

Xác định hàm thế năng của mô hình vỏ-lõi cho vật liệu sắt điện PbTiO_3 và ứng dụng trong tính toán độ phân cực

Evaluation of Potential Function of Core-Shell Model for PbTiO_3 Ferroelectric Material and Its Application for Polarization Calculation

Trần Thế Quang^{1,2*}, Nguyễn Văn Hội¹, Nguyễn Hoàng Linh¹,
Vương Văn Thanh¹, Đỗ Văn Trường¹

¹Viện Cơ khí, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Công nghệ, Trường Đại học Thái Bình, Thái Bình, Việt Nam

Email: tranthequang12@gmail.com

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, mô hình vỏ-lõi được sử dụng để xác định phân cực điện cho vật liệu sắt điện PbTiO_3 , trong đó, các hàm thế năng tương tác giữa các nguyên tử được xác định bằng phương pháp thử và làm cho khớp (fitting) dựa trên các kết quả từ tính toán nguyên lý đầu. Các chứng minh đã chỉ ra rằng phân cực dư tăng khi chịu kéo và giảm khi chịu nén. Phân cực tự phát giảm khi nhiệt độ tăng. Sự chuyển pha từ pha sắt điện sang pha thuận điện được phát hiện ở nhiệt độ 605K và sự chuyển pha này cũng có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn (0K, 300K, 400K, 500K) khi có thêm biến dạng nén (8%, 6%, 5%, 2%, tương ứng). Đường cong điện trở bị co lại khi nhiệt độ tăng và bị suy biến thành một đường cong ở nhiệt độ 605K.

Từ khóa: PbTiO_3 , mô hình vỏ-lõi, phân cực sắt điện, ảnh hưởng của nhiệt độ, ảnh hưởng của biến dạng cơ học.

Abstract

In this study, the core-shell model is used to calculate the electric polarization for PbTiO_3 ferroelectric material, in which, the interaction potential functions among atoms are determined by the fitting method based on the results from the first principle calculation. The investigations obtained show that the remnant polarization increases under tension and decreases under compression. The remnant polarization decreases with increasing the temperature. The phase transition from the ferroelectric phase to the paraelectric phase is determined at 605K and can occur at lower temperatures of 0K, 300K, 400K, 500K if the compression strains are 8%, 6%, 5%, 2%, corresponding. The hysteresis loop shrinks as the temperature increases and degrades into a curve at the temperature of 605K.

Keywords: PbTiO_3 , core-shell model, ferroelectric polarization, effect of temperature, effect of mechanical strain.

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, vật liệu sắt điện đã và đang được sử dụng rộng rãi trong các linh kiện, thiết bị điện tử như bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên (FRAM) [1], cảm biến (sensor) [2], bộ chuyển đổi điện (transducer) [3], tụ điện gốm [4], nhờ tính chất phân cực điện tự phát. Bản chất của sự phân cực điện là do sự chuyển dịch bất đối xứng của các nguyên tử trong ô đơn vị. Sự dịch chuyển này làm tâm của đám mây điện tử không trùng với tâm của nguyên tử và nó tạo ra một lưỡng cực điện. Trong quá trình làm việc, thiết bị có thể chịu tác dụng hoặc của biến dạng cơ học hoặc nhiệt, hoặc cả hai, làm các nguyên tử dịch chuyển và làm thay đổi phân cực điện thiết kế ban đầu. Chính vì lý do đó, việc nghiên cứu ảnh hưởng của biến dạng cơ học và nhiệt đến phân cực điện của vật liệu sắt điện là một việc làm cần thiết nhằm nâng cao độ tin cậy phục vụ cũng như tuổi thọ của thiết bị.

Như chúng ta đã biết, lý thuyết phiếm hàm mật độ DFT (tính toán nguyên lý đầu) [5] dựa trên nền tảng cơ học lượng tử là một phương pháp lý thuyết có độ tin cậy cao và được sử dụng phổ biến trong các mô phỏng xác định các tính chất của vật liệu sắt điện [6-9]. Tuy nhiên, phương pháp này lại có hạn chế như chỉ có thể áp dụng cho các mô hình có số nguyên tử nhỏ (thường đến vài chục nguyên tử), thời gian tính toán kéo dài và đặc biệt chỉ áp dụng cho tính toán mô phỏng ở nhiệt độ 0K. Trong những năm gần đây, mô hình vỏ-lõi [10,11] xuất hiện, các tính toán mô phỏng của mô hình này khắc phục được một số bất cập trong mô hình trước như: mô phỏng được bài toán có số nguyên tử lớn (hàng trăm nghìn nguyên tử), tiệm cận tới kết cấu thực, thời gian tính toán nhanh, và đặc biệt có thể tính toán mô phỏng khi thay đổi nhiệt độ. Tuy nhiên, trong mô hình vỏ-lõi, các hàm thế năng tương tác giữa vỏ và lõi trong cùng nguyên tử và giữa các nguyên tử với nhau cần được biết trước. Các hàm thế năng này thường được xác định qua phương pháp thực nghiệm hoặc phương pháp mô phỏng. Chất

