

**ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАТЕРИАЛОВ И ПРИБОРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ/TECHNOLOGY AND EQUIPMENT FOR THE PRODUCTION OF MATERIALS AND ELECTRONIC DEVICES**

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66>

**СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ФАЗ СИСТЕМЫ РВО – МГО – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА И ПЕРОВСКИТА**

Научная статья

**Федулов Д.Ю.<sup>1,\*</sup>, Козлов В.И.<sup>2</sup>, Буш А.А.<sup>3</sup>, Глаз О.Г.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> ORCID : 0000-0003-4864-9784;

<sup>2</sup> ORCID : 0000-0003-2117-5056;

<sup>1, 2, 3</sup> МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация

<sup>2</sup> Институт физических проблем РАН им. П.Л. Капицы, Москва, Российская Федерация

<sup>4</sup> Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (d.feduloff[at]yandex.ru)

**Аннотация**

По керамической технологии синтезированы образцы составов Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>, Pb<sub>1.86</sub>Mg<sub>0.24</sub>Nb<sub>1.76</sub>O<sub>6.5</sub> и PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> (PMN), в условиях медленного охлаждения расплава 0.40PbO·0.60PMN получены монокристаллы Pb<sub>1.42(8)</sub>[Nb<sub>0.79(2)</sub>Al<sub>0.20(2)</sub>Mg<sub>0.011(5)</sub>]O<sub>6.5</sub>, состав которых был уточнен методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты выполненного рентгеновского фазового анализа показали, что керамические Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>, Pb<sub>1.86</sub>Mg<sub>0.24</sub>Nb<sub>1.76</sub>O<sub>6.5</sub> и монокристаллические образцы состоят из кубической фазы со структурой пирохлора с параметром элементарной ячейки, равным a=10,571(2), 10,591(2) и 10,570(2) Å соответственно. Керамика PMN, синтезированная обычным оксидным методом состоит из смеси фаз со структурой перовскита (~85 мас.%) и пирохлора (~15 мас.%). «Колумбитным» методом получены однофазные керамические образцы PMN, состоящие из фазы со структурой перовскита. В температурном (4.2–420 K) и частотном (0.025 – 200 kHz) диапазонах были проведены измерения диэлектрической проницаемости ε(T, f) и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ(T, f) синтезированных образцов. Установлено, что образцы фаз со структурой пирохлора проявляют поведение, характерное для квантовых паразелектриков типа SrTiO<sub>3</sub> с монотонным возрастанием ε при понижении температуры от 296 K до 4.2 K.

**Ключевые слова:** Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>, Pb<sub>1.86</sub>Mg<sub>0.24</sub>Nb<sub>1.76</sub>O<sub>6.5</sub>, PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, керамика, монокристаллы, структура пирохлора, структура перовскита, диэлектрические свойства, квантовые паразелектрики.

**SYNTHESIS AND DIELECTRIC PROPERTIES OF PBO – MGO – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SAMPLE PHASES WITH PYROCHLORE AND PERVORSKITE STRUCTURE**

Research article

**Fedulov D.U.<sup>1,\*</sup>, Kozlov V.I.<sup>2</sup>, Bush A.A.<sup>3</sup>, Glaz O.G.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> ORCID : 0000-0003-4864-9784;

<sup>2</sup> ORCID : 0000-0003-2117-5056;

<sup>1, 2, 3</sup> MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Kapitza institute for physical problems RAS, Moscow, Russian Federation

<sup>4</sup> National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russian Federation

\* Corresponding author (d.feduloff[at]yandex.ru)

**Abstract**

Samples of the compositions Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>, Pb<sub>1.86</sub>Mg<sub>0.24</sub>Nb<sub>1.76</sub>O<sub>6.5</sub> and PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> (PMN) were synthesised by ceramic technology, under the conditions of slow melt cooling 0.40PbO-0.60PMN single crystals Pb<sub>1.42(8)</sub>[Nb<sub>0.79(2)</sub>Al<sub>0.20(2)</sub>Mg<sub>0.011(5)</sub>]O<sub>6.5</sub> were obtained, the composition of which was clarified by energy dispersive X-ray spectroscopy. The results of X-ray phase analysis showed that the ceramic Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>, Pb<sub>1.86</sub>Mg<sub>0.24</sub>Nb<sub>1.76</sub>O<sub>6.5</sub> and single crystal samples consist of a cubic phase with pyrochlore structure with unit cell parameter equal to a=10.571(2), 10.591(2) and 10.570(2) Å, respectively. PMN ceramics synthesised by conventional oxide method consists of a mixture of phases with perovskite structure (~85 wt.%) and pyrochlore (~15 wt.%). ‘Columbite’ method was used to obtain single phase PMN ceramic samples consisting of a phase with perovskite structure. In the temperature (4.2–420 K) and frequency (0.025 – 200 kHz) ranges, measurements of dielectric permittivity ε(T, f) and dissipation factor tgδ(T, f) of the synthesised samples were carried out. It was found that the samples of phases with pyrochlore structure exhibit behaviour characteristic of quantum paraelectrics of SrTiO<sub>3</sub> type with monotonic increase of ε at decreasing temperature from 296 K to 4.2 K.

**Keywords:** Pb<sub>1.5</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>, Pb<sub>1.86</sub>Mg<sub>0.24</sub>Nb<sub>1.76</sub>O<sub>6.5</sub>, PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, ceramics, single crystals, pyrochlore structure, perovskite structure, dielectric properties, quantum paraelectrics.

