

第二章 文獻回顧與相關理論

2.1 二氧化錫(SnO_2)

2.1.1 二氧化錫的感測方式

在感測一氧化碳的材料上，二氧化錫是主要的材料之一。最早在 1962 年時，Taguchi 首先發展出二氧化錫半導體感測材料，之後其他的材料才陸續的被開發出來。 SnO_2 為一 n 型半導體，具有相當寬的能隙，約為 4 eV^[12]。早期 SnO_2 代表性之氣體感測器是以 Figaro 或 Taguchi 之形式^[13]而製作，此感測器之構造為一陶瓷圓柱體，於內部具有環繞加熱線圈及加熱基板^[14]，在基板的一面鍍上加熱線路，而在另一面鍍上電極。 SnO_2 是以厚膜的形式鍍在電極之上方並與加熱線圈連接，以形成氣體感測元件，其構造如圖 2-1 所示。

SnO_2 感測的原理如下所述，當加熱氣將感測材料升至高溫，氧氣會被吸附在感測材料表面，然後從感測材料傳導帶捕捉電子而形成氧離子，以離子態存在於表面上。因氧會從表面擄獲一個電子而形成 Schottky barrier，使得材料表面產生電子空乏區，進而造成感測材料的電阻上升，如圖 2-2 所示。而當還原性氣體如一氧化碳被吸附在感測材料表面後，會與氧離子進行氧化反應而釋放電子到感測材料的傳

導帶，造成電阻下降。電阻的變化為氣體濃度的函數，利用此一關係可偵測氣體濃度。

本研究之 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 薄膜屬於 p 型半導體，當空氣中的氧在薄膜表面吸附時，會從薄膜表面擄獲一個電子而成為吸附態的氧，於是薄膜表面會因為失去電子而使傳導載子(電洞)的濃度增加，造成表面導電度升高(電阻下降)；當還原性氣體存在時，與薄膜表面上吸附的氧產生反應，釋放出一個電子到薄膜表面與電洞再結合，此時傳導載子濃度降低，造成電阻上升。

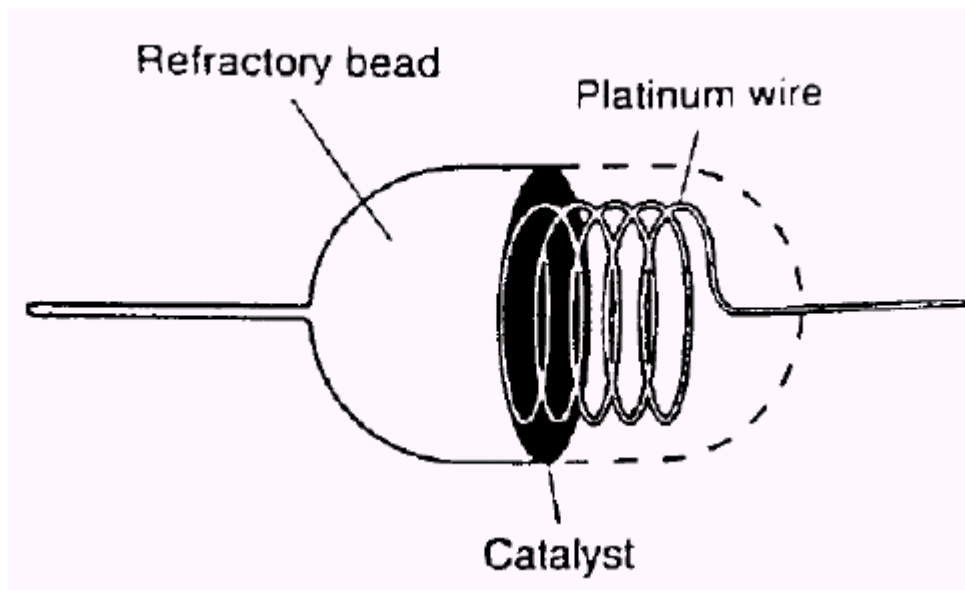


圖 2-1 二氧化錫感測器結構圖。

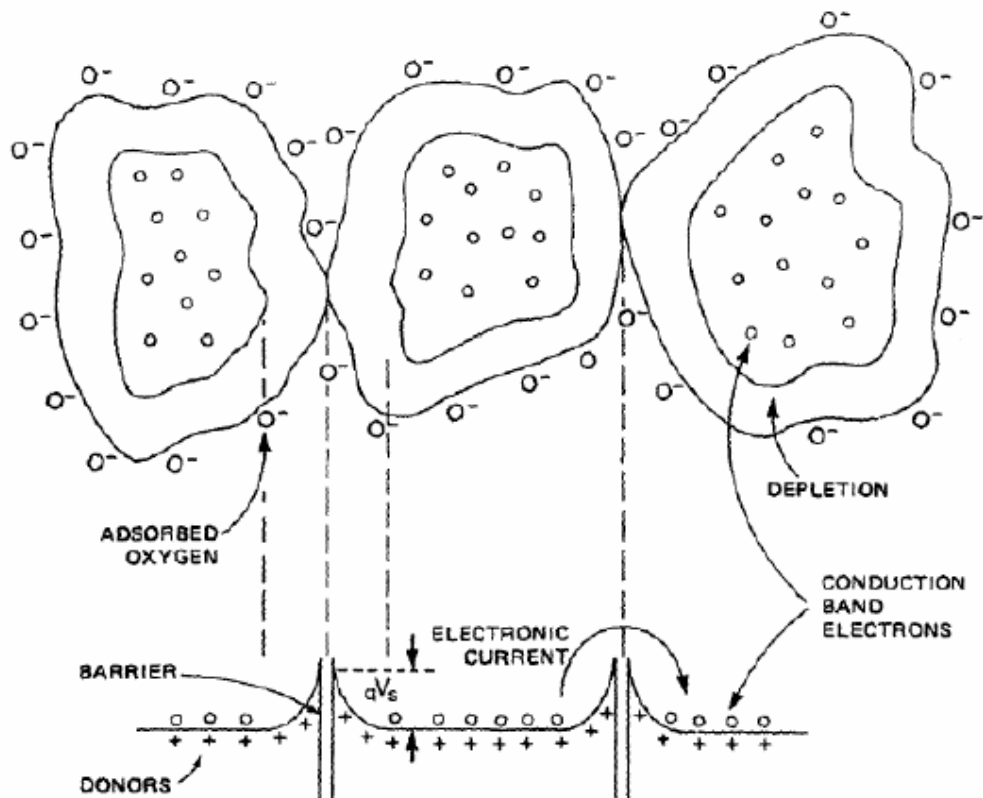


圖 2-2 二氧化錫感測機制圖。

2.1.2 二氧化錫的薄膜製程影響

製備二氧化錫薄膜的方法有熱分解法^[15]、化學蒸鍍法^[16]、濺鍍法^[17]、電子束蒸鍍法^[18]、及網板印刷法^[19]等，不同的方法製備出來的薄膜，感測的性質都不盡相同。以網板印刷法和反應性濺鍍法來說，網板印刷法所製備的厚膜對於 1000 ppm 的 CO 其操作溫度必須達到 400 °C 才會有明顯的靈敏值(14 %)；而反應性濺鍍法製備的薄膜，膜厚約為 150 nm，最佳的操作溫度需要 300 °C，但可以偵測到 100 ppm 的 CO 濃度，且靈敏度可達 30 %。

