

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

**Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) TİPİ RUDDLESDEN-POPPER SÜLFÜR BİLEŞİKLERİN  
FARKLI FAZLARDA YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Nedim BOZDAĞ**  
**(163115001)**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hüsnü KOÇ**

**Temmuz-2019**  
**SIİRT**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Nedim BOZDAĞ tarafından hazırlanan “Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) Ruddlesden-Popper Sülfür Bileşiklerin Farklı Fazlarda Yapısal, Elektronik, Mekanik ve Optik Özelliklerinin Ab-İnitio Yöntemiyle İncelenmesi” adlı tez çalışması 19/07/2019 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. Şevket ŞİMŞEK

#### Danışman

Doç. Dr. Hüsnü KOÇ

#### Üye

Doç. Dr. Sabit HOROZ

### İmza

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Doç. Dr. Fevzi HANSU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2018-SİÜFEB-006 nolu projesi ile desteklenmiştir.

## 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.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca mesai saatlerinde bana zaman ayıran sevgili arkadaşlarım Hadi ÖNCÜ ve Saadet AKSU'ya, hiçbir zaman yardım etmekten çekinmeyen değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Cemal ÇİFTÇİ ve Dr. Öğr. Üyesi Önder Volkan BAYRAKTAR'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana her konuda destek vererek sabır gösteren sevgili eşim ve biricik kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışması, Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM) tarafından da desteklenmiş ve yardımlarıyla yapılmıştır.

  
Nedim BOZDAĞ  
SİİRT-2019

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
TABLolar LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	x
ÖZET .....	xi
ABSTRACT.....	xii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>3</b>
2.1. Perovskitler .....	3
2.2. Katmanlı Perovskitler .....	5
2.2.1. Ruddlesden-Popper ve Dion-Jacobson yapıları .....	5
2.2.2. Eğilme bozulmaları için gösterimler .....	6
2.2.3. A- ve M-katyon sıralı Perovskitler .....	7
2.3. Kaynak Özetleri .....	9
<b>3. MATERYAL VE METOT.....</b>	<b>11</b>
3.1. Çok Parçacık Problemi .....	11
3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı .....	11
3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi .....	12
3.3.1. Hohenberg-Kohn teoremleri .....	12
3.3.1.1. Teorem 1 .....	12
3.3.1.2. Teorem 2 .....	12
3.3.2. Kohn-Sham yaklaşımı.....	13
3.3.3. Öz uyumlu Kohn-Sham denklemi .....	14
3.3.4. Değişim-korelasyon fonksiyonel yaklaşımları .....	15
3.3.4.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA).....	15
3.3.4.2. Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA).....	16
3.4. Bloch Elektronları ve Düzlem Dalga Yöntemi.....	16
3.5. Pseudo-Potansiyel Metodu .....	17
3.6. İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (PAW) Metodu.....	18

3.7. Optik Özellikler .....	19
3.7.1. Statik dielektrik sabiti .....	20
3.7.2. Bantlar arası doğrudan geçiş .....	20
3.7.3. Bantlar arası dolaylı geçiş .....	21
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>22</b>
4.1. Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> Bileşiklerin Yapısal Özellikleri .....	22
4.2. Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> Bileşiklerin Mekanik Özellikleri .....	24
4.3. Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> Bileşiklerin Elektronik Özellikleri.....	29
4.4. Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> Bileşiklerin Optik Özellikleri .....	43
4.4.1. Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları .....	43
4.4.2. Enerji kayıp fonksiyonu .....	54
4.4.3. Valans elektronların etkin sayısı ve etkin optik dielektrik sabiti.....	58
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>63</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>65</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>69</b>

## TABLULAR LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1.</b> Perovskitlerin Özellikleri.....	3
<b>Tablo 4.1.</b> Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan denge örgü parametreleri ve elektronik band aralıkları.....	24
<b>Tablo 4.2.</b> Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan elastic sabitleri (GPa). .....	25
<b>Tablo 4.3.</b> Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan bulk Modülü (GPa), shear modülü (GPa), Young modülü (GPa) ve Poisson oranı. ....	27
<b>Tablo 4.4.</b> Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için hesaplanan anizotropik faktörler.....	28
<b>Tablo 4.5.</b> Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan ortamdaki ses hızları (m/sn) ve Debye sıcaklığı (K) .....	29
<b>Tablo 4.6.</b> Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan elektronik bant aralıkları .....	30
<b>Tablo 4.7.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> , Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> ve Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiklerin x-, y- ve z- eksenini yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal kısmının maksimum pik değerleri ve reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri.....	44
<b>Tablo 4.8.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> , Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> , and Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiklerin x- ve z- eksenini yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal kısmının maksimum pik değerleri ve reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri .....	51

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. CaTiO <sub>3</sub> bileşiğinin kristal yapısı .....	3
Şekil 2.2. a birim hücreli ABO <sub>3</sub> ideal kübik perovskitin kristal yapısı .....	4
Şekil 2.3. Perovskitin kristal yapısı a) ideal kübik b) bozulmuş .....	4
Şekil 2.4. n=1 ve n=2 DJ yapıları .....	5
Şekil 2.5. n=1 RP yapısı .....	6
Şekil 2.6. DJ sistemlerde eğilme a) paralel b) anti-paralel .....	7
Şekil 2.7. [110] eksenini boyunca RP' deki eğilme a) paralel b) anti-paralel .....	7
Şekil 2.8. M bölgesi katyonlarının kaya tuzu sıralı (Fm $\bar{3}$ m) çift perovskit yapısı .....	8
Şekil 2.9. P4/mmm uzay gruplu Perovskitte A-bölgesi katyonlarının katmanlı sıralanması .....	9
Şekil 3.1. Doğrudan bant geçişi .....	21
Şekil 3.2. Dolaylı bant geçişi .....	21
Şekil 4.1. Ba <sub>3</sub> X <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için birinci Brillouin bölgesi a) tetragonal (I4/mmm) b) ortorombik .....	30
Şekil 4.2. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı .....	32
Şekil 4.3. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu .....	33
Şekil 4.4. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı .....	33
Şekil 4.5. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu .....	34
Şekil 4.6. Ortorombik Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı .....	34
Şekil 4.7. Ortorombik Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu .....	35
Şekil 4.8. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı .....	36
Şekil 4.9. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu .....	37
Şekil 4.10. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı .....	37
Şekil 4.11. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu .....	38
Şekil 4.12. Ortorombik Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı .....	38
Şekil 4.13. Ortorombik Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu .....	39
Şekil 4.14. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı .....	40
Şekil 4.15. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu .....	41
Şekil 4.16. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı .....	41
Şekil 4.17. Tetragonal Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu .....	42
Şekil 4.18. Ortorombik Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji	

bant yapısı .....	42
<b>Şekil 4.19.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu.....	43
<b>Şekil 4.20.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	46
<b>Şekil 4.21.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla y-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	46
<b>Şekil 4.22.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	47
<b>Şekil 4.23.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	47
<b>Şekil 4.24.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla y-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	48
<b>Şekil 4.25.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	48
<b>Şekil 4.26.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	49
<b>Şekil 4.27.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla y-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	49
<b>Şekil 4.28.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu .....	50
<b>Şekil 4.29.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için a) GGA b) LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu.....	52
<b>Şekil 4.30.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu.....	53
<b>Şekil 4.31.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için a) GGA b) LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu.....	53
<b>Şekil 4.32.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu.....	53
<b>Şekil 4.33.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için a) GGA b) LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu.....	54
<b>Şekil 4.34.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu.....	54
<b>Şekil 4.35.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla y- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.....	56
<b>Şekil 4.36.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla y- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.....	56
<b>Şekil 4.37.</b> Ortorombik Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla y- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları.....	57
<b>Şekil 4.38.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları .....	57
<b>Şekil 4.39.</b> Tetragonal Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub> bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları .....	58



<b>Şekil 4.40.</b> Tetragonal $Ba_3Ti_2S_7$ bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları .....	58
<b>Şekil 4.41.</b> Ortorombik $Ba_3Zr_2S_7$ bileşiği için LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan $N_{eff}$ ve $\epsilon_{eff}$ .....	60
<b>Şekil 4.42.</b> Ortorombik $Ba_3Hf_2S_7$ bileşiği için LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan $N_{eff}$ ve $\epsilon_{eff}$ .....	60
<b>Şekil 4.43.</b> Ortorombik $Ba_3Ti_2S_7$ bileşiği için LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan $N_{eff}$ ve $\epsilon_{eff}$ .....	61
<b>Şekil 4.44.</b> Tetragonal $Ba_3Zr_2S_7$ bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan $N_{eff}$ ve $\epsilon_{eff}$ .....	61
<b>Şekil 4.45.</b> Tetragonal $Ba_3Hf_2S_7$ bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan $N_{eff}$ ve $\epsilon_{eff}$ .....	62
<b>Şekil 4.46.</b> Tetragonal $Ba_3Ti_2S_7$ bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan $N_{eff}$ ve $\epsilon_{eff}$ .....	62



## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

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

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
<b>A<sub>B</sub></b>	: Bulk modülü elastik anizotropi yüzdesi
<b>A<sub>G</sub></b>	: Kayma modülü elastik anizotropi yüzdesi
<b>A<sub>i</sub></b>	: Elastik anizotropi
<b>B</b>	: Bulk Modülü
<b>C<sub>ij</sub></b>	: Elastik sabitleri
<b>E</b>	: Young Modülü
<b>E<sub>g</sub></b>	: Yasak Bant Aralığı
<b>E<sub>cut</sub></b>	: Düzlem dalga baz setleri için kinetik enerji kesme değeri
<b>G</b>	: Kayma (Shear) modülü
<b>Ha</b>	: Hartree
<b>θ<sub>D</sub></b>	: Debye sıcaklığı
<b>ν</b>	: Poisson oranı

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

# **Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) TİPİ RUDDLESDEN-POPPER SÜLFÜR BİLEŞİKLERİN FARKLI FAZLARDA YAPISAL, ELEKTRONİK, MEKANİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN AB-İNİTİO YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

**Nedim BOZDAĞ**

**Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman : Doç. Dr. Hüsnü KOÇ**

**2019, 69 Sayfa**

Bu çalışmada Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (X=Zr, Hf ve Ti) tipi Ruddlesden-Popper sülfür bileşiklerinin farklı fazlarda yapısal, mekanik, elektronik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisiyle (DFT) incelenmiştir. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA), değişim korelasyon etkilerinin modellenmesinde kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen örgü parametrelerinin mevcut deneysel ve teorik değerler ile uyum içinde oldukları gözlenmiştir. Hesaplanan elastik sabitlerden bulk modülü, kayma modülü, Young modülü, Poisson oranı, anizotropi faktörleri, ses hızları ve Debye sıcaklıkları elde edilmiştir. Hesaplanan elektronik bant yapılarından Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub> ve Ba<sub>3</sub>Hf<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşiklerinin doğada yarıiletken olduğu, Ba<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşiğinin ise iletken olduğu tespit edilmiştir. Lineer dielektrik fonksiyonuna ait reel ve sanal kısımlar ve enerji kayıp fonksiyonu, valans elektronlarının etkin sayısı ve etkin optik dielektrik sabiti gibi optik sabitleri hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** elektronik yapı, mekanik özellikler, optik özellikler, Ruddlesden-Popper, sülfür bileşikler, yoğunluk fonksiyoneli teorisi.

## ABSTRACT

## MS THESIS

# INVESTIGATION WITH AB-INITIO METHOD OF STRUCTURAL, MECHANICAL, ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES AT DIFFERENT PHASES OF $Ba_3X_2S_7$ (X=Zr, Hf, Ti) RUDDLESDEN-POPPER SULFID COMPOUNDS

Nedim BOZDAĞ

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, 69 Pages

In this study, the structural, mechanical, electronic and optical properties of the Ruddlesden–Popper (RP)  $Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf, Ti) sulfides compounds in different phases have been investigated by means of density functional theory (DFT). The Local Density Approximation (LDA) and 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 optimization are in good agreement with available experimental and theoretical values. Bulk modulus, shear modulus, Young's modulus Poisson's ratio, anisotropy factors, sound velocities and Debye temperatures from the calculated elastic constants have been obtained. From the calculated electronic band structures, it was found that  $Ba_3Zr_2S_7$  and  $Ba_3Hf_2S_7$  are semiconductor in nature and  $Ba_3Ti_2S_7$  is conductive. The real and imaginary parts of linear dielectric function and the optical constants such as the energy loss function, the effective number of valence electrons and the effective optical dielectric constant are calculated and interpreted.

**Keywords:** electronic structure, mechanical properties, optical properties, Ruddlesden-Popper, sulfides compounds, density functional theory.

## 1. GİRİŞ

$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  ( $n = 1,2,3, \infty$ ) genel formülüne ait Ruddlesden-Popper (RP) bileşikleri, kaya tuzu (NaCl) katmanlarına ayrılmış ve bu katmanlar arasında sıkıştırılmış "n" perovskit bloklarından oluşur. Bu bileşikler geniş yasaklı enerji aralıkları nedeniyle yüksek dielektrik sabit paraelektrikten süper iletkenliğe kadar geniş bir elektriksel davranış yelpazesine sahiptir (Tian ve ark., 2007; Butt ve ark., 2016; Reshak ve ark., 2015; Blazey ve ark., 1971; Haeni ve ark., 2001).  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  bileşikleri, A-O ve / veya B-O bağlarının uzunluğu değiştiğinde kübikten ( $n = \infty$ ) tetragonal veya ortorombik ( $n = 1,2,3$ ) fazlara geçiş yaparlar. Olağandışı fiziksel özelliklerinden dolayı, bu perovskit bileşikler, kapasitörler, transistör, dielektrik rezonatör, kızılötesi dedektörler gibi birçok uygulama alanına sahiptir (Butt ve ark., 2016; Wu, 2005; Gurgel ve ark., 2011).

Sıralanmış perovskitler, yapıya verdikleri esneklik nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Belirli bir bölgede birden fazla katyona sahip olmaları daha büyük veya daha düşük oksidasyon durumlu iyonların dahil edilmesine izin verir. Bu katyonların sıralanması yapının simetrisini ve ayrıca malzemenin hacim özelliklerini etkiler. Ferroelektrik yapısı yüksek  $\kappa$  dielektrik olarak dikkat çeken  $BaTiO_3$  bileşiği en ilginç perovskitlerden biridir. Hem A (Ba) hem de B (Ti) bölgelerindeki yer değiştirme işlemleri, bu malzemeleri daha teknolojik olarak yararlı hale getirmek için yapılmıştır.  $BaTiO_3$  perovskit bileşiklerde dielektrik sabiti sıcaklıkla değişken olma eğilimindedir. Katyonların sıralanmasının bir maddenin dielektrik kaybını ve ayrıca faz geçişinin sıcaklıkla düzgünlüğünü etkilediği bulunmuştur. Ruddlesden-Popper ve Dion-Jacobson (DJ) yapıları gibi katmanlı perovskitler, çeşitli uygulamalar için incelenmiştir. Çok ilginç olsalar da yararlı hacim özellikleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. İlk yüksek sıcaklık süper iletkenlerinden bazıları RP yapısına sahiptir. Manganez içeren DJ yapıları üzerine çalışmalar yapılmış ve devasa magneto-direnç gösterme yetenekleri araştırılmıştır (Venkataraman ve Weppner, 2001; Bednorz ve Mueller, 1986; Knapp, 2006).

Ruddlesden – Popper  $Ba_3X_2S_7$  ( $X = Zr, Hf, Ti$ ) sülfürler,  $n = 2$   $A_{n+1}B_nS_{3n+1}$  Ruddlesden-Popper sülfür üyesidir.  $Ba_{n+1}Zr_nS_{3n+1}$  sülfür bileşikleri  $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$  RP bileşikleri ile eşyapıya sahiptir (Hung ve ark., 1997). Kaya tuzu BaS katmanlarının istiflenmiş çift perovskit  $BaZrS_3$  katmanları ile kristalleşmesi  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğini oluşturur. Araştırmaların bir sonucu olarak daha düşük  $A_{n+1}B_nS_{n+1}$  sülfür elemanlarının daha yüksek kristal simetrisine ( $I4 / mmm$ ) sahip olduğu, daha yüksek  $n$  ( $2 < n < \infty$ )

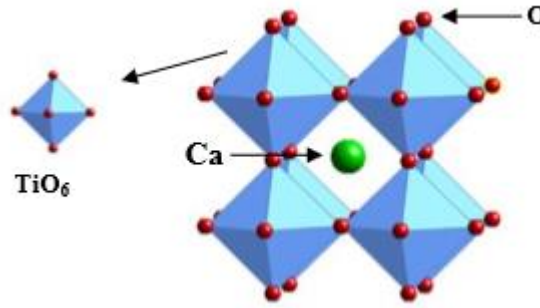
üyelerin de düşük kristal simetrisine (Fmmm) sahip olduğu bulunmuştur (Chen ve Eichhorn, 1994).  $n = 2$  üyeli RP sülfürlerle ilgili literatür sınırlıdır. Bu kükürt bileşikleri üzerine ilk çalışma Saeki ve ark. (1991) tarafından yapılmıştır ve bunlar  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşimini ortorombik fazda x-ışını difraksiyonu yöntemini kullanarak incelemiştir. Sonra Chen ve Eichhorn (1994) tetragonal fazda  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşimini deneysel olarak elde etmişlerdir. Daha sonra Yan ve ark. (1995) Ruddlesden-Popper sülfürlerini hem ortorombik fazda hem de tetragonal fazda yeni bir sentetik yöntemle edip araştırmışlardır.

Bu çalışmadaki amacımız temel prensip hesaplamalarını kullanarak Ruddlesden-Popper  $Ba_3X_2S_7$  ( $X = Zr, Hf, Ti$ ) sülfür bileşiklerinin farklı fazlarda yapısal, elektronik, mekanik ve optik özelliklerini araştırmak ve bu bileşiklerin fiziksel özellikleri hakkında mevcut deneysel ve teorik çalışmalara bazı ek bilgiler sağlamaktır.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Perovskitler

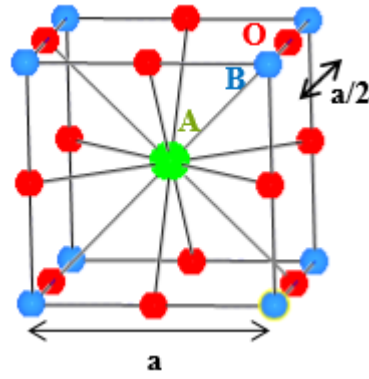
Şekil 2.1’de gösterilen  $\text{CaTiO}_3$  Perovskiti 1839’da Gustav Rose tarafından Rusya’nın Ural dağlarında keşfedildi ve bu bileşiğe Rus mineralojist Kont Lev Aleksevich Perovski’nin (1792-1856) isimi verildi (Kim ve ark., 2013). A bölgesi ya büyük alkali ( $\text{A}^+$ ), alkali toprak metal ( $\text{A}^{2+}$ ) kasyonu veya 12 koordinasyon numarasına sahip geçiş metali ( $\text{A}^{3+}$ ) ile doldurulabildiği, B bölgesi 6 koordinasyon numaralı ( $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{B}^{4+}$ ,  $\text{B}^{5+}$ ) geçiş metali kasyonu tarafından işgal edilebildiği ve X-bölgeli oksijen, karbon, azot veya halojen gibi anyonlar olan  $\text{ABX}_3$  kimyasal formüllü Perovskitler yalıtkan, yarı iletken, iyonik iletken, süper iletken, ferroelektrik, katı oksit yakıtı gibi çok çeşitli özelliklere sahiptir. İdeal kübik perovskit  $\text{ABO}_3$  için Şekil 2.2’de görüldüğü gibi A cisim merkezli konumda bulunur ve oktahedral  $\text{BO}_6$  köşeleri paylaşır. B’nin yapısı (büyüklük ve yük gibi) B’nin pozisyonunda yer değiştirmeye neden olabilir ve bu yeni durum yeni özellikli farklı bağ uzunluklarına yol açabilecek bozulmalar veya eğilmelere neden olabilir. Tablo 2.1, A ve B kasyonlarının  $\text{BO}_6$  oktahedralin bozulması ile ilgili olan özellikleri nasıl etkileyebileceğini göstermektedir (Montasserasadi, 2015).



Şekil 2.1.  $\text{CaTiO}_3$  bileşiğinin kristal yapısı (Montasserasadi, 2015)

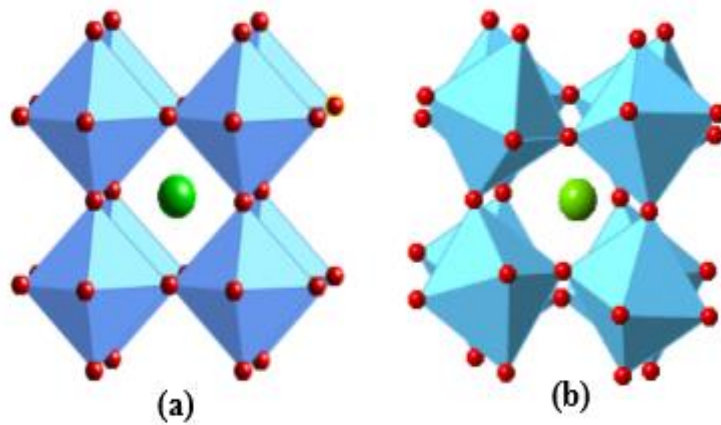
Tablo 2.1. Perovskitlerin Özellikleri (Montasserasadi, 2015)

Perovskit	Özellik	Referanslar
$\text{BaTiO}_3$	Dielektrik/Ferroelektrik	(Dimos, 1998)
$\text{BaCeO}_3$	Proton iletkenliği	(Iwahara, 1988)
$\text{LaFeO}_3$	Katalitik	(Spinicci, 2002)
$\text{Ba(Pb, Bi)O}_3$	Süper iletkenlik	(Ihringer, 1991)
$\text{GdFeO}_3$	Ferromanyetizma	(Jonker, 1956)



Şekil 2.2. a birim hücreli ABO<sub>3</sub> ideal kübik perovskitin kristal yapısı (Montasserasadi, 2015)

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi A ve B’nin doğası perovskitlerin kararlılığını etkileyebilir. Goldschmidt’in tolerans faktörü ( $T_f$ ) bu amaç için kullanılan değerdir ve  $T_f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$  denklemi ile gösterilir. ABO<sub>3</sub> perovskite için  $r_A$ ,  $r_B$  ve  $r_O$ , sırasıyla A, B ve oksijenin yarıçapıdır.  $T_f$  değeri 1’e ulaşırsa (bu durumda  $r_A + r_O = a/\sqrt{2}$ ,  $r_B + r_O = a/2$  dir), perovskit yapı herhangi bir bozunuma uğramaksızın mükemmel kübiktir.  $T_f$  değeri 1 den küçük veya büyük ise A ve / veya B iyonik yarıçaplarına bağlı olarak, BO<sub>6</sub> oktahedral eğilir (Goldschmidt, 1926; Montasserasadi, 2015). Şekil 2.3, ideal kübik perovskit ve ortorombik yapıya bozulmuş perovskiti gösterir. Octahedral faktörü ( $O_f$ ) ( $O_f = r_B / r_O$ ) aynı zamanda perovskit oluşumunda tolerans faktörü olarak da önemli bir faktördür. Kübik perovskitlerin oluşumu için, oktahedral faktörün  $0,414 \leq O_f \leq 0,732$  aralığında olduğu düşünülmektedir (Kumar ve ark., 2008; Montasserasadi, 2015).



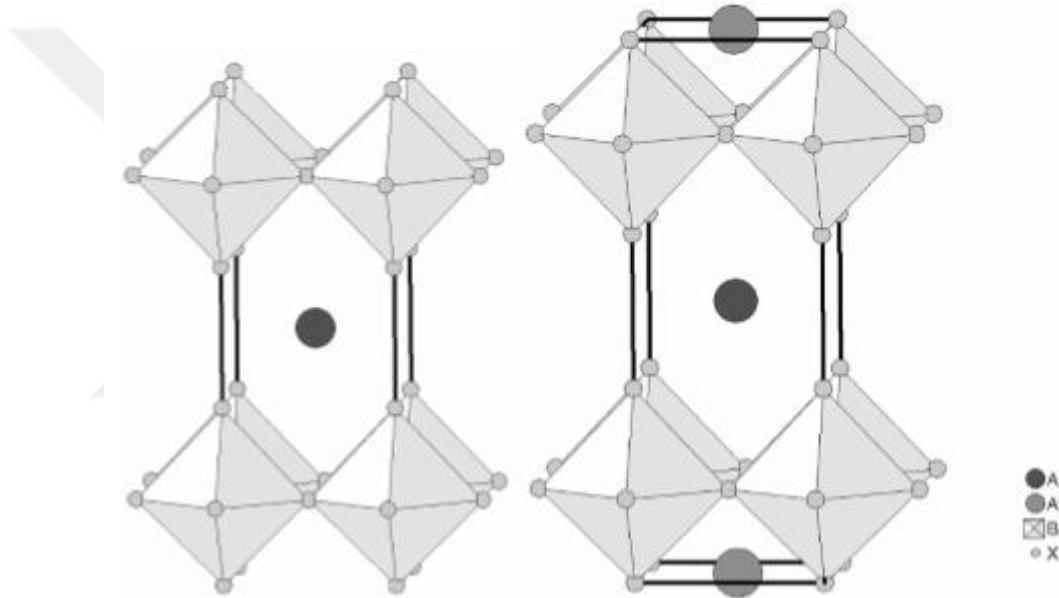
Şekil 2.3. a) İdeal kübik perovskit ve b) bozulmuş perovskitin kristal yapısı (Montasserasadi, 2015)



## 2.2. Katmanlı Perovskitler

### 2.2.1. Ruddlesden-Popper ve Dion-Jacobson yapıları

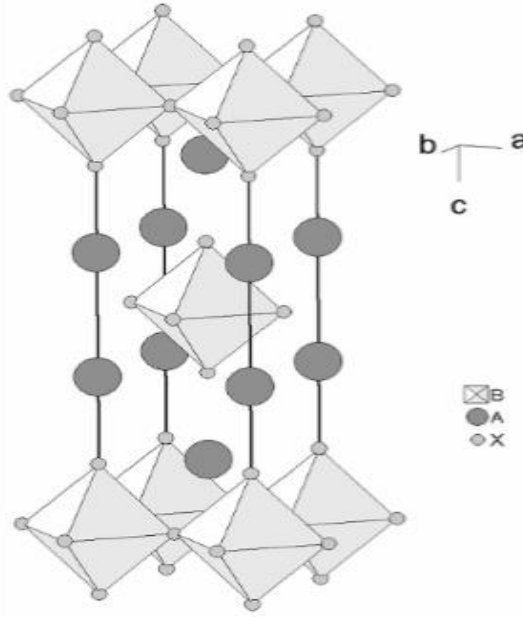
Dion-Jacobson (DJ) yapısı, A-kasyonlarla ayrılmış iki boyutlu perovskit benzeri tabakalardan oluşan katmanlı bir yapıdır. DJ yapısı, Şekil 2. 4'de gösterildiği gibi n'nin tabaka başına düşen perovskit benzeri katmanların sayısını ifade ettiği stokiyometri  $A_nB_nX_{3n+1}$ 'e sahiptir. En basit yapılar, n = 1 olan stokiyometri  $ABX_4$ 'e sahiptir. n =  $\infty$  olduğunda, perovskit yapısı elde edilir. Tabakalar arası bölgede, A-bölgesi katyonu, perovskit yapısında görüldüğü gibi 12 yerine 8 anyonla koordine edilir. Bu tabakalar arası bölge, bu açıdan sezyum klorür yapısına benzer.



Şekil 2.4. n=1 ve n=2 DJ yapıları. Kalın çizgiler hücre kenarlarını gösterir (Knapp, 2006)

DJ yapısı gibi, Ruddlesden-Popper yapısı (RP), A-kasyonları ile ayrılan perovskite benzeri levhalardan oluşur. Bununla birlikte, RP yapısı stokiyometri  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ 'e sahiptir. En basit yapılar n = 1 ile stokiyometri  $A_2BX_4$ 'e sahiptir. Şekil 2. 5'te görülebildiği gibi, perovskit benzeri katmanlar, a ve b yönlerinde yarım birim hücre ile birbirlerinden dengelenmiştir. Bu, perovskit plakaların helezoni eksenine ile birbiriyle ilişkili olduğu cisim merkezli bir yapı oluşturur. c eksenine, aralıklı 3 plaka ile belirlenir. DJ yapılarının katmanlar arası bölgesi AX'in bir sezyum klorür (CsCl) düzenlemesi olarak düşünülebilirse, RP yapılarındaki katyon ortamı daha çok kaya tuzu (NaCl) yapısına benzer. Bununla birlikte, iki tabaka arasında sınırdaki A bölgesinde, A

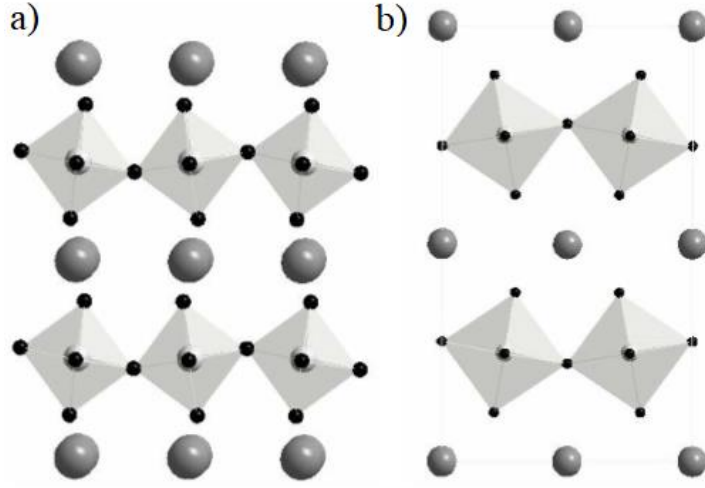
katyonu, perovskit katmanından dördü ve kaya tuzu katmanından beşi dokuz anyon tarafından koordine edilir (Knapp, 2006).



