

Chapter 11

Ceramic Materials

陶瓷材料

- Ceramic為無機的非金屬材料(inorganic nonmetallic material)於高溫下燒成而得。如： Al_2O_3 、 MgO 、 BaTiO_3 、 TiC 、 Si_3N_4 、C材料等

1.分為traditional ceramic與engineering ceramic (又稱 **fine ceramic** 精密陶瓷或 **advanced ceramic** 高等[科技] 陶瓷)。

- 2. fine ceramic 依其功用分為三類：

Electronic ceramic 電子陶瓷 BaTiO_3

Structure ceramic 結構陶瓷 TiC

Biomedical ceramic 生醫陶瓷 Al_2O_3

Simple ceramic crystal structures

- ionic (離子) and covalent bonding (共價鍵) in simple ceramic compound

Ceramic compound	Melting point, °C	Ceramic compound	Melting point, °C
Hafnium carbide, HfC	4150	Boron carbide, B ₄ C	2450
Titanium carbide, TiC	3120	Aluminum oxide, Al ₂ O ₃	2050
Tungsten carbide, WC	2850	Silicon dioxide,* SiO ₂	1715
Magnesium oxide, MgO	2798	Silicon nitride, Si ₃ N ₄	1900
Silicon carbide, SiC	2500	Titanium dioxide, TiO ₂	1605

- Ceramic之bonding 為ionic& covalent的混合, 其比例由化合物原electronegativity (陰電性, 電負度)。

- Simple ionic Arrangements found in ionically bonded solids

離子的堆積方式，依

1. 離子的相對大小

2. 必須維持 electrical neutrality (電中性)

Ceramic compound	Bonding atoms	Electronegativity difference	% Ionic character	% Covalent character
Magnesium oxide, MgO	Mg—O	2.3	73	27
Aluminum oxide, Al ₂ O ₃	Al—O	2.0	63	37
Silicon dioxide, SiO ₂	Si—O	1.7	51	49
Silicon nitride, Si ₃ N ₄	Si—N	1.2	30	70
Silicon carbide, SiC	Si—C	0.7	11	89

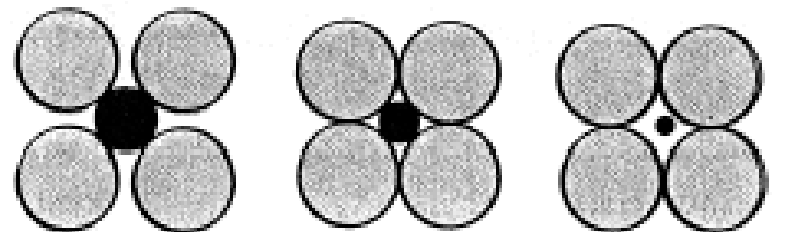
- Size limitations for the **dense packing** of ions in an ionic solid **緊密堆積**的尺寸限制

1. 離子的安定堆積如下方式：

安定與否取決於 **radius ratio** (離子半徑比), $\frac{r_{cation}}{r_{anion}}$

2. critical (minimum) radius ratio (臨界最小半徑比)

當anion彼此恰好接觸且同時與中心cation相接時之radius ratio



Stable

Stable

Unstable

穩定

不穩定

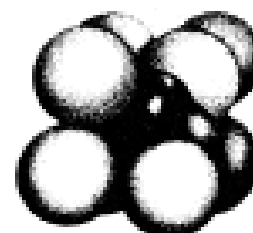
Disposition of ions
about
central ion

Range of
cation radius ratio
to anion radius

Corners of
cube

≥ 0.732

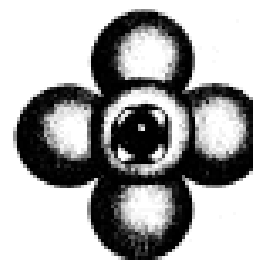
立方體



Corners of
octahedron

≥ 0.414

八面體



Corners of
tetrahedron

≥ 0.225

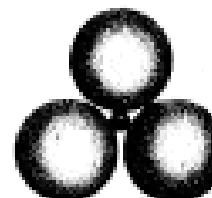
四面體



Corners of
triangle

≥ 0.155

三角形



- Ex 10.17 calculate the critical radius ratio r/R for the triangular coordination (CN=3) of three anions of radii R surrounding a central cation of radius r in an ionic solid. 計算在離子固體中圍繞半徑為 r 的中心陽離子的三個半徑為 R 的陰離子的三角配位 (CN=3) 的臨界半徑比 r/R 。

Ans :

