

**T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ACrO₄ (Sr, Ba, Ca ve BAZI NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ)
BİLEŞİKLERİN YAPISAL, MEKANİK, MANYETİK VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

**Mehmet Maruf ÇEVİK
(173115004)**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüsnü KOÇ

**Ekim- 2019
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet Maruf ÇEVİK tarafından hazırlanan “ACrO₄ (Sr, Ba, Ca ve bazı nadir toprak elementleri) bileşiklerin yapısal, mekanik, manyetik ve elektronik özelliklerinin ab-initio yöntemi ile incelenmesi” adlı tez çalışması 23/10/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mustafa OKUMUŞ

Danışman

Doç. Dr. Hüsnü KOÇ

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Veysel ÇELİK

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖN SÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan tez danışmanım değerli hocam Doç. Dr. Hüsnü KOÇ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana her konuda destek vererek sabır gösteren sevgili eşime, biricik kızıma ve oğluma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Bu tez çalışması Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM) katkılarıyla yapılmıştır.

Mehmet Maruf ÇEVİK
SİİRT-2019



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1. Temel teorik bilgiler	2
2.1.1. Kristal yapı	3
2.1.2. Örgü çeşitleri	6
2.1.3. Basit kristal yapılar	8
2.1.4. Hegzagonal Sıkı Paket yapı	8
2.2. Ters Örgü Vektörleri	9
2.3. Brillouin bölgesi ve indirgenemeyen Brillouin bölgesi	11
2.4. Brillouin bölgesinde özel \vec{k} -noktalarının belirlenmesi	13
2.5. $ACrO_4$ Bileşikleri İçin Kaynak Özetleri	14
3. MATERYAL VE METOT	22
3.1. Çok Parçacıklı Sistem	22
3.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı	22
3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)	23
3.3.1. Çok parçacıklı sistem ve Hohenberg-Kohn teoremleri	24
3.3.1.1. Teorem 1	24
3.3.1.2. Teorem 2	24
3.3.2. Kohn-Sham yaklaşımı	27
3.3.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	27
3.3.4. Genelleştirilmiş gradyan Yaklaşımı (GGA)	28
3.3.5. Spin polarize sistemler için LDA ve GGA	28
3.4. Bloch Elektronları ve Düzlem Dalga Yöntemi	29
3.5. Pseudo Potansiyel Metodu	30
3.6. İzdüşümsel birleştirilmiş dalga yöntemi (PAW)	31
3.7. Elastik Özellikler	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1. $ACrO_4$ (Ba, Ca, Sr, Pb ve bazı nadir toprak elementleri) Bileşiklerin Yapısal Özellikleri	38
4.2. $ACrO_4$ Bileşiklerinin Mekanik Özellikleri	41
4.2.1. $ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşiklerin mekanik özellikleri	42

4.2.2. $ACrO_4$ (A=bazı nadir toprak elementleri)	46
4.3. $ACrO_4$ Bileşiklerinin Manyetik	48
4.4. $ACrO_4$ Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri	49
4.4.1. $ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşiklerin elektronik özellikleri.....	50
4.4.2. $ACrO_4$ (A=bazı nadir toprak elementleri).....	54
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	63
6. KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ.....	73



TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Üç boyutta 14 örgü türü.....	8
Tablo 2.2. 3-boyutlu örgüler için ilkel vektörler.....	11
Tablo 2.3. 3-boyutlu ters örgüler için ilkel vektörler.....	11
Tablo 2.4. Farklı örgü simetrisi ve nokta grupları için bağımsız elastik sabitleri sayısı.....	34
Tablo 2.5. Tetragonal, ortorombik, ve monoklinik kristal yapıları için mekanik kararlılık kriterleri.....	35
Tablo 4.1. Zirkon tipi bileşiklerin deneysel atomik konumları.....	39
Tablo 4.2. Scheelit tipi bileşiklerin deneysel atomik konumları.....	40
Tablo 4.3. BaCrO ₄ bileşiğinin deneysel atomik konumları.....	40
Tablo 4.4. SrCrO ₄ bileşiğinin deneysel atomik konumları.....	40
Tablo 4.5. ACrO ₄ bileşikleri için hesaplanan yapısal örgü parametreleri.....	41
Tablo 4.6. ACrO ₄ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler.....	42
Tablo 4.7. ACrO ₄ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), G/B ve B/G oranları.....	44
Tablo 4.8. ACrO ₄ (A=Sr, Ba, ve Ca) bileşikleri için hesaplanan anizotropik faktörler.....	45
Tablo 4.9. ACrO ₄ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşikleri için hesaplanan ses hızları ve Debye sıcaklığı.....	45
Tablo 4.10. ACrO ₄ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (GPa).....	46
Tablo 4.11. ACrO ₄ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), G/B ve B/G oranları.....	47
Tablo 4.12. ACrO ₄ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan anizotropik faktörler.....	47
Tablo 4.13. ACrO ₄ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan ses hızları ve Debye sıcaklığı.....	48
Tablo 4.14. ACrO ₄ (A=Pr, Sm, Er, Tm ve Lu) bileşiklerin $\mu_B/f.u$ cinsinden hesaplanan toplam manyetik moment (TMM) ve atomik manyetik moment değerleri.....	49
Tablo 4.15. SrCrO ₄ , BaCrO ₄ ve CaCrO ₄ bileşiklerinin E_g değerleri.....	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. a) Zirkon yapı tipi ($I4_1/amd$), Scheelit yapı tipi ($I4_1/a$) ve Monazit yapı tipi ($P2_1/n$).....	2
Şekil 2.1. Kristal yapının sembolik gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Öteleme örgü vektörünün temsili gösterimi.....	5
Şekil 2.3. Wigner_Seitz hücresi.....	6
Şekil 2.4. İki boyutlu uzayda özel tip örgüler.....	6
Şekil 2.5. 7 kristal sistemine ait 14 farklı Kristal örgüsünün geometrisi.....	7
Şekil 2.6. Tek boyutlu doğrusal örgü ve buna ait Brillouin bölgesi.....	12
Şekil 2.7. İki boyutlu kare örgü ve buna ait Brillouin bölgesi.....	13
Şekil 4.1. a) $ACrO_4$ ($A=Pr, Sm, Eu, Tm, Yb$ ve Lu), b) $ACrO_4$ ($A=Ca, Er$), c) $BaCrO_4$ ve d) $SrCrO_4$ bileşiklerin kristal yapısı.....	40
Şekil 4.2. a) monoklinik ($P2_1/c$), b) ortorombik ($Pnma$), c) tetragonal-zirkon ($I4_1/amd$) ve d) tetragonal-scheelit ($I4_1/a$) yapıların birinci Brillouin bölgesi.....	51
Şekil 4.3. $SrCrO_4$ bileşiğinin enerji bandı.....	52
Şekil 4.4. $BaCrO_4$ bileşiğinin enerji bandı.....	52
Şekil 4.5. $SrCrO_4$ bileşiğinin enerji bandı.....	53
Şekil 4.6. $SrCrO_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	54
Şekil 4.6. $BaCrO_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	54
Şekil 4.8. $CaCrO_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	55
Şekil 4.9. $EuCrO_4$ bileşiğinin enerji bandı.....	55
Şekil 4.10. $YbCrO_4$ bileşiğinin enerji bandı.....	56
Şekil 4.11. $EuCrO_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	57
Şekil 4.12. $YbCrO_4$ bileşiğinin toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	57
Şekil 4.13. $PrCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı.....	58
Şekil 4.14. $SmCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı.....	58
Şekil 4.15. $PrCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı.....	59
Şekil 4.16. $TmCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı.....	59
Şekil 4.17. $LuCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı.....	59
Şekil 4.18. $PrCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	61
Şekil 4.19. $SmCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	61
Şekil 4.20. $ErCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	62
Şekil 4.21. $TmCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	62
Şekil 4.22. $LuCrO_4$ bileşiğinin spine bağlı toplam ve kısmi durum yoğunlukları.....	63

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
Ab-initio	: Temel prensip
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
DOS	: Durum Yoğunluğu (Density of States)
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
H-K	: Hohenberg-Khon
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
LSDA	: Yerel Spin Yoğunluğu Yaklaşımı
PAW	: İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga
PDOS	: Parçalı Durum Yoğunluğu
XC	: Değişim-Korelasyon
VASP	: Vienna Ab initio Simulation Package

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
A_B	: Bulk modülü elastik anizotropi yüzdesi
A_G	: Kayma modülü elastik anizotropi yüzdesi
A_i	: Elastik anizotropi
B	: Bulk Modülü
C_{ij}	: Elastik sabitleri
E	: Young Modülü
E_g	: Yasak Bant Aralığı
E_{cut}	: Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
G	: Kayma (Shear) modülü
H_a	: Hartree
θ_D	: Debye sıcaklığı
ν	:Poisson oranı
A''	: Evrensel elastik anizotropi yüzdesi

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ACrO₄(Sr, Ba, Ca ve BAZI NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ) BİLEŞİKLERİN YAPISAL, MEKANİK, MANYETİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Mehmet Maruf ÇEVİK

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Hüsnü KOÇ

2019, 73+x Sayfa

Bu çalışmada ACrO₄ (A=Sr, Ba, Ca ve bazı nadir toprak elementleri) bileşiklerin yapısal, mekanik, manyetik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisine (DFT) dayalı olarak hesaplanmıştır. Spin polarize genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) değişim korelasyon etkilerini modellemek için kullanılmıştır. Yapısal optimizasyon sonucunda elde edilen örgü parametreleri deneysel ve teorik değerler ile uyum içinde oldukları gözlenmiştir. Bulk modülü, kayma modülü, Young modülü, Poisson oranı, anizotropi faktörler, ses hızları, Debye sıcakları, toplam ve atomik manyetik momentler hesaplanmış ve yorumlanmıştır. ACrO₄ bileşiklerin elektronik bant yapıları ve bu bant yapılarına karşılık gelen toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplanmıştır. SrCrO₄, BaCrO₄, CaCrO₄ bileşikleri için indirek EuCrO₄, ve YbCrO₄ bileşikleri için direk olarak elde edilen E_g değerleri sırasıyla 2.70 eV, 2.79 eV, 2.08 eV, 2.26 eV ve 2.17 eV dir. PrCrO₄, SmCrO₄, ErCrO₄, EuCrO₄ ve LuCrO₄ bileşikleri spin up durumunda iletkenlerdir. Spin down için indirek olarak elde edilen E_g değerleri ise sırasıyla 2.65 eV, 2.61 eV, 2.43 eV, 2.52eV ve 2.50 eV dir.

Anahtar Kelimeler: elektronik yapı, mekanik özellikler, manyetik, yoğunluk fonksiyoneli teoris.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION WITH AB-INITIO METHOD OF STRUCTURAL, MECHANICAL, MAGNETIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ACrO₄(Sr, Ba, Ca AND SOME RARE EARTH ELEMENTS) COMPOUNDS

Mehmet Maruf ÇEVİK

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science
In Physics**

Supervisor : Assoc. Prof. Hüsnü KOÇ

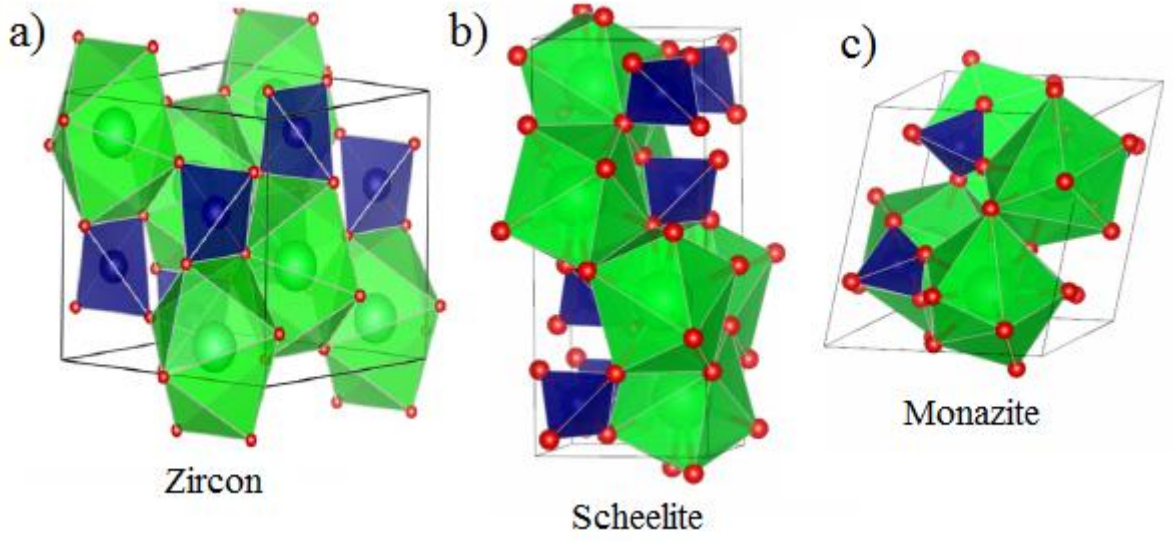
2019, 73+x Pages

The structural, mechanical, magnetic and electronic properties of ACrO₄ (A = Sr, Ba, Ca and some rare earth elements) have been calculated based on density functional theory (DFT). The spin polarized generalized gradient approximation (GGA) has been used for modeling exchange-correlation effects. It has been observed that the lattice parameters obtained as a result of structural optimization are in good agreement with experimental and theoretical values. Bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, anisotropy factors, sound velocities, Debye temperatures, total and atomic magnetic moments have been calculated and interpreted. The electronic band structures of ACrO₄ compounds and the total and partial density of states corresponding to these band structures have been calculated. The indirectly obtained E_g values for SrCrO₄, BaCrO₄, CaCrO₄, EuCrO₄ and PbCrO₄ compounds are 2.70 eV, 2.79 eV, 2.08 eV, 2.26 eV and 2.17 eV, respectively. PrCrO₄, SmCrO₄, ErCrO₄, ErCrO₄ and LuCrO₄ compounds are conductive in the case of spin up. The indirectly obtained E_g values for spin down are 2.65 eV, 2.61 eV, 2.43 eV, 2.52 eV and 2.50 eV, respectively.

Keywords: electronic structure, mechanical properties, optical properties, density functional theory.

1. GİRİŞ

Son yıllarda elektro-optik cihazlar, katı hal lazerleri, sintilatörler, mikrodalga uygulamaları, flüoresan lambalar, Li-iyon pilleri için negatif elektrotlar ve sintilasyon detektörleri gibi uygulamalarından dolayı ABO_4 (A=Ba, Ca, Sr, nadir toprak elementleri; B=W, Mo, Br, V, Cr, As) bileşikleri çok geniş çapta incelenmiştir. Metal iyonlarının doğasına ve iyonik yarıçaplarına dayalı olarak ABO_4 tipi bileşikler çok çeşitli yapıları içeren çok geniş bir yapı tipine (scheelite, zirkon, monazite, anhidrit, baryite, wolframite ve çeşitli silika analog yapı tiplerine) sahiptir. (Sczancoski ve ark., 2010., Achary ve ark., 2007). Bu yapılardan zirkon, scheelit ve monazit tipi yapılar aşağıdaki şekilde belirtildiği gibidir (Gleissner ve ark., 2016; Ray ve Maitra, 2015a). ABO_4 'ün kristal yapısı geniş olarak, A veya B katyonlarının iyonik yarıçaplarına ve / veya üç boyutta koordinasyon polihedra düzenlemesine bağlıdır. Bununla birlikte, ABO_4 bileşiklerinin çoğunun katyon topolojisi, rutil veya florit tipi düzenlemelerle yakından ilişkilidir. Özellikle anyon iyonlarından dolayı farklı yapı türlerine yol açan atomik yer değiştirmeler nedeniyle yüksek basınç ve / veya yüksek sıcaklık altında bu malzemelere son zamanlarda ilgi artmıştır. Bu koşullar altında gözlemlenen kristal yapıların çoğu meta-stabildir ve dolayısıyla ortam koşullarında muhafaza edilemez. ABO_4 bileşiğine ait $RCrO_4$ (R= nadir toprak iyonu) genel formülüne sahip nadir toprak kromatları uygulama alanlarından dolayı yoğun madde fiziğinde araştırmacılar arasında büyük ilgi görmüştür. Temel fizik bilimi söz konusu olduğunda bu malzemeler, 3d (Cr) ve 4f (nadir toprak iyonu) manyetik momentleri arasındaki manyetik etkileşimleri incelemek için çok iyi bir fırsat sunmaktadır. Kompleks uzun menzilli manyetik düzenlere neden olan bu malzemelerde çeşitli 3d–4f süper değişim yolları gözlemlenebilir. Oksijenin bir tetrahedral kuşağında Cr (yani Cr^{5+}) nin nadir bir valans durumunu içeriyor olması nedeniyle bu materyaller ayrıca ilginçtirler. Bu, bir yandan Cr 3d ve O 2p durumlarının melezleştirilmesi ile diğer yandan 3d durumların Coulomb korelasyonu arasında ilginç bir etkileşimin olduğu bir senaryoya yol açar. Uygulama açısından bakıldığında bu materyaller, 3d–4f manyetik etkileşimlere bağlı olduğuna inanılan dev manyetokalorik etkiler gösterdiği deneysel olarak da gözlemlenmiştir (Ray ve Maitra, 2015b).



Şekil 1: a) Zirkon yapı tipi ($I4_1/amd$), Scheelit yapı tipi ($I4_1/a$) ve Monazit yapı tipi ($P2_1/n$) (Ray ve Maitra, 2015b; Gleissner ve ark. 2016)

Son zamanlarda oldukça ilgi gören $ACrO_4$ bileşikleri uygulama alanlarındaki öneminden dolayı tez konusu olarak seçilmiştir. Tez çalışmamızda $ACrO_4$ ($A=Ba, Ca, Sr, Pb$ ve bazı nadir toprak elementleri) bileşiklerin yapısal, mekanik, manyetik ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisindeki ab-initio metod ile teorik olarak incelenmiştir. $ACrO_4$ bileşiklerin tüm bu özelliklerini hesaplamak için ab-initio kod olarak VASP paket programı kullanılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Temel ve teorik bilgiler

Bu bölümde kristal yapılar, ters örgü vektörleri, Brillouin bölgesi, indirgenmeyen brillouin bölgesi, brillouin bölgesinde özel k-noktaları ve kaynak özetleriyle ilgili kısaca bilgiler verilmiştir.

2.1.1. İkinci bölüm üçüncü derece başlık

Kristal halin araştırmaları çok eski zamanlara dayanmaktadır. Johannes Kepler kar tanelerinin neden hep altı tane köşeye sahip olduğunu, neden başka sayıdaki köşelere sahip olmadığı sorusu üzerinde yaptığı çalışmalar neticesinde kristal yapıların varlığını tespit etmiştir. Bu konuda yaptığı çalışmalarla kürelerin sıkı paketlenmesi sonucunda nasıl altı köşeli bir numune oluşturduğunu göstermeyi başarmıştır. Daha sonraları Next Robert Hooke ve Rene Just Haüy çok sayıdaki kristal yapıları açıklamak için sıkı paketlenmiş numuneleri kullandılar. Bu çalışmalar kristal yapı malzemeler ile ilgili matematiksel teorilerinin ileri atılmasına yol açarak kristal yapı malzemeler hakkında daha geniş ve kapsamlı çalışmalar yapılmasına olanak tanıdı (Aydoğan, 2011).

Bir katı büyük bir molekül oluşturmak için elektriksel kuvvetlerle birbirine bağlanmış atomların düzenli dizilimiyle oluşur. Atomların belirli bir periyodik düzen içinde bir araya gelerek oluşturdukları düzenin üç boyuttaki tekrarıyla oluşan yapılar genel olarak kristal denilmektedir. Kısaca kristal atomların üç boyutta düzenli periyodik dizilişidir.

Bir kristal yapıda ilk dikkat çeken özellik simetrisidir. Kristaller, sahip oldukları simetriye göre sınıflandırılır. Bir kristalin gerek dış görünüşünde gerekse iç yapısında açık bir simetri özelliği vardır. Bu nedenle atomları gelişi güzel dizdiklerinden dolayı gazlar kesinlikle kristal özellik göstermezler. Benzer olarak, sıvılar ve amorf yapılar da kristal özelliğe sahip olamazlar. Bu tür maddelerde atomlar birbirine çok yakın olsalar dahi boyutlarına göre uygun büyüklükte periyodiklik göstermezler (Koç, 2010).

Kristallerde gözlenen simetriklik, kristalleri amorf yapılara göre fiziksel olarak tamamen farklı kılmıştır. Kristallere uygulanan zor uygulanan doğrultuya göre değişirken, amorf yapılarda hangi doğrultuda uygulanırsa uygulansın hemen hemen aynı direnci gösterir. Belirli bir doğrultuya göre fiziksel özelliklerin farklı olması

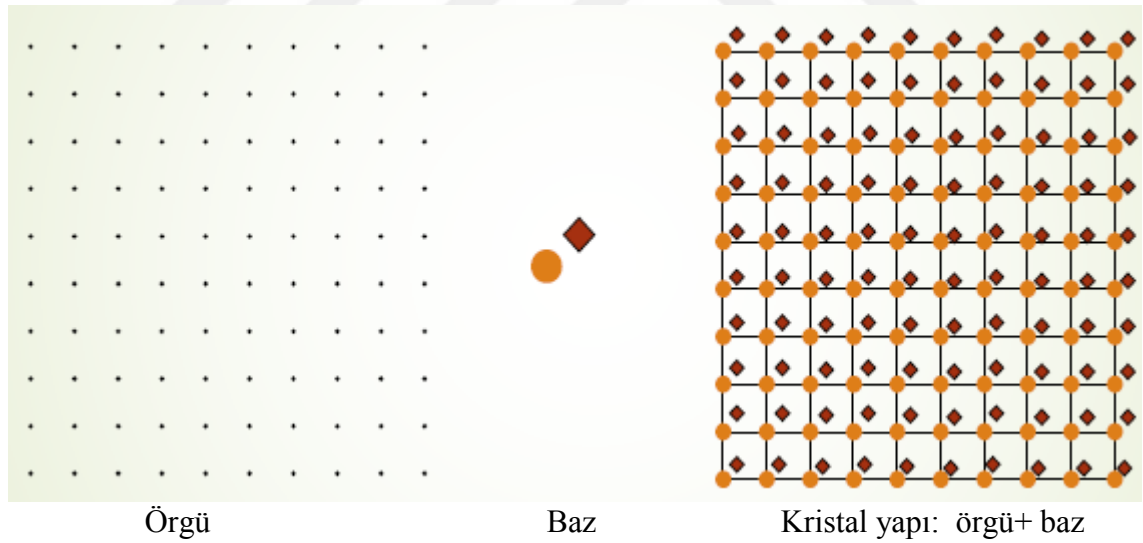
kristallerin anizotropik olmasındandır. Doğrultuya yönelme diyebileceğimiz bu özellik kristalin ilk oluşum aşamasında ortaya çıkar ve bu esnada bir dış zora uğramıyorsa veya içinde bulunduğu kabın şeklini almaya zorlanmıyorsa, iç atomik yapısına bağlı olacak şekilde bir dış görünümle oluşur. Bu dış şekil kristalin birçok özelliğinin belirlenmesinde kimlik niteliğindedir (Koç, 2010).

Kristaller, sahip oldukları simetri ile karakterize edilirler. Üç boyutlu bir kristalde bir örgü $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ gibi üç temel örgü vektörleri ile tanımlanabilir. Buna göre atomların dizilimi \vec{r} konumlu bir yerdeki atomdan incelendiğinde kristalin görünümü nasıl ise \vec{r}' konumlu bir yerde de aynı olur. Konum vektörü,

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \text{ şeklinde ifade edilir (Kan, 2016).} \quad (2.1)$$

n_1, n_2, n_3 her değeri alabilen rastgele seçilmiş tamsayılardır. 2.1 denklemde tanımlanan \vec{r}' kümesine örgü denir.

Şekil 2.1 de gösterildiği gibi kristal yapı sembolik olarak örgü + baz şeklinde yazılabilir.



Şekil 2.1. Kristal yapının sembolik gösterimi

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Her kristal örgü noktasına yerleştirilen bu temel birimler; yerleşme, ağırlık ve yönelme oranları açısından özdeşirler (Dikici, 2012). Örgünün düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu örgünün düğüm noktasında bulunan atomlar grubunun sürekli olarak tekrarlanması ile kristal oluşur.

Herhangi iki \vec{r}, \vec{r}' noktalarından incelendiğinde, atomların dizilimi aynı olacak şekilde $\{n_1, n_2, n_3\}$ tamsayı üçlüsü bulunabiliyorsa $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vektörlerine ilkel öteleme vektörleri denilmektedir. Bu ifadeye göre, kristalin yapı taşı olabilecek en küçük hücre ilkel öteleme vektörleriyle oluşturulabilir (Kan, 2016; Kittel, 1986; 1996). Öteleme kristallerde bulunan önemli özelliklerdendir. Öteleme vektörü,

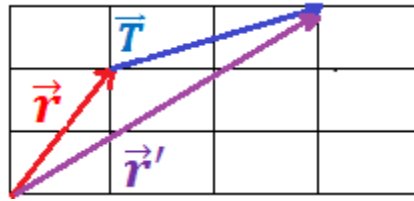
$$\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.2)$$

İlkel vektörlerin tam katları olacak şekilde kristal öteleme vektörü olarak ifade edilir. Bu ifade \vec{r}' yi \vec{r} ne bağlamada aktif rol oynar. Yani \vec{r}' konum vektörü;

$$\vec{r}' = \vec{r} + n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.3)$$

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad (2.4)$$

Şeklinde verilir. Şekil 2. 2 bu durumu göstermektedir (Kan, 2016).

