## GÜFFD 6. Cilt (1): 59-73 (2025)

DOI: 10.63716/guffd.1561603

Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi https://dergipark.org.tr/tr/pub/guffd

# Geliştirilmiş Ce ve Sm Katkılı LaB<sub>6</sub> İnce Filmlerinin Yakın Kızılötesi Soğurma Özelliklerinin İncelenmesi

Büşra Güloğlu Bülbül<sup>\*1-2</sup>, Başak Çağlayan Toprak<sup>1-2</sup>, Muhammed Sayraç<sup>4</sup>, Yunus Özen<sup>1,3</sup>,

Süleyman Özçelik<sup>1-5</sup>

<sup>1</sup>Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi, Gazi Üniversitesi, 06500, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Fotonik Bilim ve Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, 06500, Ankara, Türkiye

<sup>3</sup>Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Gazi Üniversitesi, 06500, Ankara, Türkiye

<sup>4</sup>Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Cumhuriyet Üniversitesi, 58070, Sivas, Türkiye

<sup>5</sup>Fotonik Bölümü, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Gazi Üniversitesi, 06500, Ankara, Türkiye

#### Öne Çıkanlar

• Dönel kaplama tekniği kullanılarak, yakın kızılötesi (NIR) bölgede soğurucu ince filmlerin elde edilmesi.

• La(OH)<sub>3</sub> ve LaB<sub>6</sub> malzemelerinin sentezlenmesi.

 $\bullet$  LaB6 malzemesine Ce ve Sm ile katkılandıktan sonra katkılı ince filmler oluşturulması.

Makale Bilgileri	Öz
Geliş: 04/10/2024 Kabul: 17/03/2025	Bu çalışma, dönel kaplama tekniği kullanılarak, yakın kızılötesi (NIR) bölgede 1064 nm dalga boyunu soğuracak şekilde verimli alan emisyon özelliklerine sahip nanoyapılı La(OH) <sub>3</sub> ve LaB <sub>6</sub> malzemelerinin sentezlenmesi daha sonra da LaB <sub>6</sub> malzemesinin nadir toprak elementlerinde olan Ce ve Sm ile katkılanmasının üzerine odaklanmıştır. La(OH) <sub>3</sub> ve LaB <sub>6</sub> malzemeleri laboratuvar ortanında sentezlenmiş,
Anahtar Kelimeler	ardından optik ve yapısal karakterizasyonları tamamlanarak nadır toprak elementlerinden olan Ce ve Sm ile katkılandıktan sonra katkılı ince filmler oluşturulmuştur. Difüzyon firininda katkılama işlemi yapılmış ve
LaB <sub>6</sub> , Ce, Sm, X-ışını kırınımı, IR Filtresi	süreçteki reçeteler, ekonomik ve tekrarlanabilir sonuçlar için optimize edilmiştir. Dönel kaplama sistemi ile cam alttaşlar üzerine kaplanan filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Katkılı LaB <sub>6</sub> filmlerinin 900-1000 nm aralığındaki soğurma vadisinde %60 oranında NIR soğurma ve %70 oranında görünür işik geçirgenliği sağladığı gözlemlenmiştir. X-ışını Difraksiyonu (XRD), Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Tarama Elektron Mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve İkincil İyon Kütle Spektrometrisi (SIMS) analizleri ile malzemelerin homojen bir dağılıma sahip olduğu ve başarıyla sentezlendiği doğrulanmıştır. Bu sonuçlar, LaB <sub>6</sub> ince filmlerinin optik performansını artırarak kızılötesi cihazlarda kullanım potansivelini ortava koymaktadır.

#### Investigation of Near-Infrared Absorption Properties of Enhanced Ce and Sm Doped LaB<sub>6</sub> Thin Films

#### Highlights

• Thin films absorbing in the near-infrared (NIR) region obtained by using the spin coating technique.

• Synthesis of La(OH)<sub>3</sub> and LaB<sub>6</sub> materials.

 $\bullet$  Formation of doped thin films after doping LaB6 material with Ce and Sm.

Article Info	<b>Abstract</b> The present study describes on the synthesis of nanostructured La(OH) <sub>3</sub> and LaB <sub>6</sub> materials with efficient
Received: 04/10/2024 Accepted: 17/03/2025	field emission properties designed to absorb at a wavelength of 1064 nm in the near-infrared (NIR) region, utilizing the spin coating technique. $La(OH)_3$ and $LaB_6$ materials were synthesized in the laboratory, followed by optical and structural characterization. Subsequently, $LaB_6$ was doped with the rare-earth elements Ce and Sm, and doped thin films were formed. The doping process was carried out using a diffusion furnace, with optimized recipes to ensure cost-effective and reproducible outcomes. The structural and optical
Keywords LaB <sub>6</sub> , Ce, Sm, X-ray diffraction, IR Filter	properties of the films coated on glass substrates using the spin coating system were examined. It was observed that the doped LaB <sub>6</sub> films exhibited 60% NIR absorption and 70% visible light transmittance in the absorption valley between 900-1000 nm X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), and Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) analyses confirmed that the materials were homogeneously distributed and successfully synthesized. These findings highlight the potential of LaB <sub>6</sub> thin films to enhance optical performance, paving the way for their use in infrared devices.





