

**NANOTELLERDE VE MOLEKÜLER YAPILARDA
SPİN BAĞIMLI İLETKENLİK
VE MANYETİK ÖZELLİKLER**

Proje No: 106T597

Doç. Dr. R. Tuğrul Senger

AĞUSTOS 2010

İZMİR

ÖNSÖZ

Günümüzde teknolojinin hızlı gelişimiyle birlikte entegre devrelerde kullanılan yapıların boyutları 100 nanometrenin altına inmekte, silikon teknolojisi kaçınılmaz doğal sınırına doğru ilerlerken elektronik aygıtlarda kuantum etkilerinin belirleyiciği artmaktadır. Bu bağlamda, elektronun tamamen kuantum mekaniksel bir özelliği olan spinin, yeni nesil elektronik aygıtlarda daha fazla işlevsel olarak kullanılması beklenmektedir. Dolayısıyla, nanoölçekli yapıların, hatta moleküllerin istenen fiziksel özellikler göstermek üzere tasarımı ve incelenmesi önem taşımaktadır.

Bu projede spin bağımlı etkiler gösteren çeşitli nanotel veya organo-metalik moleküler yapıların elektronik, manyetik ve taşıma özellikleri kuantum mekaniksel yöntemlerle modellenerek incelenmiştir. Geçiş metali atomları ile karbon temelli yapıların (tek atom karbon zincirleri, benzen halkaları, grafin şeritleri) bulunduğu sistemlerde, spin kutuplu akımların oluşturulabileceği, ve bu akımların çeşitli yöntemlerle kontrol edilebileceği gösterilmiştir. Son yılların büyük ilgi uyandıran malzemesi grafinin, bir boyutlu şeritlerinde herhangi bir manyetik bileşen (ferromanyetik elektrotlar veya metal atomları) kullanmadan bile geçen akımın spin kutuplu yapılabileceği hesaplanmıştır. Özel şekilli bazı grafin parçalarında hidrojen katkısıyla değiştirilebilir büyüklüklerde kalıcı manyetik momentlerin oluşturulabileceği bulunmuştur. Ele alınan örnek sistemler, ve gösterdikleri fiziksel özellikler moleküler elektronik alanındaki potansiyel uygulamaların zenginliğine işaret etmektedir.

Proje TÜBİTAK tarafından 204.500-TL bütçe ile desteklenmiştir.

Bilkent Üniversitesi'nde başlayan, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde sürdürülüp sonuçlandırılan bu proje Doç. Dr. R. Tuğrul Senger yönetiminde, lisansüstü öğrencileri Hasan Şahin, Duygu Can, Ertuğrul Karademir'in çalışmaları ile gerçekleşmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖNSÖZ.....	1
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	2
ŞEKİLLER DİZİNİ	3
TABLolar DİZİNİ	4
ÖZET	5
ABSTRACT	7
1. GİRİŞ.....	9
2. GENEL BİLGİLER	11
3. KULLANILAN YÖNTEMLER.....	12
4. KARBON ATOM ZİNCİRLERİ VE DEV MANYETO-DİRENÇ.....	13
4.1. Giriş.....	13
4.2. Yöntem	15
4.3. Karbon Atom Zincirleri.....	15
4.4. İletkenlik Hesapları	20
5. KOBALT-BENZEN ORGANOMETALİK NANOTELİ	28
5.1. Giriş.....	28
5.2. Yöntem	28
5.3. Modelleme Hesapları ve Sonuçlar	29
6. GRAFİN	33
6.1. Giriş.....	33
6.2. Yöntem	34
6.3. Grafin Benzeri Tek Tabaka Balpeteği Yapıları.....	35
6.4. Grafin Şerit ve Dikdörtgen Parçasında İletkenlik	35
6.5. Eşkenar Üçgen Grafin Parçalarında Spintronik Özellikler	45
7. GENEL SONUÇLAR	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.1. Bir DMD aygıtının şematik gösterimi (WOLF 2001).....	13
Şekil 4.2. Yarım-metal CrO ₂ bant yapısının şematik görünümü	14
Şekil 4.3. M-C _n -M moleküllerinin (a) antiferromanyetik (b) ferromanyetik temel durumlarında metal atomlarının manyetik momentleri.	16
Şekil 4.4. Cr-C _n -Cr moleküllerinde n'nin çift ve temel durumun AF olduğu hallerde atomlar üzerindeki manyetik momentler.	18
Şekil 4.5. Cr-C _n -Cr moleküllerinde n'nin tek ve temel durumun FM olduğu hallerde atomlar üzerindeki manyetik momentler.	19
Şekil 4.6. Optimize edilmiş Cr-C _n -Cr moleküllerinde bağ uzunlukları.	20
Şekil 4.7. İletkenlik hesaplarında kullanılan yapının geometrisi.	21
Şekil 4.8. Cr-C _n -Cr moleküllerinde n=3 ve n=4 için spin bağımlı iletkenlik eğrileri ve izole molekülün enerji seviyeleri.	22
Şekil 4.9. Cr-C _n -Cr moleküllerinde n=1, 3, 5 için spin bağımlı akım-voltaj eğrileri.....	25
Şekil 4.10. Cr-C _n -Cr moleküllerinde n=0, 2, 4 için spin bağımlı akım-voltaj eğrileri.....	26
Şekil 4.11. Cr-C ₃ -Cr molekülünde manyetik taban durumunun değişimi	27
Şekil 5.1. CoBz nanotel ve molekül yapıları için kullanılan birim hücre.	29
Şekil 5.2. CoBz periyodik nanotelinde toplam enerjinin birim hücre boyutuna göre değişimi.	30
Şekil 5.3. İletkenlik hesaplarında kullanılan, fcc altın elektrotlara bağlanmış Co ₃ Bz ₂ molekülünün geometrisi.	31
Şekil 5.4. Co ₃ Bz ₂ molekülünün spin bağımlı iletkenlik spektrumu.	31
Şekil 5.5. Co ₃ Bz ₂ molekülünde spin bağımlı akım-voltaj değişimi.	32
Şekil 6.1. Grafin ve grup-IV elementleri ile III-V ikili bileşiklerinin tek tabaka balpeteği hegzagonal yapısında enerji bantları.	36

Şekil 6.2. Grafın şeritten kesilmiş dikdörtgen grafın parçasında spin bağımlı yük yoğunluğu.	37
Şekil 6.3. Dikdörtgen grafın parçasının spin bağımlı iletkenlik spektrumu.....	39
Şekil 6.4. Dikdörtgen grafın parçasına kısmi (üst panel) ve tam (alt panel) elektrot bağlantısı yapıldığında spin bağımlı iletkenlik spektrumu.	40
Şekil 6.5. Farklı noktalardan bağlanmış V atomlarının grafın parçasında oluşturduğu spin bağımlı yük yoğunluğu.....	41
Şekil 6.6. V atomu bağlanmış grafın parçasının spin bağımlı iletkenliği	42
Şekil 6.7. İletkenlik spektrumunda spin kutuplaşması	43
Şekil 6.8. Belli enerji değerlerinde yerel durum yoğunlukları	44
Şekil 6.9. Üçgen grafın parçalarında spin bağımlı yük yoğunluğu.	46
Şekil 6.10. Üçgen grafın parçalarında spin bağımlı akım voltaj eğrileri.....	47

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1. Karbon elektrotlara bağımlı Cr-C _n -Cr moleküllerinde fiziksel özellikler.....	21
Tablo 6.1. Grafın üzerine bağlanmış bir V atomunun hesaplanmış özellikleri.....	41

ÖZET

Kalınlıkları nanometre ölçeğinde olan tellerin ve moleküler yapıların elektronik özellikleri, sadece bileşenlerine değil, atomların dizilişinin dahi önem kazandığı geometrik yapılarına, bağlandıkları elektrotların cinsine ve onlarla etkileşimine göre değişiklikler gösterir. Bu yüzden, incelenen sistemlerde, kontrol edilebilir işlevsel özellikler araştırılırken, kapsamlı, yetkin, ve öngörü yeteneği yüksek yöntemler kullanılmalıdır. Bu özellikleri taşıyan, yoğunluk fonksiyoneli kuramı ve bağlantılı olarak geliştirilmiş, denge dışı istatistiksel mekanik ve Green fonksiyonlarına dayalı balistik iletkenlik hesaplarını kullanarak, projede çeşitli nano ölçekli yapıların spin bağımlı özelliklerini inceledik. Yaptığımız hesaplar ve sonuçları üç ana başlıkta toplanabilir:

1) Karbon tek atom zincirlerinin ucuna geçiş metali elementlerinin bağlanmasıyla elde edilen, geleneksel, tabakalı dev manyeto direnç (DMD, ing: giant magneto-resistance, GMR) yapılarının bir boyutlu benzerleri olarak M-C_n-M (M: geçiş metali atomu, C_n: n-atomlu karbon zinciri) molekülleri. Metal atomlarının karbon zinciri üzerinden dolaylı değiş-tokuş etkileşmesi zincirin uzunluğu *n*'ye bağlı spin manyetik momentleri oluşturur. Bu moleküller elektrotlara bağlandığında geçen akım spin kutuplu olup, spin süzgeci olarak işlev görebilir, ve kutuplanma derecesi gerilim voltajıyla kontrol edilebilir. Bu tür moleküler spin süzgeçleri geleneksel DMD aygıtlarının çalışması için gereken dış manyetik alanlar olmaksızın da işlev görebilirler.

2) Organometalik moleküler tellere örnek olarak kobalt-benzen (Co-Bz) telleri. Benzen moleküllerinin dönüşümlü olarak Co atomlarıyla bir boyutta dizilimiyle oluşan nanotel biçimindeki bu yapılar gaz fazında sentezlenebilmektedir. Ardışık benzen halkalarının birbirlerine göre konumlanması bu moleküllerin elektronik ve manyetik özelliklerini değiştirmektedir. İki elektrot arasında bu moleküllerin üzerinden geçen akımın spin kutupluluk derecesi benzen halkalarının mekanik olarak döndürülmesiyle, ölçülebilir farklar gösterir. Bu moleküller elektro-mekanik spin süzgeci aygıtlarına iyi bir örnektir.

3) Zigzag kenarlı grafin nanoşeritleri ve eşkenar üçgen şeklindeki grafin parçaları ilginç spin bağımlı özellikler göstermektedir. Zigzag kenarlı grafin şeritlerinde kenarlar boyunca

yerelleşmiş spin durumları oluşur. Bu spin ayrışmasını kullanarak, grafin şeritlerine asimetric bağlantı yapan elektrotlarla, başkaca manyetik bir bileşen kullanmadan spin kutuplu akımlar oluşturmanın mümkün olduğu gösterildi. Yine zigzag kenarlı eşkenar üçgen biçimindeki grafin parçalarında, kalıcı spin manyetik momentlerinin oluşturulabileceği, ve bu momentlerin hidrojen atomlarıyla doyurulma derecesine göre değişeceği gösterildi. Ayrıca, tek atom kalınlığında iki boyutlu özel bir malzeme olan grafinin gösterdiği benzersiz özelliklerden yola çıkarak diğer grup IV elementlerin ve ikili bileşiklerin, grafin benzeri iki boyutlu balpeteği örgüsüne sahip kristallerinin elektronik ve mekanik özellikleri hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Spin elektronığı (spintronik), kuantum iletkenlik, yarım-metaller, moleküler elektronik, grafin

ABSTRACT

Electronic properties of wires with nanoscale thicknesses or molecular structures depend not only on the composition of constituent elements, but also on their geometric constructions where the location of even a single atom may make a difference, on the type of the electrodes they are connected to, and on their interaction with the electrodes. Therefore, while investigating controllable, functional properties of such systems, one must use comprehensive and competent methods which have predictive power. In this project we have used density functional theory, and ballistic conductance calculations based on nonequilibrium statistical mechanics and Green's functions as such methods to investigate spin-related properties of various nanoscale structures. The calculations we have made and their results can be classified under three subtitles:

1) M-C_n-M (M: transition metal atom, C_n: *n*-atom carbon monatomic chain) molecules that are made by capping monatomic carbon chains with transition metal atoms, as one dimensional analogues of conventional layered giant magneto-resistance (GMR) structures. The indirect exchange interaction of the metal atoms through the carbon chain induces spin magnetic moments that strongly depend on *n*, the length of the atomic chain. These structures behave as spin filters, by producing spin polarized currents when connected to electrodes; and the degree of polarization may be controlled by the applied bias voltage. These molecular spin-valve devices may function without need of an external magnetic field unlike it is required in conventional GMR devices.

2) As an example of organometallic molecular wires cobalt-benzene (Co-Bz) chains. These molecular structures where the benzene rings alternate with Co atoms in a one dimensional arrangement are synthesized in gas form. The relative orientation of consecutive benzene rings in these structures determine the electronic and magnetic properties. When connected to electrodes, the degree of spin polarization in the current running through these structures show measurable differences when the benzene rings are mechanically rotated. These molecules are good examples of electro-mechanical spin-valve devices.

3) Zigzag edged graphene nanoribbons and equilateral triangular graphene flakes show interesting spin-dependent properties. Zigzag edged graphene nanoribbons have edge-localized, spin-separated states. We have shown that using this property, and asymmetrically contacted electrodes it is possible to produce spin-polarized currents without using any other magnetic constituents such as ferromagnetic electrodes or magnetic impurities. In zigzag edged equilateral triangular graphene flakes, it has been shown that there are permanent spin magnetic moments, the magnitudes of which depend on the degree of hydrogen saturation of the edges. Besides, motivated with the impressive properties of graphene, two dimensional honeycomb lattice crystals of other group IV elements and binary compounds have been investigated.

Key words: Spin electronics (spintronics), quantum conductance, half-metal, molecular electronics, graphene.

1. GİRİŞ

Son on yıl içinde atomsal ve nanoölçekte büyütme ve karakterizasyon yöntemlerindeki gelişmeler modern manyetik malzemelerin ve bir takım önemli ve yeni özellikler gösteren manyeto-aygıtların üretilmesine yol açtı. Manyetizmayla ilgili çalışmalarda yeni bir çığır açan gelişme, manyetik katmanlı yapılarda keşfedilen dev manyetodirenç (DMD, ing: giant magnetoresistance, GMR) etkisidir (BAIBICH, 1988; BINASCH, 1989). DMD, manyetik olan ve olmayan tabakalardan oluşan çok katmanlı yapılarda elektriksel direncin manyetik alan uygulandığında belirgin bir değişim göstermesidir. DMD etkisinin keşfini bu denli önemli kılan, hem transport ile manyetizma arasındaki etkileşimi, hem de elektronların spin özelliğinin de kontrollü bir şekilde elektronik uygulamalarda kullanılabileceğini göstermiş olmasıdır. On yıl kadar kısa bir süre içinde DMD, akademik çalışmalardan çok önemli ticari ürünlere dönüştü. Bugün tüm bilgisayarlarda, manyetik veri depolama disklerinin okuma/yazma kafalarında DMD teknolojisi kullanılmakta ve dünya ölçeğinde milyarlarca dolarlık bir endüstri oluşturmaktadır. Yakın gelecekte, yine spintronik teknolojisiyle üretilecek olan MRAM (magnetoresistive random access memory) kalıcı belleklerinin de çok büyük ticari önemi olacaktır (DAS SARMA, 2001; ZUTIC, 2004).

Son yıllarda, özellikle manyetik yarıiletkenlerin (OHNO, 1998, 1999) ortaya çıkışıyla spin dinamiğinin kontrolü konusunda önemli aşamalar kaydedildi. Yarıiletkenlerde, çok uzun spin ömürleri (KIKKAWA, 1998) ve eşvreliliği (coherence) (KIKKAWA, 1999), arayüzeylerden eşvrelili spin transportu (MALAJOVICH, 2000), elektron ve çekirdek spinlerinin hızlı ve kontrollü değiştirilebilmesi (POGGIO, 2003) gibi özellikler gösterildi. Tüm bu özellikleri topluca ifade eden ve araştıran ‘spintronik’ (PRINZ, 1995; WOLF, 2001), elektronların spinlerinin de veri depolama ve işleme amacıyla kullanılacağı yeni nesil elektronik aygıtlara giden yolu açtı. 2001 yılında yayınlanan bir derleme makalede ifade edildiği gibi ‘bu yeni aygıtların avantajları kalıcılık (nonvolatility), daha hızlı veri işleme, daha az enerji tüketme ve geleneksel yarıiletken aygıtlara kıyasla daha yüksek yoğunlukta entegre edilebilirlik olacaktır’ (WOLF 2001). Uzun vadede ise beklenti elektronikte kullanılan ‘ikili mantık’ın ötesinde spin üzerinden kuantum hesaplama yöntemlerinin geliştirilmesidir. O aşamada muhtemelen spin dinamiğinin tek spin ölçeğinde kontrol edilebilirliği ve spintroniğin, hızla gelişen ‘moleküler elektronik’ (JOACHIM, 2000) ile birleştirilmesi gerekecektir.

Bugüne kadar gerçekleştirilen spintronik uygulamalarının çoğu geleneksel elektroniğin bilinen kavramlarının spin sistemlerine uyarlanmasıyla yapılmaktadır. Kullanılan yapılar MBE büyütme ve litografi teknikleriyle yapılmaktadır. Spintronik malzeme ve aygıtların üretiminde aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yaklaşımı, yani atomsal ve moleküler birimlerden işlevsel yapıların oluşturulması yöntemleri henüz yaygın olarak kullanılmamaktadır. Oysa ki spintronik ve moleküler elektroniğin kaynaştırılmasıyla yeni gelişmeler elde edilmesi olasıdır. Moleküler elektroniğin amacı elektronik uygulamalarda moleküllerin kullanılmasıdır. Geleneksel elektronik aygıtları molekül boyutlarında küçülten uygulamalar vardır. Örneğin, moleküler transistör (TANS, 1998), moleküler yapılarda eksi değişimsel direnç (NDR) (CHEN, J., 1999), ve doğrultmaç (rectifier) (YAO, 1999) etkileri gösterilmiştir. Ancak tüm bu moleküler elektronik uygulamalarında elektron spini işlevsel olarak kullanılmamıştır.

Dolayısıyla, spintronik ve moleküler elektroniğin birleştirilebilirliği konusu gündeme gelmektedir. Bu bağlamda temel sorunlar spinin ve spin akımlarının atomsal ve moleküler seviyede oluşturulması, işlenmesi ve ölçülebilmesidir. Böyle bir birleşme sağlanabilirse, elektronikte, ucuz maliyetli kimyasal yöntemler kullanarak moleküler kendiliğinden-oluşma (self-assembly) yaklaşımları pahalı büyütme ve işleme teknolojisinin yerini alabileceği gibi, düşük boyutlu sistemlerin spintroniği hacimsel (bulk) metal ve yarıiletkenlere göre belirgin avantajlar sağlayabilir. Örneğin, moleküler sistemler genellikle manyetik olmayan ve hafif elementlerden oluştuğundan spin eşvreliliğini bozan spin-yörünge bağlaşımı (spin-orbit coupling) gibi mekanizmalar çok daha zayıftır. Dolayısıyla moleküllerde spin eşvrelilik (coherence) sürelerinin yarıiletkenlerdekilere göre çok uzun olması beklenir. Son yıllarda spintronik ve moleküler elektroniği birleştiren öncü deneysel çalışmalar arasında, karbon nanotüplerde spin enjeksiyonu (TSUKAGOSHI, 1999) ve manyetik yakınlık (proximity) etkisi (CESPEDES, 2004), moleküler DMD (XIONG, 2004), balistik noktasal bağlantılarda DMD (GARCIA, 1999; VERSLUIS, 2001; HUA, 2003), uzun polimer malzemelere spin enjeksiyonu (DEDIU, 2002) ve organik moleküllerden eşvrelili spin transportu (OUYANG, 2003) sayılabilir.

