

Interaction of MoSe₂ Monolayer with Fe-Mn Atoms and FeMn Nanoatom Cluster

Ayşe DEMİRKIRAN 

Adnan Menderes University, Faculty of Science, Department of Physics, 09000, AYDIN.

Article Info:

Research article
 Received: 04/07/2019
 Revision 26/11/2019
 Accepted: 30/11/2019

Highlights

- The solution of the multi-particle Schrödinger equation
- Density Functional Theory.
- Different Stable Structure

Keywords

MoSe₂ monolayer
 Fe Atoms
 Mn Atoms

Graphical/Tabular Abstract

The identification of a system of electrons and ions interacting with each other can be done by quantum mechanics and the properties of this system can be obtained from the solution of the multi-particle Schrödinger equation. The solution of Schrödinger's equations requires large computational capacity. Increasing the number of points used to describe the problem leads to high memory usage and increased computation time. Density functional theory is a very popular and versatile method used in physics, chemistry and materials science to calculate the electronic structure of materials. In this study, MoSe₂ monolayer was created using this theory. The differences in the structures formed by Fe, Mn transition metals which are provided to be retained were investigated.

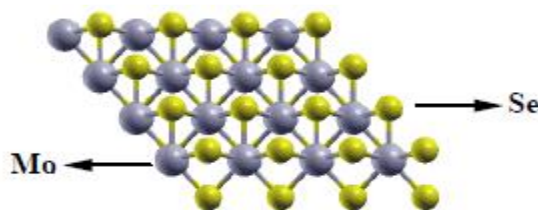


Figure A. Stable MoSe₂ monolayer

Purpose: The aim of this study is to investigate the interaction of Fe, Mn atoms and FeMn atomic clusters due to the importance of MoSe₂ monolayer which is a different semiconductor for transition metal.

Theory and Methods: The optimization of MoSe₂ monolayer by using quantum espresso 3.2 program in Linux operating system was achieved and the changes in the structures formed as a result of the interaction with Fe-Mn atoms used in nanoelectronic applications and catalysts were shown. In addition, the interaction of MoSe₂ monolayer with transition metals was created by using package programs, energy values were calculated and their stable structures were determined. Density functional theory is used in the solution of multi-electron systems.

Results: Mn, Fe, FeMn atomic and atomic clustered structures of transition metals of MoSe₂ monolayer were examined by generalized gradient approach using density functional theory. The changes in the properties of the resulting stable structures were examined and the differences in the magnetic properties were shown. In addition, it was determined how stable structures determined according to their holding energies change in different atoms.

Conclusion: The results of the study showed that the methods used and the potentials were appropriate when compared with similar literature studies. In addition, the results showed that the theory used was suitable for the semiconductor and transition metals studied.



MoSe₂ Tek Tabakasının Fe-Mn Atomları ve FeMn Nanoatom Kümesi ile Etkileşmesi

Ayşe DEMİRKIRAN 

Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 09000, AYDIN.

Öz

Son yıllarda ilginç elektriksel ve optiksel özellikler sergileyen iki boyutlu yarı iletken malzemeler üretilmiştir. Tek tabakalı malzemelerde elektronlar farklı davranışlar göstermektedirler. Elektronlar tek tabakalı malzeme arasında hareket ettikçe, iki boyutta tutularak farklı özellikler sergilemektedirler. Bu kapsamda; molibden diselenad(MoSe₂) tek tabakasının optimizasyon sonucu kararlı yapısı, Linux işletim sistemi ve quantum espresso 3.2 programı ile elde edilip üzerinde çalışıldı. Öncelikle molibden(Mo) ve selenyum(Se) atomlarının bağ uzunluklarını belirleyerek, kararlı durumdaki MoSe₂ tek tabakası oluşturuldu. Bunun için kinetik enerji kesilme değeri, örgü değeri ve k nokta değerleri belirlendi. MoSe₂ tek tabakanın kararlı yapısını elde ederek bağlanma enerjisini, bağ uzunluğu hesaplandı. Belirlenen kararlı yapı üzerine Fe, Mn atomları ile FeMn atom kümesinin tutunmasının olası konfigürasyonları üzerinde çalışıldı. Bu konfigürasyonlar içerisinde en kararlı olan yapılar gösterildi. Fe-Mn atomlarının nano kümeleri, katalizörlerde ve nanoelektronik alanlarındaki uygulamalarından dolayı önemli olduğundan MoSe₂ tek tabakası ile Fe, Mn atomları ve FeMn atom kümesi arasındaki etkileşme incelendi.

Interaction of MoSe₂ Monolayer with Fe-Mn Atoms and FeMn Nanoatom Cluster

Abstract

In recent years, two-dimensional semiconductor materials have been produced which exhibit interesting electrical and optical properties. In monolayer materials, electrons behave differently. As the electrons move between the monolayer materials, they exhibit different properties by being held in two dimensions. In this context; molybdenum diselenide(MoSe₂) monolayer was obtained by optimization of stable structure, Linux operating system and quantum espresso 3.2 program. Firstly, by determining the bond lengths of molybdenum(Mo) and selenium(Se) atoms, a stable MoSe₂ monolayer was formed. For this purpose, kinetic energy cut-off value, lattice value and k-point values were determined. The binding energy and bond length were calculated by obtaining the stable structure of MoSe₂ monolayer. On the determined stable structure, Fe, Mn atoms and possible configurations of the attachment of FeMn atomic clusters were studied. The most stable structure of these configurations is shown. Since the nanoclusters of Fe-Mn atoms are important because of their applications in catalysts and nanoelectronic fields, the interaction between the MoSe₂ monolayer and Fe, Mn atoms and FeMn atomic clusters was investigated. Since the nanoclusters of Fe-Mn atoms are important because of their applications in catalysts and nanoelectronic fields, the interaction between the MoSe₂ monolayer and Fe, Mn atoms and FeMn atomic clusters was investigated.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 04/07/2019
Düzeltilme: 26/11/2019
Kabul: 30/11/2019

