

# 半導體性鈣鈦礦的正電阻溫度係數特性最佳化研究

(Optimization of PTCR—Effect on Semiconducting Perovskite)

鄭秀鳳 (Hsiu—Fung Cheng)\* · 陳昌順 (Chan Shun Chen)\*\*

\*師大物理系副教授 (Associate Professor of Physics Department, National Taiwan Normal University)

\*\*華夏工專機械科講師 (Lecturer of Mechanical Engineering of Hwa Hsia College of Technology)

## 摘要：

本文研究以精密陶瓷方法研製含有 $Sb^{3+}$  摻混劑、A.S.T.添加劑、及 $Sr^{2+}$  移位劑之半導體性正溫度電阻係數型鈣鈦礦鈦酸鉬系列電子陶瓷。並利用實驗計劃法(多因子實驗設計方法)來探討影響電性的諸因子。經由統計的變異數分析、F—檢定及貢獻率估計,據以決定最佳化的條件,以得到具有低的常溫電阻、高的高溫電阻、大的最高與最低電阻比值、以及較顯著的正溫度電阻係數值的試樣。

## 1. 前言

一般而言半導體之電阻具有負溫度係數特性,即溫度上昇時,其電阻隨之減低;然而對鈦酸鉬而言,純鈦酸鉬之常溫電阻係數在 $10^{10} \Omega \cdot cm$ 以上,1951年 Haayman<sup>(1)</sup>等發現,在鈦酸鉬中摻混微量之稀土元素(如La, Y)或過渡元素(如Sb, Nb)藉由原子價控制機構<sup>(2)</sup>,可使常溫電阻係數降低至 $10^1 - 10^4 \Omega \cdot cm$ ,而成半導體,並在特定溫度(居禮溫度)範圍內,電阻值上升數百萬倍,即它具有正值電阻溫度係數(Positive Temperature Coefficient of Resistivity),簡稱PTCR效應。由於此特性應用甚廣<sup>(3,4)</sup>,例如彩色電視機的祛磁元件,定溫發熱體,電流控制器等,因此如何藉由對各種因素的精確控制,增進鈦酸鉬的PTCR效應,便成為研究發展的重點。

應用鈦酸鉬之特性製造PTCR熱阻器(thermistor),其基本要求為(1)最高電阻與最低電阻之比值大,(2)常溫電阻值低,及(3)電阻變化的居禮溫度的可調節性。為了改變鈦酸鉬的相變化點,亦即它的居禮溫度,最直接的方法是以固溶體方式,以 $Sr^{2+}$ 或 $Pb^{2+}$ 離子取代 $Ba^{2+}$ 離子,或者用 $Sn^{4+}$ 或 $Zr^{4+}$ 取代 $Ti^{4+}$ 離子。通常 $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 系列之PTCR材料應用在操作溫度低於 $125^\circ C$ ,而 $(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$ 系則使用在操作溫度高於 $125^\circ C$ 。

通常吾人在鈦酸鋇中加入適量添加物，以增進燒結效果及提高鈦酸鋇的PT CR特性。添加物包括 $TiO_2$ ， $SiO_2$ ，及 $Al_2O_3$ <sup>(5-8)</sup>。 $TiO_2$ 對鈦酸鋇之固溶率甚微<sup>(9)</sup>(0.1 mol%)，添加過量的 $TiO_2$ 時，在 $1322^\circ C$ 有一共晶點(eutectic point)，因而在此溫度以上燒結時會有液相產生，同樣的添加少量 $SiO_2$ 也會在較低之溫度( $1260^\circ C$ )產生共晶反應<sup>(10)</sup>，在 $1260^\circ C$ 以上作燒結有液相產生而增進燒結效果。適量添加 $TiO_2$ 及 $SiO_2$ 可降低燒結溫度，而且有較均勻的晶粒大小<sup>(7, 10)</sup>。添加 $Al_2O_3$ 在燒結之晶粒成長期間，Al會散佈在液、固相間，有助於富 $SiO_2$ 相之液相化<sup>(11)</sup>。

本研究摻混微量 $Sb^{3+}$ ，5 mol%~40 mol%  $Sr^{2+}$ ，添加A.S.T. ( $Al_2O_3$  :  $SiO_2$  :  $TiO_2$  = 4 : 9 : 3莫耳比)，探討 $Sb^{3+}$ 摻混量、 $Sr^{2+}$ 取代量、及燒結條件、添加A.S.T.對鈦酸鋇陶瓷電性的影響，應用直交表實驗計劃法，對影響鈦酸鋇陶瓷性質之因子，作系統的研究。

$(BaTiO_3)$ ， $(Sr, Ba)TiO_3$ <sup>(12)</sup>及塗敷式<sup>(13, 14)</sup>等鈦酸鋇系列的結晶構造屬於鈣鈦礦(perovskite)晶體，如圖1所示， $Ba^{2+}$ 在角落位置， $O^{2-}$ 在面心位置， $Ti^{4+}$ 則位於 $O^{2-}$ 之八面體中心(octahedral site)。當溫度高於居禮點 $T_c$ (約 $125^\circ C$ )時，屬於立方晶(cubic system)結構；溫度低於居禮點時，鈣鈦礦結構中

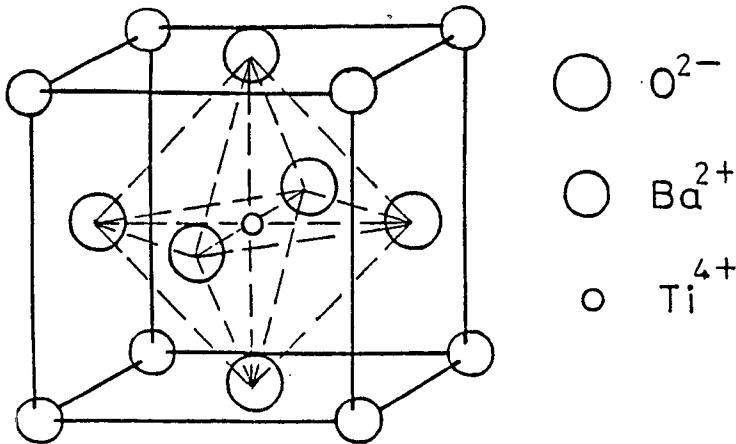
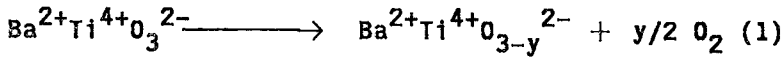


圖1 鈦酸鋇之鈣鈦礦結構

之 $Ba^{2+}$ 離子，對 $O^{2-}$ 離子作一相對位移，使結晶格子變形，成為正方晶(tetragonal system)，此時之 $Ti^{4+}$ 離子偏離中心位置，使正負離子的電荷中心不再重合，產生電偶(electric dipole)成為自發極化(spontaneous polarization)的主要原因。

純鈦酸鋇可經由兩種方式將其變為半導電性，一是在還原氣氛下作燒結，強行還原，其作用可用下式表示<sup>(11)</sup>：



形成氧之缺陷而成為N型半導體：另一種方法是藉由控制原子價(controlled valency)方法<sup>(2)</sup>，即利用三價離子(如 $\text{Sb}^{3+}$ ， $\text{La}^{3+}$ )取代 $\text{Ba}^{2+}$ 離子，或五價離子(如 $\text{Ta}^{5+}$ ， $\text{Nb}^{5+}$ )取代 $\text{Ti}^{4+}$ 離子，成為電子給予體(donor)形成 $\text{Ba}^{2+}_{1-x}\text{La}^{3+}_x\text{Ti}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ 等n型半導體。對PTCR材料而言，則是應用控制原子價的方法來降低電阻係數，達成半導體化的目的，此法之優點是可以直接在空氣中進行燒結，製備容易。

關於鈦酸鋇的PTCR效應，引起許多研究者的注意，並從事其材料方面，物性方面及應用方面之研究。根據多年實驗累積之經驗發現：

(1)在單晶的 $\text{BaTiO}_3$ 材料，即使含有適量的添加物(如Sm)，仍無PTCR效應產生<sup>(15, 16)</sup>。

(2)多晶之 $\text{BaTiO}_3$ 只有在高於 $900^\circ\text{C}$ 之含氧氣氛中作燒結的試樣，才有PTCR效應產生<sup>(17-20)</sup>。

(3)有PTCR效應之試樣，若在還原氣氛或真空中作熱處理( $<600^\circ\text{C}$ )，會漸漸消失其電阻異常特性<sup>(21-23)</sup>。

(4)缺氧之 $\text{BaTiO}_{3-x}$ 半導體無電阻異常特性<sup>(24)</sup>。

由上述實驗顯示鈦酸鋇之電阻異常現象是緣於晶界效應。

對於鈦酸鋇半導體的電阻異常現象之發生機制，有很多學者提出模式說明<sup>(25-29)</sup>，以實驗現象而言，Heywang<sup>(26, 29)</sup>所提出之晶界電位障壁模式較為合適，然而 Heywang模式並未充分說明電阻在強介電領域降低及在居禮點附近急速升高之現象，此缺點由 Jonker<sup>(25)</sup>加以補充。綜合兩氏的解釋，鈦酸鋇的電阻異常，可作下面說明：即構成鈦酸鋇半導體的晶粒表面，有過量的氧與不純物存在時，氧與不純物變成接受體(acceptor)後，即會在晶粒界面附近大事捕捉電子，使晶粒界面形成空乏層，此空乏層促使晶粒界面產生電位障壁，以致構成 $\text{BaTiO}_3$ 半導體在居禮點以上產生高電阻，在居禮點以下時，晶粒界面的電位障壁受自發極化電場作用後，即會降低高度而呈現低電阻。相對的，在居禮點以上時，自發極化的減少、消失與加上介電係數減少，會促使晶粒界面再度形成障壁，是電阻急速升高的原因。

