



**WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ İKİ BOYUTLU MALZEMELERİN FOTOKATALİTİK
HİDROJEN ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Fatih HİMMET

**YÜKSEK LİSANS
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2024

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.

Fatih HİMMET

24/05/2024

WSi₂N₄ VE WSiGeN₄ İKİ BOYUTLU MALZEMELERİN FOTOKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİM PERFORMANSININ İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Fatih HİMMET

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2024

ÖZET

Bu tez çalışması, su ayrıştırma yoluyla yeşil hidrojen üretimi için sürdürülebilir ve çevre dostu fotokatalitik malzemelerin araştırılmasını amaçlar; WSi₂N₄ ve Janus tipi WSiGeN₄ gibi tek katmanlı iki boyutlu (2D) yapıların Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) çerçevesinde bir değerlendirmesini sunar. WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ malzemelerinin mekanik, dinamik, elektronik ve optik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiş, fotokatalitik su ayrıştırması uygulamalarında bu malzemelerin vaat edici potansiyeli belirlenmiştir. Makine öğrenimi kuvvet alanları (MLFF) destekli Ab Initio Moleküler Dinamik (AIMD) simülasyonlarıyla 300 K sıcaklığında bu malzemelerin termodinamik kararlılığı teyit edilmiştir. Kapsamlı optimizasyon ve analizler sonucunda, bu tek katmanların uygun elektronik bant aralıkları, stabil iş fonksiyonları ve geniş pH aralığında dayanıklılık gibi avantajlı özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir. Bu özellikler hidrojen evrim reaksiyonu (HER) için kritik önem taşımaktadır. Fotokatalitik uygulamalarda çeşitli kimyasal yüzeylerde hem HER hem de oksijen evrimi reaksiyonu (OER) gözlemlendiğinden, reaksiyon ortamları ve katalitik süreçlerin optimizasyonu adına, WSi₂N₄ yapısına Ge atomu katkılanarak WSiGeN₄ 2D Janus yapısı elde edilmiştir. WSiGeN₄'ün dahil edilmesi, fotokatalitik verimliliği belirgin şekilde artırmış hem iletkenlik hem de valans bantlarındaki optimal redoks reaksiyon seviyelerini karşıladığı görülmüştür. Ayrıca, analizler, bu malzemelerin güneş enerjisi ile çalışan fotokatalitik uygulamalar için kritik olan görünür spektrumda yüksek soğurma kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Bilim Kodu : 928.02

Anahtar Kelimeler : Fotokatalitik hidrojen üretimi, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, hidrojen enerjisi

Sayfa Adedi : 81

Danışman : Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION
PERFORMANCE OF WSi_2N_4 AND WSiGeN_4 TWO-DIMENSIONAL MATERIALS

(M. Sc. Thesis)

Fatih HİMMET

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2024

ABSTRACT

This thesis aims to investigate sustainable and environmentally friendly photocatalytic materials for green hydrogen production through water splitting; it presents an evaluation of single-layer two-dimensional (2D) structures such as WSi_2N_4 and Janus-type WSiGeN_4 within the framework of Density Functional Theory (DFT). The mechanical, dynamic, electronic, and optical properties of WSi_2N_4 and WSiGeN_4 materials have been thoroughly examined, and their promising potential for photocatalytic water splitting applications has been determined. The thermodynamic stability of these materials at 300 K has been confirmed through machine learning force fields (MLFF) supported Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD) simulations. Extensive optimization and analyses have shown that these single layers possess advantageous properties such as suitable electronic band gaps, stable work functions, and durability over a wide pH range, which are critically important for the hydrogen evolution reaction (HER). As both HER and the oxygen evolution reaction (OER) have been observed on various chemical surfaces in photocatalytic applications, the WSiGeN_4 2D Janus structure has been obtained by doping the WSi_2N_4 structure with Ge atoms to optimize reaction environments and catalytic processes. The inclusion of WSiGeN_4 has significantly enhanced photocatalytic efficiency, meeting the optimal redox reaction levels in both conductivity and valence bands. Additionally, analyses have revealed that these materials possess high absorption capacity in the visible spectrum, which is critical for solar-powered photocatalytic applications.

Science Code : 928

Keywords : Photocatalytic hydrogen production, density functional theory,
hydrogen energy

Page Number : 81

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

TEŞEKKÜR

Öncelikle, çalışmalarım süresince beni rehberlikleri, destekleri ve öğretileriyle aydınlatan saygıdeğer çok kıymetli danışmanım, Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ'ye içtenlikle teşekkürlerimi ifade etmek isterim.

Danışmanım olmasa da beni desteklemekten asla vazgeçmeyen Doç. Dr. Ayşenur GENCER ve Doç. Dr. Özge SÜRÜCÜ hocalarıma tez sürecince katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni yönlendiren ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli hocam Doç. Dr. İlker KARA teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarına sağladıkları bilimsel destek için Prof. Dr. Sefer Bora LİŞESİVDİN, Prof. Dr. Bülent BOSTAN ve Dr. Gözde ALTUNDAŞ'a içtenlikle teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman ve her konuda bana güvenen, varlıklarından güç aldığım ve parçası olmaktan gurur duyduğum sevgili; annem, babam, kardeşlerim ve eşim. Varlığınız için sonsuz teşekkürler.

Bu çalışma Gazi Üniversitesi BAP Komisyonu tarafından FGA-2023-8982 numaralı projesi kapsamında desteklenmiştir.

Proje Kodu: FGA-2023-8982 XSe / WSi₂N₄ ve XSe / WSiGeN₄ (X= Al, Ga, ve In) heteroyapılarının fotokatalitik hidrojen üretim performansının incelenmesi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	5
2.1. Hidrojen Üretimi	5
2.1.1. Termokimyasal süreçler	6
2.1.2. Fotoelektrokimyasal hücreler.....	7
2.1.3. Karanlık fermantasyon	7
2.1.4. Yüksek sıcaklık elektrolizi	8
2.1.5. Kömür yakıtlı hidrojen yöntemleri.....	8
2.1.6. Metan buharı reformu ile hidrojen üretimi.....	9
2.1.7. Fotonik Yöntemler	9
2.1.8. Fotobiyolojik yöntem	10
2.1.9. Fotokataliz.....	10
2.1.10. Fotokatalitik suyun ayrıştırılması	10
2.2. İki Boyutlu (2D) Malzemeler	15
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ.....	19
3.1. Değiş - Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri	23
3.2. Sözde-Potansiyeller	23

	Sayfa
3.3. Kristal Sistemler	25
3.4. Bant Teorisi	25
3.5. Mekanik Özellikler	27
3.7. Optik Özellikler.....	33
3.8. VASP Program Paketi.....	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1.1. Yapısal özellikler	38
4.1.2. Dinamik özellikler ve kararlılık	39
4.1.3. Elastik sabitler ve kararlılık kriterleri	43
4.1.4. Mekanik özelliklerin incelenmesi	44
4.1.5. Elektronik ve optik özellikler	48
4.2. Fotokatalitik Hidrojen Evrim Reaksiyonunun İyileştirilmesi ve Hidrojen Üretim Performansının Geliştirilmesi	54
4.2.1. WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 iki boyutlu malzemelerinin fotokatalitik olarak suyun ayrıştırılmasında ph faktörüne bağlılığının incelenmesi.....	56
6. SONUÇLAR.....	67
KAYNAKLAR	69
EKLER	77
ÖZGEÇMİŞ	81

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Yedi kristal sisteminde örgü vektörleri ile örgü açıları arasındaki ilişkileri.....	25
Çizelge 4.1. Optimizasyon sonucunda elde edilen örgü parametreleri ve açılar.....	38
Çizelge 4.2. WSi ₂ N ₄ ve WSiGeN ₄ 2D yapıları için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m)	43
Çizelge 4.3. WSi ₂ N ₄ ve WSiGeN ₄ 2D yapıları için hesaplanan bulk modülü (B, N/m), shear modülü (G, N/m), Young modülü (E, N/m), Poisson oranı (ν), B/G oranı.....	44
Çizelge 4.4. WSi ₂ N ₄ ve WSiGeN ₄ yapılarının bant aralıklarını GGA-PBE ve HSE06 yöntemleri kullanılarak belirlenmesi	51
Çizelge 4.5. WSi ₂ N ₄ 2D yapısı için GGA-PBE yöntemi ile elde edilen iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumu seviyelerinin pH değerlerine göre değişimi	56
Çizelge 4.6. WSiGeN ₄ 2D yapısı için GGA-PBE yöntemi ile elde edilen iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumu seviyelerinin pH değerlerine göre değişimi	59
Çizelge 4.7. WSi ₂ N ₄ 2D yapısı için HSE06 yöntemi ile elde edilen iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumu seviyelerinin pH değerlerine göre değişimi	61
Çizelge 4.8. WSiGeN ₄ 2D yapısı için HSE06 yöntemi ile elde edilen iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumu seviyelerinin pH değerlerine göre değişimi	63

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrojen üretim yöntemleri	6
Şekil 3.1. Bir sistemin Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu ile ilgili sözde potansiyel ve ilgili pseudo-dalga fonksiyonu	24
Şekil 3.2. Atomlar yaklaştığında elektronların enerji seviyeleri	26
Şekil 3.3. ω 'nin k 'ya karşı grafiği	32
Şekil 4.1. (a) WSi_2N_4 ve (b) $WSiGeN_4$ 2D yapıları için kristal yapıları	38
Şekil 4.2. WSi_2N_4 yapısı için a) toplam enerji-zaman ve b) sıcaklık-zaman eğrileri	40
Şekil 4.3. $WSiGeN_4$ yapısı için a) toplam enerji-zaman ve b) sıcaklık-zaman eğrileri	41
Şekil 4.4. (a) WSi_2N ve (b) $WSiGeN_4$ yapıları için fonon dispersiyon dağılımı ve fonon	43
Şekil 4.5. (a) WSi_2N_4 ve b) $WSiGeN_4$ yapılarının yönelime bağlı ses hızları	46
Şekil 4.6. (a) WSi_2N_4 ve b) $WSiGeN_4$ yapılarının yönelime bağlı olarak Poisson ve Young modülü	46
Şekil 4.7. (a) WSi_2N_4 ve b) $WSiGeN_4$ yapıları için yönelime bağlı Young modülü, Poisson oranı, shear modülü ve sıkıştırılabilirlik	47
Şekil 4.8. WSi_2N_4 2D yapısı için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) analizleri	49
Şekil 4.9. $WSiGeN_4$ 2D yapısı için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS)	50
Şekil 4.10. WSi_2N_4 yapısı için HSE06 kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı .	51
Şekil 4.11. $WSiGeN_4$ yapısı için HSE06 kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı	51
Şekil 4.12. WSi_2N_4 yapısı için (a) Dielektrik fonksiyonu, (b) soğurma, (c) yansımaya ve (d) iletim özellikleri	52
Şekil 4.13. $WSiGeN_4$ yapısı için (a) Dielektrik fonksiyonu, (b) soğurma, (c) yansımaya	53
Şekil 4.14. WSi_2N_4 bileşiği için GGA-PBE yöntemi ile elde edilen (a) elektrostatik potansiyel ve (b) hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri	58

Şekil	Sayfa
Şekil 4.15. WSiGeN ₄ 2D yapısının için GGA-PBE yöntemi ile elde edilen (a) elektrostatik potansiyel ve (b) hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri	60
Şekil 4.16. WSi ₂ N ₄ 2D yapısının için HSE06 yöntemi ile elde edilen (a) elektrostatik potansiyel ve (b) hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri	62
Şekil 4.17. WSiGeN ₄ 2D yapısının için HSE06 yöntemi ile elde edilen (a) elektrostatik potansiyel ve (b) hidrojen ve oksijen üretim seviyeler	64



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
K	Kelvin
nm	Nanometre
THz	TeraHertz
χ	Elektronegatiflik

Kısaltmalar

Açıklamalar

APF	Atomik paketleme faktörü
BCC	Cisim merkezli kübik
DFT	Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DOS	Durumların yoğunluğu
FCC	Yüzey merkezli kübik
GGA	Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
HCP	Sıkı paketlenmiş hegzagonal
HER	Hidrojen oluşum reaksiyonu
OER	Oksijen oluşum reaksiyonu
NHE	Normal hidrojen elektrodu
PAW	Projektör artırılmış dalga

Kısaltmalar**Açıklamalar****HF**

Hartree-Fock

HSE

Heyd-Scuseria-Ernzerhof

PAW

Projektör artırılmış dalga

PBE

Perdew-Burke-Ernzerhof

UV

Ultraviyole

VASP

Vienna Ab-initio Simulation Package

PBE

Perdew-Burke-Ernzerhof

VBM

Valans bandı maksimumu

AIMD

Ab-Initio Moleküler Dinamik

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında nüfus hızla artarken enerji talebi de benzer bir ivmeyle artmaktadır. Sanayileşme, kentleşme ve teknolojik gelişmeler ile enerjiye olan ihtiyacın artması mevcut enerji kaynaklarının sınırlarını zorlamakta ve çeşitli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Fosil yakıtların aşırı kullanımı, iklim değişikliği, hava kirliliği ve doğal kaynakların tükenmesi gibi sorunlar dünyada ciddi endişelere yol açmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar, gelecekte fosil yakıtların yerine geçebilecek temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğun çalışmalar ve arayışlar içindedirler. Alternatif enerji kaynaklarının keşfi ve geliştirilmesi, sürdürülebilir bir enerji geleceğine yönelik önemli bir adımdır. Bu bağlamda, hidrojen enerjisi, temiz ve sınırsız bir enerji kaynağı olarak büyük ilgi görmektedir [1-13].

Hidrojenin büyük ölçekte üretimi, çevre dostu ve ekonomik olarak verimli yöntemler gerektirmektedir. Bu bağlamda, suyun elektroliz yoluyla ayrıştırılması, hidrojen enerjisini temiz ve sürdürülebilir bir şekilde üretmek için umut vadeden bir çözüm olarak öne çıkmaktadır [1-3].

Hidrojen üretim süreci temel olarak Hidrojen Evrim Reaksiyonu (HER) ile elektrokatalitik su indirgenmesine dayanmaktadır [1-3]. Bu reaksiyon, elektrot yüzeyinde meydana gelir ve su moleküllerini hidrojen gazına çevirir [4-6]. Tarih boyunca platin bazlı katalizörler, HER sürecinde en etkili katalizörler olarak kabul edilmiştir. Ancak, platin bazlı katalizörlerin yüksek maliyetleri ve sınırlı rezervi, fotokatalitik süreçlere yönelik ilgiyi artırmıştır [7-9].

Fotokatalizörler, foton enerjisiyle çalışarak hem ekonomik hem de çevre dostu alternatifler sunar. Yarı iletken malzemelerden yapılan bu katalizörler, güneş ışığını doğrudan kullanarak suyu hidrojen ve oksijen moleküllerine ayırabilir. Fotokatalitik olarak suyun ayrıştırılması işleminde, elektron-deşik çiftleri oluşması için yarıiletken tarafından güneş ışığın soğurulması, taşıyıcıların transferi ve yüzeydeki redoks (indirgenme ve yükseltgenme) reaksiyonlarını gerçekleştirilmesi gerekir [8].

Seçilen bir yarıiletken malzemenin fotokatalizör olarak kullanılabilmesi için öncelikle minimum 1,23 eV bant aralığına sahip olması gereklidir. Bu kriter, güneş spektrumunun

görünür ışık kısmını kullanarak suyun ayrıştırılması için gerekli enerjiyi sağlamak amacıyla önemlidir. Ayrıca, iletim ve valans bantlarının enerji seviyeleri de kritik öneme sahiptir. Redoks reaksiyonlarını başlatmak için, valans bandının en üst seviyesi su oksidasyonunun elektrokimyasal potansiyeli olan 1,23 eV'dan daha pozitif olmalıdır. Ayrıca iletim bandının en düşük seviyesi ise hidrojen oluşumunun elektrokimyasal potansiyeli olan 0 eV'tan daha negatif olmalıdır [9].

Görünür ışığın soğurulması, yüksek ekonomik verimlilik, yüksek kararlılık, uygun bir bant aralığı ve uygun redoks potansiyel seviyelerine sahip bir fotokatalizörün belirlenmesine yönelik platinin yerini alabilecek araştırmalar halen devam etmektedir [9]. Bu bağlamda, tungsten diselenid ve molibden disülfid gibi Geçiş Metal Dikalkojenitleri (TMD'ler), büyük yüzey alanları ve ayarlanabilir elektronik yapıları nedeniyle HER'in verimliliğini artırma potansiyeline sahip olduğundan ilgi çekmiştir [10-13]. Araştırmacılar, olağanüstü elektrik iletkenliğine ve yüzey reaktifliğine sahip MXenler ile bol bulunan ve farklı kimyasal özelliklere sahip metal içermeyen malzemeler olan grafen ve fosforen'in HER ile uyumluluğu için potansiyellerini incelemişlerdir [7, 14-16].

HER için etkili katalizör arayışında son olarak, kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilen MoSi_2N_4 ve WSi_2N_4 'ün keşfi oldukça ilgi çekmiştir [17]. MA_2Z_4 ailesinden olan bu yapılar elektriksel, optik ve mekanik alanlarda geniş yelpazede önemli özelliklere sahiptir [18-20]. Özellikle, MA_2Z_4 iki boyutlu (2D) yapıları doğrusal olmayan optik tepki gösterdiğinden, bu yapılar üstün teknolojik kullanım alanları için kritik bileşenler olarak konumlandırmıştır ve fotokatalitik aktivite alanında kullanılabileceği önerilmiştir [3, 19, 21, 22]. Bu malzeme grubunun sahip olduğu bu üstün teknolojik kullanım alanları bu tez çalışmasının ana motivasyonu olmuştur.

Bu tez çalışmasında, WSi_2N_4 ve Janus tipi WSiGeN_4 2D boyutlu malzemelerin fotokatalitik suyun ayrıştırılması performansları, mekanik, dinamik, elektronik ve optik özellikleri detaylı bir şekilde Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) çerçevesinde incelenmiş, fotokatalitik su ayrıştırması uygulamalarında bu malzemelerin vaat edici potansiyeli belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde hidrojen enerjisi, hidrojen üretim yöntemleri ve fotokatalitik suyun ayrıştırılması detaylı olarak anlatılmıştır. Üçüncü bölümde ise yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), elektronik bant yapısı ve hesaplamaların yapıldığı, paket

programı (VASP) anlatılmıştır. Dördüncü bölümde temel özelliklerin hesaplanması ile ilgili bilgiler verilmiştir. Son bölümde ise sonuç ve tartışma bölümü olacak şekilde hazırlanmıştır.



2. TEMEL BİLGİLER

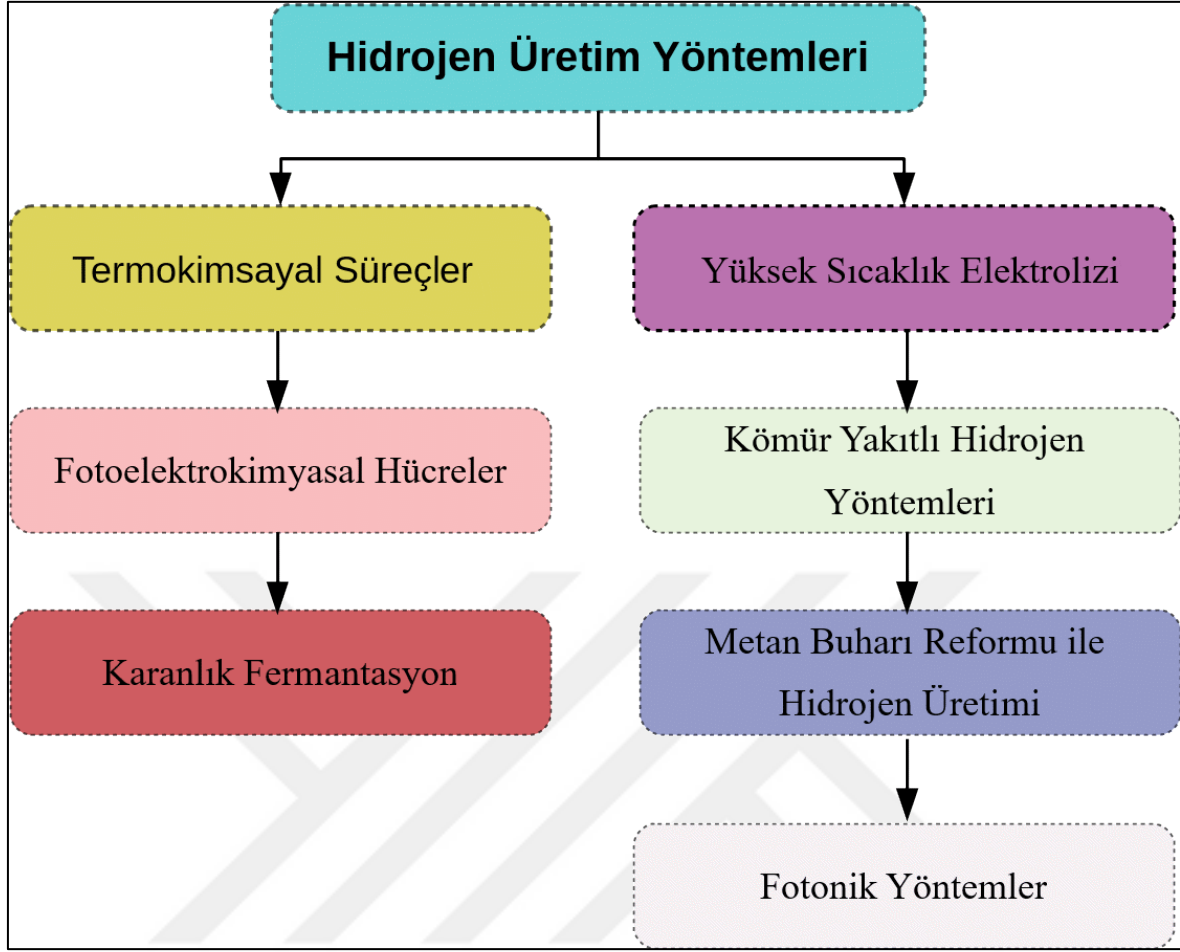
2.1. Hidrojen Üretimi

Hidrojen, evrende en bol bulunan elementlerden biri olarak atom numarası itibarıyla listenin başında yer alır. Yoğunluğu havanın 1/14'ü, doğal gazın ise 1/9'u kadardır. Ayrıca, atmosfer basıncı altında -253 °C' ye soğutulduğunda sıvı hale gelen hidrojenin yoğunluğu ise benzinin 1/10'u kadardır [23]. Bu hafif, renksiz ve kokusuz gaz (H_2), enerji depolama ve taşıma alanlarında önemli bir rol oynar. Ancak, doğada serbest halde bulunamaz ve doğal bir enerji kaynağı değildir.

Hidrojenin enerji depolama ve taşıma için ideal bir seçenek haline gelmesindeki en önemli faktörler, yüksek enerji kapasitesi ve çevreyle uyumlu olmasıdır [24]. Bu renksiz ve kokusuz gaz, olağan sıcaklık ve basınç koşulları altında oksijen ile reaksiyona girdiğinde, yaşamın temeli olan suyu meydana getirir. Hidrojen, fosil yakıtların yol açtığı çevresel sorunlara alternatif çözümler sunarak sürdürülebilir enerji sistemlerinin evriminde kritik bir rol üstlenir. Bu bağlamda, hidrojen üretimi ve kullanımına yönelik araştırmalar, son yıllarda önemli bir ivme kazanmıştır [18-22].

Doğada serbest formda bulunmayan hidrojen, hidrokarbonların buharla katalitik bozunumu, basınç altında hidrokarbonların kısmi oksitlenmesi, kömürün gazlaştırılması, suyun elektrolizi gibi çeşitli yöntemlerle farklı hammaddelerden üretilir. Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynaklarının değişken doğası ve elektrik enerjisini uzun süreli depolama ve taşıma konusundaki zorluklara karşı etkili bir çözüm sunma potansiyeline sahiptir. Özellikle, rüzgâr ve güneş enerjisi gibi sürekli olmayan elektrik üreten kaynaklardan elde edilen enerji, hidrojen sayesinde depolanabilir ve ihtiyaç duyulduğunda yeniden elektrik enerjisine dönüştürülebilir.

Hidrojen üretiminde yaygın olarak başvuru olan bir dizi yöntem bulunmaktadır ve bu yöntemlerin en popüler seçenekleri aşağıda detaylı bir şekilde incelenmiştir [25].



Şekil 2.1. Hidrojen üretim yöntemleri [25]

2.1.1. Termokimyasal süreçler

Termokimyasal süreçler, termal enerjinin kimyasal reaksiyonlar yoluyla dönüştürülmesiyle hidrojen üretmek için kullanılabilir. Bu süreçler genellikle yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilir ve genellikle fosil yakıtlar veya yenilenebilir enerji kaynakları gibi birincil enerji kaynaklarından elde edilen ısı kullanılır. Bu süreçlerin önemli avantajlarından biri, hidrojen üretimi için kimyasal reaksiyonların herhangi bir adımını yönlendirmek veya desteklemek için katalizörlere ihtiyaç duymamalarıdır. Ayrıca, termokimyasal döngülerde kullanılan su dışındaki tüm kimyasallar geri dönüştürülebilir. Bununla birlikte, 600-1200 K sıcaklık aralığı gerekliliği, bir diğer avantajı olarak sıfır veya düşük elektrik enerjisi gereksinimini sunar [26].

2.1.2. Fotoelektrokimyasal hücreler

Fotoelektrokimyasal proseslerde, ışığın etkisi altında elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Bu proses, bir elektrot yüzeyinde ışık etkisi altında redoks reaksiyonlarını hızlandırmak için kullanılır [27]. Öte yandan, fotokatalitik proseslerde, ışığın etkisi altında bir fotokatalizörün varlığında kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Bir fotoelektrokimyasal hücre (PEC), temel olarak bir veya iki fotoelektrotu (yani, fotoanot ve fotokatot) içerir ve en az bir yarıiletken elektrot PEC’de bulunur. Fotonik enerji, PEC'nin bir parçası olan fotoanot, ışık enerjisi tarafından uyarılan ve suyun oksidasyonunu (su moleküllerinin parçalanması) gerçekleştiren bir elektrottur. Fotokatot, suyun redüksiyonunu gerçekleştirir, yani ayrılan protonları ve elektronları hidrojene dönüştürür. Fotovoltaik (PV) hücreleri ve PEC yarıiletken elektrotları benzer çalışma mekanizmalarına sahiptir. Her iki sistemde de fotoaktif yüzeyin bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonlar tarafından üretilen elektron-deşik çiftleri bulunmaktadır. Bu elektron-deşik çiftleri, suyu indirgenmesi veya oksitlemesi için kullanılır. PEC’ler, su elektrolizi ve fotokatalizi tek bir sistemde birleştirdikleri için fotokataliz ve PV elektrolizine kıyasla güneş spektrumunu daha verimli bir şekilde kullanabilirler. PEC’ler, ek güç kaynaklarına ihtiyaç duymadıkları için daha kompakt hale gelirler ve bu da bu sistemlerin en önemli avantajlarından biridir.