ABC為正三角形, 平分 $\angle CAB \therefore \angle DAE=30^\circ$

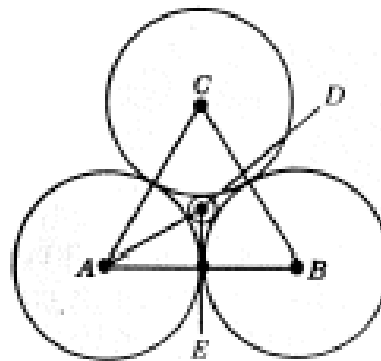
由圖解:

$$AD = R + r$$

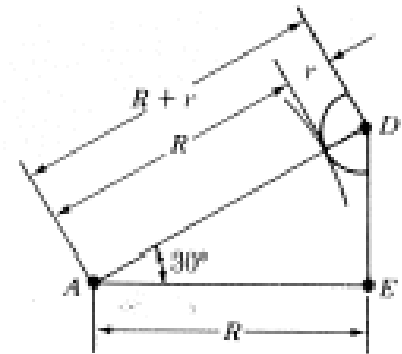
$$\cos 30^\circ = \frac{AE}{AD} = \frac{R}{R + r} = 0.866$$

$$R = 0.866(R + r)$$

$$\therefore \frac{r}{R} = 0.155$$



(a)



(b)

- Ex10. 27 Predict the **coordination number** for the ionic solids CsCl and NaCl. Use the following ionic radii for the prediction : $\text{Cs}^+ : 0.170 \text{ nm}$, $\text{Na}^+ : 0.102 \text{ nm}$, $\text{Cl}^- : 0.181 \text{ nm}$ (預測離子固體 CsCl 和 NaCl 的配位數。使用以下離子半徑進行預測)

Ans :

$$\text{CsCl} : \frac{r(\text{Cs}^+)}{R(\text{Cl}^-)} = \frac{0.170}{0.181} = 0.94$$

$0.94 > 0.732$ CsCl should show cubic coordination

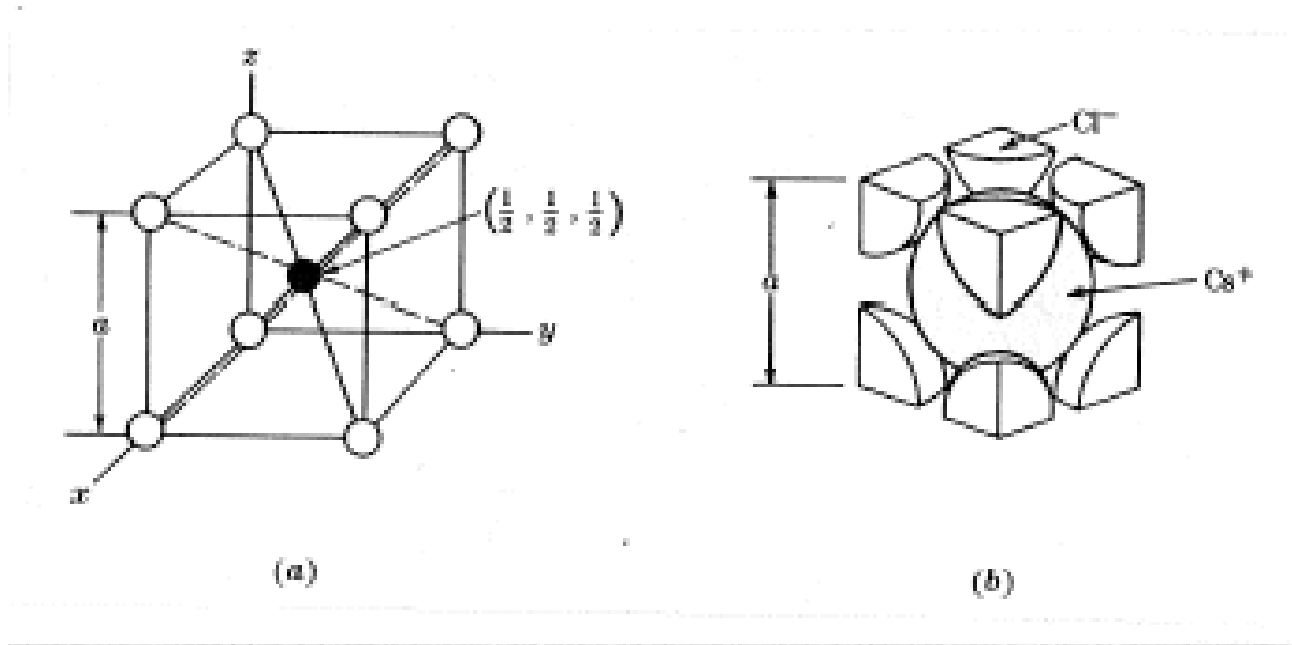
$$\text{NaCl} : \frac{r(\text{Na}^+)}{R(\text{Cl}^-)} = 0.102 / 0.181 = 0.56$$

$$0.414 < 0.56 < 0.732$$

NaCl should show octahedral coordination

- Cesium chloride (CsCl) Crystal structure 氯化銫

CsCl 半徑比值為0.94 , CN=8 , 即unit cell內, 8個 Cl^{-1} 圍繞於 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 的中心 Cs^{+} .