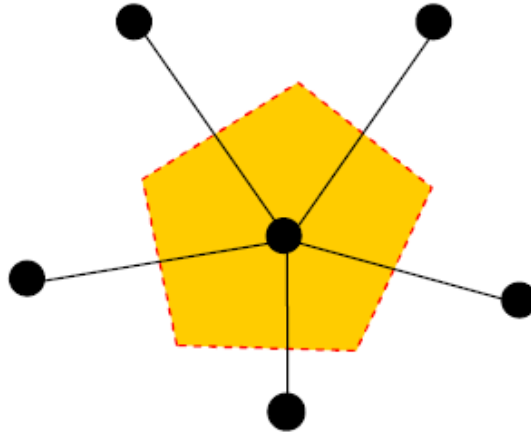


Şekil 2.2. öteleme vektörünün temsili gösterimi

Eksenleri $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ olan bir paralel kenar prizmanın hacmi, vektör analizinden bilindiği üzere,

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.5)$$

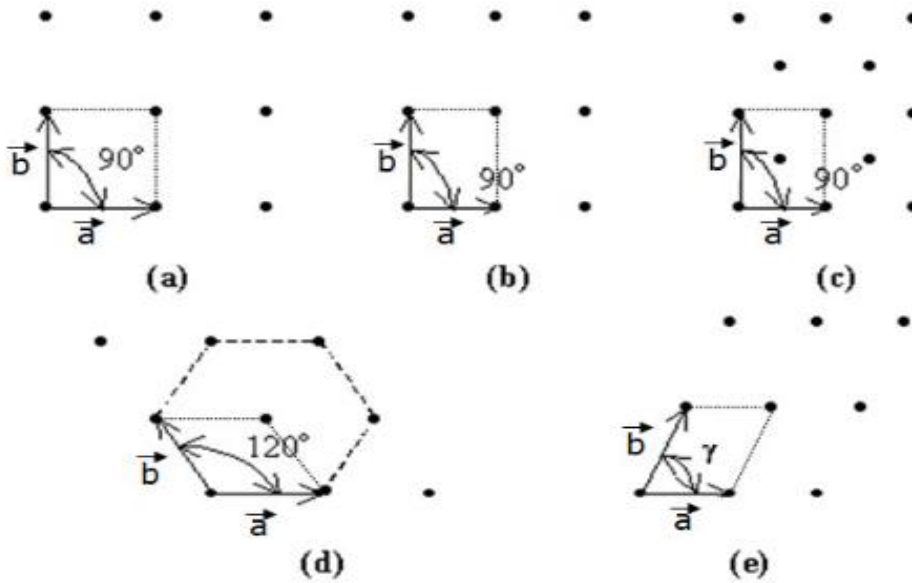
Şeklinde olur. Şekil 2.3 de gösterilen hücre Wigner-Seitz ilkel hücresidir ve ilkel hücre belirlemede kullanılır. Wigner-Seitz hücresinin çizimi bu şekilde yapılır. Verilen bir örgü noktasını bütün komşu örgü noktalarına birleştiren doğru parçaları çizilir. Bu doğru parçalarının orta noktalarından kendilerine dik doğru veya düzlemler çizilir. Bu şekilde kapatılan en küçük hacim Wigner-Seitz ilkel hücresidir. Elde edilen bu hücre ile bütün uzay doldurulabilir.



Şekil 2.3. Wigner_Seitz hücresi (Erdiven, 2009)

2.1.2. Örgü çeşitleri

Örgü öteleme vektörlerinin boyları ve aralarındaki θ açının değerinde bir sınırlama olmadığı müddetçe oluşturulabilecek örgü türü sayısı sonsuzdur. Genel olarak, belli sınırlamalar sonucunda elde edilen örgü türlerine Bravis örgüleri adı verilir. İki boyutta beş adet Bravis örgü türü vardır. Bu örgüler şekil 2. 4 teki gibidir.



Şekil 2.4. İki boyutlu özel tip örgütler (Dikici, 2012)

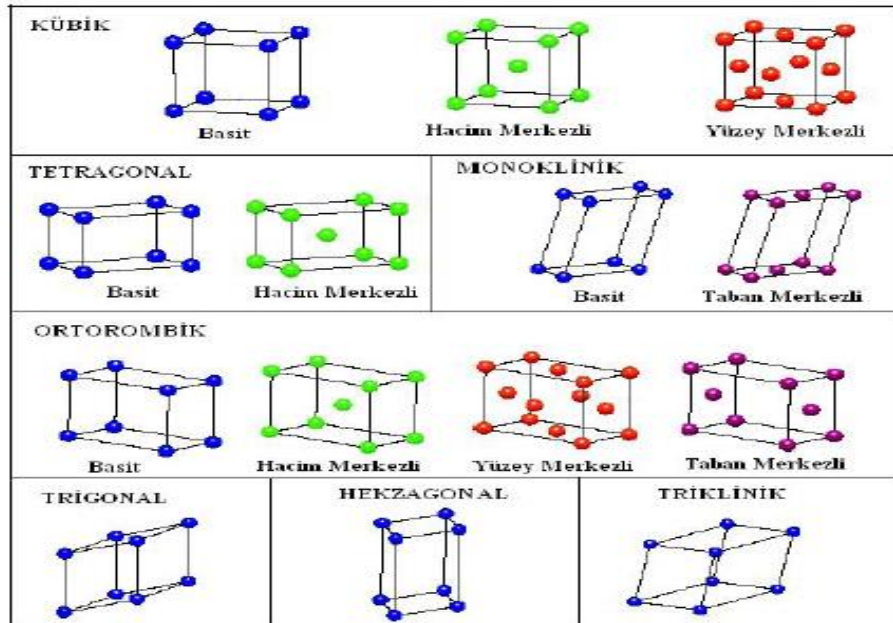
İki boyutlu örgü için, değişik dört sınırlama vardır ve bunların her biri özel bir örgü tipi olarak tanımlanır. Buna göre, iki boyutlu uzayda, biri eğik ve dördü özel olmak üzere toplam olarak beş farklı örgü tipi elde edilir. İki-boyut uzaydaki örgü türleri şekil 2. 3 'de gösterilmiştir. Bravis örgü, tek cins atomlu farklı tip örgüler için

genellikle kullanılır. İki-boyutlu Örgü için yapılan sınırlamalar ve bu sınırlamaların neticesinde elde edilen değişik örgüler:

- Kare örgü : $a = b$, $\theta = 90^\circ$ (örgü ayısı 1 adet)
 Hegzagonal örgü : $a = b$, $\theta = 120^\circ$ (örgü ayısı 1 adet)
 Diktörtgen örgü : $a \neq b$, $\theta = 90^\circ$ (örgü ayısı 1 adet)
 Merkezli diktörtgen örgü : $a \neq b$, $\theta = 90^\circ$ (örgü ayısı 1 adet)

Düzlemde düzgün beşgen birim kullanılarak kristal örgü kurulamaz. Örgü noktaları bir araya getirilerek beşgen çizilebilir. Fakat bu beşgenleri yan yana dizerek düzlem içindeki tüm alanı kapatmak imkansızdır (Dikici, 2012).

Hücresinin üç kenarının uzunluğu $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ve bunların arasındaki α, β, γ açıların hepsine birim hücrenin örgü parametreleri denir. Örgü parametrelerinin farklı ihtimalleri sonucu ortaya çıkan ve farklı geometrik şekillere sahip örgüler mevcuttur. Bu örgüler kübik, hegzagonal, rombohedral, tetragonal, triklinik, monoklinik, ortorombik olmak üzere yedi tane kristal sistemine ayrılır. Bu yedi kristal sisteminde 14 çeşit Bravis örgü vardır ve bunların geometrik şekli Şekil 2. 5 de verilmiştir. Tablo 2. 1 de yedi kristal sisteminde ifade edilen bu örgülerin birim hücre eksenlerinin ve açılarının değerleri verilmiştir (Koç, 2010).



Şekil 2.5. 7 kristal sistemine ait 14 farklı kristal örgüsünün geometrisi (Koç, 2010)

Tablo 2.1. Üç boyutta 14 örgü türü (Koç, 2010; Kittel, 1996)

Sistem	Örgü Sayısı	Birim Hücre Eksen ve Açılarının Özellikleri
Triklinik	1	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoklinik	2	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorombik	4	$\vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = \gamma$
Tetragonal	2	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Kübik	3	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = \vec{a}_3; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hegzagonal	1	$\vec{a}_1 = \vec{a}_2 \neq \vec{a}_3; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.1.3. Basit kristal yapılar

Basit kristal yapılar; Yüzey merkezli (fcc) ve cisim merkezli kübik (bcc) yapılar, sodyum klorür (NaCl) yapı, sezyum klorür (CsCl) yapı, çinko sülfür (ZnS) yapı, elmas yapı ve hegzagonal yoğun paket yapılardan oluşur.

2.1.3.1. Hegzagonal sıkı paket yapı

Kenarları eşit olan küreleri, aralarındaki boşlukları minimize etmenin iki yolu vardır. Bunlar yüzey merkezli kübik (fcc) yapı ve hegzagonal sıkı (hcp) yapıdır. Her iki yapıda sıkı paket yapıdadır. Düzlemde, her küre bir altı küreye değecek şekilde sıkı paket tabakası oluşturur. Oluşturulan bu sıkı paket tabakası, hcp örgü yapının taban düzlemi veya fcc örgü yapısının (111) düzlemi olur. Her küre tabandaki üç küreye değecek şekilde bu tabakanın üstüne ikinci bir tabaka yerleşir. Bunun üstüne de üçüncü tabaka iki değişik şekilde yerleşebilir. Bunlar;

a) Üçüncü tabakadaki eşkenarlı küreler, birinci tabakadaki kürelerin üzerine gelecek şekilde yerleşir ve hegzagonal sıkı paket (hcp) birim yapısını oluşturur. Hegzagonal sıkı paket yapı, hegzagonal ilkel hücreye sahiptir ve bazında iki atom bulunur (Koç, 2010; Dikici, 1993).

b) Üçüncü tabakadaki eşkenarlı küreler; ikinci tabaka kurulurken birinci tabakada boş kalan alanda olan birinci tabakadaki boşlukların üstüne gelecek şekilde yerleştirilir. Bunun sonunda yüzey merkezli kübik (fcc) yapı meydana gelir (Dikici, 2012).

2.2. Ters örgü vektörleri

Kristali ifade eden her birim hücredeki elektron yoğunluğu aynı olan $f(\vec{r})$ fonksiyonu, periyodikliğe bağlıdır ve aynı öteleme vektörleri ile kendini tekrar eder. $f(\vec{r})$ fonksiyonu,

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{T}(n_1, n_2, \dots)) \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir. \vec{T} öteleme vektörünü ifade eder. Bu şekilde ifade edilen periyodik fonksiyonlar, ters uzayda \vec{q} dalga vektörlü Fourier bileşenleri, periyodik $\Omega_{kristal}$ kristali için ; $N_{hücre} = N_1 \times N_2 \times \dots$ şeklinde hücrelerden oluşacak şekilde sıralandığında denklemler sadeleşir. Öyleyse; her bir bileşen Born-Vorn Karmen sınır şartını doğrulamalıdır (Kan, 2016; Çelik, 2010; Ünlü, 2008).

$$\exp(i\vec{q} \cdot N_1 \vec{a}_1) = \exp(i\vec{q} \cdot N_2 \vec{a}_2) \dots = 1 \quad (2.7)$$

Her \vec{a}_i ilkel vektörü \vec{q} için , $\vec{q} \cdot \vec{a}_i = 2\pi \frac{\text{tamsayı}}{N_i}$ 'i ile sınırlı vektörler elde edilir. $\Omega_{kristal}$ ile gösterilen kristal hacmi çok büyükse, son ifade sınır şartlarının seçiminden bağımsız olur (Kan, 2016; Deligöz, 2006).

Fourier dönüşüm denklemi;

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_{kristal}} \int_{\Omega_{kristal}} \vec{dr} f(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlanır ve öteleme vektörleri eklenerek aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned} f(\vec{q}) &= \frac{1}{\Omega_{kristal}} \sum_{n_1, n_2, \dots} \int_{\Omega_{hücre}} \vec{dr} f(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{T}(n_1, n_2, \dots))} \\ &= \frac{1}{N_{hücre}} \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{T}(n_1, n_2, \dots))} \frac{1}{\Omega_{hücre}} \int_{\Omega_{hücre}} \vec{dr} f(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Bütün $\vec{T}(n_1, n_2, \dots)$ öteleme vektörleri için orta sıradaki örgü noktalarının tamamı üzerinden alınan toplam $\vec{q} \cdot \vec{a}_i(n_1, n_2, \dots) = 2\pi x$ tam sayı dışındaki bütün \vec{q} lar için sıfır olur. Ters örgü vektörünü \vec{q} 'nün bu şartını doğrulayan Fourier bileşenleri

setini meydana getirir. İkel öteleme vektörleri (\vec{a}_i)'nin ters vektörleri (\vec{b}_i) olarak alındığından ($i=1, \dots, d$).

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.10)$$

denklemini doğrular. $f(\vec{r})$ 'nin sıfırdan farklı bir Fourier bileşeni $\vec{q} = \vec{G}$ sağlar. \vec{G} ters örgü uzayının örgü vektörüdür ve aşağıdaki gibi yazılabilir (Kan, 2016; Çelik, 2010; Deligöz, 2006; Ünlü, 2008).

$$\vec{G}_m = \sum_{j=1,2,3} m_j \vec{b}_j \quad (2.11)$$

$$\vec{G}_m(m_1, m_2, \dots) = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + \dots \quad (2.12)$$

Periyodik fonksiyon her bir \vec{G} vektörü için,

$$f(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{\text{hücre}}} \int_{\Omega_{\text{krystal}}} \vec{dr} f(\vec{r}) \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (2.13)$$

şeklinde yazılır. Aynı şekilde a_{ij} matrisinde bir kare matris $b_{ij} = (b_i)_j$ şeklinde tanımlanırsa ilkel vektörler birbirlerine aşağıdaki gibi bağlı olurlar.

$$b^T a = 2\pi l \rightarrow b = 2\pi (a^T)^{-1} \quad (2.14)$$

veya,

$$a = 2\pi (b^T)^{-1} \quad (2.15)$$

\vec{a}_i ve \vec{b}_i vektörleri arasında sık kullanılan bazı denklemler de mevcuttur. Bunlar $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ için;

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3) \quad (2.16)$$

Şeklinde ifade edilir. Elde edilen bu denklemde V_c ,

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.17)$$

şeklinde tanımlanan hacim ifadesidir. $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ vektörlerine ait bağıntılar ters örgünün temel yerdeğiştirme vektörleridir. Ters Örgünün hacmi ise; $V'_c = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)|$ şeklinde ifade edilir. Basit kübik örgünün ters örgüsü, bir kenarı $2\pi/a$ olan bir örgüdür. Yüzey merkezli (fcc) ve hacim merkezli (bcc) Kübik örgüler birbirinin ters örgüsüdür. 3-boyutlu basit kübik, basit hegzagonal, cisim ve yüzey merkezli kübik örgü yapıları için ilkel vektörler a uzunluğunda tablo 2.2.de verilmiştir.

Tablo 2.2. 3-boyutlu örgüler için ilkel vektörler

Vektörler	Basit kübik	Basit hegzagonal	fcc	bcc
\vec{a}_1	(1, 0, 0)	(1, 0, 0)	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(\frac{-1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
\vec{a}_2	(0,1,0)	$(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}, \frac{-1}{2}, \frac{1}{2})$
\vec{a}_3	(0,0,1)	$(0, 0, \frac{c}{a})$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{-1}{2})$

Tablo 2.2. deki üç boyutlu örgülerin her biri için ters örgülerin ilkel vektörleri, $2\pi/a$ birimi Tablo 2.3. teki gibi ifade edilmektedir (Koç, 2010).

Tablo 2.3. 3-boyutlu ters örgüler için ilkel vektörler

Vektörler	Basit kübik	Basit hegzagonal	fcc	bcc
\vec{a}_1	(1, 0, 0)	$(1, \frac{-1}{\sqrt{3}}, 0)$	(1, 1, -1)	(0, 1, 1)
\vec{a}_2	(0,1,0)	$(0, \frac{2}{\sqrt{3}}, 0)$	(1, -1, 1)	(1, 0, 1)
\vec{a}_3	(0,0,1)	$(0, 0, \frac{c}{a})$	(-1, 1, 1)	(1, 1, 0)

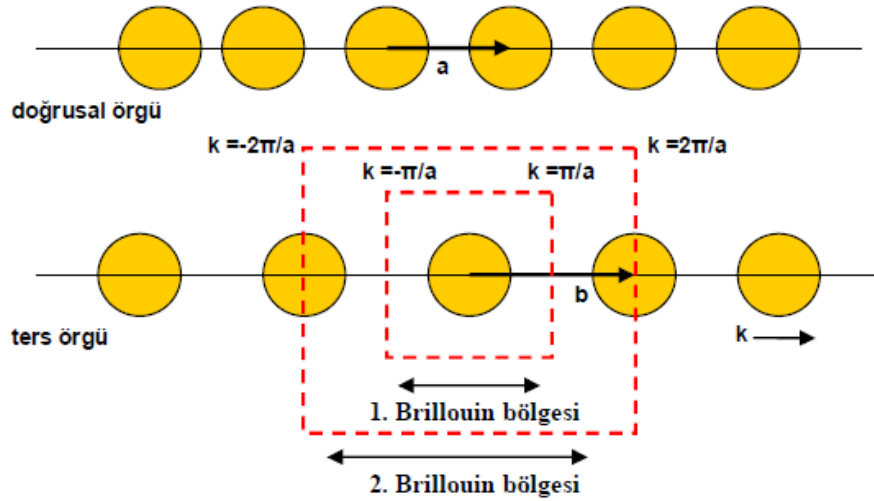
2.3. Brillouin bölgesi ve indirgenemeyen Brillouin bölgesi

Brillouin bölgesi ters örgüde bir Wigner_ Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır ve kırınım şartının geometrik bir yorumunu verir. Sadece bölge sınırlarında kırınım gerçekleşir. Bir kristale gönderilen elektromanyetik dalgalar kristal içerisinde yansımaya uğrar ve bu yansıyan dalgalar gelen dalgalar ile girişim deseni oluşturur. Oluşan bu girişim deseninden kristalin ters örgü vektörleri belirlenir. Yani ters örgü vektörü kristalin Fourier uzayındaki örgüsüdür. Dalga vektörleri her zaman Fourier uzayında çizilir. Bu nedenle Fourier uzayındaki her noktada dalganın özellikleri

tanımlanabilir. Bu durum kristalin periyodikliğinin bir sonucudur. Kristalin bant yapısı bu periyodikliğin bir sonucu olarak ortaya çıkar (Erdiven, 2009).

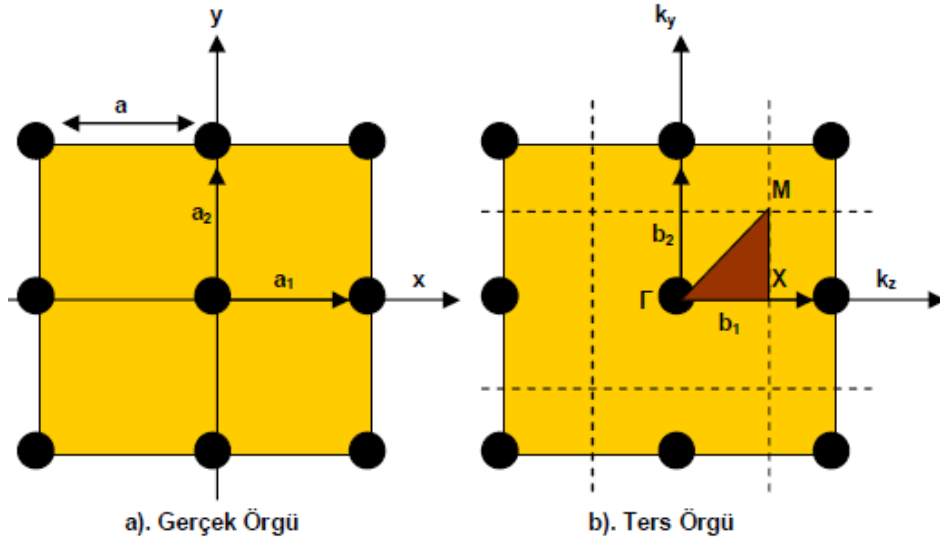
Kristallerde yansımaları veren tüm dalga vektörleri Brillouin bölgesi içerisinde olduğundan dolayı bant yapıların oluşturulmasında Brillouin bölgeleri önemlidir. Çünkü, bir Brillouin bölgesi ters örgüde Wigner_Seitz ilkel hücresi olarak tanımlanır. Bu hücre bir kristalin en küçük hacimli bölgesidir. Bu yüzden bu bölge içerisinde en küçük frekanslı bölge elde edilir ve bu bölgeye birinci Brillouin bölgesi denir. Daha sonraki bölge ikinci Brillouin bölgesinde olur. Bir hücreden diğer bir hücreye geçiş ters örgü vektörleri aracılığıyla sağlanır (Erdiven, 2009).

Şekil 2.6 da gösterdiği gibi ters örgüde baz vektörü \mathbf{b} olup boyu $\frac{2\pi}{a}$ 'ya eşittir. Sınırlar $k = \pm \frac{\pi}{a}$ dedir. Bu sınırlar 1. Brillouin bölgesini oluşturur. Bu durumda elektromanyetik dalga bağ yapma durumu üzerinde yoğunlaşır. Ancak 2. Brillouin bölgesinin sınırları dielektrik çubuklar üzerinden geçer. Birinci Brillouin bölgesi en küçük dereceli kip olan tek kutuplu temel kipi, ikinci Brillouin bölgesi çift kutuplu dipol kipini vermektedir. Üçüncü Brillouin bölgesinde dört kutuplu kip vb. (Erdiven, 2009).



Şekil 2.6. Tek boyutlu doğrusal örgü ve buna ait Brillouin bölgesi (Erdiven, 2009)

Yani; ters örgü, kristalin periyodikliğinin bir sonucudur. Periyodiklikten yararlanarak Brillouin bölgelerindeki bantlar ve bu bantlara bölgeler ölçeklendirilir.



Şekil 2.7. İki boyutlu kare örgü ve buna ait Brillouin bölgesi (Erdiven, 2009; Shen, 2006)

Şekil 2.7’de iki boyutlu kare örgü verilmektedir. (a)’da yapının gerçek uzaydaki a aralıklı kare örgüsü verilmektedir. Örgü vektörleri $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ ile gösterilmektedir. (b)’de ise $\frac{2\pi}{a}$ aralıklarıyla oluşturulmuş kare örgünün ters örgüsü verilmektedir. Ters örgünün eksen vektörleri \mathbf{b}_1 ve \mathbf{b}_2 ile gösterilmektedir. Noktalı çizgiler ters örgü vektörlerine dik açıortaydır. Bu çizgiler en yakın ters örgü noktalarıyla merkez noktasını (Γ noktası) birleştirmektedir. Bu çizgilerle kapatılmış bölge ilk Brillouin bölgesini içermektedir. Taralı bölge ise en küçük hacimli indirgenemez Brillouin bölgesini vermektedir. M ve X noktaları ise Brillouin bölgesinin kenarlarını göstermektedir (Erdiven, 2009).

2.4. Brillouin bölgesinde özel \vec{k} -noktalarının belirlenmesi

Kristallerde yapılan birçok hesaplamada, dalga vektörünün periyodik bir fonksiyonunun Brillouin bölgesi üzerinden integralini almak gerekir. Dalga vektörü fonksiyonunun her bir \vec{k} -noktasındaki değerini bilmek gerektiğinden bunu yapmak çok zordur. k -noktaları buldukları bölgeyi tanımlamak için kullanılır. Dolayısıyla ters örgüdeki k -noktaları ile karıştırılmamalıdır. Bu noktalar kullanılarak belli integraller alınır ve bu integraller \vec{k} -noktasının buldukları bölgeyi ifade eder. k -noktaları Brillouin bölgesinde (ters uzayda) çalışır. Kristallerde sayılamayacak kadar sonsuz sayıda elektron olduğundan, sonsuz sayıda da \vec{k} -noktası vardır. Ancak elektronik dalga fonksiyonunun değeri birbirlerine yakın k -noktalarında birbirlerine çok yakın olduğundan çok sayıda \vec{k} -noktasının yerine bir tek k -noktası için integralleri almak

yeterli olacaktır. Dolayısıyla hesaplamalarda tüm Brillouin bölgesi üzerinden integral almak yerine sınırlı sayıda \vec{k} -noktaları üzerinden integral almak yeterli olacaktır. Bunun için Brillouin bölgesinde bazı özel \vec{k} -noktaları seti oluşturmak gerekir. Oluşturulacak \vec{k} -noktaları seti indirgenemez Brillouin bölgesinde bulunur. Birinci Brillouin Bölgesi simetrilere göre yapıyı temsil eden birbirine eşdeğer bölgelerden biridir. Birinci Brillouin Bölgesinin tümünde hesap yapmak yerine indirgenemez Brillouin bölgesinde hesap yapmak daha doğru olur. Bu özel \vec{k} -noktaların üretimi için de çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Yılmaz, 2012). VASP paket programında bu yöntemlerden Monkhorst-Pack yöntemi kullanılmıştır.

2.5. ACrO₄ Bileşikleri İçin Kaynak Özetleri

Midya ve ark. (2014) zirkon tipi RCrO₄ (R: Ho, Gd, Lu) bileşiklerdeki 3d ve 4f spinlerin ferromanyetik ve antiferromanyetik etkileşimler arasındaki güçlü rekabet nedeniyle karmaşık manyetik özellikler ve geniş manyetik entropi değişimi sergilediklerini gözlemlediler. Entropi değişiminin ve soğutucu kapasitesinin maksimum değerlerinin GdCrO₄ için sırasıyla 28 Jkg⁻¹K⁻¹ ve 740 Jkg⁻¹K⁻¹, HoCrO₄ için ise sırasıyla 29 Jkg⁻¹K⁻¹ ve 550 Jkg⁻¹K⁻¹ olduğunu hesaplamışlardır. . GdCrO₄ bileşiği için manyetik entropi değişiminin ferromanyetik geçişin çok altındaki düşük sıcaklıklarda bile oldukça büyük olduğunu belirtmişlerdir.

Errandonea ve ark. (2014) direnç, Hall etkisi ve optik absorpsiyon ölçümlerini kullanarak Kurşun (II) kromatin (PbCrO₄) elektronik taşıma özelliklerine optik özelliklerini yüksek basınçta incelemişlerdir. Temel prensip yöntemiyle bant yapı hesaplamalarını da yapmışlardır. $E_g = 2.3$ eV' ye sahip bir doğrudan bant aralıklı yarı iletken olan PbCrO₄ bileşiğin basınç ile indükleme sonucunda yapısal geçişler ile ilişkili elektronik özelliklerinde değişikliklere uğradığını gözlemlediler. İkinci geçişe kadar PbCrO₄ bir donör seviyesine sahip bir n-tipi yarı iletken olarak davrandığını ve basınç ile sıkıştırma sonucunda donörler, taşıyıcı yoğunluğunun bir artışı ve ρ 'nun gözlenen azalışını ortaya çıkararak, derinden sıg seviyelere dönüşmekte olduğunu belirlediler. İkinci bir faz geçişinde (~ 15 GPa) E_g 'nin 1.2 eV' den küçük olduğunu ve bu aşamada öz dirençin basınçın muhtemelen donör seviyelerinin kendiliğinden dengelenmesi ve iyonlaşmış safsızlıklar ile elektronların saçılmasının artmasından kaynaklandığı için arttığını belirtmişlerdir. 20 GPa'da, E_g 0.8 eV değerine ulaştığını ve bu durumda PbCrO₄ dar aralıklı yarı iletken olarak davranış sergilediğini belirttiler. Elektronik bant

boşluğunun düşük basınç aralığında büyük bir değişimi valans bandının tepesinde anti-bağ Pb durumlarının varlığı ile ilgili olduğunu gözlemladiler. Basınç ile indüklemeye sonucunda büyük bir E_g azalmasına rağmen $PbCrO_4$ bileşiğinde 35 GPa'ya kadar hiçbir metalleşme kanıtı tespit edememişlerdir.

Ray ve Mitra (2017) temel prensip yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları kullanılarak GGA + U yaklaşımları içerisinde $GdCrO_4$ bileşiğin hem zirkon hem de scheelite fazları üzerinde çalışmalar yaptılar. Zirkon ve scheelite fazındaki taşıma aralığının özelliklerinin oldukça farklı olduğunu gözlemladiler. Zaanen-sawatsky-Allen (ZSA) faz diyagramı çerçevesinde $GdCrO_4$ bileşiğin zirkon fazında bir yük aktarma izolatörü gibi davrandığını ve scheelite fazında ise bir Mott-Hubbard izolatörü gibi davrandığını belirtmişlerdir.

