

DOI: 10.18721/JPM.14202  
УДК 546.03.535.015

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СПЕКТРЫ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТА-ЦИРКОНАТА БАРИЯ

**М.М. Михайлов<sup>1</sup>, О.А. Алексеева<sup>1</sup>, С.А. Юрьев<sup>1</sup>,  
А.Н. Лапин<sup>1</sup>, Е.Ю. Королева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
г. Томск, Российская Федерация;

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Исследованы состав, структура, гранулометрический состав, спектры диффузного отражения, интегральные коэффициенты поглощения солнечного излучения и диэлектрические свойства порошков  $\text{BaTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$ , синтезированных из микропорошков  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  при концентрации замещающих катионов циркония в диапазоне значений  $x$  от 0 до 0,3. Установлены изменения интегрального коэффициента поглощения исследованных порошков при различной концентрации замещающих катионов циркония в пределах 34 %. Диэлектрические исследования, проведенные в широком температурном и частотном диапазонах, выявили существование двух фазовых переходов в исследованных соединениях. Определены температуры фазовых переходов; установлено, что низкотемпературный фазовый переход происходит при комнатных температурах, что позволяет рассматривать данные порошки в качестве пигментов для термостабилизирующих покрытий космических аппаратов при рабочих температурах.

**Ключевые слова:** титанат-цирконат бария, термостабилизирующее покрытие, фазовый переход, спектр диффузного отражения

**Ссылка при цитировании:** Михайлов М.М., Алексеева О.А., Юрьев С.А., Лапин А.Н., Королева Е.Ю. Фазовые переходы и спектры диффузного отражения твердых растворов титаната-цирконата бария // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 2. С. 16–27. DOI: 10.18721/JPM.14202

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

## PHASE TRANSITIONS AND DIFFUSE REFLECTANCE SPECTRA OF BARIUM TITANATE-ZIRCONATE SOLID SOLUTIONS

**M.M. Mikhailov<sup>1</sup>, O.A. Alekseeva<sup>1</sup>, S.A. Yuryev<sup>1</sup>,  
A.N. Lapin<sup>1</sup>, E.Yu. Koroleva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,  
Tomsk, Russian Federation;

<sup>2</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
St. Petersburg, Russian Federation

The composition, structure, particle size distribution, diffuse reflectance spectra, integral absorption coefficients of solar radiation and dielectric properties of  $\text{BaTi}(1-x)\text{Zr}(x)\text{O}_3$  powders synthesized from micro powders  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  at  $x = 0 - 0.3$  have been studied. Changes in the integral absorption coefficient of the powders at different concentrations of zirconium cations were found to be within 34 %. Dielectric studies conducted over the wide ranges of temperature and frequency showed the presence of two phase transitions, one of them undergoing near the room

temperatures. This fact makes it possible to consider these powders as pigments for thermal control coatings at operating temperatures of space crafts.

**Keywords:** barium titanate-zirconate, thermal control coating, phase transition, diffuse reflectance spectrum

**Citation:** Mikhailov M.M., Alekseeva O.A., Yuryev S.A., Lapin A.N., Koroleva E.Yu., Phase transitions and diffuse reflectance spectra of barium titanate-zirconate solid solutions, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 14 (2) (2021) 16–27. DOI: 10.18721/JPM.14202

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

## Введение

В настоящее время активно растет интерес к исследованию покрытий для термостабилизации, которые могут быть использованы для поддержания на заданном уровне температуры объектов, на которые они наносятся [1, 2]. Особенно интересны так называемые интеллектуальные покрытия, обладающие способностями отклика на малые изменения окружающей среды и модификации своих функциональных физических свойств под этим воздействием. Подобные покрытия очень перспективны для применения в качестве термостабилизирующих, в частности покрытий приборов космической техники, где способность таких покрытий изменять излучательную способность и излучаемую мощность в ответ на изменение температуры окружающего пространства или поглощаемой энергии позволяет стабилизировать температуру рабочих узлов космического аппарата.

В качестве пигментов для термостабилизирующих покрытий (ТСП) отражающего типа можно использовать твердые растворы с фазовыми переходами (ФП), которые сопровождаются перестройкой кристаллической структуры; ФП расположены в области рабочих температур эксплуатации аппарата. К соединениям такого типа относятся твердые растворы титанатов бария  $\text{BaTiO}_3$ , где катионы бария или титана частично замещены катионами других элементов. Температура Кюри титаната бария  $\text{BaTiO}_3$  составляет  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Выше этого значения титанат бария имеет кубическую структуру. С пони-

жением температуры  $T$  происходит структурный переход в фазы с тетрагональной ( $5 \leq T \leq 120\text{ }^\circ\text{C}$ ), ромбической ( $-90 \leq T \leq +5\text{ }^\circ\text{C}$ ) и ромбоэдрической ( $T < -90\text{ }^\circ\text{C}$ ) решетками. При этом происходит изменение электрических [3], диэлектрических [4] и оптических [5] свойств. Наиболее существенная модификация указанных свойств наблюдается вблизи точки Кюри (при переходе от кубической к тетрагональной сингонии): в несколько раз меняется диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и более чем на пять порядков электрическая проводимость  $\sigma$  [3]. При этом могут меняться и оптические свойства [6].

