

Propriétés structurales et diélectriques des céramiques de titanate de baryum-strontium

Yosra Zidi

Laboratoire de Technologie, Energie et
Matériaux Innovants, TEMI
Faculté des Sciences de Gafsa,
Université de Gafsa
Gafsa, Tunisie

<https://orcid.org/0000-0002-6397-641X>

Roxana Elena Patru

Laboratoire des Hétérostructures
Complexes et des Matériaux
Multifonctionnels (HeCoMat)
Institut National de Physique des
Matériaux
Magurele, Roumanie
<https://orcid.org/0000-0002-2541-941X>

Lucia Nicoleta Leonat

Laboratoire des Hétérostructures
Complexes et des Matériaux
Multifonctionnels (HeCoMat)
Institut National de Physique des
Matériaux
Magurele, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0002-7120-3644>

Othmen Khaldi

Laboratoire des Matériaux, de
l'Organisation et des Propriétés, LMOP
Faculté des Sciences de Tunis,
Université de Tunis El Manar
Tunis, Tunisie

<https://orcid.org/0000-0001-6886-4567>

Vasilica Toma

Laboratoire des Hétérostructures
Complexes et des Matériaux
Multifonctionnels (HeCoMat)
Institut National de Physique des
Matériaux
Magurele, Roumanie
vtoma@infim.ro

Rached Ben Younes

Laboratoire de Technologie, Energie et
Matériaux Innovants, TEMI
Faculté des Sciences de Gafsa,
Université de Gafsa
Gafsa, Tunisie
<https://orcid.org/0009-0006-9397-5502>

Aurelian Catalin Galca

Laboratoire des Hétérostructures
Complexes et des Matériaux
Multifonctionnels (HeCoMat)

&

Centre International de Formation et de
Recherche Avancées en Physique
Institut National de Physique des
Matériaux

Magurele, Roumanie

<https://orcid.org/0000-0002-1914-4210>

Résumé— L'influence de la substitution du baryum par le strontium sur les propriétés des céramiques de titanate de baryum-strontium (BST) a été investiguée sur une large gamme de compositions où x vaut 0, 0.3, 0.5, 0.6 et 0.7. Les céramiques BST ont été préparées par la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la formation de phases pérovskites pures, révélant une transition structurale de la symétrie tétragonale, pour les compositions avec x inférieur ou égal à 0.3, à la symétrie cubique pour des teneurs plus élevées en Sr. La substitution progressive de l'ion baryum par l'ion strontium, de rayon ionique plus faible, induit une contraction systématique des paramètres de maille et une réduction du rapport de tétragonalité. Les mesures diélectriques en fonction de la température montrent une diminution systématique de la température de Curie (T_c) avec l'augmentation de la teneur en strontium. Les pertes diélectriques restent inférieures à cinq pour cent sur toute la plage de températures étudiée, avec des valeurs maximales à proximité des points de Curie et une légère augmentation à des températures supérieures à 150 degrés Celsius associée aux mécanismes de conduction activés thermiquement. Les analyses Curie-Weiss et Curie-Weiss modifiées indiquent une augmentation du caractère diffus de la transition de phase pour les compositions riches en Sr. Ces résultats démontrent une forte corrélation entre la composition chimique, la distorsion structurale et la réponse diélectrique de la céramique BST.

Mots-clés— pérovskites, titanate de baryum-strontium, céramiques, propriétés diélectriques, transitions de phase.

I. INTRODUCTION

Le titanate de baryum (BaTiO_3 , BT) est un matériau de référence parmi les ferroélectriques, intensément étudié pour ses propriétés diélectriques, piézoélectriques et électro-optiques remarquables [1]. La réalisation de substitutions isovalentes sur le site A de la structure pérovskite ABO_3 du BT s'est avérée être une stratégie efficace pour modeler ses propriétés

fonctionnelles. Parmi les multiples possibilités de substitutions, l'incorporation de strontium pour former la solution solide $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) est particulièrement intéressante. En raison du rayon ionique de l'ion Sr^{2+} (1.44 Å), qui est inférieur à celui de l'ion Ba^{2+} (1.61 Å) [2], cette substitution entraîne une contraction du réseau cristallin. Cette modification structurale réduit la distorsion tétragonale, stabilise la phase cubique paraélectrique et déplace donc la T_c vers des valeurs plus basses. Cette flexibilité compositionnelle permet d'ajuster avec précision la réponse diélectrique du matériau pour des applications spécifiques, telles que les condensateurs, les varistances ou les dispositifs hyperfréquences. Outre les effets structuraux bien connus, les variations de la concentration en strontium influencent également les processus de conduction électrique, ce qui est essentiel pour comprendre les performances de ces céramiques dans des applications pratiques. L'objectif de cette étude est d'analyser systématiquement l'impact de la teneur en strontium sur l'évolution structurale et les propriétés diélectriques de la céramique BST, en se concentrant sur les caractéristiques des transitions de phase.

II. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Les poudres de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (avec $x = 0, 0.3, 0.4, 0.5$, et 0.7) ont été synthétisées selon la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide. Des précurseurs de haute pureté (BaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2) ont été pesés en proportions stœchiométriques, puis broyés à sec pendant 4 heures. Les mélanges ont ensuite été calcinés à 1100 °C pendant 2 heures. Les poudres obtenues ont été pressées en pastilles sous une pression de 7 MPa, puis frittées à 1400 °C pendant 2 heures à l'air. Ce traitement thermique a permis d'obtenir des céramiques denses et compactes, qui ont ensuite été préparées pour les analyses ultérieures.

La structure cristalline des échantillons a été analysée par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (radiation CuK α). Les mesures ont été effectuées à température ambiante en mode continu, tels que 2θ entre 20 et 80° avec un pas de 0.02°. La morphologie et la microstructure des surfaces de fracture des céramiques ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un instrument Zeiss Gemini 500. Pour les caractérisations électriques, des électrodes d'argent ont été déposées sur les faces des pastilles. La spectroscopie d'impédance a été réalisée avec un analyseur HIOKI IM3536 dans une gamme de fréquences de 10² à 10⁶ Hz et de températures de -150 °C à 200 °C, sous un signal alternatif de 0,5 V.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A. Analyse structurale et microstructurale

Les diagrammes de DRX (Fig. 1) confirment la formation de la phase pérovskite pour toutes les compositions, sans détection de phases secondaires. Les paramètres structuraux obtenus sont résumés dans le Tableau 1. Les échantillons BaTiO₃ (BTO) et Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (BST_0.7) présentent une structure tétragonale (groupe d'espace P4mm), caractérisée par le dédoublement des pics de diffraction, typique de l'état ferroélectrique à température ambiante. Pour des concentrations en Sr supérieures ($x \geq 0.4$), les pics de diffraction deviennent uniques, indiquant une transition vers une structure cubique (groupe d'espace *Pm-3m*), caractéristique de l'état paraélectrique. Un examen plus approfondi de la réflexion (200) dans la région 44-46° (Fig. 1b) met en évidence un déplacement systématique des pics vers des angles de diffraction supérieur à mesure que la teneur en Sr augmente.

Cette évolution reflète la contraction progressive du réseau cristallin, en accord avec la substitution des ions Ba²⁺ plus large que les ions Sr²⁺. Les paramètres de maille ont été estimés à partir des données de diffraction en appliquant la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

où n est l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d l'espacement interplanaire et θ l'angle de Bragg.

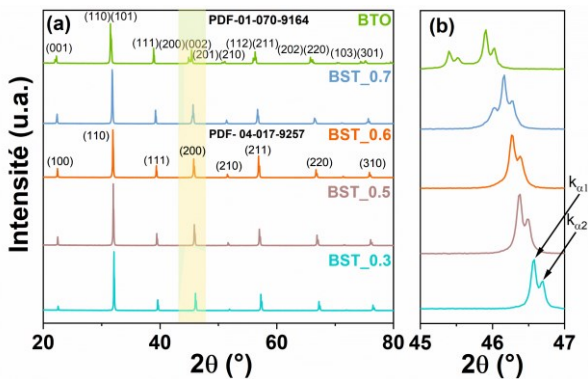


Fig.1. (a) diagrammes de DRX des céramiques Ba1-xSrxTiO3 montrant la transition de phase tétragonale-cubique, (b) évolution du pic de diffraction (200) en fonction de la teneur en strontium (x).

TABLEAU 1. PARAMETRES STRUCTURAUX A, C, LE RAPPORT C/A, LE VOLUME DE LA MAILLE ET LA TAILLE DES CRISTALLITES DES COMPOSES ETUDIES.

