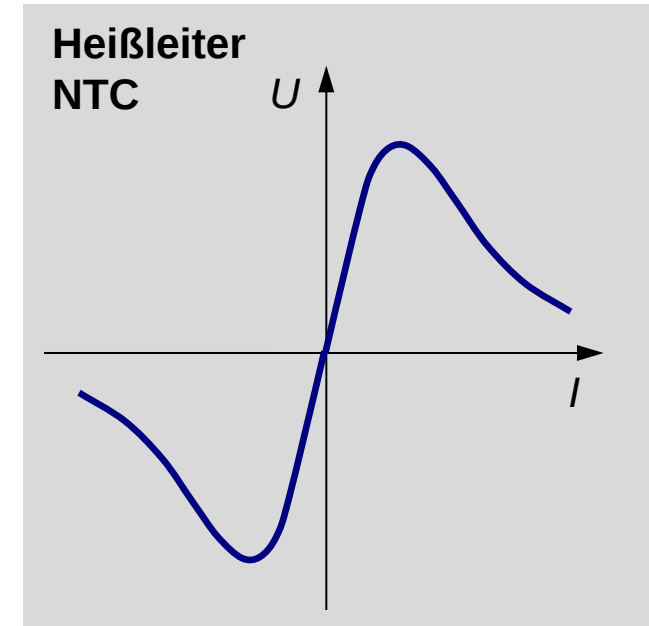
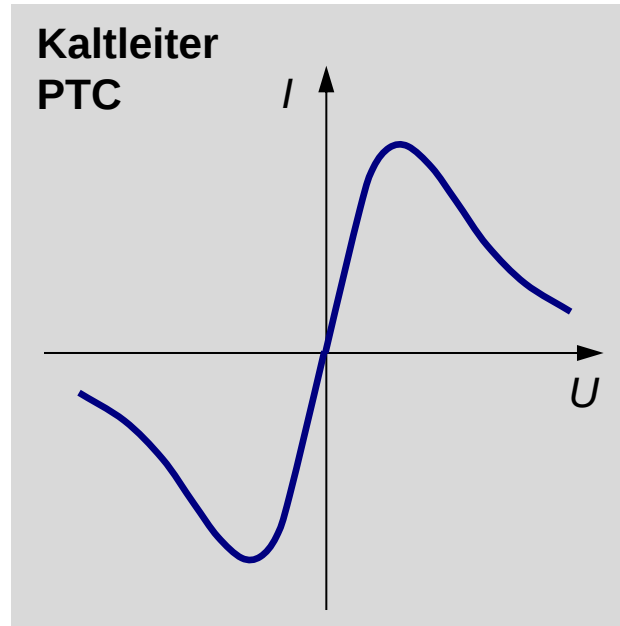
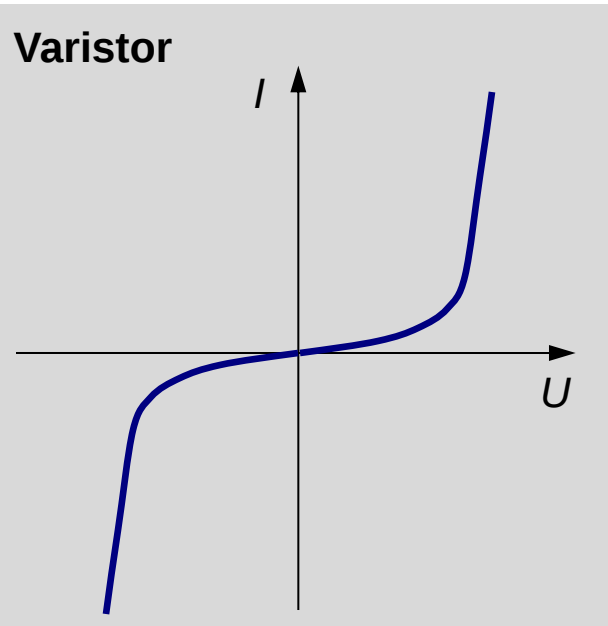


Vorlesung 7

2.3 Halbleitende Metalloxide

Weiteres Anwendungsgebiet: Nichtlineare Widerstände

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

2.3 Halbleitende Metalloxide

Überblick nichtlineare Widerstände

Typ	Physikalischer Effekt	Werkstoff
Spannungsabhängiger Widerstand (Varistor)	Korngrenzphänomene in halbleitenden Metalloxiden	n-dotiertes ZnO
Kaltleiter (PTC)	Korngrenzphänomene in halbleitenden Ferroelektrika und Eigenerwärmung	n-dotiertes BaTiO ₃ $\sigma \approx 10^2 \dots 10^3 \text{ S/m}$
Heißleiter (NTC)	Hoppingleitung in Metalloxiden und Eigenerwärmung	Spinelle, z.B. (Ni,Mn) ₃ O ₄ $\sigma \approx 10^{-2} \text{ S/m}$

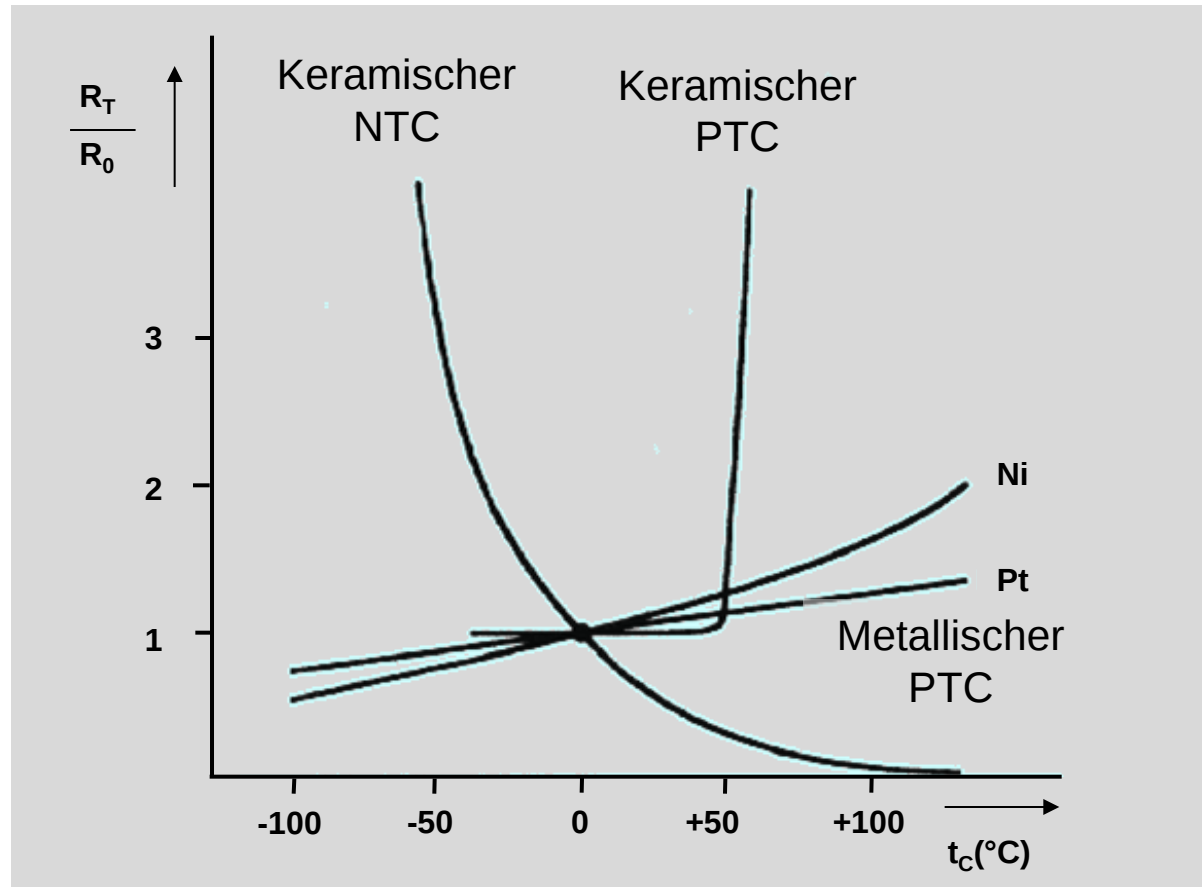
Begriffe

Thermistor: thermally sensitive resistor
 NTC: negative temperature coefficient
 PTC: positive temperature coefficient
 Varistor: variable resistor

[Schaumburg 1990]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Temperaturabhängige nichtlineare Widerstände: NTC und PTC



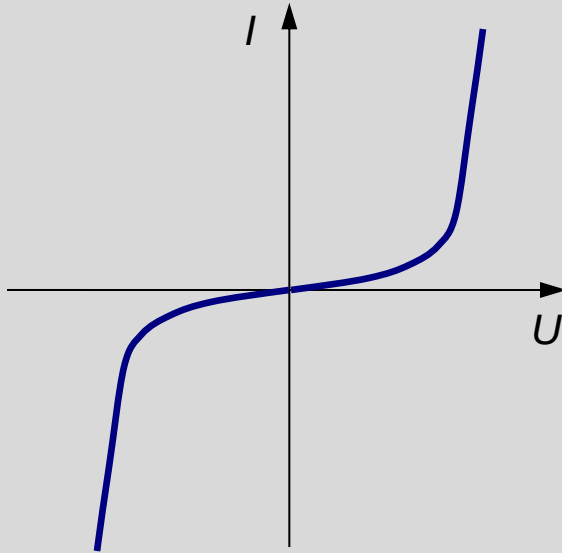
[Bonfig 1995]

2.3 Halbleitende Metalloxide

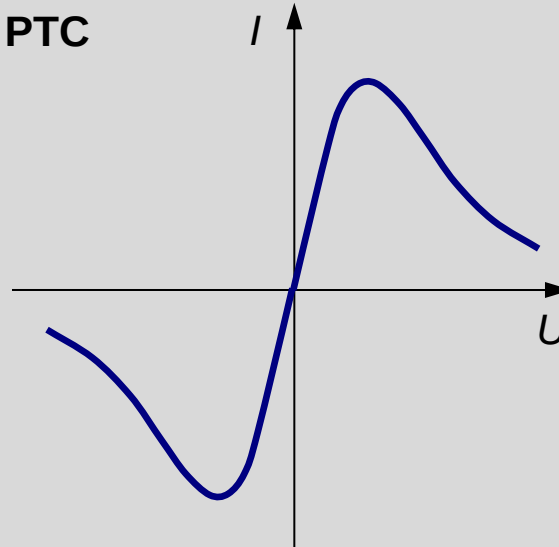
Weiteres Anwendungsgebiet: Nichtlineare Widerstände

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.

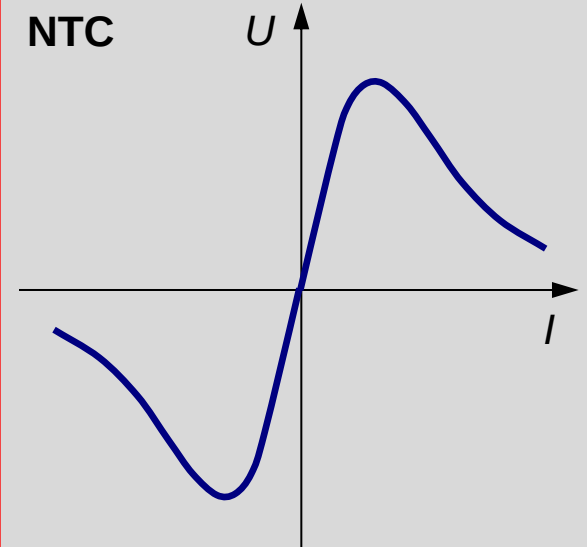
Varistor



Kaltleiter
PTC



Heißeiter
NTC



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

Physikalische Grundlagen des Heißleitereffekts

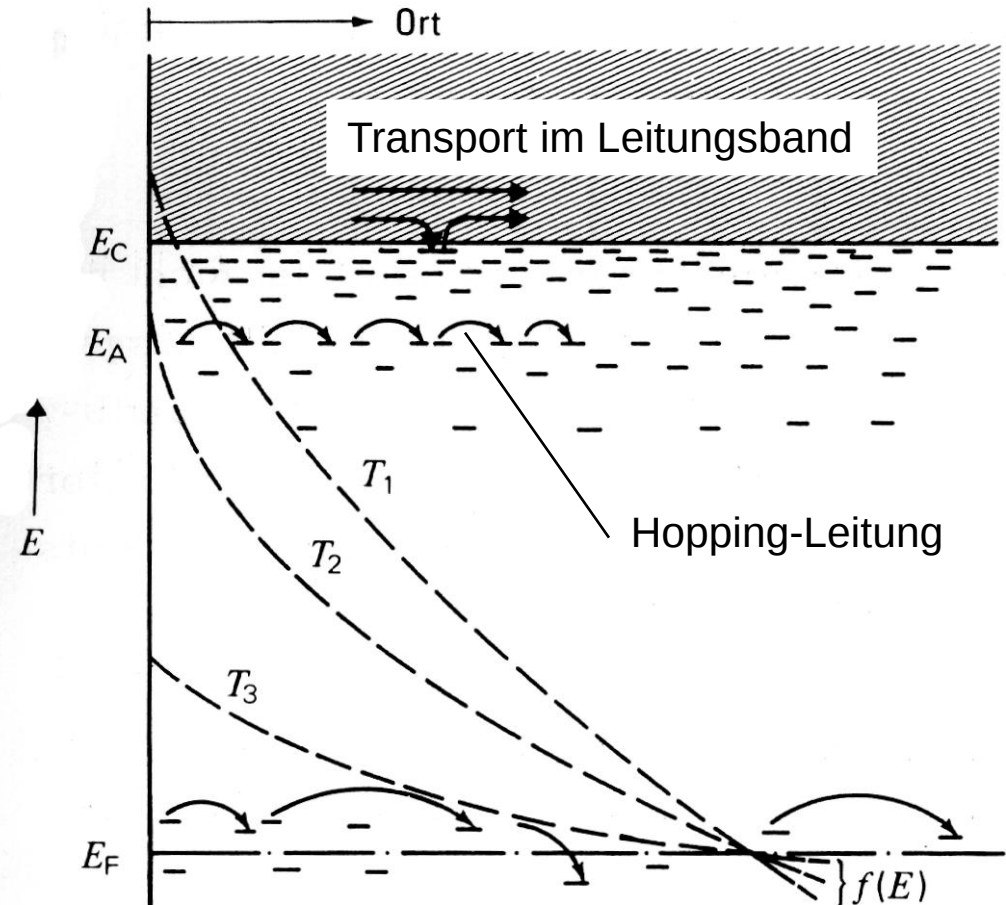
2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Das Prinzip der elektronischen Hoppingleitung

Hoppingleitung

Reicht die thermische Energie der Ladungsträger nicht aus, um diese ins Leitungsband zu heben, so zeigt sich bei bestimmten Materialien trotzdem eine gewisse elektrische Leitfähigkeit – entgegen der Vorhersage des Bändermodells. Bei diesem Leitungsprozess, genannt Hoppingleitung, springen die Ladungsträger je nach räumlichem und energetischem Abstand der Haftstellen thermisch angeregt von einer Haftstelle zur anderen (Hopping).