lượng của bài toán mô phỏng phụ thuộc lớn vào độ chính xác của các hàm thế.

Trong nghiên cứu này, mô hình vỏ-lõi được lựa chọn để tính toán, mô phỏng cho vật liệu $PbTiO_3$. Đầu tiên, các thông số của hàm thế được xác định bằng phương pháp thử và làm cho khớp (fitting) các hằng số mạng và hằng số vật liệu dựa trên kết quả từ tính toán nguyên lý đầu. Tiếp theo, phân cực điện của vật liệu được tính toán dựa theo chuyên dịch của các nguyên tử Pb, Ti và O. Cuối cùng, ảnh hưởng của biến dạng cơ học và nhiệt độ đến phân cực dư (tự phát) và đường cong điện trở được khảo sát.

2. Mô hình vỏ - lõi

Mô hình vỏ-lõi (hình 1) được xây dựng với giả thiết mỗi nguyên tử được cấu tạo gồm hai phần: phần vỏ và phần lõi [10]. Phần vỏ được mô tả tương ứng với đám mây điện tử có điện tích là q_e , phần lõi tương ứng là hạt nhân nguyên tử có điện tích là q_c .

Tổng điện tích của nguyên tử là:

$$q = q_e + q_c \quad (1)$$

Trong mô hình vỏ-lõi, lực tương tác giữa lớp vỏ và lớp lõi trong cùng một nguyên tử và giữa các nguyên tử với nhau được mô tả thông qua các hàm thế năng. Các hàm thế năng được biểu diễn như sau: Thế năng tương tác tầm xa E_{LR} (phương trình (2)) mô tả tương tác giữa lõi-lõi, vỏ-vỏ giữa hai nguyên tử, tương tác lõi nguyên tử này và vỏ nguyên tử kia và ngược lại; Thế năng tương tác tầm gần E_{SR} (phương trình (3)) mô tả tương tác giữa vỏ cation 1 - vỏ của anion 2, vỏ của cation 2 - vỏ của anion 1 và vỏ của anion 1 - vỏ của anion 2; Thế năng tương tác giữa vỏ và lõi E_{CS} trên cùng một nguyên tử (phương trình (4)).

$$E_{LR}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

$$E_{SR}(r_{ij}) = \left(A.e^{\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right)} - \frac{c}{r_{ij}^6} \right) \quad (3)$$

$$E_{CS}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_2 r_{ij}^2 + \frac{1}{24}k_4 r_{ij}^4 \quad (4)$$

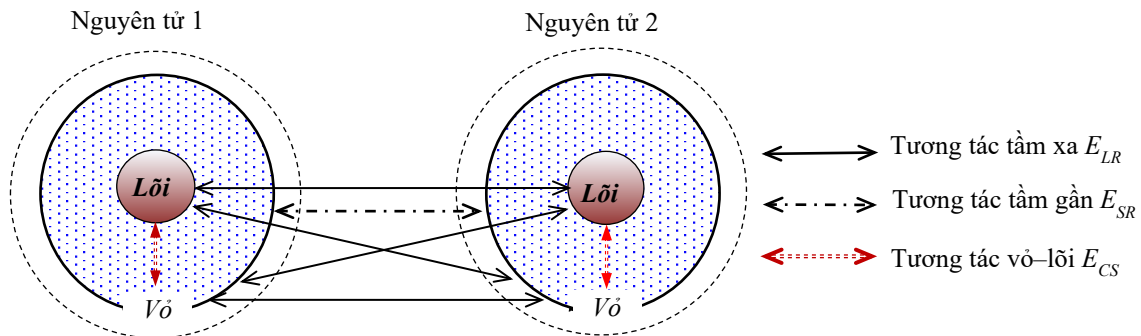
ở đây, q_i, q_j và r_{ij} lần lượt là điện tích của các nguyên tử i và nguyên tử j và khoảng cách giữa hai nguyên tử i, j . ϵ_0 là hằng số điện môi ở điều kiện chân không. A, ρ, C, k_2, k_4 là các thông số của hàm thế năng.