2.1.3. Karanlık fermantasyon

Biyokimyasal enerji, organik maddelerde bulunur ve canlılar tarafından, ışığın mevcut olup olmadığına bakılmaksızın hidrojen elde etmek için kullanılabilir. Karanlık fermantasyon, organik maddede depolanan biyokimyasal enerjinin ışık olmadığı durumlarda diğer enerji formlarına dönüştürülmesidir. Bu süreç, özellikle ışığın azaldığı zamanlarda ortaya çıkabilmektedir [28]. Karanlık fermantasyon yoluyla hidrojen üretimi, organik atıklardan hidrojen üretme avantajına sahiptir. Bu durum biyolojik atıkları kontrol etme ve stabilize etme yeteneği gibi diğer avantajları beraberinde getirir. Örneğin, karanlık fermantasyon, atık su arıtma sistemlerine entegre edilerek atık sudan hidrojen üretmek için kullanılabilir. Organik atıklardan hidrojen üretmek, genellikle ucuz ve kolayca temin edilebilir oldukları için hidrojen üretim maliyetlerini düşürme potansiyeline sahiptir.

2.1.4. Yüksek sıcaklık elektrolizi

Yüksek sıcaklık elektrolizi, buharın 700 °C ile 1000 °C arasındaki sıcaklıklarda hidrojen ve oksijene ayrıştırıldığı bir elektroliz yöntemidir [29]. Bu metot genellikle geleneksel oda sıcaklığındaki elektrolize göre daha etkili olarak kabul edilir ve verimlilik, sıcaklığın artmasıyla 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. Bu nedenle, bu tür elektrolizin elektrik enerjisi ihtiyacı, geleneksel elektroliz yöntemlerine kıyasla daha düşüktür. Bu yöntemin bir diğer avantajı, temiz bir ısı kaynağı olarak kullanıldığında (örneğin güneş, jeotermal gibi), sıfır sera gazı emisyonu olasılığıdır. Ancak yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle, sistem bileşenlerinin etkili bir hidrojen üretimi için özel gereksinimleri karşılaması gerekmektedir.

2.1.5. Kömür yakıtlı hidrojen yöntemleri

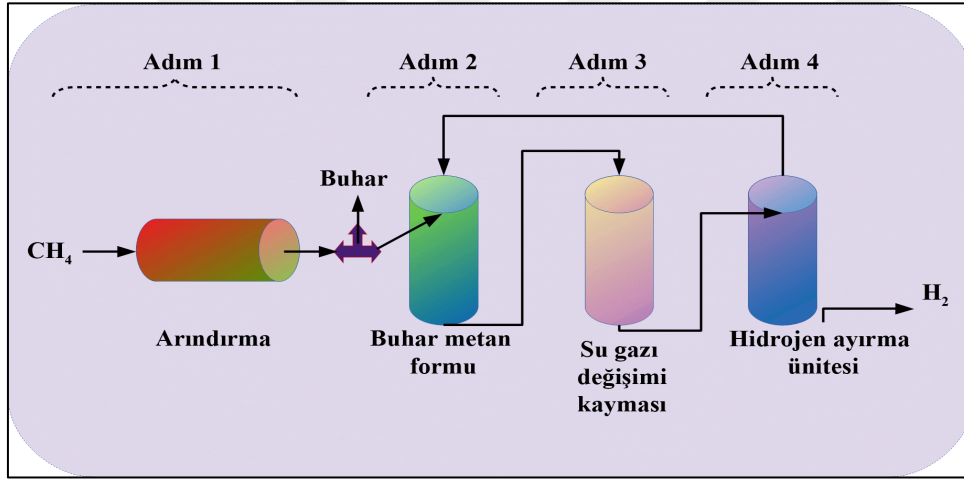
Dünyanın pek çok ülkesinde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanan gazlaştırma teknolojisi bugün en hızlı gelişen enerji teknolojilerinden birisi haline gelmiştir [27]. Günümüzde hidrojen üretimi için mevcut en ucuz ve kolay metot olarak katı ve sıvı yakıtların gazlaştırılarak sentezgaz üretimi görülmektedir. Kömürden hidrojen üretimi, termal gazlaştırma ve hidrojen üretimi süreçlerini içermektedir. Termal gazlaştırma, yüksek sıcaklık ve basınç altında kömürün gazlara dönüşmesidir. Bu süreçte kömür, hidrojen (H_2), karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO_2) ve metan (CH_4) gibi gazlara dönüşür. Ardından, gaz karışımı, su buharıyla reaksiyona girerek hidrojeni ayrıştırır [27].

Dünyada öne çıkan “kömür gazlaştırılması” tekniğinin ülkemiz açısından da önemi büyüktür. Kömürden hidrojen üretimi, enerji güvenliğinin artırılması, çevresel sürdürülebilirliğin desteklenmesi ve kömür kaynaklarının etkin bir şekilde kullanılması açısından önemli bir rol oynar. Bununla birlikte, bu sürecin çevresel kirlilik yaratma potansiyeli ve ekonomik maliyetleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Dolayısıyla, kömür kullanılarak hidrojen üretiminin çevresel etkileri, bu yöntemin sürdürülebilirlik açısından ideal bir çözüm olmadığını ortaya koymaktadır.

2.1.6. Metan buharı reformu ile hidrojen üretimi

Fosil yakıtlar kullanarak hidrojen üretiminde temeli hidrokarbonların ve buharın katalitik dönüşümü ile hidrojen ve karbondioksit elde edilmesine dayanmaktadır [30]. Bu süreç, tamamen buharlaşabilen hafif hidrokarbonlarla oluştuğundan genellikle doğal gaz (CH_4) ve hafif besleme (nafta) kullanılmaktadır. Bu süreç 4 adımdan oluşur (Şekil 2.2). Bunlar:

1. Arındırma
2. Buhar metan formu
3. Su gazı kayması
4. Hidrojen ayırma ünitesidir.



Şekil 2.1. Hidrojen üretimi için geleneksel metan reform ünitesinin şeması [30]

2.1.7. Fotonik yöntemler

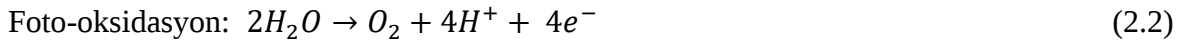
Işık, foton adı verilen enerji kuantumları şeklinde hareket eden elektromanyetik bir dalga olarak düşünülebilir. Fotonsal yöntemler (fotokimyasal, fotobiyolojik ve fotoelektrokimyasal), fotonların yaratılması, tespiti ve kullanılmasıyla ilgilenir ve optik, fotonik, fotoelektrik ve diğer ilgili disiplinleri kapsamaktadır [31]. Fotonsal yöntemler (fotokimyasal, fotobiyolojik ve fotoelektrokimyasal) günümüzde araştırma ve geliştirme aşamasında olup, bu yöntemler uygulamaya geçme seviyesine daha gelmemiştir [32]. Fotonsal yöntemler, hidrojen üretiminde önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir.

2.1.8. Fotobiyolojik yöntem

Fotobiyolojik yöntem, ışığın biyolojik sistemler üzerindeki etkilerini anlamayı ve kontrol etmeyi amaçlamaktadır [33]. Bu yöntem, ışığın biyokimyasal reaksiyonlarda ve hücresel süreçlerde nasıl kullanıldığı incelemektedir. Fotobiyolojik hidrojen üretimi, fotosentetik organizmaların (örneğin, mikroalgler veya fotosentetik bakteriler) güneş enerjisini kullanarak hidrojen üretme yeteneklerine dayanmaktadır.

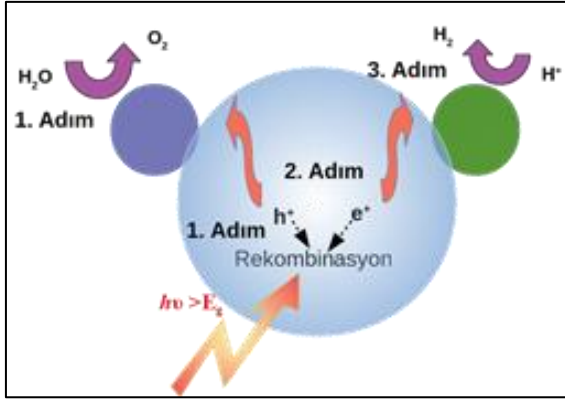
2.1.9. Fotokataliz

Yunanca phos (ışık) ile katalyo (ayrıştırmak) kelimelerin bir araya gelmesiyle oluşan fotokataliz, foton enerjisini kimyasal enerjiye (hidrojen) dönüştürülmesini ifade etmektedir. Fotonik enerji radyasyonun frekansı ile orantılıdır ve $h\nu$ ile verilir. h Planck sabiti ve ν frekansıdır. Yarıiletkenler fotokatalizör malzemesi olarak kullanıldığında genellikle elektron-deşik çifti olarak adlandırılan taşıyıcılar ortaya çıkmaktadır [34]. Bir fotokatalizörün suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen üretilmesi için uygun bir bant aralığına sahip olması gerekir. Ayrıca oksidasyon/indirgenme reaksiyonları için de iletim bandı ve valans bandının seviyelerinin uygun olması gerekir. Foto-indirgenme ve foto-oksidasyon reaksiyonları Denklem 2.1 ve Denklem 2.2 verilmiştir.



2.1.10. Fotokatalitik suyun ayrıştırılması

Fotokatalitik suyun ayrıştırılması, temiz, yenilenebilir ve doğal enerji kaynaklarından ikisini kullanması sebebiyle literatürde büyük ilgi görmektedir. Bu süreç, hidrojen ve oksijen eldesinin olası faydalarını, ekonomik ve çevresel avantajlarını içermektedir. Güneş enerjisini kullanan bu yöntem, sera gazı emisyonu olmadan temiz bir şekilde hidrojen üretimine olanak sağlamaktadır [35].

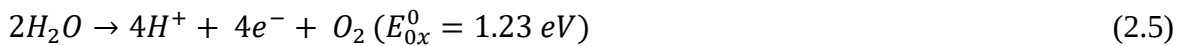
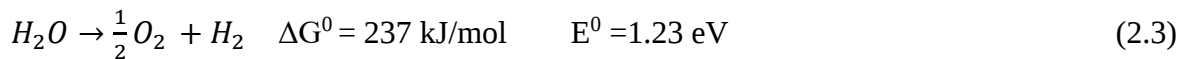


Şekil 2.2. Yarıiletken bir parçacık üzerinde fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecinin şematik gösterimi [36]

Yarıiletken bir parçacık üzerinde fotokatalitik suyun ayrıştırılması süreci, güneş ışığının etkisi altında su moleküllerinin parçalanmasıyla hidrojen ve oksijen gazlarının oluştuğu önemli bir kimyasal reaksiyonudur. Şekil 2.3’de fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecini verilmiştir. Buna göre adımlar şu şekilde ifade edilebilir.

1. Adım: Fotokatalitik suyun ayrıştırılmasında, reaksiyon öncelikle fotonların soğurulmasıyla başlar ve bu, yeterli miktarda elektron-deşik çiftlerinin oluşturulmasını sağlar.
2. Adım: Bu yük taşıyıcıları daha sonra katalizörlerin yüzeyine göç eder ve yüzey aktif bölgeleriyle reaksiyona girer.
3. Adım: Fotojenere elektronlar, suyu indirgeyerek hidrojen oluştururken, deşikler ise su moleküllerini oksitleyerek oksijen verir.

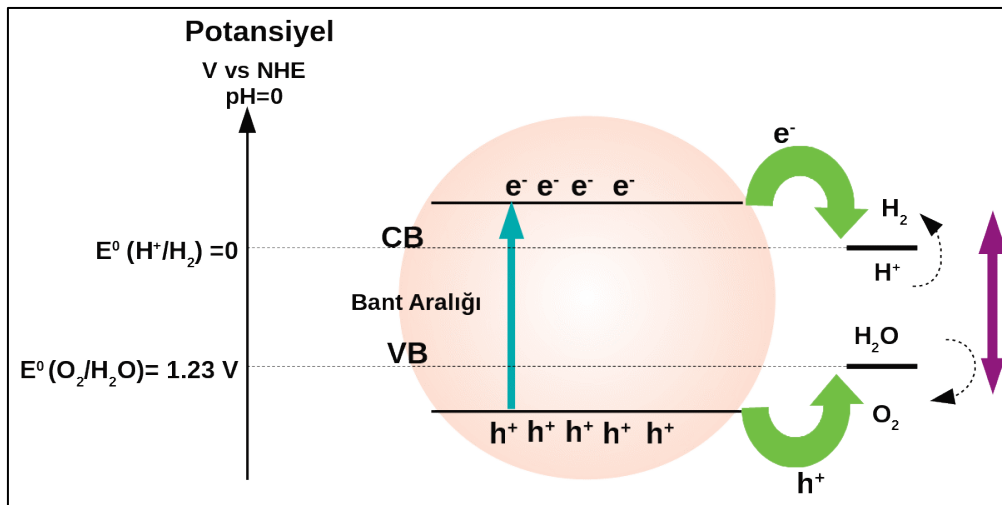
Termal dinamikler göz önüne alındığında, suyun H_2 ve O_2 ’ye ayrıştırılması yokuş yukarı (uphill) bir reaksiyondur. Denklem 2.3’de görülebileceği gibi 237 kJ/mol standart Gibbs serbest enerji değişimine ΔG^0 ihtiyaç duyar.



$$\text{Bant aralığı } (E_g, eV) = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.6)$$

Bir fotokatalizörün suyu ayrıştırarak hidrojen üretebilmesi için bant aralığının uygun olması önemlidir (minimum 1,23 eV, ayrıca görünür ışığı kullanabilmesi için bant aralığının < 3 eV olması beklenir) [36]. Bu süreçte, fotokatalizör, elektron deşik çiftleri oluşturmak için bant aralığından daha büyük enerjilere sahip olan fotonlara ihtiyaç duyar. Bant aralığından daha az enerjili fotonlar, bu çiftleri üretemez ve dolayısıyla fotokatalitik hidrojen üretiminde etkili olamazlar. Yani, 1,23 eV'den düşük bant aralığına sahip materyaller, fotokatalitik suyun ayrıştırılması için uygun değildir. Ayrıca, 1,23 eV yaklaşık olarak 1100 nm ışığa denk gelmektedir. Bu durum da görünür ışığın tüm spektral aralığı ($400 < \lambda < 800$ nm), potansiyel olarak kullanılabilir.

Redoks reaksiyonlarının başlatılabilmesi için valans bandının en yüksek seviyesi (VBM), suyun oksidasyon seviyesinden daha pozitif olmalıdır. İletim bandının en düşük seviyesi (CBM) ise hidrojen oluşum potansiyelinden daha negatif olmalıdır. CBM, hidrojen indirgeme potansiyelinden daha negatifse, iletim bandındaki elektronlar hidrojen gazı üretmek için suyu indirger. VBM ise suyun oksidasyon potansiyelinden daha pozitifse, valans bandındaki deşikler suyu oksijen gazına oksitleyebilir. Şekil 2.4'te, yarıiletken bir fotokatalizörün suyun ayrıştırılma sürecinde, bant konumu gereksinimlerini gösteren şematik bir gösterim sunmaktadır.



Şekil 2.3. Yarıiletken bir fotokatalizörün fotokatalitik suyun ayrıştırılması sürecinin bant konumları ile birlikte şematik gösterimi [37]

Suyun ayrıştırılması işlemi ve fotokatalitik aktivitenin incelenmesi için, iletim ve valans bantlarının konumları, sırasıyla Denklem 2.7 ve Denklem 2.8’de tanımlanan formüller yardımıyla hesaplanabilir.

$$E_{CB} = \chi - E_e - \frac{1}{2}E_g \quad (2.7)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (2.8)$$

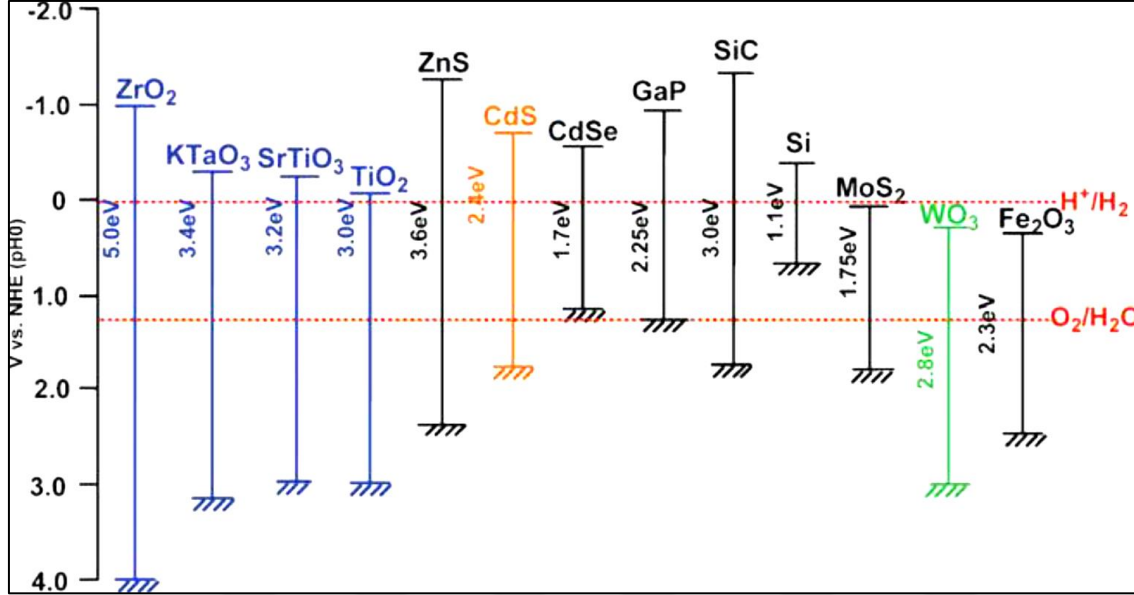
Burada, E_{CB} iletim bandının minimumunu, E_{VB} ise valans bandının maksimumunu temsil etmektedir. Ayrıca, χ sembolü yarıiletkenin mutlak elektronegatifliğini belirtirken; bu değer, bileşen atomların mutlak elektronegatifliklerinin geometrik ortalaması olarak ifade edilir. Yarıiletkenin elektronegatifliği, Denklem 2.8 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\chi(A_a B_b C_c) = [\chi(A)^a \chi(B)^b \chi(C)^c]^{\frac{1}{(a+b+c)}} \quad (2.9)$$

Çoğu mevcut fotokatalizör, dünya atmosferine gelen toplam güneş ışınımının yaklaşık % 4’ünü kullanabilmektedir [38]. Daha verimli bir şekilde güneş spektrumundan yararlanmak için, görünür ışık bölgesinde depolanan enerjiyi kullanmak son derece önemlidir. Bu nedenle, fotokatalitik suyun ayrıştırılması alanındaki en büyük zorlukları; uygun fiyatlı, etkili, bol miktarda bulunan, verimli ve kararlı fotokatalizörlerin keşfini amaçlayarak hem görünür hem de UV kısımlarından faydalanabilen güneş spektrumunu hedeflemektedir. Son on yıllarda, güneş enerjisini UV ve görünür ışık spektrumlarını kullanarak suyu hidrojen ve oksijene ayıran yeni fotokatalizörlerin geliştirilmesi ve sentezi için kapsamlı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, doğrudan fotokatalitik suyun ayrıştırılmasıyla büyük ölçekli, temiz, maliyet açısından makul ve verimli hidrojen üretimi mümkün olabilir. Fotokatalitik suyun ayrıştırılması, ucuz ve büyük ölçekli H_2 üretimi potansiyeline sahip en basit su ayrıştırılma sistemidir.

Metal oksitler, sülfürler, nitrürler ve bazı d^0 ve d^{10} metal katyonlu fosfatlar, suyun ayrıştırılması için katalizörler olarak kullanılmıştır. Bazı lantanitlerden elde edilen perovskit malzemeleri de Grup I ve Grup II metalleri ile birlikte fotokimyasal suyun ayrıştırılmasını katalizlemek için kullanılabilir. Farklı yarıiletken türlerinin bant yapıları, suyun ayrıştırılması redoks potansiyellerine göre Şekil 2.5’te gösterilmektedir. Güneş enerjisi

verimliliğini artırmak için, fotokatalizörlerin bazı geçiş metal katyonları (örneğin, Ni^{+2} , Cr^{+3} , V^{+5}) ile modifiye edilerek görünür ışık tepkisini artırmak mümkündür. Suyun ayrıştırılmasının tersine dönmesini azaltmak ve hidrojen üretim verimliliğini artırmak için, uygun ko-katalizörler olarak RuO_2 , NiO , Au ve Pt gibi maddeler kullanılabilir.



Şekil 2.4. Farklı yarıiletkenlerin bant yapılarının, suyun ayrıştırılması sırasında ortaya çıkan redoks potansiyellerine göre gösterilmiştir [39].

Bu gereksinimleri karşılayan en erken keşifler, granüler yarıiletken malzemeler ve bunların türevleri arasında ZnO ve TiO_2 gibi örnekleri içermektedir [40]. Ancak, bu geleneksel fotokatalizörlerin birkaç kusuru bulunmaktadır. Bunlar arasında:

- Yüksek bant aralığı enerjilerine sahip olmaları, malzemeleri genellikle görünür ışık yerine UV ışığını emmek için uygun hale getirir,
- Sadece su oksidasyonunu veya indirgenmesini katalize etme yeteneğine sahip olmaları, bu da onları genel su ayrışması katalizörleri olarak işlev görmelerini engeller,
- Genel ortamda ve yüzeyde daha yüksek yük rekombinasyon oranlarına sahip olmaları, bu da daha düşük aktiviteye yol açmaktadır,
- Malzemenin içinde bulunan aktif bölgelere erişimin zor olmasıdır.

Bu konuda yapılan yeni araştırma ve geliştirmeler, nano-malzemelerin yüksek yüzey alanı özelliği nedeniyle daha iyi fotokatalizörler olduğu sonucunu çıkarmıştır [41]. Nano-malzemeler arasında 2D malzemeler, levha benzeri yapıları; elektriksel, termal ve mekanik

özellikleri; kolayca işlenebilme avantajları, yüksek fotoaktif ko-katalizatörlerle entegre kompozitler oluşturma yeteneği ve daha yüksek yüzey hacim oranlarına sahip olmaları nedeniyle umut verici fotokatalizör alternatifleridir. İki katmanlı ve tek katmanlı 2D kristaller ve levha yapıları, yüksek oranda açık aktif bölgeleri ve daha hızlı yük transfer şemalarını sağlamaktadır [42].

2.2. İki Boyutlu (2D) Malzemeler

Günümüzde malzeme bilimi alanında öne çıkan en önemli gelişmelerden biri, 2D malzemelerin keşfedilmesidir. Bu önemli dönüm noktası, aslında 2004 yılında grafenin başarılı bir şekilde 2D formda sentezlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Grafen, ilk sentezlenen ve en çok bilinen 2D malzeme olması yanında eşsiz özellikleriyle malzeme bilimi ve teknolojisinde yeni bir dönemi başlatmıştır [42]. Bu dönemden itibaren, 2D malzemeler sahip oldukları üstün elektronik, optik, manyetik ve mekanik özellikleri nedeniyle hayatın her alanında ihtiyaç duyulan tüm teknolojik ilerlemeler için uygun bir aday haline gelmiştir.

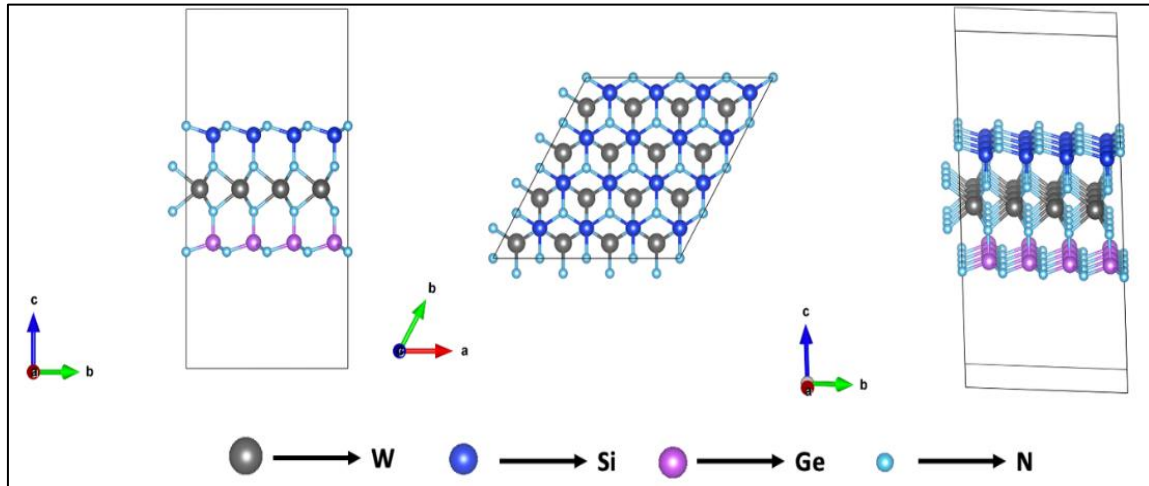
Grafen'in üstün özelliklerinin temelinde yatan nedenlerin keşfi için 2004'ten itibaren bir dizi yeni bilimsel araştırma başlatılmıştır. Bu çalışmalar, 2D malzemelerin eşsiz fiziksel özelliklerinin oluşumunu anlama, bu özelliklerin kontrol edilebilirliği ve yeni benzer malzemelerin geliştirilmesi açısından son derece önemlidir. Aynı zamanda, 2D malzemelerin potansiyel ileri teknolojik uygulamalarının keşfi, araştırmacıları yeni 2D materyaller geliştirme amacıyla deneysel ve teorik çalışmalara teşvik etmiştir. Bu sayede yıllar geçtikçe yeni 2D malzemelerin ortaya çıkışı artmış ve bu alandaki araştırmalar giderek daha büyük önem kazanmıştır.

