

# Estudio de la adición de $K^+$ y $LiNbO_3$ en las propiedades finales del Relaxor PMN procesado por mezcla de polvos

A.A. CAVALHEIRO<sup>A</sup>, M.A. ZAGHETE<sup>A</sup>, M. CILENSE<sup>A</sup>, M. VILLEGAS<sup>B</sup>, J. F. FERNÁNDEZ<sup>B</sup>, J. A. VARELA<sup>A</sup>

a. LIEC -Instituto de Química, UNESP. C.P 355, 14801-970 Araraquara-SP, Brasil.

b. Inst. Cerámica y Vidrio – CSIC. Camino de Valdelatas s/n, 28049 Cantoblanco, Madrid, España.

El relaxor cerámico PMN ha sido investigado por un gran número de investigadores en el transcurso del tiempo y muchos aspectos de este material, como la morfología de los polvos, descomposición de fases, pérdida de peso en el proceso de sinterización, densificación, entre otras, siguen siendo objetos de investigación. La preparación de polvos de PMN se ha mostrado más efectiva cuando son sintetizados por la ruta de la columbita, pero la etapa de adición de plomo para la síntesis de polvos de PMN todavía sigue problemática. Por lo tanto, este trabajo propone una nueva asociación de metodologías, utilizando la ruta de la columbita y el método de precipitación por hidróxidos. Mediante la utilización de una técnica de mezcla de polvos, la cual permitió lograr buenas densidades en verde y sinterizadas, fue posible observar que los dopantes  $K^+$  y  $Li^+$  reducen las pérdidas de peso en el proceso de sinterización y cambian significativamente las propiedades dieléctricas. La adición de semillas de  $LiNbO_3$  en la etapa de conformación, las cuales reaccionan de modo distinto dependiendo del tamaño de las partículas, promueve la formación de granos de diferente tamaño en el cuerpo cerámico. Como consecuencia de esto, propiedades dieléctricas muy diferentes que en la cerámica PMN convencional son obtenidas.

*Palabras Clave:* PMN, Relaxor, Microestructura, Procesamiento y Sinterización.

## Study of $k$ and $LiNbO_3$ addition on the final properties of the relaxor pmn processed by powder blend

PMN ceramic relaxor has been investigated by several researchers and many aspects of this material, like powder morphology, phase decomposition, weight loss during sintering process, densification, between others, still are investigated. PMN powder preparation has been shown more efficient when synthesized by columbite route, however lead addition stage for the PMN powder synthesis remains problematical. Therefore, this work proposes a new association of methodologies, using columbite route and the hydroxide precipitation method. Through use of the powder mixture technique, which permitted to obtain good green and sintered densities, was possible to observe  $K^+$  and  $Li^+$  dopants reduce weight loss in sintering process and change significantly the dielectric properties. Addition of  $LiNbO_3$  seeds in conformation stage, which react in a distinct way as a function of the particle size, promotes the formation of differenced grains in the ceramic bulk. Consequently, very different dielectrics properties from conventional PMN ceramic were obtained.

*Key words:* PMN, Relaxor, Microstructure, Processing and Sinterization.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las cerámicas ferroeléctricas se usan habitualmente en condensadores, memorias ferroeléctricas, dispositivos de ultrasonido, entre otras aplicaciones. Sin embargo, algunos de estos materiales ferroeléctricos son algo distintos de los Ferroeléctricos Normales (FN) con respecto a la transición desde la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica (transición FE/PE). Las diferencias con los FN es que en estos materiales no hay una sola temperatura de Curie sino, una región de temperatura, conocida como Temperatura de Máxima Constante Dieléctrica ( $T_m$ ). En esta región, conocida como Transición de Fase Difusa (TFD), la constante dieléctrica es dependiente de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, cuyo comportamiento es conocido como relajación dieléctrica. Esta y otras características son las que hacen que este conjunto de materiales sean clasificados como Relaxores (RE). Este es el caso del PMN ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ), cuya TFD es función del ordenamiento químico a corta distancia de las especies del sitio B ( $Mg^{+2}$  y  $Nb^{+5}$ ) en la estructura perovskita  $A(B',B'')O_3$  [1,2].