Изменение электрических свойств в области фазовых переходов приводит к тому, что излучательная способность титаната бария, которая зависит от концентрации носителей заряда, может существенно меняться [6] в этой температурной области от значений, характерных для квазиметаллического состояния (0,10), до значений, характерных для диэлектриков (0,96). В случае нагрева покрытия до температуры ФП, его коэффициент излучения резко возрастает, что приводит к увеличению излучаемой энергии и снижению температуры покрытия. В обратной ситуации, т. е. при понижении температуры покрытия ниже рабочей, происходит скачкообразное падение излучательной способности. Это приводит к уменьшению излучаемой энергии и соответственно к повышению температуры до прежнего уровня. На этом основан принцип стабилизации температуры в рабочей области объекта, на

поверхности которого находится стабилизирующее покрытие.

Для практических целей необходимы покрытия, работающие при более низких значениях температуры, по сравнению с теми, которые может обеспечить использование чистого титаната бария. Частичное замещение катионов бария или титана другими положительными ионами  $A$  или  $B$  с формированием твердых растворов типа  $Ba_{1-x}A_xTiO_3$  или  $BaTi_{1-x}B_xO_3$  позволяет сдвигать температуры Кюри в сторону более низких значений [7]. Величина смещения и характеристики ФП определяются типом замещающего элемента и его концентрацией. Если варьировать тип и концентрацию замещающих элементов  $A$  или  $B$ , а также условия получения пигментов, то можно управлять фазовыми переходами покрытий, изготовленными на основе таких соединений [8 – 10].

Целями настоящего исследования являлись твердофазный синтез соединения  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  при различных значениях  $x$ , а также определение его фазового и гранулометрического составов, температуры фазовых переходов и других важных физических свойств, характеризующих его способность отражать солнечное излучение (необходимо получить материал, перспективный для создания отражающих покрытий космических аппаратов).

В связи с поставленной целью, синтезированные образцы подвергались рентгенофазовому и гранулометрическому анализам, изучались их диэлектрические свойства, получены и проанализированы их спектры диффузного отражения и интегральный коэффициент поглощения.

#### Образцы и методика эксперимента

В данной работе проведен твердофазный синтез твердого раствора  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  на основе микропорошков  $BaCO_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  при концентрации замещающих катионов циркония в диапазоне от 0 до 0,3.

Образцы изготавливались методом твердофазного синтеза из микроразмерных порошков  $BaCO_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  промышленного

производства. Для каждой концентрации замещающих катионов циркония готовили смесь исходных микропорошков  $BaCO_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  в таком соотношении, чтобы для полученного соединения  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  выполнялось заданное соотношение 1 : 1 атомов бария и соединения  $Ti_{1-x}Zr_x$  при каждом значении  $x$ , в соответствии с молекулярными массами исходных порошков  $BaCO_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ . Микропорошок углекислого бария растворяли в дистиллированной воде при наложении ультразвуковых волн, затем в полученный раствор добавляли микропорошки диоксида кремния и диоксида титана. Полученную смесь перемешивали в течение 1 ч в магнитной мешалке. Смесь сушили при температуре 150 °С, перетирали в агатовой ступке и подвергали двойному нагреву в атмосфере: сначала прогревали 2 ч при температуре 800 °С, затем (после полного остывания) прогревали 2 ч при температуре 1200 °С. Скорость подъема температуры в среднем составляла 50 °С /мин, остывания – 9 °С /мин.

Были исследованы образцы  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  с шестью различными концентрациями замещающих катионов циркония в диапазоне от 0 до 30 %:  $x = 0,01; 0,03; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30$ . Гранулометрический состав порошков  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  исследовали с помощью лазерного счетчика-анализатора частиц Shimadzu SALD-2300. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000.

Для проведения диэлектрических измерений порошки прессовались под давлением 10 МПа в таблетки диаметром 1 см и толщиной 1 мм. В качестве электродов напылялись золотые контакты с подслоем хрома для лучшей адгезии. При измерениях для удаления адсорбированной воды образцы предварительно прогревались в течение 30 мин при температуре 120 °С.

Диэлектрические измерения проводились на широкополосном спектрометре Novocontrol BDS80 в диапазоне частот от 0,1 Гц до 10 МГц, амплитуда измерительного поля – 10 В/см; относительные погрешно-

сти измерения импеданса и емкости – около  $3 \cdot 10^{-5}$ . Измерения проводились в режиме нагрев-охлаждение, скорость изменения температуры составляла  $1 - 2$  °C/мин, температурный диапазон измерений составлял от  $-50$  до  $150$  °C.

