



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**TABAKALI DEMİR TABANLI VE BENZER YAPILI SÜPERİLETKENLERE
ELEMENTEL KATKININ NANOBOYUTTA YAPISAL DÜZENSİZLİKLERE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Muammer Yasin HACISALİHOĞLU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
DOKTOR (FİZİK BÖLÜMÜ)**

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 / 05 / 2017

Tezin Savunma Tarihi : 07 / 07 / 2017

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kemal ÖZTÜRK
İkinci Danışman : Prof. Dr. Naurang Lal SAINI**

Trabzon 2017

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Fizik Anabilim Dalında
Muammer Yasin HACISALİHOĞLU Tarafından Hazırlanan**

**TABAKALI DEMİR TABANLI VE BENZER YAPILI SÜPERİLETKENLERE
ELEMENTEL KATKININ NANOBOYUTTA YAPISAL DÜZENSİZLİKLERE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 13 /06/2017 gün ve 1706 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Kemal ÖZTÜRK

Üye : Prof. Dr. Selahattin ÇELEBİ

Üye : Prof. Dr. Tefik KÜÇÜKÖMEROĞLU

Üye : Prof. Dr. İltif ARDA

Üye : Prof. Dr. Şükrü ÇELİK



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Tabakalı Demir Tabanlı ve Benzer Yapılı Süperiletkenlere Elementel Katkının Nano-boyutta Yapısal Düzensizliklere Etkisinin incelenmesi üzerine yapılan bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak hazırlandı.

Doktora Çalışması insan hayatında önemli bir yer tutan, akademik yaşamın temelinde olan zorlu ve keyifli bir süreçtir. Bu süreçte benim yanımda olarak ve desteklerini hiç eksik etmeyen tez çalışmam boyunca yanımda olup bana yol gösteren, çalışmam sırasında ortaya çıkan zorlukların aşılmasında bana her an yardımcı olup, her türlü destek ve imkanı sağlayan, değerli bilgilerini paylaşan, tez danışmanım Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Kemal ÖZTÜRK'e, tez ikinci danışmanım Prof. Dr. Naurang Lal SAINI'ye ve önceki tez danışmanım Gelişim Üniversitesi Mekatronik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof Dr. Ekrem YANMAZ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Prof. Naurang Lal SAINI önderliğindeki G4 EXAFS Araştırma Grubuna ve La Sapienza Üniversitesi Fizik Bölümü'ne çalışmam sırasında sağladıkları tüm desteklerden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca G4 EXAFS Araştırma Grubu üyelerinden çalışmalarım sırasında benimle tüm bilgilerini paylaşan ve yardımlarını eksik etmeyen başta Dr. Eugenio Paris olmak üzere, Dr. Bobby Joseph, Dr. Takanori Wakita ve Dr. Kensei Terashima'ya teşekkür ederim.

Doktora öğrencisi olduğum Karadeniz Teknik Üniversitesi ve çalıştığım kurum Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fizik Bölümü'ndeki çalışma arkadaşlarıma, tez çalışmalarım boyunca desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca dostlarım Burcu EROL ve Burak Gani EROL'a tez çalışmalarım sırasında hep yanımda olmaları ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim. 2214/A Doktora Tezi Araştırma Bursu Kapsamında, Yurt Dışı araştırmalarımda maddi destek sağlayan TÜBİTAK Kurumuna ayrıca teşekkür ederim.

Hayatım ve akademik çalışmalarım süresince bana hep inanan, maddi ve manevi desteklerini benden hiç esirgemeyen, daima yanımda bulunan ve bugün bulunduğum yerde olmamda sonsuz katkıları olan AİLEME ve hayat arkadaşım, eşim Aylin HACISALİHOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Tabakalı Demir Tabanlı ve Benzer Yapılı Süperiletkenlere Elementel Katkının Nanoboyutta Yapısal Düzensizliklere Etkisinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Kemal ÖZTÜRK‘ün, ikinci danışmanım Prof. Dr. Naurang Lal SAINI ve önceki danışmanım Prof. Dr. Ekrem YANMAZ sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 07/07/2017

Muammer Yasin HACISALİHOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XVII
SEMBOLLER DİZİNİ	XVIII
1 GENEL BİLGİLER	1
1.1 Süperiletkenliğin Kısa Bir Tarihçesi	1
1.1.1 Demir Tabanlı Süperiletkenler	3
1.1.1.1 Demir Tabanlı Süperiletken Aileleri	3
1.1.1.1.1 1111-Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler	4
1.1.1.1.2 122-Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler	5
1.1.1.1.3 111-Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler	7
1.1.1.1.4 11 Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler	7
1.1.1.1.5 Homolog Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler	8
1.1.1.2 Demir Tabanlı Süperiletkenlerde Kristal Yapı ve Süperiletkenlik Arasındaki İlişki	9
1.1.1.3 Demir Tabanlı Süperiletkenlerin Faz Diyagramları ve Fermi Yüzeyleri	11
1.2 X-ışınları ve X-ışınlarının Özellikleri	12
1.2.1 Giriş	12
1.2.2 X-ışınları: Dalgalar ve Fotonlar	13
1.2.3 X-ışınları Üretimi ve Karakterizasyonu	14
1.2.3.1 Sinkrotron Radyasyonu ve Sinkrotron Radyasyon Kaynakları	17
1.2.3.1.1 Sinkrotron Tesislerinin Evrimi	19
1.2.3.1.2 Sinkrotron Radyasyonunun Özellikleri	22
1.3 X-ışınlarının Maddeyle Etkileşimi	22
1.3.1 Giriş	22

1.3.2	X-ışını Soğurma ve X-ışını Soğurma Spektroskopisi	24
1.3.2.1	X-ışını Soğurma İnce Yapısı (XAFS)	27
1.4	EXAFS (Genişletilmiş X-ışını Soğurma İnce Yapısı) ve Teorik Altyapısı	28
1.4.1	Giriş	28
1.4.2	Temel EXAFS Teorisi	30
1.4.2.1	Bir Atomun Elektromanyetik Alan ile Etkileşimi	30
1.4.2.2	Altın Kural ve Ek Yaklaşımlar	31
1.4.2.2.1	Bir-Elektron Yaklaşımı	32
1.4.2.2.2	Elektrik Dipol Yaklaşımı	33
1.4.2.2.3	Ani Yaklaşım	34
1.4.2.3	EXAFS Fonksiyonu ve Yaklaşık Çıkarımı	35
1.4.2.3.1	İki-Atomlu Sistem	36
1.4.2.3.2	Çoklu-Atomik Sistemler	39
1.4.2.3.3	İnelastik Etkiler	39
1.4.2.3.4	Koordinasyon Kabukları	41
1.4.2.3.5	Çoklu Saçılma	41
1.4.2.4	EXAFS Üzerinde Düzensizlik Etkileri	42
1.4.2.4.1	Düzensizlik İçeren EXAFS Denklemi	42
1.4.2.4.2	EXAFS Denklemine Parametrizasyonu	43
1.5	X-ışını Soğurma Yakın Kenar Yapısı (XANES) ve Yaklaşımlar	46
1.5.1	Giriş	46
1.5.2	Yakın Kenar Özelliklerinin Kaynakları	46
2	YAPILAN ÇALIŞMALAR	51
2.1	Deneyel Düzenek ve Sistemler	51
2.1.1	XAFS Deneylerinin Gereksinimleri	51
2.1.2	Geçiş Modu Deney Tekniği	52
2.1.3	Floresans Modu Deney Tekniği	53
2.2	Deney Sırasında Kullanılan Işın Hatlarının ve Deneyel Düzeneklerin Özel- likleri	55
2.2.1	Elettra Sinkrotron Tesisi (Trieste, Italy)	55
2.2.1.1	XAFS Işın Hattı, Elettra (Trieste, İtalya)	56
2.2.2	ESRF Sinkrotron Tesisi (Grenoble, Fransa)	56
2.2.2.1	BM26A Işın Hattı, ESRF (Grenoble, France)	57
2.2.2.2	BM23, ESRF (Grenoble, France)	58

2.3	EXAFS ve XANES Analizi	59
2.3.1	EXAFS Analizi	59
2.3.1.1	Veri Azaltma ve EXAFS'ın Elde Edilmesi	59
2.3.1.1.1	Ön-kenar Çıkarma ve Normalizasyon	59
2.3.1.1.2	EXAFS'ın Elde Edilmesi	60
2.3.1.2	EXAFS Fourier Dönüşümleri	60
2.3.1.3	Yapısal Parametrelerin Nicel Saptanması	62
2.3.1.4	EXAFS Analizi İçin Kullanılan Programlar	63
2.3.2	XANES Analizi	64
2.4	Yürütülen Çalışmalar	65
2.4.1	La(Fe _{1-x} Mn _x)AsO Sistemi ile İlgili Yürütülen Çalışmalar	65
2.4.2	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ Sistemi ile İlgili Yürütülen Çalışmalar	66
2.4.3	SrFe _{2-x} Ni _x As ₂ Sistemi ile İlgili Yürütülen Çalışmalar	66
2.4.4	FeSe _{1-x} Te _x Sistemi ile İlgili Yürütülen Çalışmalar	67
3	BULGULAR VE İRDELEME	68
3.1	La(Fe _{1-x} Mn _x)AsO Sisteminde Lokal Yapı ve Magnetik Korelasyonlar	68
3.1.1	LaFeAsO Sistemi Özellikleri ve Mn Katkısının Önemi	68
3.1.2	La(Fe _{1-x} Mn _x)AsO Sistemi Üzerine Sonuç ve Tartışmalar	69
3.2	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ Süperiletkenlerinde Sıcaklığa Bağlı Lokal Atomik Yer- değiştirmelerin İncelenmesi	76
3.2.1	BaFe ₂ As ₂ Sistemi Özellikleri ve Co Katkısının Önemi	76
3.2.2	Ba(Fe _{1-x} Co _x) ₂ As ₂ Sistemi Çalışmaları Üzerine Sonuç ve Tartışmalar	77
3.3	SrFe _{2-x} Ni _x As ₂ Sisteminde Nanoboyutta Yapı ve Doldurulmamış Valans Elektron Durumlarının Belirlenmesi	86
3.3.1	SrFe ₂ As ₂ Sistemi Özellikleri ve Ni Katkısının Önemi	86
3.3.2	SrFe _{2-x} Ni _x As ₂ Sistemi Çalışmaları Üzerine Sonuçlar ve Tartışmalar	88
3.4	FeSe _{1-x} Te _x Sisteminde Nanoboyutta Yapı ve Doldurulmamış Valans Elekt- ron Durumlarının Belirlenmesi	98
3.4.1	FeSe Sisteminin Özellikleri ve Te Katkısının Önemi	98
3.4.2	FeSe _{1-x} Te _x Sistemi Çalışmaları Üzerine Sonuç ve Tartışmalar	100
4	SONUÇLAR	110
5	ÖNERİLER	113
6	KAYNAKLAR	114

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

DEMİR TABANLI VE BENZER YAPILI SÜPERİLETKENLERE ELEMENTEL
KATKININ NANOBOYUTTA YAPISAL DÜZENSİZLİKLERE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

Muammer Yasin HACISALİHOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Kemal ÖZTÜRK

İkinci Danışman: Prof. Dr. Naurang Lal SAINI

2017, 132 Sayfa

Bu tez çalışması, Tabakalı Demir-Tabanlı Süperiletkenlerde (Fe-TS) doğrudan aktif tabakaya yapılan elementel yerdeğiştirmelerin nanoboyutta yapısal düzensizliklere ve fiziksel özellikler üzerine etkileri ile ilgili bilgiler sunmaktadır. Bu çalışmada LaFeAsO (1111 tipi), BaFe₂As₂ (122 tipi), SrFe₂As₂ (122 tipi) sistemlerinde sırasıyla Fe (aktif tabaka) yerine Mn, Co ve Ni yerdeğiştirmelerin ve FeSe (11 tipi) sisteminde Se (aktif tabaka) yerine Te yerdeğiştirmesinin lokal yapı ve fiziksel özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

La(Fe_{1-x}Mn_x)AsO bileşiğinin fiziksel karakterizasyon sonuçlarından Fe-Fe düzleminde As-yüksekliği (h_{As}) ile belirlenen FeAs-tabakası kalınlığının, Néel sıcaklığı ile direkt korelasyon gösterdiği belirlenmiştir.

Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ (x=0.06) süperiletkeninin Fe-Fe altörgüsünde T_c süperiletkenlik geçişi boyunca keskin bir anomali gözlenmiştir ve bu durum ortalama kare relatif değıştirmelerde (σ^2) belirgin bir düşüş olarak kendini belli etmiştir.

SrFe_{2-x}Ni_xAs₂ sisteminde artan Ni konsantrasyonu ile Fe-As bağ uzunluğunda azalma eğilimi gözlenmiştir. Öte yandan bu bağ uzunluklarına ait ortalama kare relatif yerdeğiştirmelerde de (σ^2) kademeli bir azalma gözlenmiştir. Bu durum artan Ni konsantrasyonu ile konfigürasyonel düzenlenimin gerçekleştiğinin bir belirtisi olabilir.

FeSe_{1-x}Te_x sistemi'nde Fe 3d-Se 4p/Te 5p hibridizasyonunun artan Te katkı oranı ile azaldığı XANES spektroskopisi ile belirlenmiştir. Bu sırada doldurulmamış Se 4p durumları artış gösterirken doldurulmamış Te 5p durumları ise daha hızlı bir azalış göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Demir Tabanlı Süperiletkenler, Genişletilmiş X-Işını Soğurma İnce Yapısı (EXAFS), X-Işını Soğurma Yakın Kenar Yapısı (XANES), Süperiletkenlik

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF EFFECT OF ELEMENTAL SUBSTITUTION IN LAYERED
IRON-BASED AND RELATED SUPERCONDUCTORS ON NANOSCALE
STRUCTURAL DISORDER

Muammer Yasin HACISALİHOĞLU

Karadeniz Technical University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Physics Graduate Program

Supervisor : Prof. Dr. Kemal ÖZTÜRK

Co-Supervisor: Prof. Dr. Naurang Lal SAINI

2017, 132 Page

This thesis work provides a study of effect of direct elemental substitution to the active layer on nanoscale structural disorder and physical properties in layered Iron-based Superconductors (FeSCs). In this work we have studied Mn, Co and Ni substitution to the Fe site (active layer) on LaFeAsO (1111 type), BaFe₂As₂ (122 type), SrFe₂As₂ (122 type) respectively and Te substitution to the Se site (active layer) on FeSe by means of local structure and physical properties.

La(Fe_{1-x}Mn_x)AsO results reveal that the FeAs-layer thickness, measured by the As-height (h_{As}) from the Fe-Fe plane, is correlated with the Néel temperature.

Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ (x=0.06) superconductor the Fe-Fe sublattice reveals a sharp anomaly across T_c , indicated by a significant drop in mean square relative displacements.

SrFe_{2-x}Ni_xAs₂ Fe-As bondlength have a tendency to decrease with increasing Ni concentration. On the other hand mean square relative displacements (σ^2) of Fe-As bondlengths display a gradual decrease with increasing Ni concentration which can be a indicator of a emerging configurational ordering.

In FeSe_{1-x}Te_x The Fe 3d-Se 4p/Te 5p hybridization is found to decrease with Te-substitution, accompanied by an increase in unoccupied Se 4p states and a decrease in unoccupied Te 5p states.

Key Words: Iron Based Superconductors, Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES), Superconductivity

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Süperiletkenlerin kronolojisi. BCS süperiletkenleri (yeşil halkalar), kupratlar (mavi elmaslar), ve demir tabanlı süperiletkenler (sarı kareler) ile gösterilmiştir [20].	3
Şekil 2.	1111-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23]	4
Şekil 3.	122-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23]	5
Şekil 4.	Fe eksikliği olan "245-tipi" fazının yapısı [23]	6
Şekil 5.	111-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23]	7
Şekil 6.	11-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23]	8
Şekil 7.	Homolog-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23]	9
Şekil 8.	Demir Tabanlı Süperiletkenler'de anyon yüksekliğinin, T_c süperiletkenlik geçiş sıcaklığı bağılılığı [84].	10
Şekil 9.	Demir tabanlı süperiletkenlerde T_c ile Fe-(Pn,Ch)-Fe bağ açısı α arasındaki ilişki görülmektedir [82].	10
Şekil 10.	Pniktitlerin boşluk- veya elektron-katkısına göre şematik faz diyagramı. Görece küçük katkı oranlarında süperiletkenlik ve antiferromagnetizma birarada bulunmaktadır. Burada, tüm detaylar/fazlar gösterilmemiştir. Demir tabanlı sistemlerde süperiletkenlik sadece katkı ile değil basınç uygulanması ve/veya izovalent bir pniktit elementin, pniktit element ile değişmesi ile de ortaya çıkar. $T > T_N$ koşulunda pniktitlerdeki nematik fazlar tartışılmaktadır. Büyük katkı oranlarındaki süperiletkenler boşluk katkısı için KFe_2As_2 ve elektron katkısı için AFe_2As_2 ($A = K, Rb, Cs$)'dir. Tüm ara katkı oranlarında pniktitlerde süperiletkenliğin varlığı henüz netleşmemiştir [85].	11
Şekil 11.	Demir pniktitlerin ve çeşitli demir kalkojenitlerin şematik Fermi yüzeyleri elektron paketleri mavi, boşluk paketleri gri olarak gösterilmiştir[86].	12
Şekil 12.	Elektromanyetik spektrum. Bölgeler arasındaki sınırlar keyfidir. Dünya genelinde, X-ışınları üreten sinkrotronlar, 0.01 eV'luk kızıl ötesi bölgeden, çok sert X-ışınları bölgesi olan 5×10^5 eV'a kadar foton enerjilerini kapsar (Mavi Bölge) [87].	13

Şekil 13. Uzay boşluğunda bir düzlem Elektromanyetik dalgasında elektrik ve manyetik alanlar. Yayılma yönü $\vec{k}$ boyuncadır [90].	14
Şekil 14. Bir modern X-ışını tüpünün temel bileşenlerini gösteren şema. Pencere olarak X-ışınlarına çok geçirgen olduğu için berilyum kullanılır [91]. .	15
Şekil 15. Uygulanan voltaja göre Molibdenin X-ışını spektrumu (şematik) [93]. .	16
Şekil 16. Modern bir sinkrotron kaynağının önemli bileşenlerinin şematik görünümü [87]	18
Şekil 17. X-ışını sinkrotron ışın hattında bulunan tipik bileşenler. [87]	19
Şekil 18. Avrupa Sinkrotron Radyasyonu Tesisi (E.S.R.F.) Grenoble, Fransa)[94].	20
Şekil 19. Farklı nesil depolama halkalarının ortalama parlaklığının karşılaştırılması. X-ışını tüplerinin ve X-ışını FEL'lerinin (Serbest Elektron Lazerleri) parlaklığı da eklenmiştir [95].	20
Şekil 20. X-ışınlarının madde ile etkileşimi. Bir katının veya sıvının yüzey (ve arayüz) bölgeleri külçe yapının özelliklerinden önemli derecede farklı olabilen fiziksel özellikler ve yapılarla karakterize edilir. X-ışınları elastik veya inelastik olarak saçılabilir veya soğrulur. Yukarıdaki durumlardan hiçbiri meydana gelmezse foton örnek içerisinde geçip gider [87].	23
Şekil 21. Ba elementi için X-ışınının madde ile etkileşimini de içeren çeşitli süreçler için tesir-kesitleri. Tesir kesiti birimi "barn" 10^{-24} cm^2 'dir. Sarı bölge, sinkrotron kaynakları tarafından kapsanan üst enerji aralığını göstermektedir (bu da birkaç meV'a kadar aşağı doğru devam eder). Bu aralıkta, fotoelektrik soğurma (burada Ba'nın K ve L kenarları işaretlenmiştir) ve elastik (Thomson) saçılımı dominanttır. İnelastik (Compton) saçılımında yaklaşık 30 keV'nin üzerinde etkin hale gelmektedir [87]. .	24
Şekil 22. Bir atomun şematik enerji seviyesi diyagramı. Anlaşılması için en düşük üç kabuğun enerjisi belirtilmiştir; geri kalanlar süreklilik içinde birleştirilir. Fotoelektrik soğurma süreci; Bir X-ışını fotonu absorbe edilir ve bir elektron atomdan fırlatılır [92]	25
Şekil 23. Soğurma nedeniyle bir numuneden geçen X-ışınının zayıflatılması. Zayıflama, karakteristik doğrusal zayıflatma uzunluğu $1/\mu(E)$ ile üstel bir bozunumu izler. Burada $\mu(E)$ enerjiye bağlı X-ışını soğurma katsayısıdır [92].	25
Şekil 24. Zr'un soğurma katsayısı μ K ve L-kenarlarını içerecek şekilde gösterilmiştir. L-kenarı 2s, $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ seviyelerinden iyonlaşmayla ilgili olarak üç bileşenden oluşur. Bunlar sırasıyla L_1 , L_2 ve L_3 olarak isimlendirilir. [87]	26
Şekil 25. (a) Argon K- ve (b) Germanyum K-kenarları için ince yapılar [95]. . .	27

Şekil 26. (a) İzole bir atom için fotoelektrik süreç yoluyla X-ışını soğurmanın şematik gösterimi. X-ışınlarının enerjisi, sıkı bir şekilde bağlı çekirdek elektron seviyesinin enerjisinin, E_0 , hemen üzerine yükseldiğinde soğurma ihtimali keskin bir yükselişe sahiptir-bir kenar sıçraması. Soğurma sürecinde sıkı bağlanmış kor seviyesi yok edilir ve bir fotoelektron oluşur. Fotoelektron, dalga boyu $1/\sqrt{(E - E_0)}$ ile orantılıdır ve dalga halinde hareket eder. (b) EXAFS sinyalinin yaratılması. X-ışınlarının soğurulması ile vakum sürekliliğine yükseltelen fotoelektronlar komşu atomlar tarafından kısmen saçılabilir. Elektron dalgı vektörü k 'ya bağlı olarak, giden dalga ile saçılan dalga arasındaki girişim, yapıcı veya tahrip edici olabilir, bu da soğurma spektrumunun modülasyonu ile sonuçlanır [87, 97].	29
Şekil 27. Yayıcı (A) ve geri saçıcı (B) atom çifti. İçi boş daire, A atomunun kor yörüngesini temsil eder. Büyük gri daireler muffin-kalay potansiyel kürelerini temsil eder [99].	37
Şekil 28. Fotoelektron ortalama serbest yolunun dalga sayısı k 'nın fonksiyonu olarak gösterimi. Farklı elementler için ölçülen λ_e değerleri iki kararlı çizgi arasına eklenmiştir. Süreksiz çizgiler atom numarası Z 30 ila 50 arasında değişen atomların K kenarları için λ_h değerlerini içermektedir [95].	40
Şekil 29. İnteratomik mesafelerin gerçek dağılımı $\rho(r)$ 'nin parametrize edilmiş modeli, ortalama değer $\langle r \rangle = C_1^*$ ve standart sapma $\sigma = C_2^*$ ile karakterize edilen Gauss dağılımı görülmektedir. [95].	44
Şekil 30. Farklı Ti^{4+} koordinasyon geometrileri için Ti K-kenarı XANES ölçümlerinde belirgin farklılıklar oluşturur [95].	47
Şekil 31. Mn, Fe, Co ve Ni K-kenarının XANES deneysel spektrumu Bu kübik Geçiş Metal Oksit bileşiklerinin tüm spektrumu, zayıf ön kenar zirveleri (A), keskin bir emilim artışı (B) daha sonra, daha küçük, nispeten keskin bir ikinci pik (C) [102]	48
Şekil 32. Farklı S bileşikleri için S K-kenarı ölçümlerinde kimyasal kaymalar [95].	49
Şekil 33. Renyum'dan Altın'a beş 5d metalinin L_3 soğurma kenarı XANES spektrumlarının karşılaştırılması, [87]	50
Şekil 34. Geçiş Modu XAS Deneyleri için Deney Düzenek Şeması.	52
Şekil 35. Geçiş Modu XAS Deneyleri için Deney Düzenek Şeması.	53
Şekil 36. $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ($x=0.06$) numunesi için 20 K'de Fe K-kenarı için ölçülen EXAFS (sol) ve bu EXAFS'ların Fourier Dönüşümlerinin (sağ), ham ve Floresans kendi kendine soğurma düzeltmesi yapılmış durumları göstermektedir.	54
Şekil 37. ELETTRA Sinkrotron Tesisi Trieste, İtalya [108].	55
Şekil 38. ELETTRA Sinkrotron Tesisi XAFS Işın hattına genel bakış Trieste, İTALYA [111].	56

Şekil 39. BM26 Işın hattına genel bir bakış ESRF Grenoble, Fransa [115].	57
Şekil 40. BM23 Işın hattına genel bir bakış in ESRF Grenoble, Fransa.	58
Şekil 41. (a) In-K kenarında ölçülen InP kristalinin Ham $\mu(E)$ verisi fit edilmiş ön-kenar ve kenar sonrası çizgileri ve arkaplan fonksiyonu ile birlikte görülmektedir. (b) Arkaplan çıkarılması ve enerji skalasından fotoelektron dalga sayısı skalasına dönüşüm sonrası k^3 -ağırlıklı $\chi(k)$. (c) k^3 -ağırlıklı $\chi(k)$ 'dan (b) panelinde çizilen pürüssüz Hanning penceresi kullanılarak elde edilen Fourier dönüşümünün (FT) büyüklüğü. (d) panel (c)'de çizilen pencere için ilk en yakın komşu saçılma piki seçilerek geri-dönüştürülmüş verinin reel kısmı[103].	61
Şekil 42. Garnet Kristallerinden toplanan Fe-K Kenarı mikro-XANES spektrumu (a) XANES spektrumu. Simüle edilen arkaplan kırmızı çizgi olarak çizilmiştir; $E_{0.9}$ pozisyonu mavi çizgi olarak belirtilmiştir. (b) (a) panelinin ön-kenar kısmının genişletilmiş gösterimidir.(c) Ön-kenar özelliklerinin arkaplan çıkarılması sonrası üç Gausyen fonksiyonu ile ters dönüşümü [119].	64
Şekil 43. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için X-ışını soğurma ölçümlerinden elde edilen k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımları As K-kenarı (üst panel) ve Fe K-kenarı (alt panel).	70
Şekil 44. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımlarının Fourier dönüşümü (FT) As K-kenarı (üst panel) ve Fe K-kenarı (alt panel). FT'ler As K- ve Fe K-kenarı salınımları için k -aralığı $3.2\text{-}16.2\text{\AA}^{-1}$ olacak şekilde bir Gausyen pencere ile gerçekleştirilmiştir. Model fitler sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS titreşimleri (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli çizgiler).	71
Şekil 45. EXAFS ölçümlerinden belirlenen $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin Mn konsantrasyonuna göre Fe-As (orta panel) ve Fe-Fe (üst panel) lokal bağ uzunlukları. Hata çubukları, her bir konsantrasyon için beş farklı EXAFS taraması analiz edilerek belirlenen, maksimum standart sapma olarak belirlenmiştir. Fe-Fe düzleminde As-yüksekliği (h_{As}) gösterilmiştir (alt panel).	73
Şekil 46. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için, Fe-As (alt panel) ve Fe-Fe (üst panel) bağ uzunluklarının ortalama kare relatif yer değiştirmeleri (σ^2).	74
Şekil 47. (Fe K-kenarı'ndan elde edilen Fe-Fe düzleminde As-yüksekliği (açık çemberler) ve M-T ölçümlerinden bulunan T_N (Néel Sıcaklıkları) ile karşılaştırılmıştır (kapalı dörtgenler).	75
Şekil 48. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$) numunesinin $E//ab$ geometrisinde X-ışını soğurma ölçümlerinden elde edilen k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımları, Fe K-kenarı (üst panel) ve As K-kenarı (alt panel).	78

- Şekil 49. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$) numunesinin çeşitli sıcaklıklarda polarize Fe K-kenarı EXAFS'ının Fourier dönüşümü (FT) büyüklükleri. $R \sim 2.5 \text{ \AA}$ 'daki pik Fe-As ve Fe-Fe bağ uzunluklarına ilişkindir. $R \geq 3 \text{ \AA}$ bölge-
sindeki pik yapıları çoklu saçılmalarla karışmış uzak kabuklara ilişkin-
dir. İç grafik iki sıcaklık için Fourier Dönüşümünün ana pikini yakın-
laştırılmış göstermektedir ve T_c geçilirken gerçekleşen değişimler gö-
rülmemektedir. Fe-As ve Fe-Fe kabukları kullanılarak yapılan model fitleri
sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafik ayrıca Fe-As ve Fe-Fe
yollarının bireysel katkılarında da bir değişim göstermektedir. 80
- Şekil 50. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$) numunesi için Fe atomundan yakın komşu
mesafeleri; Fe-As (alt panel) ve Fe-Fe/Co (orta panel) sıcaklığın fonksi-
yonu olarak çizilmiştir. İç dolu semboller As K-kenarı EXAFS sonuç-
larına ilişkindir. Fe-Fe düzleminde As yüksekliğide (üst panel) göste-
rilmiştir. Farklı parametreler, korelasyon haritalarının kullanılması ve
farklı EXAFS taramalarının analizi sonucu belirlenen hata çubukları
maksimum belirsizliği göstermektedir. 81
- Şekil 51. Fe-As ve Fe-Fe ortalama kare relatif yerdeğiştirmeleri sıcaklığın fonksi-
yonu olarak gösterilmiştir. Korele Einstein model fitleri sürekli çizgiler
olarak gösterilmiştir. (Fe-Fe için Einstein model fitlerinde sadece T_c 'den
yukarıdaki kısım kullanılmıştır.) 82
- Şekil 52. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.24$) numunesinde Co atomundan yakın komşu
mesafeleri; Co-As (alt panel) ve Co-Fe/Co (orta panel) sıcaklığın fonk-
siyonu olarak çizilmiştir. Fe-Fe düzleminde As yükseklikleri ile kar-
şılaştırılan Co-Fe/Co düzleminde As yükseklikleri de (dolu semboller)
gösterilmiştir (üst panel) 85
- Şekil 53. Co-As ve Co-Fe/Co için ortalama kare relatif yerdeğiştirmeleri sıcaklı-
ğın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Einstein model fitleri sürekli çizgiler
olarak gösterilmektedir. 86
- Şekil 54. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin E//c ge-
ometrisinde Fe K- (üst panel) ve E//ab geometrisinde As K- (alt panel)
soğurma kenarları için ölçülen, X-ışını soğurma ölçümlerinden çıkarıl-
an, k^2 -ağırlıklı EXAFS sinyalleri. Soğurma ölçümleri 20 K'de yapılmış-
tır. 89
- Şekil 55. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin E//c ge-
ometrisinde Fe K- (üst panel) ve E//ab geometrisinde As K- (alt pa-
nel) soğurma kenarlarının k^2 -ağırlıklı EXAFS sinyalinden elde edilmiş
Fourier dönüşümleri büyüklükleri. Kesikli çizgiler kılavuz çizgileridir.
FT'ler As K- ve Fe K-kenarı salınımları için k -aralığı $3.8\text{--}15 \text{ \AA}^{-1}$ olacak
şekilde bir Gausyen pencere ile gerçekleştirilmiştir. Model fitler sürekli
çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS sa-
lınlımları (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli
çizgiler). 90

- Şekil 56. E//c geometrisinde Fe K- ve E//ab geometrisinde As K-kenarı EXAFS ölçümlerinden elde edilen lokal bağ uzunluğu, Fe-As (üst panel) ve ilişkin ortalama kare relatif yer değiştirmesi (σ^2) (alt panel) Ni konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Her değer her iki farklı kenarın çeşitli taramalarının ortalamasından elde edilmiştir. Hata çubukları Fe-As bağ uzunluklarının ve DWF'lerinin ayrı ayrı hata çubuklarından tahmin edilmiştir. Bunun için EXCURVE 9.275 kodunda optimal RFit sonuçlarından %15 devinim, her iki Fe-K ve As K-kenarı EXAFS taramaları için analiz edilerek tahmin edilmiştir. 92
- Şekil 57. $\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ ve $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ süperiletken numunelerinin E//ab geometrisinde As K-kenarının k^2 -ağırlıklı EXAFS sinyalinde elde edilmiş Fourier dönüşümleri büyüklükleri ve hesaplanmış modelleri gösterilmiştir. Uyumluluk için FT'ler her iki numune için k-aralığı $3.8\text{--}13.2 \text{ \AA}^{-1}$ olan bir Gausyen pencere kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Model fitler sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS salınımları (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli çizgiler). Filtrelenmiş EXAFS osilasyonları iç grafiktedir. . 94
- Şekil 58. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin Ni katkı oranına göre normalize XANES spektrumları E//ab ve E//c geometrisinde As K-kenarı için (sol panel), Fe K-kenarı (orta panel) ve Ni K-kenarı için (sağ panel) görülmektedir. 96
- Şekil 59. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin Ni katkı oranına göre normalize XANES spektrumları E//ab ve E//c geometrisinde As K-kenarı için ana pik şiddetlerinin polarizasyon bağılılığı. . . . 97
- Şekil 60. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin Ni katkı oranına göre normalize XANES spektrumları E//ab ve E//c geometrisinde Fe K-kenarı ve Ni K-kenarı ($x=0.00$ Ni içermediği için ölçülmemiştir). 98
- Şekil 61. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde çeşitli Te konsantrasyonları için k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımlarının Fourier dönüşümü (FT) büyüklükleri Se K- (üst panel), Te L_1 - (orta panel) and Fe K-kenarı (alt panel). FT'ler, EXAFS salınımları için Gausyen pencere k -aralığı Se K-kenarı $3\text{--}17 \text{ \AA}^{-1}$, Te L_1 -kenarı $3\text{--}14 \text{ \AA}^{-1}$ ve Fe K-kenarı $3\text{--}16 \text{ \AA}^{-1}$ olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. FT'lerinin model fitleri sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. 102
- Şekil 62. Farklı Te katkı oranlarına göre EXAFS'tan belirlenen Fe-Se ve FeTe mesafeleri ve ortalama Fe-Ch bağ uzunlukları (kesikli çizgi), üçlü alaşımlar için bilinen Z grafiği modeli ile uyumlu bir sonuç göstermektedir (üst panel). Kesikli çizgi, ortalama Fe-Ch mesafesidir ve kırınım sonuçları ile uyumludur. Fe-Fe bağ uzunlukları (b) kırınım sonuçlarından elde edilen bağ uzunlukları (kesikli çizgi) ile birlikte Te konsantrasyonunun fonksiyonu olarak gösterilmiştir (alt panel). Farklı parametreler arasındaki korelasyon haritaları ve farklı EXAFS taramalarının analiz edilmesi ile belirlenen hata çubukları maksimum belirsizliği temsil etmektedir. 104

- Şekil 63. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde Fe-Se, Fe-Te ve Fe-Fe bağ uzunlukları için ortalama kare relatif yerdeğiştirmeleri (σ^2) Te konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çizilmiştir. Tutarlı bir karşılaştırma için sadece Fe K-kenarı EXAFS ölçümlerinden belirlenen σ^2 'ler gösterilmiştir. 105
- Şekil 64. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin Fe K- (sol panel), Se K- (orta panel) ve Te L_1 -kenarında (sağ panel) ölçülen normalize XANES spektrumları. Fe K-kenarı XANES özellikleri P, A, B, C ile belirtilmiş ve benzer şekilde Se K- ve Te L_1 -kenarı için XANES özellikleri, sırasıyla L, M, N, ve X, Y, Z ile belirtilmiştir. İç grafikler yakınlaştırılmış olarak ilk geçiş özellikleri P, L ve X'in arctan fonksiyonu ile tanımlanan arkaplan ile birlikte göstermektedir. Ayrıca çeşitli Te konsantrasyonu için arkaplanı çıkarılmış piklerde iç grafikte görülmektedir. 107
- Şekil 65. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde P (sol panel), L (orta panel) ve X (sağ panel) pik şiddetlerinin Te bağılığı. Doldurulmamış durumların elektronik yapılarında bariz değişim göstermektedir. Pik P, küçük bir düşüş gösterirken, pik L, Te-konsantrasyonu ile önemli bir artış göstermektedir. Pik X, Te-konsantrasyonu ile en büyük değişimi gösterir ve doldurulmamış Te 5p elektronik durumlarında belirgin bir düşüş gösterir. Dört farklı XANES spektrumunun incelenmesi ile tahmin edilen hata çubukları, maksimum belirsizliği temsil eder. 108

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Seçilen bazı üçüncü nesil sinkrotronların, depolama halkası enerjisine göre sıralanan önemli özellikleri [87].	21
Tablo 2. $\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ ve $\text{BaFe}_{1.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}_2$ optimal katkılı süperiletkenlerin lokal bağ uzunluğu (formülizasyon aynı olacak şekilde düzenlenmiştir), Fe-As ve ilişkili ortalama kare relatif yerdeğıştirmeleri (σ^2). Hata çubukları Sr122 sisteminde kullanılan prosedürle elde edilmiştir.	95

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Alkali Metal
Ae	: Toprak Alkali Metal
AES	: Auger Elektron Spektroskopisi
Ch	: Kalkojen
DWF	: Debye–Waller Faktörü
EXAFS	: Genişletilmiş X-Işını Soğurma İnce Yapısı
FELs	: Serbest Elektron Lazerleri
Fe-TS	: Demir Tabanlı Süperiletkenler
FT	: Fourier Dönüşümü
k_b	: Boltzmann Sabiti
Ln	: Lantanitler
MS	: Çoklu Saçılma
MSRD	: Ortalama Kare Relatif Yerdeğiştirmeler
Pn	: Pniktojen
SDW	: Spin Yoğunluk Dalgası
SS	: Tekil Saçılma
t	: Zaman
T	: Sıcaklık
T_c	: Süperiletkenlik Geçiş Sıcaklığı
T_N	: Neel sıcaklığı
TM	: Geçiş Metali
XANES	: X-Işını Soğurma Yakın Kenar Yapısı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Süperiletkenliğin Kısa Bir Tarihçesi

Süperiletkenlik, Yoğun Madde Fiziği'nin en egzotik ve dikkate değer olgularından biridir. Bu olgu Heike Kamerling Onnes tarafından 1911 yılında keşfedilmiştir. Onnes metallerin elektriksel dirençleri üzerine deneyleri sırasında elementel cıvayı 4.2 K'lık bir kritik sıcaklığın altına soğuttuğunda elektriksel direncin hemen hemen sıfıra gittiğini gözlemledi [1], ve daha sonra bu olgu süperiletkenlik olarak adlandırıldı.

Sonrasında birçok metalik elementler, alaşımlar ve intermetalik malzemeler arasında Nb₃Ge 23 K'lık maksimum T_c süperiletkenlik geçişi gösterdi [2]. Bu süperiletkenler geleneksel (I. Tip) süperiletkenler olarak adlandırılmıştır [3–5].

Geleneksel süperiletkenliğin mekanizması için ilk mikroskobik açıklama BCS teorisi ile John Bardeen, Leon N. Cooper ve J. Robert Schrieffer tarafından 1957 yılında yapılmıştır [6]. Teori, karşıt spin ve momentumdaki iki elektron arasında zayıf bir çekim kuvvetine neden olan zayıf bir elektron-fonon etkileşimi önermektedir. Sonuç olarak, bunlar toplam spinini sıfır olacak şekilde cooper çiftleri oluşturur. Sıcaklık düştükçe Cooper çifti sayısı artar tamamen spin çiftlenmiş olur (diamagnetik sistem). Fakat BCS teorisi T_c 30K altındaki geçişler için geçerlidir [7–9].

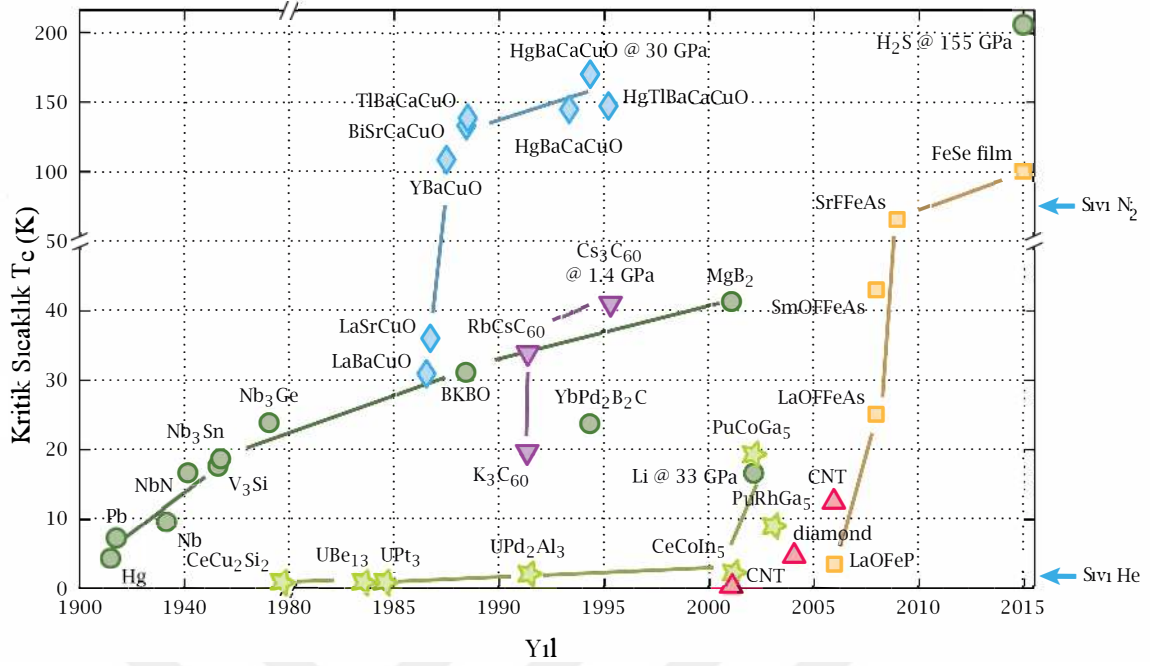
Yüksek sıcaklık süperiletkenliğin Bednorz ve Müller tarafından 1986 yılında La_{2-x}-Ba_xCuO₄ numunesinde 35 K T_c geçiş sıcaklığı [10] ile bulunması oda sıcaklığı üzerinde süperiletkenlik için büyük bir motivasyon oluşturmuştur. Bunun sonucu olarak teknolojik limitlerden biri olan "sıvı azotun kaynama noktası" T_c ~93 K geçiş sıcaklığının YBa₂Cu₃O_{7-δ} [11] malzemesinde bulunmasıyla geçildi. Bu yeni aile kupratlar (bakır tabanlı süperiletkenler) olarak adlandırılmıştır. Karakteristik kristal yapıları CuO₂ süperiletken tabakaları (Bakır atomları kare örgü oluşturur) ile ayırıcı (yalıtkan) tabakaların istiflenmesi sonucu oluşur. Bu malzemelerdeki en yüksek geçiş sıcaklıkları 31 GPa'lık kuasi-hidrostatik basınç altında HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8-δ} [12] numunesinde ~ 164 K olarak bulunmuştur. Bu numunenin süperiletkenlik mekanizmasını açıklamak için BCS teorisinde ciddi düzenlemeler yapılması gerektiği açıklanmıştır [3, 7, 9, 13]. .

Süpriz bir şekilde metalik süperiletkenlik 2001 yılında ikili MgB_2 bileşiğinde $T_c \sim 39$ K [14] ile bulunmuştur. MgB_2 sisteminde kristal yapısı bor ve magnezyum tabakalarının üst üste istiflendiği hegzagonal tabakalı bir yapıya sahiptir. BCS teorisinin geçiş sıcaklığı limitlerinden yüksek olmasına rağmen MgB_2 sistemindeki süperiletkenlik temelde BCS teorisi ile açıklanabilmektedir [3, 9].

Büyük bir keşif Prof. Hideo Hosono'nun grubunun yeni transparan oksit iletkenleri araştırması sırasında yapıldı. 2006 yılında izoyapısal LaOFeP bileşiğinde $T_c \sim 5$ K [15] ile süperiletkenlik bulundu. Bu keşif yeni bir süperiletken ailenin habercisi olmuştur. Kısa süre sonra LaFeAsO bileşiği O'nin kısmen F ile yerdeğiştirmesi ile $T_c \sim 26$ K geçiş sıcaklığı ile süperiletken hale gelmiştir [16]. Yeni süperiletken olan, Demir Tabanlı Süperiletken (FeTS) ailesi kupratlarla benzer kristal yapıya sahiptir. Bu aileye mensup bileşikler elektronik olarak aktif Fe-pniktojen/kalkojenit tabakalarının (Fe atomları kare örgü oluşturur) ve çeşitli ayırıcı tabakalarla üstüste istiflenmesi veya ayırıcı tabaka olmaksızın oluşan bir kristal yapıya sahiptir. Kısa süre içerisinde LnFeAsO (Ln: Lantanitler) ana bileşiğinin yanısıra AeFe_2As_2 (Ae: Toprak Alkali Metali), AFeAs (Alkali Metal), FeSe ve $\text{Ae}_{n+2}\text{TM}_n\text{O}_y\text{Fe}_2\text{As}_2$ (Ae: Toprak Alkali Metali ve TM:Geçiş Metali) gibi çeşitli kristal yapılara sahip farklı süperiletken sistemlerin ana bileşikleri bulunmuştur [7]. Demir tabanlı süperiletkenler arasında yakın zamanda $T_c \sim 100$ K [17] geçiş sıcaklığı ile SrTiO altlık üzerine FeSe malzemesi bu ailede daha yüksek geçiş sıcaklıkları için umut verici olmuştur.

Yakın zamanda yeni bir tabakalı süperiletken bizmut-oksisülfid $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ [18], Mizuguchi ve arkadaşları tarafından 2012 yılında bulundu. Bu ailenin kristal yapısı elektronik olarak aktif BiS_2 tabakaları ile yalıtkan bloklayıcı tabakaların kupratlar ve Demir tabanlı süperiletkenlerde olduğu gibi istiflenerek oluşmaktadır.

Çok yeni olarak, çok yüksek süperiletken geçiş sıcaklığıyla geleneksel süperiletkenlik ~ 203 K'de megabar mertebesindeki basınç altında, katı H_2S 'de 2015 yılında Drozdov ve arkadaşları tarafından bulundu [19]. Bu geçiş sıcaklığı süperiletkenler arasında bir rekor değerdir ve oda sıcaklığında süperiletkenlik için umut verici olmuştur. Bu süperiletkenlerle ilgili detaylı araştırmalar devam etmektedir. Süperiletken malzemelerin kronolojisi Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Süperiletkenlerin kronolojisi. BCS süperiletkenleri (yeşil halkalar), kupratlar (mavi elmaslar), ve demir tabanlı süperiletkenler (sarı kareler) ile gösterilmiştir [20].

1.1.1. Demir Tabanlı Süperiletkenler

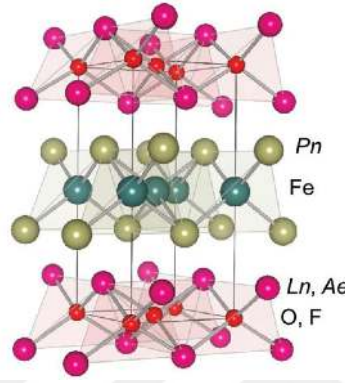
1.1.1.1. Demir Tabanlı Süperiletken Aileleri

Kısa zaman içerisinde çeşitli kristal yapıları olan birçok yeni demir bazlı süperiletken malzemeler bulundu ve bu süperiletkenler yapısal özelliklerine göre birkaç aileye sınıflandırılabilirler. Şu ana kadar temelde beş ana aile belirlenmiştir; $LnFePnO$, $AeFe_2As_2$, $AFeAs$, $FeSe$ ve $Ae_{n+2}TM_nO_yFe_2As_2$, burada A, Ae, Ln, and TM sırasıyla alkali, toprak alkali, lan-tanit, ve geçiş metallerini temsil eder.

İlgili tüm kristal yapılar dört pniktojen (Pn) veya kalkojen (Ch) atomları ile tetrahedral olarak bağ yapan Fe kare örgülerinden oluşur. Bağlar örgü altından ve üstünden olmak üzere çapraz şekilde olur. Bu tabaka katkısız metalik iletkenlik gösterir ve FeSe sisteminde olduğu gibi basitçe üstüste istiflenir veya X, XO veya XF gibi, burada X alkali metal, toprak alkali veya nadir toprak elementleri gibi metalik element olmak üzere, yalıtkan bloklayıcı bir ayırıcı tabaka FePn tabakaları arasında olacak şekilde üstüste istiflenir [7, 21, 22].

1.1.1.1.1. 1111-Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler

1111 tipi demir tabanlı süperiletkenler (Fe-TS) LnFePnO , (Ln: Lantanitler, Pn: Pniktojen) ve AeFePnF (Ae: Toprak alkali metal, Pn: Pniktojen) genel formülü ile temsil edilir. 1111 sistemi ZrCuSiAs tipinde tetragonal P_4/nmm uzay grubuna sahip bir şekilde kristalleşir. Yapı c eksenine boyunca üstüste istiflenmiş pozitif yüklü yalıtkan bloklayıcı LnO tabakaları ve negatif yüklü süperiletken FeAs tabakalarından oluşur [7, 22, 23].



Şekil 2. 1111-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23].

$\text{LaFePO}_{1-x}\text{F}_x$ bileşiğinde $T_c \sim 5 \text{ K}$ [15] ile bu ailede süperiletkenlik keşfedildi. Kısa süre sonra LaFeAsO bileşiğinde F yerdeğiştirmesi ile $T_c \sim 26 \text{ K}$ 'lik [16] süperiletkenlik gözlemlendi. Kısa süre içinde La yerine nadir toprak metalleri (Nd, Sm, Ce) [24–26] yerdeğiştirmesi ile $T_c \sim 51 \text{ K}$ geçiş sıcaklığına ulaşıldı. F içermeyen, oksijen eksikliği olan NdFeAsO_{1-y} [27] $T_c \sim 54 \text{ K}$ 'de süperiletkenlik göstermiştir. F içermeyen $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ [28] bileşiği ise $T_c \sim 56 \text{ K}$ ile bu sistemdeki en yüksek geçiş sıcaklığını göstermiştir.

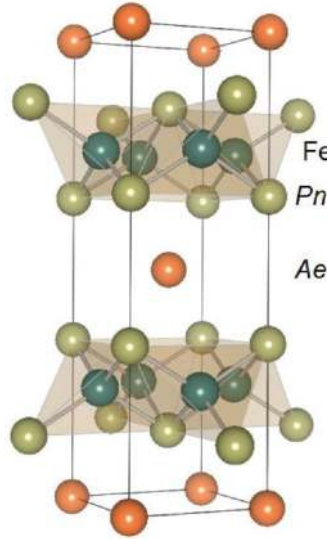
Öte yandan basınç uygulanması ile $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ $T_c \sim 43 \text{ K}$ 'lik bir geçiş göstermiştir [29]. Yüksek basınç sentezleme metodu ile 52 K 'lik geçiş sıcaklığı $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ bileşiğinde gözlenmiştir [30] ve F içermeyen, O eksikliği olan ReFeAsO_{1-y} (Re=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb ve Dy) bileşiklerinde en yüksek geçiş sıcaklığı $T_c \sim 54.3 \text{ K}$ 'de [31] gözlenmiştir.

LnFePnO formülüne ait bileşiklerin yanısıra FeAs içeren ZrCuSiAs -tipi ana bileşikler AeFePnF formülüyle gösterilmektedir. Bu bileşik AeF bloklayıcı tabaka içermektedir. Fe yerine Co katkısı ile $T_c \sim 22 \text{ K}$ 'lik bir geçiş, $\text{CaFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{AsF}$ bileşiği için bulunmuştur [32] ve CaFeAsH bileşiği $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)\text{FeAsH}$ bileşiğinde Ca yerine La yerdeğiştirmesi ile $T_c \sim 47 \text{ K}$ 'lik bir geçiş göstermiştir [33].

1.1.1.1.2. 122-Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler

122 Tipi demir tabanlı süperiletkenler $AeFe_2Pn_2$ (Ae: Toprak Alkali veya Eu, Pn: Pniktojenler) genel formülü ile temsil edilirler. Şekil 3 kristal yapılarını göstermektedir ve bu süperiletken $ThCr_2Si_2$ tipi yapıya uyan, tetragonal tabakalı ve $I_{4/mmm}$ uzay grubuna mensup bir yapıya sahiptir. Ayırıcı tabakaları Ae iyonları tarafından oluşur ve FeAs iletken tabakaları ile sandviç şeklinde yerleşir [23].

Bu ailenin ilk üyesi süperiletken olmayan $BaFe_2As_2$ bileşiğidir. Bu bileşik olası bir oksijensiz demir tabanlı süperiletken olarak rapor edilmiştir [34]. Bu malzemelerde süperiletkenlik $T_c \sim 38$ K ile Ba yerine K yer değiştirmesi, yani boşluk katkılanarak ortaya çıkmıştır. Bu süperiletkenler temelde $AeFe_2As_2$ (Ae=Ba,Sr,Ca) veya $EuFe_2As_2$ ana bileşiklerinden türemiştir [35–39].



Şekil 3. 122-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23].

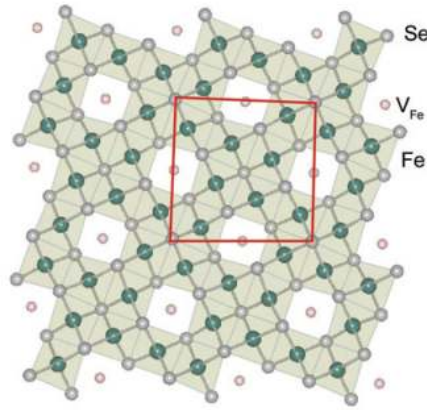
Başka bir anabileşiğe boşluk katkısı, $(A_{1-x}Sr_x)Fe_2As_2$ (A=K,Cs) bileşiğinde $T_c \sim 37$ K'lık süperiletkenlik geçiş sıcaklığı elde edilmesini sağlamıştır [40]. Ayrıca toprak alkali metalleri haricinde 122 tipi Eu sistemide boşluk katkısıyla, $Eu_{0.5}K_{0.5}Fe_2As_2$ bileşiği için $T_c \sim 35$ K geçiş sıcaklığı göstermiştir [41]. Öte yandan FeAs düzlemine elektron katkısı da $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$ bileşiğinde süperiletkenlik gözlenmesine neden olmuştur [42]. Elektron katkısı, deneysel olarak ulaşılabiliirliği ve deneysel olarak özelliklerin belirlenmesinde yüksek hassasiyet sağlayan tüm fazları kapsayacak büyük kristaller üretilebilirliği ile bu alanda

birçok çalışmayı tetiklemiştir.

