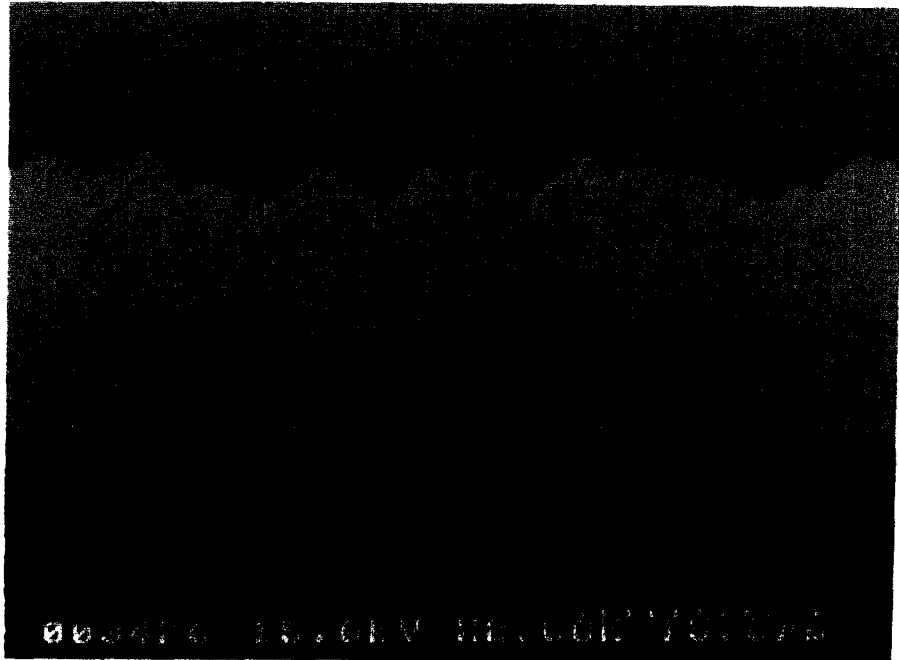
**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

