

## PMN-PT-BT 고용체의 합성반응기구

박 현·이응상

한양대학교 무기재료공학과

(1994년 7월 5일 접수)

### Reaction Mechanism in the Formation of PMN-PT-BT Solid Solution

Hyun Park and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Materials Hanyang University

(Received July 5, 1994)

#### 요 약

산화물 혼합법에 의해  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $BaTiO_3$ (PMN-PT-BT) 고용체를 합성하였다. 합성반응 중에 생성되는 반응물을 XRD를 통해 분석하여 합성반응기구를 고찰하였다.  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  조성일 경우 pyrochlore상인  $Pb_2Nb_2O_7$ 과  $Pb_3Nb_2O_8$ 이 먼저 생성된 후 약  $800^\circ C$ 에서  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  perovskite상과  $Pb_3Nb_4O_{13}$  pyrochlore상이 생성되었다.  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  조성에 이온결합성과 tolerance factor가 큰  $PbTiO_3$ 와  $BaTiO_3$ 를 고용시키면 perovskite 구조의 안정성이 증가되어 pyrochlore상이 줄어들었다.

#### ABSTRACT

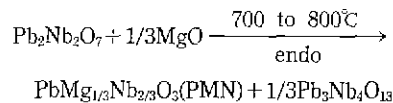
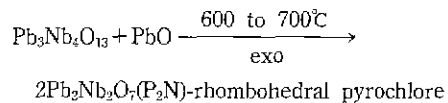
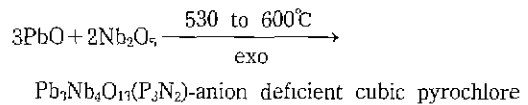
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $BaTiO_3$  solid solution was formed by mixed-oxide method. The phase during formation was analysed by XRD and formation mechanism was investigated. While heat-treating  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  composition, the first,  $Pb_2Nb_2O_7$  and  $Pb_3Nb_2O_8$  pyrochlore phases are formed, and finally  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  perovskite phase with containing  $Pb_3Nb_4O_{13}$  pyrochlore phase is obtained at  $800^\circ C$ . When  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  composition is modified with  $PbTiO_3$  and  $BaTiO_3$  which have strong ionic bonding and high tolerance factor, the amount of pyrochlore phase is decreased by increasing of stability in perovskite structure.

#### 1. 서 론

$Pb(B_1, B_2)O_3$ 형 복합 perovskite 결정구조를 갖는  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (이하 PMN으로 약술) 1960년 Smolenskii<sup>1)</sup>에 의해 합성된 이래, 고유전율과 비교적 저온에서 소성할 수 있다는 잇점 때문에 multilayer capacitor의 재료로써 응용되고 있다. 그러나 PMN 제조에 있어서 일반적 산화물 혼합법(mixed-oxide method)으로는 유전율을 현저히 저하시키는 pyrochlore phase의 생성을 배제할수 없기 때문에 perovskite 단일상을 얻기 위해 하소과정의 반복, 과잉의 MgO 첨가, 과잉의 PbO 첨가, 소결시 승온속도의 조절등 여러가지 방법<sup>2-5)</sup>이 시도되었으며, PMN의 합성기구와 반응속도에 대한 많은 연구가<sup>2,6,7)</sup> 행해져 왔다.

Inada<sup>8)</sup>는 PMN perovskite가 다음과 같은 반응에 의해

합성된다고 보고하였으며, PMN perovskite 단일상을 얻기 위해서는 PbO의 휘발을 막고, 하소, 분쇄, 재분쇄의 공정을 반복해야 한다고 결론지었다.



Lejeune과 Boilot<sup>9)</sup>는 Inada와는 다른 합성반응을 보

고하였는데, 먼저  $PbO$ 와  $Nb_2O_5$ 가 반응하여  $P_3N$ ,  $P_2N$ ,  $P_3N_2$ 의 pyrochlore 상들이 합성되고,  $P_2N$ 과  $PbO$ 가 lead-rich  $P_3N$ 을 형성한 후  $830^\circ C$ 에서 액상을 형성하면서  $MgO$ 와 반응 PMN perovskite를 형성하는 반면에  $P_3N_2$  상은 안정하다고 하였다.