2D Geçiş Metali Halojenleri (TMHS), üç boyutlu (3D) yapılarındaki van der Waals kuvvetlerinin göreceli zayıflığından dolayı nispeten kolay sentezlenebilen materyallerdir. Bu özellikleri ve topolojik, spintronik nitelikleri nedeniyle 2D malzemeler arasında büyük ilgi görmektedirler. Ayrıca, birçok 2D Geçiş Metali Halojeni yalıtkan ve manyetik yarı iletken özelliklerine sahiptir.

2D geçiş metali dikalkojenitlerin (TMDCs) genel yapısı MX_2 olarak ifade edilir. M, geçiş metali atomunu temsil ederken, X ise kalkojen atomunu temsil eder [43]. Öte yandan, 2D geçiş metali kalkojenitler (TMCs), 1 adet kalkojen atomu içerir ve farklı kimyasal

formülasyonlara sahip olabilir. 2D geçiş metali dikalkojenitler, farklı fazlara sahip olabilirler, ancak genellikle 2H (trigonal) ve 1T (oktahedral) olmak üzere iki faza sahiptirler. Bu yapılar, X-M-X tabakalarından oluşur. Bu durum, 2D malzemelerin van der Waals bağlarının zayıf olmasından kaynaklanır ve bu özellik, tek tabaka veya birkaç tabaka halinde sentezlenmelerine olanak tanır. Bu sentez süreci, malzemenin elektronik özelliklerini etkileyebilir ve dolaylı bant aralığına sahip olan bir malzeme, doğrudan bant aralığı yapısına geçiş yapabilir.

MA_2Z_4 malzeme ailesine ait olan WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ bileşikler, son dönemde 2D malzemelerin araştırma odaklarından biri haline gelmiştir [44]. Bu bileşiklerin 2D formdaki yapıları, benzersiz özellikler ve gelecekteki uygulamalarda büyük potansiyeller taşıdıkları için geniş çaplı bir ilgiyi üzerlerine çekmektedir. WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ gibi 2D malzemeler, nanoteknoloji, elektronik, optoelektronik ve enerji depolama sistemleri gibi birçok alanda benzersiz özellikler sunmaktadır [44]. Bu malzemeler, atomik düzeyde incelenerek elde edilen özelliklerin, mekanik, elektronik, dinamik ve optik açıdan nasıl farklılık gösterdiğini anlamak için geniş bir araştırma alanını temsil etmektedir. $WSiGeN_4$ malzemenin kristal yapısı Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.5. Kristalin üst ve yan görünümü $WSiGeN_4$

WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ 'ün 2D formdaki yapıları, yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmalarını sağlar ve bu da onları özellikle yüzey etkileşimlerinin önemli olduğu uygulamalarda ideal hale getirmektedir. WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ malzemeleri 2D yapısında MA_2Z_4 sentetik 2D katmanlı malzeme ailesine aittir (M = erken geçiş metali, A = Si veya

Ge, Z = N, P veya As) [45]. MA_2Z_4 2D malzeme ailesi çok çeşitli malzemeleri kapsamaktadır. Bu malzemeler yarı iletken, metalik, yalıtkan ve manyetik fazlar olabilmekte ve 2D yarı iletken fiziğinin ve cihaz uygulamalarının araştırılması için umut vadecidir. Yapısal olarak WSi_2N_4 tabakası, iki Si-N tabakası ile sıkıştırılmış bir (W-N) tek tabakasından oluşmaktadır. WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$, kristal yapıları itibariyle özellikle dikkat çekicidir. WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ gibi MA_2Z_4 malzeme ailesine ait 2D malzemelerin fotokatalitik özellikleri, suyun ayrıştırılması gibi önemli bir konunun araştırılmasında merkezi bir role sahiptir.

Bu tez çalışma, teorik olarak WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ 'ün fotokatalitik suyun ayrıştırılması potansiyelini değerlendirmeyi amaçlamaktadır. WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ gibi 2D malzemeler, fotokatalitik aktivite gösterme potansiyeline sahip olabilir ve bu özellikleri, güneş ışığını etkin bir şekilde kullanarak suyun ayrıştırılmasında kullanılabilirliğini artırabilir.



3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory- DFT), fizik, kimya ve malzeme bilimi gibi çeşitli disiplinlerde malzemelerin incelenmesini sağlayan kuantum mekaniksel bir modelleme aracıdır. DFT temelde elektron yoğunluğuna dayalı olarak sistemin enerjisini hesaplamak için matematiksel bir formülasyon sunmaktadır [46]. Bu teori, elektron hareketini dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluk fonksiyoneli aracılığıyla modellemeye dayanmaktadır. Elektron yoğunluğu, bir sistemin elektronlarının ortalama konumlarını ve olasılık dağılımlarını içermektedir. DFT'nin temel ilkesi, bir sistemin taban durum enerjisini belirlemek için Schrödinger Denklemini çözmek yerine, elektron yoğunluğunu kullanarak Kohn-Sham Denklemlerini çözerek taban durum enerjisini elde etmeyi hedeflemektedir [47].

Bir sistemin temel durum dalga fonksiyonunu belirlemek için Denklem 3.1'de verilen Schrödinger denklemi kullanılabilir. Bir Hidrojen atomu için, Schrödinger denkleminin hesaplanması görece kolay olmasına rağmen diğer çoklu cisim sistemleri için Schrödinger denkleminin çözümü kolay değildir.

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

Denklem 3.1'de temel durum enerjisi ve temel durum dalga fonksiyonu E ve Ψ ile temsil edilmektedir ve H, çoklu cisim sistemleri için Hamiltonian'dır. Hamiltonian'un açık ifadesi Denklem 3.2'de verilmekte olup bu ifadede elektronların pozisyonları ve kütlesi r_i ve m_e ile çekirdeklerin pozisyonları ve kütlesi ise R_I ve M_I ile ifade edilmektedir.

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

Denklem 3.2'de, elektronların kinetik enerjisi ilk terimle, elektron-çekirdek etkileşim enerjisi ikinci terimle, elektron-elektron etkileşim enerjisi üçüncü terimle, çekirdeklerin kinetik enerjisi dördüncü terimle ve çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisi son terimle temsil edilmektedir. Ancak, elektron-elektron etkileşim enerjisi hesaplaması oldukça zordur. Bu noktada, çoklu cisim sistemlerinde Hamiltonian'ı çözmek için bazı yaklaşımlar

yapılabilmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak bilinen ilk yaklaşım [48], Born ve Oppenheimer tarafından öne sürülmüştür. Bu yaklaşımda çekirdeklerin ve elektronların hareketleri birbirinden ayrılarak elektronlara kıyasla çekirdekler durağan kabul edilmektedir. Çekirdekler, elektrondan daha ağır olduğu için Denklem 3.2’de çekirdeklerin kinetik enerjisi ihmal edilebilmektedir. Çekirdek-çekirdek etkileşim enerjisi ise dış bir potansiyel gibi işlev gören sabit bir değer olarak alınabilmektedir. Ayrıca bir dış manyetik veya elektrik alanı da bu dış potansiyelin bir parçası olabilmektedir.

Born-Oppenheimer yaklaşımından sonra Hartree, elektronları etkileşmeyen parçacıklar olarak ele alarak Schrödinger denkleminin tek parçacık durumları için çözülebilmesini sağlayan bir yaklaşım önermiştir [48]. Hartree yaklaşımında, elektronlar ortalama elektron yoğunluğu ile etkileşime girmektedir, bu durum ise elektronların kendi kendisi ile de etkileşimine yol açmaktadır. Dolayısıyla, çoklu cisim sistemleri bir sistemin dalga fonksiyonu, elektronların fermiyonik özelliklerini dikkate alan Hartree-Fock yaklaşımına göre temel durum enerjisini en aza indiren tek bir Slater determinantı ile belirlenebilmektedir [49]. Elektronların değiş tokuş özelliği, Hartree-Fock yaklaşımı tarafından dikkate alınarak elektronların kendi kendisi ile etkileşimi ortadan kalkmaktadır.

Bir sistemin yoğunluğu $n(\vec{r})$ gözlemlenebilir bir özellik olup, Denklem 3.4 kullanılarak çoklu cisim sistemleri dalga fonksiyonu için tek parçacıklı yoğunluk operatörünün beklenti değeri ile belirlenebilmektedir. Yoğunluk operatörü, Denklem 3.3’te verilen uzaydaki bir konumda bir parçacığın bulunma olasılığını ifade etmektedir.

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

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

Eğer dalga fonksiyonu normalize edilmişse, uzayın tümünde yoğunluk operatörünün beklenen değeri, toplam elektron sayısı N’yi vermektedir. Çoklu cisim sistemlerin dalga fonksiyonları 3N serbestlik derecesine sahip olduğundan dolayı 3 serbestlik derecesine bağlı olan yoğunluk daha kullanışlıdır.

Hohenberg ve Kohn'un [50] öne sürdüğü teoremler şunlardır:

- Temel durum yoğunluğu kullanılarak, çoklu parçacıklı sistemlerinde etki eden dış potansiyel belirlenebilmektedir.
- Temel durum elektron yoğunluğuna bağlı olan en düşük temel durum enerjisi, temel durum elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.

İlk ifadeyi kanıtlamak için aynı temel durum yoğunluğunu veren iki dış potansiyel $V_{dp}^{(1)}(\vec{r})$ ve $V_{dp}^{(2)}(\vec{r})$ göz önünde bulundurulabilir. Bu dış potansiyeller, $\Psi^{(1)}(\vec{r})$ ve $\Psi^{(2)}(\vec{r})$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu veren $H^{(1)}(\vec{r})$ ve $H^{(2)}(\vec{r})$ olarak iki Hamiltonian'a aittir.

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.5)$$

Temel durumun degeneratif olmadığı kabul edilerek son terim şu şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} - H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{dp}^{(1)}(\vec{r}) - V_{dp}^{(2)}(\vec{r}) \right] n(\vec{r}) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Burada;

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{dp}^{(1)}(\vec{r}) - V_{dp}^{(2)}(\vec{r}) \right] n(\vec{r}) \quad (3.7)$$

Eğer $E^{(2)}$ için aynı yaklaşımı uygulanırsa Denklem 3.8 elde edilmektedir.

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{dp}^{(2)}(\vec{r}) - V_{dp}^{(1)}(\vec{r}) \right] n(\vec{r}) \quad (3.8)$$

Denklem 3.7 ve Denklem 3.8'in toplanmasıyla elde edilen eşitsizlikte bir uyuşmazlık ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle ilk teorem doğrulanmıştır: temel durum yoğunluğu, birbirinden sabit bir değerden fazla farklı olan iki farklı dış potansiyelden elde edilemez. Bununla

birlikte, bir dış potansiyel mevcutken çoklu cisim sistemleri probleminin hala çözülmesi gerekmektedir.

İkinci teoremi doğrulamak için bir dış potansiyelden (V_{dp}) kaynaklanan temel durum yoğunluğu $n(\vec{r})$ kullanılabilmektedir. Eğer $n(\vec{r})$ biliniyorsa, kinetik enerji gibi özellikler, yoğunluk fonksiyoneli dikkate alınarak hesaplanabilmektedir. Ayrıca toplam enerji fonksiyoneli Denklem 3.9 ile bulunabilir.

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{dp}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_N \quad (3.9)$$

$n^{(1)}(r)$ temel durum yoğunluğu $E^{(1)}$ temel durum enerjisini vermektedir ve Denklem 3.10'daki gibi yazılabilir.

$$E^{(1)} = E[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (3.10)$$

Başka bir yoğunluk $n^{(2)}(r)$ ise $E^{(1)}$ 'den daha yüksek bir enerji vermektedir.

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (3.11)$$

Bu nedenle, çoklu cisim sistemleri sistemin toplam enerjisi $n(\vec{r})$ 'nin bir fonksiyoneli olarak ifade edilebilmekte ve $n(\vec{r})$ 'ye göre minimize edilmesi ile temel durum enerjisi elde edilebilmektedir.

Kohn ve Sham [51] tarafından bir etkileşimli parçacık sisteminin çözümüne yönelik bir yaklaşım önerilmiştir. Bu yaklaşımda çoklu cisim sisteminin parçacıklarının etkileşimsizmiş gibi ele alınarak yoğunluğun etkileşim terimlerini olan değiş-tokuş korelasyonun bir fonksiyoneli olarak eklenmektedir. Elde edilen temel durum yoğunluğu ve temel durum enerjisi, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin doğruluğuna bağlıdır.

3.1. Değiş - Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

DFT’de değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri önemlidir ve bu fonksiyoneller karmaşık olmasına rağmen çeşitli yaklaşımlarla belirlenebilmektedir. Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için bir yaklaşım, değiş-tokuş korelasyon enerjisini basitçe tüm uzay üzerinde bir integral olarak ele alan Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)’dır [52]. Bu yaklaşımda değiş-tokuş korelasyon enerjisi, yoğunluğun $\epsilon_{xc}^{hom} n(\vec{r})$ Denklem 3.12’de verildiği gibi tüm uzayda aynı olduğu bir integral olarak hesaplanabilir.

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) \quad (3.12)$$

LDA, yoğunluğu bir sabit olarak ele almakta olup ancak bu yaklaşımın geçersiz olduğu durumlar mevcuttur. Bu nedenle yoğunluğun değişimi dikkate alınmalıdır. Bu nedenle, değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli için başka bir yaklaşım Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılmaktadır. Bu yaklaşım Denklem 3.13’te verildiği gibi yoğunluğun gradyanına ($f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$) dayanmaktadır.

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \quad (3.13)$$

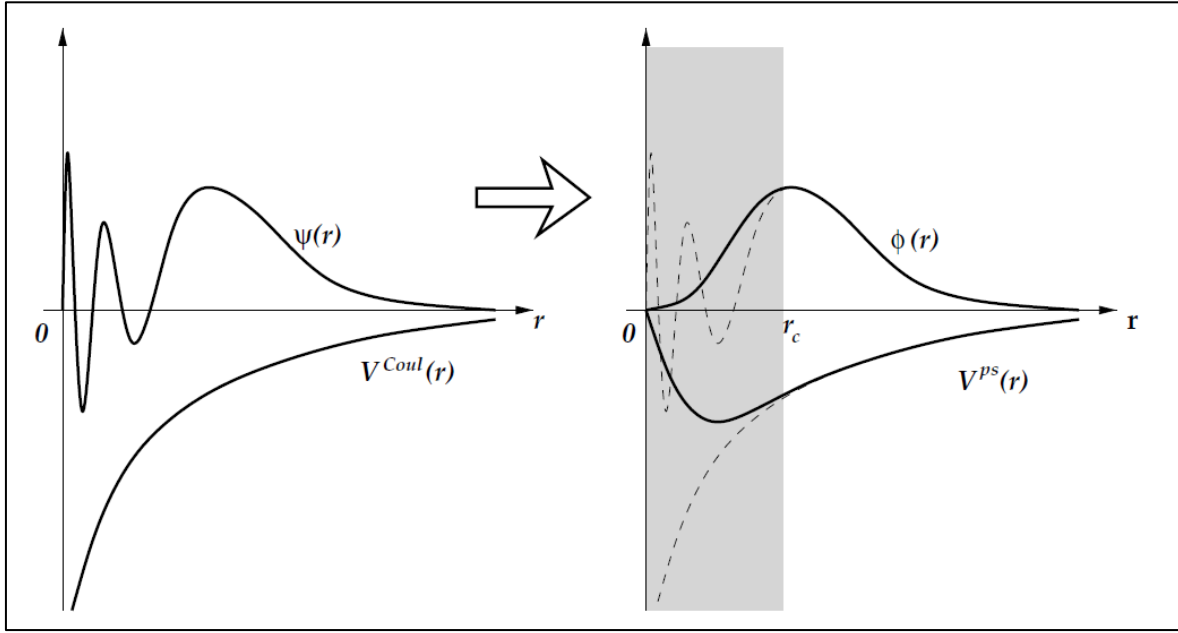
Değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneline bir diğer yaklaşım hibrit fonksiyoneldir. Hibrit fonksiyoneller, bir yoğunluk fonksiyoneli ve orbital bağımlı Hartree-Fock terimden oluşmaktadır. LDA veya GGA’dan daha doğru uyarılma enerjileri, hibrit fonksiyoneller tarafından elde edilebilmektedir.

3.2. Sözde-Potansiyeller

Sözde-potansiyeller (Pseudopotentials), atomik çekirdeklerin ve iç elektronlarının etkileşimini temsil eden bir yaklaşımdır. DFT gibi birçok hesaplamalı teknikte kullanılmaktadır. Sözde-potansiyel yaklaşımında çekirdekler arasındaki güçlü Coulomb etkileşimini ve çekirdek elektronlarının etkilerini dikkate almayarak problemi basitleştirmek için valans elektronlarının dikkate alındığı efektif bir potansiyel kullanılır. Valans elektronlarının zayıf potansiyeli, elektronların çekirdeklerden saçılmasına benzetilebilir ve

bu, sözde potansiyel yaklaşımının temelini oluşturur. Ayrıca, çekirdekler valans elektronlarına çekici bir kuvvet uygulamakta olup valans elektronlarının dalga fonksiyonu çekirdeklerin dalga fonksiyonu ile ortogonal olmalıdır.

Şekil 3.1. potansiyel ve dalga fonksiyonunun kesilim enerjisi ötesinde etkilenmediği bir sistemin sözdepotansiyelini ve psödo-dalga fonksiyonunu göstermektedir [49].



Şekil 3.1. Bir sistemin Coulomb potansiyeli ve dalga fonksiyonu ile ilgili sözde potansiyel ve ilgili pseudo-dalga fonksiyonu [49]

DFT hesaplamalarında, projektör artırılmış dalga (PAW) [53], ultra-yumuşak [54] ve norm koruyucu [55] gibi sözde-potansiyel yöntemler kullanılmaktadır. Normalize edilmiş normu koruyan sözde-potansiyeller, tüm elektron hesaplamalarıyla aynı özellikleri vermektedirler. Ultra-yumuşak sözde-potansiyellerle de doğru sonuçlar elde edilebilmektedir. Ayrıca, ultra-yumuşak sözde-potansiyellerin kesilim enerjisi daha küçüktür. Ayrıca, PAW yaklaşımının kesilim yarıçapı ultra-yumuşak sözde-potansiyellerden daha küçüktür. Çekirdek bölgesine yakın dalga fonksiyonları yüksek Coulomb etkileşimine sahiptir, bu nedenle bu dalga fonksiyonları, PAW yaklaşımıyla düzgün dalga fonksiyonlarına yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Bu tezde elektron-iyon etkileşimlerinin hesaplamaları PAW yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DFT hesaplamaları, öz uyumlu alan hesaplamalardır. Bu hesaplamada ilk olarak, temel durum elektron yoğunluğu tahmin edilmektedir. Sonrasında,

yoğunluk bağımlı etkili potansiyel bulunmaktadır. Bu yoğunluk, Kohn-Sham denklemlerini çözmek için kullanılarak temel durum yoğunluğu ve enerjisi elde edilmektedir.

3.3. Kristal Sistemler

Kristal sistemleri, kristalografi eksenleri arasındaki uzunluklar ve açılara dayanarak kristalleri sınıflandırılabilir. Yedi kristal sistemi (kübik, trigonal, hegzagonal, tetragonal, ortorombik, monoklinik ve triklinik), örgü vektörleri a , b ve c ile bu vektörler arasındaki açı α , β ve γ 'ye göre sınıflandırılmaktadır [56]. Çizelge 3.1, bu sistemler için örgü vektörleri ile bu vektörler arasındaki açılar arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Çizelge 3.1. Yedi kristal sisteminde örgü vektörleri ile örgü açıları arasındaki 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	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

3.4. Bant Teorisi

Bant teorisi, yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde, özellikle elektronların enerji seviyeleri ve iletkenlikleriyle ilişkili davranışlarını açıklayan temel bir kavramdır [57]. Bu modelde elektronlar etkileşmeyen parçacıklar olarak ele alınarak değiş-tokuş korelasyon özellikleri göz ardı edilmektedir. Bu model metaller için başarılı olsa da süper iletkenlik, manyetizma veya yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özellikleri gibi bazı özellikleri açıklamakta başarısız olmaktadır.

Bu özelliklerin açıklanmasını sağlamak amacıyla daha etkili bir modelin dikkate alınması gerekmektedir. Elektronların, çekirdeklerden ve diğer elektronlardan kaynaklanan Denklem 3.14 ile verilen periyodik bir potansiyel içinde bulunduğu dikkate alınmalıdır.

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{r}_n) \text{ burada, } n(\vec{r}) = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (3.14)$$

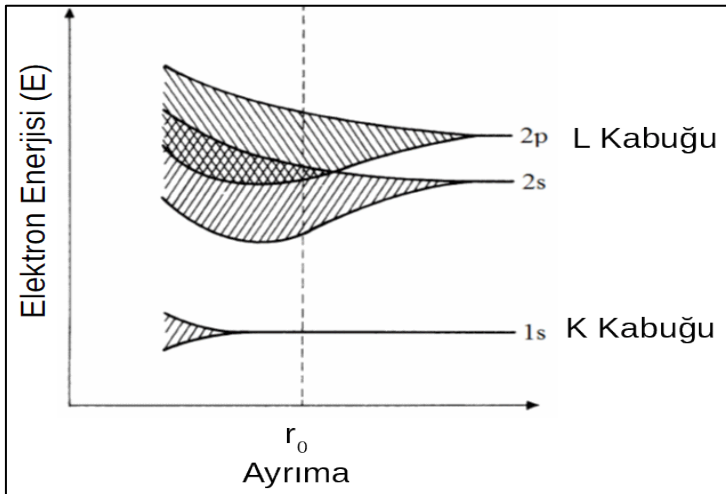
Denklem 3.14'de, $n(\vec{r})$, n_1, n_2, n_3 tamsayıları olan bir rastgele öteleme vektörüdür ve $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ örgü vektörlerini ifade etmektedir. Periyodik potansiyel ile Schrödinger denkleminin çözülmesinden kaynaklanan dalga fonksiyonları düzlem dalgadır:

$$\psi^{(1)} = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \text{ ve } u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{r}_n) \quad (3.15)$$

Bu durumlar elektron Bloch durumları olarak adlandırılırken, periyodik potansiyel ve düzlemsel dalga çözümü Bloch Teoremi olarak bilinmektedir. Bu periyodikliği elde etmenin başka bir yolu da ters örgüyü dikkate almaktır. Bir Bloch durumu için periyodik potansiyel, bir ters örgü vektörü $\vec{G}$ ile farklılık gösteren bir Bloch durumu için aynı enerji öz değerlerini vermektedir:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad (3.16)$$

Materyalin elektronik bant yapısı, enerji değerleri tarafından oluşturulan enerji bantları ile oluşmaktadır. Elektronik bant yapısı için yalnızca $\vec{k}$ değerlerini bilmek ve basitçe ilk Brillouin bölgesini dikkate almak yeterlidir. Bant yapısı ayrık enerji seviyelerine sahiptir ve atomların katıyı oluşturmak için bir araya geldiğinde, diğer atomların potansiyelleri de etkilenir ve bant genişliği Şekil 3.2'de gösterildiği gibi artmaktadır. Ayrıca, spin serbestlik derecesinden dolayı her enerji seviyesinin iki elektronu bulundurma imkânı vardır ve elektron yerleşimi en düşük enerji seviyesinde başlamaktadır.



Şekil 3.2. Atomlar yaklaştığında elektronların enerji seviyeleri [58]

Bazı bantlar boştur, diğerleri ise elektronlarla doludur. Bant boşluğu, en düşük boş seviye ile en yüksek dolu seviye arasındaki enerji farkıdır. Bir materyal, bant boşluğu geniş ise bir yalıtkan olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerde, elektronlar dolu bantlardan dolmamış bantlara kayabilir çünkü bant boşluğu yalıtkanlardan daha küçüktür. Yarıiletkenlerde dolu bantlar değerlik bantları olarak adlandırılırken, dolmamış bantlar iletkenlik bantları olarak adlandırılır. Bu nedenle, elektronlar dolu bantlardan dolmamış bantlara hareket edebilir ve bu, metallerin elektriksel iletkenliğine yol açmaktadır. Dolu ve dolmamış bantlar arasında gerçekleşen seviye Fermi seviyesi olarak bilinir. Bant yapısının başka bir temsili de yoğunluk durumu (DOS) olarak bilinir. dE enerjisine sahip elektronların sayısı yoğunluk durumu olarak adlandırılır.

$$dZ = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_E^{E+dE} d\vec{k} \quad (3.17)$$

Katıların elektrik direnci, optik özellikleri ve diğer bilgiler, katıların bant yapılarından elde edilebilir. Katıların bant yapıları, sıkı bağlama yöntemi, doğrusal olarak artırılmış düzlem dalga yöntemi ve düzlem dalga yöntemi gibi çeşitli yöntemler kullanılarak hesaplanabilmektedir. VASP programı bant yapıları hesaplamalarında düzlem dalga yöntemini kullanabilmekte olup bu tez kapsamında hesaplanan bant yapıları da düzlem dalga yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5. Mekanik Özellikler

Elastik özellikler, malzemelerin mekanik davranışlarını anlamada kritik bir rol oynar. Bu özellikler, bir malzemenin uygulanan kuvvetlere karşı nasıl tepki verdiğini, özellikle de bu kuvvetlerin kaldırılmasıyla orijinal şekline ve boyutlarına geri dönüp dönemeyeceğini belirler. Elastik özelliklerin incelenmesi, mikroskobik düzeyde atomlar arası etkileşimlerden başlayarak makroskobik ölçekte malzemelerin davranışlarını tahmin etmeye kadar uzanır. Bu süreçte, Hooke yasası gibi temel prensiplerden yararlanılarak malzemelerin Young modülü, kayma modülü ve Poisson oranı gibi temel elastik sabitleri hesaplanır [59]. Bu sabitler, malzemenin sertliği, esnekliği ve deformasyona uğradığında nasıl bir davranış sergileyeceği hakkında önemli bilgiler sunar. Mikroskobik özelliklerin bu detaylı incelenmesi, mühendislik, malzeme bilimi ve fizik alanlarında malzemelerin tasarımı ve geliştirilmesinde önemli bir rol oynar, bu da makroskobik özelliklerin doğru bir şekilde

tahmin edilmesine olanak tanır. Bu yaklaşım, yüksek performanslı malzemelerin geliştirilmesinden, günlük kullanım ürünlerinin iyileştirilmesine kadar geniş bir yelpazede uygulamalara kapı aralar.

