



**CHEVREL FAZ BİLEŞİKLERİNİN HİDROJEN ÜRETİM
POTANSİYELLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ**

Tuğçe Sevinç DAĞ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KASIM 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Tuğçe Sevinç DAĞ

24/11/2023

CHEVREL FAZ BİLEŞİKLERİNİN HİDROJEN ÜRETİM POTANSİYELLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

(Doktora Tezi)

Tuğçe Sevinç DAĞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2023

ÖZET

Bu araştırmanın temel amacı, $M_xMo_6Ch_8$ kimyasal formülü ile karakterize edilen $NixW_6Se_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) Chevrel fazlarında fotokatalitik suyun ayrıştırılması potansiyelini araştırmaktır. Bu formülde M bir metali ve Ch bir kalkojeni temsil eder ve x değerleri 0 ile 4 arasında değişebilir. Bu çalışmada $NixW_6Se_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) Chevrel fazları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) kullanılarak incelenmiştir. Fotokatalitik suyun ayrıştırılmasının araştırılmasıyla ilgili olduğu için, toprakta bol miktarda bulunan elementlerin dahil edilmesi analizde çok önemli bir faktördür. Bu bileşiklerin elektronik özellikleri, termodinamik, mekanik ve dinamik kararlılıkları ile birlikte hesaplanmıştır. Fotokatalitik suyun ayrıştırılması kapsamında, 1,23 eV'nin altındaki enerji seviyelerine sahip bant aralıkları dikkate alınmamıştır. İletim bandı ve valans bandı seviyelerinin değerlendirilmesi, verimli fotokatalitik suyun ayrıştırılmasında kullanılan malzemelerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini incelemek için yapılır. Seçilen bant aralıklarının yanı sıra iletim bandı ve valans bandı seviyeleri analiz edildiğinde, NiW_6Se_8 'in hem indirgeme hem de oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmek için gerekli özelliklere sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Aksine, $Ni_2W_6Se_8$ 'in yalnızca indirgeme reaksiyonu için uygun bir malzeme olduğu bulunmuştur. Bu tez, mevcut literatüre göre, $NixW_6Se_8$ Chevrel fazları kapsamlı bir şekilde araştıran ve fotokatalitik suyun ayrıştırılması amacıyla uygulanabilir bir bileşik tespit eden ilk çalışmayı temsil etmektedir.

Bilim Kodu : 20227

Anahtar Kelimeler : DFT, Chevrel fazlar, suyun ayrıştırılması, bant yapısı

Sayfa Adedi : 100

Danışman : Prof. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

İkinci Danışman : Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

INVESTIGATION OF HYDROGEN PRODUCTION POTENTIALS OF CHEVREL
PHASE COMPOUNDS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

(Ph. D. Thesis)

Tuğçe Sevinç DAĞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2023

ABSTRACT

The primary goal of this research is to investigate the potential of photocatalytic water splitting in $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) Chevrel phases, which are characterized by the chemical formula $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Ch}_8$. In this formula, M represents a metal and Ch represents a chalcogen and the values of x can range from 0 to 4. The $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) Chevrel phases are investigated using Density Functional Theory (DFT) in this study. Including earth-abundant elements is a crucial factor in the analysis, as it pertains to the investigation of photocatalytic water splitting. The electronic properties of these compounds are computed in conjunction with thermodynamic, mechanical, and dynamic stabilities. In the context of photocatalytic water splitting, band gaps with energy levels below 1,23 eV are disregarded. The evaluation of the conduction and valence band levels is undertaken to investigate the reduction and oxidation potentials of materials used in efficient photocatalytic water splitting. Upon analyzing the chosen band gaps, as well as the conduction and valence band levels, it becomes apparent that NiW_6Se_8 possesses the necessary characteristics to facilitate both reduction and oxidation reactions. Conversely, $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ is found to be a suitable material solely for the reduction reaction. This thesis represents the first study, as per the available literature, to comprehensively investigate $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ Chevrel phases and ascertain a viable compound for the purpose of photocatalytic water splitting.

Science Code : 20227

Key Words : DFT, Chevrel phases, water splitting, band structure

Page Number : 100

Supervisor : Prof. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

TEŞEKKÜR

Öncelikle, çalışmalarım süresince beni rehberlikleri, destekleri ve öğretileriyle aydınlatan saygıdeğer doktora danışmanlarım, Prof. Dr. Yasemin Ö. ÇİFTÇİ ve Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ'ye içtenlikle teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

Aynı zamanda tez izleme komitemde yer alan Prof. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN ve Prof. Dr. Mehmet IŞIK hocalarıma tez sürecince katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Danışmanım olmasa da beni desteklemekten asla vazgeçmeyen Doç. Dr. Ayşenur GENCER ve Doç. Dr. Özge SÜRÜCÜ'ye teşekkür ederim. Ayrıca, COST projesi (120F305) çerçevesindeki değerli katkıları için Prof. Dr. Faruk ÖZEL hocama teşekkür ederim.

Ayrıca, her an yanımda olan kıymetli aileme hayatım boyunca sağladıkları destek için minnettarım. Siz olmasaydınız, bu başarı mümkün olmazdı. Varlığınız için sonsuz teşekkürler.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 120F305 numaralı COST projesi kapsamında desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	5
2.1. Kristal ve Kristal Yapı	5
2.2. Enerji	8
2.3. Hidrojen üretim yöntemleri	9
2.3.1. Elektroliz	9
2.3.2. Termoliz	10
2.3.3. Termokimyasal süreçler	10
2.3.4. Fotoelektrokimyasal hücreler.....	10
2.3.5. Karanlık fermantasyon	11
2.3.6. Yüksek sıcaklık elektrolizi.....	11
2.3.7. Fotoelektroliz	11
2.3.8. Fotokataliz.....	12
2.4. Fotokatalitik Suyun Ayırıştırılması	12
2.4.1. Oksijen oluşum reaksiyonu (OER) ve hidrojen oluşum reaksiyonu (HER).....	21
2.4.2. Ko-katalizörler	21

	Sayfa
2.5. Chevrel Fazlar.....	23
3. TEORİK BİLGİ	27
3.1.Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	27
3.2. Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri	29
3.3.Sözde-potansiyeller (Pseudopotentials)	31
3.4. Bant Yapısı	33
3.3.VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)	35
4. TEMEL ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI	37
4.1. Oluşum Enerjisinin Hesaplanması	37
4.2. Mekanik Özelliklerin Hesaplanması	37
4.3. Dinamik Özellikler ve Fonon Dağılım Eğrilerinin Hesaplanması	41
4.3.1. Fonon durum yoğunluğu	43
2.3.2. PHONOPY	44
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
5.1. Yapısal Özellikler	47
5.2. Mekanik Özellikler	49
5.3. Dinamik Özellikler	53
5.4. Elektronik Özellikler ve Suyun Ayrıştırılması Potansiyelleri	56
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	73
KAYNAKLAR	77
EKLER.....	91
EK-1. VASP paket programının çalışması için gerekli temel giriş dosyaları.....	92
EK-2. $Ni_xW_6Se_8$ ($x=1, 2, 3, 4$) bileşikleri için Young modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik, shear modülü, Poisson oranının ELATE yazılımı kullanılarak elde edilen iki boyutlu yön bağımlılıkları	96
ÖZGEÇMİŞ	100

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Yedi kristal sistem için örgü parametre ilişkileri.....	7
Çizelge 5.1. Optimize örgü parametreleri (a, b, c, Å), örgü açıları (α, β, γ) ve oluşum enerjileri (ΔE_f , eV/atom)	48
Çizelge 5.2. $Ni_xW_6Se_8$ (x=1, 2, 3, 4) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa)	49
Çizelge 5.3. $Ni_xW_6Se_8$ (x=1, 2, 3, 4) bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), shear modülü (G, GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), B/G oranı, G/B oranı ve Cauchy basınçları (C_P , GPa)	50
Çizelge 5.4. $Ni_xW_6Se_8$ (x=1, 2, 3, 4) bileşiklerinin Young modülü (E_{min}, E_{max} , GPa), doğrusal sıkıştırılabilirlik (β_{min}, β_{max} TPa ⁻¹), kayma modülü (G_{min}, G_{max} , GPa) ve Poisson oranının (ν_{min} ve ν_{max}) minimum ve maksimum değerleri	51
Çizelge 5.5. $Ni_xW_6Se_8$ (x=1, 2, 3, 4) bileşiklerinin GGA-PBE, DFT+U ve HSE06 ile hesaplanan bant aralıkları	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Eksen uzunluklarını (a, b ve c) ve eksenler arası açıları (α , β ve γ) gösteren, x, y ve z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücre	7
Şekil 2.2. Yarıiletken bir parçacık üzerinde fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.3. Yarıiletken bir fotokatalizörün fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecinin bant konumları ile birlikte şematik gösterimi	15
Şekil 2.4. Çeşitli yarıiletkenlerin bant yapılarının suyun ayrıştırılması redoks potansiyellerine göre gösterimi	18
Şekil 2.5. Yükseltgenme ve indirgenme ko-katalizörleri ile yüklü yarıiletken bir fotokatalizör üzerinde fotokatalitik suyun ayrıştırılmasının şematik gösterimi	22
Şekil 2.6. SnMo_6S_8 'in büyük katyonlu Chevrel faz yapısı	24
Şekil 2.7. Küçük katyonlu Chevrel fazların yapısının gösterimi	25
Şekil 3.1 Bir sistemin Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu ile sözde-potansiyel ve buna karşılık gelen sözde-dalga fonksiyonu	32
Şekil 3.2. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken bir malzeme için bant aralıklarının şematik bir gösterimi.....	34
Şekil 5.1. (a) NiW_6Se_8 , (b) $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$, (c) $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$, ve (d) $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşikleri için kristal yapıları.....	48
Şekil 5.2. $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ (x=1,2,3,4) bileşikleri için (a) Young modülü, (b) doğrusal sıkıştırılabilirlik (c) Poisson oranı ve (d) shear modülünün üç boyutlu yön bağımlılıkları	52
Şekil 5.3. NiW_6Se_8 bileşiği için fonon DOS ile fonon dağılım eğrileri	53
Şekil 5.4. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için fonon DOS ile fonon dağılım eğrileri	54
Şekil 5.5. $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için fonon DOS ile fonon dağılım eğrileri	54
Şekil 5.6. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için fonon DOS ile fonon dağılım eğrileri	55
Şekil 5.7. NiW_6Se_8 bileşiği için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)	57
Şekil 5.8. NiW_6Se_8 bileşiği için durumların kısmi yoğunluğu.....	57

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)	58
Şekil 5.10. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için durumların kısmi yoğunluğu.....	59
Şekil 5.11. $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)	60
Şekil 5.12. $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için durumların kısmi yoğunluğu.....	60
Şekil 5.13. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)	61
Şekil 5.14. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için durumların kısmi yoğunluğu.....	62
Şekil 5.15. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U (U=3) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS).....	63
Şekil 5.16. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U (U=3,5) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)	64
Şekil 5.17. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U (U=4) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)	64
Şekil 5.18. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U (U=4,5) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS).....	65
Şekil 5.19. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U (U=5) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS).....	65
Şekil 5.20. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U (U=5,5) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS).....	66
Şekil 5.21. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U (U=6) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)	66
Şekil 5.22. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için DFT+U (U=3) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS).....	67
Şekil 5.23. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için DFT+U (U=4) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS).....	68
Şekil 5.24. NiW_6Se_8 bileşiği için elektronik bant yapıları (siyah çizgiler GGA-PBE ile elde edilen yapıları, kırmızı çizgiler ise HSE06 ile elde edilen yapıları göstermektedir.).....	69
Şekil 5.25. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için elektronik bant yapıları (siyah çizgiler GGA-PBE ile elde edilen yapıları, kırmızı çizgiler ise HSE06 ile elde edilen yapıları göstermektedir.)... ..	70

Şekil**Sayfa**

Şekil 5.26. NiW_6Se_8 ve $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için hesaplanan bant seviyelerinin şematik gösterimi	71
--	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

$\text{\AA}$	Angström
B	Bulk modülü
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
E	Young modülü
E_F	Fermi enerjisi
E_g	Bant aralığı
eV	Elektron volt
G	Shear modülü
GPa	Gigapascal
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
nm	Nanometre
THz	TeraHertz
ν	Poisson oranı
χ	Elektronegatiflik

Kısaltmalar

Açıklamalar

APF	Atomik paketleme faktörü
BCC	Cisim merkezli kübik
CBM	İletim bandı minimumu
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	Durumların yoğunluğu
FCC	Yüzey merkezli kübik
GGA	Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı
HCP	Sıkı paketlenmiş hegzagonal

Kısaltmalar**Açıklamalar**

HER	Hidrojen oluşum reaksiyonu
HF	Hartree-Fock
HSE	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
NHE	Normal hidrojen elektrodu
OER	Oksijen oluşum reaksiyonu
PAW	Projektör artırılmış dalga
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	Durumların kısmi yoğunluğu
PEC	Fotoelektrokimyasal hücre
PV	Fotovoltaik
SC	Basit kübik
UV	Ultraviyole
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
VBM	Valans bandı maksimumu

1. GİRİŞ

Günümüz dünyası, küresel ısınmanın iklim üzerindeki etkisi nedeniyle, aralarında sıcak hava dalgaları, fırtınalar, seller, kuraklıklar ve toprak kaymalarının da bulunduğu şiddetli hava koşullarına giderek daha fazla maruz kalmaktadır [1]. Küresel ısınma; karbondioksit, metan, azot oksit vb. gibi sera gazlarındaki artışın bir sonucudur [2]. Bu gaz seviyelerindeki artışın ana nedeni, giderek artan fosil yakıt tüketimidir [3]. Bu nedenle araştırmacılar, gelecekte fosil yakıtların yerini alacak temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının arayışı içindedirler. Hidrojen enerjisi temiz, bol ve enerji yoğunluğu yüksek, bu enerji kaynaklarından biridir [4]. Dolayısıyla hidrojen, fosil yakıtlar için ideal bir alternatif enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, hidrojen alternatifinin dünya çapında kullanılabilir hale gelmesinden önce belirli konuların ele alınması gerekmektedir. Bu temeller üzerine kurulu bir ekonomi için ilk adım, sürdürülebilirliği garanti altına almak adına, gerekli olan hidrojenin üretimidir [5].

Nükleer enerji, doğal gaz, kömür gazlaştırma ve özellikle yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretimi mümkündür [6]. Temiz alternatifler arasında fotokatalitik suyun ayrıştırılması, hidrojen üretmek için güneş ışığını kullanan bir seçenektir. Güneş ışığı ve su, yeryüzünde en bol bulunan, temiz, yenilenebilir ve doğal enerji kaynaklarıdır ve bunların hidrojene dönüştürülmesi, fosil yakıtların tükenmesine ve bunlarla bağlantılı çevresel sorunlara karşı koymak için ideal bir çözüm olarak tanımlanmıştır.

1972'de Fujishima ve Honda, TiO_2 elektrotunun fotokatalitik hidrojen ürettiğini göstermiştir [7]. O zamandan beri, güneş enerjisi kullanan yarıiletken tabanlı fotokataliz giderek daha fazla dikkat çekmiş ve dünya çapında temiz ve yenilenebilir enerji sağlamak için en umut verici tekniklerden biri haline gelmiştir. Bununla birlikte, TiO_2 elektrodunun geniş bir bant aralığına sahip olması ve yalnızca UV ışığını soğurması, fotokatalizdeki uygulamalarını sınırlar [8]. Fujishima ve Honda'nın öncü çalışmasından bu yana, sadece UV ışığını değil, aynı zamanda görünür ışığı da soğuran birçok yarıiletken fotokatalitik suyun ayrıştırılması için araştırılmıştır.

Fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecinde, elektron deşik çiftleri üretmek için yarıiletken tarafından ışığın soğurulması, fotojenere taşıyıcıların transferi ve ayrılması ve yüzeydeki redoks (indirgenme ve yükseltgenme) reaksiyonlarını içeren üç temel adım vardır [9].

Bir fotokatalizörün suyu ayrıştırabilmesi için uygun bir bant aralığına (minimum 1,23 eV) sahip olması gerekmektedir. Bu kriter, güneş spektrumunun görünür ışık kısmını kullanmak ve suyu ayrıştırmak için gerekli enerjiyi sağlamak için gereklidir. Bir diğer gereklilik ise iletim bandı ve valans bandı konumlarıdır. Redoks reaksiyonlarını başlatmak için, valans bandının en yüksek seviyesi su oksidasyon seviyesinden daha pozitif (E_{O_2/H_2O} , 1,23V Normal hidrojen elektrodu NHE'ye karşı), iletim bandının en düşük seviyesi ise hidrojen oluşum potansiyelinden daha negatif olmalıdır (E_{H_2/H_2O} , 0 V NHE'ye karşı).

Görünür ışığın soğurulmasına, yüksek ekonomik verimliliğe, yüksek kararlılığa, uygun bir bant aralığına ve uygun redoks potansiyel seviyelerine sahip bir fotokatalizörü belirlemek için araştırmalar devam etmektedir [10].

Fe_2O_3 (~2,0 eV) [11], WO_3 (~2,6 eV) [12], ZnO (3,4 eV) [13], Cu_2O (~2,1) [14], Al_2O_3 (8,8 eV) [15], Ga_2O_3 (4,5 eV) [16], ve ZrO_2 (~5 eV) [17] gibi metal oksitler özellikle düşük maliyetleri nedeniyle geniş çapta incelenmiştir. Bununla birlikte, çoğu metal oksit, görünür ışığı soğurma yeteneklerini sınırlayan geniş bant aralıklarından muzdariptir.

Metal oksitler gibi metal sülfatlar da fotokatalitik aktivitelerini incelemek açısından literatürde çalışılmıştır. CdS ve ZnS, son yıllarda en çok çalışılan metal sülfat fotokatalizörleridir [13]. Metal oksit yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında, daha dar bant aralığına (~2,4 eV) sahip CdS'nin, suyun ayrıştırılması için görünür ışıkla çalışan bir fotokatalizör olarak umut verici olduğu düşünülmektedir [18].

Ayrıca, $Bi_{20}TiO_{32}$ [19], $SnNb_2O_6$ [20] ve $BiVO_4$ [21] üçlü oksitler, metal kalkojenler, karbon bazlı malzemeler [22-23] gibi çeşitli malzemeler de alternatif olarak değerlendirilmiştir. Yine de hiçbirisi verimli bir fotokatalizör için gerekli tüm gereksinimlere sahip değildir. Bu malzemeler arasında $CuInS_2$, uygun bant aralığı, çevre dostu elementler vb. gibi üstün özellikleri ile fotokatalitik suyun ayrıştırılması için düşünülmektedir [24]. Bununla birlikte, $CuInS_2$ 'nin foto-korozyon ve In elementinin yüksek maliyeti gibi bazı dezavantajları vardır [24]. Cu_2ZnSnS_4 , toksik olmayan ve toprakta bol bulunan elementlerden oluşması, düşük bant aralığı vb. özellikleri ile fotokatalitik suyun ayrıştırılması için ortaya çıkan başka bir malzemedir [25]. Bu özelliklere rağmen, Cu_2ZnSnS_4 'ün faz bileşimi, kristallik, nispeten dar bant aralığı gibi dikkate alınması

gereken bazı sorunları vardır [25]. Ayrıca verimli bir fotokatalizör elde etmek için CuInS_2 ve $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ içeren hetero-yapılar da dikkate alınmıştır [24-25].

Literatürde Chevrel faz bileşikleri de fotokatalizör olarak kullanılmak üzere araştırılmıştır. Üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan Chevrel fazlar 1971'de Chevrel ve Sergent tarafından keşfedilmiştir [26-27]. Chevrel fazlar $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Ch}_8$ genel kimyasal formülüne sahiptir. Burada M bir metaldir ve Ch bir kalkojendir ve x 0, 1, 2, 3 veya 4'tür. Altı Mo atomu bir oktahedron oluştururken, sekiz kalkojen atomu bu oktahedronu saran bozuk bir piramit oluşturur [28]. M atomları tek değerlikli, iki değerlikli, üç değerlikli veya nadir toprak elementleri olabilir ve bu da Chevrel fazlar için birçok adayla sonuçlanır.

Literatürde, fotokatalitik suyun ayrıştırılması için Chevrel fazlara yönelik bir ilgi vardır [29-32] ve bu çalışmada, periyodik tabloda aynı grupta olmaları nedeniyle Mo atomları yerine W atomlarının seçildiği $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ (x = 1, 2, 3, 4) Chevrel faz bileşikleri dikkate alınmıştır. Ayrıca, Mo atomları ile Chevrel fazlar literatürde yaygın olarak kabul edilir ve W atomlu Chevrel fazlar için literatürde bir ilgi eksikliği vardır. Bu çalışma bu boşluğu doldurabilir ve bundan sonra yapılacak deneysel çalışmalara yol gösterici olabilir. Ayrıca bu çalışmaya konu olan bileşiklerin tamamı yeryüzünde bol bulunan elementlerdir. Bu da gelecekteki büyük ölçekli uygulamalar için çok önemli bir faktördür.

Bu çalışma $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ (x= 1, 2, 3, 4) Chevrel faz bileşiklerinin fotokatalitik suyun ayrıştırılması performanslarını Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) kullanarak sunmakta ve bu bileşiklerin bu amaçla literatürde bilinen ilk çalışma olma özelliğini taşımaktadır. Bu araştırmanın, gelecekte bu bileşiklere ışık tutacak girişimler için bir basamak görevi görmesi umulmaktadır [33].

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [34] paket programı yardımıyla, $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiklerinin termodinamik, mekanik ve dinamik kararlılıkları araştırılmıştır. Elektronik bant yapıları fotokatalitik suyun ayrıştırılması becerilerini yorumlamak açısından detaylı olarak çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasının 2. bölümünde önce katıhal fiziğinin temel kavramlarına dair kısa bir özet verildikten sonra hidrojen enerji, hidrojen üretim yöntemleri ve fotokatalitik suyun ayrıştırılması detaylı olarak anlatılmıştır. 2. bölümde son olarak bu çalışmaya konu olan

Chevrel fazlar tanıtılmıştır. 3. bölümde yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), elektronik bant yapısı ve hesaplamaların yapıldığı VASP paket programı anlatılmıştır. 4. bölümde temel özelliklerin hesaplanması ile ilgili bilgiler verilmiştir. 5. bölümde hesaplama sonuçları paylaşarak yorumlanmıştır. Son olarak 6. bölüm sonuçlar ve tartışma bölümüdür. Ekler bölümünde VASP'ta kullanılan örnek girdi dosyaları paylaşılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

Bu bölümde ilk olarak kristal kavramından, ardından hidrojen üretim yöntemlerinden kısaca bahsedilmiş ve fotokatalitik suyun ayrıştırılması detaylı olarak anlatılmıştır. Son olarak, bu tez çalışması kapsamında çalışılan bileşiklerin ait olduğu Chevrel faz ailesi tanıtılmıştır.

2.1. Kristal ve Kristal Yapı

Kristal yapı ile alakalı çalışmaların çok eskilere dayandığı bilinmektedir. Bunun bir örneği, 13. yüzyılda Albert Magnus tarafından tutulan kayıtlardır. Buna rağmen kristalografi ile alakalı ilk önemli araştırma Johannes Kepler'e aittir. Johannes Kepler, her ne kadar daha çok gök bilimi çalışmaları ile anılan bir isim olsa da kar tanelerinin neden her zaman altı köşeye sahip olduğunu sorgulamış ve bu sorunun cevabına ulaşmak için yaptığı çalışmalarda kristal yapının varlığını tahmin etmiştir. Kepler, 1611 yılında, '*De nive sexangula*' [35] adlı kar taneleri üzerine yaptığı 24 sayfalık çalışmasını, bir arkadaşına yeni yıl tebriği olarak yayınlamıştır.

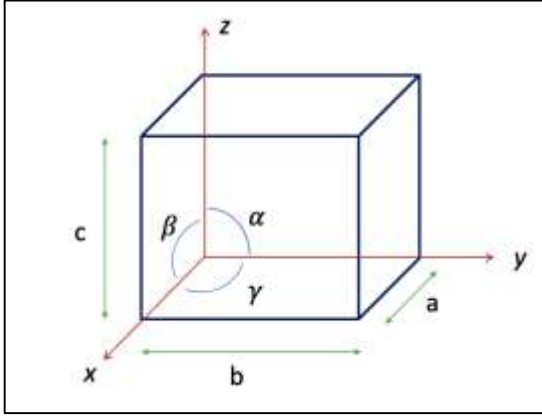
Kristal kelimesi, Yunancada *krystallos* (buz) kelimesinden gelmektedir ve gerçekte bir kar tanesi bir buz kristalidir. Kristal yapı, özdeş atom veya atom gruplarının, uzayda sonsuz sayıda periyodik olarak sıralanmasıyla oluşturulur. Kristal bir malzeme, atomların büyük atomik mesafeler boyunca tekrar eden veya periyodik bir dizide yer aldığı bir malzemedir. Yani, uzun menzilli düzen mevcuttur. Öyle ki katılma üzerine atomlar kendilerini, her bir atomun en yakın komşu atomlara bağlandığı tekrarlayan üç boyutlu bir modelde konumlandıracaktır. Tüm metaller, birçok seramik malzeme ve belirli polimerler, normal katılma koşulları altında kristal yapılar oluşturur. Kristal yapılar tarif edildiğinde, atomların (veya iyonların) iyi tanımlanmış çaplara sahip katı küreler olduğu düşünülür. Bu, en yakın komşu atomları temsil eden kürelerin birbirine temas ettiği atomik sert küre modeli olarak adlandırılır. Kristalleşmeyenler için ise bu uzun menzilli atomik düzen yoktur ve bazı katılardaki atomlar rastgele bir yerleşime sahip olabilirler. Bunlar amorf katılar olarak adlandırılır ve cam amorf katılar için en bilinen örnektir.

Kristal kavramını daha net açıklayabilmek için bazı temel kavramlardan bahsetmek gereklidir. Bunlardan ilki, örgü kavramı olup, uzayda her noktası aynı çevreye sahip noktalar dizisidir.

- Bir boyutlu örgü örneği: $\vec{r} = x\vec{a}$
- İki boyutlu örgü örneği: $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b}$
- Üç boyutlu örgü örneği: $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$

Burada x , y ve z tam sayılardır. $\vec{a}$, $\vec{b}$ ve $\vec{c}$ ise örgü öteleme vektörleri olup birim hücreyi tanımlar. Örgü vektörleri aynı zamanda kristalin birim hücrelerini de tanımlar. Kristal katılardaki atomik düzen, küçük atom gruplarının tekrarlayan bir model oluşturduğunu gösterir. Bu nedenle, kristal yapıları tarif ederken, yapıyı birim hücreler adı verilen küçük tekrar eden yapılara bölmek genellikle uygundur. Çoğu kristal yapı için birim hücreler, paralelyüzlü veya üç set paralel yüze sahip prizmalardır. Kristal yapının simetrisini temsil etmesi için bir birim hücre seçilir, burada kristaldeki tüm atom konumları, birim hücre integral mesafelerinin her bir kenarı boyunca ötelenmesiyle üretilebilir. Böylece birim hücre, kristal yapının temel yapısal birimi veya yapı taşıdır ve geometrisi ve içindeki atom konumları sayesinde kristal yapıyı tanımlar. Kolaylık genellikle paralel yüzlü köşelerin sert küre atomlarının merkezleriyle çakışmasını gerektirir. Ayrıca, belirli bir kristal yapı için birden fazla birim hücre seçilebilir; ancak, genellikle en yüksek geometrik simetriye sahip birim hücre kullanılır. Dahası, bir birim hücre ile tüm uzayı hiç boşluk kalmayacak şekilde doldurmak mümkündür.

Şekil 1’de kenar uzunlukları a , b , c ve kenarları arasındaki açılar α, β, γ olan bir birim hücre örneği gösterilmiştir. Bu birim hücrede a , b , c uzunlukları örgü sabitleri ve α, β, γ açıları da örgü açıları olarak tanımlanır.



Şekil 2.1. Eksen uzunluklarını (a , b ve c) ve eksenler arası açıları (α , β ve γ) gösteren, x , y ve z koordinat eksenlerine sahip bir birim hücre

Pek çok farklı olası kristal yapı olduğundan, bazen bunları birim hücre konfigürasyonlarına ve atomik düzenlemelere göre gruplara ayırmak uygundur. Böyle bir şema, birim hücre geometrisine, yani hücredeki atomik konumlara bakılmaksızın paralelyüzlü uygun birim hücrenin şekline bağlıdır. Bu çerçevede, başlangıç noktası birim hücre köşelerinden birinde olacak şekilde bir x - y - z koordinat sistemi kurulur; x , y ve z eksenlerinin her biri, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, bu köşeden uzanan üç paralelyüzlü kenardan biriyle çakışır. Birim hücre geometrisi tamamen altı parametre cinsinden tanımlanır: üç kenar uzunluğu a , b ve c ve üç eksenler arası açı α , β ve γ . Bunlar Şekil 1'e gösterilmiştir ve bir kristal yapının örgü parametreleri olarak adlandırılır. Bu temelde a , b ve c ile α , β ve γ 'nın yedi farklı olası kombinasyonu vardır ve bunların her biri ayrı bir kristal sistemi temsil eder. Bu yedi kristal sistem kübik, tetragonal, hegzagonal, ortorombik, rombohedral, monoklinik ve triklinik. Örgü parametre ilişkileri Çizelge 1.1'de verilmiştir. $a = b = c$ ve $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olan kübik sistem en yüksek simetri derecesine sahiptir. $a \neq b \neq c$ ve $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ olduğundan en düşük simetri triklinik sisteme aittir.

Çizelge 1.1. Yedi kristal sistem için örgü parametre ilişkileri

Kristal sistem	Eksenel ilişki	Eksenler arası açılar
Kübik	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hegzagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

2.2. Enerji

1760'larda buhar makinesinin icadıyla başlayan Sanayi Çağı'ndan bu yana, insanoğlu enerji ve kalkınma için fosil kaynakları kullanmaktadır. Küresel enerjinin yaklaşık % 90'ını oluşturan fosil yakıtlar, ulaşım ve sanayi sektörlerini beslemekte, karbondioksit dahil olmak üzere yüksek sera gazı emisyonuna yol açmakta ve değerli kimyasalların üretimi için kullanılabilir karbon bazlı kaynakların önemli ölçüde tükenmesine neden olmaktadır [36,37]. 2013 yılında dünya çapında enerji tüketimi 17 TW idi ve 2050 yılına kadar en az iki katına çıkması beklenmektedir [38]. Fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı azaltmak için yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi acil bir görevdir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, mevcut ve gelecekteki insan enerji talebini karşılayabilecek en büyük kullanılabilir kaynaktır; çünkü dünyaya ulaşan güneş enerjisinin yaklaşık %0,015'inin insan toplumunu desteklemek için yeterli olduğu tahmin edilmektedir [39]. Bu nedenle, güneş enerjisinin fotovoltaiik hücreler aracılığıyla doğrudan elektriğe dönüştürülmesinin oldukça popüler olduğu daha fazla enerji temini için güneş kaynağının toplanması ve dönüştürülmesi oldukça arzu edilir bir durumdur [40,41]. Ancak elektriğin depolanması ve uzun mesafelere dağıtılması zordur ya da hemen kullanılması gerekir [42].

Fosil yakıtlara kıyasla nispeten temiz ve sürdürülebilir olan rüzgar, jeotermal, hidroelektrik gibi çeşitli alternatif enerji kaynakları da vardır; ancak her birinin bu süreçleri zorlaştıran bazı sınırlamaları vardır. Örneğin; rüzgar türbinleri tarafından üretilen elektrik depolanamaz. Jeotermal enerji, ömrü sınırlı olan ve daha sonra işletilmesi maliyetli olan sürekli bir kaynaktır [43]. Hidroelektrik enerji, yüksek maliyet ve olası olumsuz çevresel etkiler nedeniyle bazı sınırlamalara maruz kalmaktadır.

Sınırsız, yenilenebilir ve ücretsiz olan güneş enerjisi, türbinlere ve bakıma ihtiyaç duymadan elektrik veya ısı üretme kapasitesine sahiptir. Dünya yüzeyindeki yarım saatlik güneş ışıınımı ile bir yıllık enerji kullanımı sağlanabilmektedir [22]. Bununla birlikte, güneş ışığı, coğrafi konuma, güne, zamana ve mevsime bağlı olması nedeniyle güneş ışıınımı miktarını sınırlayan kesintili bir enerji kaynağıdır. Ayrıca güneş enerjisinin bir diğer dezavantajı da Dünya yüzeyinin birimi başına düşük yoğunluğudur [44]. Bu nedenle, küresel enerji talebini karşılamak için depolanabilir, temiz, sürekli ve yenilenebilir bir enerji kaynağının geliştirilmesi gerekmektedir.

Bol miktarda bulunan bir element olarak hidrojen, doğadaki birçok maddede (örneğin tatlı su ve deniz suyu, biyokütle, hidrojen sülfür ve fosil yakıtlar) bulunabilir. Yüksek enerji verimine sahiptir. Çevre dostudur. Dahası, yüksek depolama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle fosil yakıtlar için ideal bir alternatif enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Hidrojen geleceğin ideal temiz yakıtıdır.

2.3. Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen üretim yöntemlerinin bir kısmı aşağıda listelenmiştir ve alt bölümlerde bu başlıklarla alakalı kısa açıklamalar verilmiştir.

- Elektroliz
- Termoliz
- Termokimyasal süreçler
- Fotoelektrokimyasal hücreler
- Karanlık fermantasyon
- Yüksek sıcaklık elektrolizi
- Fotoelektroliz
- Fotokataliz

2.3.1. Elektroliz

Elektroliz, iyon içeren bir sıvı veya çözeltiden elektrik akımı geçirilerek üretilen kimyasal ayrıştırma işlemidir. Güneş, jeotermal, biyokütle, rüzgar, okyanus veya diğer yenilenebilir enerji kaynakları gibi temiz enerji kaynakları elektroliz için kullanılabilir. Nükleer enerji tesislerinde üretilen elektrik, hidrojen üretimi için elektroliz reaksiyonlarını yürütmek üzere kullanılabilir. Güneş elektrolizinde, elektroliz için gerekli elektriği üretmek için fotovoltaiik (PV) tabanlı veya konsantre güneş enerjisi tabanlı sistemler kullanılır.

Suyun elektroliz reaksiyonu genellikle şu şekilde yazılır:



2.3.2. Termoliz

Termoliz için suyun tek adımlı termal ayrıştırılması tanımı yapılabilir. Su termolizi için reaksiyon şu şekilde yazılabilir:



Makul bir ayrışma derecesi elde etmek için, reaksiyon 2500 K'nin üzerinde sıcaklıklar sağlayabilecek bir ısı kaynağı gerektirir. Yüksek sıcaklıktaki buhar, termoliz için gerekli yüksek sıcaklık seviyelerine ulaşmak için konsantre güneş ısısı kullanılarak üretilebilir.

