



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FİLAMENT EMİSYON UYGULAMALARINA YÖNELİK BOR İÇERİKLİ KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

HASAN MERT ATILA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Bahadır TUNABOYLU

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Yalçın BOZTOPRAK

İSTANBUL, 2023



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FİLAMENT EMİSYON UYGULAMALARINA YÖNELİK BOR İÇERİKLİ KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

HASAN MERT ATİLA
(533320015)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Prof. Dr. Bahadır TUNABOYLU

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Yalçın BOZTOPRAK

İSTANBUL, 2023

ÖNSÖZ

Tez çalışma sürecinde bana desteklerini hiç eksik etmeyen herkese sonsuz şükranlarımı sunmak isterim. İyi ki varsınız.

Öncelikle, hem tez danışmanım hem de akıl hocam sayın Prof. Dr. Bahadır TUNABOYLU'ya şükranlarımı sunarım. Yol göstericiliği, yardımları ve destekleri bu çalışmada katkıları için kendisine çok müteşekkirim. Yanısıra tez jurilerim olan sayın Prof. Dr. Fikret YILDIZ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Görkem YUMUŞAK'a değerli zamanlarını ayırıp katıldıkları için teşekkürlerimi sunarım. Tez eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Yalçın BOZTOPRAK'a güveni ve desteği için teşekkürlerimi sunarım. Süreç boyunca verdiği destek için EMAG Elektronik Makine ARGE San Tic. Firmasından Tarık ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım. Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden sayın Prof. Dr. Recep ARTIR'a, Arş Gör. Şükrü KAYA'ya ve Arş Gör. Alaadin Cem OK'a laboratuvarların kullanımında yardımları, motivasyonları ve güvenleri için teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın en çok zorlayan süreci olan elektron emisyon ölçümlerinde verdikleri destek dolayısıyla TÜBİTAK-UME'den Humbat NASİBOV ve Mücahit KORKMAZ'a teşekkürlerimi sunarım. Uzun süren kaplama çalışmalarında vaktini hiç esirgemeyen Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Mekatronik Mühendisliği Bölümünden Arş Gör. Hasbi ÖNER'e teşekkürlerimi sunarım. TENMAK-BOREN kurumuna 2020-31-07-15-001 numaralı "Borlu filament üretimi" başlıklı projede bu tez çalışması için verdikleri destek ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Ve tüm eğitim ve meslek hayatım boyunca desteklerini hiç esirgemeyen, en kötü günümde de yanımda olan sevgili annem, babam ve ağabeyime sonsuz teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Ocak, 2023

Hasan Mert ATILA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
SEMBOLLER	vi
KISALTMALAR	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Araştırması.....	1
1.2. Hekzaboritler	5
1.3. Termiyonik Emisyon	6
1.3.1. Emisyon ve İş Fonksiyonu Tanımı.....	6
1.3.2. Termiyonik Emisyon Denklemi	7
1.3.3. İş fonksiyonu değer hesabı	7
2. MATERYAL VE YÖNTEM	8
2.1. Hedef Malzeme.....	8
2.1.1. Lantan Hekzaborit (LaB ₆)	8
2.2. Alttaş Malzemeler.....	10
2.3. Metodoloji.....	10
2.4. Metodolojide Kullanılan Ekipmanlar	11
2.4.1. SC7620 Mini Sputter Coater Sistemi	11
2.4.2. NVTS-400 Püskürtme Kaplama Cihazı (Magnetron Sputtering)	12
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	13
3.1. Kaplamaların Hazırlanması	13
3.1.1. Alttaş Tellerin Temizlenmesi ve Tape Test.....	13
3.1.2. Ara Katman Karbon Kaplaması	13
3.1.3. Alttaş Tellerin Fiziksel Buhar Püskürtme (PVD) ile Kaplanması.....	13
3.1.4. Tellerin Kaplama Sonrası Tavlanması	14
3.2. Kaplamaların Karakterizasyonu.....	15
3.2.1. XRD Analizi	15
3.2.2. XPS Analizi	15
3.2.3. SEM Analizi	18
3.2.4. EDS Analizi.....	19

3.2.5. Elektron Emisyon Testi	21
4. SONUÇLAR.....	27
KAYNAKLAR.....	29
ÖZGEÇMİŞ.....	36



ÖZET

FİLAMENT EMİSYON UYGULAMALARINA YÖNELİK BOR İÇERİKLİ KAPLAMALARIN GELİŞTİRİLMESİ

Mevcut birçok hekzaborür arasında lantan hekzaborür (LaB_6), 2.4 eV ila 2.9 eV arasındaki düşük iş fonksiyonu, düşük direnci, yüksek erime sıcaklığı, yüksek kimyasal stabilitesi ve düşük buharlaşma sıcaklığı gibi özellikleri sayesinde endüstriyel uygulamalar için umut vaat etmektedir. LaB_6 ve CeB_6 sahip oldukları düşük iş fonksiyonu, yüksek akım ve gerilim kapasitesi ve düşük buhar basıncı özellikleri sayesinde geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi elektron mikroskoplarında yüksek parlaklık ve uzun ömür sunan termiyonik elektron kaynağı olarak tercih edilmektedir. LaB_6 elektrik alan yayıcıları aynı zamanda düz panel ekranlar, RF ve mikrodalga (MW) elektron tüplerinde, vakum elektronu için mikron boyutlu elektron yayıcılarda da kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında, elektron mikroskoplarında elektron kaynağı olarak kullanılan LaB_6 katotların magnetron sıçratma (MS) sistemi kullanılarak yüksek kaliteli ve düşük maliyetle ince film filament olarak üretilmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla, öncelikle LaB_6 kaplı filamentlerin üretilmesi için yapılacak olan kaplama deneylerinin tasarımı yapılarak Marmara Üniversitesin'de bulunan magnetron sıçratma sistemleri kullanılacaktır. Hedef malzeme olarak LaB_6 kullanılacak olup alttaş olarak kullanılacak tungsten, molibden, tantal tellerin magnetron sıçratma sistemi kullanılarak kaplanması ve özelliklerinin analiz edilip geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılacaktır. Alttaşlar öncelikle ara katman kullanılmadan belirlenen deney parametreleri ile doğrudan olarak hedef malzemeyle kaplanacak olup alttaşlardaki yapışmanın yeterli olmadığı durumda ise alttaş üzerlerine ince karbon (C) veya ara katmanı eklenerek çalışmalar yapılacaktır. Elde edilen filmlerin kırılma, kompozisyonlarının düzgün olmaması ve ölçülen değerlerin hedeflenen referans değerlerinden farklı olması halinde ise hedef kompozisyonu, magnetron sıçratma sistem parametrelerinin değiştirilerek istenilen kompozisyonda kaliteli filamentlerin üretilmesi amacıyla çalışmalar yapılacaktır.

Çalışmalar sonucunda elde edilen LaB_6 filamentlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Kırınımı (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizleri ve bant testi ölçümleri yapılacak olup çalışma parametreleri ve elektron emisyon değerleri belirlenerek karakterizasyon işlemleri tamamlanacaktır.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF BORON-CONTAINING COATINGS FOR FILAMENT EMISSION APPLICATIONS

Among many hexaborides, lanthanum hexaboride (LaB_6), due to its low working function, low resistance, high melting temperature, high chemical stability, and the low evaporation temperature is promising for industrial applications. Thanks to their low operating function, high current and voltage capacity, and low vapor pressure properties, LaB_6 and CeB_6 are preferred as a thermionic electrode source that offers high brightness and long life in electron microscopes. Also, possible applications of LaB_6 field emitters include flat-panel displays and micron-sized electron emitters for vacuum electronics.

In this thesis, high quality and cost-effective production of LaB_6 filaments, which are used as an electron source in electron microscopes are aimed to produce by magnetron sputtering (MS). For this purpose, the design of coating experiments will be done primarily for the production of LaB_6 filaments which will be produced by using the magnetron sputtering system (MS) in Marmara University. Tungsten, molybdenum, and tantalum wires will be coated magnetron sputtering system by using LaB_6 commercial target. Firstly, the substrates will be coated with target materials without using intermediate layers and if there is not enough adhesion on substrates, thin carbon (C) interlayer will be formed. If the films obtained are fragile, their composition is not smooth and the obtained values are different from the reference values, studies will be performed to produce high-quality films in the desired composition by changing the target composition, magnetron sputtering system parameters.

LaB_6 films obtained as a result of studies will be characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis, and tape-test measurements. In addition, by determining the working parameters and work function, characterization procedures will be completed.

SEMBOLLER

φ İş fonksiyonu



KISALTMALAR

EDS Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi

LaB₆ Lantan Hekzaborit

Mo Molibden

PVD Fiziksel buhar biriktirme

SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

Ta Tantal

W Tungsten

XPS X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi

XRD X Işını Kristalografisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 LaB ₆ kristal yapısı. B-B arası bağ mesafeleri Å birimi ile belirtilmiştir [69].	8
Şekil 2.2 LaB ₆ disk biçiminde hedef malzeme	9
Şekil 2.3 SC7620 Mini Sputter Coater Sistemi	11
Şekil 2.4 NVTS-400 Magnetron Sıçratma Sistemi	12
Şekil 3.1 PVD kaplama öncesi (a) ve sonrası (b) renk değişimi.	14
Şekil 3.2 LaB ₆ kaplamalara ait XRD deseni (üstte) ve LaB ₆ fazına ait pikler (altta)	15
Şekil 3.3 LaB ₆ kaplı a)Mo b)Ta c)W alttaş tellerin XPS analizi	17
Şekil 3.4 LaB ₆ kaplı (a) Mo. (b) Ta, (c) W tellerin 5000x ve 10000x SEM görüntüsü.	18
Şekil 3.5 LaB ₆ /Mo, b) LaB ₆ /Ta ve c) LaB ₆ /W tellerinin EDS alan analizleri	19
Şekil 3.6 Elektron Emisyon Test Sistemi	21
Şekil 3.7 Elektron Emisyon testi sırasında gözlenen renk değişimi.	22
Şekil 3.8 Bias plate parçasının test sonrası renk değişimi.	23
Şekil 3.9 Test sırasında kullanılan numune örneği	24
Şekil 3.10 Sırasıyla, LaB ₆ /Ta, LaB ₆ /W ve LaB ₆ /Mo numunelerinin emisyon akım yoğunluğu ve sıcaklık ilişkisi grafikleri	25
Şekil 3.11 Sırasıyla, LaB ₆ /Ta, LaB ₆ /W ve LaB ₆ /Mo numunelerinin sıcaklığa bağlı emisyon akım yoğunluğunun logaritmik değişimini gösteren Richardson-Dushman emisyon denklem grafiği.	26

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Lantan Hekzaborit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
Tablo 2.2 Alttaş tellerin fiziksel özellikleri	10
Tablo 3.1 Ara katman karbon kaplama parametreleri	13
Tablo 3.2 LaB ₆ ile PVD kaplama parametreleri	14
Tablo 3.3 Alttaş teller üzerine yapılmış LaB ₆ kaplamalara ait XPS analiz sonuçları (% Atomik)	16
Tablo 3.4 LaB ₆ /Mo tellerinin EDS analiz sonuçları	20
Tablo 3.5 LaB ₆ /Ta telinin EDS analiz sonuçları	20
Tablo 3.6 LaB ₆ /W telinin EDS analiz sonuçları	20
Tablo 3.7 Elektron emisyon test parametreleri	22
Tablo 3.8 Elektron Emisyon testi sonuçları	24

1. GİRİŞ

Dünya toplam bor rezervinin % 72,3'üne sahip olan ülkemiz bu mevcut rezervi ile dünyanın en zengin bor kaynağına sahip ülkedir. Günümüzde başta savunma sanayi, cam sanayi, elektronik ve bilgisayar, enerji, ilaç, iletişim, kâğıt, kimya sanayi, makine sanayi, metalurji, nükleer sanayi, otomotiv, tarım, tıp, uzay ve havacılık gibi çok önemli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmakta olan bor, özellikle ileri teknoloji ürünlerinde anahtar element olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, ülkemizdeki bor kaynaklarının yurtiçi tüketim değerlerinin daha yüksek seviyelere çıkarılarak yüksek katma değerli borlu ürünlerinin yenilikçi sistemlerle geliştirilmesi ülke ekonomisi için oldukça önem arz etmektedir.

Ülkemizde çıkarılan bor madeninin bir kısmı yurt içinde kullanılmakta ve çıkarılan miktarın büyük bir kısmı ihraç edilmektedir. Ancak, ihraç ettiğimiz bor madeni yarı ve ham şekilde dünya piyasasına sürüldüğünden dolayı ciddi bir derecede döviz kaybı yaşanmaktadır. Bu nedenle, yüksek katma değerli bor ürünlerinin üretim teknolojilerinin geliştirilmesi ve üretilmesi ülkemiz açısından yüksek bir öneme sahiptir. Türkiye'nin gelecekte dünya pazarlarında söz sahibi olabilmesi açısından mevcut bor üretimi yanında borlu diğer ürünlerin de üretim teknolojilerini ülkemizde tahsis ederek bu ürünleri üretebilecek ve rekabet edebilecek potansiyele sahip olması gerekmektedir.

