Bizmut Katkılı Çinko Oksit Nanotellerin Spintronik, Manyetik ve Elektriksel Özelliklerinin Hesaplamalı İncelenmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 114F155

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Çetin KILIÇ

Araştırmacı:
Dr. Sümeyra GÜLER KILIÇ

NİSAN 2017
KOCAELİ

ÖNSÖZ

Bu projede, yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde geliştirilmiş olan hesaplamalı modelleme yöntemleri kullanılarak, bizmut ile katkılanan ve bizmut adsorbe eden çinko oksit nanotellerin spintronik ve manyetik özellikleri ve elektriksel davranışı incelenmiştir. Bu amaçla geometri optimizasyonları, elektronik yapı hesaplamaları, kusur hesaplamaları, *ab initio* moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Kesit-alanı muhtelif değerlerde olan nanoteller tasarlanarak, zikredilen özelliklerin boyuta-bağımlı değişimleri elde edilmiştir. Ayrıca, dış bir elektrik alan altında bu özelliklerin nasıl değiştiği ele alınmıştır. Bu minvalde gerçekleştirilen araştırmalar, kayda değer bulguları netice vermiştir: Bizmut-katkılı çinko oksit nanotellerin spintronik malzeme olarak kullanılabileceği sonucu, ilk olarak, literatüre kazandırılmıştır. Bizmut adsorbe eden çinko oksit nanotellerinin manyetik işlevsellik kazandığı bulunmuştur. Bizmut katkısının çinko oksit nanotellerinde, elektriksel iletime dönor olarak katkı yaptığı tespit edilmiştir. Bu özellikleri gösteren, zikredilen sistemlere ait kararlı konfigürasyonların makul termodinamik koşullarda realize edilebileceği de gösterilmiştir.

114F155 nolu bu proje, 1001-Bilimsel Ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında, TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....1

ABSTRACT.....2

1. GİRİŞ.....3

2. LİTERATÜR ÖZETİ.....4

3. GEREÇ VE YÖNTEM.....6

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....10

4.1 Bi-katkılı ZnO nanotellerin spintronik özellikleri.....10

4.2 Bi adsorbe eden ZnO nanotellerin manyetik işlevselleşmesi.....19

4.3 Bi-katkılı ZnO nanotellerin elektriksel özellikleri.....23

5. SONUÇ.....30

KAYNAKÇA.....32

ŞEKİL ve TABLO LİSTELERİ

Şekil 1	Süperhücre yaklaşımı içerisinde nanotel birim hücresi	6
Şekil 2	Zn yerine Bi atomunun yerleştirilmesi ile Bi-katkılı ZnO nanotelinin oluşturulması	7
Şekil 3	Efektif Hubbard parametresinin değerinin belirlenmesi	8
Şekil 4	Sıra ile, $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} ve $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi:Bi_{Zn} nanotellerinin (a ve b) optimize edilmiş yapıları, (c ve d) alt iletim bantları, ve (e ve f) spin-yarılma enerjileri.	11
Şekil 5	(a) $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} nanotelinin süperhücre içerisinde yönlenimine göre *uvw* koordinat sistemi tanımlanmaktadır (b) *uvw* koordinat sisteminde manyetizasyon yoğunluğunun beklenen değeri *w* yönünde sıfır olmayan bir vektördür	12
Şekil 6	(a) Katkılı $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} ve (b) saf $[(ZnO)_{24}]_5$ nanotelleri için, *uv* düzlemi üzerinde, potansiyel gradyanı siyah oklarla, CBM durum yük yoğunluğu renkli eşyükselti eğrileri ile verilmiştir. (c ve d) Zikredilen niceliklerin *w* ekseni üzerinden entegralleri.	13
Şekil 7	(a) Durum yük yoğunluğunun ve (b) potansiyel gradyanının *yz*-düzlemsel ortalamasının *x* konumuna göre grafiği. Siyah, kırmızı ve yeşil eğriler, sıra ile katkısız, Bi-katkılı ve Sb-katkılı nanotellere aittir.	13
Şekil 8	(a) $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn}, (b) $[(ZnO)_{24}]_5$:Sb_{Zn}, (c) $[(ZnO)_{24}]_5$:Tl_{Zn} ve (d) $[(ZnO)_{24}]_5$:Au_{Zn} nanotellerinin bant yapıları; üst panellerde enerji skalası sadece alt iletim bantları görünecek şekilde seçilmiştir. Elektronik durumlar katkı atomlarının katkısını yansıtacak şekilde renklendirilmiştir.	14
Şekil 9	Muhtelif kalınlıklardaki nanotellerde, lineer katsayı α'nın Bi konsantrasyonu ile değişimi.	14
Şekil 10	*x* yönünde bir dış elektrik alan uygulandığında, *k*'da lineer spin-yörünge yarılmasının artışını gösteren bant yapısı grafiği	16
Şekil 11	Lineer katsayı α'nın *x* ve *y* yönlerinde uygulanan harici elektrik alanlarla değişimi	16
Şekil 12	*x* ve *y* yönlerinde uygulanan harici elektrik alanlarında elektronik bant yapısı grafikleri alt panellerde verilmiştir; elektronik durumlar Bi atomunun katkısına göre renklendirilmiştir. Üst panellerde CBM durum yük yoğunluğunun	17

	eşyüzeyleri çizilmiştir.	
Şekil 13	CBM durumunun manyetizasyon vektörünün uygulanan dış elektrik alanların altında gösterdiği değişim	17
Şekil 14	(a) Bir bizmut rezervuarı olarak kullanılan ekatom konfigürasyonun optimize yapısı. (b) Formasyon (oluşum) enerjisinin Bi kimyasal potansiyeline göre grafiği. (c, e, g) MD simülasyonlarında atomların konumlarındaki değişimleri gösteren grafikler; sadece Bi atomları ve bunların birinci ve ikinci komşuları olan 5 tane O ve 10 tane Zn atomu gösterilmektedir. (d, f, h) MD simülasyonlarında sistem sıcaklığının termostat sıcaklığı etrafındaki dalgalanmasını gösteren grafikler.	18
Şekil 15	Ekatom (Bi) eklenen ZnO nanotelleri için gerçekleştirilen geometri optimizasyonlarının başlangıcında kullanılan ilk konfigürasyonlar sol panellerde; sonunda elde edilen optimize yapılar ise sağ panellerde gösterilmektedir.	20
Şekil 16	$[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) sisteminin manyetik moment vektörü **M**. Gösterilen koordinat sisteminde nanotel ekseni *z* yönündedir. Bi atomundan geçen gri düzlem nanotel eksenine dikdir. **M** vektörünün bu düzlemle yaptığı açı θ ile işaretlenmiştir.	21
Şekil 17	(a) $[(ZnO)_{24}]_5$ (b) $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) nanotellerinin elektronik bant yapıları	22
Tablo 1	Uygulanan harici elektrik alanların altında, manyetik moment vektörünün aldığı değerler	23
Şekil 18	Uygulanan harici elektrik alanların altında, manyetik moment vektörünün dönmesi	23
Şekil 19	Bi-katkılı ZnO nanotelinde olası katkılama yerleri	24
Tablo 2	Bi-katkılı ZnO nanotelinde katkılama konfigürasyonlarının listesi	24
Şekil 20	O-fakir (sol paneller) ve O-zengin (sağ paneller) koşullarda, Bi atomunun nanotelin katı-benzeri (üst paneller) ve yüzey (alt paneller) bölgelerinde yerleşmesi ile oluşan katkı konfigürasyonlarının formasyon enerjilerinin Fermi seviyesine göre çizildiği grafikler	25
Şekil 21	Kusur yük-geçiş seviyeleri	26

Şekil 22	Süperhücre enerji farklarının süperhücre kenar uzunluğu ile değişimi	27
Şekil 23	Tetragonal süperhücreler için, enerji farklarının süperhücre boyutları ile değişimi	28
Şekil 24	Kübik ve tetragonal süperhücrelerden elde edilen enerji farklarının karşılaştırılması	28
Şekil 25	Donör ve akseptör seviyelerinin bant kıyıları ile enerji farkının nanotel çapına göre çizildiği grafik	29

ÖZET

Bu projede, çeşitli modelleme ve simülasyon yöntemleri kullanılarak, Bi-katkılı ve Bi adsorbe eden ZnO nanotellerinin spintronik, manyetik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonları, elektronik yapı hesaplamaları, kusur hesaplamaları ve sonlu-sıcaklık *ab initio* moleküler dinamik simülasyonlarından çeşitli öngörüler çıkarılmıştır.

ZnO nanotellerinin Bi ile yüzey katkılanmasının alt iletim bandı durumlarında *k*'da lineer olan bir spin-yörünge yarılmasına yol açtığı bulunmuştur. Bu bulgu Bi-katkılı ZnO nanotellerinde iletim elektronlarının spin-polarizasyonunun harici elektrik alanlar uygulanarak kontrol edilebileceğini göstermektedir. Böylece, Bi-katkılı ZnO nanoteller spintronik uygulamalar için aday malzeme olarak önerilmektedir. Spin-yörünge yarılma derecesinin katkı konsantrasyonunun ayarlanmasıyla ayarlanabileceği ve dış elektrik alan uygulanarak artırılabileceği de bulunmuştur. Yukarıda belirtilen spintronik özellikleri sergileyen kararlı katkılama konfigürasyonlarının makul termodinamik koşullar altında realize edilebileceği gösterilmiştir.

Bizmut atomunun çinko oksit nanotelinin yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyon enerjileri ve manyetik momentler, kolineer-olmayan yoğunluk-fonksiyonel hesaplamaları ile, elde edilmiştir. En düşük enerjili ekatom konfigürasyonu böylece belirlenmiştir. Bu konfigürasyonun bir eğik manyetik momente sahip olduğu bulunmuştur. Bu, manyetik moment vektörünün yönünün harici bir manyetik alan uygulanarak kontrol edilebileceği anlamına gelmektedir. Bant yapısı hesaplamaları bu öz manyetik momentin varlığının alt iletim bandı durumlarında değiş-tokuş yarılmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular bizmut adsorpsiyonunun çinko oksit nanotellerinin manyetik işlevselleşmesine neden olduğunu göstermektedir.

Bi-katkılı ZnO nanotellerinin elektriksel özellikleri, katkı atomunun konumu ve yük durumu açısından, yoğunluk-fonksiyonel süperhücre hesaplamaları ile, bölgeye özgü bir tarzda, karakterize edilmiştir. Katkı atomlarının çoğunlukla nanotel yüzeyindeki Zn atomlarının yerlerine yerleştiği ve bu nedenle ZnO'daki Bi'nin elektrik iletimine donör olarak katkı yaptığı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Çinko oksit nanoteller, Bizmut, Spin-yörünge yarılması, Eğik manyetik moment, Katkılama, Adsorpsiyon, Yoğunluk-fonksiyonel hesaplamaları

ABSTRACT

In this project, the spintronic, magnetic and electrical properties of Bi-doped and Bi-adsorbing ZnO nanowires have been investigated, using a variety of computational modeling and simulation methods. Several predictions have been inferred from geometry optimization, electronic structure calculations, defect calculations, and finite-temperature *ab initio* molecular dynamics simulations performed within the framework of the density functional theory.

It has been found that surface doping of ZnO nanowires with Bi leads to a linear-in-*k* spin-orbit splitting of the lower conduction-band states.This finding implies that spin-polarization of the conduction electrons in Bi-doped ZnO nanowires could be controlled with applied external electric fields. Thus, Bi-doped ZnO nanowires are proposed as candidate materials for spintronic applications. It has also been found that the degree of spin-orbit splitting could be tuned by adjusting the dopant concentration, and enhanced by appying external electrical fields. It has been demonstrated that stable doping configurations exhibiting the foregoing spintronic properties could be realized under reasonable thermodynamic conditions.

The adsorption of bismuth atom on the surface of zinc oxide nanowires has been investigated, and the adsorption energies and magnetic moments have been obtained via noncollinear density-functional calculations. The lowest-energy adatom configuration has thus been determined. It is found that this configuration possess a canted magnetic moment. This means that the orientation of the magnetic moment vector can be controlled by applying an external magnetic field. Band structure calculations reveal that the existence of this intrinsic magnetic moment causes an exchange splitting of the lower conduction band states. These findings show that the adsorption of bismuth leads to magnetic functionalization of zinc oxide nanowires.

The electrical properties of Bi-doped ZnO nanowires has been characterized via density-functional supercell calculations that were performed in a site-specific manner as regards the location and charge state of the dopant. It is found that the dopant atoms are mostly substituted into the Zn sites on the nanowire surface, and therefore Bi in ZnO contributes to the electrical conduction as a donor.

Keywords: Zinc oxide nanowires, Bismuth, Spin-orbit splitting, Canted magnetic moment, Doping, Adsorption, Density-functional calculations

1. GİRİŞ

Tek-boyutlu çinko oksit (ZnO) nanoyapılar, çeşitli elementlerle katkılanabilmeleri ve bu sayede yeni işlevselliklerin ortaya çıkması nedeniyle, yoğun ilgi toplamaktadır. Bu, yalnızca bilimsel merak ile değil aynı zamanda potansiyel cihaz uygulamaları açısından caziptir (Hsu ve Chang, 2014; Schmidt-Mende ve MacManus-Driscoll, 2007; Xu ve Wang, 2011). Kontrollü şekilde katkılanan ZnO nanoteller, sensör, saydam elektronik ve optoelektronik gibi muhtelif teknolojik uygulamalarda kullanıma uygundur (Li vd., 2013; Spencer, 2012; Lupan vd., 2011; Lu vd., 2009; Yuan vd., 2008; Huang vd., 2007). Geçiş metalleri (Chang vd., 2003; Cui ve Gibson, 2005; Segura-Ruiz vd., 2011) veya nadir toprak elementleri (Iqbal vd. 2009; Ma 2012) içeren ZnO nanotellerin spintronik uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmektedir. Bu bağlamda, katkılı ZnO nanoteller multifonksiyonel bir malzeme grubu olarak karşımıza çıkmaktadır. Diğer taraftan, bizmut (Bi) katkılı ZnO sistemleri de, Literatür Özeti'nde değinileceği gibi, multifonksiyonel malzemeler olarak değerlendirilmelidir. Bu çerçevede, bu proje Bi eklenmesi ile ZnO nanotellerinin spintronik ve manyetik işlevsellik kazanıp/kazanmayacağının araştırılmasına yöneliktir. Bu bağlamda, Bi atomunun ZnO nanotelinde elektriksel davranışının belirlenmesi de önemlidir. O nedenle, bu projedede Bi içeren ZnO nanotellerinin spintronik, manyetik ve elektriksel özellikleri, paralel olarak, araştırılmıştır. Özellikle, ZnO nanotellerin Bi ile Zn ile yer-değiştirmeli katkılanması ve nanotel yüzeyine Bi adsorpsiyonu ele alınmıştır. Çünkü bunlardan birincisi spintronik işlevselleşmeyi, ikincisi ise manyetik işlevselleşmeyi sonuç vermektedir. Bu öngörüler, çeşitli modelleme ve simülasyon yöntemleri kullanılarak, zikredilen sistemlere ait muhtelif atomik konfigürasyonlar için yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonları, elektronik yapı hesaplamaları, kusur hesaplamaları ve sonlu-sıcaklık *ab initio* moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirilerek, elde edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Çinko oksit, bilindiği gibi, geçen yüzyılın ikinci yarısında en çok ilgi çeken (araştırılan) yarı-iletkenlerden birisi olmuştur. Bu yüzyılın başında ise bu ilgi (özellikle sensör ve optoelektronik uygulamaları açısından) ZnO nanoyapılarına kaymıştır (Klingshirn vd., 2005; Gomez ve Tigli, 2013). ZnO nanoçubuk ve nanotellerin en cazip tarafı büyük-skalada ucuz yöntemlerle üretilebiliyor olmalarıdır (*ör.* Vayssieres, 2003). ZnO-tabanlı nanoyapıların optoelektronik aygıtlarda temel bir yapıtaşı olarak kullanılması yönündeki motivasyon gün geçtikçe artmaktadır. Öte yandan çinko oksidin bir yarı-iletken olarak kullanımı halen sınırlı kalmaktadır. Çünkü çinko oksit kolaylıkla *n*-tipi katkılanabilmesine rağmen *p*-tipi katkılanması, ya çok düşük seviyelerde mümkün olmakta, ya da tümden başarısız olmaktadır (Özgür vd., 2005). Bu konu, üzerinde yoğun araştırmaların sürdüğü bir konudur (Fan vd., 2013). ZnO katısına nazaran ZnO nanotellerinin *p*-tipi katkılanmasının daha başarılı olduğu yönünde bulgular mevcuttur. Bi ile katkılanan ZnO ince filmler ve nanoteller de bu açıdan incelenmiştir: Nispeten eski tarihli çalışmaların bazılarında *n*-tipi iletkenlik ve diğer bazı çalışmalarda ise *p*-tipi iletkenlik rapor edilmiştir (*bk.* Xu vd., 2007). *n*-tipi iletkenlik gösteren örneklerde katkı (Bi) atomlarının Zn atomlarının yerine yerleşerek donör davranışı gösterdiği öne sürülmüştür (Xu vd., 2007). Diğer taraftan, *p*-tipi katkılamanın incelendiği yeni bir makalede, literatürde ilk defa, katkı (Bi) atomların O atomlarının yerine yerleştiği öne sürülmüştür (Lee vd. 2011). Bunlar incelenmeye değer hipotezler sunmaktadır. Bu nedenle, bizmutun çinko oksitteki elektiriksel davranışı, bu projede de, ele alınmıştır.