2.1.3 添加金屬元素對於二氧化錫性質之影響

雖然有些製程可以使二氧化錫薄膜所需要的操作溫度降低，但降低的幅度有限，於是轉而尋求其他的改進方法。有研究在二氧化錫中添加其他元素，發現對靈敏值增加及降低操作溫度都有不錯的表現。添加一些本身就具有催化活性的貴重金屬，使其均勻分散在二氧化錫薄膜表面作為表面催化劑，此方式有助於改善偵測的性能。

添加的金屬主要有 Pt、Pd、及 Rh 等，研究結果顯示均能提升靈敏值、增加反應時間、和降低操作溫度。添加 Pt、Pd、及 Rh 對於感測性質的影響的機構至今仍有所爭論，但整體來說，較為人們所接受的論點為化學敏化和電子敏化，其反應機構應分別 spill-over 機構和 Fermi-level 機構。Spill-over 機構為化學敏化的效果，是添加催化劑金屬微粒使其吸附至反應物之表面上，以造成活化與分解，並經由溢流效應(spill-over effect)遷移至半導體表面，使其在表面進行氧化反應，進而造成表面導電度之增加，而其反應速率則是由表面添加劑所控制。例如藉由添加 Pt 至 SnO₂ 表面上而達到增進感測作用者，即是屬於 spill-over 機構。

Fermi-level 機構為電子敏化的效果，藉由表面的添加劑，使其在感測元件之表面上形成金屬叢(metallic clusters)，而由於這些金屬叢團與半導體具有不同的電子親和力(electron affinities)，因而造成表面

靜電位能(electrostatic potential)的改變。所以會使半導體的導電度會隨著表面添加劑形成之 Fermi-level 不同而改變，以致改變對氣體的感測特性。而添加 Pd 在 SnO₂ 表面上以增進感測作用者，即是屬於 Fermi-level 機構^[20,21]。

而P. Bonzi等人在SnO₂的表面添加Fe，添加的方式是以蒸鍍法蒸鍍Fe到SnO₂表面上。Fe的含量控制在0.5 at%到25 at.%，再進行氧化處理，所得到的薄膜對50~500 ppm CO之靈敏度有增加，但操作溫度仍需要400 °C，沒有辦法有效的降低操作溫度^[22]。

2.2 溶膠-凝膠(sol-gel)法

早在 1846年 Ebelmenl就發現四氯化矽水解後會形成凝膠，但是近百年來都只是在實驗室的階段，直到 1930年代才發現它的工業價值。後來德國 Schott glass公司率先應用到玻璃之製作。在1950年，美國學者發表以矽酸鹽和金屬硝酸鹽混合合成多成份玻璃，即所謂的溶膠-凝膠法(sol-gel method)。可用於溶膠-凝膠法之元素有數十種之多，可以參考圖 2-3。大約在 1970年代左右溶膠-凝膠法的研究進入盛況，在此時的研究利用矽烷氧化物的加水分解、縮合反應來製備粉末凝膠體，並藉由加熱板620 °C的低溫來製備Pyrex玻璃(一般熔融法需要加熱至1600 °C)。

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

圖2-3 可用於溶膠凝膠法的元素，如表中粗線框中之元素

(其中劃圈的元素，乃是目前可用於金屬醇氧化物之起始原料)

溶膠-凝膠法概指將分散之膠體顆粒加以交鏈化或金屬前驅鹽經水解(hydrolysis)、聚縮合(polycondensation)而得到網狀結構物。所謂溶膠(sol)係指粒徑在1-100 nm 間之膠體顆粒均勻散佈於溶劑中之固態膠體；而凝膠(gel)指部分溶劑去除後，膠體逐漸聚合成具半流動性固體，為一網狀交聯結構物，其平均分子鏈長度超過數 μm ，而孔洞大小平均約在數 μm 左右。溶膠-凝膠法可藉由控制水解與聚合步驟來製備不同形狀之氧化物，其產物依成型法之不同，可分為下列六種：(1)薄膜及塗膜；(2)塊狀物；(3)粉粒、晶粒及球狀體；(4)纖維；(5)複合物；(6)多孔凝膠及分離膜^[23]，如圖2-4所示。

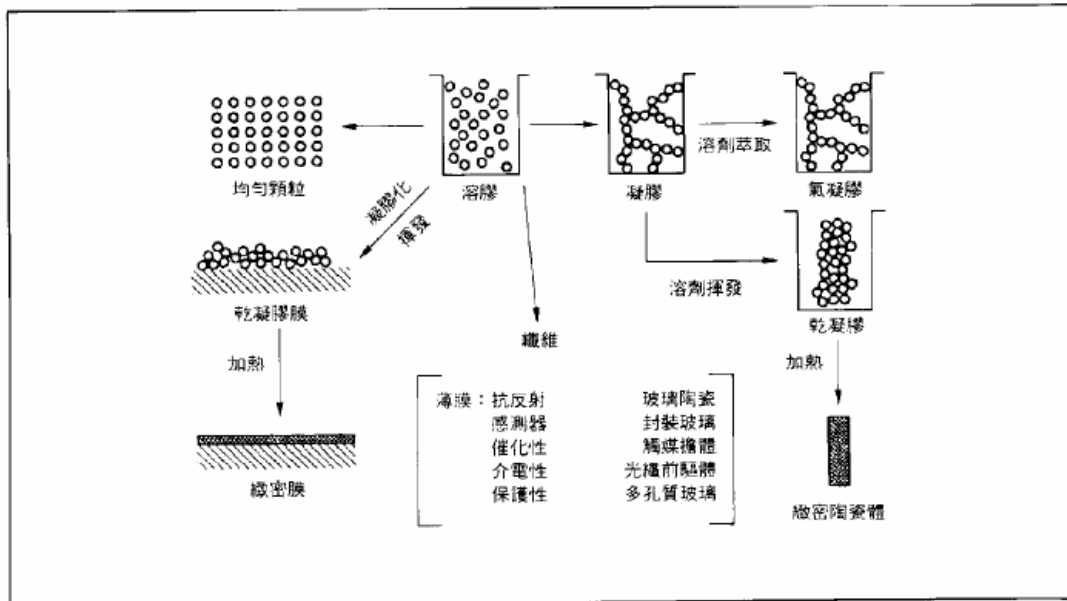


圖2-4 溶膠凝膠法六種不同產物之示意圖。

溶膠-凝膠法主要包含五個程序：(1)水解與聚縮合反應；(2)凝膠化 (gelation)；(3)老化(aging)；(4)乾燥(drying)；(5)熱處理(heat treating)。主要反應為水解及聚縮合兩個步驟，雖然僅包括兩步驟，但所涉及之反應式不少，相當複雜。