## 1. GİRİŞ

Metal borür nanokristalleri, nanoteknoloji ve malzeme biliminde olağanüstü mekanik, elektronik ve termal özellikleri sayesinde nanometre ölçeğinde metal ve bor arasındaki benzersiz sinerji ile öne çıkan, son derece umut verici bir malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu özellikler, onları yüksek performanslı malzemeler, kaplamalar, elektronik cihazlar, katalitik süreçler ve enerjiyle ilgili yeniliklerde gelişmiş uygulamalar için ideal hâle getirmektedir. Çok bileşenli hekzaboritlerde iş fonksiyonunun düşürülmesi, yüksek derecede elektro-pozitif baryum (Ba) ile katkılama yapılarak sağlanmış ve bu da elektron yayılımını artırmıştır [1]. Nadir toprak elementlerinin hekzaboritleri, alan emisyonu, korozyona dayanıklı kaplama üretimi ve süperiletkenlik araştırmaları gibi bilimsel uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir [2-4]. Metal hekzaboritler arasında, lantanyum hekzaborit (LaB<sub>6</sub>) ince filmleri, yüksek parlaklık, termal kararlılık ve sağlam mekanik dayanıklılık gibi benzersiz özellikleri nedeniyle çeşitli teknolojik uygulamalarda önemli bir ilgi odağı olmuştur. Özellikle LaB<sub>6</sub>, iyi bilinen bir termiyonik yayıcı olup, fotokatot özelliklerine sahiptir. Fotona bağlı enerji eğimindeki artış, iki aşamalı bir artış sergilemektedir [5]. LaB<sub>6</sub>'nın yüksek cazibesi, düşük iş fonksiyonu, yüksek erime sıcaklığı ve yapısındaki B-B atomları arasındaki güçlü kovalent bağlarla daha da pekişmektedir [6, 7]. LaB<sub>6</sub> nanoparçacıkları, NIR ve MIR'ye kadar uzanan lokalize yüzey plazmonik rezonans (LSPR) bandına sahip plazmonik metal borürlerdir. LSPR bandı, nanoparçacıkların boyutu ve şekli değiştirilerek, lantanid iyonlarıyla (örneğin Y, Sm veya Eu) katkılama yapılarak ve (borür) kusurları miktarı ayarlanarak ayarlanabilir [8]. GdB<sub>6</sub> nanorodlarının sentezi, borotermal reaksiyon yoluyla gerçekleştirilmiş olup, 30-40 nm çapında ve 130 nm uzunluğunda nanorodlar elde edilmiştir. Numune, alan emisyonu çalışmalarında 5.01 V/µm ile en düşük açma alanı ve en yüksek alan yükseltme faktörü ( $\beta = 1568$ ) göstermiştir [9]. Nadir toprak elementleri olan La ve Ce, etkileyici mekanik özellikleri, mükemmel termal kararlılıkları ve korozyon direnci nedeniyle filmlerin mikro yapısını, aşınma direncini ve korozyon direncini artırmak için giderek daha fazla kullanılmaktadır. Lantanyum hekzaborür (LaB<sub>6</sub>), düşük iş fonksiyonu, yüksek iletkenlik, güçlü kimyasal kararlılık, yüksek akım yayılım yoğunluğu ve uzun ömür gibi avantajlar sunmaktadır [10]. Başka bir çalışma, mikro kristal ve nano kristal (LaCe)B<sub>6</sub> üretimini araştırmış ve plazma teşhişleri kullanarak elektron yayılım verimliliğini incelemiştir [11]. Lantanyum hekzaborür, vakum fırınında borotermal indirgeme ve kıvılcım plazma sinterleme ile üretilmiş olup, monofaz toz elde etmek için vakum fırını için en az %20, kıvılcım plazma sinterleme için en az %5 fazla amorf bor eklenmesi gerektiği ortaya çıkmıştır. Kıvılcım plazma sinterleme, üretim sıcaklıklarını düşürmenin yanı sıra, tane yeniden kristalleşmesini azaltarak daha düzgün bir kübik yapı oluşumunu teşvik etmiştir [12]. Başka bir çalışma, Ce, La, Nd veya Eu gibi nadir toprak elementlerinin (REB<sub>6</sub>) 2D nano yapılarının RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün erimiş NaCl'deki magnezyotermal indirgenmesi yoluyla oluşumunu araştırmıştır. Argon içinde yaklaşık 650°C'de kendiliğinden tutuşmaya kadar ön ışıtma, öncül karışımı REB<sub>6</sub>, MgO ve NaCl fazlarına dönüştüren bir yanma dalgaşını başlatmış ve ardından yapılan aşitle linc islemi sonucunda ultra ince nanosheetler ve daha kalın yapılar ortaya çıkmıştır [13]. La $B_6$ 'nın optik özelliklerine büyük bir vurgu yapılmıştır. LaB6 nanoparçacıkları içeren polimer laminatlı pencere örneklerinde, görünür ışık aralığında önemli bir şeffaflık ve yakın kızılötesi (NIR) spektrumunda güçlü bir soğurma kapasitesi gözlemlenmiştir [14]. Asıl amaç, güneşin radyatif gücünün yaklaşık %50'sini kapsayan bu spektral aralıkta güclü NIR soğurmasıdır. Olağanüstü 1sık soğurma kapasitesi nedeniyle, La $B_6$  günes ısısını soğurmak için iyi bir seçimdir [15]. LaB6'nın optik nitelikleri, sertliği ve mükemmel termal kararlılığı onu alaşımlar ve kompozitler için kullanışlı bir bilesen hâline getirir. Yakın kızılötesi (NIR) bölgesinde yüksek optik soğurma ve görünür (Vis) bölgesinde geçirgenliğe sahip malzemeler, ısı yalıtımlı camların, ekranların ve güneş hücrelerinin şeffaf elektrotları olarak kullanılabilir.

Literatürde Sm-katkılı LaB<sub>6</sub> yapısı spark plazma sinterleme işlemi kullanılarak oluşturuldu ve Sm-LaB<sub>6</sub> yapıların NIR soğurma özellikleri incelenmiştir [16]. Eş zamanlı olarak, toz hâlinde Sm-katkılı LaB<sub>6</sub> üretildi [17]. Çeşitli yapılar için Sm-LaB<sub>6</sub> optik soğurma eğrileri elde edildi. Görünür alan (670 nm, 785 nm ve 800 nm) bir soğurma vadisi gösterdi. UV alanı yüksek bir soğurma eğrisi (300-450 nm) üretti. Geniş bir NIR soğurma alanı (1000-1700 nm) da elde edildi. Bu araştırmalar literatürde bulunanları desteklemektedir [18]. Sm katkılı LaB<sub>6</sub>'nın optik soğurma eğrisinin fark edildiği yer yaklaşık 550 nm ve NIR aralığıdır. Soğurma vadisinin Sm katkılama oranındaki artışla birlikte hareket ettiği bulunmuştur. Sm katkılama oranı 0,2'den 0,8 mol'e çıkarıldığında soğurma vadisinin 585 nm'ye kaydığı keşfedilmiştir. Sm katkılamasıyla bu etki soğurma değerinin kırmızı alana doğru değişmesiyle sonuçlanır.

Sm katkılama oranına bağlı olarak, görünür ve kızılötesi bölgelerde belirgin dalga boylarına sahip optik filtreler Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapılarından oluşturulabilir [19]. Metal hekzaborürler Ce-LaB<sub>6</sub> yapısına sahip yapılardır. EM silahları ve tek foton ölçümü lantan ve seryum boratlar için iki uygulamadır [20]. Manyetik püskürtme ve elektron demeti buharlaştırması da dâhil olmak üzere fiziksel kaplama teknikleri Ce katkılı LaB<sub>6</sub> filmleri üretmiştir. Bu teknikler maliyetli olduğu ve yüksek saflıkta hedeflere ihtiyaç duyduğu için alternatif olarak spin kaplama yaklaşımı kullanılarak daha ucuza elde edilebilirler [21,22]. Spin kaplama tekniği ile üretilen Ce katkılı LaB<sub>6</sub> üzerine yapılan çalışmalar Ce-LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin üretimine kapı açmıştır.