1.1. Literatür Araştırması

Katot tüplerinde daha yüksek akım kapasitesi, daha uzun ömür ve yüksek verim elde etme arayışıyla birlikte termiyonik elektron vericileri, günümüze değin araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiş ve malzeme biliminin artan üretim yöntemleri ile birlikte geliştirilmeye devam etmiştir. Saf veya Kalsiyum, Baryum ve Alüminyum oksitlerle empregne edilmiş, 2.0 eV gibi oldukça düşük çalışma fonksiyonlarına sahip, ancak emisyon sıcaklıklarında yüksek buharlaşma hızı gösteren dolayısıyla kullanım ömrü düşük, oksijen ve su buharı zehirlenmelerine direnci düşük metal katotlara alternatif olarak, yüksek akım/gerilim dayanımına sahip, düşük çalışma fonksiyonlu, yüksek termal ve kimyasal stabiliteye ve uzun kullanım ömrüne sahip yeni malzeme arayışında nadir toprak ve alkali toprak metallerin hekzaborürleri büyük önem kazanmıştır [10,17,32,33]. Kübik kristal yapıda MB₆ stokiometrisine sahip refrakter metal hekzaborür bileşiklerinin üstün özellikleri, malzemeye yüksek sıcaklık dayanımı ve kimyasal stabilite sağlayan güçlü B₆ bor octahedra matrixi ve matrix içinde BCC hücrenin merkezine hapsolmuş, bağ yapmayan serbest elektronları ile

malzemeye yüksek elektrik iletkenliği gibi metalik karakterler sağlayan metal atomlarından kaynaklanmaktadır [5,17].Mükemmel termiyonik vericiler olarak bilinen nadir toprak ve alkali toprak metallerin hegzaborürlerinden; Kalsiyum, Stronsiyum, Baryum, Lantan, Seryum ve nadir toprak elementlerinin belirli oranda birleştirilmeleriyle elde edilen bir katı çözeltilinin hegzaborürleri ile yapılan karakterizasyon ve emisyon çalışmalarında, Lantan Hekzaborür'ün (LaB_6) diğer hegzaborürlere kıyasla daha üstün bir performans sergilediği belirlenmiştir [17,31]. 2.4-2.9 eV aralığındaki düşük iş fonksiyonu, düşük direnci, yüksek erime sıcaklığı, yüksek kimyasal stabilitesi ve düşük buharlaşma sıcaklığı gibi özellikleri sayesinde LaB_6 endüstriyel uygulamalar için umut verici bir malzemedir [6,31,5,14]. İlerleyen yıllarda Seryum Hekzaborür (CeB_6) ve LaB_6 üzerine yapılan karşılaştırmalı çalışmalar, CeB_6 malzemesinin daha düşük çalışma fonsiyonu ve buharlaşma oranına sahip olduğunu ancak uzun süreli kullanımda LaB_6 'ya göre gösterdiği düşük performanstan ötürü henüz alternatif bir malzeme olarak kullanılamayacağını göstermiştir [33,29,6]. Metal ve refrakter termiyonik elektron vericileri günümüzde TEM, SEM gibi elektron mikroskopları, düz panel ekranlar ve vakum mikro/nanoelektronik cihazlar gibi çeşitli endüstriyel ve bilimsel alanlarda kullanılmaktadır [18,33]. Elektron emisyon özellikleri dışında üstün korozyon direnci ve yüksek sertlik değerleri gösteren LaB_6 mühendislik parça ve takımlarına koruyucu, mor-kırmızı rengi sayesinde gözlük çerçevesi, kol saati ve bileklik gibi ürünlere ise dekoratif olarak kaplanma potansiyeline sahiptir [21].

Günümüz elektron mikroskoplarında en sık kullanılan üç tip filament CeB_6 , LaB_6 ve Tungsten filamentlerdir. Daha önce bahsedildiği üzere Ce ve La elementlerinin 6 bor ile meydana getirdikleri hegzaborür bileşikleri, kristal yapıları sayesinde Tungsten filamente göre daha düşük iş fonksiyonu (LaB_6 : 2.70 eV, CeB_6 : 2.65 eV, Tungsten: 4.5 eV), 10 kat daha yüksek parlaklık (LaB_6, CeB_6 : 107 A/cm²-sr, Tungsten: 106 A/cm²-sr), daha düşük buharlaşma değerleri (LaB_6 : 2.9x10⁻⁹ g/cm²-sec, CeB_6 : 2.1x10⁻⁹ g/cm²-sec, Tungsten: NA) ve 10 kat daha uzun bir kullanım ömrü (LaB_6 : 1000 h, CeB_6 : 1500+ h, Tungsten: 100 h) sunar [37]. Bir filamentin kullanım ömrünü etkileyen birçok önemli faktör arasından en önemlileri çalışma sıcaklığı, impürite seviyesi, vakum seviyesi, akım ve voltajtır. Hairpin tungsten katotların ve üzerine kataforetik LaB_6 kaplama yapılmış hairpin Tantal tellerin karşılaştırıldığı bir çalışmada, tungsten tellerin emisiyona başlamak için ulaşmaları gereken sıcaklığın 3020 K, LaB_6 kaplanan filamentlerin ulaşmaları gereken sıcaklığın ise 1873 K olduğu görölmüştür [16]. Tungsten, Tantal ve LaB_6 çubuk filamentlerin kullanıldığı bir başka

çalışma, LaB₆ filamentin çalışma sıcaklığının diğer filamentlere kıyasla düşük, buna rağmen normal çalışma sıcaklıklarında emisyon değerlerinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir [20]. Düşük çalışma sıcaklığı, emisyon değerleri dışında filamentin kullanım ömrü için de oldukça önemli bir parametredir, bu yüzden düşük iş fonksiyonu ve yüksek parlaklık değerleriyle CeB₆ ve LaB₆ filamentler yüksek çözünürlükte görüntü sağlamaları dışında, uzun kullanım ömürleri sayesinde uzun dönemde sarf malzeme giderlerini azaltma açısından da avantaj sağlarlar.

Termiyonik elektron kaynağı olarak kullanılan tek kristal ve polikristal LaB₆ filamentler literatürde birçok araştırmacı tarafından ayrıntılı olarak incelenmiştir. Lafferty nadir toprak ve alkali toprak metallerinin elektron emisyonu özelliklerini ilk defa ayrıntılı olarak incelemiş ve piyasada bulunan filamentlerle karşılaştırarak düşük iş fonksiyonu ve yüksek emisyon değerlerini kristal yüzeyindeki difüzyon mekanizmaları ile açıklamıştır [17]. Süregelen yıllarda önemi artan ince film filament çalışmalarına önayak olan yüksek sıcaklıkta bor elementinin refrakter metallerle temasında metallere difüzyonu ile LaB₆ malzemesindeki bor iskeletinin bozunumunu da ayrıca açıklamıştır. Oshima, Swanson, Schmidt, Yamauchi ve Noack düşük indeksli kristal düzlemlerinin, uzun süreli kullanıma bağlı yüzey stokiyometri değişimlerinin ve yüzeydeki oksijen kontaminasyonlarının iş fonksiyonuna etkilerini incelemişlerdir [23,25,27,29,36]. Schmidt, Oshima ve Gesley, çalışmalarında (210), (310), (510) gibi yüksek indeksli kristal düzlemlerinin iş fonksiyonuna etkilerini incelemiş ve iş fonksiyonunun düşük indeksli düzlemlere kıyasla çok daha düşük olduğunu belirtmiştir [11,26,27]. Jacobson, LaB_{5.9}, LaB_{6.01}, LaB_{8.5} gibi çeşitli stokiyometrideki bileşiklerini inceleyerek malzeme stokiyometrisinin, Storms ve Aono, emisyon sıcaklığında malzemelerin yüzey stokiyometrilerini ve bunların emisyon etkilerini incelemişlerdir [2,15,28]. Goebel, plazma jeneratörleri, iyon lazerleri ve iyon kaynaklarında kullanılmak üzere geniş yüzeyli LaB₆ yüksek akım elektron kaynakları üretmiştir [12].

LaB₆ ince film filamentlerin emisyon özellikleri için literatürde tek ve polikristal filamentlere kıyasla daha az çalışma yapılmıştır. LaB₆'nın difüzyona bağlı emisyon özelliklerinin incelenmesi, La ve B elementlerinin buharlaşma oranları ile ilgili birçok yeni araştırma ortaya çıkarmıştır [1,17]. Oshima, yüksek sıcaklıkta LaB₆'nın yüzeyden buharlaşma özelliklerini inceleyebilmek için yaptığı çalışmada, Tantal tel üzerine buharlaştırma yöntemiyle kapladığı ince filmin emisyon özelliklerini incelemiş, buharlaştırma yöntemiyle üretilen ince filmin kataforetik yöntemle üretilen ince filmlerden üstün olduğunu vurgulamış

ve kaplanan malzemede borun Ta alttaşa difüzyonunu incelemiştir [24]. Favreau, Ford (1969) ve Ford (1973) elektroforetik yöntemle LaB₆ ince filmleri, karbür ve borür oluşumunu engelleyen HCP kristal yapısı ve yüksek ergime sıcaklığı sebebiyle seçilem Renyum metali üzerine kaplamıştır. Bu yöntemle üretilen katotlar yüksek porozite ve kaba bir yüzeye sahip olup alttaşa düşük yapışma göstermiştir [7,8,9]. Khairnar, kataforez yöntemi ile hairpin tantal telleri kaplamış, kaplamadan önce tellere karbürizasyon işlemi uygulayarak borun alttaşa difüzyonunu engellemeyi amaçlamış ve emisyon testleri sonucu 2.6-2.8 eV aralığında iş fonksiyonu değerleri elde ederek ince film filamentleri tungsten filamentler ile kullanım ömrü ve emisyon sıcaklıkları bakımından karşılaştırmıştır. Bunlara ek olarak ince film katotun kullanım ömrünün emisyon değerlerine değil, kaplamanın yapışma özelliğine bağlı olduğunu göstermiş ve termal şok deneyleriyle kaplamaların sağlamlığını incelemiştir [16]. Mroczkowski, RF magnetron sıçratma yöntemiyle tungsten ve renyum ribbon malzemeleri üzerine kaplama yapmış, SEM analizleri sonucunda 1000 W güçte yapılan kaplamalarda alttaşa iyi yapışma gösteren yoğun columnar bir kristal yapı, 250 W güçte yapılan kaplamalarda amorf ve kaba bir yapı gözlemlenmiştir. Bükülme sonucunda kristal kaplamalar soyulma göstermemiş, emisyon ölçümleri çalışma fonksiyonlarını 2.4 eV olarak belirlemiş ve 1200 K sıcaklıkta yapılan testlerle filamentlerin kullanım ömrünün 1000 saat olduğu belirtilmiştir [22]. Waldhauser (1995) Waldhauser (1998), DC magnetron sıçratma yöntemiyle molibden ve tungsten alttaşlar üzerine kaplama yapmış, sabit ve hareketli alttaşın ve argon gaz basıncının kaplamalara etkisini araştırmıştır. İlerleyen çalışmalarda CeB₆, SmB₆ ve YB₆ ince film kaplamaları incelenmiş, ince filmlerin iş fonksiyonu değerleri sırasıyla LaB₆=2.64 eV, CeB₆=3.27 eV, SmB₆=3.11 eV ve YB₆=3.05 olarak hesaplanmıştır [30,31]. Xu DC magnetron sıçratma yöntemiyle dekoratif kaplamaların mekanik ve porik özelliklerini araştırmak için optik cam alttaşlar üzerine kaplama yapmış, proses parametrelerinin kaplamaya etkilerini incelemiştir [35]. Hu, DC magnetron sıçratma yöntemiyle kaplanan filmlerde işlem sonrası sinterleme sıcaklığının filmlerin yapısına etkisini incelemiştir [13]. Xu magnetron sıçratma yöntemi ile ZrO₂ camını alttaş olarak kullanarak LaB₆ ince filmler üretmiş ve alttaş sıcaklığı ve bias voltajının ince filmin yüzey morfolojisine etkilerini incelemiştir [34]. Late (2007), Late (2011) ve Crauciun kararlı elektrik alan emisyonu uygulamalarında kullanılmak üzere Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) yöntemi kullanarak tungsten, zirkonyum, molibden silikon, tantal, alumina, renyum ve silikon gibi alttaşlar üzerine mikro ve nano-tanecik boyutlarında LaB₆ kaplamış ve alttaşlar üzerine

verimli bir yapışma göstermiştir [5,18,19]. PLD ile kaplanan ince filmdeki kristal yapıların hedef malzemesinin kristal yapısına bağlı olduğu gösterilmiştir. Belluci vd. nanosaniye ve femtosaniye darbeleri lazer biriktirme (fs-PLD) ve elektron ışını eritme yöntemleri ile silikon, tantal ve tungsten alttaşlar üzerine 10-20 nm boyut aralığında LaB₆ ince film kaplamaları yapmıştır. Üç yöntem arasından fs-PLD yöntemi ile en verimli emisyon değerlerini elde etmiş ve en düşük iş fonksiyonunu 2.59 eV olarak hesaplamıştır [3,4]. Hedef malzeme üzerinde minimum termal etkiyi yaratarak, buharlaşma ve difüzyon mekanizmalarını ortadan kaldırıp yüzeyden direkt sıçratma yöntemi ile mikro ve nano kristal boyutlarında, alttaşa sağlam yapışma özelliği ve düşük iş fonksiyonu değerleri gösteren ince film malzemelerin üretilmesini sağlayan fs-PLD metodu, gelecek uygulamalar için umut vadetmektedir.

1.2. Hekzaboritler

Boritler, birçok modern mühendislik uygulamasında bulunan ve benzersiz özellikleri kristal yapılarından ve bağlarından kaynaklanan çok sayıda bileşiği temsil eder. Bor atomları arasındaki kovalent bağ çok güçlü olup, malzemelere yüksek sertlik ve yüksek erime sıcaklıkları sağlar. Yüksek sertlik sergileyen çeşitli borürler olmasına rağmen, hekzaboritler genellikle mekanik özellikleri nedeniyle dikkate alınmaz. Bununla birlikte, çeşitli hekzaborit bileşiklerinin elastik modülünü, bükülme mukavemetini ve sertliğini belgeleyen araştırmalar mevcuttur[57].