Для измерения спектров диффузного отражения образцы  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  прессовали в подложки диаметром  $24$  мм, высотой  $2$  мм под давлением  $1$  МПа со временем выдержки  $2$  мин. Регистрацию спектров диффузного отражения осуществляли на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 Plus с приставкой диффузного отражения ISR-603 в диапазоне длин волн от  $200$  до  $2200$  нм с разрешением  $5$  нм.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

**Данные рентгенофазового анализа.** Анализ дифракционных спектров синтезированных порошков титанатов бария с частично замещенными катионами порошков показал, что пики наибольшей интенсивности соответствуют соединениям  $\text{BaTiO}_3$  или  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ . В качестве примера на рис. 1 приведена рентгенограмма порошка  $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$  ( $x = 0,1$ ). Кроме основного соединения, в синтезированных порошках присутствовали фазы  $\text{ZrTiO}_4$  и  $\text{BaZrO}_3$ , а также остатки непрореагировавших исходных

порошков, использованных при синтезе:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Изучение полученных рентгенограмм позволило сделать вывод, что основная фаза приготовленных порошков имела тетрагональную структуру.

На основе полученных дифракционных данных было рассчитано содержание различных соединений в синтезированных порошках  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (табл. 1). Выход основной фазы для всех полученных образцов с содержанием замещающих катионов циркония от  $0$  до  $0,3$  составляет от  $62,0$  до  $90,3$  %. Наибольший выход основной фазы ( $90,3$  %) наблюдается при концентрации замещающих катионов циркония  $x = 0,05$ , а наименьший ( $62$  %) – при  $x = 0,30$ . Содержание фаз  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  растет с увеличением содержания замещающих катионов циркония. Процент остальных неосновных фаз в синтезированных твердых растворах зависит от концентрации замещающих катионов незначительно и при различных концентрациях  $x = 0,01 - 0,30$  находится в следующих пределах:

- $\text{TiO}_2$  – от  $2,8$  до  $7,2$  %,
- $\text{ZrTiO}_4$  – от  $2$  до  $3,7$  %,
- $\text{BaCO}_3$  – от  $1,9$  до  $3,6$  %.

**Данные по гранулометрическому составу образцов.** Гранулометрические исследования показали, что в синтезированных порошках содержатся частицы размерами от  $0,2$

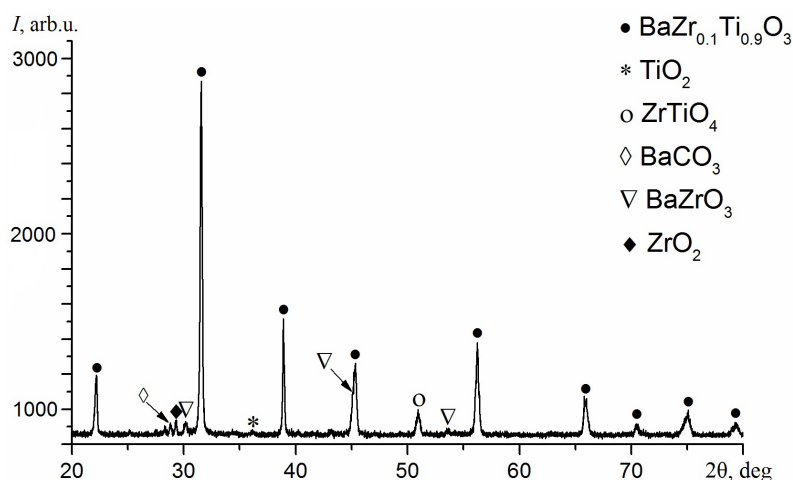


Рис. 1. Рентгенограмма порошка  $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$

Таблица 1

**Процентное содержание различных соединений в синтезированных порошках  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  при значениях  $x = 0,01 - 0,30$**

x	Содержание соединения, %					
	$\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrTiO}_4$	$\text{BaCO}_3$	$\text{BaZrO}_3$
0,01	84,9	0,2	6,7	3,7	3,6	0,9
0,03	85,1	0,8	7,0	3,3	3,4	0,4
0,05	90,3	1,3	2,8	2,2	1,9	1,5
0,10	80,6	3,9	6,2	3,0	3,1	3,3
0,15	78,9	5,0	5,1	2,5	2,3	6,2
0,20	67,6	11,4	6,2	2,0	2,0	10,8
0,30	62,0	10,8	7,2	2,6	2,4	15,0

Пр и м е ч а н и е. Представленные результаты получены по данным рентгенофазового анализа.