Bu çalışmada, Ce ve Sm katkılı lantan hekzaborür ince filmlerinin, ileri teknoloji kullanımları için potansiyellerini belirlemedeki temel işlevleri araştırılmıştır. Yakın kızılötesi (NIR) aralığında dikkate değer optik özelliklere sahip malzemelere olan büyük ihtiyaç, bu çalışmanın katkılı LaB<sub>6</sub> malzemesinin geliştirilmesi yönelik yaratıcı yaklaşımını motive eden şeydir. Bu çalışmanın orijinal ve ileri bir bileşeni, etkili soğurma özelliklerine sahip nanoyapılı katkılı LaB<sub>6</sub> üretmek için spin kaplamanın uygulanmasıdır. İdeal özelliklere sahip katkılı LaB<sub>6</sub> malzemelerine başarılı bir şekilde ilerlemesi, bu çabanın önemini vurgulamaya hizmet eder.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sigma-Aldrich tarafından sağlanan solventler, yüksek saflık dereceleri ve son derece düşük kontaminasyon seviyeleri nedeniyle tercih edilmiştir. Yüksek saflık derecesi, deneysel süreçlerde istenmeyen yan reaksiyonları en aza indirerek elde edilen sonuçların güvenilirliğini artırırken, düşük kontaminasyon oranları da analiz edilen malzemenin kimyasal bütünlüğünü korumaktadır.

## 2.1. Ce-LaB<sub>6</sub> Yapının Elde Edilmesi

Bu çalışma kapsamında, farklı oranlara sahip saf Ce (Seriyum(III) nitrat hekzahidrat [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O], %99.99 saflıkta (trace metals basis)) katkılı LaB<sub>6</sub> yapıları sentezlenmiş ve elde edilen örnekler Çizelge 1'de detaylandırıldığı şekilde sınıflandırılmıştır.

*Çizelge 1.* Farklı katkı oranlarında Ce katkılı La $B_6$  ince filmlerinin katkı oranları

X	La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> B <sub>6</sub>
0	LaB <sub>6</sub>
0.4	La0,6Ce0,4B6
0.5	La0,5Ce0,5B6

Bu işlemlerin gerçekleşmesi için yararlanılan reçete şu şekilde verilmektedir.

- 1. Lanthanum nitrate hexahydrate  $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O_1$ ,
- 2. Cerium(III) nitrate hexahydrate  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,
- 3. Tergitol,
- 4. Sodium hydroxide (NaOH),
- 5. Boron (B) malzemeleri kullanılmıştır.

Bu malzemelerden La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O ve NaOH Resim 1'de görülen ultrasonik homojenizatör kullanılarak yaklaşık 30 dakika (10 saniye açık, 5 saniye kapalı) karıştırıldı. Bundan sonra, iki saat boyunca 750 rpm'de manyetik bir balıkla karıştırıldı. Karışım üretildi ve 120 <sup>o</sup>C'de iki gün boyunca beklendi. Prosedürün son ürünü oda sıcaklığında kurutuldu ve asetonla temizlendi.



Resim 1. Ultrasonik homejenizatör

Elde edilen Ce katkılı La(OH)<sub>3</sub> bor ile birleştirildikten sonra 1000<sup>o</sup>C'de 12 saat tavlandı. Hazırlandıktan sonra karışım bir desikatörde kurutuldu. Lantan seryum hekzaborür bu şekilde üretildi. Spin-kaplama yöntemi kullanılarak, Ce katkılı LaB<sub>6</sub> yapısı 3000 rpm'de 30 saniye boyunca bir cam alt tabaka üzerine kaplandı. 200 <sup>o</sup>C'de bir dakika boyunca termal olarak tavlanarak filmler üretildi. Resim 2'de, Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ile kaplanmış bir cam alt tabakayı göstermektedir.



Resim 2. Cam alttaş üzerine kaplanan Ce katkılı LaB<sub>6</sub>

Üretilen filmin kalınlığı yaklaşık olarak 90 nm olduğu Dektak-150 stylus tipli profilometre ile belirlendi.

## 2.2. Sm-LaB<sub>6</sub> Elde Edilmesi

Bu çalışma kapsamında, farklı oranlara sahip saf Sm (Samaryum(III) nitrat hekzahidrat [Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O], %99.99 saflıkta (trace metals basis)) katkılı LaB<sub>6</sub> yapıları sentezlenmiş ve elde edilen örnekler Çizelge 2'de detaylandırıldığı şekilde sınıflandırılmıştır.

*Çizelge 2.* Farklı katkı oranlarında Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin katkı oranları

X	La <sub>1-x</sub> Sm <sub>x</sub> B <sub>6</sub>
0	LaB <sub>6</sub>
0.2	$La_{0,8}Sm_{0,2}B_{6}$
0.4	La0,6Sm0,4B6

Kullanılan işlemler aşağıda verilmektedir.

- 1. Lanthanum nitrate hexahydrate  $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O_3$ ,
- 2. Samarium (III) nitrate hexahydrate  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,
- 3. Tergitol,
- 4. Sodium hydroxide (NaOH),
- 5. Boron (B) malzemeleri kullanılmıştır.

Resim 1'de gösterilen ultrasonik homojenizatör kullanılarak, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-6H<sub>2</sub>O, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O ve NaOH gibi malzemeler yaklaşık yarım saat boyunca karıştırıldı (10 saniye çalışma ve 5 saniye dinlenme). Bundan sonra, manyetik bir balık ile 750 rpm'de iki saat karıştırıldı. Karışım üretildi ve 120 <sup>o</sup>C'de iki gün beklendi. İşlemin sonunda asetonla temizlenen elde edilen malzeme oda sıcaklığında kurutuldu. Bu işlemin bir sonucu olarak lantan-samaryum hidroksit üretildi. Elde edilen lantan-samaryum hidroksit (Sm-katkılı La(OH)<sub>3</sub>) bor ile birleştirildikten sonra, 1000 <sup>o</sup>C'de 12 saat boyunca tavlandı. Hazırlandıktan sonra, karışım bir desikatörde kurutuldu. Bu yöntemle lantan samaryum hekzaborür üretildi. Üretilen lanthanum-samarium hexaboride ethanol ve ethylene glycol ile ultrasonik homojenizatörde yaklaşık yarım saat (10 sn çalışıp 5 sn dinlenerek) karıştırıldı. Sonuç olarak solüsyon elde edildi.

Daha sonra, spin-kaplama tekniği, Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapısını 2700 rpm'de 30 saniye boyunca cam alt tabaka üzerine kaplamak için kullanıldı. Filmler, 200°C'de bir dakika boyunca termal olarak tavlanarak üretildi. Resim 3'de, Sm katkılı LaB<sub>6</sub> kaplı cam alt tabaka gösterilmektedir.



**Resim 3.** Cam alttaş üzerine kaplanan Sm katkılı  $LaB_6$ 

Üretilen filmin kalınlığı yaklaşık olarak 110 nm olduğu Dektak-150 stylus tipli profilometre ile tespit edildi.

