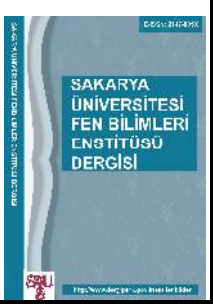


	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	Geliş/Received 05-04-2017 Kabul/Accepted 20-09-2017	Doi 10.16984/saufenbilder.304190	

## Bizmut adsorbe eden çinko oksit nanotellerin manyetik işlevselleşmesi [TR]

Sümevra Güler Kılıç<sup>\*1</sup>, Mehmet Aras<sup>2</sup>

### ÖZ

Bizmut atomunun çinko oksit nanotelinin yüzeyine adsorpsiyonu Hubbard  $U$  düzeltmesi içeren yoğunluk-fonksiyonel hesaplamaları ile incelenmiştir. Birçok ekatom konfigürasyonları için geometri optimizasyonları gerçekleştirilerek, adsorpsiyon enerjileri ve manyetik momentler hesap 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.

**Anahtar Kelimeler:** Eğik manyetik moment, Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Çinko oksit, Nanotel, Adsorpsiyon, Bizmut

## Magnetic functionalization of bismuth-adsorbing zinc oxide nanowires [EN]

### ABSTRACT

The adsorption of bismuth atom on the surface of zinc oxide nanowires is investigated by carrying out density-functional calculations with Hubbard  $U$  correction. Geometry optimizations are performed for a number of adatom configurations, and the adsorption energies and magnetic moments are calculated. The lowest-energy adatom configuration is thus 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 a exchange splitting of the lower conduction band states. These findings show that the adsorption of bismuth leads to magnetic functionalization of zinc oxide nanowires.

**Keywords:** Canted magnetic moment, Density functional theory, Zinc oxide, Nanowire, Adsorption, Bismuth

<sup>1</sup> Fizik bölümü, Gebze Teknik Üniversitesi, 41400 Kocaeli, Türkiye [sumevara@gtu.edu.tr](mailto:sumevara@gtu.edu.tr)

<sup>2</sup> Fizik bölümü, Gebze Teknik Üniversitesi, 41400 Kocaeli, Türkiye [m.aras@gtu.edu.tr](mailto:m.aras@gtu.edu.tr)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çinko oksit (ZnO) nanotelleri, çeşitli elementlerle katkılanabilmeleri ve böylece yeni işlevselliklerin ortaya çıkması nedeniyle, yoğun ilgi toplamaktadır. Kontrollü şekilde katkılanan ZnO nanoteller sensör, saydam elektronik ve optoelektronik gibi muhtelif teknolojik uygulamalarda kullanılabilir [1] [2] [3] [4] [5] [6] [7]. Geçiş metalleri [8] [9] [10] veya nadir toprak elementleri [11] [12] içeren ZnO nanotellerin ise spintronik uygulamalarda kullanım bulacağı öngörülmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi kapsamında gerçekleştirilen ilk-prinsip hesaplamaları vasıtasıyla, ağır bir eleman olan bizmut (Bi) ile katkılanmanın ZnO nanoteline spintronik fonksiyonellik kazandırdığı gösterilmiştir [13]. Bu makalenin amacı, katkılama yerine başka bir yöntemle Bi eklenmesi suretiyle, çinko oksit nanotellerine manyetik fonksiyonellik kazandırmanın mümkün olup olmadığının araştırılmasıdır. Çünkü zikredilen Bi- katkılı ZnO nanotelin manyetik momenti yoktur. Bu maksatla, bizmut adsorbe eden çinko oksit (ZnO+Bi) nanotelleri için Hubbard  $U$  düzeltilmesi içeren yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Bunlar, spin-yörünge etkileşmesinin ihmal edilmediği, kolinear-olmayan DFT hesaplamalarıdır. Elde edilen sonuçlar, ZnO+Bi nanotellerin eğik manyetik momente sahibi olduğunu göstermiştir. Bu, manyetik moment vektörünün yönünün harici bir manyetik alan uygulanarak kontrol edilebileceği anlamına gelmektedir. Böylece, Bi adsorpsiyonu ile ZnO nanotellerin manyetik işlevselleşmesi sağlanmaktadır.