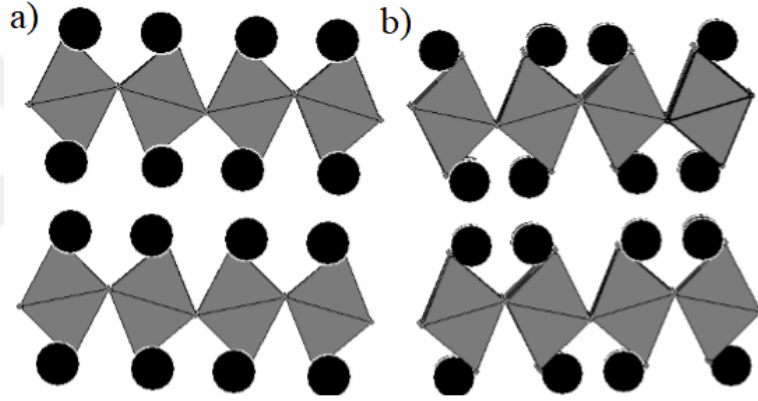
Şekil 2.5. n=1 RP yapı (Knapp, 2006)

### 2.2.2. Eğilme bozulmaları için gösterimler

Glazer notasyonuna dayanan oktahedral eğilme bozulmalarını tanımlayan bir sistem, ABX<sub>4</sub> yapılarının bozulmalarını tanımlamak için Bulou ve ark. (1983) tarafından geliştirilmiştir. Küçük değişikliklerle bu sistem, RP yapılarına da uygulanabilir. Katmanlı perovsitlerin aristotipleri tetragonal olduğundan, c eksen her zaman benzersizdir. Yani, c eksen simetrik olarak diğer ikisiyle ilişkili değildir. Bu nedenle bozulma için üçüncü gösterge, herhangi bir eksen boyunca bozulma olmasa bile, her zaman c olarak yazılır. Ek olarak katmanlı perovskitler, a veya b eksenleri etrafındaki dönüşler bir sonraki tabakadaki c eksen boyunca dönüşleri zorlamadığı üç boyutlu perovskitten kendilerini ayırmaktadır. Bu nedenle, bu dönmeler ya paralel olabilir ki burada dönmeler bir tabakadan diğerine aynıdır (Şekil 2.6 a'ya bakınız) veya perovskitlerde gözlendiği gibi anti-paralel (Şekil 2.6 b) olabilir. RP yapıları durumunda daha fazla bir komplikasyon vardır. Perovskite katmanları, oktahedranın hizalanacağı şekilde istiflenmez. Her şeyden önce bu, "paralel" ve "anti-paralel" sınıflandırmaların keyfi olduğu anlamına gelir. Şekil 2.7 a ve Şekil 2.7 b, bu paralel ve anti paralel sınıflandırmaların her birine karşılık gelen eğilme bozulmalarını göstermektedir (Knapp, 2006).



Şekil 2.6. a) paralel ve b) anti-paralel DJ sistemlerde eğilme (Knapp, 2006)

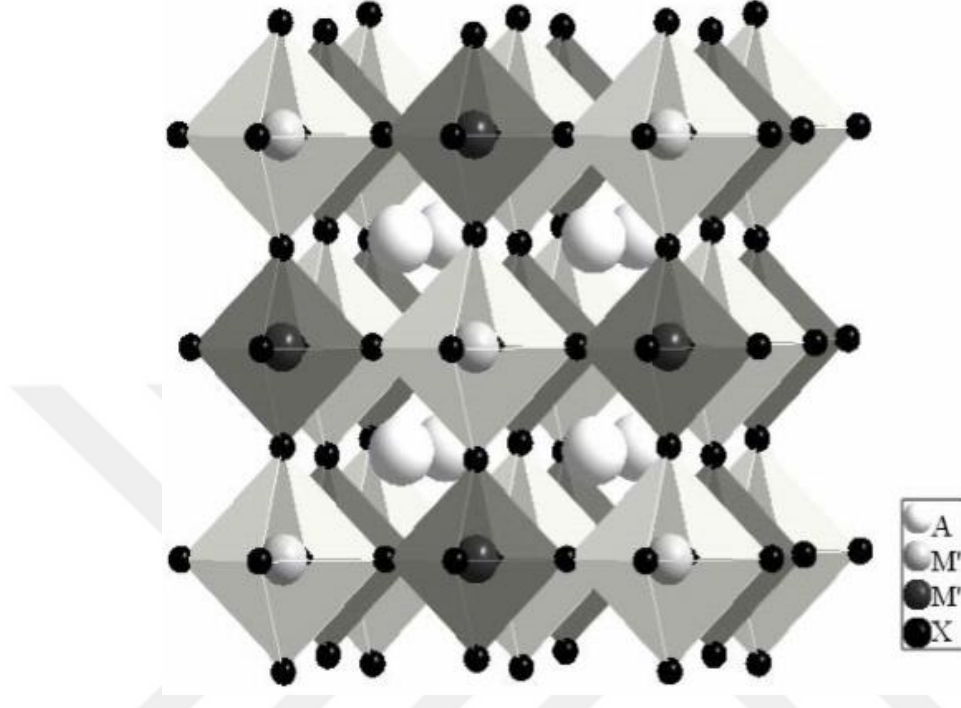


Şekil 2.7. [110] ekseninde a) paralel ve b) anti-paralel RP deki eğilme (Knapp, 2006)

### 2.2.3. A- ve M-katyon sıralı Perovskitler

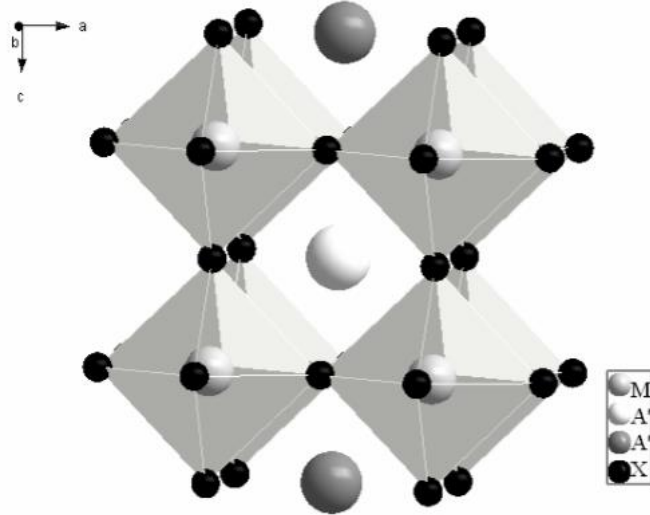
İki farklı M-bölgesi katyonlarına sahip dörtlü perovskitler iyi bilinmektedir. Bu katyonların boyut ve yük bakımından önemli ölçüde farklı olması durumunda, düzenli bir şekilde sıralanabilirler. Bu perovskitler için görülen en yaygın sıralama türü, M-bölgesi katyonları (M ve M'), üç hücre ekseninin her biri boyunca birbirini izlediği katyonların bir kaya tuzu düzenlemesini içerir (Şekil 2.8'e bakınız). Bu düzenleme, örgü parametresinin iki katına çıkmasına neden olur. Bu nedenle bu perovskitler genellikle "çift perovskitler" olarak adlandırılır. Yeni olan daha büyük bu hücre yüzey merkeze sahiptir ve yeni uzay grubu  $Fm\bar{3}m$  dir. Burada A ve M katyonları 8d  $(1/4,1/4,1/4)$  ve 8a  $(1/2,1/2,1/2)$  sabit Wyckoff pozisyonlarında sahiptir. Anyon 24e  $(x,0,0)$  bölgesine hareket eder ve böylece iki farklı M-katyonu arasında hücre kenarı

boyunca geçiş yapma kabiliyetine sahip olur. Bu durum da anyonun daha yüksek yüklü M kationuna daha yakın hareket edebileceği ve daha düşük değerli kation için yer açabileceği elektrostatik olarak tercih edilen bir düzenlemedir (Knapp, 2006).



Şekil 2.8. M bölgesi kationlarının kaya tuzu sıralı ( $Fm\bar{3}m$ ) ift perovskit yapısı (Knapp, 2006)

Böylece, A kationlarının sıralanmasının da bir kaya tuzu düzenlemesini destekleyeceği anlaşılmaktadır. Bu durum da iki kat hücre kenarlı ve  $Fm\bar{3}m$  simetrikli yüzey merkezli bir hücre üretecektir. Bununla birlikte, bu durumda anyon sabit bir (24d) pozisyondadır. Bunun nedeni anyonun M kationlarında olduğu gibi iki yerine dört A kationlarıyla koordine edilmesidir. Benzer A kationları birbirine  $180^\circ$ dedir, bu nedenle A kationunun kayması, iki A tipi kationun boyutlarındaki farklılıkları telafi etmez. Şekil 2.9'da A kationların iki farklı tipinin katmanlı bir düzenlemesi gösterilmektedir. (Knapp, 2006).



Şekil 2.9. P4/mmm uzay gruplu Perovskitte A-bölgesi kanyonlarının katmanlı sıralanması (Knapp, 2006)

### 2.3. Kaynak Özetleri

Yan ve ark. (1995) baryum zirkonyum sülfürler olan  $Ba_2ZrS_4$  ve  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiklerini katı hal reaksiyon yöntemleri ile  $BaZrS_3$  ve  $BaS$  bileşiklerinden sentezlemişlerdir.  $Ba_2ZrS_4$  bileşiğinin  $a = 4.8379 (5) \text{ \AA}$  ve  $c = 15.916 (2) \text{ \AA}$  örgü parametrelili  $K_2NiF_4$  tipi tetragonal ( $I4 / mmm$ ) yapısında olduğunu,  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin ise  $a = 7.067 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 25.557 (4) \text{ \AA}$  ve  $c = 7.059 (1) \text{ \AA}$  örgü parametrelili Ruddlesden-Popper-tipi ortorombik  $(Cccm)$   $Ba_3Zr_2O_7$  yapısının bozulmuş bir değişkeninden oluştuğunu belirtmişlerdir. Dört uçlu elektriksel direnç ölçümlerinden  $Ba_{n+1}Zr_nS_{2n+1}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) fazlarının yarı iletken olduğunu göstermişlerdir.  $Ba_{n+1}Zr_nS_{2n+1}$  bileşiklerde  $n$  arttıkça iletkenliğinde arttığını gözlemlemişlerdir. Seebeck ölçümleriyle çoğu yük taşıyıcısının boşluk olduğunu göstermişlerdir. X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS) ölçümleri ile  $Ba_{n+1}Zr_nS_{2n+1}$  bileşiklerin elektronik yapısını derinlemesine inceleyip araştırmışlardır.

Hung ve ark. (1997) baryum zirkonyum sülfür bileşiğini kapalı bir silis ampulünde dört gün boyunca  $1373 \text{ K}^0$ 'da öğütülmüş  $BaS$ ,  $Zr$  ve  $S$  tozlarının (molar oranlar 2: 1: 2) reaksiyonundan hazırladılar ve kristal yapısını incelediler.  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin  $BaS$  katmanları ile ayrılan çift  $BaZrS_3$  perovskit katmanlarını içerdiğini gözlemlediler. Bu bileşiğin  $Ba_{n+1}Zr_nS_{2n+1}$  Ruddlesden-Popper sülfürlerinin  $n = 2$  üyesi olduğunu belirttiler.  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğin polimorfunun  $1203 \text{ K}^0$ 'da bir  $BaCl_2/CsCl$  ötektik akışında kristalleştirildiğini ve  $I4/mmm$  kristal simetriye sahip olan yüksek sıcaklık polimorfunun aksine  $P4_2/mnm$  kristal simetrisine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Saeki ve ark. (1991) yeni baryum zirkonyum sülfürleri ( $Ba_3ZrS_4$  ve  $Ba_3Zr_2S_7$ )  $BaCO_3$  ve  $BaZrO_3$  karışımı ile  $CS_2$ 'nin reaksiyonuyla hazırlamışlardır. Bileşiklerin kristal yapılarını toz X ışını kırınım verileri ile elde etmişlerdir.  $Ba_3ZrS_4$  bileşiğinin  $a=4.7852(1)$  Å ve  $c=15.9641(3)$  Å örgü parametrelili tetragonal yapısında ( $I4/mmm$ ) olduğunu ve  $K_2NiF_4$  tipi yapıda kristalleştiğini belirtmişlerdir.  $a = 7.0697 (2)$  Å,  $b = 25.4923 (7)$  Å ve  $c = 7.0269 (2)$  Å örgü parametrelili ortorombik ( $Cccm$ )  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin  $Ba_3Zr_2O_7$  tipi yapının bozulmuş bir değişkenine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Wang ve ark. (2016) perovskit ferroelektrik malzemelerin, foton ile uyarılmış elektron-hol çiftlerinin ferroelektrik polarizasyon ile ayrılabilmesini yeni ferroelektrik fotovoltaik etki sergilediklerini gözlemlemişlerdir. Özellikle, güneş enerjisi dönüşümündeki uygulamalar için küçük bant aralıklı ( $E_g$ ) yarı iletken ferroelektrik malzemelerin yoğun olarak çalışıldığını belirtmişlerdir. Yarı iletken ferroelektrikleri oluşturmak için katyon katkılamanın gerekli olduğunu belirtip yalıtkan perovskit ferroelektrik oksitlerin yasak enerji aralığının belirli katyonların yer değiştirmesiyle azaldığını gözlemlemişlerdir. Ancak katyon katkılamanın saçılma nedeniyle taşıyıcı hareketliliğini azaltma eğiliminde ve genellikle düşük fotovoltaik verime neden olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada temel prensip hesaplamalarına dayanarak, stokiometrik yarı iletken perovskit ferroelektrik malzemeleri tasarlamak için yeni bir strateji önermişlerdir. Spesifik olarak  $Pnma$  simetrisine sahip polar olmayan yarı iletken perovskit sülfür  $AB_3S_3$ 'ü seçtiklerini ve bunları polarizasyonlu ferroelektrik Ruddlesden-Popper  $A_3B_2S_7$  perovskite dönüştürdüklerini belirtmişlerdir. Tahmin ettikleri Ruddlesden – Popper  $Ca_3Zr_2S_7$  ve diğer türetilmiş bileşiklerin görünür ışığın emilmesi için uygun küçük bant aralıklı ( $E_g < 2.2$  eV) kararlı ferroelektriklik sergilediklerini belirttiler.

Koç ve ark. (2018) ortorombik  $Ba_3X_2S_7$  ( $X=Zr, Hf, Ti$ ) bileşiklerin yapısal, elektronik, mekanik ve optik özelliklerini VASP paket programını kullanarak incelemişlerdir. Hesaplamalarda GGA yaklaşımını kullanmışlardır. Elektronik bant yapı hesaplamalarında  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiklerinin yarıiletken,  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiğinin ise iletken olduğunu belirtmişlerdir. Mekanik hesaplamalardan bu bileşiklerin iyonik karakterde olduğunu, hemen hemen sert malzemeler olduğunu ve düşük anizotropiye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Çok Parçacık Problemi

Hesaplamalı malzeme biliminde asıl görev, atomların, moleküllerin ve bulk malzemelerin elektronik yapısını çözmektir. Atomlar elektronlardan ve çekirdeklerden oluşur. Kuantum mekaniğinde, elektron klasik bir parçacıktan çok dalga fonksiyonları olarak kabul edilir. Katı veya kuantum sistemi, farklı elektronik, elektrik, taşıma ve optik özellikler gösterir. Schrödinger denklemi herhangi bir zamandan bağımsız kuantum sisteminin elektronik yapısını çözmek için kullanılır. Schrödinger denklemi Denklem (3.1)'de verilmiştir.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (3.2)$$

Denklem (3.2)'de  $m_e$  ve  $M_I$  sırasıyla elektron kütlesini ve çekirdek kütlesini temsil ederken,  $r_i$  ve  $R_I$ , elektron ve çekirdeklerin konumlarıdır.  $Z_I$  çekirdeklerden ve  $e$  elektron yükünden sorumludur. Kompleks sistem, Coulomb kuvveti nedeniyle birbirini etkileyen elektronlardan ve çekirdeklerden oluşur. İlk terim ve dördüncü terim, sırasıyla elektronların ve çekirdeklerin kinetik enerjisini, ikinci terim ise elektron ve çekirdekler arasındaki çekici etkileşimi, üçüncü terim ise elektron-elektron itme terimini, son terim ise çekirdek-çekirdek itmesini ifade eder. Katıların gerçek Hamiltoniyeni  $10^{23}$  nolu elektron ve çekirdeklerden oluştuğundan, sorunun çözülmesi imkansızdır. Bu yüzden çok parçacık problemini çözmek için yeni yaklaşımlara ihtiyacımız vardır (Chimata, 2010).

#### 3.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Born-Oppenheimer (Born ve Oppenheimer, 1927) yaklaşımı, çekirdeğin ağır kütlesi nedeniyle elektron kadar hızlı hareket edemediği gerçeğini göz önünde bulundurarak Hamiltoniyeni çözmek için kullanılan ilk yaklaşımdır. Bu nedenle çekirdeğin kinetik enerjisi, Hamiltoniyen denkleminde çıkarılmıştır ve yeni Hamiltoniyen Denklem (3.3)'te verilmiştir.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + V_{R\alpha}^{dış}(r_i) \quad (3.3)$$

Eski Hamiltoniyende çekirdek terimlerini çıkardıktan sonra bile,  $10^{23}$  düzeninde olan elektronlar bu yeni Hamiltoniyenin tam bir çözümünü imkânsız kılıyor. Bu nedenle, bağımsız parçacıklar (elektronlar) veya girdi olarak diğer değişkenler göz önüne alındığında Hamiltoniyeni çözmek için yeni bir yaklaşım gereklidir (Chimata, 2010).

### 3.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), gelişmiş ab-initio hesaplamaları için temel oluşturan en başarılı yöntemdir. DFT teorisi kullanılarak katıların ve moleküllerin özelliklerini hesaplamak mümkündür. DFT, dış potansiyelde birbiriyle etkileşime giren ve etkileşmeyen birçok elektron dalgası fonksiyonunu dikkate almak yerine, elektron yoğunluğunu temel bir değişken olarak kullanır. DFT temel iki teorem üzerine kurulmuştur (Chimata, 2010).

#### 3.3.1. Hohenberg-Kohn teoremleri

##### 3.3.1.1. Teorem 1:

Hohenberg-Kohn'un birinci teoremi, bir sistemde N etkileşimli parçacıklar varsa ve bu parçacıklar bir dış potansiyel alan  $V_{dış}(r)$  içinde hareket ediyorsa,  $V_{dış}(r)$  'nin temel durum parçacık yoğunluğu  $\rho_0(r)$  ile belirleneceğini belirtir ki bu bir sabit hariç aynı temel duruma yol açacak iki potansiyel bulunmadığı anlamına gelir (Hohenberg, 1964).

Herhangi bir hamiltoniyenin temel durum olasılık değeri tam temel durum elektron yoğunluğunun  $\rho_0(r)$  tek bir fonksiyoneldir.

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = A [\rho_0(r)] \quad (3.4)$$

##### 3.3.1.2. Teorem 2:

Hohenberg-Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964)'ün ikinci teoremi, enerji için evrensel bir fonksiyonun uygulanan herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan yoğunluk açısından tanımlanabileceğini belirtir. Bir sistemin giriş yoğunluğu gerçek



temel yoğunluğu olduğunda bir sistemin temel durum enerjisinin fonksiyoneli minimum enerjiye sahip olacaktır.

$$E_0 \leq E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (3.5)$$

Birinci teoremden, temel durum parçacık yoğunluğunu bilirsek, yeni Hamiltoniyenin yeniden inşa etmenin mümkün olduğu sonucuna varılabilir. Schrödinger denklemi, yeni Hamiltoniyen için çok-parçacıklı dalga fonksiyonlarını çözmek için kullanılır. Parçacık sayısından bağımsızdır ve tamamen elektron yoğunluğuna bağlıdır (Chimata, 2010). İkinci teoremi, tam temel durumun fonksiyonelin evrensel minimum değeri olduğunu belirtir.

### 3.3.2. Kohn-Sham yaklaşımı

Kohn-Sham (Kohn ve Sham, 1965), Hohenberg-Kohn teoremlerine dayanan birçok elektron sistemini çözmek için yeni bir yaklaşım önermiştir. Bir dış potansiyelde  $V_{dış}(\vec{r})$  toplam enerji fonksiyoneli,

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int V_{dış}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + E_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (3.6)$$

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \hat{E}_{exc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.7)$$

olabilir.

Denklem (3.6)'daki  $T[\rho(\vec{r})]$  terimi kinetik enerjidir. İkinci terim elektron-iyon potansiyelidir ve son terim ortalama alan teorisinin arkasındaki hem klasik hem de klasik olmayan değişime katkıda bulunur. Kohn ve Sham denklemlerini çözmek için, denklemi tanımlayan etkileşimli bir sistem için etkileşimli sistemle aynı temel durum yoğunluğuna sahip, etkileşmeyen bir referans sistemi olduğu varsayılır. Referans sistemi için denklem,

$$H_{eff}|\psi_i\rangle = -\sum_i \nabla_i^2 + V_{eff}[\rho(\vec{r})]|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. O zaman bu sistemin kinetik enerjisi,

$$T_{eff}[\rho(\vec{r})] = \sum_i n_i \varepsilon_i - V_{eff}[\rho(\vec{r})] \quad (3.9)$$

olur. Değişim korelasyonu enerji şeklinde yeni pseudo kinetik enerji,

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_{eff}[\rho(\vec{r})] + \hat{E}_{exc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.10)$$

şeklinde olur. Yeni değişim korelasyonunu fonksiyonel olarak toplam enerji sistemine ekleyerek ve orada etkileşime girmeyen sistemin  $\rho(\vec{r})$ 'ya göre yoğunluk potansiyelini koruyarak  $V_{eff}$  potansiyeli yüksek olan yeni toplam enerjisini türetmek suretiyle,  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$  'dir. Burada N toplam elektron sayısıdır.

Denklem (3.9) ve Denklem (3.10) kullanılarak bir  $V_{eff}$  potansiyelinde hareket eden tek elektronlu Schrödinger benzeri denklem olan Kohn-Sham denklemini (Denklem (3.11)) elde ederiz.

$$\left[ -\nabla^2 + V_{eff}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

ve son temel durum enerjisi,

$$E_0 = \sum_i n_i \varepsilon_i - \iint \frac{2\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' - \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} d^3\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.12)$$

şeklinde olacaktır. Burada  $E_{xc}$  değişim-korelasyon potansiyelidir ve şimdiye kadar doğru şekli bilinmeyen bir durumdur. Öyleyse eğer  $E_{xc}$ 'in tam fonksiyonelini bilirse, birçok elektron sisteminin tam çözümünü bilebiliriz (Chimata, 2010).

### 3.3.3. Öz uyumlu Kohn-Sham denklemi

Burada, Kohn-Sham etkileşimsiz sistem denkleminde temel durum yoğunluğunu ve enerjisini hesaplamak için öz uyumlu Kohn-Sham algoritmasını tartışıyoruz. İlk adımda, başlangıç elektron yoğunluğu tanımlanır ve bununla da etkili potansiyel enerjileri hesaplanır ve yeni elektron yoğunluğunu hesaplamak için Kohn-Sham denklemleri çözülür. Hamiltonian'ın Kohn-Sham denklemlerinde köşegenleştirilmesi farklı köşegenleştirme yöntemleri kullanılarak yapılabilir. Kohn-Sham denklemlerin çözümünden elde edilen elektron dalga dalga fonksiyonları ile yeni

elektron yoğunluğu hesaplanır ve bu yeni elektron yoğunluğu eski yoğunlukla karşılaştırılır. İki elektron yoğunluğunun farkı sıfır ise o zaman hesaplamayı durdururuz, aksi takdirde ilk adımda kullanılan elektron yoğunluğu güncellenir ve uygun çözüme kadar (yani iki elektron yoğunluğu aynı olana kadar) yukarıdaki adımlar tekrarlanır. Yakınsanmış bu elektron yoğunluğu özdeğerleri, kuvvetleri, enerjileri ve gerilmeleri hesaplamak için kullanılır. (Chimata, 2010).

### 3.3.4. Değişim-korelasyon fonksiyonel yaklaşımları

Kohn-Sham denklemleri şimdiye kadar çözülemedi. Henüz analitik bir çözüm yapılamadı, bu yüzden bu problemi çözmek için daha fazla yaklaşıma ihtiyacımız var. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) gibi yeni yaklaşımlar analitik olarak uygulanır ve birçok DFT problemi çözülür.

#### 3.3.4.1. Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı, değişim korelasyonu (xc) için bir yaklaşımdır;

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \varepsilon_{xc}(\rho_o) |_{\rho_o \rightarrow \rho(r)} \quad (3.13)$$

Buradaki  $\varepsilon_{xc}(\rho_o) |_{\rho_o \rightarrow \rho(r)}$ , homojen elektron gazının sabit  $\rho_o$  yoğunluğuyla herhangi bir  $r$  noktasında homojen olmayan bir sistemin yerel yoğunluğu ile yerdeğiştiren,  $\rho_o = \rho(r)$  yoğunluklu homojen bir elektron gazındaki değişim-korelasyon enerjisidir (Kohn, 1965).

Yerel Spin Yoğunluğu Yaklaşımı (LSDA) 'nda değişim-korelasyonu fonksiyoneli  $\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)$  olan spin-çözülmüş yoğunlukları içermekle elde edilebilir ve manyetik malzemeler için yeni değişim-korelasyonu şu şekilde tanımlanabilir:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int [\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}] \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] dr \quad (3.14)$$

Gerçekte yoğunluk, bir elektronun ortalama bir yörüngesi olan Wigner-Seitz yarıçapı olarak bilinen kürenin yarıçapı olan boyutsuz bir  $r_s$  niceliği formunda ifade edilir. Dirac (1930), değişim enerji yoğunluğunu Denklem (3.15)'te tanımlamıştır.

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left( \frac{9}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} au \quad (3.15)$$

Korelasyon enerji yaklaşımı, Perdew ve Zunger (1981)'in makalesinde geniş bir şekilde açıklanmaktadır. Ceperley ve Alder (1980), Monte carlo yöntemlerini kullanarak yüksek yoğunluk  $r_s \geq 1$  ve düşük yoğunluk  $r_s < 1$  için korelasyon enerjisini hesaplamışlardır.

Yüksek yoğunluk limitinde  $r_s \geq 1$ , kinetik enerji baskındır ve düşük yoğunluk limitinde ise  $r_s < 1$  elektrostatik kuvvet baskındır. Fakat gerçek malzemelerde,  $r_s$  birlik düzenindedir (Chimata, 2010).

### 3.3.4.2. Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA)

LDA yaklaşımı, moleküllerde yoğunluk hızlı değişimlere uğradığında doğru değişim enerjisini tahmin edememektedir. Bu problem elektron yoğunluğunun gradyanı dikkate alınarak çözülebilir. Öncelikle Langreth ve Perdew (1980), Langreth ve Mehl (1983), Perdew ve Wang (1986), tarafından geliştirilen GGA yaklaşımında değişim-korelasyon enerjisi,

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad (3.16)$$

şeklinde tanımlanır.

### 3.4. Bloch Elektronları ve Düzlem Dalga Yöntemi

Katı maddeler için periyodik bir potansiyele yerleştirilmiş bir elektronun dalga fonksiyonu yani Khon-Sham denkleminde elde edilen etkili potansiyel, kristal örgünün periyodikliğine sahiptir. Bloch teoreminden bir düzlem dalga  $e^{ik.r}$  ile örgünün periyodikliğine sahip  $u_k^n(r)$  periyodik fonksiyonun çarpımı olarak  $\psi_k^n(r)$  Kohn-Sham orbitallerini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\psi_k^n(r) = u_k^n(r) e^{ik.r} \quad (3.17)$$

Burada  $k$ , ilk Brillouin bölgesinde vektördür ve  $n$ , bir bant indeksidir. Periyodikliği nedeniyle  $u_k^n(r)$ , bir düzlem dalga seti olarak genişletilebilir.

$$\psi_k^n(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_i c_j^n(k) e^{i(k+k_j).r} \quad (3.18)$$

Burada  $k_j$  ters örgü vektörüdür,  $\Omega_{cell}$  birim hücrenin hacmidir. Khon-Sham orbitallerini düzlem dalga baz setleri şeklinde yazarak aşağıdaki denklemi elde ederiz.

$$\sum_j H_{j,j'}(k) c_j^n(k) = \varepsilon_n(k) c_j^n(k) \quad (3.19)$$

Burada,

$$H_{j,j'}(k) = \frac{\hbar^2}{2m} |k + K_j| \delta_{j,j'} + V_{eff}(K_j - K_{j'}) \quad (3.20)$$

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

$$V_{eff}(K_j - K_{j'}) = \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(r) e^{i(k_j - k_{j'}).r} \quad (3.21)$$

şeklinde verilir.

Burada  $k$  ve  $K$  sırasıyla gerçek uzay dalgası ve ters örgü vektörleridir. Yukarıdaki terim etkin potansiyeldir. Hamiltoniye'nin köşegenleştirilmesiyle, her bir  $k$  noktasındaki tüm  $n$  bantı indeksi için özdeğerler ve buna karşılık gelen özfonksiyonların farklı setleri elde edilebilir. Enerji özdeğeri aşağıdaki gibi verilir.

$$\varepsilon_n(k) = \varepsilon_n(k + K) \quad (3.22)$$

$K \leq K_{maks}$  olacak şekilde ters uzayda kesme vektörünü ( $K$ ) seçebiliriz, burada  $K_{maks}$  kesme enerjisine karşılık gelen ters uzay dalga vektörüdür.

