

## 钛酸钡的光学性质及其体积效应

孙智征 荀威 张加永 刘传洋 仲嘉霖 吴银忠

### Optical properties of BaTiO<sub>3</sub> and its volume effects

Sun Zhi-Zheng Xun Wei Zhang Jia-Yong Liu Chuan-Yang Zhong Jia-Lin Wu Yin-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 087801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182087

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182087>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

样品表面银膜的粗糙度对钛酸钡微球成像性能的影响

Effect of silver film roughness on imaging property of BaTiO<sub>3</sub> microsphere

物理学报. 2018, 67(21): 214209 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180823>

钛酸钡纳米颗粒铁电性临界尺寸的理论分析

Theoretical analysis on ferroelectricity critical dimension of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles

物理学报. 2015, 64(17): 177702 <https://doi.org/10.7498/aps.64.177702>

基于磁悬浮大体积交叉光学偶极阱的Dimple光阱装载研究

Investigation on loading of the Dimple optical trap based on a magnetically levitated large-volume crossed optical dipole trap

物理学报. 2016, 65(8): 83701 <https://doi.org/10.7498/aps.65.083701>

BaTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>-复合薄膜的磁致电极化和磁介电特性研究

Magneto-induced polarization enhancement and magneto-dielectric properties in oxygen deficient La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> composite film

物理学报. 2018, 67(1): 17701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172019>

空位缺陷和相变对冲击压缩下蓝宝石光学性质的影响

Effects of vacancy point defects and phase transitions on optical properties of shocked Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

物理学报. 2016, 65(14): 146201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.146201>

BiTiO<sub>3</sub>电子结构及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of BiTiO<sub>3</sub>

物理学报. 2015, 64(14): 147102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147102>

# 钛酸钡的光学性质及其体积效应\*

孙智征<sup>1)</sup> 荀威<sup>1)</sup> 张加永<sup>1)</sup> 刘传洋<sup>2)</sup> 仲嘉霖<sup>2)</sup> 吴银忠<sup>1)†</sup>

1) (苏州科技大学数理学院, 苏州 215009)

2) (苏州科技大学电子与信息工程学院, 苏州 215009)

(2018年11月24日收到; 2019年2月4日收到修改稿)

钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO) 是铁电物理学和材料学领域具有代表性的研究对象. 本文基于准粒子相互作用的 GW 方法研究 BTO 材料的光学性质, 并研究了等应变情况下的体积效应. 第一性计算结果表明, 考虑了激子效应的 GW (格林函数 (G)-库仑势 (W)) 方法得到的激发态性质更接近实验结果. 引入等应变调控, 发现体积膨胀会导致光学吸收峰红移, 体积压缩则光学吸收峰蓝移. 同时, 探究了体积变化对 BTO 块材的自发极化和电子结构的影响, 发现体积膨胀会使钛原子的 d 轨道和氧原子的 p 轨道杂化更显著, 进一步导致材料自发极化的增大, 而体积压缩对自发极化和 dp 杂化的影响正好相反. 通过比较研究, 还发现等应变的体积效应对极化的影响不如等应力体积效应明显.

**关键词:** 钛酸钡, 光学性质, 体积效应, GW 方法

**PACS:** 78.20.Ci, 77.80.-e, 71.38.-k

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182087

## 1 引言

钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO) 是典型的钙钛矿型铁电材料, 室温下结构为四方铁电相, 相变温度为 393 K<sup>[1]</sup>. 由于其在电子学、电力转换、非线性光学和非挥发性存储器件等领域有广阔的应用前景, 因此实验和理论上 BTO 块材<sup>[2]</sup> 和掺杂体系<sup>[3]</sup> 以及由 BTO 垒组成的量子隧道结<sup>[4]</sup> 一直是比较活跃的研究领域, 包括由此延伸出来的杂化钙钛矿材料的光学性质<sup>[5]</sup>. 本文主要研究四方相 BTO 体材料的光学性质并考察体积效应对材料自发极化和光学性质的影响. 之前理论上研究 BTO 材料的光学性质, 主要是利用密度泛函理论 (DFT) 计算出材料的介电常数和光学吸收系数<sup>[6–10]</sup>. 从太阳能应用角度来讲, BTO 是宽禁带光伏材料, 其禁带宽度约

为 3.5 eV<sup>[11]</sup>, DFT 理论计算往往低估 BTO 材料的能隙, 而杂化泛函方法也不能得到与实验相吻合的晶格参数<sup>[12]</sup>. 考虑了准粒子相互作用的格林函数-库仑势 (GW) 方法<sup>[13–15]</sup> 是把 DFT 的计算结果作为零阶近似, 把准粒子之间的相互作用作为一级近似, 可以得到更为准确的激发态信息和能隙, 能进一步通过解 Bethe-Salpeter 方程考虑激子效应. 因此, 在计算资源充足的情况下, GW 方法是一个非常有效的理论方法, 对铁电材料计算得到的能隙也与实验结果很接近<sup>[16]</sup>.