Swartz와 Shroul<sup>7,8)</sup>는 합성반응중 pyrochlore상으로서  $P_3N_2$ 만이 관찰되며, 이것과  $PbO$ ,  $MgO$ 가 반응하여 PMN perovskite상이 합성되면서,  $P_3N_2$ 에  $MgO$ 가 incorporated된  $Pb_{1.83}Nb_{1.71}Mg_{0.29}O_{6.37}(P-Mg)$ 이 최종 pyrochlore상으로 남게 된다고 보고하였다.

O. Bouquin 등<sup>9)</sup>은  $3PbO-Nb_2O_5$ 계의 합성반응은 온도에 따라  $P_3N_2$ ,  $P_5N_2$ ,  $P_3N$ 의 순서로 일어나나,  $PbO$ 의 휘발로 인해 stoichiometric 조성일 때는  $P_3N$ 의 합성이, 과잉  $PbO$  첨가 조성일 때는  $P_3N_2$ 상의 합성이 나타나지 않는다고 하였으며,  $3PbO-MgO-Nb_2O_5$ 계의 합성반응에서는 pyrochlore상으로서 오직  $P_3N_2$ 상만이 검출된다고 보고하였다.

본 실험에서는 여러가지 이점이 있는 일반적 산화물 혼합법에 의한 PMN의 합성반응과정을 고찰한 후, 전기음성도차와 tolerance factor가 큰 복합 perovskite 화합물  $PbTiO_3$ (이하 PT)와  $BaTiO_3$ (이하 BT)를 고용시켜 합성반응의 변화 및 perovskite상의 안정성의 증가, 즉 pyrochlore상의 감소를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

출발원료로써 평균 입경이  $1\sim 2\mu m$ 인 G.R.급 시약  $PbO$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $BaCO_3$ ,  $TiO_2$ 를 Table 1의 조성대로 평량한후 용매는 isopropyl alcohol, media는 zirconia ball을 사용하여 16시간 동안 습식혼합하였다. 습식 혼합 후 측정된 혼합분말의 평균입경은  $1.2\mu m$ 이었다. 건조분말을 뚜껑이 있는 alumina crucible에 담아 미리 열처리 온도( $600, 700, 800, 900, 1000^\circ C$ )로 예열시킨 원통형 Kanthal 전기로에 장입하였다. 장입시 떨어졌던

Table 1. Batch Composition

Symbol	Basic Composition (mole ratio)		
	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	$PbTiO_3$	$BaTiO_3$
PMN	1.0	0.0	0.0
P-55	0.9	0.05	0.05
P-11	0.8	0.1	0.1
P-P	0.9	0.1	0.0
P-B	0.9	0.0	0.1

로온도가 열처리온도에 도달한 뒤부터 1시간 유지한 후 air-quenching하여 상분석을 행하였다. X-선 회절분석의 조건은 다음과 같다. target ; Cu, filter ; Ni, voltage ; 30 kV, current ; 15 mA, scanning speed ;  $4^\circ/min$ .

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. DTA, TG 분석

M. Lejeune과 J.P. Boilot<sup>2)</sup>가 보고한  $3PbO-MgO-Nb_2O_5$ 계의 DTA 결과는 두개의 흡열피크( $240\sim 350^\circ C$ ,  $570\sim 700^\circ C$ )와 한개의 발열피크( $830\sim 860^\circ C$ )가 나타나는데 두번째의 흡열피크는  $P_2N$ 과  $P_3N$ 상의 합성에 따른 것이고 발열피크는  $P_3N$ 상의 분해와 이에 상응하는 액상 출현에 해당된다고 보고하였다. 한편 O. Bouquin 등<sup>9)</sup>은  $3PbO-Nb_2O_5$ 계인 경우에는 3개의 발열피크( $500\sim 600, 630\sim 690, 700\sim 730^\circ C$ )가 각각  $P_3N_2$ ,  $P_5N_2$ ,  $P_3N$ 의 pyrochlore상의 합성에 해당되는데 반해, 0.95PMN-0.05PT 계인 경우는 두개의 발열 피크( $580, 650^\circ C$ )는 pyrochlore상의 합성에 한개의 흡열피크( $700\sim 800^\circ C$ )는 perovskite상의 합성에 해당된다고 보고하였다.

