

# Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT: processamento e propriedades\*

## *(PLZT and PLMN-PT transparent ferroelectric ceramics: processing and properties)*

**I. A. Santos, A. L. Zanin, M. H. Lente, S. B. Assis, R. Favaretto, D. Garcia, J. A. Eiras**

*Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, Departamento de Física  
Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235  
S. Carlos, SP, 13566-905  
ducinei@df.ufscar.br*

### Resumo

Cerâmicas ferroelétricas transparentes têm sido largamente empregadas em dispositivos ópticos e eletro-ópticos. Neste trabalho apresentamos recentes progressos alcançados pelo GCFerr/DF-UFSCar na obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes, obtidas por prensagem uniaxial a quente. São apresentados resultados de caracterizações microestrutural, estrutural, óptica, dielétrica, piroelétrica, eletro-óptica, eletrostrictiva e ferroelétrica, em cerâmicas de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) e niobato de magnésio e chumbo – titanato de chumbo modificado com lantânio (PLMN-PT). Os resultados obtidos revelaram uma microestrutura homogênea, altos valores de densidade e ausência de fases segregadas para as cerâmicas de ambas composições. Conseqüentemente, altos valores de transmitância foram observados para as regiões visível e infravermelho próximo. As medidas elétricas também apresentaram excelentes resultados, quando comparados à literatura, demonstrando a alta qualidade das amostras obtidas.

**Palavras-chave:** cerâmicas ferroelétricas transparentes, prensagem a quente, efeito eletro-óptico, dielétricos, piroelétricos.

### Abstract

*Transparent ferroelectric ceramics have been extensively employed in optical and electrooptical devices. The recent progresses achieved by the GCFerr/DF – UFSCar in the production of the transparent ferroelectric ceramics, through uniaxial hot-pressing technique, are presented. The physical property characterization, as microstructural, structural, optical, dielectrical, pyroelectric, electro-optical, electrostrictive and ferroelectric are reported for lanthanum modified lead zirconate titanate (PLZT) and lanthanum modified lead magnesium niobate – lead titanate (PLMN-PT) ceramics. The results revealed a homogeneous microstructure, high densities and absence of second phases for the ceramics of both compositions. Consequently, high optical transmittance was found in the visible and infrared range. The electrical measurements also presented excellent results when compared to those reported in the literature confirming the high quality of the samples.*

**Keywords:** transparent ferroelectric ceramics, hot-pressing, electro-optic effect, dielectrics, pyroelectrics.

## INTRODUÇÃO

Materiais ferroelétricos possuem uma posição de amplo destaque na indústria eletro-eletrônica por apresentarem inúmeras aplicações práticas como sensores e atuadores. [1, 2]. Este fato deve-se às suas excelentes propriedades físicas, as quais despertam interesses tecnológicos. Cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT), por sua vez, constituem uma classe de materiais de incontestável relevância para a indústria eletro-eletrônica, a qual tem recebido uma atenção especial

nas últimas décadas [1, 3]. Um material eletro-óptico pode ser definido como um meio no qual uma informação elétrica pode ser transformada em informação óptica, e também no qual suas funções ópticas possam ser controladas através da aplicação de campos elétricos externos [4]. Entre as principais aplicações das CFT podemos citar: dispositivos de armazenamento de imagem (holografia), *displays*, moduladores e filtros opticamente ativos, sensores, etc [3]. Esta vasta gama de possíveis aplicações está particularmente ligada a algumas propriedades físicas que devem ser apresentadas por estes materiais tanto na forma policristalina quanto na forma monocristalina. Estes aspectos podem ser sucintamente descritos como segue: 1-) altos

\*Premiado no 46º Cong. Bras. Cerâmica, S. Paulo (2002)

coeficientes eletro-ópticos; 2-) alta transparência nas regiões do visível e infravermelho próximo, aliada a uma adequada qualidade óptica; 3-) resposta rápida para excitações externas; 4-) alta resistividade elétrica e baixa dissipação de energia; e finalmente, porém, não menos importante 5-) baixo custo de fabricação. Com vistas às aplicações eletro-ópticas, o aspecto mais importante a ser alcançado nas CFT, entre os citados acima, é sem dúvida a alta transparência aliada a uma boa qualidade óptica [2, 3]. De fato, a presença de poros, fases secundárias, trincas e distribuição não uniforme de tamanhos de grão são fatores que contribuem significativamente para o aumento do grau de opacidade nos materiais cerâmicos, eliminando suas chances de aplicação em dispositivos eletro-ópticos [5]. Desta forma, rotas específicas de processamento vêm sendo empregadas há alguns anos para a obtenção de CFT [5, 6]. Entre elas, a prensagem uniaxial a quente (PUQ), aliada às técnicas de obtenção de pós cerâmicos via processos químicos, tem se revelado como a mais adequada na densificação de corpos cerâmicos, mantendo-se como a que apresenta a melhor relação custo/benefício para a obtenção de CFT em escala industrial [4].

Titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) está entre as CFT mais utilizadas nas aplicações tecnológicas [1]. Isto deve-se não somente as suas excelentes propriedades físicas [7], mas também a perfeita adequação de seu processamento à técnica de PUQ [4], o que possibilita a obtenção de CFT à base de PLZT nas mais variadas formas e tamanhos. O niobato de chumbo e magnésio – titanato de chumbo (PMN-PT), por sua vez, também é um material ferroelétrico que tem despertado grande interesse para possíveis aplicações em dispositivos eletro-ópticos. Nesse contexto, a PUQ também figura como a única técnica que reúne os quesitos

necessários para a obtenção de cerâmicas transparentes de PMN-PT. Temos ainda que a adição de lantânio ao PMN-PT, aliada a PUQ, vêm sendo empregada com relativo sucesso na obtenção de CFT deste material [8]. Outra característica marcante observada no PMN-PT está no fato deste material apresentar piezoelectricidade e eletrostrictão gigantes [9]. De fato, tais propriedades usualmente verificadas nos monocristais fazem com que a obtenção de PMN-PT na forma cerâmica (com taxas de densificação adequadas para a maximização de suas funções), seja objeto de intensos estudos. Pesquisas neste sentido vêm sendo desenvolvidas tanto por instituições públicas e militares quanto por empresas privadas [10].

O objetivo deste trabalho é apresentar os recentes progressos alcançados pelo Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr) do DF-UFSCar no processamento e caracterização de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PMN-PT modificado com lantânio (PLMN-PT), obtidas através da técnica de prensagem uniaxial a quente. Resultados de caracterizações microestrutural, estrutural, óptica, dielétrica, piezoeétrica, eletro-óptica, eletrostrictiva e ferroelétrica são apresentados e discutidos assim como as potencialidades tecnológicas dos sistemas analisados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de PLZT utilizadas nesse trabalho foram obtidas através de um método químico alternativo [11]. Para a obtenção do PLMN-PT utilizou-se o método da columbita (que representa um processo de mistura de óxidos com duplo estágio de calcinação) [12]. Para síntese dos pós de PLZT [ $\text{Pb}_{0,90}\text{La}_{0,10}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,9975}\text{O}_3$ ] e PLMN-PT [ $0,9\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0,1\text{PbTiO}_3 + 0,5\% \text{La}_2\text{O}_3$ ] utilizou-se  $\text{PbO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgNO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,

