



530117 MATERIALFYSIK VT 2010

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

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

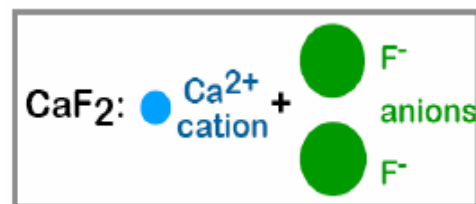
- Totala jonisiteten måste vara noll (annars Coulombexplosion)
 - Därmed kan man genast säga att i en förening K_x^{+p}A_y^{-q} måste $xp - yq = 0 \Rightarrow \frac{p}{q} = \frac{y}{x}$

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

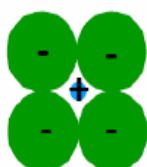


Grundide för att forma struktur

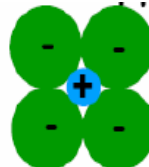
- Totala jonisiteten är noll
- Jonisiteten är känd
- Jonradierna är kända



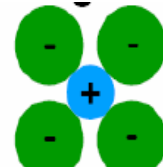
- Beaktande detta, sök en struktur där antalet motsatt laddade grannar är maximalt så att jonerna ännu rör den motsatta typen
 - Maximerar Coulomb-attraktionen
 - Om jonerna inte rör varandra, är strukturen instabil (vänster)



unstable



stable



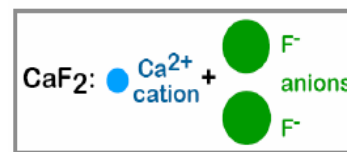
stable

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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

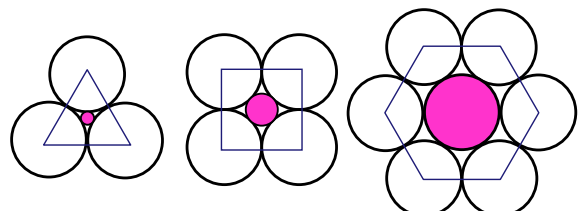


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Polygoner och jonradieförhållandet i 2D

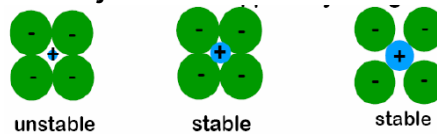
Betrakta dessa 2-dimensionella polygoner

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

- T.ex. för kvadratgeometrin ser man lätt att

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

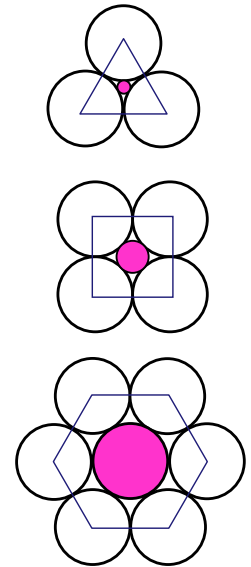
Men om vi minns följande:



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

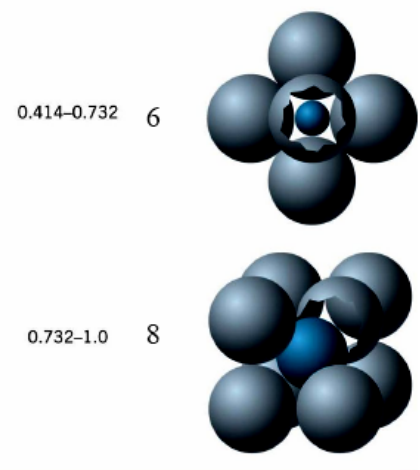
- Samma grundide gäller också i 3D, geometrin är bara mer komplicerad

- 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	
0.155-0.225	3	
0.225-0.414	4	





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 koordinationsen $Z=4$ 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

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



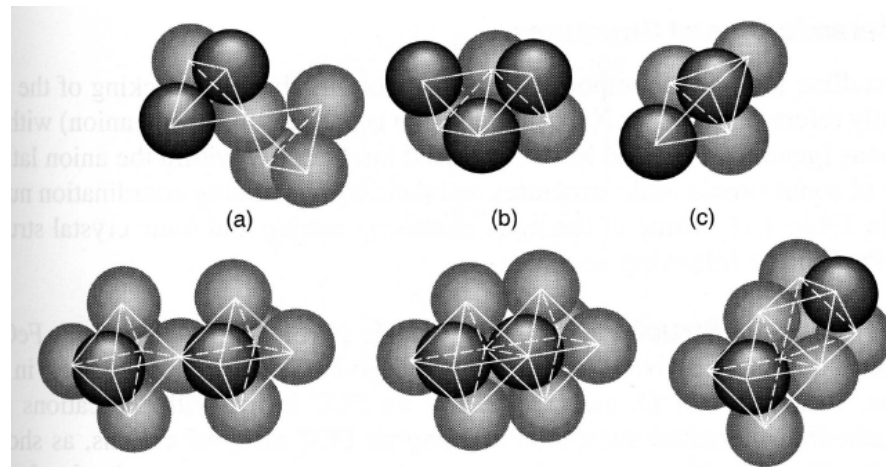
Pauling III & IV

- 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: polyederns mitt är längst från varandra i fallen a) då bara hörnena är gemensamma



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Pauling V

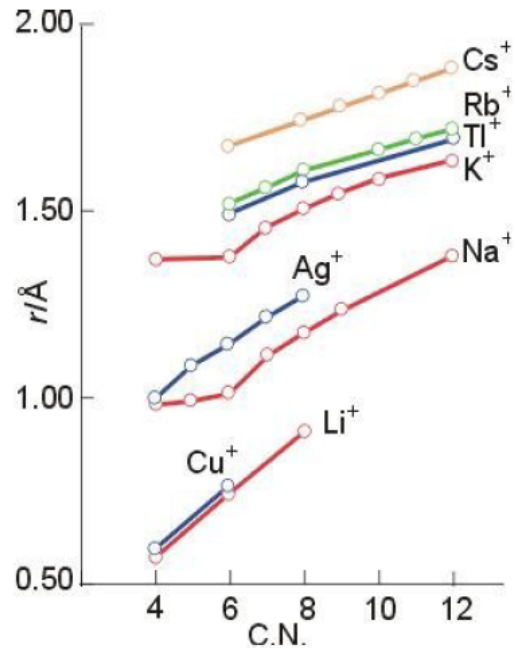
- Paulings V regel säger att *antalet olika typers polyedrar tenderar att vara litet*
 - Det är svårt att packa ihop polyedrar av många olika former och storlek effektivt