2.3.3. Termokimyasal süreçler

Termokimyasal süreçler ısı ile sürdürülür ve hidrojen üretmek için bu tür süreçlerin kullanılması termokimyasal hidrojen üretimi olarak adlandırılır. Termokimyasal döngülerin en önemli avantajlarından biri, hidrojen üretmek için kimyasal reaksiyonların herhangi bir adımını yönlendirmek veya desteklemek için katalizörlere ihtiyaç duymamasıdır. Termokimyasal döngülerde kullanılan, hidrojen üretmek için ana malzeme kaynağı olan su dışındaki tüm kimyasallar geri dönüştürülebilir. 600-1200 K'lik bir sıcaklık gereksinimi aralığından bahsedilebilir ve bir diğer avantajı ise sıfır veya düşük elektrik enerjisi gereksinimidir.

2.3.4. Fotoelektrokimyasal hücreler

Bir fotoelektrokimyasal hücre (PEC) esasen bir veya iki fotoelektrot (yani fotoanot ve fotokatot) içerir ve bir PEC'de en az bir yarıiletken elektrot bulunmaktadır. Fotonik enerji, bir PEC'deki fotoelektrot ya da fotoelektrotlar tarafından soğurulur.

Fotovoltaik (PV) hücreleri ve PEC yarıiletken elektrotları benzer çalışma mekanizmalarına sahiptir. Her iki sistemde de elektron-deşik çiftleri, fotoaktif yüzeyin bant aralığından daha yüksek enerjilere sahip fotonlar tarafından üretilir. Bu elektron-deşik çiftleri suyu indirgemek ya da oksitlemek için kullanılır. Bir PEC, su elektrolizi ve fotokatalizi tek bir unsurda birleştirdiği için fotokataliz ve PV elektrolizine kıyasla güneş spektrumunu daha

verimli kullanabilir. PEC'ler ek güç kaynaklarına ihtiyaç duymadıkları için daha kompaktlardır ve bu da bu sistemlerin en büyük avantajlarından biridir.

2.3.5. Karanlık fermantasyon

Biyokimyasal enerji, organik maddelerde bulunur ve canlılar tarafından ışığın varlığında ya da yokluğunda hidrojen elde etmek için kullanılabilir. Karanlık fermantasyon, organik maddede depolanan biyokimyasal enerjinin ışık yokluğunda diğer enerji formlarına dönüştürülmesidir ve bu durum, ışık kaynağının azaldığı zamanlarda meydana gelebilir. Karanlık fermantasyonla hidrojen üretiminin, organik atıklardan hidrojen üretme ve dolayısıyla potansiyel kirlilik tehlikesi olan biyolojik atıkları kontrol etme ve stabilize etme yeteneği gibi başka avantajları da vardır. Örneğin, karanlık fermantasyon atık sudan hidrojen üretmek için atık su arıtma sistemlerine entegre edilebilir. Organik atıklardan hidrojen üretmek, hidrojen üretim maliyetlerini düşürme potansiyeline sahiptir çünkü organik atıklar (atık su dahil) ucuzdur ve kolaylıkla temin edilebilir.

2.3.6. Yüksek sıcaklık elektrolizi

Yüksek sıcaklık elektrolizi, buharın 700°C ile 1000°C arasındaki sıcaklıklarda hidrojen ve oksijene ayrıştırıldığı bir elektroliz yöntemidir. Bu yöntem genellikle geleneksel oda sıcaklığındaki elektrolizden daha verimli olarak kabul edilir ve verimlilik artan sıcaklıkla birlikte artar. Yüksek sıcaklık elektrolizinde su, termal enerji kullanılarak buhara dönüştürülür. Sistem bileşenleri ya doğrudan buhar kaynağı ile ya da dolaylı olarak ısı transferi ile ısıtılır. Dolayısıyla, bu tür elektrolizin elektrik enerjisi ihtiyacı geleneksel elektroliz yöntemlerine göre daha düşüktür. Bu yöntemin bir diğer avantajı, harici ısı kaynağı olarak temiz bir ısı kaynağı (yani güneş, jeotermal gibi) kullanıldığında sıfır sera gazı emisyonu elde etme olasılığıdır. Bununla birlikte, yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle, sistem bileşenlerinin verimli bir hidrojen üretimi için özel gereksinimleri karşılaması gerekir.

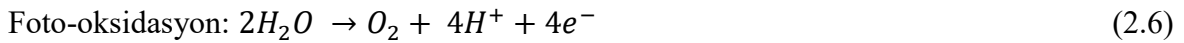
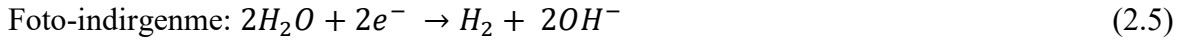
2.3.7. Fotoelektroliz

Fotoelektroliz sürecinde, heterojen fotokatalizörler elektrotlardan birine veya her ikisine birden uygulanır. Güneş ışınlarına maruz kalmanın yanı sıra, bir elektroliz hücresinin

fotoelektroliz yapabilmesi için elektrik enerjisiyle desteklenmesi gerekir. Bu nedenle fotoelektrolizde hem fotonik hem de elektrik enerjileri kimyasal enerjiye ve dolayısıyla hidrojene dönüştürülür.

2.3.8. Fotokataliz

Fotokatalizde, fotonik enerji (güneş ışınımının yüksek enerjili spektrumundan, yani UV ve görünür spektrumun üst kısmından gelir) kimyasal enerjiye (hidrojen) dönüştürülür. Fotonik enerji radyasyonun frekansı ile orantılıdır ve $h\nu$ ile verilir. Burada h Planck sabiti ve ν frekansıdır. Bir foton fotokatalizöre çarptığında, bir elektron-deşik çifti üretilir ve ortaya çıkan elektrik yükü suyu ayırtmak için kullanılır. Bir fotokatalizörün suyu ayırtması ve hidrojen üretmesi için uygun bir bant aralığına ve oksidasyon/indirgenme reaksiyonları için uygun şekilde yerleştirilmiş iletim bantlarına ve valans bantlarına sahip olması gerekir. Ayrıca, uygun bir fotokatalizör seçerken elektron-deşik çiftlerinin hızlı bir şekilde üretilmesi ve ayrılması esastır. Foto-indirgenme ve foto-oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir:



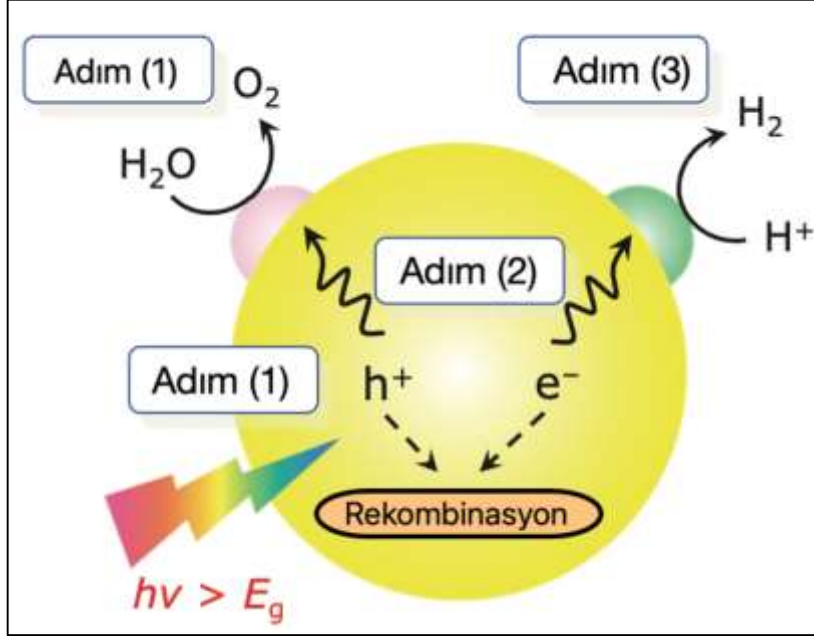
2.4. Fotokatalitik Suyun Ayırıştırılması

Fotokatalitik suyun ayırıştırılması, elimizdeki en bol kaynaklardan ikisini, temiz, yenilenebilir ve doğal enerji kaynaklarını kullandığı için literatürde büyük ilgi görmektedir. Fotokatalitik suyun hidrojen ve oksijene ayırıştırılmasının olası faydaları, ekonomik ve çevresel avantajlar olarak sıralanabilir çünkü süreç güneş enerjisini kullanır ve sera gazı emisyonu olmadan temiz bir şekilde hidrojen üretir.

Şekil 2.2, genel fotokatalitik suyun ayırıştırılması sürecini şematik olarak göstermektedir.

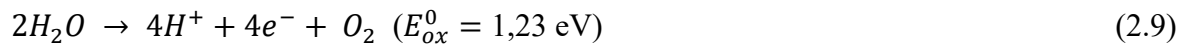
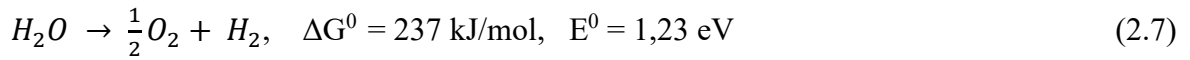
- Fotokatalitik suyun ayırıştırılmasında, reaksiyon ilk olarak yeterli potansiyele sahip çok sayıda elektron-deşik çifti oluşturan foton soğurulması ile başlatılır (adım 1).

- Bu yük taşıyıcıları daha sonra katalizörlerin yüzeyine göç eder ve yüzey aktif bölgeleri ile reaksiyona girer (adım 2).
- Son olarak, fotojenere elektronlar hidrojen oluşturmak için suyu indirger ve deşikler oksijen vermek için su moleküllerini oksitler (adım 3).



Şekil 2.2. Yarıiletken bir parçacık üzerinde fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecinin şematik gösterimi [45]

Termal dinamikler göz önüne alındığında, suyun H_2 ve O_2 'ye ayrıştırılması yokuş yukarı (uphill) bir reaksiyondur. Eş. 2.7'de gösterildiği gibi 237 kJ/mol standart Gibbs serbest enerji değişimine ΔG^0 ihtiyaç duyar.

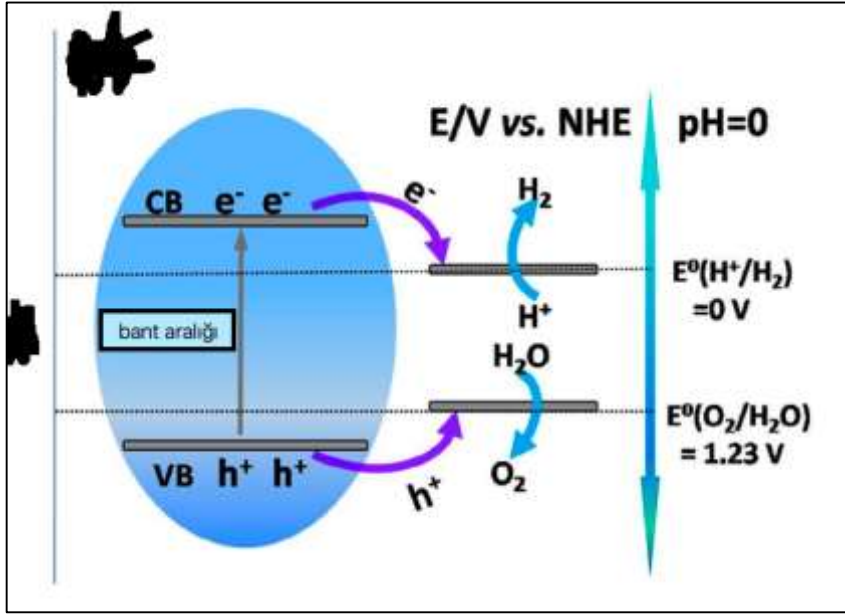


$$\text{Bant aralığı } (E_g, \text{ eV}) = 1240/\lambda \text{ (nm)} \quad (2.10)$$

Fotokataliz ile termodinamik olarak kendiliğinden olmayan böyle bir süreci başarmak için, 1,23 eV'lik enerji bariyerini aşabilecek foton enerjisi fotokatalizörler tarafından reaksiyona girmeli ve daha sonra ürünlerde kimyasal enerjiye dönüştürülmelidir.

Genel olarak, bir fotokatalizörün suyu ayrıştırıp hidrojen üretebilmesi için uygun bir bant aralığına sahip olması (minimum 1,23 eV ve ayrıca görünür ışığı kullanabilmesi için bant aralığının < 3 eV olması beklenmektedir) ve redoks (indirgeme ve yükseltgenme) reaksiyonlarını yürütmek için uygun şekilde yerleştirilmiş iletim bandı ve valans bandı potansiyellerine sahip olması gerekmektedir [22]. Fotokatalitik hidrojen üretiminde, suyu ayrıştırmak üzere elektron deşik çiftleri oluşturmak için fotokatalizörün bant aralığından daha büyük enerjilere sahip olan fotonlara kritik derecede ihtiyaç duyulur. Fotokatalizörün bant aralığından daha az enerjiye sahip fotonlar bu elektron deşik çiftlerini üretemez ve dolayısıyla fotokatalitik hidrojen üretiminde kullanışlı olamazlar. Yani, 1,23 eV'den küçük bant aralığına sahip malzemeler, fotokatalitik suyun ayrıştırılması için kullanışlı değildir. Ayrıca, 1,23 eV yaklaşık 1100 nm ışığa karşılık gelir [46]. Buna göre, görünür ışığın tüm spektral aralığını ($400 < \lambda < 800$ nm) kullanmak esasen mümkündür.

Redoks reaksiyonlarını başlatmak için, valans bandının en yüksek seviyesi (VBM) su oksidasyon seviyesinden daha pozitif (E_{O_2/H_2O} , 1,23 V NHE'ye karşı) olmalı ve iletim bandının en düşük seviyesi (CBM) ise hidrojen oluşum potansiyelinden daha negatif (E_{H_2/H_2O} , 0 V NHE'ye karşı) olmalıdır. Eğer CBM, hidrojen indirgeme potansiyelinden daha negatifse, iletim bandındaki elektronlar hidrojen gazı üretmek için suyu indirger. Eğer VBM, suyun oksidasyon potansiyelinden daha pozitifse, valans bandındaki deşikler suyu oksijen gazı oluşturmak üzere oksitler. Şekil 2.3 yarıiletken bir fotokatalizörün suyun ayrıştırılması sürecinin, bant konumu gerekliliklerini de içeren şematik bir gösterimini sunar.



Şekil 2.3. Yarıiletken bir fotokatalizörün fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecinin bant konumları ile birlikte şematik gösterimi [47]

Suyun ayrıştırılması gerekliliklerinden dolayı, fotokatalitik aktiviteyi araştırmak için iletim bandı ve valans bandı konumları sırasıyla Eş. 2.11 ve Eş. 2.12 ile belirlenebilir [48].

$$E_{CB} = \chi - E_e - \frac{1}{2} E_g \quad (2.11)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2.12)$$

Burada, E_{CB} ve E_{VB} bant seviyeleri olup sırasıyla iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumudur. E_g yarıiletkenin bant aralığıdır ve E_e ise hidrojen ölçeğinde serbest elektronların enerjisi olup 4,5 eV'dir. χ yarıiletkenin mutlak elektronegatifliği olup bileşen atomların mutlak elektronegatifliğinin geometrik ortalamasıdır ve Eş. 2.13 ile elde edilebilir [49,50].

$$\chi(A_a B_b C_c) = [\chi(A)^a \chi(B)^b \chi(C)^c]^{1/(a+b+c)} \quad (2.13)$$

Bant aralıkları ve suyun ayrıştırılması gereklilikleri nedeniyle, çoğu katalizör güneş spektrumunun sadece yüksek enerjili kısımlarındaki fotonları kullanabilir (sadece UV ve bazı durumlarda görünür spektrumun üst kısmı).

Literatürdeki mevcut fotokatalizörlerin çoğu, Dünya atmosferine gelen toplam güneş ışınımının sadece yaklaşık % 4'ünü kullanabilmektedir [51]. Güneş spektrumundan daha verimli bir şekilde yararlanmak için, görünür ışık kısmında depolanan enerjiyi kullanabilmek çok önemlidir. Bu nedenle, fotokatalitik suyun ayrıştırılması araştırmalarının en büyük zorluklarından biri, güneş spektrumunun hem görünür hem de UV kısımlarından yararlanabilen ucuz, aktif, bol, verimli ve kararlı fotokatalizörlerin keşfine odaklanmaktadır [52]. Geçtiğimiz birkaç on yıl boyunca, güneş enerjisinin hem UV hem de görünür ışık spektrumlarını kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayırabilen yeni fotokatalizörlerin geliştirilmesi ve sentezi üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır [53]. Doğrudan fotokatalitik suyun ayrıştırılması yoluyla büyük ölçekli, temiz, nispeten düşük maliyetli ve verimli hidrojen üretimi elde edilebilir [54].

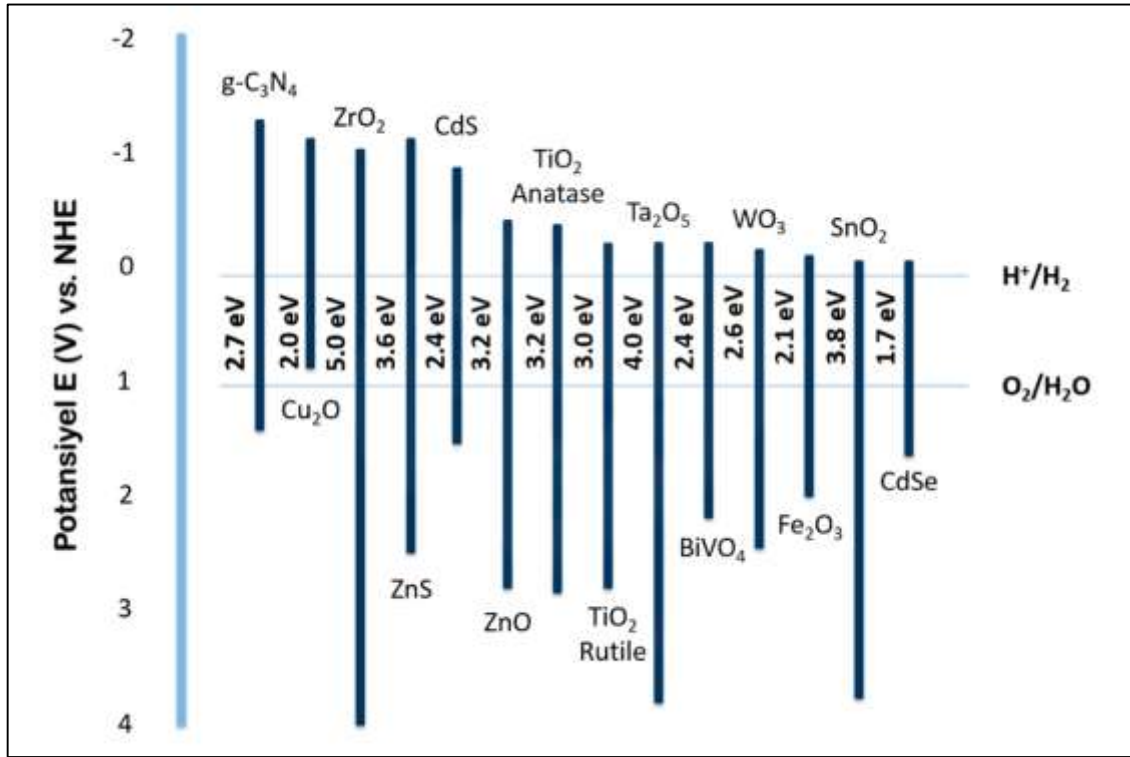
Fotokatalitik suyun ayrıştırılmasının tarihi, O_2 oluşumunu ölçen aydınlatma altında TiO_2 üzerinde çeşitli deneylerin yapıldığı Boddy'nin 1968'deki çalışmalarına [55] kadar uzanmaktadır. Daha sonra, 1972 yılında Fujishima ve Honda'nın ultraviyole (UV) ışınlama altında n-tipi TiO_2 elektrotlar üzerinde fotoelektrokimyasal suyun ayrıştırılması yoluyla H_2 evriminin öncü çalışmasından esinlenerek [7], muazzam araştırma çabaları solar hidrojen üretimine ayrılmıştır. Özellikle Bard bu konsepti, ışık ışınlaması için fotokatalizör olarak suda asılı yarıiletken parçacıkları/tozları doğrudan kullanan bir fotokatalitik su ayrıştırma sisteminin tasarımına uygulamıştır [56]. Fotokatalitik suyun ayrıştırılması, H_2 üretiminin ucuz ve büyük ölçekli uygulamalarını gerçekleştirme potansiyeline sahip en basit su ayrıştırma sistemidir. Bununla birlikte, fotokatalitik suyun ayrıştırılmasının mevcut bildirilen güneşten kimyasala dönüşüm verimliliği, pratik uygulamalar için uygun olamayacak kadar düşüktür [57,58]. Son teknoloji fotoelektrokimyasal sistemler, güneş enerjisinden hidrojene dönüşüm (STH) verimliliğini % 2 – 3 olarak bildirmektedir. Fotokatalitik sistemler için STH verimliliği, daha düşük ışık toplama kapasitesi nedeniyle % 0,1 kadar düşüktür [59]. Bu zorluğun üstesinden gelmek için, araştırmacılar daha aktif fotokatalizörler ve sistemler tasarlamak için yoğun çaba sarf etmektedir.

Geçmiş çalışmalarda, UV ışığı altında test edilen çok sayıda fotokatalizör olmuştur. Bu malzemelerin bazıları yüksek kuantum verimliliğine sahip olmasına rağmen bu fotokatalizörler suyun ayrıştırılması sürecinde genellikle verimsizdir.

Verimli bir süreçte ihtiyaç duyulan faktörler özetle şu maddeleri içerir:

- Mümkmn olan maksimum güneş spektrumu kullanımını desteklemek için uygun bir bant aralığı
- Genel (overall) suyun ayrıştırılması işleminin oksitlenme ve indirgenme reaksiyonlarını yürütmek için uygun iletim bandı ve valans bandı yerleşimi
- Redoks ortamında kararlılık
- Düşük üretim ve işletme maliyeti
- Geri dönüştürülebilirlik
- Bolluk
- Korozyon direnci
- Büyük ölçekli üretime uygunluk

Metal oksitler, sülfürler, nitrürler ve d^0 ve d^{10} metal katyonlu fosfatlar suyun ayrıştırılması katalizörleri olarak kullanılmıştır. Grup I ve grup II metalleri ile perovskit malzemelerden bazı lantanitler de fotokimyasal suyun ayrıştırılmasını katalize etmek için kullanılabilir. Farklı yarıiletken türlerinin bant yapıları, suyun ayrıştırılması redoks potansiyellerine göre Şekil 2.4'te özetlenmiştir. Güneş enerjisi verimliliğini artırmak için, fotokatalizörlerin Ni^{+2} , Cr^{+3} ve V^{+5} gibi bazı geçiş metal katyonları ile katkılanarak modifiye edilmesi, görünür ışık tepkisini artırmaya yardımcı olabilir. Suyun ayrıştırılmasının geriye doğru reaksiyonunu azaltan enerjiyi yasaklamak ve hidrojen üretim verimini arttırmak için RuO_2 , NiO Au ve Pt gibi uygun ko-katalizörler kullanılabilir. Bunlardan bölümün devamında daha detaylı bahsedilmiştir.



Şekil 2.4. Çeşitli yarıiletkenlerin bant yapılarının suyun ayrıştırılması redoks potansiyellerine göre gösterimi [60]

Kudo ve arkadaşları ilk olarak bizmut vanadat BiVO₄'ün suyu oksitlemek için bir fotokatalizör olarak kullanılabileceğini gösterdiklerinden beri, BiVO₄ zararlı organik kirleticileri parçalamak ve oksijen oluşum reaksiyonu için en potansiyel fotoanot malzemelerinden biri haline gelmiştir [61,62]. BiVO₄'ün üç yaygın fazı vardır: tetragonal dreyerit, ortorombik pucherit ve monoklinik klinobisvanit. Bunların arasında monoklinik BiVO₄ termodinamik olarak kararlıdır ve mükemmel fotokatalitik aktivite sergiler [63]. Deneysel araştırmaların yanı sıra DFT hesaplamaları, bulk BiVO₄ için kristal yapıları, elektronik özellikleri ve optik absorpsiyonu araştırmak için uygulanmıştır [64].

d¹⁰ elektronik konfigürasyonuna sahip iyi bilinen yarıiletkenlerden biri olan Ga₂O₃, UV bölgesinde fotokatalitik suyun ayrıştırılması için yüksek bir aktiviteye sahiptir [65]. Ga₂O₃'ün mükemmel performansı, suyun redoks elektrot potansiyeli ile ilgili olarak uygun bant kenarlarına ve büyük dispersiyona sahip karışık sp orbitallerinden oluşan iletim bandına atfedilir.

Sülfür fotokatalizörler, oksitlere kıyasla dar bir bant aralığına ve nispeten negatif potansiyellerde valans bantlara sahip olduklarından, görünür ışık elde eden fotokatalizörler olarak iyi adaylardır. Bununla birlikte, metal sülfür fotokatalizörleri görünür ışık altında su oksidasyon reaksiyonunda kararlı değildir çünkü S^{-2} anyonları oksidasyona sudan daha duyarlıdır. Dolayısıyla fotokatalizörün fotodegradasyonuna (foto-bozunmaya) neden olur. Bu nedenle, sülfür fotokatalizörleri, fotodegradasyonu en aza indirmek için uygun stratejiler tasarlanmadığı sürece su ayrıştırma için uygun değildir [66].

Mevcut sülfür yarıiletkenleri arasında nano boyuttaki CdS ilginç bir fotokatalizör malzemedir, çünkü dar bir bant aralığına (2,4 eV) ve H^{+} 'yı etkili bir şekilde azaltmak için uygun bir iletim bandı potansiyeline sahiptir [67]. Pt ko-katalizör yüklü CdS, görünür ışık altında ışık absorpsiyonu ve hidrojen üretiminde çok yüksek bir verimlilik kaydetmektedir. Bununla birlikte, CdS'nin fotokatalitik özellikleri, görünür ışık ışınlaması altında toksisitesi ve fotokorozyonunun bir sonucu olarak sınırlı olmasına rağmen CdS'nin fotokatalitik özelliklerini geliştirmek için hala önemli çabalar sarf edilmektedir. CdS'nin fotoaktivitesindeki değişiklikler, CdS'nin farklı enerji seviyelerine sahip diğer yarıiletkenlerle birleştirilmesiyle de elde edilebilir: ZnO [68] ya da TiO_2 [69].

ZnS, fotokimyasal su ayrıştırması için araştırılan bir başka sülfür yarıiletkenidir. ZnS, ışığın soğurulmasını UV bölgesiyle sınırlayan büyük bant aralığı (3,66 eV) nedeniyle görünür ışık altında suyu ayrıştırıramaz. Literatürde, ZnS tabanlı fotokatalizörlerin görünür ışık hassasiyetini geliştirmek için çalışmalar yürütülmüştür. ZnS'de görünür ışık tepkisini indüklemeye stratejilerinden biri, ZnS'nin metal iyonları ile kimyasal katkılanmasıydı: Cu^{+2} [70], Ni^{+2} [71], Pb^{+2} [72]. Katkılı ZnS malzemeleri, M^{+n} ($M = Cu, Ni, Pb$) seviyelerinden ZnS'nin iletim bandına geçişlerin bir sonucu olarak görünür ışığı soğurma yeteneğine sahiptir.

Etkili fotokatalizörler genellikle ana katyon bileşenleri ve iletim bantlarının tabanını oluşturmak için boş d veya sp orbitalleri içerir. Ana katyon bileşenleri ya d^{10} elektronik konfigürasyonuna sahip karakteristik metal katyonları (örneğin; Ga^{+3} , Ge^{+4} , In^{+3} , Sb^{+5} , Sn^{+4}) ya da d^0 elektronik konfigürasyonuna sahip geçiş metali katyonları (örneğin; Mo^{+6} , Nb^{+5} , Ta^{+5} , Ti^{+4} , W^{+6} , Zr^{+4}) olabilir [73].

Literatür taraması, nanomalzemelerin daha iyi fotokatalitik su ayrıştırma ve hidrojen üretim performansına sahip olduğunu göstermektedir [74]. Elbette tüm nanoboyutlu fotokatalizörler maksimum hidrojen üretim oranları sağlamaz, ancak yine de benzer deneysel koşullar altında karşılık gelen mikromalzemelere kıyasla daha yüksek hidrojen üretimine sahiptirler. Deshpande ve Gupta [75] 1 nm ile 5 nm arasındaki çeşitli boyutlardaki CdS kristalleri deneysel olarak incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlar, verilen parçacık boyutu aralığında, yüksek hidrojen üretim oranlarının 2,5 nm CdS parçacıkları kullanılarak elde edilebileceğini göstermektedir. Bir başka örnek olarak, nanoyapılı ZnO, fotokatalitik suyun ayrıştırılması açısından onu özellikle önemli kılan olağanüstü fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir [76]. ZnO, diğer ikili nano boyutlu metal oksitlerle karşılaştırıldığında kararlı ve ucuz olduğundan literatürde umut verici bir fotokatalizör seçeneğidir. Öte yandan, nano boyutlu malzemeler elektronların ve deşiklerin yüzey aktif bölgelerine ulaşması için kısa difüzyon mesafeleri sağlayabilir, böylece rekombinasyon olasılığını sınırlandırır. Bununla birlikte, küçük parçacık boyutuna sahip malzemeler genellikle yüksek yüzey alanına yol açar. Bu da yük taşıyıcıları ile yüzey aktif bölgeleri arasında verimli bir etkileşime katkıda bulunur. Son olarak, göç eden elektronlar ve deşikler yüzey aktif bölgeler ile etkileşime girecek ve hidrojen ve oksijen üretmek için bir dizi redoks reaksiyonundan geçecektir. Bu noktada, içsel aktivite ve yüzey aktif bölgelerin sayısı çok önemli hale gelir. Fotojenere elektronlar ve deşikler iyi bir şekilde ayrılmış ve malzeme yüzeyine ulaşmış olsa bile, uygun aktif bölgeler olmadan reaksiyon gerçekleşemez.

Suyun ayrıştırılması zorluklarından biri elektronların ve deşiklerin rekombinasyonudur [77-79]. Elektron deşik çiftleri üretildikten sonra, bu yük taşıyıcılarının katalizörlerin yüzeyine taşınması ve suyun ayrıştırılmasını katalize etmesi gerekir. Fotojenere elektron deşik çiftleri, redoks reaksiyonlarını katalize etmeden önce kısa bir süre içinde yeniden birleşerek ısı veya foton enerjisi açığa çıkarabilir. Genel olarak, daha az kusur ve küçük parçacık boyutunun elektron ve deşiklerin rekombinasyonunu engelleyebileceğine inanılmaktadır. Yüzey kusurları genellikle elektronlar ve deşikler için adsorpsiyon bölgeleri olarak hizmet edebilir ve redoks reaksiyonundan önce rekombinasyonlarını kolaylaştırabilir, böylece fotokatalitik aktiviteyi azaltır [51]. Yüksek kristallığe sahip ve stokiyometrik malzemeler yüzeyde daha az kusura sahiptir. Bu nedenle, genel suyun ayrıştırılması reaksiyonu için faydalıdır.

2.4.1. Oksijen oluşum reaksiyonu (OER) ve hidrojen oluşum reaksiyonu (HER)

Genel fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecinde, hidrojen oluşum reaksiyonu (Hydrogen Evolution Reaction, HER) ve oksijen oluşum reaksiyonu (Oxygen Evolution Reaction, OER), sırasıyla fotojenere elektronların ve deşiklerin katılımıyla eş zamanlı olarak gerçekleşir. HER, genellikle hidrojen ara ürünlerinin bir yarıiletkenin yüzeyine adsorbe edilmesini ve hidrojen molekülünün rekombinasyon desorpsiyonunu içeren klasik bir iki elektron transfer reaksiyonudur [80]. Geçmiş çalışmalar, HER aktivitesinin yarıiletken bir yüzey üzerinde bir hidrojen atomunu adsorbe etmenin Gibbs serbest enerjisi ile doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır. Yani HER için optimal bir yarıiletken için, hidrojen adsorpsiyonunun Gibbs serbest enerjisi sıfıra yakın olmalıdır ($|\Delta G_H| \approx 0$) [81,82].

Yarıiletken bir yüzeye bağlı bir hidrojen atomunun Gibbs serbest enerjisi Eş. 2.14 ile hesaplanır.

$$\Delta G_H = \Delta E_H + \Delta ZPE - T\Delta S_H \quad (2.14)$$

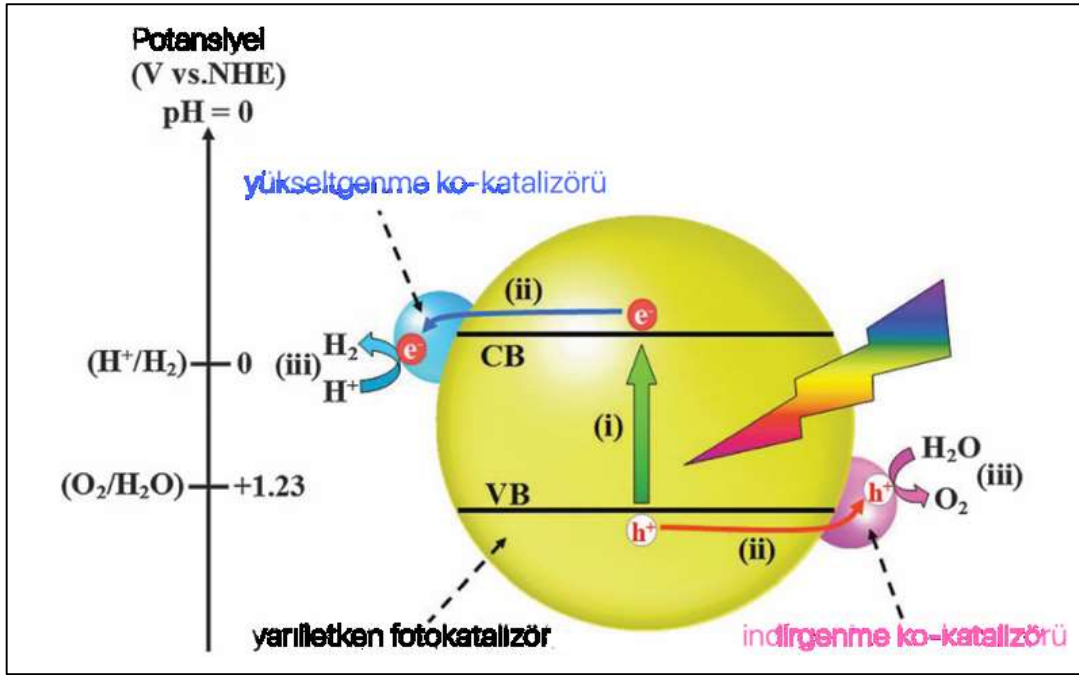
Burada ΔE_H hesaplanan reaksiyon enerjisidir ve ΔZPE sıfır noktası enerjisindeki farktır. ΔS_H standart koşullar altında gaz fazındaki H_2 'nin entropisinin negatif yarısına yaklaşık olarak eşittir.