## 2. 實驗方法

## 2.1 製程與測試方法

鈦酸鋇樣品的製作流程如圖2所示，茲分述如後：

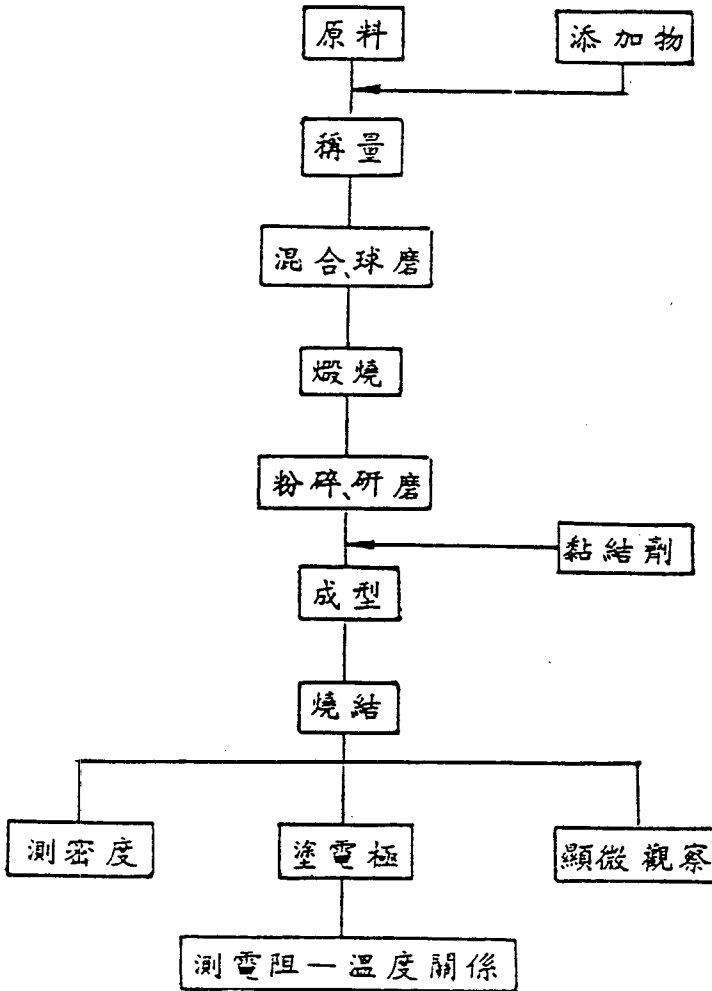


圖2 酸鋇試樣之製造流程

(1) 稱量：按所需化學組成，分別用電子天平稱量主原料 ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ )，摻混物 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 及添加物 (A.S.T.)。

(2) 混合球磨：置粉料於高純度之氧化鋁球磨罐中，加去離子水為研磨介質，濕磨四小時。

(3) 煨燒：球磨後之粉料，經過濾及烘乾後，置於氧化鋁坩堝中，送入

高溫爐，固定升溫速率，煨燒2小時。

(4)粉碎球磨：煨燒後之鬆散塊狀，將其置於研鉢中粉碎並加去離子水球磨二小時。

(5)成型：以去離子水為黏著劑，置於模具中加定壓成型為圓盤狀生坯。

(6)燒結：成型後之生坯，置於可程式控制之燒結爐內，固定升溫速率，以不同之燒結溫度、保溫時間、及降溫速率燒結之。

燒結後之試樣，將兩面磨平，先測其密度。另外，再將試樣之兩面塗覆銀膠(silver liquid)為電極，或以無電鍍鎳(electroless nickel)方式鍍上鎳電極。接上黃金或白金導線，使用LCR 測試儀(測試電壓1 Vrms, 頻率120Hz)，將試樣置於管狀爐中，由室溫緩緩升溫，記錄其電阻隨溫度之變化。電阻係數 $\rho$ 可用下列計算得到：

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \dots \dots \dots (2)$$

其中 R 為測得之電阻值，A為試樣之面積，d為試樣之厚度。正電阻溫度係數之計算如下式：

$$\text{PTCR} = 2.303 \frac{\log(R_2/R_1)}{T_2 - T_1} \quad (\% / ^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (3)$$

其中溫度 $T_2 = T_1 + 30^\circ\text{C}$ ， $R_2$ 及 $R_1$ 則分別為 $T_2$ 及 $T_1$ 之對應的電阻值。

## 2.2實驗計劃法之配置

實驗計劃法<sup>(30, 31)</sup>為透過實驗的方法，以統計分析的技術，客觀評估各種因子對實驗之影響，提高實驗效率的方法。本研究選擇(1)Sb<sup>3+</sup>摻混量，(2)A.S.T.添加量(3)煨燒溫度，(4)Sr<sup>2+</sup>取代量，(5)燒結溫度，(6)燒結保溫時間及(7)燒結之降溫速率為實驗因子，在進行實驗計劃法以前，先做預備實驗(preliminary study)，包括粉粒的煨燒分析，Sb<sup>3+</sup>摻混量、Sr<sup>2+</sup>取代量及燒結降溫速率對常溫電阻的影響，添加A.S.T.及燒結溫度對試樣性質之影響；根據預備實驗之結果，選擇實驗計劃法之實驗因子配置。現在分鈦酸鋇BaTiO<sub>3</sub>與鈦酸鋇(Sr, Ba)TiO<sub>3</sub>實驗計劃法兩部份，簡述如下：

### 2.2.1 鈦酸鋇實驗計劃法

用傳統乾式法，以BaCO<sub>3</sub>及TiO<sub>2</sub>為主原料，Ti/Ba=1.005 莫耳比，摻混Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及添加A.S.T.，應用三階實驗計劃法，選擇的因子(factor)與其階次(level)如表1，直交表之實驗配置則如表2所示。除了配置(A)Sb<sup>3+</sup>摻混量、(B)A.S.T.添加量、(C)煨燒溫度(calcine temperature)、(D)燒結溫度(sintering temperature)、(E)燒結保溫時間(soaking time)及

表1 鈦酸鋇三階實驗因子及其階次之選擇

Factor (因子)	Level (階次)		
	1	2	3
A:Sb <sup>3+</sup> (atom%)	0.2	0.3	0.4
B:A.S.T. (mol-%)	0	3.0	5.3
C:Calcine Temp. (°C)	1000	1100	1200
D:Sintering Temp. (°C)	1300	1350	1400
E:Soaking Time (h)	0	1	3
F:Cooling Rate (°C/h)	100	300	700

表2 鈦酸鋇三階直交表之因子配置

No	A	B	A x B	C	D	E	e <sub>1</sub> BxD	F	e <sub>2</sub> BxD	e <sub>3</sub>
01	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
02	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2
03	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3
04	1	2	2	1	1	1	2	2	3	3
05	1	2	2	2	2	2	3	3	1	1
06	1	2	2	3	3	3	1	1	2	2
07	1	3	3	1	1	1	3	3	2	2
08	1	3	3	2	2	2	1	1	3	3
09	1	3	3	3	3	3	2	2	1	1
10	2	1	2	1	2	3	1	2	3	3
11	2	1	2	2	3	1	2	3	1	2
12	2	1	2	3	3	1	3	1	2	3
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1
14	2	2	3	2	3	1	3	1	2	3
15	2	2	3	3	1	2	1	2	3	2
16	2	3	1	2	1	2	3	2	3	1
17	2	3	1	3	2	3	1	2	3	2
18	2	3	1	1	2	3	2	3	1	2
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	1	3	2
23	3	2	1	1	2	1	3	2	1	3
24	3	2	1	3	3	2	1	3	2	1
25	3	3	2	1	1	3	2	1	2	1
26	3	3	2	2	1	3	1	3	2	1
27	3	3	2	3	2	1	2	1	3	2

(F)降溫速率(cooling rate)六個因子外，並考慮 $Sb^{3+}$ 與A.S.T.之交互影響A×B，及A.S.T.與燒結溫度之交互影響B×D；此外，配置三個誤差項 $e_1$ 、 $e_2$ 、 $e_3$ 、以了解未考慮到的因子對實驗結果之影響程度。27個試樣的實驗條件列於表3。

表3 鈦酸鋇三階實驗的試樣的實驗條件

No.	Sb. (at.%)	A.S.T. (mol %)	Calcine (°C)	Sintering (°C)	Condition (h)	(C°/h)
01	0.2	0	1000	1300	0	100
02	0.2	0	1100	1350	1	300
03	0.2	0	1200	1400	3	700
04	0.2	3	1000	1300	0	300
05	0.2	3	1100	1350	1	700
06	0.2	3	1200	1400	3	100
07	0.2	5.3	1000	1300	0	700
08	0.2	5.3	1100	1350	1	100
09	0.2	5.3	1200	1400	3	300
10	0.3	0	1000	1350	3	700
11	0.3	0	1100	1400	0	100
12	0.3	0	1200	1300	1	300
13	0.3	3	1000	1350	3	100
14	0.3	3	1100	1400	0	300
15	0.3	3	1200	1300	1	700
16	0.3	5.3	1000	1350	3	300
17	0.3	5.3	1100	1400	0	700
18	0.3	5.3	1200	1300	1	100
19	0.4	0	1000	1400	1	300
20	0.4	0	1100	1300	3	700
21	0.4	0	1200	1350	0	100
22	0.4	3	1000	1400	1	700
23	0.4	3	1100	1300	3	100
24	0.4	3	1200	1350	0	300
25	0.4	5.3	1000	1400	1	100
26	0.4	5.3	1100	1300	3	300
27	0.4	5.3	1200	1350	0	700