Elektronik iletkenlik, hekzaborit bileşiklerinin benzersiz özellik yelpazesini gerçekten sergilemeye başladığı yerdir. Bu, neredeyse doğrudan, kovalent olarak bağlı bor atomlarının metal atomunu "tuttuğu" MB₆ yapısının bağlanmasından kaynaklanır; bunun ana amacı elektronları, yükü eksik olan bor alt kafesine bağışlamaktır. Bağışlanan elektronların sayısı deneysel ve teorik olarak iki olarak belirlenmiştir, bu da iki değerlikli hekzaboritleri yarı iletkenler ve üç değerlikli hekzaboritleri metalik yapar. LaB₆, en iyi bilinen üç değerlikli hekzaborit bileşiklerinden biridir ve düşük iş fonksiyonu (2.6 ~ eV) ve yüksek sıcaklıkta düşük buhar basıncı nedeniyle sıklıkla termiyonik elektron yayıcı olarak kullanılır [11,38]. İki değerlikli toprak alkali hekzaboritlerin alışılmadık derecede yüksek iletkenliği, hem örtüşen bant boşlukları hem de bariyer konsantrasyonu açısından tarif edilmiştir; safsızlıkların ve metal boşluklarının etkisi, deneysel sonuçlarda oldukça belirgindir. Çok düşük katkılama veya safsızlık seviyeleri iki değerli bileşiklerin metalik davranış sergilemesine neden olabilir. [39–41]. Ayrıca, B–Bintra ve B–Binter mesafelerindeki değişikliklerin elektronik özellikleri kolayca etkileyebileceğini, hafif bant örtüşmesine ve yarı iletken yarı metalik davranışa

geçişe neden olduğunu gösteren daha yeni bant aralığı hesaplamalarıyla da açıklanmıştır [42-44]. Bu elektriksel iletkenlik değerleri aralığı, hekzaboritlerin termoelektrik malzemeler olarak kullanılma potansiyeline yol açar. Özellikle, toprak alkali hekzaboritler, iyi Seebeck katsayılarına sahip olası n-tipi eşdeğerler olarak ümit vaat etmektedir [45,46]. Katkılamanın bu malzemeler üzerindeki etkisi genellikle istenenden daha yüksek bir elektriksel iletkenliğe yol açabilse de, termoelektrik uygulamalar için hekzaboritler, özellikle iki değerlikli adaylar SrB_6 , CaB_6 , BaB_6 ve bunların alaşımları üzerindeki araştırmaları azaltmadı [45-47]. CaB_6 - SrB_6 difüzyon çiftlerinden, kıvılcım plazma sinterleme sırasında metal katyonlarının bir elektrik akımının [48] etkisi altında bor alt örgüsünden yayılabileceğine dair kanıtlar vardır. SrB_6 gibi karışık değerli bileşikler, Kondo izolatörleri olarak büyük ilgi toplamıştır. Özellikle, SrB_6 'nın yüksek sıcaklıktaki metalik durumu, düşük sıcaklıklarda bir yalıtkan haline dönüşür ve deneysel kanıtlar bu durumun topolojik bir yalıtkan olma potansiyelini öne sürer [49-54]. MgB_2 gibi diğer boritler gibi, hekzaboritler de YB_6 için 8.4 K gibi şaşırtıcı derecede yüksek bir kritik sıcaklık (T_c) ile süperiletken özellikler gösterebilir [52,53]. MgB_2 'nin yüksek enerjili (60~ meV) birleştirilmiş modunun aksine, YB_6 , bor alt kafesindeki Y atomlarının titreşimine atfedilen önemli ölçüde daha düşük enerjide (8~ meV) bulunur [52].

1.3. Termiyonik Emisyon

1.3.1. Emisyon ve İş Fonksiyonu Tanımı

Bir metalin Fermi seviyesinden bir elektron ayırmak ve onu ayrıldığı metalin etkisinden kurtarmak için gereken enerji, metal malzemeler için ayırt edici bir özelliktir. Bu özellik, metalin iş fonksiyonu olarakta bilinmektedir.

Transistörlerin ortaya çıkmasından önce, sinyalleri yükseltmek için vakum tüpleri kullanılırdı. Filamentten elektron koparma için gerekli enerji ile filamentin iş fonksiyonu doğru orantılıdır. Filamentin iş fonksiyonu düşükse, elektron koparılması için daha az enerji gerekmektedir. İki farklı metalden oluşan devreden akım geçerken, ısı bir bağlantı noktasında emilir ve diğerinde verilir. Isıtılmış bir filamentten koparılan elektronlar, vakum ortamında gaz parçacıklarını bombalayabilir. Gaz tanecikleri bu çarpışma sonucunda iyon haline gelir ve bir bayas plakaya çekilir. Ortaya çıkan elektron akışı, elde edilen vakum seviyesini belirlemek için kalibre edilebilir. Bu ekipman parçası, iyonizasyon gösterge tüpü veya Bayard-Alpert gösterge tüpü olarak anılır [67].

Elektronları uzaklaştırmak için birden fazla yöntem mevcuttur. Field, elektronları soğuk yüzeylerden çıkarmak için güçlü alanlar kullanılma yöntemidir. İkincil emisyon, yüksek

enerjili elektronların veya iyonların bir yüzeye çarpışmasının, esasen elektronları yüzeyden koparmasının sonucudur. Fotoelektrik emisyon, bir metalin yüzeyinden elektronları atmak için enerji sağlayan yüksek enerjili ışık dalgalarının kullanılma yöntemidir. Termiyonik emisyon, yüzeyindeki elektronların koparılmasına kadar metalin ısıtıldığı noktada meydana gelir. Tüm yöntemlerin ortak noktası, metalin elektronlarına metalden uzaklaştırılması amacıyla enerji verilmesidir.

1.3.2. Termiyonik Emisyon Denklemi

Bir filamentin yüzeyinden elektronlar ayrılana kadar ısıtılır. Ayrılan elektronların enerjisi, ısıtılan filamentin yüzeyinin iş fonksiyonundan daha yüksek olmalıdır. Yayılan elektronlar, yayan yüzeyin etrafından uzaklaşmazsa, negatif yüklü bir elektron bulutu gelişir. Buna boşluk yükü denir. Bu boşluk yükü, üretilen serbest elektronları sınırlayabilir. Boşluk yüklerinin etkisini azaltmak veya ortadan kaldırmak mümkündür. Yayılan yüzeye yakın pozitif yüklü bayas plaka, elektronları yüzeyden uzaklaştırır ve boşluk yüküne neden olan mevcut elektron sayısı azaltılır. Filamentin elektron yayan yüzeyi ile pozitif yüklü bayas plaka arasında bir elektron akışı oluşur ve emisyon akımı olarak adlandırılır. Emisyon akım yoğunluğu ilk olarak Richardson tanımlanmış ve Dushman tarafından değiştirilmiştir [67].

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad \text{Denklem 1.1}$$

Denklem 1.1'de elektron yayıcının termodinamik sıcaklığını T, iş fonksiyonunu ϕ , metaller için sabiti A, boltzman sabiti olarak k ile ifade edilir.

1.3.3. İş fonksiyonu değer hesabı

Richardson-Dushman denkleminin logaritmik olarak dönüştürülmüş hali denklem 1.2'de ki gibidir.

$$\log\left(\frac{J}{T^2}\right) = \log(A) - \frac{\phi/k}{T} \quad \text{Denklem 1.2}$$

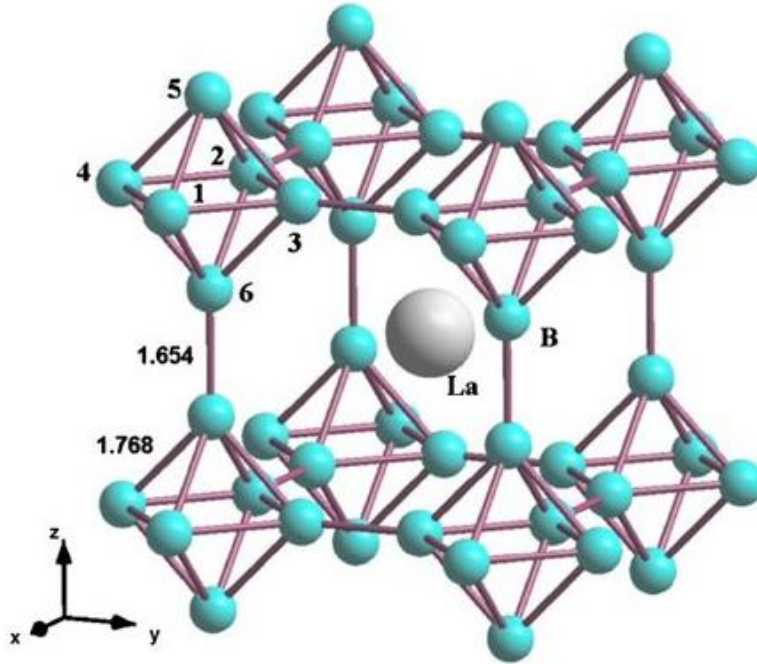
Denklem 1.2 ile oluşturulan grafikte $\log(J/T^2)$ ve $1/T$ noktaları ϕ/k biçiminde eğim oluşturacaktır. Bu eğim bize, iş fonksiyonu değerini verecektir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Hedef Malzeme

2.1.1. Lantan Hekzaborit (LaB₆)

Birçok hekzaborit arasında, düşük iş fonksiyonu, yüksek erime noktası, termal kararlılık, yüksek sıcaklıkta düşük buharlaşma oranı gibi Tablo 2.1’de verilen özelliklerden dolayı LaB₆ termiyonik emitör kaynağı olarak eşsiz bir yere sahiptir [17,31,60,61,63]. Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, lantan (La) iyonu birim hücrenin merkezinde konumlandığı ve köşelerde konumlanan oktahedral bor (B) atomları ile birlikte hacim merkezli kristal kübik kafes sistemindedir [31,58,59]. Oktahedral bor (B) atomları arasında ve komşu hücrelerin oktahedral bor (B) atomları arasındaki üç boyutlu bor (B) çerçevesi ve kovalent bağlar ile kimyasal kararlılık, yüksek sertlik, yüksek erime sıcaklığını açıklamamız mümkündür [59,63,65]. Sitokiyometrik bileşim açısından lantan hekzaborit’in rengi koyu mordur, ancak bor bakımından zengin bileşimleri mavi renktedir [66].

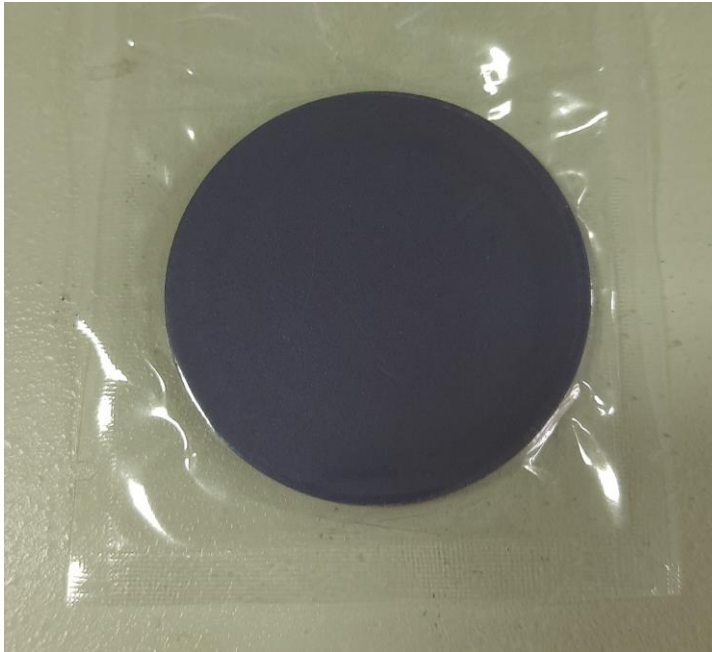


Şekil 2.1 LaB₆ kristal yapısı. B-B arası bağ mesafeleri Å birimi ile belirtilmiştir [69].

Tablo 2.1 Lantan Hekzaborit'in fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik Adı	Birim	Değer
Moleküler Ağırlık	g/mol	203.78
Yoğunluk	g/cm ³	4.72
Erime Sıcaklığı	°C	2210-2715
İş Fonksiyonu	eV	2.66
Termal İletkenlik	W/m.K	110-147
Elektriksel Direnç	μΩ.cm	15-120
Sertlik	HV	2070-2825
Termal Genleşme Katsayısı	10 ⁻⁶ /K	6.2-6.4

Bu çalışmada, 50,8 mm çapında, 3.175 mm kalınlığında 99,99% saflıkta disk biçiminde LaB₆ magnetron sıçratma hedef malzemesi kullanılmıştır (Şekil 2.2)



Şekil 2.2 LaB₆ disk biçiminde hedef malzeme

2.2. Alttaş Malzemeler

Bu çalışmada, 1900°C ve üzeri sıcaklıklarda dahi dayanımı ve kararlılığını koruyabilen alttaş malzeme olarak tungsten, molibden, tantal telleri kullanılacaktır. Kullanılacak olan alttaş tellerin fiziksel özellikleri tablo 2.2’de belirtilmiştir.