Để tìm được các thông số của các hàm thế (A, ρ, C, k_2 và k_4), ban đầu, các hằng số mạng, hằng số đàn hồi của vật liệu được xác định qua phương pháp tính toán nguyên lý đầu. Tiếp theo, những thông số này trở thành dữ liệu đầu vào cho bài toán tối ưu đa mục tiêu. Khi sai số của các hàm mục tiêu nằm trong giới hạn cho phép, cụ thể là sai số của các hằng số mạng và các hằng số đàn hồi nằm trong giới hạn cho phép thì các thông số của các hàm thế được xác định.

3. Xác định hàm thế năng của mô hình vỏ - lõi

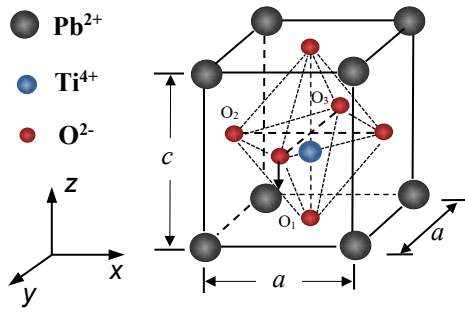
3.1. Số liệu đầu vào cho bài toán tối ưu

Để có được thông số đầu vào (hằng số mạng a & c và hằng số đàn hồi C_{ij}) cho bài toán tối ưu đa mục tiêu, tính toán nguyên lý đầu (First-Principles) [5] dựa trên lý thuyết phiếm hàm mật độ (Density Functional Theory) DFT được thực hiện với xấp xỉ mật độ cục bộ (Local Density Approximation) LDA qua phần mềm Quantum ESPRESSO [12]. Năng lượng trao đổi tương quan được xác định thông qua biểu thức Ceperley-Alder [13] với tham số Perdew-Zunger [14]. Giả thế cực mềm xây dựng bởi Vanderbilt [15] được sử dụng để mô tả tương tác electron-ion, các electron hóa trị. Hàm sóng trên mặt phẳng được khảo sát trong phạm vi mức năng lượng tối thiểu $E_{cutwfc} = 50$ Ry và mức năng lượng cho mật độ điện tích $E_{cutoff} = 500$ [13], vùng Brillouin được lấy tích phân với lưới chia điểm k_{point} , $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack [16], nhiệt độ ấn định ở 0K và điều kiện biên chu kỳ áp dụng cho cả ba phương của mô hình. Trong nghiên cứu này, vật liệu sắt điện điển hình $PbTiO_3$ (PTO) được lựa chọn để minh họa phương pháp. Cấu trúc mạng tinh thể đơn vị của PTO



Hình 1. Tương tác của cặp nguyên tử theo mô hình vỏ-lõi

ở pha tứ giác với hằng số mạng a và c được minh họa trên hình 2.



Hình 2. Mô hình cấu trúc mạng tinh thể đơn vị của PbTiO₃

Cấu trúc cân bằng được thực hiện ở cả mô hình chưa chịu biến dạng và chịu biến dạng qua sử dụng giải thuật cực tiểu Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) dưới lực Hellmann Feynman và các thành phần ứng suất nhỏ hơn 5.0×10^{-4} Ry/a.u và 10^{-3} GPa, tương ứng.

Sau khi cấu trúc được cân bằng (cấu trúc ở trạng thái năng lượng thấp nhất), hằng số mạng a và c được xác định, trong khi đó, các hằng số đàn hồi C_{ij} được tính toán từ đạo hàm bậc 2 của tổng năng lượng E qua công thức sau:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (i, j = 1 \div 6) \quad (5)$$

với V là thể tích ô mạng cơ sở và biến dạng $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ được định nghĩa như sau:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{11} \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{22} \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_{33} \quad (6)$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_{23} + \varepsilon_{32} \quad \varepsilon_5 = \varepsilon_{13} + \varepsilon_{31} \quad \varepsilon_6 = \varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} \quad (7)$$

3.2. Thủ tục tối ưu xác định hàm thế năng

Trong phương pháp tối ưu tìm các hằng số vật liệu, hàm mục tiêu được đưa ra dưới dạng sau:

$$F(p) = \sum_i w_i \left(\frac{f_i^m(p) - f_i^{mt}}{f_i^{mt}} \right)^2 \quad (8)$$

ở đây, f_i^{mt} , $f_i^m(p)$ và w_i lần lượt là giá trị đích (target value) thu được từ tính toán nguyên lý đầu, giá trị kỳ vọng và trọng số. Giá trị trọng số ban đầu và sai số chính xác được chọn là 1000 và $\pm 1\%$ [17], tương ứng.

