



Lantan heksaborür kaplanan W/Mo/Ta tellerin termiyonik emisyon davranışları

Bahadır Tunaboğlu^{1*}, H. Mert Atıla¹, Yalçın Boztoprak¹

¹Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34854, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 28 Mart 2023
Kabul 11 Ağustos 2023
Online 30 Eylül 2023

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1272582

Anahtar kelimeler:

Elektron emisyonu
Lantan heksaborür filament
Magnetron sıçratma sistemi
Termiyonik kaplamalar

ÖZET

Heksaborürler arasında, düşük iş fonksiyonu (2,4-2,9 eV), yüksek erime sıcaklığı, düşük buharlaşma sıcaklığı ve yüksek kimyasal kararlılığı gibi eşsiz özellikleri ile lantan heksaborür öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, elektron kaynağı olarak, LaB₆ katotların magnetron sıçratma sistemi kullanılarak ince film filament olarak üretilmesi amaçlanmıştır. Alttaş olarak kullanılan molibden (Mo), tungsten (W) ve tantal (Ta) tellerin üzerine magnetron sıçratma sistemi kullanılarak lantan heksaborür film kaplama gerçekleştirilmiştir. Fiziksel, kimyasal ve mikroyapı özellikler incelenmiştir. LaB₆ kaplanmadan önce difüzyon bariyeri olarak grafit formunda karbon kaplaması yapılarak alttaş ile hedef malzeme arasında difüzyon bariyeri oluşturulmuştur. Elde edilen filmlerin termiyonik emisyon davranışları analiz edilmiş ve termiyonik emisyon ölçümlerinin iş fonksiyonu değeri 2,4 eV baz değeri olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, tungsten alttaş tel üzerinde yapılan filmler için benzer bir sonuç elde edilmiş ve ortalama iş fonksiyonu değerleri gözlemlenmiştir. Diğer alttaş tellerindeki filmlerde ise iş fonksiyonu değerlerinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Thermionic emission behaviors of lanthanum hexaboride coated W/Mo/Ta wires

ARTICLE INFO

Article History:

Received March 28, 2023
Accepted August 11, 2023
Available online September 30, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1272582

Keywords:

Electron emission
Lanthanum hexaboride filament
Magnetron sputtering system
Thermionic coatings

ABSTRACT

Among the hexaborides, lanthanum hexaboride stands out with its unique properties, such as a low work function (2.4-2.9 eV), high melting temperature, low evaporation temperature, and high chemical stability. In this study, it was aimed to produce LaB₆ cathodes as thin film filaments by using magnetron sputtering system as electron source. Lanthanum hexaboride film coating was performed on molybdenum (Mo), tungsten (W), and tantalum (Ta) wires used as substrates, using a magnetron sputtering system. The physical, chemical, and microstructural properties were analyzed and examined. Before applying the LaB₆ coating, a diffusion barrier was created between the substrate and the target material by using carbon coating in the form of graphite. The thermionic emission behaviors of the resulting films were analyzed, and the work function value of the thermionic emission measurements was calculated as a base value of 2.4 eV. In this study, similar result for the film made on the tungsten substrate wire was obtained, with average work function values was observed. It was observed that the work function values were high in the films on the other substrate wires.

1. Giriş (Introduction)

Periyodik tablodaki IIIA grubunun en hafif ve tek metalik olmayan elementi olan bor, karbona benzer ilgi çekici özellikler göstermektedir [1]. İnorganik bor bileşiklerinin termiyonik katot malzemesi olarak uygulanması konusunda önemli bir literatür oluşmuştur [1,2]. Düşük iş fonksiyonu, yüksek mekanik dayanım, yüksek elektron emisyonu, yüksek erime noktası, düşük elektrik özdirenci, yüksek sıcaklıkta düşük uçuculuk ve yüksek kimyasal direnç özelliklerine sahip, en iyi elektron yayan malzemeler olarak kabul edilen nadir

toprak heksaborürleri metal katotlara alternatif olarak büyük önem kazanmıştır. [3-9,15]. İki değerliğe sahip toprak alkali heksaborürlerin sıradışı mertebede yüksek elektriksel iletkenliği hem bant boşluklarının örtüşmesi hem de bariyer konsantrasyonu açısından açıklanmış; empüritelerin ve metal boşlukların etkisi, çok düşük seviyelerde iki değerlikli bileşiklerin metalik davranış sergilenmesine neden olabileceği deneysel sonuçlarda oldukça belirgindir [10-12]. Elektriksel olarak iletkenlik değerleri incelendiğinde, termoelektrik malzeme açısından heksaborürlerin kullanım potansiyeline yol açmaktadır [13,14].

*Corresponding author: bahadir.tunaboğlu@marmara.edu.tr

Bir metal ısıtıldığında, yüzeyinden elektronların ayrılmaya başlaması ile termiyonik emisyon meydana gelmektedir. Metal malzemenin fermi seviyesinden bir elektron çıkarmak ve onu o metalin etkisinden kurtarmak için bir enerji gerekmektedir. Bu enerji iş fonksiyonu olarak bilinmekte ve metal malzemeler için ayırt edici bir özelliktir. Bir anlamda, iş fonksiyonu, Fermi seviyesindeki bir elektronun yüzeyden boşluğa yayılmasını önleyen enerji bariyerini temsil eder. Bu bariyer, bir yığın bileşeni ve bir yüzey bileşeni olmak üzere iki bileşenden oluşur. İş fonksiyonu, deneysel olarak ayrılamayan iki bileşenin kombinasyonu olarak ölçülür. Termiyonik emisyon yüksek sıcaklıkta (>1000 K) gerçekleşir. İş fonksiyonu, vakum seviyesi ile Fermi seviyesi arasındaki fark olarak tanımlandığından ve Fermi seviyesindeki enerji (E_F) sıcaklığa bağlı olduğundan, 1000 K üzerindeki sıcaklıklarda (genellikle bu sıcaklığın üzerinde termiyonik emisyon oluşmakta), E_F 'nin T ile değişimi, iş fonksiyonunu T ile değiştirecek ve bu da termiyonik emisyonu etkileyecektir [21]. Termiyonik elektron kaynakları, katot malzemesinin iş fonksiyonunu aşmak ve yeterince yüksek sıcaklıklarda elektronlar oluşturmak için yeterli enerjiyi kazanır [22,23]. Termiyonik yayıcının akım yoğunluğu (J), Richardson-Dushman denklemi (Eş.1) ile ifade edilir: [16].