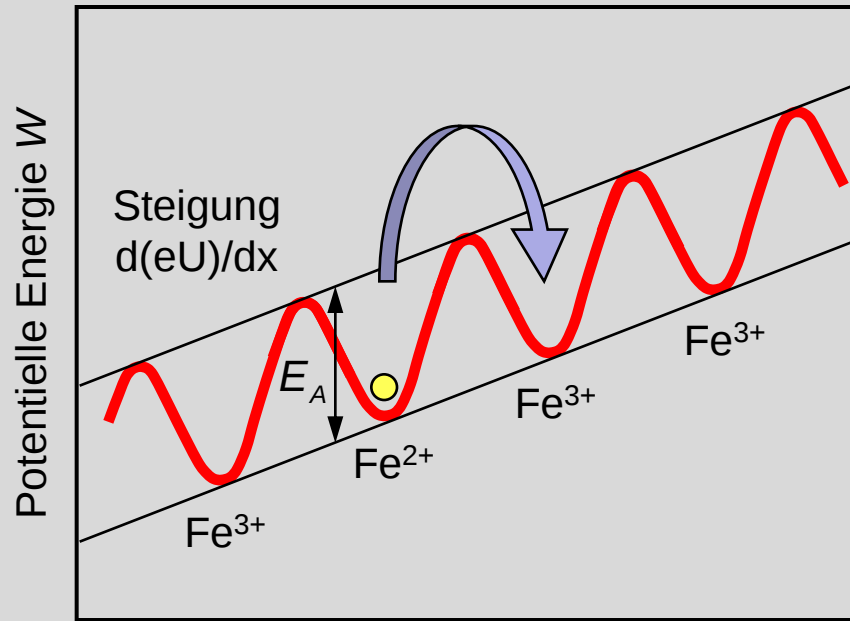
[Heywang 1984]



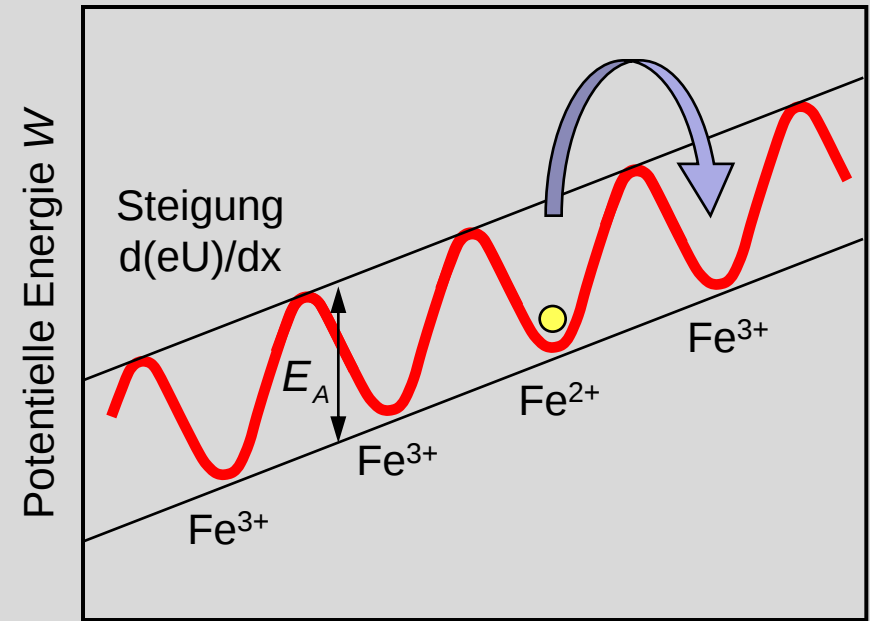
2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Das Prinzip der elektronischen Hoppingleitung:
Platzwechselvorgänge von Elektronen

Hopping von Elektronen am Beispiel Fe_3O_4



Ort x



Ort x

Beim Hopping muss die Energie E_A überwunden werden. Nehmen die Elektronen thermische Energie aus der Umgebung auf, so steigt die Wahrscheinlichkeit für den Platzwechsel.

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Oxidationszahlen bzw. Wertigkeiten der Elemente

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1,008 H <u>1</u> (-1)																	2 4,003 He
2	3 6,941 Li <u>1</u>	4 9,012 Be <u>2</u>											5 10,81 B <u>3</u>	6 12,01 C <u>-4,4</u> (2)	7 14,01 N <u>-3</u> (2,3,4,5)	8 16,00 O <u>-2</u> (-1)	9 19,00 F <u>-1</u>	10 20,18 Ne
3	11 22,99 Na <u>1</u>	12 24,31 Mg <u>2</u>											13 26,98 Al <u>3</u>	14 28,09 Si <u>4</u> (-4)	15 30,97 P <u>5</u> (-3,3)	16 32,06 S <u>6</u> (-2,2,4)	17 35,45 Cl <u>-1</u> (1,3,5,7)	18 39,95 Ar
4	19 39,10 K <u>1</u>	20 40,08 Ca <u>2</u>	21 44,96 Sc <u>3</u>	22 47,87 Ti <u>4</u> 3	23 50,94 V <u>5</u> (0,2,3,4)	24 52,00 Cr <u>3</u> (0,2,6)	25 54,94 Mn <u>2</u> (-1,0,3,4,6,7)	26 55,85 Fe <u>3</u> (-2,0,2,6)	27 58,93 Co <u>2</u> (-1,0,3)	28 58,69 Ni <u>2</u> (0,3)	29 63,55 Cu <u>2</u> (1)	30 65,41 Zn <u>2</u>	31 69,72 Ga <u>3</u>	32 72,64 Ge <u>4</u>	33 74,92 As <u>3</u> (-3,5)	34 78,96 Se <u>4</u> (-2,6)	35 79,90 Br <u>-1</u> (1,3,5,7)	36 83,80 Kr (2)
5	37 85,47 Rb <u>1</u>	38 87,62 Sr <u>2</u>	39 88,91 Y <u>3</u>	40 91,22 Zr <u>4</u>	41 92,91 Nb <u>5</u> (3)	42 95,94 Mo <u>6</u> (0,2,3,4,5)	43 (98) Tc <u>7</u>	44 101,1 Ru <u>3,4</u> (-2,0,2,6,8)	45 102,9 Rh <u>1,3</u> (0,2,4,5)	46 106,4 Pd <u>2</u> (0,4)	47 107,9 Ag <u>1</u> (2)	48 112,4 Cd <u>2</u>	49 114,8 In <u>3</u>	50 118,7 Sn <u>2,4</u>	51 121,8 Sb <u>3</u> (-3,5)	52 127,6 Te <u>4</u> (-2,6)	53 126,9 I <u>-1</u> (1,5,7)	54 131,3 Xe (2,4,6)
6	55 132,9 Cs <u>1</u>	56 137,3 Ba <u>2</u>	57 - 71 La-Lu	72 178,5 Hf <u>4</u>	73 180,9 Ta <u>5</u>	74 183,8 W <u>6</u> (0,2,3,4,5)	75 186,2 Re <u>7</u> (-1,2,4,6)	76 190,2 Os <u>4</u> (-2,0,2,3,6,8)	77 192,2 Ir <u>1,4</u> (-1,0,2,3,6)	78 195,1 Pt <u>2,4</u> (0)	79 197,0 Au <u>3</u> (1)	80 200,6 Hg <u>2</u> (1)	81 204,4 Tl <u>1</u> (3)	82 207,2 Pb <u>2</u> (4)	83 209,0 Bi <u>3</u> (5)	84 (209) Po <u>4</u> (2,6)	85 (210) At <u>-1</u> (1,3,5,7)	86 (222) Rn (2)
7	87 (223) Fr <u>1</u>	88 (226) Ra <u>2</u>	89 - 103 Ac-Lr															

Lanthanoide	57 138,9 La <u>3</u>	58 140,1 Ce <u>3</u> (4)	59 140,9 Pr <u>3</u> (4)	60 (145) Nd <u>3</u>	61 (145) Pm <u>3</u>	62 150,4 Sm <u>3</u> (2)	63 152,0 Eu <u>3</u> (2)	64 157,3 Gd <u>3</u>	65 158,9 Tb <u>3</u> (4)	66 162,5 Dy <u>3</u>	67 164,9 Ho <u>3</u>	68 167,3 Er <u>3</u>	69 168,9 Tm <u>3</u> (2)	70 173,0 Yb <u>3</u> (2)	71 175,0 Lu <u>3</u>
Actinoide	89 (227) Ac <u>3</u>	90 232,0 Th <u>4</u>	91 231,0 Pa <u>5</u> (4)	92 238,0 U <u>6</u> (3,4,5)	93 (237) Np <u>5</u> (3,4,6)	94 (244) Pu <u>4</u> (3,5,6)	95 (243) Am <u>3</u> (4,5,6)	96 (247) Cm <u>3</u> (4)	97 (247) Bk <u>3</u> (4)	98 (251) Cf <u>3</u> (4)	99 (252) Es <u>3</u>	100 (257) Fm <u>3</u>	101 (258) Md <u>3</u>	102 (259) No <u>2</u> (3)	103 (262) Lr <u>3</u>

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Valenzaustausch bei Elemente mit mehreren Wertigkeiten

Werkstoffe: Oxide der Metalle z.B. Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn (Übergangsmetalle)

Bindungstyp: überwiegend oder teilweise heteropolare (Ionen-) Bindung
(Metalle: Kationen, Sauerstoff: Anion)

Halbleitende Eigenschaften entstehen durch Wertigkeitswechsel der Kationen im Oxid.
Ladungstransport über Hopping-Mechanismus („Durchreichen“ der Wertigkeiten)

Elemente	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Wertigkeiten		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
	+4	+4	+4	+4	+4				
		+5							

Gitterstruktur: $A^{2+} B^{3+}_2 O^{2-}_4$ (Spinell)

typischer Heißleiter: $Ni^{2+} Mn^{3+}_2 O^{2-}_4$

2.3 Halbleitende Metalloxide – Elektronische Hoppingleitung

Beweglichkeit der Ladungsträger bei Hopping

Diffusionskonstante für Polaronen

$$D = (1 - c) a^2 \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

- E_A : Aktivierungsenergie
 $1 - c$: Anteil der unbesetzten Plätze
 a : Sprungabstand
 ν_0 : Schwingfrequenz (Debye-Frequenz)

Einstein-Beziehung: $\mu = \frac{q \cdot D}{k \cdot T}$

Beweglichkeit

$$\mu = \frac{q(1 - c) a^2 \nu_0}{kT} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

- q : Ladung
 T : Temperatur (in Kelvin)

Ist die Konzentration n der ungesättigten Valenzen (= Punktdefekte) konstant, was bei vielen Hoppingleitern der Fall ist, so gilt:

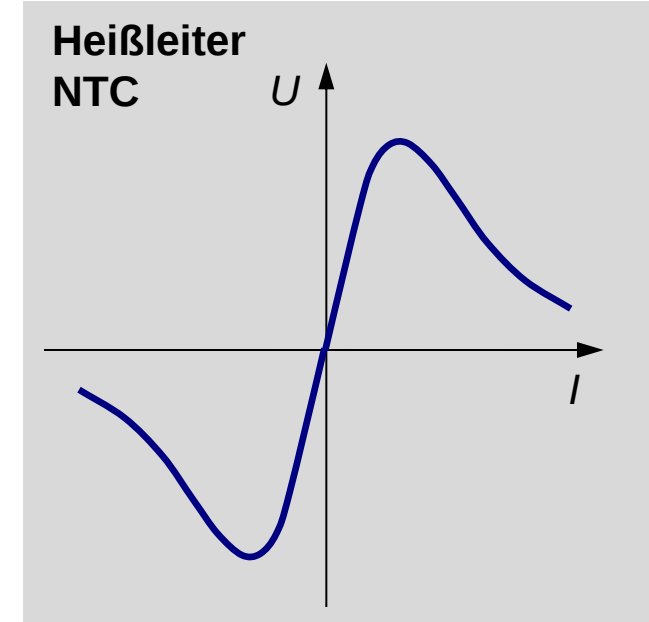
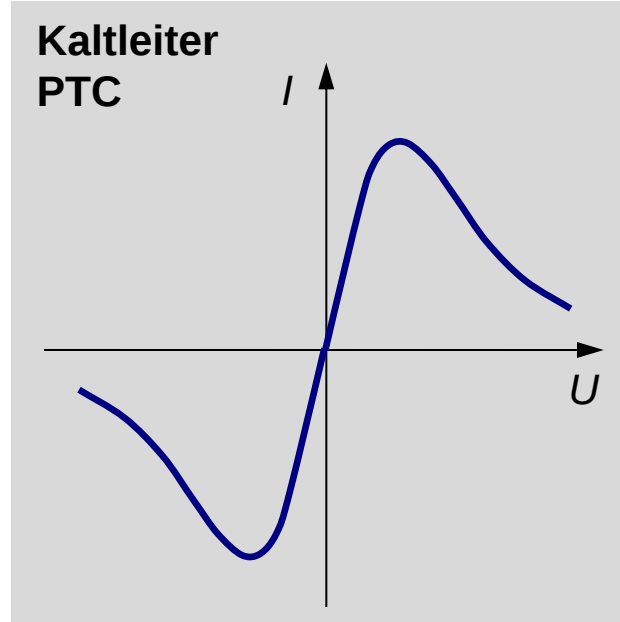
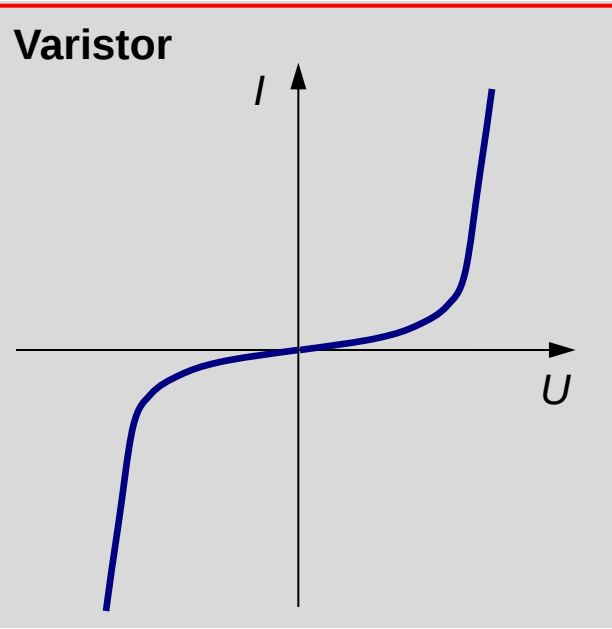
$$\sigma(T) = z e_0 n \cdot \mu(T) \sim \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