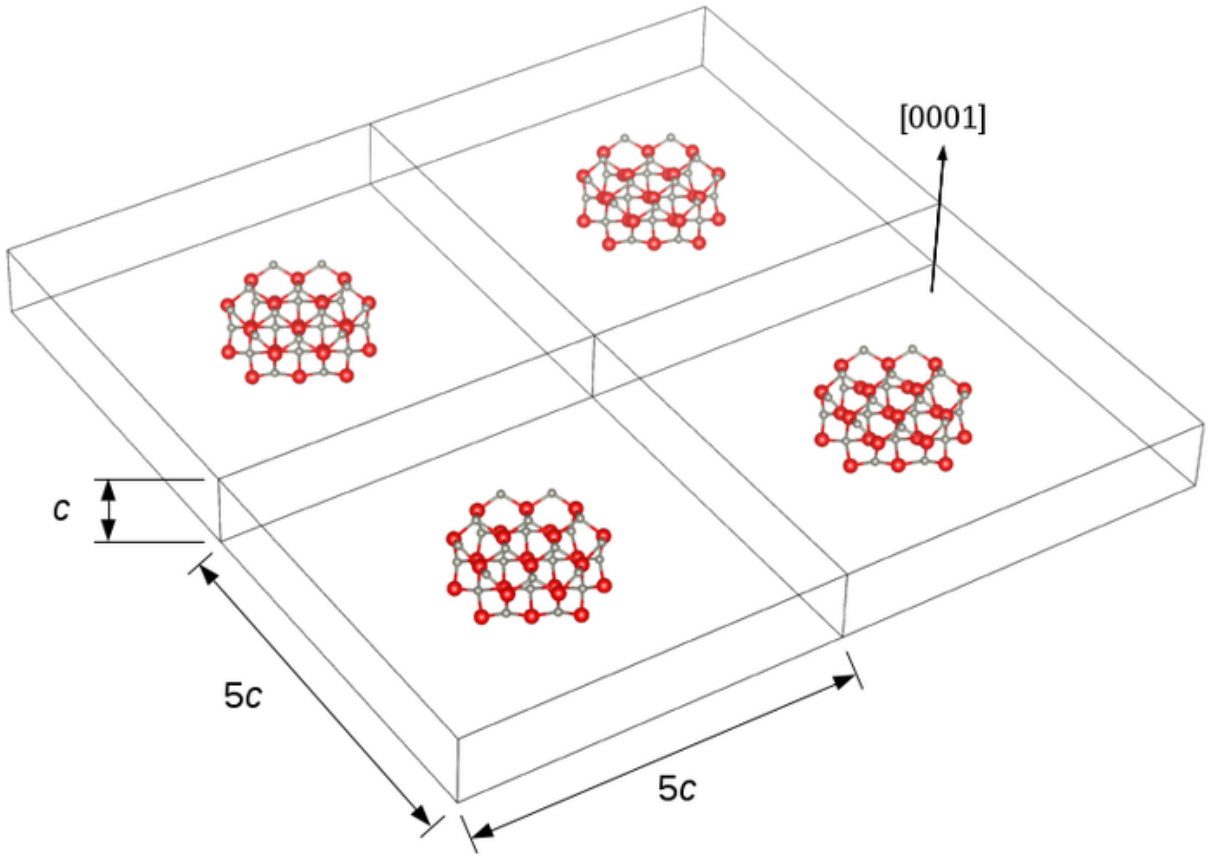
Bu projenin kapsamı açısından kayda değer bir nokta da şudur: Bizmutun ZnO katısı içerisinde çözünürlüğü düşüktür (Smith vd., 1989). Bu yüzden Bi atomları ZnO tane sınırlarında toplanarak buralarda akseptör-benzeri kusur komplekslerinin oluşmasına neden olmaktadırlar (Domingos vd., 2004). Tane sınırlarından uzak iç bölgelerde ise donör-benzeri içsel kusurlar mevcuttur; çünkü, iyi bilindiği gibi, katkısız ZnO *n*-tipi iletkenlik göstermektedir (Özgür vd., 2005). Esasen özdirencin nisbeten düşük olduğu iç bölgeleri çevreleyen yüksek dirençli *Bi-zengin* tane sınırlarının varlığı varistör etkisini doğurmaktadır (Smith vd., 1989; Kobayashi vd., 1998). Dolayısıyla, iyi bilinen varistör davranışının kökeninde ZnO:Bi sisteminde husule gelen bizmut ayrışması vardır. Bu fenomen (yani ZnO:Bi sistemlerinde kendiliğinden oluşan Bi ayrışması) bu projeye ilham veren noktalardan birisidir.

Hem ZnO hem de Bi_2O_3 gibi bizmut oksitler sensör, saydam elektronik, optoelektronik uygulamaları açısından ilgi gören multi-fonksiyonel malzemelerdir. Metal oksit varistörlerde yaygın olarak bizmut ve/veya bizmut oksit fazları içeren çinko oksit seramikler kullanılmaktadır (Smith vd., 1989; Kobayashi vd., 1998). Yakınlarda, Bi ile katkılamanın ZnO nanokristallerinin termoelektrik performansını iyileştirdiği bulunmuştur (Jood vd., 2014). Nanokristalize ZnO:Bi filmlerinin güneş

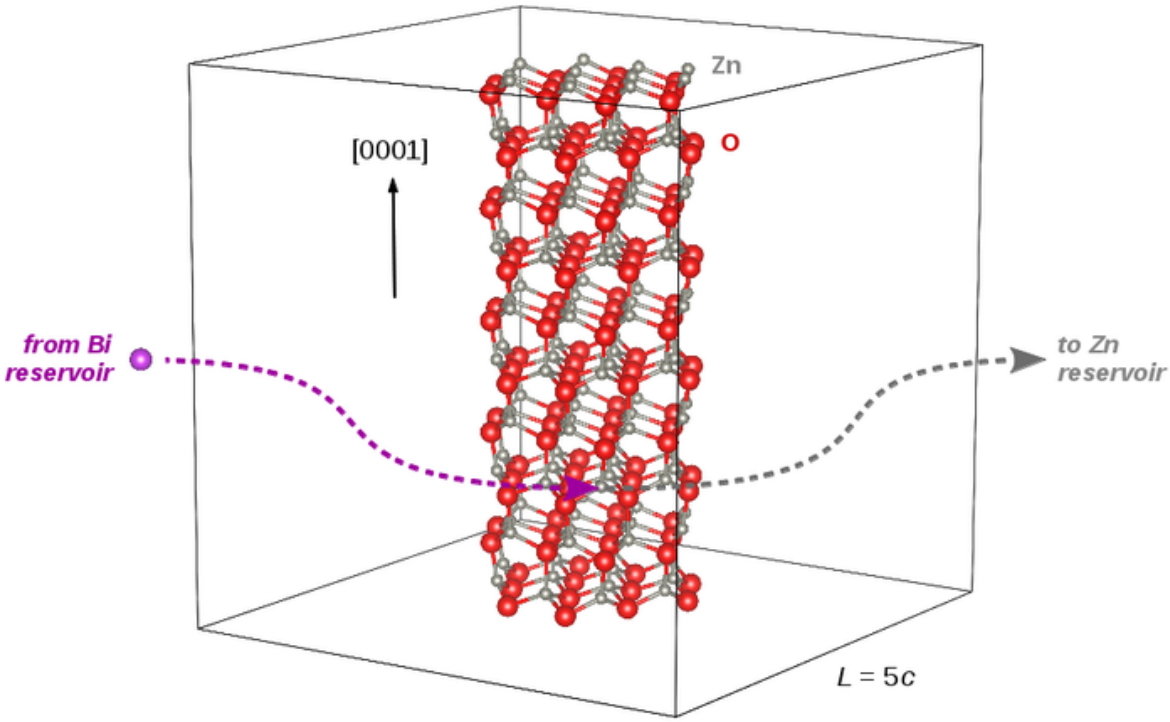
pillerinde antirefle kaplama olarak kullanımının, ışık tuzaklanması açısından, yararlı olduğu da yakınlarda anlaşılmıştır (Fangsuwannarak vd., 2013). ZnO:Bi ince filmlerinin saydam elektronik, optoelektronik uygulamalarında kullanımı avantajlı olabilmektedir (Chouikh vd., 2011). Dolayısıyla, mevcut ve potansiyel uygulamalar dikkate alındığında bizmut katkılı çinko oksit (ZnO:Bi) de multi-fonksiyonel bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Ne var ki Bi-katkılı ZnO nanotellerinin yeterince (elektriksel) veya hiç değinilmeyen (manyetik ve spintronik) özellikleri ilgili, bir bilgi eksikliği olduğu göz ardı edilmemelidir. Bu projenin çıktıları, bu bilgi eksikliğini, mümkün olduğu ölçüde, gideren yayınlardır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Saf ve Bi eklenen ZnO nanoteller, süperhücre yaklaşımı içerisinde, uygun boyutlarda periyodik süperhücreler tasarlanarak, modellenmiştir. Saf nanoteller *N* tane Zn-O çifti içeren, ardışık *n* tane birim hücrenin birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Şekil 1'de gösterildiği gibi, bu birim hücreler ZnO (würtzit) katı kristalinden, nanotel ekseni ile würtzitin [0001] yönü paralel olacak şekilde, kesilmişlerdir. Dolayısıyla nanotel altıgen bir kesit alanına sahiptir. Bi adsorbe eden ZnO nanoteller için konfigürasyonlar, süperhücrelere $[(ZnO)_N]_n$ nanoteli ile beraber Bi ekatomu yerleştirilerek elde edilmiştir. Bunlar $[(ZnO)_N]_n$+Bi ifadesiyle gösterilecektir. $[(ZnO)_N]_n$:Bi_{Zn} ifadesiyle gösterilecek olan bizmutun bir Zn yerine yerleştiği katkılı nanotellere ait konfigürasyonların hazırlanışı Şekil 2'de gösterilmiştir. Burada süperhücre uzunluğu $L=nc$ ile, tel ekseni boyunca periyodiklik mesafesi *c* ile belirtilmektedir. Bi atomu bir O atomunun yerine yerleşiyorsa, gösterim $[(ZnO)_N]_n$:Bi_O şeklinde olacaktır. Ayrıca $[(ZnO)_N]_n$+Bi:Bi_{Zn} ibaresiyle etiketlenen iki Bi atomu içeren konfigürasyonlar düşünülmüştür ki bunların süperhücrelerinde hem Bi ekatomu hem de Zn yerine yerleşen Bi katkı atomu yer almaktadır.



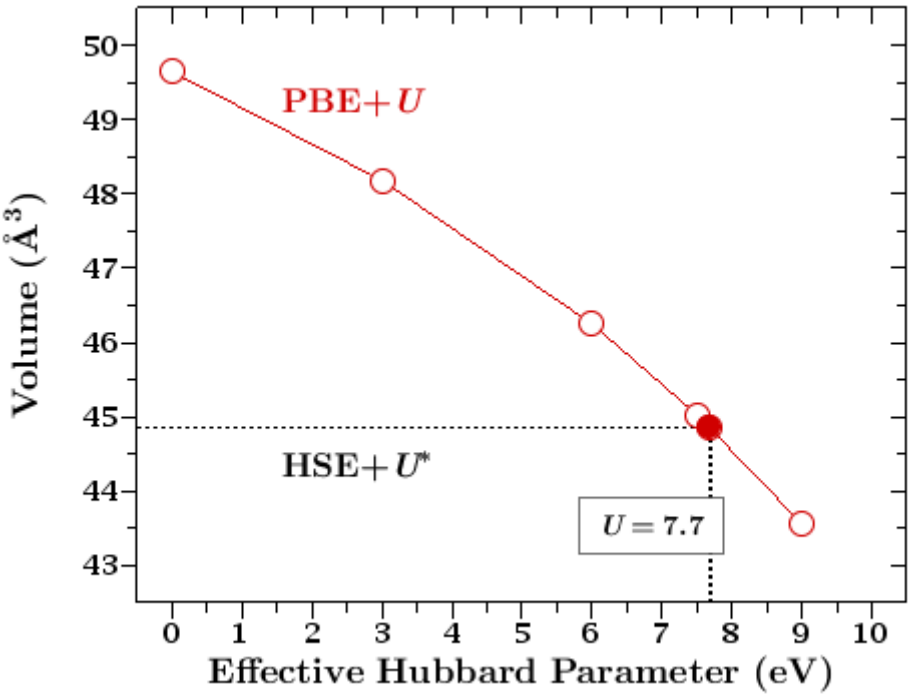
Şekil 1. Süperhücre yaklaşımı içerisinde nanotel birim hücresi



Şekil 2. Zn yerine Bi atomunun yerleştirilmesi ile Bi-katkılı ZnO nanotelinin oluşturulması

Zikredilen sistemler için, geometri optimizasyonları ve sonlu-sıcaklık *ab initio* moleküler dinamik (MD) simülasyonları, elektronik yapı ve kusur hesaplamaları, gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar, Vienna *ab initio* simülasyon paketi (VASP) (Kresse ve Furthmüller, 1996) ile DFT+*U* yaklaşıklığı (Dudarev vd., 1998) altında Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş-ilgileşim fonksiyoneli (Perdew vd., 1996) kullanılarak yapılmıştır. Hubbard *U* sadece çinkonun 3*d* durumu için, *U*=7.7 eV alarak (Kılıç vd., 2016), uygulanmıştır. Elektronik yapı hesaplamalarında, ağır bir eleman olan bizmutun varlığından dolayı, spin-yörünge etkileşimi (SOC) ihmal edilmemiş; VASP kolineer-olmayan modda (Hobbs vd., 2000; Marsman ve Hafner, 2002; Blonski vd., 2011) çalıştırılmıştır. Hesaplamalarda izdüşümsel ilaveli-dalga (PAW) yöntemi (Blöchl, 1994; Kresse ve Joubert, 1999) kullanılmış; oksijen için 2s ve 2p, çinko için 3d ve 4s, ve bizmut için 6s ve 6p durumları, değerlik durumları olarak değerlendirilmiştir. Elektronik durumlar, düzlem dalga baz setleri kullanılarak temsil edilmiştir; kinetik enerjinin kesim değeri 400 eV alınmıştır. Ele alınan her atomik konfigürasyon için, toplam enerji *E*'yi minimize edecek şekilde iyonik gevşemeler yapılarak, geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. İyonik gevşemeler, atomların üzerindeki artık kuvvetlerin maksimum değeri 10^{-2} eV/Å den küçük olana kadar sürdürülmüştür. Moleküler dinamik simülasyonları 600 K sıcaklığında, Nosé-Hoover termostatı ile yapılmıştır. Zaman adımı 1 fs alınarak, hareket denklemlerinin entegrasyonu Verlet algoritması ile gerçekleştirilmiştir.

Hesaplamalarda standart genelleştirilmiş gradyan yaklaşıklığı yerine PBE+*U* yaklaşımının tercih edilmiştir. Çünkü Hubbard *U* teriminin eklenmesi *d* durumu bağlanma enerjilerini düzelterek, ZnO'nun üst değerlik bantlarındaki aşırı *p*-*d* hibridizasyonunu azaltmakta; daha iyi bir betimleme sağlamaktadır. Efektif Hubbard parametresinin nümerik değeri, Şekil 3'de gösterildiği gibi, belirlenmiştir. Burada, ZnO katısı için PBE+*U* ve HSE+*U** hesaplamalarının aynı birim hücre hacmini vermesi kriter alınmıştır. Bilindiği gibi, PBE+*U* yaklaşıklığı literatürde "bant-aralığı problemi" olarak anılan problemden azade değildir. HSE+*U** yaklaşımı ise bant aralığının hesapsal değeri ile deneysel değeri aynı olacak şekilde geliştirilmiştir (Aras ve Kılıç, 2014). HSE+*U** yaklaşıklığına nazaran, PBE+*U* yaklaşıklığının avantajı daha az bilgisayar kaynağı ve zamanı gerektirmesidir. Bu nedenle, bu projede hesaplamalar PBE+*U* yaklaşıklığı altında gerçekleştirilmiş olup, HSE+*U** yaklaşımı teyit-amaçlı kullanılmıştır.