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (1)$$

A, ϕ ve T, k sırasıyla Richardson sabitini veya emisyon sabitini, iş fonksiyonunu, emisyonun gerçekleştiği sıcaklığı ve Boltzmann sabitini temsil eder. Eş.2'de Richardson-Dushman denkleminin logaritmik olarak dönüştürülmüş hali ile elde edilen grafikte $\log(J/T^2)$ ve $1/T$ noktaları bir eğim oluşturacaktır. Eğim üzerinde oluşan denklem ile ϕ/k ifadesinden iş fonksiyonu hesaplanacaktır.

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

Magnetron sıçratma yöntemiyle bu tür filaman teller üzerinde kaplanan filmlerin emisyon ve diğer parametreleri üzerinde çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmada tungsten, tantal ve molibden filament tellerin üzerine yeni bir yaklaşım olarak magnetron sıçratma yöntemi ile ince film olarak LaB_6 kaplama yapılmıştır. Farklı bir yöntem olan Femtosecond laser deposition metodu ile silisyum, tungsten ve tantal silindir üzeri kaplamalar Belluci ve ark, 2020 tarafından yapılmış, film kalınlığı ve iş fonksiyonu incelenmiştir [25].

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Hedef Malzeme (Target Material)

Hekzaborürler incelendiğinde, 2,4-2,9 eV arasındaki düşük iş fonksiyonu, yüksek erime sıcaklığı, düşük buharlaşma sıcaklığı ve yüksek kimyasal kararlılığı gibi eşsiz özellikleri ile lantan hekzaborür termiyonik emitör kaynağı olarak bu çalışmada kullanılmıştır [2,17-20].

Bu çalışmada, hedef malzeme Beijing Goodwill Metal firması tarafından üretilen çapı 76 mm, 10 mm kalınlığında 99,9% saflıkta LaB_6 disk kullanılmıştır.

2.2. Alttaş Teller (Substrate Wires)

Kaplanılacak alttaş malzeme olarak, 1950°C ve üzeri sıcaklıklarda da kararlılığını koruyabilen tungsten, molibden ve tantal telleri alttaş tel olarak seçilmiştir. Bu çalışmada çapları sırasıyla 0,7 mm, 1,0 mm ve 1,1 mm olmak üzere Beijing Goodwill Metal firmasından temin edilen Mo, Ta ve W alttaş telleri kullanılmıştır. Tel uzunlukları belirlenirken termiyonik emisyon ölçümünde kullanılacak cihazın numune tutucu boyutları göz önüne alınmıştır. Tel uzunlukları 30 mm'dir.

2.3. Yöntemler (Methods)

Fiziksel buhar biriktirme metotlarından biri olan magnetron sıçratma sistemi kullanılarak tantalum, tungsten ve molibden alttaş teller, LaB_6 ile kaplanmıştır. Kaplanan filmlerin sitokiyometrisi üzerindeki kolay kontrol edilebilirliği, düşük sıcaklıklarda yüksek kaliteli filmleri biriktirme açısından magnetron sıçratma yöntemi tercih edilmiştir. Kaplama sonrası hedef malzemelerin alttaş yapışabilirliğinin incelenmesi ve geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Alttaş teller aseton ve yüksek saflıkta alkol kullanılarak ultrasonik temizleyicide temizlenmiş ve daha sonra da kurutulmuştur. Temizleme işleminin amacı, alttaş tellerin yüzeyindeki empürilerin giderilmesidir. Sonrasında alttaş teller Marmara Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İleri Teknoloji laboratuvarında SC7620 Mini Sputter Coater cihazı ile ara katman kaplaması yapılmıştır. Ara katman olarak karbon seçilmiş ve grafit formunda kaplama yapılmıştır. Karbon kaplaması gerçekleştirilen numuneler, Marmara Üniversitesi, MEMS/NEMS Laboratuvarı'nda bulunan ince film kaplama sistemi ile LaB_6 kaplaması fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) ile yapılmıştır. LaB_6 hedef malzemesi radyo frekans (RF) kaynağına yerleştirilerek deney başlatılmıştır. Deney süresince plazma oluşumu gözlenmiş ve plazma stabilizasyonu sağlanmıştır. Deneyde güç değeri başlangıç olarak 20 W değerinde olup 0,5 W/s oranında 80W değerine kadar plazma stabilizasyonu sağlanarak çıkarılmıştır. 240 dakika sonunda kalınlık yaklaşık 214 nm seviyesine ulaştığında sistem kapatılmıştır. Kaplama sonrasında numunelerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerin geliştirilmesi amacıyla 400°C sıcaklıkta Argon gazı altında 10-1 mbar basınç altında 4 saat tavlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen numunelerin karakterizasyon analizleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kristalografisi (XRD), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve termiyonik emisyon olarak yapılmıştır. Numuneler, analizler sonrasında termiyonik elektron emisyon testine Tablo 1'deki parametreler doğrultusunda teste tabi tutulmuştur. Paul Lulai tarafından yapılan "Determination of Filament Work Function in Vacuum"

adlı çalışmadan faydalanılarak filamentlerin termiyonik emisyon hesaplamaları yapılmıştır. Çalışma UHV koşullarında yapılmıştır ancak bu çalışmada UHV ortamı sağlanamamıştır. Test süresince numuneler görsel olarak gözlemlenmiştir. Test sırasında filament üzerinde emisyon gerçekleştiğine dair renk değişimi gözlemlenmiştir. Testte kullanılan anot olarak bias plakası test sonrasında yüzeyinde renk değişimi gözlemlenmiştir. Plaka üzerinde mor ve mavimsi olmak üzere iki farklı renk gözlemlenmiştir. Mor ve mavimsi renklerin görülmesi emisyon akımı süresince LaB_6 yoğunluğunun 95% ve üzerinde olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. Test parametreleri (Test parameters).

