

Ảnh hưởng biến dạng đến đường cong điện trở của vật liệu PbTiO_3 cấu trúc xốp

Trần Thế Quang^{1*}, Nguyễn Hoàng Linh², Nguyễn Minh Sơn², Nguyễn Văn Hội³, Đỗ Văn Trường^{2*}

¹Trường Đại học Thái Bình, xã Tân Bình, TP Thái Bình, tỉnh Thái Bình, Việt Nam

²Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Quốc gia Jeonbuk, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, Hàn Quốc

Ngày nhận bài 10/6/2022; ngày chuyển phản biện 13/6/2022; ngày nhận phản biện 30/6/2022; ngày chấp nhận đăng 5/7/2022

Tóm tắt:

Phân cực tự phát của vật liệu sắt điện đã được ứng dụng rộng rãi trong các linh kiện điện tử như: bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên, cảm biến, bộ chuyển đổi điện. Trong các vật liệu sắt điện, PbTiO_3 (PTO) là một trong những vật liệu chiếm ưu thế vì chúng có giá trị phân cực tự phát lớn và có thể hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao. PTO đã được nghiên cứu ở nhiều cấu trúc khác nhau như màng mỏng (thin film), nanowire, nanodot, nanodisk, nanotube. Để làm rõ ảnh hưởng biến dạng cơ học đến đường cong điện trở của vật liệu sắt điện PTO cấu trúc xốp, các tác giả đã khảo sát ảnh hưởng biến dạng cơ học lên vật liệu PTO cấu trúc xốp bằng cách sử dụng tính toán dựa trên mô hình vỏ - lõi. Các kết quả thu được cho thấy, đường cong điện trở được mở rộng khi chịu biến dạng nén đồng thời theo hai trục (x, y) và biến dạng kéo theo một trục (z). Ngược lại, đường cong điện trở lại bị thu hẹp dưới biến dạng kéo đồng thời theo hai trục (x, y) và biến dạng nén theo một trục (z). Thêm vào đó, phân bố phân cực và hàm hồi quy quan hệ giữa điện tích đường cong điện trở và biến dạng của vật liệu PTO cấu trúc xốp cũng được làm sáng tỏ.

Từ khóa: ảnh hưởng biến dạng, cấu trúc xốp, đường cong điện trở, mô hình vỏ - lõi.

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Đặt vấn đề

Tính phân cực tự phát của vật liệu sắt điện được ứng dụng lưu trữ dữ liệu dưới dạng các bit 0 và 1 trong bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên (Ferroelectric RAM) [1], cảm biến (sensor) [2], bộ chuyển đổi điện (transducer) [3], thẻ nhận dạng thông qua tần số vô tuyến (RFID Cards) [4]. Trong các vật liệu sắt điện, PTO là một trong những vật liệu chiếm ưu thế vì chúng có giá trị phân cực tự phát lớn và có thể hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao. PTO đã được nghiên cứu ở nhiều cấu trúc khác nhau như màng mỏng (thin film) [5-7], nanowire [8-12], nanodot [13-15], nanodisk [16], nanotube [17]. Tuy nhiên, cấu trúc xốp (nanoporous) [18] của PTO chưa được quan tâm nhiều, do đó việc nghiên cứu cấu trúc xốp của PTO để khám phá tính chất cơ lý của nó là một việc làm cần thiết.

Thời gian gần đây, phương pháp mô phỏng tính toán số được sử dụng phổ biến để dự báo tính chất mới của vật liệu. Một trong số các phương pháp đó là lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) [19, 20]. Phương pháp này hiện đang được sử dụng rộng rãi để dự báo tính chất cơ lý của vật liệu sắt điện [6, 15, 21-24]. Trong tính toán DFT, tương tác giữa các điện tử trong vật liệu được mô tả thông qua phương trình Schrödinger [19]. Do đó, tính chất cơ lý của vật liệu có thể được khám phá thông qua tính toán cơ học lượng tử thay vì sử dụng các tham số thực nghiệm. Tuy nhiên, phương pháp DFT có nhược điểm là tiêu tốn rất nhiều thời gian tính toán, yêu cầu cấu hình thiết bị cao. Gần đây, phương pháp tính toán dựa trên mô hình vỏ - lõi [25]