Bảng 2. Các thông số của các hàm thế năng trong mô hình vô-lỗi cho PbTiO₃

Nguyên tử	q_c (e)	q_e (e)	k_2 (eV Å ⁻²)	k_4 (eV Å ⁻⁴)
Pb	+5,317864	-3,606888	129,408999	41861,509708
Ti	+19,397344	-16,267976	8428,836044	99652150,211023
Tương tác	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)	
Pb-O	2501,105048	0,306122	0,231585	
O-O	1139,341138	0,266229	72,673182	
Ti-O	2559,834378	0,282161	5,350582	
Pb-Ti	464,653659	0,398264	206,772977	

Quá trình tối ưu được thực hiện như sau. Ban đầu, nhập các giá trị đích f_i^{mt} , cụ thể là các hằng số mạng tinh thể a, c , các hằng số đàn hồi C_{ij} được xác định từ tính toán nguyên lý đầu. Bước tiếp, gán các giá trị kỳ vọng ban đầu $f_i^m(p)$ và trọng số w_i tương ứng. Cuối cùng, các giá trị kỳ vọng thu được khi hàm mục tiêu $F(p)$ được tối ưu bằng phương pháp Newton - Raphson và BFGS qua phần mềm GULP [18] với sai số cho phép của $F(p)$ giữa hai bước kế tiếp nhau nhỏ hơn 10^{-5} .

Các điều kiện về cân bằng ứng suất, nhiệt độ và mô hình vật liệu trong tính toán mô hình vô - lỗi và nguyên lý đầu được thiết lập như nhau.

3.3. Kết quả của bài toán tối ưu

Bảng 1 trình bày kết quả các hàm kỳ vọng thu được qua bài toán tối ưu. Hằng số mạng tinh thể và hằng số đàn hồi thu được sai khác nhỏ hơn 8% so với kết quả tính toán nguyên lý đầu. Kết quả này là cơ sở để thu được bộ thông số của các hàm thế, tổng hợp trong bảng 2.

Bảng 1. Các tính chất cơ học của PbTiO₃ thu được từ tối ưu hóa mô hình vô-lỗi và tính toán nguyên lý đầu.

Thông số	Mô hình vô - lỗi	Phương pháp nguyên lý đầu		Sai khác lớn nhất
		Nghiên cứu hiện tại	[17]	
a (Å)	3,878	3,863	3,867	0,39%
c (Å)	4,069	4,037	4,042	0,80%
c/a	1,049	1,045	1,045	0,38%
V (Å ³)	61,193	60,243	60,443	1,57%
C_{11} (GPa)	286,922	287,90	284,30	0,92%
C_{12} (GPa)	118,743	117,10	114,60	3,61%
C_{13} (GPa)	92,079	92,60	91,60	-0,57%
C_{33} (GPa)	101,237	100,60	98,60	2,67%
C_{44} (GPa)	61,278	62,80	61,00	-2,48%
C_{66} (GPa)	110,716	107,90	103,10	7,39%

Đến đây, các thông số của hàm thế năng trong mô hình vô-lõi của vật liệu PbTiO_3 đã được xác định. Để kiểm tra tính đúng đắn của mô hình vô-lõi cũng như tính đúng đắn của hàm thế, các kết quả thu được tiếp tục được sử dụng cho tính toán độ phân cực điện P , đây là một tính chất quan trọng của nhóm vật liệu sắt điện

4. Độ phân cực của vật liệu sắt điện

Bản chất của sự phân cực P (polarization) trong vật liệu sắt điện bắt nguồn từ sự dịch chuyển của đám mây điện tử và hạt nhân theo hai hướng ngược nhau: lưỡng cực điện xuất hiện. Trong một ô mạng cơ sở, phân cực xảy ra khi đám mây điện tử bị dịch chuyển và tâm không trùng với tâm hạt nhân. Đối với vật liệu sắt điện, cụ thể là vật liệu PbTiO_3 đề cập trong nghiên cứu này, hiện tượng phân cực còn xuất hiện tự phát, có nghĩa là khi không bị tác động của điện trường ngoài. Độ phân cực P được định nghĩa như sau [19]:

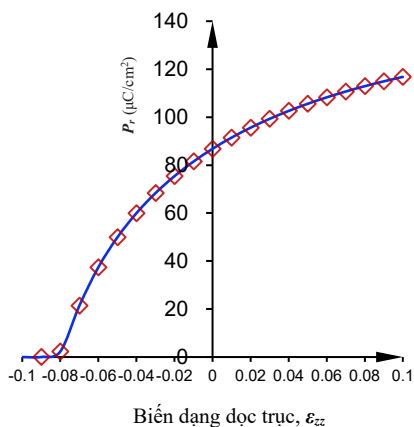
$$P = \frac{1}{V} \sum_m \frac{1}{w_m} q_m (r_m - r_B) \quad (9)$$

ở đây, V là thể tích ô mạng cơ sở. q_m, r_m tương ứng là điện tích và vị trí của nguyên tử thứ m . r_A là vị trí tham chiếu đối với lõi nguyên tử B (Ti) và 29 hạt còn lại. Trọng số w_m được gán là 8 cho Pb, 1 cho Ti và 2 cho O.

Theo phương trình (9), độ phân cực tự phát P của vật liệu PbTiO_3 được xác định là $86,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, sai khác chấp nhận được so với các công trình nghiên cứu khác $85,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (1,2%) [20], $82,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (5,9%) [21]. Kết quả này có thể khẳng định, mô hình vô - lõi với hàm thế thu được đủ tin tưởng, và có thể lấy làm cơ sở để tính toán tiếp các bài toán liên quan đến độ phân cực của vật liệu sắt điện.

5. Ứng dụng hàm thế năng của mô hình vô - lõi

5.1. Khảo sát ảnh hưởng của biến dạng dọc trục đến độ phân cực P

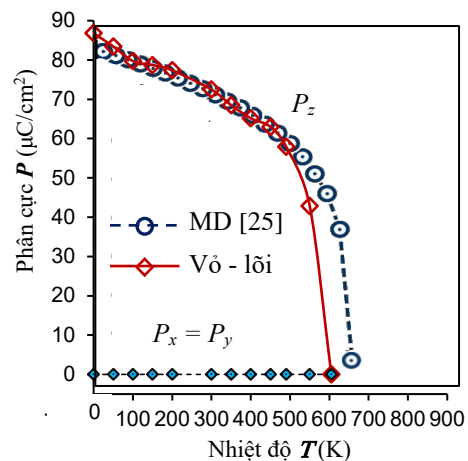


Hình 3. Độ lớn phân cực của PbTiO_3 dưới biến dạng dọc trục dọc theo hướng [001]

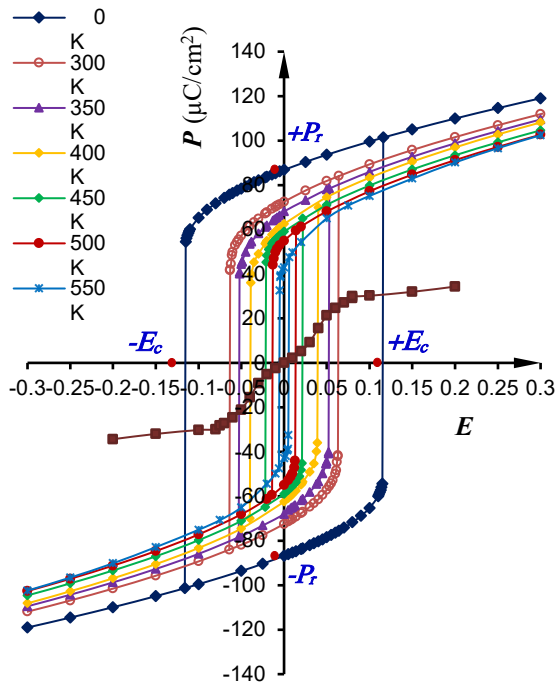
Hình 3 minh họa mối quan hệ biến dạng (ϵ_{zz}) với phân cực dư (P_r) của PbTiO_3 . Một cách tổng quát, P_r tăng khi chịu kéo và giảm khi chịu nén. Giá trị P_r tại biến dạng kéo 10% tăng đến 46% trong khi đó tại biến dạng nén -8% P_r giảm 97,8% và ở -9% là 100%. Sự tăng giảm này, bản chất là do sự dịch chuyển của các nguyên tử kéo theo dịch chuyển của đám mây điện tử và tâm nguyên tử. Khi chịu nén ở -9% tâm của đám mây điện tử trùng với tâm hạt nhân và tâm của nguyên tử Ti nằm chính tâm của tinh thể, phân cực bị triệt tiêu ($P_r = 0$), tinh thể PbTiO_3 chuyển sang pha thuận điện [21, 22].