Ray ve Mitra (2015b) GGA ve GGA+U yaklaşımları içerisinde temel prensip yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarını kullanarak zirkon tipi $RCrO_4$ ($R = Dy, Ho, Gd$) oksitlerin hem ferromanyetik (FM) hem de antiferromanyetik (AFM) fazları üzerinde çalışmalar yaptılar. İlkel hücrede antiferromanyetik ve ferromanyetik fazlar arasındaki toplam enerji farkından en yakın komşu R^{3+} ($R = Dy, Gd$) ve Cr^{5+} iyonları arasındaki 3d - 4f değişim etkileşim kuvveti J yi hesapladılar. Heisenberg spin Hamiltonyeni J 'nin hesaplanması için kullandılar. GGA+U hesaplamalarından zirkon tipi $DyCrO_4$ için ferromanyetik fazın antiferromanyetik fazdan daha kararlı olduğunu tahmin ettiler.

Dong ve ark. (2015) $RCrO_4$ ($R = Gd$ ve Er) oksitlerin manyetik ve manyetokalorik özelliklerini araştırdılar. $GdCrO_4$ ve $ErCrO_4$ oksitlerin sırasıyla 22.0 K ve 14.9 K Curie sıcaklıklarında ferromanyetik fazdan paramanyetik faza ikinci dereceden bir manyetik faz geçiş sergiledikleri bulunmuştur. 0–5 T alan değişimleri için maksimal manyetik entropi değişiminin (ΔS_M) $GdCrO_4$ için $22.8 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ve $ErCrO_4$ için $20.5 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ olduğunu belirlediler. R^{3+} ve Cr^{5+} iyonlarının kolektif manyetik katkılarının büyük ΔS_M 'ye yol açtığını belirttiler. 16 K sıcaklığından 22 K sıcaklığına $GdCrO_4$ ve $ErCrO_4$ oksitleri tarafından 1:1 kütle oranı ile oluşturulan kompozit malzemeler için 117 Jkg^{-1} li büyük bir soğutucu kapasitesi (RC) elde edildiğini belirttiler.

Tezuka ve ark. (2001) Zirkon-tipi yapıları lantanit kompleks oksitlerini " $LnCrO_4$ ($Ln = Nd, Sm$ ve Dy)" hazırladılar. X-ışını difraksiyon ölçümlerinden lantanit kompleks oksitlerin kristal yapılarını oda sıcaklığında belirlediler. Bu bileşiklerin uzay grubu $I41_2/amd$ olan bir tetragonal sisteme ait olduğunu belirlediler. Manyetik

duyarlılık ve özgül ısı ölçümlerini 1.8 ile 300 K arasındaki sıcaklık aralığında tüm lantanit kompleks oksitleri için gerçekleştirdiler. NdCrO_4 bileşiği için 25.2 K' da bir antiferromanyetik geçişin olduğunu bulunmuşlardır. SmCrO_4 ve DyCrO_4 bileşikleri için ise sırasıyla 15.0 ve 22.8 K' de manyetik geçişler gösterdiğini belirttiler. Ayrıca, yapısal faz geçişleri sırasıyla 58.5 ve 31.2 K' da gözlemlenildi. Düşük sıcaklıkta x -ışını kırınım ölçümleri ile DyCrO_4 bileşiğinin kristal yapısının geçiş sıcaklığının altında uzay grubu $I41_1$ olan ortorombik yapıda olduğunu belirlediler.

Jiménez ve ark. (2002) RCrO_4 oksitleri (R = Pr, Gd, Tb, Tm ve Yb), uygun nitratlar kullanarak 773 K sıcaklıkta sentezlediler. Elde ettikleri x-ışını kırınımı verilerinden bu numunelerin tek faz olduğunu ve tetragonal simetri (uzay grubu $I41_1$ /amd) gösteren zirkon tipi yapıyla kristalize olduklarını ortaya koydular. Tüm bileşiklerin antiferromanyetik fazda bulunduğunu ve R^{3+} iyonuna bağlı olan Néel sıcaklığının 30 K'dan küçük değerler aldığını belirlediler. Manyetik duyarlılığın denge sıcaklığının altında negatif değerler aldığını gösterdiler. Bu yaygın olmayan olayı manyetizasyonun tersine çevrilmesi olarak isimlendirdiler.

Dos Santos-García ve ark. (2012) GdCrO_4 scheelite tipi polimorfunu 30 dakika boyunca yüksek basınç (4 GPa) ve sıcaklık koşullarında (803 K) uygun zirkon tipi bileşikten elde etmişlerdir. Kristal yapısını X-ışını toz kırınımı ile belirlemişlerdir. GdCrO_4 scheelite bileşiğinin $I41_1/a$ uzay gruplu (No:88, Z=4) tetragonal simetride kristalleştığını belirlemiş ve örgü parametrelerini $a = 5.0501$ (1) Å, $c = 11.4533$ (2) Å ($V = 292.099$ Å³) olarak bulmuşlardır. Yüksek sıcaklıklarda (773 K) GdCrO_3 bileşiğinin bozulmuş (distorted) perovskit yapısı içinde ara faz olarak zirkon-polimorfunun oluşumuna yol açtığını gözlemlemişlerdir. Manyetik duyarlılık ve manyetizasyon ölçümlerinden spesifik ısı ölçümlerinden de doğrulanmış uzun menzilli antiferromanyetik etkileşimlerin varlığını ortaya koymuşlardır. Nötron toz kırınımı verilerinden bir $T_N \sim 20$ K ile scheelite tipi GdCrO_4 bileşiğindeki eş zamanlı antiferromanyetik Gd^{3+} ve Cr^{5+} düzenini ortaya çıkarmışlardır. GdCrO_4 bileşiğinin manyetik yapısını nötron kırınım çalışmalarından çözmüş ve mCr^{5+} ve mGd^{3+} manyetik momentleri tetragonal scheelite-tipi yapının ab-düzlemi içinde eş zamanlı olarak sıralandığı yerlerde bir $k = (0\ 0\ 0)$ yayılma vektörü ile tanımlamışlardır.

Jiménez ve ark. (2004) YbCrO_4 bileşiğinin manyetik özelliklerini hem bulk manyetik ölçümler hem de Yb Mössbauer spektroskopisi ile incelediler. Ferrimanyetik düzenin, krom alt örgüdeki değişim ile 25 K'nın altında olduğu gösterilmiştir. Doygunluk durumunda manyetik momentin Yb^{3+} için 0.55 μB , Cr^{5+} için ise 1 μB

olarak hesapladılar ve iki alt örgünün antiferromanyetik olarak bağlandığını tespit ettiler.

Jiménez ve ark. (2005) $R\text{CrO}_4$ ($R = Y, Er, Tm, Yb$) toz numunelerin manyetik domain yapısını kavramak için üç boyutlu nötron depolarizasyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Her bir bileşiğin ortalama domain büyüklüğünün ve net manyetizasyonunun sıcaklık değişimini farklı uygulanan manyetik alanlar için çalışmışlardır. Sıfır dış manyetik alandaki en büyük ortalama domain boyutunu $Yb\text{CrO}_4$ bileşiğinde olduğunu belirlediler.

Errandonea ve ark. (2014) Kurşun (II) kromatın ($Pb\text{CrO}_4$) elektronik taşıma ve optik özelliklerini direnç, Hall etkisi ve optik absorpsiyon ölçümleri ile yüksek basınçta deneysel olarak incelediler. $Pb\text{CrO}_4$ bileşiğin bant yapı hesaplamalarını yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanarak teorik olarak gerçekleştirdiler. $E_g = 2,3$ eV sahip yüksek direnç gösteren doğrudan bant aralıklı yarı iletken olan $Pb\text{CrO}_4$ bileşiğin elektronik özelliklerinde basınca bağlı yapısal geçişler ile ilişkili değişikliklere uğradığını gözlemlediler. 3.5 GPa basınçta band aralık ($E_g=1.8$ eV) değerinde bir düşüşün olduğunu ve aynı basınçta taşıyıcı yoğunluğunun artmasına bağlı olarak dirençte aniden bir azalmayı tespit ettiler. İkinci geçişe kadar $Pb\text{CrO}_4$ bileşiğinin donör seviyesine sahip bir n-tipi yarı iletken olarak davrandığını ve basınç artışına bağlı olarak taşıyıcı yoğunluğunun bir artışını ve öz direncin azaldığını belirttiler. İkinci geçişten sonra (~ 15 GPa) E_g 'nin 1.2 eV' den küçük olacağını belirttiler. Bu aşamada basınçın muhtemelen donör seviyelerinin kendiliğinden dengelenmesi ve iyonlaşmış safsızlıklar ile elektronların saçılmasının artması nedeniyle artacağını belirttiler. Elektronik bant boşluğunun düşük basınç aralığında böylesine büyük bir değişiminin valans bandının tepesinde anti-bağlanma Pb durumlarının varlığına bağlı olduğunu ifade ettiler. Ayrıca basınç artışına bağlı olarak büyük bir E_g azalmasına rağmen $Pb\text{CrO}_4$ bileşiğinde 35 GPa'ya kadar hiçbir metalleşme kanıtı tespit edememişlerdir.

Tablero (2015) $M\text{CrO}_4$ ($M = Ba, Sr$) yarı iletken bileşiklerin elektronik, yapısal ve optik özelliklerini temel prensip yöntemini kullanarak incelemiştir. Elektronik ve optik soğurma katsayılarını hesaplarken simetrik olarak eşdeğer olmayan atomlar arasındaki farkı hashemit- $Ba\text{CrO}_4$ ($Ba\text{CrO}_1\text{O}_2[\text{O}_3]_2$) için beş ve monazit- $Sr\text{CrO}_4$ ($Sr\text{CrO}_1\text{O}_2\text{O}_3\text{O}_4$) için altı göz önüne alarak yapmıştır. Özellikle optik soğurma katsayı grafiklerinde simetrik olarak eşdeğer olmayan oksijen atomlardan dolayı daha fazla sayıda çıkıntı ve bölünme olduğunu gözlemlemiştir. Bu malzemelerdeki yüksek optik

soğurmaların esas olarak Cr-O türler arası geçişlerden kaynaklandığı sonucuna varmıştır.

Midya ve ark. (2013) $DyCrO_4$ ve $HoCrO_4$ bileşiklerinin manyetik ve manyetokalorik özellikleri üzerinde 3d-4f spin etkileşimini miknatıslanma ve ısı sığası ölçümleri incelediler. Her iki bileşiğin 3d ve 4f spinlerin ferromanyetik ve antiferromanyetik süper değişim (superexchange) etkileşimleri arasındaki güçlü rekabet nedeniyle ferromanyetik geçiş etrafında karmaşık manyetik özellikler ve büyük manyetik entropi değişimi sergilediklerini gözlemlediler. Bileşiklerin manyetik alan ile indüklendiğinde metamagnetik geçiş gösterdiğini ve bu da manyetik geçişin yakınında dev bir negatif entropi değişikliğine yol açtığını belirttiler. Manyetokalorik parametrelerin büyük değerlerinin zirkon tipi $DyCrO_4$ ve $HoCrO_4$ bileşiklerin potansiyel manyetik soğutucu malzemeler olabileceğini gösterdiğini ifade ettiler.

Jiménez ve ark. (2001) $PrCrO_4$ bileşiğini oksitleyici koşulları kullanarak tek bir faz olarak sentezlediler. Yapısal özelliklerini X ışını toz difraksiyonundan elde ettiler. Bu bileşiğin $I4_1/amd$ uzay guruplu tetragonal simetri gösteren zirkon tipi yapıda olduğunu belirlediler. Örgü parametrelerini $a = 7.341 (7) \text{ \AA}$, $c = 6.427 (1) \text{ \AA}$ ve Z (birim hücrede bulunan molekül sayısı= 4) olarak elde ettiler. 1.9–300 K sıcaklık aralığında yaptıkları manyetik duyarlılık ölçümlerinden 12 K sıcaklığın altında Cr^{5+} alt-örgüsünde yeni ferromanyetik etkileşimlerin varlığını ortaya koydular. Sıcaklık azaldığında daha düşük sıcaklıklarda net maksimum artışa yol açan süper değişimli $Pr^{3+}-O-Cr^{5+}-O-Pr^{3+}$ antiferromanyetik etkileşimlerin baskın hale geldiğini gözlemlediler. Manyetik alan kuvveti 50 Oe olduğunda Neel sıcaklığını, yaklaşık olarak 9 K değerini aldığını tahmin ettiler. 2 ve 8 K sıcaklığında elde edilen M karşı H grafiğinde $PrCrO_4$ bileşiğinin metamagnetik bir geçişin varlığını gösterdiğini belirlediler.

Wang (2004) 110 ° C sıcaklığından 160 ° C sıcaklığına kadar suda $CaCrO_4$ ' ün çözünürlüklerini ve 25 ° C sıcaklığından 80 ° C sıcaklığına kadar sulu sodyum kromat çözeltisini ölçtü. Aktivite katsayılarını termodinamik bağıntı ve Bromley metodu ile hesapladı ve karşılaştırdı. Sonuçların birbiriyle tutarlı olduğunu gösterdi.

Li ve ark. (2006a) Tam potansiyel DFT yöntemini kullanarak Zirkon tipi $YCrO_4$ bileşiğini basıncın bir fonksiyonu olarak incelediler. Zirkon tipi ve scheelite tipi yapılarda $YCrO_4$ bileşiğin örgü parametrelerini ve konumları da incelediler. Coulomb etkileşimini dikkate alarak zirkon fazından scheelite faza bir faz geçişinin 2.9 GPa basınçta gerçekleştiği hesapladılar. Elde edilen sonuçların deneysel sonuçlar ile iyi uyum içinde olduğunu gözlemlediler. Birim hücre hacim ve toplam enerji değerlerini

kullanılarak Murnaghan denkleminde zirkon ve scheelite fazları için bulk modüllerini sırasıyla 121.61 GPa ve 141.28 GPa olarak hesapladılar. YCrO_4 bileşiğinin her iki faz için spin bağımlı durum yoğunlukları ve enerji bantlarından manyetik momentlerini hesapladılar ve ferromanyetik bir yalıtkan olduğu sonucuna vardılar.

Gleissner ve ark. (2016) monoklinik monazit tipi SrCrO_4 bileşiğini hem deneysel hem de teorik olarak incelediler. Teorik olarak ab initio hesaplamalarını deneysel olarak yüksek basınçta (HP) X-ışını kırınımı (XRD), Raman ve optik soğurma ölçümlerini gerçekleştirdiler. 26 GPa kadar SrCrO_4 bileşiği ile ilgili yapısal faz geçişlerini incelemek için bir çalışma gerçekleştirdiler. XRD, Raman ve optik soğurma ölçümlerini ve ab initio hesaplamaları göz önünde bulundurarak SrCrO_4 bileşiğinde en az iki faz geçişinin meydana geldiğini gösterdiler. Basınç ile indüklenmiş ilk yapısal faz geçişini 8-9 GPa civarında gözlemlerken ikinci bir faz geçişi 10-13 GPa' da gözlemlenildi. Düşük basınçta monazit yapıyı tespit ederken yüksek basınçtaki fazların kristal yapılarını tetragonal scheelite tipi ve monoklinik AgMnO_4 tipi olarak belirlediler. Her iki geçiş de SrCrO_4 bileşiğinin elektronik bant aralığında ve fonon spektrumunda büyük değişikliklerin olduğunu gözlemlenildi. Raman-aktif mod frekanslarının ve bant aralıklarının alçak ve yüksek basınçtaki gelişimini belirlediler. Monazit, scheelite ve monoklinik AgMnO_4 tipi yapıların hepsinde Raman modun basınç altında sertleştiğini fakat bu sırada yavaş yavaş yumuşayan düşük frekanslı modların varlığını da tespit ettiler. Monazit tipi SrCrO_4 bileşiğinde bant aralığı basınç altında scheelite fazına geçişte ani bir düşüşe neden olduğunu belirlediler. Hem deneysel hem de teorik basınçla ilgili olarak elde ettikleri Raman mod frekanslarını ve elektronik bant aralıklarını karşılaştırdılar ve sonucun uyumlu olduğunu gözlemlenildi. X-ışını kırınımı hesaplamalarından farklı fazların birim hücre parametrelerinin basınç durumuna bağlılığını ve ortam sıcaklık durum denklemlerini tespit ettiler. Sonuçları diğer monazit yapıları bileşiklerinin yüksek basınç davranışı ile karşılaştırdılar.

Jiménez ve ark. (2006) farklı makroskopik ve mikroskopik fiziksel teknikleri kullanarak GdCrO_4 bileşiğinin manyetik özelliklerini düşük sıcaklıklarda ayrıntılı bir şekilde çalıştılar. X-ışını kırınım ölçümleri ile Oda sıcaklığında GdCrO_4 bileşiğinin kristal yapısını incelediler. 2 ile 300 K arasındaki nötron kırınım verilerinin düzenlenmesinde türetilmiş yapısal parametreleri başlangıç değerleri olarak kullandılar. Bunu sonucunda hem Cr^{5+} hem de Gd^{3+} iyonları için uygun bağ mesafeleri ve açıları veren doğru oksijen koordinatlarını elde ettiler. Bulk manyetik ölçümlerinden $T_c = 22$ K sıcaklığının altında bu bileşiğinin bir ferromanyetik düzen sergilediğini gösterdiler. Cr^{5+} iyonunun manyetik

momentinin kristalografik c eksenini boyunca Gd^{3+} iyonunun manyetik momentinin ise kristalografik c eksenini ile $\approx 24^\circ$ açı oluşturacak şekilde sıralandığını belirttiler. Düşük sıcaklıklarda belirli ısı ölçümlerinden ikinci bir zayıf manyetik geçişin varlığını ortaya koydular. Daha sonra böyle bir geçiş Gd Mössbauer spektroskopisi deneyleri ile doğrulandı. Mössbauer spektrumunun Gd'nin sadece % 20' sinin 22 K sıcaklığında manyetik düzen gösterdiğini fakat geri kalan % 80 10K civarında herhangi bir manyetik düzen göstermediğini ifade ettiler. Bu % 80 Gd bölgesinin düşük sıcaklık ortorombik bir faza bağlanabileceğini belirttiler. μ SR sonuçlarından tüm Cr^{5+} alt örgünün Curie sıcaklığının (T_c) belirtilen değerinde bir manyetik düzen sunduğunu gösterdiler. Bunun yanı sıra paramanyetik durumda kısa menzilli Gd-Cr manyetik korelasyonları da açıkça gözlemlenildi. Genel olarak Cr^{5+} iyonunun 22 K sıcaklıkta ferromanyetik bir düzen sunduğu ve nispeten büyük bir Gd-Cr değişim alanı üzerinden % 20 Gd^{3+} alt örgüsündeki manyetik düzeni indüklediği sonucuna vardılar.

Li ve ark. (2006b) yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanan temel prensip hesaplamaları kullanarak Zirkon tipi ve scheelit tipi $CaCrO_4$ bileşiğinin yapısal ve elektronik özelliklerini incelediler. $CaCrO_4$ bileşiği için hesapladıkları örgü parametreleri ve atomik konumları deneysel değerler ile karşılaştırdılar. Scheelite tipi $CaCrO_4$ bileşiği ile ilgili ilk teorik hesaplamayı bu çalışma ile yapmış oldular. $CaCrO_4$ bileşiğinin zirkon fazdan scheelite faza teorik faz geçiş basıncını yaklaşık 5.8 GPa olarak hesapladılar. Bu sonucun deneysel gözlem ile uyumlu olduğunu belirlediler. Bu bileşiğinin durum yoğunluğu ve elektronik bant yapısı hesaplamalarından zirkon tipi yapı için doğrudan bant aralığı (2.16 eV) ve scheelite tipi yapı için ise dolaylı bant aralığı (1.98 eV) sahip olduğunu belirttiler.

Wei ve ark. (2013) VASP paket programını kullanarak $P2_12_12_1$ uzay gruplu ortorombik $BaCrO_4$ bileşiğinin yapısal ve elektronik özelliklerini teorik olarak incelediler. Farklı basınç altında bu bileşiğinin örgü parametrelerini hesapladılar ve deneysel değerler ile karşılaştırdılar. 10.3 GPa basınçta hesapladıkları elektron durum yoğunluğunu (DOS) deneysel olarak hesaplanan ile karşılaştırdılar ve iki arasındaki uyumluluğundan bahsettiler. 0 GPa da hesapladıkları DOS grafiğini yorumladılar ve bu grafikten bileşiğinin 2.63 eV bant aralığına sahip bir yarı iletken olduğunu gösterdiler. Ayrıca DOS grafiğinden Ba ve $[CrO_4]$ arasında iyonik bir etkileşimin varlığını ve Cr - O atomları arasında da kısmi bir kovalent bağın varlığını gösterdiler.

Climent Pascual ve ark. (2010) $TbCrO_4$ bileşiğinin scheelite yapısını 30 dakika boyunca 823 K sıcaklığında ve 4 GPa basınç altında $TbCrO_4$ zirkonun işlenmesiyle

hazırladılar. Bu scheelite $TbCrO_4$ bileşiğinin yapısal ve manyetik özelliklerini incelediler. X-ışını ve nötron kırınım verilerinden scheelite $TbCrO_4$ bileşiğin uzay gurubu $I41/a$ ve örgü parametreleri $a = 5.03674(10) \text{ \AA}$, $c = 11.3734(4) \text{ \AA}$ olan tetragonal simetride kristalleştiğini ortaya koydular. Nötron kırınım analizinden scheelite $TbCrO_4$ bileşiğindeki Tb^{3+} ve Cr^{5+} kanyonlarının manyetik momentlerinin $TN = 29 \text{ K}$ ile yapının c eksenine boyunca antiferromagnetik olarak hizalandığını gösterdiler.

Errandonea ve ark. (2011) yüksek basınçlarda $YAsO_4$ ve $YCrO_4$ bileşiklerin yapısal kararlılığı konusunda deneysel ve teorik çalışmalar yaptılar. An initio toplam enerji ve örgü dinamiği hesaplamaları ile birlikte X-ışını kırınımı deneylerinden her iki bileşikte zirkondan scheelite yapıya basınç ile indüklenmiş bir yapısal faz geçişini tamamen karakterize ettiler. Ayrıca toplam enerji hesaplamalarından $YAsO_4$ için şu yapısal diziyi öngördüler: zirkon \rightarrow scheelite \rightarrow $SrUO_4$. Bu sırada 32 GPa üzerinde $SrUO_4$ tipi yapı için altı kat arsenik koordinasyonu sağlandığını gözlemlediler. Tüm geçiş dizisini YVO_4 , YPO_4 , $YNbO_4$, YMO_4 ve $YTaO_4$ ile karşılaştırarak tartıştılar. Son olarak $YAsO_4$ ve $YCrO_4$ bileşikleri için bant aralık değerlerini verdiler ve $YAsO_4$ bileşiği için bant yapısını hesapladılar ve yorumladılar.

Sález Puche ve ark. (2012) scheelite tipi $ErCrO_4$ bileşiğini zirkon tipi $ErCrO_4$ bileşiğinin 4 GPa basınçta ve 823 K sıcaklıkta işlenmesiyle elde ettiler. X ışını ve nötron kırınımı analizlerinden yapısal özelliklerini belirlediler. Elde ettikleri sonuçlardan bu bileşiğin Örgü parametrelerini $a = 4.9989(10) \text{ \AA}$ ve $c = 11.2332(23) \text{ \AA}$ olarak belirlediler ve $I41/a$ uzay grubuna sahip tetragonal simetri ile kristalleştiğini ortaya koydular. Scheelite tipi ve zirkon tipi $ErCrO_4$ bileşiğin her iki yapısında bisdisfenoitler $[ErO_8]$ ve tetrahedra $[CrO_4]$ polihedraları mevcut olmasına rağmen her iki yapının manyetik özelliklerinde çarpıcı değişiklikler gözlemlediler. skheelit tipi bileşiğin $TN \approx 21 \text{ K}$ ile antiferromagnetik gibi davrandığını zirkon tipi olanı ise $TC \approx 15 \text{ K}$ ile ferromanyetik olarak davrandığını belirlediler.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çok Parçacıklı Sistem

Mikroskopik açıdan bakıldığında bir katı, ağır pozitif yüklü çekirdeklerin (n) ve daha hafif negatif yüklü elektronların (e) toplamı olarak görülebilir. Çekirdek ve elektronlar elektromanyetik etkileşimli nokta yükleri olarak işlem görür ve birçok parçacıklı sistemin hamiltoniyeni şu şekilde olur:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} Z_i + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} Z_i \quad (3.1)$$

M_i , \vec{R}_i konumundaki çekirdeğin kütlesidir. Elektronlar ise \vec{r}_i konumunda m_e kütlesine sahiptir. Z ve e sırasıyla çekirdeklerin ve elektronların yüküdür. Birinci ve ikinci terim, sırasıyla çekirdeklerin ve elektronların kinetik enerji operatörüne karşılık gelir. Kalan terimler sırasıyla elektron-iyon, elektron-elektron ve iyon-iyon arasındaki Coulomb etkileşimlerini belirtir.

Bu sistemin $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ (burada $\vec{R} = \{ \vec{R}_i | i=1, \dots, N_n \}$ ve $\vec{r} = \{ \vec{r}_i | i=1, \dots, N_e \}$ dir) durumunu bilmek için aşağıdaki Schrödinger denklemini çözmek gerekir:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3.2)$$

Ne yazık ki çözümü çok karışık olan matematiksel denklemler nedeniyle bazı yaklaşımlar vermeden bu denklemi çözmek mümkün değildir.

3.2. Born-Oppenheimer yaklaşımı

Elektronların kütlesi çekirdeklerinkinden çok daha küçük olduğundan üzerlerine etki eden elektromanyetik kuvvetler karşılaştırılabilir büyüklüktedir. Yani, elektronik hareket ($\approx 10^6 \frac{m}{s}$), nükleer hareketten ($\approx 10^3 \frac{m}{s}$) çok daha hızlıdır. Çünkü çekirdekler çok yavaş hareket ediyorlar. Çekirdekler, elektronlarla ilgili hızlarının ölçeğinde çok yavaş hareket ettikleri için, elektronların anlık nükleer konfigürasyona göre herhangi bir zamanda temel durumlarında olacağı varsayılabilir.

Her çekirdek konfigürasyon için anlık elektronik dengenin varsayılması elektron dalga fonksiyonunun sabitlenmiş çekirdek pozisyonlara sahip denklem(3.1) hamiltoniyeni için Schrödinger denkleminin bir çözümü olduğu anlamına gelir:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{dış}} Z_i + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\hat{V}_{NN}} Z_i Z_j \quad (3.3)$$

Bu Hamiltoniyen çekirdekler tarafından üretilen dış potansiyeldeki elektronik harekete karşılık gelir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli nokta, çekirdek-çekirdek itmenin (\hat{V}_{NN}) sabit miktarda artmasıyla toplam enerjiye katkıda bulunulmasıdır. Sonuç olarak bu terimi (\hat{V}_{NN}) hamiltoniyen denkleminden çıkarmak ilgili dalga fonksiyonunu etkilemeyecektir. Elde edilen hamiltoniyen şöyle yazılabilir,

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}_{dış}} Z_i + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\hat{V}} \quad (3.4)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{NN} \quad (3.5)$$

Denklem 3.4' e elektronik hamiltoniyen denir. \hat{T} elektronların kinetik enerjisini, \hat{V} elektriksel itmeyi ve $\hat{V}_{dış}$ elektron-çekirdek etkileşimini temsil eder. Bundan sonra, elektronlar ve çekirdekler ayrı incelenebilir. Elektriksel ve nükleer hareketin ayrı incelenmesine Born-Oppenheimer (Born-Oppenheimer, 1927) veya adyabatik yaklaşım olarak bilinir.