Composé	a (Å)	c (Å)	c/a	Volume (Å ³)	Taille de Cristallite (nm)
BTO	3.99	4.03	1.0104	64.29	163.36
BST_0.7	3.97	3.98	1.0017	62.90	136.53
BST_0.6	3.96	3.96	1.00008	62.15	145.56
BST_0.5	3.95	3.95	1	61.80	170.90
BST_0.3	3.93	3.93	1	60.90	173.75

La taille moyenne des cristallites a également été estimée à partir des pics de diffraction principaux, en appliquant la formule de Scherrer [3]:

$$<D_{SC}> = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

où k est une constante (~ 0.9) qui définit le facteur de forme et β est la largeur à mi-hauteur des pics.

On observe une diminution significative des paramètres de réseau, du volume de la maille élémentaire et de la tétragonalité à mesure que la teneur en Sr augmente, ce qui reflète la substitution des ions Ba²⁺ plus gros par des ions Sr²⁺ plus petits.

L'analyse des paramètres de maille révèle une diminution progressive des paramètres a et c , ainsi que du volume de la maille, lorsque la teneur en Sr augmente. Le rapport de tétragonalité c/a diminué également, tendant vers 1, ce qui confirme la transition vers la phase cubique. Cette contraction du réseau est une conséquence directe de la substitution des ions Ba²⁺ par des ions Sr²⁺ plus petits.

La microstructure des céramiques frittées, observée par microscopie électronique à balayage (MEB), est présentée à la Fig. 2.

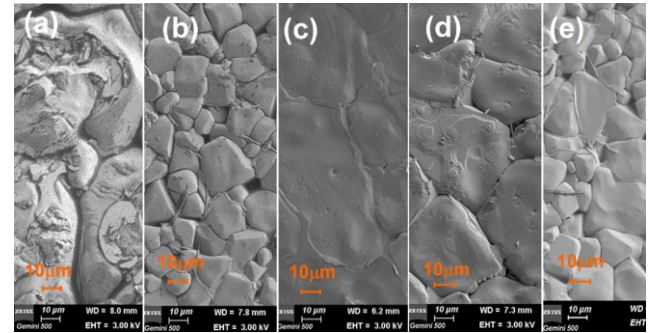


Fig.2. Micrographies obtenues par MEB des surfaces de fracture des céramiques Ba1-xSrxTiO3 pour différentes compositions: (a) $x=0$ [BTO], (b) $x=0.3$ [BST_0.7], (c) $x=0.4$ [BST_0.6], (d) $x=0.5$ [BST_0.5] et (e) $x=0.7$ [BST_0.3].

Ces images révèlent l'influence significative de la substitution par le strontium sur la morphologie des grains. L'échantillon de BaTiO₃ pur (Fig. 2a) se caractérise par une microstructure avec des grains de très grande taille, de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres, qui apparaissent larges et partiellement fusionnés, indiquant une croissance granulaire considérable. L'introduction de strontium modifie radicalement cette morphologie. Les échantillons substitués (Figs. 2b-e) présentent une microstructure plus homogène, composée de grains polyédriques bien définis et de joints de grains clairs.

Une tendance générale à la diminution de la taille moyenne des grains est observée avec l'augmentation de la teneur en strontium.

Ce phénomène suggère que l'ion Sr^{2+} agit comme un inhibiteur de la croissance granulaire durant le processus de frittage. Toutes les céramiques apparaissent denses et bien compactées, avec une faible porosité intergranulaire, ce qui confirme l'efficacité de la méthode de synthèse pour obtenir des matériaux de haute qualité.

B. Propriétés diélectriques

La dépendance en température de la permittivité diélectrique $\epsilon'(T)$ et des pertes diélectriques $\tan \delta(T)$ pour les céramiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, mesurée à une fréquence de 50 kHz, est illustrée à la Fig. 3. L'évolution de la température de Curie est linéairement liée à la concentration en Sr^{2+} , comme le montre la Fig. 4.