5.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến phân cực dư và đường cong điện trễ

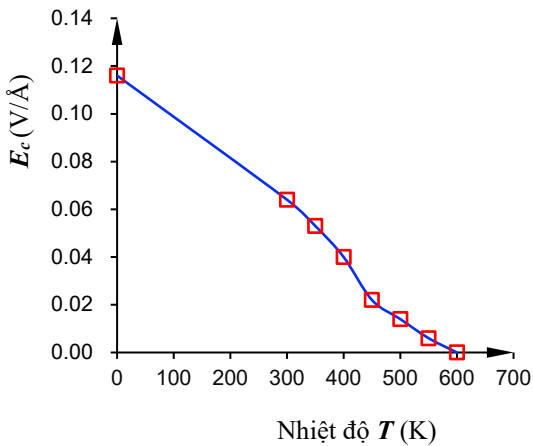
Hình 4 biểu diễn sự thay đổi của phân cực dư P_r theo nhiệt độ T của vật liệu PbTiO_3 . Kết quả thu được cho thấy nó phù hợp với các nghiên cứu trước đây [23-25], và đặc biệt với nghiên cứu của Herchig và cộng sự [26]. Khi nhiệt độ tăng, phân cực dư P_r giảm. Trong khoảng nhiệt độ từ 0K đến khoảng 450K, phân cực dư P_r giảm khá tuyến tính với nhiệt độ T . Tuy nhiên, trong khoảng nhiệt độ từ khoảng 500K đến khoảng 600K, phân cực dư P_r giảm một cách đột ngột và bằng 0 ở nhiệt độ 605K. Sự giảm này là do sự tác động của nhiệt độ đến sự chuyển dịch của các nguyên tử. Ở nhiệt độ 605K, nguyên tử Ti chuyển dịch về chính tâm của tinh thể, các nguyên tử được sắp xếp đối xứng trong ô mạng, pha sắt điện chuyển hoàn toàn sang pha thuận điện. Để hiểu rõ hơn ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất sắt điện, đường cong điện trễ của vật liệu PbTiO_3 được khảo sát. Hình 5 mô tả sự thay đổi của phân cực P với điện trường E ở các mức nhiệt độ khác nhau. Nhìn một cách tổng quan, đường cong điện trễ bị co lại khi nhiệt độ tăng, và bị suy biến thành một đường cong khi ở nhiệt độ 605K, nhiệt độ T_c (nhiệt độ Curie) có thể coi là nhiệt độ chuyển pha. Quan hệ giữa nhiệt độ và trường kháng điện E_c của PbTiO_3 cũng được khảo sát. Hình 6 chỉ cho thấy, E_c giảm tuyến tính khi nhiệt độ tăng và nó triệt tiêu khi cấu trúc đạt nhiệt độ chuyển pha.



Hình 4. Quan hệ giữa phân cực dư P_r với nhiệt độ T



Hình 5. Đường cong điện trễ của PbTiO₃ ở các mức nhiệt độ.

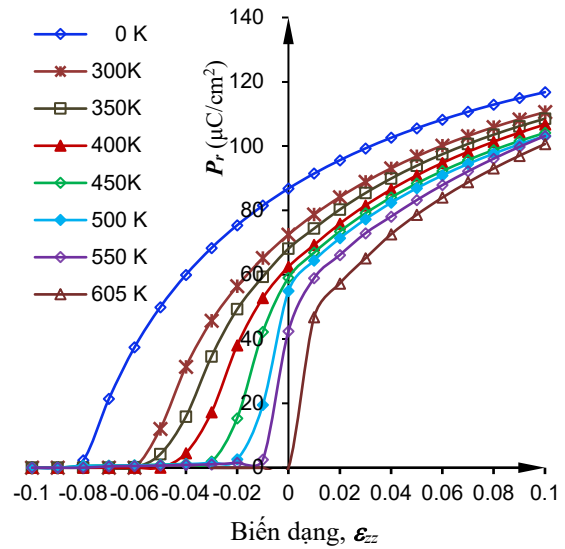


Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ T đến trường kháng điện E_c