18. ábra

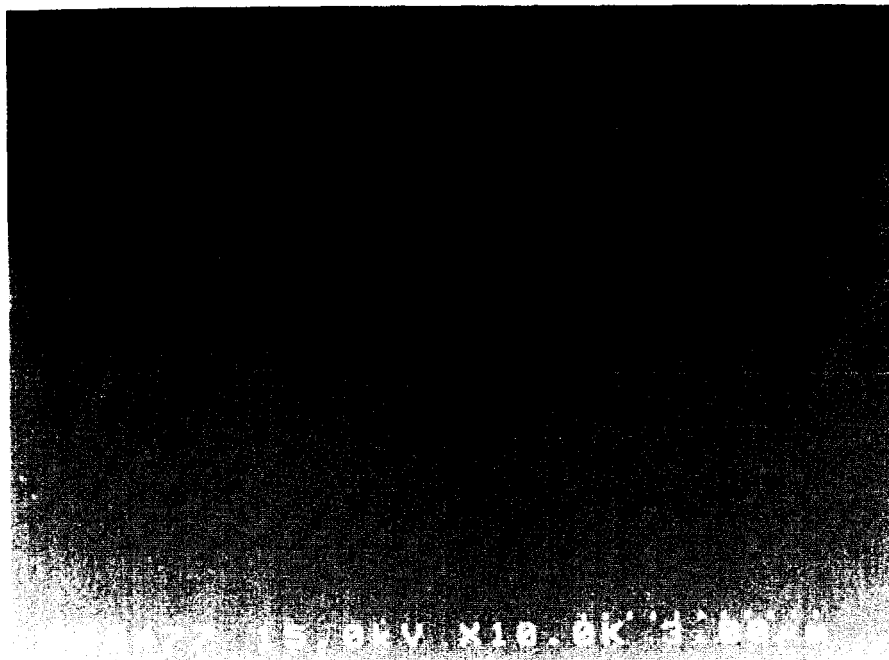




19. ábra



20. ábra



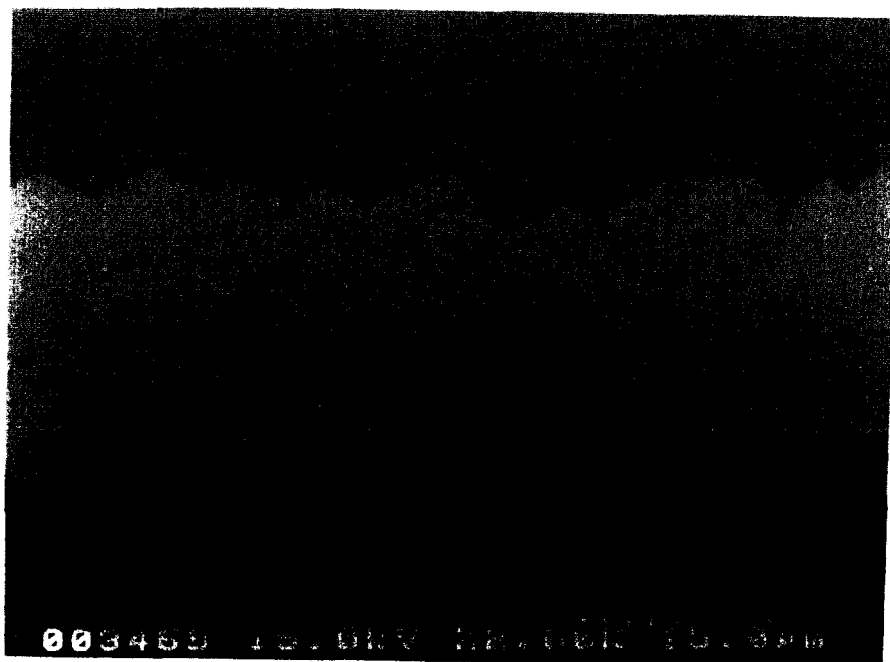
P0204517



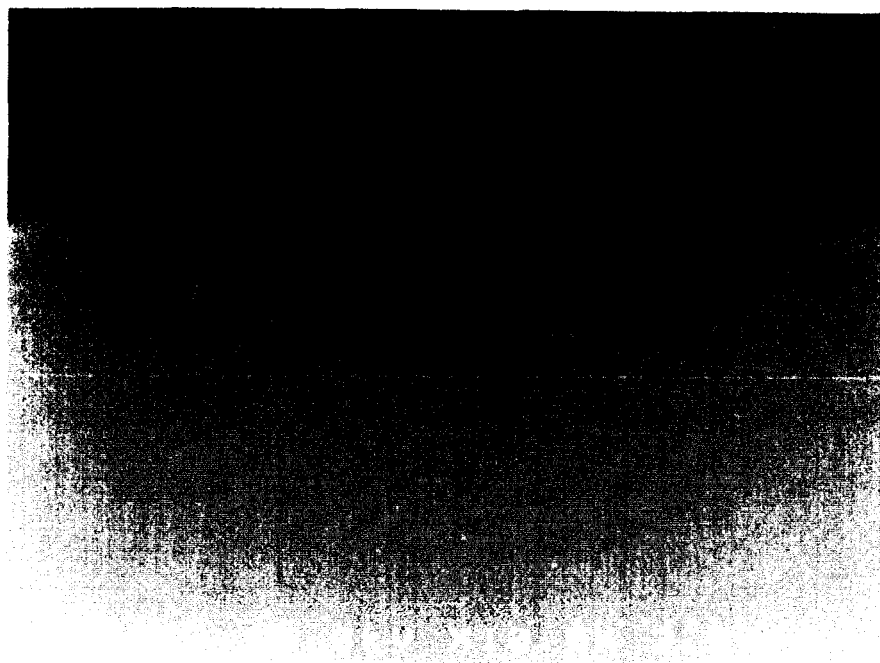
KÖZZÉTÉTEL
PÉLDÁNY

13 / 28

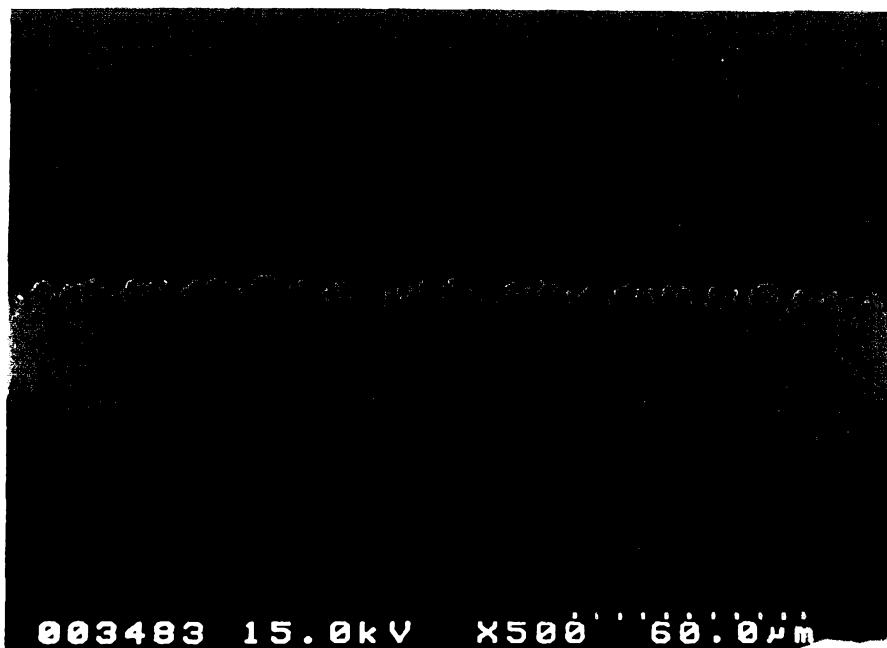
21. ábra



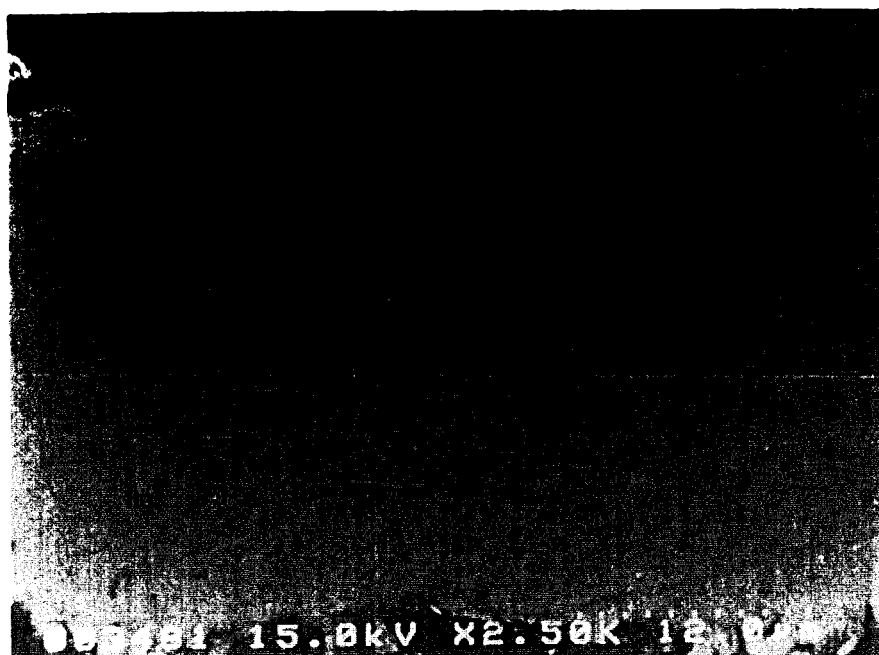
22. ábra



23. ábra



24. ábra



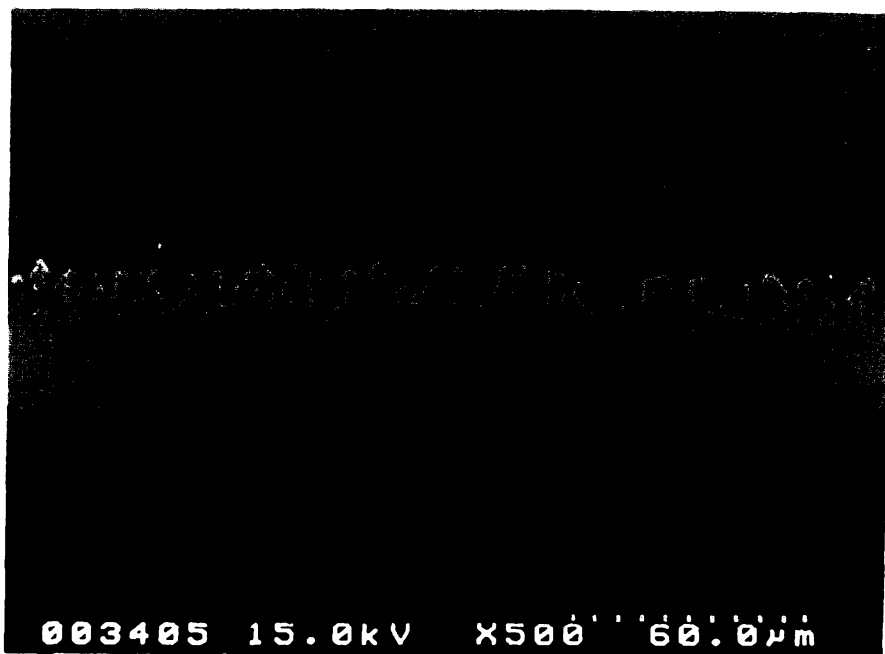
P 3204517

5000

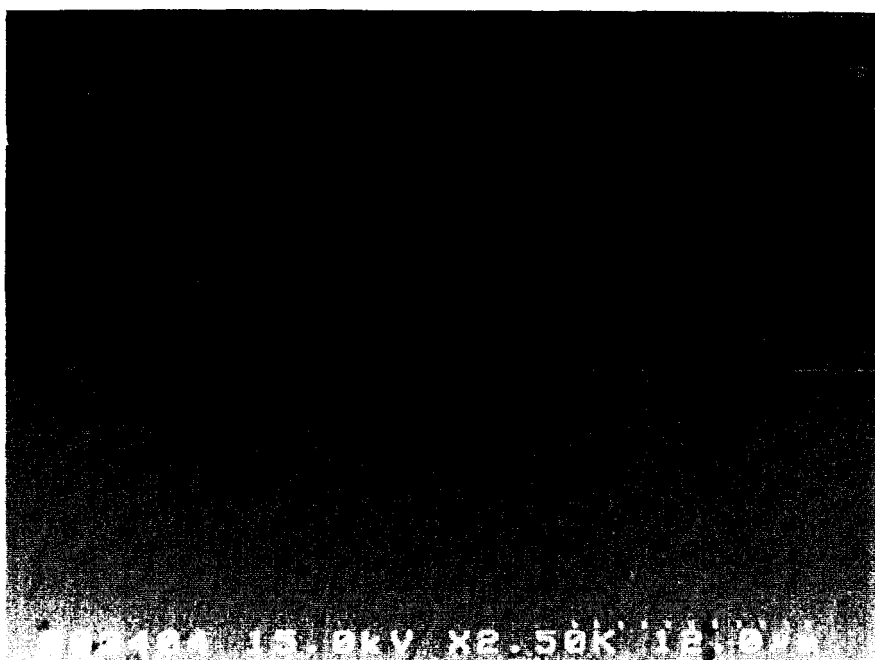