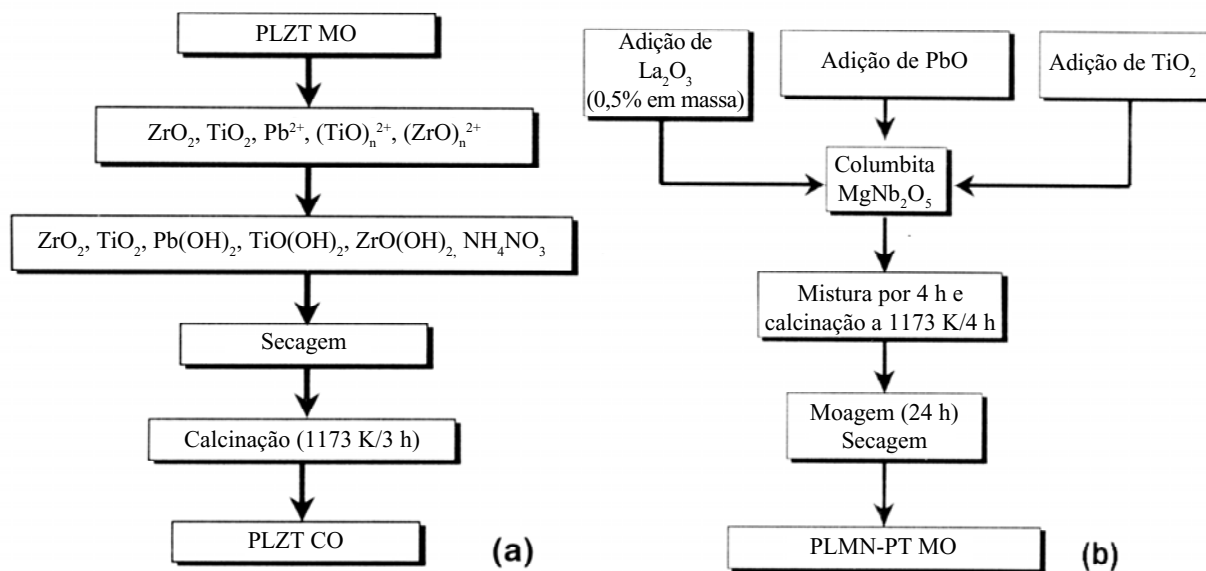


Figura 1: Fluxogramas de preparação dos pós cerâmicos de (a) PLZT e (b) PLMN-PT. Notação: CO - co-precipitação; MO - mistura de óxidos. [Figure 1: Schematic diagram for the (a) PLZT and (b) PLMN-PT powder processing; CO: co-precipitated; MO: mixed oxides.]

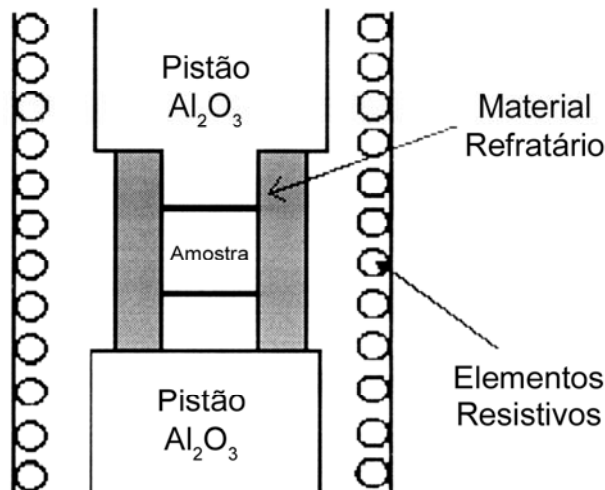


Figura 2: Esquema do sistema de prensagem uniaxial a quente de cerâmicas ferroelétricas.

[Figure 2: Schematic representation of the uniaxial hot-pressing system used for the ferroelectric ceramics.]

TiO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com pureza analítica. Os fluxogramas de preparação dos pós cerâmicos estão ilustrados na Fig. 1. Maiores detalhes a respeito dos procedimentos de preparação dos mesmos podem ser encontrados nas referências de 11 a 13.

Corpos cerâmicos transparentes de PLZT e PLMN-PT foram obtidos através de densificação por prensagem uniaxial a quente, utilizando-se uma prensa comercial Thermal Technology Inc. As amostras de ambos os sistemas foram sinterizadas a 1250 °C por 2 h, sob a ação de uma pressão uniaxial de 6 MPa e em atmosfera parcial de O<sub>2</sub>. A Fig. 2 ilustra esquematicamente a montagem experimental do sistema de prensagem uniaxial a quente.

Análises por difração de raios X (DRX) dos corpos cerâmicos densificados (Fig. 3) realizadas a temperatura ambiente e descritas em detalhes na referência 13, indicaram a formação da fase perovskita nas cerâmicas de PLZT e PLMN-PT [simetria romboédrica, (3m)]. Contudo, pequenos traços de uma fase paraelétrica espúria (Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>), com estrutura pirocloro, foram observados no difratograma da cerâmica de PLMN-PT. Os parâmetros de rede, assim como as densidades teóricas (determinadas através dos difratogramas de DRX) e densidades aparentes relativas, estão listados na Tabela I. As amostras de ambos os sistemas alcançaram densidades muito próximas à densidade ideal, atestando a potencialidade do procedimento de PUQ empregado para a obtenção de corpos cerâmicos transparentes.

Para as caracterizações dielétricas, piroelétricas, ferroelétricas e eletrostrictivas, eletrodos de Au foram depositados (*via sputtering*) nas superfícies das amostras cortadas e polidas (SiC 800). Cerâmicas foram polidas