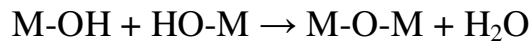
若以金屬醇氧化物(簡寫為 $M(OR)_n$)為起始原料，水解及聚縮合反應式表示如下所示。其中，M表金屬，R表烷基(alkyl group)，n表金屬價數。

水解步驟：金屬醇氧化物中之-OR基與水反應，水分子中之-OH基會取代-OR基，因而形成含有-OH基之金屬醇氧化物，並釋出醇類。

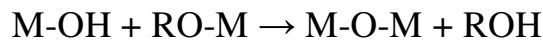


聚縮合步驟：包括脫水(dehydration)及脫醇(dealcoholation)兩機構。在進行水解步驟之時，亦同時發生聚縮合反應。含有-OH基之金屬醇氧化物與其他醇氧化物之-OH基或-OR基會發生反應導致形成架橋鍵氧(bridging oxygen)，而釋出水或醇。

脫水：



脫醇：



溶膠-凝膠法由於反應在溶液中進行，就均勻度而言，確較傳統方法為佳，其優缺點如下所列。優點：(1)較高的純度；(2)較佳的均勻度；(3)組成成份較易控制；(4)可降低程序中的溫度；(5)具有流變特性可用於不同產品的製備。缺點：(1)生料成本較高；(2)較長的反應時間；(3)會有殘留的碳；(4)會有殘留的小孔洞；(5)有機溶劑會對人有害；(6)流程中有較大的收縮率。

2.3 Pechini製程

此法以乙二醇為溶劑，和檸檬酸及金屬離子反應，產生聚酯形態的樹酯(polyester-type resin)中間物^[24]，利用此種多質子檸檬酸去螯合

金屬陽離子，加上多官能基的乙二醇聚合的方法，於1967年由M. P. Pechini發展出來^[24]。檸檬酸製程(citric process)，顧名思義是利用檸檬酸(citric acid, C₆H₈O₇)分子中的官能基來螯合(chelate)鍵結金屬陽離子。一個檸檬酸分子具有三個有機酸基(carboxyl group, -COOH)和一個醇基(alcoholic group, -COH)，共四個可以提供螯合鍵結陽離子的官能基。檸檬酸製程可區分兩大類：檸檬酸錯化合物和檸檬酸凝膠法。

(1)檸檬酸錯化合物

1966年，Pechini^[25]以專利的形式發表提出，利用鈦烷氧化物、氯化鋇、和檸檬酸水溶液反應，首先合成出外形為纖維狀(fibrous)的檸檬酸鋇鈦錯化合物(barium titanium citrate, BTC)。Hennings 與Mayr^[26]研究發現，調整檸檬酸水溶液的酸鹼值，會沉澱生成不同Ba/Ti計量比例的檸檬酸鋇鈦錯化合物。但是利用此種方式所形成的沉澱物種，並非具有特定計量比例的檸檬酸錯化合物，而是檸檬酸鹽的混合物。

(2)檸檬酸凝膠法

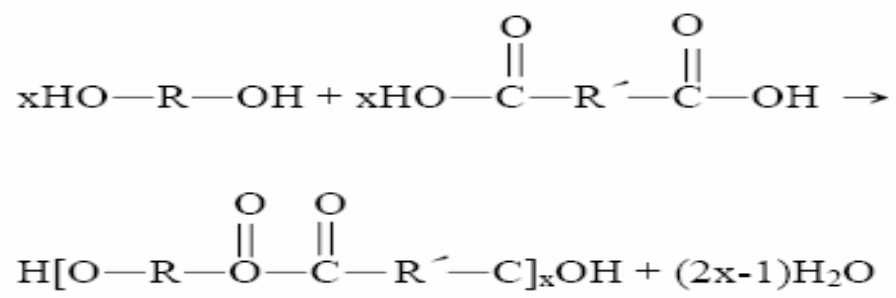
1967年 Pechini同樣地以專利的形式發表提出^[27]，利用具有多官能基的醇類，如乙二醇[ethylene glycol, C₂H₄(OH)₂]，將原先水溶液中檸檬酸分子所螯合鍵結之各成分陽離子的物種，藉由加熱進行酯化(esterization)反應和聚合(polymerization)反應，進而形成類似樹脂狀的凝膠。於是此種方法便被稱為『Pechini法或製程』(Pechini method or

process), 亦有學者將其稱之為『聚合前導物法』 (polymeric precursor method), 『聚合錯化物路徑』 (polymerized compound route) 或 『液態混合技術』 (liquid-mix technique)。圖2-5為利用熱分解檸檬酸凝膠來合成氧化物陶瓷粉體之示意圖^[26]。

Pechini所發表的專利中並不限定只使用檸檬酸一種，他提出只要具有多官能基特性的有機酸，如乳酸(lactic acid, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) 和乙醇酸(glycolic acid, HOCH_2COOH) 等，都可以取代檸檬酸而被用來螯合鍵結陽離子。在這合成方法中乙二醇與檸檬酸的莫耳比和合成物有密切關係，Pechini製程中包含之溶液化學反應及反應示意圖如圖2-6所示。

本研究採用乙二醇和檸檬酸參與反應之原因有以下幾點：

- (1) 在這種實驗中會有很多非單鍵之金屬陽離子，易於與檸檬酸螯合，形成安定的錯合物。
- (2) 在乙二醇中有兩個很強的-OH基會抓錯合金屬離子，所以金屬檸檬酸鹽錯合物可以安定地在乙二醇中形成。
- (3) 檸檬酸中之三個-COOH基會和乙二醇中的兩個-OH基連續產生酯化反應，而形成聚酯形態之樹酯，其反應如下：