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

15 / 28

25. ábra



26. ábra



KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY ✓

27. ábra



28. ábra



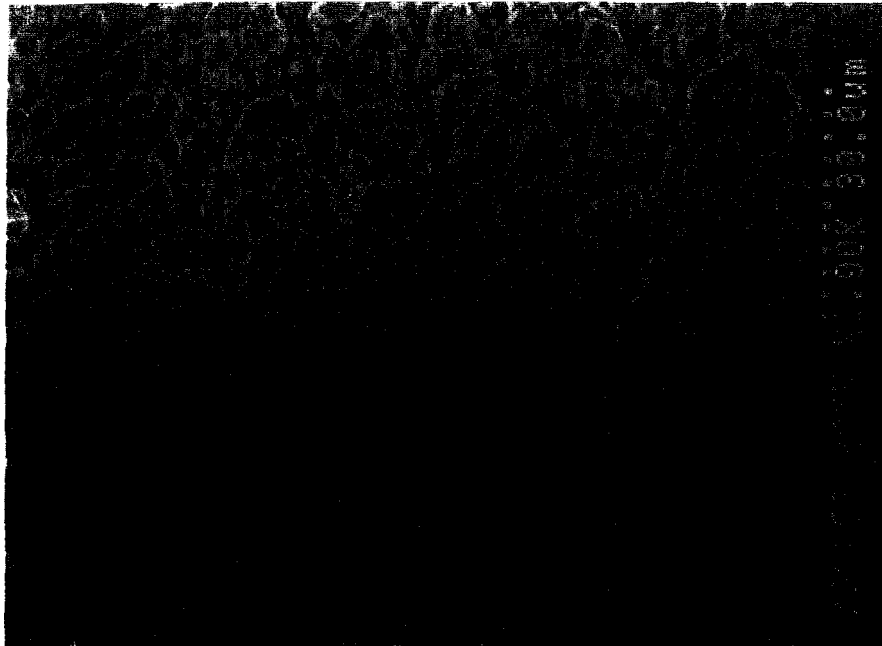
P 0204517



KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

17 / 28

29. ábra



30. ábra



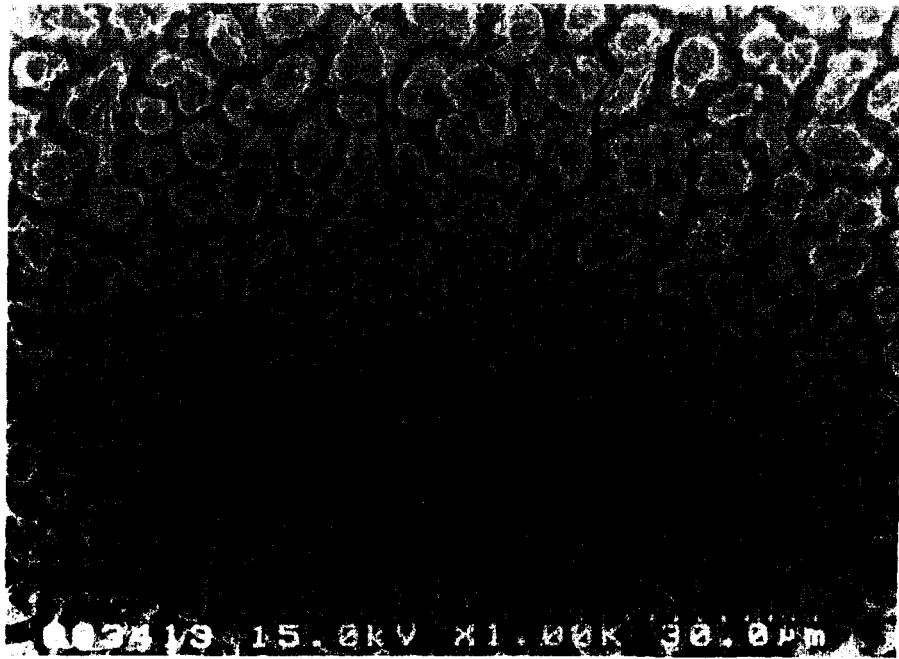


P0204517

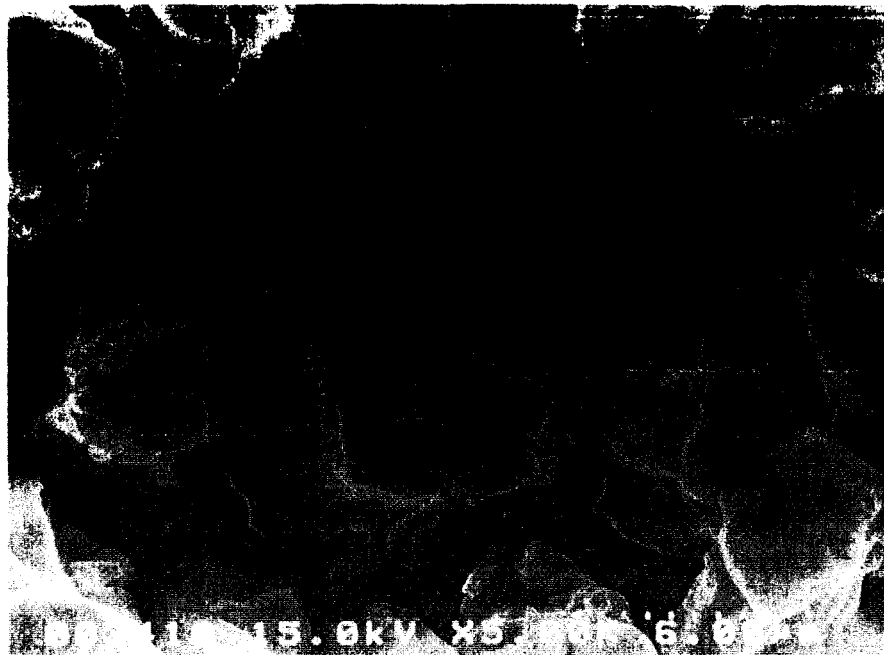
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