## 2. YÖNTEM (METHOD)

Gerek Bi adsorbe eden ZnO nanoteller gerekse saf ZnO nanoteller süperhücre yaklaşımı içerisinde, uygun boyutlarda periyodik süperhücreler tasarlayarak, modellenmiştir. Saf nanoteller  $N$  tane Zn-O çifti içeren, ardışık  $n$  tane birim hücrenin birleştirilmesi ile oluşturulmuştur. Bu birim hücreler ZnO (würtzit) katı kristalinden öyle kesilmişlerdir ki nanotel eksenini ile würtzitin [0001] yönü paraleldir. Dolayısıyla nanotel heksagonal bir kesit alanına sahiptir. Bi adsorbe eden ZnO nanoteller için konfigürasyonlar, süperhücrelere  $[(\text{ZnO})_N]_n$  nanoteli ile beraber Bi ekatomu yerleştirilerek elde edilmiştir. Bunlar

$[(\text{ZnO})_N]_n+\text{Bi}$  ifadesiyle gösterilecektir. İncelenen her konfigürasyon için, toplam enerji  $E$ 'yi minimize edecek şekilde iyonik gevşemeler yapılarak, geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. İyonik gevşemeler, atomların üzerindeki artık kuvvetlerin maksimum değeri  $10-2 \text{ eV/\AA}$  den küçük olana kadar sürdürülmüştür. Bunu takiben, ekatom içeren konfigürasyonlar için tutunma (adsorpsiyon) enerjisi  $E_{\text{ads}} = E(\text{Bi}) + E(\text{nanotel}) - E(\text{nanotel}+\text{Bi})$  ifadesinden hesap edilmiştir.

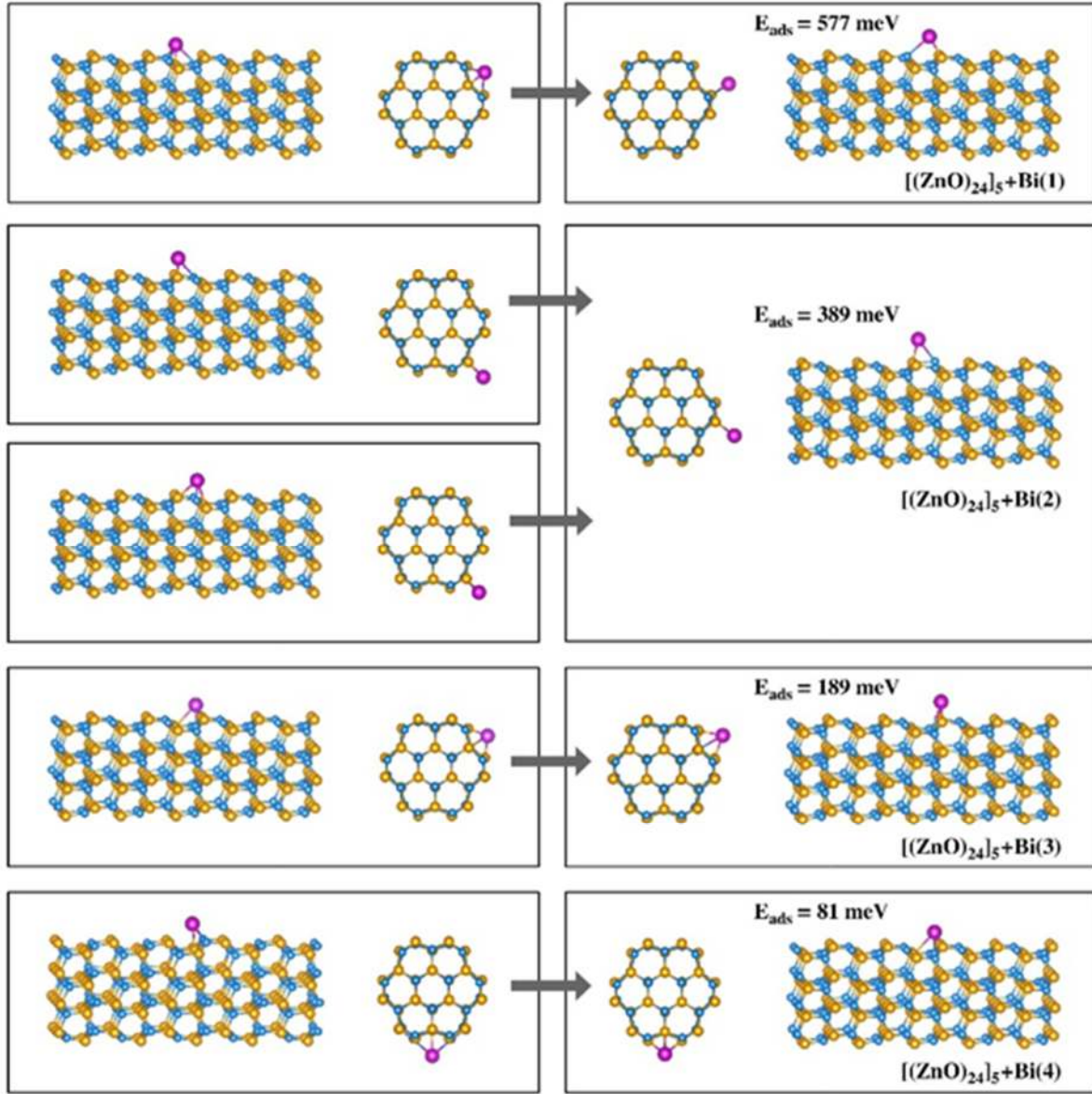
Geometri optimizasyonları ve toplam enerji, manyetik moment ve bant yapısı hesaplamaları, Vienna ab initio simülasyon paketi [14] (VASP) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu hesaplamalar, DFT+ $U$  yaklaşıklığı [15] altında Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) değiş-tokuş-ilegişim fonksiyoneli [16] kullanılarak yapılmıştır. Hubbard  $U$  sadece çinkonun 3d durumu için,  $U=7.7 \text{ eV}$  olarak [17], uygulanmıştır. Bant yapısı hesaplamalarında, ağır bir eleman olan bizmutun varlığından dolayı, spin-yörünge etkileşimi ihmal edilmemiş; VASP kolinear-olmayan modda [18] [19] çalıştırılmıştır. Hesaplamalarda izdüşümsel ilaveli-dalga (PAW) yöntemi [20] [21] 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'dir.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