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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		

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Trender i jonradier

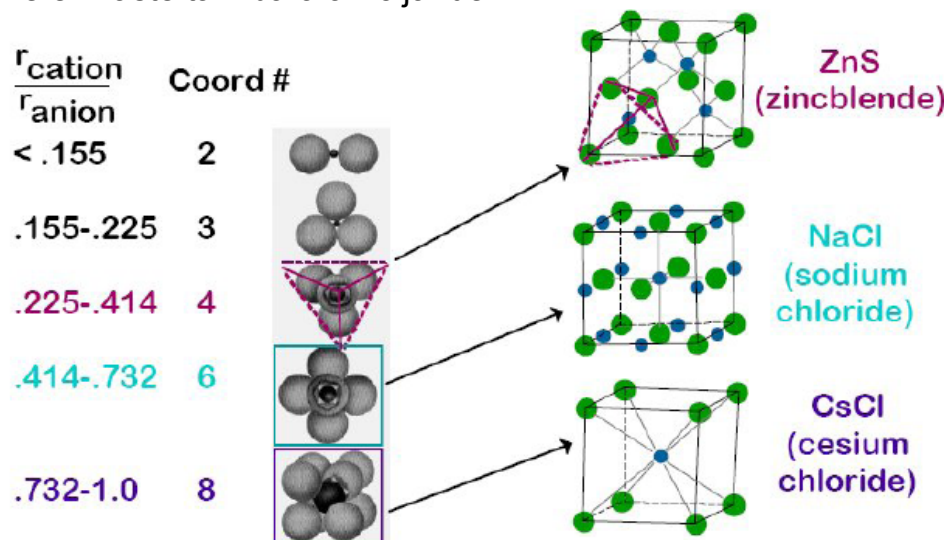
- Vi listar här en del trender som jonradier brukar ha
 - De flesta har nämnts redan tidigare
- 1. Jonradierna ökar då man går neråt i samma kolumn i periodiska systemet
 - Den s.k. *lanthanid-kontraktionen* minskar denna effekt för de allra tyngsta grundämnena
- 2. Radierna för lika laddade joner minskar 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. $r(\text{Cs}^+) > r(\text{F}^-)$

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Strukturer som resulterar

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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Strukturer som resulterar

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

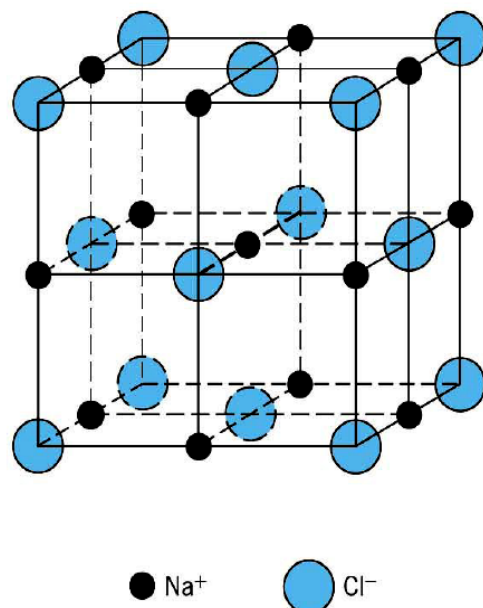
Anion Packing	Coordination Number of M and O	Sites by Cations	Structure Name	Examples
Cubic close-packed	6:6 MO	All oct.	Rock salt	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
Cubic close-packed	4:4 MO	1/2 tet.	Zinc blende	ZnS, BeO, SiC
Cubic close-packed	4:8 M ₂ O	All tet.	Antifluorite	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) ₂ 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

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Koksalt-strukturen

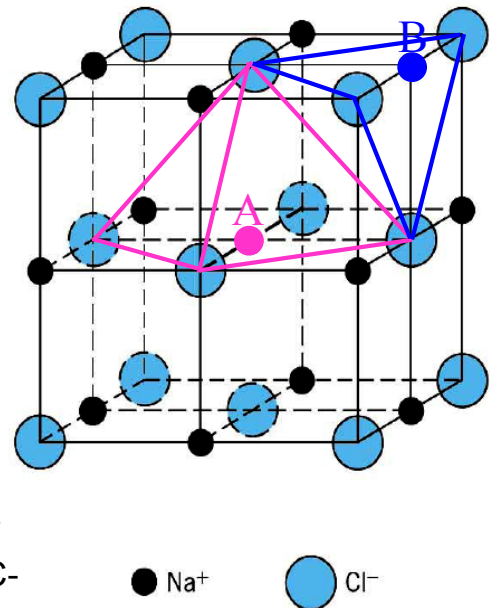
- Vi ser nu på några av de viktigaste strukturerna i mer detalj
- En av de vanligaste är koksalt-strukturen ("rocksalt"), NaCl-strukturen
- Koordination=6 för alla atomer
- Jfr. jonradierna: Na⁺ 0.102, Cl⁻ 0.181 => $r_K / r_A = 0.564$ => koordination 6 => fungerar!





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 sidorna, 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

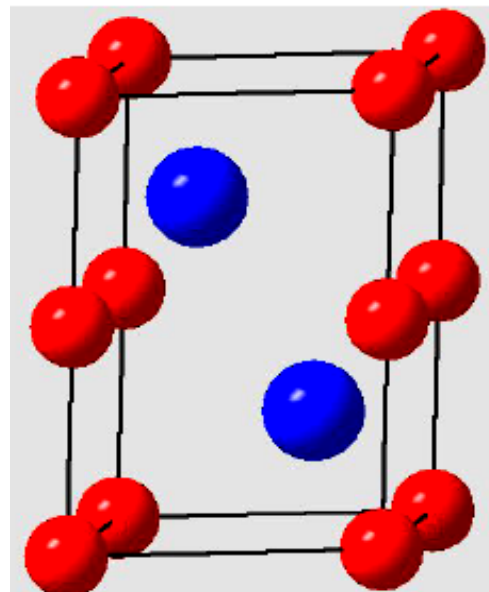


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Andra strukturer för koordinations 6: NiAs-typ