Anahtar Kelimeler

MoSe₂ Tek Tabakası
Fe Atomları
Mn Atomları

Keywords

MoSe₂ Monolayer
Fe Atoms
Mn Atoms

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Teknolojinin gün geçtikçe ilerlemesi ile birlikte nanoteknoloji ve nanobilim üzerine yapılan araştırmalar da artmaya başlamıştır. Nanobilim, nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan davranışları kuantum kuramı ile anlamaya çalışmaktadır. Nanoteknoloji ise nano yapıların yeni, farklı ve üstün özellikler kazanmasını sağlayan bir teknolojidir [1, 2]. Nanoteknoloji, yapısı ve bileşenlerinin farklı olmasının yanı sıra kendi nano boyutlarına bağlı olarak işlemler sergileyen malzeme ve sistemlerin üstün özelliklerini sunar [3]. Bu bakımdan pek çok ülke elektronik cihazların boyutlarının da giderek küçülmesi, nano yapıların veya

malzemelerin manyetik, elektriksel ve iletkenlik gibi kendilerine özgü özelliklerinin farklılıklar göstermesi nedeniyle bu konuya fazla yatırım yapmaktadır [4].

Son zamanlarda elektrokimyasal ve fotokatalitik sistemlerdeki çeşitli uygulamalarda yer almaya başlayan geçiş metali diklorojenitleri için MoSe_2 ilgi çekici bir yarıiletken [5, 6]. MoSe_2 'nin katmanlı yapısı ve selenyumun (Se) elektriksel iletkenliği, lityum-iyon ve sodyum-iyon piller gibi elektrokimyasal enerji depolama sistemlerinde karşı iyonları barındırmak için iyi bir fırsat sağlaması açısından MoSe_2 , üzerine yapılan çalışmalar önemlidir. Ayrıca, MoSe_2 ile fotokataliz ve fotoelektrokimyasal güneş pilleri için umut verici araştırmalar yapılmaktadır [5]. Bu çalışmada MoSe_2 tek tabakasının Fe-Mn ile etkileşmesinin incelenmesindeki amaç, manyetik özelliklerdeki değişimlerle elde edilen bulgular geçiş metali katkılanmasının MoSe_2 tabanlı hedef teknolojik uygulamaların gelecekteki tasarımı için etkili bir strateji olduğunu göstermektedir. Yi Tian ve ark. [7] tarafından yapılan araştırmada değişen manyetik karakterlere sahip geçiş metalleri (Mn, Fe, Ni, Co) ile farklı alanlarda elektronik uygulamalara yönelik sonuçlar elde etmişlerdir. Tüm bu uygulamalar bir şekilde benzer olduğundan, bu makale ile amaç MoSe_2 'in geniş bir uygulama potansiyelleri hakkında da bilgi verip, yeni bir bakış açısı sunmaktır.

Yalıtkan, yarıiletken ve iletken yüzeylerin atomik yapısını, elektronik yapısını belirleyebilmek için birçok metod kullanılmaktadır. Üç boyuttan iki boyuta indikçe kuantum etkilerinin ortaya çıkması ile atom gruplarının üç boyutta sahip olmadığı özellikler ortaya çıkmaya başlamaktadır [8]. Bu değişim nano yapıların, kendilerine özgü özelliklerinin birçok alanda araştırılması konusunda önemli hale gelmiştir. Atomik boyutlardaki nano yapıların anlaşılması ve yapılan çalışmaların geliştirilmesi önemlidir. Bu yapıların üretilip teknolojiye kazandırabilmesi için, atomik boyutlardaki yapıların iyi incelenerek, yeni malzemeler dizayn edilmesi gerekmektedir [1-3]. Bu kapsamda; yapılan bu çalışma konusunda Linux işletim sisteminde quantum espresso 3.2 programı ile MoSe_2 tek tabakasının optimizasyon sonucu kararlı yapısı elde edilerek nanoelektronik uygulamalarında ve katalizörlerde kullanılan Fe-Mn atomları ile etkileşmesi sonucunda oluşan yapıdaki değişiklikler gösterilmiştir. MX_2 (M: geçiş metali, X: kalkojen atom) yapısındaki bileşenler, materyallerin değişik özellikler gösteren bir sınıfını oluşturmaktadır. Bu malzemelerin optoelektronik teknolojisinde de uygulama alanı mevcut olup, sensör yapımında da önemlidirler [9-12]. Özellikle düşük boyutlara inildikçe kuantum etkilerinin daha baskın olarak ortaya çıkması nedeniyle, malzemelerin sahip olduğu geometrik yapı ve kusurlar (boşluk kusuru, yabancı atom ile yer değiştirme, yabancı bir atomun yapıya tutunması) malzemenin fiziksel, elektronik ve optik özelliklerini son derece etkilemektedir [13]. Bu sebepten MoSe_2 tabakasının kararlı yapısı oluşturulup, bu alandaki araştırmacılara kaynak olması açısından ifade edildi.

2. MATERYAL ve YÖNTEMLER (MATERIAL and METHODS)

2.1 MoSe_2 Tek Tabaka (MoSe_2 Monolayer)

Son on yıldır nano bilim ve nanoteknolojide karbon atomu tabanlı bal peteği yapıları hâkim olmuştur. Bunlara örnek olarak grafin, karbon nano tüpler ve şeritler örnek verilebilir. Son yıllardaki çalışmalar, MX_2 (M; geçiş metali, X; kalkojen atom) yapıları grafenden daha iyi özelliklerde olabileceğini göstermiştir. Üç boyutlu MX_2 bileşenleri materyallerin en ilginç sınıflarından birini barındırır ve oldukça önemli özellikler gösterir. Bunların bulk yapıları oksit süperiletkenlik, yarı metalik manyetik, redoks reaksiyonlarında katalizi içerir [14]. Ayrıca iki boyutlu (2B) malzemeler, üzerine yoğun çalışmalar olan grafenin yüksek iletken stabil ultra ince yapısının keşfedilmesinden sonra büyük ilgi görmüştür. Grafenden sonra, MX_2 yapıları elektronik ve cihaz özellikleri sayesinde, daha çok dikkat çekerek, bir başka farklı malzeme sınıfını oluşmasını sağlamıştır [14]. 2B materyaller içerisinde, MX_2 yapıları farklı optik ve elektriksel özellikleri yanı sıra mekanik stabiliteyi sayesinde de temel araştırma, teknolojik ilerleme için üzerine çalışılan konulardır [15].

