



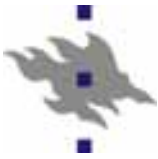
HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 Material fysik vt 2007

3. Materials struktur

3.4 Joniskt bundna keramers struktur





Keramers struktur vs. egenskaper

- Keramer kan vara:
 - lera, porslin
 - glas
 - ädelstenar
- Många av keramers egenskaper kan direkt förstås på basen av deras atomära struktur:
 - Klyvning
 - Mekanisk hårdhet
 - Detta är i motsats till metaller: s.k. dislokationer dominerar där klyvning och hårdhet
 - Färg (atomära orenheter&defekter)



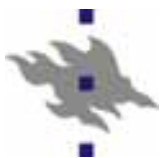


Jonisitet och struktur

- Atomerna i föreningskeramer är egentligen joner
 - Metallerna är positiva (katjoner): K
 - F, O, Cl, N, S, C mm. negativa (anjoner): A
- Strukturen av keramer bestäms av två huvudfaktorer:
 - Graden av jonisitet
 - Jonernas storlek
- Totala jonisiteten måste vara noll (annars Coulombexplosion)
 - Därmed kan man genast säga att i en förening $K_x^{+p}A_y^{-q}$ måste
$$xp - yq = 0 \Rightarrow \frac{p}{q} = \frac{y}{x}$$

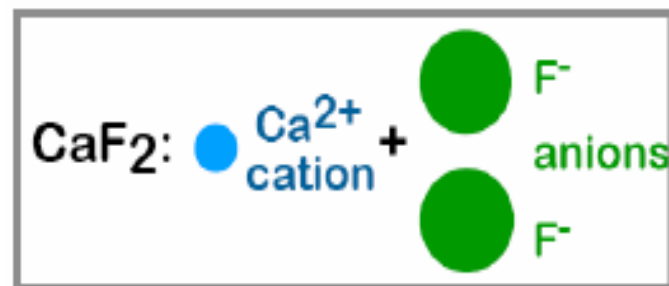
Table 13.1 For Several Ceramic Materials, Percent Ionic Character of the Interatomic Bonds

<i>Material</i>	<i>Percent Ionic Character</i>
CaF ₂	89
MgO	73
NaCl	67
Al ₂ O ₃	63
SiO ₂	51
Si ₃ N ₄	30
ZnS	18
SiC	12

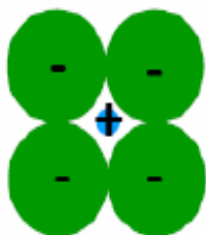


Grundide för att forma struktur

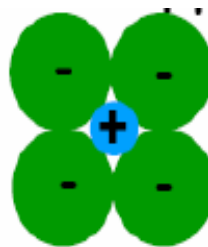
- Totala jonisiteten är noll
- Jonisiteten är känd
- Jonradierna är kända



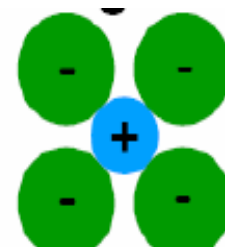
- Beaktande detta, sök en struktur där antalet motsatt laddade grannar är maximalt så att jonerna ännu rör den motsatta typen
 - Maximerar Coulomb-attraktionen
 - Om jonerna inte rör varandra, är strukturen instabil (vänster)



unstable



stable

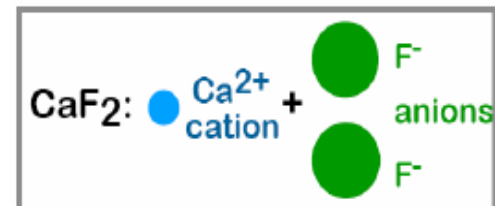


stable



Jonradier

- Nu ser vi på hur denna kvalitativa grundide kan uttryckas matematiskt och kvantitativt
- I allmänhet (inte alltid) är katjonerna mindre än anjonerna
 - ... för att de har ofyllda yttre skal
 - och p.g.a. elektron-elektron-repulsionen.
- Vi betecknar katjon- och anjonradierna r_K och r_A

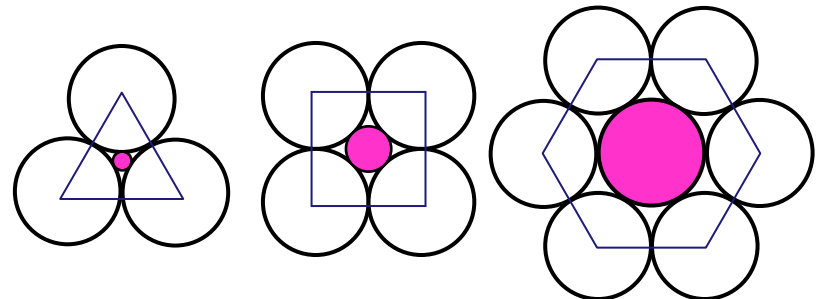


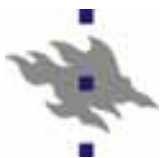


Pauling I

- Linus Pauling (som också var bakom den grundläggande teorin för kovalenta bindningar) formulerade ett antal regler som hjälper att bestämma vad strukturen i joniskt bundna material är
- Paulings första regel säger att *jonerna bildar 3-dimensionella koordinationspolyedrar*
 - Rita plan genom närmaste grannarna till en atom. Området av rymden som därmed innesluts bildar polyedern
- Detta är kanske enklare att förstå med 2-dimensionella analogier

- Koordinations-
triangel, -kvadrat, -hexagon





Polygoner och jonradieförhållandet i 2D

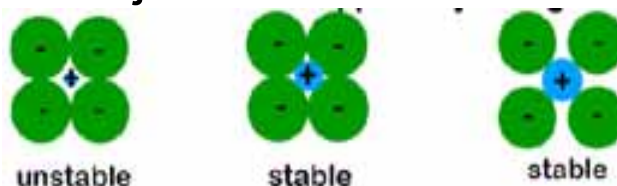
- Betrakta dessa 2-dimensionella polygoner

- I dessa bilder är förhållandet mellan jonradierna r_K/r_A fixerat exakt av geometrin

- T.ex. för kvadratgeometrin ser man lätt att

$$r_K/r_A = \sqrt{2} - 1, \text{ för hexagonen } r_K/r_A = 1$$

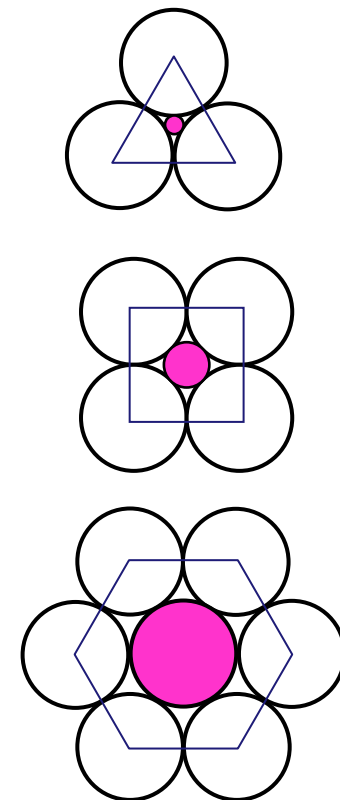
- Men om vi minns följande:

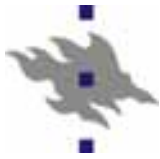


ser man att detta bara är nedre gränsen för vilka katjonradier leder till kvadratisk geometri

- Å andra sidan vill jonen fortfarande maximera sitt antal grannar => om $r_K/r_A \geq 1$ får vi hexagonen

- Alltså får man kvadratgeometri om $\sqrt{2} - 1 \leq r_K/r_A < 1$

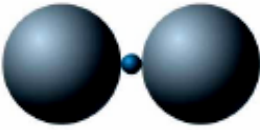




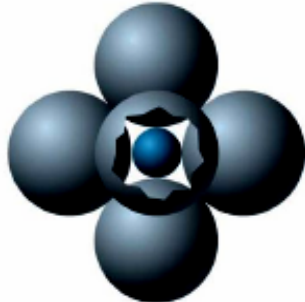



Polyedrar och jonradieförhållandet i 3D

- Samma grundide gäller också i 3D, geometrin är bara mer komplicerad
 - På liknande sätt ökar koordinationen med r_K / r_A
- Resultaten är:

- Om $r_K / r_A > 1$
vänds bilden
om
=> 8 är max!

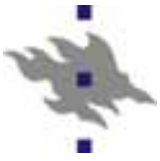
Cation-Anion Radius Ratio	Coord #	Coordination Geometry		
< 0.155	2		$0.414-0.732$	6
$0.155-0.225$	3			
$0.225-0.414$	4		$0.732-1.0$	8

	6
	8



Pauling II

- Detta ger alltså den lokala polyedern runt varje atom
- Paulings II regel säger att *lokal laddningsneutralitet bevaras i varje polyeder*
- Detta kan kvantifieras med (det lite missvisande benämnt) begreppet **bindningsstyrka** ("bond strength"):
 - bindningsstyrka $bs =$ förhållandet mellan formell laddning q och koordinationsstal Z
- T.ex. Si har $q=+4$. Om den är i en struktur med koordinationen $Z=4$ har den $bs = 1$.
- T.ex. Al har $q=+3$. Om den är i en struktur med $Z=6$ har den $bs=1/2$.
- Totala formella laddningen på en anjon är minus summan av bindningsstyrkorna från de kringliggande katjonerna, och vice versa
- Exempel: SiO_2 : Si har $Z=4$, $q=+4 \Rightarrow bs = 1$. O har $Z=2$, $q=-2 \Rightarrow bs=-1$. Alltså har Si formell laddning $-4 \times 1 = -4$ och O $-2 \times 1 = -2$.
 - Laddningsneutralitet uppfylls



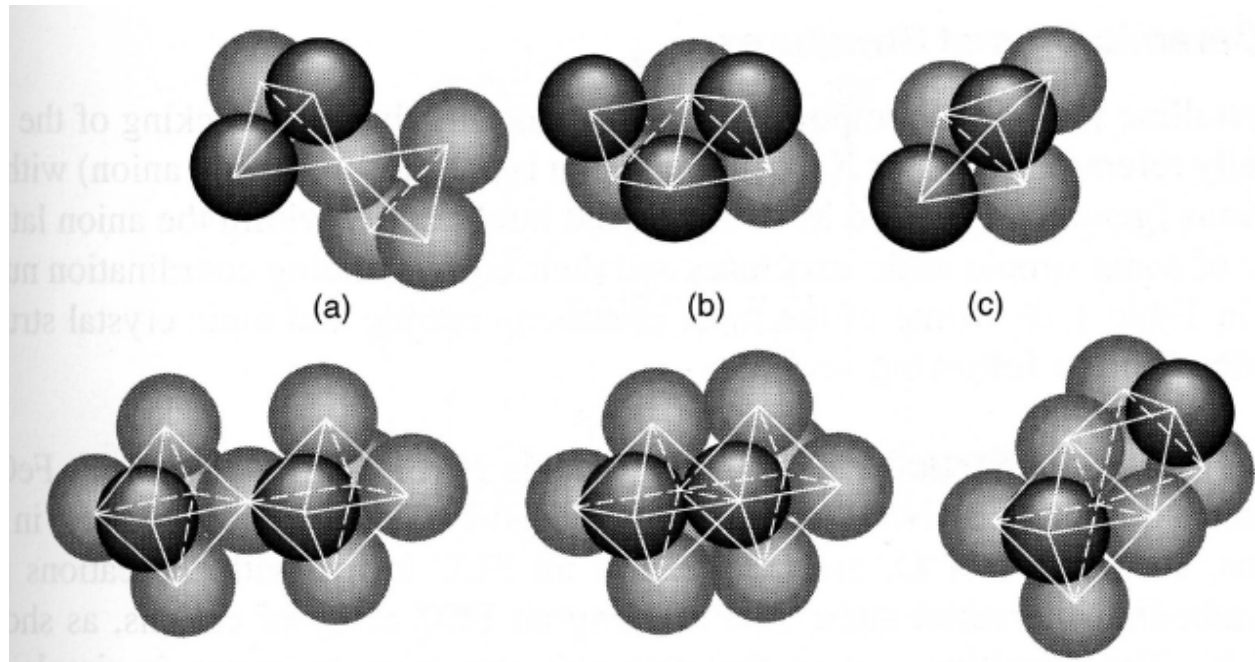
Pauling III & IV

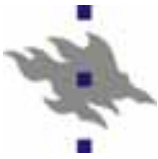
- Följande fråga är hur polyederna skall länkas ihop för att bilda en kristall
- Paulings III och IV regel säger båda väsentligen att *polyederna kombineras ihop i hörnena istället för kanter eller sidor*
 - Pauling IV säger detta skilt för katjoner



Pauling III & IV

- Orsaken är helt enkelt att på detta sätt är lika laddade joner långt borta från varandra
- Betrakta bilden nedan: polyedernas mitt är längst från varandra i fallen a) då bara hörnena är gemensamma





