

**THE EFFECT OF ADDITION OF Nd<sup>3+</sup> ON DIELECTRIC PROPERTIES OF  
Pb[Zr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.45</sub>(Zn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.1</sub>]O<sub>3</sub> SYSTEM**

N. Abdessalem\*, A. Boutarfaia, M. Abba, Z. Necira

Département de chimie, laboratoire de chimie appliquée, Université de Biskra B. P. 145  
Biskra, Algérie,

Received: 15 July 2011 / Accepted: 06 December 2011 / Published online: 31 December 2011

**ABSTRACT**

This work aims at, to study the influence of Nd<sup>3+</sup> on the dielectric properties of a ceramics material of general formula: Pb[Zr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.45</sub>(Zn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.1</sub>]O<sub>3</sub> and of structure perovskite. The selected samples were prepared by the method of synthesis with solid way. The study of the dielectric properties of the system showed that the values of the permittivity, the resistivity, increase with the addition of Nd<sup>3+</sup> 1%.

**Key words:** Ceramics PZT, Dielectric Properties, Polarization.

**1. INTRODUCTION**

L'intérêt des céramiques de type Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> se trouve dans une large utilisation technologique à cause de leurs propriétés physiques exceptionnelles de la composition élémentaire au voisinage de la frontière morphotrope de phase (FMP) séparant les deux phases ferroélectriques: quadratique (T) et rhomboédrique (R) [1]. Ces propriétés sont généralement améliorées par l'ajout d'un ou plusieurs cations qui vont se substituer au Pb<sup>2+</sup> en site A et/ou couple (Zr<sup>4+</sup>/ Ti<sup>4+</sup>) en site B de la structure pérovskite [2-5]. Des études menées ces dernières années ont montré que les dopants conduisent au déplacement de la frontière morphotrope. Un changement quelconque par dopage déplace cette frontière vers la droite ou vers la gauche.

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à la substitution de  $\text{Pb}^{2+}$  avec le  $\text{Nd}^{3+}$  et voir son effet sur les propriétés diélectriques de la solution solide  $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}]\text{O}_3$ .

## 2. METHODES EXPERIMENTALES

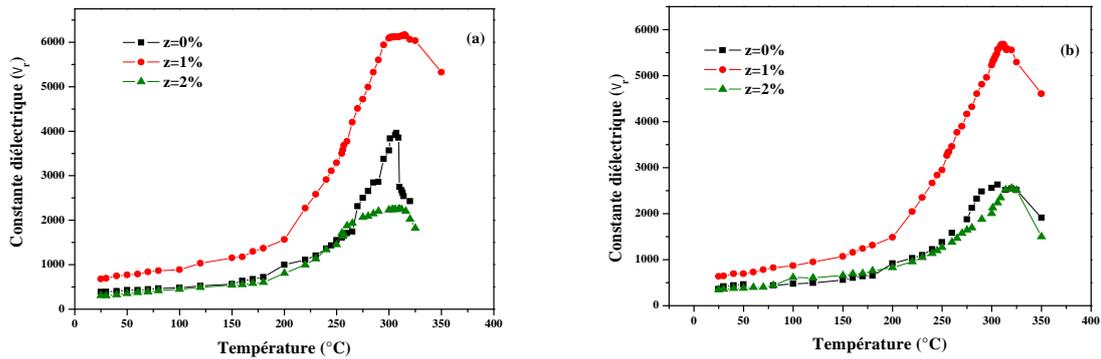
Les compositions étudiées sont données dans le tableau I. Ces compositions ont été synthétisées par réaction chimique à l'état solide. Des matières premières ont été mélangées et broyées pendant six heures. Après le broyage la poudre obtenue est compactée sous forme de pastilles à une pression de  $300 \text{ kg/cm}^2$ . Puis une calcination préliminaire à  $800^\circ\text{C}$  est effectuée pendant 2h avec une vitesse de chauffage de  $2^\circ\text{C/mn}$ . Le mélange calciné et rebroyé pendant 4 heures puis pastillés sous  $4000 \text{ kg/cm}^2$  est frittés à  $1180^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Les pastilles sont métallisées à l'aide d'une couche mince de la pâte d'argent sur les deux surfaces de la pastille. Après séchage, les pastilles métallisées ont subi une calcination à  $750^\circ\text{C}$  pendant trente minutes. Les variations de la constante diélectrique  $\epsilon_r$ , la résistivité ainsi que celle de l'angle des pertes ont été examinée en utilisant un pont de mesure de type RLC en fonction de la température, la fréquence et le taux de  $\text{Nd}^{3+}$ .

