



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 810 611 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
03.12.1997 Patentblatt 1997/49

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: H01C 7/04

(21) Anmeldenummer: 97201494.8

(22) Anmeldetag: 16.05.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

(30) Priorität: 31.05.1996 DE 19621934

(71) Anmelder:  
• Philips Patentverwaltung GmbH  
22335 Hamburg (DE)  
Benannte Vertragsstaaten:  
DE

• Philips Electronics N.V.  
5621 BA Eindhoven (NL)  
Benannte Vertragsstaaten:  
FR GB

(72) Erfinder:  
Groen, Wilhelm-Albert, Dr.  
Röntgenstrasse 24, 22335 Hamburg (DE)

(74) Vertreter: Schmalz, Günther et al  
Philips Patentverwaltung GmbH,  
Röntgenstrasse 24  
22335 Hamburg (DE)

### (54) Seltener metallhaltiger Hochtemperatur-Thermistor

(57) Ein Thermistor mit einer Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalle der Zusammensetzung



mit

$0 \leq a \leq 0,995$   
 $0 \leq b \leq 0,995$   
 $0 \leq c \leq 0,995$   
 $0,01 \leq d \leq 0,995$  und  
 $a > 0$ , wenn  $b = 0$  oder  
 $b > 0$ , wenn  $a = 0$

ist hochtemperaturstabil und kann bis zu Temperaturen von 1100°C verwendet werden.

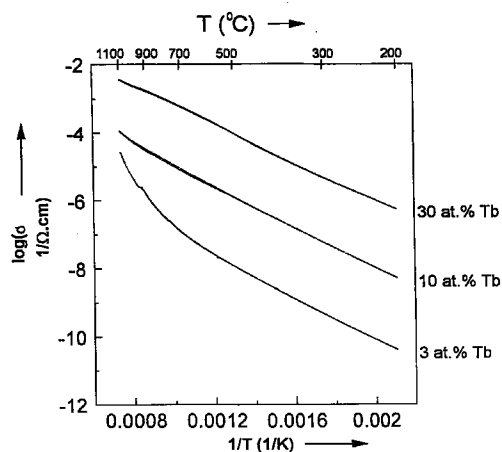


FIG. 1

EP 0 810 611 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hochtemperatur-Thermistor mit einer Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalloxide, insbesondere einen Thermistor, der über den gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1100°C eingesetzt werden kann.

Thermistoren für hohe Temperaturen haben in den letzten Jahren durch neue Anwendungsgebiete im Immissionschutz an Bedeutung gewonnen. Sie werden beispielsweise als Temperatursensor für industrielle Abgastemperaturmessungen oder zur Temperatursteuerung und Übertemperatursicherung für die katalytische Abgasverbrennung in Autos verwendet. Die typischen Anwendungstemperaturen in Autos liegen zwischen 600°C und 1100°C, erst bei diesen erhöhten Temperaturen arbeitet die katalytische Abgasverbrennung optimal. Thermistoren aus oxidischer Halbleiterkeramik bieten gegenüber Thermoelementen in diesem Temperaturbereich den Vorteil, daß sie ein wesentlich größeres Ausgangssignal haben, so daß zur Signalverarbeitung eine einfachere Schaltungstechnik ausreicht.

Thermistoren werden auch als NTC-Widerstände bezeichnet, weil ihr Widerstand einen negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) aufweist. Der spezifische elektrische Widerstand der NTC-Widerstände nimmt mit erhöhter Temperatur annähernd exponentiell ab gemäß der Gleichung  $\rho = \rho_0 \exp B (1/T - 1/T_0)$ , wobei  $\rho$  und  $\rho_0$  die jeweiligen spezifischen Widerstände bei den absoluten Temperaturen T und  $T_0$  sind, B ein thermische Konstante und T die Temperatur in Kelvin ist. Für einen Thermistor ist es besonders günstig, wenn die Widerstands-Temperatur-Kennlinie möglichst steil ist. Diese Steilheit wird durch die Konstante B bestimmt.