Şekil 3. Efektif Hubbard parametresinin değerinin belirlenmesi

Katkılı nanoteller için kusur oluşum (formasyon) enerjileri; ekatom içeren konfigürasyonlar için tutunma (adsorpsiyon) enerjileri hesap edilmiştir. Kusur hesaplamalarında, Zn-fakir (O-zengin) ve Zn-zengin (O-fakir) gibi muhtelif termodinamik koşullar düşünülerek, oluşum enerjisi Fermi seviyesinin ve atomik kimyasal potansiyellerin fonksiyonu olarak elde edilmektedir. Bu metodolojide şöyle bir basit termodinamik model kullanılmaktadır: Ele alınan sistem, sistemi oluşturan atomların (Zn, Bi, O) reservuarları ve bir de Fermi denizi ile kontakta olduğu ve denge şartlarını sağladığı var sayılmaktadır. Muhtemel her katkı ve/veya kusurun oluşum enerjisi hem

atomik kimyasal potansiyellerin (*ör.* μ_{Zn}, μ_O ve μ_{Bi}) hem de elektron kimyasal potansiyelinin (μ_e) fonksiyonu olarak elde edilmektedir. Atomik kimyasal potansiyellerin belirli değer aralıkları için oluşum enerjileri karşılaştırılarak hangi katkı veya kusur konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlenebilmektedir. Bir konfigürasyonda oluşum enerjisi negatif ise bu o konfigürasyonun kararlı olduğu, yani μ_{Zn}, μ_O, ve μ_{Bi} ve (ilgili konfigürasyon nötr değilse) μ_e değerleriyle betimlenen şartlarda kendiliğinden oluşacağı, anlamına gelmektedir. Bu şekilde hangi koşullarda katkılama konfigürasyonlarının, hangi koşullarda ekatom konfigürasyonlarının kararlı olacağı anlaşılmaktadır. Katkılı nanotellerin yüklü konfigürasyonları için önce oluşum enerjileri, sonra bunlardan yük-geçiş seviyeleri, hesap edilmek suretiyle katkı atomunun donör veya akseptör davranışı gösterip göstermediği açığa çıkarılmaktadır. Bu sayede, sistemin elektriksel karakterizasyonu hesaplamalı bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Bi-katkılı ZnO nanotellerin spintronik özellikleri

$[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} ve $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi:Bi_{Zn} nanotellerinin, sıra ile, Şekil 4(a) ve 4(b)'de gösterilen optimize konfigürasyonları için gerçekleştirilen elektronik yapı hesaplamalarından elde edilen alt iletim bantları, sıra ile, Şekil 4(c) ve 4(d)'de verilmiştir. Kırmızı ve mavi semboller ve eğriler momentum ekseninde spin-ayrışmış bantları göstermektedir. İletim bantı minimumu (CBM) işaretlenmiştir. Aynı hesaplar, spin-yörünge etkileşmesi ihmal edilerek tekrarlandığında, bu iki bantın yerine ikili eş-enerjili bir bant çıkmaktadır. Yani bu spin yarılmasının, spin-yörünge etkileşmesinden kaynaklandığı kesindir. Bizmut olmadığı zaman da, saf $[(ZnO)_{24}]_5$ nanotelinin bantlarında böyle bir yarılma husule gelmemektedir. Ağır bir eleman olan bizmutun varlığı hem spin-yörünge kuplajını artırarak hem de sistemin simetrisini düşürerek ZnO nanotelinin en alt iletim bantındaki spin eş-enerjiliğinin ortadan kalkmasını yol açmaktadır.

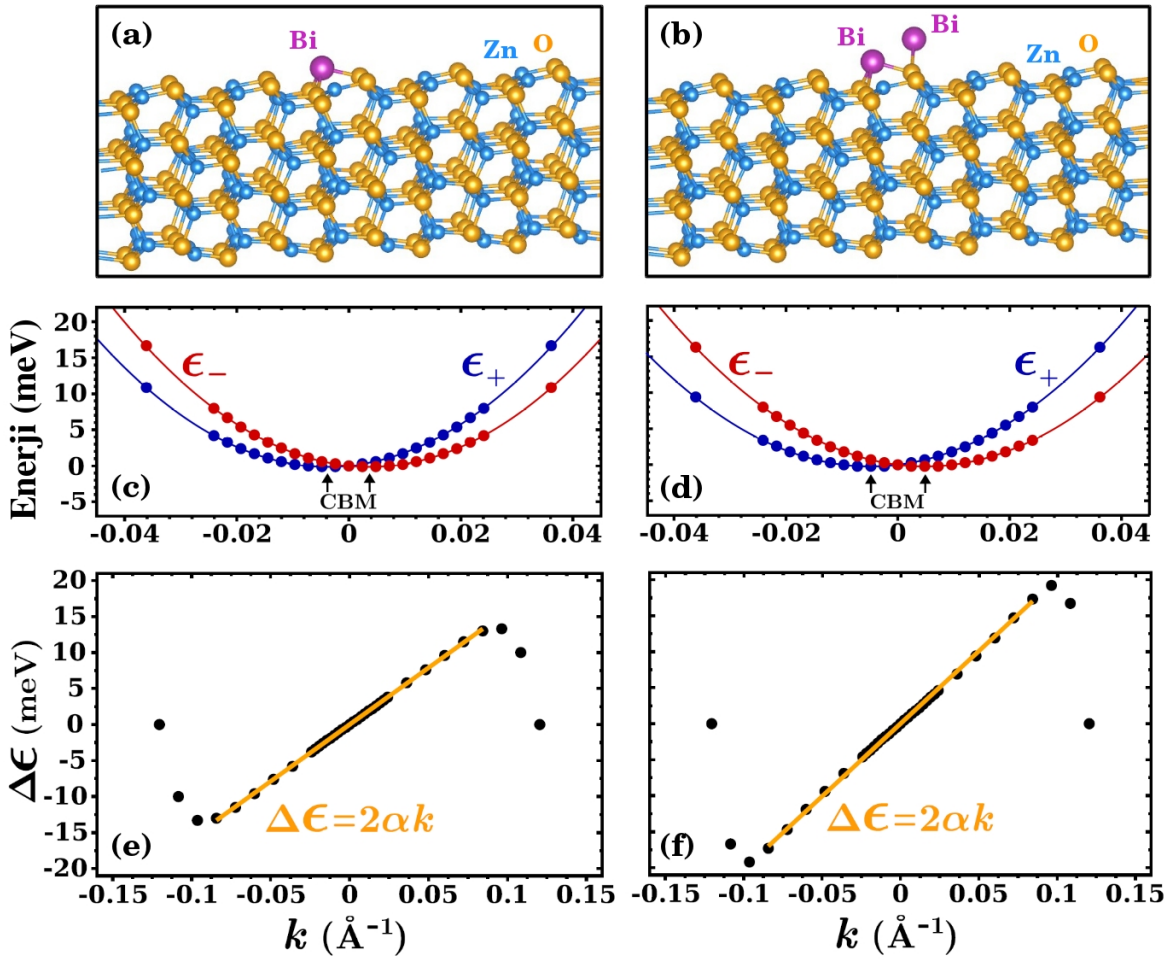
Şekil 4(a) ve 4(b)'de mavi ve kırmızı semboller, yoğunluk-fonksiyonel hesaplamalarından elde edilen noktaları işaretlemektedir. Bunlardan geçen (kırmızı ve mavi) uyarlama eğrilerinin matematiksel formu

$$\epsilon_{\pm}(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*}k^2 \pm \alpha k$$

Bychkov-Rashba dispersiyon (Bychkov ve Rashba, 1984) ifadesine uymaktadır. Bu bağlamda, zikredilen bantlarda husule gelen momentum eksenindeki ayrışma, Rashba-benzeri (*k*'da lineer) bir spin yarılması olarak değerlendirilmektedir. Bu bantlardaki spin-yörünge yarılmasının *k*'da lineer olduğu spin yarılma enerjisi $\Delta\epsilon = \epsilon_+ - \epsilon_-$ Şekil 4(e) ve 4(f)'de çizilerek teyit edilmiştir.

k'da lineer bir spin yarılmasının, yarıiletken elektronlarının elektrik-alan- ve akım-tetikli spin polarizasyonunu sağladığı (Hoffmann ve Bader, 2015; Silsbee, 2004) bilinmektedir. Bu bakımdan, Bi ile katkılama sayesinde ZnO nanoteline spintronik işlevsellik kazandırılmış olmaktadır.

Lineer katsayı α'nın aldığı nümerik değerler, $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} ve $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi:Bi_{Zn} sistemleri için, sıra ile, 0.08 ve 0.095 eV Å'dir. Bu değerler, ilk bakışta küçük görünmektedir. Ancak III-V heteroyapılarının Rashba parametreleri de bu mertebede değerler almaktadır. III-V heteroyapıları spintronik uygulamalarda kullanım bulduğuna (Nitta vd., 1997) göre, Bi-katkılı ZnO nanotellerin de spintronik cihazlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4. Sıra ile, $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} ve $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi:Bi_{Zn} nanotellerinin (a ve b) optimize edilmiş yapıları, (c ve d) alt iletim bantları, ve (e ve f) spin-yarılma enerjileri.

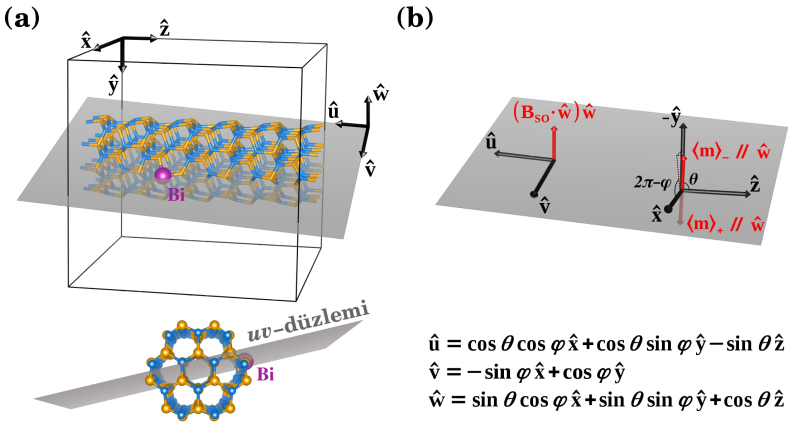
ZnO nanotellerinin Bi ile katkılanması ile spintronik işlevsel kazanmasınının kökeni bir proje çıktısında (Aras vd., 2017) detaylıca irdelenmiştir. Kısaca özetlemek gerekirse, üç faktör öne çıkmaktadır:

(i) Şekil 5(b)'de gösterildiği gibi, manyetizasyon yoğunluğunun $\epsilon_{\pm}(k)$ bantlarındaki CBM durumları ile alınan beklenen değerleri $\langle \boldsymbol{m} \rangle_{\pm}$ sıfır değildir. Bi eklenmesi ile CBM durumları manyetize olmaktadır.

(ii) ZnO nanotelinin evirme simetrisine sahip olmayışından dolayı bir homojen-olmayan bir potansiyel gradyanına sahiptir. Bu Şekil 6(a) ile 6(b)'nin ve 6(c) ile 6(d)'nin karşılaştırılmasından anlaşılmaktadır. Potansiyel gradyanın *u* ve *v* bileşenleri efektif bir spin-yörünge alanını $\boldsymbol{B}_{so}$ doğurmaktadır. Bu efektif alanın *w* ekseninde izdüşümü sıfır olmadığı için, alt iletim bantında zikredilen spin-yörünge yarılması oluşmaktadır.

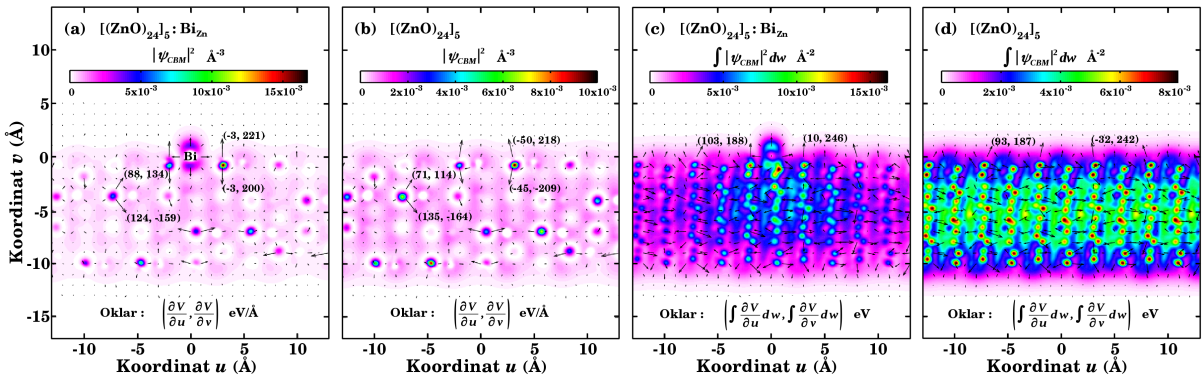
(iii) Bi katkısının eklenmesi ile nanotel würtzit simetrilerinin tümünü kaybetmektedir. Simetrideki bu azalma Şekil 7'de karakterize edilmiştir. Bu bağlamda, Bi-katkılı nanotelin hem saf

(katkısız) nanotel ile hem de Sb-katkılı nanotel ile karşılaştırılması yararlıdır. Şekil 7(a) ve 7(b)'de siyah eğriler simetrik olduğu halde kırmızı ve yeşil eğriler asimetriktir. Ele alınan sistemin würtzit nokta grubuna (C_{6v}) ait simetrileri sağlaması durumunda, efektif spin-yörünge alanının beklenen değeri sıfır çıkmaktadır. Bu nedenle, katkısız ZnO nanotelinin iletim bantında *k*'da lineer bir spin-yörünge yarılması oluşması mümkün değildir. Katkılı nanoteller C_{6v} nokta grubunun simetrilerini sağlamadığı için, bu sistemlerde oluşan asimetrinin derecesi ile oranlı olarak spin-yörünge yarılması oluşmaktadır. Bizmut yerine antimoni (Sb) ile katkılama yapıldığında potansiyel gradyanı aynı derece asimetrik [*bk.* Şekil 7(b)] iken CBM dalga fonksiyonu belirgin bir asimetri göstermektedir [*bk.* Şekil 7(a)]. Bu nedenle, *k*'da lineer spin-yörünge yarılması $[(ZnO)_{24}]_5$:Sb_{Zn} sisteminde, $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} sistemine göre, ihmal edilecek seviyede küçüktür. Bu bulgu, Periyodik Tablo'da ağır eleman bizmut ile aynı kolonda olan antimoninin daha hafif bir eleman olduğu gerçeği ile uyumludur.

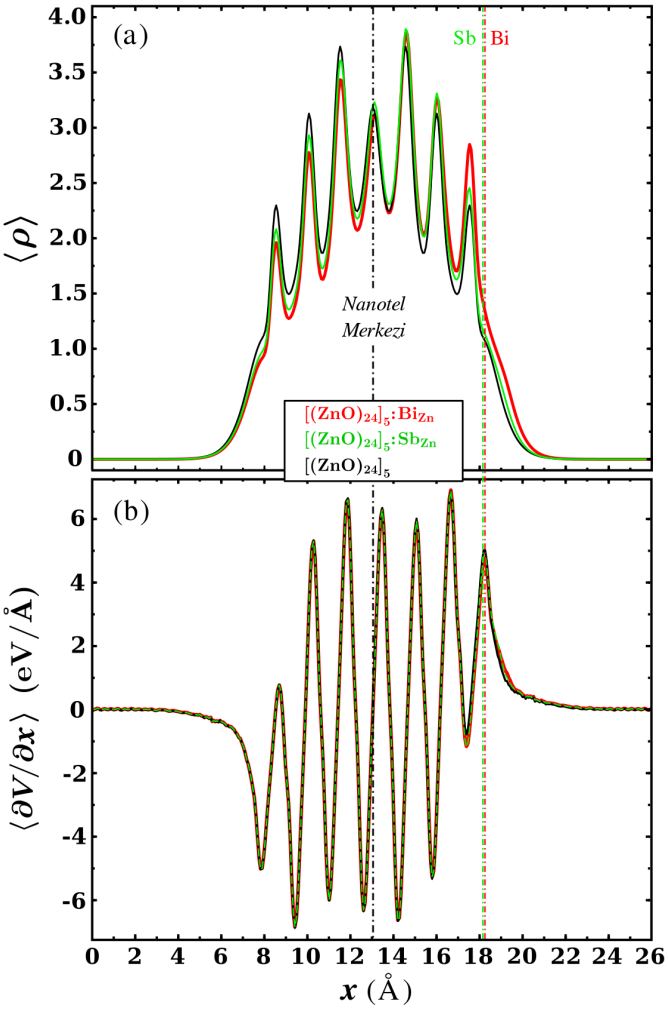


Şekil 5. (a) $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} nanotelinin süperhücre içerisinde yönlenimine göre *uvw* koordinat sistemi tanımlanmaktadır (b) *uvw* koordinat sisteminde manyetizasyon yoğunluğunun beklenen değeri *w* yönünde sıfır olmayan bir vektördür

