

УДК 621.317.335

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$

© 2008 г. А. Г. Белоус, О. З. Янчевский, О. И. Бьюнов, Н. В. Мажара, Л. Л. Коваленко

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского**Национальной академии наук Украины, Киев*

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Методами твердофазных реакций получены керамические образцы магний-ниобата свинца (PMN) и твердых растворов $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) с $x = 0, 0.05, 0.10, 0.30$. Исследованы их структурные, электрофизические, пьезоэлектрические свойства методами рентгенофазового анализа, полнопрофильного анализа Ритвелда, спектроскопии комплексного импеданса и методом резонанса-антирезонанса. Установлено, что при синтезе PMN и PMN–PT предпочтительно в качестве исходного реагента использовать фазу нестехиометрического колумбита.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было показано, что монокристаллы $\text{Pb}[\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, которые можно представить в виде $(1-x)\text{PbZr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ ((1–x)PZN–xPT), обладают экстремально высокими пьезоэлектрическими свойствами в направлении $\langle 001 \rangle$ [1], хотя полярным направлением является $\langle 111 \rangle$. Позже подобные свойства обнаружили в монокристаллах $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, которые можно представить в виде $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ ((1–x)PMN–xPT) [2]. Эти материалы характеризуются высоким пьезокоэффициентом ($d_{33} > 2500$ пКл/Н), электромеханическим коэффициентом ($k_{33} > 94\%$), минимальным гистерезисом с деформацией до 1.7% [3]. На практике, как правило, объемные пьезоматериалы используются в поликристаллическом виде (керамика). Исследование поликристаллических материалов системы $(1-x)\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ показали, что при $x \leq 0.075$ доминирует электрострикционный механизм, в то время как при $x > 0.075$ основной вклад в электромеханическую деформацию образцов вносит пьезоэлектрический эффект [4]. Основным недостатком поликристаллических материалов указанных систем по отношению к их монокристаллическим аналогам являются относительно низкие величины пьезопараметров. Экспериментальные данные по электрофизическим свойствам поликристаллических пьезоматериалов часто противоречивы [5, 6]. При синтезе поликристаллических $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$, $\text{PbZr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ часто появляется дополнительная пироклорная фаза, которая существенно ухудшает пьезосвойства [7]. Для предотвращения появления пироклорной фазы используют различные пути. Например, при получении $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ предварительно синтезируют MgNb_2O_6 (Swartz-Shrout метод [7]), который на следующей стадии синтеза реагирует со сви-

нецодержащими реагентами, взятыми в необходимых количествах. В работе [8] для предотвращения появления пироклорной фазы при синтезе материалов системы $(1-x)\text{PMN--xPT}$ добавляли 15.5 мас. % MgO и 2 мас. % PbO сверх стехиометрического количества. Однако, как показано авторами [9], фаза MgNb_2O_6 нестабильна в широком интервале температур. Соответственно, предварительный синтез MgNb_2O_6 [7], как и добавка сверхстехиометрического количества MgO и PbO [8] при синтезе поликристаллического $(1-x)\text{PMN--xPT}$ не гарантирует отсутствие пироклорной фазы в конечном продукте и, соответственно, не препятствует ухудшению электрофизических (пьезоэлектрических) параметров. В качестве исходных реагентов при синтезе $(1-x)\text{PMN--xPT}$ использовали также PbNb_2O_6 [10], $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ [11, 12]. Однако это не всегда обеспечивало получение однофазной керамики. Материалы системы $(1-x)\text{PMN--xPT}$ с относительной плотностью до 98% были получены при использовании в качестве исходных реагентов различных солей свинца и магния [13, 14]. Однако полученные материалы характеризовались относительно невысокими пьезокоэффициентами [10].

Недавно было установлено, что на структуру и свойства MgNb_2O_6 (структура колумбита), который используют как исходный реагент при синтезе твердых растворов $(1-x)\text{PMN--xPT}$, существенное влияние оказывают незначительные отклонения от стехиометрии [15]. Было показано, что нестехиометрический MgNb_2O_6 обладает более высокими значениями электрической добротности в сверхвысокочастотном диапазоне по сравнению со стехиометрическим.