**Tableau I.** Compositions choisies pour notre étude

N° de composition	Formule
1	$\text{Pb} [\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}] \text{O}_3$
2	$\text{Pb}_{0.99} \text{Nd}_{0.01} [\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}]_{1-0.01/4} \text{O}_3$
3	$\text{Pb}_{0.98} \text{Nd}_{0.02} [\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.45}(\text{Zn}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{0.1}]_{1-0.02/4} \text{O}_3$

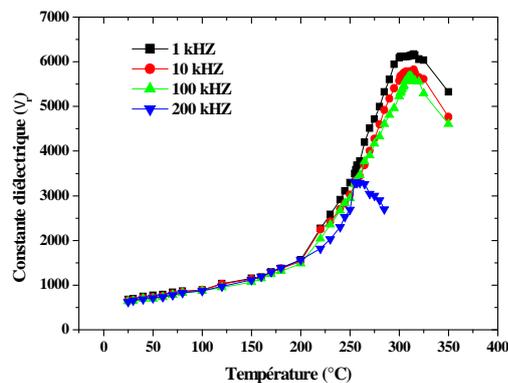
## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

D'après la figure (1. a), on remarque que l'introduction de 1% de  $\text{Nd}^{3+}$ , augmente fortement la valeur de la constante diélectrique jusqu'à 6171.231 à la température de transition  $315^\circ\text{C}$  et à la fréquence de mesure 1kHz. En revanche, l'introduction de 2% de  $\text{Nd}^{3+}$  fait abaisser la valeur de la constante diélectrique à 2248.82 et décale  $T_c$  à  $310^\circ\text{C}$  pour la même fréquence de mesure. A partir de cette figure aussi, on constate que  $\epsilon_r$  montre une diminution quand la fréquence augmente.



**Fig.1.** La variation de la constante diélectrique en fonctions du pourcentage de dopants à: (a)- 1kHz, (b)- 100kHz

Le suivi de la variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour quatre différentes fréquences de mesure: 1, 10, 100, 200 kHz, a abouti aux résultats que nous avons présenté respectivement sur les courbes de la figure 2. Elles gardent pratiquement la même allure quelque soit la fréquence, c'est à dire augmentent avec la température dans le domaine de la ferroélectricité en passant par un maximum à la température de Curie; puis diminuent dans la zone où la céramique n'est plus ferroélectrique.

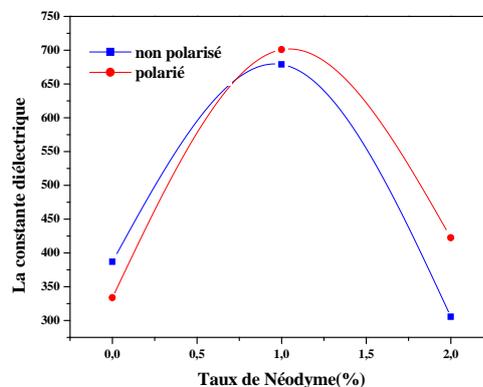


**Fig.2.** La variation de la constante diélectrique en fonction de la température pour une composition dopée avec 1% de  $\text{Nd}^{3+}$

En dessous de la température de transition ( $T_c$ ), la distorsion de la structure pérovskite sous l'influence de la température est accompagnée d'un déplacement relatif des ions. Ceci engendre la majeure partie de la polarisation spontanée à l'échelle de la maille.