铁电材料的铁电相的结构一般与高对称顺电相差别很小, 因此铁电材料的体积效应会非常显著. BTO 材料的铁电性主要源于氧八面体中心的 Ti 离子偏移中心对称位置, BTO 被称为位移型铁电体. 从电子结构角度来说, BTO 材料的自发极化主要源于 Ti 的 3d 电子与 O 的 2p 电子的杂化. 对铁电材料体积效应以及应变效应的报道很多, 大致

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11274054)、江苏省十三五重点学科项目 (批准号: 20168765) 和苏州市低维光电材料与器件重点实验室 (批准号: SZS201611) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yzwu@usts.edu.cn

可以分为以下三个方向的研究. 第一为通过加静水压的方法研究体积效应, 即考虑铁电晶体在  $x, y, z$  三个方向受到相等的应力, 研究静水压对铁电材料的结构<sup>[17]</sup>、自发极化<sup>[18]</sup>、电子结构<sup>[19]</sup>和光学性质<sup>[6]</sup>的影响. 第二类为仅通过基底的失配对铁电薄膜在  $xy$  平面内形成晶格失配, 从而在薄膜的  $xy$  平面内形成张应力或压应力<sup>[20,21]</sup>. 这个方向的实验研究比较容易实现. 理论上可以通过朗道唯象理论加以研究<sup>[22]</sup>, 也有大量第一性原理计算的研究报道<sup>[23]</sup>, 定性的结论为,  $xy$  平面内压应力会增强  $z$  方向的自发极化, 而张应力则会抑制  $z$  方向的极化. 第三个方向为通过施加垂直应变来研究  $z$  方向的应变对铁电材料极化的影响, 垂直应变可以通过压电响应力显微镜 (PFM) 探针直接施加于材料表面, 也可以通过垂直方向的晶格失配来调控<sup>[24–26]</sup>. 从实验技术的角度, 目前已经可以做到分别在  $xy$  平面内和  $z$  方向对铁电材料施加应变. 静水压实现的是三维等应力的效果, 本文则考虑在  $x, y, z$  三个方向等应变的情况下, BTO 体积变化对材料的极化、电子结构以及光学性质的影响. 同时, 本文采用的计算方法是考虑了准粒子相互作用的 GW 方法, 因此理论计算结果可以更好地预测材料的激发态性质.

## 2 计算方法

### 2.1 GW 方法简介

GW 方法是基于准粒子概念和格林函数的多体微扰理论<sup>[13–15]</sup>, 与之对应的 DFT 理论 (Kohn-Sham 方法) 只能得到比较准确的材料基态性质<sup>[27,28]</sup>. 格林函数 (G) 是描述准粒子的首选模型, 用屏蔽库仑势 ( $W$ ) 描述体系准粒子之间的相互作用, 自能算符描述电子气中交换关联效应, 这就是 GW 方法名称的来源. GW 方法可以得到更为准确的激发态性质, 已经成功应用于计算半导体材料以及新型功能二维材料的电子结构和能带<sup>[29]</sup>. 目前 GW 方法已经被纳入到第一性原理计算的 VASP 和 ABINIT 软件包中, 其主要计算过程分为以下几个步骤: 1) 进行 DFT 计算, 得到体系的基态波函数和本征值; 2) 基于上一步的结果, 利用无规相近似 (RPA) 计算屏蔽库仑势  $W$ , 考虑单体格林函数, 获得准粒子的能量; 3) 基于单体格林函数和准粒子能量, 考虑两体格林函数  $G_2$ , 也就是求解 Bethe-Salpeter 方程, 得到修正的电子空穴激发态.