- Alla atomer har koordinations 6
 - Men mindre symmetri

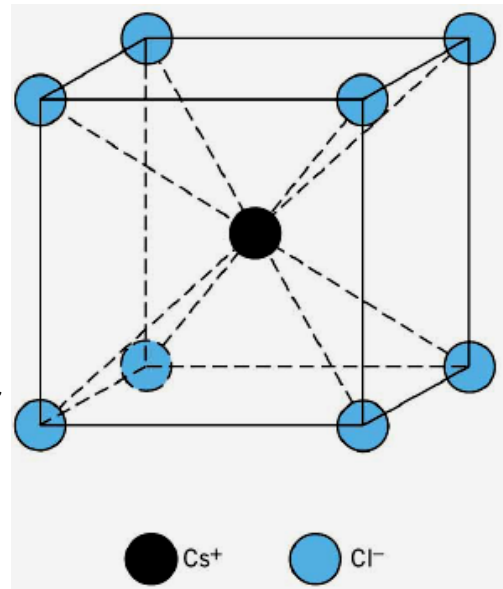


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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

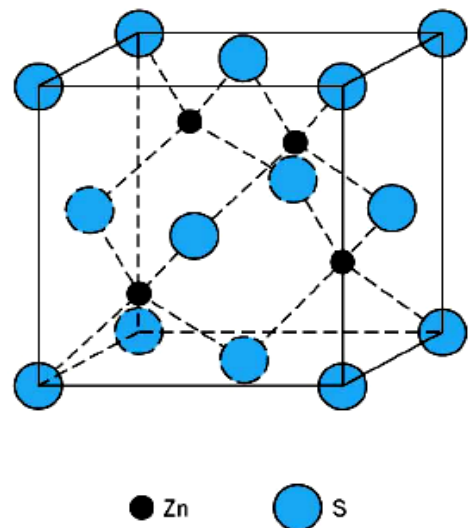


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Zinblend

- Zinblend (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
- Kompoundhalvledare med låg jonisitet har ofta denna struktur!
 - ZnS, GaAs, kubisk SiC, ...

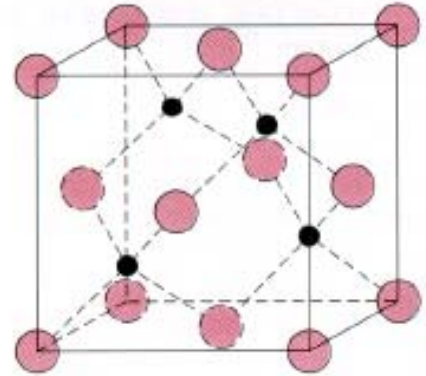


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Zinblend

- 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

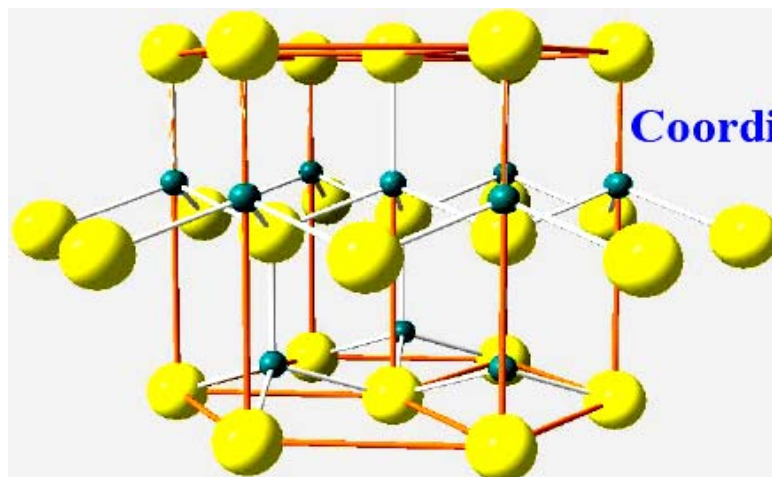


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Andra strukturer med Z=4: Wurtzit

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

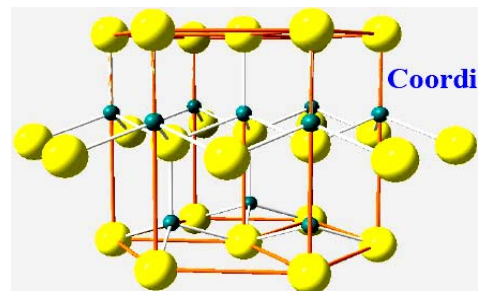
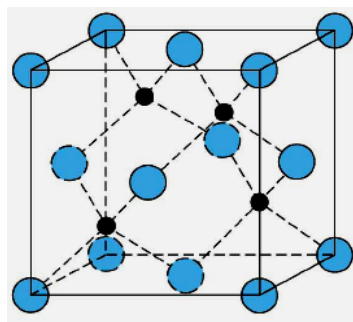


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Zinblende vs. Wurtzit

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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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

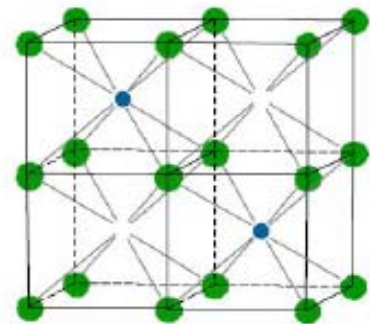
Cubic close-packed	6:6 MO	All oct.	Rock salt	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



$K_m A_p$ -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 :
 - $r_K / r_A = 0.100 / 0.133 = 0.8$
 - => 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 => de som finns har koordination 8