được đề xuất để khắc phục một số bất cập của tính toán DFT. Trong mô hình vỏ - lõi, một nguyên tử có duy nhất một vỏ và một lõi với thế năng tương tác các nguyên tử gồm: thế năng tương tác tầm gần (short-range potentials), thế năng tương tác tầm xa (long-range potentials), thế năng tương tác vỏ - lõi (core - shell potentials). Các hàm thế năng tương tác của một vật liệu thường được xác định thông qua dữ liệu dựa vào tính toán DFT hoặc thực nghiệm. Trong nghiên cứu này, mô hình vỏ - lõi [25] được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng biến dạng cơ học đến đường cong điện trở của vật liệu xốp PTO. 3 mô hình cấu trúc xốp có tỷ lệ thể tích (volume fraction): $V_f=0,89$, $V_f=0,81$ và $V_f=0,78$ được lựa chọn. Các mô hình được cân bằng dựa trên phương pháp năng lượng cực tiểu để xác định sự phân bố vector phân cực tự phát. Các kết quả thu được là quan hệ giữa điện trường - phân cực tự phát, ứng suất - điện trường và biến dạng - điện tích đường cong điện trở. Đây là những cơ sở dữ liệu nền tảng để ứng dụng vật liệu này trong công nghiệp.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phân cực tự phát

Phân cực tự phát trong vật liệu PTO có bản chất là một mômen lưỡng cực điện giữa 2 điện tích trái dấu trên một đơn vị thể tích. Trong 1 phân tử, các đám mây electron mang điện tích âm và các hạt nhân nguyên tử mang điện tích dương luôn tồn tại. Nếu trọng tâm các đám mây electron và trọng tâm các hạt nhân trong phân tử không trùng nhau thì phân cực tự phát trong phân tử được hình thành. Nói cách

*Tác giả liên hệ: Email: tranthequang12@gmail.com; truong.dovan@hust.edu.vn

Effect of strain on the hysteresis loop of PbTiO₃ nanoporous

The Quang Tran^{1*}, Hoang Linh Nguyen²,
Minh Son Nguyen², Van Hoi Nguyen³, Van Truong Do^{2*}

¹Thai Binh University, Tan Binh Commune, Thai Binh City, Thai Binh Province, Vietnam

²Hanoi University of Science and Technology,

1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

³Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu,

Jeonju-si, Jeollabuk-do, Republic of Korea

Received 10 June 2022; revised 30 June 2022; accepted 5 July 2022

Abstract:

Spontaneous polarisation of ferroelectric materials has been widely applied in electronic components such as random access memory, sensor, and transducer. Among ferroelectric materials, PbTiO₃ (PTO) is one of the dominant materials because it has a large spontaneous polarisation value and can operate stably at high temperatures. PTO has been studied in many different structures such as thin film, nanowire, nanodot, nanodisk, and nanotube. In order to clarify the strain effect on the hysteresis loop of PTO nanoporous, the author investigated the effect of mechanical deformation on porous structure PTO materials using calculations based on the core-shell model. The obtained results show that the hysteresis loop is expanded under the compression of the biaxial strain (x, y) and the tensile of the uniaxial strain (z). On the contrary, the loop is shrunk under the tensile of biaxial strain (x, y) and the compression of uniaxial strain (z). Besides, in the study, spontaneous polarisation distribution and regression function of hysteresis loop area - strain of PbTiO₃ nanoporous is discussed as well.

Keywords: core-shell model, hysteresis loop, nanoporous, strain effect.

Classification number: 2.5

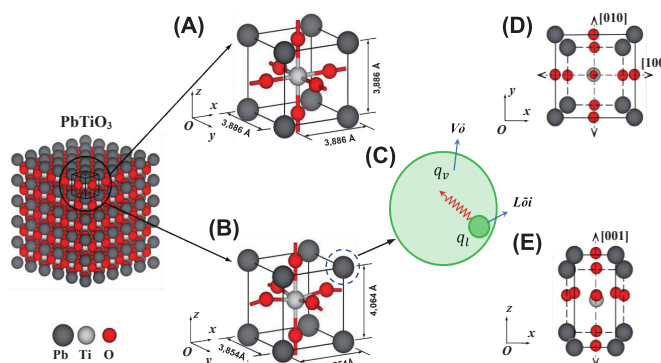
khác, phân cực tự phát là một thước đo sự chuyển dịch giữa trọng tâm điện tích âm và trọng tâm điện tích dương trên thể tích chứa chúng. Phân cực tự phát có thể được tính thông qua công thức sau [26]:

$$P = \frac{1}{V} \sum_m \frac{1}{w_m} q_m (r_m - r_A) \quad (1)$$

trong đó V là thể tích chứa các nguyên tử; q_m là điện tích của nguyên tử thứ m ; $r_m - r_A$ là chuyển vị của nguyên tử thứ m so với vị trí lý tưởng (vị trí không phân cực) của chính nguyên tử đó; w_m là hệ số chia sẻ của nguyên tử thứ m trong thể tích V : Pb là 8, Ti là 1, O là 2. Trong cấu trúc tinh thể, ô cơ sở được hiểu là ô có kích thước nhỏ nhất mà vẫn giữ toàn bộ tính chất đối xứng của mạng tinh thể trong không gian. Để

mô phỏng vật liệu có cấu trúc tinh thể, ô cơ sở được biên chu kỳ tịnh tiến theo 3 phương tạo ra cấu trúc tinh thể lớn vô hạn (tương đương vật liệu trong thực tế). Như đã biết, vật liệu sắt điện PTO có thể tồn tại ở 1 trong 2 cấu trúc tinh thể: thuận điện (hình 1A) hoặc sắt điện (hình 1B). Nhiệt độ chuyển pha (T_c) là 605 K [27]. Ở nhiệt độ lớn hơn T_c , PTO tồn tại ở pha thuận điện, thuộc nhóm điểm Pm3m và thông số mạng $a_b = b_b = c_b = 3,886$ Å (hình 1A) [28]. Do trọng tâm các đám mây electron và trọng tâm các hạt nhân ở pha này là trùng nhau ($\sum(r_m - r_A) = 0$) nên phân cực tự phát P bằng 0. Pha sắt điện tồn tại ở nhiệt độ thấp hơn T_c với nhóm điểm P4mm và thông số mạng $a_t = b_t = 3,854$ Å và $c_t = 4,064$ Å (hình 1B) [28]. Nguyên tử Ti và O trong pha sắt điện bị di chuyển dọc theo phương z làm cho trọng tâm đám mây electron và trọng tâm các hạt nhân không trùng nhau ($\sum(r_m - r_A) \neq 0$) và là nguyên nhân gây ra phân cực tự phát trong PTO. Hình 1C minh họa mô hình vỏ - lõi. Trong mô hình này, giả thiết mỗi nguyên tử được cấu tạo gồm hai phần: phần vỏ và phần lõi [25, 29]. Phần vỏ được mô tả tương ứng với đám mây điện tử có điện tích là q_v , phần lõi tương ứng là hạt nhân nguyên tử có điện tích là q_l . Tổng điện tích của nguyên tử là:

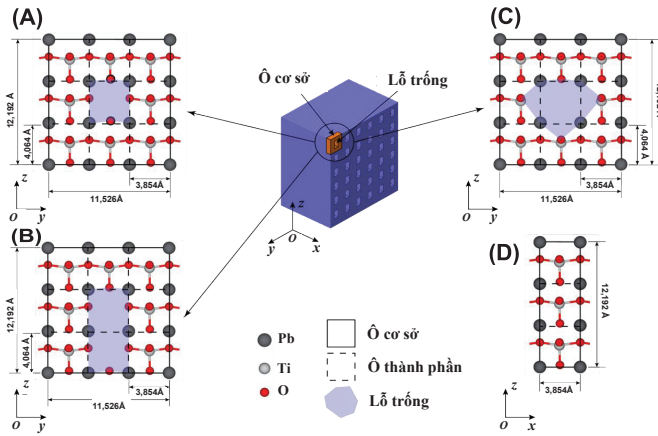
$$q = q_v + q_l \quad (2)$$



Hình 1. Mô hình cấu trúc ô mạng cơ sở của PTO. (A) Pha thuận điện; **(B)** Pha sắt điện; **(C)** Mô hình vỏ - lõi; **(D)** Biến dạng theo 2 trục x, y ; **(E)** Biến dạng theo 1 trục z .

2.2. Mô hình và mô phỏng

Vật liệu cấu trúc xốp [18] là nhóm vật liệu chứa các lỗ trống có kích thước từ 0,2 đến 1000 nm. Không giống như vật liệu có khuyết tật (các lỗ trống được sắp xếp ngẫu nhiên), ở vật liệu cấu trúc xốp, các lỗ trống được sắp xếp đều đặn và có quy luật nhất định. Hình 2 mô tả 3 mô hình cấu trúc xốp của vật liệu PTO có kích thước ô cơ sở là $3,854 \times 11,526 \times 12,192$ Å tương ứng với các trục x, y, z . Trên hình 2A, ô cơ sở của PTO cấu trúc xốp có tỷ lệ thể tích $V_f = 0,89$ và bị mất 1 cặp Ti và O, khi này Ti và O chỉ có nồng độ là 88,89 và 96,30% so với vật liệu PTO. Trên mô hình PTO cấu trúc xốp, $V_f = 0,78$ (hình 2B) và $V_f = 0,81$ (hình 2C) nồng độ của Ti và O lần lượt chỉ còn là 77,78-88,89% và



Hình 2. Mô hình cấu trúc xoắn của vật liệu PTO. (A) $V_f=0,89$; (B) $V_f=0,78$; (C) $V_f=0,81$; (D) mặt cắt oxz của 3 mô hình trên.

