

0.99Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.01Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O₃계의 유전 및 전왜 특성에 미치는 과잉 MgO의 영향

윤기현 · 김승연 · 남윤우 · 조용수 · 강동현*

연세대학교 공과대학 세라믹공학과

*수원대학교 공과대학 전자재료공학과

(1993년 6월 2일 접수)

Effect of Excess MgO on Dielectric and Electrostrictive Properties of 0.99Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.01Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O₃

Ki Hyun Yoon, Seung Yun Kim, Yun Woo Nam, Yong Soo Cho and Dong Heon Kang*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Dept. of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon

(Received June 2, 1993)

요 약

0.99Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.01Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O₃계를 KCl-NaCl 용융염을 용제로 하여 합성한 후 과잉의 MgO 첨가가 이 계의 유전성 및 전왜성에 미치는 영향을 조사하였다. 0.99PMN-0.01PMW를 700°C에서 1시간 하소하고 1150°C에서 소결한 결과, 98% perovskite상 합성을 및 95% 정도의 상대밀도를 가진 시편을 얻었다. 과잉 MgO를 10 mol% 첨가함에 따라 밀도 상승 및 입자 성장에 따라 유전 상수와 전왜 변형이 최대로 되었으며, 이 조성에서의 최대 전왜변형량(X_{max})은 4.5×10^{-1} , 전왜상수(Q_{11})는 $3.5 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ 였다. 이러한 현상을 PMW의 물성, 시편의 미세구조 분석을 통하여 고찰하였다.

ABSTRACT

Dielectric and electrostrictive properties of 0.99Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.01Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O₃ system using KCl-NaCl salts have been investigated as a function of the amount of excess MgO. For the specimens calcined at 700°C for 1 h and then sintered at 1150°C for 4 h, the perovskite phase and the relative density were about 98% and 95%, respectively. With the addition of excess MgO up to 10 mol%, the dielectric constant and the electrostrictive strain increased due to the increase of density and grain size, and these properties were degraded by the further addition of excess MgO. For the 10 mol% excess MgO added specimen, the maximum electrostrictive strain, X_{max} , and the electrostrictive coefficient, Q_{11} , were 4.5×10^{-1} , $3.5 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$, respectively. These results were correlated with the property of PMW and microstructure.

1. 서 론

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN)은 복합 perovskite 구조를 갖는 relaxor형의 강유전체로 1950년말 Smolenskii 등¹⁾에 의하여 처음으로 보고된 이래 우수한 유전 및 전왜특성으로 인하여 multilayer ceramic capacitor, electrostrictive actuator 등 여러 응용성에 대하여 널리 연구되어 왔다^{2,3)}. 알려진 바대로 PMN계는 확산 상전이에 기인한 T_c 부근에서의 완만한 유전율 변화, 고유전율 및 이력

현상이 매우 적으면서 높은 값의 전왜변형 특성 등을 보여주나, 합성시 저유전율을 갖는 안정된 상(pyrochlore phase)이 존재하고, T_c가 비교적 저온이며, B자리의 양이온들의 무질서한 배열에 기인한 낮은 전왜상수(electrostrictive coefficient, Q)를 갖는 등의 문제점도 가지고 있다^{4,5)}. 따라서 columbite precursor 합성⁶⁾, 반복 하소, 과잉 PbO, MgO 첨가⁷⁻⁹⁾, 용융염을 이용한 합성¹⁰⁻¹²⁾, 기타 화학적인 합성법¹³⁾ 등을 도입하여 보다 효과적으로 안정된 PMN상을 얻는 연구가 많이 보고되었으며 동시에

$\text{PbTiO}_3^{10)}$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3^{13)}$ 등을 첨가하여 T_c 고온 이동 또는 전왜상수(Q)의 증진 효과 등도 보고된 바 있다. 본 연구에서는 이러한 PMN계의 유전 및 전왜특성에 관한 연구의 일환으로, 1965년 Roginskaya 등¹⁶⁾이 보고한 바 있는 고온의 T_c(200°C)를 갖는 antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PMW)를 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)에 고용하여 KCl-NaCl 용융염 합성법으로 제조한 0.99 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.01 $\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ 계에 과잉 MgO를 0~20 mol% 첨가한 조성의 소결성, 유전성 및 전왜특성을 조사하였으며 소결시편의 미세구조적 특성을 전기적 성질과 연관시켜 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시편 제조