Поэтому целью данной работы является исследование закономерностей образования твердых растворов системы $(1-x)\text{PMN--xPT}$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.30$), где в качестве исходного реагента

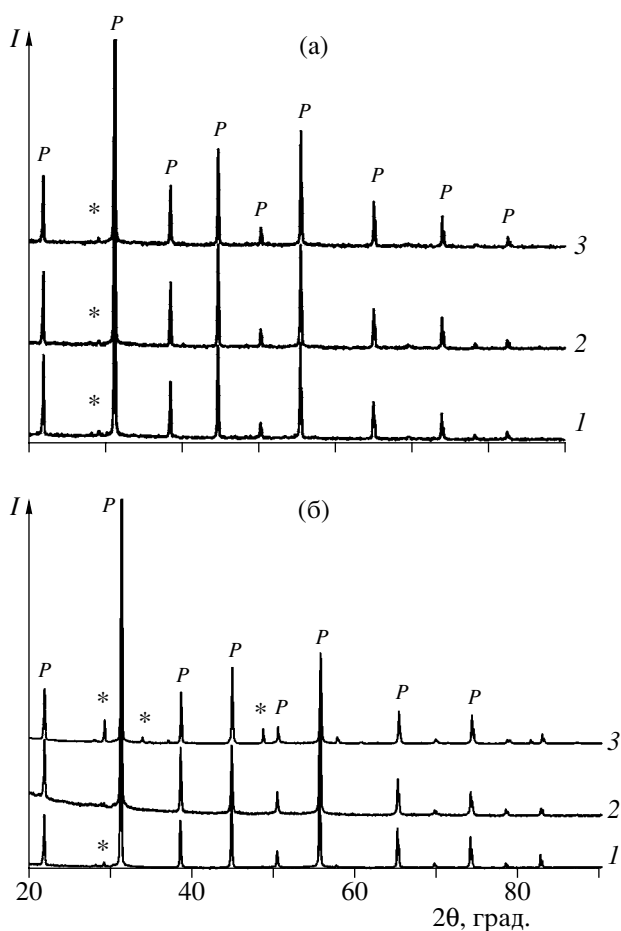


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм порошков для получения магний-ниобата свинца $\text{PbMg}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ из смеси $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6 + \text{PbO}$ после термообработки при $780^\circ\text{C}/4$ ч (а) и керамики, спеченной из этого порошка при $1200^\circ\text{C}/1$ ч (б): $y = 0$ (1), 0.01 (2), 0.03 (3) (* – фаза пироклора $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, P – перовскит $\text{PbMg}_{(1+y)/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$).

использовали нестехиометрический колумбит, а также изучение их кристаллохимических и электрофизических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали Nb_2O_5 (“ос. ч.”), MgO (“х. ч.”), PbO (“ч.”), PbCO_3 (“ч. д. а.”), PbTiO_3 (“х. ч.”), TiO_2 (“ос.ч.”). Синтез ниобатов магния $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0; 0.01; 0.03$) осуществляли из высушенных исходных реагентов MgO и Nb_2O_5 , взятых в необходимых количествах. Смешение и гомогенизацию осуществляли в вибромельнице с мелющими шарами из корунда с добавлением бидистиллированной воды. Полученную шихту высушивали и пропускali через капроновое сито. Термообработку проводили при 1140°C в течение 6 ч. Метаниобата свинца PbNb_2O_6 (чангбаита) синтезировали из стехиомет-

рической смеси PbO и Nb_2O_5 . Термообработку проводили при 850°C в течение 4 ч.

Синтез материалов твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ проводили при температурах $700-850^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч. В обожженный гомогенизированный порошок вводили связующее и прессовали заготовки диаметром 10–14 и высотой 3–4 мм. Керамические образцы спекали при температурах $1150-1250^\circ\text{C}$ в свинецсодержащей засыпке.

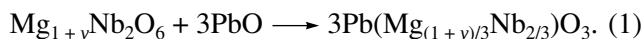
Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α -излучение). Структурные параметры поликристаллических образцов определяли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Съемку рентгенограмм осуществляли в пошаговом режиме в интервале $2\theta = 10^\circ-150^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности).

Зависимости комплексного импеданса $Z = Z' + iZ''$ (где Z' и Z'' – действительная и мнимая части комплексного импеданса) в широком частотном (100 Гц – 1 МГц) и температурном ($20-300^\circ\text{C}$) интервалах получали, используя анализатор импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical).