88,89-85,19%. Điều kiện biên chu kỳ theo 3 phương x, y, z được áp dụng cho tất cả các mô hình khảo sát.

Trước khi tiến hành đặt điện trường và biến dạng, các mô hình được cân bằng theo phương pháp năng lượng cực tiểu ở nhiệt độ 0 K với điều kiện ứng suất theo các phương nhỏ hơn 0,001 GPa. 2 loại biến dạng, biến dạng theo 2 trục (biaxial) x, y (hình 1C) và biến dạng theo 1 trục (uniaxial) z (hình 1D) được sử dụng với bước biến dạng là 2%. Điện trường E được áp lên mẫu theo phương z nằm trong dải giá trị từ -0,4 đến 0,4 V/Å với mỗi bước là 0,05 V/Å.

3. Kết quả

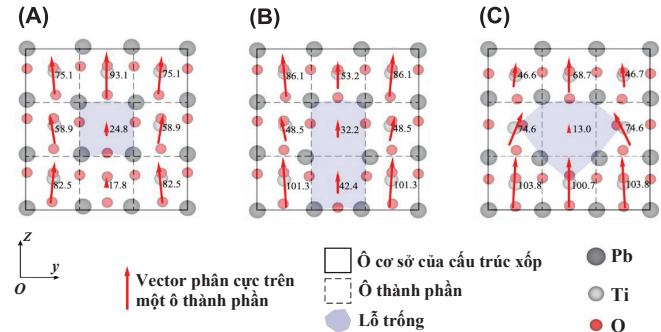
3.1. Phân bố phân cực trong cấu trúc dạng xoắn của vật liệu PTO

Phân cực tự phát của ô cơ sở PTO cấu trúc xoắn được xác định từ tổng phân cực tự phát của 9 ô thành phần (hình 2) có kích thước 3,854x3,854x4,064 Å theo 3 phương x, y, z . Áp dụng công thức (1) với V là thể tích 1 ô thành phần ($V=60,364$ Å³) và các giá trị điện tích của nguyên tử Pb, Ti và O được liệt kê ở bảng 1, vector phân cực cho từng ô thành phần của 3 mô hình PTO cấu trúc xoắn được xác định (hình 3). Khác với PTO ở pha sắt điện, phân cực tự phát chỉ theo phương z ($\vec{P}=\vec{P}_z; \vec{P}_x=\vec{P}_y=0$), ở cấu trúc xoắn, PTO tồn tại phân cực tự phát theo 2 phương y, z ($\vec{P}=\vec{P}_z+\vec{P}_y; \vec{P}_x=0$). Điều này được giải thích là do hiện tượng khử phân cực [30, 31] của vật liệu sắt điện tại bề mặt lỗ trống. Tuy nhiên, do các mô hình khảo sát có

Bảng 1. Giá trị điện tích của các nguyên tử trong mô hình vỏ - lõi của PTO [28].

Nguyên tử	q_v (e)	q_l (e)
Pb	+5.495860	-3.63302
Ti	+19.36901	-16.27952
O	+2.548430	-4.19917

tính đối xứng nên vector phân cực theo phương y tự triệt tiêu. Vector phân cực theo phương z cũng chính là vector phân cực tổng trong trường hợp này.