## 3. BULGULAR

## 3.1. Katkılı Ce-LaB<sub>6</sub> İnce Film Yapısının Karakterizasyonu

LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin optik özellikleri seryum (Ce) katkılamasından önemli ölçüde etkilenir [21,22]. Geniş bant aralığına sahip iyi bilinen bir malzeme olan LaB<sub>6</sub>'nın optik özellikleri Ce katkılama oranına bağlıdır [23-25]. Üretilen malzemelerin kristal yapısı, Şekil 1'de gösterilen Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ve La<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>B<sub>6</sub>) ince film yapılarının X-ışını kırınım grafikleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada yapısal ölçümler  $\lambda$ =1,54 Å dalga boylu CuKα ışını olan APD 2000 PRO marka X-ışını kırınım (XRD) sistemi ile yapılmıştır. Elde edilen yapıların kübik yapısı belirgindir. Vegard kuralı, bir kristal kafeste iki elementin yer değiştirmesiyle oluşan örgü parametresinin, saf bileşenlerin örgü parametrelerinin ortalaması olduğunu belirtir. Seryum (Ce), katkı sonucu lantan seryum hekzaborürün (LaB<sub>6</sub>) kristal yapısında lantanın yerini alır [20].



Şekil 1. Ce katkılı LaB<sub>6</sub> yapılarının XRD grafiği

Cam alttaş üzerine üretilen ve Ce ile katkılanan La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince filmi en optimum yapıya sahip olduğu için SIMS ve AFM ölçümlerinde bu numunenin ölçümleri kullanılmıştır. Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin SIMS derinlik profili Şekil 2'de gösterilmiştir. Kullanılan SIMS cihazı, otomatik spektral ayarlama, 16 mm<sup>2</sup>'ye kadar tarama alanı, 2D ve 3D görüntüleme kabiliyeti, elementel harita kütüphanesi ve vakum kalıntı analizi (RGA) gibi gelişmiş özelliklere sahiptir. Numuneler, ultra yüksek vakum koşulları altında (10<sup>-9</sup>-10<sup>-10</sup> mbar) bir iyon ışını ile (1-30 keV kinetik enerjiye sahip bir birincil iyon ışını) ile bombardıman edilir ve yüzeyden püskürtülen malzemenin özelliği kütle spektrometresi ile tespit edilir. SIMS analizleri Hiden Analatical marka cihaz kullanılmıştır. Derinlik profili 10<sup>-9</sup> mbar basınçta 100  $\mu$ m<sup>2</sup>'lik bir bölge boyunca tarandı ve hem O<sub>2</sub> hem de Cs kaynakları kullanıldı. SIMS analizi sırasında oluşturulan kraterlerin derinliklerini ölçmek için DECTAC 150 iğne marka profilometre kullanıldı ve sonuçlar bunun yaklaşık 85 nm olduğunu gösterdi. Bu sayının optimizasyonumuzla hemen hemen tutarlı olduğunu görüldü. Ortaya çıkan yapıların La, B ve Ce dağılımları film kalınlığı boyunca dikkat çekici derecede düzgün ve pürüzsüzdür.



*Şekil 2.* Cam alttaş üzerine kaplanan Ce katkılı La $B_6$  (La<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,4</sub> $B_6$ ) ince film yapısının SIMS grafiği

AFM kullanımıyla, cam bir alt tabaka üzerine biriktirilen Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin yüzey morfolojisi incelendi. AFM görüntüleri Şekil 3 de gösterilmiştir. Ölçüm birkaç nanometre çözünürlüğe ulaşabilen, yüksek hassasiyetli bir tarama sistemi olan, piezo-elektrik kontrollü hassas hareket kabiliyeti, 24 bit çözünürlükte geniş tarama alanı, vakumlu örnek tutucu, optik sensörlerle lineerleştirilmiş XYZ tarama, düşük gürültülü lazer sistemi ve 3D görüntüleme gibi gelişmiş özelliklere sahip NanoMagnetics markalı hpAFM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dinamik modda, görüntüler 3 µm/s hızında 5 µm × 5 µm'lik bir yüzey alanı boyunca tarandı. AFM görüntüleri kullanılarak, yüzey yükseklik dağılımları ve yüzey pürüzlülük değerleri hesaplandı. Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin 1,02 nm'lik bir RMS (Ortalama Kök Kare) değerine sahip olduğu bulundu. La, B ve Ce atomlarının düzgün dağılımlara sahip olduğu bulundu.



Şekil 3. Cam alttaş üzerine kaplanan Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,4</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin AFM görüntüsü

Katkılama oranı, Ce katkılı LaB<sub>6</sub> yapılarının optik özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Ce katkılama, optik filtre uygulamaları alanında kullanılabilir. Bu özellikler, değişen Ce katkılama oranlarıyla, soğurma vadisinin kısmen (hafifçe) kırmızı alana değiştiği ve soğurma spektrumunun kırmızı bölgeye kaydığı gözlemine yol açmıştır (Şekil 4). Bunun nedeni, LaB<sub>6</sub>'nın bant aralığının Ce katkılama oranı nedeniyle ara enerji seviyeleri tarafından işgal edilmesidir. Sonuç olarak, bazı dalga boylarında soğurmayı artırır. Ce katkılama maddelerinin miktarını değiştirerek, Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin soğurma spektrumu düzenlenebilir. LaB<sub>6</sub> plazma frekansı, CeB<sub>6</sub> plazma frekansına yakın olup, bu da Ce katkı oranının kırmızı bölgeye doğru mütevazı kaymasını açıklar. Şekil 4, cam alt tabakaya biriktirilen Ce-LaB<sub>6</sub> yapısının optik soğurma eğrilerini gösterir.



Şekil 4. Cam alttaş zerine kaplanan farklı Ce katkı oranlarında LaB<sub>6</sub> soğurma spektrumu

Elde edilen verilerin literatür çalışmalarıyla uyumlu olduğu görülmüştür [15]. Şekil 4'te, araştırmanın Ce katkılamasının soğurma eğrisini kırmızı bölgeye hareket etmesine neden olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni, LaB<sub>6</sub>'nın bant aralığının Ce katkılama oranı tarafından getirilen ara enerji seviyeleri tarafından işgal edilmesidir. Sonuç olarak, Ce katkılanması, bazı dalga boylarında soğurmayı artırır. Ce katkılanan malzeme konsantrasyonu, Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin soğurma spektrumlarını değiştirmek için değiştirilebilir. Bu nedenle, bu yapıların sensör ve fotovoltaik uygulamalar dâhil olmak üzere çeşitli uygulama alanlarında kullanılma olasılığını açar. Ce katkılı inci filmler Resim 4'te gösterilmektedir.