3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Çok Parçacıklı sistem problemi, büyük sistemler için halen çözülemeyecek kadar karmaşıktır. Katı hal fiziği ile ilgili gerçekçi malzemelerle ilgili problemleri çözebilmek için daha fazla yaklaşımın yapılması gerekmektedir. Yaygın olarak kullanılan önemli bir yaklaşım yöntemi de Hartree-Fock yöntemidir(HF). Bu yöntem bir Slater determinantı olarak yazılabilir ve kesin çözüm için sistematik olarak kısıtlamayı karşılayan en iyi çözümü sunar. Ancak Hartree-Fock yöntemi, katılar için matematiksel çözümü oldukça karmaşıktır. HF burada incelenmeyecek ancak katılar

için matematiksel çözümü oldukça başarılı olan Hohenberg ve Kohn(Hohenberg, 1964). ve Kohn ve Sham (Kohn, 1965) tarafından geliştirilen yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılacaktır (Vanhoof, 2006).

3.3.1. Çok Parçalıklı Sistem (Hohenberg ve Kohn Teoremi)

Yoğunluk-fonksiyonel teorisi, çok elektronlu Schrödinger denklemini ($\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$) çözmek için alternatif bir yaklaşım sunar. DFT'nin ana fikri, üç boyutlu elektronik yük yoğunluğunu $3N$ boyutlu çok-elektron dalga fonksiyonunun yerine temel değişken olarak kullanarak problemin tam olarak yeniden şekillendirilmesini sağlamak ve böylece karmaşıklığı büyük ölçüde azaltmaktır. Bu yeni formülasyon Hohenberg ve Kohn'un iki teoremine dayanmaktadır.

3.3.1.1. Teorem 1:

$v^{dış}(r)$ dış bir potansiyelde N etkileşimli elektron sistemi için bu potansiyel $\rho_0(r)$ elektronik temel durum yoğunluğu ile benzersiz bir şekilde (ilave bir sabite kadar) belirlenir.

3.3.1.2. Teorem 2:

Verilen bir $v^{dış}(r)$ için elektron yoğunluğunun bir $E[\rho]$ enerji fonksiyoneli tanımlamak mümkündür. Bu durum $\rho(r) = \rho_0(r)$ olduğunda minimize edilir ve temel durum enerjisine eşitlenir.

Birinci teorem, bir katkı sabitinden daha farklı olan iki dış potansiyel $v^{dış}(r)$ ve $v^{dış'}(r)$ (ve karşılık gelen Hamiltonyenler \hat{H} ve \hat{H}') göz önüne alınarak kanıtlanabilir ve E_0 ve E'_0 temel durum enerjili dejenere olmayan $|\Psi_0\rangle$ ve $|\Psi'_0\rangle$ temel durumlara yol açar. Varyasyon prensibi ile E_0 ,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \quad (3.6)$$

olarak yazılır. Ayrıca;

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle - \langle \Psi'_0 | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Çünkü Hamiltoniyeni $\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}$ olarak bölünebilir, burada \hat{F} kinetik enerji operatörünün ve elektron-elektron Coulomb etkileşiminin toplamıdır ve \hat{V} dış potansiyeldir.

$$E_0 < E'_0 - \langle \Psi'_0 | \hat{V}' - \hat{V} | \Psi_0 \rangle = E'_0 - \int \rho'_0(\mathbf{r}) \{ v^{dis'}(\mathbf{r}) - v^{dis}(\mathbf{r}) \} \quad (3.8)$$

şeklinde elde edilir. Benzer şekilde,

$$E'_0 < E_0 - \langle \Psi_0 | \hat{V} - \hat{V}' | \Psi_0 \rangle = E_0 - \int \rho_0(\mathbf{r}) \{ v^{ext}(\mathbf{r}) - v^{ext'}(\mathbf{r}) \} \quad (3.9)$$

olarak yazılabilir. Bu iki eşitsizlik bir araya getirildiğinde ve $\rho'_0(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ olduğu varsayıldığında,

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0 \quad (3.10)$$

şeklinde tutarsız ifadeler elde edilir. Bu nedenle, dış potansiyel ile sistemin temel durum yoğunluğu arasında bire bir eşleme vardır.

İkinci teoremi ispatlamak için $\rho_0(\mathbf{r})$ 'nin hem N elektron sayısını hem de Schrödinger denkleminin $V^{dis}(\mathbf{r})$ dış potansiyelini ve böylece sistemin diğer tüm temel durum özelliklerinin belirlendiğine dikkat edilmelidir. Ayrıca, $\rho_0(\mathbf{r})$ ve $|\Psi_0\rangle$ arasında birebir bir eşleme de vardır. Bu nedenle aşağıdaki enerjiyi yoğunluğun fonksiyoneli olarak tanımlamak mümkündür, sadece belirli bir dış potansiyel için Schrödinger denkleminin temel durum çözümleri olan yoğunluklar için geçerlidir.

$$E[\rho] = F[\rho] + V[\rho] \quad (3.11)$$

şeklinde bir denklem olmalıdır. çünkü ;

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle \quad (3.12)$$

bu denklem yalnızca N ve $|\Psi\rangle$ (V ile temsil edilebilir yoğunluk $\rho(\mathbf{r})$ ile ilişkili temel durum dalga fonksiyonu)'na bağlıdır. Yoğunluğun fonksiyoneli olan dış potansiyel ise,

$$V[\rho] = \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int \rho(r) v^{dis}(r) dr \quad (3.13)$$

şeklin de yazılır. (Corsetti, 2012).

3.3.2 Kohn-Sham Yaklaşımı

Parçacık yoğunluğunun evrensel fonksiyoneli ($F[\rho]$) şu şekilde yazılabilir:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(\tilde{r})}{|r-\tilde{r}|} dr d\tilde{r} + E_{xc}[\rho] \quad (3.14)$$

Bu denklemde kinetik enerjiden kısmından kaynaklanan bir sorun var. 1920 'nin başlarına kadar uzanan bir geçmişi olmasına rağmen Thomas-Fermi modeli, çok parçacıklı Hamiltonian'ın kinetik enerji bölümünü belirlemek için kullanıldı. Ancak elektronun yerel olmayan karakteristik özelliğini içermiyordu. Bu nedenle Kohn-Sham denklemi (Kohn ve Sham, 1965) etkileşimli elektronu eşdeğer etkileşimli olmayan soruna dönüştürmek için geliştirilmiştir. Böylece yük yoğunluğu, tek parçacık dalga fonksiyonu ile yazılabilir.

$$\rho(r) = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} |\Psi_{i,s}(r)|^2 \quad (3.15)$$

$$T[\rho] = \sum_{s=1}^2 \sum_{i=1}^{N_s} \left\langle \Psi_{i,s} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \Psi_{i,s} \right\rangle \quad (3.16)$$

Bu denklem sınırlı $\int \rho(r) dr = N$ uygulayarak kinetik enerjiyi minimize etmek için kısıtlamayı uygulayarak Kohn-Sham (KS) yörüngelerini kullanır. Prensipite, bu orbitaller gerçek bir elektronik orbital yerine sadece matematiksel olarak belirtilen modellemelerdir. Herhangi bir fiziksel anlamı yoktur.

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (3.17)$$

V_H 'ye Hartree potansiyeli denir.

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(\tilde{r})}{|r-\tilde{r}|} d\tilde{r} \quad (3.18)$$

Değişim-korelasyon potansiyeli, $E_{xc}[\rho]$ ' nin fonksiyonel türevi ile elde edilebilir.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.19)$$

Böylece, çok parçacık hamiltonyen etkin bir potansiyel içeren tek parçacıklı bir hamiltonyene indirgenir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

Serbest tek bir elektronun toplam enerjisini hesaplariken, Hartree ve değişim korelasyon terimleri iki kere sayılır. Bu yüzden bu terimlerin çıkarılması gerekiyor.

$$E[\rho] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \frac{1}{4} \int \mu_{xc}\rho(\mathbf{r})d^3r + E_N[\mathbf{R}] \quad (3.21)$$

3.3.3 LDA (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı)

Değişim ve korelasyon enerjisi biliniyorsa, toplam enerji kesin hesaplanabilir. Ancak E_{xc} 'yi bilmiyoruz. Bu yüzden değişim ve korelasyon enerjinin yaklaşık olması gerekiyor. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), E_{xc} 'nin her noktada $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$ yoğunluğuyla bu yoğunluğa sahip homojen elektron gazı ile aynı olan tüm alan üzerinde bir integral olduğunu varsayar.

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.22)$$

ve,

$$\frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta [\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.23)$$

LDA homojen sistemler için iyi sonuç verir; ancak elektron gazı yoğunluğunun büyük ölçüde saptığı sistemler için E_{xc} yerel olmamasından dolayı başarısız sonuçlar vermektedir.

3.3.4. GGA (Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı)

Değişim-korelasyon enerjisi, yük yoğunluğu fonksiyonunun integrali değerlendirilerek GGA içinde hesaplanır, gradyanın yanı sıra yoğunluğun kendisine de bağlıdır.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int dr \rho(r) \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho(r); \nabla\rho(r)) \quad (3.24)$$

Genel olarak GGA, bağlanma enerjisini LDA'dan daha doğru tahmin eder. Bu yaklaşım Perdew-Wang 91 (Perdew ve Wang 1992) ve Perdew- Burke- Erzenhorf (Perdew ve Burke 1996) fonksiyonel formülasyonunda kullanılır (Oğuz, 2013).

3.3.5. Spin polarize sistemler için LDA ve GGA

Manyetik sistemleri incelemek için toplam elektron yoğunluğunun,

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (3.25)$$

olacak şekilde spin up ve spin down bileşenlerine ayrılması gereklidir (Amini, 2014).

Spin polarize bir sistem için manyetizasyona yoğunluğu,

$$m(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad (3.26)$$

olacak şekilde verilir. Bu nedenle Kohn-Sham denklemlerinin genişletilmesi gerekir. Böylece herhangi bir temel durum özelliği,

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) dr \quad (3.27)$$

olarak hem $n(r)$ hem de $m(r)$ 'nin bir fonksiyoneli haline gelir. Burada LSDA yerel spin yoğunluk yaklaşımıdır. GGA için değişim-korelasyon enerjisi şu şekilde yazılabilir.

$$E_{XC}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), \nabla\rho_{\uparrow}(r), \nabla\rho_{\downarrow}(r)) dr \quad (3.28)$$

3.4 Bloch Elektronları ve Düzlem Dalga Yöntemi

Katılar için periyodik bir potansiyele (yani K-S denkleminde elde edilen etkin potansiyele) yerleştirilmiş bir elektronun dalga fonksiyonu kristal örgünün periyodikliğine sahiptir. Bloch teoreminden bir düzlem dalganın $e^{ik \cdot r}$ ve örgünün periyodikliğine sahip periyodik fonksiyonun $u_k^n(r)$ bir ürünü olarak K-S $\Psi_k^n(r)$ orbitalleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Psi_k^i(r) = u_k^n(r) \cdot e^{ik \cdot r} \quad (3.29)$$

Burada k , 1. Brillouin bölgesinde vektördür ve n bir bant indeksidir. $u_k^n(r)$ periyodikliği nedeniyle $\Psi_k^n(r)$, bir düzlem dalga seti olarak aşağıdaki gibi genişletilebilir.

$$\Psi_k^n(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \sum_j c_j^n(k) e^{i(k+k_j) \cdot r} \quad (3.30)$$

Burada k_j ters örgü vektörüdür, Ω_{cell} ilkel hücrenin hacmidir. K-S orbitallerini düzlem dalga baz setine dönüştürerek aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\sum_{j'} H_{jj'}(k) c_{j'}^n(k) = \epsilon_n(k) c_j^n(k) \quad (3.31)$$

Burada,

$$H_{jj'}(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k+K_j) \delta_{jj'} + V_{\text{eff}}(K_j - K_{j'}) \quad (3.32)$$

dir. Yukarıdaki terim, düzlem dalgaların bir kez ortonormalize edildiği kinetik enerji operatörünün matris elemanıdır ve V_{eff} ,

$$V_{\text{eff}}(K_j - K_{j'}) = \int_{\Omega_{\text{cell}}} V_{\text{eff}}(r) e^{i(k_j - k_{j'}) \cdot r} \quad (3.33)$$

şeklinde verilir. Burada k ve K sırasıyla gerçek uzay dalgası ve ters örgü vektörleridir. Yukarıdaki denklem etkin potansiyeldir. Hamiltoniye'nin köşegenleştirilmesiyle her

bir k noktasındaki tüm n bantı indeksleri için farklı özdeğerler seti ve uygun öz fonksiyonları elde edilebilir. Enerji özdeğerleri,

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \quad (3.34)$$

gibi görünür. $K \leq K_{max}$ olarak K ters uzayında kesme vektörünü seçebiliriz. Burada K_{max} kesme enerjiye karşılık gelen ters uzay dalgası vektörüdür (Bozdağ, 2019).

3.5. Pseudo Potansiyel Metodu

Tüm- elektron dalga fonksiyonu yaklaşımında bütün elektronlar için dalga fonksiyonu tanımlanır. Ancak bu durum hesaplama süresini ve yükünü artırır. Pseudo potansiyel yaklaşımı bu olumsuzlukları minimize etmek için geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda; karmaşık olan sistemi sadeleştirmek için bağ şiddeti güçlü ve kimyasal olarak aktif olmayan kor elektronlarının Coulomb potansiyeli yerine etkin potansiyel kullanılır. Bu etkin potansiyelde, kor elektronlar durağan olarak kabul edilir ve polarize olmayan rijit iyon çekirdekleri birlikte düşünülür. Kimyasal olarak aktif olan valans elektronlarının tam çözümü ise düğümsüz dalga fonksiyonları ile ifade edilir. Valans dalga fonksiyonlarının, tüm kor durumlarının ortogonal olması sağlanır. Pseudo-potansiyeller, Norm-koruyucu ve ultrasoft pseudo potansiyel yaklaşımları kullanılarak elde edilebilir. Norm-koruyucu pseudo- potansiyellerin türetilmesinde atomik referans durumundan faydalanılır. Bu durum seçilen bir kor yarıçapının dışında pseudo ve tüm- elektron valans öz durumlarının aynı enerji ve genliğe (ve böylece aynı yoğunluğa) sahip olması durumunu ortaya çıkarır. Seçilen kor yarıçapı büyüdükçe, pseudo potansiyellerin yumuşaklığı da büyür. Yumuşak pseudo potansiyeller daha hızlı yakınsamalarına rağmen hassaslıkları ve farklı ortamlara uygulanabilirlikleri azalır.

Pseudo- potansiyelin olumlu yönleri; Temel set sayılarını azaltması, kor elektronlarını durağan olarak kabul etmesinden dolayı elektron sayısını azaltması, rölativistik dahil ve diğer faktörleri içermesidir.

Norm-koruyucu pseudo-potansiyellerde kesilim yarıçapı dışında her bir pseudo dalga fonksiyonunun normu, tüm elektron dalga fonksiyonları ile uyum içinde olur. Norm-koruyucu pseudo-potansiyel üretiminde kullanılan düğümsüz pseudo-dalga fonksiyonları, seçilen bir referans enerjisi ve kesilim yarıçapında, tam ve pseudo dalga fonksiyonlarının enerjiye göre normal ve logaritmik türevlerinin uyumluluğunu garanti

eder. Ultrasoft pseudo-potansiyelde ise, logaritmik türevler, valans elektronlarının tüm öz-değerlerini kapsayan bölgede iki veya daha fazla referans enerjisine denkleştirilerek norm-koruyucu kıstasları azaltılır. Ultrasoft pseudo-potansiyeller ilk sütun elementleri ile d- ve f-elektronlarını içeren sistemleri hesaplamaya uygundur .

Pseudo potansiyel kalitesi, sonuçların deneyle uyumlu olup olmadığına değil, tüm elektron hesaplama sonuçlarını ne kadar iyi ürettiğine bakılarak ölçülür. Pseudo potansiyel hesaplamalarının bilinen dezavantajı, valans ve kor elektronları arasındaki değiş tokuş etkileşiminin lineer olmamasıdır. Lineer olmayan kor düzeltmeleri tüm sistemler için gerekli olan düzeltmelerdir. Bu da valans ve kor elektron yoğunlukları arasındaki örtüşmenin tamamen ihmal edilmemesiyle giderilir. Bu eksiklik, izdüşümsel birleştirilmiş dalga yöntemi ile giderilebilir (Özışık, 2012; Bozdağ, 2019).

3.6. İzdüşümsel birleştirilmiş dalga yöntemi (PAW)

İzdüşümsel birleştirilmiş dalga yöntemi (PAW) 1994 yılında Blöchl tarafından geliştirilmiştir (Blöchl, 1994). Bu yaklaşım tüm elektron ve pseudo-potansiyel yöntemlerini birleştiriyor. PAW yaklaşımı, iyon çekirdekleri yakınındaki valans elektronlarının hızlı salınımlı dalga fonksiyonlarını hesaplama açısından daha uygun olan düzgün dalga fonksiyonlarına dönüştürür. Gerçek dalga fonksiyonları ψ_n , lineer bir dönüşümle pseudo dalga fonksiyonları $\tilde{\psi}_n$ ile ilişkilidir (Amini, 2014).

$$|\psi_n \rangle = |\tilde{\psi}_n \rangle + \sum_i (|\Phi_i \rangle - |\tilde{\Phi}_i \rangle) c_i \quad (3.35)$$

Burada n bant indeksi, i bir atom indeksi ve c_i katsayılarıdır. Dönüşümün lineer olmasını istediğimizden bu katsayılar pseudo dalga fonksiyonlarının lineer fonksiyonları olmalıdır.

Böylece gerçek tüm elektron dalga fonksiyonu üç terimle ifade edilir. Birinci terim, büyütme bölgesi dışındaki gerçek durum ile aynı olan pseudo dalga fonksiyonu $\tilde{\psi}_n$ 'dir. İkinci terim, tüm elektronun ψ_n çekirdek durumu ile aynı olan tüm elektron çekirdek kısmi dalgası Φ_i dir. Üçüncü terim ise pseudo çekirdek durumları $\tilde{\psi}_n$ ile aynı olan pseudo çekirdek kısmi dalgası $\tilde{\Phi}_i'$ dir.

3.7. Elastik Özellikler

Dış kuvvetlere maruz kalan katı bir cisim stres halindedir. Eğer bu kuvvetler verilen parçanın yüzey alanıyla orantılıysa, birim alandaki kuvvet stres olarak adlandırılır. Kristalli bir malzemedeki stres, yöne bağlı bir niceliktir ve bu nedenle genel olarak stres tensörü σ_{ij} tarafından tanımlanmaktadır. Cismin tüm kısımları dengede ise ve cisim kuvvetleri yoksa denklem aşağıdaki gibi olmalıdır.

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad (3.36)$$

x_i sembolleri kartezyen eksenlerini belirtir. Uygulanan stresin (zor) neden olduğu katının deformasyonları, zorlanma (strain) tensörü ile tanımlanmıştır. Eğer u_i deforme olmuş bir katı içindeki bir x_j noktasının yer değiştirmesi ise zorlanma tensörü aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.37)$$

Köşegen bileşenleri (ϵ_{11} , ϵ_{22} ve ϵ_{33}) çekme gerilmeleri olarak adlandırılır, diğer bileşenler ise genellikle kesme gerilmeleri olarak adlandırılır. Hem zor hem de zorlanma tensörleri cisim torklarının yokluğunda simetriklerdir.

Doğrusal esneklik teorisi fiziksel gerçekler için matematiksel bir açıklama sağlar. Göreceli genişmeler ve deformasyonlar (veya genel olarak zorlamalar) bu gerilmelerin uygun küçük boyutlarda tutulması şartıyla uygulanan gerilmelerle doğrusal olarak orantılıdır. Gerilmeler giderildikten sonra ideal bir doğrusal elastik cisim zorlanmamış duruma geri döner. Yukarıdaki varsayımların uygulandığı gerilme aralığına elastik sınır adı verilir. Elastik sınırın ötesinde doğrusal olmayan etkiler zor ve zorlanma arasındaki (doğrusal) orantıyı kırmakta ve büyük gerilmeler için plastik bir dağılım deformasyonu geri döndürülemez kılmaktadır.

Stresi zorlanmaya bağlayan en genel doğrusal ilişki tanınmış Hooke kanununun genelleştirilmiş versiyonuyla sağlanır. Hooke kanunu,

$$\sigma_{mn} = C_{mnpq} \epsilon_{pq} \quad (3.38)$$

Şeklinde verilir. Burada σ_{mn} stres tensörünü gösterir, ϵ_{pr} zorlanma tensörüdür ve dördüncü dereceden tensör $C_{mnp r}$ 'nin elemanları elastik sabitleri diye isimlendirilir. Alternatif olarak $S_{mnp r}$ elastik modülleri tanımlanarak gerilmeler açısından zorlanmalar aşağıdaki gibi ifade edebilir. Elastik sabitler ve elastik modüller, malzemelerin mekanik özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan temel malzeme parametreleridir. Bu bilgiler birçok farklı durumda mekanik davranışın öngörülmesini sağlayabilir.

$$\epsilon_{mn} = S_{mnp r} \sigma_{pr} \quad (3.39)$$

σ_{mn} ve ϵ_{pr} simetrik olmasına ve dolayısıyla sadece 6 bağımsız elemana sahip olmalarına rağmen, 81 elastik sabiti sayısı simetri argümanlarıyla toplamı 21'e düşürülür. Hacim başına toplam enerji olarak tanımlanan elastik enerji yoğunluğu U , Hooke kanununun integrasyonu ile stres tensöründen (birim alandaki kuvvet) elde edilir.

$$U = \frac{E}{V} = \frac{1}{2} C_{mnp r} \epsilon_{mn} \epsilon_{pr} \quad (3.40)$$

Şimdiye kadar, örneğin zorlanma tensörü, aşağıdaki ϵ formunun iki sırasının tensörü olarak kabul edilmiştir.

$$\epsilon = \begin{pmatrix} 1 + e_{xx} & \frac{1}{2} e_{xy} & \frac{1}{2} e_{xz} \\ \frac{1}{2} e_{yx} & 1 + e_{yy} & \frac{1}{2} e_{yz} \\ \frac{1}{2} e_{zx} & \frac{1}{2} e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

Stresin ve zorlanmanın 6 bağımsız elemanının vektörler olarak temsil edildiği uygun matris- vektör gösteriminin tanıtılması ve ayrıca bir 6×6 c_{ij} matrisi olarak dördüncü dereceden $C_{mnp r}$ tensörünün yeniden yazılması sonucunda aşağıdaki gibi daha basitleştirilmiş bir ifade formüle edilebilir.

$$\sum_i = c_{ij} \epsilon_j \quad U = \frac{E}{V} = \frac{1}{2} c_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \quad (3.42)$$

Tetragonal örgü için $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}, c_{66}$ elastik sabitleri, ortorombik örgü için $c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{22}, c_{23}, c_{33}, c_{44}, c_{55}, c_{66}$ elastik sabitlerini, monoklinik örgü için

$c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{15}, c_{22}, c_{23}, c_{25}, c_{33}, c_{35}, c_{44}, c_{46}, c_{55}, c_{66}$ elastik sabitlerini almak yeterlidir. Burada tartışılan bileşikler tetragonal, ortorombik ve monoklinik kristaller olduğu için bu kristallerin tensör formları bu şekilde verilir.

$$c_{tetragonal} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

(Lazar, 2006).

$$c_{ortorombik} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

$$c_{monoklinik} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{46} & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (3.45)$$

(Wu, 2007).

Tablo 2.4. Farklı örgü simetrisi ve nokta grupları için bağımsız elastik sabitleri sayısı

Örgü (nokta grupları)	Bağımsız elastik sabitleri sayısı
Triklinik	21
Monoklinik	13
Ortorombik	9
Tetragonal (4, -4, 4/m)	7
Tetragonal 422, 4mm, -42/m, 4/mmm)	6
Hegzagonal ve rhombedral (3, -3)	7
Hegzagonal ve rhombedral (32, 3m, -32/m)	6
Hegzagonal (6, -6, 6/m, 622, 6mm, -62m, 6/mmm)	5
Kübik	3

(Lazar, 2006).

Tablo 2.5 teki tetragonal, ortorombik ve monoklinik kristal yapıları için mekanik kararlılık kriterleri

Örgü	Mekanik kararlılık kriterleri
Tetragonal yapı ($C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}$ ve C_{13})	$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0,$ $(C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$ $[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0$
Ortorombik yapı ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$ ve C_{22})	$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$ $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0,$ $(C_{11} + 2C_{22} - 2C_{12}) > 0,$ $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0,$ $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0.$
Monoklinik yapı ($C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{15}, C_{25}, C_{35}$ ve C_{46})	$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$ $[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0,$ $(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0, (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0,$ $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0,$ $[C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0,$ $\{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})]$ $- [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) + C_{55}^2(C_{33} - C_{12}^2)]\} > 0,$ $g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}.$

Wu Z. J., 2007-Nye J. F., 1985.

Tetragonal, ortorombik ve monoklinik kristallerin Voigh (V) ve Reuss (R) yaklaşımlarına göre (Voight, 1928; Reuss, 1929) elastik modüllerinin formülleri; Tetragonal yapı için (Watt ve Peselnick, 1980).

$$B_V = \left(\frac{1}{9}\right)[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}],$$

$$B_R = \frac{C^2}{M},$$

$$G_V = \left(\frac{1}{30}\right)(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}),$$

$$G_R = 15 / \left\{ \left(18 \frac{B_V}{C^2}\right) + \left[\frac{6}{(C_{11} - C_{12})}\right] + \left(\frac{6}{C_{44}}\right) + \left(\frac{3}{C_{66}}\right) \right\},$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13},$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2.$$

Ortorombik yapı için (Watt, 1980).

$$B_V = \frac{1}{9}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$B_R = \Delta [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1}$$

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$G_R = 15 \left\{ \frac{4[C_{11}(C_{22}+C_{33}+C_{23})+C_{22}(C_{33}+C_{13})+C_{33}C_{12}-C_{12}(C_{23}+C_{12})-C_{13}(C_{12}+C_{13})-C_{23}(C_{13}+C_{23})]}{\Delta} + 3 \left[\left(\frac{1}{C_{44}} + \frac{1}{C_{55}} + \frac{1}{C_{66}} \right) \right] \right\}^{-1}$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2).$$

Monoklinik yapı için (Watt, 1980).