Spintronik ve moleküler elektronikte bundan sonra sağlanacak gelişmeler için moleküler ve atomsal ölçekte spin dinamiği ve spin transportu konularında derinlemesine bir kuramsal anlayışın geliştirilmesi kaçınılmazdır. Bu çerçevede, fizik, kimya, malzeme bilimi, elektronik

mühendisliği ve moleküler biyolojinin katkılarıyla ancak niceliksel öngörüler sağlayacak yöntemler ve kuramlar geliştirilebilir.

Spintronikte kuramsal çalışmalar deneysel bulgulara paralel olarak gelişmektedir. Çokkatmanlı manyetik yapılarda spin transportu Valet-Fert kuramı (VALET, 1993) ile başarıyla modellenmektedir. Boltzmann denklemlerinin çözümüne dayanan bu yöntem, saçılım (scattering) uzunluğunun yapının boyutlarından çok daha kısa olduğu durumlarda uygundur. Bu varsayım doğal olarak atomal ve moleküler boyutlu yapılarda geçerliliğini yitirir. Bu durumda, aygıtın tüm direnci tek bir saçılımdan bile geliyor olabilir ve anlamlı bir transport hesabı için daha hassas yöntemler gerekir. Çok küçük boyutlu yapıların spin transport kuramının gerçekçi sonuçlar verebilmesi için iki özelliğe sahip olması gerekir: 1. Temel ilkelerden yola çıkan ve dış parametrelere mümkün olduğunca az dayanan bir elektronik yapı hesaplama yöntemi, 2. Elektriksel yük değişimi (charging) etkilerini hesaba katan bir transport yöntemi. Bu iki özelliği de taşıyan, yoğunluk fonksiyoneli kuramı (DFT) ve denge dışı istatistiksel mekaniğin yöntemlerini birleştiren yaklaşımlar halen gelişme aşamasındadır (TAYLOR, 2001; BRANDBYGE, 2002; PALACIOS, 2002; DATTA, 2005; ROCHA, 2005; ROCHA, 2006).

Yarım-metal (half-metal) özelliği gösteren malzemeler, Fermi seviyesindeki elektronların tümü aynı spin durumuna sahip olduğundan spintronik uygulamalar için çok caziptir. Yarım metal özelliği gösterdiği bilinen malzemelerin neredeyse tümü [Heusler alaşımları (NiMnSb), oksitler (Fe_3O_4 , CrO_2), CrAs gibi] saf olarak sentezlenememe, düşük Curie sıcaklıkları veya sadece ince film formunda sentezlenebilme gibi sorunlar taşımaktadır. Son dönemde araştırma grubumuz tarafından geçiş metali elementleri ve karbon atomlarından oluşan basit atom zincirlerinin de yarım metal oldukları gösterilmiştir (DAG, 2005; DURGUN, 2006a). Nanoteller ve moleküler yapılarda da benzeri spintronik etkilerin araştırılması önem taşımaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

Projede yapılan çalışmaların kapsadığı alan, elektronik sistemlerde sadece elektriksel yükün ve elektriksel akımların değil, temel parçacıkların tamamen kuantum mekaniksel bir özelliği

olan ve maddenin manyetik özelliklerini belirleyen spininin de kullanıldığı, hızla gelişmekte olan ‘spin elektronığı’, kısaca spintroniktir. Varolan yarıiletken teknolojisine spin tabanlı etkilerin başarıyla entegre edilebilmesi için anlaşılması ve aşılması gereken bazı teknik konular arasında verimli spin enjeksiyonu, taşınımı, kontrol ve işlenmesi, ve spin kutuplaşması ile spin-kutuplu akımların yaratılması yer almaktadır.

Spintroniğe güncellik kazandıran ve 10 yıl gibi çok kısa bir sürede ticari ürünlere de dönüştürülen, 1988 yılında çokkatmanlı manyetik yapılarda keşfedilen ‘Dev Manyetodirenç’ (Giant Magnetoresistance, GMR) etkisidir. Yaptığımız model hesapların bir kısmı, GMR ve benzeri spin bağımlı etkilerin nanoteller ve moleküler sistemlerde gerçekleştirilebilirliğinin gösterimi olmuştur. Bu amaçla nanoölçekli yapıların spin bağımlı iletkenlik hesapları yapılmıştır. İki elektrot arasına bağlanmış manyetik yapılardan potansiyel gerilim altında ne kadar akım geçeceği, bu akımın ne kadar spin-kutuplu olacağı, yapının manyetik durumunun gerilim altında değişip değişmeyeceği, yoğunluk fonksiyoneli kuramı (density functional theory, DFT) ve denge dışı Green fonksiyonu yöntemlerinin kullanıldığı hesaplarla incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarla projenin amacı olan spin-süzgeci gibi işlevsel nanoölçekli yapılar önerilmiştir.

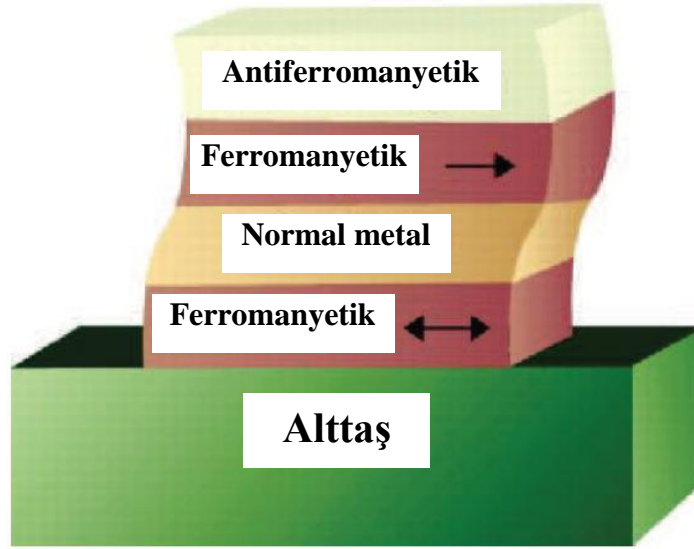
3. KULLANILAN YÖNTEMLER

Projedeki sayısal hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli kuramının standart yöntemleri ile yapılmıştır. Bu amaçla DFT tabanlı lisanslı yazılımlar ATK ve bazı çalışmalarda VASP kullanılmıştır. Denge dışı istatistiksel mekaniğin yöntemleri ve Green fonksiyonlarına dayalı balistik iletkenlik hesapları yine ATK ile yapılmıştır. Yazılımların kullanım şekli ve o çalışmaya yönelik parametreleri her bölümde ayrı ayrı verilmiştir.

4. KARBON ATOM ZİNCİRLERİ VE DEV MANYETO-DİRENÇ

4.1. Giriş

Dev manyeto-direnç (DMD, ing: giant magnetoresistance, GMR) etkisi, normal ve ferromanyetik tabakalardan oluşan yapılarda gözlenen, bir dış manyetik alan altında yapının elektriksel direncinin büyük oranda değişmesidir (BAIBICH 1988; BINASCH 1989), ve spintronik alanında ilk yaygın ve başarılı örnektir. Şekil 4.1’de iki ferromanyetik tabakanın bir normal metal tabakasıyla ayrıldığı basit bir DMD yapısı gösterilmiştir.

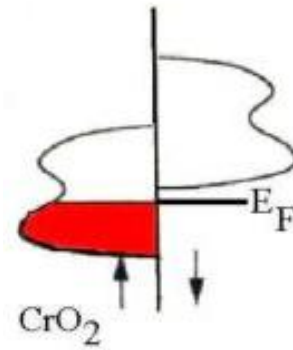


Şekil 4.1. Bir DMD aygıtının şematik gösterimi (WOLF 2001).

En üstteki antiferromanyetik tabaka bir alttaki ferromanyetik tabakanın manyetizasyonunu sabitlemek için konulmuştur. Alttaki diğer ferromanyetik tabakanın manyetizasyon yönü uygulanan bir dış manyetik alanla kolayca değiştirilebilmektedir. Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonu aynı yönlü olduğunda, spin yönelimleri bu yönle uyumlu elektronlar düşük bir direnç hissederek yapıdan geçerken, spin yönelimleri ters olan elektronlar her iki arayüzde daha büyük bir saçılım gösterirler. Ferromanyetik tabakaların manyetizasyonları ters yönde olduğunda ise her iki spin yöneliminde olan elektronlar aynı derecede toplam direnç görürler. Dolayısıyla yapının toplam direnci manyetizasyonların ters yönlü olduğu durumda, aynı yönlü olduğu duruma göre daha yüksek olur.

DMD etkisinin keşfi, 2007 Nobel Fizik ödülünü Fert ve Grünberg'e getirmenin yanı sıra, spintronik adı verilen yeni bir alanın da doğmasına yolaçtı (WOLF 2001). DMD ve benzeri etkilerin daha küçük, molekül boyutundaki yapılarda da elde edilmeye başlamasıyla, görece yeni bir alan olan spintronik, "moleküler spintronik" yönünde de gelişmeye başladı. Bu konudaki çalışmalar arasında, moleküler spin vanası olarak adlandırılan, elektriksel direnci iki elektrodun ve aralarında bağlı bulunan molekülün bağlı manyetizasyon yönlerine bağlı olduğunu gösteren deneyler vardır (BOGANI, 2008). Moleküler spin vanalarının ilk örnekleri olarak buckyball ve karbon nanotüpler manyetik elektrotlarla kullanılmıştır (PASUPATHY, 2004; HUESO, 2007).

Yarım-metaller spin vanası uygulamalarında en çok tercih edilen malzemelerdir, çünkü yük taşıyıcıların spin durumları Fermi seviyesinde tamamiyle aynı yönelimdedir. Yarım-metal kavramı (DEGROOT, 1983) bu malzemelerin spin bağımlı enerji-bant yapısının çok özel durumundan kaynaklanır.



Şekil 4.2. Yarım-metal CrO2 bant yapısının şematik görünümü

(<http://www.tcd.ie/Physics/Magnetism/Research/halfmetals.php> adresinden alınmıştır).

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, yarım-metal malzemelerde Fermi seviyesi bir spin bandını keserken, diğerinde yasak bant aralığında yer alır. Böylece yarım-metaller bir spin durumundaki elektronlar için iletken, diğer spin durumundaki elektronlar için yalıtkan olarak davranır, ve geçen akım %100 spin kutuplu olur.

Bu çalışmada, yarım-metal ve spin vanası özellikleri gösteren bazı bir boyutlu molekül yapıları ele alacağız. Birim hücresi C_n-M (M: geçiş metali atomu) şeklinde olan periyodik

atom zincirlerinin yarım-metal olduğu gösterilmiştir (DAG 2005). Yine uçlarına birer geçiş metali atomu bağlanmış doğrusal karbon atom zincirlerinin (yani M-C_n-M molekülleri) güçlü spin vanası özelliği gösterdiği, ve tabakalı DMD aygıtlarının bir boyutlu analogları oldukları belirtilmiştir (DURGUN, 2006a; DURGUN, 2006b). M-C_n-M moleküllerinden metal atomu olarak krom içeren moleküller için (Cr-C_n-Cr), elektrotlara bağlandığında, uygulanan potansiyel gerilime bağlı olarak geçen akımın spin kutupluluk derecesinin değişimini göstereceğiz. Potansiyel gerilim altında oluşan denge dışı koşullar, moleküldeki spin durumları için çakışık olan enerji seviyelerinin ayrışmasına yolaçar. Böylece, akıma katkı sağlayan kanalların farklı spin durumlarındaki ağırlığı değiştiğinden uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın spin kutupluluğu kontrol edilebilir. Geneleksel DMD aygıtlarının aksine, burada bir dış manyetik alanın varlığına ihtiyaç yoktur.

4.2. Yöntem

C_n-M periyodik zincirleri ve M-C_n-M moleküllerinin geometri optimizasyonları, elektronik özellikleri ve akım-voltaj hesapları ATK yazılımıyla yapılmıştır (ATK). Yoğunluk fonksiyoneli kuramı ve denge dışı istatistiksel fizik yöntemlerini uygulayan bu yazılımda atomik sanalpotansiyeller, yerel atomik yörünge bazı kullanılmaktadır. Değiş tokuş ve korelasyon potansiyelleri için GGA (PERDEW, 1996) yaklaşımı ve *k*-uzayında Brillouin bölgesi integralleri için Monkhorst-Pack k-noktası örnekleme yöntemi (MONKHORST, 1976) kullanılmıştır. Yapıların optimum geometrilerinin bulunmasında toplam enerji için 10⁻⁵ eV ve kuvvetler için 0.05 eV/Å yakınsama koşulları olarak kullanılmıştır. Periyodik olmayan yönlerde yapının görüntüleriyle etkileşmemesi için en az 10 Å boşluklar bırakılmıştır.

4.3. Karbon Atom Zincirleri

Karbon elementinin bir boyutlu tek atom zincirleri uzun zamandır çalışılan ve çeşitli ortamlarda oluşturulabilen yapılardır. İlginç elektronik taşınım özellikleri pek çok çalışmada gösterilmiştir (PATI, 2003a; PATI, 2003b; DAG 2005; SENAPATI, 2005; DURGUN 2006a; DURGUN 2006b). Temel prensiplere dayalı modelleme hesapları periyodik karbon atom zincirinin metalik olduğunu söylemektedir (TONGAY, 2004). Uzun karbon zincirleri deneysel olarak da sentezlendiğinden beri bu yapılar sadece akademik sistemler olmaktan

çıkıştır. Örneğin kimyasal yöntemlerle çözelti içinde uçlarından radikallerle sonlanmış uzun karbon zinciri molekülleri sentezlenmektedir (ROTH, 1996). Önceden yoğunluk fonksiyoneli kuramı hesaplarıyla öngörüldüğü gibi (LIU, 2003), çok katmanlı karbon nanotüplerin içinde kararlı karbon zincirlerinin oluşabildiği gösterilmiştir (CAZZANELLI, 2007; SCUDERI, 2009). Ayrıca, yakın zaman önce, grafin şeritleri inceltilerek iki grafin parçası arasında serbestçe asılı karbon atom zincirleri oluşturulup gözlenmiştir (JIN, 2009).

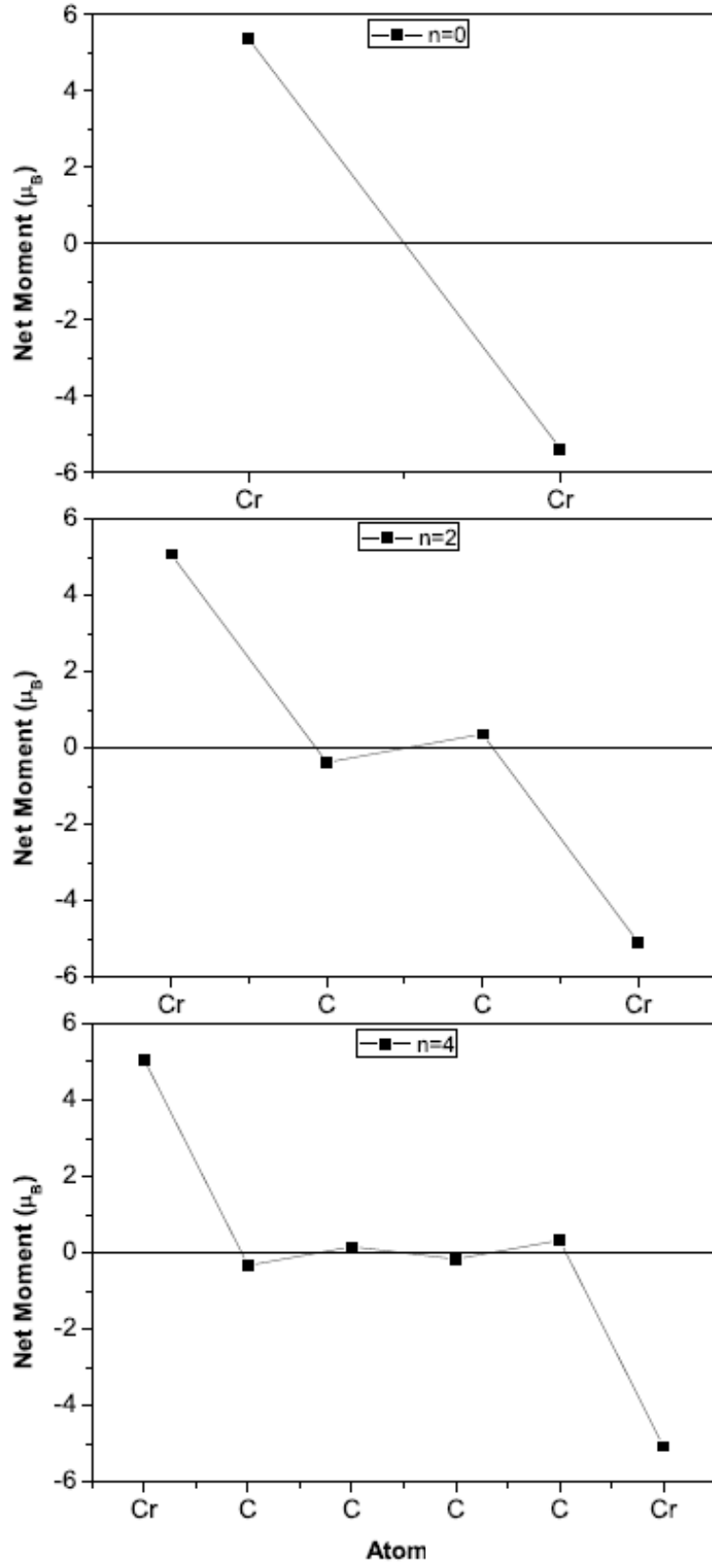
Karbon atom zincirlerinin manyetik atomlarla işlevselleştirilmesiyle spin bağımlı elektronik özelliklerin ortaya çıkması sağlanabilir. Örneğin, geçiş metali elementleri krom, titanyum, mangan ve demir kullanarak C_n -M periyodik zincirlerinin yarım-metal özelliği olduğu gösterilmiştir(DAG 2005). Bu zincirlerin elektronik özellikleri birim hücrede bulunan karbon atomu sayısı n 'ye yakından bağlıdır; n 'nin tek veya çift sayı oluşu moleküldeki karbon atomları arasındaki bağ yapısını değiştirmektedir, böylece yapının çoğu fiziksel özelliğinde n 'ye bağlı olarak tek-çift salınımları gözlenmektedir.