122 sistemi için, tabaka içi (FeAs ab-düzlemi) Fe yerine geçiş metali katkısı gerek boşluk [43–47] ve gerekse elektron olmak üzere [48–56] SDW (spin yoğunluk dalgası) geçişlerini baskılar fakat sadece elektron katkılayıcılar süperiletkenlik ortaya çıkarır [57]. Bu katkılar arasında en yüksek geçiş sıcaklığı 25 K ile Pt-katkılı BaFe_2As_2 'te gözlenmiştir [56]. Ayrıca 122 sisteminde As yerine izovalent katkı da süperiletkenlik ortaya çıkarır [58, 59].

Bu tip malzemelerde basınç etkisi çok spesifikdir. Basınç uygulanması ile süperiletkenlik katkısız AeFe_2As_2 ($\text{Ae}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) ana bileşik numunelerde ortaya çıkmaktadır [60–62]. En yüksek geçiş sıcaklığı $T_c \sim 35$ K ile SrFe_2As_2 bileşiğinde gözlenmiştir. [62] .

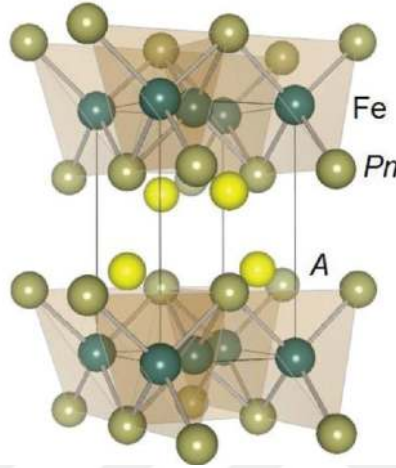
Kısa süre sonra K, Rb, Cs, ve Tl elementlerinin FeSe tabakaları arasına yerleştirilmesi ile, AeFe_2Se_2 sisteminde basınç etkisi olmadan 32 K'e kadar süperiletkenlik keşfedildi [63–66]. Basınç etkisi ile önce kaybolan ve tekrar ortaya çıkan süperiletkenlik $\text{Tl}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ ve $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.78}\text{Se}_2$ bileşikleri için gözlenmiştir. Maksimum geçiş sıcaklığı $T_c \sim 48.7$ K olarak $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.78}\text{Se}_2$ bileşiğinde [67] bulunmuştur. Başlangıçta bu malzemeler 11 tipi olarak sınıflandıysa da 122-tipi tetragonal $I_{4/mmm}$ uzay grubuna mensup bir kristal yapıya sahiplerdir. Bu malzemeler büyük Fe boşlukları içerir, Fe iyon yerlerinin $\sim 1/4$ 'ü, ve ana bileşiğin kompozisyonu $\text{A}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ve Tl) olarak tanımlanabilir. Fe eksikliği olan "245-tipi" fazı Şekil 4'te gösterilmektedir. [23].



Şekil 4. Fe eksikliği olan "245-tipi" fazının yapısı [23].

1.1.1.1.3. 111-Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler

122 tip Fe-TS'lerde Ae iyonları (normalde +2 değerliğe sahip) her iki FePn molekülünde bulunurken 111-tipi her iki FePn molekülü için iki A iyonu ($A: Li^+, Na^+$) içerir. Böylece genel formülü AFeAs olarak verilmektedir. Bu yapının kristal yapısı tetragonal $P_{4/nmm}$ uzay grubuna sahip "CeFeSi" tipi olarak bilinmektedir (Şekil 5).

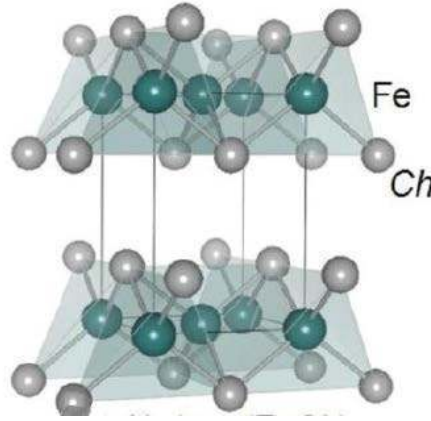


Şekil 5. 111-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23].

Bu ailede süperiletkenlik ana bileşik LiFeAs için T_c 18 K olarak gözlenmiştir [68]. Daha sonra sitokiyometrik NaFeAs bileşiği de T_c 18 K'lık bir geçiş göstermiştir [69]. Ana bileşiğe Co katkılması da $NaFe_{1-x}Co_xAs$ bileşiğinde süperiletkenlik gözlenmesini sağlamıştır ve böylece ana bileşiğe göre süperiletkenlik özellikleri iyileşmiştir [70]. Ayrıca basınca dayalı süperiletkenlik bu ailedeki en yüksek geçiş sıcaklığını Na eksikliği olan $Na_{1-x}FeAs$ bileşiği için $T_c \sim 31$ K olarak göstermiştir [71].

1.1.1.1.4. 11 Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler

11 Tipi süperiletkenler FeCh (Ch:kalkojen) tabakasından oluşur ve kristal yapısı $P_{4/nmm}$ uzay grubuna mensup, tetragonal " α -PbO" tipi bir yapıya sahiptir (Şekil6).



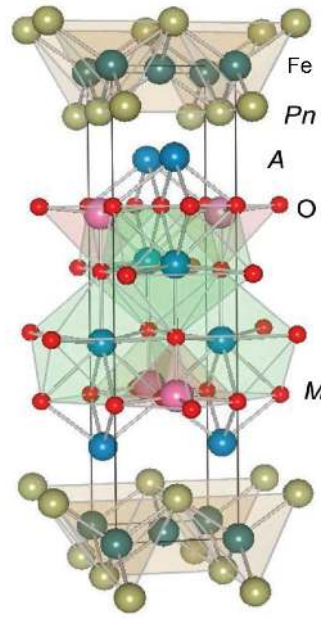
Şekil 6. 11-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23].

Ana bileşik FeSe $T_c \sim 8$ K olarak süperiletkenlik göstermiştir [72]. FeSe geçiş sıcaklığı T_c , Se yerine Te yerdeğiştirme ile $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ için ~ 15 K'e [73, 74] ve dış basınç etkisi ile ~ 37 K'e yükselmiştir [75, 76]. Yakın zamanda SrTiO_3 altlık üzerine tek tabaka FeSe büyütülmesi ile elde edilen $T_c \sim 100$ K, değeri oda sıcaklığında süperiletkenler için umut verici bir gelişme olmuştur [17].

1.1.1.1.5. Homolog Tipi Demir Tabanlı Süperiletkenler

Komşu FePn/Ch tabakaları arası mesafe sırasıyla 1111, 122, 111 ve 11-tipi olmak üzere kısılmaktadır. Homolog tipi süperiletkenler $\text{Ae}_{n+2}\text{TM}_n\text{O}_y\text{Fe}_2\text{As}_2$ genel formülüyle gösterilirler ve homolog tipi demir pniktit oksit tabakaları kuasi perovksit yapıda MO_5 piramitleri ve alkali toprak elementlerinden oluşan kalın bir bloklayıcı tabaka içerir. Şekil 7'de bu tipte süperiletkenlerin bir üyesi olan $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$ için kristal yapı görülmektedir. Bu ana bileşik süperiletkenlik göstermektedir [77] ayrıca benzer yapıdaki $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_6(\text{Al,Ti})_4\text{O}_y)$ bileşiği 36 K'lik geçiş sıcaklığıyla süperiletkenlik göstermiştir [78].

Yukarıda sayılan beş gruba ek olarak bazı kompleks yapılı FeAs bazlı süperiletkenler mevcuttur. Bunlardan bazıları $(\text{Fe}_2\text{As}_2)[\text{Ca}_{n+1}(\text{Sc,Ti})_n\text{O}_y]$ ($n=3,4,5$ ve $y \sim 3n-1$) bileşikleri için maksimum T_c 42 K'lik geçiş sıcaklığı gösteren [79] $\text{Ae}_{n+1}\text{TM}_n\text{O}_y\text{Fe}_2\text{As}_2$ sistemi ve $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$, $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ bileşikleri için sırasıyla $T_c \sim 13$ ve 37 K geçiş sıcaklığı gösteren [80] Ca-Fe-Pt-As sistemidir.

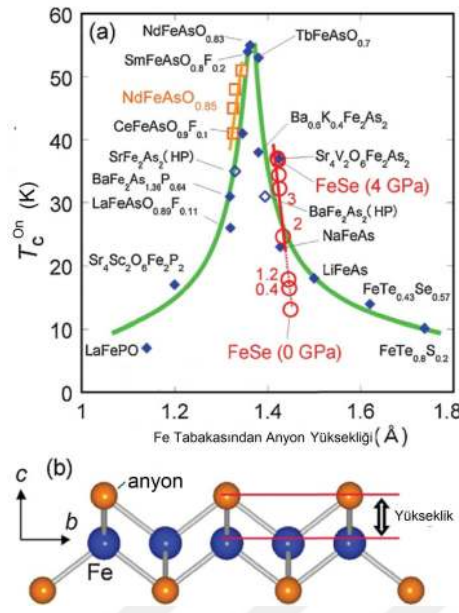


Şekil 7. Homolog-tipi Demir tabanlı Süperiletken (Fe-TS) ana bileşiğinin kristal yapısı [23].

1.1.1.2. Demir Tabanlı Süperiletkenlerde Kristal Yapı ve Süperiletkenlik Arasındaki İlişki

Çeşitli Fe-TS'lerin süperiletkenlik geçiş sıcaklıklarının (T_c), malzemelerin kristal yapı özellikleri ile yapılan karşılaştırmaları sonucunda süperiletken geçiş sıcaklıklarının Fe tabakasından anyon yüksekliği h_{Anyon} ve Pn,Ch-Fe-Pn,Ch bağ açısı (α) ile ilişkili olduğu gösterilmiştir [81, 82]. Anyon yüksekliğinin süperiletkenliğe etkisi ile ilgili Kuroki ve arkadaşlarının teorik çalışmaları süperiletkenlik yapısal özellikler arasındaki ilişkilerin ortaya çıkarılmasında yol gösterici olmuştur [83].

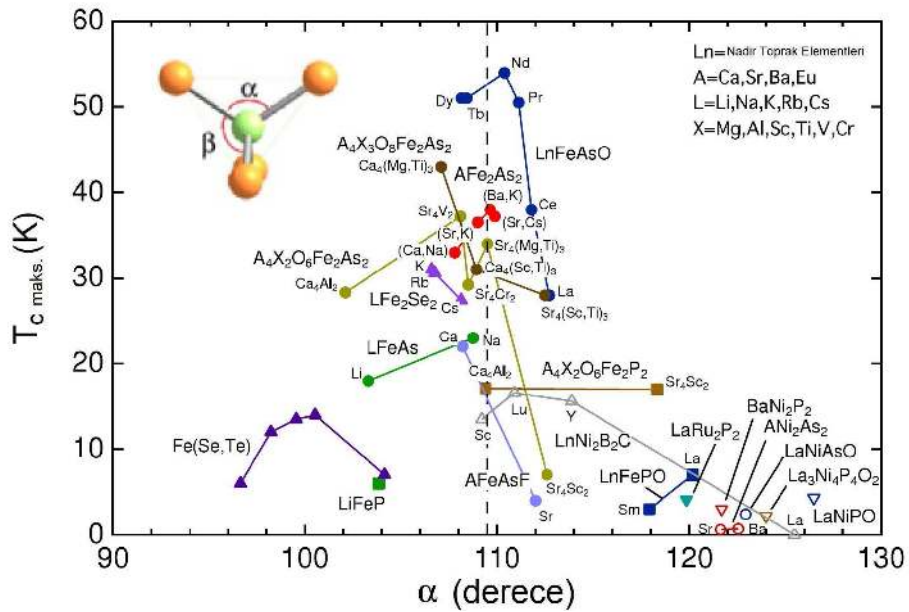
Şekil 8.a'da tipik Fe-TS'lerde T_c geçiş sıcaklıklarının anyon yüksekliği ile ilişkisi gösterilmektedir. Fe-Fe düzleminden anyon yüksekliği Şekil 8.b'de şematik olarak gösterilmiştir. Geçiş sıcaklığının anyon yüksekliği bağılılığı $\sim 1.38 \text{ Å}$ 'da pik yapan simetrik bir eğri ortaya koymaktadır. Farklı bir anyona sahip olan FeSe ise bu eğri içerisine 2 GPa'dan yüksek basınçlarda girmektedir.



Şekil 8. Demir Tabanlı Süperiletkenler’de anyon yüksekliğinin, T_c süperiletkenlik geçiş sıcaklığı bağılılığı [84].

Anyon yüksekliği h_{Anyon} , anyon tipine bağlıdır ve FeP, FeAs, FeSe, FeTe sırasıyla artar. Bu durumun etkisi FeP tabanlı süperiletkenlerde T_c ’lerin FeAs tabanlı süperiletkenlerden daha düşük olması olarak ortaya çıkar [23, 84].

T_c ile Fe-(Pn,Ch)-Fe bağ açısı α arasındaki ilişki Şekil 9’da verilmiştir. Sol üst köşede Fe-(Pn,Ch)-Fe bağ açısı α ’nın şematik gösterimi görülmektedir.

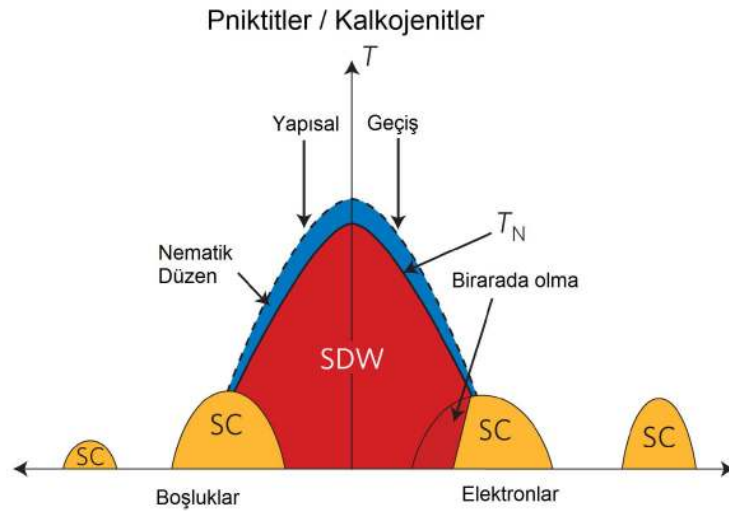


Şekil 9. Demir tabanlı süperiletkenlerde T_c ile Fe-(Pn,Ch)-Fe bağ açısı α arasındaki ilişki görülmektedir [82].

Çeşitli Fe-TS'lerde yapılan karşılaştırmalar sonucunda geçiş sıcaklığının maksimum değerine $\text{Fe}(\text{Pn},\text{Ch})_4$ -tetrahedronlarının düzgün bir şekil oluşturması ile ulaşılır. Bu duruma 109.47° 'lik bağ açısı ile ulaşılır [23, 82].

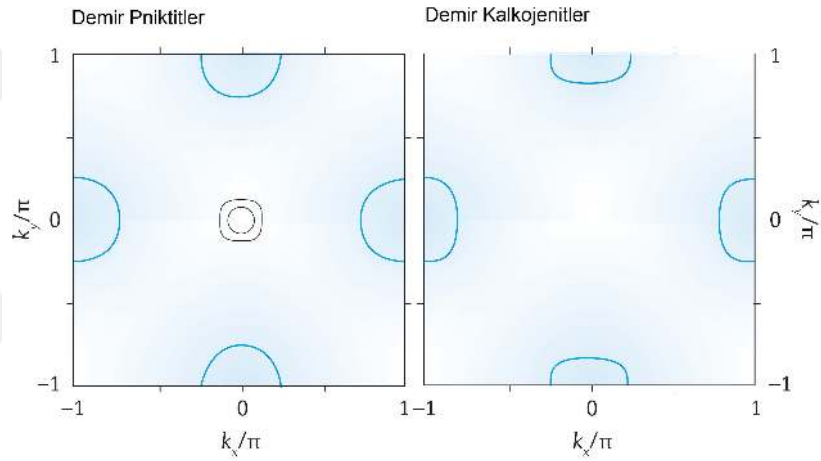
1.1.1.3. Demir Tabanlı Süperiletkenlerin Faz Diyagramları ve Fermi Yüzeyleri

Fe-TS'lerin faz diyagramları ve enerji skalaları Şekil 10'da gösterilmiştir. Sıfır katkı civarında magnetik düzenlenme bölgesi bulunur ve süperiletkenlik boşluk veya elektron katkısı ile ortaya çıkar. Magnetik düzenlenim birçok katkısız Fe-TS'de bir yönde anti-ferromagnetik ve diğer bir yönde ferromagnetik olur (şerit şeklinde). Fe-TS'ler çoklu Fermi yüzeylerine sahiptir bu durum belirli bir simetri için kompleks katkı trendlerine ve daha fazla geleneksel olmayan boşluk yapılarına öncülük eder. Fe-TS'ler direnç davranışlarında zayıf metalik davranış gösterir.



Şekil 10. Pniktitlerin boşluk- veya elektron-katkısına göre şematik faz diyagramı. Görece küçük katkı oranlarında süperiletkenlik ve anti-ferromagnetizma bıradada bulunmaktadır. Burada, tüm detaylar/fazlar gösterilmemiştir. Demir tabanlı sistemlerde süperiletkenlik sadece katkı ile değil basınç uygulanması ve/veya izovalent bir pniktit elementin, pniktit element ile değişmesi ile de ortaya çıkar. $T > T_N$ koşulunda pniktidlerdeki nematik fazlar tartışılmalıdır. Büyük katkı oranlarındaki süperiletkenler boşluk katkısı için KFe_2As_2 ve elektron katkısı için AFe_2As_2 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)'dir. Tüm ara katkı oranlarında pniktitlerde süperiletkenliğin varlığı henüz netleşmemiştir [85].

Demir tabanlı pniktit süperiletkenlerinde tipik Fermi yüzeyleri; Brillouin bölgesinin ortasında boşluk Fermi paketleri ve sınırlarda elektron Fermi paketleri içerir (Şekil 11 sol panel). Farklı olarak çeşitli demir kalkojenitlerde sadece elektron paketleri bulunur (Şekil 11 sağ panel). Örneğin SrTiO_3 altlık üzerine büyütülmüş tek tabakalı FeSe ve $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. Bu son sistem, Brillouin bölgesinde Γ noktası yakınında ek bir elektron paketi içermektedir. Başka bir örnek ise ekstrem bir şekilde boşluk katkılı Fe-TS'lerdir. Örneğin KFe_2As_2 , bölge sınırı elektron benzeri Fermi yüzeyleri yoktur, Lifshitz geçişi sonrası küçük boşluk Fermi paketlerine dönmüştür. Şekil 11'in bir demir birim hücresinin saf iki boyutlu Brillouin bölgesindeki Fermi yüzeylerini göstermektedir. Gerçekte, bu yüzeyler kuasi iki boyutludur ve üçüncü dalga vektörü uzayı boyunca malzemeye bağlı farklı bir dereceye eğilir (yayılır)[86].

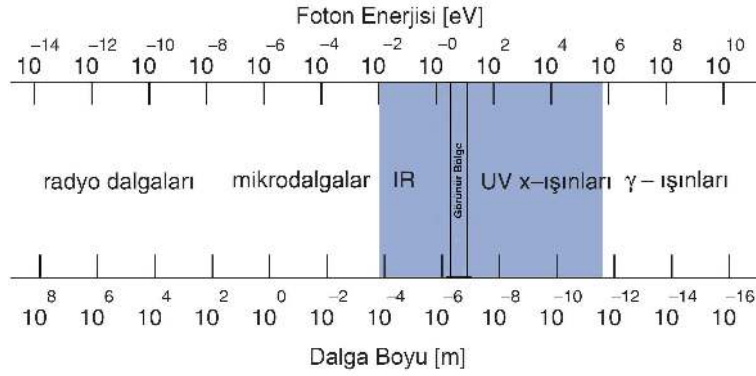


Şekil 11. Demir pniktitlerin ve çeşitli demir kalkojenitlerin şematik Fermi yüzeyleri elektron paketleri mavi, boşluk paketleri gri olarak gösterilmiştir [86].

1.2. X-ışınları ve X-ışınlarının Özellikleri

1.2.1. Giriş

X-ışınları elektromanyetik spektrumda ultraviyole ışınları ve gama ışınları arasında uzanan elektromanyetik radyasyonlardır (Şekil 12). X-ışınları, $0.01 \text{ \AA}$ 'dan $100 \text{ \AA}$ 'a uzanan, bir ucunda sert X-ışınları diğer ucunda ise yumuşak X-ışınları bulunan, nispeten kısa dalga-boyları ile karakterize edilir.

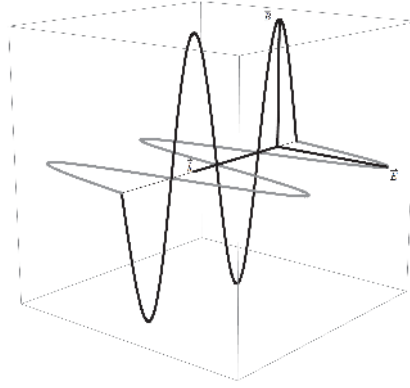


Şekil 12. Elektromanyetik spektrum. Bölgeler arasındaki sınırlar keyfidir. Dünya genelinde, X-ışınları üreten sinkrotronlar, 0.01 eV'luk kızıl ötesi bölgeden, çok sert X-ışınları bölgesi olan 5×10^5 eV'a kadar foton enerjilerini kapsar (Mavi Bölge) [87].

Modern fizik bilimleri tarihinde, X-ışınları analitik, fiziksel, kimyasal, biyolojik ve yapısal madde karakterizasyonunda güçlü araçlar olarak kullanılmıştır. Bugün, X-ışınları görsel olarak opak nesnelerin iç görüntüsünü, örneğin tıbbi radyografi, bilgisayarlı tomografi ve güvenlik tarayıcılarında kullanılmaktadır. X-ışınları ayrıca, kristal yapısı, faz geçişi, kristal kalitesi, yönelim ve iç stres hakkında çeşitli bilgileri ortaya koyabilir. Madde hakkındaki yukarıda sayılan bilgiler, X ışınları ile madde arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak ortaya çıkar. [88, 89]

1.2.2. X-ışınları: Dalgalar ve Fotonlar

Boş uzayda bir X-ışını enlemesine çapraz bir elektromanyetik dalgadır: dalganın elektrik ve manyetik alan vektörleri birbirine ve ayrıca yayılım yönüne diktir. Elektrik ve manyetik alan vektörleri aynı fazda salınır ve büyüklükleri birbirleriyle orantılıdır. Elektrik alanının yönü, dalganın elektrik alan vektörü yönünde bir birim vektör olan "elektrik polarizasyon vektörü" ile tanımlanır. Dalga yayılımının yönü, $\vec{k}$ dalga vektörü tarafından verilir; burada $k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ 'dır.



Şekil 13. Uzay boşluğunda bir düzlem Elektromanyetik dalga-sında elektrik ve manyetik alanlar. Yayılma yönü $\vec{k}$ boyuncadır [90].

Kuantum perspektifinden bakıldığında klasik fizikteki elektromanyetik dalgalar, enerji taşıyan, doğrusal momentum ve açısal momentumu olan foton yığınlarından oluşur. Böyle bir dalga Şekil 13’de gösterilmektedir.

Her bir elektromanyetik radyasyon kuantumunun veya fotonunun enerji miktarı E ’dir.

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

Burada $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js Planck sabiti, ν , radyasyonun Hz cinsinden frekansıdır, $c = 2.9979 \times 10^8$ ms⁻¹ ışığın vakumdaki hızı ve λ metre cinsinden ışığın vakumdaki dalga boyudur. Belirli bir foton enerjisi için X-ışını fotonlarının dalga boyunu belirlemek için denklemi yeniden ifade etmenin uygun bir yolu ;

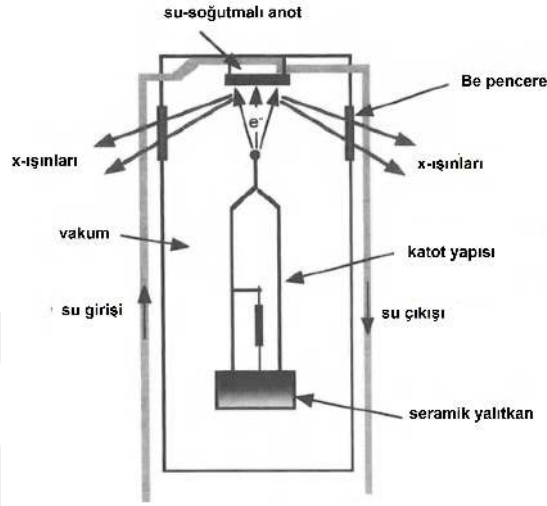
$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{12.3984}{E[\text{keV}]} \quad (2)$$

Dolayısıyla, 1 Å X-ışını fotonu 12398.4 eV enerjiye sahiptir. Bir eV (elektron-volt) enerji, bir elektron tarafından 1 voltluk potansiyel fark arasında hareket ederken kazanılan enerjidir. [87, 90, 91]

1.2.3. X-ışınları Üretimi ve Karakterizasyonu

X-ışınları, Şekil 14’te gösterildiği gibi bir vakum haznesindeki iki metal elektrottan oluşan bir X-ışını tüpünde üretilmektedir. Elektronlar, bir tungsten filaman katotunun ısıtıl-

masıyla üretilir. Katot yüksek bir negatif potansiyelindedir ve elektronlar toprak potansiyelinde olan anoda doğru hızlandırılır. Çok hızlı olan elektronlar, su soğutmalı anot ile çarpışırlar. Metal anoda çarpmanın etkisiyle elektronların enerji kaybı X-ışınları olarak kendini gösterir. Aslında elektron demetinin yalnızca küçük bir yüzdesi (% 1'den az) X-ışınlarına dönüştürülür; çoğunluk suyla soğutulmuş metal anoda ısı olarak aktarılır [91].



Şekil 14. Bir modern X-ışını tüpünün temel bileşenlerini gösteren şema. Pencere olarak X-ışınlarına çok geçirgen olduğu için berilyum kullanılır [91].

Hedeyten gelen ışınlar analiz edildiğinde, bunların farklı dalga boylarının bir karışımından oluştuğu ve dalga boyuna göre şiddetin değişiminin tüp voltajına bağlı olduğu bulunmuştur. Şekil 15 elde edilen çeşitli şiddet eğrilerini gösterir.

Bir elektron, tüm enerjisini tek bir hedef atom ile tek bir çarpışmada kaybederse, maksimum enerjili veya en kısa dalga boylu bir X-ışını fotonu üretilir. Bu dalga boyu kısa dalga boyu limiti (λ_{SWL}) olarak bilinir. 25 keV elektronlarla ışınlanmış bir molibden hedefi için Şekil 15'te gösterilmiştir. Denklem 2'den λ_{SWL} şöyle verilir;

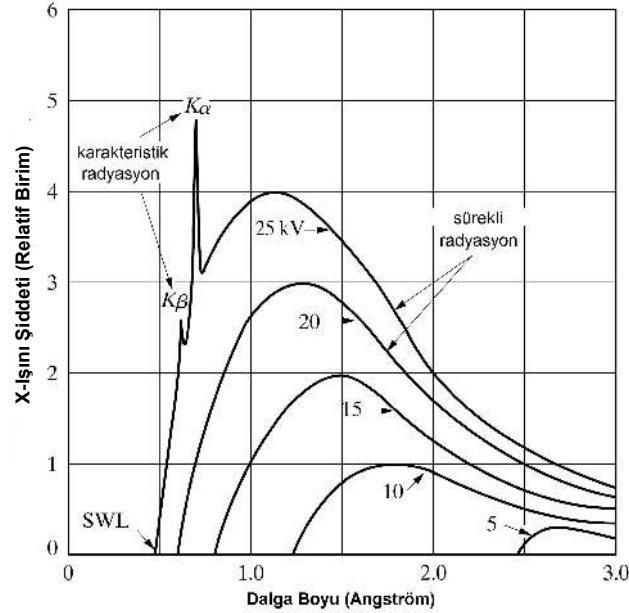
$$\lambda_{SWL}[\text{\AA}] = \frac{12398.4}{V} \quad (3)$$

Bu denklem, uygulanan voltaj V 'nin bir fonksiyonu olarak kısa dalga boyu limitini (Angström cinsinden) verir.

Bir metal anoda çarpan elektronlardan üretilen X-ışınlarının spektrumu iki ayrı kısma ayrılır. Elektronların yavaşlaması ve metal içinde aniden durması nedeniyle sürekli bir kı-

sım. Bu bremsstrahlung radyasyonu (Almanca bremsen frenleme demektir.) olarak bilinir ve tüpe uygulanan yüksek voltaja karşılık gelen maksimum bir enerjiye sahiptir. Bu tür radyasyon ışınlarına, polikromatik, sürekli veya beyaz radyasyon denir; ve beyaz ışık gibi, birçok dalga boyundaki ışınlardan oluşur. Bu geniş spektrumda üstüste bindirilen keskin bir çizgi spektrumudur. Bir atomla çarpışmada, gelen elektron bir atomik elektronun iç kabuklardan birinden çıkarılmasına da neden olabilir, bu da boşluk oluşturur. Başka bir elektronun bir dış kabuktan boşluğu doldurması ile gerçekleşen gevşeme (rölaksasyon), iki kabuk arasındaki enerjinin farkına eşit bir karakteristik enerjiye sahip bir X-ışını üretebilir. Bu, floresans radyasyonudur. Bu çizgilerin çok dar ve dalga boyları kullanılan hedef metalin karakteristiği olmasından dolayı bu çizgilere, karakteristik çizgiler denir. Bu çizgiler, K , L , M , vb., olarak adlandırılan birkaç gruba ayrılır. Artan dalga boyuna göre sıralandığında, tüm çizgiler birlikte hedef olarak kullanılan metalin karakteristik spektrumunu oluşturmaktadır.

Bir molibden hedefi için, K çizgileri yaklaşık $0.7 \text{ \AA}$ dalga boyuna, L çizgileri yaklaşık $5 \text{ \AA}$ ve M çizgileri daha uzun dalga boylarına sahiptir. Genellikle K çizgileri, X-ışını kırınımında kullanışlıdır, daha uzun dalga boyundaki çizgiler ise kolay absorbe edilir.



Şekil 15. Uygulanan voltaja göre Molibdenin X-ışını spektrumu (şematik) [93].

Tek renkli bir ışın gerektiren deneyler için, sıklıkla, Bremsstrahlung spektrumundan birkaç kat daha yoğun olan $K\alpha$ çizgisi kullanılır. Fakat 2π 'lik katı açığa yayılan fotonların yalnızca çok küçük bir kısmından, birkaç milli-radyankare'lik açısal ıraksaması gerektiren

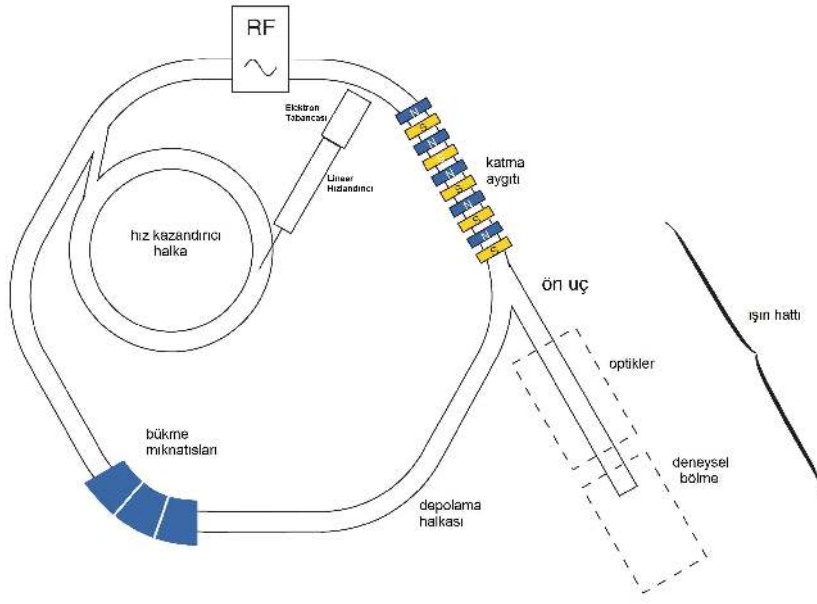
bir ışının varlığında faydalanılabilir. Ek olarak, çizgi kaynağı sürekli olarak ayarlanabilir değildir, bu nedenle deney için en uygun dalga boyu seçilemez veya taranamaz. Sinkrotron kaynaklarından üretilen X-ışınlarının bu dezavantajları yoktur ve standart laboratuvar kaynaklarındankinden çok daha yüksek bir parlaklığa sahiptirler [91–93].

1.2.3.1. Sinkrotron Radyasyonu ve Sinkrotron Radyasyon Kaynakları

Işık hızı c 'ye yakın bir hızda hareket eden ve manyetik alanların (hareket yönüne dikey) etkisi altında, hareket yönünü değiştirmek zorunda bırakılan elektronlar, sinkrotron radyasyonu olarak bilinen kendine özgü özellikleri olan ışık yayar. Sinkrotron radyasyonu adını belli bir tür parçacık hızlandırıcıdan alır.

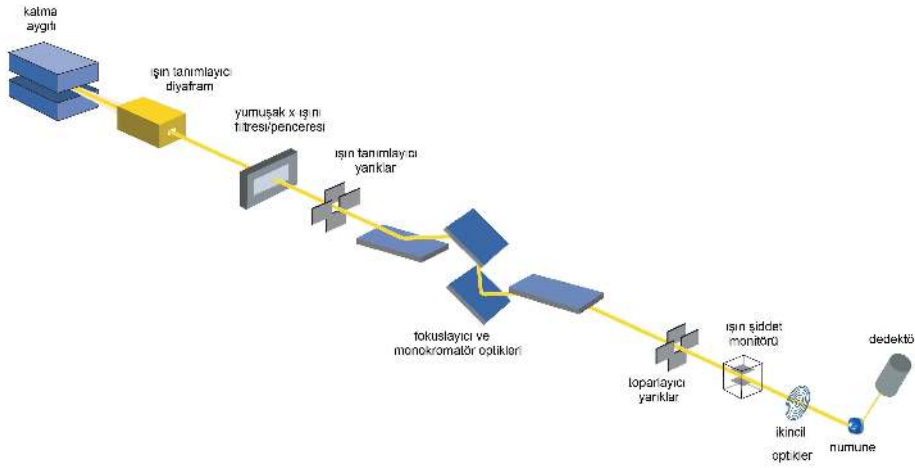
Bir sinkrotron tesisinde, bir kaynaktaki elektronlar (örneğin bir elektron tabancasında ısıtılmış filament), enerjileri birkaç milyon elektron volta (MeV) ulaşmaya kadar doğrusal bir hızlandırıcıda (linac) hızlandırılır ve daha sonra bir yükseltici halka vasıtasıyla giga elektron volt (GeV) mertebesine enerjileri artırılır. Sinkrotron ışınları, elektronları kapalı bir yörüngede tutmak için gereken bükme mıknatısları ile veya depolama halkasının düz kısımlarında bulunan zigzaglayıcı ve dalgalandırıcı gibi katma aygıtlarının olduğu, sinkrotron ışınının üretildiği depolama halkasına aktarılırlar. Bu aygıtlarda alternatif magnetik alan elektronları düz bir çizgi üzerinde ilerlemek yerine, salınımsal bir yörüngeyi takip etmeye zorlar.

Işın hattı, katma aygıtlarından (zigzaglayıcı veya dalgalandırıcı) ve bükme mıknatıslarından yayılan radyasyonu, emisyon eksenini üzerinde aşağı akış yönünde konumlandırılan ve çeşitli deney teknikleri için kullanılabilen bir dizi son istasyona iletir. Sinkrotron ışığının elektronlar tarafından yayılmasıyla kaybedilen enerji bir radyo frekansı (RF) kaynağı ile tamamlanır. Modern bir sinkrotron kaynağının önemli bileşenlerinin şematik görünümü Şekil 16'da görülebilir.



Şekil 16. Modern bir sinkrotron kaynağının önemli bileşenlerinin şematik görünümü [87].

Deneyler için en önemli bölümlerden biri, sonunda gerçekleştirilecek deneylere göre karakterize edilen ışın hatları'dır (Şekil17). Yukarıda tarif edildiği gibi ışın demeti depolama halkasına ve bükme mıknatıslarına teğetsel olarak katma aygıtlarının eksenleri boyunca ilerler. "Ön uç" olarak adlandırılan ışın hattının ilk bölümü, ışın hattı vakumunun depo halkası vakumundan izole edilmesi, foton demetinin optimizasyonu gibi çeşitli işlevlere ve güvenlik özelliklerine sahiptir; böylece ışın normal şekilde odaklanır ve/veya deney bölmesine girmeden önce optik bölmede monokromatik hale getirilir. Yüksek enerjili X-ışınları üreten bu ışın hatlarındaki, bölmeler, kurşun kaplamalı, kalın beton duvarlar kullanılarak zırhlanmıştır. Bu zırhlar kullanıcıları depolama halkasında üretilen X-ışınlarından, gama ışınlarından ve yüksek enerjili nötronlardan korumak için yapılmaktadır. Böylece bölmelerdeki deneyler, radyasyon alanı dışarısından ışın hattının amacına uygun olarak uzaktan yönetilebilmektedir.



Şekil 17. X-ışını sinkrotron ışın hattında bulunan tipik bileşenler [87].

1.2.3.1.1. Sinkrotron Tesislerinin Evrimi

1947’de keşfedilmesinin ardından, 1960’lı yıllarda ve 70’lerin başında ışığın öncül kullanımı, birinci kuşak sinkrotron radyasyon tesisleri olarak adlandırıldı. Bu makineler sinkrotron radyasyon çalışmaları için düşünülmemişti, ancak yüksek enerji fizik deneyleri için kullanıldı. 70’lerin ortalarında tamamen sinkrotron ışığına has tesisler inşa edildi. Sinkrotron ışığının çoğunlukla bükme mıknatısları tarafından üretildiği bu tesislere, ikinci nesil kaynaklar adı verilir; Ayrıca bu dönemde, zigzaglayıcı olarak bilinen yüksek manyetik alan katkı aygıtlarının kullanımı da başlamıştı. Daha sonra, düz kesimlere yerleştirilen zigzaglayıcı ve dalgalandırıcı gibi manyetik yapıların optimizasyonu, Avrupa Sinkrotron Radyasyonu Tesisi (E.S.R.F.) Şekil 18’de gösterilen gibi üçüncü kuşak kaynaklar olarak adlandırılan yeni sinkrotron radyasyon kaynaklarının gerçekleştirilmesini mümkün kıldı. Diğer sinkrotron kaynakları için karşılaştırmalar Tablo.1’de gösterilmiştir.

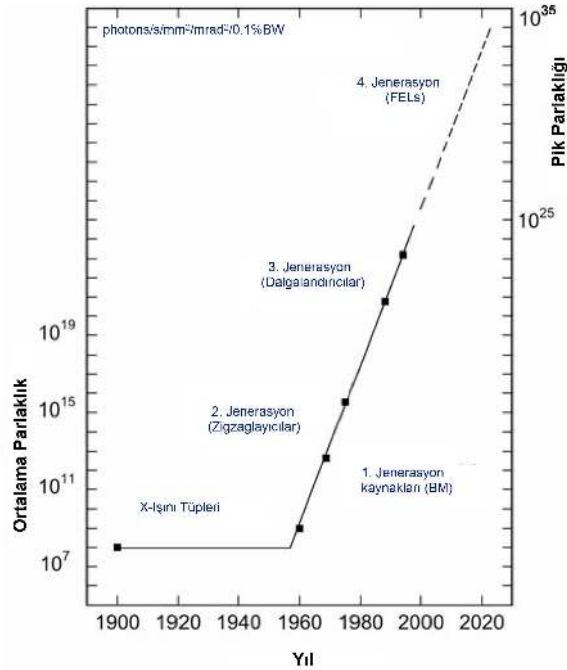
Gelişmiş tasarımlar ve üçüncü nesil ışık kaynaklarının ışın kontrolü sayesinde kaynak boyutu ve ıraksaması büyük ölçüde iyileşti. Günümüzde, görüntüleme veya mikroskopi ile ilgili olan çok sayıda deney için ışın çok küçük noktalara odaklanmalıdır ve bu nedenle amacına uygun bir sinkrotron ışınımı özelliği, birim kaynak alanı ve birim katı açısına başına spektral parlaklığı veya akı haline gelir. Dalgalandırıcılar yüksek parlaklık ışınımının mükemmel kaynaklarıdır. Bu, şekilde gösterilmiştir.



Şekil 18. Avrupa Sinkrotron Radyasyonu Tesisi (E.S.R.F.) Grenoble, Fransa) [94].

Şekil19’da zamanın fonksiyonu olarak yeni sinkrotron radyasyon kaynakları tarafından elde edilen parlaklık kazancı gösterilir; Büyüklükteki artış üçüncü nesil kaynaklar tarafından ışın kalitesinde elde edilen muhteşem ilerleme hakkında fikir verir.

Üçüncü nesil sinkrotron ışınım kaynaklarındaki gelişmelerin hala mümkün olmasıyla birlikte, Serbest Elektron Lazerlere (FELs) dayalı geliştirilen dördüncü nesil kaynaklar çok yüksek pik yoğunluğu ve parlaklığa sahip, çok kısa koherent ışık pulsaları üretebilmektedir.



Şekil 19. Farklı nesil depolama halkalarının ortalama parlaklığının karşılaştırılması. X-ışını tüplerinin ve X-ışını FEL’lerinin (Serbest Elektron Lazerleri) parlaklığı da eklenmiştir [95].

Tablo 1. Seçilen bazı üçüncü nesil sinkrotronların, depolama halkası enerjisine göre sıralanan önemli özellikleri [87].

Tesis, Ülke	Depolama Halkası Enerjisi [GeV]	Akım [mA]	Çevresi [m]	Emitters (x,y) [nm rad × pm rad]	Parlaklık [ph/s/mrad ² /mm ² /0.1% BW]	Yenileme
BESSY II, Almanya	1.7	100	240	6 × 100	5 × 10 ¹⁸	h
ALS, A.B.D.	1.9	400	198	6.8 × 8	3 × 10 ¹⁸	h
Elettra, İtalya	2-2.4	320	260	7 × 70	10 ¹⁹	h
SLS, İsviçre	2.4	400	288	5 × 2.8	4 × 10 ¹⁹	e
Anka, Almanya	2.5	200	110	50 × 400	10 ¹⁸	h
Soleil, Fransa	2.75	500	354	3.7 × 11	10 ²⁰	e
Diamond, İngiltere	3.0	300	562	2.7 × 27	3 × 10 ²⁰	e
ESRF, Fransa*	6.0	300	846	3.8 × 10	8 × 10 ²⁰	e
APS, A.B.D.	7.0	100	1104	3.0 × 25	8 × 10 ¹⁹	e
Spring8, Japonya	8.0	100	1436	2.8 × 6	2 × 10 ²¹	e
Petra-III, Almanya	6.0	100	2304	1.0 × 10	2 × 10 ²¹	e
MAX-IV, İsveç†	3.0	500	528	0.17 × 9	2.2 × 10 ²¹	e
NSLS-II, A.B.D.†	3.0	500	792	0.6 × 8	3 × 10 ²¹	e

*2010 yükseltilmesinden sonra.

†2010'da dizayn/yapım aşamasında.

1.2.3.1.2. Sinkrotron Radyasyonunun Özellikleri

Sinkrotron radyasyonunun temel özellikleri şunlardır:

1. Yüksek şiddet;
2. Kızılötesinden sert X-ışını bölgesine kadar çok geniş ve sürekli spektral aralık ;
3. Doğal dar açısal kolimasyon;
4. Yüksek derecede kutuplaşma;
5. Pulsu zaman yapısı;
6. Elektron ışınının enine kesitine bağlı olarak kaynağın yüksek parlaklığı (Şekil 19) ve radyasyonun yüksek derecede kolimasyonu;
7. Ultra yüksek vakum ortamı ve yüksek ışın demeti stabilitesi;
8. Tüm özellikler kantitatif olarak değerlendirilebilir.

Bu özelliklerden herhangi biri sinkrotron radyasyonunu önemli bir deney aracı yapacaktır. Hepsinin birleşimi onu çok çeşitli bilimsel ve teknolojik uygulamalar için eşsiz ve olağanüstü bir kaynak yapar. [87, 92, 95]

1.3. X-ışınlarının Maddeyle Etkileşimi

1.3.1. Giriş

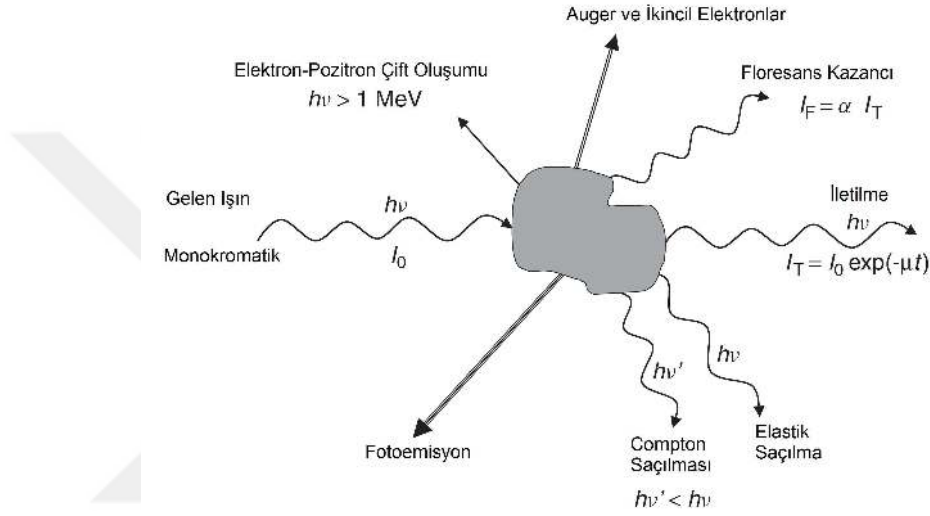
X-ışını fotonu madde ile iki yoldan biriyle etkileşir: elastik veya inelastik olarak saçılabilir; soğurulabilir, bu durumda elektronlar veya daha düşük enerjili fotonlar yayılabilir. Yukarıdaki durumların hiçbiri meydana gelmezse, foton örnek içerisinden geçip gider.

Bir ortamdaki X-ışınları için birincil saçılma parçacığı elektron'dur. Klasik olarak, elastik saçılma (Thomson saçılımı), bir elektronun gelen elektromanyetik alan tarafından sinüzoidal olarak hızlandırılması ve ışığı tamamen aynı frekansta yeniden yayması durumunda oluşur; bu nedenle süreç esnektir. Bununla birlikte, bir elektronun elektromanyetik radyasyonla uyarılmasının kuantum-mekaniksel tanımlanmasında, kinetik enerji elektrona aktarılarak düşük bir enerjiye sahip saçılmış foton ile sonuçlanabilir. Bu inelastik süreç Compton etkisi olarak adlandırılır.

Soğurma olayı, gelen bir X-ışını fotonu absorbe edildiğinde ve bir elektron atomdan

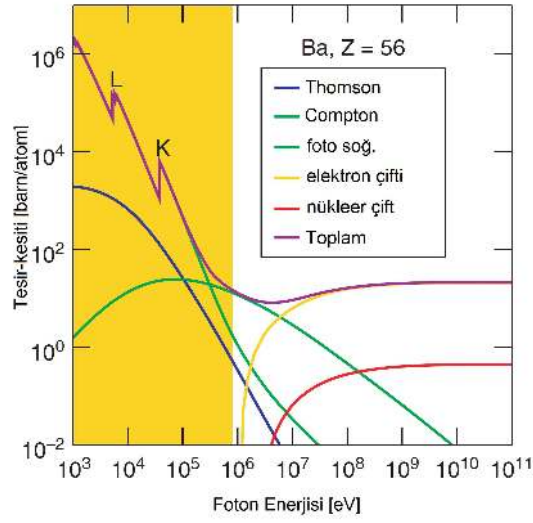
fırlatıldığında (fotoelektrik soğurma) gerçekleşir. Bu, daha düşük seviyelerde boşluklar bırakır ve kısa süre sonra üst bir kabuktan gelen bir elektron tarafından doldurulur. Gevşemeden sonra fazla enerji, ya floresans süreci olarak adlandırılan bir X-ışını foton emisyonu ya da Auger emisyonu süreci olarak adlandırılan ikinci bir elektronun (Auger elektronu) fırlatılması ile uzaklaştırılabilir [87, 90, 92]. Bu olaylar şematik olarak Şekil 20’de gösterilmiştir.

X-ışınlarının madde ile etkileşimini içeren süreçler için tesir kesitleri, elemental baryum örneği için Şekil 21’de gösterilmektedir.



Şekil 20. X-ışınlarının madde ile etkileşimi. Bir katının veya sıvının yüzeyi (ve arayüz) bölgeleri külçe yapının özelliklerinden önemli derecede farklı olabilen fiziksel özellikler ve yapılarla karakterize edilir. X-ışınları elastik veya inelastik olarak saçılabilir veya soğrulur. Yukarıdaki durumlardan hiçbiri meydana gelmezse foton örnek içerisinde geçip gider [87].

Sinkrotron ışını kullanılan uygulamalar için sadece fotoelektrik soğurma (dominant), elastik Thomson saçılımı ve (daha az oranda) ve inelastik Compton saçılması önemlidir. Foto-elektrik soğurma katsayısı ile toplam zayıflatma katsayısı $\mu(E)$ 'ye yaklaşım yapabiliriz [95].



Şekil 21. Ba elementi için X-ışınının madde ile etkileşimini de içeren çeşitli süreçler için tesir-kesitleri. Tesir kesiti birimi "barn" 10^{-24} cm^2 'dir. Sarı bölge, sinkrotron kaynakları tarafından kapsanan üst enerji aralığını göstermektedir (bu da birkaç meV'a kadar aşağı doğru devam eder). Bu aralıkta, fotoelektrik soğurma (burada Ba'nın K ve L kenarları işaretlemiştir) ve elastik (Thomson) saçılımı dominanttır. İnelastik (Compton) saçılımda yaklaşık 30 keV'nin üzerinde etkin hale gelmektedir [87].

1.3.2. X-ışını Soğurma ve X-ışını Soğurma Spektroskopisi

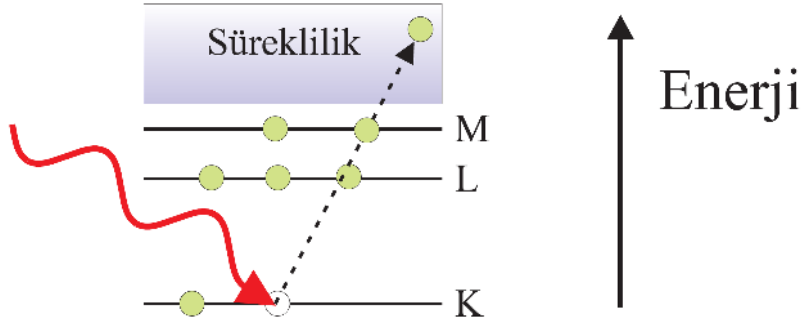
Soğurma süreci Şekil 22'de resmedilmiştir. Bir X-ışını fotonu bir atom tarafından absorbe edilir ve fazla enerji, atomdan fırlatılan ve atomu iyonize bırakan bir elektrona aktarılır.

Bu süreç fotoelektrik soğurma olarak bilinir. Nicel olarak, soğurma enerjiye bağlı lineer soğurma katsayısı $\mu(E)$ ile verilir. Tanım gereği, $\mu(E)dz$, yüzeyden z derinlikteki sonsuz küçük dz tabaka boyunca ışının zayıflatılmasını ifade eder (Şekil 23). Dolayısıyla, örnek boyunca yoğunluk $I(z)$, ifadesi aşağıdaki gibi verilir;

$$-dI = I(z)\mu(E)dz \quad (4)$$

ve böylece diferansiyel denklem ortaya çıkar,

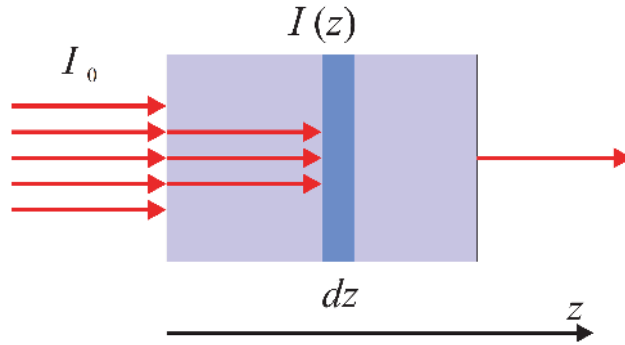
$$\frac{dI}{I(z)} = -\mu(E)dz \quad (5)$$



Şekil 22. Bir atomun şematik enerji seviyesi diyagramı. Anlaşılması için en düşük üç kabuğun enerjisi belirtilmiştir; geri kalanlar süreklilik içinde birleştirilir. Fotoelektrik soğurma süreci; Bir X-ışını fotonu absorbe edilir ve bir elektron atomdan fırlatılır [92]

Denklemin çözümü $z = 0$ 'da gelen ışın şiddeti $I(z = 0) = I_0$ koşulu sağlanarak bulunur, böylece

$$I(z) = I_0 e^{-\mu(E)z} \quad (6)$$



Şekil 23. Soğurma nedeniyle bir numuneden geçen X-ışınının zayıflatılması. Zayıflama, karakteristik doğrusal zayıflatma uzunluğu $1/\mu(E)$ ile üstel bir bozunumu izler. Burada $\mu(E)$ enerjiye bağlı X-ışını soğurma katsayısıdır [92].