Bekannte technische Lösungen für Thermistoren gehen von oxidischen Halbleiterkeramiken aus, die auf oxidischen Verbindungen der Übergangsmetallen vom Spinell- oder Perowskit-Typ basieren. Vielfach gelangen Mehrphasensysteme zur Anwendung, bei denen das Basismaterial durch weitere Komponenten modifiziert wird. Heutige NTC-Bauelemente bestehen fast ausschließlich aus Mischkristallen mit Spinellstruktur, die sich aus 2 bis 4 Kationen der Gruppe Mn, Ni, Co, Fe, Cu und Ti zusammensetzen. Für solche mehrphasigen Systeme wird der Nennwiderstand  $R_{25}$  und die für die Temperaturempfindlichkeit maßgebliche B-Konstante durch eine entsprechende Reaktionsführung bei der Herstellung auf variable Werte eingestellt, so daß bei einem gegebenen Versatz die Produktion eines bestimmten Sortiments von Thermistoren möglich ist. Diese Verfahrensweise schließt im allgemeinen eine beträchtliche Streubreite der Daten der Einzelexemplare und von Charge zu Charge ein, da die den Thermistor kennzeichnenden elektrischen Parameter je nach dem erreichten Strukturgefüge der Keramik verschiedene Werte einnehmen. Ein hinreichend eng toleriertes Sortiment von langzeitstabilen Thermistoren verlangt daher verschiedene Formen thermischer und elektrischer Nachbehandlung sowie Sortieren und Vereinzeln als gesonderte Arbeitsschritte.

Die Fertigungsstreuung von NTC-Thermistoren ist durchaus kritisch, weil der Kontaminationsgehalt im Sinterwerkstoff schwer kontrollierbar ist. Außerdem können sich die bei der Herstellung bildenden keramischen Verbindungen und deren Kristallstrukturen mit der Zeit verändern, besonders bei hohen Temperaturen. Bei hohen Temperaturen kann auch eine langsame Reaktion mit dem Sauerstoff in der Atmosphäre stattfinden, die eine permanente Änderung des Widerstandswertes und der Temperaturcharakteristik verursacht.

Daher sind Mischkristalloxide vom Spinell- oder Perowskittyp nur bis etwa 500°C einsatzfähig. Bei höheren Temperaturen ist ihre Langzeitstabilität zu gering und außerdem ihr spezifischer Widerstand für viele Anwendungsgebiete zu klein.

Aus A.J. Moulson und J.M. Herbert, "Electroceramics", Chapman and Hall, London, S.141 (1990) ist es bereits bekannt, für Thermistoren für sehr hohe Temperaturen Mischungen von Seltenerdmetalloxiden, d.h. eine Mischung aus 70 cat. % Sm und 30 cat% Tb zu verwenden. Diese Mischung kann bis zu Temperaturen von 1000°C eingesetzt werden, weil sie keine Tendenz zeigt, mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu reagieren.

Bei sehr hohen Temperaturen oberhalb 1000°C treten jedoch auch bei diesem Hochtemperaturthermistormaterial Instabilitäten im Widerstandswert auf.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Hochtemperaturthermistor zu schaffen, der enge Toleranzen aufweist und auch bei sehr hohen Temperaturen langzeitstabil ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem man einen Thermistor mit einer Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalle der Zusammensetzung  $[Y_a Gd_b Sm_c Tb_d]_2O_3$  mit  $0 \leq a \leq 0,995$ ;  $0 \leq b \leq 0,995$ ;  $0 \leq c \leq 0,995$ ;  $0,01 \leq d \leq 0,995$  und  $a > 0$ , wenn  $b = 0$  oder  $b > 0$ , wenn  $a = 0$  zur Verfügung stellt. Ein derartiger Thermistor ist als Temperatursensor für Temperaturen bis 1100°C geeignet. Er zeichnet sich durch eine besondere Stabilität bei sehr hohen Betriebstemperaturen oberhalb von 1000°C aus. Er eignet sich daher besonders als Sensor im Heißbereich der katalytischen Abgasreinigung oder zur Temperaturregelung für die Motorsteuerung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, daß das Mischkristalloxid eine kubische Kristallstruktur vom  $C-M_2O_3$ -Typ hat. Thermistoren mit einer Halbleiterkeramik aus derartigen Mischkristalloxiden zeichnen sich durch eine besondere Hochtemperaturstabilität aus.

Es kann auch bevorzugt sein, daß das Mischkristalloxid als weitere Dotierungen ein Element aus der Gruppe Neodym, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium enthält.