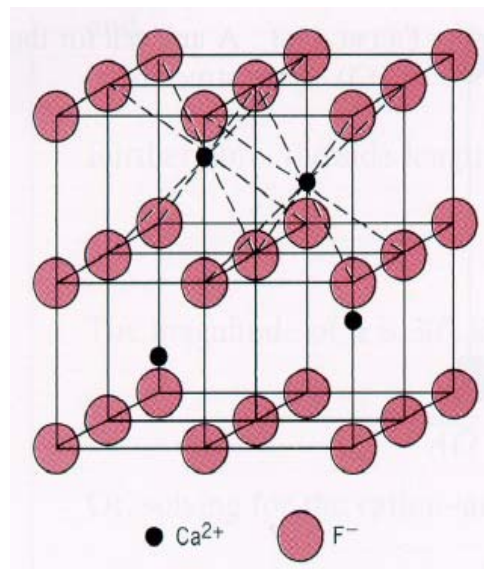


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Fluorit-strukturen

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

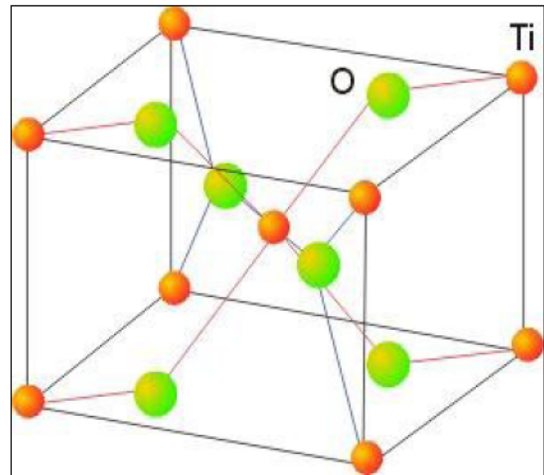


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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

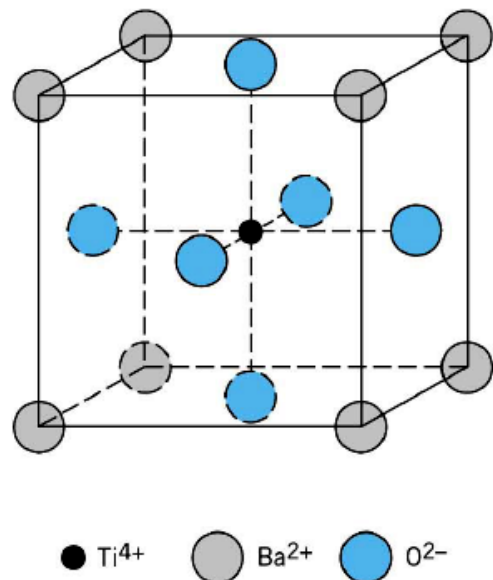


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



$\text{K}_m\text{L}_n\text{A}_p$

- Föreningar med 3 grundämnen av vilka 2 är katjoner kan betecknas $\text{K}_m\text{L}_n\text{A}_p$ (eller $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ eller...)
- En viktig klass av dessa är de s.k. perovskiterna
- Exempel: BaTiO_3
 - Notera att båda katjonerna har anjoner som grannar

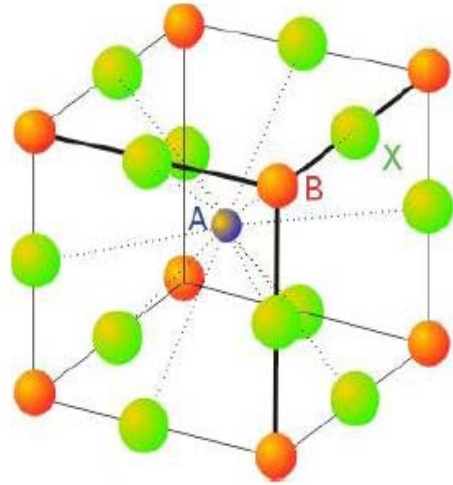


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Perovskiten CaTiO_3

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

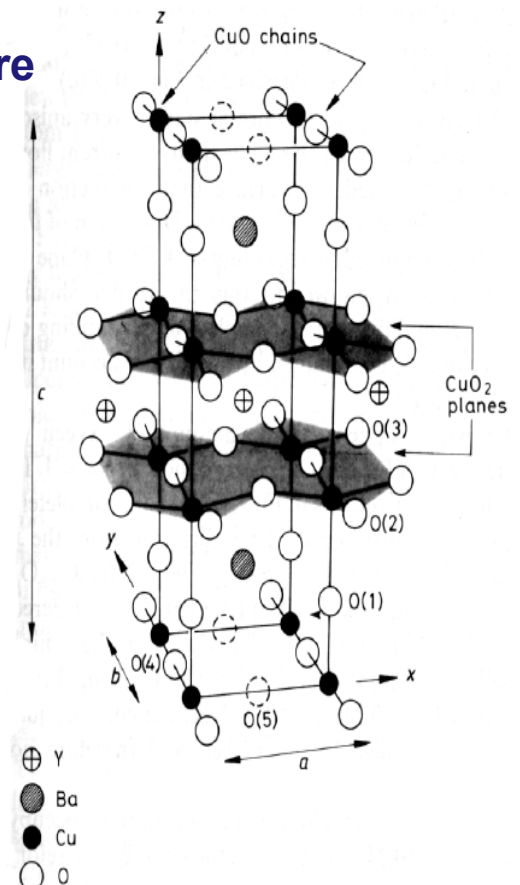


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Exempel på hög-T-supraledare

- De s.k. högtemperatur-supraledarna är kopparoxider där grundstrukturen är CuO_2 -plan
- Mellan dem finns andra metallkatjoner
- 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 supraledningsegenskaperna

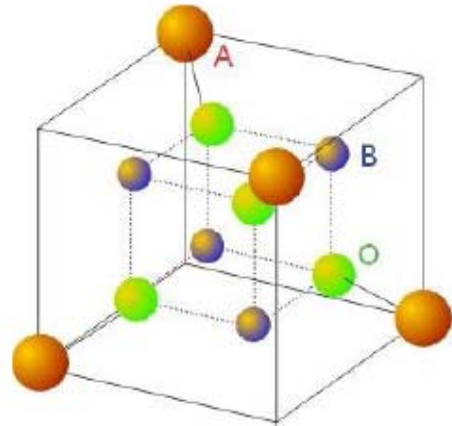


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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

