

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

**BAKIR OKSİTLİ BİLEŞİKLERİN SÜPER İLETKENLİK
ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Barış ÖZEN

DANIŞMAN: Doç. Dr. Ali İhsan DEMİREL

VAN-2010

ÖZET

BAKIR OKSİTLİ BİLEŞİKLERİN SÜPER İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

ÖZEN, BARIŞ

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ali İhsan DEMİREL
Haziran 2010, 88 sayfa

Bu çalışmada bakır oksitli süper iletkenlerin özellikleri incelendi. Bu tür bileşiklerde bakır'ın yük hali, katılanma sonucu iletkenlik özelliklerindeki değişim, perovskiteler ve kristal yapıları incelendi.

Kritik sıcaklıktaki süper iletkenlerin temel elektronik yapıları, süper iletken kompozisyon (bileşim) bölgelerinin yanı sıra komşu yarı iletken ve metalik bölgelerdeki çeşitli gözlemlere dayanarak geliştirilmiştir. Bu inceleme özellikle yüksek kritik sıcaklık süper iletkenliğinin, yarı dolu ve yüksek seviye taşıyıcı bir yarı iletken içinde bir enerji dopinginin tetiklemesiyle, metale geçişle kendini gösterdiğini vurgular.

Fermi yüzeyi genellikle O_{2p} bakır oksitlerde ve daha düşük bir ihtimalle CuO_2 katmanlarındaki Cu_{3d} orbitallerinde oluşur. Elektronik yapıdaki değişim, boşluk elektron dopingli bakır oksitli süper iletkenlerde simetriktir.

Anahtar Kelimeler: Süperiletken, Perovskite, Fermi yüzeyi.

ABSTRACT

SUPERCONDUCTIVITY PROPERTIES OF CUPRATES

ÖZEN, BARIŞ

Master Thesis, Physics Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ali İhsan DEMİREL

June 2010, 88 pages

In this research the properties of superconducting materials with cuprates has been researched. Copper's charge, the change in the property of conductivity because of the contrubition perovskites and crystal have been investigated in these kind of compounds.

In addition to basic electronic structures of superconductors at critical temperature, composition of superconductors adjacent semi conductives and metallic regions has been developed by various observations. This research especially emphasizes the appearence of metal which becomes with a doping of energy which trigger in a semiconductor which is half filled and high level transporter.

Fermi surface generally occurs from O_{2p} cuprate and in a lower probabilty at Cu_{3d} orbitals on CuO_2 layers. The change in cuprate superconductors with hole and electron doping is symmetric.

Key Words: Superconductivity, Perovskites, Fermi surface.

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın başlangıcından bitimine kadar her aşamada çalışmayı yönlendiren, özverili yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ali İhsan DEMİREL hocama, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerine ve manevi katkılarından dolayı eşim Nazife ÖZEN' e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER VE/VEYA KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	2
3. MATERYAL ve YÖNTEM	3
3.1. Materyal	3
3.2. Yöntem	3
4. SÜPER İLETKENLER	4
4.1. Süper İletkenliğe Kısa Bir Bakış	4
4.2. Kritik Sıcaklık (T_c)	4
4.3. Kritik Manyetik Alan (H_c)	4
4.4. Meissner Etkisi	5
4.5. İzotop Etkisi	6
4.6. Süper İletkenliğin Termodinamiği	7
4.7. London Denklemi	9
4.8. Eşyuum Uzunluğu	9
4.9. BCS Teorisi	11

4.10. Enerji Aralığı	12
4.11. 1. Tip ve 2. Tip Süper İletkenler	13
5. BAKIR OKSİTLİ BİLEŞİKLERİN SÜPER İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ	15
5.1. Oksitli Süper İletkenlerde Elektronik Yapılar	15
5.2. Yük Yoğunluk Dalgaları ve Bizmutlu Süper İletkenler	16
5.2.1 Bir YYD yalıtkanı olarak BaBiO ₃	16
5.2.2 Kurşun dopingli BaBiO ₃	18
5.2.3 BaBiO ₃ içerisine K dopingi	19
5.2.4 Bizmut' un süper iletkenliği	20
5.3. Lantanlı Bakır Oksitli Süper İletkenlerde Elektronik Yapı	20
5.3.1 CuO ₂ düzleminde kovalent bağlanma ve iki boyutlu akım yolu	20
5.3.2 İletkenlik bandında enerji gapının açılması	22
5.3.3 Fermi yüzeyindeki kararsızlık durumları	23
5.3.4 Elektronik korelasyon gap aralığı ve Mott-Hubbard Gap	26
5.3.5 Anti ferro-manyetik düzen	28
5.3.6 Mott yalıtkanında hol dopingi	28
5.3.7 Elektron katkılanmış bakır oksit süper iletkenleri	31
5.3.8 Ln ₂ CuO ₄ kristal yapıdan türetilen yüksek sıcaklık süper iletken (YSSİ) yapılar	33
5.3.9 Elektron dopingli süper iletkenlerin önemi	33
5.3.10 İttriyumlu süper iletkenlerde elektronik yapı	34
5.3.11 YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x} kristalinde manyetik ve elektronik korelasyon	35
5.4. Kristal Yapının Oksijene Bağlılığı	38
5.4.1 Bakır oksitli süper iletkenlerde Bakır' ın genel yük hali	39

5.4.2 Bakır oksitli bileşiklerde moleköl orbitalleri	41
5.4.3 Kristallerde manyetik yapı ve uyarılmalar	44
5.5. Perovskiteler	53
5.5.1 Kübik yapı	53
5.5.2 Tetragonal yapı	56
5.5.3 Ortorombik yapı	57
5.5.4 Düzlemsel temsil	59
5.5.5 Perovskite tipi süper iletkenler	60
5.5.6 Hizalanmış $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	63
5.5.7 Bakır Oksit düzlemleri	65
5.5.8 Bakır koordinasyonu	66
5.5.9 Yığılma kuralları	66
5.5.10 Kristalografik fazlar	67
5.5.11 Yük dağılımı	68
5.5.12 YBaCuO formülleri	70
5.5.13 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ve $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$	71
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	72
7. SONUÇ	73
KAYNAKLAR	75
ÖZ GEÇMİŞ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 4.1. Meissner etkisi (Kritik sıcaklık altında manyetik alanın dışarlanması)	5
Şekil 4.2. Bir süper iletkenin manyetik alanla serbest enerjisinin değişimi	8
Şekil 4.3. 1. tip ve 2. tip süper iletkenlerde mıknatıslanma eğrileri	13
Şekil 5.1. Oktahedron yapıdaki BaBiO ₃	17
Şekil 5.2. a.Perovskite yapının oktahedron bağlantıları b.Bu örgünün dik bakıştan görünüşü	17
Şekil 5.3. BaBi _{1-x} Pb _x O ₃ modelinin farklı doping seviyeleri için durum yoğunlukları	19
Şekil 5.4. Karesel koordinatta 3d orbital enerji bölünmesi	21
Şekil 5.5. CuO ₂ taban düzleminde bakır ve oksijen atomları arasında oluşan σ bağları	22
Şekil 5.6. YBa ₂ Cu ₃ O _y kristalinde belirli sıcaklıkta oksijen bileşenine bağlı olarak elektriksel iletkenliğin değişimi	23
Şekil 5.7. a. Karesel örgü için iki boyutlu sıkı bağlı bandın sözde enerji çizgileri b. 1/4t birimindeki durum yoğunluğuna karşılık 4t enerji birimine göre değişim	24
Şekil 5.8. a. La ₂ CuO ₄ kristalinin genel yapısı. b. Köşelerdeki ve merkezdeki bakır atomlarını merkez alan perovskite yapılar	26
Şekil 5.9. Yüksek ve alçak Hubbard bantları	27
Şekil 5.10. (La _{1-x} Ba _x) ₂ CuO ₄ kristalinin faz diyagramı	29
Şekil 5.11. Dönüşüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi	30
Şekil 5.12. Hol dopingli (La _{1-x} Ba _x) ₂ CuO ₄ kristalinde ve elektron dopingli (Nd _{1-x} Ce _x) ₂ CuO ₄ kristalinde Hall sabitinin simetrik işaret değişimleri	32
Şekil 5.13. Ln ₂ CuO ₄ kristal yapısından türetilmiş bakır oksitli süper iletken kristal yapılar	33

Şekil 5.14. a. Ortorombik bir $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ kristalinde atomların yerleşmesi.	
b. Bu kristal yapıda Cu merkezli zincirlerin oluşumu	36
Şekil 5.15. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bileşiği için elde edilen deneysel faz diyagramı	37
Şekil 5.16. a. Bir Cu-O düzleminin üstten görünümü. b. Brillouin bölgesinde M noktasına ait orbitaller. c. Birinci brillouin bölgesinde karesel örgüye ait ters örgünün görünümü. d. Enerjinin k' ya göre değişim grafiği	43
Şekil 5.17. a. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ' in x sıfır civarında spin yapısı. b. Daha büyük x değerleri için ikinci tip spin yapısı	46
Şekil 5.18. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ kristalinde değişik Q değerleri için elastik ve inelastik manyetik saçılmanın sıcaklığa bağlılığı.	47
Şekil 5.19. Farklı manyetik yapılara ait şematik diyagramlar.	47
Şekil 5.20. Ters örgü uzayı bölgesi.	49
Şekil 5.21. 200 K sıcaklığında bir $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ kristalinde Şekil 4.20.' deki değişik birkaç ΔE enerji değeri için enine iki boyutlu manyetik sırt tarama sonuçları.	50
Şekil 5.22. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ ' de spin-dalga dağılımının şematik diyagramı.	50
Şekil 5.23. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ ' te B tipi taramada $\Delta E = 6$ meV değerine göre iki boyutlu tarama sonuçları.	51
Şekil 5.24. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ ' te sıcaklığa karşı Curi benzeri katkıyla değişik oksijen konsantrasyonlarına göre doğrultulmuş manyetik alınganlık değişim diyagramları.	52
Şekil 5.25. BaTiO_3 perovskite kübik hücre yapısı.	53
Şekil 5.26. Perovskite yapının $z=0$ düzleminde kesit görüntüsü. a. Oksijenler arasındaki oktahedral boşluğun ölçüsü. b. Geçiş iyonlarının oksijenleri itmesi.	55
Şekil 5.27. Tetragonal perovskite hücre yapısında Ti-O katmanlarındaki büzüşme.	57

Şekil 5.28. İki boyutlu kare yapının dikdörtgensel ve rombal bozunması	57
Şekil 5.29. Tek moleküllü tetragonal birim yapının iki moleküllü ortorombik yapıya rombohedral genişlemesi.	58
Şekil 5.30. Oksijenlerin a, b düzlemleri arasında değişimi.	59
Şekil 5.31. YSSİ yapısında atomların katmanlardaki pozisyonları.	61
Şekil 5.32. Katman tipleri, yansıma yüzeyi ve moleküler gruplamayı gösteren YBa ₂ CuO ₇ hücre yapısı.	63
Şekil 5.33. Ortorombik YBa ₂ CuO ₇ ' nin katmansal şeması.	64
Şekil 5.34. Süper iletken ortorombik ve süper iletken olmayan tetragonal YBaCuO birim hücre çizimleri.	64
Şekil 5.35. Ortorombik YBa ₂ Cu ₃ O ₇ ' nin c- eksenı boyunca dizilen düzlemsel kare, piramit grupları ve tersine piramit şeklinde yığılması.	66
Şekil 5.36. Alt ($\frac{1}{2}, 0, 0$) ve üst ($0, \frac{1}{2}, 0$) sitelerin kesir doluluk oranları ve oksijen içerik parametresi δ' nın YBaCuO için sıcaklıkla değişimi.	68
Şekil 5.37. Tetragonal YBa ₂ Cu ₃ O ₇ ' nin üç dik kristalografik düzlemler ve dört kristalografik doğrultunun standart notasyonu.	69
Şekil 5.38. Şekil 4.37'de taranmış olarak gösterilen YBaCuO' nun üç düzlemde yük yoğunluğu gösterimi.	70
Şekil 5.39. YBa ₂ Cu ₄ O ₈ ' in kristal yapısında, kenar merkezli simetri ve Cu-O zincirlerinin y doğrultusunda dizilmeleri.	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 5.1.Yüksek sıcaklık süper iletkenlerinden bazılarının listesi	40
Çizelge 5.2. Kristal yapılar, örgü parametreleri ve hacimleri	53
Çizelge 5.3. Bir perovskite yapıda atomların koordinatları	54
Çizelge 5.4. Geçiş metallerinin yarıçapları ile kafes örgü sabitleri	56
Çizelge 5.5. Oksitli süper iletkenlerin ve ilişkili bileşiklerin kristalografik karakteristikleri	62
Çizelge 5.6. Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ birim hücresinde normalize atom pozisyonları	65

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece sıcaklığı
K	Kelvin derece sıcaklığı
σ	Sigma bağı
H	Hamiltonian fonksiyonu
ξ_{BCS}	BCS teorisinde eş uyum uzunluğu
J	Değiş tokuş enerjisi
E_F	Fermi enerjisi
μ_B	Bohr manyetonu
T_c	Kritik sıcaklık
σ_h	Dikey yansıma yüzeyi

Kısaltmalar

YYD	Yük yoğunluk dalgaları
YSSİ	Yüksek sıcaklık süper iletkenliği
SYD	Spin yoğunluk dalgası
eV	Elektron volt
AF	Anti ferro manyetik
NQR	Nükleer kuantum rezonansı

1. GİRİŞ

Süper iletkenlik, belirli maddelerin doğru akımı hiçbir direnç ve kayıpsız iletme için aşırı düşük sıcaklıklara soğutulduklarında, bu maddelerin gösterdikleri özellikleridir. Başka bir deyişle, sıcaklığın belirli bir değerin altına düşürüldüğü zaman doğru akım ile elektriksel dirençleri sıfır olan malzemelere süper iletken denir.

Yüzlerce malzemenin çok düşük sıcaklıklarda süper iletkenliğe dönüştüğü bilinmektedir. Hepsi metal olan 27 element, atmosfer basıncında, kendi kristalografik formlarında süper iletkenlerdir. Bunlar arasında yaygın olarak bilinenler Alüminyum, Kalay, Kurşun, Civa, Renyum, Lantan ve Proktantinyum yer alır. Bunlara ilave olarak metal veya yarı iletken olan 11 kimyasal element düşük ısı ve yüksek basınç altında süper iletkenlerdir. Bilinen süper iletkenlerin birçoğu alaşım veya bileşiktir. Kendisini oluşturan kimyasal elementler süper iletken olmasa bile bir bileşiğin süper iletken olması mümkündür. Örnek olarak gümüş-florid ve bir karbon-potasyum bileşiği verilebilir.

Süper iletkenliğin belirleyici özelliği vardır. Maddenin içindeki elektrik akışı, maddenin yapısını oluşturan iyon örgüleriyle çarpışması sonucu engellenir. Buna maddenin direnci adı verilir. Böyle bir madde süper iletken duruma geldiğinde, bu direnç sıfıra iner. Süper iletken durumda maddenin örgüsü, elektronları engellemek yerine, onların hareketine destek olur. Süper iletkenlerin sıfır direnç göstermelerinin yanı sıra yakınlarında bulunan herhangi bir manyetik alanı dışlamaları da ayırt edici özellikleridir. Örneğin bir mıknatıs kritik sıcaklığın (süper iletkenliğe geçiş sıcaklığı) altında bulunan bir süper iletkeni sanki ters kutuplu bir mıknatıs gibi iter. Ancak kritik sıcaklığının üstünde aynı süper iletken madde herhangi (mıknatıs olmayan) bir iletken gibi davranır. Yani mıknatısın süper iletken üzerinde bir etkisi gözükmez. Elektrik iletimiyle ilgili tüm uygulamalar için idealdirler. Bunun yanı sıra süper iletkenler büyük miktarda akım taşıyabilirler. Küçük süper iletken bobinli mıknatıslar çok fazla enerji tüketmeden güçlü manyetik alanlar yaratabilirler. Bu gibi mıknatıslar, manyetik alan sayesinde havada giden trenlerin yapımını sağlayabilirler, hızlandırıcı tünellerde ve nükleer manyetik rezonans tarayıcılarında parçacık saptırıcısı olarak kullanılabilirler.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Sleight ve arkadaşları (1975), $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ 'ün yapısal fazlarının nötron difraksiyonu ile oluştuğunu incelemişlerdir. Bileşimdeki süper iletkenliği $0.7 \leq x \leq 0.8$ aralığında araştırmışlardır.

Batlogg ve arkadaşları (1982), BaBiO_3 bileşiğinde güçlü bir Fermi yüzeyi kararsızlığının oluşabileceğini çalışmışlardır. Bunu yaparken monoklinik faz'ın kararlılığının bir yarı iletkendeki özelliklerinden faydalanılmıştır.

Mattheiss ve arkadaşları (1987), $\text{La}_{2-y}\text{X}_y\text{CuO}_4$ bileşiklerinin yüksek sıcaklık süper iletkenliklerini açıklamak için tetragonal La_2CuO_4 bileşiğinin elektronik yapısının ölçümlerini temel olarak almışlardır.

Bednorz ve arkadaşları (1987), kritik sıcaklıktaki bakır oksitlerin titreşimsiz mikro dalgaları absorbe ettikleri hakkında araştırma yapmışlardır.

Bednorz ve Müller (1988), kritik sıcaklıktaki perovskite tipi oksitli bileşikler hakkında araştırma yapmışlardır.

Mattheiss ve arkadaşları (1988), düzgün $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{BiO}_3$ bileşiğinin bant yapı özellikleri, $\text{Bi}(6s) - \text{O}(2p)$ bağları ve kübik BaBiO_3 için E_F 'nin K dopingiyle değişimini incelemişlerdir.

Aoki ve arkadaşları (1990), yüksek T_c süper iletkenler için iki bant Hubbard modelini önermişlerdir. İki bant Hubbard modelindeki Cooper çiftleri olayını onaylamak için Monte carlo kuantum modelini önermişlerdir.

Burns (1992), yüksek sıcaklık süper iletkenlerini kuantum mekaniksel olarak ele almıştır. Yüksek sıcaklık süper iletkenlerindeki Teller efektleri hakkında açıklamalar yapmıştır.

Tranquada ve arkadaşları (1994), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bileşiğinde farklı oksijen konsantrasyonundan dolayı gerçekleşen iletim özelliklerini incelemişlerdir.

Kittel (1996), katı hal fiziği ile ilgili temel açıklamalarda bulunmuştur. Süper iletkenlerin temel özellikleri hakkında açıklamalar yapmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deney olanaklarının kısıtlı olmasından dolayı çalışmamızı teorik olarak yürüttük. Kaynakça kısmında verilen makale ve yayınlardan yararlandık.

3.2. Yöntem

Bu çalışmamızda süper iletkenlikle ilgili bir takım bilgiler verdikten sonra, çeşitli kaynaklardan yapmış olduğumuz derlemeyle sırasıyla oksitli süper iletkenlerde elektronik yapılar, lantanlı bakır oksitli süper iletkenlerde elektronik yapı, kristal yapının oksijene bağılılığı ve son olarak da perovskiteler ile ilgili bilgiler verdik.

4. SÜPER İLETKENLER

4.1 Süper İletkenliğe Kısa Bir Bakış

Süper iletkenlikle ilgili ilk çalışmalar 1908 yılında Hollandalı fizikçi Kammerlingh Onnes'in kaynama sıcaklığı 4.2 K olan Helyumu sıvılaştırması ile düşük sıcaklık alanında yaptığı deneylerle başladı. Bu çalışmadan üç yıl sonra 1911'de Onnes o zamana kadar en saf olarak bilinen cıvanın direncini ölçtü ve direncin 0 K'de sıfıra gitmesini beklerken yaklaşık 4.2 K civarında keskin bir şekilde sıfıra düştüğünü ve bu sıcaklık altında hep sıfır direnç gösterdiğini keşfetti. Onnes bu olayı, kusursuz iletkenlik anlamında süper iletkenlik olarak adlandırmıştır.

4.2 Kritik Sıcaklık (T_c)

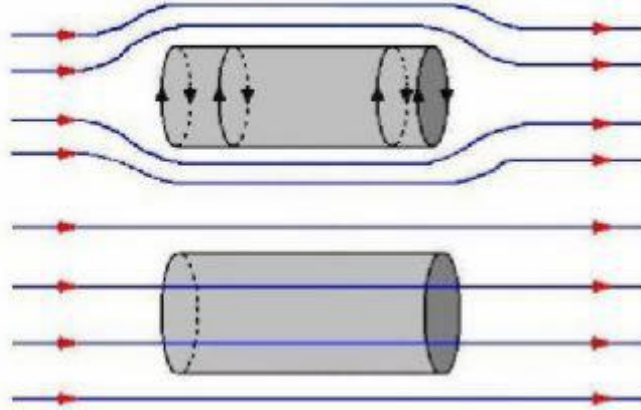
Bir kısım element, alaşım ve bileşiklerin direnç ve manyetik ölçümlerindeki ani değişimlere karşılık gelen sıcaklık kritik sıcaklık olup süper iletkenlikle ilgili temel özelliklerden biridir. Süper iletken malzeme bu sıcaklık değerinin altına kadar soğutulduğunda malzemede direncin birdenbire sıfıra gittiği ve malzemenin tam bir diyamanyetik durumuna geçerek uygulanan manyetik alanı dışarladığı görülür.

4.3 Kritik Manyetik Alan (H_c)

Süper iletken geçişleri en az kritik sıcaklık kadar belirleyen bir başka temel özellik de kritik manyetik alandır. Süper iletken durumda malzemeye dış bir manyetik alan uygulandığında, alanın belirli bir değerine kadar malzeme süper iletkenliğini korurken yeteri kadar güçlü bir manyetik alan süper iletkenliği yok edebilir ve normal direnç tekrar ortaya çıkabilir. Süper iletkenliği bozan ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan bu alan kritik manyetik alan (H_c) olarak tanımlanır.

4.4 Meissner Etkisi

Kritik sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklıkta süper iletken malzeme manyetik alan içerisine konulduğunda, manyetik alan malzeme içerisinden geçmektedir. Ancak, Meissner ve Oschenfield yaptıkları deneyde, süper iletken bir malzemeye T_c sıcaklığının altında manyetik alan uygulanması durumunda uygulanan alanın malzemeden dışarlanarak mükemmel bir diyamanyetik gibi davrandığını gözlemlemişlerdir.



Şekil 4.1 Meissner etkisi (Kritik sıcaklık altında manyetik alanın dışarlanması)

Meissner olayı olarak bilinen bu olay, süper iletken malzemenin içindeki manyetik alanın daima sıfır olacağını söyler ve bu olay sıfır direnç olgusu ile açıklanamaz. Kritik sıcaklığın altında uygulanan manyetik alanda süper iletken numune uygulanan manyetik alana zıt yönde mıknatıslanarak numune içindeki alanı sıfırlamakta ve bu durum manyetik alanın numune içinden dışarılandığı görünümünü vermektedir. Zıt yöndeki mıknatıslanmaya neden olan, Lenz yasası gereği dış manyetik alan uygulanması sonucu oluşan yüzey akımlarıdır. Yüzey akımlarının oluşturduğu manyetik alan uygulanan manyetik alana eşit büyüklükte ve zıt yöndedir. Ayrıca klasik elektrodinamiğe göre bir inceleme yapılacak olursa, ohm yasası

$$\vec{E} = \rho \cdot \vec{j} \quad (4.1)$$

ile verilmektedir, sıfır direnç durumunda $\rho = 0$ için $E = 0$ olmalıdır. Öyleyse Faraday yasası

$$\nabla \times E = dB/dt \quad (4.2)$$

Denklemine göre $dB/dt = 0$ olur, bu durumda içerde manyetik alanın sabit olduğunu ifade eder ancak; deneysel gözlemler bu sabitin hep sıfır olduğunu göstermiştir. Bu çelişki nedeniyle sıfır direnç özelliğinden hareketle Meissner olayının açıklanamayacağı görülür. Uygulanan bir dış manyetik alanda bir maddenin içindeki manyetik alan c.g.s. birim sisteminde

$$B_{iç} = H_0 + 4\pi M \quad (4.3)$$

ile verilir. $H < H_c$ durumunda $B_{iç} = 0$ olacağından $H_0 + 4\pi M = 0$ durumu oluşacaktır.

Manyetik duyunluğun $\chi = M/H$ olduğu hatırlanırsa $\chi = M/H_0 = -1/4\pi$ (S.I birim sisteminde ise $\chi = -1$ 'dir.) olduğu bulunur ki bu durumda bize süper iletkenlerin neden bir diyamanyetik madde olarak tanımlandıklarının açık bir kanıtı olur. (Kittel, 1996)

4.5 İzotop Etkisi

Civanın farklı izotopları üzerindeki bir çalışma, kritik sıcaklık ve izotop kütleleri arasında bir bağıntının varlığını ortaya koymuştur. Civanın atomik kütlesi 199.5 a.k.b.'den 203.4 a.k.b.'e değiştiğinde T_c de 4.18 K'den 4.14 K'e inmiştir. Buradan da herhangi bir element için $T_c \cdot M_{1/2} = \text{sabit}$ olduğu sonucuna ulaşılmıştır. İzotop kütlesi kristal örgünün bir karakteristiği olduğu için örgünün özelliklerini etkileyebilmektedir. Çünkü her izotop farklı elektron düzenine yani farklı bir örgü yapısına sahiptir. Elektron sisteminden kaynaklanan süper iletkenliğin de izotop kütlesine yani örgü durumuna bağlılığının gösterilebilmiş olması bizi süper iletkenliğin elektronlarla örgü arasındaki etkileşmeden kaynaklandığı sonucuna götürür. (Kittel, 1996)

4.6 Süper İletkenliğin Termodinamiği

Serbest enerji belirli bir termodinamik durumun gerçekleşmesi için yapılan işe eşittir. Bir süper iletkenin sonsuzdan sürekli bir mıknatısın yakınındaki bir r konumuna getirilmesi sırasında yapılan iş $-M dH_a$ üzerinden alınan integrale eşittir ve bu aynı zamanda serbest enerjideki ΔF artışını verir. Bu artış süper iletken ve normal durum arasındaki serbest enerji farkı olur yani yapılan iş enerji farkına eşittir diyebiliriz. Bu sürecin termodinamik özdeşliği

$$df = - M \cdot dH_a \quad (4.4)$$

şeklinde verilir. Bir süper iletkendeki M manyetizasyonunun $-(1/4\pi)H_a$ olduğu hatırlanırsa yukarıdaki özdeşlik

$$dF = -(1/4\pi)H_a \cdot dH_a \quad (4.5)$$

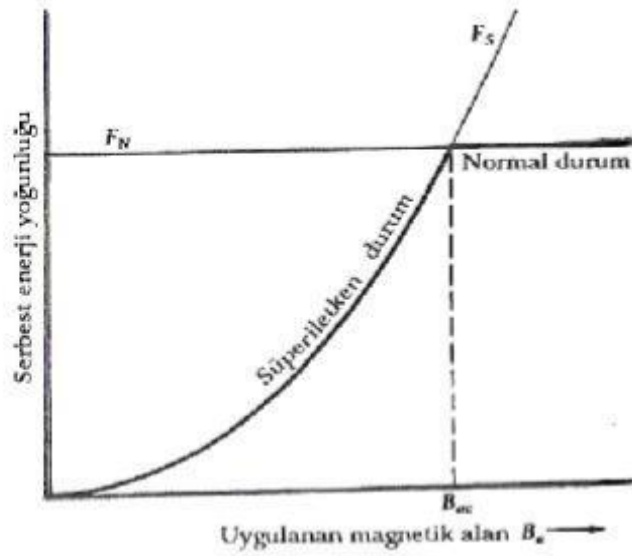
şekline gelir. Sonuçta normal durum ile süper iletken arasındaki enerji farkı

$$F_s(H_a) - F_s(0) = H_a^2 / 8\pi \quad (4.6)$$

şeklinde ifade edilir.