**Введение**

Интерес к системе PbO – MgO – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вызван образованием в ней интересного с научной и прикладной точек зрения соединения PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> (PMN) со структурой перовскита. PMN относится к семейству сегнетоэлектриков-релаксоров и рассматривается как модельный объект для их фундаментальных научных исследований [1]. Кроме того,

многие твердые растворы на основе PMN, обладают высокими диэлектрической постоянной, пироэлектрическими и пьезоэлектрическими коэффициентами, проявляют гигантский электрострикционный эффект, что делает их перспективными для создания конденсаторных, пьезоэлектрических, электрострикционных и других материалов электронной техники [1], [6].

Синтез керамических образцов сегнетоэлектрика-релаксора  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) во многих случаях сопровождается образованием примесной фазы со структурой пирохлора (см., например, [7], [8], [9], [10]). Для пирохлорной фазы авторами разных работ [11], [13], [19] приводятся близкие, но слегка различающиеся друг от друга химические составы (см. таблицу). Эти различия вызваны, по-видимому, погрешностями определения состава и/или вариациями состава, связанными с различиями в методах и условиях получения образцов. Наиболее надежными данными по составу пирохлорной фазы представляются данные работ [16], [17], [18], в которых катионный состав фазы был определен с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) и подтвержден результатами выполненного на монокристаллах рентгеноструктурного анализа.

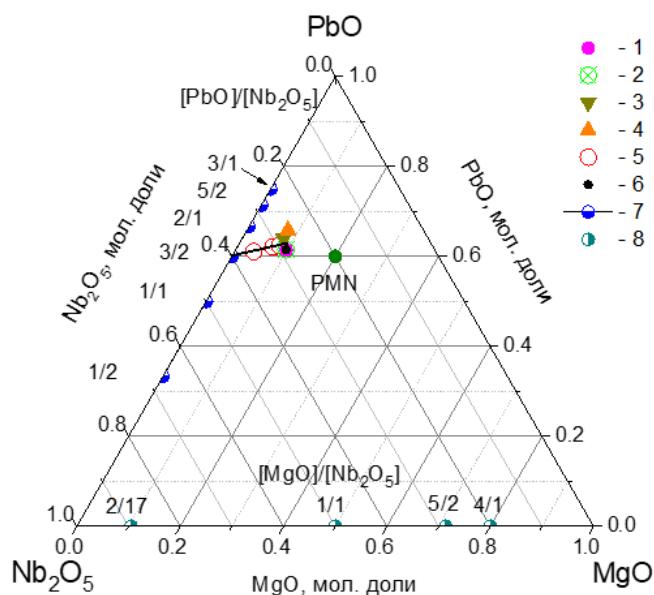


Рисунок 1 - Концентрационный треугольник системы  $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.1>

*Примечание: точками показаны составы образующихся в системе фаз; по данным [11] – 1, [12] – 2, [13], [14] – 3, [15] – 4, [16], [17], [18] – 5, [19] – 6, [20], [21], [22] – 7, [23] – 8*

Таблица 1 - Данные разных авторов о составе и параметре  $a$  кубической элементарной ячейки фаз со структурой пирохлора и перовскита, образующихся в системе  $\text{PbO}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.2>

Состав пирохлорной фазы	$a$ , Å фазы со структурой пирохлора	$a$ , Å фазы со структурой перовскита	Источник
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	-	4,0454(3)	[2]
$\text{Pb}_2\text{Mg}_{0.32}\text{Nb}_{1.87}\text{O}_7$ (монокристалл)	-	-	[11]
$\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$ (керамика)	10,5988	-	[12]
$\text{Pb}_2\text{Mg}_{0.25}\text{Nb}_{1.75}\text{O}_{6.625}$ (керамика)	10,6001	-	[13], [14]
$\text{Pb}_{2.25}\text{Mg}_{0.27}\text{Nb}_{1.79}\text{O}_7$ (керамика)	-	-	[15]
$\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ (керамика)	10,6029(2)	-	[16], [17], [18]

Состав пирохлорной фазы	$a$ , Å фазы со структурой пирохлора	$a$ , Å фазы со структурой перовскита	Источник
$Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$ (керамика)	10,601(1)	4,049	[19]
$Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ (керамика)	10,561	-	[20]
$Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ (керамика)	10,5647(2)	-	[21]
$Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ (керамика)	10,571(2)	-	Наши данные
$Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$ (керамика)	10,591(2)	-	Наши данные
$Pb_{1.42(8)}[Nb_{0.79(2)}Al_{0.20(2)}Mg_{0.011(5)}]O_{6.5}$ (моноокристалл)	10,570(2)	-	Наши данные
$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (керамика, полученная оксидным методом при 1200°C)	10,594(2)	4,0454(5)	Наши данные
$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (керамика, полученная «колумбитным» методом)	-	4,0446(2)	Наши данные

В [16], [17] образование фазы со структурой пирохлора в тройной системе  $PbO - MgO - Nb_2O_5$  рассматривается как результат частичного замещения атомов Nb атомами Mg в пирохлорной фазе двойной системы  $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$  с образованием ограниченных твердых растворов  $Pb_{(1.5+3x/2)}Mg_xNb_{(2-x)}O_{6.5}$ ,  $0 \leq x \leq 0.24$ . Предельный состав твердых растворов при  $x=0.24$  –  $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$  подтвержден в [16] результатами выполненного рентгеноструктурного анализа. Установлено, что кристалл характеризуется пирохлорной структурой  $A_2B_2O_6O'$  с дефицитом Pb в позиции A(16d) и дефицитом атомов O в позиции O'(8b); Mg и Nb статистически занимают позицию B(16c).