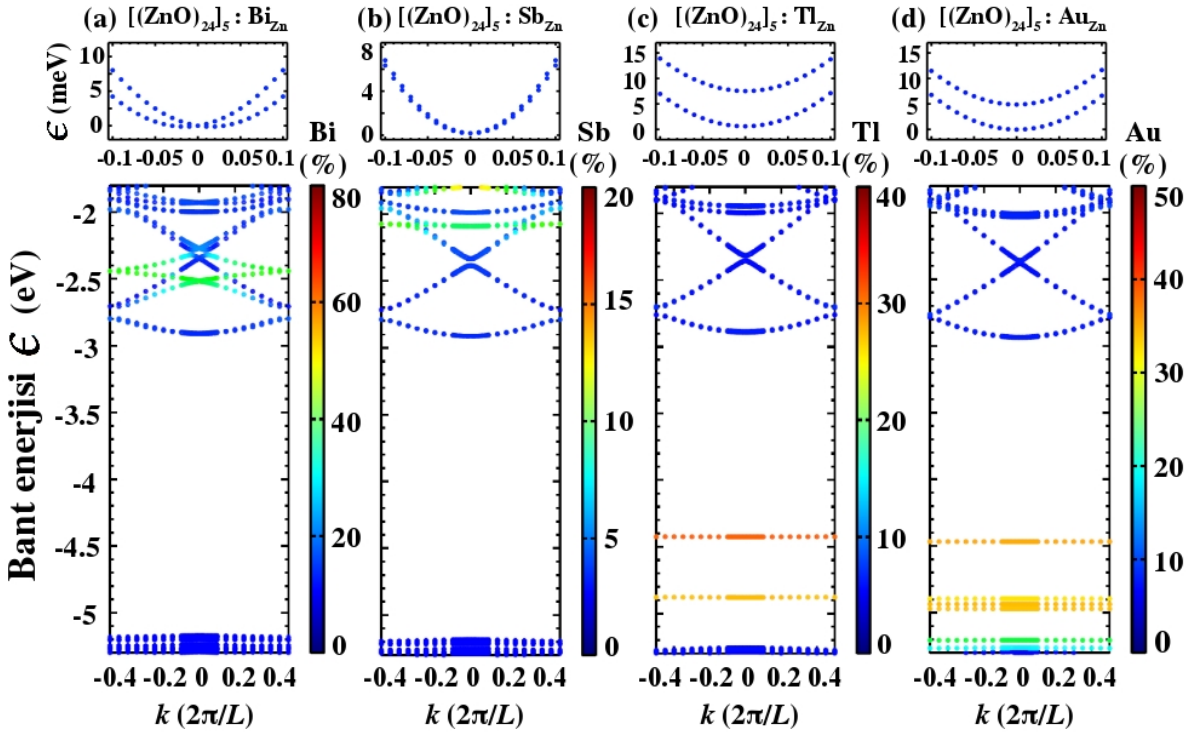
Bizmut yerine başka bir ağır eleman ile katkılama ile *k*'da lineer spin-yörünge yarılması oluşup/oluşmayacağını araştırmak maksadıyla Bi yerine Tl ve Au elemanları kullanılarak nanotel konfigürasyonları tasarlanmış; bunların geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve bant yapıları hesap edilmiştir. Ancak Şekil 8(c) ve 8(d)'nin üst panellerinde görüldüğü gibi, Tl ve Au ile katkılama yapıldığında spin ayrışması enerji ekseninde husule gelmektedir ki bu değiş-tokuş yarılmasına benzemektedir. Çünkü Tl ve Au elemanları ile katkılama durumunda bant aralığında düz bantlar ortaya çıkmakta ve bunların sayesinde bütün sistem net bir manyetik moment kazanmaktadır. Bu nedenle, spin-yörünge etkisi değiş-tokuş yarılması şeklinde tezahür etmektedir.Şekil 5. (a) $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} nanotelinin süperhücre içerisinde yönlenimine göre *uvw* koordinat sistemi tanımlanmaktadır (b) *uvw* koordinat sisteminde manyetizasyon yoğunluğunun beklenen değeri *w* yönünde sıfır olmayan bir vektördür.



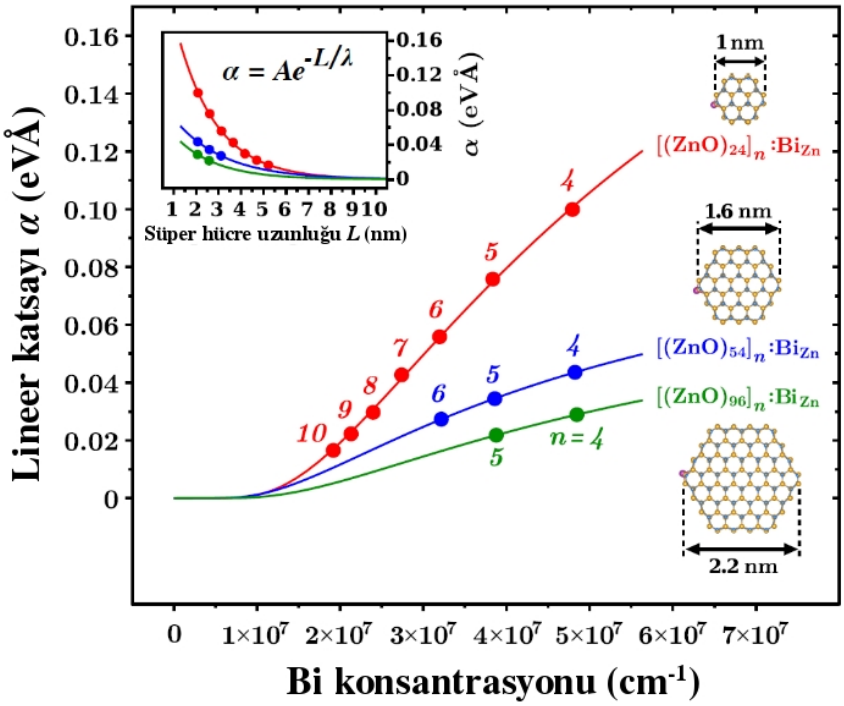
Şekil 6. (a) Katkılı $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} ve (b) saf $[(ZnO)_{24}]_5$ nanotelleri için, *uv* düzlemi üzerinde, potansiyel gradyanı siyah oklarla, CBM durum yük yoğunluğu renkli eşyükselti eğrileri ile verilmiştir. (c ve d) Zikredilen niceliklerin *w* ekseni üzerinden entegralleri.



Şekil 7. (a) Durum yük yoğunluğunun ve (b) potansiyel gradyanının *yz*-düzlemsel ortalamasının *x* konumuna göre grafiği. Siyah, kırmızı ve yeşil eğriler, sıra ile katkısız, Bi-katkılı ve Sb-katkılı nanotellere aittir.



Şekil 8. (a) $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn}, (b) $[(ZnO)_{24}]_5$:Sb_{Zn}, (c) $[(ZnO)_{24}]_5$:Tl_{Zn} ve (d) $[(ZnO)_{24}]_5$:Au_{Zn} nanotellerinin bant yapıları; üst panellerde enerji skalası sadece alt iletim bantları görünecek şekilde seçilmiştir. Elektronik durumlar katkı atomlarının katkısını yansıtacak şekilde renklendirilmiştir.



Şekil 9. Muhtelif kalınlıklardaki nanotellerde, lineer katsayı α'nın Bi konsantrasyonu ile değişimi.

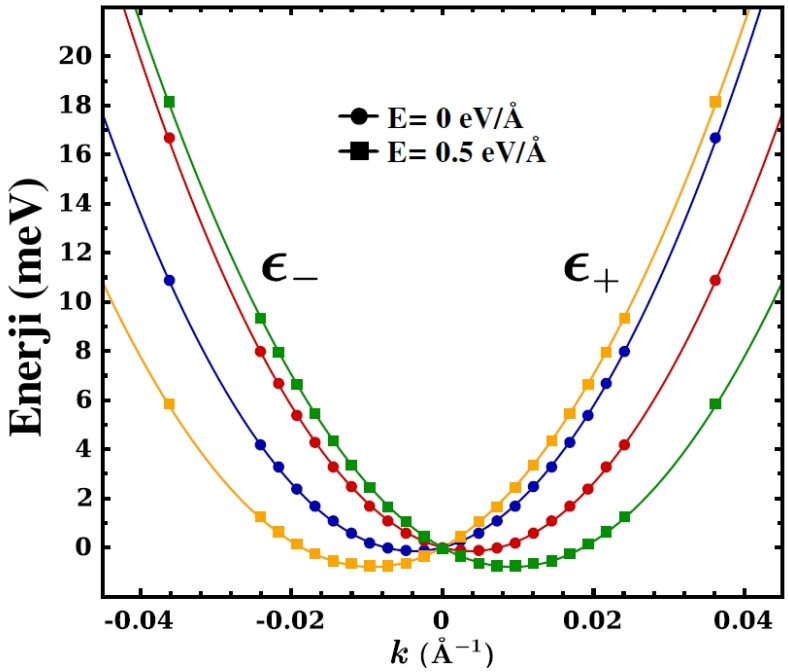
Bi-katkılı ZnO nanotellerinin, bu projede ilk defa açığa çıkarılan, spintronik özelliklerinin, Bi konsantrasyonu ayarlanarak kontrol edilip/edilemeyeceği araştırılmıştır. Bunun için, Şekil 9'da gösterildiği gibi, *N* ve *n* tamsayılarının farklı değerleri için, muhtelif kalınlıklarda $[(ZnO)_N]_n$:Bi_{Zn} nanotelleri hazırlanmıştır. Bunlardan her birisi için, bant yapısı hesaplamalarını takiben lineer katsayı α'nın nümerik değeri elde edilmiş ve Şekil 9'daki kırmızı (*N*=24), mavi (*N*=54) ve yeşil (*N*=96) eğriler çizilmiştir. Her bir durumda, Bi konsantrasyonu sıfıra giderken α'nın da sıfıra gittiği görülmektedir. Bu, Bi'nin yokluğunda spintronik özelliğin ortadan kalktığını onaylamaktadır. Ayrıca, küçük kesit-alanından (*N*=24) büyük kesit-alanına (*N*=96) giderken, α'nın küçüldüğü dikkati çekmektedir. Yani ZnO nanotelin kalınlığını dikkatli seçerek de lineer katsayının değerinin ayarlanabilmesi mümkündür. Şekil 9'da görülen değişim katkı konsantrasyonunun ayarlanmasıyla nanotelin spintronik işlevselliğinin kontrol edilebileceğine işaret etmektedir.

Harici etkenler ile lineer katsayı α'nın değerini büyütmenin mümkün olup/olmadığı araştırılmıştır. Bu maksatla, nanotel eksenine dik olan *x* ve *y* yönlerinde dış elektrik alanların uygulandığı hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Dış elektrik alan uygulandığında *k*'da lineer spin-yörünge yarılmasının, elektrik alanın yönüne bağlı olarak ve büyüklüğü ile orantılı bir şekilde, değiştiği bulunmuştur. Bu, Şekil 10'da örneklendirilmektedir. *x* yönünde bir elektrik alan uygulandığında, *k*'da lineer spin-yörünge yarılması artmış, daha belirgin bir hale gelmiştir. Bu, lineer katsayı α'nın, dış bir elektrik alan uygulanarak önemli derecede büyütülebileceğini kanıtlamaktadır. Lineer katsayının elektrik alan ile değişimi gösteren Şekil 11'deki kırmızı noktaların verdiği eğilim de bu yöndedir. Bununla beraber, dış elektrik alan *y* yönünde uygulandığında α'nın az değişim gösterdiği ve aslında biraz küçüldüğü göze çarpmaktadır. Müstakil (özgün) yayın değeri taşıdığı düşünülmekte olan bu bulguları anlamlandırmak üzere, Şekil 12'nin alt panellerinde, bant yapısına daha geniş bir enerji aralığında bakılmıştır. Ayrıca, CBM durum yoğunluğunun elektrik alan ile değişimi, Şekil 12'nin üst panellerinde gösterildiği gibi, incelenmiştir. İlaveten, CBM durumlarının manyetizasyon ($\langle \boldsymbol{m} \rangle_+$) vektörleri, Şekil 13'de çizilmiştir. Bunların hep beraber değerlendirilmesinden şu sonuçlara varılmaktadır:

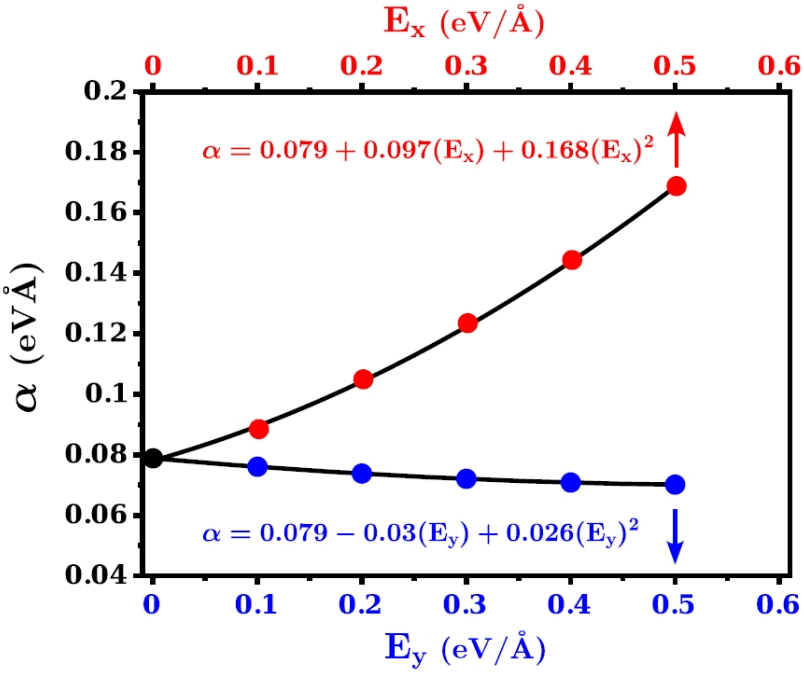
(i) *y* yönünde uygulanan elektrik alanın yaptığı etki durum manyetizasyon vektörünün yönünü değiştirmektir (Şekil 13). Bununla beraber, α'nın değeri nisbeten sabit kalmaktadır. Dolayısıyla, durum manyetizasyon vektörünün yönü *k*'da lineer spin-yörünge yarılmasının ortaya çıkışında önemli bir faktör değildir.

(ii) Elektrik alan *x* (*y*) yönünde uygulandığında, CBM dalga fonksiyonuna Bi atomunun katkısı artmakta (fazla değişmemekte); bu nedenle, *k*'da lineer spin-yörünge yarılması büyümekte (fazla değişmemekte) dir. CBM durum yük yoğunluğunun, Şekil 12'de verilen eşyüzeyleri de, Bi

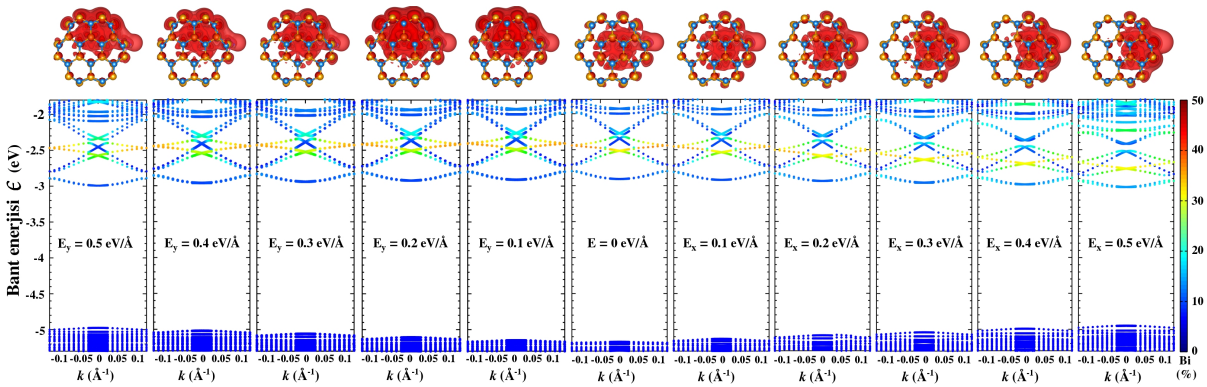
civarındaki yerelleşmenin sadece elektrik alan *x* yönünde uygulandığında arttığını göstermektedir. Yani α'daki büyüme bizmutun artan katkısından gelmektedir.



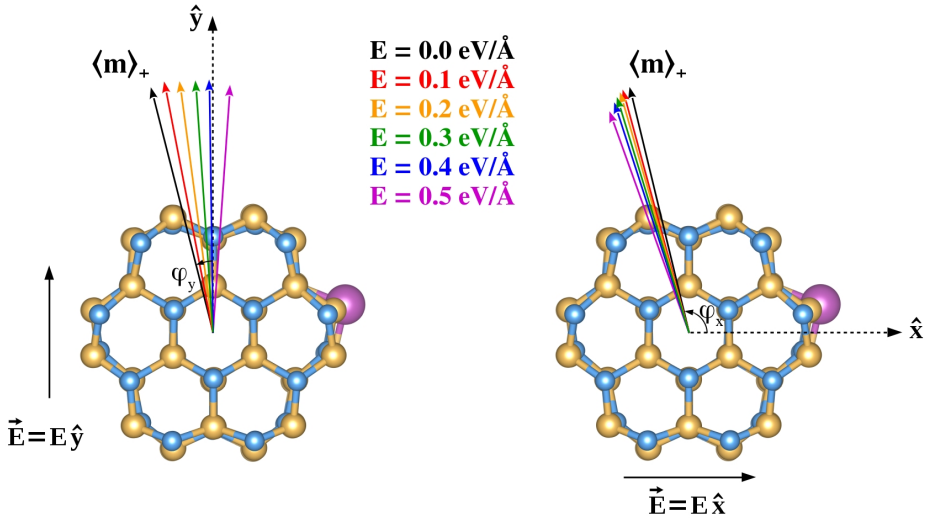
Şekil 10. *x* yönünde bir dış elektrik alan uygulandığında, *k*'da lineer spin-yörünge yarılmasının artışını gösteren bant yapısı grafiği



Şekil 11. Lineer katsayı α'nın *x* ve *y* yönlerinde uygulanan harici elektrik alanlarla değişimi



Şekil 12. *x* ve *y* yönlerinde uygulanan harici elektrik alanlarında elektronik bant yapısı grafikleri alt panellerde verilmiştir; elektronik durumlar Bi atomunun katkısına göre renklendirilmiştir. Üst panellerde CBM durum yük yoğunluğunun eşyüzeyleri çizilmiştir.



