

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  $\text{NaNbO}_3$  — 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.

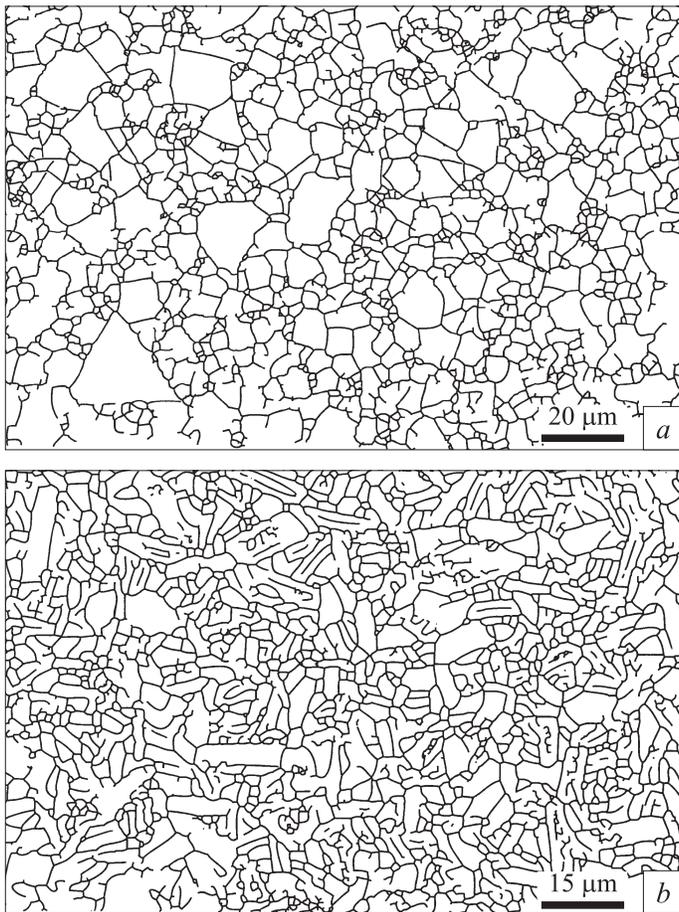
Детальное исследование зеренных структур в анализируемых объектах производилось с помощью методики их мультифрактальной параметризации [3,4]. Анализовались  $f(\alpha)$ -спектры и спектры  $D_q$  обобщенных размерностей [5,6] для аппроксимированных черно-белых изображений участков фотографий микроструктур 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:  $D_{q_1} \geq D_{q_2}$  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.

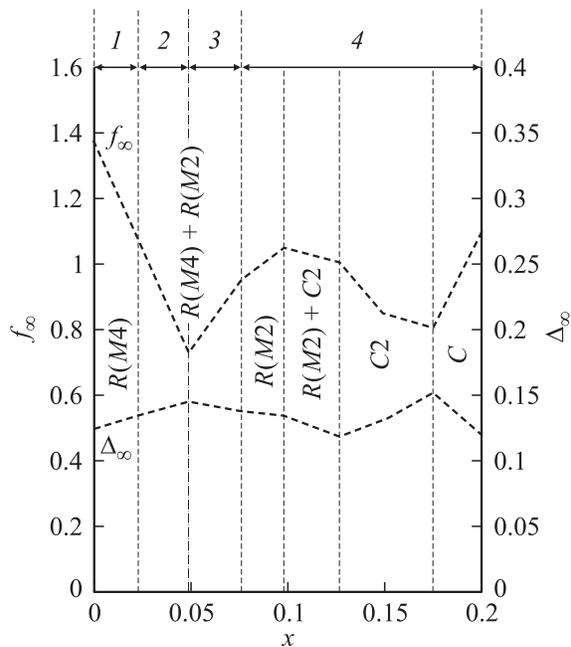
В нашем случае параметр  $\Delta_\infty$  характеризует степень равновесности (устойчивости) зеренной структуры. Параметр  $f_\infty$  отражает остаточные внутренние механические напряжения, возникающие в процессе рекристаллизационного спекания керамик.

Установлено, что микроструктура керамики  $\text{NaNbO}_3$  изометрическая (рис. 1, *a*), приведенный диаметр наблюдаемых сечений куба имеет разброс от  $\sim 2$  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:  $a$  —  $\text{NaNbO}_3$ ,  $b$  —  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

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  $f_\infty$  и  $\Delta_\infty$  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  $\Delta_\infty$  и  $f_\infty$  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  $f_\infty$  (и максимум  $\Delta_\infty$ ) при  $x \sim 0.05$  соответствует антисегнетоэлектрическому переходу в системе; максимум  $f_\infty$  (и перегиб на кривой  $\Delta_\infty$ ) при  $x \sim 0.10$  отражает переход в двухфазную область  $R(M2) + C2$ ; перегиб на кривой  $f_\infty$  (и минимум  $\Delta_\infty$ ) при  $x \sim 0.125$  связан с переходом в  $C2$ -фазу; минимум  $f_\infty$  (и максимум  $\Delta_\infty$ ) 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  $f_\infty$  и  $\Delta_\infty$  соответствуют моментам последовательного возникновения слоистых структур  $A_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  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.