0.99PMN-0.01PMW 계의 합성을 위하여 출발물질로서 GR급 PbO, MgO, Nb₂O₅, Mn₂O₃, WO₃ 분말과 flux로서는 GR급 KCl, NaCl을 택하여 사용하였으며, 과잉의 MgO는 초기 원료 칭량시 혼합하였다. 이때 과잉 MgO의 조성은 1, 3, 5, 10, 20 mol%로 각각 준비하였으며, 사용염의 중량비(W)는 전체 원료량에 대해 0.5로 하였다. 각 조성 분말은 에탄올을 용제로 Y₂O₃ 안정화 ZrO₂ 볼을 이용하여 12시간 동안 혼합, 분쇄, 건조한 후 알루미늄 도가니를 이용하여 650°C~800°C 범위내에서 1시간 하소하였다. 하소한 시료의 용융염을 제거하기 위하여 가열한 이온교환수를 사용하여 수세하였으며 AgNO₃ 수용액으로 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 반복 수세하였다. 본 실험에서는 위의 수세과정을 거친 분말의 XRD 분석을 통하여 가장 효과적으로 perovskite상이 합성된 조건인 700°C 1시간을 하소 조건으로 택하였으며, 이렇게 준비된 합성 분말을 0.5 wt% PVA 결합제를 넣어서 지름이 12 mm인 원반형 시편으로 성형하고, 하소한 동일 조성 분말로 덮은 후 알루미늄 도가니 내에서 소결하였다. 소결은 1000°C 부터 PMN 고상소결온도로 보고¹⁷⁾된 1250°C 범위내에서 행한 결과 소결성이 더 증진되지 않은 1150°C 4시간으로 고정하여 소결시편을 준비하였다. 시편의 양면을 잘 연마한 후 고온용 Ag paste를 도포하여 600°C에서 5분간 열처리하여 측정용 시편으로 사용하였다.

2.2. 측정 및 관찰

하소 및 소결시편의 존재상은 X-선 회절기(Rigaku D-Max3)를 사용하여 이미 알려져 있는, perovskite상(110)과 cubic pyrochlore상(222)의 강도 100인 면을 비교하는

관계식을 이용하여¹⁸⁾ 구하였으며 X-선 회절결과로부터 각조성의 X-선 이론밀도를 구하고, 격자상수는 고각도 영역에 해당하는 (210) (211) (220) (310)면의 회절 피크로부터 계산하였다. 시편의 소결 밀도는 ASTM standard법으로 구하였으며 미세구조는 파단면을 SEM(Jeol JXA 840A)으로 관찰하고 EDS를 이용하여 제 2상 분석 등을 행하였다. 유전특성 측정을 위하여 시편을 실리콘 오일 bath내에 담근 후 -30°C~100°C 온도 범위내에서 LCR meter(Ando AG-4303)를 사용하여 온도변화에 따른 유전상수 및 손실을 측정하였으며, 시편의 전왜특성 측정시에는 0.3 mm 이하로 연마한 시편을 displacement method¹¹⁾를 이용하여 전계량에 따른 변형을 조사하였다. 또한 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 ac-field하에서 각 조성의 전계량과 분극 사이의 이력곡선을 관찰하여 전왜변형량(X)과 분극값(P²)의 관계 그래프의 기울기로부터 전왜상수(Q)를 구하였다²⁰⁾.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.99PMN-0.01PMW계에서 과잉 MgO 변화에 따른 존재상을 보여주고 있다. 과잉 MgO가 첨가되지 않은 조성에서 보면 존재 perovskite상이 96% 정도인데, 이는 순수한 PMN을 800°C에서 4시간 합성한 경우에 비해 20% 정도 높은 합성량에 해당하며 이러한 저온에서의 용융염 합성법의 효과는 이미 PZT¹⁷⁾, PMN¹⁰⁾, PFN¹⁹⁾계 등에서 보고된 바처럼 본 실험에서 이용한 저융점 용제(0.5KCl-0.5NaCl, 공융점 650°C)에 의한 원료 분말의 반응성의 향상으로 생각된다. 또한 이때 존재하는 pyrochlore상은 cubic 형태인 Pb₃Nb₄O₁₃으로 확인되었다.

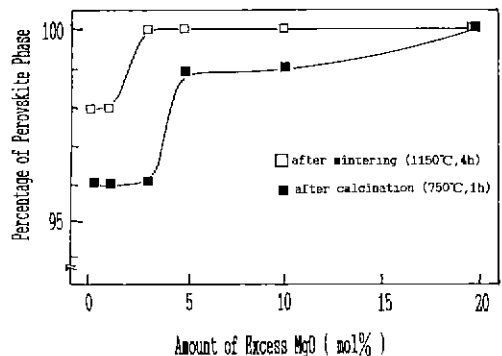


Fig. 1. Percentage of perovskite phase vs. amount of excess MgO for the 0.99PMN-0.01PMW ceramics.