En este tipo de estructura perovskita, el comportamiento RE se puede generar a través de dos tipos de distorsiones: electrostática y mecánica. Mientras la distorsión mecánica proviene de las diferencias de radios iónicos de los cationes B y causa la distorsión de la red del cristal directamente, la distorsión de origen electrostática es generada

por un desequilibrio de cargas en la red del cristal, debido a la existencia de micro-regiones ricas en niobio. En micro-regiones donde haya más niobio, la carga iónica media en el sitio B es más positiva que la media general del sitio (+4), haciendo que en las regiones vecinas estos valores sean inferiores a la media [3,4]. Esto provoca la destrucción de la simetría cúbica local, dando lugar a dipolos permanentes orientados al azar, que impiden el crecimiento de los dominios ferroeléctricos, y por tanto, el surgimiento del comportamiento FN [5,6].

Las características de la fase ferroeléctrica y la microestructura en la cerámica PMN dependen de la metodología y de las condiciones de síntesis del polvo cerámico, así que una buena selección de estos, evita un alto grado de heterogeneidad química o de volatilización de PbO. Estos efectos pueden generar diversas fases secundarias con estructuras tipo pirocloro, todas ellas con deficiencia de magnesio en la estructura y pobres propiedades dieléctricas. Las mismas micro-regiones responsables por el comportamiento RE, al volverse demasiado grandes, resultan inestables y permiten la pérdida de parte del plomo, provocando el inicio de la formación de las partículas de fase tipo pirocloro. La perfecta relación entre causa y efecto entre la inestabilidad de las micro-regiones ricas en niobio y la deficiencia de plomo como responsable de la formación de fase pirocloro ha sido objeto de varios trabajos [7,8].

Más allá del problema de la heterogeneidad de distribución de los cationes del sitio B, ya resuelto por la adopción de la ruta de la columbita [9], el procesamiento cerámico y el proceso de densificación pueden actuar también en la microestructura y propiedades dieléctricas del PMN. Estos parámetros dependen de la porosidad, tamaño y borde de grano de modo que la existencia de pequeñas micro-regiones que presentan variaciones en los granos y en las composiciones de las fases pueden dar lugar a variaciones sustanciales en la transición FE/PE en el material [10-12].

Los estudios acerca de la etapa de sinterización son de gran importancia, pues algunas propiedades de las cerámicas, como  $K_m$ , dependen de la densidad de la cerámica sinterizada. Sin embargo, son los cambios sistemáticos de los cationes del sitio B los que permiten modificar directamente el comportamiento RE. Además, la sustitución del catión del sitio A también es muy importante en las propiedades dieléctricas, ya que cambia el parámetro de red, lo que puede provocar alteraciones en la deformación de la red. Así, el catión B' (Mg) puede estar más o menos comprimido, dependiendo del radio iónico de catión A, de modo que cationes A más pequeños hacen que el Mg distorsione mucho más la red o viceversa, interfiriendo en el desplazamiento del niobio dentro del octaedro de oxígeno, y por tanto, en la polaridad del material [13-15]. El acoplamiento antiferroeléctrico (AFE) puede ser aumentado con diferencias mayores de radio iónico de los cationes del sitio B, mientras que el acoplamiento ferroeléctrico (FE) puede elevarse con el aumento del volumen molar. Estos dos fenómenos están asociados a la agitación térmica y cuanto mayor sea este parámetro, mayor es el valor de  $T_m$  [16].

Ya que estos cambios estructurales están íntimamente relacionados al comportamiento dieléctrico y relaxar en el PMN, la adición de dopantes en los sitios A o B seguramente llevarán a cambios significativos en las propiedades y microestructura del material. Este es el objetivo principal de este trabajo, donde se han estudiado los efectos de los aditivos  $K^+$  y  $Li^+$ , añadidos en la etapa de síntesis del polvo de PMN y, también la adición de semillas de  $LiNbO_3$  en la etapa de procesamiento. La metodología utilizada y los cambios de microestructura y propiedades dieléctricas logrados por este estudio se podrán ver a continuación.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Proceso de síntesis

La obtención de los polvos de PMN se ha llevado a cabo utilizando la ruta de la columbita modificada, como sigue: Primero se han preparados los polvos de columbita por el método de los Precursores Poliméricos descrito anteriormente [17,18], y luego se ha llevado a cabo la etapa de precipitación de hidróxido plomo y posteriormente la calcinación. En el caso de las muestras dopadas con litio, se adicionó el dopante en la etapa de síntesis del precursor columbita [18]. Todas las muestras llevan un exceso del 1,5% en peso de  $PbO$ , el cual se añade en la etapa de precipitación. Esta etapa se hizo preparando una suspensión del polvo de MN previamente molido por atrición (bolas de zircona / alcohol isopropílico) en solución acuosa conteniendo plomo y, cuando es el caso, también potasio. La precipitación se hizo por el ajuste del pH con hidróxido de amonio a  $pH \sim 9,0$ . Luego una vez obtenido el coprecipitado, se seca totalmente en estufa, se homogeneiza en mortero y se tamiza ( $75 \mu m$ ). La calcinación se lleva a cabo en tres etapas: 1)  $350^\circ C$  durante 2 horas, 2)  $500^\circ C$  durante 2 horas y 3)  $750^\circ C$  durante 1 hora, siempre haciendo disgregación y tamizado ( $75 \mu m$ ) al final de cada una de las etapas de calcinación.