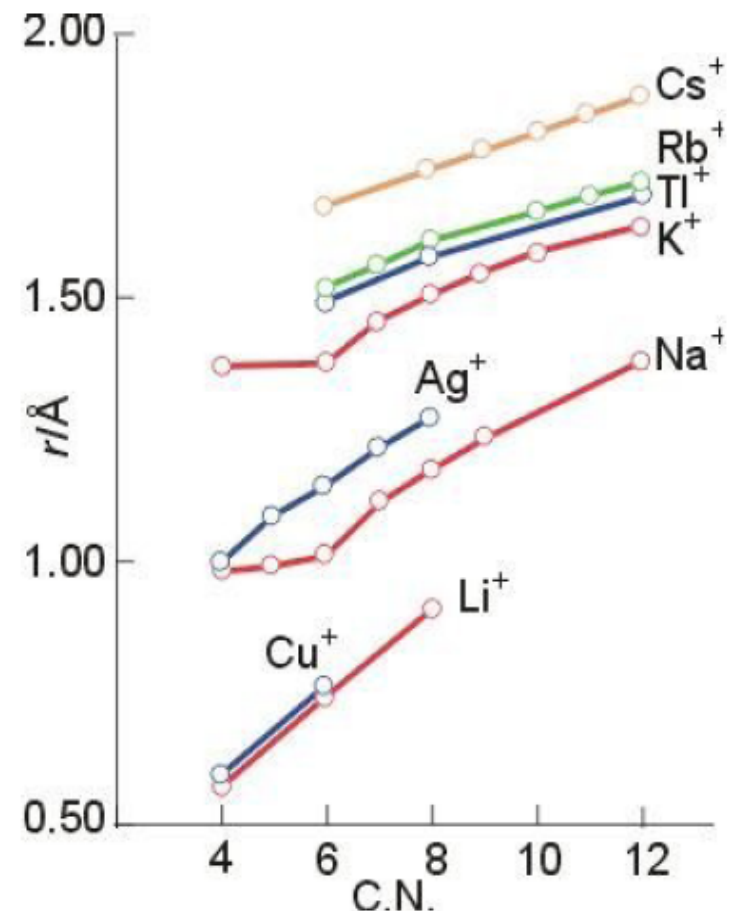
Pauling V

- Paulings V regel säger att *antalet olika typers polyedrar tenderar att vara litet*
 - Det är svårt att packa ihop polyedrar av många olika former och storlek effektivt



Komplikation: jonradien är ej konstant med Z !

- Utgående från dessa principer kunde man lätt sluta sig till sannolika strukturer
 - ... om jonradien r vore konstant för alla Z
- Men tyvärr beror r på Z
 - Dock ej alltför starkt
 - Och förhållandet mellan två ännu mindre
 - Ökningsraten liknande
- Det viktiga är de relativa jonradierna: man kan fixera en viss jons radie för att få en skala till alla andra

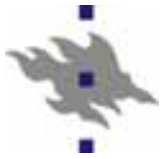




Exempel: jonradier för $Z=6$

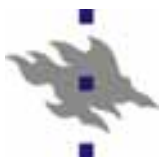
Table 13.3 Ionic Radii for Several Cations and Anions
(for a Coordination Number of 6)

<i>Cation</i>	<i>Ionic Radius</i> (nm)	<i>Anion</i>	<i>Ionic Radius</i> (nm)
Al^{3+}	0.053	Br^-	0.196
Ba^{2+}	0.136	Cl^-	0.181
Ca^{2+}	0.100	F^-	0.133
Cs^+	0.170	I^-	0.220
Fe^{2+}	0.077	O^{2-}	0.140
Fe^{3+}	0.069	S^{2-}	0.184
K^+	0.138		
Mg^{2+}	0.072		
Mn^{2+}	0.067		
Na^+	0.102		
Ni^{2+}	0.069		
Si^{4+}	0.040		
Ti^{4+}	0.061		



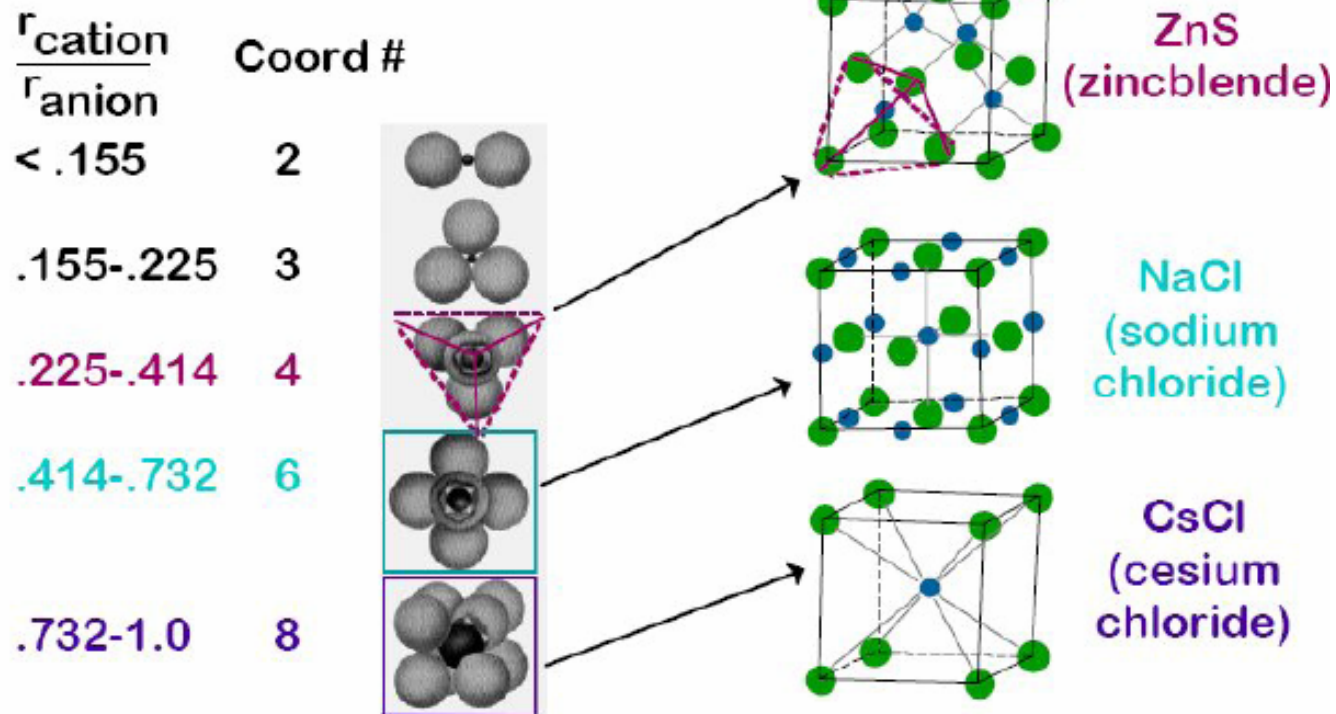
Trender i jonradier

- Vi listar här en del trender som jonradier brukar ha
 - De flesta har nämnts redan tidigare
- 1. Jonradierna ökar då man går neråt i samma kolumn i periodiska systemet
 - Den s.k. *lanthanid-kontraktionen* minskar denna effekt för de allra tyngsta grundämnena
- 2. Radierna för lika laddade joner minskar mot höger i samma rad
- 3. Jonradien för samma grundämne minskar med ökande positiv laddning: $r(\text{Fe}^{3+}) < r(\text{Fe}^{2+})$
- 4. Katjoner är oftast mindre än anjoner i samma förening
 - Undantag tex. $r(\text{Cs}^+) > r(\text{F}^-)$



Strukturer som resulterar

- Nu kan vi börja lista ut sannolika strukturer som resulterar från dessa koordinationer
 - De enklaste tänkbara är följande





Strukturer som resulterar

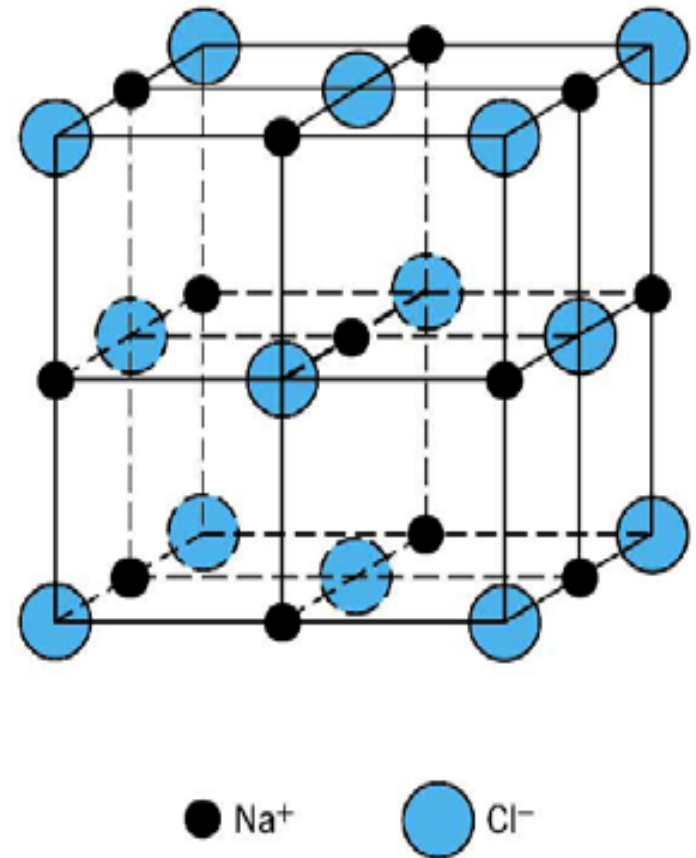
- Men dessa är inte alla möjliga, här är fler:

Anion Packing	Coordination Number of M and O	Sites by Cations	Structure Name	Examples
Cubic close-packed	6:6 MO	All oct.	Rock salt	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
Cubic close-packed	4:4 MO	1/2 tet.	Zinc blende	ZnS, BeO, SiC
Cubic close-packed	4:8 M ₂ O	All tet.	Antifluorite	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, sulfides
Distorted cubic close-packed	6:3 MO ₂	1/2 oct.	Rutile	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂
Cubic close-packed	12:6:6 ABO ₃	1/4 oct. (B)	Perovskite	CoTiO ₃ , SrTiO ₃ , SrSnO ₃ , SrZrO ₃ , SrHfO ₃ , BaTiO ₃
Cubic close-packed	4:6:4 AB ₂ O ₄	1/8 tet. (A) 1/2 oct. (B)	Spinel	FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄
Cubic close-packed	4:6:4 B(AB)O ₄	1/8 tet. (B) 1/2 oct. (A, B)	Spinel (inverse)	FeMgFeO ₄ , MgTiMgO ₄
Hexagonal close-packed	4:4 MO	1/2 tet.	Wurtzite	ZnS, ZnO, SiC
Hexagonal close-packed	6:6 MO	All oct.	Nickel arsenide	NiAs, FeS, FeSe, CoSe
Hexagonal close-packed	6:4 M ₂ O ₃	2/3 oct.	Corundum	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃
Hexagonal close-packed	6:6:4 ABO ₃	2/3 oct. (A, B)	Ilmenite	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃
Hexagonal close-packed	6:4:4 A ₂ BO ₄	1/2 oct. (A) 1/8 tet. (B)	Olivine	Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
Simple cubic	8:8 MO	All cubic	CsCl	CsCl, CsBr, CsI
Simple cubic	8:4 MO ₂	1/2 cubic	Fluorite	ThO ₂ , CeO ₂ , PrO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂ , AmO ₂
Connected tetrahedra	4:2 MO ₂	—	Silica types	SiO ₂ , GeO ₂



Koksalt-strukturen

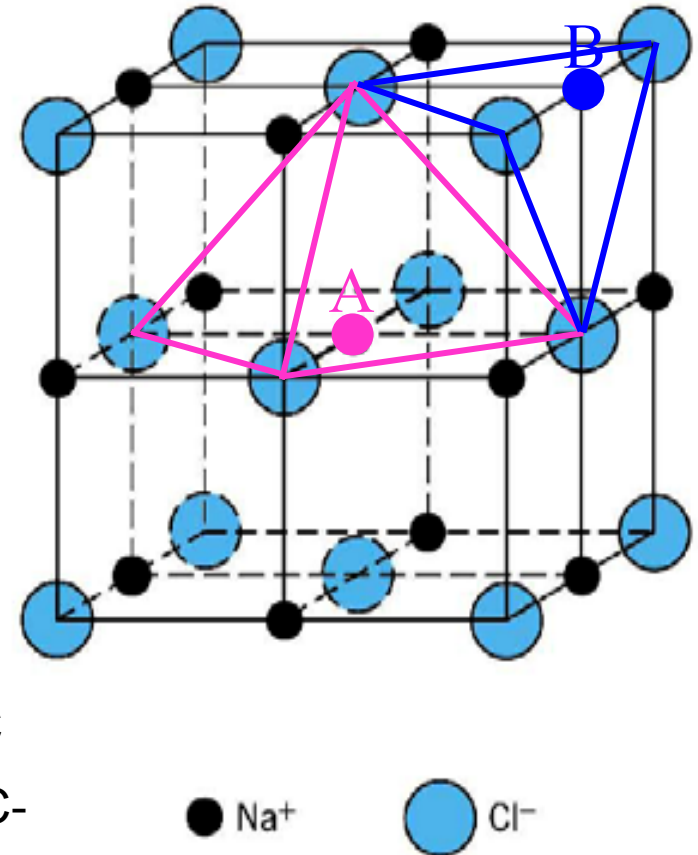
- Vi ser nu på några av de viktigaste strukturerna i mer detalj
- En av de vanligaste är koksalt-strukturen ("rocksalt"), NaCl-strukturen
- Koordination=6 för alla atomer
- Jfr. jonradierna: Na^+ 0.102, Cl^- 0.181 $\Rightarrow r_K / r_A = 0.564 \Rightarrow$ koordination 6 \Rightarrow fungerar!