### 2.2.2 鈦酸鋇實驗計劃法

鈦酸鋇和前述之鈦酸鋇實驗計劃法相似，仍採用 $BaCO_3$ 及 $TiO_2$ 為主原料，以精密陶瓷傳統乾式法製出試樣。在應用三階實驗計劃法時，亦採用六個控制因子，即：(A) $Sb_2O_3$ 摻混量(或 $Sb^{3+}$ )、(B)A.S.T.添加量、(C) $SrCO_3$ 取代量(

或Sr<sup>2+</sup>)、(D)燒結溫度、(E)燒結保溫時間及(F)降速率，這六個因子(factor)和對應的三個階次(level)顯示在表4中。表4和表1不同的地方在於因子C。為

表4 鈦酸鋇鎂三階實驗因子及其階次之選擇

Factor	控制因子	Level 1	Level 2	Level 3						
A	Sb at%	0.2	0.3	0.4						
B	AST mol %	4	5	6						
C	Sr mol %	0	5	10	15	20	25	30	35	40
D	Sin.temp.(°C)	1200			1350				1500	
E	soak time(h)	2			3				4	
F	cooling rate(°C/h)	100			200				300	

了瞭解Sr<sup>2+</sup>取代Ba<sup>2+</sup>對試樣電性的影響，故將表1內C因子煨燒溫度改為表4內的Sr mol%取代量，而令鈦酸鋇鎂實驗計劃法中的煨燒溫度固定為1000°C。同時從表4可以看出為了分別以Sr 0 mol%、5 mol%、...直到40 mol%來取代Ba，故將C因子特別再細分為9個階次。有關直交表之實驗配置則列在表5內。表5和表2之最大不同在於C因子有9個階次已在表4敘述過。另外表5均未考慮各因子之交互作用。在表5也配置了誤差項(e)以了解未考慮到的因子對實驗結果之影響程度。根據表5，可以將27個試樣的實驗條件分別列出在表6內。

### 2.3數據之變異數分析方法

對實驗結果進行統計分析，其變異數分析步驟如下所列：

1. 令 $Y_i$ 為第  $i$  個試樣的數據值， $n$ 為試樣總數。
2. 修正項C.F.：

$$C.F. = \frac{(\sum Y_i)^2}{n}$$

3. 主效果平方和S: (Sum of square)

$$S_A = 1/9 [(A \text{ 因子之第一階次和})^2 + (A \text{ 因子之第二階次和})^2 + (A \text{ 因子之第三階次和})^2] - C.F.$$

同理計算 $S_B, S_C, S_D, S_E, S_F$ 。

4. 總平方和 $S_T$ ：

$$S_T = \sum Y_i^2 - C.F.$$



表5 酸鋁鎂三階直交表之因子配置

No.	A	B	C	e <sub>1</sub>	e <sub>2</sub>	D	E	F	e <sub>3</sub>	e <sub>4</sub>
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3
4	1	1	2	2	1	3	3	3	2	2
5	2	2	2	3	2	1	1	2	3	3
6	3	3	2	1	3	2	2	1	1	1
7	1	1	3	3	1	2	2	2	3	3
8	2	2	3	1	2	3	3	1	1	1
9	3	3	3	2	3	1	1	3	2	2
10	2	3	4	1	1	1	2	3	2	2
11	3	1	4	2	2	2	3	1	3	1
12	1	2	4	3	3	3	1	2	1	2
13	2	3	5	2	1	3	1	2	3	1
14	3	1	5	3	2	1	2	3	1	2
15	1	2	5	1	3	2	3	1	2	3
16	2	3	6	3	1	2	3	1	1	2
17	3	1	6	1	2	3	1	2	2	3
18	1	2	6	2	3	1	2	3	3	1
19	3	2	7	1	1	1	3	2	3	2
20	1	3	7	2	2	2	1	3	1	3
21	2	1	7	3	3	3	2	1	2	1
22	3	2	8	2	1	3	3	1	1	3
23	1	3	8	3	2	1	1	2	2	1
24	2	1	8	1	3	2	2	3	3	2
25	3	2	9	3	1	2	1	3	2	1
26	1	3	9	1	2	3	2	1	3	2
27	2	1	9	2	3	1	3	2	1	3

表6 鈦酸鋇銀三階實驗的試樣的實驗條件

No.	Sb (at%)	AST (mol %)	Sr (mol %)	Sintering temp (°C)	soaking time (h)	COOLING rate (°C/h)
1	0.2	4	0	1200	2	100
2	0.3	5	0	1350	3	200
3	0.4	6	0	1500	4	300
4	0.2	4	5	1500	4	300
5	0.3	5	5	1200	2	100
6	0.4	6	5	1350	3	200
7	0.2	4	10	1350	3	200
8	0.3	5	10	1500	4	300
9	0.4	6	10	1200	2	100
10	0.3	6	15	1200	3	300
11	0.4	4	15	1350	4	100
12	0.2	5	15	1500	2	200
13	0.3	6	20	1500	2	200
14	0.4	4	20	1200	3	300
15	0.2	5	20	1350	4	100
16	0.3	6	25	1350	4	100
17	0.4	4	25	1500	2	200
18	0.2	5	25	1200	3	300
19	0.4	5	30	1200	4	200
20	0.2	6	30	1350	2	300
21	0.3	4	30	1500	3	100
22	0.4	5	35	1500	3	100
23	0.2	6	35	1200	4	200
24	0.3	4	35	1350	2	300
25	0.4	5	40	1350	2	300
26	0.2	6	40	1500	3	100
27	0.3	4	40	1200	4	200

5. 誤差項平方和  $S_e$  :

$$S_e = S_T - S_A - S_B - S_C - S_D - S_E - S_F$$

6. 自由度  $\phi$  : (degree of freedom)

$$\phi = \text{階次數減} 1 \circ$$

7. 變異數  $V$  : (variance)

$$v = \frac{s}{\phi} \circ$$

$$\text{例如 } v_A = \frac{S_A}{\phi_A}$$

同理計算  $v_B, v_C, v_D, v_E, v_F, v_e$ ，同時將平方和甚小之因子併入誤差項，計算新誤差項之變異數  $v_e'$ 。

8. F檢定：(F distinction)

$$F = \frac{v}{v_e} \quad \circ$$

9. 貢獻率  $\delta$ ：(contribution)

$$\delta = \frac{S - \phi S_e' / \phi_e'}{S_T}$$

### 3. 實驗結果和討論

#### 3.1 鈦酸鋇的實驗結果及解析

鈦酸鋇的燒結試樣，經過塗電極作電性測試後，所有試樣的電阻係數隨溫度變化的曲線均顯示在圖3中，試樣之性質包括密度、常溫電阻係數、正電阻溫度係數、電阻比則列於表7。

針對鈦酸鋇試樣之燒結密度的分析結果如圖4。酸鋇因子之各階次的平均密度如圖4所示， $A_1$ 代表A因子為階次1的樣品密度之平均值， $A_2$ 代表A因子為階次2的樣品密度之平均值，其餘類推。各因子之影響程度可由此圖之曲線趨勢顯示出來，B因子(即A.S.T.添加量)影響最大，以 $B_1$ (不添加A.S.T.)之密度最高，其次是A因子( $Sb^{3+}$ 摻混量)，以 $A_3$ (添加0.4 at%  $Sb^{3+}$ )之密度較高，其餘之因子之影響甚小。由變異數分析之結果可知，影響密度的最大因素為A.S.T.添加量(B)，佔總貢獻率之61.1%。此外， $Sb^{3+}$ 摻混量(A)及A.S.T.與 $Sb^{3+}$ 之交互作用(A×B)對密度亦有影響。

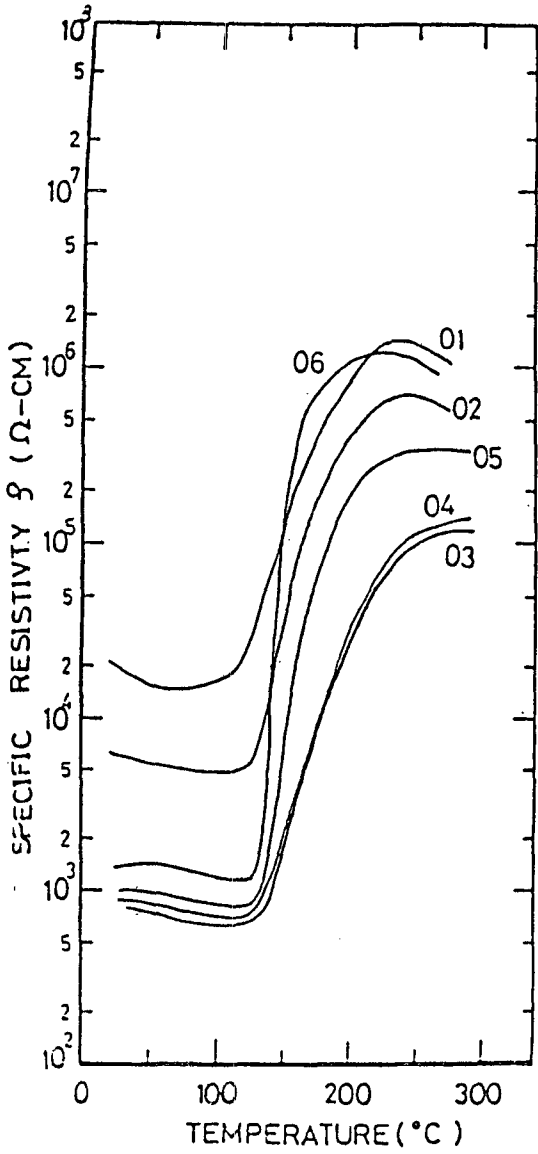


圖 3(a)