### 2.2 Procesamiento y sinterización

Esta etapa se llevó a cabo mediante mezcla de polvos, como sigue: Se obtuvieron dos tipos de polvos: tipo C, obtenido directamente del proceso de calcinación a  $750^\circ C$  durante 1 hora, idéntico al descrito en el apartado 2.1 y el tipo S, obtenido de la pseudo-sinterización a  $1100^\circ C$  durante 4 horas, utilizando el polvo tipo C. Esta etapa se llevó a cabo compactando ligeramente el polvo y sellándolo en atmósfera de  $PbO$  por un conjunto de crisoles. Luego se hizo la disgregación en mortero y tamización ( $180 \mu m$ ). Como media, el polvo tipo C presentó superficie específica de  $6 m^2/g$ , mientras el tipo S solo  $0,2 m^2/g$ , como máximo. Estos valores significan que el tamaño medio de partícula es cercano a  $0,1$  y  $4,0 \mu m$ , respectivamente.

Utilizando una proporción de 3C:1S (en peso), la homogeneización de los polvos se hizo preparando una pasta hecha con la mezcla de los dos tipos de polvos, 1,2 % en peso de aglomerante (IBMA) y acetona como disolvente. En el caso de adición de semillas, se insertan en esta etapa utilizándose una concentración de 0,5% molar. Esta pasta se lleva al mortero, donde se machaca hasta que se evapore la acetona y se obtenga un polvo suelto, el cual se tamiza ( $180 \mu m$ ) antes del proceso de prensado (20MPa). Las pastillas conformadas con 1,2 cm de diámetro y 10 mm de espesor fueron calcinadas a  $500^\circ C$  durante 4 horas para la eliminación del aglomerante, utilizándose una velocidad de calentamiento de  $1^\circ C/min$ . Para la etapa de sinterización, se ha empleado un dispositivo especialmente desarrollado para cerámica basadas en  $PbO$ , en el cual las pastillas son colocadas verticalmente y alojadas en cámaras con el volumen más pequeño posible (Fig.1), evitando la utilización de atmósfera de  $PbO$ . Las pastillas fueron sinterizadas a  $1100^\circ C$  durante 4 horas, con una velocidad de calentamiento de  $15^\circ C/min$ .

### 2.3 Métodos de caracterización

La caracterización de las muestras se llevó a cabo utilizando las técnicas de difracción de rayos X (Rigaku), isoterma de adsorción (B.E.T.) para la determinación de superficie específica (Micromeritics - ASAP2020) y microscopía electrónica de barrido (Philips - CM200). La caracterización eléctrica se realizó utilizando un criostato de nitrógeno líquido y un analizador de impedancia (Hewlett Packard - 4192A). Las mediciones de la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas se hicieron en función de la frecuencia en el rango desde  $-100^\circ C$  a  $150^\circ C$ .



Fig. 1. Secuencia del proceso de sinterización con el nuevo dispositivo desarrollado.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los precursores columbita obtenidos mostraron, después de calcinados a 900°C durante 2 horas, una única fase y una superficie específica media de 11m<sup>2</sup>/g, según caracterización, siendo por lo tanto, muy adecuados para la reacción de síntesis en estado sólido del PMN. Los polvos de PMN tipo C presentaron gran cantidad de fase perovskita, entorno al 99% molar, mientras que en el polvo tipo S, dicho porcentaje no fue inferior al 98% molar. La naturaleza de los aglomerados y su empaquetamiento en el compacto prensado fue caracterizado por M.E.B. antes y después de la eliminación del aglomerante (Fig. 2). Mediante el empleo del procedimiento de mezcla a través de la preparación de la pasta en acetona, descrito anteriormente en el apartado 2.2, se logra gran homogeneidad, incluso utilizando partículas tan distintas, como son las de tipo C y S. No se observan las partículas tipo S en la micrografía 2.a (antes de la quema) ya que están ocultas por las del tipo C, lo que se comprueba después de la eliminación del aglomerante (2.b), donde son perfectamente identificables. Sin embargo, el grado de empaquetamiento se consideró muy adecuado en la etapa de sinterización, de acuerdo con los valores obtenidos de densidad en verde, situándose estos por encima del 70% de la teórica.