Dolayısıyla, $\mu(E)$, numune ile veya numune olmadan, ışın yoğunluklarının oranı olarak deneysel olarak belirlenebilir. İnce tabaka içindeki soğurma olaylarının sayısı W , I ve birim alan başına atomların sayısı ile orantılıdır; $\rho_a dz$. Burada ρ_a atom numarası yoğunluğudur. Orantısal faktör tanım gereği elementin atomik soğurma tesir kesitidir, σ_a , böylece

$$W = I(z)\rho_a dz \sigma_a = I(z)\mu(E)dz \quad (7)$$

ve burada son adımda Denklem. 4 'ten faydalanıldı . Böylece soğurma katsayısı σ_a ile aşağıdaki gibi ilişkilendirilir;

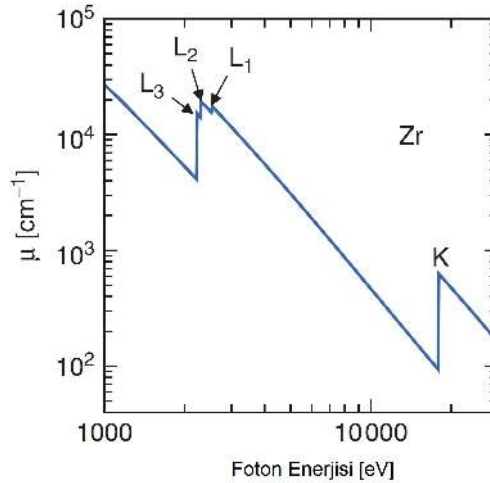
$$\mu(E) = \rho_a \sigma_a = \left(\frac{\rho_m N_A}{A} \right) \sigma_a \quad (8)$$

burada ρ_a , N_A , ρ_m ve A sırasıyla atomik sayı yoğunluğu, Avogadro sayısı, kütle yoğunluğu ve atomik kütleyi simgeler. Daha genel olarak soğurma tesir kesiti cm^2g^{-1} biriminde aşağıdaki gibi verilir,

$$\sigma_a [\text{cm}^2\text{g}^{-1}] = \frac{N_A}{A} \sigma_a [\text{cm}^2] = \frac{\mu}{\rho_m} \quad (9)$$

Enerjiye bağlı soğurma katsayısı $\mu(E)$ elemente özgüdür ve güçlü bir şekilde X-ışını enerjisi E 'ye, soğurucu atom sayısı Z 'ye, yoğunluk ρ 'ya ve atomik kütleye bağlıdır $\mu(E) \sim \rho Z^4 / AE^3$ (Victoreen Deneysel Yasası)

Bu nedenle, $\mu(E)$ artan foton enerjisi ile azalır. Foton enerjisi kor elektronun bağlanma enerjisine eşit olur veya aşarsa fotonun yok edilmesi ile bir fotoelektron ve bir kor boşluğundan oluşan yeni bir soğurma kanalı elde edilebilir. Bu, soğurma katsayısında keskin bir artışa neden olur ve bu durum şematik olarak Şekil 24'te K- ve üç farklı L- kenarı için görülmektedir.

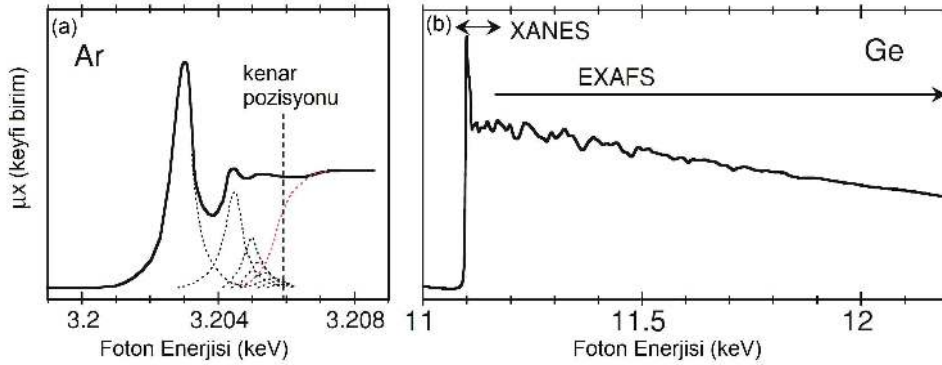


Şekil 24. Zr'un soğurma katsayısı μ K ve L-kenarlarını içerecek şekilde gösterilmiştir. L-kenarı 2s, 2p_{1/2} and 2p_{3/2} seviyelerinden iyonlaşmayla ilgili olarak üç bileşenden oluşur. Bunlar sırasıyla L₁, L₂ ve L₃ olarak isimlendirilir. [87]

Soğurma kenarı üzerinde foton enerjisi ve bağlanma enerjisi arasındaki fark, fotoelektronun kinetik enerjisine dönüştürülür ve $\mu(E)$ artan foton enerjisi ile azalmaya devam eder. 10^{-15} s mertebesinde kısa bir süre sonrasında, kor-boşluk yüksek enerji durumundaki bir elektron tarafından doldurulur. İlgili enerji farkı X-ışını floresans veya Auger elektron emisyonu süreçleriyle salınır.

1.3.2.1. X-ışını Soğurma İnce Yapısı (XAFS)

Soğurma katsayısı $\mu(E)$, bazı normalizasyon işlemlerinden sonra, X-ışını Soğurma İnce Yapı (XAFS)'ı sergiler. İzole atomlar (asal gazlar, metalik buharlar) için, XAFS kenar çevresinde birkaç eV ile sınırlıdır ve kor elektronunun dolu olmayan bağlı seviyelere geçişlerini yansıtır (Şekil 25 (a)). Moleküler gazlarda ve yoğun sistemlerde, XAFS soğurucu atomu çevreleyen atomların varlığından güçlü bir şekilde etkilenir ve kenardan sonra 1 keV'a kadar genişletilebilir (Şekil 25 (b)). Geleneksel olarak XAFS'nin farklı bölgeleri ayrı incelenir:



Şekil 25. (a) Argon K- ve (b) Germanyum K-kenarlarını için ince yapılar [95].

(i) Kenar çevresinde birkaç eV ile sınırlı ön kenar ve kenar bölgesi.

(ii) Kenardan 30-50eV civarındaki yapıya XANES (X-ışını Soğurma Yakın Kenar Yapısı) veya NEXAFS (Yakın Kenar X-ışını Soğurma İnce Yapısı) adı verilir. XANES'den (ön kenar ve kenar bölgeler dahil olmak üzere) lokal elektronik ve geometrik yapı hakkında bilgi elde edilebilir.

(iii) EXAFS (Genişletilmiş X-ışını Soğurma İnce Yapısı), XANES bölgesinden tipik olarak 1 keV'a kadar uzanan ince yapıdır. EXAFS, verilen atom türlerini çevreleyen lokal

geometrik yapı hakkında bilgi içerir. EXAFS'ın fiziksel mantığı ve teorisi günümüzde XANES'den daha iyi anlaşılmış ve yorumlanmıştır.

1.4. EXAFS (Genişletilmiş X-Işını Soğurma İnce Yapısı) ve Teorik Altyapısı

1.4.1. Giriş

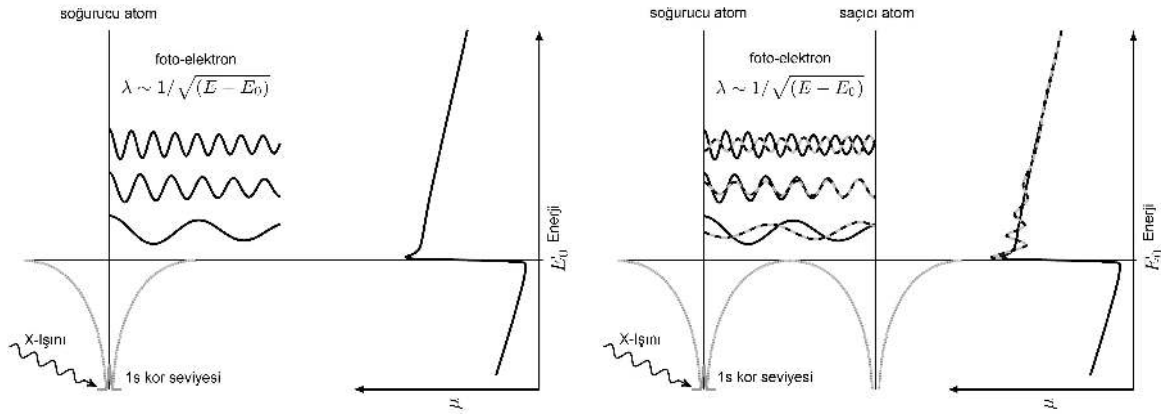
Genişletilmiş X-ışını Soğurma İnce Yapısı (EXAFS) sinyali, yukarıda gösterildiği üzere soğurma kenarının yaklaşık 50 eV'den başlayıp yaklaşık 1 keV'a kadar uzanan X-ışını soğurma katsayısındaki salınımları belirtir. EXAFS sinyalinin yorumlanması ve analizi, önce Sayers, Stern ve Lytle tarafından 1971'de yayınlanan makalesinde sunuldu [96]. EXAFS kısmen, yeni araştırmalar için karşılaştırma imkanı sağlayan iyi karakterize edilmiş bileşiklerin, spektrum referans kütüphanelerine dayanmaktadır. Bununla birlikte, (XANES'in aksine) çoklu saçılmanın EXAFS için önemsiz olması nedeniyle EXAFS teorisi iyi tanımlanmış ve deneysel karşılaştırma imkanı verebilmektedir.

EXAFS ile ilişkili olan fotoelektronlar, birkaç Angström'lük sahip ortalama serbest yola sahiptir ve dolayısıyla EXAFS, yalnızca soğurucu atomun çok yakın komşularını inceleyebilir. Bu nedenle, malzemelerin kısa menzilli yapısı hakkında bilgi veren EXAFS, kristalimsi olmayan katılar ve sıvılar için önemli bir tekniktir. Ayrıca EXAFS sıvıları, atomik kümeleri, biyolojik materyalleri, düşük konsantrasyonlu safsızlıkları ve katalizörleri araştırmak için de çokça kullanılır; hatta düzgün düzenlenmiş yapılar için de kullanılabilir ve bu nedenle kırınım tekniklerini tamamlayıcıdır. EXAFS duyarlılığı tipik olarak milyonda 100 ppm'in altındadır ve araştırılan elemente bağlı olarak 10 ppm'e kadar düşük olabilir.

Yüzey bölgeleri, ilk beş ya da bir tek tabakayı içeren, malzeme bilimcileri için son derece ilginçtir çünkü normalde reaksiyonlar ve fiziksel değişimler burada gerçekleşir.

Kimyasal ve fiziksel soğurma, korozyon, katalitik süreçler, rekonstrüksiyonlar ve yüzey alaşımlama ve segregasyon, yoğun madde örneklerinin sadece yüzey bölgesinde yer alan etkileşimlerinin tipik örnekleridir. Bununla birlikte, EXAFS normalde hacimsel bir tekniktir. Yüzey hassasiyetini elde etmek için, yüzey-EXAFS (SEXAFS), yüzey duyarlıdır ve algılama tekniklerini kullanır; bunların en yaygın olanı, Auger elektron spektroskopisi'dir (AES)[87]

EXAFS Teorisi ilke olarak basittir. Fotoelektrik etkide, Şekil26 (a) E enerjili bir X-ışını



Şekil 26. (a) İzole bir atom için fotoelektrik süreç yoluyla X-ışını soğurmanın şematik gösterimi. X-ışınlarının enerjisi, sıkı bir şekilde bağlı çekirdek elektron seviyesinin enerjisinin, E_0 , hemen üzerine yükseldiğinde soğurma ihtimali keskin bir yükselişe sahiptir-bir kenar sıçraması. Soğurma sürecinde sıkı bağlanmış kor seviyesi yok edilir ve bir fotoelektron oluşur. Fotoelektron, dalga boyu $1/\sqrt{(E - E_0)}$ ile orantılıdır ve dalga halinde hareket eder. (b) EXAFS sinyalinin yaratılması. X-ışınlarının soğurulması ile vakum sürekliliğine yükseltelen fotoelektronlar komşu atomlar tarafından kısmen saçılabilir. Elektron dalgı vektörü k 'ya bağlı olarak, giden dalga ile saçılan dalga arasındaki girişim, yapıcı veya tahrip edici olabilir, bu da soğurma spektrumunun modülasyonu ile sonuçlanır [87, 97].

E_0 bağlanma enerjisine sahip belirli bir atomun çekirdek seviyesinde bir elektron tarafından soğrulur. X-ışınından bu bağlanma enerjisini aşan herhangi bir enerji soğurucu atomdan uzaklaşan bir fotoelektrona verilir. Bir dalga olarak fotoelektronun dalgaboyu $1/\sqrt{(E - E_0)}$ ile orantılıdır. Fotoelektronun dalga boyu yaygın olarak, $k = 2\pi/\lambda$ ile tanımlanmaktadır ; ayrıca $k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2}$ olarak verilir; Burada, m_e elektronun kütlesi, E enerji, E_0 , fotoelektronun bağlanma enerjisi ve $\hbar$, Planck sabitidir [97, 98]. Aşağıdaki şekil izole bir atomun soğurması için tanımlanmıştır (Şekil 26(a)).

İnce yapının doğası, uyarılan fotoelektronların çevrelerindeki atomlar tarafından saçılmasından gelir. EXAFS bölgesinde, gelen X-ışınlarının enerjisi arttıkça, fotoelektronun kinetik enerjisi, yani bağlanma eşiğinin üzerindeki fazla enerji artar. Komşu atomların varlığı giden ve geri yansıyan fotoelektron dalgaları arasındaki girişim nedeniyle soğurma katsayısının modülasyonuna neden olur. Net sonuç, yıkıcı ve yapıcı girişimlerin değişimine bağlı olarak, fotoelektronun dalga boyunun ve sinyalinin modülasyonu ile azalması şeklinde olur (Şekil 26(b)). Özünde, EXAFS, spektroskopik olarak dedekte edilen bir saçılım sürecidir. Bu girişimler, soğurma katsayısından elde edilen k 'nın fonksiyonu olan sinüzoidal salınımlar üretir. [98]

1.4.2. Temel EXAFS Teorisi

1.4.2.1. Bir Atomun Elektromanyetik Alan ile Etkileşimi

Amacımız, soğurma katsayısı $\mu(\omega)$ veya eşdeğer soğurma tesir kesitinin $\sigma_a(\omega)$ frekans bağımlılığının, maddenin yapısal ve dinamik özellikleri ile ilişkisini ifade etmektir. Bu amaca yönelik olarak, bir atom tarafından bir fotonun soğurulmasının genel problemini düşünerek başlıyoruz.

X-ışını soğurma sürecini tanımlamak için bir atom ile elektromanyetik alan arasındaki etkileşimi göz önüne almalıyız. Soğurma süreci, bütün sistemin başlangıç durağan durumundan son durağan duruma geçişine karşılık gelir. Geçiş sırasında, elektromanyetik alanın bir fotonu ortadan kalkar ve enerjisi $\hbar\omega$, atomu uyarmak veya iyonize etmek için kullanılır. Bütün sistemlerin başlangıç ve son durumları aynı enerjiye sahiptir. İzole edilmiş bir atom için harici bir pertürbasyon yokluğunda, Hamiltonyen aşağıdaki gibi verilir,

$$H_0 = \sum_j \frac{\mathbf{P}_j^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (10)$$

Toplamın tüm elektronların üzerinde olduğu yerde, $\mathbf{P}_j$, j elektronun momentumudur ve V Coulomb etkileşimi potansiyel enerjisidir. Atom elektromanyetik alana yerleştirildiğinde, izole edilmiş atomun Hamilton operatörü Denklem 10 değiştirilmelidir.

Elektromanyetik alanın madde ile olan etkileşimi için elektrostatik kaynak olmayan bir radyasyonda $\phi(\mathbf{r}, t) = 0$ ve $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ (Coulomb ayarı veya radyasyon ayarı) seçimleri vektör ve skaler potansiyeller $\mathbf{A}$ ve ϕ 'nin en uygun seçimleridir.

Radyasyon ayarı içinde elektromanyetik dalgalarla ilgili tüm bilgiler, vektör potansiyeli $\mathbf{A}$ içerisinde yer almaktadır. Monokromatik bir elektromanyetik dalga için vektör potansiyelinin zaman ve mekan ilişkisi şu şekilde verilir:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \hat{\eta} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) = \frac{1}{2} \mathbf{A}_0 \hat{\eta} [e^{i\omega t} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}] \quad (11)$$

Burada $\hat{\eta}$ polarizasyon birim vektörüdür ($\mathbf{A}$ ve $\mathbf{E}$ yönünde) ve k dalga vektörü olup yönü, dalganın yayılım yönünde olup modülü $k = 2\pi/\lambda$ 'dır. Buna ek olarak, elektron spi-

ninin manyetik alanla olan rölativistik etkileşimi ihmal edilirse Hamiltonyen şu hali alır:

$$H = \sum_j \left\{ \frac{1}{2m} [\mathbf{P}_j + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)]^2 \right\} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (12)$$

Burada $\mathbf{P}_j$ j 'inci elektronun genelleştirilmiş momentumudur (koordinat gösteriminde $-i\hbar\nabla_j$ halini alır). Binomun karesi $[\mathbf{P}_j + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)]^2$ hesaplandığında, Hamiltonyen iki terimin toplamına ayrışır, Denklem. 10 ile aynı ifadeye sahip olan pertürbe olmayan hamiltonyen H_0 , ve etkileşim hamiltonyeni H_I :

$$H = H_0 + H_I \quad (13)$$

İkinci terim H_I elektromanyetik alanın elektronlarla etkileşimini tanımlar ve iki terimin toplamından oluşur:

$$H_I = H_{I1} + H_{I2} = \frac{e}{m} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \cdot \mathbf{P}_j + \frac{e^2}{2m} \sum_j \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_j, t) \quad (14)$$

Radyasyon ayarı, $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ ile komüte olduğundan, klasik çarpımın komütasyonu $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A}$ 'ın korunduğunu gösterir; radyasyon ayar'ında, $\mathbf{P} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$. Denklem 14'teki iki terim farklı büyüklüklere sahiptir ve farklı olguları tanımlar

1. Birinci terim H_{I1} $\mathbf{A}$ 'da lineer'dir. Bir fotonun yok edildiği (soğurma) veya yaratıldığı (emisyon) olgusunu açıklar. Bu terimin etkileşimde birinci seviyede olduğu söylenebilir.

2. İkinci terim H_{I2} $\mathbf{A}$ 'da quadratik'tir. iki fotonun dahil olduğu olguları açıklar, örneğin saçılma olgusu veya iki-foton soğurma veya emisyon. Bu terim genelde birinci terimden zayıftır ve etkileşimde ikinci dereceden olduğu söylenebilir. Aşağıda, sadece Denklem 14'ün ilk terimi H_{I1} ele alınmaktadır.

1.4.2.2. Altın Kural ve Ek Yaklaşımlar

Schrödinger denkleminin çözümü yerine , etkileşimin etkisi olarak atomun ilk durağan başlangıç taban durumundan $|\psi_i\rangle$ iyi tanımlanmış son durağan duruma $|\psi_f\rangle$ evrilme

ihtimalini değerlendirmekle ilgileniyoruz.

Soğurma katsayısı $\mu(\omega)$ (S.I. birim sisteminde) şu şekilde tanımlanabilir:

$$\mu(\omega) = n\sigma_a(\hbar\omega) = (2\hbar/\epsilon_0\omega A_0^2 c)n \sum_f w_{fi} \quad (15)$$

Burada n birim hacimdeki atom sayısı, σ_a atomik soğurma tesir kesiti, $\epsilon_0\omega A_0^2 c/2\hbar$ foton akısı (A_0 elektromanyetik alanın vektör potansiyelinin büyüklüğü) ve w_{fi} birim zamanda başlangıç durumu $|\psi_i\rangle$ 'dan son durum $|\psi_f\rangle$ 'e geçiş olasılığıdır (geçiş oranı).

Zamana bağlı pertürbasyon teorisinin Altın Kuralı uyarınca, geçiş oranı w_{fi} başlangıç ve son durağan durumlar $|\psi_i\rangle$ ve $|\psi_f\rangle$ arasında bir matris elemanın terimleri olarak ifade edilebilir. Elektromanyetik alanın sinüsoidal bir zaman bağılılığı aşağıdaki şekilde verilir;

$$w_{fi} = (\pi e^2 A_0^2 / 2\hbar m^2) \left| \langle \psi_f | \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j \cdot \hat{\eta} | \psi_i \rangle \right|^2 \rho(E_f) \quad (16)$$

burada toplam, atomun içindeki tüm elektronlar üzerindendir; $\mathbf{p}_j$ j 'inci elektronun eşlenik momentumudur, $\hat{\eta}$ ve $\mathbf{k}$ sırasıyla polarizasyon birim vektör ve elektromanyetik alanın dalga vektörüdür ($k = 2\pi/\lambda$), ve $\rho(E_f)$ son süreklilik durumlarının yoğunluğudur, $E_f = E_i + \hbar\omega$.

Denklem 16'da verilen matris elemanlarının hesaplanması bir dizi ek yaklaşımla sadeleştirilmiştir.

1.4.2.2.1. Bir-Elektron Yaklaşımı

EXAFS, giden ve gelen foto-elektron dalga fonksiyonlarının koherent süperpozisyonundan kaynaklanmaktadır. Dikkatimizi, sadece bir çekirdek elektronun durumunu değiştirdiği ve geriye kalan $N - 1$ elektronun (pasif elektronlar) çekirdek-boşluk çevresinde yörüngelerini rölakse ettiği, sözde elastik geçişlere odaklayalım. Olası diğer esnek olmayan geçişlerde, birincil çekirdek uyarımına, dış elektronların uyarılması eşlik eder (shake-up ve shake-off süreçleri), böylece X-ışını enerjisi uyarılmış tüm elektronlar üzerinden dağıtılır. Ölçülen soğurma katsayısı, elastik ve inelastik katkılar toplamıdır. $\mu(\omega) = \mu_{el}(\omega) + \mu_{inel}(\omega)$

Elastik katkı;

$$\mu_{el}(\omega) \propto \left| \langle \psi_f^{N-1} \psi_f | e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\eta} \cdot \mathbf{p} | \psi_i^{N-1} \psi_i \rangle \right|^2 \rho(\epsilon_f) \quad (17)$$

burada ψ^{N-1} pasif elektronların dalga fonksiyonlarının Slater determinantıdır. Etkileşim Hamiltoniyeni sırasıyla ψ , $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$ ve ϵ_f dalga fonksiyonu, vektör pozisyonu, momentum ve son enerjiye sahip bir elektron üzerinden işler.

1.4.2.2. Elektrik Dipol Yaklaşımı

μ_{el} 'in hesaplanması Denklem 17'deki exponansiyel ifadenin açılımı ve ilk terimin kesilmesiyle sadeleştirilebilir:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - (\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2/2! \dots \simeq 1 \quad (18)$$

Elektrik dipolü yaklaşımı $|\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}|^2 \ll 1$ olduğunda yani radyasyon dalga boyu sistemin boyutundan daha büyük olduğunda makuldür. Tek elektronlu yaklaşımda, elektromanyetik alan sadece uzantısı X-ışını dalga boyundan daha küçük olan bir çekirdek yörüngesiyle etkileşime girer. Elektrik dipol yaklaşımı genellikle EXAFS'ın yorumlanması için uygundur.

Elektrik dipol yaklaşımında, Denklem. 17 alternatif olarak $|\langle\phi_i|\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{p}|\phi_f\rangle|^2 = m\omega^2 |\langle\phi_i|\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{r}|\phi_f\rangle|^2$ ifadesinin yardımıyla aşağıdaki gibi dipol uzunluk formunda ifade edilebilir;

$$\mu_{el}(\omega) \propto \omega^2 \left| \langle \psi_f^{N-1} \psi_f | \hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{r} | \psi_i \psi_i^{N-1} \rangle \right|^2 \rho(\epsilon_f) \quad (19)$$

Dipol yaklaşımında açıl momentum seçim kuralları şöyledir:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta s = 0, \quad \Delta j = \pm 1, 0, \quad \Delta m = 0 \quad (20)$$

Bir elektron geçişleri için, seçim kuralı $\Delta l = \pm 1$ aşağıdaki şartları ifade eder: (a) başlangıç kor durumunun s simetrisi varsa ($l = 0$, K ve L_1 kenarları için), son durum p simetrisine ($l = 1$) sahiptir; (b) başlangıç kor durumunun p simetrisi varsa ($l = 1$, L_2 ve L_3 kenarları için) son durum hem s hem de d simetrisinde olabilir (sırasıyla, $l = 0$ veya $l = 2$). Denklem 18 açılımının yüksek dereceli terimleri nedeniyle, dipol yasaklı geçişler, bazen ön kenar ve kenar ince yapısına ihmal edilemez katkılar sağlayabilir.

1.4.2.2.3. Ani Yaklaşım

EXAFS bölgesinde, foto-elektron enerjisi, soğurucu atomun pasif elektronlarıyla olan etkileşimi ihmal edilecek kadar yüksektir. Ani yaklaşımda, atomik dalga fonksiyonları, aktif elektronların ψ_i ve ψ_f ve pasif elektronların ψ_i^{N-1} ve ψ_f^{N-1} bileşenlerine ayrılabilir:

$$\mu_{el}(\omega) = n\sigma_{el} = n(\pi e^2 \omega / \epsilon_0 c) |\langle \psi_f | \hat{\eta} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 S_0^2 \rho(\epsilon_f) \quad (21)$$

burada S_0^2 faktörü;

$$S_0^2 = \left| \langle \psi_f^{N-1} | \psi_i^{N-1} \rangle \right|^2 \quad (22)$$

pasif elektronların dalga fonksiyonlarının süperpozisyon integralidir. Genellikle $S_0^2 \simeq 0.7-0.9$ 'dur. Fotoelektrik soğurma için bir toplam kuralı sayesinde, pasif elektronların herhangi bir rahatlama tabi olmadığı hipotezde, yani $S_0^2 = 1$ elastik ve inelastik katkıların toplam soğurma katsayısı $\mu(\omega)$, Denklem 21'deki bir elektron elastik soğurma katsayısına denk gelir. Böylece, süperpozisyon integralinin gerçek değerinin $S_0^2 < 1$ olması ile, elastik geçişler nedeniyle toplam soğurmanın kesrini ölçer.

Denklem 21' e göre, soğurma katsayısının ince yapısı $\mu_{el}(\omega)$ foton enerjisinin fonksiyonu $\hbar\omega$ olarak başlangıç durumunun kor pozisyonunda evrilen $|\psi_i\rangle$ son durağan fotoelektron durumunun varyasyonunu yansıtır $|\psi_f\rangle$. $|\psi_f\rangle$ ise yapısal bilgi içeren son durumdur

Moleküllerde ve yoğun maddelerde fotoelektron son durumu $|\psi_f\rangle$ 'in hesaplanması çeşitli farklı yollardan olabilir. XAFS için en etkin yaklaşım, tüm enerji aralığı üzerinden, kenardan EXAFS'a, bütünleşik açıklamaya izin veren, çoklu saçılma (MS) formalizmidir.

EXAFS bölgesinde yapısal ve termal efektif parametrisasyona imkan sağlayan tekil saçılma yaklaşımı (SS) ile uygulama basitleştirilebilir. Somutluk için burada bir K kenarının soğurma katsayısına katkısını göz önünde bulunduruyoruz.

1.4.2.3. EXAFS Fonksiyonu ve Yaklaşık Çıkarımı

EXAFS salınımları, Şekil 25 (b)'de görüldüğü gibi foto-elektron dalga vektörü $k = (2\pi/\lambda)$ 'nın büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak uygun şekilde temsil edilmektedir:

$$k = \sqrt{(2m/\hbar^2)\epsilon_f} = \sqrt{(2m/\hbar^2)(\hbar\omega - E_b)} \quad (23)$$

burada ϵ_f fotoelektron enerjisi ve E_b kor elektron bağlanma enerjisidir.

Elastik soğurma katsayısı için eşitlik ifadesi Denklem.21'i ele alalım ve $S_0^2 = 1$ olduğunu varsayalım ayrıca inelastik geçişlerin ihmal edilebilir olduğunu kabul edelim (Katkıları daha sonra hesaba katılacaktır). EXAFS bölgesinde son durumların yoğunluğu $\rho(\epsilon_f)$ enerji ile yavaşça değişir, böylece EXAFS salınımları tamamen matris elemanı tarafından tanımlanmaktadır.

Eğer soğurucu atom izole edilmişse (monatomik gazlarda olduğu gibi), son durum $|\psi_f^0\rangle$ sadece bir giden dalgadır. Karşılık gelen soğurma katsayısı

$$\mu_0(\omega) \propto \left| \langle \psi_f^0 | \hat{n} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (24)$$

ile verilir ve buna Atomik soğurma katsayısı denir ilave olarak Victoreen deneysel yasasına göre, foton enerjisi $\hbar\omega$ 'nın bir fonksiyonu olarak monoton şekilde azalır.

Soğurucu atom izole değilse (moleküler gazlarda ve yoğun sistemlerde olduğu gibi) foto-elektron, etrafındaki atomlarla etkileşebilir ve saçılmaya maruz kalır. EXAFS bölgesi içinde, fotoelektron enerjisi, elektron-atom etkileşme enerjisinden çok daha büyüktür. Böylece etkileşim son durumda zayıf bir pertürbasyona neden olur. $|\psi_f\rangle = |\psi_f^0 + \delta\psi_f\rangle$ ifadesi yardımıyla soğurma katsayısı şu hali alır:

$$\mu(\omega) \propto \left| \langle \psi_f^0 + \delta\psi_f | \hat{n} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (25)$$

ve böylece normalize EXAFS fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0)/\mu_0 \quad (26)$$

ve Denklem. 23'ün dalga sayısı k 'nın bir fonksiyonu olarak ifade edilir. EXAFS salı-

nımları tipik olarak verilen kenarın soğurma katsayısının %1 ve 10'u arasında değişir.

Şimdi soğurma katsayıları Denklem 24 ve Denklem 25'i EXAFS fonksiyonu Denklem 26'ya yerleştirebiliriz ve matris elemanlarını dalga fonksiyonlarının süperpozisyon integral-leri cinsinden, koordinat temsilinde ifade edebiliriz. $\delta\psi_f$ 'deki ikincil terimi ihmal edersek EXAFS fonksiyonu şu hali alır.

$$\chi(k) = \frac{2\text{Re} \int [\psi_i(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r} \psi_f^{0*}(\mathbf{r})] [\psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r} \delta\psi_f(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}{\int |\psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r} \psi_f^0(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}} \quad (27)$$

Denklem 27 eşitliğinin payındaki integral EXAFS salınımlarından sorumludur ve yapısal bilgileri içerir. Bu integralin önemli katkısı, civardaki yapıyı inceleyen fotoelektron için dedektör ve kaynağı temsil eden kor yörüngesinin limitli uzaysal bölgesinden gelir.

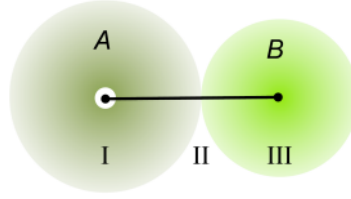
Aşağıda EXAFS fonksiyonunun çıkarımında, temel kavramlar fenomenolojik açıdan vurgulanmaktadır. Öncelikle denge pozisyonlarında dondurulmuş atomlardan oluşan ideal sistemler düşünülür ve termal düzensizlik daha sonra dikkate alınacaktır.

1.4.2.3.1. İki-Atomlu Sistem

Daha basit sistem, biri soğurucu, A ve biri geri saçıcı, B olmak üzere iki atomdan oluşur; R 'yi, iki atom arasındaki mesafe olarak alalım (Şekil 27). EXAFS fonksiyonunu tekil saçılma (SS) formalizmi içinde yorumlamak istiyoruz. Belirli bir foton enerjisi $\hbar\omega$ için, fotoelektron kuantum durumu, Denklem 23'ün sabit dalga vektörü $k = 2\pi/\lambda$ olarak tanımlanır.

Fotoelektron, genellikle uzayın üç bölgeye ayrılmasıyla (Denklem 27) yaklaşım sağlanan yayıcı atom A ve saçıcı atom B 'nin potansiyellerine bağlıdır. Bu bölgeler sırasıyla şöyledir;

- I - A atomu üzerinde merkezlenmiş, küresel simetrik bir çekici potansiyel;
- II - I ve III bölgelerinin potansiyellerine bağlı sabit bir iç potansiyel;
- III - B atomu üzerinde merkezlenmiş, küresel simetrik bir çekici potansiyel.



Şekil 27. Yayıcı (A) ve geri saçıcı (B) atom çifti. İçi boş daire, A atomunun kor yörüngesini temsil eder. Büyük gri daireler muffin-kalay potansiyel kürelerini temsil eder [99].

$l = 0$ açısal momentumu'nun başlangıç $1s$ kor durumu, dalga fonksiyonu ψ_i I bölgesinin merkezinde sınırlandırılmıştır.

Ayrıca $l = 1$ açısal momentumu'nun izole edilmiş atom için son durum dalga fonksiyonu ψ_f^0 'ın, Denklem 24 ve 27'deki süperpozisyon integrallerini hesaplamak için sadece I bölgesinin merkezinde olduğu bilinmelidir.

Aslında, ψ_i ve ψ_f^0 'ın açık bilgisi, EXAFS fonksiyonunu hesaplamak için gerekli değildir. Pertürbasyon terimi $\delta\psi_f$ 'yi saçılma yolları $A \rightarrow B \rightarrow A$ boyunca hesaplamak faydalı olur. Çekirdek yörüngesine tekabül eden I bölgesinin merkezinde, aynı izole edilmiş bir atom için olduğu gibi giden fotoelektron dalga fonksiyonu $\psi_f = \psi_f^0$ 'dır. I bölgesinin sınırında, fotoelektron dalga fonksiyonunun radyal kısmı, yeterince yüksek enerjiler için ($kr \gg 1$) yaklaşık olarak şöyle hesaplanabilir;

$$\psi_f^0(e^{ikr}/2kr)e^{i\delta_1} \quad (28)$$

Burada faz kayması δ_1 , I bölgesi potansiyelinin etkisini hesaba katar.

Şimdi, bölge III'de fotoelektron ve B atomu arasındaki etkileşimi göz önüne alalım. Fotoelektronun enerjisi yeterince yüksekse, sadece B atomunun iç elektronlarıyla olan etkileşim önemlidir. Bundan sonra dağılımı, atomlararası mesafe R 'ye (küçük atom yaklaşımı) göre çok küçük bir alana kısıtlayabilir ve atom B'ye çarpan küresel dalganın eğriliğini ihmal edebiliriz (düzlem dalga yaklaşımı). Bu yaklaşımlar dahilinde süreç, atom B'den atom A, yönünde $f_B(k, \pi)$, geri saçılım genliğinin kompleks büyüklüğü cinsinden tanımlanır. Kısmi dalga faz kaymalarının δ_l bir fonksiyonu olarak şöyle ifade edilebilir:

$$f_B(k, \pi) = (1/k) \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \quad (29)$$

Bölge III sınırında, geri saçılmış dalganın radyal kısmı şu şekilde olur

$$\underbrace{[\psi_f^0(e^{ikR_B}/2kR)e^{i\delta_1}]}_{B'ye \text{ çarpan dalga}} f_B(k, \pi) \underbrace{[(e^{ikr'}/r')]}_{B'den \text{ saçılan dalga}} \quad (30)$$

Burada r' B atomundan uzaklıktır.

Sonunda, $r' = R$ için, soğurucu kor yerinde, son dalga fonksiyonu şöyle bileşenlerine ayrılır;

$$\psi_f^0(1/2k) \underbrace{e^{i\delta_1}}_{\text{etkileşim}} \underbrace{e^{2ikR}/R}_{\text{yayılım}} \underbrace{f_B(k, \pi)}_{\text{etkileşim}} \underbrace{e^{2ikR}/R}_{\text{yayılım}} \underbrace{e^{i\delta_1}}_{\text{etkileşim}} \quad (31)$$

I bölgesi potansiyelinin, geri saçılan dalga fonksiyonu üzerine etkisini hesaba katmak için son terimde ilave bir faz-kayması, δ_1 ortaya çıkar. (Denklem 31 atom B 'nin varlığı sebebiyle ortaya çıkan pertürbasyon $\delta\psi_f$ bir dizi etkileşim faktörü ve propagatörü olarak ifade edilebileceğini gösterir). Böylesine basit bir yapı çoklu saçılma etkilerini hesaba katmak için alternatif ve daha sofistike yaklaşımlar kullanılmasını gerektirir. Eğer Denklem 31'in sonucu Denklem 27 içine uygun bir şekilde yerleştirilirse, aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\chi(k) = 3(\hat{\eta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 (1/kR^2) \text{Im}\{f_B(k, \pi) e^{2i\delta_1} e^{2ikR}\} \quad (32)$$

Kompleks geri yansıma genliğinin büyüklüğünü ve fazını ayırarak, ayrıca faz terimlerini gruplayarak, $f_B(k, \pi) e^{2i\delta_1} = |f_B(k, \pi)| e^{i\phi}$. Denklem 32 tamamen reel formda şöyle yazılabilir:

$$\chi(k) = 3(\hat{\eta} \cdot \hat{\mathbf{R}})^2 (1/kR^2) |f_B(k, \pi)| \sin[2kR + \phi(k)] \quad (33)$$

Temelde, EXAFS sinyali k uzayında, atomlararası mesafeyle orantılı $2R$ frekanslı bir sinüsoidal davranışa sahiptir. Genlik $|f_B(k, \pi)|$ ile modüle edilirken, sinüs fonksiyonunun fazı, faz kayması $\phi(k)$ ile pertürbe edilir.

Geri saçılma genliklerinin ve faz kaymalarının k bağımlılığı, farklı atom türleri için farklıdır. Düşük Z değerleri için, geri saçılma genliği, k arttıkça hızlı ve monoton olarak azalır. Z arttığında, genlik, yüksek k değerlerinde daha yüksek olur ve genel davranış giderek daha yapısal hale gelir. EXAFS sinyalinin saçılma genliğinin ve faz kaymasının davranışı,

saçıcı atomun atomik türleri hakkında yaklaşık bilgi verebilir. Gerçekçi küresel dalgalar için (düzlem dalga yaklaşımı serbest bırakılırsa), faz kaymaları ve büyüklükler atomlararası mesafeye de zayıf biçimde bağımlı: $\phi(k, r), |f(k, \pi, r)|$ ifadesiyle bağlıdır.

1.4.2.3.2. Çoklu-Atomik Sistemler

Şimdi ikiden fazla atomdan oluşan bir sistemi ele alalım. Denklem 33'ün genelleştirilmesi anlaktır, böylece fotoelektronun çoklu saçılması ihmal edilebilir olduğu sürece, EXAFS fonksiyonu, soğurucu atomdan farklı interatomik uzaklıklara R_i sahip çok sayıda iki-atomlu sistemin katkılarının toplamı olarak kurulur.

Fotoelektron emisyonun, foton demetinin kutuplaşma yönünde olması daha muhtemeldir. Tek kristaller gibi makroskopik olarak düzenlenmiş sistemler ile uğraşırken, dipol terimi $\hat{\eta} \cdot \hat{\mathbf{R}}$ anizotropik yapısal bilgi almak için kullanılabilir. Bununla birlikte, EXAFS ölçümleri sıklıkla , polikristalik tozlar, amorf malzemeler, sıvılar veya gazlar gibi izotropik numuneler üzerinde yapılır. Aşağıda, sadece kutuplaşma teriminin ortalaması alınabileceği izotropik örnekleri göz önünde bulunduruyoruz: $\langle \hat{\eta} \cdot \hat{\mathbf{R}} \rangle = 1/3$, bu bizi dalga fonksiyonlarının açısal kısmını ihmal eden bir sadeleştirmeye götürür. İzotropik bir numune için, EXAFS fonksiyonu;

$$\chi(k) = (1/k) \sum_j (1/R_j^2) \text{Im}\{f_j(k, \pi) e^{2i\delta_1} e^{2ikR_j}\} \quad (34)$$

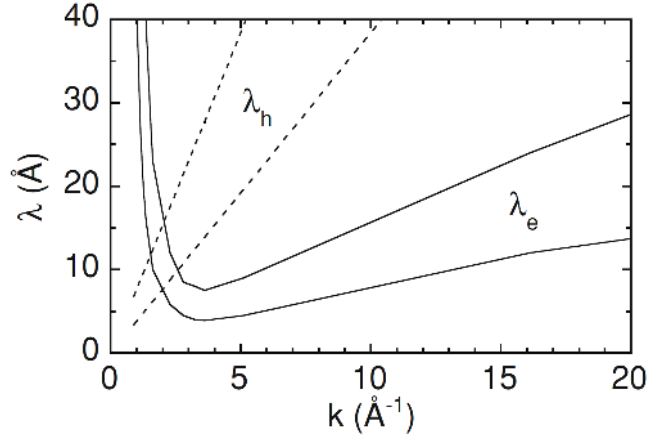
ifade edilir. Burada R_j , j -inci atomun soğurucu atomdan uzaklığıdır.

1.4.2.3.3. İnelastik Etkiler

Denklem 34 ve öncülük eden basit uygulama inelastik etkileri ihmal eder. Genellikle iki tür inelastik etki ayırt edilir: içsel ve dışsal, bunlar sırasıyla soğurucu atomdaki çoklu-parçacık etkileşimlerine ve foto-elektron ortalama serbest yola tekabül eder.

İçsel inelastik etkiler soğurucu atom içindeki çoklu uyarılmalar sonucu ortaya çıkar. Bu $\mu(\omega) = \mu_{el}(\omega) + \mu_{inel}(\omega)$ 'daki inelastik kanal μ_{inel} 'e katkı sağlar. Birden fazla uyarılma, giden ve gelen dalgalar arasındaki foto-elektron enerjisini ve girişim koşullarını değiştirir. Net etki, koherent EXAFS sinyalinin tamamen elastik uyarılmalar için beklenen değere göre

azalmasıdır.



Şekil 28. Fotoelektron ortalama serbest yolunun dalga sayısı k 'nın fonksiyonu olarak gösterimi. Farklı elementler için ölçülen λ_e değerleri iki kararlı çizgi arasına eklenmiştir. Süreksiz çizgiler atom numarası Z 30 ila 50 arasında değişen atomların K kenarları için λ_h değerlerini içermektedir [95].

Elastik uyarımlara neden olan toplam soğurma kesri, Denklem 22'de tanımlanan süperpozisyon faktörü S_0^2 ile ölçülen elastik uyarımlara neden olur. İçsel inelastik etkiler böylece S_0^2 faktörü ile Denklem 34'te dikkate alınacaktır. Bu faktör genellikle 0.7-0.9 arasında değişir.

Fotoelektron ortalama serbest yol λ 'ya iki farklı olgu katkıda bulunur: (a) Fotoelektronun soğurucu atomun yer aldığı, geri-uyarılma öncesi aldığı mesafeyi veren $\lambda_h = v\tau_h$ 'ı kuran ve atomik sayı Z 'ye bağlı olan kor-boşluk ömrü τ_h (Şekil 28, süreksiz çizgiler); (b) Soğurucu atomun dışındaki diğer elektronlarla olan inelastik çarpışmalar dolayısıyla, enerjiye bağlı foto-elektron ortalama serbest yolu $\lambda_e(k)$ (Şekil 28, sürekli çizgiler).

λ 'nın asıl değeri şöyle verilir:

$$1/\lambda = 1/\lambda_h + 1/\lambda_e \quad (35)$$

Düşük enerjilerde, XANES bölgesinde ortalama serbest yol λ_h ile belirlenirken, EXAFS bölgesinde λ_e 'nin katkısı baskındır (Şekil 28).

Ortalama serbest yol, genelde, EXAFS formülünde, $\lambda \simeq 5 - 15 \text{ Å}$ olmak üzere fenomenolojik faktör $\exp[-2R_j/\lambda(k)]$ ile hesaba katılır. Ortalama serbest yol faktörü, R_j arttıkça EXAFS salınımlarının büyüklüğünü giderek azaltır ve EXAFS'ı uzun menzilli düzene du-

yarsız hale gelmesine katkı sağlar.

Özetle, inelastik etkileri hesaba katan EXAFS denklemi şöyledir:

$$\chi(k) = (S_0^2/k) \sum_j [e^{-2R_j/\lambda(k)}/R_j^2] \text{Im} \{f_j(k, \pi) e^{2i\delta_1} e^{2ikR_j}\} \quad (36)$$

1.4.2.3.4. Koordinasyon Kabukları

Geri saçılan atomlar koordinasyon kabuklarına göre gruplandırılabilir ve bu grupların herbiri soğurucu atomdan R_s uzakta aynı türden N_s atom içerirse Denklem 36'yı farklı koordinasyon kabuklarının katkılarını ayırarak tekrar yazmak uygundur:

$$\chi(k) = (S_0^2/k) \sum_s N_s \text{Im} \{f_s(k, \pi) e^{2i\delta_1} [e^{-2R_s/\lambda(k)}/R_s^2] e^{2ikR_s}\} \quad (37)$$

Şimdi toplam koordinasyon kabuklarını tanımlayan s indisi üzerindendir. Atom sayısı N_s , s kabuğunun koordinasyon sayısıdır.

1.4.2.3.5. Çoklu Saçılma

Çoklu Saçılma olgusu (MS), XANES bölgesinde oldukça önemlidir ve genelde EXAFS bölgesinde oldukça zayıftır. MS etkilerini hesaba katmak için soğurma katsayısı uygun bir şekilde şöyle yazılır:

$$\mu(k) = \mu_0(k) [1 + \chi_2(k) + \chi_3(k) + \chi_4(k) + \dots] \quad (38)$$

Burada toplamın χ_p terimleri saçılma yollarının bacaklarının sayısı p ile ayırt edilir.

$\chi_2(k) \equiv \chi(k)$ teriminin şu ana kadar tekil saçılma (SS) katkılarına karşılık geldiği düşünülmüştür. EXAFS bölgesinde, Denklem 38'deki seriler hızlı yakınsaktır. MS yollarının katkısının SS katkısına benzer şekilde bir genlik faktörünün ve salınım faktörünün çarpımı olarak ifade edilebilir:

$$\chi_p(k) = A_p(k, \{\mathbf{r}\}_p) \sin[kR_p + \phi_p(k, \{\mathbf{r}\}_p)] \quad (39)$$

Burada $\{\mathbf{r}\}_p$ yol içindeki tüm vektör uzaklıklarını temsil eder ve A_p , ϕ_p fotoelektron

üzerinde etkin potansiyele bağlı fonksiyonlardır.

1.4.2.4. EXAFS Üzerinde Düzensizlik Etkileri

SS (Tekil Saçılma) yaklaşımına geri dönecek olursak, Denklem 37, denge pozisyonlarında dondurulmuş bir atom sisteminin fiziksel olmayan durumuna ilişkindir. Gerçek sistemlerde, atomlar büyüklüğü sıcaklıkla artan, fakat kuantumsal nedenlerle sıfır K yakınında bile ihmal edilemeyen termal titreşimlerden etkilenirler. Atomik titreşimlerin periyodu ($\approx 10^{-12}$ s) fotoelektronun uçuş süresinden çok daha büyüktür ($10^{-16} - 10^{-15}$ s). Çok sayıda fotoelektronun katkılarından kaynaklanan bir EXAFS spektrumu, her saçılma yolu için çok sayıda ani atomlararası uzaklık dağılımına karşılık gelen, çok büyük bir ani atomik konfigürasyon setini inceler.

Atomlararası mesafelerin dağılımı yapısal bozukluğun varlığı ile daha da genişletilebilir ve modifiye edilebilir. Örneğin, bozulmuş koordinasyon kabukları, iki veya daha az farklı atomlararası uzaklıklar ile karakterize edilir. Bir başka örnek, soğurucu atomun, farklı koordinasyon kabukları olarak ayrıştırılamayan, yapısal olarak farklı en az iki yere sahip olduğu sistemlerdir. Bir başka bozukluk ise aynı koordinasyon kabuğunda farklı türde atomların varlığıyla ortaya çıkan düzensel bozukluktur.

1.4.2.4.1. Düzensizlik İçeren EXAFS Denklemi

Bir atomik türden oluşan (düzensel bozukluğu olmayan) koordinasyon kabuğunu düşünelim. Düzensizlik nedeniyle soğurucu ve geri-saçıcı atomlar arasındaki mesafe olasılık dağılımına $\rho(r)$ 'ye göre değişir. Bir koordinasyon kabuğu için EXAFS denklemi şu hali alır:

$$\chi_s(k) = (S_0^2/k)N_s \text{Im} \left\{ f_s(k, \pi) e^{2i\delta_1} \int_0^\infty P(r, \lambda) e^{2ikr} dr \right\} \quad (40)$$

Burada efektif EXAFS dağılımı $P(r, \lambda) = \rho(r)(e^{-2r/\lambda}/r^2)$ tüm r 'ye bağlı faktörleri içerir.

EXAFS analizinin temel problemi, deneysel spektrum $\chi(k)$ 'dan gerçek dağılım $\rho(r)$ 'yi elde etmektir. Bu sorunun hiçbir kesin çözümü yoktur, zira her deneysel spektrum, $k_{\min}$ ve

$k_{\max}$ değerleri içinde sınırlı bir açılıma sahiptir. Özellikle, $k_{\min} \leq 2 \div 3 \text{ \AA}^{-1}$ için EXAFS sinyali genellikle aşağıdaki ifadelerden dolayı kullanılamaz: (a) kenarın yokluğunda atomik soğurma katsayısı μ_0 'ın belirlenmesindeki zorluk (b) kor-boşluk ömrünün düşük enerjili elektronlar üzerindeki etkileri, (c) çoklu saçılma süreçlerinin etkileri.

$\chi(k)$ 'dan $\rho(r)$ 'yı yeniden elde etme problemi, genellikle fiziksel anlamlı yapısal modellerin ortaya konması ve dağılımlarının parametreleri $\rho(r)$ 'nin deneysel EXAFS spektrumuna Denklem 40'ın iyi bir şekilde fit edilerek optimize edilmesiyle çözülür.

1.4.2.4.2. EXAFS Denkleminin Parametrizasyonu

Birçok uygulama için, düzensizliğin boyutu, EXAFS formülünün birkaç standart parametre cinsinden ifadesine izin verecek kadar küçüktür. EXAFS formülü Denklem 40 sonra şu şekilde ifade edilebilir:

$$\chi_s(k) = \frac{S_0^2}{k} N_s |f_s(k, \pi)| \frac{e^{-2C_1/\lambda}}{C_1^2} e^{-2k^2 C_2 + 2k^4 C_4/3 \dots} \sin \left[2kC_1 - \frac{4k^3 C_3}{3} \dots + \phi(k) \right] \quad (41)$$

Burada C_i parametreleri, etkin dağılım $P(r, \lambda)$ 'nın genel toplamıdır. Olasılık teorisine göre, toplamlar bir dağılımın konumunu, genişliğini ve şeklini karakterize eder. Düşük seviyedeki kümülanlar basit ifadeler içerir: C_1 ortalama değer, C_2 varyans ve C_3 dağılımın asimetri ölçüsüdür.

Aslında reel dağılım $\rho(r)$ 'nin toplamı olan ve aşağıda verilen C_i^* terimi önemlidir. Gerçek dağılım $\rho(r)$ 'nin ilk toplam değeri fotoelektron dalgasının küresel doğası ve kısıtlı ortalama serbest yolun sonucu olarak etkin dağılımın ilk kümülanından kayda değer şekilde büyüktür:

$$C_1^* \simeq C_1 + (2C_2/C_1)(1 + C_1/\lambda) \quad (42)$$

C_1 and C_1^* arasındaki $10^{-3} \text{ \AA}$ mertebesindeki fark otomatik olarak birçok veri analizi paketi tarafından dikkate alınır. İki dağılımın yüksek seviyedeki kümülanları arasındaki fark genellikle önemsizdir.

Bazı durumlarda, kümülatif açılım ikinci dereceden terimde kesilebilir ve Denklem 41,

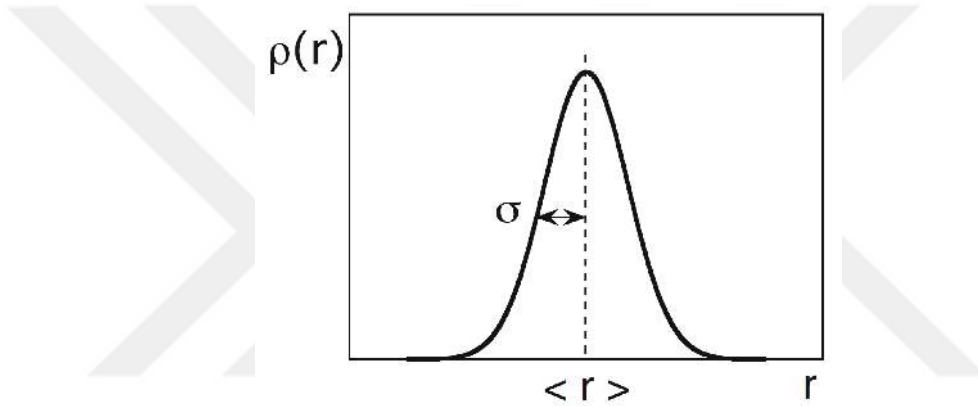
standart EXAFS formülüne indirgenir:

$$\chi_s(k) = \frac{S_0^2}{k} N_s |f_s(k, \pi)| \frac{e^{-2C_1/\lambda}}{C_1^2} e^{-2k^2 C_2} \sin[2kC_1 + \phi(k)] \quad (43)$$

Gauss gerçek dağılımı $\rho(r)$ için iyi bir yakınsamaya karşılık gelen, bir Gauss efektif dağılımı, $P(r, \lambda)$ göz önüne almaya değerdir (Şekil 29):

$$\rho(r) = (1/\sigma\sqrt{2\pi}) \exp[-(r - \langle r \rangle)^2 / 2\sigma^2] \quad (44)$$

Burada $C_1^* = \langle r \rangle$ ortalama ve $C_2^* = \sigma^2 = \langle (r - \langle r \rangle)^2 \rangle$ varyansdır.



Şekil 29. İnteratomik mesafelerin gerçek dağılımı $\rho(r)$ 'nin parametrize edilmiş modeli, ortalama değer $\langle r \rangle = C_1^*$ ve standart sapma $\sigma = C_2^*$ ile karakterize edilen Gauss dağılımı görülmektedir. [95].

Genellikle ikinci ve dış koordinasyon kabukları için güvenilir olan Gauss yaklaşımı, çift etkileşim potansiyelinin asimetrisinin daha fazla olduğu ilk koordinasyon kabuğu için uygun değildir. EXAFS verilerini modellemek için kullanılan denklem,

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2}{k R_i^2} f_i(k, R_i) e^{-\frac{2R_i}{\lambda}} e^{-2k^2 \sigma_i^2} \sin[2kR_i + \delta_i(k)] \quad (45)$$

ile verilir. Burada N_i soğurucu atoma R_i uzaklığındaki komşu atomların sayısı, δ_i faz kayması, $f_i(k, R_i)$ geri-saçılma büyüklüğü, λ fotoelektron ortalama serbest yol, ve σ_i^2 atom çiftinin ortalama relatif yer değiştirmenin karesi (MSRD) (fotosoğurucu–gerisaçıcı çift) ölçümü ile ilişkili Debye–Waller faktörüdür (DWF). S_0^2 pasif elektron indirgeme faktörüdür, örneğin, EXAFS genlik indirgeme faktörü fotoelektronun malzemenin içinde hareketi sı-

rasında yaşanan (plazmonlar, elektron–boşluk çifti etkileşimleri gibi) kayıplardan kaynaklı ve içsel kayıplarla ilişkili soğurma sürecindeki kor-boşluk tarafından yaratılan shake-up ve shake-off uyarılmaları kaynaklı çoklu cisim yaklaşımı etkilerinden kaynaklanmaktadır.