Benzer olarak, $M-C_n-M$ moleküllerinde karbon atomu sayısının tek veya çift olması molekülün özelliklerini belirlemektedir. Molekülün denge geometrisinden başlayacak olursak, n tek sayı olduğunda kümülen ($M=C \cdot C=C=C \cdot C=M$), yani bağ uzunlukları eşit, n çift sayı olduğunda ise poliyen ($M-C \cdot C \equiv C-C \equiv C \cdot C-M$), yani ardışık karbon-karbon bağlarının bir uzun bir kısa olduğu yapılar oluşur. Bu moleküllerin temel durumlarına baktığımızda manyetik metal atomları üzerindeki manyetik momentlerin ya aynı yönlü (ferromanyetik, FM) veya ters yönlü (antiferromanyetik, AF) olduğunu görürüz. Bu özellik de kullanılan metal atomuna bağlı olarak n 'ye göre tek-çift değişimleri gösterir.

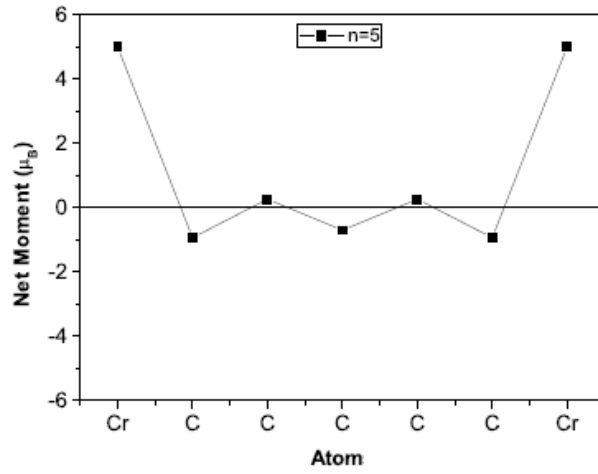
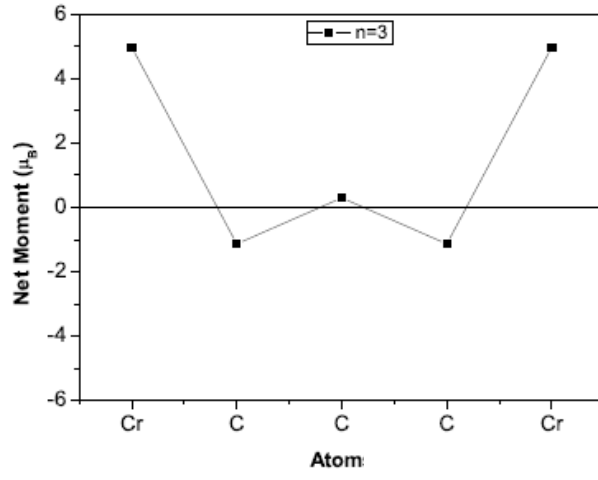
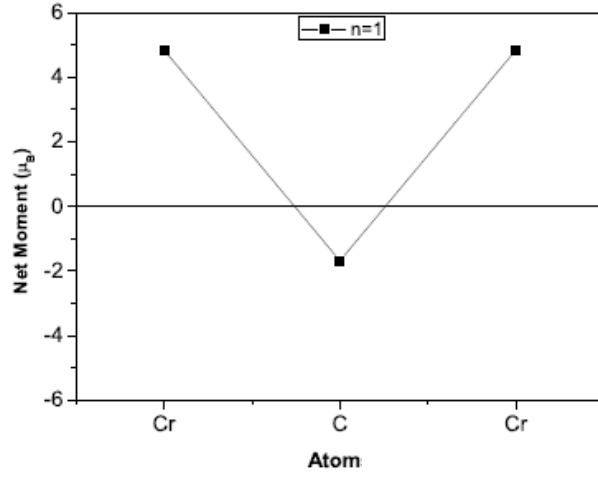


Şekil 4.3. $M-C_n-M$ moleküllerinin (a) antiferromanyetik (b) ferromanyetik temel durumlarında metal atomlarının manyetik momentleri.

Mulliken analizi sonucu bu moleküllerde karbon atomları üzerinde de manyetik momentlerin indüklendiği görülür. Bu momentler komşu karbon atomlarında ters yönlü olacak şekilde ve molekülün ortalarına doğru küçülerek oluşur. Karbon atomları üzerinde manyetik momentlerin oluşumu, uçlardaki metal atomları arasında dolaylı ve uzun erimli bir değiş-tokuş etkileşmesinin varlığına işaret eder. Şekil 4.4 ve şekil 4.5'te Cr-C_n-Cr moleküllerinin izole halde temel durumlarında atomlar üzerinde oluşan manyetik momentlerin büyüklükleri gösterilmiştir. Tek-çift n farklılığı açıkça görülmektedir.

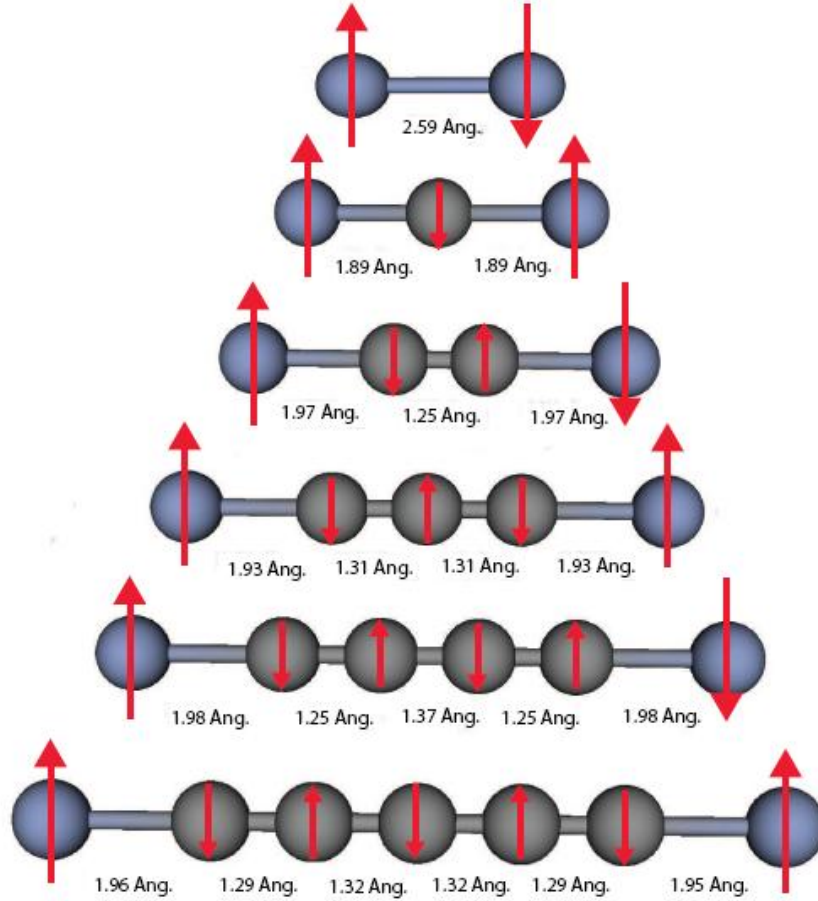


Şekil 4.4. Cr-Cn-Cr moleküllerinde n 'nin çift ve temel durumun AF olduğu hallerde atomlar üzerindeki manyetik momentler.



Şekil 4.5. Cr-C_n-Cr moleküllerinde n 'nin tek ve temel durumun FM olduğu hallerde atomlar üzerindeki manyetik momentler.

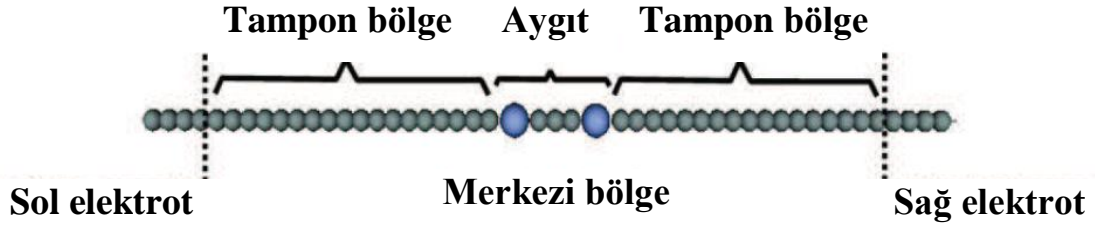
Bu moleküllerde sadece manyetik momentler değil, atomlar arası bağ uzunlukları da karbon atomu sayısı n 'ye bağlı tek-çift değişimleri göstermektedir. n tek sayı olduğunda karbon-karbon bağları yaklaşık 1.30 Å civarında sabit iken, n çift sayı olduğunda bağlarda bir kısa bir uzun olmak üzere salınımlar olmaktadır (bkz. Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Optimize edilmiş Cr-C_n-Cr moleküllerinde bağ uzunlukları.

4.4. İletkenlik Hesapları

Bu kısımda uçlarına krom atomları eklenmiş karbon atom zincirlerinin, yani Cr-C_n-Cr moleküllerinin balistik iletkenlik ve spin bağımlı akım-voltaj özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi metal elektrot olarak yine karbon tek atom zincirleri kullanılmıştır. Aktif bölge Cr-C_n-Cr molekülü olmakla birlikte, molekülün saçılma potansiyelinin etkilerini perdelemek üzere molekülün iki yanında tampon bölgeler hesaba katılmıştır.



Şekil 4.7. İletkenlik hesaplarında kullanılan yapının geometrisi.

İlk olarak molekül elektrotlara bağlı haldeyken, yapının toplam enerjisi minimize edilerek geometri optimizasyonu yapıldı. Moleküler yapılar seçilen elektrotlara bağlandıklarında izole haldeki özelliklerinde bazı değişimler beklenebilir. Gerçekten de Cr-C_n-Cr molekülleri karbon elektrotlara bağlandıklarında, temel durum manyetik momentlerinin yöneliminin değiştiği görüldü. Elektrotlara bağlı iken Cr-C_n-Cr molekülleri, izole hallerinin tersine, n tek ise AF, n çift ise FM temel durumuna sahiptir. Hesaplanan özellikler Tablo 4.1’de verilmiştir.

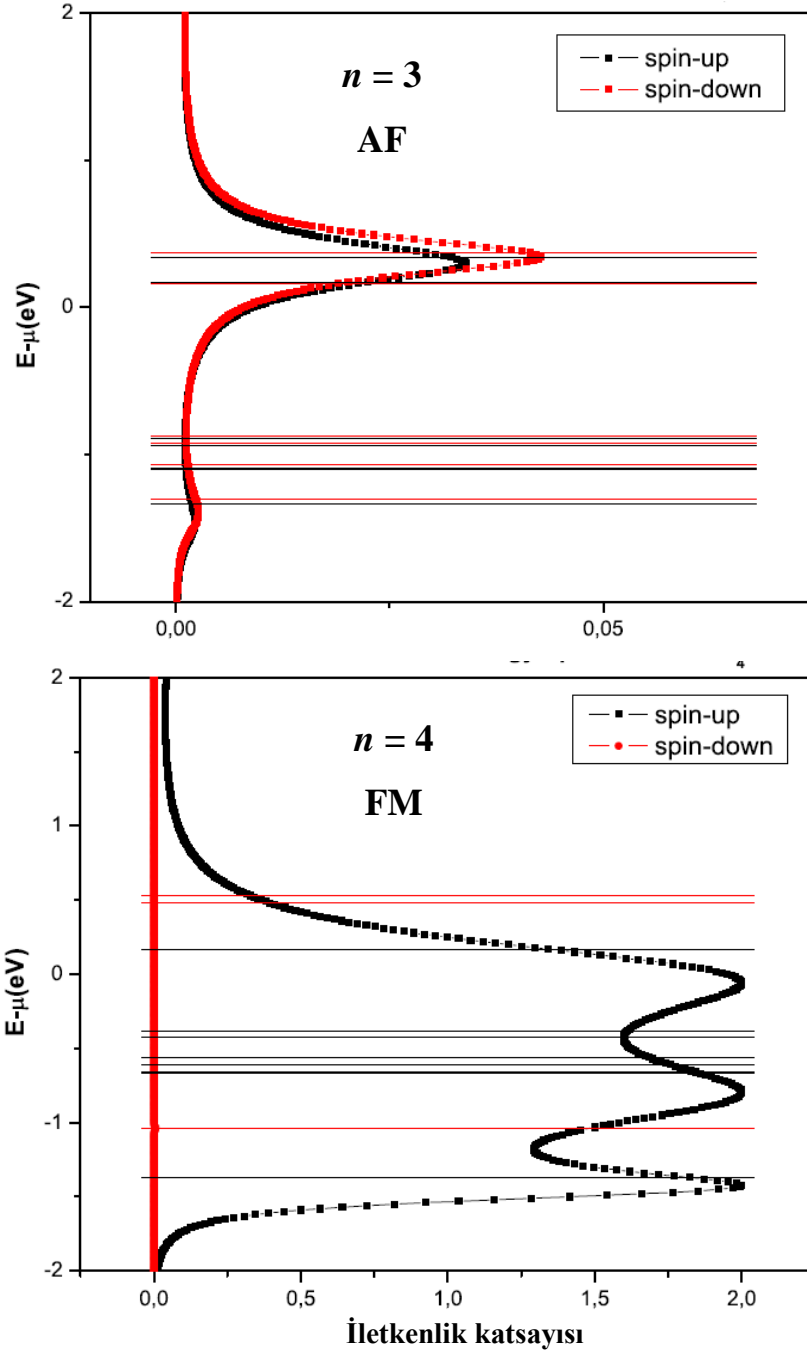
Tablo 4.1. Karbon elektrotlara bağlı Cr-C_n-Cr moleküllerinde fiziksel özellikler.

d : elektrottan elektrota molekülün optimize edilmiş uzunluğu. $\Delta E = E(\text{AF}) - E(\text{FM})$: molekülün AF ve FM moment durumları arasındaki fark, yani Cr atomları arasındaki dolaylı değiş tokuş enerjisi. μ : molekülün toplam manyetik momentleri. AF temel durumuna sahip ($\mu=0$) moleküllerde FM uyarılmış durumundaki toplam momentler parantez içinde verilmiştir.

n	d (Å)	$\Delta E(\text{eV})$	μ (μ_B)
0	6.84	0.8858	10
1	8.08	-0.3955	0 (6)
2	9.33	1.4886	8
3	10.68	-0.3879	0 (9.19)
4	11.98	0.4474	8
5	13.25	-0.3468	0 (8.48)

Moleküllerin ilk olarak temel durumlarında iken, elektrotlara potansiyel gerilim uygulamadan balistik iletkenlik hesapları yapılmıştır. Bu hesaplardan FM ve AF temel duruma sahip iki ayrı örneğin iletkenlik grafikleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Potansiyel gerilim uygulanmadığında elektrotların kimyasal potansiyelleri, μ , yapı boyunca sabittir. μ civarında yer alan moleküller

enerji seviyeleri iletkenliğe katkıda bulunur. Moleküler enerji seviyelerinin, manyetik taban durumu eğer AF ise spin çakışık, FM ise spin ayrıışık olduğuna dikkat etmek gerekir. FM durumunda, spinleri manyetik metal atomlarının momentleriyle aynı yönde olan elektronlar iletkenliğe daha çok katkıda bulunurlar.



Şekil 4.8. Cr-C_n-Cr moleküllerinde n=3 ve n=4 için spin bağımlı iletkenlik eğrileri ve izole molekülün enerji seviyeleri.

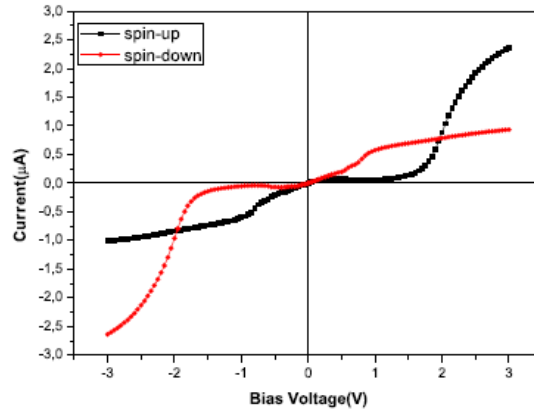
Dolayısıyla, tıpkı DMD yapılarında olduğu gibi AF temel durumunda molekülün iletkenliği FM durumuna göre çok daha düşük olmalıdır. Gerçekten de şekilde görüldüğü üzere iletkenlik katsayısının en yüksek değerleri, FM durumu için karbon atom zincirlerinin maksimum değeri olan 2 iletkenlik kuantumuna eşitken, AF durumunda ancak 0.05 kadardır. İzole molekülün enerji seviyeleri ve iletkenlik katsayısı arasında doğrudan bir ilişki olmasına rağmen bu ilişkiyi basitçe şekilden tespit etmek zordur. Çünkü moleküller enerji seviyeleri, molekül elektrotlara bağlandığında genişler ve molekülle elektrotlar arasında yük aktarımına bağlı olarak aşağı veya yukarı kayabilir. Ayrıca her moleküller enerji seviyesi iletkenliğe katkıda bulunmaz; örneğin molekül ortalarında yerleşmiş moleküller durumlar, elektrot bölgeleriyle fazlaca örtüşmeye sahip olmadıklarından iletkenliğe katkıları zayıf olur.

Elektrotlara bir V potansiyel gerilimi uygulandığında, elektrotların kimyasal potansiyelleri simetrik olarak ters yönde kayarak $\mu - eV/2$ ve $\mu + eV/2$ değerlerini alır. Bu enerji penceresi içinde kalan değerler için iletkenlik katsayısının integrali, molekül üzerinden geçen akımı verir. Cr-C_n-Cr moleküllerinin akım-voltaj eğrileri yine n 'nin tek veya çift oluşuna göre iki farklı biçim göstermektedir. $n = 1, 3, 5$ için Şekil 4.9, $n = 0, 2, 4$ için Şekil 4.10'da akım-voltaj eğrileri çizilmiştir.

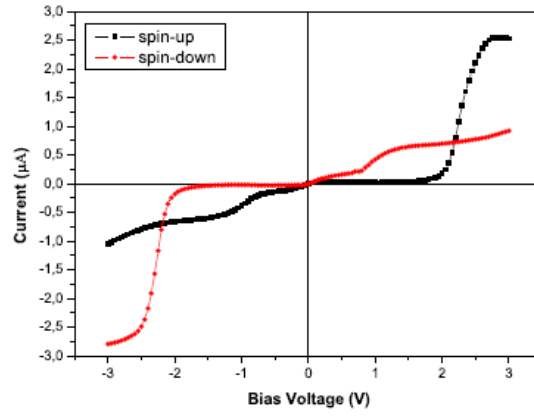
Genel olarak, n tek ise, uygulanan potansiyel gerilime göre bir spin durumuna ait akım yavaş bir artış gösterirken, diğer spin durumuna ait akım 1.5 – 2.0 V civarındaki bir eşik değerine kadar sıfıra yakın kalmaktadır. Bu eşik değerini ötesinde ise düşük seyreden akım ani bir artışla diğer spin akımının da üzerine çıkmaktadır. Bir ideal diyotun akım-voltaj eğrisine benzeyen bu değişim, uygulanan potansiyel gerilimin kutbu değiştirildiğinde simetrik olarak, ancak spin durumlarının rolleri değişerek ortaya çıkmaktadır.

n 'nin çift sayı olduğu durumlarda ise elektrotlara bağlı molekülde temel durum FM olduğundan yapı güçlü bir spin süzgeci gibi davranmaktadır. Hesapların yapıldığı $-3V$ ile $+3V$ aralığında molekülün manyetizasyonuna ters yönlü spin durumu için akım sıfırdır. Diğer spin durumu için ise düşük potansiyel gerilimler için (0.5 – 1.0 V civarındaki bir eşik değere kadar) akım Ohmik karakterde, yani doğrusaldır. Daha yüksek potansiyel gerilimlere gidildiğinde akımın “eksi değişimsel direnç” oluşturacak biçimde azalmaya başladığı görülür. Geçen akımın spin kutupluluğu bir yarım-metal malzeme gibi %100'e yakındır.

