



Juliana Mesquita de Andrade

**Caracterização Microestrutural e
Elétrica de Junções em Cerâmicas
Varistoras à Base de SnO₂ e ZnO**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Processos Químicos pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Co-orientador: Pesquisador José Geraldo de Melo Furtado

Rio de Janeiro
Outubro de 2013



Juliana Mesquita de Andrade

**Caracterização Microestrutural e
Elétrica de Junções em Cerâmicas
Varistoras à Base de SnO₂ e ZnO**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais e Processos Químicos pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Cosme Rizzo Assunção

Orientador e Presidente

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Dr. José Geraldo de Melo Furtado

Co-orientador

CEPEL

Prof. Raul Almeida Nunes

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Hortencio Alves Borges

Departamento de Física – PUC-Rio

Dr. Alexander Polasek

CEPEL

Dr. Eduardo Torres Serra

CEPEL

Prof. Roberto Ribeiro de Avillez

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Ronaldo Sérgio De Biasi

IME

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de outubro de 2013

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Juliana Mesquita de Andrade

Graduou-se em Licenciatura em Física na UFRRJ (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro) pelo departamento de Física no ano de 2004. Tornou-se Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais na PUC- Rio no ano de 2009. Desenvolveu junto com a PUC-Rio uma pesquisa sobre Caracterização Microestrutural e Elétrica de Junções em Cerâmicas Varistoras à Base de SnO₂ e ZnO.

Ficha Catalográfica

Andrade, Juliana Mesquita de

Caracterização microestrutural e elétrica de junções em cerâmicas varistoras à base de SnO₂ e ZnO / Juliana Mesquita de Andrade ; orientador: Fernando Cosme Rizzo Assunção ; co-orientador: José Geraldo de Melo Furtado. – 2013.

153 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2013.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Varistor. 3. Densificação. 4. Sinterização. 5. Policristalinidade. 6. Homojunção. 7. Heterojunção. I. Assunção, Fernando Cosme Rizzo. II. Furtado, José Geraldo de Melo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Pelo maior presente que a vida poderia me conceder: meus amados pais (Antonio e Maria Lucia). Pelo amor imensurável dedicado, por acreditarem e lutarem para realizar meus sonhos. Dedico este título a vocês com todo meu amor.

Ao Bruno, meu marido e eterno amor, por me acompanhar ao longo desta caminhada segurando sempre minha mão e não me deixando desanimar.

À minha querida avó Adélia por todo o amor e dedicação. Muita falta a senhora faz em minha vida.

Aos meus amigos e familiares que sempre me estimularam não permitindo que eu desanimasse devido à pesada rotina do dia a dia.

Ao meu orientador, Professor Fernando Cosme Rizzo Assunção pelo incentivo e aprendizado ao longo destes anos de convivência.

Ao meu co-orientador, José Geraldo de Melo Furtado por toda dedicação, paciência, estímulo, ensinamentos e principalmente pela amizade dedicada.

A todos os técnicos dos laboratórios do CEPEL pela disponibilidade e ajuda nas análises.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao CEPEL (Centro de Pesquisa de Energia Elétrica) que proporcionou os recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Andrade, Juliana Mesquita de; Assunção, Fernando Cosme Rizzo; Furtado, José Geraldo de Melo. **Caracterização Microestrutural e Elétrica de Junções em Cerâmicas Varistoras à Base de SnO₂ e ZnO**. Rio de Janeiro, 2013. 153p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O estudo a respeito de homojunções e heterojunções se apresenta como de grande interesse científico e tecnológico, pois os mecanismos de formação e de atuação dessas estruturas ainda não são plenamente conhecidos. Essas junções estão na base de diferentes tecnologias, tais como, diodos, transistores, capacitores e supercapacitores, varistores, células fotovoltaicas, detectores de luz UV, diversos tipos de sensores, catalisadores e fotocatalisadores, entre outros. A presente tese de doutorado visa contribuir para o desenvolvimento de sistemas cerâmicos policristalinos (micro e nanoestruturados) à base de ZnO e SnO₂ e para a compreensão dos mecanismos de formação das homojunções e heterojunções presentes nesse sistema material e suas relações com o comportamento varistor, em termos da estabilidade e degradação dessas junções. Microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão de energia e difração de raios-X foram utilizadas para a caracterização microestrutural. Análises térmica e dilatométrica foram utilizadas para a determinação dos parâmetros e mecanismos de densificação e sinterização que dão origem às junções consideradas. Para a determinação das características elétricas foi utilizada a análise de capacitância e levantamento das curvas de polarização. Em função das composições químicas avaliadas foram obtidas microestruturas composta por homojunções e heterojunções, com diferentes níveis de densificação e características varistoras, ou seja, comportamento não-linear entre tensão e corrente elétrica, com tensões de chaveamento de diferentes magnitudes, permitindo relacionar o comportamento eletrotérmico dos varistores com as características das homojunções e heterojunções consideradas.