Ces mesures permettent d'identifier les transitions de phase et d'analyser l'influence de la substitution par le strontium. La Fig. 3(a) montre que chaque composition présente un pic de permittivité bien défini, qui correspond à la transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique à la température T_C . On observe une diminution systématique et linéaire de T_C avec l'augmentation de la teneur en strontium (x) : BTO (x=0) avec $T_C \approx 132^\circ\text{C}$, BST_0.7 (x=0.3) avec $T_C \approx 37^\circ\text{C}$, BST_0.6 (x=0.4) avec $T_C \approx 2^\circ\text{C}$, BST_0.5 (x=0.5) avec $T_C \approx -33^\circ\text{C}$ et BST_0.3 (x=0.7) avec $T_C \approx -110^\circ\text{C}$. Cette évolution confirme que l'incorporation d'ions Sr^{2+} , plus petits que les ions Ba^{2+} , réduit la distorsion tétragonale du réseau et stabilise la phase cubique paraélectrique à des températures plus basses.

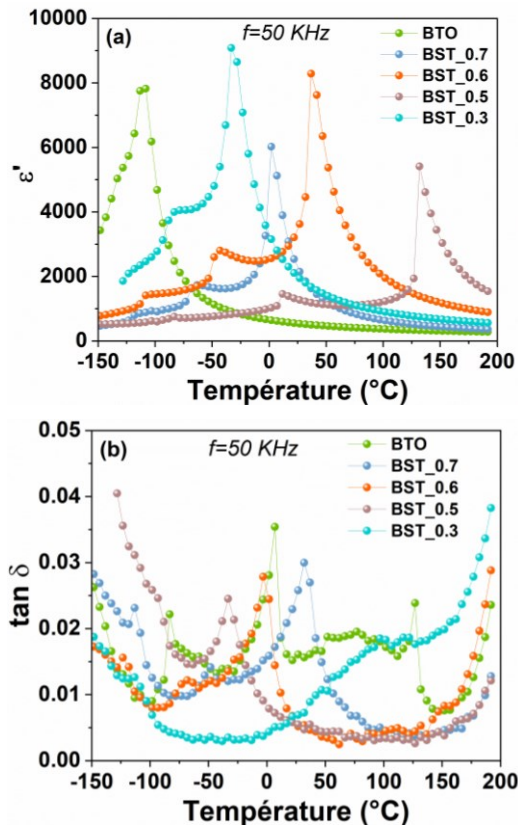


Fig.3. Dépendance à la température: (a) de la partie réelle de la permittivité $\epsilon'(T)$ et (b) des pertes diélectriques $\tan \delta(T)$ à une fréquence

Par conséquent, à température ambiante ($\sim 25^\circ\text{C}$), les compositions BTO et BST_0.7 se trouvent dans un état ferroélectrique (tétragonal), tandis que les échantillons avec une concentration plus élevée de Sr (BST_0.6, BST_0.5, BST_0.3) sont déjà dans l'état paraélectrique (cubique), ce qui est cohérent avec les résultats de la diffraction des rayons X.

En plus de la transition de Curie, les transitions secondaires sont visibles à plus basses températures, correspondant à des transitions de tétragonal à orthorhombique est mise en évidence par un pic secondaire à $O-T = 12^\circ\text{C}$, -43°C , -63°C et -83°C pour le BTO, le BST_0.7, le BST_0.6 et le BST_0.5, respectivement. Une transition de phase de la structure orthorhombique à la structure rhomboédrique a été observée à environ -81°C , -107°C et -116°C pour le BTO, le BST_0.7 et le BST_0.6, alors qu'elle n'est pas perceptible pour les autres composés dans la gamme de température étudiée. Ces résultats sont en excellent accord avec la littérature et ont été précédemment rapportés [4]. L'effet de l'incorporation de Sr sur la température de Curie suit une tendance prévisible. Cette diminution systématique suggère que la substitution du strontium réduit progressivement la température de transition de phase, ce qui pourrait être lié à des distorsions octaédriques [5].

La variation des pertes diélectriques $\tan \delta(T)$ en fonction de la température est présentée à la Fig. 3(b). Pour toutes les compositions, les pertes diélectriques restent faibles (inférieures à 5%), ce qui est une caractéristique désirable pour les applications diélectriques. Le facteur de perte ($\tan \delta$) manifeste des pics caractéristiques aux températures qui coïncident avec les transitions de phase. Ces maximums de dissipation d'énergie sont attribués à la dynamique des parois de domaines ferroélectriques, qui est particulièrement active durant la réorganisation structurelle du matériau. À des températures plus élevées, typiquement au-delà de 150°C , on observe une augmentation marquée des pertes pour toutes les compositions. Ce comportement est la signature d'un mécanisme de conduction activé thermiquement, très probablement dû à la mobilité accrue des lacunes d'oxygène formées lors du processus de frittage à haute température [6].