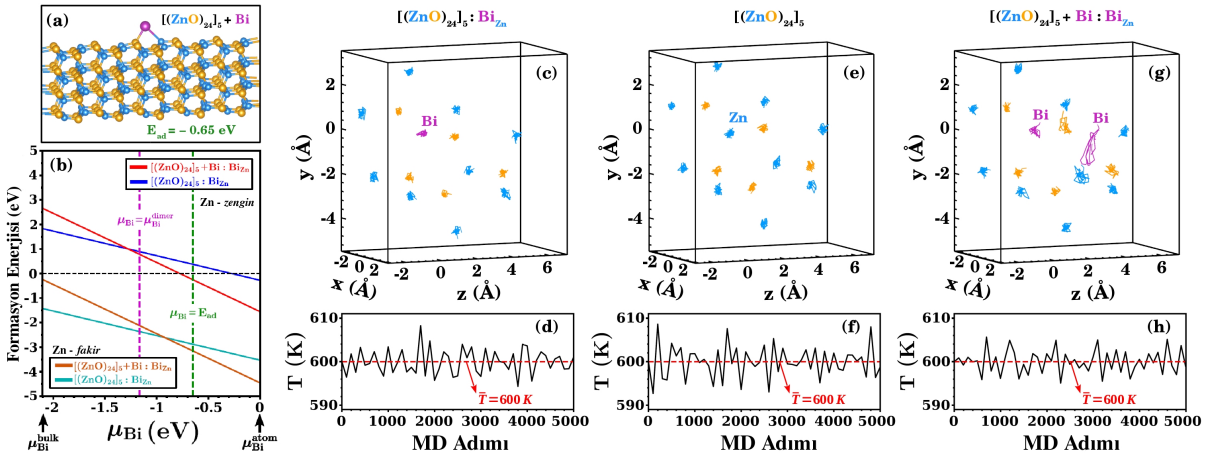
Şekil 13. CBM durumunun manyetizasyon vektörünün uygulanan dış elektrik alanların altında gösterdiği değişim

Son olarak, spintronik işlevsellik gösteren ZnO:Bi nanotel konfigürasyonları için kararlılık analizleri gerçekleştirilmiş ve şu sorulara yanıt aranmıştır:

(i) Saf bir ZnO nanotelinin uygun bir Bi reservuarı ile kontak kurması ve dengeye gelmesi sağlanırsa, Şekil 4(a) ve 4(b)'deki katkılama konfigürasyonları *realize* edilebilir mi?

(ii) Bunun cevabı pozitif çıkarsa, bu konfigürasyonlar dinamik olarak *kararlı* mıdır?

Birinci soruyu yanıtlamak için kusur hesaplamaları; ikinci sorunun cevabı için ise *ab initio* moleküler dinamik (MD) simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sıra ile, Şekil 14(b) ve 14(c-h)'de özetlenmiştir.



Şekil 14. (a) Bir bizmut rezervuarı olarak kullanılan ekatom konfigürasyonun optimize yapısı. (b) Formasyon (oluşum) enerjisinin Bi kimyasal potansiyeline göre grafiği. (c, e, g) MD simülasyonlarında atomların konumlarındaki değişimleri gösteren grafikler; sadece Bi atomları ve bunların birinci ve ikinci komşuları olan 5 tane O ve 10 tane Zn atomu gösterilmektedir. (d, f, h) MD simülasyonlarında sistem sıcaklığının termostat sıcaklığı etrafındaki dalgalanmasını gösteren grafikler.

Kusur hesaplamalarında formasyon(oluşum) enerjisi bizmut kimyasal potansiyeli μ_{Bi}'nin fonksiyonu olarak, Zn-zengin (O-fakir) ve Zn-fakir (O-zengin) koşullarda, elde edilmiştir. Nanotelin dört farklı bizmut rezervuarı ile dengede olması seçenekleri düşünülmüştür. Bunlar (i) monomer Bi gazı, (ii) Bi_2 dimer gazı, (iii) Şekil 14(a)'da gösterilen, nanotel yüzeyine adsorbe edilen Bi atomlarından oluşan bir rezervuar ve (iv) bizmut katısıdır. Bu rezervuarlar ile denge oluşumuna karşılık gelen μ_{Bi} değerleri Şekil 14(b)'de işaretlenmiştir. Şekil 14(b)'de $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} ve $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi:Bi_{Zn} konfigürasyonlarının her ikisinin de oluşum enerjilerinin, hem Zn-zengin hem de Zn-fakir şartlarda, μ_{Bi}'nin belirli değerleri için, *negatif* değerler alması kayda değerdir. Oluşum enerjisinin negatif olması, ilgili konfigürasyonun *kendiliğinden oluşacağı* anlamına gelmektedir. Buna göre, ZnO nanoteli kontrollü termodinamik şartlar altında uygun bir Bi rezervuarı ile dengeye getirilerek Şekil 4(a) ve 4(b)'deki katkılama konfigürasyonlarının *realize* edilmesi beklenmektedir.

Ab initio MD simülasyonları ile, zikredilen katkılama konfigürasyonları için kararlılık analizi yapılmıştır. Belirtmek gerekir ki burada amaç ilgili sistemlerin dinamik özelliklerinin tüm yönleriyle incelenmesi değil; rölatif olarak, Bi eklenmesinin kararlılığına zarar verip/vermediğinin tespit edilmesidir. Bu bakımdan, MD simülasyonları hem $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn} ve $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi:Bi_{Zn} nanotelleri hem de saf $[(ZnO)_{24}]_5$ nanoteli için, karşılaştırmalı olarak, gerçekleştirilmiştir. Bu simülasyonlarda termostat sıcaklığı oda sıcaklığından oldukça yüksek bir değere (600 K) ayarlanmıştır. Şekil 14(c), 14(e) ve 14(g)'de, sıra ile, $[(ZnO)_{24}]_5$:Bi_{Zn}, $[(ZnO)_{24}]_5$ ve $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi:Bi_{Zn} nanotellerinin belirli atomlarının yer değiştirmeleri gösterilmektedir. Bunlara mukabil, sıcaklığın değişimi Şekil 14(d), 14(f) ve 14(h)'de verilmiştir -ki sıcaklığın termostat sıcaklığının etrafında 20 K'lik bir aralıkta

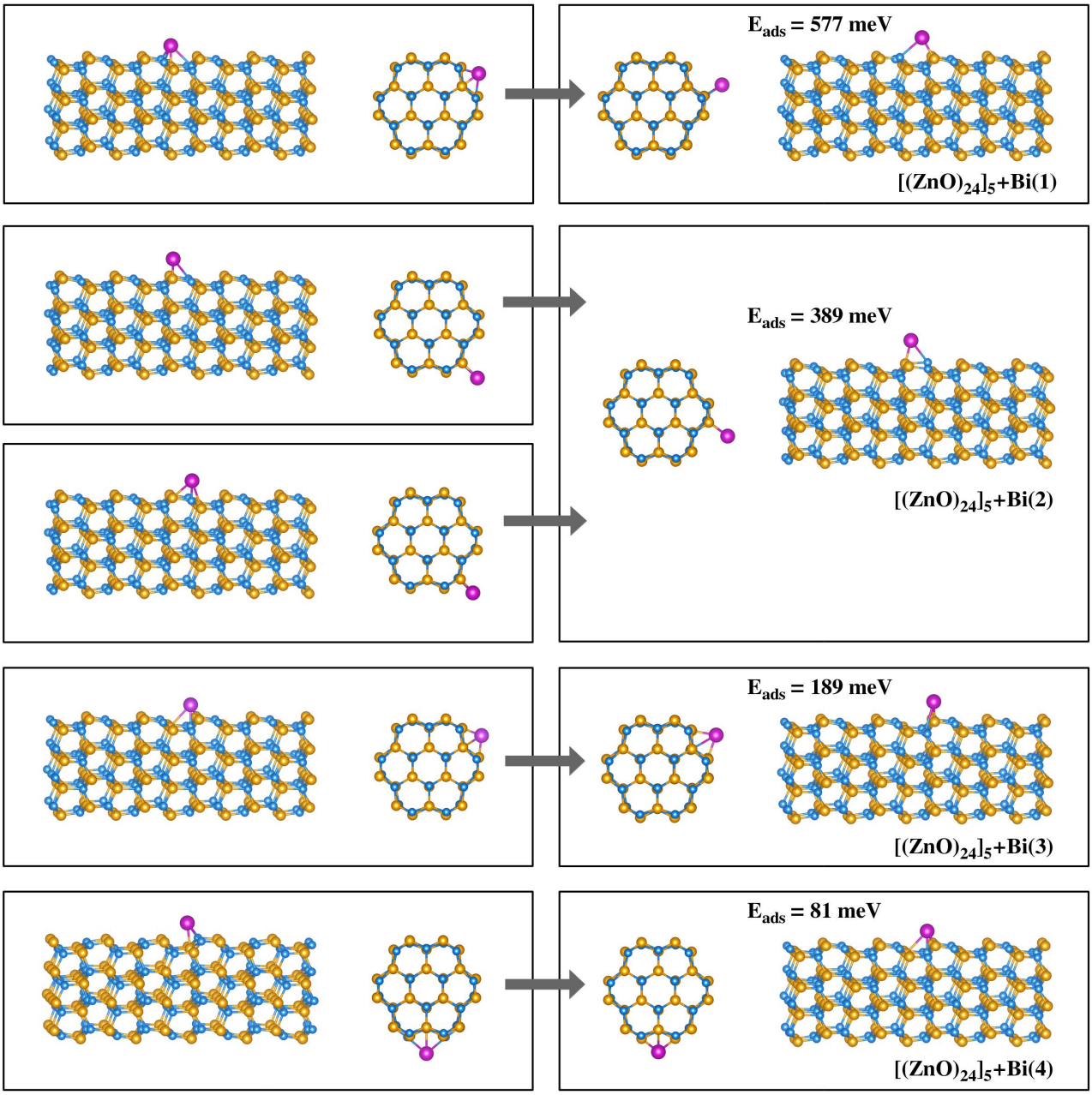
dalgalandığı görülmektedir. Bütün atomları göstermek çok karışık bir görüntü oluşturacağı için, Şekil 14(c), 14(e) ve 14(g)'de sadece Bi atomları ve bunların birinci ve ikinci komşuları olan 5 tane O ve 10 tane Zn atomu gösterilmiştir. Bu grafiklerin hepsinde, atomların yer değiştirmelerinin kendi denge konumları cıvarında olduğu görülmektedir. Yani termal enerji bu sistemleri bir faz dönüşümüne sürüklememekte; bunun yerine, atomların denge konumları etrafındaki devinimlerine sarf edilmektedir. Yüksek sıcaklıkta bu devinimlerin gözlemlenmesi doğaldır; kararlılığın bir göstergesi olarak yorumlanmalıdır. Ayrıca, ekatom ve katkı (Bi) atomlarının yer değiştirmeleri ile nanotel (O ve Zn) atomlarınınkiler karşılaştırılması yararlıdır. Buradan da, Bi-katkılı nanotelin *en az* saf nanotel kadar kararlı olduğunu sonucu çıkmaktadır: Şekil 14(c)'de en az yer değiştiren atom Bi'dir. Buna ilavaten, Şekil 14(c) ile 14(g)'nin karşılaştırılması, ekatom Bi'nin varlığının katkı atomu Bi'nin kararlılığına zarar vermediğini ortaya koymaktadır.

4.2 Bi adsorbe eden ZnO nanotellerin manyetik işlevselleşmesi

$[(ZnO)_{24}]_5$+Bi sistemi için ele alınan ekatom konfigürasyonları Şekil 15'de gösterilmektedir. Beş tane farklı ilk (tahmine dayalı, olası olan) konfigürasyon denenmiştir; yani, bunlar, geometri optimizasyonlarında başlangıç yapıları olarak kullanılmıştır. Bu ilk konfigürasyonlar, Şekil 15'in sol panellerinde verilmiştir. Geometri optimizasyonları gerçekleştirildikten sonra Şekil 15'in sağ panellerinde gösterilen dört tane konfigürasyon elde edilmiştir. Böylece $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde, belirli ölçüde, bir tarama gerçekleştirilerek, global minimuma ilave olarak üç tane yerel minimum tespit edilmiş olmaktadır.

Şekil 15'in sağ panellerinde tutunma (adsorpsiyon) enerjilerinin nümerik değerleri, E_{ads} = E(Bi) + E(nanotel) − E(nanotel+Bi) formülünden hesaplanarak, verilmiştir. Tutunma enerjisi, en büyük değerini "$[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1)" olarak etiketlenen konfigürasyon için almaktadır. Dolayısıyla, $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde, global enerji minimumu $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) konfigürasyonuna karşılık gelmektedir. Bu konfigürasyon için tutunma enerjisi E_{ads} = 0.58 eV'dir. Bu, Bi atomunun ZnO nanoteli yüzeyinde adsorbe olması enerjik olarak tercih edilir bir durum olduğu anlamına gelmektedir. Bu bağlamda, ZnO nanotellerinin bizmut buharında tavlandığı takdirde, bu ekatom konfigürasyonunun spontane olarak oluşacağı ifade edilebilir.

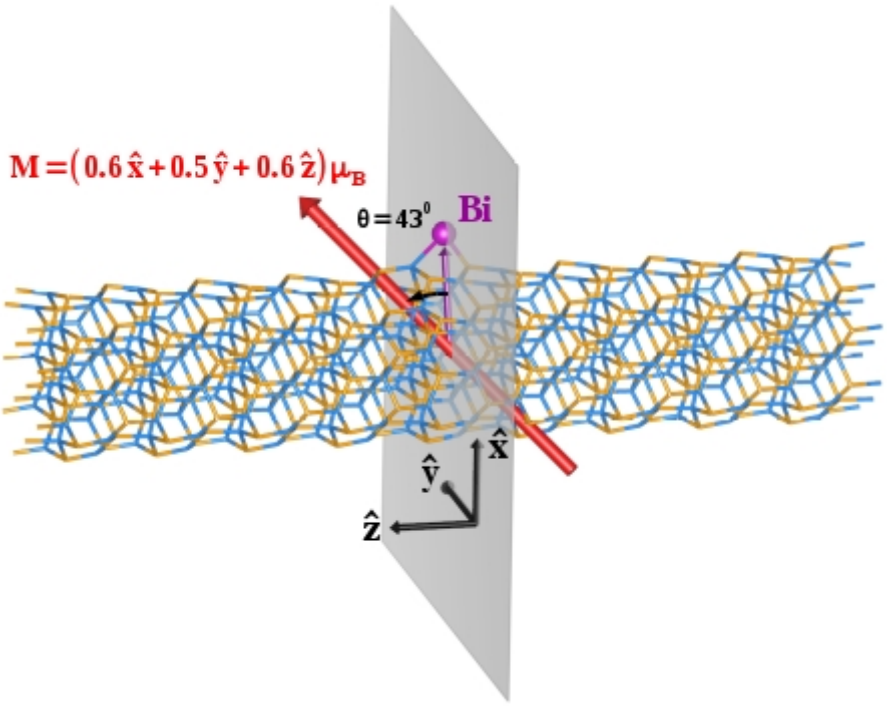
Daha kalın bir nanotel de bu bağlanma eğiliminin nasıl değiştiği araştırmak maksadı ile, Bi atomunun daha kalın bir ZnO nanoteline tutunma enerjisi hesap edilmiştir. Bunun için, $[(ZnO)_{54}]_6$+Bi(1) sistemi için de geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve tutunma enerjisi E_{ads} = 0.62 eV olarak elde edilmiştir. Demek ki hem $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) hem de daha kalın olan $[(ZnO)_{54}]_6$+Bi(1) sistemi için tutunma enerjisi 0.6 eV mertebesindedir. Bu, tutunma enerjisinin nanotelin kalınlığı ile önemli bir değişim göstermediğine işaret etmektedir.



Şekil 15. Ekatom (Bi) eklenen ZnO nanotelleri için gerçekleştirilen geometri optimizasyonlarının başlangıcında kullanılan ilk konfigürasyonlar sol panellerde; sonunda elde edilen optimize yapılar ise sağ panellerde gösterilmektedir.