### 3.5. Pseudo-Potansiyel Metodu

Dalga fonksiyonu, tüm-elektron dalga fonksiyonu yaklaşımında bütün elektronlar için tanımlanır. Bu tanımlama da hesaplamayı zorlaştıracaktır. Bu hesaplamanın zorluğunu ortadan kaldırmak için Pseudo-potansiyel yaklaşımı geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda; iyonik potansiyel ve kor elektronların etkisinin birleşimini temsil eden ve Coloumb iyonik yerine geçen pseudo-potansiyel kullanılır. Pseudo-potansiyeller, norm-koruyucu ve ultrasoft pseudo-potansiyel yaklaşımları

kullanılarak üretilebilir. Norm-koruyucu pseudo-potansiyellerin üretiminde atomik referans durumu kullanıldığından dolayı, bu durum seçilen bir kor yarıçapının dışında pseudo ve tüm- elektron valans öz durumlarının aynı enerji ve genliğe sahip olmasını gerektirir.

Pseudo-potansiyelin temel set sayılarını azaltması, elektron sayısını azaltması, rölativistik ve diğer etkileri içermesi gibi avantajları bulunmaktadır.

Norm-koruyucu pseudo-potansiyellerde kesilim yarıçapı dışında her bir pseudo dalga fonksiyonunun normu, tüm elektron dalga fonksiyonları ile uyumlu olur. Ultrasoft pseudo-potansiyelde ise, logaritmik türevler, valans elektronlarının tüm öz-değerlerini kapsayan aralıkta iki veya daha fazla referans enerjisine denkleştirilerek norm-koruyucu kıstasları hafifletilir.

Pseudo-potansiyel kalitesi, sonuçların deneyle uyumluluğu ile değil, tüm-elektron hesaplama sonuçlarını ne kadar iyi ürettiği ile ölçülür. Pseudo-potansiyel hesaplamalarının belirli bir dezavantajı, valans ve kor elektronları arasındaki değiş tokuş etkileşiminin lineer olmamasıdır. Lineer olmayan kor düzeltmeleri tüm sistemler için gereklidir. Bu durum da valans ve kor elektron yoğunlukları arasındaki örtüşmenin (overlap) tamamen ihmal edilmemesiyle aşılır. Bu eksiklik, izdüşümsel birleştirilmiş dalga (projector-augmented wave) yöntemi ile giderilebilir (Özışık, 2012).

### 3.6. İzdüşümsel Birleştirilmiş Dalga (PAW) Metodu

Çekirdek bölgesinde dalga fonksiyonları hızlı bir şekilde salınırlar ve yerleşmemiş bölgede pürüzsüz olduklarından dolayı dalga fonksiyonlarının özelliklerini bilmek önemlidir. Bu dalga fonksiyonlarının hesaplanması gereklidir. Birleştirilmiş dalga yöntemlerini elde etmek için dalga fonksiyonları kürenin içinde kısmi dalga açılımı ve kürenin dışında düzlem dalgası olarak iki kısma ayrılır. Bu bölümde PAW olarak bilinen birleştirilmiş dalga fonksiyonlarından biri açıklanacaktır. PAW, Blöchl (1994) tarafından geliştirilen tüm- elektron çözümü için genel bir yöntemdir. PAW, düzlem dalga pseudo- potansiyel metodu ve doğrusal birleştirilmiş düzlem dalga (LAPW) metodunun özellikleri birleştirilerek geliştirildi. PAW yönteminde, pseudo-dalga fonksiyonları  $|\tilde{\psi}_n\rangle$  bir elektron dalga fonksiyonunu  $|\psi_n\rangle$  elde etmek için doğrusal olarak dönüştürülür.

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{P}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (3.23)$$

Denklem birleştirme hacminin  $\Omega_R$  tanımlanmasıyla oluşturulmuştur. Buradaki  $R$ , kısmi dalgaların atomik dalga fonksiyonlarının temelini oluşturduğu atom bölgesi,  $P_l$  ise kısmi dalgalarındaki izdüşümsel setleridir.

### 3.7. Optik Özellikler

Absorpsiyon, yansımaya ve iletim gibi optik özellikler katılarda gözlemlendiği gibi bu özellikler bir dizi parametre ile de belirlenebilmektedir. Bu parametreler mikroskobik ve makroskobik seviyelerde katıların özellikleri ile tanımlanabilmektedir. Bulk katılarda mikroskobik veya kuantum mekaniksel seviyede kompleks dielektrik fonksiyonu bant yapısı ile yakından ilişkilidir. Kompleks dielektrik fonksiyonun sanal ( $\epsilon_2(\omega)$ ) kısmı iletken bantlar üzerinden toplamı alınarak PAW metodunda elde edilmiştir (Gajdos ve ark. 2006).

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \frac{1}{q^2} \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck} + e_{\alpha} q | u_{vk} \rangle \langle u_{ck} + e_{\alpha} q | u_{vk} \rangle \quad (3.24)$$

Yukarıdaki denklemde, geçişler birinci Brillouin bölgesinde dolu durumlardan boş durumlara doğrudur. Dalga vektörleri  $k$  sabittir. Lineer dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları aşağıdaki Kramers-Kronig bağıntısı (Philipp ve Ehrenreich, 1963) ile birbirlerine bağlanır.

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega' \quad (3.25)$$

Yansıtma denklemi,

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (3.26)$$

şeklinde verilir. Enerji kaybı fonksiyonu ( $L(\omega)$ ), kırılma indisi ( $n$ ) ve sönüm katsayısı ( $k$ ) denklemleri, Denklem (3.27), Denklem (3.28) ve Denklem (3.29)'da sunulmuştur.

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (3.27)$$

$$n = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

$$k = \left[ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.29)$$

### 3.7.1. Statik dielektrik sabiti

Son on yılda, statik dielektrik sabiti üzerindeki yerel etkilerin teorik hesaplamaları farklı ab initio kodlarında yapılmıştır. Lineer tepki teorisinde sistem küçük pertürbasyonlara maruz kalır, pertürbasyon kaynaklı dış potansiyel ile toplam potansiyel arasındaki ilişki ters uzayda statik dielektrik fonksiyonun tersi ile verilir. Pertürbasyon teorisindeki genel ifade,

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{n' \neq n} \frac{|\tilde{u}_{n'\mathbf{k}}\rangle \langle \tilde{u}_{n'\mathbf{k}} | \frac{\partial [\mathbf{H}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \mathbf{S}(\mathbf{k})]}{\partial \mathbf{k}} | \tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{n'\mathbf{k}}} \quad (3.30)$$

şeklinde verilir (Gajdos ve ark., 2006).

Sternheimer (1954) denklemi ile tanımlanabilen yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisindeki (DFPT) değişim doğrusal olarak,

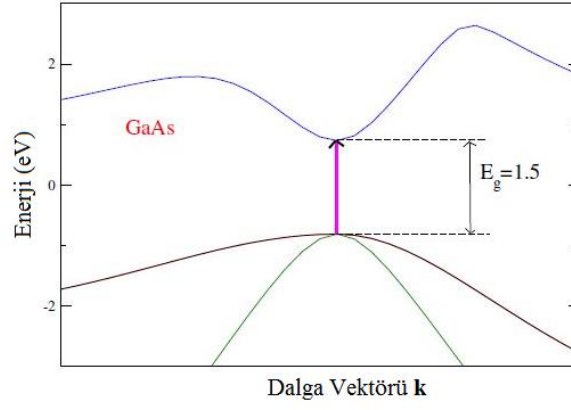
$$(\mathbf{H}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \mathbf{S}(\mathbf{k})) |\nabla_{\mathbf{k}} \tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle = - \frac{\partial [\mathbf{H}(\mathbf{k}) - \varepsilon_{n\mathbf{k}} \mathbf{S}(\mathbf{k})]}{\partial \mathbf{k}} | \tilde{u}_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (3.31)$$

şeklinde belirlenebilir.

### 3.7.2. Bantlar arası doğrudan geçiş

Geçiş olasılığı, elektronlar ve fotonlar arasında sadece aynı  $\mathbf{k}$  değerlik ve iletim bantlarında yapılır.

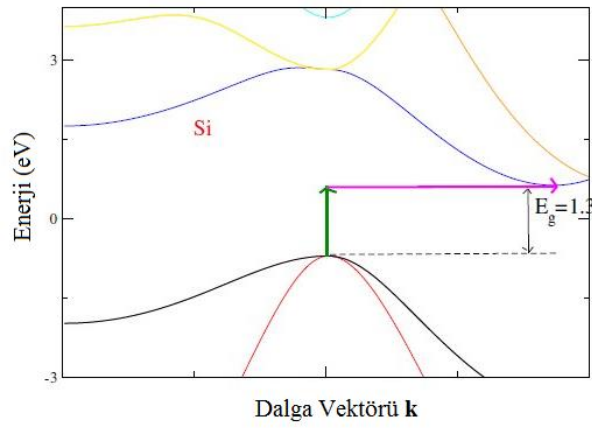




Şekil 3.1. Doğrudan bant geçişi

### 3.7.3. Bantlar arası dolaylı geçiş

Bu geçiş olasılığı, bir kristalin titreşimleri dikkate alınarak elektronlar ve fotonlar arasında farklı  $k$  değerlik ve iletim bantlarında yapılır.



Şekil 3.2. Dolaylı bant geçişi

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında,  $Ba_3X_2S_7$  ( $X=Zr, Hf$  ve  $Ti$ ) tipi Ruddlesden-Popper sülfür bileşiklerin farklı fazlarda yapısal, mekanik, elektronik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çerçevesinde geliştirilen VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Similasyon Programı) paket programı kullanılarak incelenmiştir. VASP yazılımında izdüşümsel birleştirilmiş dalga (PAW) metodunda genişletilmiş Kohn-Sham denkleminin çözümleri kullanılmıştır. Değişim-korelasyon enerji fonksiyonu, LDA yaklaşımı altında Ceperley-Alder (CA) tipi fonksiyonelleri ve GGA yaklaşımı altında Perdew-Burke-Enzerhof (PBE) tipi fonksiyonelleri kullanılarak hesaba katılmıştır. Elektronik dalga fonksiyonları için düzlem dalga baz setleri kullanılmıştır. Elektronik yapı hesaplamalarında PAW kütüphanesindeki LDA ve GGA-PBE pseudo-potansiyelleri kullanılmıştır. LDA ve GGA hesaplamaları için kullanılan potansiyellerde her bir Ba atomu için  $5p^66s^2$ , Zr atomu için  $5s^24d^2$ , Hf atomu için  $4f^{14}5d^26s^2$ , Ti atomu için  $3d^24s^2$  ve S atomu için  $3s^23p^6$  valans elektronları dikkate alınmıştır. GGA yaklaşımında tetragonal  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için 11.60 Ha kesilim enerjisinin alınması yeterli olmuştur. LDA yaklaşımında tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için sırasıyla 11.07 Ha, 11.59 Ha ve 12.87 Ha kesilim enerjisinin alınması yeterli görülmüşken ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için ise sırasıyla 11.08 Ha, 11.07 Ha ve 11.21 Ha kesilim enerjisinin alınması yeterli olmuştur. Brillouin bölgesindeki hesaplamalar, Monkhorst-Pack metodu (Monkhorst and Pack, 1976) ile oluşturulan özel k point gridleri kullanılarak yapılmıştır. GGA yaklaşımında tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için sırasıyla  $5 \times 5 \times 4$ ,  $8 \times 8 \times 8$  ve  $21 \times 21 \times 21$  k-point grid değerleri alınmıştır. LDA yaklaşımında tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için sırasıyla  $7 \times 7 \times 7$ ,  $6 \times 6 \times 6$  ve  $7 \times 7 \times 7$  k-point grid değerleri alınmışken ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için ise sırasıyla  $6 \times 6 \times 6$ ,  $6 \times 6 \times 6$  ve  $8 \times 8 \times 8$  k-point grid değerleri alınmıştır. Optimizasyon işlemi toplam enerjideki değişim 1 meV/atom oluncaya kadar yapılmıştır.

### 4.1. $Ba_3X_2S_7$ Bileşiklerin Yapısal Özellikleri

Perovskit ailesine ait olan  $Ba_3X_2S_7$  ( $X=Zr, Hf, Ti$ ) bileşikleri Cccm (No: 66) simetrlili ortorombik,  $I4/mmm$  (No: 139) ve  $P4_2/mmm$  (No:136) simetrlili tetragonal yapı gösterirler. Çalışmamızda  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin birim hücrelerinde 4 molekül (48 atom) bulunan Cccm simetrlili ortorombik ve birim hücrelerinde 2 molekül (24 atom)

bulunan  $I4/mmm$  simetrikli tetragonal yapıları hesaplanmıştır. Ortorombik yapı hesaplamalarında LDA yaklaşımı kullanılırken tetragonal yapı hesaplamalarında ise hem LDA hemde GGA yaklaşımları kullanılmıştır. Bir malzemenin fiziksel özelliklerinin tamamını belirlemek için toplam enerji hesaplanmıştır. Toplam enerjiyi hesaplamak için de optimizasyon işlemi yapılır. GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak yapılan optimize işleminde, deneysel atomik konumlar ve örgü parametreleri (Chen ve Eichhorn, 1994; Saeki ve ark., 1991) kullanılarak teorik örgü parametreleri hesaplanmıştır. Tetragonal  $I4/mmm$  ve ortorombik  $Cccm$  simetrikli  $Ba_3X_2S_7$  ( $X=Zr, Hf, Ti$ ) tipi Ruddlesden-Popper sülfür bileşikleri için hesaplanan örgü parametreleri deneysel ve teorik değerler ile birlikte Tablo 4.1’de verilmiştir. Elastik, elektronik ve optik hesaplamalarda optimize edilmiş bu örgü parametreleri kullanılmıştır. Elde edilen örgü parametre değerleri deneysel ve teorik değerler ile uyum içindedir.  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için tetragonal yapıda LDA yaklaşımı kullanılarak elde edilen örgü parametre değerleri deneysel değerden biraz daha küçük iken GGA yaklaşımı kullanılarak elde edilen örgü parametre değerlerinin ise deneysel değerden biraz daha büyük olduğu görülmüştür. Ortorombik yapıda LDA yaklaşımı kullanılarak elde edilen örgü parametre değerlerinin ise hem deneysel hem de teorik (GGA) değerlerden biraz daha küçük olduğu görülmüştür.  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için hem ortorombik hem de tetragonal yapılarda GGA yaklaşımı kullanılarak elde edilen örgü parametre değerlerinin LDA yaklaşımından elde edilen örgü parametre değerlerinden biraz daha büyük olduğu görülmüştür. Her iki yaklaşımdan  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin hesaplanan oluşum enerjileri dikkate alındığında bu bileşiklerin temel durumda termodinamik olarak kararlı oldukları söylenebilmektedir.

**Tablo 4.1.** Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan denge örgü parametreleri ve elektronik bant aralıkları

Atomik Konum	Bileşik	Yapı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	E <sub>0</sub> (eV)	
Ortorombik Cccm (No:62) Ba1; S1; Zr=8I (x,y,0) Ba1: x=0.2540, y=0.5682 S1: x=0.2190, 0.0520 Zr: x=0.2610, 0.1590 Ba2=4f (1/4,3/4,0) S2,S3=8h (0,y,1/4) S2: y=0.159, S3: y=0.350 S4=4e (1/4,1/4,0)	Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	Tetragonal (GGA)	5.028	5.028	25.800	-74.09	
		Tetragonal (LDA)	4.918	4.918	25.212	-81.29	
		Deney <sup>1</sup>	4.998	4.998	25.502	-	
	Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	Ortorombik (LDA)	6.955	25.214	6.958	-162.58	
		Deney <sup>2</sup>	7.069	25.492	7.027	-	
		Teori (GGA) <sup>3</sup>	7.104	25.807	7.113	-148.21	
	Tetragonal I4/mmm (No:139) S1=8g (0,1/2,z) S1: z=0.0952 Zr; S2; Ba1=4e (0,0,z) Zr: z=0.09958 S2: y=0.1977 Ba1: z=0.3182 Ba2=2b (0,0,1/2) S3=2a (0,0,0)	Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	Tetragonal (GGA)	4.811	4.811	25.477	-70.86
			Tetragonal (LDA)	4.692	4.692	24.865	-78.39
			Ortorombik (LDA)	6.640	24.872	6.639	-156.78
		Teori (GGA) <sup>3</sup>	6.806	25.481	6.803	-141.72	

<sup>1</sup>Chen ve Eichhorn, 1994, <sup>2</sup>Saeki ve ark., 1991, <sup>3</sup>Koç ve ark., 2018.

#### 4.2. Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> Bileşiklerin Mekanik Özellikleri

Katıların dinamik ve mekanik davranışları arasında önemli bir bağlantı sağlayan elastik sabitleri ( $C_{ij}$ ) ab initio yöntemiyle elde edilen toplam enerji değerlerinden teorik olarak hesaplanmaktadır.  $C_{ij}$ , kristalin bulk modülü, Young modülü, kayma modülü ve Poisson oranı ile karakterize edilen dış kuvvetlere tepkisini belirler ve kristaldeki kuvvet operatörlerinin doğası hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu çalışmada, elastik sabitlerini hesaplamak için “zor-zorlanma” (Le Page ve Saxe, 2001) metodu kullanılmıştır. Tetragonal ve ortorombik yapılar için sırasıyla 6 ve 9 bağımsız elastik sabitleri hesaplanmıştır. Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) için GGA ve LDA yöntemiyle hesaplanan elastik sabitler teorik sonuçlarla birlikte Tablo 4.2’de verilmiş olup ve bu sabitlerin birbirleriyle ve teorik sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşiklerin her iki yapısı için LDA yöntemiyle elde edilen elastik sabit değerleri hem GGA yöntemiyle elde edilen değerlerden hem de teorik değerlerden biraz daha büyük olduğu görülmüştür. Tetragonal kristaller için mekanik kararlılık kriterleri  $C_{11} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $(C_{11} - C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ ,  $(2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}) > 0$  olarak verilirken ortorombik kristaller için ise  $C_{11} > 0$ ,  $C_{22} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{55} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})) > 0$ ,  $(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0$ ,  $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ ,  $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$  olarak verilmiştir. (Wu ve ark., 2007; Watt ve Peselnick, 1980; Watt, 1979). Tetragonal ve

ortorombik  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak sıfır basınç altında hesaplanan Tablo 4.2'deki elastik sabitleri bu kararlılık koşullarını sağlamaktadır. Tetragonal kristallerde  $C_{11}$  ve  $C_{33}$  elastik sabitlerinin a- ve c- yönlerde ortorombik kristallerde ise  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  ve  $C_{33}$  elastik sabitlerinin a-, b- ve c- yönlerde lineer sıkıştırmaya direnç gösterdiği gözlemlenmiştir. Tetragonal  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için her iki yaklaşımda da  $C_{11}$  değerinin  $C_{33}$  değerinden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle tetragonal yapıdaki bileşiklerde a- eksenini c ekseninden daha fazla sıkıştırılabilmektedir. Ortorombik  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerde hem LDA yaklaşımıyla elde edilen hem de teorik (GGA) olarak elde edilen  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  ve  $C_{33}$  elastik sabitlerden  $C_{22}$  elastik sabitinin değerinin  $C_{11}$  ve  $C_{33}$  elastik sabitlerin değerinden büyük olduğu gözlemlenmiştir. Ortorombik yapıdaki bu üç bileşikte ise b- ekseninin a- ve c- ekseninden daha fazla sıkıştırılabildiği gözlemlenmiştir.  $C_{44}$  elastik sabiti dolaylı olarak malzemenin girinti sertliğini düzenleyen en önemli parametre olarak bilinmektedir. Büyük  $C_{44}$  (100) düzleminde monoklinik kayma bozulmasına karşı güçlü bir direnç gösterme anlamına gelmektedir.  $C_{66}$  elastik sabiti ise  $\langle 110 \rangle$  yönündeki kaymaya karşı bir direnç gösterme anlamına gelmektedir. Tetragonal yapıda  $Ba_3Ti_2S_7$  için her iki yaklaşım ile hesaplanan  $C_{44}$  ve  $C_{66}$  değerlerinin diğer iki bileşik için hesaplanan  $C_{44}$  ve  $C_{66}$  değerlerinden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Ortorombik yapıda da teorik sonuçlar ile uyumlu olacak şekilde  $Ba_3Ti_2S_7$  için hesaplanan  $C_{44}$  ve  $C_{66}$  değerlerinin daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu üç bileşik için LDA yaklaşımından hesaplanan  $C_{44}$  ve  $C_{66}$  değerlerinin GGA yaklaşımıyla hesaplanandan değerlerden daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.

**Tablo 4.2.**  $Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan elastik sabitleri (GPa)

Bileşik	Yapı	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
$Ba_3Zr_2S_7$	Tetragonal (GGA)	124.8	28.5	33.1	-	-	111.4	26.7	-	23.3
	Tetragonal (LDA)	152.9	29.9	36.8	-	-	133.6	28.2	-	23.5
	Ortorombik (LDA)	122.7	37.9	66.1	166.9	37.8	122.4	35.7	35.8	61.8
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	105.0	34.7	51.9	137.4	34.6	104.8	33.0	32.8	49.0
$Ba_3Hf_2S_7$	Tetragonal (GGA)	132.5	29.5	33.6	-	-	112.9	30.0	-	24.8
	Tetragonal (LDA)	159.6	32.0	38.1	-	-	138.0	31.9	-	25.4
	Ortorombik (LDA)	132.4	40.2	67.5	176.4	40.3	132.6	39.2	39.1	62.3
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	112.5	36.1	53.4	143.6	36.3	112.7	35.4	35.7	51.8
$Ba_3Ti_2S_7$	Tetragonal (GGA)	98.5	30.1	28.3	-	-	91.7	35.1	-	25.8
	Tetragonal (LDA)	128.3	39.4	38.1	-	-	122.6	36.9	-	25.9
	Ortorombik (LDA)	132.5	47.9	56.3	145.5	48.6	131.6	43.6	43.5	46.1
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	111.6	41.5	42.5	115.5	41.7	112.1	38.9	40.0	34.3

<sup>1</sup>Koç ve ark., 2018.

Polikristal elastik modüllerini hesaplamak için iki yaklaşım metodu (Voigt ve Reuss) bulunmaktadır. Tetragonal kristaller için Voigt (V) ve Reuss (R) modülleri:  $M=C_{11}+C_{12}+2(C_{33}-2C_{13})$ ,  $C^2=C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2$ ,  $B_V=[2C_{11}+2C_{12}+C_{33}+4C_{13}]/9$ ,  $G_V=(M+3(C_{11}-C_{12})+6(2C_{44}+C_{66}))$ ,  $B_R=C^2/M$ ,  $G_R=15/[(18B_V/C^2)+(6/(C_{11}-C_{12}))+(6/C_{44})+(3/C_{66})]$ . Ortorombik kristaller için Voigt (V) ve Reuss (R) modülleri:  $a=C_{11}+C_{22}+C_{33}$ ,  $b=C_{44}+C_{55}+C_{66}$ ,  $c=C_{12}+C_{13}+C_{23}$ ,  $\Delta=(C_{12}C_{23}-C_{13}C_{22})C_{13}+(C_{12}C_{13}-C_{23}C_{11})C_{23}+(C_{11}C_{22}-C_{12}^2)C_{33}$ ,  $B_V=(a+2c)/9$ ,  $G_V=(a+3b-c)/15$ ,  $B_R=\Delta/[(C_{22}+C_{33}-2C_{23})C_{11}+(C_{33}-2C_{13})C_{22}-2C_{33}C_{12}+(2C_{23}-C_{12})C_{12}+(2C_{12}-C_{13})C_{13}+(2C_{13}-C_{23})C_{23}]$ ,  $G_R=15/\{4[(C_{22}+C_{33}+C_{23})C_{11}+(C_{33}+C_{13})C_{22}+C_{33}C_{12}-(C_{23}+C_{12})C_{12}-(C_{12}+C_{13})C_{13}-(C_{13}+C_{23})C_{23}]/\Delta+3[(1/C_{44})+(1/C_{55})+(1/C_{66})]\}$ . Hill (H) metodu bulk ( $B_H=(B_R+B_V)/2$ ) ve kayma modüllerinin ( $G_H=(G_R+G_V)/2$ ) aritmetik ortalamasını verir. Voigt-Reuss-Hill (VRH) (Voigt, 1928; Reuss, 1929; Hill, 1952) metodu kullanılarak elde edilen  $B_H$  ve  $G_H$  modüllerinden Young modülü ( $E=9B_HG_H/(3B_H+G_H)$ ) ve Poisson oranı ( $\nu=(3B_H-2G_H)/(3B_H+G_H)$ ) hesaplanır.  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için yukarıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanan bulk modülü, kayma modülü, Young modülü ve Poisson oranı Tablo 4.3'te verilmiştir.  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için tetragonal yapıda LDA yaklaşımıyla hesaplanan değerlerin GGA yaklaşımıyla hesaplanan değerlerden biraz daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Ortorombik yapıda LDA yaklaşımıyla hesaplanan değerlerin GGA yaklaşımıyla hesaplanan teorik değerler ile uyumlu olduğu görülmüş olup teorik değerlerden biraz daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bulk modülü ve kayma modülü, bir katının sertliğinin ölçüsünü göstermektedir. Bulk modülü, uygulanan bir basınç ile oluşan hacim değişimine karşı gösterilen bir direncin ölçüsünü vermektedir. Kayma modülü ise kayma (makaslama) zorlanması sonucunda oluşan tersinir deformasyonlara karşı gösterilen bir direncin ölçüsünü vermektedir.  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin her iki yapısı için LDA yaklaşımı ile hesaplanan bulk ve kayma değerlerinin GGA yaklaşımı ile hesaplanan değerlerden ve teorik değerlerden biraz daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiğinin her iki yapısı için elde edilen bulk ve kayma modülleri diğer iki bileşiğe göre daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu bileşik diğer iki bileşiğe göre daha az sıkıştırılabilmektedir. Zor-zorlanma oranı olarak tanımlanan Young modülü sertliğin bir ölçüsünü vermektedir. Her iki yapıda bileşiklerin Young modülü değerleri göz önüne alındığında bu bileşiklerin sert malzemeler olduğu söyleyebilmektedir. Poisson oranının ( $\nu$ ) değeri, kovalent bağlanmanın derecesini göstermektedir. Bannikov ve ark., (2007) kovalent malzemeler için  $\nu$  değerinin yaklaşık olarak 0.1 olduğunu iyonik malzemeler için ise  $\nu$  değerinin yaklaşık olarak 0.25

olduğunu belirtmişlerdir. G/B değeri de Poisson oranına benzer şekilde bağlar hakkında bilgi vermektedir. G/B değerinin yaklaşık olarak 1 olması malzemenin kovalent karakterde olduğunu göstermekte iken bu değer yaklaşık olarak 0.6 olması da malzemenin iyonik karakterde olduğunu göstermektedir. Her üç bileşik için  $\nu$  değerlerinin 0.25'e yakın olduğu görülmüşken G/B değerlerinin de 0.6'e yakın olduğu görülmüştür. Bu durum da  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerinin yapısında iyonik karakterin baskın olduğunu göstermektedir. Ortorombik  $Ba_3X_2S_7$  bileşikler için hesaplanan  $\nu$  ve G/B değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. B / G oranının 1,75'ten düşük olması durumunda malzemenin kırılğan olduğu, bu oranın 1,75'ten büyük olması durumunda ise malzemenin sünek olduğu söylenebilmektedir. (Shein ve Ivanovskii, 2008; Pugh, 1954). Tablo 4.3'ten görülebileceği üzere,  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin her iki yapıda da teorik sonuçla uyumlu olacak şekilde sünek bir şekilde davrandığı,  $Ba_3Hf_2S_7$  için hesaplanan B/G değerlerinden ise bu bileşiğin her iki yapıda da sünek bir davranış sergilediği görülmüştür.  $Ba_3Hf_2S_7$  için ortorombik yapıda elde edilen sonucun (1.73) kırılğan davranış sergilediği görülmüşken bu sonucun teorik sonuçla uyumlu olmadığı fakat değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  için LDA yaklaşımıyla elde edilen B/G değeri 1.58 iken GGA yaklaşımı kullanarak elde edilen değerin 1.84 olduğu görülmüştür. Dolayısıyla  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği tetragonal yapıda LDA yaklaşımına göre sünek, GGA yaklaşımına göre de kırılğan bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir. Ortorombik  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımı kullanılarak elde edilen değerin 1.82 olduğu görülmüştür. Teorik sonuçla uyumlu olarak ortorombik  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiğinin sünek bir davranış sergilediği gözlemlenmiştir.

**Tablo 4.3.**  $Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan bulk Modülü (GPa), shear modülü (GPa), Young modülü (GPa) ve Poisson oranı.

Bileşik	Yapı	$B_R$	$B_V$	$B_H$	$G_R$	$G_V$	$G_H$	E	$\nu$	G/B	B/G
$Ba_3Zr_2S_7$	Tetragonal (GGA)	61.09	61.16	61.13	30.63	33.09	31.86	81.44	0.28	0.52	1.92
	Tetragonal (LDA)	71.71	71.82	71.77	33.43	38.37	35.90	92.31	0.29	0.50	2.00
	Ortorombik (LDA)	77.13	77.29	77.21	40.40	44.67	42.54	107.8	0.27	0.55	1.82
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	65.34	65.51	65.43	35.85	38.03	36.94	93.27	0.26	0.56	1.77
$Ba_3Hf_2S_7$	Tetragonal (GGA)	63.27	63.48	63.38	33.30	35.71	34.51	87.63	0.27	0.54	1.84
	Tetragonal (LDA)	74.68	74.84	74.76	36.55	41.11	38.83	99.29	0.28	0.52	1.93
	Ortorombik (LDA)	81.78	81.93	81.86	44.15	47.68	45.92	116.1	0.26	0.56	1.78
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	68.80	68.93	68.87	38.81	40.78	39.80	100.1	0.26	0.59	1.73
$Ba_3Ti_2S_7$	Tetragonal (GGA)	51.26	51.34	51.30	32.22	32.67	32.45	80.40	0.24	0.63	1.58
	Tetragonal (LDA)	67.78	67.82	67.80	36.14	37.51	36.83	93.54	0.27	0.54	1.84
	Ortorombik (LDA)	79.44	79.47	79.45	43.49	43.76	43.62	110.6	0.27	0.55	1.82
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	65.61	65.62	65.62	36.74	36.89	36.82	93.06	0.26	0.56	1.78

<sup>1</sup>Koç ve ark., 2018.