Yönlendirilmiş numuneler için, EXAFS sinyali, tercih edilen numune yönü ve x-ışını polarizasyon vektörü arasındaki açığa bağlıdır. Bu nedenle, EXAFS denklemi şu şekilde geliştirilebilir:

$$\chi(k) = \sum_i 3\cos^2\theta_i \frac{N_i S_0^2}{k R_i^2} f_i(k, R_i) e^{\frac{-2R_i}{\lambda}} e^{-2k^2 \sigma_i^2} \sin[2kR_i + \delta_i(k)] \quad (46)$$

Burada N_i polarize X-ışınlarının elektrik alanının yönüne göre θ_i açısında ve R_i mesafesindeki komşu atomların eşdeğer sayısıdır. Bu nedenle polarize ışık ve tek kristal örnekleri ile EXAFS, yönelimsel yerel yapı hakkında bilgi edinmek için kullanılabilir.

Sıcaklığın EXAFS sinyali üzerindeki etkisi $\exp(-k^2 \sigma_i^2)$ üstel terimiyle hesaba katılır. σ_i^2 , soğurucu-saçıcı atom çiftinin DWF'üdür. EXAFS denkleminde görünen σ_i^2 , kırınım deneyleri tarafından belirlenen değer ile aynı değildir. Kırınım DWF'ü belirli bir atomun ortalama konumundan ortalama kare sapmasını ölçerken, EXAFS DWF'ü soğurucu ve saçıcı atomlarının ilişkili hareketi ile saptanan ortalama kare yer değiştirmelerini (MSRD) ölçer. EXAFS DWF'ü σ_i^2 sıcaklıktan bağımsız (statik σ_0^2) ve sıcaklığa bağlı (dinamik $\sigma^2(T)$) terimlerinin toplamı şeklinde sunulur. Örneğin, sıcaklığa bağlı kısım $\sigma^2(T)$ aşağıdaki gibi Einstein modeli ile verilebilir:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar^2}{2\mu k_B \theta_E} \coth \frac{\theta_E}{2T} \quad (47)$$

Burada ω_E bağ titreşim frekansı, μ atom çiftinin indirgenmiş kütlesi ve $\theta_E = \hbar \omega_E / k_B$ Einstein sıcaklığıdır. Yukarıdaki tüm unsurlar göz önüne alındığında, EXAFS DWF'nün lokal atomik yer değiştirmeler ve dinamikler hakkında önemli bilgiler sağladığı açıktır [100].

1.5. X-Işını Soğurma Yakın Kenar Yapısı (XANES) ve Yaklaşımlar

1.5.1. Giriş

Bir kor-elektrondan vakuma foto-uyarılma için soğurma tesir-kesiti düzgün bir fonksiyon değildir, fakat soğurma kenarı çevresinde salınımlar sergilemektedir (bkz. Şekil 25 sağ). Soğurma sınırının hemen yakınındaki özellikler uyarılmış bağlı durumlar ve ayrıca iyonlaşma eşiğinin biraz üstündeki kuasi-süreklilik nedeniyle oluşur; bu da durum yoğunluklarında büyük dalgalanmalara neden olur.

Bu sinyal yakın kenar X-ışını soğurma ince yapı (NEXAFS) veya X-ışını soğurma yakın-kenar yapısı (XANES) olarak adlandırılır ve boş orbitallere geçişleri görüntüler böylece, malzemenin elektronik yapısını yansıtır. Prensip olarak, NEXAFS ve XANES aynıdır. XANES için tipik olan düşük fotoelektron enerjileri için, ortalama serbest yol, yüksek enerjilerdekinden çok daha büyük hale gelir. XANES bu nedenle geniş bir aralıkta soğurucu-saçıcı mesafelerini "görür". Bu, fotoelektronun çoklu saçılmasıyla sonuçlanır ve bu durum, XANES'in teorik modellemesinin halen önemli ölçüde zor olduğunu gösterir. Bu nedenle XANES spektrumları çoğunlukla nitel olarak yorumlanır ve niceliksel olarak analiz edilmez, ancak teorik modellemede ve niceliksel yorumlamada ilerlemeler devam etmektedir.

XANES, nitel olarak (ve neredeyse niceliksel olarak) aşağıdaki terimler cinsinden tanımlanabilir.

Koordinasyon kimyası: düzenli, bozulmuş oktahedral, tetrahedral koordinasyon.

Moleküler orbitaller: p - d orbital hibridizasyon, kristal alan teorisi, vb.

Band yapısı: uygun elektronik durumların yoğunluğu.

Çoklu saçılma: foto-elektronun birden fazla saçılması.

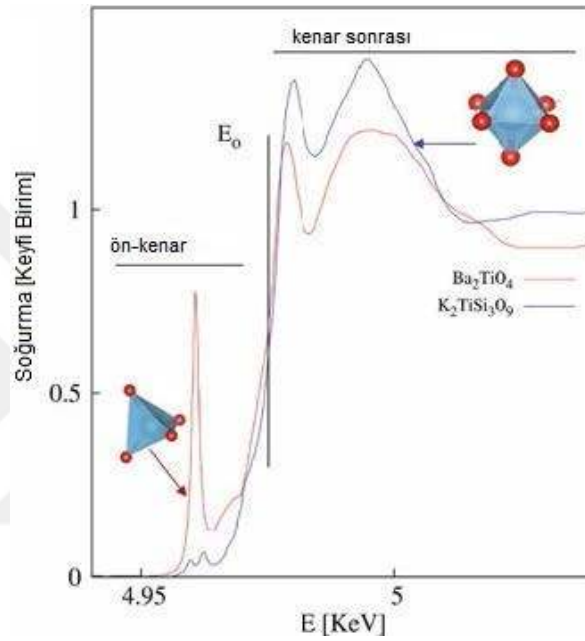
Bu kimyasal ve fiziksel yorumların tümü birbirleriyle ilgilidir ve fotoelektronun hangi elektronik durumları doldurulabileceğini belirlemek için kabul edilir [87, 97].

1.5.2. Yakın Kenar Özelliklerinin Kaynakları

XANES bölgesi incelendiğinde gözlemlenebilecek yapısal ve elektronik bilgiyi açıklayalım. Daha net anlaşılması için, spektrumu farklı yapısal ve elektronik ayrıntıları içeren

ve farklı yorumlama yöntemleri gerektirebilen üç ana bölüme ayırabiliriz (Şekil 30): Kenar (E_0), ön-kenar ($E < E_0$) ve kenar sonrası ($E > E_0$), burada E_0 soğurma kenarı enerjisidir.

En düşük enerjili XANES sinyalleri aslında soğurma kenarının altında meydana gelir. Ön-kenar geçişleri olarak adlandırılan zayıf geçişler bu bölgededir. Ön-kenar özellikleri, soğurucu atom etrafındaki lokal çevrenin simetrisinden büyük ölçüde etkilenir. Örneğin geçiş metali oksitlerinin geçiş metali K-kenarındaki (Şekil 31) ön-kenar yapıları, 1s kor durumundan boş 3d durumlarına kuadrupol geçişlerden kaynaklanır.



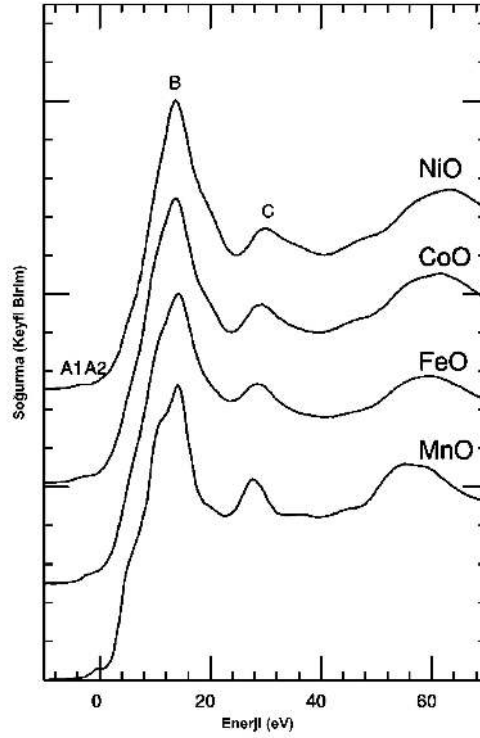
Şekil 30. Farklı Ti^{4+} koordinasyon geometrileri için Ti K-kenarı XANES ölçümlerinde belirgin farklılıklar oluşturur [95].

Geçiş metalinin inversiyon simetrisinin bozulması durumunda, etkin bir şekilde 3d bandının 4p karakterine dipol geçişlere izin vererek, lokal 3d-4p dalga fonksiyonu karışması sebebiyle ön-kenara ilave şiddet kazandırır [101].

Bu enerji bölgesinde, elektronik seviyelerin hibridleşmesi, ligand geometrisinin neden olduğu kristal alan ayrıntılarından oldukça etkilenir. Bu, aynı değerlik halindeki ancak farklı lokal yapıya sahip elementler için de büyük farklar yaratmaktadır. Örneğin Ti^{4+} , K-kenarı XANES spektrumlarında Ba_2TiO_4 (tetrahedral $Ti-O_4$ birimleri) malzemesinde görülen keskin yoğun pik $K_2TiSi_3O_9$ (oktahedral $Ti-O_6$ birimleri) malzemesinde görülmemektedir (Şekil 30). Bu etki elektronik seviyelerin hibridizasyonunuda içeren kompleks olgularla ilgilidir.

Bu durumda, K ön-kenar özelliklerinin, d orbitallerine geçişler net bir şekilde az iken (kuadrupolar geçiş), s elektronlarının ise p-simetri orbitallerine uyarıldığı dipol izinli uya-

rılmalar tarafından, bu özelliğin domine edildiği hesaba katılmalıdır. Bununla birlikte hibridizasyon, 1s elektronlarının hibrid orbitallerinin p bileşenlerine yoğun dipol izinli geçişler sağlayan p-d karışımına (hibridizasyon) sebep olabilir. Hibridleşmeyi anlamak ve ön kenar özelliklerini koordinasyon geometrisi açısından yorumlamak için grup teorisi kullanılabilir.

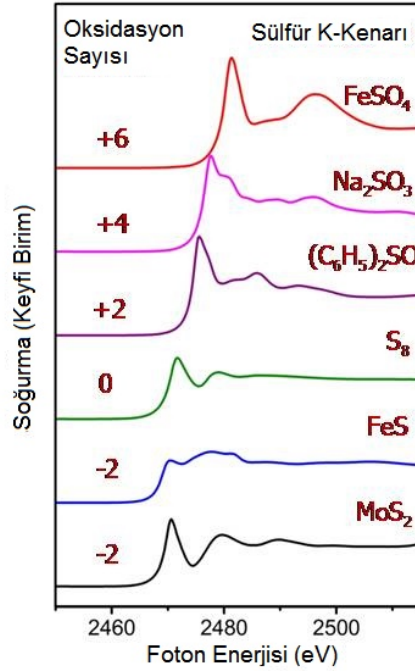


Şekil 31. Mn, Fe, Co ve Ni K-kenarının XANES deneysel spektrumu. Bu kübik Geçiş Metal Oksit bileşiklerinin tüm spektrumu, zayıf ön kenar zirveleri (A_i), keskin bir emilim artışı (B) daha sonra, daha küçük, nispeten keskin bir ikinci pik (C) [102]

Karakter tabloları, normal tetrahedronun (T_d nokta grubu) aynı indirgenemez gösterime (T_2) sahip $p_{x,y,z}$ ve $d_{xy,xz,yz}$ orbitallerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum tetrahedral bağlı oksitlerin K kenarında gözlemlenen yoğun ön-kenar pikine neden olan, p-d hibridizasyonuna izin verir. Aksine, oktahedral bağ simetrisi (O_h nokta grup gösterimi), p ve d orbitalleri için ortak bir gösterim sağlamamaktadır ve p-d hibridizasyonunun yokluğu genellikle oktahedral koordinatlı metal oksitlerin K kenarında ön kenar pikinin bastırılmasına neden olur (Şekil 19). Kenar enerjisi, süreklilik durumunun başlangıcını işaret eder ve fotosöğürücünün oksidasyon durumuyla (kimyasal kayma) ilişkilidir: daha yüksek oksidasyon durumu E_0 '1, oksidasyon birimi başına birkaç eV olsa bile yüksek enerjiye kaydırır (Şekil 32). Kenar pozisyonunu kullanmak fotosöğürücünün valans durumunu tanımlamak

için önemli bir yöntemdir. Kenarın şekli genellikle kimyasal çevre ve ligand geometrisinin karakteristiğidir, o zaman bu belirli bir kimyasal türün bir parmak izi olarak kullanılabilir.

Beyaz çizgilerin yoğunluğunun malzemeden malzemeye nasıl değişebileceğine dair çok açıklayıcı bir örnek, 5d metallerin (Re, Os, Ir, Pt ve Au) L_3 kenarlarının (p3/2-nd geçişlerini gösteren) XANES spektrumu için Şekil 33'de gösterilmektedir. Re'nin taban durum elektronik konfigürasyonu $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^5$ şeklindedir.

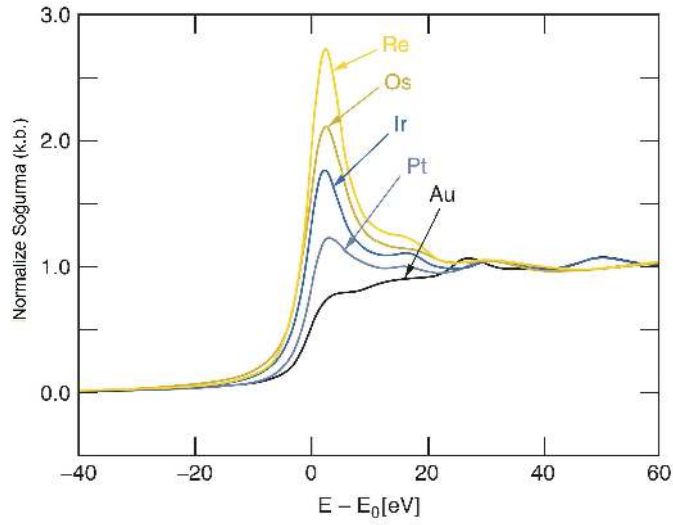


Şekil 32. Farklı S bileşikleri için S K-kenarı ölçümlerinde kimyasal kaymalar [95].

Re'dan periyodik tabloda sağa doğru ilerlendiğinde, kalan beş uygun 5d durumu dolur. Altın için, bu durumların hepsi doludur. Re'dan Pt'a elementlerde, iyonlaşma eşliğinin altındaki bağlı fakat boş 5d-durumları yoğun beyaz çizgiler olarak görülür. Altın için böyle boş bir durum olmadığından, uyarıma doğrudan bağlanmamış süreklilik içine girer. Bu bulgu, oksitlerdeki, intermetalik bileşikler ve alaşımlardaki d-band doluluğunun anlaşılmasında kullanılır [87, 95].

Kenar sonrası bölgesi, sürekli ortamda uyarılan fotoelektronlara karşılık gelir. Düşük enerjili elektronların uzun ortalama serbest yolundan dolayı soğurma sinyali FMS rezonansları tarafından baskılanır. Ab initio XANES modellemesindeki son ilerlemeler, yerel yapı ve koordinasyon geometrisi hakkında değerli bilgiler sağlar. Ayrıca, en az kare fit yoluyla XANES verilerinin yapısal analizine izin vermek için son zamanlarda sayısal hesaplama st-

ratejiler geliştirilmiştir.



Şekil 33. Renyum'dan Altın'a beş 5d metalinin L_3 soğurma kenarı XANES spektrumlarının karşılaştırılması, [87]

Ayrıca doğrusal polarize fotonların soğurumunun anizotropik bir süreç olduğunu belirtmek gereklidir ve bu durum bu asimetrik sistemlerde (yani, katmanlı sistemler, yüzeyler, arayüzler) lokal atomik yapıyı seçici olarak spesifik istikametler boyunca araştırmak için ilginç bir özelliktir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Düzenek ve Sistemler

2.1.1. XAFS Deneylerinin Gereksinimleri

XAFS spektrumunda incelenen özellikler $\mu(E)$ soğurma katsayısındaki küçük değişimlerdir. Bunlar direkt olarak gelen ve geçen ışınların yoğunluklarının ölçülmesiyle (geçiş modu) veya dolaylı olarak gelen ışının X-ışınları veya Auger elektronları gibi bozunma ürünlerinin şiddetinin ölçülmesiyle bulunur (floresans veya elektron verimi modu).

Genellikle EXAFS analizi ve detaylı bir XANES analizi için çok iyi sinyal gürültü oranı gereklidir (S/N). EXAFS ölçümleri için, spektrumları, soğurma kenarından yaklaşık $\approx 600-1000$ eV'a kadar doğru bir şekilde belirlemek için S/N oranları 10^3 'den daha iyi olmalıdır.

Yeterli bir uzaysal çözünürlük için genellikle spektrumları, en azından kenarın yukarıdaki limitinin üstünde ölçmek gereklidir. Gürültü seviyesi çok düşük tutulmadıkça, EXAFS sinyali, düzensizlik ve/veya düşük Z (atom numaralı) saçıcılar nedeniyle kenarın üzerinde sönümlenebilir ve sinyal doğrudan gürültü olarak algılanabilir. Makul bir zaman diliminde (dakika ila saat arasında) iyi bir veri elde etmek için yoğun bir ışın gereklidir: eV seviyesindeki enerji bant genişliği için 10^{10} foton/s ya da daha yoğun olmalıdır. Bu nedenle, XAFS deneyleri için sinkrotron radyasyon kaynakları, X-ışınları üretimi için tercih edilen kaynaklarıdır. X-ışını, kenarın hemen üzerindeki XANES özelliklerini çözümlemek için yaklaşık 1 eV veya daha düşük bir enerji bant genişliğine sahip olmalıdır ya da kenarın hemen üzerindeki XAFS'ı çözebilmek için birkaç eV enerji bant genişliğine sahip olmalıdır. Kristal monokromatörleri kullanarak bu kadar dar bir bant genişliği üretmek zor değildir; buna ek olarak, gelen ışının enerjisini, kenarın yaklaşık 1 KeV üstünde bir aralıkta doğru ve istikrarlı bir şekilde taramak gerekir. Dahası, bu tarama saniye ve dakika arasında bir zaman aralığında yapılmalıdır. Işının yoğunluğu tarama sırasında çok fazla değişiklik göstermemelidir, çünkü bu tür değişiklikler tarama sistemindeki artık doğrusal olmayan davranışlardan dolayı verileri etkiler. Bu gereklilikler, XAFS için kullanılacak olan herhangi bir ışın hattının mekanik

ve kontrol sisteminin tasarımı ve kalitesini önemli hale getirmektedir [90, 103, 104].

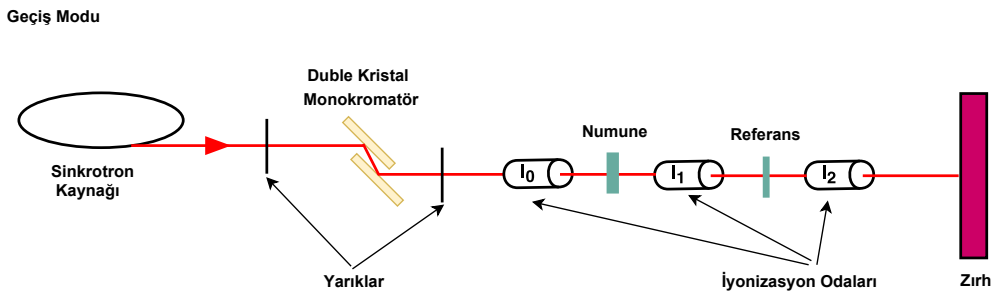
Burada, bu tezin deneylerinde kullandığımız geçiş ve floresans modu deneysel kurulumlarını detaylı bir şekilde tartışacağız.

2.1.2. Geçiş Modu Deney Tekniği

Geçiş modu XAFS'nin temelidir ve genellikle yüksek yoğunluklu örnekler için kullanılır. Deney düzeneği Şekil 34'te gösterildiği gibi çok karmaşık değildir. İki iyonizasyon odacığı bir çizgi üzerinde yerleştirilir ve örnek aralarında bir yere yerleştirilir. İlk iyonizasyon odacığı, gelen X-ışınlarının yoğunluğunu (I_0) ölçmek için kullanılırken ikincisi, numuneden geçen X-ışınını (I_1) ölçmek için kullanılır. Görünür absorptans, $I_1(t) = I_0 e^{-\mu(E)t}$ denklemi ile hesaplanır.

Dedeksiyon verimliliği I_0 için % 10-25 ve I_1 için % 100'den biraz daha düşüktür. Odacığın uzunluğu, bileşimi ve doldurulan gazların basıncı bu koşulları karşılamak üzere değiştirilmelidir. Şekil34'te, enerji kalibrasyonu için üçüncü iyonizasyon odacığı (I_2) kullanılmaktadır. Referans örneği I_1 ve I_2 iyonizasyon odaları arasına yerleştirilmiştir.

Bu teknik soğurma kenarının küçük kaymalarını tartışmak için yararlıdır. Bununla birlikte geçiş ölçümleri, I_0 ve I_1 arasındaki farkın, sayım istatistikleri dolayısıyla oluşan değişimden, daha büyük olduğu yoğun numunelere ihtiyaç duyar. Ayrıca, numunelerin homojen olması, sabit kalınlığa sahip olması ve iğne ucu boşluk yapılarından arındırılmış olması gerekir. Bu gereklilikleri karşılayan bir numune hazırlamak için uygun miktarda malzemeyi kırarak toz haline getirmek ve bor nitrid, PVP veya selüloz gibi uygun bir bağlayıcı ile karıştırmak gereklidir. Elde edilen ince, homojen toz numune tutucunun küçük deliğine sıkıştırılır veya bir pelet halinde preslenir ve iki tarafı ısıya dayanıklı bant ile kapatılır [103, 105].

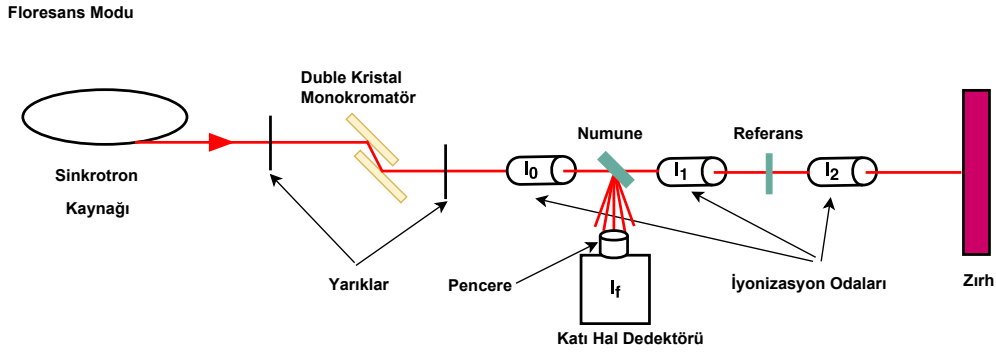


Şekil 34. Geçiş Modu XAS Deneyleri için Deney Düzeneği Şeması.

2.1.3. Floresans Modu Deney Tekniği

İlgilenilen elementin konsantrasyonu düşük olduğunda, geçiş modu ölçümlerinden doğru χ sinyali elde etmek zorlaşır. Bu gibi durumlarda, geçen X-ışının yerine ilgilenilen elementten yayılan floresans X-ışınının şiddetini ölçmek için kullanılan, floresans modu XAFS deney düzeneği'nden faydalanılır.

Deney düzeneği Şekil 35'te görülebilir. Floresans modunda, iyonizasyon odacığı gelen akıyı (I_0) ölçer ve X-ışını soğurma olayından sonra ortaya çıkan karakteristik floresans X-ışınlarının yoğunluğu, genellikle bir enerji dağılımlı, Si veya Ge katı hal dedektörü ile tespit edilir. Enerji kalibrasyonu için benzer şekilde iyonizasyon odaları tarafından ölçülen bir referans numunesi vardır. Genellikle, floresans dedektörü, yatay düzlemdeki gelen ışına göre 90° 'ye yerleştirilir ve numune, ışına göre belirli bir açı ile (genellikle 45°) yerleştirilir. Absorbans, $\mu(E) \approx I_f(E)/I_0(E)$ olarak elde edilebilir. Bu floresans çizgisinin yoğunluğu, araştırılan elementin neden olduğu soğurma ile orantılıdır, ancak geçiş ölçümlerine göre ilişki daha karmaşıktır. Özellikle kalın veya konsantre numuneler için "kendi kendine soğurma" olarak adlandırılan etkiler hesaba katılmalıdır.



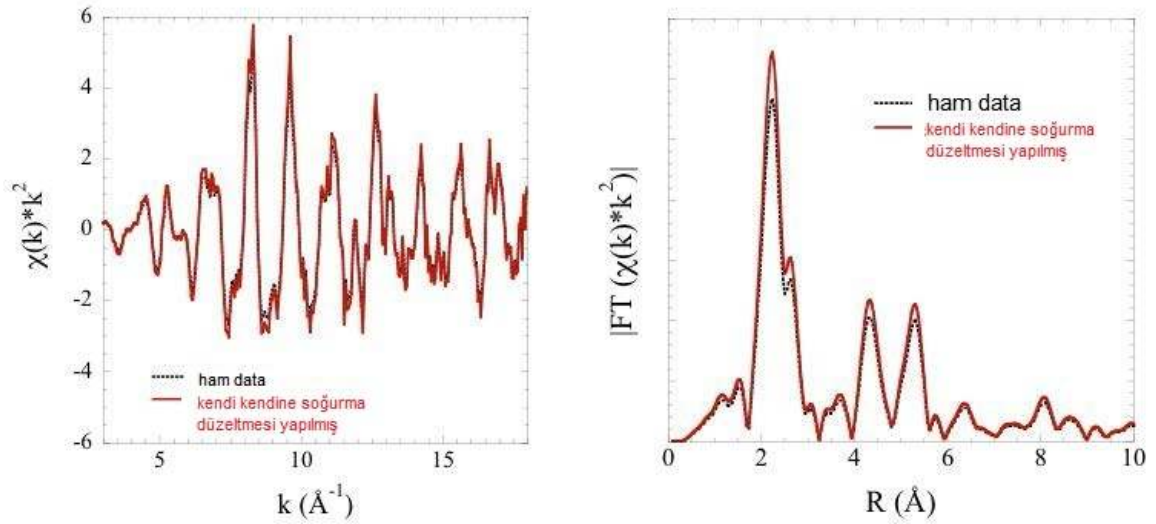
Şekil 35. Geçiş Modu XAS Deneyleri için Deney Düzeneği Şeması.

Floresans modunda ölçülen konsantre numuneler dedeksiyon geometrisine, kendi kendine soğurma etkisi nedeniyle oldukça bağlıdır. Öte yandan floresans modu, tek kristal numunelerin X-ışını soğurma çalışmaları için uygun tekniklerden biridir. Geçiş modu için istenen kristal kalınlığı da önemlidir. Soğurma (ve floresans ortalama serbest yol düzeltmesi) hesaplanabilir deneysel geometrinin bilinmesi ile, çok yaygın bir prosedür [106] kendi kendine soğurma etkisini dikkate almak için bir yaklaşımda bulunmaktadır. Burada kendi-kendine

soğurma $S(E)$ şöyle tanımlanmıştır:

$$S(E) = \frac{\mu_{S.A.}(E)}{\mu_{tot}(E) + \mu_{tot}(E_F)g} \quad (48)$$

Burada $\mu_{S.A.}(E)$ soğurucu atom (S.A.) kaynaklı enerjiye bağlı soğurmadır, $\mu_{tot}(E)$ toplam soğurma, $\mu_{tot}(E_F)$ floresans emisyon enerjisinde toplam soğurmadır ve g gelen ışının ve dedeksiyonun numune yüzeyine göre açısıdır. (aşağıdaki şekilde verilen örnek deney için sırasıyla 80+5 ve 10+5 derecedir). Şekilde gösterilen floresans ölçümü (E//ab) geometrisine aittir burada kendi kendine soğurma etkisi çok fazla değildir.



Şekil 36. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$) numunesi için 20 K’de Fe K-kenarı için ölçülen EXAFS (sol) ve bu EXAFS’ların Fourier Dönüşümlerinin (sağ), ham ve Floresans kendi kendine soğurma düzeltilmesi yapılmış durumları göstermektedir.

ilave olarak, floresans sinyalinin dedekte edilmesi de geçen yoğunluğu ölçmekten daha karmaşıktır çünkü; X-ışınları özellikle elastik saçılmış ışın gibi diğer X-ışınlarından izole edilmelidir. Si ve Ge katı hal dedektörleri, gerekli enerji ayırımına sahiptir, fakat sınırlı sayım oranından dolayı çözünürlük bakımından yeterli olmayabilir. Sinyal-gürültü oranını iyileştirmek için, birçok bağımsız detektör, 100 kanala kadar çok elemanlı dedektörler oluşturmak için birleştirilir. Yine de, floresans modu, oldukça seyreltik ve homojen olmayan numuneler gibi geçiş modunda ölçüm için uygun olmayan numuneleri incelemek için kullanışlıdır [90, 103, 105].

2.2. Deney Sırasında Kullanılan Işın Hatlarının ve Deneysel Düzeneklerin Özellikleri

2.2.1. Elettra Sinkrotron Tesisi (Trieste, Italy)

Elettra (Şekil 37), genişletilmiş ultraviyole performans ve spektroskopik uygulamalar için 2.0 GeV ve gelişmiş X-ışını emisyonu ve kırınım uygulamaları için 2.4 GeV olmak üzere iki farklı elektron enerjisinde rutin olarak çalışan üçüncü nesil sinkrotron tesisidir. Tesis birkaç ila birkaç on KeV aralığında spektral parlaklığı 10^{19} photons/s/mm²/mrad²/0.1%bw' a kadar ulaşabilen fotonlar sağlar [107].



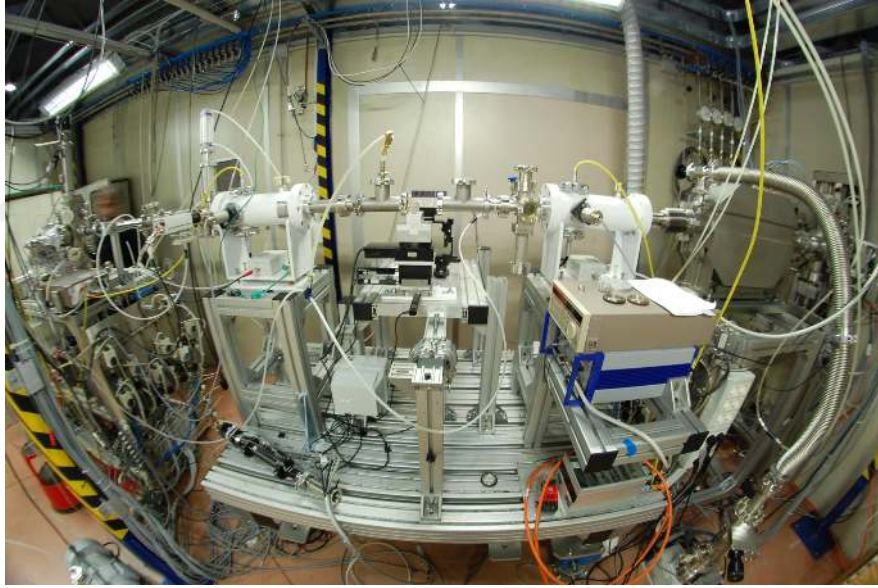
Şekil 37. ELETTRA Sinkrotron Tesisi Trieste,İtalya [108].

Halen, bir depolama halkası serbest-elektron lazeri de dahil olmak üzere 26 ışın hattı, Elettra kaynağı tarafından üretilen radyasyonu kullanmaktadır. Bunlar spektroskopi, spektromikroskopi, kırınım, saçılma ve litografi alanının en önemli X-ışını tabanlı teknikleri ve kızıl ötesi mikroskopi ve spektroskopi, ultraviyole inelastik saçılma ve bant haritalama gibi tesisler ile birlikte mevcuttur. Çeşitli alanlarda ve disiplinlerde olağanüstü araştırmalar yapmak için benzersiz araçlar sunan çok yönlü deney istasyonlarında, en son teknoloji kullanılmaktadır[109].

2.2.1.1. XAFS Işın Hattı, Elettra (Trieste, İtalya)

Yukarıda belirtilen ışın hatlarından biride bükme mıknatısı üzerine kurulu ve X-ışını soğurma spektroskopisi için kullanılan bir spektrometre içeren "XAFS" ışın hattıdır (Şekil 38). Birbiriyle değiştirilebilir vakum altındaki Si(111) ve Si(311) kristallerini kullanarak 2.4-27 keV arasında geniş bir enerji aralığını elde edebilecek şekilde dizayn edilmiştir. Nokta boyutu, çıkış yarıkları tarafından maksimum $26 \times 2 \text{ H} \times \text{V} \text{ mm}^2$ 'dir.

Standart kurulum, ışın yoğunluğu ölçümleri için iyonizasyon odaları ile geçiş modu ölçümlerine izin verir. Standart ışın ölçüsü ve halka akımı için numune üzerindeki tipik foton akısı 10^{10} foton/s mertebesindedir. XAFS ışın hattında floresans ölçümleri için kullanılabilecek büyük alanlı Si sürüklenme dedektörü ve farklı örnek ortamları sağlayabilmek için fırın ve azotlu dewar soğutucu mevcuttur [95, 110].



Şekil 38. ELETTRA Sinkrotron Tesisi XAFS Işın hattına genel bakış Trieste, İTALYA [111].

2.2.2. ESRF Sinkrotron Tesisi (Grenoble, Fransa)

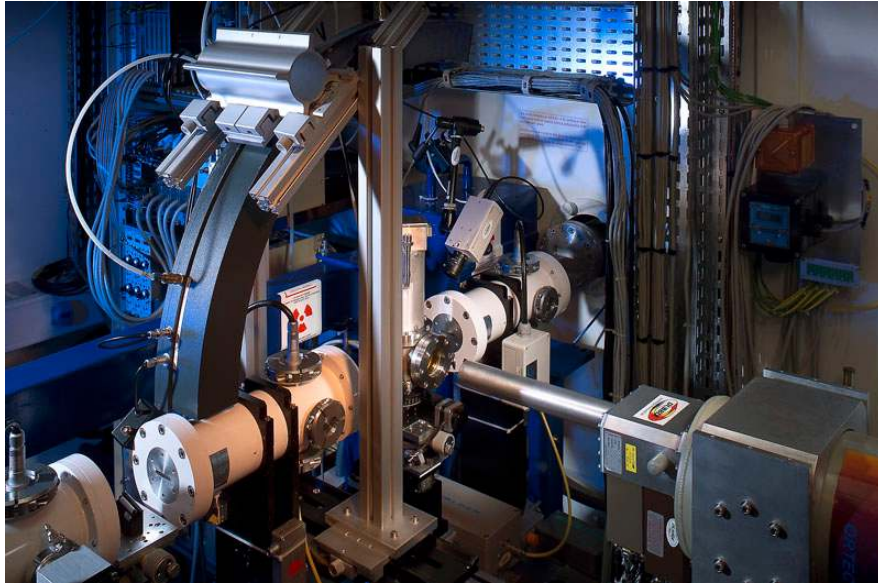
Avrupa Sinkrotron Radyasyonu Tesisi (ESRF) (Şekil. 18), 21 ortak ülke tarafından desteklenen ve paylaşılan bir sinkrotron tesisidir. ESRF, 6 GeV enerji ile Avrupa'nın en güçlü sinkrotron radyasyonu kaynağıdır. ESRF birkaç KeV'dan onlarca KeV'a kadar enerji aralığında 8×10^{20} photons/s/mm²/mrad²/0.1%bw 'a kadar spektral parlaklıkta foton sağlar.

Halen, ESRF kaynağı tarafından üretilen radyasyonu kullanan 49 ışın hattı vardır. Tesis malzeme ve canlıların araştırılması gibi pek çok alanda; Kimya, malzeme fiziği, arkeoloji ve kültürel miras, yapısal biyoloji ve tıbbi uygulamalar, çevre bilimleri, bilgi bilimi ve nanoteknoloji gibi alanları bilim adamları için çeşitli çalışma fırsatları sunmaktadır [112, 113].

2.2.2.1. BM26A Işın Hattı, ESRF (Grenoble, France)

Yukarıda bahsedilen ışın hatlarından biri, radyasyon kaynağının XAFS ışın hattı için 0,4 T'lık bükme mıknatısı içeren BM26A'dır (Şekil 39). Optiksel olarak hat, Si (111) ve Si (311) kristalleriyle donatılmış, doğrusal (oksal) odaklı bir monokromator ve aynı zamanda harmonik etkileri yok etmek için kullanılan bir dikey odaklama aynası içerir. Çalışma enerjisi aralığı 5-50 keV'dur.

Bu ışın hattı, normal çalışma modunda 300 mikron boyutunda bir noktaya odaklanabilen yaklaşık 10^{11} foton/s akışa sahiptir. Bu ışın hattında, geçiş, floresans ve elektron verimi spektroskopisi deney metodlarını kullanmak mümkündür. Standart dedeksiyon sistemleri, konvansiyonel iyon odaları, 9 elementli monolitik Ge dedektöründen oluşmaktadır. Monolitik tasarım, büyük bir dedeksiyon katı açısı sağlar ve daha karmaşık örnek ortamlarında, zaman çözünürlüklü birçok deney için oldukça önemlidir. Ayrıca, bu hatta fırınlar ve kryo-tatlar gibi çeşitli örnek ortamı sağlayacak sistemler mevcuttur [114].



Şekil 39. BM26 Işın hattına genel bir bakış ESRF Grenoble, Fransa [115].

2.2.2.2. BM23, ESRF (Grenoble, France)

BM23 ışın hattı (Şekil 40) standart EXAFS için optimize edilmiş $B = 0.85$ T olan bükme mıknatıslı bir ışın hattıdır. Monokromatör vakum haznesindeki kristal desteğin tasarımı 5-75 keV enerji aralığına erişebilen üç çift Si kristali (111, 311, 511) içerir. Böylece yüksek kaliteli veri toplama, kararlılık ve çok yönlülük, otomasyon, online veri analizi ve esnek örnek ortamları sağlanır.



Şekil 40. BM23 Işın hattına genel bir bakış in ESRF Grenoble, Fransa.

BM23, ESRF kritik enerjisinde (21 keV) 1.6×10^{12} photons s^{-1} (0.1% bandaralığı $^{-1}$)'lık maksimum bir akı sağlar. Ayrıca mikro-XAS istasyonu, $4\mu m \times 4\mu m$ FWHM spot büyüklüğü sağlar. Işın hattı, geçiş ve floresans ölçümleri için optimize edilmiştir. Floresans ölçümleri için 13 elemanlı bir Ge dedektörü kullanılır. Farklı örnek ortamları için bu hatta çeşitli fırın tipleri ve sıvı He, kryostatları mevcuttur [116].

2.3. EXAFS ve XANES Analizi

EXAFS ve XANES'in analizi, iyi bir deneysel spektrum ile başlar ve en azından bu spektrumu veren numunenin fiziksel ve kimyasal çevresi ile ilgili bilgi gerektirir. EXAFS, farklı modlarda çeşitli numune koşullarında ve farklı soğurucu atom konsantrasyonlarında ölçüm sağlayabilir, aşırı soğurma etkileri, detektör doygunluğu gibi sistematik ölçüm hataları için spektrumda düzeltmelerin yapılmalıdır [105].

2.3.1. EXAFS Analizi

EXAFS veri analizinin ilk basamağı, enerji (E) uzayında deneysel olarak ölçülen toplam soğurma verisini $\mu(E)$, fotoelektron momentum (k) uzayındaki girişim fonksiyonuna $\chi(k)$ dönüştürmektir. Bu veri azaltma prosedürü, arka plan çıkarma, E'nin k'ye dönüşümü, normalizasyon, μ_0 düzeltmesi, ağırlıklandırma şeması vb.'yi içerir. Şimdi, EXAFS'i elde etme ile başlayalım.

2.3.1.1. Veri Azaltma ve EXAFS'ın Elde Edilmesi

2.3.1.1.1. Ön-kenar Çıkarma ve Normalizasyon

Deneysel $\mu(E)$ normalize $\mu(E)$ 'ye indirgenir. Bu bir X-ışınının ilgili soğurma kenarı tarafından soğurulmasını temsil eder. Elde edilen $\mu(E)$ kenar öncesinde 0'a yakın bir değer ve kenar sonrasında yaklaşık 1 değerini alır. Bu işlemin ilk adımı, kenar veya eşik enerjisini (E_0) belirlemektir. En yaygın yaklaşım $\mu(E)$ 'nin ilk türevinin maksimumunu almaktır. Bu kolayca kopyalanır ve herhangi bir spektruma kolayca uygulanır.

Dedektörlerden aletsel sapmalar ve $\mu(E)$ 'nin beklenen E^{-3} bağıllığı, $\mu(E)$ 'nin bir polinom bağıllığı ile hesaplanabilir. İlk yaklaşım olarak, spektrumun kenar öncesi aralığına basit bir doğrusal fit yapılır ve tam spektruma ekstrapole edilir ve daha sonra spektrumdan çıkarılır. Ayrıca basit bir fit kenar sonrasında kenara kadar ekstrapole edilir. Kenar eşiği $\Delta\mu_0$ eşik enerjisinde (E_0) ön-kenar ve kenar sonrası çizgilerinin değerleri arasındaki farktır. Ön-kenar arka planı çıkarılan $\mu(E)$ bu değere bölünür. Böylece $\mu(E)$ 1'e normalize olur (Şekil 41a).

2.3.1.1.2. EXAFS'ın Elde Edilmesi

EXAFS $\chi(k)$ soğurma katsayısından aşağıdaki denklem yardımıyla elde edilebilir;

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad (49)$$

Burada, $\mu_0(E)$, komşu atomlardan fotoelektron saçılması olmadan, soğurucu atomun soğurma katsayısını gösterir ve $\Delta\mu_0$, kenar eşiğidir. $\mu_0(E)$ kolaylıkla ölçülemediğinden, matematiksel olarak yakınsanır.

Genellikle $\mu_0(E)$ için parçalı bir polinom ya da eğri kullanılır. Önemli olan nokta, parçalı polinomun osilasyonları yok edecek şekilde μ_E 'yi takip etmediğinden emin olmak için, eğrinin polinom derecesine doğru karar vermektir. Yani, $\mu_0(E)$, μ_E 'nin yavaşça değişen bölümlerini takip etmeli, ancak E ile daha hızlı değişen χ_E 'yi takip etmemelidir.

E enerjisi $k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2}$ denklemi yardımıyla, fotoelektron dalga sayısına dönüştürülür. Şekil 41(b) panel (a)'dan izole edilen $\chi(k)$ 'yi (k^3 ağırlıklı) gösterir. Ham EXAFS $\chi(k)$, k ile hızlı bir şekilde azalır. Yüksek- k kısmını vurgulamak için numuneye, soğurucu-gerisaçıcı çiftine bağlı olarak spektrum, k^2 veya k^3 ile ağırlıklandırılır.

Bir sonraki adım genellikle verileri R-uzayına Fourier dönüşümü yapmaktır. EXAFS'in Fourier dönüşümü (FT), farklı saçılma katkılarını gözlemlemeyi sağlar ve genellikle analiz sırasında kullanılır. Fourier dönüşümü yapıldığında, farklı saçılma katkıları R_i için büyük fark ile ve σ_i^2 için küçük değerler genlikleri (N_i/σ_i ile orantılı) iyice ayrılmış pikler oluşturur. Bununla birlikte, $\lambda(k)$, $|f_j(k)|$, ve $\delta_j(k)$ k 'nin karmaşık fonksiyonlarıdır, EXAFS'nin FT'si basit analitik bir biçimde ifade edilemez ve radyal dağılım fonksiyonundan önemli ölçüde farklı olabilir. Ayrıca, farklı k -ağırlıkları kullanılabilir, sonlu veri aralığını hesaba katmak için genellikle düzgün bir pencere fonksiyonu uygulanır.

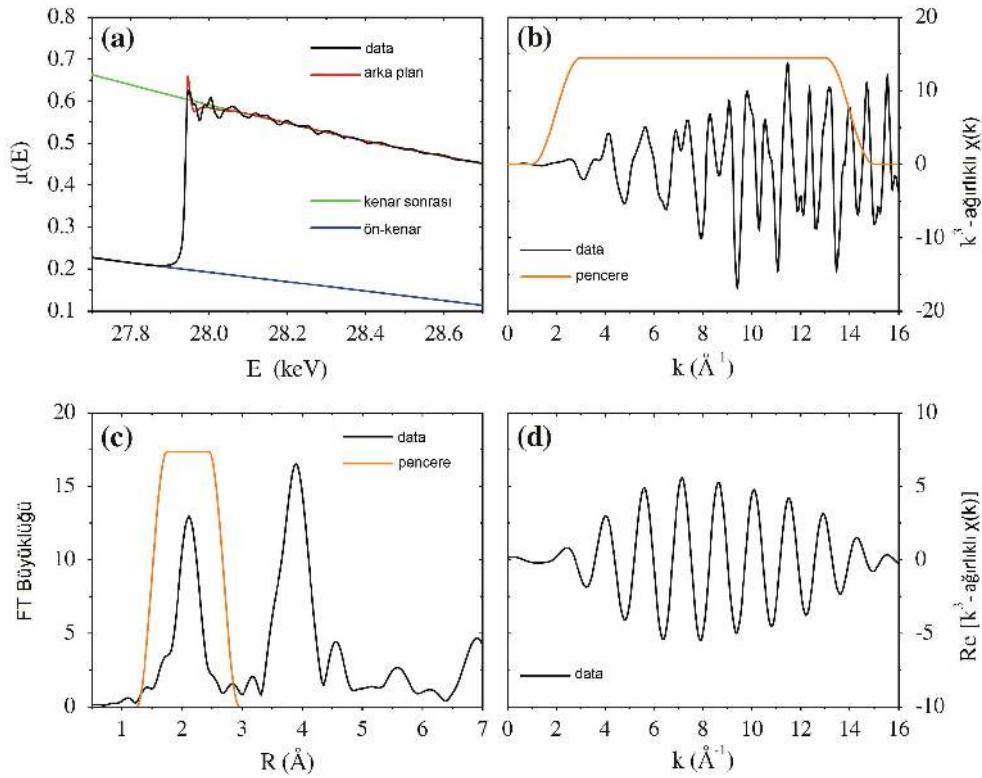
2.3.1.2. EXAFS Fourier Dönüşümleri

Bununla birlikte, EXAFS sonuçları tipik olarak, böyle bir grafiğin aydınlatıcı karakterinden dolayı Fourier Dönüşümlerinin (FT) büyüklüğü olarak sunulmaktadır. Şekil 41(b) Hanning tipinde bir pencere fonksiyonunu gösterir ve Şekil 41c FT'nin büyüklüğünün son halini göstermektedir. Farklı saçılma katkıları nedeniyle belirgin tepeler kolayca görülebilir.

En yakın komşu atomlarda fotoelektron dalgasının saçılmasına tekabül eden ilk pik, genellikle iyi izole edilmiştir. Buna karşılık, yüksek koordinasyon kabuklarından saçılma katkıları genellikle çakışır ve karmaşık bir pik yapısı ortaya çıkabilir. Ayrıca, FT'nin karmaşık bir fonksiyon olduğunu ve hem büyüklük hem de fazın (veya alternatif olarak, gerçek ve hayali kısım) tam bilgi içeriği için düşünülmesi gerektiği unutulmamalıdır.

Sinyalleri R uzayında iyi ayrılmışsa, farklı saçılma katkılarını izole etmek için bir geri-dönüşüm kullanılabilir. Şekil 41 (c), yalnızca en yakın komşu saçılma tepe noktasını seçen bir Hanning penceresi gösterir. Elde edilen geri dönüştürülmüş k-spektrumunun gerçek kısmı Şekil 41(d)'de gösterilmektedir [103, 105].

Bu çalışmada yukarıdaki adımlar XOP 2.3 programının ve bu programın XAID eklentisinin yardımı ile yapılmıştır.



Şekil 41. (a) In-K kenarında ölçülen InP kristalinin Ham $\mu(E)$ verisi fit edilmiş ön-kenar ve kenar sonrası çizgileri ve arkaplan fonksiyonu ile birlikte görülmektedir. (b) Arkaplan çıkarılması ve enerji skalasından fotoelektron dalga sayısı skalasına dönüşüm sonrası k^3 -ağırlıklı $\chi(k)$. (c) k^3 -ağırlıklı $\chi(k)$ 'dan (b) panelinde çizilen pürüssüz Hanning penceresi kullanılarak elde edilen Fourier dönüşümünün (FT) büyüklüğü. (d) panel (c)'de çizilen pencere için ilk en yakın komşu saçılma piki seçilerek geri-dönüştürülmüş verinin reel kısmı[103].

2.3.1.3. Yapısal Parametrelerin Nicel Saptanması

EXAFS analizinin son adımı, Ortalama atomlararası uzaklıklar $\langle r \rangle$, koordinasyon numaraları N , Debye-Waller üsleri σ^2 gibi yapısal parametrelerin niceliksel değerlendirmesini içerir. Fourier dönüşümün'de $F(r)$ ilk kabuk katkısı iyi bir şekilde tekilleştirilmiş ise, karşılık gelen geri dönüştürülmüş sinyal $\tilde{\chi}(k)$, tekil saçılma yaklaşımı ile güvenle analiz edilebilir. Dış kabuk katkıları genellikle tamamen çözülemez ve rafine edilmiş analizlerde ihmal edilemeyecek olan çoklu saçılma yollarından gelen katkılarla karıştırılır. 45 denklemine göre deneysel bir EXAFS spektrumundan yapısal parametrelerin değerlerini elde etmek için, ilgili her bir saçılma yoluna ait saçılma genlikleri $|f(k)|$, faz-kaymaları $\phi(k)$, inelastik faktörler S_0^2 ve $\lambda(k)$ bilinmelidir.

ARTEMIS program paketi bu program paketinin stand-alone atoms eklentisi, belirli bir model yapısı için ilgili tüm tekil ve çoklu saçılma yollarının sıralanmasının yanı sıra, farklı saçılma yolları için ortalama serbest yolun $\lambda(k)$ değişiminde saçılma genliklerini ve faz-kaymalarının ab-initio hesaplamalarını yapabilir. Böylece, verilen model yapısı için kuramsal bir EXAFS fonksiyonunu $\chi_{sim}(k)$ simüle etmek mümkündür. Çalışılan sistemin yapısal parametreleri, uygun bir başlangıç model yapısının oluşturulmasıyla, ilgili model yapısı için $\chi_{sim}(k)$ 'nın hesaplanması, deneysel EXAFS $\chi_{exp}(k)$ ile karşılaştırılması ve en iyi fit prosedürü ile fit edilmesi ile parametrelerin değerleri, kenar kaymalarını içerecek şekilde elde edilebilir.

Prensipte, teorinin deneye uyması, orijinal EXAFS spektrumunun tamamında yapılabilir. Daha sıklıkla, uyum sinyalin filtrelenmiş bir kısmı ile sınırlıdır, Örneğin birinci kabuğa veya birkaç koordinat kabuğu içeren mesafeler aralığına karşılık gelmektedir. Teori ile deneyin kıyaslanması Fourier dönüşümünden sonra R uzayında veya geri dönüşümünden sonra k uzayında yapılır.

Fourier dönüşümleri bozulmalara neden olabileceğinden, karşılaştırmadan önce hem hesaplanmış hem de deneysel EXAFS spektrumlarına tam olarak aynı dönüşüm prosedürleri uygulanması gereklidir. EXAFS spektrumundan uygun bir şekilde elde edilebilecek bağımsız parametrelerin maksimum sayısı elde edilebilecek bilgilerin niceliğine ve kalitesine bağlıdır.

Bilgi teorisine dayalı thumb korunum kuralına göre, bir Fourier filtrelenmiş EXAFS

sinyalinden elde edilebilen bağımsız parametrelerin maksimum sayısı,

$$n_{ind} \simeq (2\Delta k \Delta r) / \pi \quad (50)$$

burada $\Delta k = k_{\max} - k_{\min}$ ve $\Delta r = r_{\max} - r_{\min}$ sırasıyla ilgili pik için direkt ve ters Fourier dönüşümleri, aralığıdır.

Herhangi bir deneysel sonuç olarak, EXAFS analizinden elde edilen yapısal parametrelerin değerleri, belirsizliklerinin güvenilir bir tahmini (hata çubukları) eşlik etmezse anlamsızdır. Hata çubuklarının doğru bir şekilde değerlendirilmesi önemlidir. Başlangıç noktası, her halükarda, ölçümlerin tekrarlanmasıdır; en az iki veya üç kez ve muhtemelen bağımsızlık şartı altında ölçümler tekrarlanmalıdır.

2.3.1.4. EXAFS Analizi İçin Kullanılan Programlar

XAFS sinyalini $\chi(k)$ soğurma spektrumundan $\mu(E)$ elde etmek için önkenar lineer fit çıkarılması ve kenar sonrası çoklu eğri fiti gereklidir. XOP2.3 yazılım paketi XAID eklentisi ile fit limitleri ve düğümleri, eğri polinom derecesi, sıçrama ve kenar değerlerinin kontrolü ve normallizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Bu yazılım aynı zamanda normalizasyon prosedürünün kalitesini kontrol etmek için Fourier ve back-Fourier dönüşümünü yapma fırsatını da verir.

Yapısal parametreleri belirlemek için, yaygın olarak kullanılan bir modelleme paketi olan EXCURVE rutini kullanılmıştır, bu yazılım eğrisel bir dalga teorisi kullanarak EXAFS modülasyon fonksiyonunu hesaplar ve düzlem dalga yaklaşımına göre daha uygun olan daha düşük elektron enerjilerini kullanır. Kullanılan faz kaymaları teorik olarak hesaplanır, ancak doğruluğu artırmak için bir model bileşenden EXAFS'a uyacak şekilde elde edilebilir. Modülasyon fonksiyonu, kristalografik ve kullanıcı tarafından girilen diğer parametrelerden hesaplanmaktadır. Birçok kabuk aynı anda hesaplanabilir. EXCURVE, sonlu kareler iterasyonu ile r_i , N_i , E_0 , Debye-Waller Faktörü ve iç potansiyelin sanal kısmının belirlenmesine izin verir [95, 117, 118].

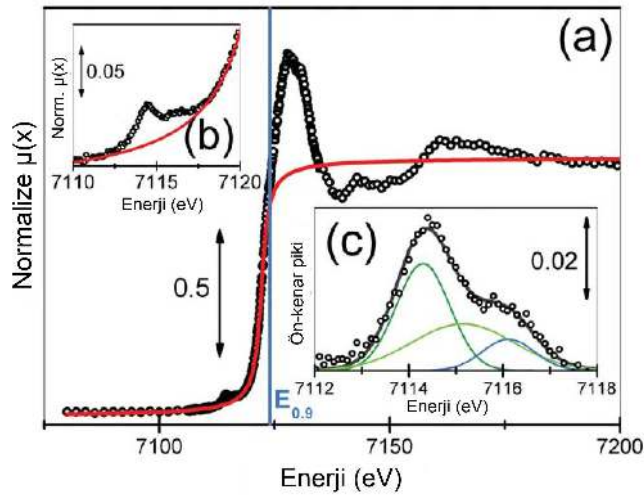
2.3.2. XANES Analizi

XANES özellikleri EXAFS yapıları gibi basit analitik bir model ile tanımlanamayacağı için tam bir fiziksel yorumlamanın yapılması kolay değildir. XANES spektrumlarının ab-initio hesaplamaları ile daha ayrıntılı bilgi sağlamak mümkündür. Öte yandan XANES, pikleri her zaman doğrudan belirli molekül yapılarına ilişkilendirilemese bile, parmak izi yaklaşımını kullanarak EXAFS'dan daha kolay genel bir yorum yapmaya izin verir.