Concept of polymerized complex method

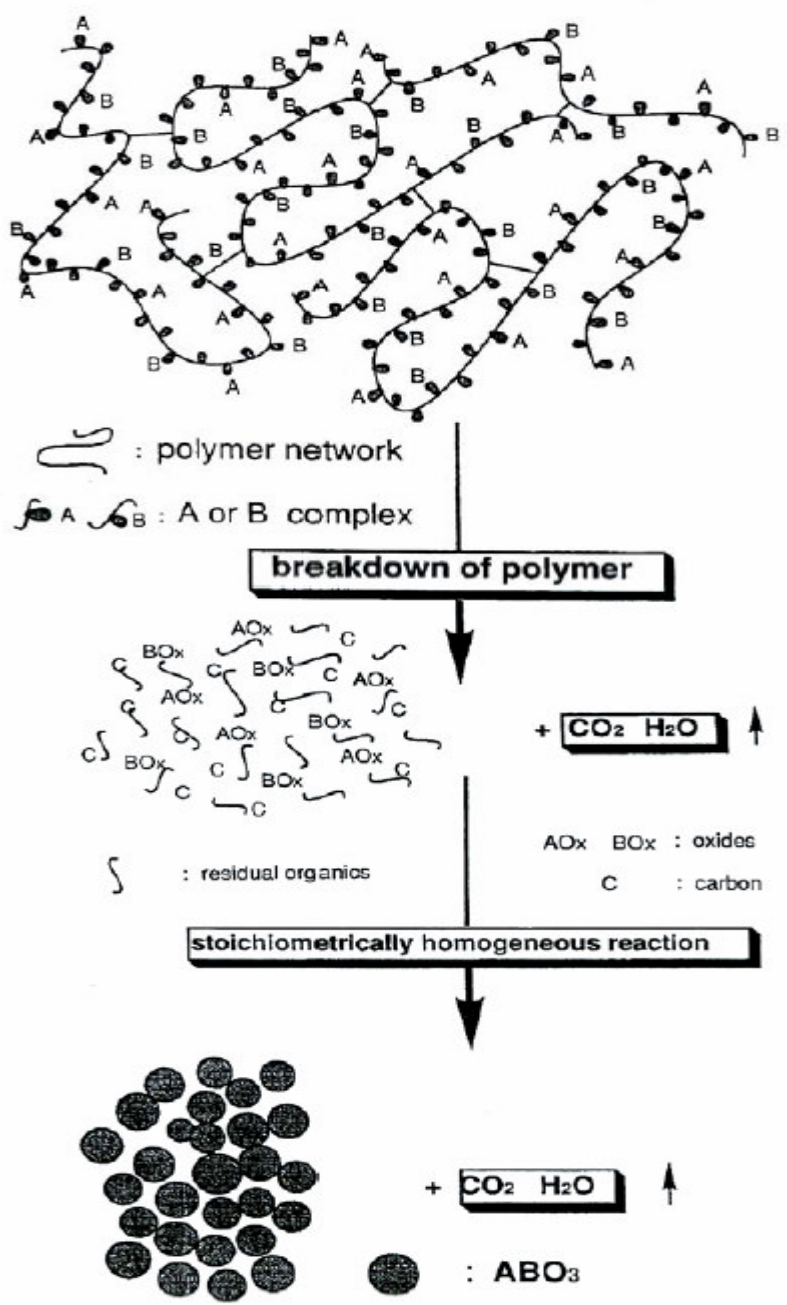


圖2-5 檸檬酸凝膠法的示意圖^[26]。

Citric Acid + Ethylene Glycol + Metal Ions

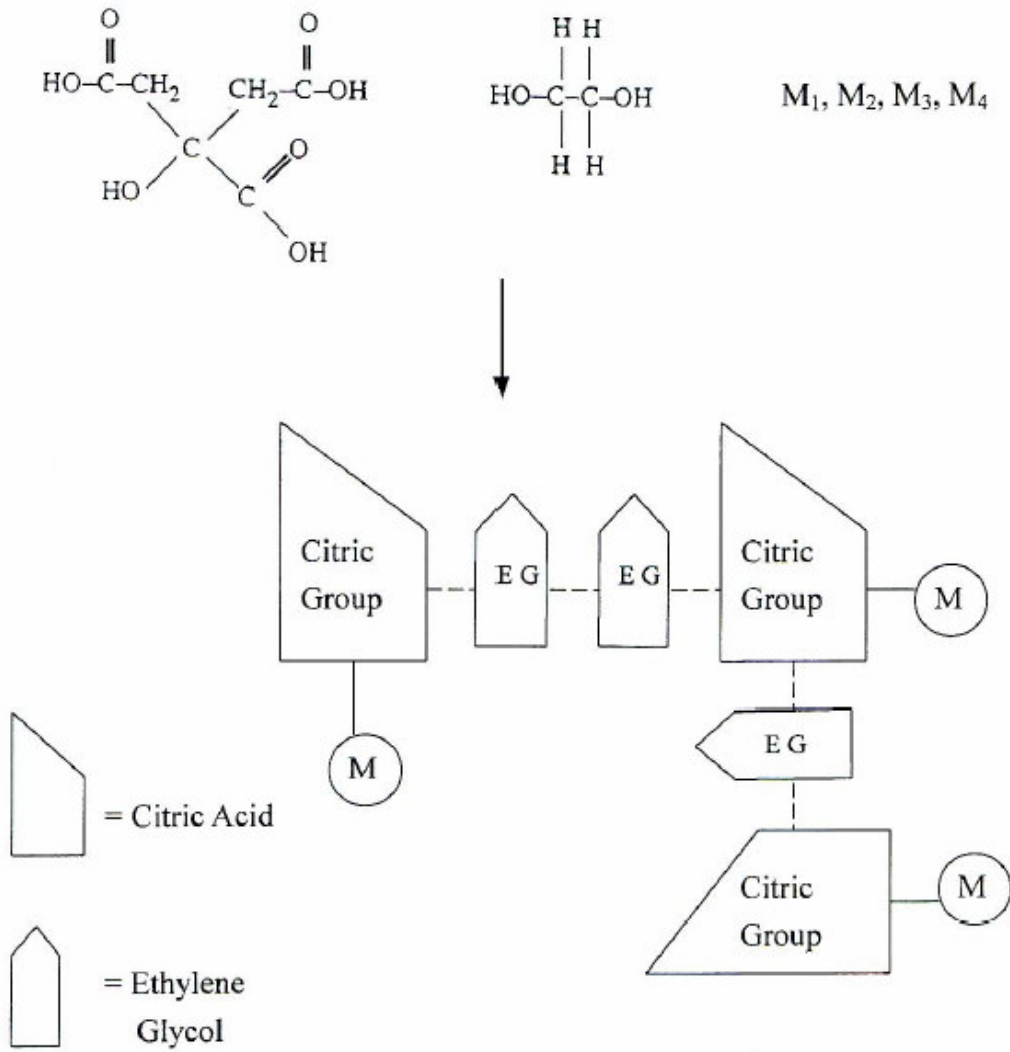


圖2-6 Pechini製程中包含之溶液化學反應及反應示意圖^[25]。

2.4 吸附理論

2.4.1 物理吸附

由於表面原子的化學位能較晶體內者大，氣相中的氣體分子會被表面吸引而附著在固體的表面，此現象稱之為吸附作用(adsorption)。吸附可分為物理吸附(physical adsorption)及化學吸附(chemisorption)。實際上，固體的表面原子與氣體分子在藉由電子的交換而形成鍵結之前，第一個步驟就是物理吸附。物理吸附是固體表面與氣體分子交互作用中最弱的一種鍵結，固體表面是靠凡德瓦爾力(van der Waals force)與氣體分子結合，由於氣體分子在固體表面上並未進行分解，因此吸附的氣體分子與表面電子的交換作用而產生極化，形成電偶極，造成整體能量的下降。假設固體表面是均勻的，也就是表面具相同、均勻分布的吸附位置，吸附的速率可以簡單的表示為吸附與脫附(desorption)速率的差值：

$$\frac{dN}{dt} = K_a(N_t - N)P - K_d N \quad (2-1)$$

其中N為單位面積的吸附分子數， N_t 為可吸附位置的總表面密度，P為吸附氣體的分壓， K_d 為脫附的速率常數， K_a 為吸附的速率常數。式中吸附項與氣體的分壓及單位面積上尚未吸附氣體的位置數目成正