Ex10.37 Calculate the ionic packing factor (填充因子) for CsCl. Ionic radii are $\text{Cs}^+ = 0.170\text{nm}$ and $\text{Cl}^- = 0.181\text{nm}$

Ans :

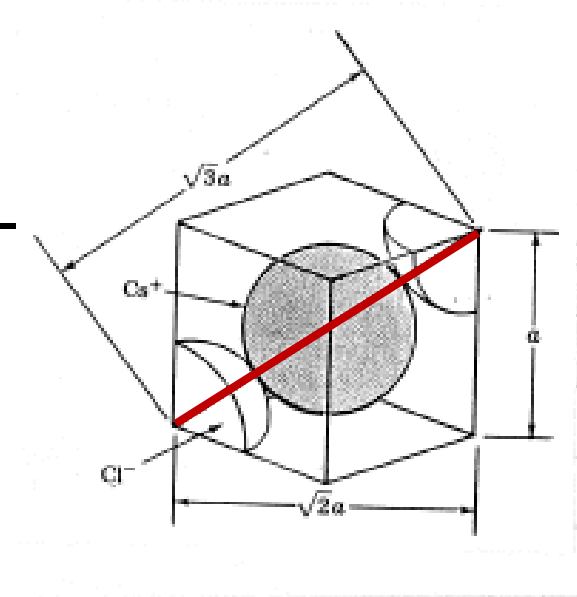
$$\sqrt{3} a = 2r + 2R = 2(0.170 + 0.181) \quad a = 0.405 \text{ nm},$$

CsCl ionic packing factor : 一個Cs與一

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 + \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi(0.17^3 + 0.181^3)}{(0.405)^3}$$

$$= 0.68$$

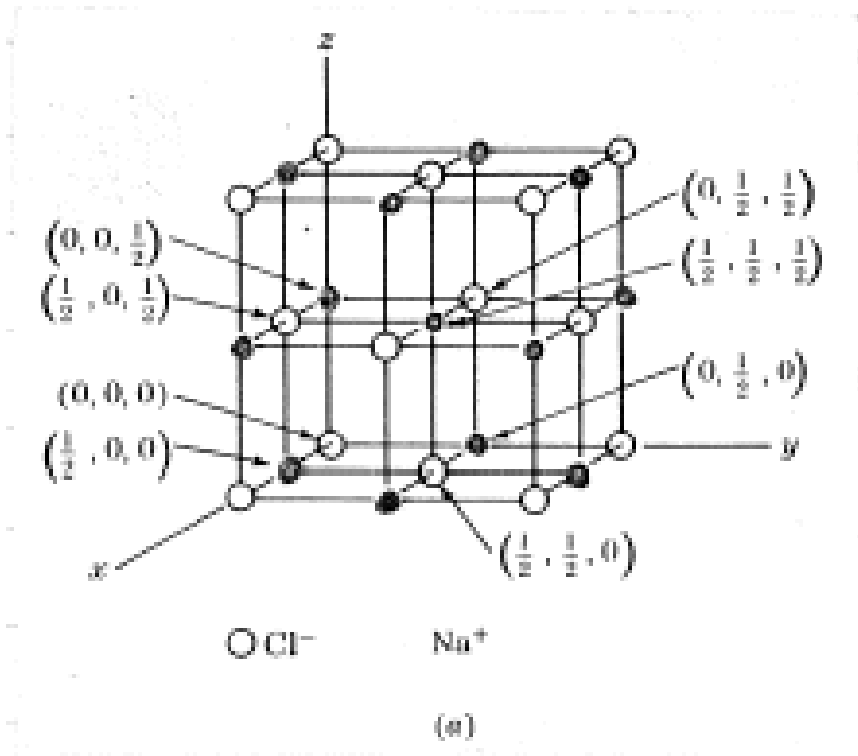


- Sodium chloride (NaCl) Crystal structure 氯化鈉

NaCl 的結構如右下圖：

Na^+ $(1/2, 0, 0)$ $(0, 1/2, 0)$ $(0, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 1/2)$

Cl^- $(0, 0, 0)$ $(1/2, 1/2, 0)$ $(1/2, 0, 1/2)$ $(0, 1/2, 1/2)$



Cl^- : regular FCC 位置

Na^+ : the interstitial site (插入位置)
between the FCC atom sites

- Ex 10.47 Calculate the density of NaCl, the ionic radii of Na^+ and Cl^- ions, and the atomic masses of Na and Cl. The ionic radius of $\text{Na}^+=0.102$ nm and that of $\text{Cl}^-=0.181$ nm. The atomic mass of Na=22.99 and that of Cl=35.45g/mole.