OER, HER'den daha karmaşık olan dört elektronlu bir transfer sürecidir. Bu nedenle, OER genellikle genel suyun ayrıştırılması reaksiyonunda hız belirleyici adım olarak kabul edilir. OER'nin termodinamik sürecini incelemek için en sık kullanılan yöntem Nørskov ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [83,84].

2.4.2. Ko-katalizörler

Ko-katalizörler genel suyun ayrıştırılması sistemlerinde önemli bileşenlerdir. Ko-katalizörler genellikle HER veya OER'yi teşvik eder ve bu nedenle sırasıyla indirgeme ko-katalizörü veya yükseltgenme ko-katalizörü olarak gösterilirler. Şekil 2.5'te bir yarıiletken fotokatalizör üzerine eklenmiş indirgenme ve yükseltgenme ko-katalizörleri için örnek bir şematik gösterim sunulmuştur. Burada, (i), (ii) ve (iii) ile gösterilen süreç, fotokatalitik suyun ayrıştırılması kısmında anlatılan adımları ifade eder.

Ko-katalizörler, yarıiletkenlerin yüzeyindeki H_2 veya O_2 oluşum reaksiyonları için aktivasyon enerjisini veya aşırı potansiyeli düşürebilir. OER, bir oksijen-oksijen bağı oluşturmak için su moleküllerinden dört protonun çıkarılmasıyla birleşen dört elektronlu bir transfer sürecidir. Bu nedenle, bu yarı reaksiyon fotokatalitik suyun ayrıştırılmasında en zorlu adım olarak kabul edilir. Bu nedenle, düşük OER aşırı potansiyeline sahip ko-katalizörlerin kullanılması, fotokatalitik OER reaksiyonlarının verimliliğini önemli ölçüde artırabilir.



Şekil 2.5. Yükseltgenme ve indirgenme ko-katalizörleri ile yüklü yarıiletken bir fotokatalizör üzerinde fotokatalitik suyun ayrıştırılmasının şematik gösterimi [85]

Kokatalizörler, kokatalizör/yarıiletken arayüzeyinde elektron deşik ayırımına yardımcı olabilir. Şekil 2.5'te gösterildiği gibi, bir fotokatalizörün iletim bandında (CB) fotojenere elektronlar HER ko-katalizörüne aktarılır ve protonları H_2 moleküllerine indirger. Oysa bu fotokatalizörün valans bandında (VB) fotojenere deşikler OER ko-katalizörüne göç eder ve O_2 oluşturmak için H_2O 'yu oksitler. Ko-katalizör ve yarıiletken arasında uygun bir hetero-eklemin oluşturulması, yüklerin ayrılmasını ve yarıiletkenden ko-katalizöre taşınmasını teşvik etmek için anahtar faktördür. İlk olarak, hetero-eklem arayüzeyindeki bağıl enerji seviyesi, yük ayırımı ve taşınmasının yönünü ve verimliliğini belirler.

Ko-katalizörler ikinci olarak, yarıiletken ve katalizör arasında kısa bir mesafeye sahip heteroyapı, gerekli yük transfer mesafesini azaltabilir, toplu rekombinasyonu etkili bir şekilde engelleyebilir ve genel verimliliği artırabilir.

Ko-katalizörler foto-korozyonu baskılayabilir ve yarıiletken fotokatalizörlerin kararlılığını artırır. Örneğin; (oksi)-sülfürler [86-87] ve (oksi)-nitürler [88-89] gibi görünür ışığa duyarlı birçok yarıiletken, fotojeneredeşikler tarafından oksidasyona karşı hassastır ve bu da kendiliğinden ayrışmalarına neden olur. Bu yarıiletkenlere ko-katalizörlerin yüklenmesi, OER için fotojeneredeşikleri çıkararak ayrışmalarını engelleyebilir ve böylece yarıiletkenlerin sağlamlığını artırabilir.

2.5. Chevrel Fazlar

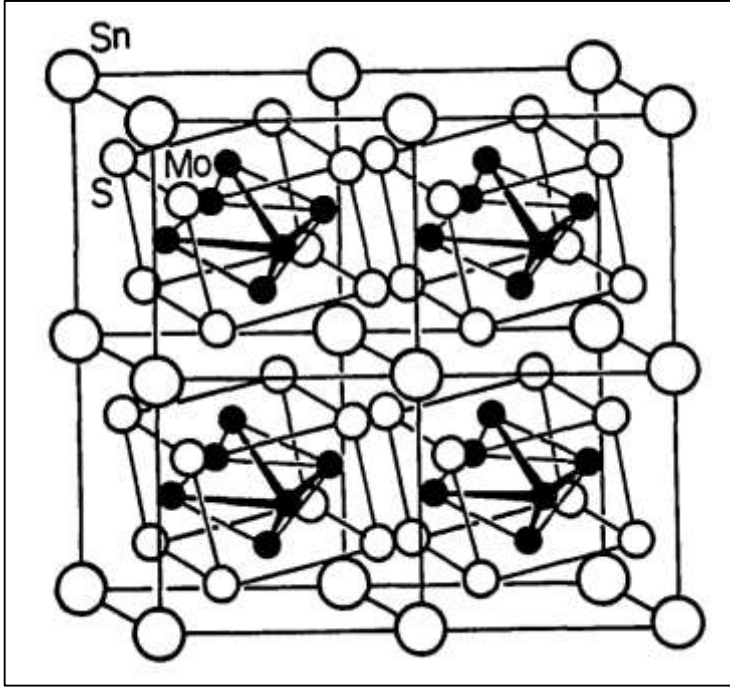
Chevrel fazlar, Chevrel ve Sergent [26] tarafından keşfedilmelerinden ve Matthias ve arkadaşları tarafından 1970'lerin başında süper iletkenlik özelliklerinin [90] rapor edilmesinden bu yana, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bu bileşiklerin kapsamlı bir şekilde incelenmesini sağlayan bir malzeme ailesini oluşturmaktadır.

Genel formül $M_xMo_6Ch_8$ olup burada M tek değerli, iki değerli veya üç değerli elementler olabilir ve x, esasen iyonik boyutlarına bağlı olarak 0 ila 4 arasında değişir. Ch ise bir kalkojendir ve S, Se ya da Te olabilir. Ana katyon olan molibden kısmen veya tamamen Nb, Ta, Re, W gibi başka bir geçiş metaliyle değiştirilebilir [91].

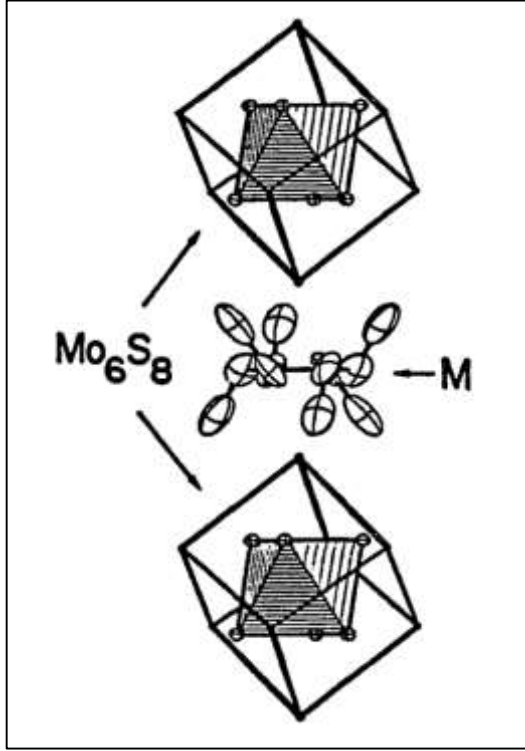
Chevrel fazlar çoğunlukla rombohedral simetride 148 uzay grubunda kristalleşir. M elementine bağlı olarak iki farklı yapıdan bahsedilir. Birinci tip yapılarda M elementi küçük katyonlara, ikinci tip bileşikler ise büyük katyonlara sahiptir. Özellikle küçük katyonlu bileşiklerde genel kimyasal formüldeki x değeri değiştikçe faz geçişleri (rombohedral $R\bar{3}$ ten triklinik $P\bar{1}$ e) vardır [92,93].

Chevrel fazların yapısal temeli Mo_6Ch_8 yapıtaşı veya kümesidir. Bu küme, üçlü eksen boyunca uzanan sıkı paketlenmiş molibden atomlarından oluşan çarpık bir oktahedrondan oluşur ve hafifçe çarpık bir kalkojen küp ile çevrelenmiştir. Bu yapıtaşları, rombohedral veya triklinik geometrilere sahip yapılar oluşturmak için kısa, kovalent molibden-kalkojen bağları ile birbirine bağlanır. Her bir birim bu bağlar aracılığıyla diğer altı birime bağlanır

ve bu da oldukça kararlı bir yapı ortaya çıkarır. Mo_6S_8 birimlerinin bu düzeni, kalkojen atom ağı içinde belirli sayıda boşluk bırakır. Bunlardan en büyüğü yaklaşık küp şeklindedir ve sekiz farklı Mo_6S_8 birimine ait sekiz kalkojen atomu tarafından oluşturulmuştur. Bu boşluk rombohedral birim hücrenin başlangıcında yer alır. Yapı içinde daha küçük, daha düzensiz şekilli boşluklar da bulunur. Bu boşlukların hepsi birbirine bağlıdır ve rombohedral eksenleri yönünde uzanan "zig-zag" zincirleri şeklinde sonsuz kanallar oluşturur. Büyük katyonlar yalnızca başlangıçtaki büyük boşluğu işgal eder ve stokiyometrik bir bileşik verir ($x \cong 1$). Küçük katyonlar aynı anda küçük boşlukları da işgal eder ve stokiyometrik olmayan bir bileşiğe yol açar ($x \geq 1$). Şekil 2.6 ve Şekil 2.7 sırasıyla büyük ve küçük katyonlu Chevrel fazların temsili yapılarını göstermektedir.



Şekil 2.6. SnMo_6S_8 'in büyük katyonlu Chevrel faz yapısı [94]



Şekil 2.7. Küçük katyonlu Chevrel fazların yapısının gösterimi [95]

Kataliz bağlamında, molibden iyonlarının düşük koordinasyonu [96], ayarlanabilir oksidasyon durumu [97], Mo₆ küme elektronlarının rezervuarı [98], termal kararlılık [99] ve çok bölgeli (Mo ve S) substrat adsorpsiyonu potansiyeli [100] gibi içsel özellikler Chevrel fazların genellikle oldukça aktif malzemeler olduğu anlamına gelir.

3. TEORİK BİLGİ

3.1. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

DFT, deneysel herhangi bir girdiye ihtiyaç duymaksızın malzeme özelliklerini tanımlayabilmek için kullanılan ve deneye çok yakın sonuçlar veren güçlü bir teoridir. Atomların ve atom altı parçacıkların doğası kuantum mekaniğinin temelleri ile detaylı bir şekilde incelenmiştir. Eş. 3.1'de verilen denklem Schrödinger denklemi olup, bir sistemin taban durum dalga fonksiyonunu bulmak için hesaplanmıştır. Schrödinger denkleminin çözümü hidrojen atomu için oldukça kolay olmasına rağmen çok cisimli bir sistem için kolay değildir.

$$H(\vec{r}_1, \vec{R}_1) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de H çok elektronlu sistemin Hamiltonyeni, ψ taban durum dalga fonksiyonu ve E taban durum enerjisidir. Hamiltonyen Eş. 3.2'de verilmiştir. Burada, r_i elektronların konumları, m_e elektronların kütlesi, R_I çekirdeklerin konumları ve M_I çekirdeklerin kütlesidir.

$$H(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.2)$$

Eş. 3.2'de ilk terim elektronların kinetik enerjisine, ikinci terim elektron-çekirdek etkileşim enerjisine, üçüncü terim elektron-elektron etkileşim enerjisine, dördüncü terim çekirdeğin kinetik enerjisine ve son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisine karşılık gelir. Elektron-elektron etkileşim enerjisini hesaplamak zordur. Bu noktada Hamiltonyen'i çözmek için bazı yaklaşımlar yapılabilir.

İlk yaklaşım, Born ve Oppenheimer tarafından, çekirdeklerin ve elektronların hareketlerini ayıran ve çekirdeği elektronlara göre durağan kabul eden Born-Oppenheimer yaklaşımı [101] ile önerilmiştir. Çekirdekler elektronlardan daha ağırdır (~ 2000 kat) ve dolayısıyla çekirdeklerin kinetik enerjisi Eş. 3.2'de ihmal edilebilir. Çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisi, dış bir potansiyel gibi davranan bir sabit olarak alınabilir.

Born-Oppenheimer yaklaşımı ile Hamiltonyen, çekirdeğin elektronlara etkisiyle sistemi sabit bir dış potansiyel olarak tanımlar. Bu dış potansiyel aynı zamanda dış bir elektrik veya manyetik alan da içerebilir. Ayrıca, çekirdek-çekirdek etkileşimi bir sabittir ve dış potansiyele sabit olarak eklenebilir. Dolayısıyla, elektron sayısı ve dış potansiyel biliniyorsa, çok cisim Hamiltonyen çözülebilir.

Elektronları etkileşime girmeyen parçacıklar olarak alarak Hartree bir yaklaşım yaptı ve Schrödinger denklemi tek parçacık durumları için çözülebildi [102]. Elektronlar, Hartree yaklaşımındaki ortalama elektron yoğunluğu ile etkileşime girer ve bu da elektronların kendi kendine etkileşimiyle sonuçlanır. Ardından, Hartree-Fock (HF) yaklaşımı, elektronların fermiyonik doğasını dikkate alır ve çok cisimli bir sistemin dalga fonksiyonu, temel durum enerjisini en aza indiren tek bir Slater determinantı ile bulunabilir [102]. Hartree-Fock yaklaşımı, elektronların değişim özelliğini hesaba katar ve elektronların kendi aralarındaki etkileşimi, elektron değişimiyle iptal edilir. HF yaklaşımı, toplam enerji ve elektron yoğunluklarını oldukça doğru tahmin etmesine rağmen moleküllerin ve katıların bağlanma enerjilerini gerçek değerlerinden daima daha düşük hesaplar. Bunun sebebi korelasyon hatasıdır. HF enerjisi ile tam rölativistik olmayan enerji arasındaki fark korelasyon enerjisidir. HF yaklaşımında, korelasyondan kaynaklanan Van der Waals kuvvetleri ihmal edilir.

Elektronlar hem değiş-tokuş hem de korelasyon özelliklerine sahip olduğundan bu yaklaşımlar çok cisim sistemini tam olarak tanımlama potansiyeline sahip değildir. İki elektron konumlarını değiştirdiğinde, bu elektronlar arasındaki etkileşim enerjisi yani değiş-tokuş (exchange) özelliği değişir. Ayrıca, sistemdeki diğer her elektronun hareketi, korelasyon özelliği olan her elektronu etkiler. DFT'nin devrimi ve keşfi, Hohenberg-Kohn [103] ve Kohn-Sham [104] tarafından yazılan iki makaleyle birlikte geldi.

Çok cisimli bir sistemin yoğunluğu ($n(\vec{r})$) gözlemlenebilir bir değerdir ve Eş. 3.4 kullanılarak çok cisim dalga fonksiyonu için tek parçacık yoğunluk operatörünün beklenen değeriyle bulunabilir. Yoğunluk operatörü Eş. 3.3'te verildiği gibi uzayda $\vec{r}_l$ gibi bir konumda bir parçacığın bulunma olasılığıdır.

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1,N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned}
n(\vec{r}) &= \langle \Psi | n(\vec{r}) | \Psi \rangle = \sum_{i=1,N} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\
&= N \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Eğer dalga fonksiyonu normalize edilirse, yoğunluk operatörünün tüm uzaydaki beklenen değeri toplam elektron sayısını (N) verir.

Yoğunluk 3 serbestlik derecesine sahip olduğundan daha kullanışlıdır. Çok cisim sisteminin dalga fonksiyonları ise 3N serbestlik derecesine sahiptir. 1964'te DFT'nin temelini atan iki önemli teorem Hohenberg ve Kohn'a [103] aittir:

1. Çok cisimli bir sisteme etki eden dış potansiyel, durum yoğunluğu ile belirlenebilir.
2. Elektron yoğunluğu $n(r)$, taban durumunun mümkün olan minimum enerjisini hesaplamayı mümkün kılar.

Kohn ve Sham [104] bu etkileşimli parçacık sistemlerini çözmek için bir yöntem önerdiler. Sistemi etkileşime girmeyen parçacıklar olarak aldılar ve etkileşim terimlerini yoğunluğun değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli olarak eklediler. Elde edilen taban durum yoğunluğu ve taban durum enerjisi, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin doğruluğuna bağlıdır. Eğer değiş-tokuş korelasyon enerjisi açıkça biliniyorsa, bağımsız parçacıklar için kesin taban durum enerjisi Kohn-Sham denklemleriyle belirlenebilir.

3.2. Değiş- Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli DFT'de önemli bir yere sahiptir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} çok karmaşık olmasına rağmen onu tanımlamak için yaklaşımlar uygulanmıştır.

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için bir yaklaşım, değiş-tokuş korelasyon enerjisini Eş. 3.5'te verildiği gibi, aynı değiş-tokuş korelasyon enerji yoğunluğuna ($\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$) sahip tüm uzayda basit bir integral olarak açıklayan Yerel Yoğunluk Yaklaşımıdır (LDA) [105].

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3 r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) \tag{3.5}$$

ϵ_{xc} ifadesi, düzgün bir n yoğunluğuna sahip olan elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade eder. LDA, yoğunluğu sabit olarak alır ancak bazı durumlarda bu yaklaşım geçerli değildir ve yoğunluk değişiminin dahil edilmesi gerekir. Dolayısıyla, değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için başka bir yaklaşım, yoğunluk gradyanına ($f(n(\vec{r}))$, $\nabla(n(\vec{r}))$) bağlı olan Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) olup [105] Eş. 3.6'da verildiği gibi tanımlanabilir.

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3 r f(n(\vec{r})), \nabla(n(\vec{r})) \quad (3.6)$$

Perdew-Wang (PW91) [106], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [107], katılar için revize PBE (PBEsol) [108] gibi farklı GGA yöntemleri vardır. Bu tez kapsamında değiş-tokuş korelasyon hesaplamalarında Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneline sahip GGA kullanılmıştır.

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) yöntemleri gibi geleneksel DFT yaklaşımları, d orbitallerinde lokalize olmuş açık kabuk elektronlarına sahip yarıiletkenleri karakterize etmek için uygun değildir, bu da büyük ölçüde yaklaşık değiş-tokuş fonksiyonelindeki kendi kendine etkileşim hatasından kaynaklanmaktadır. Hatanın çoğunu iyileştirmek için genellikle iki pragmatik yaklaşım benimsenir.

LDA ve GGA, değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için en çok kullanılan yaklaşımlardır. Diğer bir yaklaşım ise DFT+U (Hubbard-U) yöntemidir ve hesaplama prosedürünün basit olması, hesaplanan sonuçların güvenilir olması ve pratik olarak ekonomik olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. DFT+U yöntemi, Anisimov ve arkadaşları [109-110] tarafından geçiş metali ve nadir toprak bileşiklerindeki elektron korelasyonlarını ele almak için geliştirilmiştir. LDA ve GGA'nın XC terimine, yerinde (on-site) Coulomb itme enerjisi U olarak bilinen yörüngeye bağlı bir terim eklemiştir. Artık LDA+U veya GGA+U olarak adlandırılmakta ve Eş. 3.7'deki gibi ifade edilmektedir [111].

$$E_{LDA+U}[n(r)] = E_{LDA}[n(r)] + E_U[n(r)] - E_{dc} \quad (3.7)$$

Burada, $n(r)$ elektron yoğunluğunu bulma olasılığı, E_{LDA} geleneksel LDA fonksiyonelinin gelen enerji, E_U Hubbard enerjisi ve E_{dc} double-counting düzeltme enerjisidir. Yerinde Coulomb etkileşimleri özellikle lokalize d + f elektronları için güçlüdür, ancak lokalize p

orbitaller için de önemli olabilir [112-113]. Bu nedenle, LDA + U veya GGA + U, daha önce LDA ve GGA'da doğru bir şekilde tanımlanmayan güçlü lokalize elektronların yetersiz tanımını potansiyel olarak geliştirmiştir. Ayrıca, DFT+U'nun PAW çerçevesi içindeki uygulaması ise Bengone ve arkadaşları [114] tarafından geliştirilmiştir.

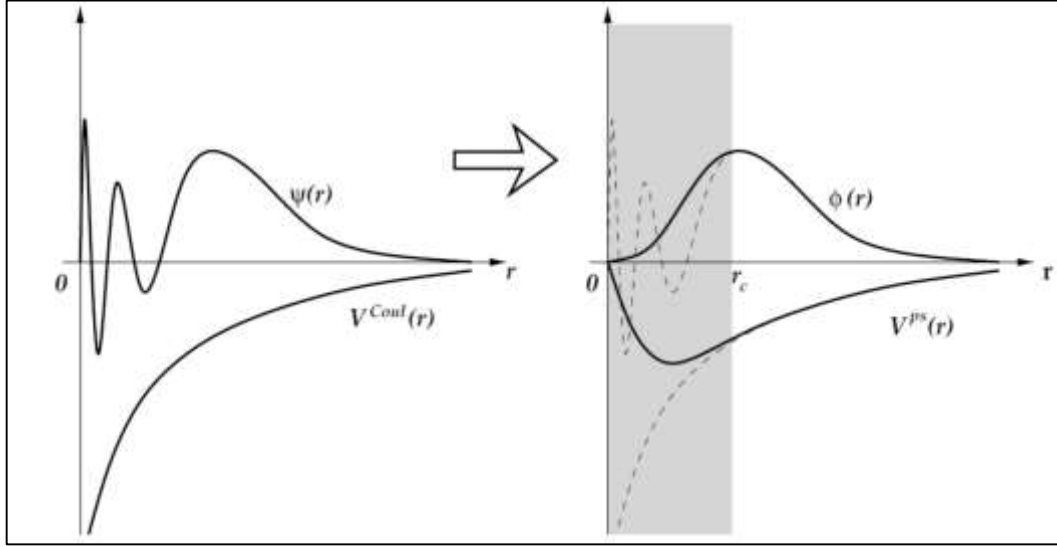
DFT hesaplamalarında kullanılan bir diğer yaklaşım ise hibrit fonksiyonellerdir. HSE06 gibi hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinde, tamsayılı elektron sayıları için Kohn Sham potansiyelinin türev süreksizliğini iyileştirmek için HF tam değiş-tokuşunun belirli bir yüzdesi dahil edilir. HF değiş-tokuş yüzdesi genellikle hesaplanan kristal parametreleri ve bant aralığı deneysel verilerle karşılaştırılarak belirlenir. Hibrit yoğunluk fonksiyoneli yöntemi, yerel olmayan değiş-tokuş integrallerinin değerlendirilmesi nedeniyle DFT+U yöntemine göre hesaplama açısından daha pahalıdır. Bu tez çalışmasında elektronik bant yapıları, GGA-PBE'ye ek olarak hem DFT+U hem de HSE06 hibrit fonksiyonelleri kullanılarak araştırıldı.

3.3. Sözde-potansiyeller (pseudopotentials)

DFT hesaplamaları çekirdekleri ve tüm elektron etkileşimlerini hesaba katar. Ancak, problemin karmaşıklığını azaltmak adına, valans elektronları üzerinde etkin bir potansiyeli göz önünde bulunduran ve çekirdeklerle güçlü Coulomb etkileşimini ve çekirdek elektronlarının etkilerini göz ardı eden sözde-potansiyel yaklaşım kullanılmıştır. Sözde-potansiyel yaklaşım, DFT hesaplamalarının doğruluğunu azaltmaz çünkü çekirdek elektronlarının bir malzemenin enerjisine katkısı küçüktür. En büyük katkı valans elektronlarından gelir.

Sözde-potansiyel yaklaşım, elektronların çekirdekten saçılmasının, değerlik elektronlarının zayıf potansiyeline benzeyebileceği gerçeğine dayanmaktadır. Ayrıca, çekirdekler değerlik elektronlarına çekici bir kuvvet uygular ve değerlik elektronlarının dalga fonksiyonu, çekirdeğin dalga fonksiyonuna ortogonal olmalıdır.

Şekil 3.1, cut-off yarıçapının (r_c) ötesinde dalga fonksiyonu ve potansiyelin etkilenmediği bir sistemin sözde-potansiyelini ve sözde-dalga fonksiyonunu göstermektedir.



Şekil 3.1. Bir sistemin Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu ile sözde-potansiyel ve buna karşılık gelen sözde-dalga fonksiyonu [102]

DFT hesaplamaları için norm conserving [115], ultra-soft [116] ve projektör artırılmış dalga (projector augmented wave, PAW) [117] vb. gibi sözde-potansiyel yöntemler kullanılmıştır. Norm conserving sözde-potansiyeller normalize edilir ve tüm elektron hesaplamalarında aynı özellikleri üretirler. Transfer edilebilirlik olarak betimlenebilecek bu özellik için örnek olarak atomun bir çevreden diğerine transfer edilirken iyi bir doğruluğun devam ettirilebilmesi verilebilir. Bununla birlikte, norm conserving sözde-potansiyeller o kadar düzgün değildir ve başka bir sözde-potansiyel yaklaşım, düzgün fonksiyonlara sahip ultra-soft sözde-potansiyellerdir. Ultra-soft sözde-potansiyeller de doğru sonuçlar verir. Ayrıca ultra-soft sözde-potansiyellerin cut-off enerjileri daha düşüktür.

Bir diğer yöntem olarak PAW yöntemi, ilk olarak Blöchl tarafından ortaya konulmuş olup, ultra-soft sözde-potansiyellere göre daha düşük cut-off yarıçapına sahiptir. Çekirdek bölgeye yakın dalga fonksiyonları, güçlü Coulomb etkileşimi nedeniyle salınımlı bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, PAW yöntemi bu salınımlı dalga fonksiyonlarını düzgün dalga fonksiyonlarına yaklaştırmaktadır.

Bir sözde-potansiyelin kalitesinin ölçütü, deneyle ne kadar iyi eşleştiği değil, doğru tüm elektron hesaplamalarının sonuçlarını ne kadar iyi yeniden ürettiğidir. Sözde-potansiyel hesaplamaların belirli bir dezavantajı, valans ve çekirdek elektronları arasındaki değiş-tokuş etkileşiminin doğrusal olmaması nedeniyle, valans ve çekirdek elektron yoğunlukları

arasındaki örtüşmenin tamamen ihmal edilebilir olmadığı tüm sistemler için ayrıntılı doğrusal olmayan çekirdek düzeltmelerinin gerekli olmasıdır. Ki bu eksiklik, projektör artırılmış dalga yöntemi kullanılarak giderilebilir. Bu tez çalışması kapsamında elektron-iyon etkileşimi hesaplamalarında PAW yöntemi kullanılmıştır.

3.4. Bant Yapısı

Bant yapısı katıhal fiziğindeki en önemli kavramlardan biridir ve elektronların enerjilerinin belirlenmesi kristalin özelliklerini açıklayabilmek için önemlidir. Bu amaçla, atomlardaki her bir elektronun enerjisini belirlemek için serbest elektron modeli üzerinde çalışılmıştır. Metaller için başarılı olmasına rağmen bu model, yarıiletkenlerin elektronik ve optik özelliklerini, süperiletkenliği ve manyetizmayı açıklamakta yeterli değildir. Bu sorunun üstesinden gelebilmek adına başka bir model gerekmektedir. Bloch teoremi, periyodik bir potansiyelde Schrödinger denkleminin çözümlerinin periyodik fonksiyonlar tarafından modüle edilen düzlem dalgalar olarak ifade edilebileceğini belirtir. Teorem, adını 1929 yılında teoremi keşfeden fizikçi Felix Bloch'tan almıştır [118] ve matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir [119]:

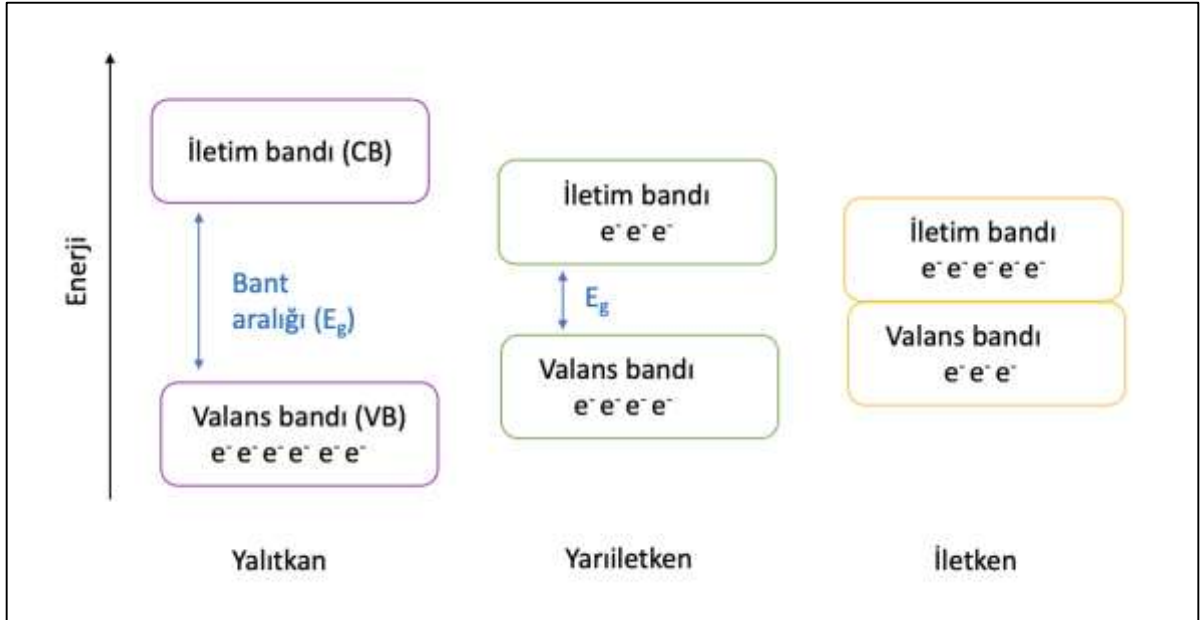
$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Burada, r konum, ψ dalga fonksiyonu, u kristal ile aynı periyodikliğe sahip periyodik bir fonksiyon, $\vec{k}$ Bloch vektörü (kristal momentum vektörü) ve e Euler sayısıdır. Bu formdaki fonksiyonlar Bloch fonksiyonları veya Bloch durumları olarak bilinir ve elektronik bant yapıları kavramının temelini oluşturur. Elektronik bant yapısı için $\vec{k}$ değerlerini bilmek ve sadece birinci Brillouin bölgesini dikkate almak yeterlidir.

Bant yapısı ayrık enerji seviyelerine sahiptir. Çok sayıda atom (10^{20} veya daha fazla) bir araya gelerek katıyı oluşturdıklarında diğer atomların potansiyelleri de etkilenir ve bantın genişliği artar. Dahası, spin serbestlik derecesi nedeniyle, her enerji seviyesi iki elektron işgal edebilir. Elektronların seviyeleri işgali ise en düşük durumdan itibaren başlar.

Bir katı, sonsuz sayıda banda sahip olabilir ve bunların bazıları izinli bazıları yasak bantlardır. En yüksek dolu seviye ile en düşük boş seviye arasındaki boşluk “bant aralığı

(E_g)” olarak adlandırılır. Eğer bant aralığı çok yüksekse, malzeme yalıtkandır. Metallerde bant aralığı yoktur ve bu nedenle elektronlar dolu bantlardan boş bantlara kolayca hareket edebilir. Bu da metallerin iletken olmasına sebep olur. Yarıiletkenlerde ise yalıtkan malzemelerdeki kadar yüksek olmasa da bir bant aralığı mevcuttur ve elektronlar dolu bantlardan boş bantlara hareket edebilirler ve bu durum yarıiletkenleri elektriksel olarak metaller gibi iletken yapar. Yarıiletkenler için dolu bantlar valans bandı, boş bantlar ise iletim bandı olarak adlandırılır. Valans bandı genellikle kimyasal bağlar ve elektriksel iletkenlikle alakalıdır. Fermi enerjisi (E_F), dolu bantlarla boş bantlar arasında yani yasak enerji aralığında yer alır. İletken, yalıtkan ve yarıiletken bir malzeme için bant aralıklarının şematik bir gösterimi Şekil 3.2’deki gibidir.



Şekil 3.2. Yalıtkan, yarıiletken ve iletken bir malzeme için bant aralıklarının şematik bir gösterimi

Bant yapısına ek olarak durum yoğunluğu (Density of States, DOS), elektronların işgal edebileceği her enerji seviyesindeki enerji aralığı başına durum sayısı olarak tanımlanan bir niceliktir. Matematisel olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$dZ = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_E^{E+dE} d\vec{k} \quad (3.9)$$

Belirli bir enerji seviyesinde yüksek bir DOS, işgal edilebilecek birçok durumun olduğu anlamına gelirken sıfır DOS, o enerji seviyesinde hiçbir durumun işgal edilemeyeceği

anlamını taşır. DOS, yarıiletkenlerdeki serbest yük taşıyıcılarının yoğunluğunu ve metallerde ısı kapasitesine elektronik katkıyı hesaplamak için kullanılabilir. Ayrıca manyetizma, kimyasal bağlanma, optik soğurma spektrumu gibi özellikler için ise dolaylı bir açıklama sağlar [120].

Katıların bant yapılarının hesaplanması için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları, düzlem dalga yöntemi [121], atomik orbitallerin lineer birleşimi (LCAO) [122], sıkı bağ (tight binding) yöntemi [123], ortogonalize düzlem dalgalar (OPW) [124]'dır. VASP, bant yapısı hesaplamaları için düzlem dalga yöntemini kullanmaktadır.

3.5. VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP [34, 125-127], deneysel herhangi bir girdiye ihtiyaç duymaksızın, ab-initio kuantum mekanik ve moleküler dinamik simülasyonları yapabilen, yoğunluk fonksiyoneli hesaplamaları için kullanılan bir düzlem dalga paketidir. Elektron-iyon etkileşimini tanımlamak için projektör-artırılmış-dalga yaklaşımı (PAW) ya da ultra soft Vanderbilt sözde-potansiyeli (US-PP) kullanır. Kohn-Sham denklemlerinin kararlı ve doğru bir çözümünün yanı sıra hesaplama çabasının sistem boyutuyla uygun bir şekilde ölçeklendirilmesi, yinelemeli köşegenleştirme (iterative diagonalization) teknikleri ve optimize edilmiş yük karıştırma (charge mixing) rutinleri benimsenerek elde edilir.

Farklı seviyelerde değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri ve farklı DFT ötesi yaklaşımları uygulanabilir. Temel DFT çözücüsüne eklenen çeşitli rutinler, çok çeşitli malzeme özelliklerinin hesaplanmasına izin verir. Katıların elektronik bant yapıları, durum yoğunlukları, elastik sabitleri, fonon dağılım eğrileri, optik özellikleri gibi birçok fiziksel özellik VASP ile hesaplanabilir.