La Tabla I recoge una serie de parámetros cerámicos y eléctricos de varias muestras de PMN, donde se observa que las pérdidas de peso ( $\Delta p$ ) disminuyen para las muestras con aditivos con respecto a la muestra PMN pura. Sin embargo, para las muestras con semillas (PK5L5 y PL55) esta disminución es mucho más destacable con respecto a las muestras de PMN dopadas con potasio (PK05 y PK10) o litio (PL05 y PL10), donde los números 05 y 10 corresponden a 0,5% molar y 1,0% molar de dopante, respectivamente.

TABLA I: PARÁMETROS CERÁMICOS ( $\Delta p$  y  $D_s$ ) Y ELÉCTRICOS ( $K_m$ ,  $T_m$  y  $\Delta T_m$ ) PARA LAS MUESTRAS DE PMN.

Muestra	$\Delta p$ (%)	$D_s$ (%)	$K_m$ a 1kHz	$T_m$ a 1kHz (°C)	$\Delta T_m$ (°C)
PMN	3,48	95	9.460	-11	5
PK05	2,34	96	9.320	-11	5
PK10	1,98	95	8.030	-14	4
PL05	2,27	95	10.970	0	7
PL10	2,03	95	11.390	12	9
PK5L5	0,69	96	6.310 y 6920	-25 y 17	7 y 7
PL55	0,74	96	9.880 y 9660	16 y 37	7 y 8

Densidad teórica del PMN (8,187g/cm<sup>3</sup>).  $\Delta T_m = T_m$  a 10kHz -  $T_m$  a 1kHz.

La presencia de semillas es un factor decisivo en las propiedades de la cerámica PMN, pues aunque la cantidad de aditivos en las muestras PL10 y PL55 es la misma (1,0% molar de ión litio), la muestra PL55 presenta menor pérdida de peso que la muestra PL10. Esta observación es válida también para la muestra PK5L5, pues la presencia de litio o potasio en las mismas concentraciones influyen de la misma manera en la pérdida de peso. Lo más notable de estos resultados, es que las muestras PL55 y PK5L5 fueron obtenidas a partir de la misma mezcla de polvos que la utilizada en la preparación de las muestras PL05 y PK05, respectivamente. Así, las diferencias entre las muestras semilladas y las demás muestras, no deben ser asociadas a diferentes morfologías de los polvos o cantidades de fases en las muestras, sino solamente a la presencia de las semillas y las consecuencias del proceso de sinterización.

En la Fig. 3 se pueden observar las microestructuras de las muestras sinterizadas, donde el efecto principal según el tipo de dopante está en el tamaño de grano. La muestra PK10 presenta granos mucho