Ans:

如圖知 1個 unit cell: 4個Na與4個Cl

由圖知 $a=2(r+R)$

$$=2(0.102\text{ nm} + 0.181\text{nm})$$

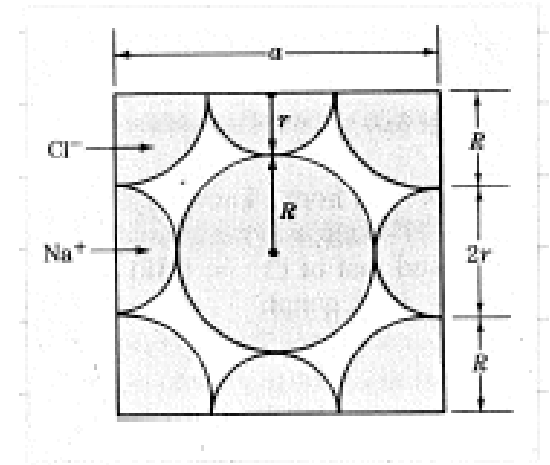
$$=5.66 \times 10^{-8}\text{cm}$$

The density of NaCl is

$$\rho = \frac{m}{v}$$

$$= \frac{4 \left[\frac{22.99}{6.02 \times 10^{23}} + \frac{35.45}{6.02 \times 10^{23}} \right]}{(5.66 \times 10^{-8})^3}$$

$$= 2.14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

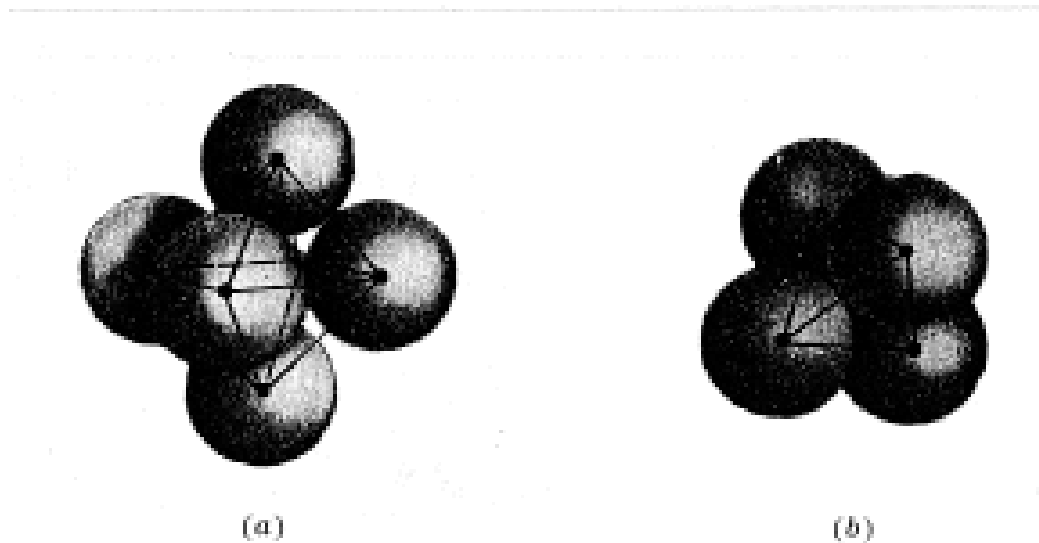


- Interstitial site in FCC and HCP Crystal Lattices
插入型格隙

voids: 堆積承結晶的原子或離子之間會有**空隙**

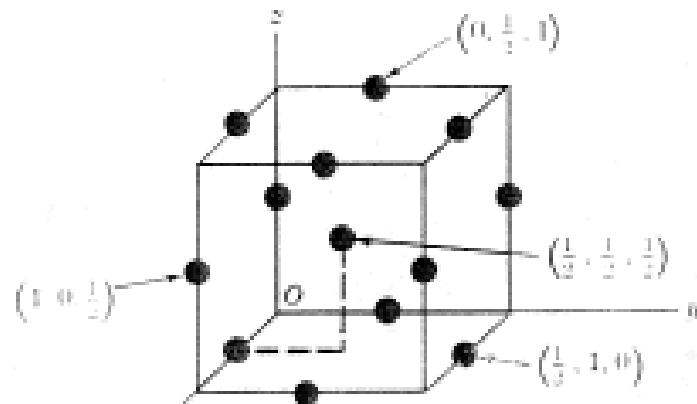
interstitial site: 可以填入於void 的原子或離子在FCC和HCP中有