Fig. 1은  $1000^\circ C$  까지  $5^\circ C/mm$ 의 승온속도로 열처리한 PMN 조성, P-55 조성 및 P-11조성의 TG-DTA 결과이다. PMN 조성의 DTA 결과는 두개의 흡열피크( $380, 830^\circ C$ )와 두개의 발열피크( $560, 640^\circ C$ )를 나타내는데, 첫번째 흡열피크는 TG 결과와 비교해 보면 원료로 사용한  $Mg(OH)_2$ 의  $H_2O$ 의 분해(1.3%의 무게감량)반응에 해당되고,

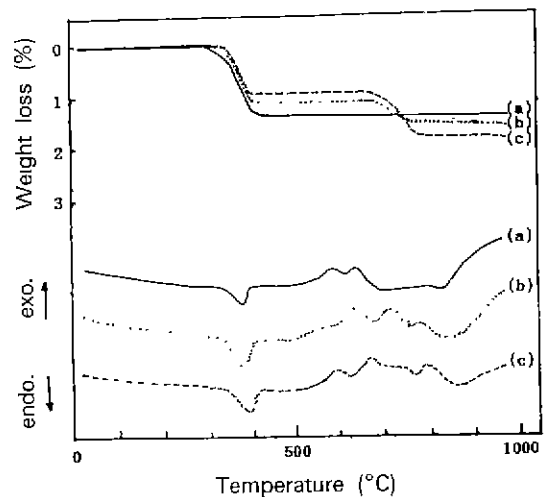


Fig. 1. TG-DTA curves of various compositions; (a) PMN. (b) P-55 and (c) P-11.

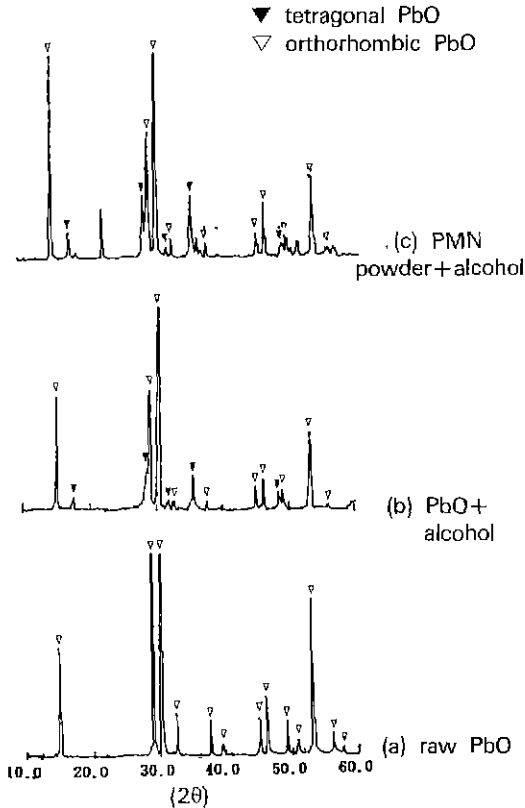


Fig. 2. XRD patterns of powders; (a) raw material PbO, (b) dried PbO powder after ball milling with isopropanol and (c) dried PMN( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ) composition powder after ball milling with isopropanol.

두번째 흡열피크는 PMN perovskite 상의 합성반응에 해당된다고 생각된다. 발열피크는 560°C와 640°C의 두 피크가 연속적으로 이어져 하나의 피크처럼 보이며 이것은  $\text{P}_2\text{N}$ 상과  $\text{P}_3\text{N}$ 상의 합성에 의한 것으로 여겨진다. P-55와 P-11 조성의 TG 결과에는 300~400°C 사이의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의  $\text{H}_2\text{O}$ 의 분해(각각 1.1%, 0.9%의 무게감량) 반응에 해당하는 것과 PMN 조성에서는 나타나지 않았던 680-780°C 사이에서 일어나는  $\text{BaCO}_3$ 의 분해(각각 0.4%, 0.8%의 무게감량)반응이 있다. P-55와 P-11 조성의 DTA 결과에는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의  $\text{H}_2\text{O}$ 의 분해와  $\text{BaCO}_3$ 의 분해반응에 해당되는 흡열피크(약 710°C, 740°C)가 나타나 있다.