$[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) sistemi için manyetik moment vektörü **M** Şekil 16'da gösterilmiştir. Saf $[(ZnO)_{24}]_5$ nanotelinin manyetik momenti sıfırdır. Şekil 16'daki **M** vektörünün ise sıfır olmadığı açıktır. Bu vektörün nanotele göre belirli bir açıda konumlandığına da dikkat edilmelidir. Bunu nitelendirmek amacıyla, nanotel eksenine dik olan ve Bi atomunun konumundan geçen düzlemle **M** vektörünün arasındaki açı (θ) hesaplanmıştır. Şekil 16'da işaretlendiği gibi bu açı 43 derecedir. Yani **M** vektörü nanotelin yan yüzeylerine ne paraleldir ne de diktir: *Eğik* bir manyetik moment

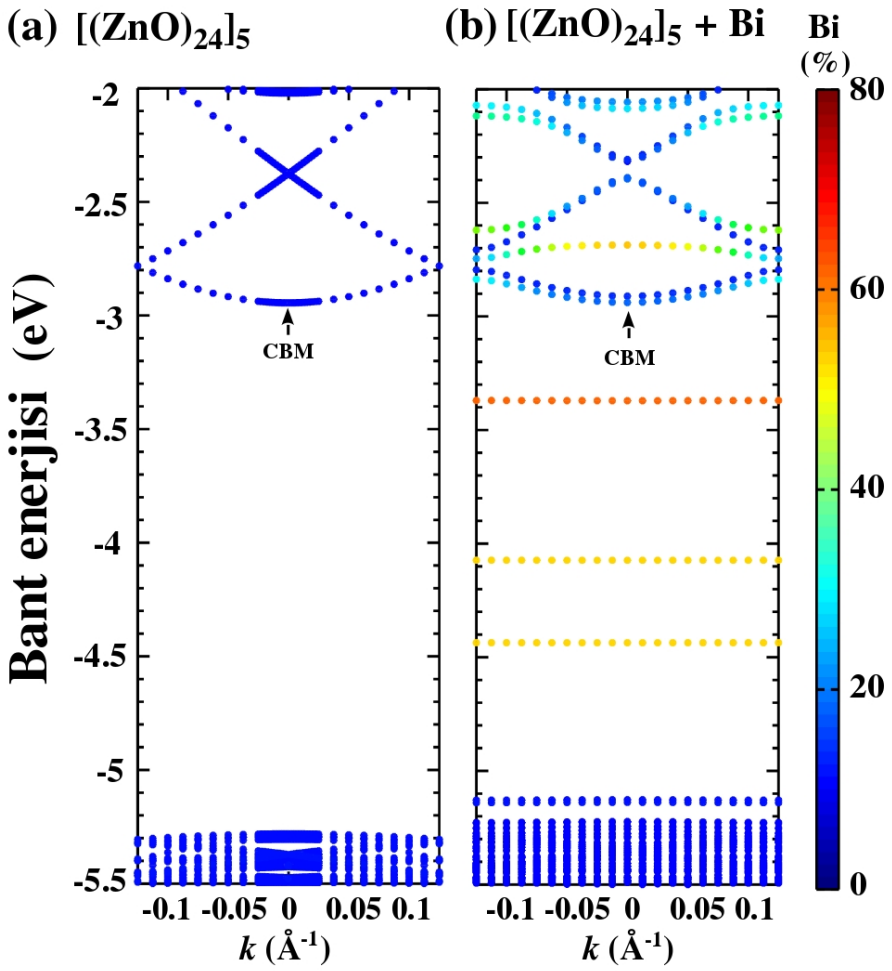
oluşmaktadır. Saf ZnO nanotelinin bir manyetik momenti olmadığına göre, $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) sisteminde oluşan eğik manyetik momentin Bi adsorpsiyonunun bir sonucu olarak ortaya çıktığı kesindir. Bu hesaplamalarda Bi atomunun betimlenmesi, *s* ve *p* değerlik elektron durumları ile yapılmıştır. Binaenaleyh, Şekil 16'da gösterilen eğik manyetik momentin oluşumu *d* elektronlarından kaynaklanmamaktadır. Bu nadir bir durumdur. Çünkü *net* manyetik momenti olan sistemlerde bunun varlığı genelde *d* elektronu içeren iyonların varlığına dayanmaktadır. Bu bağlamda, $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) sisteminde *d* elektronu içermeyen bir elemanın kendi başına manyetik momenti olmayan bir sisteme eklenmesinin *eğik* bir manyetik momentin oluşumuna yol açması kayda değer bir bulgudur.



Şekil 16. $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) sisteminin manyetik moment vektörü **M**. Gösterilen koordinat sisteminde nanotel ekseni *z* yönündedir. Bi atomundan geçen gri düzlem nanotel eksenine dikdir. **M** vektörünün bu düzlemle yaptığı açı θ ile işaretlenmiştir.

$[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) sisteminin net bir manyetik momente sahip olması, bu sistemin bant yapısında değiş-tokuş yarılması oluşabileceğini akla getirmektedir. Böyle olup/olmadığını tespit etmek amacıyla, $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) nanotelinin elektronik bant yapısı hesap edilmiştir ve Şekil 17(b)'de gösterilmektedir. Saf ZnO nanotelinin bant yapısı da, kıyaslama yapmak amacıyla, Şekil 17(a)'da verilmiştir. Bu grafikler, Bi atomunun elektron durumlarına yaptığı katkıya göre renklendirilmiştir. Şekil 17(a)'da en alt iletim bantı spin eş-enerjilidir; Şekil 17(b)'de bu eş-enerjiliğin ortadan kalktığı görülmektedir. Bu $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) sisteminin net bir manyetik momente sahip

olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü alt iletim bantlarına geçiş yapan (uyarılan) elektronlar efektif bir öz manyetik alan hissedeceklerdir. Bu elektronların yerleşeceği durumlar, Zeeman-türü etkileşmeyi yansıtacak şekilde, enerji ekseni boyunca ayrışmaktadır. Böylece, alt iletim bantlarında manyetik değiş-tokuş yarılması husule gelmektedir.

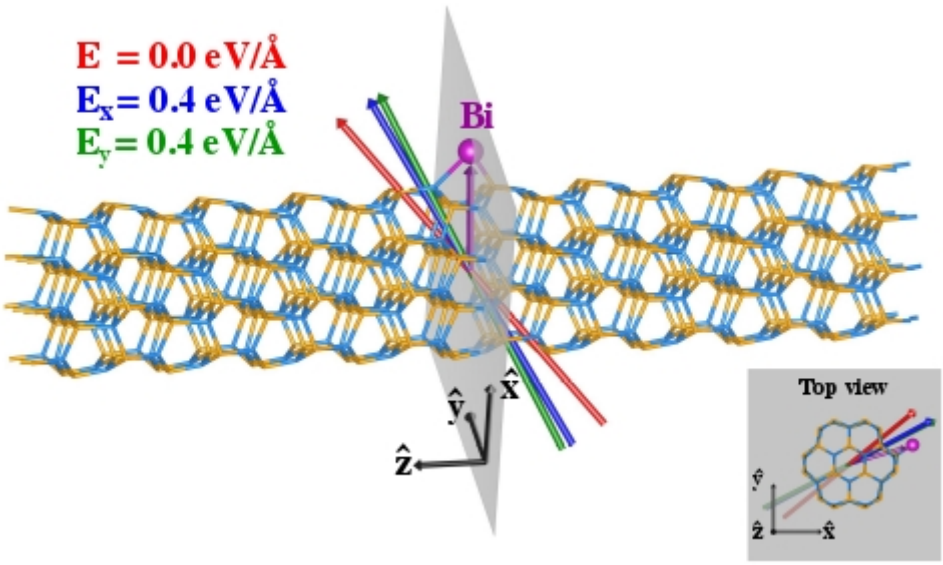


Şekil 17. (a) $[(ZnO)_{24}]_5$ (b) $[(ZnO)_{24}]_5$+Bi(1) nanotellerinin elektronik bant yapıları

ZnO+Bi nanotelinin harici bir elektrik alan altındaki davranışını incelemek maksadı ile, *x* ve *y* yönlerinde (nanotel eksenine dik olan) elektrik alanların uygulandığı hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalarda manyetik moment vektörü **M**'nin aldığı değerler Tablo 1'de verilmiştir. Bu değerler, harici elektrik alan uygulamak suretiyle **M** vektörünün döndürülülebileceğini kanıtlamaktadır. Tablo 1'de verilen açı (θ) değerleri (kabaca) elektrik alanın yönünden bağımsız olan (yaklaşık) 10 derecelik bir dönmeye tekabül etmektedir. Şekil 18'de çizilen vektörler de bunu göstermektedir. Bir sistemin manyetik durumunun harici elektrik alanlarla kontrol edilmesi, güncel literatüre özgün katkı yapacak, önemli bir konudur; bunun, Bi adsorbe eden ZnO nanotellerinde mümkün olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 1. Uygulanan harici elektrik alanların altında, manyetik moment vektörünün aldığı değerler

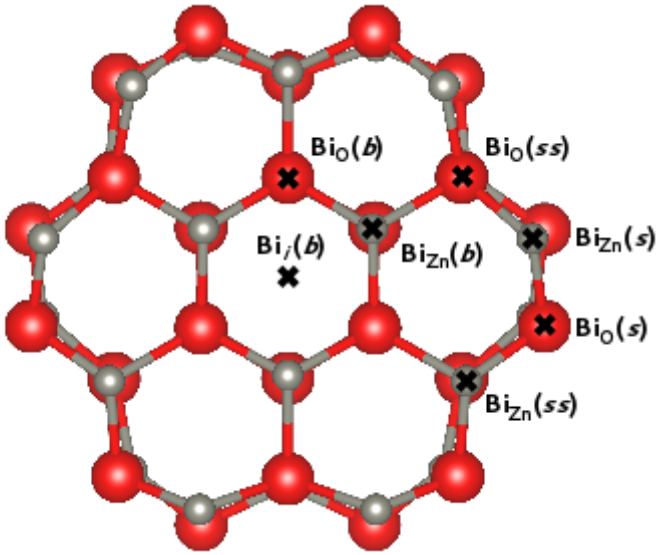
Elektrik Alan (eV/Å)	M / μ_B	Θ (derece)
E = 0	$0.62\,\hat{\mathbf{x}}+0.51\,\hat{\mathbf{y}}+0.62\,\hat{\mathbf{z}}$	43
E_x = 0.1	$0.75\,\hat{\mathbf{x}}+0.42\,\hat{\mathbf{y}}+0.44\,\hat{\mathbf{z}}$	28
E_x = 0.3	$0.79\,\hat{\mathbf{x}}+0.43\,\hat{\mathbf{y}}+0.47\,\hat{\mathbf{z}}$	30
E_x = 0.4	$0.80\,\hat{\mathbf{x}}+0.44\,\hat{\mathbf{y}}+0.49\,\hat{\mathbf{z}}$	31
E_y = 0.1	$0.78\,\hat{\mathbf{x}}+0.45\,\hat{\mathbf{y}}+0.38\,\hat{\mathbf{z}}$	26
E_y = 0.2	$0.79\,\hat{\mathbf{x}}+0.42\,\hat{\mathbf{y}}+0.41\,\hat{\mathbf{z}}$	27
E_y = 0.4	$0.80\,\hat{\mathbf{x}}+0.41\,\hat{\mathbf{y}}+0.43\,\hat{\mathbf{z}}$	28



Şekil 18. Uygulanan harici elektrik alanların altında, manyetik moment vektörünün dönmesi

4.3 Bi-katkılı ZnO nanotellerin elektriksel özellikleri

Bi-katkılı ZnO nanotellerinin elektriksel özellikleri, katkı atomunun konumu ve yük durumu açısından, bölgeye özgü bir tarzda karakterize edilerek, bir proje çıktısında (Kılıç vd. 2016) rapor edilmiştir. Şekil 19'da gösterilen olası katkılama konumları düşünülerek, bu konumlara Bi atomu yerleştirdikten sonra geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Böylece, Tablo 2'de listelenen katkılama konfigürasyonları (dışsal kusurlar) incelenmiştir. Geometri optimizasyonlarını takiben kusur oluşum enerjileri hesap edilmiştir.

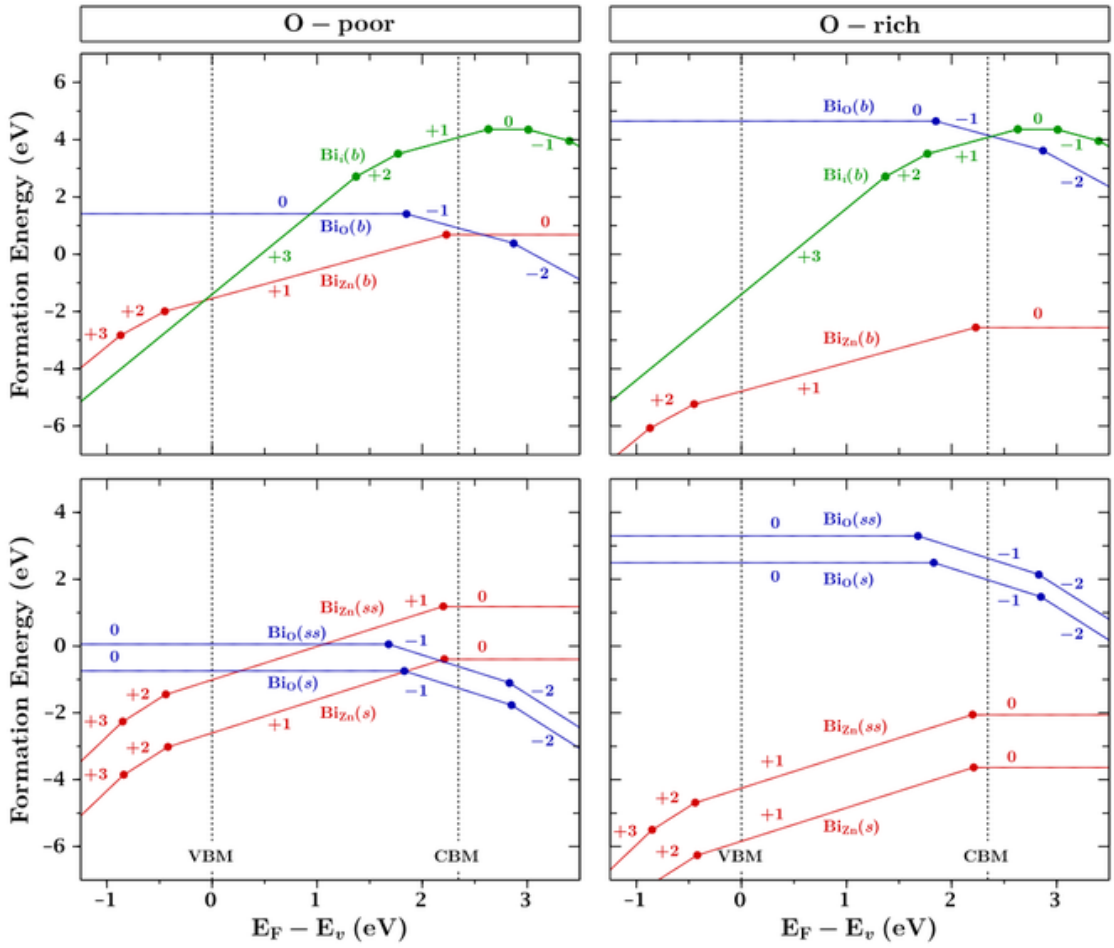


Şekil 19. Bi-katkılı ZnO nanotelinde olası katkılama yerleri

Tablo 2. Bi-katkılı ZnO nanotelinde katkılama konfigürasyonlarının listesi

Dışsal Kusur	**Fiziksel betimleme**
$Bi_{Zn}(b)$	Katkı atomu nanotelin katı-benzeri iç bölgesindeki bir Zn atomunun yerine yerleşir
$Bi_O(b)$	Katkı atomu nanotelin katı-benzeri iç bölgesindeki bir O atomunun yerine yerleşir
$Bi_i(b)$	Katkı atomu nanotelin merkezinde interstisyel konuma yerleşir
$Bi_{Zn}(ss)$	Katkı atomu nanotelin alt-yüzeyindeki bir Zn atomunun yerine yerleşir
$Bi_O(ss)$	Katkı atomu nanotelin alt-yüzeyindeki bir O atomunun yerine yerleşir
$Bi_{Zn}(s)$	Katkı atomu nanotelin yüzeyindeki bir Zn atomunun yerine yerleşir
$Bi_O(s)$	Katkı atomu nanotelin yüzeyindeki bir O atomunun yerine yerleşir

Şekil 20'de, kusur oluşum enerjileri Fermi seviyesine göre, O-fakir ve O-zengin şartlar varsayımı altında, çizilmiştir. Bu grafiklerde, nanotelin yüzeyindeki bir çinko yerine yerleşen bizmutun, $Bi_{Zn}(s)$ kusurunun, diğer kusurlara göre daha düşük oluşum enerjisine sahip olduğu dikkati çekmektedir. Bu, çinko oksit içerisinde, Bi atomlarının katı-benzeri iç bölgelerden nanotel yüzeyine doğru segregasyon davranışı gösterdiğine işaret eden ve ZnO seramiklerde Bi atomlarının tane sınırlarında toplandığı bilgisini hatıra getiren (teyit eden) bir bulgudur.

