

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

La_{1-x}Ba_xMnO₃ birləşmələrinin elektrofiziki xassələrinə yüksək temperaturun təsiri

İxtisas: 2203.01 – Elektronika

Elm sahəsi: Fizika

Fəlsəfə doktoru

elmi dərəcəsi almaq üçün dəqdim edilmiş

D İ S S E R T A S İ Y A

İddiaçı: _____ **Aynur Xəlil qızı Nəbiyeva**

Elmi rəhbər: _____ **f.e.d., dos. Sakin Həmid oğlu Cabarov**

Bakı – 2024

MÜNDƏRİCAT

	Səh.
MÜNDƏRİCAT	2
İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI	4
I FƏSİL TƏDQIQAT OBYEKTləri HAQQINDA ƏDƏBİYYAT İCMALI	16
1. 1. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrinin quruluş xüsusiyyətləri.....	17
1. 2. Perovskit maqnitlərin maqnit və elektrik xassələri.....	20
1. 2. 1. $LaMnO_3$ birləşməsinin maqnit və elektrik xassələri.....	21
1. 2. 2. $BaMnO_3$ birləşməsinin maqnit və elektrik xassələri.....	24
1. 3. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrində elektron proseslər.....	28
1. 3. 1. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrin elektron quruluşu.....	29
1. 3. 2. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrinin elektrik keçiriciliyi.....	33
1. 4. Dissertasiya işinin mövzusunun əsaslandırılması.....	39
II FƏSİL TƏDQIQAT METODLARI	42
2. 1. Rentgen difraksiyası metodu.....	42
2. 2. Termik xassələrin tədqiqi metodları.....	47
2. 3. Dielektrik və elektrik xassələrinin tədqiqi metodları.....	52
2. 4. Pozitron spektroskopiyası və Doppler spektroskopiyası metodları....	55
III FƏSİL $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ PEROVSKİTLƏRİNİN QURULUŞU VƏ TERMİK XASSƏLƏRİ	63
3. 1. $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin alınması.....	64
3. 2. $La_{0.97}Ba_{0.03}MnO_3$, $La_{0.73}Ba_{0.27}MnO_3$ və $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ birləşmələrinin kristal quruluşu.....	65
3. 3. $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektron quruluşu	67
3. 4. $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin termik xassələri....	70
3. 5. II fəsilə aid nəticələr.....	77
IV FƏSİL $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ PEROVSKİTLƏRİNDƏ ELEKTRON PROSESLƏR	81

4. 1.	Yüksək temperaturlarda $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin dielektrik xassələri.....	81
4. 2.	Yüksək temperaturlarda $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrik keçiriciliyi.....	90
4. 3.	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində defekt əmələgəlmə mexanizminin pozitron spektroskopiyası ilə tədqiqi.....	97
4.4.	$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektron quruluşunun Doppler spektroskopiyası metodu ilə tədqiqi.....	105
4. 4.	IV fəsilə aid nəticələr.....	117
ƏSAS NƏTİCƏLƏR.....		122
İXTİSARLARIN VƏ ŞƏRTİ İŞARƏLƏRİN SİYAHISI.....		124
İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYAT SİYAHISI.....		126

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Dissertasiya işi mürəkkəb oksidlər arasında xüsusi yer tutan, müxtəlif fiziki xassələrin müşahidə edildiyi perovskit materialların elektron xassələrinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Məlumdur ki, perovskit kristallarda ferromaqnit, seqnetoelektrik, yarımkeçirici və s. xassələr müşahidə edilə bilər. Perovskit maqnitlərdə əsasən aşağı temperaturlarda maqnit xassələr müşahidə edilsə də, otaq temperaturunda da maqnit xassələrə malik olan birləşmələr mövcuddur. $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ birləşmələri otaq temperaturunda maqnit xassələrə malik olan kristallar olduqlarına görə onların müasir elektronikada və spintronikada geniş tətbiq imkanları vardır. Ona görə də bu birləşmələrin quruluşunun, termik, maqnit və elektrik xassələrinin öyrənilməsi, onların tətbiq imkanlarını daha da genişləndirir.

$La_{1-x}Ba_xMnO_3$ birləşmələri maraqlı quruluş xassələrinə malik birləşmələrdir. Bu kristallarda kation-kation əvəzləmələrinin aparılması zamanı elektron konfigurasiyasının dəyişməsinə baxmayaraq onların kristal quruluşu dəyişmir. Barium atomlarının $x = 0.03-0.5$ konsentrasiyalarında ideal perovskit quruluşu malik olan kubik quruluş müşahidə olunur. Digər tərəfdən bu birləşmələr mürəkkəb oksidlər olduğuna görə, onların səthində oksidləşmə baş vermir və uzun müddət sabit kimyəvi tərkibdə qala bilirlər. Ona görə də bu sistemdə baş verən elektron proseslərin öyrənilməsi zamanı alınmış nəticələr, digər perovskitlərdə baş verən prosesləri izah edərkən model obyekt kimi istifadə oluna bilər. Müəyyən edilmişdir ki, bu sistemdə lantan atomlarının konsentrasiyası artdıqca kristalların maqnit xassələri də güclənir. Tədqiqat obyektlərinin bir sıra xassələrinin tədqiq edilməsinə baxmayaraq onlarda baş verən elektron proseslər, elektrofiziki xassələr demək olar ki, tədqiq edilməmişdir. Məlumdur ki, cihaz və qurğular qızmaya məruz qalırlar. Yüksək temperaturlarda termik və elektrik xassələrin tədqiqi zamanı alınmış nəticələr müxtəlif mühitlərdə işləyə bilən çeviricilərin alınması üçün mühüm əhəmiyyət daşıyır. Ona görə də bu işdə, $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) birləşmələri sintez edilmiş, onların quruluşu, defekt əmələgəlmə prosesləri, dielektrik və elektrik xassələri tədqiq edilmişdir. Dielektrik və elektrik xassələrinin tədqiqi $T = 25-225$ °C

temperatur və $f = 20-10^6$ Hz tezlik intervallarında aparılmış, temperatur və tezlikdən asılı olaraq bu birləşmələrdə elektrik keçiriciliyinin mexanizmi müəyyən edilmişdir. Alınmış nəticələr geniş tətbiq imkanlarına malikdir. Belə ki, maqnit və elektrik xassələrinə malik olan bu materiallar yaddaş qurğularının hazırlanmasında, müasir elektronikada, kosmik cihazlarda və s. istifadə oluna bilər.

Dissertasiya işi, Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutunun Yüksək gərginliklərin texnikası və fizikası laboratoriyasının elmi tədqiqat planına əsasən yerinə yetirilmişdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti:

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) polikristallarının alınması, onların quruluşunun, defektlərinin, termik və elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsi.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri:

Dissertasiya işinin məqsədi kation-kation əvəzləmələri ilə alınmış $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskitlərinin kristal və elektron quruluşlarının öyrənilməsi, yüksək temperaturlarda və yüksək tezliklərdə bu birləşmələrin dielektrik və elektrik xassələrinin tədqiq edilməsi, elektron proseslərin baş vermə mexanizminin müəyyənəndirilməsidir.

Dissertasiya işində qarşıya qoyulmuş məqsədə uyğun olaraq, aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

- $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ kation-kation əvəzləmələri ilə $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) polikristallarının sintez edilməsi, bu tərkiblərin quruluş xüsusiyyətlərinin tədqiq edilərək kristalloqrafik parametrlərinin müəyyən edilməsi.
- Təməl prinsipləri əsasında $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskit birləşmələrinin elektron quruluşunun tədqiq edilməsi, Ba atomlarının müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış birləşmələr üçün qadağan olunmuş zonanın eninin təyini.
- $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskitlərinin dielektrik nüfuzluğunun və dielektrik itkilərinin temperatur və tezlikdən asılılığının tədqiqi.
- $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) birləşmələrinin elektrik keçiriciliyinin

təyin edilməsi, yüksək temperaturların təsiri ilə bu birləşmələrdə yükdaşıyıcıların aktivləşmə mexanizminin tədqiqi.

- $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrində tezliyin təsiri ilə elektrik keçiriciliyinin dəyişmə mexanizminin müəyyənləşdirilməsi.
- $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) birləşmələrində elektron sıxlığının, vakansiyaların və defektlərin barium atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq dəyişməsinin təyini.

Tədqiqat metodları:

Tədqiqat nümunələrinin sintezi mürəkkəb oksidlər üçün xarakterik olan standart metodla yüksək temperaturlarda yerinə yetirilmişdir. Nümunələrin quruluş faza analizləri rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmışdır. Alınmış spektrlər analiz edilərək nümunənin kristalloqrafik parametrləri: simmetriyası, fəza qrupu, qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri təyin edilmişdir. Rentgen difraksiyası metodu laboratoriya şəraitində kristalların quruluşunu təyin etmək, sintez prosesindən sonra faza analizlərini aparmaq üçün müasir tədqiqat metodlarındandır.

Kristalların termik xassələri Diferensial Termik Analiz və Termoqravimetrik analiz metodları ilə müqayisəli şəkildə tədqiq edilmişdir. Alınmış nəticələr analiz edilərək yüksək temperaturlarda baş verən fiziki-kimyəvi proseslər öyrənilmişdir. Bu metodlar nümunələrdə yüksək temperaturlarda baş verən bir sıra prosesləri, o cümlədən faza keçidlərini təyin etməyə imkan verir.

Dielektrik və elektrik xassələrinin tədqiq edilməsi zamanı “MNIPI E7-21 impedance analyzer” cihazından istifadə edilmişdir. Təcrübələr tezlik və temperaturun təsiri ilə aparılmışdır. Alınmış təcrübə məlumatlarına əsasən hər bir kristal üçün dielektrik nüfuzluğunun, dielektrik itkisinin və elektrik keçiriciliyinin tezlik və temperatur asılılıqları qurulmuşdur. Bu tədqiqatlar vasitəsilə yarımkeçirici materiallarda baş verən elektron prosesləri öyrənmək, tezlik və temperaturun təsiri ilə yükdaşıyıcıların aktivləşmə prosesini tədqiq etmək mümkündür. Ona görə də $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ polikristalları bu meotdla tədqiq edilmiş, geniş temperatur intervalında elektron proseslər öyrənilmişdir.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron prosesləri pozitron spektroskopiyası tədqiqatları ilə öyrənilmiş və bu manqanidlərdə elektron fonon qarşılıqlı təsiri araşdırılmışdır. Doppler spektroskopiyası metodu ilə elektron impuls paylanması spektrlərinə əsasən kristalların defekt quruluşları öyrənilmişdir. Bu metodlar bərk cisimlərdə elektron-pozitron qarşılıqlı təsiri əsasında bir sıra elektron prosesləri və kristallardakı defektləri öyrənməyə imkan verən və son zamanlarda geniş istifadə olunan tədqiqat metodlarıdır.

Tədqiq olunan kristalların elektron quruluşları “Quantumwise” proqramı vasitəsilə hesablanmış və qadağan olunmuş zonanın eninin qiymətləri təyin edilmişdir. Rentgen difraksiyası spektrləri Ritveld metodu vasitəsi ilə “FullProf” və “Mag2Pol” proqramlarından istifadə edilərək yerinə yetirilmişdir. Kristal quruluşların 3D formatında alınması zamanı “Diamond 3.2”, DTA-TGA spektrlərinin analizi zamanı isə “Origin 9” proqramlarından istifadə edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) polikristallarının alınması, onların kristal quruluşlarının tədqiq edilərək kristalloqrafik parametrlərinin təyin edilməsi.
2. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sistemi birləşmələrinin elektron quruluşu, barium atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq bu birləşmələrdə qadağan olunmuş zonanın eninin dəyişməsi.
3. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) birləşmələrinin dielektik itkisinin, dielektrik nüfuzluğunun və elektrik keçiriciliyinin temperatur və tezlik asılılıqları.
4. $T = 25-225$ °C yüksək temperatur intervalında $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskit birləşmələrində $T \sim 140$ °C temperaturda yarımkeçirici-metal faza keçidi.
5. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ maqnitlərində x -in qiymətinin artması ilə məsamələr arası boşluqların sferik radiusunun $R_{sf} = 0.400, 0.381, 0.330$ nm-ə qədər, silindirik radiusu isə $R_{sl} = 0.313, 0.295, 0.253$ nm-ə qədər olması.

6. Elektron impuls paylanma spektrinin təhlilinə əsasən barium metalının konsentrasiyasının aşağı qiymətlərində güclü Mn $d - O p$ hibridləşməsinin müşahidə olunması.

Tədqiqatın elmi yeniliyi:

1. LaMnO_3 manqanitində La atomlarının Ba atomları ilə qismən əvəz edilməsi ilə $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) polikristalları sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələr birləşmə halda alınır və kubik simmetriyalı Pm-3m ideal perovskit quruluşuna malik olurlar. Ba atomlarının konsentrasiyası artdıqca qəfəs parametrlərinin qiymətlərində artma müşahidə edilmişdir ki, bu da lantan və barium elementlərinin ion radiuslarındakı fərq ilə izah edilmişdir.
2. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sisteminin elektron quruluşu tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, nümunələrdə barium metalının konsentrasiyası artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni artır. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsində qadağan olunmuş zonanın eni üçün $E_g = 0.28$ eV, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün $E_g = 0.32$ eV və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün isə $E_g = 0.41$ eV qiymətləri təyin edilmişdir.
3. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) birləşmələrinin dielektik itkisinin, dielektrik nüfuzluğunun və elektrik keçiriciliyinin temperatur ($T = 25-225$ °C) və tezlik ($f = 20-10^6$ Hz) asılılıqlarının tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, temperaturun və tezliyin qiyməti artdıqca bu birləşmələrdə istilik enerjisinin və ya xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıların sərbəst hala keçməsi hesabına elektrik keçiriciliyinin qiyməti artır.
4. $T = 25-225$ °C yüksək temperatur intervalında $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskit birləşmələrində dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıların sərbəst hala keçməsinə uyğun olaraq $T \sim 140$ °C temperaturda yarımkeçirici-metal faza keçidi aşkar edilmişdir.
5. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ manqanidlərində pozitron annihilyasiyası tədqiqatları zamanı lantan elementinin təsiri ilə güclü elektron fonon qarşılıqlı təsirinin olduğu aşkar edilmişdir. Bu birləşmələrdə vakansiyalar və kation boşluqları ilə əlaqədar olan 0D və əsasən qəfəs təhrifləri ilə əlaqədar olan 3D defektləri müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, x -in qiymətinin artması ilə məsamələr arasındakı boşluqların sferik radiusu $R_{sf} = 0.400, 0.381, 0.330$ nm-ə qədər, silindirik radiusu isə $R_{sl} = 0.313, 0.295, 0.253$ nm-ə qədər kiçilir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:

Perovskit manqanitlər yarımkeçirici və ferromaqnit xassələrinə görə elektronikada və spintronikada geniş tətbiq imkanları olan materiallardır. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı əldə edilmiş elmi yeniliklər bu materiallar üçün yeni tətbiq imkanları yaradır. Elektrik xassələrinin tədqiqi və elektron proseslərin izah edilməsi zamanı alınmış nəticələr, bu materiallar əsasında yeni çeviricilərin alınması, yaddaş elementlərinin hazırlanması üçün çox vacibdir. Yüksək temperaturlarda alınmış yarımkeçirici-metal faza keçidi $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələri əsasında çeviricilərin hazırlanması üçün xüsusi əhəmiyyət daşıyır.

Dissertasiya işi həm də mühüm elmi əhəmiyyətə malikdir. Məlumdur ki, tədqiqat obyektləri ideal perovskit quruluşuna malik birləşmələrdir. Perovskitlərdə kation-katoin əvəzləmələri zamanı bir çox hallarda perovskit quruluş təhrif olunur və kubik quruluş pozulur. Belə birləşmələrə perovskitəbənzər birləşmələr deyilir. Lakin $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskit birləşmələrində ideal perovskit quruluş saxlanılır. Ona görə də bu birləşmələr, oxşar perovskit birləşmələrinin tədqiq edilməsi zamanı model obyekt kimi istifadə oluna bilərlər. Bu səbəbdən də tədqiqatların yerinə yetirilməsi zamanı alınmış nəticələr mühüm əhəmiyyətə malikdir.

Müəllifin iştirak dərəcəsi:

Dissertasiyanın mövzusunun seçilməsində və elmi istiqamətin təyin edilməsində müəllif birbaşa iştirak etmişdir. Tədqiqat obyektlərinin alınmasında, təcrübələrin aparılmasında və nəticələrin alınmasında əsas rol oynamışdır. Publikasiyalar müəllif tərəfindən hazırlanmış, beynəlxalq və respublika səviyyəli elmi konfranslarda onun tərəfindən məruzə edilmişdir.

Dissertasiya işində **alınmış nəticələrin etibarlılığı**, elektronikada geniş tətbiq imkanları olan tədqiqat obyektlərinin seçilməsi, yüksək dəqiqliyə malik müasir tədqiqat metodlarının seçilməsi, ölçmələrə nəzarət edilməsi, alınmış təcrübə nəticələrinin təhlili zamanı müasir proqram təminatlarının istifadəsi ilə müəyyənləşdirilir. Alınmış nəticələr beynəlxalq xülasələndirmə və indeksləmə sistemlərinə (Web of Science və Scopus) daxil olan resenziyalı beynəlxalq elmi

jurnallar tərəfindən rəyləşdirilərək qəbul edilmiş və beynəlxalq səviyyəli elmi tədbirlərdə geniş auditoriyalarda müzakirə edilmişdir. Ona görə də alınmış nəticələr şübhə daşmır.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiya işində alınmış elmi nəticələri, respublika və beynəlxalq səviyyəli tədbirlərdə məruzə edilmişdir:

1. Azərbaycan xalqının ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 99-cu ildönümünə həsr olunmuş tələbə və gənc tədqiqatçıların “Gənclər və elmi innovasiyalar” mövzusunda respublika elmi-texniki konfransı, 4-5 may 2022-ci il, Bakı, Azərbaycan.
2. International Conference “Condensed Matter Research at the IBR-2”, Dubna, Russia, April 25-29, 2022, p.188.
3. Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», 10-15 сентября 2023 г., с.222-223, Махачкала, Россия.
4. II-международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы физики полупроводников, микро- и наноэлектроники», 27-28 октября 2023 г., с.36-38, Ташкент, Узбекистан.
5. Energetika ixtisasları üzrə kadr hazırlığının aktual məsələləri III Respublika Elmi Konfransı, 17-18 noyabr 2023-cü il, s.118-119, Sumqayıt, Azərbaycan.
6. III-международная конференция «Современные тенденции развития физики полупроводников, достижения, проблемы и перспективы», 2024 г., с.185-187, Ташкент, Узбекистан.

Nəşrlər. Dissertasiyanın əsas materialları 12 elmi işdə dərc edilmişdir. Onlardan 6-ı məqalə (hər biri Web of Science və Scopus bazalarında indekslənen) və 6-ı konfrans tezisidir. Alınmış nəticələr Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Fizika İnstitutunun elmi-tədqiqatlarının illik hesabatlarında dərc olunmuşdur.

Dissertasiyanın həcmi və quruluşu.

Dissertasiya işi girişdən, 4 fəsildən, nəticələrdən və 140 adda istifadə olunmuş ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş ümumilikdə 141 səhifədən, 1 cədvəl, 56 şəkildən

ibarət olmaqla 175831 simvoldan ibarətdir.

Dissertasiyanın əsas məzmunu

Girişdə, dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi, dissertasiya işinin əsas məqsədi, elmi yeniliklər, elmi və praktiki əhəmiyyəti, qarşıya qoyulmuş məqsəd və müdafiəyə çıxarılan müddəalar əsaslandırılmışdır.

Dissertasiya işinin **I fəsl**i, perovskit quruluşa malik olan birləşmələrin quruluşunun və onlarda baş verən elektron proseslərin öyrənilməsi məqsədi ilə aparılmış tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrin təhlilinə həsr edilmişdir. Kation-kation əvəzləmələri ilə alınmış $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrinin quruluş xüsusiyyətləri təhlil edilmiş, əvəzləmələr zamanı bu tərkiblərdə müşahidə edilən quruluş dəyişiklikləri göstərilmişdir. Perovskit manqanitlərin maqnit və elektrik xassələri haqqında ətraflı məlumat verilmiş, $LaMnO_3$ və $BaMnO_3$ birləşmələrinin maqnit və elektrik xassələri təhlil edilmişdir. Göstərilmişdir ki, manqanitlər əsasən aşağı temperaturlarda maqnit xassələri göstərsələr də, otaq temperaturunda da maqnit xassələrə malik manqanitlər mövcuddur. Bu manqanitlərin müasir elektronikada tətbiq imkanları daha çoxdur. Onların əsasında hazırlanan yaddaş elementləri geniş həcmli materialların uzun müddət saxlanılmasına imkan verir. Fərqli ion radiuslarına malik metal atomları ilə əvəzləmələrlə sintez edilmiş $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrində elektron proseslər, o cümlədən bu birləşmələrin elektron quruluşlarının tədqiqi zamanı alınmış nəticələr təqdim edilmişdir. Göstərilmişdir ki, qismən əvəzləmələr zamanı kristalların elektron konfigurasiyasında əsaslı dəyişikliklər yaranır və buna görə də elektron xassələri dəyişir. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrinin elektrik keçiriciliyinin mexanizmi göstərilmiş, yarımkeçiricilərə məxsus proseslər izah edilmişdir. Əvvəlki tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrin yekununda dissertasiya işinin mövzusu əsaslandırılmış və $La_{0.97}Ba_{0.03}MnO_3$, $La_{0.73}Ba_{0.27}MnO_3$ və $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ perovskit birləşmələrində baş verən elektron proseslərin öyrənilməsinin vacibliyi göstərilmişdir. Ədəbiyyat araşdırmaları nəticəsində göstərilmişdir ki, perovskit manqanitlər və onların bərk məhlulları geniş tətbiq imkanları olan funksional materiallardır. Onların elektrik keçiriciliyinin tədqiq edilməsi, xarici elektrik sahəsinin tezliyinin və yüksək temperaturların elektrik

keçiriciliyinə təsirinin öyrənilməsi bərk cisimlər elektronikasısı üçün mühüm elmi əhəmiyyət daşıyır. Göstərilən xassələrin tədqiq edilməsi, bu materiallar üçün həm də praktiki tətbiq imkanlarını müəyyənləşdirir. Ona görə də dissertasiya işinin mövzusu aktualdır və elektronika istiqamətində aparılan müasir tədqiqatlara tam uyğun gəlir.

II fəsil, dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı qarşıya qoyulmuş məqsədə çatmaq üçün aparılmış təcrübi tədqiqatların yerinə yetirilməsi zamanı istifadə edilmiş təcrübi metodlara, alınmış nəticələrin analiz edilməsi üçün istifadə edilmiş müxtəlif proqramlara, təcrübələrin yerinə yetirildiyi cihaz və qurğulara həsr edilmişdir. Göstərilmişdir ki, təcrübələr son nəsil müasir cihazlarda yerinə yetirilmişdir.

Tədqiqat obyektlərinin polikristalları standart metodla sintez edilmiş, onların faza analizləri və kristal quruluşları rentgen difraksiyası metodu ilə 40 kV, 40 mA, CuK_α - şüalanma ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) parametrlərinə malik olan Bruker D8 Advance markalı rentgen difraktometrində tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar otaq temperaturunda və normal şəraitdə yerinə yetirilmişdir.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ polikristallarının termik xassələrinin tədqiqi metodları haqqında da geniş məlumat verilmişdir. Göstərilmişdir ki, dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı Diferensial Skanedici Kalorimetriya (DSK) və Termoqravimetrik Analiz (TQA) metodlarından istifadə edilmişdir. Tədqiqatlar $25 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 950 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatur intervalında Mettler Toledo tərəfindən istehsal olunan DSC3 STARe cihazında yerinə yetirilmişdir. Təcrübələr zamanı temperaturun tənzimlənməsi Multistar sensorlar vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Ölçmələr arqon (Ar) atmosferində 20 ml/min, 5 °/dəq qızdırılma sürətində yerinə yetirilmişdir. Göstərilmişdir ki, soyutma prosesi Nitrogen Un 1977 Sofrığered Liquid analizator soyutma sistemi ilə aparılmışdır.

Tədqiqat obyektlərinin elektrik və dielektrik xassələri standart metodla ölçülmüşdür. Təcrübələrdə istifadə olunan nümunələrin həndəsi parametrləri $5 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ ölçülərində olmuşdur. Dielektrik xassələrinin tədqiqi MNIPI E7-25 impedance analyzer cihazında aparılmışdır. Bu materialların dielektrik xassələrinin tədqiqi zamanı, elektrik kontaktı olaraq gümüş elektrodlarından istifadə olunmuşdur. Tədqiqatlar zamanı elektrik tutumunun qiyməti təyin edilmiş və bu qiymətə əsasən

dielektrik nüfuzluğu, dielektrik itkisi və elektrik keçiriciliyi hesablanmışdır. Təcrübələr $T = 25-225$ °C yüksək temperaturlarda və $f = 20-10^6$ Hs tezlik intervalında aparılmışdır.

$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron xassələri və defekt halları uyğun olaraq pozitron spektroskopiyası və Doppler spektroskopiyası metodları ilə tədqiq edilmişdir. Bu metodlar elektron-pozitron qarşılıqlı təsiri nəticəsində materialların elektron xassələrini, vakansiyaları və kation boşluqlarını, defektləri və qəfəs təhrif olunmalarını, o cümlədən defektlərin sferik və ya silindrik olmasını təyin etməyə imkan verir.

III fəsildə $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ perovskitlərinin quruluşu və termik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələr təqdim edilmişdir. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{O}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{O}_3$ mürəkkəb oksidlərinin quruluşunun rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu birləşmələr perovskit quruluşu malik olurlar. $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ qismən əvəzləmələri zamanı ideal perovskit quruluşu pozulmamış və Pm-3m fəza qruplu kubik kristal quruluş saxlanılmışdır. Hər bir birləşmə üçün kristalloqrafik parametrlər müəyyən edilmiş, simmetriyası, fəza qrupu, qəfəs parametrləri və atomlar arasındakı məsafələrin qiymətləri təyin edilmişdir. Spektrlərin analiz edilməsi zamanı “Fullprof” və “Mag2Pol” proqramlarından istifadə edilmişdir.

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin termik xassələri 25 °C $\leq T \leq 950$ °C temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar Diferensial Skanedici Kalorimetriya (DSK) və Termoqravimetrik Analiz (TQA) metodları ilə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiqat obyektlərində bir neçə termik effekt müşahidə edilsə də, bu keçidlər demək olar ki, eyni mexanizm üzrə baş vermişdir. DSK spektrində $T \sim 100$ °C temperaturlarda baş verən effekt nümunələrin tərkibində asılı halda mövcud olan su kristallarının əmələ gətirdikləri hidroksid qruplarının parçalanaraq nümunələri tərk etməsi ilə izah edilmişdir. Daha yüksək temperaturlarda baş vermiş termik effektlər isə nümunələrin səthində sərbəst halda mövcud olan metal atomlarının oksidləşməsi ilə izah edilmişdir. DSK spektrində müşahidə edilmiş termoeffektlər temperaturun təsiri ilə kütlənin dəyişməsinə uyğun

olaraq alınmış TQA spektrində də təsdiq edilmişdir. Fəslin sonunda $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin quruluşu və termik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələr ümumiləşdirilərək təqdim edilmişdir.

IV fəsildə $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektron quruluşu, dielektrik və elektrik xassələri tədqiq edilmişdir. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron quruluşu tədqiq edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu materiallar yarımkeçirici xassələrə malikdirlər. Nümunələrin tərkibində barium metalının konsentrasiyası artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni artır. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsində qadağan olunmuş zonanın eni üçün $E_g = 0.28$ eV, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün $E_g = 0.32$ eV və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün isə $E_g = 0.41$ eV qiymətləri təyin edilmişdir. Bu fərq, lantan və barium elementlərinin elektron konfuqurasiyasında yaranmış fərq ilə izah edilmişdir.

Geniş temperatur və tezlik intervalında $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ yarımkeçiricilərinin dielektrik və elektrik xassələri də tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar $T = 25-225$ °C temperatur və $f = 20-10^6$ Hz tezlik intervallarında aparılmışdır. Bu birləşmələr üçün dielektrik və elektrik xassələrini xarakterizə edən fiziki parametrlərin (dielektrik sabiti, dielektrik itkisi, dielektrik nüfuzluğu və elektrik keçiriciliyi) qiymətləri təyin edilmişdir. Parametrlərin temperatur və tezlik asılılıqlarından alınmışdır ki, temperaturun və tezliyin qiyməti artdıqca bu birləşmələrdə elektrik keçiriciliyinin qiyməti artır. Bu proses, elektrik sahəsinin və ya istilik enerjisi hesabına daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıların aktivləşərək keçiricilikdə iştirak etməsi ilə izah edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperaturun $T \sim 140$ °C qiymətində bu birləşmələrdə yarımkeçirici-metal faza keçidi baş verir. $T < 140$ °C temperatur intervalında temperaturun qiyməti artdıqca keçiricilik də artmışdır ki, bu da yarımkeçiricilərə xas olan asılılıqdır. Lakin $T > 140$ °C temperaturlarda asılılıqda kəskin dəyişiklik yaranmışdır. Temperaturun qiyməti artdıqca elektrik keçiriciliyinin qiymətində azalma müşahidə edilmişdir ki, bu da metalların elektrik xassələrinə uyğun gəlir.

$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{O}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{O}_3$ perovskit manqanitləri ilk dəfə pozitron spektroskopiyası və Doppler spektroskopiyası metodları ilə tədqiq edilmişdir. Bu kristallarda vakansiyalar və kation boşluqları, defektlər və qəfəs təhrif olunmaları araşdırılmışdır. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ manqanitlərində pozitron annigilyasiyası tədqiqatları zamanı lantan elementinin təsiri ilə güclü elektron fonon qarşılıqlı təsirinin olduğu aşkar edilmişdir. Barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca vakansiyalar və kation boşluqları ilə əlaqədar olan 0D və qəfəs təhrifləri və məsələrlə əlaqədar olan 3D defektləri müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, x -in qiymətinin artması ilə məsələlər arasındakı boşluqların sferik radiusu $R_{sf} = 0.400$, 0.381 , 0.330 nm-ə qədər, silindirik radiusu isə $R_{sl} = 0.313$, 0.295 , 0.253 nm-ə qədər kiçilir.

Fəslin sonunda alınmış nəticələr ümumiləşdirilərək $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03$, 0.27 və 0.5) sisteminə daxil olan birləşmələrdə elektron proseslərin xarakteri göstərilmişdir.

Dissertasiyanın nəticələr hissəsində, aparılmış tədqiqatların yekununda alınmış əsas nəticələr 6 bənddə təqdim edilmişdir.

I FƏSİL

TƏDQIQAT OBYEKTlərİ HAQQINDA ƏDƏBİYYAT İCMALI

Perovskit tip birləşmələrdə bir çox maraqlı fiziki xassələr: yarımqeçiricilik, seqnetoelektriklik, pyezoelektriklik, piroelektriklik, ferromaqnit və s. xassələr müşahidə oluna bilir. Ona görə də bu birləşmələrdən müasir elektronikada və spintronikada geniş istifadə olunur. Perovskit birləşmələr arasında həm klassik seqnetoelektriklərə (BaTiO_3 , PbTiO_3 və s.) həm də bir neçə funksiyanı özündə birləşdirən multiferroiklərə (BiFeO_3 , BiMnO_3 və s.) rast gəlinir [44,s.024104; 80,s.399; 73,s.014401; 71,s.094108]. Bu birləşmələr arasında perovskit manqanitlər mühüm yer tuturlar. Bu birləşmələrdə elektron proseslərlə əlaqədar olaraq həm maraqlı elektrik, həm də maqnit xassələri müşahidə edilir. Müəyyən edilmişdir ki, maqnit xassələr əsasən aşağı temperaturlarda müşahidə edilir [76,s.2539; 41,s.062902]. Lakin otaq temperaturunda maqnit xassələrinə malik olan birləşmələr də mövcuddur [39,s.296; 124,s.086108]. Belə manqanitlərin elektronikada tətbiq imkanları daha genişdir. Çünki onların yaddaş elementlərinin hazırlanmasında istifadə imkanları da yaranmış olur.

Otaq temperaturunda ferromaqnit xassələrə malik manqanit birləşmələrə nümunə olaraq $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sisteminə daxil olan kristalları göstərmək olar [2,s.15]. Ona görə də bu kristallara olan maraq daha da artmışdır. Perovskit manqanitlərin digər xassələri: quruluşu, termik xassələri, elektrik keçiriciliyi və s. tədqiq edilməyə başlamışdır. Qeyri-oksit manqanitlərlə müqayisədə perovskit manqanitlər daha dayanıqlı xüsusiyyətlərə malik olurlar. Belə ki, normal şəraitdə qeyri-oksit materialların səthində oksidləşmə baş verir. Belə materiallardan hazırlanmış çeviricilər uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malik olurlar. Oksit materiallarda isə belə hadisələr minimum olur. Ona görə də kifayət qədər uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malik olurlar. Məlumdur ki, kation-kation və anion-anion əvəzləmələri ilə qeyri-üzvi yarımqeçiricilərdə yeni xassələrə malik tərkiblərin alınması mümkündür. Birləşmələrə daxil olan kimyəvi elementlərin elektron

konfigurasiyasından asılı olaraq onlarda gedən elektron proseslər, o cümlədən elektrik xassələri dəyişir. Ona görə də bu tərkiblərdə maraqlı fiziki xassələr müşahidə olunur. Son zamanlar məlum perovskitlər əsasında qismən əvəzləmələrlə $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrinin alınması, onların bir sıra fiziki xassələrinin, o cümlədən elektron proseslərinin öyrənilməsi bərk cisim elektronikasının əsas istiqamətlərindən birinə çevrilmişdir. Fundamental tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrin tətbiq edilməsi nəticəsində perovskitlər müasir elektronikanın ayrılmaz hissəsinə çevrilmişdir [140,s.1].

1.1. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrinin quruluş xüsusiyyətləri

Perovskit (ABX_3) və antiperovskit (A_3BX) quruluşa malik olan birləşmələr elektronikada tətbiq imkanları olan funksional materiallar arasında mühüm yer tuturlar [1,s.33; 77,s.109]. Müəyyən edilmişdir ki, antiperovskit quruluşa malik olan kristallarda da perovskit kristallara oxşar quruluş müşahidə olunur. $SrNCa_3$ birləşməsinin quruluşunun, elektron və elastik xassələri kompleks şəkildə tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar zamanı əldə edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu ideal perovskit quruluşa uyğun gəlir və Pm-3m fəza qruplu kubik simmetriyaya malik olur [31,s.484]. Göründüyü kimi antiperovskit tip materialların da fiziki xassələrinin quruluş aspektləri perovskit tip materialların quruluş aspektlərinə uyğundur. Ona görə də istər klassik ABO_3 birləşmələrin, istər kation-kation əvəzləmələri zamanı alınmış $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrinin quruluş xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi, perovskit və antiperovskit birləşmələrin tədqiqi istiqamətində atılmış mühüm addımlardan hesab edilə bilər.

İdeal halda perovskit quruluş Pm-3m fəza qruplu kubik quruluşa uyğun gəlir. A və B metallarından asılı olaraq perovskit quruluş təhrif oluna bilər. Ona görə də perovskitlərdə tetraqonal [85,s.381], ortorombik [16,s.625], heksaqonal [59,s.086110] və monoklin [74,s.743] quruluşlar müşahidə oluna bilər. Lakin kristal quruluşun təhrif olunmasına baxmayaraq, perovskitlərdə ümumi quruluş xüsusiyyətləri saxlanılır. Belə ki, ABO_3 perovskitində əsas quruluş elementi BO_6 oktaedrləri hesab olunur. Bu

oktaedrlərin quruluşda tutduqları mövqedən asılı olaraq spontan polyarizasiya, uzaq maqnit nizamlılığı kimi effektlər müşahidə oluna bilər. Perovskit kristal quruluş ilk dəfə CaTiO_3 birləşməsində aşkar edilmişdir [79,s.171]. Bu quruluş iki fərqli kationdan və oksigendən ibarət olan Pm-3m fəza qruplu kubik simmetriyalı, $Z = 1$ olan sadə kristal quruluşdur. Elementar qəfəsin mərkəzi hissəsində BO_6 oktaedri, düyünlərində isə A kationları dayanır. Müəyyən edilmişdir ki, ideal perovskit quruluşda elementar özəyin parametrləri A-O və B-O atomlararası məsafələrin qiymətlərinə uyğun olaraq hesablanabilir. Kristal təşkil edən A, B metallarının və O atomlarının ion radiusları uyğun olaraq R_A , R_B və R_O müəyyən edilərsə, elementar özəyin parametrini təyin etmək mümkündür [7,s.5; 8,s.12].

Perovskit birləşmələrdə kation kation əvəzləmələri ilə yeni quruluşların alınması zamanı əsas diqqət $\text{AB}'_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_3$ tərkiblərinə yönəlir. Çünki perovskitlərin əsas quruluş xüsusiyyətləri BO_6 oktaedrinin tutduğu mövqe ilə əlaqədardır. Bu quruluşlarda atomlar öz ideal mövqələrindən sürüşərkən seqnetoelektriklik, pyezoelektriklik, piroelektriklik kimi fiziki xassələr formalaşdır bilər. B atomları maqnit xassələrə malik kimyəvi elementlərdən təşkil olunduğu təqdirdə isə ferromaqnit, antiferromaqnit, ferrimaqnit xassələr formalaşdır bilər. Lakin bu zaman atomların ideal mövqələrdə dayanması əsas şərtədir. Əks halda uzaq maqnit nizamlılığı yaranma bilmir. B atomları maqnit xassələrə malik olmadığı halda kation kation əvəzləmələri ilə bu tərkiblərdə maqnit xassələrin alınması mümkündür. Son zamanlar bu istiqamətdə geniş tədqiqatlar aparılmaqdadır. Məlumdur ki, klassik seqnetoelektriklərdən hesab olunan BaTiO_3 birləşməsində yüksək təzyiqlərdə $P = 2$ QPa-da seqnetoelektrik-paraelektrik faza keçidi baş verir. Ti atomlarının 1% Fe atomları ilə əvəzləməsi zamanı alınmış $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ birləşməsində yüksək təzyiqlərdə aparılmış tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu faza keçidi $P = 18$ QPa təzyiqdə baş verir [121,s. 2350206]. Çünki dəmir atomları uzaq maqnit nizamlılığı əmələ gətirməyə çalışdıqları üçün sistem daha dayanıqlı hala keçməyə çalışır. Ona görə də xarici təsirlərə qarşı davamlı sistem formalaşmağa başlayır. Göründüyü kimi perovskitlərdə ən kiçik dəyişikliklərdə də quruluşda böyük effektlərlə müşahidə edilən dəyişiklikləri almaq mümkündür. Seqnetoelektrik,

ferromaqnit kimi fiziki xassələr birbaşa olaraq kristalların quruluşu ilə əlaqədar olduqları üçün perovskitlərdə müşahidə edilən maraqlı fiziki xassələrin quruluş aspektlərini öyrənmək vacibdir. Çünki alınmış nəticələr həm məlum quruluşların tətbiq imkanlarını müəyyən edir, həm də yeni tərkiblərin sintez edilməsi zamanı vacib məlumatların əldə edilməsinə zəmin yaradır.

İlk baxışdan görüldüyü kimi perovskitlərdə kation-kation əvəzləmələrinin aparılması zamanı $AB'_{1-x}B''_xO_3$ tərkiblərinin alınması daha cəzbedici görünür. Bu dəyişikliklərlə həm uzaq maqnit nizamlılığını, həm də spontan polyarlaşmanı idarə etmək mümkündür. Lakin tədqiqatlar göstərir ki, kation-kation əvəzləmələri zamanı alınmış $A'_{1-x}A''_xBO_3$ birləşmələri də kifayət qədər maraqlıdır. Bunun əsas iki başlıca səbəbi vardır. Birincisi ondan ibarətdir ki, perovskitlər elektronikada geniş tətbiq imkanları olan materiallar olduqları üçün onlarda gedən elektron proseslər digər fiziki xassələrlə müqayisədə daha böyük maraq kəsb edir. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ birləşmələrində əvəzləmələr zamanı elektron konfigurasiyada yaranan dəyişikliklər onların elektron xassələrini dəyişir. İkinci əsas səbəb ondan ibarətdir ki, baxmayaraq ki, perovskitlərdə maqnit ionları əsasən B atomunun mövqeyində yerləşir, amma maqnit xassələrinin yaranmasına A atomlarının da təsiri vardır. Belə ki, maqnit xassələrinin formalaşması üçün quruluşda yüksək simmetriyanın yaranması vacibdir. Quruluşda yüksək simmetriyanın formalaşmasında A atomları da iştirak edirlər. Elementar qəfəsin düyünlərində yerləşən A atomlarının mövqeyində yaranan kiçik dəyişikliklər ümumilikdə kristalın simmetriyasının dəyişməsinə gətirib çıxarır. $Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ birləşməsinin quruluşu, maqnit, termik və elektrik xassələri kompleks şəkildə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $SrMnO_3$ perovskit birləşməsi heksaqonal, $BaMnO_3$ birləşməsi isə romboedral simmetriyaya malik olur. Ba və Sr elementlərinin bərabər konsentrasiyası ilə sintez edilmiş $Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ birləşməsinin quruluşu isə $SrMnO_3$ birləşməsinə uyğun olaraq heksaqonal simmetriyaya malik olur [36,s.1480]. Tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, kation-kation əvəzləmələri zamanı bu birləşmənin elektron konfigurasiyası dəyişir və bu da ümumilikdə birləşmənin elektron xassələrinə təsirini göstərir. Belə ki, $BaMnO_3$ perovskit birləşməsi üçün qadağan olunmuş zonanın eni $E_g = 1.94$ eV, $SrMnO_3$ birləşməsi üçün $E_g = 1.79$ eV,

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ birləşməsi üçün isə $E_g = 0.66$ eV təyin edilmişdir [36,s.1484]. Göründüyü kimi birləşməyə daxil olan elementlərin hər birinin elektron quruluşun formalaşmasına təsiri vardır. Ona görə də həm Ba, həm də Sr elementlərinin daxil olduqları perovskit birləşmədə daha fərqli nəticələr əldə edilmişdir.

Kation-kation əvəzləmələrinin təsiri ilə $A'_{1-x}A''_xB O_3$ birləşmələrində baş verən effektlər $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ birləşməsində də müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin kristal quruluşu otaq temperaturunda ortorombik simmetriyaya uyğun gəlir. Aşağı temperaturda oblastında bu birləşmədə ferromaqnit xassələr müşahidə edilir. Lakin $P = 1$ QPa təzyiqdə aşağı temperaturlarda aparılmış tədqiqatlar zamanı müşahidə edilmişdir ki, bu birləşmə antiferromaqnit xassələrə malikdir [75,s.593]. Göründüyü kimi təzyiqin təsiri ilə ferromaqnit-antiferromaqnit faza keçidi baş vermişdir. Məlumdur ki, maqnit xassələri birbaşa olaraq materialların quruluşu ilə əlaqədardır. Təzyiqin təsiri ilə quruluşda baş vermiş dəyişikliklər maqnit xassələrə də birbaşa təsirini göstərmişdir.

Göründüyü kimi $A'_{1-x}A''_xB O_3$ perovskit birləşmələrində əvəzləmələr zamanı alınmış tərkiblərdə maraqlı quruluş xüsusiyyətləri müşahidə olunur və bu xüsusiyyətlər fiziki xassələrin formalaşmasına da öz təsirini göstərir. Belə materialların fiziki xassələrinin, o cümlədən elektrik xassələrinin tədqiq edilməsi, onların tətbiq imkanlarını daha da artırır.

1.2. Perovskit manqnitlərin maqnit və elektrik xassələri

Manqnitlər perovskit birləşmələr arasında xüsusi yer tuturlar. Bu birləşmələr əsasən aşağı temperaturlarda maqnit xassələrə malik olsalar da, onlarda otaq temperaturunda da maqnit xassələr müşahidə edilməkdədir. Manqan atomlarının valentliyindən, hibridləşməsindən asılı olaraq əmələ gətirdikləri rabitələr və bu rabitələrə uyğun olaraq formalaşan quruluş da fərqlənir. Ona görə perovskit manqnitlərin quruluşunun və maqnit xassələrinin tədqiqi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılır [26,s.57; 17,s.101; 19,s.2175].

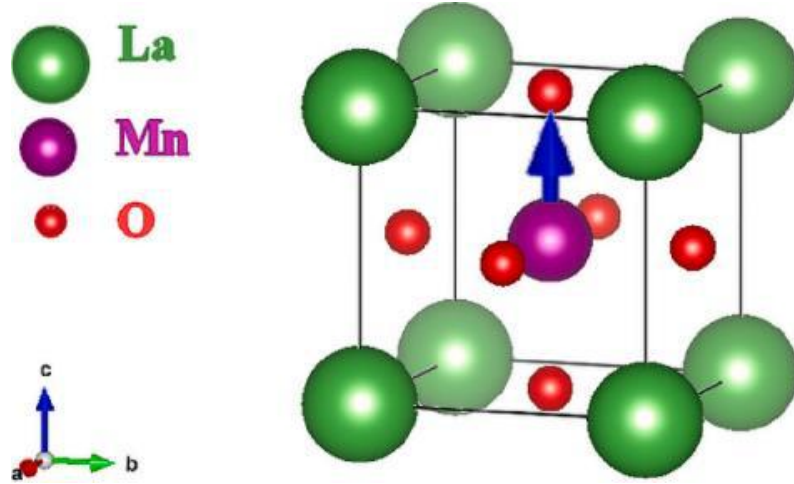
Bu birləşmələrin maqnit xassələri ilə yanaşı elektrik xassələri də tədqiqatçılar üçün kifayət qədər maraq doğurur. Müəyyən edilmişdir ki, perovskit manqanitlər əsasən yarımkeçirici xassələrə malik olan birləşmələrdir. Tərkibə daxil olan elementlərdən asılı olaraq elektron quruluş formalaşır. Bu quruluşa uyğun olaraq qadağan olunmuş zonanın eni də müxtəlif qiymətlər alır. Məlumdur ki, yarımkeçirici materialların elektrik xassələri onlarda qadağan olunmuş zonanın enindən asılıdır. Buradan belə nəticəyə gəlmək mümkündür ki, kation-kation əvəzləmələri zamanı perovskitlərdə yalnız quruluş dəyişiklikləri qeyil, həm də onlarda elektron proseslərdə və o cümlədən elektrik xassələrində dəyişikliklər müşahidə edilir [34,s.5069].

LaMnO_3 və BaMnO_3 birləşmələri perovskitlər arasında mühüm yer tuturlar. Onlarda maraqlı quruluş və maqnit xassələrinin mövcud olması bu materiallardan manqanitlərdə baş verən fiziki prosesləri öyrənmək üçün istifadə edilməyə gətirib çıxarmışdır. Ona görə də bu birləşmələrin quruluşu, maqnit və elektrik xassələri son zamanlarda geniş tədqiq edilməkdədir.

1.2.1. LaMnO_3 birləşməsinin maqnit və elektrik xassələri

LaMnO_3 perovskit birləşməsi ən çox tədqiq edilən birləşmələrdəndir. Bu birləşmənin müxtəlif modifikasiyaları mövcuddur. Nəzəri olaraq hesablamalar zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu modifikasiyaların hər birində maraqlı ferromaqnit və antiferromaqnit xassələr müşahidə oluna bilər [70,s.00592; 112,s.024111; 122,s.050099]. Quruluşa daxil olan manqan atomlarının düzülüşündən asılı olaraq maqnit xassələr (ferromaqnit, antiferromaqnit, ferrimaqnit) formalaşa bilərlər. Şəkil 1.2.1-də kubik simmetriyaya malik konfigurasiyada LaMnO_3 birləşməsinin kristal quruluşu və elementar qəfəsdə Mn atomlarının ferromaqnit fazaya uyğun olaraq spinlərinin düzülüşü göstərilmişdir. 3D formatda verilmiş kristal quruluştan görünür ki, lantan manqanitin perovskit quruluşunda elementar qəfəsin düyünlərində üçvalentli lantan atomları dayanırlar. Qəfəsin mərkəzində isə maqnit xassələrinə malik olan üçvalentli manqan atomları qərarlaşırlar. Oksigen atomları isə manqan

atomlarının ətrafında elementar qəfəsin üzvlərinin mərkəzlərində yerləşərək manqan atomları ilə MnO_6 oktaedrləri əmələ gətirirlər. Müəyyən edilmişdir ki, bu quruluş kifayət qədər yüksək simmetriyaya malik olduğu üçün qəfəsin mərkəzində yerləşən manqan atomları uzaq maqnit nizamlılığı formalaşdıraraq ferromaqnit quruluş yaradırlar.

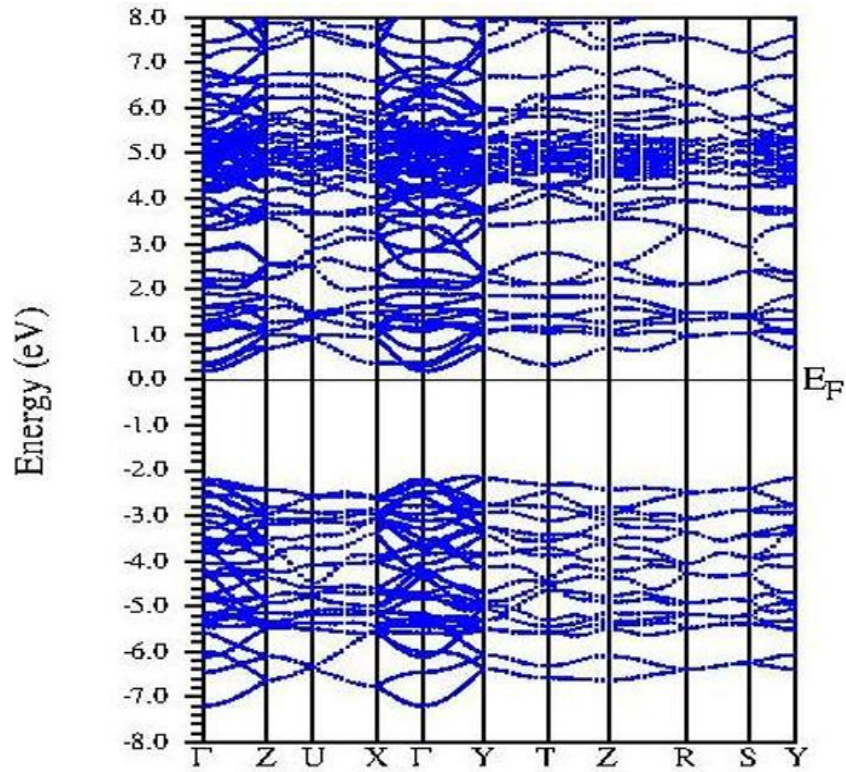


Şəkil 1.2.1. $LaMnO_3$ birləşməsinin kristal quruluşu və ferromaqnit fazaya uyğun olaraq Mn atomlarının spinlərinin düzülüşü.

