

05

Мультифрактальные свойства зеренных структур в бинарной системе на основе ниобата натрия с неизоструктурными компонентами

© В.В. Титов, Л.А. Резниченко, С.В. Титов, В.Д. Комаров,
В.А. Ахназарова

Научно-исследовательский институт физики
Ростовского государственного университета
E-mail: vtitov@uic.rnd.runnet.ru

Поступило в Редакцию 13 октября 2003 г.

Рассмотрены процессы формирования и развития зеренных структур в сегнетокерамиках на основе ниобата натрия. Осуществлена мультифрактальная параметризация фотографий участков зеренных границ. Обнаружены корреляции между мультифрактальными и структурными параметрами ниобатных сегнетокерамик. Исследованы процессы вторичной прерывистой рекристаллизации. Полученные результаты использованы для оптимизации процессов изготовления новых электроактивных материалов.

В настоящей работе рассмотрены процессы формирования и эволюции зеренных структур в бинарной системе $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, где $0 \leq x \leq 1.0$. В указанной системе NaNbO_3 — антисегнетоэлектрик со структурой типа перовскита [1], $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ — сегнетоэлектрик со слоистой, перовскитоподобной структурой [2]. Интерес к изучению названной системы обусловлен неизоструктурностью крайних компонентов и, как следствие, возможностью образования фаз с уникальными электрическими свойствами. В формировании таких свойств, а также прочностных характеристик решающую роль играет микроструктура (зеренная структура) керамик. В связи с этим рассмотрены процессы ее формирования, приводящие к развитию вторичной прерывистой рекристаллизации: аномально быстрому росту зерен до гигантских размеров ($> 100 \mu\text{m}$) и, как следствие, саморазрушению образцов.

Объекты исследования получены по обычной керамической технологии и методом горячего прессования. Выявление микроструктуры

производилось с помощью оптического микроскопа Neophot-21В на специально приготовленных аншлифах, подвергнутых термическому травлению.

Детальное исследование зеренных структур в анализируемых объектах производилось с помощью методики их мультифрактальной параметризации [3,4]. Анализовались $f(\alpha)$ -спектры и спектры D_q обобщенных размерностей [5,6] для аппроксимированных черно-белых изображений участков фотографий микроструктур исследуемых образцов. Расчеты проводились по ячейкам, приходящимся на границы зерен образцов, выявленные в результате термического травления, которым присваивались единичные значения веса. Для проведения расчетов использовались только канонические спектры [3], т.е. спектры, удовлетворяющие следующим условиям: $Dq_1 \geq Dq_2$ для $q_1 \leq q_2$, при этом $f(\alpha(q=0)) = \text{maximum} = D_0$, $f(\alpha(q=1)) = \alpha(q=1) = D_1$ и $f(\alpha(q_1)) \leq f(\alpha(q_2))$, $\alpha(q_1) \leq \alpha(q_2)$ для $q_1 \geq q_2 \geq 0$. Здесь q — параметр, являющийся показателем степени в выражении для веса ячейки при вычислении производящей функции меры [3–6]. Для количественной параметризации как наиболее информативные [3,4] нами использованы следующие параметры канонических спектров:

1. Параметр „однородности“ [3] $f_\infty = f(\alpha(q))$ при $q \gg 1$ — показатель характера распределения единичных элементов структуры в евклидовом пространстве, охватывающем эту структуру (в расчетах $f(\alpha(q))$, для $q \gg 1$ значение параметра q принималось равным 40).

2. Параметр „упорядоченности“ [3] $\Delta_\infty = D_1 - D_q$ при $q \gg 1$ — характеристика степени нарушения симметрии меры изучаемой структуры по отношению к мультифрактальному преобразованию [4]. Здесь D_1 (значение D_q при $q=1$) есть значение информационной размерности [5,6]. В расчетах D_q для $q \gg 1$ значение параметра q также принималось равным 40.

В нашем случае параметр Δ_∞ характеризует степень равновесности (устойчивости) зеренной структуры. Параметр f_∞ отражает остаточные внутренние механические напряжения, возникающие в процессе рекристаллизационного спекания керамик.