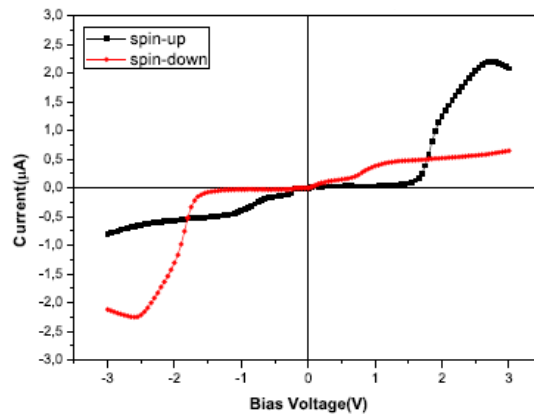
Potansiyel gerilimin değişimiyle ortaya çıkan bir başka etki, tek sayı n 'li Cr-C_n-Cr moleküllerinde gözlenen manyetik durum geçişidir. Potansiyel gerilimin artırılmasıyla, başlangıçta AF durumunda olan bu moleküllerde net spin manyetik momenti oluşmaya başlayıp, kritik bir değerde taban durum FM'ye dönüşür.



(a) $n=1$

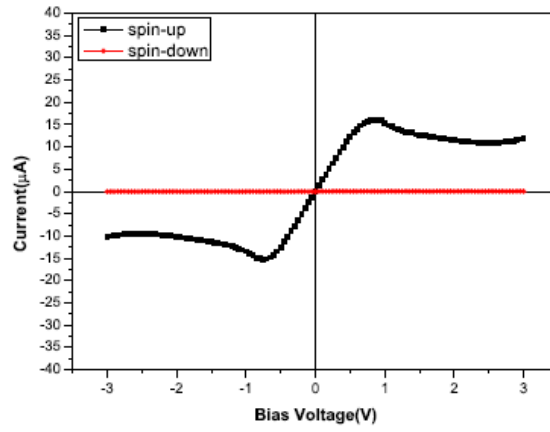


(b) $n=3$

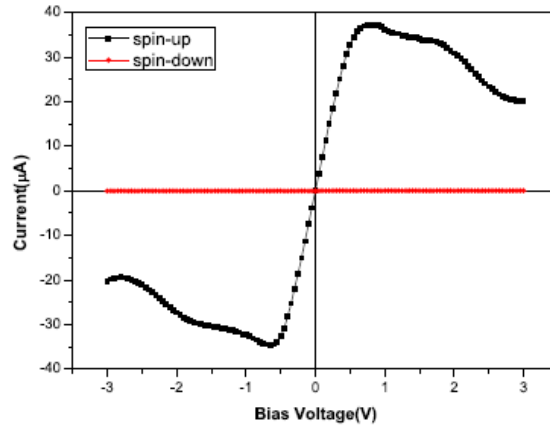


(c) $n=5$

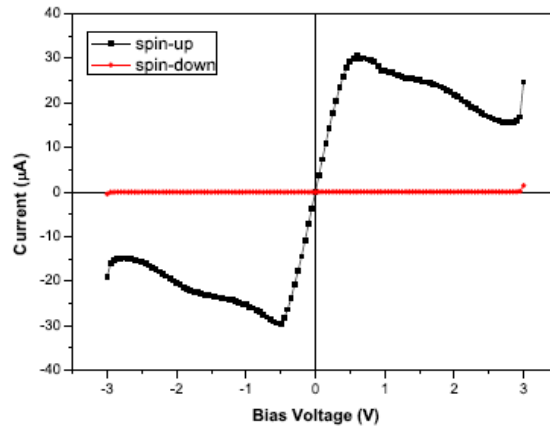
Şekil 4.9. Cr-C_n-Cr moleküllerinde n=1, 3, 5 için spin bağımlı akım-voltaj eğrileri



(a) $n=0$



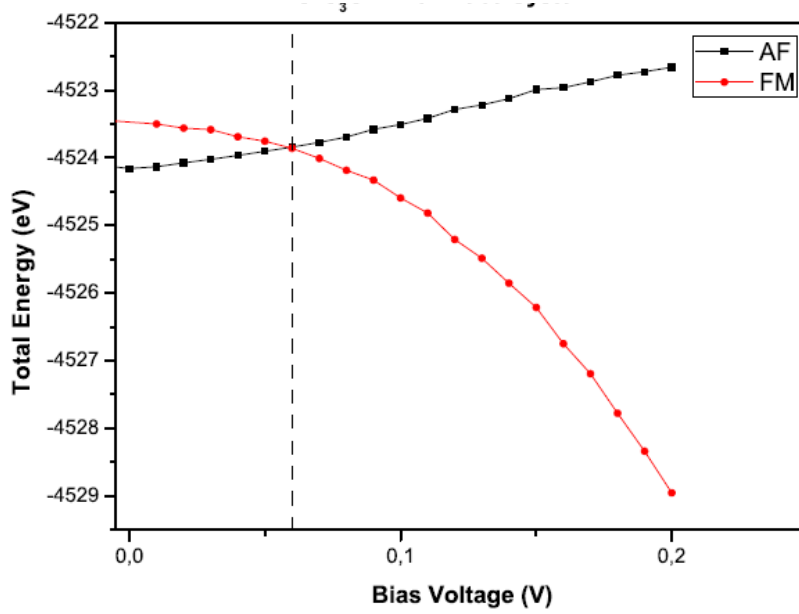
(b) $n=2$



(c) $n=4$

Şekil 4.10. Cr-C_n-Cr moleküllerinde $n=0, 2, 4$ için spin bağımlı akım-voltaj eğrileri

AF'den FM'ye geçiş en açık olarak yapının bu iki alternatif manyetik durumdaki toplam enerjilerinin karşılaştırılmasıyla görülür. Şekil 4.11'de görüldüğü üzere Cr-C₃-Cr molekülü için, gerilim V=0 iken molekülün AF durumundaki enerjisi FM durumuna göre daha düşüktür. Potansiyel gerilim artırılmaya başlandığında FM enerjisi hızla düşerken AF enerji bir miktar artmaya başlar. V=0.06 V değerinde bu iki enerji değerleri eşitlenir, ve daha büyük V değerlerinde molekülün taban durumu FM olur.



Şekil 4.11. Cr-C₃-Cr molekülünde manyetik taban durumunun değişimi

Bu sonuç bize moleküler bir sistemde DMD direnç etkisindeki benzer bir şekilde yapının manyetik taban durumu değiştirilerek elektriksel iletkenliğinde ölçülebilir farklılıklar yaratılabileceğini gösteren bir örnektir. Buradaki farklılık, direnç değişiminin, bir dış manyetik alan tarafından tetiklenmesi yerine molekül üzerine uygulanan potansiyel gerilim (yada oluşturulan elektrik alan) yoluyla elde edilmesidir.

5. KOBALT-BENZEN ORGANOMETALİK NANOTELİ

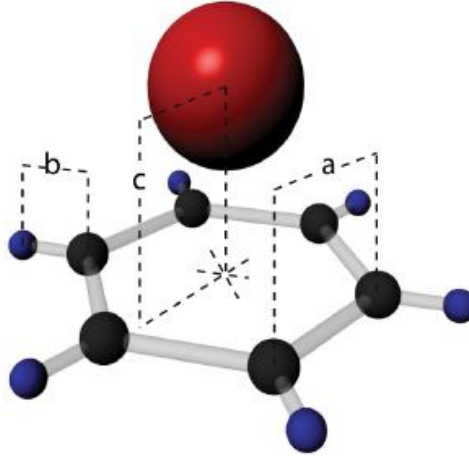
5.1. Giriş

Son yıllarda elektronik iletkenlik konusunda spin bağımlı etkilerin önem kazanmasıyla (WOLF 2001), gelecekte elektronların bu saf kuantum mekaniksel özelliğinin daha sık işlevsel olarak kullanılacağı öngörülmektedir (ZUTIC 2004). Yarım-metal malzemeler bu yöndeki çalışmalar için öne çıkmaktadır. Vanadyum-benzen nanotelleri, bir boyutlu ortamda yarım-metal özelliği gösteren ender malzemelerden biri olarak, kuramsal açıdan ayrıntılı biçimde çalışılmıştır (MASLYUK, 2006). Bu tellerin bir organometalik spin süzgeci olarak kullanımı karbon nanotüp ve grafin elektrotlar kullanılarak model hesaplarla incelenmiştir (KOLEINI, 2007).

Bu çalışmada, benzen halkaları ve vanadyum atomu yerine periyodik tablonun diğer $3d$ geçiş metali elementlerini (Ti, Sc, Co) kullanarak oluşturulmuş organometalik nanoteller incelenmiş ve kobalt-benzen (CoBz) nanotel yapıları üzerinde yoğunlaşmıştır. CoBz nanotelinde olası geometrik dizilimler, atomların manyetik düzeni, germe ve sıkıştırma sonucu oluşan değişimler, ve üç kobalt iki benzen halkasından oluşan doğrusal molekülün elektriksel iletkenliği kuantum modelleme hesaplarıyla incelenmiştir

5.2. Yöntem

CoBz nanotel ve moleküllerinin fiziksel özelliklerinin kuramsal olarak hesaplanması DFT kullanılarak yapıldı (HOHENBERG, 1964; KOHN, 1965). DFT ve balistik iletkenliğin yöntemlerini kullanan ATK yazılımından yararlandı (ATK). Şekil 5.1'de görülen, benzen halkasının üzerine yerleştirilmiş metal atomundan oluşan birim hücrenin tekrarıyla meydana gelen nanotel ve molekül yapıları kullanıldı. Toplam enerji hesaplarında Brillouin bölgesi k uzayında $(1 \times 1 \times 161)$ nokta ile örnekledi. Tüm hesaplarda GGA yaklaşımı kullanıldı (PERDEW 1996). Örgü parametreleri ve atom konumları, toplam enerjinin, ardışık iyonik adımlarda yakınsama koşulu olarak enerjide 10^{-4} eV ve atomlar üzerindeki kuvvet 0.05 eV/Å olacak şekilde optimize edilmesiyle bulundu. İstenen hassasiyetler için zgara eşik değeri 350 Ry alındı. Yörünge baz kümesi olarak DZDP atomik yörüngeleri kullanıldı.

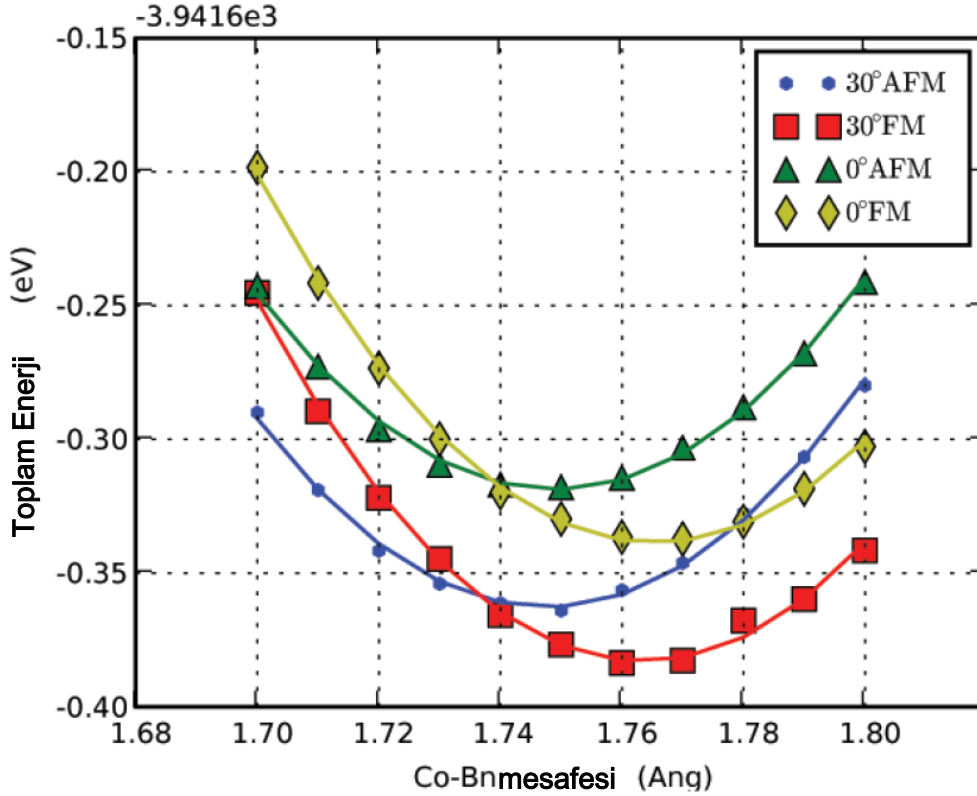


Şekil 5.1. CoBz nanotel ve molekül yapıları için kullanılan birim hücre.

5.3. Modelleme Hesapları ve Sonuçlar

İlk olarak birim hücresi Şekil 5.1’de verilen metal-benzen periyodik yapılarının denge koordinatları hesaplandı. Önceki hesaplarla (PANDEY, 2000) uyumlu olarak, metal atomu olarak Ti kullanıldığında $c=1.799 \text{ \AA}$, SC kullanıldığında 1.904 \AA , Co kullanıldığında ise 1.764 \AA bulundu. Alternatif bir geometri olarak ardışık benzen halkalarının birbirine göre 30° döndürüldüğü, birim hücrenin iki katına çıkarıldığı durum da incelendi. Bu alternatif geometrinin sadece CoBz nanoteli için daha düşük enerjiye sahip olduğu görüldüğünden bu yapı üzerinde yoğunlaşıldı. CoBz telinde yapının toplam enerjisinin, Co ve benzen halkası arasındaki mesafenin fonksiyonu olarak, benzen halkalarının birbirlerine göre 0° veya 30° döndürüldüğü durumda, ayrıca ardışık Co atomları arasındaki manyetik moment etkileşmesinin ferromanyetik (FM) veya antiferromanyetik (AFM) olmasına göre elde edilen eğriler Şekil 5.2’de gösterilmiştir. En düşük enerjili kararlı yapının kobalt ve benzen halkası düzlemi arasında 1.76 \AA mesafenin olduğu, ardışık benzen halkalarının birbirine göre 30° döndüğü, ve Co atomları arasında FM etkileşmenin bulunduğu yapı olduğu görülmektedir. Şekildeki eğriler ayrıntılı incelendiğinde bazı faz geçişlerinin mümkün olduğu görülmektedir. Örneğin benzen halkalarının 30° döndürüldüğü durumda nanotel sıkıştırılarak Co benzen mesafesi 1.74 \AA ’a indirilirse yapının kararlı halinde Co atomları arasındaki manyetik etkileşim FM’den AFM’ye dönüşür. Aynı şekilde nanotel benzen halkalarının 0° döndürüldüğü bir geometrideyse sıkıştırma sonucu FM’den AFM’ye bir faz geçişi beklenir. Nanotel gerilim altında boyu uzatıldığında ise Şekil 5.1’deki c mesafesi 1.78 \AA ’dan daha büyük değerlere çıkarıldığında yapının uyarılmış enerji konfigürasyonlarının dizilişinde bir

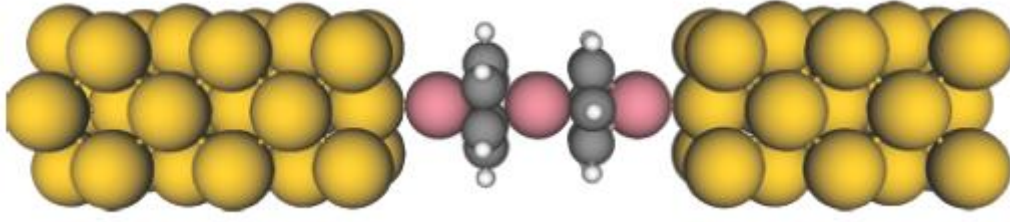
yer değiştirme gözlenir. Buna benzer bir analiz ve olası faz geçişleri daha önceki VBz nanoteli çalışmalarında (MASLYUK 2006) bulunmamaktadır.



Şekil 5.2. CoBz periyodik nanotelinde toplam enerjinin birim hücre boyutuna göre değişimi.

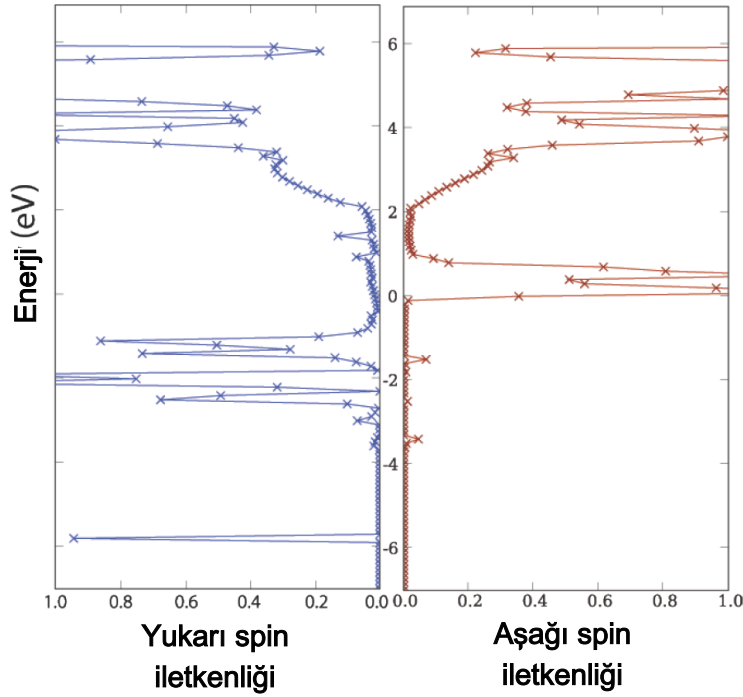
En düşük enerjili kararlı yapı kobalt ve benzen halkası düzlemi arasında 1.76 Å mesafenin olduğu, ardışık benzen halkalarının birbirine göre 30° döndüğü, ve Co atomları arasında FM etkileşmenin bulunduğu yapıdır.