Es ist bevorzugt, daß  $0,5 \leq a \leq 0,99$ ;  $b = 0$ ,  $c = 0$  und  $0,01 \leq d \leq 0,5$  ist.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß  $0,65 \leq a \leq 0,75$ ,  $b = 0$ ,  $c = 0$ ,  $0,25 \leq d \leq 0,35$  ist.

Es ist besonders bevorzugt, daß  $a = 0$  und  $0,1 \leq b \leq 0,7$ ,  $c = 0$  und  $0,3 \leq d \leq 0,9$  ist.

Es ist auch bevorzugt, daß  $0 \leq a \leq 0,30$ ,  $b = 0$  und  $0,2 \leq c \leq 0,5$  und  $0,2 \leq d \leq 0,6$  ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Zusammensetzung  $[Y_a Gd_b Sm_c Tb_d]_2 O_3$  mit  $0 \leq a \leq 0,995$ ;  $0 \leq b \leq 0,995$ ;  $0 \leq c \leq 0,995$ ;  $0,01 \leq d \leq 0,995$  und  $a > 0$ , wenn  $b = 0$  oder  $b > 0$ , wenn  $a = 0$ .

Besonders bevorzugt ist eine Halbleiterkeramik, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischkristalloxid eine kubische Kristallstruktur vom  $C-M_2O_3$ -Typ hat.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen und drei Figuren weiter erläutert.

**Fig. 1:** Arrhenius-Kurve für Halbleiterkeramik aus Yttrium-Terbium-Oxid-Mischkristallen

**Fig. 2:** Arrhenius-Kurve für Halbleiterkeramik aus Yttrium-Samarium-Terbium-Oxid-Mischkristallen

**Fig. 3:** Arrhenius-Kurve für Halbleiterkeramik aus Gadolinium-Terbium-Oxid-Mischkristallen im Vergleich mit Arrhenius-Kurven gemäß Fig. 1 und 2.

Die Halbleiterkeramik mit einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalle gemäß der Erfindung enthält binäre, ternäre, quaternäre usw. allgemein multiple Mischkristalloxide, deren wesentlicher Bestandteil Terbium und mindestens ein weiteres Seltenerdmetalloxid aus der Gruppe Yttrium, Samarium, Gadolinium ist. Als weitere Dotierungen kann das Mischkristalloxid noch Neodym, Europium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium oder Lutetium enthalten.

Durch den Terbiumanteil in der Struktur enthält die Halbleiterkeramik bewegliche Elektronen, die den wesentlichen Beitrag zu der Leitfähigkeit der Halbleiterkeramik leisten.

Die Zusammensetzung des Mischkristalloxides wird bevorzugt so gewählt, daß man eine Kristallstruktur vom kubischen  $C-M_2O_3$ -Typ erhält. Voraussetzung hierfür ist es, daß der mittlere Ionerradius der Kationen nach den von R.D. Shannon, Acta Cryst. A32(1976) 751 angegebenen Werten Kleiner als 1.06 Angström ist. Diese Halbleiterkeramiken sind monomorph, d.h. sie verändern ihre Kristallstruktur bei höheren Temperaturen nicht.

Mischkristalloxide der Seltenerdmetalle mit einem größeren mittleren Ionenradius, wie reines Terbiums sesquioxid, kristallisieren in dem weniger symmetrischen  $A-M_2O_3$ -Typ oder  $B-M_2O_3$ -Typ. Sie sind polymorph, bei mittleren und hohen Temperaturen wandelt sich ihre Kristallstruktur in den  $C-M_2O_3$ -Typ um (vgl. A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry 4th. Edition, Clarendon Press, Oxford, S.450ff.(1975). Terbiums sesquioxid selbst wandelt sich bei etwa 1000°C in diese kubische  $C-M_2O_3$ -Struktur um. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die im  $C-M_2O_3$ -Typ kristallisierenden, erfindungsgemäßen Mischkristalloxide eine hervorragend verbesserte Stabilität bei sehr hohen Temperaturen haben, weil in den erfindungsgemäßen Mischkristalloxiden mit Kationen gemäß der angegebenen Definition sich die Kristallstruktur nicht bei höheren Temperaturen verändert.