[Heywang 1984]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Überblick nichtlineare Widerstände (1)

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

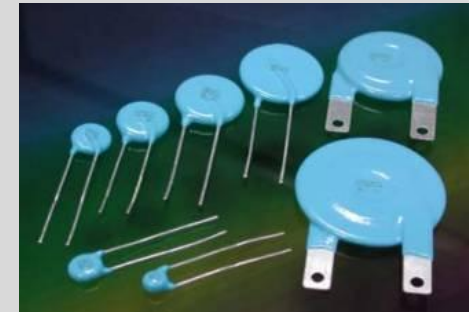
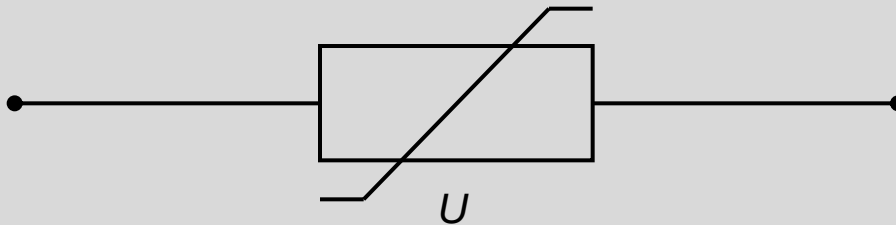
Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

Einsatzgebiete von Varistoren

2.3 Halbleitende Metalloxide

Bauelement: Keramische Varistoren

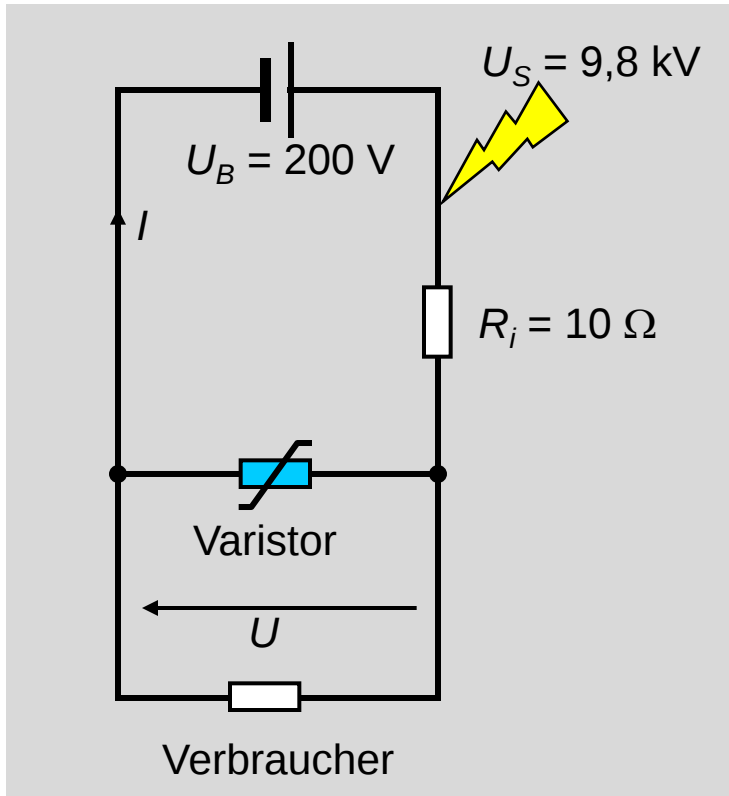
Schaltsymbol Varistor



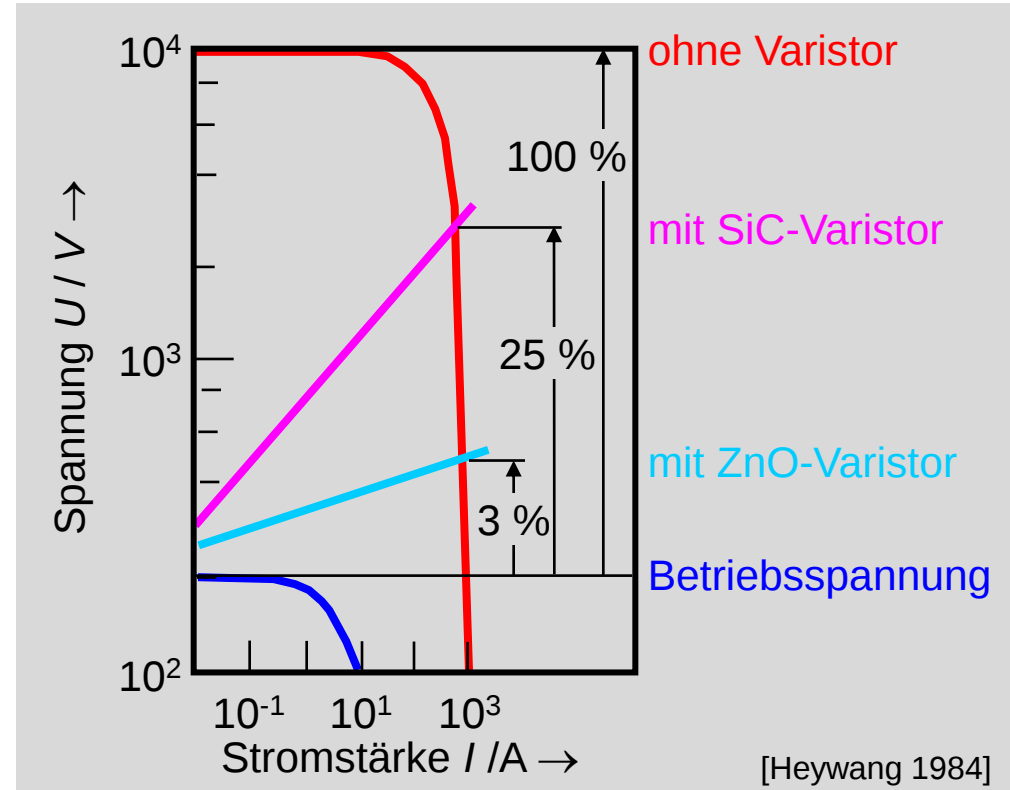
[www.staratech.com]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Anwendung von Varistoren als Überspannungsschutz



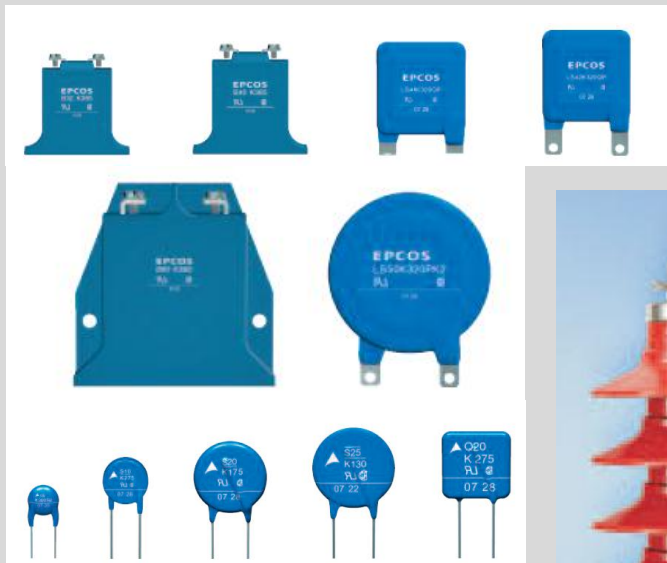
Durch eine Störspannung $U_S(t)$ wird die Spannung U kurzzeitig erhöht.
$$U(t) = U_S(t) + U_B - R_i \cdot I(t)$$



Doppeltlogarithmische Darstellung $U(I)$

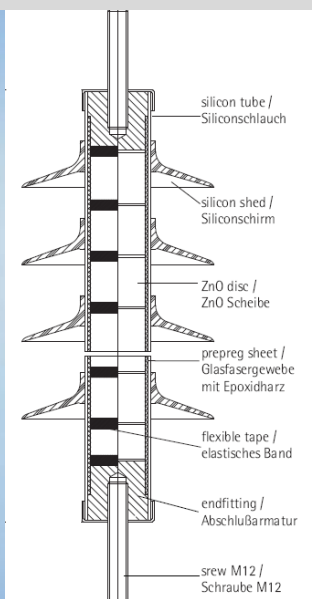
- bei normaler Betriebsspannung
- bei Überspannung $U_S = 9,8\text{ kV}$

2.3 Halbleitende Metalloxide Bauformen von Varistoren



[www.epcos.de]

[www.tridelta.de]



Bauformen von ZnO-Varistoren

Varistoren als Hochspannungsableiter

2.3 Halbleitende Metalloxide

Nichtlineare Strom-Spannungs-Kennlinie eines Varistors

Varistor: Variable Resistor

Spannungsabhängiger Widerstand
mit symmetrischer $I(U)$ -Kennlinie

$$I = \pm I_0 \cdot \left| \frac{U}{U_0} \right|^\alpha$$

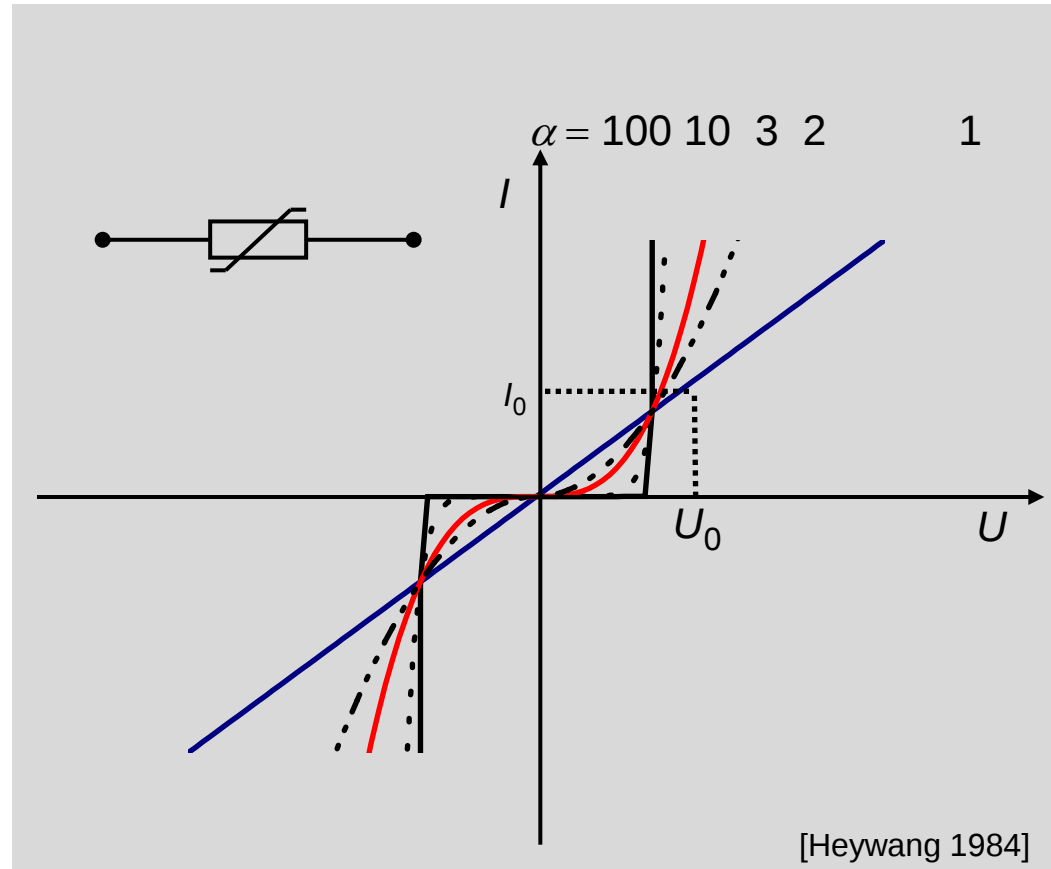
α : Nichtlinearitätskoeffizient

I_0 : Nennansprechstrom

U_0 : Nennansprechspannung

Nennwerte sind geometrieabhängig
typische α -Werte: 5...70

Werkstoffe: SiC, ZnO

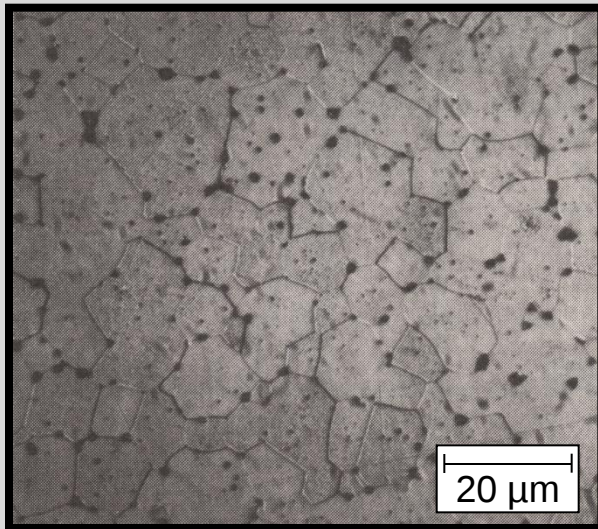


Physikalische Grundlagen des Varistoreffekts

2.3 Halbleitende Metalloxide

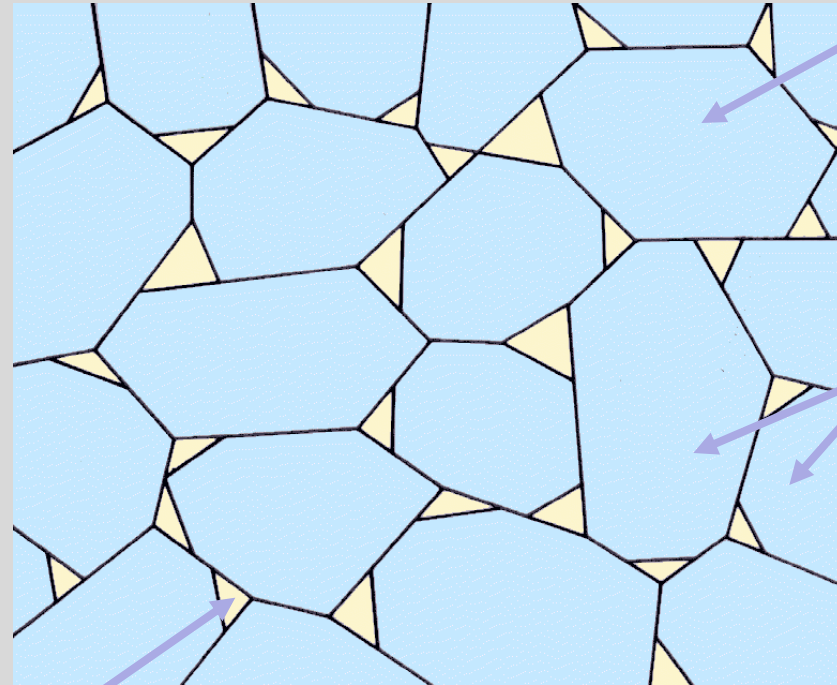
Varistor: polykristallines ZnO-Gefüge mit Sekundärphasen