Periyodik, sonsuz uzunluktaki nanotel hesaplarından sonra bu tellerin sonlu uzunluklardaki parçalarının elektronik iletkenlik özelliklerini incelemek üzere Co-Bz-Co-Bz-Co diziliminde, ve benzen halkaları birbirine göre 30° döndürülmüş olarak, Co₃Bz₂ molekülünü seçtik. Şekil 5.3'de gösterilen düzende bu molekülü altın elektrotların arasına yerleştirdik. Elektrot olarak fcc kristal yapısından kesilerek elde edilmiş ince altın çubuk yapıları alındı. Molekül ve elektrotların bağlı olduğu durumda yapının geometri optimizasyonu yapıldı. Optimizasyon sonucunda benzen halkalarının bir miktar merkezdeki Co atomundan uzaklaştıkları, ve ortadaki Co atomu üzerindeki manyetik momentin azaldığı görüldü. Yine de moleküldeki Co atomlarının manyetik momentleri, nanotelin periyodik halinde olduğu gibi FM dizilimde bulundu



Şekil 5.3. İletkenlik hesaplarında kullanılan, fcc altın elektrotlara bağlanmış Co_3Bz_2 molekülünün geometrisi.

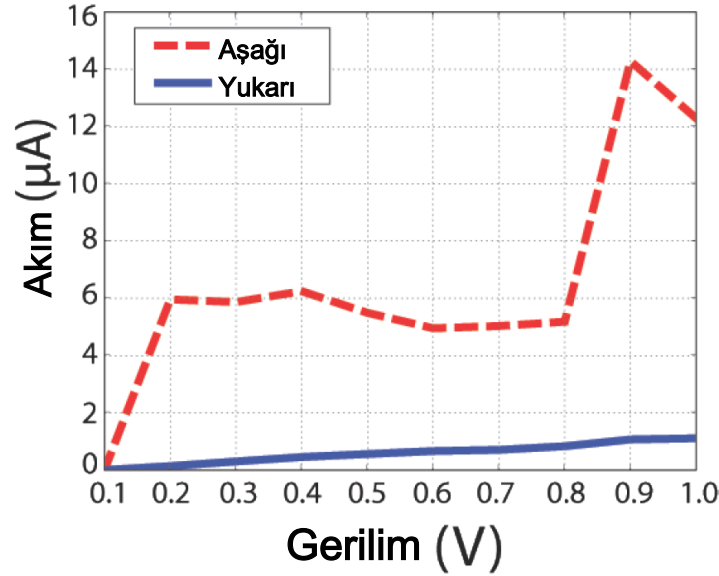
Co_3Bz_2 molekülünün spin bağımlı iletkenliğini incelemek üzere ilk olarak denge durumunda, yani potansiyel gerilim uygulamadan sistemin iletkenlik katsayıları yukarı ve aşağı spin durumları için hesaplandı. Şekil 5.4'te sonuçlar görülmektedir.



Şekil 5.4. Co_3Bz_2 molekülünün spin bağımlı iletkenlik spektrumu.

Şekilde, enerji ekseninde Fermi seviyesi 0 olarak alınmıştır. Fermi seviyesi civarında aşağı spinli elektronlar için iki yüksek tepe varken, yukarı spinli elektronların iletkenlik katsayıları çok düşüktür. Dolayısıyla küçük potansiyel gerilimler uygulandığında geçen akımın neredeyse bütünüyle aşağı spinli elektronlardan oluşacağı söylenebilir. Daha yüksek potansiyel gerilimlerinde ise denge iletkenliği verilerinden bir öngörü elde etmek mümkün değildir, çünkü gerilim altında molekül üzerindeki yük dağılımı değişeceğinden iletkenliğe

katkı sağlayan moleküler enerji seviyeleri yukarı veya aşağı kayabilmektedirler. V potansiyel gerilimi uygulandığında gececek akım, iletkenlik eğrilerinin $-eV/2$ ile $+eV/2$ enerji aralığındaki integrali olduğundan, iletkenlik eğrilerinin her potansiyel gerilim değeri için yeniden ztutarlı olarak hesaplanması gerekmektedir. Bu şekilde hesaplanmış spin bağımlı akım değerleri şekil 5.5'te gösterilmektedir.



şekil 5.5. Co_3Bz_2 molekülünde spin bağımlı akım-voltaj değişimi.

Geçen akımın yüksek derecede spin kutuplu olduğu görülmektedir. Yukarı spinli akım 1 V gerilime kadar doğrusal olarak artarken, aşağı spinli akım 0.2 – 0.8 V aralığında nerediye sabit bir platoya sahiptir. Yüksek gerilim altında akıma katkıda bulunan enerji değerleri penceresine yeni moleküler enerji seviyelerinin girmesiyle birlikte aşağı spinli akımda ani bir artış oluşmaktadır.

Spin kutuplu akımları moleküler sistemlerde oluşturmak genel olarak kolay olsa da bu akımları dış parametrelerle kontrol ederek işlevsel yapılar oluşturmanın bazı zorlukları bulunmakatadır. Moleküler sistemler kk olduklarından kullanılan elektrotların cinsi, yapısı ve molekülle olan etkileşimleri de büyük lde yapının özelliklerini belirlemektedir. Bu açıdan moleküler spintronik alanında yapılacak tüm inceleme ve tasarımlarda sonuçlar sadece o molekülün özelliği olarak alınmamalı, bütüncül olarak eldeki yapının özelliği olarak düşünülmelidir.

6. GRAFİN

6.1. Giriş

Karbon atomlarının bal peteği ağ örgüsünde tek katmanlı kristal yapısına grafin denmektedir. Bu yapı iki boyutlu kristal yapıların ender örneklerindedir ve deneysel olarak gözlemlenebilmesi ilk olarak 2004 yılında gerçekleşmiştir. Aynı yapının üst üste gelmesi sonucu oluşan ve kurşun kalemlerimizin temel maddesi olan grafit, yine grafin malzemesinin kendi üzerine sarmalanması ve topaklanması sonucu oluşan karbon nanotüpler ve C₆₀ 'buckyball' molekülleri oldukça uzun süredir bilinmektedir ve bunlar ile ilgili bilimsel literatürde oldukça çalışma yapılmış ve birçok önemli uygulama alanları açığa çıkartılmıştır. Deneysel olarak sentezlenmesi çok kısa zaman önce gerçekleşmiş olsa da grafin malzemesinin birçok olağan dışı özelliklere sahip olduğu anlaşılmıştır ve gelecekte özellikle de nanoteknoloji alanında son derece önemli bir yere sahip olacağı düşünülmektedir. Bu yüzden de grafin ve grafin tabanlı malzemeler günümüzde oldukça etkin bir şekilde çalışılmaktadır.

Grafin ve grafin tabanlı nanoyapıların yoğun araştırma odağı olmasının sebebi, etkileyici malzeme özellikleri (NOVOSELOV, 2004; NOVOSELOV, 2005; ZHANG, 2005; LEE, C., 2008; MOROZOV, 2008; BOLOTIN, 2009) ve yeni elektronik aygıtlarda uygulanabilme (YAN, 2007; WANG, 2008; CHEN, C. Y., 2009; KIM, 2009; MURALI, 2009; XIA, 2009) potansiyelidir. Özellikle, grafin şeritler (LEE, H., 2005; SON, 2006b) ve parçalarında (EZAWA, Z. F., 2007; HOD, 2007; SAHIN, 2008) bulunan kenarlarda yerleşmiş spin kutuplaşmaları, ve safsızlık noktalarındaki (YAZYEV, 2007; PALACIOS, 2008) manyetik özellikler, spintronik uygulamalarında kullanılabilir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, ferromanyetik taban duruma sahip nanonoktalar (HOD, 2008), üçgen biçiminde grafin parçaları (AKOLA, 2008; PHILPOTT, 2008; WANG 2008; ROZHKOV, 2010) ve iki boyutlu hidrokarbonlarda (SAHIN, 2009a) grafin bölgeleri olduğunu ve bu yapılarda spin kutuplu akımların oluşturulabileceği göstermektedir.

Grafin nanoşeritler (GNŞ), kenarları özel durum olarak zigzag veya koltuk kenarlı, veya genel olarak herhangi bir yönde grafinden kesilmiş dar ve uzun, bir boyutlu yapılardır. Genişlikleri

10nm civarında olan GNŞ'ler üretilmektedir (HAN, 2007; LI, 2008). Birkaç nm enindeki GNŞ'ler de deneysel olarak yapılmıştır (LI 2008). Yüktaşırın yüksek hareketliliğinin yanısıra genişliğe bağı yasak bant aralığı olan GNŞler, çeşitli uygulamalar için yararlı yapılardır. Dar GNŞlerin yasak bant aralığının şeritin genişliğiyle ilişkisi ve taşınım özellikleri pek çok çalışmada teorik olarak ele alınmıştır (MIYAMOTO, 1999; LEE, H. , 2005; BARONE, 2006; EZAWA, M., 2006; SON, 2006a; ARESHKIN, 2007; CRESTI, 2007; KUDIN, 2008).

Üzerinde r tane zigzag atom sırası olan zigzag grafın nanoşeritler (r -ZGNŞ) teorik olarak, genişliği arttıkça yasak bant aralığı azalan yarıiletkenlerdir. DFT hesaplamaları, değerlik ve iletkenlik bantlarının uçlarında yüksek durum yoğunluğu öngörmektedir. Şeridin kenarlarında yerleşmiş bu durumlar kenar karbon atomları üzerinde manyetik momentlerin oluşumuna yolaçar. Bu tarz özel durumların grafitik malzemelerde varlığı önceki çalışmalarda tartışılmıştır (FUJITA, 1996; NAKADA, 1996; NAKADA, 1998; WAKABAYASHI, 1998; WAKABAYASHI, 1999). ZGNŞlerin taban durumu kenarlar boyunca ferromanyetik olarak etkileşen karbon manyetik momentleriyle, iki kenar arasında antiferromanyetik etkileşmenin olduğu durumdur (LEE, H. , 2005). Bu kenar durumlarının varlığı GNŞlerin transport özelliklerini karbon nanotüplerden farklı kılar. GNŞler uzun spin korelasyon uzunlukları ve iyi balistik transport özellikleriyle spintronik aygıtlar için elverişli malzemelerdir (DORANTES-DAVILA, 1998; GAMBARDELLA, 2002; VINDIGNI, 2006).

Bu çalışmada kısa GNŞlerin (dikdörtgen grafın parçaları) elektronik transport özelliklerini ve vanadyum atomları işlevselleştirilmesini inceleyeceğiz. Özellikle GNŞnin zigzag kenarlarında oluşan spin manyetik momentlerinden faydalanarak spin kutuplu akım oluşturulmasını göreceğiz (SAHIN 2008).

6.2. Yöntem

GNŞlerin kendi halinde ve yabancı atom eklenmiş hallerinin denge geometrileri ve elektronik yapıları DFT tabanlı toplam enerji hesaplarıyla yapıldı. Spin bağımlı değış-tokuş potansiyeli GGA ile temsil edildi. Atomistix Toolkit (ATK) yazılım paketi kullanılarak kuantum iletkenlik hesapları yapıldı. Yapıların optimum geometrilerinin bulunmasında toplam enerji için 10^{-5} eV ve kuvvetler için 0.05 eV/Å yakınsama koşulları olarak kullanılmıştır. Periyodik

olmayan yönlerde yapının görüntüleriyle etkileşmemesi için en az 10 Å boşluklar bırakılmıştır.

6.3. Grafin Benzeri Tek Tabaka Balpeteği Yapıları

Karbon atomlarının oluşturduğu grafinin özellikleri büyük ölçüde düzlemsel balpeteği örgüsü görünümündeki kristal yapısından kaynaklanmaktadır. Aynı kristal yapısında diğer element ve bileşiklerin kararlı yapılar oluşturup oluşturamayacağı, ve özelliklerinin ne olacağına yönelik 26 element ve bileşiğin incelendiği kapsamlı bir çalışma yapıldı (SAHİN, 2009b). Burada bu çalışmadan çok kısa bahsedilecektir.

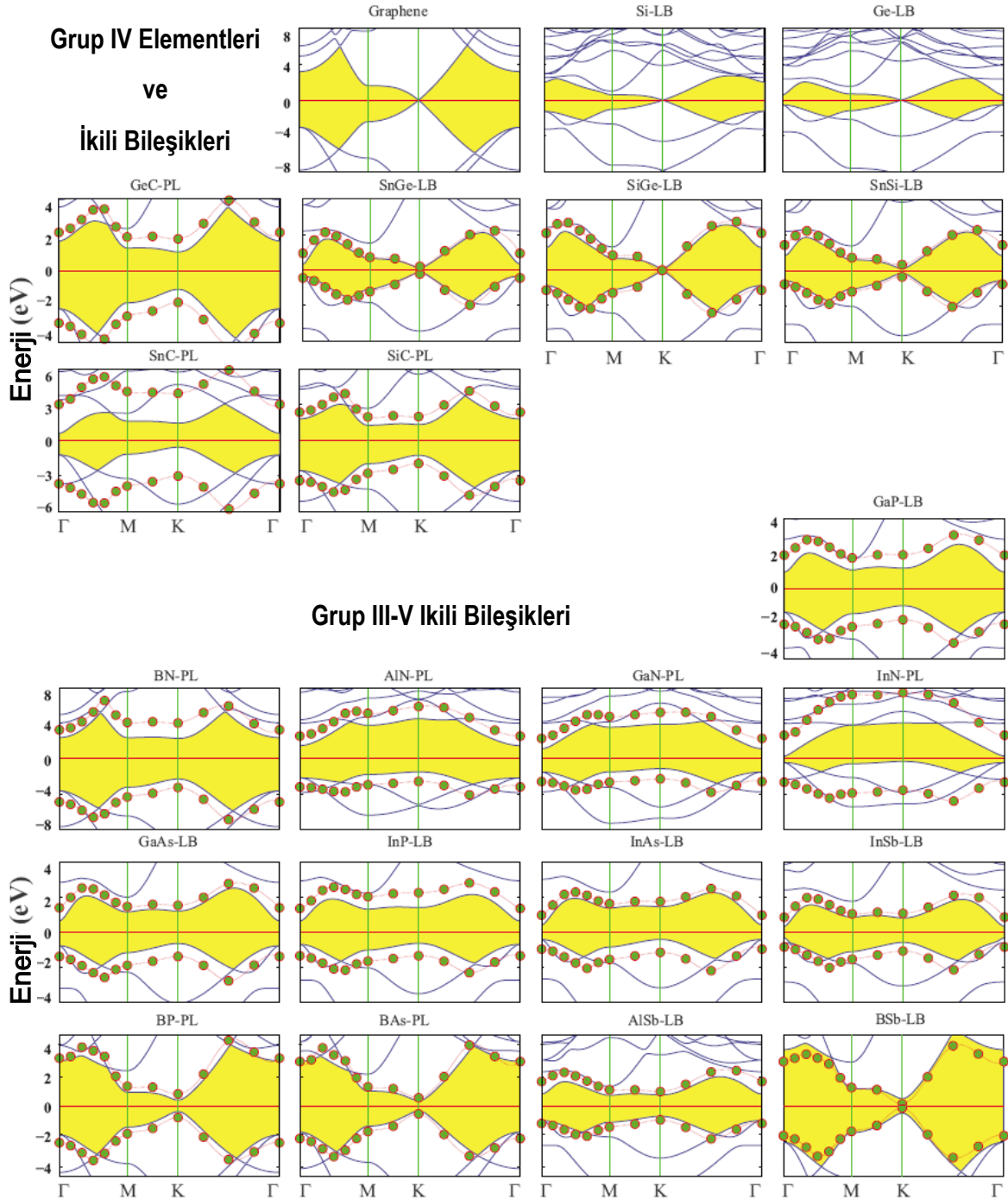
Tıpkı grafin gibi periyodik tablonun grup-IV elementleri ve III-A ve V-A elementlerinden oluşan ikili bileşikler (örneğin bor ve azot atomları birbirleri ile iyonik bağ yaparak) tek katmanlı balpeteği kristal yapısı oluşturabilmektedir. Oluşan bileşik grafinin yapısal özelliklerine oldukça benzerlik göstermektedir. Mesela C-C arası mesafe 1.410 Å iken B-N mesafesi bundan sadece %2 daha fazladır. Bunun yanında grafin ve B-N'in elektronik yapısı bariz farklılıklar göstermektedir. Grafinin yasak enerji aralığı sıfır iken B-N'in yasak enerji 4.25 eV civarında oldukça büyük bir değere sahiptir. C-C bileşiğinin kovalent olması, B-N bileşiğinin ise iyonik olması bu farklılığın bir sebebi olarak gösterilebilir.

İncelenen diğer element ve bileşikler, ya grafin gibi tam düzlemsel (PL), veya balpeteği diziliminde, komşu iki atomun düzleme dik ve ters yönlerde bir miktar kaydığı geometri (LB) kararlı yapılar olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 6.1'de tüm bu yapıların kristal yapısı ve enerji bant yapısı görülmektedir. Dikkat çeken sonuçlar arasında, Si ve Ge balpeteği kristallerinde de, grafinin aksine düzlemsel olmasalar da, Fermi seviyesi civarında Dirac noktaları oluşmaktadır. Diğer tüm yapılar ise küçük veya büyük yasak enerji bandı aralığına sahiptir.

6.4. Grafin Şerit ve Dikdörtgen Parçasında İletkenlik

Bir grafin parçası kullanarak spin kutuplu akımlar oluşturmak için anahtar mekanizma zigzag kenerlar boyunca oluşan düzenli spin manyetik momentlerinin varlığıdır. Grafin parçasının taban durumunda, komşu karbon atomları üzerinde oluşan manyetik momentler

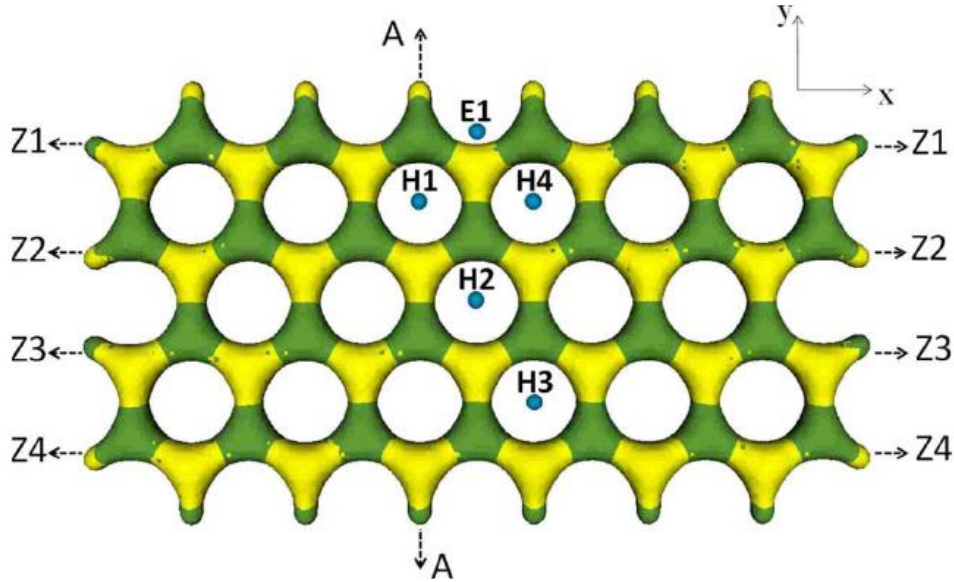
antiferromanyetik etkileşmeyle ters yönlü olup, bu momentlerin büyüklükleri kenarlardan ortakıma giderken hızla azalır. Örneğin, 4-ZGNŞ’de en kenardaki zigzag atom diziliminde karbon atomlarının momenti $1.21\mu_B$ ile $-0.10\mu_B$ değerleriyle salınım gösterir. Bir iç sırada bu değerler $0.19\mu_B$ ile $-0.07\mu_B$ dir.