Elastik özelliklerin belirlenmesinde en yaygın yöntem, zor-zorlanma ilişkisinin Hooke yasasına uygun olarak tanımlanmasıdır. Bu ilişki, Denklem 3.18 ile ifade edilmektedir.

$$\sigma = C \varepsilon \quad (3.18)$$

Burada C elemanları C_{ij} olan 6x6 şeklinde bir matristir. ε zorlanmayı, σ ise zoru ifade etmektedir. İki-boyutlu (2D) hekzagonal bir yapının sahip olduğu 2. derece doğrusal elastik enerji $E(\varepsilon)$ polinomal formda Denklem 3.19'da verilmiştir [59].

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{2} C_{11} \varepsilon_{xx}^2 + \frac{1}{2} C_{22} \varepsilon_{yy}^2 + C_{12} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy} + 2C_{66} \varepsilon_{xx} \varepsilon_{xy}^2 \quad (3.19)$$

Denklem 3.19'da verilen ε zorlama tensörünü ifade etmektedir. ε_{xx} x yönünde zorlanma, ε_{yy} y yönünde zorlanma ve ε_{xy} de xy düzlemindeki kesme (shear) zorlanmasını ifade etmektedir. Burada, C_{11} , C_{12} ve C_{22} ise elastik sabitleri ifade etmektedir ve birimi Newton/metredir. Elastik sabitler elde edilirken uygulanan vakum etkisinden dolayı hesaplanan her bir elastik sabit tabaka kalınlığı ile matematiksel olarak çarpılır [60].

Voigt yaklaşımı ile zorlanma tensörleri x ekseni, y ekseni ve xy düzlemi için sırasıyla ε_1 , ε_2 ve ε_6 olarak ifade edilir. 2D hekzagonal bir yapı için elastik enerji matrisi ile elastik sabitler arasındaki ilişki simetri işlemleri uygulanarak Denklem 3.20 elde edilmiştir [60, 61].

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{2} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 2\varepsilon_6) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{21} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ 2\varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

Denklem 3.20'de elastik sabitler yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarından elde edilebilmektedir. Hekzagonal yapılarda Cauchy yaklaşımı kullanılarak C_{66} değeri Denklem 3.21 ile hesaplanır;

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (3.21)$$

Hekzagonal 2D bileşiklerin mekaniksel kararlılıkları Born kararlılık kriterleri ile test edilebilir. Born kararlılık kriterleri Denklem 3.22 ile verilmiştir [62, 63].

$$C_{11} > 0, C_{66} > 0, C_{11} > |C_{12}| \quad (3.22)$$

2D malzemeler için Poisson oranı (ν^{2D}), malzemenin bir yönde uygulanan gerilme veya zorlamaya yanıt olarak dikey yönde nasıl yanıt verdiğinin bir ölçüsüdür. Özellikle, bir malzemenin bir yönde uzatılması durumunda, diğer dik yönde meydana gelen boyutsal değişiklikle ilişkilidir. 2D malzemeler için Denklem 3.23 ile hesaplanır.

$$\nu^{2D} = \frac{C_{11}}{C_{12}} \quad (3.23)$$

Young modulu (E^{2D}) bileşiğin mukavemeti ve esnekliği hakkında önemli bilgiler sağlar ve 2D bileşikler için Denklem 3.24 ile hesaplanabilir.

$$E^{2D} = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} \quad (3.24)$$

Düzlem için rijitlik (stiffness) (B^{2D}) bileşiğin uygulanan bir dış kuvvet sonucunda yapısında meydana gelecek değişime karşı gösterdiği dirençtir. Denklem 3.25 ile hesaplanır;

$$B^{2D} = \frac{E^{2D}}{2(1 - \nu^{2D})} \quad (3.25)$$

Shear modulu (G^{2D}) kesme geriliminin kesme kuvvetine oranı olarak tanımlanır. 2D bileşiklerde C_{66} değerine eşittir.

$$G^{2D} = C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (3.26)$$

Boyuna ve enine ses hızları ise mekaniksel özellikler yardımıyla Denklem 3.27 ile hesaplanır [61].

$$\vartheta_{LA} = \left[\frac{H^{2D} + G^{2D}}{\rho_{2D}} \right]^{\frac{1}{2}}, \vartheta_{TA} = \left[\frac{G^{2D}}{\rho_{2D}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.27)$$

Burada ρ_{2D} kütle yoğunluğu olup, $\rho_{2D} = \frac{4m_c}{\frac{1}{32}a^2}$ olarak verilir. Bu ifadede a örgü parametresi ve m_c ortalama atomik kütledir.

3.6. Titreşimsel Özellikleri

Titreşimsel özellikler, malzemelerin ve moleküllerin enerjiyi soğurma ve yayma kabiliyetlerini belirleyen temel parametrelerdir ve bu özellikler malzeme bilimi, kimya ve fizik gibi disiplinlerde oldukça önemlidir.

Atomik ve moleküler düzeydeki dinamikler, malzemelerin termal, akustik ve mekanik davranışlarının yanı sıra kimyasal yapılarının anlaşılmasında kritik role sahip olan bu özellikler, moleküler bağların esneme ve açı değiştirme hareketleri aracılığıyla tanımlanır. Titreşimsel spektroskopi, özellikle infrared ve Raman spektroskopisi, bu dinamikleri detaylı bir şekilde inceleyerek malzemelerin ve moleküllerin enerji geçiş seviyeleri hakkında derinlemesine bilgi sağlar. Bu bilgiler, malzemelerin termal genleşme katsayıları, ısı kapasiteleri, elastik özellikleri ve mekanik dayanımları gibi makroskobik özelliklerin atomik ve moleküler titreşimlerle nasıl ilişkili olduğunu açıklar, böylece malzeme ve molekül davranışlarının daha iyi anlaşılmasını ve ileri malzeme tasarımı ile geliştirilmesine olanak tanır.

Titreşimsel özellikler, bir malzemenin atomik veya moleküler titreşimlerinin özelliklerini ifade etmektedir. Malzemenin termal ve akustik özelliklerini belirler. Örneğin, bir malzemenin ısı iletimi, titreşimsel özelliklerle yakından ilişkilidir. Kristal yapıdaki atomlar veya moleküllerin düzenli titreşimleri, ısıyı etkili bir şekilde iletebilir. Aynı şekilde, malzemenin ses dalgalarını nasıl ilettiği ve soğurduğu da titreşimsel dinamiklerle ilişkilidir. Bu özellikler, malzeme veya molekülün yapısına, bağ türlerine ve atomlar arası mesafelere bağlıdır. Kristal malzemelerde, titreşimsel enerjinin kuantumlanmış birimleri fonon olarak adlandırılır [56].

Fononlar, bu titreşimlerin kuantumlanmasından kaynaklanan temel parçacıklardır ve esasen titreşim enerjisinin ayrık birimlerini temsil etmektedir. Malzemelerdeki atomların küçük hareketleri olan bu titreşimler, örgü titreşimlerine sebep olurlar ve bunlar “fononlar” olarak tanımlanır. Fotonlara benzer şekilde, fononlar hem dalga hem de parçacık olabilirler. Bu titreşim modlarının kuantumlanması, parçacık gibi davranan fononların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Ayrıca, katı maddenin sıcaklığı arttıkça fonon sayısı artmaktadır.

Bir boyutlu problem, fononlar için en iyi açıklamayı sunmaktadır. Bu problemde, atomik bağlar atomları birbirine bağlayan yaylar olarak düşünülebilir. Daha sonra, problem potansiyelin Taylor serisinin sonucu olan Hooke'un yasasına indirgenir ve potansiyelin denge pozisyonunda sıfır olan birinci türevi alınır. Atomun konumunda meydana gelen herhangi bir değişiklik, bir kuvvet sabiti ile orantılı bir kuvvete neden olur. Bir boyutlu problem, M kütlesine sahip N tane atomun r_n konumlarından oluşmaktadır. Eğer sadece komşuluk etkileşimi göz önüne alınırsa, n. atom üzerindeki kuvvet;

$$F = C(r_{n+1} - r_n) + C(r_{n-1} - r_n) \quad (3.28)$$

Hareket denklemi ise:

$$M \frac{d^2 r_n}{dt^2} = C(r_{n+1} - r_{n-1} - 2r_n) \quad (3.29)$$

Denklem 3.29'un çözümleri şu şekilde ifade edilebilir. $e^{-i\omega t}$ ve $\frac{d^2 r_n}{dt^2} = -\omega^2 r_n$ eşittir.

Sonrasında, hareket denklemi Denklem 3.30 'da verildiği şekilde ifade edilebilir:

$$-M\omega^2 r_n = C(r_{n+1} - r_{n-1} - 2r_n) \quad (3.30)$$

Sonra r_n seyahat eden dalga çözümlerine sahiptir. Bu çözüm:

$$r_{n\pm 1} = r e^{inka} e^{\pm ika} \quad (3.31)$$

Dalga vektörü, k ve atomlar arasındaki mesafe, a olarak alınmaktadır. Denklem 3.31 ile hareket denklemi şu şekilde olur:

$$-M\omega^2 r e^{inka} = Cr(re^{i(n+1)ka} + re^{i(n-1)ka} - 2e^{inka}) \quad (3.32)$$

re^{inka} çıkarıldığında:

$$M\omega^2 = -C(e^{ika} + e^{-ika} - 2) \quad (3.33)$$

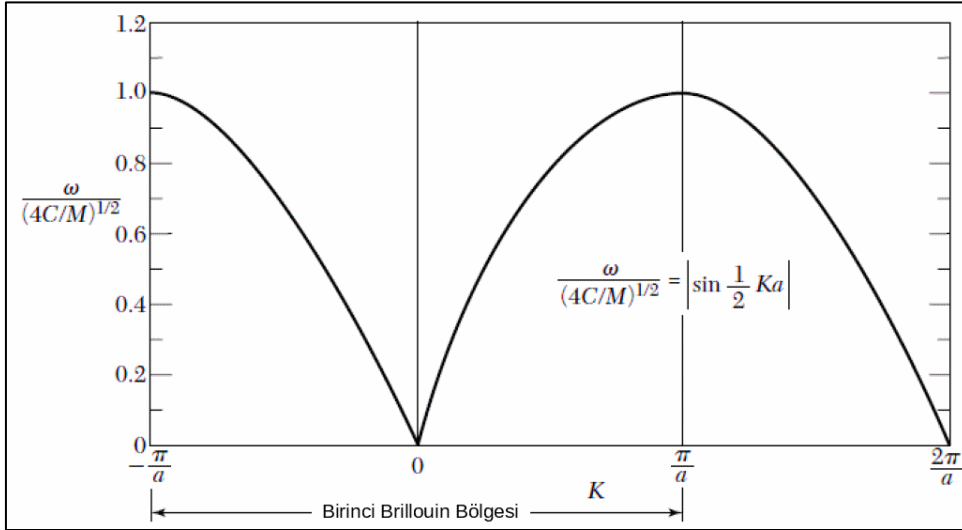
$2\cos ka = e^{ika} + e^{-ika}$ ilişkisini kullanarak, dağılım ilişkisi elde edilir.

$$\omega^2 = \left(\frac{2C}{M}\right) 1 - \cos ka \quad (3.34)$$

Başka bir trigonometrik tanımlama kullanılarak ifade edilebilir:

$$\omega^2 = \left(\frac{4C}{M}\right) \sin^2 \frac{1}{2} ka \quad \text{or} \quad \omega = \left(\frac{4C}{M}\right)^{1/2} \sin \frac{1}{2} ka \quad (3.35)$$

Bunun ardından, ω 'yi k 'ya karşı grafiği çizilirse Şekil 3.3'teki dağılım elde edilir. Bu şekile fonon dağılım eğrisi denir.



Şekil 3.3. ω 'nin k 'ya karşı grafiği [56]

Yukarıda açıklanan bir boyutlu problem, katıların titreşim özelliklerinin kısaltılmış bir versiyonudur. Titreşimsel özelliklerin elde edilmesinde sonlu yer değiştirme yöntemi ve doğrusal tepki yöntemi [64, 65] kullanılabilir. Katıya bir perturbasyon uygulayarak

elde edilen frekanslar, doğrusal tepki yöntemidir. Sonlu yer değiştirme yönteminde atomlardan bir yer değiştirmesi sonucunda ortaya çıkan fonon frekansları elde edilebilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında titreşimsel özellikler Phonopy [64, 65] paket programı kullanılarak doğrusal tepki metoduyla çalışılmış ve fonon dağılım eğrileri elde edilmiştir.

3.7. Optik Özellikler

Yarıiletkenlerin optik özellikleri, frekansa bağlı kompleks dielektrik $\varepsilon(\omega)$ fonksiyondan elde edilebilir.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3.36)$$

Burada $\varepsilon_1(\omega)$ ve $\varepsilon_2(\omega)$, dielektrik fonksiyonu gerçekte ve imajiner kısımlarıdır ve ω foton frekansını ifade etmektedir. Dielektrik fonksiyonun imajiner kısmı $\varepsilon_2(\omega)$ Denklem 3.37 ile elde edilir [66]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2\omega_k \delta(E_c - E_v - \omega) |\langle c[e.q]v \rangle|^2 \quad (3.37)$$

Burada $\langle c[e.q]v \rangle$, valans durumlarından (v) iletken durumlarına (c) olan entegre optik geçişlerdir. (e) fotonun polarizasyon yönüdür ve (q) ise elektron momentum operatörüdür. k üzerindeki entegrasyona karşılık gelen bir ağırlık faktörüyle ω_k ile özel k noktaları üzerinden toplama ile gerçekleştirilir. Dielektrik fonksiyonun gerçekte kısmı $\varepsilon_1(\omega)$, Kramers-Kronig ilişkisiyle aşağıdaki gibi belirlenebilir:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega' \quad (3.38)$$

Burada P, prensip değerini ve η karmaşık kayma parametresini ifade etmektedir. Örneğin kırılma indisini $n(\omega)$, soğurma katsayısını $k(\omega)$, emilim katsayısını $\alpha(\omega)$, enerji kaybı fonksiyonunu $L(\omega)$ ve yansıtıcılığı $R(\omega)$, gerçekte $\varepsilon_1(\omega)$ ve imajiner $\varepsilon_2(\omega)$, kısımlarından hesaplanabilir.

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.39)$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.40)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.41)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3.42)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.43)$$

Düşük boyutlu malzemeler için Denklem 3.39-Denklem 3.43'in, standart DFT hesaplamalarında 2D tabaka kristallerinin yapay etkileşimleri önlemek için yeterince büyük ara katman mesafesine (L) kalınlığına bağlı olduğu için dielektrik fonksiyonunun doğrudan bir şekilde belirlenemez [67]. Bu sorunun çözümü için optik iletkenlik σ 2D(ω), 2D levhaların optik özelliklerini karakterize etmek için kullanılır.

3.8. VASP Program Paketi

Fiziksel yapıların teorik modellenmesi, malzemelerin özelliklerini anlamak ve gelecekteki uygulamalarını öngörmek için kritik bir adımdır. Bu amaçla, Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [68,69], elektronik yapıların ab initio hesaplamalarını gerçekleştirmek üzere geliştirilen etkili bir yazılımdır. VASP, katı hal fiziği ve malzeme biliminde kritik öneme sahip olan yoğun bir hesaplama aracıdır. Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) yoğun matematiksel modeller kullanarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) prensiplerine dayanarak malzemelerin elektronik ve yapısal özelliklerini hesaplamak için kullanılır. VASP'in çalışma alanları oldukça geniştir. Yarı iletkenler, katalizörler, nanomalzemeler, manyetik malzemeler, yüzeyler ve arayüzler gibi birçok alanda kullanılarak malzemelerin özellikleri üzerine detaylı bir anlayış sunmaktadır.

Elastik sabitler, bant yapıları, elektron yoğunluk durumları, fonon dağılım eğrileri ve optik özellikler gibi çeşitli malzeme özellikleri VASP aracılığıyla modellenenbilmektedir. Bu, malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak, yeni malzemelerin tasarımını ve gelecekteki uygulamalarını tahmin etmek için önemli bir araçtır. VASP, LDA ve GGA olarak sözde-potansiyel olarak kabul edebilir. Ayrıca, VASP'e hibrit potansiyeller de uygulanabilme özelliğine sahiptir. VASP, INCAR, POSCAR, POTCAR ve KPOINTS olmak üzere dört giriş dosyasına ihtiyaç duymaktadır. INCAR dosyası, hesaplamalar için gerekli parametrelere sahip giriş dosyasıdır. POSCAR dosyası, her bir atomun pozisyonlarıyla kristal bilgisini içermektedir. POTCAR dosyası, yapıdaki atomların potansiyellerini içermektedir. KPOINTS dosyası, birinci Brillouin bölgesindeki k-nokta sayısını tanımlar. K-noktaları oluşturmak için iki yöntem kullanılabilir: Gamma merkezli k-noktaları ve Monkhorst-Pack şemasıdır. VASP verilen problemi çözdükten sonra sonuç olarak OUTCAR ve OSIZCAR adlı çıktı dosyalarını verir. Ayrıca, bu tezde “VASP.6.4.2” sürümü kullanılmıştır. VASP giriş dosyaları için örnekler EK 1’de sunulmuştur.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, yenilenebilir güneş enerjisi kaynakları yardımıyla Hidrojen üretimi için su ayrıştırma işlemine yönelik WSi_2N_4 iki boyutlu (2D) malzemesi temel alınarak yüksek verimli ve çevre dostu fotokatalizörlerin temel fiziksel özellikleri ve katalitik süreçleri araştırılmıştır.

Fotokatalitik uygulamalarda farklı kimyasal yüzeylerde hem hidrojen evrimi reaksiyonu (HER) hem de oksijen evrimi reaksiyonu (OER) farklılık gösterdiğinden, reaksiyon ortamlarını ve katalitik süreçleri optimize edebilmek için temel alınan WSi_2N_4 yapısının yanı sıra, bu yapıya Ge atomu katılarak WSiGeN_4 2D janus yapısı oluşturulmuştur.

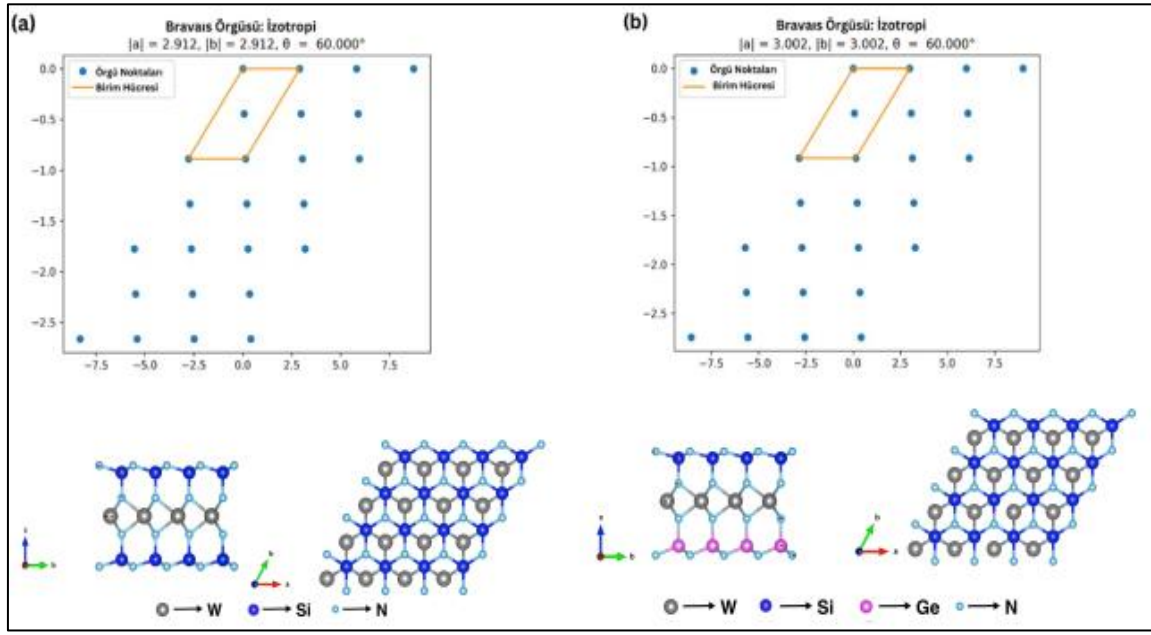
WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 iki boyutlu (2D) malzemelerinin yapısal, mekanik, dinamik, elektronik ve optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çerçevesinde Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [68,69] paket programı kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamalarda elektron-elektron etkileşimindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisini tanımlamak için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında (GGA) Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli [70] kullanılmıştır. Elektron-iyon etkileşimleri ise projektör artırılmış-dalga (PAW) yöntemi [71,72] kullanılarak tanımlanmıştır.

Elektronik bant yapılarını araştırmak için hem GGA-PBE yöntemi hem de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) yöntemi [73] kullanılmıştır. HSE yöntemi için, 0,2 Å tarama parametresi alınarak ve tam yerel olmayan Hartree-Fock değişiminin %25'i değişim kısmına eklenerek HSE06 hibrit fonksiyoneli elde edilmiştir [74]. K-point değerleri WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 için $18 \times 18 \times 1$ olacak şekilde bir gama merkezli şema [75] kullanılarak belirlenmiştir. Atomların değerlik elektron konfigürasyonları sırasıyla W, Si, Ge ve N için $6s^2 5d^2$, $2s^2 2p^2$, $2s^2 2p^2$ ve $2s^2 2p^3$ olarak kabul edilmiştir. Dalga fonksiyonlarının kesilim enerjisi değerleri 610 eV olarak alınmıştır. Son olarak, enerji ve kuvvet yakınsama toleransları sırasıyla 1×10^{-5} eV/birim hücre ve 1×10^{-4} eV/Å olarak ayarlanmıştır.

Bu detaylı analizler, WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 iki boyutlu yapılarının yapısal, dinamik, mekanik, elektronik ve optik özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılmasına ve fotokatalitik hidrojen üretim performanslarının değerlendirilmesine olanak tanımaktadır.

4.1.1. Yapısal özellikler

İncelenen WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 2D yapıları, hegzagonal (uzay grubu $P\bar{3}m1$) geometriye sahiptir. Bu yapılar, VESTA yazılım paketi [76] aracılığıyla görselleştirilmiş ve Şekil 4.1’de detaylı bir şekilde gösterilmiştir. Yapılan optimizasyon işlemi sonrasında, elde edilen örgü parametreleri ve örgü açıları Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.



Şekil 4.1. (a) WSi_2N_4 ve (b) WSiGeN_4 2D yapıları için kristal yapıları

Çizelge 4.1. Optimizasyon sonucunda elde edilen örgü parametreleri ve açıları

2D yapı	a(Å)	b(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
WSi_2N_4	2,94 2,91 [10]	2,94	90	90	60
WSiGeN_4	3,00 [10]	3,00	90	90	60

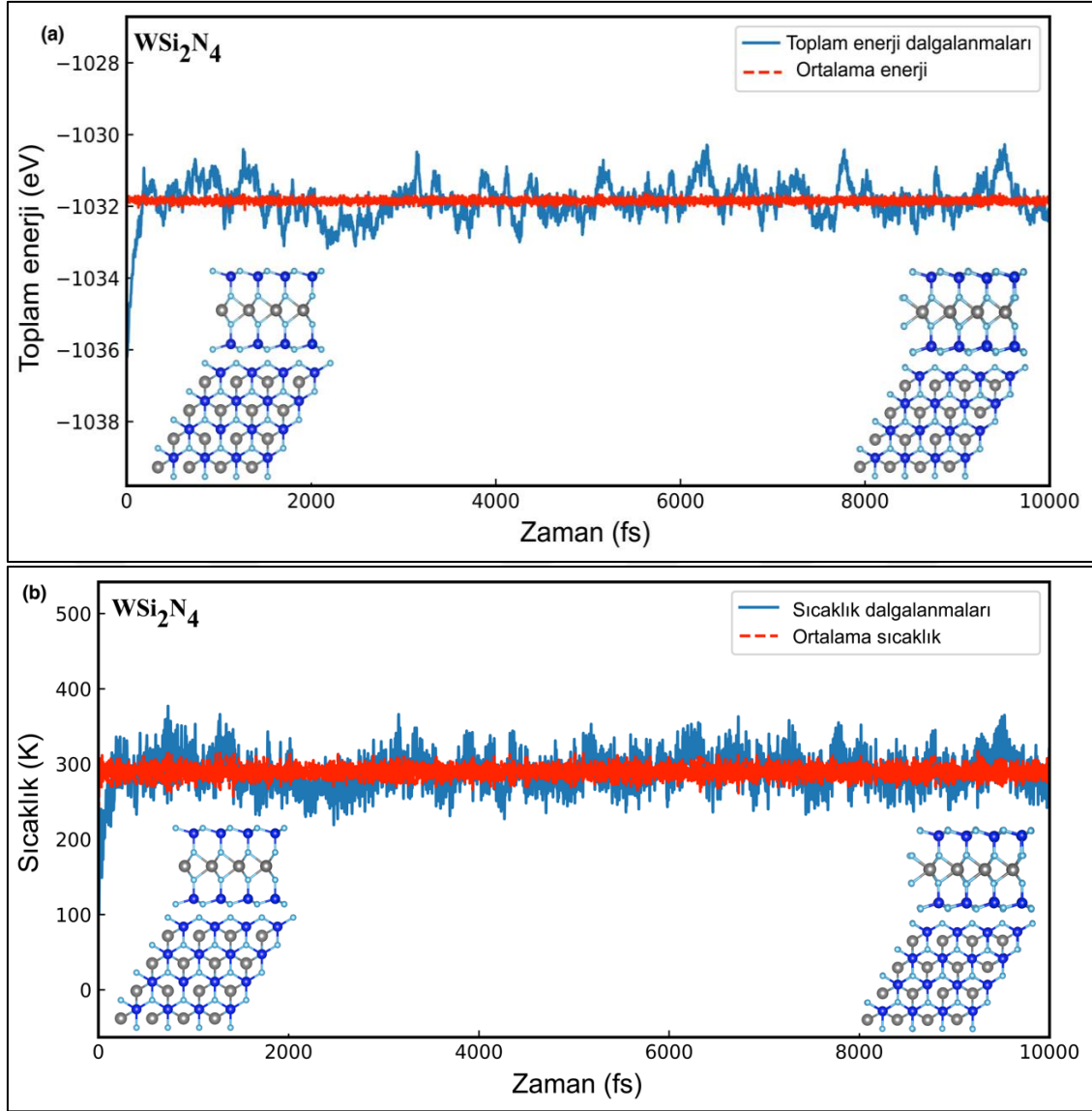
Çizelge 4.1’e göre WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 2D yapılarının optimizasyon sonucu elde edilen örgü parametreleri literatür ile uyumlu bulunmuştur.