Koksalt-strukturen

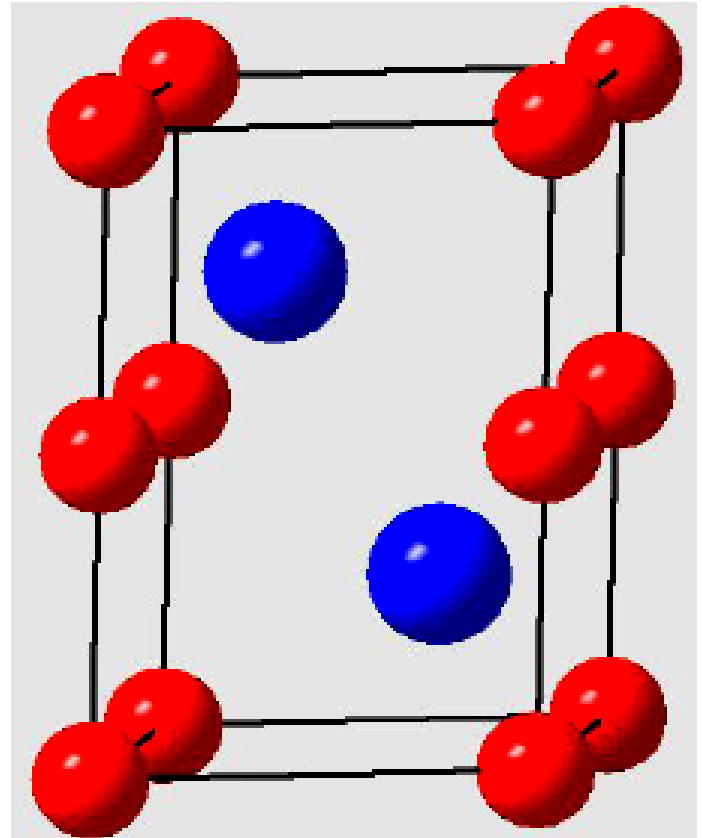
- Oktaeder-strukturen?
 - Kring varje atom en oktaeder till de närmaste grannarna
- En del av oktaederna kring atom A och B är utritade
 - De möts bara i hörnen, helt enligt Pauling III&IV
- Kan anses vara två interpenetrerande FCC-strukturer
 - Underliggande Bravais-gitter FCC
 - bas på 2 atomer i primitiv FCC-enhetscell
 - bas på 8 atomer i konventionell enhetscell





Andra strukturer för koordination 6: NiAs-typ

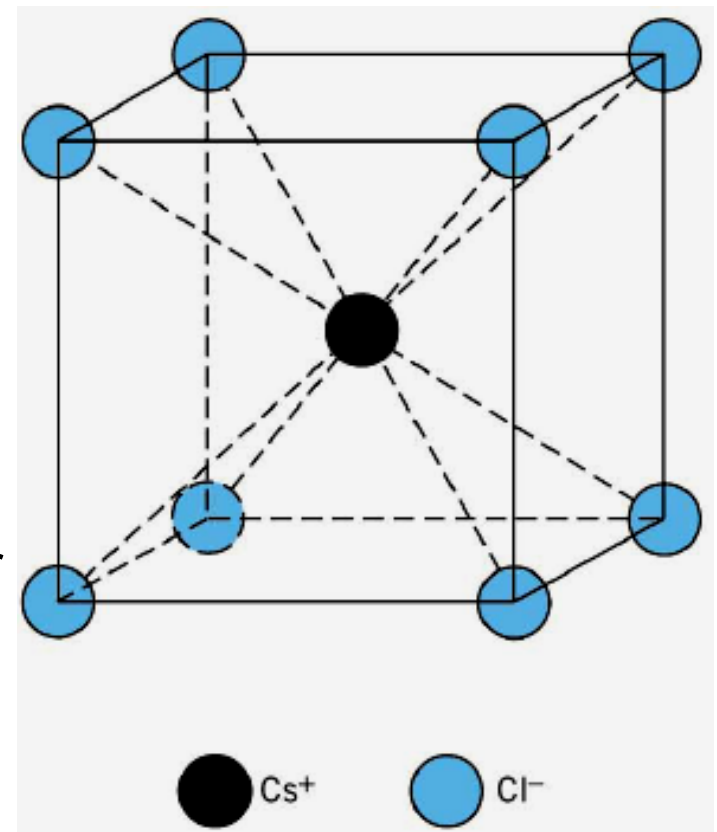
- Alla atomer har koordination 6
 - Men mindre symmetri





Cesiumklorid-strukturen

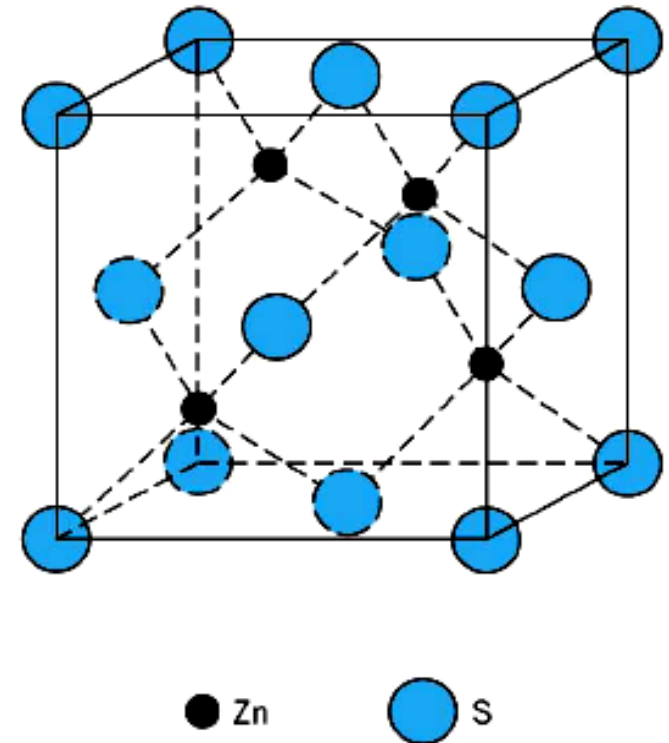
- Cesiumklorid (CsCl)-strukturen har $Z=8$ och en kub runt varje atom
 - "BCC med varannan atom av olika typ"
 - **Men:** Underliggande Bravais-gitter enkelt kubiskt!
- Kubernas sidor möts => uppfyller inte Pauling III&IV

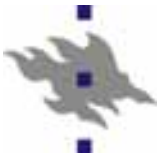




Zincblende

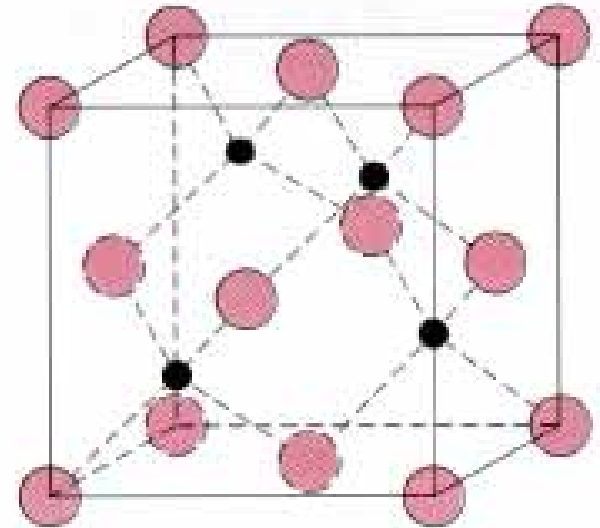
- Zincblende (sfalerit)-strukturen har $Z=4$ och en tetraeder kring varje atom
 - Möts bara i hörnena => Pauling III&IV uppfylls
- Detta är samma som diamantstrukturen med varannan atom av olika typ
 - Två interpenetrerande FCC-gitter
- Compoundhalvledare med låg jonisitet har ofta denna struktur!
 - ZnS, GaAs, kubisk SiC, ...





Zincblende

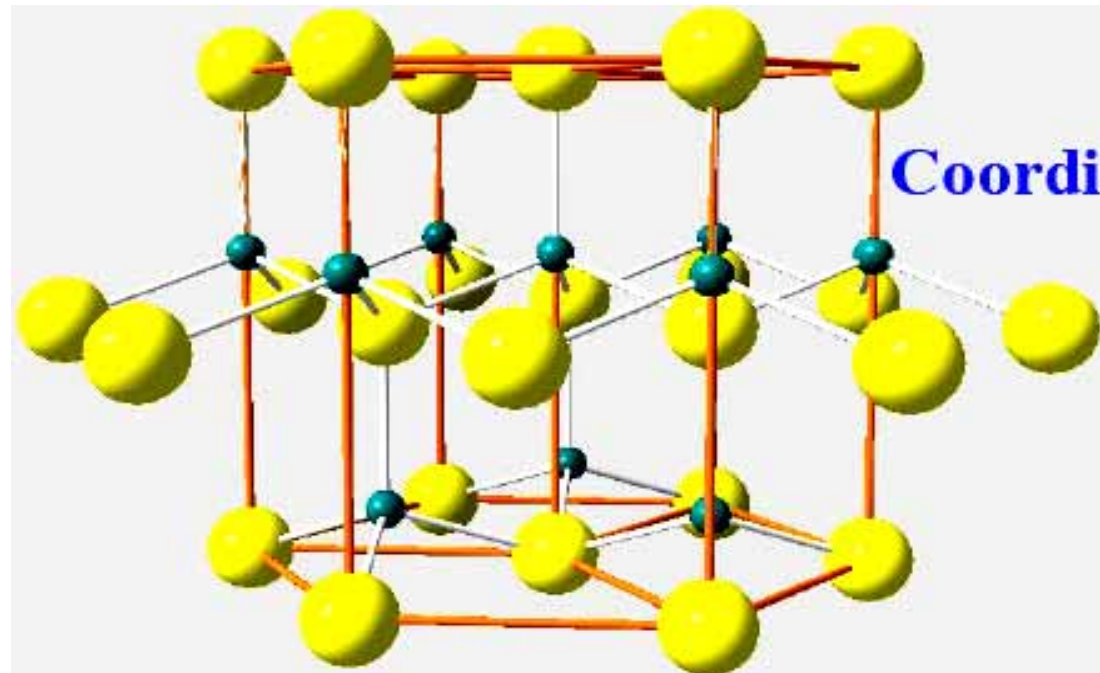
- Samma egenskaper som de som beskrevs för diamant tidigare
- Denna struktur kan alltså motiveras med både egenskaper hos kovalenta sp^3 -bindningar och med Pauling-reglerna för joniska material!
 - Bindningen hos svagt joniska material är en blandning av kovalent och jonisk => naturligt att denna uppkommer





Andra strukturer med $Z=4$: Wurtzit

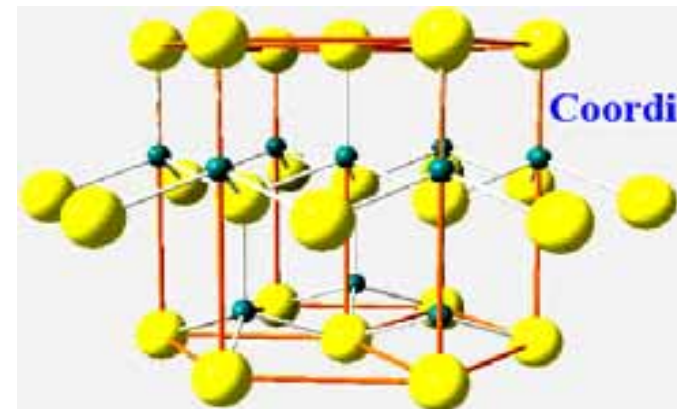
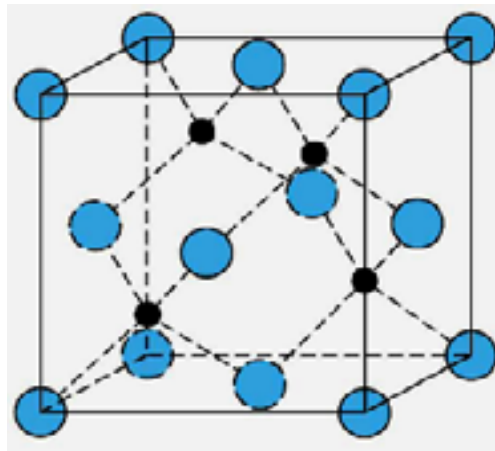
- Wurtzit-strukturen har också $Z=4$ för alla atomer och en tetramer kring varje atom
 - Men hexagonal symmetri, två interpenetrerande HCP-gitter!





Zincblende vs. Wurtzit

- Zincblende och wurtzit förhåller sig till varandra som FCC och HCP
 - FCC = ABCABCABC-stacking
 - HCP = ABABAB-stacking
- Zincblende och wurtzit har två interpenetrerande gitter =>
 - Zincblende = AaBbCcAaBbCc-stacking
 - Wurtzit = AaBbAaBbAaBb-stacking





Exempel: strukturen hos FeO?