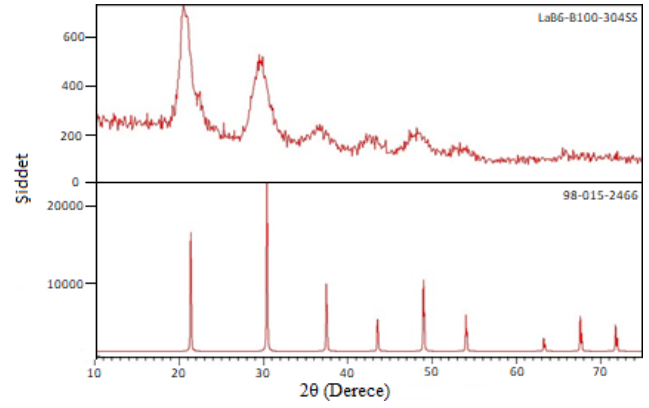
Parametre	Değer
Filamenti ısıtıcı güç	$80 < x < 100$ Watt
Bias gerilimi	>140 V+
Katot-Anot uzaklık	4 mm
Ortam	Ar (gaz)
Basınç (mbar)	$10^{-3} > x > 10^{-2}$

3. Bulgular ve Tartışma (Results and Discussion)

3.1. XRD Analizi (XRD Analysis)

XRD analizi, direkt olarak tel numuneler üzerinden XRD ölçümü alınamamış ve XRD ölçümü alınması için aynı kaplama parametreleri ile LaB_6 kaplanan çelik substrat kullanılmıştır. Giriş açısı Omega 0,5 derece ile ince-film seçeneği ile 2 Theta görüntülenmesi yapılmıştır. Numuneye gönderilen X ışınlarının sadece ince film kaplamadaki atomlardan difrakte olması önem arz ettiğinden giriş açısını omega 0,5 seçilmiştir. GAXRD metodu kullanılarak omega açısı 0,5 derecede sabitlenmiştir. Bu açı değeri büyürse ince film yüzeyinden substrat yüzeyine penetre olma olasılığı artar ve sağlıklı sonuçlar elde edilemeyecektir. Açı daha düşük değerlerde sabitlenirse eğer elde edilecek sonuçların kalitesi düşecektir. Dolayısıyla 0,5 derecelik omega açısı sabitlenerek ölçüm yapılmıştır. Kaynağı grazing açısında sabitlediğimizde yalnızca ince filme ışın verilmiş ve yalnızca filmden kırınım elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 1) LaB_6 fazı görülmüştür; ancak piklerde 0,4-0,6 derece değerleri arasında bir kayma oluşması ile piklerde genişlik oluşmuştur. Bu durumun sebebi; kaplama sonrasında oluşan iç gerilmeler, kompozisyonda değişen bor miktarı veya yapı içerisine sonradan dâhil olan empüriler olabilir.

LaB_6 ile yapılmış farklı kaplamaların kristal boyutu ile ilgili önceden yapılan bir çalışma bulunamamıştır. Bu çalışmada LaB_6 ince film kaplamasına ait ortalama kristal boyutu ise 41,5 Å olarak tespit edilmiştir (Tablo 2). Chen v.d. çalışmasında LaB_6 sinterlenen hedef için kristal boyutunu 88-98 nm aralığında raporlamıştır [24].



Şekil 1. LaB_6 ile kaplanmış numuneye ait XRD deseni (üstte) ve numuneye ait pikler (altta) (The XRD pattern of sample coated with LaB_6 (above) and the corresponding peaks of the sample (below)).

Tablo 2. LaB_6 ile kaplanmış numunenin XRD analizinin pik pozisyonları, MYTG (maksimum yarı tam genişlik) ve kristal boyutu. (The peak positions, FWHM and crystal size of the sample coated with LaB_6 in the XRD analysis).

No.	Poz. [°2θ]	FWHM [°2θ]	Kristal Boyutu [Å]	h	k	l
1	20,58508	1,44	54	0	1	0
2	29,54234	1,92	39	0	1	1
3	36,55861	2,4	34	1	1	1
4	42,45811	2,88	43	0	2	0
5	48,05585	2,88	34	0	2	1
6	53,39784	2,4	45	1	2	1
Ortalama Kristal Boyutu			41,5			

3.2. XPS Analizi (XPS Analysis)

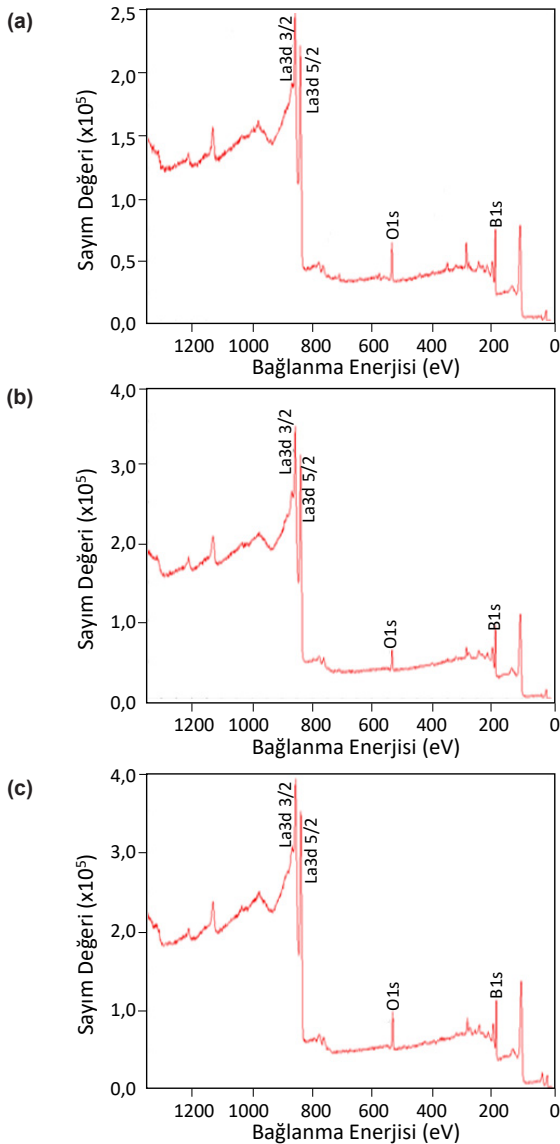
Kaplanmış numunelerin XPS analizleri Tablo 3'te verilmiştir. LaB_6/Mo ve LaB_6/Ta numunelerinden sadece kaplamadan veri geldiği, LaB_6/W numunesinden ise çok düşük şiddette tungsten pikinin var olduğu gözlemlenmiştir. Diğer sonuçlar ile kıyaslandığında LaB_6/W numunesinin film kaplamasının diğer filmlere kıyasla ince olduğunu gösterebilir. Ayrıca kaplama çalışmaları çift eksenli dönme sistemi kullanılarak yürütülmüş olsa da fiziksel buhar biriktirme sistemlerinin tek eksenli olarak kaplama