$[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  sistemi için ele alınan ekatom konfigürasyonları Şekil 1'de gösterilmektedir. Beş tane farklı ilk (tahmine dayalı ve katkı atomunun yerleşmesi muhtemel düşünülen) konfigürasyon denenmiştir; yani, bunlar geometri optimizasyonlarında başlangıç yapıları olarak kullanılmıştır. Bunlar Şekil 1'in sol taraftaki panellerinde gösterilmektedir. Geometri optimizasyonları sonucunda ise, Şekil 1'in sağ panellerinde gösterilen, dört tane kararlı konfigürasyon elde edilmiştir. Böylece  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde global minimumla beraber üç tane yerel minimum bulunmuş olmaktadır. Şekil 1'nin sağ panellerinde tutunma (adsorpsiyon) enerjileri  $E_{\text{ads}}$  verilmiştir; tutunma enerjisi en büyük değerini " $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$ " olarak etiketlenen konfigürasyon için almaktadır. Dolayısıyla,

$[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  sisteminin potansiyel enerji yüzeyinde, global enerji minimumu " $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$ " konfigürasyonuna karşılık gelmektedir. Bu konfigürasyon için tutunma enerjisi  $E_{\text{ads}} = 577$  meV'dir. Yani Bi atomunun ZnO nanoteli yüzeyinde adsorbe olması enerjik olarak tercih edilir bir durumdur. Bi atomunun daha kalın bir ZnO nanoteline tutunma enerjisini

elde etmek maksadıyla,  $[(\text{ZnO})_{54}]_6+\text{Bi}(1)$  sistemi için de geometri optimizasyonları gerçekleştirilerek tutunma enerjisi  $E_{\text{ads}} = 624$  meV olarak elde edilmiştir. Demek ki hem  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  hem de  $[(\text{ZnO})_{54}]_6+\text{Bi}(1)$  sistemi için tutunma enerjisi 0.6 eV mertebesinde. Bu, tutunma enerjisinin nanotelin kalınlığı ile önemli bir değişim göstermediğine işaret etmektedir.