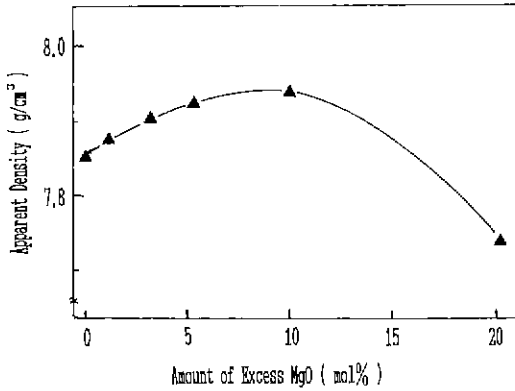


Fig. 2. Apparent density vs. amount of excess MgO for the 0.99PMN-0.01PMW specimens.

과잉 MgO 첨가시 perovskite 양은 증가하여 20 mol% MgO 조성에서는 XRD 분석한계 내에서 순수한 perovskite상이 합성되었다. 소결시편의 경우 하소분말에 비하여 perovskite상의 양이 늘어났고 3 mol% 이상으로 과잉 MgO 첨가시 pyrochlore peak는 완전히 제거되었다. 이로써 700°C 하소과정을 통하여서도 과잉 MgO가 pyrochlore상의 생성을 억제하고 있으며 상합성이 어려운 PMW가 존재함에도 불구하고¹⁶⁾ 용융염 합성법 및 과잉 MgO 첨가는 PMN계 합성에 효과적임을 알 수 있겠다.

XRD 결과로부터 계산한 격자상수 변화를 살펴보면 과잉 MgO를 첨가하지 않은 0.99PMN-0.01PMW 조성의 경우 순수한 PMN(4.041 Å)에 비해 약간 증가된 값(4.045 Å)을 나타냈는데 이는 cell volume이 67.409 Å³으로 PMN에 비해 큰 단상정 PMW 첨가에 기인한 것으로 보이며 과잉 MgO 첨가에 따른 격자상수 변화는 거의 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 소결 시편의 과잉 MgO양 변화에 따른 밀도 변화이다. 순수한 PMN 시편을 1150°C에서 소결한 경우 이론밀도 대비 약 93%였으나 PMW 첨가시 96% 정도로 높아졌으며 이는 PMW의 저온 소결성에 따른 것으로 보인다¹⁷⁾. 또한 과잉 MgO 첨가시 약 10 mol% 조성까지 증가하다가 감소하고 있는데 이러한 과잉 MgO 첨가에 따른 밀도 변화는 Wang²⁰⁾, Kang⁹⁾ 등이 순수한 PMN 세라믹스계에서 미세구조 특성 및 pyrochlore상의 제거 효과로 설명한 바 있다. 본 실험의 결과에서도 유사한 경향을 보임을 알 수 있으며 이러한 미세구조의 영향을 확인하기 위하여 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 살펴본다.

Fig. 3은 각 조성별로 소결한 시편의 파단면을 보여주고 있는데 과잉 MgO 양의 증가에 따라 10 mol%까지 grain size가 증가하고 있으며, 더 이상 첨가시 EDS 분석 결과를 통하여 Mg-rich한 세 이상의 석출현상이 매우 심해지면서 평균 입자크기가 약간 줄어들었음을 알 수