Установлено, что микроструктура керамики NaNbO_3 изометрическая (рис. 1, *a*), приведенный диаметр наблюдаемых сечений куба имеет разброс от ~ 2 до $20 \mu\text{m}$. В керамике $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ кристаллиты, размер которых (по длине) колеблется от 20 до $80 \mu\text{m}$, имеют игольчатую форму и ориентированы в пространстве хаотически (рис. 1, *b*). Определена область значений x ($0.125 \leq x \leq 0.2$), где сосуществуют оба типа

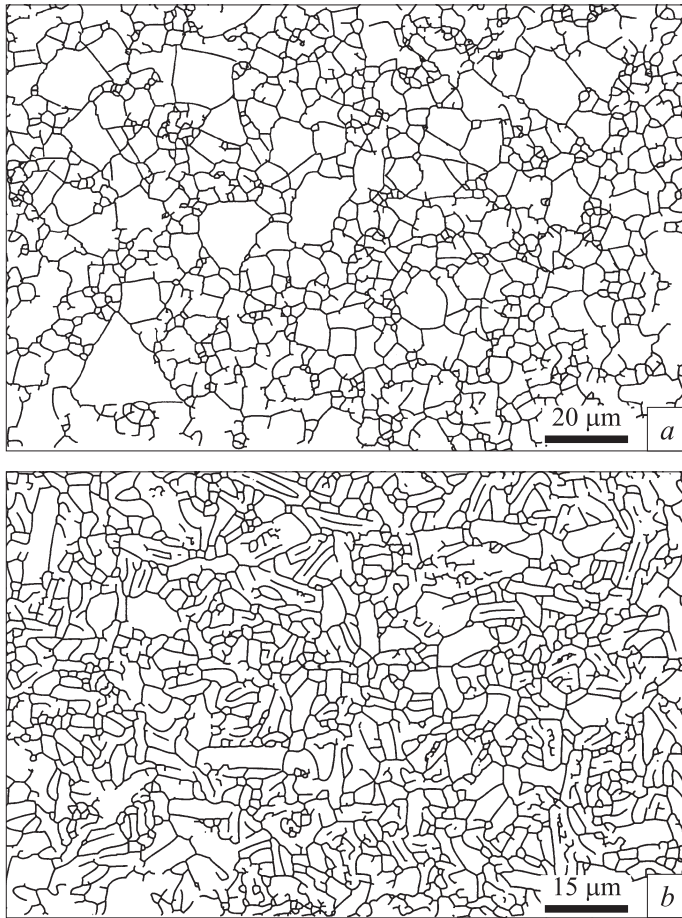


Рис. 1. Фрагменты аппроксимированных изображений микроструктур: a — NaNbO_3 , b — $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

микроструктур („квасиморфотропная“ область). Заметим, что появление зерен игольчатой формы имеет место в однофазной перовскитовой области системы, простирающейся до $x = 0.2$ [7]. Учитывая, что в интервале $0.2 \leq x \leq 1.0$ в системе последовательно кристаллизуются слоистые структуры, отвечающие формуле $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ с $n = 8 \div 4$,

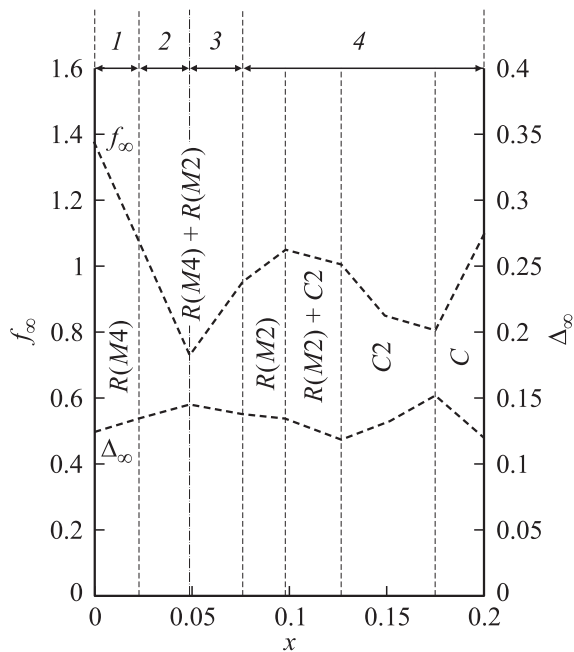


Рис. 2. Концентрационная зависимость мультифрактальных параметров f_∞ и Δ_∞ в исследуемой системе, совмещенная с фазовой диаграммой. Наименования обозначенных областей приведены в тексте.