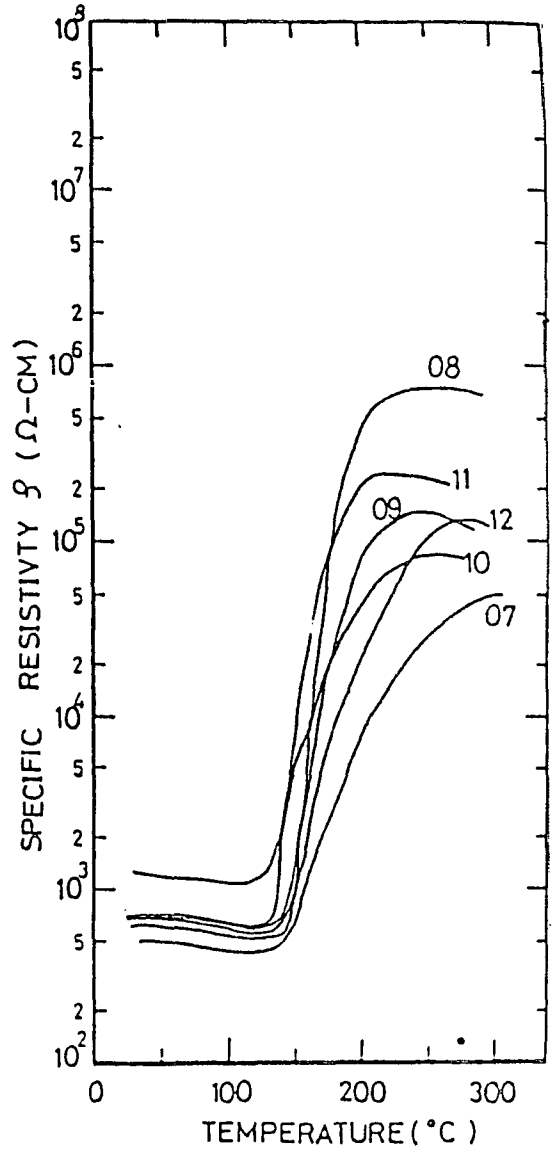


圖 3(b)

圖 3 酸鋇三階實驗計劃法燒結試樣之電阻——溫度曲線圖

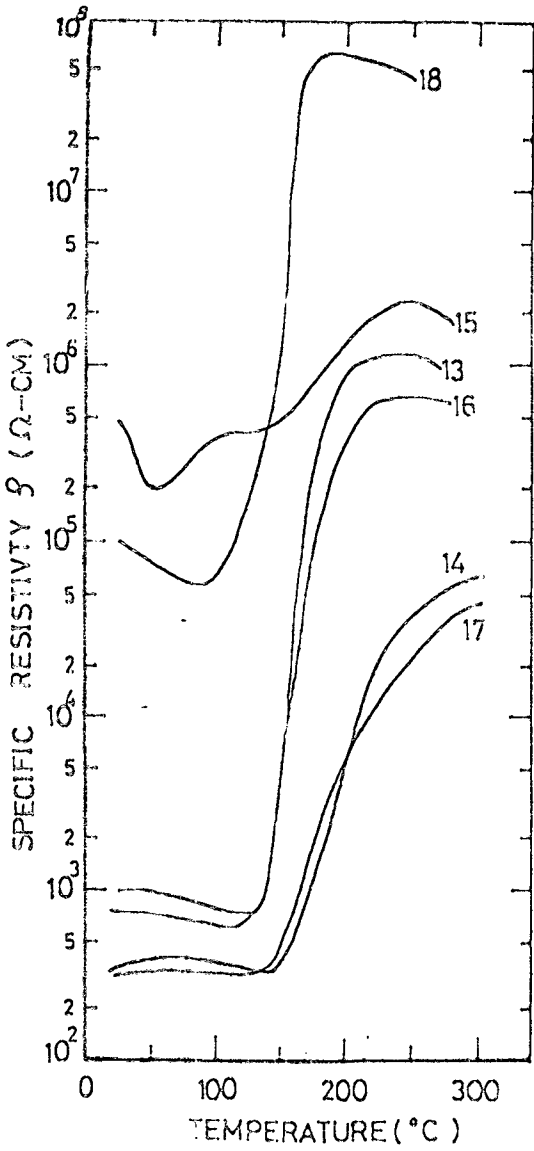


圖3(c)

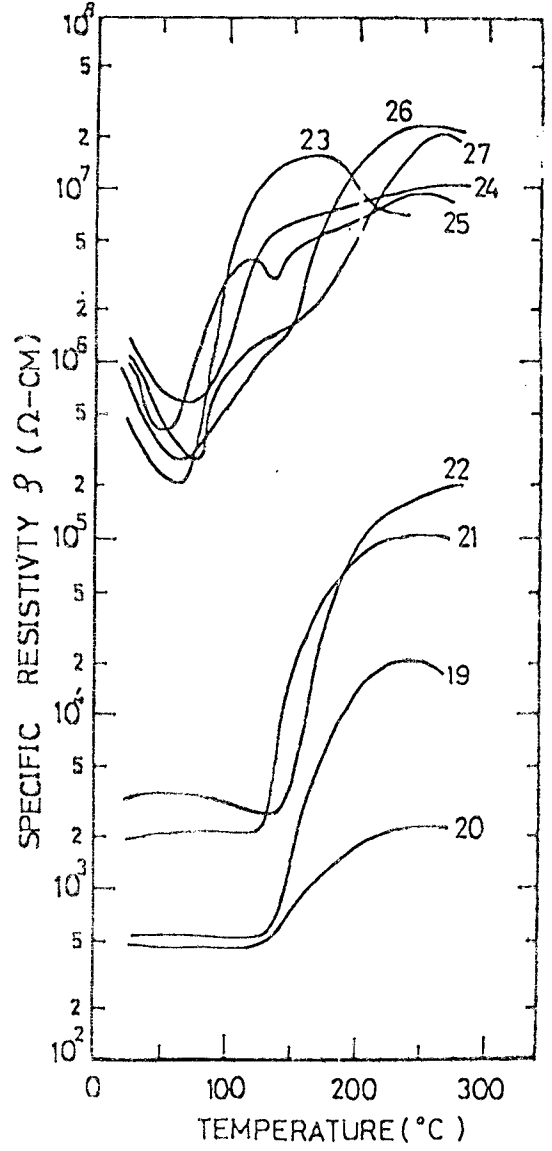


圖3(d)

圖3 鈦酸鋇三階實驗計劃法燒結試樣之電阻——溫度曲線(續)

表7 鈦酸鋇三階實驗計劃法之實驗數據

No.	Density (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{room}$ (K $\Omega$ -cm)	PTCR (%/°C)	$\rho_{max} / \rho_{min}$ ratio
01	5.29	22.2	7.8	92
02	5.61	6.10	8.4	146
03	5.58	0.85	6.5	198
04	5.43	0.84	6.9	217
05	5.48	0.97	13.2	434
06	5.51	1.40	23.0	1213
07	5.34	0.57	4.5	116
08	5.35	0.71	16.3	1259
09	5.20	0.76	11.0	296
10	5.76	1.38	7.8	76
11	5.79	0.73	15.2	438
12	5.72	0.61	7.6	277
13	5.62	1.03	16.4	1605
14	5.61	0.40	4.6	166
15	5.59	530	1.7	6
16	5.39	0.79	12.3	1095
17	5.37	0.34	4.7	145
18	5.44	100	21.7	1072
19	5.87	0.56	6.7	40
20	5.88	0.50	2.0	5
21	5.38	1.96	6.6	53
22	5.55	5.55	7.2	75
23	5.56	509	8.6	92
24	5.63	1456	5.1	22
25	5.39	1420	5.2	33
26	5.35	893	3.0	99
27	5.44	1159	3.1	85