18 / 28

31. ábra



32. ábra



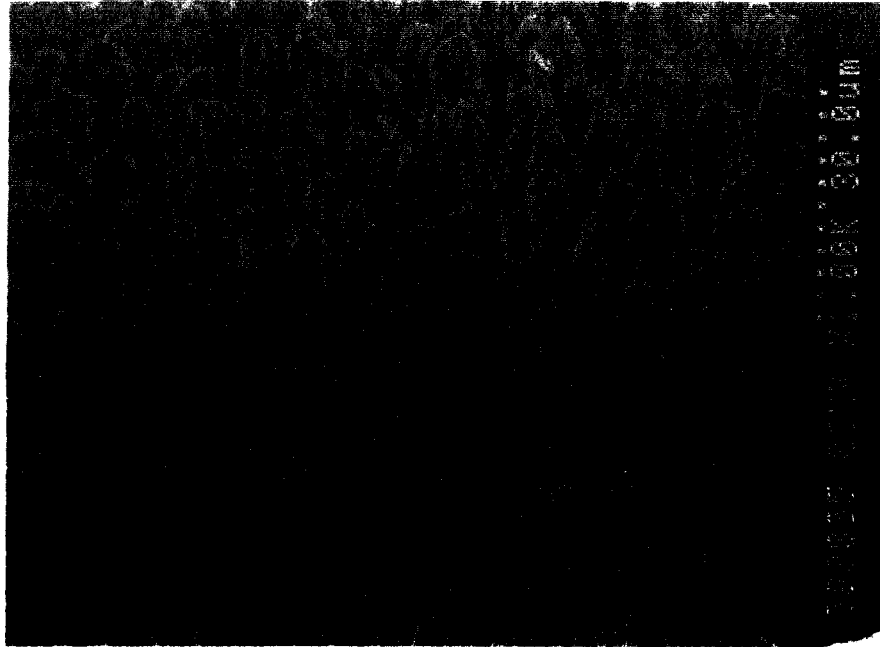
3003

P0204517

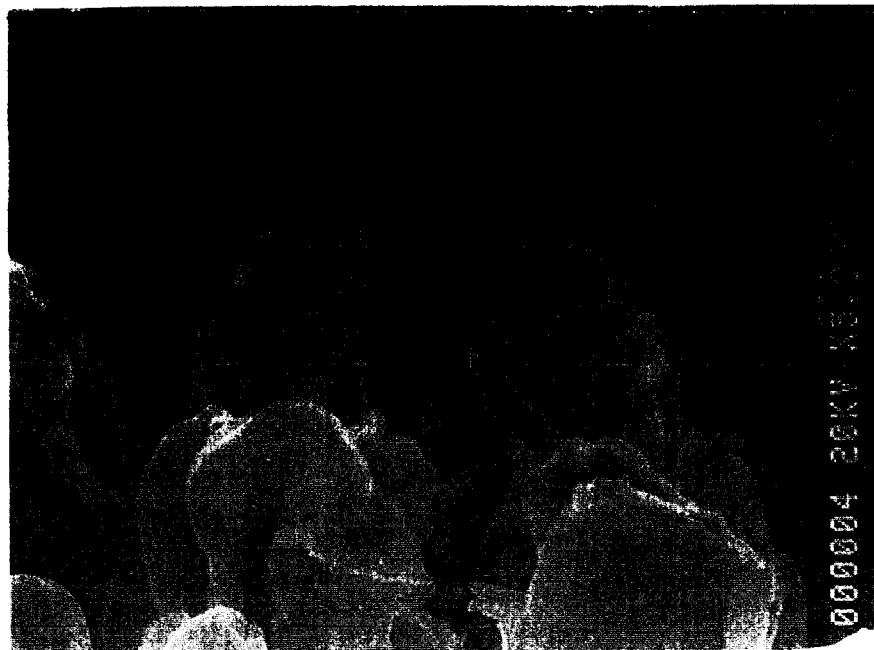
19 / 28

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

33. ábra

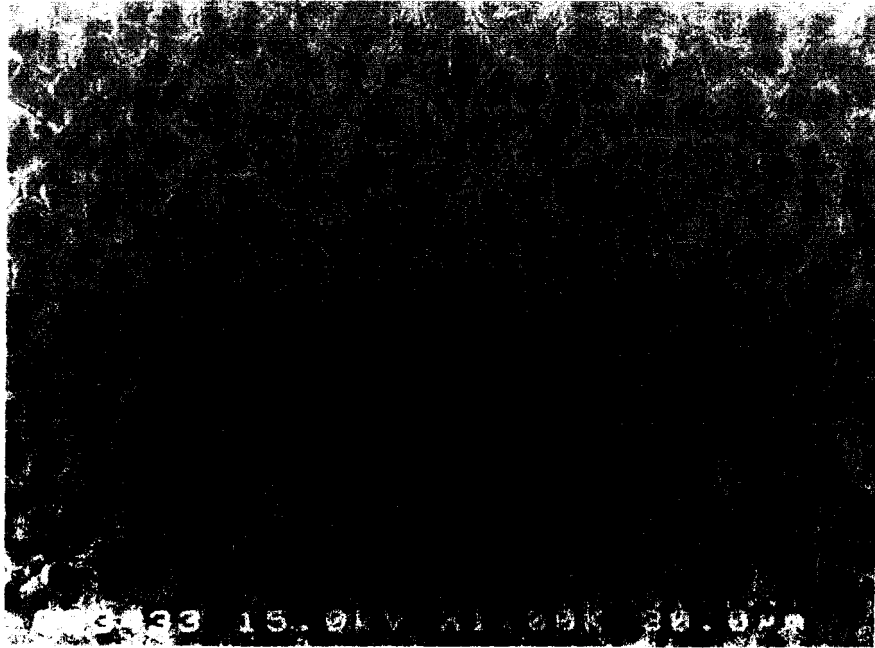