**Resim 4**. Ce katkılı La $B_6$  ince filmleri (sağda) La<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,4</sub> $B_6$  ve (solda) La<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub> $B_6$ 

Üretilen cam alt tabaka üzerine yerleştirilen Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmi, gösterilebileceği gibi yaklaşık 1000 nm'lik bir soğurma vadisine sahiptir. La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince filminin, soğurma spektrumlarına göre cam alt tabaka üzerine yerleştirilen Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmleri arasında en optimum yapıya sahip olduğu bulunmuştur. 900–1000 nm dalga boyunda, yaklaşık %70'lik bir soğurma vadisi sergiler.



**Şekil 5.** Cam alttaş üzerine kaplanan farklı Ce katkı oranlarında LaB<sub>6</sub> yapısının dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri

Şekil 5'te gösterildiği gibi, cam alt tabaka üzerine biriktirilen LaB<sub>6</sub> ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumu Ce katkılamasından önemli ölçüde etkilenir. Ce katkı maddelerinin eklenmesiyle malzemenin elektronik bant yapısında meydana gelen değişiklikler, optik geçirgenlikte bir düşüş ve geçirgenlik vadisinin kırmızı alana doğru kaymasıyla gösterilir. Başka bir deyişle, geçirgenlik spektrumun daha uzun dalga boyu (kırmızı) bölgesinden daha fazla ışığın iletilmesini kolaylaştırır. Başka bir deyişle, veriler kırmızı aralıktaki madde tarafından daha düşük bir ışık soğurmasını gösterir. Bu, geçirgenliğin azalmasına ve geçirgenlik vadisinin özellikle 1064 nm'de kırmızı bölgeye doğru kaymasına neden olur. LaB<sub>6</sub>'nın bant aralığında, Ce atomları kafese katkılandığı ara enerji seviyeleri belirir. Optik şeffaflığa katkıda bulunan elektronik geçişleri değiştirerek, bu ara enerji seviyeleri etkileşime girebilir ve elektronları yakalayabilir. Bu nedenle, Ce katkılama oranı, Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin gecirgenlik spektrumunu değistirmek icin değistirilebilir. Ce katkılama optik özelliklerin düzenlenmesine izin verdiği icin, LaB<sub>6</sub> ince filmleri cesitli optik ve optoelektronik uvgulamalar icin değerlidir. 900-1000nm NIR aralığında, üretilen cam alt tabaka üzerine biriktirilen Ce katkılı LaB<sub>6</sub> filmi %35–40 geçirgenlik göstermektedir. 700–900 nm dalga boyunda, yaklaşık %40 Vis geçirgenliği elde edilmiştir. Ölçüm bulguları, cam alt tabakaların Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,4</sub>B<sub>6</sub> ve La<sub>0,4</sub>Ce<sub>0,6</sub>B<sub>6</sub>) ince filmlerle kaplanmasının tatmin edici bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Üretilen Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0,6</sub>Ce<sub>0,4</sub>B<sub>6</sub> ve La<sub>0.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>B<sub>6</sub>) ince filmlerinin XRD testleri, yapıların kübik bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin 1,02 nm'lik bir RMS değerine sahip olduğu keşfedilmiştir. La, B ve Ce atomlarının düzgün bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. SIMS ölçüm bulgularına dayanarak, La, B ve Ce dağılımlarının Ce katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin kalınlığı boyunca oldukça düzgün bir şekilde dağıldığı keşfedildi. Derinliğe bağlı olarak, üretilen yapılarda La, B ve Ce atomlarının homojen bir atomik dağılımı tespit edildi. Ce katkılı LaB<sub>6</sub> yapıların optik özellikleri, UV-Vis spektrometri ölçümü ile belirlendiği gibi, katkılama oranına göre önemli ölçüde değişir. Ce katkılaması, bu özelliklerden dolayı optik filtre uygulama alanında kullanılabilir. Bu özellikler, görüldüğü gibi, soğurma spektrumlarının farklı Ce katkılama seviyelerinde kırmızı alana kaymasına neden oldu [15]. Çalışmanın hedeflerine ulaşmada önemli bir ilk adım olarak, bu bulgular ince filmin amaçlanan niteliklere sahip olduğunu garanti eder. Cam alttaş üzerine üretilen ve Ce ile katkılanan La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince filminin en optimum yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Vis bölgesindeki geçirgenliği yaklaşık %40 iken, NIR soğurma vadisi 900-1000 nm dalga boyunda yaklaşık %70'tir. Böylece Ce katkılama, LaB6 ince filmlerinin lüminesans ve absorpsiyon gibi optik özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmler, bu özellikler nedeniyle çeşitli optoelektronik uygulamalarda kullanılabilir.

#### 3.2. Katkılı Sm-LaB<sub>6</sub> İnce Film Yapısının Karakterizasyonu

XRD analizi, Sm katkılı LaB<sub>6</sub> numunelerinin kristalliğini ve faz saflığını incelemek için kullanılmıştır [17,18]. Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapıların XRD desenlerine göre, tüm örnekler tek bir faz göstermektedir. Yapıların kübik-kristalin fazı, XRD grafiğinde bulunan kırınım tepeleriyle gösterilmiştir. Tanınan tepelerle gösterilen düzlemler (100), (110), (111), (210), (211), (220), (300), (310) ve (311)'dir. Numunelerin yüksek kristalliği, XRD grafiğindeki keskin tepelerle gösterilmiştir. Kristal yapıdaki yüksek derecedeki düzen ve düzenlilik genellikle iyi tanımlanmış tepelerle gösterilir. Sm katkılı LaB<sub>6</sub> örneklerinin tek fazlı doğası, üretilen malzemenin büyük kristalliliğini, saflığını ve heksaboritlerin kübik kristal fazına bağlı belirgin zirveleri gösteren XRD analiziyle doğrulanmıştır. Ek olarak, La, Sm veya oksitlerinin ek fazlarının olmaması, La, Sm veya oksitlerine karşılık gelen XRD desenlerindeki zirvelerin olmamasıyla gösterilir. Başka bir deyişle, ortaya çıkan Sm katkılı örnekler yalnızca amaçlanan heksaborit fazını içerir (Şekil 6).