### 2.2 光学吸收谱

VASP 软件已经包含了与频率相关的介电常数的计算,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , 其中介电常数的虚部为<sup>[30]</sup>:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2\hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{\text{BZ}} |M_{cv}(k)|^2 \delta[\omega_{cv}(k) - \omega] d^3k. \quad (1)$$

积分遍及第一布里渊区,  $M_{cv}(k) = \langle u_{ck} | e\nabla | u_{vk} \rangle$  是价带和导带之间的直接跃迁矩阵,  $\hbar\omega_{cv}(k) = E_{ck} - E_{vk}$  是激发能量. 介电常数的实部  $\epsilon_1(\omega)$  可以由 Kramers-Kronig 关系式给出<sup>[6]</sup>:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\pi}{2} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2)$$

基于介电常数的实部和虚部, 可以计算出材料的光学吸收谱<sup>[9]</sup>:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2 - \epsilon_1(\omega)}. \quad (3)$$

### 2.3 主要计算参数

本文以典型四方相 BTO 材料为例, 利用 VASP 软件包进行第一性计算, 势文件选取 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 势, 各原子参与自洽计算的电子如下: Ba  $5s^25p^66s^2$ ; Ti  $3s^23p^63d^24s^2$ ; O  $2s^22p^4$ . 平面波截断能量  $E_{\text{cut}} = 550$  eV, 空带数  $N_{\text{Bands}} = 384$ , 弛豫时原子受力标准 Hellmann-Feynman 力小于  $0.01$  eV/Å. 布里渊区  $K$  点取样为  $8 \times 8 \times 8$ . 在 GW 和 RPA 计算中, 响应函数的存储和处理占据了主要的计算时间, 因此, 综合考虑计算的精确度和有限的计算资源, 选取能量截断值  $E_{\text{NCUTGW}} = 150$  eV, 总态数  $N_{\text{BANDSGW}} = 30$ . 在 BSE (Bethe-Salpeter equation) 计算中, 由于计算时间与参与计算的总态数 (占据态和空态) 成三次方关系, 一般仅取靠近费米能级附近的量子态, 因此设置占据态数  $N_{\text{BANDSO}} = 20$  (文中参与计算的体系总电子数为 40) 和空态数  $N_{\text{BANDSV}} = 10$ , 这样计入了全部占据态和 10 个空态来计算光学性质.

## 3 计算结果与讨论

### 3.1 自发极化与电子结构

在未施加应变的情况下, 弛豫得到的四方相 BTO 晶格常数为:  $a = b = 3.998$  Å,  $c = 4.237$  Å,

$V_0 = abc$ , 这与文献 [31] 报道的理论结果一致. 利用 Berry phase 方法, 我们计算得到了 BTO 块材的自发极化  $P_0 = 0.46 \text{ C/m}^2$ . 本文采用等应变的方式来研究体积效应, 即令晶格常数  $a, b, c$  按同等比例压缩或者伸展 (iso-strain). 图 1 中取了 5 个体积数据点来计算和分析, 分别是  $V/V_0 = 0.9, 0.95, 1.00, 1.05$  和  $1.10$ , 其中  $V_0$  为 BTO 未施加应变时的体积. 为了与等应力情形 (iso-stress) 进行比较, 同时选择了 14, 5, -3 和 -4 GPa 四种静水压力, 经过计算发现体系的体积变化正好为 -10%, -5%, +5%, +10%. 由图 1 可以看出, 等应变或等应力的情形, BTO 自发极化随着体积的增大而增大, 且等应变情况下的极化随体积的变化 (实线) 比等应力的情形 (短划线) 要缓慢些.

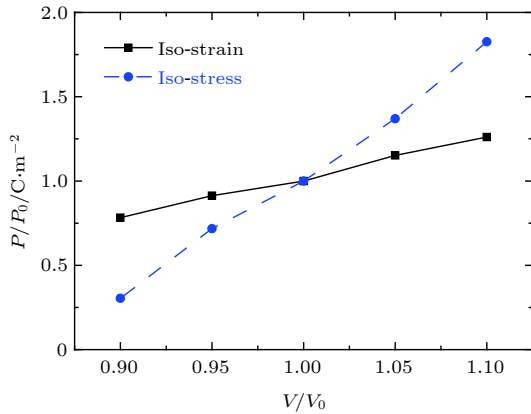


图 1 BTO 块材自发极化随体积的变化曲线

Fig. 1. Spontaneous polarization of bulk BTO versus its volume.