Составы всех зафиксированных в тройной системе  $PbO - MgO - Nb_2O_5$  фаз [7], [13], [16], [23] приведены на концентрационном треугольнике рассматриваемой системы (рис. 1).

В настоящей работе представлены результаты синтеза, рентгеновских и диэлектрических исследований керамических образцов  $Pb_{15}Nb_2O_{6.5}$ ,  $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$  и  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  со структурой пирохлора и перовскита, а также моноокристаллов пирохлорной фазы, образующихся в системе  $PbO - MgO - Nb_2O_5$ . В литературе представлены данные о диэлектрических свойствах этой фазы, изученные только на керамических образцах [12], [25].



Рисунок 2 - Внешний вид выращенных моноокристаллов  $Pb_{1.42(8)}[Nb_{0.79(2)}Al_{0.20(2)}Mg_{0.011(5)}]O_{6.5}$ .  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.3>

## Экспериментальная часть

### 2.1. Рост моноокристаллов

Монокристаллы были выращены в условиях медленного охлаждения расплава смеси 0.40  $PbO$ –0.60 PMN в открытых тиглях из оксида алюминия в атмосфере воздуха. В качестве шихты использовали смеси оксидов  $Pb_3O_4$  (марки ч.д.а.),  $MgO$  (ч.) и  $Nb_2O_5$  (ос.ч.), гомогенизированные путем измельчения в агатовой ступке в среде этилового спирта. Затем шихту плавили, нагревая ее в течение 3 часов до температуры 1573 К; расплав выдерживали при этой температуре в течение 1 часа, затем охлаждали до 1173 К со скоростью 6.4 К/ч, после чего — до комнатной температуры вместе с выключенной печью. Из закристаллизованного расплава можно было выделить монокристаллы желтоватого цвета гексагонального габитуса, размеры которых достигали 0.3 x 4 x 6 мм (рис. 2). По данным рентгенофазового анализа эти кристаллы имели структуру типа пирохлора (см. ниже).

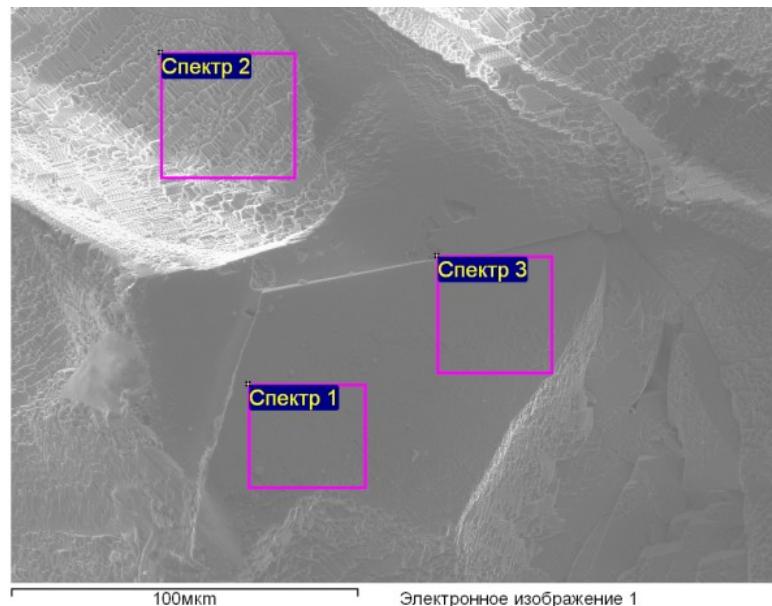


Рисунок 3 - Микрофотография участка кристалла, на котором проводился энергодисперсионный рентгеновский (SEM-EDX) анализ выращенных монокристаллов  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.4>

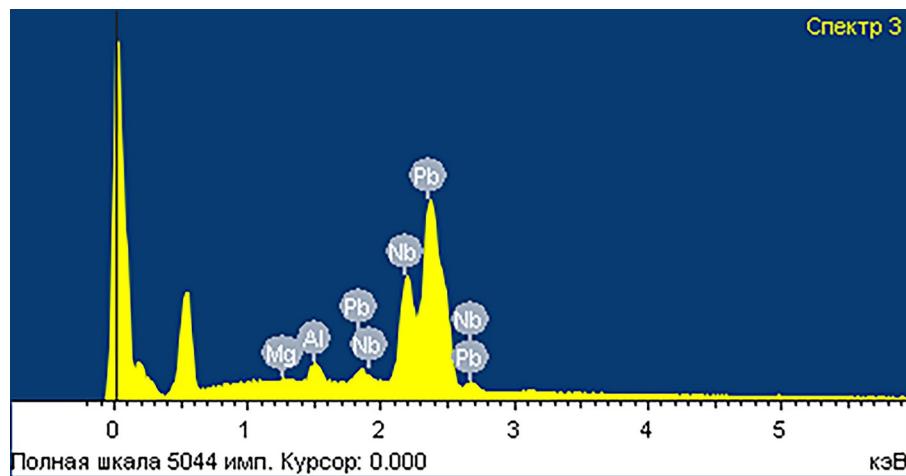


Рисунок 4 - EDS спектр кристалла  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.5>

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ элементного состава кристаллов выполнен на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Ultra 55 SEM при ускоряющем напряжении 10 кВ. Анализ полученных изображений проводился с помощью программного обеспечения ImageJ [26]. На рис. 2 и 3 приведены микрофотография участка кристалла, на котором проводился анализ, и полученный энергодисперсионный (EDS) спектр. Определенный состав описывается формулой  $Pb_{1.42(8)}[Nb_{0.79(2)}Al_{0.20(2)}Mg_{0.011(5)}]_{06.5}$ . Присутствие в составе кристаллов атомов Al объясняется, очевидно, входением их в кристалл в процессе роста из материала используемого тигля. Обращает на себя внимание низкое содержание Mg в полученных кристаллах.