до 12 мкм. Функция распределения частиц порошков  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  имеет вид кривой с двумя максимумами, которые соответствуют размерам частиц 0,51 – 0,53 мкм и 2,30 – 2,67 мкм. При изменении процентного содержания замещающего катиона циркония от 1 до 30 % значительного сдвига максимумов распределения не происходит (в пределах 0,02 и 0,37 мкм для первого и второго максимумов соответственно), как не происходит существенного изменения интенсивности данных максимумов (до 20 % для первого максимума и до 10 % для второго). Медианный размер частиц в порошках  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  составляет от 1,911 до 2,990 мкм. Максимальный медианный размер частиц наблюдается для порошка  $\text{BaTiO}_3$  (2,196 мкм) и при содержании замещающих катионов циркония, равном 0,15 (2,199 мкм). Минимальный медианный размер частиц (1,911 мкм) соответствует максимальной концентрации катионов циркония, равной 0,03. Модальный диаметр частиц (диаметр с наибольшей частотой встречаемости размеров зерен или преобладающая фракция) для всех исследуемых порошков одинаков и составлял 2,234 мкм.

**Исследования диэлектрических свойств.** На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости всех исследованных образцов можно выделить два пика: более выраженный наблюдается в температурной

области 109 – 117 °С и менее выраженный – в области 27 – 47 °С (рис. 2). Следует отметить, что при нагреве значения температуры, соответствующие максимумам диэлектрической проницаемости, ниже, чем при охлаждении (см. для примера рис. 2), для высокотемпературного пика в области температур 109 – 117 °С температурный гистерезис составляет величину порядка 5 °С. Соответствующие данные для остальных значений  $x$  аналогичны.

Во всем температурном диапазоне измерений были получены и проанализированы частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'(\omega)$ ,  $\epsilon''(\omega)$  твердых растворов  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ . Для описания релаксационных вкладов использовалось распределение Коула – Коула, позволяющее описывать спектры, уширенные по сравнению с дебаевскими. В качестве модельной функции использовалась сумма вкладов от проводимости на постоянном токе (DC), от нескольких релаксационных процессов и вклад от высокочастотной проводимости:

$$\begin{aligned} \epsilon^*(\omega) &= \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n CC_i + j \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\omega \epsilon_0} \\ &= \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \epsilon_i}{1 + (i\omega\tau_i)^{\alpha_i}} + j \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\omega \epsilon_0}, \end{aligned}$$

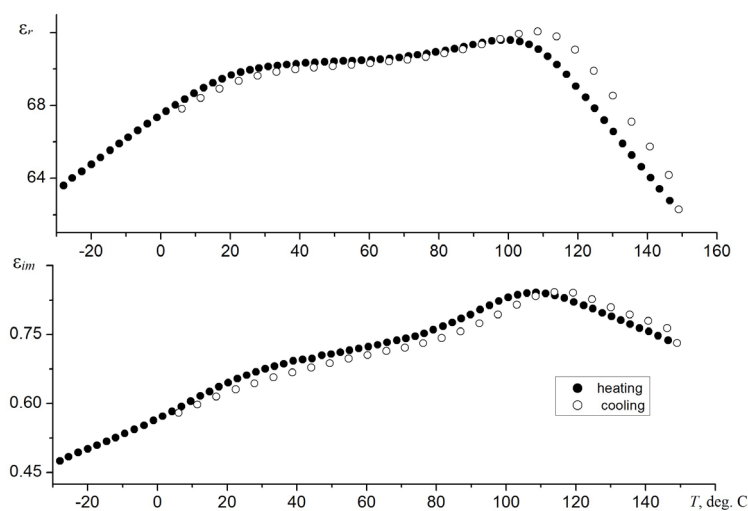


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердого раствора  $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$  при нагреве и охлаждении; частота измерения  $f = 1,4$  кГц

где  $CC_i$  – вклад релаксационного процесса, описываемый эмпирической формулой Коула – Коула;  $\epsilon_\infty$  – вклад фононных мод и электронной поляризуемости;  $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_\infty$ ;  $\tau, c$ , – наиболее вероятное значение времени (частоты релаксации  $\omega$ ),  $\tau = 2\pi/\omega$ ;  $\sigma_{DC}$ , См/м, – удельная проводимость на постоянном токе;  $\alpha$  – коэффициент распределения времен релаксации ( $0 < \alpha < 1$ ).

Наилучшим образом частотные зависимости аппроксимировались при суммировании вкладов от трех релаксационных процессов; процессы различаются наиболее вероятными частотами релаксации: один из процессов наблюдался в области частот  $f = 0,1 - 1$  Гц и имел монотонную температурную зависимость параметра  $\Delta\epsilon$ ; два других, имеющих разные частоты релаксации, лежащие в области  $f = 10^3 - 10^4$  Гц, имели максимумы на зависимостях  $\Delta\epsilon(T)$  при температурах около  $27^\circ\text{C}$  (процесс 1) и около  $109^\circ\text{C}$  (процесс 2) (рис. 3). На рис. 3 для примера представлены соответствующие данные для двух исследованных образцов.

