



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 065 806
A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 82200615.1

Int. Cl.³: H 01 C 7/10
C 04 B 35/00

Anmeldetag: 19.05.82

Priorität: 29.05.81 DE 3121289

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.12.82 Patentblatt 82/48

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

Anmelder: Philips Patentverwaltung GmbH
Steindamm 94
D-2000 Hamburg 1(DE)

Benannte Vertragsstaaten:
DE

Anmelder: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Groenewoudseweg 1
NL-5621 BA Eindhoven(NL)

Benannte Vertragsstaaten:
BE FR GB NL

Erfinder: Hennings, Detlev, Dr.
Hangstrasse 28
D-5100 Aachen(DE)

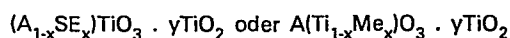
Erfinder: Schnell, Axel, Dr.
Schlossweiherstrasse 39
D-5100 Aachen(DE)

Erfinder: Schreinemacher, Herbert
Sittarder Strasse 53
D-5100 Aachen(DE)

Vertreter: Nehmzow-David, Fritz-Maria et al,
Philips Patentverwaltung GmbH Steindamm 94
D-2000 Hamburg 1(DE)

Spannungsabhängiger Widerstand und Verfahren zu seiner Herstellung.

Spannungsabhängiger Widerstand mit niedriger Ein-satzfeldstärke mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis eines polykristallinen, mit einer geringen Menge eines Metalloxids zur Erzeugung einer N-Typ-Leitfähigkeit dotierten Erdalkalimetalltitanats, wobei der Sinterkörper an seinen Korngrenzen durch Eindiffusion mindestens eines Metalloxids oder mindestens einer Metalloxid-Verbindung gebildete Isolierschichten enthält und aus einem Erdalkalimetalltitanat mit Perowskitstruktur der allgemeinen Formel



besteht, worin bedeuten: A = Erdalkalimetall; SE = Seltenerdmetall; Me = Metall mit einer Wertigkeit von 5 oder mehr; $0,0005 < x < \text{Löslichkeitsgrenze in der Perowskitphase}$; $y = 0,001 \text{ bis } 0,02$. Die Isolierschichten werden dadurch gebildet, daß der Sinterkörper an seiner Oberfläche mit einer mindestens ein in bezug auf den Sinterkörper relativ niedrig schmelzendes Metalloxid oder mindestens eine in bezug auf

den Sinterkörper relativ niedrig schmelzende Metalloxid-Verbindung enthaltenden Suspension bedeckt und in oxidierender Atmosphäre bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt der Suspensionskomponente(n) liegt, getempert wird.

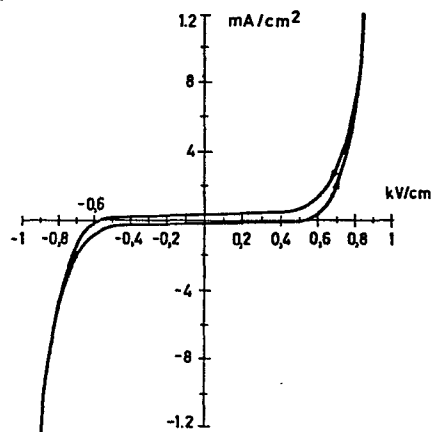


FIG.1

"Spannungsabhängiger Widerstand und Verfahren
zu seiner Herstellung"

Die Erfindung betrifft einen spannungsabhängigen Widerstand mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis eines polykristallinen, mit einer geringen Menge eines Metalloxids zur Erzeugung einer N-Typ-Leitfähigkeit
5 dotierten Erdalkalimetalltitanats mit auf einander gegenüberliegenden Flächen angebrachten Elektroden und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Widerstandes.

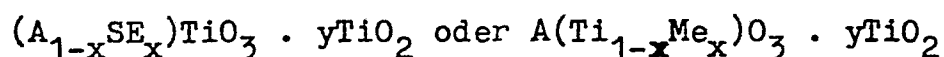
Aus der deutschen Patentanmeldung P 30 19 969.0 ist ein
10 spannungsabhängiger Widerstand bekannt, der auf N-dotiertem Strontiumtitanat basiert, welchem vor dem Sintern ein geringer Anteil einer Bleigermanat-Phase zugesetzt wurde, die zur Ausbildung von isolierenden Korngrenzschichten im polykristallinen Gefüge des Sinterkörpers führt.
15 Dieser bekannte Widerstand ist wegen seiner relativ hohen Einsatzfeldstärke - eine Stromdichte z.B. von etwa 3 mA/cm^2 ergibt sich erst bei Feldern von etwa 6 kV/cm - nur begrenzt einsetzbar; er ist z.B. nicht geeignet für moderne Halbleiter-Schaltkreise, die mit niedrigen
20 Spannungen arbeiten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen spannungsabhängigen Widerstand nach dem Oberbegriff des Anspruches und ein Verfahren zu seiner Herstellung derart auszu-
25 bilden, daß ein spannungsabhängiger Widerstand mit niedriger Einsatzfeldstärke erhalten wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Sinterkörper an den Korngrenzen durch Eindiffusion minde-

stens eines Metalloxids oder mindestens einer Metall-oxid-Verbindung gebildete Isolierschichten enthält und aus einem Erdalkalimetalltitanat mit Perowskitstruktur der allgemeinen Formel

5



besteht, worin bedeuten:

A = Erdalkalimetall; SE = Seltenerdmetall; Me = Metall

10 mit einer Wertigkeit von 5 oder mehr; $0,0005 < x < \text{Löslichkeitsgrenze}$ in der Perowskitphase; $y = 0,001$ bis $0,02$.