## 2.2. Получение керамических образцов

Образцы составов  $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$ ,  $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$  и  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN) были получены по обычной керамической технологии в воздушной атмосфере. Обжиг смесей соответствующих оксидов проводили при 1000°C в течение 8 ч с промежуточным их охлаждением и перетиранием. Спекание сформованных из продуктов обжига цилиндрических таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1–3 мм проводили при 1250°C ( $Pb_{1.5}Nb_2O_{6.5}$  и  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ) и 1200°C ( $Pb_{1.86}Mg_{0.24}Nb_{1.76}O_{6.5}$ ) в течение 2 ч.

В соответствии с литературными данными [7], [8], [9], [10] синтезированные в указанных условиях образцы PMN содержали заметное количество примесной фазы со структурой пирохлора (см. ниже). Для получения однофазных образцов этой фазы был использован предложенный в [7] так называемы «колумбитный» метод. В этом методе на первой стадии по реакции  $MgO + Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6$ , проводимой при 1200°C в течение 4 ч, был синтезирован магноколумбит  $MgNb_2O_6$ . Далее проводился обжиг смеси  $Pb_3O_4 + MgNb_2O_6$  при 900°C (4 ч), а затем при 1200°C (8 ч) с промежуточным охлаждением и перетиранием. Из измельченных продуктов обжигов формировались таблетки

диаметром 30 мм и толщиной ~12 мм. Методом горячего прессования на установке УГП-2 (АО НИИ «ЭЛПА», Зеленоград) было проведено спекание заготовок PMN в засыпке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 1235°C в течение 6 ч под постоянным одноосным давлением 1530 кГ/см<sup>2</sup> на протяжении всего процесса спекания. Плотность полученных заготовок PMN составляла 97–99% от рентгеновской. Механической обработкой размеры спеченных заготовок были доведены до Ø 17 x 0.5 мм.

### 2.3. Рентгеновский фазовый анализ (РФА)

Исследование кристаллической структуры полученных монокристаллов проводилось на управляемым компьютером дифрактометре ДРОН-4. В качестве источника излучения использовалось фильтрованное медное излучение. Полученные дифрактограммы измельченных в порошок керамических и монокристаллических образцов приведены на рис. 5.

Все рефлексы дифрактограммы кристаллов индицируются на основе кубической элементарной ячейки с параметром решетки  $a=10.570(2)$  Å, наблюдаемые систематические погасания рефлексов соответствуют пространственной группе  $Fd\text{-}3m$ . Эти данные, а также соответствие дифрактограммы монокристаллов данным [12], [14], [21], [22] по дифрактограммам, приводимым для пирохлорной фазы системы  $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ , позволяют заключить, что полученные кристаллы имеют структуру пирохлора.

Параметр кубической элементарной ячейки  $a=10.570(2)$  Å полученных кристаллов имеет заметно меньший размер, чем размер ячейки описанных в [16], [17], [18] аналогичных кристаллов со структурой пирохлора (см. таблицу). Такое уменьшение вызвано, очевидно, замещением в структуре кристаллов 20 ат.% катионов ( $\text{Nb}^{5+} + \text{Mg}^{2+}$ ) меньшими по размеру катионами  $\text{Al}^{3+}$  (ионные радиусы  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  в октаэдрической координации составляют 0.64 Å, 0.72 Å и 0.53 Å соответственно [27]).

Практически все рефлексы дифрактограмм керамических образцов  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$  и  $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$  индицируются на основе кубической элементарной с параметром  $a=10.571(2)$  Å и  $a=10.591(2)$  Å (рис. 5) соответственно, наблюдаемые при этом систематические погасания рефлексов соответствуют пр. гр.  $Fd\text{-}3m$ . Эти результаты соответствуют данным [12], [16], [19], [22] по фазам системы  $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$  со структурой пирохлора.

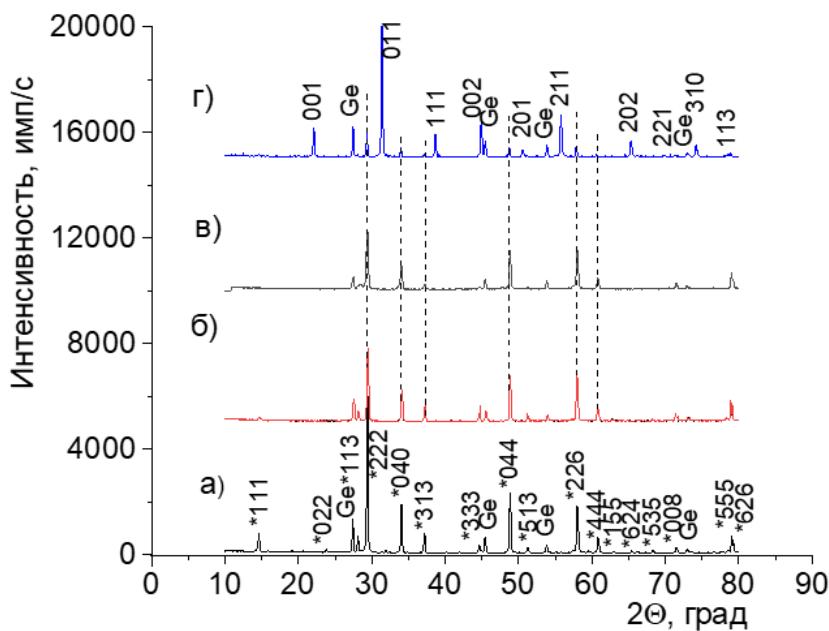


Рисунок 5 - Дифрактограммы порошка монокристаллов (а) и керамики общего состава  $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$  (б),  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$  (в),  $\text{PbMg1/3Nb2/3O3}$  (г)  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.6>