Şahin H. ve grubu [16], IV grup elementleri ve III-V grup elementlerinin ikili bileşikleri tek tabaka petek yapısını temel prensipler ilkesini kullanarak incelediler. Abou-Ras D. ve grubu [17] ise farklı sıcaklıklarda ince tabaka MoSe_2 için reaksiyon kinetiğini araştırdılar. Çalışma sonuçlarında 550 dereceden daha yüksek sıcaklıklar için dayanıklılığının artış gösterdiğini belirlediler. Bir başka çalışma ise Hao Cui ve grubu [18] tarafından iki boyutlu malzeme olan Pd katkılı MoSe_2 tek tabaka trafo yağlarındaki H_2 , CO ve diğerleri de dâhil olmak üzere yağdaki gazların algılanması veya uzaklaştırılması için gaz sensörü veya temizleyici olarak yapılan incelemelerdir. Sonuçta Pd- MoSe_2 tek tabakasının, CO molekülüne karşı güçlü bir

adsorpsiyon performansına sahip olduğu, böylece güvenli çalışmayı garanti etmek için bu tür kirleticilerin giderilmesine olanak sağlandığını buldular. Ayrıca, Pd-MoSe₂ tek tabakası, istenen adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları nedeniyle C₂H₂ tek algılaması için umut verici olduğunu belirttiler. Bununla birlikte, ortam sıcaklığında bile Pd- MoSe₂ tek tabakasının H₂ molekülü üzerindeki zayıf adsorpsiyon davranışı, H₂ dedektörü için uygun olmadığı sonucuna vardılar. Buldukları sonuçlarının MoSe₂ tek tabakası üzerindeki geçiş metali katkılamanın etkilerinin yanı sıra, Pd- MoSe₂ tek tabakasının elektrik mühendisliği alanındaki potansiyel uygulamasına ilişkin de fikir verdiğini ifade ettiler. Ayrıca son yıllarda Ren, J. ve grubu [19] tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) ile Pd, Ag, Au ve Pt katkılı MoSe₂ tek tabakanın SO₂-algılama performansı çalışıldı. Sonuçlar, SO₂ gaz molekülünün MoSe₂ üzerindeki adsorpsiyonunun enerjisel olarak elverişli olduğunu göstermektedir, bu da en kararlı konfigürasyonlara yol açmaktadır. En belirgin şekilde, metal katkılı MoSe₂ tek tabaka, düşük maliyetli, yüksek oranda aktif ve kararlı katalizörler ve gaz sensörleri için iyi bir aday olabileceğini, yüksek aktif MoSe₂ tabanlı iki boyutlu gaz sensörlerinin tasarımını kolaylaştıracak bir yol sağladığını gösterdiler.

Li, H. Ve grubu [20] MoSe₂ tek tabakasını metal olmayan atomlarla katkılayarak, YFT ile yapısal, manyetik ve elektronik özelliklerini araştırdılar. Mo atomu ile bağlanmayı daha fazla tercih ettiğini ve bazı durumlarda yarı-metalik özellikler sergilediğini belirttiler. Tian, Y. ve grubu [7] ise Mn, Fe, Co ve Ni içeren MoSe₂ tek tabakasının atomik yapıları ve elektronik özelliklerini YFT kullanarak sistematik olarak incelediler. Katkılı tüm sistemler göz önüne alındığında yapısal analizlerin orijinal halini koruduğunu ifade ettiler. Bağlanma enerjilerinin Mn ile birleşimin diğerlerine göre termodinamik açıdan en uygun olduğunu ve Mo ile daha fazla bağlanma tercih edildiğini belirlediler. Başka bir çalışma Kandemir, A. ve grubunun [6] yaptığı araştırmadır. Yapılan çalışmada MoS₂ ve MoSe₂ tek tabakaların kafes termal iletkenliklerini klasik moleküler dinamik yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Atomlar arasındaki etkileşimleri verilen malzemelerin yapısal, mekanik ve titreşimsel özelliklerini temsil etmek için geliştirilen Stillinger-Weber ampirik bir potansiyel tanımlamışlardır. Her iki malzemenin özelliklerini de (bağ uzunluğu, örgü parametresi, yük yoğunlukları) YFT hesaplamaları ile karşılaştırdılar.

Truong, Q. D. ve grubu [21] Taramalı tünelleme mikroskopu ile YFT hesaplamalarına dayanarak katmanlı MoS₂ ve MoSe₂ geçiş metali diklojenidlerinde tane sınırlarının atomik yapılarını incelemişlerdir. MoSe₂ kristal yapısının, genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı potansiyelini kullanarak, OpenMx paket programı ile YFT hesaplamalarını yapmışlardır. Ayrıca Lin, Z. ve grubu [22] Fe-B katkılama ile güçlü manyetik yarı-metalik özellik gösterdiğini, Fe-N katkılama yarıiletken özellik, Fe-C katkılama ile manyetik olmayan toprak durumu gösterdiğini belirlemişler. Görünür bölgede daha güçlü ve geniş bir adsorpsiyon gözlemlendiği için görünür ışık cihazları açısından verimli sonuç elde etmişlerdir. Fe- NM (NM= B, N, C) katkılı MoSe₂ tek tabakasının ayırt edici manyetik yarı metalikliği, elektronik ve optik özelliklerinden dolayı optoelektronik cihazlar için umut verici olduğunu belirtmişlerdir. MoSe₂ tek tabakası üzerine yapılan farklı bir çalışma ise, Zhao, Y. ve grubu [23] tarafından araştırılmıştır. Çalışmada A metal katkılı MoSe₂ tek tabakasının manyetik özellikleri incelenmiştir. Sonuçta tek değerde elektron sayısına sahip a metal katkılamalarının manyetizmayı indükleyebildiğini, çift değerlikli elektron sayısına sahip a metal katkılamalarının ise manyetizmayı tetikleyemediğini bulmuşlardır. Yarı-metalik özellik gösteren katkılama durumlarını tespit etmişlerdir.