Контакты наносили путем вжигания серебро-содержащей пасты. Поляризацию образцов проводили в силиконовом масле при температуре 120°C в постоянном электрическом поле напряженностью 10 кВ/см. Пьезоэлектрические параметры (k_p , k_{31} , k_{33} , d_{31} , d_{33}) измеряли методом резонанса-антирезонанса при комнатной температуре на двух типах образцов: брусках $2 \times 2 \times 5$ мм (для определения k_{33} , d_{33}) и дисках с диаметром 13.5 мм и толщиной 1 мм (для определения k_p , k_{31} , d_{31}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При незначительных отклонениях от стехиометрии образуются однофазные материалы $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 < y \leq 0.03$) со структурой колумбита [15]. В этом интервале значений y наблюдались более высокие значения электрической добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) в сверхвысокочастотном диапазоне по сравнению со стехиометрическим составом ($y = 0$). Одной из причин увеличения электрической добротности в интервале $0 < y \leq 0.03$ является уменьшение деформации кристаллической решетки, что положительно влияет на электрофизические свойства материалов [16]. Поэтому нами предварительно были синтезированы ниобаты магния $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($y = 0; 0.01; 0.01; 0.03$) в интервале значений y , где образуется однофазный продукт. Синтез магний-ниобата свинца проводили, используя $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с различным содержанием магния и оксидом свинца, согласно схеме



Проведенные исследования показали, что при термообработке в интервале 750–800°C образуется структура перовскита с небольшой примесью дополнительной фазы пироклора ($\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$) (рис. 1а). Керамические образцы $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с удельной плотностью 94–98% были получены при температуре обжига 1180–1200°C в течение 1 ч. Рентгенофазовые исследования керамических образцов $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (рис. 1б) показали, что при использовании в качестве исходного реагента $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $y = 0.01$ керамика практически не содержит пироклорной фазы, в то время, как при $y = 0$ и, особенно, $y = 0.03$, наблюдается заметное количество пироклорной фазы (рис. 1б). Поэтому в дальнейшем при синтезе твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ в качестве исходного реагента использовали фазу колумбита $\text{Mg}_{1+y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с $y = 0.01$.

Синтез твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ проводили, используя в качестве исходных различные реагенты. Как показали рентгенографические исследования, твердые растворы в интервале температур 700–1100°C не образуются, если исходными реагентами являются предварительно синтезированный магний-ниобат свинца и титанат свинца (рис. 2). В этом случае образуется механическая смесь исходных реагентов и появляется пироклорная фаза ($\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$).

Также не наблюдалось образования твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, когда в качестве исходных реагентов использовали PbTiO_3 , MgNb_2O_6 , PbO или PbNb_2O_6 , PbO , TiO_2 , MgO , взятые в необходимых соотношениях (рис. 3).

В то же время однофазные твердые растворы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ удалось получить уже при $t = 720\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, когда в качестве исходных реагентов использовали предварительно синтезированный $\text{Mg}_{1.01}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (структура колумбита), TiO_2 и PbO , взятые в необходимых соотношениях (рис. 4). Температуры спекания керамических образцов системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, где x изменяется от 0 до 0.30, находились в пределах 1140–1220°C и понижались с увеличением x .

При проведении кристаллохимических исследований нами уточнялся тип симметрии полученных материалов при комнатной температуре. Ряд авторов указывает, что симметрия чистого PMN и $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ при малых содержаниях PbTiO_3 является кубической [17–19], поскольку точка Кюри для них находится ниже комнатной температуры. Однако из-за размытости фазового перехода предполагается, что данные материалы не обязательно находятся в параэлектрической фазе при комнатной температуре и их симметрия является более низкой. В частности, предполагается наличие орторомбической [20] и ромбоэдрической [21] симметрии. Считалось, что такие типы симметрии не являются макроскопическими, а су-