Birçok düşük simetri kristalleri yüksek derecede elastik anizotropi sergilemektedir. Ortorombik kristaller için kayma anizotropik faktörleri: {100} düzlemi için  $A_1=4C_{44}/(C_{11}+C_{33}-2C_{13})$ , {010} düzlemi için  $A_2=4C_{55}/(C_{22}+C_{33}-2C_{23})$  ve {001} düzlemi için  $A_3=4C_{66}/(C_{11}+C_{22}-2C_{12})$ . Tetragonal kristaller için kayma anizotropik faktörleri: {100} düzlemi için  $A_1=4C_{44}/(C_{11}+C_{33}-2C_{13})$  ve {001} düzlemi için  $A_3=4C_{66}/(C_{11}-C_{12})$ .  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için hesaplanan  $A_1$ ,  $A_2$  ve  $A_3$  kayma anizotropi faktörleri Tablo 4.4'te verilmiştir. 1 (bir) olan değerler kristalin izotropik özellikler sergilediği anlamına gelirken 1'in dışındaki değerler ise farklı derecelerde anizotropi gösterdiği anlamına gelmektedir. Elde edilen değerlere göre  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için LDA yaklaşımında ve tetragonal yapıda {001} düzleminde, GGA yaklaşımında {100} düzleminde ve ortorombik yapıda {010} düzleminde düşük anizotropi sergilediği gözlemlenmiştir. Elastik anizotropiyi ölçmenin başka bir yolu sıkıştırma ve kaymadaki anizotropinin yüzdesi ile verilmektedir. Sıkıştırma ve kaymadaki anizotropinin yüzdesi  $A_B=(B_V-B_R)/(B_V+B_R)\times 100$  ve  $A_G=(G_V-G_R)/(G_V+G_R)\times 100$  olarak tanımlanmaktadır. % 0 değer izotropi gösterirken % 100 değer elastik anizotropiyi göstermektedir (Zhai ve ark., 2012; Chung ve Buessem, 1968).  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin her iki yapıda diğer iki bileşiğe göre güçlü anizotropi sergilediği gözlemlenmiştir.

**Tablo 4.4.**  $Ba_3X_2S_7$  ( $X=Zr, Hf, Ti$ ) bileşikleri için hesaplanan anizotropik faktörler

Bileşik	Yapı	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_B$ (%)	$A_G$ (%)
$Ba_3Zr_2S_7$	Tetragonal (GGA)	0.63		0.48	0.09	3.86
	Tetragonal (LDA)	0.53		1.01	0.08	3.96
	Ortorombik (LDA)	1.27	0.67	1.16	0.10	5.02
	Teori (GGA) <sup>1</sup>				0.13	2.95
$Ba_3Hf_2S_7$	Tetragonal (GGA)	0.67		0.48	0.17	3.49
	Tetragonal (LDA)	0.58		1.06	0.11	3.53
	Ortorombik (LDA)	1.21	0.69	1.09	0.10	3.84
	Teori (GGA) <sup>1</sup>				0.09	2.48
$Ba_3Ti_2S_7$	Tetragonal (GGA)	0.77		0.75	0.08	0.69
	Tetragonal (LDA)	0.85		2.09	0.03	2.17
	Ortorombik (LDA)	1.15	0.97	1.01	0.01	0.32
	Teori (GGA) <sup>1</sup>				0.01	0.20

<sup>1</sup>Koç ve ark., 2018.

Debye sıcaklığı öz ısı ve erime sıcaklığı gibi birçok fiziksel özellik ile yakından ilgili olan önemli bir temel parametredir. Düşük sıcaklıklarda titreşim uyarımları yalnızca akustik titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda elastik sabitlerden hesaplanan Debye sıcaklığı, spesifik ölçümlerinden belirlenen Debye



sıcaklığı ile aynıdır. Ortalama ses hızı ( $v_m$ ) ve elastik sabitlerini kullanarak  $\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m$  ilişkisinden Debye sıcaklığı hesaplandı. Burada  $\hbar$ : plank sabiti,  $k$ : Boltzman sabiti,  $N_A$ : Avogadro sayısı,  $n$ : birim hücredeki atom sayısı,  $M$ : birim formül başına düşen moleküler kütle ve  $\rho$ : yoğunluktur.  $v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3}$  olarak verilir. Burada  $v_l$  ve  $v_t$  sırasıyla boylamsal ve enine elastik dalga hızlarıdır. Boylamsal ve enine elastik hızları  $v_l = \left[ \frac{3B+4G}{3\rho} \right]^{1/2}$ ,  $v_t = [G/\rho]^{1/2}$  olarak verilmektedir. Hesaplanan boylamsal, enine, ortalama ses hızları ve Debye sıcaklığı (Johnston ve ark., 1996; Anderson, 1963; Schreiber ve ark., 1973) Tablo 4.5'te verilmiştir. Genellikle Debye sıcaklığı, yumuşak malzemeler için düşük iken sert malzemeler için yüksektir. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında bu bileşiklerin sert malzemeler olduğu söyleyebilmektedir. Elde edilen sonuçların teorik sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

**Tablo 4.5.**  $Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf, Ti) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan ortamdaki ses hızları (m/sn) ve Debye sıcaklığı (K)

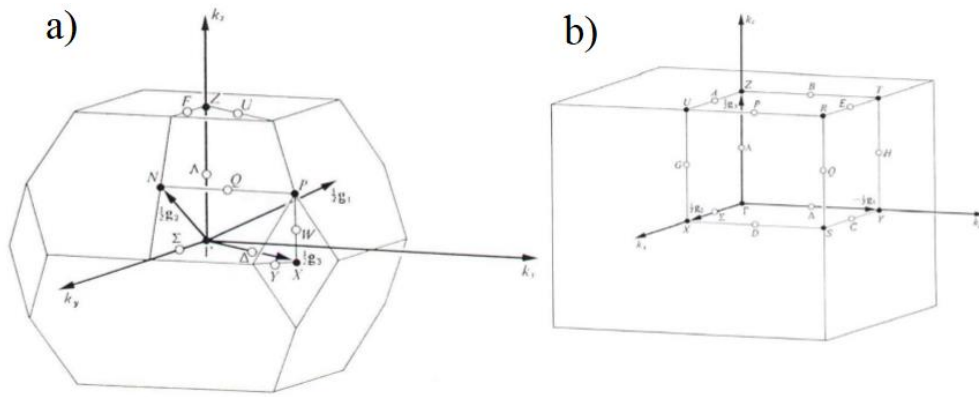
Bileşik	Yapı	$v_t$ (m/s)	$v_l$ (m/s)	$v_m$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
$Ba_3Zr_2S_7$	Tetragonal (GGA)	2764	4985	3079	305
	Tetragonal (LDA)	2838	5180	3164	320
	Ortorombik (LDA)	3089	5481	3437	384
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	2976	5244	3309	328
$Ba_3Hf_2S_7$	Tetragonal (GGA)	2590	4612	2882	287
	Tetragonal (LDA)	2951	5327	3287	312
	Ortorombik (LDA)	2888	5099	3212	327
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	2782	4870	3092	308
$Ba_3Ti_2S_7$	Tetragonal (GGA)	2805	4789	3110	319
	Tetragonal (LDA)	2879	5130	3204	336
	Ortorombik (LDA)	3136	5570	3489	366
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	2989	5275	3323	340

<sup>1</sup>Koç ve ark., 2018.

### 4.3. $Ba_3X_2S_7$ Bileşiklerin Elektronik Özellikleri

$Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf, Ti) bileşiklerin elektronik ve optik özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için elektronik bant yapıların incelenmesi gerekmektedir. Tez kapsamında optimize edilen örgü parametreleri kullanılarak ortorombik ve tetragonal  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin bant yapıları ve bu bant yapılarına karşılık gelen parçalı durum yoğunlukları hesaplanmıştır.  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin tetragonal ve ortorombik bant yapıları

Şekil 4.1’de gösterilen birinci Brillouin bölgesindeki yüksek simetri noktalarına göre hesaplanmıştır. Ortorombik yapıda k uzayında yüksek simetri noktaları  $Z (0,0,1/2) \rightarrow \Gamma (0,0,0) \rightarrow S (\bar{1}/2,1/2,1/2) \rightarrow R (\bar{1}/2,1/2,1/2) \rightarrow Z (0,0,1/2) \rightarrow T (\bar{1}/2,0,1/2) \rightarrow Y (\bar{1}/2,0,0) \rightarrow \Gamma (0,0,0)$  yönlerinde seçilirken tetragonal yapıda ise k uzayında yüksek simetri noktaları  $Z (1/2, \bar{1}/2, 0) \rightarrow \Gamma (0,0,0) \rightarrow X (0,0,1/2) \rightarrow P (1/4, 1/4, 1/4) \rightarrow \Gamma (0,0,0) \rightarrow N (0,0,1/2)$  yönlerinde seçilmiştir. Elektronik bant grafiklerinde gösterilmese de Fermi enerji seviyeleri sıfır enerji seviyesine çekilmiştir.  $Ba_3X_2S_7$  ( $X=Zr, Hf, Ti$ ) bileşikleri için hesaplanan bant aralıkları Tablo 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.1.  $Ba_3X_2S_7$  ( $X=Zr, Hf, Ti$ ) bileşikleri için a) tetragonal ( $I4/mmm$ ) ve b) ortorombik birinci Brillouin bölgesi

Tablo 4.6.  $Ba_3X_2S_7$  ( $X=Zr, Hf, Ti$ ) bileşikleri için farklı fazlarda hesaplanan elektronik bant aralıkları

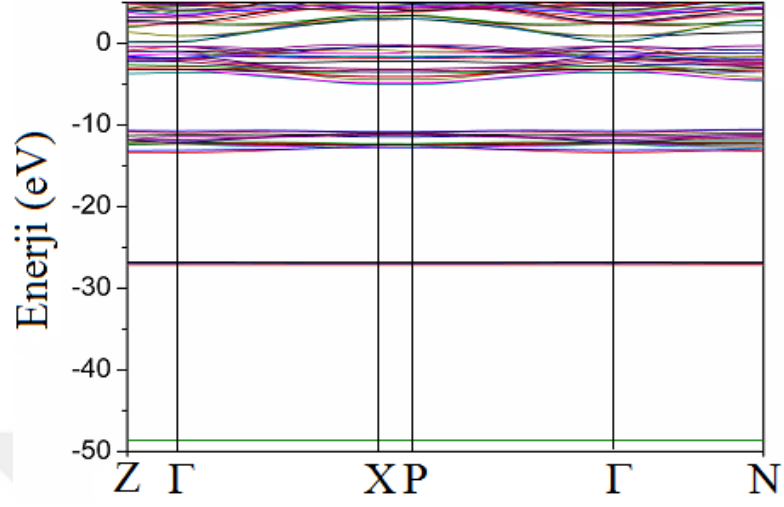
Bileşik	Yapı	$E_g$ (eV)	Referans
$Ba_3Zr_2S_7$	Tetragonal	0.52 (I) X-G	Bu çalışma (GGA)
	Ortorombik	0.14 (I) X-G 0.28 (D) G-G 0.52(D) G-G	Bu çalışma (LDA) Bu çalışma (LDA) Teori (GGA) <sup>1</sup>
$Ba_3Hf_2S_7$	Tetragonal	0.75 (I) X-G	Bu çalışma (GGA)
	Ortorombik	0.46 (I) X-G 0.16 (D) G-G 0.75 (D) G-G	Bu çalışma (LDA) Bu çalışma (LDA) Teori (GGA) <sup>1</sup>
$Ba_3Ti_2S_7$	Tetragonal	Metalik	Bu çalışma (GGA)
	Ortorombik	Metalik Metalik Metalik	Bu çalışma (LDA) Bu çalışma (LDA) Teori (GGA) <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Koç ve ark., 2018.

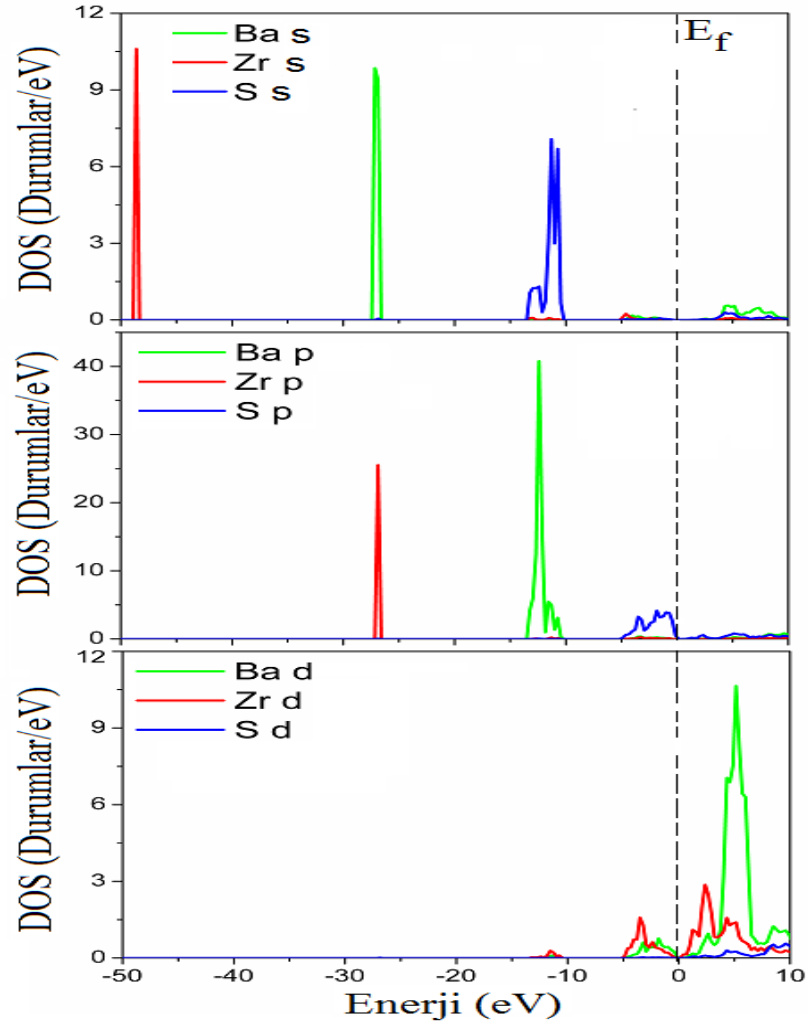
LDA ve GGA yaklaşımları kullanılarak yüksek simetri noktaları boyunca hesaplanan  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin tetragonal elektronik bant yapıları Şekil 4.2’de ve Şekil 4.4’te verilmiştir. LDA ve GGA yaklaşımları kullanılarak hesaplanan tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) sırasıyla 0.14 eV ve 0.52 eV dir. Her iki yaklaşımdan elde edilen  $E_g$  değerlerini göz önüne alındığında LDA yaklaşımı ile elde edilen değer GGA yaklaşımı ile elde edilen değerden çok küçük olduğu gözlemlenmiştir. Maalesef bu değerleri karşılaştıracak herhangi bir deneysel ve teorik değer bulunmamıştır. Her iki yaklaşımda maksimum valans bandından minimum iletim bandına olan geçişler k uzayında X- $\Gamma$  yüksek simetri noktalarında olmaktadır. Bu nedenle her iki yaklaşımda elde edilen  $E_g$  dolaylı bir geçişe sahip olmaktadır. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için hesaplanan elektronik bant yapısı Şekil 4.6’da verilmiştir. LDA yaklaşımı kullanılarak hesaplanan ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin yasak enerji aralığı 0.28 eV dir. LDA yaklaşımı ile elde edilen bu değer 0.52 eV olarak hesaplanan teorik değerden oldukça küçük olduğu gözlemlenmiştir. Maalesef gerek LDA yaklaşımı ile elde edilen değer gerekse teorik olarak hesaplanan değer doğruluğunu test edecek deneysel değerler bulunmamıştır. Ortorombik yapıda maksimum valans bandı ile minimum iletim bandı k- uzayında  $\Gamma$  yüksek simetri noktasında olmaktadır. Dolayısıyla  $E_g$ ’nin doğrudan bir geçişe sahip olduğu söylenebilmektedir. Bu geçiş Tablo 4.1’de görüldüğü gibi teorik olarak elde edilen ile aynı karakterde olduğu gözlemlenmiştir. Her iki yapı için  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin doğada dar yasak enerji aralıklı yarı iletken olarak bulunduğu gözlemlenmiştir.

$Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin tetragonal ve ortorombik yapısı için hesaplanan kısmi durum yoğunlukları sırasıyla Şekil 4.3’te, Şekil 4.5’te ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için her iki yaklaşımda en düşük valans bantlar Zr s durumları tarafından işgal edilmektedirler. -30 eV ve -25 eV arasındaki bantlar Ba s ve Zr p durumlarının hibritleşmesi (burada Zr p durumları Ba s durumlarından daha baskındır) ile işgal edilirken -15 eV ve -10 eV arasındaki bantlar S s ve Ba p durumlarının hibritleşmesi (burada Ba p durumları S s durumlarından daha baskındır) ile işgal edilmektedirler. Fermi seviyesine yakın valans bantları S p ve Zr d + Ba d durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilmektedirler. Fermi seviyesinin hemen üstündeki boş iletkenlik bantlarını ise Zr d ve Ba d durumları baskın bir şekilde işgal edilmektedirler. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için Şekil 4.6’daki elektronik banda karşılık gelen Şekil 4.7’deki hesaplanan kısmi durum yoğunlukları incelendiğinde tetragonal yapıda olduğu gibi aynı elektron durumları tarafından işgal edildikleri görülmüştür. Ortorombik yapı

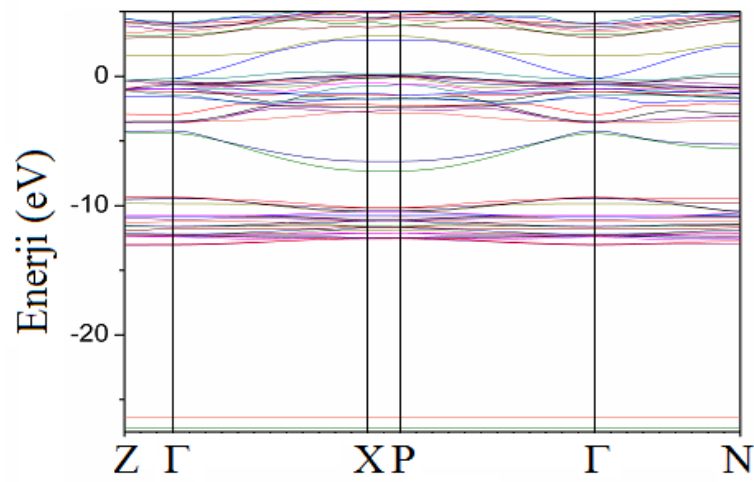
için elde edilen elektronik bant yapı ve durum yoğunluğu (DOS) grafiklerinin teorik olarak elde edilenle uyum içinde oldukları gözlemlenmiştir.



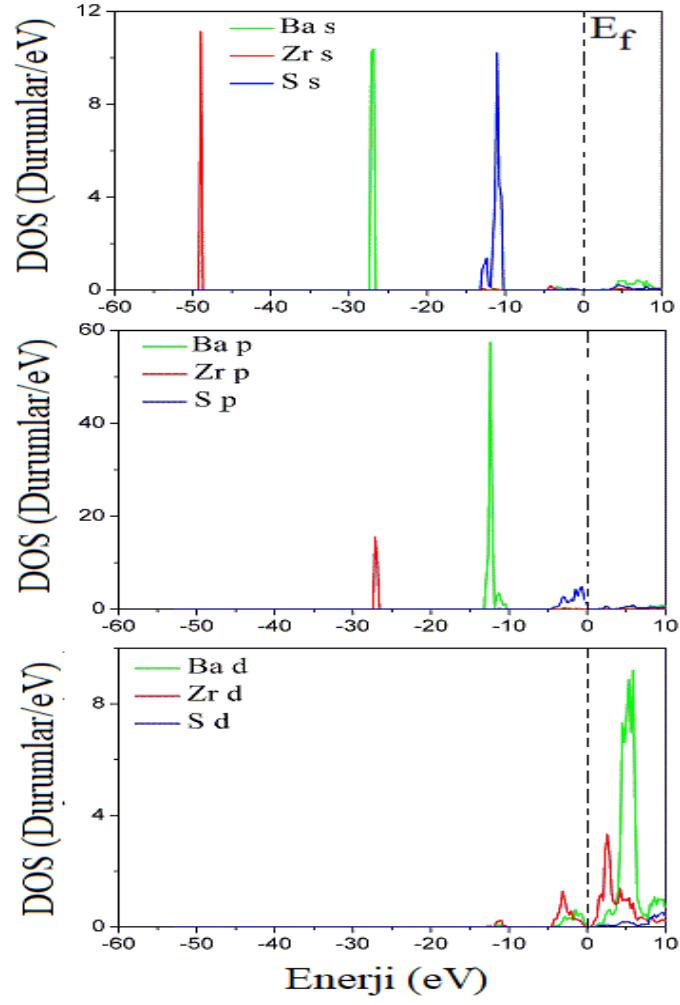
Şekil 4.2. Tetragonal Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı



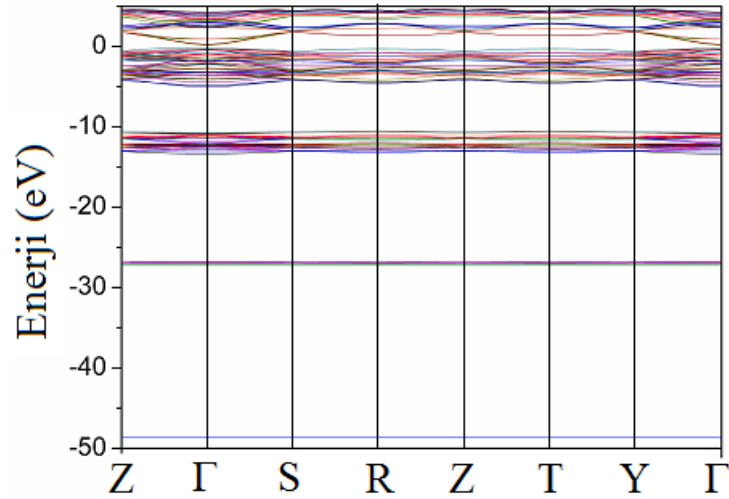
Şekil 4.3. Tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu



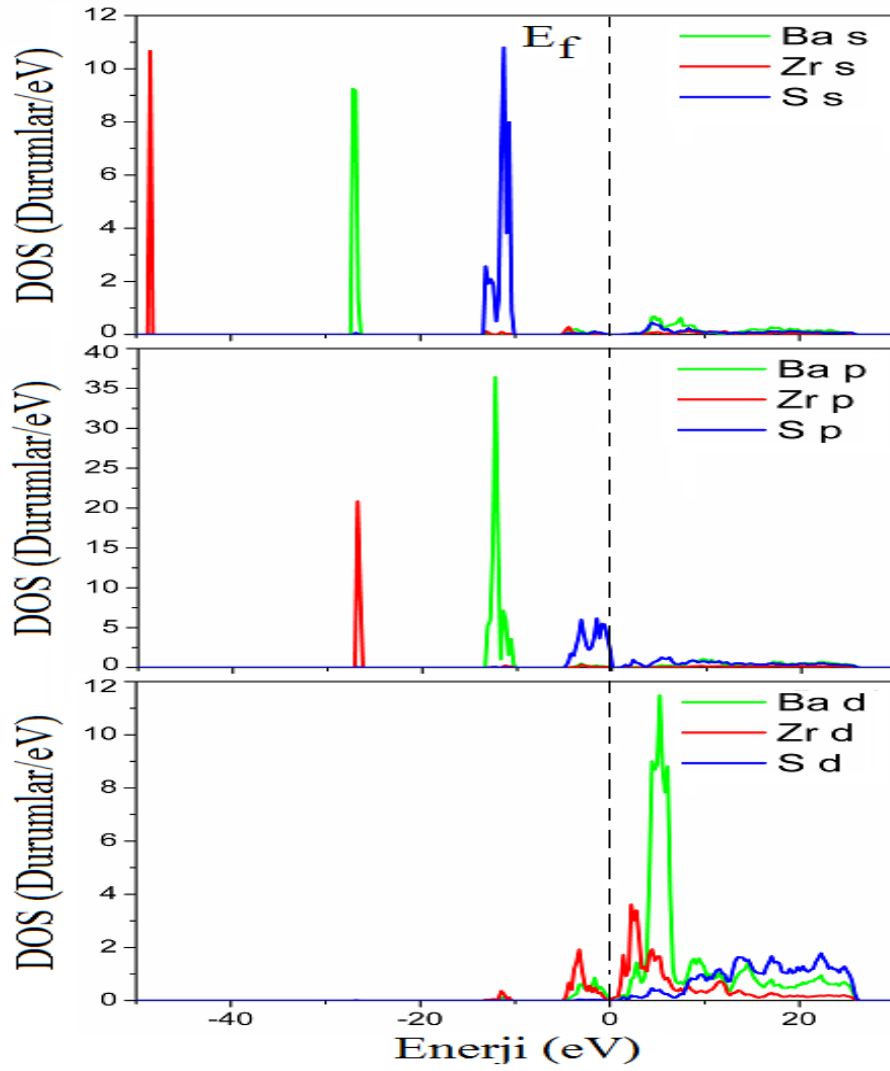
Şekil 4.4. Tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı



Şekil 4.5. Tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu



Şekil 4.6. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı

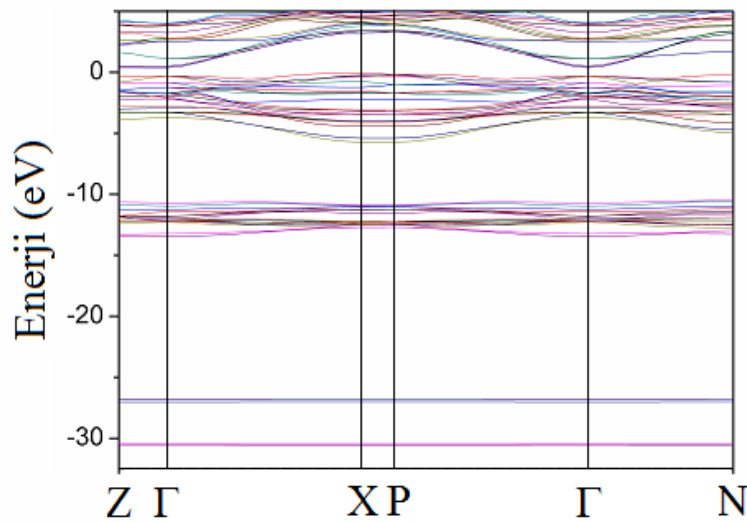


Şekil 4.7. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu

$Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için tetragonal yapıda LDA ve GGA yaklaşımıyla hesaplanan elektronik bant yapıları Şekil 4.8’de ve Şekil 4.10’da verilmiştir.  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için her iki yapıda hesaplanan yasak enerji aralık değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir. LDA ve GGA yaklaşımları ile tetragonal yapı için hesaplanan  $E_g$  değerleri sırasıyla 0.46 eV ve 0.75 eV dir. Bu bileşiğin tetragonal yapısı için LDA yaklaşımıyla elde edilen  $E_g$  değeri  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinde olduğu gibi GGA yaklaşımıyla elde edilen değerden çok küçük olarak elde edilmiştir.  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için ortorombik yapıda LDA yaklaşımıyla hesaplanan elektronik bant yapısı Şekil 4.12’de verilmiştir. Ortorombik yapıda LDA yaklaşımıyla elde edilen  $E_g$  değeri 0.16 eV dir. Bu değer 0.75 eV olarak elde edilen teorik değerden çok küçük olduğu gözlemlenmiştir.  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiğinin her iki yapıda da doğada dar yasak enerji aralıklı yarıiletken olarak bulunduğu gözlemlenmiştir.  $E_g$

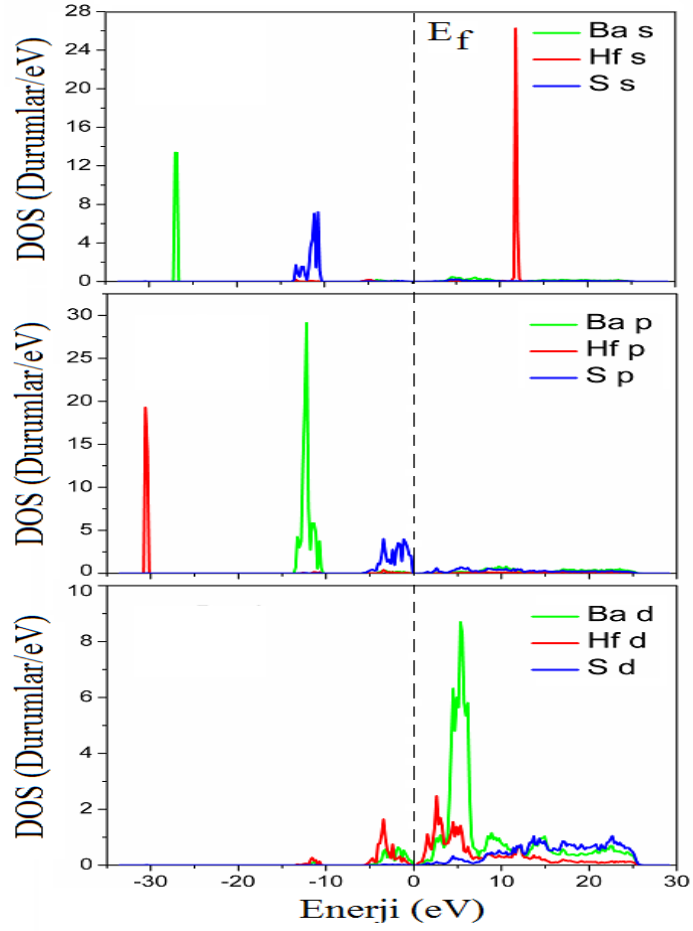
sonuçlarını göz önüne alındığında LDA yaklaşımı bu bileşiğin doğada daha dar bir yarı iletken olarak bulunduğu sonucunu vermektedir.

$Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için tetragonal yapıda LDA ve GGA yaklaşımlarıyla hesaplanan DOS (durum yoğunlukları) grafikleri Şekil 4.9'da ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.11 grafikleri göz önüne alındığında en düşük valans bantlar Hf p durumları tarafından işgal edilmektedirler. Bu bantların hemen üstündeki bantlar Ba s durumları tarafından işgal edilmektedirler. -15 eV ile -10 eV arasındaki valans bantlar S s ve Ba p durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilmektedirler (burada Ba p durumları baskındır). Fermi seviyesine yakın valans bantlar S p ve Hf d + Ba d durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilmektedirler. Fermi seviyesinin hemen üstündeki minimum boş iletken bantları ise Hf d + Ba d durumları tarafından baskın bir şekilde işgal edilmektedir. Ortorombik yapıda LDA yaklaşımıyla hesaplanan DOS grafikleri Şekil 4.13'de verilmiştir. Hesaplanan ortorombik DOS grafiği teorik DOS grafiği ile karşılaştırıldığında uyum içinde oldukları gözlemlenmiştir. Şekil 4.13'de görüldüğü gibi en düşük valans bantlar ve onun üstündeki bantlar sırasıyla Ba s ve Ba p durumları tarafından işgal edilmektedirler. Bu bantlara S s ve Hf d durumlarının da katkısı olmasına rağmen yok denecek kadar azdır. Fermi seviyesine yakın işgal edilmiş valans bantlar S p ve Hf d + Ba d durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilmektedirler. Fermi seviyesinin hemen üstündeki boş iletkenlik bantları Ba d durumları tarafından baskın bir şekilde işgal edilmektedirler.

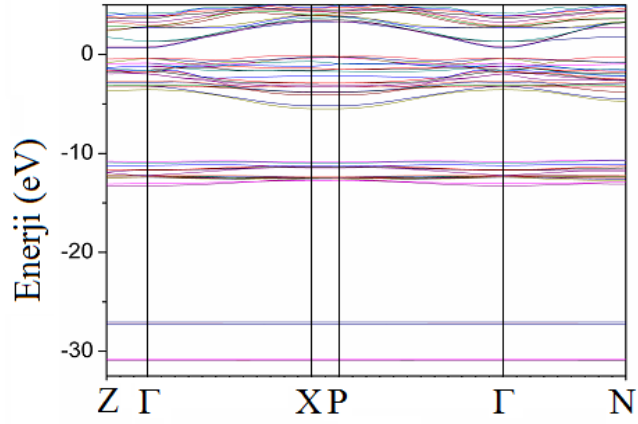


Şekil 4.8. Tetragonal  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı

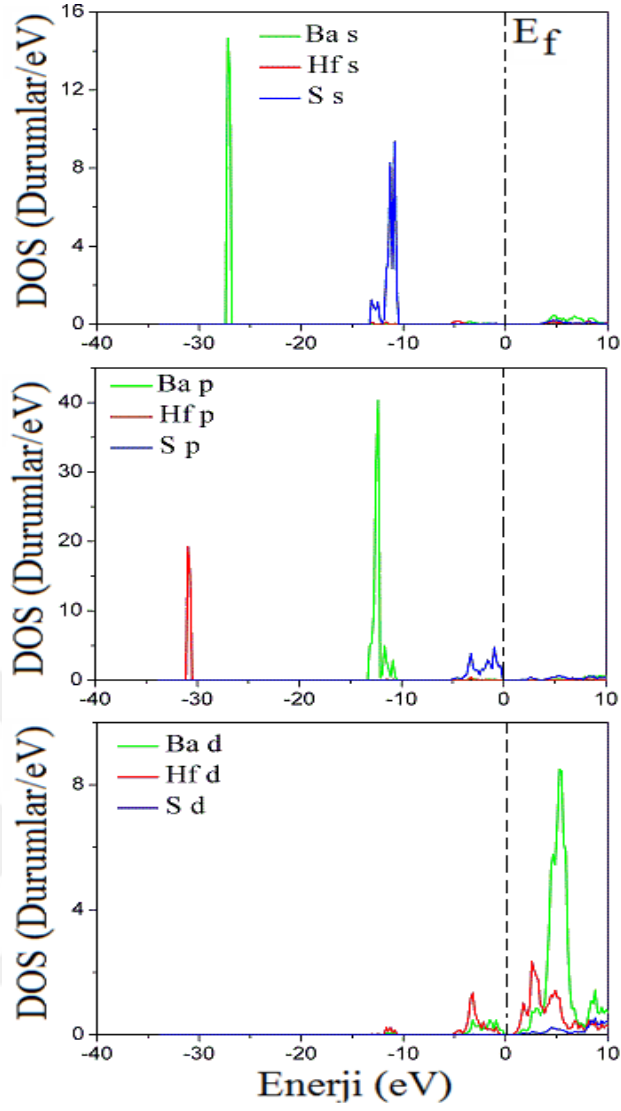




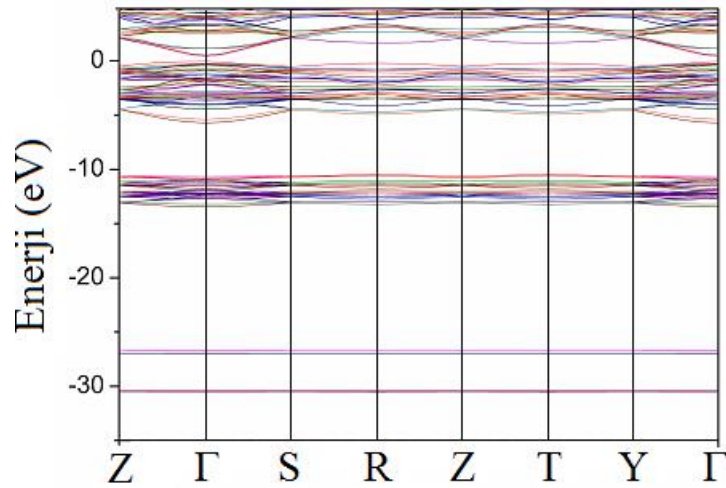
Şekil 4.9. Tetragonal  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu



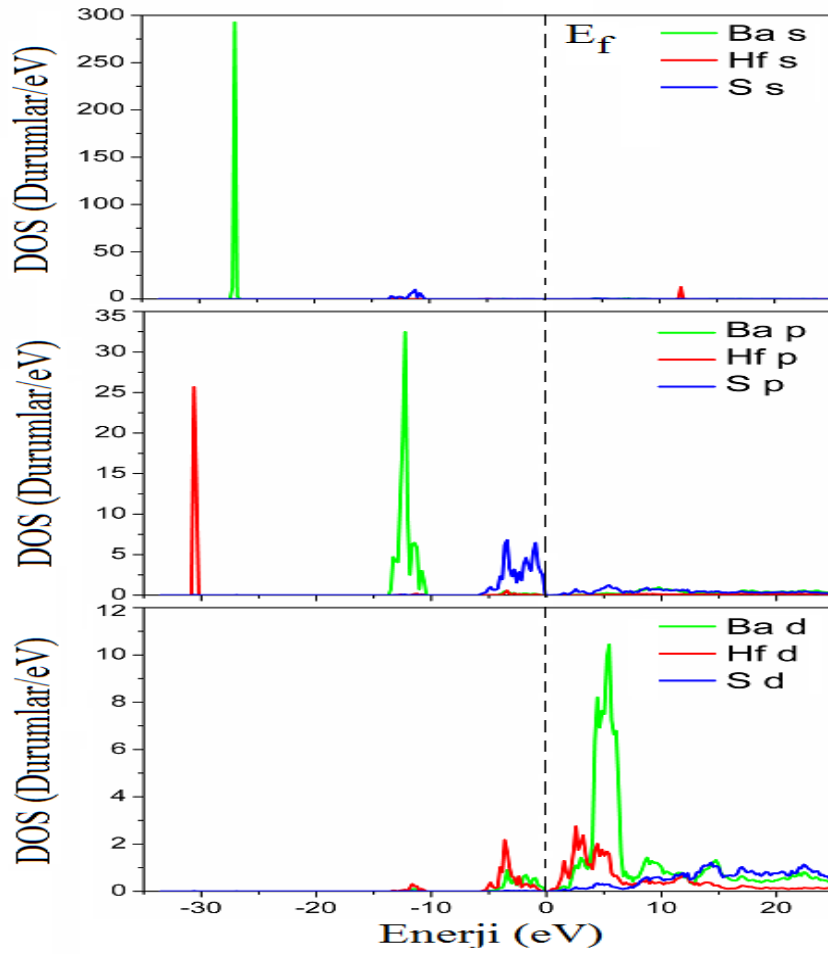
Şekil 4.10. Tetragonal  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı



Şekil 4.11. Tetragonal  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu



Şekil 4.12. Ortorombik  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı

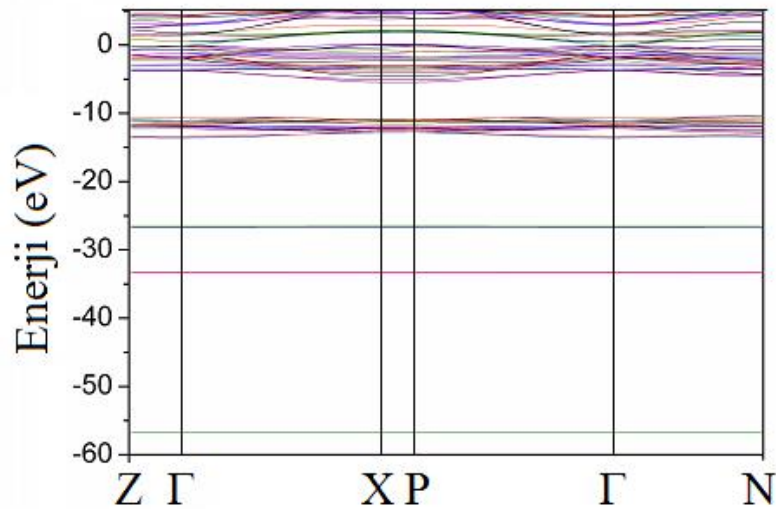


Şekil 4.13. Ortorombik  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu

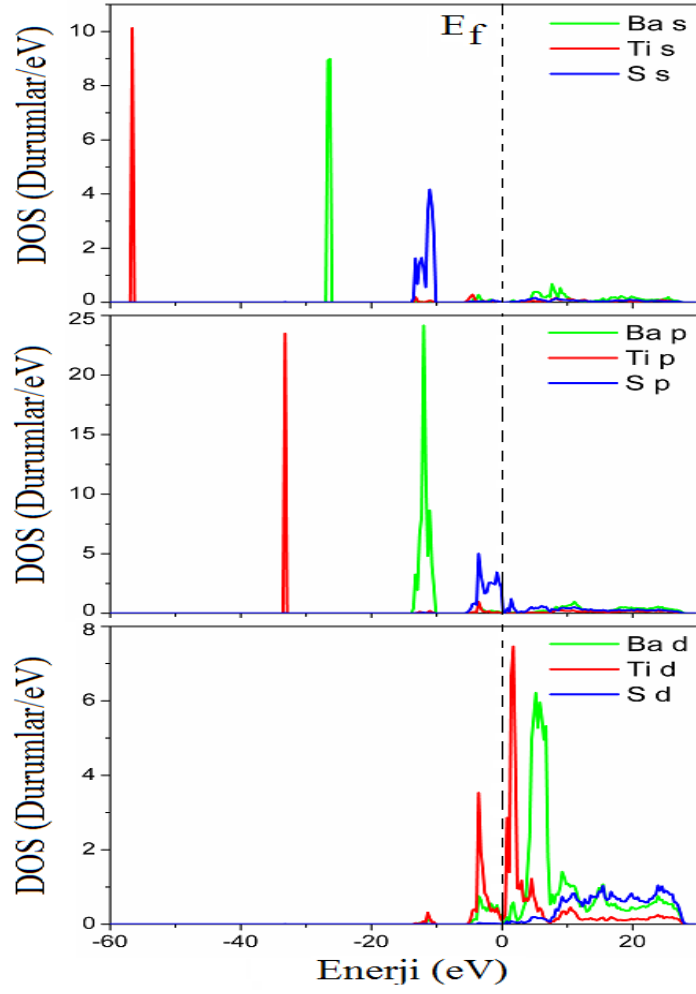
$Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için tetragonal yapıda LDA ve GGA yaklaşımlarıyla hesaplanan elektronik bant yapıları sırasıyla Şekil 4.14'te ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Ortorombik yapıda hesaplanan elektronik bant yapısı Şekil 4.18'de verilmiştir. Tetragonal yapıda her iki yaklaşım ile hesaplanan elektronik bant yapılarından bu bileşiğin doğada metalik yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Ortorombik yapıda da teorik sonuç ile uyumlu olarak doğada metalik yapıda olduğu gözlemlenmiştir.

$Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için tetragonal yapıda LDA ve GGA yaklaşımlarıyla hesaplanan DOS grafikleri Şekil 4.15'te ve Şekil 4.17'de verilmiştir.  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için her iki yaklaşımla elde edilen DOS grafikleri karşılaştırıldığında benzer özellikler göstermedikleri görülmüştür. GGA yaklaşımıyla elde edilen Şekil 4.17'deki DOS grafiğinde en düşük valans bantlar Ba s durumları tarafından işgal edilmektedirler. -15 eV ve -10 eV arasındaki bantlar S s, Ba p ve Ti d durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilmektedirler fakat S s durumlarının katkısı Ba p ve Ti d durumları ile karşılaştırıldığında çok küçük olduğu görülmektedir. Fermi seviyesine yakın valans

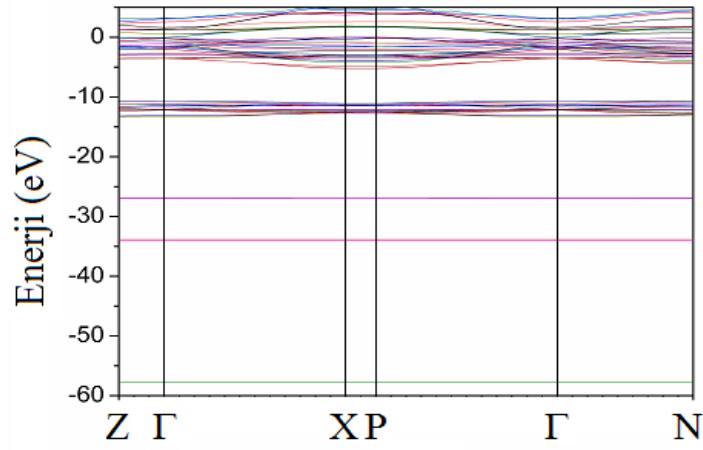
bantları S p durumları tarafından baskın bir şekilde işgal edilirken Fermi seviyesinin yukarısındaki boş iletim bantları Ba d durumları tarafından işgal edilmektedirler. LDA yaklaşımıyla elde edilen Şekil 4.15'deki DOS grafiğinde ise en düşük valans bantları Ti s durumları tarafından işgal edilmektedirler. Bu bantların hemen üstündeki yani -40 eV ve -30 eV arasındaki bantlar Ti p durumları tarafından işgal edilirken -30 eV ve -25 eV arasındaki bantlar Ba s durumları tarafından işgal edilmektedirler. -15 eV ve -10 eV arasındaki bantlar Ba p ve S s ve Ba p + Ti d durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilmektedirler (burada Ti d durumlarının katkısı yok denecek kadar azdır). Fermi seviyesine yakın valans bantları baskın olarak S p ve Ti d durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilirken Fermi seviyesinin hemen yukarısındaki boş iletim bantları Ba d durumları tarafından baskın bir şekilde işgal edilmektedirler. Ortorombik yapı için LDA yaklaşımı kullanılarak hesaplanan DOS grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir. Hesaplanan DOS grafiği teorik olarak hesaplanan DOS grafiğiyle karşılaştırıldığında uyum içinde oldukları görülmüştür. Şekil 4.19'daki DOS grafiğinde en düşük valans bantlar Ti s durumları tarafından işgal edilmektedirler. Bu bantların hemen üstündeki bantlar Ti p durumları tarafından işgal edilmektedirler. -25 eV ve -20 eV arasındaki bantlar Ba s tarafından işgal edilirken -15 eV ve -10 eV arasındaki bantlar S s ve Ba p durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilmektedirler. Fermi seviyesinin hemen altındaki valans bantları S p ve Ti d + Ba d durumlarının hibritleşmesi ile işgal edilmektedirler (burada S p durumları baskındır). Fermi seviyesinin hemen üstündeki boş iletkenlik bantları Ba d ve Ti d durumları tarafından baskın bir şekilde işgal edilmektedirler.



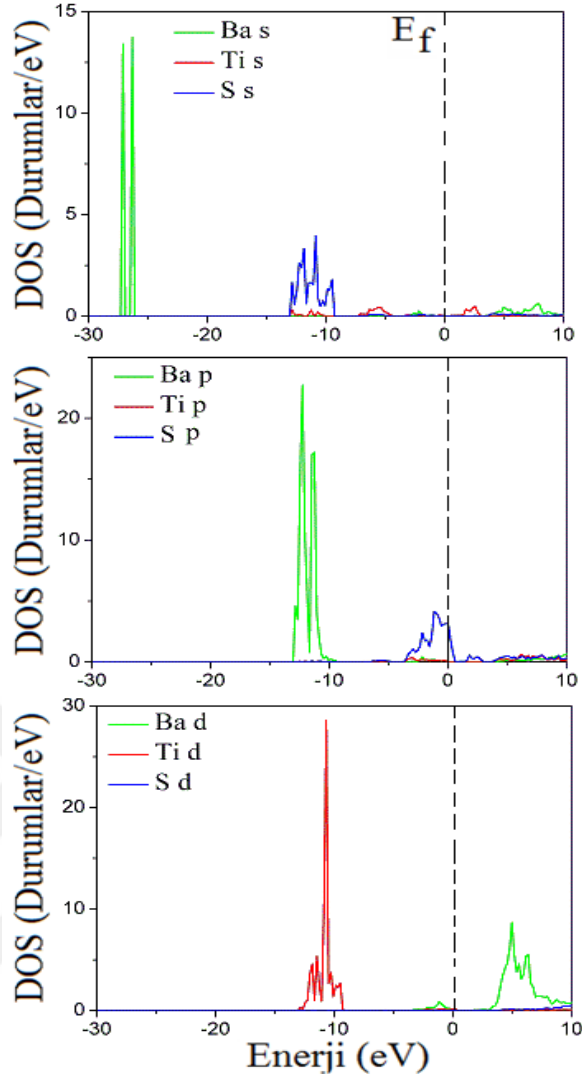
Şekil 4.14. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı



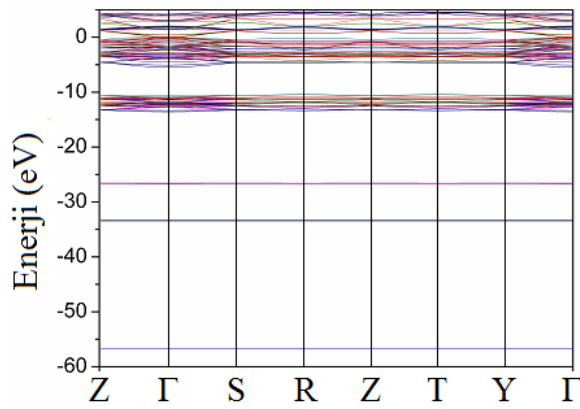
Şekil 4.15. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu



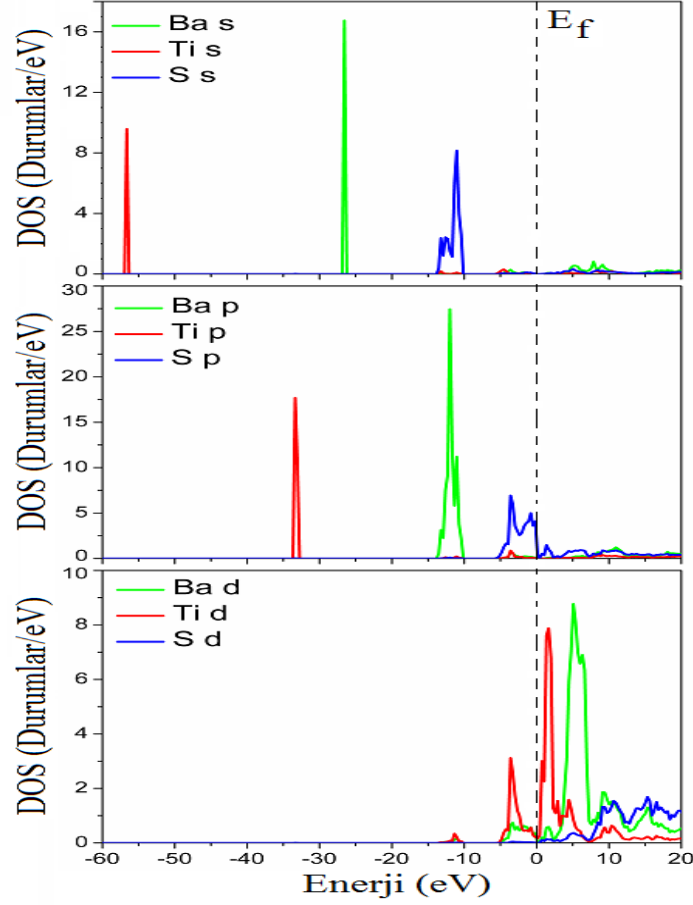
Şekil 4.16. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı



Şekil 4.17. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için GGA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu



Şekil 4.18. Ortorombik  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji bant yapısı



Şekil 4.19. Ortorombik Ba<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla hesaplanan kısmi durum yoğunluğu

#### 4.4. Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> Bileşiklerin Optik Özellikleri

##### 4.4.1. Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları

Bu çalışmada, Kramers-Kroning bağıntısı (Philipp ve Ehrenreich, 1963) kullanılarak Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (X=Zr, Hf, Ti) bileşiğin ortorombik yapısı için x-, y-, ve z- yönleri boyunca, tetragonal yapısı için ise x- ve z- yönleri boyunca kompleks  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  dielektrik fonksiyonun reel ( $\varepsilon_1(\omega)$ ) ve sanal ( $\varepsilon_2(\omega)$ ) kısımlarını hesaplanmıştır. Tetragonal yapılar optik olarak tek eksenli bir sisteme sahip iken ortorombik yapılar ise çift eksenli bir sisteme sahiptir (Akkuş, 2007). Bu nedenle tetragonal ve ortorombik yapıların lineer dielektrik tensörü sırasıyla 2 ( $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$ ) ve 3 ( $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$ ) bağımsız köşegen bileşenlerine sahiptir. Kohn-Sham denklemleri temel durum özelliklerini belirlediğinden hesaplanan boş iletim bantlarının fiziksel bir önemi bulunmamaktadır. Hesaplanan bant yapısı kullanılarak optik tepkileri hesaplamak için 0-40 eV'lik bir foton enerji aralığı seçilmiş ve optik fonksiyonların

çoğu için 0-25 eV'lik bir enerji aralığının yeterli olduğu tespit edilmiştir. Hesaplamalarda LDA ve GGA yaklaşımları kullanılarak  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin optik verileri elde edilmiştir.

**Tablo 4.7.** Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiklerin x-, y- ve z- eksen yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal kısmının maksimum pik değerleri ve reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri

Material	Ref.	$\epsilon_1$ (eV)	$d\epsilon_1/dE < 0$			$d\epsilon_1/dE > 0$			$\epsilon_2$ (eV)	
			$\epsilon_1^x$	$\epsilon_1^y$	$\epsilon_1^z$	$\epsilon_1^x$	$\epsilon_1^y$	$\epsilon_1^z$	$\epsilon_{2,max}^x$	$\epsilon_{2,max}^y$
$Ba_3Zr_2S_7$	LDA	$\epsilon_1^x$	6.92	7.82	17.16	7.19	10.87	22.83	$\epsilon_{2,max}^x$	3.05
		$\epsilon_1^y$	6.20	7.82	17.0	7.01	11.59	23.01	$\epsilon_{2,max}^y$	5.93
		$\epsilon_1^z$	6.92	7.82	17.16	7.19	10.87	22.83	$\epsilon_{2,max}^z$	2.96
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	$\epsilon_1^x$	6.42	7.48	17.46	6.95	10.07	22.63	$\epsilon_{2,max}^x$	3.03
		$\epsilon_1^y$	6.41	7.48	17.46	6.95	10.06	22.65	$\epsilon_{2,max}^y$	3.04
		$\epsilon_1^z$	6.42	7.48	17.46	6.95	10.07	22.63	$\epsilon_{2,max}^z$	3.03
$Ba_3Hf_2S_7$	LDA	$\epsilon_1^x$	7.01	8.53	16.86	7.21	14.02	24.0	$\epsilon_{2,max}^x$	3.45
		$\epsilon_1^y$	-	9.14	16.86	-	14.02	24.18	$\epsilon_{2,max}^y$	3.52
		$\epsilon_1^z$	7.01	8.53	16.86	7.21	14.02	24.0	$\epsilon_{2,max}^z$	3.45
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	$\epsilon_1^x$	6.95	-	17.43	-	10.69	22.45	$\epsilon_{2,max}^x$	2.81
		$\epsilon_1^y$	6.94	-	17.43	-	10.68	22.44	$\epsilon_{2,max}^y$	3.47
		$\epsilon_1^z$	6.95	-	17.43	-	10.69	22.45	$\epsilon_{2,max}^z$	2.81
$Ba_3Ti_2S_7$	LDA	$\epsilon_1^x$	7.01	8.53	16.86	7.21	14.02	24.0	$\epsilon_{2,max}^x$	0.10
		$\epsilon_1^y$	-	9.14	16.86	-	14.02	24.18	$\epsilon_{2,max}^y$	1.83
		$\epsilon_1^z$	7.01	8.53	16.86	7.21	14.02	24.0	$\epsilon_{2,max}^z$	0.10
	Teori (GGA) <sup>1</sup>	$\epsilon_1^x$	6.48	8.61	17.11	7.09	14.07	23.49	$\epsilon_{2,max}^x$	1.82
		$\epsilon_1^y$	6.48	8.50	17.11	7.08	14.17	23.48	$\epsilon_{2,max}^y$	1.82
		$\epsilon_1^z$	6.48	8.50	17.11	7.08	14.17	23.48	$\epsilon_{2,max}^z$	1.82

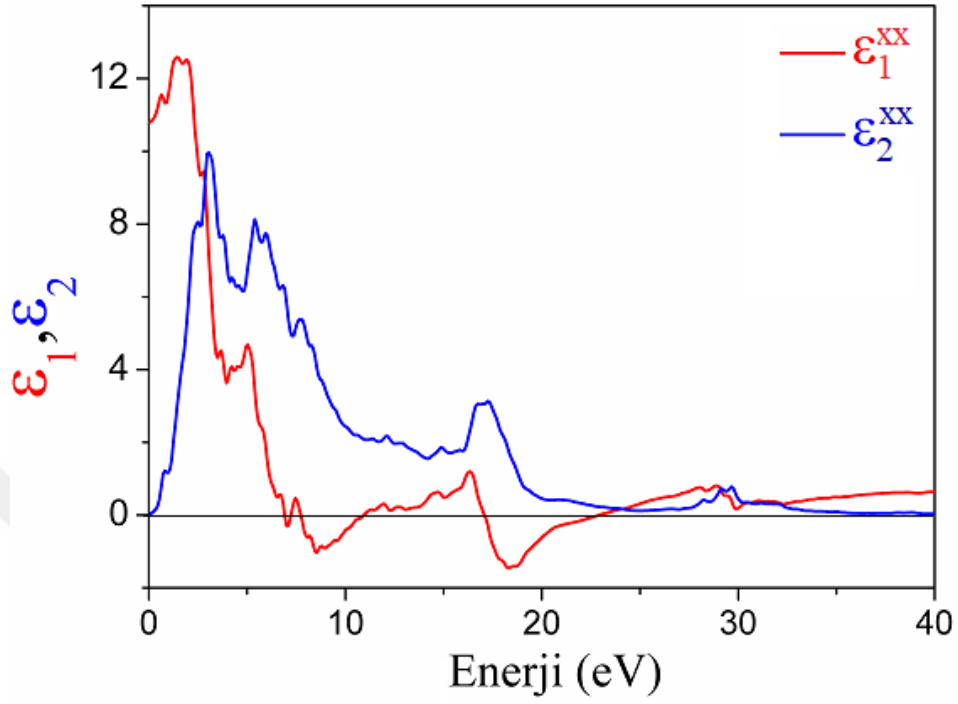
<sup>1</sup>Koç ve ark., 2018.