Ein Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen Widerstandes mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis
15 eines polykristallinen, mit einer geringen Menge eines Metalloxids zur Erzeugung einer N-Typ-Leitfähigkeit dotierten Erdalkalimetalltitanats ist dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der Sinterkörper in reduzierender Atmosphäre hergestellt wird, daß dieser Sinterkörper an-
20 schließend an seiner Oberfläche mit einer, mindestens ein in bezug auf den Sinterkörper relativ niedrig schmelzendes Metalloxid oder mindestens eine in bezug auf den Sinterkörper relativ niedrig schmelzende Metalloxid-Verbindung enthaltenden Suspension bedeckt und dann in
25 oxidierender Atmosphäre, vorzugsweise in Luft, bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt der Suspensionskomponente(n) liegt, getempert wird.

Der spannungsabhängige Widerstand gemäß der Erfindung
30 zeichnet sich durch eine um den Faktor > 10 niedrigere Einsatzfeldstärke gegenüber dem bekannten spannungsabhängigen Widerstand aus. Hierfür sind mehrere Faktoren von Bedeutung: einmal, daß der Sinterkörper unter Einfluß eines geringen TiO_2 -Überschusses hergestellt wird und
35 zum anderen, daß er durch Eindiffusion eines in bezug auf

den Sinterkörper relativ niedrig schmelzenden Metall-oxids oder einer in bezug auf den Sinterkörper relativ niedrig schmelzenden Metalloxid-Verbindung gebildete Isolierschichten hat. Diese Isolierschichten können von
5 der Randzone des Sinterkörpers über die Dicke des Sinterkörpers einen Gradienten aufweisen. Der TiO_2 -Überschuß des Ausgangsmaterials für den Sinterkörper führt neben den Sinterbedingungen, im wesentlichen ist hier an die Sintertemperatur zu denken, und neben
10 der Konzentration der Dotierung zu einem Kornwachstum. Die Korngröße der polykristallinen Struktur hat einen entscheidenden Einfluß auf die Einsatzfeldstärke des spannungsabhängigen Widerstandes (im folgenden Varistor genannt). Je geringer die Korngröße, desto höher ist
15 im allgemeinen die Einsatzfeldstärke. Hierin liegt ein entscheidender Vorteil gegenüber dem bekannten spannungsabhängigen Widerstand, bei dem ein nur geringes Kornwachstum möglich ist. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß bei zu niedriger Einsatzspannung der Stromindex β
20 des Varistors immer ungünstigere Werte annimmt. Der Stromindex β ergibt sich aus der Formel $U = C \cdot I^\beta$, worin bedeuten:
I = Strom durch den Varistor in Ampère; U = Spannungsabfall am Varistor in Volt; C = geometrieabhängige
25 Konstante; sie gibt die Spannung an bei $I = 1 \text{ A}$ (in praktischen Fällen kann sie Werte zwischen 15 und einigen tausend annehmen); β = Stromindex, Nichtlinearitätskoeffizient oder Regelfaktor. Er ist materialabhängig und ist ein Maß für die Steilheit der Strom-Spannungs-
30 Kennlinie. Vorzugsweise soll der β -Wert so klein wie möglich sein, weil bei einem kleinen Wert für β starke Stromänderungen nur zu kleinen Spannungsänderungen am Varistor führen.

35 Nach einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung sind

die Isolierschichten aus mindestens einem Metalloxid oder mindestens einer Metalloxid-Verbindung gebildet, das (die) einen niedrigeren Schmelzpunkt hat als die Perowskitphase, das (die) die polykristalline Perowskit-
5 phase an deren Kornrandbereichen gut benetzt und das (die) bei Betrieb des Bauelementes auftretenden Feldstärken reversible Durchbrucherscheinungen zeigt. Durch das gleichzeitige Vorhandensein dieser Parameter werden gute Varistoreigenschaften aufgrund von Einflüssen
10 an den Korngrenzen erhalten.

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung wird das Erdalkalimetalltitanat durch Umsetzung von SrCO_3 mit TiO_2 im molaren Verhältnis 1 : 1,001 bis
15 1 : 1,02 unter Zusatz der dotierenden Metalle in Form ihrer Oxide in einer Menge von 0,05 bis maximal 60 Mol% des zu substituierenden Bestandteiles nach Aufmahlen und Vorsintern 15 h bei 1150°C in Luft gebildet.

20 Nach Mahlen und Granulieren dieses Sintergutes und anschließendem Verpressen des Mahlgutes zu einem für einen Widerstand geeigneten Formkörper wird dieser nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung 4 h bei einer Temperatur von 1460°C in einer reduzierenden
25 Atmosphäre bestehend aus mit Wasserdampf gesättigtem Mischgas aus 90 Vol.% N_2 und 10 Vol.% H_2 gesintert.

Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen der Erfindung werden als dotierendes Metalloxid La_2O_3 , Nb_2O_5
30 oder WO_3 und als einzudiffundierendes Metalloxid Bi_2O_3 oder als einzudiffundierende Metalloxid-Verbindung Bleigermanat $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ eingesetzt.

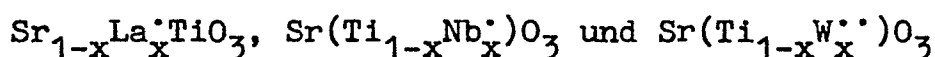
La^{3+} -, Nb^{5+} - und W^{6+} -Ionen haben sich als besonders ge-
35 eignet erwiesen für die N-Dotierung. Es sind jedoch auch

andere Dotierungen denkbar, z.B. andere Seltenerdmetall-
ionen wie Sm^{3+} oder aber auch Y^{3+} ; anstelle von Nb^{5+}
sind Ta^{5+} , As^{5+} oder Sb^{5+} und anstelle von W^{6+} sind
 Mo^{6+} und U^{6+} einsetzbar.