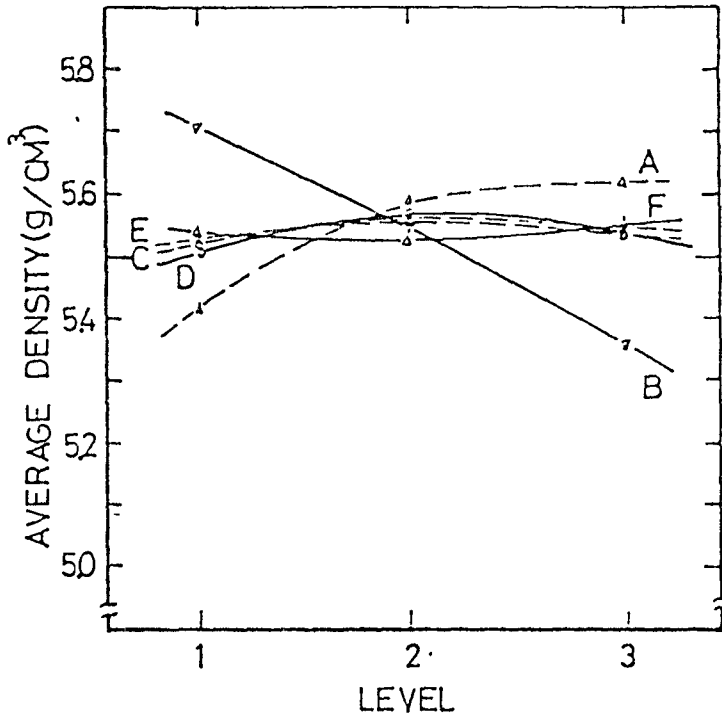


圖4 鈦酸鉬實驗因子之各階次的平均密度  
對常溫之電阻係數而言,鈦酸鉬因子之各階次的平均電阻係數如圖5所示,

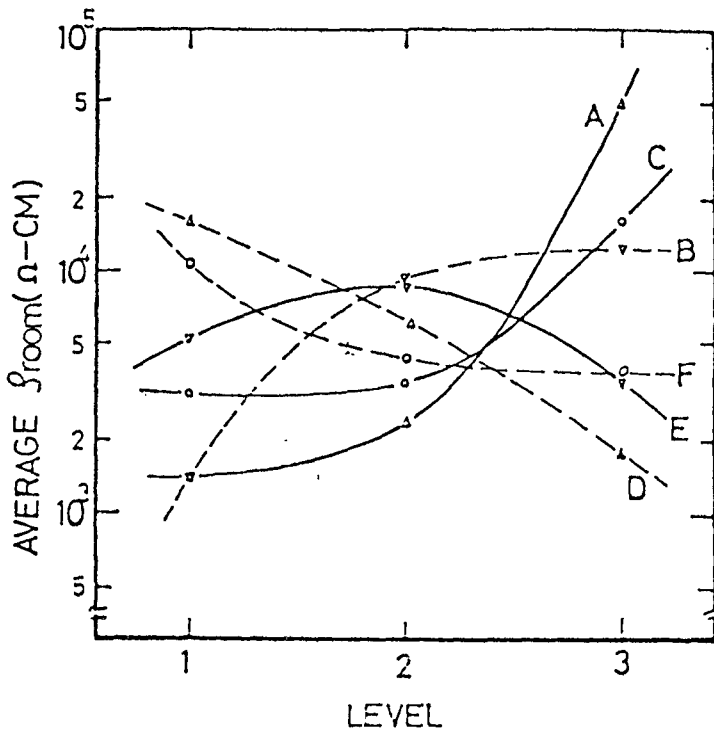


圖5 鈦酸鉬實驗因子之各階次的平均常溫電阻係數

由圖5之曲線可知，欲得較低之常溫電阻係數，亦即常溫有良好的導電度， $Sb^{3+}$ 之摻混量(A因子)應低(0.2 at%)，A.S.T.添加量(B因子)應少(0 mol%)，燒結溫度(D因子)應高(1400°C)，煨燒溫度(C因子)應低(1000°C)，降溫速率(F因子)應快(700 C°/h)。由變異數分析知 $Sb^{3+}$ 之摻混量(A)最重要，此外， $Sb^{3+}$ 摻混量與A.S.T.之交響影響(A×B)之重要性，由所佔貢獻率亦可窺知。鈦酸鋇各因子對正電阻溫度係數的影響程度(可由變異數分析獲得，因子之各階次的平均PTCR值則如圖6所示。欲得高值的PTCR效應，應控制燒結之降溫速率(F因子)

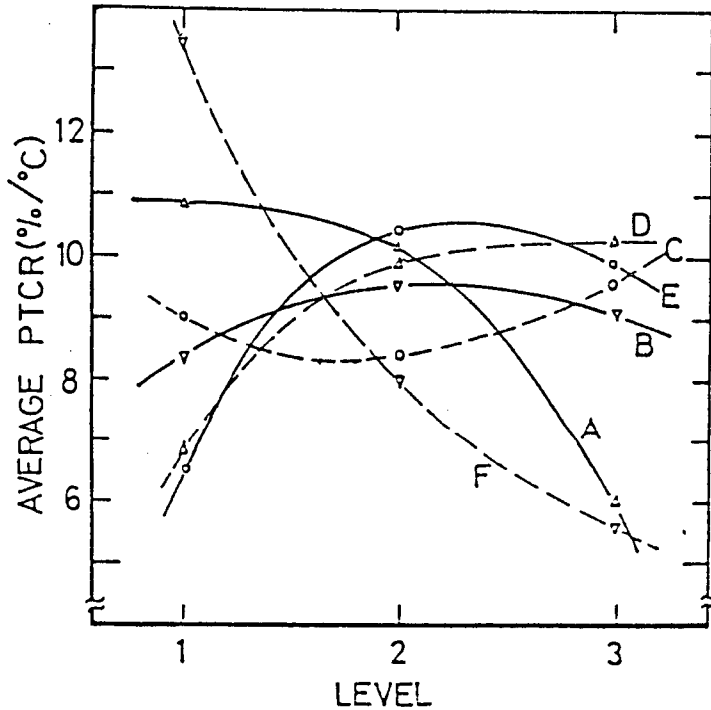


圖6 鈦酸鋇實驗因子之各階次的平均正電阻溫度係數

及 $Sb^{3+}$ 摻混量(A因子)，較慢的降溫速率及較小的 $Sb^{3+}$ 摻混量，可望有較大的正電阻溫度係數；此外，燒結之保溫時間亦應考慮。

針對鈦酸鋇試樣之電阻比作變異數分析，根據分析顯示，在影響試樣電阻比的因子中，以燒結之降溫速率(F因子)與 $Sb^{3+}$ 摻混量(A因子)最顯著，此點與影響PTCR效應之因子相同；由圖7知降溫速率愈慢的平均電阻比愈高， $Sb^{3+}$ 的添加則在0.4 at%時電阻比明顯下降，以摻混0.3 at%時最佳。其他的影響因子則包括燒結保溫時間(E)及A.S.T.添加量(B)。

由上述之鈦酸鋇的實驗計劃法所得的實驗結果分析，可得試樣最佳化的實驗條件為：



$A_2 \cdot B_3 \cdot C_1 \cdot D_2 \cdot E_3 \cdot F_1$

亦即，

配料： $BaCO_3 + 1.005 TiO_2 + 0.3 \text{ atom } \% Sb^{3+} + 5.5 \text{ mol } \% \text{ A.S.T.}$

加去離子水濕磨四小時。

煨燒：1000 °C煨燒二小時。

燒結：1350 °C燒結三小時，以100 °C/h冷至常溫。

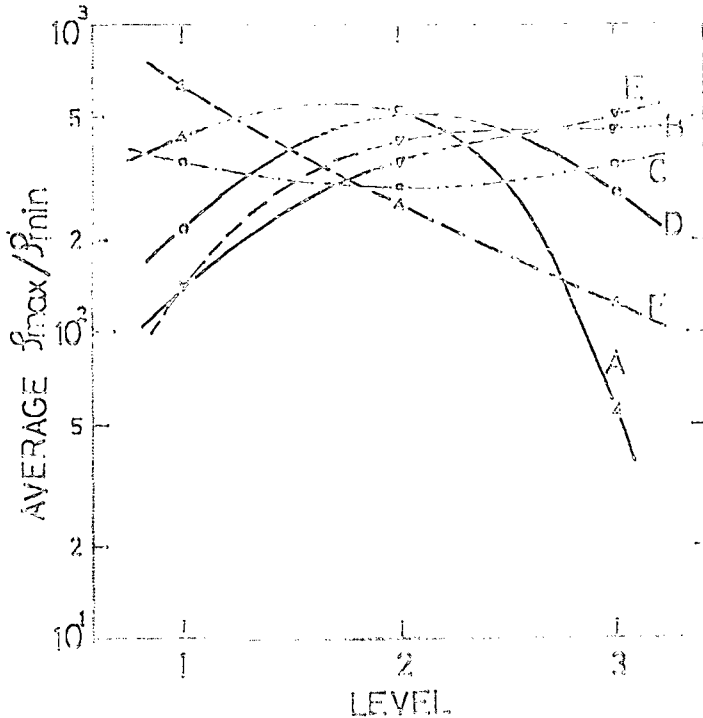


圖7 鈦酸鋇實驗因子之各階次的平均電阻比

### 3.2 鈦酸鋇鎢的實驗結果及解析

鈦酸鋇鎢的燒結試樣，經過電性測試後，自所有試樣的電阻隨溫度變化的測試數據，可以得到鈦酸鋇鎢的PTCR、20°C的電阻、150°C的電阻、以及最高與最低電阻係數的比值，茲將以上所有數值分別列在表8中。

根據實驗計劃法的分析理論，各控制因子 (Factor) 對試樣性質的影響，需藉變異數分析來獲得概況。對試片的正電阻溫度係數 (PTCR)、 $\log R_{20^\circ C}$  (20°C的電阻)、 $\log R_{150^\circ C}$  (150°C的電阻)、 $\log (f_{\max}/f_{\min})$  (最高與最低電阻係數的比值)，四種電性參數的變異數分析，結果如下所述。