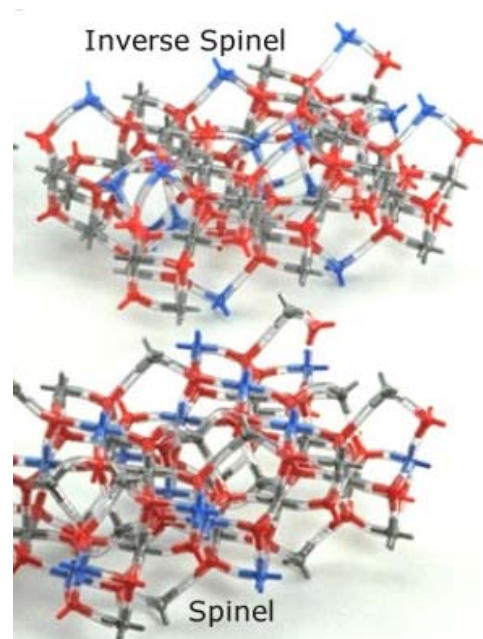


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Inversa spinell-strukturer

- I *invers spinell* är K-atomerna och varannan L-atom på oktaedriska platser, och varannan L på tetraedriska:
 - $L(KL)O_4$
- 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 $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$

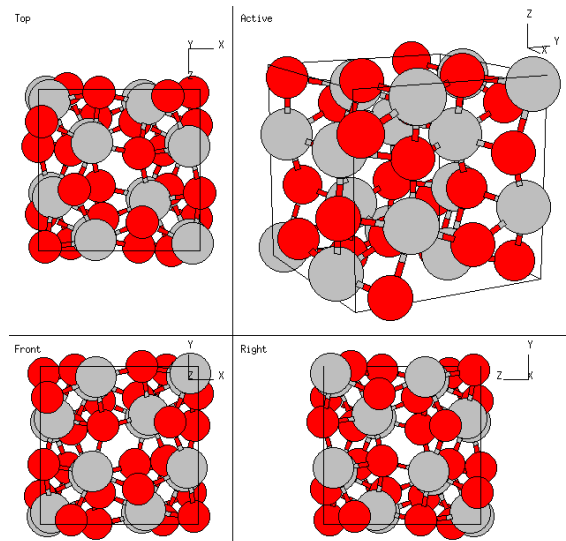


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Sammanfattningstabell av vissa av keramstrukturerna hittills

Table 13.4 Summary of Some Common Ceramic Crystal Structures

Structure Name	Structure Type	Anion Packing	Coordination Numbers		Examples
			Cation	Anion	
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_2X_4	FCC	4(A) 6(B)	4	MgAl_2O_4 , FeAl_2O_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

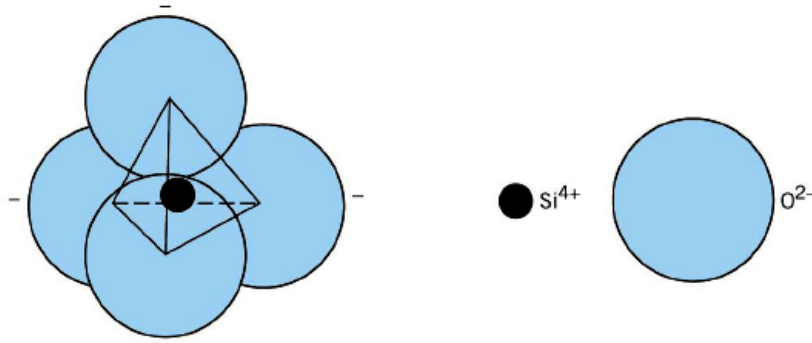
- Ett extremt viktigt specialfall av joniska keram-strukturer är *silikaterna*, d.v.s. strukturer som baserar sig på Si och O
 - Kan även innehålla andra grundämnen
- Det mesta av stenar, mark, lera, sand baserar sig på silikater
 - Si och O är de vanligaste grundämnen i jordskorpan
- Bindningen är delvis 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

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Silikater: grundenheten

- Grundenheten för att förstå silikatstrukturerna är SiO_4^{4-} - tetraedern
 - Si är mindre än O
 - Den har stark tendens att vilja 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

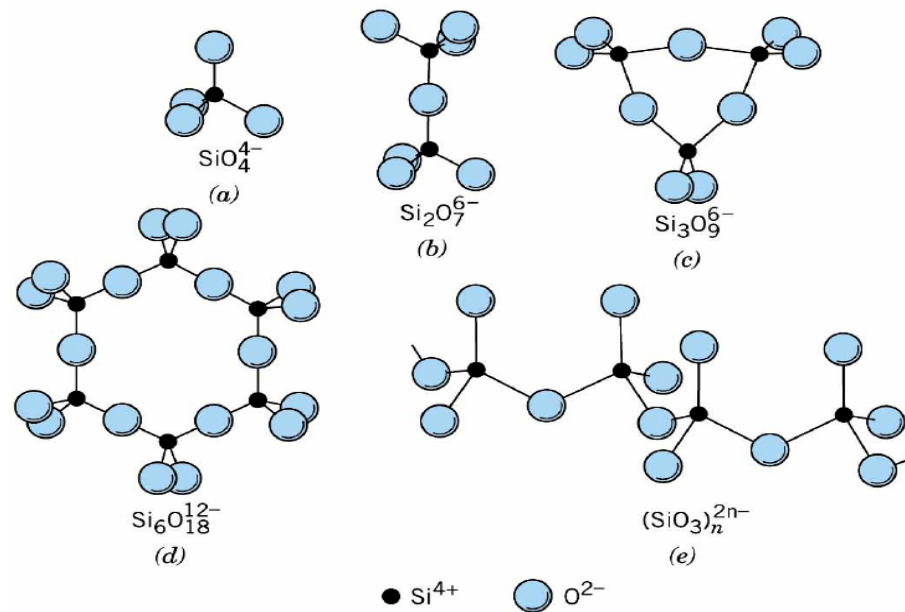


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Olika tetraeder-kombinationer

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



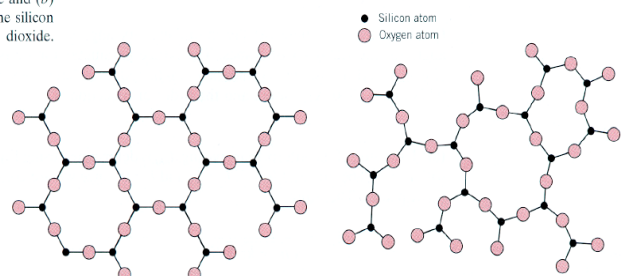
Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



SiO₂

- Ifall alla hörn i SiO_4^{4-} - tetraedern delas med en annan SiO_4^{4-} - 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 båda kristallint och amorf
 - Den gamla schematiska bilden (notera att en O-bindning per Si-atom lämnats oritad)