5 Je nach ihrem Ionenradius werden die Dotierungsladungen ent-
weder auf Sr- oder Ti-Plätzen im Perowskitgitter einge-
baut. Durch einschlägige Untersuchungen wurde nachge-
wiesen, daß sich das große La^{3+} -Ion ($r_{\text{La}^{3+}} = 0,122 \text{ nm}$)
auf einem Sr-Platz ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 0,127 \text{ nm}$) einbaut. Durch
10 analoge Studien mit PbTiO_3 konnte nachgewiesen werden,
daß sich das kleinere Nb^{5+} -Ion ($r_{\text{Nb}^{5+}} = 0,069 \text{ nm}$) auf
Ti-Plätzen ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,064 \text{ nm}$) einbaut. Beim W^{6+} -Ion
($r_{\text{W}^{6+}} = 0,062 \text{ nm}$) kann man entsprechend annehmen, daß
es sich ebenfalls auf Ti-Plätzen einbaut.

15

Nur wenn die Sinterung des Sinterkörpers in einer redu-
zierenden Atmosphäre erfolgt, tragen die Donatorladungen
direkt zur Leitfähigkeit bei. Dieser Zustand wird als
Elektronenkompensation bezeichnet. Die chemische Charakteri-
20 sierung derartig elektronenkompensierter, halbleitender
Perowskitproben mit N-Dotierung lautet für die Dotie-
rungen der vorliegenden Keramik



25

(* = Symbol für Donatorelektron). Wird auf die Sinter-
körper nach der Sinterung eine Suspension mit mindestens
einem, in bezug auf den Sinterkörper relativ niedrig
schmelzenden Metalloxid oder mindestens einer, in bezug
30 auf den Sinterkörper relativ niedrig schmelzenden Metall-
oxid-Verbindung, z.B. Bi_2O_3 oder Bleigermanat $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$,
in einem organischen Bindemittel aufgebracht und unter
oxidierenden Bedingungen bei Temperaturen um oder ober-
halb 900°C eingebrannt, so diffundiert das aufgebrachte,
35 geschmolzene Metalloxid oder die Metalloxid-Verbindung

vorzugsweise entlang den Korngrenzen in die halbleitende Keramik ein und erzeugt dort hochisolierende Kornrand-schichten.

- 5 Anhand der Zeichnung werden Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben und in ihrer Wirkungsweise erläutert. Es zeigen:

10 Fig. 1 und 2 Strom-Spannungs-Kennlinien von unterschiedlichen Varistoren gemäß der Erfindung

Fig. 3 Kurve der Temperaturabhängigkeit der Spannung über einem Varistor gemäß der Erfindung bei 1 mA und 30 mA

- 15 In Fig. 1 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie eines Varistors der Zusammensetzung $\text{Sr}(\text{Ti}_{0,996}\text{W}_{0,004})\text{O}_3 \cdot 0,01\text{TiO}_2$ und einer eindiffundierten Phase aus $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ dargestellt. Aufgetragen ist die Stromdichte in mA/cm^2 gegen die
- 20 Feldstärke über dem Bauelement in kV/cm (Dicke des Sinterkörpers $400 \mu\text{m}$; Durchmesser des Sinterkörpers $5 \text{ mm} = 0,196 \text{ cm}^2$). Aus Fig. 1 geht hervor, daß sich bereits bei relativ niedrigen Feldern von ca. $0,7 \text{ kV}/\text{cm}$ eine Stromdichte von ca. $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ergibt. Der gefundene Varistor
- 25 zeichnet sich daher im Vergleich zum bekannten Varistor durch eine um einen Faktor > 10 niedrigere Einsatzfeldstärke aus. Damit wird der vorliegende Varistor einsatzfähig besonders für moderne Halbleiterschaltkreise, die mit niedrigen Spannungen arbeiten. Ein vergleichbares
- 30 Verhalten findet sich auch bei Nb- und La-dotierten SrTiO_3 -Varistoren gemäß der Erfindung.

Fig. 2 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie eines Varistors der Zusammensetzung $\text{Sr}(\text{Ti}_{0,996}\text{W}_{0,004})\text{O}_3 \cdot 0,01\text{TiO}_2$ mit

35 einer eindiffundierten Phase aus Bi_2O_3 . Aufgetragen ist

der Strom in mA gegen die Spannung in Volt. Der negative Kennlinienbereich beginnt ab etwa 17 mA.

In Fig. 3 ist die Spannung über einem Varistor der Zusammensetzung $\text{Sr}(\text{Ti}_{0,996}\text{W}_{0,004})\text{O}_3 \cdot 0,01\text{TiO}_2$ mit einer eindiffundierten Phase aus Bi_2O_3 bei 1 mA und 30 mA in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Der Sinterkörper dieses Varistors hatte eine Dicke von 400 μm und einen Durchmesser von 5 mm = 0,196 cm^2 .

10

Im folgenden wird die Herstellung von spannungsabhängigen Widerständen gemäß der Erfindung beschrieben:

1. Herstellung der keramischen Sinterkörper:

15 Als Ausgangsmaterialien für den keramischen Sinterkörper wurden SrCO_3 , TiO_2 und als dotierende Metalloxide La_2O_3 oder Nb_2O_5 oder WO_3 verwendet. Bei der Präparation der keramischen Masse gemäß den Zusammensetzungen $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3 \cdot y\text{TiO}_2$, $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3 \cdot y\text{TiO}_2$ oder
 20 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3 \cdot y\text{TiO}_2$ mit $0,0005 < x < \text{Löslichkeitsgrenze}$ in der Perowskitphase und $y = 0,001$ bis $0,02$ ist darauf zu achten, daß der TiO_2 -Überschuß mit $0,001$ bis $0,02$ deshalb gewählt ist, um stets einen geringen Überschuß von Ti^{4+} -Ionen zu haben. Hierdurch wird bei einer Sinter-
 25 rung oberhalb von 1400°C eine flüssige Sinterphase mit dem SrTiO_3 gebildet - es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um das bei $\approx 1440^\circ\text{C}$ auftretende Eutektikum SrTiO_3 - TiO_2 handelt, das durch den Zusatz von Dotierstoffen auch bei niedrigeren Temperaturen auftreten kann. Eine
 30 flüssige Sinterphase dieser Art begünstigt ein grobkörniges Kornwachstum, was, wie bereits dargelegt, erwünscht ist.