Yarı iletkenler transistör yapımında kullanılan yeni materyallerdir. Üzerine farklı çalışmalar yapmak yeni özellikler elde etmeye uygundur [24]. Şu ana kadar çok az sayıda MX₂ yapısındaki bileşikler sentezlenmiştir. Bu yüzden MoSe₂ tek tabakanın kararlı yapısını elde ederek bağlanma enerjisini, bağ uzunluğunu belirlendi. Fe-Mn atomlarının nano kümeleri katalizörlerde ve nanoelektronik alanlarındaki uygulamalarından dolayı önemlidir [25]. Uygulama alanlarındaki öneminden dolayı MoSe₂ tek tabakası ile Fe, Mn ve Fe-Mn arasındaki etkileşmesi incelendi.

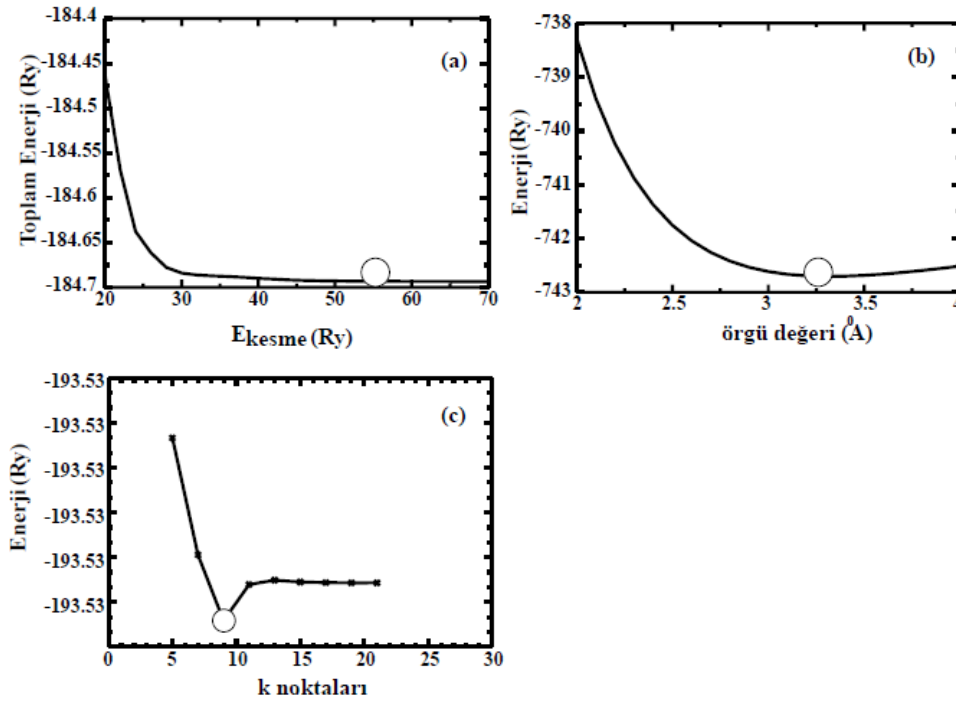
2.2 Hesap Detayları (Account Details)

Çalışmalar düzlem dalga baz setlerine dayalı Quantum Espresso paket programları kullanılarak hesaplandı ve MoSe için kesme enerjisi 718 eV olarak belirlendi, şekil 1(a)'da görüldüğü gibi. Bütün geometriler kullanılan programlardaki Perdew- Burke- Ernzerhof (PBE) değiş dokuş fonksiyonelleri ve ultrasoft potansiyelleri ile elde edildi. İki boyuttaki MoSe₂ tek tabakasının ara tabakalardaki diğer MoSe₂ tabakaları ile etkileşmelerini engellemek için, ara tabakalar (MoSe₂ tabakasının periyodik yapıları) ile olan mesafe 20 Å' alındı [1]. Bloch teoremi, çok parçacık problemini birinci Brillouin bölgesinde sonsuz k-noktası

problemine dönüştürdüğü için yalnızca kesikli sayıda k noktası kullanılan yaygın bir yaklaşım Monkhorst-Pack metodudur [26]. Bu sebepten Brillouin bölgesi $9 \times 9 \times 1$ moncarspack grid ve methfessel ve paxton metodu kullanılarak tanımlandı. Tutunma enerjisi aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı [13]:

$$E_{\text{tut}} = -(E_{\text{top}} - E_{\text{yüzey}} - E_{\text{atomkümesi}}) \quad (1)$$

E_{top} , atom (Fe, Mn) veya atom kümesi (FeMn) tutunmuş yüzeyin enerjisi, $E_{\text{yüzey}}$, atom veya atom kümesi tutunmadan önce ilk oluşturulan kararlı yüzeyin enerjisi iken $E_{\text{atomkümesi}}$, sadece atom veya atom kümesinin enerjisidir. Her bir tutunma durumunda ayrı ayrı hesaplanarak tutunma enerjileri ve durumlarının kararlı yapıları gösterildi. Örgü değeri 1×1 'de 3.28 \AA belirlenirken, 4 kat büyütülerek oluşturulan 4×4 'de ise $13, 92 \text{ \AA}$ olarak alındı [13]. MoSe₂ tek tabakasının kinetik enerji kesilme enerjisi, örgü değeri ve k noktalarının enerji ile değişimi şekil 1'de gösterilmiştir.



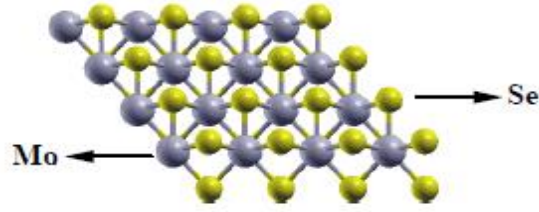
Şekil 1. MoSe dimeri için toplam enerjinin kesme enerjisi(a),örgü değeri(b),k noktalarına(c)göre değişim grafikleri [1]

MoSe₂ tek tabakasının örgü değeri 3.28 \AA , Mo-Se arası uzaklık 2.54 \AA olarak belirlendi. Bu değerler literatürle uyumludur ve literatürde sırasıyla 3.24 \AA ve 2.50 \AA olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada kararlı yapıda atomlar arasındaki açı değeri (83.05°) literatürle uyumludur (82.18°) [16].