比；而脫附項則與已吸附的氣體數目成正比。吸附的分子數與全部吸附位置的比值稱為覆蓋率（ θ ），即 $\theta = \frac{N}{N_t}$ 。速率常數 k_d 與 k_a 則與表面的覆蓋率無關。當吸附及脫附反應達到平衡時，可得Langmuir等溫吸附方程式如下：

$$\theta = \frac{P}{\left(P + \frac{K_1}{K_2}\right)} \quad (2-2)$$

在氣體分壓極低時，Langmuir isotherm 遵守亨利定律(Henry's law)，亦即：

$$\theta = P \frac{K_2}{K_1} \quad (2-3)$$

此時表面的覆蓋率正比於氣體的分壓。由於亨利定律可使用範圍過於簡化，因此Brunauer et al.^[28]提出五種不同的吸附形式以說明各種不同的吸附狀態，如圖2-7 所示。(a)單層Langmuir isotherm吸附；(b)BET多層吸附；(c)第一層與表面的作用力小於層與層之間的作用力；(d)類似Langmuir isotherm，但對於體吸附(volume adsorbed)有兩種限制；(e)為(c)與(a)的結合形式。

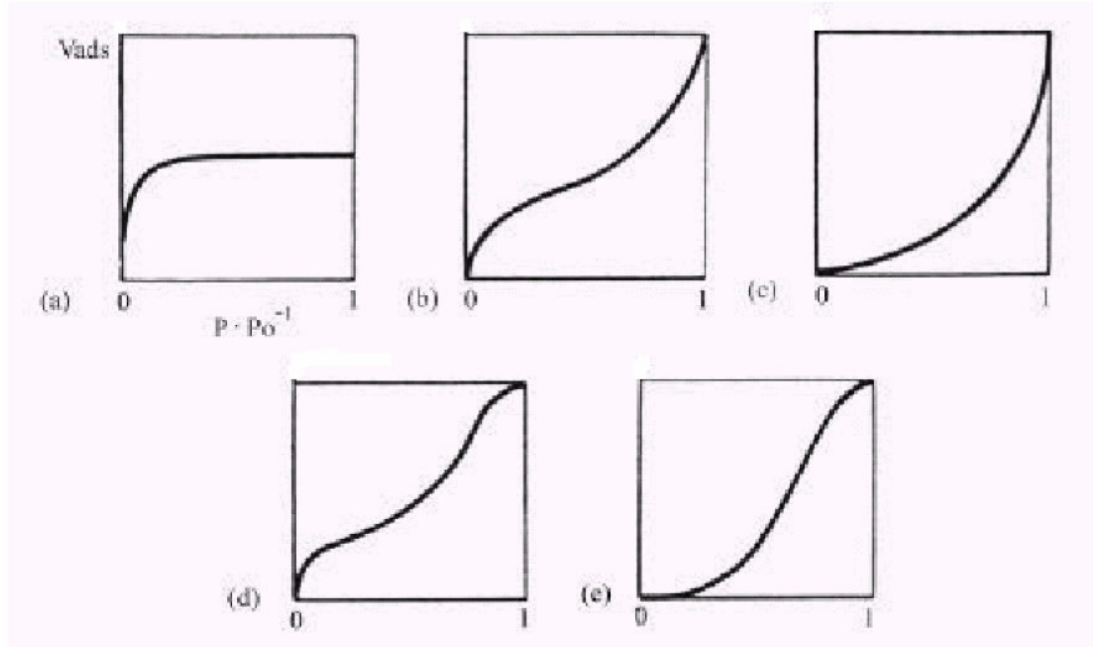


圖2-7 物理吸附的五種形式：(a)單層Langmuir isotherm 吸附；
 (b)BET多層吸附；(c)第一層與表面的作用力小於層與層之間的作
 用力；(d)類似Langmuir isotherm，但對於體吸附(volume adsorbed)
 有兩種限制；(e)為(c)與(a)的結合形式^[28]。

2.4.2 化學吸附

化學吸附可由Lennard-Jones所提出的模型解釋^[29]，其位能與原子間距離的關係如圖2-8所示^[30]，曲線(a)為吸附氣體的位能與固體表面間距離的關係曲線，當吸附氣體距離固體表面在某一特定距離時可達最小之能量 Q_p ，相當於物理吸附能。曲線(b)為氣體分子分解為兩個原子時其位能與距離的關係曲線。 E_{dis} 為化學吸附之分解能，在 $X = \infty$ 時的分解能，從圖2-8中可知，最低的分解能出現在較小的 X ，此相當於化學吸附能。

而曲線(a)與(b)之交點為分子從物理吸附轉變為化學吸附之活化能，故 E_a 為物理吸附之分子開始分解所需之能量。 Q 為化學吸附能，脫附則需 $Q + E_a$ 的能量。物理吸附為一放熱較少，非活化的過程，一般而言每個分子之物理吸附能大約為0.2 eV。化學吸附或化學脫附則為一活化過程，其活化能可由熱能或由非平衡的過程如光能所提供。由圖2-8可以得知，由物理吸附轉變為化學吸附所需的能量比直接由氣態分子進行化學吸附為小，因此大部份的化學吸附均為氣體分子先進行物理吸附，再由物理吸附轉變為化學吸附。

化學吸附能 Q 會隨著表面覆蓋率的增加而降低，這種現象可由三種因素所影響：

(1) 固體表面的非均勻性。若表面存在高能量的吸附位置，則這些位

置將先被氣體分子佔據，當覆蓋率高時，氣體分子再佔據這些低能量的位置，因此導致覆蓋率增加時Q值降低。

(2) 固體表面與吸附氣體的排斥作用。越多的氣體分子吸附，分子之間的排斥作用越強，因此化學吸附能越小。

(3) 逐漸形成表面電荷層。化學吸附之活化能 E_a 會隨著覆蓋率增加而增加，從圖2-8可知當覆蓋率增加時，Q值減少，使得曲線(b)整體往上移，而曲線(a)不變，因此 E_a 值增加。

脫附速率則受脫附活化能 $E_d = E_a + Q$ 之大小所影響。因 E_a 及Q與覆蓋率(θ)呈現相反的函數變化，脫附速率相對於吸附速率而言比較不受 θ 之影響。吸附分子(N_g)活化的速率可以下式表示：

$$\frac{dN_g}{dt} = QP_g(1-\theta)N_t \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2-4)$$

化學吸附常數 K_a 可以表示為：

$$K_a = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2-5)$$

脫附速率可以改寫如下式：

$$\frac{dN_g}{dt} = BN_g \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2-6)$$

