

# Paraelektrik ve Ferroelektrik Fazlarda SbSI Kristali Optik Özelliklerinin Araştırılması

Tahsin ÖZER<sup>1</sup>, Muhammet KARATAŞLI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Bahçe, Meslek Yüksekokulu, Osmaniye.

<sup>2</sup>Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Adana.

e-posta: tahsinozer@osmaniye.edu.tr

Geliş Tarihi:01.03.2016; Kabul Tarihi:19.04.2016

## Anahtar kelimeler

SbSI; Optik ve Dielektrik Özellik; Kırılma İndisi; Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.

## Özet

SbSI kristalinin optik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi altında SIESTA yazılımı ile araştırıldı. Genelleştirilmiş gradiyent yaklaşıklığı(GGA)'nda psödo-potansiyel yöntem kullanıldı. Her iki fazda bazı optik katsayılar hesaplandı. Dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımlarından; kırılma indisi, yansıma ve soğurma katsayıları gibi optik katsayılar hesaplanabilir. Hesaplanan değerler ulaşılabilen literatür değerleri ile kıyaslandı.

# Investigation of the Optical Properties of SbSI Crystalline in the Paraelectric and the Ferroelectric Phase

## Keywords

SbSI; Optical and Dielectric Properties; Refractive Indices; Density Functional Theory.

## Abstract

Under density functional theory with SIESTA software of the SbSI crystal optical properties were investigated. SbSI crystalline in paraelectric and ferroelectric phases, the generalized gradient approximation (GGA) using the pseudo-potential method. Some optical coefficients in the both phases were calculated. The optical constants such as refractive index, reflection, and absorption coefficient are derived from the computed real and imaginary parts of the dielectric function. The calculated values were compared with available experimental and theoretical results.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

SbSI(Antimon sülfo iod),  $A^5 B^6 C^7$  genel formülü ile bilinen yarı iletken katılar grubundadır. Buradaki A;Sb, Bi; As, B;S, Se; O, C;Cl, Br, I elementlerini sembolize eder. Bu grubun en iyi bilinen üyesi SbSI'dir. SbSI'nın ferroelektrik yarıiletken özelliğinin anlaşılmasından sonra alışılmadık sayıda özellikleri araştırılmaya başlandı. Bu özellikler arasında pyroelektrik, pyro-optik, piezoelektrik, elektro-mekanik, elektro-optik ve diğer doğrusal olmayan optik etkiler vardır. SbSI'nın bu özellikleri yüzünden ısı görüntüleme, ışık ayarlayıcı (light modülatör), ferroelektrik alan etki transistörü, gaz sensörü, elektro-mekanik dönüştürücülerin belirli tiplerinde piezoelektrik malzemelerin kullanılması çekici ve uygun materyal olmuştur (Nowak ve ark., 2008).

Diğer ferroelektrik kristaller ile SbSI karşılaştırıldığında, SbSI'nın en önemli özelliği; Tc'nin oda sıcaklığına yakın ve yasak enerji bant aralığının oldukça küçük olmasıdır. Yüksek hacimli piezoelektrik modülü  $d_v=10 \times 10^{-10}$  C/N ile saf SbSI en iyi piezoelektrik kristallerden biridir. Bu özelliği ile çok önemli elektro-akustik dönüştürücüdür (Garbarz-Glos, B., 2003).

Paraelektrik ve ferroelektrik faza sahip olan SbSI oda sıcaklığı civarında faz dönüşümü yapar. Çoğu  $A^5 B^6 C^7$  grubu yarıiletken kristaller, paraelektrik fazda ( $D_{2h}^{16}$ -Pnam) uzay grubunda bulunurlar. Birim hücrelerinde 4 molekül bulunur(Madelung, 2004). Curie sıcaklığının altında ise ferroelektrik (FE) fazda ve  $mm2 (C_{2v}^9)$  uzay gurubundadır.

## 2. Materyal ve Metot

Bir malzeme üzerine elektromanyetik ışınım geldiği zaman malzemenin elektronları ile etkileşime girer. Bu etkileşim sonucunda soğurulma, yansıma, kırılma ve geçirgenlik gibi bazı optik olaylar oluşur. Malzeme üzerine gelen fotonların enerjisi elektronları uyarmak için yeterli olmazsa fotonlar soğurulmayıp geçirilirler. Bir fotonun soğurulması veya geçirilmesi; malzemenin metal, yarıiletken ya da ne kadar iletken oluşuna, atomların dizilişine ve fotonun enerjisine bağlıdır.