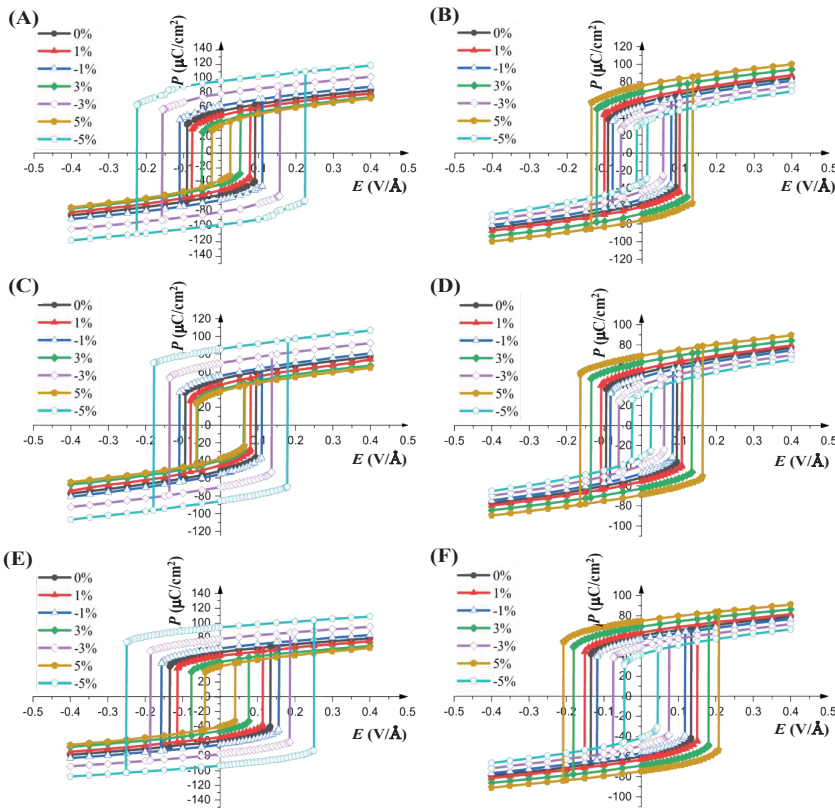
Hình 3. Phân bố phân cực trong mô hình PTO cấu trúc xoắn trên mặt cắt oyz . (A) $V_f=0,89$; (B) $V_f=0,78$; (C) $V_f=0,81$.

Độ lớn phân cực tổng P của 3 mô hình PTO cấu trúc xoắn với tỷ lệ thể tích $V_f=0,89$ (hình 3A), $V_f=0,78$ (hình 3B) và $V_f=0,81$ (hình 3C) có giá trị lần lượt là 56,53, 51,88 và 59,72 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Kết quả cho thấy, phân cực tổng của cả 3 mô hình đều nhỏ hơn phân cực tổng của PTO ở pha sắt điện, $P=86,8$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [26]. Sự giảm phân cực tổng của 3 mô hình PTO được giải thích là do các ô thành phần chứa lỗ trống bị mất các nguyên tử Ti và O (sự chuyển dịch của nguyên tử Ti và O là nguyên nhân chính gây ra phân cực) dẫn đến giá trị phân cực của các ô thành phần chứa lỗ trống giảm.

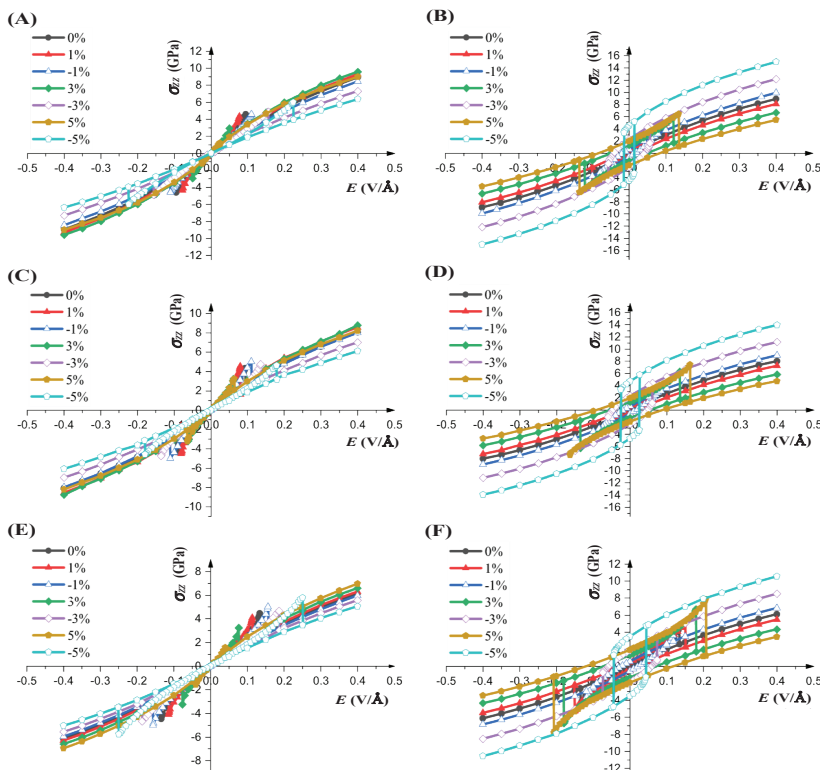
3.2. Ảnh hưởng biến dạng đến đường cong điện trở