можно предположить существование в перовскитовом поле кластеров слоистых структур, размер и количество которых увеличиваются по мере продвижения „в глубь“ системы. Сравнение мультифрактальных параметров, определенных при $0.1 \leq x \leq 0.2$ для отдельно выделенных областей с изотропным и игольчатым типом микроструктуры, показывает, что, начиная с $x \geq 0.125$, игольчатый тип становится более равновесным. Выявлены немонотонные зависимости параметров Δ_∞ и f_∞ от концентрации $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, экстремальные значения этих параметров коррелируют с границами областей фазовых превращений в системе. На рис. 2 с результатами мультифрактального анализа совмещен фрагмент фазовой диаграммы [7] системы $(1-x)\text{NaNbO}_3-x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ для $0 \leq x \leq 0.2$ и обозначены области: антисегнетоэлектрическая — 1, антисегнето + сегнетоэлектрическая — 2, сегнетоэлектрическая — 3

и параэлектрическая — 4. Здесь же (рис. 2): $R(M4)$ — ромбическая фаза с учетверенной моноклинной перовскитовой подъячейкой, $R(M2)$ — ромбическая фаза с удвоенной моноклинной перовскитовой подъячейкой, $C2$ — кубическая фаза со сверхструктурой, C — кубическая фаза без сверхструктуры. Из рис. 2 видно, что минимум f_∞ (и максимум Δ_∞) при $x \sim 0.05$ соответствует антисегнетоэлектрическому переходу в системе; максимум f_∞ (и перегиб на кривой Δ_∞) при $x \sim 0.10$ отражает переход в двухфазную область $R(M2) + C2$; перегиб на кривой f_∞ (и минимум Δ_∞) при $x \sim 0.125$ связан с переходом в $C2$ -фазу; минимум f_∞ (и максимум Δ_∞) при $x \sim 0.175$ отражает превращение в C -фазу. В областях, прилегающих к $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($0.7 \leq x \leq 1.0$), экстремальные значения f_∞ и Δ_∞ соответствуют моментам последовательного возникновения слоистых структур $A_nB_nO_{3n+2}$ с $n = 6 \div 4$.

Таким образом, изменения фазовых состояний системы находят отражение в изменениях мультифрактальных параметров однородности и упорядоченности зеренной структуры керамик.

Установлено также, что согласованные аномалии в ходе параметров „однородности“ (провалы) и „упорядоченности“ (пики) предшествуют двум важным стадиям вторичной прерывистой рекристаллизации — образованию гигантских зерен и объединению их в конгломераты. Выявление с помощью мультифрактальных параметров изменений микроструктуры системы, не очевидных при ее стандартных оценках, дает возможность предвидеть и избежать развития негативных рекристаллизационных процессов, в том числе приводящих к критическим изменениям механических свойств материала.

Применяемый мультифрактальный подход к оценке состояния микроструктуры может быть использован при моделировании и атомарном конструировании практически важных сегнетоэлектрических материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02–02–17781).

Список литературы

- [1] Megaw H.D. // *Ferroelectrics*. 1974. V. 7. P. 87–89.
- [2] Brandon J.K., Megaw H.D. // *Phil. Mag.* 1970. V. 21. N 169. P. 189–194.
- [3] Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. М.; Ижевск, 2001. 116 с.
- [4] Vstovsky G.V. // *Foundations of Physics*. 1997. V. 27. N 10. P. 1413–1444.

- [5] Федер Й. Фракталы. М., 1991. 254 с.
- [6] Halsey T.C., Jensen M.H., Kadanoff L.P. et al. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. N 2. P. 1141–1151.
- [7] Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. и др. // Тр. Междунар. симпозиума „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ („ОДРО-2002“). Б. Сочи, 2002. Т. 2. С. 70–80.