Tablo 2.2 Alttaş tellerin fiziksel özellikleri

Özellik	Birim	Tantalum	Molibden	Tungsten
Atom Ağırlığı	g/mol	180,947	95,94	183,84
Erime Sıcaklığı	°C	3017	2623	3422
Kaynama Sıcaklığı	°C	5458	4639	5555
Elektriksel direnç (20°C)	nΩ.m	131	53,4	52,8
Termal İletkenlik	W/(m.K)	57.5	138	173
İş Fonksiyonu	eV	4.1	4.55	4.50
Çap	mm	1.0	0.7	1.1
Safılık	%	99,90	99,99	99,95

2.3. Metodoloji

Tantalum, Tungsten ve Molibden, magnetron sıçratma sistemi kullanılarak istenilen kompozisyon ve özelliklerde LaB₆ ile kaplanacaktır. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) metotlarından biri olan magnetron sıçratma yöntemi kaplanan filmlerin sitokiyometrisi üzerindeki kontrol kolaylığı, düşük sıcaklıklarda yüksek kaliteli filmleri biriktirme ve endüstriye kolay adaptasyonu bakımından tercih edilmiştir. Alttaş olarak kullanılacak tungsten (W), molibden (Mo), tantal (Ta) tellerin magnetron sıçratma sistemi ile LaB₆ ince film kaplanmasıyla hedef malzemelerin alttaşa yapışma kabiliyetlerinin incelenmesi ve geliştirilmesi üzerine çalışılacaktır. Öncelikle, alttaş olarak kullanılacak olan tungsten, molibden, tantal teller sırasıyla yüksek safılıkta aseton ve alkol kullanılarak ultrasonik temizleyici ile temizlenecek ve daha sonra da elektrikli sıcak hava üfleme cihazı ile kurutulup kaplama işlemine hazır hale getirilecektir. Alttaş olarak kullanılacak olan tellerin magnetron

sıçratma sistemi ile ara katman karbon (C) kaplaması yapılacaktır. Karbon kaplaması gerçekleştirilen numuneler, NANOVAK NVTS-400 ince film kaplama sistemi ile fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi ile LaB₆ ile kaplanacaktır. Kalınlıkları sırasıyla 0.7 mm, 1.1 mm ve 1.0 mm olan Molibden (Mo), Tungsten (W) ve Tantalum (Ta) teller sabitleyiciye yerleştirilmiştir. Deney süresince plazma oluşumu gözlenmiş ve plazma stabilizasyonu dikkate alınacaktır. PVD kaplama sonrası numuneler 400°C sıcaklıkta 4 saat tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen numunelerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini geliştirme amacıyla tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Numuneler, analizler sonrasında elektron emisyon testine tabi tutulmuştur. Elde edilen numunelerin karakterizasyon ve analizi, XPS-XRD, SEM-EDS ve termiyonik emisyon analizleri yapılacaktır.

2.4. Metodolojide Kullanılan Ekipmanlar

Alttaş olarak belirlenen tungsten (W), molibden (Mo), tantal (Ta) tellerin magnetron sıçratma sistemi ile LaB₆ ince film kaplanması gerçekleştirilmiştir. LaB₆ ince film kaplaması yapılmadan önce alttaş tellere ara katman olarak karbon kaplaması yapılmıştır.

2.4.1. SC7620 Mini Sputter Coater Sistemi

Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği SEM laboratuvarında bulunan şekil 2.3'teki SC7620 Carbon Evaporation Coater sistemi ile alttaş tellere ara katman karbon (C) kaplaması yapılmıştır.



Şekil 2.3 SC7620 Mini Sputter Coater Sistemi

2.4.2. NVTS-400 Püskürtme Kaplama Cihazı (Magnetron Sputtering)

Marmara Üniversitesi MEMS/NEMS/MOEMS Araştırma ve Geliştirme Merkezi Laboratuvarında bulunan şekil 2.4'teki Nanovak NVTS-400 Magnetron Sıçratma sistemi kullanılarak LaB_6 ince film kaplama deneyleri yapılmıştır.



Şekil 2.4 NVTS-400 Magnetron Sıçratma Sistemi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Kaplamaların Hazırlanması

3.1.1. Alttaş Tellerin Temizlenmesi ve Tape Test

Ara katman için karbon kaplama çalışması öncesi alttaş teller aseton ile ultrasonik temizleyici ile yüzeyin impüritelerinden temizlenmesi sağlanmıştır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile LaB₆ kaplama öncesinde teller vakum ortamında plazma ile temizlenmiştir. Kaplamalar sonrasında alttaş tellere bant testi uygulanmıştır. Her iki yöntem uygulanmasında da yapılan bant testleri de göstermiştir ki; alttaş temizliğinin kaplama yapışabilirliğine katkısı önem arz etmektedir.

3.1.2. Ara Katman Karbon Kaplaması

Aseton ile ultrasonik temizleyici ile yüzey impüritelerinden temizlenen alttaş tellere difüzyon bariyeri amacıyla ara katman karbon kaplaması tablo 3.1’de verilen parametreler kullanılarak SC7620 Mini Sputter Coater cihazı ile yapılmıştır. Kaplama kalınlığı, Marmara Üniversitesi MEMS/NEMS/MOEMS Araştırma ve Geliştirme Merkezi Laboratuvarında 3D Optik Yüzey Profilometresi cihazı ile ölçülmüş ve 80 nm boyutundadır. Ayrıca yüzey pürüzlülüğü kontrolü de aynı cihaz ile kontrol edilip PVD kaplama için uygun görülmüştür.

Tablo 3.1 Ara katman karbon kaplama parametreleri

Özellik	Birim	Değer
Voltaj	V	5
Akım	A	6
Basınç	mbar	10-2
Süre	Dakika	8

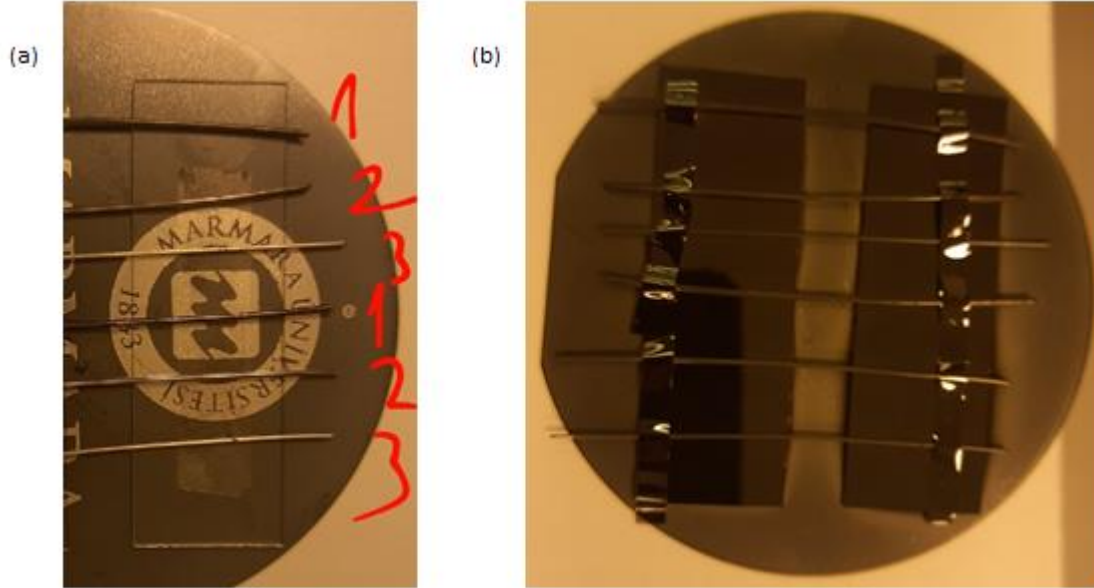
3.1.3. Alttaş Tellerin Fiziksel Buhar Püskürtme (PVD) ile Kaplanması

LaB₆ hedef malzemesi RF kaynağına yerleştirilerek deney, ara katman karbon (C) kaplanmış numuneler ile gerçekleştirilmiştir. Deney parametreleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Güç değeri başlangıç olarak 20 W değerinde olup 0.5 W/s oranında 80 W değerine kadar plazma stabilizasyonu sağlanarak çıkarılmıştır. 360 dakika sonunda kalınlık yaklaşık 349 nm

seviyesine ulaştığında sistem kapatılmıştır. PVD sisteminden çıkarılan numuneler görsel olarak incelendiğinde renk değişimi olduğu gözlemlenmiştir (şekil 1).

Tablo 3.2 LaB₆ ile PVD kaplama parametreleri

Parametre Adı	Birim	Değer
Güç	Watt	80
Argon gaz akış hızı	sccm	6,4
Vakum	mTorr	9
Kaplama hızı	Å/min	0.1
Süre	dakika	İstenilen kalınlığa bağlı
Kaplama Kalınlığı	nm	İstenilen kalınlığa bağlı



şekil 3.1 PVD kaplama öncesi (a) ve sonrası (b) renk değişimi.

3.1.4. Tellerin Kaplama Sonrası Tavlanması

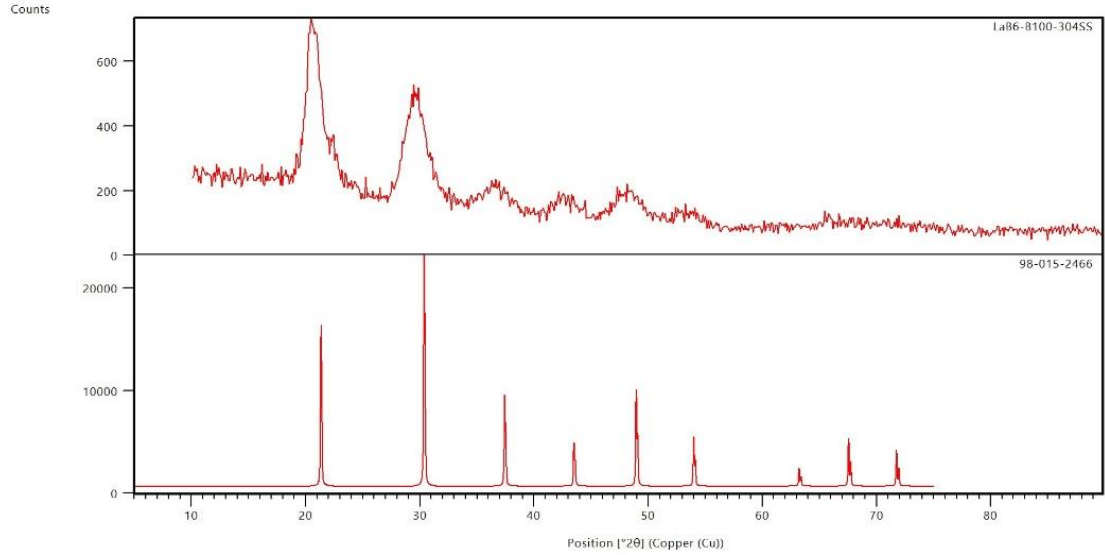
PVD ile LaB₆ kaplama sonrası tel numuneler, 400°C sıcaklıkta 4 saat süre boyunca tavlannmıştır. Tavlama ncesi ve sonrası yapılan bant testi sonuçlarında değişim olmamıştır.

3.2. Kaplamaların Karakterizasyonu

PVD yöntemi ile lantan heksaborür kaplamalar 340 nm kalınlık seviyelerinde elde edilmiş ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. XRD Analizi

XRD analizi, alttaş teller üzerine yapılan LaB₆ kaplama numunesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 10-90 derece arası omega 0,5 derece giriş açısı ile ince-film stage kullanılarak 2 Theta çekimi yapılmıştır. Yapılan XRD analizine göre (Şekil 3.2) LaB₆ fazının varlığı tespit edilmiştir; fakat piklerde 0,4- 0,6 derecelik bir kayma meydana gelmiş ve pikler genişlemiştir. Bu kayma ve genişlemenin sebebi; kaplama sonrası meydana gelen iç gerilmeler, kompozisyondaki bor miktarının değişmesi veya yapı içerisine giren safsızlıklar olabilir.



Şekil 3.2 LaB₆ kaplamalara ait XRD deseni (üstte) ve LaB₆ fazına ait pikler (altta)

3.2.2. XPS Analizi

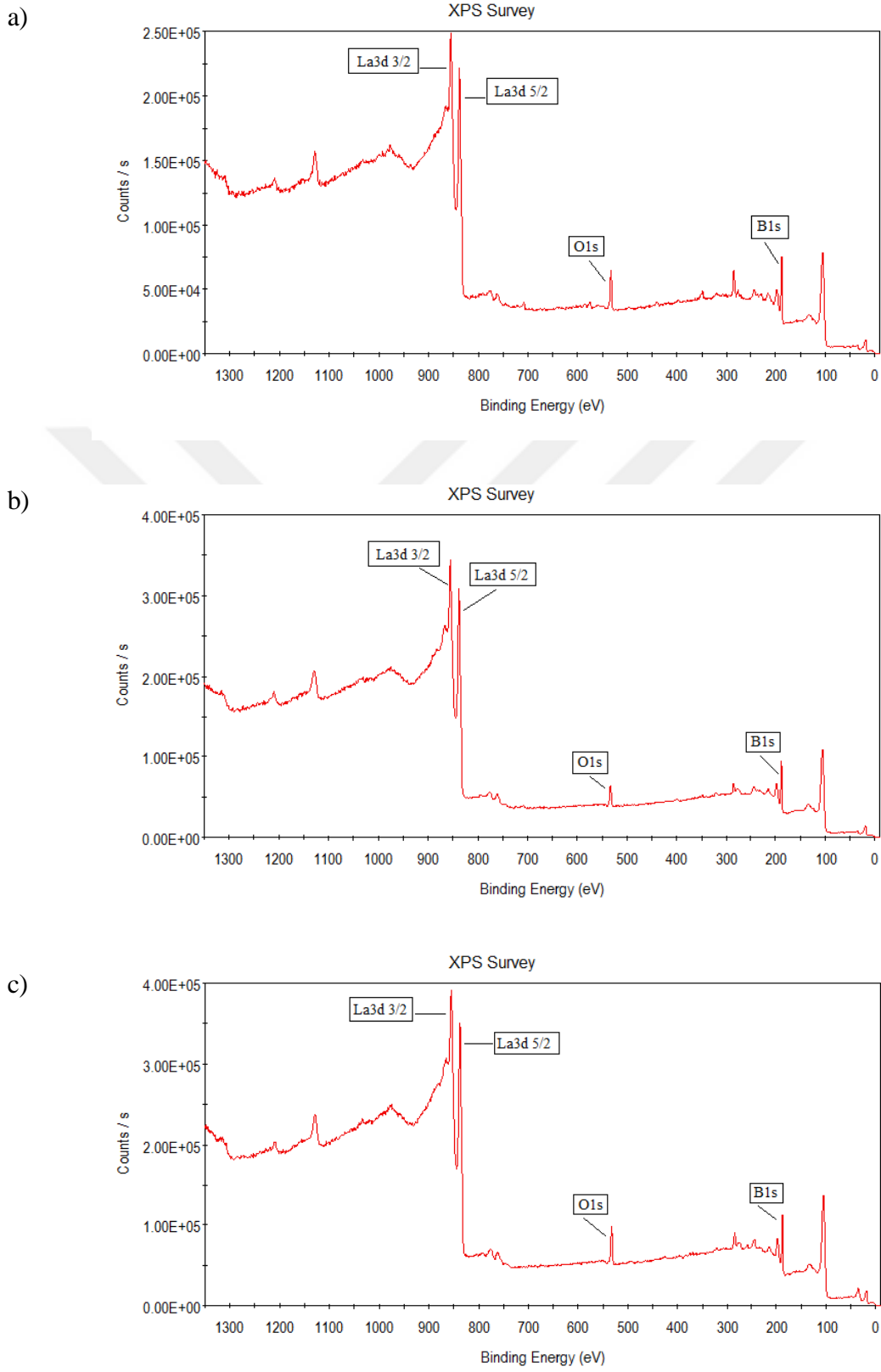
Yapılan kaplamalar sonucunda 1000 eV iyon bombardımanı ile 120 saniye boyunca yüzeyde bulunan kirlilikler kaldırılarak yüzey temizliği yapıldıktan sonra, XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. XPS analiz sonuçları incelendiğinde, Mo ve Ta üzerine yapılan kaplamalarda sadece kaplamadan veri geldiği W alttaş üzerine yapılan kaplamada ise çok düşük şiddette W pikinin varlığı gözlenmiştir. Bu sonuç diğerleri ile kıyaslandığında W üzerine yapılan kaplamanın daha ince olduğunu gösterebilir. Bunun yanı sıra her ne kadar kaplamalar çift eksenli dönme sisteminde yapılmış

olsa da PVD sistemlerinin tek yönlü kaplama yapması sebebiyle tellerin bazı bölgelerinin gölgelenme sebebiyle daha az kaplanması da beklenebilir.