Tetragonal yapıda  $Ba_3X_2S_7$  bileşiğin frekansa bağlı lineer dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları teorik olarak ilk kez hesaplandı. LDA yaklaşımı kullanılarak ortorombik yapıda hesaplanan optik veriler GGA yaklaşımını kullanan teorik veriler ile gerekli karşılaştırmalar yapıp sonuçlar Tablo 4.7'de verilmiştir. Ortorombik yapıda LDA yaklaşımı kullanılarak hesaplanan dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları Şekil 4.20-4.28'de gösterilmiştir. Dielektrik fonksiyonun reel kısmı klasik bir osilatör olarak davranır. Dielektrik fonksiyonun sanal kısımlarının pik noktaları valans bantlarından iletim bantlarına optik geçişler ile ilgilidir. Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı ( $\epsilon_2$ ) daima pozitif değerler alırken reel kısmı ( $\epsilon_1$ ) ise pozitif ve negatif değerler almaktadır.  $\epsilon_2$ 'nin maksimum olduğu enerji değerlerinde bantlar arası geçişler yoğun olarak gerçekleşmektedir.  $\epsilon_1$ 'in pozitif değerden negatif değere ( $d\epsilon_1/dE < 0$ ) ve

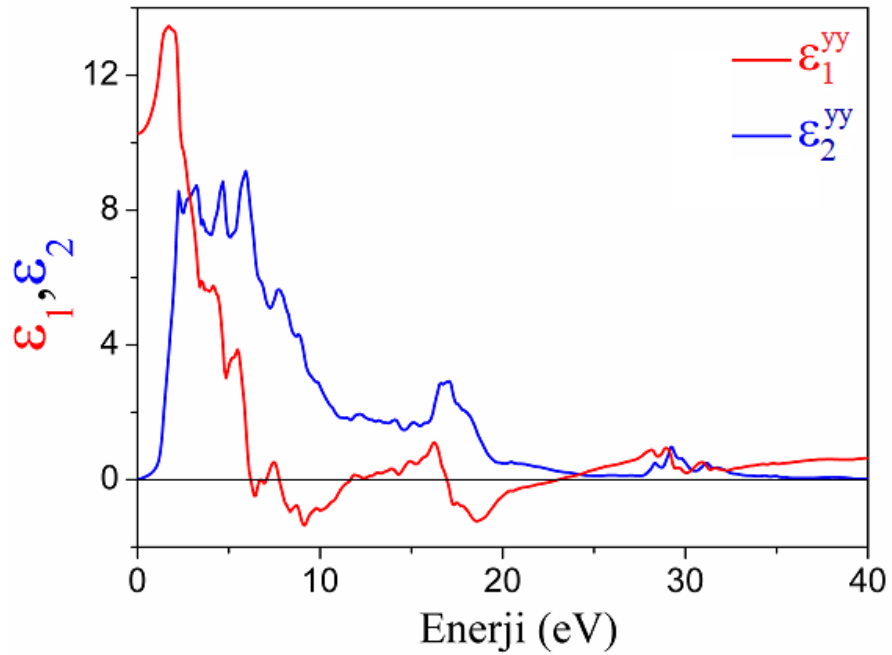


negatif değerden pozitif değere ( $d\varepsilon_1/dE > 0$ ) işaret değiştirmesi bantlar arası geçişlerin olduğu b6lgelerde gerçekleşmektedir. Tablo 4.7'den g6r6ld6đu gibi ortorombik yapıda x-, y-ve z- y6nlerinde hesaplanan  $\varepsilon_1$  değerleri x-ve z- y6nlerinde hesaplanan teorik (GGA) değerler ile karşılaştırıldığında uyum içinde oldukları g6r6lmektedir. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiklerin maksimum  $\varepsilon_2^x, \varepsilon_2^y$  ve  $\varepsilon_2^z$  pik değerleri ise sırasıyla 3.05, 5.93, 2.96 eV, 3.45, 3.52, 3.45 eV ve 0.10, 1.83, 0.10 eV olarak elde edilmiştir. Valans bandından iletim bandına optik geçişlere karşılıık gelen bu  $\varepsilon_2^x, \varepsilon_2^y$  ve  $\varepsilon_2^z$  pik değerlerin teorik değerler ile uyumlu olduğu tespit edimiştir (Tablo 4.7'ye bakınız). Ti [Ar]  $3d^24s^2$ , Zr [Kr]  $4s^24d^2$  ve Hf [Xe]  $4f^{14}5d^26s^2$  elektronik konfig6rasyonları birbirine çok yakın olduğu için her 6 bileşiğin tetragonal ve ortorombik yapıları için hesaplanan dielektrik fonksiyonların optik spektrumları hemen hemen benzer 6zellikler g6stermektedir. Genel olarak dielektrik fonksiyona çeşitli katkıları olmakla birlikte Şekil 4.20-4.34 sadece elektronik polarizasyonun dielektrik fonksiyona katkısını g6stermektedir. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  yarıiletken bileşiklerde 1.6 eV ile 8eV arasındaki b6lgede  $\varepsilon_1^x, \varepsilon_1^y$  ve  $\varepsilon_1^z$  foton enerjisinin artmasıyla azalmaktadır ki bu durum anormal dispersiyon karakteriştiğinin bir 6zelliğidir. Bu enerji b6lgesi bantlar arası geçişlerin çok yoğun olduğu enerji b6lgesidir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.13 DOS grafiklerinde g6r6ld6đu gibi işgal edilen ve işgal edilmeyen bantlar arasındaki geçişler  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için S p ve Zr d + Ba d durumlarının hibritleşmesi ile Zr d ve Ba d durumları arasında ve  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için S p ve Hf d + Ba d durumlarının hibritleşmesi ile Ba d durumları arasında meydana gelmektedir.  $Ba_3Ti_2S_7$  iletken bileşiğinde ise 0-6 eV arasındaki b6lgede  $\varepsilon_1^x, \varepsilon_1^y$  ve  $\varepsilon_1^z$  değerleri, foton enerjisinin artmasıyla azalmaktadır. Şekil 4.19 DOS grafiğinde g6r6leceği gibi bu enerji b6lgesinde geçişler S p ve Ti d + Ba d durumlarının hibritleşmesi ile Ba d ve Ti d durumları arasında meydana gelmektedir.  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  yarıiletken bileşiklerinde sırasıyla 0.6 ve 0.8 eV kadar olan foton-enerji b6lgesi saydamlığın y6ksek olduğu, soğurmanın hemen hemen olmadığı ve yansıtıcılığın az olduğu b6lgedir. Bu bileşiklerde 1.5-8 eV arasındaki foton-enerji b6lgesi soğurmanın y6ksek olduğu ve yansıtıcılığın hissedilir derecede olduğu b6lgedir. Her 6 bileşiğ için 10 eV den 15 eV kadar uzanan soğurma bantları Fermi seviyesine yakın bantların altındaki alt bantlardan iletim bandına geçişler ile ilgilidir. 11 eV 6zerindeki bantlardan iletim bantlarına geçişler baskın olarak Ba p durumları tarafından gerçekleştirilir.  $Ba_3Zr_2S_7$  içi 28-30 eV arasındaki,  $Ba_3Hf_2S_7$  için 32-34 eV arasındaki ve  $Ba_3Ti_2S_7$  için 33-35 eV arasındaki

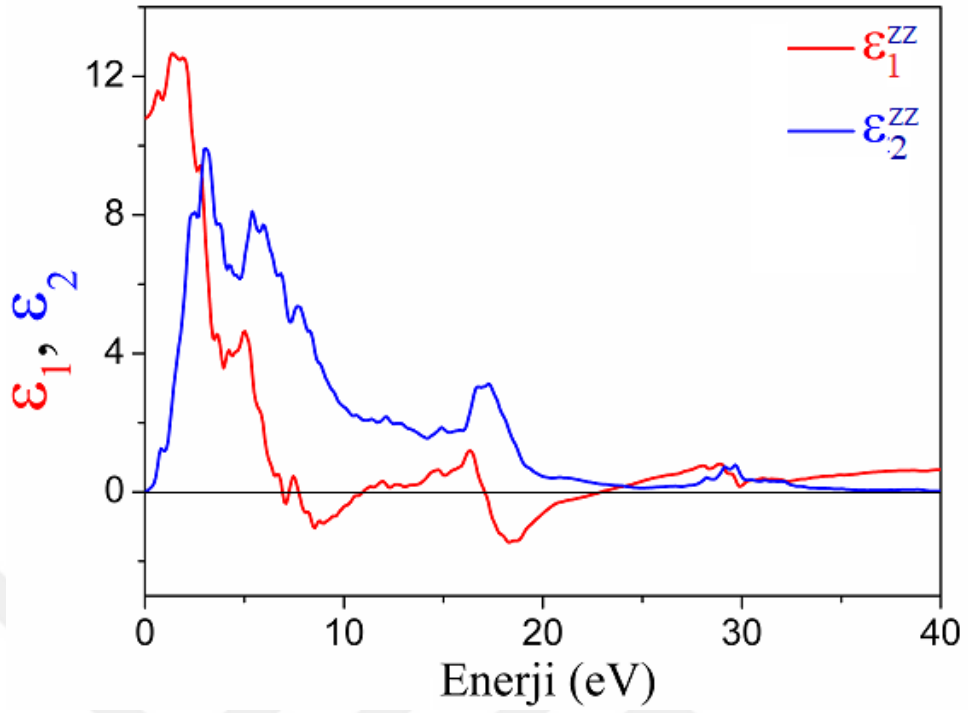
valans bantlarından iletim bantlarına geçişler sırasıyla Zr p, Hf p ve Ti p durumları tarafından gerçekleştirilmiştir.



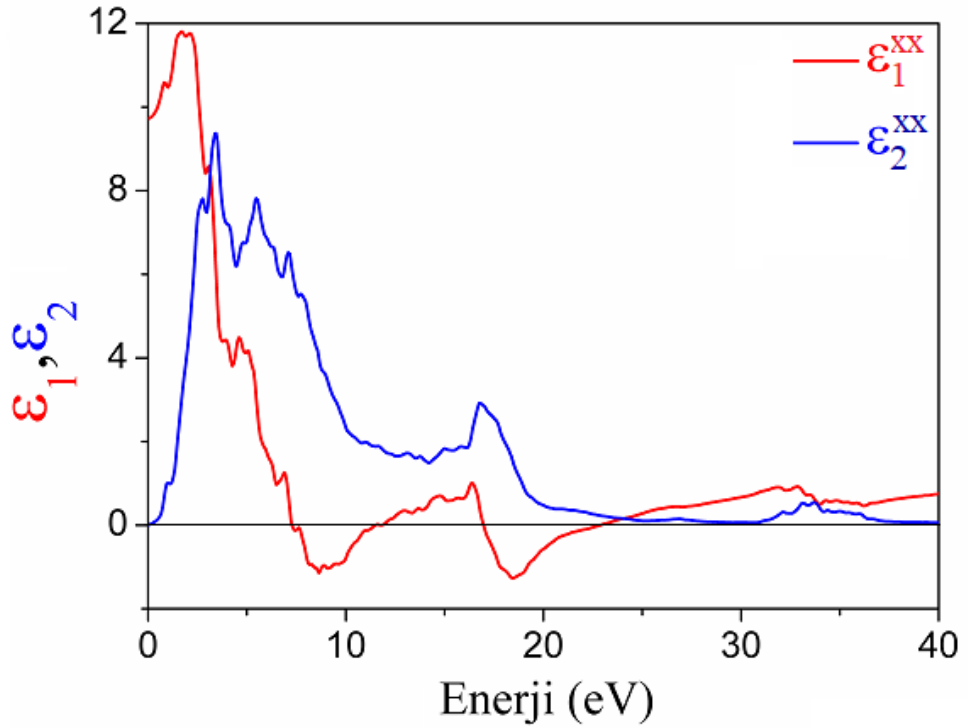
Şekil 4.20. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



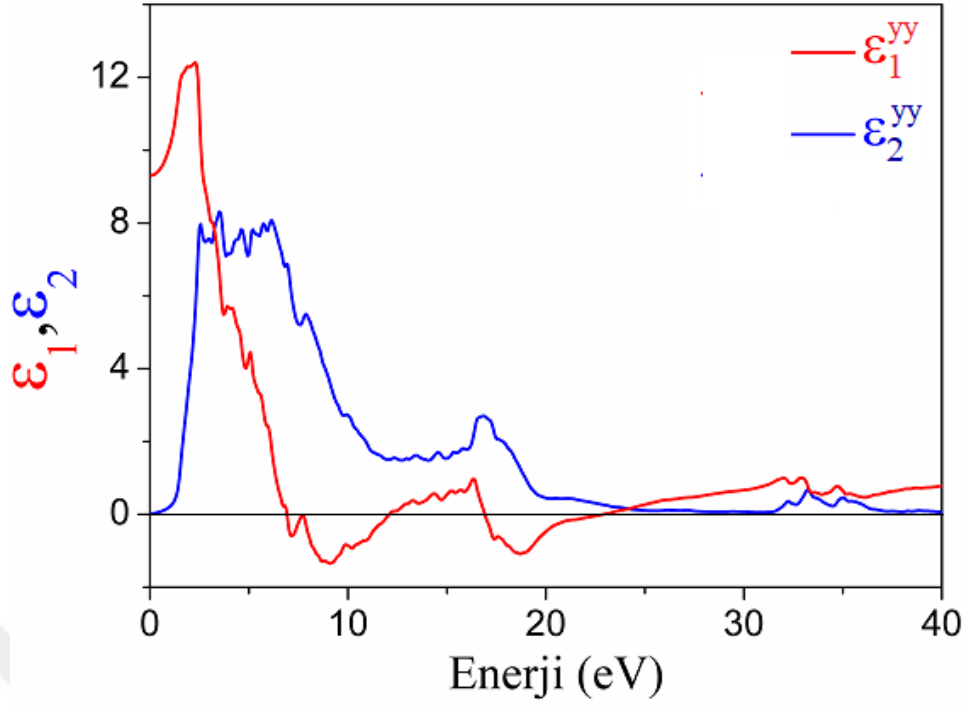
Şekil 4.21. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla y-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



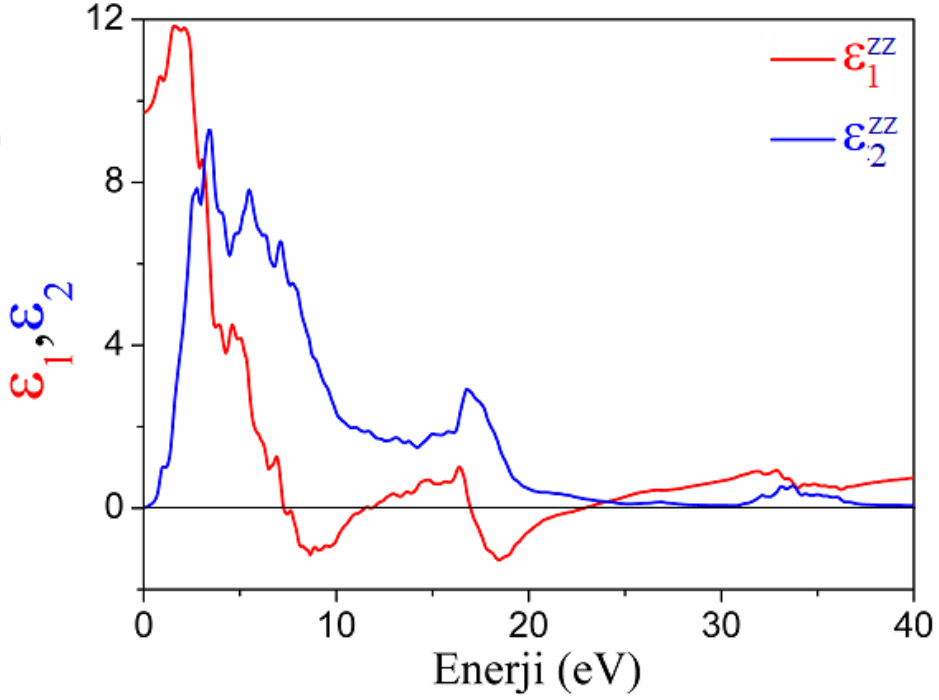
Şekil 4.22. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



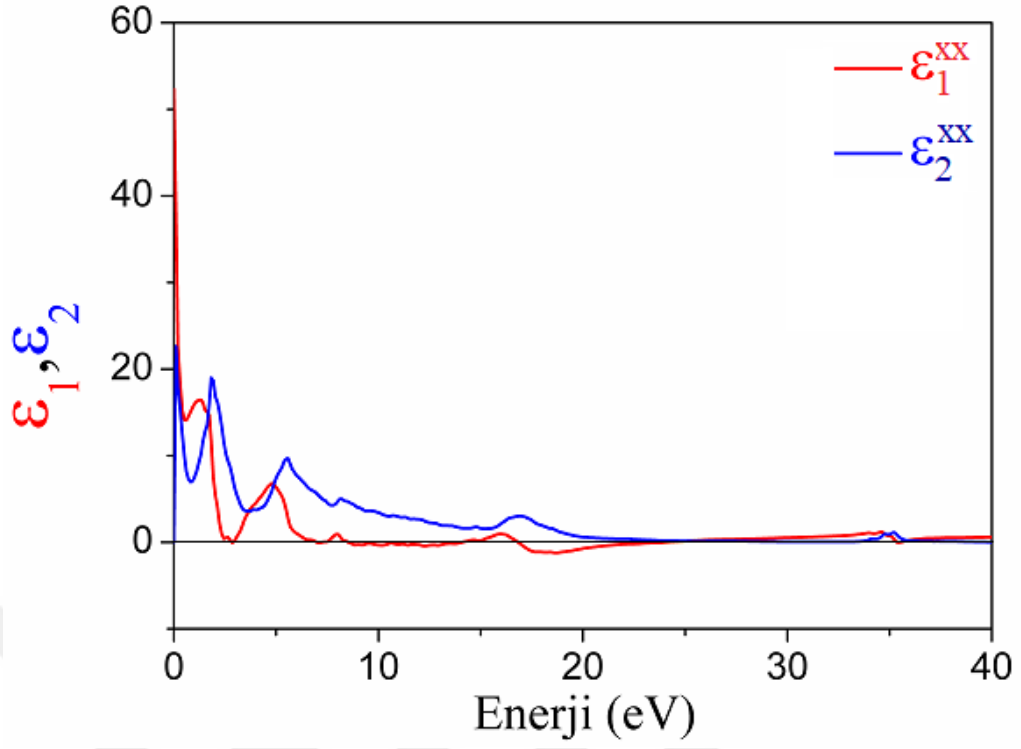
Şekil 4.23. Ortorombik  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



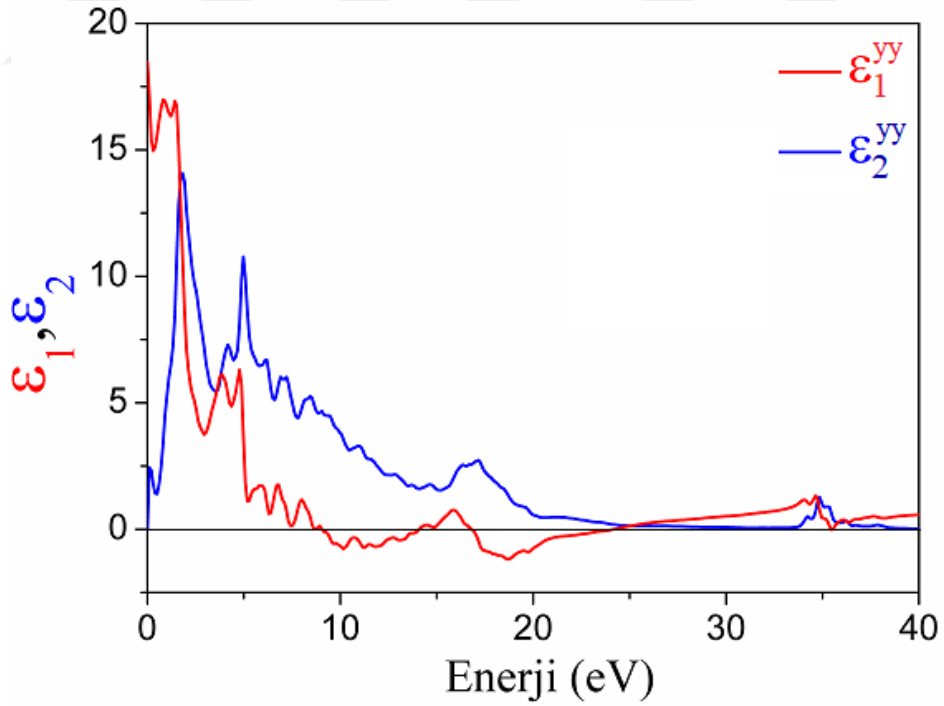
Şekil 4.24. Ortorombik  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla y-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ) enerji spektrumu



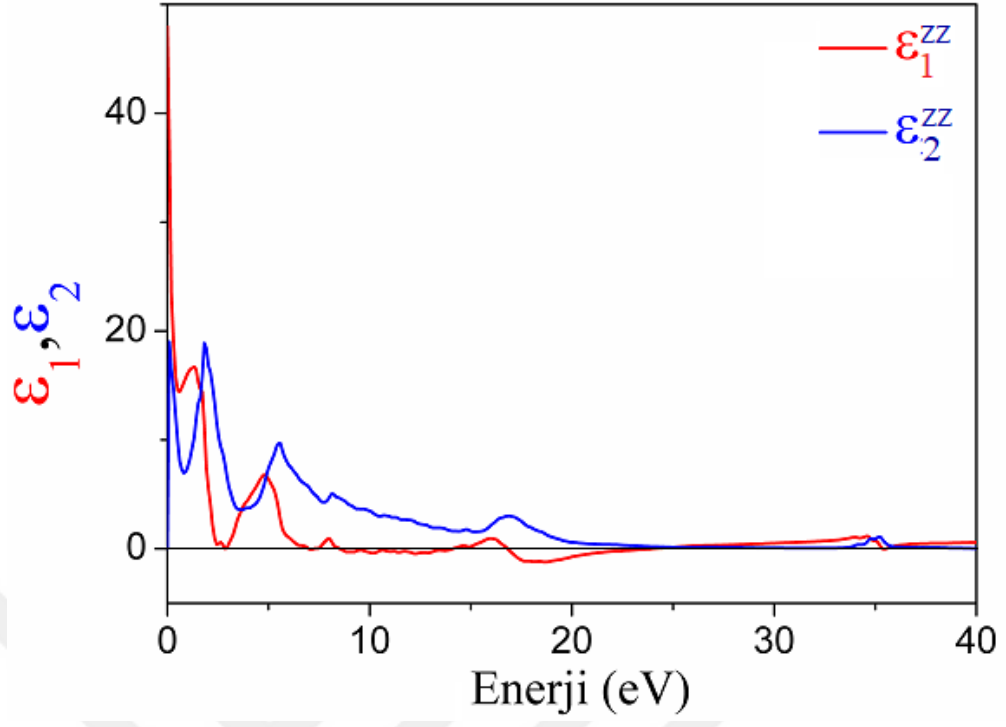
Şekil 4.25. Ortorombik  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ) enerji spektrumu



Şekil 4.26. Ortorombik  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



Şekil 4.27. Ortorombik  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla y-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



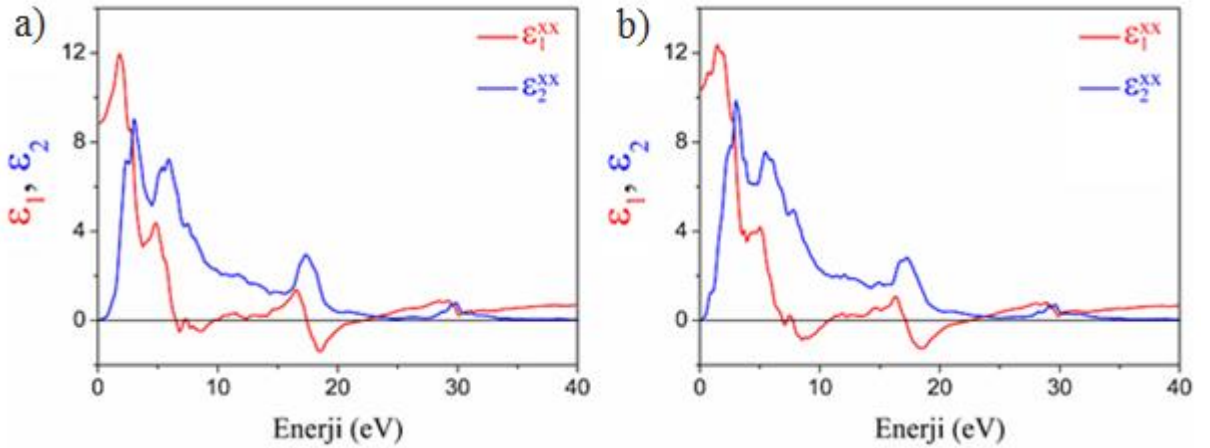
Şekil 4.28. Ortorombik Ba<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşiği için LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu

**Tablo 4.8.** Tetragonal Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, Ba<sub>3</sub>Hf<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, and Ba<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşiklerin x- ve z- eksen yönündeki dielektrik fonksiyonun sanal kısmının maksimum pik değerleri ve reel kısmının sıfır olduğu enerji değerleri

Material	Ref.	$\epsilon_1$ (eV)	$d\epsilon_1/dE < 0$				$d\epsilon_1/dE > 0$				$\epsilon_2$ (eV)	
Ba <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	GGA	$\epsilon_1^x$	6.52	7.50	-	17.48	7.24	9.65	-	22.07	$\epsilon_{2,max}^x$	3.04
		$\epsilon_1^z$	5.89	7.50	12.06	17.34	6.34	10.81	12.25	21.90	$\epsilon_{2,max}^z$	5.54
	LDA	$\epsilon_1^x$	6.93	7.84	-	17.24	7.20	10.76	-	22.44	$\epsilon_{2,max}^x$	3.01
		$\epsilon_1^z$	6.20	7.84	-	17.05	6.93	11.58	-	22.44	$\epsilon_{2,max}^z$	5.92
Ba <sub>3</sub> Hf <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	GGA	$\epsilon_1^x$	7.58	-	-	17.47	10.70	-	-	22.15	$\epsilon_{2,max}^x$	3.52
		$\epsilon_1^z$	6.50	7.18	-	17.40	6.90	11.65	-	21.74	$\epsilon_{2,max}^z$	3.25
	LDA	$\epsilon_1^x$	7.32	-	17.03	42.55	11.42	-	22.57	42.75	$\epsilon_{2,max}^x$	3.42
		$\epsilon_1^z$	6.97	-	16.96	42.48	12.04	-	22.57	42.55	$\epsilon_{2,max}^z$	3.50
Ba <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	GGA	$\epsilon_1^x$	0.58	5.57	-	17.32	1.81	-	12.71	22.12	$\epsilon_{2,max}^x$	0.13
		$\epsilon_1^z$	-	5.44	-	17.38	-	-	12.45	22.12	$\epsilon_{2,max}^z$	0.13
	LDA	$\epsilon_1^x$	0.51	6.43	8.38	16.86	3.27	7.56	14.10	23.81	$\epsilon_{2,max}^x$	0.61
		$\epsilon_1^z$	-	8.68	9.09	16.96	-	8.79	13.90	23.61	$\epsilon_{2,max}^z$	1.84

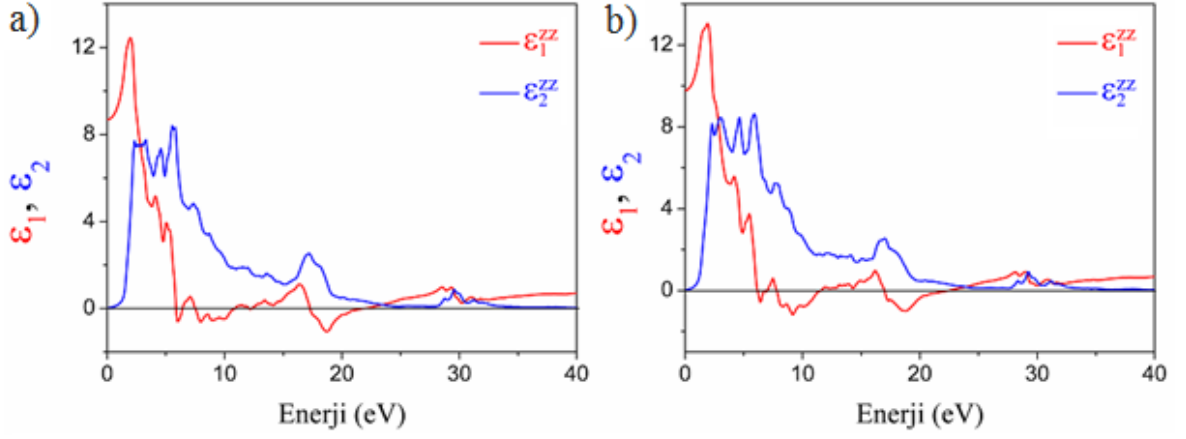
Tetragonal Ba<sub>3</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşikleri için GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak x- ve z- yönleri boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun reel ( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) kısımları Şekil 4.29-4.34’de verilmiştir.  $\epsilon_1$ ’in pozitif değerden negatif değere ( $d\epsilon_1/dE < 0$ ) ve negatif değerden pozitif değere ( $d\epsilon_1/dE > 0$ ) işaret değiştirirken sıfır olduğu enerji değerleri ve  $\epsilon_2$ ’nin maksimum pik değerleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Tablo 4.8’den görüldüğü gibi tetragonal yapıda GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak x-, ve z- yönlerinde hesaplanan  $\epsilon_1$  değerleri karşılaştırıldığında uyum içinde oldukları görülmektedir. Tetragonal Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, Ba<sub>3</sub>Hf<sub>2</sub>S<sub>7</sub> ve Ba<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşiklerin maksimum  $\epsilon_2^x$  ( $\epsilon_2^z$ ) pik değerleri GGA yaklaşımı için sırasıyla 3.04 (5.54) eV, 3.52 (3.25) eV, 0.13 (0.13) eV olarak ve LDA yaklaşımı için 3.01 (5.92) eV, 3.42 (3.50) eV, 0.61 (1.84) eV olarak elde edilmiştir. GGA ve LDA yaklaşımlarından elde edilen bu  $\epsilon_2^x$ , ve  $\epsilon_2^z$  pik değerleri karşılaştırıldıklarında uyumlu oldukları görülmektedir (Tablo 4.8’e bakınız). Tetragonal Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub> ve Ba<sub>3</sub>Hf<sub>2</sub>S<sub>7</sub> yarıiletken bileşiklerde 1.5 eV ile 8eV arasındaki bölgede  $\epsilon_1^x$ , ve  $\epsilon_1^z$  foton enerjisinin artmasıyla azalır ki bu durum anormal dispersiyon karakteristiğinin bir özelliğidir. Bu enerji bölgesi bantlar arası geçişlerin çok yoğun olduğu enerji bölgesidir ki Şekil 4.3, Şekil 4.5, Şekil 4.9 ve Şekil 4.11 DOS grafiklerinde görüldüğü gibi her iki yaklaşımda işgal edilen ve işgal edilmeyen bantlar arasındaki geçişler Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub> ve Ba<sub>3</sub>Hf<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bileşikleri için ortorombik yapıda olduğu gibi aynı elektron durumları tarafından işgal edildikleri görülmektedir. Ba<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>7</sub> iletken

bileşiminde ise 0-7 eV arasındaki bölgede  $\epsilon_1^{xx}$  ve  $\epsilon_2^{xx}$  değerleri foton enerjisinin artmasıyla azalmaktadır. Şekil 4.15 ve Şekil 4.17 DOS grafiğinde görüleceği gibi bu enerji bölgesindeki geçişler LDA yaklaşımında S p ve Ti d durumlarının hibritleşmesi ile Ba d durumları arasında meydana gelirken GGA yaklaşımında ise S p durumları ile Ba d durumları arasında meydana gelmektedir.  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  yarıiletken bileşiklerinde sırasıyla 0.5 ve 0.8 eV kadar olan foton-enerji bölgesi saydamlığın yüksek olduğu, soğurmanın hemen hemen olmadığı ve yansıtıcılığın az olduğu bölgedir. Bu bileşiklerde 1.4-8 eV arasındaki foton-enerji bölgesi soğurmanın yüksek olduğu ve yansıtıcılığın hissedilir derecede olduğu bölgedir. Ortorombik yapıda olduğu gibi her üç bileşik için her iki yaklaşımda 10eV den 15 eV kadar uzanan valans bantları Fermi seviyesine yakın bantların altındaki alt bantlardan iletim bandına geçişler ile ilgilidir. 11 eV üzerindeki bantlardan iletim bantlarına geçişlerde  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşikleri için her iki yaklaşımda baskın olarak Ba p durumları tarafından gerçekleştirilir iken  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiminde ise LDA yaklaşımında Ba d durumları tarafından GGA yaklaşımında Ba p ve Ti d durumları tarafından gerçekleştirilir.  $Ba_3Zr_2S_7$  için 28-30 eV arasındaki,  $Ba_3Hf_2S_7$  için 32-34 eV arasındaki ve  $Ba_3Ti_2S_7$  için 33-35 eV arasındaki valans bantlarından iletim bantlarına geçişler sırasıyla her iki yaklaşımda Ba s ile Zr p durumlarının hibritleşmesi, Hf p durumları ve Ti p durumları tarafından gerçekleştirilmiştir.