$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]$$

$$B_R = \Omega [a(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + b(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + c(C_{15} - 2C_{25}) + d(2C_{12} + 2C_{23} - C_{13} - 2C_{22}) + 2e(C_{25} - C_{15}) + f]^{-1},$$

$$G_V = \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})],$$

$$G_R = 15 \left/ \left\{ \frac{4[a(C_{11}+C_{22}+C_{12})+b(C_{11}-C_{12}-C_{23})+c(C_{15}+C_{25})+d(C_{22}-C_{12}-C_{23}-C_{13})+e(C_{15}-C_{25})+f]}{\Omega} + 3 \left[\frac{g}{\Omega} + \frac{(C_{44}+C_{66})}{(C_{44}C_{66}-C_{46}^2)} \right] \right\} \right.$$

$$a = C_{33}C_{35} - C_{35}^2,$$

$$b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35},$$

$$c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33},$$

$$d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35},$$

$$e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23},$$

$$f = C_{11}(C_{22}C_{55} - C_{25}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25}) + C_{15}(C_{12}C_{25} - C_{15}C_{22}) + C_{25}(C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33}),$$

$$g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23},$$

$$\Omega = 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{13} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55}$$

Hill(H) yaklaşımı (Hill, 1952); Voigh (V) ve Reuss (R) yaklaşımlarının aritmetik ortalamasıdır.

$$\text{Bulk modülü; } B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (3.44)$$

Sherr modülü $G_H = \frac{G_V + G_R}{2}$ (3.45)

Şeklinde verilir (Wu, 2007).



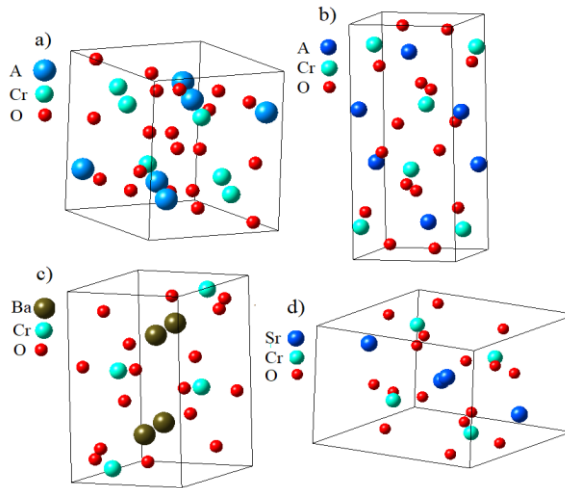
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında yapılan tüm hesaplamalar çok parçacık problemini yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) altında pseudo-potansiyel ve düzlem dalga baz setlerini kullanarak çözen VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Similasyon Programı) paket programı (Kresse and Hafner, 1994; Kresse and Furthmüller, 1996; Kresse and Joubert, 1999) ile gerçekleştirilmiştir. Değişim-korelasyon enerjisi Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) fonksiyoneli (Perdew ve ark., 1996) ile geliştirilen spin polarize GGA yaklaşımında tanımlanmıştır. Pseudo-potansiyel üretiminde her bir Sr atomu için $4p^65s^2$, Ba atomu için $5p^66s^2$, Ca atomu için $3p^64s^2$, Pr atomu için $5p^66s^24f^3$, Sm atomu için $5p^66s^24f^6$, Eu için $5p^66s^24f^7$, Er atomu için $5p^66s^24f^{12}$, Tm atomu için $5p^66s^24f^{13}$, Yb atomu için $5p^66s^24f^{14}$, Lu atomu için $6s^24f^{14}5d^1$, Cr atomu için $4s^13d^5$ ve O atomu için $2s^22p^4$ valans elektronları dikkate alınmıştır. Brillouin bölgesinde (BZ) yapılan hesaplamalarda her bir yapı için uygun Monkhorst-Pack (Monkhorst and Pack, 1976) özel k point girdileri kullanılmıştır. SrCrO₄ ve BaCrO₄ bileşiklerin dışındaki diğer bileşiklerde k point değerleri 6x6x6 olarak alınmışken bu bileşiklerde sırasıyla 5x4x4 ve 4x6x4 olarak alınmıştır. Düzlem dalga baz setlerin doğru sonuçlar elde etmek için SrCrO₄ ve ErCrO₄ bileşikleri için 20.36 Ha, BaCrO₄, SmCrO₄, EuCrO₄ ve YbCrO₄ bileşikleri için 19.55 Ha, BaCrO₄, CaCrO₄, PrCrO₄, TmCrO₄ ve LuCrO₄ bileşikleri için 18.74 Ha kesilim enerjisine kadar genişletilmesi yeterli görülmüştür. Optimizasyon işleminde hesaplamalar toplam enerjideki değişim 1 meV/atom oluncaya kadar yapılmıştır.

4.1. ACrO₄ (Ba, Ca, Sr, ve bazı nadir toprak elementleri) Bileşiklerin Yapısal Özellikleri

Şekil 4.1, ACrO₄ bileşiklerin kristal yapısını gösterir. Zirkon tipi ve scheelit tipi ABO₄ yapıların cisim merkezli tetragonal olduğu bilinmektedir. B iyonları farklı bağ uzunlukları ve açıları ile O iyonları tarafından dört yüzlü olarak koordine edilir. A iyonları sekiz O iyonları tarafından koordine edilir. Zirkon tipi (uzay grubu I4₁/amd, No: 141) ve scheelit tipi (uzay grubu I4₁/a, No: 88) yapıların birim hücreleri 4 ACrO₄ bileşimini (yani 24 atom) içerir (Li ve ark., 2006a). Şekil 4.1a ve Şekil 4.1b'de gösterildiği gibi, Cr atomların konumları birim hücrelerin orjini olarak ayarlanmıştır. Zirkon tipi yapıda birim hücredeki atomların aldığı konumlar Tablo 4.1 de verilmiştir (Buisson ve ark., 1964; Tezuka and Hinatsu, 2001; Sáez Puche ve ark., 2003; Schwarz

ve ark., 1963; Jiménez ve ark., 2000). A (Pr, Sm, Eu, Tm, Yb ve Lu) atomları 4a (0, 3/4, 1/8), Cr atomları 4b (0, 1/4, 3/8) ve O atomları 16h (0, y, z) konumlarında bulunmaktadırlar. Burada O atomların y ve z konumları bileşiklere göre değişmektedir. Hesaplamalarda PrCrO_4 , SmCrO_4 , EuCrO_4 , TmCrO_4 , YbCrO_4 ve LuCrO_4 bileşiklerindeki O atomların y(z) konumları sırasıyla 0.0646 (0.1967), 0.0750 (0.2110), 0.0646 (0.1967), 0.0630 (0.1970), 0.0646 (0.1967) ve 0.0690 (0.2190) olarak alınmıştır. Scheelit tipi yapıda ise atomların aldığı konumlar Tablo 4.2 de verilmiştir (Li ve ark., 2006a; Sáez Puche ve ark., 2011). A (Ca ve Er) atomları 4b (0, 1/4, 5/8), Cr atomları 4a (0, 1/4, 1/8) ve O atomları 16f (x, y, z) konumlarında bulunmaktadırlar. Burada O atomların x, y ve z konumları bileşiklere göre değişmektedir. Hesaplamalarda CaCrO_4 bileşiğindeki O atomu için x, y ve z konumları 0.1245, 0.00819 ve 0.20229 olarak alınmışken ErCrO_4 bileşiğinde ise 0.1456, 0.9852 ve 0.2022 olarak alınmıştır.



Şekil 4.1. a) ACrO_4 (A=Pr, Sm, Eu, Tm, Yb ve Lu), b) ACrO_4 (A=Ca, Er), c) BaCrO_4 ve d) SrCrO_4 bileşiklerin kristal yapısı

Tablo 4.1. Zirkon tipi bileşiklerin deneysel atomik konumları

Bileşik	Uzay grubu	Atomik konumlar
PrCrO_4	I4 ₁ /amd (No: 141)	A 4a (0, 3/4, 1/8)
SmCrO_4		Cr 4b (0, 1/4, 3/8)
EuCrO_4		O 16h (0, y, z)
TmCrO_4		A=Pr, Sm, Eu,
YbCrO_4		Tm, Yb, Lu
LuCrO_4		

Tablo 4.2. Scheelit tipi bileşiklerin deneysel atomik konumları

Bileşik	Uzay grubu	Atomik konumlar
CaCrO ₄ ErCrO ₄	I4 _{1/a} (No: 88)	A 4b (0, 1/4, 5/8) Cr 4a (0, 1/4, 1/8) O 16f (x, y, z) A=Ca, Er

ABO₄ formüllü bileşiklerin bir çoğu hashemit tip ve monazit tip yapılarda kristalleşir. Özellikle BaCrO₄ bileşiği hashemit yapıda kristalleşir. Bu yapı Pnma (No: 62) uzay gruplu ortorombik simetri gösterir. Diğer taraftan SrCrO₄ bileşiği monoklinik simetrik ve P2_{1/n} (No:14) uzay gruplu monazit yapıda kristalleşir. Bu yapılar genellikle oksijen polihedraları cinsinden tanımlanır ve izole edilmiş düzgün dört yüzlü [BO₄] ve kompleks on iki yüzlü [AO₁₂] ile oluşturulur (Tablero, 2015). Hashemit BaCrO₄ ve monazit SrCrO₄ kristal yapıları Şekil 4.1c ve Şekil 4.1d'de gösterilmektedir. Zirkon ve scheelit tipi yapılarda olduğu gibi bu yapıların birim hücrelerinde de 4 ACrO₄ (24 atom) bileşikleri bulunur. Hashemit BaCrO₄ ve monazit SrCrO₄ yapıların birim hücrelerindeki atomların konumları Tablo 4.3 (Lentz ve ark., 1986) ve Tablo 4.4 (Gupta and Whang, 2007) de verilmiştir.

Tablo 4.3. BaCrO₄ bileşiğinin deneysel atomik konumları

Bileşik	Uzay grubu	Atomik konumlar
BaCrO ₄	Pnma (No: 62)	Ba 4c (0.1830, 0.2500, 0.6553) Cr 4c (0.0574, 0.2500, 0.1943) O1 8d (0.0847, 0.0113, 0.3223) O3 4c (0.1792, 0.2500, 0.0324) O3 4c (0.3900, 0.2500, 0.3837)

Tablo 4.4 SrCrO₄ bileşiğinin deneysel atomik konumları

Bileşik	Uzay grubu	Atomik konumlar
SrCrO ₄	P2 _{1/c} (No: 14)	Sr 4e (0.18174, 0.65914, 0.28182) Cr 4e (0.30770, 0.16350, 0.19530) O1 4e (0.11710, 0.33320, 0.11890) O2 4e (0.19500, 0.00550, 0.24920) O3 4e (0.32970, 0.10540, 0.02550) O4 4e (0.58400, 0.21640, 0.37320)

Temel prensip hesaplamalarında incelemek istediğimiz bileşiklerin kristal yapılarını oluşturmak gereklidir. ACrO₄ bileşiklerin kristal yapılarını oluşturmak için

deneysel atomik konumlar ve örgü parametre değerleri kullanılır fakat bu değerler her zaman doğru sonuçlar vermeyebilir. Bu nedenle doğru yapıyı elde etmek için Tablo 4.1- Tablo 4.4 de verilen deneysel atomik konumları ve Tablo 4.5 de verilen deneysel örgü parametreleri kullanılarak $ACrO_4$ bileşikleri için yapısal optimize işlemi yapılmıştır. $ACrO_4$ bileşikleri için elde edilen sıfır basınçlı yapısal örgü parametreleri Tablo 4.5 de özetlenmiştir. Hesaplanan bu örgü parametreleri deneysel ve teorik örgü parametreleri ile karşılaştırıldığında oldukça uyum içinde oldukları görülmüştür. $ACrO_4$ bileşiklerin mekanik, manyetik ve elektronik özelliklerini hesaplamak için optimize olmuş bu yapısal örgü parametreleri kullanılmıştır.

Tablo 4.5. $ACrO_4$ bileşikleri için hesaplanan yapısal örgü parametreleri

Bileşik	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V_0 (Å ³)	Referans
SrCrO ₄	6,827	7,490	8,7089	359,18	Bu çalışma ¹ Deney
	6.770	7.400	8.485	344.16	
BaCrO ₄	9,228	5,636	7,441	386,98	Bu çalışma ² Deney ³ Teori (GGA) ³ Teori (LDA)
	9.113	5.528	7.336	369.56	
	9.218	5.642	7.435	386.68	
	8.974	5.392	7.192	348.01	
CaCrO ₄	5,095	5,095	11,844	307,51	Bu çalışma ⁴ Teori (GGA)
	5.115	5.115	11.803	308.75	
PrCrO ₄	7,445	7,445	6,467	358,41	Bu çalışma ⁵ Deney
	7.344	7.344	6.428	346.69	
SmCrO ₄	7,316	7,316	6,365	340,64	Bu çalışma ⁶ Deney
	7.251	7.251	6.352	333.93	
ErCrO ₄	5,008	5,008	11,220	281,57	Bu çalışma ⁷ Deney
	4.999	4.999	11.233	280.71	
EuCrO ₄	7,430	7,430	6,352	350,66	Bu çalışma ⁵ Deney
	7.223	7.223	6.330	330.04	
TmCrO ₄	7,083	7,083	6,222	312,17	Bu çalışma ⁸ Deney
	7.032	7.032	6.181	305.64	
YbCrO ₄	7,220	7,220	6,184	322,42	Bu çalışma ⁹ Deney
	7.040	7.040	6.206	307.58	
LuCrO ₄	7,032	7,032	6,189	306,07	Bu çalışma ¹⁰ Deney
	7.020	7.020	6.193	305.19	

²Lentz- 1986, ³Xiao- 2013, ⁴Li- 2006, ⁵Buisson- 1964, ⁶Tezuka- 2001, ⁷Sáez Puche - 2011, ⁸Sáez Puche- 2003, ⁹Schwarz- 1963,

¹⁰ Jiménez - 2002.

4.2. $ACrO_4$ Bileşiklerinin Mekanik Özellikleri

$ACrO_4$ bileşiklerin C_{ij} elastik sabitleri Hooke yasasına dayanan “zor-zorlanma” yöntemini (Le Page ve Saxe, 2001) kullanarak hesaplanmıştır. C_{ij} elastik sabitleri, $ACrO_4$ bileşiklerin mekanik özelliklerini anlamak için çok faydalı olan temel mekanik sabitlerdir. $ACrO_4$ (A=Sr, Ba, Ca ve nadir toprak elementleri) bileşiklerdeki A=Sr, Ba ve Ca elementleri toprak alkali metal sınıfına aittir. A toprak alkali metal ve nadir toprak elementleri olmak üzere iki farklı sınıfta ele alınmıştır. Bu nedenle $ACrO_4$

bileşiklerin mekanik özellikleri ve elektronik özellikleri iki başlık altında incelenmesi uygun görülmüştür.

4.2.1. $ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşiklerin mekanik özellikleri

$ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşiklerin hesaplanan elastik sabitleri Tablo 4.6 da özetlenmiştir. Tablo 4.6 dan görüleceği gibi monoklinik $SrCrO_4$ bileşiği için 13, ortorombik $BaCrO_4$ bileşiği için 9 ve tatragonal $CaCrO_4$ bileşiği için 6 bağımsız elastik sabitleri hesaplanmıştır. C_{11} , C_{22} ve C_{33} sırasıyla [100], [010] ve [001] yönü boyunca doğrusal sıkıştırmaya direnci temsil eder. C_{44} , C_{55} ve C_{66} sırasıyla (100), (010) ve (001) kristal düzlemindeki kayma bozulmalarına karşı güçlü bir direnci temsil ederken C_{12} ise [110] doğrultusundaki (100) kristal düzleminde kayma bozulmalarına karşı direnci temsil eder (Zhou, 2018). C_{11} , C_{22} ve C_{33} değerlerini göz önüne aldığımızda $SrCrO_4$ bileşiğinde bu üç elastik sabitlerin değeri birbirine çok yakın olmakla birlikte az da olsa C_{11} 'in değeri C_{22} ve C_{33} den büyüktür. $BaCrO_4$ bileşiğinde C_{11} 'in değeri C_{22} ve C_{33} den büyük iken $CaCrO_4$ bileşiğinde ise C_{11} 'in değeri C_{33} den büyüktür. Bu sonuçlar her üç bileşiğin [100] doğrultusundaki dış tek eksenli stres altında sıkıştırılmasının zor olduğunu gösterir. En büyük C_{44} , C_{66} ve C_{12} değerleri $CaCrO_4$ bileşiği için elde edilmiştir ki bu değerler sırasıyla 101.70, 103.14 ve 104.57 dir. Dolayısıyla $CaCrO_4$ bileşiği (100), (001) ve [100] doğrultusundaki (100) kristal düzlemlerinde $BaCrO_4$ ve $SrCrO_4$ bileşiklerine göre kayma bozulmalarına karşı güçlü bir direnç gösterir. $ACrO_4$ bileşiklerin söz konusu kristal sistemleri için elastik modülleri ve mekanik kararlılık kriterleri bölüm 3.7 de verilmiştir. $ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri Born standardına göre mekanik kararlılık koşullarını sağlamaktadır.

Tablo 4.6. $ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler

C_{ij}	$BaCrO_4$	$CaCrO_4$	$SrCrO_4$
C_{11}	231.4	246.8	219.8
C_{12}	60.34	104.57	90.30
C_{13}	94.30	119.49	93.00
C_{15}			-4.30
C_{22}	190.54		217.00
C_{23}	72.50		62.40
C_{25}			-6.10
C_{33}	188.62	201.38	218.00

C ₃₅			7.80
C ₄₄	47.47	101.70	83.30
C ₄₆			-4.60
C ₅₅	63.05		61.60
C ₆₆	80.60	103.14	78.10

ACrO₄ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşiklerin bulk modülü (B) ve kayma modülü (G) Voigt-Reuss-Hill (VRH) yaklaşımlarına göre hesaplanmıştır. Aşağıdaki denklemlerden görüldüğü gibi Young modülü (E) ve Poisson oranı (ν), bulk modülü ve kayma modülü arasındaki ilişkilerden elde edilir.

$$E = (9B_H G_H) / (3B_H + G_H) \text{ ve } \nu = (3B_H - 2G_H) / (2(3B_H + G_H)) \quad (4.1)$$

ACrO₄ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşiklerin B, G, E, ν , G/B ve B/G sonuçları Tablo 4.7 de özetlenmiştir. Bulk ve kayma modülleri sırasıyla birim hacme ve birim yüzeye uygulanan kuvvete gösterilen direncin ölçüsüdür. Bu modüllerin değerlerinden bir katının sertliği hakkında bilgi sahibi olunur. Zor-zorlanma oranı olarak tanımlanan Young modülü değerinden de bir katının sertliğinin ölçüsü tanımlanır. CaCrO₄ bileşiğin bulk (B_H), kayma (G_H) ve Young (E) modüllerin değeri sırasıyla 153.2 GPa, 80.7 GPa ve 205.9 GPa dir. Bu değerler SrCrO₄ ve BaCrO₄ bileşiklerin B_H, G_H ve E değerlerinden daha büyüktür. Bu nedenle CaCrO₄ bileşiği SrCrO₄ ve BaCrO₄ bileşiklerin daha serttir. İncelenen materyalin sünek (kırılgan) olması Paugh G_H/B_H (veya B_H/G_H) oranından belirlenir. G_H/B_H oranı 0.57 den büyük veya küçükse malzeme kırılgan veya sünek iken B_H/G_H oranı ise 1.75 den büyük veya küçükse malzeme sünek veya kırılgandır (Shein ve Ivanovskii, 2008; Pugh, 1954). SrCrO₄, BaCrO₄ ve CaCrO₄ bileşiklerin G_H/B_H (veya B_H/G_H) oranlarını sırasıyla 0.56 (1.79), 0.53 (1.88) ve 0.53 (1.90) dir. Paugh oranlarından her üç malzeme de sünek yapıdadır. Poisson oranı atomik bağlanmada bağlar hakkında bilgi verir. Kovalent bağın baskın olduğu malzemelerde Poisson oranının değeri küçüktür ($\nu=0.1$), ve iyonik bağın baskın olduğu malzemelerde de 0.25 dir (Bannikov, 2007; Fu, 2008). Metalik bağın baskın olduğu malzemelerde ise Poisson oranının değeri büyüktür. SrCrO₄, BaCrO₄ ve CaCrO₄ bileşiklerin ν değerleri sırasıyla 0.27, 0.27 ve 0.28 dir. Bu nedenle incelediğimiz bu üç bileşikte iyonik bağ baskındır. $\nu=0.25$ ve 0.5 değerleri merkezi kuvvet katırları için alt ve üst sınırlardır. Poisson oranı

değerlerini göz önüne aldığımızda bu bileşikler de atomlar arası kuvvetlerin ağırlıksız merkezi kuvvetler olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.7. $ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), G/B ve B/G oranları

Bileşik	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	E	ν	G_H/B_H	B_H/G_H
SrCrO ₄	126.7	127.4	127.1	70.0	71.89	70.9	179.4	0.27	0.56	1.79
BaCrO ₄	116.9	118.3	117.6	61.1	63.80	62.5	159.2	0.27	0.53	1.88
CaCrO ₄	152.8	153.6	153.2	76.6	84.70	80.7	205.9	0.28	0.53	1.90

$ACrO_4$ bileşiklerin anizotropi derecelerini tanımlamak için aşağıdaki kayma anizotropi faktörleri kullanılmıştır.

$$\begin{aligned}
 (100) \text{ düzlemi için; } A_1 &= (4C_{44}) / (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}), \\
 (010) \text{ düzlemi için; } A_2 &= (4C_{55}) / (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}), \\
 (001) \text{ düzlemi için; } A_3 &= (4C_{66}) / (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}),
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

$A = 1$ olduğu değerler izotropiyi belirtirken bir olmadığı değerler anizotropiyi belirtir. Hesaplanan sonuçlar Tablo 4.8 de özetlenmiştir. BaCrO₄ bileşiği bu üç bileşik arasından en yüksek izotropiye sahip olduğu görülmektedir. Bu bileşiğin A değerleri (100) düzlemi için 0.8205, (010) düzlemi için 1.077 ve (001) düzlemi için 1.070 dir. CaCrO₄ bileşiğin anizotropisi özellikle (001) düzleminde çok güçlüdür. Elastik anizotropi, bulk ve kayma anizotropi (A_B ve A_G) yüzdeleri ile ölçülür. A_B ve A_G anizotropi yüzdeleri,

$$A_B = (B_V - B_R) / (B_V + B_R) \times 100, A_G = (G_V - G_R) / (G_V + G_R) \times 100 \tag{4.3}$$

şeklinde verilir. A_B ve A_G ' nin değerleri sıfırdan (izotropik) maksimum anizotropiyi ifade eden %100'e kadar değişebilir (Zhai ve ark., 2012; Chung ve Buessem, 1968). Elastik anizotropiyi ölçmenin başka bir yolu hem bulk hem de kayma modüllerini içeren evrensel anizotropi (A^U) endeksidir. (Ranganathan ve ark. 2008) tarafından A^U denklemi ortaya konulmuştur ve aşağıdaki gibi verilir.

$$A^U = 5(G_V/G_R) + (B_V/B_R) - 6 \tag{4.4}$$

Burada $A^U = 0$ izotropik kristalleri belirtirken $A^U > 0$ kristallerin anizotropik derecesini belirtir. Bu bileşikler arasından CaCrO_4 bileşiği büyük A^U ve A_G değerlerine sahip olduğu için güçlü anizotropiye sahiptir (Tablo 4.8' e bak).

Tablo 4.8. ACrO_4 (A=Sr, Ba ve Ca) bileşikleri için hesaplanan anizotropik faktörler

Bileşik	A_B	A_G	A^U	A_1	A_2	A_3
SrCrO_4	0.2500	1.3645	0.1434	1.3235	0.794	1.217
BaCrO_4	0.6158	2.1467	0.2318	0.8205	1.077	1.070
CaCrO_4	0.2443	5.0288	0.5344	1.945	1.945	2.901

Enine (v_t) ve boyuna (v_l) akustik hızlar bulk ve kayma modüllerinden elde edilebilirler. v_t ve v_l hızları,

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_l = \sqrt{(0.756 + B)/\rho} \quad (4.5)$$

şeklinde verilir. Burada ρ yoğunluktur. Uygun ortalama ses hızı ve Debye sıcaklığı,

$$v_m = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\left[\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}\right]}}}, \quad \theta_D = \frac{h}{k_B} \sqrt{\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M}\right)} v_m \quad (4.6)$$

şeklinde verilir (Johnston ve ark., 1996; Anderson, 1963; Schreiber ve ark., 1973). h , k_B ve N_A Planck, Boltzmann ve Avogadro sabitidir. n birim hücredeki atom sayısıdır. M ise molekül ağırlığıdır. Sonuçlar Tablo 4.9 de özetlenmiştir. θ_D örgü termal iletkenliği ile ilişkilidir. 693.3 K ile en yüksek Debye sıcaklık değeri CaCrO_4 bileşiğine aittir. Bu sonuç bu bileşiğin örgü termal iletkenliğinin diğer iki SrCrO_4 ve BaCrO_4 bileşiğinden daha yüksek olduğunu gösterir.

Tablo 4.9. ACrO_4 (A=Sr, Ba ve Ca) bileşikleri için hesaplanan ses hızları ve Debye sıcaklığı

Bileşik	v_t (m/s)	v_l (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
SrCrO_4	76.72	43.40	48.27	583.1
BaCrO_4	67.98	37.91	42.21	497.5
CaCrO_4	87.96	48.93	54.49	693.3

4.2.2. ACrO₄ (A=bazı nadir toprak elementleri)

ACrO₄ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşiklerin hesaplanan C_{ij} elastik sabitleri Tablo 4.10 da özetlenmiştir. İncelediğimiz bazı nadir toprak elementlerden oluşan ACrO₄ bileşiklerin tamamı tetragonal yapıda kristalleştikleri için bu bileşiklerde 6 bağımsız elastik sabitleri hesaplanmıştır. ACrO₄ bileşiklerin Tablo 4.10 da özetlenen C_{ij} değerlerini incelediğimizde ErCrO₄ bileşiğin dışındaki bütün bileşiklerde C₁₁'in değeri C₃₃ den küçüktür. Bu sonuçlar ErCrO₄ bileşiğinin [100] doğrultusundaki dış tek eksenli stres altında sıkıştırılmasının zor olduğunu gösterirken diğer bileşiklerin tamamında ise [001] doğrultusunda sıkıştırılmasının zor değeri ise LuCrO₄ bileşiği için elde edilmiştir. En küçük C₄₄, C₆₆ ve C₁₂ değerleri PrCrO₄ bileşiği için elde edilmiştir ki bu değerler sırasıyla 20.01 GPa, 86.20 GPa ve 12.73 GPa dir. PrCrO₄ bileşiği (100), (001) ve [100] doğrultusundaki (100) kristal düzlemlerinde diğer bazı nadir toprak elementli ACrO₄ bileşiklerine göre kayma bozulmalarına karşı zayıf bir direnç gösterir. ErCrO₄ bileşiği (100) ve [100] doğrultusundaki (100) kristal düzlemlerinde diğer bileşiklere göre kayma bozulmalarına karşı güçlü bir direnç gösterirken LuCrO₄ bileşiği ise (100) kristal düzlemindeki kayma bozulmalarına karşı güçlü bir direnç gösterir. ACrO₄ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitleri bölüm 3.7 de verilen Born standardına göre mekanik kararlılık koşullarını sağlamaktadır.