Şekil 6.1. Grafın ve grup-IV elementleri ile III-V ikili bileşiklerinin tek tabaka balpeteği hegzagonal yapısında enerji bantları.

Karbon atomları grafindeki bağ sayıları olan 3'ten daha az sayıda bağ yaptıklarında üzerlerindeki manyetik momentleri daha büyük olur. Dolayısıyla 4-ZGNŞ'de kenar atomları hidrojen ile doyurulduğunda, kenar zigzag sırasındaki momentler $0.26\mu_B$ ve $-0.06\mu_B$ olur. Hidrojenle doyurma ZGNŞ'lerin özelliklerini niteliksel olarak değiştirmezken sadece oluşan manyetik momentlerin büyüklüğü ve yapının yasak bant aralığı küçülür. Örneğin *r*-ZGNŞ'de *r*=3, 4, 5 için hesapladığımız yasak bant aralıkları eV biriminden sırasıyla 1.25, 1.15, ve 1.00 iken, hidrojenle doyurulma sonucu bu değerler 0.70, 0.65, ve 0.60'a düşmüş bulundu.

ZGNŞ'lerden kesilmiş dikdörtgen grafin parçalarında geometrik ve elektronik yapılar uzun şerit formundan çok da farklı bulunmadı. Şekil 6.2'de bu çalışmada kullanılacak olan grafin parçası ($C_{52}H_{20}$) görülmektedir.



Şekil 6.2. Grafin şeritten kesilmiş dikdörtgen grafin parçasında spin bağımlı yük yoğunluğu. Kenarlar hidrojen atomlarıyla doyurulmuştur. Yeşil (koyu) ve sarı (açık) bölgeler yerel olarak hangi spin durumundaki yüklerin çoğunlukta olduğunu gösterir. Yabancı atomların olası bağlanma noktaları E1 ve H1-H4 ile gösterilmiştir. Elektrot bağlanma yönleri A and Z1-Z4 ile belirtilmiştir.

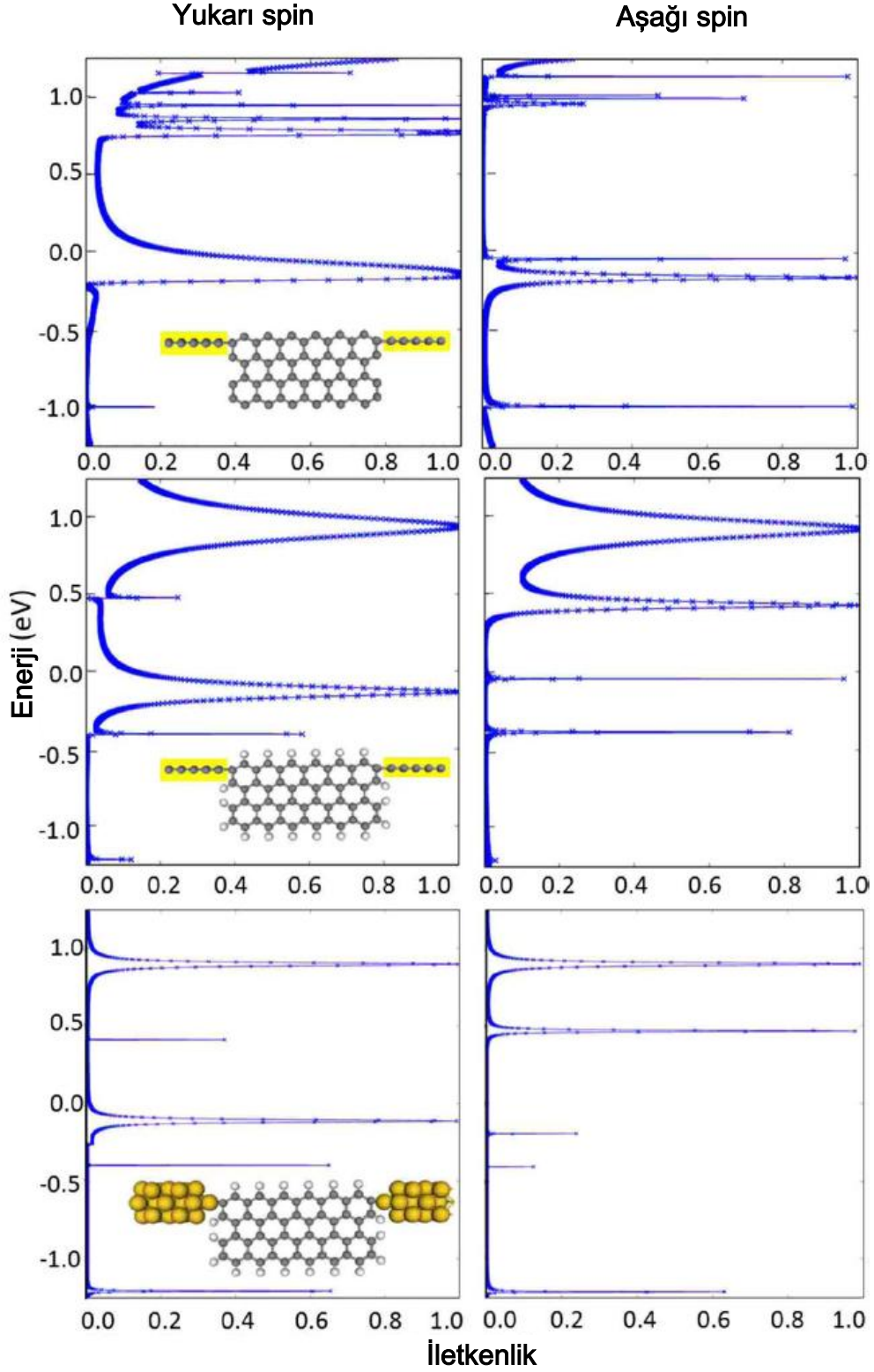
Bu yapıda yeni oluşan koltuk kenarlı uçlar da hidrojen ile doyurulmuştur. Taban durumunda , GNS'ye benzer şekilde zigzag kenarlar boyunca yerleşmiş, ve yapıya 0.31 eV enerji kazandıran spin ayrışması bulunmuştur (SON 2006b).

Bu grafin parçasının metalik elektrotlara bağlandığında spin bağımlı balistik iletkenliğini hesaplayacağız. Denge durumu iletkenliği ile yapının elektron geçirgenliği arasında basit bir katsayı farkı olduğundan, bu iki kavramı zaman zaman birbiri yerine denk olarak kullanacağız.

Metalik elektrot olarak, iyi bağlantı yapmaları ve atomik ölçüde ince yapıları dolayısıyla karbon atom zincirleri kullanıldı. Alternatif olarak daha gerçekçi sonuçlar için ince altın çubuklardan tasarlanmış elektrotlar da denendi. Şekil 6.3’de dikdörtgen grafin parçasının spin bağımlı iletkenlik spektrumu, hidrojenle doyurulmamış ve doyurulmuş durumlar için ayrı ayrı çizilmiştir. Hidrojenle doyurulmamış durumda, kenar karbon atomları üzerindeki doyurulmamış (dangling) bağlar, spektrumda Fermi seviyesinin 0.7-1.0 eV üzerinde keskin tepeler olarak kendini göstermektedir. Yapının hidrojenlenmesiyle birlikte bu tepeler tek bir geniş tepeyle yer değiştirmiştir. Elektrotlar grafin parçasına yukarı spinli elektronların çoğunlukta olduğu bir noktadan bağlandığı için Fermi seviyesi civarında yukarı spinli elektronlar için daha geniş bir tepe bulunmaktadır. Buradan şu sonuç çıkarılabilir: Grafin parçasından geçecek olan akım, elektrotların bağlandıkları noktadaki çoğunluk elektronlarının spinlerini daha çok içerecek ve spin kutuplu olacaktır. Altın elektrotlar kullanıldığında spektrumun temel biçimi fazlaca değişmezken sadece tepelerin genişliği daralmış olarak hesaplanmıştır. Bu da altın elektrot atomlarının karbona göre grafin ile daha zayıf bir bağlaşıma sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

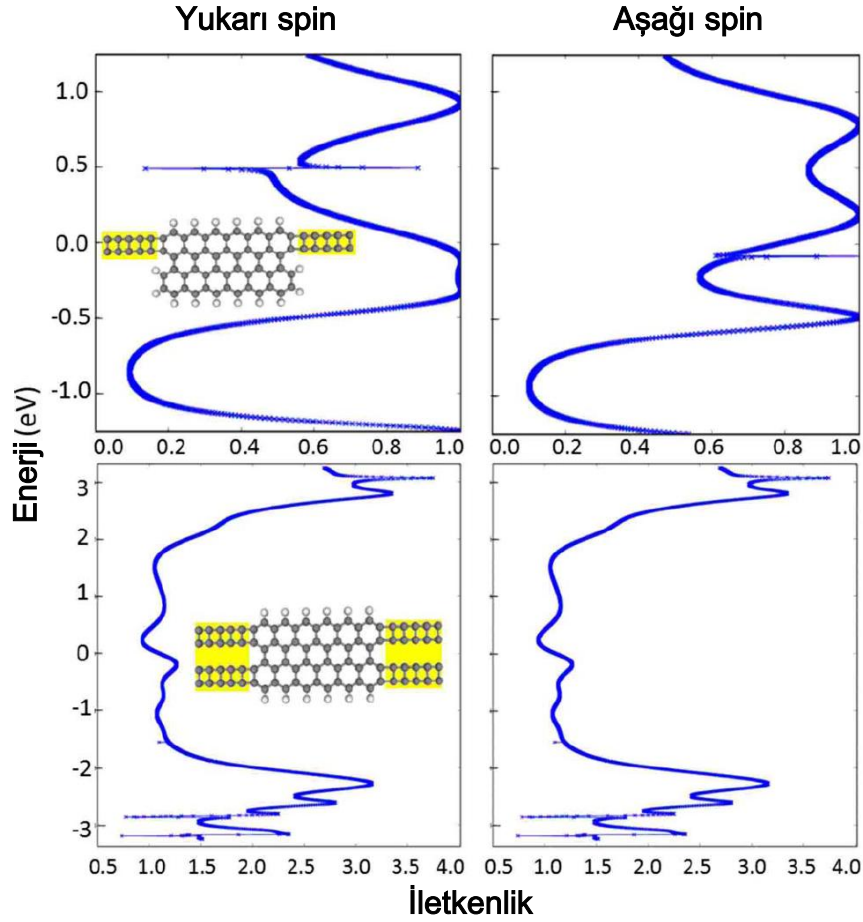
Elektrot kalınlığının ve grafin parçasına bağlanma noktasının etkisini daha iyi görebilmek için Şekil 6.4’e bakılabilir. Karbon elektrotlar Z1 ve Z2 doğrultusunda daha geniş bir temas yaptıklarında iletkenlik spektrumundaki spin asimetrisi, ortaya çıkan daha geniş ve örtüşen tepelerle bir miktar zayıflamasına rağmen, Fermi seviyesi civarında yine yukarı spinli elektronların iletkenliğe olan katkısı daha fazladır. Elektrotların temas bölgesi simetrik ve homojen olduğunda ise (Z1-Z4 doğrultularının tümünde) iletkenlik spektrumu her iki spin durumu için, beklenildiği gibi özdeş çıkmaktadır.

Grafin parçasının iletkenliğindeki spin simetrisini kırmanın bir başka yolu ise sisteme manyetik atomlar eklemektir. Bu amaçla vanadyum atomlarının grafin üzerinde bağlanması ve iletkenliğine yaptığı etkileri inceleyeceğiz.



Şekil 6.3. Dikdörtgen grafen parçasının spin bağımlı iletkenlik spektrumu.

Elektrot olarak karbon atom zinciri Z1 yönünde bağlanmıştır. Üst paneller: Hidrojenle doyurulmamış, Orta paneller: Hidrojenle doyurulmuş. Alt paneller: elektrot olarak altın çubukların kullanıldığı durum. Fermi enerjisi 0 alınmıştır.



Şekil 6.4. Dikdörtgen grafin parçasına kısmi (üst panel) ve tam (alt panel) elektrot bağlantısı yapıldığında spin bağımlı iletkenlik spektrumu.

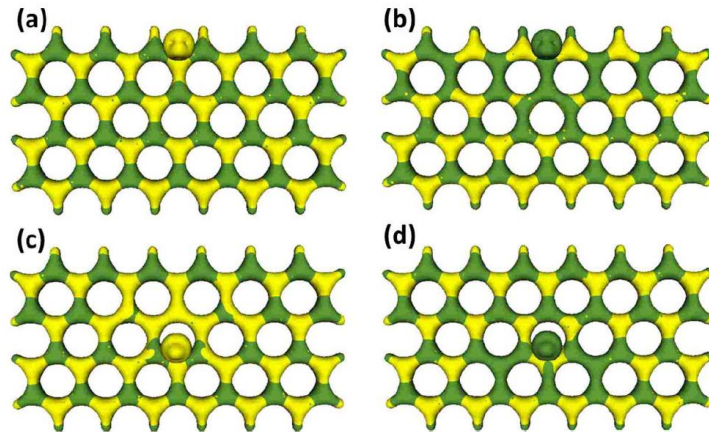
Yapılan bir çalışmada çeşitli elementlerin tek atomlarının karbon nanotüp yüzeylerine güçlü bir şekilde bağlandıkları ve manyetik moment taşıdıkları gösterilmiştir (DURGUN, 2003). Benzer özellikler grafine bağlanma için de beklenebilir. Kimyasal olarak aktif bir element olan vanadyum $[Ar]4s^23d^3$ elektronik yapısı ve $3\mu_B$ manyetik momentıyla grafin üzerinde etkili olabilecek uygun bir elementtir.

Vanadyum atomlarının grafin parçası üzerinde bağlanmasını incelemek için olası bağlanma noktaları olarak Şekil 6.2 gösterilen noktalar alındı. İki vanadyum atomunun bağlandığı durumlarda üstten (t) ve alttan (b) olarak olası durumlar gözetildi. Bulgularımız Tablo 6.1’de özetlenmiştir. Karbon nanotüplerde vanadyum atomu, izdüşümü altıgen halkaların merkezi olacak şekilde bağlanmaktadır. Grafin parçasındaki H1 – H4 noktalarına yerleştirilen vanadyum atomlarının ise geometri optimizasyonu sonucunda E1 noktasına gitmeyi tercih ettikleri görülmüştür.

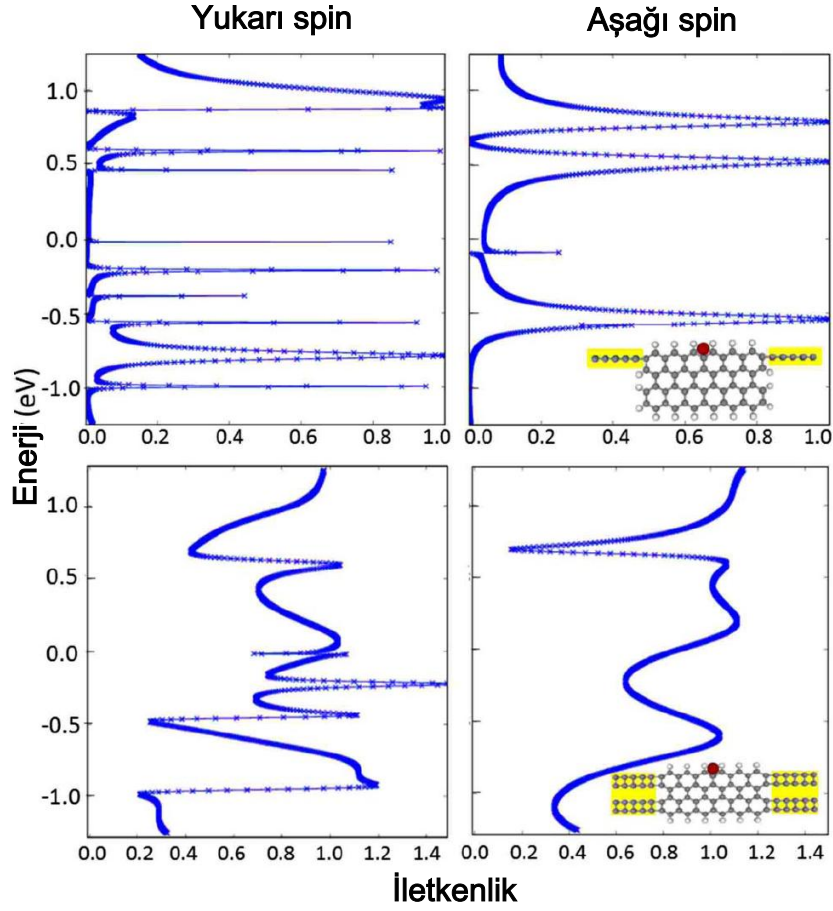
Tablo 6.1. Grafin üzerine bağlanmış bir V atomunun hesaplanmış özellikleri.

Bağlanma noktası	μ_V	μ_{tot}	E_b (eV)	d_{G-V} (Å)
E1 ($\mu_V < 0$)	-3.8	-4.9	1.59	1.94
E1 ($\mu_V > 0$)	3.8	3.0	1.58	1.94
H2 ($\mu_V < 0$)	-3.9	-4.3	1.01	1.86
H2 ($\mu_V > 0$)	3.9	4.4	1.02	1.87
H1-H2 (t-t)	-2.5, 2.0	0.0	2.09	1.79, 1.71
H1-H3 (t-t)	3.6, -3.6	0.0	1.42	1.77, 1.77
H1-H4 (t-t)	-1.9, 1.8	0.0	2.41	1.74, 1.74
H2-H2 (t-b)	3.5, -3.5	0.0	1.12	1.75, 1.75
E1-E1 (t-b)	3.7, -3.6	0.9	1.28	1.98, 1.96

Vanadyum atomlarının bağlanması grafin parçasındaki spin bağımlı yük yoğunluğu dağılımını değiştirmektedir, ancak grafinin düzlemsel geometrisi bozulmadan kalmaktadır. Tablo 6.1'deki olası durumlar gözetildiğinde en düşük enerjili durum olan E1 noktasına bağlanmış ve manyetik momenti o kenardaki karbon atomlarının momentileriyle ters yönlü olan vanadyum geometrisinde grafindeki spin dağılımı Şekil 6.5(a)'da görüldüğü gibi fazlaca değişmemektedir. Şekilde (b) ve (c) panellerinde ise V atomunun getirdiği değişimler açıkça görülmektedir.