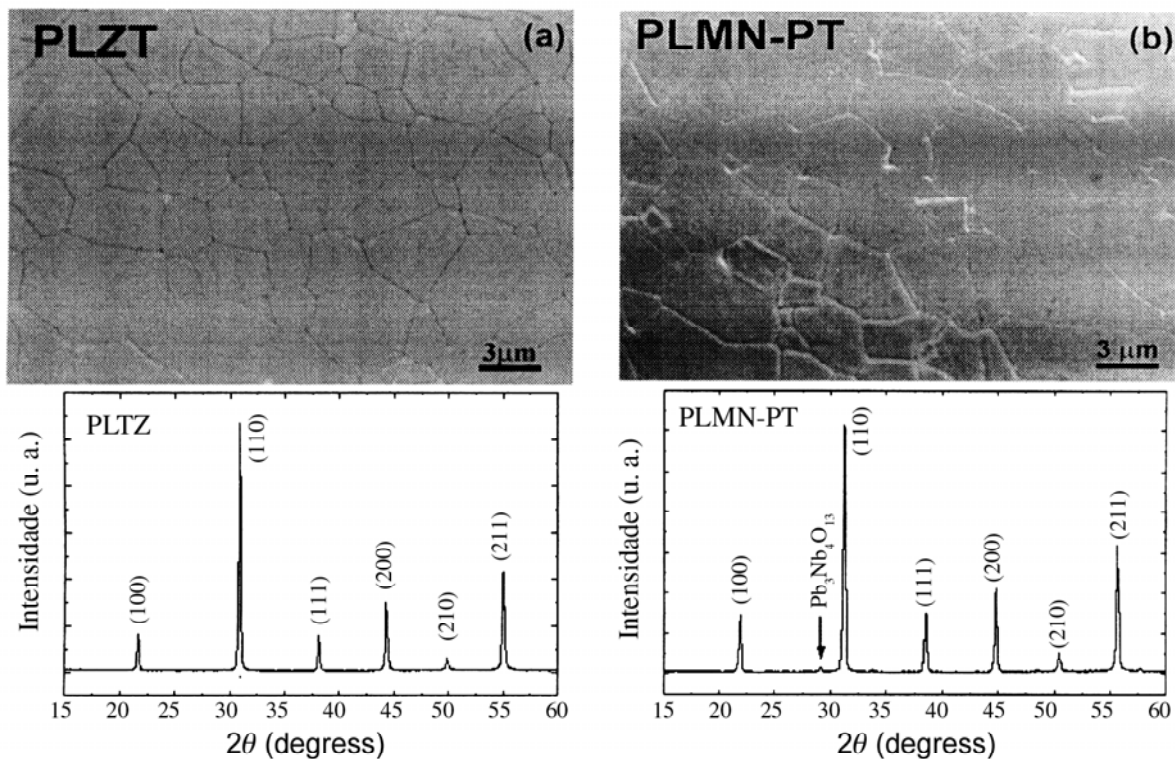


Figura 3: Micrografias de superfície (ampliação de 5000 vezes) e difratogramas de raios X para as amostras (a) PLZT e (b) PLMN-PT.

[Figure 3: Polished and thermally etched surface micrographs (magnification: 5000 x) and X-ray diffraction patterns of the (a) PLZT and (b) PLMN-PT samples.]

Tabela I - Parâmetros de rede ( $a$ ), densidades teóricas ( $\rho_t$ ) e densidades aparentes relativas ( $\rho_r$ ) para as cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT.

[Table I - Lattice parameter ( $a$ ), theoretical density ( $\rho_t$ ) and relative density ( $\rho_r$ ) for the transparent ferroelectric ceramics of PLZT and PLMN-PT.]

Amostra	$a$ (Å)	$\rho_t$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$ (%)
PLZT	4,16	7,90	99,0
PLMN-PT	4,05	8,10	99,0

ópticamente para a realização das análises ópticas, eletro-ópticas e microestruturais. Para estas últimas, as cerâmicas também foram submetidas a ataque térmico (1100 °C, por 5 min). Detalhes a respeito dessas técnicas de caracterização, assim como dos procedimentos de medida empregados, podem ser encontrados nas referências 11 e 13.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para que as CFT possam ser efetivamente empregadas em dispositivos eletro-ópticos é necessário que as mesmas apresentem transparência na região de comprimentos de onda de interesse, e que ainda possuam o que se designa por boas características ópticas (alta transmissão, baixo espalhamento de radiação, uniformidade óptica, etc.). Tais características estão intimamente ligadas às características microestruturais dessas cerâmicas, ou seja, às rotas de preparação empregadas em sua obtenção. Sendo assim, para que tais requisitos sejam minimamente cumpridos é necessário, em primeiro lugar, que as cerâmicas apresentem elevadas taxas de densificação, além da ausência de fases espúrias ou segregadas. Micrografias de superfície (obtidas após polimento óptico e ataque térmico) das amostras apresentadas neste trabalho estão ilustradas na Fig. 3. Uma microestrutura homogênea e livre de poros é observada nas cerâmicas de ambas composições, com tamanhos de grão variando entre 1 e 5  $\mu\text{m}$ . Esta distribuição tem sido considerada como àquela ideal para que esses materiais apresentem os maiores coeficientes de suas propriedades [1, 8].