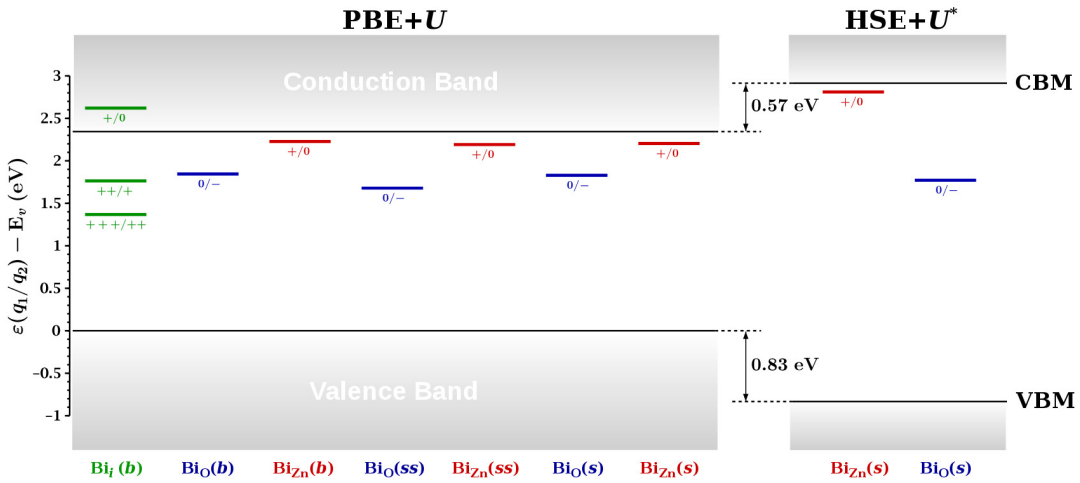


Şekil 20. O-fakir (sol paneller) ve O-zengin (sağ paneller) koşullarda, Bi atomunun nanotelin katı-benzeri (üst paneller) ve yüzey (alt paneller) bölgelerinde yerleşmesi ile oluşan katkı konfigürasyonlarının formasyon enerjilerinin Fermi seviyesine göre çizildiği grafikler

Şekil 20'deki formasyon enerjilerinden elde edilen kusur yük-geçiş enerjileri (elektriksel seviyeler) Şekil 21'de gösterilmiştir. Burada öne çıkan bulgu şudur: Çinko yerine yerleşen Bi atomları (Bi_{Zn} kusurları) sığ donör seviyeleri; oksijen yerine yerleşen Bi atomları (Bi_O kusurları) ise derin akseptör seviyeleri oluşturmaktadır.

Literatürde “bant aralığı problemi” olarak anılan problemden dolayı, sığ donör seviyesi veren Bi_{Zn}(s) kusuru ve derin akseptör seviyesi veren Bi_O(s) kusurları için hesaplamalar HSE+*U** yaklaşıklığında tekrar edilmiştir. Şekil 21’de PBE+*U* ve HSE+*U** hesaplama sonuçlarının karşılaştırılması göstermektedir ki sığ donör seviyesi iletkenlik bantı minimumu (CBM) nu takip ederken derin akseptör seviyesinin konumu (mutlak skalada) nisbeten sabit kalmaktadır. Buna göre, bant-aralığı düzeltmesinden sonra, sığ (derin) elektriksel seviyeler yine sığ (derin) kalmaktadır; yani, PBE+*U* yaklaşıklığı altında gerçekleştirilen elektriksel karakterizasyon, HSE+*U** yaklaşıklığında teyit edilmiştir.

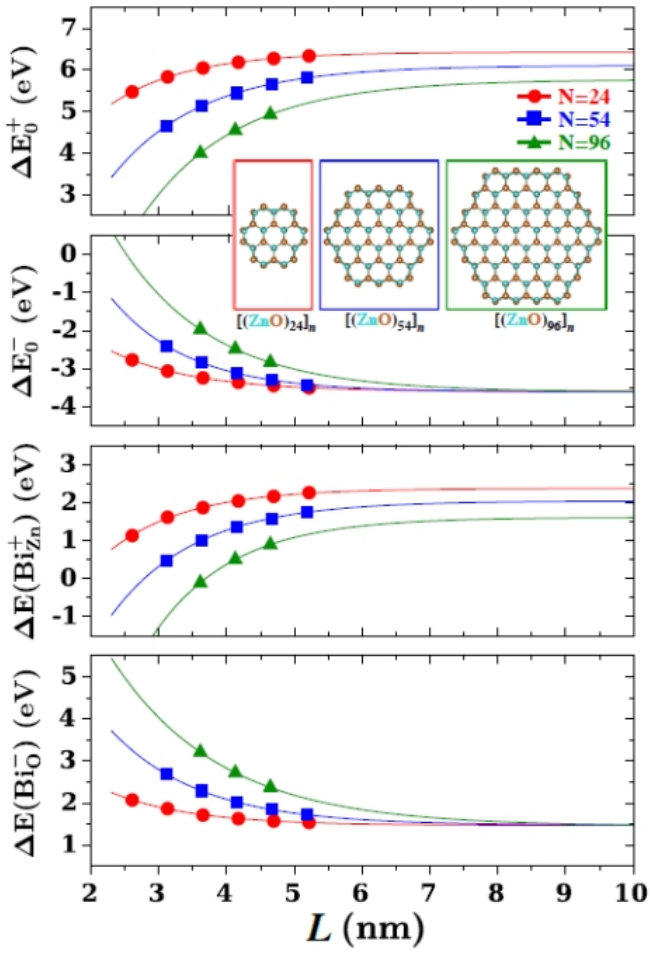
Şekil 20'deki grafiklerde *negatif* oluşum enerjisine sahip olan kusurların spontane olarak oluşacağı öngörülebilir. Bununla beraber, $Bi_{Zn}(s)$ kusurunun hemen hemen bütün şartlar altında en düşük enerjiye sahip olduğu göze çarpmaktadır. Bunun tek istisnası şudur ki küçük bir aralıkta $Bi_O(s)$ kusuru en düşük enerjiye sahip kusurdur. Bu sınırlı aralık, O-fakir şartlara ve Fermi seviyesinin iletkenlik bantı minimumuna sabitlendiği koşullara tekabül etmektedir. Bu nedenle, Bi-katkılı ZnO nanotelinin kusur yapısında büyük oranda Bi_{Zn} donörlerinin yer alacağı beklenmelidir. Belirli şartlarda, Bi_O akseptörlerinin oluşumu söz konusudur; ancak bu kusurlar, derin akseptör seviyesi verdiklerinden nanotelin elektriksel davranışına tesir etmeyecek kusurlardır. Bu nedenle nanotelin elektriksel davranışı büyük oranda Bi_{Zn} donörleri tarafından belirlenecektir. Yukarıda belirtildiği gibi, $Bi_{Zn}(s)$ kusurları sığ donör seviyesi vermektedir. Buna göre, Bi-katkılı ZnO nanotelinin *n*-tipi iletkenlik göstermesi beklenir. Böylece, zikredilen proje çıktısında (Kılıç vd. 2016) detaylıca irdelendiği gibi, birbiriyle çelişen deneysel bulgular nedeniyle literatürde tartışmalı kalan bir husus açıklığa kavuşturulmuş olmaktadır.



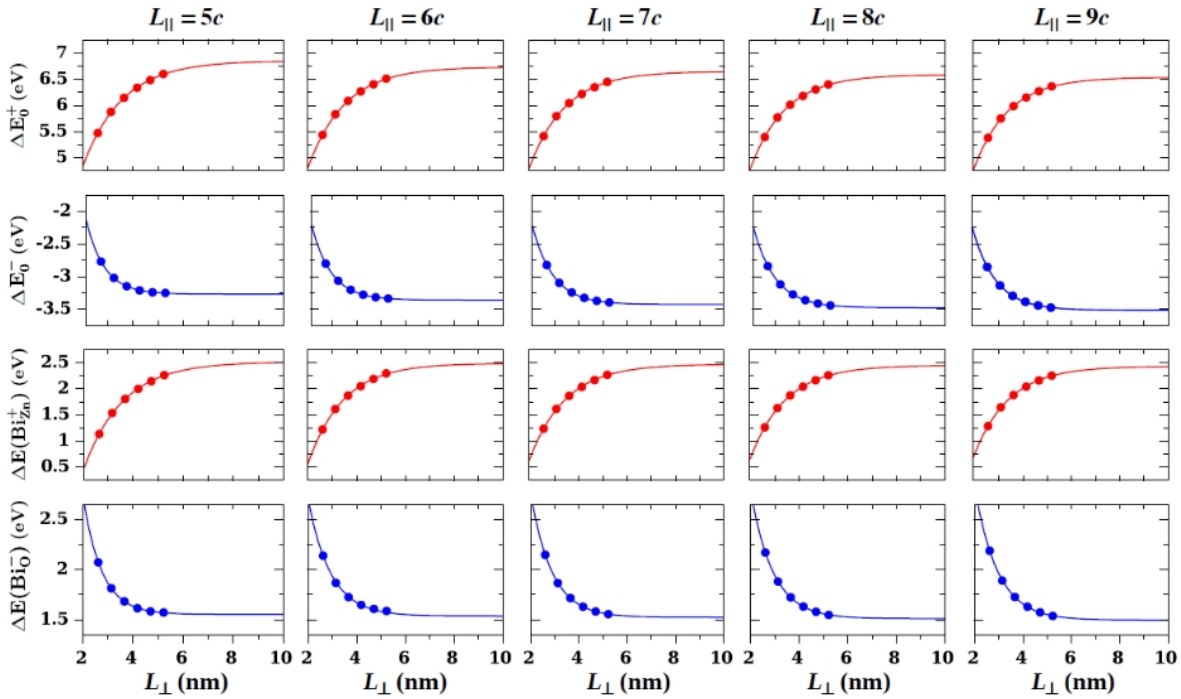
Şekil 21. Kusur yük-geçiş seviyeleri

Kusur oluşum ve yük-geçiş enerjileri (hem bu projede hem de, genel olarak, ilgili literatürde) yüklü süperhücreler kullanılarak hesaplanılmaktadır. Yüklü süperhücrelerde periodik sınır şartları ile beraber arka-plan olarak jelyum kullanılıyor olması nedeniyle, süperhücre enerjilerinde bir miktar belirsizlik mevcuttur. Çünkü, pratikte, Kohn-Sham denklemlerinin çözümleri ortalama elektrostatik potansiyel sıfır alınarak yapılmaktadır. Bu nedenle, prensipte, sonlu-büyüklük etkilerinden kurtulmak ve enerjilerin süperhücre boyutu sonsuza giderken asimptotik değerlerini kullanmak daha doğrudur. Bununla ilintili olarak, Şekil 21'de verilen elektriksel seviyelerde kabaca 0.2 eV'lik bir belirsizlik mevcut olduğu ifade etmek gerekir. Bu nedenle, süperhücre toplam enerjilerinden edilen belirli enerji farkları süperhücre boyutunun fonksiyonu olarak incelenmiştir.

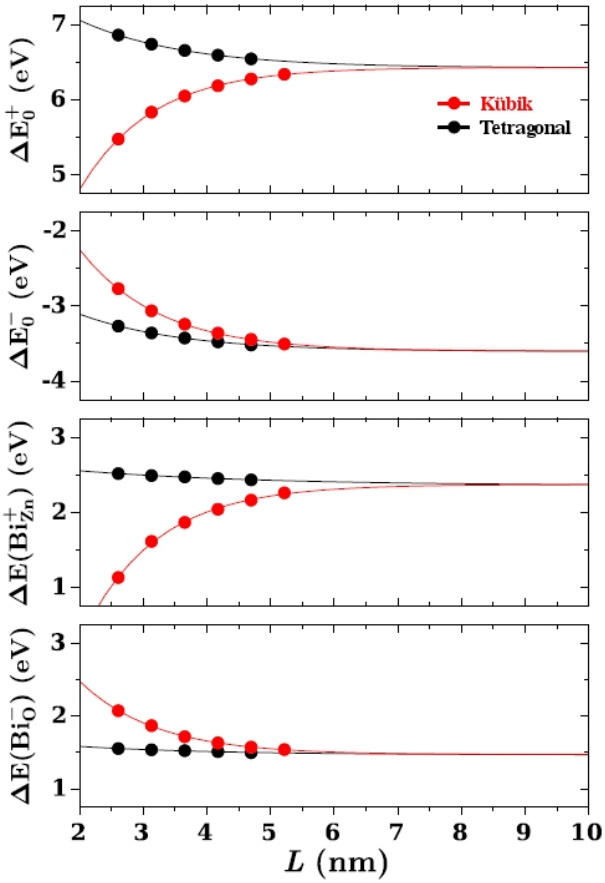
Şekil 22'de bu enerji farklarının süperhücre kenar uzunluğu *L*'ye ile değişimi, farklı kalınlıktaki üç (*N*=24, 54, 96) nanotel için, gösterilmektedir. $L \rightarrow \infty$ limitinde, zikredilen enerji farkları (kusur oluşum ve yük-geçiş enerjileri hesaplanması için uygun olan) asimptotik değerlerine yakınsamaktadır. Şekil 22'de kübik süperhücreler kullanılmıştır. Gerçekleştirilen detaylı analizler sonucunda, bunun, nanotel geometrisi ile daha uyumlu olduğu düşünülebilecek tetragonal süperhücreler kullanmaktan, daha etkin olduğu bulunmuştur. Bu analizler Şekil 23 ve 24'de özetlenmiştir. Şekil 23'de paneller tetragonal süperhücrenin iki boyutuna göre, zikredilen enerji farklarının yakınsadığı asimptotik değerlerin belirlenişini göstermektedir. Bunlar, kübik süperhücrelerden elde edilen değerlerle Şekil 24'de karşılaştırılmaktadır. Orada görüldüğü gibi, tetragonal ve kübik hücrelerin verdiği asimptotik değerler aynıdır. Aradaki fark sadece, kübik hücrelerin kullanılması durumunda yapılan hesaplama sayısının daha az olmasıdır. Bu bağlamda, kübik süperhücrelerin kullanılması daha avantajlıdır. Bu nedenle, Şekil 22'de yalnızca kübik süperhücreler kullanılmıştır.



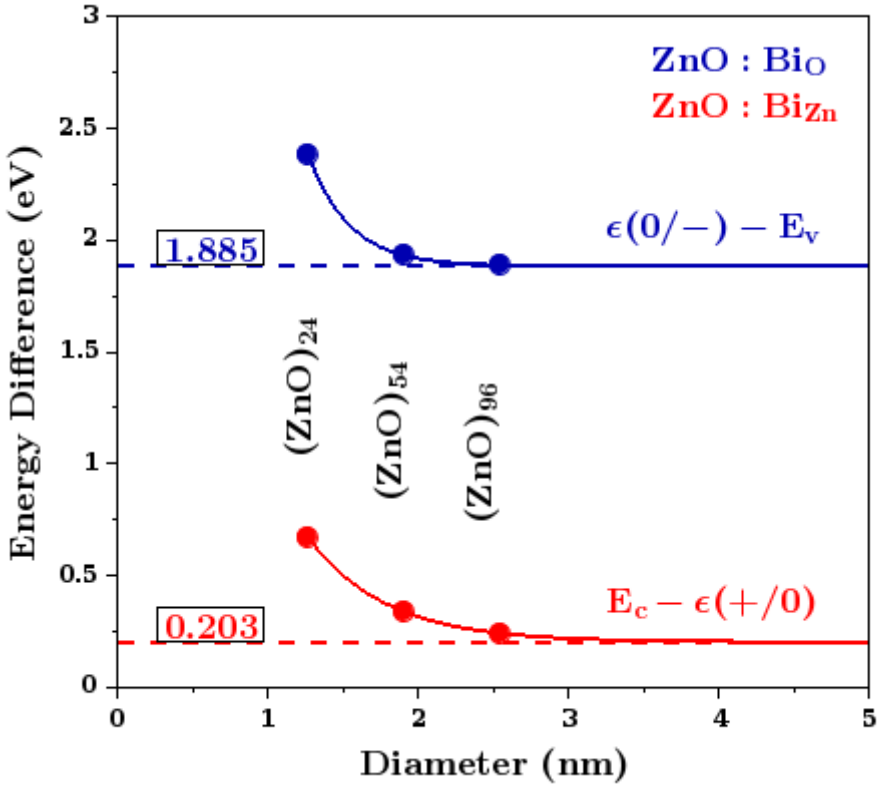
Şekil 22. Süperhücre enerji farklarının süperhücre kenar uzunluğu ile değişimi



Şekil 23. Tetragonal süperhücreler için, enerji farklarının süperhücre boyutları ile değişimi



Şekil 24. Kübik ve tetragonal süperhücrelerden elde edilen enerji farklarının karşılaştırılması



Şekil 25. Donör ve akseptör seviyelerinin bant kıyıları ile enerji farkının nanotel çapına göre çizildiği grafik

$Bi_{Zn}(s)$ donörü ve $Bi_O(s)$ akseptörü için kusur yük-geçiş enerjileri, $L \to \infty$ limitine karşılık gelen enerji farkları kullanılarak, tekrar hesap edilmiştir. Bu seviyelerin bant kıyılarına göre konumları belirlenmiştir. Bu, farklı kalınlıktaki üç (*N*=24, 54, 96) nanotel için yapılmıştır. Böylece, zikredilen sığ donör (derin akseptör) seviyesinin, nanotelin kalınlığı artarken, sığ (derin) kalıp kalmadığı tespit edilmiştir. Şekil 25'de, $Bi_{Zn}(s)$ donör ve $Bi_O(s)$ akseptör seviyelerinin, sıra ile, iletim ve değerlik bant kıyılarına olan enerji mesafesinin nanotel çapına göre grafiği çizilmiştir. İnceden kalına giderken, $Bi_{Zn}(s)$ donörünün gittikçe daha da sığlaşan bir seviyeye sahip olduğu görülmektedir. Bunun anlamı, bu donörün daha kalın nanotellerde daha kolay (daha az termal enerji gerektirerek) iyonize olacağıdır. $Bi_O(s)$ akseptörü için de bir değişim vardır. Ancak, her üç nanotelde de, bu akseptörün seviyesi değerlik bant kıyısından yaklaşık 1.8 eV'lik bir değerle uzak kalmaktadır. Dolayısıyla, makul termodinamik koşulların sağlayabileceği bir termal enerji değeri ile bu derin akdeptörün iyonlaşması imkansızdır. Bu bulgular, ZnO nanotellerini Bi ile katkılanmasının, nanotelin kalınlığı ile değişim göstermeksizin, *n*-tipi (*p*-tipi) iletime katkıda yapacağına (yapmayacağına) işaret etmektedir.