針對鈦酸鋇鎢的PTCR值作變異數分析可以推出因子D，即燒結溫度 (sintering temperature) - 具有最高的顯著性，是為影響PTCR性質最大的因子，其餘

因子的顯著性比較不明顯，但依貢獻率的程度可以推知是E因子，即燒結時間( Soaking time)。還有一些因子，由於影響效果不顯著，被合併成新的誤差項，這些因子都屬於可忽略項，但這些可忽略項並非對PTCR值沒有影響，而是其影響效果被其他因子所遮掩，無法在實驗計劃法的分析中表現出來。變異數分析僅可得知何項因子對性質的影響較大，那些因子是可以不考慮的，但卻無法從其分析中選擇適當的階次，因此欲得到正確的階次選擇。就需藉由各階次的平均效應作圖才能達成。圖8為控制因子各階次的PTCR值之和，隨各個因子階次的變化情形。由圖8分析得知：燒結溫度(D) 的昇高將使PTCR值急遽下降，A.S.T.含量(B)的增加亦使PTCR值漸漸減低，燒結時間(E) 則在中間的階次( level 2)時有最佳PTCR值，Sb(A)增加，冷卻速率(F)增快，均可提高PTCR值，而Sr含量(C) (在圖8中未繪出)的變化則較不明顯，但有使PTCR值逐漸下降的傾向。

表8 鈦酸鋇鉬三階實驗計劃法的實驗數據

No	PTCR (%/°C)	LOG R <sub>20°C</sub> (Ω)	LOG R <sub>150°C</sub> (Ω)	LOG $\frac{f_{max}}{f_{min}}$
1	13.03	5.78	7.70	2.35
2	17.67	2.30	4.60	2.43
3	2.31	5.95	5.30	1.00
4	15.37	2.85	5.26	2.48
5	8.27	5.78	7.48	2.00
6	13.03	2.90	5.60	2.90
7	2.31	7.00	6.70	0.40
8	7.07	3.18	4.70	1.52
9	16.30	5.30	7.70	2.67
10	9.37	5.70	7.90	2.48
11	4.63	4.48	5.95	1.65
12	5.37	5.30	6.00	0.70
13	4.63	3.18	5.18	2.00
14	19.80	5.00	7.70	3.18
15	3.05	6.78	6.78	0.65
16	1.75	5.22	7.13	1.90
17	5.97	4.00	5.48	1.57
18	20.00	5.18	8.11	3.18
19	7.67	6.00	7.90	2.05
20	2.31	6.90	7.48	0.30
21	5.37	5.60	6.48	1.30
22	5.57	5.70	6.20	1.00
23	7.67	5.90	7.90	2.26
24	5.37	7.60	8.90	0.95
25	1.35	7.00	7.00	0.18
26	1.35	6.00	6.30	0.35
27	14.60	5.18	8.15	3.40

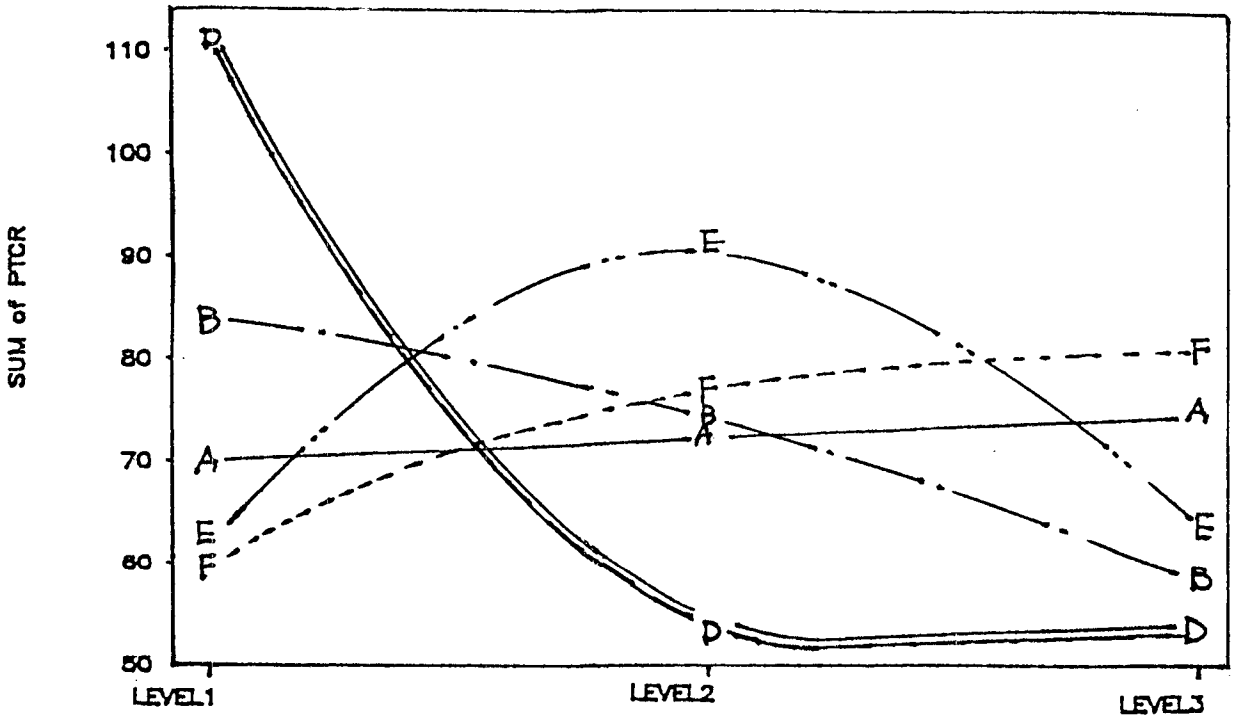


圖8 鈦酸鋇鋇空制因子各階次的PTCR值之和隨各階次的變化

就  $\log R_{20^{\circ}\text{C}}$  的變異數分析可以獲悉影響常溫電阻(取  $20^{\circ}\text{C}$  的電阻為例)最顯著的因子為冷卻速率(F)及燒結溫度(D),較為次要的因子則分別為Sr含量(C), Sb含量(A), 燒結時間(E)及A.S.T.含量(B)。至於控制因子在各階次的平均效應如圖9所示。從圖9的分析可以看出,最顯著的因子,即燒結時之冷卻速率(F),在中間的階次( $F_2$ ),具有最低的常溫電阻值。另一顯著因子,即燒結溫度(D)的提昇,可以降低常溫電阻值。其他次要因子從圖9亦可窺知:即Sr(C因子)的變化較不易了解(圖9未繪出),但Sr含量愈多,常溫電阻有增高的傾向;Sb含量(A因子)在中間階次( $A_2$ )有較佳的值;燒結時間(E因子)愈短,對常溫電阻的降低比較不利;A.S.T.含量(B因子)並未顯著影響常溫電性。

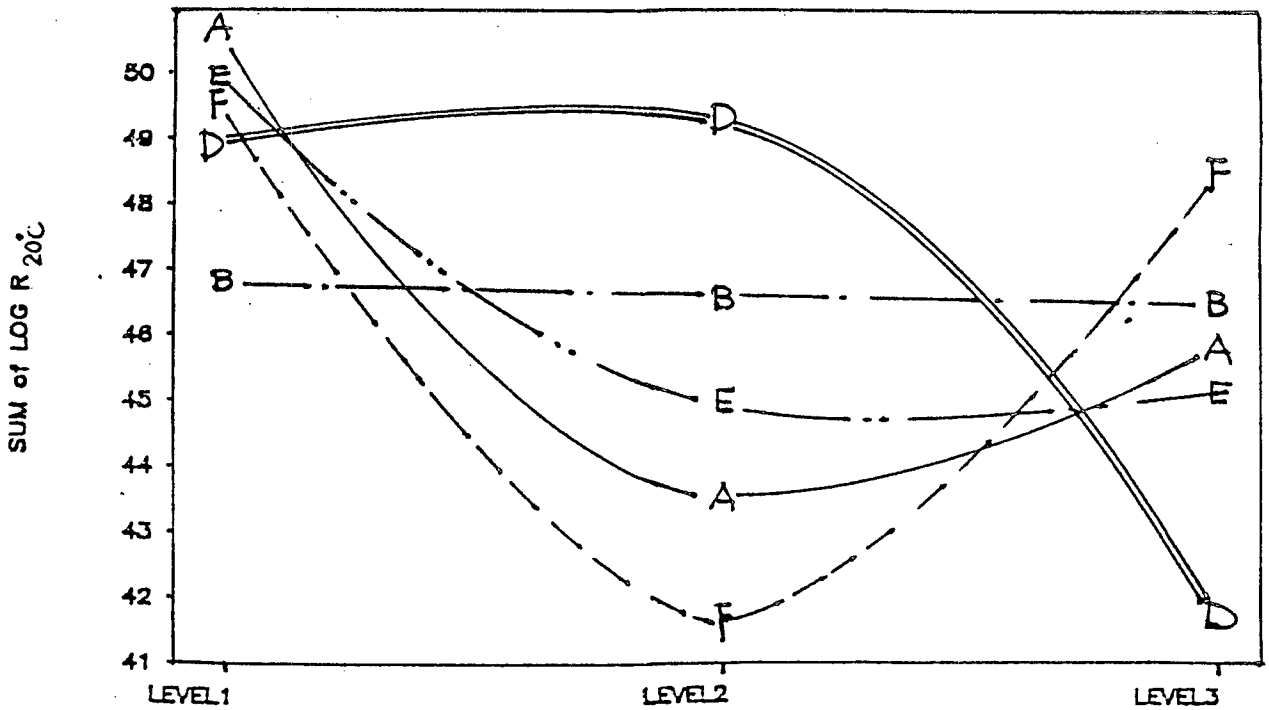


圖9 鈦酸鋇鉬控制因子各階次的  $\log R_{20^\circ\text{C}}$  值之和隨各階次的變化

對高溫電阻  $R_{150^\circ\text{C}}$  的變異數分析得知燒結溫度(D)、Sr含量(C)、及冷卻速率(F)為顯著因子，而Sb含量(A)、A.S.T.含量(B)及燒結時間(E)則均為次要因子。至於各因子在階次的平均效應則可從圖10推知：即顯著因子中，燒結溫度(D)提高，將使高溫電阻降低；Sr含量(C)(圖10未繪出)增加，對高電阻有少許貢獻；冷卻速率(F)愈快，可提昇溫電阻值；而次要因子中，Sb含量(A)的增加，將降低高溫電阻值；A.S.T.含量(B)愈少，高溫電性較佳；燒結時間(E)愈短對高溫電性愈有益。