Şəkil 1.2.1-dən görüldüyü kimi perovskit quruluşa malik olan $LaMnO_3$ birləşməsinin quruluşu onun bir sıra xüsusiyyətlərinin quruluş aspektlərini izah etməyə imkan verir.

Aparılmış tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, lantan manqanit birləşməsi həm də maraqlı elektrik xassələrinə malik birləşmədir. Bu birləşmənin elektron quruluşu hesablanmış və qadağan olunmuş zonanın eni təyin edilmişdir [49,s.36]. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə yarımkeçirici xassələrə malikdir. Qadağan olunmuş zonanın eni üçün kifayət qədər böyük qiymət əldə edilmiş və $E_g = 2$ eV təyin edilmişdir. Bu qiymət, oxşar fiziki xassələrə və kimyəvi formaya malik olan digər perovskit oksidlərə (məsələn $SrTiO_3$) uyğun gəlir [128,s.12507]. $LaMnO_3$ birləşməsinin elektron quruluşu və ona uyğun olaraq hesablanmış qadağan olunmuş zonanın qiyməti şəkil 1.2.2-də göstərilmişdir. Məlumdur ki, qadağan olunmuş zonanın eninin kiçik olduğu yarımkeçiricilərdə çox kiçik təsirlərlə valent zonada yerləşən elektronları aktivləşdirmək mümkündür. Ona görə də belə yarımkeçiricilərin

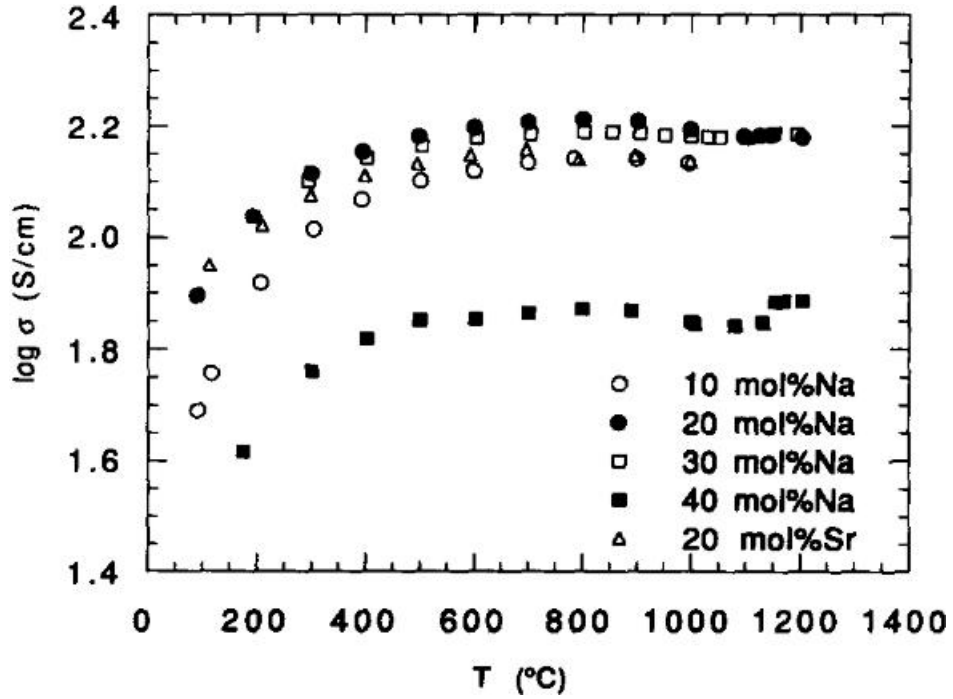
tətbiq edilmə imkanları da məhdud olur. Lakin LaMnO_3 birləşməsində xarici təsirlər altında da yarımkəçiricilik xassələrin müşahidə etmək ehtimalı yüksəkdir.



Şəkil 1.2.2. LaMnO_3 birləşməsinin elektron quruluşu [49,s.36].

LaMnO_3 birləşməsinin qadağan olunmuş zonasının eninin kifayət qədər yüksək olması, geniş temperatur oblastında bu birləşmənin yarımkəçirici xassələrə malik olmasının göstəricisidir. Lantan atomlarının qismən natrium və stronsium elementləri ilə əvəzləmələrinin aparıldığı kristalların elektrik xassələri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar zamanı otaq temperaturundan başlayaraq $T = 1400$ °C-dək geniş temperatur intervalında nümunələrin elektrik keçiriciliyi tədqiq edilmişdir [51,s.209]. Alınmış nəticələr şəkil 1.2.3-də təqdim edilmişdir. Şəkildə verilmiş asılılıqlardan görünür ki, bu birləşmələrin elektrik xassələri yarımkəçiricilərə məxsus olaraq dəyişir. Belə ki, temperaturun qiyməti artdıqca nümunələrdə keçiriciliyin qiyməti artmışdır ki, bu da yarımkəçiricilərdə valent zonada olan əlavə yükdaşıyıcıların aktivləşməsi ilə izah edilir. $T \approx 600$ °C temperaturdan başlayaraq keçiriciliyin qiymətində stabilləşmə müşahidə edilmişdir. Bu onunla izah edilir ki, istilik enerjisi

hesabına aktivləşə bilən və valent zonada yerləşən əlavə yükdaşıyıcıların demək olar ki, hamısı keçiricilikdə iştirak edirlər. Ona görə də daha əlavə yükdaşıyıcılar yarana bilmir. Bu halda keçiriciliyin qiymətində doyma halı müşahidə edilməyə başlayır (Şəkil 1.2.2)



Şəkil 1.2.2. Na və Sr ilə qismən əvəzləmələr aparılmış LaMnO_3 birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.

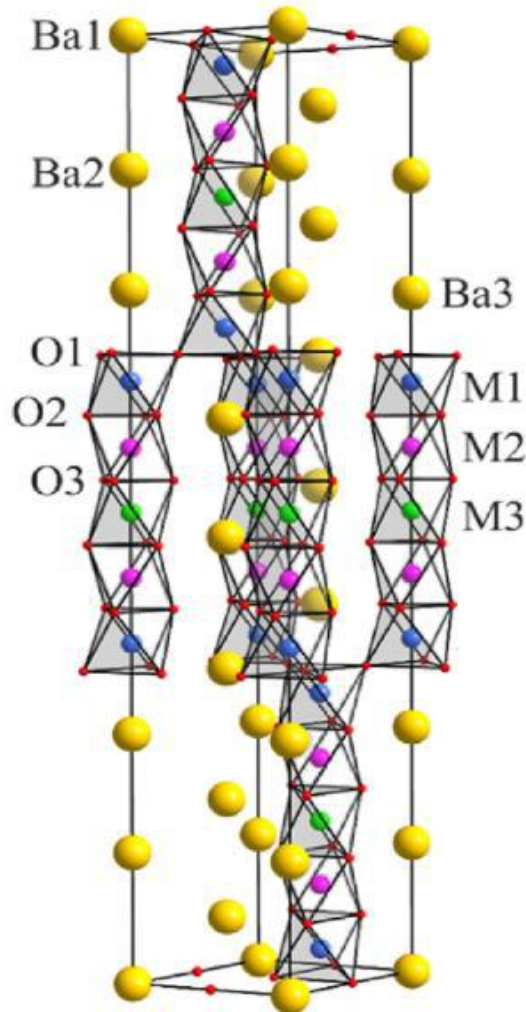
Təcrübi və nəzəri tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrdən görünür ki, lantan manqanit birləşməsi maraqlı elektron xassələrə malik birləşmədir. Yüksək temperaturlarda bu birləşmənin yarımkeçirici xassələrə malik olması, xarici təsirlər altında işləyən cihaz və qurğularda istifadə edilməsi üçün əlavə imkanlar yaradır.

1.2.2. BaMnO_3 birləşməsinin maqnit və elektrik xassələri

LaMnO_3 birləşməsinin maqnit və elektrik xassələrinin öyrənilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə ferromaqnit və yarımkeçirici xassələrə malik olan, elektronikada geniş tətbiq imkanları mövcud olan birləşmədir. BaMnO_3 birləşməsi də LaMnO_3 birləşməsinə oxşar perovskit birləşmədir. Məlumdur ki, bu

birləşmədə La və Ba atomlarının ion radiuslarına və elektron konfigurasiyasına uyğun olaraq müəyyən dəyişikliklər yaranacaqdır. Bu dəyişikliklər həm quruluşda, həm də fiziki xassələrdə özünü göstərə bilər.

BaMnO₃ birləşməsinin quruluşu və maqnit xassələri neytron difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə bu birləşmə romboedrik quruluşa malikdir [76,s.2543]. Elementar qəfəsdə barium, manqan və oksigen atomlarının yerləşməsi şəkil 1.2.3-də verildiyi kimidir.

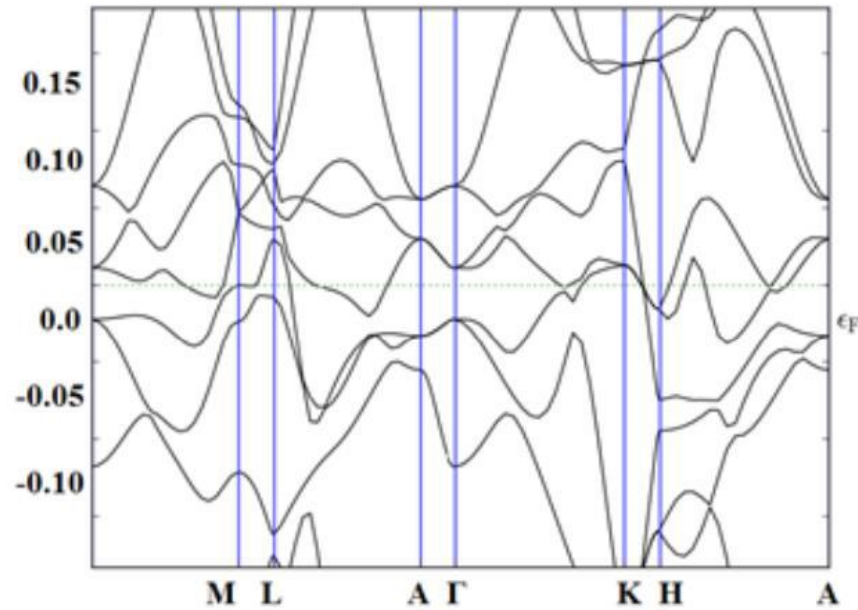


Şəkil 1.2.3. BaMnO₃ birləşməsinin elementar qəfəsi və atomların düzülüşü [76,s.2543].

Şəkil 1.2.3-dən görünür ki, oksigen atomlarının manqan atomların ətrafında birləşərək oktaedrlər əmələ gətirirlər. Bu oktaedrlər öz növbəsində birləşərək \vec{c} oxu boyunca elementar qəfəsin tilləri üzrə dimerlər, trimerlər, tetramerlər və petramerlər əmələ gətirirlər. Poliedrlərin birləşməsi, onların mərkəzində dayanan manqan

atomlarının uzaq maqnit nizamlılığının formalaşmasına təsirini göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, otaq temperaturunda bu birləşmədə maqnit xassələr müşahidə edilmir. Aşağı temperaturlarda isə antiferromaqnit xassələr müşahidə edilir. $T = 20$ K temperaturda manqan atomlarının xüsusi maqnit momenti $\mu \approx 2 \mu_B$ qiymətinə malik olur. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə istilik rəqslərinin hesabına uzaq maqnit nizamlılığı qismən pozulur və $T_N = 230$ K temperaturda antiferromaqnit-paramaqnit faza keçidi baş verir [76,s.2547].

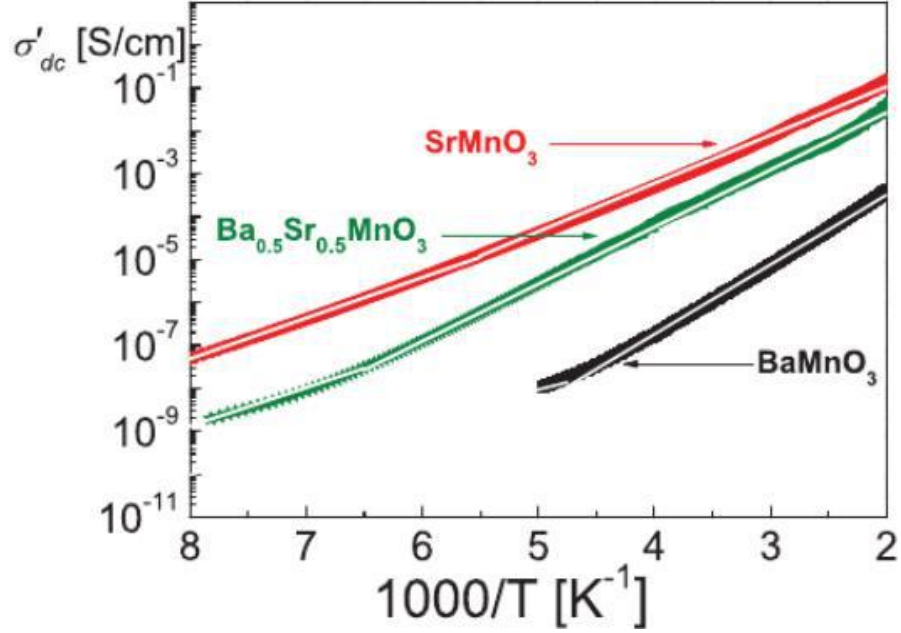
Barium manqanat birləşməsi həm də maraqlı elektrik xassələrinə malik birləşmədir. Bu birləşmənin elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı həm metal xassələrə, həm də yarımkəçirici xassələrə rast gəlinməkdədir. Nəzəri olaraq hesablama zamanı müəyyən edilmişdir ki, $BaMnO_3$ birləşməsinin elektron quruluşu metala uyğun gəlir [48,s.1850186]. Alınmış elektron quruluş şəkil 1.2.4-də verilmişdir.



Şəkil 1.2.4. $BaMnO_3$ birləşməsinin elektron quruluşu [48,s.1850186].

$BaMnO_3$ birləşməsinin elektron quruluşunun bir neçə psevdapotensialla hesablanması zamanı da oxşar nəticələr alınmış və bu birləşmənin elektron xassələrinin metal xassələrə uyğun gəldiyi aşkar edilmişdir [139,s.1]. Barium manqanatın elektrik xassələri təcrübi olaraq da araşdırılmışdır. $SrMnO_3$, $BaMnO_3$ və

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ birləşmələrinin elektrik və dielektrik xassələri temperatur və tezliyin təsiri altında tədqiq edilmişdir [86,s.1070]. Bu birləşmələr üçün elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları şəkil 1.2.5-də verilmişdir.



Şəkil 1.2.5. $SrMnO_3$, $BaMnO_3$ və $Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ birləşmələrinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı [86,s.1070].

Şəkil 1.2.5-də verilmiş asılılıqlardan görüldüyü kimi, bu birləşmələrin hər birində, o cümlədən $BaMnO_3$ birləşməsində temperaturun qiyməti artdıqca keçiriciliyin qiymətində artma müşahidə edilmişdir. Belə xassələr əsasən yarımkəçiricilərdə müşahidə edilir və temperaturun qiyməti artdıqca istilik enerjisi hesabına əlavə yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması hesabına keçiriciliyin yüksəlməsi ilə izah edilir [62,s.7820]. Buradan belə nəticəyə gəlmək mümkündür ki, barium manqanat və ona yaxın olan perovskit manqanitlərin elektrik xassələrində yarımkəçiricilərə məxsus xüsusiyyətlər aşkar oluna bilər.

Barium heksaferrit birləşməsinin bir neçə modifikasiyası mövcuddur. Nəzəri hesablamalar zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin heksaqonal simmetriyaya malik olan modifikasiyalarında yarımkəçirici xassələr müşahidə olunur. Ona görə də bu birləşməni bəzi tədqiqatçılar antiferromaqnit yarımkəçirici adlandırırlar [81,s.6813]. Görüldüyü kimi bu birləşmənin elektrik xassələri müxtəlif

formada olur. Elektrik xassələrinin xüsusiyyətləri isə onun politiplərindən asılı olaraq dəyişir. Son zamanlar barium manqanitin elektrik xassələrindən mürəkkəb kompozit sistemlərin alınmasında da istifadə olunur. Spintronikada istifadə məqsədi ilə qrafen-multiferroik sistemlərinin alınması üçün də barium manqanat birləşməsində istifadə edilir [134,s.31346]. Belə sistemlərdə qadağan olunmuş zonanın eni $E_g = 0.25-1.25$ eV intervalında dəyişir.

Barium manqanatın elektrik xassələri haqqında alınmış nəticələrdən görünür ki, bu birləşmənin elektron xassələri hələ kifayət qədər öyrənilməmişdir. Bu birləşmənin otaq temperaturunda maqnit xassələrə malik bərk məhlullarının alınması, onlarda elektron proseslərin öyrənilməsi çox vacibdir. Çünki alınmış nəticələr göstərir ki, bu birləşmənin quruluş xüsusiyyətlərindən asılı olaraq elektron proseslər də dəyişir. Ona görə də kation-kation əvəzləmələri hesabına barium heksaferrit əsaslı istədiyimiz xassələrə malik tərkiblərin alınması, bərk cisimlər elektronikasında geniş tətbiq imkanları olan yeni tədqiqat istiqamətlərinin yaranmasına səbəb ola bilər.

1.3. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrində elektron proseslər

$LaMnO_3$ və $BaMnO_3$ birləşməsində baş verən elektron proseslərin analiz edildiyi zaman müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrdə kifayət qədər maraqlı fiziki xassələr müşahidə oluna bilər. Lantan manqanit kifayət qədər sadə formaya və sadə kristal quruluşa malik olduğuna görə, bu birləşmədə baş verən elektron proseslərin quruluş aspektlərini izah etmək mümkündür. Lakin barium manqanatda bu proseslər kifayət qədər mürəkkəb xarakter daşıyır və bu dəyişiklikləri izah etmək üçün əlavə nəzəri və təcrübi tədqiqatların aparılmasına zərurət vardır. Məlumdur ki, perovskitlərdə kation-kation əvəzləmələrinin aparıldığı zaman bu proseslər daha da mürəkkəbləşəcəkdir. Məsələn $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrində A' və A'' elementlərinin konsentrasiyasından asılı olaraq elektron proseslərdə dəyişikliklər müşahidə ediləcəkdir. Bu proseslərə həm kationların ion radiusları arasındakı fərq hesabına yaranan quruluş effektləri, həm də bu kationların elektron konfigurasiyası arasındakı fərq hesabına yaranan effektlər təsir göstərəcəkdir. Ona görə də həm

klassik perovskit birləşmələrdə (BaTiO_3 , PbTiO_3 və s.), həm də yeni funksional xassələrə malik perovskitlərdə (BiFeO_3 , BaMnO_3 və s.) kation-kation əvəzləmələri hesabına yaranan fiziki xassələrin tədqiq edilməsi, o cümlədən bu tərkiblərdə elektron proseslərin öyrənilməsi müasir bərk cisimlər elektronikasının əsas tədqiqat istiqamətlərindəndir.

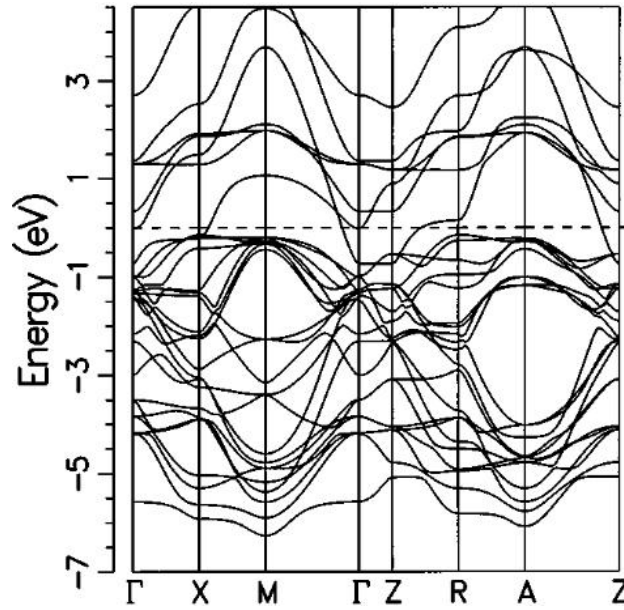
1.3.1. $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{BO}_3$ perovskit birləşmələrin elektron quruluşu

Son zamanlar kation-kation əvəzləmələri ilə alınmış birləşmələrin elektron quruluşlarının tədqiqi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılmaqdadır. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ və s. sistemlərin elektron quruluşlarının tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif konsentrasiyalarda aparılan əvəzləmələr zamanı elektron quruluşda əsaslı dəyişikliklər yarana bilər [46,s.314; 43,s.024418; 45,s.045113; 116,s.960; 101,s.195120]. Nəzəri hesablamalar və təcrübi olaraq yerinə yetirilmiş əvvəlki tədqiqatlar zamanı $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{BO}_3$ perovskit quruluşuna malik olan birləşmələrin elektron quruluşları haqqında maraqlı məlumatlar əldə edilmişdir.

La atomlarının qismən Sr atomları ilə $0.2 \leq x \leq 0.6$ konsentrasiya intervalında əvəzləmələri ilə $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sistemi birləşmələri sintez edilmiş, onların elektron xassələri təcrübi olaraq fotoemissiya və rentgen adsorbsiya spektroskopiyası metodu ilə təcrübi olaraq tədqiq edilmişdir. Spektrlərdə alınmış məlumatlar LaMnO_3 və SrMnO_3 birləşmələrinə uyğun olaraq analiz edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin hər biri üçün qadağan olunmuş zonanın xarakteri fərqlidir. Belə ki, LaMnO_3 birləşməsi üçün qadağan olunmuş zonanın xarakteri $p - d$ yüklərin ötürülməsi ilə, SrMnO_3 birləşməsi üçün isə $p - p$ və $p - d$ keçidləri ilə müəyyənləşdirilir. Bu birləşmələr uyğun olaraq qadağan olunmuş zonanın eni lantan manqanat üçün $E_g = 1.7$ eV, stronsium manqanat üçün isə $E_g = 2.3$ eV alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sistemi birləşmələrində lantan və stronsium elementlərinin konsentrasiyasından asılı olaraq elektron quruluşda da dəyişikliklər

yanar ki, bu da Fermi səviyyəsində və qadağan olunmuş zolağın eninin qiymətində dəyişikliklərin yaranmasına səbəb olur [113,s.13945].

Əvvəlki tədqiqatlar zamanı $A'_{1-x}A''_xBO_3$ sistemi birləşmələri üçün alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, bu tərkiblərdə yarımkəçirici xassələrlə yanaşı metallik xassələr də müşahidə edilə bilər. Tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu tərkibə daxil olan materiallarda daha fərqli xüsusiyyətlər də alına bilər. Ortorombik kristal quruluşa malik olan $LaMnO_3$ birləşməsində üçvalentli lantan atomlarının qismən kalsium atomları ilə əvəz edilmiş $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ sisteminin həm elektron xassələri, həm də maqnit xassələri kompleks şəkildə öyrənilmişdir [106,s.1146]. Müəyyən edilmişdir ki, $CaMnO_3$ birləşməsinin elektron xassələri metallara uyğun gəlir. Normal şəraitdə kalsium manqanat üçün alınmış elektron quruluş şəkil 1.3.1-də verilmişdir.

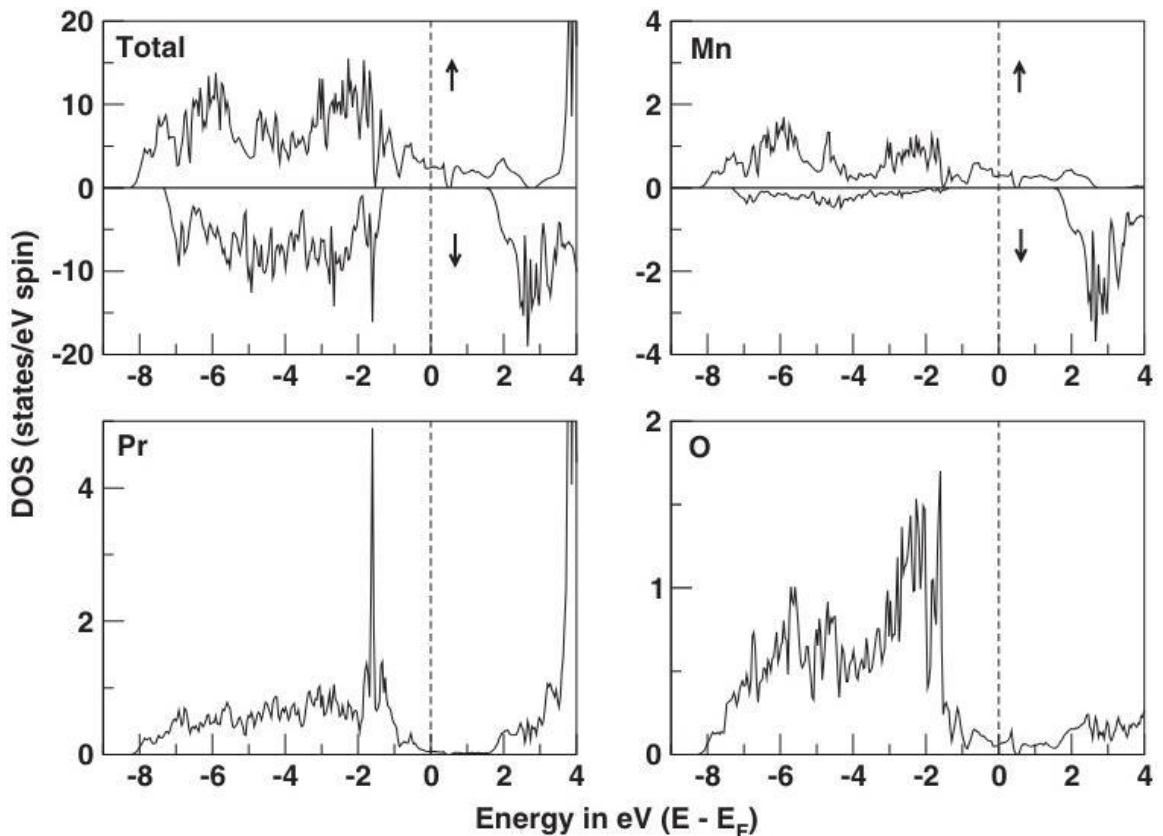


Şəkil 1.3.1. $CaMnO_3$ birləşməsinin elektron quruluşu [106,s.1152].

Şəkil 1.3.1-də verilmiş elektron quruluşdan görünür ki, $CaMnO_3$ birləşməsinin elektron quruluşu metallara uyğun gəlir. Tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, kristalların tərkibinə lantan atomları daxil olduqca metal elektron quruluş yarımetal elektron quruluşla əvəz edilir və $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x = 1/4, 1/3$) birləşmələri yarımetal (half-metallic) xassələrə malik olurlar. Tərkiblərə daxil olan ikivalentli kalsium və üçvalentli lantan atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq manqan

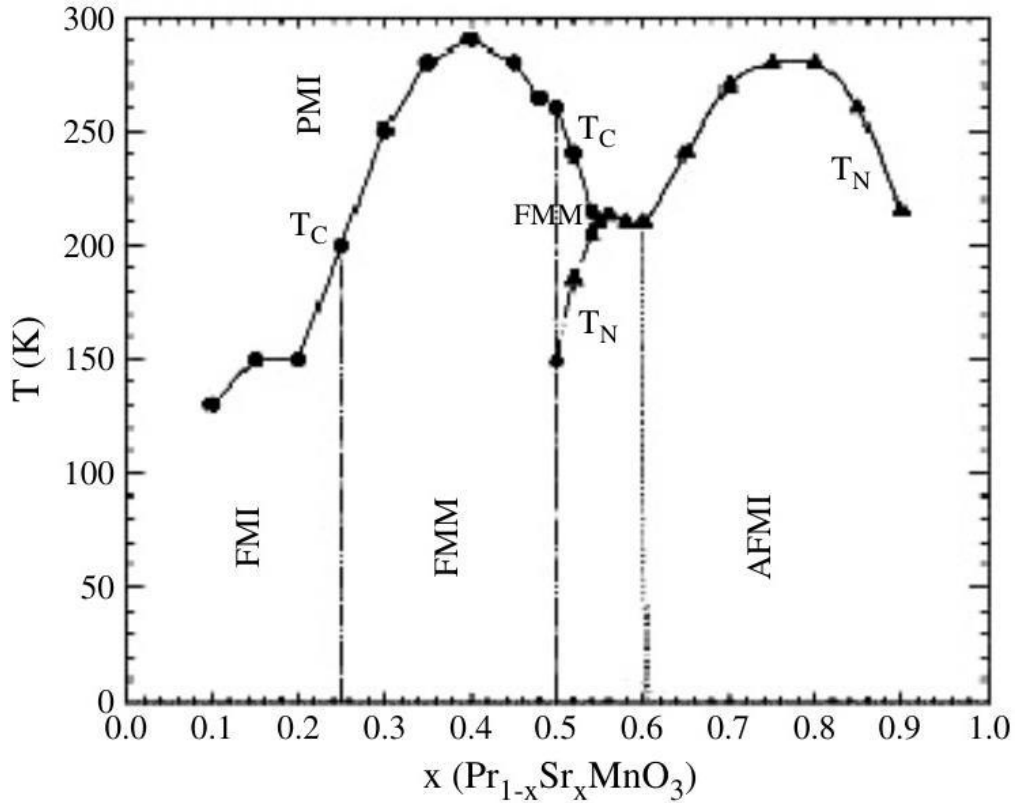
atomları da dördvalentli və üçvalentli halda daxil olurlar. Mürəkkəb rabitələr əmələ gəlməsinə baxmayaraq, bu tərkiblərdə maqnit xassələr də formalaşa bilər [106,s.1158].

$A'_{1-x}A''_xBO_3$ sisteminə daxil olan müxtəlif tərkibləri öyrənərkən alınmış tədqiqat nəticələrindən görünür ki, bu tərkiblərdə müxtəlif elektron proseslər müşahidə oluna bilər. Elektron quruluşdan asılı olaraq bu tərkiblərdə maqnit xassələr də formalaşa bilər. Verilmiş sistemə daxil olan tərkiblər əsasən yarımkeçirici xassələrə malik olsalar da, bu birləşmələrdə metal və yarım-metal xassələr də müşahidə edilir. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ sisteminə daxil olan birləşmələrdə baş verən proseslərin tərkibə daxil olan elementlərdən asılı olaraq baş verməsinin mexanizmini müəyyənləşdirmək məqsədi ilə daha geniş tərkibdə sistemli analiz aparılmalıdır. Bu sistemdə baş verən elektron prosesləri daha dərinləndirən araşdırmaq məqsədi ilə $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ sistemində daxil olan tərkiblərin həm təcrübi, həm də nəzəri hesablamalarla elektron xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələr təhlil edilmişdir [101,s.195120; 102,s.2993]. $Pr_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ birləşməsinin zona quruluşu tədqiq edilmişdir. Hesablamalar zamanı alınmış nəticələr şəkil 1.3.2-də göstərilmişdir.



Şəkil 1.3.2. $Pr_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ birləşməsinin zona quruluşu [101,s.195120].

Şəkil 1.3.2-də verilmiş spektrlərdən görünür ki, həm ayrı ayrı elementlər, həm də onların birlikdə elektron spektrləri alınmışdır. Tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu tərkiblərin də xassələri yarım-metala uyğun gəlir. Bu tərkiblərdə həm də maraqlı maqnit xassələri müşahidə edilmişdir. İlk baxışdan elə təsəvvür formalaşır ki, $A'_{1-x}A''_xBO_3$ sisteminə daxil olan birləşmələrdə kation-kation əvəzləmələrinin maqnit xassələrə təsiri ola bilməz. Çünki bu tərkiblərdə maqnit xassələri əsasən BO_6 oktaedrinin mərkəzində dayanan B kationlarına görə formalaşır. Lakin elektron proseslərin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ sisteminə daxil olan birləşmələrdə kation-kation əvəzləmələrinin maqnit xassələrinə kifayət qədər güclü təsiri vardır. Tədqiqatlar zamanı bu sistemlər üçün alınmış $x-T$ faza diaqramı şəkil 1.3.3-də göstərilmişdir.



Şəkil 1.3.3. $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ sisteminə daxil olan birləşmələrin $x-T$ faza diaqramı [87,s.12195].

Perovskit birləşmələrdə kation-kation əvəzləmələrini düşünərkən ilk baxışdan elə fikir formalaşır ki, ABO_3 quruluşda maqnit xassələri B kationun əvəzləmələri ilə alınmış $AB'_{1-x}B''_xO_3$ tərkiblərində formalaşa bilər. Lakin şəkil 1.3.3-də verilmiş faza

diaqramından görünür ki, $A'_{1-x}A''_xBO_3$ birləşmələrində də maraqlı maqnit xassələri müşahidə edilə bilər. A kationunun əvəzləmələri zamanı alınan yeni tərkiblərdə fərqli maqnit xassələri müşahidə olunur. Bu onunla əlaqədardır ki, maqnit xassələr elektron proseslərlə bağlı olaraq baş verən fiziki effekt olsa da, kristallarda uzaq maqnit nizamlılığının yaranması baxımında quruluşun mühüm əhəmiyyəti vardır. Perovskitlərdə quruluş xüsusiyyətlərinin formalaşmasında A kationunun mühüm əhəmiyyəti olduğu üçün, eyni zamanda maqnit xassələrinin formalaşmasına da öz təsirini göstərir.

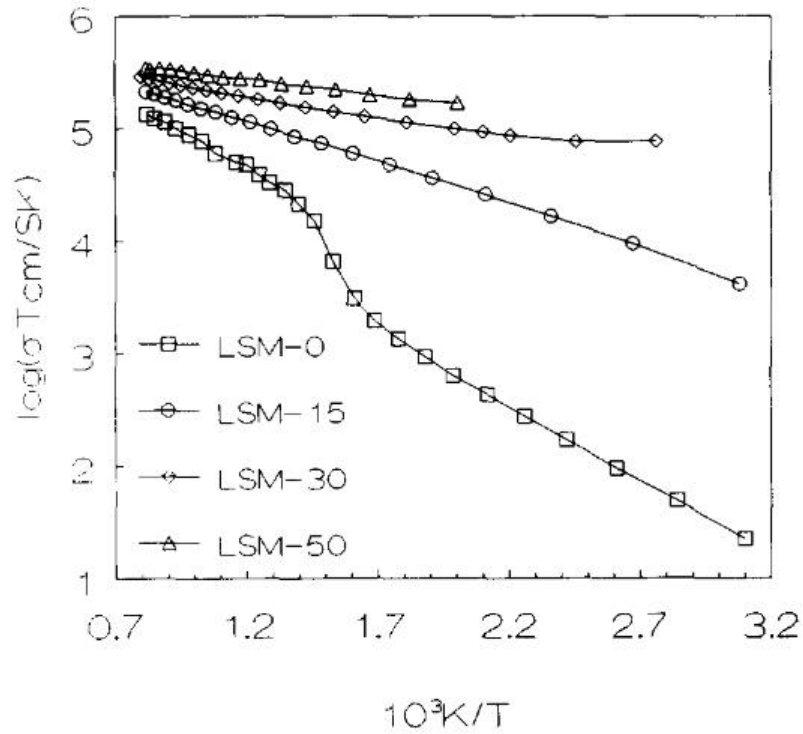
Yuxarıda aparılan təhlillər zamanı La, Sr, Pr, Ba və Ca kationlarının daxil olduqları $A'_{1-x}A''_xBO_3$ birləşmələrində müşahidə edilmiş elektron quruluşlar və bu quruluşların təsiri ilə yaranmış maqnit və elektrik xassələr göstərilmişdir. Analizlərdən görünür ki, bu tərkiblərdə maraqlı elektron xassələr müşahidə edilməklə yanaşı, həm də kationların konsentrasiyasını dəyişməklə bu prosesləri idarə etmək mümkündür. Ona görə də verilmiş istiqamətdə tədqiqatların davam etdirilməsi, otaq temperaturunda maqnit xassələrə malik olan, geniş temperatur intervalında dayanıqlı elektron xüsusiyyətlər sərgiləyən və $A'_{1-x}A''_xBO_3$ sisteminə daxil olan tərkiblərin öyrənilməsi, müasir bərk cisimlər elektronikası üçün geniş tətbiq imkanları olan yeni materialların axtarışı istiqamətində aparılan tədqiqatların prioritet istiqamətlərindən biridir.

1.3.2. $A'_{1-x}A''_xBO_3$ perovskit birləşmələrinin elektrik keçiriciliyi

$A'_{1-x}A''_xBO_3$ birləşmələrinin elektron proseslərinin öyrənilməsi zamanı alınmış nəticələrin təhlili zamanı müəyyən edilmişdir ki, tərkiblərə daxil olan metal kationların elektron konfigurasiyasından asılı olaraq müəyyən xassələr formalaşmağa başlayır. Konsentrasiyanı dəyişməklə bu xassələrin idarə edilməsi də mümkündür. Məlumdur ki, elektron proseslərin başa düşülməsi üçün ən vacib tədqiqatlardan biri də materiallarda elektrik keçiriciliyinin tədqiq edilməsidir. Ona görə də əvvəlki tədqiqatlar zamanı $A'_{1-x}A''_xBO_3$ birləşmələrində elektrik keçiriciliyinin tədqiq istiqamətində aparılmış nəticələr də araşdırılmışdır. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Pr_xMnO_3$, La_{1-x}

$x\text{Ba}_x\text{TiO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ və s. birləşmələrinin elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrdən müəyyən edilmişdir ki, tərkiblərə daxil olan kimyəvi elementlərdən asılı olaraq onların elektrik keçiriciliyinin mexanizmi də müxtəlif olur [126,s.279; 105,s.6; 125,s.1098; 78,s.472; 12,s.469]. Bu tədqiqatlar zamanı çox maraqlı nəticələr alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, keçiriciliyin tədqiqi zamanı $A'_{1-x}A''_x\text{BO}_3$ birləşmələrində əsasən yarımkeçiricilərə məxsus keçiricilik mexanizmi alınmışdır.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sistemində daxil olan LaMnO_3 , $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrik keçiriciliyi yüksək temperatur intervalında tədqiq edilmişdir [126,s.280]. $T = 300 - 1400$ K temperatur intervalında alınmış asılılıqlar şəkil 1.3.4-də göstərilmişdir.



Şəkil 1.3.4. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sistemində daxil olan birləşmələrdə elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları [126,s.280].

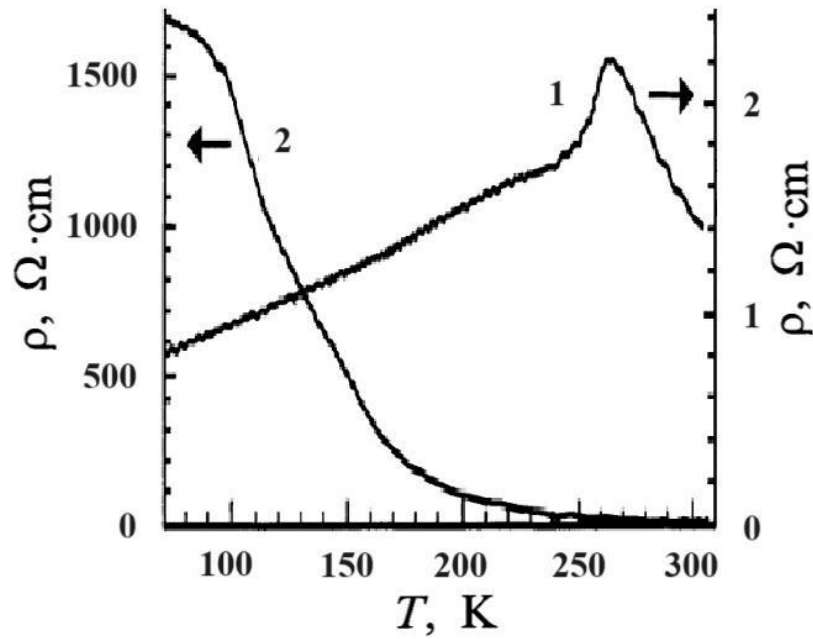
Şəkil 1.3.4-də verilmiş asılılıqlarından görünür ki, bu tərkiblərin elektrik keçiriciliyi həm birləşmələrə daxil olan Sr atomların konsentrasiyasından, həm də temperaturun qiymətindən asılı olaraq artmışdır. Otaq temperaturuna yaxın temperaturlarda bu nümunələrdə elektrik keçiriciliyinin dəyişmə mexanizmləri kəskin

fərqlənirlər. Lakin temperaturun müəyyən qiymətindən ($T \sim 800$ K) sonra isə bu dəyişikliklər demək olar ki, eyni mexanizm üzrə baş verirlər. Şəkildə verilmiş fiqurlar stronsium elementinin konsentrasiyasına uyğun olaraq işarələnmişdir. Göründüyü kimi LaMnO_3 birləşməsində temperaturun qiyməti artdıqca əlavə yükdaşıyıcıların keçiricilikdə iştirak etməsi hesabına monoton olaraq keçiriciliyin qiymətində artma müşahidə edilmişdir. $T = 650$ K temperaturda keçiriciliyin qiymətində kəskin olaraq artma müşahidə edilmişdir. Bu onunla əlaqədardır ki, temperaturun verilmiş qiymətində istilik enerjisinin hesabına daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıların fəallaşması və keçiricilikdə iştirak etməsi başlamışdır. $T = 770$ K temperaturda isə qərarlaşma baş vermiş və keçiriciliyin qiymətində monotonluq müşahidə edilmişdir ki, bu da stabil oblasta keçid ilə əlaqədar olmuşdur. Stronsium atomlarının $x = 0.15$ konsentrasiyasında verilmiş birləşmənin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığında kəskin dəyişmələr müşahidə edilməmişdir. Otaq temperaturundan başlayaraq demək olar ki, eyni mexanizm üzrə keçiriciliyin qiymətində artma müşahidə edilmişdir. Stronsium atomlarının $x = 0.3$ konsentrasiyasında isə daha fərqli keçiricilik mexanizmi müşahidə edilmişdir. Belə ki, otaq temperaturundan başlayaraq yüksək temperatur oblastına doğru ilkin qiymətlərdə keçiricilik kiçik sürətlə artmışdır. $T = 450$ K temperaturdan başlayaraq keçiriciliyin qiyməti daha böyük sürətlə artmışdır. Belə effektlər baş verən yarımkəçiricilərdə keçiricilikdə iştirak edən əlavə yükdaşıyıcıların əsasən daha dərin səviyyələrdə yerləşən yükdaşıyıcıların hesabına yarandığı təsdiqlənmişdir.

Şəkil 1.3.4-də verilmiş asılılıqdan görünür ki, nümunələrin tərkibində stronsium metalının konsentrasiyası artdıqca keçiriciliyin qiymətində artma müşahidə edilmişdir. Buradan belə nəticəyə gəlmək mümkündür ki, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sistemində daxil olan birləşmələrdə Sr atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq elektrik keçiriciliyinin xarakteri dəyişir. LaMnO_3 birləşməsində yükdaşıyıcılar daha dərin səviyyələrdə yerləşir. Bu effekt, La və Sr elementlərinin elektron konfigurasiyaları hesabına elektron quruluşda yaranan fərqlə əlaqədar olaraq yaranır belə ki, Sr elementi kimyəvi elementlərin dövrü cədvəlində sıra nömrəsi 38, elektron konfigurasiyası: $\text{Sr}[\text{Kr}] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$ olan, La isə sıra nömrəsi 57,

elektron konfigurasiyası: $\text{Sr}[\text{Kr}] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^0 5d^1$. Göründüyü kimi lantan atomlarının elektron konfigurasiyası daha mürəkkəb xarakter daşıyır və bu atomların keçiricilikdə iştirak edən elektronlarının sərbəst hala keçməsi üçün daha çox enerji tələb olunur. Stronsium elementində xarici elektron səviyyəsində yerləşən elektronlar asanlıqla sərbəst hala keçə bilirlər və bunun üçün böyük enerjilər tələb olunmur.

LaMnO_3 birləşməsi əsasında yaranan perovskitlərdə kation-kation əvəzləmələrinin elektrik keçiriciliyinə təsirinin araşdırılması məqsədi ilə $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrik xassələri də təhlil edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, lantan atomlarının qismən kalsium atomları ilə əvəz edilməsi zamanı da elektrik keçiriciliyində ciddi dəyişikliklər yaranır. Aşağı temperaturlarda LaMnO_3 və $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ birləşmələrində müqavimətin temperatur asılılıqları şəkil 1.3.5-də verilmişdir [78,s.472].

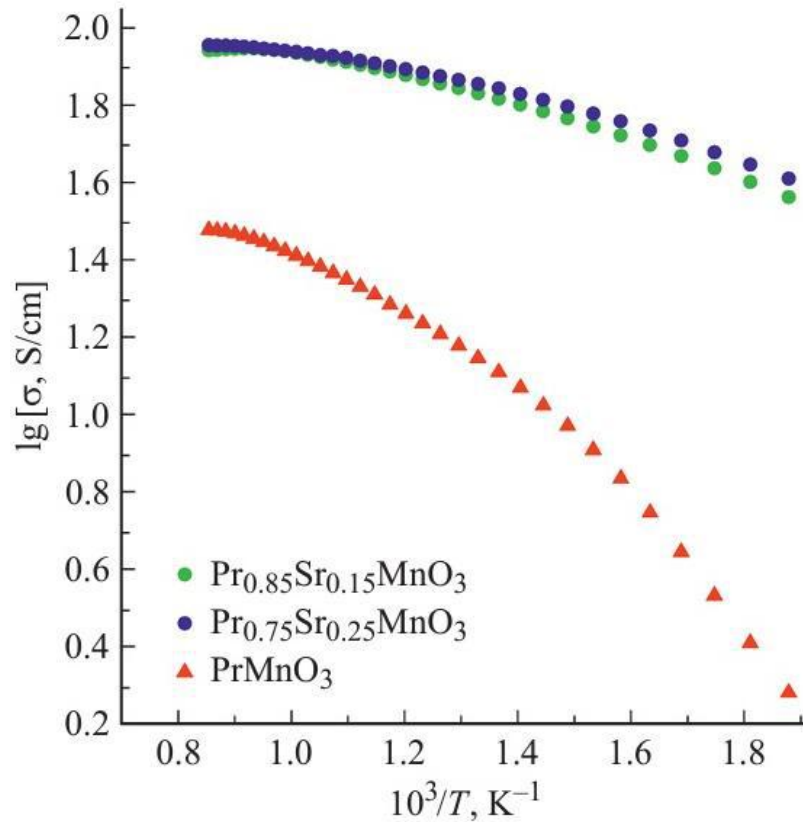


Şəkil 1.3.5. LaMnO_3 (1) və $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (2) birləşmələrində müqavimətin temperatur asılılıqları [78,s.472].

Şəkil 1.3.5-də verilmiş asılılıqlardan görünür ki, aşağı temperaturlarda LaMnO_3 birləşməsi özünü metal kimi aparır. Temperaturun qiyməti artdıqca müqavimətin qiyməti artmışdır ki, bu da elektrik keçiriciliyinin qiymətinin azalmasının göstəricisidir. Lakin otaq temperaturundan başlayaraq bu birləşmədə

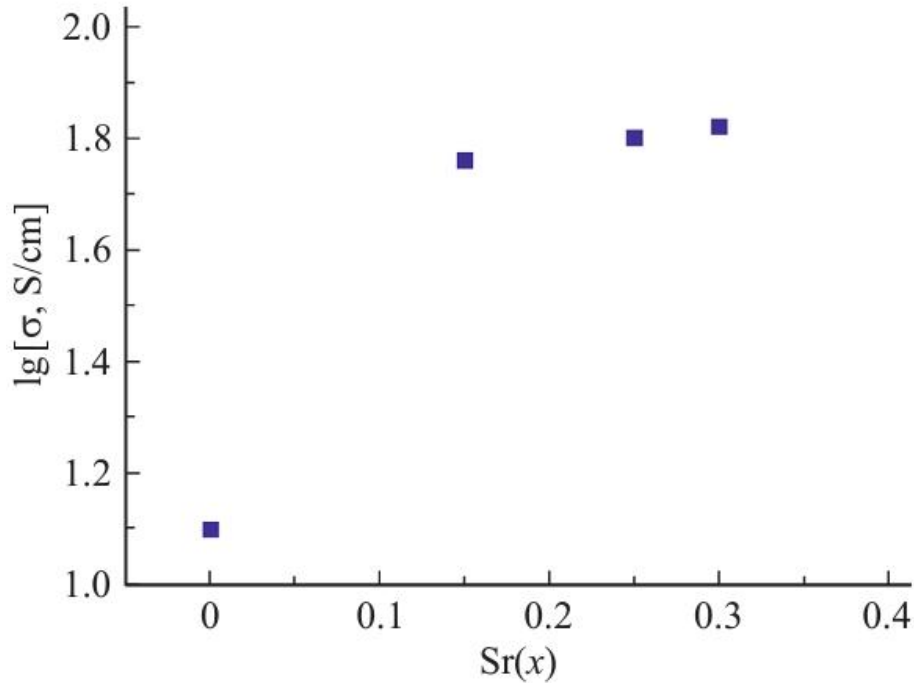
yarımkeçiricilərə məxsus xüsusiyyətlər müşahidə edilmişdir. Uyğun olaraq müqavimətin qiymətində azalma baş vermiş və elektrik keçiriciliyinin qiymətində artma müşahidə edilmişdir. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik xassələrində isə yarımkeçirici birləşmələrə xas olan effektlər müşahidə edilmişdir. Göründüyü kimi lantan atomlarının qismən kalsium atomları ilə əvəz edilməsi, bütünlükdə birləşmənin elektrik xassələrinin dəyişməsinə, metallik xassələrinin yarımkeçirici xassələrə çevrilməsinə səbəb olur. Bu effekt, tərkiblərə daxil olan elementlərin konsentrasiyasını dəyişməklə materialların elektrik xassələrini idarə etməyə və istədiyimiz fiziki-kimyəvi xassəli materialı almağa imkan verir.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrik xassələrinin analiz edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, kation-kation əvəzləmələri zamanı perovskitlərin elektrik xassələrində də əsaslı dəyişikliklər müşahidə olunur. Bu dəyişiklikləri daha ətraflı şəkildə öyrənmək məqsədi ilə $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sisteminin də elektrik keçiriciliyi öyrənilmişdir. $T = 500-1200$ K temperatur intervalında aparılmış tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələr şəkil 1.3.6-da göstərilmişdir.



Şəkil 1.3.6. $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sisteminə daxil olan birləşmələrdə elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları [12,s.468].