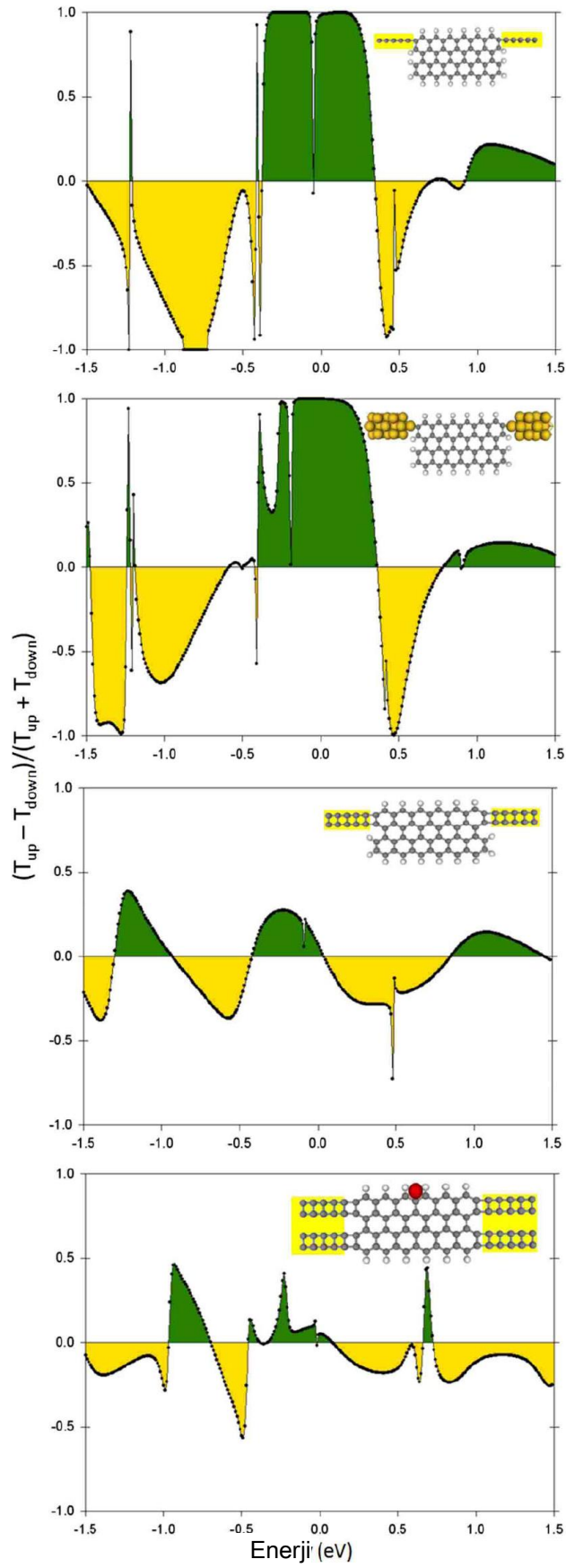
Şekil 6.5. Farklı noktalardan bağlanmış V atomlarının grafin parçasında oluşturduğu spin bağımlı yük yoğunluğu.



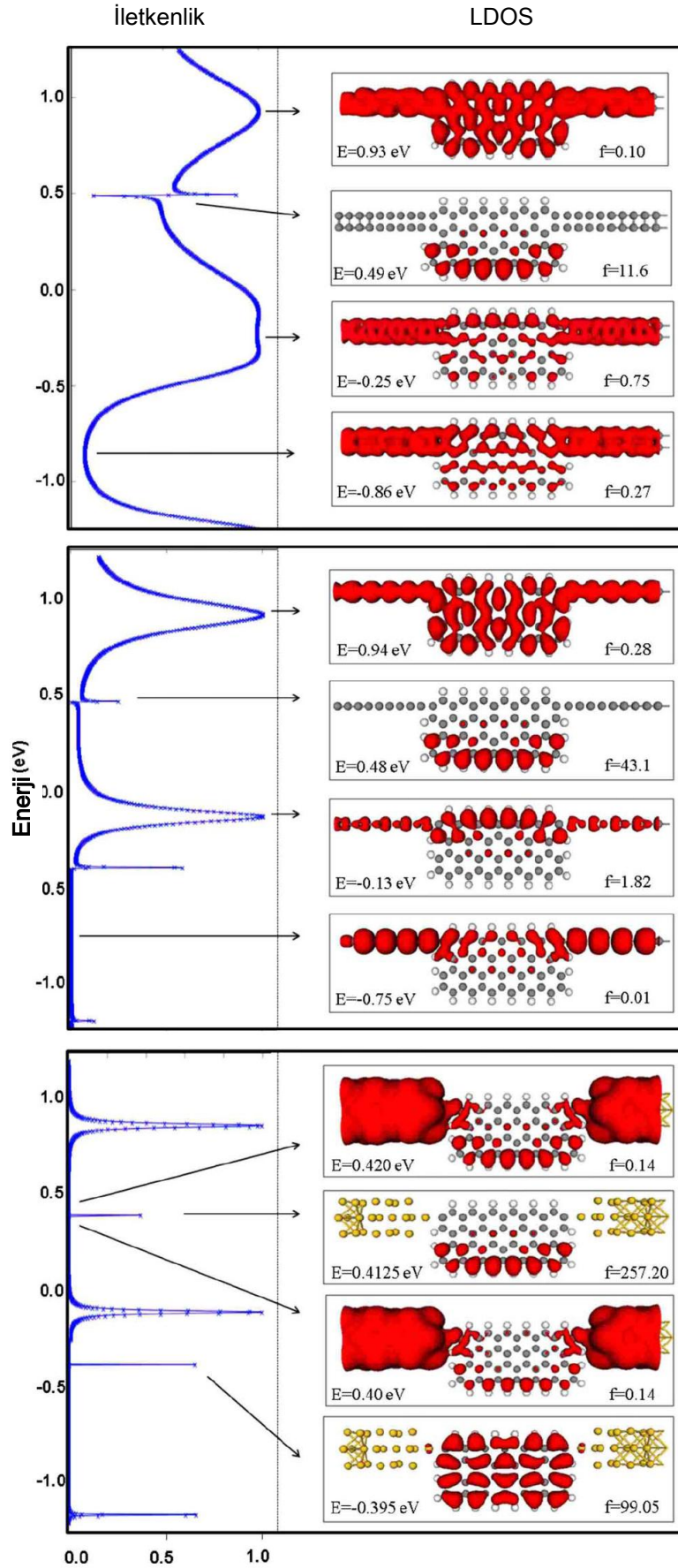
Şekil 6.6. V atomu bağlanmış grafen parçasının spin bağımlı iletkenliği

Şekil 6.6’da görüldüğü üzere E1 noktasına bağlanmış bir vanadyum atomunun varlığında spin bağımlı iletkenlik spektrumu büyük ölçüde değişmekte ve aşağı spinli elektronların iletkenliğinde bir artış olmaktadır. İletkenlik spektrumundaki spin kutupluluğu elektrotlar simetrik olarak bağlandığında bile vanadyum atomunun varlığından dolayı spin kutuplaşması görülmektedir.

Şekil 6.7’de, balistik iletkenlik spektrumundaki spin kutuplaşmasının alternatif bir gösterimi dört ayrı durum için verilmiştir. Enerji bağımlı geçirgenlik olasılığındaki spin kutuplanma ifadesi $(T_{up} - T_{down}) / (T_{up} + T_{down})$ çizilerek spin kutuplaşmasının derecesi gösterilmiştir. Elektrotların kısmi teması veya manyetik atomların varlığı iletkenlikte spin kutupluluğuna yolaçmaktadır. Z1 doğrultusunda karbon atom zinciri veya altın elektrotlar kullanıldığında, Fermi seviyesi civarındaki ~ 0.8 eV’luk bir enerji penceresi içinde spin kutuplaşması %100’e yakındır. Simetrik bağlanmış elektrotlarda spin kutupluluğu yokken, manyetik vanadyum atomu bağlandığında kutuplanma görülmektedir.



Şekil 6.7. İletkenlik spektrumunda spin kutuplaşması



Şekil 6.8. Belli enerji değerlerinde yerel durum yoğunlukları

İletkenlik spektrumlarında bazı kesikli süreksizlikler, Şekil 6.4'teki gibi, dikkati çekmektedir. Bu süreksizlikler rezonans etkisine benzer şekilde yanyana iki keskin çukur ve tepe olarak kendini göstermektedir. Benzer süreksizlikler karbon nanotüplere demir ve vanadyum atomları bağlandığında da gözlenmiştir (FURST, 2008). Bu süreksizliklerin kaynağı, yapının yerleşmiş durumları ile elektrotlarda bunlarla uyumlu simetriye sahip yaygın bant durumları arasındaki Fano rezonanslarıdır. Yerleşmiş durumlar vanadyum atomlarının d durumları olabileceği gibi, bir kuantum noktası olarak davranan grafin parçasının moleküler durumları da olabilir. B süreksizliklerin niteliği ve kaynağını anlamak üzere Şekil 6.8'de gösterilen yerel durum yoğunlukları (LDOS) süreksizliğin olduğu enerji değerleri civarında çizilmiştir. Çizilen LDOS grafikleri sadece süreksizliğin olduğu noktalarda grafin üzerinde yerleşmişken, diğer tüm bölgelerde elektrotların yaygın durumlarının LDOS'a katkısı bulunmaktadır.

6.5. Eşkenar Üçgen Grafin Parçalarında Spintronik Özellikler

Zigzag kenarlı grafin şerit ve parçalarında görülen manyetik etkiler, kendisini eşkenar üçgen biçimindeki yine zigzag kenarlı grafin parçalarında kalıcı manyetik momentler olarak kendini göstermektedir. Karbon elementinin bilinen bütün formlarında oldukça zayıf olan manyetik etkilerin böylesi büyük manyetik momentlere yolaçması ve üçgen grafin formundaki karbonun bir nanomıknatıs gibi davranması oldukça şaşırtıcıdır.

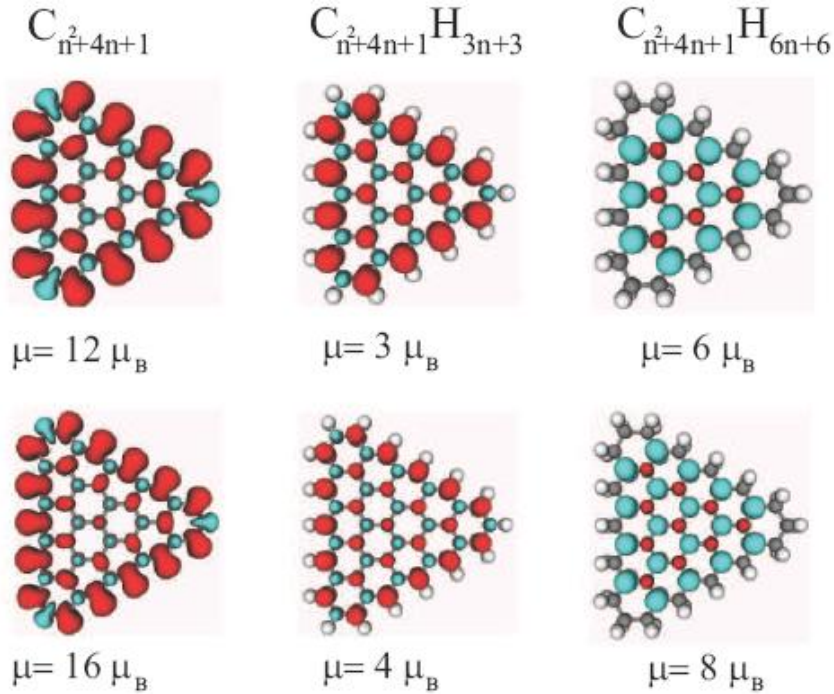
Yaptığımız çalışmada, bir kenarında n tane altıgen halka bulunan, eşkenar üçgen biçiminde grafin parçalarını (n -TGF) ele aldık. TGF'leri hidrojeniz (C_{n^2+4n+1}), her kenar karbon atomunun bir hidrojen ($C_{n^2+4n+1}H_{3n+3}$) veya iki hidrojenle ($C_{n^2+4n+1}H_{6n+6}$) doyurulduğu durumlarda inceledik. Bu grafin parçalarının yüksek spin manyetik momentlerine, sırasıyla, $4(n-1)\mu_B$, $(n-1)\mu_B$ ve $2(n-1)\mu_B$ sahip olduğunu hesapladık. Bu moleküler grafin parçalarını elektrotlara bağladığımızda geçen akımın hem spin kutuplu hem de diyot benzeri doğrultmaç karakterinde olduğunu gördük.

Grafinde karbon atomları sp^2 hibritleşmesiyle üçer bağ yaptığı, altıgen örgü yapısına sahiptir. Birim hücreinde iki karbon atomu olduğundan, bu örgü A ve B olarak adlandırılacak iki altörgüden oluşmuş olarak görülebilir. Bu tip iki alt örgülü sistemlerde Lieb teoremi (LIEB, 1989) manyetik taban durumunun tekliğini ve sistemin manyetik momentinin

hesaplanabileceği basit bir formül sunar. Formüle göre bir grafin yapısının net spin manyetik momentini

$$\mu = \frac{1}{2}|N_A - N_B|g\mu_B$$

ile ifade edilir. Burada elektron için spin g faktörü yaklaşık 2, μ_B Bohr manyeton, N_A ve N_B ise A ve B altölgülerindeki karbon atomlarının sayılarıdır. Dolayısıyla A ve B altölgülerinde eşit sayıda karbon atomu bulunan grafin parçalarında net moment sıfırdır. Zigzag kenarlı eşkenar üçgen şeklindeki grafin parçaları gibi bazı özel durumlarda ise N_A ve N_B eşit olmadığından net bir manyetik moment ortaya çıkar (PHILPOTT 2008; WANG 2008).

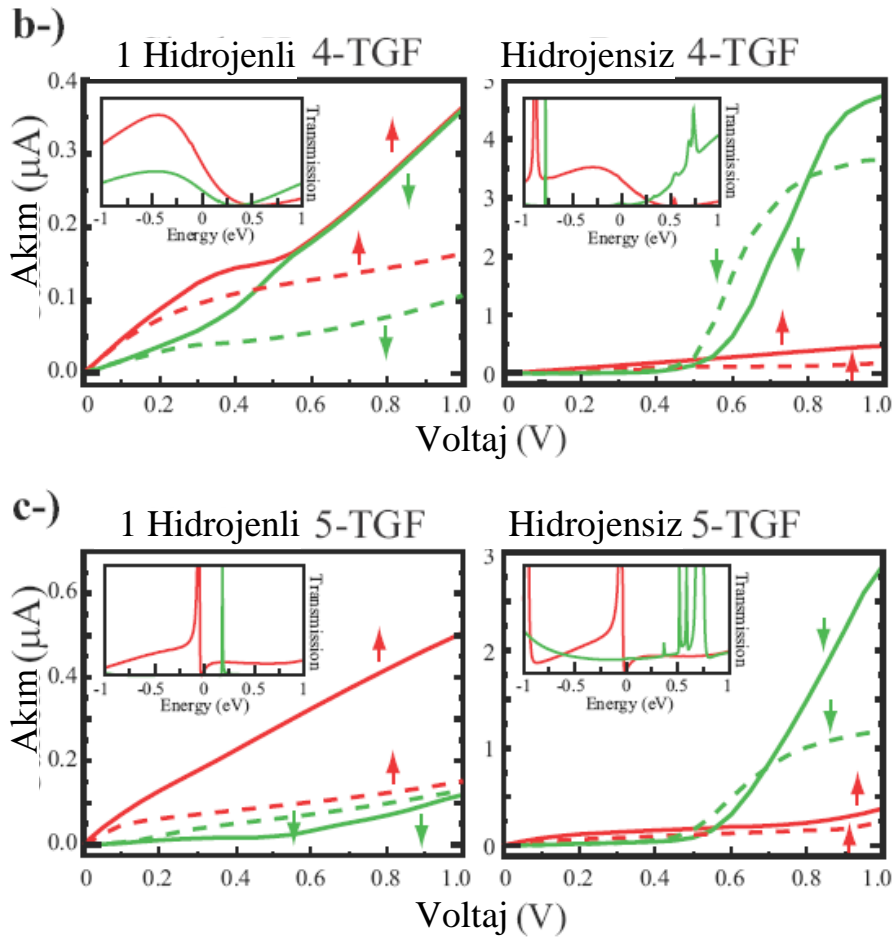


Şekil 6.9. Üçgen grafin parçalarında spin bağımlı yük yoğunluğu.

Şekil 6.9'da $n=4$ ve 5 için n -TGFlerin DFT hesap sonuçları görülmektedir. Bulunan manyetik momentler Lieb teoremi ile uyumludur. Bu konudaki özgün katkımız TGF'nin hidrojenle katkı seviyesini değiştirerek yapının manyetik momentinin değiştirilebileceğini göstermektedir. Çalışmamız Journal of Applied Physics dergisinde basım aşamasındadır.

TGF'ler manyetik momente sahip olduklarından spin aşağı ve spin yukarı moleküler enerji seviyeleri ayrılmıştır. Metalik elektrotlar kullanarak yaptığımız hesaplarda bu yapıların akım-voltaj özellikleri ilginç değişimler göstermektedir. Geçen akımlar spin kutuplu olup, yapının

asimetrik özelliğinden dolayı potansiyel gerilimin uygulanma yönüne göre de simetrik değildir. Şekil 6.10'da görüldüğü üzere, hidrojeniz TGFler bir spin durumu için normal Ohmik karakterde dirence sahipken, diğer spin durumu için diyot benzeri bir akım eğrisine sahiptir. Bu durum potansiyel gerilimin değerini 0.7V civarında değiştirerek akımın spin kutupluluğunu düşük ve yüksek iki ayrı durum arasında değiştirilebileceğini göstermektedir. Bir başka ilginç değişim de tek hidrojenli 4-TGF yapısında karşımıza çıkmaktadır. Başlangıçta spin kutuplu olan akım, 0.6V civarında bir gerilimden sonra her iki spin durumu için eşitlenmekte ve kutuplanma sıfırlanmaktadır.



Şekil 6.10. Üçgen grafın parçalarında spin bağımlı akım voltaj eğrileri.

TGF'lerin gösterdiği zengin elektronik ve manyetik özellikler bu yapıları spintronik uygulamalar için cazip adaylar olarak öne çıkarmaktadır.

7. GENEL SONUÇLAR

Projede yapılan çalışmalarda spin bağımlı özellikler gösteren çeşitli nanotel ve moleküler yapılar incelenmiş ve bu yapıların işlevsel kullanımı için gösterdikleri elektronik ve manyetik etkiler araştırılmıştır.

Dev Manyeto-Direnç (DMD) etkisi gösteren çok katmanlı yapıların moleküler boyutta benzeri olan karbon atom zincirlerinin ucuna krom atomlarının bağlandığı model sistemler ele alınarak, bu yapıların da DMD etkisi gösterebileceği, geçen akımların spin kutuplu olacağı, molekül üzerinden akım geçirerek molekülün manyetik momentinin değiştirilebileceği gösterilmiştir. Yine organometalik nanotel yapılarına örnek olarak kobalt ve benzen halkaları içeren bir boyutlu nanotel ve kısa moleküllerin spin kutuplu akımlar yaratacağı gösterilmiştir.