34. ábra

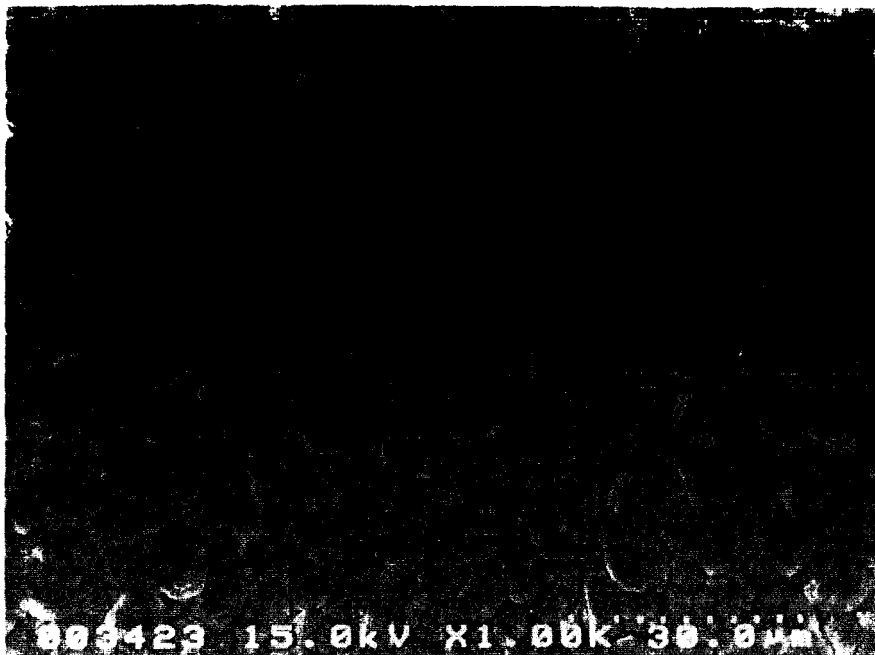


P 0204517

35. ábra

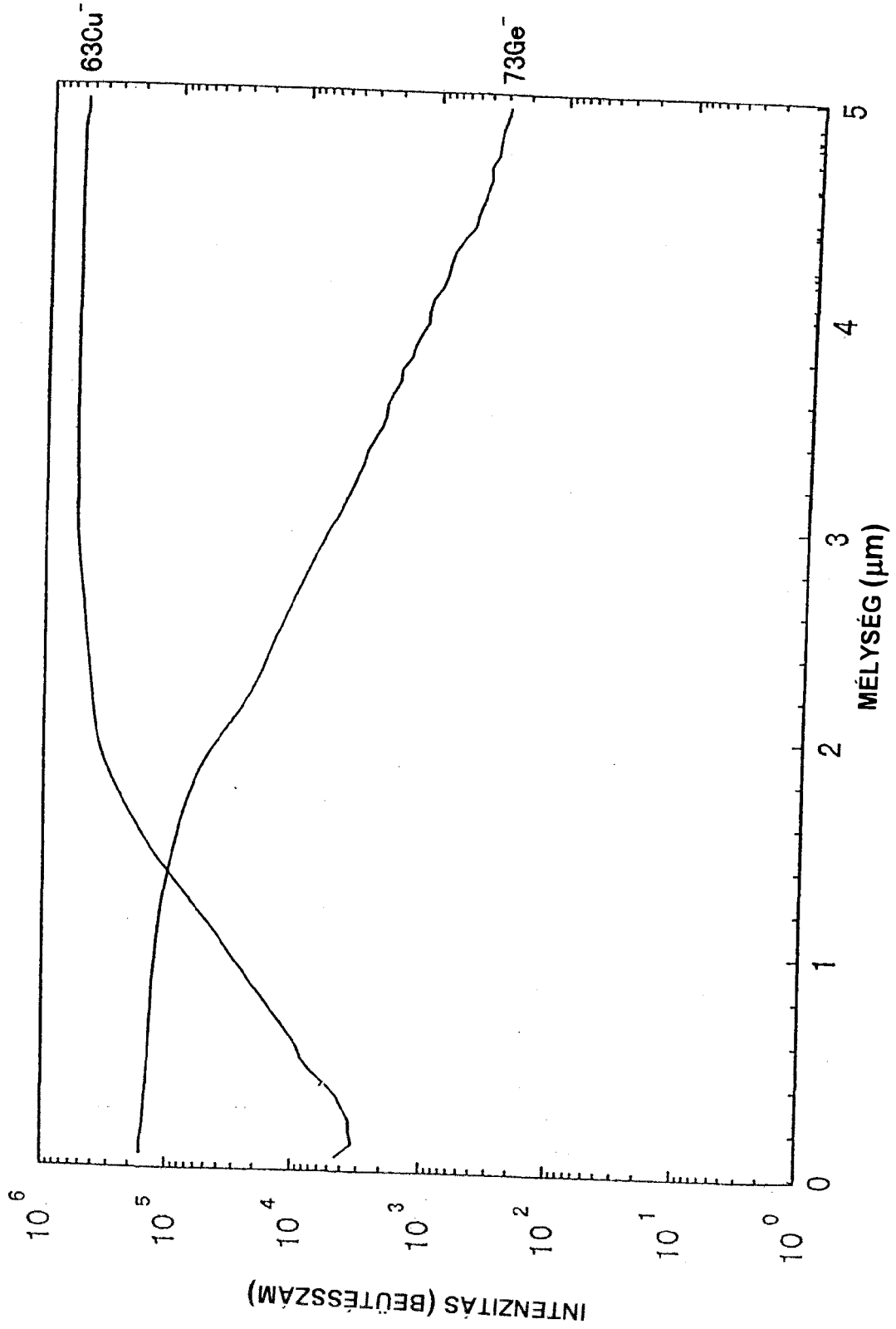


36. ábra



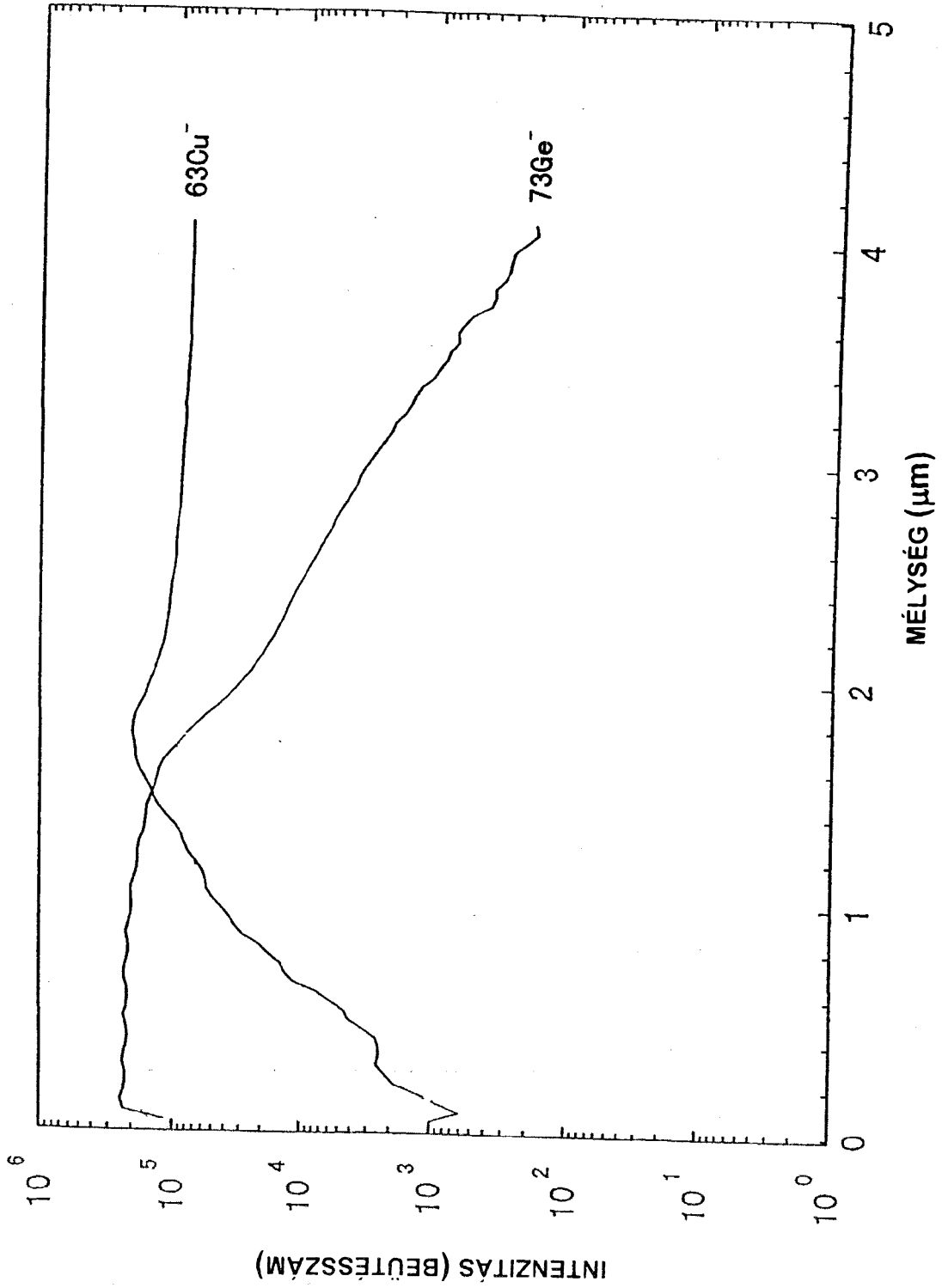
KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