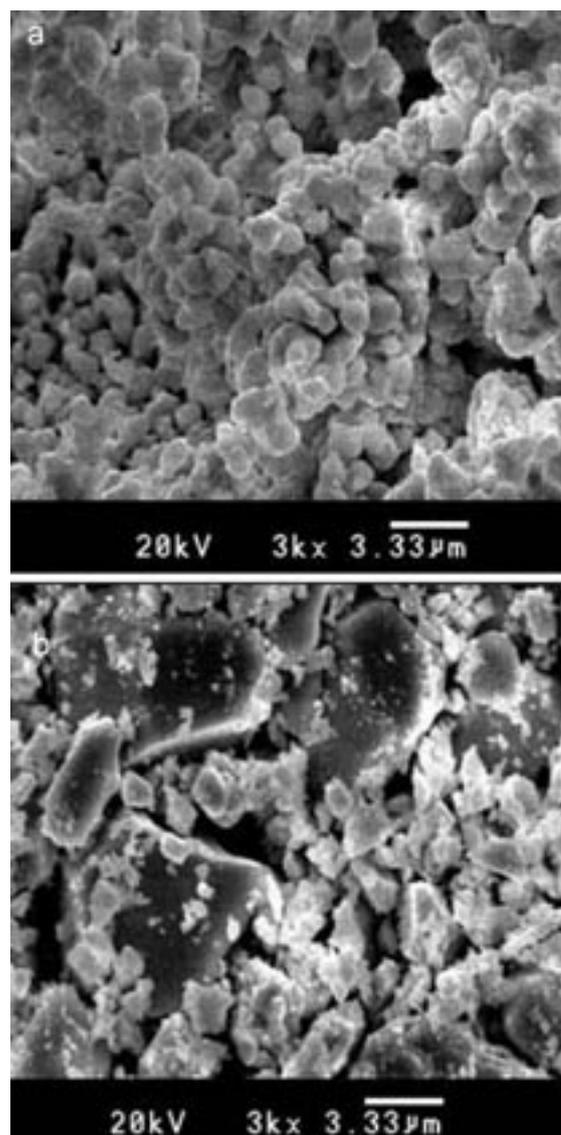


Fig. 2: Morfología de los compactos observados mediante M.E.B.:a) antes de la eliminación del aglomerante y b) después de la eliminación del aglomerante.

más pequeños que la muestra PMN, mientras que en la muestra PL10 ocurre el contrario. Además, se nota muy bien que hay la presencia de más partículas tipo C crecidas en la muestra PK10 que en las muestras PMN o PL10, el que indica que su incorporación por las partículas del tipo S ocurre como función del tipo de dopante. Para las muestras semilladas (PK5L5 y PL55) este tipo de incorporación está de acuerdo con las diferencias verificadas en las muestras conteniendo los dopantes aislados (PK10 y PL10).

En la Fig. 4 están representadas las curvas de constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas con la temperatura a 1 kHz. Los valores de  $K_m$  y  $T_m$  cambian como respuesta a las alteraciones en el cristal y también en la microestructura. Así para la adición de potasio se observa la reducción de  $K_m$ ,  $T_m$  y pérdidas dieléctricas, mientras que para el litio estos cambios son los contrarios (Fig. 4.a). Aunque el aumento de  $K_m$  y  $T_m$  puedan ser efectos positivos, para la pérdida dieléctrica es todo lo contrario, lo que de pronto se observa que ambos dopantes poseen ventajas y desventajas. Todos estos parámetros además del de  $\Delta T_m$ , el cual da idea del efecto relaxor, están en la Tabla I.