Tablo 3.3 Alttaş teller üzerine yapılmış LaB₆ kaplamalara ait XPS analiz sonuçları (% Atomik)

	Mo	W	Ta
B1s	55,48	54,99	64,17
C1s	24,06	21,72	13,38
O1s	14,39	15,00	14,42
La3d	6,07	7,30	8,02
W4f	x	0,99	x
Mo3d	x	x	x
Ta4f	x	x	x

Bütün kaplamalarda B miktarının sitokiyometriden fazla olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi La ve B atomlarının sıçratma verimlerinin ve atomik kütlelerinin farklı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bor bakımından zenginleşme metal borürlerin magnetron yöntemi ile sıçratılmasında sıklıkla gözlenen bir durumdur. Magnetron sistemi ile üretilen kaplamalar genellikle gözenekli olduğu için vakum odasından çıkarılan numune içerisine oksijen kolaylıkla girebilmektedir. Kaplamaların XPS sonuçlarında gözlenen oksijen ve karbon genellikle yüzeyde tutunan organikler ve havadan gelen oksijen kaynaklıdır. İyon bombardımanı sonrası bu safsızlıkların azaldığı gözlenmiştir. Yapı içerisindeki fazla borun bir kısmının yapı içerisinde bulunan C ve O ile bağ yapmış olabileceği düşünülmektedir.

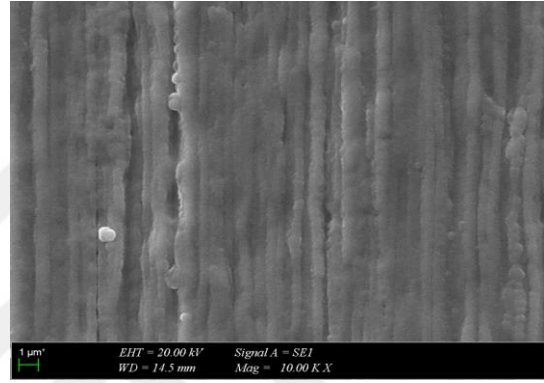
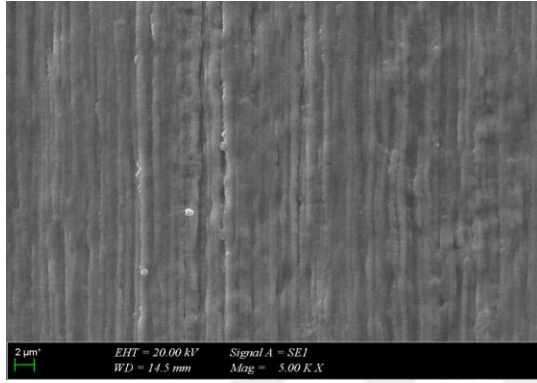


Şekil 3.3 LaB6 kaplı a)Mo b)Ta c)W alttaş tellerin XPS analizi

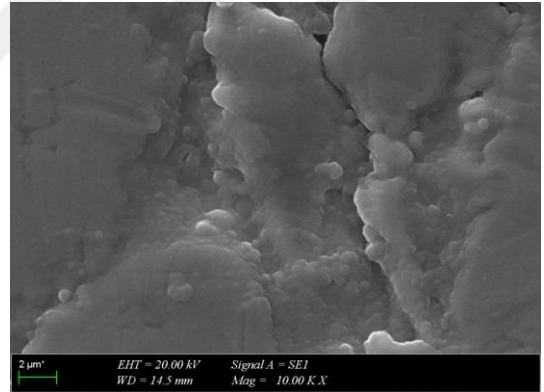
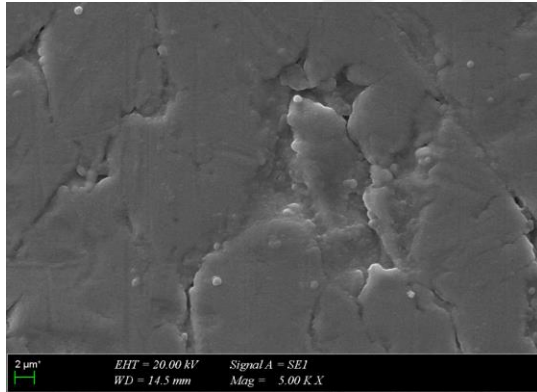
3.2.3. SEM Analizi

Yapılan kaplamalar sonucu elde edilen numunelerin Şekil 3.4’te sırasıyla molibden, tantalum ve tungsten tellerin 5000x ve 10000x büyütmede alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Ta ve Mo yüzeylerinin tel şekillendirme süreçlerinden dolayı daha pürüzlü olduğu görülmektedir. Tungsten, seçilen alttaş teller içerisinde en sert olanıdır. Bu nedenle film yüzeyi pürüzsüz gözükmektedir. Her üç alttaşta da magnetron sıçratma yöntemi ile üretilen filmlerin filament amaçlı kullanılan tellerin yüzeyine yapışması güçlü bir şekilde sağlanmıştır.

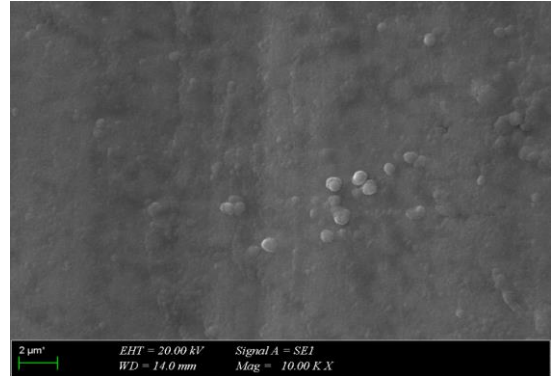
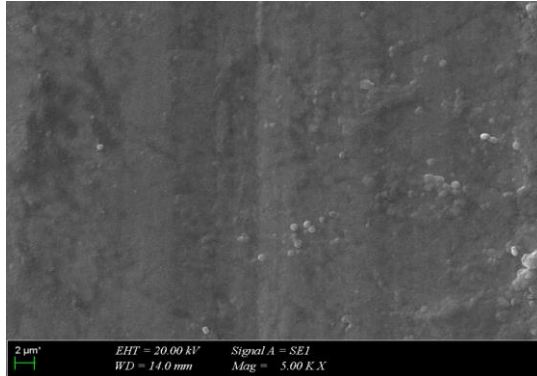
a)



b)



c)

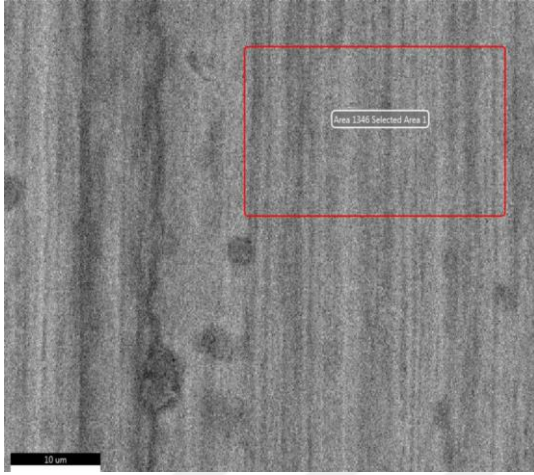


Şekil 3.4 LaB₆ kaplı (a) Mo. (b) Ta, (c) W tellerin 5000x ve 10000x SEM görüntüsü.

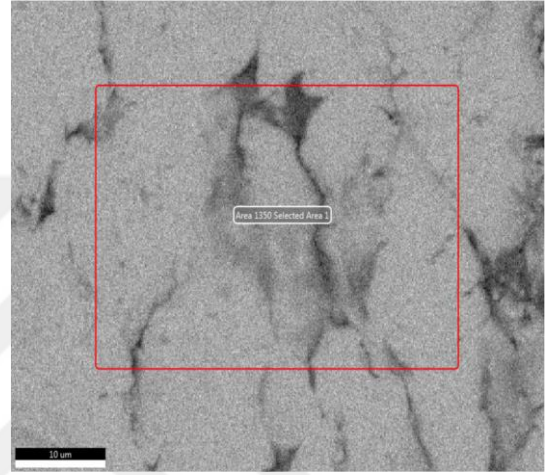
3.2.4. EDS Analizi

LaB₆ ile kaplanan molibden, tantal ve tungsten alttaş tellerin EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 3.5'te verilen EDS alan analizleridir. Tablo 3.4, Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilen EDS analizlerine göre Oksijen elementinin varlığı görülmektedir. Magnetron sistemi ile üretilen kaplamalar genellikle gözenekli olduğu için vakum odasından çıkarılan numune içerisine oksijen kolaylıkla girebilmektedir.

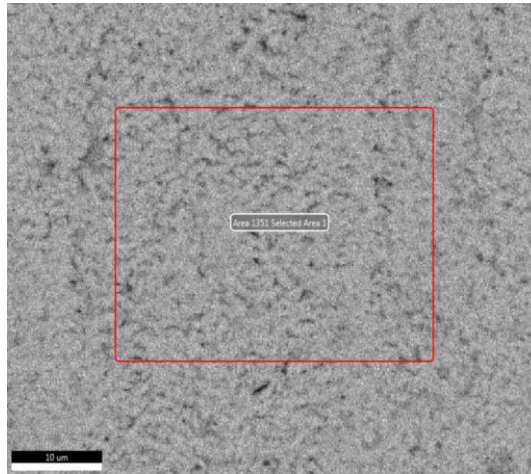
a)



b)



c)



Şekil 3.5 LaB₆/Mo, b) LaB₆/Ta ve c) LaB₆/W tellerinin EDS alan analizleri

Tablo 3.4 LaB₆/Mo tellerinin EDS analiz sonuçları

Smart Quant Results			
Element	Weight (%)	Atomic (%)	Error (%)
B K	21,24	40,71	21,49
O K	27,12	37,03	10,24
Mo L	24,31	17,96	4,57
La L	27,33	4,03	14,26

Tablo 3.5 LaB₆/Ta telinin EDS analiz sonuçları

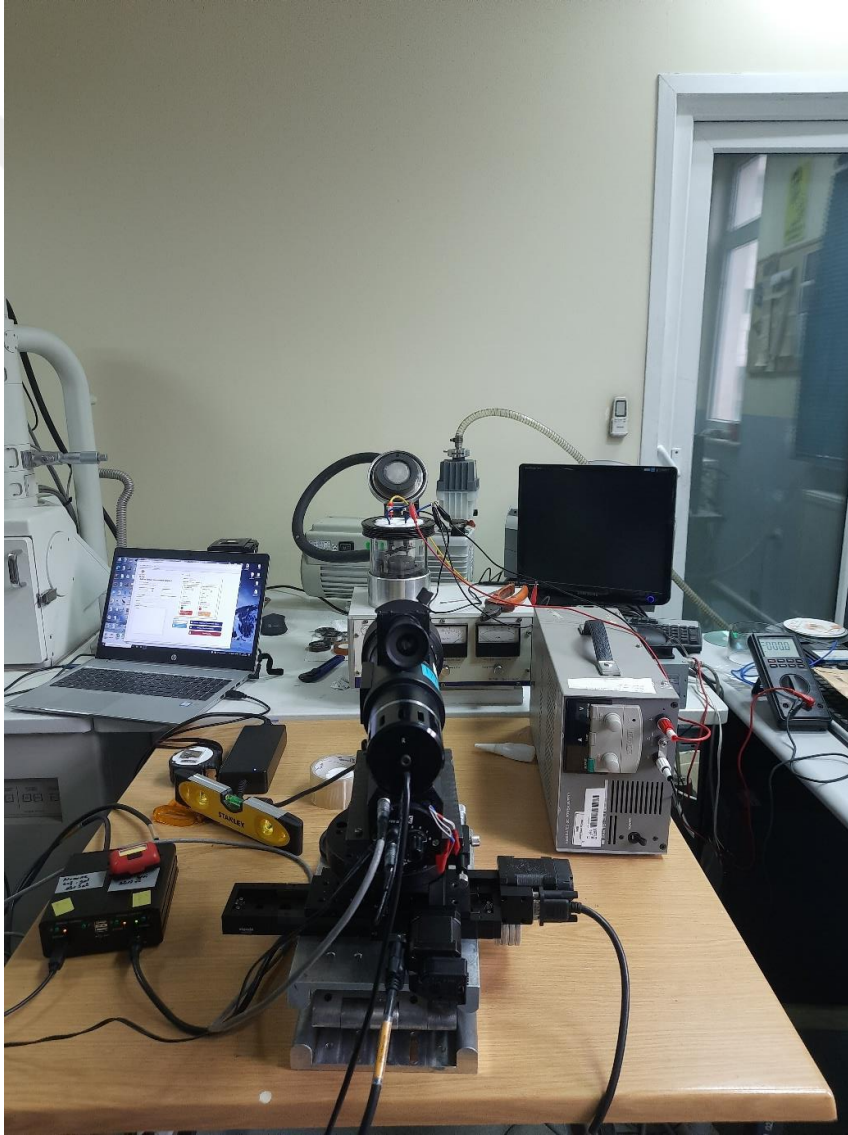
Smart Quant Results			
Element	Weight (%)	Atomic (%)	Error (%)
B K	25,62	45,86	21,38
O K	10,9	31,49	9,28
Ta L	43,4	10,11	9,35
La L	20,08	12,54	23,5