Tablo 3. LaB_6 kaplanmış alttaş tellere ait XPS analiz sonuçları (% atomik). (XPS results of the substrate wires coated with LaB_6 (% atomic)).

	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

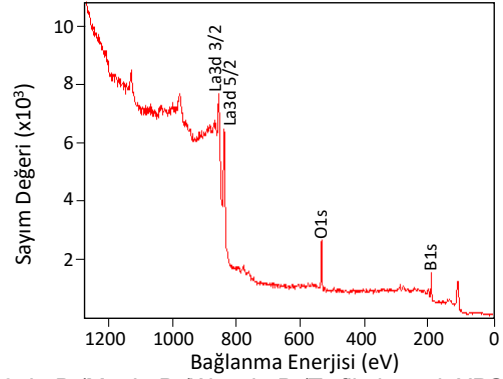
yapması nedeniyle numunelerde farklı bölgelerde gölgelenme oluşmasından kaynaklı daha az biriktirme gerçekleşmesi de mümkündür.

Bütün numunelerde bor miktarının sitokiyometriden farklı olduğu gözlemlenmiştir. Buna, lantan ve bor atomlarının sıçratma verimlerinin ve atomik kütlelerinin birbirlerinden farklı olmasının sebep olabileceği düşünülmektedir. Metal borürlerin magnetron sıçratma yöntemi ile biriktirilmesinde, bor bakımından zenginleşme sık sık görülen bir durumdur. Magnetron sıçratma yöntemi ile elde edilen kaplamalarda genel olarak gözenekler meydana geldiği için vakum odasından çıkartıldıktan sonra numune üzerindeki bu gözeneklere kolaylıkla oksijen girebilmektedir. XPS sonuçlarında gözlemlenen oksijen, genel olarak yüzeyde tutunan havadan gelen oksijen kaynaklıdır. Karbon ise, ara katman olarak kaplanan karbondan gelmektedir. Yapıda fazla olan borun bir kısmının yapı içerisindeki C ve O ile bağ yaptığı düşünülmektedir.



Şekil 2. LaB₆ kaplı alttaş tellerin XPS spektrumu. a) Mo, b) Ta, c) W. (XPS spectrum of substrate wires coated with LaB₆ a) Mo, b) Ta, c) W).

Kaplanan LaB₆ filmlerinin varlığı ve elemental spektrumu XPS analizi ile ayrıca teyit edilmiş olup XPS spektrumları Şekil 2 ve Şekil 3'te sunulmuştur. XPS spektrumunda da görüldüğü üzere film oksitlenmiştir. Spektrum üzerinde, lantanyum, bor ve oksijen dışında herhangi bir elemente ait pik gözlemlenmemiştir.



Şekil 3. LaB₆/Mo, LaB₆/W ve LaB₆/Ta filmlere ait XPS spektrumu. (XPS spectrum of LaB₆/Mo, LaB₆/W, and LaB₆/Ta films).