Die Herstellung der Halbleiterkeramik erfolgt nach den üblichen keramischen Fertigungsmethoden. Als Ausgangsverbindungen werden die binären Oxide der genannten Seltenerdmetalle oder auch beispielsweise deren Oxalate, Carbonate, Hydroxide o.ä. verwendet. Die Ausgangsmischungen werden abgewogen, dann trocken oder naß gemischt und gemahlen. Daran schließt sich vorzugsweise zur besseren chemischen Homogenisierung und zur besseren Verdichtung ein Kalzinierungsprozeß bei 1000°C an. Nach einem weiteren Mahlvorgang folgt der Formgebungsprozeß zum grünen Körper durch Pressen, Folienziehen, Siebdrucken o.ä. Die geformten grünen Körper durchlaufen einen Binderbrand und werden anschließend bei 1250°C bis 1400°C gesintert. Der Sinterprozeß ist wenig anfällig für Störungen und weder von der Gasatmosphäre oder der Abkühlkurve abhängig.

Die Anschlußelektroden, vorzugsweise aus Platin, können als Drahtelektroden während des Sinterns eingebrannt werden. Es kann aber auch Platinpaste im Siebdruckverfahren aufgebracht und eingebrannt werden. Möglich sind auch andere Verfahren, wie das Aufbringen in Vakuum-Aufdampftechnik.

Zur Prüfung der Thermistoren wurden der Widerstand und dessen Temperaturabhängigkeit im Temperaturbereich von 200°C bis 1100°C bestimmt. Weiterhin wurde die Thermobeständigkeit der Thermistoren bei hohen Temperaturen gemessen.

## BEISPIEL 1

Es werden Mischkristalloxide hergestellt, die  $Y_2O_3$  und jeweils 3, 10 und 30 at% Terbium enthalten. Die Ausgangsverbindungen  $Y_2O_3$  und  $Tb_4O_7$  werden im entsprechenden Mischungsverhältnis gemischt und 16 Stunden mit Zirkon-Mahlkugeln gemahlen. Dies vorgemischte Pulver wird mit einer konventionellen Bindemittelzubereitung granuliert. Aus dem Granulat werden Tabletten mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1 mm gepreßt. Diese Tabletten werden sechs Stunden bei 1350°C an der Luft gesintert. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß die so erhaltene Halbleiterkeramik aus Mischkristalloxiden ein einphasiges Material mit  $C-M_2O_3$ -Struktur ist. Der mittlere Ionenradius der Mischkristalloxide beträgt jeweils 1,016 Å, 1,018 Å und 1,023 Å. Die relative Dichte der Mischkristalloxide ist größer als 94 % der theoretischen Dichte.

**BEISPIEL 2**

Es werden quaternäre Mischkristalloxide von Yttriumoxid, Samariumoxid und Terbiumoxid der Zusammensetzung  $Y_{0,5}Sm_{0,9}Tb_{0,6}O_3$  und  $Y_{0,5}Sm_{0,5}Tb_{1,0}O_3$  nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß das Material einphasig ist und im C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Typ kristallisiert. Der mittlere Ionenradius der Mischkristalloxide beträgt jeweils 1,056 Å und 1,046 Å. Die relative Dichte ist größer als 95% der theoretischen Dichte.

**BEISPIEL 3**

Es wird ein ternäres Mischkristalloxid der Zusammensetzung  $Gd_{1,4}Tb_{0,6}O_3$  nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß das Material einphasig ist und im C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Typ kristallisiert. Der mittlere Ionenradius des Mischkristalloxides beträgt 1,054 Å. Die Dichte ist größer als 95% der theoretischen Dichte.

**TESTERGEBNISSE****Temperatur-Widerstandscharakteristika**

Zur Testung der erfindungsgemäßen Thermistoren werden deren Temperatur-Widerstandscharakteristiken gemessen.

Dazu werden Tabletten aus der erfindungsgemäßen Halbleiterkeramik zur Kontaktierung auf beiden Seiten mit Platinpaste beschichtet. Es wird der spezifische Widerstand gemessen, während die Temperatur variiert wird. Man trägt die reziproke Temperatur gegen den Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  auf. Man erhält so die Arrhenius-Kurve, aus deren Steigung sich der Koeffizient des Warmwiderstandes B nach der Formel  $B = (\ln R_1 - \ln R_2) / (1/T_1 - 1/T_2)$  berechnet. Für Thermistoren wird gefordert, daß zwischen Temperatur und elektrischer Ausgangsgröße ein linearer Zusammenhang besteht. Für den Temperaturbereich, in dem die Arrhenius-Kurve linear oder angenähert linear ist, kann die Halbleiterkeramik als Thermistor verwendet werden.