Elektrik akısını yâda alanını geçiren ama yüklü parçacıkların geçmesine izin vermeyen malzemelere dielektrik madde denilir. Kompleks dielektrik fonksiyonu ile bir kristalin elektronik uyarılma spektrumu, frekansa bağlı olarak,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

eşitliği ile verilebilir. Kompleks dielektrik fonksiyonun reel kısmı  $\varepsilon_1(\omega)$  ve sanal kısmı  $\varepsilon_2(\omega)$  Kramers-Kroning bağıntıları ile birbirine bağlı olduğundan istenilen tüm tepki bilgisini içerirler. Reel kısım  $\varepsilon_1$  malzemenin fiziksel özelliklerini, sanal kısım  $\varepsilon_2$  ise bu malzemedeki enerji kayıplarını gösterir.  $\varepsilon_2$  değeri her zaman pozitif olup bantlar arası geçişlerin yoğun olduğu enerji bölgesinde maksimum değere ulaşır.  $\varepsilon_1$  değeri bantlar arası geçiş bölgesinde işaret değiştirdiğinden hem pozitif hem de negatif olabilmektedir.  $\varepsilon_1$  değerinin sıfır olduğu noktalar yansımanın azaldığı noktalar (Koç, 2010). Bu çalışmada dielektrik fonksiyonunun reel ve sanal kısımları SIESTA yazılımları ile elde edilmiştir.

Dielektrik fonksiyonun reel  $\varepsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\varepsilon_2(\omega)$  kısımları kullanılarak; kırılma indisi  $n(\omega)$ , soğurma katsayısı  $\alpha(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , yansıma katsayısı  $R(\omega)$ , enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$  aşağıdaki eşitlikler ile verilir,

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

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (3)$$

$$k(\omega) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right] \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$R(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right)^2 \quad (5)$$

$$L(\omega) = \text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right] = \varepsilon_2(\omega) / \left[ \varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right] \quad (6)$$

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi altında SIESTA(Ordejón ve ark., 1996; Soler ve ark., 2002) yazılım kodu ile SbSI kristalinin optik özellikleri, genelleştirilmiş gradyent yaklaşıklığı(GGA)'nda psödo-potansiyel yöntem kullanılarak araştırıldı. Hesaplamalarda  $\text{Sb}(5s^2p^3)$ ,  $\text{S}(3s^2p^4)$ ,  $\text{I}(5s^2p^5)$  gerçek valans elektronları olarak alındı. Brillouin bölgesinde özel  $k$  noktalarının üretimi için  $8 \times 8 \times 8$  Monkhorst-Pack örgü ağı kullanıldı. Hesaplamalarda ilk önce PAO.EnergyShift ve MeshCutoff değerleri optimize edildi. Daha sonra bu değerler kullanılarak toplam enerjinin minimizasyonu ile örgü parametreleri ve atomik pozisyonların optimizasyonu yapıldı. Optimizasyon sonucunda elde edilen PAO.EnergyShift değeri her iki faz için 270 meV, MeshCutoff değeri 360 Ry(ferroelektrik) ve 420 Ry(paraelektrik) alınmış olup elde edilen örgü parametreleri Tablo 1.'de verilmiştir. Daha sonraki tüm hesaplama adımlarında bu optimize değerler kullanılmıştır.

Tablo 1:Hesaplamalarda kullanılan optimize örgü parametreleri değerleri(Å)

	Bu çalışmada		%Hata	
Ferroelektrik	x	8,47592	8,5091 <sup>(a)</sup>	0,39
	y	10,06020	10,0831 <sup>(a)</sup>	0,23
	z	4,05522	4,099 <sup>(a)</sup>	1,07
Paraelektrik	x	8,47214	8,52 <sup>(b)</sup>	0,56
	y	10,06018	10,13 <sup>(b)</sup>	0,69
	z	4,05399	4,08 <sup>(b)</sup>	0,64