Klasik olarak, XANES deneyleri, ilgilenilen elementin seçilmiş moleküler çevresini sergileyen bilinen referans bileşiklerin, XANES spektrumlarının toplanmasıyla başlar. Bu spektrumlar, numunede tespit edilen fazların tanımlanması için parmak izi olarak kullanılır.

Oksidasyon durumu, kimyasal çevre ve geometrik bilgiler XANES'den parmak izi tekniğini kullanarak çıkarılabilir.

Parmak izi olarak kullanılıp yorumlanmadan önce, spektrumlar normalize edilmelidir. Enerji kalibrasyonu monokromatör ayarlarına bağlı olduğu ve bir ışın hattından diğerine biraz farklı olabileceği için çok önemlidir.



Şekil 42. Garnet Kristallerinden toplanan Fe-K Kenarı mikro-XANES spektrumu (a) XANES spektrumu. Simüle edilen arkaplan kırmızı çizgi olarak çizilmiştir; $E_{0.9}$ pozisyonu mavi çizgi olarak belirtilmiştir. (b) (a) panelinin ön-kenar kısmının genişletilmiş gösterimidir. (c) Ön-kenar özelliklerinin arkaplan çıkarılması sonrası üç Gausyen fonksiyonu ile ters dönüşümü [119].

XANES analizindeki ilk adım, EXAFS'ın ön kenar çıkarma ve normalleştirme prosedürüne benzer bir şekilde spektrumların normalizasyonudur. Bu amaçla, soğurma kenarının altındaki enerji bölgesindeki spektrum, lineer bir ön kenar çizgisi ile fit edilmiştir. Ön kenar çizgisi tüm spektruma ekstrapole edilerek soğurma spektrumundan çıkarılır. Kenarın sonrası içinde lineer bir fit prosedürü uygulanır ve tam spektruma ekstrapole edilir sonrasında tüm spektrum bu çizgiye bölünür, böylece spektrumlar 1'e normalize edilmiş olur.

Komşu atomların mevcut olmadığı bir çevre ile ilişkili modüle olmamış soğurma katsayısı μ_0 , atomik arkaplan olarak adlandırılır. Fitler Şekil 42'de görüldüğü gibi rezonansların Gausyen ve Lorentziyen eğrilerle ve kenar sıçramasının arktanjanant temel çizgisi ile modellenerek fit edilir. XANES spektrumlarının normalizasyonu ve fit edilmesi Origin, Kaleidagraph veya IgorPro gibi çeşitli grafik programları tarafından kolayca yapılabilir [104, 120].

2.4. Yürütülen Çalışmalar

2.4.1. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ Sistemi ile İlgili Yürütülen Çalışmalar

Bu çalışmada, katı-hal tepkime metoduyla üretilen polikristal $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.06$ ve 0.08) numuneleri kullanılmıştır. Bu numuneler farklı gruplardan temin edilmiştir ve numuneler X-ışını soğurma spektroskopisi deneyleri öncesinde X-ışını kırınımı, direnç ve manyetik alınganlık açısından iyi karakterize edilmiştir [121].

As-K kenarı ve Fe K-kenarı X-ışını soğurma ölçümleri ELETTRA Trieste, İTALYA Sinkrotron tesisindeki XAFS ışın hattında yapılmıştır. Burada Si(111) duble kristal monokromatörü kullanılarak monokromatize edilen sinkrotron radyasyonu, bükme mıknatısı tarafından yönlendirilir. Toz haline getirilmiş çeşitli Mn konsantrasyonuna sahip $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numuneleri, kenar sıçraması 1 olacak şekilde organik bir matris ile karıştırılmış ve 13 mm çaplı pellet şeklinde preslenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, sıralı bir şekilde üç iyonizasyon odacığı kullanılarak geçiş modunda, numune ve referans üzerinde eş zamanlı ölçümler gerçekleştirilerek yapılmıştır. Çok sayıda X-ışını soğurma taramaları spektrumun tekrarlanabilirliğinden emin olmak ve yüksek sinyal/gürültü oranı için toplanmıştır. EXAFS salınımları ön-kenar çıkarımı yapılmış soğurma spektrumuna kübik eğri fiti tabanlı standard prosedürün uygulanması ile elde edilmiştir [122].

2.4.2. $\text{Ba(Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{)}_2\text{As}_2$ Sistemi ile İlgili Yürütülen Çalışmalar

Bu çalışmada, Bridgman metodu ile üretilen tek kristal $\text{Ba(Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{)}_2\text{As}_2$ ($x = 0.06, 0.24$) numunesi X-ışını soğurma spektroskopisi ölçümleri için kullanılmıştır. Bu numuneler farklı gruplardan temin edilmiştir ve malzemenin üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili detaylı çalışmalar farklı yerlerde yapılmıştır [123–125].

X-Işını soğurma ölçümleri Avrupa Sinkrotron Radyasyonu Tesisi (ESRF)'in Grenoble, Fransa'daki BM26A ışın hattında gerçekleştirilmiştir. Sinkrotron radyasyonu 6 GeV'luk depolama halkasından bükme mıknatıs kaynağı ile yönlendirilir. Işın duble kristal Si(111) monokromatör ile monokromatize edilip, sürekli akış He kryostatı üzerine monte edilmiş numune üzerine ok şeklinde fokuslanmıştır. Ölçümler lineer polarize ışığın kristalin ab-düzlemine paralel düştüğü normal geliş geometrisinde yapılmıştır. Külçe süperiletkenlik ($T_c \sim 24$ K) gösteren $x = 0.06$ numunesinin soğurma spektrumu Fe K- (~ 7112 eV) ve As K- (~ 11867 eV) kenarında ilgili elementlerin K_α floresans fotonlarının, çoklu elemanlı Ge-dedektör sistemi ile toplanmasıyla kaydedilmiştir. Çoklu elemanlı floresans Ge dedektörleri bize katkılı numunelerde Co K-kenarı (~ 7709 eV) katkılarını ayırt etmemizi sağlar. Her bir sıcaklık değeri için çok sayıda soğurma taraması yüksek sinyal/gürültü oranı elde etmek için toplanmıştır. Numune sıcaklığı ölçümler boyunca ~ 1 K hassasiyetle kontrol edilmiştir. EXAFS salınımları ön-kenar çıkarımı yapılmış soğurma spektrumuna kübik eğri fiti tabanlı standard prosedürün uygulanması ile elde edilmiş [122] ve ek olarak analizden önce floresans ölçümlerinde önemli olan kendi kendine soğurma düzeltmesi yapılmıştır [106].

2.4.3. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ Sistemi ile İlgili Yürütülen Çalışmalar

Bu çalışmada, FeAs kendi-eriyik metodu ile üretilen tek kristal $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ ($x = 0, 0.16$ ve 0.23) numuneleri X-ışını soğurma spektroskopisi ölçümleri için kullanılmıştır. Bu numuneler farklı gruplardan temin edilmiştir ve malzemenin üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili detaylı çalışmalar literatürde farklı çalışmalarda yapılmıştır [51]. X-Işını soğurma ölçümleri Avrupa Sinkrotron Radyasyonu Tesisi (ESRF)'in Grenoble, Fransa'daki BM23 ışın hattında gerçekleştirilmiştir. Sinkrotron radyasyonu 6 GeV'luk depolama halkasından bükme mıknatıs kaynağı ile yönlendirilir. Işın çift kristal Si(311) monokromatör ile monokromatize edilip sürekli akış He kryostatı üzerine monte edilmiş numune üzerine ok şeklinde

fokuslanmıştır.

Ölçümler lineer polarize ışığın kristalin ab-düzlemine paralel düştüğü normal geliş geometrisinde (E//ab) ve kristalin ab-düzlemine neredeyse dik düştüğü dikey geliş geometrisinde (E//c) ölçülmüştür. Soğurma spektrumu Fe K-, As K- ve Ni K-kenarında ilgili elementlerin K_{α} floresans fotonlarının çoklu elemanlı Ge-dedektör sistemi ile toplanmasıyla kaydedilmiştir. Tüm ölçümler 20 K 'de yapılmış ve numune sıcaklığı ölçümler boyunca ~ 1 K hassasiyetle kontrol edilmiştir. EXAFS salınımları ön-kenar çıkarımı yapılmış soğurma spektrumuna kübik eğri fiti tabanlı standard prosedürün uygulanması ile elde edilmiş [122] ve ek olarak analizden önce floresans ölçümlerinde önemli olan kendi kendine soğurma düzeltmesi yapılmıştır [106]. Öte yandan XANES spektrumu soğurma kenarı sıçramasından uzakta lineer fit tarafından tahmin edilen atomik soğurmaya göre normalize edilmiştir.

2.4.4. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Sistemi ile İlgili Yürütülen Çalışmalar

Bu çalışmada, tek kristal $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ numuneleri, sıcaklık gradyeni metoduyla üretilmiştir. Malzemenin üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili detaylı çalışmalar farklı yerlerde yapılmıştır [126, 127]. Se K-, Te L_1 ve Fe K-kenarı X-ışını soğurma ölçümleri ELETTRA Sinkrotron Tesisi'nin Trieste, İtalya'daki XAFS ışın hattında yapılmıştır. Burada Si(111) duble kristal monokromatörü kullanılarak monokromatize edilen sinkrotron radyasyonu bükme mıknatısı kaynağı tarafından yönlendirilmektedir. Toz haline getirilmiş çeşitli Te konsantrasyonuna sahip $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ numuneleri kenar sıçraması 1 olacak şekilde organik bir matris ile karıştırılmış ve 13 mm çaplı pellet şeklinde preslenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında, sıralı bir şekilde üç iyonizasyon odacığı kullanılarak geçiş modunda, numune ve referans numunesi üzerinde eş zamanlı ölçümler gerçekleştirilerek yapılmıştır. Çok sayıda X-ışını soğurma taramaları, spektrumun tekrarlanabilirliğinden emin olmak ve yüksek sinyal/gürültü oranı için toplanmıştır. EXAFS salınımları ön-kenar çıkarımı yapılmış soğurma spektrumuna kübik eğri fiti tabanlı standard prosedürün uygulanması ile elde edilmiştir [122]. Öte yandan XANES spektrumu soğurma kenarı sıçramasından uzakta, lineer fit tarafından tahmin edilen atomik soğurmaya göre normalize edilmiştir.

3. BULGULAR VE İRDELEME

3.1. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ Sisteminde Lokal Yapı ve Magnetik Korelasyonlar

3.1.1. LaFeAsO Sistemi Özellikleri ve Mn Katkısının Önemi

F katkılı dörtlü $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ malzemesinde $T_c \sim 26$ K geçiş sıcaklığıyla süperiletkenlik gözlenmesi, bu malzemelerin kristalografik fiziksel özelliklerinin anlaşılması için ilgi oluşturmuştur [16]. Ana bileşik LaFeAsO tetragonal yapıda kristalleşir (uzay grubu $P4/nmm$). Bu yapıda yalıtkan $(\text{La}^{3+}\text{O}^{2-})^+$ ayırıcı tabaka, elektronik olarak aktif tetrahedral $(\text{Fe}^{+2}\text{As}^{-3})^-$ tabaka ile istiflenmiş bir şekilde bulunmaktadır. LaFeAsO yarı-metaldir [128–130] ve ~ 156 K altında tetragonal ($P4/nmm$)’den ortorombik ($Cmma$)’ya yapısal faz geçişi ve bunu takiben ~ 137 K altında uzun-mesafeli spin-yoğunluk-dalgası (SDW) tipi anti-ferromagnetik düzenlenme göstermektedir [131–133]. Bu sistemde süperiletkenlik elektron katkısı F yerdeğiştirme ile [16], O eksikliği [134] veya Fe pozisyonunda izovalent yerdeğiştirme ile (Örneğin; Co veya Ni [135–137]) veya nadir toprak pozisyonuna boşluk katkısı Sr yerdeğiştirmesi [138] ile ortaya çıkar.

Fe pozisyonuna geçiş metallerinin izovalent katkıları arasında $\text{La}(\text{RE})\text{FeAsO}$ (RE= nadir toprak) sisteminde Mn yerdeğiştirmenin etkisi demir tabanlı pniktidlerde oldukça farklıdır ve hala büyük bir tartışma konusudur [139–143]. Örneğin ufak bir Mn konsantrasyonu yapısal faz geçişi ve uzun-mesafe manyetik düzeni, katkılanmamış pniktidlerde süperiletkenlik ortaya çıkarmadan bastırmak için yeterlidir. Bu davranış diğer pniktidlerde yaygındır. Örneğin BaFe_2As_2 sistemi [44, 144, 145]. Mn yerdeğiştirmesi ile Néel sıcaklığı (T_N) azalır ve magnetik düzen uzun-mesafeden kısa-mesafeye değişir. Gerçekte, Mn katkısı diğer geçiş metallerinin aksine, FeAs tabakasına yük katkısı yapmıyor gibi durmaktadır. Optimal katkılı sistemlerde süperiletkenlik geçiş sıcaklığını hızlı bir şekilde baskılamaktadır. Mn’ın aslında sisteme katılmadığı, ancak Mn momentinin lokalize olarak FeAs katmanındaki süperiletkenliği yok eden, safsızlık saçılma merkezi olarak görev yaptığı tartışılmaktadır [139–143]. Bir başka ilginç bulgu, kimyasal basıncın Mn yerdeğiştirmeli pniktidlerde süperiletkenliğin baskılanmasına büyük etkisidir [139–141]. Ayrıca, T_c baskılanmasının hızının optimal katkılı

LaFeAsO'in ayırıcı tabakasında, La'un Y (Yttrium) ile yerdeğiştirmesi sonucu azalmıştır [139, 140].

Bu bulgular, lokal atomik korelasyonların, demir bazlı pniktitlerde Mn yerdeğiştirmesinin farklı etkisinin önemli bir role sahip olduğunu gösterir. Bu durum Mn yerdeğiştirmesi ile lokal yapı üzerine bir çalışmanın önemli olacağını önermektedir.

Burada, bu sistemin nano boyutta yapısı ile manyetik korelasyonlar arasındaki muhtemel bir korelasyonun anlaşılması için, sistemin yerel yapısı FeAs katmanındaki Mn yerdeğiştirmesinin bir fonksiyonu olarak incelendi. Bu sırada LaFeAsO bir model sistem olarak kullanıldı.

La(Fe_{1-x}Mn_x)AsO 'in yerel atomik yapısı hakkında doğrudan bilgi edinmek için Fe K ve As-K kenarlarında Genişletilmiş X-ışını Soğurma İnce Yapısı (EXAFS)[122] ölçümlerini kullandık.

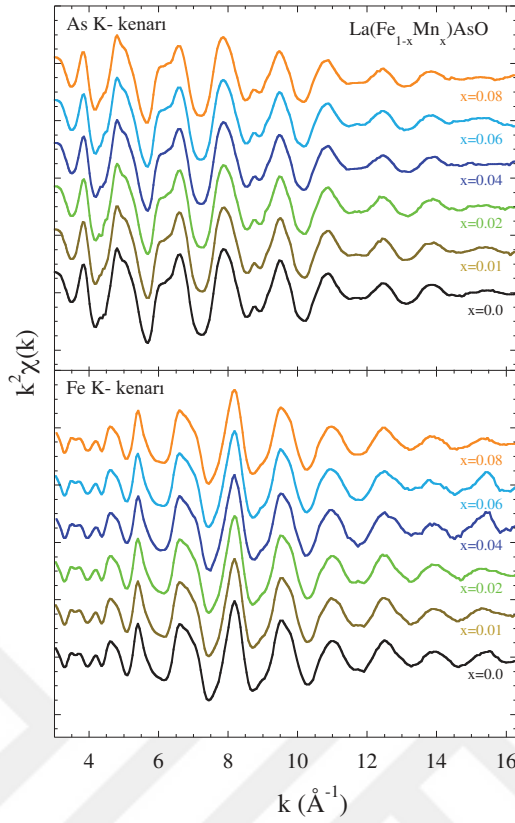
Bu çalışmada, Mn'ın yakın-komşu mesafeleri ve mesafe-mesafe korelasyon fonksiyonlarına etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, Fe-Fe katmanından As yüksekliği tarafından belirlenen, Fe-As katmanının kalınlığının, La(Fe_{1-x}Mn_x)AsO'daki manyetik korelasyonların kontrol parametresi olması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada Mn yerdeğiştirmeli pniktitlerin farklı özelliklerini tanımlamak için, La(Fe_{1-x}Mn_x)AsO 'te FeAs katmanının kalınlığının ve katmanlar arası atomik korelasyonların önemi tartışılmıştır.

3.1.2. La(Fe_{1-x}Mn_x)AsO Sistemi Üzerine Sonuç ve Tartışmalar

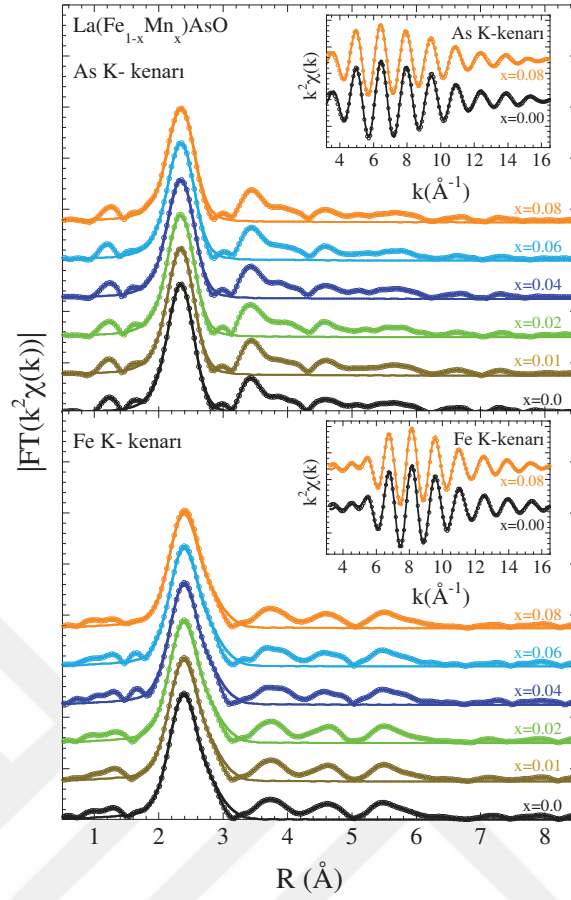
şekil 43 La(Fe_{1-x}Mn_x)AsO numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için As K- ve Fe K-kenarları EXAFS salınımlarını göstermektedir. EXAFS salınımları iki kenarın X-ışını soğurma spektroskopisi ölçümlerinden çıkarılmıştır. EXAFS salınımları büyük k -bölgesi salınımlarının anlaşılması için k^2 ile ağırlıklandırılmıştır ve salınımlar $k \simeq 16 \text{Å}^{-1}$ 'e kadar spektral gürültü içermekten görülmektedir.

Fe K-kenarı EXAFS salınımları, Mn yerdeğiştirmesi ile $k \geq 12$ bölgesinde küçük değişimler gösterirken As K-kenarı EXAFS salınımları belirgin bir değişim göstermemektedir. Benzer bir bilgi, soğurucu atom etrafındaki reel uzayı tanımlayan EXAFS salınımlarının Fourier dönüşümlerinden elde edilebilir.



Şekil 43. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için X-ışını soğurma ölçümlerinden elde edilen k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımları As K-kenarı (üst panel) ve Fe K-kenarı (alt panel).

Şekil 44 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için, k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımlarının her iki kenar için Fourier dönüşümlerini (FT) göstermektedir. FT'ler As K- ve Fe K-kenarı salınımları için k -aralığı $3.2\text{-}16.2\text{\AA}^{-1}$ olacak şekilde bir Gausyen pencere ile gerçekleştirilmiştir. FT'ler fotosoğurucu As (üst panel) ve Fe (alt panel) atomlarının çevresindeki atomik dağılım hakkında bilgi vermektedir. As K-kenarı EXAFS için $\sim 2.35\text{\AA}$ 'daki ana pik sadece Fe-As bağ uzunluğuna ilişkindir. Ana pikin artan Mn konsantrasyonu ile şiddeti azalırken pikin pozisyonu belirgin bir değişim göstermez. Fe K-kenarı EXAFS için $\sim 2.35\text{\AA}$ 'daki ana pik te sadece Fe-As bağ uzunluğuna ilişkindir ve As K-kenarında olduğu gibi, artan Mn konsantrasyonu ile şiddeti azalırken pikin pozisyonu belirgin bir değişim göstermez. Öte yandan Fe K-kenarı EXAFS Fourier dönüşümünde $\sim 2.81\text{\AA}$ 'daki omuz yapısı Fe-Fe bağ uzunluğu katkısı ile ilgilidir. Her iki kenarda $R \gtrsim 3\text{\AA}$ 'daki pik yapıları çoklu saçılma yolları ile karışmış olan uzak kabuklardan kaynaklanmaktadır. Fe K-kenarı FT'lerinde $R \sim 3\text{-}7\text{\AA}$ bölgesindeki pik yapılarında belirgin değişimler gözlenmektedir.



Şekil 44. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımlarının Fourier dönüşümü (FT) As K-kenarı (üst panel) ve Fe K-kenarı (alt panel). FT'ler As K- ve Fe K-kenarı salınımları için k -aralığı $3.2\text{--}16.2\text{\AA}^{-1}$ olacak şekilde bir Gaussyen pencere ile gerçekleştirilmiştir. Model fitler sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS titreşimleri (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli çizgiler).

Lokal yapı parametrelerini belirlemek için, EXAFS salınımları, tekil saçılma yaklaşımına dayalı geleneksel yaklaşımla modellendi [122]. X-ışını kırınımı ile ölçülen yapı parametreleri [16, 146] sonlu kareler metodu için, başlangıç model olarak kullanılmıştır. LaFeAsO kristal yapısında [16], her bir As atomu $\sim 2.412\text{ \AA}$ mesafesinde dört Fe en yakın komşu atomu tarafından çevrelenmiş ve ileri yakın komşulardan soyutlanmıştır. Öte yandan her bir Fe atomu ise $\sim 2.412\text{ \AA}$ mesafesinde dört As en yakın komşu atomu ve ~ 2.853 mesafesinde dört Fe ikinci en yakın komşu atomu tarafından çevrelenmiştir. Bu kabuklar ileri yakın komşulardan soyutlanmıştır.

Bu nedenle, yaklaşımımız, As K-kenar EXAFS'ının çeşitli Mn konsantrasyonu için tekil kabuk modellemesi ile Fe-As bağ uzunlukları hakkında bilgi elde etmek ve elde edilen bilgiyi Fe K- kenarı EXAFS'ının modellenmesi için girdi olarak kullanmaktır.

As K-kenarı EXAFS, tek bir kabuk ile modellenirken, Fe K-kenarı EXAFS'ı iki kabuk tarafından modellendi. Bununla birlikte, Mn konsantrasyonu, Fe-Fe'den ayırmak için çok düşük olduğundan (maksimum Mn konsantrasyonu %8), Fe-Mn kabuğu model fitlerine dahil edilmemiştir. Buna ek olarak, benzer saçılma genlikleri nedeniyle Mn'ı Fe'den ayırmak zordur.

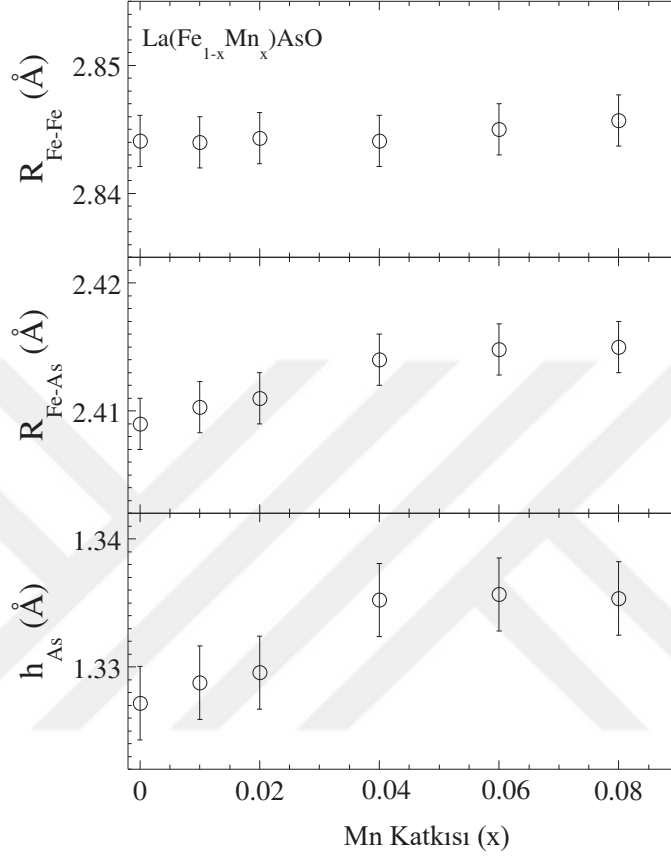
Model fit edilmesi için EXCURVE 9.275 kodu (hesaplanmış gerisaçılma genlikleri ve faz kayması fonksiyonları ile birlikte) [147] kullanılmıştır. Sonlu kareler model fitlerinde koordinasyon sayıları (N_i) nominal değere sabitlendikten sonra sadece radyal uzunlukların R_i ve ilgili σ_i^2 'lerin (ortalama kare relatif yerdeğistirmeler (MSRD)) değişimine izin verilmiştir. Pasif elektron düşürücü faktörü (S_0^2) ile ilişkili ölçeklendirme faktörü 1.0'e sabitlenir (önceki EXAFS çalışmalarıyla uyumludur) ve fotoelektron sıfır enerjisi (E_0) çeşitli taramalar üzerinde fit denemelerinden sonra sabitlenmiştir. Bağımsız veri noktası sayısı $N_{ind} \sim (2\Delta k \Delta R)/\pi$ [122], sırasıyla As K- ve Fe K- kenarı için ~ 14 ($\Delta k=13.0 \text{ \AA}^{-1}$ ve $\Delta R=1.72 \text{ \AA}$) ve ~ 14 ($\Delta k=13.2 \text{ \AA}^{-1}$ ve $\Delta R=1.65 \text{ \AA}$) olur. Fit parametreleri sırasıyla As K- ve Fe K-kenarları için iki ve üç olur. Reel uzaydaki model fitleri Şekil 44'te sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. Temsili k -uzayı model fitleride iç grafik olarak gösterilmiştir.

Şekil 45 $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için EXAFS analizi sonucu elde edilen lokal bağ uzunluklarını göstermektedir. Hata çubukları, her bir konsantrasyon için beş farklı EXAFS taraması analiz edilerek belirlenen maksimum standart sapma olarak belirlenmiştir.

Ana bileşik için Fe-As mesafesi $\sim 2.409 \text{ \AA}$ iken Fe-Fe mesafesi $\sim 2.844 \text{ \AA}$ 'dür. Fe-As mesafesi konsantrasyon arttıkça artış eğilimi göstermektedir bu Mn atomlarının örgüye girdiğinin işaretidir. Fe-As mesafeleri kristalografik çalışmalardan elde edilen değerlerle uyumludur [142, 143, 146].

Tek bir deneyden elde edilen iki mesafenin bilinmesi, Fe-Fe düzleminde As-yüksekliğinin (h_{As}) hesaplamasına izin verir. Bu parametre temel olarak FeAs katmanının kalınlığını tanımlar. Hesaplanan h_{As} Şekil 45'in alt panelinde gösterilmiştir. Ana bileşik LaFeAsO için $h_{As} \sim 1.3272 \text{ \AA}$ 'dür ve artan Mn yerdeğistirmesi ile $x \sim 0.04$ konsantrasyonuna kadar artış gösterir. Sonrasında artan konsantrasyon ile belirgin bir değişim gözlenmemiş ve $x=0.08$ için

~ 1.335 Å olarak doyuma ulaşmıştır. Fe-As-Fe bağ açısının [148]: $\theta = \pi - 2\cos^{-1}\left(\frac{d_{Fe-Fe}}{\sqrt{2}d_{Fe-As}}\right)$ geometrik formülünün [148] kullanımıyla hesaplanması mümkündür.



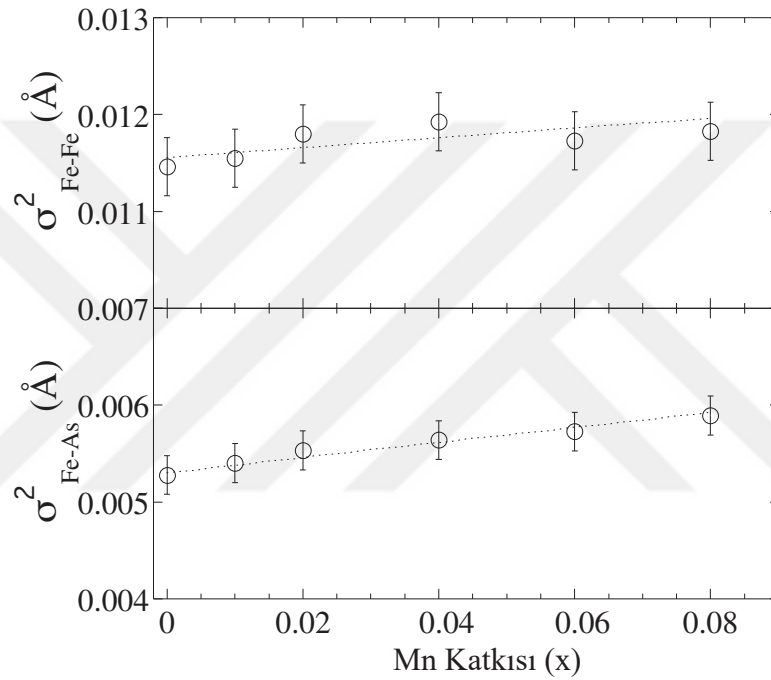
Şekil 45. EXAFS ölçümlerinden belirlenen $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin Mn konsantrasyonuna göre Fe-As (orta panel) ve Fe-Fe (üst panel) lokal bağ uzunlukları. Hata çubukları, her bir konsantrasyon için beş farklı EXAFS taraması analiz edilerek belirlenen, maksimum standart sapma olarak belirlenmiştir. Fe-Fe düzleminde As-yüksekliği (h_{As}) gösterilmiştir (alt panel).

Ana bileşik için θ açısı $\sim 113.15^\circ$ olarak bulunmuştur. Bu değer mükemmel tetrahedron değeri olan $\sim 109.47^\circ$ 'den çok büyüktür. Fe-As-Fe bağ açısı $x \sim 0.04$ konsantrasyonuna kadar kademeli bir azalış göstermekte ve daha yoğun Mn konsantrasyonlarında belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Mn'ın lokal yapı ve atomik düzensizlik üzerine etkisi hakkında daha fazla bilgiye, Farklı bağ uzunluklarının ortalama kare relatif yer değiştirmeleri (σ_i^2) ile ulaşılabilir. Şekil 46 Fe-As ve Fe-Fe bağ uzunluklarının σ^2 'lerini göstermektedir. Buradan iki bağ uzunluğunun

σ^2 'lerinin artan Mn yerdeğiştirme oranı ile arttığı görölmektedir. σ^2 'nin bu artış davranışı Mn yerdeğiştirmenin lokal yapısal düzensizlik oluşturduğuna işaret eder. Bu uzun-mesafeli magnetik düzenin bozulmasından sorumlu olabilir.

Özetle, $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numuneleri üzerinde EXAFS ölçümleri, lokal düzensizliğin sürekli olarak artma eğiliminde olmasına rağmen FeAs-tabakası kalınlığının anormal olarak değiştiğini ortaya koyar. Örneğin, $x \leq 0.04$ Mn katkısına kadar artarken, $x \geq 0.04$ Mn katkısı bölgesinde belirgin bir değişim göstermez.

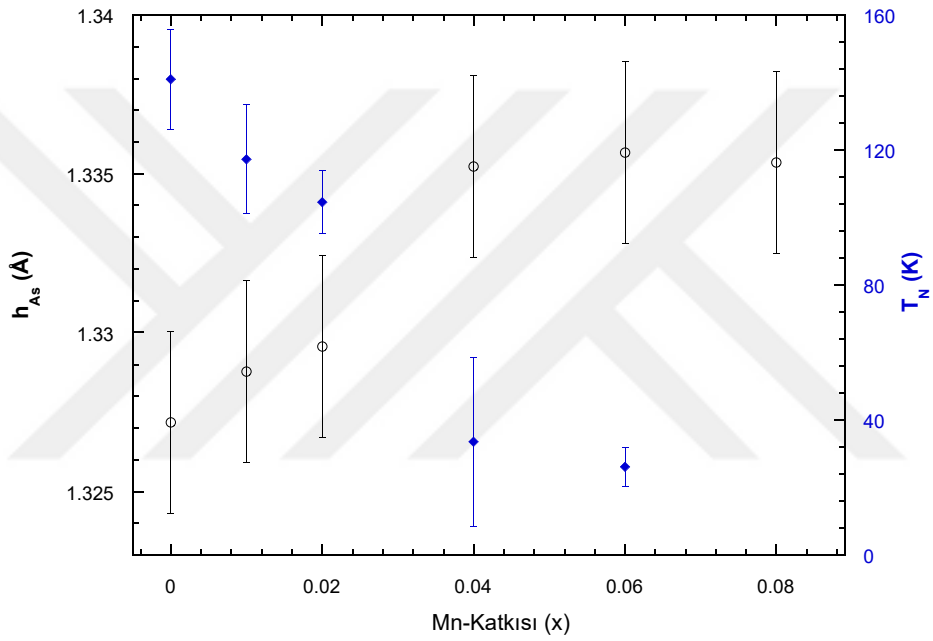


şekil 46. $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ numunelerinin çeşitli Mn konsantrasyonu için, Fe-As (alt panel) ve Fe-Fe (üst panel) bağ uzunluklarının ortalama kare relatif yer değiştirmeleri (σ^2).

Yerel yapı ve manyetik korelasyonlar arasında muhtemel bir korelasyonu bulmak ve olası manyetik geçiş sıcaklığı, Néel sıcaklığının T_N belirlenebilmesi için, dc magnetizasyon ölçümleri incelenen tüm numunelerde yapılmıştır.

şekil 47'de Mn içeriği ile T_N 'in değişimi ve karşılaştırma için FeAs tabakasının kalınlığının değişimi birlikte görölmektedir. T_N 'in x 'e göre değişiminin yaklaşık $x=0.04$ 'teki basamak benzeri davranışı belirgindir, böylece T_N 'in Fe-Fe düzleminde As yüksekliği (Fe-As tabaka kalınlığı) ile korelasyonu olmalıdır. Burada Fe-As tabakası kalınlığı magnetik korelasyonları kontrol ediyor gibi durmaktadır. Tabaka kalınlığının önemli rolü daha önce

LaFe(Ru)AsO malzemesinde de tespit edilmiştir [149, 150]. Ayrıca $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeAsO}$ malzemesinin lokal yapısının, kimyasal basınçla, La, Sm ile yerdeğiştirdiğinde, önemli ölçüde değiştiği gösterilmiştir [151]. FeAs tabakası ve La(Sm)O tabakası arasındaki boşluğun Sm ihtivasi ile azalması SmFeAsO malzemesindeki daha ince La(Sm)O tabakası nedeniyledir. Bu tabakalararası etkileşimleri önemli ölçüde etkiler ve bu durumda La(Sm)FeAsO malzemesinin elektronik ve magnetik özellikleri etkilenir[151]. Bu nedenle, tabakalararası etkileşimler Mn yerleştirilmiş $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ malzemelerinin magnetik korelasyonlarını etkileyen birincil faktör olmalıdır.



Şekil 47. (Fe K-kenarı'ndan elde edilen Fe-Fe düzleminden As-yüksekliği (açık çemberler) ve M-T ölçümlerinden bulunan T_N (Néel Sıcaklıkları) ile karşılaştırılmıştır (kapalı dörtgenler).

Ayrıca, $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ 'te kimyasal basıncın etkisi, La, Y ile yerdeğiştirdiğinde, tabakalar arası etkileşimler tarafından kontrol edilebilir. Böylece, mevcut sonuçlar, tabakaların kalınlığının, bu tabakalı malzemelerin özelliklerini tanımlamak için gerçekten önemli olduğunu altını çizmektedir. Bu tür sonuçlar, yapay yapıların istenilen özelliklere sahip büyütülmesi üzerinde doğrudan etkilere sahiptir.

3.2. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Süperiletkenlerinde Sıcaklığa Bağlı Lokal Atomik Yerdeğiştirmelerin İncelenmesi

3.2.1. BaFe_2As_2 Sistemi Özellikleri ve Co Katkısının Önemi

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ malzemesinde [16] süperiletkenliğin keşfi ile birçok demir tabanlı tabakalı pniktidler/kalkojenitlerde süperiletkenlik gözlenmiştir [152–154]. Bunların arasında $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ pniktidi tüm faz diyagramını kapsayacak katkı aralığında yüksek safılıkta büyük tek kristallerinin üretilmesi dolayısıyla en çok çalışılan sistemlerden biridir [152–156]. Bu durum $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ sistemini bir çok deneysel ölçüm için uygun hale getirmekte ve fiziksel özellikleri yüksek hassasiyette çalışma imkanı sağlamaktadır. Katkısız $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0$) oda sıcaklığında bir paramagnetik metaldir ve ~ 135 K'den aşağıda antiferromagnetik faza magnetik bir geçişin eşlik ettiği tetragonal fazdan ortorombik faza ikinci derece yapısal geçiş gösterir [36, 157–159]. Fe-Fe tabakasındaki AFM düzen ortorombik fazda uzun eksen boyunca ortaya çıkarken, Fe magnetik momentlerinin ferromagnetik düzenlenimleri ise kısa eksen boyunca bulunmaktadır [159]. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 'daki elektron katkılı süperiletkenlik Co'nun aktif FeAs tabakasına doğrudan yerdeğiştirmesi ile ortaya çıkar ve $x \sim 0.06$ için $T_c \sim 27$ K en yüksek geçiş sıcaklığı elde edilir [153, 154]. Optimum süperiletkenliğin yapısal ve magnetik faz geçişlerinin baskılanması ile ortaya çıkması anlaşıldığından beri, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ malzemesinin farklı yapısal ve magnetik faz geçişleri ve bunların süperiletkenliğe etkilerinin anlaşılması için birçok çalışma yapılmıştır [36, 153–161].

Demir tabanlı süperiletkenler Fe^{2+} iyonlarının beş demir d orbitallerinde, altı elektron bulunan çoklu band sistemleridir ve elektronik özellikleri herhengi bir düzensizliğe karşı hassastır [162]. Bu nedenle elektronik olarak aktif FeAs tabakasına yapılacak doğrudan yerdeğiştirmeler büyük bir etkiye sahiptir ve taşıyıcı yoğunluğu haricinde, atomik düzensizlikler de bir kontrol parametresi olmalıdır. Ek olarak ana bileşik BaFe_2As_2 yapısal ve buna eşlik eden magnetik faz geçişleri [36, 155–159] göstermektedir, simetri bozulmasına dayalı lokal bozukluklar ve AFM düzeni kontrol eden demir momentlerinin, birbirleriyle güçlü bir şekilde çiftlenmesi olasıdır.

Gerçekten de pniktojen yüksekliğinin Fe magnetik momentlerine yüksek hassasiyeti

tahmin edilmiştir[163]. Bu durum güçlü bir magnetoyapısal çiftlenimi işaret eder [164]. Bu nedenle $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 'in süperiletkenlik kuantum durumunda, nanoboyutta atomik yapı ve atomik yerdeğiştirmeleri ile olası korelasyonlarının çalışılması önemlidir. X-Işını soğurma spektroskopisi atomik pozisyona özgü deneysel inceleme yöntemidir [122] ve bu metod yaygın bir şekilde demir tabanlı süperiletkenlerin lokal yapılarının anlaşılması için kullanılmıştır [149, 165–172]. Fakat $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ sisteminin anlaşılması için limitli bir çaba gösterilmiştir [173–177]. ve özellikle elastik özellikleri [178–181] belirgin bir örgü anomalisi göstermesine rağmen, bunu örgü kuantum kritik noktası (QCP) ile ilişkilendirerek, süperiletkenlik geçişi boyunca lokal yapı ve düzensizlik üzerine çok detaylı çalışma yapılmamıştır.

Bu çalışmada optimal katkılı $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$) tek kristal numunesinin Fe-As ve Fe-Fe bağ uzunlukları arasındaki korelasyonları incelemek için sıcaklığa bağlı polarize Fe K-kenarı, Genişletilmiş X-ışını Soğurma İnce Yapısı (EXAFS) ölçümleri kullanıldı. Fe-As bağ uzunlukları diğer demir tabanlı süperiletkenlerde olduğu gibi, kovalent özellikte bulunmuştur ve As K-kenarı polarize EXAFS ölçümleri ile desteklenmiştir. Öte yandan Fe-Fe bağ uzunlukları belirgin bir değişim göstermemiştir ve bunlara ilişkin ortalama kare relatif yerdeğiştirmeler T_c geçişi boyunca keskin bir anomali göstermiştir. Fe-Fe alt örgüsündeki böylesine bir değişim Fe-Fe bağ uzunluğundaki dalgalanmaların $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ malzemesindeki süperiletkenlikle doğrudan bir korelasyonu olduğunun kanıtıdır.

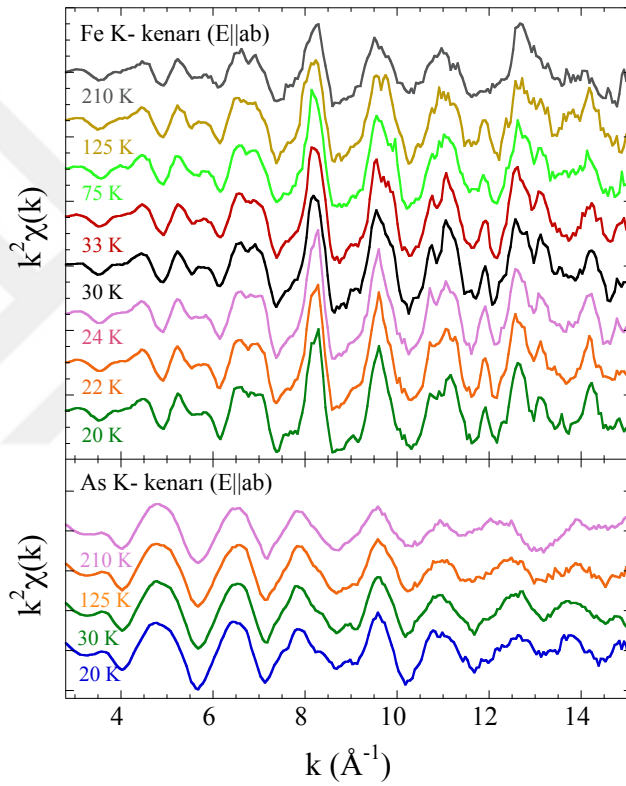
3.2.2. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Sistemi Çalışmaları Üzerine Sonuç ve Tartışmalar

Burada optimal katkılı $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$) numunesinin FeAs tabakasındaki lokal atomik yer değiştirmeleri hakkında bilgi edinmek için düzlem içi polarize Fe K-kenarı ve As K-kenarı X-ışını soğurma ölçümleri kullanılmıştır.

Şekil 48, Fe K-kenarı (üst panel) ve As K-kenarında (alt panel) çeşitli sıcaklıklarda ölçülen ilgili X-ışını soğurma spektrumlarından elde edilen EXAFS salınımlarını göstermektedir. EXAFS salınımlarının, büyük k -bölgesindeki genliklerinin yükseltilmesi için k^2 ile ağırlıklandırılmıştır. Bu bölge görünür bir gürültü içermemektedir. Sıcaklığın $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$) numunesinin lokal yapısı üzerine etkileri, EXAFS salınımlarındaki büyük değişimlerden anlaşılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda beklenen termal sönüme ek olarak bazı işaretli değişimler Fe K-kenarı EXAFS'nin k aralığı $\sim 9-13 \text{ \AA}^{-1}$ bölgesinde görülmektedir.

Lokal yapının sıcaklığa bağlı değişimi reel uzayda da, EXAFS salınımlarının Fourier Dönüşümleri'nde (FT), gözlemlenebilir.

Şekil 49'da $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$) numunesinin farklı sıcaklıklarda ölçülen düzlem içi polarize Fe K-kenarı X-ışını soğurma spektrumlarından elde edilen, EXAFS salınımlarının (üst panel) Fourier dönüşümlerini göstermektedir. FT'ler k aralığı $3\text{--}14 \text{ \AA}^{-1}$ olan bir Gausyen pencere kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve fotoelektron geri saçılmaları için faz kayması düzeltmeleri yapılmıştır. Ayrıca, As K-kenarı EXAFS'lerinin Fourier Dönüşümleri de şekilde gösterilmiştir (alt panel).



Şekil 48. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$) numunesinin $E//ab$ geometrisinde X-ışını soğurma ölçümlerinden elde edilen k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımları, Fe K-kenarı (üst panel) ve As K-kenarı (alt panel).

FT'ler fotosoğurucu Fe veya As atomlarının çevresindeki atomik dağılım hakkında bilgi vermektedir.

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ yapısında [154], Fe atomu tetrahedral pozisyonda $\sim 2.4 \text{ \AA}$ mesafesinde, dört yakın komşu As atomu ve $\sim 2.8 \text{ \AA}$ mesafesinde Fe-Fe düzlemi içinde, dört sonraki yakın komşu Fe/Co atomu vardır. Tüm bu atomik mesafelerle ilgili bilgiyi $\sim 2.5 \text{ \AA}$ 'daki FT

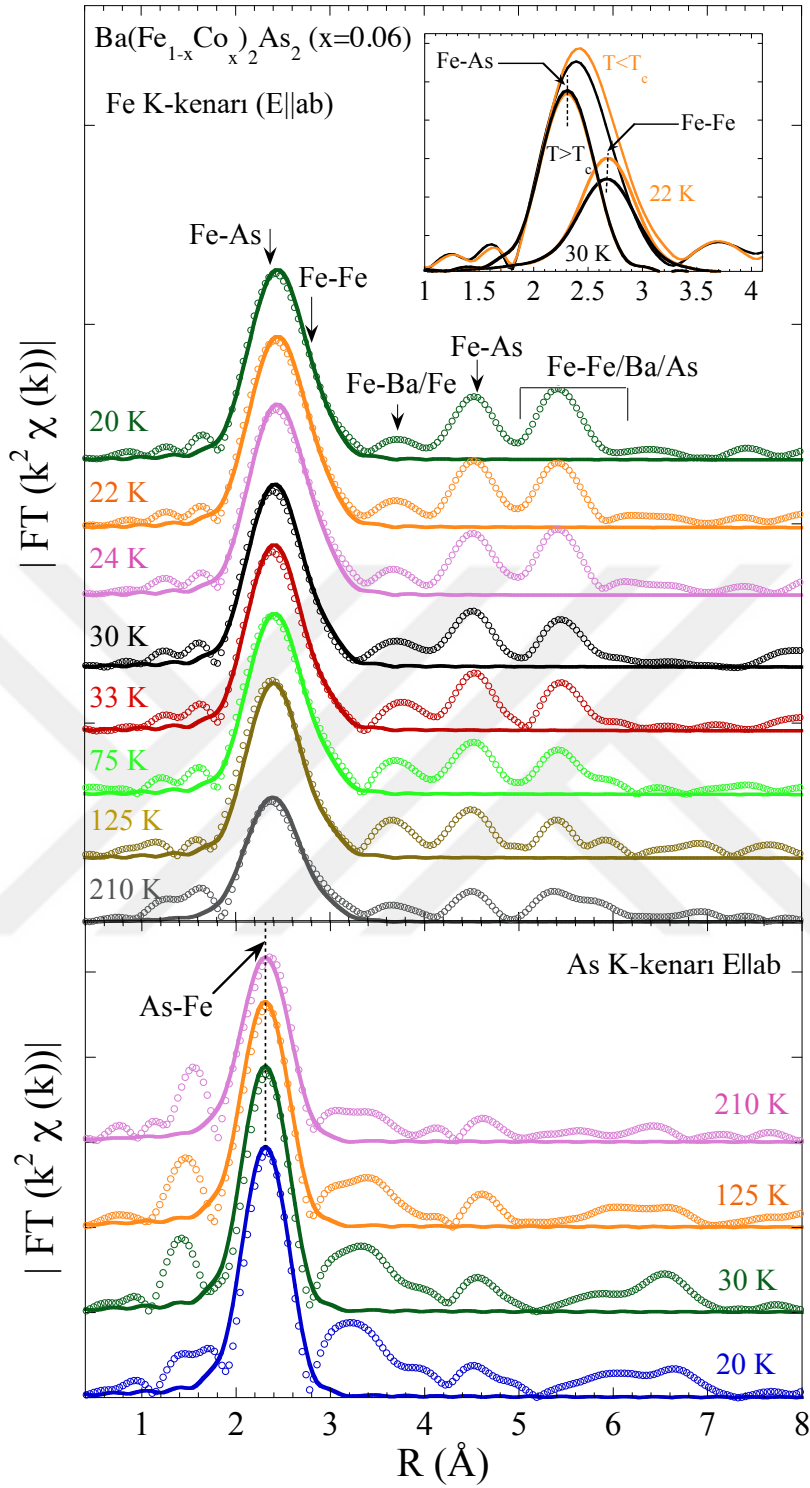
piki içermektedir (üst panel). Fe atomundan daha uzak atomların katkıları çoklu saçılmalarla karışmıştır ($R \geq 3 \text{ Å}$ bölgesindeki pik yapıları). T_c geçilirken lokal yapı üzerine sıcaklığın etkisi, iki sıcaklık için Fourier Dönüşümünün ana pikini yakınlaştırılmış gösteren iç grafikte gösterilmiştir. Öte yandan, As atomlarının yakın komşuları Fe atomlarıdır ($\sim 2.4 \text{ Å}$ mesafesinde) ve ana FT piki (alt panel) Fe-As mesafesinin katkısını içerir. Lokal yapı parametrelerinin belirlenmesi için EXAFS salınımları tekil saçılma yaklaşımına dayalı geleneksel yöntemle modellenmiştir [122].

X-ışını kırınımı ile ölçülen yapı parametreleri [154] sonlu kareler fitleri için, başlangıç model olarak kullanılmıştır. Fe K-kenarı EXAFS'ında Fe-As ve Fe-Fe kabuklarının katkıları belirgin bir şekilde karışmıştır; fakat, As K-kenarındaki Fe-As kabuğu, diğer katkılardan ayrılmıştır (As dört Fe atomu ile çevrilidir).

Bu nedenle, yaklaşımımız, çeşitli sıcaklıklar için As K-kenarı EXAFS'ının tekil kabuk modellemesi ile Fe-As bağ uzunlukları hakkında bilgi elde etmek ve elde edilen bilgiyi Fe K-kenarı EXAFS'ının modellenmesi için girdi olarak kullanmaktır. Dört Fe-As ve dört Fe-Fe (düzlem içi) bağ uzunluğunun katkılarını içeren Fe K-kenarının, iki kabuk modeli fitleri kullanılmıştır. Model fitleri için EXCURVE 9.275 kodu (hesaplanmış gerisaçılma genlikleri ve faz kayması fonksiyonları ile birlikte) [147] kullanılmıştır. Sonlu kareler fitlerinde koordinasyon sayıları (N_i) nominal değere sabitlendikten sonra sadece radyal uzunlukların R_i ve ilgili σ_i^2 'lerin (ortalama kare relatif yerdeğiştirmeler (MSRD)) değişimine izin verilmiştir. Pasif elektron düşürücü faktörü (S_0^2) ile ilişkili ölçeklendirme faktörü 1.0'e sabitlenir (önceki EXAFS çalışmalarıyla uyumludur) ve fotoelektron sıfır enerjisi (E_0) çeşitli taramalar üzerinde fit denemelerinden sonra sabitlenmiştir.

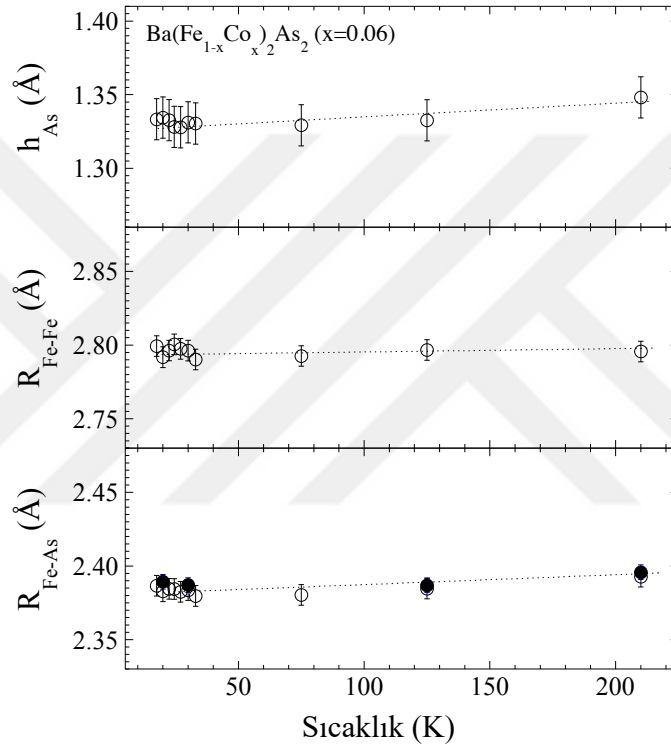
Fe K-kenarı EXAFS için fit k -aralığı $3-14 \text{ Å}^{-1}$ ve R -aralığı $1.0-3.5 \text{ Å}$ 'dır. Bu dört parametrelili sonlu kareler fiti için bağımsız data noktası sayısı $N_{\text{ind}} \sim (2\Delta k \Delta R)/\pi \sim 17$ 'dir. Fe K-kenarı EXAFS için yukarıdaki prosedür uygulanarak yapılan model fiti Şekil 49'da sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafik süperiletkenlik geçişi boyunca Fe-As ve Fe-Fe yollarının bireysel katkılarını da göstermektedir.

Şekil 50 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.06$) numunesinin Fe-As ve Fe-Fe bağ uzunluklarının sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir. As K-kenarı EXAFS analizi ile belirlenen Fe-As mesafeleri karşılaştırma için gösterilmiştir. Fe-As mesafesi $\sim 2.39 \text{ Å}$ bulunurken, Fe-Fe mesafesi $\sim 2.80 \text{ Å}$ olarak ortaya çıkar. Mesafeler kristalografik çalışmalarla uyum içerisinde bulunmuştur [154].