Die Rohstoffe werden in einer Menge, die der gewünschten
 35 Zusammensetzung entspricht, eingewogen und 2 h in einer

Kugelmühle, z.B. aus Achat, naß gemischt. Anschließend erfolgt eine Vorsinterung 15 h bei 1150°C. Die vorge-sinterten Pulver werden abermals naß aufgemahlen (1 h in einer Kugelmühle, z.B. aus Achat). Anschließend wird
5 das Mahlgut getrocknet, und die so erhaltenen Pulver werden dann mit Hilfe eines geeigneten Bindemittels, z.B. eine 10%ige wässrige Polyvinylalkohollösung, granuliert. Das Granulat wird zu für keramische Widerstände geeigneten Formkörpern, z.B. zu Scheiben eines Durchmessers von
10 ≈ 6 mm und einer Dicke von $\approx 0,50$ mm auf eine grüne Dichte (Rohdichte) von ca. 55 bis 60 % der theoretischen Dichte verpreßt. Anschließend folgt die Sinterung der Preßlinge bei einer Temperatur von 1460°C über eine Dauer von 4 h in einer reduzierenden Atmosphäre. Die Atmosphäre kann
15 z.B. aus mit Wasserdampf gesättigtem Mischgas aus 90 Vol.% N₂ und 10 Vol.% H₂ bestehen. Da der Sauerstoffpartialdruck des Mischgases bestimmt wird durch das Verhältnis der beiden Partialdrucke p_{H_2}/p_{H_2O} , wurde das Mischgas mit H₂O bei $\approx 25^\circ\text{C}$ gesättigt, um eine stets vergleich-
20 bare Reduktionsatmosphäre zu schaffen. In bezug auf die Sinterung ist beachtlich, daß grobkörnige Gefüge vorzugsweise bei Sintertemperaturen oberhalb 1440°C auftreten. Die reduzierende Sinterung soll in einem dichtschießenden Ofen erfolgen, z.B. ist ein Rohr-
25 ofen geeignet. Überschüssiges Reduziergas soll zweckmäßigerweise über einen Blasenähler abströmen, um eine stets gleichbleibende Sinteratmosphäre zu schaffen. Auf diese Weise hergestellte Sinterkörper sind halbleitend und zeigen keine offene Porosität mehr.

30

2. Herstellung der Isolierschichten an den Kornrandbereichen der polykristallinen Perowskitphase:

Die isolierenden Kornrandschichten werden durch Ein-
35 diffundieren mindestens eines geschmolzenen Metalloxids

oder mindestens einer Metalloxid-Verbindung, z.B. Bi_2O_3 oder Bleigermanat $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, an Luft erzeugt. Das Metalloxid oder die Metalloxid-Verbindung wird zunächst in einem Binder auf der Basis von Polyvinylacetat suspendiert und auf die bereits gesinterte Keramik aufgebracht. Anschließend wird das suspendierte Metalloxid oder die suspendierte Metalloxid-Verbindung bei einer Temperatur, bei der diese in geschmolzenem Zustand vorliegen, in den Sinterkörper durch einen Temperprozeß eingebraunt. Bei dem verwendeten Metalloxid Bi_2O_3 (Schmelzpunkt: $\approx 825^\circ\text{C}$) oder der Metalloxid-Verbindung $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (Schmelzpunkt: $\approx 710^\circ\text{C}$) wurde als minimale Tempertemperatur eine Temperatur geringfügig oberhalb des Schmelzpunktes des verwendeten Metalloxids oder der verwendeten Metalloxid-Verbindung ermittelt. Die Mengen der in den Sinterkörper eindiffundierten Metalloxide oder Metalloxid-Verbindungen wurden jeweils in Parallelversuchen durch Wägung der Sinterkörper vor dem Aufbringen der Suspension, nach dem Ausbrennen des Binders an Luft bei 600°C und nach dem Tempern bestimmt.

Das Tempern wurde auf unterschiedliche Weise ausgeführt:

- a) bei einer festen Temperzeit von 120 min wurden jeweils unterschiedliche Sinterkörper auf Temperaturen von 900°C , 1000°C , 1100°C , 1200°C und 1300°C erhitzt;
- b) bei einer festgelegten Temperatur von 1100°C wurden jeweils unterschiedliche Sinterkörper über eine Dauer von 5 min, 30 min, 60 min, 120 min und 240 min getempert;
- c) die Sinterkörper wurden über eine Temperdauer von 120 min bei einer Tempertemperatur von 1200°C erhitzt (Standardbedingungen).

Für alle Versuche betrugen die Aufheiz- und Abkühlzeiten

einheitlich 100 min.

3. Herstellung von spannungsabhängigen Widerständen:

- 5 Auf wie oben beschrieben präparierte Sinterkörper wurden zur Bildung eines Widerstandsbauelementes Elektroden aus geeigneten Metallen, vorzugsweise aus Gold, z.B. durch Aufdampfen, angebracht. Zur besseren Haftung des Elektrodenmetalls empfiehlt es sich, auf den keramischen
- 10 Sinterkörper zunächst eine geeignete Haftschrift als Zwischenschicht zwischen Keramik und Elektrodenmetall aufzubringen; z.B. ist eine Cr-Ni-Schicht geeignet.

Anmerkungen zu speziellen Zusammensetzungen:

15

$(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3 \cdot y\text{TiO}_2$ ($0,0005 < x < \text{Löslichkeitsgrenze des La in der Perowskitphase}$; $y = 0,001 \text{ bis } 0,02$):

wird $x < 0,0005$, oxidieren die zu sinternden Körper zu schnell, die Reproduzierbarkeit der Resultate ist nicht

20 mehr gewährleistet.