<sup>(a)</sup> Garbarzz-Glos, 2003 <sup>(b)</sup> Perry, 1970

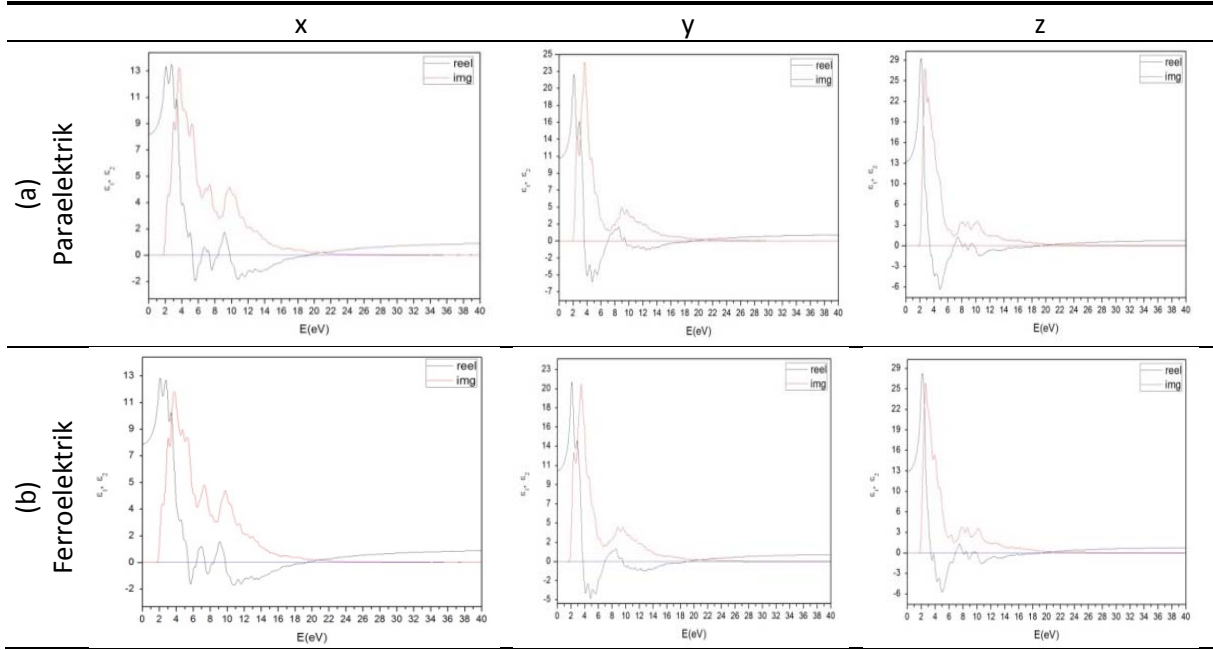
### 3. Bulgular ve tartışma

Ortorombik kristaller (iki optik eksenli) için köşegen elemanları birbirinden farklıdır Dolayısı ile üç bağımsız bileşeni vardır.

$$\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz},$$

(7)

SbSI kristalinin, kristal eksenlerinde hesaplanan fonon enerjisine bağlı kompleks dielektrik fonksiyonun reel ve sanal(img) kısımları x-, y-, ve z- eksenleri boyunca hesaplanarak Şekil 1.'de gösterilmiştir. Statik dielektrik sabiti; paraelektrik fazda 10,80, ferroelektrik fazda 10,48 olarak hesaplanmıştır.

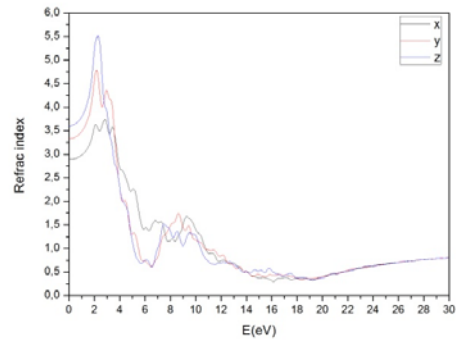


Şekil 1. Lineer dielektrik tensörün xx, yy, zz bileşenlerinin reel ( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) kısımları

		Bu çalışma	Deney <sup>(2)</sup>	Teorik GGA <sup>(1)</sup>
Paraelektrik	$n_x$	2.889	2.87	
	$n_y$	3.330	3.63	
	$n_z$	3,599	4.55	
Ferroelektrik	$n_x$	2,842	2.87	3
	$n_y$	3,277	3.57	3.5
	$n_z$	3,554	4.44	3.8