- Förutspå strukturen hos FeO:
- a) Vad är jonisiteten? O brukar vara -2 så Fe är +2
- b) Checka jonradierna:

- c) $r_K / r_A = 0.077 / 0.140 = 0.550$

- => koordination 6
- => sannolik struktur NaCl
- Stämmer:

Cation	Ionic radius (nm)
Al ³⁺	0.053
Fe ²⁺	0.077
Fe ³⁺	0.069
Ca ²⁺	0.100
Anion	
O ²⁻	0.140
Cl ⁻	0.181
F ⁻	0.133

Cubic close-packed

6:6 MO

All oct.

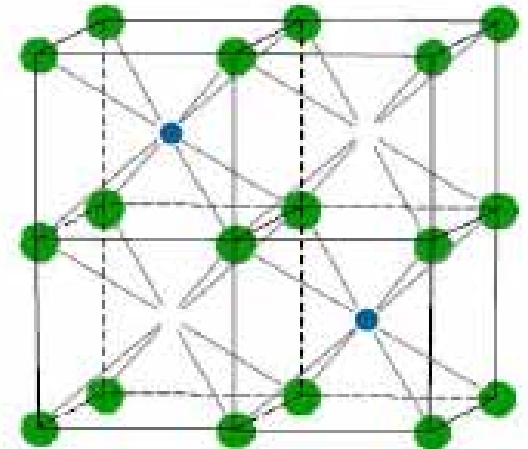
Rock salt

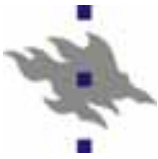
NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO,
CaO, SrO, BaO, CdO, VO,
MnO, FeO, CoO, NiO



$K_m A_p$ -strukturer

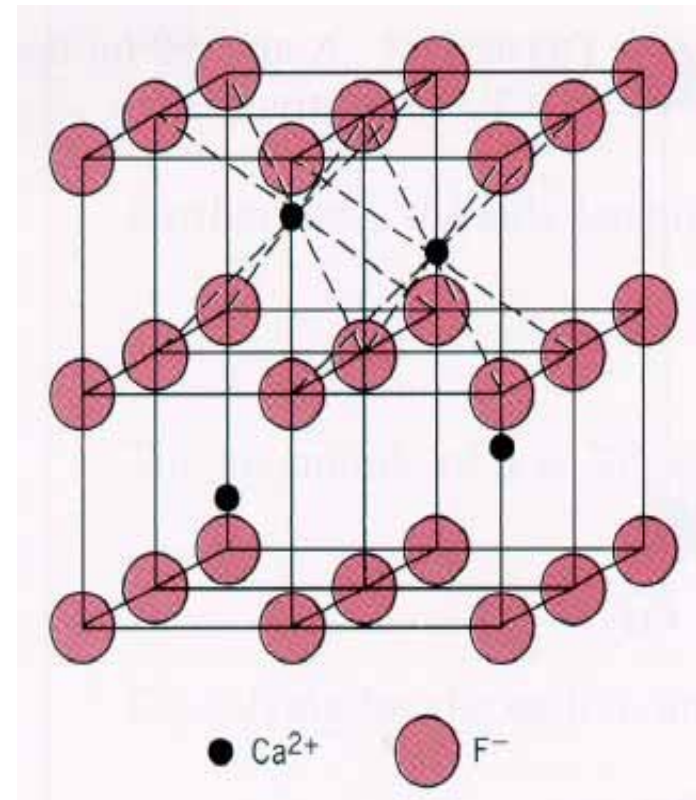
- Ifall katjonen och anjonen kan ha olika laddning, kan det uppkomma föreningar med olika antal atomer
- Pauling-reglerna kan tillämpas till en del också här
- T.ex. CaF_2 :
 - $r_K / r_A = 0.100 / 0.133 = 0.8$
 - \Rightarrow katjonerna vill ha koordination 8
 - Men det måste finnas dubbelt mer F-atomer än Ca
- Detta kan uppfyllas med en CsCl-struktur där varannan Ca-plats är tom \Rightarrow de som finns har koordination 8





Fluorit-strukturen

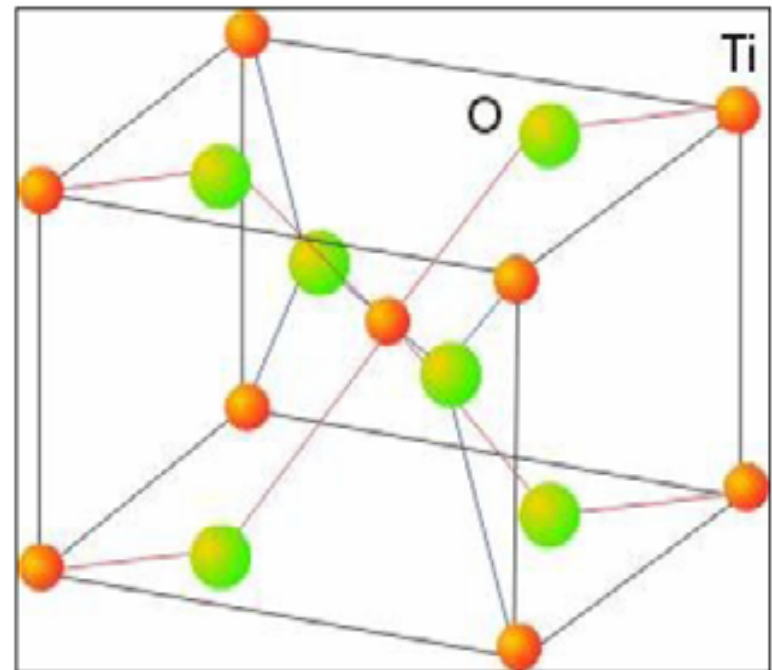
- Detta är fluorit-strukturen
- Ca-atomerna bildar kuber som möts i kanterna och hörnena och har $Z=8$
- F-atomerna har $Z=4$





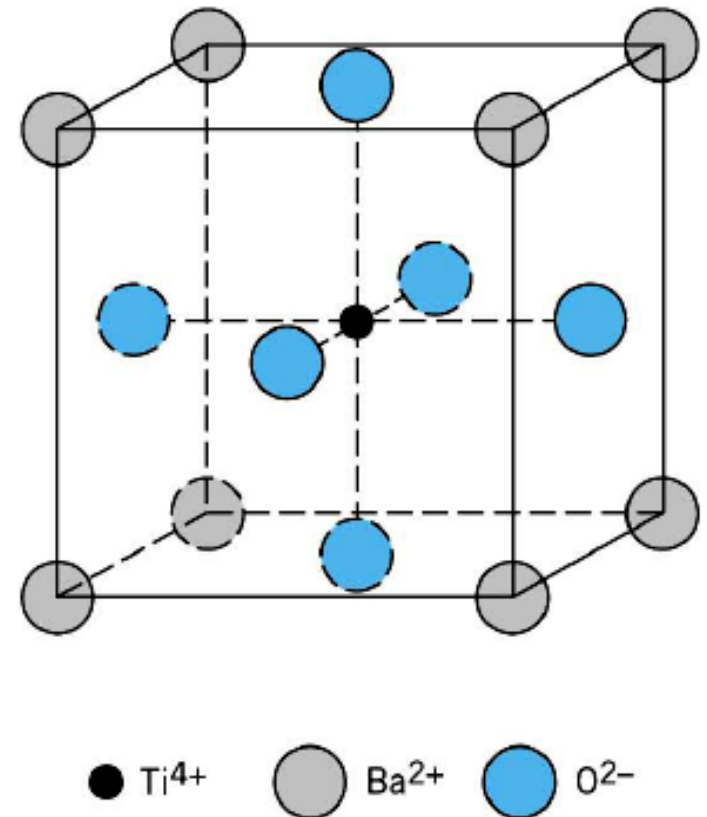
Rutil-strukturen: TiO_2

- Ti har $Z=6$ och bildar TiO_6 -oktaedrar
- O bildar OTi_3 trigonala planära strukturer
 - Flera olika orientationer i enhetscellen





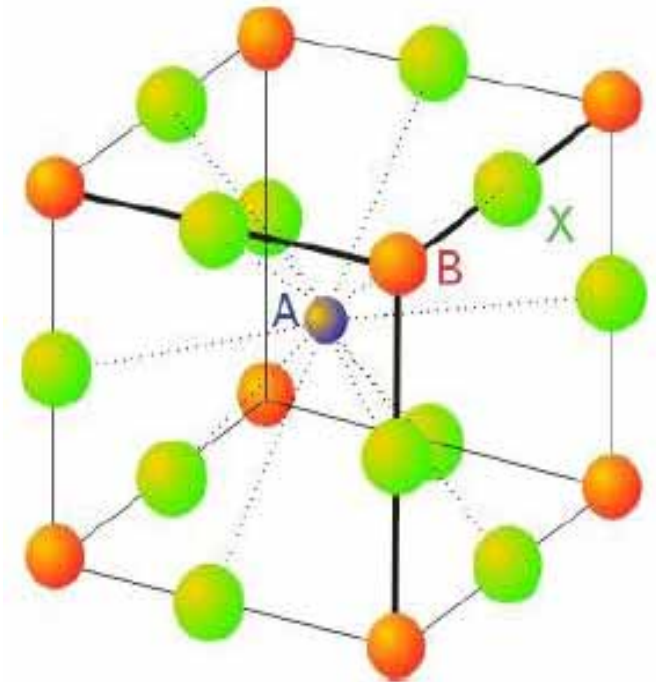
- Föreningar med 3 grundämnen av vilka 2 är katjoner kan betecknas $K_m L_n A_p$ (eller $A_m B_n X_p$ eller...)
- En viktig klass av dessa är de s.k. perovskiterna
- Exempel: $BaTiO_3$
 - Notera att båda katjonerna har anjoner som grannar

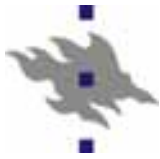




Perovskiten CaTiO_3

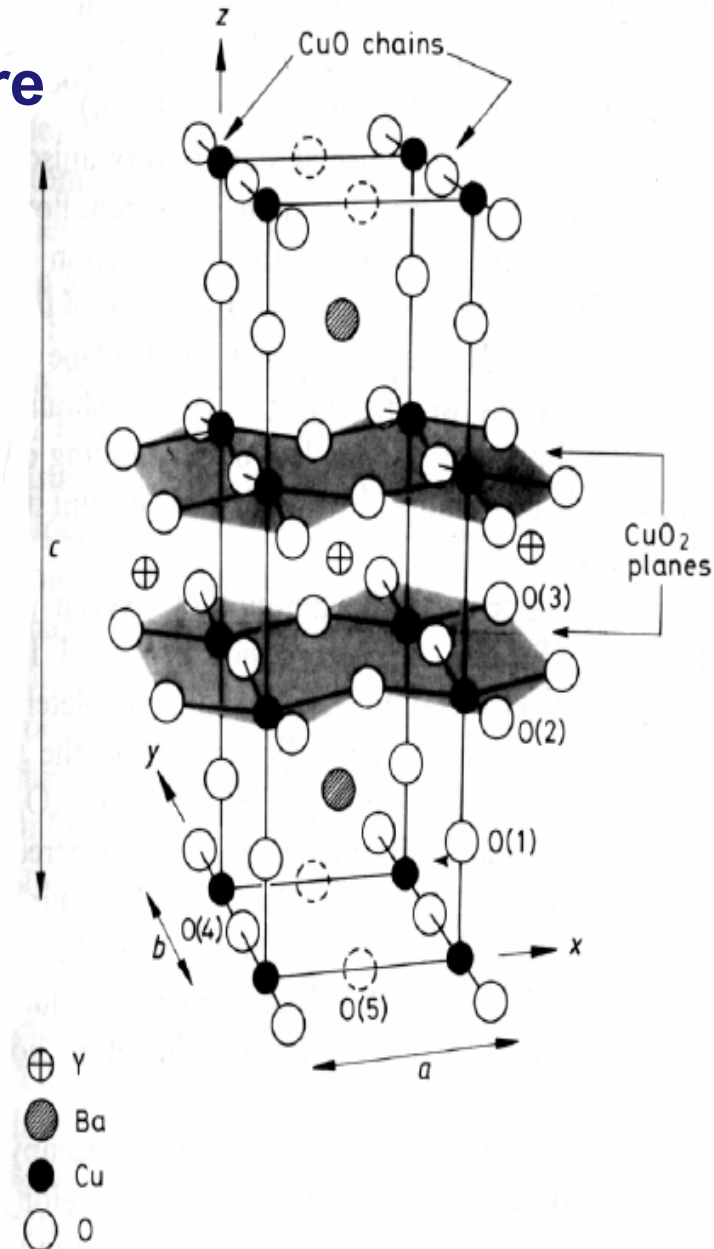
- CaTiO_3
 - Ti bildar TiO_6 -oktaedrar
 - Ca bildar CaO_{12} -kuboktaedrar
 - Notera att båda katjonerna har anjoner som grannar
 - Ca och O-atomerna ensamt har FCC-undergitter
- Perovskiterna har stark piezoelektricitet och ferroelektricitet
 - Också högtemperatur-supraledarnas struktur är en perovskit-variant