兩種插入型格隙: **Octahedral (八面體)** 和 **tetrahedral (四面體)**



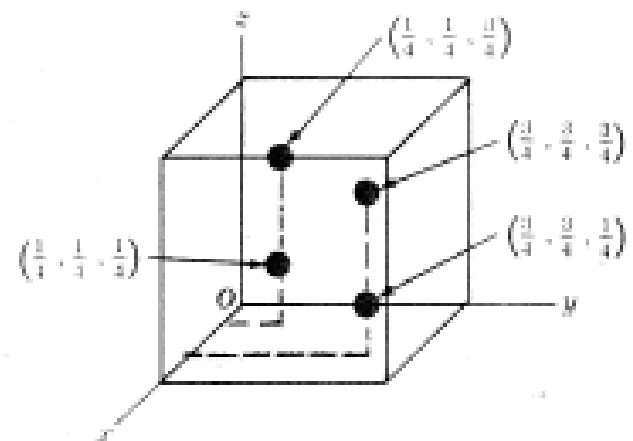
Octahedral (八面體)

tetrahedral (四面體)



FCC中八面體的插入位

(a)



FCC中四面體的插入位

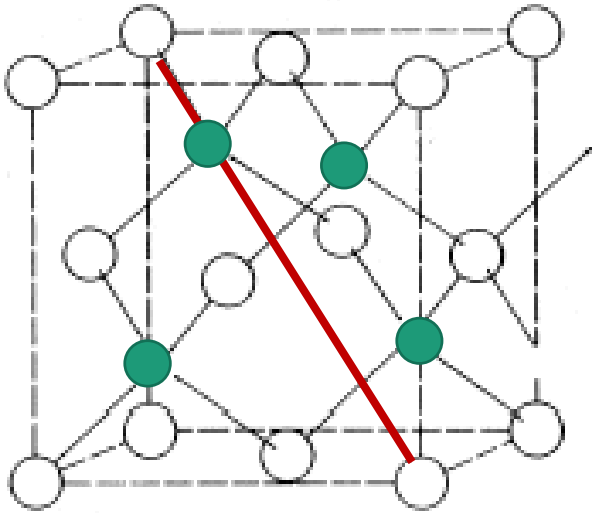
(b)

圖 10.11 面心立方單位晶胞的插入型格隙位置。(a)面心立方晶胞的八面體格隙位於晶胞中心和各邊之中點。(b)四面體格隙之座標列於下方，圖上僅顯示具代表性的位置。

$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$

- Zinc Blende (ZnS) Crystal structure 閃鋅礦

Zinc blende 的結構式為ZnS, 如圖



S (or Zn): occupies the lattice of FCC sites
Zn (or S): occupies half the tetrahedral interstitial sites of FCC unit

- S atom: $(0, 0, 0)$ $(1/2, 1/2, 0)$ $(1/2, 0, 1/2)$ $(0, 1/2, 1/2)$

Zn atom: $(3/4, 1/4, 1/4)$ $(1/4, 1/4, 3/4)$ $(1/4, 3/4, 1/4)$
 $(3/4, 3/4, 3/4)$

- 4個S 與4個Zn 於單位晶胞內 ($4:4 = 1:1 \longrightarrow \text{ZnS}$)

具Zinc blende 的結構有: CdS, InAs, InSb, ZnSe, 等半導體化合物

- Ex Calculate the density of ZnS. Assume the structure to consist of ions and that the ionic radius of $\text{Zn}^{2+} = 0.06 \text{ nm}$ and that of $\text{S}^{2-} = 0.174 \text{ nm}$. (計算 ZnS 的密度。假設結構由離子組成, $\text{Zn}^{2+} = 0.06 \text{ nm}$, $\text{S}^{2-} = 0.174 \text{ nm}$)