37. ábra



KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY ✓

38. ábra

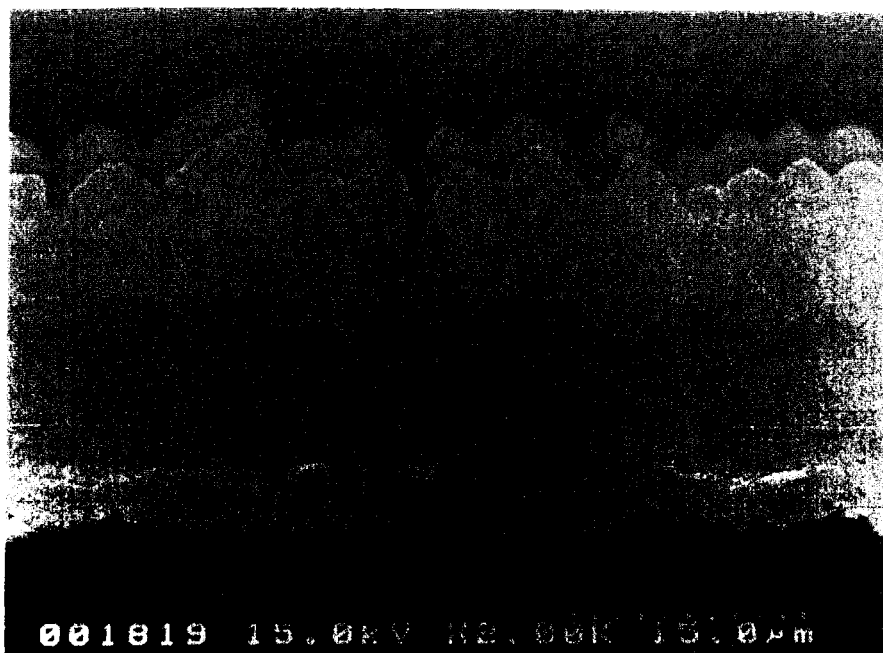


P0204517

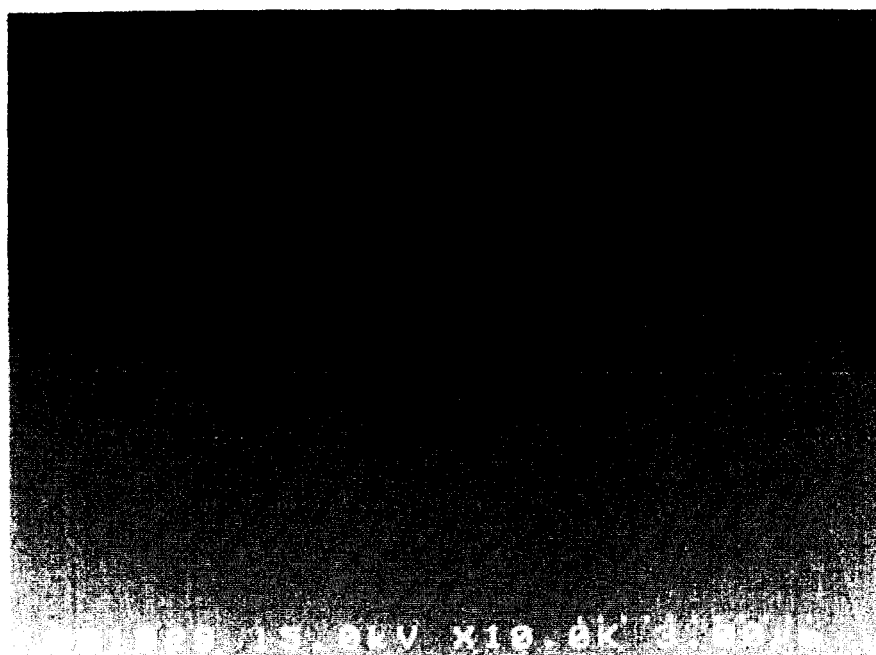


KÖZZÉTÉTELI 23 / 28
PÉLDÁNY

39. ábra



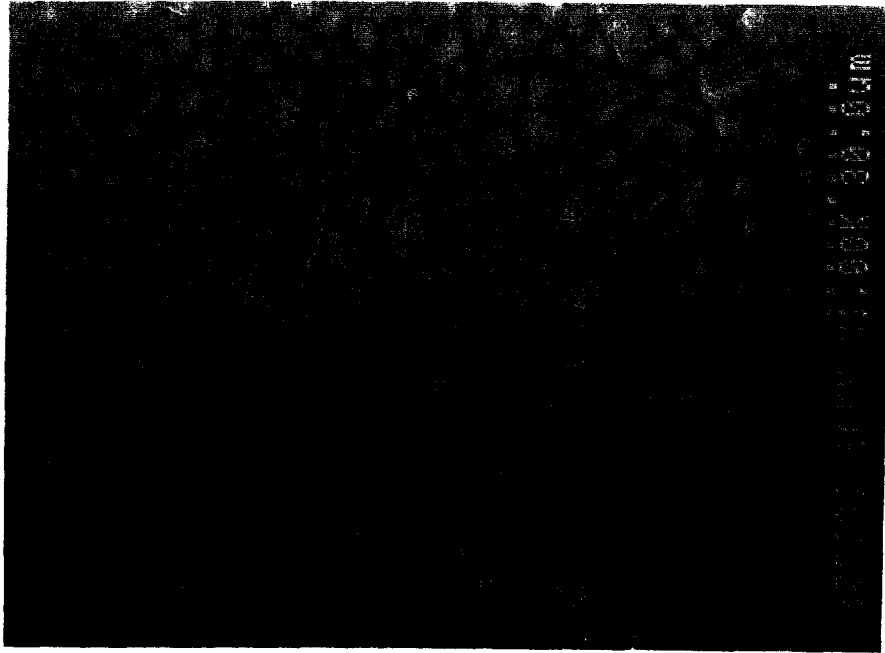