Tablo 3.6 LaB₆/W telinin EDS analiz sonuçları

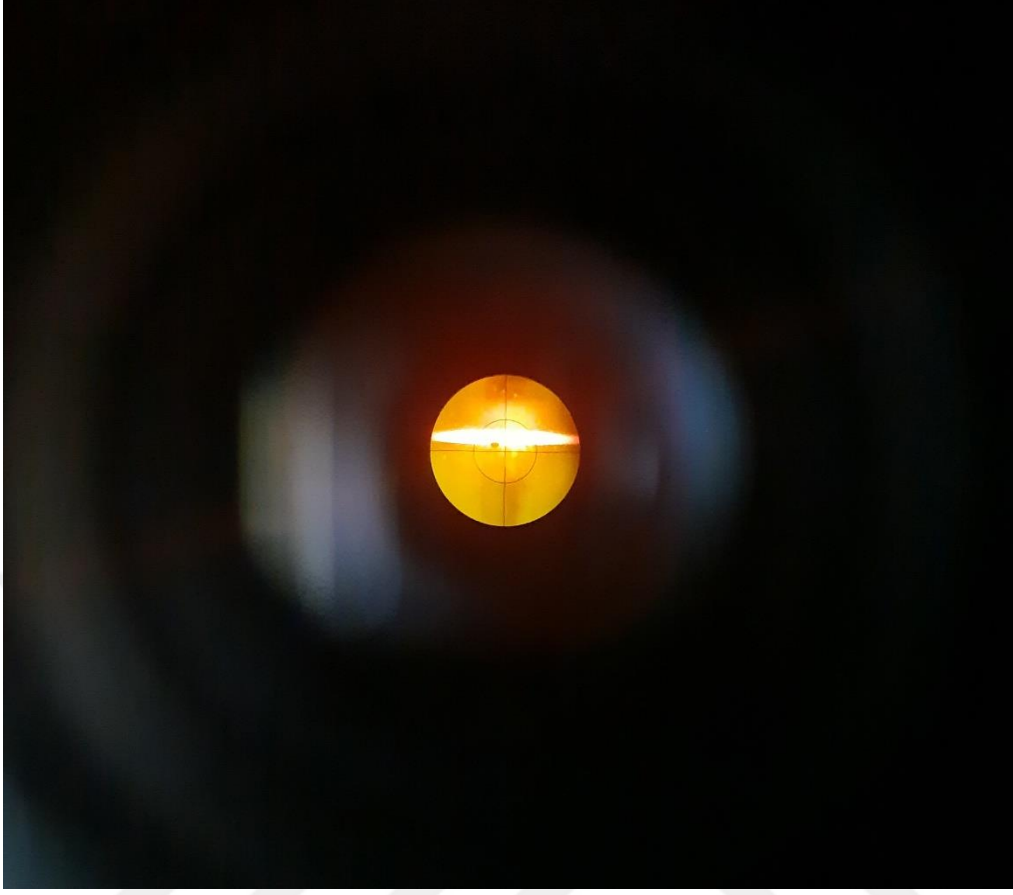
Smart Quant Results			
Element	Weight (%)	Atomic (%)	Error (%)
B K	22.14	42.53	24.29
O K	24.69	32.19	12.29
W L	23.25	3.49	11.05
La L	29.92	21.79	12.41

3.2.5. Elektron Emisyon Testi

Elde edilen numunelerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerini geliştirme amacıyla tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Numuneler, analizler sonrasında elektron emisyon testine tabi tutulmuştur (Şekil 3.6). Test, 10^{-2} mbar basınç ortamında, 90 W güç katot tutucu ve 150 V bias gerilime sahip anot plaka ile yapılmıştır (Tablo 2). Numuneler boyları her biri 21 mm uzunluğunda kesilmiştir. Katot ve anot mesafesi 5 mm'dir. Test süresince numuneler görsel olarak gözlemlenmiştir. Şekil 3.7'da emisyon gerçekleştiğine dair renk değişimi gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6 Elektron Emisyon Test Sistemi



Şekil 3.7 Elektron Emisyon testi sırasında gözlenen renk değişimi.

Tablo 3.7 Elektron emisyon test parametreleri

Parametre	Değer
Filamenti ısıtmak için gerekli güç	90 Watt
Bias gerilim	150 V+
Katot – Anot mesafesi	5 mm
Vakum ortamı	Argon gazı
Basınç	10-2 mbar

Elektron Emisyon testi sırasında anot olarak kullanılan bias plate parçasının bir kısmında, test sonrası kontrol edildiğinde renk değişimi olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.8’ de işaretli (1) numaralı bölge de renk değişimi olmazken, (2) numaralı bölgede renk değişimi

vardır. Mor rengin yanısıra mavi rengin de görülmesi, emisyon akımı sırasında LaB_6 yoğunluğunun 95% ve üzeri olduğunu da göstermektedir.



Şekil 3.8 Bias plate parçasının test sonrası renk değişimi.

Elektron Emisyon sonuçları hesaplanırken Richardson-Dushman modeli kullanıldı ve sonuçları Tablo 3.9’da verilmiştir. Bu model aracılığıyla oluşturulan emisyon akım yoğunluğu ve sıcaklık ilişkisi grafikleri Şekil 3.10’da verilmiştir. Grafikler doğrultusunda, 1350 K sıcaklığından 1450 K sıcaklığına emisyon akım yoğunluğu artışı eksponansiyel olarak arttığı gözlemlenmiştir. 1500 K sıcaklığından sonra grafik eğrisinin satüre olma eğiliminde olacağı düşünülmektedir. Richardson-Dushman emisyon denklemi grafikleri Şekil 3.11’deki gibidir.

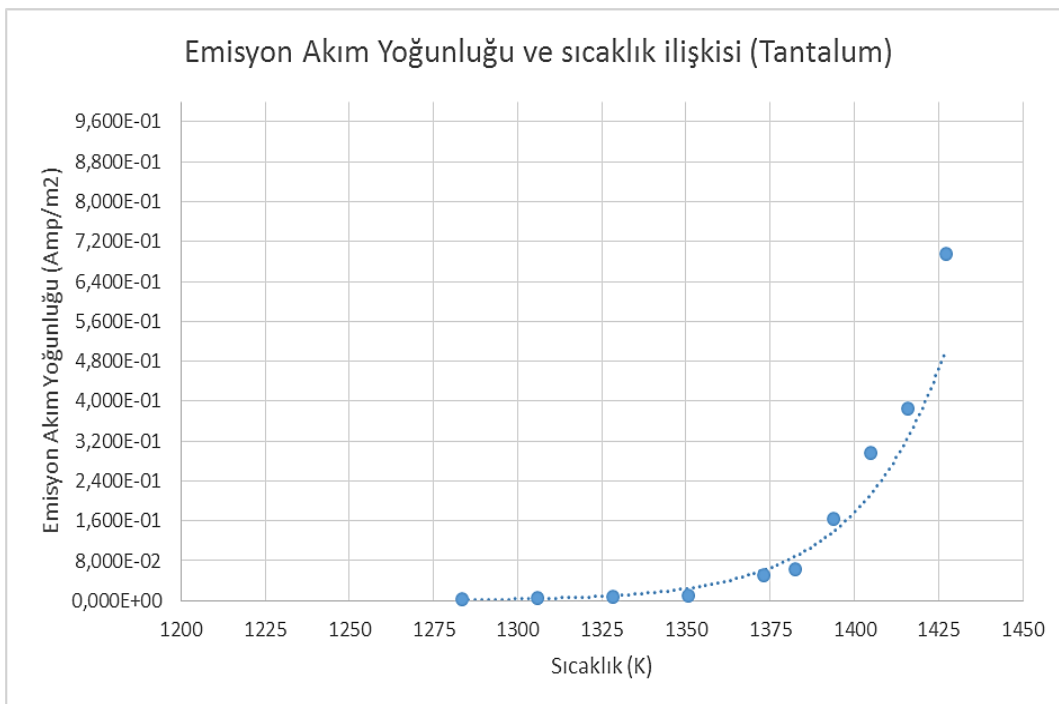


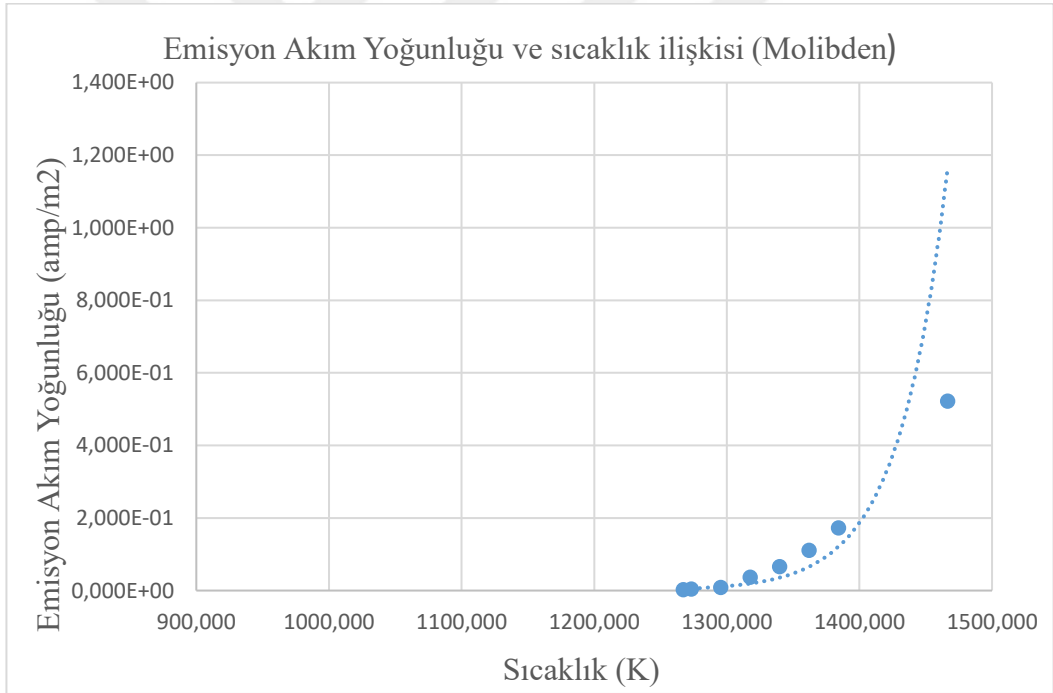
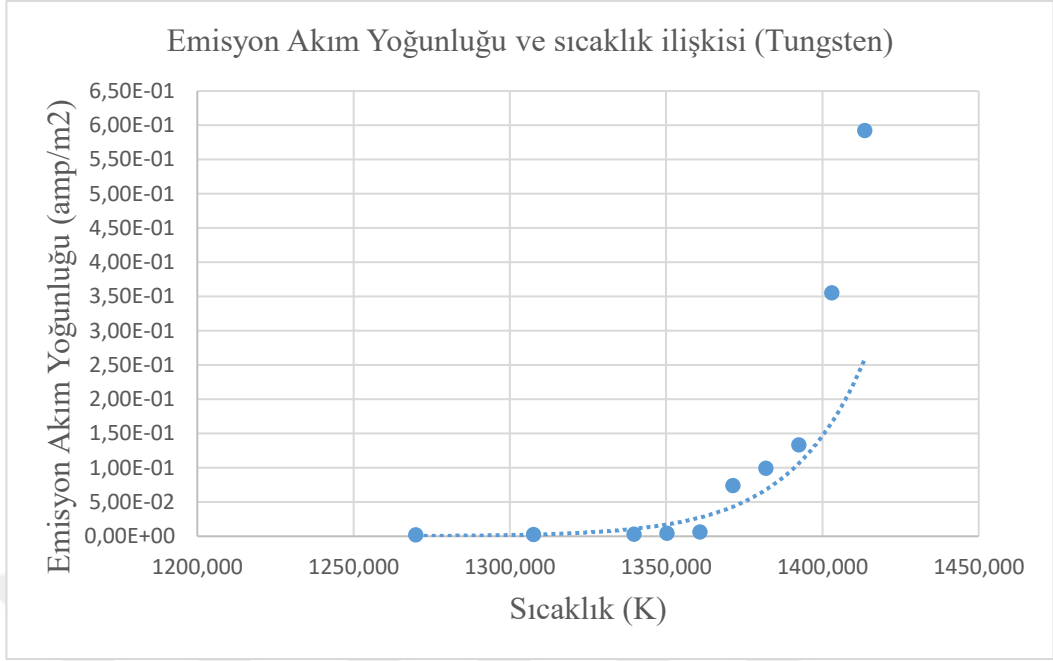
Şekil 3.9 Test sırasında kullanılan numune örneği