VASP paket programı INCAR, POSCAR, POTCAR ve KPOINTS olmak üzere dört temel girdi dosyasına ihtiyaç duymaktadır. INCAR dosyası problemi tanımlayabilmek açısından, neyin nasıl hesaplanacağını belirten parametreleri içerir. POSCAR dosyasında çalışılacak yapının örgü geometrisi ve atomik konumları tanımlanır. POTCAR sözde-potansiyellerle oluşturulmuş potansiyelleri içerir. KPOINTS ise gama merkezli k-points ve Monkhorst-Pack şeması gibi yöntemlerle, birinci Brillouin bölgesinde kaç tane k noktasının kullanılacağını tanımlar. VASP verilen problemi çözdükten sonra sonuçları OUTCAR ve

OSZICAR adlı çıktı dosyaları ile sunar. VASP input dosyaları için örnekler EK 1’de sunulmuştur. Bu tez çalışmasında VASP.6.3 versiyonu kullanılmıştır.

4. TEMEL ÖZELLİKLERİN HESAPLANMASI

4.1. Oluşum Enerjisinin Hesaplanması

Bir bileşiğin yapısal kararlılığını inceleyebilmek için oluşum enerjisini hesaplamak gerekir. Oluşum enerjisi için negatif bir değer, malzemenin termodinamik olarak kararlı olduğunu ve deneysel olarak sentezlenebileceğini gösterir. Pozitif bir oluşum enerjisi elde etmek, malzemenin kararsızlığına işaret eder. Ayrıca hesaplanan değerler arasında bir karşılaştırma yapılmak istenirse, oluşum enerjisi için düşük olan değer yüksek olan değere göre daha kararlı olduğu söylenebilir. Oluşum enerjisi Eş. 4.1’de verildiği şekilde hesaplanır.

$$\Delta E_f (A_x B_y C_z) = E^{A_x B_y C_z} - (xE^A + yE^B + zE^C) \quad (4.1)$$

Burada, $E^{A_x B_y C_z}$ bileşiğin toplam enerjisidir ve E^A , E^B ve E^C sırasıyla A, B ve C atomlarının enerjileridir. Ayrıca genel haliyle yukarıda verilen oluşum enerjisi formülü, bu çalışmadaki bileşikler için şu şekilde düzenlenir:

$$\Delta E_f (Ni_x W_6 Se_8) = E^{Ni_x W_6 Se_8} - (xE^{Ni} + 6E^W + 8E^{Se}) \quad (4.2)$$

4.2. Mekanik Özelliklerin Hesaplanması

Esneklik, kristal malzemelerin temel bir özelliğidir ve malzeme bilimi, katı hal fiziği ve kimyası ile jeoloji bilimleri dahil olmak üzere fiziksel bilimlerde büyük öneme sahiptir [128,129]. Kristallerin dış kuvvetlere karşı makroskobik tepkisini tanımlar ve malzemelerin sertliği ve mukavemeti (hardness and stiffness) ile elastik dalgaların yayılmasıyla doğrudan bağlantılıdır. Dislokasyon etkileşimleri ve çatlak yayılımı gibi malzemelerin birçok mikroskobik süreci, malzemelerin esnekliğine dayalı olarak analiz edilir [130]. Daha temel olarak, malzemelerin esnekliği katıların kohezyonu ve fonon spektrumları, erime noktaları ve Debye sıcaklıkları gibi termodinamik özelliklerle ilgilidir [131]. Bu bakımdan elastik sabitler atomlar arası potansiyellerin inşası için önemli parametrelerdir. Ama en önemlisi elastik sabitlerin belirlenmesi, bir kristalin mekanik kararlılığı hakkında bilgi sağlayacağı için önemlidir [132]. Bu bilgi, yapısal faz

geçişlerinin incelenmesi ve yeni malzemelerin araştırılması için oldukça faydalıdır. Bir örgünün elastik davranışları, ikinci dereceden elastik sabitlerin matrisi ile tanımlanır [133].

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (4.3)$$

Burada E kristalin enerjisidir, V_0 denge hacmidir ve ε bir zorlanmayı (strain) belirtir. Bu elastik matris (stiffness matrisi olarak da adlandırılır) 6×6 boyutundadır ve simetriktir. C_{ij} 'ler C_{ji} 'e eşittir ve dolayısıyla 21 bağımsız bileşenden oluşur. Dikkate alınan malzemenin kristal sınıfı, bağımsız elastik sabitlerin sayısını daha da azaltarak ek simetri kısıtlamaları sağlar. Simetri ne kadar düşük olursa bağımsız elastik sabitler o kadar fazla olur. Örneğin kübik kristallerin 3, triklinik kristallerin ise 21 bağımsız elastik sabiti vardır. Hegzagonal bir sistemin 5, rombohedral ve tetragonal bir sistemin 7, ortorombik bir sistemin 9 ve monoklinik bir sistemin ise 13 elastik sabiti vardır [134].

Elastik sabitlerin tamamını deneysel olarak ölçmek için makroskobik boyutta tek kristaller genellikle gereklidir. Bu durum, tek kristallerin mevcut olduğu bilinen malzemelerin yalnızca çok küçük bir kısmı için elastik sabitlerin tamamının bilinmesini sağlar [135]. Burada hatırlanması gereken, deneye gerek duyulmaksızın, ilk ilkeler hesaplamaları ile elastik sabitlerin tamamının elde edilebilmesidir. Elastik sabitlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan iki yöntemden bahsedilebilir. Bunlardan ilki hacim korunumu (volume conserving) [136] diğeri ise zor-zorlanma (stress-strain) [137] yöntemidir. Bu tez çalışmasında elastik sabitler zor-zorlanma yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Kristal yapıların mekanik kararlılık koşullarının temel anlayışı, Born ve ortak yazarların 1940'lardaki ufuk açıcı çalışmalarına kadar uzanır ve 1954 tarihli kitabında [138] da pekiştirilmiştir. Bu ve sonraki çalışmalar [139-140], genellikle kristal örgülerin elastik kararlılığı için genel gereksinimleri belirtir ve bazı yüksek simetrikli kristal sınıfları için genel koşulların basitleştirilmiş eşdeğerlerini verir. Özellikle kübik kristaller için kararlılık koşulları çok basit bir forma indirgenir.

$$\begin{aligned}
C_{11} - C_{12} &> 0, \\
C_{11} + 2C_{12} &> 0, \\
C_{44} &> 0
\end{aligned} \tag{4.4}$$

Kübik kristal sistemi için yukarıdaki denklemler iyi bilinmektedir ve genellikle "Born kararlılık kriterleri" olarak adlandırılır. Eş. 4.4'teki kriterler ayrıca genelleştirilmiş kararlılık kriterleri olarak bilinir ve triklinik bir sistem için de geçerlidir. Bu tez çalışması kapsamında incelenen Chevrel faz bileşikleri rombohedral ve triklinik fazlarda kristalleştiklerinden sadece bu sistemler için Born kararlılık kriterleri bu bölümde sunulmuştur. Rombohedral bir sistem için Born kararlılık kriterleri Eş. 4.5'te verilmiştir.

$$\begin{aligned}
C_{11} &> |C_{12}|, \\
C_{44} &> 0, \\
(C_{13})^2 &< \frac{1}{2} C_{33} (C_{11} + C_{12}), \\
(C_{14})^2 + (C_{15})^2 &< \frac{1}{2} C_{44} (C_{11} - C_{12})
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Elastik sabitler ayrıca, teknolojik uygulamaları göstermek amacıyla, Bulk modülü (B), shear modülü (G), Young modülü (E) vb. gibi mekanik özellikleri elde etmek için kullanılabilir. Bulk modülü ve shear modülü hesaplanırken Voight [141] – Reuss [142] – Hill [143] yaklaşımları kullanılır. Bu yaklaşımlar sırasıyla; Voight, Reuss ve Hill için üst, alt ve ortalama değerlere karşılık gelir. Hill yaklaşımı genellikle aşağıda verilen Voigt ve Reuss limitlerinin aritmetik ortalamasını kullanarak çok kristalli malzemelerin elastik parametreleri için yeterli inceleme elde etmekte kullanılır. Deney sonuçlarına daha yakın değerler verdiğinden, çalışmalarda genellikle Hill yaklaşımı kabul edilir ve sonuçları paylaşılır. Voigt ve Reuss sınırları sırasıyla V ve R alt indisleriyle ifade edilecek olursa; bulk modülü ve shear modülü için Eş. 4.6 ve Eş. 4.7 elde edilir.

$$B = (B_V + B_R)/2 \tag{4.6}$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \tag{4.7}$$

Bulk modülü (veya sıkıştırılabilirlik), onu çevreleyen basınç altındaki bir kütlenin sıkıştırmasını ölçer ve bir malzemenin hidrostatik basınca tepkisini tanımlar. Yani, malzemenin hidrostatik basınca maruz kaldığında şekli bozulmadan hacim değişimine karşı gösterdiği direnci ölçer. Bulk modülü aslında bir malzemenin sertliği ile ilgilidir.

Shear modülü, sabit hacimde bir şekil değişmesine karşı direnci ölçer. Genel olarak yönsel bağlanma, kayma modülü daha yüksek değerlere sahip olduğunda elektron yoğunluğunun geometrik olarak lokalize olduğu atomlar arasında meydana gelir. Dolayısıyla bu bağları kırmak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulur ve malzemenin daha sert (rijit) olduğu varsayılır.

Elastiklik modülü olarak da bilinen Young modülü (E), malzemeyi sıkıştıran veya uzatan bir kuvvet uygulandığında zorun zorlanmaya oranıdır. Ayrıca Young modülü katının sertliğinin bir ölçüsünü sağlar [144]. Young modülü yüksekse, bir malzemenin sertliği de yüksektir. Bulk modülü ve shear modülü kullanılarak hesaplanabilir.

$$E = 9GB / (G + 3B) \quad (4.8)$$

Poisson oranı (ν), bir malzemenin bağlanma doğasını belirlemek için kullanılan önemli bir parametredir ve bir itme veya çekme uygulandığında dikey yöndeki uzunluk değişimidir. Poisson oranının 0,25 civarında olması baskın olarak iyonik bağı, 0,1 civarındaki değerler ise baskın olarak kovalent bağı gösterir [145]. Poisson oranı çoğunlukla aşağıdaki iki formülden biri ile hesaplanabilir:

$$\nu = C_{12} / (C_{11} + C_{12}) \quad (4.9)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(B - \frac{2}{3} G \right)}{\left(B + \frac{1}{3} G \right)} \right] \quad (4.10)$$

Bununla birlikte, bazı malzemeler için negatif Poisson oranı ile karşılaşılabilir. Auxetic malzemelere benzer şekilde, Poisson oranının negatif değeri, germe (stretching) uygulandığında meydana gelen dikey genişlemeyi ifade eder.

Bir malzemenin bağlanma tipinin belirlenmesinde bir diğer önemli parametre Pugh oranı olarak da adlandırılan G/B oranıdır. G/B oranı 1,1 civarında bir değere sahipse, malzemenin baskın bağlanma türü kovalent ve 0,6 civarında ise iyoniktir [145].

B/G oranı ise kırılgenlik ve süneklik hakkında bilgi sağlar. Bu nicelik için 1,75 değeri eşik değerdir. B/G oranı 1,75'in üzerinde olan malzemeler sünek, 1,75'in altında olanlar ise kırılgenlidir [146].

Cauchy basıncı ($C_{12}-C_{44}$) ile elde edilir. B/G oranı gibi Cauchy basıncı da süneklik ve kırılgenliği belirlemek için kullanılabilir. Cauchy basıncının pozitif değeri kristalin hasar toleransını ve sünekliğini ortaya koyarken, negatif değeri kırılgenliğe işaret eder [147].

4.3. Dinamik Özellikler ve Fonon Dağılım Eğrilerinin Hesaplanması

Kristallerde atomlar toplu olarak titreşir ve bu toplu atom hareketleri genellikle fonon tarafından tanımlanır. Fononlar her yerde bulunduğundan, aslında fononları anlamak kristallerle ilgili her araştırmada gereklidir. Fononlar Bose-Einstein istatistiğine uyan parçacıklar olup aynı enerji seviyesinde sonsuz sayıda fonon bulunabilir. Fonon enerjisi $\hbar\omega$ 'nın katları şeklindedir. Fonon, malzeme biliminin temel konularında merkezi konular olan dinamik davranışlarda ve termal özelliklerde önemli roller oynar. Bir malzemenin dinamik özellikleri çalışılırken asıl amaç, kristaldeki titreşim modlarını bulmaktır. Yani hedeflenen, fonon enerjilerini hesaplamaktır ya da ω frekanslarını $\vec{k}$ dalga vektörlerinin bir fonksiyonu olarak hesaplamaktır. İşte bu ω ile $\vec{k}$ arasındaki bağıntı dağılım (dispersiyon) bağıntısını verir. Fonon dağılım bağıntıları ise, denge konumundaki atomların klasik hareket denkleminin çözülmesiyle elde edilir.

Fonon dağılım eğrileri, kristalin ters örgü uzayında seçilen $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ ya da $[1\ 1\ 1]$ gibi yüksek simetrik doğrultularında hesaplanır. Birimi ise genellikle THz (10^{12} s^{-1}) ile verilir.

İlk prensipler fonon hesaplamalarının önemi ayrıdır. Yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde ilk prensip hesaplamalarının uygulanması, fonon hesaplamalarının son yıllarda rutin hale gelmesiyle büyük ölçüde genişlemiştir. Elektronik yapı bilgisine ek olarak, katılar için bir DFT hesaplaması, sistemin enerji ve stresinin yanı sıra her atom üzerindeki

kuvveti de sağlar. Fonon dağılım eğrileri hesaplanırken kuantum-mekaniksel yaklaşım ve yarı-klasik yaklaşım olmak üzere iki farklı yaklaşımdan bahsedilebilir. Doğrusal tepki, sonlu yer değiştirme ve direkt metod kuantum mekaniksel yaklaşımda sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Denge kristal yapıları, rezidüel kuvvetleri minimize ederek ve gerilme tensörlerini optimize ederek elde edilebilir. Bir kristaldeki bir atom denge konumundan yer değiştirdiğinde, kristaldeki tüm atomlar üzerindeki kuvvetler artar. Sistematik bir dizi yer değiştirme ile ilişkili kuvvetlerin analizi, bir dizi fonon frekansı sağlar. Sonlu yer değiştirme yöntemi (finite displacement method, FDM) [148,149] ile ilk prensip fonon hesaplamaları bu şekilde yapılabilir. Fonon hesaplamaları için alternatif bir yaklaşım da yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisidir (DFPT) [150,151].

Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) çerçevesinde fonon frekanslarının hesaplanması için kullanılan temelde iki yöntem vardır. İlki, atomik yer değiştirmelerin pertürbasyon olarak ele alındığı doğrusal tepki (linear response) ve diğeri süper hücre yöntemini kullanarak çarpık (distorted) sistemin toplam enerjisini veya atomlar üzerindeki Hellmann-Feynman [152,153] kuvvetlerini hesaplayan direkt metod. Bu yöntemlerin her birinin avantajları ve dezavantajları vardır. Doğrusal tepki metodunda, optimize edilmiş bir yapıya doğrudan elektrik alan ya da atomik yerdeğiştirmeler gibi bir pertürbasyon uygulanır ve kristalin enerjisindeki ani değişimlerden hesaplama yapılır. Dinamik matris (ikinci dereceden pertürbasyon), değerlik elektron yoğunluğunun periyodik örgü pertürbasyonuna tepkisini tanımlayan ters dielektrik matris cinsinden ifade edilir [154]. İkinci yaklaşım olan direkt metodun iki çeşidi vardır: Dondurulmuş fonon (frozen-phonon) metodunda [155], fonon enerjisi, bozuk (distorted) ve ideal örgülerin enerjileri arasındaki fark cinsinden yer değiştirme genliğinin bir fonksiyonu olarak hesaplanır. Bu yaklaşım, dalga boyu hesaplamalarda kullanılan süper hücreye uygulanan periyodik sınır koşullarıyla uyumlu olan fononlarla sınırlıdır. Direkt metodun bir başka yaklaşımı, toplam enerji hesaplamalarında Hellmann-Feynman teoremi yoluyla hesaplanan kuvvetleri kullanır, bunlardan sonlu bir etkileşim aralığı varsayarak kuvvet sabiti matrislerinin değerlerini ve dolayısıyla dinamik matris ve fonon dağılım eğrilerini türetir. Bu yöntem alkali metallere uygulanmıştır. Ultra-soft sözde-potansiyelleri kullanan benzer hesaplamalar elmas ve grafit [148] ve perovskit PbTiO_3 [156] için başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Fonon dağılım eğrilerinin sayısı birim hücredeki atom sayısı ile ilişkilidir. Bunu açıklamak adına akustik ve optik dallardan bahsetmek gereklidir. Akustik dallar uzun dalga boyu

sınırında kristal içinde yayılan ses dalgalarının frekansını verir. Optik dallar ise $\vec{k}$ sıfıra giderken frekansı sıfırdan farklı olan durumları betimler. Birim hücrede bir tane atom varsa bu durumda sadece akustik dalların varlığından bahsedilir. Eğer kristalin birim hücresinde birden fazla atom varsa optik dallar elde edilir. Örneğin; x tane atom içeren bir birim hücre için, 3 tane akustik fonon dalı ve geriye kalan kadar yani $3(x-1)$ tane optik fonon dalı vardır.

Bu tez çalışması kapsamında dinamik özellikler PHONOPY [157] paket programı kullanılarak doğrusal tepki metoduyla çalışılmış ve fonon dağılım eğrileri elde edilmiştir.

4.3.1. Fonon durum yoğunluğu

Durum yoğunluğu (DOS), birinci Brillouin bölgesinde seçilen $\vec{k}$ dalga vektörleri içinde hangi frekans değerinden ne kadar bulunduğunu gösterir ve Eş. 4.11 ile hesaplanır.

$$\rho(\omega) = \frac{N_0 \Omega_c}{8\pi^3} \sum_q \delta(\omega - \omega(\vec{q})) \quad (4.11)$$

Burada, N_0 kristaldeki birim hücre sayısı, Ω_c birim hücre hacmidir.

4.3.2. PHONOPY

Fonon hesaplaması, yüksek öngörülebilirliği nedeniyle çeşitli araştırma amaçları için kullanılır. Isı kapasitesi, termal genleşme ve termal iletkenlik gibi termal özellikler bu yöntem kullanılarak iyi bir şekilde tahmin edilebilir. Fonon özelliklerinin sistematik verileri, yüksek verimli fonon hesaplamasıyla oluşturulabilir. Katıhal fiziğinde, ilk prensipler hesaplaması olarak adlandırılan elektronik Schrödinger denklemini çözen bilgisayar simülasyonu, bu ve son yüzyıllarda birçok araştırmacı ve mühendisin büyük çabalarıyla pratik kullanım haline gelmiştir. Artan bilgisayar gücü, ilk prensipler hesaplamasının daha doğru hesaplamalara, daha büyük ölçekli hesaplamalara ve yüksek verimli hesaplamalara doğru gelişmesini sağlamıştır. VASP ve Quantum ESPRESSO kodları gibi yazılımlar tarafından güçlü bir şekilde desteklenen ilk prensipler hesaplaması, farklı bilim ve endüstri alanlarında çeşitli amaçlar için rutin bir araç olarak kullanılmaktadır. İlk prensipler hesaplamalarının ilerlemesi ve son yıllarda bilgisayar

gücünün artması, ilk prensipler hesaplamasına dayalı fonon hesaplamalarının gerçekleştirilmesini sağlamıştır. İlk prensipler fonon hesaplaması ile tahmin edilen fonon özellikleri genellikle deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içindedir. Gerekli hesaplama ihtiyacı, mevcut bilgisayar gücü için harmonik ve yarı-harmonik yaklaşımlarda oldukça küçüktür.

Doğru fonon hesaplaması, kuvvet sabitleri olarak adlandırılan atomik yer değiştirmelere göre kristal potansiyelinin doğru türevlerini gerektirir. İlk prensipler hesaplaması simülasyon motoru olarak kullanılabilir hale gelene kadar, doğru kuvvet sabitlerini sistematik bir şekilde elde etmek zor olmuştur. Tahminsel doğruluk için, fonon hesaplaması vazgeçilmez bir şekilde ilk prensipler hesaplamasına dayanır. Çoğu durumda, yoğunluk fonksiyoneli teorisi fonon hesaplaması için ilk prensip hesaplaması olarak kullanılır.

İlk prensipler fonon hesaplamalarında iki popüler yaklaşımdan biri sonlu yer değiştirme süper hücre yaklaşımı diğeri yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisidir. Genellikle kullanıcılar araştırma amacına ve hesaplama ortamına göre fonon hesaplama yaklaşımını seçerler. Sonlu yer değiştirme süper hücre yaklaşımı kullanıldığında, erişilebilir tam dalga vektörleri süper hücre şeklinin orantılı noktalarıyla sınırlıdır. Bu, Γ noktası yakınındaki fononları tam olarak hesaplamak için büyük bir süper hücre gerektiği ve büyük hesaplama talebi gerektirdiği veya genellikle pratik olmadığı anlamına gelir. DFPT kullanılarak, herhangi bir dalga vektöründeki fononlar tam olarak hesaplanır. Aynı hesaplama nedeni ile, DFPT avantajlıdır veya sadece karşılıklı uzayda kesin dalga vektörlerinin yoğun örneklemesinde pratik olarak mümkündür. Bu özellikle Fourier interpolasyonunun zayıf çalıştığı sistemler için önemlidir. Sonlu yer değiştirme süper hücre yaklaşımının pratik bir avantajı, çeşitli değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri, sözde-potansiyel yöntemler ve DFT ötesi yaklaşımlar için atomik kuvvet hesaplamalarının popüler ilk prensip hesaplama kodlarında uygulanmış olmasıdır, ancak DFPT uygulamaları için durum böyle olmayabilir.

Fonon hesaplama topluluğu sürekli büyümektedir. Çok çeşitli fonon hesaplama kodları vardır. Sonlu yer değiştirme süper hücre yaklaşımında PHONOPY'e ek olarak, PHON [158], ALAMODE, YPHON [159] kodları ve DFPT'de Quantum ESPRESSO [160] ve Abinit [161] kodları örnek verilebilir. VASP kodu her iki yaklaşımı da Γ noktasında

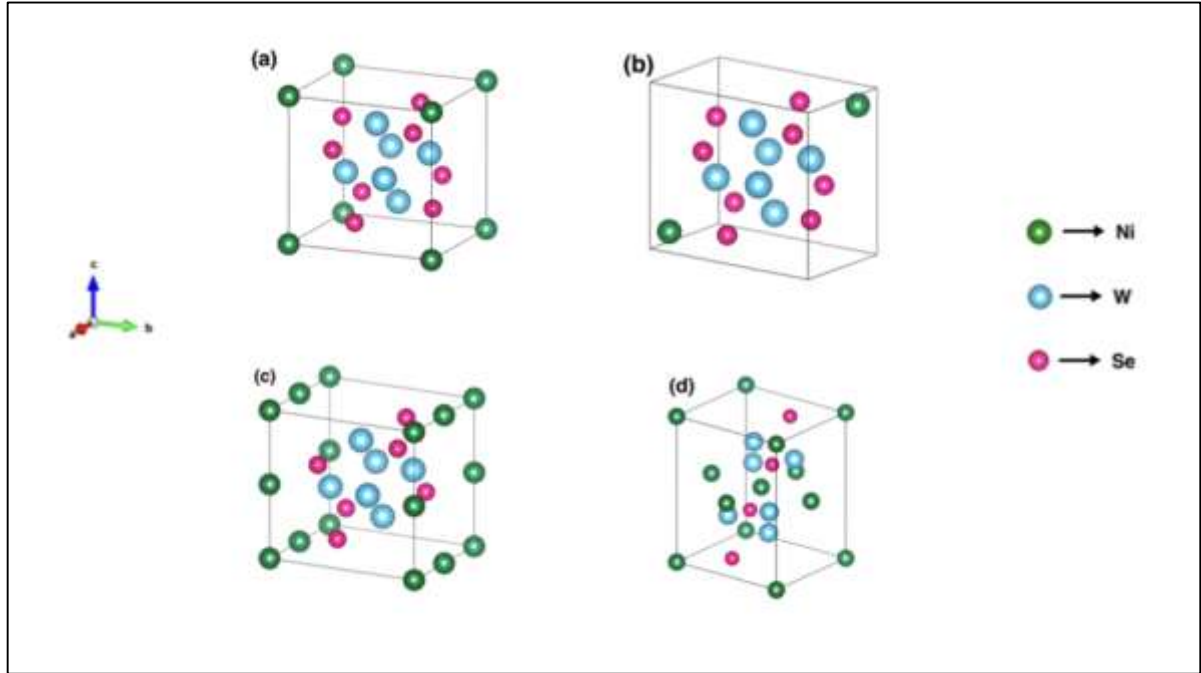
uygulamaktadır. Her kodun kendine özgü bir özelliği ve avantajı vardır ve kullanıcılar kendi amaçlarına uygun kodları seçerler.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x= 1, 2, 3, 4$) Chevrel faz bileşiklerinin yapısal, mekanik, dinamik ve elektronik özellikleri VASP paket programı yardımıyla yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak incelenmiştir. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında (GGA) Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli, elektron-elektron etkileşimleri için değiş-tokuş korelasyon enerjisini tanımlamak için kullanılmıştır. Elektron-iyon etkileşimleri projektör-artırılmış-dalga yaklaşımı (PAW) yöntemi kullanılarak tanımlanmıştır. GGA-PBE yöntemine ek olarak, elektronik bant yapılarını araştırmak için DFT+U ve Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) yöntemi kullanılmıştır. HSE'de uygulanmak üzere, 0,2 Å tarama parametresini kullanarak HSE06 hibrit fonksiyoneli elde edilmiştir. Daha sonra, değiş-tokuş kısmına yerel olmayan kesin Hartree–Fock değiş-tokuşunun % 25'i eklendi. Cut-off enerjisi 700 eV olarak seçilmiştir. K-points değerleri sırasıyla NiW_6Se_8 için $(10 \times 10 \times 10)$, $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için $(8 \times 7 \times 7)$, $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ için $(7 \times 7 \times 7)$ ve $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ için $(7 \times 9 \times 6)$ k noktalarına sahip bir gama merkezli şema kullanılarak üretilmiştir. Değerlik elektron konfigürasyonları sırasıyla Ni, W ve Se atomları için $3d^8 4s^2$, $5d^4 6s^2$ ve $4s^2 4p^4$ olarak kullanılmıştır. Enerji ve kuvvet yakınsama toleransları sırasıyla 1×10^{-11} eV/atom ve 1×10^{-6} eVÅ⁻¹ olarak ayarlanmıştır.

5.1. Yapısal Özellikler

$\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Ch}_8$ genel kimyasal formülüne sahip Chevrel faz bileşikleri, çoğunlukla rombohedral hegzagonal simetride (uzay grubu $R\bar{3}$) kristalleşir [162]. Chevrel fazlarda M elementine bağlı olarak literatüre göre iki farklı yapıdan bahsedilmektedir. Özellikle küçük katyonlu bileşiklerde, genel kimyasal formüldeki x değeri değiştikçe faz geçişleri olur (rombohedral $R\bar{3}$ 'ten triklinik $P\bar{1}$ 'e) [163]. NiW_6Se_8 bileşiği rombohedral simetride kristalleşirken, bu faz geçişlerinin sonucu olarak $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$, $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ ve $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ triklinik bir yapıya sahiptir (uzay grubu $P\bar{1}$). $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ Chevrel faz bileşiklerinin kristal yapıları VESTA [164] yardımıyla çizilmiş olup Şekil 5.1'de gösterilmiştir. $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşikleri için optimize edilmiş örgü sabitleri, örgü açıları ve oluşum enerjileri ise Çizelge 5.1'de sunulmuştur.



Şekil 5.1. (a) NiW_6Se_8 , (b) $Ni_2W_6Se_8$, (c) $Ni_3W_6Se_8$, ve (d) $Ni_4W_6Se_8$ bileşikleri için kristal yapıları

Çizelge 5.1. Optimize örgü parametreleri (a, b, c, Å), örgü açıları (α , β , γ) ve oluşum enerjileri (ΔE_f , eV/atom)

Bileşik	a	b	c	α	β	γ	ΔE_f
NiW_6Se_8	6,71	6,71	6,71	93,31	93,31	93,31	-0,21
$Ni_2W_6Se_8$	6,64	6,83	6,83	97,62	89,74	95,88	-0,19
$Ni_3W_6Se_8$	6,63	6,90	6,77	95,28	94,21	94,61	0,00
$Ni_4W_6Se_8$	7,04	6,18	8,44	102,12	97,25	104,26	0,11

Bir bileşiğin yapısal kararlılığını inceleyebilmek için oluşum enerjisini hesaplamak gerekir. Optimize edilmiş bileşiklerin oluşum enerjileri, Eş. 4.2 kullanılarak hesaplanır.

Oluşum enerjisi için negatif bir değer, malzemenin termodinamik olarak kararlı olduğunu ve deneysel olarak sentezlenebileceğini gösterir. Çizelge 5.1'de listelenen değerlere göre, NiW_6Se_8 ve $Ni_2W_6Se_8$ negatif oluşum enerjileriyle termodinamik olarak karardır. $Ni_3W_6Se_8$ ve $Ni_4W_6Se_8$ pozitif oluşum enerjileri nedeniyle termodinamik olarak kararsızdır.

5.2. Mekanik Özellikler

Termodinamik kararlılık belirlendikten sonra, $Ni_xW_6Se_8$ bileşiklerinin elastik sabitleri, VASP'ta uygulanan zor - zorlanma yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Bir malzemenin elastik sabitleri, malzemenin mekanik özellikleri ve mekanik kararlılığı hakkında bilgi sağlar. Bu yüzden, elastik sabitlerin belirlenmesi önemlidir. Hesaplanan elastik sabitler Çizelge 5.2'de sunulmuştur. Bağımsız elastik sabitlerin sayısı kristal simetrisine bağlı olarak değişir. Rombohedral bir sistemde elastik sabitlerin sayısı yedi iken, triklinik sistemde bu sayı yirmi birdir. Çizelge 5.2'de, yalnızca dört $Ni_xW_6Se_8$ bileşiği için rombohedral sistemde ortak olan elastik sabitleri sunulmuştur.

Çizelge 5.2. $Ni_xW_6Se_8$ ($x=1, 2, 3, 4$) bileşikleri için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , GPa)

Bileşik	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{33}	C_{44}
NiW_6Se_8	136,88	39,11	41,62	18,87	20,12	141,77	25,63
$Ni_2W_6Se_8$	137,94	72,88	45,84	12,09	6,58	173,66	44,44
$Ni_3W_6Se_8$	115,62	47,28	35,12	19,03	3,44	121,75	27,07
$Ni_4W_6Se_8$	90,61	76,39	39,91	-6,38	-2,09	121,38	31,14

Bir malzemenin mekanik olarak kararlı olması için, Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekir. Bu kararlılık şartları, 4. Bölümde paylaşılmış olup; rombohedral bir sistem için Born kararlılık kriterleri Eş. 4.5 ve triklinik bir sistem için Eş. 4.4'teki gibidir. Çizelge 5.2'de sunulan elastik sabitlere göre, $Ni_xW_6Se_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) bileşikleri, Born kararlılık kriterlerini sağladığı için mekanik olarak kararlıdır.

Hesaplanan elastik sabitler, $Ni_xW_6Se_8$ bileşikleri için teknolojik uygulamaları göstermek amacıyla bulk modülü, shear modülü gibi mekanik özellikleri elde etmek için kullanılabilir. Çizelge 2'de hesaplanan elastik sabitler kullanılarak, Voight - Reuss - Hill yaklaşımları ile belirlenen $Ni_xW_6Se_8$ bileşikleri için bulk modülü (B), shear modülleri (G) Çizelge 5.3'te verilmiştir. Bu yaklaşımlarda üst, alt ve ortalama değerler sırasıyla Voight, Reuss ve Hill yaklaşımları kullanılarak hesaplanır. Çizelge 5.3'te listelenen bulk ve shear modülleri, deneysel sonuçlara en yakın değerleri veren Hill yaklaşımından elde edilen sonuçlardır. Bu bulk ve shear modülleri kullanılarak Young modülü (E), Poisson oranı (ν),

G/B ve B/G oranları elde edilmiş ve Çizelge 5.3'te listelenmiştir. Tüm bu mekanik özelliklere ek olarak, bileşiklerin hesaplanan Cauchy basınçları da aynı çizelgede sunulmuştur.

Çizelge 5.3. $Ni_xW_6Se_8$ (x= 1, 2, 3, 4) bileşikleri için hesaplanan bulk modülü (B, GPa), shear modülü (G,GPa), Young modülü (E, GPa), Poisson oranı (ν), B/G oranı, G/B oranı ve Cauchy basınçları (C_P , GPa)

Bileşik	B	G	E	ν	B/G	G/B	C_P
NiW_6Se_8	67,40	22,11	59,80	0,35	3,04	0,32	13,48
$Ni_2W_6Se_8$	89,42	38,79	101,67	0,31	2,30	0,43	28,44
$Ni_3W_6Se_8$	66,54	23,12	62,17	0,34	2,87	0,34	20,21
$Ni_4W_6Se_8$	69,41	23,86	64,22	0,34	2,90	0,34	45,24

Çizelge 5.3'te listelenen mekanik özellikler ile alakalı detaylı bilgi bir önceki bölümde verilmiştir. Çizelge 5.3'te hesaplanan değerlere dayalı olarak, $Ni_2W_6Se_8$ en yüksek bulk modülüne (B), shear modülüne (G) ve Young modülüne (E) sahiptir. Yani, $Ni_2W_6Se_8$ bileşiğinin çalışılan bu malzemeler arasında en yüksek sertliğe (stiffness) sahip olduğunu gösterir.

Poisson oranı kullanılarak bir malzemenin bağlanma doğası hakkında bilgi edinmek mümkündür. Poisson oranı için 0,25 değeri iyonik bağı ve 0,1 değeri ise baskın olarak kovalent bağı işaret eder. Hesaplanan Poisson oranlarına göre $Ni_xW_6Se_8$ bileşikler baskın olarak iyonik bağa sahiptir.