Şekil 49. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$) numunesinin çeşitli sıcaklıklarda polarize Fe K-kenarı EXAFS'ının Fourier dönüşümü (FT) büyüklükleri. $R \sim 2.5$ Å'daki pik Fe-As ve Fe-Fe bağ uzunluklarına ilişkindir. $R \geq 3$ Å bölgesindeki pik yapıları çoklu saçılmalarla karışmış uzak kabuklara ilişkindir. İç grafik iki sıcaklık için Fourier Dönüşümünün ana pikini yakınlaştırmış göstermektedir ve T_c geçilirken gerçekleşen değişimler görülmektedir. Fe-As ve Fe-Fe kabukları kullanılarak yapılan model fitleri sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafik ayrıca Fe-As ve Fe-Fe yollarının bireysel katkılarında da bir değişim göstermektedir.

Deneysel belirsizlikler içerisinde her iki mesafe, sıcaklığın fonksiyonu olarak belirgin bir değişim göstermemektedir. Bu iki mesafe bize Fe-Fe düzleminden As yüksekliğini (h_{As}) hesaplama imkanı tanır. Hesaplanan h_{As} Şekil 50’de gösterilmiştir. Belirgin bir şekilde h_{As} (300 K’de ~ 1.35 Å) minimal bir sıcaklık bağımlılığı gösterir. Fit parametreleri arasındaki korelasyonlar düşünülerek (örneğin R_i , σ_i^2 , ve farklı EXAFS taramalarının analizi ile) belirlenen hata çubuklarının maksimum belirsizliği (bir çok data noktasında gerçek hatadan oldukça fazladır.) gösterdiğini belirtmekte fayda vardır.



Şekil 50. $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ($x = 0.06$) numunesi için Fe atomundan yakın komşu mesafeleri; Fe-As (alt panel) ve Fe-Fe/Co (orta panel) sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. İçi dolu semboller As K-kenarı EXAFS sonuçlarına ilişkindir. Fe-Fe düzleminden As yüksekliğide (üst panel) gösterilmiştir. Farklı parametreler, korelasyon haritalarının kullanılması ve farklı EXAFS taramalarının analizi sonucu belirlenen hata çubukları maksimum belirsizliği göstermektedir.

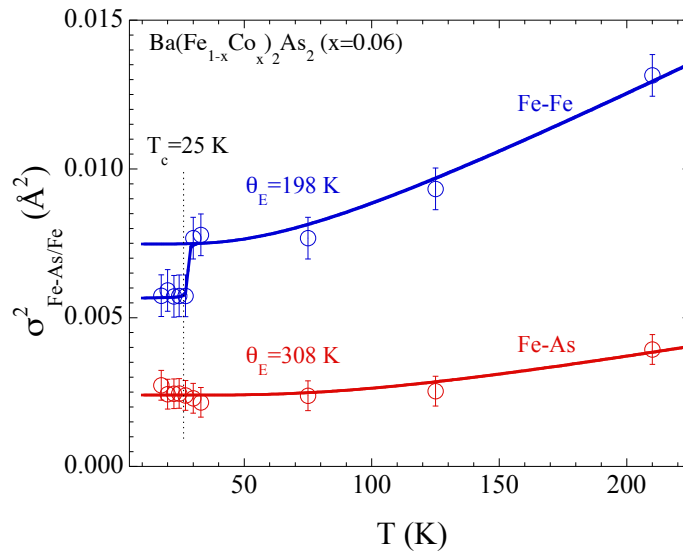
Atom çiftlerinin titreşimleri genellikle atomlar arasındaki bağ ile ve bu bağlanmanın çevreleyen diğer atomlar/moleküllerden nasıl etkilendiğiyle belirlenir. EXAFS ölçümleri, atom çiftinin EXAFS Debye-Waller faktörleri (σ_i^2) tarafından belirlenen bu atomik yer değiş-tirmeler hakkında doğrudan bilgi sağlar. σ_i^2 atom çiftleri için ortalama kare relatif yerdeğiş-

tirmelerin (MSRD) bir ölçüsüdür, örneğin, mesafe-mesafe korelasyon fonksiyonu. Ölçülen σ_i^2 statik ve termal düzensizlikleri içerir, örneğin σ_i^2 sıcaklıktan bağımsız (σ_0^2) ve sıcaklığa bağlı $\sigma_i^2(T)$ ifadelerin toplamıdır [122].

Sıcaklığa bağlı kısım Einstein modeli ile tanımlanabilir [182, 183],

$$\sigma_i^2(T) = \frac{\hbar}{2\mu\omega_E} \coth\left(\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T}\right) \quad (51)$$

Burada μ indirgenmiş kütle ve ω_E , k_B Boltzmann katsayısı ile ilişkili atom çiftlerinin Einstein-frekansıdır. Gerçekten de sıcaklık bağımlılığı $\sigma_i^2(T)$ bu atom çiftleri arasındaki efektif yay sabiti ile doğrudan ilişkili olan, Einstein sıcaklıklarının (optik mod frekansına ilişkin ω_E , örneğin, $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$) çeşitli atom çiftleri (örneğin Fe-As, Fe-Fe) için belirlenmesini sağlar. Bu nedenle, lokal yapı ve atomik yer değiştirmelerle ilgili daha fazla bilgi σ_i^2 tarafından sağlanır. Şekil 51 σ_i^2 'nin sıcaklığa bağımlılığını gösterir. Bu değerler Fe K-kenarı EXAFS'lerinin en iyi fitlerinden elde edilmiştir. İki σ_i^2 arasında Fe-As mesafesi için olan, Fe-Fe mesafesi için olandan oldukça küçüktür. İlginç bir şekilde Fe-Fe için olan σ_i^2 , numune süperiletken hale soğutulurken keskin bir düşüş gösterir. Öte yandan Fe-As için olan σ_i^2 bu geçiş sırasında belirgin bir değişim göstermez. Einstein modeli fitleri Şekil 51'de sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir.



Şekil 51. Fe-As ve Fe-Fe ortalama kare relatif yerdeğiştirmeleri sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Korele Einstein model fitleri sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. (Fe-Fe için Einstein model fitlerinde sadece T_c 'den yukarıdaki kısım kullanılmıştır.)

Fe-As bağları Einstein denklemi tarafından $\Theta_E \sim 308 \pm 17$ K ile tanımlanabilir ve bu diğer pniktitler için bulunan değerlerle benzerdir [149, 169]. $\Theta_E \sim 308 \pm 17$ K aynı zamanda demir kalkojenitlerdeki Fe-Se mesafesi için bulunan değerlerle benzerdir [168, 170–172].

Öte yandan, Fe-Fe bağının σ_i^2 'si Einstein denklemi tarafından T_c 'deki keskin düşüşe kadar $\Theta_E \sim 198 \pm 12$ K ile tanımlanabilir (örneğin, Fe-Fe, Fe-As çiftinden daha yumuşaktır). Θ_E değeri, demir tabanlı süperiletkenlerin diğer ailelerinin Fe-Fe Einstein sıcaklığı ile uyumludur [168, 171, 172]. σ_0^2 rastgele statik düzensizliği temsil eder ve Fe-As bağları için sıfırdır, fakat, Fe-Fe ($\sigma_i^2 = 0.0032 \text{ Å}^2$) için oldukça yüksektir, bu Fe-Fe korelasyonlarında olası bir konfigürasyonel düzensizliği işaret eder.

Şimdi kısaca Fe K-kenarı EXAFS kullanılarak elde edilen lokal yapı ile ilgili sonuçları irdeleyelim. İlginç sonuçlardan birisi T_c sıcaklığında σ_i^2 ile tanımlanan Fe-Fe düzensizliğindeki keskin düşüştür. Bu arada σ_i^2 'deki benzer değişimler farklı sınıflardaki süperiletken malzemelerde de bulunmuştur. Örneğin, bakır oksit süperiletkenlerinde Cu-O bağ uzunluklarının σ_i^2 'leri T_c civarında keskin bir düşüş gösterir [184, 185]. σ_i^2 'de benzer bir düşüş geleneksel A15-tipi Nb₃Ge süperiletkenlerinde de Nb-Ge bağ uzunluğunun σ_i^2 'sinde keskin bir düşüş olarak ortaya çıkmıştır [186]. σ_i^2 'deki buna benzer değişimler süperiletken numuneler için karakteristiktir.

Daha önceki EXAFS çalışmaları benzer bir değişimi Fe-As korelasyonları için tartışmıştır [165, 166]; fakat bu çalışmalarda gözlenen anormallik [149, 169] oldukça küçüktür. Bu çalışmada ilk kez doğrusal atomik yerdeğiştirmeler hakkında bilgi veren polarize EXAFS kullanılmıştır. Bu ortaya koymuştur ki σ_i^2 gerçekten de T_c sıcaklığında keskin bir düşüş göstermiştir, fakat Fe-As için değil Fe-Fe bağ uzunluğu için bu etki gözlenmiştir.

Bununla birlikte σ_i^2 'de süperiletkenliğin ortaya çıkışı sırasında Fe-Fe alt örgüsünde lokal örgü yerdeğiştirmelerinin düşüşü gerçekleşir ve böylece elektron örgü etkileşimleri ve süperiletkenlik arasındaki korelasyona ilişkin bir kanıt ortaya çıkar. Süperiletkenlik geçiş sırasında T_c sıcaklığında σ_i^2 'deki düşüş nematik fazdaki koherent olmayan bozulmaların azalması kaynaklı olabilir [187–189]. Gerçekten de, Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 'nın koherent ve koherent olmayan yük dinamikleri gösterdiği bulunmuştur, koherent bileşen T-Doğrusal taşıyıcı saçılmasını açıklarken koherent olmayan bileşen, güçlü fakat sıcaklıktan bağımsız saçılmayı açıklar [190]. Bu malzemedeki T_c geçişi sırasında σ_i^2 'deki düşüşün, bakır oksit süperiletkenlerde Cu-O bağ uzunluklarında ve A15 tipi süperiletkenlerde Nb-Ge bağ uzunluklarındaki düşüşlerden çok daha büyük olduğu belirtilmelidir. Bu, Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ sis-

temindeki mıknatısal büzülme çiftleniminin [164] sonucu olabilir. Sıfır noktası hareketinin baskın olduğu düşük sıcaklıklarda σ_i^2 şu şekilde verilebilir $\sigma_i^2 \sim \hbar/2\omega_E\mu_R$.

Bu nedenle, aynı fonon modu olduğunu varsayarsak, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ süperiletkenliğine katılan Fe-Fe mesafelerine ilişkin, σ_i^2 'deki düşüş, fonon frekansının artması ve dolayısıyla Fe-Fe dalgalanmalarının T_c altında sertleşmesi anlamına gelir.

Burada, elastik kesme modunun (C_{66}), katılanmamış $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 'daki yapısal faz geçişinde yumuşama gösterdiği ve $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$) numunesindeki süperiletkenlik geçişinde ise sertleşme meydana geldiği hatırlanmalıdır. Bu nedenle, görünüşe göre EXAFS sonuçları, elastik kesme modülü ölçümleriyle tutarlıdır; Bununla birlikte, elastik ölçümlerin çok düşük frekanslarda olduğunu ve mevcut çalışmada tahmin edilen Fe-Fe modu frekansının daha yüksek olduğunu unutmamalıyız ve dolayısıyla iki çalışmadaki modların aynı olup olmadığını tartışmak zordur. Her halükarda mevcut sonuçlar, T_c boyunca elektron-örgü etkileşimi ve süperiletkenlik arasında belirgin bir korelasyon olduğunu önermektedir. Belirtildiği gibi, σ_0^2 rastgele statik düzensizliğin, Fe-Fe ($\sigma_i^2 = 0.0032 \text{ \AA}^2$) için belirgin bir şekilde yüksek olduğunu göstermektedir,

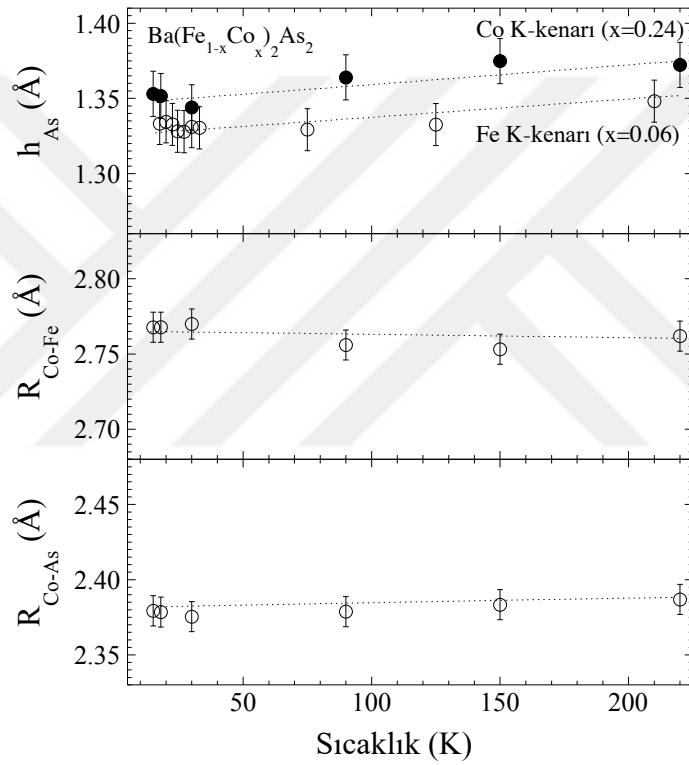
Daha önce $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ sisteminde Co konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çift dağılım fonksiyonu (PDF) ile lokal yapı çalışmasında sistemdeki lokal düzensizlikler in literatürde Co yerdeğiştirmesi ile geliştiği sonucuna varılmıştır [175]. Ana BaFe_2As_2 üzerine yapılan yeni bir EXAFS çalışması Fe-Fe çifti için σ_0^2 'ın çok küçük olduğunu göstermektedir [191], bu $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ numunesindeki lokal düzensizliklerin Co yerdeğiştirmesi ile gelişmiş olabileceğini işaret eder.

Bununla birlikte, Fe-Fe alt örgüsü doğrudan $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ süperiletkenliğine katıldığından ve süperiletkenliğin Fe yerine Co'nun doğrudan yerdeğiştirmesiyle indüklenmesinden dolayı, lokal düzensizliğin yer değiştirilen atom etrafında belirlenmesi arzu edilir. Bu bilgiyi elde etmek için E//ab geometrisinde polarize Co K-kenarı EXAFS ölçümleri yapıldı. Optimal katkılı $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ numunesinde Co konsantrasyonunun ($x=0.06$) çok az olduğu düşünülürse, bu EXAFS ölçümleri sinyal gürültü oranını sınırlandırır. Bu nedenle bu çalışmayı aşırı katkılı $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.24$) numunesinde gerçekleştirmeyi tercih ettik. Yine soğurma spektroskopisi Co K_α floresans fotonlarının toplanması ile kaydedildi ve model fitleri Fe K-kenarı EXAFS durumunda kullanılan yaklaşımla yapıldı.

Şekil 52 Co K-kenarı EXAFS'tan belirlenen Co-As ($\sim 2.38 \text{ \AA}$) ve Co-Fe/Co ($\sim 2.76 \text{ \AA}$) bağ uzunluklarını göstermektedir. Bu durumda da bağ uzunlukları sıcaklığın fonksiyonu

olarak belirgin bir değişim göstermemektedir. Bununla birlikte deneysel belirsizlikler çerçevesinde Co-As mesafesi, Fe-As (~ 2.39 Å) mesafesine benzer olmasına rağmen, Co-Fe/Co bağ uzunlukları Fe-Fe (~ 2.80 Å) bağ uzunluklarından farklıdır (Şekil 50).

İki mesafeyi kullanarak Co-Fe/Co düzleminden h_{As} yüksekliğini tanımladık. Hesaplanan As yüksekliği h_{As} Şekil 52’de gösterilmiştir. Bu Fe-Fe düzleminden hesaplanan, h_{As} yüksekliğinden daha büyüktür. Co K-kenarı EXAFS’larına yapılan en iyi fitlerden elde edilen σ_i^2 ’ler, sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 53’de görülmektedir. Yine, Co-As mesafesi için σ_i^2 , Co-Fe/Co mesafesi için olandan daha azdır.

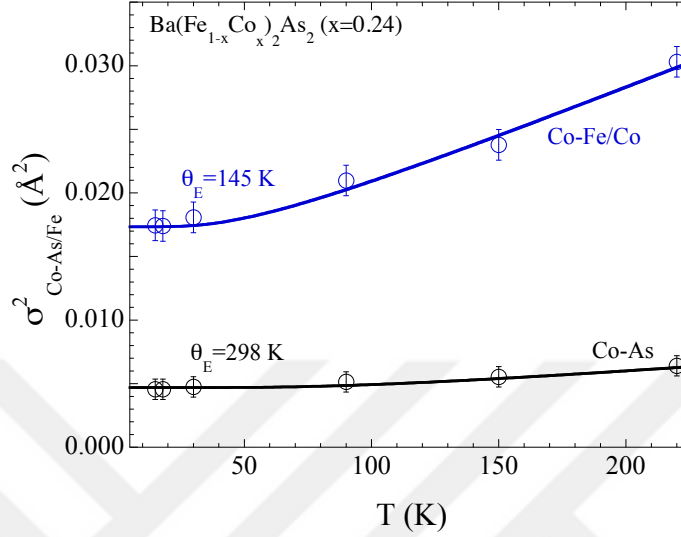


Şekil 52. $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ($x=0.24$) numunesinde Co atomundan yakın komşu mesafeleri; Co-As (alt panel) ve Co-Fe/Co (orta panel) sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Fe-Fe düzleminden As yükseklikleri ile karşılaştırılan Co-Fe/Co düzleminden As yükseklikleri de (dolu semboller) gösterilmiştir (üst panel)

Burada süperiletken olmayan aşırı katkılı numuneden elde edilen Co-Fe/Co için σ_i^2 ’de herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Fakat $\Theta_E \sim 145 \pm 10$ K değeri Fe-Fe bağ uzunluğu için bulunan değerden küçüktür. Farklı olarak Co-As bağı için bulunan $\Theta_E \sim 298 \pm 65$ K değeri, Fe-As bağı için bulunan değere benzerdir.

Ek olarak, σ_i^2 ’nin statik kısmı Co-As ($\sigma_0^2 = 0.0022$ Å²) ve Co-Co/Fe ($\sigma_0^2 = 0.0115$ Å²)

için çok büyüktür. Bu durum yerdeğiştirilen Co atomu etrafında büyük bir düzensizliğe işaret eder. Böylece yerdeğiştirilmiş konumun konfigürasyonel düzensizlik içerdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 53. Co-As ve Co-Fe/Co için ortalama kare relatif yerdeğiştirmeleri sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Einstein model fitleri sürekli çizgiler olarak gösterilmektedir.

3.3. SrFe_{2-x}Ni_xAs₂ Sisteminde Nanoboyutta Yapı ve Doldurulmamış Valans Elektron Durumlarının Belirlenmesi

3.3.1. SrFe₂As₂ Sistemi Özellikleri ve Ni Katkısının Önemi

Üçlü oksijensiz pniktid BaFe₂As₂ numunesinde kimyasal yerdeğiştirme ile $T_c \sim 38$ K'de [192] süperiletkenliğin keşfi, büyük bir ilgi çekmiş ve birçok 122 sistemine ait malzemede süperiletkenlik gözlenmiştir [22, 51, 153, 193, 194]. Bu süperiletkenler AFe₂As₂ (AE=Ba,Sr,Ca,Eu) ana bileşiklerinden türemiştir [35–39]. Demir tabanlı süperiletkenlerde ortaya çıkan süperiletkenlik, ana bileşiklerde gözlenen yapısal geçiş ve spin-yoğunluk-dalgası (SDW) durumunun kimyasal yerdeğiştirmeler ve uygulanan basınçla baskılanması ile ilişkilendirilmiştir [195].

122 sistemlerinde düzlem içi geçiş metallerinin (TM) Fe ile yerdeğiştirmeleri, deneysel olarak kolay üretimleri ve istikrarsız, reaktif toprak alkali element yerine katkılamalardan

daha güvenli olması nedeniyle ilgi çekmektedir. Öte yandan başka TM'lerle Fe tabakasına doğrudan yerdeğiştirme süperiletkenliği stabilize edebilir [196]. 122 sisteminde düzlem içi (FeAs ab düzlemi) geçiş metali katkıları, gerek boşluklar [43–47] , gerekse elektronlar [42, 48–55] SDW'ı baskılar, fakat sadece elektron katkıları, süperiletkenlik ortaya çıkarır[57].

Elektron katkıları arasında, sisteme iki gezici elektron katkıllayan, Ni katkısı kısıtlanmış T_c değeri ve tek elektron katkıllayan eşleniği, Co'nun faz diyagramına göre basık ve dar faz eğrisi ile oldukça farklıdır[46, 51]. Benzer davranış Ba122 [51], Sr122 ve Ca122 [54, 197] sistemlerinde görülmektedir.

Bu çalışmada bu ilginç davranış $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sistemi üzerinde incelenecektir. Bu sistemin ana bileşiği olan SrFe_2As_2 bir paramagnetik metaldir ve ThCr_2Si_2 (uzay grubu $I4_{mmm}$) tipi tetragonal yapıda kristalleşir ve $T_{N,S} \sim 205 \text{ K}$ 'de (numune kalitesi ile değişebilir.) tetragonal yapıdan ortorombik yapıya (uzay grubu F_{mmm}) yapısal bir faz geçişi ve buna eşlik eden Fe spinlerinin spin-yoğunluk-dalgası (SDW) düzenlenimi gerçekleşir [37, 198–200]. Ayrıca elektronik yapısı, kuasi iki boyutludur [46]. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde süperiletkenlik $0.10 \leq x \leq 0.22$ konsantrasyon aralığında en yüksek geçiş sıcaklığı $x \sim 0.16$ için $T_c \sim 9.8 \text{ K}$ olacak şekilde gözlenir. [200].

İyi bilinmektedir ki demir tabanlı yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin faz diyagramları; spin, örgü ve orbital serbestlik derecesi arasında kompleks bir etkileşim olduğunu gösterir [201]. Ayrıca demir tabanlı süperiletkenlerin elektronik özellikleri, herhangi bir düzensizliğe karşı hassas olan, çoklu band sistemleri olduğu bilinmektedir [162].

Demir tabanlı süperiletkenler üzerine teorik hesaplamalar Fe $3d_{x^2-y^2}$ orbitalinin doluluğunun Fe magnetizması üzerinde büyük etkisi olan As yüksekliği gibi örgü yapılarına güçlü bir bağlılığı vardır [198].

Tetrahedral çevre üzerindeki bozukluklar, As z koordinatının katkı ile nasıl değiştiğine bağlı olabilir [51]. Gerçekten de $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00$ için rapor edilen $\sim 21 \text{ K}$ 'lik gerinime dayalı süperiletkenlik [202] ve bu etkinin tavlama ile yok olması [51] yapısal bozuklukların, süperiletkenlik üzerine önemli etkileri olduğunu gösterir. Basınç uygulanmasında kimyasal yerdeğiştirmeye göre daha az bozukluğa sebep olmasına rağmen, süperiletkenlik indükleyerek, süperiletkenlik üzerine örgü bozukluklarının etkilerine işaret eder [203].

Bu nedenle lokal atomik yapı ve dolmamış elektronik yoğunluk durumlarının $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde Ni yerdeğiştirmesinin bir fonksiyonu olarak bilinmesi, lokal yapı ve elektronik yapı arasındaki olası korelasyonların bulunması için önemli bir ölçüttür. EXAFS, seçi-

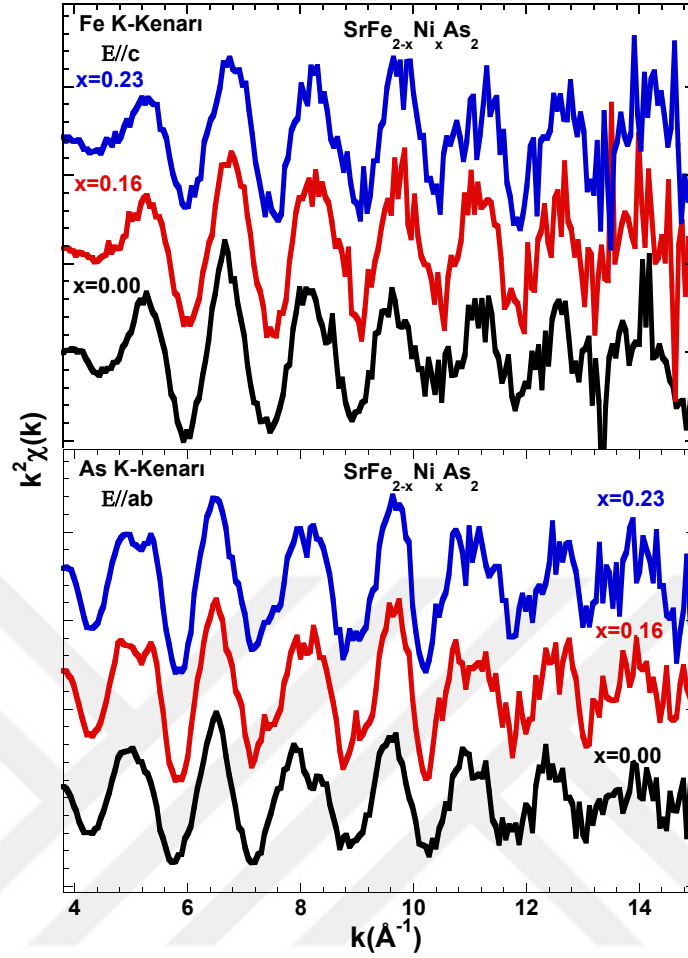
len soğurucu bir atom etrafındaki yerel atomik dağılım hakkında, X-ışını soğurucu atomdan uyarılan fotoelektronların, atomun en yakın komşularından saçılmasıyla bilgi veren atomik konum seçici bir metottur [122]. Öte yandan X-ışını soğurma yakın kenar yapısı (XANES) spektroskopisi dolmamış valans durumlarının ve yüksek mertebe atomik korelasyonların incelenebileceği önemli bir parmak izi yöntemidir.

Burada biz $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde farklı Ni konsantrasyonları için lokal yapı ve dolmamış valans durumlarının elektronik yapısını incelemek üzere Fe K-, As K- ve Ni K- (~ 8333 eV) kenarlarında polarize (E//ab ve E//c) EXAFS ve XANES ölçümleri gerçekleştirildi. EXAFS'in atomik alan seçici duyarlılığını, soğurucu atomu çevreleyen nanoboyutta lokal çevreyi ayrı ayrı çözümlemek için kullanarak, sistemin lokal yapısı hakkında eksiksiz bilgi ediniilmesi amaçlandı.

3.3.2. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ Sistemi Çalışmaları Üzerine Sonuçlar ve Tartışmalar

Burada, EXAFS analiziyle elde edilen lokal yapı sonuçlarının sunumu ile tartışmamıza başlıyoruz. Şekil 54'te fotoelektron dalga vektörü k 'nın fonksiyonu olarak tek kristal $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin E//c geometrisinde Fe K- (üst panel) ve E//ab geometrisinde As K- (alt panel) soğurma kenarları için, çeşitli X-ışını soğurma ölçümlerinin ortalaması sonucu elde edilen, EXAFS salınımlarını göstermektedir. EXAFS salınımları büyük k -bölgesi salınımlarının genliklerinin yükseltilmesi için k^2 ile ağırlıklandırılmıştır. Her iki kenar için EXAFS salınımları yeterince iyi bir k değeri $\sim 15 \text{ \AA}^{-1}$ 'a kadar görülmektedir. TM yerdeğiştirmesinin lokal yapı üzerine etkisi, EXAFS salınımlarının şekli ve şiddeti üzerinde küçük değişiklikler olarak her iki As K- (k -aralığı $\sim 4-6 \text{ \AA}^{-1}$) ve Fe K-kenarlarında (k -aralığı $\sim 6-8 \text{ \AA}^{-1}$) görülmektedir.

Değişimler As K-kenarı EXAFS salınımları için daha belirgindir. Bu lokal yapı etkileri daha iyi bir şekilde EXAFS salınımlarının Fourier Dönüşümleri'nde gözlenebilir. FT'ler fotosoğurucu atomların çevresindeki atomik dağılım hakkında bilgi vermektedir.



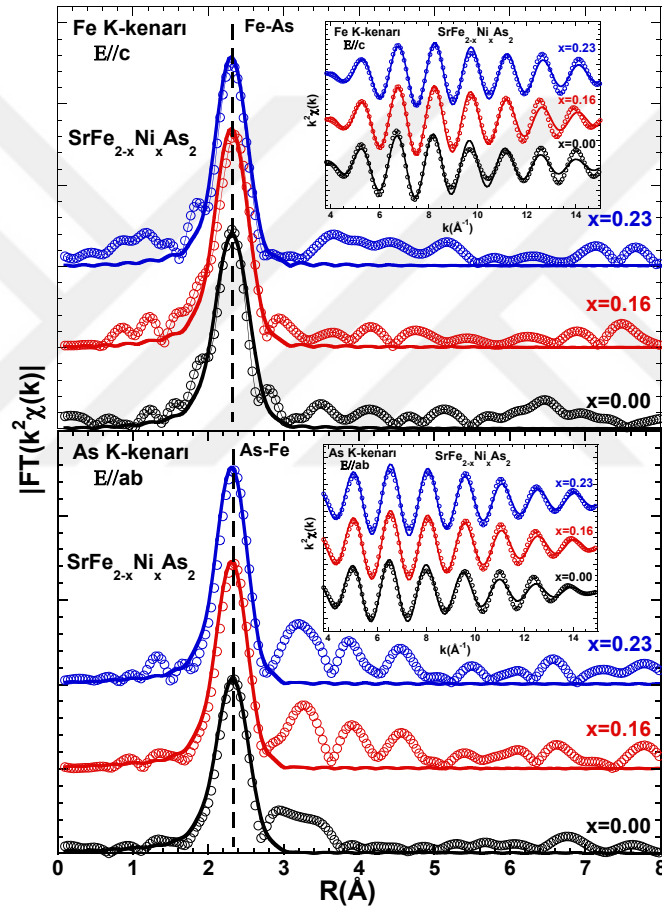
Şekil 54. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin E//c geometrisinde Fe K- (üst panel) ve E//ab geometrisinde As K- (alt panel) soğurma kenarları için ölçülen, X-ışını soğurma ölçümlerinden çıkarılan, k^2 -ağırlıklı EXAFS sinyalleri. Soğurma ölçümleri 20 K'de yapılmıştır.

Şekil 55 $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin E//c geometrisinde Fe K- (üst panel) ve E//ab geometrisinde As K- (alt panel) soğurma kenarlarının k^2 -ağırlıklı EXAFS sinyalinden elde edilmiş Fourier dönüşümleri büyüklüklerini göstermektedir. FT'ler her iki As K- ve Fe K-kenarı EXAFS salınımları için k aralığı $3.8\text{--}15\text{ Å}^{-1}$ olan bir Gausyen pencere kullanılarak yapılmıştır. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS salınımları (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli çizgiler).

As K-kenarı EXAFS için, $\sim 2.33\text{ Å}$ 'daki ana pik sadece As-Fe bağ uzunluğuna ilişkindir. Ana pikin artan Ni konsantrasyonu ile şiddeti artarken pikin pozisyonu belirgin bir değişim göstermez. Büyüklükteki değişiklik, yapıdaki Ni konsantrasyonu ile statik düzenin artışı ile ilgili olabilir.

E//c geometrisinde ölçülen Fe K-kenarı EXAFS için, $\sim 2.31 \text{ \AA}$ 'daki ana pik sadece Fe-As bağ uzunluğuna ilişkindir. Ana pikin artan Ni konsantrasyonu ile şiddeti artarken, pikin pozisyonu belirgin bir değişim göstermez. Her iki kenar için $R \gtrsim 2.8 \text{ \AA}$ bölgesindeki pik yapıları çoklu saçılmalarla karışan daha uzak atomların katkılarından dolayıdır.

Bu sonuçlar artan Ni konsantrasyonu ile Fe-As bağ uzunluklarının daha düzenli hale geldiğine işaret eder. Bu sonuç Saha ve arkadaşlarının Fe için Ni yerdeğiştirmesinin $x \sim 0.3$ 'e kadar minimal düzensizlik ortaya çıkardığını söyleyen, kalıntı direnç ölçümleri sonuçları ile uyum içerisindedir [51].



Şekil 55. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin E//c geometrisinde Fe K- (üst panel) ve E//ab geometrisinde As K- (alt panel) soğurma kenarlarının k^2 -ağırlıklı EXAFS sinyallerinden elde edilmiş Fourier dönüşümleri büyüklükleri. Kesikli çizgiler kılavuz çizgileridir. FT'ler As K- ve Fe K-kenarı salınımları için k -aralığı $3.8\text{--}15 \text{ \AA}^{-1}$ olacak şekilde bir Gausyen pencere ile gerçekleştirilmiştir. Model fitler sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS salınımları (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli çizgiler).

Lokal yapı parametrelerinin belirlenmesi için, $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde, $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinde çeşitli kenarlar için ölçülen EXAFS Salınımları tekil saçılma yaklaşımı temelli EXAFS denklemi (Bkz. Denklem 45) ile modellenmiştir.

SrFe_2As_2 sisteminde kırınım ile ölçülen ortalama yapı [199] EXAFS salınımlarının sonlu kareler fitleri için başlangıç modeli olarak kullanılmıştır. İlaveten As K-kenarı EXAFS analizinden elde edilen Fe-As mesafeleri ve ilgili DWF'leri Fe K-kenarı EXAFS analizinde başlangıç parametresi olarak kullanılmıştır.

As K-kenarı ve deneysel geometri dolayısıyla, Fe K-kenarı sırasıyla sadece Fe ve As yakın komşu atomlarına sahiptir. Bu komşular diğer kabuklardan yeterince soyutlanmıştır. Bu nedenle her iki soğurma kenarı için sadece Fe-As bağ uzunluğu katkısını içeren tekil kabuk model fiti kullanılmıştır.

Model fitleri için EXCURVE 9.275 kodu (hesaplanmış gerisaçılma genlikleri ve faz kayması fonksiyonları ile birlikte) [147] kullanılmıştır. Sonlu kareler fitlerinde sadece radyal uzunlukların R_i ve ilgili σ_i^2 'lerin (ortalama kare relatif yerdeğiştirmeler (MSRD)) değişimine izin verilmiştir.

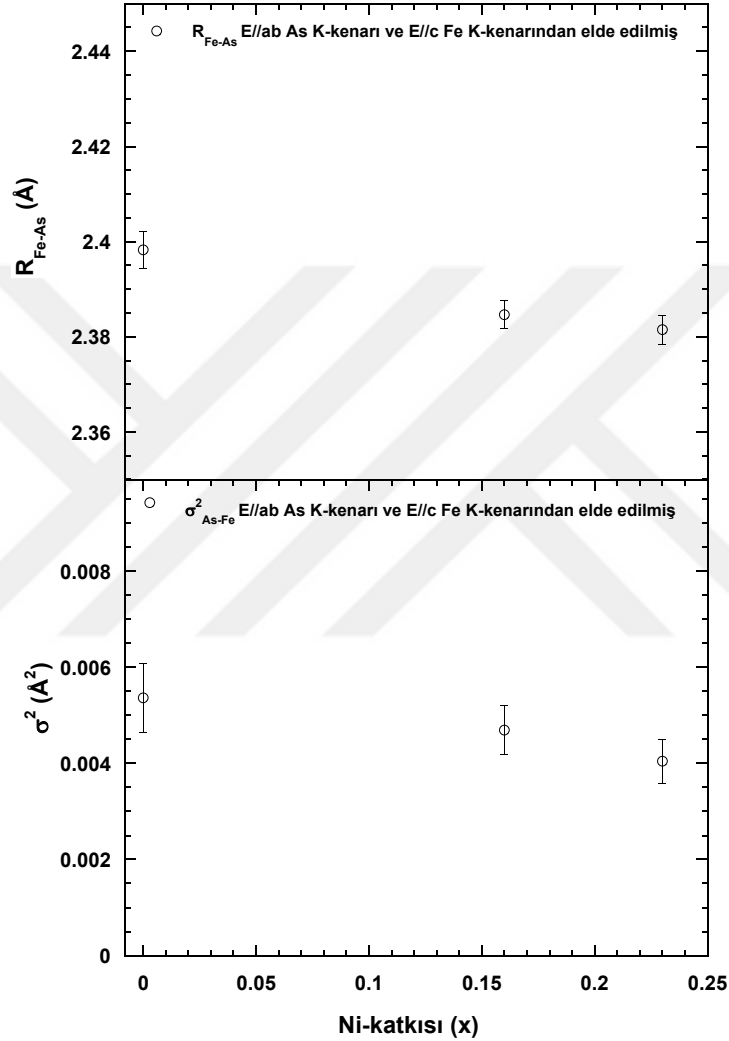
Kristal yapıda, ilk koordinasyon kabuğu sırasıyla As K- ve Fe K-kenarları için 4 Fe atomundan ($2.39 \text{ \AA}$ mesafesinde) ve 4 As atomundan ($2.39 \text{ \AA}$ mesafesinde) oluşur. Işın polarizasyonu etkisi (tek kristaller kullanıldığı için) X-ışınının kutuplanma vektörüne göre bağın projeksiyonunu dikkate alarak etkin bir komşu sayısı tahmin edilmiştir. Pasif elektron düşürücü faktörü (S_0^2) ile ilişkili ölçeklendirme faktörü 1.0'e sabitlenir (önceki EXAFS çalışmalarıyla uyumludur) ve fotoelektron sıfır enerjisi (E_0) çeşitli taramalar üzerinde fit denemelerinden sonra sabitlenmiştir.

Şekil 55'te Model fitler sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS salınımları (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli çizgiler). Bağımsız veri noktası sayısı $N_{\text{ind}} \sim (2\Delta k \Delta R)/\pi$ [122] her iki As K- ve Fe K-kenarı için yaklaşık olarak 9.3 ($\Delta k=11.2 \text{ \AA}^{-1}$ and $\Delta R=1.3 \text{ \AA}$)'tür ve iki kenar için fit parametresi sayısı ikidir.

$E//c$ geometrisinde Fe K- ve $E//ab$ geometrisinde As K-kenarı EXAFS'larından elde edilen, lokal bağ uzunluğu, Fe-As (üst panel) Ni konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Şekil 56'da gösterilmektedir. Her değer her iki farklı kenarın çeşitli taramalarının ortalama-sından elde edilmiştir. Hata çubukları Fe-As bağ uzunluklarının ayrı ayrı hata çubuklarından tahmin edilmiştir. Bunun için EXCURVE 9.275 kodunda optimal RFit sonuçlarından %15

devinim, her iki Fe-K ve As K-kenarı EXAFS taramaları için analiz edilerek tahmin edilmiştir.

Fe-As mesafesi ana bileşik için ~ 2.398 Å bulunurken $x=0.16$ ve 0.23 için sırasıyla ~ 2.385 Å ve ~ 2.382 Å olarak bulunmuştur. Deneysel belirsizlik içerisinde artan Ni konsantrasyonu ile bağ uzunluğunda bir azalma eğilimi vardır.



Şekil 56. E//c geometrisinde Fe K- ve E//ab geometrisinde As K-kenarı EXAFS ölçümlerinden elde edilen lokal bağ uzunluğu, Fe-As (üst panel) ve ilişkin ortalama kare relatif yer değiştirmesi (σ^2) (alt panel) Ni konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Her değer her iki farklı kenarın çeşitli taramalarının ortalamasından elde edilmiştir. Hata çubukları Fe-As bağ uzunluklarının ve DWF'lerinin ayrı ayrı hata çubuklarından tahmin edilmiştir. Bunun için EXCURVE 9.275 kodunda optimal RFit sonuçlarından %15 devinim, her iki Fe-K ve As K-kenarı EXAFS taramaları için analiz edilerek tahmin edilmiştir.

Bu yerdeğiştirilen Ni atomlarının yapıya girmesi ve Fe'e göre düşük iyonik yarıçapı dolayısıyla, Fe-As bağ uzunluğunda ufak değişimlere neden olmasına bağlanabilir. Fe-As bağ uzunluklarının fazlaca kovalent yapısı olduğu ve kolay kolay değişmediği bilinmektedir. Sr122 üzerine teorik hesaplamalara göre $3d_{x^2-y^2}$ orbitalinin işgal edilmesi azalan Fe-As mesafesi ile artar. Bu; durum sayısına bağlı Γ 'nın yanındaki ilgili bandın dikkate değer ölçüde küçülmesi nedeniyle olur [198].

Lokal yapı ve atomik yerdeğiştirmeler üzerine daha fazla bilgi, korele EXAFS Debye-Waller faktörleri (σ_i^2) tarafından sağlanır. σ_i^2 atom çiftleri için ortalama kare relatif yerdeğiştirmelerin (MSRD) bir ölçüsüdür; örneğin, mesafe-mesafe korelasyon fonksiyonu.

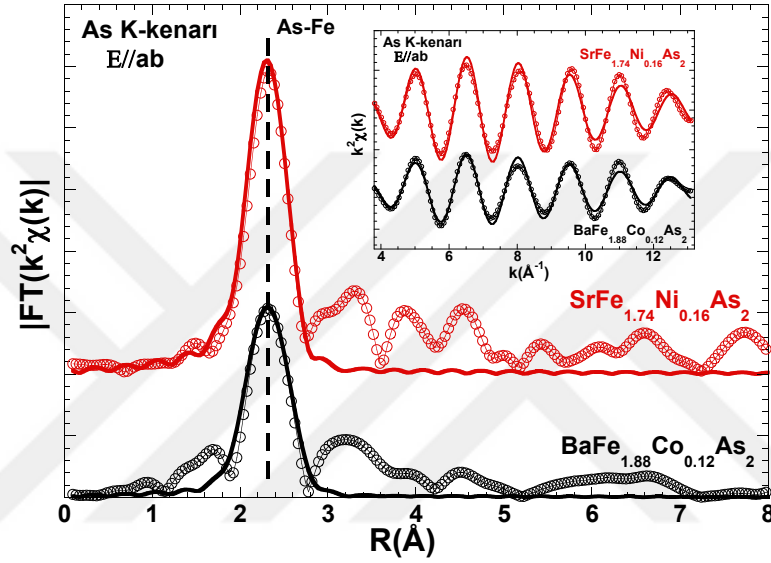
Şekil 56 alt panel, Fe-As bağ uzunlukları için, As K ve Fe K-kenarı EXAFS analizinden elde edilen σ^2 'leri Ni-konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Fe-As bağ uzunluğu için σ^2 ana bileşik için $\sim 0.0054 \text{ \AA}^2$ $x=0.16$ ve 0.23 için ise sırasıyla $\sim 0.0047 \text{ \AA}^2$ ve $\sim 0.0041 \text{ \AA}^2$ olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak, lokal yapı çalışmalarından, Ni yerdeğiştirmesinin indüklediği bir düzenlenim olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, bu düzenlenim muhtemelen yapısal konfigürasyonun bir sonucudur. Bu tür bir düzenlenimin, süperiletkenlik üzerine doğrudan etkileri olan Fe-As tabakasının incelenmesine sebep olabileceği muhtemeldir [83, 198]. Ne yazık ki deney geometrisi dolayısıyla Fe-As tabakası ile ilgili elimizde doğrudan bir bilgi yoktur.

122 sistemi üyeleri arasında yüksek geçiş sıcaklıkları sebebiyle Co katkılı BaFe_2As_2 p-niktit sistemi de en çok çalışılan sistemlerden biridir. Bu bileşikte Ni'den farklı olarak Co sisteme bir elektron katkıları. Bu nedenle, optimal katkılı $\text{BaFe}_{1.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}_2$ ve $\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ numuneleri aralarındaki yapısal farklılıklar incelemek üzere çalışıldı. $\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ için E//ab geometrisinde As K-kenarı için ölçülen temsili bir taramayı (bu çalışmadan) ve $\text{BaFe}_{1.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}_2$ için E//ab geometrisinde As K-kenarı [204] için ölçülen temsili bir tarama kullanıldı. Her iki ölçümde 20 K'de gerçekleştirilmiştir ve her iki spektrum için çıkarma ve düzeltme prosedürleri kullanılmıştır.

Şekil 57 iki optimal katkılı numunenin (k^2 -ağırlıklı) EXAFS salınımlarının Fourier Dönüşümü büyüklüklerini karşılaştırmaktadır. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS salınımları (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli çizgiler). FT'ler her iki EXAFS salınımı için k -aralığı $3.8\text{--}13.2 \text{ \AA}^{-1}$ olacak şekilde bir Gausyen pencere ile gerçekleştirilmiştir. $\sim 2.31 \text{ \AA}$ 'daki ana pik sadece As-Fe bağ uzunluğuna ilişkindir. $\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ numunesinin ana pikinin büyüklüğü $\text{BaFe}_{1.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}_2$ numunesininkinden ol-

dukça büyüktür ve ayrıca her iki FT’de $R \gtrsim 2.8\text{\AA}$ bölgesindeki pik yapıları çoklu saçılma- larla karışmış uzak kabuklara ilişkindir. Piklerin büyüklüğü düzenlenimin bir göstergesidir. FT sonuçları optimal Co katkılı Ba122 numunesinin optimal Ni katkılı Sr122 numunesinden daha düzensiz olduğunu ortaya koyar. Bu Jesche ve arkadaşlarının düzenlenmiş Fe momenti boyutunun Sr122 ana numunesinde Ba122 ana numunesine göre daha fazla olduğunu rapor ettiği çalışması ile uyum içindedir [37]. Ayrıca Co ve Ni’in farklı etkileri sebebiyle Ni yerdeğiştirmesi Co (Ba122’deki)’a göre elektron için daha güçlü bir saçıcı olabilir [205].



Şekil 57. $\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ ve $\text{BaFe}_{1.88}\text{Ni}_{0.12}\text{As}_2$ süperiletken numunelerinin E//ab geometrisinde As K-kenarının k^2 -ağırlıklı EXAFS sinyalinin elde edilmiş Fourier dönüşümleri büyüklükleri ve hesaplanmış modelleri gösterilmiştir. Uyumluluk için FT’ler her iki numune için k -aralığı $3.8\text{--}13.2\text{ \AA}^{-1}$ olan bir Gausyen pencere kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Model fitler sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir. İç grafikte temsili filtrelenmiş EXAFS salınımları (semboller) k -uzayı model fitleri ile gösterilmektedir (sürekli çizgiler). Filtrelenmiş EXAFS osilasyonları iç grafiktedir.

$\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ ve $\text{BaFe}_{1.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}_2$ optimal katkılı (formülizasyon aynı olacak şekilde düzenlenmiştir) süperiletkenlerden elde edilen bağ uzunlukları ve ortalama kare relatif yerdeğiştirmelerine (σ^2), ilişkin hata çubukları Tablo 2’de gösterilmiştir. Fe-As bağ uzunlukları ve DWF’leri As K-kenarı için tüm ayrı taramaların ortalaması olarak bulunmuştur. Sonuçlardan Co katkılı Ba122 sisteminin Ni katkılı Sr 122 sistemine göre daha uzun bağ uzunluğu ve daha düşük DWF’ü vardır. Bu sonuç düzenlenimin dinamikten çok statik konfigürasyonel olduğuna işaret eder.

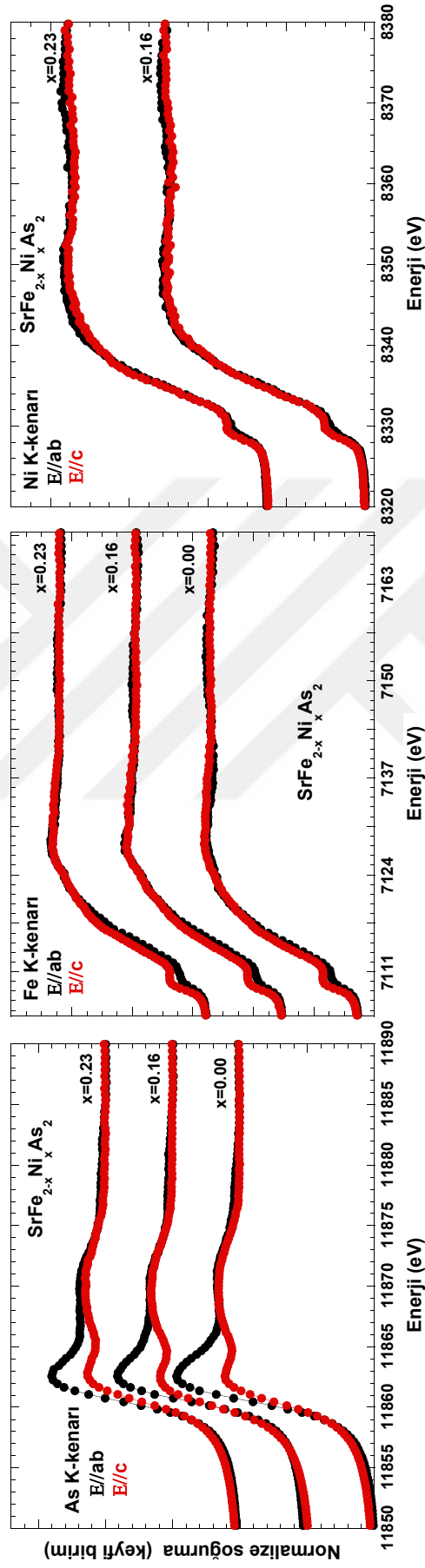
Tablo 2. $\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ ve $\text{BaFe}_{1.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}_2$ optimal katkılı süperiletkenlerin lokal bağ uzunluğu (formülizasyon aynı olacak şekilde düzenlenmiştir), Fe-As ve ilişkili ortalama kare relatif yerdeğiştirmeleri (σ^2). Hata çubukları Sr122 sisteminde kullanılan prosedürle elde edilmiştir.

Nominal Değer	$R_{\text{Fe-As}}$ (Å)	Hata Payı	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	Hata Payı
SrFe_{1.74}Ni_{0.16}As₂	2.3903	0.0048	0.00439	0.00095
BaFe_{1.88}Co_{0.12}As₂	2.3946	0.0064	0.00340	0.00116

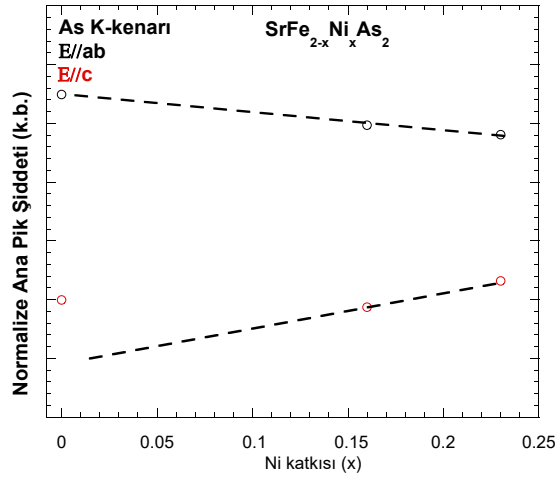
şimdi lokal yapı ve valans elektronik durumları ile ilgili bilgi veren [122, 206] XANES spektrumlarını tartışmaya geçelim.

şekil 58 (sol panel)’de soğurma kenarından yeterince uzakta lineer fit ile tahmin edilen atomik soğurmaya göre normalize edilmiş, $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminin $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin, E//ab ve E//c geometrisi için As K-kenarı’nda için ölçülmüş XANES spektrumlarını görölmektedir.

K-kenarı soğurma süreçleri temelde $1s \rightarrow \epsilon p$ dipol geçişleri ile sağlanır. Böylece ϵp simetrisine sahip süreklilik durumlarına (ve karışmış durumlar) son durumda ulaşılabilir [207]. As K-kenarı XANES spektrumunda (şekil 58, sol panel) görölen ana pik $1s \rightarrow 4p$ dipol izinli geçişlerine aittir. Bu ana piki inceleyecek olursak; As K-kenarından gözlenen d orbitalleri ($3d_{xy}$) xy karakterlidir ve (E//ab) geometrisinde As $4p_{xy}$ orbitalleri ile hibridleşmeleri gözlenir. Öte yandan E//c geometrisinde ise As $4p_z$ orbitallerinden gelen katkılar gözlenir bu orbitaller, xy karakterli d orbitalleri ($3d_{xy}$) ile hibridleşmemekte ve sanki süreklilik varmış gibi bir davranış göstermektedir. Böylece E//ab geometrisinde E//c geometrisine göre daha şiddetli bir pik gözlenir. Ayrıca artan Ni konsantrasyonu ile ana pik şiddetinin polarizasyon bağılığı azaldığı görölmektedir. şekil59. Bu durum sistemin artan Ni konsantrasyonu ile daha üç boyutlu özellik gösterdiğini, yani daha izotropik hale geldiğini gösterir.



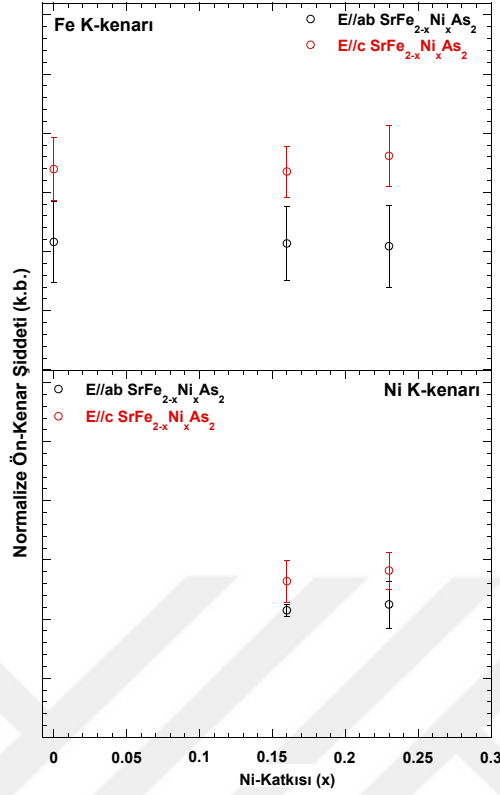
Şekil 58. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin Ni katkı oranına göre normalize XANES spektrumları $E//ab$ ve $E//c$ geometrisinde As K-kenarı için (sol panel), Fe K-kenarı (orta panel) ve Ni K-kenarı için (sağ panel) görülmektedir.



Şekil 59. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin Ni katkı oranına göre normalize XANES spektrumları E//ab ve E//c geometrisinde As K-kenarı için ana pik şiddetlerinin polarizasyon bağılılığı.