Kritik sıcaklığın altındaki bir sıcaklıkta süper iletken malzemeye uygulanan manyetik alan belli bir değere kadar dışlanacaktır, bu durum meissner olayıdır. Süper iletken malzemeler normal durumda zayıf manyetik olduklarından uygulanan manyetik alandaki manyetizasyonları ihmal edilebilir. Bu nedenle bir manyetik alanın uygulanması malzemenin süper iletken durumdaki serbest enerjisini yükseltmesine rağmen normal durumdaki serbest enerjisini yükseltmez. Eğer manyetik alanın şiddeti yeterince yükseltirse (kritik alan ve üstündeki manyetik alan şiddetinde) malzemenin süper iletken fazının serbest enerjisi normal fazının serbest enerjisinin üstüne çıkacaktır. Bu durumda süper iletken kararsız hale geçecek ve normal durumuna geçecektir.

(Kittel, 1996)



Şekil 4.2 Bir süper iletkenin manyetik alanla serbest enerjisinin değişimi. (Kittel, 1996)

Meissner olayı ile serbest enerji beraber düşünüldüğünde; Süper iletken durum normal halden daha düzenlidir. (süper iletken halin serbest enerjisi normal halin serbest enerjisinden daha küçüktür.) Bir katıdaki elektronların sadece küçük bir kesri süper iletkenliğe katkıda bulunur. Faz geçişi ikinci mertebeden bir geçiştir, yani dış alan uygulanmadığında geçişte gizli bir ısı yoktur ve öz ısıda bir sıçrama görülür. Gizli ısının varlığının araştırılabilmesi için entropinin bilinmesi gerekir. Entropi ifadesi

$$dS = dF / dT \quad (4.7)$$

şeklinde verilir. Bu ifadede yer alan serbest enerji yerine yukarıda bulduğumuz

$$dF = (1/4\pi) H_a . dH_a$$

ifadesini yazarsak bir dış alanın uygulanması durumunda süper iletken ve normal durumlar arasındaki entropi farkını bulabiliriz. Böylelikle entropi farkı

$$S_n - S_s = -(H_c / 4\pi) . dH_c / dT \quad (4.8)$$

şeklinde yazılmış olur ve buradan $T = T_c$ durumunda ($H_c = 0$ olacağı için) $S_n = S_s$ olduğundan geçişte bir gizli ısı olmadığı ispatlanmış olur. (Kittel, 1996)

4.7 London Denklemi

Bir süper iletkende akım yoğunluğu o bölgedeki $\vec{A}$ vektör potansiyeli ile doğrudan orantılıdır. Burada manyetik alan $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ 'dır. CGS birim sisteminde orantı katsayısı $-c/4\pi\lambda_L^2$ olarak alınır, SI birim sisteminde ise $-1/\mu_0\lambda_L^2$ olarak alınır. Burada c ışık hızı ve λ_L uzunluk boyutunda bir sabittir. Buna göre

$$\vec{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \vec{A} \quad (\text{CGS}) \quad \vec{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \vec{A} \quad (\text{SI}) \quad (4.9)$$

London denklemidir. Bu denklem Maxwell denklemleriyle birleştirildiğinde $\nabla^2 B = B/\lambda_L^2$ elde edilir. Bunun düzlem sınırdaki alan B(0) için bir boyutlu çözümü $B(x) = B(0)e^{-x/\lambda_L}$ 'dır. Buradan görüldüğü gibi λ_L manyetik alanın süper iletken içine girebilme derinliğinin bir ölçüsüdür ve London nüfuz derinliği adı verilir. n yoğunlukta, m kütleli ve q yüklü bir parçacık için

$$\lambda_L = (mc^2/4\pi nq^2)^{1/2} \quad (\text{CGS}) \quad \lambda_L = (\epsilon_0 mc^2/nq^2)^{1/2} \quad (\text{SI}) \quad (4.10)$$

bulunur. (Kittel, 1996)

4.8 Eşuyum Uzunluğu

Süper iletkenlikle ilgili önemli parametrelerden bir diğeri de eşuyum uzunluğudur. İlk olarak 1953 yılında Pippard tarafından ortaya atılan eşuyum uzunluğu ile ilgili birçok tanımlama vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

- Eşuyum uzunluğu, Cooper çiftindeki elektronların bir arada bulunabileceği uzunluk olarak düşünülebilir.
- Eşuyum uzunluğu, üzerinde süper iletkenliğin yaratılabildiği veya yok edilebildiği en küçük boyut olarak düşünülebilir.
- Eşuyum uzunluğu, normal ve süper iletken fazlar arasındaki bir ara seviyenin minimum genişliğinin bir ölçüsüdür.
- Eşuyum uzunluğu, bir metalin normal durumda elektronlarının ortalama serbest yolunun uzunluğunun bir ölçüsüdür.

Ortalama serbest yolu büyük olan bir metalin süper iletken durumda eş uyum uzunluğu da büyük olabilmektedir. Süper iletken malzemenin eşuyum uzunluğu ne

kadar büyükse malzeme o kadar iyi bir süper iletkendir.

Eşuyum uzunluğu, $\vec{j}$ 'yi hesaplamakta kullanılan $\vec{A}$ vektörünün ortalamasının alınacağı uzay bölgesinin bir ölçüsüdür. Eşuyum uzunluğunun teorik kaynağı Landau-Ginzburg denklemleridir. Elektron sisteminin uzay durumundaki her değişiklik fazladan bir kinetik enerji gerektirir. Bir özfonksiyonun modüle edilmesi, $d^2\phi/dx^2$ integralini artıracak için kinetik enerjiyi büyütür. $\vec{j}(\vec{r})$ 'nin uzay dağılımını öyle bir şekilde sınırlandırılmalı ki gereken fazla enerji süper iletken durumun denge enerjisinden daha az olsun. $\psi(x) = e^{ikx}$ düzlem dalgası alıp bunu kuvvetli modüle edilmiş bir dalga fonksiyonu yapalım:

$$\phi(x) = (2)^{-1/2} (e^{i(k+q)x} + e^{ikx}) \quad (4.11)$$

Düzlem dalganın olasılık yoğunluğu uzayda düzgündür: $\psi^* \psi = e^{-ikx} e^{ikx} = 1$. Oysa, $\phi^* \phi$ yoğunluğu q dalga vektörü ile modüle edilmiş olur:

$$\phi^* \phi = \frac{1}{2} (e^{-i(k+q)x} + e^{-ikx}) (e^{i(k+q)x} + e^{ikx}) = \frac{1}{2} (2 + e^{iqx} + e^{-iqx}) = 1 + \cos qx \quad (4.12)$$

$\psi(x)$ dalgasının kinetik enerjisi $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ dir. Modüle edilmiş yoğunluk dağılımı ise daha büyük kinetik enerji verir, çünkü

$$\int dx \phi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \phi = \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) [(k+q)^2 + k^2] \approx \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2m} kq \quad (4.13)$$

Burada $q \ll k$ olduğundan q^2 terimi ihmal edilmiştir. Buna göre, dalgayı modüle etmek için gerekli enerji artışı $\frac{\hbar^2 kq}{2m}$ olur. Bu enerji E_g aralık enerjisinden daha büyük olursa süper iletken durum yok olacaktır. O halde, modüle eden dalga vektörünün q_0 kritik değeri yazılabilir:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_F q_0 = E_g \quad (4.14)$$

Kritik modülasyonu belirleyen özgün eşuyum uzunluğu $\xi_0 = 1/q_0$ olarak tanımlanır. Buna göre $\xi_0 = \frac{\hbar^2 k_F}{2m E_g} = \hbar v_F / \pi E_g$ olup v_F Fermi yüzeyinde elektron

hızıdır. Benzer bir sonuç BCS teorisinden elde edilir:

$$\xi_0 = 2\hbar v_F / \pi E_g \quad (4.15)$$

Katkılı maddeler ve alaşımlarda elektron dalga fonksiyonu deforme olduğu için böyle bir dalgayı modüle etmek daha az enerji gerektirir. Bu nedenle katkılı maddeler ve alaşımlarda ξ eşuyum uzunluğu ξ_0 değerinden daha küçük olur. (Kittel, 1996)

4.9 BCS Teorisi

Süper iletkenliğin ilk mikroskobik kuantum teorisi John Bardeen, Leon Cooper ve John Schriffer tarafından kurulmuş olup BCS teorisi olarak adlandırılmıştır. Bu teorinin özü Fermi yüzeyine yakın dar bir enerji aralığında bulunan elektronlar arasındaki net bir çekimsel etkileşme olup mutlak civarındaki süper iletkenliği açıklamaya yöneliktir. Her elektron zıt momentum ve spine sahip diğer bir elektron ile çiftlenmiş olup çiftlenmiş bu elektronlar Cooper çifti olarak anılırlar. Elektronlar zıt momentum ve spine sahip oldukları zaman bağlanma enerjileri en büyük değerini almaktadır. Elektronlar arasındaki bu çekim etkileşmesi, taban durumu (süper iletken) üst (normal) durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Bu enerji aralığı fermi enerji düzeyine yerleşmiştir. Cooper, atomik örgü titreşimlerinin doğrudan bütün elektronları birleştirmekten sorumlu olduğunu fark etmiştir. Bu titreşimler, elektronların bir takım halinde çiftlenmesini sağlamakta ve bunların kristal örgü içerisindeki engellerle herhangi bir temasa girmeden aralarından geçmesini sağlamaktadır. Elektronlar arasındaki etkileşmede elektronların birbirini coulomb etkisi ile itmeleri beklentisine karşın elektronların birbirini çekmesi oldukça ilgi çekicidir. BCS teorisine göre bu çekimsel etkileşim şu şekilde açıklanabilir; süper iletken örgü içerisindeki pozitif yüklenmiş bir bölgeden negatif yüklü bir elektron geçtiğinde örgü uyarılır ve pozitif yüklerin hareketi ile örgüde bir büzüşme meydana gelir. Pozitif yüklerin bu hareketi örgüde momentum taşıyan bir dalga gibi yayılacaktır, yani elektron fonon salmaktadır. Elektron bu bölgeden çıkmadan ve örgü eski pozisyonuna dönmeye önce bu bölgede bulunan ikinci bir elektron bu fononu yutarak birinci elektronu takip eder, öndeki elektronun ikinci elektronu itmesi beklenmesine rağmen elektronlar arasındaki bir miktar momentum değiş tokuşu ile birbirlerini çekmeleri sağlanmış olur. Sonuç olarak BCS teorisine göre, elektronlar arasında coulomb ve fonon indüklemeli etkileşimleri sonucu oluşan net etkileşim çekimsel olduğunda metaller süper iletken davranış

gösterirler.

BCS teorisinin başarılı olduğu yönleri şöyle sıralayabiliriz;

- a. Elektronlar arasındaki çekim etkileşmesi, taban durumu uyarılmış durumdan ayıran bir enerji aralığı oluşturur. Kritik alan, termal özellikler ve elektromanyetik özelliklerin çoğu enerji aralığının sonuçlarıdır.
- b. Eşyayım uzunluğu ve sızma derinliği BCS teorisinin doğal bir sonucudur. London denklemi uzayda çok yavaş değişen manyetik alanlar için elde edilirken süper iletkenlerde ise Meissner olayı doğal yolla elde edildi.
- c. Enerji aralığı ve geçiş sıcaklığı arasındaki ilişki $E_g/k_b T_c = 3.53$ şeklinde olup boyutsuz bir büyüklüktür.
- d. Bir süper iletken halkadan geçen akım kuantumlanmıştır ve etkin yük e^- 'nin iki katı; $2e^-$ 'dir.

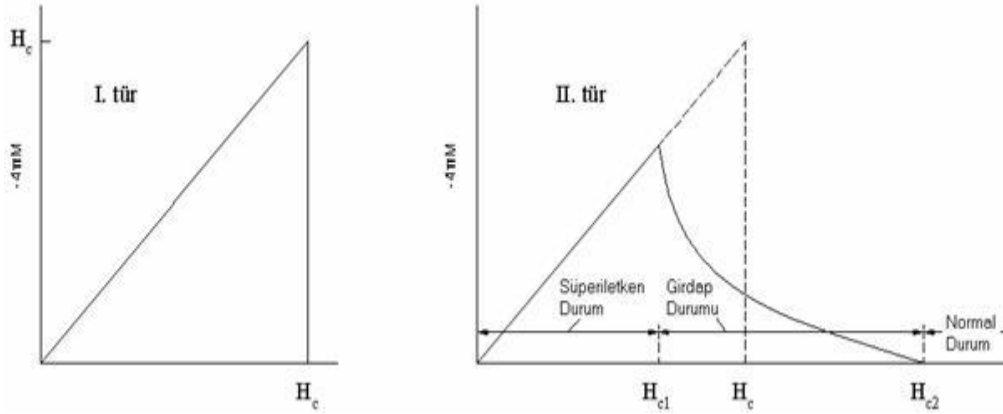
4.10 Enerji Aralığı

Süper iletken durumun karakteristik bir özelliği de enerji aralığıdır. Süper iletken durumu taban durum, normal durumda uyarılmış durum olarak kabul edersek, taban durum normal durumdan 10^{-4} eV büyüklüğünde bir enerji aralığı ile ayrılmıştır. E_g genişlikteki bu enerji aralığında artık hiçbir durum yoktur ve bu aralıklar üzerindeki durumlar da artık süper iletken değildir. E_g aralık genişliği cooper çiftinin bağlanma enerjisine eşittir. Bu enerji aralığının varlığı; tünelleme olayı, foton soğurulması, bir süper iletkenin ısı sığasındaki azalmayı açıklayan üstel bağıntı ile kanıtlanabilir.

Süper iletkenlerde enerji aralığı yalıtkanlardaki enerji aralığından tamamen farklıdır. Yalıtkanlardaki enerji aralığında elektron – örgü etkileşimi öne çıkarken süper iletkenlerde ise elektron – elektron etkileşimi hakimdir. Enerji aralığı yalıtkanlarda yaklaşık olarak 1 eV, yarı iletkenlerde 0.1 eV, süper iletkenlerde ise 10^{-3} eV'tur. Süper iletkenin sıcaklığı T_c 'ye doğru arttırıldıkça serbest (normal) elektronların sayısı arttığından enerji aralığının büyüklüğü sürekli olarak azalır ve $T = T_c$ durumunda enerji aralığı $E_g = 0$ olur.

4.11 1. Tip ve 2. Tip Süper İletkenler

Süper iletken malzemeler uygulanan manyetik alandaki davranışlarına göre iki sınıfa ayrılırlar. Saf metaller genellikle 1. Tip süper iletken özellik gösterirken, alaşımlar ve geçiş metalleri 2. Tip süper iletken özellik gösterirler. 1. Tip ve 2. Tip süper iletkenlerdeki süper iletkenlik mekanizmasında farklılık yoktur. Her ikisi de sıfır manyetik alanda süper iletken – normal geçişinde benzer özelliklere sahiptir. Fakat Meissner etkisi tamamen farklıdır. 1. Tip süper iletkenlerde manyetik alanın dışlanması indüksiyon ile oluşan yüzey akımlarından kaynaklanmaktadır. Bu süper iletkenler uygulanan manyetik alanı dışarıda tutar, ancak kritik manyetik alan değerinde manyetik alanın tümü içeriye girer ve malzeme normal hale geçer. 1. Tip süper iletkenlerde kritik manyetik alan değerine kadar mıknatıslık negatif yönde hemen hemen lineer olarak artar, ancak kritik manyetik alan değerinde keskin bir şekilde düşerek ölçülemeyecek kadar küçük değerlere gider ve neredeyse sıfır olur. 1. Tip süper iletkenlerde normal – süper iletken geçişler keskindir ve ayrıca 1. Tip süper iletkenlerin kritik manyetik alan değerleri çok düşük olduğundan süper iletken mıknatıs yapımında kullanışlı değildir.



Şekil 4.3 Meissner etkisinin tam olduğu bir süper iletkende mıknatıslanmanın uygulanan manyetik alanla değişimi. 1. tip ve 2. tip süper iletkenlerde mıknatıslanma eğrileri.

2. Tip süper iletkenler H_{c1} kritik manyetik alan değerine kadar 1. Tip süper iletkenlerin özelliğini gösterirler yani H_{c1} değerine kadar alanı dışarıda tutar ve negatif yönde mıknatıslanırlar. (Meissner etkisi) Bu kritik manyetik alan değerine alt kritik manyetik alan denir. Bu değerın üstünde uygulanan alanlarda alanın bir kısmı dışlanmakta ve bir kısmı da malzemeye nüfuz edebilmektedir ve bu durumda dahi

malzeme süper iletkenliğini sürdürmeye devam etmektedir. Ancak manyetik alan H_{c2} olarak ifade edilen üst kritik manyetik alan değerine ulaştığında alan tümüyle malzemeye girer ve süper iletkenlik yok olur. 2.Tip süper iletkenler düşük H_{c1} ve yüksek H_{c2} değerlerine sahiptirler. H_{c1} ve H_{c2} değerleri arasında uygulanan alanlarda ise, madde “karışık durumda” olarak tanımlanmıştır. Bu durumda manyetik alan malzemeye akı çizgileri ve akı tüpleri şeklinde girer. Süper iletken bölgeler tarafından sarılmış çok sayıdaki küçük silindirik normal bölgeler formundaki bu akı çizgileri vorteks olarak adlandırılır. Manyetik alanın artışı ile vorteksler sayıca artar ve bu artışla beraber vorteksler birleşip büyüyerek malzemeyi normal hale geçirirler. Karışık durumda malzeme süper iletken – normal - süper iletken – normal bölgeler şeklinde yapılaşmakta ve manyetik alan normal bölgelere tamamen, süper iletken bölgeler içersinde ise belirli bir derinliğe kadar azalan şiddette girebilmektedir.

1. ve 2. Tip süper iletkenler arasındaki önemli bir farklılıkta, normal durumda iletim elektronlarının ortalama serbest yollarının farklı olmasıdır. (Kittel, 1996)

5. BAKIR OKSİTLİ BİLEŞİKLERİN SÜPER İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

5.1 Oksitli Süper İletkenlerde Elektronik Yapılar

Yakın zamanlarda keşfedilen yüksek sıcaklık süper iletkenlerin ve bizmutlu süper iletkenlerin mekanizmalarını açıklığa kavuşturmak için bunların normal hal elektronik yapılarını anlamak gerekmektedir, çünkü süper iletkenlik hal normal haldeki elektronik yapıda $k_B T_c$ enerji ölçeğinde zayıf etkileşmeler boyunca hafifçe bir değişim gerçekleştirilerek elde edilmektedir. Kuvvetli etkileşmelerle tanımlanan normal hal elektronik yapı esasında süper iletkenlik halde de korunmaktadır.

BaPb_{1-x}Bi_xO₃ (BPBO, $T_c = 12$ K), süper iletken bileşiğinde dar bir katkı bileşeni aralığında süper iletkenlik hali oluşmaktadır ($x = 0.25$) ki bu aralıkta BaBiO₃'te oluşan yük yoğunluk dalgalanması (YYD) nedeniyle enerji aralığı Pb katkısıyla bozulmakta ve metalik yapıya dönüşüm gerçekleşmektedir. Daha sonraki zamanlarda elde edilen yüksek sıcaklık süper iletkenlerinden Ba_{1-x}K_xBiO₃ kristalinde de benzer durumun ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Öte yandan, bakır oksitli süper iletkenler iki değerlikli bakırlı bileşiklerin katılmasıyla elde edilmektedir, örneğin La₂CuO₄ güçlü elektronik etkileşme nedeniyle iletkenlik bandında yarı dolu pozisyonda bir enerji aralığının oluşması bu kristal yapıya yarı iletkenlik özellik kazandırmaktadır. Yine bu sistemde yarı iletken-metal geçişinin olduğu dar bir aralıkta yüksek sıcaklık süper iletkenlik (YSSİ) özellik ortaya çıkmaktadır. Yarı iletkenliğin orijini bizmutlu ve bakır oksitli bileşiklerde farklı olmasına rağmen bu benzerlik dikkat çekicidir. Dahası, bu iki grup materyaldeki enerji aralıklarının orijinleri geleneksel olmayan, tipik bir yarı iletkendekinden farklı tarzdadırlar.

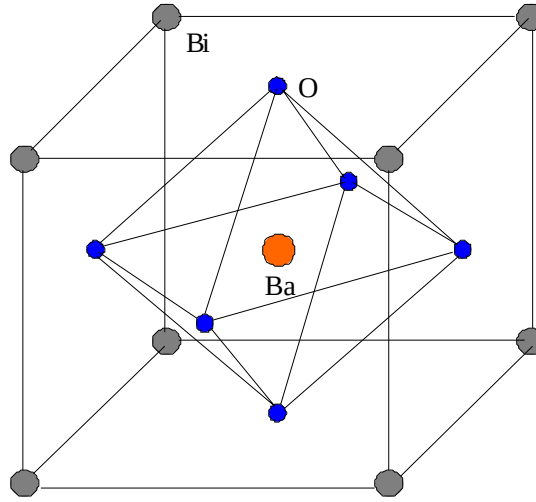
Bu kısa özetle söylemek mümkündür ki geleneksel olmayan enerji aralığı (gap) oluşum mekanizması ortaya çıkmaktadır ve doping ile metalik yapıya dönüşen bir bozunma mevcuttur. Süper iletkenlik ise bu dönüşüm aralığında görülmektedir.

5.2 Yük yoğunluk Dalgaları (YYD) ve Bizmutlu Süper İletkenler

5.2.1 Bir YYD yalıtkanı olarak BaBiO₃

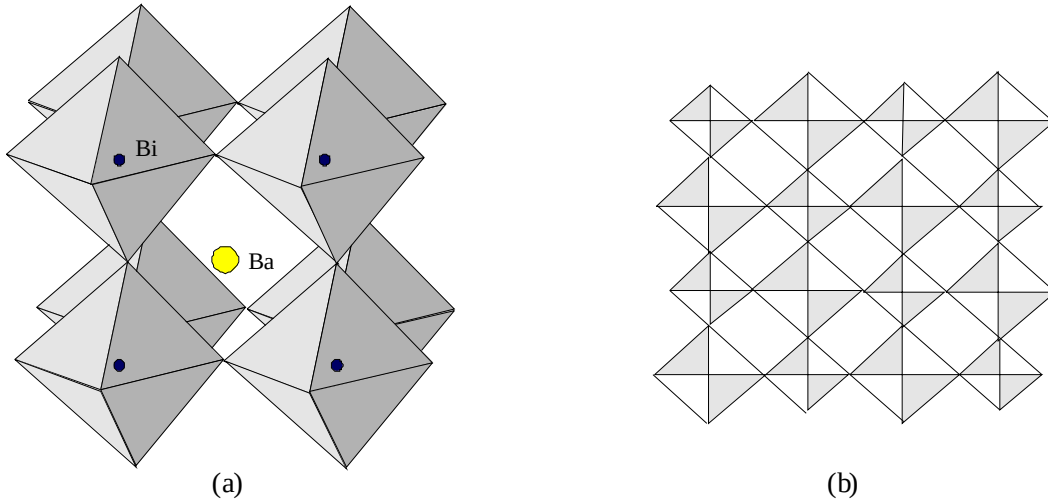
BaBiO₃ bir monoklinik perovskite yarı iletkenidir. Elektriksel ve optiksel ölçümlerin sonunda 0.2 eV'luk bir gap aralığına sahip olduğu anlaşılmıştır. Burada esas ilgilenilen nokta, umulanın aksine bunun bir yarı iletken olduğudur. Yarı dolu bir iletkenlik bandı nedeniyle bir metal olduğu umulmaktadır, çünkü Bi⁺⁴'n valans halinde bir elektronu vardır ve böylece Bi_{6s} ve O_{2p} orbitalleri hibrid yapıda yarı doluluk iletkenliği vermektedir.

Bant hesapları, nötron saçılması, kızıl ötesi ve Raman ölçümlerine uygun olarak YYD'nın yarı doldurulmuş pozisyonda nasıl enerji gap aralığı oluşturduğu araştırmacılar tarafından açıklanmıştır. YYD'nın düşük boyutlu metalik özellik (rneęin poli asetilende bir boyutta, NbSe₂'de iki boyutta metalik özellik gibi) ortaya çıkardığı bilinmektedir. Çünkü Fermi yüzeyi yk modülasyonunda belli dalęa boylarında kolayca etkilenebilmektedir. BaBiO₃  boyutlu elektronik yapıda ilk YYD yalıtkanıdır ki bu  boyutlu Fermi yüzeyinin temel özelliğini perovskite yapıda ortaya koymaktadır. Bir perovskite yapının kristal yapıda nasıl olduğunu aşağıdaki şekillerde görmek mümkündür. Köřelerinde, yüzey merkezlerinde ve merkezinde atomlar bulunan bir BaBiO₃ kristal yapısında merkezdeki atom ile yüzey merkezlerinde bulunan atomların oluşturduğu yapıya perovskite yapı denir. Burada merkez atomu bizmut (Bi) veya kurşun (Pb) iken yüzey merkezi atomu oksijendir (O). (Mattheiss ve ark., 1988)



Şekil 5.1 BaBiO₃ kristal yapısında merkezdeki Ba atomu ile yüzey merkezlerinde bulunan O atomları ile bir oktahedron yapı oluşturmaktadır.

Yukarıdaki kristal yapıyı göz önüne aldığımızda devam eden üç boyutlu kristal örgüsünde Bizmut atomu çevresindeki oksijen atomları yine bir oktahedron (düzgün sekiz yüzlü) yapının köşe atomlarını teşkil etmektedirler. Bu durumda bizmut merkezli oktahedronlar da aşağıdaki şekildeki gibi gösterilebilir.



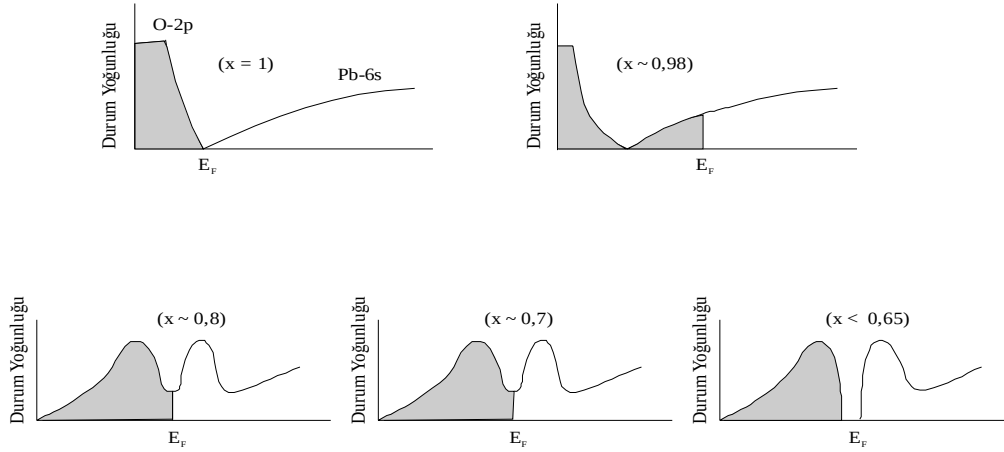
Şekil 5.2 a. Perovskite yapının oktahedron bağlantıları b. bu oktahedron örgüsünde karşılıklı olarak genişleyen ve daralan kısımların kağıt düzlemine dik bakıştan görünüşü. Burada genişleyen kısımlar iki kat büyük şekil almaktadırlar.