Таким образом, нам удалось выявить релаксационные процессы, ответственные за фазовые переходы в исследуемом материале. Из температурных зависимостей  $\Delta\epsilon$  нами были определены температуры фазовых

переходов для всех составов (табл. 2). Температура максимумов  $\Delta\epsilon(T)$  для процесса 2 во всех образцах близка к температуре сегнетоэлектрического перехода из кубической в тетрагональную фазу в чистом  $\text{BaTiO}_3$  ( $T_C = 120^\circ\text{C}$ ) или твердых растворах  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  с низкой концентрацией циркония. Небольшое понижение температуры этого перехода согласуется с фазовой диаграммой твердых растворов  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ , согласно которой при низком содержании циркония в этих растворах происходит понижение температуры этого перехода [11].

Максимумы  $\Delta\epsilon(T)$  для релаксационного процесса 1 в образцах  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  наблюдаются при температурах, близких к соответствующему значению перехода между двумя сегнетоэлектрическими фазами чистого  $\text{BaTiO}_3$  ( $T = 5^\circ\text{C}$ ) с орторомбической и тетрагональной кристаллическими структурами. Наблюдаемое повышение температуры этого перехода в наших образцах согласуется с фазовой диаграммой твердых растворов  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  в области малых концентраций циркония.

Однако следует заметить, что значения температуры обоих фазовых переходов во всех шести образцах меняются несущественно при изменении предполагаемой концен-

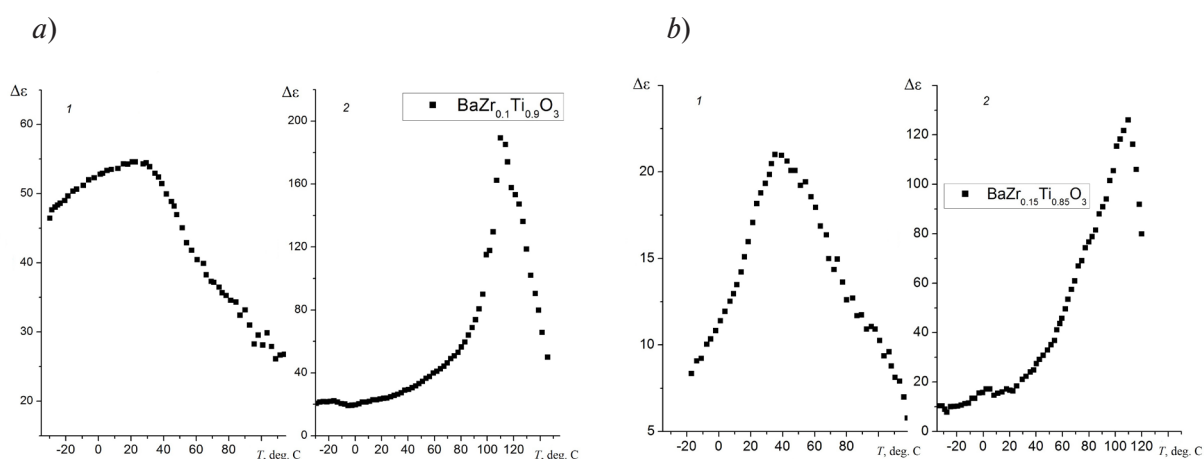


Рис. 3. Температурные зависимости параметра  $\Delta\epsilon$  для релаксационных процессов 1 и 2 (см. текст) в твердых растворах  $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$  (a) и  $\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$  (b)

Таблица 2

Значения температуры, при которых наблюдались максимумы на зависимостях  $\Delta\epsilon(T)$  для релаксационных процессов 1 и 2 в исследованных образцах  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$

Значение $x$	Температура максимума, °C	
	Процесс 1	Процесс 2
0,01	31,6	118,5
0,03	36,9	115,6
0,10	27,4	112,4
0,15	35,9	111,2
0,20	42,1	109,6
0,30	27,8	113,9

Примечание. Представленные результаты получены по данным диэлектрических измерений. Процессы 1 и 2 различаются диапазонами температуры, где у них наблюдались максимумы.

трации циркония в растворах и не проявляют зависимости от  $x$  [12]. Вероятно, это связано с тем, что основной вклад в диэлектрический отклик полученных растворов вносит фаза твердых растворов  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  с низкой, примерно одинаковой во всех образцах концентрацией циркония  $x < 0,1$ .

**Спектры диффузного отражения и интегральный коэффициент поглощения.** Исследование спектров диффузного отражения в солнечном диапазоне синтезированных порошков, необходимое для определения оптимальной концентрации атомов циркония

для получения порошка  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  с высокой отражательной способностью и малым значением коэффициента поглощения  $a_s$ , представляет особый интерес.

Спектры диффузного отражения порошков  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  регистрировались в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях. На рис. 4 приведены спектры диффузного отражения синтезированных порошков с содержанием замещающих катионов циркония в диапазоне от 0 до 30%.

