

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТЖИГА И УНИПОЛЯРНОСТИ В ТИТАНАТЕ БАРИЯ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ЛАНДАУ – ХАЛАТНИКОВА

*И.Е. Сипаков  
Витебск, ВГУ имени П.М. Машерова*

Сегнетоэлектрики, кристаллические диэлектрики, обладающие в определённом интервале температур спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий. Электрические свойства во многом подобны магнитным свойствам ферромагнетиков (отсюда название ферроэлектрики, принятое в зарубежной литературе). К числу наиболее исследованных и используемых на практике относятся титанат бария, сегнетова соль (давшая название всей группе кристаллов), триглицинсульфат и так далее [1; 2].

Актуальность исследования сегнетоэлектрических материалов обусловлена их важностью для разработки новых функциональных материалов, способных работать в экстремальных условиях. Одним из таких практически важных материалов является титанат бария ( $BaTiO_3$ ), который широко используется также в качестве модельного сегнетоэлектрика из-за своей высокой диэлектрической проницаемости, стабильности и выраженных нелинейных свойств. Однако поведение сегнетоэлектриков, включая петлю гистерезиса, пироэлектрический эффект и влияние отжига, остаётся сложной задачей для моделирования и требует детального анализа.

Цель работы – провести программную реализацию численного моделирования сегнетоэлектрического гистерезиса неполярного диэлектрика методом Ландау-Халатникова с учётом внутренних полей, униполярности и изменения параметров при термической обработке (отжиге).

**Материал и методы.** Материалом исследования является титанат бария – сегнетоэлектрик с ярко выраженными нелинейными свойствами. Для численного моделирования используется уравнение Ландау – Халатникова, описывающее динамику поляризации  $P$  под воздействием внешнего электрического поля  $E$ . Аналитические и сравнительно-сопоставительные методы позволили выявить ключевые параметры, влияющие на электрофизические свойства сегнетоэлектриков.

**Результаты и их обсуждение.** Петля гистерезиса сегнетоэлектриков, таких как титанат бария, описывает зависимость поляризации  $P$  от приложенного электрического поля  $E$ . В идеальном случае эта петля симметрична относительно осей  $P$  и  $E$ . Однако на практике форма и положение петли могут изменяться, что связано с различными физическими механизмами. Смещение петли гистерезиса проявляется как сдвиг вдоль оси  $E$  (электрическое смещение) или оси  $P$  (поляризационное смещение).

Смещение петли гистерезиса вдоль оси  $E$  связано с наличием внутренних электрических полей  $E_{int}$ . Эти поля возникают из-за следующих факторов:

1. В титанате бария дефекты, такие как кислородные вакансии, создают локальные электрические поля, которые смещают положение минимумов свободной энергии. Эти поля нарушают симметрию внешнего электрического поля и приводят к асимметрии петли гистерезиса.

2. Введение примесей, например, ионов  $Y^{3+}$  или  $La^{3+}$ , создаёт градиенты заряда внутри кристалла, что также вызывает смещение петли. Такие ионы могут фиксироваться в определённых частях решётки, создавая постоянное внутреннее поле.

3. Градиенты температуры в кристалле, вызванные неоднородным нагревом или термообработкой, вызывают пироэлектрические эффекты, которые также смещают петлю гистерезиса [3].

Смещение вдоль оси  $E$  учитывается в динамическом уравнении Ландау – Халатникова добавлением внутреннего поля  $E_{int}$ :

$$\frac{dP}{dt} = -\Gamma \left( \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 - (E + E_{int}) \right), \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – коэффициент, связанный с "вязкостью" системы и определяющий скорость релаксации поляризации,

$\alpha, \beta, \gamma$  – температурно-зависимые коэффициенты, характеризующие нелинейность сегнетоэлектрика,

$E$  – внешнее электрическое поле,

$E_{int}$  – внутреннее электрическое поле, связанное с дефектами и примесями.

Смещение петли гистерезиса вдоль оси  $P$  связано с асимметрией поляризации, которая может быть вызвана градиентами примесей или термической обработкой [4]. Эта асимметрия характеризуется параметром униполярности  $k$ , который добавляется в уравнение как сдвиг поляризации:

$$P = P + k. \quad (2)$$

При этом петля гистерезиса становится асимметричной относительно оси  $P$ . Параметр  $k$  может изменяться под воздействием термообработки. Для неоднородных образцов  $k$  остаётся практически неизменным. А для однородных образцов  $k$  уменьшается с каждым циклом отжига, что связано с релаксацией внутренних напряжений:

$$k = k_0 \cdot e^{-n \cdot \lambda}, \quad (3)$$

где  $k_0$  – начальное значение униполярности,

$n$  – номер цикла отжига,

$\lambda$  – коэффициент уменьшения униполярности, зависящий от температуры и продолжительности отжига.

Для моделирования петли гистерезиса мы используем язык программирования *Python*. В данном проекте мы используем библиотеки *NumPy* и *Matplotlib*. *NumPy* предоставляет мощные инструменты для работы с массивами и выполнения численных вычислений, а *Matplotlib* используется для создания высококачественных графиков [5].

На приведенном графике (рисунок) изображены петли гистерезиса поляризации  $P$  от приложенного электрического поля  $E$  для однородных и неоднородных образцов титаната бария при различных циклах отжига (рисунок).