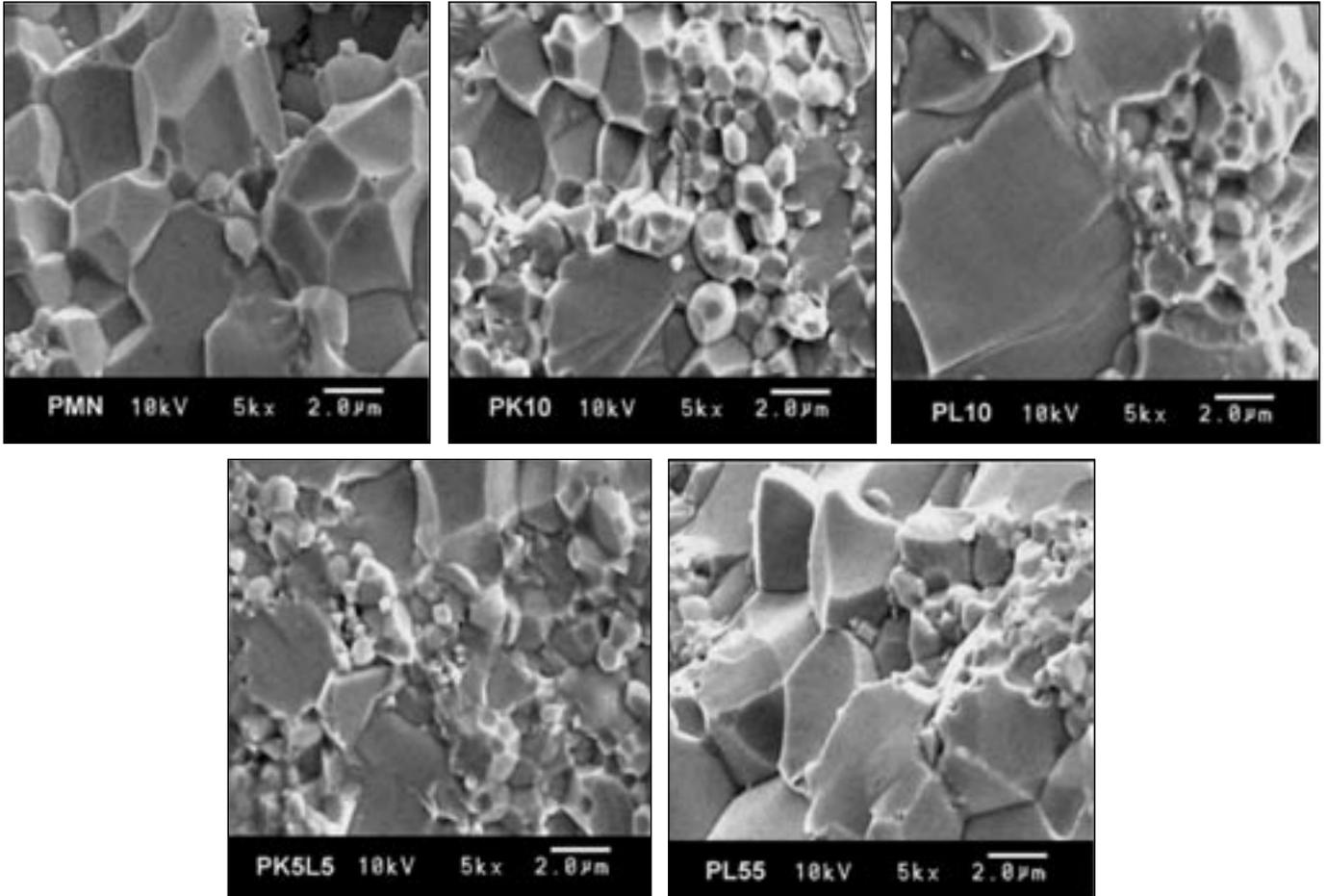


Fig. 3: Microestructura de la fractura de los compactos sinterizados a 1100°C durante 4 horas observados mediante M.E.B.

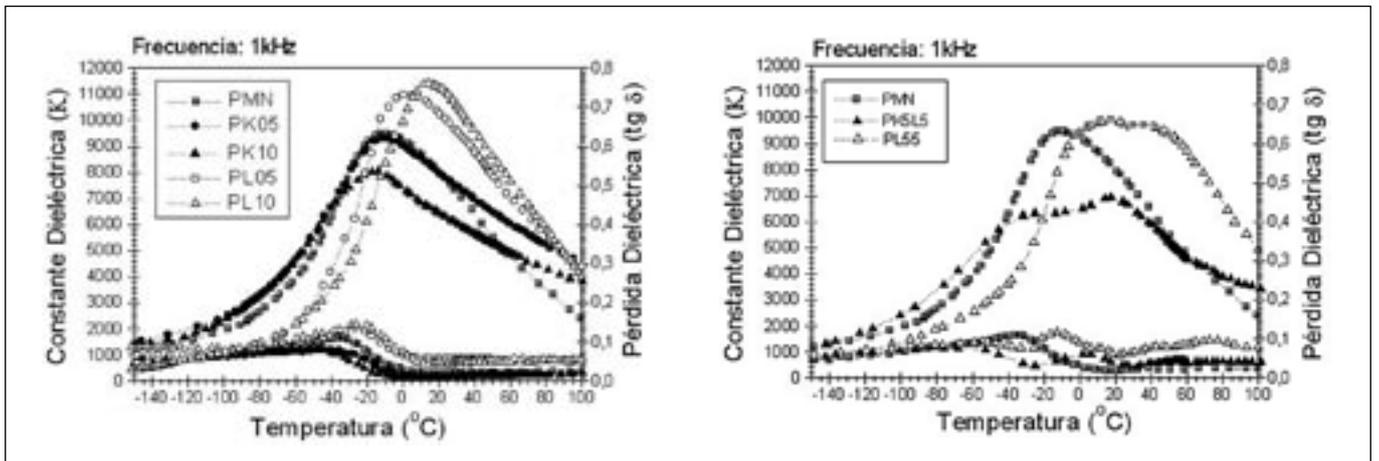


Fig. 4: Curvas de K y tgδ como función de la temperatura a 1kHz para las muestras: a) dopadas y b) dopadas y semilladas con 0,5mol% LiNbO<sub>3</sub>.

El comportamiento ferroeléctrico en un material está gobernado por el cociente de los acoplamientos FE/AFE. En un RE, el acoplamiento AFE es mayor que el acoplamiento FE [16], así que si un dopante aceptor de electrones como el K<sup>+</sup> es adicionado a un RE como el PMN y causa la reducción del comportamiento RE, probablemente aumentó el acoplamiento FE, elevando la razón FE/AFE, y consecuentemente, reduciendo el comportamiento RE del material. Sin embargo, la conductividad iónica de un material disminuye como consecuencia de un transporte de carga más bajo. Por su parte, una disminución en

la concentración de vacantes reduce el transporte de masa, y luego el transporte de carga, haciendo que la reducción de la concentración de vacantes reduzca la conductividad eléctrica del material [19].