Şəkil 1.3.6-da PrMnO_3 , $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ və $\text{Pr}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrik keçiriciliyinin asılılıqlarından görünür ki, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sisteminin elektrik keçiriciliyi də demək olar ki, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sisteminin elektrik keçiriciliyinə uyğundur. Belə ki, birləşmələrdə stronsium elementinin konsentrasiyası artdıqca elektrik keçiriciliyinin qiymətində artma müşahidə edilmişdir. Bu effektin daha əyani şəkildə başa düşülməsi məqsədi ilə $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrik keçiriciliyinin Sr atomlarının konsentrasiyasından asılılığı qurulmuşdur [12,s.469].



Şəkil 1.3.7. $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sisteminə daxil olan birləşmələrdə elektrik keçiriciliyinin Sr atomlarının konsentrasiyasından asılılığı [12,s.469].

PrMnO_3 , $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ və $\text{Pr}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrik keçiriciliyinin konsentrasiya asılılığından görünür ki, stronsium elementinin konsentrasiyası artdıqca keçiricilikdə əsaslı şəkildə dəyişikliklər yaranır.

$\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{BO}_3$ birləşmələrinin elektrik keçiriciliyinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrin təhlili zamanı müəyyən edilmişdir ki, temperaturun təsiri ilə olduğu kimi xarici elektrik sahəsinin tezliyi də bu tərkiblərin elektrik keçiriciliyinə ciddi təsir göstərir. Belə ki, tezliyin qiyməti artdıqca daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıların aktivləşməsi hesabına keçiriciliyin qiymətində əsaslı dərəcədə artma

müşahidə olunur. $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ sisteminə daxil olan birləşmələrin quruluşunun, dielektrik və elektrik xassələrinin kompleks şəkildə tədqiq edilməsi zamanı alınmış nəticələrdən görünür ki, bu tərkiblərdə tezliyin qiyməti artdıqca xüsusi müqavimətin azalması və elektrik keçiriciliyinin artması baş vermişdir ki, bu da yarımkeçiricilərdə elektrik keçiriciliyinin dəyişmə mexanizminə tam olaraq uyğun gəlir [125,s.1107].

1.4. Dissertasiya işinin mövzusunun əsaslandırılması

$\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{BO}_3$ birləşmələrinin kristal və elektron quruluşlarının, o cümlədən elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı əvvəlki tədqiqatlardan alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, bu tərkiblər maraqlı fiziki xassələrə və geniş tətbiq imkanlarına malik olan birləşmələrdir. Bu tərkiblərin arasında manqnitlər xüsusi yer tuturlar. Onların maraqlı elektrik və maqnit xassələrinə malik olmaları, bu tərkiblərin müasir elektronikada və spintronikada tətbiq imkanlarını daha da artırır. Xüsusilə böyük həcmli yaddaş elementlərinin hazırlanması üçün yeni materialların axtarışı, manqnitlərin tədqiq edilməsi istiqamətində aparılan kompleks tədqiqatların daha da genişlənməsinə səbəb olmuşdur. Məlumdur ki, bərk cisimlərin həm elektrik xassələri, həm də maqnit xassələri onlarda baş verən elektron proseslərlə əlaqədardır. Ona görə də bu tərkiblərin elektron xassələrinin öyrənilməsi müasir bərk cisimlər elektronikasının əsas tədqiqat istiqamətlərindəndir.

Tədqiqat nəticələrinin təhlili zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{BO}_3$ birləşmələrinin elektron quruluşları bu tərkiblərin əsasən yarımmetal, bəzi hallarda isə metal və ya yarımkeçiricilərə uyğun gəldiyini göstərir. Lakin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyinə uyğun gəlir. Məlumdur ki, belə materiallar əsasən yarımmetal olurlar. Elektron quruluşun hesablanması zamanı yaranan fərqlər onunla əlaqədardır ki, müasir tədqiqat proqramlarında elektron quruluşun hesablanması zamanı temperaturun təsirinin nəzərə alınması mümkün deyildir. Ona görə də çox zaman alınmış nəticələr otaq temperaturuna deyil, mütləq temperaturun $T = 0$ K qiymətinə uyğundur. Məhz bu səbəbdən də təcrübi olaraq elektron proseslərin öyrənilməsi daha vacibdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin alınması, onların elektrofiziki xassələrinin tədqiqi nəzərdə tutulmuşdur. Tədqiqat obyektləri təsadüfi olaraq seçilməmişdir. Belə ki, bu tərkiblərin bir sıra fiziki xassələri tədqiq edilsə də, onların elektrofiziki xassələri, onlarda gedən elektron proseslər, tezlik və temperaturun təsiri ilə elektrik və dielektrik xassələri tədqiq edilməmişdir. Bunun əsas səbəbi ondan ibarətdir ki, manqanidlər maqnit xassələrə malik olduqlarına görə əsasən maqnit materiallar kimi tədqiqatçıların diqqətini daha çox cəlb etmişdir. Onların əsasında yaddaş elementlərinin hazırlanması, komputer texnologiyalarında tətbiq edilməsi daha prioritet istiqamət hesab edilmişdir. Lakin bu materialların elektrik xassələrinin öyrənilməsi, həm də müasir elektronikada tətbiq imkanlarını müəyyən edir. Ona görə də son zamanlarda mürəkkəb oksidlərin, o cümlədən manqanidlərin elektrik xassələri geniş tədqiq edilməyə başlanılmışdır. Qlobal istiləşmə proseslərinin baş verməsi, xüsusilə kosmik fəzada işləyə bilən çeviricilərin alınması, həmin cihazlar tərəfindən əldə edilən informasiyanın saxlanılması və ötürülməsi üçün yüksək temperaturların təsiri altında funksionallığını saxlaya bilən materialların axtarışını aktuallaşdırmışdır. Bu məqsədlə, dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı yüksək temperaturlar oblastı seçilmiş və tədqiqatlar zamanı praktikada ən çox rast gəlinən temperatur intervalı götürülmüşdür.

Oksid materiallar uzun müddət işləyə bilən çeviricilərin alınması üçün uyğun materiallar hesab olunurlar. Çünki bu materialların səthində qeyri-oksit materiallarla müqayisədə oksidləşmə minimum olur və ona görə də uzun müddət dayanıqlı fiziki xassələr göstərə bilirlər. Son dövrlərdə daha mürəkkəb tərkibə malik olan çoxfunksiyalı oksidlər almaq mümkündür [21,s.11; 89,s.169; 88,s.496]. Lakin bu tərkiblərdə maraqlı quruluş və fiziki xassələrin olmasına baxmayaraq bu tərkiblərdə baş verən prosesləri atom səviyyələrində dəqiq təyin etmək və idarə etmək asan deyildir. Maraqlı maqnit xassələrinə görə ikiqat manqanidlər də son zamanlar geniş tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu tərkiblərdə müxtəlif kristalloqrafik mövqelərdə qərarlaşan manqan atomları fərqli xüsusiyyətlər göstərirlər ki, bu da tədqiqatçıların daha çox marağına səbəb olur. Ona görə də YMn_2O_5 , BiMn_2O_5 ,

LaMn_2O_5 və s. tərkiblər geniş tədqiq edilir [40,s.3373; 131,s.852; 72,s.134409; 120,s.1305]. Lakin göründüyü kimi belə sistemlər bir qədər mürəkkəb xarakter daşıyırlar. Mürəkkəb oksidlərdə və o cümlədən manqanidlərdə baş verən bir sıra elektrofiziki xassələri tədqiq etmək üçün daha sadə quruluşa və kimyəvi tərkibə malik birləşmələrin seçilməsi məqsədəuyğundur.

Yuxarıda göstərilən məlumatları nəzərə alaraq söyləmək mümkündür ki, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin alınması və onların elektrofiziki xassələrinin tədqiq edilməsi çox vacibdir. Bu tədqiqatlar zamanı alınan nəticələr gələcəkdə manqanidlərin digər xassələrinin tədqiqi və bu materialların tətbiqi zamanı istifadə edilməsi üçün mühüm elmi və praktiki əhəmiyyətə malikdir.

II FƏSİL

TƏDQIQAT METODLARI

Tədqiqatlar zamanı müasir tədqiqat metodlarından və analiz proqramlarından istifadə edilmişdir. Məlumdur ki, son zamanlarda tədqiqat metodlarının inkişaf etməsi nəticəsində alınmış nəticələrin dəqiqliyi də yüksəlmişdir. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı rentgen difraksiyası, Diferensial Termik Analiz (DTA), Termoqravimetrik analiz (TQA), dielektrik spektroskopiyaya, pozitron spektroskopiyası və Doppler spektroskopiyası metodlarından istifadə edilmişdir. Bu metodlar, bərk cisim elektronikasısı üçün vacib olan materialların quruluşunun, defektlərinin, termik xassələrinin, elektron proseslərin, dielektrik və elektrik xassələrinin kompleks şəkildə öyrənilməsinə imkan verir.

2.1. Rentgen difraksiyası metodu

Kristal quruluşa malik olan bərk cisimlərinin quruluşunun təcrübi olaraq öyrənilməsi üçün bir sıra tədqiqat metodları vardır. Bu metodlar arasında difraksiya metodları xüsusi yer tutur [10,s.58-163]. Elektron, neytron və rentgen difraksiyası metodları ən çox tətbiq olunan difraksiya metodlarıdır. Bu metodların hər birinin üstün və çatışmayan cəhətləri, o cümlədən tətbiq olunma oblastları vardır [9,s.5-384; 11,s.5-314]. Laboratoriya şəraitində ən geniş tətbiq olunan metod rentgen difraksiyası metodudur. Müəyyən edilmişdir ki, bu metod kristal quruluşa malik olan birləşmələrin kristalloqrafik parametrlərini: fəza qrupunu, simmetriyasını, sinqoniyasını, özək parametrlərini və atom koordinatlarını təyin etməyə imkan verir. Atom koordinatları məlum olduğu zaman, digər kristalloqrafik parametrləri: atomlararası məsafələri və rabitələrarası bucaqları təyin etmək, elementar qəfəsin 3D modelini qurmaq mümkündür. Ona görə də son zamanlar rentgen difraksiyası metodundan geniş istifadə olunur. Lakin bu metodun bir sıra çatışmamazlıqları da

mövcuddür. Belə ki, birləşmələrin tərkibində yüngül element atomları mövcud olduğu təqdirdə, quruluşun tədqiq edilməsində çətinliklər yaranır. Buna baxmayaraq oksid materialların quruluşunu da tədqiq etmək mümkündür. Çünki rentgen şüaları atomların elektron buludundan səpilmələrinə baxmayaraq, difraksiya mənzərəsi atom müstəviləri üzrə baş verir. Oksid materiallarda əsas rəbitələrdə metallar da iştirak etdiklərinə görə atom müstəvilərindən səpilmə zamanı difraksiya maksimumları alınır. Hətta bu spektrlərə nəzərən atom koordinatlarının təyin edilməsi də mümkün olur.

Məlumdur ki, kristal quruluşu əmələ gətirən atomların arasındakı məsafələr $l \approx 1-4 \text{ \AA}$ intervalında olur. Difraksiya mənzərəsinin alınması üçün kristal üzərinə düşən şüanın dalğa uzunluğu da bu tərtibdə olmalıdır. Rentgen difraksiyası mənzərəsinin alınması üçün dalğa uzunluqları $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ olan rentgen şüalarından istifadə olunur. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin kristal quruluşunun tədqiqi zamanı D8 Advance (Bruker, Almaniya) rentgen difraktometrindən istifadə olunmuşdur və təcrübələr zamanı rentgen spektrinin dalğa uzunluğu $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ olmuşdur.

Kristallarda rentgen şüalarının difraksiyası zamanı dalğalar paralel atom müstəvilərindən səpilərək biri-birlərini gücləndirirlər. Bu halda qonşu atom müstəviləri arasındakı məsafələr düşən şüanın λ dalğa uzunluğunun n tam qiymətlərinə bərabər olur. Riyazi olaraq ifadə etsək göstərmək olar ki, λ dalğa uzunluğunun n tam qiymətləri, kristalda atom müstəviləri arasındakı məsafələrin düşmə bucağının sinusunun iki mislinə bərabərdir:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta. \quad (2.1.1)$$

(2.1.1) münasibəti Vulf-Breqqlər düsturu adlanır və difraksiya metodlarında ödənilir [15,s.56]. Neytron və rentgen difraksiya metodları ilə kristalların tədqiq edilməsi zamanı kristalloqrafik parametrlərin təyini zamanı bu münasibətdən istifadə olunur. Burada, θ - rentgen şüalarının istiqamətləri ilə atom müstəviləri arasındakı bucaq, d_{hkl} – uyğun gələn atom müstəviləri arasındakı məsafələrdir.

Rentgen difraksiyası metodunun son zamanlar inkişaf etməsi nəticəsində ənənəvi rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilməsi mümkün olmayan bir sıra sistemlərin tədqiqi mümkün olmuşdur. Belə ki, rentgen şüalarının intensivliyi yüksək

olmadığı üçün, kristalların quruluşunun tədqiqi zamanı nümunənin miqdarı kifayət qədər böyük olmalıdır. Belə halda bir sıra çətinliklər yaranır. Belə ki, yüksək təzyiqlərdə nümunələrin rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilməsi mümkün olmur. Çünki yüksək təzyiğin alınması üçün nümunənin miqdarı az olmalıdır. Nümunənin miqdarı az olduqca quruluşun öyrənilməsi üçün rentgen difraksiyası mənzərələrinin yüksək keyfiyyətdə alınması mümkün olmur. Sinxrotron şüalanma metodunun inkişaf etməsi ilə bu çətinliklər aradan qaldırılmışdır [13,s.32-25]. Adi elektron şüa borusu ilə müqayisədə sürətləndiricilərdə (sinxrotronlarda) alınan rentgen şüalarının intensivliyi yüksək olur. Ona görə də sinxrotron şüalanma metodu ilə alınmış rentgen şüaları bizə imkan verir ki, hətta almaz və ya safir zindanlardan təşkil olunmuş təzyiq kamerasının içərisində kiçik həcmdə (10-100 mkm³) yerləşən obyektlərin də quruluş xüsusiyyətlərini dəqiq öyrənə bilək. Almanyanın DESY (Hamburq şəhəri) elmi-tədqiqat mərkəzində yerləşən DORIS III və PETRA IV elektron sinxrotronları bu istiqamətdə tədqiqatlar aparmağa imkan verir. Bu sinxrotronlarda həm sabit dalğa uzunluqlu rentgen şüaları ilə, həm də geniş spektrdə enerji dispersiyalı rentgen dalğaları ilə tədqiqatların aparılması mümkündür. Bu metodların hər biri ilə tədqiqatların aparılması zamanı Vulf-Breqqələr düsturundan istifadə edilir. Lakin düstur müxtəlif cür istifadə olunur. Belə ki, (2.1.1) düsturuna əsasən $\lambda = const$ olduqda detektorlar geniş bucaq intervalında yerləşdirilir və θ - difraksiya bucağının dəyişməsinə uyğun olaraq d_{hkl} – məsafələri təyin edilir. Enerji dispersiyalı rentgen şüalarında isə $\lambda \neq const$ olduğu üçün detektorlar fiksə olunmuş bucaqda yerləşdirilir və $\theta = const$ olur. O zaman d_{hkl} – məsafələri λ dalğa uzunluğunun dəyişməsinə əsasən təyin edilir.

Rentgen difraksiyası metodu inkişaf etdiyi kimi rentgen difraksiyası spektrlərinin analiz metodları da inkişaf etməkdədir. Sintez prosesindən sonra nümunələrin faza analizlərinin aparılması üçün müqayisə metodundan istifadə edilir. Belə ki, difraktometrlerin məlumat bazalarında əvvəlki tədqiqatlar zamanı məlum birləşmələrin kristalloqrafik parametrləri haqqında alınmış məlumatları əsasında müəyyən informasiyalar toplanılır. Yeni tədqiqatlar zamanı alınmış spektr, bazada olan spektrlərlə müqayisə edilərək alınmış nümunənin quruluşu müəyyən edilir.

Lakin, bu məlumatlar dəqiq məlumatlar hesab oluna bilməz. Kristalın fəza qrupu, sinqoniyası dəqiq təyin edilsə də, qəfəs parametrləri təxmini olaraq təyin edilir. Atom koordinatları isə təyin edilə bilmir. Maddələrin kristalloqrafik parametrlərini təyin etmək üçün ən geniş tətbiq edilən və spektrlərdən ən çox informasiya əldə edilməsi mümkün olan metod Ritveld metodudur [129,s.5-298]. Bu metod əsasında proqram təminatlarının yaradılması və hər il təkmilləşdirilməsi əsasında spektrlərin analizi zamanı əldə edilmiş məlumatların dəqiqliyi də yüksəlməkdədir. Ritveld metodu riyazi olaraq hər bir difraksiya maksimumuna ayrıca funksiya olaraq yanaşmaya imkan verir. Bu metodun əsas üstünlüklərindən biri də odur ki, ovuntu halında olan materialların kristal quruluşunun öyrənilməsi mümkündür və həmin materialların monokristallarının yetişdirilməsinə ehtiyac yoxdur. Ritveld metodunun əsas elmi ideyası ondan ibarətdir ki, seçilmiş kristalın xarakteristikası ən kiçik kvadrat və ya ixtiyari funksionalların minimallaşdırılması yolu ilə müəyyən olunur. Parametrlərin funksionalı aşağıdakı riyazi şəkildə ifadə edilir:

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i (I_{t\acute{a}c,i} - I_{hes,i})^2, \quad (2.1.2)$$

burada, ω_i - verilmiş i nöqtələr, $I_{t\acute{a}c}$ - nüminə üçün təcrübi olaraq alınmış spektrdə korrektə olunmuş intensivlik, I_{hes} - intensivliyin hesablanmış qiymətidir. Təcrübi olaraq alınmış rentgen (və ya neytron) difraksiyası spektrinin d_i müstəvilərarası məsafələrinin cəmi və I_{hes} intensivliyi aşağıdakı şəkildə hesablanır:

$$I_{hes}(d_i) = C \sum_i j_{hkl} |F_{hkl}|^2 d_{hkl}^4 \phi(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i), \quad (2.1.3)$$

burada, C - sabit, d_{hkl}^4 - Lorensin mütənasiblik faktoru, ϕ - spektrdə alınmış pikin formasının funksiyası, I_b isə fon intensivliyidir. Kristal quruluşu təşkil edən bütün atomlarını xarakterizə edən F_{hkl} quruluş faktoru aşağıdakı kimi ifadə edilir:

$$F_{hkl} = \sum_j^N b_j r_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-B_j/8d_{hkl}^2), \quad (2.1.4)$$

burada, b_j - səpilmənin koherent uzunluğu, r_j - qəfəsdə atomları təyin edən faktor, (x_j, y_j, z_j, B_j) – koordinatlar, j isə atomun istilik parametridir.

(2.1.2), (2.1.3) və (2.1.4) riyazi ifadələrindən görünür ki, Ritveld metodu ilə difraksiya mənzərələrinin analiz edilməsi zamanı piklərin hər birinə riyazi funksiya kimi yanaşılır. Bu funksiyaların intensivliyinə əsasən kristalda atom koordinatlar,

piklərin mərkəzinin absis oxu üzərindəki koordinatlarına nəzərən isə atomlararası məsafələr müəyyən edir. Bu məsafələrə nəzərən kristalın simmetriyasına uyğun olaraq qəfəs parametrlərinin və bu parametrlərə nəzərən digər kristalloqrafik parametrləri hesablamaq mümkündür. (2.1.2) riyazi ifadəsindən görüldüyü kimi Ritveld metodu ilə spektrlərin analiz edilməsi zamanı təcrübədən alınmış spektrlə yanaşı, həm də hesablama yolu ilə nəzəri spektr qurulur. Bu spektrlər arasındakı fərqi χ^2 parametri xarakterizə edir. Həmin parametrin qiyməti $\chi^2 < 10$ olduğu halda təcrübi nəticələr qənaətbəxş hesab edilir. Lakin $\chi^2 < 2$ olarsa daha yüksək nəticələrin əldə edildiyi hesab olunur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı Fullprof və Mag2pol proqramlarından istifadə edilmişdir [137,s.1; 138,s.1]. Bu proqramların hər biri Ritveld metodu əsasında işləyirlər. Lakin hər birinin üstün və çatışmayan cəhətləri vardır. Fullprof proqramı rentgen və neytron difraksiyası spektrlərinin analiz edilməsi üçün istifadə edilən proqramdır. Bu proqram vasitəsilə spektrlərin analiz edilməsi zamanı alınmış nəticələr yüksək dəqiqliyə malik olur. Lakin bu proqramın əsas çətinliyi ondan ibarətdir ki, nəzəri olaraq yaradılan spektr üçün daha çox informasiya daxil etmək lazımdır. Yəni proqram bir alət kimi istifadə üçün normal olsa da, öz imkanları çərçivəsində məlumatları axtarmaqda çətinlik çəkir. Ona görə də daha çox məlumatı istifadəçidən istəyir. Lakin alınmış nəticələr yüksək dəqiqliyə malik olur. Fullprof proqramı ilə müqayisədə Mag2pol proqramından istifadə zamanı ilkin mərhələdə daha az məlumat daxil edilməsi tələb olunur. Proqram öz daxili imkanları hesabına axtarış edərək daha tez bir müddətdə kristalloqrafik parametrləri təyin edə bilir. Bu proqramın əsas çatışmazlığı ondan ibarətdir ki, analiz edilmiş spektrin hazır formatda mənzərəsini verərkən Miller indeksləri göstərilmir. Məlumdur ki, kristalloqrafik tədqiqatlar zamanı nəticələr təqdim edilərkən defraksiya mənzərələrinin, o cümlədən Miller indekslərinin təqdim edilməsi vacibdir. Əks halda, verilmiş məlumatların dəqiqliyi şübhə daşıyır. Ona görə də Mag2pol proqramı vasitəsilə analiz edilmiş spektrlərə Miller indeksləri əlavə edilir. Əlavə işlərin görülməsi tələbinə baxmayaraq, Mag2pol proqramı rentgen və neytron difraksiyası spektrlərinin sürətli analiz edilərək kristal və maqnit quruluşlar haqqında

məlumatların əldə edilməsi üçün ən sürətli proqram hesab edilir.

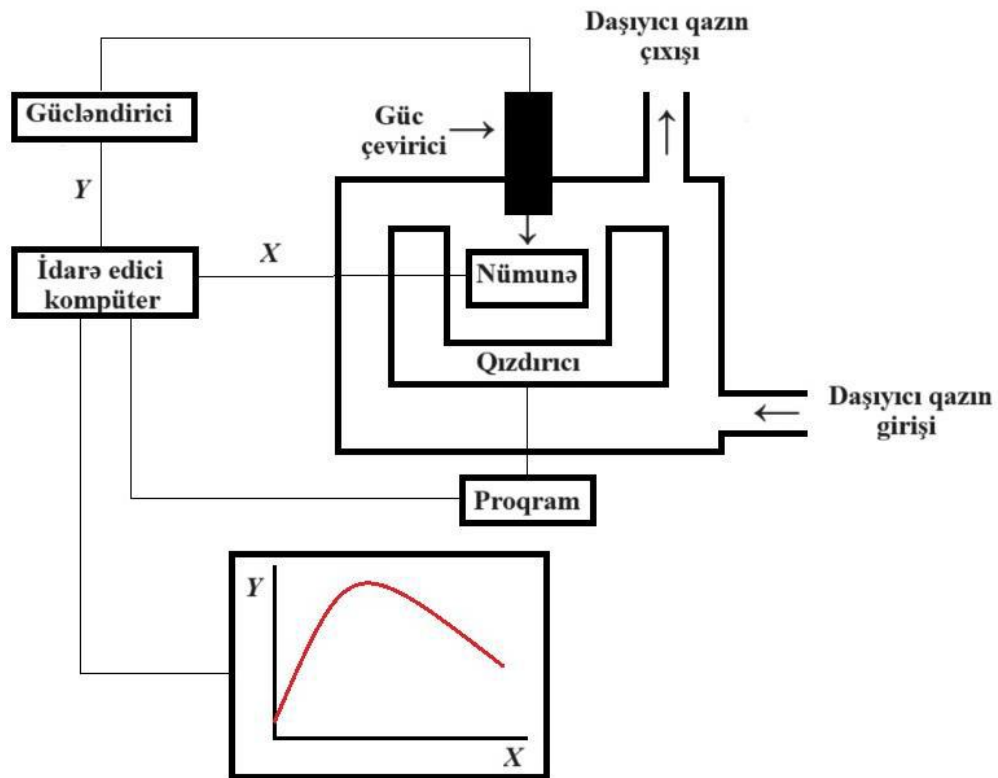
Məlumdur ki, maddələrin fiziki xassələri onların kristal və elektron quruluşlarından asılıdır. Ona görə də bərk cisimlər elektronikasında tədqiq edilən materialların kristal quruluşlarının öyrənilməsi çox vacibdir. Bu baxımdan laboratoriya şəraitində quruluş tədqiqatlarının aparılması və kristalloqrafik parametrlərin təyin edilməsi üçün rentgen difraksiyası metodu əvəzəlməz metod hesab oluna bilər [4,s.162; 6,s.22].

2.2. Termik xassələrin tədqiqi metodları

Yarımkəçirici materiallarda baş verən elektron proseslər temperaturdan asılı olaraq dəyişirlər. Belə ki, temperaturun qiyməti yüksəldikcə daha dərin səviyyələrdə olan elektronların aktivləşməsi hesabına materiallarda yeni xassələr müşahidə olunur. Bu proseslərin izah edilməsi üçün materialların termik xassələrinin öyrənilməsi zəruridir. Müasir dövrdə termik xassələrin öyrənilməsi üçün müxtəlif tədqiqat metodları vardır. Bu metodların hər birinin üstün və çatışmayan cəhətləri vardır. Qarşıya qoyulan məqsəddən asılı olaraq bu metodlar tətbiq olunurlar. Kondensə olunmuş mühitlərin termik xassələrinin tədqiq edilməsi üçün ən çox istifadə olunan metodlar Diferensial Termik Analiz (DTA), Diferensial Skanedici Kalorimetriya (DSK), Termoqravimetrik Analiz (TQA) və Diferensial Termoqravimetrik Analiz (TQA) metodlarıdır [117,s.1589; 127,s.2-88; 135,s.2-20]. Tədqiqatlar zamanı bu metodlardan paralel olaraq istifadə olunur. Çünki bəzi termodinamik parametrlərin hesablanması üçün bu metodlardan alınmış nəticələr vacibdir. Lakin hər bir metod, müstəqil olaraq nümunələrdə baş verən termik prosesləri izah etməyə imkan verir. Diferensial Skanedici Kalorimetriya metodu istilik selinin nümunədən keçməsinin temperatur asılılığına əsaslanır. Diferensial Termik Analiz isə istilik seli funksiyasının diferensial formasının temperatur asılılığıdır. Termoqravimetrik Analiz metodu nümunənin kütləsinin temperatur asılılığına əsaslanır. Diferensial Termoqravimetrik analiz metodu isə kütlənin diferensial formasının temperatur asılılığına əsaslanır. Göründüyü kimi bu metodlar arasında qarşılıqlı əlaqə və keçid

mövcuddür. Son nəsillə kalorimetrlərdə paralel olaraq bu ölçmələrin hamısının aparılması mümkündür. Belə ki, alınmış spektrlərdə DSK və TGA ayrılıqları verilir. DTA və DTG ayrılıqlarını isə əvvəlki ayrılıqları diferensiallamaqla əldə etmək mümkündür.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ polikristallarının termik xassələri DSK və TGA metodları ilə tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar yüksək temperaturlarda olmaqla $25\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 950\text{ }^\circ\text{C}$ temperatur intervalında yerinə yetirilmişdir. Təcrübələr Mettler Toledo tərəfindən istehsal olunmuş DSC3 STARE cihazında və temperatur tənzimlənməsi Multistar sensorlar vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Ölçmələr argon (Ar) atmosferində 20 ml/min, 5 °/dəq qızdırılma sürətində yerinə yetirilmişdir. Soyutma prosesi Nitrogen Un 1977 Sofriggered Liquid analizator soyutma sistemi ilə aparılmışdır. Bu cihaz, yüksək temperaturlarda kondensə olunmuş mühitlərdə baş verən termik prosesləri, oksidləşmə, buxarlanma, ərimə, faza keçidləri kimi prosesləri qeyd etməyə imkan verir. Kalorimetrin iş sxemi şəkil 2.2.1-də verilmişdir.



Şəkil 2.2.1. Kalorimetrin iş prinsipini xarakterizə edən sxem.

Şəkil 2.2.1-də verilmiş sxemdən görüldüyü kimi müasir kalorimetrlər kompüterlərlə təchiz olunmuşdur. Ona görə də alınmış məlumatlar analiz edilərək

yekunda effektlərin müşahidə ediləcəyi şəkildə təqdim olunur. Ona görə də bu cihazlarda alınmış nəticələr həm məlumatların tez bir zamanda əldə edilməsi baxımından, həm də nəticələrin dəqiqliklərinin yüksək olması baxımından çox məqsədəuyğundur. Bu kalorimetrlərin əsas üstünlüklərindən biri də odur ki, alınmış nəticələrə əsasən bir sıra termodinamik parametrlərin hesablanması mümkündür.

Məlumdur ki, kalorimetrdə tədqiqatların aparılması zamanı real olaraq tədqiqat obyektində (nümunədə) temperaturun qiymətini tam olaraq xətti idarə etmə mümkünsüzdür. Bu halda temperaturun qiyməti artdıqca müəyyən fuluktuasiyalar yaranacaqdır. Ona görə də temperaturun riyazi ifadəsi tam olaraq aşağıdakı şəkllə düşəcəkdir:

$$T = T_0 + \beta t + B \sin \omega t \quad (2.2.1)$$

burada, T – nümunənin həmin andakı temperaturu, T_0 – nümunədə başlanğıc temperatur, β – nümunənin temperaturunun dəyişmə sürətini xarakterizə edən əmsal, B – modullaşma amplitudunu xarakterizə edən əmsal, ω isə modullaşmanın bucaq tezliyidir. (2.2.1) ifadəsinin zamana görə diferensialı aşağıdakı şəkildə olacaqdır:

$$\frac{dT}{dt} = \beta + \omega B \cos \omega t \quad (2.2.2)$$

Məlumdur ki, materialların istilik xassələrini xarakterizə edən əsas fiziki parametr xüsusi istilik tutumudur. Ona görə də termik xassələrin tədqiqi zamanı bu kəmiyyəti təyin etmək vacibdir. Məlumdur ki, xüsusi istilik tutumunun əsas ifadəsi $c_p = Q/\Delta T$ kimidir. O zaman (2.2.2) ifadəsini nəzərə alaraq vahid zamanda istilik miqdarının (Q) dəyişməsi üçün aşağıdakı riyazi ifadəni almış olarıq:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p (\beta + \omega B \cos \omega t) \quad (2.2.3)$$

Xüsusi halda, əgər sistemdə temperaturun qiymətində dəyişmə baş verməzsə, $\beta = 0$ olar və bu zaman (2.2.3) ifadəsi aşağıdakı şəkildə daha sadə formada olar:

$$\frac{dQ}{dt} = c_p \omega B \cos \omega t \quad (2.2.4)$$

Diferensial Skanedici Kalorimetriya tədqiqatları zamanı istilik seli funksiyasının temperatur asılılıqları $\Phi(T)$ alınır. Məlumdur ki, istilik seli funksiyası materialda baş verən bir sıra termik prosesləri xarakterizə edir. Ona görə də, istilik

seli funksiyasına nəzərən təcrübədən birbaşa olaraq təyin edilməsi mümkün olmayan bir sıra termodinamik parametrləri də hesablamaq mümkündür.

Məlumdur ki, xüsusi istilik tutumu ilə istilik tutumu arasında $c_p = C_p/m$ münasibəti vardır. İstilik tutumunun istilik miqdarı ilə ifadəsini nəzərə alsaq, o zaman xüsusi istilik tutumu üçün aşağıdakı riyazi ifadəni almış olarıq:

$$c_p = \frac{\frac{dQ}{dt}}{m \cdot \frac{dT}{dt}} = \frac{\Phi_s}{m \cdot \beta} = \frac{\Phi_m - \Phi_0}{m \cdot \beta} \quad (2.2.5)$$

(2.2.5) ifadəsi kalorimetriya metodu ilə tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrdən istifadə edərək termodinamik parametrləri təyin etmək üçün əsas riyazi ifadə hesab olunur. $C = \Phi/m\beta$ ifadəsindən istifadə edərək sistemin ölçülə bilməyən, lakin sistemi xarakterizə edən əsas termodinamik parametrlərini: entalpiyasını və entropiyasını da hesablamaq mümkündür. Alınmış riyazi ifadələr aşağıda göstərilmişdir:

$$H = \int_0^T C dT \text{ və } S = \int_0^T \frac{C}{T} dT \quad (2.2.6)$$

Məlumdur ki, hissəciklərinin sayı dəyişməyən sistemdə reaksiyalara sərf olunan enerji Gibbs potensialı adlanır. Belə sistemlərdə baş verən prosesləri öyrənmək üçün mütləq Gibbs potensialı təyin edilməlidir. Sistemin entalpiyasını və entropiyasını təyin etməklə aşağıdakı ifadə ilə Gibbs potensialını da hesablamaq mümkündür:

$$G = H - TS \quad (2.2.7)$$

Alınmış riyazi ifadələrdən görüldüyü kimi Diferensial Skanedici Kalorimetriya metodu vasitəsilə alınmış spektrlərdə istilik seli funksiyasına nəzərən termodinamik parametrləri təyin etmək mümkündür. (2.2.5) düsturundan görüldüyü kimi hesablamalar zamanı verilmiş temperaturda sistemin kütləsi də məlum olmalıdır [57,s.411788]. Temperatur oblastında nümunələrin kütləsini təyin etmək üçün Termoqravimetrik Analiz metodundan istifadə olunur. Bu iki metod çox zaman paralel olaraq aparılır. Çünki əks halda DSK və TQA spektrlərinə əsasən sistemin termik halını: stabil oblastları, endo effektləri, ekzo effektləri və s. təyin etmək mümkün olsa da, termodinamik parametrləri hesablamaq mümkün deyildir. Məlumdur ki, oksidləşmə zamanı nümunəyə kənar atomlar əlavə olunduğu zaman

kütlədə artma müşahidə olunur. Bu effekt TQA əyrisində dərhal özünü biruzə verir. Sintez prosesi nə qədər yüksək dəqiqliklə yerinə yetirilsə də, nümunələrin tərkibində asılı halda olan su molekulları mövcud olurlar. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə $T \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ətrafında su molekulları nümunəni tərk edirlər. Bu zaman TQA əyrisində kütlənin kəskin olaraq azalması baş verir. Lakin bəzi hallarda daha mürəkkəb proseslər müşahidə olunur. Belə ki, su molekulları nümunələrdəki metal atomları ilə birləşərək hidroksid qrupları əmələ gətirə bilirlər. Belə birləşmələr daha yüksək temperaturlarda müşahidə olunur. Ümumi nəticə eyni olduğuna görə (su molekullarının nümunəni tərk etməsi) TQA əyrisində kütlə azalması eyni mexanizm üzrə müşahidə olunur. Termodinamik parametrləri hesablamaq və sistemin halını tam olaraq öyrənmək üçün mütləq hər iki tədqiqat (DSK və TQA) paralel olaraq müqayisəli şəkildə aparılmalıdır. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ polikristallarının termik xassələrinin tədqiq edildiyi DSC3 STARe kalorimetrində həm DSK, həm də TQA tədqiqatlarını aparmaq mümkündür.

DSK metodu çox həssas olduğu üçün, sistemlərdə baş verən çox kiçik effektləri də qeyd etmək imkanına malikdir [28,s.14107; 93,s.673; 30,s.2050066]. Belə effektlərdən biri də quruluş faza keçididir. Bu effekt zamanı sistemdən keçən istilik seli dəyişsə də, kütlə dəyişikliyi müşahidə olunmur. Ona görə də DSK spektrində müşahidə olunmasına baxmayaraq, TQA spektrində belə effekti müşahidə etmək mümkün deyildir. Ona görə də bəzi tədqiqatlar zamanı DSK əyrisində alınmış effektlər rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları zamanı alınmış nəticələr ilə müqayisə edilir.

Termik xassələrin tədqiqi metodlarının analiz edilməsi zamanı görünür ki, bu metodlar həm müstəqil olaraq istifadə edilir, həm də digər metodlarla paralel olaraq müqayisəli şəkildə tətbiq edilir. İstifadə olunan tədqiqat və analiz metodları qarşıya qoyulmuş məqsəddən asılı olaraq seçilir. Bu tədqiqatlar yalnız yarımkeçirici, seqnetoelektrik, ferromaqnit kimi funksional materiallar deyil, o cümlədən polimerlərin, tikinti materiallarının, örtük materiallarının da termik davamlılığını təyin etmək üçün istifadə olunur. DSK, DTA, TQA və DTQ metodları analitik metodlar içərisində xüsusi yer tuturlar. Belə ki, elə tədqiqat metodları vardır ki, onlar

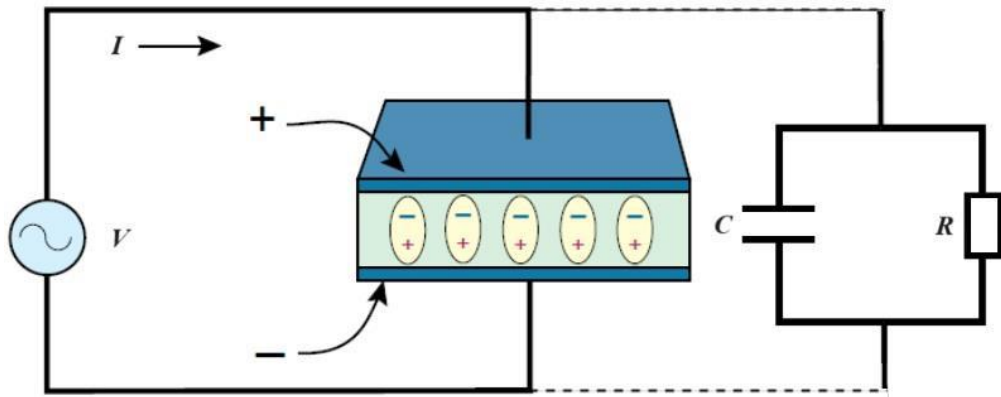
müəyyən xassələrin təyini üçün istifadə edilir. Bu metodlara elektrik, optik, maqnit xassələrin tədqiqi metodlarını nümunə olaraq göstərmək mümkündür. Lakin termik xassələrin, quruluş tədqiqatlarının, xüsusi sintez metodlarının isə yalnız adından məlum olduğu kimi təyinatı üzrə tədqiqatlar zamanı deyil, digər fiziki xassələrin tədqiqi zamanı da geniş istifadə olunurlar [110,s.81; 29,s.1950104; 118,s.5927]. Ona görə də termik xassələrin tədqiqi bərk cisimlər fizikasında, o cümlədən bərk cisimlər elektronikasında xüsusi yer tutur.

2.3. Dielektrik və elektrik xassələrinin tədqiqi metodları

Funksional materialların ən çox tədqiq edilən fiziki xassələri dielektrik və elektrik xassələridir. Son zamanlar bu istiqamətdə geniş tədqiqatlar aparılmaqdadır [92,s.119; 65,s.65; 56,s.1450213]. Bu xassələrin tədqiq edilməsi, xarici təsirlər altında bu xassələrin dəyişmə mexanizminin müəyyən edilməsi, onların tətbiq imkanlarını müəyyən edir. Bərk cisimlərin elektronikada tətbiq imkanlarının müəyyən edilməsi məqsədi ilə ilk növbədə onların elektrik və dielektrik xüsusiyyətləri öyrənilməlidir. Maddələrin dielektrik və elektrik xassələrinin təyin edilməsi üçün müxtəlif tədqiqat metodlarından istifadə edilir. Bu metodların hər birinin müəyyən üstünlükləri və çatışmamazlıqları vardır. Lakin bu xassələri birqiymətli olaraq tədqiq etmək məqsədi ilə universal metod mövcud deyildir. Nümunələrin xarakterindən, tədqiqatlar zamanı qarşıya qoyulan məqsədə uyğun olaraq təyin ediləcək fiziki parametrin xüsusiyyətindən asılı olaraq müvafiq metod seçilir. Tədqiqat metodları içərisində Volt-Amper xarakteristikasının təyin edilməsi və dielektrik spektroskopiya metodları ilə aparılan tədqiqatlar xüsusi yer tuturlar [84,s.323; 20,s.1885; 24,s.147]. Materialın xüsusiyyətlərindən, tezlik və temperatur intervallarından asılı olaraq iki elektrod, üç elektrod, koaksial, dörd elektrod və elektromaqnitik kimi müxtəlif metodlardan istifadə olunur.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ polikristallarının dielektrik və elektrik xassələrinin kompleks şəkildə tədqiq etmək üçün $f = 20 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$ intervalında aparıldığı üçün, məhz bu intervalda tədqiqat aparmaq üçün mümkün metoddan istifadə edilmişdir. Tezliyin $a <$

10 MHz intervalında olan qiymətlərində iki elektrodlu paralel kontaktlardan geniş istifadə olunur. Belə olduğu halda həm sistem kifayət qədər sadə olduğu üçün digər metodlarla müqayisədə istifadəsi əlverişlidir, həm də xətlər minimum olmuş olur. Ona görə də $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ birləşmələrinin dielektrik və elektrik xassələrinin öyrənilməsi zamanı iki elektrodlu metoddan istifadə edilmişdir. Yüksək tezliklərdə və yüksək temperaturlarda aparılmış tədqiqatlar zamanı istifadə edilmiş sxem, şəkil 2.3.1-də göstərilmişdir. Sxemdən görüldüyü kimi mövcud nümunənin C tutumu və R müqaviməti təcrübi olaraq ölçülə bilər. C elektrik tutumunun təyin edildiyi zaman riyazi hesablamalarla materialların dielektrik xassələrini xarakterizə edən digər fiziki parametrlər: dielektrik nüfuzluğunu, dielektrik itkisini və sistemin elektrik xassələrini xarakterizə edən elektrik keçiriciliyini təyin etmək mümkündür.



Şəkil 2.3.1. Dielektrik parametrlərinin ölçülməsi üçün sadə elektrik dövrəsi

Şəkil 2.3.1-də verilmiş sxemə əsasən aparılmış təcrübədən alınmış qiymətlərin köməyi ilə sistemin digər elektrik parametrlərini riyazi olaraq hesablamaq mümkündür. Məlumdur ki, materialların dielektrik xassələrini xarakterizə edən əsas parametrlər dielektrik itkisi və dielektrik nüfuzluğudur. Bu parametrlər aşağıdakı ifadələrlə təyin oluna bilər:

$$\varepsilon' = \frac{C_x}{C_0} \quad (2.3.1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega R_x C_0} \quad (2.3.2)$$

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega R_x C_x} \quad (2.3.3)$$

burada, δ parametri dielektrik itki bucağı, ε' və ε'' parametrləri isə dielektirik nüfuzluğunun həqiqi və xəyali hissələri, C_0 vakuüm tutumudur. Vakuüm tutumu nümunənin tədqiqi zamanı istifadə olunan elektrodun səthinin sahəsi və nümunənin qalınlığından asılı olan kəmiyyətdir və aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$C_0 = \frac{S\varepsilon_0}{d} \quad (2.3.4)$$

burada, S – elektrodun səthinin sahəsi, d – nümunənin qalınlığı, ε_0 isə dielektrik sabitidir [54,s.44; 55,s.299; 3,s.74]. $\varepsilon_0 = 8.854187817... \times 10^{-12}$ F·m⁻¹ qiymətinə bərabər olan parametrdir. (2.3.1)-(2.3.4) hesablamalarından görüldüyü kimi sadə riyazi əməliyyatlar vasitəsilə dielektrik parametrləri hesablamaq mümkündür. Təcrübədən alınan nəticələrin dəqiqliyinin yüksək olması üçün diqqətli olmaq tələb olunur. Belə ki, təcrübələr zamanı nümunənin həndəsi ölçüləri dəqiq hesablanmalıdır. Çünki, kontaktın səthinin sahəsinin qiymətindəki, nümunənin qalınlığındakı yanlışlıqlar dielektrik parametrlərinin qiymətlərinin hesablanması zamanı ciddi xətalara alınmasına səbəb ola bilər. Digər tərəfdən təcrübələrin aparılması zamanı kontaktların vurulmasına xüsusi diqqət yetirmək, sızma cərəyanlarının yaranmaması üçün tədbirlər görülməlidir.

Təcrübələr zamanı alınmış nəticələrə uyğun olaraq $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ birləşmələrinin dielektrik xassələri ilə yanaşı elektrik xassələri də öyrənilmişdir. Məlumdur ki, maddələrin elektrik xassələrini xarakterizə edən əsas fiziki parametr elektrik keçiriciliyidir. Elektrik tutumunun alınmış qiymətinə uyğun olaraq nümunələrdə elektrik keçiriciliyinin qiyməti də hesablanmışdır. Hesablamalar riyazi olaraq aşağıdakı qaydada aparılmış, elektrik keçiriciliyinin həqiqi və xəyali hissələrinə uyğun qiymətlər təyin edilmişdir [58,s.79]:

$$\sigma_{re} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon', \sigma_{im} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'', \omega = 2\pi f \quad (2.3.5)$$

(2.3.5) münasibətindən görünür ki, şəkil 2.3.1-də verilmiş sadə sxemlə aparılmış tədqiqatlar zamanı əldə edilmiş nəticələrə uyğun olaraq nümunələrdə elektrik keçiriciliyini, temperatur və tezliyin təsiri ilə keçiriciliyin dəyişmə mexanizmini və o cümlədən əlavə yükdaşıyıcıların yaranma mexanizmini təyin etmək mümkündür.

Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin dielektrik və elektrik xassələri öyrənilmişdir. Təcrübələrdə istifadə olunan nümunələr həndəsi parametrləri $5 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ ölçülərində hazırlanmışdır. Bu materialın dielektrik xassələrinin tədqiqi zamanı, elektrik kontaktı olaraq gümüş elektrodlarından istifadə olunmuşdur. Dielektrik xassələrinin tədqiqi МНППИ E7-25 cihazında yerinə yetirilmişdir. Təcrübələr yüksək temperaturlarda $T \leq 225 \text{ }^\circ\text{C}$ intervalında, tezliklərdə isə $f = 20 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ intervalında yerinə yetirilmişdir.

2.4. Pozitron spektroskopiyası və Doppler spektroskopiyası metodları

Bərk cisimlərin defekt hallarının öyrənilməsi üçün bir sıra tədqiqat metodları vardır. Bu metodlar materialın növündən və tədqiqatın məqsədindən asılı olaraq seçilir. Lakin metodların hər birinin üstün və çatışmayan cəhətləri vardır. Bu metodlar arasında Pozitron Annihilyasiya Spektroskopiyası (PAS) metodu xüsusi yer tutur. Bu metodun ayırdetmə qabiliyyəti Transmissiya Elektron Mikroskopu ilə müqayisədə 10^4 dəfə yüksəkdir. Ona görə də son zamanlar elektronikada geniş tətbiq imkanı olan materialların, o cümlədən radiasiya defektlərinin öyrənilməsi üçün elektron spektroskopiyası metodundan geniş istifadə edirlər. Plastik deformasiyaların, kəsilmə deformasiyalarının, defektlərin yaranması zamanı rabitələrin qırılması ilə baş verən bir sıra fiziki-kimyəvi proseslərin, elektron proseslərinin öyrənilməsi zamanı pozitron spektroskopiyası metodunun tətbiq edilməsi mühüm nəticələrin əldə edilməsinə imkan verir [91,s.267; 90,s.92; 42,s.8499]. PAS metodu $d = 0.1-1 \text{ nm}$ ölçülərində və minimum konsentrasiyası 10^{-7} sm^{-3} -ə qədər olan boş klasterlər formasında yaranmış defektlərə qarşı xüsusilə həssasdır. Bu metod kristalların yetişdirilməsi zamanı mövcud olan qüsurlarla yanaşı, xarici təsirlər zamanı sonradan yaranmış qüsurları da yüksək dəqiqliklə öyrənməyə imkan verir. Belə ki, ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə materiallarda zəif rabitələrin qırılması hesabına yaranmış defektlər, nazik təbəqələrin alınması zamanı faza əmələgəlmə prosesinin tamamlanmaması hesabına yaranan defektlər də pozitron spektroskopiyası ilə öyrənilə bilər [53,s.341; 67,s.326]. Bu metodun əsas iş prinsipi ondan ibarətdir ki, pozitronların maddədə və

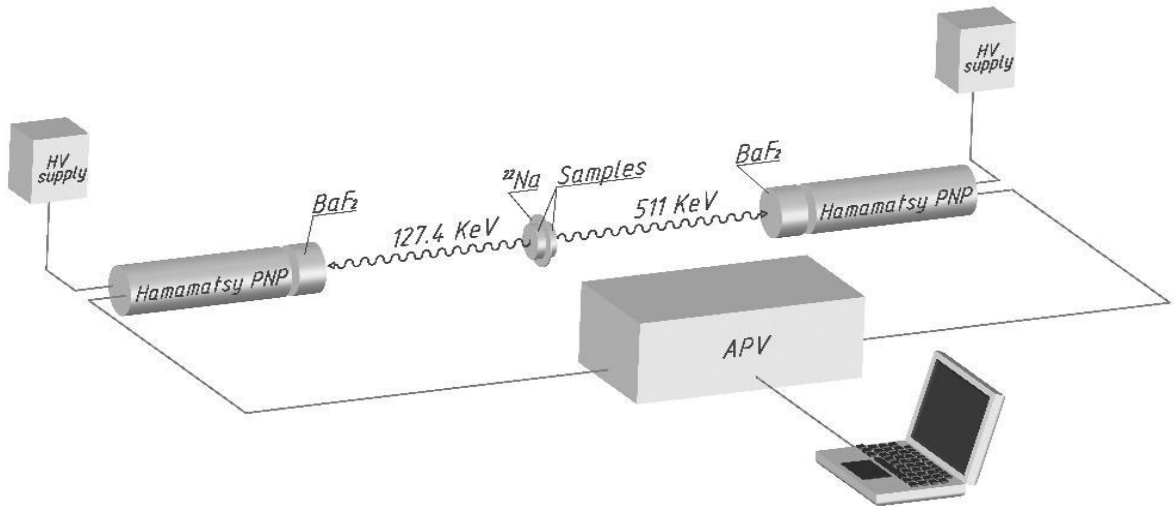
yaxud nazik təbəqədə səthdən başlayaraq daxilə nüfuz etməsi zamanı ləngiməsi və ya monoxromatikləşməsi nəticəsində materialın daxilindəki struktur defektlərini izləmək mümkün olur. Ənənəvi metodlarla materialların analiz edilməsi zamanı əldə edilməsi mümkün olmayan bir çox məlumatlar pozitron spektroskopiyası metodu ilə mümkündür. Ona görə də son zamanlar bu metodla aparılan tədqiqatların sayı artmaqdadır.