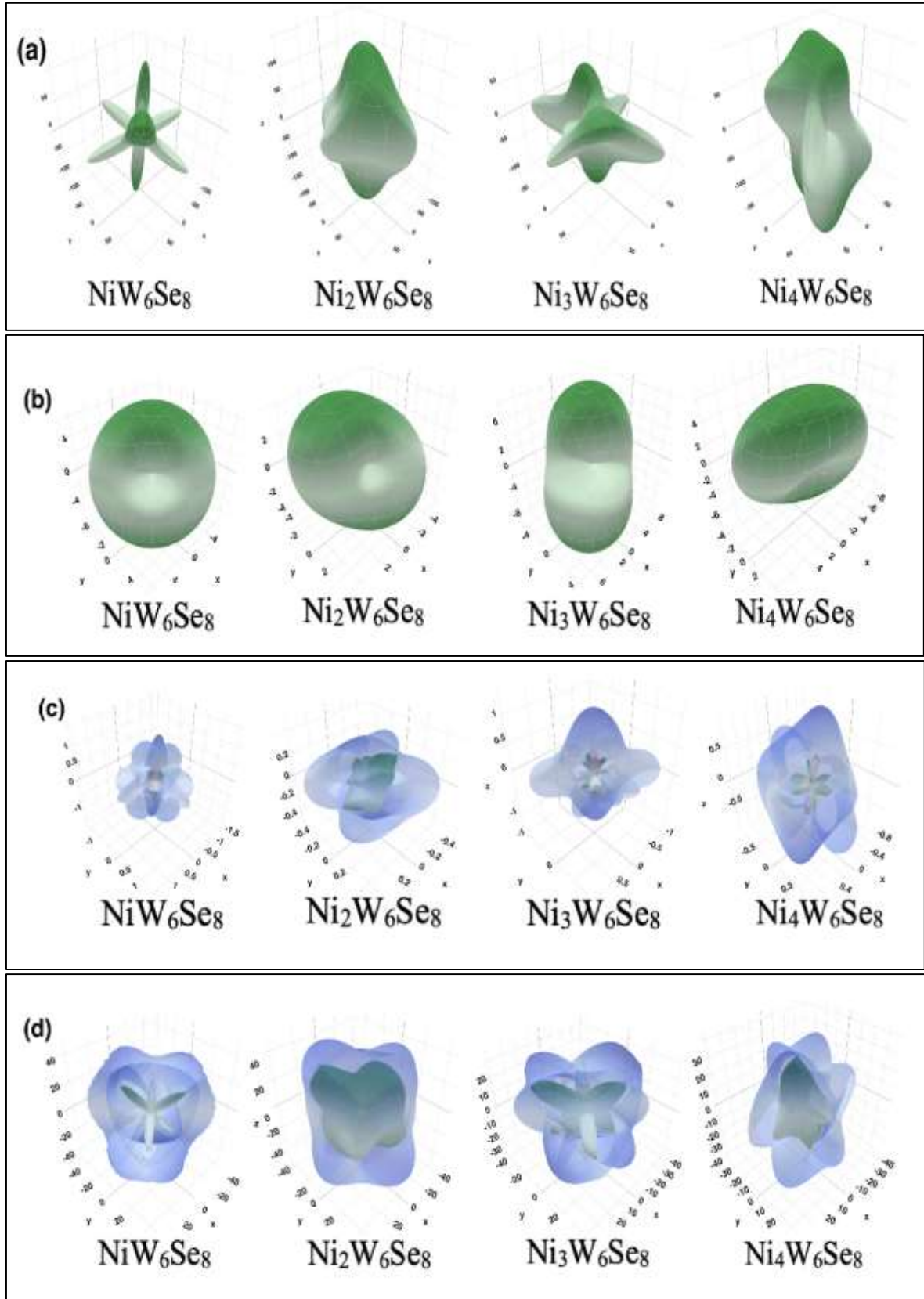
G/B oranı da bağ karakterini yorumlamak için kullanılabilir. Bu oran için; 0,6 değeri baskın olarak iyonik bağlanmaya karşılık gelirken 1,1 değeri kovalent bağlanmaya karşılık gelir. Çizelge 5.3'teki G/B oranlarına bakıldığında, hesaplanan Poisson oranlarını destekler nitelikte, iyonik bağı işaret ettiği görülmektedir. Pugh oranı olarak da adlandırılan B/G oranı malzemenin kırılkanlığı ve sünekliği hakkında bilgi edinmeye yardımcı olur. B/G oranı 1,75'in üzerinde olan malzemeler sünek, 1,75'in altında olanlar ise kırılğandır. Çizelge 5.3'te listelenen B/G oranları, $Ni_xW_6Se_8$ bileşiklerinin sünek malzemeler olduğunu göstermektedir. B/G oranına ek olarak, ($C_{12} - C_{44}$) ile elde edilebilen Cauchy basıncı için pozitif bir değer sünekliği, negatif bir değer ise kırılkanlığı gösterir. Çizelge 5.3'te

listelenen Cauchy basınçlarına göre $Ni_xW_6Se_8$ bileşikleri sünek malzemelerdir ve bu sonuç hesaplanan B/G oranlarını da destekler niteliktedir.

Hesaplanan mekanik özelliklerin yanı sıra, anizotropik elastik özellikler de çalışılmıştır. $Ni_xW_6Se_8$ bileşikleri için Young modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik, Poisson oranı ve shear modülünün hem iki boyutlu hem de üç boyutlu yön bağımlılıkları çizilmiştir. Bunun için VASP kullanılarak hesaplanan stiffness matrisi ELATE [165] programında kullanılmıştır. Bu yönsel bağımlılıklar, mikro çatlaklar, plastik deformasyonlar vb. için bilgi veren anizotropik özellikleri belirlemek için çok önemlidir. Malzeme izotropik olduğunda, yöne bağlı parametre daire veya küre şeklindedir. Yani, küresel şekiller izotropiyi gösterirken, küresel olmayan şekiller anizotropiyi gösterir. Anizotropi derecesi, küresellikten sapma ile orantılıdır. Elde edilen üç boyutlu bağımlılıkları Şekil 5.2'de ve iki boyutlu yön bağımlılıkları da EK-2'de paylaşılmıştır. Şekil 5.2'ye göre, doğrusal sıkıştırılabilirlik yalnızca NiW_6Se_8 için izotropiktir. Young modülü, Poisson oranı ve shear modülü dört bileşiğin tamamı için anizotropiktir. Ayrıca, sırasıyla mavi ve yeşil şekiller, Çizelge 5.4'te listelenen maksimum ve minimum değerlere karşılık gelmektedir. Negatif değerler Şekil 5.2'de gösterildiği gibi kırmızı renkte görüntülenir. Bu malzemeler için sadece Poisson oranı negatif değerlere sahiptir. Auxetic malzemelere [166] benzer şekilde, Poisson oranının negatif değeri, germe uygulandığında meydana gelen dikey genişlemeyi ifade eder.

Çizelge 5.4. $Ni_xW_6Se_8$ ($x= 1,2,3,4$) bileşiklerinin Young modülü (E_{min} , E_{max} , GPa), doğrusal sıkıştırılabilirlik (β_{min} , β_{max} , TPa^{-1}), kayma modülü (G_{min} , G_{max} , GPa) ve Poisson oranının (ν_{min} ve ν_{max}) minimum ve maksimum değerleri

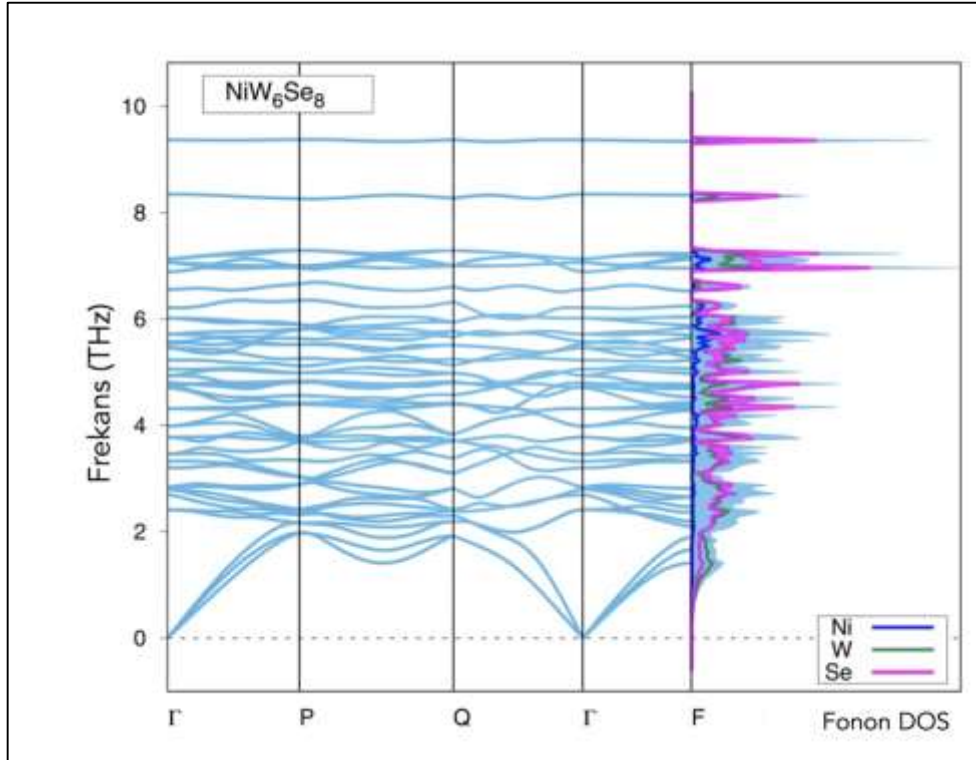
Bileşik	E_{min}	E_{max}	β_{min}	β_{max}	G_{min}	G_{max}	ν_{min}	ν_{max}
NiW_6Se_8	13,57	182,76	1,13	7,64	4,49	50,42	-0,94	1,77
$Ni_2W_6Se_8$	66,00	148,06	1,56	5,58	23,05	56,77	0,01	0,59
$Ni_3W_6Se_8$	16,63	122,04	0,05	10,28	6,13	47,40	-0,50	1,40
$Ni_4W_6Se_8$	23,21	128,06	0,19	8,46	7,18	47,97	-0,42	1,09



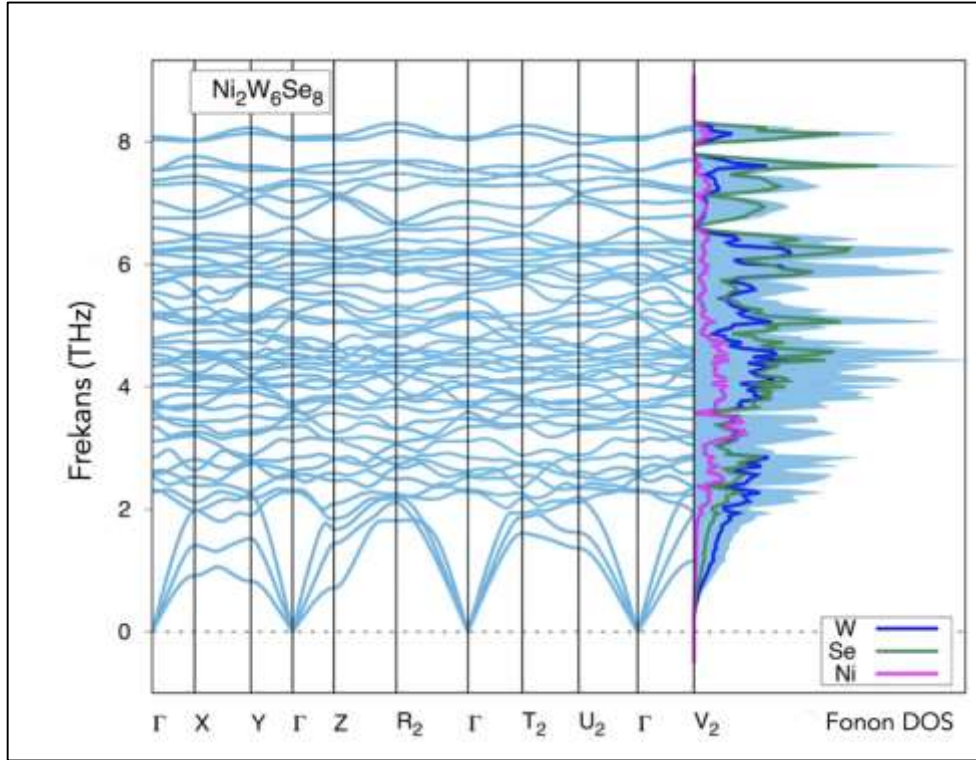
Şekil 5.2. $Ni_xW_6Se_8$ (x = 1, 2, 3, 4) bileşikleri için (a) Young modülü, (b) doğrusal sıkıştırılabilirlik (c) Poisson oranı ve (d) shear modülünün üç boyutlu yön bağımlılıkları

5.3. Dinamik Özellikler

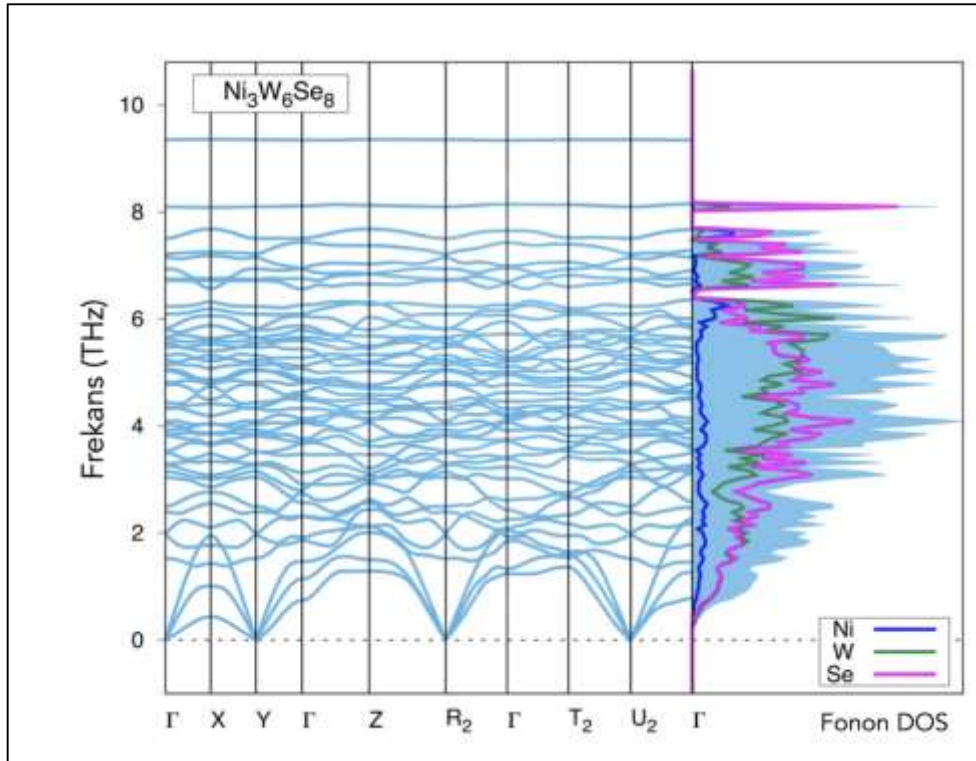
Bu bölümde, bir diğer kararlılık kriteri olan dinamik kararlılık incelenmiştir. Fonon frekansları ve fonon dağılım eğrileri, $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x= 1, 2, 3, 4$) bileşiklerinin dinamik kararlılıklarını incelemek için doğrusal tepki metodu ile süper hücre yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. PHONOPY yazılımı ile süper hücre oluşturulmuş ve $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiklerinin fonon dağılım eğrileri ile fonon durum yoğunluğu (DOS) grafikleri çizilmiştir. Sırasıyla Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6, NiW_6Se_8 , $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$, $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ ve $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ için elde edilen fonon dağılım eğrilerini fonon DOS'lar ile birlikte göstermektedir.



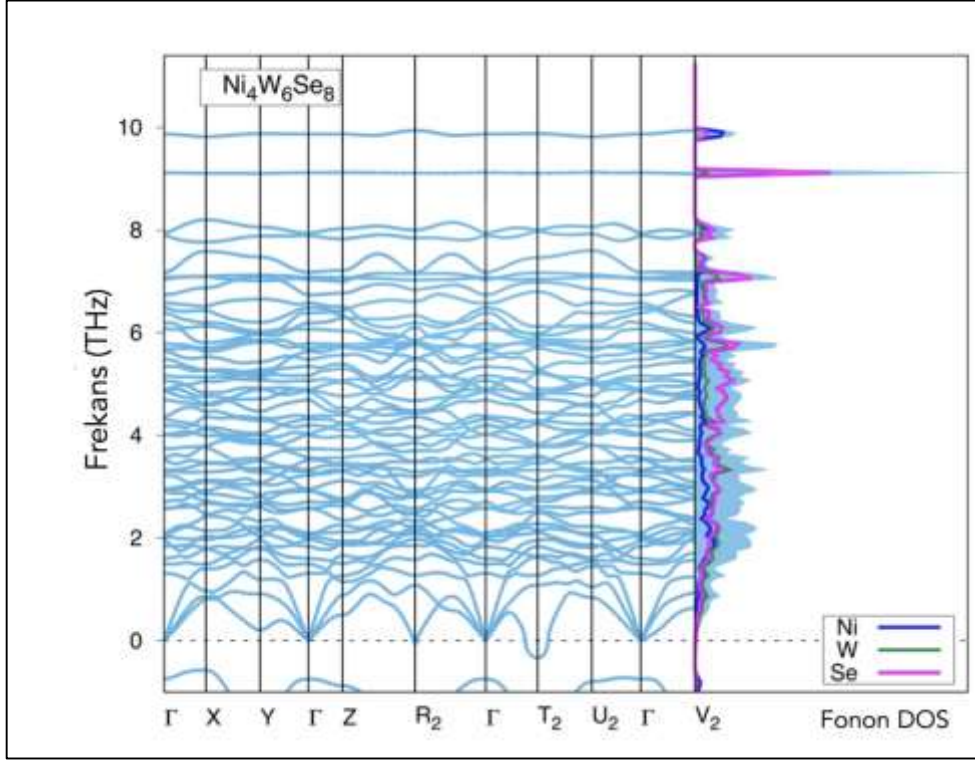
Şekil 5.3. NiW_6Se_8 bileşiği için fonon DOS ile fonon dağılım eğrileri



Şekil 5.4. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için fonon DOS ile fonon dağılım eğrileri



Şekil 5.5. $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için fonon DOS ile fonon dağılım eğrileri



Şekil 5.6. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için fonon DOS ile fonon dağılım eğrileri

Burada, dinamik kararlılığı sağlamak adına, “soft mod” olarak da adlandırılan negatif frekans görülmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir.

Şekil 5.3’te NiW_6Se_8 için çizilen fonon dağılım eğrisine bakıldığında negatif frekans değeri görülmemektedir. Yani, NiW_6Se_8 dinamik olarak kararlıdır. Ayrıca, birim hücrede 15 atoma sahip olan bu bileşik için, 3 akustik ve 42 optik fonon dalı bulunmaktadır.

Şekil 5.4 $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ ’in fonon dağılım eğrisi olup bu bileşik de dinamik olarak kararlıdır. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ ’in birim hücresinde 16 atom bulunmaktadır ve bu 3 akustik 45 optik dal olmak üzere toplam 48 fonon dalı bulunduğu anlamına gelir.

Şekil 5.5’te $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için çizilmiş fonon dağılım eğrisine bakıldığında bu bileşiğin dinamik olarak kararlı olduğu görülmektedir. Birim hücresinde 17 atom bulunan bu bileşik için ise 3’ü akustik 48’i optik olmak üzere toplamda 51 fonon dalı bulunmaktadır.

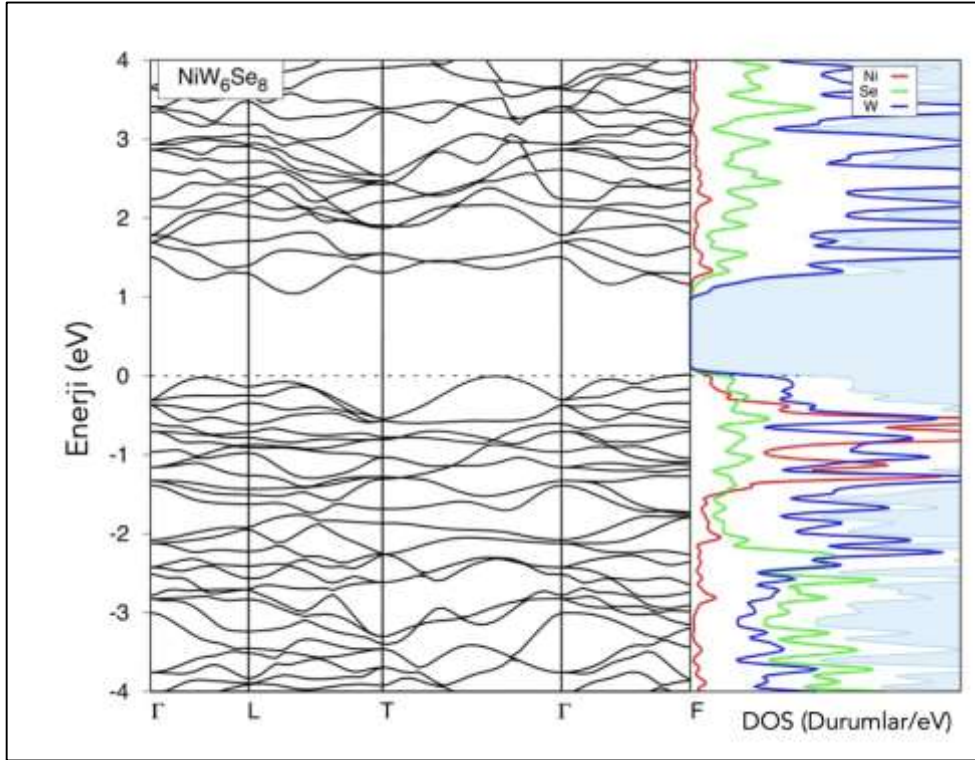
Şekil 5.6 incelendiğinde $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiğinin fonon dağılım eğrisindeki negatif frekans, bu bileşiği dinamik olarak kararsız yapmaktadır.

Fonon DOS eğrileri incelendiğinde, Se atomlarının daha yüksek frekanslara daha fazla katkıda bulunduğu görülmektedir. Ayrıca, fonon DOS'taki keskin pikler, fonon dağılım eğrilerindeki düz modlarına uymaktadır.

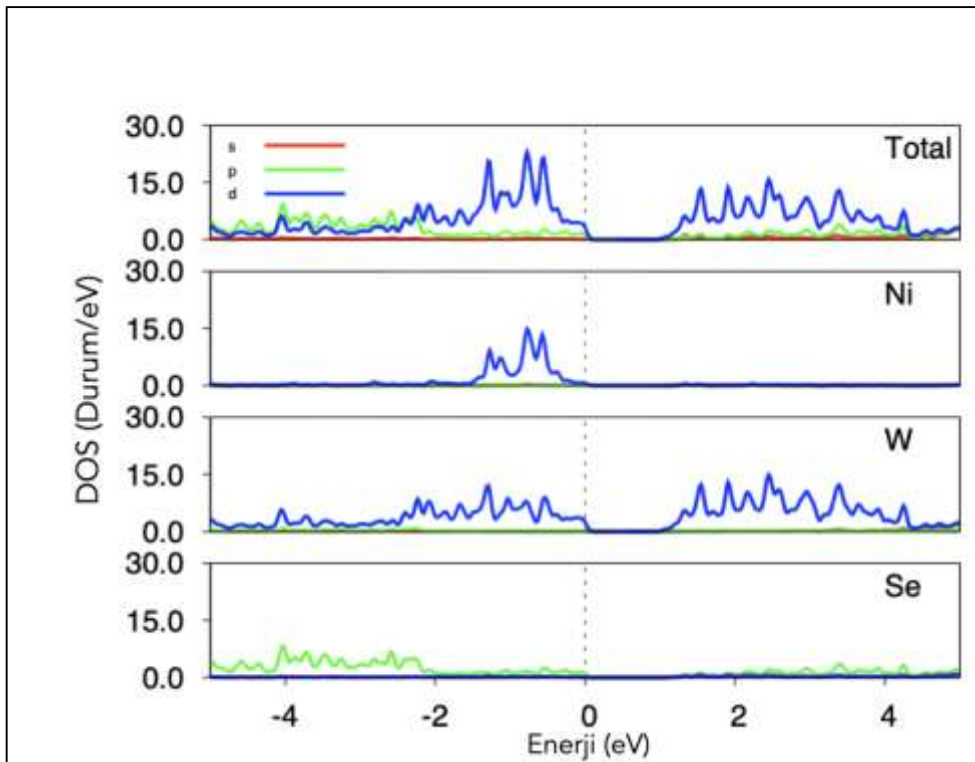
5.4. Elektronik Özellikler ve Suyun Ayrıştırılması Potansiyelleri

Bu bölümde, $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x= 1, 2, 3, 4$) bileşiklerinin elektronik özellikleri, bileşiklerin fotokatalitik suyun ayrıştırılması potansiyellerini incelemek için ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Elektronik bant yapılarını elde etmek için, denge konumunda hesaplanan örgü sabitleri kullanılarak, yüksek simetri noktaları elde edilmiştir. $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşikleri için elektronik bant yapıları ve durumların kısmi yoğunluğu (DOS), ilk olarak, GGA-PBE fonksiyoneli kullanılarak çalışılmıştır. GGA-PBE ile elde edilen bant grafikleri Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da sunulmuştur. Bu şekillerde noktalı çizgiler Fermi seviyelerini göstermektedir ve tüm bileşikler için Fermi seviyesi sıfır alınmıştır.

NiW_6Se_8 için bant yapıları ve karşılık gelen kısmi durum yoğunlukları (PDOS) elde edilmiş ve Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Şekil 5.7'de görüldüğü gibi, valans bandı maksimumları ile iletim bandı minimumları farklı noktalarda yer almaktadır. Yani, NiW_6Se_8 1,03 eV dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir. Şekil 5.8 incelendiğinde, durumların kısmi yoğunluğuna göre, en fazla katkının Ni ve W atomlarının d orbitallerinden, Se atomları için en fazla katkının p orbitallerinden geldiği görülmektedir.

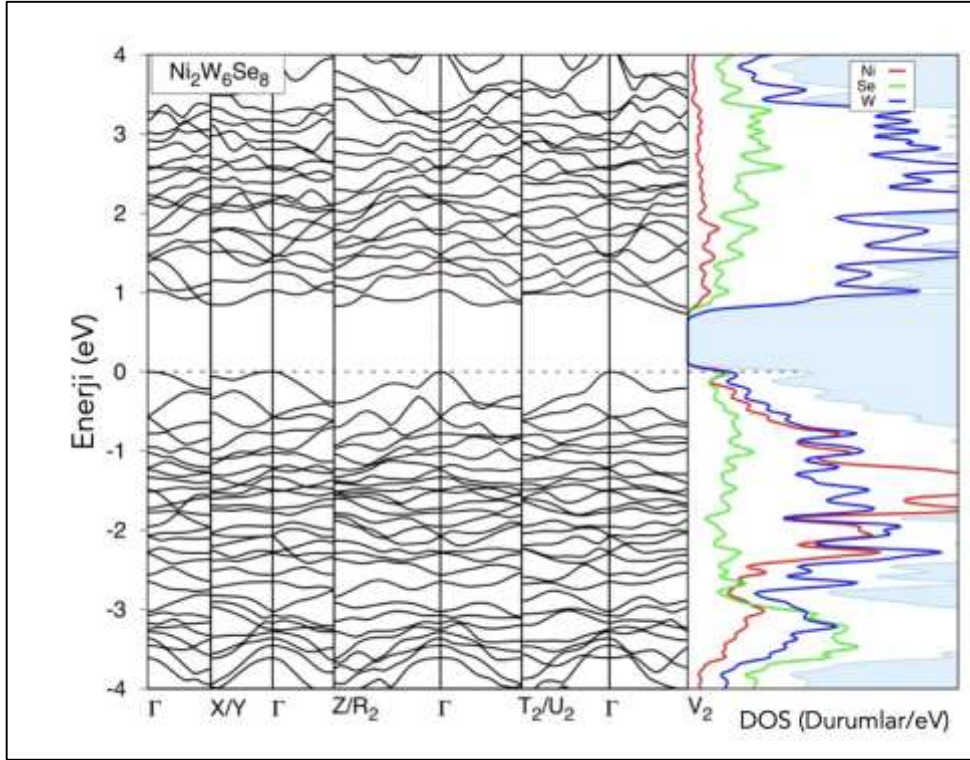


Şekil 5.7. NiW_6Se_8 bileşiği için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)

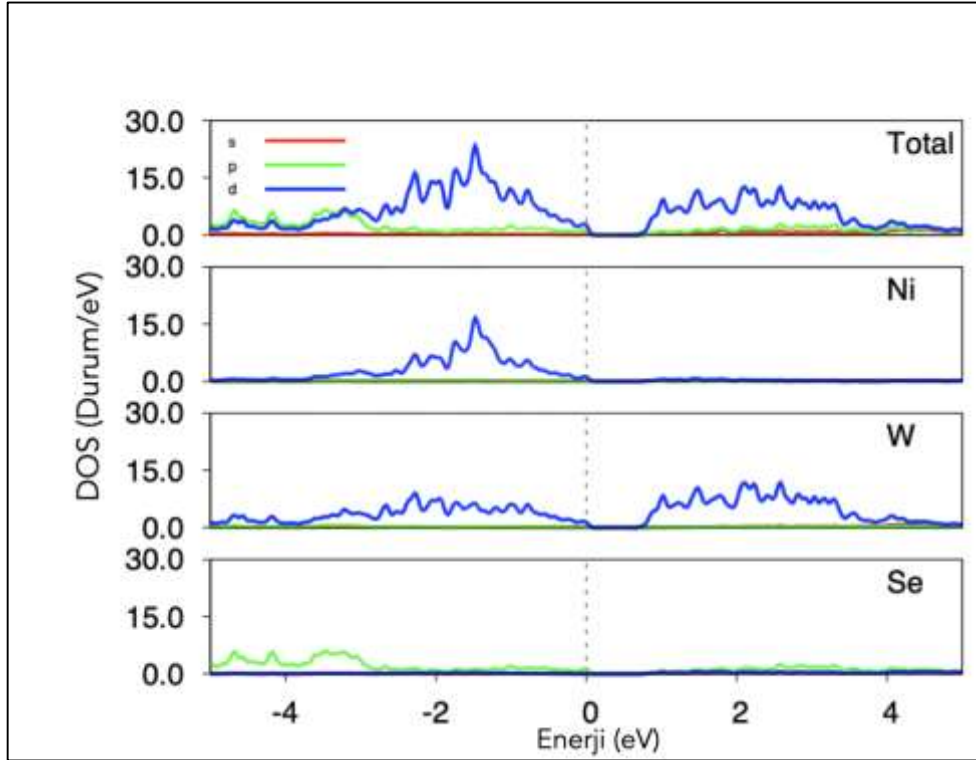


Şekil 5.8. NiW_6Se_8 bileşiği için durumların kısmi yoğunluğu

$\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için elde edilen bant yapıları ve karşılık gelen kısmi durum yoğunlukları sırasıyla Şekil 5.9 ve Şekil 5.10’da görülmektedir. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için dolaylı bant aralığı 0,73 eV hesaplanmıştır. Ayrıca, Şekil 5.10’a göre, $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiğinin PDOS’unda olduğu gibi, en fazla katkının Ni ve W atomlarının d orbitallerinden, Se atomları için en fazla katkının p orbitallerinden geldiği görülmektedir.

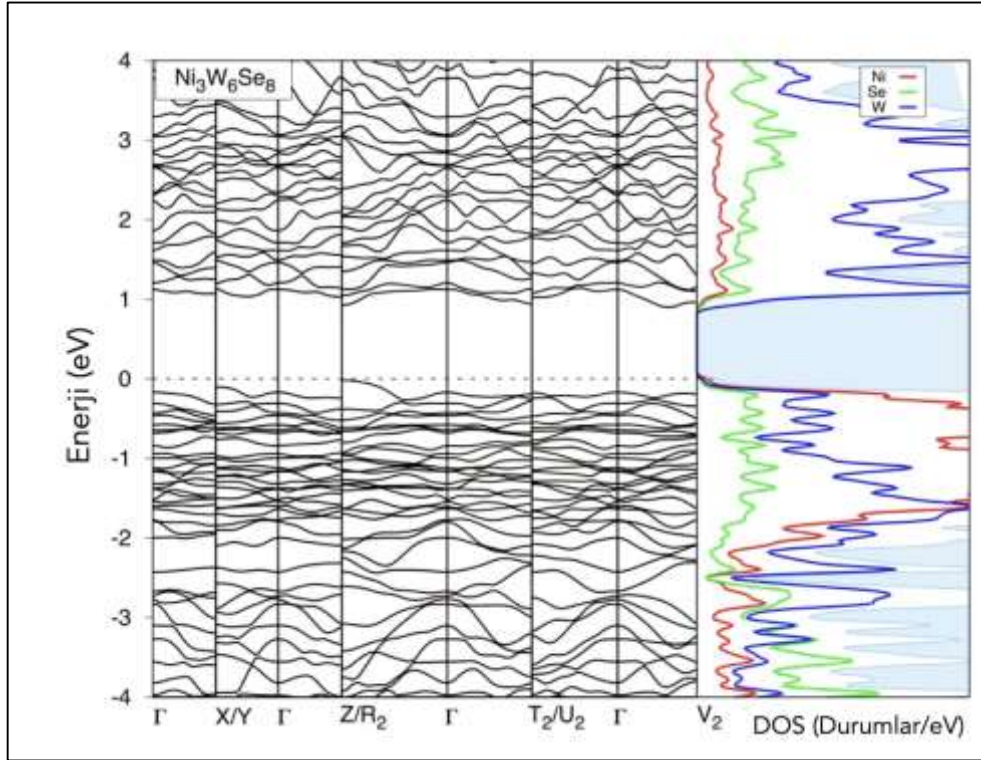


Şekil 5.9. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)

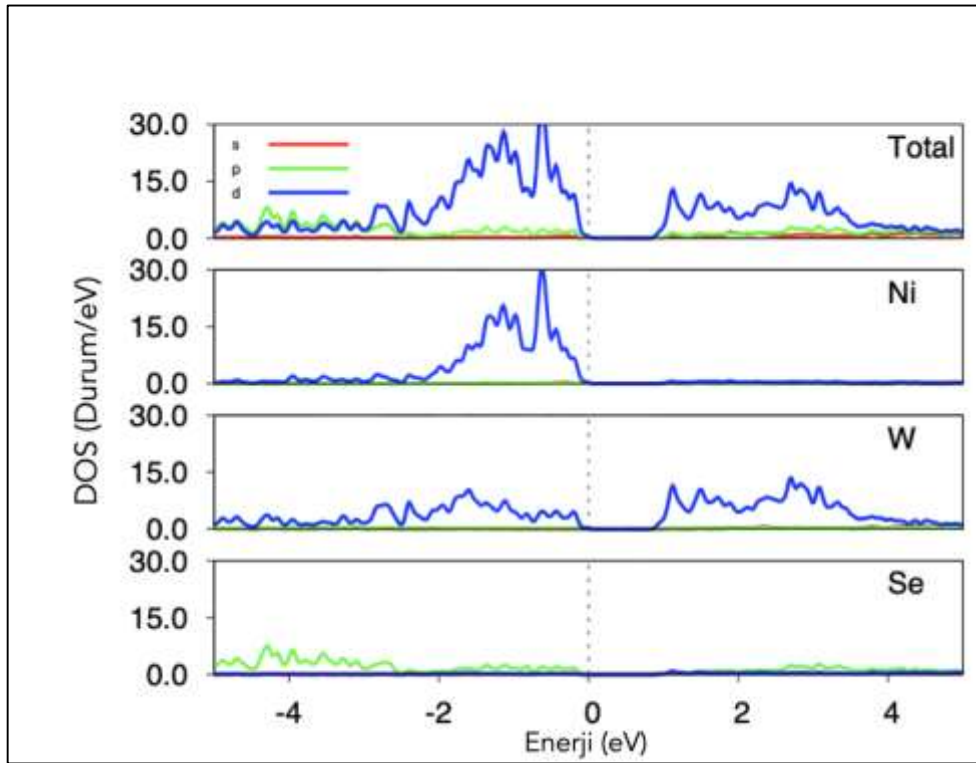


Şekil 5.10. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için durumların kısmi yoğunluğu

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için elde edilen bant yapıları ve karşılık gelen kısmi durum yoğunluklarını göstermektedir. $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ 0,89 eV dolaylı bant aralığına sahiptir. Şekil 5.12 incelendiğinde, PDOS’a katkının Ni ve W atomlarının d orbitallerinden, Se atomları için p orbitallerinden geldiği görülmektedir.