Đường cong điện trở là một đặc trưng quan trọng của vật liệu sắt điện. Dưới tác dụng điện trường, vị trí nguyên tử và đám mây electron được sắp xếp lại, vector phân cực bị thay đổi. Hình 4A-F minh họa đường cong điện trở của các mô hình PTO cấu trúc xoắn dưới biến dạng theo 2 trục x, y và biến dạng theo 1 trục z . Qua quan sát, chúng tôi nhận thấy đường cong điện trở của 3 mô hình được khảo sát có xu hướng mở rộng dưới biến dạng kéo và thu hẹp dưới biến dạng nén theo 1 trục z (hình 4B-D). Trái ngược với nó, dưới biến dạng theo 2 trục x, y , đường cong điện trở mở rộng dưới biến dạng nén và thu hẹp dưới biến dạng kéo (hình 4A, C, E). Điều này có thể được giải thích như sau, dưới biến dạng kéo theo 1 trục z , nguyên tử Ti và O dịch chuyển xa vị trí lý tưởng và được coi là nguyên nhân làm tăng độ lớn phân cực và điện trường cường bức E_c (coercive field). Hiện tượng này cũng xảy ra dưới biến dạng nén theo 2 trục x, y . Như vậy, đường cong điện trở được mở rộng khi phương z bị giãn nở và ngược lại khi phương z co lại thì đường cong điện trở bị thu hẹp.

Để đánh giá độ mở rộng, thu hẹp của đường cong điện trở, diện tích đường cong điện trở S_{hla} (hysteresis loop area) ở các giá trị biến dạng khác nhau của 3 mô hình được xác



Hình 4. Đồ thị đường cong điện trễ của các mô hình PTO cấu trúc xoắn dưới biến dạng theo 2 trục x, y và 1 trục z. (A, B) $V_f=0,89$; (C, D) $V_f=0,78$; (E, F) $V_f=0,81$.



Hình 5. Đồ thị qua hệ ứng suất (σ_{zz}) theo phương z - điện trường E của các mô hình PTO cấu trúc xoắn dưới biến dạng theo 2 trục x, y và 1 trục z. (A, B) $V_f=0,89$; (C, D) $V_f=0,78$; (E, F) $V_f=0,81$.

định. Hình 5 mô tả quan hệ giữa diện tích đường cong điện trễ - biến dạng. Kết quả cho thấy, diện tích đường cong điện trễ của mô hình $V_f=0,81$ gần như lớn nhất ở các giá trị biến dạng so với 2 mô hình còn lại. Dưới biến dạng theo 2 trục x, y (hình 5A), diện tích đường cong điện trễ lớn nhất là $92,60 \mu\text{C.V.cm}^{-2}.\text{\AA}^{-1}$ tại biến dạng -5% (lớn hơn 2,94 lần tại 0%) ở mô hình $V_f=0,81$, và diện tích đường cong điện trễ nhỏ nhất là $3,63 \mu\text{C.V.cm}^{-2}.\text{\AA}^{-1}$ tại biến dạng +5% (nhỏ hơn 3,63 lần tại 0%) ở mô hình $V_f=0,89$. Còn dưới biến dạng theo 1 trục z (hình 5B), diện tích đường cong điện trễ lớn nhất và nhỏ nhất lần lượt là $61,00$ và $1,93 \mu\text{C.V.cm}^{-2}.\text{\AA}^{-1}$.

Bên cạnh đường cong điện trễ, quan hệ giữa ứng suất σ_{zz} - điện trường E cũng được khảo sát (các kết quả được minh họa ở hình 5). Quan hệ σ_{zz} - E có dạng vòng lặp như đường cong điện trễ. Khi chịu biến dạng theo 2 trục x, y (hình 5A, C, E), giá trị ứng suất σ_{zz} dưới biến dạng kéo luôn lớn hơn dưới biến dạng nén ở mọi giá trị điện trường. Còn dưới biến dạng theo 1 trục z (hình 5B, D, F), giá trị ứng suất σ_{zz} dưới biến dạng nén luôn lớn hơn biến dạng kéo. Các giá trị ứng suất σ_{zz} lớn nhất xuất hiện trong các mô hình PTO cấu trúc xoắn được liệt kê trong bảng 2. Ứng suất σ_{zz} trong mô hình $V_f=0,89$ dưới biến dạng theo 2 trục x, y và theo 1 trục z được xác định là lớn nhất.