Ans: 由圖知

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = r + R$$

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.06 + 0.174 = 0.234$$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r + R)$$

$$a = 5.40 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

unit cell 內有4個 Zn^{2+} 與4個 S^{2-}

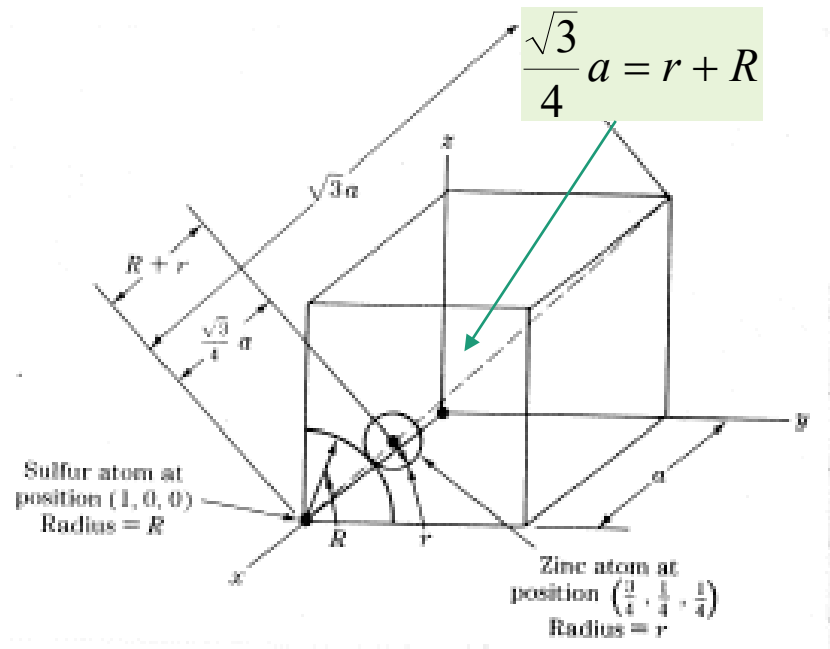
Mass of unit cell

$$= \frac{4(65.37 + 32.06)}{6.02 \times 10^{23}}$$

$$= 6.47 \times 10^{-22}$$

$$\rho = \frac{w}{v} = \frac{6.47 \times 10^{-22}}{(5.4 \times 10^{-8})^3}$$

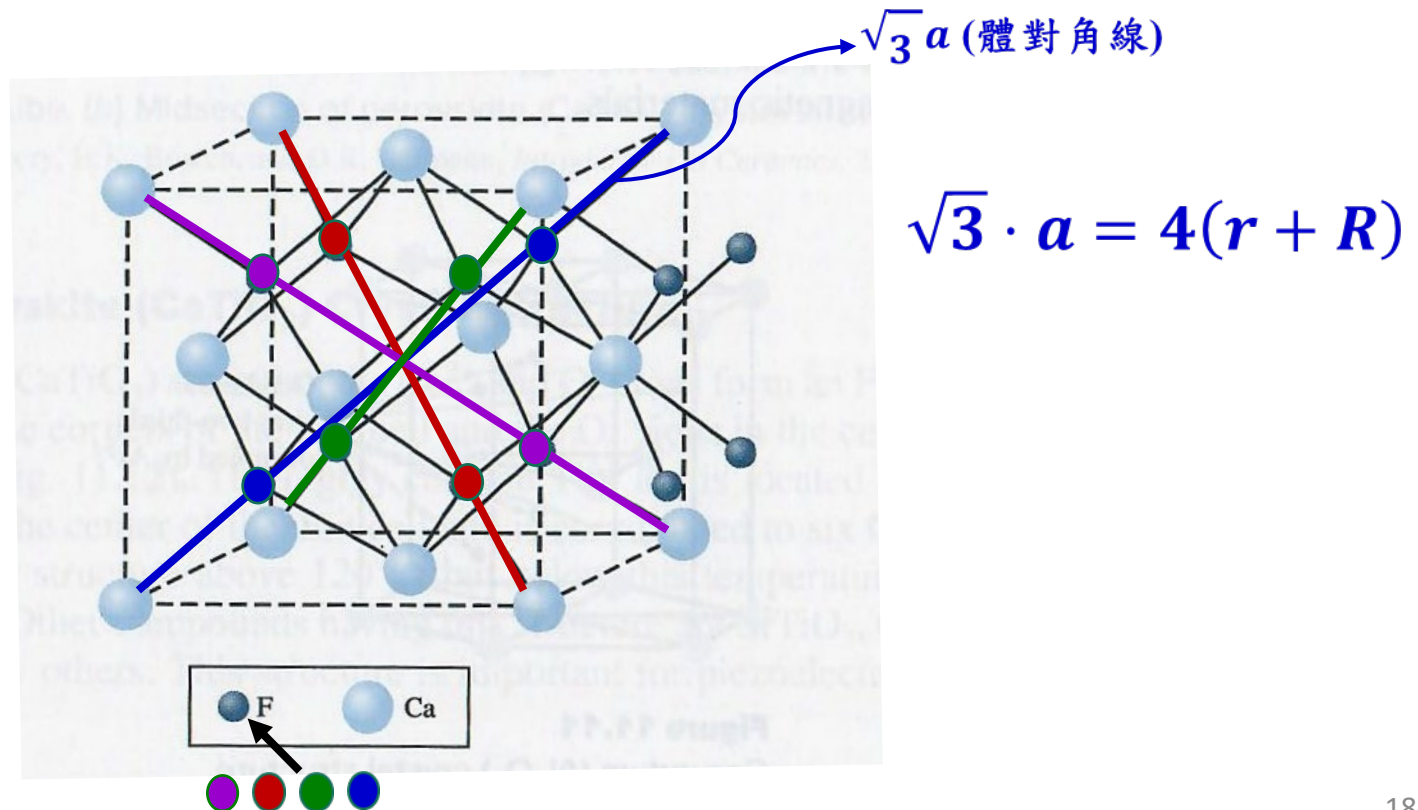
$$= 4.12 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$