Pozitron Annihilyasiya Spektroskopiyasının üç növü vardır. Bunlardan birincisi qamma şüalarının bucaq korrelyasiyası ilə tutulmasına əsaslanan bir üsuldur. Bu üsul elektron impuls paylanması və Fermi səthinin müəyyən edilməsini əhatə edən fundamental tədqiqatlarda istifadə olunur. Əsasən bərk cisim elektronikasında istifadə edilən materialların elektron impuls paylanması öyrənilməsi, bu metodla həyata keçirilir. İkinci üsul maddədəki pozitronların yaşama müddətinin ölçülməsidir. Bu üsula “Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)” metodu da deyilir. Bu üsuldən istifadə edərək, material daxilində olan defektlərin növünü, həndəsi ölçüsünü və konsentrasiyasını təyin etmək mümkündür. PALS metodu həm ^{22}Na kimi xüsusi izotoplar üzərində standart təcrübələrdə, həm də müəyyən vaxta malik impulsu pozitron şüalarında istifadə oluna bilər. Üçüncü üsul Doppler effektinə əsaslanır. Bu üsul, elektronların kinetik enerjisi hesabına annihilyasiya qamma kvantının enerjisində dəyişikliklərin qeydə alınmasına əsaslanır. Bu üsula “Annihilyasiya xəttinin Doppler genişlənməsi (DUAL və ya DBAS)” effekti də deyilir. Bu metoddan əsasən material daxilində mövcud olan vakansiyaları, vakansiya qruplarını və onların konsentrasiyasını aşkar etmək üçün istifadə olunur.

Pozitron spektroskopiyası metodunun yuxarıda göstərilən növlərinin tətbiq edilməsi, materialın tədqiqi zamanı qarşıya qoyulmuş məqsəddən ibarətdir. Məlumdur ki, bərk cisimlər elektronikasında istifadə olunan materiallarda tədqiqatlar zamanı həm elektron impuls paylanması, həm də material daxilində vakansiyaların öyrənilməsi vacibdir. Digər tərəfdən məlumdur ki, defektlər materiallarda elektik keçiriciliyinə güclü təsir göstərir. Ona görə də defekt hallarının tədqiq edilməsi elektron proseslərin öyrənilməsi zamanı çox vacibdir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, bərk cisim elektronikasında tətbiq imkanları olan hər bir

funksional materialı öyrənərkən pozitron spektroskopiyası metodu ilə hərtərəfli tədqiq edilməsi çox vacibdir.

Pozitron spektroskopiyasının növləri içərisində Pozitron Annihilyasiya Yaşama Müddəti Spektroskopiyası (PALS) xüsusi yer tutur. Çünki, vakansiyaların növünü və onların konsentrasiyasını təyin etmək, elektronikada tətbiq imkanları olan materiallar, xüsusilə yarımkeçiricilər və yarımmetallar üçün çox vacibdir. PALS spektroskopiyasında ^{22}Na mənbəyindən istifadə edilir. İstifadə edilən ^{22}Na izotopunun hal-hazırdakı aktivliyi $10.5 \mu\text{Ci}$ -dir. Mənbə $7 \mu\text{m}$ qalınlığı olan titan folqa arasında yerləşdirilmişdir. PALS spektrometri 2 ədəd BaF_2 sintilyatorundan, Texhno AP analizatorundan, generatordan və kompüter sistemindən ibarətdir. Cihazın sxematik təsviri şəkil 2.4.1-də verilmişdir.

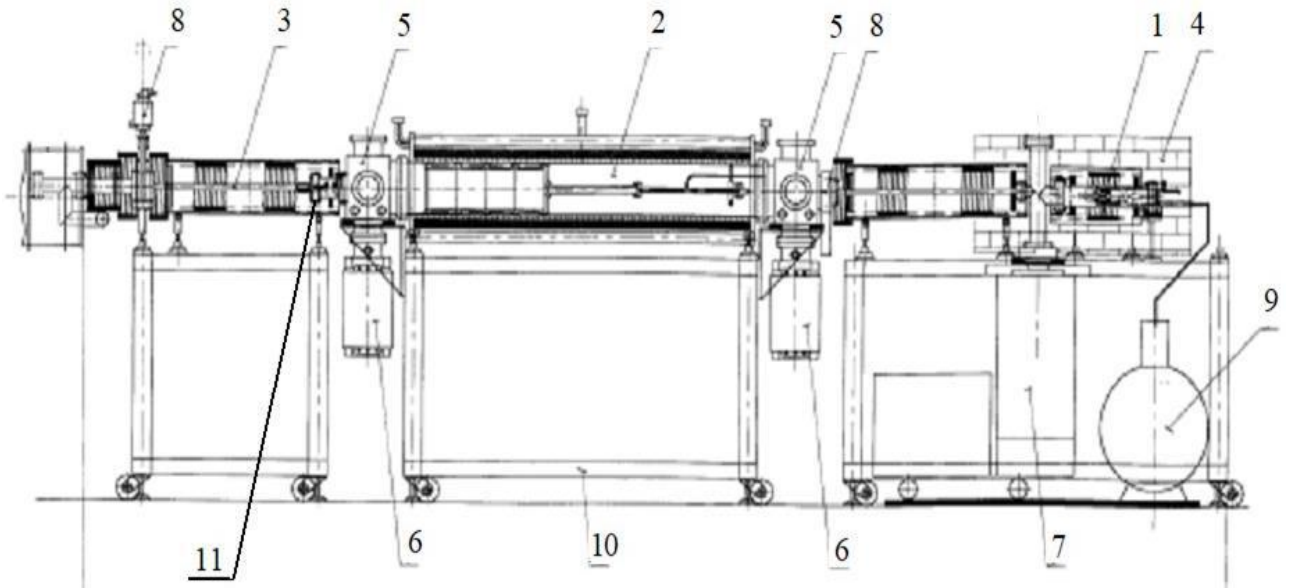


Şəkil 2.4.1. Pozitron Annihilation Lifetime Spektroskopiyasının sxemi.

PALS spektrometrində istifadə olunan BaF_2 -in vaxt ayırdetmə qabiliyyəti 250 ps təşkil edir. ^{22}Na izotop pozitron emissiyasından 3.3 ps sonra, enerjisi 1274 keV olan qamma kvant buraxır ki, bu da spektrometrin yaşama müddətini ölçmək üçün tətbiq edilən kimi istifadə olunur. Dayanma signalı enerjisi 511 keV olan qamma kvantının qeydiyyatıdır. Hər iki signalın vaxt fərqi pozitronun yaşama müddətini qiymətini verir. Siqnalları təhlil etmək üçün APV8702 yaşama müddəti spektrometri və kompüter istifadə olunur. Tipik olaraq, vaxt təhlili diferensial CFD, gecikmə xətti, TAC, SMA və s. kimi bir sıra radiasiya ölçmə modullarını tələb edir. AP 8702

sistemi onların hamısını birləşdirir. Nəticə olaraq pozitronun yaşama müddəti (lifetime) spektri əldə edilir və sonrakı analiz nümunədə pozitronun yaşama müddətini təyin etməyə imkan verir. Alınan nəticələr LT9 və ya LT10 program kodlarının köməyi ilə kolibrə edilir [68,s.235]. Alınan nəticələr yaşama müddəti komponentləri və onlara müvafiq nisbi intensivliklər olaraq verilir (τ_1-I_1 , τ_2-I_2 , τ_3-I_3 və s.). Bu yaşama müddəti komponentlərinin hər biri nümunədə mövcud olan defektlər haqqında məlumat verir. Qısa olaraq qeyd edək ki, τ_1 pozitronların defektsiz bölgədə annihilasiyası, mono vakansiyalar, dislokasiyalar və s., τ_2 böyük vakansiya klasterləri, interstitial defektlər və s., τ_3 ortoPozitronium (oPs), paraPozitronium (pPs), sərbəst həcmələr və s. haqqında informasiya əldə etməyə imkan verir. Eyni zamanda LT10, Psc_12 və s. program kodlarının köməyi ilə defektlərin konsentrasiyası, növü, defektlərin həcmələri, defektlərin ölçüsü, oPs və pPs intensivlikləri və s. haqqında məlumat almağa imkan verir.

Son zamanlar pozitron spektroskopiyasının ən çox istifadə olunan növü Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası (Doppler Broadening Annihilation Spectroscopy DBAS) metodudur. DBAS spektrometri standart konstruksiyaya uyğun hazırlanmışdır. Spektrometrin sxematik təsviri şəkil 2.4.2-də verilmişdir.

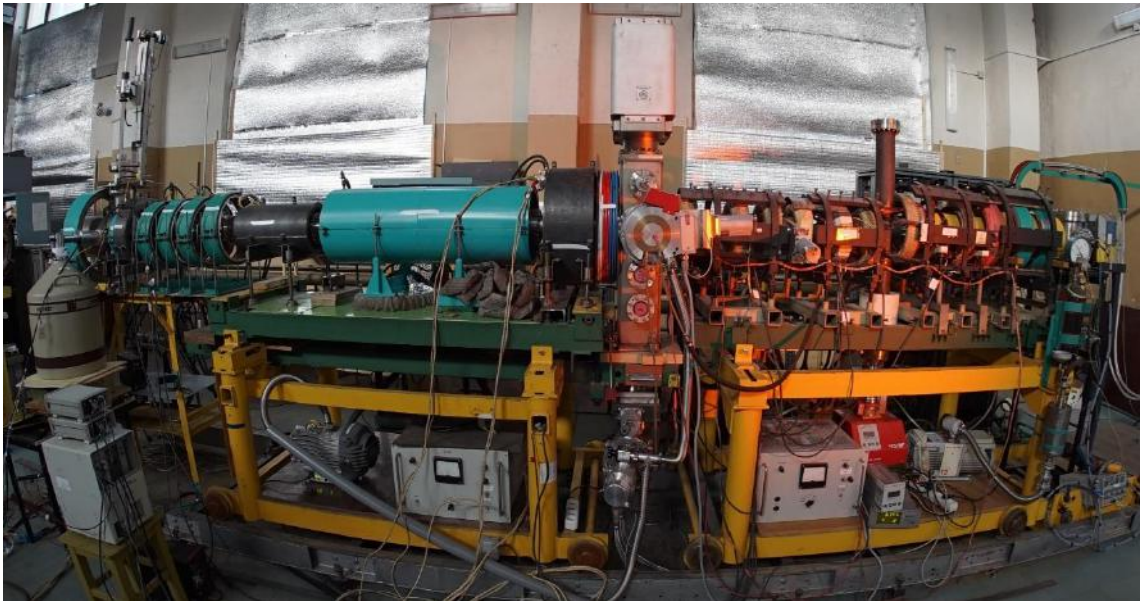


Şəkil 2.4.2. DBAS spektrometrinin sxematik təsviri: 1. Pozitron mənbəyi, 2. Pozitron tələsi, 3. Pozitronların yığılma və injeksiya yeri, 4. Radiasiyadan

müdafiə, 5. Vakuum postu, 6. Maqnit boşalma nasosu, 7. Turbomolekulyar nasos, 8. Şiber, 9. Düar, 10. Dəstək, 11. İzalyator.

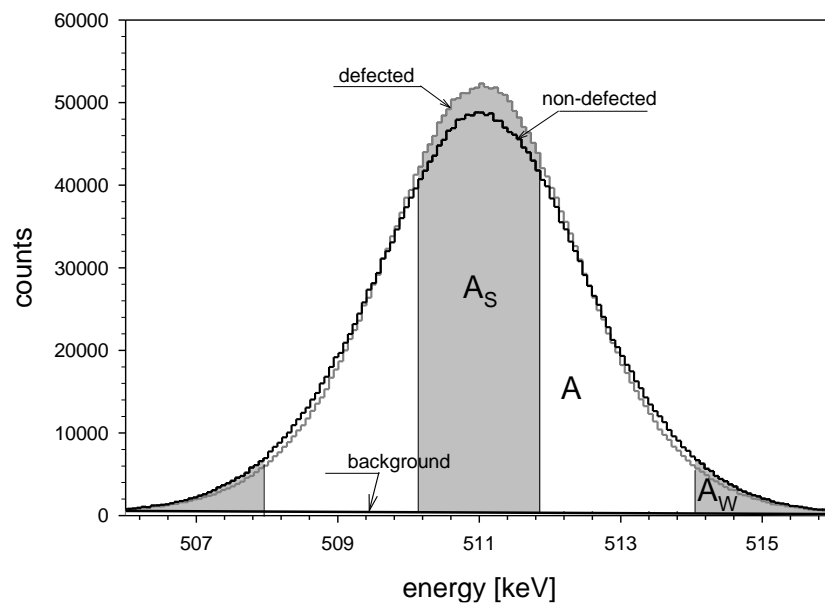
Şəkil 2.4.2-dən görüldüyü kimi DBAS spektrometri mürəkkəb struktura malik qurğudur. Ona görə də DBAS spektrometrik tədqiqatlar bir çox tədqiqat mərkəzlərində mövcud deyildir. Spektrometrin əsasən yüksək gərginlik mənbəyindən, HpGe detektorundan, gücləndiricidən, çoxkanallı analizatordan və kompüterdən ibarətdir. HpGe detektoru pozitronun annihilasiyası zamanı yaranan qamma kvantını aşkar etmək üçün istifadə olunur. Detektorun parametrləri: 1.33 MeV γ fotonun nisbi aşkarlama effektivliyi 30% təşkil edir, enerji həlli 1.25 keV-dən kiçikdir, maksimumun yarım hündürlükdə eni 511 keV-dir. Detektorun enerji diapazonu 40 keV ilə 10 MeV arasındadır. Detektor NIM standartında hazırlanmış 6 kV-luq gərginlik mənbəyi ilə təchiz edilmişdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin pozitron spektroskopiyası tədqiqatları Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunun Q.N. Flyorov adına Nüvə Reaksiyaları Laboratoriyasında (Dubna, Rusiya) yerinə yetirilmişdir [136,s.1]. Spektrometrin ümumi görünüşü şəkil 2.4.3-də verilmişdir.



Şəkil 2.4.3. DBAS spektrometrinin (Doppler Bradening Annihilation Spectroscopy) ümumi görünüşü.

DBAS spektrometrində yüksək intensivlikli pozitronların alınması məqsədi ilə aktivliyi ~30 mCi olan ^{22}Na izotopundan istifadə edilir. Positronların intensivliyi 10^6 e^+/s , flux-ın diametri isə təqribən 10 mm təşkil edir. Tədqiqatlar 10^{-9} Torr yüksək vakuüm şəraitində yerinə yetirilir. Nümunələr 35 kV-a qədər tənzimlənən mənfi potensialla təchiz edilmiş daşınan izolyasiya edilmiş vakuüm girişinə yerləşdirilir. Annihilasiya qamma şüaları 511 keV kvant enerjisində 1.2 keV ayırdetmə qabiliyyətinə malik HpGe detektoru tərəfindən aşkar edilir. Detektor şüalanmış nümunəyə mümkün qədər yaxın vakuüm kamerasının girişinə yerləşdirilir. Detektordan keçdikdən sonra siqnal ORTEC 572 A gücləndiricisində (pregücləndirici detektora quraşdırılmışdır) gücləndirilir və kompüterə qoşulmuş 8192 kanal ayırdetmə qabiliyyətinə malik TUKAN 8k çoxkanallı analizatora verilir. Bu üsulla annihilasiya prosesinin spektri alınaraq S və W parametrləri hesablanır [52,s.84]. Təcrübələr zamanı nümunələrin tədqiqi üçün tələb olunan ölçmə müddəti təxminən bir saatdır. Alınan 511 keV qamma spektrlərinin təhlili standart PAS metodundan istifadə etməklə, S və W parametrlərinin hesablanması vasitəsilə həyata keçirilir. S parametri 511 keV-lik xəttin mərkəzi hissəsinin altında olan ərazinin bu xəttin altındakı bütün sahəyə nisbəti ilə, W parametri isə spektrin qanad hissələrinin bütün sahəyə nisbəti ilə xarakterizə edilir. Alınmış spektr və parametrlərin təyin edilməsi mənzərəsi şəkil 2.4.4-də verilmişdir.



Şəkil 2.4.4. Təmiz (qüsursuz, qara xətt) və deformasiyaya uğramış (qüsurlu, boz xətt) nümunələrin pozitron spektroskopiyası metodu ilə alınmış gamma spektrləri.

Pozitron spektroskopiyası metodu ilə nümunələrin tədqiq edilməsi zamanı alınan parametrlər mühüm fiziki əhəmiyyətə malikdir. S parametri pozitronların aşağı impuls bölgəsinin elektronları ilə, W parametri isə yuxarı impuls bölgəsinin əsas elektronları ilə annihilasiyasına aiddir. Bu parametrlərin təyin edilməsi həm sistemin elektron proseslərinin öyrənilməsi baxımından, həm də elektronlarla əlaqədar olaraq materiallarda baş verən digər fiziki proseslərin başa düşülməsi baxımından çox vacibdir. S və W parametrlərinin hər birinin təcrübədən əldə edilmiş qiymətləri ilə yanaşı, bu parametrlərin bir-birinə olan münasibət də mühüm elmi əhəmiyyət daşıyır. Belə ki, pozitron spektroskopiyası tədqiqatları zamanı əldə edilmiş nəticələrə əsasən S parametrinin W parametrinə nəzərən dəyişmə asılılığına əsasən materialın tərkibində mövcud olan defektlərin xarakterini müəyyən etmək mümkündür.

Göründüyü kimi pozitron spektroskopiyası metodu bərk cisimlərdə baş verən defekt halları və elektron prosesləri öyrənmək üçün istifadə edilən müasir tədqiqat metodlarından biridir. Bu metod yarandığı gündən inkişaf etməkdədir. Son zamanlar həm elektronikada geniş istifadə imkanları olan materialların, həm də defekt hallarının araşdırılması maraqlı olan bir çox funksional materialların spektroskopik tədqiqatları PAS metodu ilə araşdırılmaqdadır [95,s.155242; 27,s.5]. Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları ilə pozitron spektroskopiyası tədqiqatlarının nəticələrinin müqayisəsinin aparılması, onların birlikdə analiz edilməsi ilə yarımkeçiricilərdə həm kristal quruluşu, həm defektlərin xarakterini, həm də defektəmələgəlmə proseslərinin quruluş aspektlərini müəyyən etmək mümkündür.

Məlumdur ki, yarımkeçirici materialların elektrofiziki xassələri onların kristal və elektron quruluşundan asılıdır. Dissertasiya işində $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin yüksək temperaturlarda elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsi zamanı, bu tədqiqatların aparılması üçün vacib olan ən müasir tədqiqat metodlarından istifadə edilmişdir. Belə ki, nümunələr yüksək təmizlik dərəcəsi olan başlanğıc materiallardan sintez edilmiş, alınmış nümunələr rentgenoqrafiya metodu ilə

öyrənilmişdir. Elektrofiziki xassələrin yüksək temperaturlarda öyrənilməsini nəzərə alaraq bu nümunələrdə əvvəlcə yüksək temperaturun təsiri ilə termik proseslər öyrənilmişdir. Elektrofiziki xassələrin öyrənilməsi məqsədi ilə, bu tərkiblərin hər birinin dielektrik və elektrik xassələri müqayisəli şəkildə araşdırılmışdır. Kristalların elektron quruluşları həm təcrübi, həm də nəzəri olaraq tədqiq edilmişdir. Əvvəlcə elektron zona quruluşları nəzəri olaraq hesablanmış və tərkiblərə daxil olan atomların konsentrasiyasından asılı olaraq qadağan olunmuş zonanın eninin dəyişməsi öyrənilmişdir. Sonra isə pozitron annihilyasiya spektroskopiyası vasitəsilə nümunələrdə elektron sıxlığı, vakansiyalar və defekt halları tədqiq edilmişdir.

Yuxarıda verilmiş məlumatlardan görünür ki, istifadə edilmiş metodlar müasir tələblərə cavab verir və yarımkeçirici materiallarda elektrofiziki xassələrin kompleks şəkildə öyrənilməsi üçün kifayətdir. Bu metodlar vasitəsilə alınmış nəticələrin müqayisəli şəkildə araşdırılması və analizlər zamanı yeni nəsil proqram təminatlarından istifadə edilməsi, tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrin dəqiqliyini daha da artırır.

III FƏSİL

La_{1-x}Ba_xMnO₃ PEROVSKİTLƏRİNİN QURULUŞU VƏ TERMİK XASSƏLƏRİ

La_{1-x}Ba_xMnO₃ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektrofiziki xassələrinin yüksək temperaturlarda öyrənilməsi zamanı ilk olaraq bu birləşmələrin quruluş xüsusiyyətləri və yüksək temperaturlarda termik xassələri tədqiq edilməlidir. Məlumdur ki, yarımkeçirici xassələrə malik olan kristalların fiziki xassələri onların kristal və elektron quruluşları ilə əlaqədardır. Xüsusilə kation-kation və anion-anion əvəzləmələri zamanı kristallara fərqli ion radiusuna və elektron konfigurasiyasına malik olan atomlar daxil olduğuna görə həm kristal quruluşda, həm də elektron quruluşda dəyişikliklər müşahidə olunur. Xüsusilə tərkibə daxil olan metal atomlarının (kationların) konsentrasiyasından asılı olaraq elektron proseslərdə ciddi fərqlər yaranır. Yarımkeçirici materiallarda elektron proseslərə güclü təsir göstərən proseslərdən biri də sistemin temperaturunun artmasıdır. İstilik enerjisinin təsiri ilə daha dərin səviyyələrdə yerləşən yükdaşıyıcılar aktivləşərək keçiricilikdə iştirak edə bilirlər. Yarımkeçiricilərin quruluş xüsusiyyətlərinin və termik xassələrinin öyrənilməsi, yalnız kristalloqrafik və termodinamik parametrlərin təyin edilməsi baxımından deyil, həm də bu birləşmələrdə müşahidə edilən elektron proseslərin, elektrik keçiriciliyinin mexanizmini müəyyən etmək və atom səviyyələrində baş verən proseslərlə izah etmək baxımından çox önəmlidir. Bu məqsədlə, La_{0.97}Ba_{0.03}MnO₃, La_{0.73}Ba_{0.27}MnO₃ və La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃ birləşmələri sintez edilmiş, onların kristal quruluşu, elektron quruluşu və termik xassələri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar yüksək dəqiqlikli müasir tədqiqat metodları hesab edilən rentgen difraksiyası, Diferensial Skanedici Kalorimetriya və Termoqravimetrik Analiz metodları ilə kompleks şəkildə yerinə yetirilmiş, alınmış nəticələr əvvəlki tədqiqatlar zamanı əldə edilmiş məlumatlarla müqayisə edilərək təhlil edilmişdir. Alınmış ilkin məlumatlar son nəsil proqramlar (Mag2Pol, Diamond 3.2, Origin 9) vasitəsilə analiz edilmişdir.

3.1. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin alınması

Bərk cisimlərdə baş verən müxtəlif proseslərin tədqiqi zamanı alınan nəticələrin dəqiqliyi tədqiqat obyektlərinin sintezindən kəskin olaraq asılıdır. Belə ki, nümunələrin tərkibinin təmizlik dərəcəsinin yüksək olması və defektlərin minimum olması, alınmış nəticələrin dəqiqliyini də artırır. Xüsusilə bərk cisimlərdə elektron proseslərin öyrənilməsi zamanı bu çox vacib amildir. Çünki nümunənin daxilində olan qatqılar əlavə yükdaşıyıcıların yaranmasına səbəb olur. Defektlər isə yükdaşıyıcıların hərəkətinə mane olur. Ona görə də elektrik keçiriciliyin öyrənilməsi zamanı nümunələrin sintez prosesinə xüsusi diqqət yetirilməlidir. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı bu amillərə xüsusi diqqət yetirilmişdir.

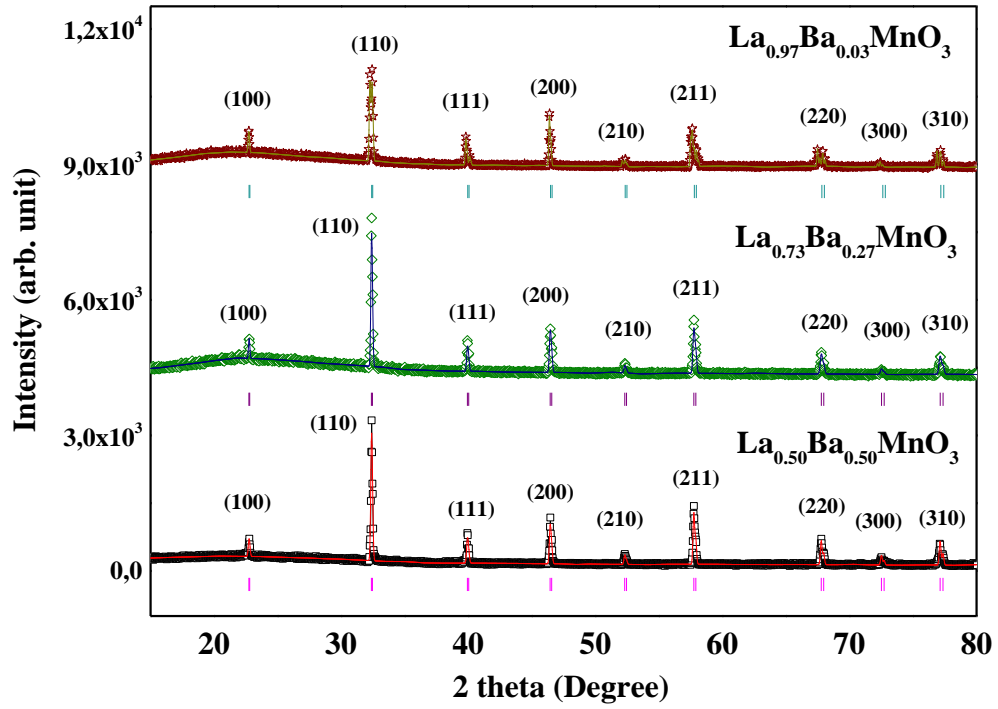
Tədqiqat nümunələri mürəkkəb oksidlərin sintezi üçün xarakterik olan standart metodla alınmışdır. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) polikristalları bir neçə mərhələdən ibarət prosedur üzrə yüksək təmizliyə malik olan La_2O_3 , Mn_2O_3 və BaCO_3 oksidlərindən sintez edilmişdir. Məlumdur ki, normal halda maddələrin tərkibində su və qaz molekulları mövcud olur. Ona görə də yüksək təmizliyə malik kristalların alınması məqsədi ilə bu qarışıqların təmizlənməsi vacibdir. Bu məqsədlə, sintez prosesindən əvvəl La_2O_3 oksidi 2 saat ərzində $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda açıq havada qızdırılmışdır. Bu proses zamanı lantan oksidin tərkibindən H_2O və CO_2 molekulları kənarlaşdırılmışdır. Sonrakı mərhələdə oksidlər uyğun stexiometrik miqdarda qarışdırılaraq 20 mm ölçüdə preslənmişdir. Hazırlanmış material 5 saat ərzində açıq havada $1000\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda qızdırılmışdır. Bu proses zamanı barium karbonatın tam parçalanması baş vermişdir. Sonra nümunə yenidən həvəngdəstədə əzilərək ovuntu halına salınaraq qarışdırılmışdır. Sonrakı mərhələdə nümunə platin altlıq üzərində yerləşdirilərək 10 saat ərzində $1550\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda açıq havada qızdırılmışdır. Sintez prosesi başa çatdıqdan sonra nümunə $80\text{ }^\circ\text{C/saat}$ sürəti ilə soyudulmuşdur.

Sintez prosesi tamamlandıqdan sonra tədqiqata uyğun olaraq nümunələr hazırlanmışdır. Kristal quruluşun tədqiqi zamanı ovuntu halında olan nümunələrdən istifadə edilmişdir. Ona görə də sintez prosesindən sonra alınmış polikristallar

həvəngdəstədə əzilərək ovuntu halına salınmışdır. Termik xassələrinin tədqiqi zamanı polikristallardan istifadə edilmişdir. Dielektrik xassələrinin tədqiqi zamanı nümunələr xüsusi olaraq paralelepiped şəklində hazırlanmışdır. Belə olduğu halda nümunələrin qalınlığını və səthinin sahəsini hesablamaq mümkün olur. Digər tərəfdən kontaktların hazırlanması zamanı hamar və paralel səthlərin olması zəruridir. Ona görə də tələblərə uyğun olaraq tədqiqat obyektləri hazırlanmışdır. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) birləşmələrinin pozitron spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilməsi zamanı da paralel üzlərə malik olan nümunələrdən istifadə edilmişdir. Tədqiqat nümunələri qarşıya qoyulmuş məqsədə uyğun olaraq hər bir təcrübi metod üçün ayrıca hazırlanmış, təcrübədən sonra həmin nümunələrdən bir daha istifadə edilməmişdir.

3.2. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin kristal quruluşu

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) sistemi birləşmələrində $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ kation-kation əvəzləmələri zamanı kristal quruluşda yaranan dəyişiklikləri təyin etmək, onlarda formalaşan fiziki xassələrin quruluş aspektlərini müəyyənləşdirmək məqsədi ilə quruluş tədqiqatları yerinə yetirilmişdir [23,s.223]. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ polikristallarının quruluşu rentgen difraksiyası metodu ilə otaq temperaturunda və normal şəraitdə tədqiq edilmişdir. Tədqiqat nümunələri əvvəlcə həvəngdəstədə əzilərək ovuntu halına salınmış, sonra isə 40 kV, 40 mA, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$ şüalanma parametrli müasir tələblərə cavab verən yüksək dəqiqlikli rentgen difraktometrində (D8 Advance, Bruker, Almaniya) tədqiq edilmişdir. Geniş difraksiya bucağı intervalında alınmış rentgen difraksiyası spektrləri Ritveld metodu ilə Fullprof, Mag2Pol və Origin proqramlarında analiz edilərək birləşmələrin kristalloqrafik parametrləri təyin edilmişdir. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ polikristallarının otaq temperaturunda və normal şəraitdə geniş difraksiya bucağı intervalında alınmış rentgen difraksiyası spektrləri şəkil 3.2.1-də verilmişdir.



Şəkil 3.2.1. $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası spektrləri.

Şəkil 3.2.1-də verilmiş spektrlərin analiz edilməsi zamanı müşahidə edilmişdir ki, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ difraksiya bucağı intervalında alınmış spektrlərdə 9 əsas difraksiya maksimumu müşahidə edilir. Rentgenoqrammanın Ritveld metodu ilə analiz edildiyi zaman aşkar edilmişdir ki, müşahidə olunan difraksiya maksimumları (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300) və (310) atom müstəvilərinə uyğun gəlirlər. Spektrlərin analizindən məlum olmuşdur ki, bu nümunələrin kristal quruluşları ideal perovskitlərə məxsus yüksək simmetriyalı kubik quruluşa uyğun gəlir. Fəza qrupunun Pm-3m olduğu müəyyən edilmişdir. Tədqiq edilmiş nümunələr üçün elementar qəfəsdə atomların koordinatları da təyin edilmişdir. Difraksiya maksimumlarının intensivliyinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, perovskit kristal quruluşunda Mn atomları: $x/a = 0$, $y/b = 0$, $z/c = 0$, La(Ba) atomları: $x/a = 0.5$, $y/b = 0.5$, $z/c = 0.5$, O atomları isə: $x/a = 0.5$, $y/b = 0$, $z/c = 0$ koordinatlı kristalloqrafik mövqələrdə yerləşirlər. Bu kristallarda baş verən əsas fiziki proseslər Mn atomları ilə O atomlarının əmələ gətirdikləri oktaedrlərdən asılı olaraq baş verir. İdeal quruluşda MnO_6 oktaedrlərində Mn atomları ilə O atomlarının arasındakı məsafələr bütün istiqamətlər üzrə eyni

olurlar. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin qəfəs parametrlərinin qiymətləri cədvəl 3.2.1-də verilmişdir.

Cədvəl 3.2.1. $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin qəfəs parametrləri.

Nümunə	Qəfəs parametrləri
$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$	$a = b = c = 3.9016 \text{ \AA}$
$\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$	$a = b = c = 3.9052 \text{ \AA}$
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$	$a = b = c = 3.9072 \text{ \AA}$

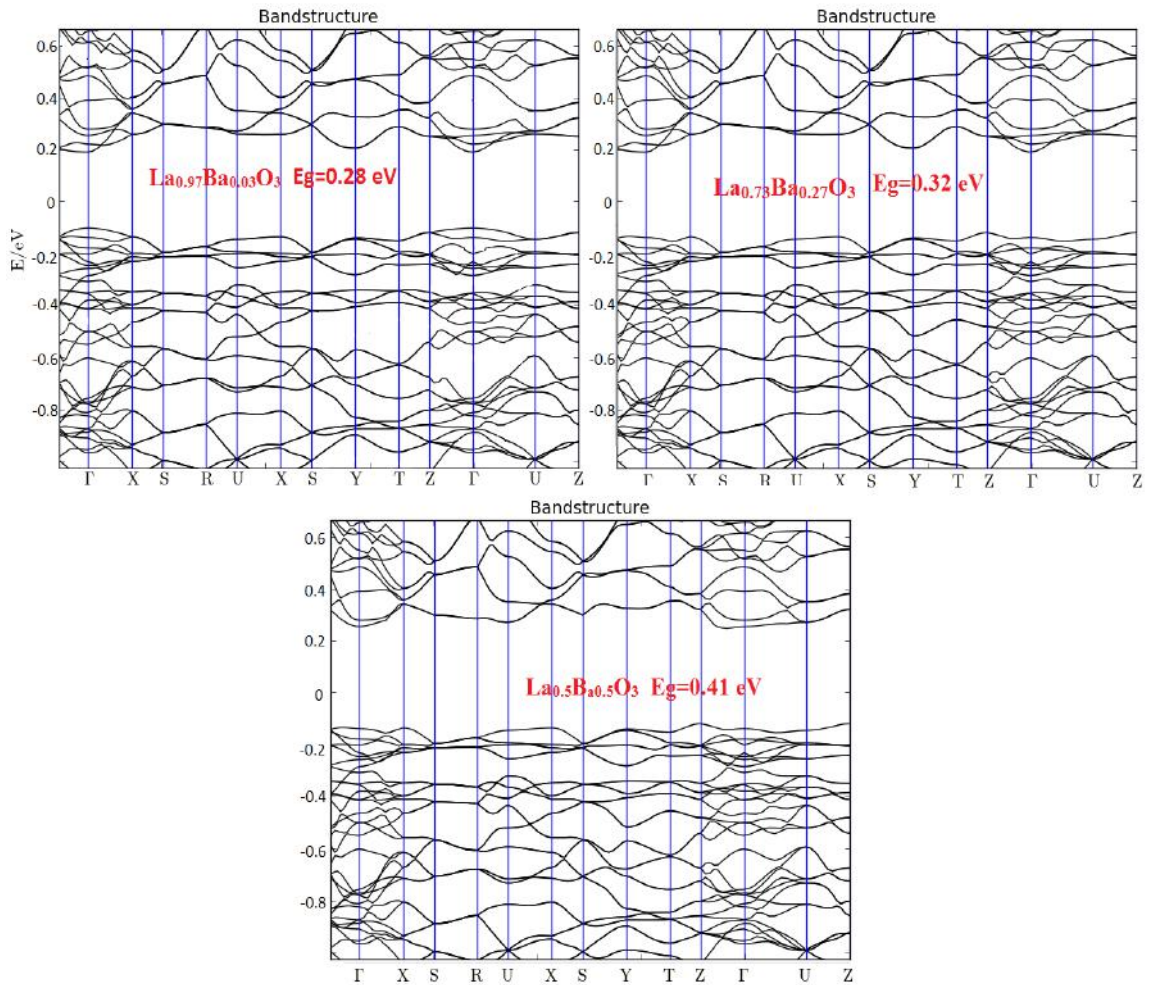
Cədvəl 3.2.1-də verilmiş qiymətlərdən görünür ki, $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$ birləşmələrində Ba atomlarının konsentrasiyası artdıqca elementar qəfəsin parametrlərində də artma baş verir. Bu proses də tərkibə daxil olan lantan və barium atomlarının ion radiusları arasındakı fərq ilə izah edilə bilər. Çünki, ion radiuslarından asılı olaraq atomlararası məsafələrin qiymətlərində də dəyişikliklər yarana bilər. XRD metodu ilə kristal quruluşun tədqiqi zamanı alınmış nəticələr də SEM metodu ilə səth quruluşun tədqiqi zamanı alınmış nəticələrə uyğun gəlir [98,s. 2450327; 50,s.113; 14,s19]. Müəyyən edilmişdir ki, bu nümunələr birfazlı şəkildə sintez edilmişdir. Alınmış nümunələrdə barium atomları lantan atomlarını tam əvəz edə bilmişdir. Ona görə də elementar qəfəsdə eyni kristalloqrafik mövqedə qərarlaşmışdırlar.

3.2. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektron quruluşu

Funksional xassələrə malik olan kristalların fiziki xassələri əsasən onların kristalı və elektron quruluşları ilə bağlıdır. Elektron quruluşda baş verən hər hansı dəyişikliklər bütünlükdə kristalın elektron proseslərinə öz təsirini göstərir. Ona görə də tədqiqat obyektlərində elektron prosesləri, elektrik, optik xassələri tədqiq edərkən onların elektron quruluşlarının da öyrənilməsi vacibdir. Bu məqsədlə, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektron quruluşu təməl prinsipləri əsasında hesablanmışdır. Hesablamalar Pedrev-Zunger parametrləşməsi ilə gradient (GGA)

yaxınlaşması çərçivəsində sıxlıq funksionalı nəzəriyyəsindən (DFT - Density functional theory) istifadə edilməklə yerinə yetirilmişdir [32,s.2450007]. Bircins elektron qazının enerji korrelyasiyası Ceperley-Alder metodu ilə hesablanmışdır [104,s.5048]. Elektron-ion qarşılıqlı təsiri Fritz-Haber İnstitutu psevdopotensialları normaları saxlanılmaqla nəzərə alınmışdır. Quruluşun optimallaşdırılması zamanı atomları qəfəsdə hərəkət etdirən güc 10^{-4} eV/Å və gərginlik 10^{-4} GPa qiymətlərindən aşağı olmamışdır.

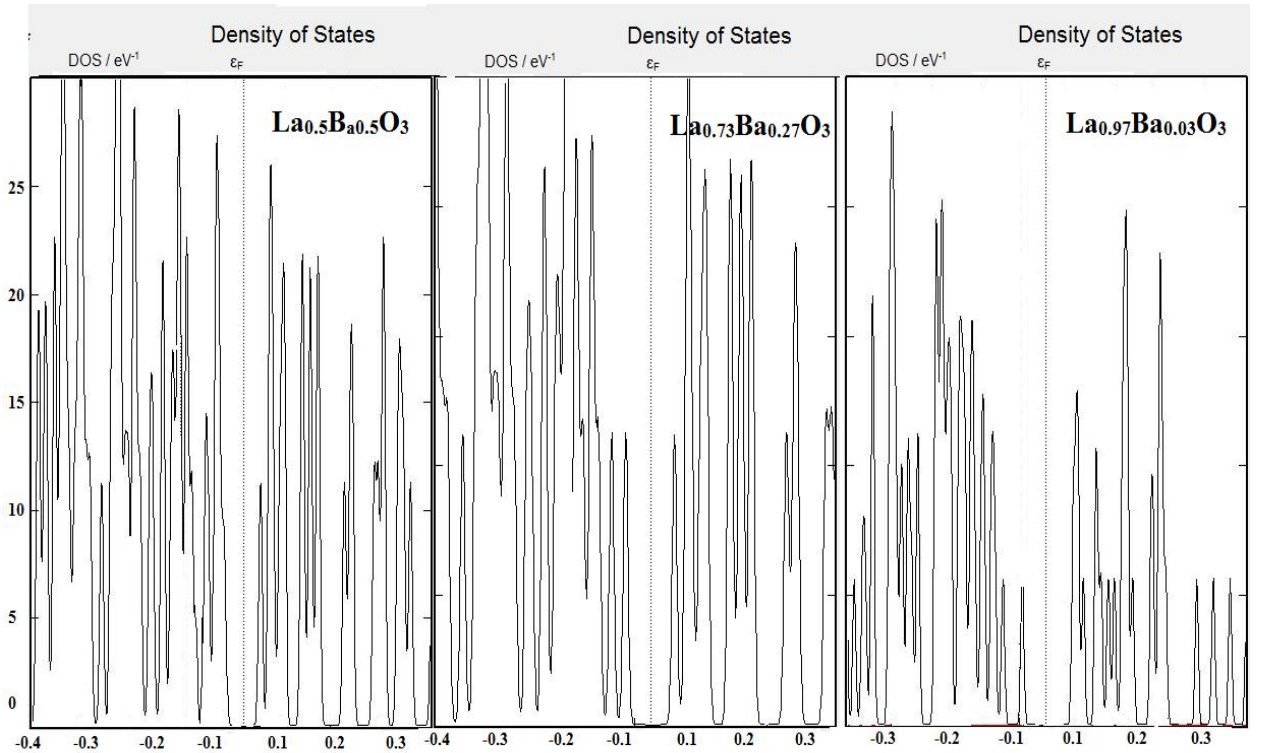
$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron zona quruluşu GGA yaxınlaşması ilə Brillüen zonasında bir neçə yüksək simmetriyalı xətt boyunca hesablanmışdır. Başlangıç enerji səviyyəsi Fermi səviyyəsi götürülmüşdü. Tədqiqat obyektləri üçün alınmış kristal quruluş şəkil 3.3.1-də verilmişdir.



Şəkil 3.3.1. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron zona quruluşu.

Şəkil 3.3.1-dən görüldüyü kimi $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün minimum (VB) və maksimum (CB) Γ nöqtəsində yerləşirlər [97,s.11]. Elektron zona quruluşundan görüldüyü kimi qadağan olunmuş zona düz keçid nəticəsində yaranır və onun qiyməti $E_g = 0.28$ eV-dur. Alınmış nəticələrdən görüldüyü kimi $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsi yarımkeçirici xassələrə malik olan birləşmədir. Elektron zona quruluşuna əsasən $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələri üçün də qadağan olunmuş zonaların eni hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün $E_g = 0.32$ eV, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün isə $E_g = 0.41$ eV qiymətlərinə malikdir (Şəkil 3.3.2). Görüldüyü kimi birləşmələrin tərkiblərində barium atomlarının konsentrasiyası dəyişdikcə qadağan olunmuş zonanın qalınlığında da əsaslı şəkildə dəyişikliklər müşahidə olunur.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sistemində tərkiblərə daxil olan atomların konsentrasiyasından asılı olaraq zona quruluşunda baş verən dəyişiklikləri daha ətraflı şəkildə öyrənmək məqsədi ilə kristalların hal sıxlığı da hesablanmışdır. Alınmış nəticələr şəkil 3.2.2-də göstərilmişdir.



Şəkil 3.3.2. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin hesablanmış hal sıxlıqları.

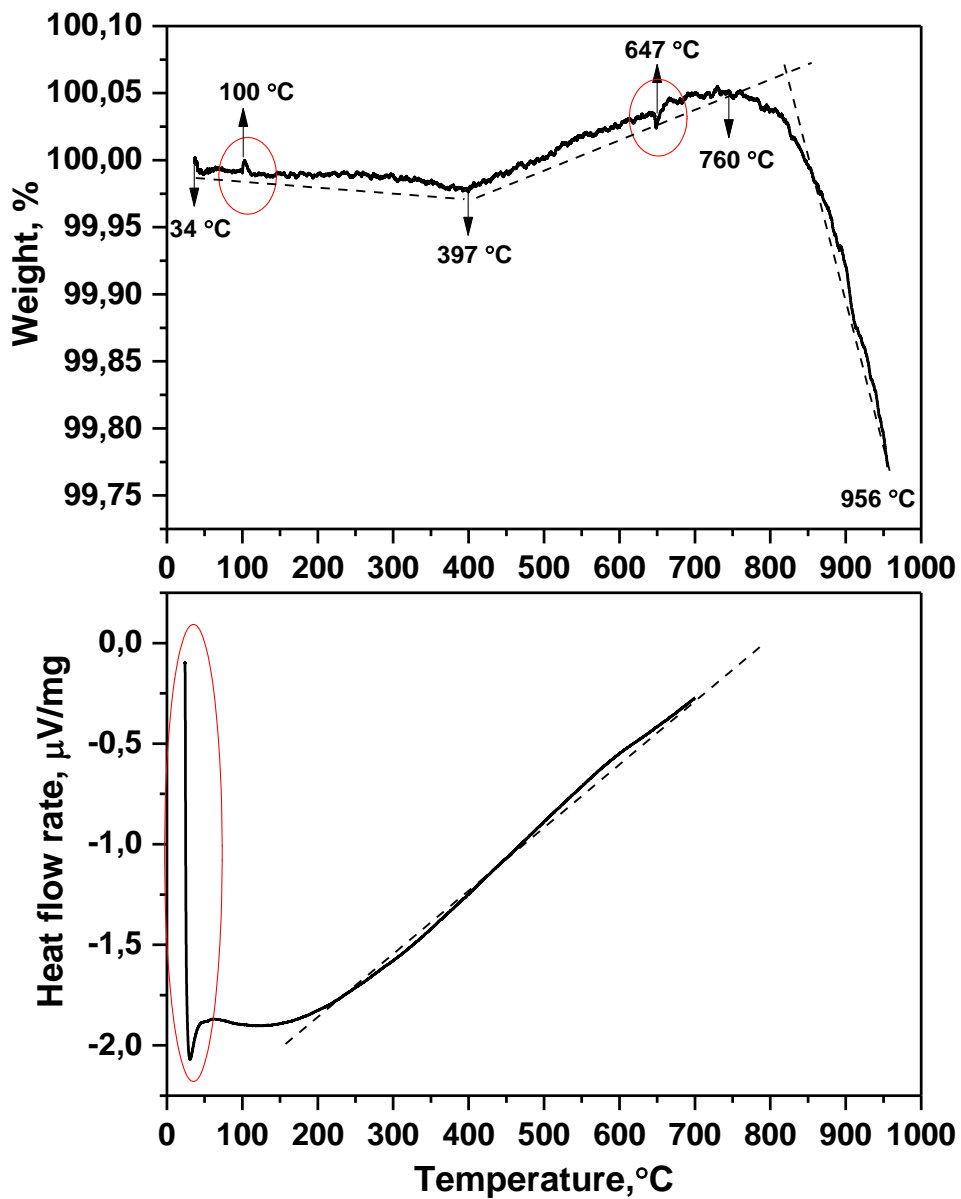
Alınmış nəticələrin təhlili göstərmişdir ki, lantan atomlarının ən kiçik konsentrasiyalarda barium atomları ilə əvəz edildikləri zaman elektron quruluşda kifayət qədər ciddi dəyişikliklər yaranır. Quruluş tədqiqatları zamanı alınmış nəticələrdə kristal quruluş yüksək simmetriyaya malik olduğu üçün kristalın simmetriyasında ciddi dəyişikliklər müşahidə olunmur. Lakin elektron quruluşda bu fərqlər kifayət qədər böyükdür. Qadağan olunmuş zonanın enində yaranan dəyişikliklər bütünlükdə kristalın elektron xassələrinə öz təsirini göstərir. Məlumdur ki, valent zonada yerləşən elektronların keçiricilikdə iştirak etməsi üçün qadağan olunmuş zonadan keçirici zonaya keçməsi tələb olunur. Əgər qadağan olunmuş zonanın eni çox böyük ($E_g > 4$ eV) olarsa o zaman materialın elektrik xassələri dielektriklərə yaxınlaşır. Qadağan olunmuş zonanın eni kiçilərsə o zaman materialın xassələri metallara yaxınlaşır. Elektron quruluşunun hesablanması zamanı alınmış nəticələr göstərmişdir ki, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələri yarımkeçirici xassələrə malik birləşmələrdir və bu tərkiblərdə Ba atomlarının konsentrasiyası artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni də artır.

3.3. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin termik xassələri

$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin kristal quruluşlarının rentgenoqrafik tədqiqi zamanı alınmış nəticələrdən məlum olmuşdur ki, bu birləşmələr yüksək simmetriyalı kristal quruluşa malik olurlar. Məlumdur ki, yüksək temperaturun təsiri ilə perovskitlərdə kristal quruluşun simmetriyası artır. BaTiO_3 , PbTiO_3 kimi perovskitlərdə yüksək temperaturlarda Pm-3m fəza qruplu kubik faza formalaşır [18,s.329; 66,s.57]. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində isə otaq temperaturunda ideal perovskit quruluşa malik kristalloqrafik parametrlər mövcud olur. Ona görə də yüksək temperaturlarda bu birləşmələrdə baş verə biləcək termoeffektlər çox maraqlıdır. Bu məqsədlə, tədqiqat obyektlərinin termik xassələri öyrənilmişdir. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ polikristallarının termik xassələri DSK (Diferensial Skanedici Kalorimetriya) və TQA (Termoqravimetrik Analiz) metodları

ilə $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında tədqiq edilmişdir [99,s.188]. Tədqiqatlar Mettler Toledo tərəfindən istehsal olunan DSC3 STARe cihazında, temperatur tənzimlənməsi Multistar sensorlar vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Ölçmələr arqon (Ar) atmosferində 20 ml/min, 5 °/dəq qızdırılma sürətində yerinə yetirilmişdir. Soyutma prosesi Nitrogen Un 1977 Sofrigered Liquid analizator soyutma sistemi ilə aparılmışdır.