### 3.2. PMN의 X선 회절분석

batch 조성료의 PMN( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ) 조성으로 평량한 원료를 isopropyl alcohol을 용매로 하여 습식 혼합한 후 건조만을 시킨 원료의 X선 회절 결과를 Fig. 2에 나

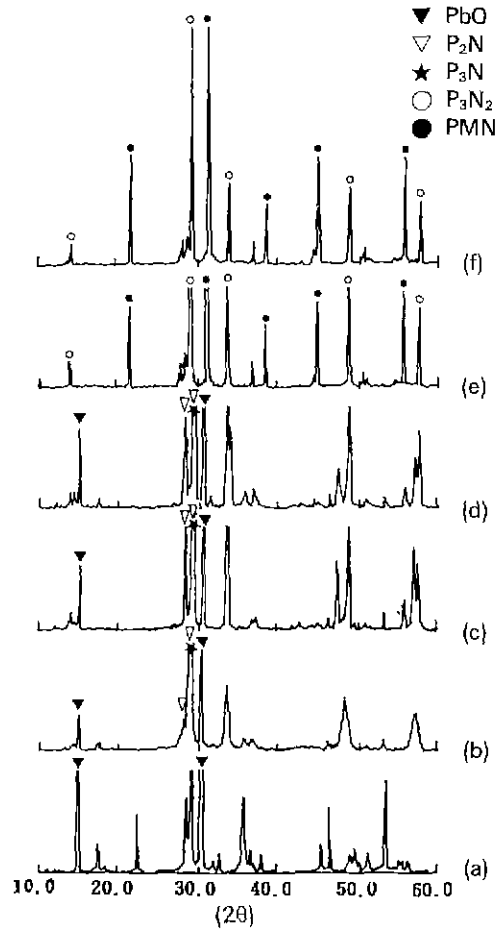


Fig. 3. XRD patterns of PMN composition heat-treated at various temperature; (a) mixed powder, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C and (f) 1000°C ( $\text{P}_2\text{N}$ ;  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{P}_3\text{N}$ ,  $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{P}_3\text{N}_2$ ;  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ , PMN; perovskite  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ).

타내었다. 출발원료인 PbO,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  외에 새로운 회절 피크가 나타나서 이를 규명하기 위해 각원료를 따로따로 습식 혼합하여 X선 회절분석을 해본 결과 ( $\text{PbO} + \text{isopropyl alcohol}$ )의 경우에만 동일한 새로운 회절 피크를 나타내었다. 이 새로운 회절 피크는 orthorhombic상인 출발원료 PbO와 달리 tetragonal상 PbO의 회절 피크임을 확인하였다. 새로운 tetragonal상 PbO의 출현은 orthorhombic상인 PbO의 일부가 습식혼합중의 mechanical energy에 의해 tetragonal상으로 일부 상전이가 일어남에 따른 것으로 판명되었다.

Fig. 3은 PMN 조성의 원료를 각 온도에서 1시간 열처리한 X선 회절 결과이다. 600°C에서 열처리한 경우

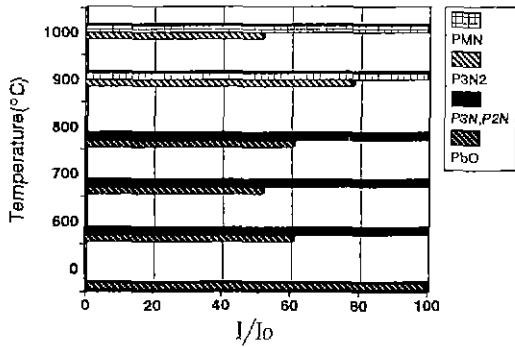


Fig. 4. Relative amounts of phases formed at various temperature on PMN composition (PMN; perovskite  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $P_3N_2$ ;  $Pb_3Nb_4O_{13}$ ,  $P_3N$ ;  $Pb_3Nb_2O_8$ ,  $P_2N$ ;  $Pb_2Nb_2O_7$ ).