WSi_2N_4 yapısının janus yapıya dönüştürülmesi bu yapının örgü parametresinin artmasına neden olmuştur.

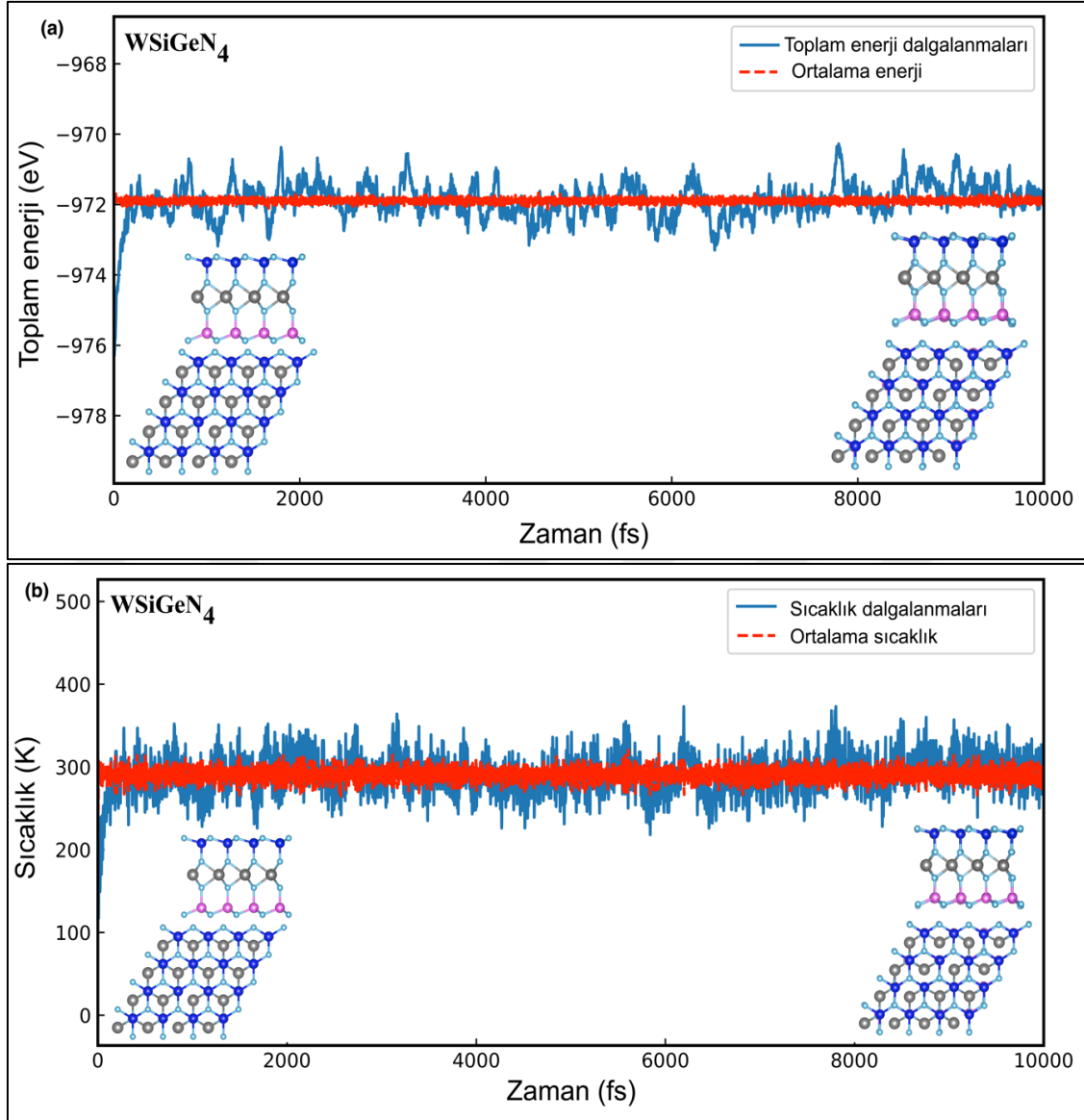
4.1.2. Dinamik özellikler ve kararlılık

Moleküler dinamik (MD) hesaplamaları, atomik ve moleküler düzeydeki etkileşimleri ve evrimleri anlamak için kullanılan güçlü bir tekniktir. Bu metodoloji, sistem içerisindeki her bir parçacığın pozisyon ve hız bilgilerini, moleküler kuvvet yasalarına dayanarak zamana bağlı olarak sürekli güncelleyerek, etkileşimlerini kapsamlı bir şekilde değerlendirir. Bu simülasyonlar, malzemelerin atomik ve moleküler seviyedeki süreçlerini çözümlmek, moleküler yapı ve fonksiyonların detaylı incelemesi, malzeme özelliklerinin öngörülmesi ve sistemlerin termal davranışlarının modellenmesi gibi çeşitli alanlarda temel bir araç olarak kabul edilir. Özellikle, MD simülasyonları, sistemlerin termodinamik kararlılık özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesinde önemli bir role sahiptir. Termodinamik kararlılık, bir sistemdeki enerji ve entropi dengesinin korunması ve bu dengenin dış etkenlere rağmen sistem tarafından nasıl sağlandığının bir göstergesidir.

Bu tez kapsamında, ab-initio moleküler dinamik (AIMD) hesaplamaları [77, 78], atomik pozisyonlar ve örgü parametreleri olarak dinamik değişkenler kullanılarak sıfır basınç ve 300 K sıcaklıkta $3 \times 3 \times 1$ süper hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. W, Si, Ge, N atomları ve örgü sürtünmeleri için sürtünme katsayıları sırasıyla 20 ps⁻¹, 15 ps⁻¹, 15 ps⁻¹, 8 ps⁻¹ ve 12 ps⁻¹ alınarak Langevin termostatu [79,80] kullanılmıştır. Verlet algoritması, iyonların hareket denklemlerinin 2 fs zaman adımı ile entegrasyonu için uygulanmıştır. AIMD hesaplamaları için k noktaları $3 \times 3 \times 1$ olarak alınmıştır. AIMD hesaplamaları hesaplama açısından pahalı ve zaman alıcıdır, bu nedenle VASP'de uygulanan makine öğrenimli kuvvet alanı (MLFF) [77,78] kullanılmıştır. Atomik dağılımların Gauss temsiline [81,82] dayanan tanımlayıcılar, makine öğrenimli potansiyel enerji yüzeyinin tanımlanması için kullanılmıştır. Ayrıca, enerji, kuvvetler ve gerilme tensörü bileşenleri dahil olmak üzere hedef özellikler, güvenilir tahminler veren Bayesian doğrusal regresyon [83, 84] ile elde edilmiştir. WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ yapılarının moleküler dinamik simülasyonları sonucunda belirlenen sıcaklık ve toplam enerji, 10000 fs aralığında elde edilen değerleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2. WSi₂N₄ yapısı için a) toplam enerji-zaman ve b) sıcaklık-zaman eğrileri



Şekil 4.3. WSiGeN₄ yapısı için a) toplam enerji-zaman ve b) sıcaklık-zaman eğrileri

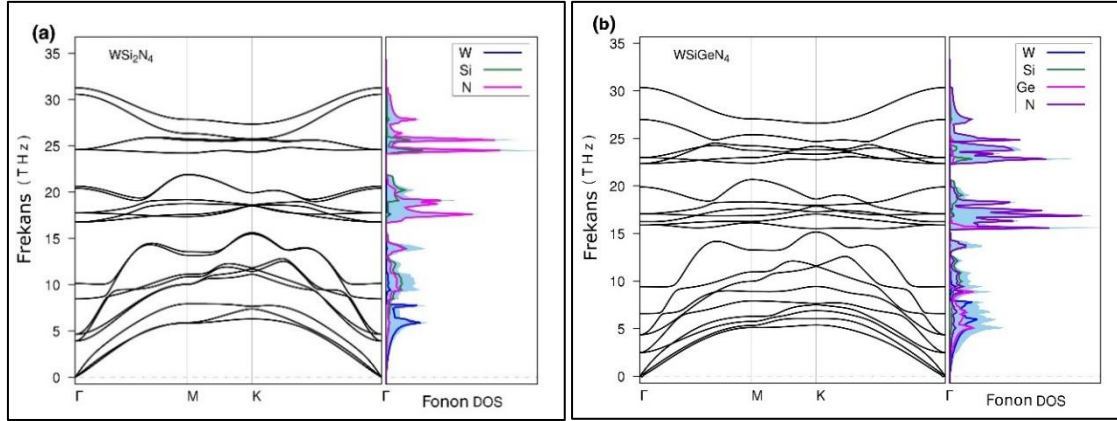
Elde edilen sonuçlar, WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ yapılarının moleküler dinamik simülasyonları sonucunda belirlenen sıcaklık ve toplam enerji değerlerine dayanmaktadır. WSi₂N₄ için ortalama sıcaklık değeri 300 K ve ortalama enerji değeri -1032 eV olarak bulunmuştur. WSiGeN₄ için ise ortalama sıcaklık değeri 300 K ve ortalama enerji değeri -927 eV olarak belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de hem toplam enerjideki hem de sıcaklıklardaki dalgalanmaların çok küçük olduğu görülmektedir. WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ için belirlenen sıcaklık değerleri, moleküler dinamik simülasyonlarının, incelenen malzemelerin termal dengelerini doğru bir şekilde modellendiğini ve belirli bir sıcaklık altında kararlı olduklarını göstermektedir.

Bu sonuçlar, malzemelerin potansiyel uygulama alanlarını belirleme ve tasarlama sürecinde önemli rol oynar. Öte yandan, WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapılarının titreşimsel özelliklerini değerlendirmek için fonon dispersiyon eğrileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Fonon dispersiyon eğrileri ve fonon durum yoğunluğu, WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapılarının dinamik kararlılığını belirlemek amacıyla lineer tepki yöntemi ve süper hücre yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar, PHONOPY [64,65] yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapılarının fonon dispersiyon eğrileri ile fonon durum yoğunluğu (DOS) grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.4’de WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapıları için elde edilen fonon dispersiyon eğrilerini fonon DOS’ları ile birlikte göstermektedir. Bu grafikler, malzemenin fonon spektrumunu ve titreşim davranışını ayrıntılı bir şekilde inceleme olanağı sağlar.

İncelenen WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapılarına ait fonon yoğunluk durumları (DOS) ve fonon dağılım eğrilerinin analizi, bu yapıların dinamik kararlılığının anlaşılması açısından kritik önem taşır. Analiz sırasında, ilk olarak "soft mode" olarak bilinen negatif frekansların olmamasına özellikle dikkat edilir. Negatif frekanslar, malzeme yapısındaki bir veya daha fazla atomun konumlarında hassas değişiklikler sonucu ortaya çıkan ve genellikle yapısal kararsızlıklara veya faz geçişlerine işaret eden titreşim modlarını tanımlar. Bu tür modlar, malzemenin potansiyel termodinamik kararsızlıklarını gösterebilir ve bu nedenle, fonon spektrumunun detaylı incelenmesi sırasında negatif frekansların tespit edilmemesi, malzemenin dinamik olarak stabil olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda WSi_2N_4 malzemesi için Şekil 4.4(a) ve WSiGeN_4 malzemesi için Şekil 4.4(b)’de sırasıyla verilen fonon dispersiyon dağılımları ve fonon DOS eğrileri, bu malzemelerin dinamik olarak kararlı olduğunu ve deneysel olarak sentezlenebilir olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, bu yapılar, birim hücresinde 7 atom içerdiğinden, 3 akustik ve 18 optik olmak üzere toplam 21 fonon dalına sahiptir. Bu fonon dallarından akustik dallar malzemelerin ısı iletkenliği, elastik modülleri ve mekanik dayanıklılığı gibi özellikleri doğrudan etkilerken, optik dallar malzemelerin foton soğurması ve yansıtması gibi optik özelliklerini belirler.

Ayrıca, fonon durum yoğunlukları (DOS) Şekil 4.4(a)’da gösterilmiştir. Buna göre, WSi_2N_4 yapısında N atomları daha yüksek frekanslara daha fazla katkıda bulunurken, W ve Si atomları daha düşük frekanslara daha fazla katkıda bulunur.



Şekil 4.4. (a) WSi_2N_4 ve (b) $WSiGeN_4$ yapıları için fonon dispersiyon dağılımı ve fonon DOS eğrisi

4.1.3. Elastik sabitler ve kararlılık kriterleri

Elastik sabitler, bir malzemenin mekanik davranışlarının yönetime bağlı olarak anlaşılması ve karakterizasyonu konusunda oldukça önemlidir. Bu sabitler, malzemelerin mekanik stabilitesini ve deformasyona karşı tepkilerini detaylı bir şekilde tanımlar. Malzemelerin elastik özelliklerini kullanarak mekanik kararlılık analizini yapmak, Born kararlılık kriterleri [85,86] aracılığıyla mümkün hale gelir. Bu kriterler, kristal yapıların belirli basınç koşulları altında mekanik olarak stabil olup olmadıklarını değerlendirme yöntemidir. Bu yaklaşım, malzemelerin yapısal bütünlüğünü ve uygulama sırasında karşılaşılabilecekleri mekanik zorlukları anlamada kritik önem taşır. Bu bölümde, WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ yapılarının elastik sabitleri, enerji-zorlanma yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 4.2’de, WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ yapıları için hegzagonal sistemde gerekli olan elastik sabitler sunulmaktadır. Elastik sabitlerin değerleri, malzemenin mekanik dayanıklılığını anlamak ve gelecekteki uygulamalarda kullanımını şekillendirmek için değerli bir referans noktası sağlamaktadır.

Çizelge 4.2. WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ 2D yapıları için hesaplanan elastik sabitler (C_{ij} , N/m)

2D yapı	C_{11}	C_{12}
WSi_2N_4	266,85	264,54
$WSiGeN_4$	487,76	133,92

$$C_{11} > 0, C_{11} > |C_{12}| \quad (4.1)$$

Çizelge 4.2’den görülebileceği gibi WSi_2N_4 yapısı için $C_{11}=266,85 \text{ N/m}$ ve $C_{12}=264,54 \text{ N/m}$ değerleri elde edilmiş olup bu değerler incelenen bileşiğin yüksek dayanıklılığa sahip olduğunu göstermektedir. Öte yandan, WSiGeN_4 yapısı için $C_{11}=487,76 \text{ N/m}$ ve $C_{12}=133,92 \text{ N/m}$ değerleri elde edilmiş olup bu bileşiğin daha yüksek bir C_{11} değerine sahip olmasına rağmen, C_{12} değerinin düşük olması nedeniyle anizotropik elastik özelliklerin baskın olarak ortaya çıkmasını işaret etmektedir. Bu durum, WSiGeN_4 yapısının belirli yönlerde WSi_2N_4 yapısına kıyasla daha fazla deformasyona eğilimli olabileceğini göstermektedir. Eşitlik 4.1’de verilen hegzagonal 2D yapılar için Born kararlılık kriteri incelendiğinde elde edilen sonuçlardan WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapılarının mekanik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

4.1.4. Mekanik özelliklerin incelemesi

Mekanik özellikler, bir malzemenin mukavemeti, esnekliği, kararlılığı ve potansiyel teknolojik uygulamaları hakkında önemli bilgiler sunar. Örneğin, bulk modülü ve shear modülü gibi parametreler malzemenin sıkıştırılabilirliği ve elastikiyeti hakkında bilgi verirken, Young modülü ve Poisson oranı gibi diğer parametreler de malzemenin mekanik tepkilerini, bağ yapısını detaylandırmaya yardımcı olur.

Çizelge 4.3’te verilen bulk modülü, shear modülü, Young modülü, Poisson oranı ve B/G oranı WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapılarının mekanik davranışlarını kapsamlı bir şekilde analiz etmek ve potansiyel uygulamalarını belirlenmesini için kullanılır.

Çizelge 4.3. WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 2D yapıları için hesaplanan bulk modülü (B, N/m), shear modülü (G, N/m), Young modülü (E, N/m), Poisson oranı (ν), B/G oranı

2D yapı	B	G	E	ν	B/G
WSi_2N_4	265,70	1,15	4,58	0,99	230.81
WSiGeN_4	310,84	176,92	450,99	0,27	1,76

Çizelge 4.3’te listelenen mekanik özellikler, WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapılarının farklı mekanik özelliklerdeki performansını karşılaştırmak için kullanılmıştır. Çizelge 4.3’te hesaplanan değerlere dayalı olarak, WSiGeN_4 yapısı en yüksek bulk modülüne (B), shear modülüne (G) ve Young modülüne (E) sahiptir. Yani, WSiGeN_4 bileşiğinin çalışılan bu malzemeler arasında en yüksek sıkıştırılabilirlik (stiffness) değerine sahiptir.

Poisson oranı kullanılarak bir malzemenin bağlanma doğası hakkında bilgi vermek mümkündür. Poisson oranı için 0,1 değeri kovalent bağı ve 0,25 değeri ise baskın olarak iyonik bağı işaret eder. Hesaplanan Poisson oranlarına göre WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ yapılarının için baskın olarak iyonik bağı sahiptir.

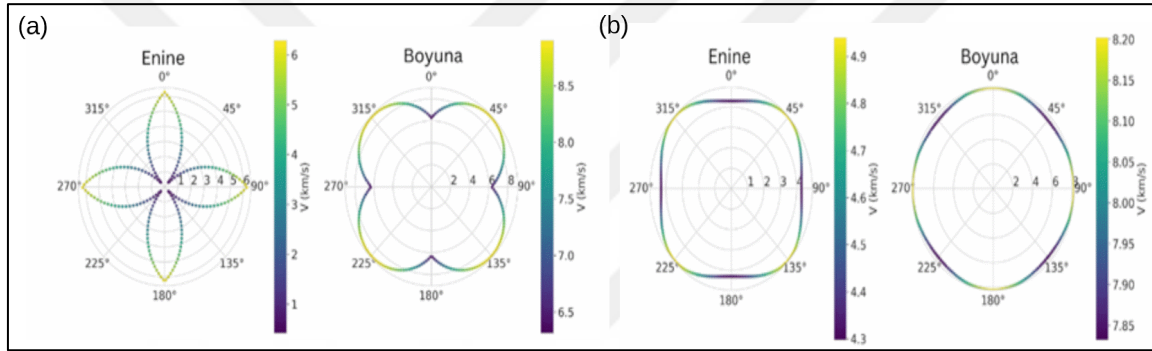
Pugh oranı olarak da adlandırılan B/G oranı malzemenin kırılabilirliği ve sünekliği hakkında bilgi edilmesinde yardımcı olur. B/G oranı 1,75'in üzerinde olan malzemeler sünek, 1,75'in altında olanlar ise kırılabilir. Çizelge 4.3'te listelenen B/G oranları, WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ yapılarının sünek malzemeler olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3'teki verilere göre, WSi_2N_4 'ün yüksek B/G oranı ve düşük G değeri, malzemenin daha fazla elastik olabileceğini ve darbeye veya stres koşullarına karşı daha toleranslı olabileceğini göstermektedir. Yüksek B değeri, malzemenin hacim değişikliklerine karşı dirençli olduğunu belirtir. Ayrıca $WSiGeN_4$ bileşiğinin çok daha yüksek G ve E değerleri, malzemenin daha sert ve daha az elastik olduğunu, bu da farklı fotokatalitik reaksiyon koşullarına karşı mekanik stabilite sağlayabilmektedir. Düşük Poisson oranı $WSiGeN_4$ ise bileşiğinin eksenel stres altında yatay genişlemesinin daha az olacağını göstermektedir.

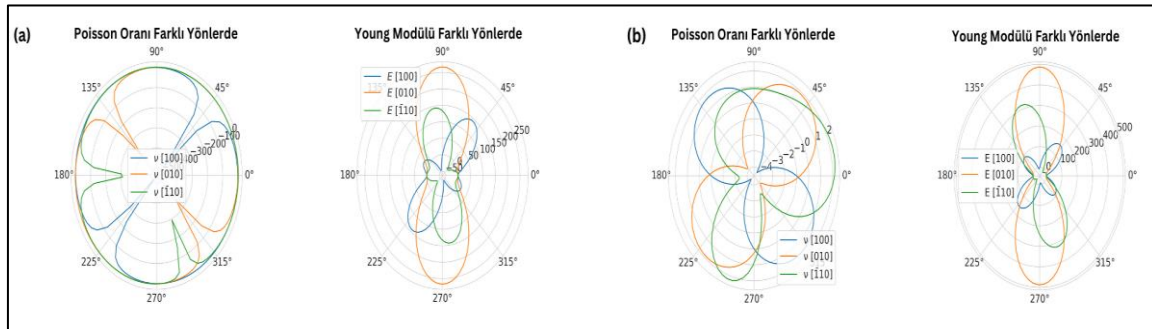
Ayrıca, hesaplanan mekanik özelliklerin yanı sıra, anizotropik elastik özellikler de incelenmiştir. Bu özellikler, malzemenin farklı yönlerdeki mekanik davranışlarını anlamak için önemlidir. Yönelimsel bağımlılıkların incelenmesi, mikro çatlaklar, plastik deformasyonlar gibi mekanik olaylar için önemli bilgiler sağlamaktadır. Malzeme izotropik olduğunda, yöne bağlı parametreler dairesel veya küresel şekilde dağılırken, bu şekillerin bozulduğu durumlarda anizotropik özellikler ortaya çıkarmaktadır. Elde edilen iki boyutlu bağımlılıklar, malzemenin mekanik performansının belirli yönlerde nasıl değiştiğini gösterir. Bu sonuçlar, WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ 2D yapılarının farklı mekanik özelliklerini ve anizotropik davranışlarını detaylı bir şekilde analiz etmek için değerlidir. Elde edilen veriler, malzemelerin potansiyel uygulamalarını belirlemek ve tasarım süreçlerinde kullanmak için kullanılabilir.

Anizotropi derecesi, malzemenin farklı yönlere göre mekanik özelliklerinin değişkenliğini ifade eder ve bu durum küresellikten sapma ile orantılıdır. Elde edilen iki boyutlu bağımlılıklar, malzemenin belirli yönlere göre mekanik davranışlarını görselleştirir ve anlamamıza yardımcı olur. Şekil 4.5'te WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ yapılarının yönelime bağlı ses

hızları gösterilmektedir. Şekil 4.5'e göre ses hızları enine ve boyuna olarak gösterilmektedir ve bu grafikler incelendiğinde ses hızlarının anizotropik olduğu görülmektedir. WSi_2N_4 için elastik dalga hızlarının enine ve boyuna yönlerdeki dağılımı Şekil 4.5(a) polar grafiğinde daha geniş bir anizotropi aralığına gözlenirken, WSiGeN_4 bileşiği için Şekil 4.5(b) polar grafiği daha dar bir anizotropi aralığı göstermektedir. Bu durum, WSi_2N_4 'ün geniş anizotropi aralığı, farklı kristalografik yönlerde farklı fotokatalitik aktivite gösterebileceğini bu da malzemenin seçici reaksiyonlar için uygun hale getirilmesinde kullanılabilmektedir. WSiGeN_4 bileşiğinin daha düşük anizotropisi ise, daha homojen bir fotokatalitik aktivite profili sağlayabilir, bu da geniş bir yüzey alanında daha tutarlı reaksiyonlar elde etmek için tercih edilebilir.



Şekil 4.5. (a) WSi_2N_4 ve (b) WSiGeN_4 yapılarının yönelime bağlı ses hızları

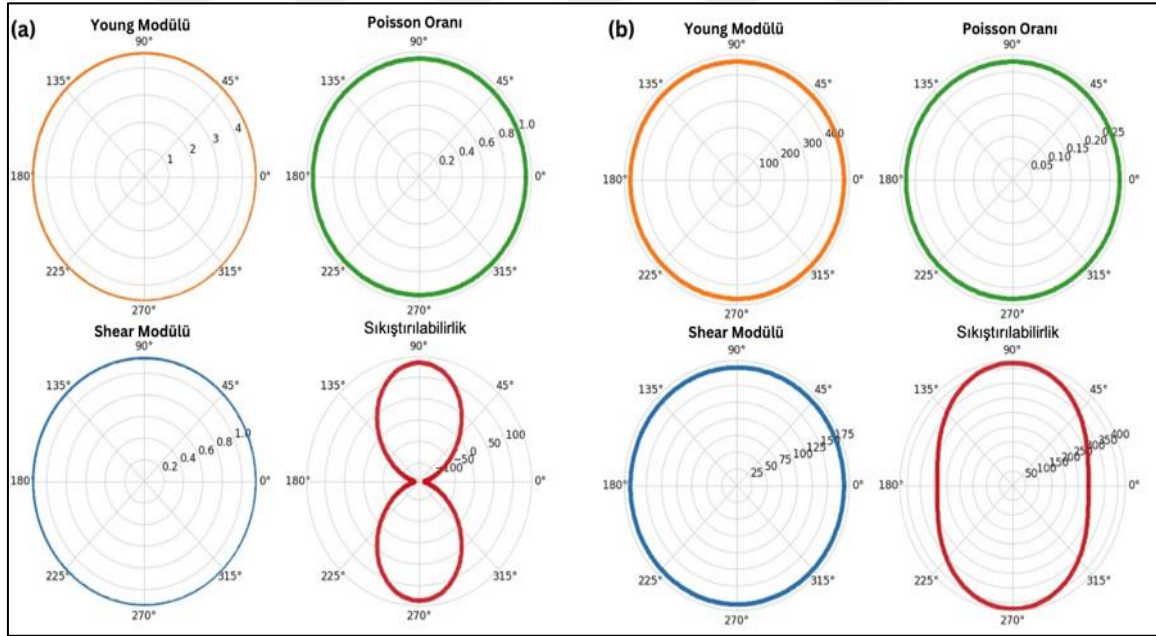


Şekil 4.6. (a) WSi_2N_4 ve (b) WSiGeN_4 yapılarının yönelime bağlı olarak Poisson ve Young Modülü

Şekil 4.6'da WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapılarının yönelime bağlı olarak Poisson oranları ve Young modülleri gösterilmektedir. Bu grafikler, malzemenin farklı yönlerde nasıl davrandığını netleştirir ve anizotropik davranışın derecesini belirler. Örneğin, bir yönde daha yüksek elastik modül değerleri gözlemlenirken, diğer yönde daha düşük değerler ortaya çıkabilir, bu da malzemenin anizotropik doğasını gösterir. Bu bilgiler, malzemenin

kullanılacağı uygulamalarda, özellikle tasarım ve mühendislik alanlarında, malzemenin yöne bağlı mekanik özelliklerini hesaba katmak için önemlidir.