Exempel på hög-T-supraleidare

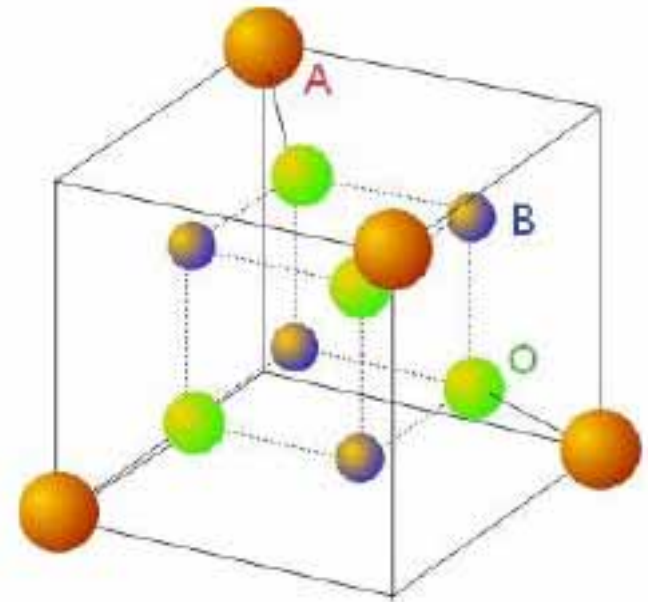
- De s.k. högtemperatur-supraleidarna är kopparoxider där grundstrukturen är CuO_2 -plan
- Mellan dem finns andra metallkationer
- Exempel: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
 - Y, Ba mellan CuO_2 -lagrena
 - x betyder att några O-atomer saknas, $0 < x < 1$
 - Det är avgörande för supraleidningsegenskaperna

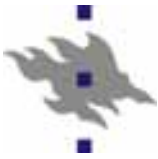




Spinell-strukturer: KL_2A_4

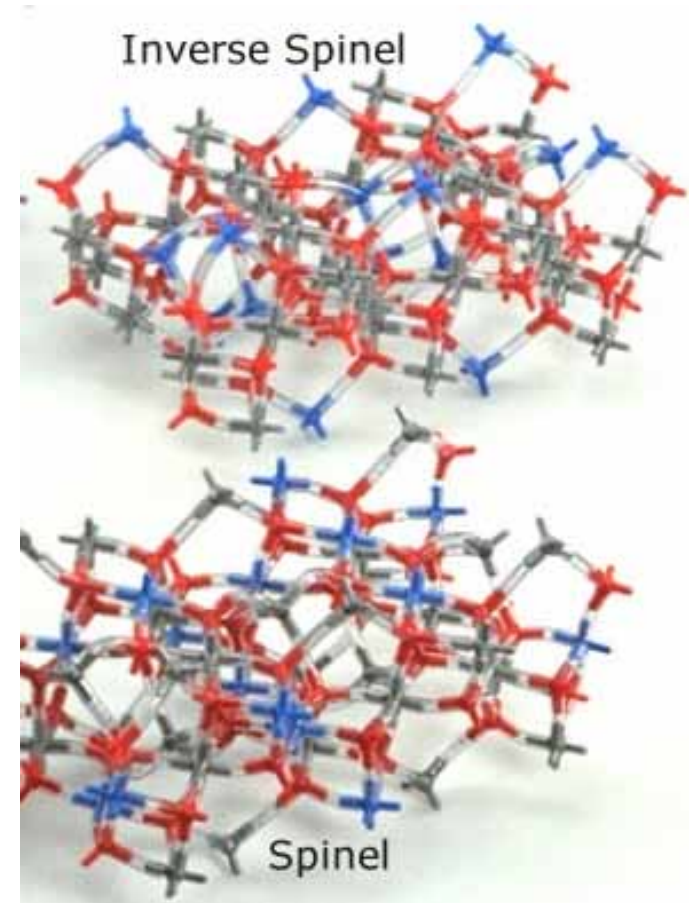
- K/A divalent: K^{2+}
- L/B trivalent: L^{3+}
- Exempel: $MgAl_2O_4$
- O-atomerna bildar igen ett FCC-gitter ensamt
- K-atomerna är i *normal spinell* på tetraedriska platser och L på oktaedriska
- I *invers spinell* är K-atomerna och varannan L-atom på oktaedriska platser, och varannan L på tetraedriska





Inversa spinell-strukturer

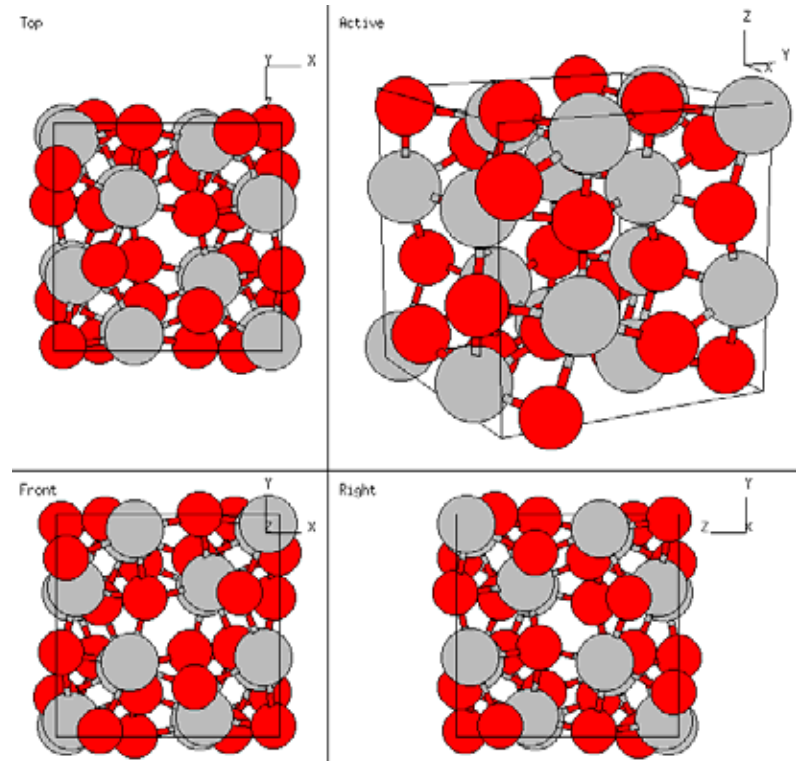
- I *invers spinell* är K-atomerna och varannan L-atom på oktaedrisk platser, och varannan L på tetraedrisk:
- $L(KL)O_4$
- Dessa är intressanta såtillvida att också binära föreningar kan bilda spineller: samma atomtyp kan ha två olika valens!
- Exempel: Fe_3O_4 som också kan skrivas $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$





Safir

- Ädelstenen safir består av Al_2O_3
- Kristallstrukturen (korundum) är måttligt komplicerad
- Färgen i ädelstenen kommer från orenheter
 - Ren Al_2O_3 är genomskinlig



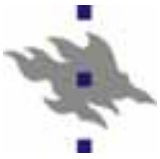


Sammanfattningstabell av vissa av keramstrukturerna hittills

Table 13.4 Summary of Some Common Ceramic Crystal Structures

<i>Structure Name</i>	<i>Structure Type</i>	<i>Anion Packing</i>	<i>Coordination Numbers</i>		<i>Examples</i>
			<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	
Rock salt (sodium chloride)	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cesium chloride	AX	Simple cubic	8	8	CsCl
Zinc blende (sphalerite)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
Fluorite	AX ₂	Simple cubic	8	4	CaF ₂ , UO ₂ , ThO ₂
Perovskite	ABX ₃	FCC	12(A) 6(B)	6	BaTiO ₃ , SrZrO ₃ , SrSnO ₃
Spinel	AB ₂ X ₄	FCC	4(A) 6(B)	4	MgAl ₂ O ₄ , FeAl ₂ O ₄

Source: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.



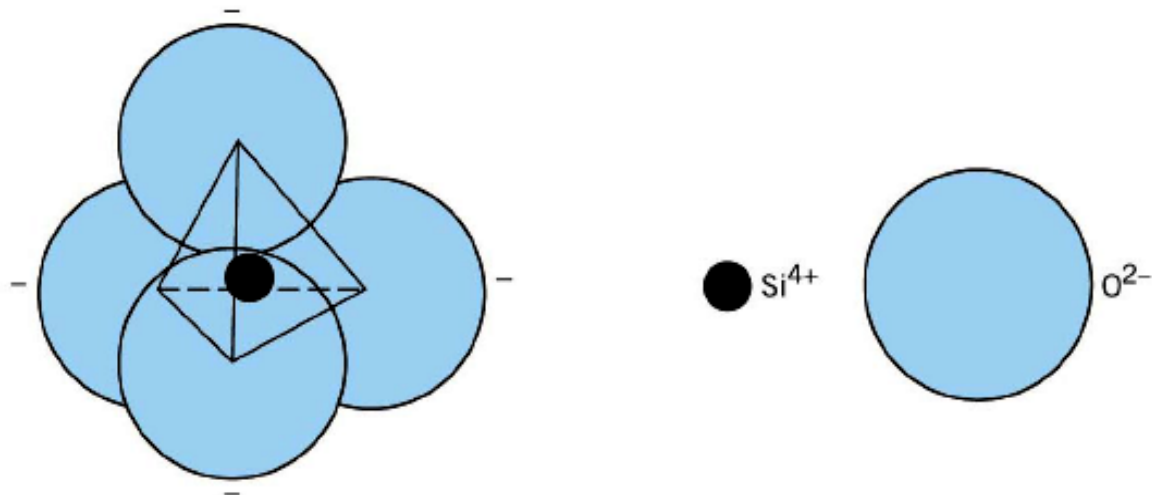
Silikat-strukturerna

- Ett extremt viktigt specialfall av joniska keram-strukturer är *silikaterna*, d.v.s. strukturer som baserar sig på Si och O
 - Kan även innehålla andra grundämnen
- Det mesta av stenar, mark, lera, sand baserar sig på silikater
 - Si och O är de vanligaste grundämnena i jordskorpan
- Bindningen är delvis jonisk, delvis kovalent
- Jonradierna: $r(\text{Si}^{4+}) = 0.4 \text{ \AA}$, $r(\text{O}^{2-}) = 1.4 \text{ \AA}$
 - ⇒ Enligt Paulingkriteriet $r_K / r_A = 0.29 \Rightarrow Z=4$
- Graden av jonisitet?
 - Enligt skalan som gavs tidigare $= \left[1 - e^{-0.25(3.4-1.8)^2} \right] \times 100 = 0.51$
 - Alltså egentliga laddningar $\sim +2$ och -1
 - En del modeller har $+1.4$ och -0.7



Silikater: grundenheten

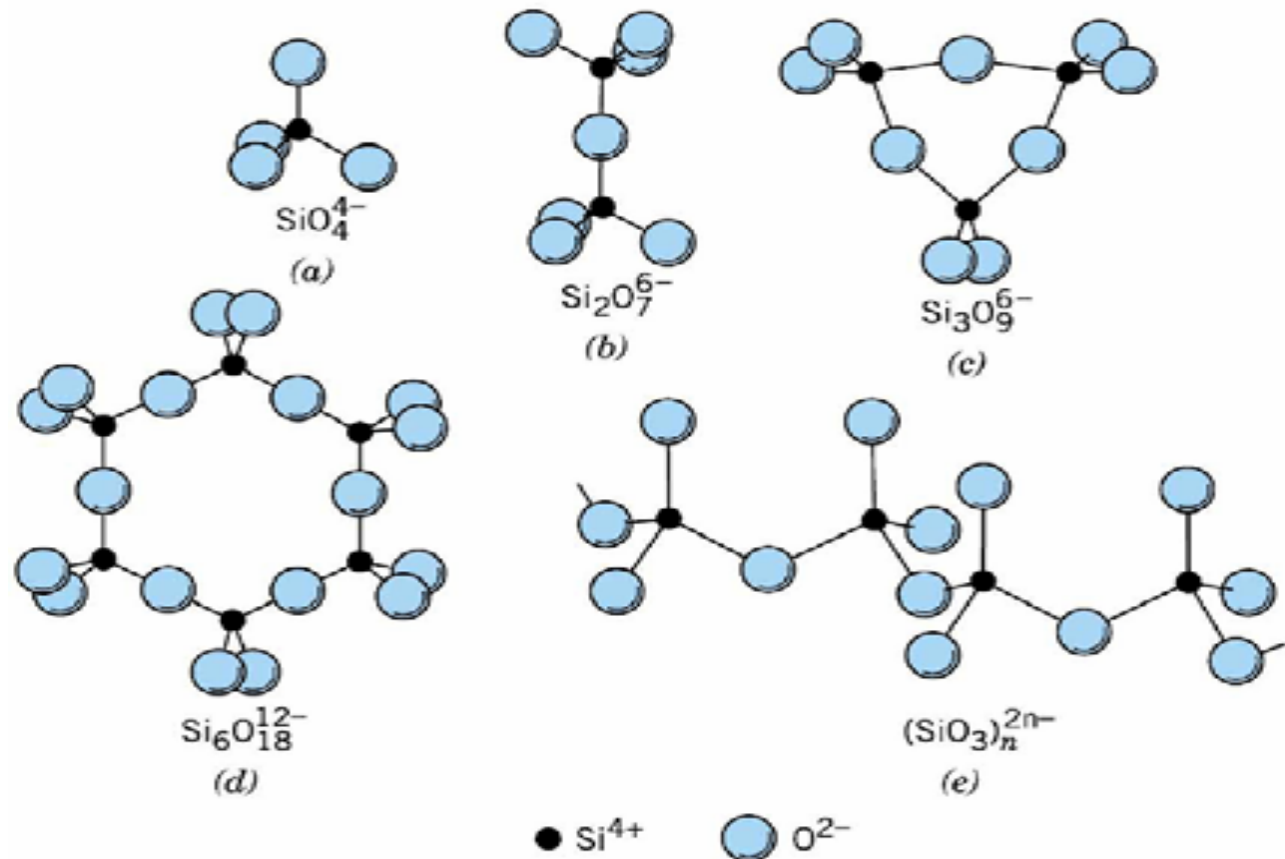
- Grundenheten för att förstå silikatstrukturerna är SiO_4^{4-} - tetraedern
 - Si är mindre än O
 - Den har stark tendens att vill ha 4 grannar både p.g.a. jonisitets- och sp^3 -bindningen
 - => Silikatstrukturer bildas med att kombinera dessa
 - Kombinationen måste göras så att hela strukturen blir neutral