5.3. Khảo sát ảnh hưởng đồng thời của nhiệt độ và biến dạng dọc trục đến độ phân cực

Hình 7 mô tả ảnh hưởng của cả nhiệt độ T và biến dạng dọc trục ϵ_{zz} đến phân cực dư P_r . Tổng quát, P_r bị giảm khi nhiệt độ tăng. Ở mỗi mức nhiệt độ xác định, P_r tiếp tục bị giảm khi chịu nén, nhưng có xu hướng tăng khi chịu kéo. Sự ảnh hưởng kết hợp của cả nhiệt độ và biến dạng dọc trục nên trạng thái chuyển pha (từ pha sắt điện sang pha thuận điện) là đáng kể. Như trong phần 5.2 đã chứng minh, sự chuyển pha chỉ xảy ra khi nhiệt độ đạt đến 605K ($P_r = 0$), tuy nhiên khi chịu thêm biến dạng, sự chuyển pha có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn. Cụ thể, ở các mức biến dạng nén 8%, 6%, 5%, 2%, sự chuyển pha xảy ra tương ứng ở các mức nhiệt độ là 0K,

300K, 400K, 500K. Kết quả thu được này chỉ cho thấy, muốn giảm nhiệt độ chuyển pha, chúng ta chỉ cần tăng biến dạng nén dọc trục.



Hình 7. Độ lớn phân cực của PbTiO₃ dưới biến dạng dọc trục dọc theo hướng [001] ở các nhiệt độ khác nhau.

6. Kết luận

Trong nghiên cứu này, mô hình vỏ - lõi được sử dụng, trong đó các hàm thế năng tương tác giữa lớp vỏ và lớp lõi trong cùng một nguyên tử và giữa các nguyên tử với nhau được xác định bằng phương pháp thử và làm cho khớp (fitting) dựa trên các kết quả của phương pháp tính toán nguyên lý đầu. Các hàm thế năng tương tác thu được đã được kiểm chứng có đủ độ tin cậy và nó được ứng dụng để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và biến dạng đến phân cực điện của vật liệu PbTiO₃. Các kết quả thu được có thể tóm tắt dưới đây:

- Bộ thông số A, ρ, C, k_2, k_4 của các hàm thế vỏ - lõi cho vật liệu PbTiO₃ được xác định. Sai khác của các hằng số vật liệu giữa hai phương pháp (tính toán nguyên lý đầu và mô hình vỏ - lõi) nhỏ hơn 8%;
- Phân cực dư P của PbTiO₃ được xác định là 86,8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, sai khác nhỏ hơn 6,0% so với các tính toán khác;
- Dưới biến dạng kéo nén dọc trục ϵ_{zz} ở 0K, phân cực dư P_r tăng khi chịu biến dạng kéo, giảm khi chịu nén và sự chuyển pha xảy ra tại biến dạng -8%;
- Phân cực tự phát P_r bị giảm khi nhiệt độ tăng. Nhiệt độ chuyển pha được xác định là 605K;
- Đường cong điện trễ của PbTiO₃ bị thu hẹp khi nhiệt độ tăng và bị suy biến ở nhiệt độ chuyển pha;
- Sự chuyển pha có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn khi có thêm ảnh hưởng của biến dạng nén.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số: 107.02- 2016.18.