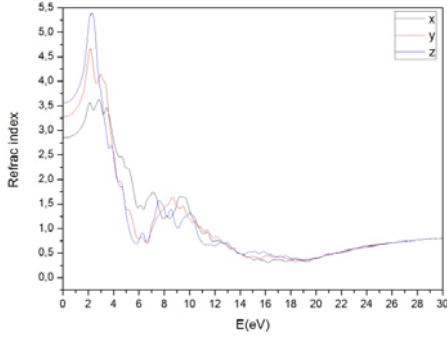
Table 2:  $n_x, n_y, n_z$  kırılma indislerinin literatür değerleri ile kıyaslanması

<sup>(1)</sup>Audzijonis ve ark.(2012), <sup>(2)</sup>Sandercocck,1970.



(a)

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) kısımları Eşitlik 2.'de kullanılarak kırılma indisi(refract index)  $n(\omega)$ , . x-, y-, ve z- eksenleri boyunca hesaplanarak Şekil 2.'de gösterilmiştir. Paraelektrik ve ferroelektrik fazlarda hesaplanan kırılma indisi Tablo 3'de verilmiştir. Audzjonis ve ark.(2012) Wien2k kod ile GGA yaklaşıklığında hesaplamışlardır. Tablo 2.'den de görüleceği üzere bu çalışma ile bulunan değerler, teorik ve deneysel çalışma sonucu bildirilen veriler ile uyumludur.



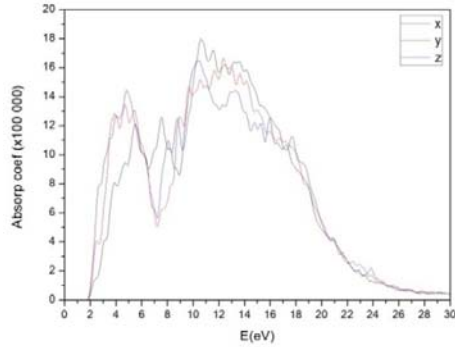
(b)

Şekil 2. a)Paraelektrik, (b) Ferroelektrik fazda x, y ve z eksenleri  $n_x$ ,  $n_y$ , ve  $n_z$  kırılma indisleri

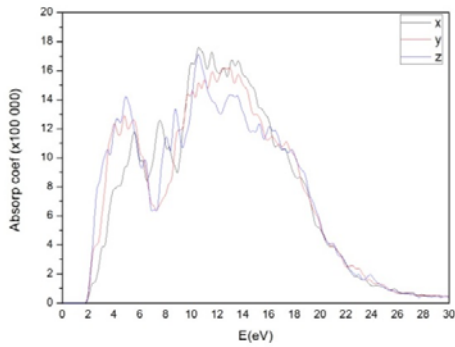
Şekil 2.'de gösterildiği gibi her iki fazda da 0-3 eV aralığında artarken, 3-6 eV aralığında azalmaktadır. Kırılma indisi 6 eV değerinden sonra yaklaşık olarak 1 civarında sabit kalmaktadır.

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) kısımları Eşitlik 3.'de kullanılarak soğurma katsayısı(absorb coef)  $\alpha(\omega)$ , . x-, y-, ve z- eksenleri boyunca hesaplanarak Şekil 3.'de gösterilmiştir.

Şekil 3.'de gösterildiği gibi her iki fazda da absorp coef, 2-5 eV aralığında hızla artmaktadır. 5-7 eV aralığında ise hızla azalmaktadır. Yaklaşık olarak 14 eV değerinden sonra hızla azalmıştır.