Tablo 4.10. ACrO₄ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (GPa)

Bileşik	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₆₆
PrCrO ₄	281.10	12.73	106.76	322.40	20.01	86.20
SmCrO ₄	300.46	14.32	110.99	331.05	21.34	90.57
EuCrO ₄	270.6	14.04	96.08	280.33	22.64	96.90
ErCrO ₄	319.11	150.07	137.22	251.16	130.50	101.07
TmCrO ₄	343.49	23.89	125.97	353.56	30.41	101.16
YbCrO ₄	298.02	15.96	105.31	298.44	27.51	105.17
LuCrO ₄	348.14	23.96	12831	359.22	31.69	102.68

Bazı nadir toprak elementli ACrO₄ bileşikleri için VRH yaklaşımlarına göre bulk ve kayma modülleri elde edilmiştir. Elde edilen bu bulk ve kayma modülleri de denklem 4.1 de kullanılarak Young modülleri ve Poisson oranları hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.11 de özetlenmiştir. ErCrO₄ bileşiğin B_H, G_H ve E değerleri sırasıyla 191.4 GPa, 100.2 GPa ve 256.1 GPa dir ki bu değerler diğer ACrO₄ bileşiklerin B_H, G_H

ve E değerlerinden çok daha büyüktür. Bu nedenle $ACrO_4$ bileşikleri arasından $ErCrO_4$ bileşiği çok daha sert bir malzemedir. Hesapladığımız G_H/B_H ve B_H/G_H Paugh oranlarını göz önüne aldığımızda $ACrO_4$ bileşiklerin tamamının sünek yapıda olduğu görülmektedir (Tablo 4.11'e bak). Poisson oranı değeri 0.28 olan $ErCrO_4$ bileşiği dışındaki diğer bütün bileşiklerin Poisson oranı 0.32 ile 0.34 arasında değişmektedir. Bu nedenle $ErCrO_4$ dışındaki diğer bütün bileşiklerin tamamında metalik bağ baskın iken $ErCrO_4$ bileşiğinde ise iyonik bağ baskındır. $\nu=0.25$ ve 0.5 değerleri merkezi kuvvet katıları için alt ve üst sınırlardır. Poisson oranı değerlerini göz önüne aldığımızda $ErCrO_4$ bileşiği dışındaki bütün bileşiklerde atomlar arası kuvvetlerin merkezi kuvvetler olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.11. $ACrO_4$ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), kayma modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), G/B ve B/G oranları

Bileşik	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	E	ν	G/B	B/G
PrCrO ₄	140.6	148.6	144.6	38.1	69.13	53.59	143.1	0.335	0.37	2.70
SmCrO ₄	149.3	156.0	152.7	40.48	73.02	56.75	151.4	0.335	0.37	2.69
EuCrO ₄	133.0	137.1	135.1	41.7	69.46	55.59	146.6	0.319	0.41	2.43
ErCrO ₄	189.7	193.2	191.4	97.1	103.4	100.2	256.1	0.277	0.52	1.91
TmCrO ₄	172.0	176.9	174.5	53.92	83.38	68.65	182.1	0.326	0.39	2.54
YbCrO ₄	146.1	149.7	147.9	49.10	75.57	62.83	165.1	0.314	0.43	2.35
LuCrO ₄	174.5	179.6	177.0	55.7	84.88	70.31	186.3	0.325	0.40	2.52

4.2, 4.3 ve 4.4 denklemleri kullanılarak bazı nadir toprak elementli $ACrO_4$ bileşiklerin A_1, A_3, A_B, A_G ve A^U anizotropi değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.12 de verilmiştir. A_3 'ün değeri incelediğimiz bütün bileşiklerde 1 den büyüktür fakat $ErCrO_4$ dışındaki bütün bileşiklerde A_1 'in değeri 1 den oldukça küçüktür. PrCrO₄ bileşiğin A_B, A_G ve A^U değerleri diğer bileşiklerin değerlerinden büyüktür. $ACrO_4$ (A=bazı nadir toprak elementleri) bileşiklerin hepsi anizotropik malzemelerdir. PrCrO₄ bileşiği bu bileşikler arasından en büyük anizotropiye sahip olan malzemedir.

Tablo 4.12. $ACrO_4$ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan anizotropik faktörler

Bileşik	A_B	A_G	A^U	A_1	A_2	A_3
PrCrO ₄	2.7510	28.997	4.1404	0.2052	0.2052	1.285
SmCrO ₄	2.2158	28.669	4.0645	0.2085	0.2085	1.267
EuCrO ₄	1.5028	24.957	3.3563	0.2524	0.2524	1.511
ErCrO ₄	0.8966	3.156	0.3440	1.764	1.764	2.392
TmCrO ₄	1.4038	21.452	2.7596	0.2733	0.2733	1.266

YbCrO ₄	1.2362	21.869	2.8240	0.2852	0.2852	1.492
LuCrO ₄	1.4513	20.732	2.6448	0.2812	0.2812	1.267

4.5 ve 4.6 denklemleri kullanılarak ACrO₄ (A=bazı nadir toprak elementleri) bileşiklerin akustik ses hızları ve Debye sıcaklık değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.13 de verilmiştir. 565.1 K ile en büyük Debye sıcaklık değeri ErCrO₄ bileşiğine aittir. Bu nedenle bu bileşiğin örgü termal iletkenliği diğer bileşiklerden daha büyüktür.

Tablo 4.13. ACrO₄ (A=Pr, Sm, Eu, Er, Tm, Yb ve Lu) bileşikleri için hesaplanan ses hızları ve Debye sıcaklığı

Bileşik	v_t (m/s)	v_l (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)
PrCrO ₄	67.34	33.54	37.63	455.1
SmCrO ₄	66.37	33.09	37.12	456.4
EuCrO ₄	64.21	33.10	37.06	451.3
ErCrO ₄	69.72	38.71	43.15	565.1
TmCrO ₄	66.24	33.65	37.71	477.5
YbCrO ₄	62.38	32.49	36.35	455.24
LuCrO ₄	65.48	33.37	37.39	476.5

4.3. ACrO₄ Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri

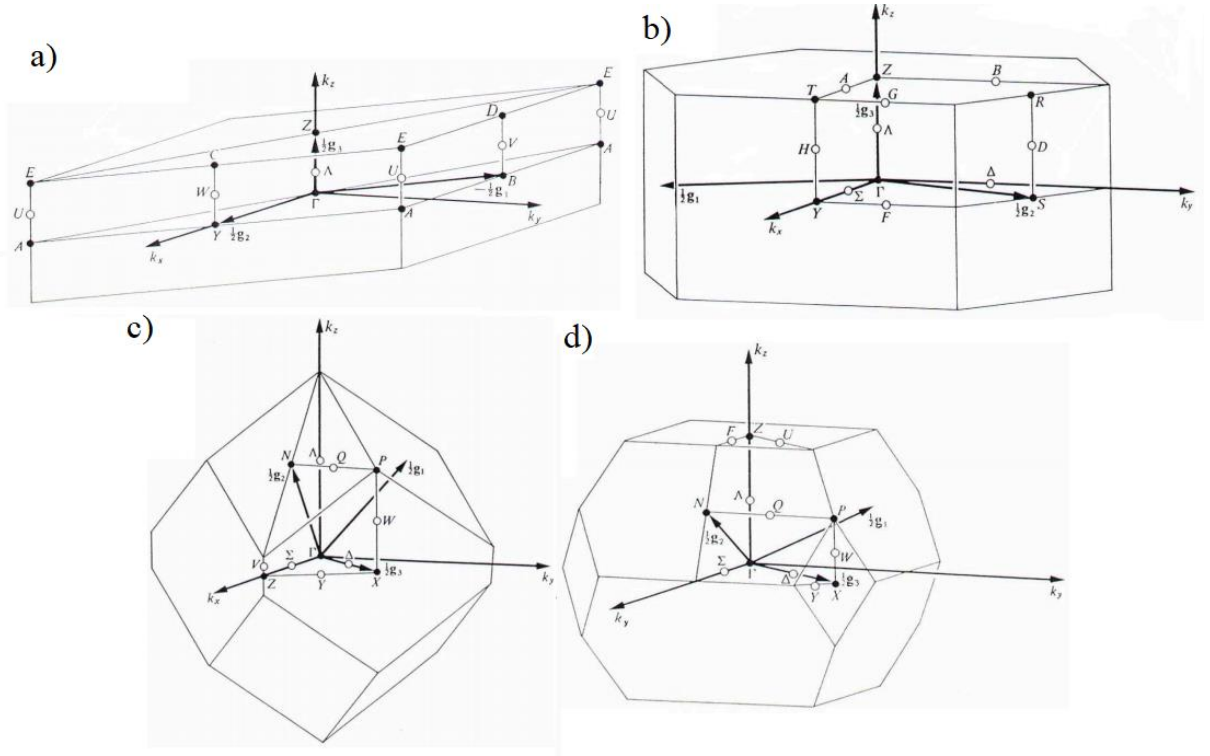
GGA-PBE spin polarize hesaplamaları ile ACrO₄ bileşiklerin manyetik momentleri hesaplandı. ACrO₄ (A=Sr, Ba, Ca ve nadir toprak elementleri) bileşiklerinden PrCrO₄, SmCrO₄, ErCrO₄, TmCrO₄ ve LuCrO₄ bileşikleri için manyetik moment değerleri elde edildi. Bu nedenle bu bileşikler manyetik özellik göstermektedirler. Hesaplamalar sonucunda manyetik özellik gösteren bu bileşikler için atomik manyetik moment ve toplam manyetik moment değerleri elde edildi. Sonuçlar Tablo 4.14 de özetlenmiştir. ACrO₄ (A=Pr, Sm, Er, Tm ve Lu) bileşiklerin toplam manyetik momentleri yaklaşık olarak 2 μ_B dir. ACrO₄ (A=Pr, Sm, Er, Tm ve Lu) bileşiklerin manyetik momentleri esas olarak Cr iyonlarından oluştuğu Tablo 4.14 den anlaşılmaktadır. ACrO₄ bileşiklerden A (Pr, Sm, Er, Tm ve Lu) ve O atomların dış kabuk elektronik konfigürasyonunda d elektronu olmadığından ACrO₄ bileşiklerin toplam manyetik momentine çok az katkısı vardır. Bununla birlikte Cr atomun dış kabuk elektronik konfigürasyonunda d elektronları olduğundan Cr atomu toplam manyetik momentin belirlenmesinde baskın bir rol oynar.

Tablo 4.14 $ACrO_4$ (A=Pr, Sm, Er, Tm ve Lu) bileşiklerin $\mu_B/f.u$ cinsinden hesaplanan toplam manyetik moment (TMM) ve atomik manyetik moment değerleri

Bileşik	TMM	AMM			
		Atom	s	p	d
PrCrO ₄	1.998	Pr	0.003	-0.001	0.024
		Cr	0.005	0.002	0.891
		O	0.000	-0.001	0.001
SmCrO ₄	2.006	Sm	0.004	0.000	0.022
		Cr	0.005	0.002	0.894
		O	0.000	-0.001	0.001
ErCrO ₄	1.999	Er	0.003	0.003	0.027
		Cr	0.006	0.002	0.914
		O	0.000	-0.005	0.001
TmCrO ₄	1.999	Tm	0.006	0.002	0.016
		Cr	0.005	0.002	0.906
		O	0.000	-0.003	0.001
LuCrO ₄	1.999	Lu	0.007	0.002	0.015
		Cr	0.005	0.002	0.910
		O	0.000	-0.003	0.001

4.4. $ACrO_4$ Bileşiklerinin Elektronik Özellikleri

Şekil 4.2 de verilen k- uzayında birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri yönleri boyunca $ACrO_4$ (Ba, Ca, Sr ve bazı nadir toprak elementleri) bileşiklerin elektronik bant yapıları hesaplanmıştır. Monoklinik ($P2_1/c$, No: 14), ortorombik ($Pnma$, No: 62) ve tetragonal (zirkon tipi ($I4_1/amd$, No: 141 ve scheelit tipi ($I4_1/a$, No: 88)) bileşiklerin elektronik bant yapılarını hesaplamak için yüksek simetri noktaları sırasıyla C-Y- Γ -B-A-E-Z, R-T-Z-X-S-Y ve Z- Γ -X-P- Γ -N olarak alınmıştır. Fermi seviyesine yakın maksimum valans bandı ve minimum iletim bandı arasındaki farktan yasak enerji aralık (E_g) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan E_g değerleri diğer deneysel ve teorik sonuçlar ile birlikte Tablo 4.15 de özetlenmiştir. Maksimum valans bandı ile minimum iletim bandı aynı k noktasında ise geçişler direkt farklı k noktalarında ise indirektir. Elektronik bant yapılarındaki E_F seviyesi sıfıra çekilmiştir. $ACrO_4$ bileşiklerin GGA yaklaşımı ile -4 ve 3 eV arasında hesaplanan enerji bantları Şekil 4.3-Şekil 4.5, Şekil 4.9-Şekil 4.10 ve Şekil 4.13-Şekil 4.17 de verilmiştir. Bu bileşiklerin elektronik bant yapılarını daha iyi anlamak için de toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplanmıştır. Elde edilen durum yoğunlukları (DOS) Şekil 4.6-Şekil 4.8, Şekil 4.11-Şekil 4.12 ve Şekil 4.18-Şekil 4.22 de verilmiştir.



Şekil 4.2. a) monoklinik ($P2_1/c$), b) ortorombik ($Pnma$), c) tetragonal-zirkon ($I4_1/amd$) ve d) tetragonal-scheelit ($I4_1/a$) yapıların birinci Brillouin bölgesi

Tablo 4.15 $SrCrO_4$, $BaCrO_4$, $CaCrO_4$, $EuCrO_4$ ve $YbCrO_4$ bileşiklerin E_g değerleri

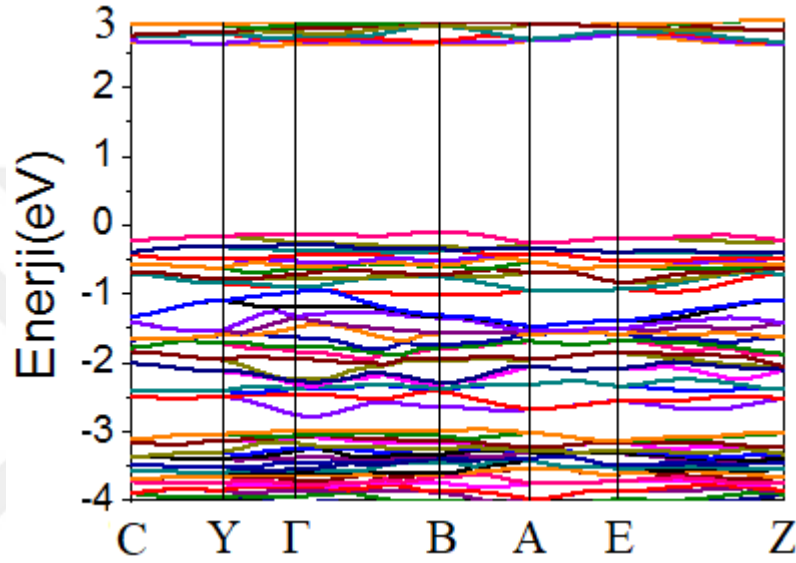
Bileşik	Uzay grubu	Referans	E_g (eV)
$SrCrO_4$	$P2_1/c$ $P2_1/n$	Bu çalışma	2.70 indirek
		Deney ¹	2.44
		SIESTA (GGA) ²	2.65
$BaCrO_4$	$Pnma$	Bu çalışma	2.79 indirek
		Deney ¹	2.63
		SIESTA (GGA) ²	2.70
		VASP (GGA) ³	2.76
$CaCrO_4$	$I4_1/a$	Bu çalışma	2.08 indirek
		WIEN2K(GGA) ⁴	1.98 indirek
$EuCrO_4$	$I4_1/a$	Bu çalışma	2.26 direk
$YbCrO_4$	$I4_1/a$	Bu çalışma	2.17 direk

¹Tablero, 2015; ²Jiang ve ark., 2003); ³Xia-Lin ve ark., 2013

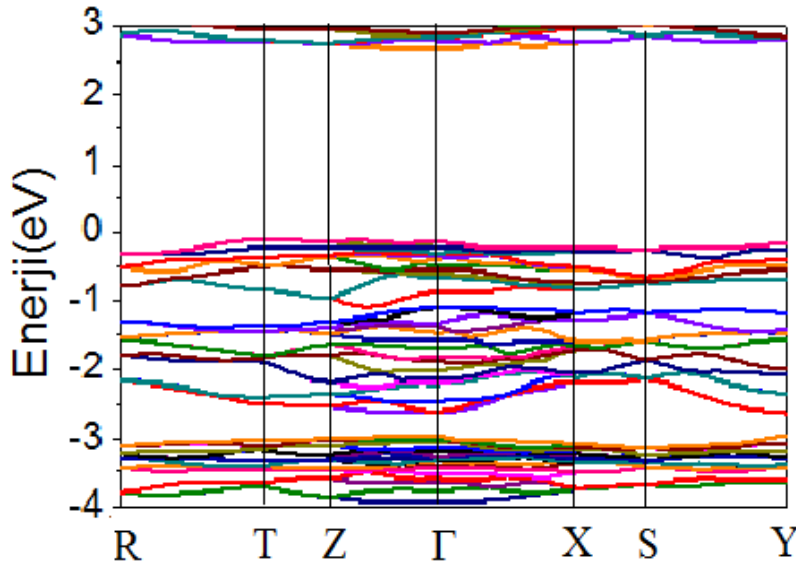
4.4.1. $ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşiklerin elektronik özellikleri

$ACrO_4$ (A=Sr, Ba ve Ca) bileşiklerin hesaplanan elektronik bant yapıları Şekil 4.3-Şekil 4.5 de verilmiştir. E_g değerleri bu elektronik bant yapı verilerinden elde edilmiştir. $SrCrO_4$, $BaCrO_4$ ve $CaCrO_4$ bileşikleri için elde edilen E_g değeri sırasıyla 2.70 eV, 2.79 eV ve 2.08 eV dir. Bu bileşikler için elde edilen E_g değerleri deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırıldığında (Tablo 4.15'e bak) uyum içinde oldukları

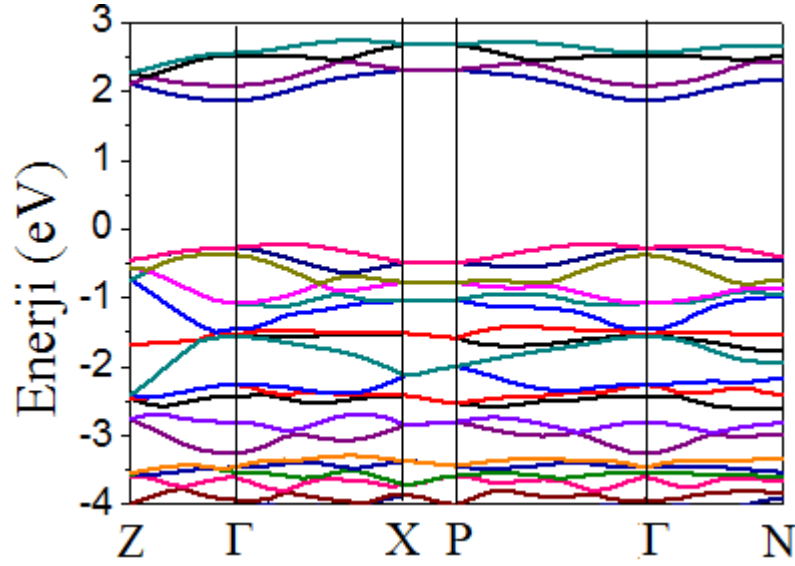
görülmektedir. SrCrO_4 bileşiğinde valans bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimumu sırasıyla $Y-\Gamma$ arasında Γ simetri noktasına çok yakın ve B simetri noktasında bulunur. BaCrO_4 ve CaCrO_4 bileşiklerinde ise iletkenlik bandının minimumu Γ simetri noktasında bulunurken valans bandının maksimumu BaCrO_4 bileşiğinde T noktasında ve CaCrO_4 bileşiğinde $\Gamma-X$ arasında simetri noktasına çok yakın bir noktada bulunur. Bu nedenle her üç bileşik geniş yasak aralıklı yarı iletkendirler ve indirek geçişe sahiptirler.



Şekil 4.3. SrCrO_4 bileşiğinin enerji bandı

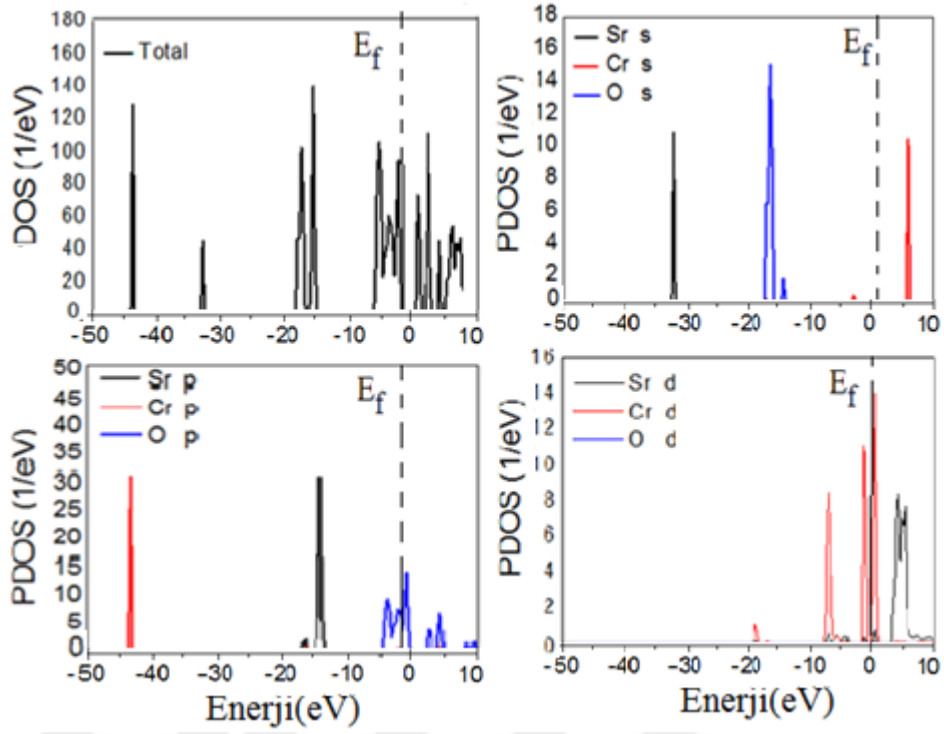


Şekil 4.4. BaCrO_4 bileşiğinin enerji bandı

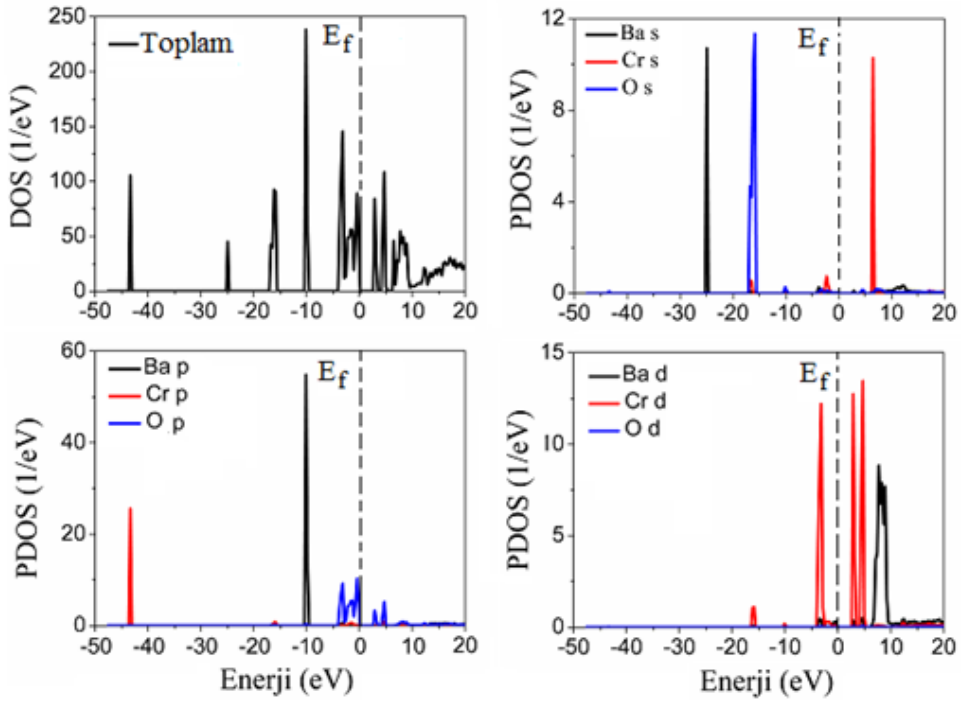


Şekil 4.5. CaCrO₄ bileşiğinin enerji bandı

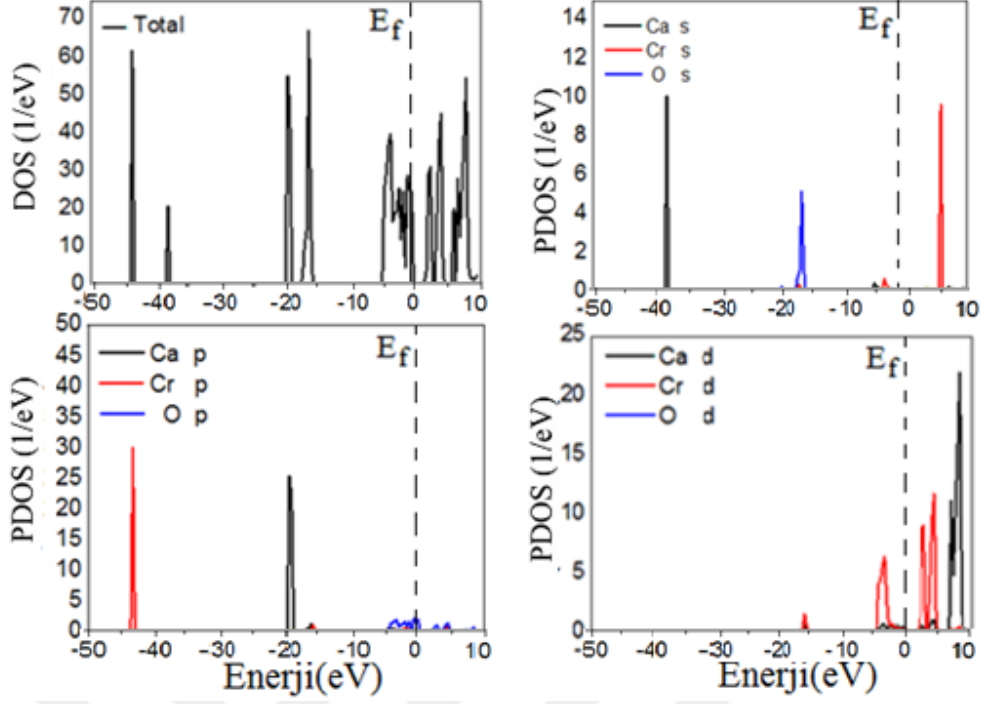
Şekil 4.6-Şekil 4.8 DOS grafiklerini incelediğimizde en alttaki valans bantlarının her üç bileşikte Cr p durumları tarafından işgal edildiği ve bunun hemen üstündeki valans bantlarının Sr s, Ba s ve Ca s durumları tarafından işgal edildiği görülmektedir. -20 eV ile 5 eV arasındaki DOS eğrilerini göz önüne aldığımızda bu üç bileşikten SrCrO₄ bileşiğinde -20-18 eV ve 18-15 eV arasındaki bantların sırasıyla O s ve Sr p durumları tarafından baskın bir şekilde işgal edildiği, üstteki valans bantlardan -8-6 eV arasındaki bantların Cr durumları tarafından -5-0 eV arasındaki bantların O p ve Cr d hibritleşmesi tarafından baskın olarak eşgal edildiği ve Fermi seviyesinin hemen üstündeki en düşük iletim bantlarının Sr ve Cr d durumları tarafından baskın olarak işgal edildikleri tespit edilmiştir. BaCrO₄ bileşiğinde -18-15 eV arasındaki ve -10 eV civarındaki bantların sırasıyla O s ve Ba p durumları tarafından işgal edildiği, -5-0 eV arasındaki valans bantlardan dipteki bantların O p ve Cr d durumlarının hibritleşmesi tarafından (çok azda olsa diğer diğer durumların katkısı vardır) ve üstteki bantların O p durumları tarafından baskın olarak işgal edildiği ve Fermi seviyesinin hemen üstündeki en düşük iletim bantlarının O p ve Cr d hibritleşmesi tarafından işgal edildikleri tespit edilmiştir. CaCrO₄ bileşiğinde ise -20 eV civarındaki bantların Ca p durumları tarafından işgal edildiği ve -18-16 eV arasındaki bantların O s durumları tarafından baskın bir şekilde işgal edildiği tespit edilirken -5-0 eV arasındaki valans bantların ve en düşük iletim bantların orbital durumları tarafından işgal edilmeleri BaCrO₄ bileşiğinki ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. SrCrO₄ bileşiğın toplam ve kısmi durum yoğunlukları