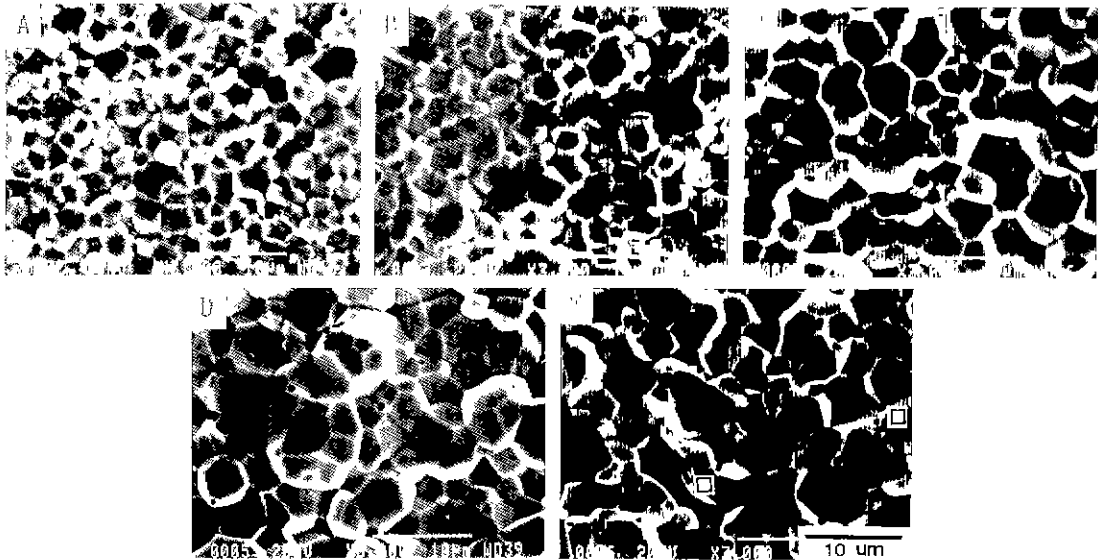


Fig. 3. SEM photographs of 0.99PMN-0.01PMW specimens as a function of amount of excess MgO; A) 1 mol%, B) 3 mol%, C) 5 mol%, D) 10 mol%, E) 20 mol% (□; Mg rich 2nd phase).

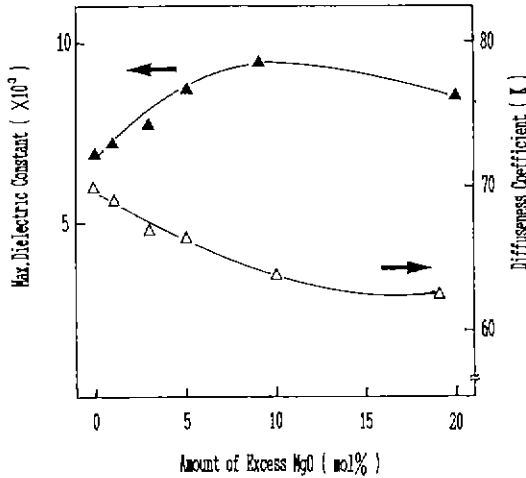


Fig. 4. Maximum dielectric constant and diffuseness coefficient vs. amount of excess MgO for the 0.99PMN-0.01PMW specimens.

있겠다. 10 mol% 과잉 MgO 첨가한 경우 약간의 석출물이 보이나, 뚜렷한 grain growth 현상에 기인하여 앞서 살펴본 바 우수한 소결성을 보이는 것으로 사료되며 Wang 등²⁰⁾은 5 mol% 과잉 MgO를 PMN에 첨가한 결과 Mg-rich한 제 이상이 관찰되었음에도 불구하고 grain growth에 따른 밀도 상승 현상을 보고한 바 있다. 20 mol% MgO 조성에서의 밀도감소는 제 이상의 과도한 석출현상에 기인한 것으로 보인다.

Fig. 4는 각 조성별 시편의 유전상수 최대값 및 상전이 확산정도를 보여주는 확산계수를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 과잉 MgO 첨가량이 증가함에 따라 10 mol% 첨가시까지만 유전상수가 증가하다가 더 이상 첨가시 감소하고 있다. 앞서 본대로 3 mol% 이상 과잉 MgO를 첨가함에 따라 순수한 perovskite상이 일어졌음에도 불구하고 이러한 유전상수 변화 경향이 나타나는 것으로부터, 시편에 존재하는 상 뿐 아니라 소결성 및 grain size 증가가 Pb계 유전체의 유전특성에 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. 유전성의 grain size 의존성 및 밀도 관련성은 Swartz⁵⁾, Wang²⁰⁾, Yoon¹⁰⁾, Guha⁹⁾ 등이 보고한 바 있다. 또한 Fig. 4에서 보면 95% 이상의 소결성을 보이는 순수한 0.99PMN-0.01PMW 시편의 최대 유전상수 값이 동일 온도에서 소결한 PMN 시편(9000)에 비하여 낮음을 알 수 있는데 이는 저유전성(380) antiferroelectric PMW의 첨가에 따른 영향으로 이해할 수 있겠다¹⁶⁾. 유전성 측정 결과, T_c는 순수한 PMN에 비하여 고온(200°C)의 T_c를 갖는 PMW¹⁶⁾ 첨가에 의해 약 10°C

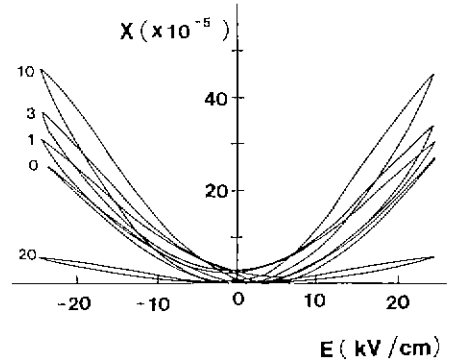


Fig. 5. Electrostrictive strain vs. electric field for the 0.99PMN-0.01PMW specimens as a function of amount of excess MgO.