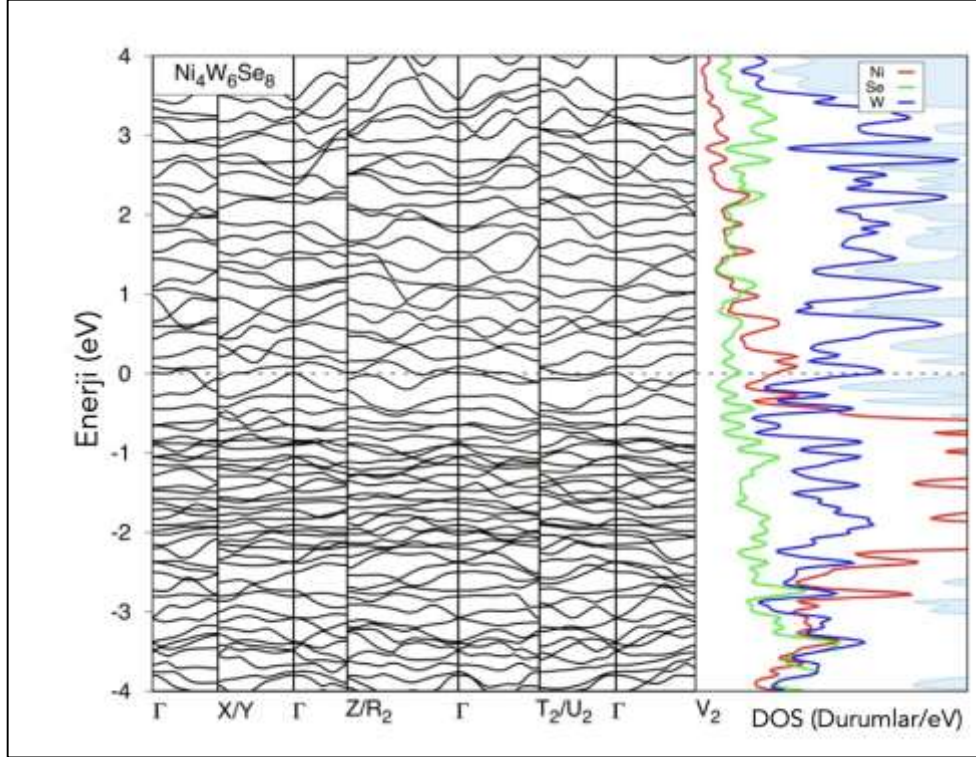


Şekil 5.11. $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)

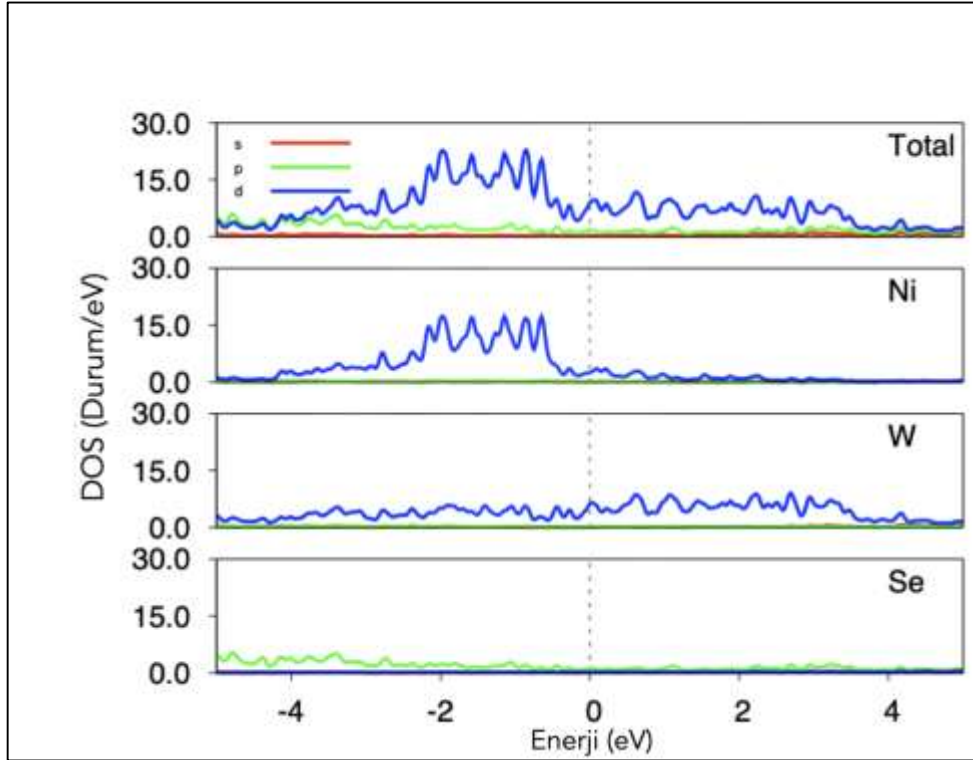


Şekil 5.12. $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için durumların kısmi yoğunluğu

$\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için elde edilen bant yapıları Şekil 5.13'ten incelendiğinde bu bileşiğin metalik karakter gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.14'te $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ için çizilmiş karşılık gelen PDOS'a göre Ni ve W atomlarının d orbitallerinden, Se atomları için katkının p orbitallerinden geldiği görülmektedir.



Şekil 5.13. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS)

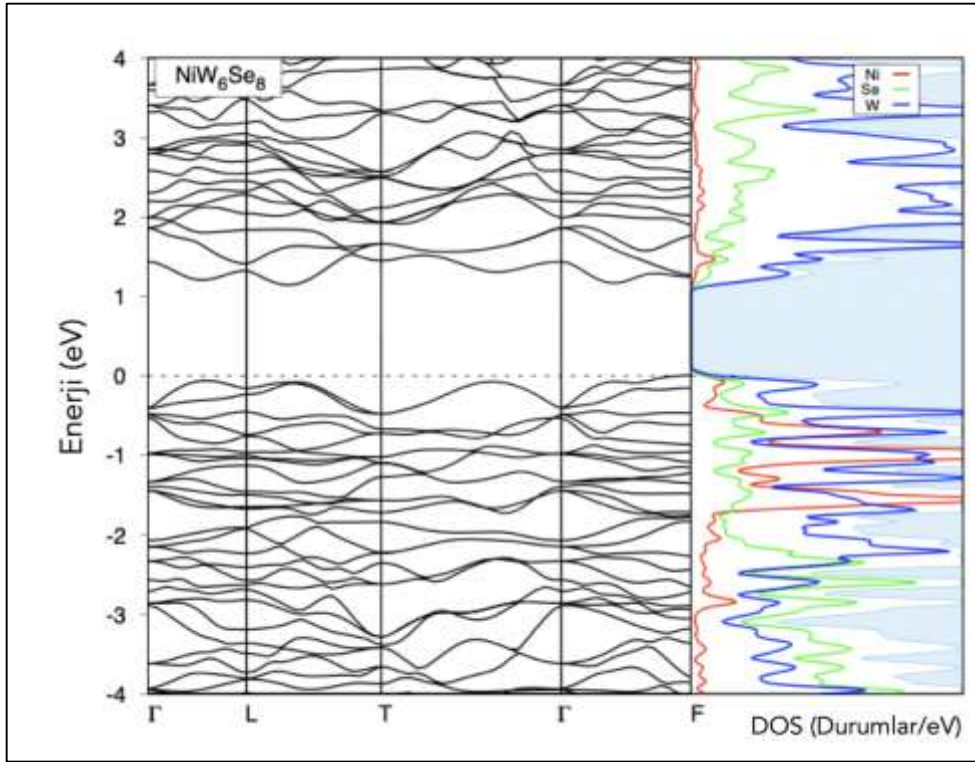


Şekil 5.14. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için durumların kısmi yoğunluğu

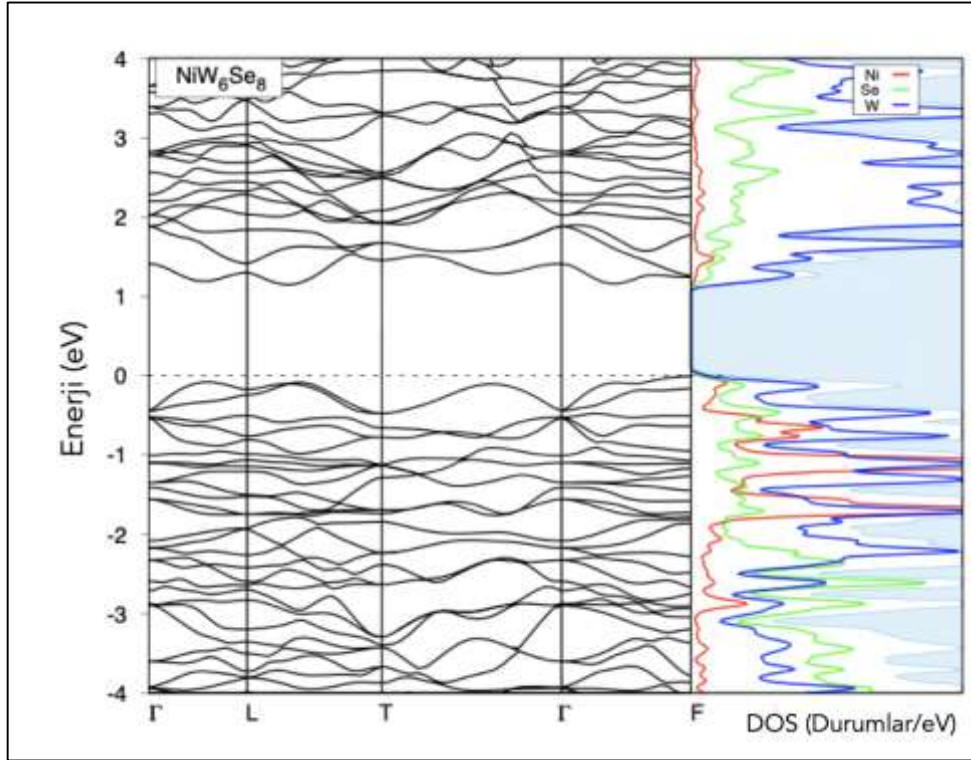
Suyun ayrıştırılması gerekliliklerinden, bir fotokatalizörün suyu ayrıştırıp hidrojen üretebilmesi için uygun bir bant aralığına sahip olması (minimum 1,23 eV) gerekir. Yani, 1,23 eV'den daha küçük bir bant aralığına sahip malzemeler, fotokatalitik suyun ayrıştırılması için kullanışlı değildir. $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x=1, 2, 3, 4$) bileşikleri için GGA-PBE fonksiyoneli kullanılarak elde edilen bant aralıkları bu bileşiklerin hiçbirinin suyun ayrıştırılmasında fotokatalizör olarak kullanılmasına elverişli bir bant aralığına sahip olmadığını göstermektedir. Ancak, bu bant aralıkları bir GGA-PBE fonksiyoneli ile elde edilmiştir ve geleneksel GGA-PBE hesaplamalarının deneysel bant aralıklarına göre bant aralığını düşük tahmin ettiği literatürde bilinen bir durumdur. Modifiye ya da hibrit fonksiyoneller kullanılarak, bant aralığında önemli iyileştirmeler yapılabilir. Alternatifler ya da düzeltmelerin uygulanabilirliği, incelenen sistemin türüne, boyutuna ve karmaşıklığına ve hesaplama maliyetine büyük ölçüde bağlıdır. Nispeten daha yüksek doğruluklara ulaşabilmek adına hesaplamalara DFT+U yöntemi ile devam edilmiştir. Çalışılan sistemin elektronik yapısını U düzeltmesi kullanarak başarılı bir şekilde düzelterek, moleküller arası etkileşimlerin ve oluşum enerjilerinin daha doğru tahminlerine ulaşılabilir.

DFT+U'nun başarısı, düşük tahmin edilen elektronik etkileşimleri, basit bir şekilde yarı ampirik olarak ayarlanmış bir sayısal parametre “U” ekleyerek hesaba katma konusundaki basit yaklaşımıyla ilgilidir [167]. U parametresi belirlenirken, GGA-PBE ile elde edilen elektronik bant yapılarına karşılık gelen PDOS grafikleri incelenir ve atomların hangi orbitallerine ne katkı yapılacağına karar verilir. DFT+U hesabına NiW_6Se_8 ve $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşikleri için devam edilmiştir.

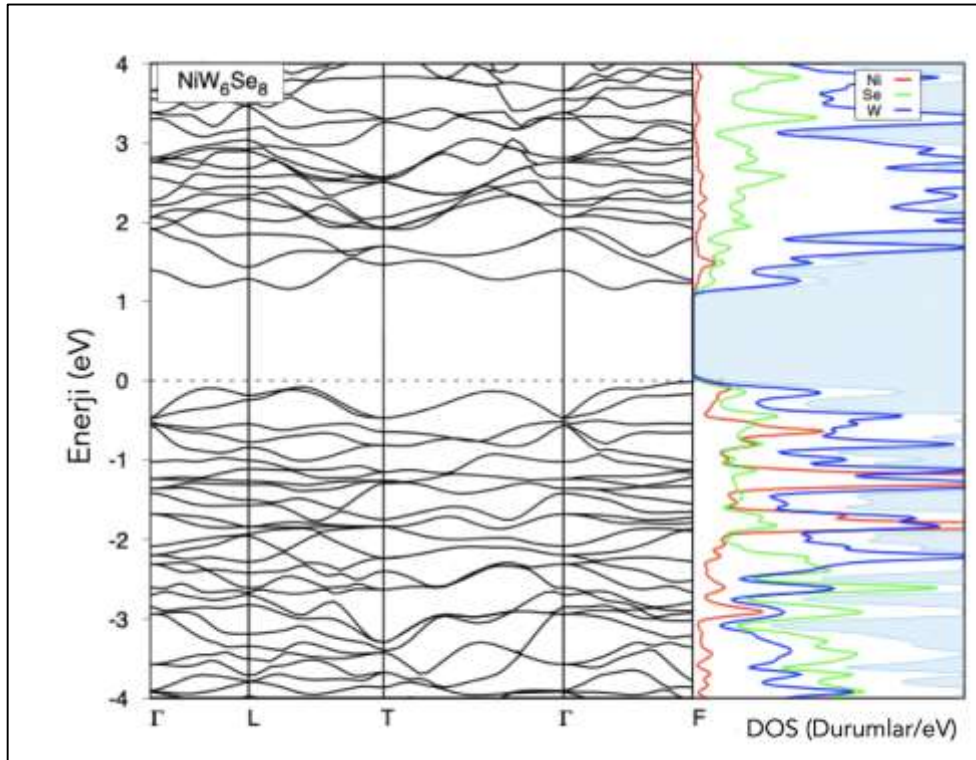
NiW_6Se_8 bileşiği için yapılan DFT+U hesabında farklı U değerleri ile çalışılan elektronik bant yapılarının sonuçları, bant aralıklarıyla (E_g) birlikte, sırasıyla paylaşılmıştır.



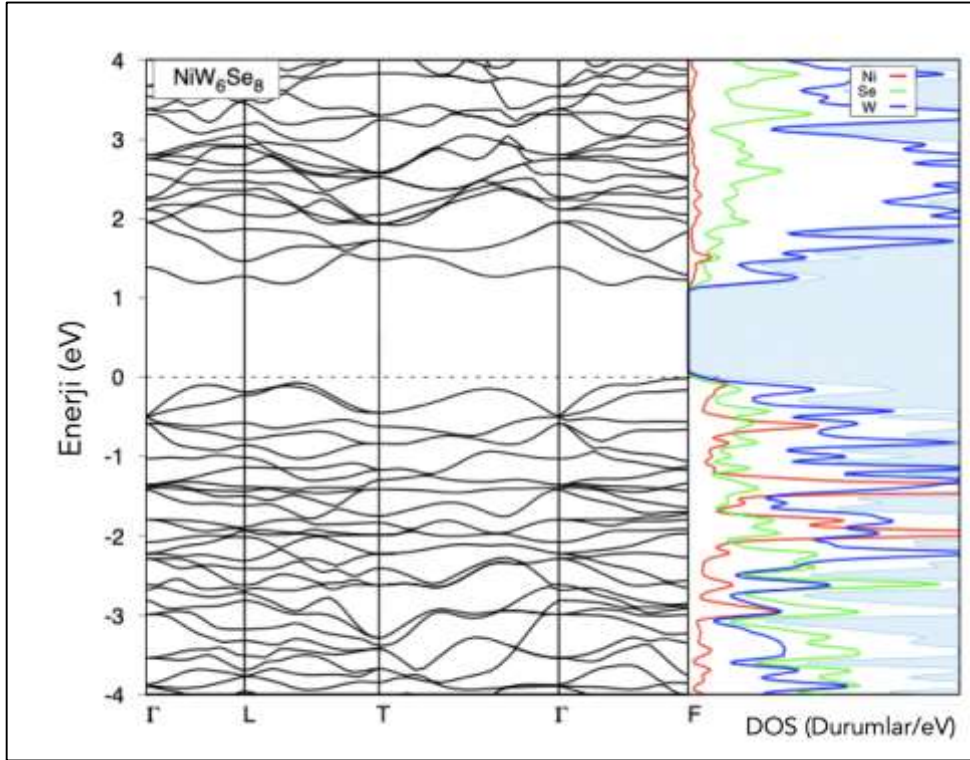
Şekil 5.15. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U ($U=3$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 1,13$ eV)



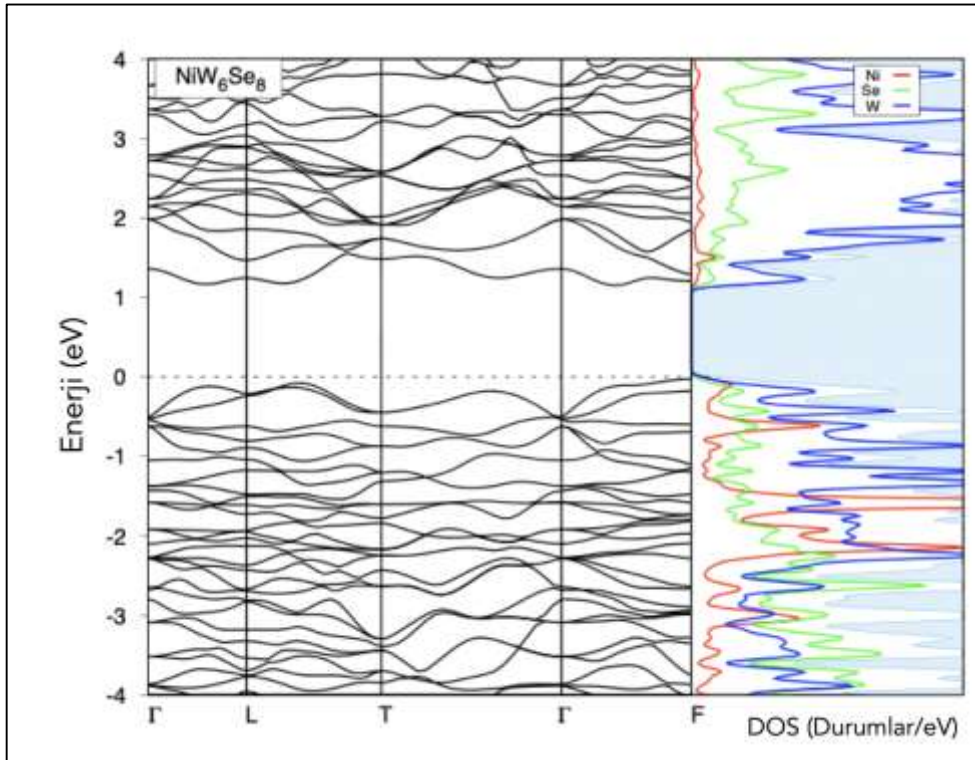
Şekil 5.16. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U ($U=3,5$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 1,14$ eV)



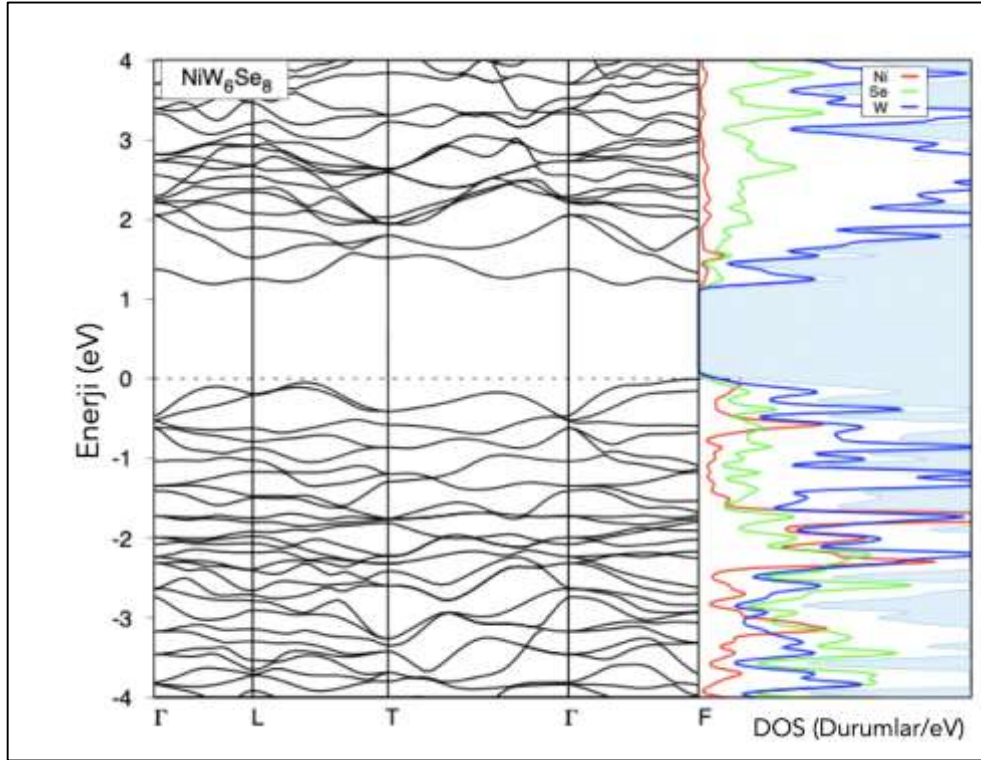
Şekil 5.17. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U ($U=4$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 1,14$ eV)



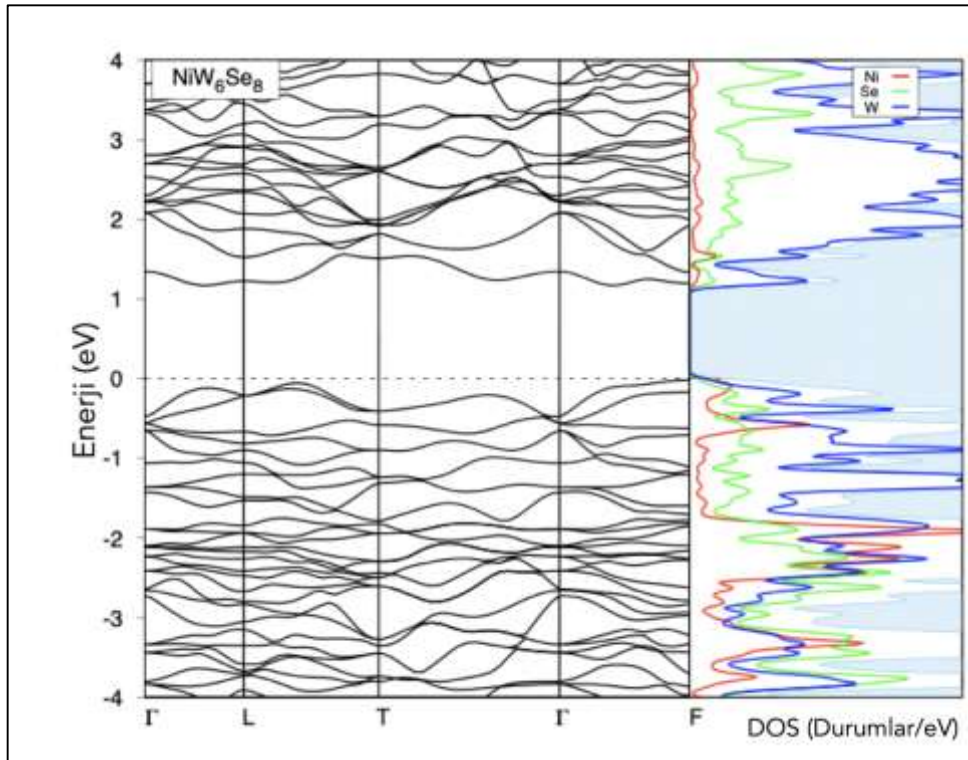
Şekil 5.18. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U ($U=4,5$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 1,15$ eV)



Şekil 5.19. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U ($U=5$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 1,14$ eV)



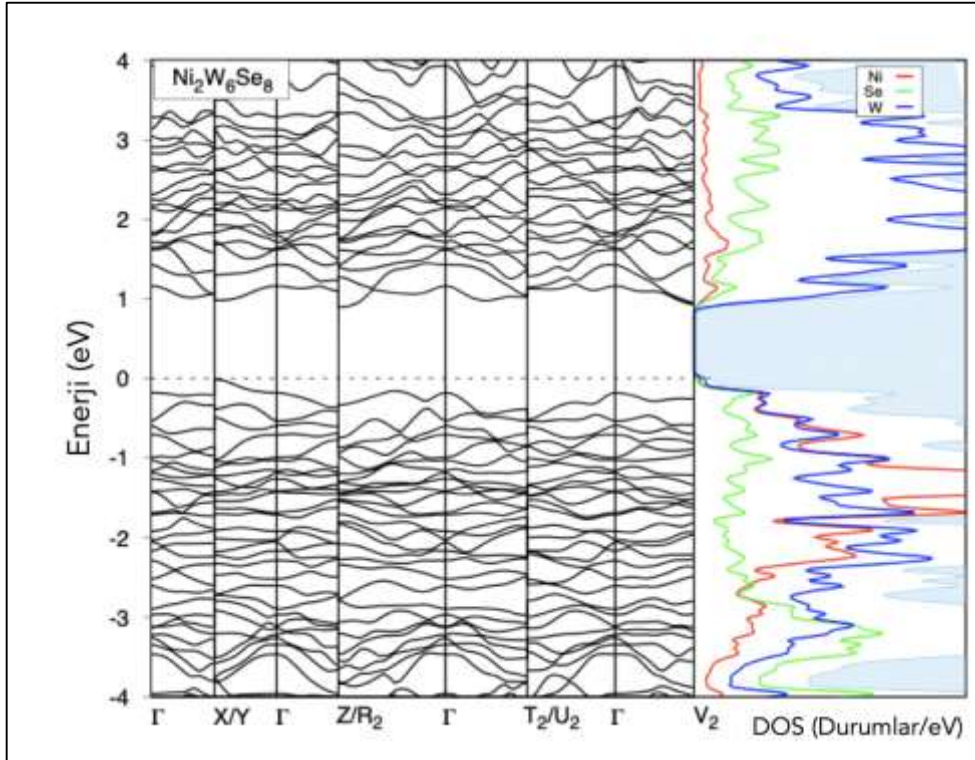
Şekil 5.20. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U ($U=5,5$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 1,18$ eV)



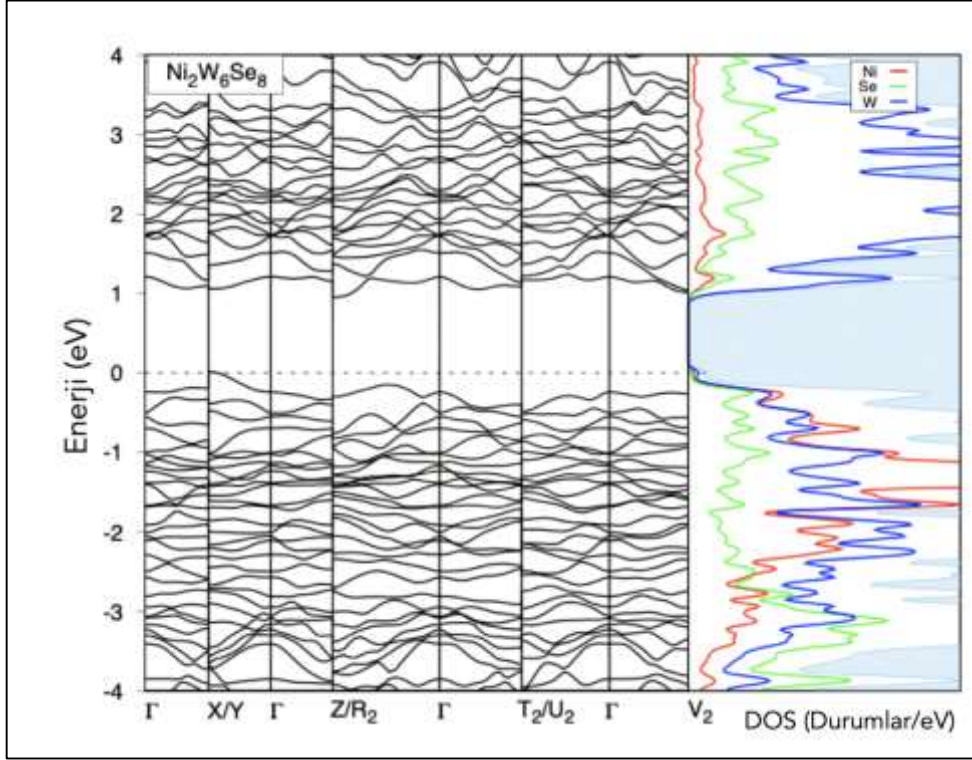
Şekil 5.21. NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U ($U=6$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 1,16$ eV)

NiW_6Se_8 bileşiği için DFT+U hesabı $U=3$ ile $U=6$ değerleri arasında buçuklu değerler de alınarak çalışılmıştır. Yapılan hesaplamalar arasında hesaplanan maksimum bant aralığı U parametresi 5,5 alındığında ölçülen 1,18 eV değeridir ve bu değer fotokatalitik suyun ayrıştırılması için gerekli olan minimum 1,23 eV bant aralığını hala sağlamamaktadır.

$\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için de DFT+U hesabında farklı U değerleri ile elektronik bant yapıları çalışılmıştır. NiW_6Se_8 bileşiği için U hesabında bant aralığındaki artış miktarı da göz önünde bulundurularak $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için ayrıntılı bir U hesabı yapılmamıştır. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için hesaplanan elektronik bant yapıları Şekil 5.22 ve Şekil 5.23'te paylaşılmıştır.