Schliffbild einer
ZnO-Varistorkeramik



[Heywang 1984]

Schema des Gefüges einer ZnO-Varistorkeramik



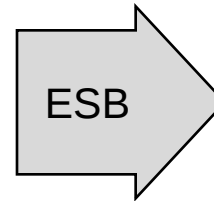
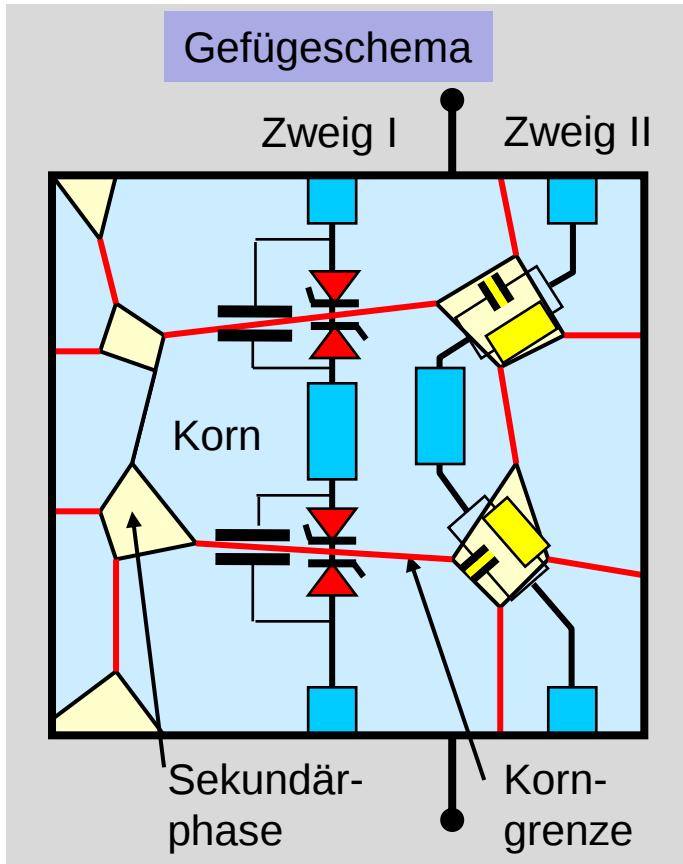
ZnO-Korn
Ø variabel
durch
Dotierung/
Sinter-
prozess

Kornpaar:
„Mikro-
varistor“

Zwickel, aus Dotierstoffen neu gebildete Sekundärphase

Polykristalline Keramik: Netzwerk aus parallel und seriell geschalteten „Mikrovaristoren“
Varistor-Ansprechspannung: abhängig von der Korngröße und der Geometrie des Bauelements

2.3 Halbleitende Metalloxide Ersatzschaltbild für Varistoren



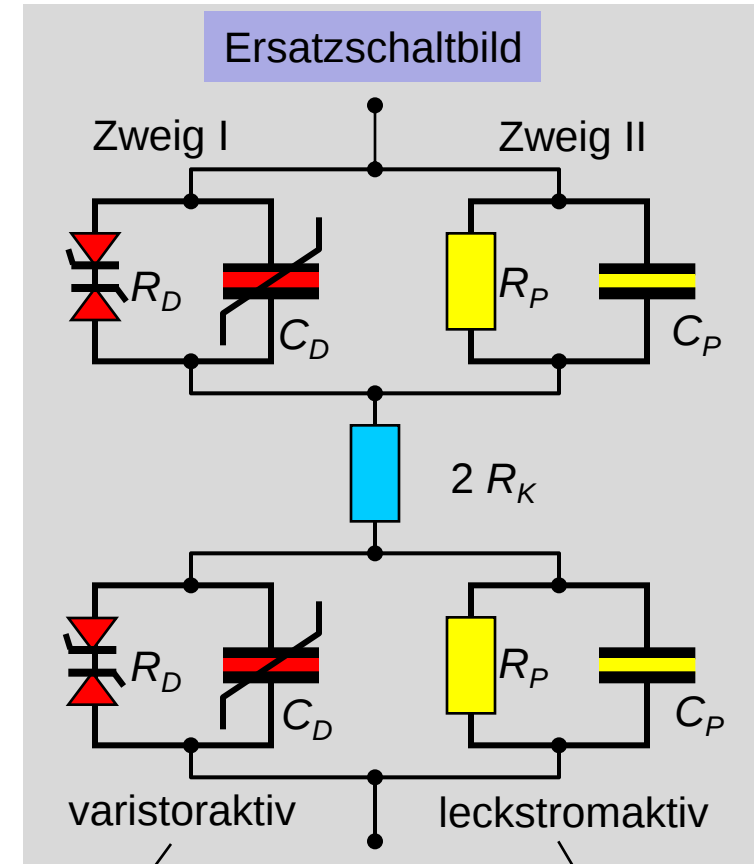
$$C_D \cong 240 \text{ nF/cm}^2$$

$$\rho_K \cong 1 \text{ } \Omega\text{cm}$$

$$\rho_P \cong 80 \text{ k}\Omega\text{cm}$$

$$C_P \cong 90 \text{ nF/cm}^2$$

[Einzinger 1982]



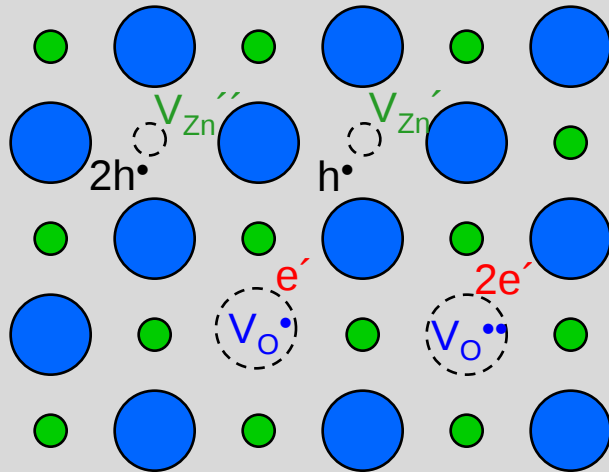
Reihenschaltung aus Korn- (R_K) und Sperrschicht- (R_D) Widerständen
Parallelschaltung von R_D und C_D ; R_D und C_D spannungsabhängig

Leckstromaktive Bereiche
 R_P , C_P parallel zu den
varistoraktiven Korngrenzen

2.3 Halbleitende Metalloxide

Fehlstellen und Bänderschema in ZnO-Varistoren

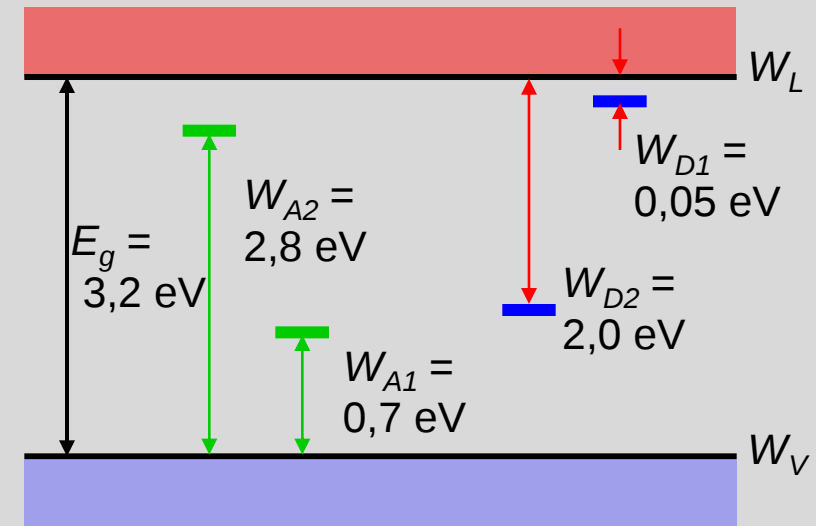
Punktdefekte in ZnO
(2-dimensionale Darstellung)



Elektroneutralitätsbedingung

$$n + [V_{Zn}'] + 2[V_{Zn}''] = p + [V_{O}\bullet] + 2[V_{O}\bullet\bullet]$$

Bänderschema mit den Energieniveaus
der Schottky-Defekte (W_A , W_D)



$V_{O}\bullet, V_{O}\bullet\bullet$: ein- bzw. zweifach geladene O-Leerstelle
 V_{Zn}', V_{Zn}'' : ein- bzw. zweifach geladene Zn-Leerstelle
 $e^-, (n)$: Elektronen (-konzentration)
 $h^\bullet, (p)$: Defektelektronen (-konzentration)

(W_{D1}, W_{D2}) D: Donatoren
 (W_{A1}, W_{A2}) A: Akzeptoren

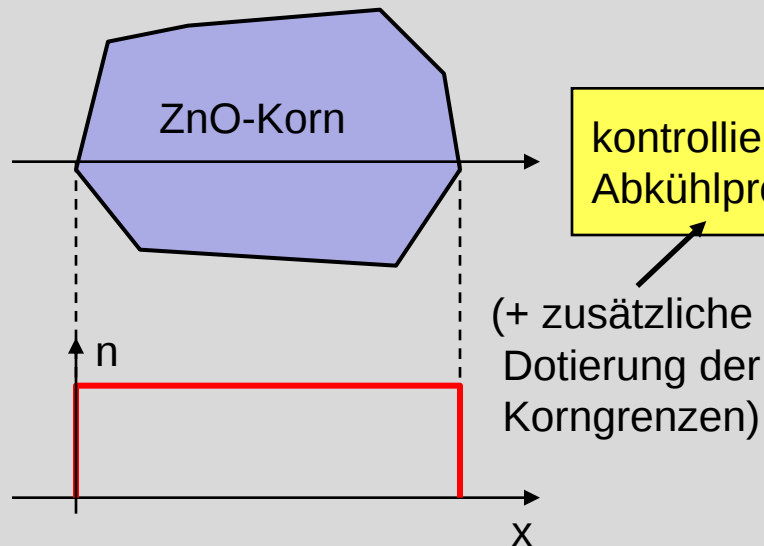
[Heywang 1984]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Einstellung der Korngrenzeigenschaften

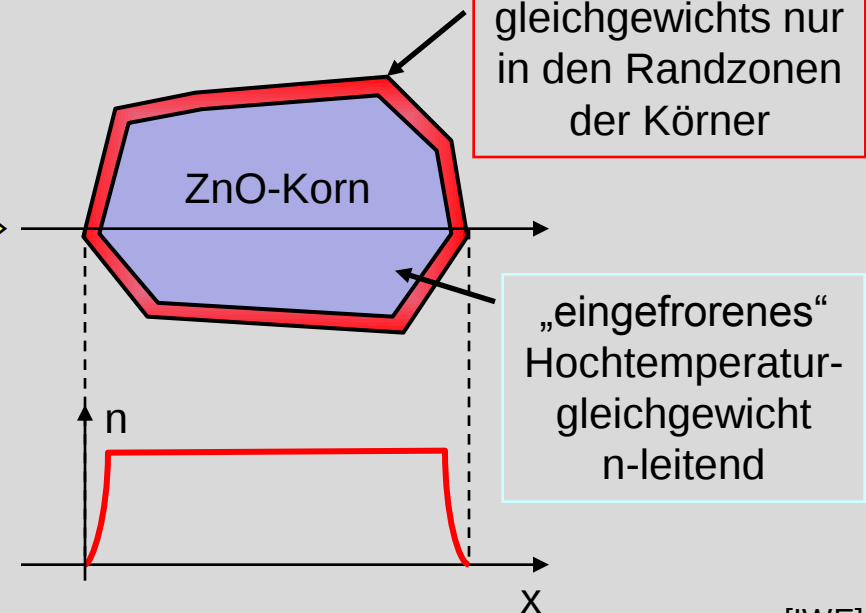
Herstellung (Sintertemperatur $\approx 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- Hochtemperaturgleichgewicht:
Überschuss an Sauerstoffleerstellen
Ladungsträger: $n = [V_{\text{O}}^{\bullet}] + 2 \cdot [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$



Betrieb (Betriebstemperatur $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

- Niedertemperaturgleichgewicht:
 $[V_{\text{Zn}}^{\prime}] + 2[V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}] \approx [V_{\text{O}}^{\bullet}] + 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$
 $\Rightarrow n$ sehr klein

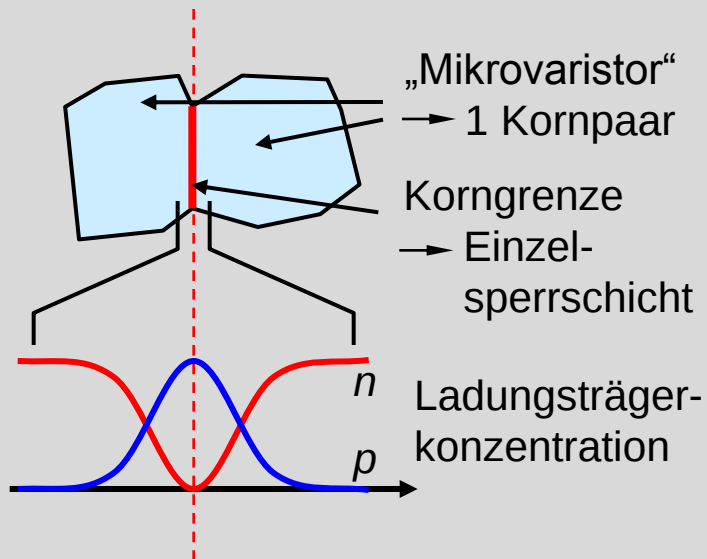


[IWE]