3. BULGULAR (RESULTS)

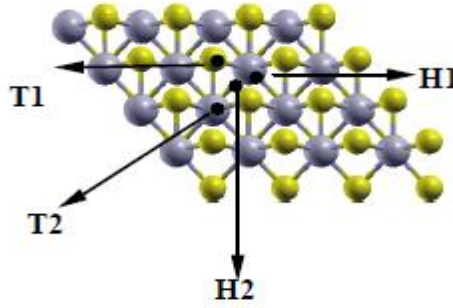
3.1 MoSe₂ Tek Tabakanın FeMn ile Etkileşmesiyle Elde Edilen Veriler (Data from the Interaction of MoSe₂ Monolayer with Fe-Mn)

MoSe₂ tek tabakanın kararlı yapısını belirlemek için öncelikle örgü değeri, kinetik enerji kesilme enerjisi ve k değerleri belirlendi. Daha sonra MoSe₂ yüzeyinin iterasyonlar sonucunda şekil 2'de görüldüğü gibi kararlı yapısı oluşturuldu. Kararlı yapının literatürde [20, 24] yapılan çalışmalarda belirlenen yapı ile uyumlu olduğu görüldü.



Şekil 2. $MoSe_2$ yüzeyinin kararlı yapısı [1].

Belirlenen kararlı yapı üzerine Fe, Mn atomları ile FeMn kümesinin tutunmasının olası konfigürasyonları şekil 3’de gösterildiği tepe ve çukur durumlarında verildi.

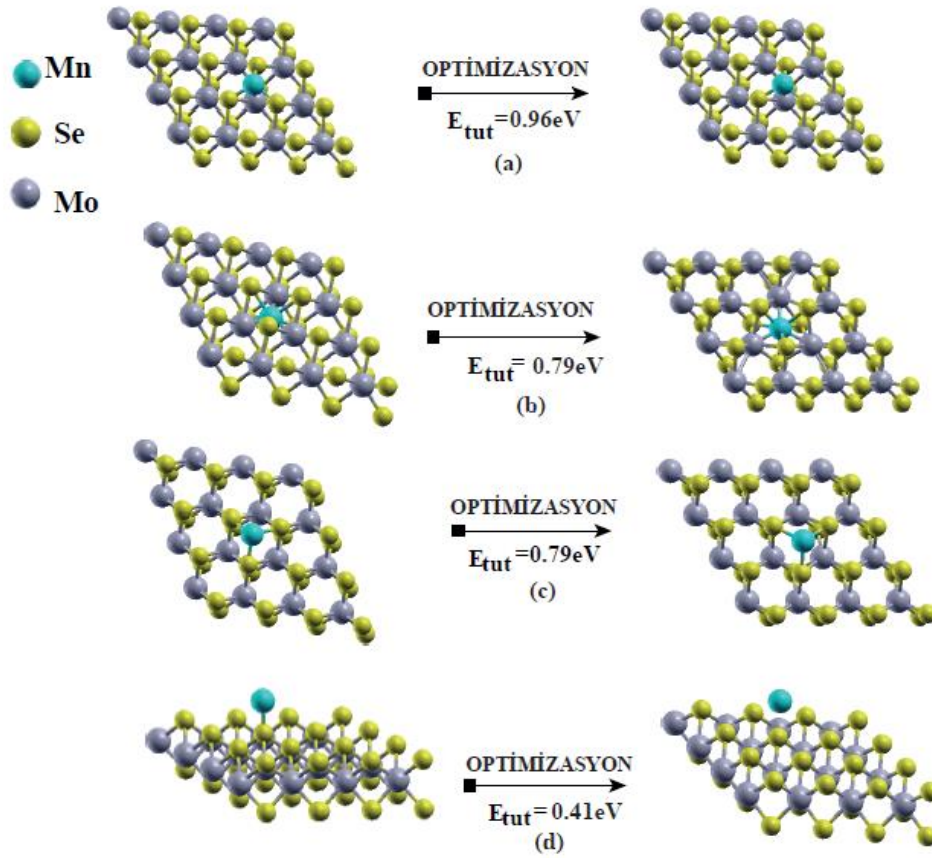


Şekil 3. Kararlı yapı üzerine atomların tutunma durumları, T1: Se atomu tepe durumu, T2: Mo atomu tepe durumu, H1:Se atomları ortasındaki çukur, H2: Se ile Mo atomları ortasındaki çukur durumu [1]

$MoSe_2$ tek tabaka yüzeyi için olası konfigürasyonlar atomlar arasındaki uzaklıklara bakılarak verildi. Bu uzaklıklar tablo 1’de gösterildiği gibi literatürle [24, 27] karşılaştırılarak ifade edildi. Tabloda gösterilen değerler arasındaki farklılıkların çalışmalarda kullanılan potansiyel farklılığından kaynaklı olacağı düşünülmüştür. Ayrıca tabloda verilen değerler (Fe-Se, Fe-Mo, Mn- Mo, Mn- Se arası uzaklıklar) bütün kararlı yapıları belirleyebilmek için başlangıçta kullanılmıştır.