Tài liệu tham khảo

- [1] J.F. Scott, C. A. Paz de Araujo, Ferroelectric memories, *Science* 246(4936) (1989) 1400-1405, <http://doi.org/10.1126/science.246.4936.1400>.
- [2] L.E. Cross, Ferroelectric Materials for Electromechanical Transducer Applications. *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (Part 1, No. 5B) (1995) 2525–2532, <http://doi.org/10.1143/JJAP.34.2525>.
- [3] S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo & X. Geng, Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers—A review, *Prog. Mater. Sci.* 68 (2015) 1–66, <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.002>.
- [4] P.P. Khirade, S.D. Birajdar, A.V. Raut & K.M. Jadhav, Multiferroic iron doped BaTiO₃ nanoceramics synthesized by sol-gel auto combustion: Influence of iron on physical properties, *Ceram. Int.* (2016) 1-11, <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.021>.
- [5] M.A. Morales, R. Clay, C. Pierleoni, D.M. Ceperley, First-principle methods: A perspective from quantum Monte Carlo, *Entropy*. 16(1) (2013) 287–321, <http://doi.org/10.3390/e16010287>.
- [6] S. Tinte et al, Atomistic modelling of BaTiO₃ based on first-principles calculations, *J.Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 9679-9690, <http://doi.org/10.1088/0953-8984/11/48/325>.
- [7] R.E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, *Nature* 358(6382) (1992) 136–138, <http://doi: 10.1038/358136a0>.
- [8] B. Meyer, J. Padilla, & D. Vanderbilt, Theory of PbTiO₃, BaTiO₃, and SrTiO₃ surfaces, *Faraday Discussions* 114 (1999) 395–405, <https://doi.org/10.1039/A903029H>.
- [9] C. Bungaro & K.M. Rabe, Coexistence of antiferrodistortive and ferroelectric distortions at the PbTiO₃ (001) surface, *Phys. Rev. B* 71(3) (2005) 035420(9), <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035420>.
- [10] H.J. Mang & H.A. Weidenmuller, Shell-Model Theory of the Nucleus, *Annu. Rev. Nucl. Sci.*18(1) (1968) 1–26, <http://doi.org/10.1146/annurev.ns.18.120168.000245>.
- [11] B.G. Dick & A.W. Overhauser, Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, *Phys. Rev.* 112(1) (1958) 90–103, <http://doi/org/ 10.1103/PhysRev.112.90>.
- [12] P. Giannozzi et al, Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J.Phys. Condens. Matter* 21(9) (2009) 395502, <http://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45(7) (1980) 566–569, <http://doi.org// 10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [14] J.P. Perdew & A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* 23(10) (1981) 5048–5079, <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [15] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892-7895, <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [16] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192, <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [17] T. Kitamura, Y. Umeno, F. Shang, T. Shimada, and K. Wakahara, “Development of Interatomic Potential for Pb(Zr,Ti)O₃ Based on Shell model,” *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, vol. 1, no. 12 (2007) 1423–1431, <http://doi.org/10.1299/jmmp.1.1423>.
- [18] J.D. Gale, A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), *Mol. Simul.*, Vol. 29, No. 5 (2003) 291-341, <http://doi.org/10.1080/0892702031000104887>.
- [19] M. Sepliarsky and R.E. Cohen, First-principles based atomistic modeling of phase stability in PMN-xPT, *J. Phys. Condens. Matter.* 23(43) (2011) 435902, <http://doi.org/10.1088/0953-8984/23/43/435902>.
- [20] T. Kitamura, Y. Umeno, F. Shang, T. Shimada, and K. Wakahara, Development of Interatomic Potential for Pb(Zr,Ti)O₃ Based on Shell model, *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, vol. 1, no. 12 (2007) 1423–1431, <http://doi.org/10.1299/jmmp.1.1423>.
- [21] H.N. Lee, S.M. Nakhmanson, M.F. Chisholm, H.M. Christen, K.M. Rabe & D. Vanderbilt, Suppressed Dependence of Polarization on Epitaxial Strain in Highly Polar Ferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 217602, <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.217602>.
- [22] M. Sepliarsky and R.E. Cohen, Development of a Shell Model Potential for Molecular Dynamics for PbTiO₃ by Fitting First Principles Results, *Am. Inst. Physics*, Vol. 36 (2002) 36-44, <http://doi.org/ 10.1063/1.1499550>.
- [23] R.K. Behera, Effect of surfaces, domain walls and grain boundaries on ferroelectricity in lead titanate using atomic scale simulations, University of florida, 2009,
- [24] O. Gindele, A. Kimmel, M.G. Cain & D. Duffy, Shell Model force field for Lead Zirconate Titanate Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃, *J. Phys. Chem. C* 119(31) (2015) 17784–17789, <http://doi.org/ 10.1021/acs.jpcc.5b03207>.

- [25] V.G. Bhide, K.G. Deshmukh & M.S. Hegde, Ferroelectric properties of PbTiO₃, *Physica* 28(9) (1962) 871–876, [http://doi.org/10.1016/0031-8914\(62\)90075-7](http://doi.org/10.1016/0031-8914(62)90075-7). nanowires from atomistic simulations, *Sci. Rep* 5 (2015) 1-6, <http://doi.org/10.1038/srep17294>.
- [26] R. Herchig, C.-M. Chang, B. K. Mani & I. Ponomareva, Electrocaloric effect in ferroelectric