Palavras-chave

Varistor; Densificação; Sinterização; Policristalinidade; Homojunção; Heterojunção.

Abstract

Andrade, Juliana Mesquita de; Assunção, Fernando Cosme Rizzo (Advisor); Furtado, José Geraldo de Melo (Coadvisor). **Microstructural and Electrical Junction Characterization of SnO₂ and ZnO Based Ceramic Varistors**. Rio de Janeiro, 2013.153p. Doctor Thesis - Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The study about homojunctions and heterojunctions has scientific and technological value, because the mechanisms of formation and performance of these structures are not fully known. These junctions are in the base of different technologies, such as diodes, transistors, capacitors and supercapacitors, varistors, photovoltaic cells, detector of UV light, many kinds of sensors, catalysts and photocatalysts, among others. The present thesis aims to contribute to the development of polycrystalline ceramic systems (micro and nanostructured) based on ZnO and SnO₂ and to the understanding of the mechanisms of formation of homojunctions and heterojunctions present in these systems and their relations with the varistor behavior, in terms of stability and degradation. Scanning electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction were used to the microstructural characterization. Thermal and dilatometric analyses were used to determine the parameters and mechanisms of densification and sintering that give rise to the junctions considered. For the determination of the electrical characteristics, analysis of capacitance and polarization curves were used. Depending on the chemical compositions a variety of microstructures were obtained containing homojunctions and heterojunctions, with different densification levels and distinct varistors characteristics, that is, nonlinear behavior between voltage and electric current, with different magnitudes of switching voltages permitting to correlate the electrothermal behavior of varistors with the characteristics of homojunctions and heterojunctions considered.

Keywords

Varistor; Densification; Sintering; Polycrystallinity; Homojunction; Heterojunction.

Sumário

1 Introdução	21
2 Revisão bibliográfica	25
2.1. Junções em semicondutores	25
2.2. Cerâmicas varistoras	30
2.2.1. Comportamento varistor (não-ôhmico)	32
2.2.1.1. Curva característica do comportamento varistor (I x V)	34
2.2.1.2. Coeficiente de não-linearidade	38
2.3. Sinterização e desenvolvimento microestrutural	40
2.3.1 Formação da barreira de potencial	47
2.4. Transporte de carga nas junções	50
2.5 Tipos de matrizes varistoras e papel dos dopantes	57
2.5.1 Varistor a base de ZnO	57
2.5.1.1 Papel dos dopantes e microestrutura formada	59
2.5.1.1.1 Varistores Comerciais	59
2.5.1.1.2 Varistores dopados com terras-raras	61
2.5.1.1.3 Dopagem com SnO ₂	62
2.5.2 Varistor a base de SnO ₂	63
2.5.2.1 Papel dos dopantes e microestrutura formada	65
2.5.2.1.1 Dopagem com ZnO	67
3 Materiais e métodos	69
3.1. Materiais	70
3.2. Equipamentos	72
3.3. Métodos	73
3.3.1. Processamento cerâmico	74
3.3.2. Caracterização microestrutural e elétrica	75
4 Análise e discussão dos resultados	80