정도 고온 이동하였으며 과잉 MgO 변화에 따라서는 거의 변화가 없었다. 또한 유전손실은 조성에 무관하게 상온부근에서 0.01 이하의 안정된 값을 나타내었다. 일반적으로 확산 상전이를 나타내는 Pb계 relaxor 물질에서의 상전이의 broadness는 확산계수(diffuseness coefficient, δ)로 표시할 수 있는데 Fig. 4에서는 과잉 MgO 첨가에 따른 δ 의 변화를 보인다. δ 값은 60~70 정도로 높은 값을 보이는데 이로써 PMN-PMW계 조성 시편은 순수한 PMN ceramics에 비하여 온도에 따라 보다 안정된 상전이 특성을 보임을 알 수 있다.

Fig. 5는 PMN-PMW계 시편의 과잉 MgO 첨가량의 변화에 따른 field-induced longitudinal strain 관계를 나타내었다. noncentrosymmetric 결정구조를 갖는 압전체에 비하여 PMN계는 centrosymmetric 구조를 가지므로 그 변형량은 전계 혹은 분극의 제곱에 비례하는 2차적인 결합관계를 보인다¹⁴⁾. 그림에서 볼 수 있듯이 전조성에 대하여 전계의 제곱에 비례하는 변형이 생기는 전형적인 전왜특성을 나타내고 있다. 최대 변형량은 10 mol% 과잉 MgO 조성까지 증가하여 4.5×10^{-4} 정도의 비교적 높은 값을 보인 후 20 mol% 첨가시는 감소하였다. 이러한 변형량의 증가는 PLZT, PMN 계에서 보고된 바 입자크기 증가 현상으로 이해되며 20 mol% 첨가시의 변형량의 감소는 입자크기 감소뿐만 아니라 유전성의 저하에 따른 것으로 보인다^{3,21)}. 0.99PMN-0.01PMW 조성의 경우, 각 인가 전압에서 존재하는 분극량과 변형량으로부터 전왜상수(Q₁₁)를 구한 결과 순수한 PMN($2 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$)¹⁴⁾에 비해 증가된 $3.5 \times 10^{-3} \text{ m}^4/\text{C}^2$ 를 얻었다. 일반적으로 perovskite 구조물에서의 전왜상수는 강유전체, 반강유전체 혹은 무극성인자에 영향을 받지 않고,

양이온의 규칙화 정도에만 영향을 받아 disorder, simple, order 구조 순서로 증가하는 것으로 알려져 있다¹⁴. 또한 PMN은 B자리 양이온들의 무질서 배열에 기인하여 Pb계 perovskite 화합물 중에서 매우 낮은 전왜상수를 갖는다. 따라서 위와 같은 전왜상수 증가는 PMN 격자내에 PMW가 첨가됨에 따라 Mg와 W, Mn과 Nb 이온간에서 예상되는 규칙화 경향과 관련이 있는 것으로 보이며 이는 복합 perovskite 화합물 Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃²²⁾, Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O₃²³⁾ 등에서 B자리 양이온 즉 Mg, W, Mn 이온들이 규칙화 경향을 보이고 다른 Pb계 복합물과 결합시 전왜상수의 증진을 가져온다는 Nomura 등의 보고²⁴⁾를 인용하여 설명할 수 있겠다. 한편 과잉 MgO 첨가에 따른 전왜상수의 변화는 거의 없었다.

4. 결 론

0.99Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.01Pb(Mn_{2/3}W_{1/3})O₃계를 KCl-NaCl 용융염을 이용하여 700°C에서 합성하고 1150°C에서 소결한 결과 perovskite상이 98%, 상대밀도 95% 정도의 시편을 얻었다. 과잉 MgO를 3 mol% 첨가함에 따라 pyrochlore(P₃N₂)상의 제거 및 소결성이 증진되었고, 10 mol% 첨가시 밀도와 입성장에 기인하여 유전성, 선왜 변형 특성이 최대로 되었으며 이 조성의 전왜변위량은 4.5×10⁻¹. 전왜상수는 3.5×10⁻² m⁴/C²이었다. 그 이상으로 MgO를 과잉 첨가시 시편에서의 제 이상 석출에 의해 유전성 및 전왜특성이 크게 감소하였다.