Примечание: керамика (г) состоит из смеси кубических фаз со структурой перовскита ( $a=4.0454(5)$  Å) и пирохлора ( $a=10.594(5)$  Å); рефлексы от пирохлорной фазы отмечены звездочкой

Дифрактограмма PMN керамических образцов PMN, синтезированных по обычной оксидной технологии, идентифицируется как смесь кубических фаз со структурой перовскита (~85 мас.%) и пирохлора (~15 мас.%). Дифрактограмма керамических образцов PMN, синтезированных «колумбитным» методом, содержит только рефлексы от кубической перовскитной фазы, что свидетельствует об однофазности этих образцов.

### 2.4. Измерения диэлектрической проницаемости $\epsilon$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tg\delta$

Измерения проведены с использованием измерителя имmittанса Е7-20 (МНИПИ, Минск) в температурном диапазоне от 4.2 до 420 К и частотном диапазоне от 25 Гц до 200 кГц. Испытательное напряжение составляло 1 В. Диэлектрические измерения на монокристаллах  $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$  выполнены вдоль направления,

перпендикулярного развитой естественной грани кристаллов, которая совпадает с кристаллографической плоскостью (111).

Зависимости  $\epsilon(T, f)$ ,  $\text{tg}\delta(T, f)$  образцов пирохлорных фаз качественно подобны друг другу (рис. 6, 7). Понижение температуры от комнатной до  $\sim 10$  К вызывает монотонное возрастание величины  $\epsilon$  без каких-либо признаков структурного фазового перехода. При этом возрастание  $\epsilon$  для монокристаллов насыщается при температуре  $T \approx 14$  К на уровне  $\epsilon=115$ , ниже 14 К величина  $\epsilon$  практически не изменяется. Для керамических образцов возрастание  $\epsilon$  при низких температурах проявляет тенденцию к насыщению (при  $T \leq 45$  К). Величина диэлектрической проницаемости, равная при комнатной температуре для кристаллов, керамики  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$  и  $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$  86, 263 и 115, возрастает при  $\sim 10$  К до 115, 706 и 174 соответственно.  $\text{tg}\delta$  при этом имеет величину  $\lesssim 0.01$ . Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  в изученном диапазоне частот не проявляет заметной диэлектрической дисперсии. Такое поведение присуще так называемым квантовым параэлектрикам типа  $\text{SrTiO}_3$  [25]. Наблюдаемый рост  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  кристаллов при  $T \geq 260$  К (рис. 6) вызваны очевидно увеличением с температурой электропроводности кристаллов.

О возрастании  $\epsilon$  керамических образцов пирохлорной фазы системы  $\text{PbO}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  при понижении температуры до  $\sim 30$  К сообщалось в [12], [24]. При этом, в отличие от наших данных и данных [24], возрастание  $\epsilon$  по [12] заканчивается не насыщением, а размытым частотно-зависимым максимумом в области 25–32 К (для  $f=0.1$ –100 кГц) релаксационного характера.

Величина  $\epsilon$  керамических образцов  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$  (263 при 296 К и 706 при  $\sim 10$  К) в 2–3 и 3–6 раз соответственно превышает соответствующие значения для керамики  $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$  и кристаллов  $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$ , а также приводимые в [12], [24] значения для керамики  $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ . Отмеченное понижение величины диэлектрической проницаемости вызвано, по-видимому, замещением в  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$  части катионов  $\text{Nb}^{5+}$  катионами  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ .

Зависимости  $\epsilon(T, f)$ ,  $\text{tg}\delta(T, f)$  керамических образцов PMN, в соответствии с литературными данными [1], [2], проявляют в области 261–281 К характерный для сегнетоэлектриков-релаксоров широкий выраженный максимум. Положение которого смещается с частотой в сторону высоких температур. При  $f=1$  кГц температура максимума, величины  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  в максимуме равны  $T_m=266.6$  К,  $\epsilon_m=12330$ ,  $(\text{tg}\delta)_m=0.10$ .

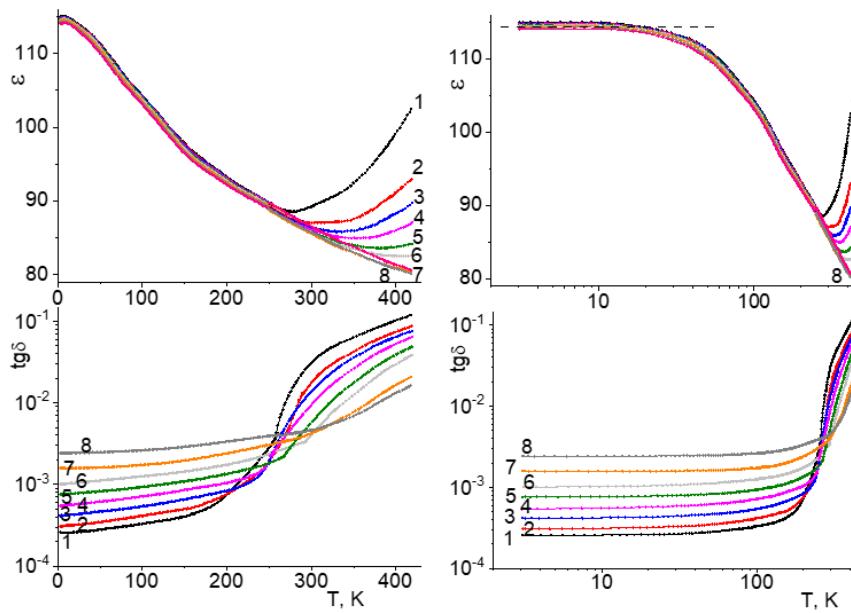


Рисунок 6 - Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  кристаллов, измеренные вдоль направления [111] на разных частотах