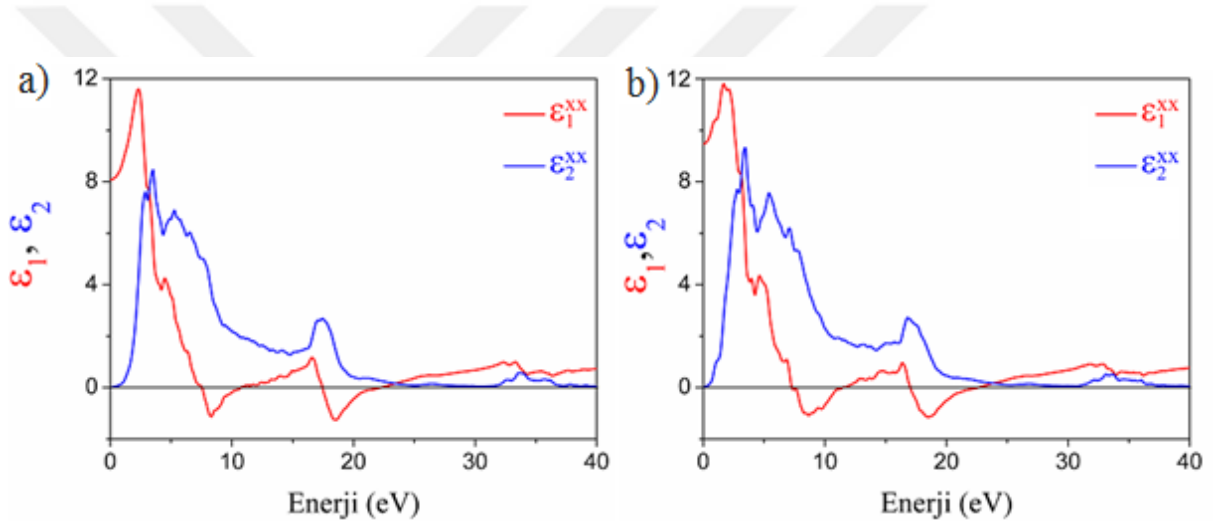


Şekil 4.29. Tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşimi için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu

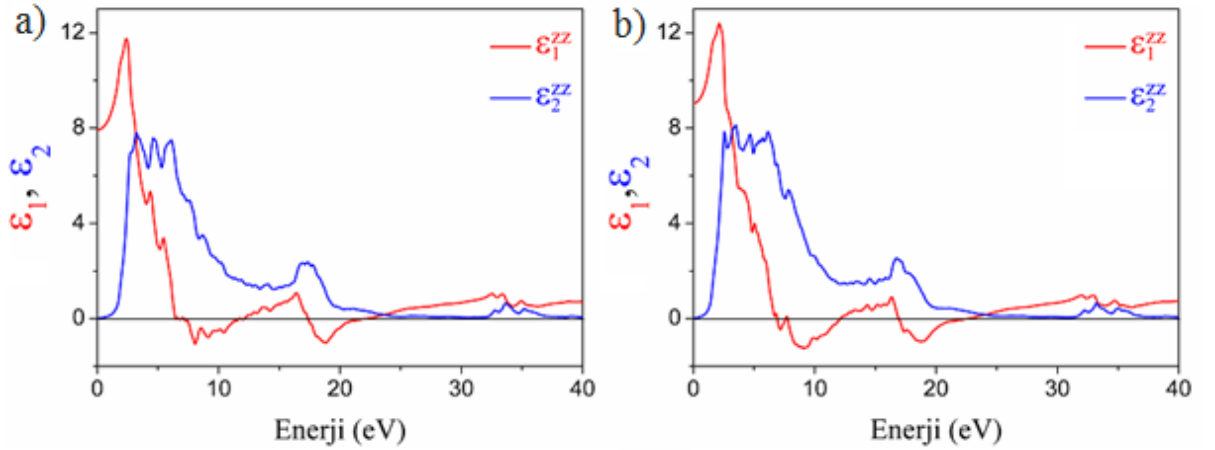




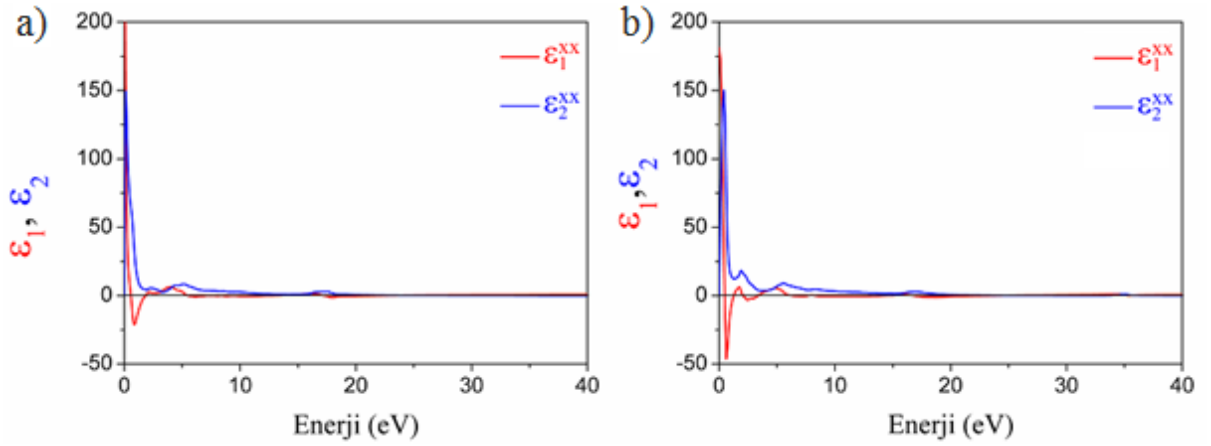
Şekil 4.30. Tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



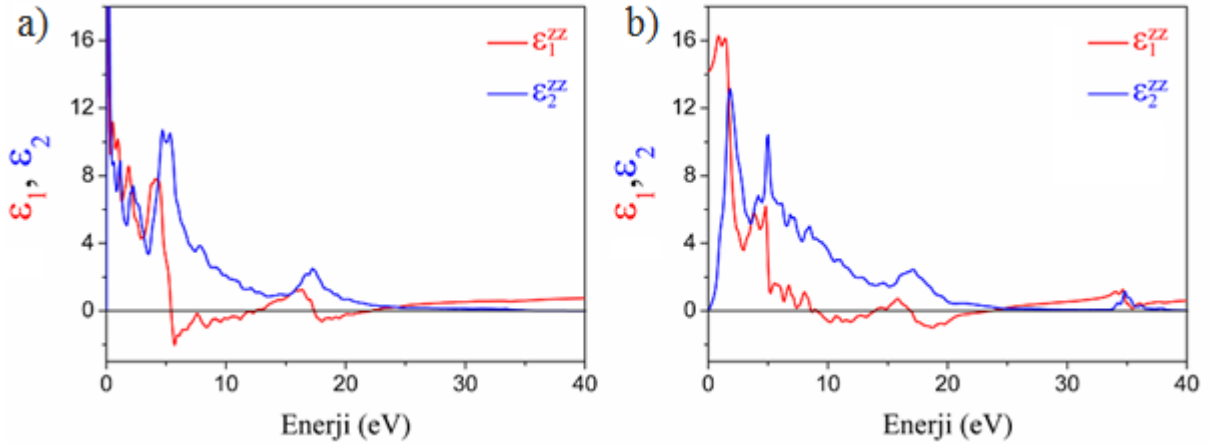
Şekil 4.31. Tetragonal  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



Şekil 4.32. Tetragonal  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu



Şekil 4.33. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu

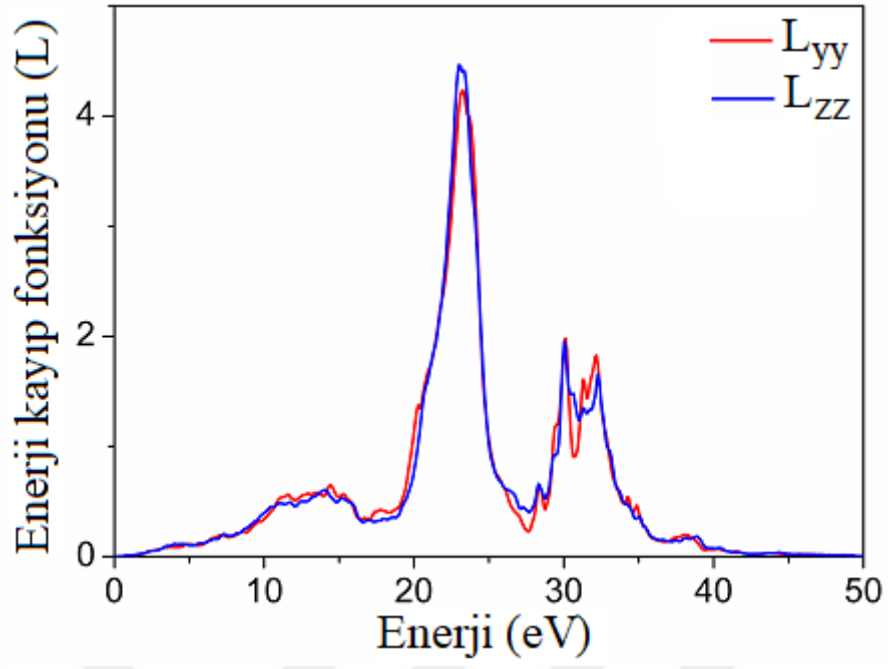


Şekil 4.34. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla z-ekseni boyunca hesaplanan dielektrik fonksiyonun ( $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ) enerji spektrumu

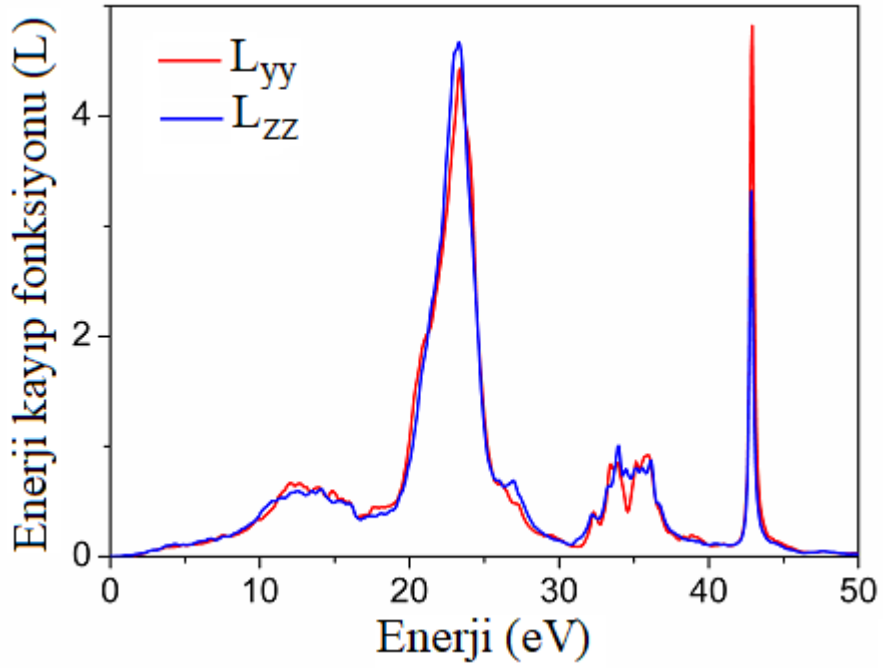
#### 4.4.2. Enerji kayıp fonksiyonu

Enerji kayıp fonksiyonu,  $L(\omega) = \epsilon_2 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$  formülü ile hesaplanmaktadır (Gajdos ve ark., 2006).  $\epsilon_1 = 0$  ve  $\epsilon_2$ 'nin minimum değerlerinde enerji kayıp fonksiyonu maksimum değerler alır.  $L_x$ ,  $L_y$  ve  $L_z$  x-, y- ve z- yönleri boyunca enerji kayıp fonksiyonlarına karşılık gelmektedir (Koç, 2010). Ortorombik  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji kayıp fonksiyonları Şekil 4.35-4.37'de verilmiştir. a ve c örgü sabiti değerleri bir birine çok yakın değerler olduklarından hesaplanan  $\epsilon_1$  ve  $\epsilon_2$  değerleri de çok yakın değerler olarak elde edilmiştir. Bu nedenle hesaplanan  $L_x$  ve

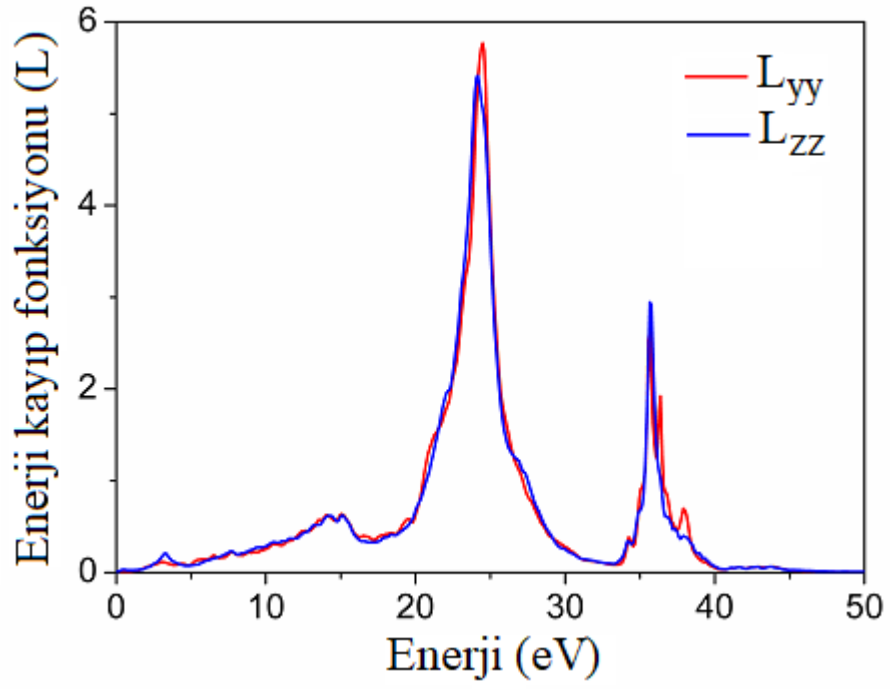
$L_z$  enerji kayıp fonksiyon değerleri de çok yakın değerler olarak elde edildiği için  $L_y$  ve  $L_z$  enerji kayıp fonksiyonlarının verilmesi uygun görülmüştür. Tetragonal  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için GGA ve LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $L_x$  ve  $L_z$  enerji kayıp fonksiyonları Şekil 4.38-4.40'da verilmiştir.  $L(\omega)$  fonksiyonu malzemeden geçen hızlı elektronların enerji kaybını tanımlamaktadır.  $L(\omega)$  fonksiyonundaki keskin maksimumlar plazmon salınımlarının varlığı ile ilgilidir. Keskin maksimumların karşılık geldiği enerji bölgesi plazmon enerji bölgesidir ki bu enerji bölgesinde valans elektronları kollektif titreşim hareketi yapmaktadırlar. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için LDA yaklaşımıyla hesaplanan  $L_y(L_z)$  enerji kayıp fonksiyonların maksimum pik değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 23.19 (23.01) eV, 23.38 (23.31) eV ve 24.49 (24.18) eV'dir. Koç ve ark. (2018) tarafından GGA yaklaşımını kullanılarak Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için hesaplanan  $L_x(L_z)$  enerji kayıp fonksiyonların maksimum pik değerleri sırasıyla 22.90 (22.91) eV, 23.05 (23.04) eV ve 23.79 (23.80) eV'dir. LDA yaklaşımıyla hesaplanan enerji kayıp fonksiyonun maksimum pik değerlerinin teorik değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$ ,  $Ba_3Hf_2S_7$  ve  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşikleri için GGA yaklaşımıyla hesaplanan  $L_x(L_z)$  enerji kayıp fonksiyonların maksimum pik değerleri sırasıyla 22.52 (22.62) eV, 22.76 (22.96) eV ve 22.25 (22.84) eV'dir. LDA yaklaşımıyla hesaplanan  $L_x(L_z)$  enerji kayıp fonksiyonların maksimum pik değerleri ise sırasıyla 22.81 (22.99) eV, 22.92 (23.33) eV ve 24.02 (24.02) eV'dir. GGA ve LDA ile hesaplanan enerji kayıp fonksiyonların maksimum pik değerlerini karşılaştırıldığında uyumlu oldukları görülmüştür.



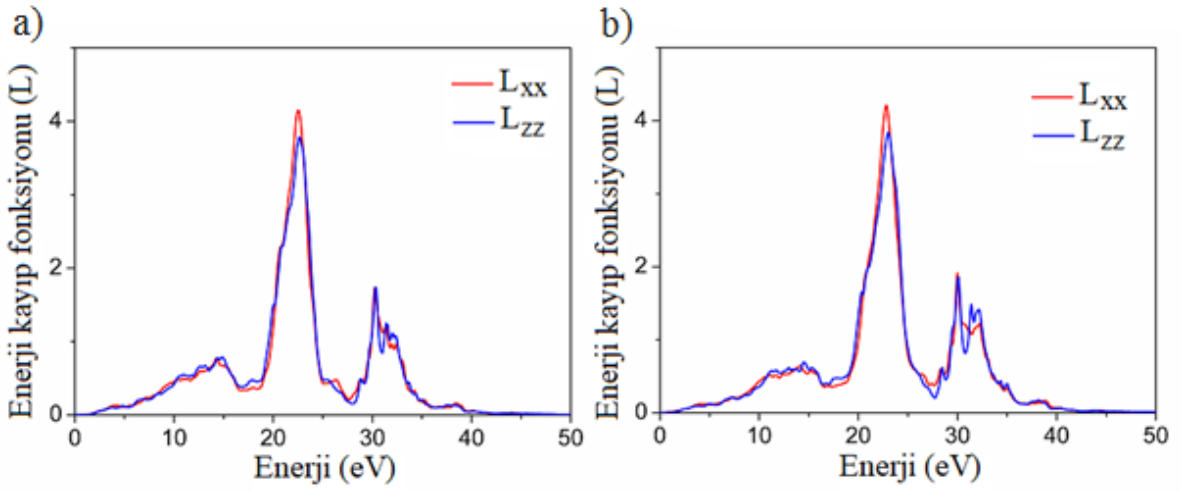
Şekil 4.35. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla y- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları



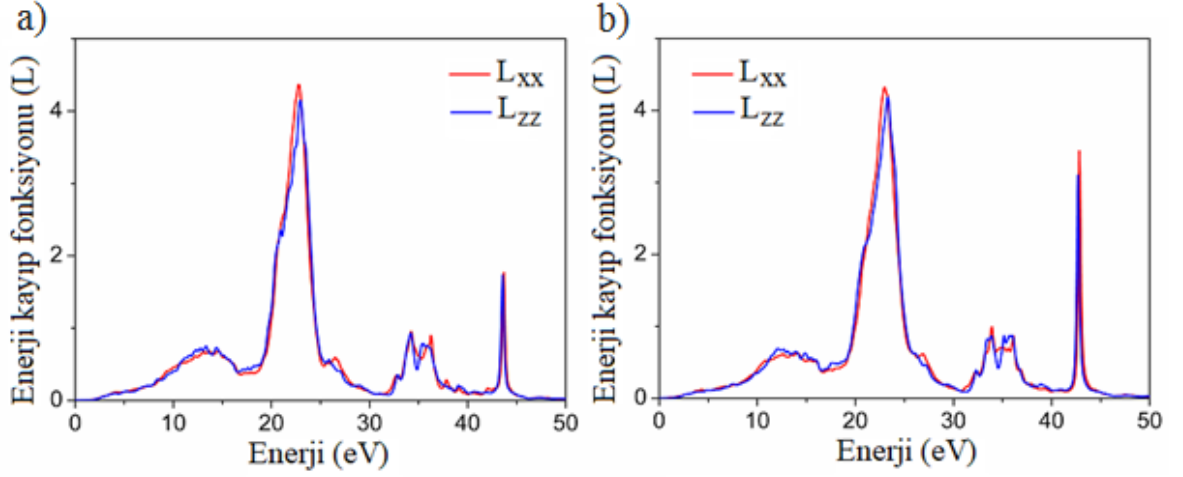
Şekil 4.36. Ortorombik  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla y- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları



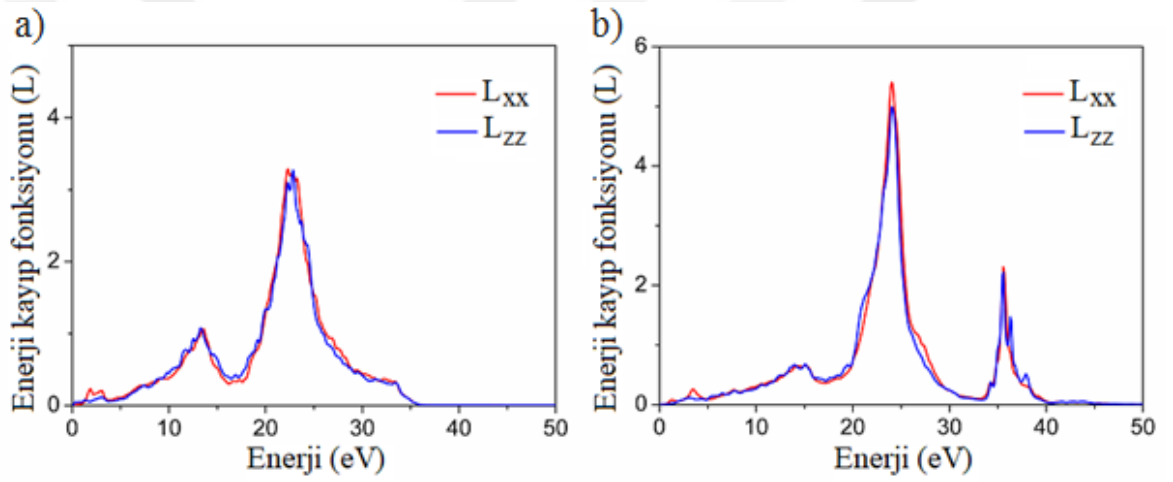
Şekil 4.37. Ortorombik  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımıyla y- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları



Şekil 4.38. Tetragonal  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları



Şekil 4.39. Tetragonal  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları



Şekil 4.40. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımıyla x- ve z- eksenleri boyunca hesaplanmış enerji kayıp fonksiyonları

#### 4.4.3. Valans elektronların etkin sayısı ve etkin optik dielektrik sabiti

Soğurma süreci hakkında bilgi veren iki toplam kuralı vardır (Pines, 1963). Bilinen bu toplam kuralları bazı niceliksel parametreleri özellikle birim hücre başına valans elektronların etkin sayısı ( $N_{eff}$ ) ve  $E_0$  enerjisindeki bir kristalin optik sabitlerine katkıda bulunan etkin optik dielektrik sabitini ( $\epsilon_{eff}$ ) belirlemek için kullanılır.  $N_{eff}$ , Denklem (4.1) ile hesaplanır (Akkuş, 2007). Buradaki  $N_a$ , bir kristaldeki atomların yoğunluğudur.  $e$  ve  $m$  ise sırasıyla elektronun yükü ve kütesidir.  $N_{eff}(E)$ , bir  $E_0$  enerjisinin altındaki optik geçişlere katkıda bulunan elektronların etkin sayısıdır (Marton, 1956).

$$N_{eff}(E) = \frac{2m\varepsilon_0}{\pi\hbar^2 e^2 N_a} \int_0^{E_0} \varepsilon_2(E) E dE \quad (4.1)$$

Çekirdek ile yarı-çekirdek bantların rolü hakkında daha fazla bilgi çeşitli bantların statik dielektrik sabitini ( $\varepsilon_0$ ) yaptığı katkı hesaplanarak elde edilebilmektedir. Kramers-Kroning ilişkisine göre statik dielektrik sabiti (Kovalev, 1965),

$$\varepsilon_0(E) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon_2 E^{-1} dE \quad (4.2)$$

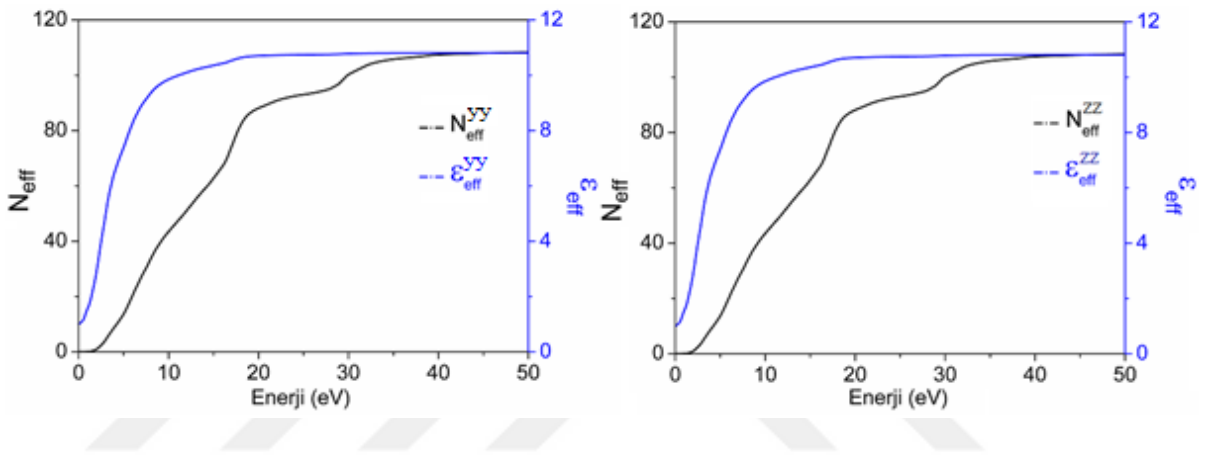
şeklinde verilmektedir. Bu denklem, toplam kuralına göre,

$$\varepsilon_{eff}(E) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{E_0} \varepsilon_2 E^{-1} dE \quad (4.3)$$

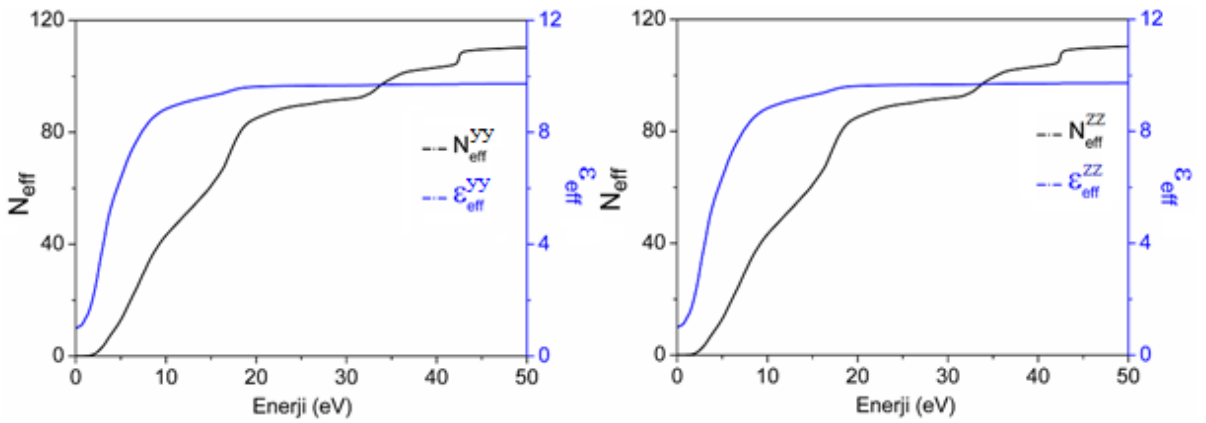
şeklinde dielektrik sabitine göre yazılabilmektedir.  $\varepsilon_{eff}$ , 0 dan  $E_0$  enerji aralığındaki bantlar arası geçişlerin dielektrik sabitine katkısını belirlemektedir. Denklem (4.1) ve Denklem (4.3) kullanılarak  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin valans elektronların etkin sayısı  $N_{eff}(E)$  ve etkin optik dielektrik sabiti  $\varepsilon_{eff}(E)$  hesaplanmıştır.