Для всех концентраций замещающих катионов циркония коэффициент отражения

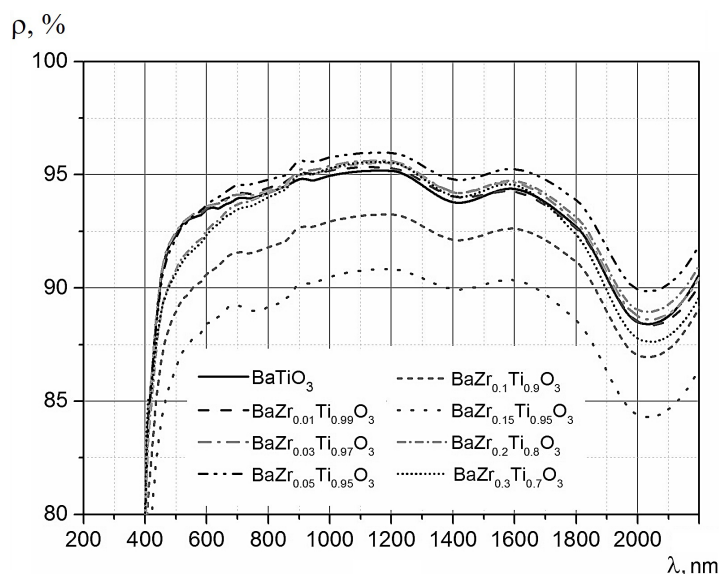


Рис. 4. Спектры диффузного отражения твердых растворов  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  с различным содержанием замещающих катионов циркония

порошков  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  изменяется в пределах от 85 до 96 % в области от края основного поглощения до 2200 нм. Качественно форма спектров  $\rho$  практически не различается для всех исследуемых порошков, при длинах волны 1400 и 2040 нм видны полосы поглощения, обусловленные ОН-группами, находящимися на поверхности зерен и гранул порошков  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  [13]. В области края основного поглощения при увеличении концентрации атомов циркония наблюдается незначительное ухудшение отражательной способности. Из спектров диффузного отражения, изображенных на рис. 4, следует, что наибольшим отражением в видимой и ближней ИК-областях обладает порошок  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  при концентрации атомов циркония  $x = 0,05$ , а наименьшим отражением – при концентрации  $x = 0,15$ . Разница в коэффициентах отражения для различного содержания атомов циркония на одной длине волны достигает 10 %.

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения  $a_s$  рассчитывался на основе коэффициента диффузного отражения по следующей формуле:

$$a_s = 1 - R_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda I_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda d\lambda} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n \rho_\lambda}{n},$$

где  $R_s$  – интегральный коэффициент диффузного отражения солнечного излучения, рассчитанный как среднеарифметическое значение коэффициента диффузного отражения по 24 точкам, расположенным на равноэнергетических участках спектра излучения Солнца, согласно международным стандартам [14, 15];  $\rho_\lambda$  – спектральная отражательная способность;  $I_\lambda$  – спектр излучения Солнца;  $\lambda_1, \lambda_2$ , мкм, – крайние значения диапазона солнечного спектра (в области 0,2 – 2,5 мкм Солнце излучает 98 % всей энергии);  $n$  – количество равноэнергетических участков солнечного спектра, определяемых из таблиц стандартов [14, 15].

Как видно из данных табл. 3, все синтезированные порошки имеют достаточно низкие интегральные коэффициенты по-



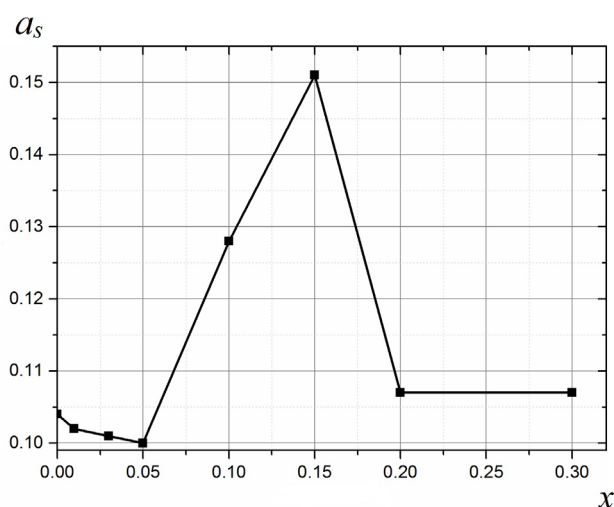


Рис. 5. Зависимость интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения от содержания циркония в твердом растворе  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$

Таблица 3

**Значения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения порошков  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  при различных значениях  $x$**

$x$	0,00	0,01	0,03	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30
$a_s$	0,104	0,102	0,101	0,100	0,128	0,151	0,107	0,107

Примечание. Представленные результаты получены расчетным путем на основе спектров диффузного отражения солнечного излучения.

поглощения солнечного излучения в диапазоне от 0,100 до 0,151 и могут быть отнесены к классу «солнечный отражатель». Наименьшим значением  $a_s$  (0,100) обладает порошок  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ , содержащий 5 % катионов циркония ( $x = 0,05$ ), а наибольшим (0,151) – порошок с содержанием 15 % катионов циркония ( $x = 0,15$ ).