40. ábra



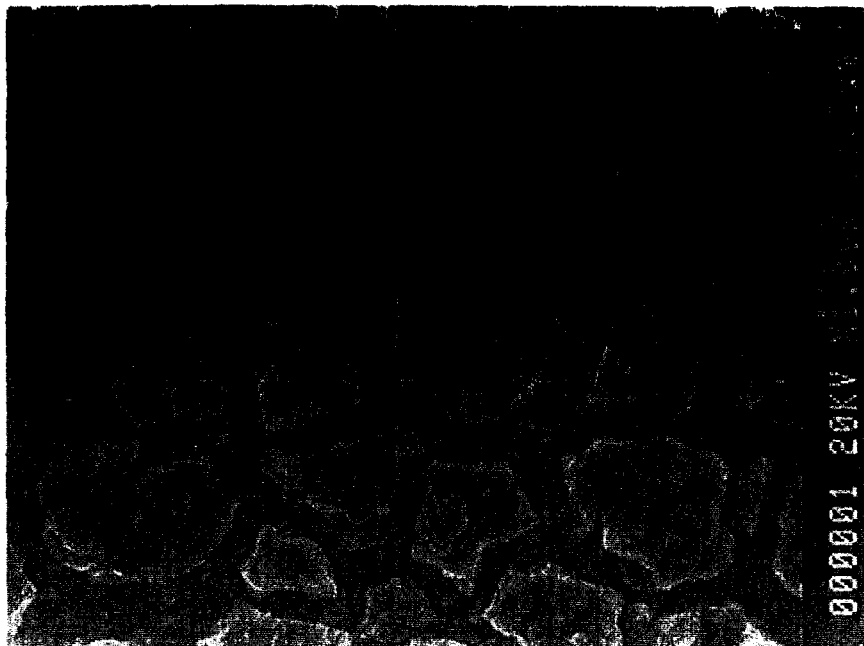


PELDANY
KÖZZETTEL

41. ábra



42. ábra

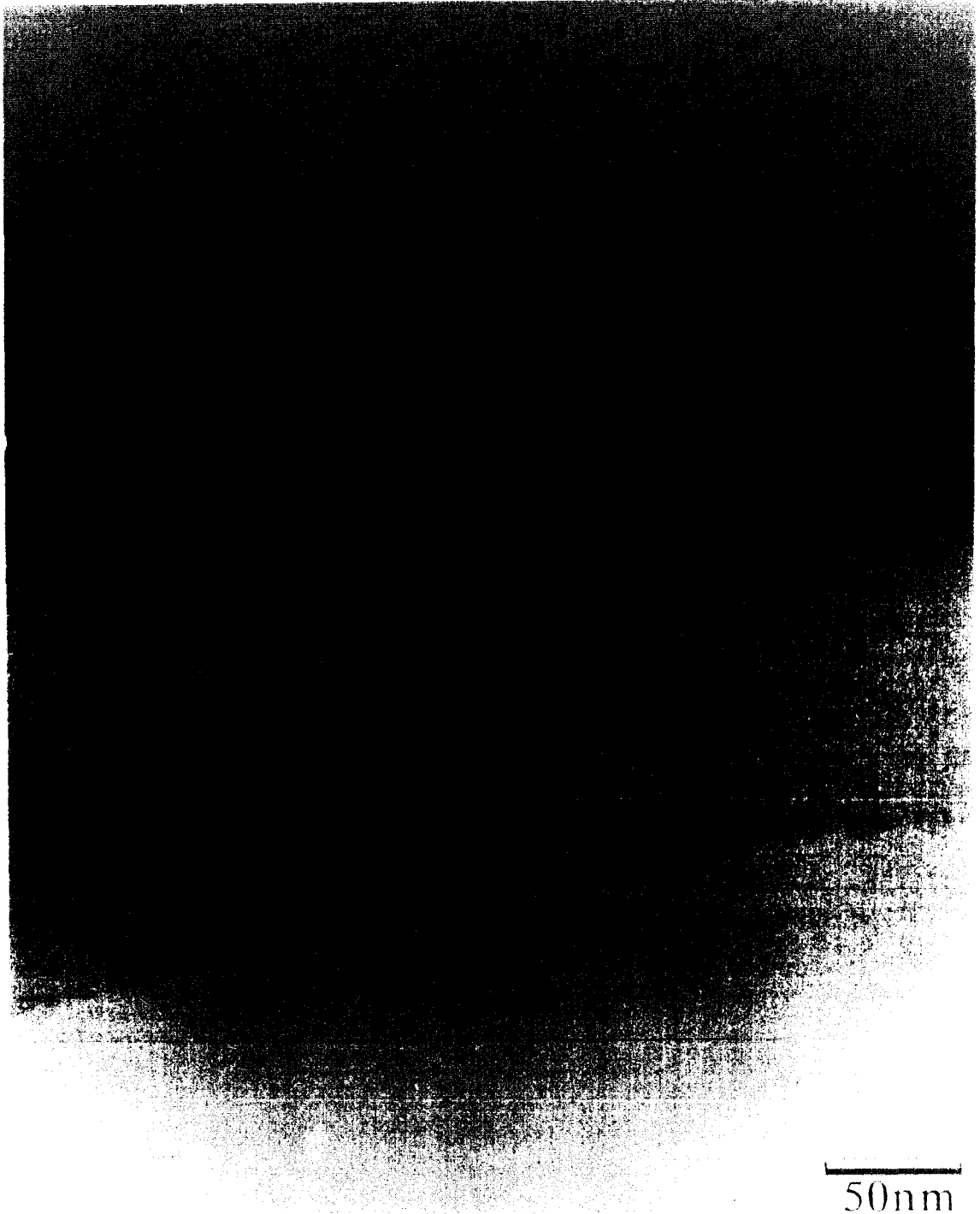


P0204517

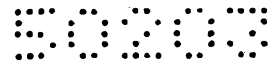


KÖZZÉTÉTELI 25 / 28
PÉLDÁNY ✓

43. ábra



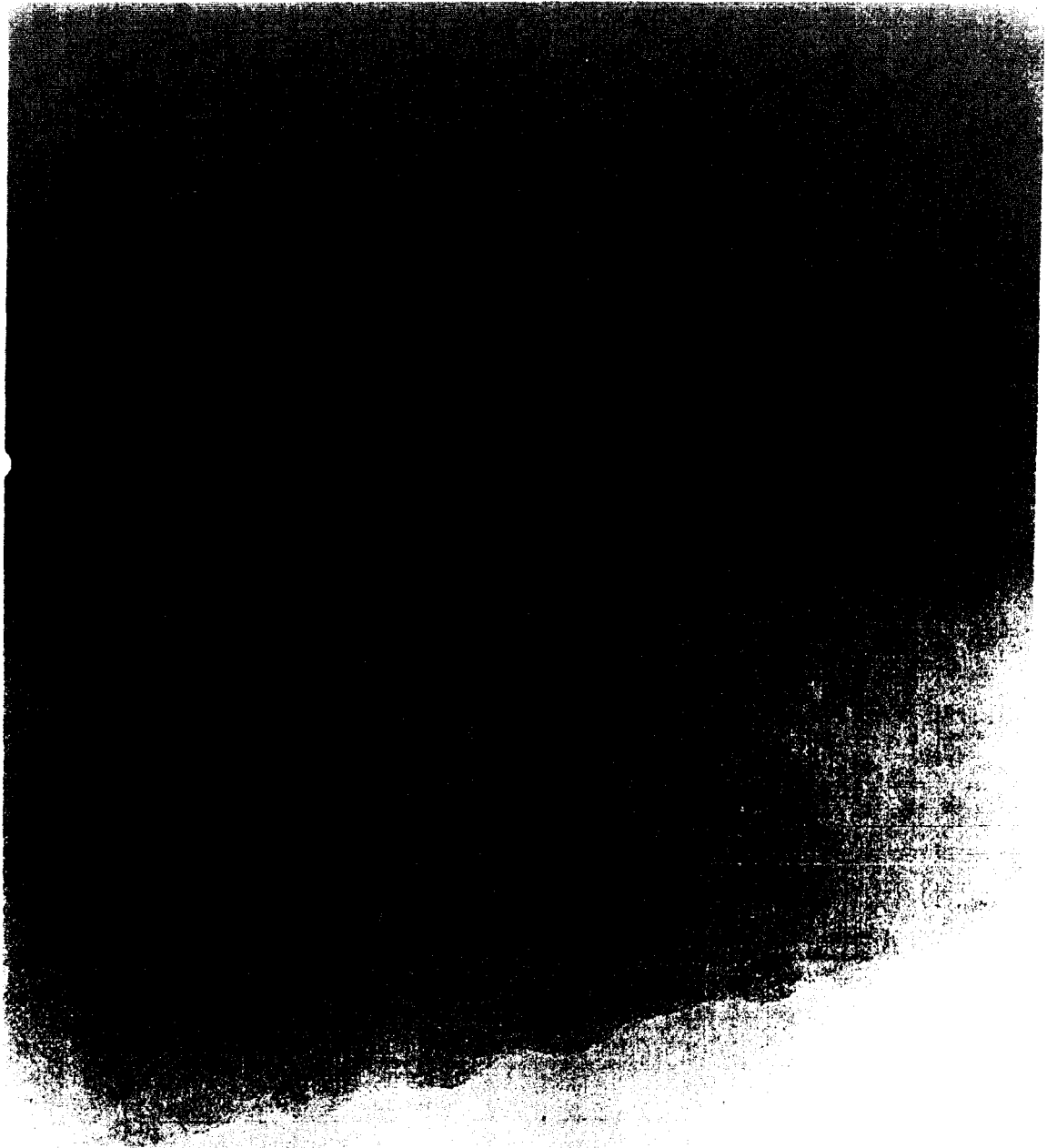