(a)

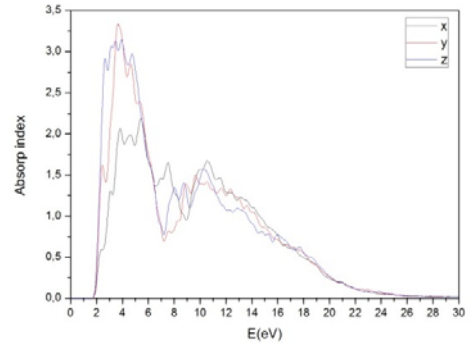


(b)

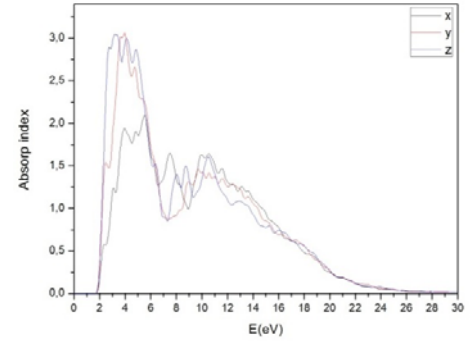
Şekil 3. (a)paraelektrik, (b)ferroelektrik fazda absorp coef  $\alpha(\omega)$

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) kısımları Eşitlik 4.'de kullanılarak sönüm katsayısı(absorb index)  $k(\omega)$ , . x-, y-, ve z- eksenleri boyunca hesaplanarak Şekil 4.'de gösterilmiştir. Şekil 4.'de görüldüğü gibi her iki fazda da 2-4 eV aralığında hızla artmış, 4-7 eV aralığında da hızla azalmıştır. 7-11 eV aralığında bir miktar artma olsa da 11 eV 'dan sonra hızla azalmıştır.

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) kısımları Eşitlik 5.'de kullanılarak yansım katsayısı(reflect coef)  $R(\omega)$ , . x-, y-, ve z- eksenleri boyunca hesaplanarak Şekil 5.'de gösterilmiştir. Şekil 5.'den görüldüğü gibi reflection coefficient her iki fazda da 0-5 eV aralığında hızla artmasına rağmen 5-7 eV aralığında azalmıştır.

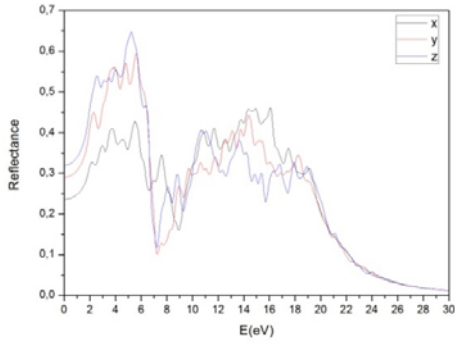


(a)

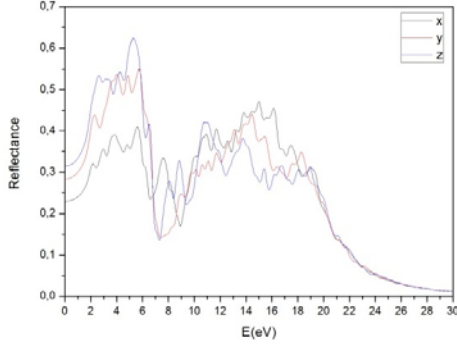


(b)

Şekil 4. (a)paraelektrik, (b)ferroelektrik absorp index  $k(\omega)$



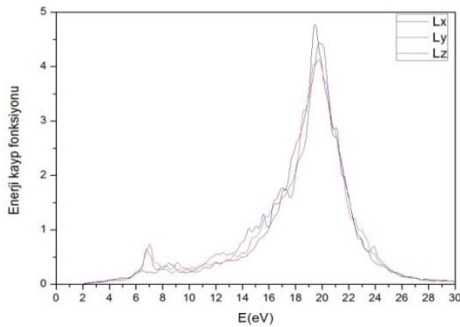
(a)



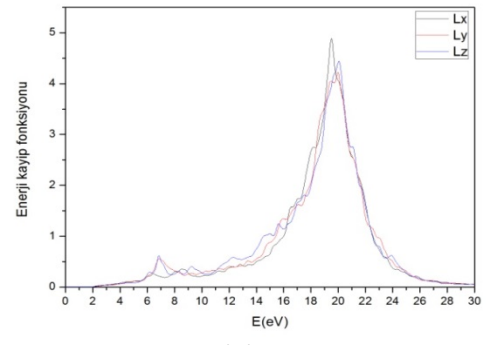
(b)