Se observa que la sustitución de plomo por potasio, en el sitio A, provoca la reducción de K<sub>m</sub> y de la pérdida dieléctrica en el PMN, más allá de los efectos microestructurales ya discutidos. Así que creemos que otros fenómenos de compensación de carga ocurren en el material, pues el K<sup>+</sup>, como un aceptor de electrones, debería elevar la concentración de vacantes de oxígeno, y consecuentemente, los valores de

$K_m$  y pérdida dieléctrica. Pero lo que se observa es que ocurre todo el contrario y la explicación más idónea en este caso es que la inserción de potasio en los granos de la fase perovskita reduzca el transporte de masa, debido al elevado tamaño del ión potasio (1,64 Å) y a su baja movilidad iónica, consecuencia del carácter fuertemente iónico de su óxido. Además de esto inhibir el crecimiento de grano, hay la disminución de la generación de vacantes de plomo y oxígeno en la superficie del grano, como fruto de la pérdida menor de PbO por volatilización, lo cual se traduce en un menor transporte de carga, y luego, menores valores de  $K_m$  y de pérdida dieléctrica.

Cuando el litio está presente en el sitio B de la estructura perovskita ocurre el aumento de  $K_m$ ,  $T_m$  y  $\Delta T_m$ . Estos resultados son coherentes y se fundamentan en las diferencias en los tamaños de los cationes del sitio B [15], así que hay variación en la diferencia entre los radios iónicos de los pares  $Li^+/Nb^{5+}$  y  $Mg^{2+}/Nb^{5+}$ , que son respectivamente, 0,10 e 0,06 Å, y reducción de valencia del catión B', generando vacantes en la red.

Para las muestras semilladas, el comportamiento de la transición FE/PE es atípico, pues el perfil de la curva se asemeja a una superposición de dos curvas, presentado dos máximos muy destacados (Fig. 4.b y Tabla I). Esto pone de manifiesto que hay diferentes tipos de granos actuando en el cuerpo cerámico, fruto de diferencias en la incorporación de las semillas de LiNbO<sub>3</sub> en los granos de fase perovskita. En la muestra dopada con potasio el transporte de masa está dificultado, el que provoca la reducción del crecimiento de grano y de la incorporación tanto de las partículas tipo C como de las semillas por las partículas del tipo S. Para la muestra dopada con litio, los granos de perovskita obtenido del polvo tipo S, inicialmente ya están bien crecidos, también dificultan la homogeneización química completa. Así que se observa que el rango de temperatura entre los valores de  $T_m$  para la muestra PK5L5 es 42°C, mientras la muestra PL55 presenta el valor de 21°C, cuyas diferencias están de acuerdo con los valores de  $T_m$  presentados por las muestras dopadas.

Todos estos resultados reflejan las diferencias de composiciones encontradas en las muestras semilladas, que surge por el hecho de que las semillas no son igualmente incorporadas por los diferentes tipos de partículas durante la sinterización. Esto ocurre porque las partículas más pequeñas (tipo C) incorporan más fácilmente las semillas, así que contienen más litio que las grandes (tipo S), dando lugar a comportamientos dieléctricos distintos, pero relacionados con la naturaleza de efectos promovidos por los dopantes utilizados aisladamente en las muestras dopadas.

#### 4. CONCLUSIONES

Consecuencia de este trabajo se han obtenido resultados muy interesantes del uso de los dopantes potasio y litio en la estructura perovskita del PMN. El potasio actuó fuertemente en las características microestructurales reduciendo el transporte de masa y alterando significativamente las propiedades dieléctricas de la cerámica. El litio utilizado como dopante en la síntesis del PMN ha permitido un crecimiento mayor de los granos en la cerámica y mejorar las propiedades dieléctricas del PMN. Todos los aditivos actuaron reduciendo la pérdida de peso, en especial las muestras semilladas con LiNbO<sub>3</sub>. La adición de potasio provocó la dislocación de  $T_m$  para rangos de temperatura inferiores, pero tuvo la ventaja de reducir los valores de pérdida

dieléctrica en la cerámica. El litio provocó cambios contrarios a los del potasio, como la elevación de  $T_m$  y la desventaja de elevar los valores de pérdida dieléctrica. La utilización de semillas de LiNbO<sub>3</sub> asociada a dopaje y la mezcla de polvos permitió obtener PMN con dos máximos en la constante dieléctrica, comportándose como un cuerpo cerámico con dos tipos distintos de materiales. Para la muestra dopada y semillada con litio, la región en la que la constante dieléctrica es máxima es aumentada por la existencia de dos diferentes composiciones en el cuerpo cerámico, comprendiendo la temperatura ambiente.