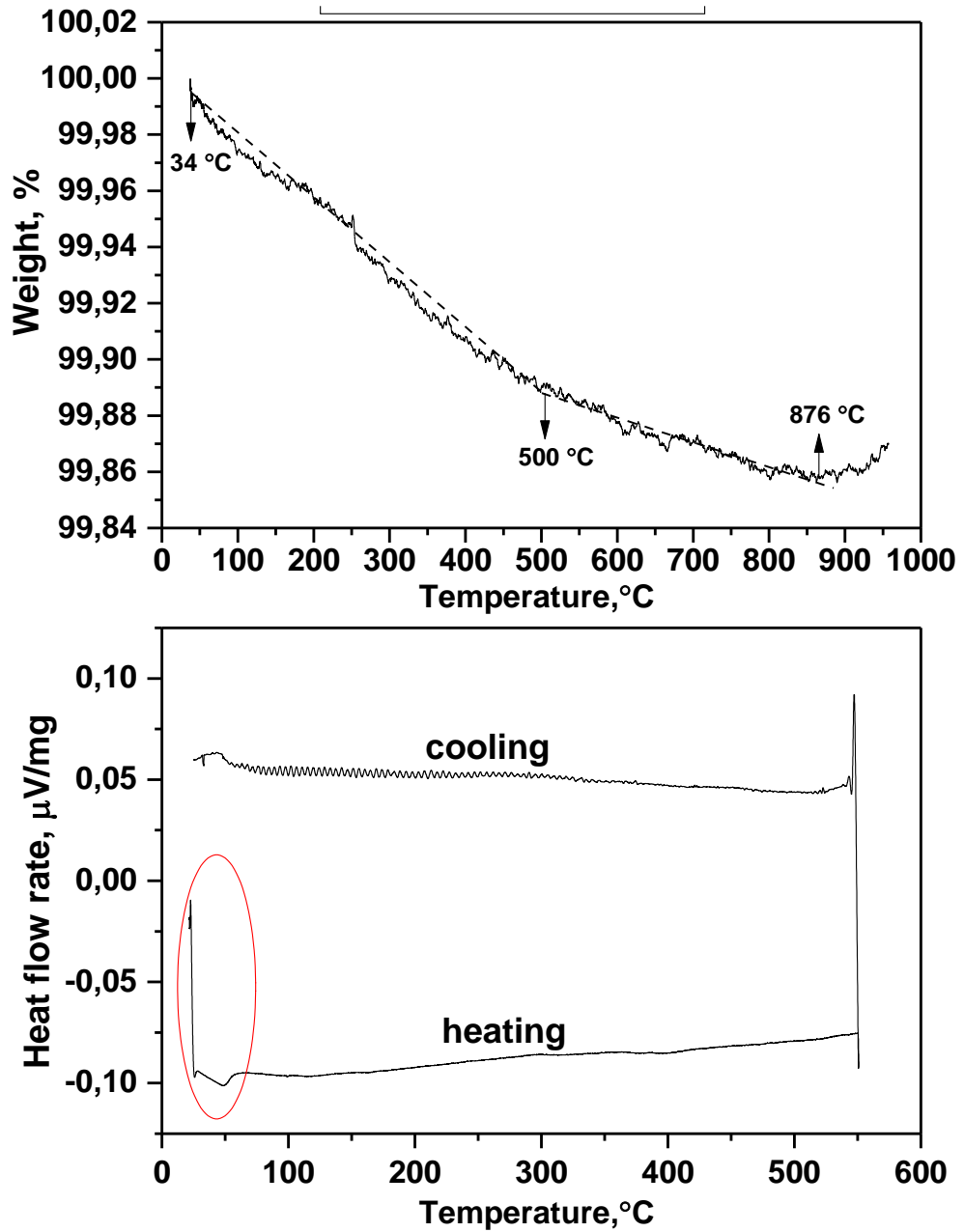
Yüksək temperaturlarda $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin $25 \leq T \leq 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kütlə (TGA) və istilik selinin (DSK) dəyişməsinə xarakterizə edən spektrlər şəkil 3.3.1-də göstərilmişdir.



Şəkil 3.3.1. Yüksək temperaturlarda $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin TGA və DSK spektrləri.

Şəkil 3.3.1-dən görüldüyü kimi, $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kütlə spektrində dərin endoeffekt müşahidə olunmuşdur. Mərkəzi piki $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatura uyğun endoeffekt, aktiv səthə malik material tərəfindən adsorbsiya olunmuş su molekullarının parçalanması ilə bağlıdır. Su molekullarının bir endoeffektdə parçalanması bir mexanizmlə kimyəvi reaksiyanın baş verməsinin göstəricisidir. Bu halda OH qruplarının zəif və yaxud kimyəvi rabitəyə daxil olan kristallik rabitələri çox kiçik miqdarda olur. Normal halda maddələr hər zaman ətraf mühit ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Ona görə də havada asılı şəkildə olan su molekullarının adsorbsiyası qaçılmazdır. Kristalın daxilində adsorbsiya olunmuş su molekulları həm sərbəst şəkildə kristal daxilində qala bilirlər, həm də kristalı təşkil edən kationlarla birləşərək hidrokسيد qrupları əmələ gətirə bilirlər. Kütlə spektrində $T = 397\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatura qədər stabil oblast, $397\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 760\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalı isə kütlə artması oblastıdır. Bu oblast oksidləşmə oblastı da adlanır. Çünki səthdə yerləşən metal atomlarının oksigen ilə birləşməsi nəticəsində sistemin kütləsi artmağa başlayır. Qeyd olunan oksidləşmə reaksiyası zamanı sərbəst La, Ba və Mn atomları ilə oksigen atomları yeni kovalent kimyəvi rabitələr formalaşdırırlar ki, bu da ümumi kütlənin 0.05% artmasına səbəb olur. $760\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 956\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalı isə sıçrayışlı parçalanma oblastı adlanır. Bu oblast birləşmənin kimyəvi tərkibinin dəyişməsi və yeni fazanın əmələ gəlməsi ilə tamamlanır. Kütlə spektrinin bütün dəyişmələri istilik seli spektrinin kinetikasi ilə paralel olaraq dəyişir. Müəyyən edilmişdir ki, $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında adsorbsiya olunmuş suyun parçalanması üçün entalpiyanın qiyməti 0.17 C/q, temperaturun $97\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 760\text{ }^{\circ}\text{C}$ oksidləşmə oblastı üçün 2.18 C/q və $760\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 956\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıçrayışlı parçalanma oblastı üçün isə 6.57 C/q təşkil edir. İstilik selinin miqdarı bütün proses üçün 2.0 mVt/mq təyin edilmişdir.

La → Ba əvəzləmələrinin LaMnO_3 birləşməsinin termik xassələrinə təsirinin daha dəqiq və müqayisəli şəkildə öyrənilməsi məqsədi ilə $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin də termik xassələri tədqiq edilmişdir. Şəkil 3.3.2-də $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında kütlə (TGA) və istilik selinin (DSK) dəyişməsinə xarakterizə edən spektrlər göstərilmişdir.

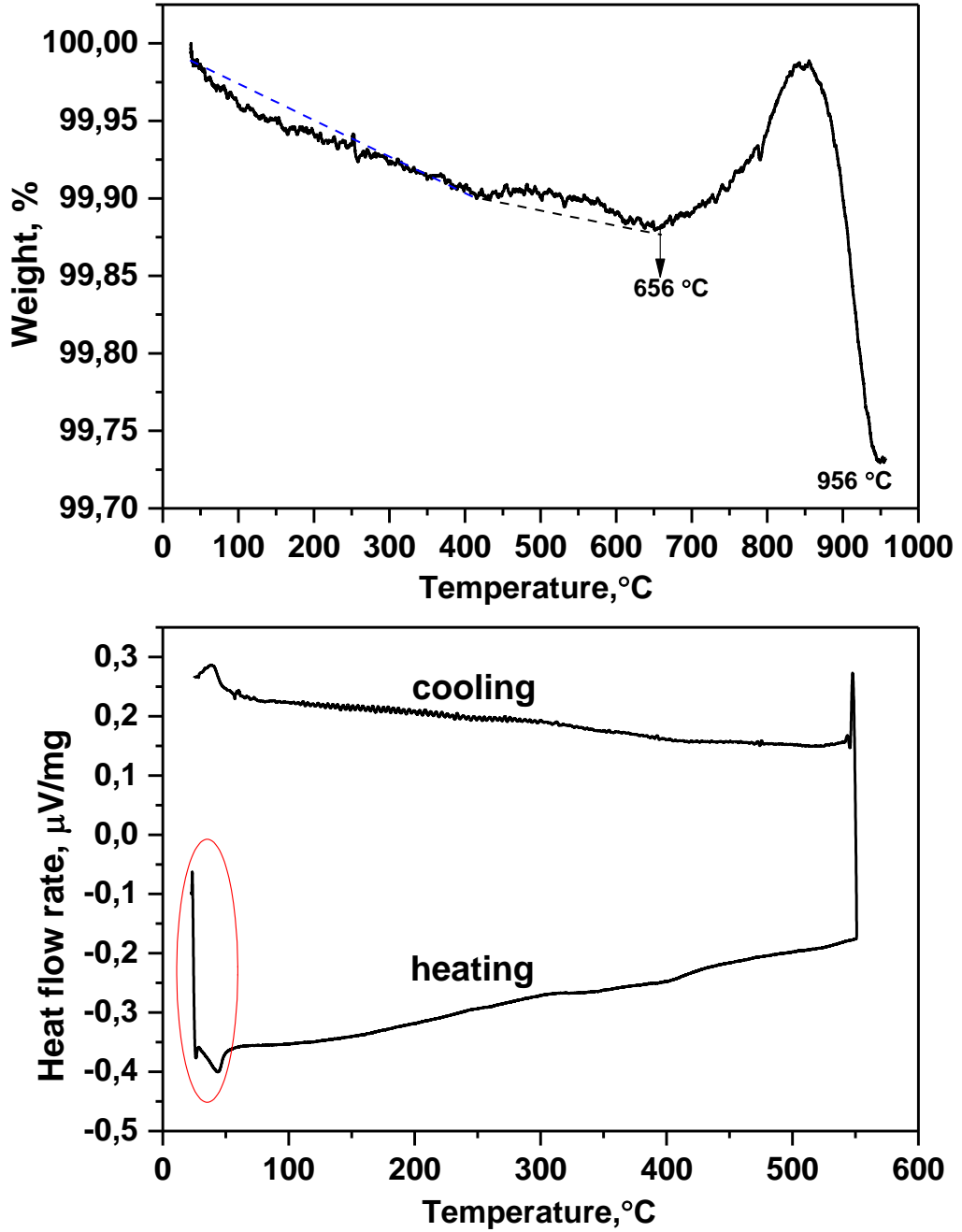


Şəkil 3.3.2. Yüksək temperaturlarda $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin TGA və DSK spektrləri.

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsindən fərqli olaraq $25 \leq T \leq 110$ °C intervalında kütlə spektrində endoeffekt müşahidə olunmuşdur. Bu onunla əlaqədardır ki, nümunənin aktiv səthində absorbsiya olunmuş su molekulları və zəif kimyəvi rabitələrin miqdarı olduqca azdır. Kütlə spektrində $T \leq 500$ °C temperatúra qədər sıçrayışlı azalma oblastı, $500 \leq T \leq 876$ °C kütlənin stabil oblastı müşahidə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, birləşmənin tərkibində La və Ba atomlarının konsentrasiyasının nisbətinin dəyişməsi kütlə və istilik selinin spektrində dəyişikliklər yaradır.

Spektrlərdən görünür ki, proses zamanı oksidləşmə reaksiyası baş vermir, soyuma prosesində kristallaşma qeyd olunmur. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində olduğu kimi $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsində də faza keçidi müşahidə edilməmişdir [64,s.153].

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sisteminin termik xassələrini daha dərindən öyrənmək məqsədi ilə $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin də termik xassələri tədqiq edilmişdir. Şəkil 3.3.3-də $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin $25^\circ\text{C} \leq T \leq 950^\circ\text{C}$ temperatur intervalında kütlə (TQA) və istilik selinin (DSK) dəyişməsinə xarakterizə edən spektrlər göstərilmişdir.



Şəkil 3.3.3. Yüksək temperaturlarda $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin TQA və DSK spektrləri.

Şəkil 3.3.3-də verilmiş asılılıqlardan görüldüyü kimi temperaturun $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ intervalında $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin termik spektrində də $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin termik spektrində aşkar edilmiş dərin termoeffekt müşahidə olunmuşdur. TQA spektrində $T = 656\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturdan başlayaraq $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ -də tamamlanan oksidləşmə reaksiyası zamanı birləşmə tərəfindən tutulan oksigenin miqdarı $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi ilə müqayisədə daha çoxdur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, nümunələrin tərkibində lantan atomlarının konsentrasiyası artdıqca oksidləşməyə meyillilik də artır. Çünki lantan atomları çox zaman nümunələrə üçvalentli halda daxil olurlar. Məlumdur ki, valentlik, kimyəvi reaksiyalar zamanı hər bir metal atomunun özünə atom birləşdirmə xüsusiyyətinə uyğun gəlir. Ona görə də $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ birləşmələrində lantan atomlarının konsentrasiyası artdıqca oksidləşmə prosesinin baş verməsi ehtimalı da yüksəlir. Görüldüyü kimi, bu birləşmələrdə baş verən termik prosesləri atom səviyyələrində baş verən proseslərlə izah edilməsi mümkündür.

Tədqiqat obyektlərinin hər biri üçün ayrı-ayrılıqda aparılmış tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrin müqayisəli şəkildə təhlil edilməsi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, La və Ba atomlarının müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış birləşmələr arasında temperaturdan asılı olaraq kütlə dəyişməsi və yaxud oksidləşməyə daha davamlı material kimi $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsini qəbul etmək olar. Spektrlərdən görünür ki, istilik selinin qiyməti La və Ba atomlarının konsentrasiyasından xətti funksiya üzrə asılıdır. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində termik stabil temperatur $T = 397\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələri üçün isə uyğun olaraq $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ və $T = 656\text{ }^{\circ}\text{C}$ -dir. $25\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 656\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrində ikili mexanizm üzrə baş verən parçalanma $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ nümunəsində demək olar ki, müşahidə olunmamışdır. Barium və lantan atomlarının müxtəlif konsentrasiyalarından alınmış bütün nümunələrdə adsorbsiya olunmuş su buxarlarının dəyişməsini kütlə spektrinin diferensiallanmış şəkildə müəyyən etmək mümkündür. Oksid birləşmələrin yüksək temperaturlarda oksidləşməsi çox zəif hetero fiziki prosesdir və eksperimental nəticələr bunu bir daha təsdiq edir [82,s.184; 107,s.309]. Oksidləşmə reaksiyalarının kinetikasında k -

diffuziya sürətinin qiymətindən istifadə olunmaqla prosesin kinetikasi da öyrənilmişdir. Müxtəlif konsentrasiyalı nümunələr üçün oksidləşmə kinetikasi Jander tənliyindən istifadə olunmaqla hesablanmışdır [94,s.109244; 96,s.63].

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = kt$$

burada α – oksidləşmə dərəcəsi, t isə oksidləşmə reaksiyasının müddətidir. Səthdə yaranan oksid təbəqəsi temperaturdan asılı olduğu kimi nümunənin tərkibindəki La və Ba konsentrasiyasından və molyar kütləsindən, kimyəvi çevrilmədən və yaranan oksid birləşmələrin molyar kütləsindən, hissəciyin xüsusi səth sahəsi və hissəciyin ölçüsündən də aslıdır. Oksidləşmə reaksiyasında aktiv mərkəzlərdə yaranan kimyəvi keçidləri nəzərə alsaq səthdə yaranan oksid dərinliyini hesablamaq mümkündür. Oksidləşmə prosesinin kinetikasi aktiv mərkəzlərin oksigen atomları ilə reaksiyaya daxil olaraq səthdə müəyyən dərinlikdə qeyri bircins oksid təbəqəsi formalaşdırır ki, oksid təbəqəsinin ən kiçik qiyməti $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsində $h = 15$ nm aşkar olunmuşdur. Oksid təbəqəsinin qalınlığı $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün $h = 32$ nm, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün isə səthində yaranan hetero oksid təbəqəsinin qalınlığı $h = 22$ nm bərabərdir.

$\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin termik xassələrinin quruluş aspektlərinə baxdıqda görünür ki, yüksək temperaturlar oblastında bu tərkiblərdə müxtəlif fiziki-kimyəvi proseslərin baş verməsinə baxmayaraq quruluş xüsusiyyətləri saxlanılır. Bu onunla əlaqədardır ki, kristal quruluşun simmetriyası yüksək olmaqla yanaşı, həm də kristalların kimyəvi tərkibləri geniş temperatur intervalında stabil olaraq qalır. Belə ki, oksid materialların tərkibində olan metal atomlarının rabitələri əsasən doymuş halda olurlar. Ona görə də belə birləşmələr oksidləşmə prosesinə meyilli olurlar. Səthdə yaranmış əlavə oksid təbəqəsinin qalınlığının verilmiş qiymətindən görüldüyü kimi, çox cüzi şəkildə artım müşahidə olunmuşdur. Ona görə də ümumi olaraq termik xassələrdə ciddi dəyişikliklər müşahidə olunmamışdır. Belə materialların elektronikada tətbiq edilməsi imkanları qeyri-stabil materiallarla müqayisədə daha çoxdur. Çünki kimyəvi tərkibdə yaranan dəyişikliklər mütləq digər fiziki xassələrin formalaşmasına təsir

göstərir. Belə xassələrdən biri də elektrofiziki xassələrdir. Belə ki, tərkibə daxil olan əlavələr (atomlar, molekullar) ya əlavə yükdaşıyıcıların yaranmasına səbəb olurlar, ya da yükdaşıyıcıların tutulması üçün yeni mərkəzlərin yaranmasına səbəb olurlar. Ona görə də xarici təsirlər altında öz stabilliyini qoruyan materialların elektrofiziki xassələri də stabil olurlar. Bu baxımdan $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələri elektronikada tətbiq edilmək üçün yararlı materiallar hesab olunurlar. Onların elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsi və bu proseslərin quruluş aspektlərinin öyrənilməsi çox vacibdir.

3.4. III fəsilə aid nəticələr

Müasir bərk cisimlər elektronikasının əsas tələblərindən biri də odur ki, xarici təsirlər altında uzun müddət öz xassələrini saxlaya bilən funksional materiallar əldə edilsin. Məlumdur ki, perovskit quruluşa malik olan birləşmələrdə ferromaqnit (antiferromaqnit), seqnetoelektrik (antiseqnetoelektrik), yarımkəçiricilik və s. maraqlı fiziki xassələr vardır. Bu xassələr imkan verir ki, perovskitlər elektronikada və spintronikada geniş tətbiq edilsinlər. Onların tətbiq imkanlarını müəyyənləşdirmək üçün bu materialların fundamental fiziki xassələri araşdırılmalıdır. Bu məqsədlə, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin quruluş xüsusiyyətləri və termik xassələri tədqiq edilmişdir. Məlumdur ki, funksional materialların quruluş xüsusiyyətləri dedikdə onların kristal və elektron quruluşları nəzərdə tutulur. Kristallarda formalaşan fiziki xassələr quruluş xüsusiyyətlərindən birbaşa asılıdır. Kation-kation, anion-anion əvəzləmələri zamanı tərkibə ən kiçik konsentrasiya ilə daxil olan atomlar fərqli ion radiuslarına və fərqli elektron konfigurasiyalarına görə, kristalların fiziki xassələrini ciddi olaraq dəyişirlər. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sistemi birləşmələrində bu dəyişikliklər kifayət qədər böyük qiymətlərə malik olurlar.

Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sistemində Ba atomlarının $x = 0.03, 0.27, 0.5$ konsentrasiyalarında alınmış birləşmələrin kristal quruluşu yüksək simmetriyalı Pm-

3m fəza qruplu kubik sinqoniyaya malik olurlar. Difraksiya mənzərələri analiz edilərək kristal quruluşda atom koordinatları da təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Mn atomları: $x/a = 0$, $y/b = 0$, $z/c = 0$, La(Ba) atomları: $x/a = 0.5$, $y/b = 0.5$, $z/c = 0.5$, O atomları isə: $x/a = 0.5$, $y/b = 0$, $z/c = 0$ koordinatlı kristalloqrafik mövqələrdə yerləşirlər. Verilmiş konsentrasiya intervalında aparılmış əvəzləmələr zamanı quruluşda dəyişikliklər müşahidə edilməmişdir. Qəfəs parametrlərinin qiymətləri təyin edilmiş, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün $a = b = c = 3.9016 \text{ \AA}$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün $a = b = c = 3.9052 \text{ \AA}$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün isə $a = b = c = 3.9072 \text{ \AA}$ qiymətləri alınmışdır. Qəfəs parametrlərinin qiymətlərində müəyyən fərqlər yaranmışdır ki, bu da lantan və barium metallarının ion radiusları arasındakı fərq ilə izah edilmişdir.

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron zona quruluşu da hesablanmışdır. Hesablamalar “Quantum Wise” proqramında yerinə yetirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu tərkiblərin hər biri yarımkeçirici xassələrə malik birləşmələrdir. Elektron zona quruluşundan müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrdə qadağan olunmuş zona düz keçidə malikdir. Hesablamalar zamanı müəyyən edilmişdir ki, qadağan olunmuş zona $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün $E_g = 0.28 \text{ eV}$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{O}_3$ birləşməsi üçün $E_g = 0.32 \text{ eV}$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün isə $E_g = 0.41 \text{ eV}$ qiymətlərinə malikdir.. Göründüyü kimi birləşmələrin tərkiblərində barium atomlarının konsentrasiyası dəyişdikcə qadağan olunmuş zonanın qalınlığında da əsaslı şəkildə dəyişikliklər müşahidə olunur. Tədqiqat obyektlərinin elektron quruluşunda və o cümlədən qadağan olunmuş zonaları arasında mövcud olan fərq, kation-kation əvəzləmələri zamanı bu birləşmələrin tərkibinə daxil olan metal atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq atomların elektron konfigurasiyalarındakı müxtəliflik ilə izah edilmişdir.

Termodinamikadan məlumdur ki, sistemin temperaturu yüksəldikcə istilik enerjisi hesabına sistemdə baş verən bir çox fiziki proseslər sürətlənir. Belə proseslərdən biri də yarımkeçirici materiallarda baş verən elektrik keçiriciliyidir. Belə ki, istilik enerjisi hesabına daha dərin səviyyələrdəki yükdaşıyıcılarda aktivləşmə baş verir ki, onların elektrik keçiriciliyində iştirak etməsi hesabına materialın elektrik

keçiriciliyi yüksəlir və buna uyğun olaraq müqaviməti azalır. Ona görə də metallardan fərqli olaraq yarımkeçiricilərdə temperaturun qiyməti yüksəldikcə keçiriciliyin qiyməti də yüksəlir. Biz bilirik ki, elektrik keçiriciliyinə temperaturla bərabər bir sıra digər amillər də öz təsirini göstərir. Ona görə də yüksək temperaturlarda oblastında yarımkeçiricilərin termik xassələrinin tədqiq edilməsi, onlarda baş verən bir sıra proseslərin öyrənilməsinə imkan verir. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sisteminin elektrofiziki xassələrinin tədqiqi zamanı, əvvəlcə yüksək temperaturlarda onların termik xassələri tədqiq edilmiş, Ba atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq termik proseslərdə baş verən qanunauyğunluqlar öyrənilmişdir. Diferensial Skanedici Kalorimetriya və Termogravimetrik Analiz metodları ilə müqayisəli şəkildə aparılmış tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrdə geniş temperatur oblastında heç bir faza keçidi baş vermir. Otaq temperaturundan başlayaraq $T \leq 950$ °C-dək alınmış spektrlərin analiz edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə bu nümunələrin tərkibində atmosferdən adsorbsiya olunmuş su molekulları mövcud olur $T \sim 100$ °C temperaturlarda bu molekullar nümunəni tərk edirlər. Göstərilən proses zamanı həm sistem tərəfindən enerji udulması baş verdiyi üçün istilik seli funksiyasının qiymətində kəskin olaraq azalma baş verir, həm də kütlə kinetikasında azalma ilə baş verən proses müşahidə olunur. Yüksək temperaturlarda aparılmış tədqiqatlar zamanı başqa hər hansı bir effekt müşahidə edilməmişdir. Məlumdur ki, yüksək temperaturlarda kristallarda simmetriyanın yüksəlməsi baş verir. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) kristallarında yüksək simmetriyalı ideal perovskit quruluş mövcud olduğu üçün, heç bir quruluş çevrilməsi müşahidə olunmamışdır.

Tədqiqatlar zamanı $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin kristal quruluşu, elektron quruluşu və termik xassələri haqqında alınmış nəticələrin analizi zamanı alınmış məlumatlar, bu birləşmənin fiziki xassələri haqqında geniş məlumat əldə etməyə imkan verir. Alınmış nəticələr göstərir ki, barium atomlarının müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış bu birləşmələr maraqlı fiziki xassələrə malik yarımkeçirici birləşmədir. Alınmış məlumatlar bərk cisimlər elektronikasısı üçün əvəzedilməz və mühüm elmi əhəmiyyətə malik məlumatlardır. Lakin bu

birləşmələrin elektronikada tətbiq imkanlarının müəyyən edilməsi məqsədi ilə, onların elektrik və dielektrik xassələrinin öyrənilməsi çox vacibdir. Xüsusilə termik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrdən görünür ki, yüksək temperaturlarda heç bir faza keçidi baş vermir və sistemdə baş verən fiziki proseslərə (qəfəs rəqslərinin amplitudunun artmasına, istilikdən genişlənməyə və s.) sərf olunur. Ona görə də müəyyən etmək olur ki, sistemin elektrofiziki xassələrində də əsaslı dəyişikliklər yaranacaqdır. Çünki sistemdə istilik enerjisinin artması, daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıların da aktivləşməsinə və keçiricilikdə iştirakına səbəb olacaqdır. Bu məqsədlə, yüksək temperaturlar oblastında $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektrofiziki xassələri tədqiq edilmişdir.

IV FƏSİL

La_{1-x}Ba_xMnO₃ PEROVSKİTLƏRİNDƏ ELEKTRON PROSESLƏR

La_{1-x}Ba_xMnO₃ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektron proseslərin öyrənilməsi məqsədi ilə nümunələrin dielektrik xassələri, elektrik xassələri və defekt halları təcrübi olaraq tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar təcrübi olaraq müasir tədqiqat metodlarından istifadə edilməklə yerinə yetirilmişdir. Kristalların dielektrik və elektrik xassələri impedans spektroskopiyası metodu ilə МНППИ E7-25 cihazında ölçülmüşdür [111,s.1050; 25,s.512; 114,s.1950320]. Tədqiqatlar yüksək temperaturlarda və xarici elektrik sahəsinin müxtəlif tezliklərində yerinə yetirilmişdir.

La_{0.97}Ba_{0.03}MnO₃, La_{0.73}Ba_{0.27}MnO₃ və La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃ birləşmələrinin defekt halları pozitron spektroskopiyası metodu ilə yerinə yetirilmişdir. Pozitron spektroskopiyası metodu, hazırda yarımkeçirici materiallarda elektron proseslərin, vakansiyaların, defektlərin tədqiq edilməsi üçün yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan tədqiqat metodu hesab edilir. Ona görə də dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı tədqiqat obyektlərində ilk dəfə pozitron spektroskopiyası metodu ilə tədqiqatlar aparılmış, kation-kation əvəzləmələri ilə alınmış tərkiblərdə defektlərin əmələgəlmə mexanizmi müəyyənləşdirilmişdir.

4.1. Yüksək temperaturlarda La_{0.97}Ba_{0.03}MnO₃, La_{0.73}Ba_{0.27}MnO₃ və La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃ birləşmələrinin dielektrik xassələri

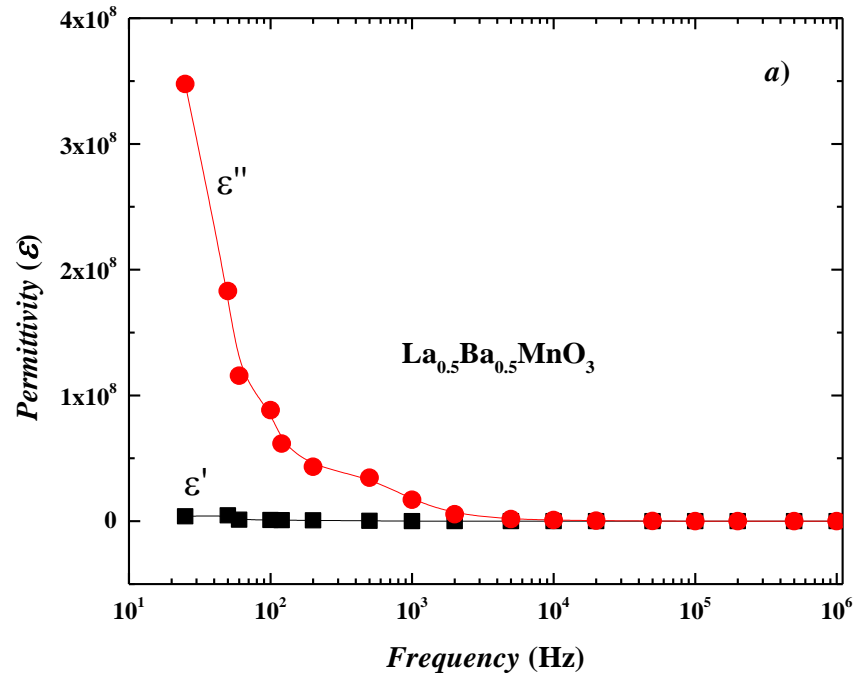
La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃, La_{0.73}Ba_{0.27}MnO₃ və La_{0.97}Ba_{0.03}MnO₃ birləşmələrinin termik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrdən məlum olmuşdur ki, bu birləşmələrdə heç bir quruluş çevrilməsi müşahidə olunmur və sistemə verilmiş istilik enerjisi sistem tərəfindən udulur. Bu kristalların elektron zona quruluşunun tədqiqi zamanı alınmış nəticələr göstərir ki, Ba atomlarının verilmiş konsentrasiyası intervalında alınmış nümunələr yarımkeçirici xassələrə malik olur. Məlumdur ki, yarımkeçirici kristallarda sistemə elektrik enerjisinin verilməsi zamanı əlavə

yükdaşıyıcıların yaranması, yarımkəçirici-yarımmetal və yarımkəçirici-metal faza keçidləri kimi fiziki proseslərin baş verməsi mümkündür. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində bu proseslərin öyrənilməsi məqsədi ilə impedans spektroskopiyası metodu ilə tədqiqatlar aparılmışdır.

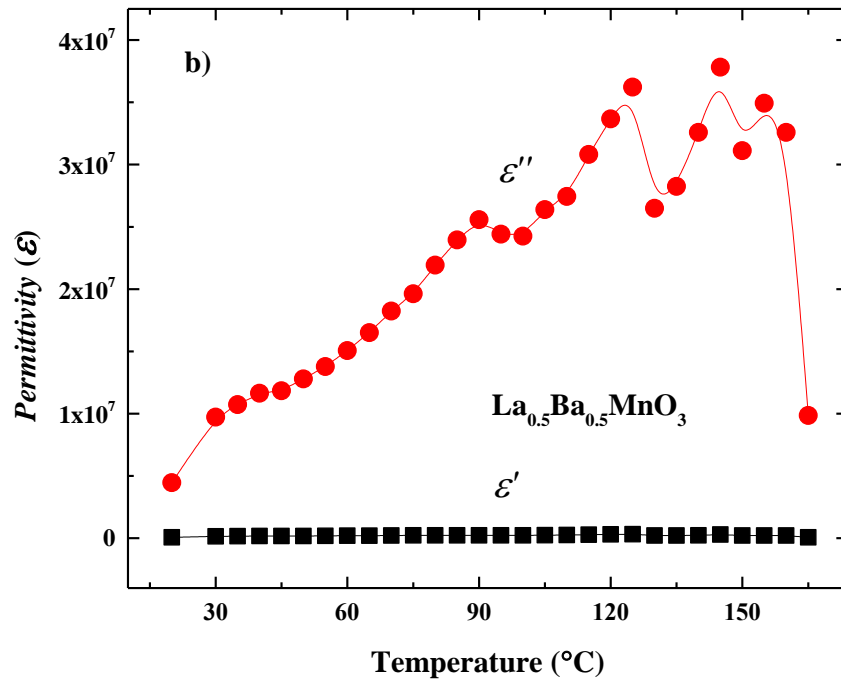
Təcrübələrdə istifadə olunması üçün $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ polikristallarından həndəsi parametrləri $5 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ ölçülərində olan nümunələr hazırlanmışdır. Tədqiqatlar zamanı elektrik kontaktı olaraq gümüş elektrodlarından istifadə olunmuşdur. Kompleks dielektrik xassələrinin tədqiqi «МИНИПИ E7-25 impedance analyzer» cihazında aparılmışdır. Təcrübələr $f = 20 \cdot 10^6 \text{ Hz}$ tezlik və $T = 25 \text{--} 225 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatur intervallarında aparılmışdır.

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin dielektrik nüfuzluğu tezliyin $f = 25 \text{ Hs} - 1 \text{ MHs}$ və $T = 25 \text{--} 225 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatur intervalında müqayisəli şəkildə nəzərdən keçirilmişdir (Şəkil 4.1.1-4.1.6). Nümunələr üçün dielektrik nüfuzluğunun qiymətlərinin asılılıqlarına baxsaq görərik ki, ilkin yanaşmada, dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsində temperatur və tezliyin təsiri ilə hər hansı dəyişiklik müşahidə olunmamışdır [61,s.173; 60,s.1138]. Lakin dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılıqlarında həqiqi hissədə tezliyin çox kiçik qiymətlərində az miqdarda azalma müşahidə olunmuşdur (Şəkil 4.1.1). Müəyyən edilmişdir ki, La atomlarının konsentrasiyasının nisbətən çox olduğu $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsində bu azalma nisbətən daha kəskin olaraq nəzərə çarpır (Şəkil 4.1.3). Lakin, həm $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ həm də $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılığında tezliyin təsiri ilə xəyali hissədə azalma açıq-aşkar müşahidə olunmuşdur (Şəkil 4.1.1, Şəkil 4.1.3). Hər iki nümunədə, tezliyin təqribən $f > 5 \times 10^3 \text{ Hs}$ qiymətindən sonra dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsində stabilləşmə müşahidə edilmişdir. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsində isə demək olar ki, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinə tam oxşar hal müşahidə edilmişdir (Şəkil 4.1.5, Şəkil 4.1.6). Bu effekt xarici elektrik sahəsinin tezliyinin artması ilə material daxilində daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcılar fəallaşmağa başlaması ilə izah oluna bilər. Məhz bunun nəticəsidir ki, dielektrik itkilərini xarakterizə edən dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsi tezliyin $f < 5 \times 10^3 \text{ Hs}$ intervalında tezliklə mütənasib olaraq azalır.

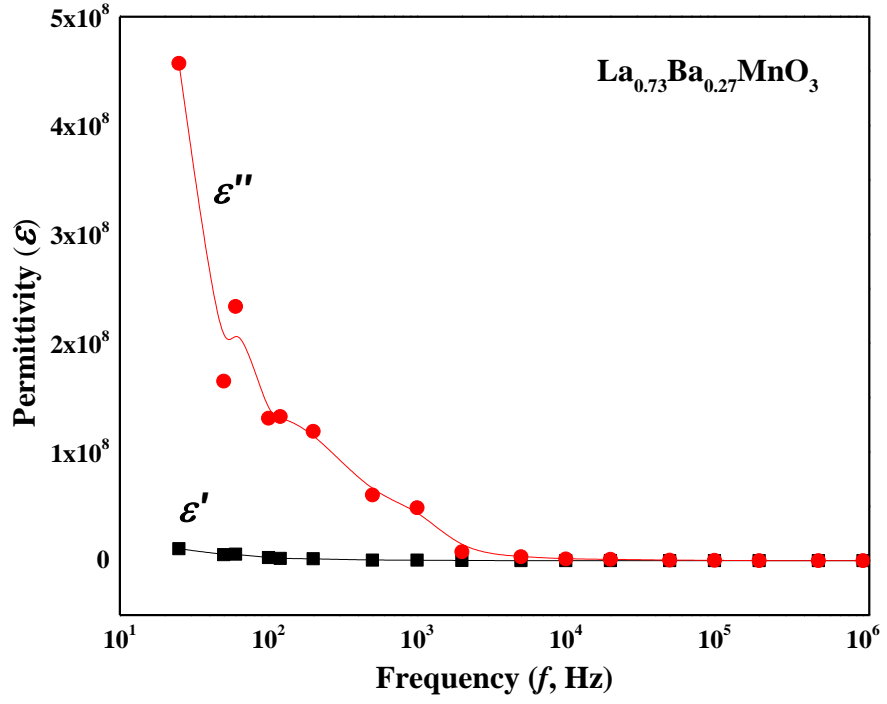
Lakin $f > 5 \times 10^3$ Hz tezlik intervalında $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrində yükdaşıyıcı konsentrasiyasının artması fonunda itki faktoru azalır və ya müşahidə olunmur. Digər tərəfdən dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılıqlarında həqiqi hissəsində demək olar ki dəyişiklik müşahidə edilməmişdir.



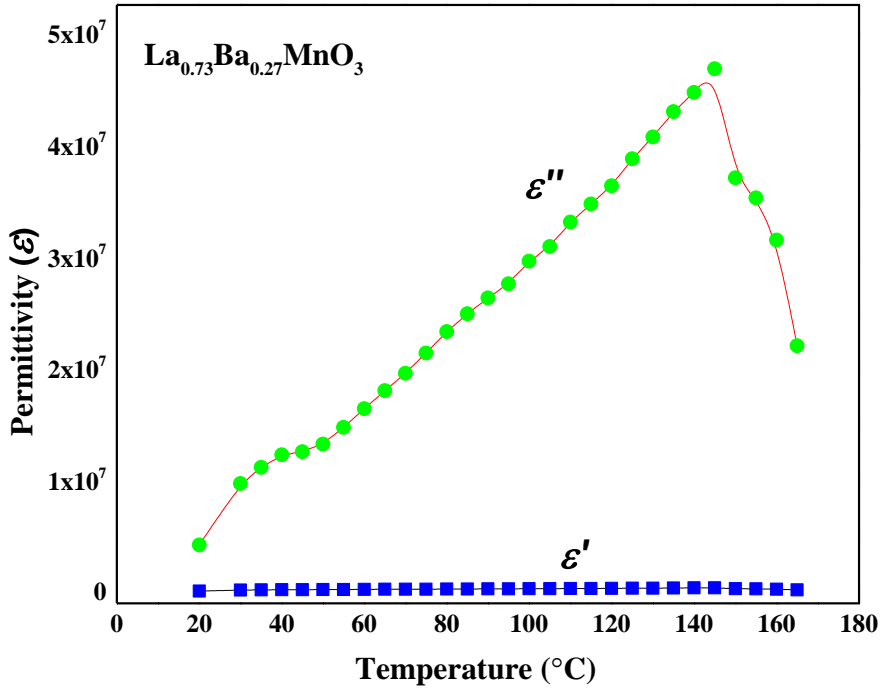
Şəkil 4.1.1. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılığı.



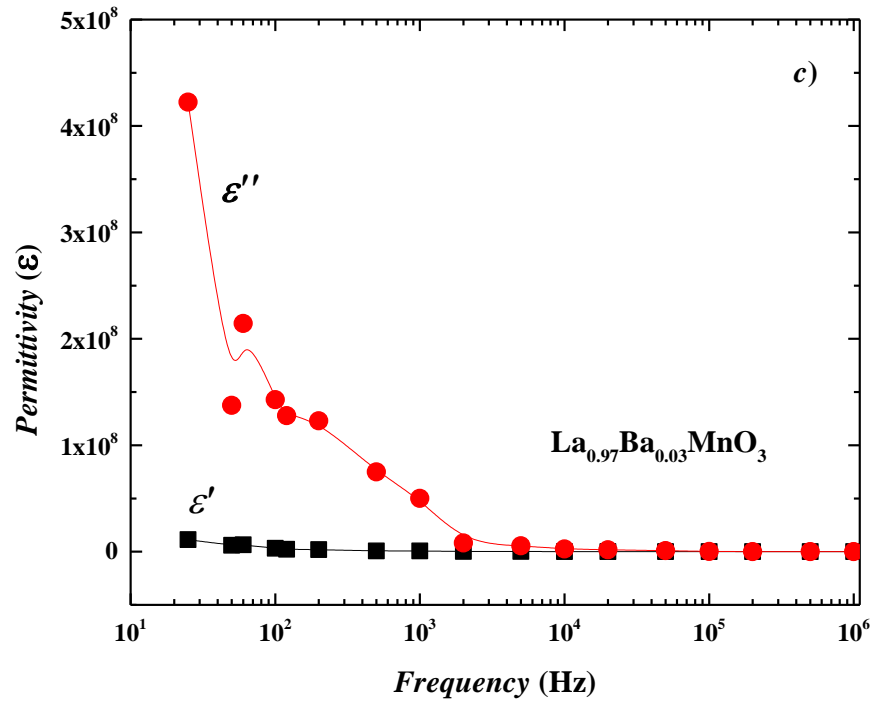
Şəkil 4.1.2. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığı.



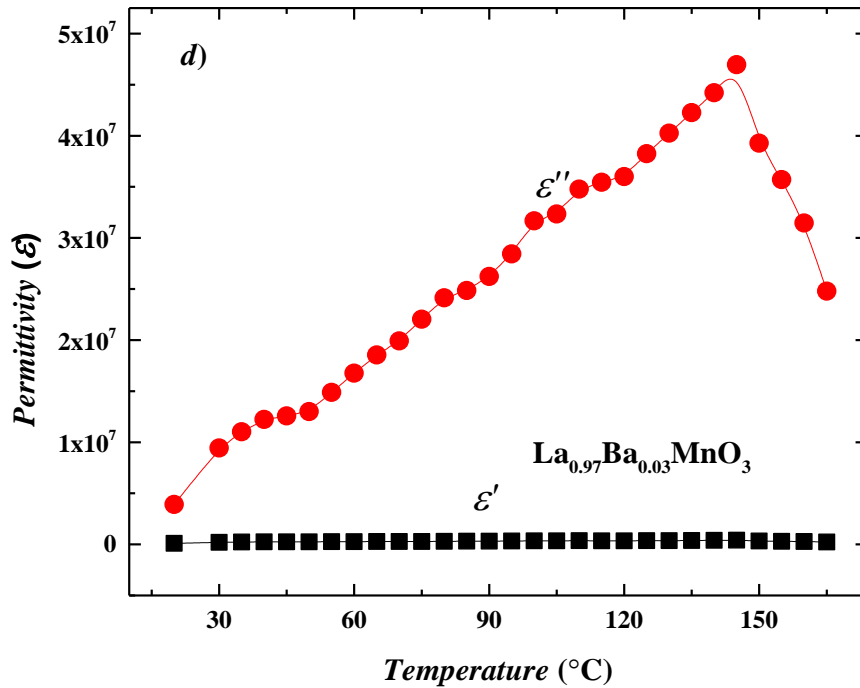
Şəkil 4.1.3. $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılığı.



Şəkil 4.1.4. $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığı.



Şəkil 4.1.5. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun tezlik asılılığı.



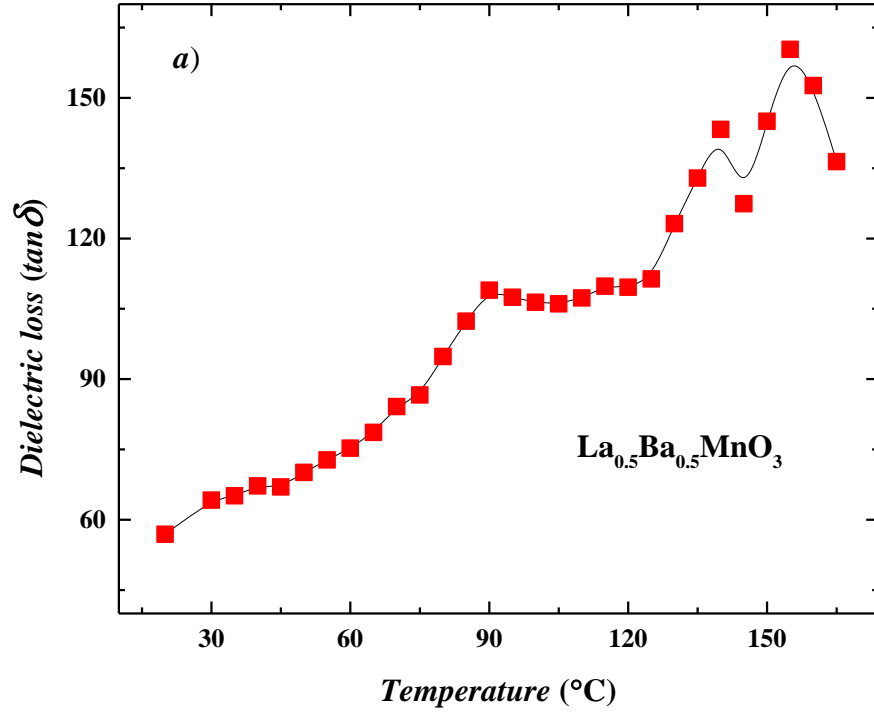
Şəkil 4.1.6. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılıqları.

Alınmış nəticələrin təhlili zamanı müəyyən edilmişdir ki, ümumi halda dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsində üç oblast nəzərə çarpır. İlk yanışmada temperaturun $T < 40$ °C və 40 °C $< T < 90$ °C intervallarında dielektrik nüfuzluğunun

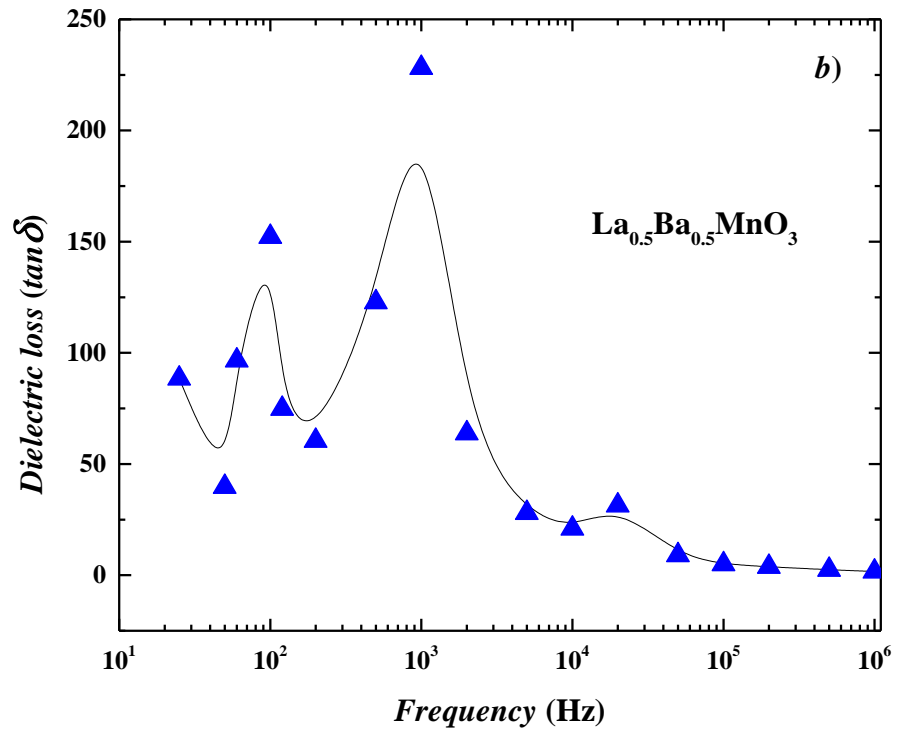
xəyali hissəsində müşahidə olunan artma nümunə daxilində olan əlavə qarışıqlar və ya radikallarla əlaqədar ola bilər (Şəkil 4.1.2). Belə ki, temperaturun təsiri ilə sözügedən radikallar və ya OH qrupları nümunəni tərk edir və bunun nəticəsində $T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ və $40\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervallarında dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsində artma müşahidə olunur. Digər tərəfdən, temperaturun təqribən $90\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ intervalında dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsində rezonans hallar müşahidə olunur. Bu hallar adətən nümunə daxilində olan atomlarla qarşılıqlı təsirdə asılı halda olan OH qrupları ilə əlaqələndirilir. Bu qruplar temperaturun təsiri ilə atomları rabitə enerjisindən asılı olaraq hissə-hissə tərk etməyə başlayır ki, bu da temperaturun müxtəlif qiymətlərində bu kimi dalğaların müşahidə olunmasına səbəb olur. Məlumdur ki, $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur suyun maye fazadan qaz fazaya keçməsi üçün kritik temperaturdur. Ona görə də verilmiş temperatur intervalında nümunənin daxilində olan su molekullarının nümunəni tərk etməsi baş verir ki, ona görə də dielektrik xassələrində anomaliyalar müşahidə olunur. Lakin $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün alınmış nəticələrdə oxşar hal müşahidə olunmamışdır (Şəkil 4.1.4). Belə ki, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsində temperaturun təqribən $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ qiymətinə qədər dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsində artma müşahidə olursa da, $T > 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatur intervalında azalma müşahidə olunmuşdur. Bu hal isə yarımkeçirici-metal keçidini xarakterizə edir. Lakin bunun haqqında daha dəqiq məlumatları əldə etmək üçün daha çox analitik tədqiqatlara ehtiyac vardır. Bu halı daha aydın şəkildə müşahidə etmək üçün dielektrik itkilərinin temperatur asılılıqları nəzərdən keçirilmişdir. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin dielektrik itkilərinin temperatur və tezlik asılılıqları şəkil 4.1.7-4.1.12-də verilmişdir. Dielektrik itkilərinin temperatur asılılıqlarında da analogi hal aydın şəkildə müşahidə olunur.

Alınmış asılılıqlardan göründüyü kimi, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində $f < 10^5$ Hz tezlik intervalında dielektrik itkilərində kəskin xaotiklik müşahidə olunmuşdur. Tezliyin $f > 10^5$ Hz intervalında demək olar ki, itki sabitdir və çox kiçik qiymətə malikdir (Şəkil 4.1.8). Buradan belə nəticəyə gəlmək mümkündür ki, təbii olaraq elektrik sahəsinin tezliyinin təsiri ilə daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıları

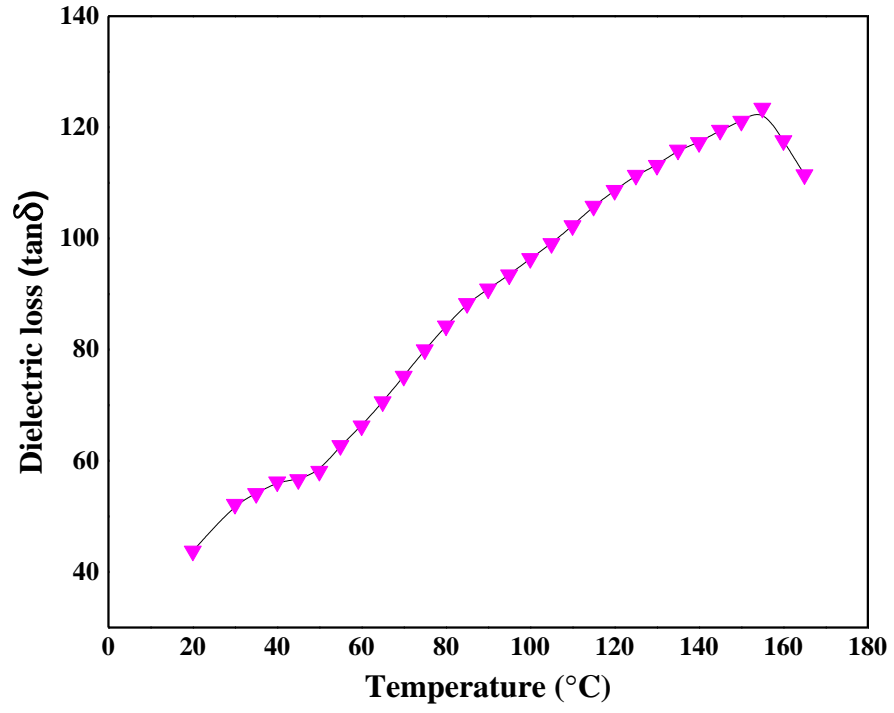
fəallaşmış, bunun nəticəsində də $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində itkilərin azalmasına səbəb olmuşdur.