Şekil 6. Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapıları XRD grafikleri



*Şekil 7.* Cam alttaş üzerine kaplanan Sm katkılı La $B_6$  (La<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub> $B_6$ ) ince film yapısının SIMS grafiği

Cam alttaş üzerinde oluşturulan La<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince filminin Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmler arasında en optimum yapıya sahip olduğundan dolayı SIMS ve AFM ölçümlerinde bu numunenin ölçümleri kullanılmıştır. Sm katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>B<sub>6</sub>) ince filmin SIMS derinlik profili Şekil 7'de gösterilmiştir. Hiden Analitic marka SIMS sistemiyle hem O<sub>2</sub> hem de Cs kaynakları kullanılarak, derinlik profili 10<sup>-9</sup> mbar'da 100 µm<sup>2</sup>'lik bir bölgede tarandı. SIMS analizi sırasında oluşturulan kraterlerin derinliklerini ölçmek için DECTAC 150 iğne marka profilometresi kullanıldıktan sonra yaklaşık 95 nm derinliğinde olduğu keşfedildi. Bu değerin optimizasyonumuzla tutarlı olduğunu anlaşıldı. Ortaya çıkan yapılar, La, B ve Sm dağılımlarında filmin tüm kalınlığı boyunca mükemmel bir düzgünlük ve pürüzsüzlük sergiliyor. Derinliğe bağlı olarak, üretilen yapılardaki La, B ve Sm atomlarının düzgün dağılmış atomik konumlara sahip olduğu bulundu. İnce filmin amaçlanan özelliklere sahip olduğundan emin olmak, çalışmanın hedeflerine ulaşmak için önemli bir önlemdir.



Şekil 8. Cam alttaş üzerine kaplanan Sm katkılı LaB6 (La<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin AFM görüntüsü

AFM kullanımıyla, cam alt tabaka üzerine biriktirilen Sm-katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin yüzey morfolojisi incelendi, Şekil 8. AFM resimleri Şekil 8'de gösterilmiş olup, ölçüm için NanoMagnetics marka hpAFM cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Dinamik modda, resimler 3  $\mu$ m/s hızında 5  $\mu$ m × 5  $\mu$ m'lik bir yüzey alanı boyunca tarandı. AFM resimleri kullanılarak, yüzey yükseklik dağılımları ve yüzey pürüzlülük değerleri hesaplandı. Sm-katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin 0,97 nm'lik bir RMS (Ortalama Kök Kare) değerine sahip olduğu keşfedildi. La, B ve Sm'nin atomik dağılımlarının düzgün olduğu bulunmuştur.



**Şekil 9.** Cam alttaş üzerine kaplanan farklı Sm katkı oranlarında LaB6 ince filminin soğurma spektrumları

Şekil 9'da, Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapısının çeşitli Sm katkılama oranlarındaki optik soğurma eğrilerini göstermektedir. Bu sonuçlar literatürde bildirilen araştırmalarla tutarlıdır. Optik soğurma grafiği Sm katkılamasıyla değisir. Bant aralığına enerji seviyeleri eklenerek, Sm katkılayıcıları soğurma özelliklerini değiştirebilir. 800 nm civarında ekstra soğurma tepelerinin yaratılması, LaB<sub>6</sub> ince filmlerinde Sm katkılamasının en dikkat çekici sonuçlarından biridir. LaB<sub>6</sub> örgüdeki Sm katkılayıcılarının konsantrasyonu ve dağılımı bu soğurma bantlarının konumunu ve gücünü belirler [26,27]. Bu ekstra soğurma bantları fotovoltaik ve optik filtreler de dâhil olmak üzere Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince film uygulamaları için yararlı olabilir [19]. LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin Sm ile katkılanması yalnızca soğurma spektrumlarını değil aynı zamanda soğurma katsayısı büyüklüğünü de değiştirir. Sm katkılı maddelerin dağılımı ve konsantrasyonu, katkısız LaB6 ince filmlerinden farklı olan Sm katkılı LaB6 ince filmlerinin soğurma eğrilerinin davranışını etkiler [15,17]. Sm katkılamasının, soğurma vadi eğrisinin kırmızı bölgeye hareket etmesine neden oldu gözlenmiştir, Şekil 9. Sm katkılaması olan Sm-LaB<sub>6</sub> yapılarının soğurma eğrisinde, Ce katkılaması olan Ce-LaB<sub>6</sub> yapılarıyla karşılaştırıldığında kırmızı bölgeye doğru belirgin bir kayma var. Ce katkılama oranına benzer şekilde, LaB<sub>6</sub> plazma frekansı Sm katkılama oranıyla düşürülür. Bu, soğurma spektrumlarında kırmızı bölgeye doğru bir kaymaya neden olur. Vis alanı (670 nm, 785 nm ve 800 nm) bir soğurma vadisi gösterdi. UV alanı yüksek bir soğurma eğrisi (300-450 nm) üretti. Ayrıca geniş bir NIR soğurma alanı (1000-1700 nm) verdi. Bu arastırmalar literatürde bulunanları desteklemektedir [17,18]. Sm ile katkılanmıs LaB<sub>6</sub> optik soğurma eğrisinin NIR ve yaklaşık 550 nm bölgeleri görülmektedir. Soğurma vadisinin Sm katkılama oranındaki artışla birlikte hareket ettiği bulundu. Sm katkılama oranı 0,2'den 0,8 mol'e çıkarıldığında soğurma vadisinin 585 nm'ye hareket ettiği keşfedildi. Sm katkılama ile bu etki, soğurma değerinin kırmızı alana doğru değişmesine neden olur. Sm katkılama oranına bağlı olarak, Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapıları görünür ve kızılötesi bantlarda çeşitli dalga boylarına sahip optik filtreler olarak kullanılabilir [19]. Üretilen cam alt tabakanın, üzerine biriktirilen Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmi için yaklaşık 1000 nm'lik bir soğurma vadisine sahip olduğu gözlemlenebilir. La<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince filminin, soğurma spektrumlarına dayanarak cam alt tabaka üzerine yerleştirilen Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmleri arasında en optimum yapıya sahip olduğu bulunmuştur. 900-1000 nm dalga boyunda, yaklaşık %78'lik bir soğurma vadisi sergiler.



**Şekil 10.** Cam alttaş üzerine kaplanan farklı Sm katkı oranlarında LaB<sub>6</sub> yapısının dalga boyuna karşı geçirgenlik eğrileri

Şekil 10'da, cam alt tabakalar üzerinde Sm ile katkılanmış LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin geçirgenlik spektrumunu göstermektedir. Sm katkı maddeleri, LaB<sub>6</sub> malzemesine bant aralığı içinde enerji seviyeleri sağlar. Enerji seviyeleri ekleyerek, Sm katkı maddeleri malzemenin elektronik yapısını değiştirir ve bu da optik özelliklerini etkiler [26,27]. Sm katkılanması, geçirgenlik spektrumunda ekstra geçirgenlik tepelerinin ortaya çıkmasına neden olur ve bu da LaB<sub>6</sub> ince filmleri etkiler. Bu tepeler, filmlerin daha fazla ışığın geçirgenlik vadisinin 1064 nm'deki kırmızı alana doğru kaymasıyla sonuçlanır ve bu da geçirgenliği düşürür. La<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince filminin, cam alt tabaka üzerinde geliştirilen Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmler için en optimum yapı olduğu bulundu. 900–1000 nm'de, yaklaşık %78 NIR soğurma vadisine sahipken, Vis bölgesinde yaklaşık %35 geçirgenliğe sahiptir.