Son yılların popüler malzemesi olan grafinde sadece karbon ve hidrojen içeren bazı yapılarda (zigzag kenarlı eşkenar üçgen ve dikdörtgen grafin parçaları) bile manyetik momentlerin oluşabileceği, belirli koşullar altında bu yapıların spin süzgeci gibi davranabileceği gösterilmiştir. Kuantum mekaniksel modellemelere dayanan bu sonuçların zaman içinde deneysel olarak da doğrulanabileceğini ummaktayız.

Moleküler sistemler küçük olduklarından kullanılan elektrotların cinsi, yapısı ve moleküle olan etkileşimleri de büyük ölçüde yapının özelliklerini belirlemektedir. Bu açıdan moleküler spintronik alanında yapılacak tüm inceleme ve tasarımlarda sonuçlar sadece o molekülün özelliği olarak alınmamalı, bütüncül olarak eldeki yapının özelliği olarak düşünülmelidir.

TÜBİTAK tarafından desteklenen bu projede yukarıda özetlenen bilimsel ve teknolojik sonuçlara ek olarak:

- 1. Yapılan çalışmalar, Physical Review B dergisinde iki makale olarak yayınlanmış bulunmaktadır. Bir makale de Journal of Applied Physics dergisinde yayınlanmak üzere kabul edilmiştir. İki makale daha yayına hazırlanmaktadır.**
- 2. Projeden burs desteği sağlanan Hasan Şahin doktora teziyle ilgili çalışmalarının çoğunu bu proje kapsamında yapmıştır. 2011 yılında Bilkent Üniversitesi'nde Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji programından doktora derecesini alması beklenmektedir.**
- 3. Proje kapsamında yaptığı çalışmalarla Duygu Can, Bilkent Üniversitesi Fizik Bölümü'nden yüksek lisans derecesini almıştır.**

8. REFERANSLAR

- AKOLA, J., Heiskanen, H.P., Manninen, M., Edge-dependent selection rules in magic triangular graphene flakes. *Physical Review B*, 77(19), 193410, (2008).
- ARESHKIN, D.A., Gunlycke, D., White, C.T., Ballistic transport in graphene nanostrips in the presence of disorder: Importance of edge effects. *Nano Letters*, 7(1), 204-10, (2007).
- ATK version 2008.10, QuantumWise A/S (www.quantumwise.com).
- BAÏBÏCH, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Vandau, F.N., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J., Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21), 2472-5, (1988).
- BARONE, V., Hod, O., Scuseria, G.E., Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, 6(12), 2748-54, (2006).
- BÏNASCH, G., Grunberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W., Enhanced Magnetoresistance in Layered Magnetic-Structures with Antiferromagnetic Interlayer Exchange. *Physical Review B*, 39(7), 4828-30, (1989).
- BOGANÏ, L., Wernsdorfer, W., Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Materials*, 7(3), 179-86, (2008).
- BOLOTÏN, K.I., Ghahari, F., Shulman, M.D., Stormer, H.L., Kim, P., Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene. *Nature*, 462(7270), 196-9, (2009).
- BRANDBYGE, M., Mozos, J.L., Ordejon, P., Taylor, J., Stokbro, K., Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, 65(16), 165401, (2002).
- CAZZANELLI, E., Caputi, L., Castriota, M., Cupolillo, A., Giallombardo, C., Papagno, L., Carbon linear chains inside multiwalled nanotubes. *Surface Science*, 601(18), 3926-32, (2007).
- CESPEDES, O., Ferreira, M.S., Sanvito, S., Kociak, M., Coey, J.M.D., Contact induced magnetism in carbon nanotubes. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 16(10), L155-L61, (2004).
- CHEN, C.Y., Rosenblatt, S., Bolotin, K.I., Kalb, W., Kim, P., Kymissis, I., Stormer, H.L., Heinz, T.F., Hone, J., Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout. *Nature Nanotechnology*, 4(12), 861-7, (2009).
- CHEN, J., Reed, M.A., Rawlett, A.M., Tour, J.M., Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device. *Science*, 286(5444), 1550-2, (1999).

- CRESTÌ, A., Grosso, G., Parravicini, G.P., Numerical study of electronic transport in gated graphene ribbons. *Physical Review B*, 76(20) 205433, (2007).
- DAG, S., Tongay, S., Yildirim, T., Durgun, E., Senger, R.T., Fong, C.Y., Ciraci, S., Half-metallic properties of atomic chains of carbon-transition-metal compounds. *Physical Review B*, 72(15), 155444, (2005).
- DAS Sarma, S., Spintronics. *American Scientist*, 89(6), 516-23, (2001).
- DATTA, S. (2005). Quantum transport atom to transistor, Cambridge Univ. Press.
- DEDIÙ, V., Murgia, M., Maticotta, F.C., Taliani, C., Barbanera, S., Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Communications*, 122(3-4), 181-4, (2002).
- DEGROOT, R.A., Mueller, F.M., Vanengen, P.G., Buschow, K.H.J., New Class of Materials - Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25), 2024-7, (1983).
- DORANTES-DAVILA, J., Pastor, G.M., Magnetic anisotropy of one-dimensional nanostructures of transition metals. *Physical Review Letters*, 81(1), 208-11, (1998).
- DURGUN, E., Dag, S., Bagci, V.M.K., Gulseren, O., Yildirim, T., Ciraci, S., Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube. *Physical Review B*, 67(20) 201401, (2003).
- DURGUN, E., Senger, R.T., Mehrez, H., Dag, S., Ciraci, S., Nanospinronic properties of carbon-cobalt atomic chains. *Europhysics Letters*, 73(4), 642-8, (2006a).
- DURGUN, E., Senger, R.T., Mehrez, H., Sevincli, H., Ciraci, S., Size-dependent alternation of magnetoresistive properties in atomic chains. *Journal of Chemical Physics*, 125(12), 2354080, (2006a).
- DURGUN, E., Senger, R.T., Sevincli, H., Mehrez, H., Ciraci, S., Spintronic properties of carbon-based one-dimensional molecular structures. *Physical Review B*, 74(23), 235413, (2006b).
- EZAWA, M., Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B*, 73(4) 045432, (2006).
- EZAWA, Z.F., Suzuki, S., Tsitsishvili, G., Anomalous Hall resistance in bilayer quantum Hall systems. *Physical Review B*, 76(4), 045307, (2007).
- FUJITA, M., Wakabayashi, K., Nakada, K., Kusakabe, K., Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(7), 1920-3, (1996).
- FURST, J.A., Brandbyge, M., Jauho, A.P., Stokbro, K., Ab initio study of spin-dependent transport in carbon nanotubes with iron and vanadium adatoms. *Physical Review B*, 78(19) 195405, (2008).

- GAMBARDELLA, P., Dallmeyer, A., Maiti, K., Malagoli, M.C., Eberhardt, W., Kern, K., Carbone, C., Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature*, 416(6878), 301-4, (2002).
- GARCÍA, N., Muñoz, M., Zhao, Y.W., Magnetoresistance in excess of 200% in ballistic Ni nanocontacts at room temperature and 100 Oe. *Physical Review Letters*, 82(14), 2923-6, (1999).
- HAN, M.Y., Ozyilmaz, B., Zhang, Y.B., Kim, P., Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20) 206805, (2007).
- HOD, O., Barone, V., Scuseria, G.E., Half-metallic graphene nanodots: A comprehensive first-principles theoretical study. *Physical Review B*, 77(3) 035411, (2008).
- HOD, O., Peralta, J.E., Scuseria, G.E., Edge effects in finite elongated graphene nanoribbons. *Physical Review B*, 76(23) 233401, (2007).
- HOHENBERG, P., Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 136, B864-71, (1964).
- HUA, S.Z., Chopra, H.D., 100,000% ballistic magnetoresistance in stable Ni nanocontacts at room temperature. *Physical Review B*, 67(6), 060401, (2003).
- HUESO, L.E., Pruneda, J.M., Ferrari, V., Burnell, G., Valdes-Herrera, J.P., Simons, B.D., Littlewood, P.B., Artacho, E., Fert, A., Mathur, N.D., Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. *Nature*, 445(7126), 410-3, (2007).
- JIN, C.H., Lan, H.P., Peng, L.M., Suenaga, K., Iijima, S., Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene. *Physical Review Letters*, 102(20), 205501, (2009).
- JOACHIM, C., Gimzewski, J.K., Aviram, A., Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408(6812), 541-8, (2000).
- KIKKAWA, J.M., Awschalom, D.D., Resonant spin amplification in n-type GaAs. *Physical Review Letters*, 80(19), 4313-6, (1998).
- KIKKAWA, J.M., Awschalom, D.D., Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide. *Nature*, 397(6715), 139-41, (1999).
- KIM, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.H., Kim, P., Choi, J.Y., Hong, B.H., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230), 706-10, (2009).
- KOHN, W., Sham, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review B*, 140(4A), A1133-8, (1965).

- KOLEIŃI, M., Paulsson, M., Brandbyge, M., Efficient organometallic spin filter between single-wall carbon nanotube or graphene electrodes. *Physical Review Letters*, 98(19), 197202, (2007).
- KUDIŃ, K.N., Zigzag graphene nanoribbons with saturated edges. *Acs Nano*, 2(3), 516-22, (2008).
- LEE, C., Wei, X.D., Kysar, J.W., Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385-8, (2008).
- LEE, H., Son, Y.W., Park, N., Han, S.W., Yu, J.J., Magnetic ordering at the edges of graphitic fragments: Magnetic tail interactions between the edge-localized states. *Physical Review B*, 72(17) 174431, (2005).
- LÍ, X.L., Wang, X.R., Zhang, L., Lee, S.W., Dai, H.J., Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 319(5867), 1229-32, (2008).
- LÍEB, E.H., 2 Theorems on the Hubbard-Model. *Physical Review Letters*, 62(10), 1201-4, (1989).
- LÍU, Y., Jones, R.O., Zhao, X.L., Ando, Y., Carbon species confined inside carbon nanotubes: A density functional study. *Physical Review B*, 68(12), 125413, (2003).
- MALAJOVÍCH, I., Kikkawa, J.M., Awschalom, D.D., Berry, J.J., Samarth, N., Coherent transfer of spin through a semiconductor heterointerface. *Physical Review Letters*, 84(5), 1015-8, (2000).
- MASLYUK, V.V., Bagrets, A., Meded, V., Arnold, A., Evers, F., Brandbyge, M., Bredow, T., Mertig, I., Organometallic benzene-vanadium wire: A one-dimensional half-metallic ferromagnet. *Physical Review Letters*, 97(9), 097201, (2006).
- MÍYAMOTO, Y., Nakada, K., Fujita, M., First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons. *Physical Review B*, 59(15), 9858-61, (1999).
- MONKHORST, H.J., Pack, J.D., Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188-92, (1976).
- MOROZOV, S.V., Novoselov, K.S., Katsnelson, M.I., Schedin, F., Elias, D.C., Jaszczak, J.A., Geim, A.K., Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, 100(1), 016602, (2008).
- MURALÍ, R., Brenner, K., Yang, Y.X., Beck, T., Meindl, J.D., Resistivity of Graphene Nanoribbon Interconnects. *Ieee Electron Device Letters*, 30(6), 611-3, (2009).
- NAKADA, K., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 54(24), 17954-61, (1996).

- NAKADA, K., Igami, M., Fujita, M., Electron-electron interaction in nanographite ribbons. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(7), 2388-94, (1998).
- NOVOSELOV, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V., Firsov, A.A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065), 197-200, (2005).
- NOVOSELOV, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-9, (2004).
- OHNO, H., Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 281(5379), 951-6, (1998).
- OHNO, H., Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1-3), 110-29, (1999).
- OUYANG, M., Awschalom, D.D., Coherent spin transfer between molecularly bridged quantum dots. *Science*, 301(5636), 1074-8, (2003).
- PALACIOS, J.J., Fernandez-Rossier, J., Brey, L., Vacancy-induced magnetism in graphene and graphene ribbons. *Physical Review B*, 77(19), 195428, (2008).
- PALACIOS, J.J., Perez-Jimenez, A.J., Louis, E., Sanfabian, E., Verges, J.A., First-principles approach to electrical transport in atomic-scale nanostructures. *Physical Review B*, 66(3), 035322, (2002).
- PANDEY, R., Rao, B.K., Jena, P., Newsam, J.M., Unique magnetic signature of transition metal atoms supported on benzene. *Chemical Physics Letters*, 321(1-2), 142-50, (2000).
- PASUPATHY, A.N., Bialczak, R.C., Martinek, J., Grose, J.E., Donev, L.a.K., Mceuen, P.L., Ralph, D.C., The Kondo effect in the presence of ferromagnetism. *Science*, 306(5693), 86-9, (2004).
- PATÌ, R., Mailman, M., Senapati, L., Ajayan, P.M., Mahanti, S.D., Nayak, S.K., Oscillatory spin-polarized conductance in carbon atom wires. *Physical Review B*, 68(1), 014412, (2003a).
- PATÌ, R., Senapati, L., Ajayan, P.M., Nayak, S.K., First-principles calculations of spin-polarized electron transport in a molecular wire: Molecular spin valve. *Physical Review B*, 68(10), 100407, (2003b).
- PERDEW, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-8, (1996).
- PHILPOTT, M.R., Cimpoesu, F., Kawazoe, Y., Geometry, bonding and magnetism in planar triangulene graphene molecules with D-3h symmetry: ZigZag $C_{m..2+4m+1}H_{3m+3}$ ($m=2, \dots, 15$). *Chemical Physics*, 354(1-3), 1-15, (2008).

- POGGIO, M., Steeves, G.M., Myers, R.C., Kato, Y., Gossard, A.C., Awschalom, D.D., Local manipulation of nuclear spin in a semiconductor quantum well. *Physical Review Letters*, 91(20), 207602, (2003).
- PRINZ, G., Hathaway, K., Magneto-electronics - Special Issue. *Physics Today*, 48(4), 24-5, (1995).
- ROCHA, A.R., Garcia-Suarez, V.M., Bailey, S., Lambert, C., Ferrer, J., Sanvito, S., Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes. *Physical Review B*, 73(8), 085414, (2006).
- ROCHA, A.R., Garcia-Suarez, V.M., Bailey, S.W., Lambert, C.J., Ferrer, J., Sanvito, S., Towards molecular spintronics. *Nature Materials*, 4(4), 335-9, (2005).
- ROTH, G., Fischer, H., On the way to heptahexaenylidene complexes: Trapping of an intermediate with the novel $M=C=C=C=C=C=CR(2)$ moiety. *Organometallics*, 15(26), 5766-8, (1996).
- ROZHKOV, A.V., Nori, F., Exact wave functions for an electron on a graphene triangular quantum dot. *Physical Review B*, 81(15), 155401, (2010).
- SAHİN, H., Ataca, C., Ciraci, S., Magnetization of graphene by dehydrogenation. *Applied Physics Letters*, 95(22), 3268792, (2009a).
- SAHİN, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R.T., Ciraci, S., Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations. *Physical Review B*, 80(15) 155453, (2009b).
- SAHİN, H., Senger, R.T., First-principles calculations of spin-dependent conductance of graphene flakes. *Physical Review B*, 78(20), 205423, (2008).
- SCUDERÌ, V., Scalese, S., Bagiante, S., Compagnini, G., D'urso, L., Privitera, V., Direct observation of the formation of linear C chain/carbon nanotube hybrid systems. *Carbon*, 47(8), 2134-7, (2009).
- SENAPATI, L., Pati, R., Mailman, M., Nayak, S.K., First-principles investigation of spin-polarized conductance in atomic carbon wires. *Physical Review B*, 72(6), 064416, (2005).
- SON, Y.W., Cohen, M.L., Louie, S.G., Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 97(21), 216803, (2006a).
- SON, Y.W., Cohen, M.L., Louie, S.G., Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444(7117), 347-9, (2006b).
- TANS, S.J., Devoret, M.H., Groeneveld, R.J.A., Dekker, C., Electron-electron correlations in carbon nanotubes. *Nature*, 394(6695), 761-4, (1998).

- TAYLOR, J., Guo, H., Wang, J., Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices. *Physical Review B*, 6324(24), 245407, (2001).
- TONGAY, S., Senger, R.T., Dag, S., Ciraci, S., Ab-initio electron transport calculations of carbon based string structures. *Physical Review Letters*, 93(13), 136404, (2004).
- TSUKAGOSHĪ, K., Alphenaar, B.W., Ago, H., Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube. *Nature*, 401(6753), 572-4, (1999).
- VALET, T., Fert, A., Theory of the Perpendicular Magnetoresistance in Magnetic Multilayers. *Physical Review B*, 48(10), 7099-113, (1993).
- VERSLUIJS, J.J., Bari, M.A., Coey, J.M.D., Magnetoresistance of half-metallic oxide nanocontacts. *Physical Review Letters*, 8702(2), 026601, (2001).
- VĪNDĪGNĪ, A., Rettori, A., Pini, M.G., Carbone, C., Gambardella, P., Finite-sized Heisenberg chains and magnetism of one-dimensional metal systems. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 82(3), 385-94, (2006).
- WAKABAYASHĪ, K., Fujita, M., Ajiki, H., Sigrist, M., Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, 59(12), 8271-82, (1999).
- WAKABAYASHĪ, K., Sigrist, M., Fujita, M., Spin wave mode of edge-localized magnetic states in nanographite zigzag ribbons. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(6), 2089-93, (1998).
- WANG, W.L., Meng, S., Kaxiras, E., Graphene nanoflakes with large spin. *Nano Letters*, 8(1), 241-5, (2008).
- WOLF, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., Von Molnar, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y., Treger, D.M., Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546), 1488-95, (2001).
- XĪA, F.N., Mueller, T., Lin, Y.M., Valdes-Garcia, A., Avouris, P., Ultrafast graphene photodetector. *Nature Nanotechnology*, 4(12), 839-43, (2009).
- XĪONG, Z.H., Wu, D., Vardeny, Z.V., Shi, J., Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature*, 427(6977), 821-4, (2004).
- YAN, Q.M., Huang, B., Yu, J., Zheng, F.W., Zang, J., Wu, J., Gu, B.L., Liu, F., Duan, W.H., Intrinsic current-voltage characteristics of graphene nanoribbon transistors and effect of edge doping. *Nano Letters*, 7(6), 1469-73, (2007).
- YAO, Z., Postma, H.W.C., Balents, L., Dekker, C., Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature*, 402(6759), 273-6, (1999).
- YAZYEV, O.V., Helm, L., Defect-induced magnetism in graphene. *Physical Review B*, 75(12), 125408, (2007).

ZHANG, Y.B., Tan, Y.W., Stormer, H.L., Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065), 201-4, (2005).

ZUTIĆ, I., Fabian, J., Das Sarma, S., Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics*, 76(2), 323-410, (2004).