BTO 的极化主要来源于 Ti 3d 电子和 O 2p 电子的杂化, 对于四方相 BTO, 2018 年中国科学院物理研究所杨国桢院士课题组 [3] 用 Ti 的  $d_{xy}$  和  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  轨道态密度的不对称性来表征掺杂 BTO 体系铁电性的强弱, 本文也采用这一表征方法观察体积变化对 Ti 原子的 3d 轨道的分波态密度  $d_{xy}$  和  $d_{yz}$  的影响 (四方相的  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  态密度是对称的, 因此只要选择其中一个与  $d_{xy}$  进行对比研究). 文献对 BTO 的体积效应的研究大多集中于等应力条件下 [18, 19], 即用静水压方式实现. 如无特殊说明, 下文中涉及的体积效应均指等应变情形下的体积效应. 不同体积下四方相 BTO 中的 Ti 的 3d 电子分波态密度见图 2. 图 2(a), (b), (c) 分别

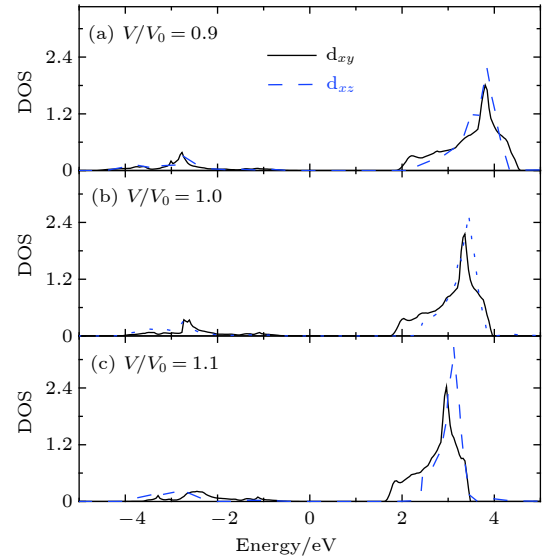


图 2 体积变化对 Ti 原子 d 轨道分波态密度的影响

Fig. 2. Projected DOS of  $d_{xy}$  and  $d_{xz}$  of Ti atom for different volume.

对应于  $V/V_0 = 0.9, V/V_0 = 1.0, V/V_0 = 1.1$  的情况, 不难发现 Ti 3d 电子在费米面以下主要分布在  $-4 \sim -2 \text{ eV}$ , 在费米面以上主要分布于  $2 \sim 4 \text{ eV}$ . 其中实线对应于  $d_{xy}$  轨道上的电子态密度, 短划线表示  $d_{xz}$  轨道上的电子态密度. 比较图 2(a), (b), (c) 中的实线与短划线, 一方面随着体积的增加, 导带中的  $d_{xy}$  和  $d_{xz}$  峰值位置向低能区移动; 另一方面  $d_{xy}$  和  $d_{xz}$  的 DOS (density of states) 分布错开得越来越明显, 也就是  $d_{xz}$  分布相对于  $d_{xy}$  分布位置蓝移得越来越多. 因为立方相 BTO 的  $d_{xy}$  和  $d_{xz}$  的态密度是重叠的, 因此根据文献 [3] 的观点, 随着体积的膨胀, BTO 材料的铁电性增强, 这与图 1 中得到的自发极化增大的结论一致.

### 3.2 能带与能隙

目前 VASP 软件包中的 DFT 计算可以直接给出体系的能带, 但 VASP 包中的 GW 计算要得到特定路径下的能带需要通过 Wannier 函数插值. 图 3 分别给出了不同体积下体系的 GW 能带图 (实线) 和 DFT 能带图 (短划线). 由图 3 可以看出, 无论是 DFT 方法还是考虑了准粒子相互作用的 GW 方法, 计算得到的 BTO 能带均是间接带隙 ( $A-\Gamma$ ). 首先分析无应变下体系的能带图 (图 3(b)), 其中 DFT 和 GW 方法得到的价带图像基本一致, 而对于导带位置, GW 方法得到的导带能量蓝移了

近 1.8 eV ( $\Gamma$ 点). 在无应变情况下, GW方法得到的能隙为  $E_g = 3.54$  eV, 因此在 DFT 理论的基础上进一步考虑准粒子相互作用, 可以得到与实验结果 (3.4 eV)<sup>[11]</sup> 更加吻合的能隙, 且我们的理论计算结果与文献 [16] 基本一致. 比较图 3(a), (b), (c), 不难发现随着体积的压缩, 导带和价带的形状基本保持不变, 只是能隙变大, 这是由于随着体积的压缩, 导带底 Ti 的 d 轨道向高能区移动所导致的 (亦可见图 2), 具体的能隙变化整理于表 1 中. 表 1