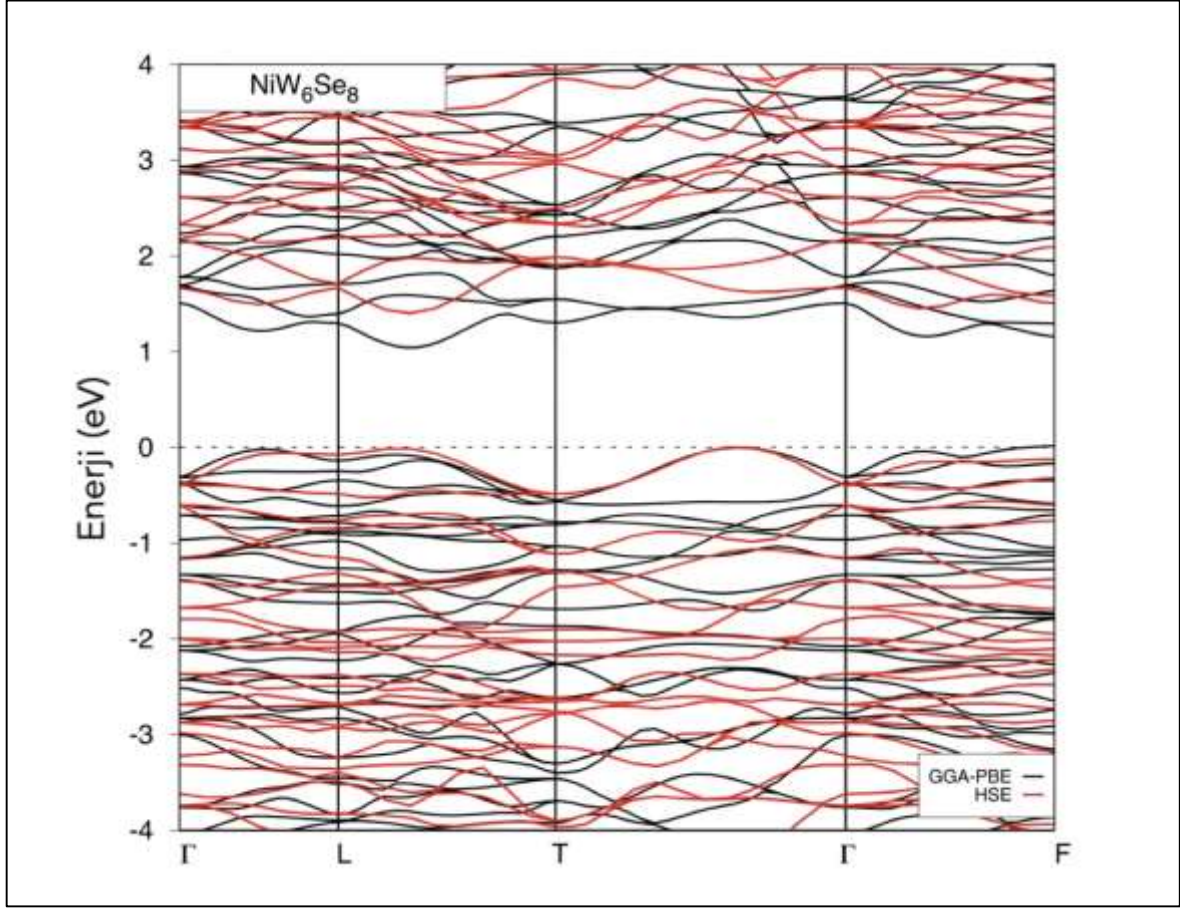
Şekil 5.22. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için DFT+U ($U=3$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 0,89$ eV)



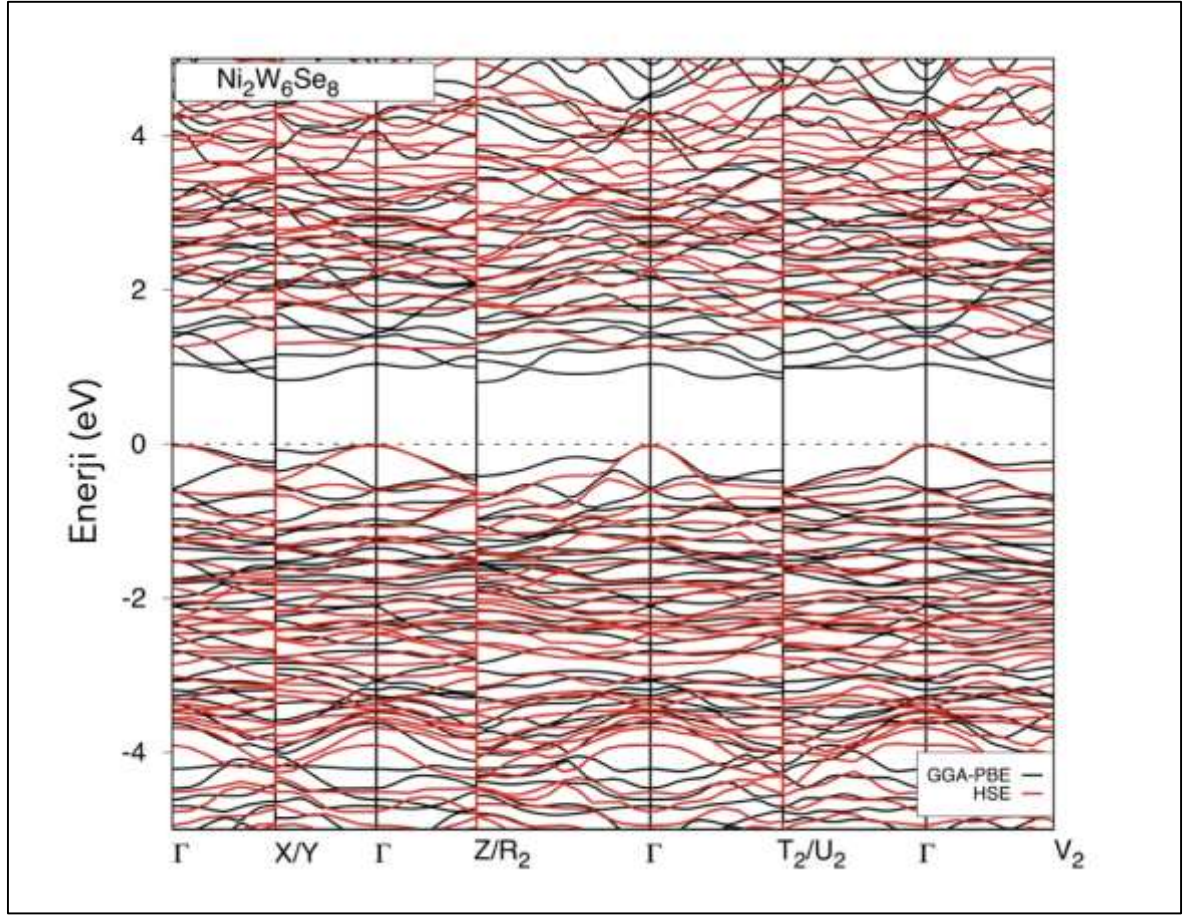
Şekil 5.23. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için DFT+U ($U=4$) kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve durum yoğunluğu (DOS) ($E_g = 0,95$ eV)

$\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için DFT+U hesabı sadece $U=3$ ve $U=4$ değerleri ile çalışılmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda GGA-PBE ile hesaplanan 0,73 eV olan bant aralığı U parametresi 4 alındığında 0,95 eV'ye yükselmiştir ve bu değer bu malzemenin fotokatalitik suyu ayrıştırmak için yeterli bant aralığına sahip olmadığını göstermektedir.

DFT+U hesabıyla gerekli bant aralıkları hala elde edilememiş olup hesaplamalara hibrit fonksiyonel kullanılarak devam edilmiştir. Bu amaçla, $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x = 1, 2$) bileşiklerinin elektronik bant yapıları, deneysel sonuçlarla tutarlı bant aralıklarını elde etmek için Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) [168] fonksiyoneli kullanılarak incelenmiştir. HSE06 fonksiyoneli kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları NiW_6Se_8 için Şekil 5.24'te ve $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için ise Şekil 5.25'te gösterilmiştir. Bu şekillerde, değişen bant aralığı sonuçlarını kolaylıkla karşılaştırabilmek için GGA-PBE ve HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak elde edilen elektronik bant yapıları birlikte verilmiştir. Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'te siyah çizgiler GGA-PBE fonksiyoneli kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısını gösterirken, kırmızı çizgiler HSE06 hibrit fonksiyoneli ile hesaplanan bant yapısını göstermektedir.



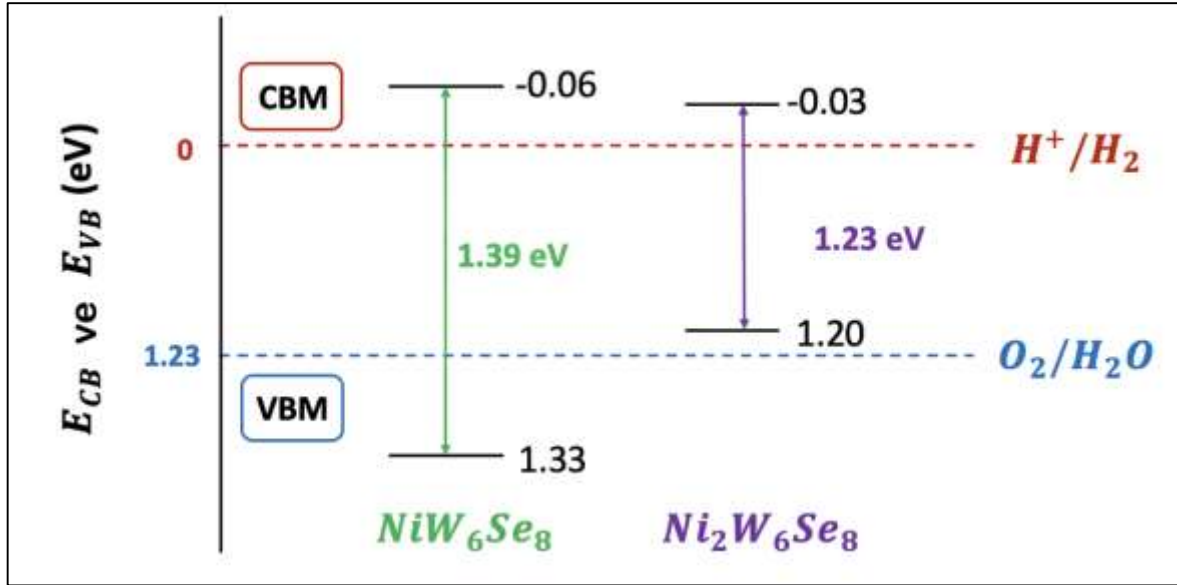
Şekil 5.24. NiW_6Se_8 bileşiği için elektronik bant yapıları (siyah çizgiler GGA-PBE ile elde edilen yapıları, kırmızı çizgiler ise HSE06 ile elde edilen yapıları göstermektedir.)



Şekil 5.25. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği için elektronik bant yapıları (siyah çizgiler GGA-PBE ile elde edilen yapıları, kırmızı çizgiler ise HSE06 ile elde edilen yapıları göstermektedir.)

Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'e göre bant aralıkları NiW_6Se_8 ve $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için sırasıyla 1,39 eV ve 1,23 eV'ye yükselmiştir. Bu bant aralıkları fotokatalitik suyun ayrıştırılması için uygundur fakat bant aralığı şartının sağlanması bir malzemenin fotokatalizör olarak suyun ayrıştırılmasında kullanılabileceğini göstermek için yeterli değildir. Bir yarıiletkenin fotokatalitik aktivitesini belirlemek için önemli bir diğer faktör, iletim bandı ve valans bandı seviyeleridir. Bu nedenle, bir sonraki aşama, bu bileşiklerin redoks (indirgeme ve yükseltgenme) reaksiyonları için uygun olup olmadığına karar vermek için iletim bandı ve valans bandı seviyelerini belirlemektir. Redoks reaksiyonlarını başlatmak için valans bandı maksimumu (VBM) su oksidasyon seviyesinden daha pozitif ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, 1.23 eV NHE'ye karşı) ve iletim bandı minimumu (CBM) hidrojen oluşum potansiyelinden daha negatif (H^+/H_2 , 0 eV NHE'ye karşı) olmalıdır. Eğer CBM, hidrojen indirgeme potansiyelinden daha negatifse, iletim bandındaki elektronlar hidrojen gazı üretmek için suyu indirger. Eğer VBM, suyun oksidasyon potansiyelinden daha pozitifse, valans bandındaki boşluklar suyu

oksijen gazı oluşturmak üzere oksitler. Fotokatalitik suyun ayrıştırılmasına uygun bant aralıklarına sahip bileşikler için, bant seviyeleri Eş. 2.11 ve Eş. 2.12 kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bant seviyelerinin şematik gösterimi, fotokatalitik suyun ayrıştırılması için gerekli VBM ve CBM seviyeleri de dahil olmak üzere Şekil 5.25'te gösterilmiştir.



Şekil 5.26. NiW₆Se₈ ve Ni₂W₆Se₈ için hesaplanan bant seviyelerinin şematik gösterimi

İletim bandı minimumlarının her iki bileşik için de gerekli CBM seviyesinden daha negatif olduğu gözlemlenmiştir. NiW₆Se₈ ve Ni₂W₆Se₈ için hesaplanan CBM seviyeleri sırasıyla -0,06 eV ve -0,03 eV'dir. Bu da hidrojeni indirgemek için her iki bileşiğin de yeterli potansiyele sahip oldukları anlamına gelmektedir. Valans bandı maksimumları, NiW₆Se₈ ve Ni₂W₆Se₈ için sırasıyla 1,33 eV ve 1,20 eV olarak hesaplanmıştır. NiW₆Se₈'in VBM'si, gerekli 1,23 eV'den daha yüksek bir pozitif VBM seviyesine sahip olması nedeniyle suyu oksitleyerek oksijen üretmek için uygun olsa da, Ni₂W₆Se₈'in VBM'si bu değerden daha düşük bir pozitif VBM seviyesine sahip olduğu için uygun değildir. Bu nedenle, NiW₆Se₈'in aynı anda hem hidrojen hem de oksijen üretmek için uygun olduğu ve Ni₂W₆Se₈'in sadece hidrojen üretmek için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Son olarak, bu tez çalışması kapsamında çalışılan tüm bileşiklerin hesaplanan bant aralıkları hesaplama yöntemleri ile birlikte toplu olarak Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x= 1, 2, 3, 4$) bileşiklerinin GGA-PBE, DFT+U ve HSE06 ile hesaplanan bant aralıkları

Bileşik-yöntem	Bant aralığı (eV)	Bileşik-yöntem	Bant aralığı (eV)
NiW_6Se_8 -GGA-PBE	1,03	$\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ -GGA-PBE	0,73
NiW_6Se_8 -DFTU (U=3)	1,13	$\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ - DFTU (U=3)	0,89
NiW_6Se_8 -DFTU (U=3,5)	1,14	$\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ - DFTU (U=4)	0,95
NiW_6Se_8 -DFTU (U=4)	1,14	$\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}$ -HSE06	1,23
NiW_6Se_8 -DFTU (U=4,5)	1,15		
NiW_6Se_8 -DFTU (U=5)	1,14	$\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ -GGA-PBE	0,89
NiW_6Se_8 -DFTU (U=5,5)	1,18		
NiW_6Se_8 -DFTU (U=6)	1,16	$\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ -GGA-PBE	metalik
NiW_6Se_8 -HSE06	1,39		

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, $Ni_xW_6Se_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) bileşikleri VASP paket programı kullanılarak yapısal, mekanik ve dinamik kararlılıkları ve elektronik bant yapıları incelenerek DFT çerçevesinde fotokatalitik suyun ayrıştırılmasını detaylı olarak incelemek için araştırılmıştır.

Bileşiklerin ilk olarak optimizasyonları yapılmış, örgü parametreleri belirlenmiş ve yapısal kararlılıklarını incelemek açısından oluşum enerjileri hesaplanmıştır. NiW_6Se_8 rombohedral ($R\bar{3}$) simetride kristalleşirken $Ni_2W_6Se_8$, $Ni_3W_6Se_8$ ve $Ni_4W_6Se_8$ bileşikler triklinik ($P\bar{1}$) fazda kristalleşirler. Chevrel fazlarda, özellikle küçük katyonlu bileşiklerde, genel $M_xMo_6Ch_8$ kimyasal formülündeki değişen x değeri ile birlikte bu faz geçişleri (rombohedral $R\bar{3}$ 'ten triklinik $P\bar{1}$ 'e) literatürde de beklenen bir durumdur. Bileşiklerin oluşum enerjileri; NiW_6Se_8 için -0,21 eV/atom, $Ni_2W_6Se_8$ için -0,19 eV/atom, $Ni_3W_6Se_8$ için 0,00 eV/atom ve $Ni_4W_6Se_8$ için 0,11 eV/atom olarak hesaplanmıştır. Bir bileşiğin termodinamik olarak kararlı olabilmesi için oluşum enerjisinin negatif bir değere sahip olması gerekir. Buna göre, $Ni_xW_6Se_8$ ($x = 1,2$) bileşiklerinin termodinamik olarak kararlı ve deneysel olarak sentezlenebilir olduğu bulunmuştur.

Yapısal özelliklerin ardından, mekanik özellikler çalışıldı. Bunun için öncelikle $Ni_xW_6Se_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) bileşiklerinin elastik sabitleri zor-zorlanma metodu kullanılarak belirlenmiştir. Çünkü, bir malzemenin elastik sabitleri, malzemenin mekanik özellikleri ve mekanik kararlılığı hakkında bilgi sağlar. Bir malzemenin mekanik olarak kararlı olması için, Born kararlılık kriterlerini sağlaması gerekir. Buna göre, $Ni_xW_6Se_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) bileşikler mekanik olarak kararlı bulunmuştur. Ardından, hesaplanan bu elastik sabitler kullanılarak, $Ni_xW_6Se_8$ bileşikler için bulk modülü (B), shear modülü (G), Young modülü (E) gibi mekanik özellikler ve Cauchy basınçları elde edilmiştir. Çalışılan bileşikler arasında, $Ni_2W_6Se_8$ en yüksek bulk modülüne, shear modülüne ve Young modülüne sahiptir. Yani, $Ni_2W_6Se_8$ bileşiği bu malzemeler arasında en yüksek sertliğe sahiptir. Ayrıca, hesaplanan bu mekanik özelliklerinin genel bir yorumu olarak, $Ni_xW_6Se_8$ bileşiklerinin baskın olarak iyonik bağa sahip sünek malzemeler olduğu söylenebilir. Hesaplanan bu mekanik özelliklere ek olarak Young modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik, Poisson oranı ve shear modülünün yön bağımlılıkları ELATE yardımıyla anizotropik özellikleri incelemek için elde edilmiştir.

Mekanik özelliklerin ardından PHONOPY yardımıyla doğrusal tepki metodu kullanılarak $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiklerinin dinamik özellikleri çalışılmıştır. Fonon dağılım eğrileri ve fonon durum yoğunlukları (DOS) elde edilmiştir. Dinamik kararlılık için negatif frekans bulunmaması gereklidir ve NiW_6Se_8 , $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ ve $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşikleri dinamik olarak kararlıdır. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ ise negatif frekans nedeniyle dinamik olarak kararsızdır. Ayrıca, fonon DOS'larda Se atomlarının daha yüksek frekanslara daha fazla katkıda bulunduğu görülmüştür.

Bileşiklerin yapısal, mekanik ve dinamik özelliklerinin ardından, bu tez çalışmasında asıl odak noktası olan elektronik özellikler fotokatalitik suyun ayrıştırılması performanslarını araştırmak açısından detaylı olarak çalışılmıştır. Bunun için ilk olarak VASP'ta GGA-PBE fonksiyoneli kullanılarak elektronik bant yapıları ve karşılık gelen PDOS'ları elde edilmiştir. Bant aralıkları, NiW_6Se_8 için 1,03 eV, $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için 0,73 eV ve $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ için 0,89 eV hesaplanmıştır. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiği ise metalik karakter sergilemiştir. Bir fotokatalizörün suyu ayrıştırıp hidrojen üretebilmesi için bant aralığı gereksiniminin minimum 1,23 eV olması gerekir. GGA-PBE ile hesaplanan bant aralıkları 1,23 eV'den küçük olup bu şartı sağlamaz. Ancak, literatürden de bilindiği üzere, GGA-PBE fonksiyoneli bant aralığını düşük tahmin eder. Ayrıca, durumların kısmi yoğunluğuna göre, $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiklerinin tümü için, en fazla katkının Ni ve W atomlarının d orbitallerinden, Se atomları için en fazla katkının p orbitallerinden geldiği görülmüştür.

Modifiye ya da hibrit fonksiyoneller kullanılarak, bant aralığında önemli iyileştirmeler yapılabilir. Bunun için, hesaplamalara DFT+U (Hubbard) yöntemi kullanılarak devam edilmiştir. Çeşitli "U" düzeltme parametreleri eklenerek NiW_6Se_8 ve $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için elektronik bant yapıları çalışılmıştır. NiW_6Se_8 için elde edilen maksimum bant aralığı U değeri 5,5 alındığında hesaplanan 1,18 eV değeridir. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için ise U değeri 4 alındığında bant aralığı 0,95 eV hesaplanmıştır. Bu değerler hala minimum 1,23 eV bant aralığı gerekliliğini sağlamamıştır. Hesaplamalara, deneysel sonuçlarla tutarlı bant aralıklarını elde etmek için Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) hibrit fonksiyonel kullanılarak devam edildi. HSE06 hibrit fonksiyonel kullanılarak elde edilen bant aralıkları NiW_6Se_8 için 1,39 eV ve $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için 1,23 eV hesaplanmıştır. Bir yarıiletkenin suyun ayrıştırılması sürecinde fotokatalizör olarak kullanılabilmesi için sadece bant aralığı şartını sağlaması yeterli değildir. Bir diğer gereklilik, redoks reaksiyonlarını gerçekleştirebilmesi için iletim bandı ve valans bandı konumlarının yeterli potansiyelde olmasıdır. Redoks

reaksiyonlarını başlatmak için, valans bandının en yüksek seviyesi su oksidasyon seviyesinden daha pozitif, iletim bandının en düşük seviyesi ise hidrojen oluşum potansiyelinden daha negatif olmalıdır. Bu sebeple, bant aralıklarına ek olarak bant seviyeleri herhangi bir fotokatalitik aktivite olup olmadığını belirlemek için hesaplanmıştır. İletim bandı minimumları, NiW_6Se_8 için -0,06 eV ve $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için -0,03 eV hesaplanmıştır. Valans bandı maksimumları ise, NiW_6Se_8 ve $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ için sırasıyla 1,33 eV ve 1,20 eV olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, NiW_6Se_8 'in suyu ayrıştırmak ve aynı anda hidrojen ve oksijen üretmek için uygun olduğunu göstermiştir. Öte yandan $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$, negatif iletim bandı nedeniyle sadece hidrojeni indirgeyebilir, ancak valans bandı potansiyeli yeterli oksidasyon kabiliyetine sahip değildir. Bu sonuçlara göre NiW_6Se_8 , hidrojen ve oksijen üretmek üzere fotokatalitik suyun ayrıştırılmasında redoks reaksiyonlarını gerçekleştirebilme yeteneğine sahiptir.

Bu tez çalışması, toprakta bol miktarda bulunan elementlerden oluşan ve fotokatalitik performans avantajına sahip NiW_6Se_8 bileşiğinin, büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için hidrojen ve oksijen üretiminde potansiyel bir aday olduğunu göstermektedir. Literatür taramasının ortaya koyduğu kadarıyla, bu malzemeye ilgili şimdiye kadar herhangi bir teorik veya deneysel çalışma yapılmamıştır. Mevcut çalışma aynı zamanda ilk teorik araştırma olup, gelecekte faydalı olması ve deneysel çalışmaları teşvik etmesi umulmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Leal Filho, W., Balasubramanian, M., Purcell, W., and Paz, S. (2022). Handling the health impacts of extreme climate events. *Environmental Sciences Europe*, 34(45), 1-5.
2. Saklani, N., and Khurana, A. (2019). Global Warming: Effect on Living Organisms, Causes and its Solutions. *International Journal of Engineering and Management Research*, 9(5), 24–26.
3. Hosseini, S.E. (2022). *Fundamentals of Low Emission Flameless Combustion and Its Applications* (1st Edition). USA:Academic Press, 1–11.
4. Usman, M.R. (2022). Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112743.
5. Abe, J.O., Popoola, A.P.I., Ajenifuja, E., and Popoola, O.M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15072–15086.
6. Ishaq, H., Dincer, I., and Crawford, C. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(62), 26238–26264.
7. Fujishima, A., and Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358) 37–38.
8. Cui, Y., Ma, Q., Deng, X., Meng, Q., Cheng, X., Xie, M., Li, X., Cheng, Q., and Liu, Q. (2017). Fabrication of Ag-Ag₂O/reduced TiO₂ nanophotocatalyst and its enhanced visible light driven photocatalytic performance for degradation of diclofenac solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, 136–145.
9. Zhao, H., Jian, L., Gong, M., Jing, M., Li, H., Mao, Q., Lu, T., Guo, Y., Ji, R., Chi, W., Dong, Y., and Zhu, Y. (2022). Transition-Metal-Based Cocatalysts for Photocatalytic Water Splitting. *Small Structures*, 3(7), 2100229.
10. Yang, C., Zhao, Z., and Liu, Q. (2022). Regulating effect on photocatalytic water splitting performance of g-C₃N₄ via confinement of single atom Pt based on energy band engineering: A first principles investigation. *Applied Surface Science*, 577, 151916.
11. Hitam, C.N.C., and Jalil, A.A. (2020). A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *Journal of Environmental Management*, 258, 110050.
12. Szilágyi, I.M., Fórizs, B., Rosseler, O., Szegedi, Á., Németh, P., Király, P., Tárkányi, G., Vajna, B., Varga-Josepovits, K., László, K., Tóth, A.L., Baranyai, P., and Leskelä, M. (2012). WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. *Journal of Catalysis*, 294, 119–127.

13. Ismail, A.A., and Bahnemann, D.W. (2014). Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis: A Review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 128, 85-101.
14. Koiki, B.A., and Arotiba, O.A. (2020). Cu₂O as an emerging semiconductor in photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water contaminated with organic substances: a review. *RSC Advances*, 10, 36514–36525.
15. Piña-Pérez, Y., Tzompantzi-Morales, F., Pérez-Hernández, R., Arroyo-Murillo, R., Acevedo-Peña, P., and Gómez-Romero, R. (2017). Photocatalytic activity of Al₂O₃ improved by the addition of Ce³⁺/Ce⁴⁺ synthesized by the sol-gel method. Photodegradation of phenolic compounds using UV light. *Fuel*, 198, 11-21.
16. Akatsuka, M., Kawaguchi, Y., Itoh, R., Ozawa, A., Yamamoto, M., Tanabe, T., and Yoshida, T. (2020). Preparation of Ga₂O₃ photocatalyst highly active for CO₂ reduction with water without cocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 262, 118247.
17. Rani, V., Sharma, A., Kumar, A., Singh, P., Thakur, S., Singh, A., Van Le, Q., Nguyen, V.H., and Raizada, P. (2022). ZrO₂-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment: From Novel Modification Strategies to Mechanistic Insights. *Catalysts*, 12(11), 1418.
18. Ahmad, H., Kamarudin, S.K., Minggu, L.J., and Kassim, M. (2015). Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 599–610.
19. Kong, L., Chen, H., Hua, W., Zhang, S., and Chen, J. (2008). Mesoporous bismuth titanate with visible-light photocatalytic activity. *Chemical Communications*, 40, 4977–4979.
20. Hosogi, Y., Shimodaira, Y., Kato, H., Kobayashi, H., Kudo, A. (2008). Role of Sn²⁺ in the Band Structure of SnM₂O₆ and Sn₂M₂O₇ (M = Nb and Ta) and Their Photocatalytic Properties. *Chemistry of Materials*, 20(4), 1299–1307.
21. Walsh, A., Yan, Y., Huda, M.N., Al-Jassim, M.M., and Wei, S.H. (2009). Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. *Chemistry of Materials*, 21(3), 547–551.
22. Jafari, T., Moharreri, E., Amin, A.S., Miao, R., Song, W., and Suib, S.L. (2016). Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules*, 21(7), 900.
23. Özel, F., Arkan, E., Coskun, H., Deveci, İ., Yıldırım, M., Yıldırım, M., Sarılmaz, A., Ersöz, T.T., Koçyiğit, A., Karabulut, A., Özen, A., Aljabour, A., Kus, M., and Ersöz, M. (2022). Refractory-Metal-Based Chalcogenides for Energy. *Advanced Functional Materials*, 32(47), 2207705
24. Yang, Y., Zheng, X., Song, Y., Liu, Y., Wu, D., Li, J., Liu, W., Fu, L., Shen, Y., and Tian, X. (2023). CuInS₂-based photocatalysts for photocatalytic hydrogen evolution via water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(10), 3791–3806.

25. Zheng, X.L., Yang, Y.J., Liu, Y.H., Deng, P.L., Li, J., Liu, W.F., Rao, P., Jia, C.M., Huang, W., Du, Y.L., Shen, Y.J., and Tian, X.L. (2022). Fundamentals and photocatalytic hydrogen evolution applications of quaternary chalcogenide semiconductor: Cu₂ZnSnS₄. *Rare Metals*, 41, 2153–2168.
26. Chevrel, R., Sergent, M., and Prigent, J. (1971). Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), 515–519.
27. Peña, O. (2015). Chevrel phases: Past, present and future. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514, 95–112.
28. Zhang, S., Peng, S., Dai, X., Weng, H. (2022). Topological states in Chevrel phase materials from first principles calculations. *Physical Review B*, 106(3), 5146.
29. Genc Acar, E., Kuru, T., Sarilmaz, A., Aksoy Çekceoglu, İ., Yanalak, G., Aslan, E., Özel, S.S., Karanfil Kaçmaz, G., Özel, F., and Hatay Patir, I. (2023). Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution and Antibacterial Activities of Ternary Chevrel Phases. *ChemCatChem*, 15(4), e202201252.
30. Kuru, T., Sarilmaz, A., Aksoy Cekceoglu, I., Aslan, E., Gencer, A., Surucu, G., Ozel, F., and Hatay Patir, I. (2023). Photoantimicrobial and photocatalytic hydrogen evolution activities of seleno-Chevrel phases. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 110190.
31. Strachan, J., Masters, A.F., and Maschmeyer, T. (2021). The Catalytic Nature of Chevrel Phases (M_xMo₆S₈) in Review. *Materials Research Bulletin*, 139, 111286.
32. Karanfil, G., Coskun, H., Karakıs, M., Sarilmaz, A., Gencer, A., Surucu, G., Aljabour, A., and Ozel, F. (2022). Exploration of carbon additives to the synthesis of Cu₂Mo₆S₈ structures and their electrocatalytic activity in oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(8), 5326–5336.
33. Dag, T.S., Surucu, G., Gencer, A., Surucu, O., Ozel, F., and Ciftci, Y. (2023) Investigation of Tungsten-Based Seleno-Chevrel Compounds with Different Compositions for Efficient Water Splitting. *Advanced Theory and Simulations*, 2300336, 1–7.
34. Hafner, J. (2007). Materials simulations using VASP-a quantum perspective to materials science. *Compututer Physics Communications*, 177(1-2), 6–13.
35. Moenum, F., Zürich, E., and Kepleri, I. (1605). Strena Sev De Nive Sexangula, (n.d.), 1-23
36. Davis, S.J., and Caldeira, K. (2010). Consumption-based accounting of CO₂ emissions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(12), 5687–5692.
37. Dodman, D. (2009). Blaming cities for climate change? An analysis of urban greenhouse gas emissions inventories. *Environment & Urbanization*, 21(1), 185–201.

38. Moniz, S.J.A., Shevlin, S.A., Martin, D.J., Guo, Z.-X., and Tang, J. (2015). Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting – a critical review. *Energy & Environmental Science*, 8, 731–759.
39. Walter, M.G., Warren, E.L., McKone, J.R., Boettcher, S.W., Mi, Q., Santori, E.A., and Lewis, N.S. (2010). Solar Water Splitting Cells. *Chemical Reviews*, 110(11), 6446–6473.
40. Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414 338–344.
41. Peumans, P., Uchida, S., and Forrest, S.R. (2013). Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, 425, 158–162.
42. Ran, J., Zhang, J., Yu, J., Jaroniec, M., and Qiao, S.Z. (2014). Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting, *Chemical Society Reviews*, 43, 7787–7812.
43. Barbier, E. (2002). Geothermal energy technology and current status: an overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1-2), 3–65.
44. Zamfirescu, C., Dincer, I., Naterer, G.F., and Banica, R. (2013). Quantum efficiency modeling and system scaling-up analysis of water splitting with $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solid-solution photocatalyst. *Chemical Engineering Science*, 97, 235–255.
45. Maeda, K., and Domen, K. (2016). Development of novel photocatalyst and cocatalyst materials for water splitting under visible light. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 89(6), 627–648.
46. Kudo, A., and Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253–278.
47. Yuan, L., Han, C., Yang, M.Q., and Xu, Y.J. (2016). Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation: fundamentals and recent advancements. *International Reviews of Physical Chemistry*, 35(1), 1–36.
48. Du, Y.H., Zeng, W., Tang, B., Liu, F.S., Liu, Q.J., Li, X.H., and Zhong, M. (2021). Density functional theory study on the structural, electronic, optical and photocatalytic properties of BaTa_2O_6 , $\text{Ba}_2\text{Ta}_{15}\text{O}_{32}$, $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 298, 122127.
49. Lu, J., Jin, H., Dai, Y., Yang, K., and Huang, B. (2012). Effect of Electronegativity and Charge Balance on the Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity of Nonmetal Doped Anatase TiO_2 . *International Journal of Photoenergy*, 2012, 928503.
50. Ma, X., Lu, B., Li, D., Shi, R., Pan, C., and Zhu, Y. (2011). Origin of Photocatalytic Activation of Silver Orthophosphate from First-Principles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 4680–4687.

51. Jafari, T., Moharreri, E., Amin, A.S., Miao, R., Song, W., and Suib, S.L. (2016). Photocatalytic Water Splitting-The Untamed Dream: A Review of Recent Advances. *Molecules*, 21, 900.
52. Meshram, S.P., Adhyapak, P.V., Mulik, U.P., and Amalnerkar, D.P. (2012). Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal*, 204–206, 158–168.
53. Ikeda, T., Xiong, A., Yoshinaga, T., Maeda, K., Domen, K., and Teranishi, T. (2013). Polyol Synthesis of Size-Controlled Rh Nanoparticles and Their Application to Photocatalytic Overall Water Splitting under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 2467–2473.
54. Moriya, Y., Takata, T., and Domen, K. (2013). Recent progress in the development of (oxy)nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation. *Coordination Chemistry Reviews*, 257 (13-14), 1957–1969.
55. Boddy, P.J. (1968). Oxygen Evolution on Semiconducting TiO₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 115(2), 199-203.
56. Bard, A.J. (1980). Photoelectrochemistry. *Science*, 207(4427), 139–144.
57. Bolton, J.R., Strickler, S.J., and Connolly, J.S. (1985). Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water. *Nature*, 316, 495–500.
58. Roy, S.C., Varghese, O.K., Paulose, M., and Grimes, C.A. (2010). Toward Solar Fuels: Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. *ACS Nano*, 4(3) 1259–1278.
59. Tentu, R.D., and Basu, S. (2017). Photocatalytic water splitting for hydrogen production. *Current Opinion in Electrochemistry*, 5(1), 56–62.
60. Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., Yong, S.T., and Chai, S.P. (2016). Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability?, *Chemical Reviews*, 116(12), 7159–7329.
61. Kudo, A., Omori, K., and Kato, H. (1999). A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO₄ Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 121(49) 11459–11467.
62. Kudo, A., Ueda, K., Kato, H., and Mikami, I. (1998). Photocatalytic O₂ evolution under visible light irradiation on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution. *Catalysis Letters*, 53, 229–230.
63. Kim, T.W., and Choi, K.S. (2014). Nanoporous BiVO₄ Photoanodes with Dual-Layer Oxygen Evolution Catalysts for Solar Water Splitting. *Science*, 343 (6174), 990–994.

64. Oshikiri, M., Boero, M., Ye, J., Zou, Z., and Kido, G. (2002). Electronic structures of promising photocatalysts InMO_4 ($\text{M}=\text{V}$, Nb, Ta) and BiVO_4 for water decomposition in the visible wavelength region. *The Journal of Chemical Physics*, 117(15), 7313–7318.
65. Yanagida, T., Sakata, Y., and Imamura, H. (2004). Photocatalytic Decomposition of H_2O into H_2 and O_2 over Ga_2O_3 Loaded with NiO. *Chemistry Letters*, 33(6), 726–727.
66. Navarro, R.M., del Valle, F., Villoria de la Mano, J.A., Álvarez-Galván, M.C., and Fierro, J.L.G. (2009). Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development. *Advances in Chemical Engineering*, 36, 111–143.
67. Darwent, J.R., and Porter, G. (1981). Photochemical hydrogen production using cadmium sulphide suspensions in aerated water. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 4, 145–146.
68. Navarro, R.M., del Valle, F., and Fierro, J.L.G. (2008). Photocatalytic hydrogen evolution from CdS-ZnO-CdO systems under visible light irradiation: Effect of thermal treatment and presence of Pt and Ru cocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4265–4273.
69. Fujii, H., Ohtaki, M., Eguchi, K., and Arai, H. (1998). Preparation and photocatalytic activities of a semiconductor composite of CdS embedded in a TiO_2 gel as a stable oxide semiconducting matrix. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 129(1), 61–68.
70. Kudo, A., and Sekizawa, M. (1999). Photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation on $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ solid solution. *Catalysis Letters*, 58, 241–243.
71. Kudo, A., and Sekizawa, M. (2000). Photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst. *Chemical Communications*, 15, 1371–1372.
72. Tsuji, I., and Kudo, A. (2003). H_2 evolution from aqueous sulfite solutions under visible-light irradiation over Pb and halogen-codoped ZnS photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 249–252.
73. Méndez-Ramos, J., Ruiz-Morales, J.C., Acosta-Mora, P., del-Castillo, J., and Yanes, A.C. (2013). Rare-earth doped nano-glass-ceramics for extending spectral response of water-splitting semiconductor electrodes by high intense UV-blue up-conversion: Turning the sun into blue. *Journal of Power Sources*, 238, 313–317.
74. Yao, W., Huang, C., Muradov, N., and T-Raissi, A. (2011). A novel $\text{Pd-Cr}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ photocatalyst for solar hydrogen production using a regenerable sacrificial donor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8) 4710–4715.
75. Deshpande, A., and Gupta, N.M. (2010). Critical role of particle size and interfacial properties in the visible light induced splitting of water over the nanocrystallites of supported cadmium sulphide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8) 3287–3296.