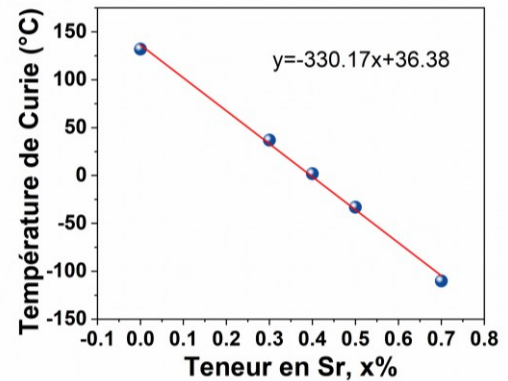


Fig.4. Température de Curie en fonction de la teneur en Sr.

C. Analyse Curie-Weiss et analyse Curie-Weiss modifiée

Dans la phase paraélectrique ($T > T_C$), le comportement diélectrique suit la loi de Curie-Weiss: $\epsilon' = C / (T - T_0)$, où C est la constante de Curie et T_0 est la température de Curie-Weiss. Pour caractériser le degré de diffusivité de la transition, la loi de Curie-Weiss modifiée a été utilisée: $1/\epsilon' - 1/\epsilon'_m = (T - T_m)/C$, où γ est le coefficient de diffusivité [7]. Une valeur de γ proche de 1 caractérise une transition ferroélectrique classique, tandis qu'une valeur tendant vers 2 indique un comportement de type relaxeur. La démarche de calcul est détaillée à la Fig. 5, et les résultats correspondants sont synthétisés dans le Tableau 2. La température de Curie-Weiss est inférieure à la température de Curie, la transition de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique est une transition de premier ordre pour les compositions étudiées. $\Delta T = T_C - T_0$ décrit le degré d'écart par

rapport à la loi classique de Curie-Weiss. ΔT désigne la température à laquelle la permittivité commence à s'aligner sur la loi de Curie-Weiss caractéristique de la phase paraélectrique, et T_C la température de Curie, qui désigne le point où se produit la transition de phase de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique (Fig. 5a). La pente de la droite fournie par cette équation permet de déterminer la valeur du degré de diffusion γ (Fig. 5b). Ce paramètre se situe généralement entre 1 et 2, avec une valeur proche de 1 pour les ferroélectriques classiques et proche de 2 pour les ferroélectriques relaxants. Les valeurs calculées de γ augmentent avec la teneur en Sr, passant de 1.07 pour le BTO à 1.60 pour la composition BST_0.3, riche en strontium, ce qui se rapproche davantage d'une nature relaxante. Cette augmentation suggère que l'introduction de Sr accroît le désordre dans le réseau cristallin, conférant à la transition un caractère de plus en plus diffus. Il a été démontré que les données s'alignent systématiquement sur la loi de Curie-Weiss au-dessus de la température de Curie, dans la phase paraélectrique.

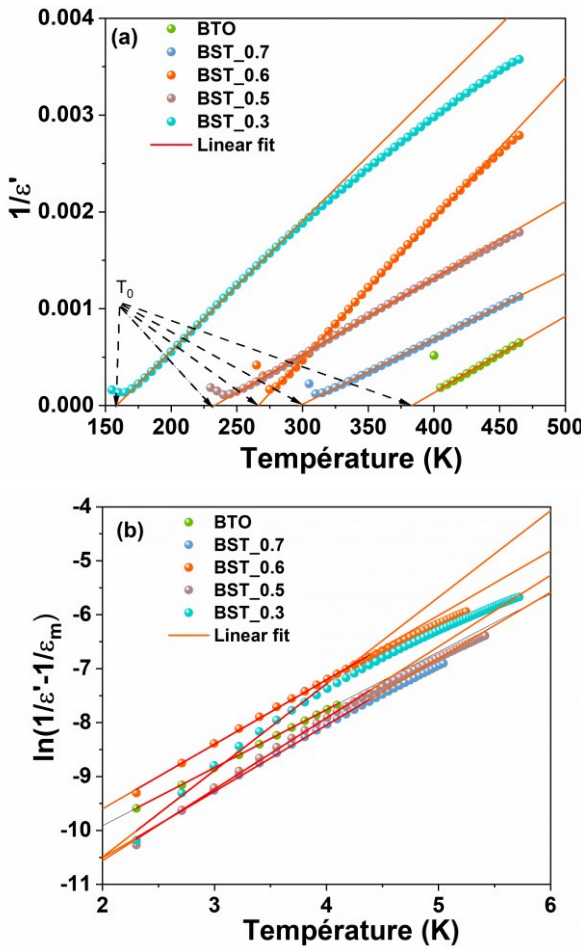


Fig. 5. (a) loi classique de Curie-Weiss et (b) loi modifiée de Curie-Weiss pour BTO, BST_0.7, BST_0.6, BST_0.5 et BST_0.3, à 50 kHz.