50nm




P 0 2 0 4 5 1 7 J

KÖZZÉTÉTELI 26 / 28
PÉLDÁNY

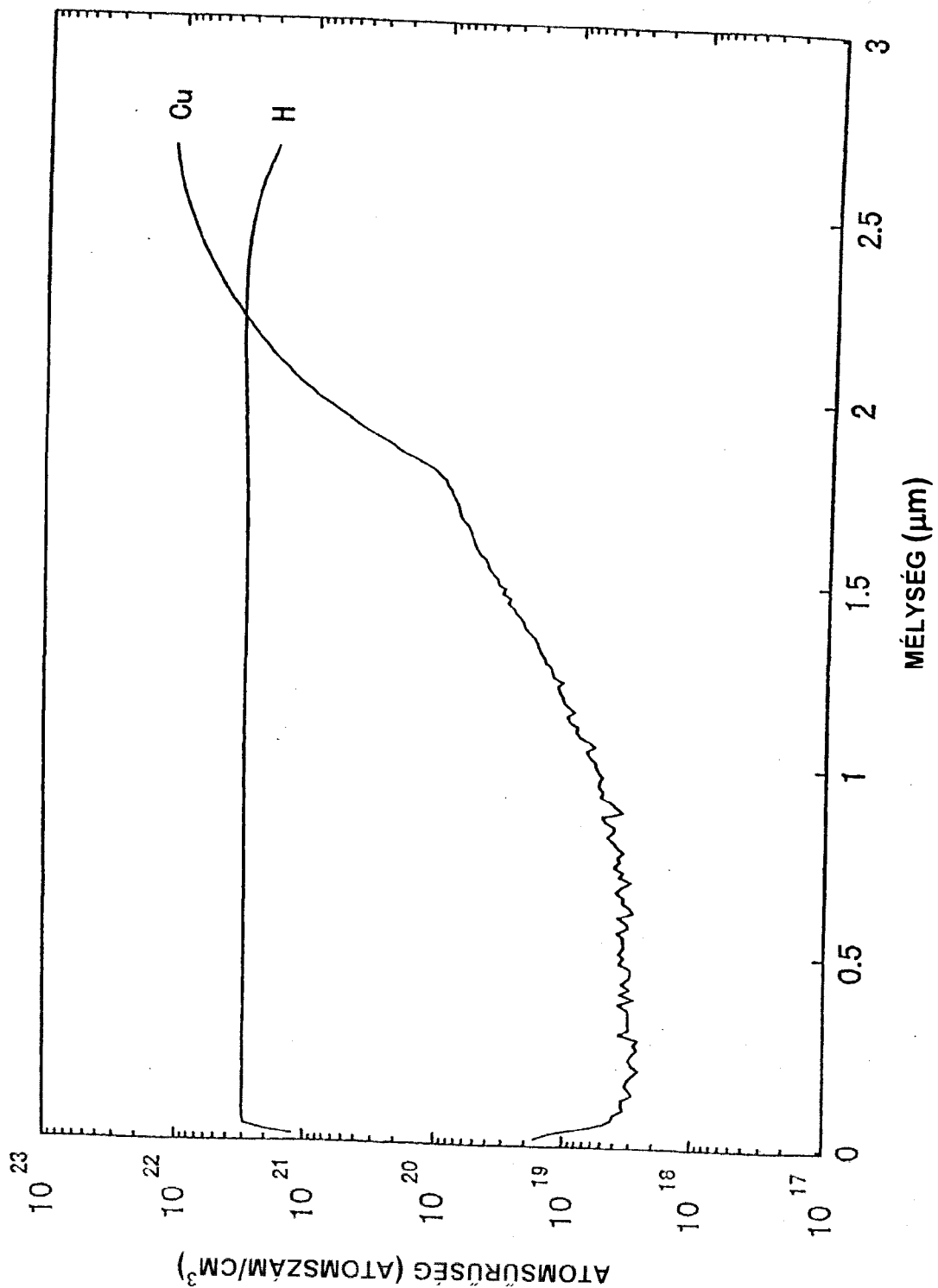
44. ábra




20nm

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

45. ábra





KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

46. ábra