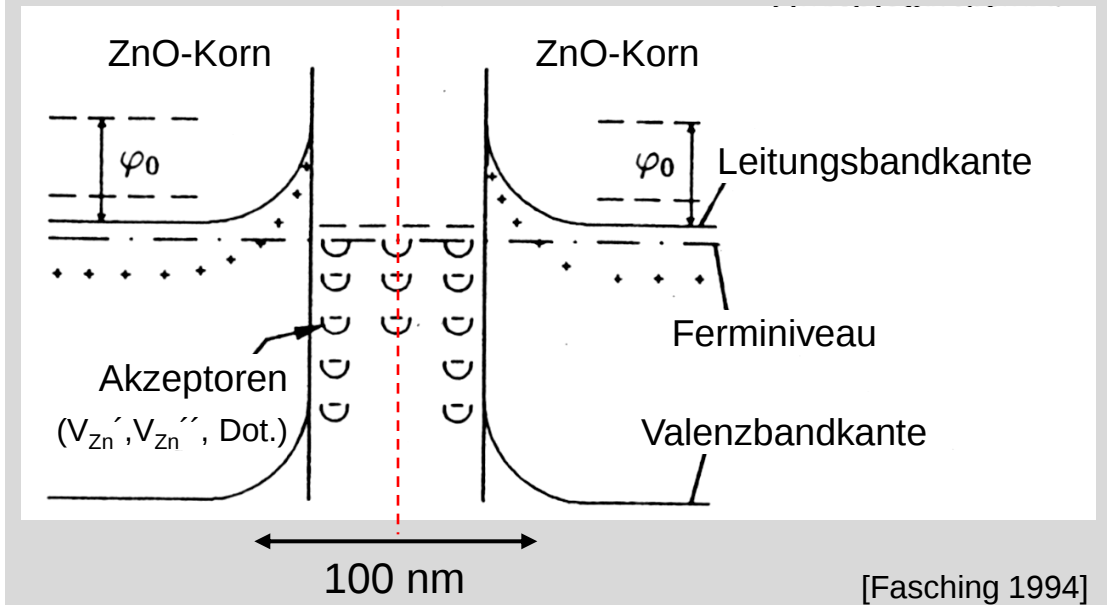
2.3 Halbleitende Metalloxide

Bändermodell für die Korngrenze eines ZnO-Varistors (1)

Korngrenzen und Ladungsträgerkonzentrationen



Bänderschema im spannungslosen Zustand



2.3 Halbleitende Metalloxide

Zusammenfassung des Varistoreffekts

- Varistoreffekt in dotierter ZnO-Keramik ist eine Eigenschaft der Korngrenzbereiche. ZnO-Körner selbst sind niederohmig.
- Varistoreffekt ist ein Korngrenzeffekt.
- Varistoreffekt setzt bei einer Spannung von ca. $3,0 \pm 0,5$ V / Korngrenze ein.
- Korngrenzbereich bildet eine Potentialbarriere von 0,6 eV.
- Ansprechgeschwindigkeiten des nichtlinearen Stroms liegen bei einigen Nanosekunden
- Technisches Varistorsystem:
 $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{weitere Additive}$
(bis zu 10 Komponenten sind üblich, Grund: Optimierung der Sekundäreigenschaften des jeweiligen Varistor-Typs)

[Einzinger 1982]

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- ✗ a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

- dotierte ZnO-Keramik
- Technisches Varistorsystem:
 $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{weitere Additive}$
(bis zu 10 Komponenten sind üblich, Grund: Optimierung der Sekundäreigenschaften des jeweiligen Varistor-Typs)

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- ✗ a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- ✓ b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- ✗ a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- ✓ b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- ✗ c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

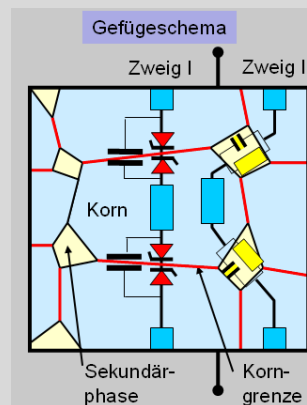
- Varistoreffekt in dotierter ZnO-Keramik ist eine Eigenschaft der Korngrenzbereiche. ZnO-Körner selbst sind niederohmig.
- Varistoreffekt ist ein Korngrenzeffekt.
- Korngrenzbereich bildet eine Potentialbarriere von 0,6 eV.

Multiple-Choice-Frage MC1: Nichtlineare Widerstände

Zinkoxid-Varistoren

- ✗ a) bestehen ausschließlich aus hochreinem, polykristallinen ZnO.
- ✓ b) werden als Überspannungsschutz im Hochspannungsbereich eingesetzt.
- ✗ c) haben eine Ansprechspannung, die auf der Änderung der Leitfähigkeit der Körner mit dem elektrischen Feld beruht.
- ✓ d) lassen eine Abschätzung ihrer Ansprechspannung anhand der Anzahl der Korngrenzen senkrecht zur Stromrichtung und der pro Korngrenze abfallenden Spannung zu.

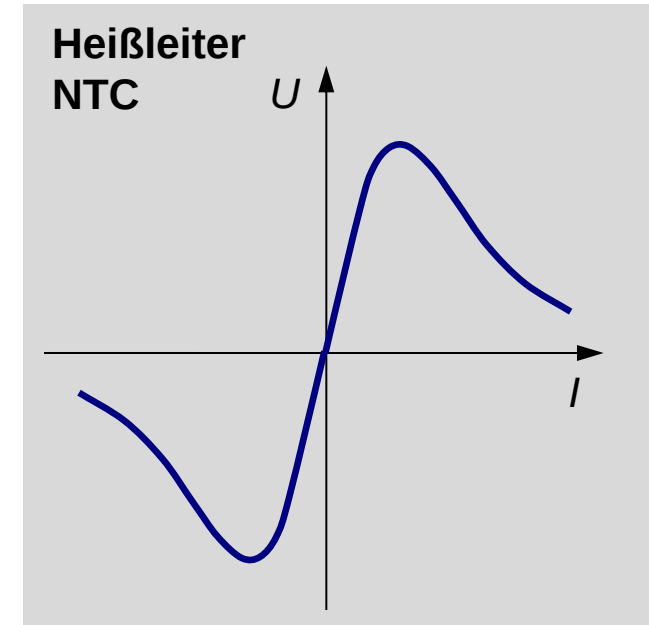
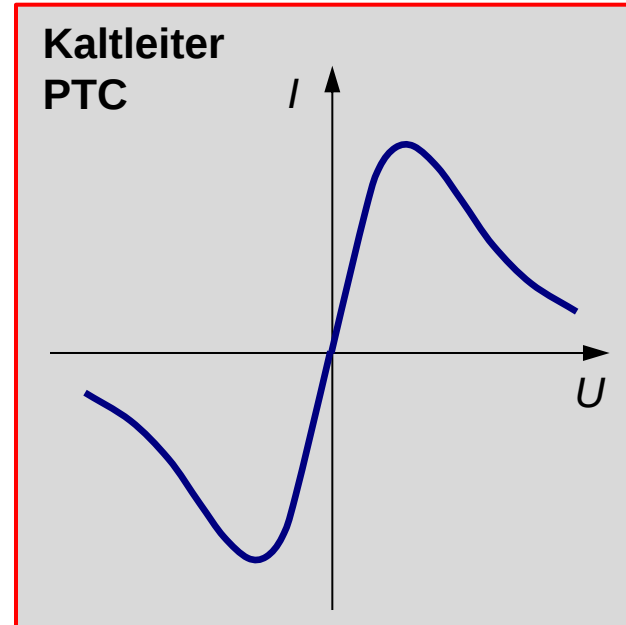
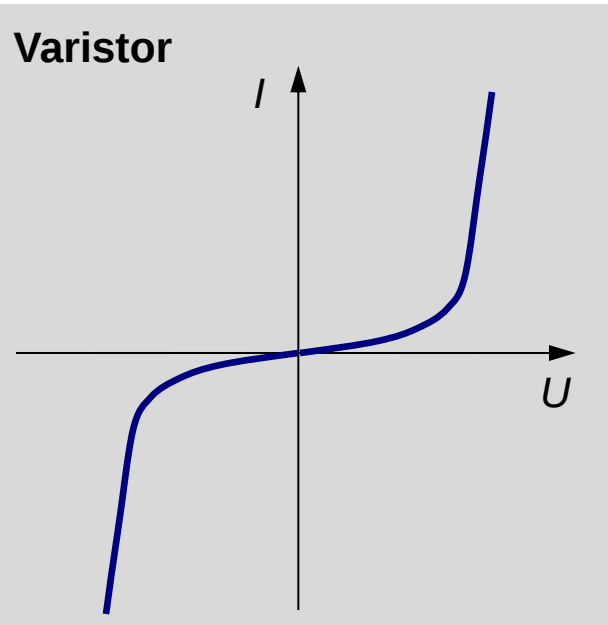
- Varistoreffekt setzt bei einer Spannung von ca. $3,0 \pm 0,5 \text{ V} / \text{Korngrenze}$ ein.



2.3 Halbleitende Metalloxide

Überblick nichtlineare Widerstände (1)

Definition: Nichtlineare Widerstände weisen ein nichtlineares Verhalten in der U/I-Kennlinie auf.



Korngrenzeffekte in Metalloxiden

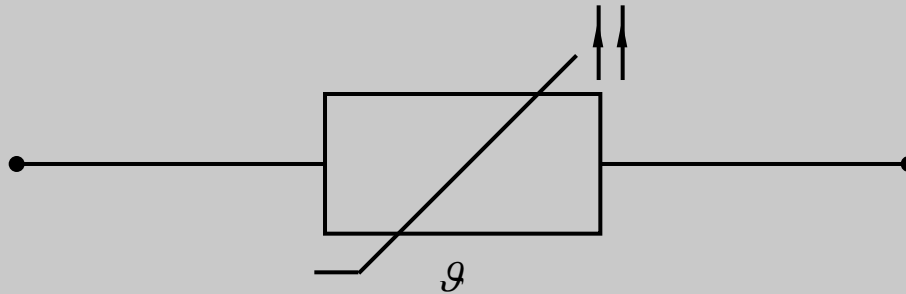
Widerstandsänderung durch Eigenerwärmung

Einsatzgebiete von Kaltleitern

2.3 Halbleitende Metalloxide

Bauelement: Keramischer Kaltleiter (PTC)

Schaltsymbol Kaltleiter



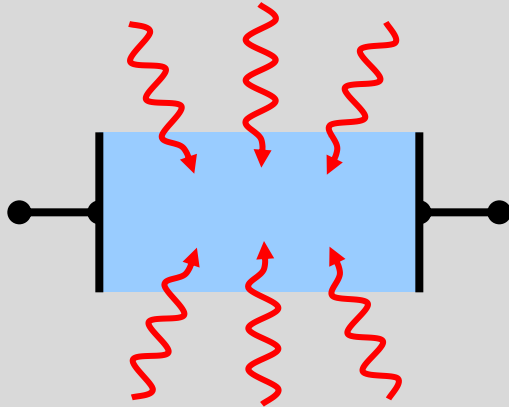
[www.atpsensor.com]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Anwendungen von Kaltleitern

Sensoren

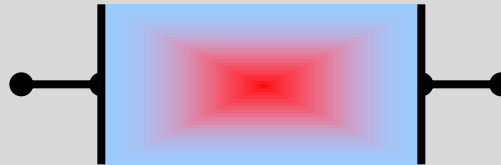
Wärme aus der Umgebung



- elektrisches Thermometer
- Übertemperatur-schutz

Regler

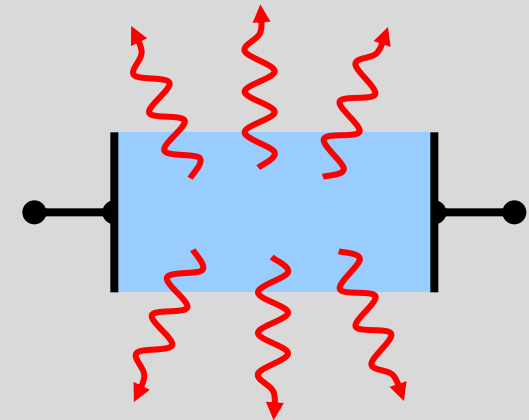
Eigenerwärmung



- Stromstabilisierung
- Schaltverzögerung
- Füllstandsüberwachung
- Strömungsmessung

Heizer

Wärmeabgabe

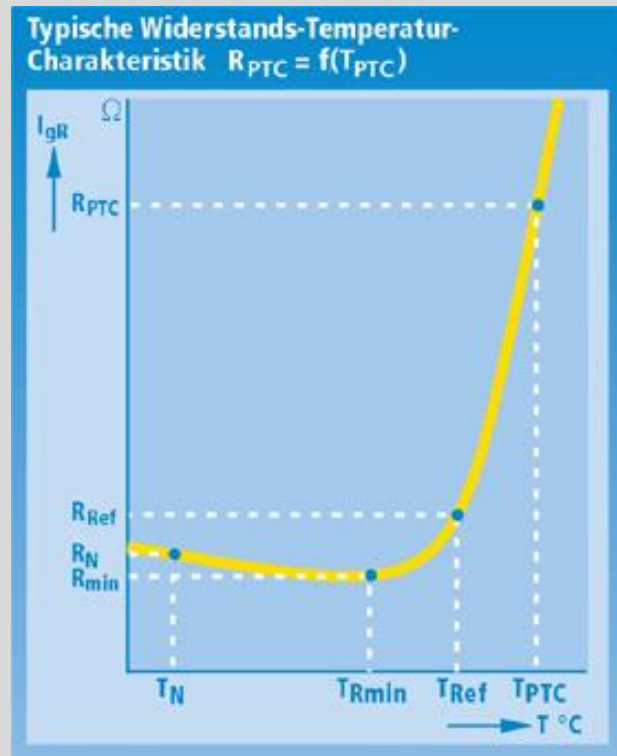


- Heizelemente selbstregelnd

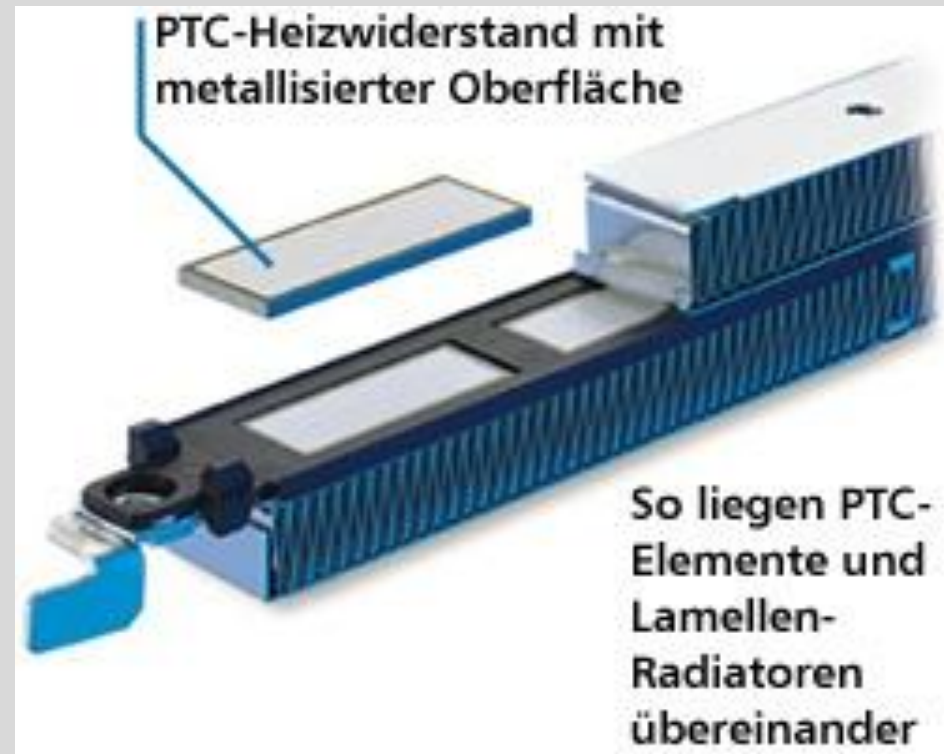
[Schaumburg 1994]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Selbstregelnde Heizelemente im Automobil