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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Kristallin SiO₂

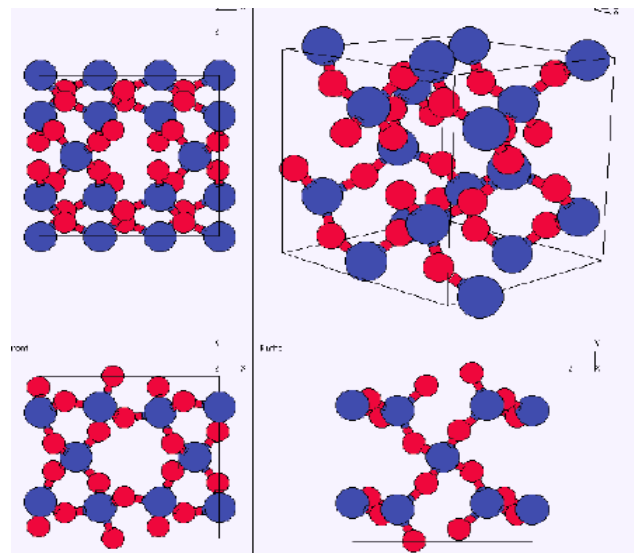
- SiO₂ förekommer i 3 olika kristallina former (polymorfer) vid normaltryck:
 - α-kvarts: $\rho = 2.648 \text{ g/cm}^3$, upp till 573 °C
 - β-kvarts: $\rho = 2.533 \text{ g/cm}^3$, upp till 867 °C
 - tridymit: $\rho = 2.27 \text{ g/cm}^3$, upp till 1470 °C
 - kristobalit: $\rho = 2.30 \text{ g/cm}^3$, 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 ojämfvikt: coesite, stishovit, lechatelierite, keatite, ...

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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° – 110°)
 - Vinkeln mellan bindningar till O ungefär 143.65°