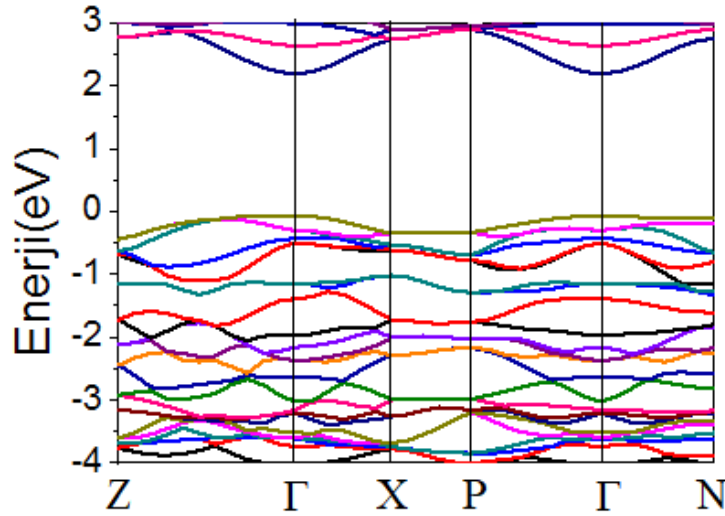
Şekil 4.7. BaCrO₄ bileşiğın toplam ve kısmi durum yoğunlukları



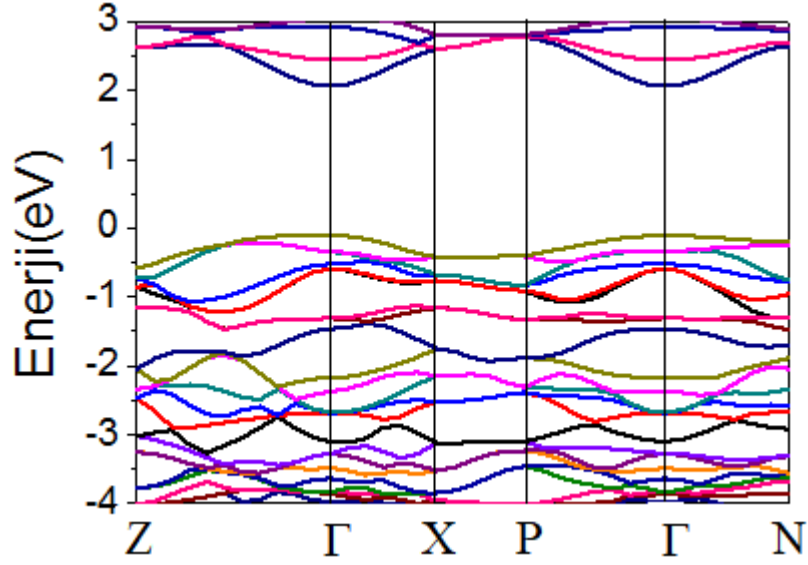
Şekil 4.8. CaCrO₄ bileşiğin toplam ve kısmi durum yoğunlukları

4.4.2. ACrO₄ (A=bazı nadir toprak elementleri)

İncelediğimiz ACrO₄ (A=bazı nadir toprak elementleri) bileşiklerden Manyetik özellik göstermeyen EuCrO₄ ve YbCrO₄ bileşikleri için elde edilen E_g değerleri 2.26 eV ve 2.17 eV dir. Her iki bileşik için (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10) valans bandının maksimumu ve iletkenlik bandının minimumunun her ikisi \square simetri noktasında bulunmaktadır. Sonuçlar her iki bileşiğin direk geçişe (\square - \square) sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuçları karşılaştıracığımız deneysel ve teorik sonuçlar bulunamadı.

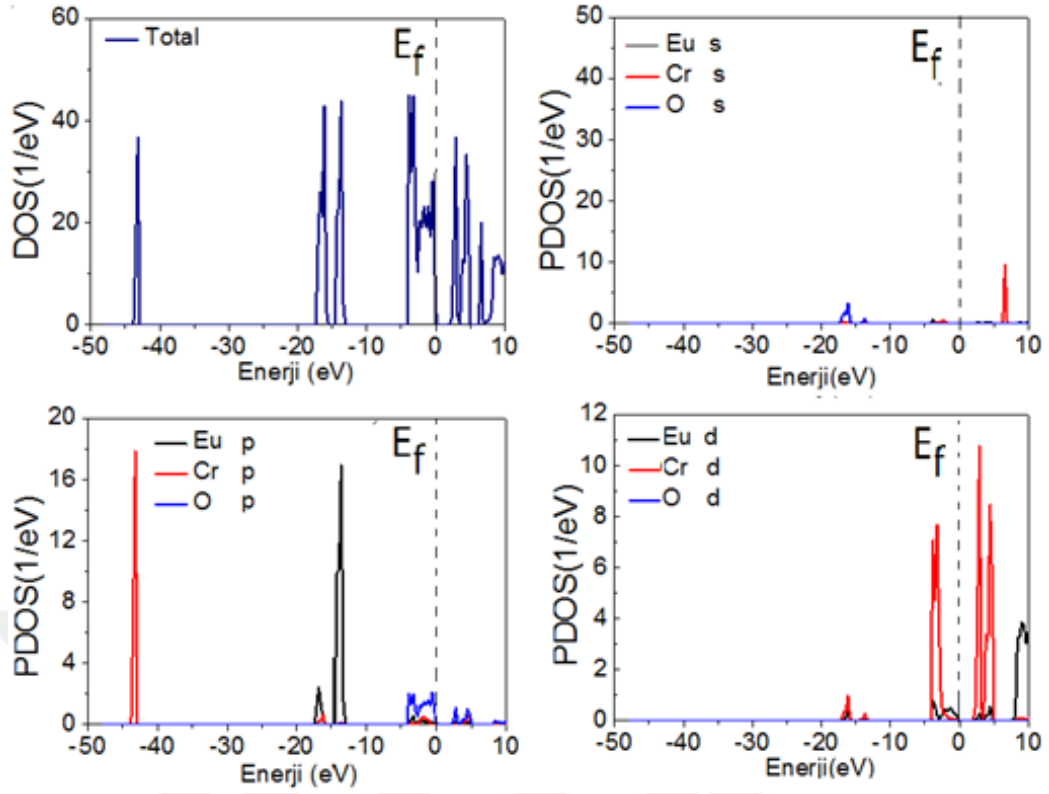


Şekil 4.9. EuCrO₄ bileşiğin enerji bandı

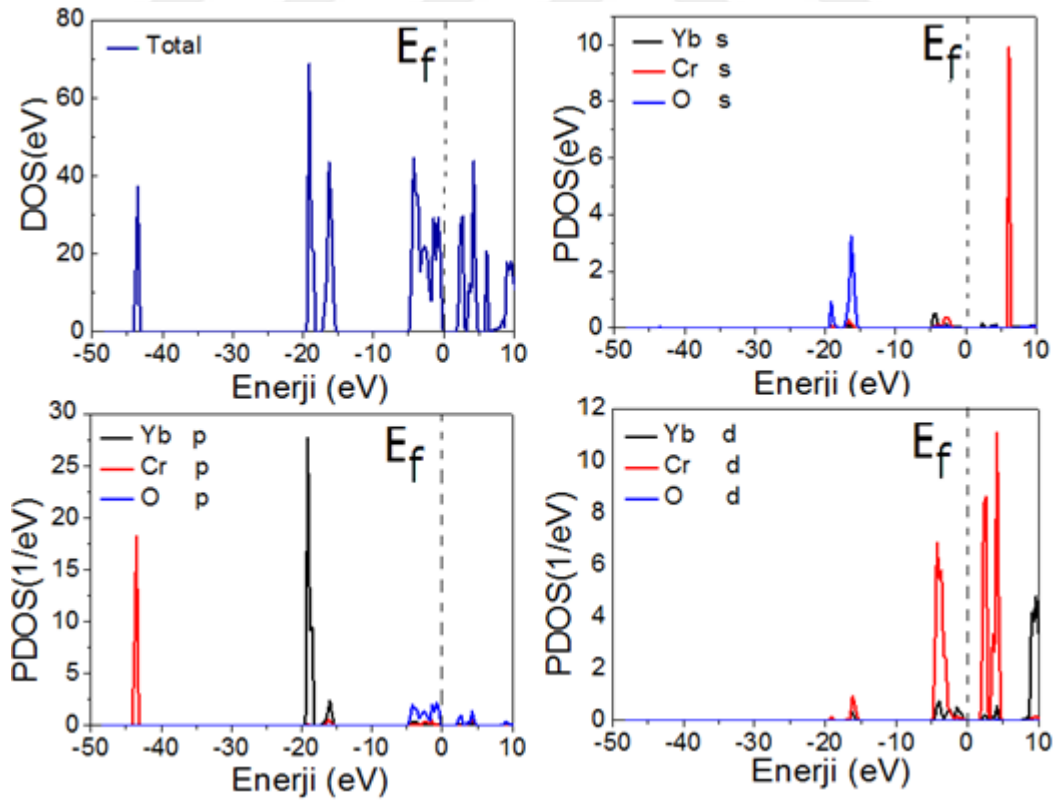


Şekil 4.10. YbCrO₄ bileşiğinin enerji bandı

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12, EuCrO₄ ve YbCrO₄ bileşikleri için elde edilen DOS grafikleridir. EuCrO₄ bileşiğinde en düşük valans bantları Cr p durumları tarafından işgal edilmiştir. -18-15 eV arasındaki bantlar hemen hemen bütün orbital durumları tarafından işgal edilmiştir fakat O s ve Eu P durumları baskındır. -13-12 eV arasındaki bantlar Eu p durumları tarafından baskın olarak işgal edilmiştir. En üstteki valans bantlardan (-5-0 eV) dipteki valans bantları O p ve Cr d durumlarının hibritleşmesi tarafından baskın olarak işgal edilmiştir. Üstteki valans bantlarda O p durumları baskındır. Fermi seviyesinin hemen üstündeki en düşük iletim bantları Cr d durumları tarafından baskın bir şekilde işgal edilmiştir. YbCrO₄ bileşiğinde ise en alttaki valans bantları Cr d durumları tarafından işgal edilmiştir. -20-18 eV arasındaki bantlarda Yb p ve O s durumlarının hibritleşmesi baskındır (diğer durumların çok azda olsa katkıları vardır). En üstteki valans bantları ve en düşük iletim bantlarının orbital durumları tarafından işgal edilmeleri EuCrO₄ bileşiğinin ki ile benzerdir.

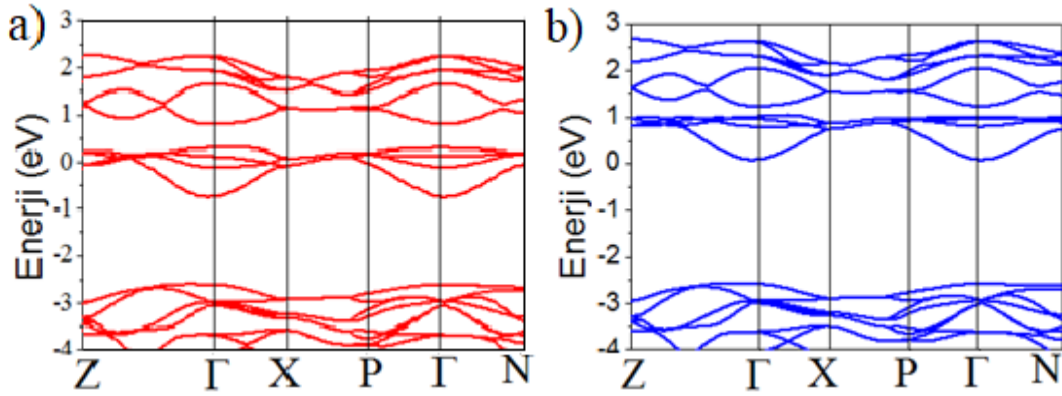


Şekil 4.11. EuCrO_4 bileşiğin toplam ve kısmi durum yoğunlukları

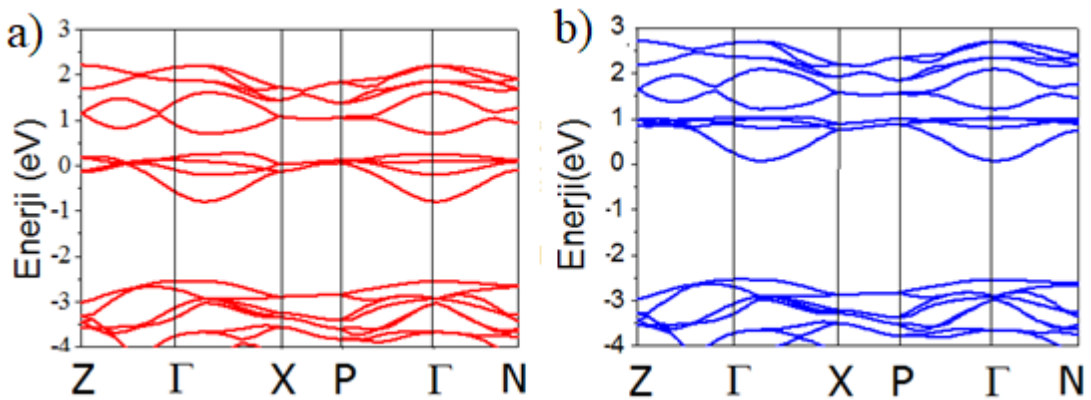


Şekil 4.12. YbCrO_4 bileşiğin toplam ve kısmi durum yoğunlukları

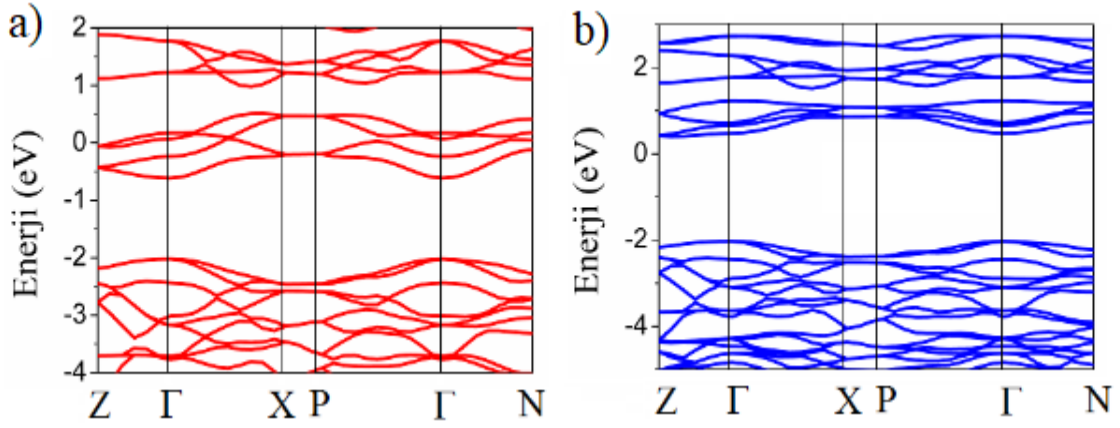
Manyetik özellik gösteren PrCrO_4 , SmCrO_4 , ErCrO_4 , TmCrO_4 ve LuCrO_4 bileşiklerin spin up ve spin down elektronik bant yapıları ve DOS grafikleri Şekil 4.13-Şekil 4.17 ve Şekil 4.18-Şekil 4.22 de verilmiştir. Fermi seviyesinin altındaki valans bantlarını ve üstündeki iletim bantlarını incelediğimizde, Spin up durumunda bu bileşiklerin iletken özellik gösterdikleri gözlemlenmiştir. Spin down durumunda ise PrCrO_4 , SmCrO_4 , ErCrO_4 , TmCrO_4 ve LuCrO_4 bileşikleri için elde edilen E_g değerleri sırasıyla 2.65 eV, 2.61 eV, 2.43 eV, 2.52 eV ve 2.50 eV dir. Bu nedenle bu bileşikler geniş yasak enerji aralıklı yarıiletken özellik gösterirler. ErCrO_4 dışındaki diğer bileşiklerde valans bandının maksimumu $Z-\Gamma$ arasında Γ simetri noktasına çok yakın bir noktada, iletim bandının minimumu ise Γ simetri noktasında bulunmaktadır. ErCrO_4 bileşiğinde ise valans bandının maksimumu Γ simetri noktasında iletim bandının minimumu $Z-\Gamma$ arasında hemen hemen Z simetri noktasında bulunur. Manyetik özellik gösteren bu bileşikler spin down durumunda indirek geçiş karakterine sahiptirler.



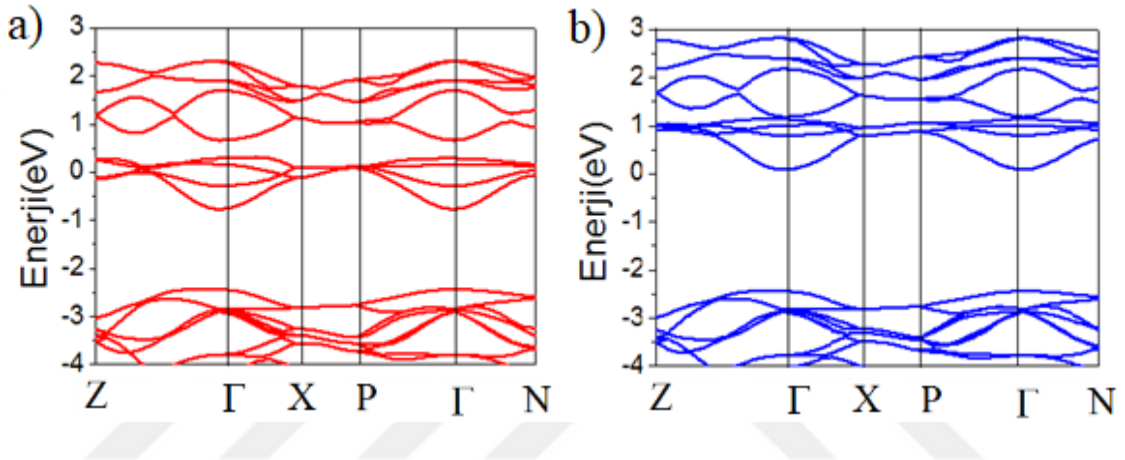
Şekil 4.13. PrCrO_4 bileşiğinin spine bağlı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı.



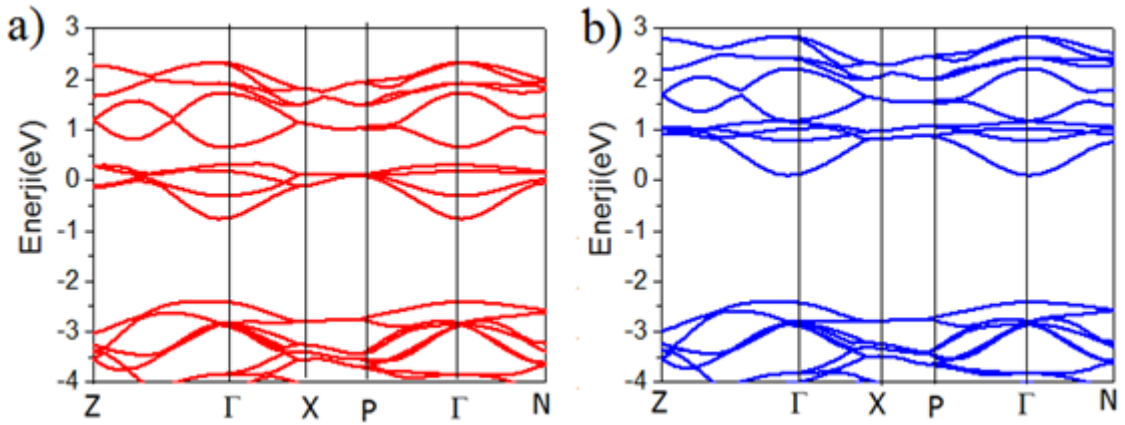
Şekil 4.14. SmCrO_4 bileşiğinin spine bağlı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı



Şekil 4.15. ErCrO₄ bileşiğın spine bağılı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı



Şekil 4.16. TmCrO₄ bileşiğın spine bağılı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı

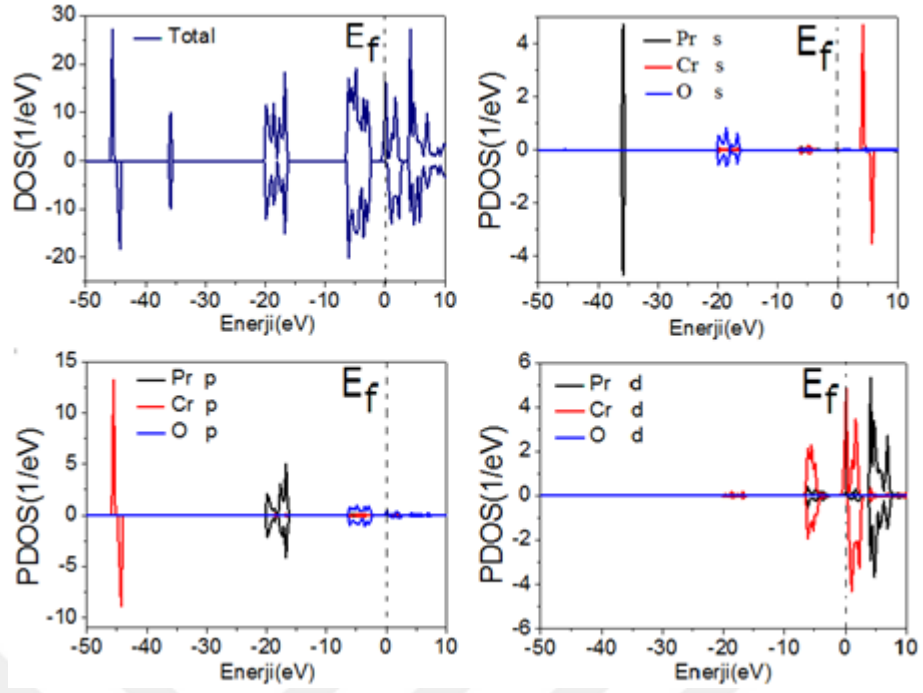


Şekil 4.17. LuCrO₄ bileşiğın spine bağılı (a) spin up ve b) spin down) enerji bandı

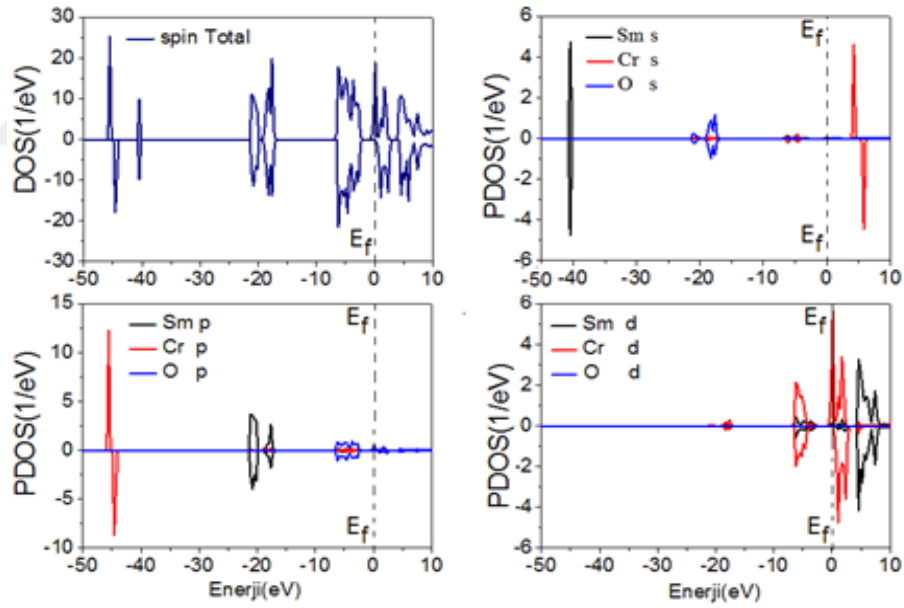
PrCrO₄ bileşiğın DOS grafiğinde (Şekil 4.18) en dipteki valans bantlar her iki spinde (spin up ve spin down) Cr p durumları tarafından işgal edilmiştir. Bunun hemen üstündeki bantlar Pr s durumları tarafından, -25-15 eV arasındaki bantlar O s ve Pr p

durumlarının hibritlenmesi tarafından işgal edilmiştir. Üstteki valans bantlardan dipteki valans bantlar her iki spinde Cr d durumları tarafından baskın olarak işgal edilmişlerdir. Spin up durumunda Fermi seviyesine yakın bantlar Cr d durumları tarafından işgal edilmiştir. Spin down durumunda ise valans bantları bulunmamaktadır. Büyük bir olasılıkla hesaplamalara dahil olan spin polarizasyonu spin down durumunda Fermi seviyesinin hemen altındaki valans bantlarını ve her iki spinde iletim batlarını yukarıya doğru çekmiştir. Fermi seviyesinin hemen üstünde ise en düşük iletim bantları her iki spinde Cr d durumları tarafından işgal edilmiştir. SmCrO_4 bileşiğinde (Şekil 4.19) en dipteki ve bunu hemen üstündeki bantlar, en üstteki valans bantlar (-8-0 eV) ve Fermi seviyesinin hemen üstündeki minimum iletim bantları orbital durumları tarafından işgal edilmesi her iki spinde PrCrO_4 bileşiğinki ile benzerlik göstermektedir. En üstteki valans bantların hemen altındaki bantlar (-22-17 eV) her iki spinde O s ve Sm p durumların hibritleşmesi tarafından işgal edilmişlerdir. ErCrO_4 , TmCrO_4 ve LuCrO_4 bileşiklerinde en dipteki, en üstteki ve Fermi seviyesinin üstündeki minimum iletim bantları orbital durumları tarafından işgal edilmeleri her iki spinde PrCrO_4 bileşiğinki ile benzerlik göstermektedir. ErCrO_4 , TmCrO_4 ve LuCrO_4 bileşiklerinde -28-23 eV ve -20-17 eV arasındaki valans bantların her iki spinde orbital dorumları tarafından işgal edilmeleri benzerlik göstermektedir. -28-23 eV arasındaki bantlar Er p, Tm p ve Lu p durumları tarafından ve -20-17 eV arasındaki bantlar O s durumları tarafından baskın olarak işgal edilmişlerdir.