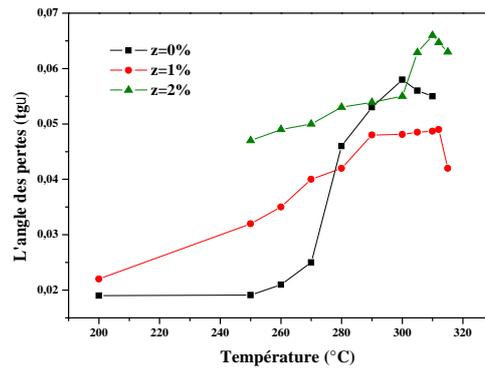
Ainsi, les ions  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  et  $Pb^{2+}$  n'occupent plus respectivement le centre et les sommets de la maille, ils sont décalés dans l'une des directions principales du réseau cristallin. Ceci donne lieu à une polarisation spontanée de plus en plus importante jusqu'à atteindre une valeur maximale à  $T_c$ . Ces évolutions de la polarisation avec  $T_c$  permettent d'expliquer la valeur de  $\epsilon_r$  à cette température.

La variation de la constante diélectrique en fonction du taux de dopages mesuré à  $T = 25^\circ C$  est illustrée sur la figure 3, pour des échantillons polarisés et non polarisés. Il peut voir que cette constante à des valeurs plus élevée après polarisation qu'avant polarisation pour les échantillons dopés avec le  $Nd^{+3}$  par contre pour l'échantillon non dopé elle est diminuée. L'augmentation de la constante diélectrique après polarisation pour des échantillons dopés avec 1% et 2% de  $Nd^{+3}$  est dû à la présence de lacunes de plomb et l'absence de lacunes d'oxygène qui entraînent une augmentation de la taille des grains donc facilitent le mouvement de mur de domaine. Les murs sont tout à fait librement dans le grain très grand et sont empêchés dans leur mouvement pendant que la taille de grain est diminuée (l'échantillon non dopé avec le  $Nd^{+3}$ )[6].



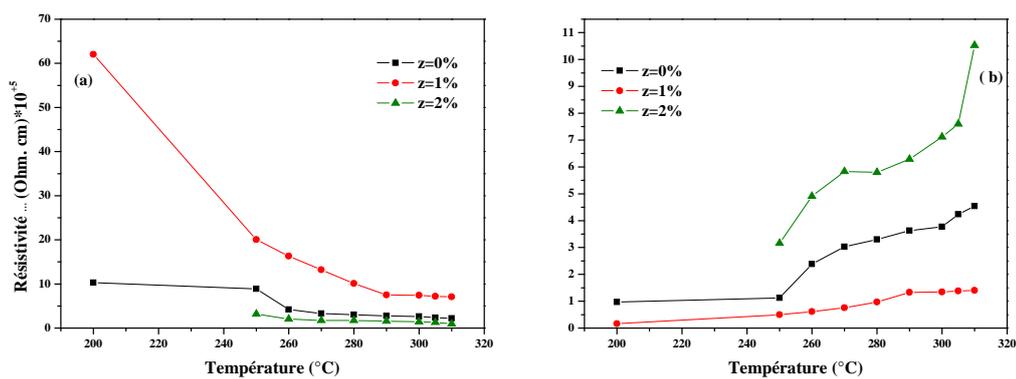
**Fig.3.** Variation de la constante diélectrique en fonction du taux de dopages pour des échantillons polarisés et non polarisés à  $T = 25^\circ C$

La figure 4, représente la variation de l'angle des pertes en fonction du pourcentage de dopants lorsque la fréquence est maintenue constante (1kHz). Pour les trois courbes de  $tg \delta$  on remarque une diminution de l'angle des pertes diélectriques à partir de  $280^\circ C$  et lorsque le taux de  $Nd^{+3}$  égale à 1%. En revanche, l'introduction de 2% de  $Nd^{+3}$  fait augmenté la valeur de  $tg \delta$ .