Şekil 4.6’da, incelenen WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 yapıları için yöneline bağlı ve farklı kristal yönlerinde Poisson ve Young modülü gösterilmektedir. Bu grafikler, malzemenin farklı kristal yönlerine göre mekanik davranışının anizotropik doğasını gösterir. Poisson oranı, bir malzemenin belirli bir yönde uzamsal sıkışma veya gerilme yaşandığında diğer yönde oluşan değişimi ifade etmektedir. Şekilde, her iki malzeme için de farklı kristal yönlerine göre Poisson oranlarının değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Şekil 4.6’da görülen bu durum malzemenin belirli yönlerine göre elastik deformasyon kabiliyetinin farklı olduğunu ve dolayısıyla Poisson oranının da bu yönlerle bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. (a WSi_2N_4 ve b) WSiGeN_4 yapıları için yöneline bağlı Young modülü, Poisson oranı, shear modülü ve sıkıştırılabilirlik.

Şekil 4.7a’ da verilen WSi_2N_4 yapısı için yöneline bağlı Young modülü, Poisson oranı, shear modülü ve sıkıştırılabilirliğin davranışı, malzemenin belirli yük altında sergilediği elastik cevabın yönüne bağlı olarak önemli ölçüde değişebileceğini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere bu 2D yapı için Young modülü, Poisson oranı ve shear modülü izotropik iken sıkıştırılabilirlik anizotropik özellik göstermektedir. Şekil 4.7b’de verilen WSiGeN_4 bileşiği için ise Young modülü, Poisson oranı ve shear modülü izotropik davranış sıkıştırılabilirlik ise anizotropik davranış sergilemektedir.

4.1.5. Elektronik ve optik özellikler

Elektronik özelliklerin incelenmesi sürecinde, malzemenin bant yapısı, enerji seviyeleri ve bant aralığı gibi parametreler büyük önem taşırken, optik özelliklerin incelenmesinde de malzemenin optik geçirgenlik, yansıma, absorpsiyon gibi özellikleri esastır. Bu parametreler sayesinde, malzemenin iletken, yarı iletken veya yalıtkan gibi elektronik davranışları belirlenebilirken; optik özellikler, malzemenin foton etkileşimleri, ışığın yayılması ve optik cihazlarda kullanım potansiyelleri açısından önemli bilgiler sunmaktadır.

Bu amaçla, WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 2D malzemelerin elektronik ve optik davranışları detaylıca hesaplanmış ve analiz edilmiştir. İlk olarak, söz konusu malzemelerin denge konumunda hesaplanan örgü parametreleri kullanılmış ve yüksek simetri noktaları belirlenmiştir. Ardından, DFT temelli GGA-PBE fonksiyoneli kullanılarak elektronik bant yapıları ve bant yapılarıyla ilişkili kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplanmış, WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 malzemeleri için sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir. Ayrıca, elektronik bant yapıları hesaplanırken atomların spin özellikleri de dikkate alınmıştır. Ancak, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’dan anlaşılabileceği üzere, tüm elektronik bantların spin-aşağı ve spin-yukarı durumları simetrik olduğundan manyetik dipol momenti sıfırdır ve paramanyetik karakter göstermektedir. Bundan dolayı tartışmalarda spin-aşağı ve spin-yukarı durumları tartışılmayacaktır.

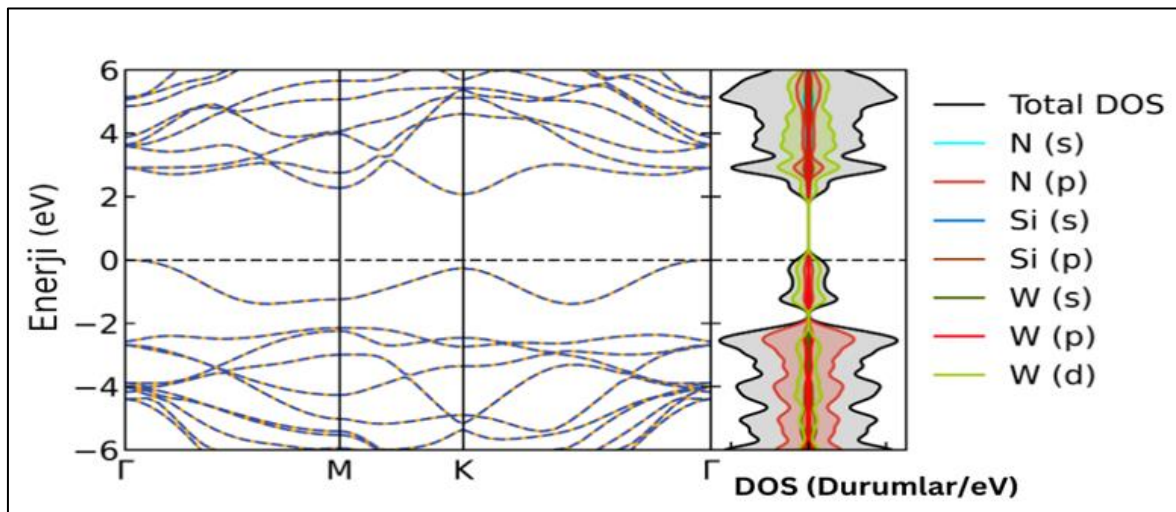
Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilen elektronik bant yapıları için Fermi seviyesi 0 eV olarak ayarlanmıştır ($E-E_f = 0$ eV). Enerji seviyeleri itibarıyla, 0 eV değerinin altında yer alan elektronik bantlar, valans bantını ifade eder. Buna karşın, 0 eV değerinin üstünde konumlanan ve elektronların işgal ettiği bantlar ise iletkenlik bandı olarak tanımlanmıştır.

WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 malzemeleri için elde edilen elektronik bant yapıları incelendiğinde, her ikisinin de valans bandı ile iletkenlik bandı arasında belirli bir enerji boşluğunun (yasak bant aralığı) olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, WSi_2N_4 (2,07 eV) ve WSiGeN_4 (1,59 eV) malzemeleri yarıiletken özelliğe sahiptir ve bu yasak bant aralığı fotokatalitik reaksiyonlar için yeterli enerji sağlayabileceğini göstermektedir.

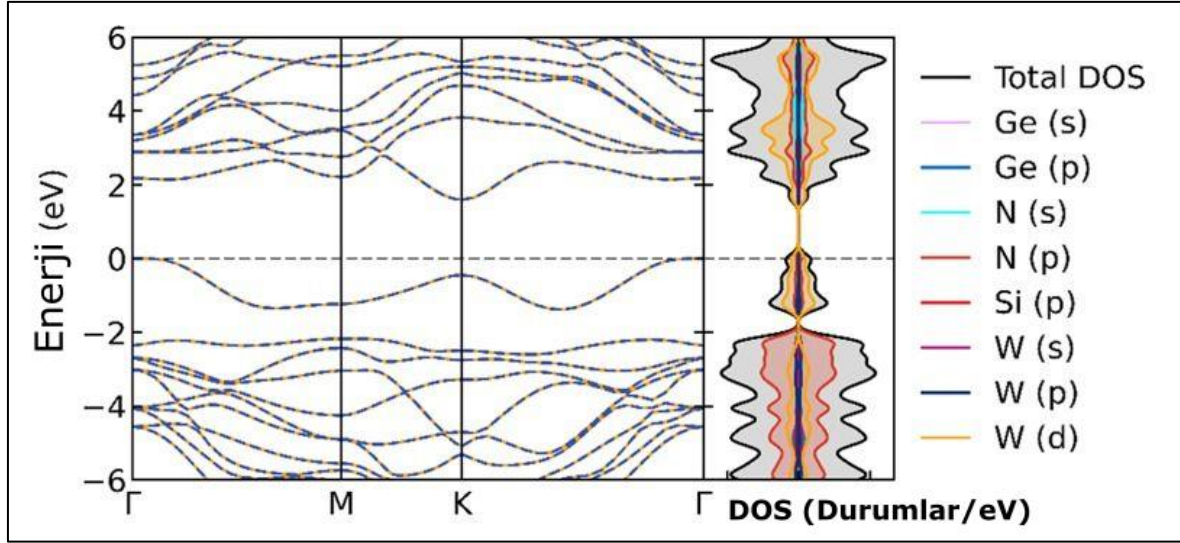
WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 malzemelerinin elektronik bant yapısında, valans bandının maksimumunun ve iletkenlik bandının minimumunun aynı yüksek simetri noktasında

bulunmaması, dolaylı bir enerji boşluğuna işaret eder. Bu durumda, elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçişi sadece enerji kazanarak değil, aynı zamanda bir momentum değişimi gerektirir. Özellikle bu malzemelerde, bir dış etki ile (ışık veya ısı gibi) elektronların enerji boşluğunu aşması, WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 malzemeleri için öncelikle Gamma noktasından X noktasına geçiş yaparak ($\Gamma \rightarrow X$) gerçekleşir. Dolaylı bant aralıklarına sahip yarıiletkenlerde, elektronların valans bandından iletkenlik bandına geçişi sırasında, belirli bir foton enerjisi yanı sıra momentum korunumu da gerektirir. Bu tür bir geçiş, malzemenin fotonları absorbe etme kapasitesi ve dolayısıyla ışığa duyarlılık özellikleri üzerinde etkili olur. Elektron-deşik çiftleri oluşturulması için gereken enerji seviyesi bu bant aralığı ile doğrudan ilişkilidir, bu da malzemenin fotovolttaik uygulamalar veya optoelektronik cihazlar gibi uygulamalarda kullanımını etkiler.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da ele alınan WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 2D yapılarının kısmi yoğunluk durumları (PDOS), ilgili grafiklere göre incelenmiştir. PDOS analizlerinde, belirli enerji seviyelerinde azot (N) atomunun s ve p, silisyum (Si) atomunun s, germanyum (Ge) atomunun s ve p, ve tungsten (W) atomunun s, p ve d orbitallerine ait durum yoğunlukları gösterilmiştir. Fermi seviyesinin üstü için, tungstenin d orbitalleri en büyük katkıyı sağlarken, Fermi seviyesinin altında 0 ile -2 eV arasında yine W atomunun d orbitalleri ve -2 ile -6 eV arasında azotun p orbitalleri en yoğun katkıyı sunmuştur. Her iki yapıda da benzer eğilimler gözlemlenmiş ve yapısal özellikler PDOS grafikleri üzerinden ayrıntılı bir şekilde değerlendirilmiştir.

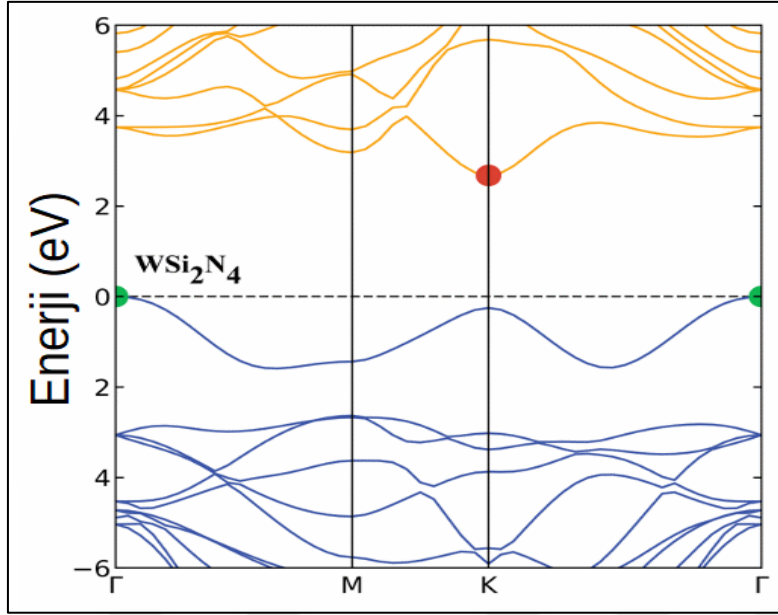


Şekil 4.8. WSi_2N_4 2D yapısı için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) analizleri

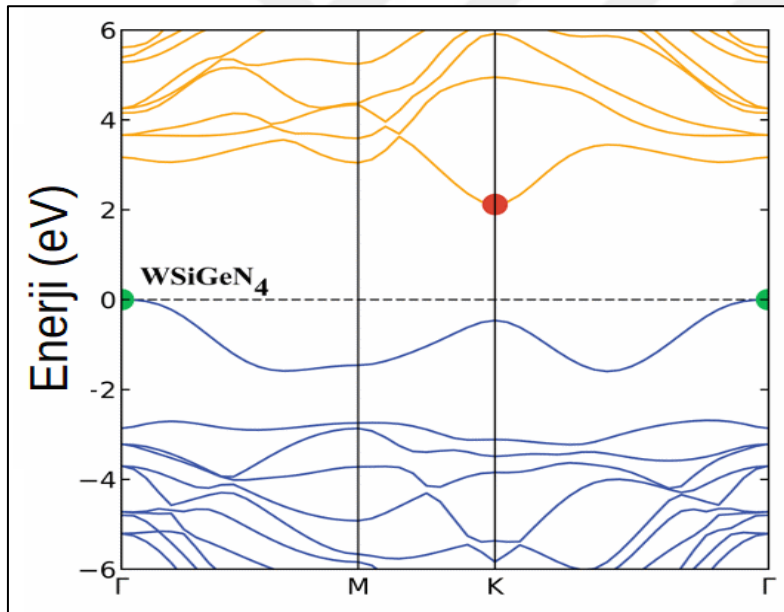


Şekil 4.9. WSiGeN₄ 2D yapısı için GGA-PBE kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS)

Bilindiği üzere standart DFT metotları, GGA-PBE uygulamaları aracılığıyla yasak bant genişliğini tahmin etme konusunda genellikle deneysel verilere kıyasla düşük değerler verir. Bu tutarsızlığı ele almak için GGA-PBE yaklaşımına ek olarak, Heyd-Scuseria-Ernzerhof tarafından geliştirilen HSE06 fonksiyoneli yardımıyla elektronik yapıların daha doğru modellenmesi sağlanmıştır. Bu hibrit fonksiyonel, elektron korelasyonlarını inceleyerek yasak bant aralığını deneysel sonuçlara uygun şekilde tahmin edebilir ve böylece, WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ gibi 2D yapıların elektronik bant yapılarını doğrulukla ortaya koyar. HSE06 fonksiyoneliyle yapılan analizler, bu 2D yapıların elektronik ve optoelektronik özelliklerine dair kapsamlı bilgiler sağlar, ki bu Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de net bir şekilde görülebilir. Ayrıca, Çizelge 4.4'de WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ yapılarının GGA-PBE ve HSE06 yöntemleri kullanılarak elde edilen yasak bant aralıkları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Yasak bant aralıkları, GGA-PBE ve HSE06 yöntemleriyle sırasıyla WSi₂N₄ için 2,07 eV ve 2,68 eV, WSiGeN₄ için ise 1,59 eV ve 2,12 eV olarak belirlenmiştir. Bir fotokatalizörün hidrojen üretimi için etkin su ayrıştırması yapabilmesi için gereken minimum bant aralığı 1,23 eV'dir. Dolayısıyla, WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ malzemeleri fotokatalitik su ayrıştırma işlemi için gerekli uygun bant aralıklarına sahiptir.



Şekil 4.10. WSi₂N₄ yapısı için HSE06 kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı

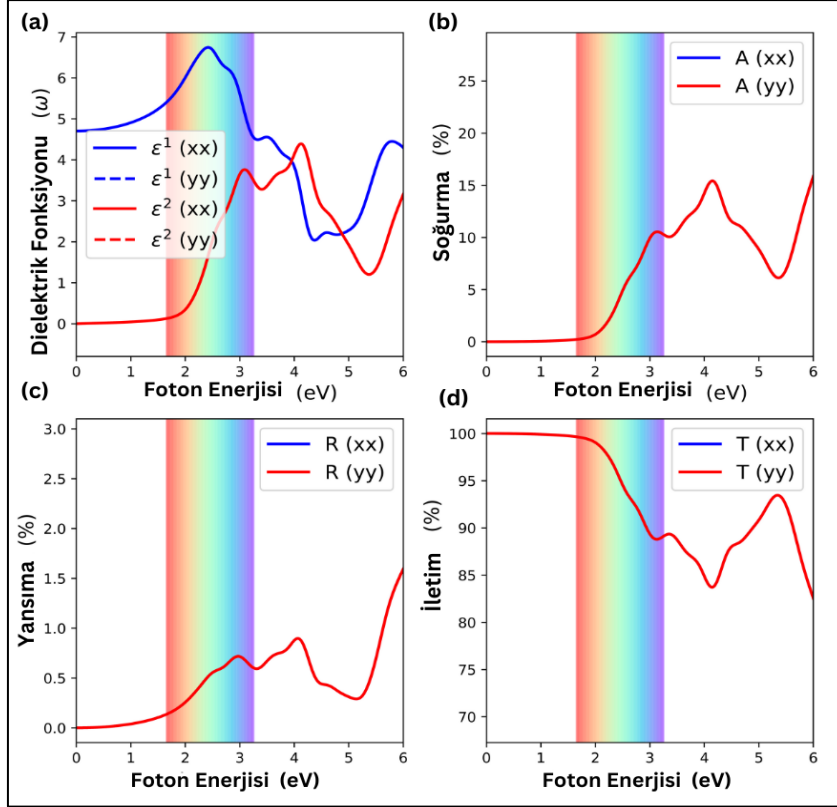


Şekil 4.11. WSiGeN₄ yapısı için HSE06 kullanılarak elde edilen elektronik bant yapısı

Çizelge 4.4. WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ yapılarının bant aralıklarını GGA-PBE ve HSE06 yöntemleri kullanılarak belirlenmesi

Bileşik	Bant aralığı (eV) Yöntem (GGA-PBE)	Bant aralığı (eV) Yöntem (HSE06)
WSi ₂ N ₄	2,07	2,68
WSiGeN ₄	1,59	2,12

WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ 2D malzemelerinin optik özelliklerini belirlemek için kullanılan dielektrik fonksiyonu, soğurma, yansımaya ve iletim verileri malzemelerin optik performansını ve fotokatalitik aktivitesini belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu amaçla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ yapılarının dielektrik fonksiyonu, soğurma, yansımaya ve iletim grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 4.12. WSi₂N₄ yapısı için (a) Dielektrik fonksiyonu, (b) soğurma, (c) yansımaya ve (d) iletim özellikleri

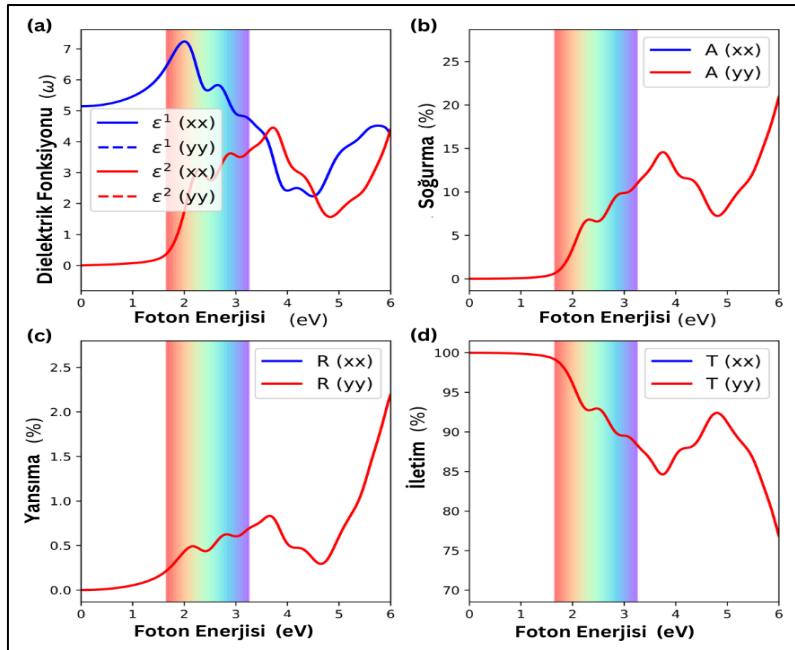
Şekil 4.12’de WSi₂N₄ yapısının farklı foton enerjilerine göre dielektrik fonksiyonu (ε), soğurma (A), yansımaya (R) ve iletim (T) özelliklerini göstermektedir. Dielektrik fonksiyon grafikleri, ε₁ ve ε₂, malzemenin foton enerjilerine bağlı olarak elektrik alanına etkileşimini göstermektedir. Burada, ε₁, WSi₂N₄ yapısının gerçek dielektrik tepkisini ve enerji depolama kapasitesini; ε₂ ise malzemenin enerji soğurmasını ve kayıplarını ifade etmektedir. Foton enerjisi arttıkça, ε₁ ve ε₂’deki zirveler, bileşiğin belirli enerjilerde elektronik geçişlere ve rezonanslara nasıl etkileştiğini göstermektedir. Bu zirveler, malzemenin fotokatalitik reaksiyonlar için ışık soğurma spektrumunun etkinliğini belirlemektedir. WSi₂N₄ yapısının dielektrik fonksiyonları, özellikle düşük enerjilerde (görünür ışık aralığı) yüksek tepki

göstermekte bu da bileşiğin enerji aralığında güçlü bir optik etkileşim gösterebileceğini ifade etmektedir.

Şekil 4.12 (b)'de WSi_2N_4 yapısının farklı foton enerjilerinde ne kadar ışığı soğurduğunu göstermektedir. Yüksek soğurma zirveleri, malzemenin enerjiyi etkin bir şekilde absorbe ettiğini ve bu enerjiyi elektron-deşik çiftleri oluşturmak için kullanabileceğini gösterir, bu da fotokatalitik reaksiyonların verimliliği için önemlidir.

Şekil 4.12 (c)'de WSi_2N_4 yapısının yüzeyinden ne kadar ışığın yansıtıldığını göstermektedir. Düşük yansımaya oranları, daha fazla ışığın absorbe edildiğini ve bu da daha yüksek fotokatalitik aktivite potansiyeli olduğunu ifade etmektedir.

Şekil 4.12 (d)'de WSi_2N_4 yapısının ışığı ne kadar geçirdiğini göstermektedir. Fotokatalitik uygulamalarda yüksek iletim oranları genellikle tercih edilmez, çünkü fotonların malzemenin içinde absorbe edilerek fotokatalitik reaksiyonları tetiklemesi istenmektedir. WSi_2N_4 yapısının ışığı soğurması, elektron-deşik çiftleri oluşturma ve bu çiftlerin reaksiyon yüzeyine taşınması gibi fotokatalitik süreçlerdeki etkinliğini göstermektedir. WSi_2N_4 2D yapısının yansımaya oranları düşük enerji aralıklarında düşük, bu da malzemenin ışığı etkin bir şekilde absorbe ettiğini ifade etmektedir.



Şekil 4.13. WSiGeN_4 yapısı için (a) Dielektrik fonksiyonu, (b) soğurma, (c) yansımaya ve (d) iletim özellikleri

Şekil 4.13’de WSiGeN₄ yapısı için dielektrik fonksiyonu, soğurma, yansımaya ve iletim özellikleri foton enerjisi ile nasıl değiştiğini göstermektedir.

WSiGeN₄ yapısında, ϵ_1 ve ϵ_2 ’nin sahip olduğu yüksek seviyeler, foton enerjisi arttıkça belirgin elektronik geçişleri ve bileşiğin güçlü soğurma kapasitesini göstermektedir.

Şekil 4.13 (b) WSiGeN₄ yapısının foton enerjisi ile ne kadar ışığı soğurduğunu göstermektedir. Yüksek soğurma değerleri, bileşiğin etkin bir şekilde ışığı absorbe edebildiğini ve fotokatalitik uygulamalarda kullanılabileceğini belirtir. WSiGeN₄ için soğurma spektrumunun görünür ışık aralığında (yaklaşık 1,5 - 3 eV) arttığı gözlemlenir, bu da WSiGeN₄ yapısının görünür ışık altında aktif olabileceğini ve fotokatalitik uygulamalar için uygun olabileceğini göstermektedir.

Şekil 4.13 (c) ve Şekil 4.13 (d) WSiGeN₄ yapısının yüzeyinden ne kadar ışığın yansıtıldığını ve ne kadarının geçirildiğini göstermektedir. Düşük yansımaya ve yüksek soğurma değerleri, fotonların WSiGeN₄ yapısı içinde etkili bir şekilde absorbe edildiğini ve elektron-deşik çiftlerinin oluşturulduğunu gösterir ki bu da fotokatalitik aktivite için önemlidir. Şekil 4.13 (d) de gösterilen iletim spektrumunda, özellikle düşük foton enerjilerinde düşük değerler göstermesi, WSiGeN₄ yapısının yüksek ışık soğurmasına işaret etmektedir, bu da yüksek fotokatalitik aktivite potansiyelini göstermektedir.

Genel olarak, WSiGeN₄ yapısının optik özellikleri, görünür ışık altında yüksek soğurma kapasitesi ve düşük yansımaya oranları ile fotokatalitik hidrojen üretimi gibi uygulamalarda etkin olabileceğini göstermektedir.

4.2. Fotokatalitik Hidrojen Evrim Reaksiyonunun İyileştirilmesi ve Hidrojen Üretim Performansının Geliştirilmesi

Fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonlarında, hidrojen ve oksijen üretimi için gerekli enerjiyi sağlayan iki boyutlu (2D) malzemeler, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına olan küresel talebi karşılamada önemli bir rol oynamaktadır. Bu süreçlerde, fotokatalizörlerin elektronik özellikleri, foton soğurması ve yük ayrışması gibi reaksiyon parametreleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. WSi₂N₄ ve WSiGeN₄ gibi yeni nesil iki boyutlu malzemeler, yüksek yüzey alanları ve ayarlanabilir elektronik özellikleri ile bu süreçte öne

çıkmaktadır. Ancak, fotokatalitik aktivitenin etkinliği, reaksiyon ortamının pH değeri gibi faktörlere bağlıdır. pH değeri, fotokatalitik reaksiyonlarda kritik bir faktör olarak değerlendirilir, çünkü malzemenin yüzey yükünü ve enerji seviyelerini değiştirebilir, bu da reaksiyon mekanizmasını ve sonuç olarak reaksiyon verimliliğini doğrudan etkileyebilir. Özellikle, pH değerine bağlı olarak, bir malzemenin yüzeyinde adsorbe olmuş su moleküllerinin protonasyon ve deprotonasyon halleri değişebilir. [87]. Bu değişim, elektronların ve deşiklerin yüzey üzerinde hareketini ve dolayısıyla fotokatalitik reaksiyon süreçlerini belirleyen enerji seviyeleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

pH değeri, fotokatalizörlerin yüzeyindeki yük durumunu ve dolayısıyla adsorpsiyon ve yüzey reaksiyon kinetiğini etkileyerek fotokatalitik su ayrıştırma performansını doğrudan etkiler. Nötr pH koşulları genellikle su ayrıştırma reaksiyonları için uygun bir ortam sağlasa da, asidik veya bazik ortamlar, belirli malzemelerin fotokatalitik aktivitesini artırabilir veya azaltabilir. Asidik ortamlarda ($\text{pH} < 7$), yüksek proton konsantrasyonu, fotokatalizör yüzeyinde elektronlar için daha fazla boş yer sağlayabilir, bu da oksidasyon reaksiyonlarının hızını artırabilmektedir [88]. Ayrıca bazik ortamlarda ($\text{pH} > 7$), yüzeydeki hidroksil iyonları miktarı artar ve bu, fotokatalizör yüzeyindeki indirgenme reaksiyonlarını kolaylaştırabilir [88].