76. Silija, P., Yaakob, Z., Suraja, V., Binitha, N.N., and Akmal, Z.S. (2012). An Enthusiastic Glance in to the Visible Responsive Photocatalysts for Energy Production and Pollutant Removal, with Special Emphasis on Titania. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-20.
77. Kudo, A., and Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253–278.
78. Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates, J.T.J. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758.
79. Zou, Z., Ye, J., Sayama, K., and Arakawa, H. (2001). Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*, 414, 625–627.
80. Hinnemann, B., Moses, P.G., Bonde, J., Jørgensen, K.P., Nielsen, J.H., Horch, S., Chorkendorff, I., and Nørskov, J.K. (2005). Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 127(15) 5308-5309.
81. Greeley, J., Jaramillo, T.F., Bonde, J., Chorkendorff, I.B., and Nørskov, J. K. (2006). Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution. *Nature materials*, 5(11), 909–913.
82. Santos, E., Quaino, P., and Schmickler, W. (2012). Theory of electrocatalysis: hydrogen evolution and more. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(32), 11224–11233.
83. Rossmeisl, J., Logadottir, A., and Nørskov, J.K. (2005). Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics*, 319 (1-3), 178–184.
84. Valdés, Á., Qu, Z.W., Kroes, G.J., Rossmeisl, J., and Nørskov, J.K. (2008). Oxidation and Photo-Oxidation of Water on TiO₂ Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(26), 9872–9879.
85. Ran, J., Zhang, J., Yu, J., Jaroniec, M., and Qiao, S.Z. (2014). Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7787-7812.
86. Li, Q., Meng, H., Zhou, P., Zheng, Y., Wang, J., Yu, J., and Gong, J. (2013). Zn_{1-x}Cd_xS Solid Solutions with Controlled Bandgap and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity. *ACS Catalysis*, 3(5) 882–889.
87. Yu, J., Zhang, J., and Jaroniec, M. (2010). Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of CdS quantum dots-sensitized Zn_{1-x}Cd_xS solid solution. *Green Chemistry*, 12(9), 1611–1614.
88. Sato, J., Saito, N., Yamada, Y., Maeda, K., Takata, T., Kondo, J.N., Hara, M., Kobayashi, H., Domen, K., and Inoue, Y. (2005). RuO₂-Loaded β-Ge₃N₄ as a Non-Oxide Photocatalyst for Overall Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society*, 127(12), 4150–4151.

89. Maeda, K., Teramura, K., Lu, D., Takata, T., Saito, N., Inoue, Y., and Domen, K. (2006). Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature*, 440, 295.
90. Matthias, B.T., Marezio, M., Corenzwit, E., Cooper, A.S., and Barz, H.E. (1972). High-Temperature Superconductors, the First Ternary System. *Science*, 175, 1465–1466.
91. Peña, O. (2015). Chevrel phases: Past, present and future. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514, 95–112.
92. Yvon, K. (1978). On the lattice instabilities in Chevrel phases. *Solid State Communications*, 25(5), 327–331.
93. Levi, E., and Aurbach, D. (2010). Chevrel Phases, MxMo_6T_8 (M = Metals, T = S, Se, Te) as a structural chameleon: Changes in the rhombohedral framework and triclinic distortion. *Chemistry of Materials*, 22(12), 3678–3692.
94. Cardwell D.A., Larbalestier, D.C., and Aleksander, I.B. (1982). Handbook of Superconductivity Fundamentals and Materials (Volume One). Berlin: Springer, 25–86.
95. Yvon, K., and Paoli, A. (1977). Charge transfer and valence electron concentration in Chevrel phases. *Solid State Communications*, 24(1), 41–45.
96. Sukhanova, E. V., Kvashnin, A.G., Bereznikova, L.A., Zakaryan, H.A., Aghamalyan, M.A., Kvashnin, D.G., and Popov, Z.I. (2022). 2D- Mo_3S_4 phase as promising contact for MoS_2 . *Applied Surface Science*, 589, 152971.
97. Joseph, T., Ghorbani-Asl, M., Kvashnin, A.G., Larionov, K.V., Popov, Z.I., Sorokin, P.B., and Krashenninnikov, A.V. (2019). Nonstoichiometric Phases of Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides: From Chalcogen Vacancies to Pure Metal Membranes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(21), 6492–6498.
98. Chepkasov, I.V., Sukhanova, E.V., Kvashnin, A.G., Zakaryan, H.A., Aghamalyan, M.A., Mamasakhlisov, Y.S., Manakhov, A.M., Popov, Z.I., and Kvashnin, D.G. (2022). Computational Design of Gas Sensors Based on V_3S_4 Monolayer. *Nanomaterials*, 12(5), 774.
99. Sukhanova, E.V., Kvashnin, A.G., Agamalyan, M.A., Zakaryan, H.A., and Popov, Z.I. (2022). Map of Two-Dimensional Tungsten Chalcogenide Compounds (W–S, W–Se, W–Te) Based on USPEX Evolutionary Search. *JETP Letters*, 115, 292–296.
100. Peng, Y., Zhu, Q., Xu, W., and Cao, J. (2022). High Anisotropic Optoelectronics in Monolayer Binary M_8X_{12} (M = Mo, W; X = S, Se, Te). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(23), 27056–27062.
101. Born, M., and Oppenheimer, R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20), 457–484.
102. Kaxiras, E. (2003). *Atomic and Electronic Structure of Solids*. (1st Edition). Cambridge: Cambridge University Press, 44–54.

103. Hohenberg, P., and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871.
104. Kohn, W., and Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
105. Martin, R.M. (2004). *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. (1st Edition). Cambridge: Cambridge University Press, 119.
106. Perdew, J.P., and Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244–13249.
107. Perdew, J.P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868.
108. Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., and Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13), 136406.
109. Anisimov, V.I., Aryasetiawan, F., and Lichtenstein, A.I. (1997). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *Journal of Physics Condensed Matter*, 9(4), 767.
110. Anisimov, V.I., Zaanen, J., and Andersen, O.K. (1991). Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3), 943–954.
111. Harun, K., Salleh, N.A., Deghfel, B., Yaakob, M.K., and Mohamad, A.A. (2020). DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review. *Results in Physics*, 16, 102829.
112. Ma, X., Wu, Y., Lv, Y., and Zhu, Y. (2013). Correlation Effects on Lattice Relaxation and Electronic Structure of ZnO within the GGA+U Formalism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49), 26029–26039.
113. Deng, X.Y., Liu, G.H., Jing, X.P., and Tian, G.S. (2014). On-site correlation of p-electron in d10 semiconductor zinc oxide. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(7), 468–472.
114. Le Bacq, O., Pasturel, A., and Bengone, O. (2004). Impact on electronic correlations on the structural stability, magnetism, and voltage of LiCoPO₄ battery. *Physical Review B*, 69(24), 245107.
115. Hamann, D.R., Schlüter, M., and Chiang, C. (1979). Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494–1497.
116. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11), 7892–7895.
117. Blöchl, P.E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24), 17953-17979.

118. Bloch, F. (1929). Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift Für Physik*, 52, 555–600.
119. Woolley, J.C. (1957). *Introduction to solid state physics*. (2nd Edition). New York: Wiley, 91-131.
120. Wang, V., Xu, N., Liu, J.C., Tang, G., and Geng, W.T. (2021). VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Compututer Physics Communications*, 267, 1-33.
121. Kresse, G., and Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50.
122. Simmons, J.E., Lin, C.C., Fouquet, D.F., Lafon, E.E., and Chaney, R.C. (1975). Generalization of the basis functions of the LCAO method for band-structure calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8, 1549.
123. Goringe, C.M., Bowler, D.R., and Hernández, E. (1997). Tight-binding modelling of materials. *Reports on Progress in Physics*, 60(12), 1447.
124. Woodruff, T.O. (1957). The Orthogonalized Plane-Wave Method. *Solid State Physics*, 4, 367-411.
125. Allouche, A. (2012). Gabedit-A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *Journal of Computational Chemistry*, 32(1), 174–182.
126. Kresse, G., and Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169–11186.
127. Kresse, G., and Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1), 15–50.
128. Dobson, P.J. (1985). Physical Properties of Crystals-Their Representation by Tensors and Matrices. *Physics Bulletin*, 36(12), 506.
129. Ashcroft, N.W., and Mermin, N.D. (1976). *Solid state physics*. (1st Edition). Philadelphia: Saunders college, 1-800
130. Hirth, J.P., and Lothe, J. (1968). *Theory of dislocations*. (1st Edition). New York: McGraw-Hill Book Company, 20-100.
131. Kubo, R., and Nagamiya, T. (1971). Solid state physics. *Physics Today*, 24, 59–60.
132. Born, M., and Huang, K. (1954). *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (1st Edition). Oxford: Clarendon Press, 1-400.
133. Mouhat, F., and Coudert, F.X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, 90 (24), 4–7.

134. Le Page, Y., and Saxe, P. (2001). Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Physical Review B*, 63 (17), 174103.
135. Simmons, G., and Wang, H. (1971). *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Progress*. (Second Edition). Massachusetts: The MIT Press, 1-370.
136. Caro, M.A., Schulz, S., and O'Reilly, E.P. (2013). Comparison of stress and total energy methods for calculation of elastic properties of semiconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(2), 25803.
137. Le Page, Y., and Saxe, P. (2001). Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Physical Review B*, 63(17), 174103.
138. Dobson, P.J. (1985). Physical Properties of Crystals- Their Representation by Tensors and Matrices. *Physics Bulletin*, 36(12) 506.
139. Fedorov, F.I. (1968). *Theory of Elastic Waves in Crystals*. (1st Edition). New York: Springer, 1-33.
140. Sammis, C.G. (1973). Thermodynamics of crystals by D. C. Wallace. *Acta Crystallographica Section A*, 29, 582-583.
141. Voigt, W. (2018). *Lehrbuch der Kristallphysik: Mit Ausschluss der Kristalloptik (Classic Reprint)*. London: Forgotten Books, 50.
142. Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 9(1), 49–58.
143. Hill, R. (1952). Related content The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349–354.
144. Bannikov, V., Shein, I., and Ivanovskii, A. (2007). Electronic structure, chemical bonding and elastic properties of the first thorium-containing nitride perovskite TaThN₃. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 1(3), 89-91.
145. Surucu, G., Candan, A., Gencer, A., and Isik, M. (2019). First-principle investigation for the hydrogen storage properties of NaXH₃ (X= Mn, Fe, Co) perovskite type hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(57), 30218–30225.
146. Dag, T.S., Gencer, A., Ciftci, Y., and Surucu, G. (2022). Equiatomic quaternary CoXCrAl (X = V, Nb, and Ta) Heusler compounds: Insights from DFT calculations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 560, 169620.
147. Surucu, G. (2018). Investigation of structural, electronic, anisotropic elastic, and lattice dynamical properties of MAX phases borides: An Ab-initio study on hypothetical M₂AB (M = Ti, Zr, Hf; A = Al, Ga, In) compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 203,106-117.

148. Kresse, G., Furthmüller, J., and Hafner, J. (1995). Ab initio Force Constant Approach to Phonon Dispersion Relations of Diamond and Graphite. *Europhysics Letters*, 32(9), 729.
149. Parlinski, K., Li, Z.Q., and Kawazoe, Y. (1997). First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO₂. *Physical Review Letters*, 78(21), 4063-4066.
150. Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P., and Baroni, S. (1991). Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9), 7231-7242.
151. Gonze, X., and Lee, C. (1997). Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55(16), 10355–10368.
152. Feynman, R.P. (1939). Forces in Molecules. *Physical Review*, 56(4), 340–343.
153. Slater, J.C. (1972). Hellmann-Feynman and Virial Theorems in the X α Method. *The Journal of Chemical Physics*, 57, 2389–2396.
154. Strauch, D., Pavone, P., Mayer, A.P., Karch, K., Sterner, H., Schmid, A., Pletl, T., Bauer, R., and Schmitt, M. (1998). Ab initio lattice dynamics: Methods, results, and applications. *Advances in Solid State Physics*, 37, 99–124.
155. Kunc, K., and Martin, R.M. (1982). Ab initio force constants of GaAs: A new approach to calculation of phonons and dielectric properties. *Physical Review Letters*, 48(6), 406–409.
156. García, A., and Vanderbilt, D. (1996). First-principles study of stability and vibrational properties of tetragonal PbTiO₃. *Physical Review B*, 54(6), 3817–3824.
157. Togo, A., and Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1–5.
158. Alfè, D. (2009). PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method. *Computer Physics Communications*, 180(12), 2622–2633.
159. Wang, Y., Chen, L.Q., and Liu, Z.K. (2014). YPHON: A package for calculating phonons of polar materials. *Computer Physics Communications*, 185(11), 2950–2968.
160. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G.L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandolo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A.P., Smogunov, A., Umari, P., and Wentzcovitch, R.M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502.

161. Gonze, X., Rignanese, G. M., Verstraete, M., Beuken, J. M., Pouillon, Y., Caracas, R., Jollet, F., Torrent, M., Zerah, G., Mikami, M., Ghosez, P., Veithen, M., Raty, J. Y., Olevano, V., Bruneval, F., Reining, L., Godby, R., Onida, G., Hamann, D. R., and Allan, D. C. (2005). A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220(5-6), 558-562.
162. Fischer, Ø. (1978). Chevrel phases: Superconducting and normal state properties. *Applied Physics*, 16, 1–28.
163. Levi, E., Lancry, E., Mitelman, A., Aurbach, D., Ceder, G., Morgan, D., and Isnard, O. (2006). Phase Diagram of Mg Insertion into Chevrel Phases, $\text{Mg}_x\text{Mo}_6\text{T}_8$ (T = S, Se). 1. Crystal Structure of the Sulfides. *Chemistry of Materials*, 18(23), 5492–5503.
164. Momma, K., and Izumi, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272–1276.
165. Gaillac, R., Pullumbi, P., and Coudert, F.X. (2016). ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(27), 275201.
166. Mazaev, A. V., Ajeneza, O., and Shitikova, M.V. (2020). Auxetics materials: classification, mechanical properties and applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 747(1), 12008.
167. Yang, G. (2018). *Density Functional Calculations- Recent Progresses of Theory and Application*. (1st Edition). London: British Library, 3-31.
168. Heyd, J., Scuseria, G.E., and Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18), 8207–8215.

EKLER

EK-1. VASP paket programının çalışması için gerekli temel giriş dosyaları

INCAR DOSYASI :

SYSTEM = NiW6Se8

ENCUT = 700

SIGMA = 0.05

EDIFF = 1.E-11

PREC = High

ISTART = 0

IBRION = 2

ISYM = 2

ISIF = 3

ICHARG = 1

ISMear = 0

NSW = 100

NELM = 60

NELMIN= 6

ALGO = 48

LREAL = .FALSE.

LCHARG = .FALSE.

LWAVE = .FALSE.

LPLANE = .TRUE.

EDIFFG = -1.E-6

KPAR = 2

EK-1. (devam) VASP paket programının çalışması için gerekli temel giriş dosyaları

POSCAR DOSYASI :

NiW6Se8

1.0000000000000000

6.7102936811647229 -0.0573625021231368 -0.0598712913426128
 -0.3318273914922247 6.7023300109260449 -0.0598640920888655
 -0.3318201409988637 -0.3456908916263742 6.6936765972405619

Ni W Se

1 6 8

Direct

0.0000000000000000 0.0000000000000000 -0.0000000000000000
 0.4155201597310832 0.5445675287085610 0.2255050365445551
 0.5844798102689142 0.4554324712914387 0.7744949734554457
 0.5445675287085610 0.2255050365445551 0.4155201597310832
 0.4554324712914387 0.7744949734554457 0.5844798102689142
 0.2255050365445551 0.4155201597310832 0.5445675287085610
 0.7744949734554457 0.5844798102689142 0.4554324712914387
 0.7391658634929126 0.3673125785625450 0.1300224279892657
 0.2608341365070877 0.6326874214374553 0.8699775920107358
 0.2095973852512956 0.2095973852512956 0.2095973852512956
 0.7904026447486998 0.7904026447486998 0.7904026447486998
 0.1300224279892657 0.7391658634929126 0.3673125785625450
 0.8699775920107358 0.2608341365070877 0.6326874214374553
 0.3673125785625450 0.1300224279892657 0.7391658634929126
 0.6326874214374553 0.8699775920107358 0.2608341365070877

EK-1. (devam) VASP paket programının çalışması için gerekli temel giriş dosyaları

POTCAR DOSYASI :

PAW_PBE Ni_pv 06Sep2000

16.00000000000000

parameters from PSCTR are:

VRHFIN =Ni:

LEXCH = PE

EATOM = 3501.1230 eV, 257.3253 Ry

TITEL = PAW_PBE Ni_pv 06Sep2000

LULTRA = F use ultrasoft PP ?

IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no

RPACOR = 1.500 partial core radius

POMASS = 58.690; ZVAL = 16.000 mass and valenz

RCORE = 2.000 outmost cutoff radius

RWIGS = 2.000; RWIGS = 1.058 wigner-seitz radius (au A)

ENMAX = 367.986; ENMIN = 275.989 eV

RCLOC = 1.301 cutoff for local pot

LCOR = T correct aug charges

LPAW = T paw PP

EAUG = 703.443

DEXC = 0.000

...

EK-1. (devam) VASP paket programının çalışması için gerekli temel giriş dosyaları

KPOINTS DOSYASI :

KPT-Resolved Value to Generate K-Mesh: 0.020

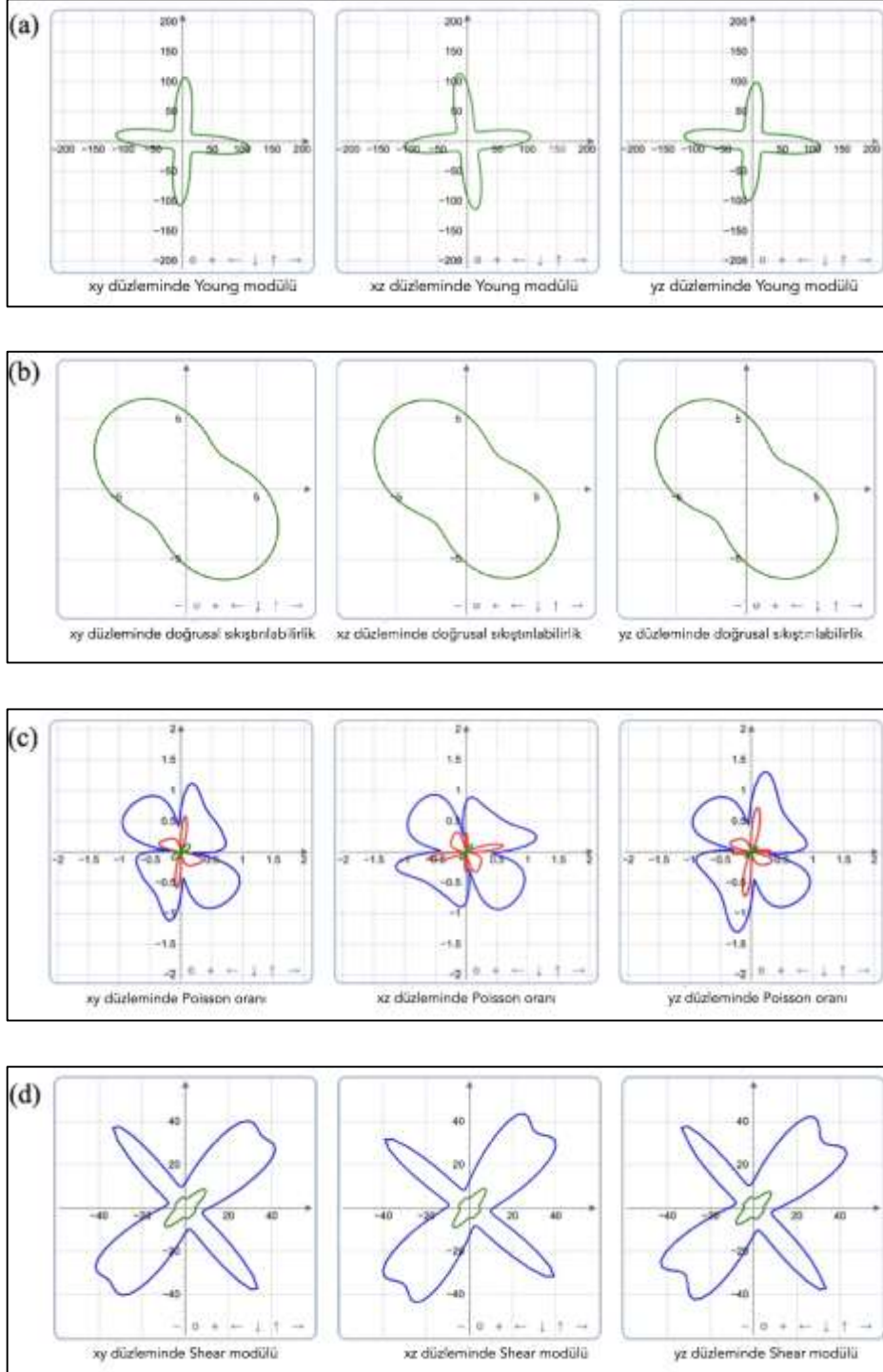
0

Gamma

10 10 10

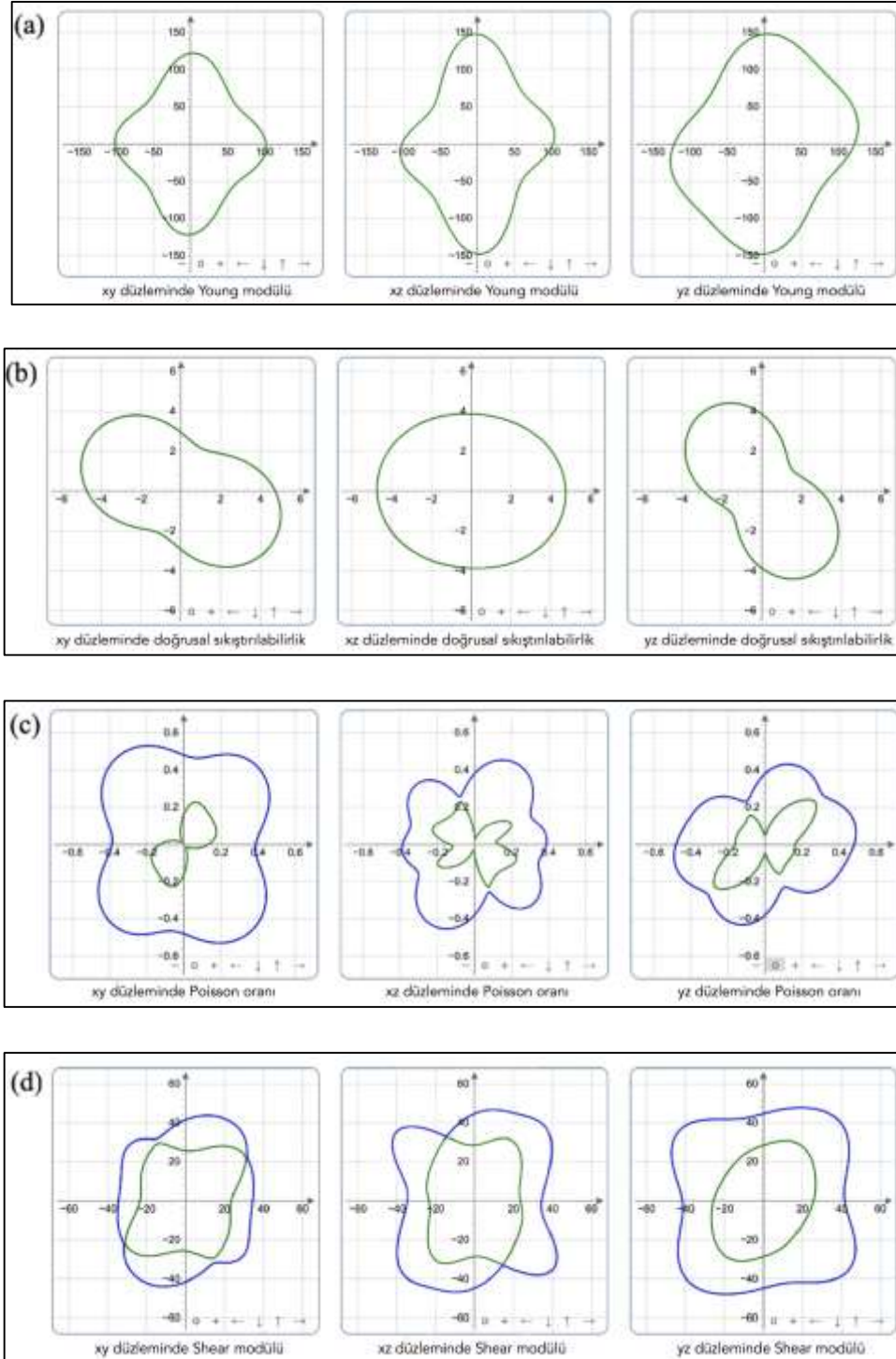
0.0 0.0 0.0

EK-2. $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x=1, 2, 3, 4$) bileşikleri için Young modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik, Shear modülü ve Poisson oranının ELATE yazılımı kullanılarak elde edilen iki boyutlu yön bağımlılıkları



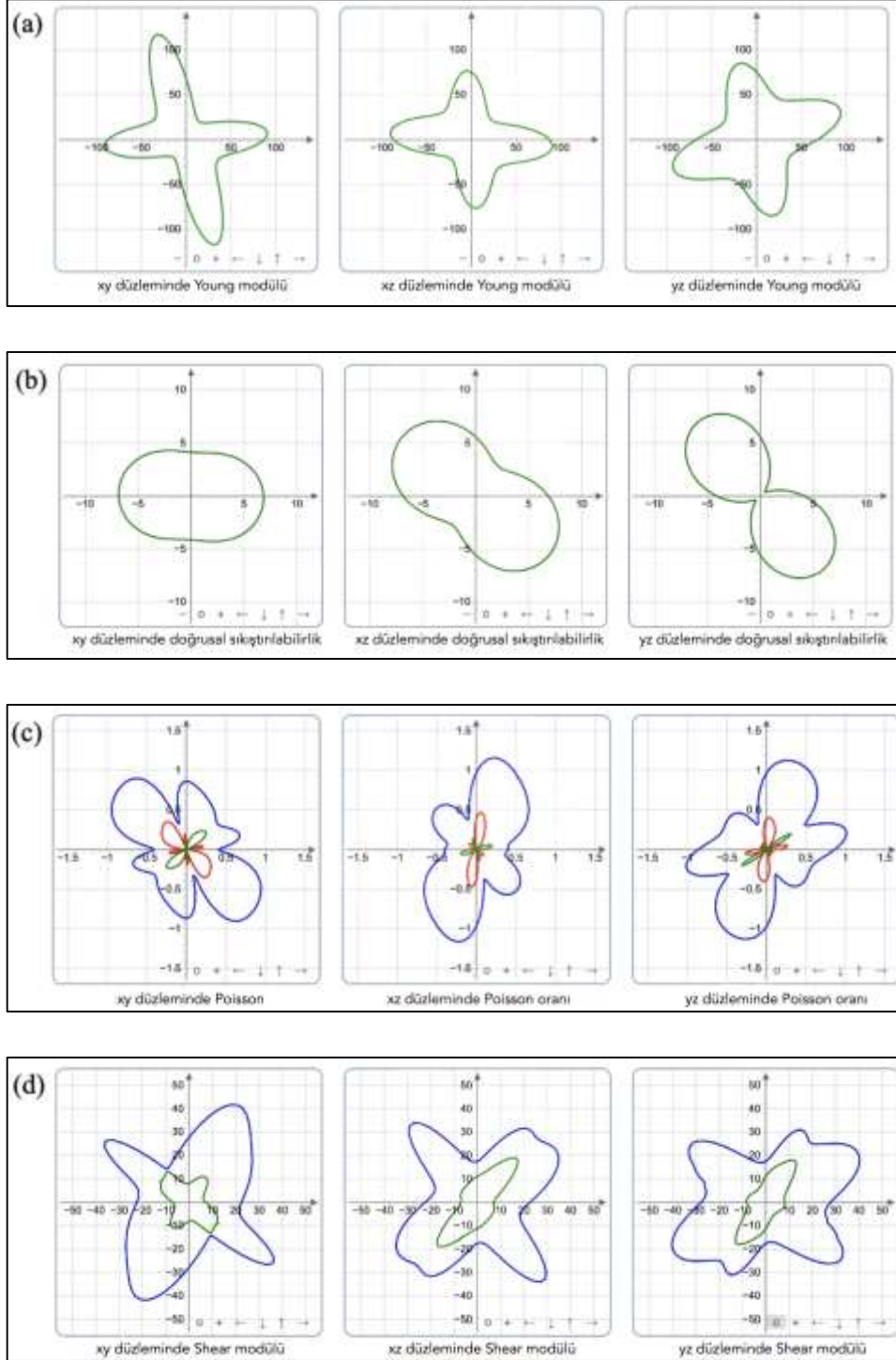
Şekil 2.1. NiW_6Se_8 bileşiğinin (a) Young modülü, (b) doğrusal sıkıştırılabilirlik, (c) Poisson oranı ve (d) shear modülü için 2 boyutlu yön bağımlılıkları

EK-2. (devam) $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) bileşikleri için Young modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik, Shear modülü ve Poisson oranının ELATE yazılımı kullanılarak elde edilen iki boyutlu yön bağımlılıkları



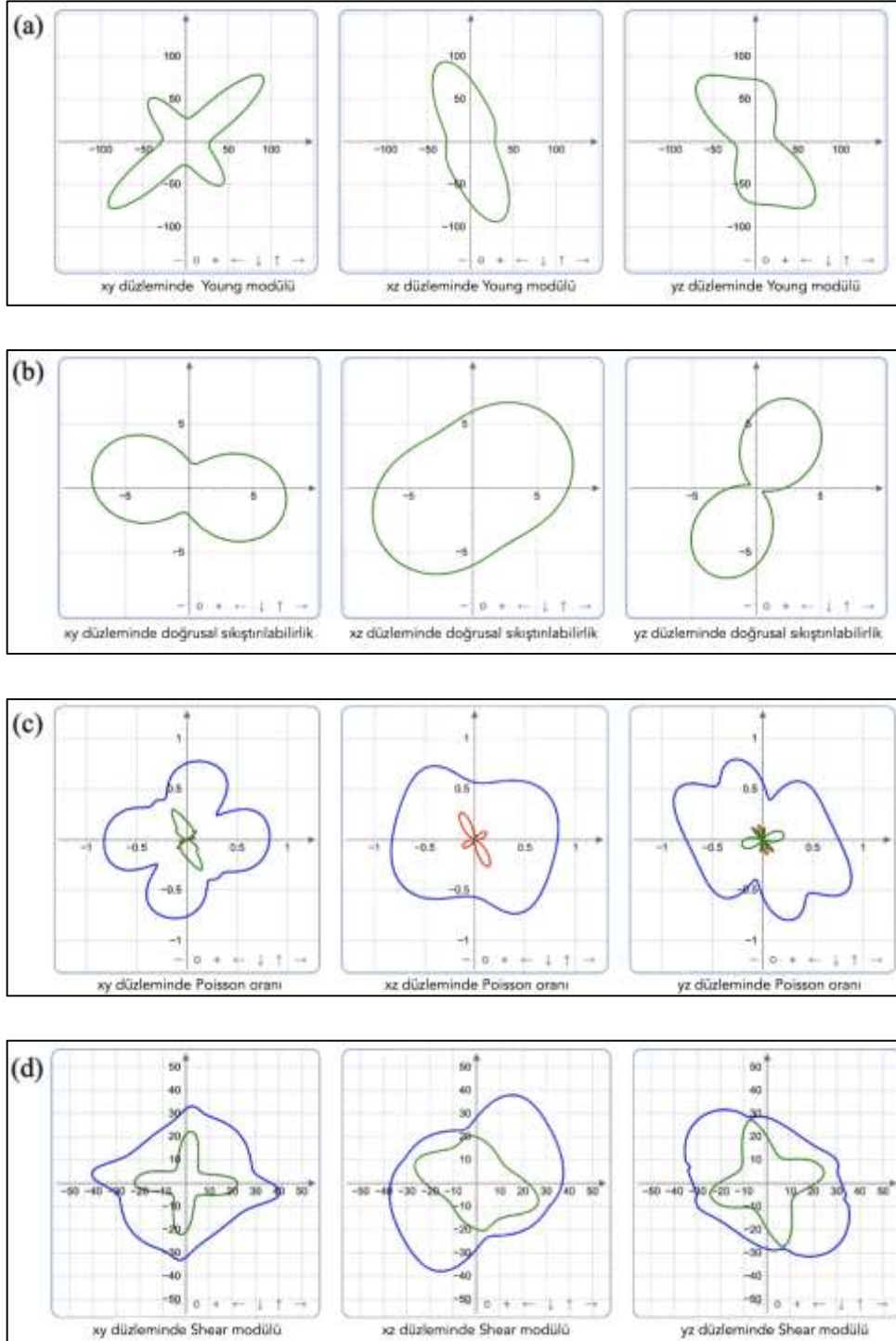
Şekil 2.2. $\text{Ni}_2\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiğinin (a) Young modülü, (b) doğrusal sıkıştırılabilirlik, (c) Poisson oranı ve (d) shear modülü için 2 boyutlu yön bağımlılıkları

EK-2. (devam) $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x = 1, 2, 3, 4$) bileşikleri için Young modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik, Shear modülü ve Poisson. oranının ELATE yazılımı kullanılarak elde edilen iki boyutlu yön bağımlılıkları



Şekil 2.3. $\text{Ni}_3\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiğinin (a) Young modülü, (b) doğrusal sıkıştırılabilirlik, (c) Poisson oranı ve (d) shear modülü için 2 boyutlu yön bağımlılıkları

EK-2. (devam) $\text{Ni}_x\text{W}_6\text{Se}_8$ ($x=1, 2, 3, 4$) bileşikleri için Young modülü, doğrusal sıkıştırılabilirlik, Shear modülü ve Poisson oranının ELATE yazılımı kullanılarak elde edilen iki boyutlu yön bağımlılıkları



Şekil 2.4. $\text{Ni}_4\text{W}_6\text{Se}_8$ bileşiğinin (a) Young modülü, (b) doğrusal sıkıştırılabilirlik, (c) Poisson oranı ve (d) shear modülü için 2 boyutlu yön bağımlılıkları



Gazili olmak ayrıcalıktır