Ölçüm bulgularından, cam alt tabakalar üzerine uygulanan Sm katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0,6</sub>Sm<sub>0,4</sub>B<sub>6</sub> ve La<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>B<sub>6</sub>) ince film kaplamasının tatmin edici bir şekilde tamamlandığı anlaşılmaktadır. XRD testleri, üretilen Sm katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ve La<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>B<sub>6</sub>) ince filmlerinin hekzaborit yapısını ortaya koymuştur. Sm katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin 0,97 nm'lik bir RMS değerine sahip olduğu keşfedilmiştir. La, B ve Sm'nin atomik dağılımlarının düzgün olduğu bulunmuştur. SIMS ölçüm sonuçlarına göre, Sm katkılı LaB<sub>6</sub> (La<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>B<sub>6</sub>) ince filminin La, B ve Sm dağılımlarının son derece düzgün olduğu ve filmin kalınlığı boyunca yüksek homojenliğe sahip olduğu bulundu. Oluşturulan yapıların La, B ve Sm atomlarının atomik dağılımının derinliğe göre düzgün dağıldığı bulundu. Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapıların optik özellikleri, UV-Vis spektrometre ölçümünde gösterildiği gibi, katkılama oranına göre önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Sm katkılamasının, soğurma vadi eğrisinde kırmızı alana doğru bir değişime neden olduğu gösterildi. LaB<sub>6</sub> plazma frekansı, Sm katkılama oranının artmasıyla düşmektedir. Bu, soğurma spektrumlarında kırmızı alana doğru bir kaymasına neden olur. Sm katkılama oranına bağlı olarak, Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapıları görünür ve kızılötesi aralıkta çeşitli dalga boylarında optik filtreler olarak kullanılabilir. Bu bulgular ince filmin amaçlanan özelliklere sahip olduğunu garanti eder ve araştırma hedeflerine ulaşmada önemli bir aşamayı oluşturur. Cam alttaş üzerinde oluşturulan La<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince filminin Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmler arasında en optimum yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Vis bölgesinde yaklaşık %35 geçirgenliğe ve 900-1000 nm dalga boyunda yaklaşık %78 NIR soğurma vadisine sahiptir.

## 4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, farklı Ce ve Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmleri cam alt tabaka üzerinde üretildi. La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince film yapısının Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmi için en uygun yapıda olduğu belirlendi. Vis bölgesindeki geçirgenliği yaklaşık %40 iken, NIR soğurma vadisi 900-1000 nm dalga boyunda yaklaşık %70'tir. Ce katkılı LaB<sub>6</sub> yapıların optik özellikleri, UV-Vis spektrometri ölçümü ile belirlendiği gibi, katkılama oranına göre önemli ölçüde değişmektedir. Soğurma spektrumlarının farklı Ce katkılama seviyelerinde kırmızı alana kaymasına neden olduğu belirlendi. Böylece Ce katkılama, LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin lüminesans ve absorpsiyon gibi optik özelliklerini önemli ölçüde etkilediği görüldü. Ce katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmler, bu özellikler nedeniyle çeşitli optoelektronik uygulamalarda kullanılabilir.

La<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.4</sub>B<sub>6</sub> ince filminin, cam alt tabaka üzerinde geliştirilen Sm katkılı LaB<sub>6</sub> ince filmler için en optimum yapı olduğu bulundu. 900–1000 nm'de, yaklaşık %78 NIR soğurma vadisine sahipken, Vis bölgesinde yaklaşık %35 geçirgenliğe sahiptir. UV-Vis spektrometresi ölçümünden Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapılarının optik özellikleri katkı oranına göre önemli ölçüde değişmektedir. Sm katkısıyla soğurma vadisi eğrisinin kırmızı bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Sm katkı oranı LaB<sub>6</sub> plazma frekansını düşürmektedir. Bu sebeple soğurma spektrumu kırmızı bölgeye kaymasına yol açmaktadır. Sm katkılı LaB6 yapıları Sm katkı oranına bağlı olarak görünür bölge ve IR bölgede farklı dalga boylarını içeren optik filtre olarak kullanılması mümkündür.

Ce (140.12 g/mol) ve Sm (150.36 g/mol) katkılarının LaB<sub>6</sub> ince filmleri üzerindeki performansı, artan kütle numarası temelinde incelenmiştir. Kütle numarasındaki artış, atomların kristal yapıya entegrasyonu, bağlanma kuvvetleri ve optik özellikler üzerinde doğrudan etkiler yaratmaktadır. Daha ağır atomlar, kafes parametrelerinde değişimlere neden olarak optik geçişleri etkileyebilir. Sm katkısı, Ce'ye kıyasla farklı bir elektronik yapı sunarak optik soğurma katsayısını değiştirebilir. Ayrıca, kütle artışı, malzemenin serbest taşıyıcı yoğunluğunu değiştirerek optik geçirgenlik üzerinde belirgin bir etki oluşturabilir. Bu nedenle, Ce ve Sm katkılı LaB<sub>6</sub> yapılarında NIR (yakın kızılötesi) soğurma vadisi oranları değişiklik göstermektedir. Bu veriler kullanılarak, katkılı LaB6 yapılarının üretimi için uygun maliyetli ve güvenilir bir deneysel yöntem için optimum reçeteler geliştirildi. Malzemenin bileşimi, işleme parametreleri, kalınlığı ve diğer elementlerin tümü optimize edilmiş reçetelerde dikkate alınır. Bu formüller öngörülebilir sonuçlar ve malzeme niteliklerinin gerektiği gibi ayarlanması olanağı sağlar. Dahası, çalışman başarı kriterlerinin karşılandığını göstermektedir.

Sonuç olarak, katkılanmış LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri araştırıldı. Araştırmaların parametreleri dâhilinde katkılama prosedürleri için tarifler tasarlandı ve bu tariflerin kullanılması iyi sonuçlar üretti. Katkılanmış LaB<sub>6</sub> ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri hakkında önemli bilgi ve veri sağladı. Bu veriler yeni uygulama geliştirme, malzeme bilimi ilerlemeleri veya mevcut uygulamaların optimizasyonu için uygulanabilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 120F322 numaralı proje kapsamında ve Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı (CB-SBB) tarafından 2019K12–149045 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

## ÇIKAR ÇATIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

### YAZARLARIN KATKI ORANI

Büşra Güloğlu Bülbül: Makalenin yazımı, inceleme ve düzenleme. Başak Çağlayan Toprak: Makalenin yazımı, inceleme ve düzenleme. Muhammed Sayraç: Metodoloji, araştırma, makalenin yazımı ve inceleme. Yunus Özen: Araştırma, makalenin yazımı ve inceleme. Süleyman Özçelik: Metodoloji, danışmanlık.