中也同时给出了杂化泛函 HSE 的计算结果. 相对于 PBE, 杂化泛函方法 HSE 对能隙有了很大的修正, 但 PBE 和 HSE 均是基于 DFT 理论, GW 则是基于多体格林函数方法, GW 本质上应更加符合物理实际. 本文应用 GW 方法研究了钙钛矿材料的等应变体积效应, 虽然定性的体积效应结论与 DFT 理论一致, 但由于 GW 方法对激发态的计算更加准确, 因此可以给出更精确的光学性质. 下一节将会讨论 BTO 块材的光学性质及其体积效应.

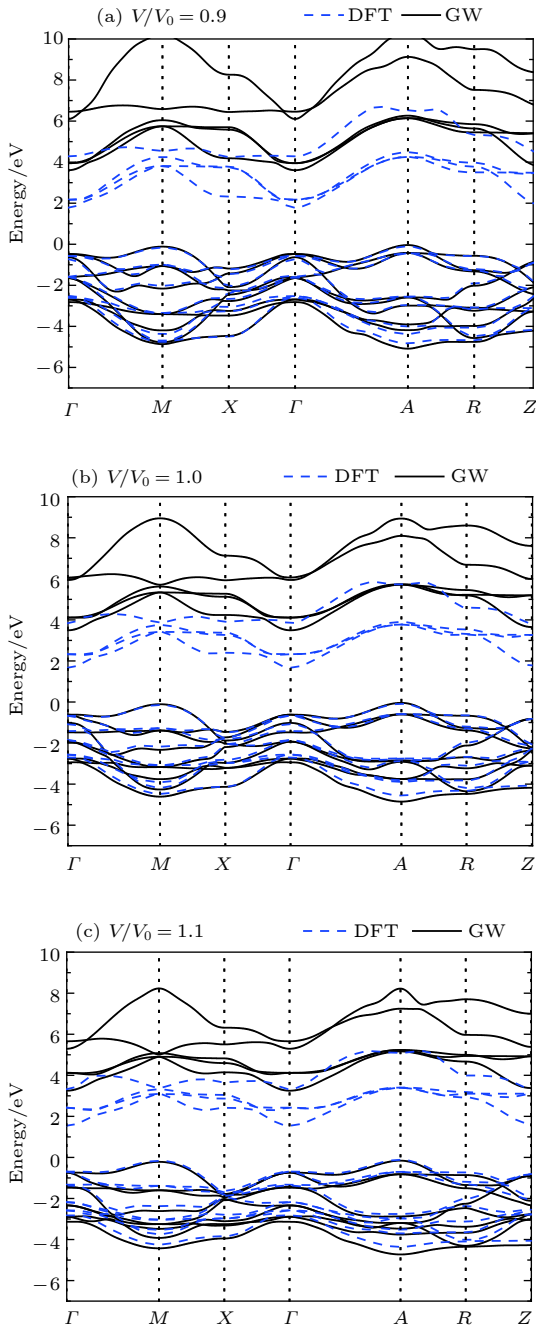


图 3 体积改变对 BTO 能带的影响

Fig. 3. Energy bands of BTO for selected volumes.

表 1 不同体积下计算得到的 BTO 块材的能隙 (单位: eV)

Table 1. Energy gaps (in eV) for selected BTO volumes and different theoretical method.

方法	$V = 0.9V_0$	$V = V_0$	$V = 1.1V_0$
PBE	1.89	1.76, 1.71 <sup>[16]</sup>	1.66
HSE	3.42	3.25, 3.12 <sup>[32]</sup>	3.10
GW	3.65	3.54, 3.90 <sup>[16]</sup>	3.41
实验	—	3.4 <sup>[11]</sup>	—