Olika tetraeder-kombinationer

- Här är några möjliga kombinationer av tetraederna
 - Notera att en del inte följer SiO₂-stökiometrin

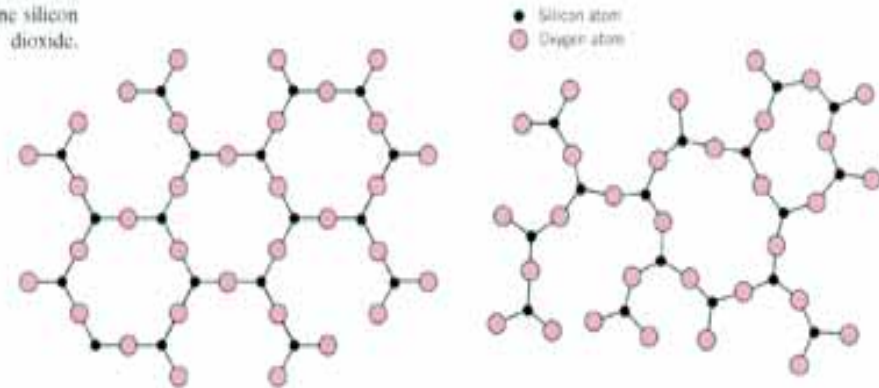


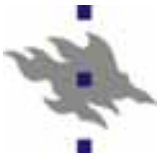


SiO₂

- Ifall alla hörn i SiO₄⁴⁻ - tetraedern delas med en annan SiO₄⁴⁻ - tetraeder, åstadkoms laddningsneutral SiO₂
 - Varje O har då två Si-grannar => laddningsneutralitet
 - Flera olika strukturer kan bildas med att kombinera dessa på olika sätt
- SiO₂ kan vara både kristallint och amorft
 - Den gamla schematiska bilden (notera att en O-bindning per Si-atom lämnats oritad)

(a) crystalline silicon dioxide and (b) noncrystalline silicon dioxide.





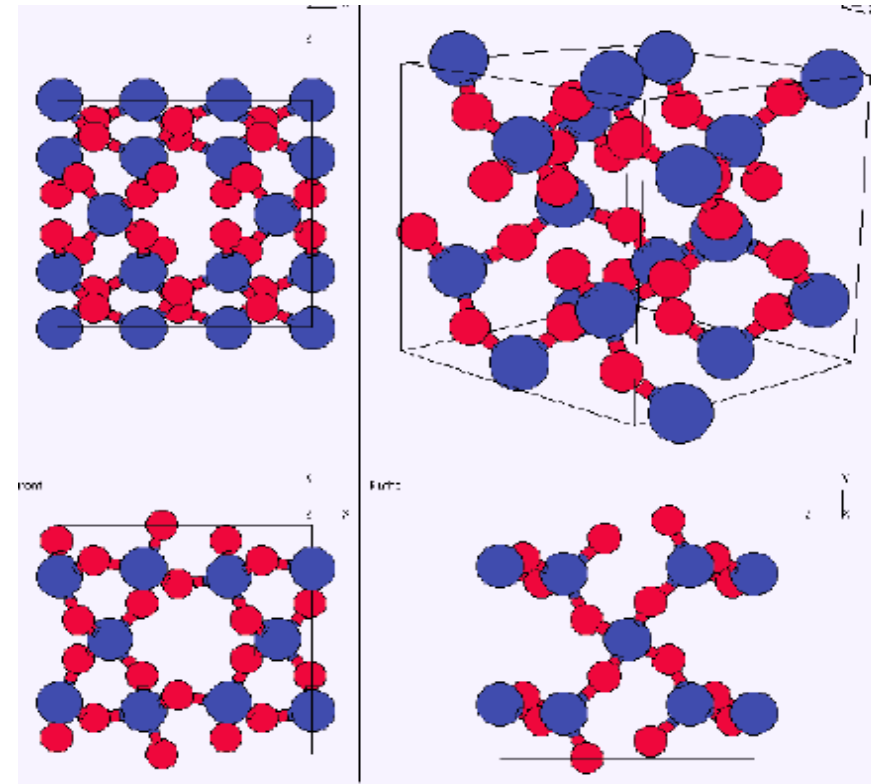
Kristallin SiO₂

- SiO₂ förekommer i 3 olika kristallina former (polymorfer) vid normaltryck:
 - α-kvarts: $\rho = 2.648 \text{ g/cm}^3$, upp till 573 °C
 - β-kvarts: $\rho = 2.533 \text{ g/cm}^3$, upp till 867 °C
 - tridymit: $\rho = 2.27 \text{ g/cm}^3$, upp till 1470 °C
 - kristobalit: $\rho = 2.30 \text{ g/cm}^3$, upp till smältpunkten 1710 °C
- Namngivningen av kristallina SiO₂-strukturer är mycket konfunderande: det talas om "low" och "high" och om "alpha" och "beta" varierande i olika källor
 - Men det som står ovan är pålitligt (flera källor ger samma, ex. CRC)
- Dessutom finns andra faser som uppkommer vid höga tryck eller i ojämvt: coesite, stishovit, lechatelierite, keatite, ...



α -kvarts

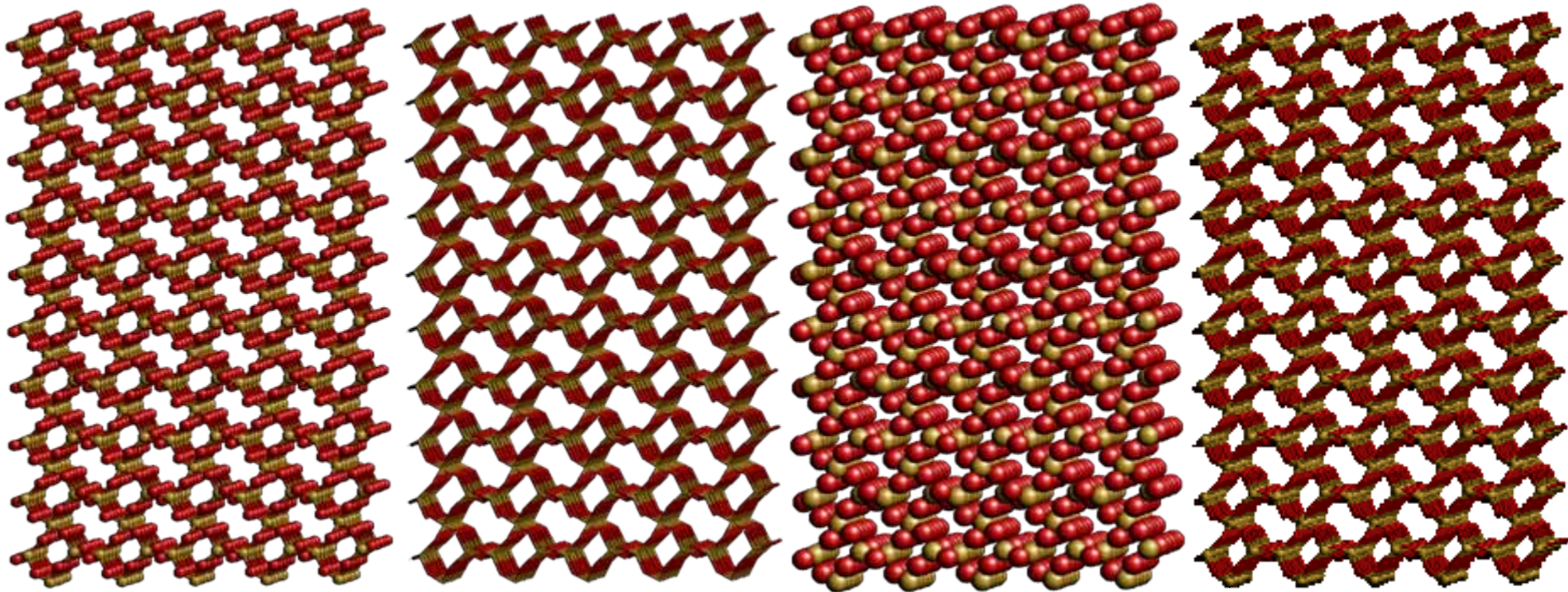
- Strukturen av α -kvarts är relativt komplex.
 - Hexagonal enhetscell, 9 atomer per cell
 - Långa rader av tetraedrar
 - Vinkeln mellan bindningar till Si alla nära den tetraedriska 109.47° ($108^\circ - 110^\circ$)
 - Vinkeln mellan bindningar till O ungefär 143.65°





α -kvarts

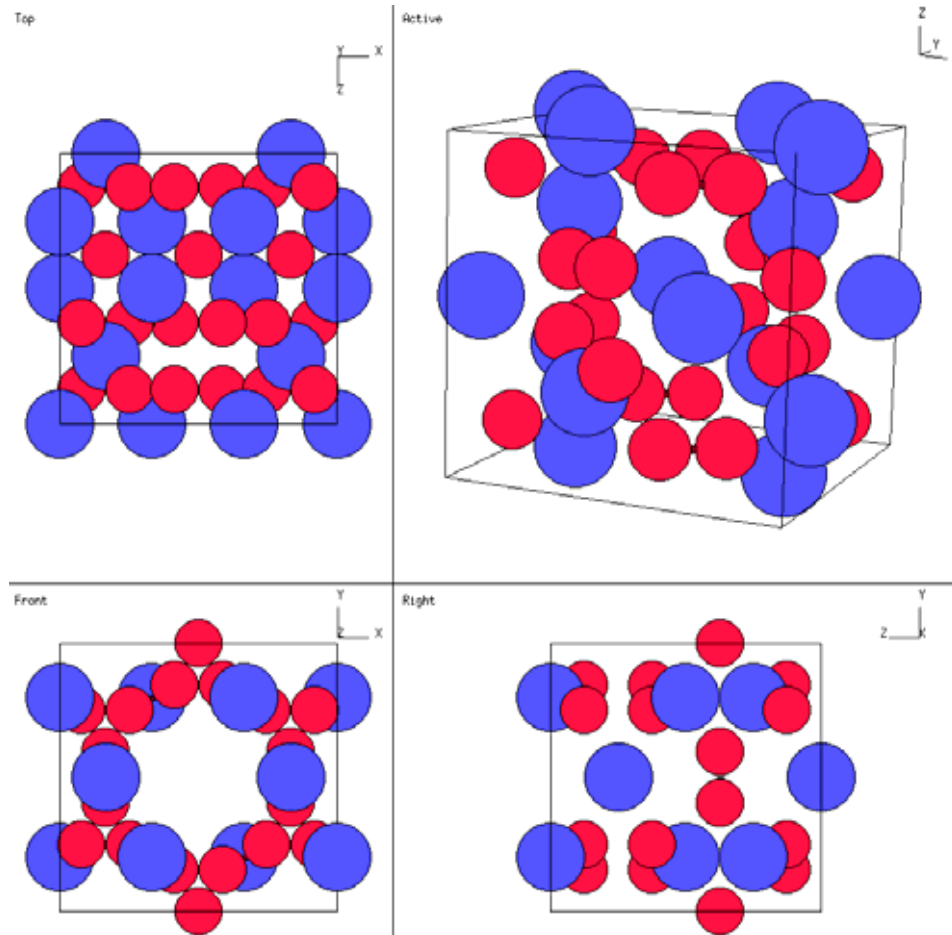
- Samma struktur ritat med olika boll-storlekar
 - 2250 atomer, 5x5x5 rätvinkliga enhetsceller
 - Notera hur olika strukturen kan se ut bara p.g.a. olika sätt att rita