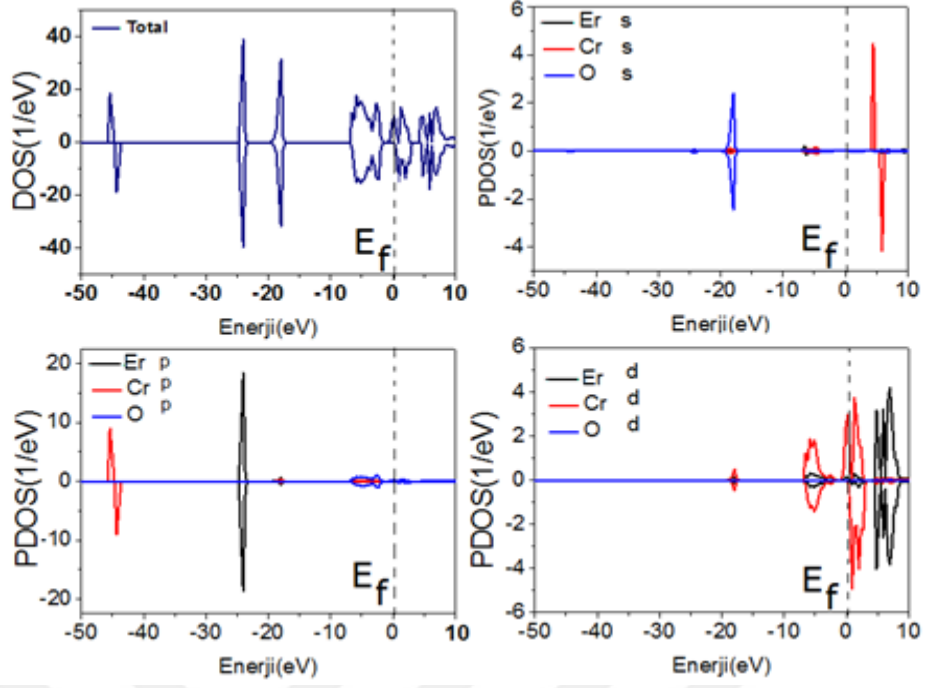
Her bir bileşik için her iki spin durumunda elde edilen parçalı durum yoğunluğu eğrilerini incelediğimiz zaman spin up ve spin down eğrilerinde farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Bu farklı parçalı durum yoğunluğu eğrileri antiferromenyetik etkileşimleri gösterir. Piklerdeki farklılıklar ise bütün spinlerin ferromanyetik olarak hizalandığını gösterir.



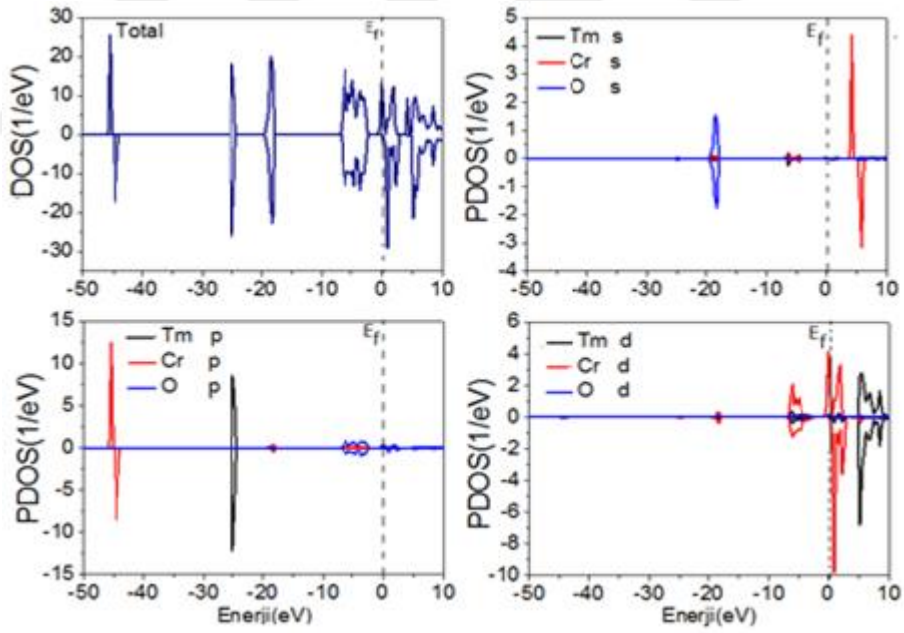
Şekil 4.18. PrCrO₄ bileşiğin spine bağlı toplam ve kısmi durum yoğunlukları



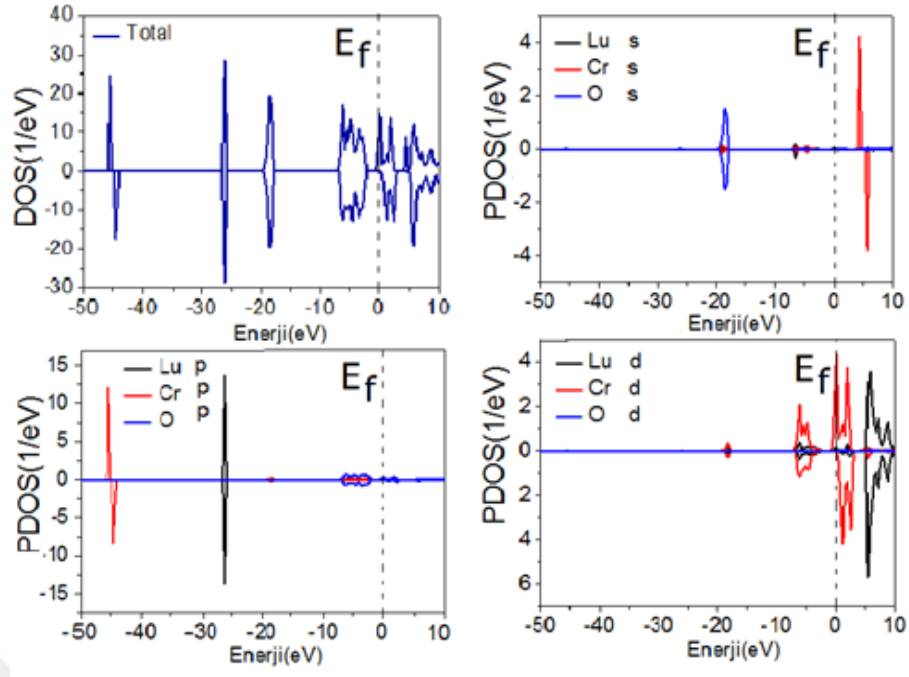
Şekil 4.19. SmCrO₄ bileşiğin spine bağlı toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 4.20. ErCrO₄ bileşiğın spine bağı toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 4.21. TmCrO₄ bileşiğın spine bağı toplam ve kısmi durum yoğunlukları



Şekil 4.22. LuCrO₄ bileşiğın spine bağılı toplam ve kısmi durum yoğunlukları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada $ACrO_4$ (Ba, Ca, Sr ve bazı nadir toprak elementleri) bileşiklerin yapısal, mekanik, manyetik ve elektronik özellikleri ab-initio kod olarak VASP 5.3 ve yaklaşım olarak spin polarize GGA kullanılarak incelenmiştir.

$ACrO_4$ bileşikleriyle ilgili kapsamlı literatür taraması yapılmıştır. Bildiğimiz kadarıyla $SrCrO_4$, $BaCrO_4$ ve $CaCrO_4$ bileşiklerin mekanik özellikleri dışında yapısal ve elektronik özellikleri teorik olarak incelenmiştir. $PrCrO_4$, $SmCrO_4$, $ErCrO_4$, $EuCrO_4$, $TmCrO_4$, $YbCrO_4$ ve $LuCrO_4$ bileşikleri ise şimdiye kadar teorik olarak incelenmemiştir.

$ACrO_4$ (Ba, Ca, Sr, bazı nadir toprak elementleri) bileşikleri için temel prensiplere dayanan hesaplamalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- $ACrO_4$ bileşikleri için belirlenen deneysel atomik konumlar ve örgü parametreleri kullanılarak yapısal optimizasyon işlemi yapılmıştır. Optimize sonucunda elde ettiğimiz örgü parametre değerlerin deneysel ve teorik sonuçlar ile uyum içinde oldukları görülmüştür.
- $ACrO_4$ bileşiklerin C_{ij} elastik sabitleri Hooke yasasına dayanan “zor-zorlanma” yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda monoklinik $SrCrO_4$ bileşiği için 13, ortorombik $BaCrO_4$ bileşiği için 9 ve tetragonal yapıda olan diğer bileşikler için 6 bağımsız elastik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu elastik sabitlerin Born standartlarına göre mekanik kararlılık koşullarını sağladığı belirlenmiştir.
- $ACrO_4$ bileşikleri için hesaplanan bulk (B), kayma (G) ve Young (E) modülleri değerlerinden $CaCrO_4$ bileşiğin $SrCrO_4$ ve $CaCrO_4$ bileşiklerinden daha sert bir malzeme olduğu, $ErCrO_4$ bileşiğinin de diğer nadir toprak elementli bileşiklerden çok daha sert bir malzeme olduğu görülmüştür.
- Hesaplanan Poisson oranı değerlerinden $SrCrO_4$, $BaCrO_4$, $CaCrO_4$ ve $ErCrO_4$ bileşiklerde iyonik bağın baskın olduğu, diğer $ACrO_4$ bileşiklerde ise metalik bağın baskın olduğu sonucuna varılmıştır.
- Hesaplanan Paugh oranından ve anizotropik faktör değerlerinden $ACrO_4$ bileşiklerin tamamının sünek yapısında ve anizotropik malzemeler oldukları sonucuna varılmıştır.

- Spin polarize hesaplamalarından PrCrO_4 , SmCrO_4 , ErCrO_4 , TmCrO_4 ve LuCrO_4 bileşikleri için toplam ve atomik manyetik moment değerleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerde Cr atomunun toplam manyetik momentin belirlenmesinde baskın bir rol oynadığı görülmüştür.
- ACrO_4 bileşiklerin kristal yapılarına göre yüksek simetri noktaları belirlenmiştir. Belirlenen bu yüksek simetri noktaları doğrultusunda elektronik bant yapıları ve bu bant yapılarına karşılık gelen toplam ve kısmi durum yoğunlukları hesaplanmış ve yorumlanmıştır.
- SrCrO_4 , BaCrO_4 , CaCrO_4 , EuCrO_4 ve YbCrO_4 bileşiklerin doğada geniş bant aralıklı yarıiletken oldukları, manyetik özellik gösteren PrCrO_4 , SmCrO_4 , ErCrO_4 , TmCrO_4 ve LuCrO_4 bileşiklerin spin up durumunda iletken spin down durumunda ise geniş bant aralıklı yarı iletken oldukları belirlenmiştir.

ACrO_4 bileşikleri için yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanarak incelediğimiz bu özelliklerin gelecekte yapılacak olan teorik ve deneysel çalışmalara güvenilir veriler olacağını umuyoruz.

6. KAYNAKLAR

- Anderson, O.L., 1963. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24, 909-917.
- Achary, S.N., Patwe, S.J., Krishna, P.S.R., Sindhe, A.B., Tyagi, A.K., 2007. Crystal structure analysis of Scheelite and Zircon type thorium germanates: A neutron diffraction study, *Journal of Alloys and Compounds*, 438: 274–278.
- Akkus, H., 2007. SbSI kristalinin elektronik ve optik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisinin uygulaması, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Amini, M., 2014. First-principles study of defects in transparent conducting oxide materials, Doctor, *Faculteit Wetenschappen*, Belgium, 32-33.
- Aydoğın, Ş., 2011. Katihal Fiziği, *Nobel Yayınları*, No:1620, 1. Baskı, Ankara, 18.
- Bannikov, V.V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃, *Physica Status Solidi, (rapid research letters)*, 3, 89-91.
- Blöchl, P.E., 1994. Projector augmented-wave method, *Physical Review. B*, 50, 17953–17979.
- Born, M., and Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik*, 84: 457-484.
- Bozdağ, N., 2019. BaX₂S₇(X=Zr, Hf, Ti) Tipi ruddlesden-popper sülfür bileşiklerin farklı fazlarda yapısal, elektronik, mekanik ve optik özelliklerinin ab-initio yöntemiyle incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Siirt. 16-18.
- Buisson, R.G., Bertaut, F., Mareschal, J., 1964. Etude cristallographique des composés TCrO₄ (T= terre rare ou Y), *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences* (1884 - 1965), 259, 411 – 413.
- Chung, D.H. and Buessem, W.R., 1968. In: Vahldiek Fred W., Mersol Stanley A., editors: Anisotropy in single crystal refractory compounds, *New York: Plenum*, 217.

- Climent Pascual, E., Gallardo Amores, J.M., Sáez Puche, R., Castro, M., Taira N., Romero de Paz, J., Chapon, L. C., 2010. Zircon to scheelite phase transition induced by pressure and magnetism in $TbCrO_4$, *Physical Review B* 81, 174419.
- Consetti, F. and Mostofi, A.A., 2012. On the properties of point defects in silicon nanostructures from ab initio calculations, Thomas Young Centre Imperial College, London, *Physical Review B* 84, 035209, 51-52.
- Çelik, G., 2010. $SrTiO_3$ Ve $SrZrO_3$ Kristallerinin Elektronik Band Yapısı Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Deligöz, E., Çolakoğlu, K., Çiftçi, Y., 2006. Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe and CdTe, *Physica b373*: 124-130.
- Dikici, M., 1993. Katıhal Fiziğine Giriş, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun*, 276.
- Dikici, M., 2012. Katıhal Fiziği, *Seçkin Yayınları*, No: 23, 2. Baskı, Ankara, 26-48.
- Dong, Q. Y., Ma, Y., Ke, B.Y.J., Zhang, X.Q., Wang, L.C., Shen, B.G., Sun, J.R., Cheng, Z.H., 2015. Ericsson-like giant magnetocaloric effect in $GdCrO_4$ - $ErCrO_4$ composite oxides near liquid hydrogen temperature, *Materials letters* 161, 669-673.
- Dos Santos-Garcia, A.J., Climent-Pascual, E., Gallardo-Amores, J.M., Rabie, M.G., Sáez Puche, R., 2012. Synthesis and magnetic properties of the high-pressure scheelite-type $GdCrO_4$ polymorph, *Journal of Solid State Chemistry* 194, 119–126.
- Erdiven, U., 2009. Kristallerin Özellikleri ve Bazı Parametrelerinin Hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 5-9.
- Errandonea, D., Kumar, R., López-Solano, J., Rodríguez-Hernández, P., Muñoz, A., Rabie, M. G., Sáez Puche, R., 2011. Experimental and theoretical study of structural properties and phase transitions in $YAsO_4$ and $YCrO_4$, *Physical Review B* 83, 134109.
- Errandonea, D., Bandiello, E., Segura, A., Hamlin, J.J., Maple, M.B., Rodriguez-Hernandez, P., Muñoz, A., 2014. Tuning the band gap of $PbCrO_4$ through high-

- pressure: Evidence of wide-to-narrow semiconductor transitions, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 587, Pages 14-20.
- Fu, H., Li, D., Peng, F., Gao, T., Cheng, X., 2008. Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures, *Computational Materials Science* 44, 774–778.
- Gupta, R.K. and Whang, C.M., 2007. Effects of anion and synthesis route on the structure of $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Cr}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite and removal of impurity phases, *Solid State Ionics* 178, 1617 – 1626.
- Gleissner, J., Errandonea, D., Segura, A., Pellicer-Porres, J., Hakeem, M.A., Proctor, J.E., Raju, S.V., Kumar, R.S., Rodríguez-Hernandez, P., Muñoz, A., Lopez-Moreno, S., Bettinelli, M., 2016. Monazite-type SrCrO_4 under compression. *Physical Review B*, 94: 134108.
- Hill, R., 1952. The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate, *Proceedings of the Physical Society, Section A.*, 65, 349-354.
- Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964. Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136, B864.
- Jiang, Y., Zhigang, Z., Jinhua, Y., 2003. Photophysical and photocatalytic properties of new photocatalysts MCrO_4 : (M = Sr, Ba), *Chemical Physics Letters*, 378:24–28.
- Jiménez, E., Isasi, M.J., Sàez Puche, R., 2000. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of RCrO_4 oxides, R=Nd, Sm, Eu and Lu, *Journal of Alloys and Compounds* 312, 53 – 59.
- Jiménez, E., Isasi J., Sàez Puche, R., 2001. Structural and magnetic characterization of zircon-type PrCrO oxide, *Journal of Alloys and Compounds* 323–324, 115–118.
- Jiménez, E., Isasi, J., Sàez Puche, R., 2002. Field-Induced Magnetic Properties in RCrO_4 Oxides (R=Pr, Gd, Tb, Tm, and Yb), *Journal of Solid State Chemistry* 164, 313–319.
- Jiménez, E., Bonville, P., Hodges, J.A., Gubbens, P.C.M., Isasi, J., Sàez Puche, R., 2004. Influence of the Cr^{5+} ion on the magnetic properties of YbCrO_4 oxide, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volumes 272–276, Part 1*, Pages 571-573.

- Jiménez, E., Van Dijk, N.H., Kraan, W.H., Gubbens, P.C.M., Isasi, Sàez Puche, R., 2005. A comparative three-dimensional neutron depolarization study on RCrO_4 oxides (R=Y, Er, Tm, Yb), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials Volume 288*, Pages 1-14.
- Jiménez, E., Gubbens, P.C.M., Steenvoorden, M.P., Sakarya, S., Goosens, A., Dalmas de R'eotier, P., Yaouanc, A., Rodr'iguez-Carvajal, J., Beuneu, B., Isasi, J., Sàez Puche, R., Zimmerman, U., Mart'inez, J.L., 2006. combined study of the magnetic properties of GdCrO_4 , *Journal of Physics. Condens*, 7893–7904.
- Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R., Spicklemire, S., 1996. Solids State Physics Simulations, The Consortium For Upper Level Physics Software, *John Wiley & Sons incorporated*, New York.
- Kan, R., 2016. Ortotorombik CsIO_3 Kristalinin Yapısal, Elastik, Elektronik, Optik, Dinamik Ve Termodinamik özelliklerinin AB-İnitio Yöntemlerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van, 4-
- Kittel, C., 2014. Katıhal Fiziğine Giriş, *Palme Yayınları*, No:843, Ankara.
- Koç, H., 2010. Sb_2S_3 ve SbI_3 Kristallerin Enerji Band Yapısı ve Optik Özellikleri: AB-İnitio (Temel Prensipte) Hesaplamaları, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 3-11.
- Kohn, W. and Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* 140, A1133.
- Kresse, G. and Hafner, J., 1994. Ab-initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47: 558-561.
- Kresse, G. and Furthmüller, J., 1996. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Computational Materials Science* 6, 15-50.
- Kresse, G. And Joubert, D., 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 59: 1758-1775.
- Lazar, P., 2006. Ab-initio modeling of mechanical and elastic properties of the solids. *Vienna*. 13-15.

- Le Page, Y. and Saxe, P., 2001. Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy, *Physical Review B*, 63, 174103.
- Lentz, A., Büchele, W., Schöllhorn, H., 1986. Crystal Growth from Silica Gels and Single Crystal Structure of Bariumchromate, *Crystal Research and Technology* 21, 827 – 833.
- Li, L., Yu, W., Jin, C., 2006a. First-principles study of pressure-induced phase transition in the strongly correlated compound YCrO_4 , *Physical Review* 73, 174115.
- Li, L., Yu, W., Long, Y., Jin, C., 2006b. First-principles calculations on the pressure induced zircon-type to scheelite-type phase transition of CaCrO_4 , *Solid State Communications* 137, 358 – 361.
- Midya, A., Khan, N., Bhoi, D., Mandal, P., 2013. 3d-4f spin interaction induced giant magnetocaloric effect in zircon-type DyCrO_4 and HoCrO_4 compounds, *Applied Physics Letters* 103, 092402.
- Midya, A., Khan, N., Bhoi, D., Mandal, P., 2014. 3d-4f spin interaction and field-induced metamagnetism in RCrO_4 (R=Ho, Gd, Lu), *compounds journal of applied physics*, 115, 17E114.
- Monkhorst, H. and Pack, J., 1976. Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13: 5188-5192.
- Nye, J.F., 1985. Physical properties of crystals. *Oxford University Press*, Oxford.
- Oğuz, C.İ., 2019. Ab-initio study of ıridium on Silicon (001) surface, Yüksek Lisans Tezi, *Bilkent Üniversitesi Mimarlık ve fen Bilimleri Enstitüsü*, 15-16.
- Özışık, H., 2012. NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As Bileşiklerinin Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin Ab-İnitio Yöntemlerle Hesaplanması, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fem Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Perdew, J.P. and Wang, Y., 1992. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244–13249, 15-16.
- Perdew, J.P. and Burke, K., 1996. Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letter*, 77: 3865-3868.

- Pugh, S.F., 1954. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45, 823-843.
- Ranganathan, S.I. and Ostoja-Starzewski, M., 2008. Universal Elastic Anisotropy Index, *Physical Review Letters*, 101, 055504.
- Ray, A. and Maitra, T., 2015a. Electronic structure and 3d-4f exchange interactions in zircon-type RCrO_4 oxides (R=Dy, Ho and Gd). *AIP Conference Proceedings*, 1665:090017-3.
- Ray, A. and Maitra, T., 2015b. Nature of transport gap and magnetic order in zircon and scheelite type DyCrO_4 from first principles. *Journal of Physics, Condens*, 27: 105501, 9.
- Ray, A. and Maitra, T., 2017. First principles study of transport gap in zircon and scheelite type of GdCrO_4 , *AIP Conference Proceedings*, 1832: 090017-3.
- Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49-58.
- Sáez Puche, R., Jiménez, E., Isasi, M.J., Fernandez Diaz, M.T., Garcia Munoz, J.L., 2003. Structural and magnetic characterization of RCrO_4 oxides (R=Nd, Er and Tm), *Journal of Solid State Chemistry* 171, 161 – 169.
- Sáez Puche, R., Climent, E., Rabie, M.G., Romero, J.J., Gallardo, J.M., 2011. Neutron diffraction characterization and magnetic properties of the scheelite-type ErCrO_4 polymorph, *Journal of Physics, Conference Series (012012)* 325, 012012.
- Sáez Puche, R., Climent, E., Rabie, M.G., Romero, J.J., Gallardo, J.M., 2012. Neutron diffraction characterization and magnetic properties of the scheelite-type ErCrO_4 polymorph, *Journal of Physics, Conference Series (012012)* 325, 012012.
- Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N., 1973. Elastic constants and their measurements, *McGraw-Hill*. New York.
- Schwarz, H., 1963. Über die Chromate (V) der Seltenen Erden. V. Die Chromate (V) der Seltenen Erden, SECrO_4 , von Samarium bis Lutetium, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie (1950) (DE)* 323, 275 – 285.

- Sczancoski, J.C., Cavalcante, L.S., Marana, N.L., Da Silva, R.O., Tranquilin, R.L., Joya, M.R., Pizani, P.S., Varela, J.A., Sambrano, J.R., Siu, L.M., Longo, E., 2010. Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders, *Current Applied Physics*, 10: 614–624.
- Shein, I.R. and Ivanovskii, A.L., 2008. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations, *Journal of Physics, Condensed Matter*, 20: 415218,1-9.
- Tablero, C., 2015. Optoelectronic property analysis of MCrO₄ (M = Ba, Sr) with a response to visible light irradiation, *Theoretical Chemistry Accounts*, 134, 72.
- Tezuka, K. and Hinatsu, Y., 2001. Magnetic and Crystallographic Properties of LnCrO₄ (Ln=Nd, Sm, and Dy), *Journal of Solid State Chemistry* 160, 362 – 367.
- Tiangui, W., 2004. Some Thermodynamic Properties of Calcium Chromate, *Journal of Chemical Engineering* 49, 1300-1302.
- Ünlü, Y., 2008. TiX (X=C, N, O) Bileşiklerinin Yapısal, Elektronik ve Elastik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemle İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Vanhoof, V., 2006. Density Functional Theory Studies for Transition Metals: Small (Fe,Co)-clusters in fcc Ag, and the Spin Density Wave in bcc Chromium, Doctor, *Katholieke Universiteit Faculteit Wetenschappen*, Belgium, 9-12.
- Voight, W., 1928. Lehrbook der kristall physik, *Teubnerstraße Leipzig*, 962.
- Yılmaz, S., 2012. Zirkonyum Dioksit Kristalinin Yapısal Ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 30.
- Zhai, H., Li, X., Du, J., 2012. First-principles calculations on elasticity and anisotropy of tetragonal tungsten dinitride under pressure, *Materials Transactions*, 53, 1247-1251.
- Zhou, Y.X., Ming, Y.H., Pei, Y., Xiaoli S., Xiao, Y.C., Jing, F., 2018. A first-principles calculation of structural, mechanical, thermodynamic and electronic properties of binary Ni–Y compounds, *Royal Society of Chemistry Advances*, 8, 41575-41586.

- Watt, J.P., 1979. Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with orthorhombic symmetry, *Journal of Applied Physics*, 50, 6290-6295.
- Watt, J.P., 1980. Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with monoclinic symmetry. *Journal of Applied Physics*, 51: 1520-1524.
- Watt, J.P. and Peselnick, L., 1980. Clarification of the Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries. *Journal of Applied Physics*, 51, 1525-1531.
- Wei, X.L., Xu, L.C., Chen, Y.P., Liu, L.M., 2013. Structural and electronic properties of BaCrO₄ at high-pressures, *Solid State Communications*, 155: 45–48.
- Wu, Z., Er-jun, Z., Hong-ping, X., Xian-feng, H., Xiao-juan, jiang-Meng., 2007. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃, *Physical Review. B*, 76-059904.
- Xia-Lin, W., Xu, L.C., Yuan-Ping, C., Li-Min, L., 2013. Structural and electronic properties of BaCrO₄ at high-pressures, *Solid State Commun* 155:45–48.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı Mehmet Maruf ÇEVİK
Doğum Yeri ve Tarihi Merkez/SİİRT-1976
Telefon 05055670743
E-posta maruf56@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bölüm	Bitirme
Lise	İmam Hatip Lisesi Merkez, SİİRT	Sözel	1994
Lisans	Atatürk Üniversitesi, Merkez, ERZURUM	Fizik	1999

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
1999-halen	Siirt Milli Eğitim	Fizik Öğretmeni