5.2.2 Kurşun dopingli BaBiO₃ (BaBi_{1-x}Pb_xO₃)

BaBiO₃ içine Pb katkısı yapıldığında, kurşunun bazı bizmut atomlarının yerini almasıyla bölünmüş bandın alttakinde holler ortaya çıkaracağı düşünülmektedir. Fakat dirençliliğin aktivasyon enerjisi $x < 0.4$ için 0.2 eV olarak kalmaktadır ve optiksel iletkenlikteki YYD'na atfedilen spektrumdaki gap aralığı $x = 0.2$ değerine kadar değişmeksizin kalmakta ve bu noktadan sonra ise yavaş yavaş azalmaktadır. Süper iletkenliğin oluştuğu bileşik değerinde bile sözde gap mevcut olmaktadır ($x > 0.65$).

Bu davranış eğer Fermi yüzeyinin kararsızlığından oluşan YYD hesaba katılırsa tuhaftır. Bir düşük seviye hol dopingi E_F 'de azalmaya sebep olur ve kolayca YYD'yi bozar. Kalıcı yarı iletkenlik yapısı, aşırı yerel doğal YYD'nin bu sistemin yegâne niceliği olduğunu farz ederek açıklanabilir. Bu yerel YYD, BaBi_{1-x}Pb_xO₃ yapısında da bulunmaktadır. Bunun nedeni Bi iyonlarının özel elektronik yapısından gelmektedir, örneğin bizmutun ikili iyonik yapısı Bi^{+3} ve Bi^{+5} halleri tarafların aralarındaki enerji farkı, Bi ve Pb arasında, yaklaşık 0.3 eV'dur.

Bu kristal sisteminde durum yoğunluğunun doping miktarına göre değişim grafikleri Şekil 5.3'de verilmiştir. Dopingde Pb durumlarını orta gap akseptör seviyeleri olarak elde etmiş oluyoruz, diğer taraftan ortaya çıkan diğer iki pik YYD tarafından oluşturulmakta ve değişmeksizin kalabilmektedir. Böylece Pb seviyeleri ana pikin büyüyen kuyruk yapısını oluşturmaktadırlar. Sonunda gap aralığı yaklaşık $x = 0.6$ doping seviyesinde tamamen ortaya çıkmaktadır. Fakat sözde-gap yapısı süper iletkenlik bölgesinde bile devam etmektedir. Doping değeri $x = 0.65$ 'te en yüksek T_c 'ye ulaşılmış ve $x = 0.75$ iken bu değer 12 K'e düşmüştür.



Şekil 5.3 BaBi_{1-x}Pb_xO₃ modelinin farklı doping seviyeleri için durum yoğunlukları. Doping seviyesi $x < 0.65$ için ortaya çıkan iki pik YYD'ye atfedilmektedir. Sözde gap yapısı $x > 0.65$ olan süper iletkenlik bölgesinde tutulmaktadır. BaPbO₃ ($x = 1$) bir yarı metaldir çünkü Pb_{6s} ve O_{2p} bantları üst üste gelmektedirler.

Gap aralığı $x = 0.3$ 'ten itibaren azalmaya başlamakta ve $x = 0.15$ 'te metalik özellik göstererek tamamen kaybolmaktadır. Süper iletkenlik kritik sıcaklığı T_c , $x = 0.65$ 'den itibaren artıyor fakat tipik metalik bölgeye doğru $x = 0.75$ değerinin altında azalır.

İlginçtir ki Pb dopingi artırıldıkça Hall katsayısı negatif işareten pozitif işarete doğru dönüşmektedir. Uyarma enerjisindeki farklılık optiksel olarak (2 eV) gözlenmiştir ve elektriksel olarak (0.2 eV) olarak indüksiyonla iki kutuplu durum almış YYD'deki bir ve iki parçacıklı uyarılma teriminde tartışılmıştır.

5.2.3 BaBiO₃ içerisine K dopingi (Ba_{1-x}K_xBiO₃)

BaBi_{1-x}Pb_xO₃'teki taşıyıcıların yerel tabiatına sıkça dikkat çekilmiştir ki, bunların indirgenmiş perdeleme etkilerinden dolayı T_c 'nin bastırılması mümkün olabilecektir. Böylece Ba yerine doping yapmak (ki bunlar akım yolunda direkt olarak yerleştirilmemişlerdir) teşebbüsünde bulunulmuştur. Belli bir zaman boyunca bakır oksitli süper iletkenlerin keşfine kadar, sentez zorluğu nedeniyle sadece Ba_{1-x}K_xBiO₃ $x = 0.4$ doping değerinde 30 K değerine kadar ulaşan T_c 'de süper iletken olarak kalmıştır.

Bazı Ba yerlerine K değişimi yapıldığında hollerin ortaya çıkacağı umulur. Gerçekten Hall ölçümlerine göre başlangıçta p-tipindedir, fakat aksine doping seviyesi artırılınca n-tipine dönüşerek süper iletkenlik bölgesiyle sonuçlanmaktadır. (Batlogg ve ark., 1982)

5.2.4 Bizmutun süper iletkenliği

Kuvvetli bir elektron-fonon etkileşmesinden dolayı indüklenmiş YYD kararsızlığı için esas faktörlerden biri düşünülebilirki, süper iletken-metal dönüşümü civarında kuvvetli etkileşme metalik bölgede korunmalıdır. Kuvvetli bir izotop etkisi BPBO ve BKBO'nun her ikisinde de (T_c 'de) fonon aracılığında süper iletkenlik delili olarak gözlenmiştir. Diğer önemli özellik, fonon genişleme modunun yeterince yüksek frekanslı olmasıdır çünkü örgüdeki oksijenler hafif kütlelidirler bu da T_c 'deki artmaya katkıda bulunmaktadır. Tünelleme spektroskopisi ölçümleri de BPBO ve BKBO kristallerinde nispeten yüksek enerjili fonon özelliğini desteklemektedir.

Böylece özetle söylemek mümkündür ki bizmuttaki elektronik yapı, yani YYD gap aralığı $BaBiO_3$ 'teki akseptör (alıcı) dopingiyle bozulmakta ve yüksek frekans aralığında kuvvetli elektron-fonon etkileşimi süper iletkenlik-metal değişimi civarında korunmaktadır. Bu da direkt olarak yüksek T_c oluşumunu sağlamaktadır.

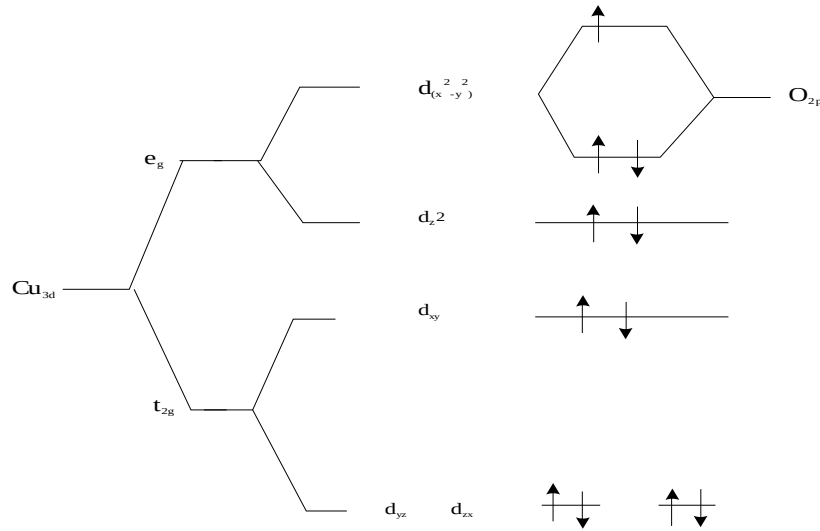
5.3 Lantanlı Bakır Oksitli Süper İletkenlerde (La_2CuO_4) Elektronik Yapı

5.3.1 CuO_2 düzleminde kovalent bağlanma ve iki boyutlu akım yolu

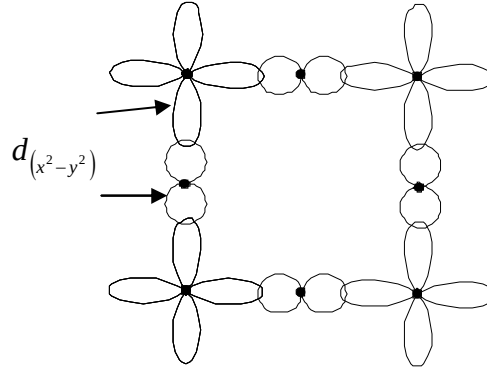
Olağanüstü göze çarpan bir yapısal özellik bakır oksitli süper iletkenlerde Cu-O ağının iki boyutlu bağlanmalarında veya CuO_2 karesel örgü yapının varlığında ortaya çıkmaktadır. Çünkü Cu-O'nun tipik iyonik bağ uzunluğu 0.21 nm'dir ve belirgin bir şekilde yaklaşık 0.19 nm olan Cu-O atomları arasındaki mesafeden kısadır. Bu da gösteriyor ki kovalent bağdan gelen katkı artmıştır. Cu atomu etrafındaki karesel simetriden dolayı 3d orbitalindeki dejenerasyonun yükselmesi Şekil 5.4'de gösterilmiştir. Böylece $Cu_{3d(x^2-y^2)} - O_{2p}$ orbital bağındaki elektron doldurulmasından

elde edilen kovalent ve anti bağlanma orbitali σ_{dp}^* 'nin en çok olması mümkündür. Kavramsal olarak σ_{dp}^* bağlanma ağının iletkenlik bandını oluşturduğu kabul edilmektedir. Bu bağ yapısıyla ilgili şematik gösterim Şekil 5.5'de görülmektedir.

Z eksenine boyunca Cu-O mesafesi 0.22 nm kadar olduğundan bu doğrultu boyunca kovalent bağlanma mümkün olmamalıdır. Elektriksel iletkenliğin böylece bu bakır oksitlilerde iki boyutlu olduğu umulmaktadır. Bu durum çok ince metalik ve yalıtkanlık tabakalarının üst üste yığıldığı bir model gibi tasarlanabilir. C yönündeki elektron transferinin metalik mi olduğu veya yarı iletkenlik mi olduğu tartışma konusudur.



Şekil 5.4 Karesel koordinatta 3d orbital enerji bölünmesi. John-Teller etkisi olarak bilinen bu prensibe göre Cu(II)'nin dokuz elektronu ile oksijenin iki elektronu arasında yukarıdaki bir enerji bant yapısı oluşmaktadır. Bakırın $d(x^2-y^2)$ hibrid orbitalinde (seviyesinde) bir hol ortaya çıkmaktadır. Bu da oksijenin 2p bandıyla bir σ bağı yaparak anti bağlanma yapısında $\sigma^*(pd)$ bir hol ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.5 CuO₂ taban düzleminde bakır ve oksijen atomları arasında oluşan $\sigma(dp)$ bağları. Köşelerdeki atomlar bakır atomlarını, kenar ortalarındaki atomlar ise oksijen atomlarını temsil etmektedirler.

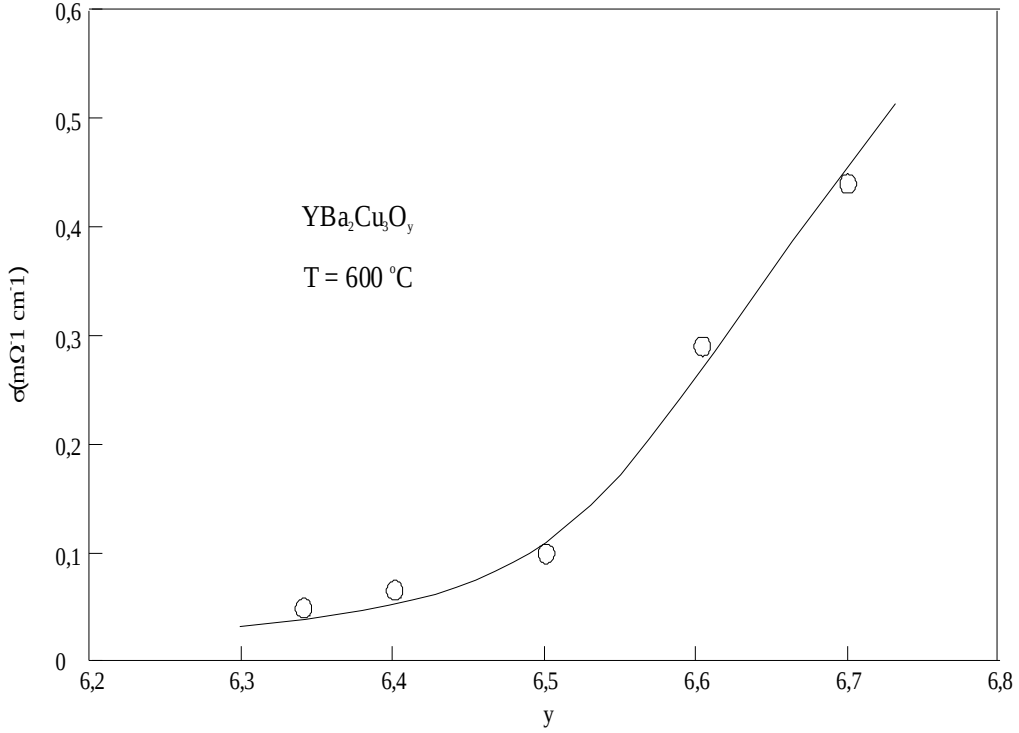
Son zamanlarda yüksek kaliteli (La, Sr)₂CuO₄ tek kristali üzerinden alınan sonuçlara göre (c-ekseni boyunca birkaç mm mesafede) açıkça görülmüştür ki tetragonal-ortorombik değişim sıcaklığının altında, c-ekseninde iletkenlik yarı iletkenlik özelliğinde ve bu dönüşümün üzerinde metalik özelliktedir. Böylece, bir metalik tabakadan diğerine transfer mümkünlüğü, iletken tabakalar arasında yer alan yalıtkan iyonik tabakanın tabiatının hassas bir fonksiyonel özelliğine bağlı hale gelmektedir. Süper iletkenliğin önemli parametrelerinden olan örneğin c-eksenindeki eş uyum uzunluğu ξ_c , bu tabakalar arası özelliği bağlıdır. İki boyutlu metalik tabakalar arasındaki farz edilen Josephson çiftlenimi ile ilgili kritik akımın üst limiti, bu c-ekseninde ölçülen normal özdirençten faydalanılarak hesaplanabilir. (Mattheiss, 1987)

5.3.2 İletkenlik bandında enerji gapının açılması

Kritik sıcaklık T_c 'nin bileşikteki katkı oranına keskince bağlılığı bulunmuştu, bununla ilgili olarak akla gelen ilk soru, niçin (La_{1-x}M_x)₂CuO₄ bileşiğinde x'in azalmasıyla yalıtkanlık oluşmaktadır? Bu materyalde YSSİ'in keşfinden önce bu konu yoğun ilgi çekmişti. Aşağıdaki şekilde açıkça görülüyor ki, bakırın ortalama valans değeri +2'ye ulaştığında yalıtkanlık ortaya çıkmaktadır. Örneğin iletkenliğin, iletkenlik bandının yarı dolu hale geldiği duruma karşılık geldiği umulmaktadır.

Böylece düşünülebilir ki bir enerji gap aralığı bazı nedenlerle iletkenlik

bandında yarı doldurulmuş pozisyon oluşturabilir.



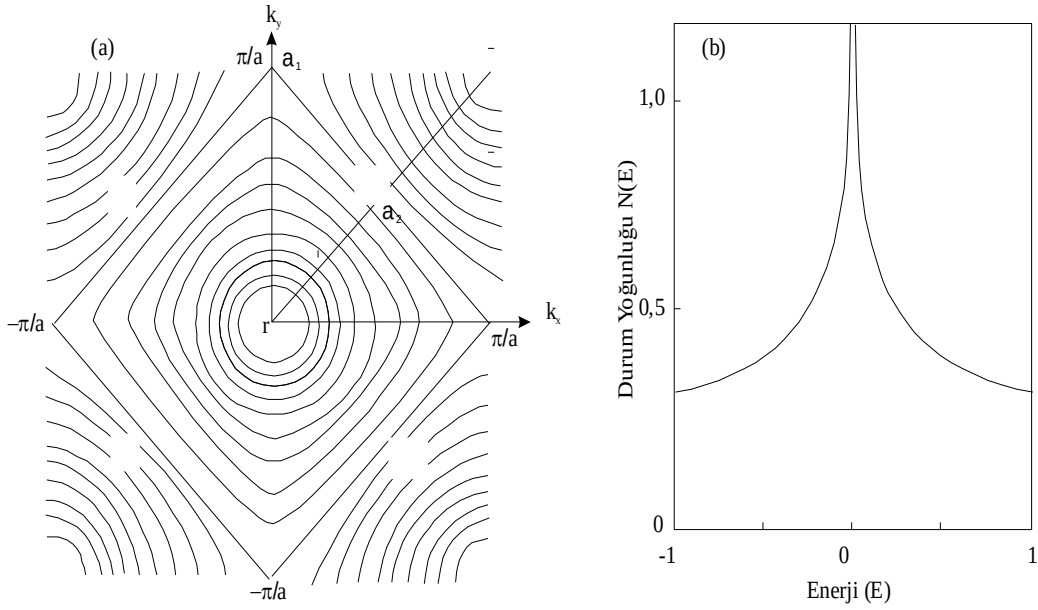
Şekil 5.6 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ kristalinde 600 °C’de oksijen bileşenine bağlı olarak elektriksel iletkenliğin değişimi. Şekilden de anlaşılacağı üzere $y = 6.5$ ’da yalıtkanlık başlamaktadır ve burada bakır ağırlıklı olarak ikili valans değere sahip olmaktadır. Bakır için ikili olmayan karşılığın varlığından dolayı 6.5 altında bile hali hazırda sonlu bir iletkenlik mevcuttur.

5.3.3 Fermi yüzeyindeki kararsızlık durumları: Yük Yoğunluk Dalgalanması veya Spin Yoğunluk Dalgalanması (SYD)

Çalışmaların en erken safhasında iki boyutlu karesel şekilli σ_{dp}^* için yarı doluluğa sahip Fermi yüzeyindeki kararsızlık olasılığı üzerinde düşünüldü. Böyle yapılarda sıkı bağlı CuO_2 karesel örgü bandın ortaya çıktığı anlaşılmıştır. Fermi enerjisi E_F alçak değerdeyken bu bant serbest elektron benzeri dairesel bir yüzey oluşturmaktadır. Dalga vektörünün $k = (\pm\pi/a, 0)$ ve $k = (0, \pm\pi/a)$ değerlerinde dört van Hove tekillik noktaları vardır. E_F değeri arttırıldıkça Fermi yüzeyi dairesellikten bozulur ve yarı doldurulmuş pozisyonda karesel bir şekil alır (Şekil 5.7a). Elektronik hallerin yoğunluk değişimi ise Şekil 5.7 b’de görülmektedir.

Eğer aşağıdaki gibi Fermi yüzeyi karesel ise A, B, C ve D sınırlarında dalga vektörü $|k| = \sqrt{2}\pi / 2a$ modülasyonu $\langle 1,1 \rangle$ doğrultusunda oluşmakta ve elektron A’dan yansıyarak B’deki karşılığı olan çizgiye veya tersi yansıma söz konusu olabilir. Diğer

bir deyişle A'daki her enerji hali B'deki karşılığı ile hibritleşmiştir. Aynı durum $\langle 1,1 \rangle$ doğrultusu için de C ve D çizgileri içindeki karşılıklı enerji halleri için de geçerlidir. Eğer böyle bir modülasyon için enerji gerekirse, hibridizasyon nedeniyle elektronik enerjinin kararlılığıyla katkının da üzerinde modülasyon aniden oluşur ve neticede Fermi yüzeyinde kararsızlık meydana gelir. Bu ise enerji aralığı meydana getirir.



Şekil 5.7 (a) Karesel örgü için iki boyutlu sıkı bağlı bandın sözde enerji çizgileri. Düşük taşıyıcı konsantrasyonu için serbest elektronların teşkil ettiği Fermi enerjisi çizgileri yarı dolu bant durumuna ulaştığında karesel şekle dönüşüm meydana gelmektedir. (b) $1/4t$ birimindeki durum yoğunluğuna karşılık $4t$ enerji birimine göre değişim grafiği. Bandın yarı doluluğunda birbirlerinden hızla uzaklaşma meydana gelmektedir.

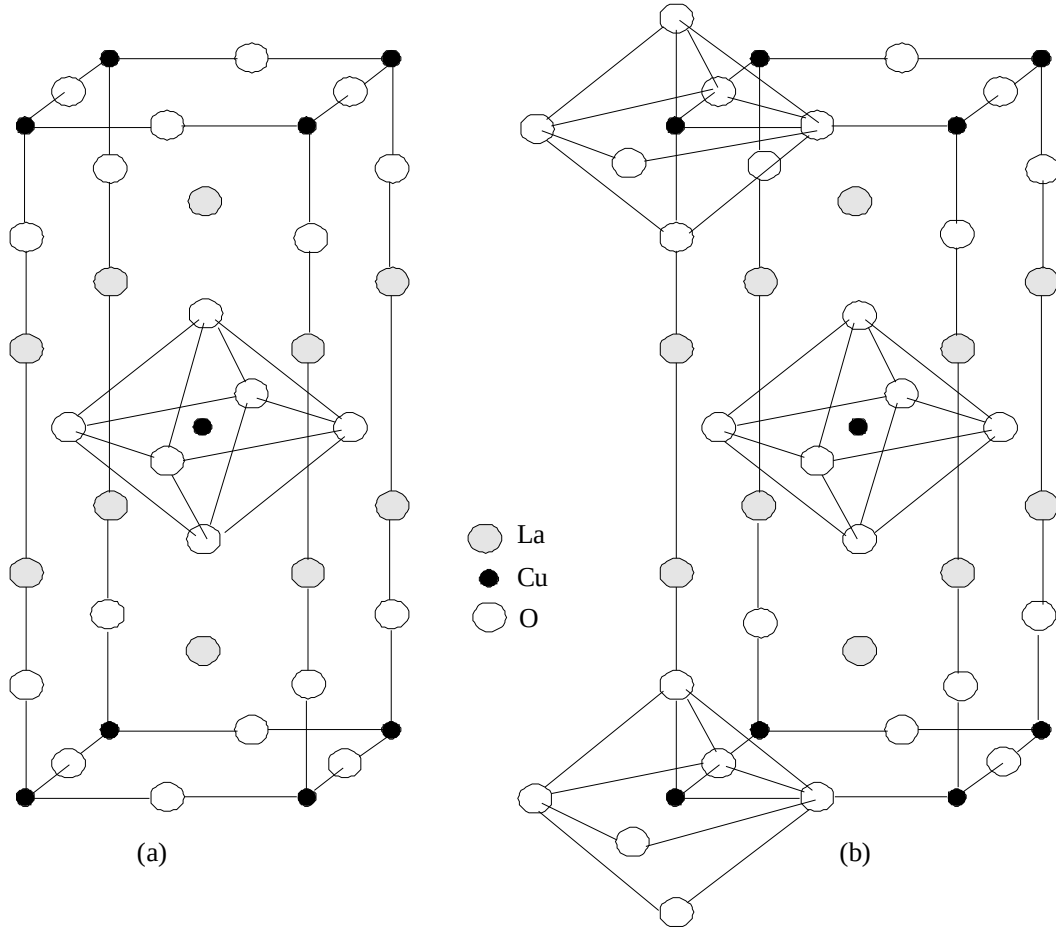
Elektronlarla kuvvetli bir çift oluşturduğu sürece modülasyon, yük veya spin yoğunluğunun herhangi birinde olabilir ve sonuçta sırayla yük yoğunluk dalgası (YYD) veya spin yoğunluk dalgası (SYD) olabilir. Önceki durumda örgü ve yük arasındaki Coulomb etkileşmesi nedeniyle örgü bile rahatsız edilmektedir, bu arada örgü ve spin arasında direkt bir etkileşme yoktur.

Süper örgü yapısında herhangi bir bozunma oluşmazsa YYD'lerinin olasılığı bertaraf edilmektedir. Öbür taraftan SYD'ları çekici bir şekilde ortaya çıkmaktadır, çünkü Cu^{+2} iyonu iyonik kristallerde manyetik özellik göstermektedir. Hall katsayısı ölçümlerinden anlaşılmıştır ki $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ kristalinde La atomunun yerini alan Sr

atomu oldukça yüksek bir doping miktarına kadar valans bantta bir hol üretir. Gap aralığı $x = 0.05$ seviyesine ulaşınca kadar değişmeksizin kalır ve durum için de Fermi yüzeyi karesel şekilden ziyade dairesel şekilde kalır. Buna göre Fermi yüzeyindeki elektronik hallerin ana kısmının herhangi bir tek hibridleşme etkisi gösterdiği umulmaz. Böylece böyle yüksek doping seviyesi için SYD mekanizması ile sürekli enerji gap durumunun açıklanması zordur.

Sonuçta diğer bir ihtimal üzerinde düşünmeye zorlanıyoruz. Fakat hatırlanmalıdır ki, Fermi yüzeyinin dalgalanmaya meyillendiği ve durum yoğunluk hallerinin birbirlerinden uzaklaştığı yerde yarı doldurulmuş hallerin yakın komşuluğunda yerel olarak sistem bölgesel özellikler kazanmaktadır.

Bednorz ve Müller (1988) tarafından ilk defa YSSİ'in elde edildiği kristal olan La_2CuO_4 yapısına bir göz atmak yararlı olacaktır. Aşağıdaki şekillerde bir tek kristal ile bu kristal yapı içindeki ve kristal uzantısındaki perovskite (düzgün sekiz yüzlü) yapılar görülmektedir.

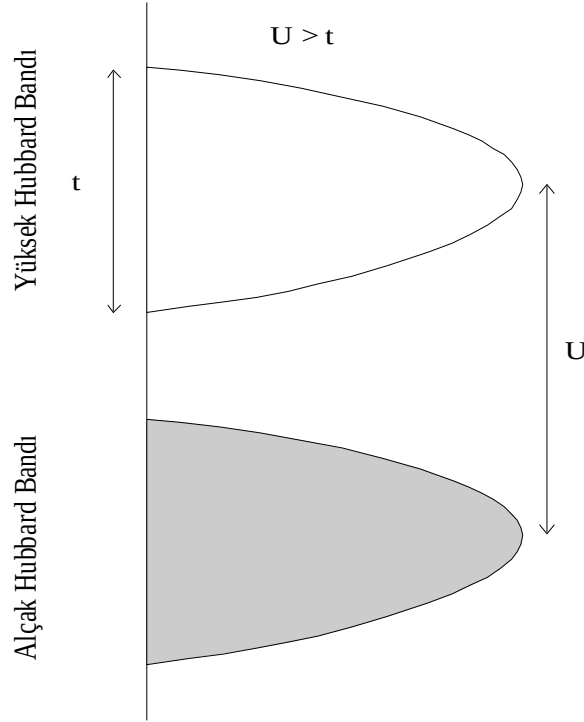


Şekil 5.8 (a) La_2CuO_4 kristalinin genel yapısı bu şekilde verilir fakat atom sayıları ve koordinat durumları göz önüne alındığında burada aslında iki katlı, $(\text{La}_2\text{CuO}_4)_2$, birim hücresi vardır. (b) Köşelerdeki ve merkezdeki bakır atomlarını merkez alan perovskite yapıları görülmektedir.