Tablo 3.8 Elektron Emisyon testi sonuçları

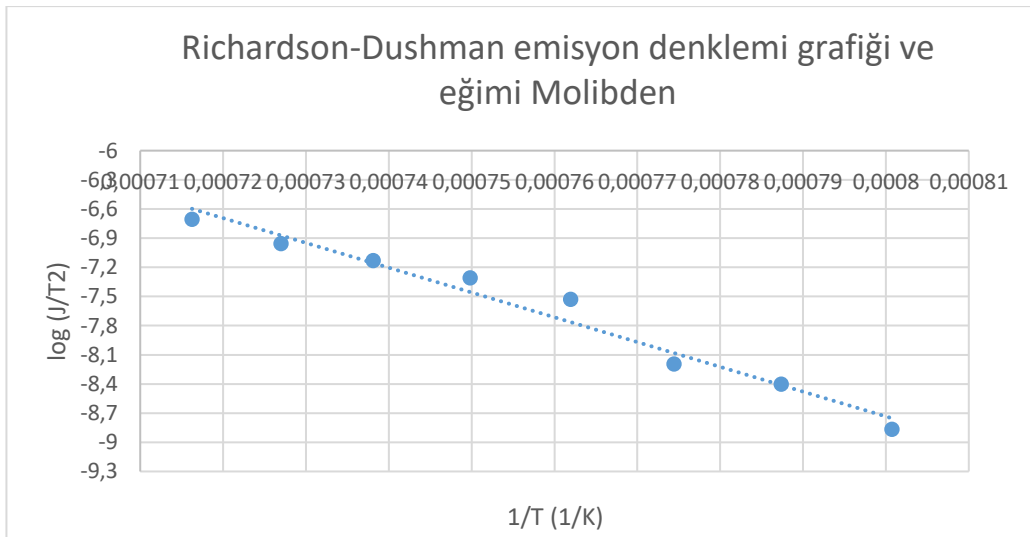
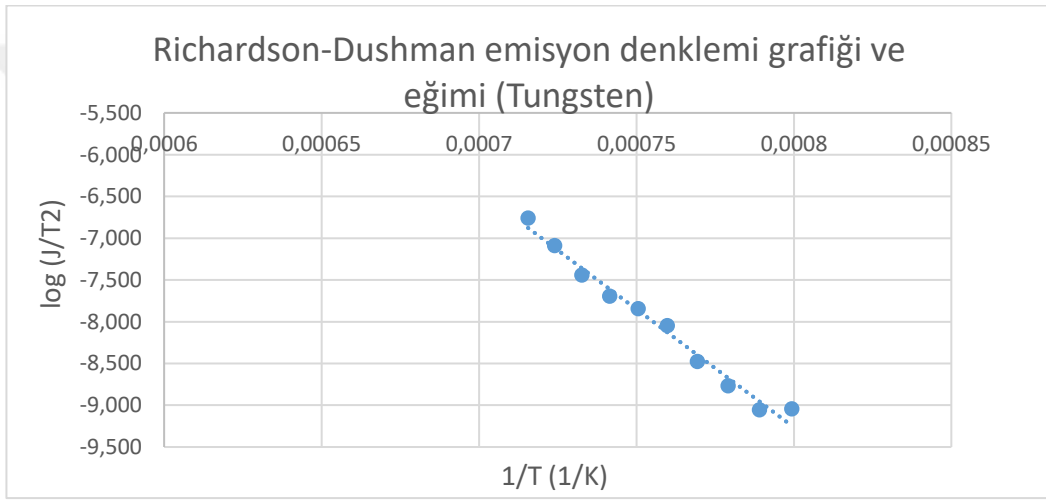
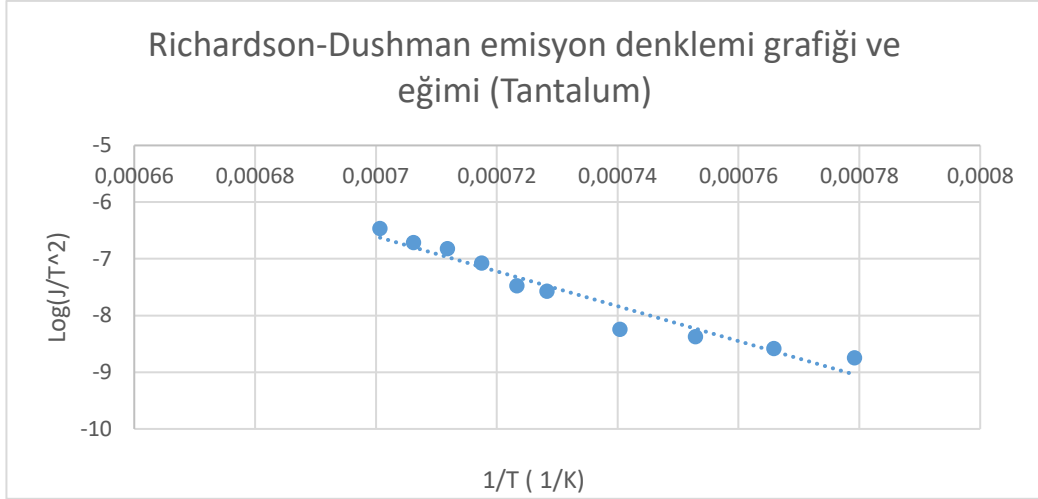
Numune	İş fonksiyonu (eV)
LaB ₆ /Ta	2,63 eV
LaB ₆ /W	2,42 eV
LaB ₆ /Mo	2,82 eV

Tablo 3.8’de verilen sonuçlar deneysel hesaplamalardır. Hata payı hesabı için referans olarak alttaş tellerin kaplama yapılmadan elektron emisyon ölçümleri yapılmış olup, kabul edilen iş fonksiyonu değerleri ile kıyaslanmıştır. Hesaplamalar sonucu hata payının 4,22% ‘dir.





Şekil 3.10 Sırasıyla, LaB₆/Ta, LaB₆/W ve LaB₆/Mo numunelerinin emisyon akım yoğunluğu ve sıcaklık ilişkisi grafikleri



Şekil 3.11 Sırasıyla, LaB₆/Ta, LaB₆/W ve LaB₆/Mo numunelerinin sıcaklığa bağlı emisyon akım yoğunluğunun logaritmik değişimini gösteren Richardson-Dushman emisyon denklemleri grafiği.

4. SONUÇLAR

Termiyonik özelliklerin testi için hazırlanan numune kaplanmış teller üzerinde gerçekleştirilmiştir. İş fonksiyonu değerleri emisyon testleri farklı çapta teller için elde edilmiştir. Sonraki aşamada şekillendirilmiş filament ürün şeklinde bu tellerin karakterizasyonu yapılabilir. PVD kaplama çalışmalarında plazma renginin mor olması, hedef malzeme Lantanyum heksaborid içerisinde B/La oranının 5.85-6.00 aralığında olduğunu, kaplanmış malzemenin de renginin koyu mor olması ise B/La oranının 6.00-6.25 aralığında olduğunu, önceki literatür çalışmalarına dayanarak söyleyebiliriz. Termiyonik özelliklerin testi sonrasında bias plakanın renginin mor ve mavi olarak gözlemlenmesi ile B/La oranının, elektron ışına sırasında değiştiğini ve 6.25-6.50 aralığında olduğunu göstermektedir. Bu durumda, kaplanan numunelerin gördüğü 673 K ve 1500K sıcaklığındaki ısıl işlemlerin, kaplanan numuneyi Bor elementi açısından daha da zenginleştirdiğini söyleyebiliriz. Kaplamanın Bor elementi açısından zengin olması, uygulanan gerilimin etkisinin daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Önceki literatür çalışmaları, bor elementi açısından yüksek olan lantanyum heksaboridin en düşük atom yıpranma (attrition) oranına sahip olduğunu göstermiştir. İdeal termiyonik yayıcı bir malzeme, düşük atom kaybı değerine ve yüksek elektron emisyon akısına sahiptir. Bu bilgiler ve sonuçlar ışığında, yüksek B/La oranında termiyonik özelliklerin ideale yakın olduğunu söyleyebiliriz. Ancak kullanım ömrü açısından, 1500K ve üzeri sıcaklıklarda testlerin devam etmesi gerektiği, kararlı yüzey kompozisyonun belirlenmesi açısından önem arz etmektedir.

Önceki literatür çalışmalar incelendiğinde, 1000-1500 K aralığında LaB₆ yüzey iş fonksiyonu değerlerinin 2.87 eV ve 2.90 eV arasında olduğu göz önüne alınarak değerlendirildiğinde de, kaplanmış numunelerin iş fonksiyon değerlerine benzer derecede yakın olduğu söylenebilir. Bir çalışmada silikon, tantal ve tungsten alttaşlar üzerine 10-20 nm boyut aralığında LaB₆ ince film kaplamaları fs-PLD yöntemi ile en verimli emisyon değerlerini elde etmiş ve en düşük iş fonksiyonunu 2.59 eV olarak hesaplamıştır [3,4]. Bu kristal iş fonksiyonu 2.70 değerine yakın olarak değerlendirilebilir. Yine RF magnetron sıçratma yöntemiyle tungsten ve renyum ribbon malzemeleri üzerine kaplama yapılan bir çalışmada, SEM analizleri sonucunda 1000 W güçte yapılan kaplamalarda alttaşı iyi yapışma gösteren yoğun columnar bir kristal yapı, 250 W güçte yapılan kaplamalarda amorf ve kaba bir yapı gözlemlenmiştir. Bükülme sonucunda kristal kaplamalar soyulma göstermemiş, emisyon ölçümleri çalışma fonksiyonlarını 2.4 eV olarak belirlemişlerdir [22]. Bu değer alt sınırdaki bir

değer olarak ortaya çıkmaktadır, kaplama yoğunluğunun değişkenliği veya W üzerinde oluşan kısmi amorf yapının etkisiyle olabileceği düşünülmektedir. Bizim çalışmamızdaki ortalama çalışma fonksiyon değerlerinde W üzerine yapılan filmde de benzer sonuç elde edilmiştir, LaB_6/W 2,42 eV. Diğer alttaşlardaki çalışma fonksiyon değerleri daha yüksek olarak gözlemlenmiştir, LaB_6/Ta 2,63 eV ve LaB_6/Mo 2.82 eV.

Termiyonik özelliklerin kararlılığın sürdürülebilirliği için 1500 K civarı yüksek sıcaklıkta ısıtma işlem görmesinin önem arz ettiği gözlemlenmiştir. Elbette ısıtma işlem sıcaklığının artırılması ile daha olumlu bir değişim gözlemlenmesi için testler yapılmalıdır. Bu testlerin vakum ortamında yapılması son derece önemlidir, yüksek akım ile emisyon testleri atmosfer ortamında yapıldığında filmlerin ve tellerin oksitlendiği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Ahmed, H., & Broers, A. N. (1972). Lanthanum Hexaboride Electron Emitter. *Journal of Applied Physics*, 43(5), 2185–2192. doi:10.1063/1.1661472
- [2] Aono, M., Nishitani, R., Oshima, C., Tanaka, T., Bannai, E., & Kawai, S. (1979). Direct observation of LaB₆(001) surface at high temperatures by x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy, low-energy electron diffraction, Auger electron spectroscopy, and work-function measurements. *Journal of Applied Physics*, 50(7), 4802–4807. doi:10.1063/1.326542
- [3] Bellucci, A., Mastellone, M., Orlando, S., Girolami, M., Generosi, A., Paci, B., ... Trucchi, D. M. (2019). Lanthanum (oxy)boride thin films for thermionic emission applications. *Applied Surface Science*, 479, 296–302. doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.230
- [4] Bellucci, A., Mastellone, M., Girolami, M., Serpente, V., Generosi, A., Paci, B., ... Trucchi, D. M. (2020). Nanocrystalline lanthanum boride thin films by femtosecond pulsed laser deposition as efficient emitters in hybrid thermionic-photovoltaic energy converters. *Applied Surface Science*, 145829. doi:10.1016/j.apsusc.2020.145829
- [5] Craciun, V., & Craciun, D. (2005). Pulsed laser deposition of crystalline LaB₆ thin films. *Applied Surface Science*, 247(1-4), 384–389. doi:10.1016/j.apsusc.2005.01.071
- [6] Davis, P. R., Swanson, L. W., Hutta, J. J., & Jones, D. L. (1986). Fabrication and characterization of rare earth hexaboride single-crystal materials. *Journal of Materials Science*, 21(3), 825–836. doi:10.1007/bf01117360
- [7] Favreau, L. J. (1965). Cataphoretic Coating Lanthanum Boride on Rhenium Filaments. *Review of Scientific Instruments*, 36(6), 856–857. doi:10.1063/1.1719729
- [8] Ford, R. R., & Lichtman, D. (1969). Ion Emission from Rhenium and Lanthanum Hexaboride Coated Rhenium Filaments. *Journal of Applied Physics*, 40(13), 5088–5092. doi:10.1063/1.1657357
- [9] Ford, R. R., & Lichtman, D. (1973). Structure of lanthanum-hexaboride-coated rhenium filaments. *Journal of Applied Physics*, 44(10), 4378–4380. doi:10.1063/1.1661967