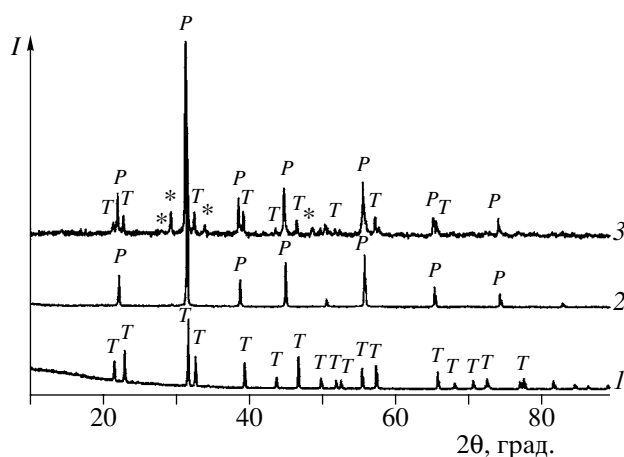


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм порошков PbTiO_3 (1), $\text{PbMg}_{1.01/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (2) и их смеси, отвечающей твердому раствору $0.7\text{PbMg}_{1.01/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$, подвергнутой термообработке при 820°C (3) (T – тетрагональная фаза мацедонита (PbTiO_3), P – кубическая фаза перовскита $\text{PbMg}_{1.01/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, * – фаза пироклора $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$).

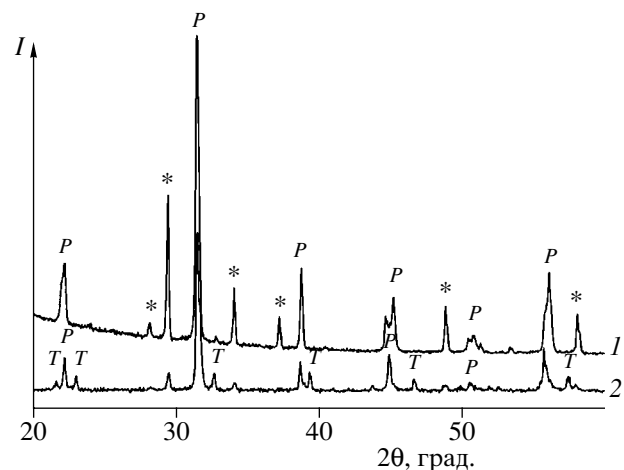


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм порошка для получения твердого раствора $0.7\text{PbMg}_{1.01/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ из стехиометрической смеси $\text{PbNb}_2\text{O}_6 + \text{PbO} + \text{MgO} + \text{TiO}_2$ после термообработки при 800°C/4 ч (1) и керамики, спеченной из синтезированного порошка при 1200°C/1 ч (2) (* – фаза пироклора $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, T – PbTiO_3 , P – перовскит $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$).

ществуют лишь в виде отдельных микрообластей, включенных в кубическую матрицу. Наиболее вероятной представляется ромбоэдрическая симметрия, поскольку она подтверждена экспериментально для твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с содержанием PbTiO_3 от 30 до 32.5% [22]. Однако для меньших содержаний PT симметрия оставалась неясной. В работе [21] впервые показано, что пр. гр. $R3m$ наиболее точно описывает

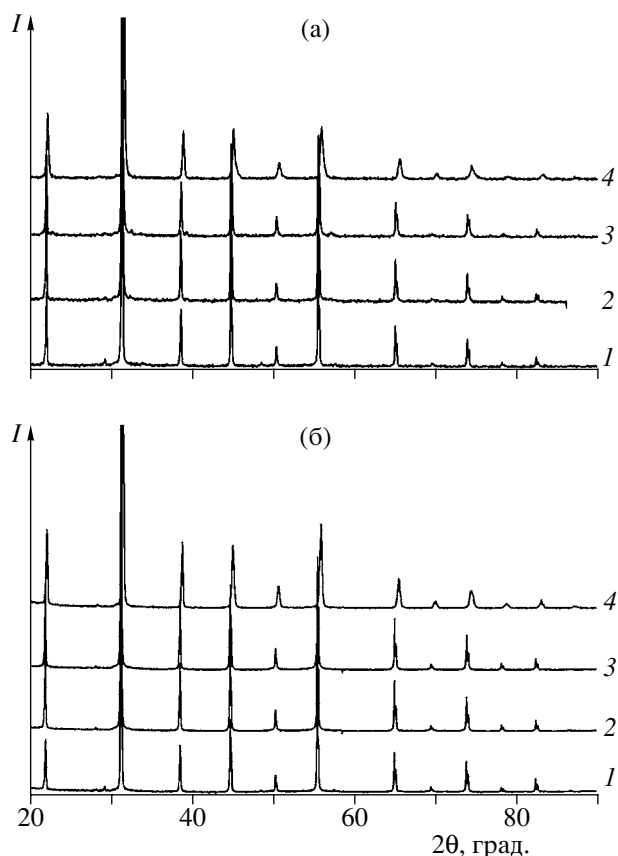


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм порошков для получения твердого раствора $(1-x)\text{PbMg}_{1.01/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ из смеси $\text{Mg}_{1.01}\text{Nb}_2\text{O}_6 + \text{PbO} + \text{TiO}_2$, синтезированных при $780^\circ\text{C}/4$ ч (а), и керамики, спеченной из этих порошков при $1200^\circ\text{C}/1$ ч (б): $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.30 (4).