Bảng 2. Ứng suất σ_{zz} lớn nhất dưới biến dạng theo 2 trục x, y và theo 1 trục z.

Biến dạng	Ứng suất $\sigma_{zz \text{ max}}$ (GPa)		
	$V_f=0,89$	$V_f=0,78$	$V_f=0,81$
2 trục x, y	9,57 (tại 3%)	8,77 (tại 3%)	6,97 (tại 5%)
1 trục z	15,02 (tại -5%)	13,94 (tại -5%)	10,54 (tại -5%)

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, các tác giả đã khảo sát ảnh hưởng biến dạng cơ học lên vật liệu PTO cấu trúc xoắn sử dụng tính toán dựa trên mô hình vò - lỗi. Dưới đây là những kết quả chính đã thu được: cấu trúc xoắn làm thay đổi phân bố phân cực và làm giảm 31,20 đến 40,23% giá trị độ lớn phân cực tổng của vật liệu PTO; dưới biến dạng nén theo 2 trục x, y và biến dạng kéo theo 1 trục

z , đường cong điện trở được mở rộng, còn dưới biến dạng kéo theo 2 trục x, y và biến dạng nén theo 1 trục z , đường cong điện trở bị thu hẹp; dưới biến dạng theo 2 trục x, y , ứng suất σ_{zz} dưới biến dạng kéo luôn lớn hơn dưới biến dạng nén, còn dưới biến dạng theo 1 trục z , ứng suất σ_{zz} dưới biến dạng nén luôn lớn hơn dưới biến dạng kéo tại mọi giá trị điện trường. Trong đó, mô hình $V_f=0,89$ xuất hiện ứng suất σ_{zz} là lớn nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.F. Scott, C.A.P.D. Araujo (1989), “Ferroelectric memories”, *Science*, **246**(4936), pp.1400-1405, DOI: 10.1126/science.246.4936.1400.
- [2] L.E. Cross (1995), “Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, pp.2525-2532, DOI: 10.1016/0254-0584(95)01617-4.
- [3] S. Zhang, F. Li, X. Jiang, et al. (2015), “Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers - A review”, *Prog. Mater. Sci.*, **68**, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.10.002.
- [4] K.K. Toshiba (1997), *Ferroelectric Memory Used for The RFID System, Method for Driving The Same, Semiconductor Chip and ID Card*, Justia Patent, <https://patents.justia.com/patent/6097622>, accessed 25 February 2022.
- [5] M. Okuyama, Y. Hamakawa (1985), “Preparation and basic properties of PbTiO₃ ferroelectric thin films and their device applications”, *Ferroelectrics*, **63**(1), pp.243-252, DOI: 10.1080/00150198508221406.
- [6] D.V. Truong, N.T. Hung, T. Shimada, et al. (2012), “Ab initio study of shear strain effects on ferroelectricity at PbTiO₃ thin films”, *Surf. Sci.*, **606**, pp.1331-1339, DOI: 10.1016/j.susc.2012.04.024.
- [7] S. Stemmer, S.K. Streiffer, F. Ernst, et al. (1995), “Atomistic structure of 90° domain walls in ferroelectric PbTiO₃ thin films”, *Philosophical Magazine A*, **71**(3), pp.713-724, DOI: 10.1080/01418619508244477.
- [8] G. Pilania, R. Ramprasad (2010), “Complex polarization ordering in PbTiO₃ nanowires: A first-principles computational study”, *Phys. Rev. B*, **82**, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.155442.
- [9] M.C. Hsu, I.C. Leu, Y.M. Sun, et al. (2006), “Template synthesis and characterization of PbTiO₃ nanowire arrays from aqueous solution”, *J. Solid State Chem.*, **179**(5), pp.1421-1425, DOI: 10.1016/j.jssc.2006.01.077.
- [10] T. Shimada, T. Xu, Y. Uratani, et al. (2016), “Unusual multiferroic phase transitions in PbTiO₃ nanowires”, *Nano Lett.*, **16**(11), pp.6774-6779, DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02370.
- [11] G. Pilania, R. Ramprasad (2012), “Dielectric permittivity of ultrathin PbTiO₃ nanowires from first principles”, *J. Mater. Sci.*, **47**, pp.7580-7586, DOI: 10.1007/s10853-012-6411-5.
- [12] D.V. Truong, N.G. Tran, V.V. Thanh, et al. (2020), “Deterministic control of toroidal moment in ferroelectric nanostructures by direct electrical field”, *Mater. Res. Bull.*, **131**, DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.110981.
- [13] X. Wang, Y. Yan, T. Shimada, et al. (2018), “Ferroelectric critical size and vortex domain structures of PbTiO₃ nanodots: A density functional theory study”, *J. Appl. Phys.*, **123**(11), DOI: 10.1063/1.5013049.