Şekil 58 (orta panel ve sağ panel) sırasıyla Fe K ve Ni K-kenarı için $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin, E//ab ve E//c geometrisinde ölçülen Normalize XANES spektrumlarını göstermektedir. Burada dipol geçişe ilaveten, dipol katkılarıyla karışmış (4p durumlarıyla lokal bozukluklar sayesinde karışma), doldurulmamış 3d durumlarına doğrudan kuadrupol bir geçiş ön-kenar pik yapısı olarak görülür[207]. Sırasıyla Fe K-(orta panel) ve Ni K-kenarı (sağ panel) için ön-kenar yapıları doldurulmamış durumlara kuadrupol $1s \rightarrow 3d$ geçişlerine aittir ve d ve p durumlarının lokal bozukluklar sonucu dipol geçişlere güçlü bir katkı sağlar [101]. Fakat, kuadrupol geçişin katkısı hibritleşen orbitalerinkine göre çok küçük olduğu belirtilmelidir [208]. Böylece özellikle SrFe_2As_2 durumu için görece yoğun ön-kenar piki temelde Fe/Ni 3d ve pniktojen (As)-p orbitalleri arası hibridleşme kaynaklıdır.

Fe K- ve Ni K-kenarı, her iki E//ab and E//c geometrisi için diyagonal $3d_{xz/yz}$ orbitalerinin As $4p_{xy}$ orbitalleri ile hibridizasyonunu incelememizi sağlar. Ön kenar şiddetinde artan Ni katkısı ile Fe K- ve Ni K-kenarı E//ab ve E//c geometrisi ölçümlerinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Bunun sebebi polarize E vektörü, diyagonal $3d_{xz/yz}$ orbitalinin loblarına paralel değildir. E//c geometrisinde gözlemlediğimiz artma eğilimleri (Şekil 60 üst ve alt pa-



Şekil 60. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde $x=0.00, 0.16, 0.23$ numunelerinin Ni katkı oranına göre normalize XANES spektrumları E//ab ve E//c geometrisinde Fe K-kenarı ve Ni K-kenarı ($x=0.00$ Ni içermediği için ölçülmemiştir).

nel sırasıyla Fe K- ve Ni K-kenarları için) ise her iki kenar için tetrahedranın lokal distorsiyonu sonucu artan hibridleşme kaynaklıdır. Bu durumda sanki sisteme boşluk katkısı yapılmış gibi bir etki gözlenir.

3.4. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Sisteminde Nanoboyutta Yapı ve Doldurulmamış Valans Elektron Durumlarının Belirlenmesi

3.4.1. FeSe Sisteminin Özellikleri ve Te Katkısının Önemi

Tabakalı ikili FeSe’de $T_c \sim 8\text{K}$ ile süperiletkenliğin keşfi [72] demir tabanlı süperiletkenler alanında önemli bir yer almıştır ve birçok çalışmayı tetiklemiştir. Bunun sebebi bu ikili sistemin diğer demir tabanlı süperiletkenlere benzeyen Fe 3d durumları tarafından kontrol edilen, temel basit elektronik yapısı[209, 210] ve diğer sistemlere göre oldukça basit kristal birim örgüsüdür [153, 211, 212]. Bu örgü sadece ayırıcı tabaka olmadan c eksenini

boyunca istiflenmiş FeSe_4 tetrahedral tabakasından oluşur. Keşiften kısa bir süre sonra T_c , kimyasal yerdeğiştirme ile $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ numunesinde ~ 15 K'e [73, 74] kadar ve dış basınç ile ~ 37 K'e [75, 76] kadar veya tek tabaka FeSe üretimi ile ~ 100 K'e [17] kadar çıkmıştır.

Aynı zamanda, kusur kimyasının bu 11 süperiletken kalkojenit ailesinin taşıma özelliklerinde önemli rol oynadığı açıklandı ve kısa bir süre sonra $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin nanoboyutta homojensizlikler içerdiği anlaşıldı [168]. Gerçektende lokal yapıya duyarlı deneysel ölçüm teknikleri, örneğin X-ışını ve nötron kırınımı çift dağılım fonksiyonu (PDF) analizi [213], genişletilmiş X-ışını soğurma ince yapısı (EXAFS) analizleri [100, 168, 170, 214] açık bir şekilde $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin rastgele alaşımlarda olduğu gibi, ek olarak iki ayrı Fe-Se ve Fe-Te bağ uzunlukları ile karakterize olduklarını göstermektedir [215]. İlâveten taramalı elektron mikroskopisi (STEM) [216] ve taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) [217–220] ölçümleride $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ numunelerinde, nanoboyutta elektronik homojensizlikleri göstermiştir.

Demir tabanlı süperiletkenler çoklu bant sistemleridir [209, 210] ve küçük bir homojensizlik veya düzensizliğin, böylesi sistemlerin elektronik özellikleri üzerinde büyük etkileri olur. Bu nedenle, lokal atomik yapı ve dolmamış elektronik yoğunluk durumlarının $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde yerdeğiştirmenin bir fonksiyonu olarak bilinmesi, lokal yapı ve elektronik yapı arasındaki olası korelasyonların bulunması için önemli bir ölçüttür. EXAFS, seçilen soğurucu bir atom etrafındaki yerel atomik dağılım hakkında, X-ışını soğurucu atomdan uyarılan fotoelektronların atomun en yakın komşularından saçılmasıyla bilgi veren, atomik konum seçici bir metottur [122]. Öte yandan X-ışını soğurma yakın kenar yapısı (XANES) spektroskopisi dolmamış valans durumlarının ve yüksek mertebe atomik korelasyonların incelenebileceği önemli bir parmak izi yöntemidir.

Burada $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde farklı Te konsantrasyonları için lokal yapı ve dolmamış valans durumlarının, elektronik yapısını incelemek üzere Se K, Te L_1 ve Fe K-kenarlarında EXAFS ve XANES ölçümlerini gerçekleştirdik. EXAFS'in atomik alan seçici duyarlılığını kullanarak, soğurucu atomu çevreleyen lokal nanoboyutta çevreyi ayrı ayrı çözümleyerek, sistemin lokal yapısı hakkında eksiksiz bilgi edinmeyi amaçladık.

Yerel yapıyla ilgili daha önceki çalışmalarla tutarlı olarak, üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 'in Fe-Se ve Fe-Te bağ uzunlukları ile karakterize edilen, nanoboyutta homojensizlikler içerdiği bulunmuştur. Fe K-kenarı XANES spektrumu Fe 3d-Se 4p/Te 5p hibridizasyonunun, artan Te oranı ile azaldığı gözlenmiştir. Se K-kenarı (Te L_1 -kenarı) XANES spektrumları ise doldu-

rulmamış Se 4p (Te 5p) durumlarının, Te yerdeğiştirmesi ile arttığını (azaldığını) ortaya koymaktadır. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin bu özel karakteristikleri bu sistemin fonksiyonel özellikleri üzerine doğrudan etkileri olmalıdır ve sonuçlar demir-tabanlı süperiletkenlerin özelliklerini tanımlayan teorik modeller için önemli bir geri besleme olacaktır.

3.4.2. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Sistemi Çalışmaları Üzerine Sonuç ve Tartışmalar

Burada EXAFS ölçümlerinden elde edilen lokal yapının sunumu ile başlıyoruz. Şekil 61 11 tipi $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ numunelerinin Se K- (üst panel), Te L_1 - (orta panel) ve Fe K-kenarları (alt panel) için X-ışını soğurma spektrumlarından çıkarılan EXAFS salınımlarının Fourier Dönüşümlerini (FTs) göstermektedir. FT'ler sırasıyla Se K-, Te L_1 - ve Fe K-kenarı EXAFS salınımları için k -aralığı $3-17 \text{ \AA}^{-1}$, $3-14 \text{ \AA}^{-1}$ ve $3-16 \text{ \AA}^{-1}$ olacak şekilde bir Gausyen pencere ile gerçekleştirilmiştir. FT'ler fotosoğurucu Se, Te ve Fe atomlarının çevresindeki atomik dağılım hakkında bilgi vermektedir.

Se K-kenarı EXAFS için, ana pik ($R \sim 2.3 \text{ \AA}$) sadece Se-Fe bağ uzunluğuna ilişkindir. Se atomları yapıda tetrahedral bir şekilde dört Fe atomu ile koordine edilmiştir. İkili FeSe için Fe-Se mesafesi $\sim 2.4 \text{ \AA}$ olarak beklenmektedir. Öte yandan Te L_1 -kenarı EXAFS için, ana pik ($R \sim 2.5 \text{ \AA}$) Te-Fe saçılmalarına ilişkindir ve bu mesafe hakkında bilgi verir. İkili FeTe sistemi için bu mesafe $\sim 2.6 \text{ \AA}$ olarak bilinir.

İki kenarın FT'lerinde uzak mesafelerdeki pikler, uzak kabukların çoklu saçılma katkıları ile karışımıyla ilgilidir. Fe-Se (Se K-kenarı) ve Fe-Te (Te L_1 -kenarı) bağ uzunluklarının FT'ye katkıları Te konsantrasyonu ile belirgin bir biçimde değişmez ve bu durum üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde Fe-Se mesafesinin, ikili FeSe ile benzer olduğuna işaret eder. Benzer bir şekilde üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde Fe-Te mesafesi ikili FeTe ile benzer kalır. Böylece üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sistemindeki Se ve Te atomları, Fe atomlarından farklı bir pozisyonda bulunur ve iki ayrı Fe-Se ve Fe-Te mesafesine sahiptirler. Bu $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin lokal yapısının bilinen ortalama kristalografik yapısından farklı olduğunun göstergesidir. Bu bilgiler daha önceki lokal yapı çalışmaları ile uyumludur [168, 170, 214].

Benzer bir şekilde Fe K-kenarı EXAFS FT'lerinin çift pik yapısı her iki Fe-Se/Te ve Fe-Fe bağ uzunlukları hakkında bilgi içerir. Fe atomları yapıda $\sim 2.4 \text{ \AA}$ mesafesinde, dört Se/Te atomları ile tetrahedral olarak koordinelidir ve $\sim 2.7 \text{ \AA}$ mesafesinde dört Fe atomu vardır. Fe K-kenarı EXAFS Ana FT piki değişen Te konsantrasyonu ile bazı belirgin değişimler

gösterir. Bu değişim bağ uzunluklarının değiştiğinin bir göstergesidir.

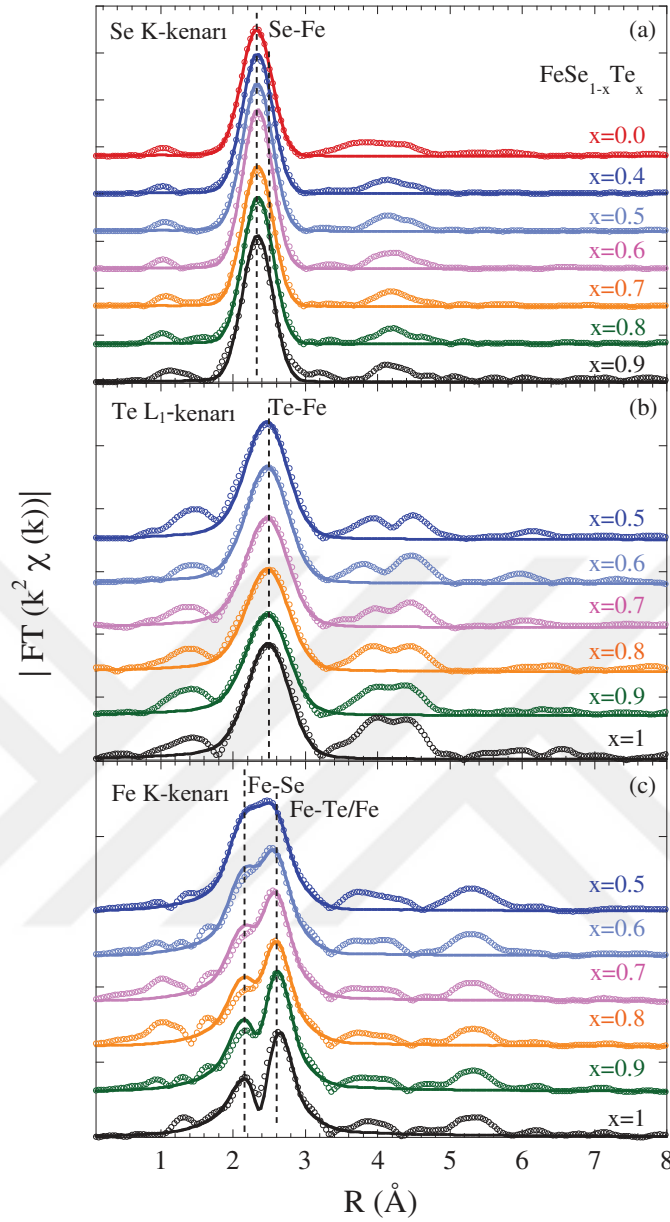
Lokal yapı parametrelerinin belirlenmesi için, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ numunelerinde çeşitli kenarlar için ölçülen EXAFS salınımları, tekil saçılma yaklaşımı temelli EXAFS denklemi (Bkz. Denklem 45) ile modellenmiştir. Genel olarak, kimyasal transfer edilebilirlik [122, 221] çoklu cisim yaklaşımı etkilerinin belirlenmesindeki zorluklar düşünüldüğünde S_0^2 tahmini için uygun bir prosedürdür.

$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde X-ışını kırınımı ile ölçülen ortalama yapı [222–224] EXAFS salınımlarının sonlu kareler fitleri için başlangıç modeli olarak kullanılmıştır. Se ve Te'ün en yakın komşu Fe atomlarına sahip olmaları ve Se-Fe'in (Se K-kenarı EXAFS'ta) ve Te-Fe'in (Te L_1 -kenarı EXAFS'ta) katkılarının, daha yüksek kabuklardan iyice ayrılmış olması nedeniyle, bunlara ilişkin EXAFS'lar tek kabuk modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Öte yandan, Fe K-kenarı EXAFS analizi için Fe-Se, Fe-Te ve Fe-Fe katkılarından oluşan üç kabuk modeli fiti kullanılmıştır.

Ayrıca, Fe K-kenarı EXAFS analizindeki Fe-Se ve Fe-Te mesafeleri, Se K- ve Te L_1 -kenarı EXAFS analizinden elde edilen değerlere sabitlenmiştir. Model fit edilmesi için EXCURVE 9.275 kodu (hesaplanmış gerisaçılma genlikleri ve faz kayması fonksiyonları ile birlikte) [147] kullanılmıştır.

Sonlu kareler model fitlerinde koordinasyon sayıları (N_i) nominal değere sabitlendikten sonra sadece radyal uzunlukların R_i ve ilgili σ_i^2 'lerin (ortalama kare relatif yerdeğiştirmeler (MSRD)) değişimine izin verilmiştir. Diğer iki fit parametresi (sıfır fotoelektron enerjisi E_0 ve Pasif elektron düşürücü faktörü (S_0^2) tarafından verilen ölçeklendirme faktörü) farklı taramalar üzerinde fit denemeleri sonunda sabitlenmiştir. Bağımsız veri noktası sayısı $N_{\text{ind}} \sim (2\Delta k \Delta R)/\pi$ [122] sırasıyla Se K- ve Te L_1 -kenarı için yaklaşık olarak 16 ($\Delta k = 14 \text{ \AA}^{-1}$ ve $\Delta R = 1.8 \text{ \AA}$) ve 13 ($\Delta k = 11 \text{ \AA}^{-1}$ ve $\Delta R = 1.8 \text{ \AA}$) olmakla birlikte her iki kenar için fit parametresi sayısı ikidir.

Fe K-kenarı EXAFS için N_{ind} yaklaşık 18 ($\Delta k = 13 \text{ \AA}^{-1}$ ve $\Delta R = 2.2 \text{ \AA}$) olmakla birlikte fit parametresi sayısı altıdır. Belirsizlikler, korelasyon haritalarıyla [122, 221, 225] ve her bir numune için dört farklı soğurma taramasının analizi ile belirlenmiştir. Reel uzaydaki model fitleri sürekli çizgiler olarak Şekil 61'de gösterilmiştir.



Şekil 61. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde çeşitli Te konsantrasyonları için k^2 -ağırlıklı EXAFS salınımlarının Fourier dönüşümü (FT) büyüklükleri Se K- (üst panel), Te L_1 - (orta panel) and Fe K-kenarı (alt panel). FT'ler, EXAFS salınımları için Gaussien pencere k -aralığı Se K-kenarı $3-17 \text{ \AA}^{-1}$, Te L_1 -kenarı $3-14 \text{ \AA}^{-1}$ ve Fe K-kenarı $3-16 \text{ \AA}^{-1}$ olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. FT'lerinin model fitleri sürekli çizgiler olarak gösterilmiştir.

Şekil 62 Te yerdeğiştirmesinin fonksiyonu olarak $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin Se K- ve Te L_1 -kenarı, EXAFS model fitlerinden elde edilen Fe-Ch (Fe-Se ve Fe-Te) bağ uzunluklarını göstermektedir. Fe K-kenarı EXAFS model fitlerinden belirlenen Fe-Fe mesafesi ise 62(b)'de

gösterilmiştir. Üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde Fe-Se ve Fe-Te mesafeleri, ikili FeSe sistemindeki Fe-Se mesafesi (~ 2.4 Å) ve ikili FeTe sistemindeki Fe-Te mesafesi (~ 2.6 Å) ile benzerdir. Bu sonuçlar Se ve Te atomlarının üçlü sistemde ortalama kristalografik pozisyonlardan ayrıldığını göstermektedir. Yukarıda üçlü sistemin iki ayrı Fe-Se ve Fe-Te bağı ile karakterize olması buna bir örnektir. Bu, daha önce yapılan, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin rastgele alaşım lokal yapısını ortaya koyan, Se K- ve Fe K-kenarı EXAFS sonuçları ile uyum içerisindedir [168, 170, 214].

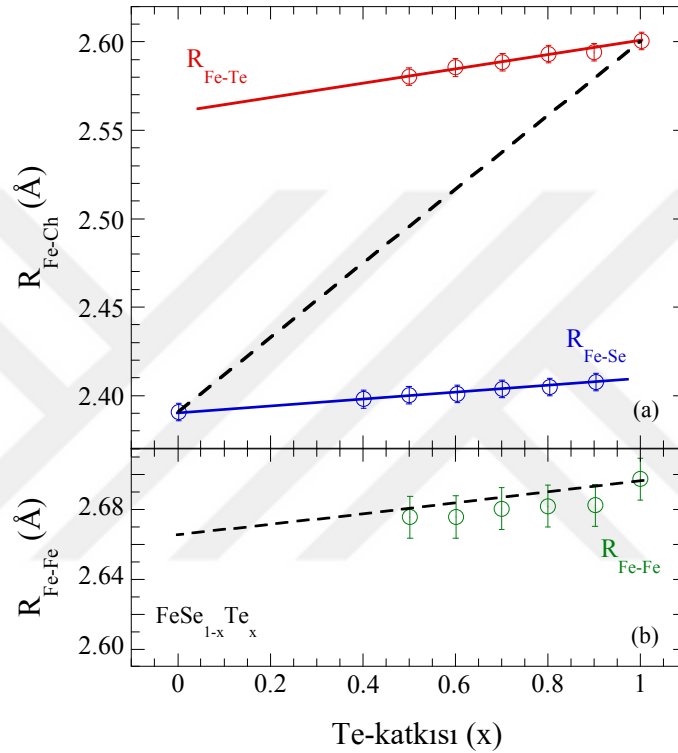
Burada EXAFS ölçümleri çeşitli numuneler üzerinde yapıldı ve Se K ve Fe K-kenarlarına ek olarak Te L_1 -kenarı Fe-Te mesafesi ile ilgili doğrudan bilgi elde etmek için kullanıldı. Te L_1 kenarı için FT'nin büyüklüğünün ilk piki diğer uzunluklarla herhangi bir karışma olmadan sadece Fe-Te mesafesi ile ilgili bilgi içermektedir (Şekil 61 orta panel).

Fe-Se (Te) mesafelerinin aksine, Fe K-kenar EXAFS tarafından belirlenen Fe-Fe mesafesi, kırınım deneyleri ile ölçülen ortalama yapı ile uyum göstermektedir [222–224, 226]. Daha önce de tartışıldığı gibi, üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin ortalama kristalografik yapısından sapan lokal yapısı, $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ tipi rastgele alaşımların durumu ile aynıdır. Bu durumda da üçlü alaşımın lokal yapısı eşdeğer olmayan A-B ve A-C bağ uzunluklarından oluşmaktadır ve bu uzunlukların ortalama kristalografik yapıdan saptığı bilinmektedir [227–231].

Rastgele alaşımlardaki bu lokal yer değiştirmeler, atom yerlerinin gerinim-gevşeme düzeniyle ilişkili, kristalin daha düşük yerel simetrisini yansıtır. Üçlü alaşımlardaki en yakın komşu mesafeleri, Z-grafigi ile karakterize edilir [227–231].

Benzer bir Z-grafigi üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ için Şekil 62'de görülebilir. Lokal Fe-Se ve Fe-Te bağ uzunluklarının ikili uç üyelerinin (FeSe ve FeTe) bağ uzunluklarına Vegard's yasası tahmininden daha yakın olduğu açıktır [215] (kesikli çizgi). Düzenli alaşımlar için Vegard's yasasının sağlanmasının beklendiğinin altı çizilmelidir. Örneğin bu yasaya göre aynı konum farklı atomlar (Se ve Te) tarafından işgal edilmesi ve böylece tekil bir bağ uzunluğunun (Fe-Te) elde edilmesi beklenir. Bu çalışmada, konum seçici deneysel ölçüm tekniğine dayalı eşsiz bir yaklaşım kullanılarak, nanoboyutta homojensizlikler ortaya çıkarılıp, Vegard yasasının $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ için sağlanmadığı gösterilmiştir. Üçlü rastgele alaşımlardaki $\text{AB}_{1-x}\text{C}_x$ boyutsuz gevşeme parametresi ε , iki ikili bileşiğin ilk en yakın komşu atomları arasındaki farkla oranlı $d_{AC}^{AB:C}$ ve evsahibinin ilk en yakın komşu mesafesi (pertürbe olmayan) d_{AB}^0 arasındaki fark olarak tanımlanır. Yani, $\varepsilon = (d_{AC}^{AB:C} - d_{AB}^0) / (d_{AC}^0 - d_{AB}^0)$ ifadesi ile verilir. Atom yarıçaplarının farklı ortamlarda yaklaşık olarak korunduğu, Pauling limitinde [215], iki bağ

(d_{AB}^0 ve d_{AC}^0) birbirinden bağımsız ve ideal değerlerine eşit olacaktır ve böylece $\varepsilon = 1$ (tam gevşeme) olur. Öte yandan alaşımın tek bir (ortalama) kimyasal bağa sahip olması beklendiği (yani, bağ değişikliği yok) Vegard's limitinde [215], $\varepsilon = 0$ (gevşeme yok) olur. Bu çalışmada, $\varepsilon \sim 0.93-0.95$ 'dir, bu gevşeme parametresi, ε 'un ~ 0.8 [227–231] olduğu görece ikili yarıiletken alaşımların büyük bir kısmından farklı olarak büyük ortalama bağ gevşemesine işaret eder.



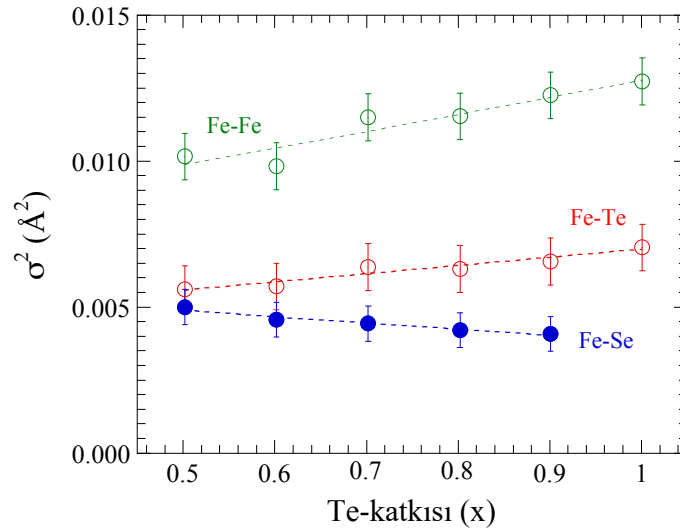
Şekil 62. Farklı Te katkı oranlarına göre EXAFS'tan belirlenen Fe-Se ve FeTe mesafeleri ve ortalama Fe-Ch bağ uzunlukları (kesikli çizgi), üçlü alaşımlar için bilinen Z grafiği modeli ile uyumlu bir sonuç göstermektedir (üst panel). Kesikli çizgi, ortalama Fe-Ch mesafesidir ve kırınım sonuçları ile uyumludur. Fe-Fe bağ uzunlukları (b) kırınım sonuçlarından elde edilen bağ uzunlukları (kesikli çizgi) ile birlikte Te konsantrasyonunun fonksiyonu olarak gösterilmiştir (alt panel). Farklı parametreler arasındaki korelasyon haritaları ve farklı EXAFS taramalarının analiz edilmesi ile belirlenen hata çubukları maksimum belirsizliği temsil etmektedir.

Lokal yapı ve atomik yer değiştirmelerle ilgili daha fazla bilgi farklı bağ mesafeleri için σ_i^2 tarafından sağlanır. Şekil 63 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde Te-yerdeğiştirmesinin fonksiyonu olarak Fe-Se, Fe-Te ve Fe-Fe çiftleri için konfigürasyonel (statik ve dinamik) düzensizliklerle

ilgili bilgi içeren σ_i^2 'leri göstermektedir [122].

σ_i^2 'nin mutlak değerlerinin, EXAFS analizinde kullanılan k -aralığına hassas olduğu bilinmektedir. Gerçektende Fe-Se bağ uzunluğu σ_i^2 değerleri, Se K-kenarı ile Fe K-kenarı ile ölçüldüğünde benzer k -aralıkları nedeniyle sırasıyla ($3-17 \text{ \AA}^{-1}$ ve $3-16 \text{ \AA}^{-1}$) birbirine benzerdir. Fakat Te L_1 - ve Fe K-kenarından ölçülen Fe-Te bağ uzunluğu için σ_i^2 değerleri farklı k -aralıkları nedeniyle sırasıyla ($3-14 \text{ \AA}^{-1}$ ve $3-16 \text{ \AA}^{-1}$) nicel olarak birbirinden farklıdır (Te konsantrasyonuna bağlılığı aynı olmasına rağmen). Bu nedenle tutarlı bir karşılaştırma için sadece Fe K-kenarı EXAFS ölçümlerinden belirlenen, her üç bağ uzunluğu için σ^2 'ler gösterilmiştir. Fe-Se bağ uzunluğu için σ^2 Fe-Te için olandan biraz az olduğu görülmüştür. Bu muhtemelen Te'un Se'dan ağır olması ile ilgilidir.

Genel olarak σ^2 , Te yerdeğiştirmesi ile ufak değişimler gösterir; Fe-Se için olan DWF azalma eğilimi gösterirken Fe-Te için artma eğilimi gösterir. Ayrıca Fe-Fe bağ uzunluğuna ilişkin σ^2 , diğer bağ uzunlukları için olanlardan oldukça büyüktür ve Te konsantrasyonu ile artış eğilimindedir. Açıkça tüm üç bağ uzunluğu için σ^2 değerleri bu bağ uzunlukları için beklenen değerlerden büyüktür. Atomik çiftlerin Einstein benzeri gerilmesi düşünülürse, bu muhtemelen rastgele alaşımlamadan kaynaklanan büyük konfigürasyonel statik düzensizlik nedeniyledir [100, 168].



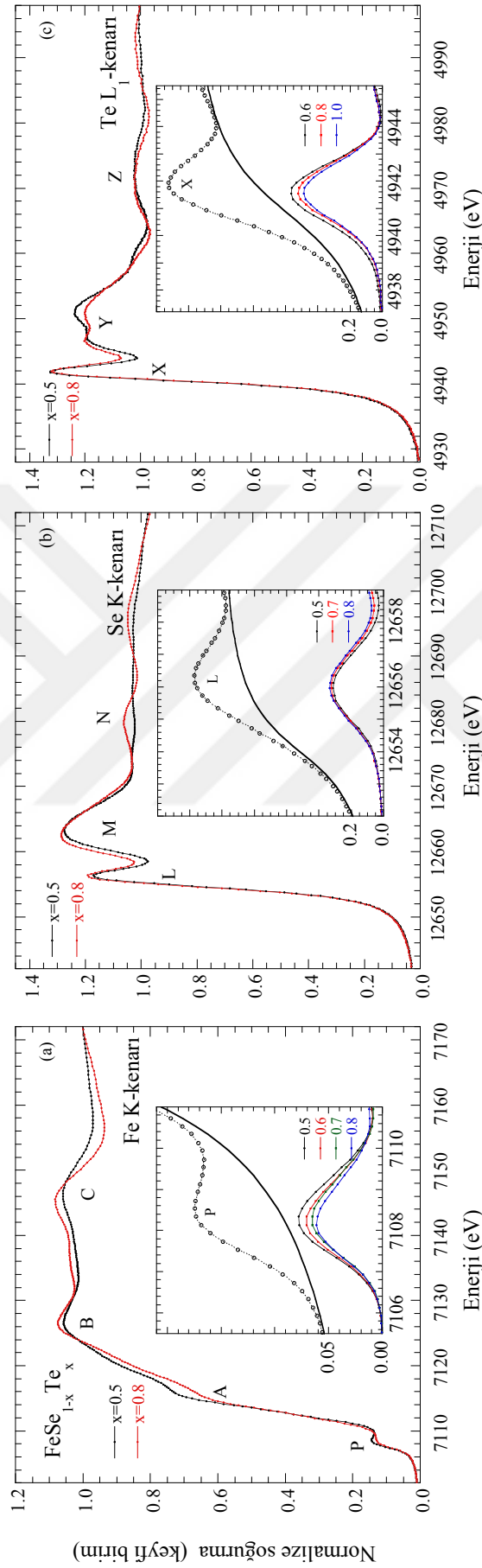
Şekil 63. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde Fe-Se, Fe-Te ve Fe-Fe bağ uzunlukları için ortalama kare relatif yerdeğiştirmeleri (σ^2) Te konsantrasyonunun fonksiyonu olarak çizilmiştir. Tutarlı bir karşılaştırma için sadece Fe K-kenarı EXAFS ölçümlerinden belirlenen σ^2 'ler gösterilmiştir.

Şimdi lokal yapı ve valans elektronik durumları ile ilgili bilgi veren [122, 206] Te konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak XANES spektrumlarını tartışmaya geçelim. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde üç farklı kenar (Fe K-, Se K- ve Te L_1 -kenarında) için ölçülen XANES spektrumlarını analiz ettik. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde seçili Te konsantrasyonları için XANES spektrumları Şekil 64'te görülmektedir. Spektrumlar soğurma kenarından uzakta bir lineer fit ile tahmin edilen atomik soğurmaya göre normalize edilmiştir. Farklı XANES özellikleri Fe K-kenarı (sol panel) için P, A, B, C ile belirtilmiş ve benzer şekilde Se K-(orta panel) ve Te L_1 -kenarları (sağ panel) için sırasıyla L, M, N, ve X, Y, Z ile belirtilmiştir.

Fe K-kenarı XANES spektrumları, doldurulmamış Fe 3d ve p durumlarının karışımından kaynaklı asimetrik bir ön-kenar piki, P gösterir [207, 232] ve yakın kenar özellikleri A, B, ve C, Fe 1s kor durumundan uyarılan fotoelektronun çoklu saçılmaları dolayısıyla oluşmaktadır. Ön kenar piki P, doldurulmamış Fe 3d-p elektronik durumlarının Te konsantrasyonu ile evrimini işaret eden küçük bir değişim gösterir [207, 232]. Fe K-kenarından farklı olarak Se K-kenarında keskin bir pik özelliği L ($\sim 12\,655$ eV) vardır. Bu doğrudan 1s'den 4p'ye dipol izinli geçiş kaynaklıdır. Ayrıca fotoelektronun yakın komşularla çoklu saçılmaları tarafından kontrol edilen [207] yaygın bir kambur, M (L pikinden yaklaşık 7 eV sonra) ve uzak bir özellik, N görülebilir.

Burada pik L, Fe 3d durumları ile karışımından etkilenen doldurulmamış Se 4p durumlarının doğrudan sonucunu gösterir. Benzer şekilde Te L_1 -kenarı XANES spektrumları, doğrudan 2s'ten 5p'ye dipol izinli geçişlerine ilişkin bir pik, X ortaya koyar. Bu pike yaygın bir ikili pik Y ve fotoelektronun yakın komşularla çoklu saçılmaları kaynaklı uzak bir özellik Z eşlik eder. Çoklu saçılma özellikleri Te konsantrasyonu ile lokal yapının değişimi sebebiyle, belirgin değişimler gösterir (Örneğin Se K-kenarında M ve Te L_1 -kenarında Y ,yüksek Te konsantrasyonunda, daha uzun bağ uzunlukları nedeniyle düşük enerji yönünde genel enerji kaymalarını ortaya çıkarır).

Boş kalan elektronik durumların değişimini, farklı XANES geçişleri ile ölçülen, Te konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak inceleyebilmek için, farklı kenarlarda ölçülen XANES spektrumlarındaki yalnızca ilk geçiş pik özellikleri (P, L ve X) üzerine odaklandık. Arka planı (arctan fonksiyonlarıyla tahmin edilen) içeren P, L ve X özelliklerinin bölgesinde yakınlaştırılmış soğurma spektrumlarını, farklı panellerin iç grafikleri olarak gösterdik (Şekil 64). P, L ve X özelliklerinin belirgin değişimlerini ortaya çıkaran, çeşitli Te konsantrasyonu için arkaplan çıkarılmış piklerde ayrıca iç grafikte gösterilmiştir. P, L, ve X piklerinin entegre

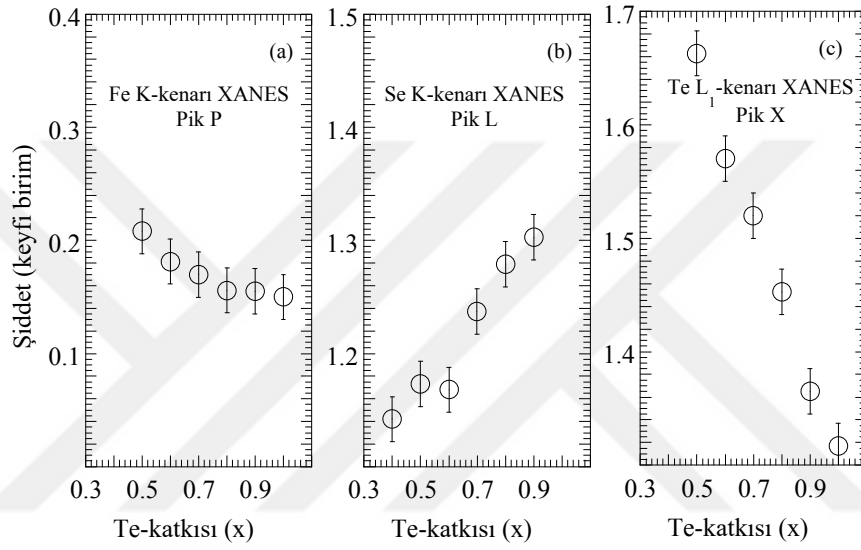


Şekil 64. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminin Fe K- (sol panel), Se K- (orta panel) ve Te L₁-kenarında (sağ panel) ölçülen normalize XANES spektrumları.

Fe K-kenarı XANES özellikleri P, A, B, C ile belirtilmiş ve benzer şekilde Se K- ve Te L₁-kenarı için XANES özellikleri, sırasıyla L, M, N, ve X, Y, Z ile belirtilmiştir. İç grafikler yakınlaştırılmış olarak ilk geçiş özellikleri P, L ve X' in artan fonksiyonu ile tanımlanan arkaplan ile birlikte göstermektedir. Ayrıca çeşitli Te konsantrasyonu için arkaplanı çıkarılmış piklerde iç grafikte görülmektedir.

edilmiş şiddetleri de Te konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak Şekil 65'te gösterilmiştir.

Şimdi, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde Te-yerdeğiştirmesi ile konum seçici boş elektronik durumlarda açık bir değişiklik ortaya koyan, XANES sonuçlarını anlamaya çalışalım. Ön pik P şiddetindeki değişim (Şekil 65a) doldurulmamış Fe 3d durumlarında, artan Te konsantrasyonuyla bir azalma gösterir. Bu, daha önceki deneysel ve teorik raporlarla uyumludur[207, 232, 233] ve muhtemelen Se 4p/Te 5p durumları ile Fe 3d orbitalleri arasındaki toplam karışmanın azalması sebebiyledir.



Şekil 65. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sisteminde P (sol panel), L (orta panel) ve X (sağ panel) pik şiddetlerinin Te bağlığı. Doldurulmamış durumların elektronik yapılarında bariz değişim göstermektedir. Pik P, küçük bir düşüş gösterirken, pik L, Te-konsantrasyonu ile önemli bir artış göstermektedir. Pik X, Te-konsantrasyonu ile en büyük değişimi gösterir ve doldurulmamış Te 5p elektronik durumlarında belirgin bir düşüş gösterir. Dört farklı XANES spektrumunun incelenmesi ile tahmin edilen hata çubukları, maksimum belirsizliği temsil eder.

Bu durumun, atomik benzeri Se 4p/Te 5p doldurulmamış durumlarının, artan Te miktarı ile artmasına neden olması beklenir. Bu, bağımsız olarak Se K ve Te L₁-kenarlarından kontrol edilebilir. Gerçektende Se K-kenarı XANES piki, L şiddeti ile tanımlanan Se 4p doldurulmamış durumları (Şekil 65b), Te konsantrasyonu ile aşamalı olarak artış gösterir. Bu, Fe-Se bağı yüksek oranda kovalent olduğu için Fe 3d ve Se 4p'nin büyük ölçüde karıştığının başka bir göstergesidir. Bu karışmanın (d_{xz}/d_{yz} ve Se 4p arasındaki) Fe-Se bağ uzunluğundaki ufak bir artışla azalması beklenir (Şekil 62).

Gerçek şu ki Se 4p doldurulmamış durumlar açık bir artış ortaya koyarken, Fe-Se me-

safesi Te ile kayda değer bir değişiklik göstermez ve bu durum d_{xz}/d_{yz} ve d_{xy} orbitallerinin, FeSe'den FeTe'e giderken enerji pozisyonlarını değiş tokuş etmesinden dolayı, Se 4p durumlarının orbital seçici karışımının basit bir işaretidir [234].Öte yandan, Te 5p doldurulmamış durumları Te yerdeğiştirmesi ile açık bir düşüş göstermektedir (Şekil 65c).

Her ne kadar, Te 5p durumlarının Fe 3d durumları ile daha az hibridizasyona sahip olmasına rağmen, Te'ün daha yüksek polarize edilebilirliğinin, elektronik durumlar ve bağlanma özellikleri üzerinde önemli bir role sahip olabileceği gözükmemektedir. Gerçektende FeSe_{1-x}Te_x sisteminde yük transfer enerjisi, artan Te miktarı ile azalır [232, 235].

Bu nedenle, Te 5p durumları, artan Te ile birlikte daha fazla delokalize hale gelir ve böylece, doldurulmamış durumlarda bir azalma beklenebilir.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışması, Tabakalı Demir-Tabanlı Süperiletkenlerde (Fe-TS) doğrudan aktif tabakaya yapılan elementel yerdeğiştirmelerin nanoboyutta yapısal düzensizliklere ve fiziksel özellikler üzerine etkileri ile ilgili bilgiler sunmaktadır.

Farklı üç aileye mensup (1111, 122 ve 11) dört numune serisi ($\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ ve $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$) inceleme için seçildi.

Bu çalışmada LaFeAsO (1111 tipi), BaFe_2As_2 (122 tipi), SrFe_2As_2 (122 tipi) sistemlerinde sırasıyla Fe (aktif tabaka) yerine Mn, Co ve Ni yerdeğiştirmelerin ve FeSe (11 tipi) sisteminde Se (aktif tabaka) yerine Te yerdeğiştirmesinin lokal yapı ve fiziksel özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

Lokal yapılar, seçilen soğurucu bir atom etrafındaki yerel atomik dağılım hakkında, X-ışını soğurucu atomdan uyarılan fotoelektronların, atomun en yakın komşularından saçılmasıyla bilgi veren ve atomik konum seçici bir metot olan Genişletilmiş X-ışını Soğurma İnce Yapısı (EXAFS) tekniğiyle incelenmiştir. Öte yandan lokal yapı ve elektronik özellikler arasındaki korelasyonlar ise dolmamış valans durumlarının ve yüksek mertebe atomik korelasyonların incelenebileceği önemli bir parmak izi yöntem, olan X-ışını soğurma yakın kenar yapısı (XANES) spektroskopisi ile incelenmiştir.

Bu incelemeler neticesinde ortaya çıkan sonuçlara gözatacak olursak;

1. $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$ sisteminde Fe-As bağ uzunluklarının ortalama kare relatif yerdeğiştirmeleri (σ^2), artan Mn konsantrasyonu ile kademeli bir artış göstermektedir. Bu durum katkı ile ortaya çıkan düzensizliğe işaret etmektedir. Ayrıca, Fe-Fe düzleminden As-yüksekliği (h_{As}) ile belirlenen FeAs-tabakası kalınlığının, Néel sıcaklığı ile direkt korelasyon gösterdiği belirlenmiştir.

2. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.06$) süperiletkeninin Fe-Fe altörgüsünde T_c süperiletkenlik geçişi boyunca keskin bir anomali gözlenmiştir ve bu durum ortalama kare relatif değiştirmelerde (σ^2) belirgin bir düşüş olarak kendini belli etmiştir. Benzer davranışlar bakır oksit ve A15-tipi süperiletkenlerde de daha önce çeşitli gruplar tarafından gözlenmiştir. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0.24$) numunesinde Co K-kenarı EXAFS ölçümleri, Co katkısı ile ortaya büyük bir düzensizliğin ortaya çıktığını göstermektedir.

3. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminde artan Ni konsantrasyonu ile Fe–As bağ uzunluğunda azalma eğilimi gözlenmiştir. Öte yandan bu bağ uzunluklarına ait ortalama kare relatif yerdeğiştirmelerde de (σ^2) kademeli bir azalma gözlenmiştir. Bu durum artan Ni konsantrasyonu ile konfigürasyonel düzenlenimin gerçekleştiğinin bir belirtisi olabilir.

4. Karşılaştırma için ölçülen optimal katkılı $\text{BaFe}_{1.88}\text{Co}_{0.12}\text{As}_2$ sisteminin, $\text{SrFe}_{1.74}\text{Ni}_{0.16}\text{As}_2$ sisteminden yapısal olarak daha düzensiz olduğu gözlemlenmiştir.

5. $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ sisteminin XANES sonuçları, As K-kenarı'nda artan Ni konsantrasyonu ile ana pik şiddetinin polarizasyon bağıllığı azalmaktadır. Bu durum sistemin artan Ni konsantrasyonu ile elektronik olarak daha üç boyutlu özellik gösterdiğini, yani daha izotropik hale geldiğini gösterir. Fe K- ve Ni K- kenarları ön-kenar yapısından ise artan Ni katkısı ile, tetrahedranın distorsiyonu sonucu artan hibridleşme sonucu, sistemin boşluk katkılanmış gibi davrandığı gözlenmiştir.

6. Üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ kalkojenit malzemesinin, nano-boyutta yapısı rastgele alaşımların karakteristik Z Grafiği'ne uyan rastgele Fe–Se ve Fe–Te bağ uzunlukları dağılımından oluştuğu saptanmıştır.

7. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sistemi XANES sonuçları Fe 3d–Se 4p/Te 5p hibridizasyonunun artan Te katkı oranı ile azaldığını ortaya koymaktadır. Ayrıca doldurulmamış Se 4p durumları artış gösterirken doldurulmamış Te 5p durumları ise hızlı bir azalış göstermiştir.

8. Genel olarak $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}$ üzerine sonuçlar lokal atomik korelasyonlarla ilgili detaylı bilgi sağlamıştır ve bu durumun demir tabanlı süperiletkenler için spin/orbital dalgalanma modelleri ile ilgili doğrudan bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir.

9. $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ sisteminde gözlenen lokal düzensizlikler, yerdeğiştirilen pozisyon etrafında saçılma safsızlık merkezleri oluşturabilir ve ortorombik çarpıklıkların düzenlenimini bozabilir ve böylece faz geçişlerini baskılar. Bu durum orbital nematik halin gözlenmesine neden olabilir [238–240]. Bu durumun spin dalgalanmalarında da düzensizlikler oluşturması beklenir. Böylece magnetik nematiklik içeren non-magnetik bir durum ortaya çıkarılabilir. Bu durum süperiletkenlik kuantum fazı için demir tabanlı süperiletkenlerde istenen bir durumdur.

10. 1111 sistemine benzer şekilde $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ üzerine sonuçlar da, spin/orbital dalgalanma modellerine doğrudan etki yapabilecek lokal atomik korelasyonlarla ilgili detaylı bilgi sağlamıştır.

11. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sistemi çoklu band yapısına sahip bir sistem olduğu için gözlenen

nanoboyutta homojensizliklerin, bu sistemin elektronik özellikleri üzerine doğrudan etkileri olması beklenmektedir. Gerçekten de elektronik yapı ölçümleri ve teorik hesaplamalar üçlü $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ sistemindeki rastgele atomik düzensizliklerle uyumludur ve bu durumun malzemelerin elektronik ve magnetik özellikleri üzerinde doğrudan etkilerinin olduğu anlaşılmıştır.

Yapılan bu çalışma, tabakalı demir tabanlı süperiletkenlerde, aktif tabakadaki elementlerin yerdeğiştirmesinin, lokal yapılar ve fiziksel özellikler üzerinde etkilerini ortaya koymak için gerçekleştirilmiştir. Gerçekten de elde edilen sonuçlarla elementel yerdeğiştirmelerin, yapısal düzensizlikleri arttırıcı veya azaltıcı özellikleri gözlenmiş ve bunların fiziksel, süperiletken ve magnetik özelliklerle korelasyonları olduğu anlaşılmıştır etkileri irdelenmiştir.

Elde edilen sonuçların gerek demir bazlı süperiletkenlerin gerekse diğeri I. Tip ve II. Tip süperiletkenlerin yapısal, elektronik ve magnetik özelliklerinin anlaşılmasına ve böylece süperiletkenlik mekanizmalarının tanımlanmasına ve yeni malzemeler için optimizasyonuna katkı sağlayıcı özellikte olduğu söylenebilir.

5. ÖNERİLER

Bilindiği üzere süperiletken malzemeler Manyetik Güç Depolama, Maglev Trenleri, SQUIDs, Süperiletken Bolometreler, Süperiletken Kablolar gibi çeşitli teknolojik uygulama alanlarında kullanılabilmektedir. Bu tip uygulamalar için malzemelerin süperiletkenlik mekanizmalarının ve fiziksel özelliklerinin anlaşılması ve iyi bir şekilde karakterize edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada kullanılan sistemlerin elektronik özelliklerinin XPS (X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi) gibi tamamlayıcı, ARPES (Açı Çözünürlüklü Fotoelektron Spektroskopisi) gibi kapsamlı bilgiler sağlayabilecek farklı deneysel tekniklerle detaylı bir şekilde incelenmesi sonucu elde edilecek bilgiler, uygulamalarda kullanılmak üzere seçilecek numunelerin, belirlenmesi veya bu numunelerin özelliklerinin üretim sırasında kontrol edilebilmesi için önemli bilgi sağlayabilir.

Ayrıca, yapılan deneysel çalışmaların teorik hesaplarla desteklenmesi ve/veya deneylerin teorik olarak simülasyonu ile mekanizmaların daha doğru anlaşılması için fiziksel bir taban oluşturarak fayda sağlayabilir.

Öte yandan benzer ailelerdeki farklı numunelere (122 tipi FeSe, 111 tipi gibi bileşikler) ve farklı aileler (Bi-bazlı süperiletkenler) ile bu çalışmaların tekrarlanması süperiletkenliğin mekanizmasının anlaşılması ve süperiletkenliğin kontrol edilebilir bir parametre haline gelebilmesi için büyük önem taşımaktadır.

6. KAYNAKLAR

1. Onnes, H.K., araştırma notları 56, 57, Kamerlingh Onnes Archive, Boerhaave Museum, Leiden, the Netherlands, 1905.
2. Gavalier, J., Superconductivity in Nb–Ge Films above 22 K, Applied Physics Letters, 23, 8 (1973) 480-482.
3. Narlikar, A.V., Superconductors, Oxford University Press, New York, 2014.
4. Lynn, J. W., Iron based Superconductors. <https://www.ncnr.nist.gov/staff/jeff/IronBasedSuperconductorspreprint.pdf> 21 Mayıs 2017
5. Zaanen, J., Rochalla, H. ve Kes, P., 100 Years of Superconductivity, CRC Press, Florida, 2011.
6. Bardeen, J., Cooper, L. N., ve Schrieffer, J. R., Theory of Superconductivity, Physical Review, 108, 5 (1957) 1175.
7. Chen, X., Dai, P., Feng, D., Xiang, T., ve Zhang, F. C., Iron-based High Transition Temperature Superconductors, National Science Review, 1, 3 (2014) 371-395.
8. Dougherty, R. C., ve Kimel, J. D., Superconductivity Revisited, CRC Press, Florida, 2013.
9. Canfield, P. C., ve Bud'Ko, S. L., Low-temperature Superconductivity is Warming Up, Scientific American, 292, 4 (2005) 80-87.
10. Bednorz, J. G., ve Müller, K. A., Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 64, 2 (1986) 189-193.
11. Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y., ve Chu, A., Superconductivity at 93 K in a New Mixed-phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, Physical Review Letters, 58, 9 (1987) 908.
12. Gao, L., Xue, Y., Chen, F., Xiong, Q., Meng, R., Ramirez, D., Chu, C., Eggert, J., ve Mao, H., Superconductivity up to 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ $m=1, 2$, and 3) Under Quasihydrostatic Pressures, Physical Review B, 50, 6 (1994) 4260.
13. Seidel, P., Applied Superconductivity: Handbook on Devices and Applications, John Wiley Sons, Weinheim, 2015.
14. Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., ve Akimitsu, J., Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboride, Nature, 410, 6824 (2001) 63-64.
15. Kamihara, Y., Hiramatsu, H., Hirano, M., Kawamura, R., Yanagi, H., Kamimiya, T., ve Hosono, H., Iron-based Layered Superconductor: LaOFeP , Journal of the American Chemical Society, 128, 31 (2006) 10012-10013.

16. Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., ve Hosono, H., Iron-based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K, Journal of the American Chemical Society, 130, 11 (2008) 3296-3297.
17. Ge, J. F., Liu, Z. L., Liu, C., Gao, C. L., Qian, D., Xue, Q. K., Liu, Y., ve Jia, J. F., Superconductivity above 100 K in Single-layer FeSe Films on Doped SrTiO_3 , Nature Materials, 14, 3 (2015) 285-289.
18. Mizuguchi, Y., Fujihisa, H., Gotoh, Y., Suzuki, K., Usui, H., Kuroki, K., Demura, S., Takano, Y., Izawa, H., ve Miura, O., BiS_2 -based Layered Superconductor $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$, Physical Review B, 86, 22 (2012) 220510.
19. Drozdov, A., Eremets, M., Troyan, I., Ksenofontov, V., ve Shylin, S., Conventional Superconductivity at 203 Kelvin at High Pressures in the Sulfur Hydride System, Nature, 525, 7567 (2015) 73-76.
20. Ray, P. J., Structural Investigation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$, Yüksek Lisans Tezi, University of Copenhagen, Copenhagen, 2015.
21. Pallecchi, I., Cagliaris, F., ve Putti, M., Thermoelectric Properties of Iron-based Superconductors and Parent Compounds, Superconductor Science and Technology, 29, 7 (2016) 073002.
22. Hosono, H., ve Kuroki, K., Iron-based Superconductors: Current Status of Materials and Pairing Mechanism, Physica C: Superconductivity and its Applications, 514, (2015) 399-422.
23. Dai, P., Iron-based Superconductors: Materials, Properties and Mechanisms, Pan Stanford Publishing, Florida, 2012.
24. Ren, Z. A., Yang, J., Lu, W., Yi, W., Shen, X. L., Li, Z. C., Che, G. C., Dong, X. L., Sun, L. L., ve Zhou, F., Superconductivity in the Iron-based F-doped Layered Quaternary Compound $\text{Nd}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$, EPL (Europhysics Letters), 82, 5 (2008) 57002.
25. Chen, X. H., Wu, T., Wu, G., Liu, R. H., Chen, H., ve Fang, D. F., Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAs}_{1-x}\text{F}_x$, Nature, 453, 7196 (2008) 761-762.
26. Chen, G., Li, Z., Wu, D., Li, G., Hu, W., Dong, J., Zheng, P., Luo, J., ve Wang, N., Superconductivity at 41 K and its Competition with Spin-density-wave Instability in Layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, Physical Review Letters, 100, 24 (2008) 247002.
27. Kito, H., Eisaki, H., ve Iyo, A., Superconductivity at 54 K in F-Free NdFeAsO_{1-y} , Journal of the Physical Society of Japan, 77, 6 (2008) 063707.
28. Wang, C., Li, L., Chi, S., Zhu, Z., Ren, Z., Li, Y., Wang, Y., Lin, X., Luo, Y., ve Jiang, S., Thorium-doping-induced Superconductivity up to 56 K in $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$, EPL (Europhysics Letters), 83, 6 (2008) 67006.
29. Takahashi, H., Igawa, K., Arii, K., Kamihara, Y., Hirano, M., ve Hosono, H., Superconductivity at 43 K in an Iron-based Layered Compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, Nature, 453, 7193 (2008) 376.