4.1. Caracterização microestrutural	80
4.1.1. Mistura dos óxidos	80
4.1.2.1. Amostra ZSCPTa _{μm} - 1	85
4.1.2.2. Amostra ZSCPTa _{μm} - 2	90
4.1.2.3. Amostra 48 - ZSCPTa _{μm} - 2	93
4.1.2.4. Amostra 48h - ZSCPTa _{μm} - 3	97
4.1.2.5. Amostra 48h - ZSCPTa _{μm} - 4	101
4.1.2.6. Amostra 48h - ZCP _{μm}	112
4.1.2.7. Amostra 48h - SCTa _{μm}	113
4.2. Caracterização elétrica	119
5 Conclusões e propostas para trabalhos futuros	134
5.1. Conclusões	135
5.2. Propostas para trabalhos futuros	136
6. Referências bibliográficas	137

Lista de figuras

- Figura 1 Diferença entre as bandas de energia dos metais, semicondutores e isolantes a zero Kelvin. Em semicondutores a última banda de energia ocupada é chamada de banda de valência, e a banda seguinte após o *gap* é chamada de banda de condução [1]. 25
- Figura 2 Esquema de bandas de uma homojunção. 26
- Figura 3 Esquema de bandas de uma heterojunção. Descontinuidade nas bandas de condução e de valência [adaptação da ref. 4]. 27
- Figura 4 Esquema de diagrama de banda de energia da heterojunção n-ZnO/p-Si com camada intergranular de MgZnO [7]. 28
- Figura 5 Grãos de semicondutores idênticos separados pelo material formador do contorno de grão [49]. 33
- Figura 6 Formação da barreira de potencial [49]. 33
- Figura 7 Comportamento Elétrico de um Varistor, mostrando as curvas $I \times V$, $J \times E$, e suas três regiões: pré-ruptura, ruptura (não-linear), e retorno. [19]. 35
- Figura 8 Curvas características $J \times E$ de um varistor à base de ZnO, evidenciando a maior dependência da corrente elétrica, na região de pré-ruptura, em relação à temperatura, (Adaptado da Ref. [33]). 35
- Figura 9 Influência da temperatura nas características da curva $I \times V$ na região de pré-chaveamento [56]. 36
- Figura 10 Dependência do coeficiente de não-linearidade (α) em relação à

densidade de corrente elétrica, (Adaptado da Ref. [33]). 39

Figura 11 Representação esquemática da formação de pescoços entre as partículas. (a) agregado de partículas (corpo a verde); (b) início da formação dos pescoços; (c) densificação (redução de porosidade); (d) crescimento de grão e estabelecimento dos contornos de grão [19]. 42

Figura 12 Representação esquemática dos processos que podem ocorrer durante a sinterização de um material poligranular: (a) densificação, e (b) engrossamento [19]. 43

Figura 13 Representação esquemática mostrando os mecanismos de transporte de massa durante a sinterização, levando ao crescimento de grão e/ou densificação. O fluxo material sempre tem origem na superfície, no interior da partícula ou nos contornos de grão; porém o destino é sempre o pescoço. 44

Figura 14 Modelo esquemático da microestrutura de varistores de ZnO com óxido de praseodímio e com óxido de bismuto (varistores convencionais). 46

Figura 15 Diferença entre o caráter semicondutor antes e após a sinterização. 48

Figura 16 Representações esquemáticas da barreira de potencial eletrostático existente em cerâmicas varistoras: (a) e (b) separação de cargas que dá origem à camada de depleção e ao estabelecimento da barreira de potencial, mostrando que se trata de uma dupla camada elétrica nas vizinhanças dos contornos de grão; (c) ilustração mostrando três grãos de ZnO e evidenciando a existência de características diferentes no cerne do grão e nas vizinhanças dos contornos de grão, onde se estabelece a camada de depleção, resultando na formação da barreira de potencial entre os grãos; (d) representação da região de

contornos de grão mostrando que a micropolarização de cargas que resulta na formação da camada de depleção estabelece uma condição desfavorável ao movimento dos portadores de carga elétrica (elétrons), como se estes estivessem aprisionados, resultando na elevada condição de impedância característica dessa região. 49