- [14] M.G. Stachiotti, M. Sepiarsky (2011), “Toroidal ferroelectricity in PbTiO₃ nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.*, **106**(13), DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.137601.
- [15] S.F. Matar, I. Baraille, M.A. Subramanian (2009), “First principles studies of SnTiO₃ perovskite as potential environmentally benign ferroelectric material”, *Chem. Phys.*, **355**(1), pp.43-49, DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.11.002.
- [16] Y. Su, J.N. Du (2010), “Effect of intrinsic surface stress on single-vertex structure of polarization in ferroelectric nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.*, **96**(16), DOI: 10.1063/1.3409122.
- [17] T. Shimada, X. Wang, Y. Kondo, et al. (2012), “Absence of ferroelectric critical size in ultrathin PbTiO₃ nanotubes: A density-functional theory study”, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.067601.
- [18] S. Polarz, B. Smarsly (2002), “Nanoporous materials”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**(6), pp.581-612.
- [19] J.L. Bretonnet (2017), “Basics of the density functional theory”, *AIMS Materials Science*, **4**(6), pp.1372-1405, DOI: 10.3934/mat.2017.6.1372.
- [20] W. Kohn, L.J. Sham (1965), “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, **140**, DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [21] Z.X. Chen, Y. Chen, Y.S. Jiang (2001), “DFT study on ferroelectricity of BaTiO₃”, *J. Phys. Chem. B*, **105**(24), pp.5766-5771, DOI: 10.1021/jp0032558.
- [22] B. Meyer, J. Padilla, D. Vanderbilt (1999), “Theory of PbTiO₃, BaTiO₃, and SrTiO₃ surfaces”, *Faraday Discuss.*, **114**, DOI: 10.1039/a903029h.
- [23] L.V. Lich, T. Shimada, S. Sepideh, et al. (2016), “Polar and toroidal electromechanical properties designed by ferroelectric nano-metamaterials”, *Acta Mater.*, **113**, pp.81-89, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.05.006.
- [24] L.V. Lich, T. Shimada, S. Sepideh, et al. (2017), “Multilevel hysteresis loop engineered with ferroelectric nano-metamaterials”, *Acta Mater.*, **125**, pp.202-209, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.11.065.
- [25] H.J. Mang, H.A. Weidenmuller (1968), “Shell-model theory of the nucleus”, *Annu. Rev. Nucl. Sci.*, **18**, DOI: 10.1146/annurev.ns.18.120168.000245.
- [26] D.V. Truong, T.T. Quang, N.H. Linh, et al. (2019), “Strain effect on hysteresis loop of PbTiO₃ bulk”, *Proceedings of The International Conference on Engineering Research and Applications*, **104**, pp.679-685.
- [27] W.L. Zhong, B. Jiang, P.L. Zhang, et al. (1993), “Phase transition in PbTiO₃ ultrafine particles of different sizes”, *J. Phys. Condens. Matter*, **5**(16), pp.2619-2624, DOI: 10.1088/0953-8984/5/16/018.
- [28] T. Shimada, K. Wakahara, Y. Umeno, et al. (2008), “Shell model potential for PbTiO₃ and its applicability to surfaces and domain walls”, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**(32), DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/325225.
- [29] B.G. Dick, A.W. Overhauser (1958), “Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals”, *Phys. Rev.*, **112**(1), pp.90-103, DOI: 10.1103/PhysRev.112.90.
- [30] M.D. Glinchuk, A.N. Morozovskaya (2003), “Ferroelectric nanomaterials properties allowing for surface tension and depolarization field”, *Ferroelectrics*, **288**(1), pp.199-210, DOI: 10.1080/00150190390211738.
- [31] S.V. Kalinin, Y. Kim, D.D. Fong, et al. (2018), “Surface-screening mechanisms in ferroelectric thin films and their effect on polarization dynamics and domain structures”, *Reports on Progress in Physics*, **81**(3), DOI: 10.1088/1361-6633/aa915a.