PTC-Kennlinie

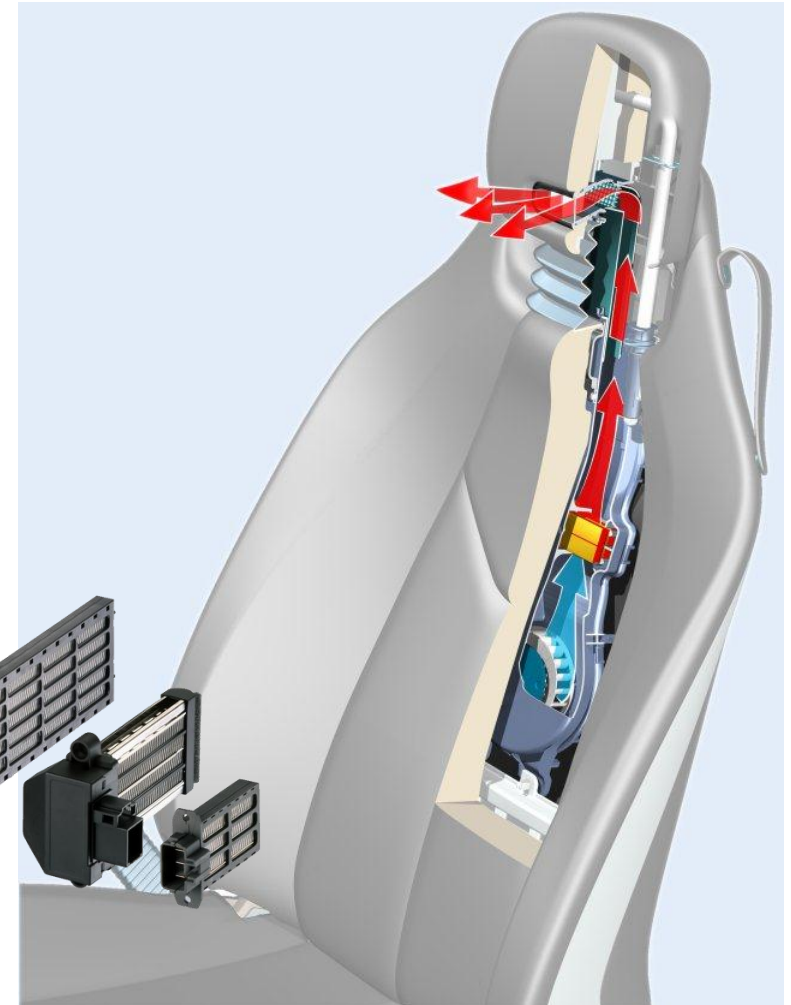


[Catem]

2.3 Halbleitende Metalloxide

PTC-Anwendungen und Bauformen

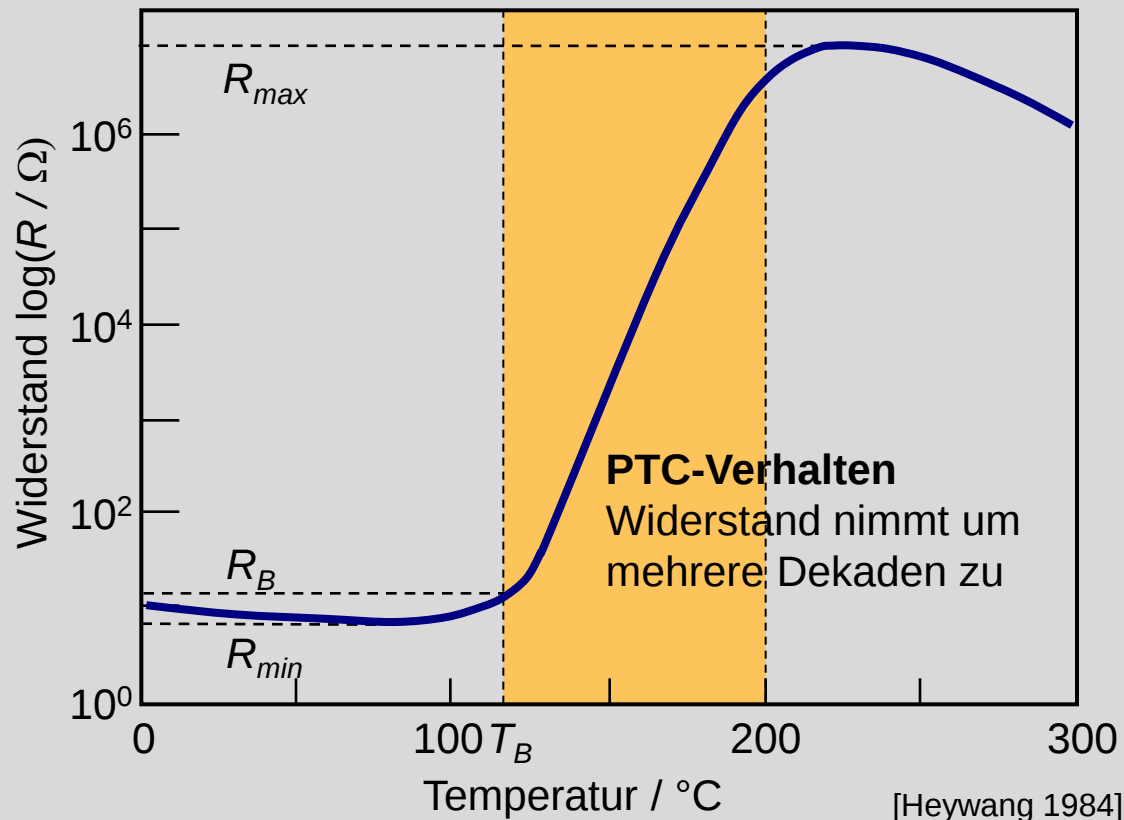
- Heizelemente
- Einschaltstrombegrenzer
- Thermistoren für Motorstart-Anwendungen
- Thermistoren für Überlastschutz
- Grenztemperatur-Sensoren
- Schaltanwendungen
- Telekom-Anwendungen
- Thermisches Management in LED-Schaltkreisen



[Rauschert, EPCOS, Daimler]

2.3 Halbleitende Metalloxide

Temperaturabhängigkeit des Widerstands eines Kaltleiters



R_{min}, R_{max}
Extremwerte des PTC-Sprungs
mit Vorzeichenwechsel im
Temperaturkoeffizienten

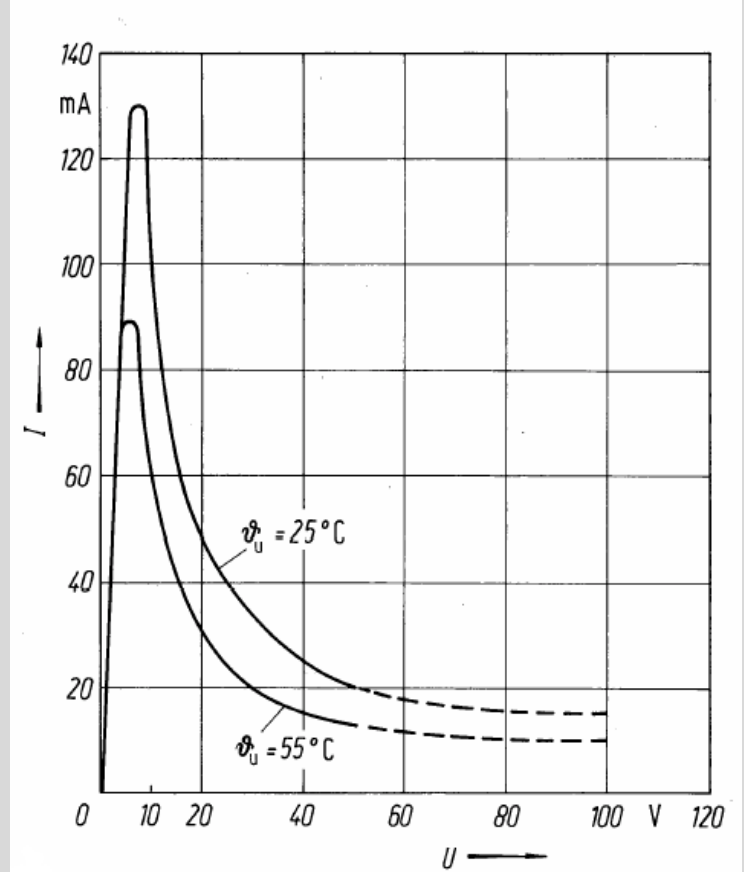
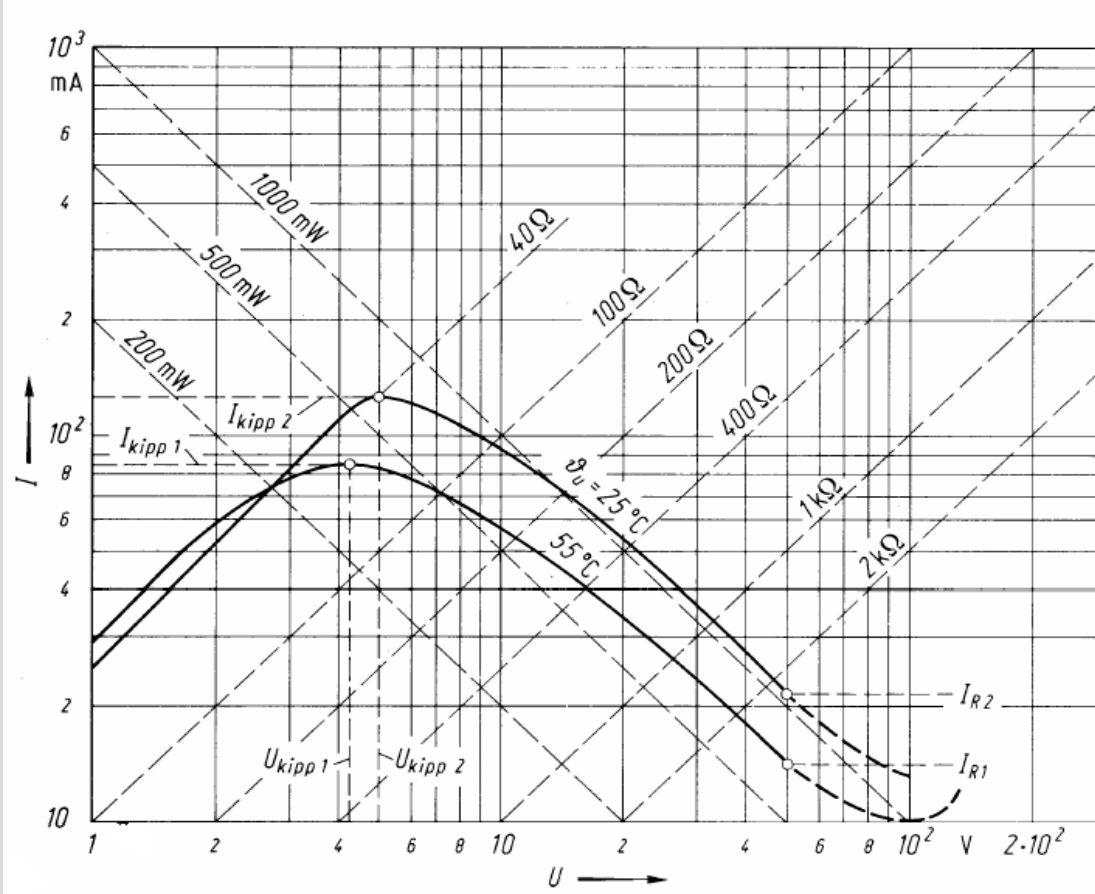
R_{max}/R_{min}
nutzbarer Widerstandshub
Maximalverhältnis 10^7

T_B
Bezugs- oder Nenntemperatur
des Bauelements bei der
 $R_B = 2 R_{min}$
 T_B -Werte von $-30 \dots +250 \text{ }^{\circ}\text{C}$

TK_R : Temperaturkoeffizient des Widerstandes $TK_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$, TK_R -Werte von $5 \dots 70 \text{ } \%$ K^{-1}

2.3 Halbleitende Metalloxide

Nichtlineare U/I-Kennlinie des PTCs aufgrund Eigenerwärmung



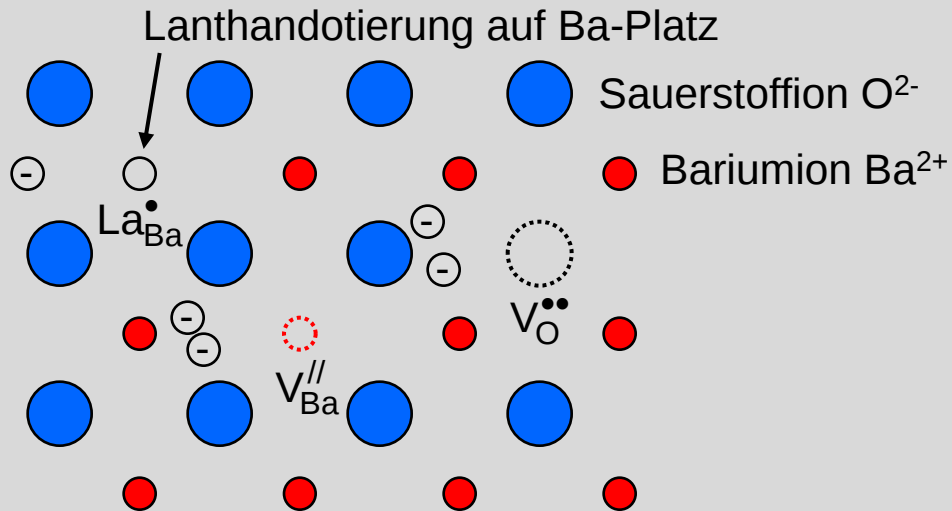
[Zinke 1982]