Die Obergrenze von x ergibt sich aus der Löslichkeitsgrenze des La in der Perowskitphase. Optimale Ergebnisse wurden erreicht mit Sinterkörpern, die ein Gefüge mit Körnern eines Durchmessers von 80 bis 120 μm hatten mit

25 $x = 0,01$ und $y = 0,01$ bei einer Sintertemperatur von 1460°C in reduzierender Atmosphäre.

$\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3 \cdot y\text{TiO}_2$ ($0,0005 < x < \text{Löslichkeitsgrenze des Nb in der Perowskitphase}$; $y = 0,001 \text{ bis } 0,02$):

30

für die Untergrenze von x gilt das gleiche, wie oben zu den La-Dotierungen ausgeführt; ab $x \approx 0,03$ und mehr wurden homogene Mikrostrukturen nicht mehr reproduzierbar beobachtet. Optimale Ergebnisse wurden erreicht mit Sinter-

35 körpern, die ein Gefüge mit Körnern eines Durchmessers von

60 bis 80 μm hatten mit $x = 0,01$ und $y = 0,01$ bei einer Sintertemperatur von 1460°C in reduzierender Atmosphäre.

- 5 $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_3 \cdot y\text{TiO}_2$ ($0,0005 < x < \text{Löslichkeitsgrenze des W in der Perowskitphase}$; $y = 0,001 \text{ bis } 0,02$):

für die Untergrenze von x gilt das gleiche, wie oben zu den La-Dotierungen ausgeführt; ab $x \approx 0,01$ wurden
 10 überwiegend feinkörnigere Mikrostrukturen beobachtet, ab $x \approx 0,06$ und mehr tritt zunehmend eine Ausscheidung von Fremdphasen in der Mikrostruktur auf, die aus SrWO_4 und TiO_2 besteht. Optimale Ergebnisse wurden erreicht mit Sinterkörpern, die ein Gefüge mit Körnern eines Durch-
 15 messers von 60 bis 80 μm hatten mit $x = 0,004$ und $y = 0,01$ bei einer Sintertemperatur von 1460°C in reduzierender Atmosphäre.

4. Ergebnisse

20

Ergebnisse der Eindiffusionsversuche:

Die nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 zeigen die Ergebnisse der Eindiffusionsversuche mit aufgetragenen Suspensionen
 25 aus Bi_2O_3 und $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Die für die Eindiffusionsversuche verwendeten Sinterkörper hatten einen Durchmesser von 5 mm und eine Dicke von ca. 400 μm . Bei einer relativen Dichte der Sinterkörper von 97 bis 99 % der theoretischen Dichte betrug das durchschnittliche Gewicht eines Sinter-
 30 körpers 0,04 g. Die Menge des auf die Sinterkörper aufgetragenen Metalloxids oder der Metalloxid-Verbindung in Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Sinterkörpers, wird als m_1 und die nach dem Tempern in der Keramik vorhandene Menge als m_2 bezeichnet.

35

Ergebnisse der elektrischen Messungen:

Die Tabellen 1 bis 3 zeigen, daß alle Materialien, die eine Diffusionsphase aus $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ hatten, brauchbare
5 VDR-Effekte (VDR = voltage dependent resistor) zeigen, die sich gegenüber den Parametern der bekannten Varistoren um eine um einen Faktor > 10 niedrigere Einsatzfeldstärke bei in etwa gleichem Wert für den Stromindex β auszeichnen. Die Tabelle 2 zeigt, daß Änderungen der Temper-
10 dauer und der Tempertemperatur keinen systematischen Einfluß auf die Werte für die Einsatzspannung und den Stromindex haben.

Unterschiedliche Einsatzspannungen des fertigen Bau-
15 elementes lassen sich jedoch durch unterschiedliche Dicke der Bauelemente einstellen.

Die mit einer Diffusionsphase aus Bi_2O_3 behandelten Sinterkörper zeigen der normalen VDR-Abhängigkeit überlagert
20 einen negativen Widerstandsbereich, d.h., mit zunehmendem Strom nimmt die Spannung über dem Bauelement ab, was bei bestimmten Anwendungsfällen vorteilhaft sein kann, da dies praktisch einem Wert für den Stromindex $\beta < 0$ entspricht (hierzu wird auf Fig. 2 verwiesen). Eine Über-
25 spannung wird dadurch nicht nur auf einen bestimmten Wert begrenzt, sondern es wird durch die Abnahme der Spannung über dem Bauelement mit steigendem Strom zusätzlich Energie im Bauelement absorbiert. Diese Eigenschaft der mit Bi_2O_3 behandelten Sinterkörper ist nur zum Teil durch die
30 Erwärmung und die damit verbundene Widerstandsabnahme der Bauelemente hervorgerufen. Dies zeigt die Fig. 3, bei der die Spannung über dem Bauelement bei 1 mA und 30 mA in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen wurde. Die 30 mA-Werte wurden durch kurze Stromimpulse gemessen, so
35 daß eine Eigenerwärmung durch den Meßstrom vernachlässigbar ist.