Fig. 1 zeigt die Arrheniuskurven für drei Yttrium-Terbium-Mischkristalloxide. Die drei Kurven verlaufen im ganzen Temperaturbereich von etwa 200°C bis 1100°C angenähert linear. In diesem Temperaturbereich können die Halbleiterkeramiken als Thermistoren verwendet werden. Besonders günstige Eigenschaften haben Yttrium-Terbium-Mischkristalloxide mit einem Terbium-Gehalt von mehr als 10 at%. Sie können bis zu Temperaturen von 1100°C eingesetzt werden.

Fig.2 zeigt die Arrhenius-Kurve für  $Y_{0,5}Sm_{0,9}Tb_{0,6}O_3$  (untere Kurve) und  $Y_{0,5}Sm_{0,5}Tb_{1,0}O_3$  (obere Kurve). Wegen des niedrigeren Widerstandes und der Nichtlinearität der Arrhenius-Kurven oberhalb von 600°C können dies Mischkristalloxide bei Temperaturen von 20°C bis 600°C als Sensor eingesetzt werden.

Fig.3 zeigt die Arrheniuskurven für  $Gd_{1,4}Tb_{0,6}O_3$  zusammen mit den Arrheniuskurven aus Fig. 1 und Fig. 2 zum Vergleich. Auch diese Material kann von Temperaturen von 200°C bis 1100°C eingesetzt werden.

In Tab. 1 sind die Werte für die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten und für die thermischen Konstanten B der Mischkristalloxide aus Ausführungsbeispiel 1 bis 3 zusammengestellt.

Tab. 1

Spezifische elektrische Leitfähigkeiten und B-Konstanten					
Composition	$\log \sigma (300^\circ C)$ ( $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$\log \sigma (600^\circ C)$ ( $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$\log \sigma (900^\circ C)$ ( $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$B_{300/600}$ (K)	$B_{600/900}$ (K)
97%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :3%Tb	-9.333	-7.386	-	7472	-
90%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :10%Tb	-7.225	-5.445	-4.483	6831	7570
70%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :30%Tb	-5.310	-3.553	-2.487	6743	6252
70%Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :30%Tb	-5.082	-3.215	-2.487	7165	5729
45%Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :30%Tb: 25%Y	-3.771	-2.262	-	5791	-
25%Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :50%Tb: 25%Y	-2.587	-1.430	-	4440	-

## Alterung

Die Temperatur-Widerstands-charakteristik muß auch bei hohen Temperaturen zuverlässig reproduzierbar sein. Insbesondere für Anwendungen im Kraftfahrzeugbau soll die Abweichungen in der Temperatur  $\Delta T$  bei 600°C bis 1000°C +/- 2%, i.e 20°C bei 1000°C nicht übersteigen.

Für diese Messungen werden jeweils zwei gleiche Thermistoren ausgesucht. Jeweils ein Thermistor wird 100 h auf 1000°C erhitzt. Danach werden die Widerstands-Temperatur-Charakteristiken von beiden Thermistoren gemessen. Wenn der Widerstand als Funktion der Temperatur für beide Thermistoren aufgetragen wird, erhält man zwei parallele Kurven, die um  $\Delta t$  gegeneinander verschoben sind. Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 4.5 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß Mischkristalloxide auf der Basis von Yttriumoxid die besten Ergebnisse zeigten. Bei 70%at%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 30 at% Terbiumoxid wurde keinerlei Alterungseffekt beobachtet.

Tab. 2

Hochtemperaturzuverlässigkeit	
Composition	$\Delta T$ (°C)
70%Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :30%Tb	13
65%Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :30%Tb:5%Nd	10
90%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :10%Tb	4
70%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :30%Tb	0

## Patentansprüche

1. Thermistor mit einer Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalle der Zusammensetzung



mit

$$\begin{aligned} 0 &\leq a \leq 0,995 \\ 0 &\leq b \leq 0,995 \\ 0 &\leq c \leq 0,995 \\ 0,01 &\leq d \leq 0,995 \text{ und} \\ a &> 0, \text{ wenn } b = 0 \text{ oder} \\ b &> 0, \text{ wenn } a = 0. \end{aligned}$$

2. Thermistor gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischkristalloxid eine kubische Kristallstruktur vom C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Typ hat.
3. Thermistor gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischkristalloxid als weitere Dotierungen ein Element aus der Gruppe Neodym, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium enthält.