Ortorombik  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $N_{eff}$  ve  $\varepsilon_{eff}$  Şekil 4.41-4.43'de verilmiştir. Tetragonal  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için GGA ve LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $N_{eff}$  ve  $\varepsilon_{eff}$  ise Şekil 4.44-4.46'da verilmiştir. Foton enerjisine bağlı  $\varepsilon_{eff}$  iki kısma ayrılmaktadır. İlkinde  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiklerin her iki yapısında  $\varepsilon_{eff}$  hızlı bir artış gösterip 10 eV'ye kadar uzanmaktadır. İkincisinde ise daha düzgün ve yavaş bir artış gösterip 20 eV enerjide doyuma ulaşmaktadır.  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiğinin her iki yapısında ise ilk kısımda  $\varepsilon_{eff}$  hızlı bir yükselip 5 eV'ye kadar yükselmektedir. İkinci kısımda ise daha düzgün ve yavaş bir şekilde yükselip 10 eV enerjide doyuma ulaşmaktadır. Bu  $\varepsilon_{eff}$ 'ye en büyük katkının  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiklerinde 0.2 ile 20 eV arasındaki bantlar arasındaki geçişlerden  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiğinde ise en büyük katkının 0 ile 10 eV arasındaki bantlar arasındaki geçişlerden kaynaklandığı anlamına gelmektedir. Her iki yapıda  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin  $N_{eff}$  değerleri, artan foton enerjisi ile artarak 20 eV ve 45 eV civarında doyma eğilimi göstermektedirler.  $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için foton enerjisine bağlı olarak  $N_{eff}$  de iki kısma ayrılmaktadır. İlkinde  $N_{eff}$ 'in 20 eV'ye kadar hızlı bir şekilde artışıyla

karacterize edilmektedir. İkinci kısımda ise  $N_{eff}$  daha düzgün ve yavaş bir artış gösterip 45 eV üzerindeki enerjilerinde doyuma ulaşmaktadır.  $N_{eff}$ 'in doyuma ulaştığı enerji değerleri ve  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin elektronik bant yapıları göz önüne alındığında yüksek enerji aralığında kabuktaki enerji seviyelerinden iletim bandına geçişlerin her iki yaklaşımda ve yapıda  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiklerinde olmayacağı fakat  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiklerinde ise olacağı söylenebilmektedir.  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiğin ortorombik yapısında geçişlerin olmayacağı, tetragonal yapısında ise LDA yaklaşımına göre olmayacağı fakat GGA yaklaşımına göre de olacağı söylenebilmektedir.

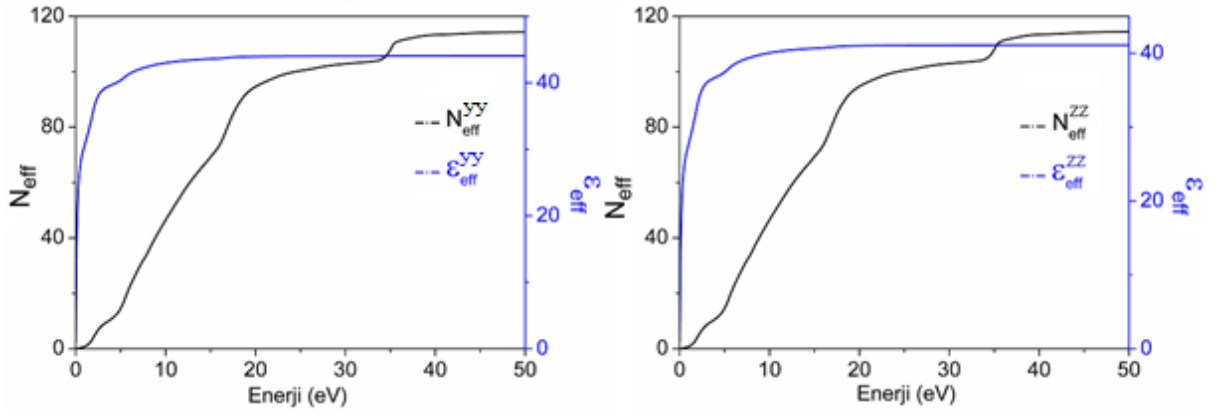


Şekil 4.41. Ortorombik  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $N_{eff}$  ve  $\epsilon_{eff}$

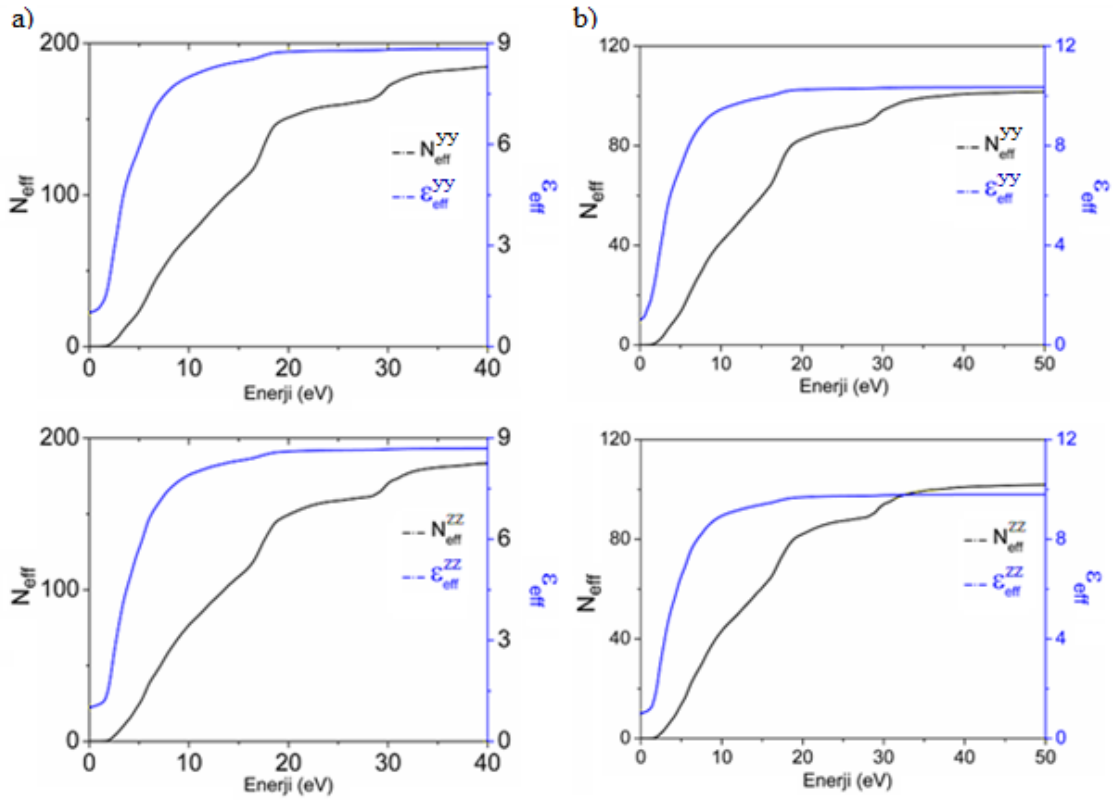


Şekil 4.42. Ortorombik  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $N_{eff}$  ve  $\epsilon_{eff}$

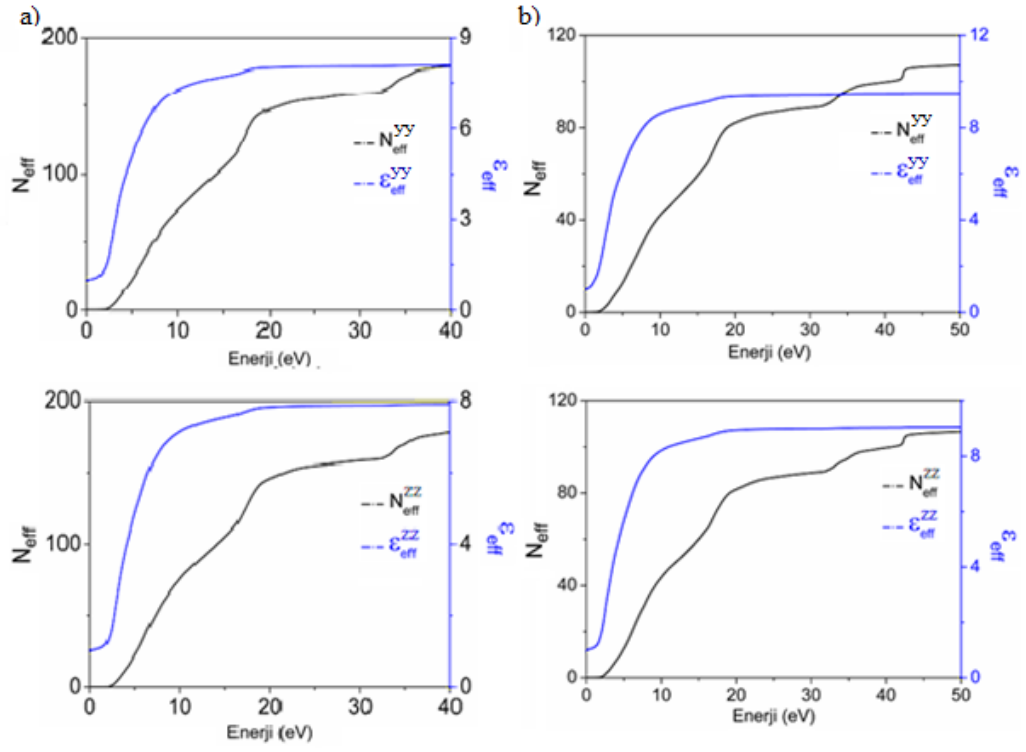




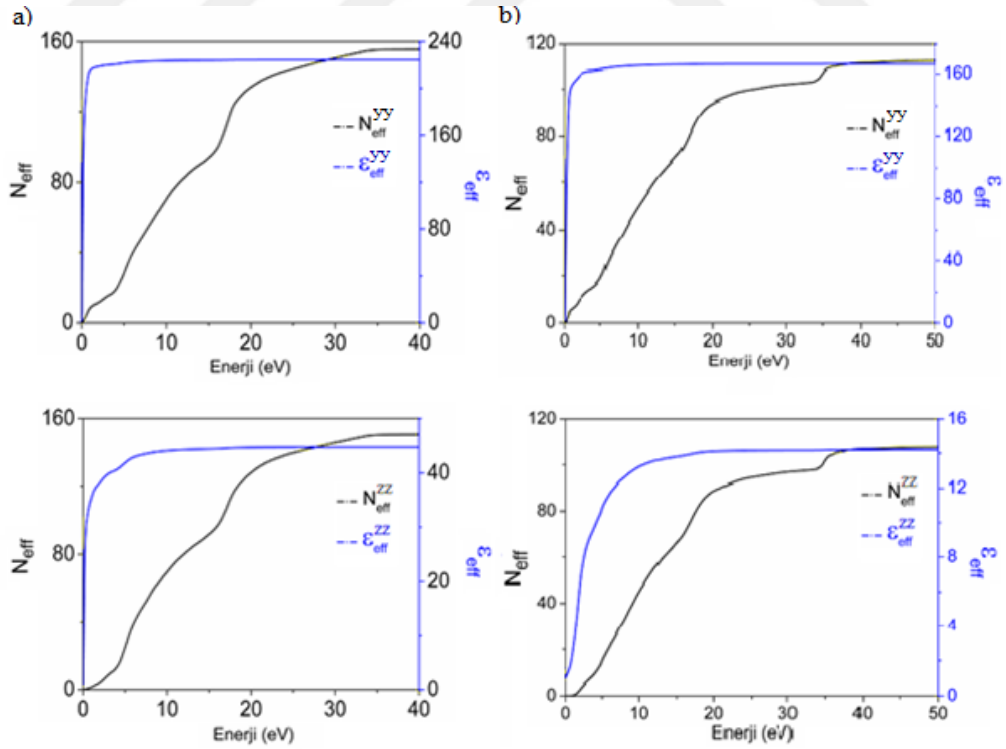
Şekil 4.43. Ortorombik  $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{S}_7$  bileşiği için LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $N_{eff}$  ve  $\epsilon_{eff}$



Şekil 4.44. Tetragonal  $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $N_{eff}$  ve  $\epsilon_{eff}$



Şekil 4.45. Tetragonal  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $N_{eff}$  ve  $\epsilon_{eff}$



Şekil 4.46. Tetragonal  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiği için a) GGA ve b) LDA yaklaşımlarıyla hesaplanan  $N_{eff}$  ve  $\epsilon_{eff}$

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada,  $Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf ve Ti) tipi Ruddlesden-Popper sülfür bileşiklerin yapısal, mekanik, elektronik ve optik özellikleri VASP paket programı kullanılarak incelenmiştir.  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin Cccm simetrlili ortorombik ve I4/mmmm simetrlili tetragonal yapıları hesaplanmıştır. Ortorombik yapılar için LDA yaklaşımı kullanılırken tetragonal yapılar için ise hem LDA hem de GGA yaklaşımları kullanılmıştır.

Yapılan literatür taramasında  $Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf ve Ti) bileşiklerin ortorombik yapılarının mekanik, elektronik ve optik özelliklerinin DFT-GGA yaklaşımı kullanılarak teorik olarak incelendiği fakat tetragonal yapılarının bildiğimiz kadarıyla şimdiye kadar incelenmediği tespit edilmiştir.

$Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf ve Ti) bileşikleri için yapılan çalışmanın genel sonuçları aşağıda verilmiştir;

- Deneysel atomik konumlar ve örgü parametreleri kullanılarak GGA ve LDA yaklaşımlarıyla yapılan optimize işleminde örgü parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen örgü parametre değerleri mevcut deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırılmış ve uyum içinde oldukları görülmüştür.
- “zor-zorlanma” metodu kullanılarak  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin tetragonal ve ortorombik yapıları için sırasıyla 6 ve 9 bağımsız elastik sabitleri hesaplanmıştır. GGA ve LDA yaklaşımları kullanılarak sıfır basınç altında hesaplanan bu elastik sabitlerin mekanik kararlılık kriterlerini sağladığı gözlemlenmiştir.
- Hesaplanan elastik sabit değerleri birbirleriyle (LDA ve GGA) ve teorik sonuçlarla uyum içinde olmakla birlikte  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin her iki yapısı için LDA yöntemiyle elde edilen elastik sabit değerlerinin hem GGA değerlerinden hem de teorik değerlerden biraz daha büyük oldukları görülmüştür.
- Tetragonal  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerde her iki yaklaşıma göre a- ekseninin c- eksenine göre daha fazla sıkıştırılabilir olduğu belirtilirken ortorombik  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerde ise b- ekseninin a- ve c- ekseninden daha fazla sıkıştırılabilir olduğu belirtilmiştir.
- Voight-Reuss-Hill (VRH) metodu kullanılarak hesaplanan  $B_H$  ve  $G_H$  modüllerinden Young modülü ve poisson oranı hesaplanmıştır.  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiğin her iki yapısı için hesaplanan  $B_H$  ve  $G_H$  değerlerinin diğer iki bileşiğe göre daha büyük olduğu için daha az sıkıştırılabilir bir malzeme olduğu tespit

edilmiştir. Hesaplanan Young modülü değerlerinden  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin sert malzemeler oldukları sonucuna varılmıştır.

- Hesaplanan Poisson oranı değerleri 0.24-0.28 arasında hesaplandığından bu nedenle  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerde iyonik karakterin baskın olduğu tespit edilmiştir.
- Hesaplanan B/G oranı değerlerinden  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşikleri için her iki yapıda teorik sonuçlarla uyumlu olacak şekilde sünek bir davranış sergilediği görülmüştür.  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiğinde ise tetragonal yapıda LDA yaklaşımına göre sünek, GGA yaklaşımına göre ise kırılğan bir davranış sergilerken ortorombik yapıda her iki yaklaşıma göre teorik sonuçlarla uyumlu olacak şekilde sünek bir davranış sergilediği görülmüştür.
- $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için anizotropi faktörleri hesaplanmıştır.  $Ba_3Zr_2S_7$  bileşiğinin her iki yapıda diğer iki bileşiğe göre güçlü anizotropi sergilediği gözlemlenmiştir.
- Ortorombik ve tetragonal yapıda  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin elektronik bant yapıları ve bu bant yapılarına karşılık gelen parçalı durum yoğunlukları hesaplanmıştır.  $Ba_3Zr_2S_7$  ve  $Ba_3Hf_2S_7$  bileşiklerin her iki yapısı için LDA yaklaşımıyla elde edilen  $E_g$  değerleri GGA yaklaşımıyla elde edilen  $E_g$  değerlerinden oldukça küçük yarıiletken oldukları belirtilirken LDA ve GGA yaklaşımlarına göre  $Ba_3Ti_2S_7$  bileşiğinin her iki yapısı teorik değerle uyumlu olacak şekilde metalik olduğu belirtilmiştir.  $Ba_3X_2S_7$  bileşiklerin kısmi durum yoğunluklarının enerji bağlı değişimleri yorumlanmıştır.
- $Ba_3X_2S_7$  bileşikleri için lineer dielektrik fonksiyonun reel ( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) kısımları hesaplanmıştır. LDA ve GGA yaklaşımları kullanılarak  $\epsilon_2$ 'nin maksimum pik değerleri ve  $\epsilon_1$ 'nin sıfır olduğu enerji değerleri belirlenmiştir.  $\epsilon_2$  grafiğindeki enerjiye bağlı değişimlerden olası optik geçişler yorumlanmıştır.
- $\epsilon_1$  ve sanal  $\epsilon_2$  verilerinden enerji kayıp fonksiyonları (L), valans elektronların etkin sayısı ( $N_{eff}$ ) ve etkin optik dielektrik sabiti ( $\epsilon_{eff}$ ) hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

$Ba_3X_2S_7$  (X=Zr, Hf ve Ti) tipi Ruddlesden-Popper sülfür bileşiklerinin fonon dispersiyon eğrileri ve termodinamik özellikleri şimdiye kadar incelenmediği tespit edilmiştir. Yüksek RAM kapasiteli ve işlemcili bilgisayarlarda bu özelliklerin incelenebileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Akkus, H., 2007. SbSI Kristalinin Elektronik ve Optik Özellikleri: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Uygulaması, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- 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.
- Bannikov, V.V., Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., 2007. Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN<sub>3</sub>, *Physica Status Solidi, (RRL)*, 3, 89-91.
- Bednorz, J.G. and Müller, K.A., 1986. *Zeitschrift fuer Physik B: Condensed Matter*, 64, (2), 189-193.
- Blazey, K.W., 1971. Optical absorption edge of SrTiO<sub>3</sub> around the 105-K phase transition, *Physical Review Letters*, 27, 146-148.
- 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.
- Bulou, A., Fourquet, J.L., Leble, A., Nouet, J., De Pape, R., Plet, F., 1983. Structural phase transitions in the tetrafluoroaluminates MAIF<sub>4</sub> with M = NH<sub>4</sub>, Rb, K, Tl, *Studies in Inorganic Chemistry, Journal of Solid State Chemistry*, 3, 679-82.
- Butt, S.H., Rafique, M.S., Siraj, K., Latif, A., Afzal, A., Awan, M.S., Bashir, S., Iqbal, N., 2016. Epitaxial thin-film growth of Ruddlesden-Popper-type Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> from a BaZrO<sub>3</sub> target by pulsed laser deposition, *Applied Physics A*, 122, 658-9.
- Ceperley, D.M. and Alder, B.J., 1980. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters*, 45, 566-569.
- Chimata, R., 2010. Optical Properties of Materials Calculated from First Principles Theory, *Department of Information Technology*, Uppsala, 3-14.
- Chung, D.H. and Buessem, W.R., 1968. In: Vahldiek FW, Mersol SA, editors: Anisotropy in single crystal refractory compounds, *Plenum*, 217. *New York*.
- Chen, B.H. and Eichhorn, B., 1994. Structural Reinvestigation of: Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub> by single-crystal x-ray diffraction, *Acta Crystallographica Section C*, 50, 161-164.
- Davies, P.K., Tong, J., Negas, T., 1997. Effect of ordering-induced domain boundaries on low-loss Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> perovskite microwave dielectrics, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, (7), 1727-1740.
- Dimos, D. and Mueller, C.H., 1998. Perovskite Thin Films For High-Frequency Capacitor Applications, *Annual Review of Materials Science*, 28, 397-419.
- Dirac, P.A.M., 1930. Note on Exchange Phenomena in The Thomas Atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 376-385.
- Gajdos, M., Hummer K., Kresse, G., Furthmüller, J., Bechstedt, F., 2006. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Physical Review B*, 73, 045112.

- Goldschmidt, V.M., 1926. Die Gesetze der Krystallochemie, *Die Naturwissenschaften*, 21, 477–484.
- Gurgel, M.F.C., Moreira, M.L., Paris, E.C., Espinosa, J.W.M., Pizani, P.S., Varela, J.A., Longo, E., 2011. BaZrO<sub>3</sub> Photoluminescence Property: An Ab Initio Analysis of Structural Deformation and Symmetry Changes, *International Journal of Quantum Chemistry*, 111, 694-701.
- Haeni, J.H., Theis, C.D., Schlom, D.G., Tian, W., Pan, X.Q. Chang, H., 2001. Epitaxial growth of the first five members of the Sr<sub>n+1</sub>Ti<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> Ruddlesden–Popper homologous series, *Applied Physics Letters*, 78, 3292-3294.
- 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-B871.
- Hung, Y.C., Fetting, J.C., Eichhorn B.W., 1997. Ba<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>S<sub>7</sub> the low-temperature polymorph, *Acta Crystallographica Section C*, 53, 827-829.
- Ihringer, J., Maichle, J.K., Prandl, W., Hewat, A.W., Wroblewski, Th., 1991. Crystal structure of the ceramic superconductor BaPb<sub>0.75</sub>Bi<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 82, 171-176.
- Iwahara, H., Uchida, H., Ono, K., Ogaki, K., 1988. Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO<sub>3</sub>, *Journal of The Electrochemical Society*, 135(2), 529-533.
- 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.
- Jonker, G.H., 1956. Magnetic compounds with perovskite structure IV Conducting and non-conducting compounds, *Physica*, 22(6-12), 707-722.
- Kim, H.S., Im, S.H., Park, N.G., 2014. Organolead Halide Perovskite: New Horizons in Solar Cell Research, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 5615–5625.
- Knapp, M.C., 2006. Investigations Into The Structure and Properties Of Ordered Perovskites, Layered Perovskites and Defect Pyrochlores, PhD thesis, *Graduate School of The Ohio State University*, 4-14.
- Koç, H., 2010. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve SbI<sub>3</sub> Kristallerinin Enerji Band Yapısı ve Optik Özellikleri: Ab-initio (Temel Prensip) Hesaplamaları, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Koç, H., Yildirim, A., Tetik, E., Deligoz, E., 2012. Ab initio calculation of the structural, elastic, electronic, and linear optical properties of ZrPtSi and TiPtSi ternary compounds, *Computational Materials Science*, 62, 235-242.
- Koç, H., Mamedov A.M., Deligoz E., Ozisik H., 2012. First principles prediction of the elastic, electronic, and optical properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> compounds, *Solid State Science*, 14, 1211-1220.
- Koç, H., Palaz, S., Uğur, G., Mamedov, A.M., Özbay, E., 2018. Electronic, mechanical, and optical properties of Ruddlesden-Popper perovskite sulfides: First principle calculation, *Ferroelectrics*, 535, 142-151.

- Kohn, W. and Sham, L.J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review Letters*, 140, A1133-1138.
- Kovalev, O.V., 1965. Representations of the crystallographic space groups: Irreducible representations induced representations and corepresentations, *Gordon and Breach Science Publisher*, New York.
- Kresse, G. and Hafner, J., 1993. Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B*, 47, 558-561.
- Kumar, A., Verma, A.S., Bhardwaj, S.R., 2008. Prediction of Formability in Perovskite-Type Oxides, *The Open Applied Physics Journal*, 1, 11-19.
- Langreth, D.C. and Perdew, J.P., 1980. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that Works, *Physical Review B*, 21, 5469.
- Langreth, D.C. and Mehl, M.J., 1983. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, *Physical Review B*, 28, 1809.
- 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.
- Loi, M.A., Hummelen, J.C., 2013. Hybrid solar cells: Perovskites under the Sun, *Nature Materials*, 12, 1087– 1089.
- Marton, L., 1956. Experiments on low-energy electron scattering and energy loss, *Reviews of Modern Physics*, 28, 172-183.
- Montasserasadi, D., 2015. New Dion-Jacobson and Ruddlesden-Popper Layered Perovskites Prepared by Topochemical Methods, PhD thesis, *Graduate Faculty of the University of New Orleans*, 1-3.
- Özışık, H., 2012. NaIn, NaTl, Na-As, K-As ve Rb-As Bileşiklerinin Yapısal, Mekanik ve Elektronik Özelliklerinin Ab-initio Yöntemlerle Hesaplanması, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Perdew, J.P. and Zunger, A., 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23,5048-5079.
- Perdew, J.P. and Wang, Y., 1986. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, *Physical Review B*, 33, 8800(R).
- Pines, D., 1963. Elementary Excitations in Solids, Benjamin Inc., NY-Amsterdam, 299.
- Philipp, H.R. and Ehrenreich, H.,1963. Optical properties of semiconductors, *Physical Review B*, 129, 1550-1560.
- 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.
- Reshak, A.H., 2015. Thermoelectric properties of  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2, 3, \infty$ ) Ruddlesdene-Popper Homologous Series, *Renewable Energy*, 76, 36-44.
- Reuss, A., 1929. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9, 49-58.

- Saeki, M., Yajima, Y., Onoda, M., 1991. Preparation and crystal structures of new barium zirconium sulfides,  $Ba_2ZrS_4$  and  $Ba_3Zr_2S_7$ , *Journal of Solid States Chemistry*, 92, 286-294.
- Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N., 1973. Elastic constants and their measurements, *McGraw-Hill*. New York.
- Setter, N. and Cross, L.E., 1980. The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics, *Journal of Applied Physics*, 51, (8), 4356-60.
- Shein, I.R. and Ivanovskii, A.L., 2008. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal  $AlB_2$ -like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20: 415218,1-9.
- Spinicci, R., Tofanari, A., Delmastro, A., Mazza, D., Ronchetti S., 2002. Catalytic properties of stoichiometric and non-stoichiometric  $LaFeO_3$  perovskite for total oxidation of methane, *Materials Chemistry and Physics*, 76(1), 20-25.
- Sternheimer, R.M., 1954. Electronic Polarizabilities of Ions from the Hartree-Fock Wave Functions, *Physical Review*, 96, 951.
- Tian, W., Haeni, J.H., Schlom, D.G., Hutchinson, E., Sheu, B.L., Rosario, M.M., Schiffer, P., Liu, Y., Zurbuchen, M.A., Pan, X.Q., 2007. Epitaxial growth and magnetic properties of the first five members of the layered  $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$  oxide series, *Applied Physics Letters*, 90, 022507-3.
- Venkataraman, T., Weppner, W., 2001.  $AA'2M3O_{10}$  ( $A = K, Rb, Cs$ ;  $A' = Ca$ ;  $M = Nb$ ) layered perovskites: low-temperature proton conductors in hydrogen atmospheres, *Journal of Materials Chemistry*, 11, 636-639.
- Voigt, W., 1928. Lehrbook der kristallphysik, *Teubnerstraße Leipzig*, 962.
- Wang, H., Gou, G., Li, J., 2016. Ruddlesden–Popper perovskite sulfides  $A_3B_2S_7$ : A new family of ferroelectric photovoltaic materials for the visible spectrum, *Nano Energy*, 22, 507-513.
- 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.
- Watt J.P., 1979. Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with orthorhombic symmetry, *Journal of Applied Physics*, 50, 6290-6295.
- Wu, J., 2005. Defect chemistry and proton conductivity in Ba-based perovskites, PhD thesis, *California Institute of Technology*, Pasadena.
- Wu, Z.J., Zhao, E.J., Xiang, H.P., Hao, X.F., Liu, X.J., Meng, J., 2007. Crystal structure and elastic properties of superhard  $IrN_2$  and  $IrN_3$  from first principles, *Physical Review B*, 76, 054115-15.
- Yan, J., Greenblatt, M., Sahiner, A., Sills, D., Croft, M., 1995. Ruddlesden-Popper zirconium sulfides a novel preparation method and characterization of electronic structure, *Journal of Solid States Chemistry*, 229, 216-222.
- 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.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** Nedim BOZDAĞ  
**Doğum Yeri ve Tarihi** Çüngüş/DİYARBAKIR-1987  
**Telefon** 05076247154  
**E-posta** nedimbozdog@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bölüm	Bitirme
Lise	Atatürk Lisesi, Merkez, ESKİŞEHİR	Sayısal	2004
Lisans	Mersin Üniversitesi, Merkez, MERSİN	Fizik	2011
Lisans	Siirt Üniversitesi, Merkez, SİİRT	Elekt.-Elektronik Mühendisliği	2018
Yüksek Lisans			
Doktora			

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-halen	Siirt Üniversitesi	Bilgisayar İşletmeni

### YAYINLAR

- Nedim Bozdog, Husnu Koc, Sevket Simsek, Amirullah M. Mamedov ve Ekmel Ozbay “Strain Effects and Electronic Structures of Narrow Band Ruddlesden-Popper Ferroelectrics: First Principles Calculation” the European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD-2018) in Moscow, 25-28 June 2018 Russia (Sözlü sunum).
- Nedim Bozdog, Husnu Koc, Sevket Simsek, Amirullah M. Mamedov ve Ekmel Ozbay “Strain Effects and Electronic Structures of Narrow Band Ruddlesden-Popper Ferroelectrics: First Principles Calculation” Ferroelectrics, (baskıda).