30. Ren, Z. A., Yang, J., Lu, W., Yi, W., Che, G. C., Dong, X. L., Sun, L. L., ve Zhao, Z. X., Superconductivity at 52 K in Iron Based F doped Layered Quaternary Compound $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$, Materials Research Innovations, 12, 3 (2008) 105-106.
31. Miyazawa, K., Kihou, K., M. Shirage, P., Lee, C. H., Kito, H., Eisaki, H., ve Iyo, A., Superconductivity above 50 K in LnFeAsO_{1-y} (Ln= Nd, Sm, Gd, Tb, and Dy) Synthesized by High-Pressure Technique, Journal of the Physical Society of Japan, 78, 3 (2009) 034712.
32. Matsuishi, S., Inoue, Y., Nomura, T., Yanagi, H., Hirano, M., ve Hosono, H., Superconductivity Induced by Co-doping in Quaternary Fluoroarsenide CaFeAsF , Journal of the American Chemical Society, 130, 44 (2008) 14428-14429.
33. Muraba, Y., Matsuishi, S., ve Hosono, H., La-Substituted CaFeAsH Superconductor with $T_c = 47$ K, Journal of the Physical Society of Japan, 83, 3 (2014) 033705.
34. Rotter, M., Tegel, M., Johrendt, D., Schellenberg, I., Hermes, W., ve Pöttgen, R., Spin-density-wave Anomaly at 140 K in the Ternary Iron Arsenide BaFe_2As_2 , Physical Review B, 78, 2 (2008) 020503.
35. Saparov, B. ve Sefat, A.S., Annealing Effects on the Properties of BFe_2As_2 (B= Ca, Sr, Ba) Superconducting Parents, Dalton Transactions, 43, 40 (2014) 14971-14975.
36. Kim, M. G., Fernandes, R. M., Kreyssig, A., Kim, J. W., Thaler, A., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., McQueeney, R. J., Schmalian, J., ve Goldman, A. I., Character of the Structural and Magnetic Phase Transitions in the Parent and Electron-doped BaFe_2As_2 Compounds, Physical Review B, 83, 13 (2011) 134522.
37. Jesche, A., Caroca Canales, N., Rosner, H., Borrmann, H., Ormeci, A., Kasinathan, D., Klauss, H., Luetkens, H., Khasanov, R. ve Amato, A., Strong Coupling Between Magnetic and Structural Order Parameters in SrFe_2As_2 , Physical Review B, 78, 18 (2008) 180504.
38. Ni, N., Nandi, S., Kreyssig, A., Goldman, A., Mun, E., Bud'Ko, S. ve Canfield, P., First-order Structural Phase Transition in CaFe_2As_2 , Physical Review B, 78, 1 (2008) 014523.
39. Jeevan, H., Hossain, Z., Kasinathan, D., Rosner, H., Geibel, C. ve Gegenwart, P., Electrical Resistivity and Specific Heat of Single-crystalline EuFe_2As_2 : A Magnetic Homologue of SrFe_2As_2 , Physical Review B, 78, 5 (2008) 052502.
40. Sasmal, K., Lv, B., Lorenz, B., Guloy, A. M., Chen, F., Xue, Y. Y., ve Chu, C. W., Superconducting Fe-based Compounds $(\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ with A= K and Cs with Transition Temperatures up to 37 K, Physical Review Letters, 101, 10 (2008) 107007.
41. Jeevan, H., Hossain, Z., Kasinathan, D., Rosner, H., Geibel, C., ve Gegenwart, P., High-temperature Superconductivity in $\text{Eu}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$, Physical Review B, 78, 9 (2008) 092406.
42. Sefat, A.S., Jin, R., McGuire, M.A., Sales, B.C., Singh, D.J. ve Mandrus, D., Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe_2As_2 Crystals, Physical Review Letters, 101, 11 (2008) 117004.

43. Sefat, A.S., Singh, D.J., VanBebber, L.H., Mozharivskyj, Y., McGuire, M.A., Jin, R., Sales, B.C., Keppens, V. ve Mandrus, D., Absence of Superconductivity in Hole-doped $\text{BaFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{As}_2$ Single Crystals, Physical Review B, 79, 22 (2009) 224524.
44. Kim, M., Kreyssig, A., Thaler, A., Pratt, D., Tian, W., Zarestky, J., Green, M., Bud'ko, S., Canfield, P. ve McQueeney, R., Antiferromagnetic Ordering in the Absence of Structural Distortion in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$, Physical Review B, 82, 22 (2010) 220503.
45. Sefat, A.S., Marty, K., Christianson, A.D., Saporov, B., McGuire, M.A., Lumsden, M.D., Tian, W. ve Sales, B.C., Effect of Molybdenum 4 d Hole Substitution in BaFe_2As_2 , Physical Review B, 85, 2 (2012) 024503.
46. Kasinathan, D., Ormeci, A., Koch, K., Burkhardt, U., Schnelle, W., Leithe Jasper, A. ve Rosner, H., AFe_2As_2 (A= Ca, Sr, Ba, Eu) and $\text{SrFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ (TM= Mn, Co, Ni): Crystal Structure, Charge Doping, Magnetism and Superconductivity, New Journal of Physics, 11, 2 (2009) 025023.
47. Yan, Y., Cheng, P., Ying, J., Luo, X., Chen, F., Zou, H., Wang, A., Ye, G., Xiang, Z. ve Ma, J., Structural, Magnetic, and Electronic Transport Properties of Hole-doped $\text{SrFe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{As}_2$ Single Crystals, Physical Review B, 87, 7 (2013) 075105.
48. Ni, N., Thaler, A., Kracher, A., Yan, J., Bud'ko, S. ve Canfield, P., Phase Diagrams of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals (M= Rh and Pd), Physical Review B, 80, 2 (2009) 024511.
49. Li, L., Luo, Y., Wang, Q., Chen, H., Ren, Z., Tao, Q., Li, Y., Lin, X., He, M. ve Zhu, Z., Superconductivity Induced by Ni Doping in BaFe_2As_2 Single Crystals, New Journal of Physics, 11, 2 (2009) 025008.
50. Leithe Jasper, A., Schnelle, W., Geibel, C. ve Rosner, H., Superconducting state in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ by Internal Doping of the Iron Arsenide Layers, Physical review letters, 101, 20 (2008) 207004.
51. Saha, S., Butch, N., Kirshenbaum, K. ve Paglione, J., Evolution of Bulk Superconductivity in SrFe_2As_2 with Ni Substitution, Physical Review B, 79, 22 (2009) 224519.
52. Han, F., Zhu, X., Cheng, P., Mu, G., Jia, Y., Fang, L., Wang, Y., Luo, H., Zeng, B. ve Shen, B., Superconductivity and Phase Diagrams of the 4 d-and 5 d-metal-doped Iron Arsenides $\text{SrFe}_{2-x}\text{M}_x\text{As}_2$ (M= Rh, Ir, Pd), Physical Review B, 80, 2 (2009) 024506.
53. Kumar, N., Nagalakshmi, R., Kulkarni, R., Paulose, P., Nigam, A., Dhar, S. ve Thamizhavel, A., Anisotropic Magnetic and Superconducting Properties of $\text{CaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ (x= 0, 0.06) Single Crystals, Physical Review B, 79, 1 (2009) 012504.
54. Kumar, N., Chi, S., Chen, Y., Rana, K.G., Nigam, A., Thamizhavel, A., William Ratcliff, I., Dhar, S. ve Lynn, J.W., Evolution of the Bulk Properties, Structure, Magnetic Order, and Superconductivity with Ni Doping in $\text{CaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, Physical Review B, 80, 14 (2009) 144524.
55. Jiang, S., Xing, H., Xuan, G., Ren, Z., Wang, C., Xu, Z. A. ve Cao, G., Superconductivity and Local-moment Magnetism in $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.89}\text{Co}_{0.11})_2\text{As}_2$, Physical Review B, 80, 18 (2009) 184514.

56. Zhu, X., Han, F., Mu, G., Cheng, P., Tang, J., Ju, J., Tanigaki, K., ve Wen, H. H., Superconductivity Induced by Doping Platinum in BaFe_2As_2 , Physical Review B, 81, 10 (2010) 104525.
57. Li, L., Cao, H., McGuire, M.A., Kim, J.S., Stewart, G.R. ve Sefat, A.S., Role of Magnetism in Superconductivity of BaFe_2As_2 : Study of 5 d Au-doped Crystals, Physical Review B, 92, 9 (2015) 094504.
58. Shi, H., Yang, H., Tian, H., Lu, J., Wang, Z., Qin, Y., Song, Y., ve Li, J., Structural Properties and Superconductivity of $\text{SrFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) and $\text{CaFe}_2\text{As}_{2-y}\text{P}_y$ ($0.0 \leq y \leq 0.3$), Journal of Physics: Condensed Matter, 22, 12 (2010) 125702.
59. Kasahara, S., Shibauchi, T., Hashimoto, K., Ikada, K., Tonegawa, S., Okazaki, R., Shishido, H., Ikeda, H., Takeya, H., ve Hirata, K., Evolution from Non-Fermi-to Fermi-liquid Transport via Isovalent Doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ Superconductors, Physical Review B, 81, 18 (2010) 184519.
60. Ishikawa, F., Eguchi, N., Kodama, M., Fujimaki, K., Einaga, M., Ohmura, A., Nakayama, A., Mitsuda, A., ve Yamada, Y., Zero-resistance Superconducting Phase in BaFe_2As_2 Under High Pressure, Physical Review B, 79, 17 (2009) 172506.
61. Torikachvili, M. S., Budko, S. L., Ni, N., ve Canfield, P. C., Pressure Induced Superconductivity in CaFe_2As_2 , Physical Review Letters, 101, 5 (2008) 057006.
62. Kotegawa, H., Sugawara, H., ve Tou, H., Abrupt Emergence of Pressure-induced Superconductivity of 34 K in SrFe_2As_2 : A Resistivity Study Under Pressure, Journal of the Physical Society of Japan, 78, 1 (2008) 013709.
63. Guo, J., Jin, S., Wang, G., Wang, S., Zhu, K., Zhou, T., He, M., ve Chen, X., Superconductivity in the Iron Selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$), Physical Review B, 82, 18 (2010) 180520.
64. Maziopa, A. K., Shermadini, Z., Pomjakushina, E., Pomjakushin, V., Bendele, M., Amato, A., Khasanov, R., Luetkens, H., ve Conder, K., Synthesis and Crystal Growth of $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: A New Iron Based Superconductor with $T_c = 27$ K, J. Phys, Condens. Matter, 23, 5 (2011) 052203.
65. Wang, A., Ying, J., Yan, Y., Liu, R., Luo, X., Li, Z., Wang, X., Zhang, M., Ye, G., ve Cheng, P., Superconductivity at 32 K in Single-crystalline $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, Physical Review B, 83, 6 (2011) 060512.
66. Fang, M. H., Wang, H. D., Dong, C. H., Li, Z. J., Feng, C. M., Chen, J., ve Yuan, H., Fe-based Superconductivity with $T_c = 31$ K Bordering an Antiferromagnetic Insulator in $(\text{Tl}, \text{K}) \text{Fe}_x\text{Se}_2$, EPL (Europhysics Letters), 94, 2 (2011) 27009.
67. Sun, L., Chen, X. J., Guo, J., Gao, P., Huang, Q. Z., Wang, H., Fang, M., Chen, X., Chen, G., Wu, Q., Zhang, C., Gu, D., Dong, X., Wang, L., Yang, K., Li, A., Dai, X., Mao, H. K., ve Zhao, Z., Re-emerging Superconductivity at 48 Kelvin in Iron Chalcogenides, Nature, 483, 7387 (2012) 67-69.

68. Wang, X., Liu, Q., Lv, Y., Gao, W., Yang, L., Yu, R., Li, F., ve Jin, C., The Superconductivity at 18 K in LiFeAs System, Solid State Communications, 148, 11 (2008) 538-540.
69. Parker, D. R., Pitcher, M. J., Baker, P. J., Franke, I., Lancaster, T., Blundell, S. J., ve Clarke, S. J., Structure, Antiferromagnetism and Superconductivity of the Layered Iron Arsenide NaFeAs, Chemical Communications, 16, (2009) 2189-2191.
70. Wang, A., Luo, X., Yan, Y., Ying, J., Xiang, Z., Ye, G., Cheng, P., Li, Z., Hu, W., ve Chen, X., Phase Diagram and Calorimetric Properties of $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, Physical Review B, 85, 22 (2012) 224521.
71. Zhang, S., Wang, X., Liu, Q., Lv, Y., Yu, X., Lin, Z., Zhao, Y., Wang, L., Ding, Y., ve Mao, H., Superconductivity at 31 K in the 111-type Iron Arsenide Superconductor $\text{Na}_{1-x}\text{FeAs}$ Induced by Pressure, EPL (Europhysics Letters), 88, 4 (2009) 47008.
72. Hsu, F. C., Luo, J. Y., Yeh, K. W., Chen, T. K., Huang, T. W., Wu, P. M., Lee, Y. C., Huang, Y. L., Chu, Y. Y., ve Yan, D. C., Superconductivity in the PbO-type Structure α -FeSe, Proceedings of the National Academy of Sciences, 105, 38 (2008) 14262-14264.
73. Yeh, K. W., Huang, T. W., Huang, Y. L., Chen, T. K., Hsu, F. C., Wu, P. M., Lee, Y. C., Chu, Y. Y., Chen, C. L., Luo, J. Y., Yan, D. C., ve Wu, M. K., Tellurium Substitution Effect on Superconductivity of the Alpha-phase Iron Selenide, EPL (Europhysics Letters), 84, 3 (2008) 37002.
74. Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., ve Takano, Y., Substitution Effects on FeSe Superconductor, Journal of the Physical Society of Japan, 78, 7 (2009) 074712.
75. Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., ve Takano, Y., Superconductivity at 27 K in Tetragonal FeSe under High Pressure, Applied Physics Letters, 93, 15 (2008) 152505.
76. Medvedev, S., McQueen, T. M., Troyan, I. A., Palasyuk, T., Erements, M. I., Cava, R. J., Naghavi, S., Casper, F., Ksenofontov, V., Wortmann, G., ve Felser, C., Electronic and Magnetic Phase Diagram of β - $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ with Superconductivity at 36.7 K Under Pressure, Nature Materials, 8, 8 (2009) 630-633.
77. Xie, Y., Liu, R., Wu, T., Wu, G., Song, Y., Tan, D., Wang, X., Chen, H., Ying, J., ve Yan, Y., Structure and Physical Properties of the New Layered Oxypnictides $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{M}_2\text{As}_2$ (M= Fe and Co), EPL (Europhysics Letters), 86, 5 (2009) 57007.
78. Ogino, H., Machida, K., Yamamoto, A., Kishio, K., Shimoyama, J. I., Tohei, T., ve Ikuhara, Y., A New Homologous Series of Iron Pnictide Oxide Superconductors $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Ca}_{n+2}(\text{Al}, \text{Ti})_n\text{O}_y)$ (n= 2, 3, 4), Superconductor Science and Technology, 23, 11 (2010) 115005.
79. Ogino, H., Sato, S., Kishio, K., Shimoyama, J. I., Tohei, T., ve Ikuhara, Y., Homologous Series of Iron Pnictide Oxide Superconductors $(\text{Fe}_2\text{As}_2)[\text{Ca}_{n+1}(\text{Sc}, \text{Ti})_n\text{O}_y]$ (n= 3, 4, 5) with Extremely Thick Blocking Layers, Applied Physics Letters, 97, 7 (2010) 072506.

80. Kakiya, S., Kudo, K., Nishikubo, Y., Oku, K., Nishibori, E., Sawa, H., Yamamoto, T., Nozaka, T., ve Nohara, M., Superconductivity at 38 K in Iron-Based Compound with Platinum Arsenide Layers $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$, Journal of the Physical Society of Japan, 80, 9 (2011) 093704.
81. Mizuguchi, Y., Hara, Y., Deguchi, K., Tsuda, S., Yamaguchi, T., Takeda, K., Kotegawa, H., Tou, H. ve Takano, Y., Anion Height Dependence of T_c for the Fe-based Superconductor, Superconductor Science and Technology, 23, 5 (2010) 054013.
82. Lee, C., Kihou, K., Iyo, A., Kito, H., Shirage, P. ve Eisaki, H., Relationship Between Crystal Structure and Superconductivity in Iron-based Superconductors, Solid State Communications, 152, 8 (2012) 644-648.
83. Kuroki, K., Usui, H., Onari, S., Arita, R. ve Aoki, H., Pnictogen Height as a Possible Switch Between High- T_c Nodeless and Low- T_c Nodal Pairings in the Iron-based Superconductors, Physical Review B, 79, 22 (2009) 224511.
84. Deguchi, K., Takano, Y. ve Mizuguchi, Y., Physics and Chemistry of Layered Chalcogenide Superconductors, Science and Technology of Advanced Materials, 13, 5 (2012) 054303.
85. Basov, D. ve Chubukov, A.V., Manifesto for a Higher T_c , Nature Physics, 7, 4 (2011) 272-276.
86. Si, Q., Yu, R. ve Abrahams, E., High-temperature Superconductivity in Iron Pnictides and Chalcogenides, Nature Reviews Materials, 1 (2016) 16017.
87. Willmott, P., An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications, John Wiley & Sons, West Sussex, 2011.
88. Teo, B., ve Joy, D., EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications, New York, 1981.
89. Lee, M., X-ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications, CRC Press, Oakville, 2016.
90. Bunker, G., Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, Cambridge University Press, New York, 2010.
91. Suryanarayana, C., ve Norton, M. G., X-ray Diffraction: A Practical Approach, Springer Science & Business Media, New York, 2013.
92. Als Nielsen, J., ve McMorro, D., Elements of Modern X-ray Physics, John Wiley & Sons, West Sussex, 2011.
93. Cullity, D. ve Stock, S. R., Elements of X-Ray Diffraction, Pearson Education Limited, Essex, 2014.
94. <http://www.esrf.eu/about/press-room/intro-esrf-journalists> 16 Mayıs 2017
95. Mobilio, S., Boscherini, F., ve Meneghini, C., Synchrotron Radiation, Springer, New York, 2015.

96. Sayers, D. E., Stern, E. A., ve Lytle, F. W., New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-ray-Absorption Fine Structure, Physical Review Letters, 27, 18 (1971) 1204.
97. Henderson, G., Neuville, D., ve Downs, R., Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences, 78, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Virginia 2014.
98. Wilkinson, K. J., ve Lead, J. R., Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation, 10, John Wiley & Sons, West Sussex, 2007.
99. Fornasini, P., Welcome to XAFS. A Friendly but not so Short Tutorial. http://alpha.science.unitn.it/~rx/raggi_x/fornasini/paolo_home.html 22 Mayıs 2017
100. Saini, N. L., Nanoscale Structure and Atomic Disorder in the Iron-based Chalcogenides, Science and Technology of Advanced Materials, 14, 1 (2013) 014401.
101. De Groot, F., Vankó, G. ve Glatzel, P., The 1s X-ray Absorption Pre-edge Structures in Transition Metal Oxides, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 10 (2009) 104207.
102. Wu, Z. Y., Xian, D. C., Hu, T. D., Xie, Y. N., Tao, Y., Natoli, C. R., Paris, E., ve Marcelli, A., Quadrupolar Transitions and Medium-range-order Effects in Metal K-edge X-ray Absorption Spectra of 3d Transition-metal Compounds, Physical Review B, 70, 3 (2004) 033104.
103. Schnorr, C., ve Ridgway, M., X-ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors, Springer, New York, 2015.
104. Kumar, C. S., X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization, Springer, Berlin, 2015.
105. Iwasawa, Y., Asakura, K., ve Tada, M., XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces, Springer, Switzerland, 2016.
106. Tröger, L., Arvanitis, D., Baberschke, K., Michaelis, H., Grimm, U., ve Zschech, E., Full Correction of the Self-absorption in Soft-fluorescence Extended X-ray Absorption Fine Structure, Physical Review B, 46, 6 (1992) 3283.
107. <https://www.elettra.trieste.it/lightsources/elettra/machine.html> 22 Mayıs 2017
108. <http://www.gofastproject.eu/profiles/gofast/images/file/1204017212.jpg> 22 Mayıs 2017
109. <https://www.elettra.trieste.it/lightsources/elettra/beamlines.html> 22 Mayıs 2017
110. <https://www.elettra.trieste.it/it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/xafs/xafs.html> 22 Mayıs 2017
111. Aquilanti, G., <http://indico.ictp.it/event/7594/speakers> 22 Mayıs 2017
112. <http://www.lightsources.org/facility/esrf> 22 Mayıs 2017
113. <http://ebs.esrf.fr/about-esrf/> 22 Mayıs 2017

114. Bras, W., <http://www.esrf.eu/files/live/sites/www/files/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM26/Beamline%20Reviews/ESRF%20review%202013vs2.pdf> 22 Mayıs 2017
115. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM26/pictures/BM26A> 22 Mayıs 2017
116. <http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/MEx/BM23/o.html> 22 Mayıs 2017
117. XOP 2.3 Programı Kullanım Kılavuzu. <http://ftp.esrf.fr/pub/scisoft/xop2.3/> 22 Mayıs 2017
118. Walls J. M., Smith R., Surface Science Techniques, Pergamon, Oxford, 1994.
119. Borfecchia, E., Mino, L., Gianolio, D., Groppo, C., Malaspina, N., Martinez Criado, G., Sans, J. A., Poli, S., Castelli, D., ve Lamberti, C., Iron Oxidation State in Garnet from a Subduction Setting: A micro-XANES and Electron Microprobe (Flank Method) Comparative Study, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27, 10 (2012) 1725-1733.
120. Rao, A., Biomineralization Sourcebook: Characterization of Biominerals and Biomimetic Materials, CRC Press, Florida, 2014.
121. Hacisalihoglu M. Y., Paris E., Joseph B., Provino A., Lamura G., Cimberle R., Martinnelli A., Manfrinetti P., Aquilanti G., Ozturk K., Dore P., Putti M. ve Saini N. L., Local Structure and Magnetic Correlations in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ System.
122. Prins R., ve Koningsberger, D. C., X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, XANES, Wiley, New York, 1988.
123. Ibuka, S., Neutron Scattering Study of Antiferromagnetic Correlation in the Iron Pnictide BaFe_2As_2 , Doktora Tezi, University of Tokyo, Tokyo, 2012.
124. Ibuka, S., Nambu, Y., Yamazaki, T., Lumsden, M., ve Sato, T., Anisotropic Inplane Spin Correlation in the Parent and Co-doped BaFe_2As_2 : A Neutron Scattering Study, Physica C: Superconductivity and its Applications, 507, (2014) 25-30.
125. Matan, K., Ibuka, S., Morinaga, R., Chi, S., Lynn, J., Christianson, A. D., Lumsden, M. D., ve Sato, T., Doping Dependence of Spin Dynamics in Electron-doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, Physical Review B, 82, 5 (2010) 054515.
126. Hacisalihoglu, M. Y., Te Katkılı FeSe Tipi Süperiletkenlerin Yapısal ve Manyetik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2011.
127. Hacisalihoglu, M. Y. ve Yanmaz E., Structural and Magnetic Properties of Single Crystal Te-Doped FeSe Superconductors, 5th National Superconductivity Symposium, Temmuz 2011, İzmir, Türkiye, Bildiriler Kitabı: 11.
128. Dong, J., Zhang, H., Xu, G., Li, Z., Li, G., Hu, W., Wu, D., Chen, G., Dai, X., and Luo, J., Competing Orders and Spin-density-wave Instability in $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$, EPL (Europhysics Letters), 83, 2 (2008) 27006.

129. Singh, D. J., ve Du, M. H., Density Functional Study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A Low Carrier Density Superconductor Near Itinerant Magnetism, Physical Review Letters, 100, 23 (2008) 237003.
130. Haule, K., Shim, J., ve Kotliar, G., Correlated Electronic Structure of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, Physical Review Letters, 100, 22 (2008) 226402.
131. De La Cruz, C., Huang, Q., Lynn, J., Li, J., Ratcliff Ii, W., Zarestky, J. L., Mook, H., Chen, G., Luo, J., ve Wang, N., Magnetic Order Close to Superconductivity in the Iron-based Layered $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ Systems, Nature, 453, 7197 (2008) 899-902.
132. Nomura, T., Kim, S. W., Kamihara, Y., Hirano, M., Sushko, P. V., Kato, K., Takata, M., Shluger, A. L., ve Hosono, H., Crystallographic Phase Transition and High- T_c Superconductivity in LaFeAsO : F, Superconductor Science and Technology, 21, 12 (2008) 125028.
133. Klauss, H. H., Luetkens, H., Klingeler, R., Hess, C., Litterst, F., Kraken, M., Kors-hunov, M., Eremin, I., Drechsler, S. L., ve Khasanov, R., Commensurate Spin Den-sity Wave in LaFeAsO : A local Probe Study, Physical Review Letters, 101, 7 (2008) 077005.
134. Ren, Z. A., Che, G. C., Dong, X. L., Yang, J., Lu, W., Yi, W., Shen, X. L., Li, Z. C., Sun, L. L., ve Zhou, F., Superconductivity and Phase Diagram in Iron-based Arsenic-oxides $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$ (Re= rare-earth metal) without fluorine doping, EPL (Europhysics Letters), 83, 1 (2008) 17002.
135. Wang, C., Li, Y., Zhu, Z., Jiang, S., Lin, X., Luo, Y., Chi, S., Li, L., Ren, Z., ve He, M., Effects of Cobalt Doping and Phase Diagrams of $\text{LFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ (L= La and Sm), Physical Review B, 79, 5 (2009) 054521.
136. Sefat, A. S., Huq, A., McGuire, M. A., Jin, R., Sales, B. C., Mandrus, D., Crans-
wick, L. M., Stephens, P. W., ve Stone, K. H., Superconductivity in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$, Physical Review B, 78, 10 (2008) 104505.
137. Cao, G., Jiang, S., Lin, X., Wang, C., Li, Y., Ren, Z., Tao, Q., Feng, C., Dai, J., ve Xu, Z. A., Narrow Superconducting Window in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{AsO}$, Physical Review B, 79, 17 (2009) 174505.
138. Wen, H. H., Mu, G., Fang, L., Yang, H., ve Zhu, X., Superconductivity at 25 K in Hole-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$, EPL (Europhysics Letters), 82, 1 (2008) 17009.
139. Hammerath, F., Bonfá, P., Sanna, S., Prando, G., De Renzi, R., Kobayashi, Y., Sato, M., ve Carretta, P., Poisoning Effect of Mn in $\text{La Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As O}_{0.89}\text{F}_{0.11}$: Unve-
iling a Quantum Critical Point in the Phase Diagram of Iron-based Superconductors, Physical Review B, 89, 13 (2014) 134503.
140. Hammerath, F., Moroni, M., Bossoni, L., Sanna, S., Kappenberger, R., Wurmehl, S., Wolter, A., Afrassa, M., Kobayashi, Y., ve Sato, M., Enhancement of Low-frequency Fluctuations and Superconductivity Breakdown in Mn-doped $\text{La}_{1-y}\text{Y}_y\text{FeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ Superconductors, Physical Review B, 92, 2 (2015) 020505.

141. Moroni, M., Sanna, S., Lamura, G., Shiroka, T., De Renzi, R., Kappenberger, R., Afrassa, M., Wurmehl, S., Wolter, A., ve Büchner, B., Competing Effects of Mn and Y doping on the Low-energy Excitations and Phase Diagram of $\text{La}_{1-y}\text{Y}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ Iron-based Superconductors, Physical Review B, 94, 5 (2016) 054508.
142. Bérardan, D., Pinsard Gaudart, L., ve Dragoe, N., Electrical transport properties of Mn-doped LaFeAsO Oxypnictide, Journal of Alloys and Compounds, 481, 1 (2009) 470-472.
143. Frankovsky, R., Luetkens, H., Tambornino, F., Marchuk, A., Pascua, G., Amato, A., Klauss, H. H., ve Johrendt, D., Short-range Magnetic order and Effective Suppression of Superconductivity by Manganese Doping in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}_{1-y}\text{F}_y$, Physical Review B, 87, 17 (2013) 174515.
144. Thaler, A., Hodovanets, H., Torikachvili, M., Ran, S., Kracher, A., Straszheim, W., Yan, J., Mun, E., ve Canfield, P., Physical and Magnetic Properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals, Physical Review B, 84, 14 (2011) 144528.
145. Tucker, G. S., Pratt, D. K., Kim, M. G., Ran, S., Thaler, A., Granroth, G., Marty, K., Tian, W., Zarestky, J., ve Lumsden, M., Competition Between Stripe and Checkerboard Magnetic Instabilities in Mn-doped BaFe_2As_2 , Physical Review B, 86, 2 (2012) 020503.
146. Joseph B., X-ray Diffraction Studies on $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ System.
147. Gurman, S., Interpretation of EXAFS Data, Journal of Synchrotron Radiation, 2, 1 (1995) 56-63.
148. Iadecola, A., Agrestini, S., Filippi, M., Simonelli, L., Fratini, M., Joseph, B., Mahajan, D., ve Saini, N., Local Structure of ReFeAsO (Re= La, Pr, Nd, Sm) Oxypnictides Studied by Fe K-edge EXAFS, EPL (Europhysics Letters), 87, 2 (2009) 26005.
149. Joseph, B., Iadecola, A., Simonelli, L., Maugeri, L., Martinelli, A., Palenzona, A., Putti, M., ve Saini, N. L., Temperature dependent Local Atomic Displacements in Ru Substituted $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{AsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ Superconductors, Superconductor Science and Technology, 26, 6 (2013) 065005.
150. Iadecola, A., Joseph, B., Simonelli, L., Maugeri, L., Fratini, M., Martinelli, A., Palenzona, A., Putti, M., ve Saini, N., Effect of Ru Substitution on Atomic Displacements in the Layered $\text{SmFe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{AsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ Superconductor, Physical Review B, 85, 21 (2012) 214530.
151. Iadecola, A., Joseph, B., Paris, E., Provino, A., Martinelli, A., Manfrinetti, P., Putti, M., ve Saini, N., Effect of Chemical Pressure on the Local Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeAsO}$ System, Superconductor Science and Technology, 28, 2 (2015) 025007.
152. Crabtree, G., Greene, L., ve Johnson, P., Special Issue on the Iron-Based Superconductors, Report on Progress in Physics 74, (2011) 124501.
153. Johnston, D. C., The puzzle of High Temperature Superconductivity in Layered Iron Pnictides and Chalcogenides, Advances in Physics, 59, 6 (2010) 803-1061.

154. Johrendt, D., Hosono, H., Hoffmann, R. D., ve Poettgen, R., Structural Chemistry of Superconducting Pnictides and Pnictide Oxides with Layered Structures, Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials, 226, 4 (2011) 435-446.
155. Canfield, P. C., Bud'ko, S. L., Ni, N., Yan, J. Q., ve Kracher, A., Decoupling of the Superconducting and Magnetic/Structural Phase Transitions in Electron-doped BaFe_2As_2 , Physical Review B, 80, 6 (2009) 060501.
156. Chu, J. H., Analytis, J. G., Kucharczyk, C., ve Fisher, I. R., Determination of the Phase Diagram of the Electron-doped Superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, Physical Review B, 79, 1 (2009) 014506.
157. Wilson, S. D., Yamani, Z., Rotundu, C. R., Freelon, B., Bourret Courchesne, E., ve Birgeneau, R. J., Neutron Diffraction Study of the Magnetic and Structural Phase Transitions in BaFe_2As_2 , Physical Review B, 79, 18 (2009) 184519.
158. Lester, C., Chu, J. H., Analytis, J., Capelli, S., Erickson, A., Condon, C., Toney, M., Fisher, I., ve Hayden, S., Neutron Scattering Study of the interplay Between Structure and Magnetism in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, Physical Review B, 79, 14 (2009) 144523.
159. Huang, Q., Qiu, Y., Bao, W., Green, M. A., Lynn, J. W., Gasparovic, Y. C., Wu, T., Wu, G., ve Chen, X. H., Neutron-Diffraction Measurements of Magnetic Order and a Structural Transition in the Parent BaFe_2As_2 Compound of FeAs-based High-Temperature Superconductors, Physical Review Letters, 101, 25 (2008) 257003.
160. Rettig, L., Mariager, S. O., Ferrer, A., Gruebel, S., Johnson, J. A., Rittmann, J., Wolf, T., Johnson, S. L., Ingold, G., Beaud, P., ve Staub, U., Ultrafast Structural Dynamics of the Fe-pnictide Parent Compound BaFe_2As_2 , Physical Review Letters, 114, 6 (2015) 067402.
161. Kim, K. W., Pashkin, A., Schaefer, H., Beyer, M., Porer, M., Wolf, T., Bernhard, C., Demsar, J., Huber, R., ve Leitenstorfer, A., Ultrafast Transient Generation of Spin-density-wave Order in the Normal State of BaFe_2As_2 Driven by Coherent Lattice Vibrations, Nature Materials, 11, 6 (2012) 497-501.
162. Mizukami, Y., Konczykowski, M., Kawamoto, Y., Kurata, S., Kasahara, S., Hashimoto, K., Mishra, V., Kreisel, A., Wang, Y., Hirschfeld, P. J., Matsuda, Y., ve Shibauchi, T., Disorder-induced Topological Change of the Superconducting Gap Structure in Iron Pnictides, Nature Communications, 5, (2014) 5657.
163. Yin, Z. P., Lebegue, S., Han, M. J., Neal, B. P., Savrasov, S. Y., ve Pickett, W. E., Electron-hole Symmetry and Magnetic Coupling in Antiferromagnetic LaFeAsO , Physical Review Letters, 101, 4 (2008) 047001.
164. Egami, T., Fine, B., Parshall, D., Subedi, A., ve Singh, D., Spin-lattice Coupling and Superconductivity in Fe Pnictides, Advances in Condensed Matter Physics, 2010, (2010) 164916.
165. Zhang, C. J., Oyanagi, H., Sun, Z. H., Kamihara, Y., ve Hosono, H., Low-temperature Lattice Structure Anomaly in the $\text{LaFeAsO}_{0.93}\text{F}_{0.07}$ Superconductor by X-ray Absorption Spectroscopy: Evidence for a Strong Electron-phonon Interaction, Physical Review B, 78, 21 (2008) 214513.

166. Zhang, C. J., Oyanagi, H., Sun, Z. H., Kamihara, Y., ve Hosono, H., Electronic and Lattice Structures in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ Probed by X-ray Absorption Spectroscopy, Physical Review B, 81, 9 (2010) 094516.
167. Chu, W., Cheng, J., Chu, S., Hu, T., Marcelli, A., Chen, X., ve Wu, Z., Iron Isotope Effect and Local Lattice Dynamics in the $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconductor Studied by Temperature-Dependent EXAFS, Scientific Reports, 3, (2013) 1750.
168. Joseph, B., Iadecola, A., Puri, A., Simonelli, L., Mizuguchi, Y., Takano, Y., ve Saini, N. L., Evidence of Local Structural Inhomogeneity in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ from Extended X-ray Absorption Fine Structure, Physical Review B, 82, 2 (2010) 020502.
169. Joseph, B., Iadecola, A., Malavasi, L., ve Saini, N. L., Temperature-dependent Local Structure of $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ System Using Arsenic K-edge Extended X-ray absorption Fine Structure, Journal of Physics-Condensed Matter, 23, 26 (2011) 265701.
170. Iadecola, A., Joseph, B., Puri, A., Simonelli, L., Mizuguchi, Y., Testemale, D., Proux, O., Hazemann, J. L., Takano, Y., ve Saini, N. L., Random Alloy-like Local Structure of $\text{Fe}(\text{Se}, \text{S})_{1-x}\text{Te}_x$ Superconductors Revealed by Extended X-ray Absorption Fine Structure, Journal of Physics-Condensed Matter, 23, 42 (2011) 425701.
171. Iadecola, A., Joseph, B., Simonelli, L., Puri, A., Mizuguchi, Y., Takeya, H., Takano, Y., ve Saini, N. L., Large Local Disorder in Superconducting $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ Studied by Extended X-ray Absorption Fine Structure, Journal of Physics-Condensed Matter, 24, 11 (2012) 115701.
172. Iadecola, A., Joseph, B., Bendele, M., Aquilanti, G., Takeya, H., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Mizokawa, T., ve Saini, N. L., Local Structure Response of Phase Separation and Iron-vacancy Order in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ Superconductor, Physical Review B, 90, 17 (2014) 174509.
173. Granado, E., Mendonca Ferreira, L., Garcia, F., Azevedo, G. d. M., Fabbris, G., Bittar, E. M., Adriano, C., Garitezi, T. M., Rosa, P. F. S., Bufaical, L. F., Avila, M. A., Terashita, H., ve Pagliuso, P. G., Pressure and Chemical Substitution Effects in the Local Atomic Structure of BaFe_2As_2 , Physical Review B, 83, 18 (2011) 184508.
174. Baledent, V., Rullier Albenque, F., Colson, D., Ablett, J. M., ve Rueff, J. P., Electronic Properties of BaFe_2As_2 upon Doping and Pressure: The Prominent Role of the As p Orbitals, Physical Review Letters, 114, 17 (2015) 177001.
175. Park, K., Louca, D., Llobet, A., ve Yan, J. Q., Evidence of Local Disorder in the Overdoped Regime of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, Physical Review B, 84, 2 (2011) 024512.
176. Niedziela, J. L., McGuire, M. A., ve Egami, T., Local Structural Variation as Source of Magnetic Moment Reduction in BaFe_2As_2 , Physical Review B, 86, 17 (2012) 174113.
177. Joseph, B., Zinth, V., Brunelli, M., Maroni, B., Johrendt, D., ve Malavasi, L., Local Structural Studies of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ Using Atomic Pair Distribution Function Analysis, Journal of Physics-Condensed Matter, 23, 11 (2011) 112202.

178. Bohmer, A., Burger, P., Hardy, F., Wolf, T., Schweiss, P., Fromknecht, R., Reinecker, M., Schranz, W., ve Meingast, C., Nematic Susceptibility of Hole-Doped and Electron-Doped BaFe_2As_2 Iron-Based Superconductors from Shear Modulus Measurements, Physical Review Letters, 112, 4 (2014) 047001.
179. Fernandes, R. M., Boehmer, A. E., Meingast, C., ve Schmalian, J., Scaling Between Magnetic and Lattice Fluctuations in Iron Pnictide Superconductors, Physical Review Letters, 111, 13 (2013) 137001.
180. Fernandes, R. M., VanBebber, L. H., Bhattacharya, S., Chandra, P., Keppens, V., Mandrus, D., McGuire, M. A., Sales, B. C., Sefat, A. S., ve Schmalian, J., Effects of Nematic Fluctuations on the Elastic Properties of Iron Arsenide Superconductors, Physical Review Letters, 105, 15 (2010) 157003.
181. Yoshizawa, M., Kimura, D., Chiba, T., Simayi, S., Nakanishi, Y., Kihou, K., Lee, C. H., Iyo, A., Eisaki, H., Nakajima, M., ve Uchida, S. I., Structural Quantum Criticality and Superconductivity in Iron-Based Superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, Journal of the Physical Society of Japan, 81, 2 (2012) 024604.
182. Sevillano, E., Meuth, H. ve Rehr, J., Extended X-ray absorption fine structure Debye-Waller Factors. I. Monatomic Crystals, Physical Review B, 20, 12 (1979) 4908.
183. Rehr, J. J., ve Albers, R. C., Theoretical Approaches to X-ray Absorption Fine Structure, Reviews of Modern Physics, 72, 3 (2000) 621-654.
184. Saini, N. L., Bianconi, A., ve Oyanagi, H., Evidence for Critical Lattice Fluctuations in the High T_c Cuprates, Journal of the Physical Society of Japan, 70, 7 (2001) 2092-2097.
185. Müller, K. A., ve Bussmann-Holder, A., Superconductivity in Complex Systems, 114, Springer Science & Business Media, Heidelberg, 2005.
186. Saini, N. L., Filippi, M., Oyanagi, H., Ihara, H., Iyo, A., ve Bianconi, A., Temperature-dependent local structure in the Nb_3Ge superconductor studied by high-resolution Ge K-edge EXAFS measurements, Physical Review B, 68, 10 (2003) 104507.
187. Oyanagi, H., Zhang, C., Tsukada, A., ve Naito, M., Lattice Instability in High-Temperature Superconducting Cuprates: Polarons Probed by EXAFS, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 22, 2 (2009) 165-168.
188. Bussmann Holder, A., Keller, H., Bishop, A. R., Simon, A., ve Mueller, K. A., Polaron Coherence as Origin of the Pseudogap Phase in High Temperature Superconducting Cuprates, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 21, 6 (2008) 353-357.
189. Bussmann Holder, A., Simon, A., Keller, H., ve Bishop, A. R., Superconductivity in Fe and As Based Compounds: A Bridge Between MgB_2 and Cuprates, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 23, 3 (2010) 365-369.
190. Nakajima, M., Ishida, S., Tanaka, T., Kihou, K., Tomioka, Y., Saito, T., Lee, C. H., Fukazawa, H., Kohori, Y., Kakeshita, T., Iyo, A., Ito, T., Eisaki, H., ve Uchida, S., Normal-state Charge Dynamics in Doped BaFe_2As_2 : Roles of Doping and Necessary Ingredients for Superconductivity, Scientific Reports, 4, (2014) 5873.

191. Cantoni, C., McGuire, M. A., Saporov, B., May, A. F., Keiber, T., Bridges, F., Sefat, A. S., ve Sales, B. C., Room-Temperature $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ is not Tetragonal: Direct Observation of Magnetoelastic Interactions in Pnictide Superconductors, Advanced Materials, 27, 17 (2015) 2715.
192. Rotter, M., Tegel, M., ve Johrendt, D., Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$, Physical Review Letters, 101, 10 (2008) 107006.
193. Stewart, G., Superconductivity in Iron Compounds, Reviews of Modern Physics, 83, 4 (2011) 1589.
194. Sefat, A.S., Pressure Effects on Two Superconducting Iron-based Families, Reports on Progress in Physics, 74, 12 (2011) 124502.
195. Paglione, J. ve Greene, R.L., High-temperature Superconductivity in Iron-based Materials, Nature Physics, 6, 9 (2010) 645-658.
196. Canfield, P.C. ve Bud'Ko, S.L., FeAs-based superconductivity: A Case Study of the Effects of Transition Metal Doping on BaFe_2As_2 , Annual Review of Condensed Matter Physics, 1, 1 (2010) 27-50.
197. Harnagea, L., Singh, S., Friemel, G., Leps, N., Bombor, D., Abdel Hafiez, M., Wolter, A., Hess, C., Klingeler, R. ve Behr, G., Phase Diagram of the Iron Arsenide Superconductors $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$), Physical Review B, 83, 9 (2011) 094523.
198. Krellner, C., Caroca Canales, N., Jesche, A., Rosner, H., Ormeci, A. ve Geibel, C., Magnetic and Structural Transitions in Layered Iron Arsenide Systems: AFe_2As_2 versus R FeAsO , Physical Review B, 78, 10 (2008) 100504.
199. Tegel, M., Rotter, M., Weiss, V., Schappacher, F.M., Pöttgen, R. ve Johrendt, D., Structural and Magnetic Phase Transitions in the Ternary Iron Arsenides SrFe_2As_2 and EuFe_2As_2 , Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 45 (2008) 452201.
200. Butch, N., Saha, S., Zhang, X., Kirshenbaum, K., Greene, R. ve Paglione, J., Effective Carrier Type and Field Dependence of the Reduced- T_c Superconducting State in $\text{SrFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, Physical Review B, 81, 2 (2010) 024518.
201. Kissikov, T., Sarkar, R., Lawson, M., Bush, B., Timmons, E., Tanatar, M., Prozorov, R., Bud'ko, S., Canfield, P., ve Fernandes, R., Uniaxial Strain Control of Spin-polarization in Multicomponent Nematic Order of BaFe_2As_2 , arXiv:1704.03566, (2017) 03566.
202. Saha, S., Butch, N., Kirshenbaum, K., Paglione, J. ve Zavalij, P., Superconducting and Ferromagnetic Phases Induced by Lattice Distortions in Stoichiometric SrFe_2As_2 Single Crystals, Physical Review Letters, 103, 3 (2009) 037005.
203. Wu, J., Lin, J. F., Wang, X., Liu, Q., Zhu, J., Xiao, Y., Chow, P. ve Jin, C., Magnetic and Structural Transitions of SrFe_2As_2 at High Pressure and Low Temperature, Scientific Reports, 4, (2014) 3685.
204. Hacısalihoglu, M.Y., Paris, E., Joseph, B., Simonelli, L., Sato, T.J., Mizokawa, T. ve Saini, N.L., A Study of Temperature Dependent Local Atomic Displacements in a $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Superconductor, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 13 (2016) 9029-9035.

205. Olariu, A., Rullier Albenque, F., Colson, D. ve Forget, A., Different Effects of Ni and Co Substitution on the Transport Properties of BaFe_2As_2 , Physical Review B, 83, 5 (2011) 054518.
206. Garcia, J., Bianconi, A., Benfatto, M., ve Natoli, C. R., Coordination Geometry of Transition Metal Ions in Dilute Solutions by XANES, Le Journal de Physique Colloques, 47(C8), (1986) 49-54.
207. Joseph, B., Iadecola, A., Simonelli, L., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Mizokawa, T. ve Saini, N., A Study of the Electronic Structure of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Chalcogenides by Fe and Se K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure Measurements, Journal of Physics: Condensed Matter, 22, 48 (2010) 485702.
208. Modrow, H., Bucher, S., Rehr, J. ve Ankudinov, A., Calculation and Interpretation of K-shell X-ray Absorption Near-edge Structure of Transition Metal Oxides, Physical Review B, 67,3 (2003) 035123.
209. Subedi, A., Zhang, L., Singh, D. J., ve Du, M. H., Density Functional Study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic Structure, Magnetism, Phonons, and Superconductivity, Physical Review B, 78, 13 (2008) 134514.
210. Miyake, T., Nakamura, K., Arita, R., ve Imada, M., Comparison of Ab-initio Low-Energy Models for LaFePO , LaFeAsO , BaFe_2As_2 , LiFeAs , FeSe, and FeTe: Electron Correlation and Covalency, Journal of the Physical Society of Japan, 79, 4 (2010) 044705.
211. Ishida, K., Nakai, Y., ve Hosono, H., To What Extent Iron-Pnictide New Superconductors Have Been Clarified: A Progress Report, Journal of the Physical Society of Japan, 78, 6 (2009) 062001.
212. Mizuguchi, Y., ve Takano, Y., Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor, Journal of the Physical Society of Japan, 79, 10, (2010) 102001.
213. Louca, D., Horigane, K., Llobet, A., Arita, R., Ji, S., Katayama, N., Konbu, S., Nakamura, K., Koo, T. Y., Tong, P., ve Yamada, K., Local Atomic Structure of Superconducting $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, Physical Review B, 81, 13, (2010) 134524.
214. Iadecola, A., Joseph, B., Simonelli, L., Mizuguchi, Y., Takano, Y., ve Saini, N. L., Determination of the Local Structure in $\text{FeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ Single Crystal by Polarized EXAFS, EPL (Europhysics Letters), 90, 6 (2010) 67008.
215. Deb, S. K., ve Zunger, A., Ternary and Multinary Compounds, Materials Research Society, Pittsburg, 1987.
216. Hu, H., Zuo, J. M., Wen, J., Xu, Z., Lin, Z., Li, Q., Gu, G., Park, W. K., ve Greene, L. H., Phase Separation in the Iron Chalcogenide Superconductor $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$, New Journal of Physics, 13, (2011) 053031.
217. Lin, W., Li, Q., Sales, B. C., Jesse, S., Sefat, A. S., Kalinin, S. V., ve Pan, M., Direct Probe of Interplay Between Local Structure and Superconductivity in $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$, ACS Nano, 7, 3 (2013) 2634-2641.

218. Singh, U. R., White, S. C., Schmaus, S., Tsurkan, V., Loidl, A., Deisenhofer, J., ve Wahl, P., Spatial Inhomogeneity of the Superconducting Gap and Order Parameter in $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, Physical Review B, 88, 15 (2013) 155124.
219. Kato, T., Mizuguchi, Y., Nakamura, H., Machida, T., Sakata, H., ve Takano, Y., Local Density of States and Superconducting Gap in the Iron Chalcogenide Superconductor $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ Observed by Scanning Tunneling Spectroscopy, Physical Review B, 80, 18 (2009) 180507.
220. He, X., Li, G., Zhang, J., Karki, A. B., Jin, R., Sales, B. C., Sefat, A. S., McGuire, M. A., Mandrus, D., ve Plummer, E. W., Nanoscale Chemical Phase Separation in $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ as seen via Scanning Tunneling Spectroscopy, Physical Review B, 83, 22 (2011) 220502.
221. Li, G. G., Bridges, F., ve Booth, C. H., X-ray-absorption Fine-structure Standards - A Comparison of Experiment and Theory, Physical Review B, 52, 9 (1995) 6332-6348.
222. Li, S., de la Cruz, C., Huang, Q., Chen, Y., Lynn, J. W., Hu, J., Huang, Y. L., Hsu, F. C., Yeh, K. W., Wu, M. K., ve Dai, P., First-order Magnetic and Structural Phase Transitions in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, Physical Review B, 79, 5 (2009) 054503.
223. Bao, W., Qiu, Y., Huang, Q., Green, M. A., Zajdel, P., Fitzsimmons, M. R., Zhernenkov, M., Chang, S., Fang, M., Qian, B., Vehstedt, E. K., Yang, J., Pham, H. M., Spinu, L., ve Mao, Z. Q., Tunable $(\delta\pi, \delta\pi)$ -Type Antiferromagnetic Order in $\alpha\text{-Fe}(\text{Te}, \text{Se})$ Superconductors, Physical Review Letters, 102, 24 (2009) 247001.
224. Sales, B. C., Sefat, A. S., McGuire, M. A., Jin, R. Y., Mandrus, D., ve Mozharivskyj, Y., Bulk Superconductivity at 14 K in Single Crystals of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$, Physical Review B, 79, 9 (2009) 094521.
225. Joyner, R. W., Martin, K. J., ve Meehan, P., Some Applications of Statistical Tests in Analysis of Exafs and Sexafs Data, Journal of Physics C-Solid State Physics, 20, 25 (1987) 4005-4012.
226. Horigane, K., Hiraka, H., ve Ohoyama, K., Relationship Between Structure and Superconductivity in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, Journal of the Physical Society of Japan, 78, 7 (2009) 074718.
227. Mikkelsen, J. C., ve Boyce, J. B., Atomic-scale Structure of Random Solid-solutions - Extended X-ray-absorption Fine-structure Study of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, Physical Review Letters, 49, 19 (1982) 1412-1415.
228. Balzarotti, A., Czyzyk, M., Kisiel, A., Motta, N., Podgorny, M., ve Zimnalstarnawska, M., Local-structure of Ternary Semiconducting Random Solid-solutions - Extended X-ray-absorption Fine-structure of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, Physical Review B, 30, 4 (1984) 2295-2298.
229. Islam, Q. T., ve Bunker, B. A., Ferroelectric Transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ - Extended X-ray-absorption Fine-structure Investigation of the Ge and Pb Sites, Physical Review Letters, 59, 23, (1987) 2701-2704.

230. Happo, N., Sato, H., Mihara, T., Mimura, K., Hosokawa, S., Ueda, Y., ve Taniguchi, M., Zn, Mn and Te K-edge EXAFS Studies of the Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, Journal of Physics Condensed Matter, 8, 23 (1996) 4315-4323.
231. Peterson, P. F., Proffen, T., Jeong, I. K., Billinge, S. J. L., Choi, K. S., Kanatzidis, M. G., ve Radaelli, P. G., Local Atomic Strain in $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ from High Real-space Resolution Neutron Pair Distribution Function Measurements, Physical Review B, 63, 16 (2001) 165211.
232. Simonelli, L., Saini, N. L., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Mizokawa, T., Baldi, G., ve Monaco, G., Electronic properties of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ probed by X-ray Emission and Absorption Spectroscopy, Journal of Physics Condensed Matter, 24, 41 (2012) 415501.
233. Vega Flick, A., Mustre de Leon, J., ve Saini, N. L., Effect of Local Atomic Phase Separation in the X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy of $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 84, (2015) 80-84.
234. Sudayama, T., Ootsuki, D., Wakisaka, Y., Mizokawa, T., Saini, N. L., Arita, M., Namatame, H., Taniguchi, M., Noji, T., ve Koike, Y., Anomalous Momentum Dependence of the Multiband Electronic Structure of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Superconductors Induced by Atomic Disorder, Journal of the Physical Society of Japan, 82, 5 (2013) 053705.
235. Saini, N. L., Wakisaka, Y., Joseph, B., Iadecola, A., Dalela, S., Srivastava, P., Magnano, E., Malvestuto, M., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Mizokawa, T., ve Garg, K. B., Electronic Structure of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Studied by Fe L_2 , L_3 -edge X-ray Absorption Spectroscopy, Physical Review B, 83, 5 (2011) 052502.
236. Kontani, H., ve Onari, S., Orbital-fluctuation-mediated Superconductivity in Iron Pnictides: Analysis of the Five-orbital Hubbard-Holstein model, Physical Review Letters, 104, 15 (2010) 157001.
237. Böhmer, A., Burger, P., Hardy, F., Wolf, T., Schweiss, P., Fromknecht, R., Reinecker, M., Schranz, W. ve Meingast, C., Nematic Susceptibility of Hole-Doped and Electron-Doped BaFe_2As_2 Iron-Based Superconductors from Shear Modulus Measurements, Physical Review Letters, 112, 4 (2014) 047001.
238. Kim, Y. K., Jung, W. S., Han, G. R., Choi, K. Y., Kim, K. H., Chen, C. C., Devereaux, T. P., Chainani, A., Miyawaki, J., Takata, Y., Tanaka, Y., Oura, M., Shin, S., Singh, A. P., Lee, H. G., Kim, J. Y., ve Kim, C., Existence of Orbital Order and Its Fluctuation in Superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals Revealed by X-ray Absorption Spectroscopy, Physical Review Letters, 111, 21 (2013) 217001.
239. Kasahara, S., Shi, H. J., Hashimoto, K., Tonegawa, S., Mizukami, Y., Shibauchi, T., Sugimoto, K., Fukuda, T., Terashima, T., Nevidomskyy, A. H., ve Matsuda, Y., Electronic Nematicity Above the Structural and Superconducting Transition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, Nature, 486, 7403, (2012) 382-385.
240. Fernandes, R., Chubukov, A. ve Schmalian, J., What Drives Nematic Order in Iron-based Superconductors?, Nature Physics, 10, 2 (2014) 97-104.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Trabzon ili Of ilçesinde doğdu. İlkokulu 1993-1997 yılları arasında İzmir Eşrefpaşa İlköğretim Okulu'nda okudu. Ortaokul ve liseyi bir yıl yabancı dil olmak üzere İzmir Konak Anadolu Lisesi'nde 1997-2004 yılları arasında tamamladı. Lisans öğrenimini Ege Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde 2004-2008 yılları arasında tamamladı. Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında 2008-2011 yılları arasında Yüksek lisans eğitimini aldı ve 2011 yılında aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında doktora eğitimine başladı.

Araştırmacı 2008 yılında Rize Üniversitesi'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen bu görevine devam etmekte olan araştırmacı iyi derecede İngilizce bilmektedir.

TEZLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

1) Hacısalihoglu M. Y., Paris E., Joseph B., Yanmaz E. ve Saini N. L., The Nanoscale Structure and Unoccupied Valence Electronic States in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ Chalcogenides Probed by X-ray Absorption Measurements, Physical Chemistry Chemical Physics, 17, (2015) 18131-18137.

2) Hacısalihoglu, M. Y., Paris, E., Joseph, B., Simonelli, L., Sato, T. J., Mizokawa, T. ve Saini, N. L., A Study of Temperature Dependent Local Atomic Displacements in a $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Superconductor, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 13 (2016) 9029-9035.

3) Hacısalihoglu M. Y., Paris E., Joseph B., Provino A., Lamura G., Cimberle R., Martinelli A., Manfrinetti P., Aquilanti G., Ozturk K., Dore P., Putti M. ve Saini N. L., Local Structure and Magnetic Correlations in $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ System, (Yüklenecek).

4) Hacısalihoglu M.Y. ve arkadaşları, Nanoscale Structure in $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{As}_2$ System Probed by X-ray Absorption Measurements, (Yüklenecek).