### 3.3 光学性质

应变调控可以有效提高光电材料的光学吸收效率<sup>[33]</sup>, 对 BTO 材料的应变实验研究表明<sup>[34]</sup>, 当 BTO 外延生长在  $\text{SrTiO}_3$  基底时, BTO 在  $xy$  平面内获取的应变大致在 0.3%—1.3%. 实验发现, 由于应变的引入, 原体材料在 5 eV 处的吸收峰发生了 0.2—0.4 eV 的蓝移, 而在 8.5 eV 附近的吸收峰几乎没有受到应变的影响. 在理论处理方法上, 针对立方相和四方相 BTO 光学性质的第一性计算研究报道见文献 [6, 8—10, 16], 其中前四篇是基于 DFT 的计算, 最后一篇是利用 GW + BSE 方法分别给出了 BTO 的介电常数和光学吸收谱. 本文考虑在等应变情形下改变四方相 BTO 的体积, 研究体积对材料光学性质的影响. 图 4 和图 5 分别给出了四方相 BTO 材料在  $V/V_0 = 0.9, 1.0, 1.1$  情况下体系的介电常数虚部和光学吸收系数, 其中的蓝色实线是 DFT-PBE 的计算结果, 黑色实线代表的是考虑了准粒子相互作用的 GW 计算得到的数据结果, 红色实线表示的是在 GW 理论框架下进一步考虑电子-空穴相互作用 (激子效应), 即求解 BSE 方程得到的四方相 BTO 的光学性质.

通过对图 4 和图 5 的分析, 得到的主要结果和结论如下. 1) 无论是介电常数虚部还是光学吸收

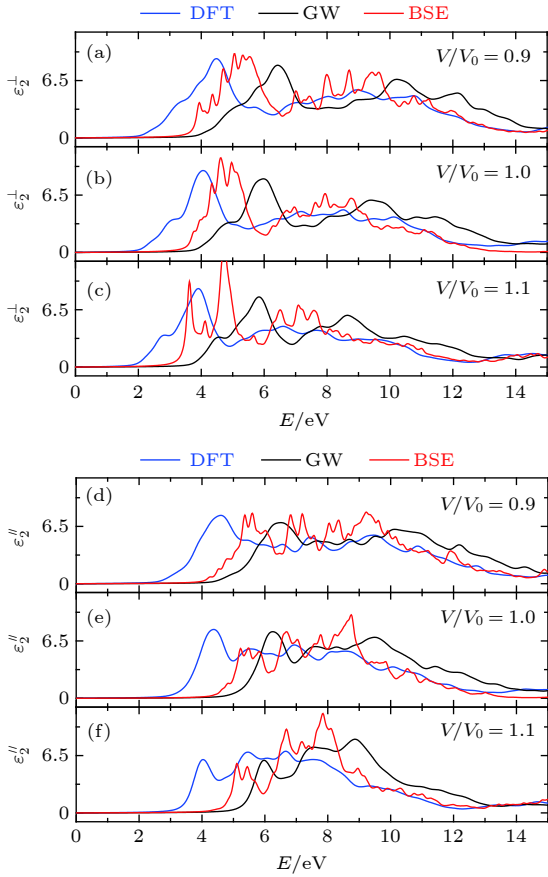


图 4 不同体积 BTO 的介电常数虚部谱 ( $\epsilon_2^\perp$  为垂直于极化方向即  $xy$  平面内的介电常数虚部,  $\epsilon_2^\parallel$  为  $z$  方向的介电常数虚部)

Fig. 4. Spectrum of imagine part of dielectric constant for selected BTO volumes, where  $\epsilon_2^\perp$  corresponds the direction perpendicular to the polarization, and  $\epsilon_2^\parallel$  stands for the direction parallel to the polarization.

系数, 从起始峰角度来看, 当  $V = V_0$  时 (无应变), 考虑了准粒子相互作用的 GW 方法计算结果相对于 DFT 理论结果发生了 2 eV 的蓝移, 而激子效应引起起始峰相对于 GW 结果发生了 1 eV 左右的红移, 计算结果表明, 考虑了激子效应的理论计算结果与实验结果 [11] 更为接近. 2) 由于四方相 BTO 原子结构和电子结构在平行于  $z$  轴和垂直于  $z$  轴呈现各向异性, 因此介电常数的虚部和光学吸收系数在两个方向上也不等价. 通过对照研究, 沿着  $z$  方向的自发极化会使材料在  $z$  方向产生内建电场, 从而导致介电常数虚部和光学吸收系数的起始峰在平行方向相对于垂直方向发生大约 0.5 eV 的蓝移. 3) 体积压缩会使介电常数虚部和光学吸收系数发生蓝移 (起始峰的蓝移现象最为显著), 而体积膨胀则导致介电常数虚部和光学吸收系数的红