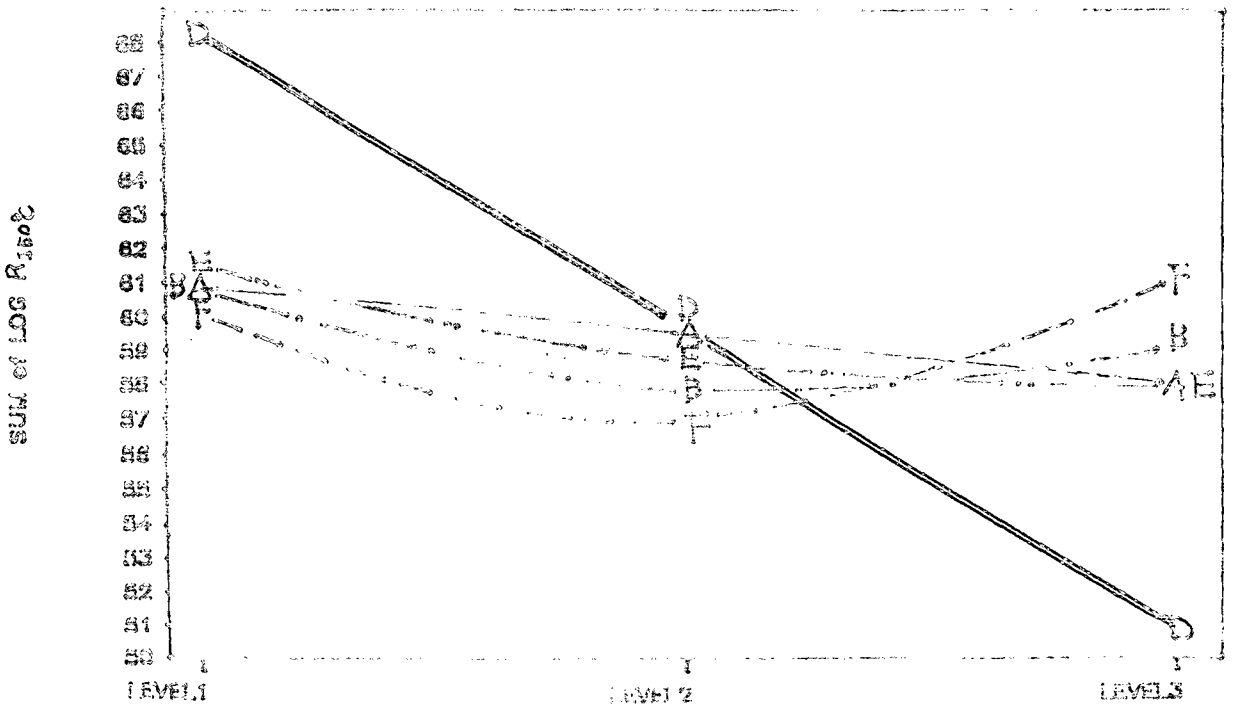


圖10 鈦酸鋇鎂控制因子各階次的  $\log R_{150^\circ\text{C}}$  值之和隨各階次的變化

最後就最高與最低電阻係數比值  $\log(f_{\max}/f_{\min})$  作變異變分析，得到顯著因子為燒結溫度(D)、燒結時間(E)和Sb含量(A)。次要因子則為A.S.T.含量(B)、冷卻速率(F)及Sr含量(C)。自圖10可以推知控制因子在各階次的平均效應，其中顯著因子的燒結溫度(D)愈低，可增加  $\log(f_{\max}/f_{\min})$  之值；燒結時間(E)則為在中間階次(level 2)會使電阻比有最佳值；Sb含量(A)亦在中間階次(A<sub>2</sub>)可使  $\log(f_{\max}/f_{\min})$  值較佳。另外次要因子中之A.S.T.含量(B)在最低值(B<sub>1</sub>)及冷卻速率(F)在中間階次(F<sub>2</sub>)均可使  $\log(f_{\max}/f_{\min})$  得到最佳值；次要因子之Sr含量(C)(在圖中未繪出)，對  $f_{\max}/f_{\min}$  之影響，較不易由此了解。

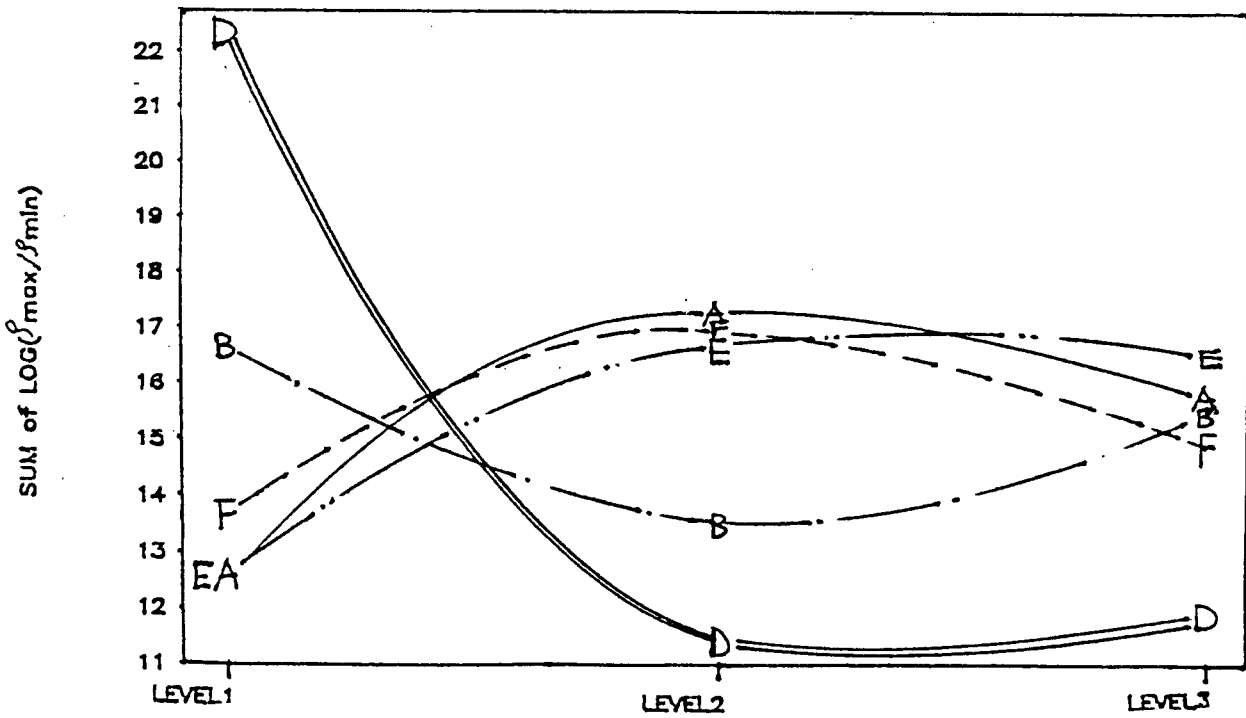


圖11 鈦酸鋇鉬控制因子各階次的 $\log(\rho_{\max}/\rho_{\min})$ 值之和隨各階次的變化

表9 鈦酸鋇鉬三階實驗因子的反種電性的變異數 (variance)

FACTOR	RTCR	$\log R_{20^\circ\text{C}}$	$\log R_{150^\circ\text{C}}$	$\log(\rho_{\max}/\rho_{\min})$	FACTOR	Level
A	-	-	-	0.81	$\text{SB}^{3+}$	0.2, 0.3, 0.4 (at.%)
B	21.80	-	-	-	AST	4, 5, 6 (mol %)
C	-	-	1.01	-	Sr	0 ~ 40 (mol %)
D	154.01	2.52	10.73	5.28	Sint.Temp	1200, 1350, 1500 (°C)
E	35.91	-	-	0.70	Soak Time	2, 3, 4 (h)
F	-	2.56	0.77	-	Cooling rate	100, 200, 300 (C/h)
e	36.48	2.30	0.41	0.57	error	-, -, -