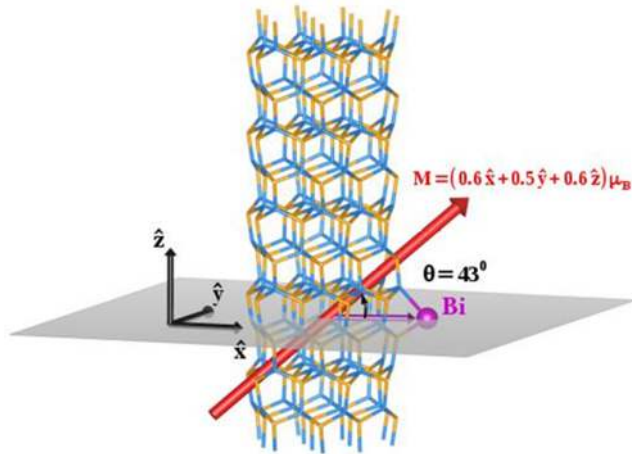


Şekil 1.  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  sistemi için gerçekleştirilen geometri optimizasyonlarının başlangıcında kullanılan ilk konfigürasyonlar sol panellerde; sonunda elde edilen optimize yapılar ise sağ panellerde gösterilmektedir. (The left panels show the initial configurations for  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}$  system before geometry optimization; the respective optimized structures are shown in the right panels.)

$[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sistemi için manyetik moment vektörü  $\mathbf{M}$  Şekil 2'de gösterilmiştir. Saf  $[(\text{ZnO})_{24}]_5$  nanotelinin manyetik momenti sıfırdır. Şekil 2'deki  $\mathbf{M}$  vektörünün ise sıfır olmadığı açıktır. Bu vektörün nanotele göre belirli bir açıda konumlandığı da dikkat çekmektedir. Bunu nitelendirmek bağlamında, nanotel eksenine dik olan ve Bi atomunun konumundan geçen düzlemler

$\mathbf{M}$  vektörünün arasındaki açı ( $\theta$ ) hesaplanmıştır. Şekil 2'de işaretlendiği gibi bu açı 43 derecedir. Yani  $\mathbf{M}$  vektörü nanotelin yan yüzeylerine ne paraleldir ne de diktir. Buna göre eğik bir manyetik moment oluşmaktadır. Saf ZnO nanotelinin bir manyetik momenti olmadığına göre,  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminde oluşan eğik manyetik moment Bi adsorpsiyonunun bir sonucu olarak

ortaya çıktığı kesindir. Bu hesaplamalarda Bi atomunun betimlenmesi,  $s$  ve  $p$  değerlik elektron durumları ile yapılmıştır. Buna göre Şekil 2’de 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,  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  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.

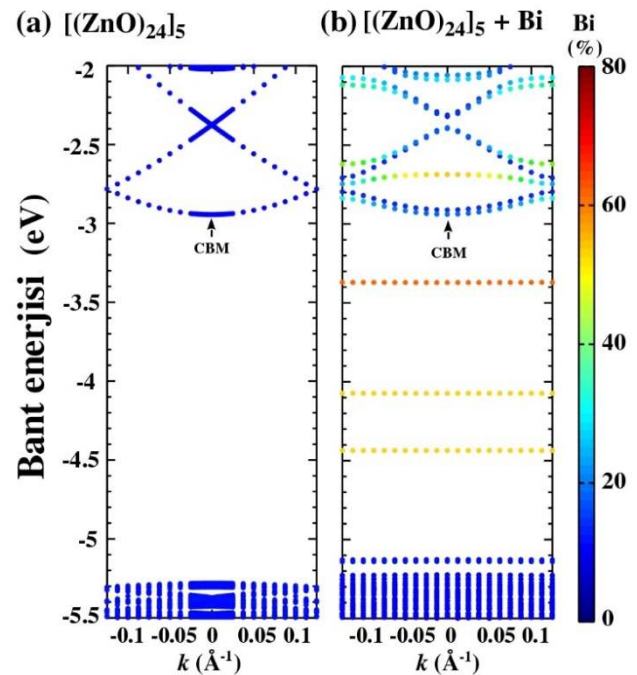


Şekil 2.  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin manyetik moment vektörü  $\mathbf{M}$ . Gösterilen koordinat sisteminde nanotel eksenini  $z$  yönündedir. Bi atomundan geçen gri düzlem nanotel eksenine diktir.  $\mathbf{M}$  vektörünün bu düzlemle yaptığı açı  $\theta$  ile işaretlenmiştir. (Magnetic moment vector  $\mathbf{M}$  for  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  system. In the drawn coordinate system, nanowire axis is in the  $z$  direction. The grey plane is perpendicular to the nanowire axis. The angle between the vector  $\mathbf{M}$  and this plane is marked with  $\theta$ .)