Alguns exemplos das amostras obtidas são apresentados nas fotos da Fig. 4, onde as respectivas curvas de transmitância óptica (na região do visível) estão inseridas. Observamos que a cerâmica de PLZT, apresenta uma maior transmitância em relação à cerâmica de PLMN-PT [56% e 34% para o PLZT e o PLMN-PT, respectivamente, para  $\lambda = 632$  nm, possivelmente devido a

presença da fase espúria pirocloro ( $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ) nesta última.

Para a investigação das potencialidades das CFT produzidas neste trabalho, tanto para a realização de estudos de caráter fundamental / fenomenológico quanto para

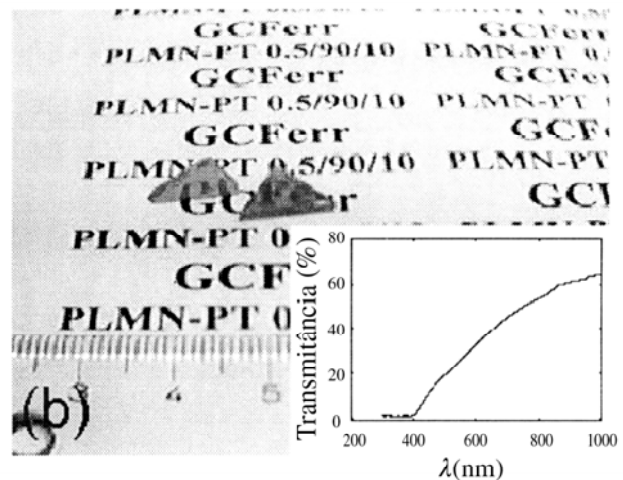
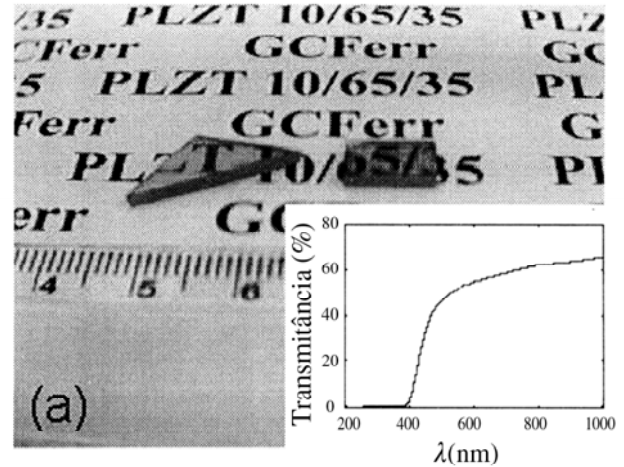


Figura 4: Cerâmicas ferroelétricas transparentes de (a) PLZT e (b) PLMN-PT. Inserção: Transmitância (%) na região do visível e infravermelho próximo.

[Figure 4: Examples of transparent ferroelectric ceramics for the (a) PLZT and (b) PLMN-PT compositions. Inset: Transmittance (%) in the visible and near infrared ranges.]

Tabela II - Figuras de mérito das cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT determinadas a 300 K. Constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), fator de perdas ( $\text{tg}\delta$ ), campo coercitivo ( $E_c$ ), polarização remanescente ( $P_r$ ) e coeficiente eletrostrictivo ( $M$ ) para as cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT.

[Table II - Merit figures of the transparent ferroelectric ceramics of PLZT and PLMN-PT characterized at 300 K - dielectric constant ( $\epsilon'$ ), dielectric loss ( $\text{tg}\delta$ ), coercive field ( $E_c$ ), remanent polarization ( $P_r$ ) and electrostrictive coefficient ( $M$ ).]

Amostra	$\epsilon'$ (1 kHz)	$\text{tg } \delta$ (1 kHz)	$E_c$ (MV/m)	$P_r$ (mC/m <sup>2</sup> )	$M$ (10 <sup>-16</sup> m <sup>2</sup> /V <sup>2</sup> )
PLZT	2879	0,06	2,1	4,5	8,8
PLMN-PT	16935	0,01	0,5	1,1	4,4

aplicações tecnológicas, caracterizações dielétrica, piroelétrica, ferroelétrica, eletro-óptica e eletrostrictiva foram realizadas em ambas composições. As Tabelas II e III resumem os resultados obtidos para tais propriedades. A comparação destes resultados com aqueles reportados na literatura [3] demonstram a alta qualidade das amostras obtidas, abrindo desta forma novas frentes de pesquisas e perspectivas com relação ao emprego das mesmas.