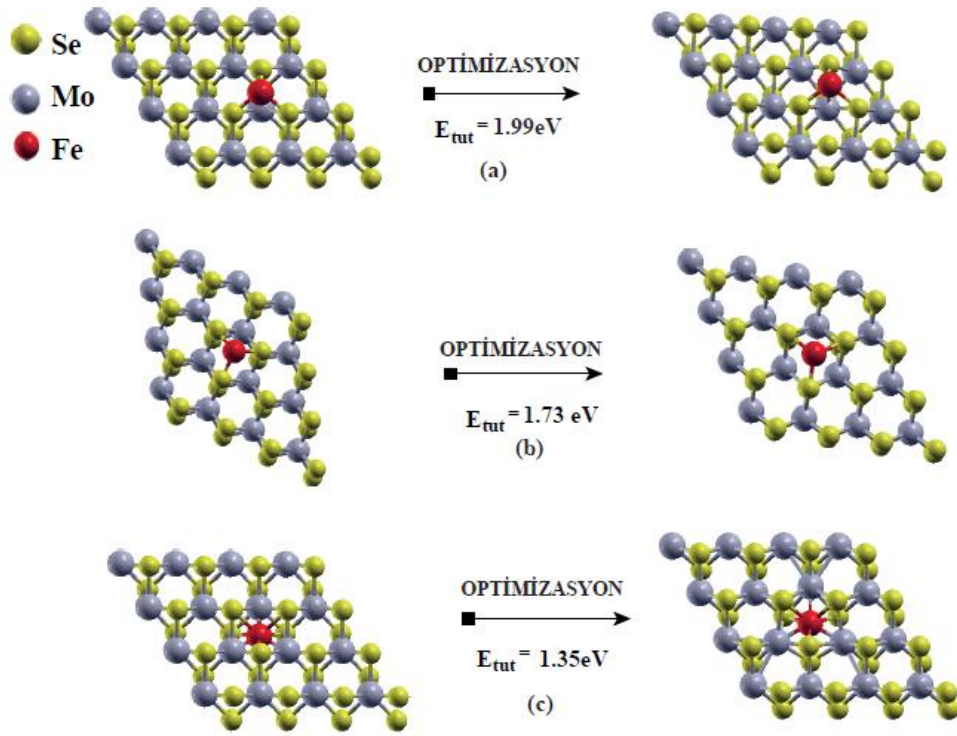
Tablo 1: İkili atomlar arasındaki bağ uzunlukları [1].

İkili Atomlar	Bağ Uzunlukları (Å)
Fe-Se	2.09
Ref.	2.06
Fe-Mo	2.16
Ref.	2.17
Mn-Mo	2.37
Ref.	2.33
Mn-Se	2.19
Ref.	2.17



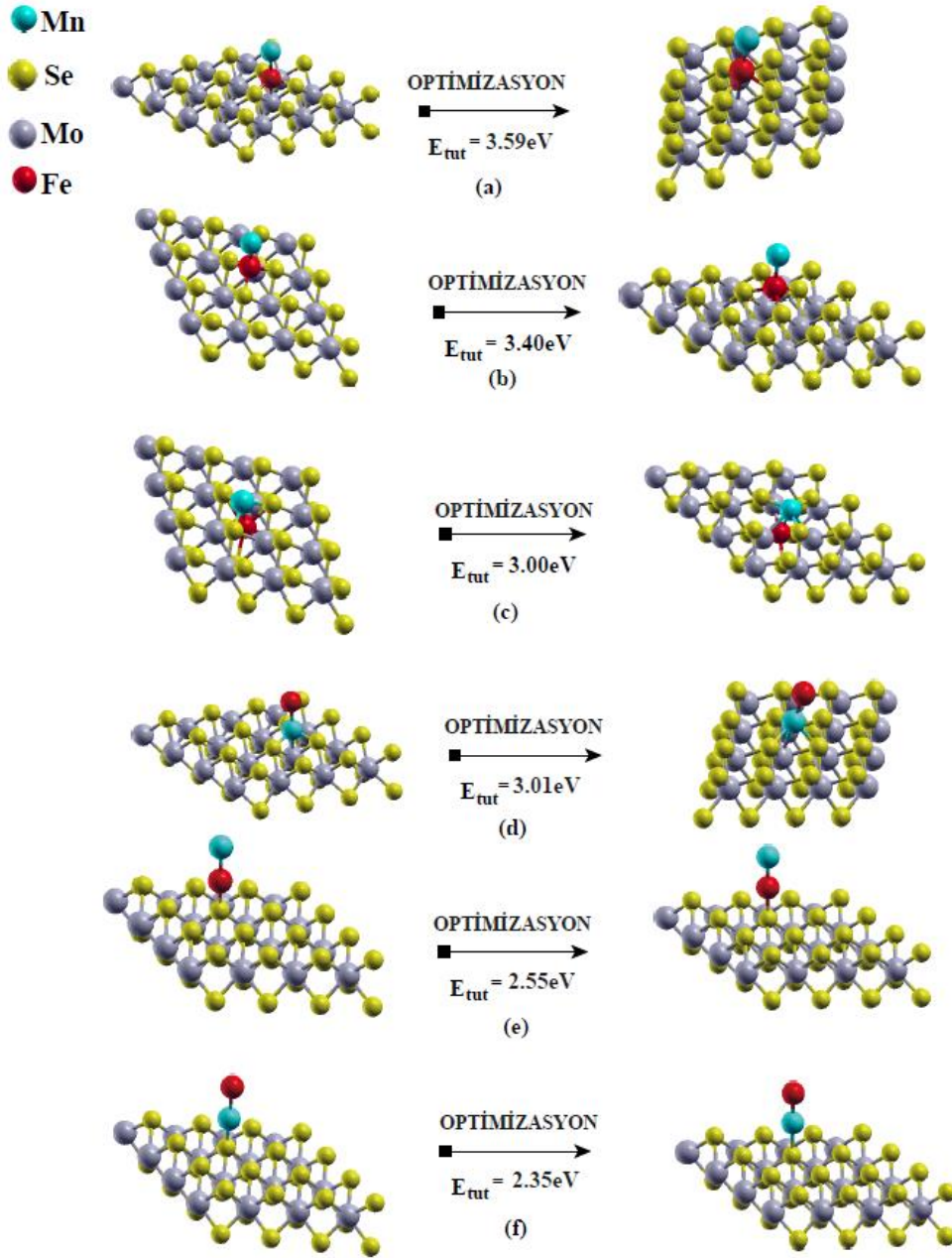
Şekil 4. Mn atomu tutunmuş MoSe₂ tek tabaka [1].

Mn atomu tutunmuş MoSe₂ tek tabaka için olası konfigürasyonlar belirlendi, şekil 4’de görüldüğü gibi. Bu konfigürasyonlar belirlenirken tablo 1 kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda yapıların son durumları gösterilmiş ve tutunma enerjileri hesaplanarak, bu enerjileri göz önüne alındığında kararlı yapının 0.96 eV değerine sahip yapının olduğu tespit edildi. Mo atomunun tepesine Mn atomu tutunacak şekilde verilen geometri kararlı yapıyı oluşturmaktadır şekil 4 (a) ‘da görüldüğü gibi. Mn atomu Mo atomu ile tepe durumunda bağ yapacak şekilde kalmayı tercih ederken, aynı zamanda Mn atomu Se atomlarıyla da bağ yapmıştır. İterasyonlar sonucunda oluşan kararlı yapının ortaya çıkması ile atomlar arasındaki mesafeler değişmiştir. Mn atomuyla Se atomları arası uzaklığı 2.32 Å olarak ölçülmüş olup, literatürde ise bu değer 2.17 Å idi, Mn atomunun Mo atomu ile uzaklığı 2.69 Å olduğu belirlendi ve literatürde 2.33 Å bulunmuştur. Manyetizasyon değeri ise 0.09 μ_B /atom dur.