5.3.4 Elektronik korelasyon gap aralığı (Mott-Hubbard gap)

Valans elektron bantlarının üst üste geldiği durumlar büyük olduğunda valans elektronlarının her biri kinetik enerjilerini azaltmaya meyilli olarak katının hacmi boyunca yeniden yer dağılımına yöneleceklerdir. Bu bir transfer enerjisi, t , olmak üzere bant genişliğini temsil etmektedir. Diğer taraftan, yüksek bir olasılıkla iki elektron aynı birim hücrede yer alabilir ve sonuçta aralarında kuvvetli bir itme etkileşmesi meydana gelir. Bu korelasyon bir etkileşmedir ve bant kavramında ihmal edilir. Eğer her elektron her bir birim hücrede yer alırsa diğer bir elektronun yerini işgal etmeyeceğinden, korelasyon enerjisi U , t 'den büyük olduğunda toplam enerji daha düşük olabilir.

Her bir birim hücrenin bir elektronla, örneğin iletkenlik bandının yarı doldurulmuş hali gibi, doldurulmasından sonra, sisteme bir elektronun girmesi sonlu bir U enerjisine ihtiyaç duyar. Diğer bir deyişle, Şekil 5.9’da görüldüğü gibi bu seviyede elektron dolumu için bir enerji gap açılmış olmaktadır. Bu kavram Mott yalıtkanı olarak bilinir.



Şekil 5.9 Yüksek ve alçak Hubbard bantları. Orijinal bandın tamamı yarı dolu haldeyken alçak Hubbard bandı tamamen doludur.

Bakır oksitlilerde bakırın iki valanslı durumu için bu durum geçerli olabilir, çünkü kendi uzaysal kısmının uzantısında 3d orbitali yeterince küçük olabilir ve $\text{Cu}_{3d} - \text{O}_{2p}$ hibridleşmesi korelasyon etkileşmesinden daha zayıf olabilir. Elektronik korelasyonun etkinliği geniş ölçüde kabul gördü ve La_2CuO_4 ve $\text{YBaCu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y > 0.5$) kristallerindeki yalıtkanlığın mekanizmasını anlamada yardımcı oldu. Elektronlar arasındaki kuvvetli korelasyon valans bantla ilgili incelemelerde gözlemlendi ve anlaşıldı ki, bant hesaplamalarından elde edilen enerji değerinden oldukça farklı bir değer ortaya çıkmaktadır.

Söylemek gerekir ki, korelasyon etkisi çok parçacık kökenlidir ve Şekil 5.9’da

gösterilen hal modelinin yoğunluğu, uyarılma spektrumunun incelenmesinde yararlı olması için kesin ön bilgilere ihtiyaç duyulacaktır.

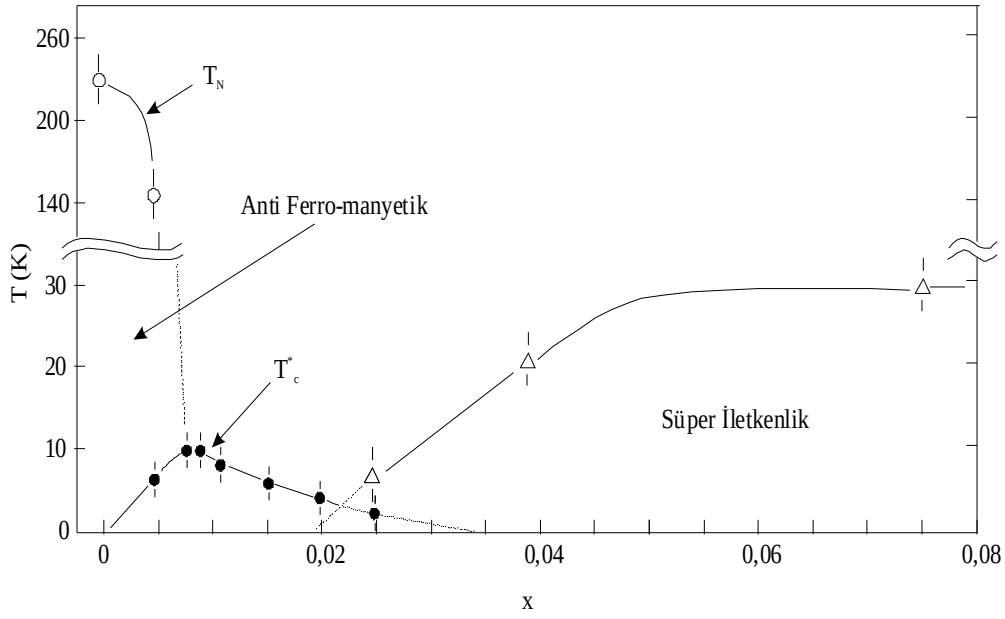
5.3.5 Anti ferro-manyetik düzen

Sınırlandırılmış elektronik sistemde bir tarafa yönelmiş elektron spinin yönelimi, yan yana bulunan elektronların spin yönelimi ile ilişkilendirilebilir. Değiş-tokuş etkileşmesi nedeniyle iki komşu spin birbirlerine göre anti paralel yönelmeye meyillidirler. Karesel örgüde bu düzenleniş tam olarak gerçekleştirilebilir.

CuO_2 düzlemindeki değiş-tokuş etkileşmesiyle karşılaştırıldığında, düzlemler arasındaki etkileşme oldukça küçük olmalıdır. Üç boyutlu anti ferro-manyetik spin düzeni, ilk defa manyetik alınganlığın sıcaklığa karşı bir maksimum gözlemlenmesinde La_2CuO_4 kristalinde ortaya atıldı. Üç boyutlu uzun sıra düzeninin 240 K üzerinde kaybolduğu bulundu.

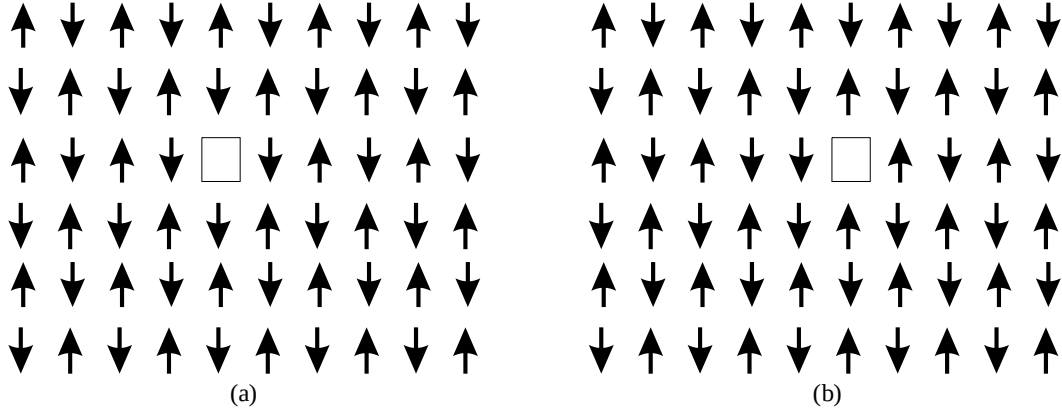
5.3.6 Mott yalıtkanında hol dopingi

$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ ve $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_y$ gibi kristallere doping yapıldığında öz direnç azalmıştır. Bunlarda yine Hall katsayısı (pozitif) ve Seebeck katsayısının artması en yüksek valans banttaki hole konsantrasyonunun anlaşılması cihetinden yorumlandı. Hol konsantrasyonu arttığında anti ferro-manyetik geçiş sıcaklığının (T_N) keskin bir şekilde düşüşe geçtiği görülmektedir. $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ kristaline ait faz diyagramı Şekil 5.10'da görülmektedir. Şekilden de anlaşılıyor ki üç boyutlu anti ferro-manyetikliğin tamamen yok olmasından sonra süper iletkenlik ortaya çıkmaktadır. Bu durum diğer bakır oksitli süper iletkenlerde de görülen ortak bir özelliktir.



Şekil 5.10 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ kristalinin faz diyagramı. Doping miktarı $x = 0.025$ civarında metal-yarı iletken dönüşümü meydana gelir. T_c^* 'nin alt bölgesinde spin cam fazı gözlenmektedir.

Basit Hubbard şemasında bu yapılanma aşağıdaki gibi anlaşılabilir. Alçak Hubbard bandında hol dopingi yerini değiştiren elektronun yerinde bir boşluk olarak göz önüne alınır. Burada şunu demek lazımdır ki, hol terimi bant kavramındakinden farklı bir anlamda örgüde bir elektron için daha çok boşluk demektir. Bu özel yerdeki elektron yokluğundan dolayı yakın komşuluktaki elektronlar kinetik enerjilerini dengelemek üzere, örneğin transfer enerjisi, t , sebebiyle bu boşluğa nüfuz edebilir. Fakat değiş-tokuş enerjisi J tabanlı uzun sıra anti ferro-manyetik (AF) düzeni bunu engellemek üzere etkin olabilir (Şekil 5.11). Bu meyillenmelerde uzlaşma olması için t/J 'ye uygun büyüklüğe bağlı olarak bölgesel spin dalgalanmasıyla en azından bu katı AF düzeni bozulabilir. Eğer bu toplam enerjide karalılığa sebep olursa bir elektron boşluğuyla ilgili olan temel halde spin dalgalanması indüklenmiş olabilir. Bu şekil T_N 'deki keskin düşüşte olduğu gibi, x ile orantılı olarak p-tipi taşıyıcıların artışı yorumlamada kullanılabilir. (Aoki ve Kuraki, 1990)



Şekil 5.11 a. İki boyutlu karesel örgüde bir hol ile anti ferro-manyetik (AF) spin düzenlenmesi. Hol bir yan tarafa geçirildiğinde AF düzeni spin etrafında bozulmaktadır. b. Böylece holün yerelsizliği engellenmektedir.

Anderson'un rezonans valans bant şekli de bunun benzeridir, fakat elektron spinlerinin singlet çiftlerinin oluşturduğu temel haldeki daha uç durumlar için bu varsayım geçerlidir.

Eğer yukarıdaki tasvirler süper iletkenlik bölgesinde tutulursa bakır oksitlerin elektronik yapısı yukarıda tasvir edilen bant metalinden tamamen farklı olarak göz önüne alınmalıdır, çünkü bakır oksitliler tam olarak bir Fermi yüzeyine sahip değildirler. Fermi seviyesindeki elektronik haller değişken uzatılmış tek elektron halleri değildirler aksine, oldukça sınırlanmış ve kuvvetli etkileşmiş haldedirler.

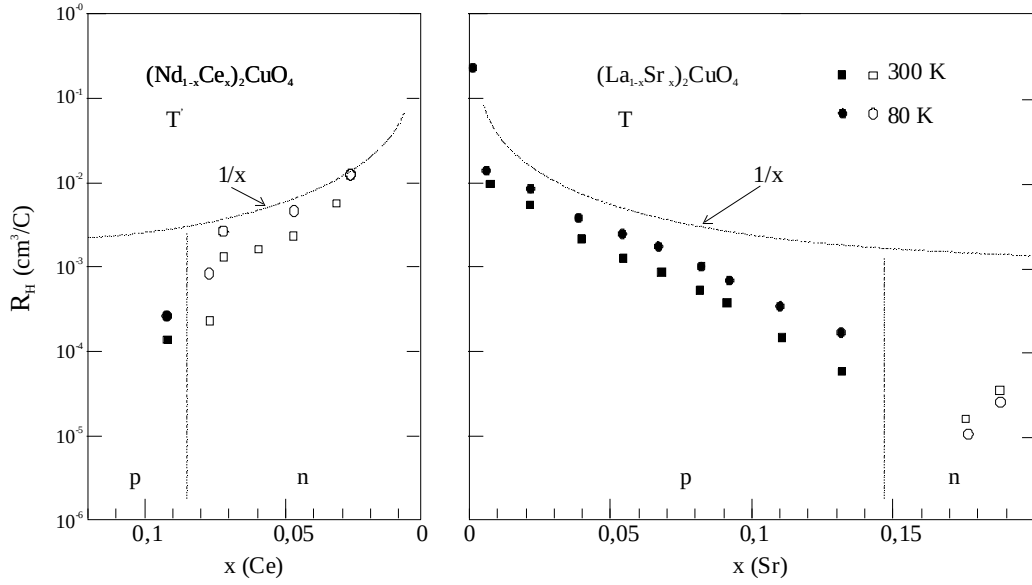
Daha fazla elektron yerlerinde boşlukların olması nedeniyle, hollerin difüzyonuyla elektronlar artan hareketli olurlar. Daha spesifik olmak üzere bant kavramındaki hol bir elektronik hali temsil eder ki, bunun elektronu kesin bir momentuma sahiptir ve bu elektron uzayda sınırlanmış değildir. Buradaki hol, diğer taraftan, elektronun kaybolduğu gerçek bir birim hücre ile sınırlandırılmış, yüksek seviyede etkileşen elektronların sebep olduğu örgüdeki boşluğun olduğu yerdir.

BCS modeli bant kavramı üzerine kurulduğundan, elektronik yapının yukarıdaki tasvirini ihtiva eden süper iletkenlik mekanizması, örneğin Hubbard bandındaki süper iletkenlik, esasında BCS'dekinden farklıdır.

5.3.7 Elektron katkılanmış bakır oksit süper iletkenleri

Buraya kadar tartışmalarda hol dopingli bakır oksitli süper iletkenler üzerinde duruldu. 1988 yılının sonlarına doğru, elektron dopingli süper iletkenlerin yokluğu nedeniyle, bakır oksitli yüksek sıcaklık süper iletkenleriyle ilgili olarak hollerin özel rolleri tartışıldı. İndirgenmiş atmosferde sıcaklık uygulamasında $x = 0.075$ miktarında yaklaşık en yüksek kritik sıcaklık 27 K değerinin elde edildiği $(Nd_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$ kristali elektron dopingli yüksek sıcaklık süper iletkeni olarak keşfedildi ve bu alanda önemli bir ilgi alanı oldu. Hemen akabinde nadir toprak elementlerinden dördü iyon özelliğine sahip Th'nin Ce ile ve Nd'nin Pr, Sm veya Eu ile yer değiştirebileceği bulunmuştur. $Nd_2Cu(O_{1-x}F_x)_4$ bile süper iletkenlik özellik göstermiştir. Tüm bu yer değiştirmeler Ln_2CuO_4 yarı dolu bant yapısından elektron doping yönünde işaretler verdiğinden açıktır ki, Fermi seviyesi yarı dolu seviye üzerine kaydırılmıştır, aksine bu yapı hol dopingli süper iletkenler altında yer almaktadır.

Hall ve Seebeck sabitlerine bağlı olarak $(Nd_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$ bileşiği hakkında n-tipi veya p-tipi olup olmadığı hakkında tezat görüşler ortaya çıktı. Aşağıdaki gerçekler dikkate alındığında bu tartışmalar verimsiz gibi gelmektedir. $(Nd_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$ kristalinin Hall ve Seebeck sabitleri düşük doping seviyesinde negatif, fakat doping seviyesi artırılınca aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi pozitive dönüşmektedir. İşaret değişiminin olduğu bölge civarında YSSİ elde edilmektedir. Sonuçta YSSİ'deki gözlenen bu sabitler, elektronik yapıda önemli farklara ve ölçüm için kullanılan numunenin özelliklerine bağlı olmalıdır ve böylece gerçekten önemli bir temel özelliği yansıtmıyor gibidir.

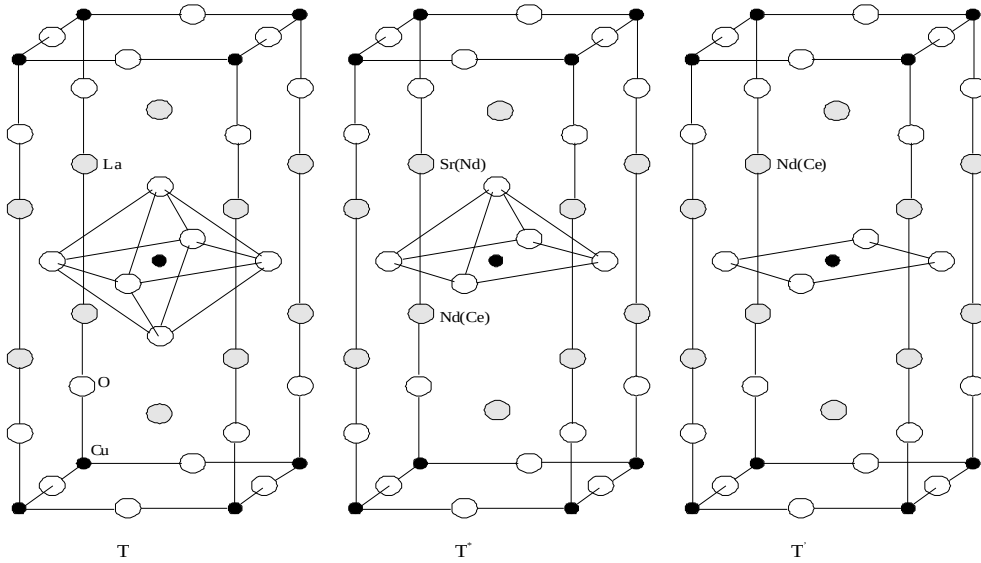


Şekil 5.12 Hol dopingli $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ kristalinde ve elektron dopingli $(Nd_{1-x}Ce_x)_2CuO_4$ kristalinde Hall sabitinin simetrik işaret değişimleri.

Burada daha çok dikkat çekilmek istenen nokta şudur; elektron ve hol dopingli bakır oksitli bileşiklerde bileşik ile iletkenlik mekanizmasındaki simetrik değişim Şekil 5.12’de görüldüğü gibi elde edilmektedir. Doping başlangıç safhasında bunlar karakteristik yarı doldurulmuş yalıtkan bantların sırayla elektron ve hollerle doldurulmasıyla elde edilen iletkenlik karakteristiklerini yansıtmaktadırlar. Taşıyıcı konsantrasyonunun hemen katkı seviyesinden geldiği umulmaktadır. Fakat doping seviyesi artmaya başladığında bunlar metalik özellik kazanmakta ve doping seviyesindeki grafiğe ulaşıldığında Hall sabiti değişerek YSSİ özelliğe dönüşüm gerçekleşmektedir. İletkenliğin artmasıyla metalik tabiat daha şiddetle ortaya çıkmakta ve Hall katsayısı işaret değiştirmektedir. Bununla ilgili olarak da süper iletkenlik geçiş sıcaklığı bu arada yükselmekte (bu bölge şimdiye kadar elektron dopingli süper iletkenlerde yoktur), bu noktadan sonra düşüşe geçmekte ve son olarak süper iletkenlik olmayan özelliğe dönüşmektedir. Yani, YSSİ iki aşırı durumun ara halinde elde edilmektedir. Bu iki aşırı durum; genişletilmiş Hubbard şeması yaklaşımı ve daha iyi anlaşılan metalik bant şeması yaklaşımıdır. (Aoki ve Kuraki, 1990)

5.3.8 Ln_2CuO_4 kristal yapısından türetilen YSSİ yapılar

Aşağıdaki şekillerde Ln_2CuO_4 yapısında doping ile üretilen T, T' ve T* YSSİ kristaller ailesi görülmektedir. Burada T, bünyesinde CuO_6 oktahedran yapılar bulunduran orijinal tek tabakalı YSSİ yapısını, T' bünyesinde CuO_4 karesel örgü biriminde yapılar bulunduran elektron dopingli yapıyı ve T*, üst parçası T' nün kendisine eşdeğer, alt parçası ise T' eşdeğeri olan hibrid bir kristal yapıyı oluşturmaktadır. T' ve T* hol dopingli süper iletkenler olarak bilindiklerinden tahmin edilebilir ki, elektron ve hol dopingli arasındaki sınır, piramitsel ve kare düzlemlı Cu iyonları ile mümkün olabilir. Bu anlaşılabilir gibi gelmektedir çünkü, CuO_2 tabakası aynı sayıda katyonla çevrilmiştir, fakat T' nin kendisinden daha az T' ve en az T* anyon vardır. Böylece CuO_2 düzlemi T' yapıda daha elektronegatıf olabilir.



Şekil 5.13 Ln_2CuO_4 kristal yapısından türetilmiş bakır oksitli süper iletken kristal yapılar.

5.3.9 Elektron dopingli süper iletkenlerin önemi

Elektron dopingli süper iletkenlerin önemi ve YSSİ mekanizmasını anlamada etkisi aşağıdaki gibi olabilir. Her şeyden önce, hazırlanışı indirgenmiş atmosferde yapılabilir, ki bu da yüksek sıcaklık uygulamasına göre daha kolay olmakta ve vakum altında materyallerin hazırlanma metodu uygulanmaktadır. İkinci olarak, yeni

materyaller için mümkün araştırma sahası ikiye katlanmış durumda ve böylece yeni YSSİ sistemlerinin keşfi umulmaktadır. Üçüncüsü, oksitli süper iletkenlerin en ciddi dezavantajı, örneğin aşırı şekilde kısa eş uyum uzunluğu geliştirilebilir; şayet basit BCS bağıntısı

$$\xi_{BCS} = \hbar v_F / \pi \Delta_0 \quad (5.1)$$

olarak ele alınırsa. Burada ξ_{BCS} BCS teorisinde öne sürülen eş uyum uzunluğu, v_F Fermi hızı, ve Δ_0 , $T = 0$ 'daki süper iletkenlik enerji gap aralığıdır. Δ_0 dominant olarak T_c ile sınırlandığından daha büyük Fermi hızı olabilir ki bu da elektron dopingi için daha makul gibidir.

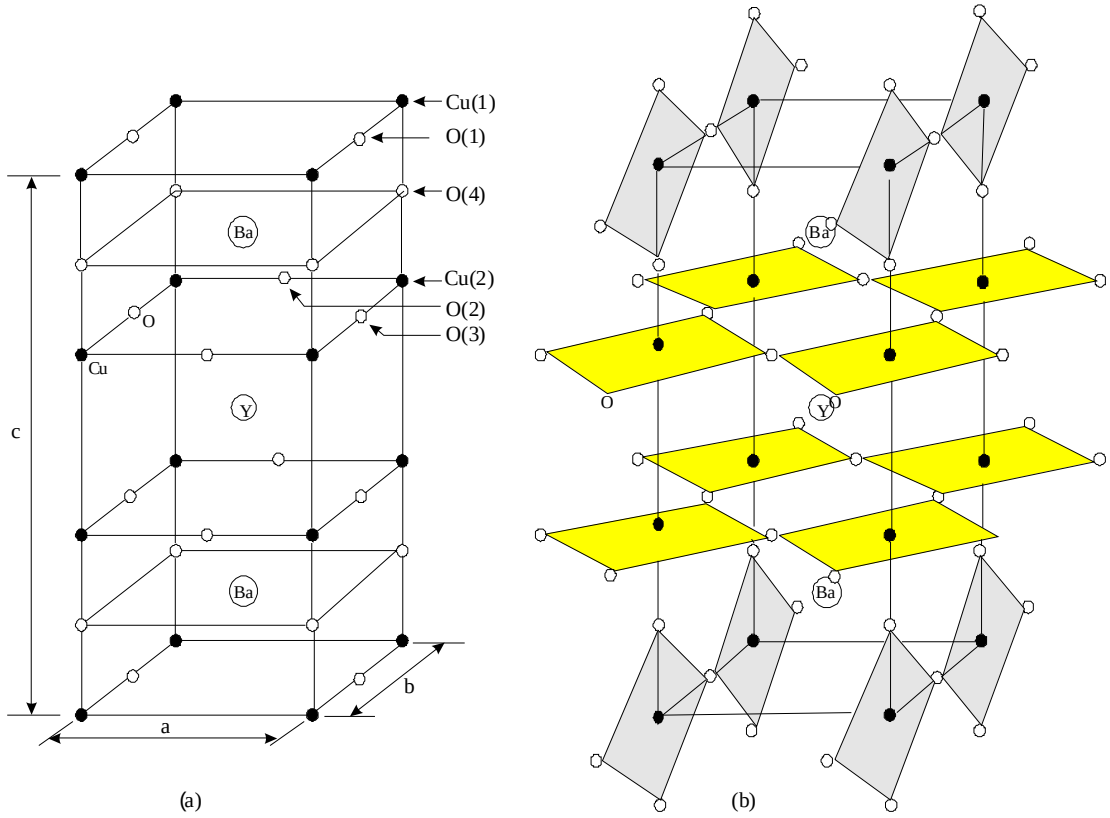
Bir $(Nd_{0,925}Ce_{0,075})_2CuO_4$ tek kristali üzerinde H_{c2} ölçümlerinden Δ_0 değerlerinin ab düzlemi boyunca 7 nm ve c-ekseni boyunca 0.31 nm olduğu rapor edilmiştir, ki bu daha önceki değerlerin hol dopingli T fazında $(La_{0,925}Sr_{0,075})_2CuO_4$ kristalinde yaklaşık olarak 3 nm olarak bulunmuştur. C-ekseni boyunca eş uyum uzunluğu da yine çok kısa olarak ortaya çıkmaktadır.

5.3.10 İtiryumlu Süper İletkenlerde ($YBa_2Cu_3O_7$) Elektronik Yapı

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ küçük x değerlerinde tetragonal faz yapısındaiken bir anti ferromanyetik yalıtkandır ve büyük x değerlerinde ortorombik yapı fazındaiken ise süper iletken metalik yapıdadır. İki faz arasındaki geçiş CuO_x zincir kısımların yönelimleriyle ve BaO tabakalarının dielektrik perdelemeleriyle kontrol edilmektedir. Ortorombik fazda zincirlerden holler CuO_2 düzlemlerine transfer olurlar ve süper iletkenliğe geçiş sıcaklığının ölçütü O 2p holler yoğunluğunun fonksiyonu olmuş olur. CuO_2 düzlemlerindeki Cu momentlerinin yerleşmesiyle tetragonal fazdaki anti ferromanyetik düzen meydana gelmiş olur. Bu spinler arasında meydana gelen iki boyutlu çiftlenme anormal derecede güçlüdür. En yakın komşu düzlemler arasındaki etkileşme yeterince güçlüdür ve bu nedenle iki düzlemler spinler Neel sıcaklığının üzerinde bile yüksek derecede etkileşmeye devam ederler. Düzlemlerde O 2p holler yoğunluğu yeterince yükseldiğinde uzun sıra düzen bozulmaktadır. Öbür taraftan, Cu momentlerinin hali hazırda varlıklarını sürdürdükleri ve metalik fazda etkileşmeye devam ettiklerine dair ip uçları da mevcuttur.