PbO의 일부와  $Nb_2O_5$ 가 반응하여  $P_3N(Pb_3Nb_2O_{13}$ : tetragonal phase)상과  $P_2N(Pb_2Nb_2O_7$ : rhombohedral phase)상이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 700°C 및 800°C에서 열처리를 하면 존재상의 종류는 600°C의 존재상과 동일하며 PbO,  $P_3N$ ,  $P_2N$  상간의 존재량이 달라진다. 900°C인 경우에는 perovskite 구조인 PMN(simple cubic phase)상과  $P_3N_2(Pb_3Nb_4O_{13}$ : face centered cubic phase)가 새로 합성되며 1000°C에서 열처리를 한 경우에는 PMN상은 약간 증가하고 pyrochlore상  $P_3N_2$ 는 양이 약간 감소할 뿐 완전히 사라지지 않았다. 위와같은 열처리 온도 변화에 따른 각 온도에 있어서 존재하는 상들의 주 피크의 강도중 가장 큰 값을 기준( $I_0=100$ )으로 하여 상대적으로 구한 값들의 변화를 Fig.4에 나타내었다.

3.3. PMN-PT-BT 고용체의 X선 회절분석

Fig. 5은 P-11 조성의 원료를 각 온도에서 1시간 열처리한 X선회절 결과이고, 각 온도에 있어서 존재하는 상들의 상대적 양의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 혼합 전조분말의 경우 PMN 조성과 마찬가지로 tetragonal상으로 일부 상전이가 일어난 PbO상이 측정되었고, 600°C에서는  $P_3N$ ,  $P_2N$ 이 생성되었고, 미반응의 PbO가 확인되었다. 700°C에서는 600°C와 별 차이를 보이지 않으나, PMN 조성에서와는 달리 800°C에서부터 PMN-PT-BT perovskite 고용상이 나타나기 시작한다. 900, 1000°C에서는 PMN-PT-BT perovskite 고용상과  $P_3N_2$ 상이 공존하고 있는데 PMN 조성의 경우보다 pyrochlore상이 줄어드는 결과를 보였다. 즉, PMN 조성보다 PMN-PT-BT perovskite 고용상이 더 낮은 온도에서 합성되기 시작한다는 점이다.

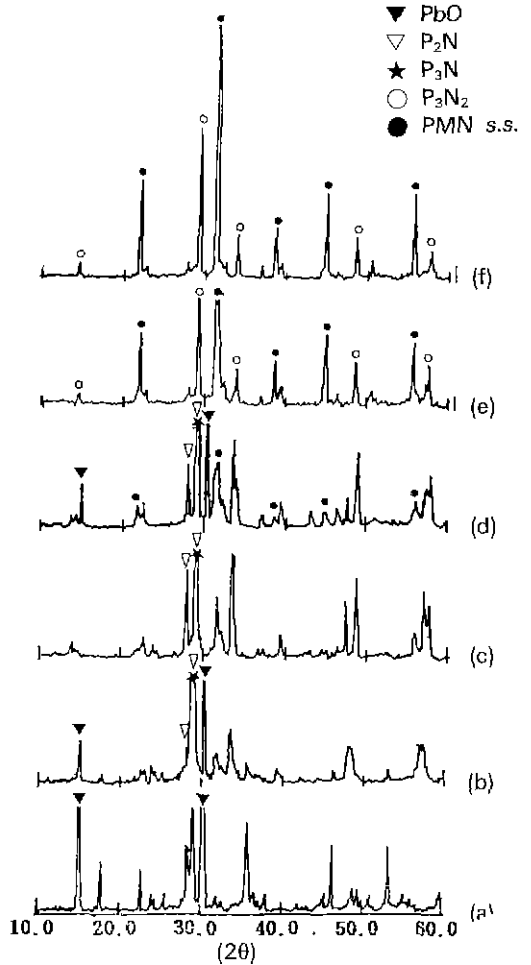


Fig. 5. XRD patterns of P-11 composition heat-treated at various temperature; (a) mixed powder, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C and (f) 1000°C ( $P_2N$ ;  $Pb_2Nb_2O_7$ ,  $P_3N$ ;  $Pb_3Nb_2O_8$ ,  $P_3N_2$ ;  $Pb_3Nb_4O_{13}$ , PMNs.s.; perovskite  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$ - $BaTiO_3$ ).