β -kvarts

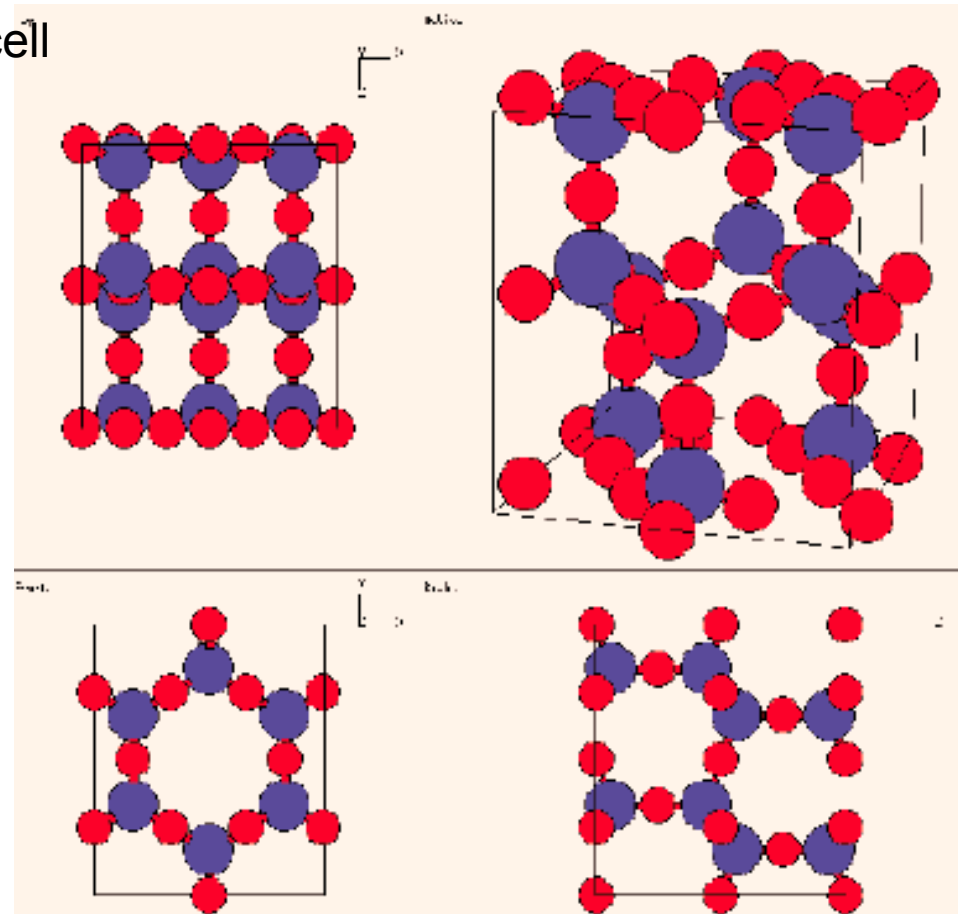
- β -kvarts är mycket nära till α -kvarts i sin struktur
 - Fastransition sker spontant och involverar bara små atomförskjutningar
 - Densiteten nästan identisk \rightarrow ingen märkbar volymeförändring
- Dock mera symmetri

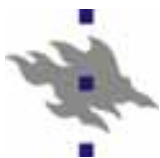




Tridymit

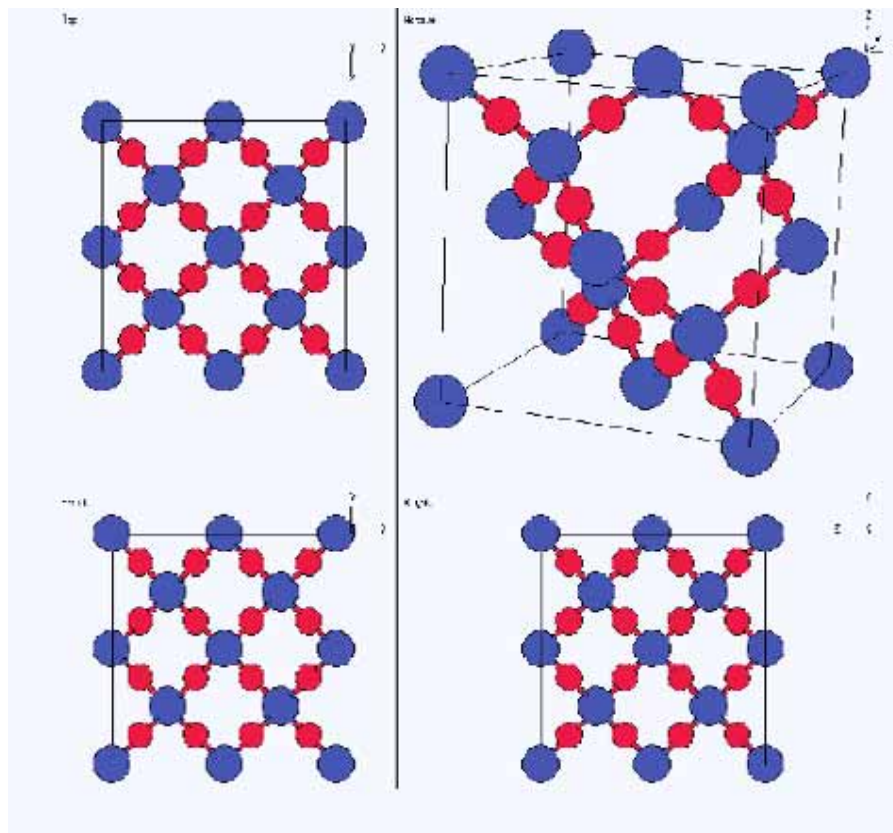
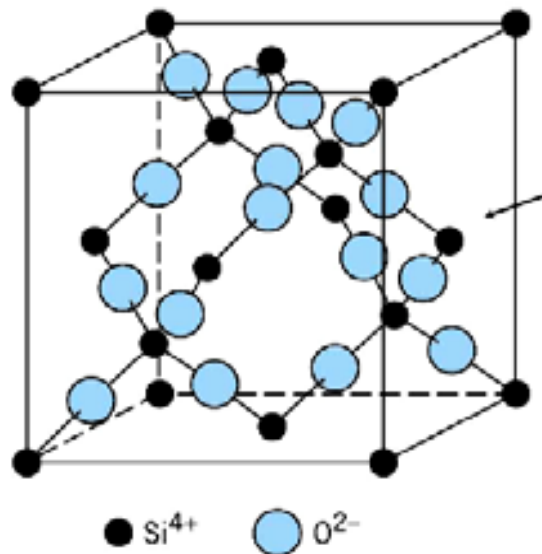
- Tridymit är något enklare
 - Rätvinklig enhetscell

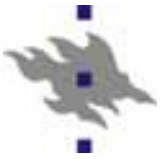




Kristobalit

- Kristobalit-strukturen är ännu enklare
 - Kubisk(?)
 - Si-atomerna bildar ett diamantgitter
 - O-atomerna mellan Si





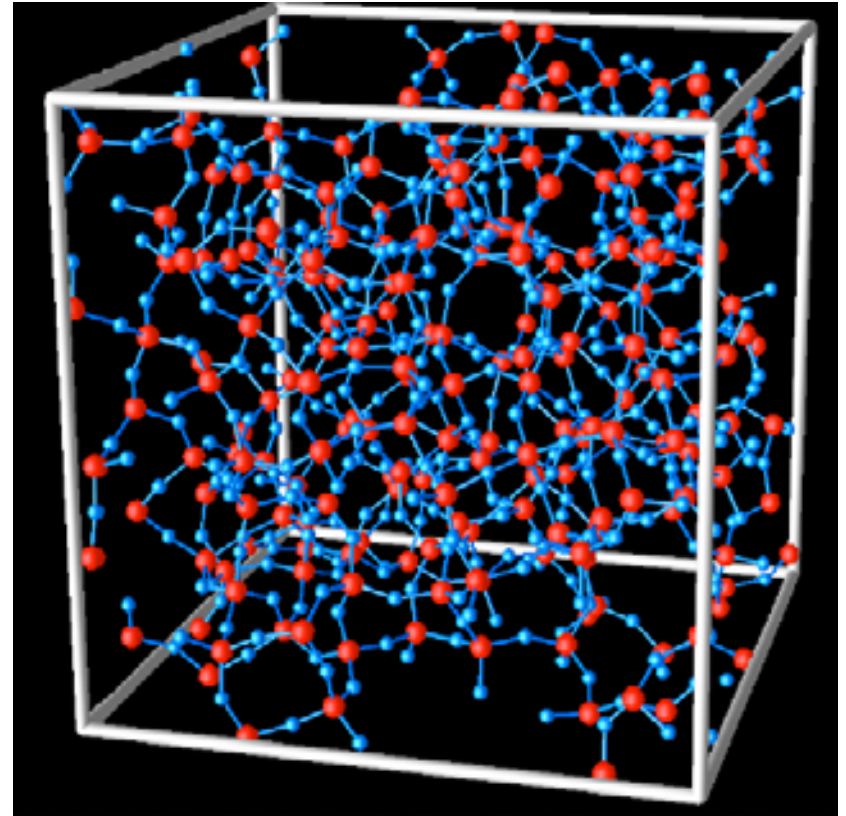
Amorft SiO_2

- I amorft SiO_2 av hög kvalitet förenas SiO_4^{4-} - tetraedrarna alltid vid hörnen, men så att långräckviddsordning inte förekommer
 - Alltså är bindningsomgivningen fortfarande ideal för alla atomer
 - Amorft SiO_2 kan bildas med snabb nerkylning ur vätskefas eller oxidering av kisel
 - Engelska termerna "fused silica" och "vitreous silica" avser just amorft SiO_2 som bildats med nerkylning
- Det är viktigt att göra skillnaden i tillverkningsmetod:
 - Amorft SiO_2 kan också tillverkas med helt andra metoder som utgående från en vätskelösning ur vilken vätskan låts avdunsta (sol-gel-metod). Då får man en mycket lågdensitets amorft SiO_2



Amorft SiO_2

- Datorgenererad modell av $\alpha\text{-SiO}_2$ med perfekta bindningsomgivningar

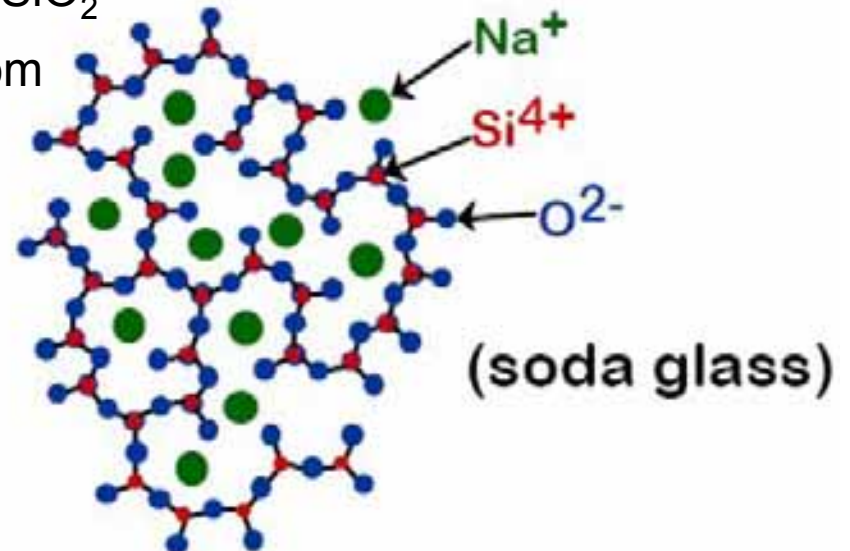


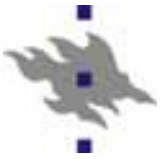
[Sebastian von Alftan, doktorsavhandling, Tekniska högskolan 2006 och PRB 68, 073203. $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$, $N = 1536$ atomer]



Glas

- Glas i den traditionella bemärkelsen av helt eller delvis genomskinliga material bildas med SiO_4^{4-} - tetraedern som bas
 - Glas är alltid amorfa
 - Grundiden i glas är att lägga till några andra atomer till SiO_2 (eller någon annan oxid) som bryter dess tendens att kristalliseras





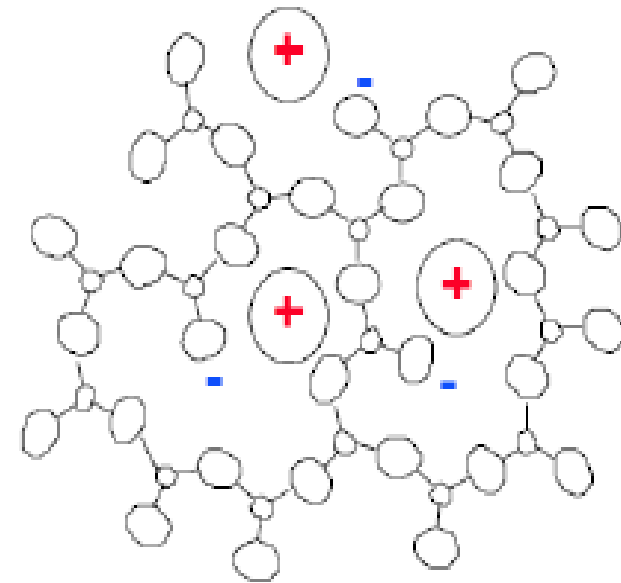
Glas

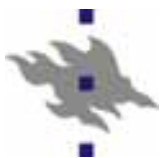
- Grundobjektet som formar ett polyeder-nätverk kallas ***nätvärksformare*** ("network former") eller ***glasformare*** ("glasformare")
 - Oxider som intrinsiskt formar glasliknande strukturer
- ***Nätverksmodifierare*** ("network modifiers") är katjoner som modifierar strukturen
 - De terminerar tetraeder-nätverk genom att de har mindre laddning än Si och därmed krävs färre syre-anjoner för att balansera laddningen
- ***Nätverks-intermediära*** ("network intermediates") är atomer som kan både bilda glas eller verka som modifierare
 - T.ex. Al