Моделирование показало, что отжиг оказывает значительное влияние на параметры петли гистерезиса:

- для однородных образцов отжиг приводит к уменьшению  $k$  и симметризации петли гистерезиса, что связано с устранением внутренних напряжений и перераспределением примесей;
- для неоднородных образцов  $k$  уменьшается только при первом цикле отжига, после чего стабилизируется, что объясняется фиксированным распределением примесей и дефектов.

Численное моделирование также позволяет анализировать пироэлектрический эффект, связанный с изменением поляризации при изменении температуры:

- при  $T < T_c$  пьезоэлектрический коэффициент ( $p = \partial P / \partial T$ ) имеет высокие значения, что соответствует сильной температурной зависимости поляризации;
- при  $T > T_c$  пьезоэлектрический эффект исчезает, так как материал переходит в парафазу.

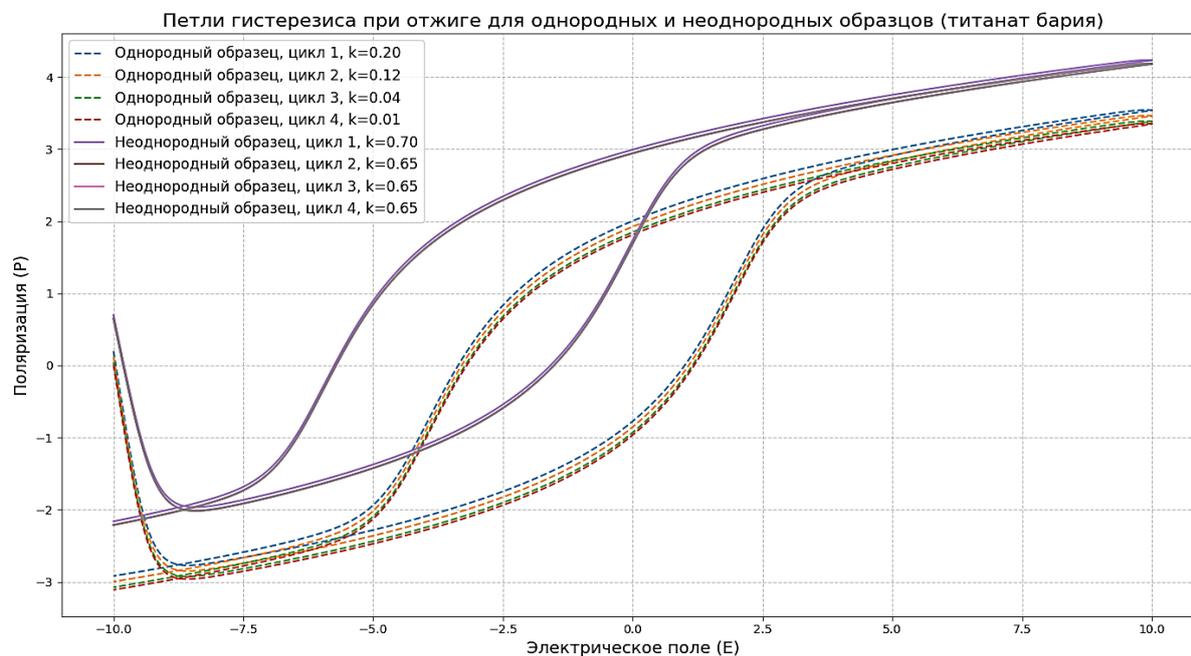


Рисунок – График петли гистерезиса для однородных и неоднородных образцов

**Заключение.** В результате проведенного исследования был разработан численный метод моделирования сегнетоэлектрических свойств титаната бария на основе уравнения Ландау – Халатникова, результаты которого подтверждают, что данное уравнение позволяет качественно описать динамику поляризации и петлю гистерезиса. При этом отметим, что внутренние поля и униполярность существенно влияют на форму и положение петли гистерезиса, а термическая обработка (отжиг) приводит к уменьшению униполярности и симметризации петли; кроме того, пьезоэлектрический эффект оказывается тесно связанным с температурной зависимостью поляризации и исчезает при температурах выше точки Кюри ( $T > T_c$ ).

Разработанная модель может быть использована для анализа других сегнетоэлектрических материалов, что открывает перспективы для дальнейших исследований в области функциональных материалов и устройств.

1. Характеристики некоторых сегнетоэлектриков. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/100/712.htm> – (дата обращения: 10.01.2025).

2. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках с распределенной поляризацией, вызванной закономерным изменением состава: Договор с БРФФИ №№ Ф08Р-110 от 1 апр. 2008 г.: отчет о НИР (заключ.) / науч. рук. В.Н. Шут; [исполн.: В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич, С.Е. Мозжаров, Ю.А. Шиенок]; М-во образования Республики Беларусь, УО «ВГУ им. П. М. Машерова». – Витебск, 2010. – 46 л. – URL: <https://rep.vsu.by/handle/123456789/24873> – (дата обращения: 10.01.2025).

3. Пьезоэлектрические материалы: свойства и применения. – URL: <https://pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/554.html> – (дата обращения: 10.01.2025).

4. Сегнетоэлектрические кристаллы триглицинсульфата с профильным распределением примеси ионов хрома / В.Н. Шут, И.Ф. Кашевич [и др.] // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, № 3. – С. 495–498.

5. Python: библиотеки NumPy и Matplotlib. – URL: <https://ya.zerocoder.ru/pgt-python-biblioteki-numpy-i-matplotlib/> – (дата обращения: 10.01.2025).