Figura 17 Curva I x V característica do comportamento varistor comparada com uma curva característica de um dispositivo ôhmico [64]. 50

Figura 18 Representação da microestrutura do varistor como uma rede elétrica (Adaptado da Ref. [49]). 52

Figura 19 Influência do tamanho de grão: (a) relação entre tensão, corrente e tamanho de grão e (b) relação entre campo elétrico de ruptura com tamanho de grão [102]. 56

Figura 20 Estrutura cristalina do ZnO hexagonal ou wurtzita. As esferas em amarelo representam os átomos de zinco e na cor cinza os átomos de oxigênio. 57

Figura 21 Características semicondutoras do ZnO. 58

Figura 22 Representação da célula unitária da estrutura cristalina do SnO₂. 63

Figura 23 Características semicondutoras do SnO₂. 64

Figura 24 Fluxograma da metodologia utilizada na obtenção e caracterização das cerâmicas varistoras estudadas nesta tese. 73

Figura 25 Ciclos de sinterização utilizados nesta tese: (a) ciclo 1, (b) ciclo 2, (c) ciclo 3, (d) ciclo 4, (e) ciclo do Sn e (f) ciclo do Zn. 76

Figura 26 Pastilhas preparadas para a caracterização elétrica 77

Figura 27 Resultados de análise térmica (ATD e ATG): (a) e (b) ZS μm , (c) e (d) ZSC μm , (e) e (f) ZSCP μm , (g) e (h) ZSCPTa μm . 81

Figura 28 Resultados da análise de dilatométrica. (a) SnO₂ μm , (b) ZnO μm . 82

Figura 29 Resultados da análise de dilatométrica. (a) ZS μm , (b) ZSC μm , (c) ZSCP μm , (d) ZSCPTa μm . 84

Figura 30 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa μm -1: (a) aumento de 339x, (b) aumento de 445x. 85

Figura 31 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa μm -1: (a) presença de três fases distintas, (b) região escura com elevada densificação, (c) matriz porosa. 86

Figura 32 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa μm -1, (b) espectro EDS característico da região escura com elevada densificação, (c) espectro EDS característico do precipitado. 87

Figura 33 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa μm -1, (b) espectro EDS característico da matriz porosa, (c) espectro EDS característico da região muito escura. 88

Figura 34 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa μm -1. Mapeamento EDS da microestrutura mostrada em (b) Sn, (c) Zn, (d) Co, (e) Pr, enfatizando o acúmulo nos precipitados, (f) Ta. 89

Figura 35 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa μm -2. Amostra com porosidade, com maior aumento verifica-se três regiões distintas: matriz porosa, precipitados e região escura com

elevada densificação, matriz com presença de grãos bem definidos e presença de precipitados, seguida de um maior aumento da região da matriz. 91

Figura 36 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa_{μm}-2, (b) espectro EDS característico da região mais escura com elevada densificação (1), (c) espectro EDS característico da matriz (2). 92

Figura 37 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-2. 93

Figura 38 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-2. (a), (b), (c) e (d) grãos bem definidos e precipitados, (e) região somente com grãos. 94

Figura 39 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-2, (b) espectro EDS característico da região de formadas por grão; (c), (d) e (e) espectro EDS característico dos precipitados. 95

Figura 40 Espectro EDS global característico da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-2. 95

Figura 41 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZS. 97

Figura 42 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-3. Interface entre uma região de aparência heterogênea e outra porosa mais homogênea. 98

Figura 43 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-3, (b) espectro EDS característico da região heterogênea; (c) espectro EDS característico da região homogênea. 99

Figura 44 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-3, região heterogênea; (b) espectro EDS característico do grão escuro; (c) espectro EDS característico do grão mais claro. 100

Figura 45 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-3, região escura; (b) espectro EDS em linha característico do Co, Zn, Sn e Ta. 101

Figura 46 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-4. Uma visão geral e um maior aumento com a presença das três regiões. 102

Figura 47 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-4. Uma região formada pela matriz porosa e a região mais clara e densa; um aumento maior na interface entre estas regiões. 103