5.3.11 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ kristalinde manyetik ve elektronik korelasyon

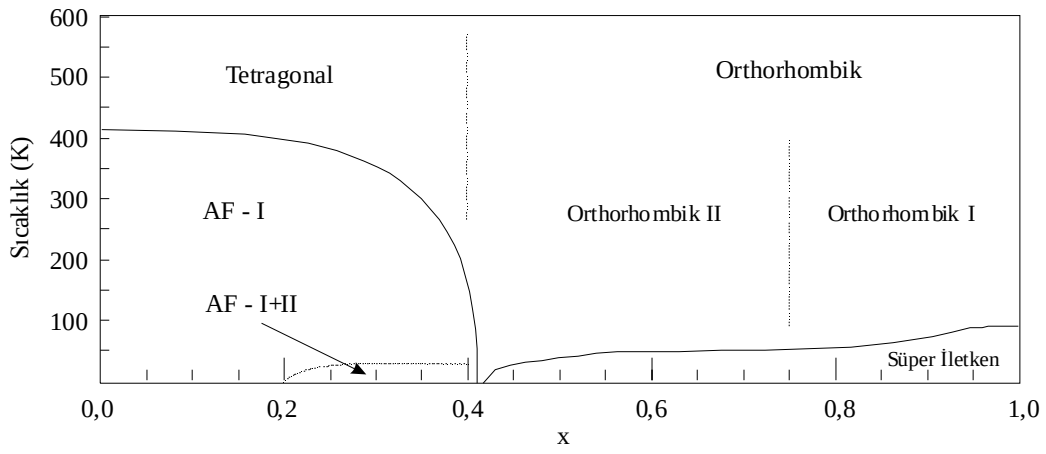
Elektron çiftlenim mekanizmasının oluşumunu sağlayan bakır oksit tabakalı süper iletkenler için teorikçilerin bir anlaşmaya varmalarından önce (veya problem için gerekli temel fiziği kapsayan Hamiltonien üzerinde bile), normal halde bu materyallerin elektronik ve manyetik yapılarına gerçek bir şekil atfedilmelidir. Şimdi genel kabul şudur ki, doğal olmayan süper iletkenlik için kritik yapısal eleman CuO_2 düzlemidir. Bu yapıda her en yakın komşu bakır atomları arasında oksijen köprüsüyle oluşturulan karesel örgü Şekil 5.2'deki gibi oluşmaktadır. İlk bakır oksitli süper iletken olarak elde edilen $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}(\text{Ba})\text{O}$ tabakaları arasında sadece CuO_2 tabakaları ihtiva ederler. 90 K'lık kritik sıcaklığa sahip $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'de ise her birim hücre iki CuO_2 artı içinde oksijen köprüleri olan ve bakırları sadece bir doğrultu boyunca paralel CuO zincirleri yapan Cu tabakaları bulunmaktadır (Şekil 5.14). CuO zincirlerinin bulunması zincir boyunca a 'dan daha büyük b parametresinin oluşmasına yol açar ve böylece Ortorombik yapı meydana gelmiş olur. Zincirlerden tüm oksijen atomları çıkarıldığında tıpkı $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 'da olduğu gibi tetragonal yapıya dönüşüm olur ve bu durumda materyal anti ferromanyetik yalıtkan haline gelir. Süper iletkenlik bileşikte gerilme ikizlenmeye sebep olur; zincir yönü komşu domainler arasında (110) da 90° değişebilir



Şekil 5.14 (a) Ortorombik bir YBa₂Cu₃O₇ kristalinde atomların yerleşimi. (b) Bu kristal yapıda Cu merkezli zincirlerin ve düzlemlerin oluşumu (CuO₂ düzlemleri).

Zincirlerin varlığı ve çift sınırlar, başlangıçta YBa₂Cu₃O₇'de yüksek sıcaklık süper iletkenlik geçiş sıcaklığı (T_c) ile ilgili özelliklerde bir hayli karışıklığa yol açmaktadır. Deneysel sonuçların seçkin bir analizinden açıkça anlaşılmıştır ki, T_c 'yi tayin etmede en etkili olan CuO₂ düzlemlerinde O 2p karakterli hollerin yoğunluğudur. Hol yoğunluğu, CuO zincir tabakasında ortalama oksijen katkı miktarını belirleyen x, tarafından kontrol edilmektedir ve miktarı aynı zamanda bu kısımdaki oksijen düzenlenmesini sağlamaktadır. Hollerin zincirler ve düzlemler arasındaki dağılımı, BaO tabakalarında yer değiştirmelerle elektrostatik olarak kararlı hale gelmektedir. Dahası, O 2p hollerinin varlığında, yeterince delille anlaşılmıştır ki, düzlemlerdeki Cu atomları +2 değerinde kalmaktadırlar (her Cu başına bir 3d holü) ve komşu Cu momentleri arasındaki spin-spin etkileşimleri metalik fazda belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadırlar.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ kristaline ait deneysel olarak elde edilen faz diyagramı Şekil 5.15’de görülmektedir. Bileşiğin tetragonal fazında anti ferro-manyetik yalıtkan özellik görülmekeyken, örgü ortorombik yapıya dönüştüğünde metalik süper iletkenlik özellik ortaya çıkmaktadır. Faz diyagramını anlamak için, kristalleşme, elektronik ve manyetik yapılar arasındaki ilişkilere göz atmak gerekir. Önce kristal yapının oksijene bağlı bazı önemli özelliklerine, sonra x ile elektronik yapıdaki değişimlere kısaca bakılacak. Daha sonra da manyetik düzen ve korelasyon tartışılacaktır.



Şekil 5.15 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bileşiği için elde edilen deneysel faz diyagramı. Katkı miktarı x 'e bağlı faz sınırları numune hazırlanmasına ve uygulamaya bağlıdır.

5.4 Kristal yapının oksijene bağılılığı

$\text{Cu}(1)\text{-O}_x$ zincirlerinin doldurulması ve düzenlenmesi, valans bant hallerinin doldurulmasını kontrol eder ve böylece $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bileşiğinin elektronik ve manyetik özelliklerini kontrol ederler. Bakır bu durumda enerjik olarak çizgisel 2 katlı boyutlu veya düzlemsel 4 kat boyutlu oksijen koordinatlarıyla çevrilmiş olur. Bir 4 katlı koordinatlanmış bakır, örneğin CuO_2 düzleminde $\text{Cu}(2)$ 'nin yanında tepe oksijeni $\text{O}(1)$ gibi bir veya iki fazla oksijen komşu mesafeliğine katlanabilir, fakat 3 katlı koordinasyon nadirdir. Bu gözlemleri kural olarak kabul edersek, açıktır ki, keyfi x değeri için $\text{Cu}(1)$ düzlemlerindeki oksijen 2 ve 4 katlı koordinatlanmış $\text{Cu}(1)$ sayısını maksimuma getirmek için zincir düzlemlerinde yığılacaktır. Eğer tabakadan tabakaya zincirlere yönelimsel eş fazlı iseler kristal ortorombik yapıda olacaktır, öte yandan küçük x 'de zincir kısımlar daha fazla kısalacak ve ayrılacaklardır. Yönelim tabakalar arasında veya tabaka dahilinde olacak ve sonuçta ortalama simetri tetragonal olacaktır.

Dolu veya boş zincirler yüklü olabileceğinden bunlar birbirlerini itmeye meyilli gibidirler. Sonuçta dolu ve boş zincirlerin bir seti, kendi kendilerini düzenli bir desen içinde tutmaya meyilli olacaklardır. Alternatif olarak dolu ve boş zincirleri ihtiva eden ara x değerinde elektron ve x -ışınları saçılması ölçümleriyle dominant düzen tipi gözlenmiş ve a -ekseni boyunca çift birim hücre tespit edilmiştir. Bu sonuçları teyit eden teorik model hesaplamalarında iki farklı ortorombik faz vardır: Orto I, dolu zincirleri artı kusurları kapsar. Orto II, çiftlenmiş hücreler fazını kapsar. Orto II fazındaki x denge genişliği, numuneye uygulanan sürece bağlıdır (tavlama sıcaklığı ve oksijen kısmi basıncı).

Oksijen atomları boş zincire ilave edildiğinde bunlar $\text{Cu}(1)$ komşularından talep ettikleri yükün sadece yarısını elde edebilirler. Böylece, holler zincirlerde oluşturulmuş olmalı veya gerilerinde hol bırakarak düzlemlerden zincirlere elektron transfer edilmiş olmalıdır. Düzlemlerden zincirlere elektron transfer edilmesi $\text{Ba-O}(1)$ tabakası boyunca elektrik alanını değiştirir. Düzlemden zincire yük transferi esnasında Ba ve $\text{O}(1)$ atomları c -ekseni boyunca Δz (Ba-O) miktarı kadar birbirlerinden uzakta yer almaktadırlar ve bu ayrıklık ortorombik fazdaki x 'in artışıyla kuvvetle kısıtlanmaktadır. Buna göre, $\text{Ba-O}(1)$ tabakası yük transferinden kaynaklanan elektrik alandaki değişmeyi

perdelemek üzere bir dielektrik gibi etkin olmaktadır. Tetragonal fazda Ba-O(1) ayrıklığı x ile çok az değişim gösterir ki bu da çok az yük transferi meydana gelmiş demektir. Sonuçta, düzlemlerdeki hol yoğunluğundaki değişim, tetragonalardan ortorombiğe geçiş yolunda bir adım gibi olmaktadır.

5.4.1 Bakır Oksitli Süper İletkenlerde Bakırın Genel Yük Hali

Atomik bakır $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 = [Ar] 3d^{10} 4s^1$ elektron konfigürasyonuna sahiptir ve katı halde $4s^1$ elektronu en zayıf bağlı olanıdır. La_2CuO_4 'de iyonlardaki yapı valansı La^{+3} ve O^{-2} olarak düşünülebilir fakat Cu^{+2} iyonumuz da var. Buna göre bakır iyonu için $3d^9$ elektron konfigürasyonu olmalıdır. $3d^8$ ihtiva eden az bileşik vardır ancak birbirlerine yakın özellikte olan perovskite $LaCuO_3$ ve $LaSrCuO_4$ bileşiklerinde Cu, +3 değerlidir. Burada ikincisi K_2NiF_4 ve La_2CuO_4 ile aynı yapıdadır. Kapalı kabuk $3d^{10}$ elektron konfigürasyonu bileşiklerde Cu_2O (Cuprate) gibi bulunmaktadır.

La_2CuO_4 bir yarı iletkenidir fakat yeterince Sr ile katkılандırıldığında bir metal haline gelir. Burada Sr^{+2} iyonları La^{+3} iyonlarından bir elektron daha az bıraktığından akseptör (alıcı) olarak etkin olur. La ve O normal iyonik değerlerinde sırayla +3 ve -2 olmak üzere bakırın yapısal iyonik yükü $(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$ içinde Cu^{2+x} olur. Teorik hesaplamalar yükün gerçekte nerede olduğu hakkında fikir edinmeye yardımcı olur. Halen sadece yapısal Cu yükü değişime yatkındır ve dopingli materyal için bakırla ilgili olarak $(1-x)Cu^{+2}$ ve xCu^{+3} yazılmaktadır.

$YBa_2Cu_3O_7$ bile dople değişen bir yük sistemine sahiptir. Yalıtkan $YBa_2Cu_3O_6$ düzlemlerde iki adet dörütlü koordinata sahip Cu^{+2} ve köşe çubuklarında bir tek ikili koordinatlı Cu^{+3} iyonlarına sahiptir. Öbür taraftan eğer yüklerin bakır iyonları arasında eşit olarak paylaşıldığı düşünülürse süper iletken $YBa_2Cu_3O_7$ 'de üç adet $Cu^{+2.33}$ iyonu var demektir ve hâla fazlalık yüklerin Cu iyonları tarafında kaldığı farz edilmektedir.

Aynı tip yük hesaplamaların diğerk bakır oksitli süper iletkenlere uygulanmasında bir çok durumlarda bakır iyonlarında benzer yapısal yüklerde ikiden fazla değerlik Çizelge 5.1'de ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle bu bakır oksitli metaller yapısal iyonik noktasından bakıldığında geleneksel metallerden farklılık arz eder.

Yoğun Madde fiziğinde karşılaşılan birçok kristal yapıyla karşılaştırıldığında yüksek sıcaklık süper iletkenlerindeki kristal yapılar karmaşıktırlar. Cu-O düzlemlerinin varlığı ve bunların üst üste yığılması bu düzlemlerdeki elektriksel iletkenlik nedeniyle süper iletkenliğin artmasında kritik bir rol oynamaktadırlar. Cu-O düzlemleri bir çok süper iletken grupları vardır ve bunların sınıflandırılması hemen birbirlerine bitişik bulunan bu düzlemlerle yapılmaktadır. (Bednorz ve ark., 1987)

Çizelge 5.1 Yüksek sıcaklık süper iletkenlerinden bazılarının listesi. Burada ideal kimyasal formüller için kaydedilen en yüksek T_c değerleri verilmektedir, n değerleri ise primitif hücredeki Cu-O düzlemleri sayısıdır.

Formül	T_c (K)	N	Notasyon	Kısa Notasyon
$(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$	38	1	La (n = 1)	214
$(La_{2-x}Sr_x)CaCu_2O_6$	60	2	La (n = 2)	--
$Tl_2Ba_2CuO_6$	0-80	1	2-Tl (n = 1)	Tl2201
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	108	2	2-Tl (n = 2)	Tl2212
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125	3	2-Tl (n = 3)	Tl2223
$Bi_2Sr_2CuO_6$	0-20	1	2-Bi (n = 1)	Bi2201
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85	2	2-Bi (n = 2)	Bi2212
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	3	2-Bi (n = 2)	Bi2223
$(Nd_{2-x}Ce_x)CuO_4$	30	1	Nd (n = 1)	T'
$YBa_2Cu_3O_7$	92	2	Y123	YBCO
$YBa_2Cu_4O_8$	80	2	Y124	--
$Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$	40	2	Y247	--
$TlBa_2CuO_5$	0-50	1	1-Tl (n = 1)	Tl1201
$TlBa_2CaCu_2O_7$	80	2	1-Tl (n = 2)	Tl1212
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	110	3	1-Tl (n = 2)	Tl1223
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	122	4	1-Tl (n = 2)	Tl1234
$(Nd,Ce,Sr)CuO_4$	30	1	-	T*
$(Ba_{0.6}K_{0.4})BiO_3$	30	1	-	BKBO

5.4.2 Bakır Oksitli Bileşiklerde Molekül Orbitaleri

Yapısal iyon yükleri önemli olmasına rağmen bakır oksitli süper iletkenlerinin yapısal iskeleti kuvvetli kovalent bağlı olan Cu-O düzlemleri önemli olmaktadır. Bu düzlemlerde kısa mesafeli Cu-O'lar iyonik değil kovalent bağlıdır. Cu-O'lardan oluşmuş dolu oktahedronların (CuO_6) bağlanmasını göz önüne alalım, 2p orbitalli oksijen iyonlarının çevrelediği 3d orbitalli bakır iyonları mevcuttur, yani 3d bakır orbitallerinden 2p orbitalli oksijen iyonlarına bağlanmalar vardır. Gerçekte düzlem içindeki Cu-O atomları arasındaki mesafe yaklaşık $1.9 \text{ \AA}$ iken tepelerdeki oksijenler ile $2.4 \text{ \AA}$ 'dur. Böylece düzlemlerdekilerle karşılaştırıldığında, tepelerdeki oksijenlerle geniş ölçüde bağlanmama durumu söz konusudur.

La ($n = 1$) yapısında bir Cu-O oktahedron için 17 tane orbital vardır. Bakırdan 3d orbitalinden beş tane; $d_{(x^2-y^2)}$, $d_{(z^2)}$, $d_{(xy)}$, $d_{(xz)}$ ve $d_{(yz)}$ orbitalleri oluşmaktadır. Tepelerdeki c-eksenindeki oksijenler (2Op) aynı birim hücreye, düzlemdeki en yakın iki oksijen atomu yine aynı birim hücreye ve diğer en yakın oksijen atomları da komşu birim hücreye aittirler. Düzlemdeki bu dört oksijen atomunun üçer tane p orbitali mevcut olup toplamda 12 tane orbital meydana gelmektedir. Böylece bakır ve oksijen orbitalleri toplamı 17 olmaktadır.

Burada düzlemde oluşan kovalent bağlar üzerinde duruyoruz ve moleküler orbitaller teorisinde daha sık kullanılan sezgisel yaklaşımı ele alıyoruz. Bunu yapmak için öncelikle düzlemsel p orbitalli iki oksijen atomunu bakır merkezli olarak yönlendirilmiş olarak alıyoruz. Komşusu olan oksijenlerle doğrudan σ bağına yöneldiği için, merkezdeki bakır atomunda sadece $d_{(x^2-y^2)}$ orbitalini kullanıyoruz. Böylece sadece $d_{(x^2-y^2)}$, p_x ve p_y orbitalleri ilk yaklaşım olarak kullanılır, diğer 14 orbital ise bunlara göre bağlanmama olarak göz önüne alınabilir. Burada uygulanmış olan prensip, orbitaller arasındaki maksimum etkileşimin, maksimum orbital kesişmesi şeklinde olmasıdır.

Şekil 5.16'da $d_{(x^2-y^2)}$ orbitalli bakır ile p_x ve p_y orbitalli oksijen atomlarının Cu-O düzleminde oluşturmuş olduğu etkileşimler görülmektedir. Bakırdaki orbitaller hep aynıdır ve yine oksijendeki orbitaller de a ve b yönlerinde aynıdır. Buna bağlı olarak

da birim hücrenin tekrarlanan uzunluğu ($= a$) olmaktadır. Böylece bu moleküler orbital diyagramında $k = 0$ veya Γ noktası Brillouin bölgesindedir. Orbitaller arasındaki bağlanma orbitaller aynı fazda olduğunda (şekildeki taralı kısımların kendi aralarında veya boş kısımların kendi aralarında birleştiklerinde) meydana gelmektedir. Anti bağlanma (anti bonding) zıt fazda orbitallerin birleşmesinden (taralı kısım ile boş kısmın birleşmesi) meydana gelir. Şekil 5.16. a'da bağlanma kadar anti bağlanma sayısı vardır ve neticede Γ noktasındaki moleküler orbital durumunda toplam bağlanma, bağlanmama (non bonding) durumu şeklinde ortaya çıkmaktadır.

Şekil 5.16. b'deki orbital faz diyagramında tekrarlama mesafesi, x ve y eksenlerinin her ikisinde de $2a$ olmaktadır, bu ise Brillouin bölgesinde M noktasına tekabül etmektedir. Cu-O düzlemi karesel bir örgüye sahiptir ve ilk Brillouin bölgesi ve bu bölgedeki Γ , X ve M özel noktaları Şekil 5.16 c'de görülmektedir.

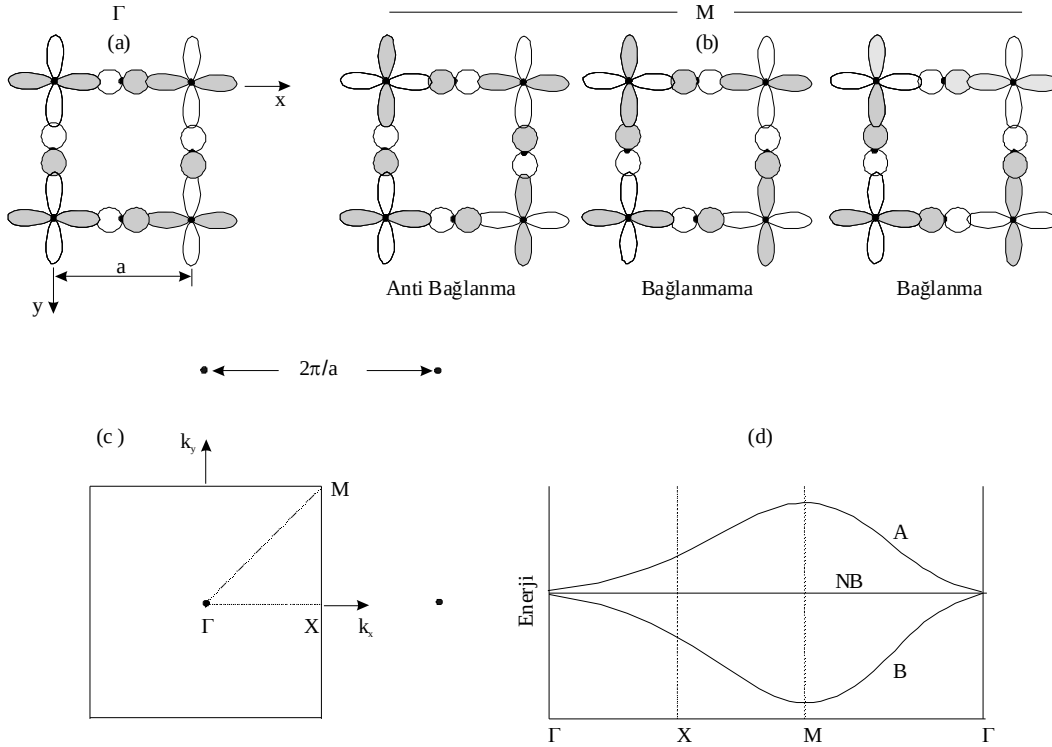
M noktasında üç farklı orbital tipleri çizilebilmektedir. Bağlanma orbitali (B) maksimum kesişmeyi temsil etmektedir ve en alçak enerji seviyesidir. Anti bağlanma (A) orbitali en az kesişmeyi temsil ettiğinden maksimum enerji seviyesidir. Sonuncusu bağlanmama orbitali (NB) bağlanma kadar bağlanmama orbitali kesiştiğinden atomik duruma göre az bir enerji farkıyla oluşmaktadır. Diğer 14 orbitali bağlanmama orbitali olarak ele alıp bunların enerjilerini k 'dan bağımsız kabul ediyoruz. Elbette π bağlanması da göz önüne alınmalıdır fakat bu σ 'ya göre daha zayıf olduğundan burada ihmal edilmektedir. Aynı zamanda oktahedron yapının alt ve üst uçlarındaki oksijenlerle (O_z) bağlanma da ilk yaklaşımda ihmal edilmektedir.

Şekil 5.16 d'de Brillouin bölgesinin indirgenemez sınırı civarında k 'ya karşı E 'nin değişim grafiği görülmektedir. Bağlanma, bağlanmama ve anti bağlanmama halleri bu grafiği görülmektedir. Açıklık olması bakımından esasında bağlanmama durumunda olan diğer 14 bant burada gösterilmemiştir.

Bu 17 orbital bandı içerisine ne kadar elektron koymalıyız? Cu, $3d^{10}4s^1$ konfigürasyon'undan 11 elektron sağlar. Her O atomu $2p^4$ konfigürasyon'undan 4 elektron sağlar ve böylece oktahedron kompleksinde 4 tane oksijen olduğundan toplam 16 elektron gelir. Son olarak da La^{+3} iyonlarından birim hücrede iki tane bulunduğundan 6 elektron da bundan gelir. Buna göre Cu-O moleküler orbitalinde toplam olarak $11 + 16 + 6 = 33$ elektron bulunmuş olur.

Özetlemek gerekirse, 17 tane orbital var, bunların her biri spin yukarı, spin aşağı

olmak üzere iki elektron alabilir, fakat toplamda 33 elektron vardır. Böylece en üst seviye haricinde diğer bütün haller doldurulmuş olmalıdır. Bu en üst bant Şekil 5.16 d' de görüldüğü gibi yarı doldurulmuş olan ve A ile gösterilen anti bağlanma orbitalidir. Bu orbitalin enerjisi şekilden de anlaşılacağı üzere k ile değişkendir. Şekle göre şu açıklamayı yapabiliriz; orbital Γ noktasından X noktasına kadar k ile işgal edilmiştir, yaklaşık olarak da X noktasından M noktasına kadar işgal edilmemiştir. Doldurulmuş haller E_F Fermi seviyesinin altında, doldurulmamış haller de E_F 'nin üzerinde yer almaktadır. (Sleight ve ark., 1975)



Şekil 5.16 a. Üstten bir Cu-O düzleminin görünümü, Cu $d_{(x^2-y^2)}$ ile oksijene ait p_x ve p_y orbitalleri arasındaki σ bağlanmaları gözükmemektedir. Tekrarlama mesafesi a olup bağlanma Brillouin bölgesinde $k = 0$ veya Γ noktasına tekabül etmektedir. b. Aynı durum fakat burada Brillouin bölgesinde M noktasına ait orbitaller gözükmemektedir. c. Birinci Brillouin bölgesinde bir karesel örgüye ait ters örgünün (kesik çizgilerle gösterilen kısım) koyu çizgilerle çevrilmiş görünümü. Özel noktalar Γ , X ve M kesikli çizgilerle belirtilmiştir. d. Enerjinin k 'ya göre değişim grafiğinde bağlanma (B), anti bağlanma (A) ve bağlanmama (NB) orbitalleri görülmektedir. (Burns, 1992)

Atomik halde $2p^4$ O orbitalinden bir p elektronunun iyonizasyon enerjisi 3d Cu orbitalindekinden daha büyüktür. Böylece O'nin p orbitali eneji seviyesi bakımından (daha büyük bağlanma enerjisi) Cu'nin d orbitaline göre daha aşağıda olur. Buradan, orbital B bağlanması daha çok O p-tipi bağlanma, anti bağlanma A orbitali ise daha çok Cu $d_{(x^2-y^2)}$ tipi bağlanma şeklindedir. Bu sonuca göre bu tartışmanın önemli bir noktasına geldik; E_F civarında, iletkenlik bandının üzerinde, orbital karakteri en çok Cu $d_{(x^2-y^2)}$ tipindedir.

5.4.3 Kristallerde Manyetik Yapı ve Uyarılmalar

Tamamen indirgenmiş $YBa_2Cu_3O_6$ bileşiğinde düzlemlerdeki Cu(2) kısımları +2 valanslılığından dolayı manyetik momentlere sahiptirler fakat 2 katlı koordinatlanmış olan Cu(1) kısımları ise manyetik olmayan özelliktedirler. CuO_2 düzlemlerindeki bakır momentleri en yakın komşu değiş-tokuş etkileşmesi nedeniyle anti ferro-manyetik düzen oluştururlar ve düzlemler çifti Şekil 4.17'de görüldüğü gibi c-ekseni boyunca beraber çift oluştururlar. Manyetik Bragg pik yoğunluğu dalgalanan mıknatıslanmanın karesiyle orantılıdır, ki bu da ortalama spin $\langle S \rangle$ ile orantılı olmuş olur. Yapılan çalışmalarda deneysel olarak düşük sıcaklıkta

$$M = g\mu_B \langle S \rangle \approx 0.65\mu_B \quad (5.2)$$

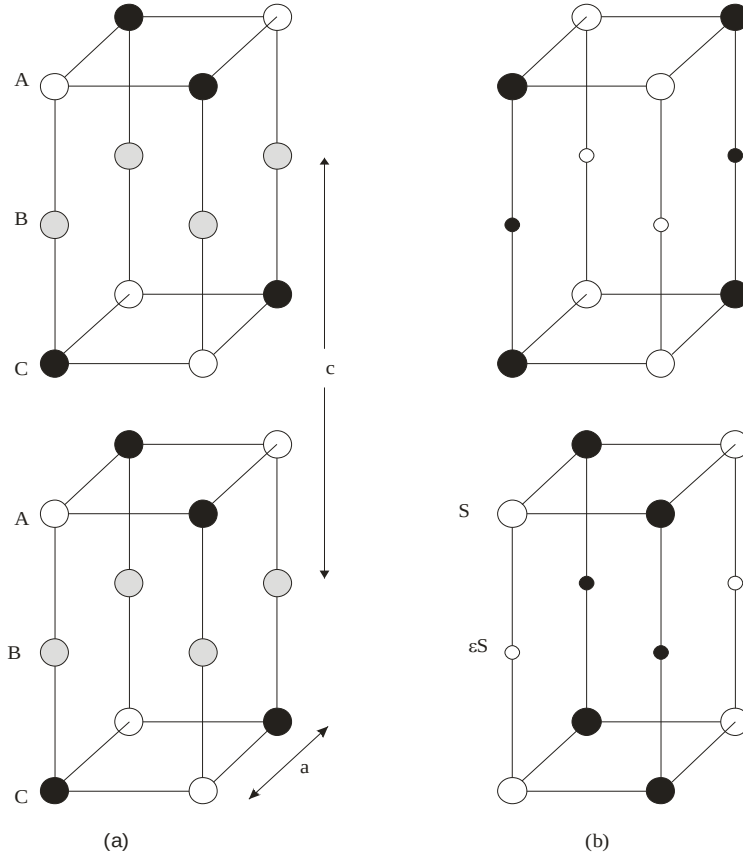
elde edilmiştir. Burada μ_B Bohr manyetonudur. Lande g çarpanının değerini Cu^{+2} iyonu spinini $-1/2$ için yaklaşık 2.2 alınırsa $\langle S \rangle \approx 0.30$ elde edilir. Aşağıda da tartışılacağı gibi, CuO_2 düzlemlerindeki manyetik etkileşme düzlemler arasındakilerden çok daha kuvvetlidirler ve yaygın olan inanış şudur ki, spin dinamiği iki boyutlu (2D) Heisenberg sistemlerine çok benzerlik arz etmektedirler. Spinin çok küçük olması nedeniyle kuantum doğrultmaları önemli hale gelir ve büyük bir sıfır-nokta spin dalgalanması umulur. Spin-dalga analizi spin- $1/2$ 'ye uygulandığında 2D Heisenberg modeli $\langle S \rangle = 0.30$ verir ki, bu da deneysel sonuçla iyi bir uyum içerisindedir. Böylece nötron saçılma sonuçlarına göre yaklaşık olarak $1 \mu_B$ değeri yerleşmiş manyetik momentlerle ve düşük sıcaklıklarda spin yönelimindeki dalgalanmalarla uyumludur.