Physikalische Grundlagen des Kaltleitereffekts

2.3 Halbleitende Metalloxide

Defektchemische Grundlagen von n-dotiertem Bariumtitanat (BaTiO_3)

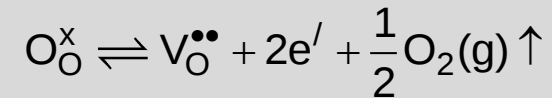
System BaTiO_3



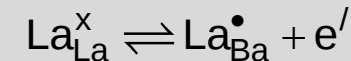
Entstehung der Bariumleerstellen:



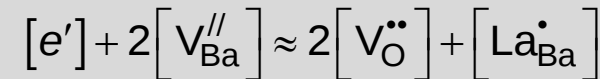
Entstehung der Sauerstoffleerstellen:



n-Dotierung am Beispiel Lanthan:



Elektroneutralität:



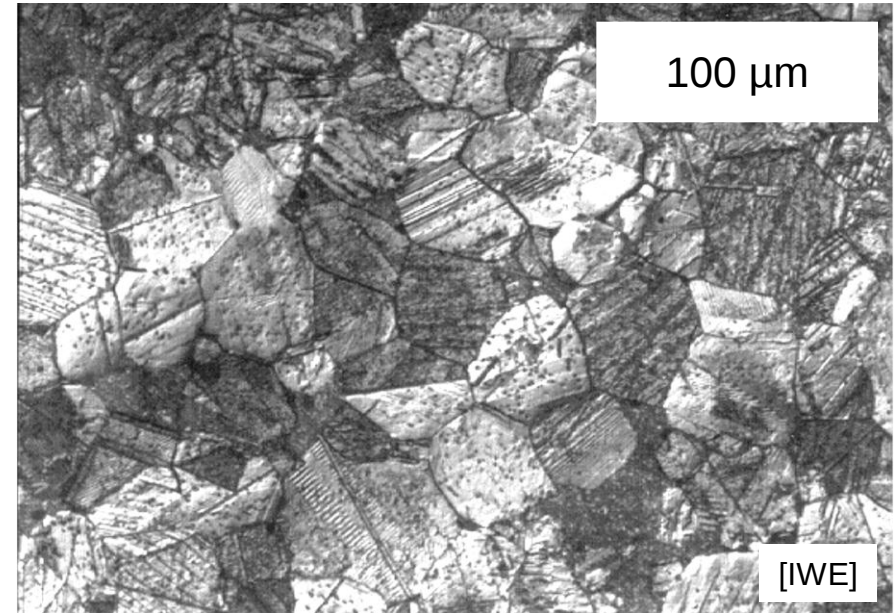
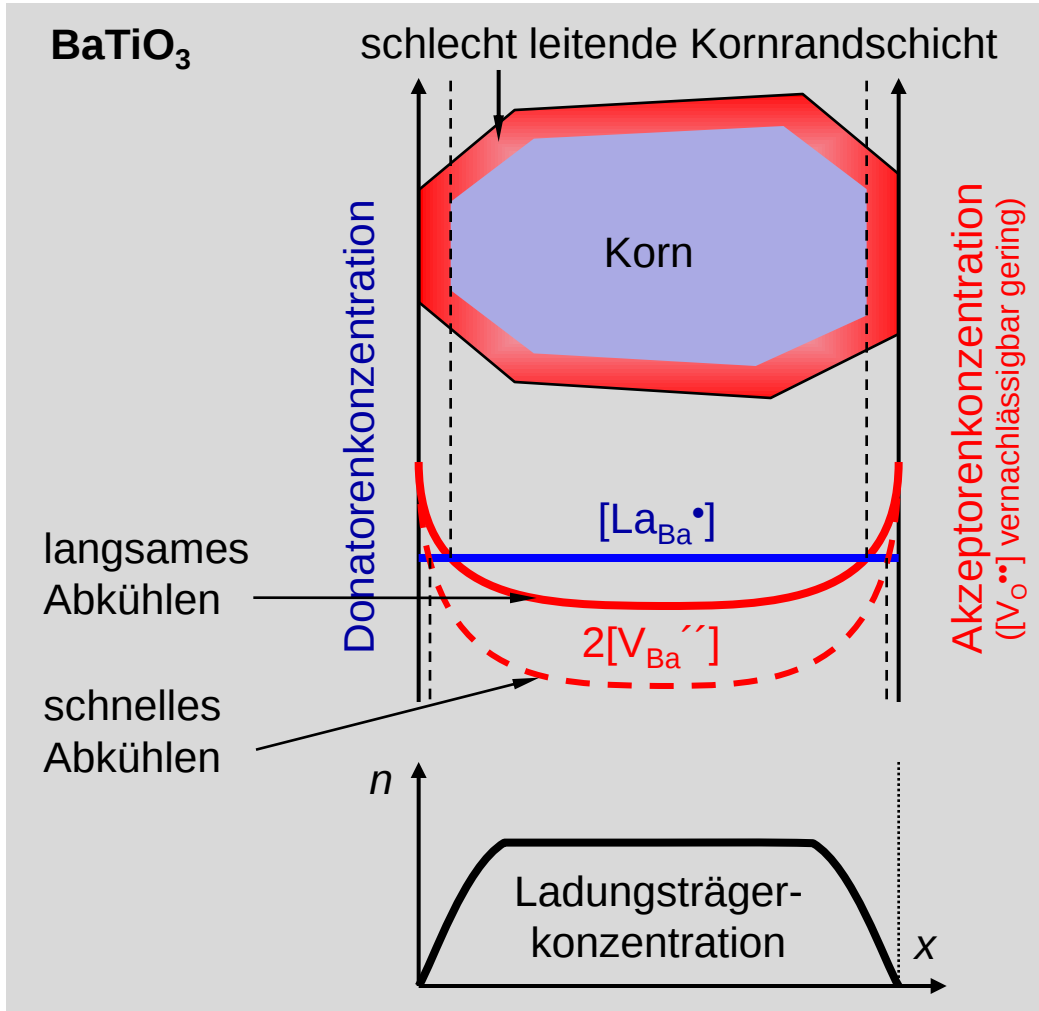
(intrinsische)
Akzeptoren

(intrinsische)
Donatoren

(extrinsische)
Donatoren

2.3 Halbleitende Metalloxide

Elektrische Eigenschaften der Korngrenzen in Bariumtitanat

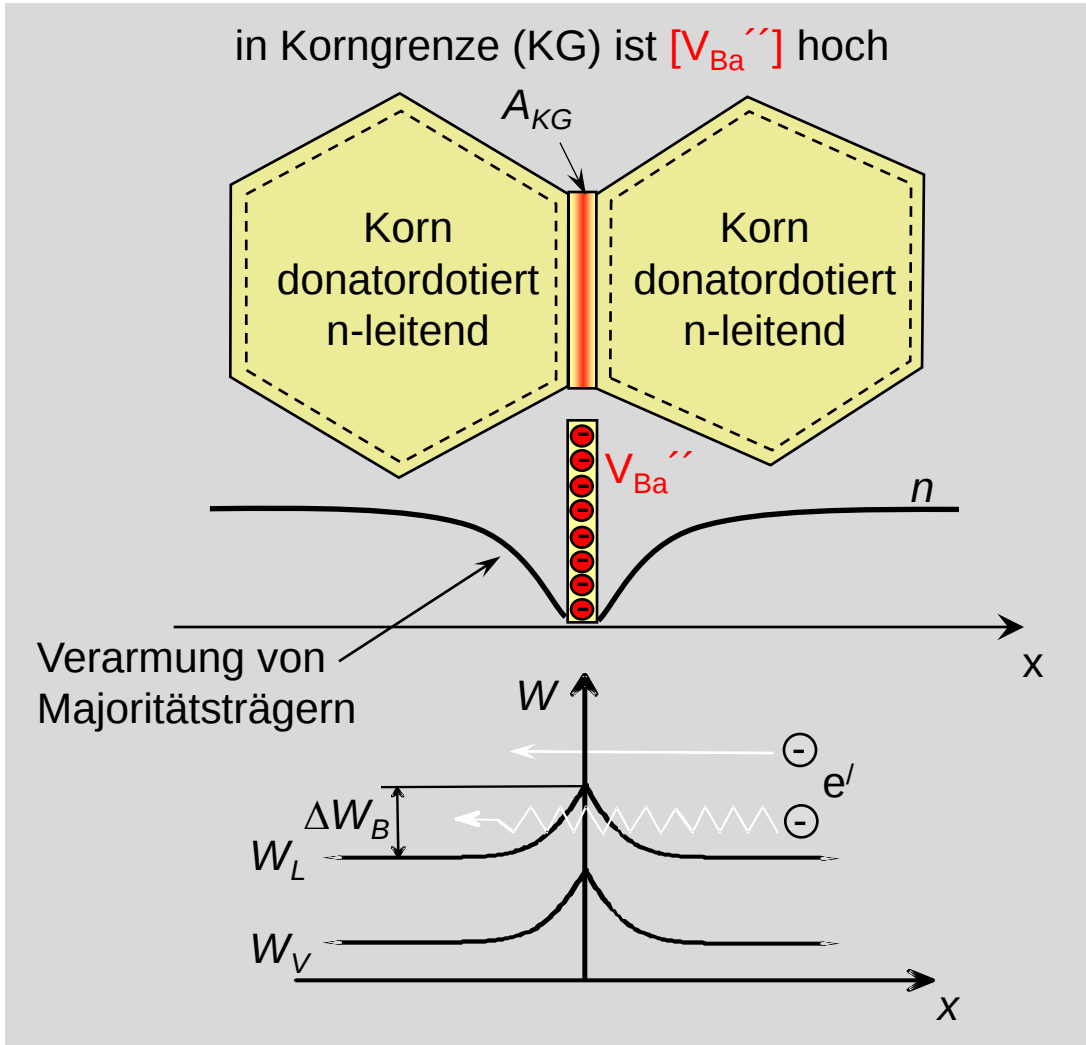


Bariumleerstellenkonzentration und Profil werden von der Abkühlrate bestimmt.

schnelles Abkühlen $\Rightarrow$ dünnere isolierende Kornrandschicht

2.3 Halbleitende Metalloxide

Ladungstransport über Korngrenze



Höhe des Potentials der Schottky-Barriere ΔW_B an der Korngrenze

$$\Delta W_B = \frac{e_0 [A_{KG}]^2}{8n\epsilon_0\epsilon_r}$$

$[A_{KG}]$: Oberflächenladung an der Korngrenze ($V_{Ba}^{''}$)

Leitfähigkeit (Tunnelstrom)

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{\Delta W_B}{k \cdot T}\right)$$

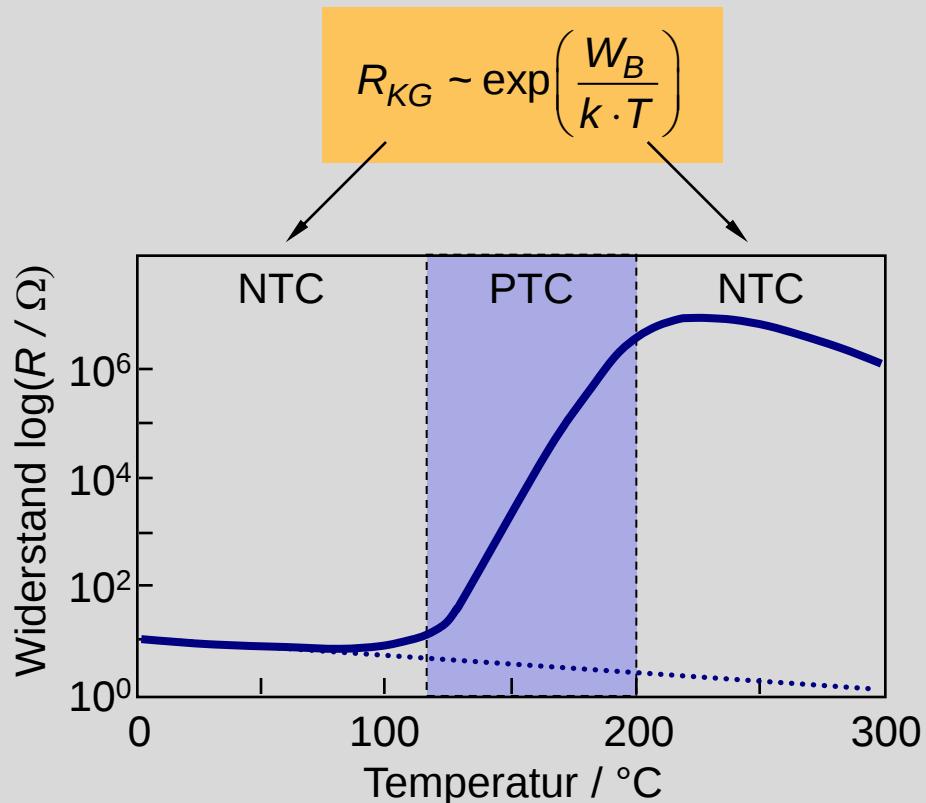
Widerstand der Korngrenzen

$$R_{KG} \sim \exp\left(\frac{\Delta W_B}{k \cdot T}\right)$$

2.3 Halbleitende Metalloxide

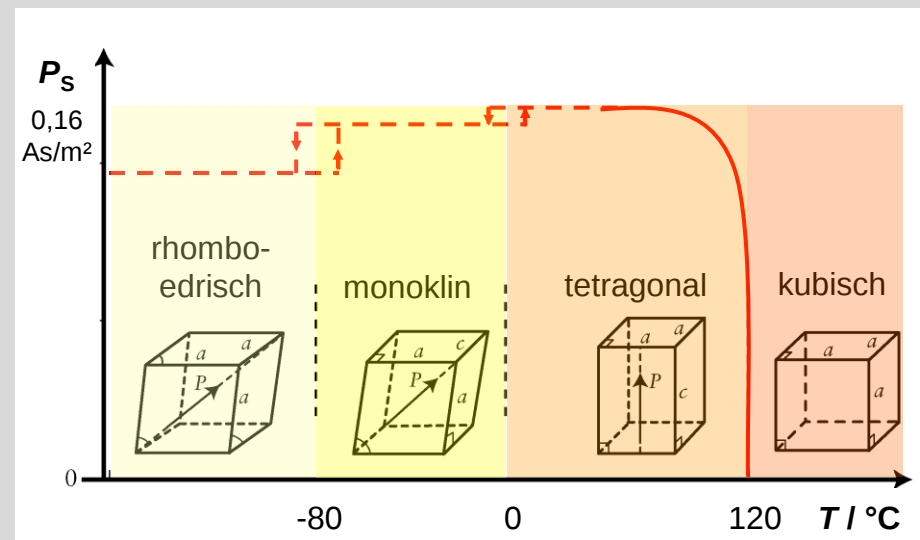
Phasenwechsel im Temperaturbereich des PTC-Verhaltens

Temperaturfunktion des Korngrenz Widerstands kann die Widerstandszunahme nicht erklären.