5. SONUÇ

Bu projede, yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde geliştirilmiş olan hesaplamalı modelleme ve simülasyon yöntemleri kullanılarak, bizmut ile katkılanan ve bizmut adsorbe eden çinko oksit nanotellerinin spintronik ve manyetik özellikleri ve elektriksel davranışı incelenmiş ve önemli öngörüler çıkarılmıştır. Bi-katkılı ve Bi adsorbe eden ZnO nanotellerin, sıra ile, spintronik ve manyetik işlevsellik gösterdikleri sonucuna varılmıştır. Bizmut buharında çinko oksitin tavlanması gibi nisbeten basit uygulamalar ile zikredilen sistemlerin realize edilebileceği ve oda sıcaklığında kararlı kalacakları öngörülmüştür. Ayrıca spintronik özelliklerin katkı konsantrasyonunun ayarlanmasıyla ayarlanılabileceği ve dış elektrik alan uygulanarak artırılabileceği de bulunmuştur. Bu bulguların, deneysel araştırmalarda ele alınması şayan-ı teşviktir; Bi eklenen ZnO nanotellerinin spintronik uygulamalarda kullanım bulması beklenmektedir.

Çinko oksit nanotellerinin, yüzey çinko atomları ile yer-değiştirmeli tarzda, bizmut ile katkılanmasının alt iletim bantlarında *k*'da lineer olan bir spin-yörünge yarılmasına yol açtığı tespit edilmiştir. Elektronik durumların bu şekilde momentum ekseni boyunca ayrışması, Kramers eş-enerjiliğinin ortadan kalkması anlamına gelmektedir. Bu da, Bi-katkılı ZnO nanotellerinde iletim elektronlarının spin-polarizasyonunun harici elektrik alanlar uygulanarak kontrol edilmesinin yolunu açmaktadır. Bu bakımdan, Bi-katkılı ZnO nanotellerin spintronik uygulamalar için aday malzeme olarak teklif edilmektedir. Burada cazip husus *hafif* bir oksitin düşük konsantrasyonlarda *ağır* bir eleman ile katkılanıyor olmasıdır. Spintronik sahasındaki güncel tasarım temalarından birisi *hafif* malzemelerde spin-yörünge kuplajının, teknolojik kullanım sağlayacak derecede, artırılmasıdır.

Zikredilen *k*'da lineer spin-yörünge yarılmasının husule gelmesinde şu faktörlerin rol oynadığı anlaşılmıştır: Çinko oksit nanoteli merkezî-simetrik-olmayan bir sistemdir. Katkı atomunun eklenmesi ile nanotelin katkısızken sahip olduğu simetrilerin hepsi ortadan kalkmaktadır. Simetrideki bu düşüş, spin-yörünge etkileşmesini belirgin hale getirmektedir. Saf (katkısız) nanotelin sahip olduğu würtzit simetrilerinden dolayı, katkısız nanotellerde *k*'da lineer olan bir spin-yörünge yarılması husule gelmesi mümkün değildir. Merkezî-simetrik-olmayan atomik yapı ve katkı-kaynaklı asimetriler sayesinde efektif spin-yörünge alanı, katkılamanın bir sonucu olarak, sıfırdan büyük (fark edilir) bir değer almaktadır. Diğer taraftan, çinko yerine yerleşen bizmutun sığ bir donör olduğu tespit edilmiştir. Bu donörün sağladığı elektronların yerleştiği alt iletim bantları manyetize olmaktadır -ki bu bantlar, spin-yörünge etkileşmesi ile momentum ekseninde ayrışmış bantlardır. Bu bantlardaki manyetize olan elektronların efektif spin-yörünge alanı ile etkileşmesi *k*'da lineer spin-yörünge yarılmasını açıklamaktadır.

Bi adsorbe eden ZnO nanotellerin manyetik işlevsellik sergilediğinin açığa çıkarılması, bu proje kapsamında elde edilen, önemli bir sonuçtur. Bu bağlamda, ZnO+Bi nanotellerinin elektronik

yapıları ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bi ekatomu içeren muhtelif konfigürasyonlar ele alınarak, geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tutunma (adsorpsiyon) enerjileri hesap edilerek bu konfigürasyonlar, enerjik bakımdan, birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu sayede, en düşük enerjili ekatom konfigürasyonu belirlenmiştir. ZnO+Bi nanoteli bu konfigürasyonda iken, sistemde bir *eğik* manyetik moment oluştuğu keşfedilmiştir. Böylece *d* elektronu olmayan bir elemanın, manyetik olmayan bir yarıiletkenin yüzeyinde adsorbe edilmesi yoluyla *net* bir manyetik momentin oluşturulabileceği kanıtlanmıştır. Gerçekleştirilen bant yapısı hesaplamalarında, sistemin net bir manyetik momente sahip olması nedeniyle, alt iletim bantlarında değiş-tokuş yarılması olduğu açığa çıkmıştır. Bu bulgular Bi adsorbe eden ZnO nanotellerin özelliklerinin harici bir manyetik alan uygulamak suretiyle kontrol edilebileceğine işaret etmektedir.

Kusur hesaplamalarına dayalı olarak ZnO:Bi nanotelinin elektriksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, Bi atomlarının O atomları ile değil; Zn atomları ile yer değiştirme eğilimde olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bizmutun çinko oksit nanotellerinde donör davranışı gösterdiği bulunmuştur. Bunu, sürmekte olan *p*-tipi çinko oksit malzeme arayışlarına açısından olumsuz bir bulgu olarak değerlendirmek yerinde olur. Bu bağlamda, başka yöntemlerle akseptör yoğunluğu artırılmış çinko oksit nanotellerinin yüzeylerinden bizmutu uzak tutmanın uygun olacağı ifade edilebilir. Ne var ki bizmutun donör olarak elektron sağlaması, yukarıda değinildiği gibi, spintronik uygulamalar açısından yararlıdır.

KAYNAKÇA

Aras, M., Güler-Kılıç, S., Kılıç, Ç., 2017. "Doping-induced spin-orbit splitting in Bi-doped ZnO nanowires," Phys. Rev. B 95, 155404.

Aras, M., Kılıç, Ç., 2014. "Combined hybrid functional and DFT+*U* calculations for metal chalcogenides," J. Chem. Phys. 141, 044106.

Blonski, P., Dennler, S., Hafner, J., 2011. "Strong spin–orbit effects in small Pt clusters: Geometric structure, magnetic isomers and anisotropy", J. Chem. Phys. 134, 034107.

Blöchl, P., 1994. "Projector augmented-wave method," Phys. Rev. B 50, 17953.

Bychkov, Yu.A., Rashba, É.I., 1984. "Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy," JETP Lett. 39, 78-81.

Chang, Y.Q., *et al.*, 2003. "Synthesis, optical, and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor Zn 1− x Mn x O nanowires via vapor phase growth," Appl. Phys. Lett., 83, 4020-4022.

Chouikh, F., Beggah, Y., Aida, M.S., 2011. "Optical and electrical properties of Bi doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis," J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 22, 499-505.

Cui, J.B., Gibson, U.J., 2005. "Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays," Appl. Phys. Lett., 87, 133108.

Domingos, H.S., Carlsson, J.M., Bristowe, P.D., Hellsing, B., 2004. "The formation of defect complexes in a ZnO grain boundary," Interface Science, 12, 227-234.

Dudarev, S.L., Botton, G.A., Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., Sutton, A.P., 1998. "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study," Phys. Rev. B, 57, 1505.

Fan, W., Xu, H., Rosa, A. L., Frauenheim, Th., Zhang, R. Q., 2007. "First-principles calculations of reconstructed [0001] ZnO nanowires," Phys. Rev. B, 76, 073302.

Fangsuwannarak, T., Krongarrom, P., Kaewphoka, J., Rattanachan, S.T., 2013. "Bismuth doped ZnO films as anti-reflection coatings for solar cells," Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI-CON), 2013 10th International Conference, 978-1-4799-0546-1 (DOI: 10.1109/ECTICon.2013.6559582).

Gomez, J., Tigli, O., 2013. "Zinc oxide nanostructures: from growth to application," J. Mater. Sci. 48, 612-624.

Hobbs, D., Kresse, G., Hafner, J., 2000. "Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method", Phys. Rev. B 62, 11556.

Hoffmann A., Bader, S.D., 2015. "Opportunities at the Frontiers of Spintronics," Phys. Rev. Applied 4, 047001.

Hsu, C.-L., Chang, S.-J., 2014. "Doped ZnO 1D nanostructures: Synthesis, properties, and photodetector application," Small 10, 1613-6829.

Huang, Y., *et al.* 2007. "Field emission of a single In-doped ZnO nanowire," J. Phys. Chem. C 111, 9039-9043.

Iqbal, J., *et al.*, 2009. "Trapping of Ce electrons in band gap and room temperature ferromagnetism of Ce^{4+} doped ZnO nanowires," J. Appl. Phys. 106, 083515.

Jood, P., Mehta, R.J., Zhang, Y., Borca-Tasciuc, T., Dou, S.X., Singh, D.J., Ramanath, G., 2014. "Heavy element doping for enhancing thermoelectric properties of nanostructured zinc oxide," RSC Adv. 4, 6363–6368.

Kılıç, Ç., Aras, M., Güler-Kılıç, S. 2016. "Computational studies of bismuth-doped zinc oxide nanowires," sayfalar 401-421. Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices: Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications. Editörler: Ünlü, H., Horing, N.J.M., Dabrowski, J. Springer International Publishing: Cham.

Klingshirn, C., Hauschild, R., Priller, H., Decker, M., Zeller, J., Kalt, H., 2005. "ZnO rediscovered — once again!?," Superlattices and Microstructures, 38, 209-222.

Kobayashi, K-I., Wada, O., Kobayashi, M., Takada Y., 1998. "Continuous existence of bismuth at grain boundaries of zinc oxide varistor without intergranular phase," J. Am. Ceram. Soc. 81, 2071-76.

Kresse, G., Furthmüller, J., 1996. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," Phys. Rev. B 54, 11169.

Kresse, G., Joubert, D., 1999. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," Phys. Rev. B, 59, 1758.

Lee, J.W., Subramaniam, N.G., Lee, J.C., Kumar S., Kang, T.W., 2011. "Study of stable p-type conductivity in bismuth-doped ZnO films grown by pulsed-laser deposition," EPL 95, 47002.

Li, G., *et.al.,* 2013. "Synthesis and characterization of *p-n* homojunction-containing zinc oxide nanowires," Nanoscale 5, 2259.

Lu, M.-P., *et.al.*, 2009. "Piezoelectric nanogenerator using *p*-type ZnO nanowire arrays," Nano Lett. 9, 1223-1227.

Lupan, O., *et. al.*, 2011. "Wavelength-emission tuning of ZnO nanowire-based light-emitting diodes by Cu doping: Experimental and computational insights," Adv. Funct. Mater. 21, 3564.

Ma, X., 2012. "The magnetic properties of Gd doped ZnO nanowires," Thin Solid Films 520, 5752.

Marsman, M., Hafner, J., 2002. "Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of g-iron," Phys. Rev. B, 66, 224409.

Nitta, J., Akazaki, T., Takayanagi, H., Enoki, T., 1997. "Gate control of spin-orbit interaction in an inverted $In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$ heterostructure," Phys. Rev. Lett. 78, 1335.

Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S-J., Morkoç, H., 2005. "A comprehensive review of ZnO materials and devices," J. Appl. Phys. 98, 041301.

Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. "Generalized gradient approximation made simple," Phys. Rev. Lett. 77, 3865.

Segura-Ruiz, J., *et al.*, 2011. "Nano-X-ray absorption spectroscopy of single Co-implanted ZnO nanowires," Nano Lett. 11, 5322.

Schmidt-Mende, L., MacManus-Driscoll, J.L., 2007. "ZnO – nanostructures, defects, and devices," Materials Today 10, 40-48.

Silsbee, R.H., 2004. "Spin-orbit induced coupling of charge current and spin polarization," J. Phys.: Condens. Matter 16, R179.

Smith, A., Baurnard, J.F., Abelard, P., Denanot, M.F., 1989. “ac impedance measurements and V-I characteristics for Co-, Mn-, or Bi-doped ZnO”, J. Appl. Phys. 65, 5119-5125.

Spencer, M.J., 2012. "Gas sensing applications of 1D-nanostructured zinc oxide: Insights from density functional theory calculations," Prog. Mater Sci. 57, 437.

Vayssieres, L., 2003. "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions," Adv. Mater. 15, 464-466.

Xu, C., Chun, J., Kim, D.E., Kim, J-J., Chon, B., Joo, T., 2007. “Electrical properties and near band edge emission of Bi-doped ZnO nanowires”, Appl. Phys. Lett. 90, 083113.

Xu, S., Wang, Z.L., 2011. "One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties," Nano Research 4, 1013–1098.

Yuan, G.-D., *et al.*, 2008. "Tunable *n*-type conductivity and transport properties of Ga-doped ZnO nanowire arrays," Adv. Mater. 20, 168.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. ÇETİN KILIÇ
Proje No:	114F155
Proje Başlığı:	Bizmut Katkılı Çinko Oksit Nanotellerin Spintronik, Manyetik Ve Elektriksel Özelliklerinin Hesaplamalı İncelenmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	SÜMEYRA GÜLER KILIÇ
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/10/2014 - 15/04/2017
Onaylanan Bütçe:	172560.0
Harcanan Bütçe:	144193.1
Öz:	Bu projede, çeşitli modelleme ve simülasyon yöntemleri kullanılarak, Bi-katkılı ve Bi adsorbe eden ZnO nanotellerinin spintronik, manyetik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi çerçevesinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonları, elektronik yapı hesaplamaları, kusur hesaplamaları ve sonlu-sıcaklık ab initio moleküler dinamik simülasyonlarından çeşitli öngörüler çıkarılmıştır. ZnO nanotellerinin Bi ile yüzey katkılanmasının alt iletim bandı durumlarında k?da lineer olan bir spin-yörünge yarılmasına yol açtığı bulunmuştur. Bu bulgu Bi-katkılı ZnO nanotellerinde iletim elektronlarının spin-polarizasyonunun harici elektrik alanlar uygulanarak kontrol edilebileceğini göstermektedir. Böylece, Bi-katkılı ZnO nanoteller spintronik uygulamalar için aday malzeme olarak önerilmektedir. Spin-yörünge yarılma derecesinin katkı konsantrasyonunun ayarlanmasıyla ayarlanabileceği ve dış elektrik alan uygulanarak artırılabileceği de bulunmuştur. Yukarıda belirtilen spintronik özellikleri sergileyen kararlı katkılama konfigürasyonlarının makul termodinamik koşullar altında realize edilebileceği gösterilmiştir. Bizmut atomunun çinko oksit nanotelinin yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyon enerjileri ve manyetik momentler, kolineer-olmayan yoğunluk-fonksiyonel hesaplamaları ile, elde edilmiştir. En düşük enerjili ekatom konfigürasyonu böylece belirlenmiştir. Bu konfigürasyonun bir eğik manyetik momente sahip olduğu bulunmuştur. Bu, manyetik moment vektörünün yönünün harici bir manyetik alan uygulanarak kontrol edilebileceği anlamına gelmektedir. Bant yapısı hesaplamaları bu öz manyetik momentin varlığının alt iletim bandı durumlarında değiş-tokuş yarılmasına neden olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular bizmut adsorpsiyonunun çinko oksit nanotellerinin manyetik işlevselleşmesine neden olduğunu göstermektedir. Bi-katkılı ZnO nanotellerinin elektriksel özellikleri, katkı atomunun konumu ve yük durumu açısından, yoğunluk-fonksiyonel süperhücre hesaplamaları ile, bölgeye özgü bir tarzda, karakterize edilmiştir. Katkı atomlarının çoğunlukla nanotel yüzeyindeki Zn atomlarının yerlerine yerleştiği ve bu nedenle ZnO'daki Bi'nin elektrik iletimine donör olarak katkı yaptığı bulunmuştur.
Anahtar Kelimeler:	ZnO, Nanoteller, Spin-yörünge yarılması, Eğik manyetik moment, Yoğunluk-fonksiyonel hesaplamaları
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Computational studies of doped ZnO nanowires (Bildiri - Ulusal Konferans - Davetli Konuşmacı), 2- Low Dimensional and Nanostructured Materials and Devices (Kitap - Kitapta Bölüm), 3- Doping-induced spin-orbit splitting in Bi-doped ZnO nanowires (Makale - Diğer Hakemli Makale), 4- Yığın ve düşük-boyutlu yarıiletkenlerde elektronik durumların spin-yörünge-kaynaklı yarılması (Bildiri - Ulusal Konferans - Davetli Konuşmacı), 5- Doping of zinc oxide nanowires with bismuth: A DFT+U study (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 6- Doping-induced spin splitting in ZnO nanowires: a density functional theory study (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),

TÜBİTAK