Manyetik düzenin ısıya bağlılığı muon spin dönüşüyle oksijen miktarının

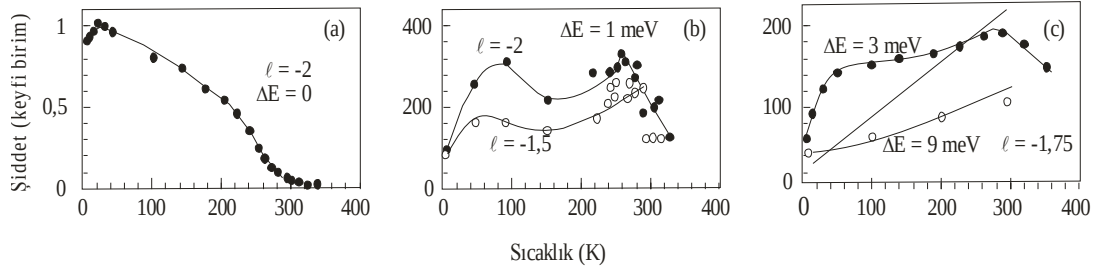
fonksiyonu olarak, nötron saçılması ve Cu nükleer kuantum rezonans (NQR) teknikleri ile incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.17’de görüldüğü gibi manyetik faz sınırlarıyla özetlenmiştir. Oksijen miktarı x ’in artmasıyla oksijen Cu(1) tabakasına girer ve bazı $\text{Cu}(1)^{+2}$ iyonları oluşturur. Oksijenin zincirler içinde yer almasıyla üstelik bazı hollerin oluşmasına da yol açılmış olur, fakat bunlardan çok azı CuO_2 düzlemlerine transfer edilmiş olurlar. Bu tartışma T_N ’nin (Neel sıcaklığı: Manyetik düzenin bozulduğu kritik sıcaklık) yüksek x aralığı boyunca yeterince yüksek olmasının gözlenmesiyle doğrulanmıştır, aksine $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ bileşiğinde çok küçük miktarda x uzun sıra düzeni bozmaktadır. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ’de manyetik düzen tetragonal-ortorombik faz sınırına ulaşıncaya kadar hareketli holler tarafından bozulmuyor. Manyetik $\text{Cu}(1)^{+2}$ iyonları II.tip yapıda Şekil 5.17 a’daki gibi engellenmişlerdir. Hund kuralına göre Cu(1) en yakın komşusu Cu(2) ile ferro-manyetik bir çift oluşturarak Cu(2) spinleri en yakın komşu düzlemlerin ferro-manyetik olarak sıralanmasına sebep olabilir. Cu(1) tarafında yeterince moment oluştuğunda II. tip yapı Şekil 5.17 b’deki gibi oluşmuş demektir. Ortalama Cu(1) spin, ortalama Cu(2) spinden çok fazla olmalıdır.

Nötron saçılmasıyla çalışmada $x \sim 0.35$ olan bir tek kristalde 40 K’nin altındaki sıcaklıkta aslında tip II’ye ait olan süper örgü yapısının olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın 40 K’nin altında düşmesiyle tip I’e ait pik şiddeti azalarak tip II’ye ait olanların yükseldiği gözlenmiştir. Tek kristal saçılması üzerinde daha ortak bir gözlem şöyledir, $x \geq 0.2$ için, sıcaklığın 30 K’nin altına düşmesiyle birlikte Şekil 5.18 a’daki gibi tip I manyetik Bragg pikleri azalmaya başlamaktadırlar, fakat yeni süper örgü pikleri ortaya çıkacak yerde iki boyutlu difüzyon saçılmasının olduğu anlaşılmıştır. Dahası, CuO_2 tabakalarından beklenen sıcaklık bağımlı spin-dalgaları ile oluşan bir düşük enerji elastik olmayan saçılma bileşeni Şekil 5.18 b ve c’deki gibidir. Manyetik Bragg şiddetinin azalmaya başladığı yerdeki sıcaklık aralığında düşük enerji saçılması bir maksimuma ulaşmaktadır ki, bunun düşük sıcaklıkta yönleri donan $\text{Cu}(1)^{+2}$ momentlerinin kritik dalgalanmasından kaynaklandığı farz edilmektedir. Benzer olarak, daha sonra yapılan bir manyetik alınganlık çalışması ortaya koymuştur ki, x ’in büyüklüğüyle tetragonal-Ortorombik faz sınırına kadar artan Curie benzeri bir katkı vardır fakat bu 20 – 30 K’nin altında kaybolmaktadır. Bir spin camsılık benzeri (spin-glass-like) düşük sıcaklık faz dönüşümü için delil Cu NQR ölçümlerinden elde edilmiştir. Katkı miktarı $x \geq 0.2$ için $\text{Cu}(1)^{+1}$ üzerinde yapılan NQR ölçümlerinde spin-

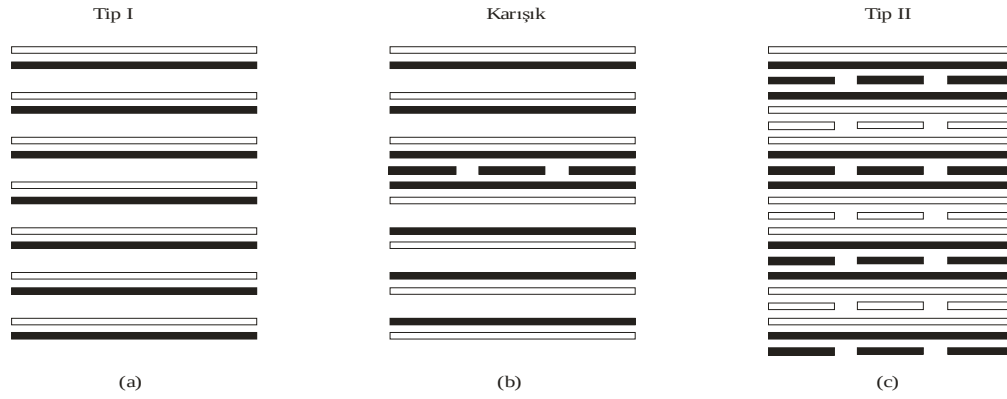
yankı yok olma oranı 20 K'de azalmaktadır. Düşük sıcaklıkta tek sınır piki gözlenmektedir. Eğer düşük sıcaklık manyetik yapısı tip II olsaydı tüm Cu(1) tarafı aynı sabit aşırı ince alanı görmeliydi ve Cu(1)⁺¹ piki ikiye bölünmeliydi. Bu durumda sadece bir bölünme gözlenmiştir, bu ölçüm numunesinde küçük miktarda Fe katkısı bulunmuştur, ki bu da Cu(1) tarafında yer değiştirmeye meyilli olmuştur. Manyetik Cu iyonlarının Cu(1) yerini almasıyla da tip II düzeni ihtiva edilmiş olur. Nd_{1+y}Ba_{1-y}Cu₃O_{6+x}'de tip II düzeninin gözlenmesi muhtemelen fazlalık Nd⁺³ iyonlarının Ba⁺² yerlerini almasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.17 a. YBa₂Cu₃O_{6+x} yapısı için x sıfır civarında iken spin yapısı. Açıklık olması için sadece bakır atomları gösterilmiştir. Gri dolgu daireler manyetik olmayan Cu⁺¹ iyonlarını temsil ederken siyah ve beyaz daireler Cu⁺² tarafındaki anti paralel spinleri temsil etmektedirler. b. Daha büyük x değerleri için ikinci tip spin yapısı görülüyor. B tabakasındaki ortalama ε kesri bir CuO₂ tabakasındaki spindir.



Şekil 5.18 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ kristalinde $Q = (1/2, 1/2, \ell)$ için elastik ve inelastik (elastik olmayan) manyetik saçılmanın sıcaklığa bağlılığı. a. $(1/2, 1/2, -2)$ 'de Elastik Bragg pik şiddeti. b. $(1/2, 1/2, -2)$ 'de $\Delta E = 1$ meV için inelastik şiddeti. c. $(1/2, 1/2, -1,75)$ 'de $\Delta E = 3$ ve 9 meV için arka planda doğrultulmuş inelastik şiddeti. Kesiksiz çizgilerle gösterilenler 200 K noktasındaki 9 meV için normalize edilmiş ve sıcaklığa bağlı hesaplanmış sonuçları temsil etmektedirler. (Tranquada ve ark. , 1989)



Şekil 5.19 Metin içinde tartışılan farklı manyetik yapılara ait şematik diyagramlar. Her çubuk, içerisinde Cu spinlerinin basit Néel düzenine sahip olduğu birer anti-ferromanyetik CuO_2 düzlemini temsil etmektedir. Siyah ve beyaz çubuklar anti paralel spinli tabakaları göstermektedir. Kırık çubuklar ise manyetik olarak düzenlenmiş $\text{Cu}(1)$ tabakalarını temsil etmektedirler. (Tranquada ve ark. , 1989)

Delil gösteriyor ki, $\text{Cu}(1)^{+2}$ momentleri düşük sıcaklıkta aynı yolla düzen almazlar, fakat tip II yapısının koherent düzenini göstermezler. Eğer rasgele $\text{Cu}(1)$ tabakaları yerel tip II yapısıyla düzlemlerle çiftlenirse tip I ve tip II yapılarının bir karışımını oluşturabilir. İzole edilmiş tip II tabakaları Bragg saçılmasından daha ziyade difüzyona katkıda bulunabilir ve bunların varlığı tip I süper örgü piklerine katkıda bulunarak CuO_2 sayılarını azaltabilir. Cu NQR sonuçlarına uygun olarak çoğu $\text{Cu}(1)^{+1}$ tarafları aşırı ince alan görmeyebilir.

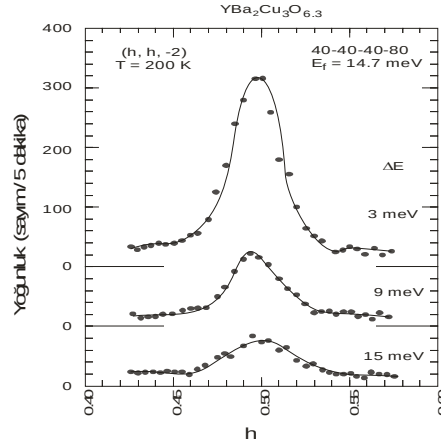
Klasik bir anti ferro-manyetik sıfır sıcaklıkta kusursuz Néel düzenine sahip olabilir. Sınırlı bir sıcaklıkta sıfır sıcaklıktaki yönelimleri etrafında dalgalanma yaparlar, ve bu dalgalanmalar harmonik spin dalgalanmaları teriminde analiz edilebilirler. Kuantum mekaniksel olarak bir anti ferro-manyetikte $T = 0$ 'da bile spin dalgaları

mevcuttur ve bu durum spinlerin sıfır nokta dalgalanmasını temsil eder. En yakın komşu Heisenberg modeli, spin-spin etkileşmesi için Hamiltonian

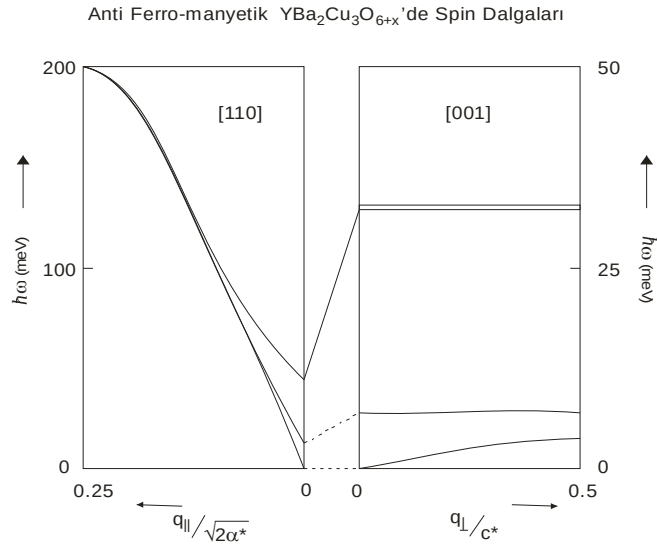
$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j \quad (5.3)$$

olarak yazılabilir. Burada toplam, en yakın komşu çiftleri üzerinden yapılmakta ve J değiş-tokuş enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Hamiltonianın köşegen açılımı spin-dalga enerjisi $\hbar\omega$ için dalga vektörü ölçülen manyetik Bragg noktasına göre q 'nün bir fonksiyonu olarak, dağınım bağıntısını verir. Küçük q için dağınım $c = \omega/q$ hızında değiş tokuş enerjisi J ile orantılıdır ve çizgiseldir. Böylece inelastik nötron saçılmasıyla ölçülen spin-dalga dağılımının eğiminden spinler arasındaki çiftlenim gücü tanımlanabilir. P. W. Anderson ilk defa CuO_2 düzlemleri içindeki yakın komşu bakır atomları arasındaki olağan üstü kuvvetli olan süper değiş tokuş etkileşmesine dikkat çekti ve manyetizmanın iki boyutta olduğunu gösterdi. Bu yorumlar başlangıçta La_2CuO_4 üzerinde yapılan nötron saçılması çalışmalarıyla desteklendi. İki boyutlu bir sistem için, saçılma tesir kesiti düzleme dik momentum transferine bağlı değildir, böylece ters örgü uzayında Bragg noktaları Bragg çubuklarıyla yer değiştirebilir. Şekil 5.20, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ için ters örgü uzayında ($hh\ell$) bölgesini göstermektedir, CuO_2 tabakasından anti ferro-manyetik saçılma taranmış çizgilerle gösterilmektedir. Karelerle gösterilen noktalarda T_N 'nin altında gözlenen Manyetik Bragg çizgileri gösterilmektedir. Farzı muhal CuO_2 düzlemi içindeki en yakın komşular arasında spin dinamiğine değiş tokuş enerjisi $J_{\parallel}$ hakimdir, umulabilir ki 2D çubuğundan uzakta, $[hh0]$ doğrultusunda, q taraması yapıldığında spin dalgaları enerjisinde adım adım bir artış Şekil 5.20'de gözlenebilir. Bir inelastik nötron saçılma deneyinde enerji transferinde $\Delta E = \hbar\omega$ alınır ve A taraması yapılırsa spin dalga piki $q_{\parallel} = \pm\omega/c$ olarak gözlenmelidir. Burada $q_{\parallel}$, q 'nün çubuğa dik bileşenidir. Bu taramalarda $\Delta E = 3, 9, \text{ ve } 15 \text{ meV}$ 'tur, ölçüm alınan tek kristalde $x \sim 0.3$ ve bunlarla ilgili grafikler Şekil 5.21'de görülmektedir. Çok büyük spin dalga hızı nedeniyle iki spin dalga piki çözülemez. Spektrometre çözümlemesini hesaba katarak, koyu çizgilerle gösterildiği gibi, kaba bir tahminle fitting yapılarak $J_{\parallel} = 80 \text{ meV}$ alınabilir. Spin-çift uyarılmalarının inelastik ışık saçılma deneyleri gösterir ki, $x \approx 0.0$ olan bir tek kristalde $J_{\parallel} \approx 120 \text{ meV}$ 'tur.

modlara karşılık gelmektedir. Parantez içerisindeki z 'nin değeri 0.28 olup c -ekseni boyunca Cu(2) tarafları arasındaki nn Cu(2) arasındaki göreceli ayrılma bağıntısıdır. Şekil 5.23, $\Delta E = 6$ meV enerji değerinde bazı değişik sıcaklıklarda $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \ell)$ doğrultusu boyunca elde edilmiş tarama sonuçlarını göstermektedir. Kesiksiz çizgi, spin-dalga teorisi kullanılarak ve spektrometre çözünürlük fonksiyonu hesaba katılarak elde edilen uyum (fitting) çizgisidir.



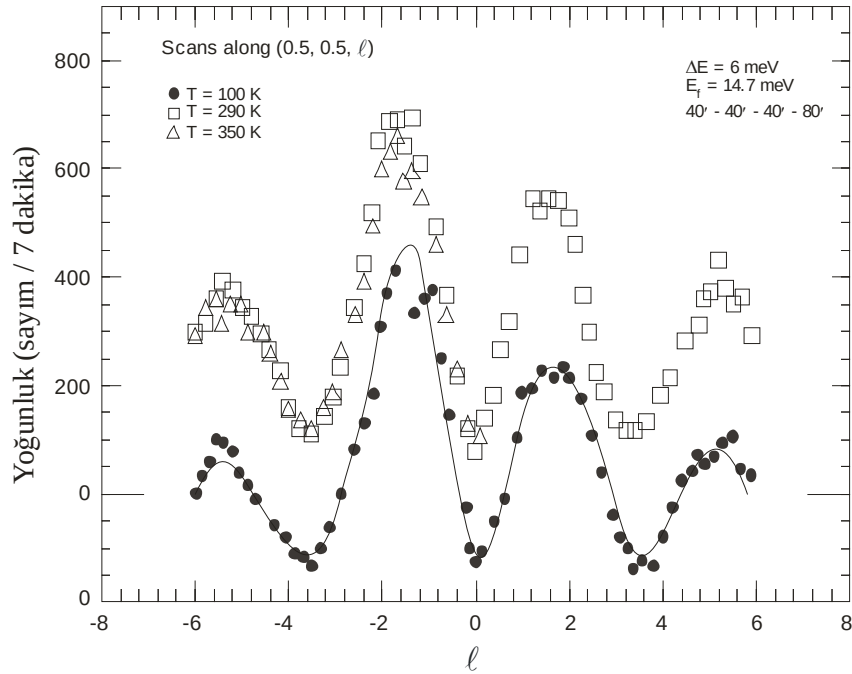
Şekil 5.21 200 K sıcaklığında bir $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ tek kristalinde Şekil 5.23'teki A tipi tarama için değişik birkaç ΔE enerji değeri için enine iki boyutlu manyetik sırt tarama sonuçları. Noktalar arasına uyum çizgisi yerleştirilmiş ve spin-dalga dağılımı spektrometrenin çözünürlük fonksiyonunda hesaba katılmıştır.



Şekil 5.22 $YBa_2Cu_3O_{6.3}$ 'de spin-dalga dağılımının şematik diyagramı. Dikkat edilirse, her iki panelde dört faktörü kadar değişiyor. Manyetik etkileşimin iki boyutlu tabiatı dağılımı $q_{||}$ boyunca çok büyük fakat $q_{\perp}$ boyunca oldukça zayıf olmaktadır.

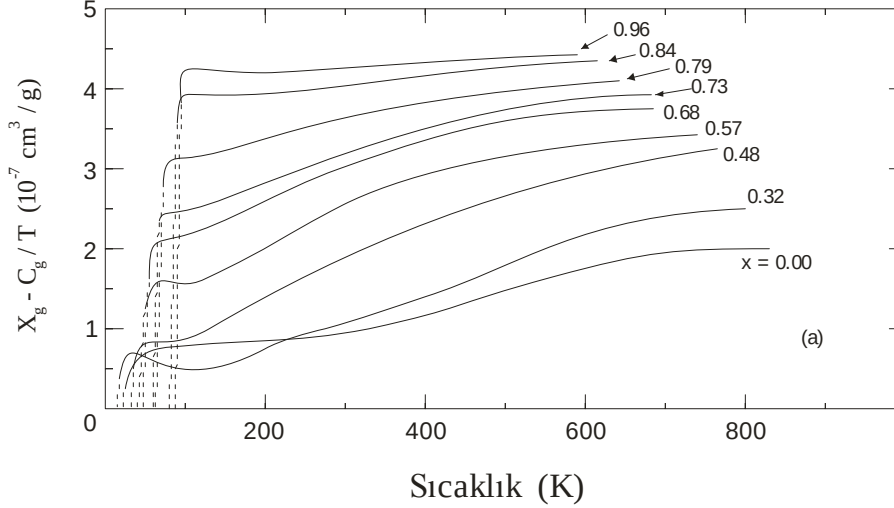
Modülasyonun faz ve genliği açıkça ortaya koyar ki, sadece akustik modları saçılmaya katkıda bulunmaktadır. Daha açıkçası, T_N sıcaklığının epeyce üzerinde halen yapı faktörü modülasyonu bulunmaktadır. Üç boyutlu düzenlenmenin noksanlığında ikili CuO_2 tabakaları bulunmaya devam etmektedirler. Optiksel modlar, $J_{\perp 1} \geq 2$ meV olmak üzere, en azından 30 meV değerine kadar gözlenmektedirler. $J_{\perp 2}$ ve değiş tokuş yönelime bağlılığı $10^{-4} \times J_{\parallel}$ mertebesine göre çok küçük kalmaktadır.

Metalik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ fazında manyetik momentlere ne olmaktadır? Yüksek enerjili spektroskopiler gösterir ki, Cu(2) atomlarının bütün x değerleri için +2 valans değerini korumaya ve manyetik özelliğini sürdürmeye devam ettiği farz edilmektedir. Değişik oksijen katkı miktarları için ölçülen sıcaklığa bağlı manyetik alınganlığı ve küçük bir Curi benzeri katkıyla düzeltilmiş sonuçlara ait grafikler Şekil 5.24’de görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda alınganlık iki boyutlu bir anti ferro-manyetik hariç, bir keskinliğe sahiptir ve bu anti ferro-manyetik ve metalik fazlar arasında bir sınır teşkil etmek üzere ortaya çıkmaktadır. Eğer manyetik momentler veya korelasyon aniden kayboluyorsa daha da şiddetli değişiklik ortorombik fazda beklenebilirdi.



Şekil 5.23 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ ’te B tipi taramada (Şekil 5.20) sabit $\Delta E = 6$ meV değerine göre iki boyutlu çubuk tarama sonuçları. İnelastik yapı nedeniyle modülasyon yapılmıştır. Spektrometre çözünürlük fonksiyonu etkisi nedeniyle şiddetlendirme $\ell = -15$ civarında olmaktadır. Data üzerinde çizilen kesiksiz çizgi metinde de tartışıldığı gibi uydurma (fitting) çizgisidir.

Buraya kadar düşük enerji için nötron saçılması sonuçları araştırmaları karışık olarak ele alınmıştır. Açıkça spin-dalga benzeri saçılma, son zamanların araştırmasında ortorombik fazda $x \sim 0.45$ ve $T_c \approx 15$ K olan bir kristalde geniş ölçüde gözlenmiştir. Öbür taraftan, bazı diğer kristallerde başlangıç ölçümlerinde daha yüksek oksijen konsantrasyonlarında bu negatif olarak elde edilmiştir. Diğer bir araştırmada ise, $|\hbar\omega| < 25$ meV’de $x = 1$ için toz numunede ihmal edilebilecek kadar az manyetik saçılma gözlenmiş ve bu da Cu atomlarının büyük çoğunluğunun manyetik olmadığı şeklinde yorumlanmıştır. Öbür taraftan bu yorum, manyetik saçılmanın çoğunun düşük enerjide olduğu yaklaşımı bu yorumda temel alınmıştır, halbuki spin-dalga teorisi gösteriyor ki, anti ferro-manyetik tetragonal materyal için spektrum yüksekliklerinin çoğu $\hbar\omega > J_{||}$ durumunda meydana gelmektedir. Bir kısa manyetik korelasyon uzunluğu veya spektral yükseklikteki yüksek enerjiye doğru kayma düşük enerjilerdeki negatif gözlemlerle açıklanabilir. Cu NMR ve NQR çalışmaları $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ’ deki Cu^{+2} spinlerinin etkileştiklerine dair deliller ortaya koymaktadırlar.



Şekil 5.24 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ ’te sıcaklığa karşı Curi-benzeri katkıyla değişik oksijen konsantrasyonlarına göre doğrultulmuş manyetik alınganlık değişim grafikleri.

5.5 Perovskiteler

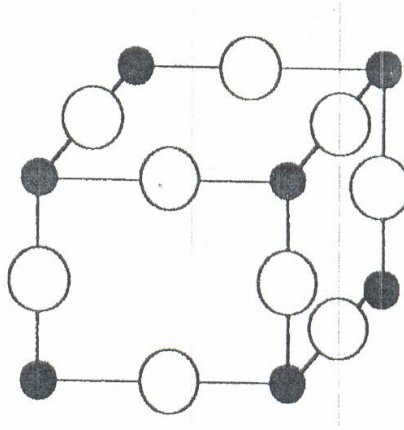
YSSİ hakkında bilinenlerin çoğu perovskitelerdir. Prototip bileşik BaTiO_3 , üç kristal formda ve örgü yapısında bulunur.

Çizelge 5.2: Kristal yapılar. Örgü parametreleri ve hacimleri Å

Kübik	$a = b = c = 4.0118 \text{ Å}$	$V = 64.57 \text{ Å}^3$
Tetragonal	$a = b = 3.9947, c = 4.0336 \text{ Å}$	$V = 64.37 \text{ Å}^3$
Ortorombik	$a = 4.009\sqrt{2} \text{ Å},$ $b = 4.0018\sqrt{2} \text{ Å},$ $c = 3.990 \text{ Å}$	$V = 2(64.26) \text{ Å}^3$

5.5.1 Kübik yapı

201 °C 'nin üzerinde BaTiO_3 kübik yapıdadır. Şekil 5.25'de görüldüğü gibi her birim hücrenin her köşesinde bir titanyum atomu, hücre merkezinde baryum atomu ve her kenarın orta noktasında oksijen atomu yerleşmiştir.



Şekil 5.25 BaTiO_3 perovskite kübik hücre yapısı. Köşelerdeki siyah noktalar titanyum, kenarların ortasındaki beyaz noktalar ise oksijeni temsil etmektedir.

Baryum, titanyum ve üç oksijen atomu aşağıdaki x, y ve z koordinatlarına karşılık gelir.