Şekil 5. Fe atomu tutunmuş MoSe₂ tek tabaka [1]

Olası konfigürasyonlar içerisinde, kararlı yapının enerji değerlerine bakarak Fe atomunun Mo atomu ile tepe durumunda bağ yapacak şekilde bulunduğu konum olduğu belirlenmiştir, şekil 5 (a) görüldüğü gibi. Optimizasyon sonucunda da yine tepe durumunda kalmayı tercih etmiştir, şekil 5 (a, b)'de görüldüğü gibi. Fe atomunun Mo atomunun tepesinde bulunduğu kararlı yapının tutunma enerjisi 1.99 eV'dir. Optimizasyon sonucunda Fe atomu Mo ile arasındaki uzaklığı 2.59 Å olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde optimizasyon sonucunda kararlı yapının Fe atomunun Se atomlarıyla arasındaki uzaklığı 2.32 Å ve literatür değeri tablo 1'den bakıldığında 2.06 Å'dur. Manyetizasyon değeri 0.03 μ_B /atom'dur.



Şekil 6. FeMn atom kümesi tutunmuş MoSe₂ yüzeyi [1].

FeMn kümesi tutunmuş MoSe₂ yüzeyinin olası konfigürasyonları şekil 6'da verilmiştir. Tutunma enerjilerine bakıldığında, MoSe₂ tek tabakası Mo atomunun Fe atomu üzerinden bağlanmayı tercih ettiği yapının olduğu görülmüştür. Fe atomu Mo tepe noktasına verilmesine rağmen optimizasyon sonucunda köprü durumuna geçmiştir. Kararlı yapının tutunma enerjisi 3.59 eV'dir, 0.13 μ_B /atom manyetizasyon değerine sahiptir. İterasyonlar sonucunda oluşan kararlı yapıdaki Fe atomu ile Se atomları arasında mesafe 2.31 Å iken tablodan bakıldığında değer literatürde 2.06 Å'dur, Mo atomu arasında uzaklık 2.88 Å iken, literatür değeri tablo 1'den bakıldığında 2.17 Å'dur.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

MoSe₂ tek tabakası ile Mn, Fe, FeMn atom ve atom kümesi tutunmuş yapılar yoğunluk fonksiyonel teori kullanılarak genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ile incelendi. Öncelikle Mo-Se bağ uzunluğu belirlenerek MoSe₂ tek tabakası oluşturuldu. Mo-Fe, Se-Fe, Se-Mn, Mo-Mn ikili atom uzunlukları hesaplanarak, MoSe₂

tek tabakasına tutunmuş Mn, Fe, FeMn olası konfigürasyonları belirlendi. Bu yapılar incelenerek, en kararlı olanları enerji değerlerine göre tayin edildi. Bu belirlenen yapıların literatürle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görüldü. Mn tutunmuş yapının Mo ile tepe durumunda bağ yapan geometrinin diğer geometrilere göre daha kararlı olduğu ve geometri optimizasyonu sonucunda yine tepe durumunda kaldığı belirlendi. Tian, Y. ve grubunun yaptığı çalışmada Mn atomu ile birleşimin diğerlerine göre termodinamik açıdan da en uygun olduğu ve Mo ile bağlanma tercihinin daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca Li, H. ve grubu tarafından yapılan çalışmada Mo atomu ile bağ yapmayı daha fazla tercih ettiği belirlenmiştir. Fe atomu tutunmuş MoSe₂ tek tabakasında da Fe atomunun Mo atomu ile tepe durumunda bağ yapacak şekilde verilen geometrisinin kararlı yapıyı oluşturduğu saptandı ve yine tepe durumunda kalmayı tercih ettiği gözlemlendi. FeMn ikili atomlarının tutunduğu MoSe₂ tek tabakasında Fe atomunun Mo atomuna tutunacak şekilde bağ yaptığı konfigürasyon, kararlı yapıyı oluşturduğu görüldü. Optimizasyon sonucunda Mn atomu tepe durumundan köprü durumuna geçmiş ve kararlı yapının tam tepe durumunda kalmayı tercih etmediği belirlendi. Kararlı yapılar oluştuktan sonra atomlar arasında değişen mesafeler, bu yapıların oluşturulması için belirlenen kararlı ikili atomların mesafeleri ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuç, iterasyonlarla atomlar arasındaki bağın değişen mesafelerle bazı durumlarda kopmasını açıklamaktadır (bkz. Şekil 4d).

Mn atomu tutunmuş kararlı yapının manyetizasyon değeri Fe atomu tutunmuş kararlı yapının değerine göre daha düşüktür. Bu değer, manyetik özellikli Mn atomunun bu özelliğini kaybetmiştir. FeMn ikili atom kümesi tutunmuş kararlı yapının manyetizasyon değeri ise sadece Fe ve Mn atomu tutunmuş kararlı yapılara göre daha yüksek manyetizasyon değeri göstermiştir. Tutunma enerjileri kıyaslandığında Mn tutunmuş kararlı yapının 0.99 eV, Fe tutunmuş yapının 1.99 eV ve FeMn tutunmuş kararlı yapının 3.40 eV olduğu görülmüştür.