A Fig. 5 ilustra as curvas da parte real da constante dielétrica determinadas em função da temperatura e da frequência para as amostras de PLZT [Fig. 5(a)] e PLMN-PT [Fig. 5(b)], respectivamente. Observa-se que os dois sistemas investigados apresentam um forte comportamento relaxor, ou seja, uma acentuada dependência das temperaturas de máximo da constante dielétrica ( $T_m$ ) com a frequência. Verifica-se que o PLMN-PT apresenta uma temperatura de máximo em 295 K (a 1 kHz), a qual é inferior a apresentada pelo PLZT. Nota-se

ainda que a constante dielétrica do PLMN-PT a temperatura ambiente é em torno de seis vezes maior do que a do PLZT. Esta característica mostra o potencial de exploração das propriedades físicas, em especial das dielétricas e piroelétricas, do PLMN-PT na região de temperaturas em torno da ambiente. O valor menos elevado de  $T_m$  para o PLMN-PT faz com que os efeitos relacionados ao comportamento relaxor, e a conseqüente dinâmica de domínios observada na região de dispersão dielétrica (em torno de  $T_m$ ), sejam menos efetivos no PLMN-PT do que no PLZT.

Na Fig. 5 encontram-se as curvas da densidade de corrente piroelétrica (com campo de polarização de 1000 kV/m) em função da temperatura. Picos de despolarização estreitos foram obtidos, atestando a excelente homogeneidade química das fases perovskitas em cada caso [13]. Contudo, o pico piroelétrico é mais estreito para a cerâmica de PLMN-PT. Esta característica revela a potencialidade do método columbita para

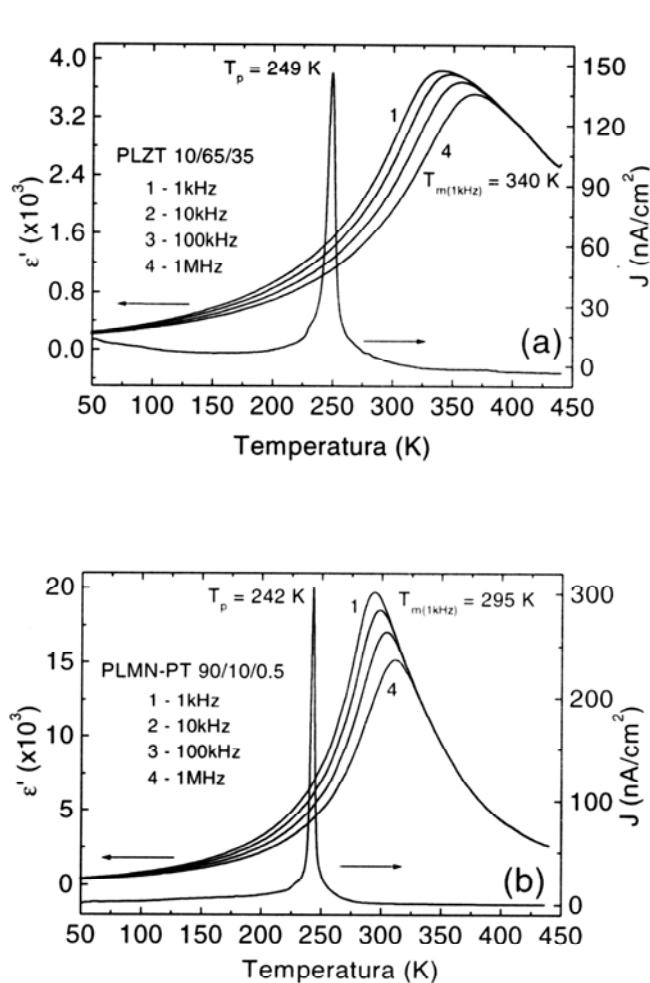


Figura 5: Constante dielétrica em função da temperatura e da frequência e densidade de corrente piroelétrica para as cerâmicas ferroelétricas transparentes de (a) PLZT e (b) PLMN-PT.

[Figure 5: Frequency and temperature dependence of the dielectric and pyroelectric current density for the transparent ferroelectric ceramics of (a) PLZT and (b) PLMN-PT.]