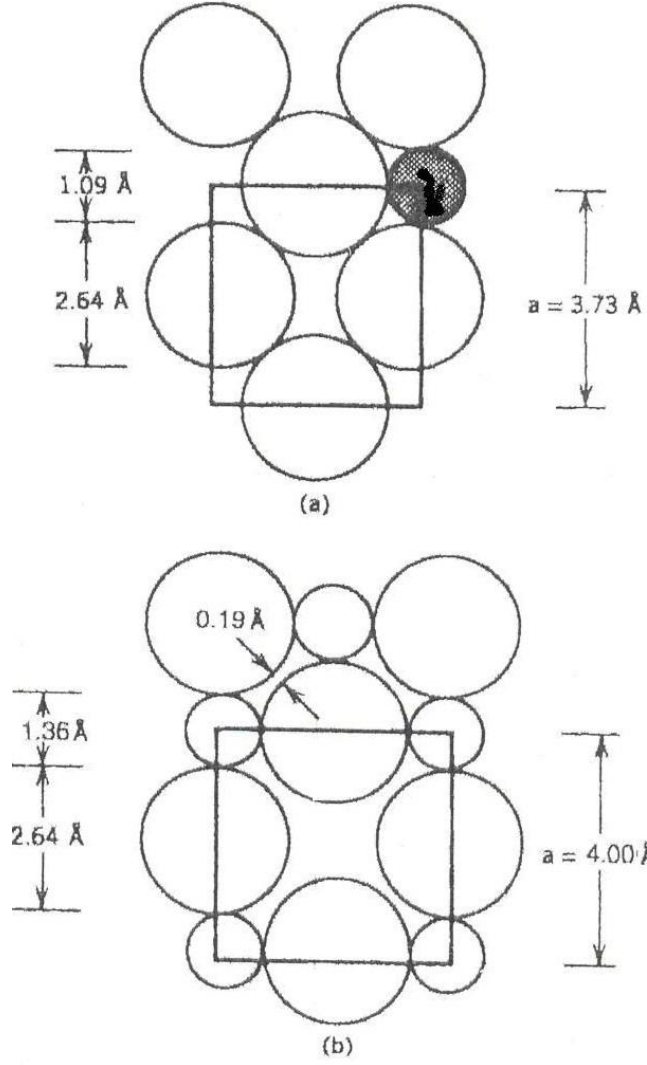
Çizelge 5.3: Bir Perovskite yapıda atomların koordinatları

Köşe : Ti	(0,0,0)	Tepede Titanyum
Kenar Ortası : O	$(0,0,\frac{1}{2}) ; (0,\frac{1}{2},0) ;$ $(\frac{1}{2},0,0)$	Kenarların orta noktalarında oksijenler
Cisim Merkezi : Ba	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	Merkezde Baryum

Merkezdeki Baryum 12 yakın komşu oksijene sahiptir. Dolayısıyla 12 kat koordinata sahiptir ve her köşedeki titanyum oksijenlerle 6 kat (oktahedral) koordinasyona sahiptir. (Bu kısımda z ekseninin dikey, x ve y eksenlerinin yatay yöneldiğini varsayacağız).

Genellikle katı hal fiziğinde perovskite yapıda; (0,0,0) orjin noktasına baryumu, titanyum köşelerde ve oksijenleri küp yüzeylerinin merkezlerine yerleştirilir. Bu yapı en iyi atomik boyutlarda anlaşılır. O^{-2} ile Ba^{+2} nin iyonik yarıçapları hemen hemen birbirine eşittir ve daha küçük olan Ti^{+4} iyonu ile oktahedral hollerle çevrili oksijenlerle mükemmel bir örgü oluştururlar.

Kapalı oksijen örgünün oktahedral holleri 0.545 Å yarıçapa sahiptir. Eğer bazı yerlerde hol varsa Şekil 5.26 a'da görüldüğü gibi $a = 3.73 \text{ Å}$ dur.



Şekil 5.26 Perovskite yapının $z=0$ düzleminde kesit görüntüsü. a. Oksijenler (geniş daireler) arasında ki oktahedral boşluğun ölçüsü. b. Geçiş iyonlarının (küçük daireler) oksijenleri itmesi.

Şekil 5.26 b'deki gibi her titanyum atomu oksijenle çevrelendiğinde örgü sabiti artar. Titanyum daha geniş bir atoma yerleştiğinde, örgü sabiti Çizelge 5.4'te görüldüğü gibi daha fazla genişleyerek, büyür.

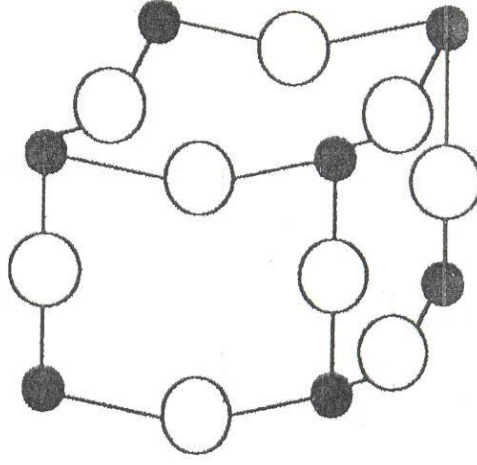
Çizelge 5.4 Geçiş metallerinin yarıçapları ile kafes örgü sabitleri

Geçiş Metali	Yarıçap, Å	Örgü Sabiti a , Å		
		Ca	Sr	Ba
Ti	0.68	3.84	3.91	4.01
Fe	-	-	3.87	4.01
Mo	0.70	-	3.98	4.04
Sn	0.71	3.92	4.03	4.12
Zr	0.79	4.02	4.10	4.19
Pb	0.84	-	-	4.27
Ce	0.94	3.85	4.27	4.40
Th	1.02	4.37	4.42	4.80

Baryum Ca ve Sr gibi daha küçük atomlarla yer değiştirdiğinde çizelge 5.4'ün 3. ve 4. sütunlarında görüldüğü gibi örgü sabiti değişir. Ca, Sr ve Ba toprak alkalileri önde gelen YSSİ yapılar olarak bilinirler.

5.5.2 Tetragonal yapı

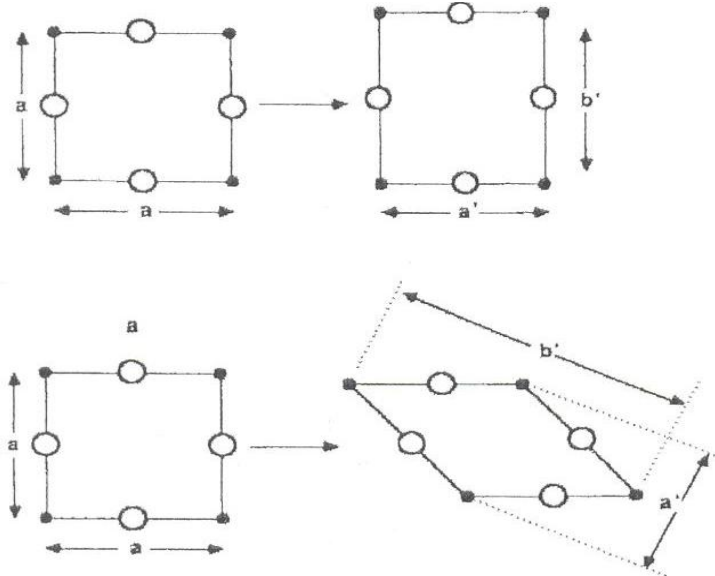
Oda sıcaklığında BaTiO_3 tetragonal yapıdadır ve kübik yapıdan sapması $(c - a) / \frac{1}{2}(c + a)$ olup %1 civarındadır. Atomların tamamı, kübik yapıda olduğu gibi aynı x, y koordinatlarına sahiptir. Fakat Şekil 5.27'de görüldüğü gibi z ekseninde birbirlerine göre yaklaşık olarak 0.1 Å kayma gösterirler. İdeal yapıdan sapmalar bu kesitte abartılmıştır. Ti-O-Ti kıvrılmaları şekil 5.27'de gösterilmiştir. Kıvrılmalar meydana gelirken Ti-O-Ti, Ti-O ve Ti-Ti arası mesafeler artış gösterirler. Bu etki titanyum atomlarının örgü yapılarını sağlamak için daha fazla yer edinmelerinden kaynaklanır. Aynı etkiyi YSSİ'liği sağlamak için Cu tarafından da sağlanır.



Şekil 5.27 Tetragonal perovskite hücre yapısındaki Ti-O katmanlarındaki büzüşme görülmektedir. Şekil 5.25 deki kübik yapıda katmanlar daha düz bir şekildedir.

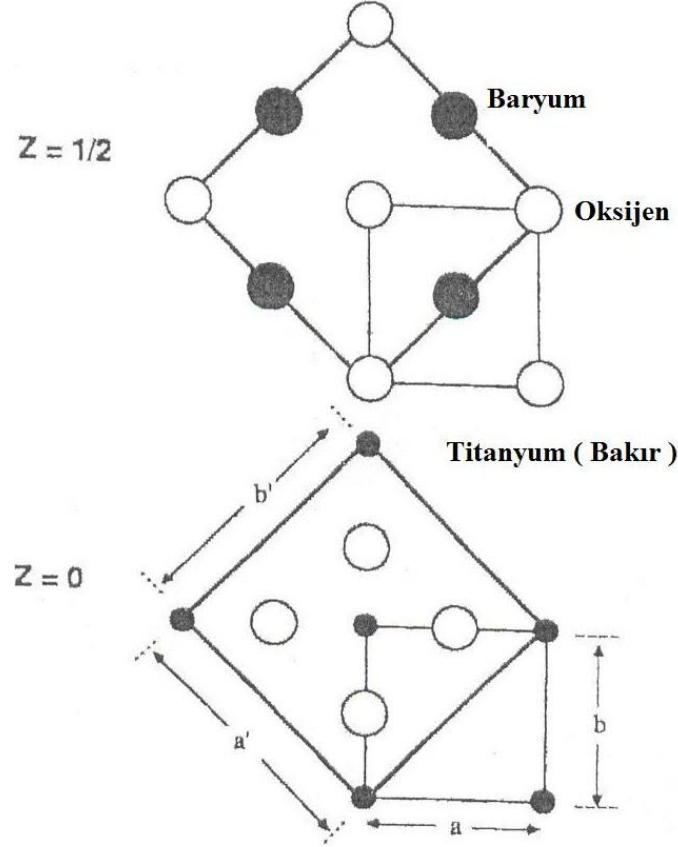
5.5.3 Ortorombik yapı

Tetragonal yapıdan Ortorombik yapıya bozunma için iki yol vardır. Birincisi Şekil 5.28’de gösterildiği gibi b ekseninin a eksenine göre daha fazla uzaması sonuçta dikdörtgenleşmesidir.



Şekil 5.28 İki boyutlu kare yapının Dikdörtgensel (üstte) ve Rombal (altta) tip bozunmaları

İkincisi ise şekil 5.28'in alt tarafında olduğu gibi köşegen ab karesel yüzeyinin bir kenarının uzayıp diğerinin sıkışarak rombohedral oluşmasıdır. İki köşegen birbirine diktir, orijinal eksene göre 45° dönmesiyle yeni ortorombik yapının a' , b' Şekil 5.29'daki gibi oluşur.



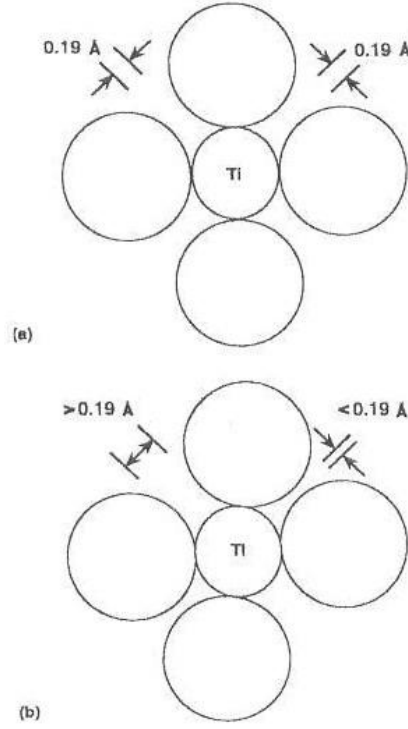
Şekil 5.29 Tek molekülli tetragonal birim yapının iki molekülli ortorombik yapıya 45° 'lik açıyla rombohedral genişlemesi. Atom pozisyonları $z = 0$ ve $z = 1/2$ katmanlarında gösterilmiştir.

Bu a' , b' örgü sabitleri, orijinal sabitlerden yaklaşık olarak $\sqrt{2}$ kat daha uzundur, dolayısıyla hücre hacmi de büyür. Bu tüm atomlar için geçerlidir. Baryum titanat 5°C altına soğutulduğunda yapı köşegen veya rombohedral yapıya dönüşür. Atomlar kübik yapıdaki gibi aynı z koordinatlarına sahiptirler, bu nedenle bozulma x ve y yüzeylerinde gerçekleşir. Tetragonal yapıdan değişim, anizotropideki yüzeyde

$$\% \text{Anizotropi} = \frac{100(b-a)}{\frac{1}{2}(b+a)} = \% 0.22 \text{ oran çoğu ortorombik bakır oksitli süper}$$

iletkenlerden daha düşüktür. Şekil 5.29'da görülüyor ki kübik yüzeydeki oksijen $z = 0$ yüzeyinde $0.19 \text{ \AA}$ 'de ayrılmaktadır. Rombohedral bozunma O-O ayrılmasını bir

doğrultuda artırıp diğerinde azaltmaktadır. Bunlar Şekil 5.30 a ve titanyumun yakın komşu konfigürasyonu Şekil 5.30 b'deki gibidir.



Şekil 5.30 Oksijenlerin (Geniş halkalar) a,b düzlemleri arasında değişimi. Perovskitenin Titanyum (küçük halka) atomunun oda sıcaklığında tetragonal konfigürasyonu a. Rombohedral dönüşüm b. düşük sıcaklık ortorombik yapısı

Bu düzenleme Titanyumun uygun örgü yapısına kavuşmasına yardım eder.

5.5.4 Düzlemsel temsil

Perovskitelerin yapısını izah etmenin diğer bir yolu da atomları yatay düzlemde dizilmiş gibi düşünmektir. Eğer şekil 5.25 ve şekil 5.27' deki E, F, C notasyonunu kabul edersek aşağıdaki şema oluşur.

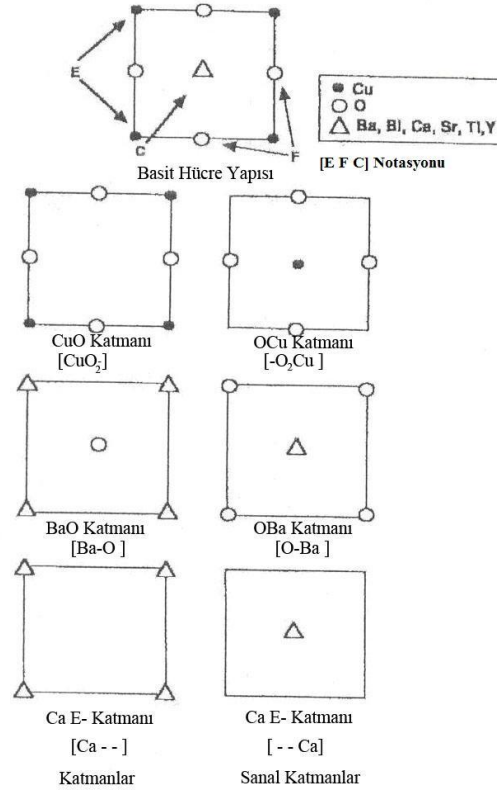
$Z = 1$ ise	TiO_2 -	Titanyum E, Oksijen iki F sitesinde yerleşir
$Z=1/2$ ise	O-Ba	Oksijen E, Baryum C sitesinde yerleşir
$Z = 0$ ise	TiO_2 -	Titanyum E, Oksijen iki F sitesinde yerleşir

$Z = 0, 1/2$ ve 1 yüksekliklerindeki yüzeyler bu notasyon ile etiketlenebilir. Böylece perovskitelerin yapısını tanımamız tamamlanmış olur. Benzer olayları bakır oksitli süper iletkenlerin yapısında da görürüz.

5.5.5 Perovskite tipi süper iletkenler

Oksit süper iletkenlerde Cu^{+2} iyonları perovskite'nin Ti^{+4} iyonlarının yerini alır ve çoğu durumlarda TiO_2 tabakaları CuO_2 tabakaları olarak muhafaza edilir. Çizelge 5.4'de gösterildiği gibi a, b yüzey sabitleri çoğu süper iletkende de böyledir.

Cu^{+4} değerlik alamadığı için $BaCuO_3$ bileşiği meydana gelemez. Ama bu valans konsantrasyonu Ba^{+2} 'nin üç değerlikli La^{+3} veya Y^{+3} gibi iyonlara oksijen konsantrasyonundaki düşmeden dolayı yerleşmesiyle gerçekleşebilir. Sonuçta her CuO_2 katmanına bir oksijen düşer. Her YSSİ eşsiz bir katman dizilişine sahiptir. Çizelge 5.3 göstermektedir ki perovskite'deki her atom üç tip dizilişten birine sahiptir. Farklı deyişle YSSİ'deki her atom z - eksenindeki yükseklikle uç $(0,0,z)$, yüzey; yüzey ortası $((0,0,z)(0, \frac{1}{2}, z)(\frac{1}{2}, 0, z))$ veya z ekseninin merkezde $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$ yer alır. Birçok bakır oksit bileşimi CuO_2 - ve $-O_2Cu$ şeklinde merkez ve uç bölgeler arasında oluştuğundan [EFC] notasyonu izahat açısından kullanılmaktadır. Benzer pozisyonlar Ba, O ve Ca katmanlarında şekil 5.31'deki gibi oluşur.



Şekil 5.31 YSSİ yapısında atomların katmanlardaki pozisyonları. Uç, yüzey ve merkez notasyonu [EFC]

YSSİ'leri hücre merkezinde σ_h ve yüzeyin üst noktasında σ_h diye adlandırılan dikey yansıma yüzeyine sahiptir. Atomların hücrenin yüksekliği z olan alt yarısında olanlar $1-z$ üst yarısında birbirini tekrarlar. Şekil 5.32'de z yüksekliğindeki bir CuO₂-yüzeyinin $1-z$ yüksekliğindeki yansıması görülmektedir. Başka bir deyişle Şekil 5.32'de ki Cu iyonları gibi hepsi birbiri üzerindeki dikey çizgilerde dizilirler.

Çizelge 5.5 : Oksitli süperiletkenlerin ve ilgili bileşiklerin ^a kristalografik karakteristikleri

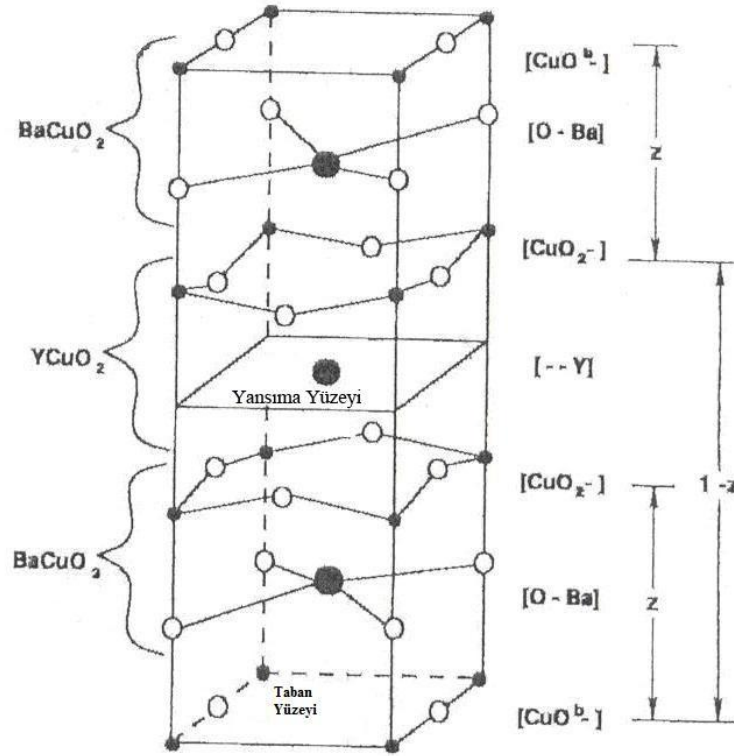
^a simetri kodları (kübik K, tetragonal T, ortorombik O, monoklinik M); tip (hizalanmış H, çapraz diziliş Ç); *a* ,b düzlemlerinde genişleme

(çapraz bükülme $\sqrt{2}$, süper kafes 5); kafes parametreleri (*a*₀ , *c*₀ tek katmanlı bileşik, ve *c*₀ her Cu iyonu için); % anizotropi; geçiş sıcaklığı T_c

^b % 40 Ba, La ile değiştirilmiştir.

^c % 50 Tl, Pb ile değiştirilmiştir.

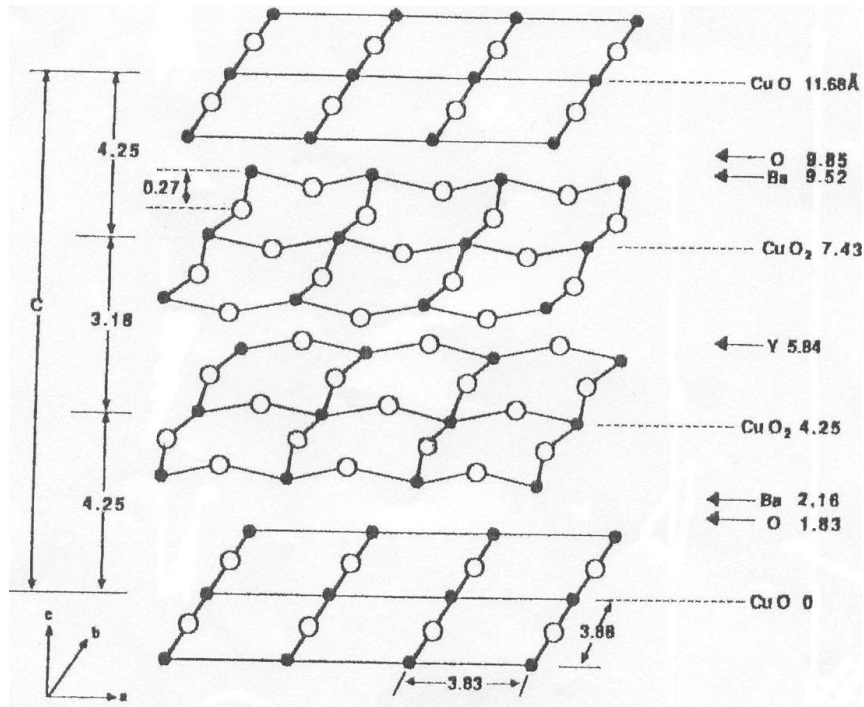
Bileşik	Kod	Simetri	Tip	Genişleme	Formül Ünitesi	<i>a</i> ₀ (Å)	<i>c</i> ₀ (Å)	<i>c</i> ₀ / <i>a</i> ₀	%Anizotropi	T _c (K)	Yorum
BaTiO ₃	-	K	H	1	1	4.012	4.012	-	0	-	T>200 °C
BaTiO ₃	-	T	H	1	1	3.995	4.03	-	0	-	20 °C
BaTiO ₃	-	O	H	$\sqrt{2}$	2	$4.013\sqrt{2}$	3.990	-	0.23	-	T< 5 °C
BaPbO ₃	-	K	H	1	1	4.273	4.273	-	0	0.4	
BaPb _{0.7} Bi _{0.3} O ₃	-	T	Ç	$\sqrt{2}$	4	$4.286\sqrt{2}$	4.304	-	0	12	
BaBiO ₃	-	M	H	$\sqrt{2}$	2	$4.335\sqrt{2}$	4.335	-	0.13	-	$\beta = 90.17$
Ba _{0.6} K _{0.4} BiO ₃	-	K	H	1	1	4.293	4.293	-	0	30	
La ₂ CuO ₄	0201	T	Ç	1	2	3.81	13.18	6.59	0	35	Sr katkılı
La ₂ CuO ₄	0201	O	Ç	$\sqrt{2}$	4	$3.960\sqrt{2}$	13.18	6.59	6.85	35	Sr katkılı
YBa ₂ Cu ₃ O ₆	0212	T	H	1	1	3.902	11.94	3.98	0	-	
YBa ₂ Cu ₃ O ₈	0212	O	H	1	1	3.855	11.68	3.89	1.43	92	
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	2212	O	Ç	$5\sqrt{2}$	20	$3.81\sqrt{2}$	30.6	7.65	0	84	
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	2223	O	Ç	$5\sqrt{2}$	20	$3.83\sqrt{2}$	37	6.17	0.57	110	
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	2201	T	Ç	1	2	3.83	23.24	11.6	0	90	
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	2212	T	Ç	1	2	3.85	29.4	7.35	0	110	
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	2223	T	Ç	1	2	3.85	35.88	5.98	0	125	
TlBa ₂ CuO ₅	1201 ^b	T	H	1	1	3.85	9.09	9.09	0	52	
TlBa ₂ CaCu ₂ O ₇	1212	T	H	1	1	3.85	12.7	6.35	0	80	
TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	1223 ^c	T	H	1	1	3.81	15.2	5.1	0	120	
TlBa ₂ Ca ₃ Cu ₄ O ₁₁	1234	T	H	1	1	3.85	19.0	4.75		114	
TlBa ₂ Ca ₄ Cu ₅ O ₁₃	1245	T	H	1	1	3.85	22.3	4.42		101	
HgBa ₂ CuO ₄	1201	T	H	1	1	3.86	9.5	9.5	0	95	
HgBa ₂ CaCu ₂ O ₆	1212	T	H	1	1	3.86	12.6	6.3	0	122	
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₈	1223	T	H	1	1	3.86	17.7	5.2	0	133	



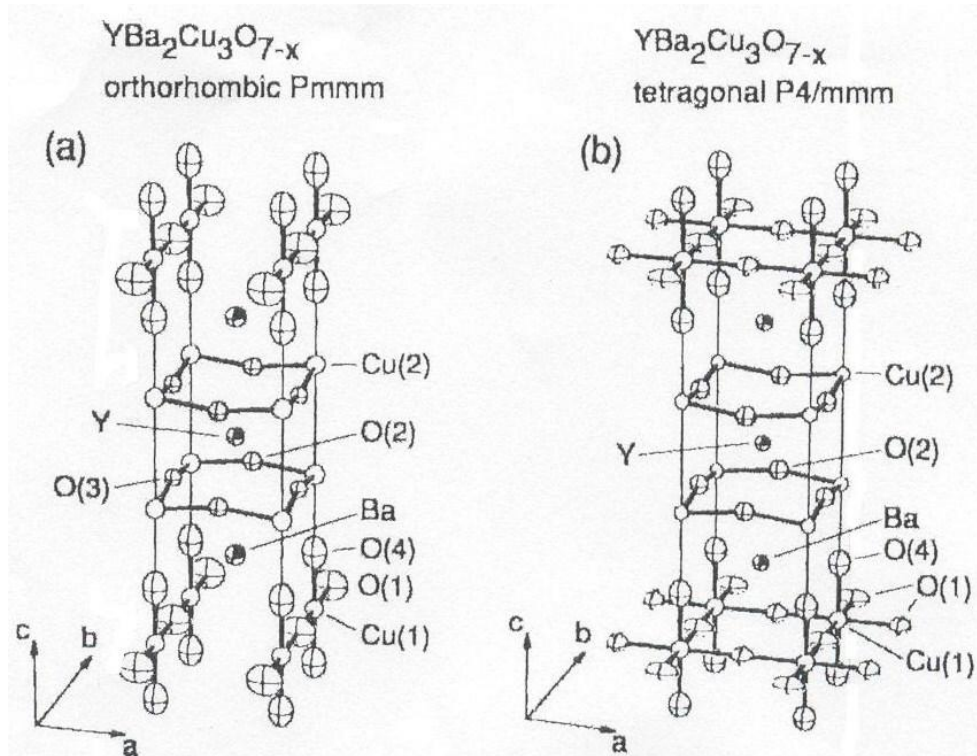
Şekil 5.32 Katman tipleri, yansıma yüzeyi ve moleküler gruplamayı gösteren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hücre yapısı

5.5.6 Hizalanmış $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Bazen YBaCuO veya 123 bileşiği olarak da anılan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bileşiği $T_c \approx 92\text{K}$ civarında ortorombik forma sahip bir süper iletkenidir. Şekil 5.32 atomların konumundan bir kesit, Şekil 5.33 bakır oksit tabakaları arasındaki düzeni ve Şekil 5.34 birim hücre hakkında daha fazla bilgi göstermektedir. Çizelge 5.6 ise atomların pozisyonları ve hücre boyutları hakkında bilgi verir. Perovskite türemişi olarak bilinen BaCuO_3 , YCuO_2 ve BaCuO_2 düşünülebilir ve bunlardan ikisi bir eksik oksijene sahiptir. Bu $c \approx 3a$ olduğunu ispatlar. Ancak onun düzlemsel yapısından bileşimini incelemek gerekir.