Von Bariumtitanat ist bekannt, dass in dem Temperaturbereich, wo das PTC-Verhalten vorherrscht, ein Phasenwechsel im Gitter des Perowskitkristalls stattfindet.

⇒ spontane Polarisation P_S als $f(T)$



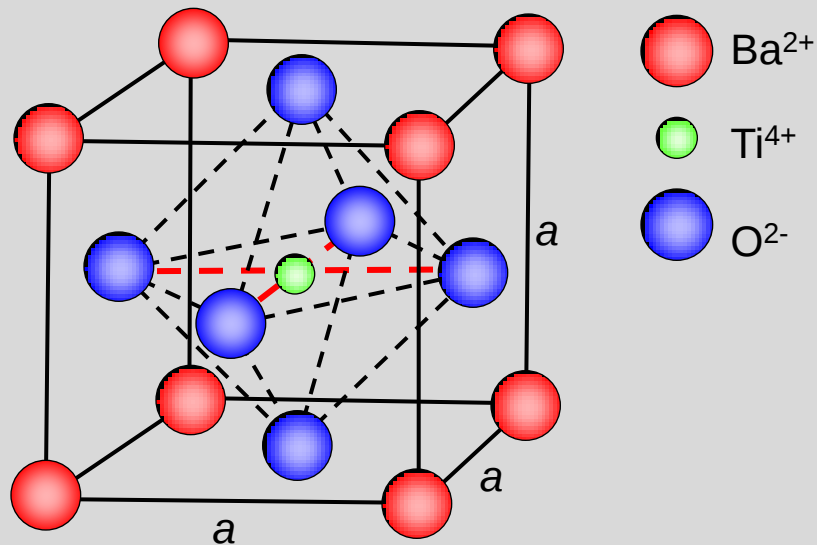
[Ivers-Tiffée 2007]

2.3 Halbleitende Metalloxide

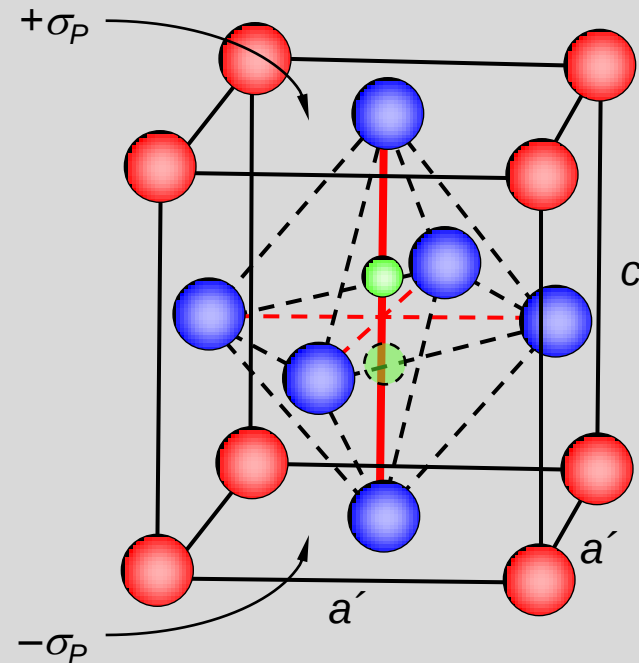
Vorgriff auf Ferroelektrika: Spontane Entstehung von Polarisationsladungen

- $T > T_C$:
- kubisches Gitter
 - **paraelektrischer Zustand**

T_C : Phasenumwandlungstemperatur
bzw. Curie-Punkt

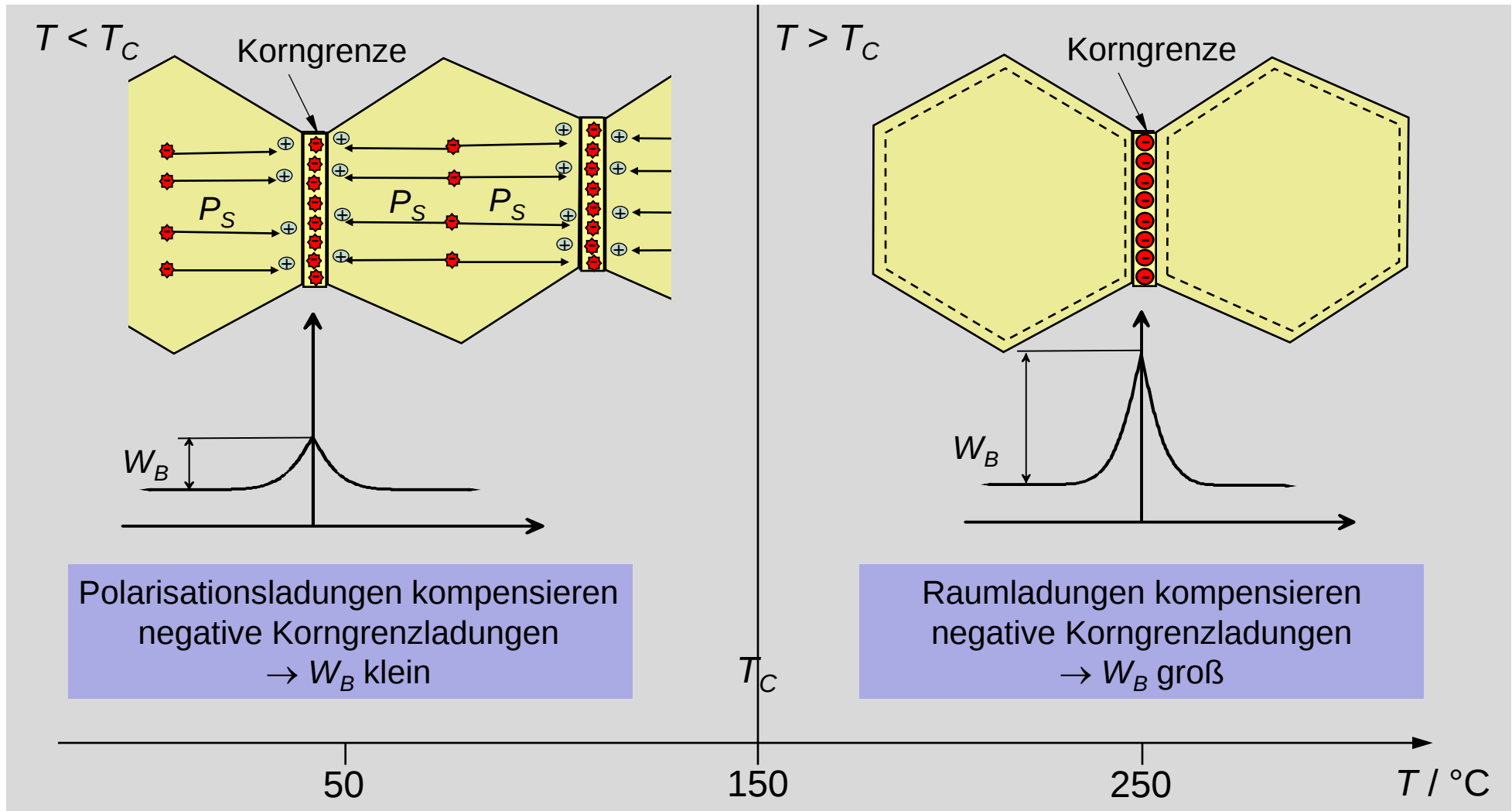


- $T < T_C$:
- tetragonales Gitter
 - **ferroelektrischer Zustand**
 - spontane Ladungsverschiebung
 - permanente Flächenladungen σ_P an den Kristallstirnflächen



2.3 Halbleitende Metalloxide

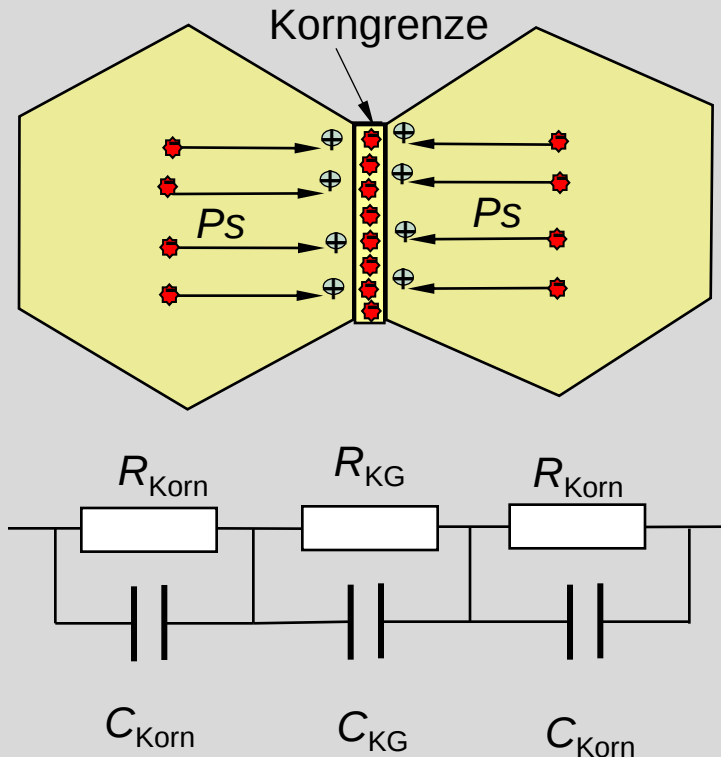
Kompensation der Potentialbarriere durch spontane Polarisation



2.3 Halbleitende Metalloxide

Elektrisches Ersatzschaltbild und Zusammenfassung

Ersatzschaltbild



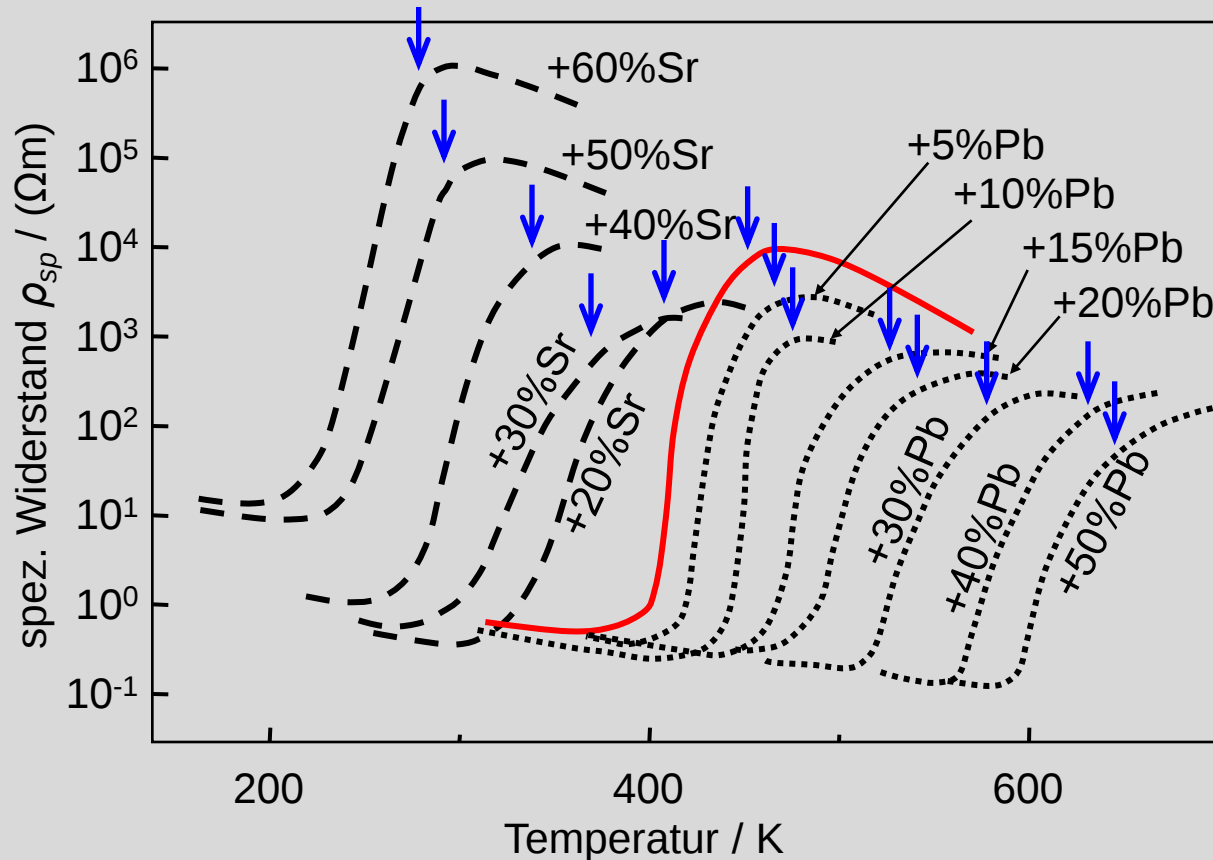
Zusammenfassung

Keramische Kaltleiter bestehen aus polykristallinen ferroelektrischen n-leitenden Metalloxiden, wie z.B. n-dotiertes BaTiO₃.

Der PTC-Effekt beruht auf dem Zusammenspiel der Korngrenzsperrschicht (doppelte Schottky-Barriere, V_{Ba}'') und dem Phasenübergang ferroelektrisch/paraelektrisch des Kristalls bei $T = T_C$.

2.3 Halbleitende Metalloxide

Verschiebung der Phasenumwandlungstemperatur durch Dotierung



Zusammensetzungen:

- donator-dotiertes BaTiO_3
- donator-dotiertes $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$
- - - donator-dotiertes $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$
- ↓ T_C : Curie-Temperaturen der Mischkristalle

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- ✗ b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.

Multiple-Choice-Frage MC2: Nichtlineare Widerstände

PTC-Widerstände

- ✓ a) weisen in weiten Temperaturbereichen einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes auf.
- ✗ b) können aus Bariumtitanat-Einkristallen bestehen.
- ✓ c) sind als Heizelemente hervorragend geeignet, da oberhalb der Bezugstemperatur der Widerstand stark ansteigt und die Leistung begrenzt.