• Calcium Fluorite (CaF_2) Crystal structure

CaF_2 的unit cell 內, Ca^{2+} 佔據FCC的格子點, F^- 佔據八個四面體間隙位置,一個unit cell 內有4個 Ca^{2+} 與8個 F^- 屬此結構者:

UO_2 , BaF_2 , AuAl_2 , PbMg_2

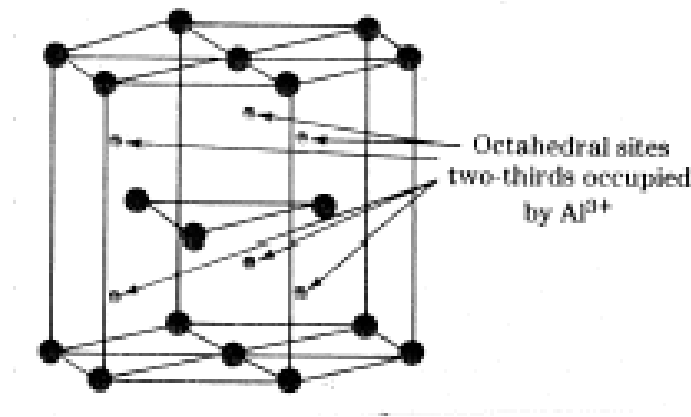


- antiferroite crystal structure 反螢石

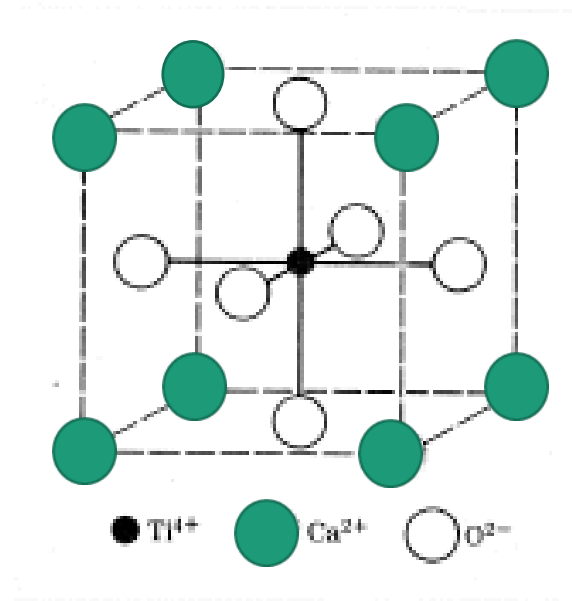
由 O^{2-} 佔據FCC的格子點,而 Li^+ (陽離子) 填入FCC的八個四面體格隙 如: Li_2O , Na_2O , K_2O , Mg_2Si 等

- Corundum (Al_2O_3) Crystal Structure 剛玉

Al_2O_3 的結構, O^{2-} 依HCP的排列, 而 Al^{3+} 佔有八面體格隙總數的 $2/3$,使維持電中性



- perovskite (CaTiO_3) crystal Structure 鈣鈦礦



Ca^{2+} 在unit cell的8個頂點, O^{2-} 在各方面的中心, Ti^{4+} 則於中心處。

BaTiO_3 在 1200°C 以上屬之, 但 1200°C 以下略有變化 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 SrTiO_3 、 SrZrO_3 等屬之。