полученные данные нейтронографии для PMN при комнатной температуре.

Поэтому целесообразно было выяснить, насколько на основе ромбоэдрической симметрии можно лучше описать экспериментальные данные рентгеновских исследований для полученных твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ при малых значениях x (0–0.1) по сравнению с кубической. В качестве начального приближения были выбраны две пространственные группы, которые могли бы описать симметрию исследуемых соединений: $Pm-3m$ (кубическая сингония) и $R3m$ (ромбоэдрическая сингония).

В таблице приведены данные о параметрах элементарной ячейки, координатах ионов и заселенности ионных позиций синтезированных нами керамических образцов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ с $x = 0$; 0.05; 0.10 и 0.30 в предположении, что их симметрия является ромбоэдрической. Полученные значения R -факторов Брэгга для кубической симметрии (пр. гр. $Pm-3m$) в 1.5–2 раза больше, чем для ромбоэдрической симметрии (пр. гр. $R3m$) для

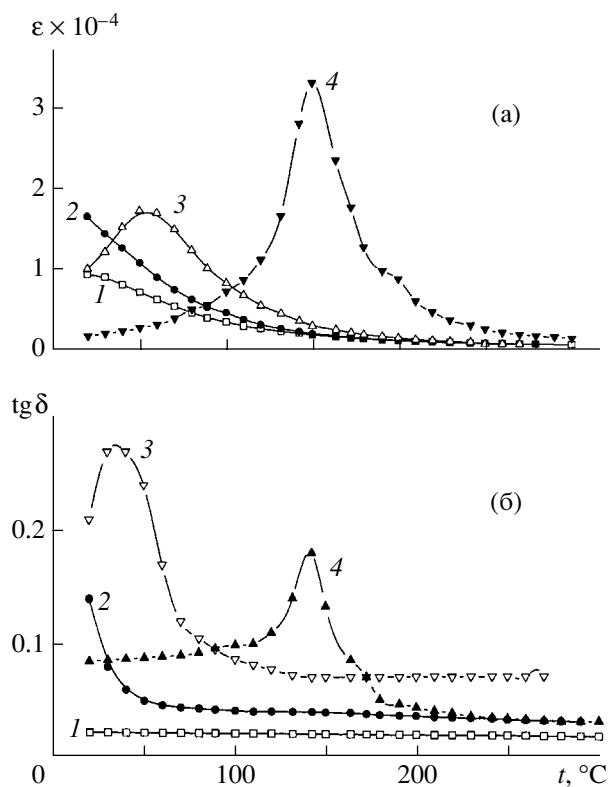


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) на частоте 50 кГц для керамики $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ с $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.30 (4).

всех исследованных значений x . Таким образом, ромбоэдрическая симметрия лучше подходит для описания полученных нами экспериментальных данных. Это является свидетельством в пользу того, что твердые растворы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ обладают при комнатной температуре макроскопической ромбоэдрической симметрией.

Еще одним подтверждением наличия ромбоэдрической симметрии является смещение позиций ионов кислорода O^{2-} . Так, если бы симметрия была кубической, то в пр. гр. $R3m$ кислород находился бы в позициях $x = 0.16667$, $z = 0.33333$. Однако, как видно из таблицы, они сильно смещены из этого положения (более, чем на несколько стандартных отклонений) и смещение возрастает с увеличением содержания PbTiO_3 . Это указывает на искажение кислородного октаэдра, что не характерно для кубической симметрии. Дополнительным подтверждением ромбоэдрической симметрии является смещение ионов Mg, Nb, Ti, которые находятся в одной кристаллографической позиции, от характерного для кубического $z = 0.5$ на несколько стандартных отклонений, которое также растет с увеличением содержания PbTiO_3 . При увеличении x от 0 до 0.3 параметры элементарной