На рис. 5 представлена зависимость  $a_s$  от процентного содержания замещающих атомов циркония в диапазоне от 0 до 30 % ( $x = 0 - 0,30$ ). При увеличении концентрации атомов циркония в соединениях  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения изменяется по достаточно сложной зависимости с минимумом и максимумом. Наибольшие значения  $a_s$  наблюдаются при концентрациях атомов циркония 10 и 15 %.

**Заключение**

Методом твердофазной реакции с двухстадийным прогревом синтезированы порошки  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  из смесей порошков микронных размеров  $BaCO_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  при концентрации замещающих атомов циркония 1 – 30 масс. % ( $x = 0,01 - 0,30$ ). Исследованы зависимости гранулометрического и фазового составов, спектров диффузного отражения в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях и интегрального коэффициента поглощения  $a_s$  от концентрации атомов циркония. Установлено, что максимальный выход основной фазы порошка составляет 90,3 %. Вид спектров диффузного отражения синтезированных микропорошков  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  в зависимости от концентрации атомов циркония изменяется незначительно, однако количественные



изменения достигают 10 %. Изменение интегрального коэффициента поглощения исследованных порошков при различной концентрации замещающих катионов циркония может достигать 34 %. Проведенные диэлектрические исследования спрессованных порошков выявили присутствие двух максимумов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости, связанных с фазовыми переходами (ФП). Определены температуры этих ФП для всех составов. Об-

наружено, что низкотемпературный ФП в исследованных растворах наблюдается при комнатных температурах, что выдвигает данные соединения в разряд перспективных для изготовления пигментов термостабилизирующих покрытий для эксплуатации при рабочих температурах космических аппаратов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-60067.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Q., Fan D., Xuan Y. Thermal radiative properties of plasma sprayed thermochromic coating // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 583. 25 February. Pp. 516–522.
2. Green N.W., Kim W., Low N., Zhou Ch., Andersen A., Linton T., Martin E. Electrostatic discharges from conductive thermal coatings // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2019. Vol. 47. No. 8. Part 2. Pp. 3759–3765.
3. Yamamoto T., Sato Y., Tanaka T., Hayashi K., Ikuhara Y., Sakuma T. Electron transport behaviors across single grain boundaries in *n*-type BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and ZnO // *Journal of Materials Science*. 2005. Vol. 40. No. 4. Pp. 881–887.
4. Lee J.H., Nersisyan H.H., Lee H.H., Won C.W. Structural change of hydrothermal BaTiO<sub>3</sub> powder // *Journal of Materials Science*. 2004. Vol. 39. No. 4. Pp. 1397–1401.
5. Rout S.K. Phase formation and dielectric studies of some BaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> based perovskite system. A thesis in physics (Materials Science). April 2006. Department of Physics. National Institute of Technology. Rourkela-769 008 (A Deemed University) Orissa, India. 166 p.
6. Wang H., Cao X., Liu F., Guo S., Ren X., Yang S. Synthesis and electrochemical properties of transparent nanostructured BaTiO<sub>3</sub> film electrodes // *Open Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 5. No. 2. Pp. 30–39.
7. Mikhailov M.M., Ul'yanitskii V.Yu., Vlasov V.A., Sokolovskiy A.N., Lovitskii A.A. Thermostabilizing BaTiO<sub>3</sub> coatings synthesized by detonation spraying method // *Surface and Coating Technology*. 2017. Vol. 319. 15 June. Pp. 70–75.
8. Ho C., Fu S.-L. Effects of zirconium on the structural and dielectric properties of (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> solid solution // *Journal of Materials Science*. 1990. Vol. 25. No. 11. Pp. 4699–4703.
9. Son S.Y., Kim B.S., Oh S.H., Choi D.K., Yoo C.C., Lee S.I., Dai Z.R., Ohuchi F.S. Electrical properties of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> on (Sr, Ca)RuO<sub>3</sub> electrode // *Journal of Materials Science*. 1999. Vol. 34. No. 24. Pp. 6115–6119.
10. Сабури О., Вакино К., Фудзикава Н. Полупроводники на основе титаната бария. Пер. с японского яз. М.: Энергоиздат, 1982. 53 с.
11. Горев М.В., Бондарев В.С., Флёров И.Н., Сью Ф., Саварио Ж.-М. Исследования теплоемкости двойных перовскитоподобных соединений BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. № 12. С. 2212–2216.
12. Shvartsman V.V., Zhai J., Kleemann W. The dielectric relaxation in solid solutions BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> // *Ferroelectrics*. 2009. Vol. 379. No. 1. Pp. 77–85.
13. Cronemeyer D.C. Infrared absorption of reduced rutile TiO<sub>2</sub> single crystals // *Physical Review*. 1959. Vol. 113. No. 5. Pp. 1222–1226.
14. ASTM E490 – 00a standard solar constant and zero air mass solar spectral irradiance tables. 2005. <https://www.astm.org/Standards/E490.htm>
15. ASTM E903 – 96 standard test method for solar absorptance. Reflectance, and transmittance of materials using integrating spheres. 2005. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E903-96.htm>

Статья поступила в редакцию 31.03.2021, принята к публикации 27.04.2021.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**МИХАЙЛОВ Михаил Михайлович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Российская Федерация.