TABELLE 1

Beispiel	Zusammensetzung	Diffusionsphase	m ₁ (Gew.%)	m ₂ (Gew.%)	Einsatz- spannung U _{1mA} (V)	Stromindex β
1	(Sr _{0,99} La _{0,01})TiO ₃ · 0,01TiO ₂	Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	12	0,44	2,4	0,19
2	Sr(Ti _{0,99} Nb _{0,01})O ₃ · 0,01TiO ₂	Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	13,5	1,4	7,5	0,15
3	Sr(Ti _{0,996} W _{0,004})O ₃ · 0,01TiO ₂	Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	12	4,1	16	0,14
4	(Sr _{0,99} La _{0,01})TiO ₃ · 0,01TiO ₂	Bi ₂ O ₃	10	0,25	60...80	neg. Kenn- linie
5	Sr(Ti _{0,99} Nb _{0,01})O ₃ · 0,01TiO ₂	Bi ₂ O ₃	10,5	1,3	60...80	"
6	Sr(Ti _{0,996} W _{0,004})O ₃ · 0,01TiO ₂	Bi ₂ O ₃	11	1,4	60...80	"

Für alle Beispiele gelten einheitlich:

Temperaturdauer: 120 min

Tempertemperatur: 1200°C

Durchmesser des Sinterkörpers: ≈ 5 mm

Dicke des Sinterkörpers: ≈ 400 μm

TABELLE 2

Beispiel	Temper- temp. (°C)	Zusammensetzung	Temper- dauer (min)	m ₁ (Gew.%)	m ₂ (Gew.%)	Einsatz- spannung U _{1mA} (V)	Strom- index β
3	1100	Sr(Ti _{0,996} W _{0,004})O ₃ · 0,01TiO ₂ Diffusionsphase: Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	5	15,2	4,2	17	0,14
			30	17,5	4,3	17	0,13
			60	18,2	5,3	32	0,12
			240	16	4,6	14	0,13
Beispiel	Temper- dauer (min)	Zusammensetzung	Temper- temperatur (°C)	m ₁ (Gew.%)	m ₂ (Gew.%)	Einsatz- spannung U _{1mA} (V)	Strom- index β
3	120	Sr(Ti _{0,996} W _{0,004})O ₃ · 0,01TiO ₂ Diffusionsphase: Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	900	12,3	4,1	14	0,12
			1000	13,7	3,9	31	0,11
			1100	13,2	4,5	20	0,13
			1300	13	3,5	24	0,13

Für beide Beispiele gelten einheitlich:

Durchmesser des Sinterkörpers: ≈ 5 mm

Dicke des Sinterkörpers: ≈ 500 μm

5

10

15

20

25

30

35

TABELLE 3

Beispiel	Temper- dauer (min)	Zusammensetzung	Temper- temp. (°C)	m ₁ (Gew.%)	m ₂ (Gew.%)	Einsatz- spannung U _{1mA} (V)	Strom- index β
6	120	Sr(Ti _{0,996} W _{0,004})O ₃ · 0,01TiO ₂	900	15	6,4		
			1000	15,5	4,8	60...100	neg. Kennlinie
		Diffusionsphase: Bi ₂ O ₃	1100	16,2	2		
			1300	17	0,75		

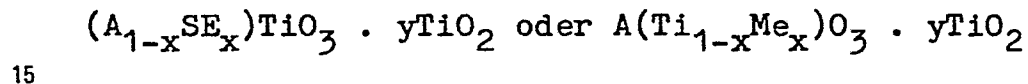
Für das Beispiel gilt:

Durchmesser des Sinterkörpers: ≈ 5 mm

Dicke des Sinterkörpers: ≈ 400 μm

PATENTANSPRÜCHE:

1. Spannungsabhängiger Widerstand
mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis eines
polykristallinen, mit einer geringen Menge eines Metall-
oxids zur Erzeugung einer N-Typ-Leitfähigkeit dotierten
5 Erdalkalimetalltitanats mit auf einander gegenüber-
liegenden Flächen angebrachten Elektroden,
dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper an seinen
Korngrenzen durch Eindiffusion
mindestens eines Metalloxids oder mindestens einer Metall-
10 oxid-Verbindung gebildete Isolierschichten enthält und
aus einem Erdalkalimetalltitanat mit Perowskitstruktur
der allgemeinen Formel



15

besteht, worin bedeuten:

A = Erdalkalimetall

SE = Seltenerdmetall

20 Me = Metall mit einer Wertigkeit von 5 oder mehr
0,0005 < x < Löslichkeitsgrenze in der Perowskitphase

y = 0,001 bis 0,02.

2. Spannungsabhängiger Widerstand nach
25 Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß als Erdalkalimetall Strontium
gewählt ist.

3. Spannungsabhängiger Widerstand
30 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Seltenerdmetall Lanthan gewählt ist.

4. Spannungsabhängiger Widerstand
nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß als Metall mit der Wertig-
keit 5 Niob gewählt ist.

5. Spannungsabhängiger Widerstand
nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß als Metall mit der Wertigkeit
> 5 Wolfram gewählt ist.

10 6. Spannungsabhängiger Widerstand nach
Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierschichten aus
mindestens einem Metalloxid oder mindestens einer Metall-
15 oxid-Verbindung gebildet sind, das (die) einen niedrigeren
Schmelzpunkt hat als die Perowskitphase, das (die) die
polykristalline Perowskitphase an deren Kornrandschichten
gut benetzt und das (die) bei Betrieb des Bauelementes
auftretenden Feldstärken reversible Durchbrucherscheinungen
20 zeigt.

7. Spannungsabhängiger Widerstand nach
Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß als einzudiffundierendes Metall-
25 oxid Bi_2O_3 gewählt ist.