4. Thermistor gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

$$\begin{aligned} 0,5 &\leq a \leq 0,99 \\ b &= 0 \\ c &= 0 \\ 0,01 &\leq d \leq 0,5 \text{ ist.} \end{aligned}$$

5. Thermistor gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,  
daß

$$0,65 \leq a \leq 0,75$$

$$b = 0$$

$$c = 0$$

$$0,25 \leq d \leq 0,35$$

6. Thermistor gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß

$$a = 0$$

$$0,1 \leq b \leq 0,7$$

$$c = 0$$

$$0,3 \leq d \leq 0,9$$

7. Thermistor gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß

$$0 \leq a \leq 0,30$$

$$b = 0$$

$$0,3 \leq c \leq 0,5$$

$$0,2 \leq d \leq 0,60$$

8. Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Zusammensetzung



mit

$$0 \leq a \leq 0,995$$

$$0 \leq b \leq 0,995$$

$$0 \leq c \leq 0,995$$

$$0,01 \leq d \leq 0,995 \text{ und}$$

$$a > 0, \text{ wenn } b = 0 \text{ oder}$$

$$b > 0, \text{ wenn } a = 0.$$

9. Halbleiterkeramik gemäß Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Mischkristalloxid eine kubische Kristallstruktur vom C-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Typ hat.

10. Halbleiterkeramik gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Mischkristalloxid als weitere Dotierungen ein Element aus der Gruppe Neodym, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium enthält.