由表9，綜合前述鈦酸鋇鋇三階實驗計劃法的四種電性的變異數之值，可以得到如下的結果：

(1)就各不同因子對 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ 的PTCR特性的影響而言，燒結溫度(D)之影響最顯著，而鋇含量(C)及銻含量(A)影響最小：

(I)有關燒結溫度的影響可以瞭解地是三個階次(level)，1200 °C、1350 °C及1500 °C差距相當大的緣故；而 $\text{Sb}^{3+}$ 的影響不顯著的原因是由於在前置實驗中已知0.2~0.4 mol%已是在較佳含量範圍的緣故。

(II)較為令人意外的是Sr含量由0 mol%增加到40 mol%，範圍甚廣，對此系列材料性質影響不彰，究其原因， $\text{Sr}^{3+}$ 離子在此系列材料之主要作用是取代 $\text{Ba}^{2+}$ 離子而降低居禮溫度，並不在改變其電性。

(2)單就各個不同性質受實驗因子之影響可分下列幾點討論：

(I)PTCR特性：除燒結溫度外，影響最大的是燒結時間及A.S.T.含量，究其原因，三者均對材料微結構有重要影響，可推斷微結構具有重要影響。

(II) $R_{20^\circ\text{C}}$ ：除燒結溫度外，冷卻速率影響較大，可能跟冷卻時再氧化程度有關。

(III) $R_{150^\circ\text{C}}$ ：除燒結溫度外，冷卻速率及Sr含量均有些微影響，除冷卻時再氧化外，Sr的添加改變tetragonality(即c/a值)，此與常溫之白發極化有關，自然地影響高溫Schottky能障層(26)之大小有關。

(IV) $f_{\text{max}}/f_{\text{min}}$ ：除燒結溫度外，亦與燒結時間及 $\text{Sb}^{3+}$ 含量有關。

(3)就本實驗選擇之因子及其階次而言，具有最佳正電阻溫度係數之材料，其製程最佳條件可以考慮採納：(參考圖8)

(A<sub>3</sub>)  $\text{Sb}^{3+}$  : 0.4 at%，

(B<sub>1</sub>) A.S.T. : 4.0 mol%，

(D<sub>1</sub>) 燒結溫度 : 1200 °C，

(E<sub>2</sub>) 燒結時間 : 3h，

(F<sub>3</sub>) 冷卻速率 : 300 °C/h。

#### 4. 結論

本文所研究之試樣乃屬N型半導體性，這種材料是一種多晶陶瓷，在固態物理研究領域，研究單晶就已夠艱深了，多晶更不用說了。由於在燒製試片時，影響燒結試片的好壞之變因甚多，加上各個變因之間的相互影響亦不少，因此若僅採行一般物理中常用的科學實驗方法，亦即，固定其他許多變因而不考慮它們的作用，一次只在某一範圍之間改變一個變因，等到對這個操縱變因能得

到較佳條件後，再固定之，並且逐個改換其他先前固定的變因，做為新的操縱變因，一一的進行實驗，譬如以本研究所用的六個因子各具三個階次(level)來說，至少需要 $3^6$ 或729個實驗這樣的研究工作是很浩大難行的，是故非常需要靠統計方法來設計實驗，例如本研究之三階直交表實驗計劃法只要27個實驗，大大地減少實驗個數而達到同樣的效果，由此可見利用實驗計劃法確可省事省時。

幾十年前電腦尚未發達的時代，即便是類似本研究的只對27個試樣做各種電性的統計變異數分析，其中所用之數學計算卻仍相當冗長繁雜。好在今日電腦業，不論硬體或軟體都非常普遍，尤其是關於統計的實驗設計，因為有它的必要性和優越性，已有許多專業人員為了祛除其數學的繁瑣計算，及推廣其應用，紛紛成立公司，專注致力於統計實驗計劃法的軟體設計<sup>(32)</sup>，提供各種研究發展部門(R&D)使用。

本研究特為拋磚引玉，首將實驗計劃法引用到物理研究領域，並獲行政院國科會的支持(七七年度鈦酸鋇鉿部份國科會專案補助計劃編號NSC 77-0404-E003-01)，來做試樣最佳化的探討工作，期能製成再現性佳、可信度高的PTCR型鈦酸鉿系列樣品，提供進一步的做物理電性測試分析及物理機制(mechanism)的了解。

#### 誌謝：

本研究承蒙國科會補助經費，謹表謝意。

#### 參考文獻：

1. P.W. Haayman, et. al., German Patent No. 929, 350(1955) ; British Patent No. 714, 965(1951)。
2. E.J.W. Verwey, et. al., "Controlled Valency Semiconductors", Philips Res. Rep., 5 [6], pp.173-187(1950)。
3. 鄭秀鳳，"介電材料、磁性材料與PTC材料簡介"，工商時報尖端科技74年版，pp. 65-79(1985)。
4. 鄭秀鳳、林諭男，"PTC元件製作原理及電導機構"，經濟部中小企業處，工業技術研究院工業材料研究所聯合編印的精密陶瓷科技，pp. 63-82(1987)。



- 5.H. A. Sauer and J.R. Fisher, "Processing of Postive Temperature Coefficient Thermistors", J. Am. Ceram. Soc, 43[6], pp. 297-301(1960).
6. T. Fukami and H. Tschuya, "Dependence of Resstivity on Donor Dopant Content in Barium Tisantate Ceramics", Jpn. J. Appl Phys., 18[4], pp.735-738(1979).
- 7.H. Ueoka and Yodogawa, M., "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistor", IEEE Trans. MFT-3[2], pp. 77-82(1974).
- 8.Yoshihiro Matsuo, et, al., "Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> with Additions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>", Am. Ceram. Bull. 47[3], pp.292-297(1968).
- 9.R. K. Sharma, er. al., "solubility of TiO<sub>2</sub> in BatiO<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., 64[8], pp.448-451(1981).
- 10.D.E. Rase & Roy, "Phase Equilibria in the System BaTiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, J. Am. Ceram. Soc., 38[7], p.393(1955).
11. Kulwicki, B. M., Adv. in Ceram., Vol. I, pp. 138-154(1981).
- 12.H. F. Cheng and M. Kiang,"Electrical Properties of PTCR-type Barium Titanate" Proceedings of the 1986 Annual Conference of the Chinese Society for Materials Science, pp.65-73(1986).
- 13.(a) H. F. Cheng, "The Study on PtcR Effect of (Ba<sub>0.8</sub> Sr<sub>0.2</sub>) T:O<sub>3</sub>", 物理'雙月刊,九卷一期, p.39(1987)
- 14.H.F. Cheng, J.J. Wang, L.F. Chou and C.L.Lin, "Effect of Zr /A on Electrical Property of Semiconducting BatiO<sub>3</sub>, Proceedings of the 1988 Annual Conference of the Chinese Society for materials Science, to be published (1988).
15. G. Goodman," Electrical Conduction Anomaly in Samarium-Doped Barium Titanate", J.Am. Ceram. Soc., 46[1], pp. 48-54(1963).
- 16.H. Nemoto and I. Oda, Adv. in Ceram., Vol. I, pp. 167-171(1981).

17. J.B. MacChesney and J. F. Potter, "factors and Mechanisms Affecting the Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Barium Titanate", *ibid.* 48[2], pp.81-88(1965).
18. P.W. Haayman, et.al., "Method of Preparation of Semiconducting Materials" German Patent 929,350(1955).
19. M. Kahn, "Effect of Heat Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate", *Am. Ceram. Soc. ull.* 50[8], pp.676-680(1971).
20. T.Y. Tien and W. G. Carlson, "Influence of Oxygen Partial Pressure on Properties of Semiconducting Barium Titanate", *J.Am. Ceram. Soc.* 46[6], pp.297-298(1963).
21. O.Sabun and K. Wakino, "Processing Techmques and Applications of Positive Temperature Coefficient Thermistors", *IEEE Trans. Comp. Parts.* CP-10, pp.53-67 (1963).
22. G.N. Tekster-Proskuryakova and I.T. Sheftel, "Semiconducting Barium and Strontium Titanate with Positive Temperature Coefficient of Resistivity".
23. G.H. Jonker, "Halogen Treatment of Barium Titanate Semiconductors", *Mat. Res. Bull.* 2, pp. 401-407 (1967).
24. J. Daniels, et. al., "The PTC Effect of Barium Titanate", *Sol. State Electr.* 7, pp.895-903(1964).
25. G.H. Jonker, "Some Aspets of Semiconducting Barium Titanate", *Sol. State Electr.* 7, pp. 895-903(1964).
26. W. Heywang, "Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers", *Sol. State Electr.* 3[1], pp. 51-58(1961).
27. W.T. Peria, et. al., "Possible Explanation of Positive Temperature Coefficient in Resistivity of

- Semiconducting Ferroelectrics", J. Am. Ceram. Soc., 44[5], pp.249-250(1961).
28. V. J. Tennery and R.L. Cook, "Investigation of Rare Earth Doped Barium Titanate", *ibid*, 47[10], pp.484-489(1964).
29. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate", *ibid*, 47[10], pp.484-489(1964)
30. 吳玉印, "新版實驗計劃法", 台北中興管理, pp.86-94(1982)
31. 姚景星、劉陸雄, "直交表實驗計劃法", 台北松崗電腦圖書, pp. 5-44 (1979)。
32. Bradley A. Jones, "Design Lab Experiments to Assure Product quality", Research and Development, a Cahners publication, December, pp.54-58 (1987).