Nätverksmodifierare

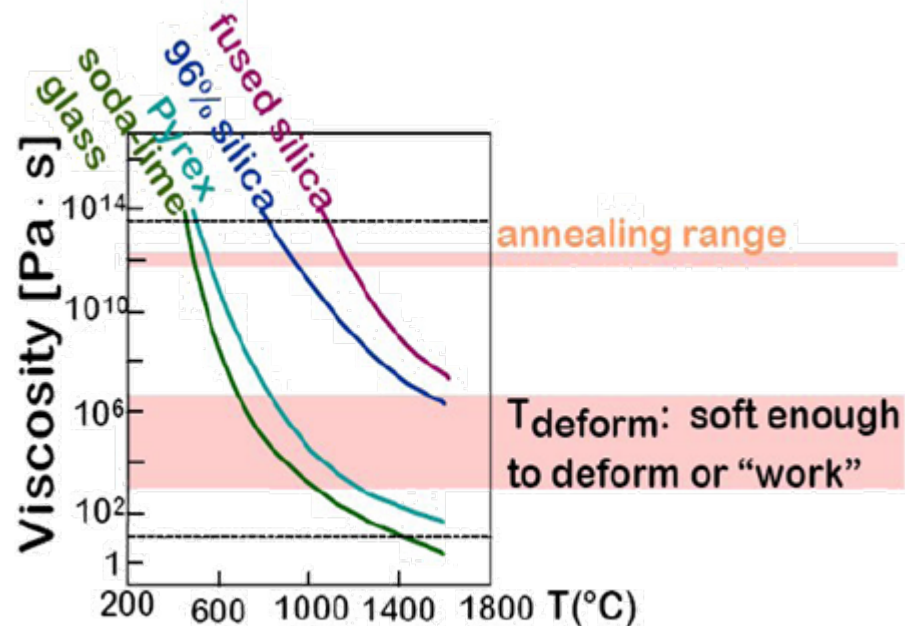
- I.o.m. att nätverksmodifierare förkortar tetraeder-nätverk, gör de också hela strukturen mer flexibel
- Detta leder till lägre smältpunkt och lägre viskositet
 - (Låg viskositet \Leftrightarrow flyter lätt)
 - Bra för processering
- Samtidigt också lägre elastisk hårdhet

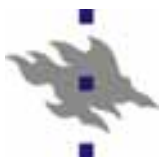




Nätverksmodifierare och viskositet

- Modifierarnas roll illustreras i bilden nedan
- Viskositeten sjunker alltså med temperaturen och med orenheterna
 - Mycket naturligt: tänk på traditionell glasblåsning
 - Bilden illustrerar vilket viskositetsområde som är lämpligt för deformation/processering
 - Med modifierare sjunker alltså temperaturen som är lämplig för processering => bra





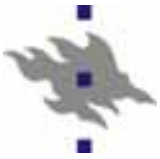
Tabell över nätverksformare, - intermediära och - modifierare

(Notera den
kufiska gamla
enheten g-atom,
betyder mol)

	M in MO _x	Valence	Dissociation Energy per MO _x (kcal/g-atom)*	Coordination Number	Single-Bond Strength (kcal/g-atom)*
Glass formers	B	3	356	3	119
	Si	4	424	4	106
	Ge	4	431	4	108
	Al	3	402-317	4	101-79
	B	3	356	4	89
	P	5	442	4	111-88
	V	5	449	4	112-90
	As	5	349	4	87-70
	Sb	5	339	4	85-68
Zr	4	485	6	81	
Intermediates	Ti	4	435	6	73
	Zn	2	144	2	72
	Pb	2	145	2	73
	Al	3	317-402	6	53-67
	Th	4	516	8	64
	Be	2	250	4	63
	Zr	4	485	8	61
Modifiers	Cd	2	119	2	60
	Sc	3	362	6	60
	La	3	406	7	58
	Y	3	399	8	50
	Sn	4	278	6	46
	Ga	3	267	6	45
	In	3	259	6	43
	Th	4	516	12	43
	Pb	4	232	6	39
	Mg	2	222	6	37
	Li	1	144	4	36
	Pb	2	145	4	36
	Zn	2	144	4	36
	Ba	2	260	8	33
	Ca	2	257	8	32
	Sr	2	256	8	32
	Cd	2	119	4	30
Na	1	120	6	20	
Cd	2	119	6	20	
K	1	115	9	13	
Rb	1	115	10	12	
Hg	2	68	6	11	
Cs	1	114	12	10	

*Multiply by 4.184 to obtain units of kJ/mol.

Source: W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann; *Introduction to Ceramics*. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, Inc.



Stanworths regler

- Det finns olika regler som (försöker) beskriva vilka ämnen kan vara **glasformare**
- De är liknande, men ingen fungerar i alla fall
- Som ett exempel Stanworths regler för metalloxidglas:
 - Katjon-valensen ≥ 3
 - En ökande tendens att forma glas med sjunkande katjonstorlek
 - En katjon-elektronegativitet mellan 1.5 och 2.1
- T.ex. Si har formell valens +4 och elektronegativitet 1.8 så den fyller dessa bra, men Na_2O fyller inte (Na elektronegativitet 0.9)
 - Men som sågs kan Na bra vara en nätverksmodifierare

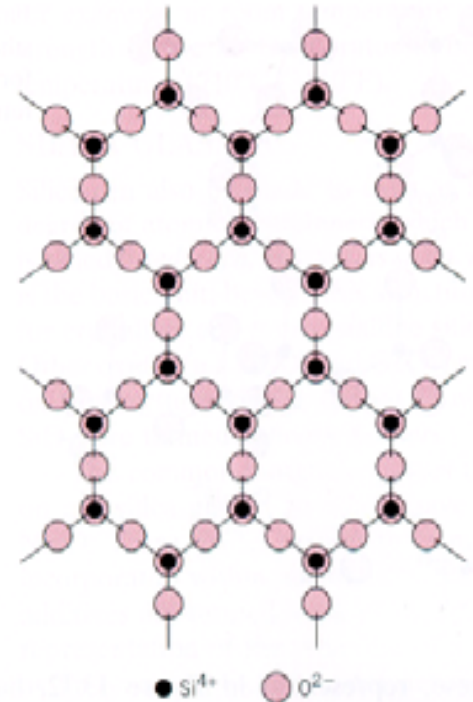


Silikatlager ("Silicate sheets")

- En viktig variant av silikater är de vars grundstruktur består av silikat-lager
- Ifall istället för att dela alla hörn i SiO_4^{4-} - tetraederna, bara 3 hörn delas, leder detta till stökiometrin (relativa atomantalet)



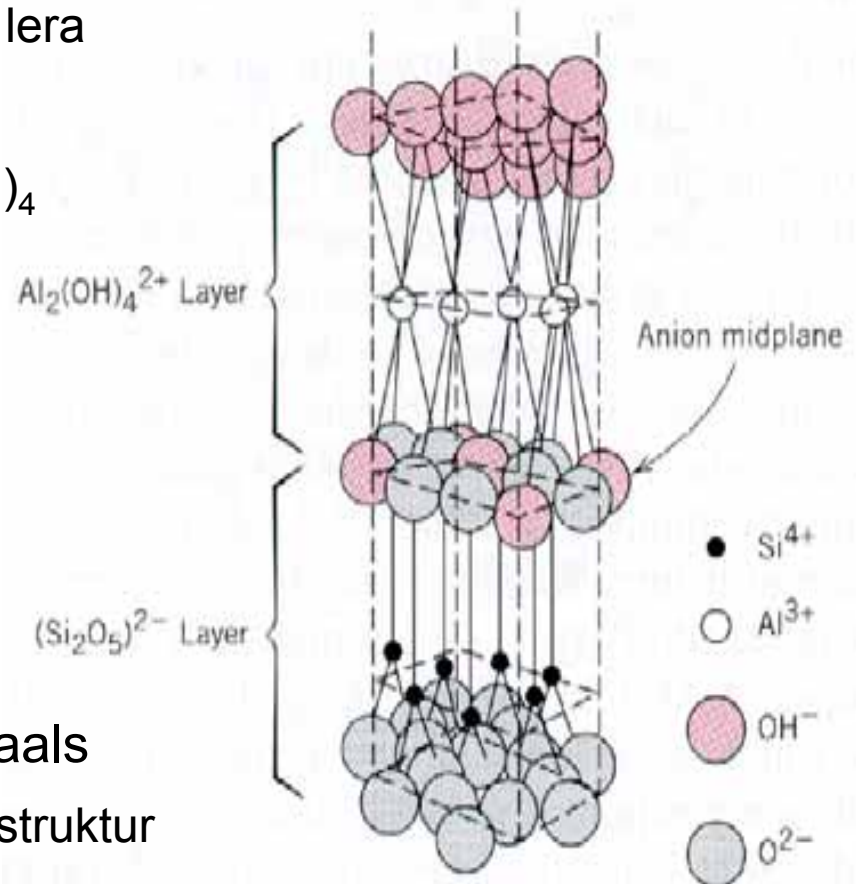
- Upprepningsenheten är i planet $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ eller $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$
- För att åstadkomma laddningsneutralitet måste man lägga till andra katjoner, t.ex. Al^{3+} , K^+ eller Na^+ .





Silikatlager: Iera

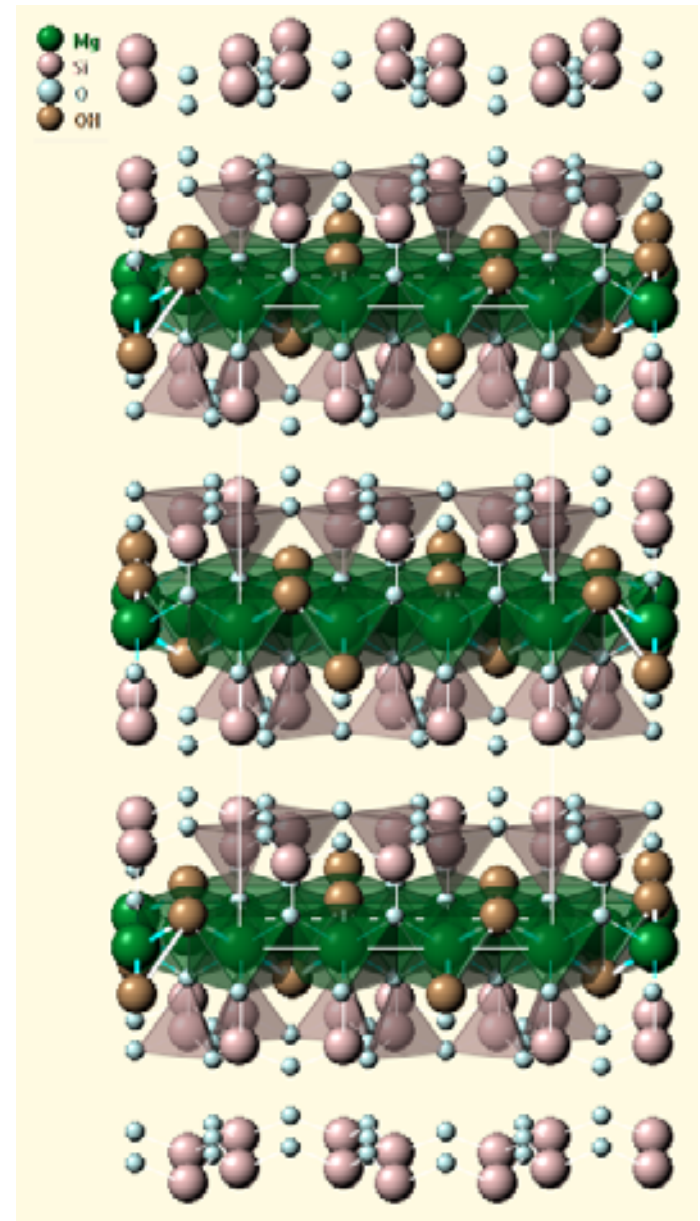
- Dessa lager kan sedan bindas till varandra via joniska krafter eller andra lager som innehåller mera av nätverksmodifierare
 - Detta är grundstrukturen i Iera
- Exempel:
 - kaolinit-Iera $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
 - $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ lagrena neutraliseras av $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ - lager
 - Notera: z-riktningen i bilden är överdriven
- Växelverkan mellan lagrena är svag van der Waals
 - => de kan glida lätt, mjuk struktur

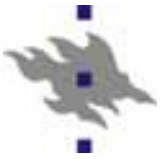




Silikatlager: talk

- En annan välkänd silikatlagerstruktur är talk, $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$





Silikatlager: muskovit eller "mica"

- En ytterligare välkänd silikatlagerstruktur är muskovit, eller bättre känt på engelska som "mica", $K_2Al_4(Si_6Al_4)O_{20}(OH)_4$
- Denna har också en lagerstruktur, där de 2 stora K-jonerna bildar ett stort avstånd mellan två atomlager
- Därmed kan kristallen lätt klyvas längs med K-lagret => möjliggör tillverkning av atomärt jämna ytor
 - Populärt material som underlag vid atomdeponering och tunnfilmstillverkning på forskningsnivå