Şekil 5.33 Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ' nin katmansal şeması



Şekil 5.34 Süper iletken ortorombik (sol) ve süper iletken olmayan (sağ) tetragonal YBaCuO ' nun birim hücre çizimleri. Atomlar için termal titreşim elipsoidleri gösterilmektedir. Tetragonal yapıda oksijen atomları temel düzlem üzerinde tesadüfî dağılım göstermektedirler.

Çizelge 5.6 Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ birim hücresinde normalize atom pozisyonları

$$(a = 3.83 \text{ \AA}, b = 3.88 \text{ \AA}, c = 11.68 \text{ \AA})$$

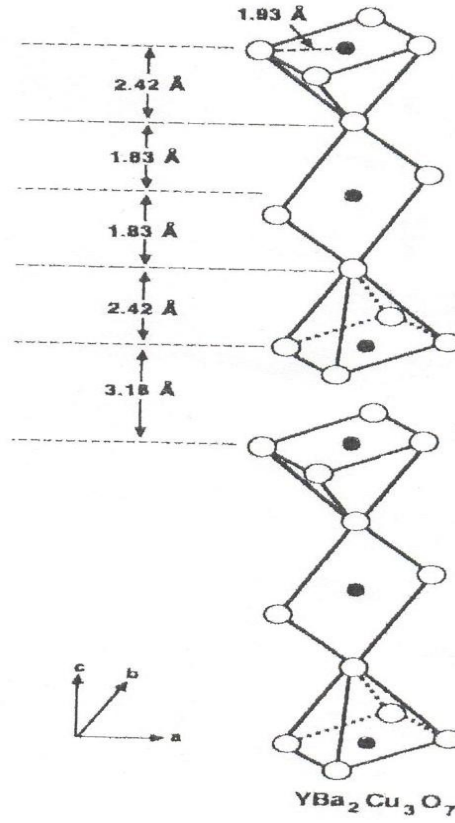
Katman	Atom	x	Y	z
[CuO-]	Cu (1)	0	0	1
	O (1)	0	$\frac{1}{2}$	1
		0	0	
[O – Ba]	O (4)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.8432
	Ba	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.8146
		0	0	
[CuO ₂ -]	Cu (2)	0	0	0.6445
	O (3)	0	$\frac{1}{2}$	0.6219
	O (2)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.6210
		$\frac{1}{2}$	0	
[- - Y]	Y	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
[CuO ₂ -]	O (2)	$\frac{1}{2}$	0	0.3790
	O (3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.3781
	Cu (2)	0	$\frac{1}{2}$	0.3555
		0	0	
	Ba	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.1854
[O – Ba]	O (4)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.1568
		0	0	
[CuO-]	O (1)	0	$\frac{1}{2}$	0
	Cu (1)	0	$\frac{1}{2}$	0
		0	0	

5.5.7 Bakır oksit düzlemleri

Şekil 5.33'den görmekteyiz ki Cu ve O içeren üç düzlem ve Y düzlemi Ba ve O içeren iki düzlem arasında sandviç gibidir. Atomlar iki CuO₂- düzlemi arasında sıkışmıştır ve aralarında Y düzlemi vardır. Üçüncü bakır oksit düzlemi zincir gibi – Cu – O – Cu – O – şeklinde dizilmişlerdir. Dizilim gayet düzdür çünkü bunlar σ_h yansıma düzlemine diktirler.

5.5.8 Bakır koordinasyonu

Her bakır iyonunun özelliklerini incelemek için YBaCuO 'nun düzlemsel yapısını incelemek gerekir. Şekil 5.35'de görüldüğü gibi bakır iyon zincirindeki ilk bakır kare düzlem koordinasyonlu, düzlemdeki ikinci ve üçüncü bakır beşgen piramitsel koordinasyonlu şekildedirler. Şekil 5.34' deki elipsoid atom pozisyonu, atom özelliklerinden termal titreşimi sağlamaktadır. Bu titreşim elipsoidin ölçülerine göre görelilik içermektedir.



Şekil 5.35 Ortorombik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'nin c- eksenine boyunca dizilen düzlemsel kare, piramit grupları ve tersine piramit şeklinde yığılması.

5.5.9 Yığılma kuralları

Atomlar, birbirlerini etkileyecek şekilde, diğer ortamlara çok yakın şekilde, düzlemlere yerleşirler. Sterik etkiler Ba (1.34 Å) ve O (1.32 Å) gibi büyük atomların bitişik katmanlar arasında aşırı yığılmalarını engellerler. Bir çok bakır oksitteki

yığılmalar aşağıdaki iki ampirik (deneysel) sonuca göre olur :

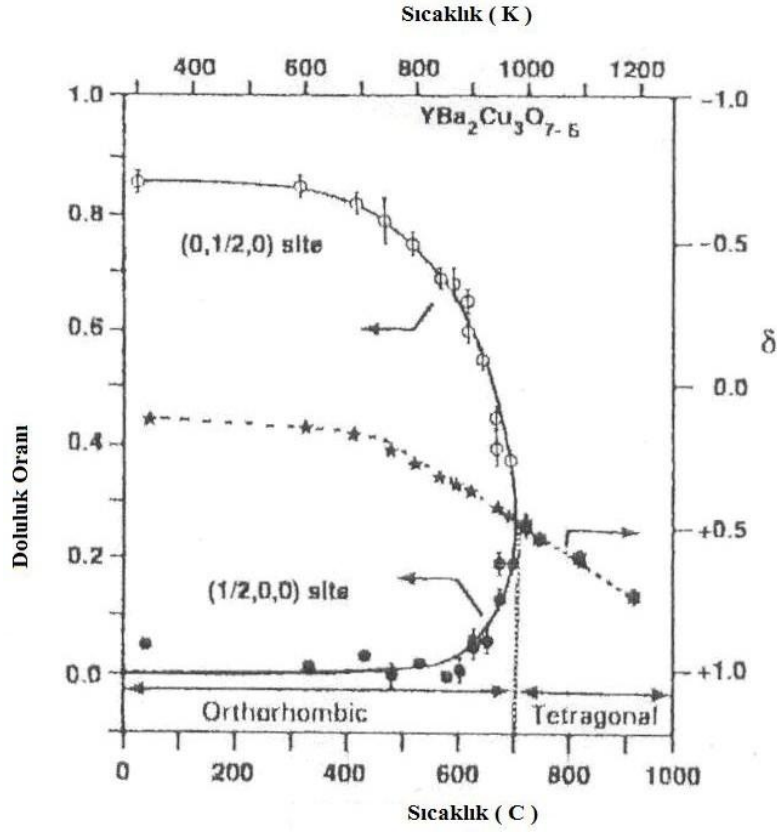
1. Metal iyonları her iki kenarı veya merkezi konumu tercih ederler ve bitişik katmanlar E ve C tarafları arasında değişim gösterirler.
2. Oksijen atomları her tip yerde bulunabilirler, ama bunlar tek ip belirli katmanlarda bulunmayı tercih ederler ve oksijen atomları bitişik katmanlarda farklı konumlarda bulunurlar.

Daha fazla yer açmak üzere genleşme veya büzülmeyle tetragonal dan ortorombik yapıya dönüşüm meydana gelmektedir.

5.5.10 Kristalografik fazlar

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bileşiği şekil 5.34’de görüldüğü gibi tetragonal ve ortorombik şekilde olabilir ve genellikle süper iletkenliğin son evresidir. Zincir yapıdaki oksijen siteleri tetragonal yapıda rasgele şekilde yarım dolu şekildedir. Ortorombik fazda – Cu – O – şeklinde b doğrultusunda dizilirler. a doğrultusundaki oksijen boşluğu hafif sıkışmaya neden olur bu sebeple $a < b$ ’dir. Bozunmanın sonucunda Şekil 5.28 a’daki dikdörtgen tip ortaya çıkar. Oksijen içeriğini azaltmakla $\delta < 0$, oksijenin a doğrultusunda boşluklara kaymasına neden olur. Süper kafes zincirlerinin sıralanması süper iletkenliğin 60 K’de gerçekleşmesinin sorumlusudur.

YBaCuO, oksijenin çeşitli konsantrasyonlarının 750-900 °C kadar ısıtılmasıyla elde edilir. Bileşik yüksek sıcaklıkta tetragonal yapıdadır. Sıcaklığın düşürülmesi ve oksijen içeriğinin azaltılmasıyla, şekil 5.36’daki gibi düşük sıcaklık ortorombik faz oluşur.

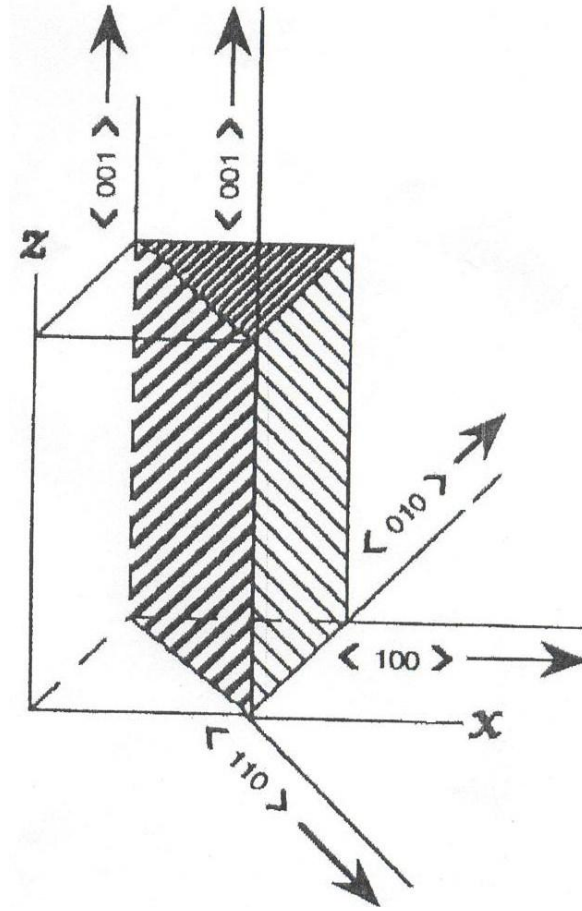


Şekil 5.36 Alt $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ve üst $(0, \frac{1}{2}, 0)$ sitelerin kesir doluluk oranları ve oksijen içerik parametresi δ 'nın YBaCuO için sıcaklıkla değişimi.

Yüksek sıcaklıktan oda sıcaklığına çabuk soğutma olduğunda şekil 5.34'ün sağ tarafındaki görüntü açığa çıkar.

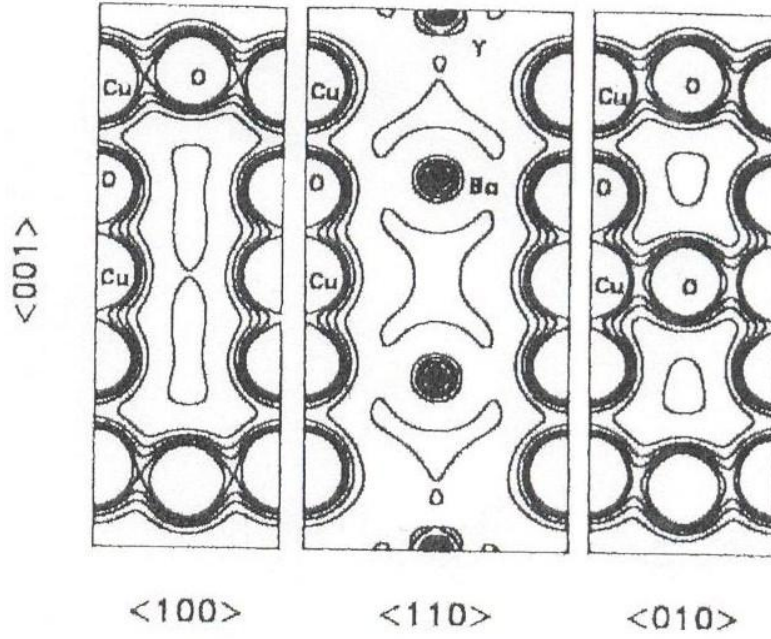
5.5.11 Yük dağılımı

İletkenlerdeki atomların etrafındaki yük dağılımı onların enerji bantlarıyla ilgilidir. Bunu anlamamanın en kolay yolu fourier serisiyle enerji bantlarının hangi k_x , k_y , k_z uzaylarında yerleştiğini ve yükün nerede dağıldığını tespit etmektir. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ için yük dağılımını Şekil 5.37'deki üç dik simetri düzleminde (xz , yz ve köşegen) inceledik.



Şekil 5.37 Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'nin üç dik kristalografik düzlemleri ve dört kristalografik doğrultunun standart notasyonu.

Çevre kısımdaki düzlemdeki yük dağılımı valans elektronları Şekil 5.14'te kabataslak gösterilmiştir. Yüksek yoğunluklu Y^{+3} ve Ba^{+2} sitelerinde atomlar sırasıyla + 3 ve +2 yüklü olarak iyonize olmuşlardır. Bu aynı zamanda düzlemin alt ve üst kısımlarında iyonların çiftleşemediklerini gösterir. Y sitesi için manyetik izolasyonla manyetik iyonlar süper iletkenlik özelliklere karışmazlar. Buna zıt olarak çevredeki Cu ve O iyonları sıradan bir iyonik bileşik değildirler.



Şekil 5.38. Şekil 5.37’de taranmış olarak gösterilen YBaCuO’nun üç düzlemde yük yoğunluğu gösterimi. X-Z köşegensel ve Y-Z düzlemler soldan sağa doğru sırasıyla gösterilmiştir. Bu sonuçlar bant yapı hesaplamalarından elde edilmiştir.

Düzlemdeki kısa Cu – O bağı ve zinciri (1.93-1.96 Å) yüklerin üst üste binmesini (birikmesini) kolaylaştırır. En küçük birikim Cu(2) – O(4) arasındaki 2.29 Å uzunluğundaki dikey köprü bağında oluşur. Cu, O yük çevresini sırasıyla +1.62 ve -1.69 yük dağılımıyla modellenilebilir standart iyonik model için beklenen yük değerleri +2.33 ve -2.00’dır. Fakat üç bakır iyonunda yük +2, +2 ve +3’dür. Bu da Cu – O bağının tamamen iyonik değil de kovalent olduğunu gösterir.

5.5.12 YBaCuO formülleri

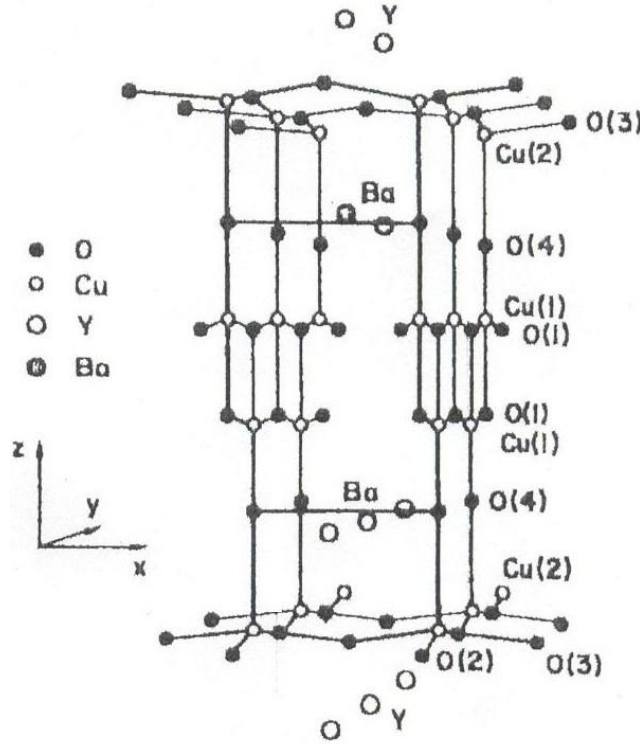
Önceleri YBaCuO yerine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ kullanılırdı. Çünkü üçlü prototip perovskite $(\text{YCuO}_3)(\text{BaCuO}_3)_2$ dokuz oksijene sahipti. Sonraları kristalografik 14 atomlu YBaCuO birim yapısında 8 oksijen olduğunu gösterdiler ve $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$ yapısı yaygın olarak kullanılmaya başlandı. Sonuçta zincir katmanlarında bir oksijen sitesinin boş olması nedeniyle uygun ifadenin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ olduğu kanaatine varıldı. Bizmut ve talyum bileşiklerinde Ca’a benzer olarak Y için $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tercih edilir.

5.5.13 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ve $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$

Bu iki süper iletken bazen sırasıyla 124 ve 247 bileşikleri gibi davranırlar. x, y, z pozisyonundaki her atom için özdeş $(x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2})$ pozisyonlara sahip atomlar vardır.

Diğer bir deyişle kenar merkezli bir yapıya sahiptirler. Bu özellik yığılma kurallarına engel durumundadır.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 'nin zincir tabakaları $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 'de yakın komşu iki zincir tabakasına dönüşür. Bu olay Şekil 5.39'daki gibi Cu atomlarının O atomunun altında veya üstünde yer almasıyla gerçekleşir. Y'nin farklı toprak alkalilere yerleşmesi 40 K ile 80 K arasındaki geçiş sıcaklıklarında gerçekleşir. Çiftli zincirler tekli zincirlere göre değişken oksijen stoichiometrisi (element ölçüsü) sergilerler.



Şekil 5.39 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 'in kristal yapısında, kenar merkezli simetri ve Cu-O zincirlerinin y doğrultusunda dizilmeleri

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bakır oksitli süper iletkenlerin özelliklerini inceledik. Oksitli süper iletkenlerin elektronik özelliklerini incelerken geleneksel olmayan enerji aralığının oluştuğunu ve katkılama ile metalik yapıya dönüşüm esnasında süper iletkenliğin görüldüğü tespit edildi.

BaBiO₃ içine Pb katkısı yapıldığında, kurşunun bazı bizmut atomlarının yerini almasıyla hollerin açığa çıktığı, Fermi yüzeyinin kararsızlığından oluşan YYD'nin katkısıyla E_F'de azalmanın olduğu anlaşıldı. Süper iletkenlik kritik sıcaklığı T_c, x = 0.65'den itibaren artıp tipik metalik bölgeye doğru x = 0.75 değerinin altında azalır. Ba yerine K değişimi yapıldığında holler ortaya çıkar, Hall ölçümlerine göre başlangıçta p-tipinde olan bileşik, n- tipine dönüşerek süper iletkenlik bölgesine varır.

Elektron dopingli süper iletkenlerin önemi ve YSSİ mekanizması incelenmiştir. 90 K'lık kritik sıcaklığa sahip YBa₂Cu₃O₇'de her birim hücre iki CuO₂ içinde oksijen köprüleri olan ve bakırları sadece bir doğrultu boyunca paralel CuO zincirleri yapan Cu tabakaları bulunur. Oksijen atomları çıkarıldığında tetragonal yapıya dönüşüm olur. Hollerin zincirler ve düzlemler arasındaki dağılımı, BaO tabakalarında yer değiştirmelerle elektrostatik olarak kararlı hale gelmektedir.

Katı hal fiziğinde incelenen birçok kristal yapıyla karşılaştırıldığında YSSİ'lerdeki kristal yapılar karışık bir yapıya sahiptirler. Cu-O düzlemlili birçok süper iletken grupları vardır. Bakır oksitli süper iletkenlerin incelenmesinde kuvvetli kovalent bağlı olan Cu-O düzlemleri önem arz ederler. Önemli olan prensip, orbitaller arasındaki maksimum etkileşmenin, maksimum orbital kesişme şeklinde olmasıdır. Manyetik düzenin ısıya bağlılığı muon spin dönüşüyle oksijen miktarının fonksiyonu olarak, nötron saçılması ve Cu nükleer kuantum rezonans teknikleri ile incelenmiş ve sonuçlar manyetik faz sınırlarıyla özetlenmiştir.

Oksit süper iletkenlerde Cu⁺² iyonları perovskite'nin Ti⁺⁴ iyonlarının yerini alarak, TiO₂ tabakalarının CuO₂ tabakaları olarak muhafaza edilmesini sağlarlar. İletkenlerdeki atomların etrafındaki yük dağılımı onların enerji bantlarıyla ilgilidir. Düzlemdeki kısa Cu-O bağı ve zinciri yüklerin üst üste binmesini kolaylaştırırlar. Yalnız bilinenin aksine Cu-O bağları tamamen iyonik değil de kovalent bağlardır.

7. SONUÇ

Bu çalışmada Bakır oksitli bileşiklerin süper iletkenlik özelliklerini inceledik. YSSİ'lerin ve oksitli süper iletkenlerin mekanizmalarını açıklığa kavuşturmak için bunların normal hal elektronik yapılarını anlamak gerekmektedir. Çünkü normal hal elektronik yapı süper iletkenlik halde de korunur.

BaBiO₃ bir monoklinik perovskite yarı iletkenidir. Bizmut atomu çevresindeki oksijen atomları oktahedron yapının köşe atomlarını teşkil ederler. BaBiO₃ üzerine katkı yapıldığında bölünmüş bantlarda holler oluşur. Bu holler E_F'de değişiklik meydana getirir. YYD'nın etkisiyle gap aralığı değişir ve süper iletkenlik kritik sıcaklığı T_c, x değerlerine bağlı olarak değişir. Bizmut' taki elektronik yapı BaBiO₃'teki alıcı dopingiyle bozulmakta ve yüksek frekans aralığında, elektron-fonon etkileşimi süper iletkenlik- metal değişimi civarında korunmaktadır. Bu da yüksek T_c oluşumunu sağlamaktadır. Kritik sıcaklık T_c'nin bileşikteki katkı oranına keskince bağlılığı bulunmuştu. (La_{1-x}M_x)₂CuO₄ bileşiğinde x'in azalmasıyla yalıtkanlık oluşur. Bakır'ın ortalama valans değeri +2'ye ulaştığında yalıtkanlık ortaya çıkar. Böylece bir enerji gap aralığı bazı nedenlerle iletkenlik bandında yarı doldurulmuş pozisyon oluşturabilir. Üç boyutlu anti ferro manyetikliğin tamamen yok olmasından sonra süper iletkenlik ortaya çıkmaktadır. Bu durum bakır oksitli süper iletkenlerde görülen ortak bir özelliktir. Bakır oksitli süper iletkenler tam olarak bir Fermi yüzeyine sahip değildirler. Fermi seviyesindeki elektronik haller sınırlanmış ve kuvvetli etkileşmiş haldedirler. BCS modeli bant kavramı üzerine kurulduğundan, elektronik yapının tasvirini ihtiva eden süper iletkenlik mekanizması, Hubbard bandındaki gibi, esasında BCS'dekinden farklıdır. YSSİ iki aşırı durumun ara halinde elde edilir. Bunlardan birincisi genişletilmiş Hubbard şeması yaklaşımı, ikincisi ise metalik bant şeması yaklaşımıdır. Elektron dopingi süper iletkenlerin hazırlanışı daha kolay olduğu için YSSİ mekanizmasını anlamada önemlidir. YSSİ hakkında bilinenlerin çoğu perovskitelerdir. Kübik, tetragonal ve Ortorombik kristal formda ve örgü yapısında bulunabilirler. BaTiO₃ 201 °C 'nin üzerinde kübik, oda sıcaklığında ise kübik yapıdan %1 civarında sapmış tetragonal yapıdadır. Perovskitelerin yapısını izah etmenin diğer bir yolu atomları yatay düzlemde dizilmiş gibi düşünmektir. Her YSSİ eşsiz bir katman

dizilişine sahip olur. Her bakır iyonunun özelliğini incelemek için bileşiğin düzlemsel yapısı ele alınmıştır. Birçok bakır oksitte ki yığılmalar incelendiğinde; metal iyonlarının her iki kenarı veya merkezi tercih ettiği ve oksijen atomlarının her yerde bulunabileceği tespit edilmiştir. Fakat oksijen atomları bitişik katmanlarda farklı konumlarda bulunurlar. Oksitli süper iletkenlerin mekanizmalarını açıklığa kavuşturmak için bunların normal hal elektronik yapıları incelenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aoki H., Kuroki K., 1990. Superconductivity in a two-band Hubbard Model, *Physical Review B*, **42**: 2125-2136.
- Batlogg B., Remeika J. P., Dynes R. C., Barz H. 1982. In superconductivity in d- and f-band metals, , *Physica B* **126** : 275-279.
- Bednorz J. G., Takashige M., Müller K. A. 1987. Low-field microwave absorption in the superconducting copper oxides, *Physical Review B*, **36**: 7241-7243.
- Bednorz J. G., Müller K. A. 1988. Perovskite type oxides – The new approach to high T_c superconductivity, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 585–600.
- Burns G.,1992. *High Temperature Superconductivity, An introduction*, Academic Press Inc. London.
- Kittel C., 1996. Süperiletkenlik, 12. *Katıhal Fiziğine Giriş(Bekir Karaoğlu)*, Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul. 239.
- Mattheiss L. F., Gyorgy E. M., Johnson D. W. 1988. Electronic Structure of High T_c Superconductor $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, *Physical Review B*, **60**: 2681-2684.
- Mattheiss L. F., 1987. Electronic Band Properties and Superconductivity in $La_{2-y}X_yCuO_4$, *Physical Review*, **58**: 1028-1030.
- Sleight A. W., Gillson J. L., Bierstedt P. E. 1975. Metastable Behaviour of the Superconducting Phase in the $BaBi_{1-x}Pb_xO_3$ System, *Solid State Commun*, **17**: 27.
- Tranquada J.M., Shirane G., Keimer B., Shamato S., Sato M., 1989. Absence of a Second Antiferromagnetic Transition in Pure $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, *Physical Review B*, **40**,4503.

ÖZGEÇMİŞ

Barış ÖZEN, 1979 yılında Van’da doğdu. İlköğrenimini Van Atatürk İlköğretim Okulunda, orta öğrenimini Van Vangölü Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1997 Yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümüne girdi, 2001 yılında mezun oldu. Halen Van Merkez Atatürk Anadolu Lisesi’nde Fizik öğretmeni olarak görev yapmaktadır.