#### AGRADECIMIENTOS

Los agradecen a las agencias CEPID-FAPESP (Brasil) y CYTED (Íbero América).

#### BIBLIOGRAFÍA

- G.H. Haertling. "Ferroelectrics Ceramics: History and Technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4] 797-818 (1999).
- K.M. Lee, H.M. Jang. "A new Mechanism of Nonstoichiometric 1:1 Short-Range Ordering in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Based Relaxor Ferroelectrics". *J. Korean Phys. Soc.*, **32** [3] 1006-1009 (1998).
- S. Vallar, J. El Fallah, J.M. Haussonne. "Microstructural and Dielectric Properties of Ceramics Based on Tetragonal Tungsten Bronze". *Ferroelectrics*, **224** [1-4] 783-792 (1999).
- N. Takesue, Y. Fujii, H. You. "Experimental Determination of Instantaneous Ionic-Pair Displacement-Correlation Functions of Relaxor PMN". *Ferroelectrics*, **270** [1-4] 1335-1340 (2002).
- H. Youq, M. Zhang. "Diffuse X-ray Scattering of Lead Magnesium Niobate Single Crystals". *Phys. Rev. Lett.*, **79** [20] 3950-3953 (1997).
- G.A. Smolenski, A.I. Agranovskaya. "Dielectric Polarization and Losses of Some Complex Compounds". *Sov. Phys. Tech. Phys. Transl.*, **3** [7] 1380-1382 (1958).
- D.M. Fanning, I.K. Robinson, S.T. Jung, E.V. Colla, D.D. Viehland, D.A. Payne. "Superstructure Ordering in Lanthanum-Doped Lead Magnesium Niobate". *J. Appl. Phys.*, **87** [2] 840-848 (2000).
- A.A. Cavalheiro, S.M. Barrionuevo, J.C. Bruno, M.A. Zaghete, J.A. Varela. "Formation of Lead Magnesium Niobate Perovskite from Columbite Method Having Varying Lead Content". *Mat. Chem. Phys.*, **84** [1] 107-111 (2004).
- S.L. Swartz, T.R. Shrout. "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate". *Mat. Res. Bull.*, **17** 1245-1250 (1982).
- M. Lejeune, J.P. Boilot. "Influence of Ceramic Processing in Dielectric Properties of Perovskite Type Compound Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>". *Ceram. Int.*, **8** [2] 119-122 (1982).
- S.M. Landin, W.A. Schulze. "Rapid Thermal Processing of Pb(Mg<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> Multilayer Ceramic Capacitors". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [4] 909-912 (1990).
- Y.-C. Liou, L. Wu. "Effect of Heating Rate on the Dielectric Properties of the PMN-PT Relaxor Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [12] 3255-3258 (1994).
- L.J. Lin, T.B. Wu. "Ordering Behavior of Lead Magnesium Niobate Ceramics with A-Site Substitution". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [5] 1253-1256 (1990).
- P.K. Davies, M.A. Akbas. "Growth of the Chemically Ordered Domains in PMN-Type Relaxor Ferroelectrics". *Ferroelectrics*, **221** [1-4] 27-36 (1999).
- D.M. Fanning, I.K. Robinson, S.T. Jung, E.V. Colla, D.D. Viehland, D.A. Payne. "Superstructure Ordering in Lanthanum-Doped Lead Magnesium Niobate". *J. Appl. Phys.*, **87** [2] 840-848 (2000).
- I.W. Chen. "Structural Origin of Relaxor Ferroelectrics - Revisited". *J. Phys. Chem. Solids.*, **61** 197-208 (2000).
- M.P. Pechini. "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Methods Using the Same to Form a Capacitor". U.S. Patent 3.330.697 (1967).
- A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghete, C.O. Paiva-Santos, M. Cilense, J.A. Varela. "Estudio de PMN Cerámico Dopado con KNbO<sub>3</sub> y LiNbO<sub>3</sub> Sintetizado por Pechini". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **41** [2] 53-58 (2002).
- C. Kittel. "Introduction to Solid State Physics". Malloy Littographing (N. York) 6<sup>th</sup> ed. (1986).