Параметры элементарной ячейки, координаты ионов и заселенность ионных позиций керамики $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$

x	0*	0	0.05	0.10	0.30	0.30**
Параметры элементарной ячейки						
a , Å	5.7194(3)	5.7207(4)	5.7144(2)	5.7073(6)	5.6845(5)	5.6940(4)
c , Å	7.0101(7)	7.0050(9)	6.9992(5)	6.9880(9)	6.9595(4)	6.9601(8)
V , Å ³	198.59(3)	198.54(4)	197.93(2)	197.14(5)	194.76(3)	195.43(4)
Координаты ионов						
Mg/Nb/Ti						
z	0.478(2)	0.492(2)	0.488(2)	0.484(4)	0.474(5)	0.479(5)
O						
x	0.158(6)	0.171(5)	0.184(2)	0.194(1)	0.214(3)	0.209(4)
z	0.348(5)	0.343(1)	0.348(6)	0.351(6)	0.357(5)	0.353(6)
Заселенности позиций						
Mg	0.333	0.333	0.317	0.303	0.256	0.256
Nb	0.667	0.667	0.635	0.606	0.513	0.513
Ti	0.000	0.000	0.048	0.091	0.231	0.231
Pb	0.940(5)	0.928(3)	0.931(4)	0.940(4)	0.950(9)	0.99(3)
O	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Факторы достоверности						
R_B , %	5.34	7.70	4.45	4.96	5.07	7.5
R_f , %	4.65	5.37	4.43	4.19	4.55	7.8
Сегнетоэлектрический сдвиг						
$\delta_{\text{Pb-O}}$, Å	0.103	0.068	0.103	0.123	0.165	0.137
$\delta_{\text{Mg/Nb/Ti-O}}$, Å	0.257	0.124	0.187	0.235	0.346	0.283

Примечание. Позиции и координаты ионов в структуре $R3m$: Pb 3a (0 0 z), $z_{\text{Pb}} = 0$; Mg/Nb/Ti 3a (0 0 z); O 9b ($x -x z$). Сегнетоэлектрический сдвиг определяли как смещение катионов из центров масс кислородных октаэдров.

* Монокристалл.

** Использовано горячее прессование.

ячейки монотонно уменьшаются, а позиции атомов меняются линейно. Во всей области исследованных значений x (0.1–0.3) применимо правило Вегарда. Эти факторы говорят в пользу того, что симметрия твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ при малых значениях x описывается пр. гр. $R3m$.

Рентгеновский полнопрофильный анализ также показал, что с увеличением x заселенность позиций свинца увеличивается. Это может свидетельствовать об уменьшении потерь свинца в результате снижения температуры спекания. Анализ смещения катионов из центров масс кислородных октаэдров (сегнетоэлектрическое смещение) с использованием результатов работы [23] позволяет сделать вывод, что с увеличением x поляризация в направлении $\langle 111 \rangle$ увеличивается.

Характер температурных зависимостей диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) синтезированных материалов системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, приведенных на рис. 5, согласуется с известными данными.

Исследование свойств керамики состава $0.7\text{PMN}-0.3\text{PT}$ показало, что они характеризуются высокими значениями пьезоэлектрических параметров, в частности, коэффициенты связи и пьезомодули соответственно равны: $k_p = 0.54$, $k_{31} = 0.32$, $k_{33} = 0.65$, $d_{31} = 196$ пКл/Н, $d_{33} = 600$ пКл/Н.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показано, что при синтезе материалов системы $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ в качестве исходного реагента целесообразно использовать фазу нестехиометрического колумбита $(\text{Mg}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_6)$.

Установлено, что симметрия твердых растворов $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ во всем исследованном интервале значений x (0–0.30) описывается пр. гр. $R3m$.