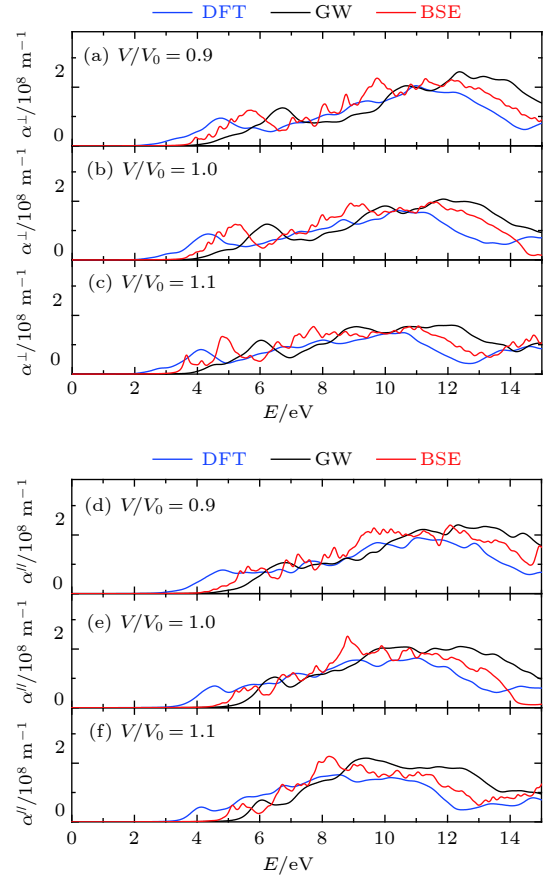


图 5 不同体积下 BTO 块材的光学吸收谱 ( $\alpha^\perp$  为垂直于极化方向即  $xy$  平面内的光学吸收系数,  $\alpha^\parallel$  为  $z$  方向的吸收系数)

Fig. 5. Spectrum of optical absorption of BTO for selected volumes, where  $\alpha^\perp$  corresponds the direction perpendicular to the polarization, and  $\alpha^\parallel$  stands for the direction parallel to the polarization.

移, 我们的计算结果定性上与加静水压得到的结果一致 [7].

## 4 总结

应用 GW 理论方法, 对 BTO 块材的电子结构和光学性质进行了详细研究, 同时考察了等应变情况下的体积效应. 研究发现: 体积膨胀会增大材料的自发极化, 增强 Ti 的 d 轨道和 O 的 p 轨道的杂化, 使材料的能隙降低, 光学吸收起始峰发生红移; 而体积压缩发生的现象与体积膨胀正好相反. 由于 GW 方法可以更好地描述材料的激发态性质, 原则上可以得到更加精确的光学性质及其体积效应. 在综合考虑计算资源的前提下, 如何进一步考虑声子对光学跃迁的贡献是下一步比较有意义的研究方向.