**Fig.4.** La variation de l'angle des pertes en fonction du pourcentage de dopants à 1kHz

Pour voir l'effet de  $\text{Nd}^{3+}$  sur la résistivité et la conductibilité on présente sur la figure 5, les courbes relatives aux échantillons dopés par trois taux de  $\text{Nd}^{3+}$  différents.



**Fig.5.** La variation de la résistivité (a) et de la conductibilité (b) en fonction de la température et du pourcentage de dopants à 1kHz

Il est clair que la résistivité peut être abaissée quand le taux de dopage passe de 1% à 2%. Ceci est dû au non stœchiométrie du matériau après dopage (avec 2% de  $\text{Nd}^{3+}$ ) qui engendre l'apparition des sites vacants. Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau et par conséquent augmente sa conductibilité.

#### 4. CONCLUSION

Les propriétés diélectriques ont été étudiées en fonction de plusieurs facteurs: le pourcentage de  $\text{Nd}^{3+}$ , la fréquence et la température. Les meilleures propriétés diélectriques sont obtenues avec l'addition de 1% de  $\text{Nd}^{3+}$ . Les résultats fiables obtenus pour cette composition à  $200^\circ\text{C}$  et à la fréquence de mesure 1kHz sont: faible pertes diélectriques 0.031, forte permittivité diélectrique 1563.378, forte résistivité  $62.04 \times 10^{+5}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ), faible conductibilité  $0.16 \times 10^{-6}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>.

#### 5. RÉFÉRENCE

- [1] Huang H., Hing P. The relationship between the mechanical properties and microstructure of sintered PZT, J. Mater. Proce. Tech. 1999, 89-90, 538-543.
- [2] Takahashi S. 1993, Multilayer piezoceramic actuators and their application, Ceramics, Switzerland.
- [3] Mishra S. K., Pandey D., Singh A. R. Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics, Appl. Phys. Let. 1996, 69, 1707-09.
- [4] Yoo J. H., Hing J. I., Cao W. Piezoelectric bimorph coupled to thin metal plate as cooling fan for electronic devices, Sensors and actuators. 2000, 79, 8-19.
- [5] Rukmini H. R., Choudhary R. N. P., Habhakara D. L. Sintering temperature dependent ferroelectric phase transition of  $\text{Pb}_{0.91}(\text{La}_{1-z/3} \text{Li}_z)_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.9775}\text{O}_3$ , Journal of physics chemistry of solids. 2000, 61, 1735- 1743.
- [6] Long W., Chung-Chuang W., Tein-Shou W. and His-Chuan L. Dielectric properties of modified PZT ceramics, J. Phys.C: Solid State Phys. 1983, 16, 2803-2821.

**L'EFFET DE L'ADDITION DE Nd<sup>3+</sup> SUR LES PROPRIETES  
DIELECTRIQUES DU SYSTEME Pb[Zr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.45</sub>(Zn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.1</sub>]O<sub>3</sub>**

**RESUME**

Ce travail a pour objectif, d'étudier l'influence de Nd<sup>3+</sup> sur les propriétés diélectriques d'un matériau en céramique de formule générale: Pb[Zr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.45</sub>(Zn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.1</sub>]O<sub>3</sub> et de structure pérovskite. Les échantillons choisis ont été préparés par la méthode de synthèse par voie solide. L'étude des propriétés diélectriques du système a montré que les valeurs de la constante diélectrique, la résistivité, augmentent avec l'addition de 1% de Nd<sup>3+</sup>.

**Mots clés:** Céramique PZT, Propriétés diélectriques, Polarisation.

**How to cite this article**

Abdessalem N, Boutarfaia A, Abba M, Necira Z. The effect of addition of Nd<sup>3+</sup> on dielectric properties OF Pb[Zr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.45</sub>(Zn<sub>1/3</sub>, Sb<sub>2/3</sub>)<sub>0.1</sub>]O<sub>3</sub> system. J Fundam Appl Sci. 2011, 3(2), 126-132.