Şekil 5. (a)paraelektrik, (b)ferroelektrik reflect coef  $R(\omega)$

Kompleks dielektrik fonksiyonun reel( $\epsilon_1$ ) ve sanal ( $\epsilon_2$ ) kısımları Eşitlik 6.'de kullanılarak enerji kayıp fonksiyonu (energy loss function)  $L(\omega)$ , x-, y-, ve z- eksenleri boyunca hesaplanarak Şekil 6.'de gösterilmiştir. Hesaplanan pikler; paraelektrik fazda,  $L_x=19.49$   $L_y=19.76$   $L_z=19.84$  ferroelektrik fazda ise  $L_x=19.51$   $L_y=20.02$   $L_z=20.04$ 'dir.  $\epsilon_1 = 0$  olduğu yerler; paraelektrik fazda,  $\epsilon_x(5.29-6.41-7.33-8.37-9.80-19.31)$ ,  $\epsilon_y(3.62-7.01-9.52-19.25)$ ,  $\epsilon_z(3.41-6.86-8.03-8.25-8.60-9.13-9.68-19.48)$  ferroelektrik fazda ise  $\epsilon_x(5.39-6.37-7.37-8.41-9.78-19.35)$ ,  $\epsilon_y(3.74-6.96-9.58-19.21)$ ,  $\epsilon_z(3.37-6.88-7.99-8.29-8.56-9.35-9.94-19.35)$ .



(a)



(b)

Şekil 6. (a)paraelektrik, (b)ferroelektrik energy lose function  $L(\omega)$

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada ilk önce; SbSI kristali paraelektrik ve ferroelektrik fazlarda yapısal optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda örgü parametre değerleri ortalama %0,63 (paraelektrik) ve %0,56 (ferroelektrik) farkla hesaplanmıştır.

Optimize değerler kullanılarak SbSI kristalinin her iki fazında kompleks dielektrik fonksiyonun reel ve sanal kısımları hesaplandı. Statik dielektrik sabiti paraelektrik fazda 10,80, ferroelektrik fazda ise 10,48 olarak hesaplanmıştır.

SbSI'nın paraelektrik ve ferroelektrik fazlarında; kırılma indisi  $n(\omega)$ , soğurma katsayısı  $\alpha(\omega)$ , sönüm katsayısı  $k(\omega)$ , yansımaya katsayısı  $R(\omega)$ , enerji kayıp fonksiyonu  $L(\omega)$  gibi optik özellikleri dielektrik fonksiyonun reel  $\epsilon_1(\omega)$  ve sanal  $\epsilon_2(\omega)$  kısımları kullanılarak hesaplanmıştır. Her iki fazda hesaplanan kırılma indisi Tablo 2.'de verilmiştir. Bu sonuçlar teorik ve deneysel değer ile uyumludur (Audzjonis ve ark., 2012; Sandercock, 1970).

#### Kaynaklar

- NOWAK, M.; SZPERLICH, P.; BOBER, L.; SZALA, J.; MOSKAL, G.; STROZ, D.; 2008. Sonochemical preparation of SbSI gel. . Ultrasonics Sonochemistry 15, 709–716.
- GARBARZ-GLOS, B., 2003 Dielectric properties of SbSI-Modified in phase transition region. Ferroelectrics, 292 (1): 137-143.
- MADELUNG, O., 2004. Semiconductors: Data handbook. Springer.
- Koç, H., 2010. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve SbI<sub>3</sub> Kristallerin enerji band yapısı ve optik özellikleri: ab-initio (temel prensip) hesaplamaları. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 137.

- Ordejón P., Artacho E., Soler J. M., 1996. Self-consistent order-N density functional calculations for very large systems. Phys. Rev. B (Rapid Comm.), 53: R10441-R10444 .
- Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J.D., Garcia, A., Junquera, J., Ordejón P. and Portal D.S., 2002. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. J. Phys. Condens. Matter, 14: 2745- 2779.
- PERRY, C. H., 1970. Annual Report on The Study of Optical Properties and Collective Oscillations in New Solid State Materials as a Function of Temperature Using Infrared and Raman Techniques. Northeastern University, Boston. 117 s.
- Audzijonis, A., Sereika, R., Zaltauskas, R., 2012. Birefringence and refractive indices of ferroelectric SbSI. Phase Transitions, 85, 6, 542–552.
- Sandercock, J.R., 1970. Brillouin scattering study of SbSI using a double-passed, stabilised scanning interferometer. Optics communications, 2, 2, 73-76.