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.7>

## Заключение

1. По керамической технологии синтезированы образцы составов  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$  и  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN). В условиях медленного охлаждения расплава  $0.40\text{PbO}\cdot0.60\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  выращены кристаллы, имеющие вид прозрачных желтого цвета гексагональных пластин размерами до  $0.3 \times 4 \times 6$  мм. Кристаллы по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии имеют состав  $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$ .

2. Результатам выполненного рентгеновского фазового анализа показали, что синтезированные керамические и монокристаллические образцы состоят из кубической фазы со структурой пирохлора с параметром элементарной ячейки, равным  $a=10.570(2)$  Å,  $10.571(2)$  Å и  $10.591(2)$  Å для монокристаллов  $\text{Pb}_{1.42(8)}[\text{Nb}_{0.79(2)}\text{Al}_{0.20(2)}\text{Mg}_{0.011(5)}]\text{O}_{6.5}$ , керамики  $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$  и  $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$  соответственно.

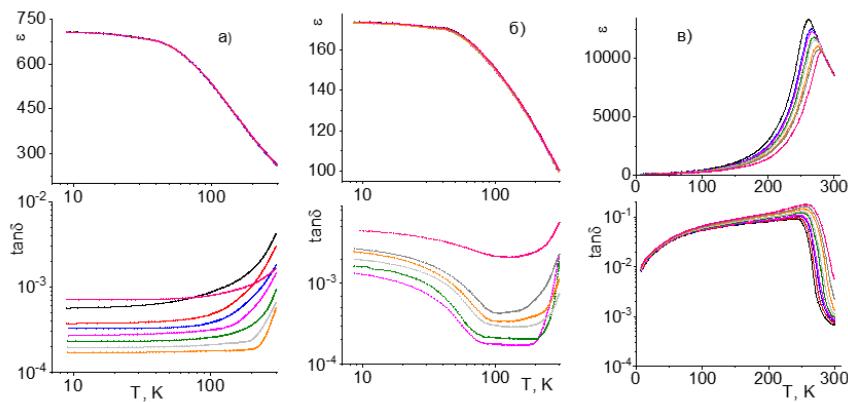


Рисунок 7 - Температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  керамических образцов  $\text{Pb}1.5\text{Nb}2\text{O}6.5$  (а),  $\text{Pb}1.86\text{Mg}0.24\text{Nb}1.76\text{O}6.5$  (б),  $\text{PbMg}1/3\text{Nb}2/3\text{O}3$  (в), измеренные на разных частотах

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.8>

3. В области температур 4.2–420 К и диапазоне частот  $f = 25 \text{ Гц}$ – $200 \text{ кГц}$  изучены температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T, f)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T, f)$  синтезированных образцов. Найдено, что понижение температуры от комнатной температуры до  $\sim 10 \text{ K}$  вызывает монотонный рост величины диэлектрической проницаемости образцов пирохлорных фаз без характерных для фазовых переходов аномалий, что характерно для так называемых квантовых паразелектриков типа  $\text{SrTiO}_3$ . Зависимости  $\epsilon(T, f)$ ,  $\text{tg}\delta(T, f)$  проявляют в области 261–281 К характерные для сегнетоэлектриков-релаксоров частотно зависимые максимумы.

### Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSFZ-2025-0003).

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Фазылзянов Р.Р., Научно-производственное объединение «Государственный институт прикладной оптики», Казань Российской Федерации

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.9>

### Funding

The work was carried out within the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FSFZ-2025-0003).

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

Fazilzyanov R.R., Scientific and Production Association «State Institute of Applied Optics», Kazan Russian Federation  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.156.66.9>

### Список литературы / References

1. Bokov A.A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A.A. Bokov, Z.-G. Ye // Journal of Materials Science. — 2006. — Vol. 41. — P. 31–52.
2. Handbook of Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications / Ed. by Z.-G. Ye. — New York: Woodhead Publishing, 2008. — 1096 p.
3. Zhang S. High performance ferroelectric relaxor- $\text{PbTiO}_3$  single crystals: Status and perspective / S. Zhang, F. Li // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 111. — 031301. — 50 p.
4. Sun E. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications / E. Sun, W. Cao // Progress in Materials Science. — 2014. — Vol. 65. — P. 124–210.
5. Zhang S. Advantages and challenges of relaxor- $\text{PbTiO}_3$  ferroelectric crystals for electroacoustic transducers — a review / S. Zhang, F. Li, X. Jiang [et al.] // Progress in Materials Science. — 2015. — Vol. 68. — P. 1–66.
6. Li F. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals / F. Li, S. Zhang, T. Yang [et al.] // Nature Communications. — 2016. — Vol. 7. — 13807. — 9 p.
7. Swartz S.L. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate / S.L. Swartz, T.R. Shroud // Materials Research Bulletin. — 1982. — Vol. 17. — № 10. — P. 1245–1250.
8. Wakiya N. Crystal Structural Studies of Thermal Decomposition Process of  $\text{PbMg}1/3\text{Nb}2/3\text{O}3$  Single Crystal into Pyrochlore Type Compound / N. Wakiya, N. Ishizawa, A. Saiki [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 1994. — Vol. 102. — № 1. — P. 8–12. — DOI: 10.2109/jcersj.102.8.
9. Gupta S.M. Synthesis and dielectric properties of lead magnesium niobate - a review / S.M. Gupta, A.R. Kulakari // Materials Chemistry and Physics. — 1994. — Vol. 39. — № 2. — P. 98–109.
10. Costa A.L. Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials / A.L. Costa, C. Galassi, G. Fabbri [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. — 2001. — Vol. 21. — № 2. — P. 1165–1170.