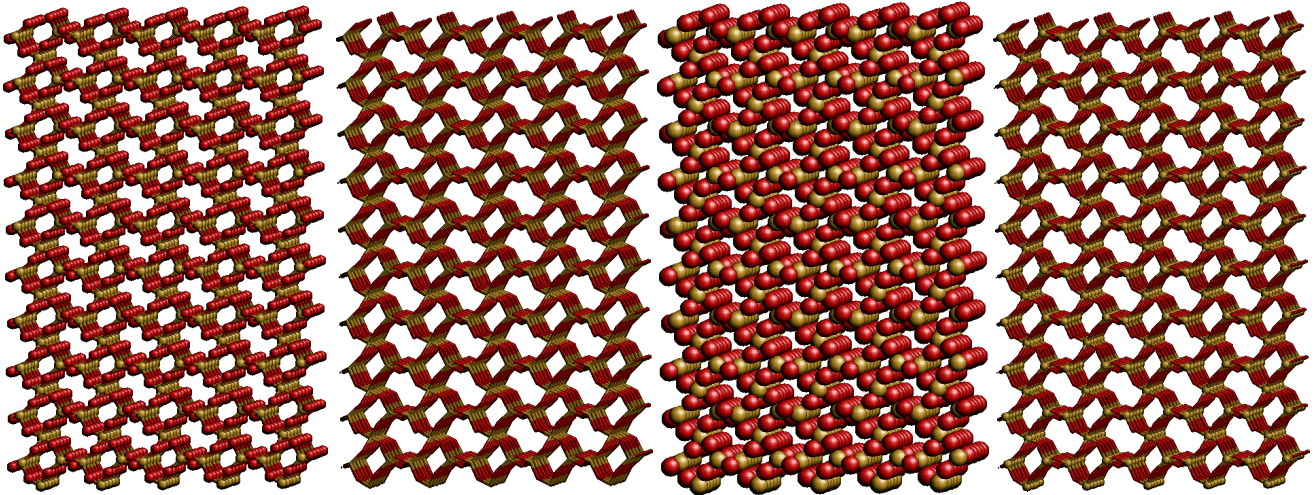


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

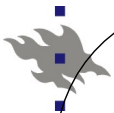


α -kvarts

- 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

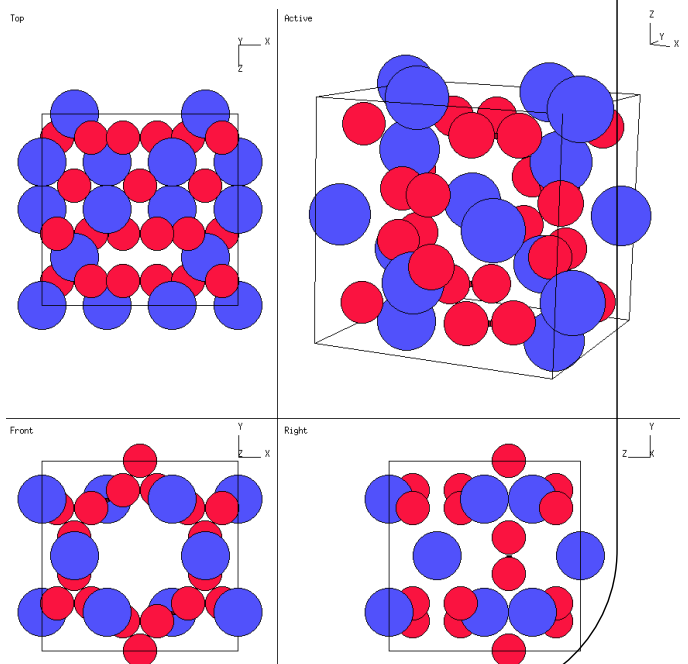


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



β -kvarts

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

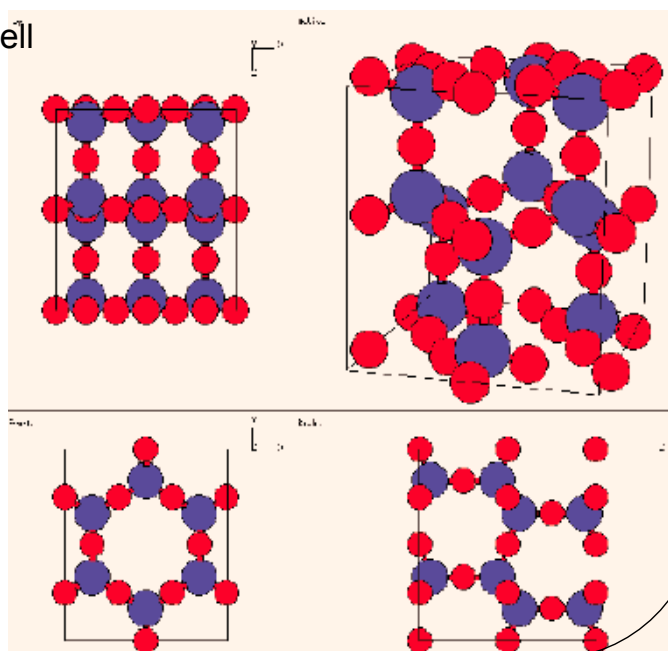


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

Tridymit

■ Tridymit är något enklare

■ Rätvinklig enhetscell



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund

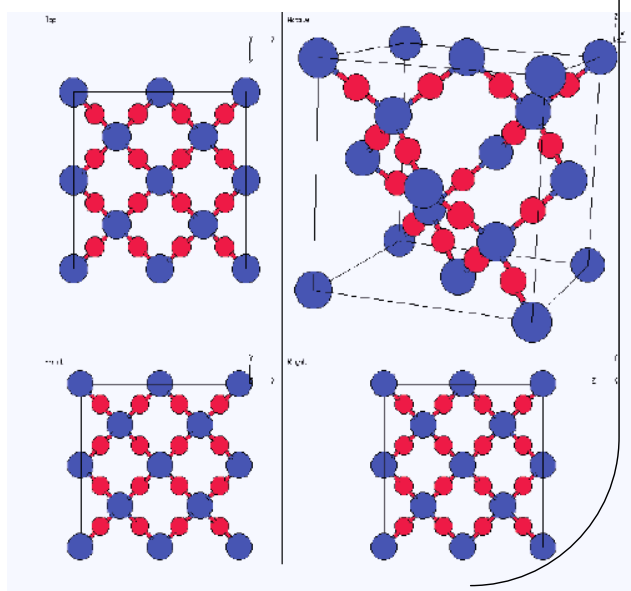
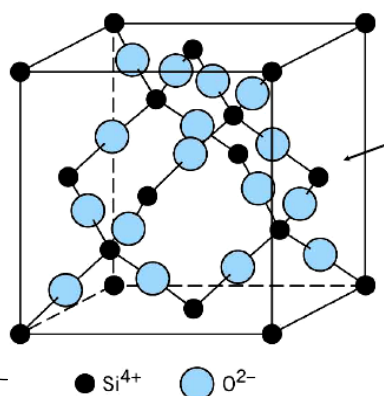
Kristobalit

■ Kristobalit-strukturen är ännu enklare

■ Kubisk

■ Si-atomerna bildar ett diamantgitter

■ O-atomerna mellan Si



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Amorft SiO₂

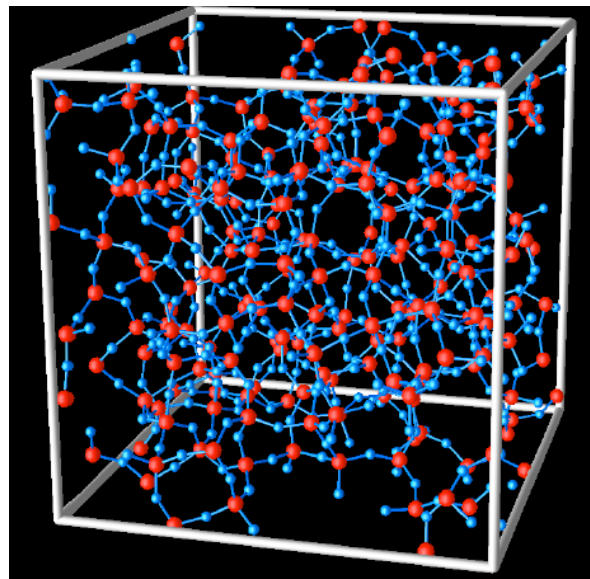
- I amorft SiO₂ av hög kvalitet förenas SiO₄⁴⁻ - tetraederna alltid vid hörnen, men så att långräckviddsordning inte förekommer
 - Alltså är bindningsomgivningen fortfarande ideal för alla atomer
 - Amorft SiO₂ kan bildas med snabb nerkylning ur vätskefas eller oxidering av kisel
 - Engelska termerna "fused silica" och "vitreous silica" avser just amorft SiO₂ som bildats med nerkylning
- Det är viktig att göra skillnaden i tillverkningsmetod:
 - Amorft SiO₂ 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 SiO₂

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Amorft SiO₂

- Datorgenererad modell av a-SiO₂ med perfekta bindningsomgivningar



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

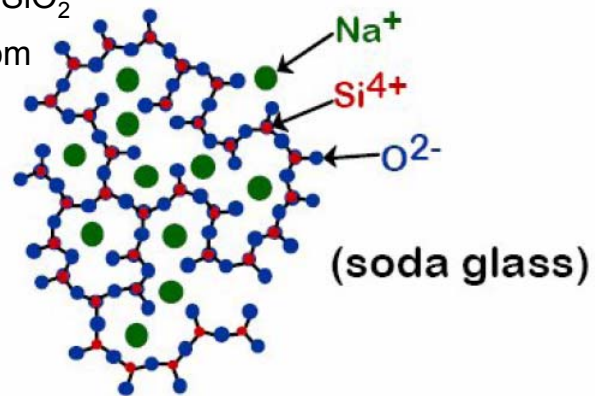
Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Glas

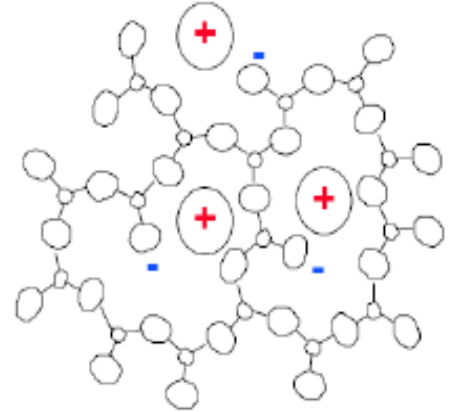
- Grundobjektet som formar ett polyeder-nätverk kallas **nätvärksformare** ("network former") eller **glasformare** ("glasformare")
 - Oxider som intrinsiskt formar glasliknande strukturer
- **Nätverksmodifierare** ("network modifiers") är katjoner som modifierar strukturen
 - De terminerar tetraeder-nätverk 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