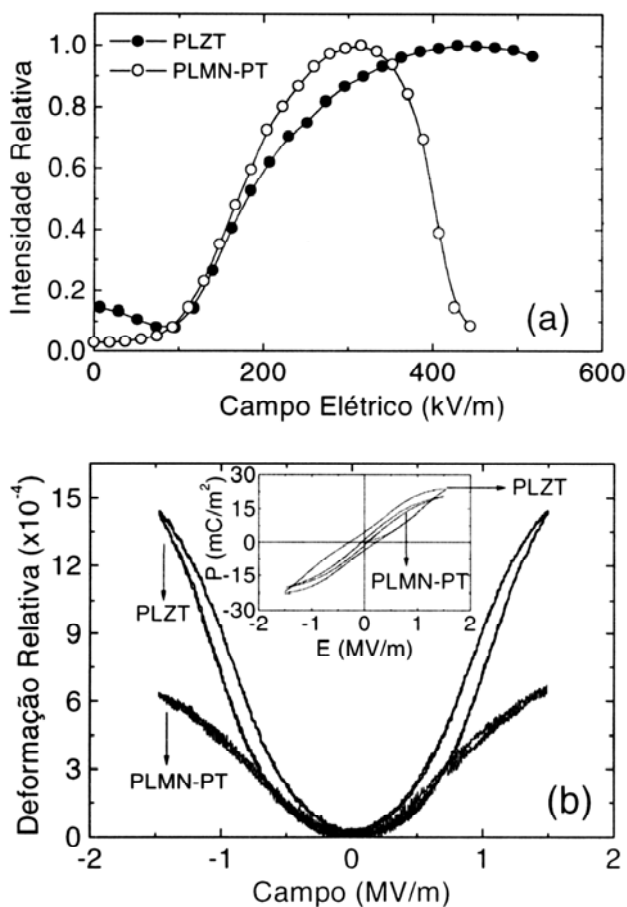


Figura 6: Intensidade da radiação eletromagnética transmitida (configuração de efeito eletro-óptico transversal) e deformação relativa determinados em função de campo elétrico c.c. para cerâmicas ferroelétricas transparentes de (a) PLZT e (b) PLMN-PT (inserção: curvas de histerese ferroelétrica).

[Figure 6: Transmitted light intensity (for the electrooptical transversal effect configuration) and strain dependence on the dc electric field for the transparent ferroelectric ceramics of (a) PLZT and (b) PLMN-PT (inset: ferroelectric hysteresis loops.)

Tabela III - Constante dielétrica máxima ( $\epsilon'_m$ ), temperatura de máximo ( $T_m$ ), coeficiente piroelétrico em  $T_p$  ( $p_m$ ), coeficiente eletro-óptico quadrático (R) e campo elétrico de máxima intensidade de radiação eletromagnética transmitida ( $E_\pi$ ) (para uma amostra com 0,91 mm de caminho óptico) para as cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT.  
 [Table III – Maximum dielectric constant ( $\epsilon'_m$ ), temperature of maximum ( $T_m$ ), pyroelectric coefficient at  $T_p$  ( $p_m$ ), quadratic electrooptic coefficient (R) and electric field of maximum transmitted light ( $E_\pi$ ) (for samples with 0.91 mm of optical path) for the transparent ferroelectric ceramics of PLZT and PLMN-PT.]

Amostra	$\epsilon'_m$	$T_m$ (K)	$p_m$ ( $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ )	R ( $10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ )	$E_\pi$ (V/m)
PLZT	3837	339	250	2,4	429
PLMN-PT	19719	294	600	4,5	315

a obtenção de cerâmicas com alta homogeneidade química. Aliado a densificação por PUQ, esse procedimento pode vir futuramente a fornecer CFT de PLMN-PT numa relação custo/benefício superior à estabelecida para o PLZT. O fato do pico de corrente piroelétrica ocorrer a uma temperatura ( $T = T_p$ ) muito inferior a  $T_m$  (observado para as cerâmicas de ambas composições) é outra assinatura marcante dos sistemas relaxores, o qual está relacionado principalmente com o estado físico desses materiais a baixas temperaturas [14].

Os resultados apresentados até aqui indicam claramente que as cerâmicas obtidas possuem características físicas que as qualificam para a condução de estudos relacionados ao entendimento do comportamento relaxor em ferroelétricos com estrutura perovskita. Além disso pode-se considerar que a rota de preparação de CFT apresentada nesse trabalho é adequada para a obtenção de ferroelétricos com características e propriedades físicas compatíveis com aquelas usualmente publicadas na literatura [3, 15].