3.3. SEM Analizi (SEM Analysis)

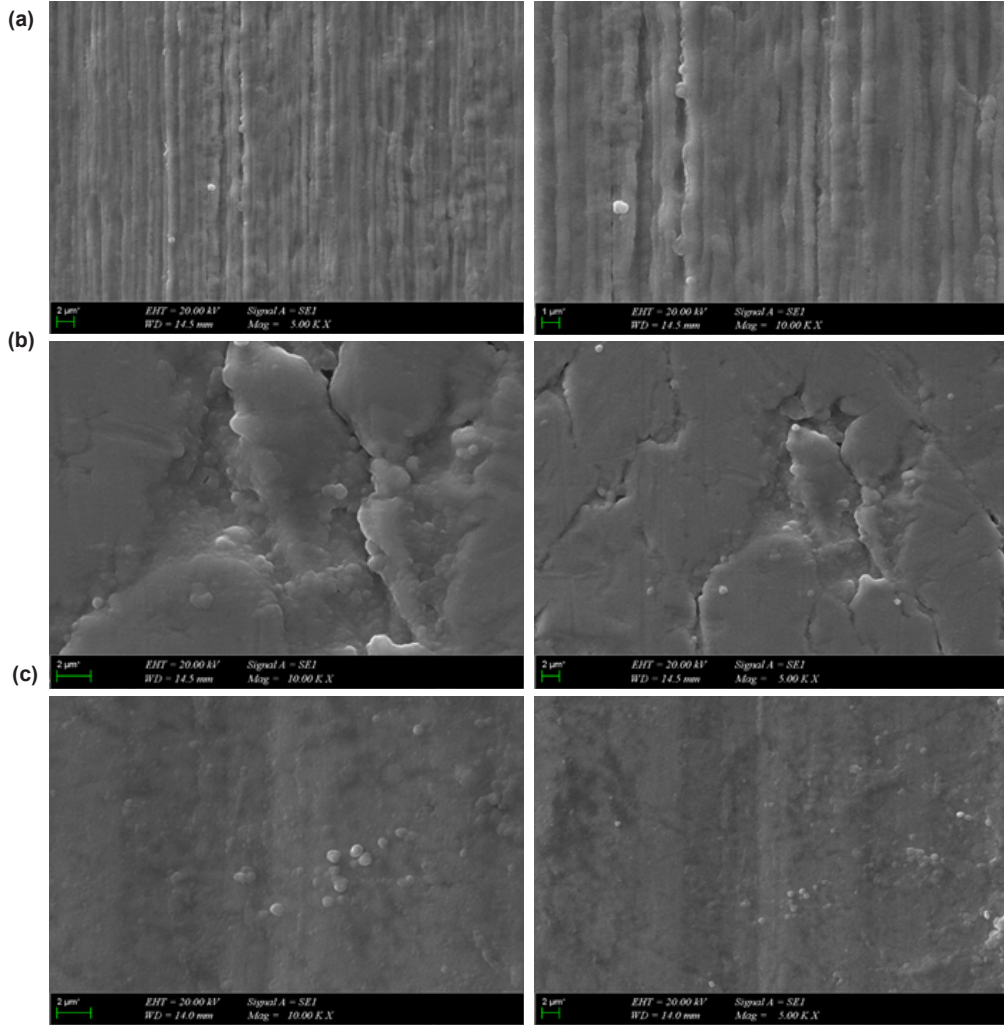
Kaplanmış numunelerin 5000x ve 10000x büyütmede görüntüleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Tantal ve molibden numunelerinin yüzeyleri tel şekillendirmeden dolayı daha pürüzlü bir yüzey oluştuğu gözlemlenmiştir. Alttaş numuneler içerisinde tungsten telinin daha sert olması nedeniyle film yüzeyi çok daha az pürüzlü gözlemlenmiştir. Her üç numunede hedef malzemenin (LaB₆), alttaş tellerin yüzeylerine kuvvetli bir yapışabilirlik gösterdiği gözlemlenmiştir.

3.4. EDS Analizi (EDS Analysis)

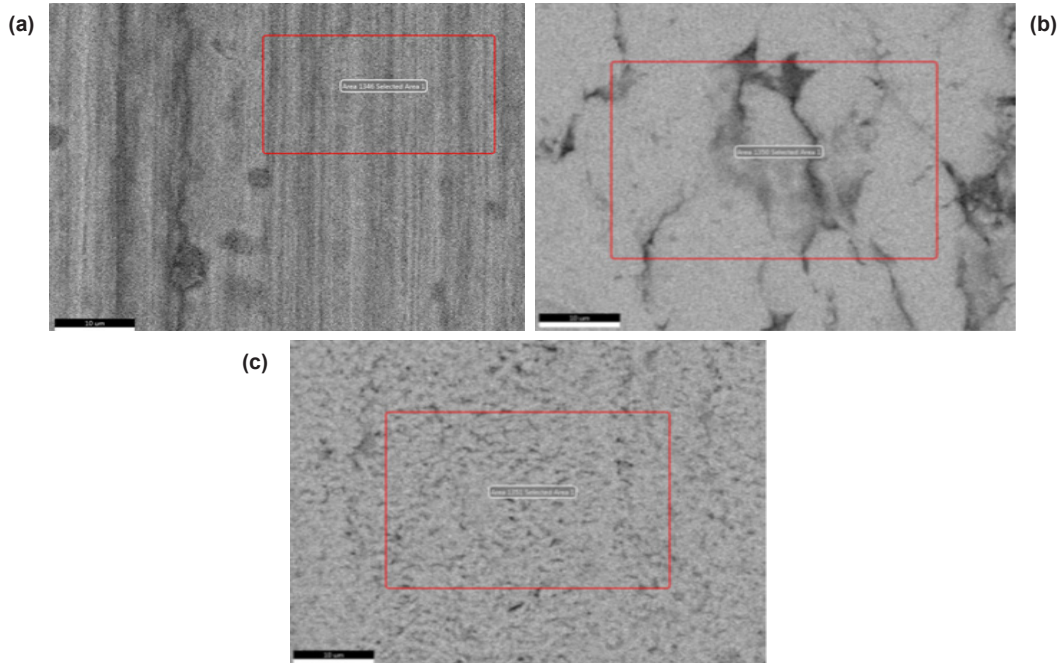
LaB₆ kaplanmış numunelerin EDS alan görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. EDS kompozisyon değerlerinde sapmaların ortalama %10 olduğu ve bunun sistemin spektral ölçme metodundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, oksijen elementinin tespit edilmiştir (Tablo 4, Tablo 5 ve Tablo 6). Magnetron sıçratma sistemi ile elde edilen kaplamaların yüzeylerinin genel olarak gözenekli olmasından dolayı vakum odasından çıkarıldıktan sonra numune içerisine oksijen elementi kolayca bulaşmıştır.

3.5. Termiyonik Emisyon Testi (Thermionic Emission Analysis)

Elektron Emisyon sonuçları hesaplanırken Richardson-Dushman modeli kullanılarak elde edilen grafikler Şekil 6'da, elektron emisyon testi sonrasında elde edilen sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir. Bu model ile elde edilen emisyon akım yoğunluğu ve sıcaklık ilişkisini gösteren grafikler Şekil 7'de verilmiştir. Test numunelerinin analizlerinden önce referans numunelerin analizleri yapılmıştır. Önceki literatür çalışmaları (kabul edilen referans değerler) ile kıyaslanarak testin hata payı hesaplanmıştır.



Şekil 4. LaB₆ kaplanmış tellerin 5000x ve 10000x SEM görüntüleri. a) Mo, b) Ta, c) W. (SEM images of wires coated with LaB₆ at 5000x and 10000x magnification. a) Mo, b) Ta, c) W).



Şekil 5. LaB₆ kaplanmış numunelerin EDS alan görüntüleri. a) LaB₆/Mo, b) LaB₆/Ta, c) LaB₆/W (EDS elemental mapping images of the coated samples. a) LaB₆/Mo, b) LaB₆/Ta, c) LaB₆/W).