脫附常數 k_d 可以表示為：

$$K_d = B \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) \quad (2-7)$$

最後可得到吸附及脫附常數之比值 b 為：

$$b = \left(\frac{K_a}{K_d}\right) = \left(\frac{A}{B}\right) = \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad (2-8)$$

上式中之常數 C 可以速率理論或動力理論估計為下式所示

$$C = N\sigma\tau(2\pi RTM)^{-\frac{1}{2}} \quad (2-9)$$

上式中， N 為亞佛加厥常數

σ 為吸附氣體分子的截面積

τ 為分子振動時間

R 為氣體常數

M 為分子量化學吸附能，通常比物理吸附能大1~2個數量級。

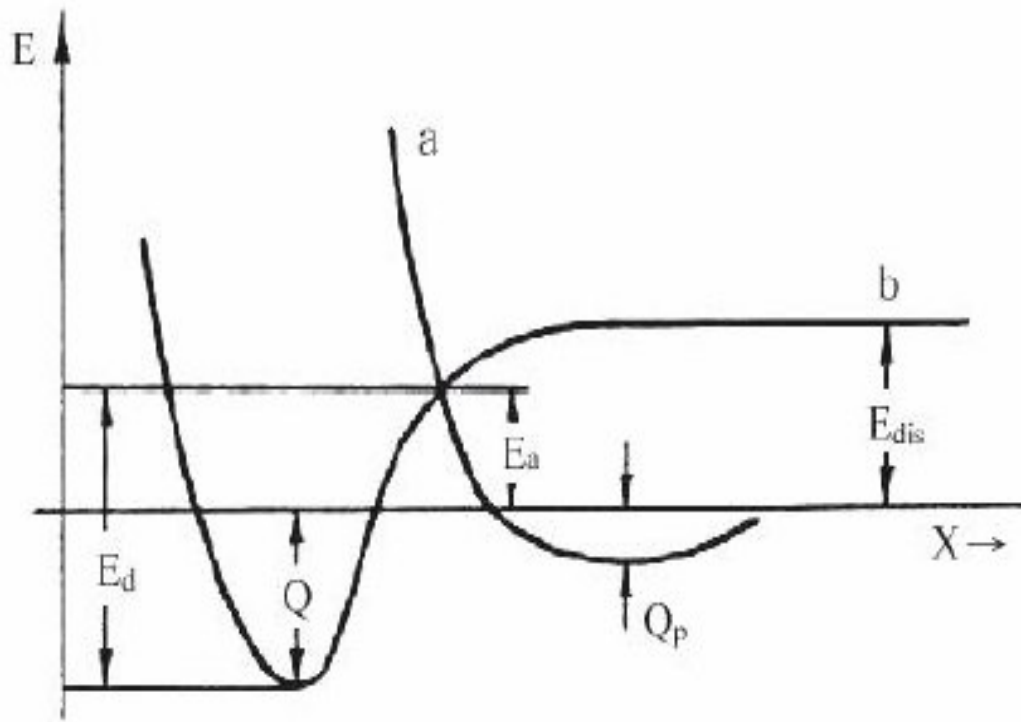


圖2-8 固體表面/吸附氣體系統中相互間的距離與能量的關係圖。

(a)不分解吸附，(b)分解吸附。

2.5 電導型氣體感測器之感測原理

電導型氣體感測器分區分為面電導型和體電導型兩種。面電導控制型的氣體感測器與被偵測的氣體接觸後，利用表面導電度發生改變來進行氣體的感測。利用此類之感測原理所製成之感測器，包括有 SnO_2 、 ZnO 等之金屬氧化物半導體材料的氣體感測器，該類之感測器主要應用於可燃性氣體的偵測和警報上。體電導型半導體氣體感測器與被偵測的氣體接觸後，利用感測材料的結晶結構發生改變使電阻產生變化，如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 製成的氣體感測器，在高溫下轉變成低電阻的 Fe_3O_4 ，這類的感測器性能比較穩定。

電導型金屬氧化物半導體氣體感測器雖然已經廣泛的應用，但對於其感測的機制則尚未完全瞭解，目前較為被接受的有晶界能障模式及表面電導模式二種。

2.5.1 晶界能障模式

晶界能障模式是假設半導體感測材料是由許多晶粒所組成的，在晶粒相接觸的界面上存在能障，如圖2-9所示。當晶粒邊界處吸附氧化性氣體時(如空氣中的氧)，這些吸附態的氧會從晶粒表面擄獲電子，增加表面電子的能障，而增大了感測材料的電阻。當環境中有還

原性氣體(如CO或H₂)時，會與吸附態的氧發生反應，同時釋放出電子，降低了晶粒界面的能障高度，而使得感測材料的電阻降低。

1987年Williams^[31]提出了三種不同晶粒燒結形式的能障模式。圖2-10(a)為兩晶粒間形成開放頸縮(open neck)，虛線部份表示表面空間電荷層，傳導載子可藉由兩晶粒的非耗盡區之間進行傳導。圖2-10(b)為兩晶粒間的封閉頸縮(close neck)，兩晶粒間的表面電子空乏區重疊，這種現象類似尚未完全燒結的形式，其傳導由電子躍遷至傳導帶的能障所決定。圖2-10(c)為Schottky barrier 能障形式，兩晶粒形成點狀的接合，傳導藉由能障高度 eW_s 決定，該模型能較理想地解釋氣體感測器在還原性氣體中電阻下降的規律性。