### KAYNAKLAR

[1] Mondal, S., Rau, A. V., Lu, K., Li, J.-F., & Viehland, D. (2023). Multicomponent hexaborides with low work functions by ultra-fast high temperature sintering. *Open Ceramics, 16*, 100479.

[2] Zhang, H., Zhang, Q., Tang, J., & Qin, L. C. (2005). Single-crystalline LaB<sub>6</sub> nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 127(9), 2862–2863.

[3] Harada, K., Nagata, H., & Shimizu, R. (1991). <310> single-crystal LaB<sub>6</sub> as thermal field emitter of high brightness electron source. *Journal of Electron Microscopy*, 40(1), 1–4.

[4] Schell, G., Winter, H., Rietschel, H., & Gompf, F. (1982). Electronic structure and superconductivity in metal hexaborides. *Physical Review B*, 25(3), 1589–1599.

[5] Torgasin, K., Morita, K., Zen, H., Masuda, K., Bakr, M., Nagasaki, K., Kii, T., & Ohgaki, H. (2019). Study on anomalous photoemission of LaB<sub>6</sub> at high temperatures. *Physica Scripta*, 94(7), 075701.

[6] Zhang, H., Tang, J., Zhang, Q., Zhao, G., Yang, G., Zhang, J., Zhou, O., & Qin, L. C. (2006). Field emission of electrons from single LaB<sub>6</sub> nanowires. *Advanced Materials*, 18(1), 87–91.

[7] Bao, L. H., Tegus, O., Zhang, J. X., Zhang, X., & Huang, Y. K. (2013). Large emission current density of  $La_xCe_1-_xB_6$  high quality single crystals grown by floating zone technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 558, 39–43.

[8] Hwang, K. C., Banerjee, P., & Shanmugam, M. (2024). Mid-IR light-activatable full spectrum LaB<sub>6</sub> plasmonic photocatalyst. *Advanced Materials*, *36*(9), 2307054.

[9] Yadav, K. K., Kumar, G., Ankush, Ghosh, S., & Jha, M. (2022). Design of new process for stabilization of  $La_xGd_{1-x}B_6$  nanorods and their field emission properties. *Materials Science and Engineering: B*, 282, 115759.

[10] Chen, L., Liu, R., Chen, W., Zhang, B., Lv, J., & Zhang, J. (2024). The effects of bias and content adjusting on LaB<sub>6</sub>-doped carbon films for 316L stainless steel bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 58, 326–332.

[11] Kamble, S. A., Harpale, K., Nandi, A., Ghorui, S., Bhattacharjee, D., Bhoraskar, S. V., More, M. A., & Mathe, V. L. (2022). Thermal plasma synthesized nano-powders of (LaCe)B<sub>6</sub> starting from oxide-based precursors and its field electron emission performance. *Advanced Powder Technology*, *33*(4), 103526.

[12] Kablov, E. N., Shchegoleva, N. E., Lebedeva, Y. E., Zhuravleva, P. L., Vaganova, M. L., & Chainikova, A. S. (2023). Lanthanum hexaboride production by borothermal reduction – an investigation. *Glass and Ceramics*, 80(1–2), 58–69.

[13] Nersisyan, H. H., Kim, W. B., Choi, W. S., Woo, H.-Y., Hong, S.-J., & Lee, J. H. (2021). Rare-earth hexaboride 2D nanostructures synthesis and coupling with NaAlH<sub>4</sub> for improved hydrogen release. *Ceramics International*, 47(1), 877–888.

[14] Schelm, S., & Smith, G. B. (2003). Dilute LaB<sub>6</sub> nanoparticles in polymer as optimized clear solar control glazing. *Applied Physics Letters*, 82(24), 4346–4348.

[15] Chao, L., Bao, L., Wei, W., & Tegus, O. (2019). A review of recent advances in synthesis, characterization and NIR shielding property of nanocrystalline rare-earth hexaborides and tungsten bronzes. *Solar Energy*, *190*, 10–27.

[16] Zhou, S., Zhang, J., Liu, D., Hu, Q., & Huang, Q. (2014). The effect of samarium doping on structure and enhanced thermionic emission properties of lanthanum hexaboride fabricated by spark plasma sintering. *Physica Status Solidi* (*a*), 211(3), 555-564.

[17] Chao, L., Bao, L., Shi, J., Wei, W., Tegus, O., & Zhang, Z. (2015). The effect of Sm-doping on optical properties of LaB6 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 618-621.

[18] Xiao, L., Su, Y., Qiu, W., Liu, Y., Ran, J., Wu, J., ... & Peng, P. (2016). Solar radiation shielding properties of transparent LaB6 filters through experimental and first-principles calculation methods. *Ceramics International*, *42*(12), 14278-14281.

[19] Li, Q., Zhao, Y., Fan, Q., & Han, W. (2017). Synthesis of one-dimensional rare earth hexaborides nanostructures and their optical absorption properties. *Ceramics International*, *43*(14), 10715-10719.

[20] Patra, R., Ghosh, S., & Ganguli, A. K. (2012). Manipulating the anisotropy and field emission of lanthanum hexaboride nanorods. *RSC advances*, 2(20), 7875-7885.

[21] Baker, J. L., Widmer-Cooper, A., Toney, M. F., Geissler, P. L., & Alivisatos, A. P. (2010). Device-scale perpendicular alignment of colloidal nanorods. *Nano letters*, *10*(1), 195-201.

[22] Zanella, M., Gomes Pinto Fernandes, R. F., Povia, M., Giannini, C., Zhang, Y., Riskin, A., ... & Manna, L. (2011). Self-assembled multilayers of vertically aligned semiconductor nanorods on device-scale areas. *Advanced Materials*, 23(19), 2205-2209.

[23] Zhang, H., Tang, J., Zhang, Q., Zhao, G., Yang, G. U. A. N. G., Zhang, J. I. A. N., ... & Qin, L. C. (2006). Field emission of electrons from single LaB6 nanowires. *Advanced Materials*, 18(1), 87-91.

[24] Zhang, H., Zhang, Q., Tang, J., & Qin, L. C. (2005). Single-crystalline CeB6 nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 127(22), 8002-8003.

[25] Harada, K., Nagata, H., & Shimizu, R. (1991). < 310 > single-crystal LaB6 as thermal field emitter of high brightness electron source. *Microscopy*, 40(1), 1-4.

[26] Sato, Y., Terauchi, M., Mukai, M., Kaneyama, T., & Adachi, K. (2011). High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy study of the dielectric properties of bulk and nanoparticle LaB6 in the near-infrared region. *Ultramicroscopy*, *111*(8), 1381-1387.

[27] Bao, L., Chao, L., Wei, W., & Tegus, O. (2015). Tunable transmission light in nanocrystalline La1xEuxB6. *Materials Letters*, 139, 187-190.