Com vistas às investigações relacionadas às potencialidades de aplicação tecnológica desses materiais em dispositivos ópticos, eletro-ópticos ou eletrostritivos, foram efetuadas caracterizações eletro-ópticas e eletrostrictivas em ambas composições. Os resultados obtidos estão ilustrados na Fig. 6. Na configuração de modulador óptico transversal [4], a intensidade de radiação eletromagnética que sai de um analisador (polarizador), após passar por uma amostra que possui birrefringência induzida por campo elétrico, tem sua intensidade máxima em um campo elétrico denominado como  $E_\pi$ . Tal campo define a região de trabalho desse modulador para cada comprimento de onda específico  $\lambda$ . Como pode ser verificado na Fig. 6(a), o campo elétrico  $E_\pi$  da cerâmica de PLMN-PT é muito inferior ao apresentado pela amostra PLZT. Isto leva a um coeficiente eletro-óptico R (proporcional a  $E_\pi$ ) aproximadamente duas vezes mais elevado (*vide* valores na Tabela III). Tais características fazem do PLMN-PT um material promissor como elemento ativo em dispositivos eletro-ópticos em substituição ao PLZT. Por outro lado, a cerâmica de PLZT apresenta uma taxa de deformação em função do campo elétrico muito superior à apresentada pela de PLMN-PT (Fig. 6(b)). Isso faz com que seu coeficiente eletrostritivo (M) seja também mais elevado em comparação ao da outra cerâmica ( $M_{\text{PLZT}}/M_{\text{PLMN-PT}} \sim 2$ , *vide* Tabela II). Entretanto, a ausência de histerese no ciclo de deformação relativa em função do campo elétrico no sistema PLMN-PT, torna-o atrativo para aplicações

como atuador eletromecânico. Esta ausência de histerese também é comprovada através dos resultados dos ciclos de histerese ferroelétrica obtidos em ambos os sistemas (figuras inseridas na Fig. 6(b)), que apresentaram curvas do tipo “*slim-loop*” ( $E_c$  e  $P_r$  muito pequenos) especialmente para o caso do PLMN-PT (ver Tabela II).

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados os recentes progressos alcançados pelo GCFerr/DF-UFSCar na obtenção e caracterização de cerâmicas ferroelétricas transparentes. O emprego da técnica de densificação assistida por pressão uniaxial a quente possibilitou a obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes dos sistemas PLZT e PLMN-PT com propriedades físicas similares, ou mesmo intensificadas, em relação aos encontrados na literatura. Cerâmicas do sistema PLMN-PT apresentaram características físicas que as fazem despontar como fortes candidatas a uma família de CFT em substituição a de PLZT. A possibilidade de obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes a base deste material, empregando-se a técnica de prensagem uniaxial a quente, abre uma nova frente de pesquisas e perspectivas com relação ao emprego do mesmo em diversos tipos de dispositivos eletrônicos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores expressam seus agradecimentos à FAPESP pelo apoio financeiro, a Profa. Dra. Y. P. Mascarenhas (IFSC-USP) pelas análises de DRX, ao Prof. Dr. E. C. Pereira (DQ-UFSCar) pela utilização do espectrofotômetro, ao bolsista de iniciação científica Ériton R. Botero pelas caracterizações eletro-ópticas e ao Sr. F. J. Picon (GCFerr-UFScar) pelo apoio técnico.

## REFERÊNCIAS

- [1] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **18** (1999) 797.
- [2] R. Blinc, *Ferroelectrics* **267** (2002) 3.
- [3] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*, Marcel Dekker Inc., NY, USA (2000).
- [4] M. Levinson, *Electronic Ceramics: Properties, Devices and Applications*, Marcell Dekker Inc., NY, USA (1984).
- [5] G. H. Haertling, C. E. Land, *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 1; *Ferroelectrics* **3** (1972) 269.

- [6] G. S. Snow, *J. Am. Ceram. Soc.* **56** (1973) 479.
- [7] Z. Kutnjak, C. Filipic, R. Pirc, A. Levistik, R. Farhi, M. El Marsi, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 294.
- [8] J. R. Giniewicz, D. A. Mchenry, T. R. Shrout, S. J. Jang, A. S. Bhalla, *Ferroelectrics* **102** (1990) 161.
- [9] H. Fu, R. E. Cohen, *Nature* **403** (2000) 281.
- [10] E. M. Sabolski, A. R. James, S. Kwon, S. Trolier-Mckinstry, L. Messing, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2551.
- [11] B. Menegazzo, D. Garcia, J. A. Eiras, *Solid State Ionics* **63** (1993) 692.
- [12] S. L. Swartz, T. R. Shrout, *Mater. Res. Bull.* **18**, (1983) 633.
- [13] I. A. Santos, C. Endo, A. L. Zanin, M. H. Lente, J. A. Eiras, D. Garcia, *Mater. Res.* **4** (2001) 1.
- [14] I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, E. R. Manoel, A. C. Hernandez, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2800.
- [15] Y. H. Chen, K. Uchino, M. Shen, D. Viehland, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 1455.  
(*Rec.14/03/03, Ac. 17/0303*)