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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

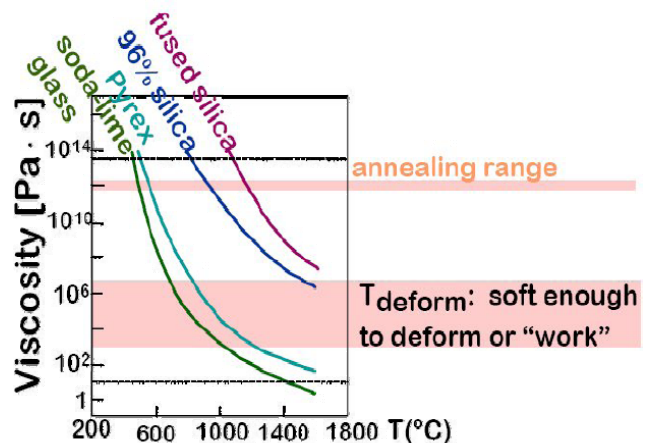


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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
	Cd	2	119	2	60
Modifiers	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.

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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 Na₂O fyller inte (Na elektronegativitet 0.9)
 - Men som sågs kan Na bra vara en nätverksmodifierare

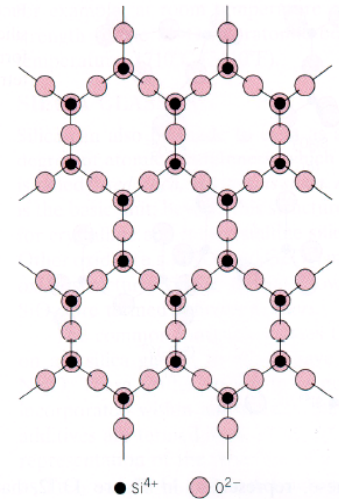
Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



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) $\text{SiO}_{2.5}$

- 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^+ .



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Silikatlager: lera

- Dessa lager kan sedan bindas till varandra via joniska krafter eller andra lager som innehåller mera av nätverksmodifierare

- Detta är grundstrukturen i lera

- Exempel:

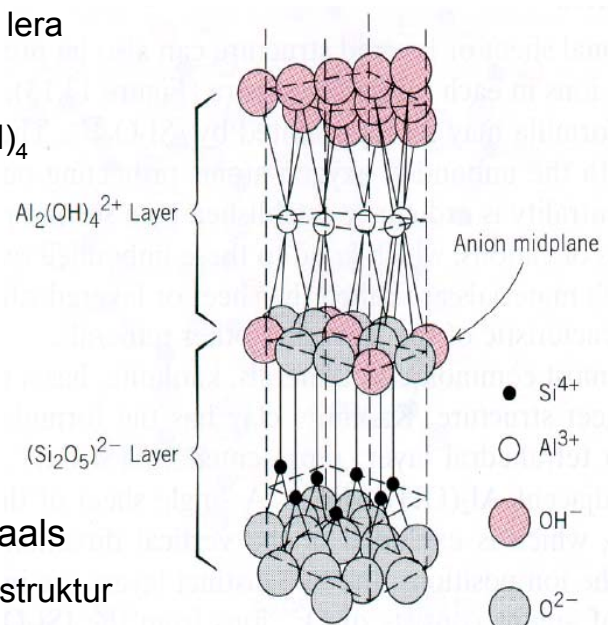
- kaolinit-lera $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$

- $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ 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

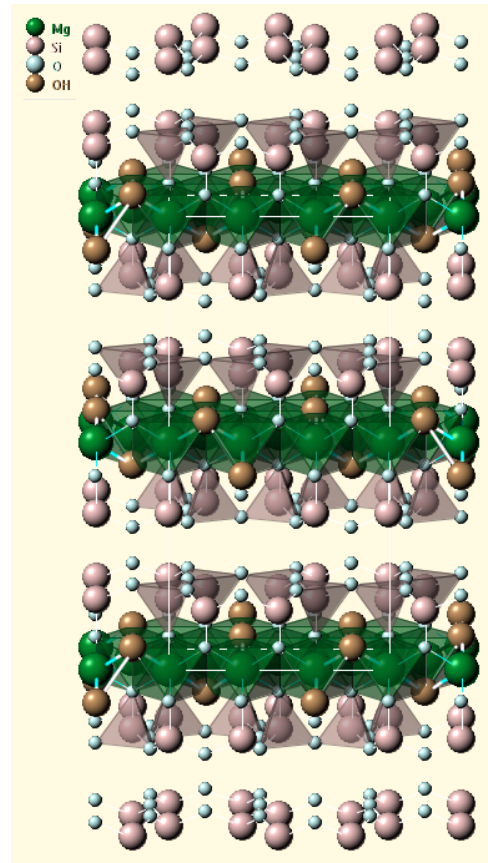


Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Silikatlager: talk

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



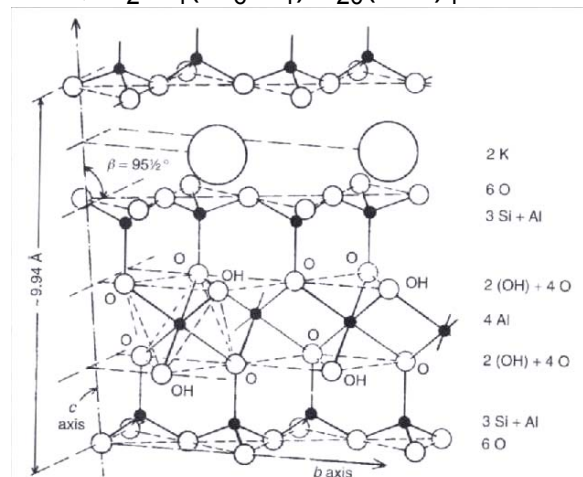
[webmineral.com/data/Talc.shtml]

Materialfysik 2010 – Kai Nordlund



Silikatlager: muskovit eller "mica"

- En ytterligare välkänd silikatlagerstruktur är muskovit, eller bättre känt på engelska som "mica", $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
- 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



Materialfysik 2010 – Kai Nordlund