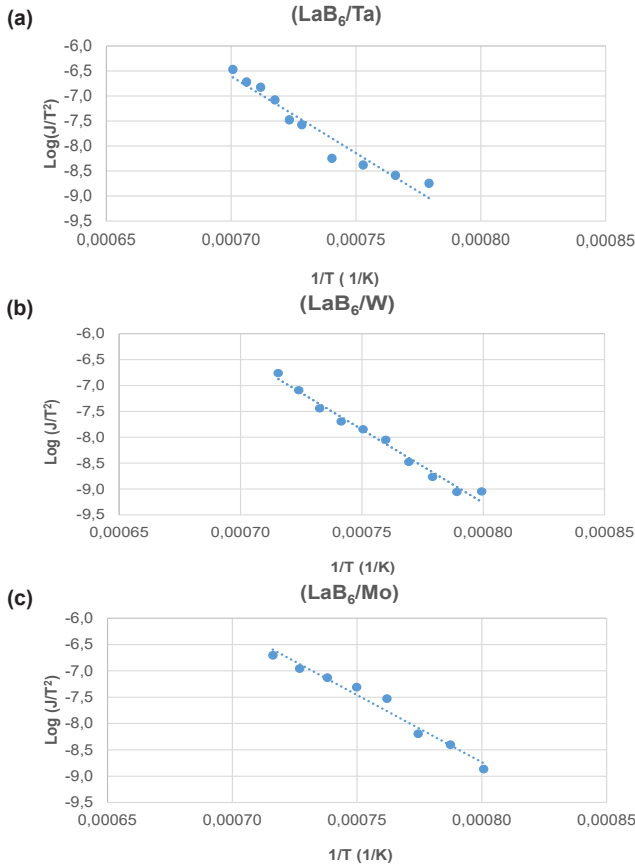
Tablo 4. LaB₆/Mo, LaB₆/Ta ve LaB₆/W numunelerinin EDS kantitatif analizi. (EDS quantitative analysis of the LaB₆/Mo, LaB₆/Ta and LaB₆/W samples).

Element	LaB ₆ /Mo		LaB ₆ /Ta		LaB ₆ /W	
	Ağırlık- ça (%)	Atomik (%)	Ağırlık- ça (%)	Atomik (%)	Ağırlık- ça (%)	Atomik (%)
B K	20,14	40,16	25,47	44,76	23,26	41,83
O K	26,22	35,54	10,3	32,39	23,89	31,09
Mo L	25,61	20,37	-	-	-	-
La L	28,03	3,93	22,93	12,64	28,7	22,49
Ta L	-	-	41,3	10,21	-	-
W L	-	-	-	-	24,15	4,59

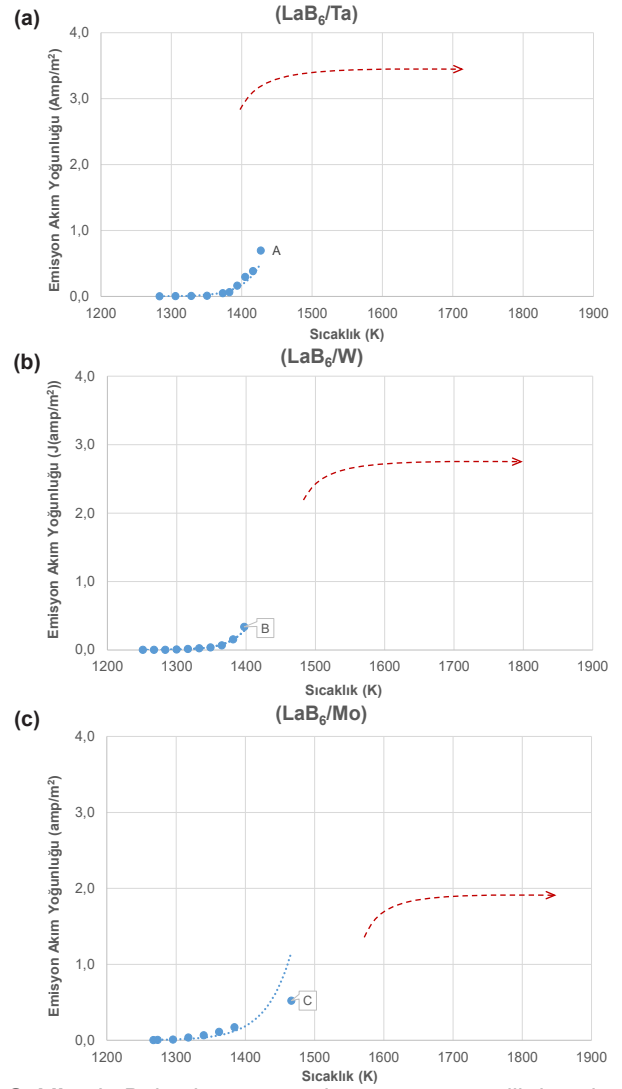
Tablo 5. Termiyonik Emisyon testi sonucu (Thermionic emission test result).

Numune	İş Fonksiyonu (eV)
LaB ₆ /Ta	2,62-2,65
LaB ₆ /W	2,41-2,43
LaB ₆ /Mo	2,80-2,84

Grafikler incelendiğinde 1350 K sıcaklığından itibaren emisyon akım yoğunluğu exponansiyel olarak artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Şekil 6'da ki grafiklerin eğrilerinde A, B, C noktalarından sonra satüre eğilimi göstereceği aralık tespit edilememiştir. 1500 K ve üzeri sıcaklıklarda test yapıldığında satüre eğilimi hakkında sonuçlar alınacağı öngörülmektedir..



Şekil 6. LaB₆ kaplanmış numunelerinin Richardson-Dushman denklem grafiği (Richardson-Dushman equation graph of the samples coated with LaB₆).