感谢苏州大学睢胜教授对 GW 计算方法有益的交流和讨论。

## 参考文献

- [1] Zhong W L 1998 *Ferroelectric Physics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [钟维烈 1998 铁电体物理学(北京: 科学出版社)]
- [2] Cohen R E 1992 *Nature* **358** 136
- [3] Ma C, Jin K J, Ge C, Yang G Z 2018 *Phys. Rev. B* **97** 115103
- [4] Zhuravlev M Y, Sabirianov R F, Jaswal S S, Tsymbal E Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 246802
- [5] Yu Z L, Ma Q R, Zhao Y Q, Liu B, Cai M Q 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 9275
- [6] Khenata R, Sahnoun M, Baltache H, Rerat M, Rashek A H, Illes N, Bouhafs B 2005 *Solid State Commun.* **136** 120
- [7] Hosseini S M, Movlarooy T, Kompany A 2005 *Euro. Phys. J B* **46** 463
- [8] Gupta G, Nautiyal T, Auluck S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 052101
- [9] Saha S, Sinha T P, Mookerjee A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8828
- [10] Liu Q J, Zhang N C, Liu F S, Wang H Y, Liu Z T 2013 *Opt. Mater.* **35** 2629
- [11] Wemple S H 1970 *Phys. Rev. B* **2** 2679
- [12] Piskunov S, Heifets E, Eglitis R I, Borstel G 2004 *Comp. Mater. Sci.* **29** 165
- [13] Hybertsen M S, Louie S G 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5390
- [14] Rohlifing M, Louie S G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4927
- [15] Deslippe J, Samsonidze, Strubbe D A, Jain M, Cohen M L, Louie S G 2012 *Comp. Mater. Sci.* **183** 1269
- [16] Sanna S, Thierfelder C, Wippermann S, Sinha T P, Schmidt W G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 054112
- [17] Kornev I A, Bellaiche L, Bouvier P, Janolin P E, Dkhil B, Kreisel J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 196804
- [18] Moriwake H, Koyama Y, Matsunaga K, Hirayama T, Tanaka I 2008 *J. Phys.: Condens. Mat.* **20** 345207
- [19] Wang X X, Wang C L 2003 *Chin. J. Chem.* **21** 1130
- [20] Nguyen M D, Dekkers M, Houwman E, Steenwelle R, Wan X, Roelofs A, Schmitz-Kempen T, Rijnders G 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 252904
- [21] Wen Z, Qiu X B, Li C, Zheng C Y, Ge X Y, Li A D, Wu D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 042907
- [22] Li W, Weng G J 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2484
- [23] Dieguez O, Tinte S, Antons A, Bungaro C, Neaton J B, Rabe K M, Vanderbilt D 2004 *Phys. Rev. B* **69** 212101
- [24] Zhao R, Li W W, Lee J H, Choi E M, Liang Y, Zhang W, Tang R J, Wang H Y, Jia Q X, MacManus-Driscoll J L, Yang H 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 5240
- [25] Van Helvoort A T J, Da H L, Soleim B G, Holmestad R, Tybell T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 092907
- [26] Chen A, Hu J M, Lu P, Yang T N, Zhang W R, Li L G, Ahmed T, Enriquez E, Weigand W, Su Q, Wang H Y, Zhu J Y, MacManus-Driscoll J L, Chen L Q, Yarotski D, Jia Q X 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600245
- [27] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [28] Perdew J P, Yue W 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8820
- [29] Gao S Y, Yang L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 155410
- [30] Ehrenreich H, Cohen M H 1959 *Phys. Rev.* **115** 1786
- [31] Bile D I, Orlando R, Shaltaf R, Rignanese G M, Íñiguez J, Ghosez P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165107
- [32] Wang F G, Grinberg I, Rappe A M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 152903
- [33] Dong H F, Wu Z G, Wang S Y, Duan W H, Li J B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 072905
- [34] Chernova E, Pacherova O, Chvostova D, Dejneka A, Kocourek T, Jelinek M, Tyumina M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 192903

# Optical properties of BaTiO<sub>3</sub> and its volume effects\*

Sun Zhi-Zheng<sup>1)</sup> Xun Wei<sup>1)</sup> Zhang Jia-Yong<sup>1)</sup> Liu Chuan-Yang<sup>2)</sup>  
Zhong Jia-Lin<sup>2)</sup> Wu Yin-Zhong<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> (School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

<sup>2)</sup> (School of Electronics and Information Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

( Received 24 November 2018; revised manuscript received 4 February 2019 )

## Abstract

BaTiO<sub>3</sub> (BTO) is a typical studying object both in ferroelectrics and in material science. By the GW method, optical property of BTO is investigated, and its volume effect under the case of iso-strain is also studied. It is found that the results of excited states are closer to the experimental results with the consideration of electron-hole interaction in the framework of GW method. Considering the volume effect, we obtain that the red shift of the peaks of optical absorption occurs under the expansion of volume, and the blue shift appears when the BTO is compressed. At the same time, the polarization and the hybridization between d orbital of Ti atom and p orbital of O atom are enhanced for the case of volume expansion, however, things will be opposite under the compression of volume. Furthermore, the volume effect in the iso-strain case is less dramatic than in the iso-stress case.

**Keywords:** BaTiO<sub>3</sub>, optical property, volume effect, GW method

**PACS:** 78.20.Ci, 77.80.-e, 71.38.-k

**DOI:** [10.7498/aps.68.20182087](https://doi.org/10.7498/aps.68.20182087)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274054), the Jiangsu Key Disciplines of the Thirteenth Five-Year Plan, China (Grant No. 20168765), and the Suzhou Key Laboratory for Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices, China (Grant No. SZS201611).

† Corresponding author. E-mail: [yzwu@usts.edu.cn](mailto:yzwu@usts.edu.cn)