8. Spannungsabhängiger Widerstand nach
Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß als einzudiffundierende Metall-
30 oxid-Verbindung Bleigermanat $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ gewählt ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines
spannungsabhängigen Widerstandes mit einem keramischen
Sinterkörper auf Basis eines polykristallinen, mit einer
35 geringen Menge eines Metalloxids zur Erzeugung einer

N-Typ-Leitfähigkeit dotierten Erdalkalimetalltitanats nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der Sinterkörper in reduzierender Atmosphäre hergestellt wird, daß dieser
5 Sinterkörper anschließend an seiner Oberfläche mit einer, mindestens ein in bezug auf den Sinterkörper relativ niedrig schmelzendes Metalloxid oder mindestens eine in bezug auf den Sinterkörper relativ niedrig schmelzende Metalloxid-Verbindung enthaltenden Suspension bedeckt
10 und dann in oxidierender Atmosphäre, vorzugsweise in Luft, bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt der Suspensionskomponente(n) liegt, getempert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9,
15 gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

a) Mahlen eines Gemisches der Ausgangssubstanzen für ein Erdalkalimetalltitanat mit Perowskitstruktur mit einem dotierend wirkenden Zusatz eines Metalloxids zur Erzeugung einer N-Typ-Leitfähigkeit nach den Formeln
20 $(A_{1-x}SE_x)TiO_3 \cdot yTiO_2$ oder $A(Ti_{1-x}Me_x)O_3 \cdot yTiO_2$

worin bedeuten:

A = Erdalkalimetall

25 SE = Seltenerdmetall

Me = Metall mit einer Wertigkeit von 5 oder mehr
 $0,0005 < x < \text{Löslichkeitsgrenze in der Perowskitphase}$
 $y = 0,001 \text{ bis } 0,02;$

b) Vorsintern des Mahlgutes gemäß Schritt a) 2 bis 20 h
30 im Temperaturbereich von 1050 bis 1350°C in Luft;
c) Mahlen und Granulieren des Sintergutes gemäß Schritt b) mit einem geeigneten Bindemittel;
d) Verpressen des Mahlgutes nach Schritt c) zu einem für einen Widerstand geeigneten Formkörper;
35 e) Sintern des Formkörpers gemäß Schritt d) 1 bis 10 h

bei einer Temperatur im Bereich von 1400 bis 1500°C
in reduzierender Atmosphäre;

- f) Aufbringen der das (die) Metalloxid(e) oder die Metalloxid-Verbindung(en) enthaltenden Suspension auf die
5 Oberfläche des Sinterkörpers gemäß
- g) Eindiffundieren der Suspensionskomponente(n) gemäß
Schritt f) in den Sinterkörper bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der jeweiligen Suspensionskomponente(n) in oxidierender Atmosphäre, vorzugsweise
10 in Luft;
- h) Aufbringen von Metallelektroden auf einander gegenüberliegenden Flächen des Sinterkörpers gemäß Schritt g).

11. Verfahren nach Anspruch 10,
15 dadurch gekennzeichnet, daß das Erdalkalimetalltitanat durch Umsetzung von SrCO_3 mit TiO_2 im molaren Verhältnis 1 : 1,001 bis 1 : 1,02 unter Zusatz der dotierenden Metalle in Form ihrer Oxide in einer Menge von 0,05 bis maximal 60 Mol% des zu substituierenden Bestandteils nach Aufmahlen
20 und Vorsintern 15 h bei 1150°C in Luft gebildet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß als dotierendes Metalloxid La_2O_3 eingesetzt wird.

25 13. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß als dotierendes Metalloxid Nb_2O_5 eingesetzt wird.

30 14. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß als dotierendes Metalloxid WO_3 eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 10,
35 dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel eine

10%ige wässrige Polyvinylalkohollösung eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper gemäß Schritt d)
5 4 h bei einer Temperatur von 1460°C in einer reduzierenden
Atmosphäre bestehend aus mit Wasserdampf gesättigtem
Mischgas aus 90 Vol.% N_2 und 10 Vol.% H_2 gesintert wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,
10 dadurch gekennzeichnet, daß das Mischgas mit H_2O bei
 $\approx 25^{\circ}\text{C}$ gesättigt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß als einzudiffundierendes
15 Metalloxid gemäß Schritt f) Bi_2O_3 , suspendiert in Poly-
vinylacetatlösung, eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, daß als einzudiffundierende
20 Metalloxid-Verbindung gemäß Schritt f) Bleigermanat
 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, suspendiert in Polyvinylacetatlösung, einge-
setzt wird.