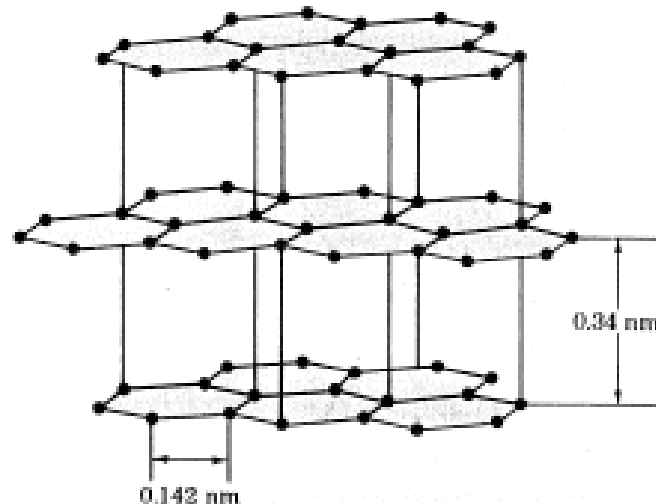
- Spinel (MgAl_2O_4) Crystal structure 晶尖石

Spinel的通式為 AB_2O_4 , A: +2, B: +3, 結構中,氧離子組成FCC, 而A、B離子分別填入tetrahedral和octahedral 格隙nonmetallic magnetic 非金屬磁性材料。

- Graphite 石墨

graphite 為碳的同素異形體 (polymorph) ,且被視為ceramic

graphite為層狀結構,各層內的碳原子以covalent bonding 結合 成六角形排列,而層層面,則以weak secondary bond (指van der waal force) 存在。



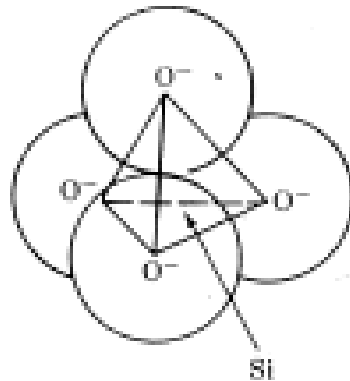
奈米碳管 (carbon nanotube, CNT)

石墨烯 (graphene)

- Silicate structure 矽酸鹽

Silicate: 由矽與氧原子以不同的排列方式組合而成
basic structural unit of the silicate structure

基本單位為 SiO_4^{4-} ，由於 Si^{4+} 體積小，價數高故 SiO_4^{4-} 內之鍵結力強。



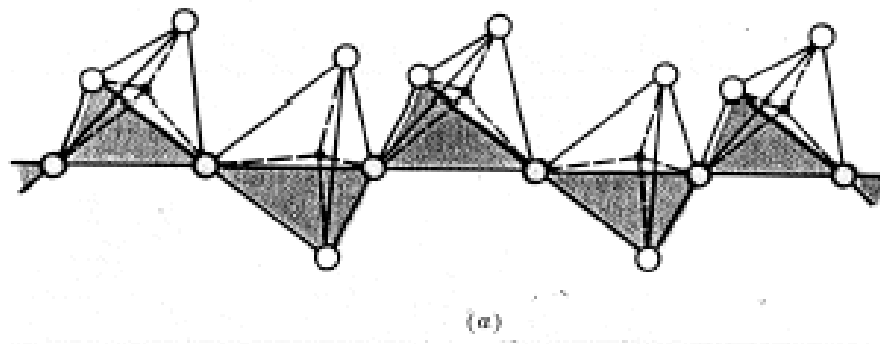
- Island, chain, and ring structure of silicate

- island silicate

當陽離子與 SiO_4^{4-} 四面體的氫鍵結時，如 $(Mg.Fe)_2SiO_4$ 。

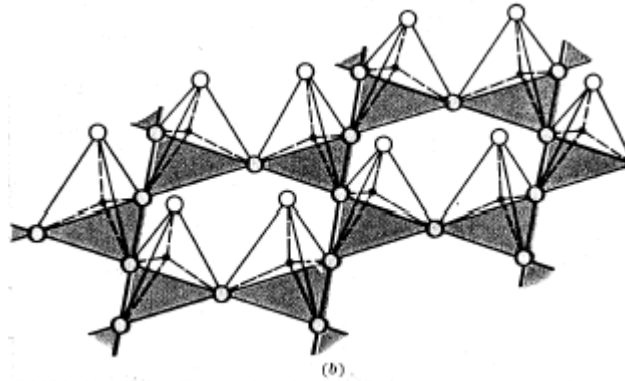
- chain silicate

每一個 SiO_4^{4-} 的任意二個角隅離子與其他四面體的角隅離子相鍵結生成 SiO_3^{2-} 之 chain 或 ring silicate。



- Sheet structure of silicate 平板結構

Silicate的三個角隅離子與其他三個silicate的角隅離子鍵結時, 形成sheet structure。



- Silicate Network

所有的 SiO_4^{4-} 四面體共用彼此的四個角隅氧原子時,生成一 SiO_2 Silicate network 謂之矽石。