YFT bu tür yapıları incelemek için oldukça etkin bir yöntemdir. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle uyumludur [28]. Demir-mangan gibi metalik ve manyetik özellik gösteren malzemeler için geliştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) yöntemi oldukça başarılıdır [29]. Bu nedenle GGY yöntemi tercih edildi.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışmada yer alan nümerik hesaplamaların bir kısmı TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nin (TRUBA kaynakları) desteğiyle tamamlanmıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Demirkıran, A. 2014. Manyetik Nanoatom Kümelerinin Moleküllerle ve Yüzeyle Etkileşmesinin İncelenmesi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- [2] Körözlü, N. 2016. Bilim ve teknolojinin geleceği nanoteknoloji. Ayrıntı Dergisi, 4(39), 27-30.
- [3] Ateş, H. 2015. Nano Parçacıklar ve Nano Teller, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part: C, Tasarım Ve Teknoloji, GU J. Sci. Part: C 3(1):437-442.
- [4] Demirkıran, A. 2019. Geleceğin Büyük Ayak Sesleri: Nanoteknoloji, Lambert Academic Publishing, Almanya.
- [5] Eftekhari, A. 2017. Molybdenum diselenide for energy storage, catalysis and optoelectronics, Applied Materialstoday, volume 8.
- [6] Kandemir, A., Yapıcıoğlu, H., Kınacı, A., Çağın, T. and Sevik, C. 2016. Thermal transport properties of MoS₂ and MoSe₂ monolayers. Nanotechnology, 27, 055703.
- [7] Tian, Y., Zhu, Z., Ge, Z., Sun, A., Zhang, Q. and Hung, S. 2019. Electronic and magnetic properties of 3d transition metal doped MoSe₂ monolayer, Phisica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, Volume, 113745.
- [8] Ataca, C., Sahin, H. ve Ciraci, S. 2012. Stable, Single-Layer MX₂ Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure. J. Phys. Chem. C, 116: 8983-8999.

- [9] Ma, S., Su, L., Jin, L., Su, J., Jin, Y. 2019. A first-principles insight into Pd-doped MoSe₂ monolayer: A toxic gas scavenger, *Physics Letters A* Volume 383, Issue 30, 125868.
- [10] Huang, S., Zheng, Q., Liu, S., Li, H., Li, C., Meng, J. and Tian, Y. 2017. Tuning electronic and magnetic properties in monolayer MoSe₂ by metal adsorption. *Chemical Physics Letters*, Volume 687.
- [11] MacNeill, D., Colin, H. Anderson, Z., Mak, K., Ralph, D. C., Kormanyos, A., Zolyomi, V. and Park, J. 2015. Breaking of valley degeneracy by magnetic field in monolayer MoSe₂. *Physical Review Lett.*, 114(3):037401.
- [12] Shaw, J. C., Zhou, H., Chen, Y., Weiss, N. O., Liu, Y., Huang, Y., Duan, X. 2014. Chemical vapor deposition growth of monolayer MoSe₂ nanosheets, *Nano Research*, ISSN: 1998-0124.
- [13] Kadioğlu, Y., Demirkiran, A., Yaraneri, H., Aktürk, Ü. O. 2014. Investigation of NH₃ and H₂ Adsorption on Ptn (n= 2–15, 18, 22, 24) Clusters by Using Density Functional Theory, *J. All. Comp.*, 591 (2014), 188–200.
- [14] Kandemir, A. and Şahin, H. 2018. Janus single layers of In₂SSe: A first- principles study. *Physical Review B*, 97, 155410.
- [15] Kandemir, A., Akbali, B., Kahraman, Z., Badabv, S. V., Ozcan, M., İyikanat, F. and Şahin, H. 2018. Structure, electronic and phononic properties of PtSe₂: from monolayer to bulk, *Semiconductor Science and Technology*, 33, 085002.
- [16] Şahin H., Cahangirov, S. Topsakal M., Bekaroğlu E., Aktürk E., Senger R.T., Ciraci S. 2009. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations, *Physical Review B* 80, 155453.
- [17] Abou-Ras D., Kistorz G., Bremaud D., Kurdesaub F. V., Tiwarib A.N., Dfbelic M, Kalin M. 2004. Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In, Ga)Se₂ based solar cells, *Thin Solid Films* 480–481, 433– 438.
- [18] Cui, H., Chen, D., Zhang, Y. and Zhang X. 2019. Dissolved gas analysis in transformer oil using Pd catalyst decorated MoSe₂ monolayer: A first- principles theory. *Sustainable Materials and Technologies*, volume 20.
- [19] Ren, J., Xue, Y. and Wang, L. 2019. SO₂ gas adsorption on the transition metal (Pd, Ag, Au and Pt) - doped monolayer MoSe₂: A first-principles study, *Chemical Physics Letters*, Volume 733, 136631.
- [20] Li, H., Huang, S., Zheng, Q., Zhu, Z., Li, C., Meng, J. and Tian Y. 2018. Nonmetal doping induced electronic and magnetic properties in MoSe₂ monolayer, *Chemical Physics Letters*.
- [21] Truong, Q. D., Hung, N. T., Nakayasu, Y., Nayuki, K., Sasaki, Y., Murukanahally Kempaiah, K., Yin, L., Tomai, T., Saito, R., and Honma, I. 2018. Inversion domain boundaries in MoSe₂ layers, *Royal Society of Chemistry*, 8, 33391.
- [22] Lin, Z., Ye, J. and An, Y. 2019. Tunable electronic structures, half-metallicity and optical properties in Fe-NM (B, C, N) co-doped monolayer 2H- MoSe₂, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 805.
- [23] Zhao Y., Wang, W., Li, C., Xu, Y. and He, L. 2018. Tuning the magnetic properties of the monolayer MoSe₂ by nonmetal doping: First-Principles Study, *Solid State Communications*, Volume 281.
- [24] Russo E. M. 2012. Monolayer Molybdenum Diselenide, *Chemistry, Biology*, Gannon Uni.
- [25] Maa L., Wang J., Hao Y., Wang G. 2013. Density functional theory study of FePdn (n = 2–14) clusters and interactions with small molecules, *Computational Materials Science* 68 166–173.

- [26] Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D. 1976. On special points for brillouin zone integrations. Physical Review B, 13: 5188.
- [27] Karağaç H. 2005. Structural, Electrical and Optical Characterization of Ge Implanted GaSe Single Crystal Grown by Bridgman Method, O.D.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, Ankara.
- [28] Aktürk, Ü. O. 2010. Density Functional Investigation of Nano Structures, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- [29] Yapıörer, E. 2007. TeO₂ Kristalinin Lineer ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.