$$\text{其中 } G \approx \exp\left(\frac{-eW_s}{KT}\right) \quad (2-10)$$

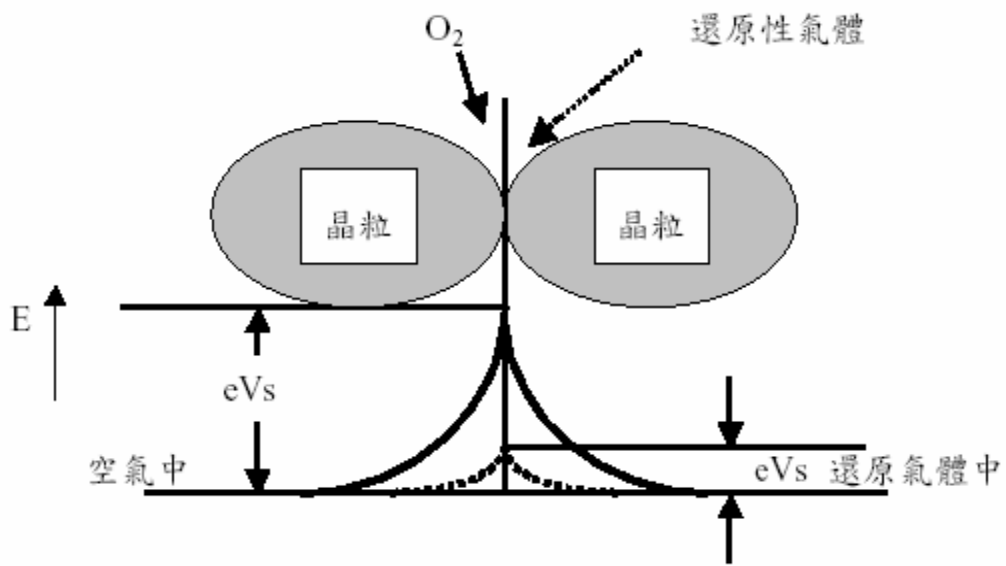


圖2-9 晶界能障模型。

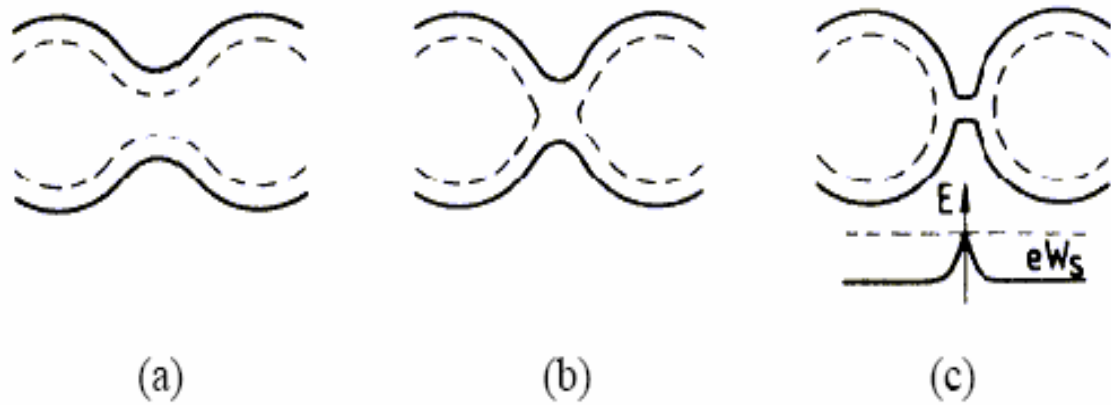


圖2-10 影響傳導的晶粒接合情形。(a)開口頸縮(open neck)，
(b)封閉頸縮(closed neck)，(c)Schottky 能障。

2.5.2 表面電導模式

ZnO_{1-x} 是一種n型金屬氧化物半導體，能隙寬度 E_g 約為3.2 eV。由於晶格中存在氧缺陷，造成在傳導帶的邊緣存在大量的施體能階，如圖2-11所示。當半導體表面吸附外來的原子以後，由於不同物質接受電子的能級不同，會引起電子從外來的原子向半導體，或從半導體向外來原子的遷移。由此引起能帶的彎曲，使得功函數和導電度發生變化。

當半導體表面吸附氧化性氣體時，氣體從半導體表面吸收電子而成為負離子，使表面能帶向上彎曲，降低了表面電子的濃度，使感測材料的電阻增加。而當半導體表面吸附還原性氣體時，氣體向半導體表面注入電子，降低了表面能帶的彎曲，表面電子的濃度增大，因而感測材料的電阻降低。該模型能解釋氣體感測器在氧化性氣體和還原性氣體中電阻變化的規律性。

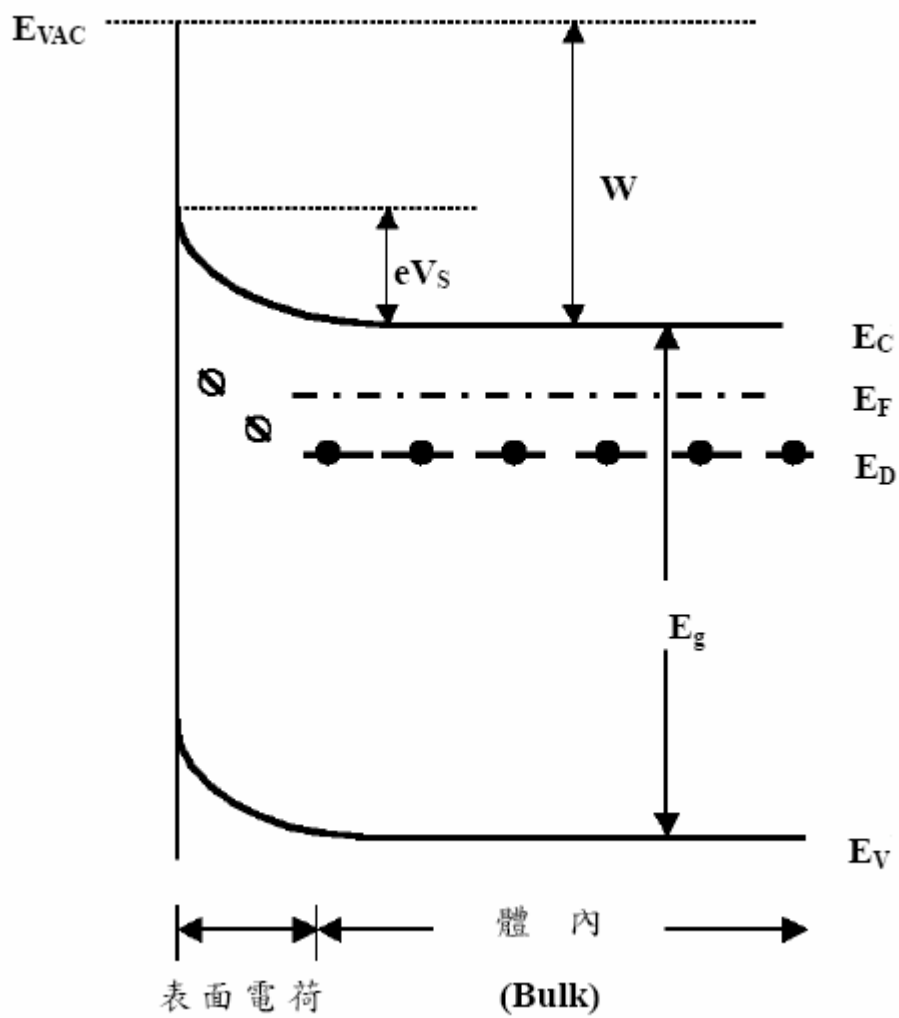


圖2-11 ZnO_{1-x} 能帶圖。

2.6 鈣鈦礦結構

鈣鈦礦結構^[32,33]如圖2-12所示，A通常為低價數且半徑較大之陽離子，如 La^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 等，與陰離子 O^{2-} 一起依面心立方緊密堆積。而B為高價數且半徑較小的陽離子，如 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Ti^{4+} ，位於O八面體的體心位置，代表性材料為 BaTiO_3 。鈣鈦礦(perovskite)結構是 ABO_3 型晶體結構之一，另二種結構為鈦鐵礦(ilmenite)及方解石(calcite)，因為 ABO_3 化合物與離子半徑的關係，也有可能出現其他的結構，如圖2-13所示。