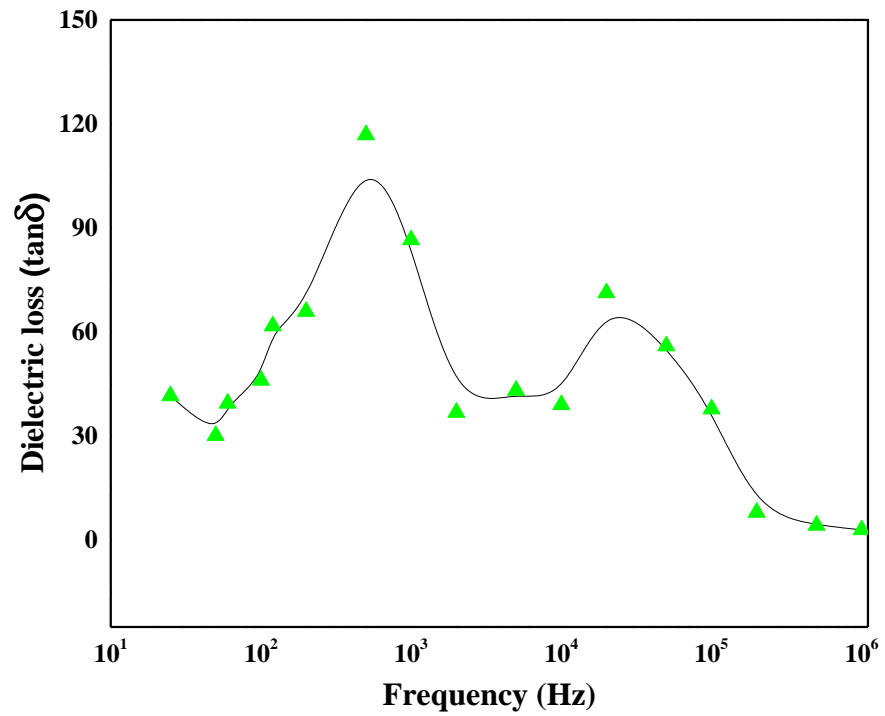
Şəkil 4.1.7. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik itkilərinin temperatur asılılığı.



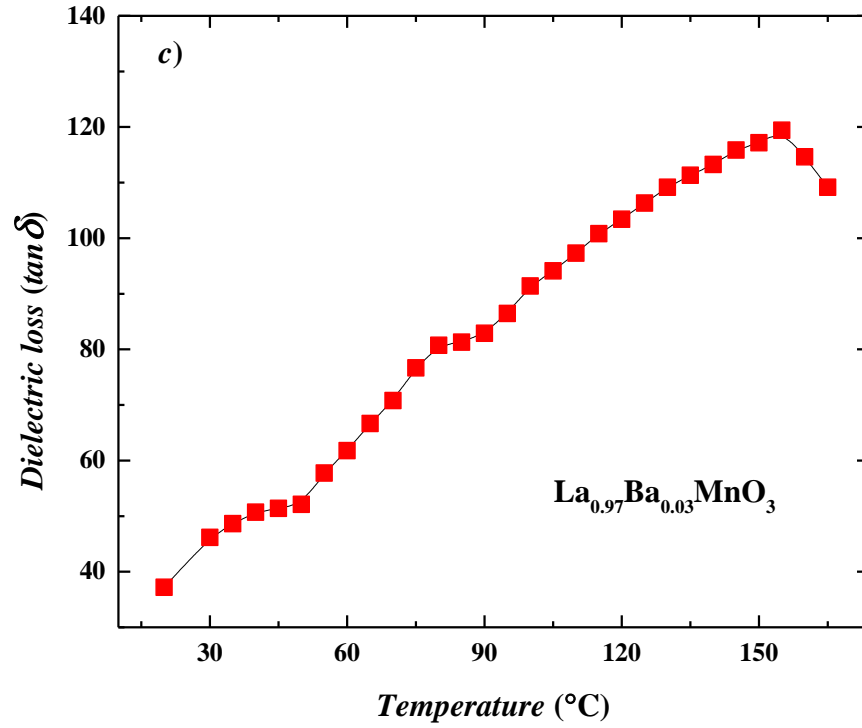
Şəkil 4.1.8. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik itkilərinin tezlik asılılığı.



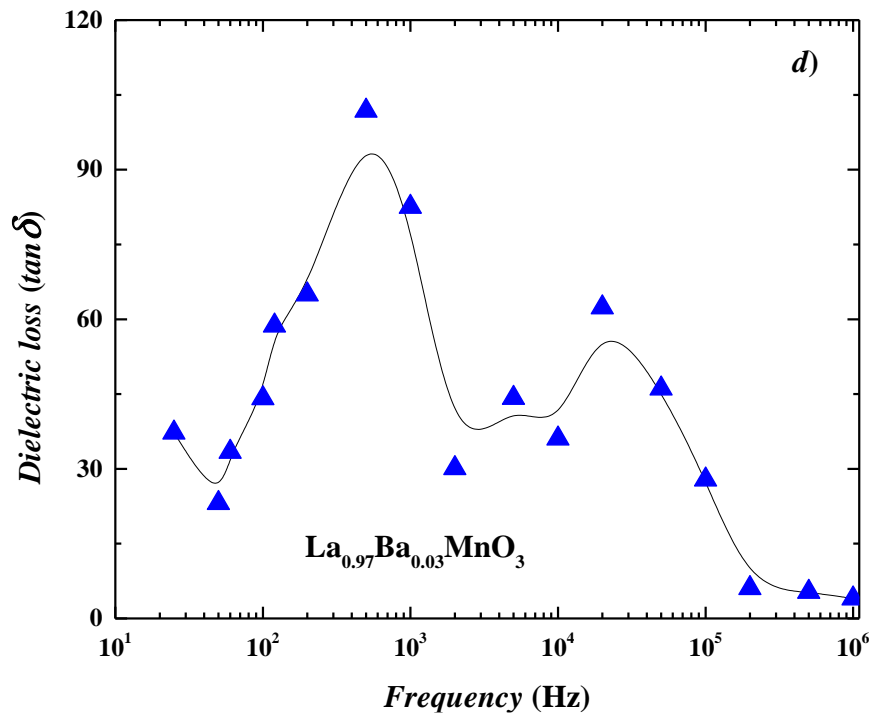
Şəkil 4.1.9. $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik itkilərinin temperatur asılılığı.



Şəkil 4.1.10. $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik itkilərinin tezlik asılılığı.



Şəkil 4.1.11. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik itkilərinin temperatur asılılığı.



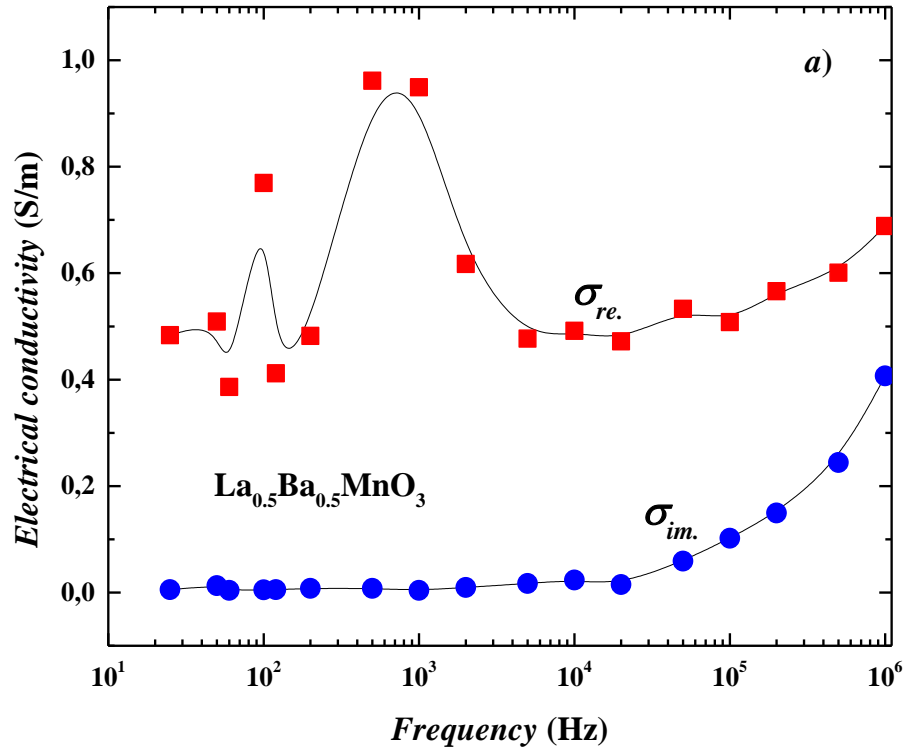
Şəkil 4.1.12. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin dielektrik itkilərinin temperatur asılılığı.

Hər iki halda müşahidə olunan xaotiklik nümunələrin daxilində asılı halda olan OH qrupları ilə əlaqələndirilə bilər. Eyni zamanda, baxmayaraq ki tezlik asılılıqlarında hər iki nümunədə oxşar nəticələr müşahidə olunur, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsində temperatur asılılıqlarında sözügedən xaotiklik demək olar ki müşahidə edilməmişdir (Şəkil 4.1.9). Bu halda, dielektrik itkiləri temperaturdan demək olar ki, düz mütənəsb asılıdır. Qeyd etmək önəmlidir ki, $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda bu birləşmələrdə müşahidə olunmuş metal-yarımkeçirici faza keçidinin olma ehtimalı mövcuddur. Lakin bu faza keçidinin baş verməsi haqqında daha dəqiq fikir irəli sürmək üçün tədqiqat obyektlərinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarını analiz etməyə ehtiyac vardır. Eyni zamanda qeyd etmək önəmlidir ki, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsində də demək olar ki, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinə tam oxşar hal mövcuddur (Şəkil 4.1.11, Şəkil 4.1.12).

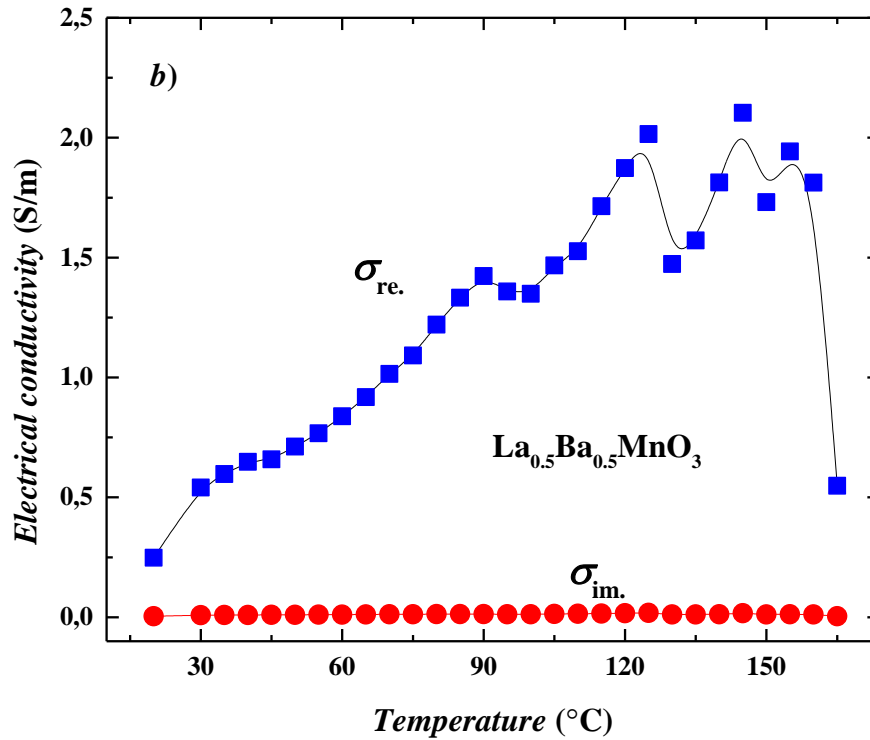
4.2. Yüksək temperaturlarda $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrik keçiriciliyi

$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin dielektrik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrin təhlili göstərmişdir ki, xarici elektrik sahəsinin və yüksək temperaturun təsiri ilə bu birləşmələrdə maraqlı fiziki xassələr müşahidə edilir. Baş verən effektlər isə tezlik və temperaturun təsiri altında nümunələrdə əlavə yükdaşıyıcıların əmələ gəlməsi ilə izah edilir. Məlumdur ki, yarımkeçirici materiallarda yükdaşıyıcıların yaranması və keçiricilikdə iştirak etməsini öyrənmək üçün ən uyğun metod, həmin birləşmələrdə elektrik keçiriciliyinin öyrənilməsidir. Bu məqsədlə, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) perovskit birləşmələrində elektrik keçiriciliyi də araşdırılmışdır [61,s.172; 60,s.1139]. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Şəkil 4.1.13 və Şəkil 4.1.14), $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ (Şəkil 4.1.15 və Şəkil 4.1.16) və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ (Şəkil 4.1.17 və Şəkil 4.1.18) birləşmələrinin elektrik keçiriciliklərinin tezlik ($f = 25 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$) və temperatur ($T = 25-225 \text{ }^\circ\text{C}$) asılılıqları

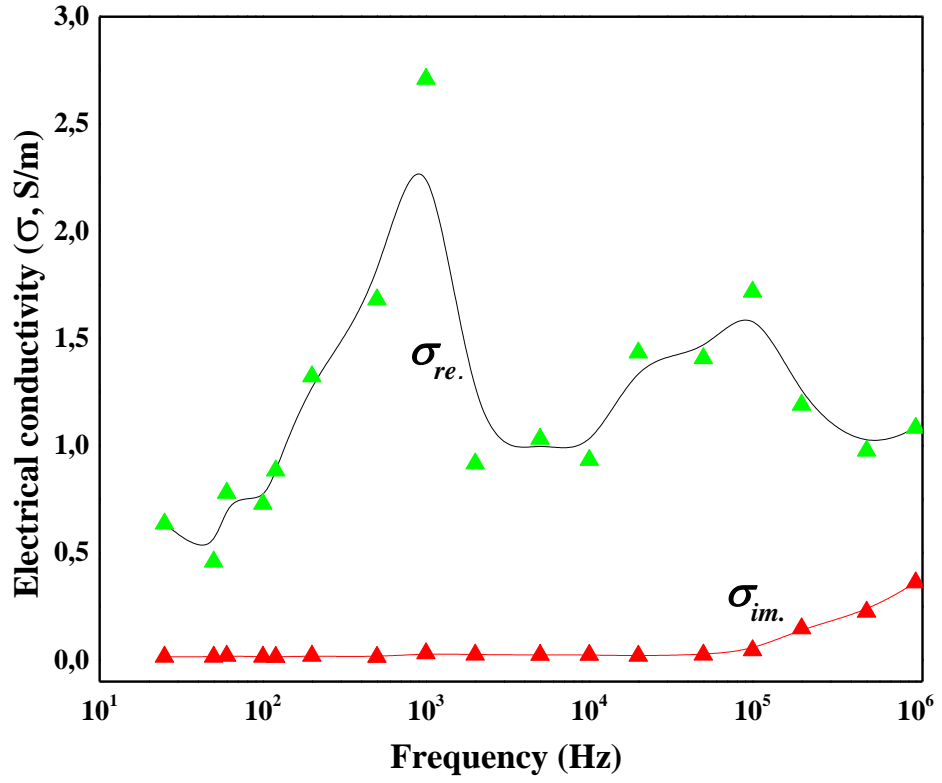
alınmışdır. Asılılıqlardan göründüyü kimi, hər bir nümunədə özünəməxsus effektlər müşahidə olunmuşdur.



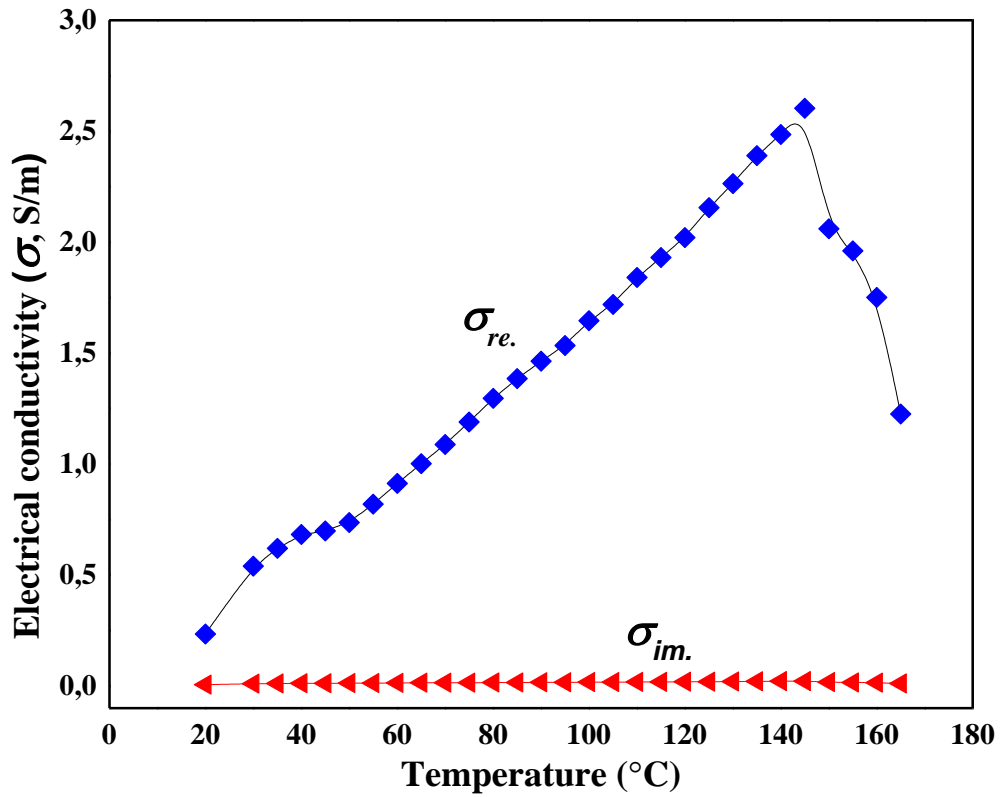
Şəkil 4.1.13. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin tezlik asılılığı.



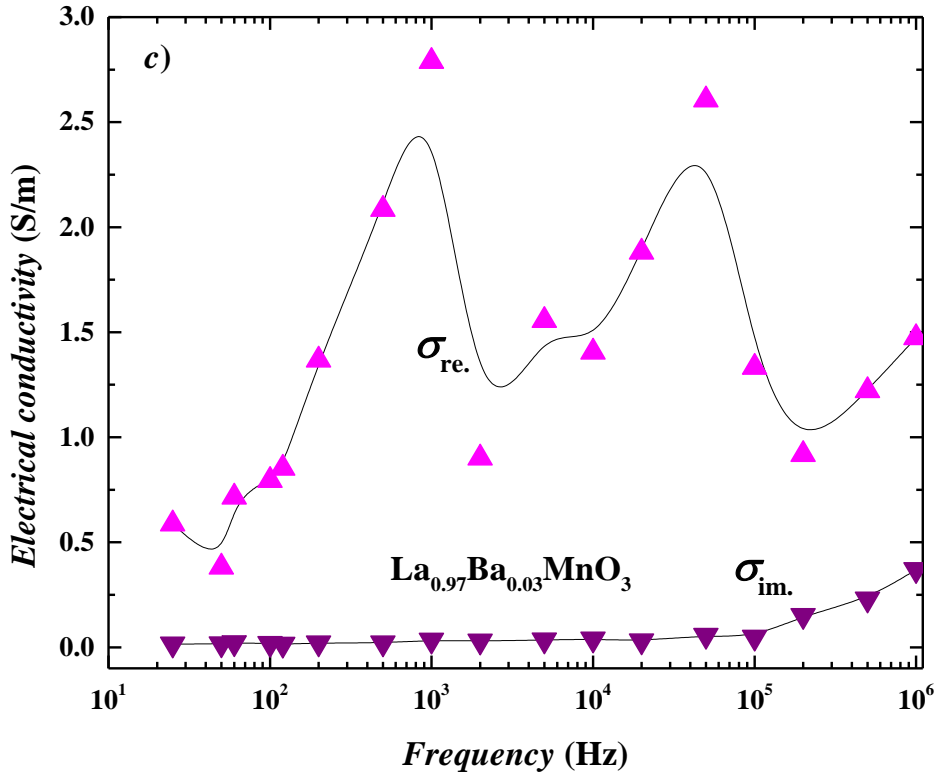
Şəkil 4.1.14. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.



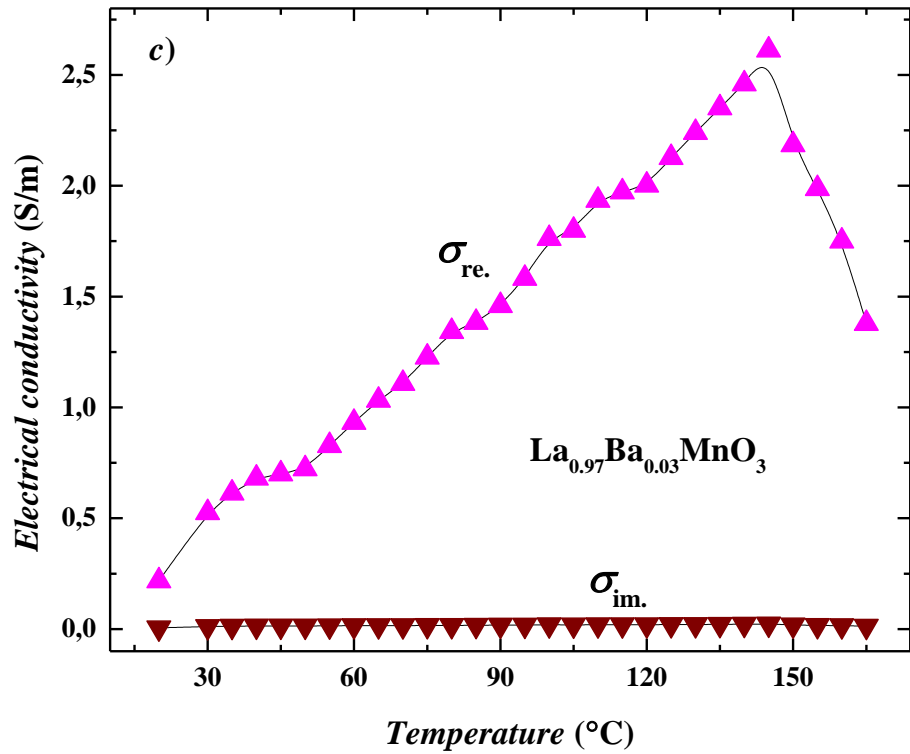
Şekil 4.1.15. $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin tezlik asılılığı.



Şekil 4.1.16. $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.



Şəkil 4.1.17. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin tezlik asılılığı.



Şəkil 4.1.18. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı.

Şəkil 4.1.13-dən göründüyü kimi, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik keçiriciliyinin həqiqi hissəsinin tezlik asılılığında aşağı tezliklərdə nisbətən xaotiklik müşahidə olunmuşdur. Müşahidə olunmuş xaotiklik dielektrik xassələrin tədqiqi zamanı alınmış effektlərin izahına analogi olaraq izah edilə bilər. Lakin elektrik keçiriciliyinin xəyali hissəsinin tezlik asılılığında bir qədər fərqli hal müşahidə olunmuşdur. Belə ki, bu asılılıqda tezliyin $f < 5 \times 10^5$ Hs intervalında elektrik keçiriciliyi demək olar ki sabit qalmışdır. Lakin tezliyin $f > 5 \times 10^5$ Hs qiymətindən başlayaraq elektrik keçiriciliyi tezliklə mütənəşib olaraq artmışdır. Bu effekti, nisbətən yüksək tezliklərdə keçiricilikdə fəal iştirak etməyə başlayan əlavə yükdaşıyıcıların yaranması mexanizmi ilə izah etmək mümkündür [22,s.38]. Belə ki, xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcılar keçiricilik prosesində iştirak etməyə başladıklarına görə, nəticədə elektrik keçiriciliyinin ədədi qiymətində artma müşahidə edilmişdir. Digər tərəfdən elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarından göründüyü kimi, bu birləşmələrdə dielektrik nüfuzluğunun dəyişmə mexanizmində müşahidə edilmiş hallara oxşarlıqlar müşahidə olunmuşdur. Ona görə də dielektrik xassələrinin izahında verilmiş qanunauyğunluqlara analogi yanaşmalarla elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarını da izah etmək mümkündür.

$\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinin elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrdə $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmə üçün alınmış nəticələrdən bir qədər fərqlilik müşahidə edilmişdir. Belə ki, şəkil 4.1.16-dan göründüyü kimi, yüksək temperaturlar oblastında elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarında xaotiklik müşahidə olunmamışdır. Ümumi yanaşmada deyə bilərik ki, temperaturun $T = 140$ °C qiyməti ətrafında yarımkəçirici-metal faza keçidi müşahidə olunmuşdur ki, bu da dielektrik xassələrinin tədqiqi zamanı əldə edilmiş nəticələrə uyğun gəlir. Belə ki, asılılıqlardan görünür ki, $T < 140$ °C temperatur intervalında nümunə özünü yarımkəçirici kimi aparır. Temperaturun qiymətinin artması ilə nümunədə istilik enerjisi hesabına daha dərin səviyyələrdə yerləşən yükdaşıyıcıların aktivləşməsi nəticəsində elektrik keçiriciliyinin qiymətində artma prosesi müşahidə edilmişdir. Elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığından göründüyü kimi, temperaturun $T > 140$ °C qiymətlərində

$\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsi özünü metal kimi aparmışdır. Metalların fiziki xassələrinə uyğun olaraq $T > 140$ °C intervalında temperaturun artması ilə nümunənin elektrik keçiriciliyi azalmışdır (Şəkil 4.1.16). Bu hal ola bilər ki, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsində La atomlarının konsentrasiyasının digər nümunə ilə müqayisədə çox olması ilə əlaqədardır.

Elektrik keçiriciliyinin tezlik və temperatur tədqiqatları analoji olaraq $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün də aparılmışdır. Şəkil 4.1.17 və şəkil 4.1.18-də uyğun olaraq elektrik keçiriciliyinin tezlik və temperatur asılılıqlarından görünür ki, xarici təsirlər altında elektrik keçiriciliyinin dəyişmə mexanizmi demək olar ki, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsində olduğu kimi baş vermişdir. Otaq temperaturunda keçiriciliyin qiyməti $\sigma = 0.217$ S/m qiymətinə malik olmuşdur. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə keçiriciliyin qiyməti də yüksəlmiş və $T = 140$ °C temperaturda $\sigma = 2.612$ S/m qiymətinə malik olmuşdur. Alınmış qiymətlərdən görüldüyü kimi temperaturun verilmiş intervalında keçiriciliyin qiymətində dəfələrlə artma müşahidə edilmişdir. Bu onunla əlaqədardır ki, sistemdə kifayət qədər əlavə yükdaşıyıcılar yaranmışdır və bu yükdaşıyıcılar asanlıqla keçiricilikdə iştirak edə bilirlər. Elektrik keçiriciliyinin qiymətinin belə artması, metallik xassələrin yaranmasının ilkin əlamətləridir. Temperaturun sonrakı qiymətlərində isə, keçiriciliyin qiymətində əsaslı dərəcədə azalma müşahidə olunmağa başlamışdır (Şəkil 4.1.18). $T = 165$ °C temperatura qədər alınmış asılılıqdan görüldüyü kimi, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsində elektrik keçiriciliyinin qiymətində $\sigma = 1.378$ S/m qədər azalma baş vermişdir. Məlumdur ki, metallarda qadağan olunmuş zona olmur və ona görə də sistemdə mövcud olan yükdaşıyıcılar asanlıqla keçiricilikdə iştirak edə bilirlər. Temperaturun qiyməti artdıqca istilik rəqslərinin amplitudunun artması nəticəsində müqavimətin qiymətində artma müşahidə olunur və ona görə də elektrik keçiriciliyinin qiymətində azalma baş verir. Yarımkeçiricilərdə isə bu prosesin əksi baş verir. Sistemdə qadağan olunmuş zona olduğu üçün, valent sonada olan yükdaşıyıcılar keçiricilikdə iştirak edə bilmirlər. Temperaturun qiyməti artdıqca, istilik enerjisi hesabına bəzi yükdaşıyıcılar sərbəst hala keçərək keçiricilikdə iştirak edə bilirlər. Ona görə də yarımkeçirici materiallarda temperaturun qiyməti artdıqca uyğun olaraq elektrik keçiriciliyinin

qiymətində də artma müşahidə olunur. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsində elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığından bu mexanizmlərə uyğun olaraq baş vermiş proseslər aşkar şəkildə görünür və $T = 140^\circ\text{C}$ temperaturda yarımkeçirici-metal faza keçidi baş verir.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələr normal şəraitdə və otaq temperaturunda yarımkeçirici xassələrə malik olan materiallardır. Bu birləşmələrdə kation-kation əvəzləmələri zamanı elektrik keçiriciliyində əsaslı dəyişikliklər müşahidə olunmamışdır [5,s.118]. Lakin nümunələrin tərkibində olan qarışıqlar keçiriciliyin qiymətinə ciddi şəkildə öz təsirini göstərmişdir. Şəkil 4.1.14-də verilmiş asılılıqlardan görünür ki, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində asılı halda olan su molekulları $T > 100^\circ\text{C}$ temperaturlarda nümunəni tərk edərkən, elektrik keçiriciliyinin qiymətlərində xaotiklik baş vermişdir. Məlumdur ki, tərkibə daxil olan su molekulları, kristaldakı kationlarla birləşərək hidrokسيد qrupları əmələ gətirirlər. Ən əsası ondan ibarətdir ki, belə hidrokسيد qrupları, nümunənin içərisində müəyyən həcm tuturlar. Temperaturun qiyməti artdıqca, istilik enerjisinin təsiri ilə onlar parçalanırlar və su molekulları nümunəni tərk edirlər. Bu proses baş verdiyi zaman strukturda kiçik defektlər formala bilirlər və həmin defektlər yükdaşıyıcıların qismən tutulmasına səbəb olur. Məhz temperaturun həmin qiymətində elektrik keçiriciliyinin qiymətində kəskin şəkildə enmə müşahidə oluna bilər. Temperaturun sonrakı artması zamanı isə ya əlavə yükdaşıyıcılar hesabına keçiricilik tənzimlənir, ya da defektlər rekombinasiya olunur və nümunəyə xas olan keçiricilik mexanizmi bərpa olur. Belə olduğu halda, nümunələrin elektrik keçiriciliyində müəyyən fluktuasiyalar müşahidə oluna bilər.

Məlumdur ki, temperaturun təsiri ilə nümunənin daxilində olan su molekulları nümunəni tərk edirlər, digər tərəfdən bu proseslər zamanı nümunənin tərkibində yarana bilən defektlər də yüksək temperaturlarda rekombinasiya ola bilirlər. Ona görə də temperaturun təsiri ilə aparılmış tədqiqatlar zamanı alınmış xaotiklik ya kifayət qədər az olur, ya da demək olar ki, müşahidə olunmurlar. Lakin xarici elektrik sahəsinin müxtəlif tezliklərində aparılmış tədqiqatlar zamanı temperaturun təsirindən

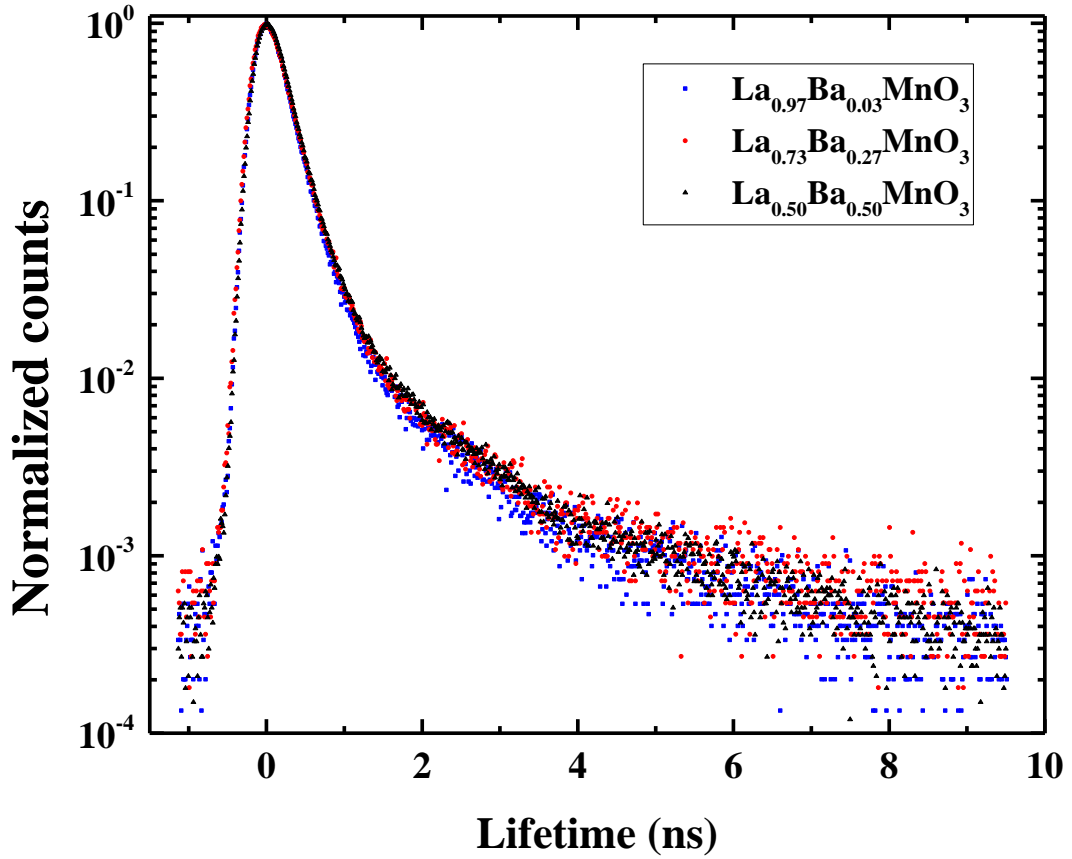
fərqli mənzərə alınır. Nümunənin tərkibindəki radikallar və su molekulları nümunələri tərk edə bilmirlər. Ona görə də elektrik keçiriciliyinin tezlik asılılığında alınmış xaotikliklər geniş intervalda davamlı olaraq müşahidə oluna bilirlər. Şəkil 4.1.13, şəkil 4.1.15 və şəkil 4.1.17-də verilmiş asılılıqlar uyğun olaraq $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrində müxtəlif tezliklərdə elektrik keçiriciliyini izah etməyə imkan verir.

4.3. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində defekt əmələgəlmə mexanizminin pozitron spektroskopiyası ilə tədqiqi

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin termik və elektrik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrdən məlum olmuşdur ki, bu birləşmələrdə defektlərin onların fiziki xassələrinə güclü təsiri vardır. Ona görə də bu kristallarda defekt hallarının öyrənilməsi, onların xarakteri haqqında məlumatların əldə edilməsi vacibdir. Çünki gələcəkdə bu materialların elektronikada tətbiq edilməsi üçün onlar haqqında bütün məlumatlar əvvəlcədən öyrənilməlidir. Defektlər elə quruluş elementləridir ki, nə qədər yüksək texnologiya ilə alınmasından asılı olmayaraq real kristalların hər birində mövcud olurlar və kristalların fiziki xassələrinə, o cümlədən elektrofiziki xassələrinə birbaşa təsirini göstərirlər. Xüsusilə nümunələrdən elektrik cərəyanı keçərkən defektlər yükdaşıyıcıların hərəkətinə mane olurlar və elektronların udulma mərkəzinə çevrilirlər. Ona görə də elektrofiziki xassələrinin tədqiq edildiyi zamanı həmin tədqiqat obyektlərinin defekt hallarının öyrənilməsi məqsədəuyğun hesab olunur. Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin polikristal nümunələrinin defekt halları hazırda ən müasir tədqiqat metodlarından hesab edilən, defekt hallarını yüksək dəqiqliklə təyin etmək üçün istifadə olunan pozitron spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir.

Lantan atomlarının qismən barium atomları ilə əvəz edilməsi ilə alınmış, müxtəlif konsentrasiyalı $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələri pozitron annihilyasiya yaşama müddəti spektroskopiyası (Positron Annihilation Lifetime

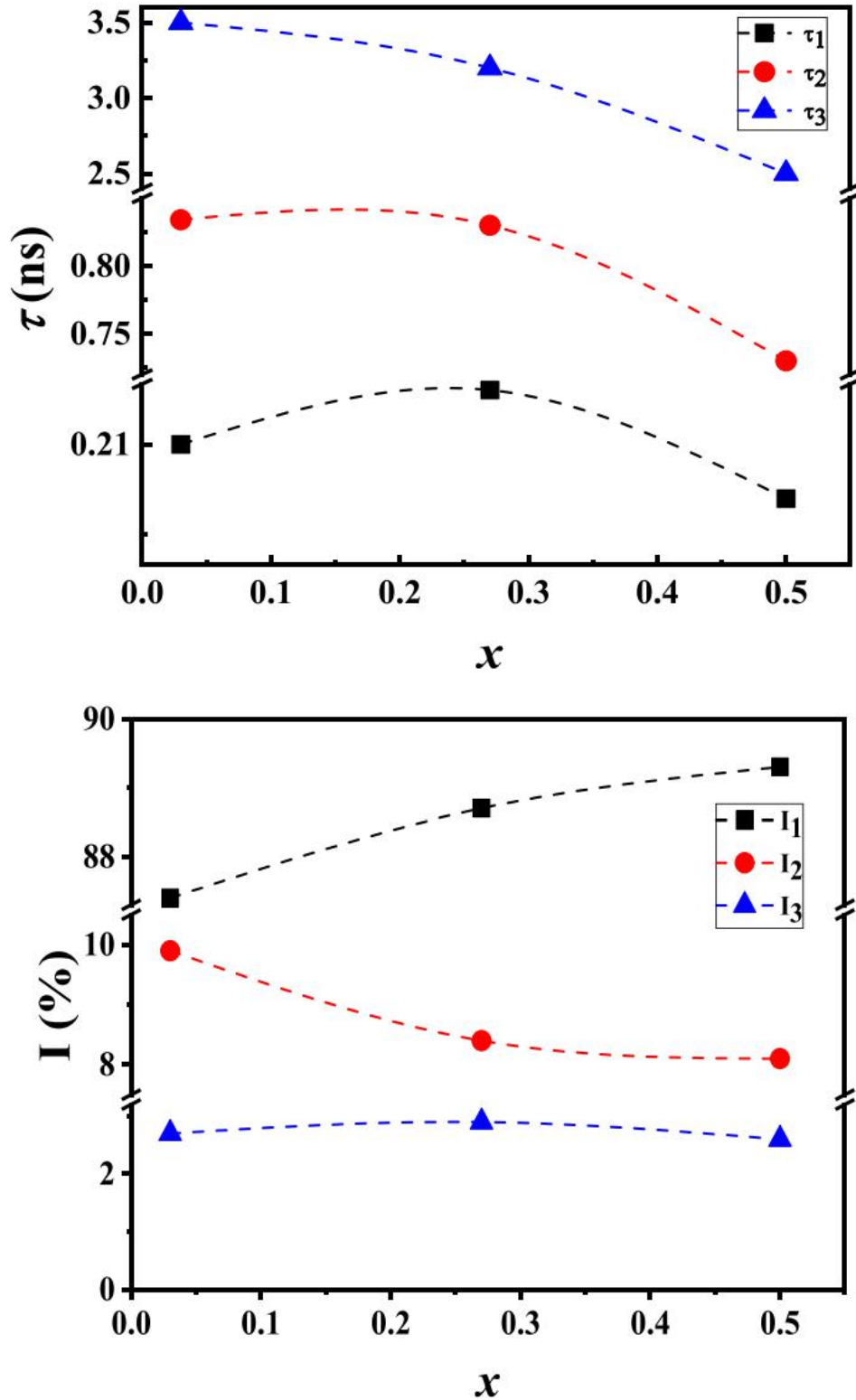
Spectroscopy (PALS)) metodu ilə tədqiq edilmişdir. Ba atomlarının müxtəlif konsentrasiyasında alınmış $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin hər biri üçün normal şəraitdə və ayrı-ayrılıqda alınmış, normallaşdırılmış pozitron spektrləri şəkil 4.3.1-də müqayisəli şəkildə göstərilmişdir.



Şəkil 4.3.1. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ birləşmələri üçün pozitron spektrləri. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsinə aid nəticələr qara, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsinə aid nəticələr qırmızı, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsinə aid nəticələr isə göy nöqtələrlə göstərilmişdir.

Spektrlərdən görüldüyü kimi bu birləşmələrin hər birində vakansiya tipli qüsurların müşahidə olunmasına baxmayaraq, dəyişikliklər daha az nəzərə çarpır. Bu fərqləri əyani şəkildə təsəvvür etmək, lantan atomlarının barium atomları ilə qismən əvəz edilməsi zamanı konsentrasiyadan asılı olaraq baş verən dəyişiklikləri göstərmək məqsədi ilə pozitron spektroskopiyası tədqiqatları zamanı alınmış pozitron yaşama müddəti komponentlərinin və pozitron spektrinin nisbi intensivliklərinin

barium atomlarının konsentrasiyasından asılılıqları qurulmuşdur. Alınmış asılılıqlar şəkil 4.3.2 və şəkil 4.3.3-də göstərilmişdir.



Şəkil 4.3.2. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) nümunələrində Ba elementinin müxtəlif konsentrasiyaları üçün pozitron yaşama müddəti komponentlərinin (τ_1, τ_2, τ_3) və nisbi intensivliklərinin (I_1, I_2, I_3) dəyişməsi.

Şəkil 4.3.2-dən görüldüyü kimi PALS tədqiqatlarının nəticəsi olaraq üç yaşama müddəti komponenti (τ_1 , τ_2 , τ_3) və hər birinə uyğun intensivliklər (I_1 , I_2 , I_3) müşahidə edilmişdir. Alınmış nəticələrdən məlum olmuşdur ki, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) nümunələrində hər üç yaşama müddəti komponenti barium kationlarının konsentrasiyasının artması və lantan kationlarının konsentrasiyasının azalmasına uyğun olaraq azalırlar. Belə ki, bu birləşmələrdə bariumun konsentrasiyası artdıqca τ_1 parametrinin qiyməti 0.210 nsan-dən 0.201 nsan-ə qədər, τ_2 parametrinin qiyməti 0.834 nsan-dən 0.730 nsan-ə qədər, τ_3 parametrinin qiyməti isə 3.5 nsan-dən 2.5 ns-ə qədər azalmışdır (Şəkil 4.3.2). τ_1 , τ_2 və τ_3 parametrlərinin hər biri nümunədə pozitronun yaşama müddətini xarakterizə etsələr də, onların hər biri özündə müəyyən fiziki xüsusiyyətlər daşıyır və mühüm elmi əhəmiyyətə malikdir. Nisbi intensivliyi 72-90% olan və 201-219 psan qiymətlərinə malik olan qısa yaşama müddəti komponenti τ_1 pozitronların sərbəst həcmərdə məhv olması ilə əlaqədardır. τ_2 yaşama müddəti komponenti isə boşluq tipli qüsurlarda və ya nümunədə bəzi azalmış elektron sıxlığı bölgələrində pozitronların qismən tutulması ilə əlaqədar olan komponentdir [35,s.3021]. τ_2 -nin bu cür azalması prosesi ya qüsurların ölçüsünün azalması ilə, ya da elektronun daha kiçik bir atomun səthinə daxil olması ilə əlaqədar baş verən proseslə izah oluna bilər. Uzun yaşama müddəti komponenti τ_3 parametrinin qiymətinin 2.5-3.5 nsan arasında dəyişməsi isə qüsurlarda və ya sərbəst həcmdə pozitronun əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır [83,s.2578; 37,s.798].

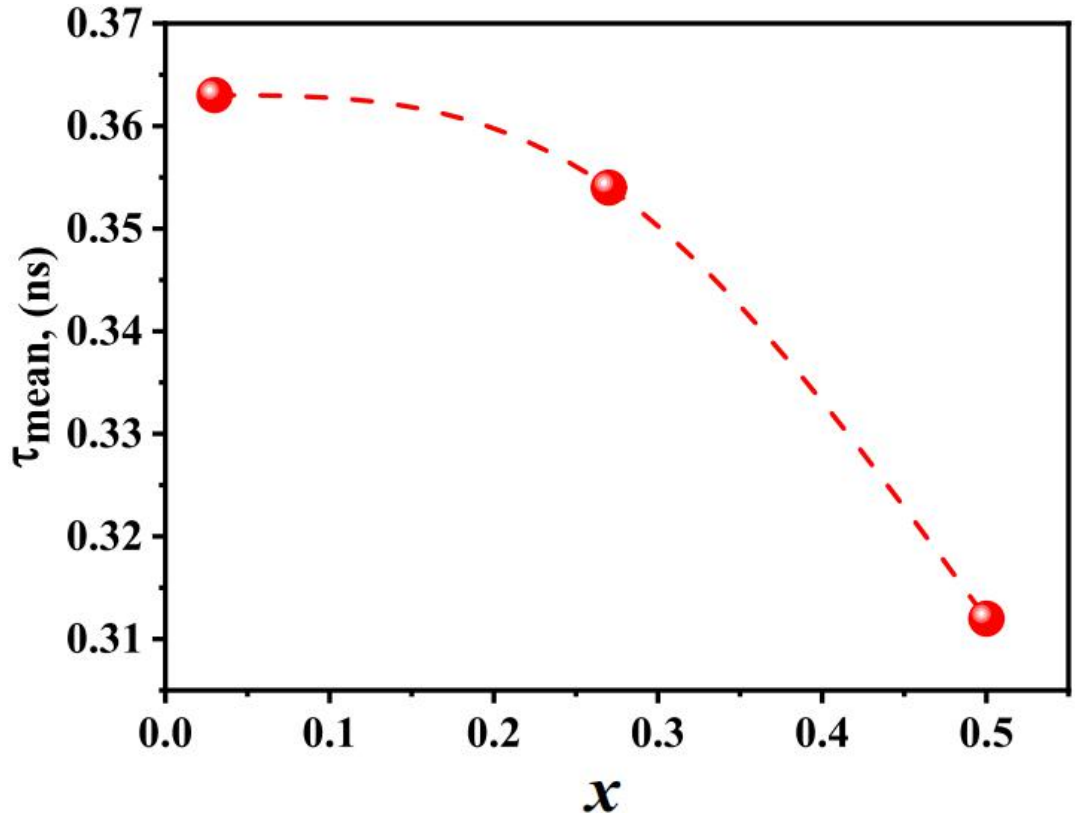
Şəkil 4.3.2-də göstərilmiş asılılıqlardan görüldüyü kimi, τ_2 və τ_3 parametrlərinə uyğun gələn intensivliklərin azalması, nümunələri əmələ gətirən kristallitlərin sərhədlərində və böyük klaster boşluqlarında Ba^{2+} ionlarının toplanması ilə əlaqədar ola bilər. Pozitronların Ba^{2+} -dan annihilyasiya olması nəticəsində nöqtəvi defektlər və boşluqlar pozitronların tutulması üçün arzu olunan yerə çevrilirlər. Ba^{2+} ionlarının konsentrasiyasının artması zamanı üç pozitron annihilyasiya yaşama müddəti komponentinin (τ_1 , τ_2 , τ_3) qiymətlərinin azalması materialın strukturundakı defektlərin və elektron xüsusiyyətlərinin dəyişikliklərinin göstəricisidir. τ_3 uzun yaşama müddəti komponentinin 3.5-2.5 nsan intervalında və I_3 intensivliyinin isə 2.9-2.6 % arasında dəyişməsi pozitronların əsasən nümunənin səthində annihilyasiya olunmasının

göstəricisidir və nümunələrdə kristallararası bölgələrdə ortopositron (o-Ps) əmələ gəlməsinin nəticəsidir [103,s.18599]. Konsentrasiyanın və kristallik ölçülərinin artması səbəbindən Ba²⁺ ionları La³⁺ vakansiyalarını tuturlar və bunun ardınca kristallitlərin sərhədlərində pozitron tutulmalarının da miqdarı artmağa başlayır [47,s.210].

Pozitron spektroskopiyası metodu ilə aparılmış tədqiqatlar zamanı alınmış τ_1 , τ_2 və τ_3 parametrlərinə əsasən nümunələrdə pozitronların orta yaşama müddəti (τ_{orta}) aşağıdakı düsturdan istifadə edilməklə hesablanmışdır [69,s.3373].

$$\tau_{mean} = \frac{I_1\tau_1 + I_2\tau_2 + I_3\tau_3}{I_1 + I_2 + I_3} \quad (4.3.1)$$

(4.3.1) düsturuna əsasən La_{1-x}Ba_xMnO₃ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) nümunələrində pozitronların orta yaşama müddəti komponentinin qiymətləri uyğun olaraq $\tau_{orta} = 0.363, 0.354, 0.312$ nsan təyin edilmişdir. Alınmış nəticələr şəkil 4.3.3-də göstərilmişdir.