25

30

35



1/2

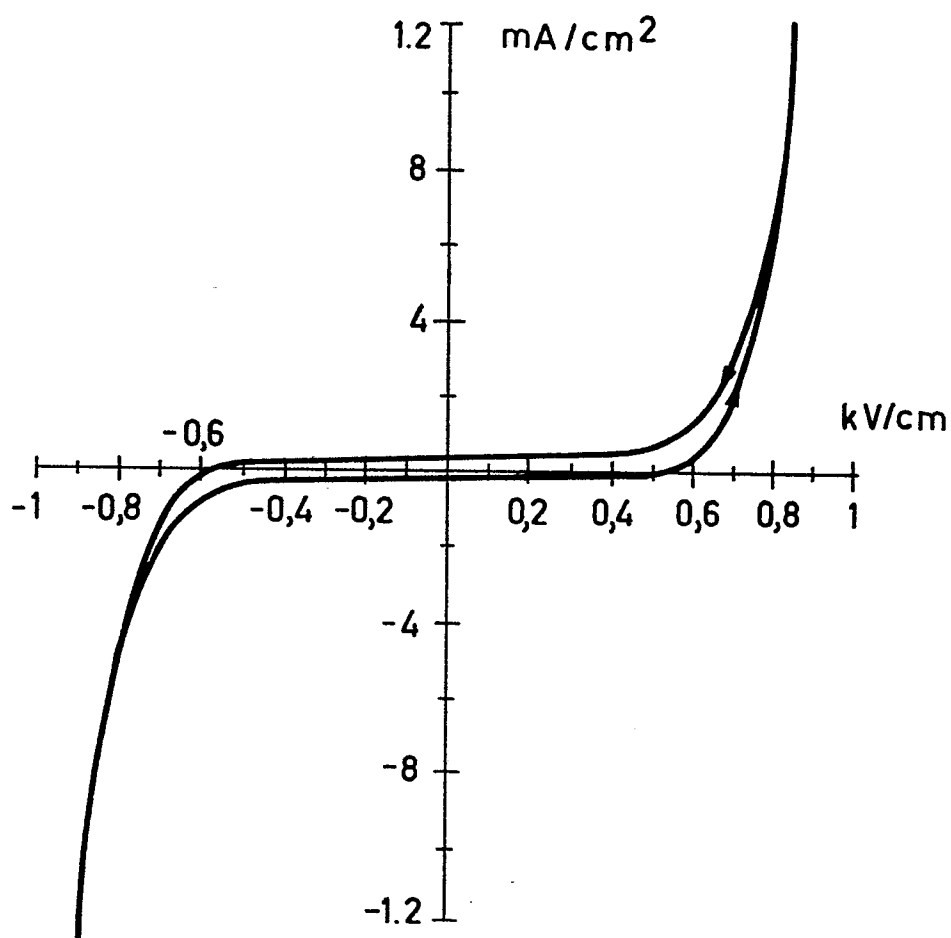


FIG.1

2/2

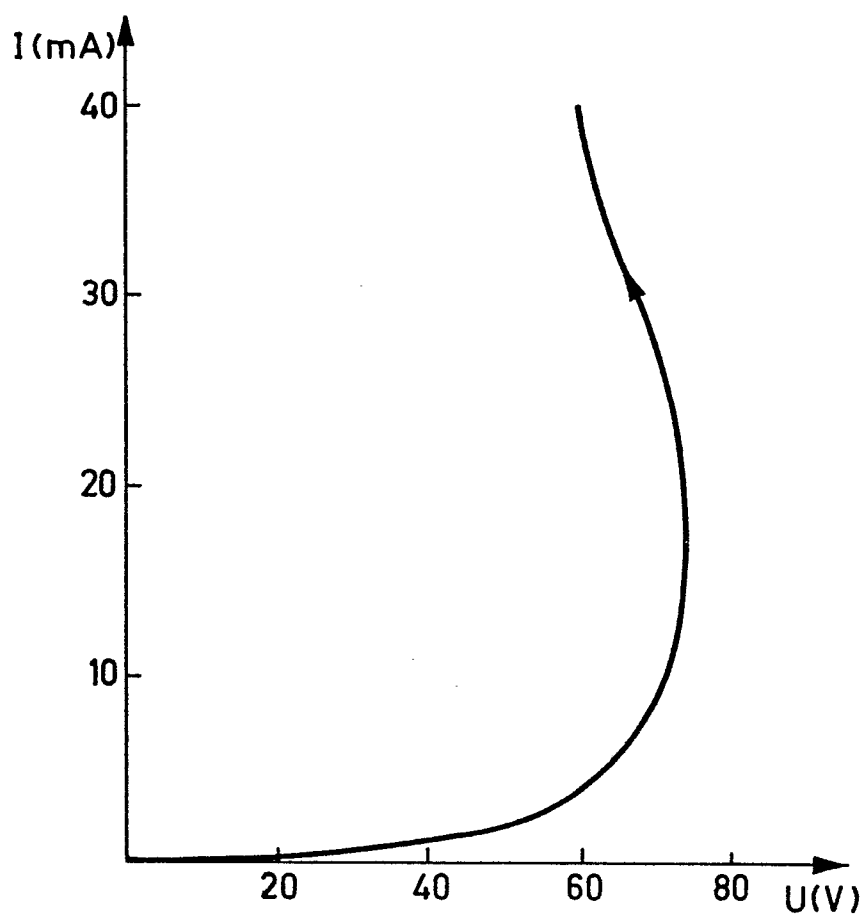


FIG.2

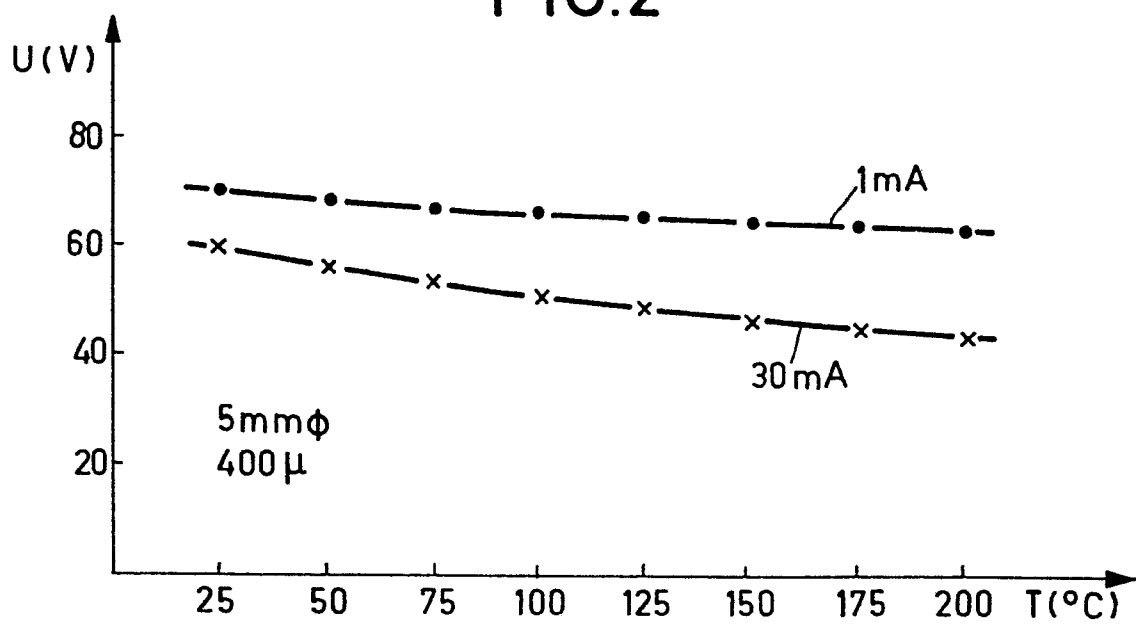


FIG.3