11. Andrianova I.I. Electro-optical effect in lead magnesium niobate crystals of pyrochlore structure / I.I. Andrianova, A.A. Berezhnoi, E.V. Nefedova [et al.] // Optics and Spectroscopy. — 1974. — Vol. 36. — № 5. — P. 547–548.
12. Shrout T.R. Dielectric properties of pyrochlore lead magnesium niobate / T.R. Shrout, S.L. Swartz // Materials Research Bulletin. — 1983. — Vol. 18. — № 6. — P. 663–667. — DOI: 10.1016/0025-5408(83)90091-0.
13. Chen J. Effect of Powder Purity and Second Phases on Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics / J. Chen, A. Gorton, H.M. Chan [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. — 1986. — Vol. 69. — № 12. — P. C-303–C-305.
14. Chen J. Microstructure and Dielectric Properties of Lead magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures / J. Chen, M.P. Harmer // Journal of the American Ceramic Society. — 1990. — Vol. 73. — № 1. — P. 68–73.
15. Goo E. Microstructure of Lead-Magnesium Niobate Ceramics / E. Goo, T. Yamamoto, K. Okazaki // Journal of the American Ceramic Society. — 1986. — Vol. 69. — № 3. — P. C-188–C-190.
16. Wakiya N. Crystal growth, crystal structure and chemical composition of a pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium oxygen system / N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa [et al.] // Materials Research Bulletin. — 1993. — Vol. 28. — № 2. — P. 137–143.
17. Wakiya N. Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead-Magnesium-Niobium-Oxygen System / N. Wakiya, B.-H. Kim, K. Shinozaki [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 1994. — Vol. 102. — № 6. — P. 612–615.
18. Wakiya N. Raman Spectroscopic Determination of Pyrochlore-Type Compound on the Synthesis and Decomposition of Sol-Gel-Derived Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) / N. Wakiya, J. Shiihara, K. Shinozaki [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1999. — Vol. 142. — № 8. — P. 344–348.
19. Mergen A. Fabrication, characterization and formation mechanism of Pb<sub>1.83</sub>Mg<sub>0.29</sub>Nb<sub>1.71</sub>O<sub>6.39</sub> Pyrochlore / A. Mergen, W.E. Lee // Journal of the European Ceramic Society. — 1997. — Vol. 17. — № 8. — P. 1033–1047.
20. Roth R.S. Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Pentoxide / R.S. Roth // Journal of Research of the National Bureau of Standards. — 1959. — Vol. 62. — № 1. — P. 27–38.
21. Beech F. Neutron powder diffraction structure and electrical properties of the defect pyrochlores Pb<sub>1.5</sub>M<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub> (M = Nb, Ta) / F. Beech, W.M. Jordan, C.R.A. Catlow [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1988. — Vol. 77. — № 2. — P. 322–335.
22. Powder diffraction files of the international centre for diffraction data (ICDD), PDF-2, software Version 4.19.21, Database Version 2.1901, 2019.
23. Ran M. Phase Equilibria in the System Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> at 1673 K and 1523 K in Air / M. Ran, G. Ren, S. Xiao [et al.] // JOM. — 2023. — Vol. 75. — № 8. — P. 3162–3169.
24. Квятковский О.Е. Квантовые эффекты в виртуальных и низкотемпературных сегнетоэлектриках (Обзор) / О.Е. Квятковский // Физика твердого тела. — 2001. — Т. 43. — № 8. — С. 1345–1362.
25. Kamba S. Quantum paraelectric behavior of pyrochlore Pb<sub>1.83</sub>Mg<sub>0.29</sub>Nb<sub>1.71</sub>O<sub>6.39</sub> / S. Kamba, D. Nuzhnyy, S. Denisov [et al.] // Physical Review B. — 2007. — Vol. 76. — 054125. — 6 p.
26. Collins T.J. Image J for microscopy / T.J. Collins // BioTechniques. — 2007. — Vol. 43S. — № 1. — P. S25–S30.
27. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. — 1976. — Vol. 32. — № 1. — P. 751–767. — DOI: 10.1107/S0567739476001551.