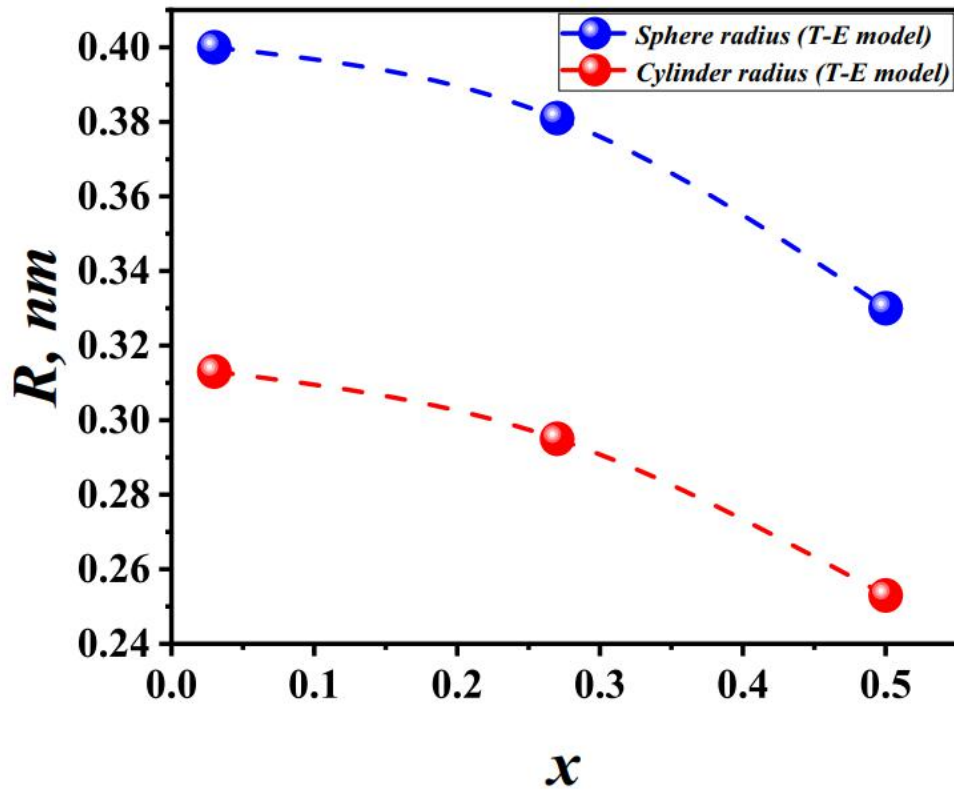


Şəkil 4.3.3. La_{1-x}Ba_xMnO₃ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində Ba atomlarının müxtəlif konsentrasiyaları üçün pozitronun orta yaşama müddətinin dəyişməsi.

Şəkil 4.3.3-də verilmiş asılılıqdan görüldüyü kimi $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sisteminə daxil olan birləşmələrdə barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca pozitronların orta yaşama müddətini xarakterizə edən τ_{orta} parametrində ciddi şəkildə azalma müşahidə olunur. Bu effekt onun göstəricisidir ki, kristallarda La atomlarının konsentrasiyasının azalması və Ba atomlarının artması zamanı birləşmələrin daxilində elektron sıxlığının dəyişməsi baş verir. Rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmış quruluş tədqiqatları zamanı alınmış nəticələrdən məlumdur ki, barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca qəfəs parametrlərinin qiymətləri də artır. Bu effekt, barium atomlarının ion radiusunun lantan atomlarının ion radiusundan daha böyük olması ilə izah olunur. Pozitron spektroskopiyası ilə aparılmış tədqiqatlardan alınmış nəticələrdən görünür ki, ion radiusları arasındakı fərq, yalnız quruluşun formalaşmasında əsas rol oynayan qəfəs parametrlərinə deyil, həm də nümunələrin elektron xassələrinə öz təsirini göstərir. Nümunələrdə pozitronun yaşama müddətinin artmasını da eyni mexanizm üzrə izah etmək mümkündür. Nümunələrin tərkibində barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca pozitronun yaşama müddətinin qiymətinin azalması, nümunələrdə elektron sıxlığının artması ilə izah oluna bilər. Belə ki, barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca kristallarda elektron sıxlığı da artmışdır və nəticədə pozitronun yaşama müddətində azalma baş verir. Bu mexanizm şəkil 4.3.3-də verilmiş asılılığa tamamilə uyğun gəlir. Daha dəqiq desək, orta pozitron yaşama müddətinin azalması pozitronun annihilasiya olduğu yerlərdə elektron sıxlığının artması ilə əlaqədardır [33,s.133]. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sistemində Ba atomlarının konsentrasiyasının $x = 0.5$ olan nümunə üçün τ_{orta} maksimum azalma müşahidə edilmişdir. Ona görə də, konsentrasiyanın bu qiyməti, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sistemində elektron sıxlığının ən yüksək olduğu optimal konsentrasiya hesab oluna bilər.

Pozitron spektroskopiyası metodu ilə həm də nümunələrdə mövcud olan defektlərin konsentrasiyasını və ölçülərini müəyyən etmək mümkündür. Məlumdur ki, kristallarda müxtəlif formalı defektlər mövcud ola bilər. Həcmi defektlər həm sferik formada, həm də silindrik formada mövcud olurlar. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində məsamələr arası boşluqların Tao-Eldrup modelinə əsaslanan həm

sferik, həm də silindirik defektlərin radiusları Psc_v12 program təminatı vasitəsilə hesablanmışdır [133,s.795]. Defektlərin radiuslarının nümunələrdəki barium atomlarının konsentrasiyasından asılılıqları şəkil 4.3.4-də verilmişdir.



Şəkil 4.3.4. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində Ba atomlarının müxtəlif konsentrasiyaları üçün məsamələr arasındakı boşluqların radiuslarının ölçüləri.

Tao-Eldrup modelinə görə, o-Ps sferik və silindirik radiusu materialda sərbəst həcmli boşluqların ölçüsü və paylanması ilə müəyyən edilir. Bu boşluqlar o-P-lər üçün tələ rolunu oynayır. Şəkil 4.3.4-dən görüldüyü kimi x -in artması ilə həcmi boşluqların həm sferik həm də silindirik radiusları kiçilmişdir. Belə ki, sferik radius 0.400 nm-dən, 0.381 nm və 0.330 nm-a qədər kiçilir, silindirik radius isə 0.313 nm-dən, 0.295 nm və 0.253 nm-a qədər kiçilmişdir. Buradan belə nəticəyə gəlmək mümkündür ki, nümunələrin tərkibində barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca, qüsurların ölçüləri ciddi şəkildə azalmışdır. Pozitron spektroskopiyası metodu ilə həm də defektlərin konsentrasiyasını təyin etmək mümkündür. Tədqiqatlar zamanı alınmış intensivliklərin konsentrasiya asılılıqları, nümunələrdə barium atomlarının

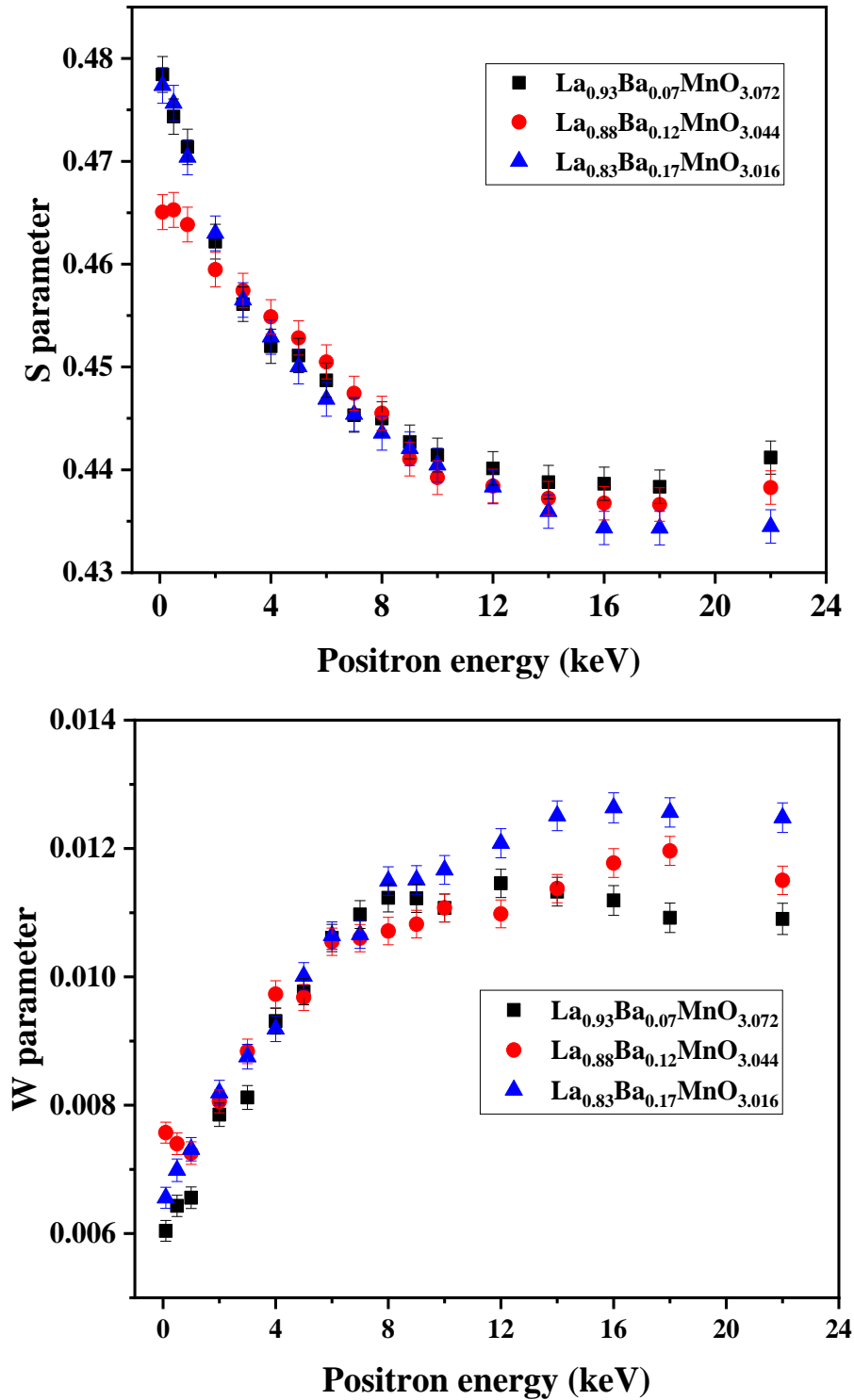
konsentrasiyası artdıqca defektlərin konsentrasiyasını müəyyən etməyə imkan verir. Şəkil 4.3.2-dən görüldüyü kimi $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ kristallarında Ba atomlarının konsentrasiyası artdıqca boşluq tipli qüsurların sayı artmışdır. Bunu I_1 nisbi intensivliyinin artması ilə göstərmək olar (Şəkil 4.3.2). Daha çox boşluqların olması o-P-lərin tutulmasını gücləndirmiş, yaşama müddətini isə azaltmışdır. Beləliklə, o-Ps sferik radiusu azalmışdır. Bunun səbəbi, o-P-lərin bu əlavə boşluqlarla qarşılaşma və tələyə düşmə şansının daha yüksək olmasıdır. Deməli, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sistemi birləşmələrində x konsentrasiyası artdıqca o-Ps sferik və silindrik radiusu azalmışdır. Məsələn, $x = 0.03$ olduqda, kristal qəfəsdə daha çox boşluqlar olmuşdur, nəticədə nisbətən daha böyük o-Ps sferik və silindrik radiusları yaranmışdır. Qeyd etmək vacibdir ki, bu izahat Tao-Eldrup modelinin fərziyyələrinə əsaslanır və tədqiqat nəticələrinin analiz edilməsi zamanı yalnız qüsurların və boş yerlərin o-Ps davranışına təsiri nəzərə alınmışdır. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sistemində x -in artması ilə o-Ps sferik radiusunda müşahidə edilmiş azalmaya qəfəs quruluşunun qismən təhrifi və elektron quruluş dəyişiklikləri kimi digər amillərin də təsir göstərməsi mümkündür.

Pozitron yaşama müddəti spektroskopiyası metodu ilə $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, kation-kation əvəzləmələri bu birləşmələrdə elektron proseslərə kifayət qədər ciddi təsir göstərir. Belə ki, ilk növbədə bu birləşmələrdə elektron sıxlığı dəyişir. Məlumdur ki, bu birləşmələrdə kation-kation əvəzləmələri zamanı həm də qadağan olunmuş zonanın enində ciddi dəyişikliklər baş vermişdir. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsində qadağan olunmuş zonanın eni $E_g = 0.28$ eV, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsində $E_g = 0.32$ eV, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində isə $E_g = 0.41$ eV-dur. Görüldüyü kimi qadağan olunmuş zonanın enində artma baş verdikcə həm keçirici zonada, həm də valent zonada elektron sıxlığı yaranmışdır ki, bu da pozitron yaşama müddəti metodu ilə alınmış nəticələrlə təsdiq olunmuşdur. Alınmış nəticələrin digər metodlarla alınmış nəticələrlə müqayisəsi zamanı görünür ki, lantan atomlarının qismən barium atomları ilə əvəz edilməsi zamanı elektron xassələrdə əsaslı dəyişikliklər yaradır. Barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca həm elektron sıxlığı, həm də qadağan olunmuş zonanın enində ciddi şəkildə dəyişikliklər yaranır.

4.4. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin elektron quruluşunun Doppler spektroskopiyası metodu ilə tədqiqi

Pozitron yaşama müddəti spektroskopiyası metodu ilə $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, bu tərkiblərdə $\text{La} \rightarrow \text{Ba}$ qismən əvəzləmələri zamanı elektron proseslərdə kifayət qədər ciddi dəyişikliklər müşahidə olunur. Məlumdur ki, bu əvəzləmələr kristal quruluşda ciddi dəyişikliklər yaratmır və ona görə də barium atomlarının $x = 0.03, 0.27, 0.5$ konsentrasiyalarında ideal perovskit quruluş saxlanılır. Pozitron yaşama müddəti spektroskopiyası metodu yarımkəçirici materiallarda baş verən bir çox prosesləri öyrənməyə imkan verir. Xüsusilə elektron sıxlığını, defektlərin konsentrasiyasının təyin edilməsi, yarımkəçirici materiallarda bir sıra prosesləri izah etməyə imkan verir. Lakin pozitron spektroskopiyası ilə yarımkəçiricilərdə elektron prosesləri daha dərindən öyrənmək üçün Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası (Doppler Broadening Annihilation Spectroscopy (DBAS)) metodu ilə də tədqiqatların aparılması məqsədəuyğun hesab olunur. Çünki bu metod ilə alınmış nəticələrə əsasən nümunələrin elektron quruluşu haqqında geniş məlumat əldə etmək mümkündür. Ona görə də, çox zaman tədqiqatlarda Pozitron Yaşama Müddəti Spektroskopiyası metodu ilə Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası metodları paralel istifadə olunurlar. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələri Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. 10^{-9} Torr vakuumba və 22 keV enerjiyə qədər enerji intervalında aparılmış təcrübələr zamanı bu birləşmələr üçün alınmış nəticələr şəkil 4.4.1-də təqdim edilmişdir. Asılılıqlardan görüldüyü kimi nümunələrin elektron proseslərini öyrənmək üçün geniş enerji intervalında S və W parametrlərinin qiymətləri təyin edilmişdir. S parametri aşağı enerjili impuls paylanması ilə əlaqədardır və hər bir materialın elektron quruluşu haqqında geniş məlumat verir [119,s.1215; 123,s.235]. Pozitronların əsasən səth qüsurlarında annihilyasiya olunması səbəbindən $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ birləşmələrində S parametrinin

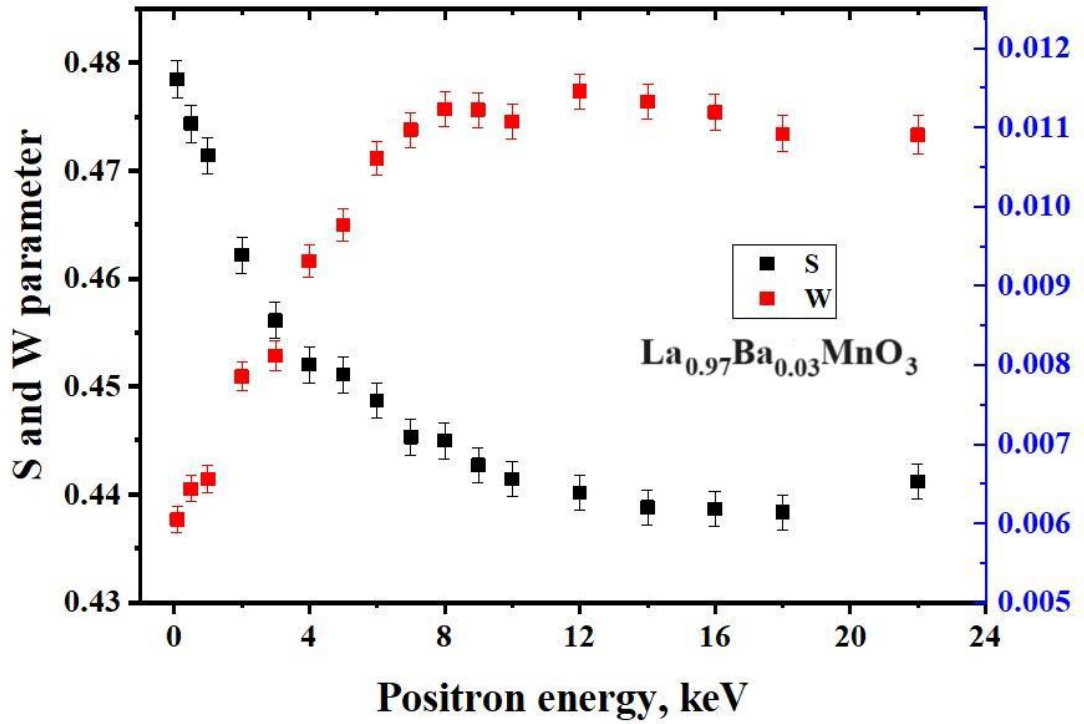
səhtdəki ($E \sim 0$ keV) qiyməti kristalların dərinliyindəki qiymətlərindən daha böyük olmuşdur.



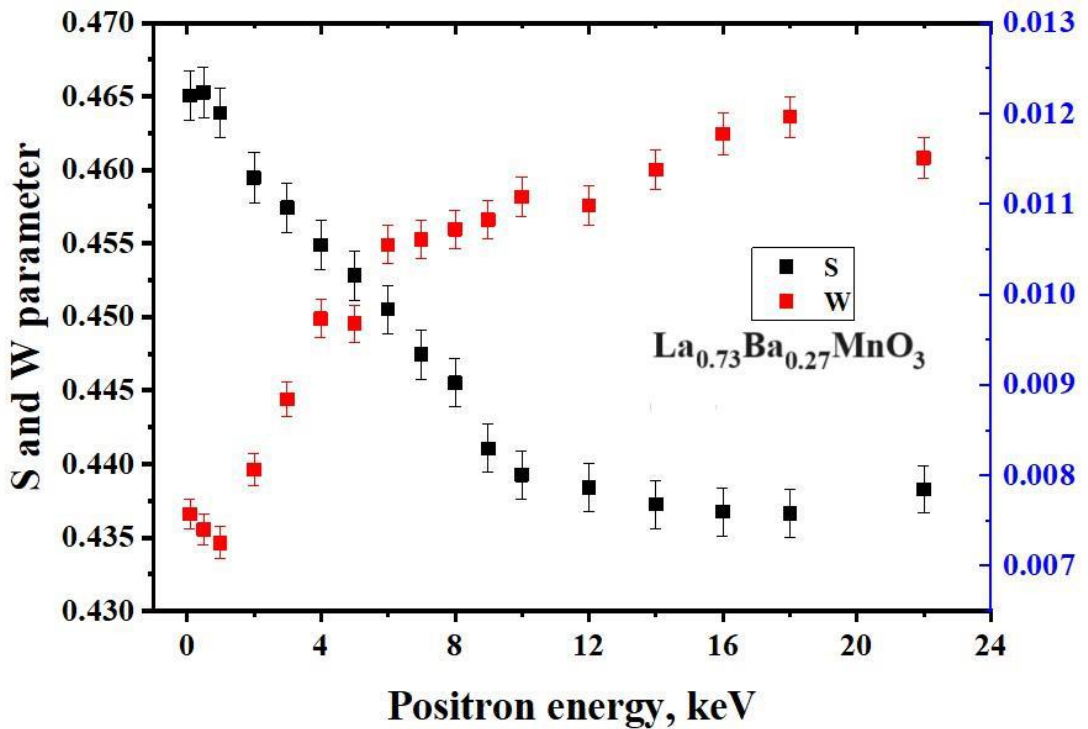
Şəkil 4.4.1. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələri üçün S və W parametrlərinin enerji asılılıqları.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələri üçün Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası metodu ilə alınmış nəticələri analiz edərkən S

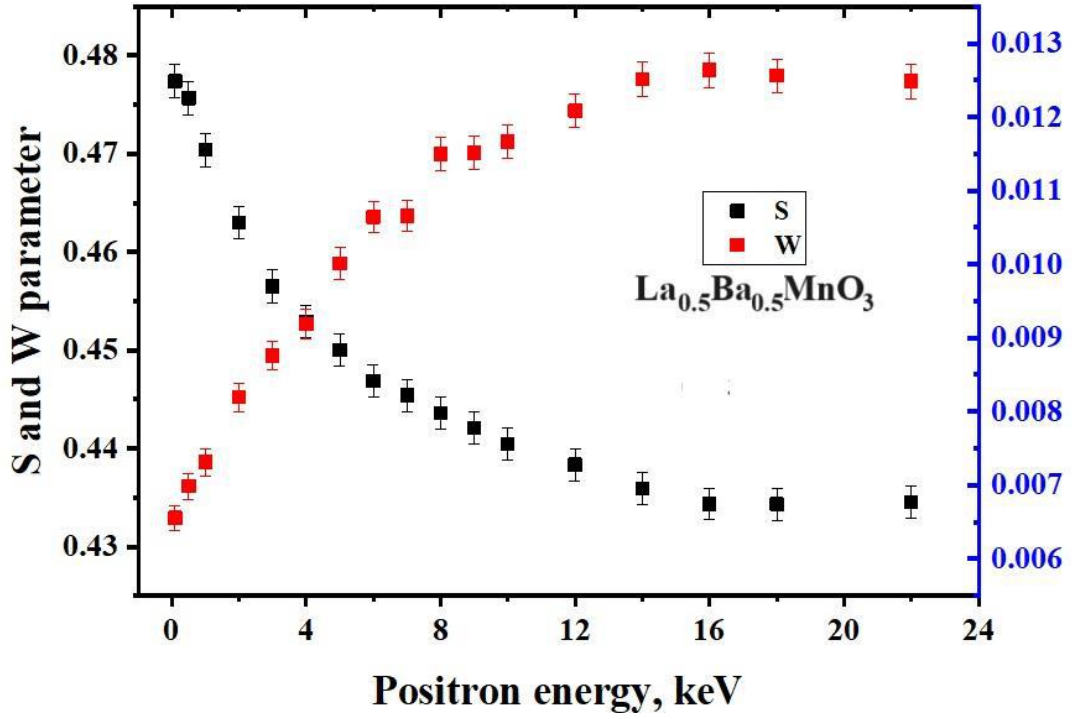
parametrinin enerji asılılığı spektrini 2 hissəyə bölə bilərik. Belə ki, şəkil 4.4.1-də verilmiş asılılıqlardan görüldüyü kimi $E < 14$ keV enerji intervalında S parametrinin qiymətlərində kəskin olaraq azalma müşahidə edilmişdir. Enerjinin sonrakı artması zamanı isə demək olar ki, stabil oblast müşahidə edilmişdir. $E < 14$ keV enerji intervalında S parametrinin qiymətinin əsaslı dərəcədə azalması, pozitronların annihilasiyası üçün lazım olan elektronlarının sayının (konsentrasiyasının) azalması ilə əlaqədardır. Ehtimal olunur ki, bu $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin keçiricilik xüsusiyyətlərini daşıyan Mn $3d$ elektronlarının konsentrasiyası ilə əlaqədardır. Belə ki, Mn^{+3} oksidləşmə vəziyyətində olduqda onun $3d$ orbitallarında 5 elektron mövcud olur. Mn^{+4} oksidləşmə vəziyyətində olduqda isə onun $3d$ orbitallarında 4 elektron mövcud olur. Ba konsentrasiyasını artırmaq və La konsentrasiyasını azaltmaqla manqan atomlarının orta oksidləşmə dərəcəsini +4-ə doğru dəyişmək mümkündür, nəticədə Mn $3d$ elektronlarının sayı azalır. Ba atomlarının ion radiusunun La atomlarının ion radiusundan böyük olması səbəbindən, nümunələrdə Ba atomlarının konsentrasiyasının artması ilə kation defektlərinin yaranmasını da göstərmək mümkündür [130,s.201]. Bu zaman x -in artması ilə kation tipli açıq həcmələri (boş vakansiyaların) azalmasına və buna uyğun olaraq defektlərin orta pozitron ömrünün azalmasına gətirib çıxardır. Lakin 14 keV-dən sonra S parametrinin qiymətində yenidən bir qədər artma müşahidə olunmağa başlamışdır (Şəkil 4.4.1). Bu mənərə, barium atomlarının $x = 0.03$ və 0.27 konsentrasiyalarında daha aydın şəkildə aşkar edilmişdir. La atomlarının konsentrasiyasının azalması və Ba atomlarının konsentrasiyasının artması kation-kation əvəzləmələri hesabına materialda baş verən struktur dəyişiklikləri ilə izah edilməlidir. Bu dəyişikliklər materialın dərinliyinə doğru mövcud olan vakansiyaların sayının artması ilə əlaqədardır ki, bu da pozitronların annihilasiya prosesinə öz təsirini göstərmiş və yekunda spektrdə S parametrinin genişlənməsi və artması ilə nəticələnmişdir. Şəkil 4.4.2, şəkil 4.4.3 və şəkil 4.4.4-də $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin hər biri üçün S və W parametrlərinin enerji asılılıqları qurulmuşdur. Asılılıqlardan görüldüyü kimi bu kristallarda Ba atomlarının konsentrasiyasının artması ilə S parametri azalmışdır.



Şəkil 4.4.2. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün S və W parametrlərinin enerji asılılıqları.



Şəkil 4.4.3. $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün S və W parametrlərinin enerji asılılıqları.



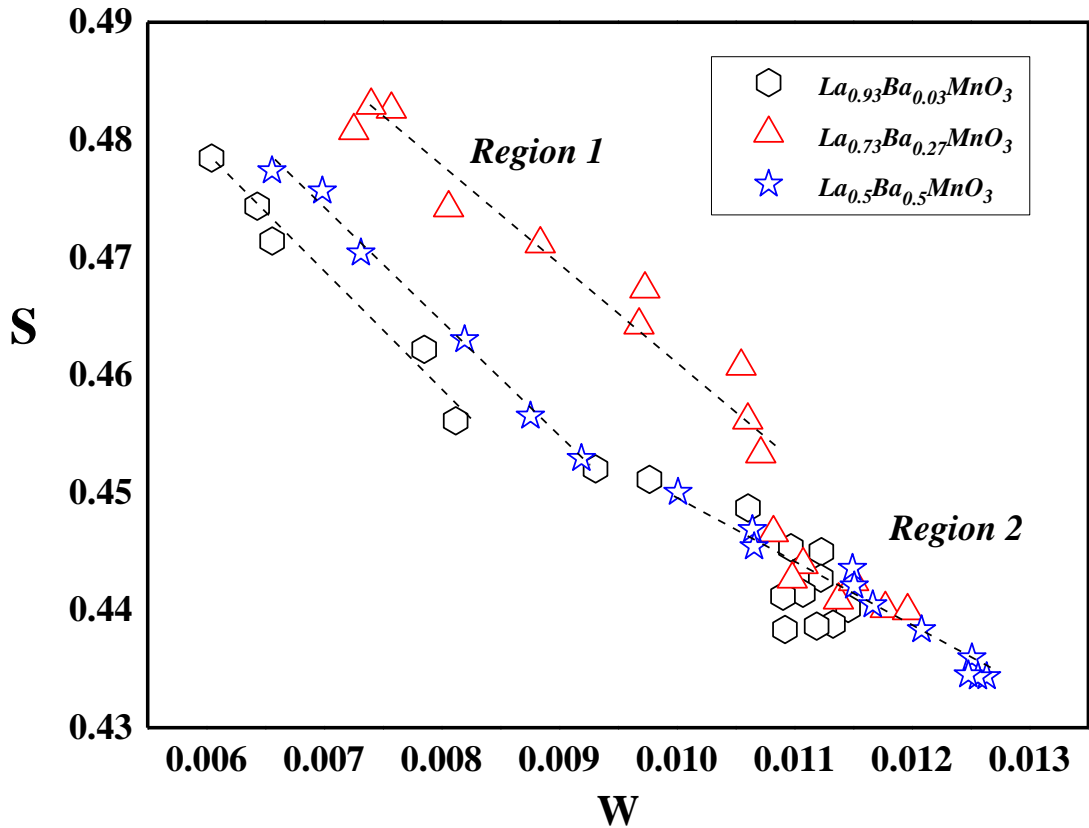
Şəkil 4.4.4. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün S və W parametrlərinin enerji asılılıqları.

S və W parametrlərinin enerji asılılıqlarından görünür ki, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sistemi birləşmələrində Ba atomlarının konsentrasiyasının artması nümunənin səthi boyunca vakansiyaların artmasına səbəb olur. Bu vakansiyaların konsentrasiyasının artması, pozitronların tutulma yeri kimi çıxış edə bilər. Bu da annihilyasiya pikinin genişlənməsinə, nəticədə S parametrlərinin qiymətinin azalmasına səbəb olur. Göründüyü kimi, ilkin yaxınlaşmada sadə kation-kation əvəzləməsi kimi görünən bir proses, nəticədə kristalın ümumilikdə elektron mənzərəsini və buna görə də elektron proseslərin dəyişməsinə səbəb olmuşdur.

Məlumdur ki, S parametri aşağı impulsu (valent) elektronlardan annihilyasiya prosesini xarakterizə edən fiziki kəmiyyətdir. W parametri isə yüksək impulsu elektronlardan annihilyasiya prosesini xarakterizə edir və daha çox materialın kimyəvi mühiti haqqında məlumatları xarakterizə edir. Bu parametrlərdə artma-azalma prosesləri biri birinin əksi olsa da, proseslərin mexanizmini eyni cür xarakterizə edirlər. Materiallarda vakansiya tipli nöqtəvi defetlər haqqında daha ətraflı məlumat əldə etmək üçün S parametrlərinin W parametrlərinin biri birlərinə olan

münasibətdən istifadə olunur. Bu parametrlərin hər birinin mühüm fiziki mənası olduğu kimi, onların bir-birindən asılılığının da mühüm fiziki mənası vardır. Belə ki, S parametrinin W parametrinin funksiyası kimi spektrin qurulması zamanı alınmış mənzərəyə əsasən, kristallarda yaranmış defektlərin növünü müəyyənləşdirmək mümkündür. Əgər kristalların tərkibində eyni növ qüsurlar mövcud olursa, o zaman W - S qrafiki xətti funksiyası kimi göstərilir. Lakin kristalda defektlər müxtəlif növ olduğu təqdirdə W - S qeyri-xətti funksiya üzrə xarakterizə olunmağa başlayır. Ona görə də hər bir pozitronun annihilasiya sahəsini xarakterizə etmək məqsədi ilə W - S münasibətindən istifadə olunur [132,s.7].

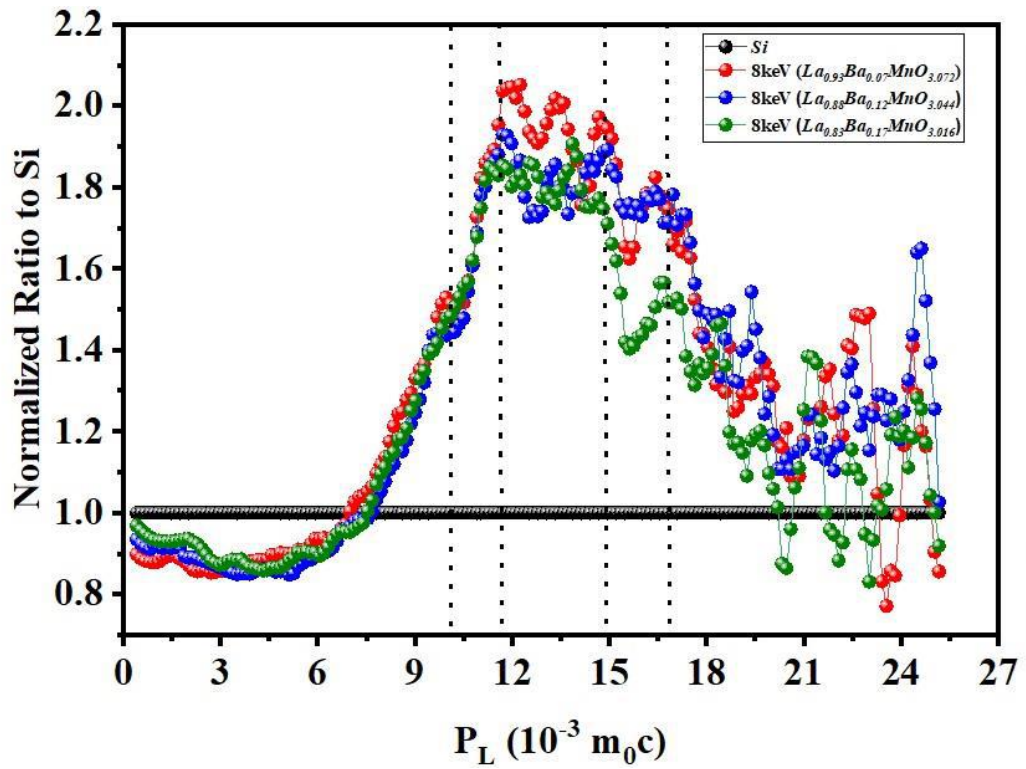
$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) nümunələrinin pozitron spektroskopiyası ilə tədqiq edərəkən S - W asılılıqları da analiz edilmişdir. Normal şəraitdə və otaq temperaturunda aparılmış tədqiqatlarda alınmış nəticələrə əsasən $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin hər biri üçün alınmış qrafiklər şəkil 4.4.5-də verilmişdir.



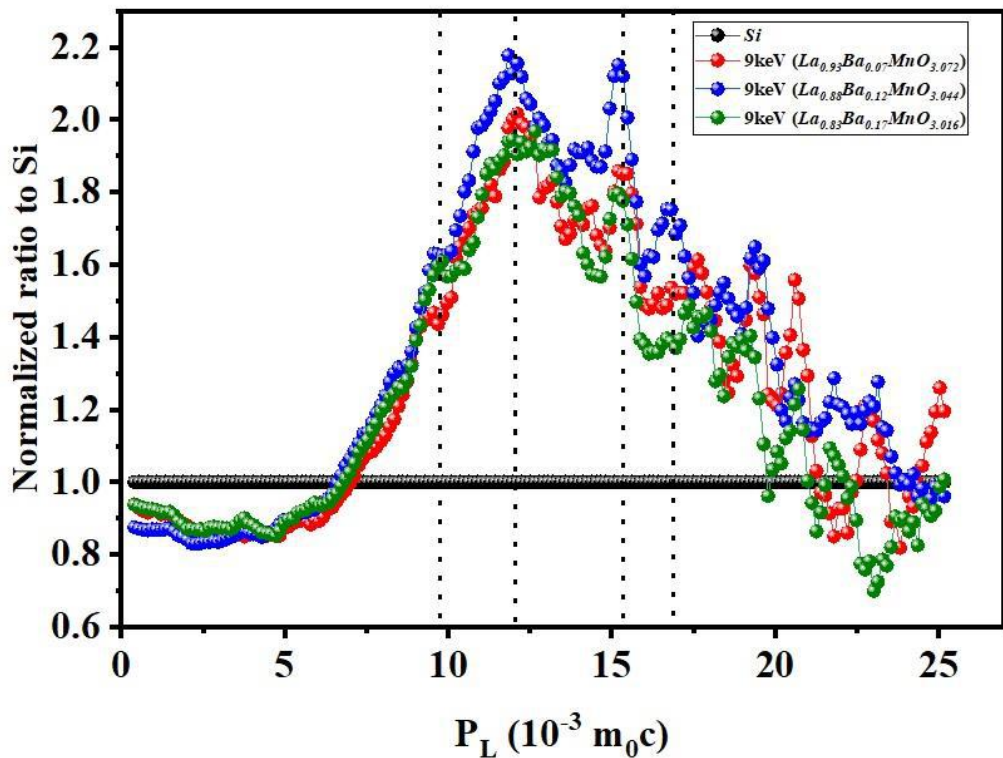
Şəkil 4.4.5. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələri üçün S parametrinin W parametrindən asılılıqları.

Şəkil 4.4.5-dən göründüyü kimi, W - S qrafikində bütün nöqtələr iki region üzrə yığılır. Region birdə hər üç nümunədə W parametrinin qiyməti artdıqca S parametrinin qiymətlərində xətti funksiya üzrə azalma baş vermişdir ki, bu halda kristallarda mövcud olan defektlərin vakansiya tipli olması müəyyən edilmişdir. Region ikidə isə bir qədər mürəkkəb xarakterli proses müşahidə edilmişdir. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində region ikidə də təcrübi məlumatlara əsaslanan nöqtələrin qiymətlərində xətti funksiya üzrə azalma müşahidə olunmuşdur. Belə olduğu halda əminliklə bildirmək olur ki, tədqiq olunma intervalında bu birləşmədə defektlərin hamısı vakansiya tiplidir. Lakin $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrində isə region ikidə qeyri-xətti münasibət müşahidə edilmişdir. Analiz zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu halda kristallarda dərinliyin artması ilə defektlər boşluq qrupları halında mövcud olurlar. Nümunənin maksimum dərinliyində az sayda boşluqlar müşahidə edilmişdir ki, bu da kristallarda mövcud olan defektlərin əsasən səth xarakterli olmasının göstəricisidir. Alınmış nəticələrdən göründüyü kimi, barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca boşluq qrupları halında olan defektlər vakansiya tipli nöqtəvi defektlər ilə əvəz edilməyə başlamışdır ki, bu da x -in artması ilə boşluq qruplarının sayının azalmasının göstəricisidir. Buradan müəyyən edilmişdir ki, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələri üçün Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası (DBAS) tədqiqatları zamanı alınmış nəticələr də Pozitron Annihilyasiya Yaşama Müddəti Spektroskopiyası (PALS) tədqiqatları zamanı alınmış nəticələr ilə üst-üstə düşür.

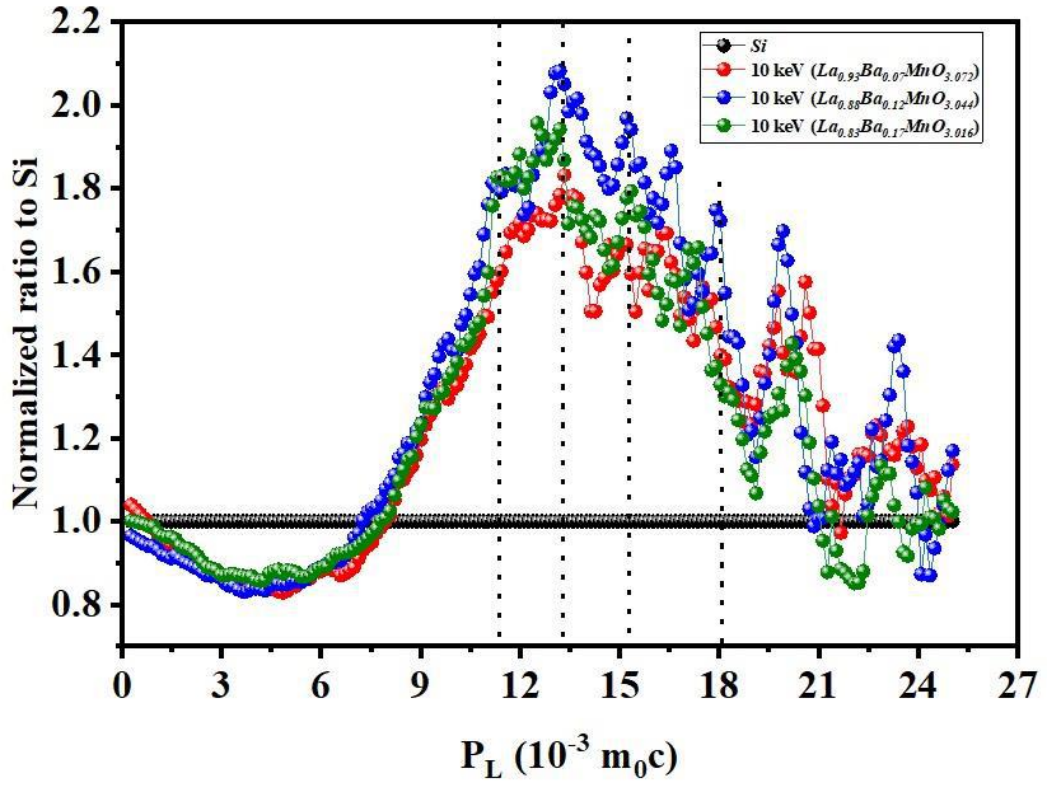
$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrinin xassələrinin daha dərinədən öyrənilməsi məqsədi ilə nümunələrdə elektron impuls paylanması da tədqiq edilmişdir. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələri üçün elektron impuls paylanması spektrləri dörd enerji nöqtəsində ($E = 8 \text{ keV}, 9 \text{ keV}, 10 \text{ keV}$ və 12 keV) təmiz Si kristalından istifadə edilərək təhlil edilmişdir. Alınmış spektrlər şəkil 4.4.6-4.4.9-da göstərilmişdir. Verilmiş spektrlərdən görünür ki, enerjinin artması ilə nümunə dərinliyinə doğru intensivliyin azalması müşahidə edilmişdir. Bu proses özünü Ba atomlarının konsentrasiyasının artması ilə daha yaxşı göstərmişdir.



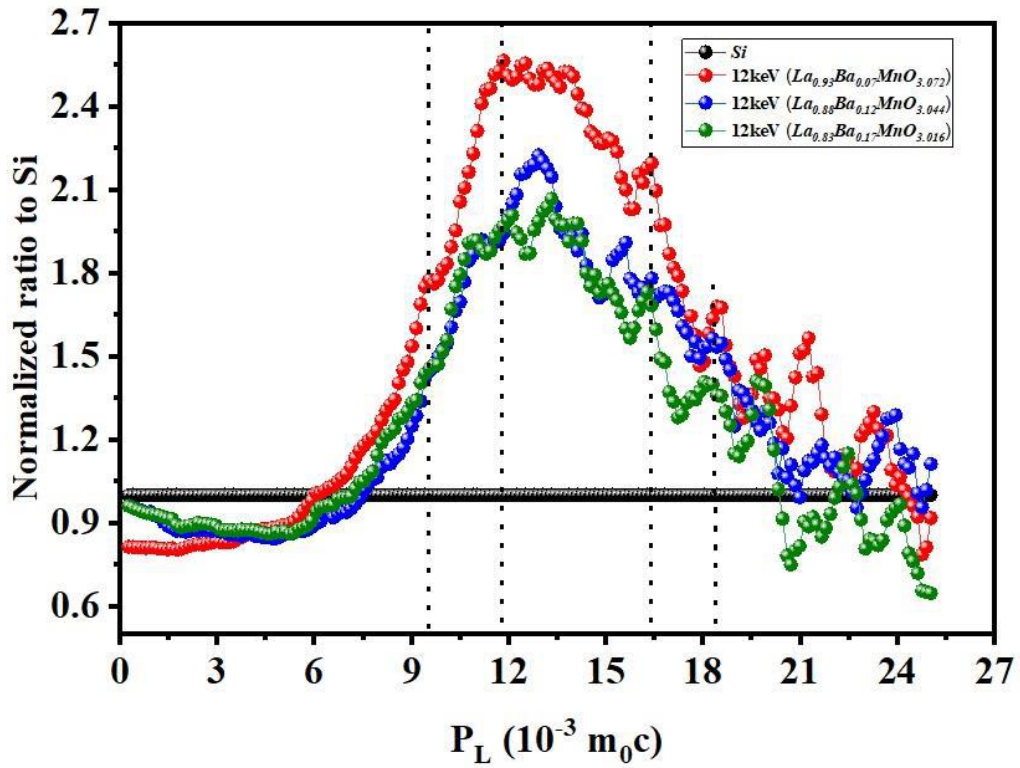
Şəkil 4.4.6. $E = 8$ keV enerji nöqtəsində $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində impuls paylanması.



Şəkil 4.4.7. $E = 9$ keV enerji nöqtəsində $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində impuls paylanması.



Şəkil 4.4.8. $E = 10$ keV enerji nöqtəsində $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində impuls paylanması.



Şəkil 4.4.9. $E = 12$ keV enerji nöqtəsində $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində impuls paylanması.

Məlumdur ki, nümunələrin tərkibində barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca Mn^{3+} ionları da öz növbəsində Mn^{4+} əvəz edilməyə başlamışdır. Şəkil 4.4.9-dan görüldüyü kimi $E = 12$ keV enerjiddə Ba atomlarının konsentrasiyasının artması ilə nisbi əyrilərin pikinin dərinliyə doğru sürüşməsi və genişlənməsi müşahidə edilmişdir. $A'_{1-x}A''_xMnO_3$ birləşmələrində kation-kation əvəzləmələri zamanı valent dəyişkənliyi nəticəsində $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$ rabitələri yaranır. Mn *d* - O *p* hibridləşməsi səbəbindən Mn-O kovalentlik rabitəsi yaranır [38,s.14974]. Bu *d* elektronlarının lokallaşdırılmasına və pozitronların daha yüksək impulsu elektronlar ilə annihilasiya olma ehtimalını azaldır. Şəkil 4.4.6-dan müşahidə olunmuşdur ki, $E = 8$ keV enerjiddə alınmış əyrilər də intensivliklərin nisbət pikləri $La_{0.97}Ba_{0.03}MnO_3$ birləşməsində ən yüksəkdir. Daha sonra enerjinin artması ilə piklərin intensivliklərinin qiymətlərində də azalma müşahidə edilmişdir. Daha yüksək enerjilərdə alınmış əyrilərdə isə yenidən ən yüksək qiymətləri almışdır. Bu hal Mn *d* - O *p* hibridləşməsini güclənməsinin və *d* elektronlarının lokalizasiyasının azalmasının göstəricisidir. Barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca *d* elektronlarının lokalizasiyasının tədricən azaldığı müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, barium atomlarının konsentrasiyasının artması, Mn *d* - O *p* hibridləşməsini də tədricən zəiflətməmişdir.

$La_{1-x}Ba_xMnO_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) kubik kristal quruluşlu perovskit tipli oksid birləşmələrdir. Bu birləşmələrin quruluş tədqiqatları zamanı alınmış nəticələrdən məlumdur ki, La atomlarının Ba ilə əvəz edilməsi zamanı kristal qəfəsə daha böyük ion radiuslarının daxil olması hesabına ciddi dəyişikliklər yaranır. Bu proses, qəfəs parametrlərinin artmasına və kristal strukturun təhrif olunmasına gətirib çıxarır. Ona görə də La atomlarının olmadığı $BaMnO_3$ birləşməsinin kristal quruluşu romboedrik simmetriyaya malik olur [100,s.323]. Ba atomlarının kiçik konsentrasiyalarında isə birləşmələrin kristal quruluşu $LaMnO_3$ perovskitinə uyğun olaraq kubik simmetriyaya malik olurlar. Görüldüyü kimi elektron proseslər zamanı alınmış nəticələrin quruluş aspektlərini izah etmək mümkündür. Belə ki, quruluşda yaranan dəyişikliklər iki əsas səbəbdən baş verir. Bunlardan birinci səbəb, quruluş tədqiqatları zamanı istifadə edilmiş və lantan və barium atomlarının ion radiusları arasındakı

fərqlidir. İkinci əsas səbəb isə valent dəyişkənliyidir. Belə ki, nümunələrin daxilinə lantan atomları üçvalanətli halda daxil olduqları halda, barium atomları ikivalentli halda daxil olurlar. Ona görə də bu zaman elektron proseslərə daha çox təsirini göstərir. Bütün bu prosesləri nəzərə alaraq, pozitron spektroskopiyası metodu ilə $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin tədqiqi zamanı alınmış əsas nəticələri aşağıdakı kimi qeyd etmək mümkündür:

- $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sistemi birləşmələrində barium atomlarının konsentrasiyasının dəyişməsi pozitron annihilyasiya yaşama müddəti komponentlərinin (τ_1, τ_2, τ_3) və orta pozitron yaşama müddətinin (τ_{orta}) ciddi şəkildə dəyişməsinə səbəb olur. Müəyyən edilmişdir ki, bu proses, nadir torpaq elementlərinin daxil olduqları manqanidlərdə güclü elektron fonon qarşılıqlı təsirinin olduğunun göstəricisidir. Uzun yaşama müddəti komponentinin bu intervalda qiymətlər alması, pozitronun ortapozitroniuma (oPs) çevrilməsinin göstəricisidir.
- $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sistemi birləşmələrində barium atomlarının konsentrasiyasının dəyişməsi ilə 0D (vakansiyalar və kation boşluqları) və 3D (qəfəs təhrifləri və məsamələr) defektləri müşahidə edilmişdir.
- $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sistemi birləşmələrində barium atomlarının konsentrasiyasının artması ilə məsamələr arasındakı boşluqların radiusları təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, boşluqların sferik radiusunun $R = 0.4$ nm, 0.381 nm və 0.33 nm, silindirik radiusunun isə $R = 0.313$ nm, 0.295 nm və 0.253 nm qiymətlərinə uyğun olaraq kiçilmişdir.
- Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası (DBAS) alınmış nəticələrin təhlili göstərmişdir ki, S parametri barium atomlarının konsentrasiyasının artması ilə azalır. Kation-kation əvəzləmələri zamanı kation tipli defektlərin yaranması aşkar edilmişdir. Digər tərəfdən pozitronların annihilyasiya dərinliyinin artması ilə barium atomlarının konsentrasiyasının aşağı qiymətlərində boşluq qrupları müşahidə edilmişdir. Bu prosesin daha yaxşı görünməsi məqsədi ilə hər bir nümunə üçün S - W asılılıqları qurulmuş, barium

atomlarının konsentrasiyasının artması ilə defektlərin xarakterinin dəyişməsi mexanizmi müəyyən edilmişdir.

- $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron impuls paylanması spektrlərində müəyyən edilmişdir ki, $E = 8$ keV enerji nöqtəsində müşahidə edilmiş piklər $E = 12$ keV enerjiddə sağa doğru sürüşmüşdür. Bu proses, elektronlarının lokalizasiyasının azalmasının göstəricisidir. Elektron impuls paylanması tədqiqatları zamanı müəyyən edilmişdir ki, lantan atomlarının qismən barium atomları ilə əvəzləmələri zamanı valent dəyişkənliyi hesabına $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ rabitələri yaranır ki, bu da bütünlüklə birləşmələrin elektron proseslərinə öz təsirini göstərir.
- Elektron impuls paylanma spektrinin təhlili zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrində barium atomlarının aşağı konsentrasiyalarında güclü Mn *d* - O *p* hibridləşməsi müşahidə edilir. Konsentrasiyanın miqdarı artdıqca bu proses tədricən zəifləyir. Ona görə də LaMnO_3 birləşməsi BaMnO_3 birləşməsinə nəzərən daha yüksək simmetriyalı kristal quruluşa malik olur. Çünki, bu birləşmələrdə rabitələrin xarakterləri, o cümlədən hibridləşmə prosesi tam fərqli xarakterdə olur.