Nötr pH değerlerinde, 2D yapılarının yüzeyi genellikle daha az yüklü olup, bu durum adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçlerinin dengede olduğu bir yüzey kimyasını ifade etmektedir. Bu ortamda, malzemelerin enerji seviyeleri, fotogenerasyon için gerekli olan enerji bariyerlerini aşmak üzere optimize edilmiş durumdadır. Böyle bir durum, fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonlarının verimli bir şekilde gerçekleşmesi için elverişlidir.

Düşük pH değerleri, yani asidik koşullarda, 2D yapıların yüzeyi üzerinde artan bir proton konsantrasyonu görülmektedir. Bu durum yüzey yükünü pozitif olmakla birlikte elektronları çekme eğilimini artırır, bu da malzemenin redüktif reaksiyonlarda, özellikle hidrojen reaksiyonunda, katalitik aktivitesini artırabilmektedir. Bununla birlikte, asidik ortamlarda, malzemelerin korozyon olabileceği ve dolayısıyla uzun vadeli kararlılık sorunları yaşayabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır.

Yüksek pH değerleri, yani alkali koşullarda ise, 2D yapıların yüzeyi negatif yüklü hale getirmekte ve bu durumda oksidatif reaksiyonları, yani oksijen reaksiyonunu

kolaylaştırabilmektedir. Alkali koşullar, deşiklerin (H^+) yüzeyde daha uzun süre stabil kalmasına olanak tanımakta, oksijen reaksiyonu için gerekli olan oksidasyon potansiyellerinin elde edilmesini sağlamaktadır. Ancak, alkali ortamlarda yüzey üzerinde oluşabilecek pasif katmanlar, reaksiyon mekanizmasını ve katalitik aktiviteyi olumsuz etkileyebilmektedir.

4.2.1. WSi_2N_4 ve $WSiGeN_4$ iki boyutlu malzemelerinin fotokatalitik olarak suyun ayrıştırılmasında pH faktörüne bağlılığının incelenmesi

Fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonlarında, suyun oksijen ve hidrojen gazlarına ayrıştırılması için gereken potansiyel enerji, malzemenin valans bandı maksimumu ile iletim bandı minimumu arasındaki enerji farkı ile ilişkilidir. Bu enerji farkı yeterli olduğunda, malzeme ışık altında suyun fotokatalitik olarak ayrıştırılmasını sağlayabilir.

Çizelge 4.5. WSi_2N_4 2D yapısı için GGA-PBE yöntemi ile elde edilen iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumu seviyelerinin pH değerlerine göre değişimi

	$E_{red} = -4,44 \text{ eV} + pH \times 0,059 \text{ eV}$	$E_{oxd} = -5,67 \text{ eV} + pH \times 0,059 \text{ eV}$
pH Değeri	H^+/H_2	O_2/H_2O
0	-4,44	-5,67
1	-4,38	-5,61
2	-4,32	-5,55
3	-4,26	-5,49
4	-4,20	-5,43
5	-4,15	-5,38
6	-4,09	-5,32
7	-4,03	-5,26
8	-3,97	-5,20
9	-3,91	-5,14
10	-3,85	-5,08
11	-3,79	-5,02
12	-3,73	-4,96
13	-3,67	-4,90
14	-3,61	-4,84
Vakum Seviyesi: 6,34, İş Fonksiyonu: 4,24, Fermi Seviyesi: 2,09, VBM (eV): -5,12, CBM (eV): -3,04		

Çizelge 4.5’de WSi_2N_4 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırma kapasitesi, özellikle pH değerlerine göre değişim göstermektedir. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA-PBE)

ile elde edilen verilere göre, WSi_2N_4 2D yapısının vakum seviyesi 6,337 eV, iş fonksiyonu 4,244 eV, Fermi seviyesi 2,092 eV, VBM -5,116 eV ve CBM -3,043 eV olarak hesaplanmıştır.

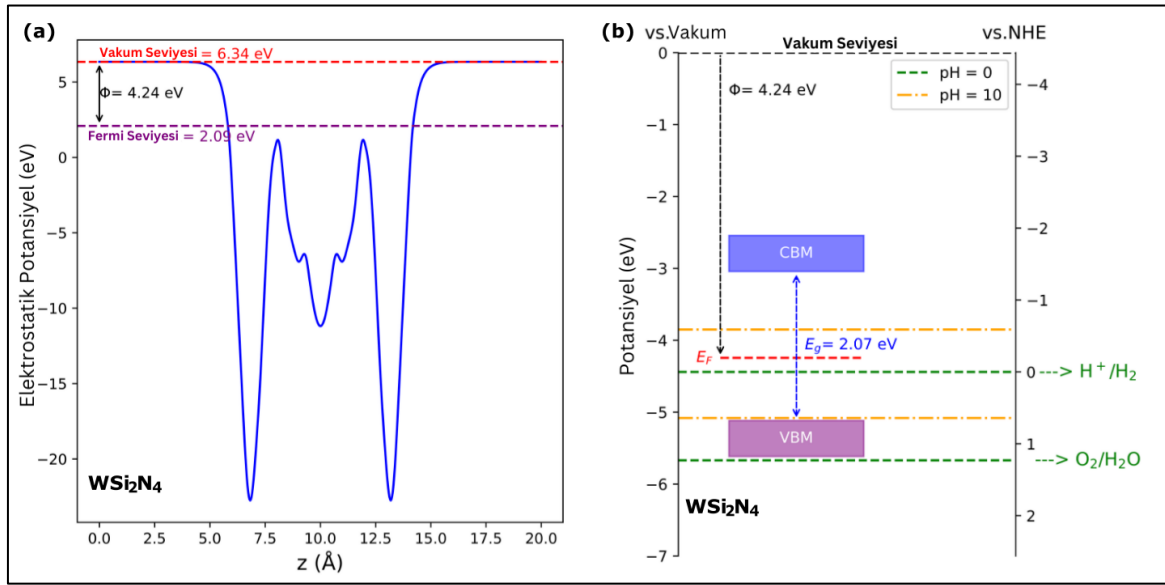
Fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonları, hidrojen (H^+/H_2) indirgenme ve oksijen ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) yükseltgenme potansiyelleri ile değerlendirilir. Bu potansiyeller, bileşiğin hidrojen ve oksijen gazlarını sırasıyla suyun indirgenmesi ve oksitlenmesi yoluyla üretebilme yeteneğini göstermektedir. Çizelge 4.5’de görülebileceği gibi pH değerleri düştükçe (asidik ortama doğru), hem hidrojen hem de oksijen oluşum potansiyelleri daha negatif hale gelmektedir. Bu eğilim, asidik ortamların fotokatalitik reaksiyonları zorlaştırabileceğini ve daha yüksek enerji gerektirebileceğini göstermektedir. pH değerinin yükselmesiyle (bazik ortama doğru), H^+/H_2 potansiyelleri daha pozitif hale gelirken, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ potansiyelleri de daha az negatif hale gelmektedir. Bu durum, bazik ortamlarda hidrojen üretiminin kolaylaştığını ve oksijen gazının üretimi için daha az enerji gerektireceğini göstermektedir. Bu durumda WSi_2N_4 2D yapısının fotokatalitik aktivitesinin pH’ya duyarlı olduğunu ve fotokatalitik uygulamalarda pH kontrolünün önemli olduğunu göstermektedir.

İndirgenme potansiyeli (E_{red}), hidrojen gazının (H_2) üretimi için gerekli olan enerji seviyesini tanımlar ve bu değer pH değerine bağlı olarak artmaktadır. Spesifik olarak, $E_{\text{red}} = -4,44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0,059 \text{ eV}$ denklemi incelendiğinde pH değerinin her birim artışı için indirgenme potansiyelinin 0,059 eV arttığını göstermektedir. Bu pH değeri yükseldikçe, yani çözelti daha alkali hale geldikçe, hidrojen üretimi için gerekli enerji bariyerinin düştüğü anlamına gelmektedir. Bu durum yüksek pH değerlerinde hidrojen üretiminin daha verimli olabileceğini düşündürmektedir.

Ayrıca oksidasyon potansiyeli (E_{oxd}), suyun oksijen (O_2) ve protonlara (H^+) ayrışması için gereken enerji seviyesini tanımlar ve bu da pH değerine bağlı olarak artmaktadır.

$E_{\text{oxd}} = -5,67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0,059 \text{ eV}$ denklemi incelendiğinde, pH her bir birim artışı için oksidasyon potansiyelinin de 0,059 eV arttığını görülmektedir. Asidik çözeltilerde oksidasyon potansiyelinin daha yüksek olduğu, alkali çözeltilere doğru ilerlendikçe ise bu potansiyelin düştüğü görülmektedir. Bu durum, oksijen reaksiyonunun daha alkali ortamlarda daha kolay gerçekleşebileceğini ifade etmektedir.

Bu iki denklem WSi_2N_4 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonları üzerinde pH'nın önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Asidik ortamlarda hem hidrojen hem de oksijen reaksiyonları için gereken enerji bariyerleri yüksektir. Alkali ortamlara doğru pH değeri arttıkça bu enerji bariyerleri düşer ve reaksiyonlar daha verimli hale gelmektedir. Bu durum, WSi_2N_4 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırma aktivitesinin pH'ya duyarlı olduğunu ve optimum fotokatalitik performans için pH'ın dikkatlice ayarlanması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 4.14. WSi_2N_4 bileşiği için GGA-PBE yöntemi ile elde edilen (a) elektrostatik potansiyel ve (b) hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri

Şekil 4.14 (a) ve (b)'de WSi_2N_4 2D yapısının için yapılan GGA-PBE yöntemi ile elde edilen hesaplamaları göstermektedir. Şekil 5.1 (a)'da WSi_2N_4 2D yapısının z yönündeki elektrostatik potansiyel dağılımı görülmektedir ve burada Fermi seviyesi 2,09 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer elektronların enerji seviyesinin referans noktasıdır. Fermi seviyesinin üzerinde, vakum seviyesi 6,34 eV olup ve aralarındaki enerji farkı ise bu malzemenin iş fonksiyonunu olup değeri $\Phi = 4,24$ eV olarak hesaplanmıştır.

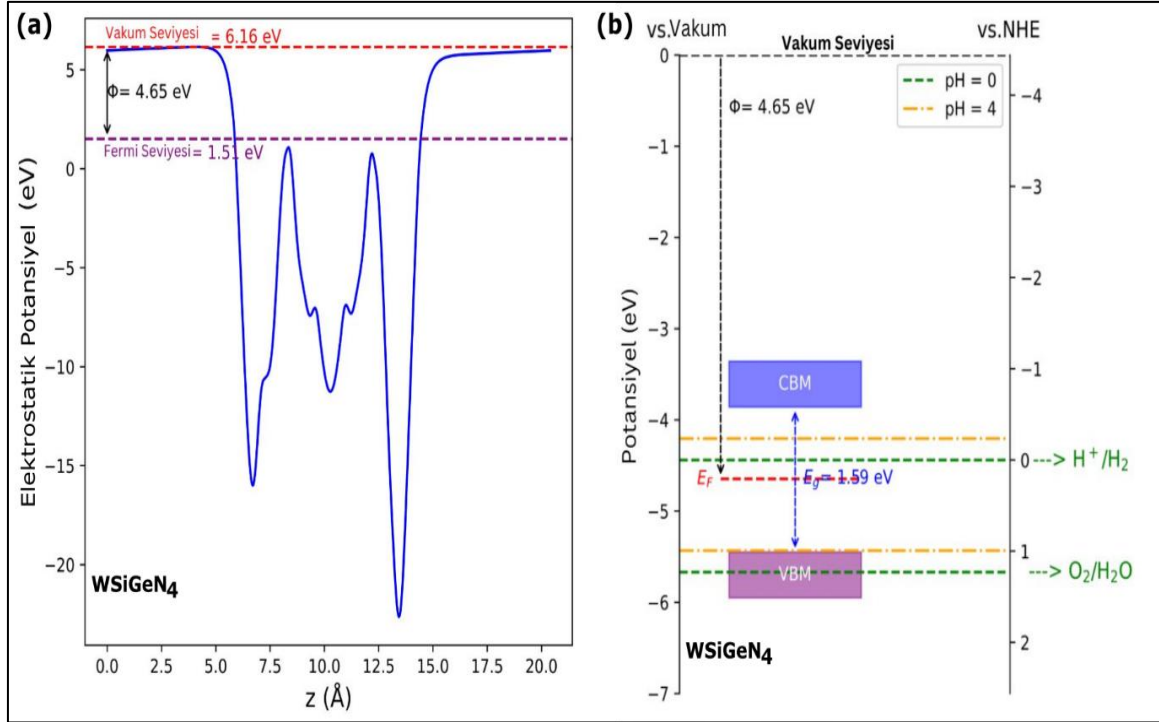
Şekil 5.1 (b)'de WSi_2N_4 2D yapısının hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri ve pH'a göre bu seviyelerin değişimi gösterilmektedir. Bu grafikte, pH = 0 ve pH = 10 durumları için Fermi seviyesi (E_f), iletim bandı minimumu (CBM) ve valans bandı maksimumu (VBM) arasındaki ilişkiler ve enerji bant aralığı (E_g) belirtilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere WSi_2N_4 2D yapısı pH = 0 için valans bandı maksimumu gerekli değerde değildir, ancak pH değiştirilerek

elde edilen Çizelge 4.5 incelendiğinde bu yapının pH=10, 11, 12, 13 ve 14 değerlerinde hem iletim bandı minimumunun ve valans bandı maksimumunun gerekli olan hidrojen ve oksijen üretim seviyelerinden daha negatif ve daha pozitif olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6. WSiGeN₄ 2D yapısı için GGA-PBE yöntemi ile elde edilen iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumu seviyelerinin pH değerlerine göre değişimi

	$E_{\text{red}} = -4,44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0,059 \text{ eV}$	$E_{\text{oxd}} = -5,67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0,059 \text{ eV}$
pH Değeri	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O
0	-4,44	-5,67
1	-4,38	-5,61
2	-4,32	-5,55
3	-4,26	-5,49
4	-4,20	-5,43
5	-4,15	-5,38
6	-4,09	-5,32
7	-4,03	-5,26
8	-3,97	-5,20
9	-3,91	-5,14
10	-3,85	-5,08
11	-3,79	-5,02
12	-3,73	-4,96
13	-3,67	-4,90
14	-3,61	-4,84
Vakum Seviyesi: 6,16, İş Fonksiyonu: 4,65, Fermi Seviyesi: 1,51 VBM (eV): -5,45, CBM (eV): -3,86		

Çizelge 4.6.'da WSiGeN₄ 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırma kapasitesinin incelenmesi için enerji seviyeleri ve bu seviyelerin çevresel pH koşullarına göre nasıl değiştiğini göstermektedir. Çizelge incelendiğinde pH değerinin artışıyla birlikte hem H⁺/H₂ hem de O₂/H₂O potansiyellerinde görülen düşüş, elektronların ve deşiklerin reaktif yüzey sitelerinde daha kolay bir şekilde adsorbe olması ve reaksiyona girmesi sonucunda, reaksiyonun hızlanabileceğini göstermektedir. Bu durum, WSiGeN₄ 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırılması için gerekli olan üzerindeki enerji bariyerlerinin pH değerinin artışıyla azaldığını ve bu azalmanın fotokatalitik aktiviteyi artırabileceğini göstermektedir. Tablo incelendiğinde pH arttıkça hem hidrojen üretimi için gerekli indirgenme potansiyeli hem de oksijen üretimi için gerekli oksidasyon potansiyeli düşmektedir. Bu, asidik ortamlarda hidrojen ve oksijen üretimin daha zor gerçekleştiğini, ancak alkali ortamlara doğru gidildikçe reaksiyonların daha kolay meydana gelebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.15. WSiGeN₄ 2D yapısının için GGA-PBE yöntemi ile elde edilen (a) elektrostatik potansiyel ve (b) hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri

Şekil 4.15 (a) ve (b)'de WSiGeN₄ 2D yapısının için yapılan GGA-PBE yöntemi ile elde edilen hesaplamaları göstermektedir. Şekil 4.2 (a)'da WSiGeN₄ 2D yapısının z yönündeki elektrostatik potansiyel dağılımı görülmektedir ve burada Fermi seviyesi 1,51 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer elektronların enerji seviyesinin referans noktasıdır. Fermi seviyesinin üzerinde, vakum seviyesi 6,16 eV olup ve aralarındaki enerji farkı ise bu malzemenin iş fonksiyonunu olup değeri $\Phi = 4,65$ eV olarak hesaplanmıştır.

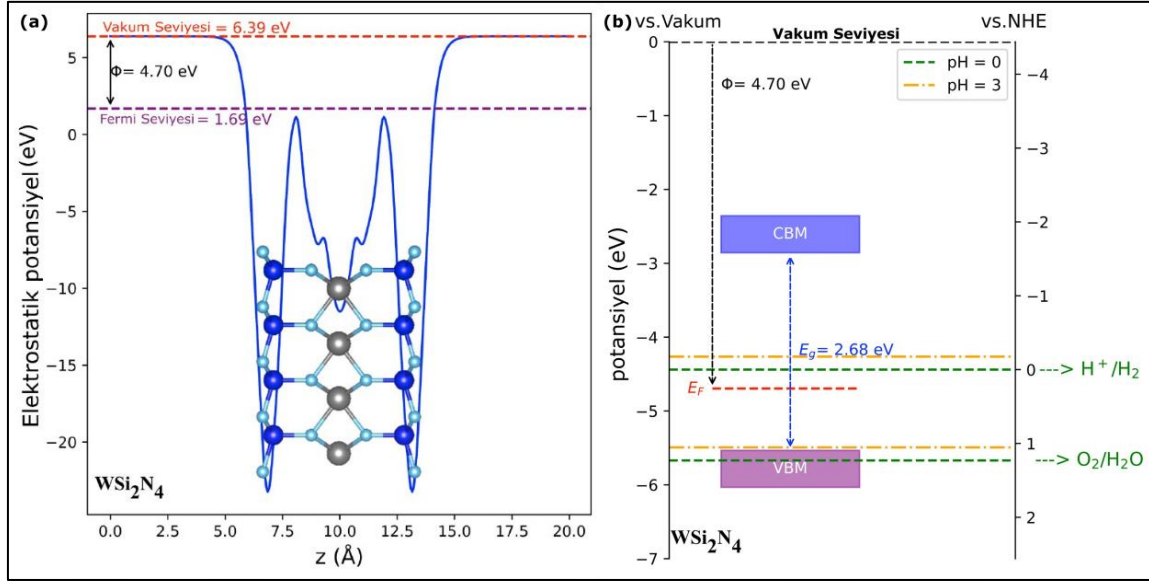
Şekil 4.15 (b)'de WSiGeN₄ 2D yapısının hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri ve pH'a göre bu seviyelerin değişimi gösterilmektedir. Bu grafikte, pH = 0 ve pH = 4 durumları için Fermi seviyesi (E_f), iletim bandı minimumu (CBM) ve valans bandı maksimumu (VBM) arasındaki ilişkiler ve enerji bant aralığı (E_g) belirtilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere WSiGeN₄ 2D yapısı pH = 0 için valans bandı maksimumu gerekli değerde değildir, ancak pH değiştirilerek elde edilen Çizelge 4.6 incelendiğinde bu yapının pH = 4, 5, 6, 7, 8, 9 değerlerinde hem iletim bandı minimumunun ve valans bandı maksimumunun gerekli olan hidrojen ve oksijen üretim seviyelerinden daha negatif ve daha pozitif olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. WSi₂N₄ 2D yapısı için HSE06 yöntemi ile elde edilen iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumu seviyelerinin pH değerlerine göre değişimi

	$E_{\text{red}} = -4,44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0,059 \text{ eV}$	$E_{\text{oxd}} = -5,67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0,059 \text{ eV}$
pH Değeri	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O
0	-4,44	-5,67
1	-4,38	-5,61
2	-4,32	-5,55
3	-4,26	-5,49
4	-4,20	-5,43
5	-4,15	-5,38
6	-4,09	-5,32
7	-4,03	-5,26
8	-3,97	-5,20
9	-3,91	-5,14
10	-3,85	-5,08
11	-3,79	-5,02
12	-3,73	-4,96
13	-3,67	-4,90
14	-3,61	-4,84
Vakum Seviyesi: 6,39, İş Fonksiyonu: 4,70, Fermi Seviyesi: 1,69 VBM (eV): -5,54,CBM (eV): -2,86		

Çizelge 4.7’de WSi₂N₄ 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırma kapasitesinin değerlendirilmesi için HSE06 fonksiyonelleri kullanılarak incelenmiştir. HSE06 fonksiyoneli kullanılarak yapılan hesaplamalarda, vakum seviyesi 6,39 eV, iş fonksiyonu 4,70 eV, Fermi seviyesi 1,69 eV olarak belirlenmiş ve iletim bandı minimumu (CBM) ile valans bandı maksimumu (VBM) sırasıyla -2,86 eV ve -5,54 eV olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7 incelendiğinde hidrojen ve oksijen üretim potansiyelleri pH değerlerine bağlı olarak değişkenlik göstermiş ve bu değişim, $E_{\text{red}} = -4.44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV}$ ve $E_{\text{oxd}} = -5.67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV}$ denklemleriyle tanımlanmıştır. WSi₂N₄ 2D yapısının enerji band yapısı ve fotokatalitik su ayrıştırma potansiyelleri incelendiğinde, bu bileşiğin de güneş ışığını kullanarak hidrojen ve oksijen üretmek için yeterli potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Enerji bant aralığının uygunluğu, bu bileşiğin görünür ışık altında etkin bir fotokatalizör olarak çalışabileceğini göstermektedir. pH’nın katalitik aktivite üzerindeki etkisi dikkate alındığında, WSi₂N₄ 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırma performansının da pH’a duyarlı olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.16. WSi₂N₄ 2D yapısının için HSE06 yöntemi ile elde edilen (a) elektrostatik potansiyel ve (b) hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri

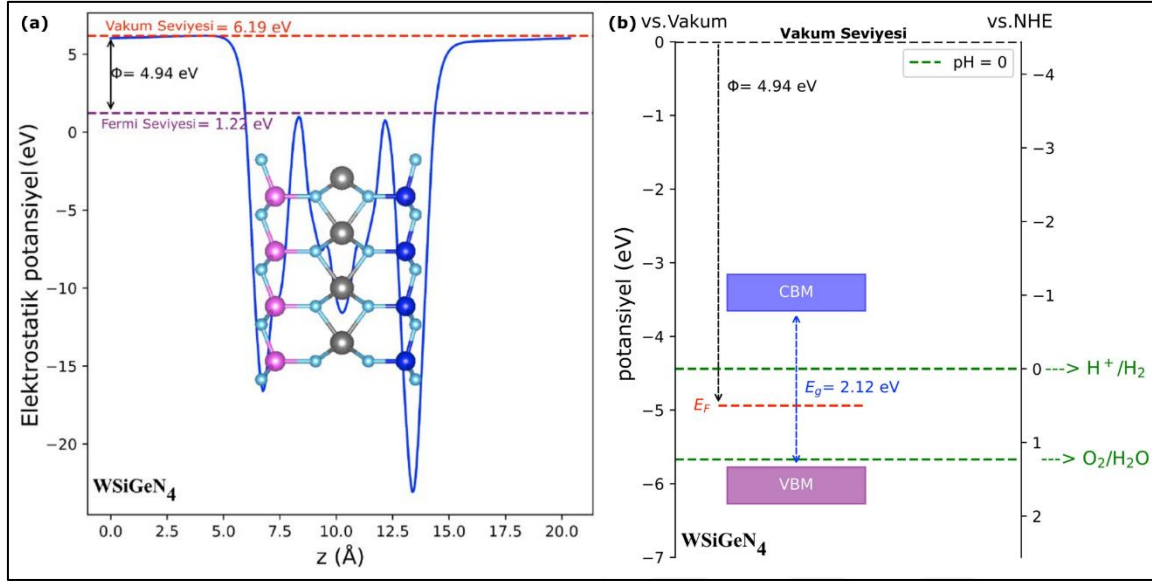
WSi₂N₄ 2D yapısı için HSE06 fonksiyoneli kullanılarak yapılan hesaplamalarda elde edilen veriler, bu bileşiğin fotokatalitik su ayrıştırma potansiyelini detaylı bir şekilde ortaya koymaktadır. Şekil 4.16 (a)'da elektrostatik potansiyel profilini ve Fermi seviyesini gösterirken, Şekil 4.16 (b)'de hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri ve pH'a göre bu seviyelerin değişimi gösterilmektedir. Şekil 5.3 (a)'da görüldüğü gibi vakum seviyesi 6,39 eV ve iş fonksiyonu 4,70 eV'dir. Şekil 5.3 (b) ise malzemenin enerji bant aralığı (E_g) olan iletim bandı minimumu (CBM) ve valans bandı maksimumu (VBM) arasındaki enerji farkı 2,68 eV olarak verilmiştir. Bu enerji aralığı, güneş ışığının görünür kısmını soğurabilme ve fotokatalitik reaksiyonları tetikleme kapasitesi için yeterli olduğunu göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere WSi₂N₄ 2D yapısı pH = 0 için valans bandı maksimumu gerekli değerde değildir, ancak pH değiştirilerek elde edilen Tablo 5.3 incelendiğinde bu yapının pH=3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14 değerlerinde hem iletim bandı minimumunun ve valans bandı maksimumunun gerekli olan hidrojen ve oksijen üretim seviyelerinden daha negatif ve daha pozitif olduğu görülmektedir. GGA-PBE ve HSE06 yöntemleri ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında WSi₂N₄ 2D yapısı HSE06 yöntemine göre daha geniş bir pH aralığında fotokatalitik olarak suyun ayrıştırılması performansı göstermektedir. Bu analizler ışığında, enerji bant aralığının uygunluğu ve pH'ya duyarlı enerji seviyeleri, bu bileşiğin fotokatalitik reaksiyonlar için yüksek verimlilik potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8. WSiGeN₄ 2D yapısı için HSE06 yöntemi ile elde edilen iletim bandı minimumu ve valans bandı maksimumu seviyelerinin pH değerlerine göre değişimi

	$E_{\text{red}} = -4,44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0,059 \text{ eV}$	$E_{\text{oxd}} = -5,67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0,059 \text{ eV}$
pH Değeri	H ⁺ /H ₂	O ₂ /H ₂ O
0	-4,44	-5,67
1	-4,38	-5,61
2	-4,32	-5,55
3	-4,26	-5,49
4	-4,20	-5,43
5	-4,15	-5,38
6	-4,09	-5,32
7	-4,03	-5,26
8	-3,97	-5,20
9	-3,91	-5,14
10	-3,85	-5,08
11	-3,79	-5,02
12	-3,73	-4,96
13	-3,67	-4,90
14	-3,61	-4,84
Vakum Seviyesi: 6,19, İş Fonksiyonu: 4,94, Fermi Seviyesi: 1,22 VBM (eV): -5,77, CBM (eV): -3,66		

Çizelge 4.8’de WSiGeN₄ 2D yapısı için HSE06 hibrit fonksiyoneli kullanılarak yapılan hesaplamalar, fotokatalitik su ayrıştırma süreçleri için malzemenin temel elektronik özelliklerini ve pH değişimine bağlı redoks potansiyellerini detaylı bir şekilde listelenmiştir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen vakum seviyesi 6,19 eV, iş fonksiyonu 4,94 eV ve Fermi seviyesi 1,22 eV değerleri elde edilmiştir. Valans bandı maksimumu (VBM) ve iletim bandı minimumu (CBM) seviyeleri -3,66 eV ve -5,77 eV olarak hesaplanmıştır.

pH değerinin 0’dan 14’e kadar olan geniş bir aralıkta incelenmesi, H⁺/H₂ ve O₂/H₂O redoks potansiyellerindeki sistematik değişiklikleri göstermektedir. WSiGeN₄ 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırma işlemleri için etkili bir katalizör olabileceğini göstermektedir. WSiGeN₄ bileşiğinin geniş enerji band aralığı, güneş ışığını absorbe edebilme kapasitesine işaret ederken, pH’ya duyarlı redoks potansiyelleri, bu malzemenin çeşitli çevresel koşullarda ve farklı pH değerlerinde bile etkin olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.17. WSiGeN₄ 2D yapısının için HSE06 yöntemi ile elde edilen (a) elektrostatik potansiyel ve (b) hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri

WSiGeN₄ 2D yapısı için HSE06 hibrit fonksiyoneli ile elde edilen Şekil 4.4. (a) elektrostatik potansiyelin z eksenini boyunca nasıl değiştiğini göstermektedir. WSiGeN₄ 2D yapısının vakum seviyesi 6,19 eV olarak ve iş fonksiyonu 4,94 eV olarak hesaplanmıştır. Bu çalışma fonksiyonunun büyüklüğü, WSiGeN₄ 2D yapısının dışarıya elektron salma kapasitesini yansıtır ve fotokatalitik reaksiyonlar için gerekli olan enerji transferi mekanizmalarının bir göstergesidir. Fermi seviyesinin 1,22 eV olması, WSiGeN₄ 2D yapısı içindeki elektronların enerji dağılımını ortaya koymaktır. Bu durum WSiGeN₄ 2D yapısının fotokatalitik reaksiyonlarda elektronların yüzeye transferi açısından önemlidir.