Figura 48 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-4. Uma região formada pela matriz porosa e a região mais clara e densa. Um aumento maior nas regiões: clara e mais densa e na matriz formadas por grãos claros e escuros. 104

Figura 49 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-4. Região formada pela matriz composta por homojunções e heterojunções. 105

Figura 50 Fotomicrografias (MEV): (a) cerâmica varistora comercial [49]; (b) cerâmica varistora a base de óxido de zinco e dopada com óxido de praseodímio sinterizada a 1320°C [19]; (c) 48h-ZSCPTa_{μm}-4. 105

Figura 51 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa_{μm}-4. Mapeamento EDS da microestrutura mostrada em (b) Sn, (c) Zn, enfatizando o acúmulo na região escura, (d) Co, (e) Pr, (f) Ta. 106

Figura 52 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4; (b) espectro EDS característico da região clara (1); (c) espectro EDS característico de outra região clara (2); (d) espectro EDS característico da matriz (3); (e) espectro EDS característico da região mais escura (4). 107

Figura 53 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa_{μm}-4. Mapeamento EDS da microestrutura mostrada em (b) Sn, (c) Zn, enfatizando o acúmulo na região escura, (d) Co, (e) Pr, (f) Ta. 108

Figura 54 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4; (b) espectro EDS característico da região escura; (c) espectro EDS característico da região mais clara. 111

Figura 55 Difração de raios-X da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4. 112

Figura 56 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-4. A região mais escura se desfazendo e dando origem aos pores mais escuros que compõem a matriz. 112

Figura 57 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h - ZCP_{μm}. (a) Apresenta elevada densificação e presença de precipitados; (b) Presença de poros estáveis nos contornos de grão; (c) Formação de junções entre grãos, grãos e poros e também grãos e segunda fase. 113

Figura 58 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h - ZCP_{μm}; (b) espectro EDS característico das regiões 1 e 2; (c) espectro EDS característico da região mais escura. 114

Figura 59 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h - SCTa_{μm}. (a) Os grãos não foram bem formados apresentando aparência de partículas separadas; (b) Presença de grãos, fases mais escuras e poros; (c) Formação de junções entre grãos, grãos e poros e também

grãos e segunda fase. 116

Figura 60 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h - SCTa_{μm}; (b) espectro EDS característico das regiões 1 e 2; (c) espectro EDS característico da região 3 (grão). 117

Figura 61 Curva I x V característica: bases dopadas com cobalto. 119

Figura 62 (a) Modelo da dupla camada e formação da barreira de potencial; (b) Formação da barreira de potencial associada à presença de defeitos na região do contorno de grão para varistor à base de SnO₂. 120

Figura 63 Curva V x I característica: SCTa e ZCP. 121

Figura 64 Curva V x I característica. (a) ZS; (b) ZSC; (c) ZSCP; (d) 48h - ZSCPTa_{μm} - 4; (e) comparação entre o comportamento ôhmico e não-ôhmico; (f) curva característica varistora e as três regiões. 124

Figura 65 Curvas de capacitância contra tensão. (a) SC, (b) ZC, (c) SCTa, (d) ZCP, (e) ZS, (f) ZSC, (g) ZSCP e (h) ZSCPTa. 127

Figura 66 - Fator de dissipação de calor versus frequência da corrente alternada para as amostras SCTa, ZCP, SC e ZC. 132

Figura 67 - Fator de dissipação de calor versus frequência da corrente alternada para as amostras ZS, ZSC, ZSCP, ZSCPTa-ciclo 4. 132

Lista de tabelas

Tabela 1 Composição química proposta por Matsuoka para cerâmicas varistoras à base de ZnO e tipicamente usada na maioria dos varistores comerciais[26, 27].	31
Tabela 2 Principais Características Físico-Químicas e Cristalográficas do ZnO [104-106].	58
Tabela 3 Principais Características Físico-Químicas e Cristalográficas do SnO ₂ [120].	64
Tabela 4 Fases formadas para diferentes percentuais de ZnO e SnO ₂ [adaptação da ref. 140].	68
Tabela 5 Relação de raio iônico dos elementos metálicos [19].	70
Tabela 6 Composição química dos sistemas de cerâmicas varistoras estudados.	71
Tabela 7 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa _{μm} -2.	96
Tabela 9 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa _{μm} -3, para o grão mais escuro.	100
Tabela 10 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa _{μm} -3, para o grão mais claro.	100
Tabela 11 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa _{μm} -4, para o grão mais escuro.	110