Şekil 7. LaB₆ kaplanmış tantal, tungsten ve molibden alttaş numunelerinin emisyon akım yoğunluğu ve sıcaklık grafikleri (Current density and temperature graphs of tantalum, tungsten, and molybdenum substrate samples coated with LaB₆).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada kaplama kalınlığının değişimi ile ilgili bir çalışma gerçekleştirilememiştir. Bu çalışmada kaplanan ve analiz edilen filmlerin kalınlığı yaklaşık 214 nm olarak ölçülmüştür. Kaplanan filmlerin çok ince olması nedeniyle kesitten ölçme çalışmaları başarılı olamamıştır. Sonraki çalışmalarda kalınlık ile fiziksel özelliklerin incelenmesi faydalı olacaktır.

Gerçekleştirilen testler kaplanmış numune tellerin üzerinde gerçekleştirilmiştir. Hata payı tespit edilmesi için alttaş teller de teste tabi tutulmuş ve sonuçlar referans değerler ile karşılaştırılmıştır. Hata payı %4,22 olarak tespit edilmiştir. Farklı çapta teller için iş fonksiyonu değerleri hesaplanmıştır. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplama çalışmalarında oluşan plazmanın mor renkte olması lantan hekzaborür içeriğinde bor ve lantan oranının 5,85-6,00 değerleri arasında olduğunu, numunelerin kaplama sonrası

yüzeylerinin koyu mor renk olması ile bor ve lantan oranının 6,00-6,25 değerleri arasında olduğunu, önceki yapılan literatür çalışmaları desteklemektedir. Termiyonik emisyon ölçüm testi sonrasında anot bias plakada görülen mavi ve mor renklerin, elektron ışınımına (termiyonik emisyon akımı) süresince bor ve lantan oranının değiştiğini ve 6,25-6,50 değerleri arasında olduğunu göstermesi yine önceki literatür çalışmaları tarafından desteklenmektedir. Bu doğrultuda, kaplanmış numunelere 673 K ve 1500 K sıcaklıklarında uygulanan ısı işlemi numuneleri bor elementi açısından oransal olarak zenginleştirdiği anlaşılmaktadır. Numunelerde bor elementinin zenginleşmesi, uygulanan gerilimin yarattığı etkinin daha yüksek olmasına sebep olmaktadır. Önceki literatür çalışmaları incelendiğinde, lantanyum hekzaborürün atom yıpranma (attrition) oranının düşüklüğünün, bor atomunun oransal olarak zenginliğinden kaynaklı olduğu anlaşılmıştır. Termiyonik yayılım açısından ideal bir malzemenin, atom kaybı değerinin düşük ve elektron emisyon akısının yüksek olduğunu göstermiştir. Termiyonik özelliklerin ideale yakın olmasını, bor ve lantan oranının yüksek olması ile söyleyebiliriz. Fakat kullanım ömrünün kesin bir şekilde ifade edilmesi açısından, 1500 K ve üzeri sıcaklıklarda testlerin devam edilmesinin gerekliliği, kararlı yüzey kompozisyonunun tespit edilmesi bakımından ciddi önemli olduğunu söyleyebiliriz.

Önceki literatür çalışmalar dikkate alındığında, 1000 K ve 1500 K sıcaklıkları aralığında lantanyum hekzaborürün yüzey iş fonksiyonu 2,86-2,91 eV değerleri arasında olması değerlendirildiğin de kaplanmış numunelerin iş fonksiyonu değerlerinin bu değerlere yakın olduğu söylenebilir. Yapılan bir çalışmada tungsten, silikon ve tantal alttaş numuneler üzerine 10 nm ve 20 nm kalınlık aralığında lantan hekzaborür ince film kaplamaları fs-PLD metodu ile yapılarak en verimli termiyonik emisyon sonuçları alınmış, en düşük iş fonksiyonu değeri 2,59 eV olarak hesaplanmıştır. Bu kristalin iş fonksiyonu 2,70 eV değerine yakın olduğunu söyleyebiliriz. RF (radyo frekans) magnetron sıçratma yöntemi ile renyum şerit ve tungsten alttaş telleri üzerine yapılan kaplama çalışmasında, SEM analizleri sonucunda 1000 Watt güç kullanılarak elde edilen kaplamalarda alttaş numuneye iyi yapışabilirlik gösteren yoğun sütunumsu bir kristal yapı, 250 watt güç kullanılarak elde edilen kaplanmış numunelerde ise kaba ve amorf bir yapı gözlemlenmiştir. Numunelere uygulanan bükme-eğrilme sebebiyle kristal kaplamalarda bir soyulma gözlemlenmemiş, termiyonik emisyon ölçümlerinin iş fonksiyonu değeri 2,4 eV olarak hesaplanmıştır. Taban bir değer olarak ortaya çıkan bu değer, kaplama yoğunluğunun değişiklik göstermesi veya tungsten üzerinde meydana gelen kısmi amorf yapıdan kaynaklı oluşabileceği düşünülmektedir. Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmamızda, ortalama iş fonksiyonu değerlerinde tungsten alttaş telinin üzerine yapılan filmde de benzer bir sonuç elde edilmiştir.

Diğer alttaşlardaki iş fonksiyonu değerleri daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Malzemenin termiyonik özelliklerinin kararlılığı için 1500 K ve üzeri sıcaklıklarda ısı işlem uygulanması yüksek derecede önemli olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte ısı işlem uygulama sıcaklıklarının daha da artırılması ile daha olumlu bir değişim gözlemlenmesi için daha fazla test yapılmalıdır. Bilhassa satüre başlangıcı gözlemlenmelidir. Atmosfer ortamında, numunelere uygulanan yüksek akım ile yapılan emisyon testlerinde filmlerin ve tellerin oksitlendiği anlaşılmıştır. Vakum ortamında olması yüksek önem arz etmektedir.