TABLEAU 2. CONSTANCE DE CURIE, TEMPERATURE DE CURIE-WEISS, TEMPERATURE DE CURIE ET PARAMETRE DE DIFFUSION

Composé	Constant de Curie	T_0	T_0	T_C	ΔT	γ
	$10^3 K$	(K)	(°C)	(°C)		
BTO	126.887	383.20	110.05	132	22	1.07
BST 0.7	147.622	298.19	25.04	37	12	1.23
BST 0.6	68.995	266.32	-6.83	2	8	1.19
BST 0.5	126.623	232.96	-40.19	-33	7	1.32
BST 0.3	74.338	158.34	-114.81	-110	4	1.60

IV. CONCLUSIONS

Cette étude démontre que la substitution du baryum par le strontium dans les céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ est un moyen efficace pour contrôler leurs propriétés structurales et diélectriques. L'augmentation de la teneur en Sr induit une transition de phase de la structure tétragonale à la structure cubique, accompagnée d'une contraction du réseau. En conséquence, la température de Curie diminue de façon linéaire, permettant un ajustement précis de la température de fonctionnement du matériau. L'analyse de la loi de Curie-Weiss a révélé que la transition de phase devient plus diffuse avec l'ajout de Sr, ce qui est attribué au désordre chimique induit sur le site A de la pérovskite. Ces résultats confirment la relation étroite entre la composition, la structure et la fonctionnalité des céramiques BST.

REMERCIEMENTS

Ce travail est financé par le programme Nucleu de l'Institut national de physique des matériaux, subventionné par le Ministère roumain de l'Education et de la Recherche dans le cadre du projet PC3-PN23080303. Y.Z. remercie le Ministère des Affaires Etrangères de Roumanie et l'Agence universitaire de la Francophonie (AUF) pour la bourse de recherche et de mobilité Eugen Ionescu au NIMP.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Ianculescu, L. Mitoseriu, D. Berger, C.E. Ciomaga, D. Piazza, C. Galassi, "Composition-dependent ferroelectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics", *Phase Transitions* 79 (6-7), 2006, pp. 375-388.
- [2] R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides." *Acta Crystallographica Section A*, A32, 1976, pp. 751-767.
- [3] M. Arshad, D. Huiling, J.M. Sufyan, A. Maqsood, I. Ashraf, S. Hussain, W. Ma, "Fabrication, structure, and frequency-dependent electrical and dielectric properties of Sr-doped $BaTiO_3$ ceramics.", *Ceram. Int.* 46, (2) 2020, pp. 2238-2246.
- [4] , Y. Zidi, O. Khaldi, R.E. Patru, L.N. Leonat, M. Enculescu, V. Toma, A. Stepanova, R.B. Younes, A.C. Galca, "Experimental and theoretical perspective on band gap modulation in Sr^{2+} modified $BaTiO_3$ capacitors", *Ceram. Int.* 51 (13) 2025, pp. 18166-18177.
- [5] A. Ianculescu, I. Pintilie, C.A. Vasilescu, M. Botea, A. Iuga, A. Melinescu, N. Drăgan, L. Pintilie, "Intrinsic pyroelectric properties of thick, coarse grained $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics" *Ceram. Int.* 42 (8) 2016, pp. 10338-10348.
- [6] R.E. Stanculescu, C.E. Ciomaga, N. Horchidan, C. Galassi, F.M. Tufescu, L. Mitoseriu, "The influence of post-sintering re-oxidation treatment on dielectric response of dense and porous $Ba_{0.70}Sr_{0.30}TiO_3$ ceramics", *Ceram. Int.* 42 (1) A, 2016, pp. 527-536.
- [7] L. Eric Cross. Relaxor ferroelectrics: An overview. *Ferro.* 151 (1) 1994.