在鈣鈦礦結構中，若 ABO_3 中的氧離子為-2價，則A、B的價數不一定為 A^{2+} 、 B^{4+} ，只要總價數為+6即可，A離子平均價數為+2，B離子的平均價數為+4，或AB離子混合之平均價數為+6即可。其化學式為： $(\text{A}_1^{+n_1})_{1-X}(\text{A}_2^{+n_2})_X(\text{B}_1^{+m_1})_Y(\text{B}_2^{+m_2})_{1-Y}\text{O}_3$ ，一般化合物必須滿足電中性的要求，其條件為：

- (1) X、Y值的範圍： $0 \leq X \leq 1$ 及 $0 \leq Y \leq 1$ 。
- (2) A_1 的價數至少為2的陽離子，主要為稀土金屬元素。
- (3) A_2 的價數至少為2的陽離子，主要為鹼土金屬元素。
- (4) B_1 的價數至少為2的陽離子，主要為過渡金屬元素。
- (5) B_2 的價數至少為2的陽離子，除上述之陽離子外，Ru、Os、Ir、

Pt、Pd、Rh等同族之元素，及Mo、Ti、W、Nb等皆可。

(6) n_1 、 n_2 、 m_1 、 m_2 分別表示其價數，平均價數為6。

(7) $n_1(1-X) + n_2X + m_1(1-Y) + m_2Y = 0$

在鈣鈦礦結構中，若A的半徑與O相等，則由簡單幾何計算可知：

$$(2R_o + 2R_a) = 2(R_o + R_a) = \sqrt{2}a_0$$

$$a_0 = 2R_o + 2R_b$$

其中 a_0 = 晶格常數(lattice parameter)

因此

$$R_o + R_a = \sqrt{2}(R_o + R_b)$$

此為理想鈣鈦礦的離子半徑比。但在實際狀況下，A離子與O離子半徑不等，且B離子不一定剛好與正八面體的6個O離子相切。因此

$$R_o + R_a = \sqrt{2}t(R_o + R_b)$$

其中t為容許因素(tolerance factor)。通常在鈣鈦礦中t值得範圍在 $0.77 < t < 1.1$ 之間。在此一範圍內，晶體可保持穩定的鈣鈦礦結構，其結晶

結構如圖2-12。若 $t < 0.77$ 晶體會形成鈦鐵礦結構；而 $t > 1.1$ 時會變成方解石或霏石(又稱文石)結構。

鏷鋇鈷系鈣鈦礦結構對於CO吸附和脫附反應，其反應如下所示：

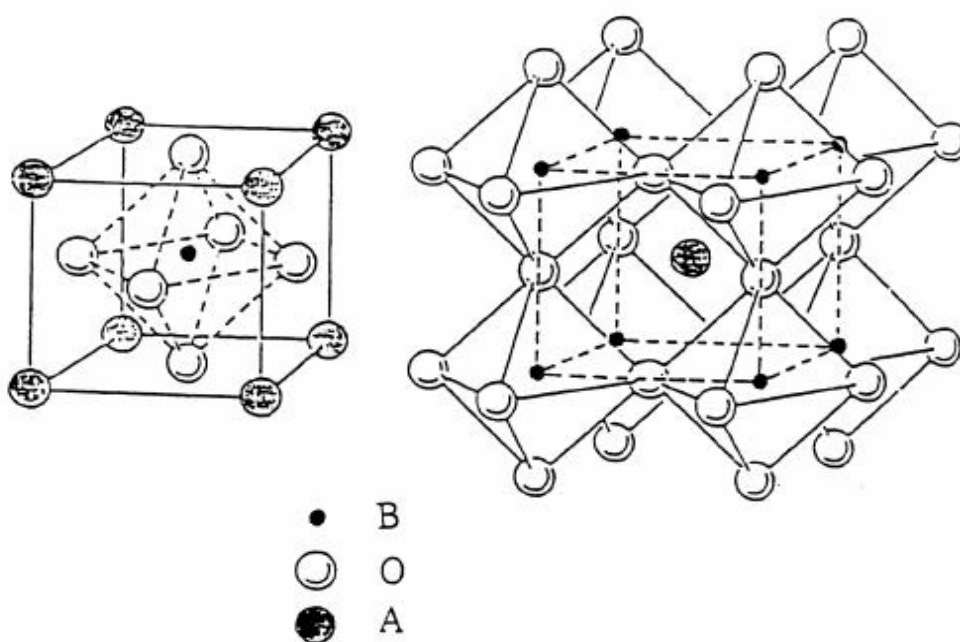
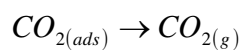
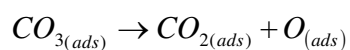
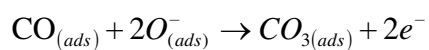
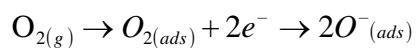


圖2-12 鈣鈦礦結構。

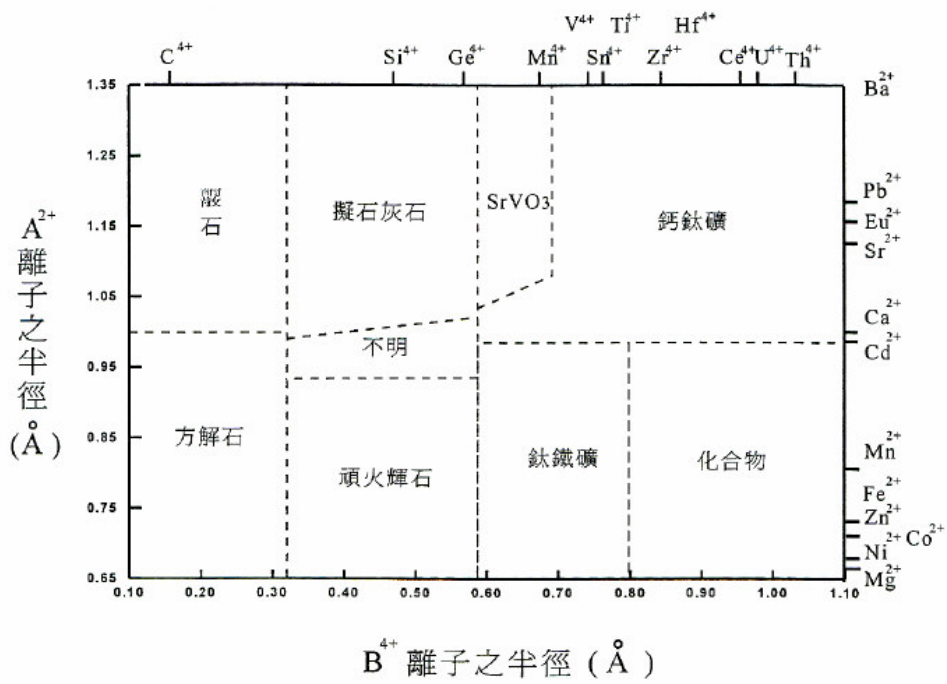


圖2-13 ABO₃化合物與離子半徑的關係圖。