$[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin net bir manyetik momente sahip olması, bu sistemin bant yapısında değiş-tokuş yarılması oluşabileceğini ima etmektedir. Bunu tespit etmek amacıyla  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  nanotelinin elektronik bant yapısı hesap edilmiştir ve Şekil 3(b)’de gösterilmektedir. Oradaki bant yapısı grafiği, Bi atomunun elektron durumlarının yaptığı katkıya göre renklendirilmiştir. Saf ZnO nanotelinin bant yapısı da, kıyaslama yapmak amacıyla, Şekil 3(a)’da verilmiştir. Şekil 3(a)’da en alt iletim bantı spin eş-enerjilidir; Şekil 3(b)’de bu eş-enerjiliğin ortadan kalktığı görülmektedir. Bu  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  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 eksenini boyunca ayrılmaktadır. Böylece, alt iletim bantlarında manyetik değiş-tokuş yarılması olmaktadır.

Son olarak,  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin net bir manyetik momente sahip olduğu bulgusu teknik açıdan irdelenecektir. Genel olarak, PBE gibi yarı-yerel fonksiyoneller kullanılarak hesaplanan manyetik momentlerin değerlerinin altında çıktığı bilinmektedir. Bu nedenle, bazen Hubbard  $U$  terimi eklenerek daha büyük manyetik moment değerleri elde edilmekte ve bu hata kısmen giderilmektedir. Bu çalışmada ise, Hubbard  $U$  terimi kullanılmış olmakla beraber, bu amaçlanmamıştır. Zaten, bizmutun  $d$  elektronları iç-elektron olarak değerlendirildiği için, Hubbard  $U$  terimi sadece Zn  $d$  durumları için kullanılmıştır. Böylece çinko oksitinin üst değerlik bantlarındaki  $p$ - $d$  hibritleşmesinin daha doğru betimlenmesi sağlanmıştır. Ancak ZnO  $p$ - $d$  hibrit durumlarının ekatom Bi ile etkileşimi nisbeten zayıftır ve bu durumlar manyetik momente büyük bir katkı vermemektedir. Manyetik momente önemli derecede katkı veren durumlar, Şekil 3(b)’de bant aralığı bölgesinde oluşan çıkan düz bantlara aittir. Bu durumlara çinko  $d$  orbitallerinin katkısı % 5’den küçük iken, bizmut  $p$  (% 63 - % 72) ve oksijen  $p$  (% 12 - % 21) orbitallerinin katkısı çok daha büyüktür. Bu da Hubbard  $U$  teriminin eklendiği Zn  $d$  elektronlarının  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  sisteminin manyetik momentine katkısının küçük olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. (a)  $[(\text{ZnO})_{24}]_5$  (b)  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  nanotellerinin elektronik bant yapısı (The electronic band structures of (a)  $[(\text{ZnO})_{24}]_5$  (b)  $[(\text{ZnO})_{24}]_5+\text{Bi}(1)$  nanowires)

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu makalede, Bi adsorbe eden ZnO nanotellerinin elektronik yapıları ve manyetik özellikleri, Hubbard  $U$  düzeltmesi içeren yoğunluk-fonksiyonel hesaplamaları ile incelenmiştir. Bi ekatomu içeren muhtelif konfigürasyonlar ele alınarak, geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tutunma (adsorpsiyon) enerjileri hesap edilerek bu konfigürasyonlar, enerji bakımından, birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bu sayede, en düşük enerjili ekatom konfigürasyonu belirlenmiştir. ZnO+Bi nanoteli bu konfigürasyonda iken, sistemde bir *eğik* manyetik moment olduğu 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.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu araştırmada 114F155 nolu TÜBİTAK projesinin olanaklarından yararlanılmıştır. Hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM TRUBA kaynaklarında gerçekleştirilmiştir. Bu makalenin yazım sürecinde bizi cesaretlendiren ve yol gösterici görüşlerini bizimle paylaşan Prof. Dr. Çetin KILIÇ'a teşekkür ederiz.