- [10] Gallagher, H. E. (1969). Poisoning of LaB₆ Cathodes. *Journal of Applied Physics*, 40(1), 44–51. doi:10.1063/1.1657092
- [11] Gesley, M. and L. Swanson. “A determination of the low work function planes of LaB₆.” *Surface Science* 146 (1984): 583-599.
- [12] Goebel, D. M., Hirooka, Y., & Sketchley, T. A. (1985). Large-area lanthanum hexaboride electron emitter. *Review of Scientific Instruments*, 56(9), 1717–1722. doi:10.1063/1.1138130
- [13] Hu, L. J., Zhang, L., Lin, J., & Min, G. H. (2013). Annealing Effect on the Microstructure and Mechanical Properties of LaB₆ Films. *Applied Mechanics and Materials*, 303-306, 2514–2518. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.303-306.2514
- [14] Ivashchenko, V. I., Turchi, P. E. A., Shevchenko, V. I., Medukh, N. R., Leszczynski, J., & Gorb, L. (2018). Electronic, thermodynamics and mechanical properties of LaB₆ from first-principles. *Physica B: Condensed Matter*, 531, 216–222. doi:10.1016/j.physb.2017.12.044
- [15] Jacobson, D. L., & Storms, E. K. (1978). Work Function Measurement of Lanthanum - Boron Compounds. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 6(2), 191–199. doi:10.1109/tps.1978.4317109
- [16] Khairnar, R. S., Mahajan, P. W., Joag, D. S., Nigavekar, A. S., & Kanitkar, P. L. (1985). Processing and characterization of LaB₆-coated hairpin cathodes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(2), 398–402. doi:10.1116/1.573228
- [17] Lafferty, J. M. (1951). Boride Cathodes. *Journal of Applied Physics*, 22(3), 299–309. doi:10.1063/1.1699946
- [18] Late, D. J., More, M. A., Misra, P., Singh, B. N., Kukreja, L. M., & Joag, D. S. (2007). Field emission studies of pulsed laser deposited films on W and Re. *Ultramicroscopy*, 107(9), 825–832. doi:10.1016/j.ultramic.2007.02.014
- [19] Late, D. J., More, M. A., Sinha, S., Dasgupta, K., Misra, P., Singh, B. N., ... Joag, D. S. (2011). Synthesis and characterization of LaB₆ thin films on tungsten, rhenium, silicon and other substrates and their investigations as field emitters. *Applied Physics A*, 104(2), 677–685. doi:10.1007/s00339-011-6315-2

- [20] Leung, K. N., Pincosy, P. A., & Ehlers, K. W. (1984). Directly heated lanthanum hexaboride filaments. *Review of Scientific Instruments*, 55(7), 1064–1068. doi:10.1063/1.1137902
- [21] Mitterer, C. (1997). Borides in Thin Film Technology. *Journal of Solid State Chemistry*, 133(1), 279–291. doi:10.1006/jssc.1997.7456
- [22] Mroczkowski, S. J. (1991). Electron emission characteristics of sputtered lanthanum hexaboride. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 9(3), 586–590. doi:10.1116/1.577369
- [23] Noack, M. A., Gibson, E. D., & Verhoeven, J. D. (1980). Brightness of LaB₆ cathodes. *Journal of Applied Physics*, 51(10), 5566. doi:10.1063/1.327284
- [24] Oshima, C., Horiuchi, S., & Kawai, S. (1974). Thin Film Cathodes of Lanthanum Hexaboride (LaB₆). *Japanese Journal of Applied Physics*, 13(S1), 281. doi:10.7567/jjaps.2s1.281
- [25] Oshima, C., Bannai, E., Tanaka, T., & Kawai, S. (1977). Thermionic work function of LaB₆ single crystals and their surfaces. *Journal of Applied Physics*, 48(9), 3925–3927. doi:10.1063/1.324266
- [26] Oshima, C., Aono, M., Tanaka, T., Nishitani, R., & Kawai, S. (1980). Low work function and surface structure of the LaB₆(210) surface studied by angle-resolved x-ray spectroscopy, ultraviolet spectroscopy, and low-energy electron diffraction. *Journal of Applied Physics*, 51(2), 997–1000. doi:10.1063/1.327681
- [27] Schmidt, P. H., Joy, D. C., Longinotti, L. D., Leamy, H. J., Ferris, S. D., & Fisk, Z. (1976). Anisotropy of thermionic electron emission values for LaB₆ single-crystal emitter cathodes. *Applied Physics Letters*, 29(7), 400–401. doi:10.1063/1.89119
- [28] Storms, E. K., & Mueller, B. A. (1979). A study of surface stoichiometry and thermionic emission using LaB₆. *Journal of Applied Physics*, 50(5), 3691–3698. doi:10.1063/1.326323
- [29] Swanson, L. W., & Dickinson, T. (1976). Single-crystal work-function and evaporation measurements of LaB₆. *Applied Physics Letters*, 28(10), 578–580. doi:10.1063/1.88597

- [30] Waldhauser, W., Mitterer, C., Laimer, J., & Störi, H. (1998). Sputtered thermionic hexaboride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 98(1-3), 1315–1323. doi:10.1016/s0257-8972(97)00263-6
- [31] Waldhauser, W., Mitterer, C., Laimer, J., & Störi, H. (1995). Structure and electron emission characteristics of sputtered lanthanum hexaboride films. *Surface and Coatings Technology*, 74-75, 890–896. doi:10.1016/0257-8972(95)08337-5
- [32] Warner, D., Branam, R., Hargus, W., & Goebel, D. (2008). Low Current Cerium Hexaboride and Lanthanum Hexaboride Hollow Cathodes. 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. doi:10.2514/6.2008-1086
- [33] Warner, D. J., Branam, R. D., & Hargus, W. A. (2010). Ignition and Plume Characteristics of Low-Current Cerium and Lanthanum Hexaboride Hollow Cathodes. *Journal of Propulsion and Power*, 26(1), 130–134. doi:10.2514/1.41386
- [34] Xu, J. (2013). Influential Factors on Microstructure of LaB₆ Films. *Applied Mechanics and Materials*, 385-386, 3–6. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.385-386.3
- [35] XU, J., MIN, G., HU, L., ZHAO, X., & YU, H. (2009). Dependence of characteristics of LaB₆ films on DC magnetron sputtering power. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(4), 952–955. doi:10.1016/s1003-6326(08)60384-2
- [36] Yamauchi, H., Takagi, K., Yuito, I., & Kawabe, U. (1976). Work function of LaB₆. *Applied Physics Letters*, 29(10), 638–640. doi:10.1063/1.88907
- [37] Liao, Y. (2018). Electron Microscopy and Database, www.globalsino.com/EM/
- [38] Swanson LW, Gesley MA, Davis PR. Crystallographic dependence of the work function and volatility of LaB₆. *Surf Sci* 1981;107(1):263–89.
- [39] Fisk Z, Ott HR, Barzykin V, Gor'kov LP. The emerging picture of ferromagnetism in the divalent hexaborides. *Physica B* 2002;312:808–10.
- [40] Ott HR, Chernikov M, Felder E, Degiorgi L, Moshopoulou EG, Sarrao JL, et al. Structure and low temperature properties of SrB₆. *Zeitschrift für Phys B Condens Matter Quanta* 1997;102(3):337–45.
- [41] Ott HR, Gavilano JL, Ambrosini B, Vonlanthen P, Felder E, Degiorgi L, et al. Unusual magnetism of hexaborides. *Physica B* 2000;281–282:423–7.

- [42] Grechnev GE, Baranovskiy AE, Fil VD, Ignatova TV, Kolobov IG, Logosha AV, et al. Electronic structure and bulk properties of MB₆ and MB₁₂ borides. *Low Temp Phys* 2008;34(11):921–9.
- [43] Mackinnon IDR, Alarco JA, Talbot PC. Metal hexaborides with Sc, Ti or Mn. *Modell Num Simul Mater Sci* 2013;3(4):158–69.
- [44] Schmitt K, Stückl C, Ripplinger H, Albert B. Crystal and electronic structure of BaB₆ in comparison with CaB₆ and molecular [B₆H₆]²⁻. *Solid State Sci* 2001;3(3):321–7.
- [45] Takeda M, Fukuda T, Domingo F, Miura T. Thermoelectric properties of some metal borides. *J Solid State Chem* 2004;177(2):471–5.
- [46] Takeda M, Terui M, Takahashi N, Ueda N. Improvement of thermoelectric properties of alkaline-earth hexaborides. *J Solid State Chem* 2006;179(9):2823–6.
- [47] Gürsoy M, Takeda M, Albert B. High-pressure densified solid solutions of alkaline earth hexaborides (Ca/Sr, Ca/Ba, Sr/Ba) and their high-temperature thermoelectric properties. *J Solid State Chem* 2015;221:191–5.
- [48] Cahill JT, Vasquez VR, Misture ST, Edwards D, Graeve OA. Effect of current on diffusivity in metal hexaborides: a spark plasma sintering study. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9(42):37357–63.
- [49] Neupane M, Alidoust N, Xu S-Y, Kondo T, Ishida Y, Kim DJ, et al. Surface electronic structure of the topological Kondo-insulator candidate correlated electron system SmB₆. *Nat Commun* 2013;4:2991.
- [50] Akintola K, Pal A, Dunsiger SR, Fang ACY, Potma M, Saha SR, et al. Freezing out of a low-energy bulk spin exciton in SmB₆. *npj Quantum Mater* 2018;3:36.
- [51] Chowdhury D, Sodemann I, Senthil T. Mixed-valence insulators with neutral Fermi surfaces. *Nature Commun* 2018;9:1766.
- [52] Kim D-J, Xia J, Fisk Z. Topological surface state in the Kondo insulator samarium hexaboride. *Nat Mater* 2014;13(5):466–70.
- [53] Knolle J, Cooper NR. Excitons in topological Kondo insulators: theory of thermodynamic and transport anomalies in SmB₆. *Phys Rev Lett* 2017;118(9):096604.

- [54] Li G, Xiang Z, Yu F, Asaba T, Lawson B, Cai P, et al. Two-dimensional fermi surfaces in Kondo insulator SmB₆. *Science* 2014;346(6214):1208–12.
- [55] Lortz R, Wang Y, Tutsch U, Abe S, Meingast C, Popovich P, et al. Superconductivity mediated by a soft phonon mode: specific heat, resistivity, thermal expansion, and magnetization of YB₆. *Phys Rev B* 2006;73(2):024512.
- [56] Fisk Z, Schmidt PH, Longinotti LD. Growth of YB₆ single crystals. *Mater Res Bull* 1976;11(8):1019–22.
- [57] Otani S, Nakagawa H, Nishi Y, Kieda N. Floating zone growth and high temperature hardness of rare-earth hexaboride crystals: LaB₆, CeB₆, PrB₆, NdB₆, and SmB₆. *J Solid State Chem* 2000;154(1):238–41.
- [58] Dub S.N., Kislaya G.P. and Loboda P.I., Study of mechanical properties of LaB₆ single crystal by nanoindentation. *Journal of Superhard Materials*, 35(3):158–165, 2013.34
- [59] Cahill J. T. and Graeve O. A. Hexaborides: a review of structure, synthesis and processing. *J. Mater. Res. Technol.*, 8(6):6321 –6335, 2019.
- [60] Nakano T., Baba S., Kobayashi A., Kinbara A. and Kajiwara T., and Watanabe W.. Structure modification of radio frequency sputtered LaB₆ thin films by internal stress. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 9:547–549, 1991.
- [61] Mitterer C., Waldhauser W., Beck U., and Reiners G.. Structure and properties of decorative rare-earth hexaboride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 86-87: 715–721, 1996.
- [62] Craciun V., Cristea D., Socol G., Lambers E., Trusca R., Fairchild S., Back T., Gruen G., and Craciun D.. Characteristics of LaB₆ thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 34(5):051509–051509.6, 2016.
- [63] Derflinger V. H., Waldhauser W., Mitterer C., Schmölz P., and Störi H.. LaB₆-based, Zr-alloyed, decorative hard coatings. *Thin Solid Films*, 286:188–195, 1996.
- [64] Bao L., Zhou S., Zhang J., Xiao-ju W., and Lin Z.. Field emission characteristics of polycrystalline LaB₆ single tip and surface electric field distribution. In 2010 8th International Vacuum Electron Sources Conference and Nanocarbon, pages 162–163, Nanjing–China, 14-16 Oct 2010. IEEE.

- [65] Selvan R. K., Genish I., Perelshtein I., Moreno J. M. C., and Gedanken A.. Single step, low-temperature synthesis of submicron-sized rare earth hexaborides. *J. Phys. Chem. C.*, 112:1795–1802, 2008.
- [66] Lundström T., Structure, defects and properties of some refractory borides. *Pure Appl. Chem.*, 57(10):1383–1390, 1985.
- [67] Lulai, P. (2001). Determination of filament work function in vacuum. Tech. rep., AVS.
- [68] Herzig P., Fojud Z., Zogal O. J., Pietraszko A., Dukhnenko A., Jurga S., Shitsevalova N., *Journal of Applied Physics* 10, 083534 (2008) doi: 10.1063/.2903150



ÖZGEÇMİŞ

Hasan Mert ATİLA, İlk ve ortaöğretimini Faik Reşit Unat ilköğretim Okulu, Kadıköy Anadolu Lisesi ve Melahat Şefizade İlköğretim Okulunda tamamladı. Ardından Haydarpaşa Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği Bölümünden 2018 yılında mezun oldu. 1994-2006 yılları arasında eğitimin yanı sıra hem basketbol hem de yüzme branşlarında lisanslı sporcuydu. 2003-2006 yılları arasında çevrimiçi müzik forum platformunun çevrimiçi dergi kuruluşunda yer aldı. Üniversite lisans eğitimi süresince malzeme bilimi alanında girişimlere ve projelere dahil oldu. Lisans eğitimi süresince yaklaşık 5 yıl boyunca Avrupa'da farklı ülkelerde farklı firmalarda uzun süreli stajyer olarak çalışmaya devam etti. Lisans eğitiminin tamamlanması ve Türkiye'ye dönmesi ile birlikte savunma sanayide ar-ge alanında çalışmaya devam etti. 2021 yılında Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Bilimi Mühendisliği branşında yüksek lisans eğitimine başladı. Malzeme bilimi ve mühendisliğine dair projeler ve yayınlar üretmek amacıyla yoluna devam etmektedir.