Şekil 4.4 (b) ise hidrojen ve oksijen üretim seviyeleri ve pH=0 koşullarında enerji seviyeleri gösterilmektedir. $E_g = 2,12$ eV olarak belirtilmiş ve bu değer, WSiGeN₄ 2D yapısının güneş ışığını absorbe ederek fotokatalitik reaksiyonları başlatabileceğini gösteren bir enerji aralığıdır. Bu bağlamda, WSiGeN₄ 2D yapısının CBM ve VBM seviyeleri değerlendirildiğinde hem H^+/H_2 hem de O_2/H_2O reaksiyonları için yeterli olabileceği görülmektedir. WSiGeN₄ 2D yapısının VBM'sinin, oksijen evrim potansiyelinin altında yer alması, oksijen evrim reaksiyonunun spontan bir şekilde gerçekleşebileceğini göstermektedir. Benzer şekilde, CBM'nin hidrojen evrim potansiyelinin üstünde yer alması, hidrojen üretiminin de etkili bir şekilde gerçekleşebileceğini gösterir. WSiGeN₄ 2D için pH değiştirilerek elde edilen Tablo 5.3 incelendiğinde bu yapının pH=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 değerlerinde hem iletim bandı minimumunun ve valans bandı maksimumunun

gerekli olan hidrojen ve oksijen üretim seviyelerinden daha negatif ve daha pozitif olduğu görülmektedir. GGA-PBE ve HSE06 yöntemleri ile elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında WSiGeN₄ 2D yapısı HSE06 yöntemine göre daha geniş bir pH aralığında fotokatalitik olarak suyun ayrıştırılması performansı göstermektedir. Bu analizler ışığında, enerji bant aralığının uygunluğu ve pH'ya duyarlı enerji seviyeleri, bu bileşiğin fotokatalitik reaksiyonlar için yüksek verimlilik potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

WSiGeN₄ 2D yapısının fotokatalitik su ayrıştırma potansiyeli, malzemenin enerji seviyelerinin uygun hizalanması ile desteklenmektedir. Ayrıca elde edilen bu Janus yapı ile WSi₂N₄ 2D yapısı karşılaştırıldığında WSiGeN₄ yapısının daha iyi bir fotokatalitik performans gösterdiği görülmektedir. Bu, malzemenin geniş bir pH aralığında fotokatalitik olarak aktif olabileceğini ve bu özelliklerin, su ayrıştırma reaksiyonlarında etkin bir katalizör olarak kullanılabilme potansiyelini göstermektedir.



5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması, WSi_2N_4 ve Janus WSiGeN_4 tek katmanlarının fotokatalitik verimliliklerini kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan analizler, bu iki boyutlu bileşiklerin elektronik ve optik özelliklerinin yanı sıra fotokatalitik hidrojen üretim performansını da detaylandırmıştır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ve Ab Initio Moleküler Dinamik (AIMD) simülasyonları kullanılarak elde edilen bulgular, malzemelerin yüksek foton soğurma kapasitesine ve mükemmel elektronik bant yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Bu özellikler, malzemelerin geniş bir foton spektrumu aralığında mükemmel absorpsiyon verimliliği sağladığını ve özellikle güneş ışığının önemli bölümlerini etkili bir şekilde emebildiğini ortaya koymuştur.

WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 malzemelerinin optik özellikleri, bu çalışmanın bir diğer odak noktasını oluşturmuştur. Yapılan kapsamlı analizler, bu malzemelerin geniş enerji band aralıklarında yüksek ışık emilim kapasitesine sahip olduğunu ve elektronik bant yapısının, özellikle enerji bant aralığının uygun konumlandırılmasıyla, yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olabileceğini göstermiştir. Ayrıca, yapılan analizler, malzemelerin elektron-deşik çifti ayrışma verimliliğinin yüksek olduğunu ve bu özelliğin fotokatalitik süreçlerde kritik öneme sahip olduğunu belirtmiştir.

Çalışmanın bir diğer önemli bulgusu, malzemelerin pH değerlerinin optimizasyonu ile hidrojen üretim verimliliğinin artırılabilirliğidir. Yapılan hesaplamalar, asidik ve bazik ortamlarda, her iki malzemenin de fotokatalitik aktivitelerinin önemli ölçüde etkilenmediğini, yani yüksek kararlılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu, her iki bileşiğin çeşitli çevresel koşullarda ve potansiyel endüstriyel süreçlerde etkili bir şekilde kullanılabilirliğini göstermektedir.

Sonuç olarak, WSi_2N_4 ve Janus tipi WSiGeN_4 tek katmanların sergiledikleri stabilite, uygun elektronik ve optik özellikler sayesinde fotokatalitik su ayrıştırılması için oldukça umut verici adaylar olarak öne çıkmaktadır. Elektronik, optik ve fotokatalitik özelliklerinin kapsamlı incelenmesi, bu iki boyutlu malzemelerin gelecekteki enerji dönüşüm teknolojilerinde önemli roller üstlenebileceğine işaret etmektedir. Ancak, daha yüksek verimlilikler elde etmek ve potansiyel ticari uygulamalar için malzemelerin

ölçeklendirilmesi üzerine daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir. Bu çalışma gelecekteki çalışmalar için önemli bir temel oluşturmakta ve WSi_2N_4 ve WSiGeN_4 bileşiklerin enerji dönüşüm uygulamalarındaki potansiyelini vurgulamak açısından önemlidir.



KAYNAKLAR

1. Zhou, W., Jia, J., Lu, J., Yang, L., Hou, D., Li, G., Chen, S. (2016). Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 28, 29-43.
2. Bu, L., Guo, S., Zhang, X., Shen, X., Su, D., Lu, G., Huang, X. (2016). Surface engineering of hierarchical platinum-cobalt nanowires for efficient electrocatalysis. *Nature communications*, 7(1), 11850.
3. Zang, Y., Wu, Q., Du, W., Dai, Y., Huang, B., Ma, Y. (2021). Activating electrocatalytic hydrogen evolution performance of two-dimensional $M\text{Si}_2\text{N}_4$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$): A theoretical prediction. *Physical Review Materials*, 5(4), 045801.
4. Kang, Z., Yang, G., Mo, J., Li, Y., Yu, S., Cullen, D.A., Zhang, F.Y. (2018). Novel thin/tunable gas diffusion electrodes with ultra-low catalyst loading for hydrogen evolution reactions in proton exchange membrane electrolyzer cells. *Nano energy*, 47, 434-441.
5. Zhang, P., Wang, M., Yang, Y., Yao, T., Han, H., Sun, L. (2016). Electroless plated Ni-Bx films as highly active electrocatalysts for hydrogen production from water over a wide pH range. *Nano Energy*, 19, 98-107.
6. Pan, L., Kim, J. H., Mayer, M. T., Son, M.K., Ummadisingu, A., Lee, J.S., Grätzel, M. (2018). Boosting the performance of Cu_2O photocathodes for unassisted solar water splitting devices. *Nature Catalysis*, 1(6), 412-420.
7. Zou, X., Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 44(15), 5148-5180.
8. Zhang, Y., Lei, H., Duan, D., Villota, E., Liu, C., Ruan, R. (2018). New insight into the mechanism of the hydrogen evolution reaction on MoP (001) from first principles. *ACS applied materials & interfaces*, 10(24), 20429-20439.
9. Wu, Q., Ma, Y., Peng, R., Huang, B., Dai, Y. (2019). Single-layer Cu_2WS_4 with promising electrocatalytic activity toward hydrogen evolution reaction. *ACS applied materials & interfaces*, 11(49), 45818-45824.
10. Das, C., Alam, M., Saikia, D., Betal, A., Gandhi, A.N., Sahu, S. (2023). A Strategic Comparison Between Monolayers of WX_2N_4 ($X \rightleftharpoons \text{Si}, \text{Ge}$) Toward Thermoelectric Performance and Optoelectronic Properties. *Advanced Theory and Simulations*, 2300981.
11. Gao, G., Jiao, Y., Ma, F., Jiao, Y., Waclawik, E., Du, A. (2015). Charge mediated semiconducting-to-metallic phase transition in molybdenum disulfide monolayer and hydrogen evolution reaction in new 1T' phase. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(23), 13124-13128.

12. Qu, Y., Shao, M., Shao, Y., Yang, M., Xu, J., Kwok, C. T., Pan, H. (2017). Ultra-high electrocatalytic activity of VS₂ nanoflowers for efficient hydrogen evolution reaction. *Journal of materials chemistry A*, 5(29), 15080-15086.
13. Guo, B., Yu, K., Li, H., Qi, R., Zhang, Y., Song, H., Chen, M. (2017). Coral-shaped MoS₂ decorated with graphene quantum dots performing as a highly active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *ACS applied materials & interfaces*, 9(4), 3653-3660.
14. Lv, X., Wei, W., Wang, H., Huang, B., Dai, Y. (2020). Holey graphitic carbon nitride (g-CN) supported bifunctional single atom electrocatalysts for highly efficient overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118521.
15. Cheng, Y., Wang, L., Song, Y., Zhang, Y. (2019). Deep insights into the exfoliation properties of MAX to MXenes and the hydrogen evolution performances of 2D MXenes. *Journal of materials chemistry A*, 7(26), 15862-15870.
16. Cheng, Y., Dai, J., Song, Y., Zhang, Y. (2019). Nanostructure of Cr₂CO₂ MXene supported single metal atom as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *ACS Applied Energy Materials*, 2(9), 6851-6859.
17. Chen, J., Tang, Q. (2021). The Versatile Electronic, Magnetic and Photo-Electro Catalytic Activity of a New 2D MA₂Z₄ Family. *Chemistry-A European Journal*, 27(38), 9925-9933.
18. Yu, Y., Zhou, J., Guo, Z., Sun, Z. (2021). Novel two-dimensional Janus MoSiGeN₄ and WSiGeN₄ as highly efficient photocatalysts for spontaneous overall water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(24), 28090-28097.
19. Liu, M.Y., He, Y., Li, X., Xiong, K. (2023). Tuning of the electronic and photocatalytic properties of Janus WSiGeZ₄ (Z= N, P, and As) monolayers via strain engineering. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(10), 7278-7288.
20. Yang, J. S., Zhao, L., Shi-Qi, L.I., Liu, H., Wang, L., Chen, M., Zhao, J. (2021). Accurate electronic properties and non-linear optical response of two-dimensional MA₂Z₄. *Nanoscale*, 13(10), 5479-5488.
21. Riis-Jensen, A.C., Deilmann, T., Olsen, T., Thygesen, K. S. (2019). Classifying the electronic and optical properties of Janus monolayers. *ACS nano*, 13(11), 13354-13364.
22. Mortazavi, B., Javvaji, B., Shojaei, F., Rabczuk, T., Shapeev, A.V., Zhuang, X. (2021). Exceptional piezoelectricity, high thermal conductivity and stiffness and promising photocatalysis in two-dimensional MoSi₂N₄ family confirmed by first-principles. *Nano Energy*, 82, 105716.
23. Ishaq, H., Dincer, I., Crawford, C. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(62), 26238-26264.

24. Abe, J.O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., Popoola, O.M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 44(29), 15072-15086.
25. Özdemir, Z.Ö., Mutlubas, H. (2019). Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve hidrojen üretim yöntemleri. *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*, 2(1), 16-34.
26. Qiao, Y., Li, C.M. (2011). Nanostructured catalysts in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(12), 4027-4036.
27. Maeda, K., Domen, K. (2007). New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *The journal of physical chemistry C*, 111(22), 7851-7861.
28. Şentürk, İ., Büyükgüngör, H. (2015). Anaerobik fermentasyonla biyohidrojen üretim verimine etki eden faktörler. *Sakarya University Journal of Science*, 19(2), 171-186.
29. Osmanbaş, Ö.A. (2008). *Investigation of electrocatalytic activity of various macromolecular complexes for hydrogen production from water* Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi.
30. Spath, P.L., Mann, M.K. (2000). *Life cycle assessment of hydrogen production via natural gas steam reforming* (No. NREL/TP-570-27637). National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
31. Wang, Z., Roberts, R.R., Naterer, G.F., Gabriel, K.S. (2012). Comparison of thermochemical, electrolytic, photoelectrolytic and photochemical solar-to-hydrogen production technologies. *International journal of hydrogen energy*, 37(21), 16287-16301.
32. Monga, D., Shetti, N.P., Basu, S., Kakarla, R.R. (2023). Recent advances in various processes for clean and sustainable hydrogen production. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 33, 100948.
33. Bora, J., Ghosh, S., Mitra, A. (2023). Photobiological hydrogen production by microorganisms. In *Solar-Driven Green Hydrogen Generation and Storage*, 2023, 237-257.
34. Li, T., Tsubaki, N., Jin, Z. (2024). S-scheme heterojunction in photocatalytic hydrogen production. *Journal of Materials Science & Technology*, 169, 82-104.
35. Genc Acar, E., Kuru, T., Sarilmaz, A., Aksoy Çekceoğlu, İ., Yanalak, G., Aslan, E., Hatay Patir, I. (2023). Enhanced photocatalytic hydrogen evolution and antibacterial activities of ternary chevrel phases. *ChemCatChem*, 15(4), e202201252.
36. Maeda, K., 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.

37. Yuan, L., Han, C., Yang, M.Q., Xu, Y.J. (2016). Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation: fundamentals and recent advancements. *International Reviews in Physical Chemistry*, 35(1), 1-36.
38. Lu, J., Jin, H., Dai, Y., Yang, K., Huang, B. (2011). Effect of electronegativity and charge balance on the visible-light-responsive photocatalytic activity of nonmetal doped anatase TiO₂. *International Journal of Photoenergy*, 36(5)201-206
39. Ong, W.J., Tan, L.L., Ng, Y.H., Yong, S.T., 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.
40. Chaudhary, R.G. (2020). Graphene-based materials and their nanocomposites with metal oxides: Biosynthesis, electrochemical, photocatalytic and antimicrobial applications. *Materials Research Foundations*, 2020, 83-85.
41. Lei, X.F., Xue, X.X., Yang, H., Chen, C., Li, X., Niu, M.C., Yang, Y.T. (2015). Effect of calcination temperature on the structure and visible-light photocatalytic activities of (N, S and C) co-doped TiO₂ nano-materials. *Applied Surface Science*, 332, 172-180.
42. Huang, C., Du, Y., Wu, H., Xiang, H., Deng, K., Kan, E. (2018). Prediction of intrinsic ferromagnetic ferroelectricity in a transition-metal halide monolayer. *Physical review letters*, 120(14), 147601.
43. Wu, M., Xiao, Y., Zeng, Y., Zhou, Y., Zeng, X., Zhang, L., Liao, W. (2021). Synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides for electronics and optoelectronics. *InfoMat*, 3(4), 362-396.
44. Wang, Q., Cao, L., Liang, S.J., Wu, W., Wang, G., Lee, C.H., Ang, Y.S. (2021). Efficient Ohmic contacts and built-in atomic sublayer protection in MoSi₂N₄ and WSi₂N₄ monolayers. *npj 2D Materials and Applications*, 5(1), 71-74.
45. Guo, S.D., Mu, W.Q., Zhu, Y.T., Han, R.Y., Ren, W.C. (2021). Predicted septuple-atomic-layer Janus MSiGeN₄ (M= Mo and W) monolayers with Rashba spin splitting and high electron carrier mobilities. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(7), 2464-2473.
46. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
47. Kohn, W., Sham, L.J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
48. Born, M., Oppenheimer, R. (1927). *Zur Quantentheorie der Molekeln Annalen der Physik*, 389, 457-484.
49. Kaxiras, E. (2003). *Atomic and Electronic Structure of Solids. (1st Edition). Cambridge: Cambridge University Press*, 44-54.

50. Hohenberg, P., aKohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871.
51. Kohn, W., and Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138.
52. Martin, R.M. (2004). Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. (1st Edition). *Cambridge: Cambridge University Press*, 119.
53. Hamann, D.R., Schlüter, M., Chiang, C. (1979). Norm-conserving pseudopotentials. *Physical review letters*, 43(20), 1494.
54. Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11), 7892.
55. Blöchl, P.E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
56. Dikici, M., 2013. Katı Hal Fiziği, Ankara: *Seçkin Yayıncılık*, Ankara.
57. Jafari, T., Moharreri, E., Amin, A.S., Miao, R., Song, W., Suib, S.L. (2016). Photocatalytic water splitting-the untamed dream: a review of recent advances. *Molecules*, 21(7), 900.
58. Ibach, H., Lüth, H. (1995). *Solid-state physics: An introduction to principles of materials science*, Berlin: Springer-Verlag, 244.
59. Le Page, Y., Saxe, P. (2001). Symmetry-general least-squares extraction of elastic coefficients from ab initio total energy calculations. *Physical Review B*, 63(17), 174103.
60. Fedorov, F.I. (1968). *Theory of Elastic Waves in Crystals*. (1st Edition). New York: Springer, 1-33.
61. Vasilev, E.A., Virchenko, V.A. (1982). Solid solutions in the $(\text{Fe}_{1-22}\text{Sb})_{1-x}(\text{Fe}_{1-68}\text{Sn})_x$ system. *physica status solidi (a)*, 70(2), K141-K143.
62. Wang, V., Xu, N., Liu, J.C., Tang, G., Geng, W.T. (2021). VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, 267, 108033.
63. Born, M. (1940, April). *On the stability of crystal lattices. I*. Cambridge: Cambridge University Press. 36, 160-172.
64. Togo, A. (2023). First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py. *Journal of the Physical Society of Japan*, 92(1), 012001.
65. Togo, A., Chaput, L., Tadano, T., Tanaka, I. (2023). Implementation strategies in phonopy and phono3py. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 35-37.

66. Matthes, L., Pulci, O., Bechstedt, F. (2016). Influence of out-of-plane response on optical properties of two-dimensional materials: First principles approach. *Physical Review B*, 94(20), 205408.
67. Matthes, L., Pulci, O., Bechstedt, F. (2014). Optical properties of two-dimensional honeycomb crystals graphene, silicene, germanene, and tinene from first principles. *New Journal of Physics*, 16(10), 105007.
68. Kresse, G., Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169.
69. Kresse, G., 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.
70. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
71. Blöchl, P.E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
72. Kresse, G., Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3), 1758
73. Heyd, J., Scuseria, G.E., Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, 118(18), 8207-8215.
74. Krukau, A.V., Vydrov, O.A., Izmaylov, A.F., Scuseria, G.E. (2006). Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of chemical physics*, 125(22).
75. Pack, J.D., Monkhorst, H.J. (1977). Special points for Brillouin-zone integrations a reply. *Physical Review B*, 16(4), 1748.
76. Momma, K., Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272-1276.
77. Jinnouchi, R., Karsai, F., Verdi, C., Asahi, R., Kresse, G. (2020). Descriptors representing two-and three-body atomic distributions and their effects on the accuracy of machine-learned inter-atomic potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 152(23).
78. Jinnouchi, R., Karsai, F., Kresse, G. (2019). On-the-fly machine learning force field generation: Application to melting points. *Physical Review B*, 100(1), 014105.
79. Evans, D.J. (1983). Computer “experiment” for nonlinear thermodynamics of Couette flow. *The Journal of Chemical Physics*, 78(6), 3297-3302.
80. Langevin, P. (1908). On the theory of brownian motion. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 146, 530.

81. Jinnouchi, R., Karsai, F., Verdi, C., Asahi, R., Kresse, G. (2020). Descriptors representing two-and three-body atomic distributions and their effects on the accuracy of machine-learned inter-atomic potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 152(23) 64-66.
82. Behler, J., Parrinello, M. (2007). Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical review letters*, 98(14), 146401.
83. Jinnouchi, R., Karsai, F., Kresse, G. (2019). On-the-fly machine learning force field generation: Application to melting points. *Physical Review B*, 100(1), 014105.
84. Bishop, C.M., Nasrabadi, N.M. (2006). *Pattern recognition and machine learning*, New York: Springer. 4(4) 738-740.
85. Wang, V., Tang, G., Liu, Y.C., Wang, R.T., Mizuseki, H., Kawazoe, Y., Geng, W.T. (2022). High-throughput computational screening of two-dimensional semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(50), 11581-11594.
86. Born, M., Huang, K. (1954). *Dynamical theory of crystal lattices* Oxford University Press. New York: London,
87. Yu, Y., Zhou, J., Guo, Z., Sun, Z. (2021). Novel two-dimensional Janus MoSiGeN₄ and WSiGeN₄ as highly efficient photocatalysts for spontaneous overall water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(24), 28090-28097.
88. Somaiya, R.N., Alam, A. (2023). Quasi-2D PdSi_{2-x}Ge_xN₄ (x= 0, 1, 2): Promising Candidates for Spontaneous Overall Water Splitting. *ACS Applied Energy Materials*, 6(14), 7578-7586.



EKLER

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

INCAR DOSYASI:

SYSTEM = WSi2N4

ENCUT = 610

ISIF = 3

PREC = accurate

KPAR = 2

ISPIN = 2

AMIX = 0.2

BMIX = 0.00001

AMIX_MAG = 0.8

BMIX_MAG = 0.00001

MAGMOM = 7x0.6

IBRION = 2

LORBIT = 11

LREAL = .FALSE.

LWAVE = False

SIGMA = 0.05

IVDW = 11

KPOINT_BSE = -1 0 0 0

AMIN = 0.01

AGGAC = 0.0

GGA = PE

NCSHMEM = -1; FFTWMAKEPLAN = E

ISMear = -5

NSW = 51

ISTART = 1

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

POSCAR DOSYASI:

WSi₂N₄ fixed; 1.0000000000000000

W=1	Si= 2	N=4
N=41.4681105261508745	2.5428420226299968	0.0000000000000000
0.0000000000000000	-0.0000000000000000	20.0137731830944574

Direct

W=1	Si= 2	N=4
0.33333333000000021	0.3333332999999996	0.5000003128615802
0.6666666659999976	0.6666666666660035	0.6512176288630638
0.6666666659999976	0.6666666666660035	0.3487826144750148
0.6666666659999976	0.6666666666660035	0.5635013711648261
0.6666666659999976	0.6666666666660035	0.4364980184250906
-0.0000000000000000	-0.0000000000000000	0.6757068973381974
0.0000000000000000	-0.0000000000000000	0.3242931568722341

VASP paket programının çalışması için gerekli temel giriş dosyaları

POTCAR DOSYASI:

PAW_PBE W 08Apr2002.

6.0000000000000000

VRHFIN =W: 6s5d

LEXCH = PE

EATOM = 204.6103 eV, 15.0384 Ry

TITEL = PAW_PBE W 08Apr2002

LULTRA = F use ultrasoft PP?

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

RPACOR = 2.330 partial core radius

POMASS = 183.850; ZVAL = 6.000 mass and valenz

RCORE = 2.750 outmost cutoff radius

RWIGS = 2.750; RWIGS = 1.455 wigner-seitz radius (au A)

ENMAX = 223.057; ENMIN = 167.293 Ev

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

KPOINTS DOSYASI:

K-Spacing Value to Generate K-Mesh: 0.025

Gamma	18	18	1
	0.0	0.0	0.0



Gazili olmak ayrıcalıktır