$ABO_3$  화합물이 perovskite 구조를 갖기위한 조건으로 각 이온 반경의 관계식인 tolerance factor  $t$ 가 Goldschmidt에 의해 다음과 같이 제안되었다.  $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$  여기서  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$ 는 각 이온의 반경이며  $t \approx 0.88 - 1.09$  값을 가져야한다고 하였다.

$A^{2+}(B^{2+}_{L/3} + B^{5+}_{2/3})O_3$  복합산화물에 대한 tolerance factor  $t$ 는 판면체의 침입위치를 점유하고 있는  $B^{2+}$ 와  $B^{5+}$ 의 이온반경의 평균값을 이용하여 다음식으로 구할 수 있다.  $t = (r_A^{2+} r_O^{2-}) / \sqrt{2} (1/3 r_B^{2+} + 2/3 r_B^{5+} + r_O^{2-})$

위 식들을 이용하여 구한 PT, BT 및 PMN에 대한

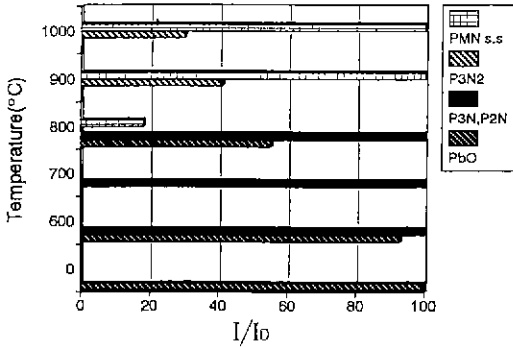


Fig. 6. Relative amounts of phases formed at various temperature on P-11 composition (PMN s.s.; perovskite  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3-BaTiO_3$ ,  $P_3N_2$ ;  $Pb_3Nb_5O_{13}$ ,  $P_3N$ ;  $Pb_3Nb_2O_8$ ,  $P_2N$ ;  $Pb_2Nb_2O_7$ ).

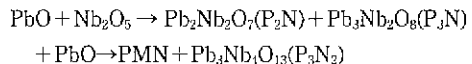
t의 값은 각각 0.92, 0.97, 0.89이며 perovskite 화합물의 안정성을 비교하면 PMN<PT<BT의 순서를 갖는다.

perovskite구조를 갖기 위한 또 하나의 조건은 이온 결합성의 크기이며 이것은 양이온과 음이온의 electronegativity의 차이  $X_{A,O} = |X_A - X_O|$ 에 비례한다. A-O 결합의 이온 결합성 백분율 P(%)은 다음식에 의해 주어진다.  $P(\%) = 16 |X_A - X_O| + 3.5 |X_A - X_O|^2$ , 여기서  $X_A$ : A원소의 electronegativity,  $X_O$ : 산소원소의 electronegativity이다.  $ABO_3$  화합물과  $A^{2+}(B^{2+}_{1/3} + B^{5+}_{2/3})O_3$  복합산화물의 경우 무게평균을 이용하여 PT와 BT 및 PMN의 P(%)를 구하면 각각 42, 55, 42의 값이 얻어지므로 PMN~PT<BT와 같은 순서로 큰 이온결합성을 나타내게된다. 따라서 tolerance factor나 이온결합성이 큰 PT와 BT를 PMN에 고용시키면 perovskite 구조의 안정성을 향상시켜 pyrochlore상의 생성을 억제하는 효과를 나타낼 수 있다고 판단되었으며, 실험결과 이러한 사실이 또한 확인될 수 있었다. 이러한 요인이 PMN 조성보다 PMN-PT-BT 조성일 때 perovskite 고용상이 더 낮은 온도에서 합성된 원인이라 생각된다. 나머지 P-55, P-P, P-B 조성의 각 열처리 온도에서 측정되는 반응생성물은 앞의 P-11 경우와 흡사한 경향을 나타내었다. 공통적인 것은 600°C에서  $P_3N$ 과  $P_2N$ 상이 합성된다는 점, PT와 BT의 고용효과에 의해 PMN-PT-BT perovskite 고용상이 PT와 BT가 고용되지 않았을 때보다 낮은 온도에서 생성되며 pyrochlore상의 생성량이 감소한 점 등으로 정리할 수 있다. Table 2는 PMN, P-55, P-11, P-P 및 P-B 조성의 각 온도에서 생성되는 상의 양을 나타낸 것으로 각 온도에서 가장 많이 존재하는 상을 100(%) 기준으로 삼아 백분율로 표시하였다. 각 온도에서 존재하는 상의 양을