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Bokov A.A. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure / A.A. Bokov, Z.-G. Ye // Journal of Materials Science. — 2006. — Vol. 41. — P. 31–52.
2. Handbook of Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications / Ed. by Z.-G. Ye. — New York: Woodhead Publishing, 2008. — 1096 p.
3. Zhang S. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO<sub>3</sub> single crystals: Status and perspective / S. Zhang, F. Li // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 111. — 031301. — 50 p.
4. Sun E. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications / E. Sun, W. Cao // Progress in Materials Science. — 2014. — Vol. 65. — P. 124–210.
5. Zhang S. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric crystals for electroacoustic transducers — a review / S. Zhang, F. Li, X. Jiang [et al.] // Progress in Materials Science. — 2015. — Vol. 68. — P. 1–66.
6. Li F. The origin of ultrahigh piezoelectricity in relaxor-ferroelectric solid solution crystals / F. Li, S. Zhang, T. Yang [et al.] // Nature Communications. — 2016. — Vol. 7. — 13807. — 9 p.
7. Swartz S.L. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate / S.L. Swartz, T.R. Shrout // Materials Research Bulletin. — 1982. — Vol. 17. — № 10. — P. 1245–1250.
8. Wakiya N. Crystal Structural Studies of Thermal Decomposition Process of PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal into Pyrochlore Type Compound / N. Wakiya, N. Ishizawa, A. Saiki [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 1994. — Vol. 102. — № 1. — P. 8–12. — DOI: 10.2109/jcersj.102.8.
9. Gupta S.M. Synthesis and dielectric properties of lead magnesium niobate - a review / S.M. Gupta, A.R. Kulakari // Materials Chemistry and Physics. — 1994. — Vol. 39. — № 2. — P. 98–109.
10. Costa A.L. Pyrochlore phase and microstructure development in lead magnesium niobate materials / A.L. Costa, C. Galassi, G. Fabbri [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. — 2001. — Vol. 21. — № 2. — P. 1165–1170.
11. Andrianova I.I. Electro-optical effect in lead magnesium niobate crystals of pyrochlore structure / I.I. Andrianova, A.A. Berezhnoi, E.V. Nefedova [et al.] // Optics and Spectroscopy. — 1974. — Vol. 36. — № 5. — P. 547–548.

12. Shrout T.R. Dielectric properties of pyrochlore lead magnesium niobate / T.R. Shrout, S.L. Swartz // Materials Research Bulletin. — 1983. — Vol. 18. — № 6. — P. 663–667. — DOI: 10.1016/0025-5408(83)90091-0.
13. Chen J. Effect of Powder Purity and Second Phases on Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics / J. Chen, A. Gorton, H.M. Chan [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. — 1986. — Vol. 69. — № 12. — P. C-303–C-305.
14. Chen J. Microstructure and Dielectric Properties of Lead magnesium Niobate-Pyrochlore Diphasic Mixtures / J. Chen, M.P. Harmer // Journal of the American Ceramic Society. — 1990. — Vol. 73. — № 1. — P. 68–73.
15. Goo E. Microstructure of Lead-Magnesium Niobate Ceramics / E. Goo, T. Yamamoto, K. Okazaki // Journal of the American Ceramic Society. — 1986. — Vol. 69. — № 3. — P. C-188–C-190.
16. Wakiya N. Crystal growth, crystal structure and chemical composition of a pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium oxygen system / N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa [et al.] // Materials Research Bulletin. — 1993. — Vol. 28. — № 2. — P. 137–143.
17. Wakiya N. Composition Range of Cubic Pyrochlore Type Compound in Lead-Magnesium-Niobium-Oxygen System / N. Wakiya, B.-H. Kim, K. Shinozaki [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 1994. — Vol. 102. — № 6. — P. 612–615.
18. Wakiya N. Raman Spectroscopic Determination of Pyrochlore-Type Compound on the Synthesis and Decomposition of Sol-Gel-Derived  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN) / N. Wakiya, J. Shiihara, K. Shinozaki [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1999. — Vol. 142. — № 8. — P. 344–348.
19. Mergen A. Fabrication, characterization and formation mechanism of  $Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$  Pyrochlore / A. Mergen, W.E. Lee // Journal of the European Ceramic Society. — 1997. — Vol. 17. — № 8. — P. 1033–1047.
20. Roth R.S. Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Pentoxide / R.S. Roth // Journal of Research of the National Bureau of Standards. — 1959. — Vol. 62. — № 1. — P. 27–38.
21. Beech F. Neutron powder diffraction structure and electrical properties of the defect pyrochlores  $Pb_{1.5}M_{2}O_{6.5}$  ( $M = Nb, Ta$ ) / F. Beech, W.M. Jordan, C.R.A. Catlow [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 1988. — Vol. 77. — № 2. — P. 322–335.
22. Powder diffraction files of the international centre for diffraction data (ICDD), PDF-2, software Version 4.19.21, Database Version 2.1901, 2019.
23. Ran M. Phase Equilibria in the System  $Nb_2O_5$ - $MgO$ - $SiO_2$  at 1673 K and 1523 K in Air / M. Ran, G. Ren, S. Xiao [et al.] // JOM. — 2023. — Vol. 75. — № 8. — P. 3162–3169.
24. Kvyatkovskiy O.E. Kvantovye effekty v virtual'nyh i nizkotemperturnyh segnetoelektrikah (Obzor) [Quantum effects in virtual and low-temperature ferroelectrics (Review)] / O.E. Kvyatkovskiy // Fizika tverdogo tela [Physics of the Solid State]. — 2001. — Vol. 43. — № 8. — P. 1345–1362. [in Russian]
25. Kamba S. Quantum paraelectric behavior of pyrochlore  $Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$  / S. Kamba, D. Nuzhnyy, S. Denisov [et al.] // Physical Review B. — 2007. — Vol. 76. — 054125. — 6 p.
26. Collins T.J. Image J for microscopy / T.J. Collins // BioTechniques. — 2007. — Vol. 43S. — № 1. — P. S25–S30.
27. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. — 1976. — Vol. 32. — № 1. — P. 751–767. — DOI: 10.1107/S0567739476001551.