634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 40  
membrana2010@mail.ru

**АЛЕКСЕЕВА Ольга Александровна** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационного и космического материаловедения Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Российская Федерация.

634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 40  
kblackhole2010@yandex.ru

**ЮРЬЕВ Семен Александрович** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационного и космического материаловедения Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Российская Федерация.

634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 40  
semyon.yuryev@tusur.ru

**ЛАПИН Алексей Николаевич** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационного и космического материаловедения Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Российская Федерация.

634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 40  
alexey.lapin@tusur.ru

**КОРОЛЕВА Екатерина Юрьевна** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник научно-образовательного центра «Физика нанокompозитных материалов электронной техники» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru

### REFERENCES

1. Li Q., Fan D., Xuan Y., Thermal radiative properties of plasma sprayed thermochromic coating, Journal of Alloys and Compounds. 583 (25 February) (2014) 516–522.
2. Green N.W., Kim W., Low N., et al., Electrostatic discharges from conductive thermal coatings, IEEE Transactions on Plasma Science. 47 (8-2) (2019) 3759–3765.
3. Yamamoto T., Sato Y., Tanaka T., et al., Electron transport behaviors across single grain boundaries in *n*-type BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and ZnO, Journal of Materials Science. 40 (4) (2005) 881–887.
4. Lee J.H., Nersisyan H.H., Lee H.H., Won C.W., Structural change of hydrothermal BaTiO<sub>3</sub> powder, Journal of Materials Science. 39 (4) (2004) 1397–1401.
5. Rout S.K., Phase formation and dielectric studies of some BaO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> based perovskite system, A thesis in physics (Materials Science), April 2006, Department of Physics, National Institute of Technology, Rourkela-769 008 (A Deemed University) Orissa, India, 2006.
6. Wang H., Cao X., Liu F., et al., Synthesis and electrochemical properties of transparent nano-



structured BaTiO<sub>3</sub> film electrodes, *Open Journal of Inorganic Chemistry*. 5 (2) (2015) 30–39.

7. **Mikhailov M.M., Ul'yanitskii V.Yu., Vlasov V.A., et al.**, Thermostabilizing BaTiO<sub>3</sub> coatings synthesized by detonation spraying method, *Surface Coating Technology*. 319 (15 June) (2017) 70–75.

8. **Ho C., Fu S.-L.**, Effects of zirconium on the structural and dielectric properties of (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> solid solution, *Journal of Materials Science*. 25 (11) (1990) 4699–4703.

9. **Son S.Y., Kim B.S., Oh S.H., et al.**, Electrical properties of (Ba, Sr) TiO<sub>3</sub> on (Sr, Ca) RuO<sub>3</sub> electrode, *Journal of Materials Science*. 34 (24) (1999) 6115–6119.

10. **Saburi O., Wakino K., Fuzikawa N.**, Semiconductors based on barium titanate, Tokyo, 1977.

11. **Gorev M., Bondarev V., Flerov I., et al.**,

Heat capacity study of double perovskite-like compounds BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, *Physics of the Solid State*. 47 (12) (2005) 2304–2308.

12. **Shvartsman V.V., Zhai J., Kleemann W.**, The dielectric relaxation in solid solutions BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, *Ferroelectrics*. 379 (1) (2009) 77–85.

13. **Cronemeyer D.C.**, Infrared absorption of reduced rutile TiO<sub>2</sub> single crystals, *Physical Review*. 113 (5) (1959) 1222–1226.

14. ASTM E490 – 00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables. 2005. <https://www.astm.org/Standards/E490.htm>

15. ASTM E903 – 96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. 2005. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E903-96.htm>

*Received 31.03.2021, accepted 27.04.2021.*

## THE AUTHORS

### **MIKHAILOV Mikhail M.**

*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics*  
40, Lenin Ave. Tomsk, 634050, Russian Federation  
membrana2010@mail.ru

### **ALEKSEEVA Olga A.**

*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics*  
40, Lenin Ave. Tomsk, 634050, Russian Federation  
blackhole2010@yandex.ru

### **YURYEV Semen A.**

*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics*  
40, Lenin Ave. Tomsk, 634050, Russian Federation  
semyon.yuryev@tusur.ru

### **LAPIN Alexey N.**

*Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics*  
40, Lenin Ave. Tomsk, 634050, Russian Federation  
alexey.lapin@tusur.ru

### **KOROLEVA Ekaterina Yu.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*  
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
e.yu.koroleva@mail.ioffe.ru