Tabela 12 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4, para o grão mais claro. 110

Tabela 13 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48h - ZCP_{μm}, para os precipitados. 115

Tabela 14 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48h - ZCP_{μm}, para os grãos. 115

Tabela 15 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48- ZCP_{μm}, para as regiões 1 e 2. 118

Tabela 16 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48 - ZCP_{μm}, para a região 3 (grão). 118

Tabela 17 Parâmetros varistores. 125

Tabela 18 Características da barreira de potencial (inferidas a partir de medições de capacitância contra tensão). 129

Tabela 19 Características da camada de depleção (inferidas a partir de medições de capacitância contra tensão). 130

Lista de símbolos

- A - Área do eletrodo
- A_{CG} – Área do contorno de grão
- A_p – Área do poro
- A_R – Constante efetiva de Richardson
- C – Capacitância por unidade de área de um contorno
- C_0 - Capacitância quando V é nulo
- D – Fator de dissipação de calor
- d – Espessura da camada de depleção
- d_G – Tamanho médio de grão
- E – Campo elétrico
- E_F – Nível de Fermi
- E_C – Energia da banda de condução
- E_o – Energia no topo da barreira de potencial
- E_V – Energia da banda de valência
- f - Frequência
- FQ – Fator de qualidade
- G – energia livre de Gibbs
- h – Espessura
- I – Intensidade da corrente elétrica
- I_C – Corrente capacitiva
- I_F – Corrente elétrica de fuga
- I_R – Corrente resistiva
- J – Densidade da corrente elétrica
- J_o - Constante
- k_B – Constante de Boltzmann [$1,38062 \times 10^{-23}$ J/K]
- m_e – Massa de repouso do elétron
- n – número de grãos
- N – número de grão por unidade de comprimento
- N_A – Concentração de aceitadores
- N_D – Concentração de doadores

N_{ES} – Concentração de estados interfaciais
 q - Carga elétrica elementar [$1,60219 \times 10^{-19}$ C]
 T - temperatura
 v – Largura da camada de depleção
 V – Tensão aplicada
 V_{CG} – Tensão média por contorno de grão
 V_{pi} – Potencial intrínseco
 V_R – Tensão de chaveamento
 w – Espessura da camada de depleção

Letras Gregas

α - Coeficiente de não-linearidade
 ϵ – Constante dielétrica
 ϵ_g – Permissividade elétrica do grão
 ϵ_0 – Permissividade elétrica no vácuo
 ϵ_r – Permissividade elétrica do material
 γ - Energia interfacial (superficial)
 γ_{CG} - Energia interfacial (superficial) associada ao contorno de grão
 γ_P - Energia interfacial (superficial) associada ao poro
 ϕ, Φ – Altura da barreira de potencial
 Γ_m – Constante característica do material
 \hbar – Constante de Planck normalizada [$1,05459 \times 10^{-34}$ Js]

Notação para Defeitos Químicos Pontuais

M_M^x - Cátion num sítio regular do reticulado cristalino
 X_X^x - Ânion num sítio regular do reticulado cristalino
 V_M^x - Vacância Catiônica
 V_M^{\cdot} - Vacância Catiônica monoionizada
 $V_M^{\cdot\cdot}$ - Vacância Catiônica duplamente ionizada
 M_i^x - Cátion num sítio intersticial (posição intersticial)
 $M_i^{\cdot\cdot}$ - Cátion intersticial duplamente ionizado
 X_i^x - Ânion num sítio intersticial (posição intersticial)
 $X_i^{\cdot\cdot}$ - Ânion intersticial duplamente ionizado
 V_X^x - Vacância Aniônica
 V_X^{\cdot} - Vacância Aniônica monoionizada
 $V_X^{\cdot\cdot}$ - Vacância Aniônica duplamente ionizada