감사의 말

본 연구는 한국과학기술원 재료계면공학연구소의 도움으로 이루어진 것입니다.

REFERENCES

- G.A. Smolensku and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Sov Phys Solid State*, **1**(10), 1429-37 (1960).
- T.R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram Soc Bull.*, **66**(4), 704-11 (1987)
- K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Applications," *Am. Ceram Soc. Bull.*, **65**(4), 647-652 (1986).
- S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram Soc.*, **67**(5), 311-15 (1984)
- LM Levinson, *Electronic Ceramics*, Marcel Dekker Inc., pp. 129-145 (1987).
- S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater Res Bull.*, **17**, 1245-50 (1982).
- M. Lejeune and J.P. Boilot, "Optimization of Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Am. Ceram Soc Bull.*, **64**(4), 679-82 (1985)
- J.P. Guha, D.J. Hong and H.U. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C152-C154 (1988).
- D.H. Kang and K.H. Yoon, "Dielectric Properties Due to Excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Ferroelectrics*, **87**, 255-64 (1988).
- K.H. Yoon, C.K. Kwak and D.H. Kang, "Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics Prepared by KCl Molten Salt Synthesis," *Ferroelectrics*, **116**, 231-39 (1991).
- K.H. Yoon, J.H. Chung and D.H. Kang, "Effect of V₂O₅ on Dielectric Properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ceramics," *Ferroelectrics*, **133**, 277-82 (1992).
- K.H. Yoon, Y.S. Cho, D.H. Kang, K. Uchino and K.Y. Oh, "Effect of Eutectic Lithium Sulfate-Sodium Sulfate on the Synthesis of Lead Magnesium Niobate," *Ferroelectrics*, (1993) in print.
- F. Chaput, J.P. Boilot, M. Lejeune, R. Papiernik and L.G. Hubert-Pfalzgraf, "Low Temperature Route to Lead Magnesium Niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1355-57 (1989)
- K. Uchino, *Piezoelectric/Electrostrictive Actuator*, Morikita Press (1986) in Japanese.
- S. Nomura, S.J. Jang, L.E. Cross and R.E. Newnham, "Structure and Dielectric Properties of Materials in the Solid Solution System Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃.Pb(W_{1/2}Mg_{1/2})O₃," *J. Am Ceram Soc.*, **62**(9-10), 485-88 (1979).
- Y.E. Roginskaya, Y.N. Venevtsen and G.S. Zhdanov, "New Magnetic Ferroelectrics," *Soviet Phys JETP*, **21** (5), 817-22 (1965).
- R.H. Arendt, J.H. Rosolaskii and J.W. Szmazsek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized Powders," *Mater. Res Bull.*, **14**(5), 703-09 (1979).
- C.C. Chiu, C.C. Li and S.B. Desu, "Molten Salt Synthesis of a Complex Perovskite, Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃," *J. Am Ceram. Soc.*, **74**(1), 38-41 (1991).
- Japan Kokai Tokkyo Koho JP 59-203759.
- H.C. Wang and W.A. Schulze, "The Role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties of Lead Magnesium

- Niobate," *J. Am. Ceram Soc.* **73**(4), 825-32 (1990).
21. K. Uchino, M. Tatsumi, I. Hayashi and T. Hayashi, "Grain Size Dependence of Electrostriction in PMN Ceramics," *Jpn. J Appl Phys.*, **24**, Suppl 24-2, 733-35 (1985).
22. A. Amin, R.E. Newnham, L.E. Cross, S. Nomura and D.E. Cox, "Ordering in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ Solid Solutions," *J Sol. Stat Chem.*, **35**, 267-271 (1980).
23. K. Furukawa, S. Fujiwara, N. Kikuchi, O. Izawa, H. Tanaka and H. Ueoka, "High Dielectric Constant Type Ceramic Composition Consisting Essentially of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$," U.S. Patent 4, 216,102 (1980)
24. S. Nomura, J. Kuwata, K. Uchino, S.J. Jang, L.E. Cross and R.E. Newnham, "Electrostriction in the Solid Solution System $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$," *Phys. Stat. Sol.*, **57**, 317-321 (1980).