Table 2. The Amounts of Formed Phases(%) After Heat-treatment at Various Temperature

Comp.	Temp.	Formed Phase			
		PbO	$P_3N$ , $P_2N$	$P_3N_2$	PMN
PMN	600	61	100	·	·
	700	52	100	·	·
	800	61	100	·	·
	900	·	·	78	100
	1000	·	·	52	100
P-55	600	100	85	·	·
	700	11	100	·	·
	800	100	72	·	8
	900	·	·	48	100
	1000	·	·	47	100
P-11	600	93	100	·	·
	700	·	100	·	·
	800	55	100	·	18
	900	·	·	41	100
	1000	·	·	30	100
P-P	600	100	80	·	·
	700	40	100	·	·
	800	84	100	·	11
	900	·	·	65	100
	1000	·	·	43	100
P-B	600	100	77	·	·
	700	·	100	·	·
	800	100	87	·	·
	900	·	·	46	100
	1000	·	·	41	100

비교하여 알 수 있는 것은 첫째, 600~800°C에서의 PbO와 pyrochlore상의 증감에 따른 합성반응과정과 둘째, PT와 BT고용 효과에 의한 pyrochlore상의 감소이다. 첫째, 온도변화에 따른 PMN의 합성반응은 다음과 같은 반응에 의한 것으로 생각되며 서론에서 언급한 Inada<sup>6)</sup> 또는 Lejeune과 Boilot<sup>2)</sup> 등과는 다른 결과를 보이고 있다.



두번째, P-11 조성은 PMN 조성보다 낮은 온도(800°C)에서 PMN perovskite 고용상이 생성되기 시작하며, pyrochlore상의 양도 훨씬 줄어드는 경향을 보이고 있다. 따라서 PMN에 PT와 BT를 고용시켜서 소결체를 얻으면

소결체에 남은 pyrochlore상의 양을 현저히 줄일 수 있으리라 생각된다.

#### 4. 결 론

본 실험의 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다. PMN ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ) 조성의 합성반응은  $\text{PbO}$ 와  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 가 반응하여 먼저  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7(\text{P}_2\text{N})$ 와  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_8(\text{P}_3\text{N})$ 가 생성된 후 온도증가에 따라 perovskite PMN( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ )상과 pyrochlore  $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}(\text{P}_3\text{N}_2)$ 상이 합성된다. PMN ( $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ) 조성에 이온결합성과 tolerance factor가 큰 PT( $\text{PbTiO}_3$ )와 BT( $\text{BaTiO}_3$ )를 고용시키면 perovskite 구조의 안정성이 증가되어 PMN-PT-BT perovskite 고용상이 PT와 BT가 고용되지 않았을 때보다 낮은 온도에서 생성되며 pyrochlore상이 줄어들었다.

#### REFERENCES

1. G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Compounds," *Soviet Phys. Solid State* (English Transl.), **1**(10), 1429-1437 (1960).
2. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ," *Ceram. Int.*, **8**(3), 99-104 (1982).
3. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Influence of Ceramic Processing on Dielectric Properties of Perovskite Type Compound:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ," *Ceram. Int.*, **9**(4), 119-122 (1983).
4. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Ceramics of Perovskite Lead Magnesium Niobates," *Ferroelectrics*, **54**(9), 191-194 (1984).
5. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Optimization of Dielectric properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(4), 679-682 (1986).
6. M. Inada, "Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics," *Jpn. Natl. Tech. Rept.*, **27**(1), 95-102 (1977).
7. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
8. T.R. Shrout and S.L. Swartz, "Dielectric Properties of Pyrochlore Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **18**, 663-667 (1983).
9. O. Bouquin, M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation of the Perovskite Phase in the  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 1152-1156 (1991).