5. Simgeler (Symbols)

φ	İş fonksiyonu
k	Boltzman sabiti
T	Sıcaklık

Teşekkür (Acknowledgement)

TENMAK-BOREN kurumuna 2020-31-07-15-001 numaralı "Borlu Filament Üretimi" başlıklı proje için verdikleri destekten ötürü teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar (References)

- [1] Tian, Y., Guo, Z., Zhang, T., Lin, H., Li, Z., Chen, J., ... & Liu, F. (2019). Inorganic boron-based nanostructures: Synthesis, optoelectronic properties, and prospective applications. *Nanomaterials*, 9(4) 538. <https://doi.org/10.3390/nano9040538>.
- [2] Ji, X. H., Zhang, Q. Y., Xu, J. Q., & Zhao, Y. M. (2011). Rare-earth hexaborides nanostructures: Recent advances in materials, characterization, and investigations of physical properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 39, 51-69. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.04.001>.
- [3] Buckingham, J. D. (1995). Thermionic emission properties of a lanthanum hexaboride/iridium cathode. *British Journal of Applied Physics*, 16, 1821-1832. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/16/12/306>.
- [4] 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. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)08337-5](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)08337-5).
- [5] Kher, S. S., & Spencer, J. T. (1999). The relatively low temperature formation of crystalline lanthanum hexaboride thin films from boron hydride cluster compounds by chemical vapor deposition. *Journal of Physical Chemistry Solids*, 59(8), 1343-1351. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(97\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00230-8).
- [6] Xu, J., Zhao, Y., & Zou, C. (2006). Self-catalyst growth of LaB₆ nanowires and nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 423, 138-142. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.03.049>.
- [7] Bakr, M., Yoshida, K., Higashimura, K., Ueda, S., Kinjo, R., Zen, H., ... & Ohgaki, H. (2010). Comparison between the hexaboride materials as thermionic cathode in the

- RF guns for a compact MIR-FEL driver. In *Zero-Carbon Energy Kyoto 2009* (pp. 202–210). Kyoto, Japan. https://doi.org/10.1007/978-4-431-99779-5_32.
- [8] Dub, S. N., Kislaya, G. P., & Loboda, P. I. (2013). Study of mechanical properties of LaB₆ single crystal by nanoindentation. *Journal of Superhard Materials*, 35(3), 158–165. <https://doi.org/10.3103/S1063457613030052>.
- [9] Cahill, J. T., & Graeve, O. A. (2019). Hexaborides: A review of structure, synthesis and processing. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6321-6335. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.041>.
- [10] Fisk, Z., Ott, H. R., Barzykin, V., & Gor'kov, L. P. (2002). The emerging picture of ferromagnetism in the divalent hexaborides. *Physica B: Condensed Matter*, 312, 808-810. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)01551-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)01551-4).
- [11] Ott, H. R., Chernikov, M., Felder, E., Degiorgi, L., Moshopoulou, E. G., Sarrao, J. L., Fisk, Z. (1997). Structure and low temperature properties of SrB₆. *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter*, 102(3), 337-345. <https://doi.org/10.1007/s002570050297>.
- [12] Ott, H. R., Gavilano, J. L., Ambrosini, B., Vonlanthen, P., Felder, E., Degiorgi, L., ... Zysler, R. (2000). Unusual magnetism of hexaborides. *Physica B: Condensed Matter*, 281-282, 423-427. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)01011-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01011-X).
- [13] Takeda, M., Fukuda, T., Domingo, F., & Miura, T. (2004). Thermoelectric properties of some metal borides. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(2), 471-475. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.02.005>.
- [14] Takeda, M., Terui, M., Takahashi, N., & Ueda, N. (2006). Improvement of thermoelectric properties of alkaline-earth hexaborides. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(9), 2823-2826. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.025>.
- [15] Nakano, T., Baba, S., Kobayashi, A., Kinbara, A., Kajiwara, T., & Watanabe, W. (1991). Structure modification of radio frequency sputtered LaB₆ thin films by internal stress. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 9, 547-549. <https://doi.org/10.1116/1.577406>.
- [16] Lulai, P. (2001). *Determination of filament work function in vacuum* (pp. 1-12). <https://avs.org/AVS/media/Files/Education/SEW/vossenwinner01.pdf>.
- [17] Futamoto, M., Hosoki, S., Okano, H., & Kawabe, U. (1977). Field emission and field ion microscopy of lanthanum hexaboride. *Journal of Applied Physics*, 48, 3541–3546. <https://doi.org/10.1063/1.324151>.
- [18] Zhang, H., Zhang, Q., Tang, J., & Qin, L. C. (2005). Single-crystalline LaB₆ nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 2862-2863. <https://doi.org/10.1021/ja043512c>.
- [19] Selvan, R. K., Genish, I., Perelshtein, I., Moreno, J. M. C., Gedanken, A. (2008). Single step, low-temperature synthesis of submicron-sized rare earth hexaborides. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(5), 1795-1802. <https://doi.org/10.1021/jp0765502>.
- [20] Morita, K., Zen, H., Masuda, K., Torgasin, K., Katsurayama, T., Murata, T., ... & Ohgakin, H. (2016). Photoemission properties of LaB₆ and CeB₆ under various temperature and incident photo energy conditions. In C. Petit-Jean-Genaz, D. E. Kim, K. S. Kim, I. S. Ko, V. R.W. Schaa. *7th International Particle Accelerator Conference (IPAC)* (pp. 2088-2090). <https://doi.org/10.18429/JACoW-IPAC2016-WEOAB03>.
- [21] De, D., & Ikechukwu, M. A. (2012, October 25-27). *Modification of Richardson-Dushman Equation, variation of thermionic emission constants, temperature variation of workfunction in metals* [Conference presentation abstract]. Physical Society, Joint Fall 2012 Meeting of the Texas Sections of the APS, AAPT, and Zone 13 of the SPS. <https://meetings.aps.org/Meeting/TSF12/Event/180812>.
- [22] J. Goldstein (2012). *Practical scanning electron microscopy: Electron and ion microprobe analysis*. Springer Science and Business Media, Boston. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4422-3>.
- [23] D. B. Williams and C. B. Carter (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer Science and Business Media, Boston. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2519-3_1.
- [24] Chen, D., Min, G., Wu, Y., Yu, H., & Zhang, L. (2015). The preparation and composition design of boron-rich lanthanum hexaboride target for sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 638, 380-386. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.038>.
- [25] 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*, 513, 145829. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145829>.