Полученные керамические материалы характеризуются высокими значениями пьезоэлектрических параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuwata J., Uchino K., Nomura S. Phase Transitions in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ System // *Ferroelectrics*. 1981. V. 37. P. 579–582.
2. Shrout T., Chang Z.T., Kin M., Markgraf S. Dielectric Behavior of Single Crystals Near the $(1-x)\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ Morphotropic Phase Boundary // *Ferroelectrics Lett.* 1990. V. 12. P. 63–69.
3. Park S.E., Hackenberger W. High Performance Single Crystal Piezoelectrics: Applications and Issues // *Current Opin. Solid State Mater. Sci.* 2002. V. 6. P. 11–18.
4. Surowiar Z., Kupriyanov M.F., Panich A.E., Skulski R. The Properties of the Non-Stoichiometric Ceramic $(1-x)\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. P. 2783–2786.
5. Jang S.J., Uchino K., Nomura S., Gross L.E. Electrostrictive Behavior of Lead Magnesium Niobate Based Ceramic Dielectrics // *Ferroelectrics*. 1980. V. 27. P. 31–34.
6. Shrout T., Swartz S.L., Haun M.J., Hackenberger W. Dielectric Properties in the $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{--Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solution System // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. V. 64. № 5. P. 311–315.
7. Swartz S.L., Shrout T. Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate // *Mater. Res. Bull.* 1982. V. 17. P. 1245–1250.
8. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gao J. Phase Diagram of the Ferroelectric Relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$ // *Phys. Rev.* 2002. B. 66. P. 54104 [10 pages].
9. Ananta S., Brydson R., Thomas N.W. Synthesis Formation and Characterization of MgNb_2O_6 Powder in a Columbite-Like Phase // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. P. 355–362.
10. Politova E.D., Abdulova A.S., Kaleva G.M. et al. Processing, Dielectric and Piezoelectrics Properties of the PbTiO_3 -Based Ceramic // *Ferroelectrics*. 2003. V. 293. C. 247–352.
11. Guha J.A., Anderson H.U. Preparation of Perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Using $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ and MgO // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. № 11. C. 286.
12. Sreedhar K., Mitra A. Formation of Lead Magnesium Niobate Perovskite from MgNb_2O_6 and $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ Precursors // *Mater. Res. Bull.* 1997. V. 32. № 12. C. 1643–1649.
13. Saborsky E.M., Trolier-McKinstry S., Messing G.L. Dielectric and Piezoelectrics Properties of (001) Fibber-Textured $0.675\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3\text{--}0.325\text{PbTiO}_3$ Ceramic // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 93. № 7. P. 4072.
14. Singh A.K., Pandey D. Evidence for MB and MC Phases in the Morphotropic Phase of $(1-x)\text{Pb}[\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]\text{O}_3\text{--}x\text{PbTiO}_3$; a Rietveld Study // *Phys. Rev.* 2003. B. 67. P. 064102.
15. Belous A., Ovchar O., Janchar B., Bezjak J. The Effect of Non-Stoichiometry on the Microstructure and Microwave Dielectric Properties of the Columbites $\text{A}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ // *J. Eur. Cer. Soc.* 2007.
16. Ohsato H., Mizuta M., Ikoma T. et al. Microwave Dielectric Properties of Tungsten Bronze Type $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}/3\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ and Sm) Solid Solutions // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1998. V. 106. № 2. P. 178–182.
17. Smolenski G.A., Agranovskaya A.I. Dielectric Polarization and Losses of Some Complex Compounds // *Sov. Phys.-Tech. Phys.* 1958. V. 3. P. 1380–1382.
18. Cross L.E. Relaxor Ferroelectrics: an Overview // *Ferroelectrics*. 1994. V. 151. P. 305–320.
19. Mathan N., Husson E., Calvarin G. et al. A Structural Model for the Relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ at 5 K // *J. Phys.: Condens Matter*. 1991. V. 3. P. 8159–8171.
20. Chen I.W., Li P., Wang Y. Structural Origin of Relaxor Perovskites // *J. Phys. Chem. Solids*. 1996. V. 57. P. 1525–1536.
21. Thomas N.W., Ivanov S.A., Ananta S. et al. New Evidence for Rhombohedral Symmetry in the Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. P. 2667–2675.
22. Choi S.W., Shrout T.R., Jang S.J. et al. Dielectric and Pyroelectric Properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ System // *Ferroelectrics*. 1989. V. 100. P. 29–38.
23. Kiat J.-M., Uesu Y., Dkhil B. et al. Monoclinic Structure of Unpoled Morphotropic High Piezoelectric $0.65(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)\text{--}0.35(\text{PbTiO}_3)$ and $0.91(\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)\text{--}0.09(\text{PbTiO}_3)$ Compounds // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. V. 12. P. 0109217.