#### KAYNAKÇA

- [1] C.-L. Hsu, S.-J. Chang, «Doped ZnO 1D Nanostructures: Synthesis, Properties, and Photodetector Application,» *Small*, cilt 10, p. 4562, 2014.
- [2] G. Li, A. Sundararajan, A. Mouti, et al., «Synthesis and characterization of p-n homojunction-containing zinc oxide nanowires,» *Nanoscale*, cilt 5, p. 2259, 2013.
- [3] M. J. Spencer, «Gas sensing applications of 1D-nanostructured zinc oxide: Insights from density functional theory calculations,» *Prog. Mater. Sci.*, cilt 57, p. 437, 2012.
- [4] O. Lupan, T. Pauport, T. Le Bahers, et al., «Wavelength-Emission Tuning of ZnO Nanowire-Based Light-Emitting Diodes by Cu Doping: Experimental and Computational Insights,» *Adv. Funct. Mater.*, cilt 21, p. 3564, 2011.
- [5] M.-P. Lu, J. Song, M.-Y. Lu, et al., «Piezoelectric Nanogenerator Using p-Type ZnO Nanowire Arrays,» *Nano Lett.*, cilt 9, no. 3, p. 1223–1227, 2009.
- [6] G.-D. Yuan, W.-J. Zhang, J.-S. Jie et al., «Tunable n-Type Conductivity and Transport Properties of Ga-doped ZnO Nanowire Arrays,» *Adv. Mater.*, cilt 20, p. 168, 2008.
- [7] Y. Huang, Y. Zhang, Y. Gu, et al., «Field Emission of a Single In-Doped ZnO Nanowire,» *J. Phys. Chem. C*, cilt 111, no. 26, p. 9039–9043, 2007.
- [8] Y. Q. Chang, D. B. Wang, X. H. Luo, et al., «Synthesis, optical, and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor Zn  $1-x$  Mn  $x$  O nanowires via vapor phase growth,» *Appl. Phys. Lett.*, cilt 83, pp. 4020-4022, 2003.
- [9] J. B. Cui, U. J. Gibson, «Electrodeposition and room temperature ferromagnetic anisotropy of Co and Ni-doped ZnO nanowire arrays,» *Appl. Phys. Lett.*, cilt 87, p. 133108, 2005.
- [10] J. Segura-Ruiz, G. Martinez-Criado, M. H. Chu, et al., «Nano-X-ray Absorption Spectroscopy of Single Co-Implanted ZnO Nanowires,» *Nano Lett.*, cilt 11, p. 5322, 2011.
- [11] J. Iqbal, X. Liu, H. Zhu, et al., «Trapping of Ce electrons in band gap and room temperature ferromagnetism of Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>-doped ZnO nanowires,» *J. Appl. Phys.*, cilt 106, p. 083515, 2009.
- [12] X. Ma, «The magnetic properties of Gd doped ZnO nanowires,» *Thin Solid Films*, cilt 520, p. 5752, 2012.
- [13] M. Aras, S. Güler-Kılıç, Ç. Kılıç, «Doping-induced spin-orbit splitting in Bi-doped ZnO nanowires,» *Phys. Rev. B.*, cilt 95, p. 155404, 2017.
- [14] G. Kresse and J. Furthmüller, «Efficient iterative schemes for ab initio total-energy

calculations using a plane-wave basis set,» *Phys. Rev. B*, cilt 54, p. 11169, 1996.

- [15] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, et al., «Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,» *Phys. Rev. B*, cilt 57, p. 1505, 1998.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple,» *Phys. Rev. Lett.*, cilt 77, p. 3865, 1996.
- [17] Ç. Kılıç, M. Aras, S. Güler-Kılıç, «Computational studies of bismuth-doped zinc oxide nanowires,» %1 içinde *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices: Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications*, Cham, Springer International Publishing, 2016, pp. 401-421.
- [18] D. Hobbs, G. Kresse, J. Hafner, «Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method,» *Phys. Rev. B*, cilt 62, p. 11556, 2000.
- [19] M. Marsman, J. Hafner, «Broken symmetries in the crystalline and magnetic structures of  $\gamma$ -iron,» *Phys. Rev. B*, cilt 66, p. 224409, 2002.
- [20] P. E. Blöchl, «Projector augmented-wave method,» *Phys. Rev. B*, cilt 50, p. 17953, 1994.
- [21] G. Kresse, J. Joubert, «From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,» *Phys. Rev. B*, cilt 59, p. 1758, 1999.