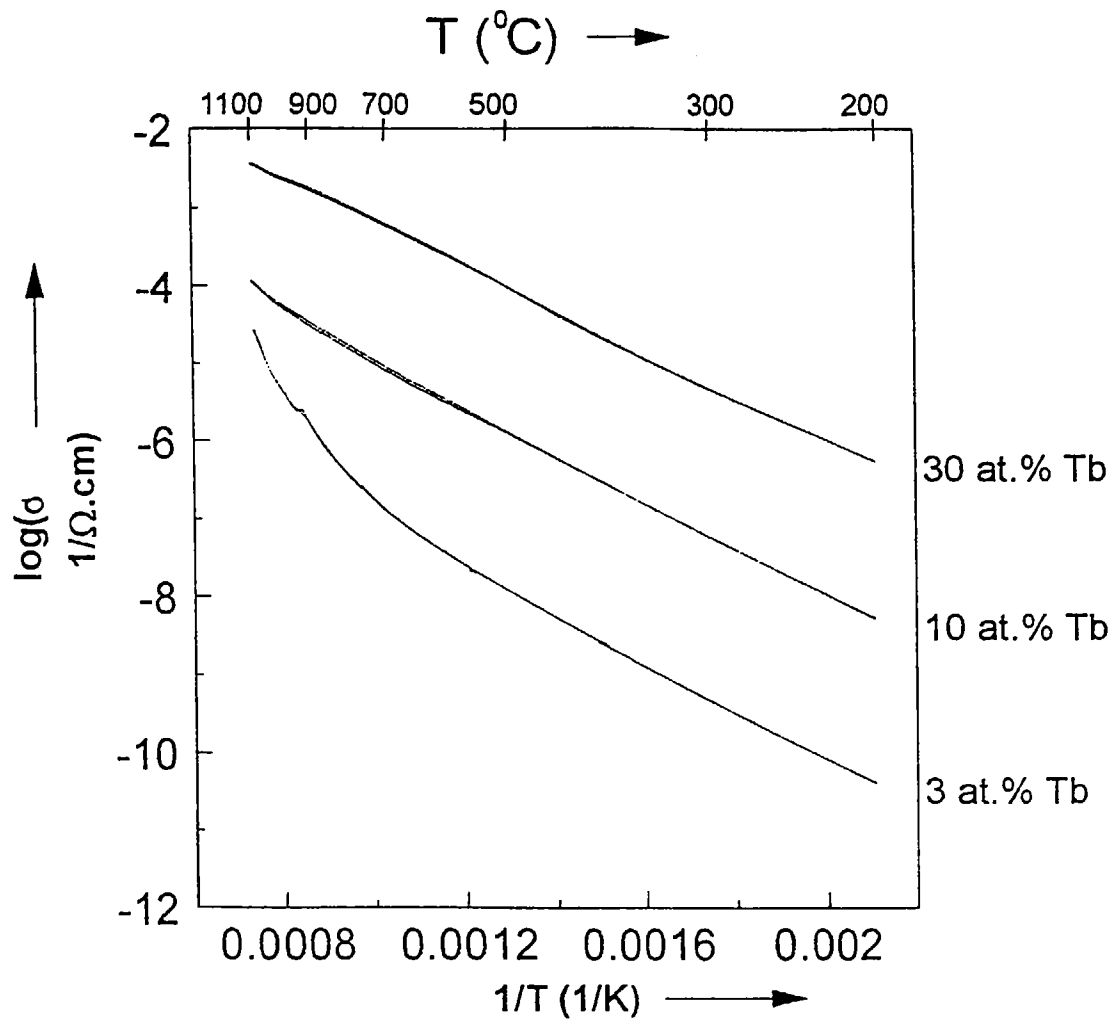


FIG. 1

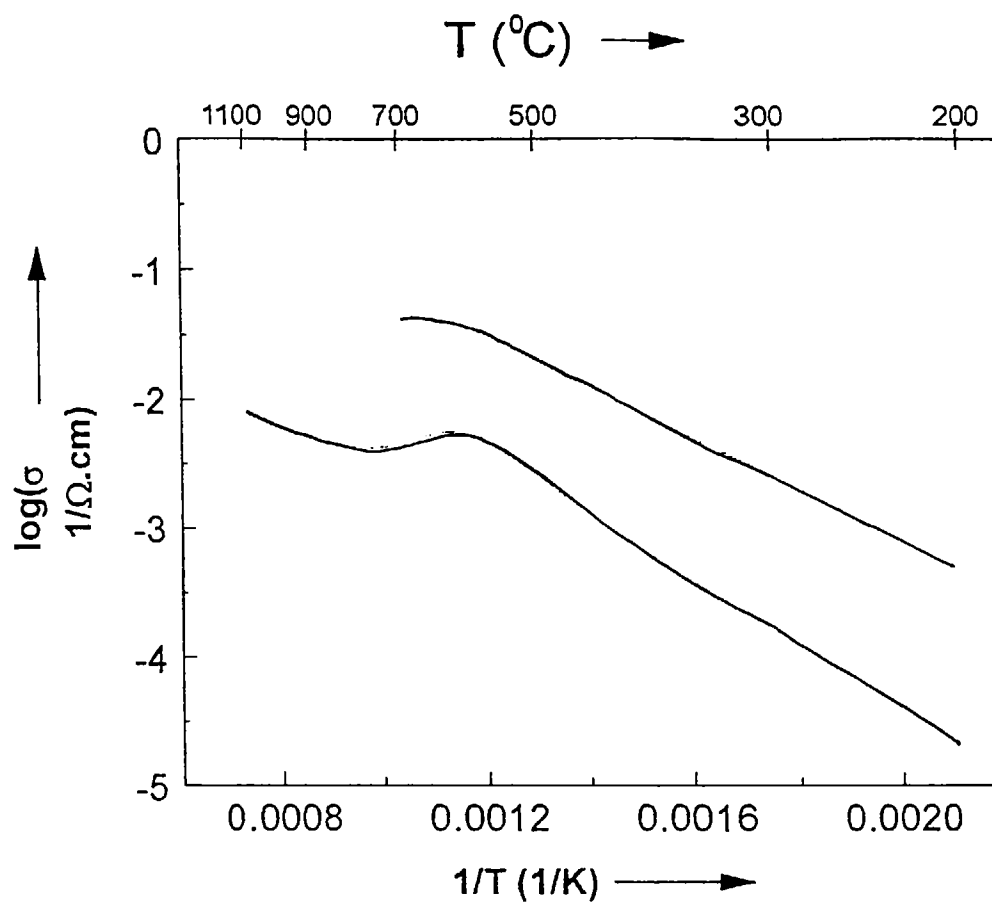


FIG. 2



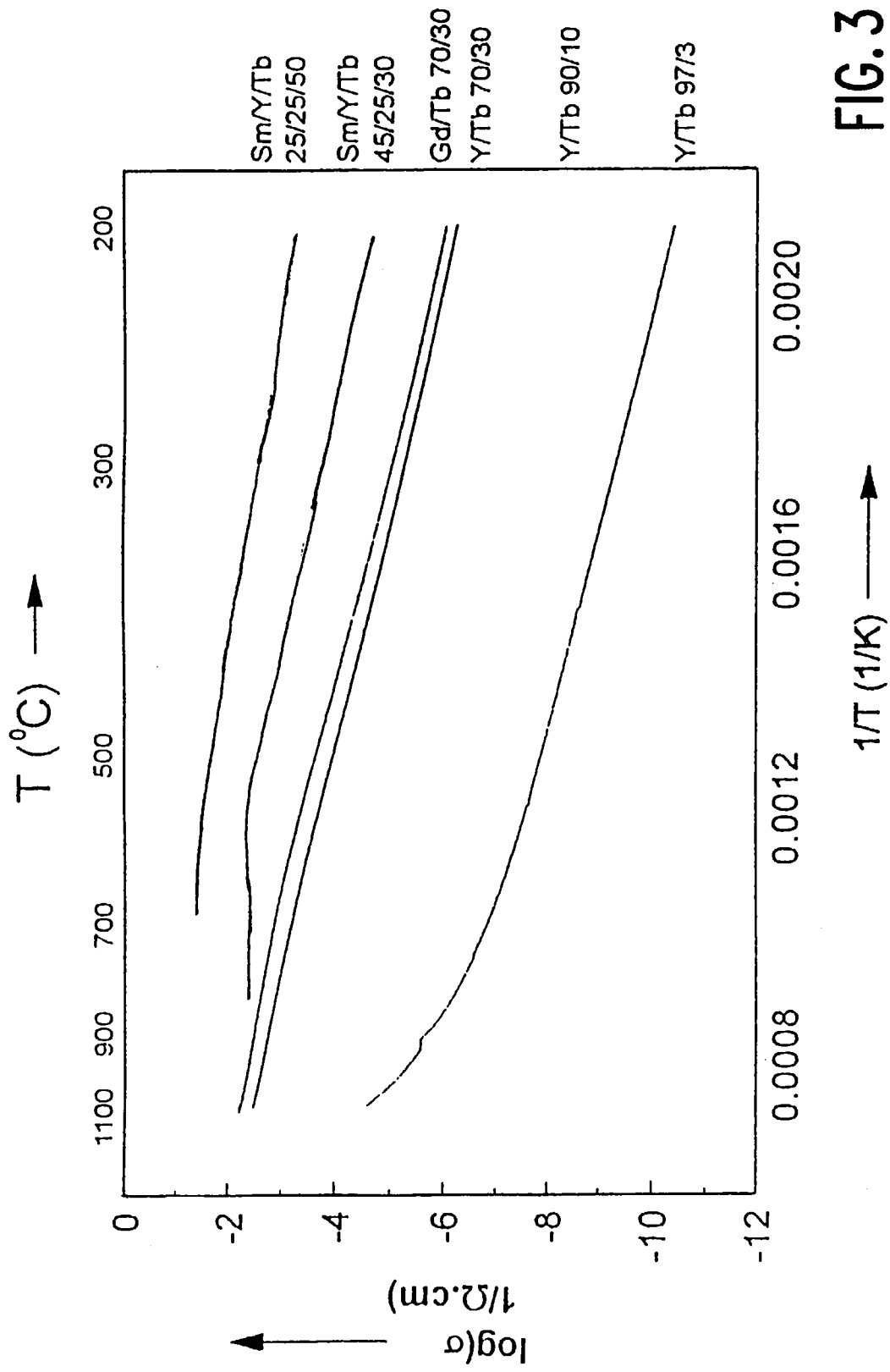


FIG. 3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 20 1494

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US 4 126 583 A (WALTER ULRICH) 21.November 1978 * das ganze Dokument * ---	1,3	H01C7/04
A	FR 2 309 961 A (SIEMENS AG) 26.November 1976 * das ganze Dokument * ---	1,3	
A	FR 2 309 963 A (SIEMENS AG) 26.November 1976 * das ganze Dokument * ---	1,3	
A	FR 2 309 962 A (SIEMENS AG) 26.November 1976 ---	1	
A	FR 2 234 639 A (NGK SPARK PLUG CO) 17.Januar 1975 * das ganze Dokument * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			H01C
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		2.September 1997	
Prüfer		Gorun, M	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.82 (PMCO3)