$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron quruluşunun və defekt hallarının Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası (DBAS) və Pozitron Annihilyasiya Yaşama Müddəti Spektroskopiyası (PALS) metodları ilə aparılmış kompleks tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrin təhlili göstərir ki, bu birləşmələrin hər biri müasir bərk cisim elektronikasında kifayət qədər geniş tətbiq imkanları olan birləşmələrdir [63,s.116640]. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində defektlərin eyni xarakter daşması, La və Ba atomlarının bərabər konsentrasiya ilə əmələ gətirdikləri tərkiblərdə daha dayanıqlı sistemin formalaşma bilməsinin əlamətlərindəndir. Digər tərəfdən bu birləşmədə mövcud olan defektlərin sferik və silindirik radiuslarının da digər birləşmələrlə müqayisədə kiçik olması müşahidə edilmişdir. Bu effekt, kristal daxilində olan defektlərin daha kiçik xarakter daşmasının və ona görə də proseslərə daha az təsir göstərmə ehtimalının olmasının bilavasitə göstəricisidir. Barium

atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq nümunələrdə pozitronun orta yaşama müddətinin təyin edilməsi zamanı alınmış nəticələr də bunu təsdiq etmişdir. Pozitronun orta yaşama müddəti üçün ən kiçik qiymət, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində müşahidə edilmişdir. Məlumdur ki, bu proses, kristallarda bir sıra elektron prosesləri, ən vacibi isə elektron sıxlığının müəyyən edilməsinə imkan verir.

4.4. IV fəsilə aid nəticələr

$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektrofiziki xassələri geniş temperatur və tezlik intervallarında tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar zamanı, barium atomlarının müxtəlif konsentrasiyalarında alınmış nümunələrdə dielektrik nüfuzluğunun, dielektrik itkilərinin və elektrik keçiriciliyinin temperatur və tezlik asılılıqları qurulmuşdur. Alınmış asılılıqlara əsasən birləşmələrdə baş verən elektron proseslər analiz edilmiş, kation-kation əvəzləmələrinin bu proseslərə təsir mexanizmi müəyyənləşdirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, elektrik sahəsinin tezliyinin artması ilə bu nümunələrdə material daxilində daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcılar fəallaşmağa başlamışdır. Ümumi yanaşmada dielektrik nüfuzluğunun, dielektrik itkilərinin və elektrik keçiriciliyinin tezlik asılılıqlarında müəyyən xaotiklik müşahidə edilmişdir. Bu xaotiklik, yanaşmada nümunə daxilində olan atomlarla qarşılıqlı təsirdə asılı halda olan su molekullarının əmələ gətirdikləri OH qrupları ilə əlaqələndirilmişdir. Alınmış asılılıqlardan aşkar edilmişdir ki, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sistemi birləşmələrində $f < 10^5$ Hz tezlik intervalında dielektrik itkilərində kəskin xaotiklik müşahidə olunmuşdur. Tezliyin $f > 10^5$ Hz intervalında demək olar ki, dielektrik itkisi sabit və çox kiçik qiymətə malik olmuşdur. Bu proses də yükdaşıyıcıların aktivləşməsi prosesi ilə əlaqələndirilmişdir. Göstərilmişdir ki, təbii olaraq elektrik sahəsinin tezliyinin təsiri ilə kristallarda daha dərin səviyyələrdə mövcud olan yükdaşıyıcıların fəallaşması baş vermiş, bunun nəticəsində də birləşmələrdə dielektrik itkilərinin təcrübi olaraq alınmış qiymətlərində əsaslı dərəcədə azalma müşahidə olunmuşdur.

Dielektrik xassələrinin tədqiqi zamanı alınmış effektlər, elektrik keçiriciliyinin tədqiqi zamanı da analogi olaraq müşahidə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, nümunələrdə elektrik keçiriciliyinin həqiqi hissəsinin tezlik asılılıqlarında aşağı tezliklərdə nisbətən xaotiklik müşahidə olunur. Müşahidə olunmuş xaotiklik dielektrik xassələrin tədqiqi zamanı alınmış effektlərin izahına analogi olaraq izah edilmiş, göstərilmişdir ki, nümunələrin tərkibində kiçik miqdarda mövcud olan radikallar və su molekullarının əmələ gətirdikləri rabitələrin təsiri qaçılmazdır. Lakin elektrik keçiriciliyinin xəyali hissəsinin tezlik asılılığında bir qədər fərqli hal müşahidə olunmuşdur. Bu asılılıqlarda tezliyin $f < 5 \times 10^5$ Hz intervalında elektrik keçiriciliyi demək olar ki sabit qalmışdır. Lakin tezliyin $f > 5 \times 10^5$ Hz qiymətindən başlayaraq elektrik keçiriciliyi tezliklə mütənasib olaraq artmışdır. Bu effekti, nisbətən yüksək tezliklərdə keçiricilikdə fəal iştirak etməyə başlayan əlavə yükdaşıyıcıların yaranması mexanizmi ilə izah edilmişdir. Belə ki, xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcılar keçiricilik prosesində iştirak etməyə başladıklarına görə, nəticədə elektrik keçiriciliyinin ədədi qiymətində artma müşahidə edilmişdir. Digər tərəfdən elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarından görüldüyü kimi, bu birləşmələrdə dielektrik nüfuzluğunun dəyişmə mexanizmində müşahidə edilmiş hallara oxşarlıqlar müşahidə olunmuşdur. Ona görə də dielektrik xassələrinin izahında verilmiş qanunauyğunluqlara analogi yanaşmalarla elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarını da izah etmək mümkündür.

Yuxarıda qeyd olunmuş effekt, temperaturun təsiri ilə aparılmış tədqiqatlar zamanı da müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiqat nümunələri ilə müxtəlif rabitə enerjisində malik OH qrupları temperaturun qiyməti artdıqca istilik enerjisinin təsiri altında atomları rabitə enerjisindən asılı olaraq hissə-hissə tərk etməyə başlayırlar ki, bu da temperaturun müxtəlif qiymətlərində bir sıra dalğaların (xaotikliyin) müşahidə olunmasına səbəb olur. Temperaturun $T = 140$ °C qiymətində $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrində yarımkeçirici – metal keçidi baş vermişdir. Temperaturun $T < 140$ °C qiymətlərində sistemə istilik enerjisi verildiyi zaman elektrik keçiriciliyinin qiymətlərində artma müşahidə edilmişdir. Bu proses yarımkeçiricilərin elektrik keçiriciliyinə xas olan effektdir.

Çünkü valent zonada yerləşən bir çox yükdaşıyıcılar istilik enerjisi hesabına qadağan olunmuş zonanı keçərək, keçirici zonada qərarlaşırlar ki, bu zaman asanlıqla keçiricilikdə iştirak edə bilirlər. Ona görə də $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələri $T < 140$ °C temperatur intervalında yarımkəçirici material hesab oluna bilirlər. Temperaturun $T \geq 140$ °C qiymətlərində isə sistemdə əsaslı dərəcədə dəyişikliklər yaranmışdır.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində baş verən elektron prosesləri yüksək dəqiqliklə öyrənmək və kation-kation əvəzləmələrinin bu proseslərə təsirini araşdırmaq məqsədi ilə $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələri Pozitron Spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilmiş, bu birləşmələrdə barium atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq vakansiyaların paylanması, defekt halları və impuls paylanması təyin edilmişdir. Pozitron spektroskopiyası zamanı aparılan tədqiqatlar zamanı təyin edilən əsas parametrlərdən biri də pozitronun yaşama müddətidir. Tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) birləşmələrində barium atomlarının konsentrasiyasının dəyişməsi pozitron annihilasiya yaşama müddəti komponentlərinin (τ_1, τ_2, τ_3) və orta pozitron yaşama müddətinin (τ_{orta}) ciddi şəkildə dəyişməsinə səbəb olur. Müəyyən edilmişdir ki, bu proses, nadir torpaq elementlərinin daxil olduqları manqanidlərdə güclü elektron fonon qarşılıqlı təsirinin olduğunun göstəricisidir. Uzun yaşama müddəti komponentinin bu intervalda qiymətlər alması, pozitronun ortapozitroniuma (oPs) çevrilməsinin göstəricisidir. Pozitronun kristalda yaşama müddətinə əsasən elektron proseslərlə bağlı olaraq baş verən bir sıra fiziki proseslər öyrənilmişdir. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27, 0.5$) sistemi birləşmələrində barium atomlarının konsentrasiyasının dəyişməsi ilə 0D (vakansiyalar və kation boşluqları) və 3D (qəfəs təhrifləri və məsamələr) defektləri araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu tərkiblərdə barium atomlarının konsentrasiyasının artması ilə məsamələr arası boşluqların radiuslarının qiymətlərində də əsaslı dəyişikliklər müşahidə olunur. Belə ki, $x = 0.03, 0.27, 0.5$ konsentrasiya intervalında boşluqların sferik radiusunun $R = 0.4$ nm, 0.381 nm və 0.33 nm, silindirik radiusunun isə $R = 0.313$ nm, 0.295 nm və 0.253 nm qiymətlərinə uyğun olaraq kiçilmişdir. Verilmiş qiymətlərdən göründüyü kimi

kiçik konsentrasiyalarda yaranmış dəyişikliklər, defektlərin xarakterinə kifayət qədər təsirini göstərmişdir.

Defektlərin xarakterinin müəyyən edilməsi məqsədi ilə Doppler Genişlənməsi Annihilyasiya Spektroskopiyası (DBAS) metodu ilə tədqiqatlar aparılmışdır. Alınmış təcrübi nəticələrin təhlili göstərmişdir ki, DBAS metodu ilə tədqiqatlar zamanı təyin edilən əsas S parametri barium atomlarının konsentrasiyasının artması ilə azalır. Digər tərəfdən positronların annihilasiya dərinliyinin artması ilə barium atomlarının konsentrasiyasının aşağı qiymətlərində boşluq qrupları müşahidə edilmişdir. Bu prosesin daha yaxşı təsvir edilməsi məqsədi ilə hər bir nümunə üçün S - W asılılıqları qurulmuş, barium atomlarının konsentrasiyasının artması ilə defektlərin xarakterinin dəyişməsi mexanizmi müəyyən edilmişdir.

$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron impuls paylanması tədqiqatları zamanı alınmış spektrlərin analiz edilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $E = 8$ keV enerji nöqtəsində müşahidə edilmiş piklər $E = 12$ keV enerjiddə sağa doğru sürüşmüşdür. Müşahidə edilmiş bu effektdə əsasən kristallarda kimyəvi rabitələrin xarakteri müəyyən edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, bu proses elektronlarının lokalizasiyasının azalmasının göstəricisidir. Elektron impuls paylanması tədqiqatları zamanı müəyyən edilmişdir ki, lantan atomlarının qismən barium atomları ilə əvəzləmələri zamanı valent dəyişkənliyi hesabına $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ rabitələri yaranır ki, bu da bütünlükdə birləşmələrin elektron proseslərinə öz təsirini göstərir. Elektron impuls paylanma spektrinin təhlili zamanı təyin edilmişdir ki, $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşmələrində barium atomlarının aşağı konsentrasiyalarında güclü $\text{Mn } d - \text{O } p$ hibridləşməsi müşahidə edilir. Konsentrasiyanın miqdarı artdıqca bu proses tədricən zəifləyir. Bu prosesə uyğun olaraq La və Ba atomlarının kristal daxilində yaratdıqları effektlərin quruluş aspektləri təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, LaMnO_3 birləşməsi BaMnO_3 birləşməsinə nəzərən daha yüksək simmetriyalı kristal quruluşa malik olmasının səbəbi, bu birləşmələrdə rabitələrin xarakterlərinin, o cümlədən hibridləşmə prosesinin tam fərqli xarakterdə olması ilə əlaqədardır.

$\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin elektron quruluşunun və defekt hallarının Doppler Genişlənməsi Annihiyasiya Spektroskopiyası (DBAS) və Pozitron Annihiyasiya Yaşama Müddəti Spektroskopiyası (PALS) metodları ilə aparılmış kompleks tədqiqatlar zamanı alınmış nəticələrin həm rentgen difraksiyası metodu ilə alınmış quruluş məlumatları, həm də elektron zona quruluşun hesablanması zamanı alınmış nəticələrlə müqayisəli şəkildə təhlili göstərir ki, bu birləşmələrin hər biri müasir bərk cisim elektronikasında kifayət qədər geniş tətbiq imkanları olan birləşmələrdir. Bu birləşmələrdə yüksək simmetriyaya malik kristal quruluşun mövcud olması, həm elektron proseslərin quruluş aspektlərini izah etməyə, həm də uzun müddət dayanıqlı xassələrin müşahidə edilməsinə imkan verir. Son zamanlar aparılmış tədqiqatlar zamanı pozitron spektroskopiyası metodu ilə əsasən reaktor materiallarında, nanomateriallarda baş verən defekt hallarının öyrənilməsinə rast gəlinir [109,s.156; 108,s.106850; 115,s.155242]. Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi zaman aparılmış tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, pozitron spektroskopiyası metodu ilə alınmış nəticələr, bərk cisimlər elektronikası üçün geniş tətbiq imkanları olan yarımkəçirici materiallarda elektronlarla əlaqəli bir sıra prosesləri öyrənmək üçün unikal metoddur.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. LaMnO_3 perovskit maqnitində La atomlarının Ba atomları ilə qismən əvəz edilməsi ilə sintez edilmiş $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) birləşmələrinin kristal quruluşunun öyrənilməsi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələr birfazlı halda alınır və onların kristal quruluşu kubik simmetriyalı Pm-3m ideal perovskit quruluşuna uyğun gəlir. Ba atomlarının konsentrasiyası artdıqca qəfəs parametrlərinin qiymətlərində artma müşahidə edilmişdir ki, bu da lantan və barium elementlərinin ion radiusları arasındakı fərq ilə izah edilmişdir.
2. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) sistemi birləşmələrinin elektron quruluşu tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, kristallarda barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca qadağan olunmuş zonanın eni artır. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$ birləşməsində qadağan olunmuş zonanın eni üçün $E_g = 0.28$ eV, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün $E_g = 0.32$ eV və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi üçün isə $E_g = 0.41$ eV qiymətləri təyin edilmişdir.
3. $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskit birləşmələrinin dielektik itkisinin, dielektrik nüfuzluğunun və elektrik keçiriciliyinin temperatur ($T = 25-225$ °C) və tezlik ($f = 20-10^6$ Hz) asılılıqlarının tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, temperaturun və tezliyin qiyməti artdıqca bu birləşmələrdə elektrik keçiriciliyinin qiyməti artır. Bu effekt, kristallarda istilik enerjisinin və ya xarici elektrik sahəsinin təsiri ilə daha dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcıların sərbəst hala keçməsi ilə izah edilmişdir.
4. $T = 25-225$ °C yüksək temperatur intervalında $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ perovskit birləşmələrində elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığına əsasən $T \sim 140$ °C temperaturda yarımkeçirici-metal faza keçidi aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, istilik enerjisi hesabına dərin səviyyələrdə olan yükdaşıyıcılar keçiricilikdə iştirak etməsi nəticəsində bu kristallarda metallik xassələr yaranır.
5. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) maqnitlərinin pozitron annihilyasiya spektroskopiyası ilə tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu kristallarda barium atomlarının konsentrasiyasının artması ilə məsamələr arasındakı boşluqların radiuslarının

qiymətlərində əsaslı dəyişikliklər müşahidə olunur. 0D (vakansiyalar və kation boşluqları) və 3D (qəfəs təhrifləri və məsamələr) defektlərinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, $x = 0.03, 0.27, 0.5$ konsentrasiya intervalında boşluqların sferik radiusunun $R = 0.4$ nm, 0.381 nm və 0.33 nm, silindirik radiusunun isə $R = 0.313$ nm, 0.295 nm və 0.253 nm qiymətlərinə uyğun olaraq kiçilir.

6. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.03, 0.27$ və 0.5) sistemi birləşmələrində pozitron yaşama müddəti spektroskopiyası metodu ilə aparılmış tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, kristalların tərkibində barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca pozitronların yaşama müddəti kiçilir. Müəyyən edilmişdir ki, bu effekt barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca nümunələrin tərkibində elektron sıxlığının artmasına uyğun gəlir.

SEM – Skanedici Elektron Mikroskop
DTA – Diferensial Termik Analiz
TQA – Termogravimetrik Analiz
DSK – Diferensial Skanedici Kalorimetriya
DTQ – Diferensial Termogravimetrik Analiz
 Φ – istilik seli
 H – entalpiya
 S – entropiya
 G – Gibbs enerjisi
 Q – istilik miqdarı
 P – təzyiq
 T – temperatur
 σ – elektrik keçiriciliyi
 σ_{re} – elektrik keçiriciliyinin həqiqi hissəsi
 σ_{im} – elektrik keçiriciliyinin xəyali hissəsi
 ρ – müqavimət
 f – elektrik sahəsinin tezliyi
 ε – dielektrik nüfuzluğu
 ε' – dielektrik nüfuzluğunun həqiqi hissəsi
 ε'' – dielektrik nüfuzluğunun xəyali hissəsi
 E_g – qadağan olunmuş zonanın eni
 a, b, c – qəfəs parametrləri
 $x/a, y/b, z/c$ – atom koordinatları
 λ – dalğa uzunluğu
 R – radius
 d – atomlar müstəviləri arasındakı məsafə
 h, k, l – Miller indeksləri
 θ – difraksiya bucağı
 I – intensivlik

μ – maqnit momenti

T_N – Neel temperaturu

T_C – Kuri temperaturu

FM – ferromaqnit

AFM – antiferromaqnit

PM – paramqnit

τ – yaşama müddəti

1. 11. Cabarov, S.H. Perovskitlərdə və heksaferritlərdə təzyiq və temperaturun təsiri ilə quruluş və maqnit faza keçidləri / S.H. Cabarov, Elmlər doktoru dissertasiyası, - Bakı, Azərbaycan, - 2021, - 280 s.
2. 9. Həşimov, R.F. Aşağı temperaturalar oblastında $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ sistemində ferromaqnit-paramaqnit faza keçidləri // Gənc Tədqiqatçı, -2022. c.VIII, 1, -s.13-16.
3. 89. Hüseynov, E.M. 3C-SiC nanokristalında neytron selinin təsiri ilə baş verən radioaktiv çevrilmələr və onların elektron proseslərinə təsiri / E.M.Hüseynov, Fizika elmləri doktorluğu dissertasiyası, - Bakı, Azərbaycan, - 2021, - 315 s.
4. 69. Məhərrəmov, A.M. Kristalloqrafiya və kristallokimya, Ali məktəblər üçün dərslik / A.M.Məhərrəmov, M.I.Çıraqov, K.Q.Rəhimov, A.F.Şirinova. – Bakı: «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, -2008, -534 s.
5. 122. Nəbiyeva, A.X. $La_{0.73}Ba_{0.27}MnO_3$ perovskit birləşməsinin elektrik xassələri // “Energetikanın ixtisasları üzrə kadr hazırlığının aktual məsələləri” III respublika elmi konfransı, -Sumqayıt, Azərbaycan, -17-18 noyabr, -2023. -s.118-119.
6. 70. Səfərov, H.H. Müxtəsər kristalloqrafiya və pyezoelastiklik / H.H.Səfərov, K.İ.Qəhrəmanov. - Bakı, Afpoliqraf nəşriyyatı, -2016, -384 s.
7. 19. Александров, К.С. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 / К.С.Александров, А.Т.Анистратов, Б.В.Безносиков, Н: Наука, - 1981. - 266 с.
8. 20. Александров, К.С. Перовскиты. Настоящее и будущее (многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений) / К.С.Александров, Б.В.Безносиков. Н: Наука, - 2004. - 231 с.
9. 62. Бюргер, М. Структура кристаллов и векторное пространство, пер. с англ. / М.Бюргер. - Москва: Изд-во иностр. лит., -1961. -384 с.
10. 61. Васильев, Д.М. Дифракционные методы исследования структур / Д.М.Васильев. -Металлургия, -Москва, -1977. -248 с.
11. 63. Вайнштейн, Б.К. Структурная электронография/ Б.К.Вайнштейн. - Москва:, - 1956; - 314 с.

12. 53. Ведмидь, Л.Б. Структура и электропроводность перовскитов $P\text{r}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15; 0.25$) / Л.Б.Ведмидь, О.М.Федорова, В.Б.Балакирева [и др.] // Физика твердого тела, -2021. т.63, -с.465-470.
13. 65. Белушкин, А.В. Синхротронные и нейтронные методы исследования свойств конденсированных сред: соперничество или сотрудничество? / А.В.Белушкин, Д.П.Козленко, А.В.Рогачев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, - 2011. т.9, - с.18-46.
14. 104. Гашимов, Р.Ф., Аскеров, Э.Б., Труханов, А.В. [и др.] Кристаллическая и магнитная структуры $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ при низких температурах // ЛП Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния, - Санкт-Петербург, -12-17 марта, -2018. -с.19.
15. 64. Греков, Ф.Ф. Структурная кристаллография: Учеб.пособие; Ленингр. политехн. ин-т им. М. И. Калинина / Ф.Ф.Греков. – Ленинград: ЛПИ, - 1988 . - 456 с.
16. 15. Данг, Н.Т. Структурные и магнитные фазовые переходы в манганите $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ при высоком давлении / Н.Т.Данг, Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов [и др.] // Письма в ЖЭТФ, -2013. т.97, 9, -с.624-629.
17. 25. Джабаров, С.Г. Влияние высокого давления и температуры на кристаллическую структуру манганита висмута BiMnO_3 / С.Г.Джабаров, Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов [и др.] // Bakı Universitetinin Xəbərləri: Fizika-riyaziyyat elmləri seriyası, -2012. т.2, -с.101-110.
18. 108. Джабаров С.Г. Кристаллическая структура титаната бария при воздействии давления и температуры / С.Г.Джабаров // Успехи физики металлов, - 2015. т.16, - с.329-352.
19. 26. Захвалинский, В.С. Получение и магнитные свойства $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.154$) / В.С.Захвалинский, R.Laiho, К.Г.Лисунов [и др.] // Физика твердого тела, -2006. т.48, 12, -с.2175-2182.
20. 85. Ильинский, А.В. Диэлектрическая спектроскопия как метод исследования тонких пленок диоксида ванадия / А.В.Ильинский, Р.А.Кастро,

М.Э.Пашкевич, Е.Б.Шадрин // Журнал технической физики, -2019. т.89, - с.1885-1890.

21. 54. Кичанов, С.Е. Особенности кристаллической структуры и колебательных спектров барий-стронциевых ниобатов $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы / С.Е.Кичанов, Р.З.Мехдиева, N.T.Dang [и др.] // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, -2018. т.12, -с.11-16.

22. 121. Набиева, А.Х., Джабаров, С.Г. Электрические свойства соединения $La_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$ при высоких температурах // II международная конференция «Фундаментальные и прикладные проюлемы физики полупроводников, микро- и наноэлектроники», -Ташкент, Узбекистан, -27-18 октября, -2023. -с.36-38.

23. 101. Набиева, А.Х. Структурное исследование соединений $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ // Международная конференция «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», -Махачкала, Россия, -10-15 сентября, -2023. -с.222-223.

24. 86. Сальникова, Ж.А. Применение метода диэлектрической спектроскопии для исследования свойств сыворотки крови мышей со злокачественным асцитом / Ж.А.Сальникова, А.П.Смирнов, А.А.Богданов [и др.] // Журнал технической физики, -2022. т.92, -с.147-151.

25. 117. Сардарлы, Р.М. Импедансные характеристики γ -облученных твердых растворов $(TiGaSe_2)_{1-x}(TiInS_2)_x$ / Р.М.Сардарлы, Ф.Т.Салманов, Н.А.Алиева, Р.М.Аббаслы // Физика и техника полупроводников, -2020. т.54, -с.511-518.

26. 24. Усатый, И.М. Магнитный фазовый переход в $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ ($x = 0.5$, $y = 0 - 0.1$) / И.М.Усатый, В.С.Захвалинский, М.Н.Япрынцев, С.В.Иванчихин // Известия Юго-Западного Государственного Университета. Серия: Техника и Технологии, -2020. т.10, -с.57-70.

27. 100. Abiyev, A.S. Positron annihilation lifetime and doppler broadening spectroscopies studies of defects in nano TiN crystal under gamma irradiation and high temperature / A.S.Abiyev, E.M.Huseynov, M.N.Mirzayev, [et al.] // Indian Journal of Physics, -2024. v.????, -p.????.

28. 75. Agayev, F.G. Study of structural features and thermal properties of barium hexaferrite upon indium doping / F.G.Agayev, S.V.Trukhanov, An.V.Trukhanov, [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, -2022. v.147, -p.14107-14114.
29. 79. Alekperov, A.S. Effect of gamma irradiation on microstructure of the layered $\text{Ge}_{0.995}\text{Er}_{0.005}\text{S}$ / A.S.Alekperov, S.H.Jabarov, M.N.Mirzayev, [et al.] // *Modern Physics Letters B*, -2019. v.33, -p.1950104.
30. 77. Aliyev, Y.I. Structural aspects of thermal properties of AgCuS compound / Y.I.Aliyev, Y.G.Asadov, T.M.Ilyasli, [et al.] // *Modern Physics Letters B*, -2020. v.34, -p.2050066.
31. 13. Al, S. A theoretical study of structural, electronic and elastic properties of the antiperovskite SnNCa_3 / S.Al, A.İyigör // *Süleyman Demirel University Journal of natural and Applied Sciences*, -2018. v.22, 2, -p.482-487.
32. 105. Asadullayeva, S.G. Optical and electronic properties of defect chalcopyrite ZnGa_2S_4 / S.G.Asadullayeva, N.A.Ismayilova, M.A.Musayev, I.I.Abbasov // *International Journal of Modern Physics B*, -2024. v.38, -p.2450007.
33. 129. Banerjee, A. Positron annihilation studies on the $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ system / A.Banerjee, B.K.Chaudhuri, A.Sarkar, [et al.] *Physica B: Condensed Matter*, - 2001. v.299, - p.130-134.
34. 27. Bhowmik, R.N. Dielectric and magnetic study of $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ceramics, synthesized by solid state sintering, mechanical alloying and chemical routes / R.N.Bhowmik // *Ceramics International*, -2012. v.38, 6, -p.5069-5080.
35. 123. Blackman, J.A. A theory of spin-wave excitations in amorphous ferromagnets / J.A.Blackman // *Journal of Physics C: Solid State Physics*, - 1978. v.11, - p.3021.
36. 22. Bujakiewicz-Koronska, R. Structural, Magnetic, dielectric and mechanical properties of $(\text{Ba,Sr})\text{MnO}_3$ ceramics / R.Bujakiewicz-Koronska, D.M.Nalecz, A.M.Majcher, [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*, -2017. v.37, 4, - p.1477-1486.
37. 125. Chen, Z.-Y. Vacancy-induced ferromagnetic behavior in antiferromagnetic NiO nanoparticles: A Positron Annihilation Study / Z.-Y.Chen, Y.Chen, Q.K.Zhang,

- [et al.] // ECS Journal of Solid State Science and Technology, - 2017. v.6, 12, - p.798-804.
38. 135. Dang, N.T. Effect of Fe doping on structure, magnetic and electrical properties $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ manganite / N.T.Dang, V.S.Zakhvalinskii, D.P.Kozlenko, [et al.] // Ceramics International, - 2018. v.44, 13, - p.14974-14979.
39. 7. Dang N.T. Effect of Fe doping on structure and magnetotransport properties of perovskite manganite / N.T.Dang, V.S. Zakhvalinskii, D.P.Kozlenko, [et al.] // The European Physical Journal Plus, - 2018. v.133, - p. 296.
40. 57. Dang, N.T. Revealing the formation mechanism and effect of pressure on the magnetic order of multiferroic BiMn_2O_5 through neutron powder diffraction / N.T.Dang, D.P.Kozlenko, S.E.Kichanov, [et al.] // Journal of Electronic Materials, - 2017. v.46, -p.3373-3380.
41. 6. De Luca, G.M. Ferromagnetism and ferroelectricity in epitaxial BiMnO_3 ultra-thin films / G.M.De Luca, D.Preziosi, F.Chiarella, [et al.] // Applied Physics Letters, - 2013. v.103, 6, -p.062902.
42. 93. Dryzek, E. Reverse transformation of deformation-induced martensite in austenitic stainless steel studied by positron annihilation / E.Dryzek, M.Sarneek, M.Wróbel // Journal of Materials Science, -2014. v.49, -p.8499-8458.
43. 41. Dyakonov, V. Szymczak Structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) / V.Dyakonov, F.Bukhanko, V.Kamenev, [et al.] // Physical Review B, -2006. v.74, -p.024418.
44. 1. Fang, H. Nature of ferroelectric-paraelectric phase transition and origin of negative thermal expansion in PbTiO_3 / H.Fang, Y.Wang, S.Shang, Z.-K.Liu // Physical Review B, -2015. v.91, -p.024104.
45. 42. Fritsch, V. Metal-to-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ / V.Fritsch, J.Hemberger, M.Brandt, [et al.] // Physical Review B, -2001. v.64, -p.045113.
46. 40. Gend, T. Electronic structure of the perovskite oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / T.Gend, N.Zhang // Physics Letters A, -2006. v.351, -p.314-318.

47. 127. Ghosh, V.J. Identifying open-volume defects in doped and undoped perovskite-type LaCoO_3 , PbTiO_3 , and BaTiO_3 / V.J.Ghosh, N.Bent, F.Thomas // *Physical Review B*, - 2000. v.61, 1, - p.207-212.
48. 34. Hashimov, R.F. Electronic structure and density of states in hexagonal BaMnO_3 / R.F.Hashimov, N.A.Ismayilova, F.A.Mikailzade, [et al.] // *Modern Physics Letters B*, -2018. v.32, 17, -p.1850186.
49. 31. Hashimov, R.F. First-principles calculations of the electronic spectrum and the density of states of the LaMnO_3 crystal / R.F.Hashimov // *Advanced Physical Research*, -2021. v.3, 1, -p.35-38.
50. 103. Hashimov, R.F. Structural analysis of $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ by X-ray diffraction, Condensed Matter Research at the IBR-2 International Conference, - Dubna, - 25-29 April, - 2022. - p.113.
51. 33. Hildrum, R. Electric and catalytic properties of doped LaMnO_3 / R.Hildrum, S.Aasland, O.Johannesen // *Solid State Ionics*, -1993. v.66, -p.207-218.
52. 98. Horodek, P. Application of positron beam for the long range effect studies in proton implanted iron / P.Horodek, M.Kulik // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, -2019. v.443, -p.84-89.
53. 94. Horodek, P. Positron annihilation study of defects induced by various cutting methods in stainless steel grade 304 / P.Horodek, J.Dryzek, M.Wróbel // *Tribology Letters*, 45, P.341-347, 2012.
54. 87. Huseynov, E.M. Dielectric loss of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) as a function of frequency and temperature / E.M.Huseynov // *Solid State Sciences*, -2018. v.84, -p.44-50.
55. 88. Huseynov, E. Effect of neutron flux on the frequency dependencies of electrical conductivity of silicon nanoparticles / E.Huseynov, A.Garibli // *Revista mexicana de fisica*, -2016. v.62, -p.299-303.
56. 83. Huseynov, E. Effect of neutron flux, temperature and frequency on the permittivity of nanocrystalline silica / E.Huseynov, A.Garibov, R.Mehdiyeva // *International Journal of Modern Physics B*, -2014. v.28, -p.1450213.

57. 74. Huseynov, E.M. Thermal parameters investigation of neutron-irradiated nanocrystalline silicon carbide (3C-SiC) using DTA, TGA and DTG methods / E.M.Huseynov, T.G.Naghiyev, U.S.Aliyeva // *Physica B: Condensed Matter*, -2020. v.577, -p.411788.
58. 90. Huseynov, E. Temperature and frequency dependence of electric conductivity in nano-grained SiO₂ exposed to neutron irradiation / E.Huseynov, A.Garibov, R.Mehdiyeva // *Physica B: Condensed Matter*, -2014. v.450, -p.77-83.
59. 16. Jabarov, S.H. Crystal structure and vibrational spectra of hexagonal manganites YMnO₃ and LuMnO₃ under high pressure / S.H.Jabarov, N.T.Dang, S.E.Kichanov, [et al.] // *Materials Research Express*, -2019. v.6, 8, -p.086110.
60. 120. Jabarov, S.H. Dielectric and electrical properties of La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃ and La_{0.97}Ba_{0.03}MnO₃ perovskites / S.H.Jabarov, A.Kh.Nabiyeva, E.M.Huseynov, [et al.] // *Journal of Porous Materials*, - 2024. v.31, -p.1135-1141.
61. 119. Jabarov, S.H. Dielectric and electrical properties of the La_{0.73}Ba_{0.27}MnO₃ compound at high temperatures / S.H.Jabarov, A.Kh.Nabiyeva, A.V.Trukhanov, [et al.] // *SOCAR Proceedings*, - 2023. v.4, - p.171-175.
62. 37. Jabarov, S.H. Structural, vibrational, and dielectric properties of CuInZnSe₃ chalcogenide compound / S.H.Jabarov, S.I.Ibrahimova, F.V.Hajiyeva, [et al.] // *Arabian Journal for Science and Engineering*, -2022. v.47, 6, -p.7817-7823.
63. 137. Jabarov, S.H. Study defects formation mechanism in La_{1-x}Ba_xMnO₃ perovskite manganite by positron annihilation lifetime and Doppler broadening spectroscopy / S.H.Jabarov, A.Kh.Nabiyeva, S.F.Samadov, [et al.] // *Solid State Ionics*, - 2024. v.414, - p.116640.
64. 111. Jabarov, S.H. Thermal properties of La_xBa_{1-x}MnO₃ compounds at high temperatures / S.H.Jabarov, A.Kh.Nabiyeva, S.V.Trukhanov, [et al.] // *New Materials, Compounds and Applications*, - 2023. v.7, 3, - p.149-155.
65. 82. Jahangirli, Z.A. Electronic properties of magnetic semiconductor compounds TlFeS₂ and TlFeSe₂ / Z.A.Jahangirli, R.G.Veliyev, Z.I.Badalova, [et al.] // *Physics of Wave Phenomena*, -2023. v.31, -p.84-91.

66. 109. Jangade, P. Structural characterization of Lead Titanate (PbTiO_3) sample using Fullprof / P.Jangade, P.R.Arjunwadkar, M.A.Nagarbawadi // IOSR Journal of Applied Physics, - 2016. v.8, - p.57-60.
67. 95. Jiang, J. Microstructural evolution of RPV steels under proton and ion irradiation studied by positron annihilation spectroscopy / J.Jiang, Y.C.Wu, X.B.Liu, [et al.] // Journal of Nuclear Materials, -2015. v.458, -p.326-334.
68. 96. Kansy. J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra / J.Kansy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, -1996. v.374, -p.235-244.
69. 128. Klym, H. Positron annihilation lifetime spectroscopy insight on free volume conversion of nanostructured MgAl_2O_4 ceramics / H.Klym, I.Karbovnyk, S.Piskunov, A.I.Popov // Nanomaterials, - 2021. v.11, - p.3373.
70. 28. Koriba, I. Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO_3 phases: Theoretical investigations / I.Koriba, B.Lagoun, A.Guibadj, [et al.] // Computational Condensed Matter, -2021. v.29, -p.e00592.
71. 4. Kozlenko, D.P. Antipolar phase in multiferroic BiFeO_3 at high pressure / D.P.Kozlenko, A.A.Belik, A.V.Belushkin, [et al.] // Physical Review B, -2011. v.84, -p.094108.
72. 59. Kozlenko, D.P. Competing magnetic and structural states in multiferroic BiMn_2O_5 at high pressure / D.P.Kozlenko, N.T.Dang, S.E.Kichanov, [et al.] // Physical Review B, -2015. v.92, -p.134409.
73. 3. Kozlenko, D.P. Competition between ferromagnetic and antiferromagnetic ground states in multiferroic BiMnO_3 at high pressures / D.P.Kozlenko, A.A.Belik, S.E.Kichanov, [et al.] // Physical Review B, -2010. v.82, -p.014401.
74. 17. Kozlenko, D.P. Structural polymorphism in multiferroic BiMnO_3 at high pressures and temperatures / D.P.Kozlenko, N.T.Dang, S.H.Jabarov, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, -2014. v.585, -p.741-747.

75. 23. Kozlenko, D.P. Structural and magnetic phase transitions in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ at high pressures / D.P.Kozlenko, T.A.Chan, S.E.Kichanov, [et al.] // JETP Letters, - 2010. v.92, -p.590-594.
76. 5. Kozlenko, D.P. The structural, magnetic and vibrational properties of Ti-doped BaMnO_3 / D.P.Kozlenko, N.T.Dang, T.L.Phan, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, -2017. v.695, -p.2539-2548.
77. 12. Krivovichev, S.V. Minerals with antiperovskite structure: a review / S.V.Krivovichev // Zeitschrift für Kristallographie, -2009. v.223, -p.109-113.
78. 52. Laiho, R. Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ under magnetic resonance of Mn ions / R.Laiho, E.Lahderanta, L.S.Vlasenko, [et al.] // Физика твердого тела, -2001. т.43, -с.471-473.
79. 18. Liu, X. X-ray powder diffraction study of CaTiO_3 perovskite at high temperature / X.Liu, R.C.Liebermann // Physics and Chemistry of Minerals, -1993. v.20, -p.171-175.
80. 2. Liu, Z.K. Nature of ferroelectric – paraelectric transition / Z.K.Liu, Z.G.Mei, Y.Wang, S.L.Shang // Philosophical Magazine Letters, -2012. v.92, -p.399-407.
81. 38. Li, H. Antiferromagnetic semiconductors BaMnO_3 hexagonal perovskite with a direct bandgap / H.Li, B.Guo, D.Xu, [et al.] Inorganic Chemistry, -2024. v.63, 15, - p.6813-6821.
82. 112. Li, Y.Q. Oxidation behavior of boron carbide powder / Y.Q.Li, T.Qiu // Materials Science and Engineering: A, - 2007. v.444, - p.184-191.
83. 124. Luu, A.T. Multi-wall carbon nanotubes investigated by positron annihilation techniques and microscopies for further production handling / A.T.Luu, Zs.Kajcsos, N.D.Thanh, [et al.] // Physica Status Solidi C, - 2009. v.6, 11, - p.2578-2581.
84. 84. Madatov, R.S. Preparation of n-Si-p-GaSe heterojunctions based on an amorphous GaSe layer without impurities and study of their electrical properties / R.S.Madatov, A.S.Alekperov, F.N.Nurmammadova, [et al.] // East European Journal of Physics, -2024. v.1, -p.322-326.
85. 14. Ma, Q. Anisotropy in morphology and crystal structure of BaTiO_3 nanoblocks / Q.Ma, K.Kato // Materials & Design, -2016. v.107, -p.378-385.

86. 36. Markiewicz, E. Impedance spectroscopy studies of SrMnO₃, BaMnO₃ and Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ ceramics / E.Markiewicz, R.Bujakiewicz-Koronska, A.Budziak, [et al.] // Phase Transitions, -2014. v.87, -p.1060-1072.
87. 48. Martin, C. Magnetic phase diagrams of La_{1-x}A_xMnO₃ manganites (L = Pr,Sm; A = Ca,Sr) / C.Martin, A.Maignan, M.Hervieu, [et al.] // Physical Review B, -1999. v.60, -p.12191-12199.
88. 56. Mehdiyeva, R.Z. Dielectric and ferroelectric properties of K₂Pb₄Nb₁₀O₃₀ – Na₂Pb₄Nb₁₀O₃₀ – K₆W₄Nb₆O₃₀ across morphotropic phase region / R.Z.Mehdiyeva, A.I.Mammadov, S.H.Jabarov, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, -2015. v.645, -p.496-503.
89. 55. Mehdiyeva, R.Z. Preparation, structure analysis and dielectric characteristics of the novel ferroelectric ceramics (1-x) Sr_{3.35}Ba_{1.65}Nb₁₀O₃₀ (SBN) – (x) Ba₄Na₂Nb₁₀O₃₀ (BNN) with potassium tungsten - bronze structure / R.Z.Mehdiyeva, A.I.Mammadov, R.E.Huseynov, [et al.] Journal of Alloys and Compounds, -2017. v.711, -p.169-183.
90. 92. Meshkov, I. High perveance electron gun for the electron cooling system / I.Meshkov, Y.Korotaev, A.Sidorin, [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, -2000. v.441, 1-2, -p.92-95.
91. 91. Meshkov, I.N. The particle dynamics in the electron cooling system based on the modified betatron / I.N.Meshkov, A.O.Sidorin, A.V.Smirnov, [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, -2000. v.441, 1-2, -p.267-270.
92. 81. Mikailzade, F. Phase transitions and magnetoelectricity in Fe implanted TlInS₂ and TlGaSe₂ ferroelectric crystals / F.Mikailzade, M.Maksutoglu, R.I.Khaibullin, T.G.Mammadov // Ferroelectrics, -2023. v.614, -p.119-126.
93. 76. Mirzayev, M.N. Calculation of the thermal parameters of boron silicide by differential scanning calorimetry / M.N.Mirzayev, R.N.Mehdiyeva, Kh.F.Mammadov, [et al.] // Physics of Particles and Nuclei Letters, -2015. v.15, -p.673-677.

94. 114. Mirzayev, M.N. Heat transfer of hexagonal boron nitride (h-BN) compound up to 1 MeV neutron energy: Kinetics of the release of wigner energy / M.N.Mirzayev // Radiation Physics and Chemistry, - 2021. v.180, -p.109244.
95. 99. Mirzayev, M.N. Investigating the impact of gamma irradiation and temperature on vacancy formation and recombination in ZrB₂ ceramics using positron annihilation spectroscopy / M.N.Mirzayev, S.F.Samadov, N.V.M.Trung, [et al.] // Journal of Nuclear Materials, -2024. v.599, -p.155242.
96. 115. Mirzayev, M.N. Thermophysical behavior of nano boron trioxide under high intense electron beam irradiation / M.N.Mirzayev, E.Popov, E.Demir, [et al.] // Advanced Physical Research, - 2019. v.1, - p.63-69.
97. 107. Nabiyeva, A.Kh. First principles study of electron structure of La_xBa_{1-x}MnO₃ crystals / A.Kh.Nabiyeva, S.H.Jabarov, N.A.Ismayilova, H.J.Huseynov // Ferroelectrics Letters, - 2024. v.51, - p.9-13.
98. 102. Nabiyeva, A.Kh. XRD and SEM analyses of structural properties of La_xBa_{1-x}MnO₃ solid solutions / A.Kh.Nabiyeva, S.H.Jabarov, S.V.Trukhanov, [et al.] // International Journal of Modern Physics B, -2024. v.38, -p.2450327.
99. 110. Nabiyeva, A.X. Thermal properties the La_{0.73}Ba_{0.27}MnO₃ at high temperature, International Conference “Condensed Matter Research at the IBR-2”, - Dubna, Russia, - 25-29 April, - 2022, - p.188.
100. 136. Negas, T. Phase equilibria and structural relations in the system BaMnO_{3-x} / T.Negas, R.S.Roth // Journal of Solid State Chemistry, - 1971. v.3, - p.323-339.
101. 44. Pal, P. Near Fermi level electronic structure of Pr_{1-x}Sr_xMnO₃: photoemission study / P.Pal, M.K.Dalai, R.Kundu, [et al.] // Physical Review B, -2007. v.76, - p.195120.
102. 47. Pal, P. Valence band electronic structure of Pr_{1-x}Sr_xMnO₃ from photoemission studies / P.Pal, M.K.Dalai, B.R.Sekhar, [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter, -2005. v.17, 2993-2999.
103. 126. Pansara, P.R. Defect structure transformation during substitution in quadruple perovskite CaCu_{3-x}Ti_{4-x}Fe_{2x}O₁₂ studied by positron annihilation

- spectroscopy / P.R.Pansara, U.M.Meshiya, A.R.Makadiya, [et al.] // *Ceramics International*, - 2019. v.45, 15, -p.18599-18603.
104. 106. Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P.Perdew, A.Zunger // *Physical Review B*, - 1981. v.23, -p.5048.
105. 50. Polla Mattiot, F., Giunta, G., Selvaggi, A. Electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ // 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum, -Lucerne, Switzerland, -1994. v.1, -p.1-10.
106. 46. Pickett, W.E. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system / W.E.Pickett, D.J.Singh // *Physical Review B*, -1996. v.53, p.1146-1160.
107. 113. Popescu, C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions A variant on the Ozawa-Flynn-Wall method / C.Popescu // *Thermochimica Acta*, - 1996. v.285, -p.309-323.
108. 139. Popov, E.P. Analyzing point defect polarization in tungsten and tungsten carbide under high gamma irradiation for radiation shielding applications / E.P.Popov, A.A.Donkov, N.V.M.Trung, [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, - 2024. v.124, - p.106850.
109. 138. Popov, E.P. Defect formation analysis in gamma-irradiated titanium nitride nanocrystals: predictions from positron annihilation studies / E.P.Popov, A.S.Abiyev, S.F.Samadov, [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*, - 2024. v.26, - p.156.
110. 78. Popov, E.P. Kinetics of thermo heterogeneous process under non-isothermal terms on the titanium carbide: a study on the different irradiation conditions / E.P.Popov, O.A.Aliyev, E.Demir, [et al.] *Advanced Physical Research*, -2022. v.4, - p.81-86.
111. 116. Ramazanov, M.A. Copper and copper oxide nanoparticles in polypropylene matrix: synthesis, characterization, and dielectric properties / M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // *Composite Interfaces*, - 2020. v.27, - p.1047-1060.

112. 29. Rivero, P. Electronic, structural, and magnetic properties of LaMnO_3 phase transition at high temperature / P.Rivero, V.Meunier, W.Shelton // *Physical Review B*, -2016. v.93, -p.024111.
113. 45. Saitoh, T. Electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy / T.Saitoh, A.E.Bocquet, T.Mizokawa, [et al.] *Physical Review B*, -1995. 51, -p.13942-13951.
114. 118. Samadov, S.F. Dielectric and electrical properties of near-surface layers of TlInS_2 crystals under the proton irradiation / S.F.Samadov, O.A.Samedov, O.Z.Alekperov, [et al.] *International Journal of Modern Physics B*, - 2019. v.33, - p.1950320.
115. 140. Samadov, S.F. Investigating the impact of gamma irradiation and temperature on vacancy formation and recombination in ZrB_2 ceramics using positron annihilation spectroscopy / S.F.Samadov, N.V.M.Trung, A.A.Donkov, [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*, - 2024. v.599. - p.155242.
116. 43. Satpathy, S. Electronic structure of the perovskite oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ / S.Satpathy, Z.S.Popovic, F.R.Vukajlovic // *Physical Review Letters*, -1996. v.76, - p.960.
117. 71. Schick, C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers / C.Schick // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, -2009. v.395, - p.1589-1611.
118. 80. Soraya, M.M. Structural and thermal characteristics of $\text{Ge}_{30-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{10}\text{Se}_{60}$ ($0 \leq x \leq 20$) glasses for electronic devices / M.M.Soraya, F.Abdel-Wahab, A.A.Elamin, [et al.] *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, -2023. v.148, - p.5927-5942.
119. 131. Sundar, C.S. Positron annihilation spectroscopy in materials science / C.S.Sundar // *Bulletin of Materials Science*, - 1994. v.17, - p.1215-1232.
120. 60. Szeremeta, A.Z. Electrical properties of epoxy-glue/ $(\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}\text{-BiMn}_2\text{O}_5)$ composite / A.Z.Szeremeta, A.Molak, S.Pawlus, [et al.] // *Journal of Composite materials*, -2017. v.52, -p.1305-1315.

121. 21. Tran, T.A. High pressure effects on ferroelectric tetragonal phase in $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 1\%$) / T.A.Tran, T.K.C.Tran, L.V.T.Nguyen, [et al.] // Modern Physics Letters B, -2024. v.38, 01, -p.2350206.
122. 30. Tiwari, P. Structural and magnetic properties of LaMnO_3 nanoparticles with varying La concentration / P.Tiwari, Ch.Rath // AIP Conference Proceedings, -2017. v.1832, -p.050099.
123. 132. Triantou, K. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy in the study of defects in materials / K.Triantou, K.Mergia, I.E.Stamatelatos // HNPS Advances in Nuclear Physics, - 2019. v.24, - p.235-238.
124. 8. Trukhanov, S.V. Magnetotransport properties and phase separation in iron substituted lanthanum-calcium manganite / S.V.Trukhanov, A.V.Trukhanov, N.T.Dang, [et al.] // Materials Research Express, -2018. v.5, 8, -p.086108.
125. 51. Udeshi, B. Electrical behavior and structure – property correlations in $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ceramics / B.Udeshi, H.Boricha, B.Rajyaguru, [et al.] // Ceramics International, -2024. v.45, -p.1098-1109.
126. 49. Van Roosmalen, J.A.M. Electrical conductivity in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ / J.A.M.van Roosmalen, J.P.P.Huijsmans, L.Plomp // Solid State Ionics, -1993. v.66, -p.279-284.
127. 72. Varotsos, P.A. Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties, 470 / P.A.Varotsos, K.D.Alexopoulos. -North-Holland Physics Publishing, Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, -1986, -p.88.
128. 32. Wang, Ch. Band gap engineering of SrTiO_3 for water splitting under visible light irradiation / Ch.Wang, H.Qiu, T.Inoue, Q.Yao // International Journal of Hydrogen Energy, -2014. v.39, 24, -p.12507-12514.
129. 66. Young, R.A. The Rietveld Method / R.A.Young. – Oxford: Oxford University Press, - 1993. - 298 p.
130. 133. Yuyanga, H. Positron annihilation studies on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganites / H.Yuyanga, M.Yan, H.Wenhua, [et al.] // Defect and Diffusion Forum, - 2017. v.373, - p.201-204.

131. 58. Zhao, H. Hydrothermal synthesis and electrical properties of $\text{LaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ / H.Zhao, S.Gao, Y.Li, [et al.] // Journal of Materials Chemistry, -2003. v.13, -p.852-856.
132. 134. Zhu, H. Positron annihilation Doppler broadening spectroscopy study on Fe-ion irradiated NHS steel / H.Zhu, Z.Wang, X.Gao, [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, - 2015. v.344, - p.5-10.
133. 130. Zaleski, R. Principles of positron porosimetry / R.Zaleski // Nukleonika, - 2015. v.60, 4, - p.795-800.
134. 39. Zanolli, Z. Graphene-multiferroic interfaces for spintronics applications / Z.Zanolli // Scientific Reports, -2016. v.6, -p.31346.
135. 73. Zielenkiewicz, W. Theory of calorimetry, 198 / W.Zielenkiewicz, E.Margas. -Kluwer Academic Publishers: United States of America, -2004, -p.20.
136. 97. <http://flerovlab.jinr.ru/>
137. 67. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
138. 68. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d3/software>
139. 35. <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-1016852/#electronic-structure>
140. 10. <https://www.perovskite-info.com/>