



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

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

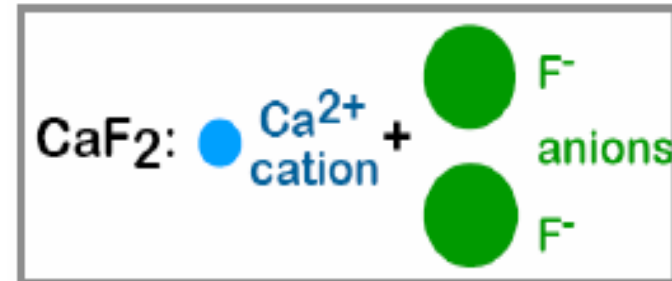
**Table 13.1** For Several Ceramic Materials, Percent Ionic Character of the Interatomic Bonds

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

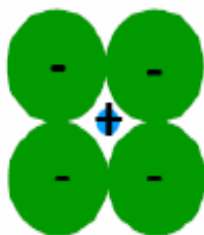


## Grundide för att forma struktur

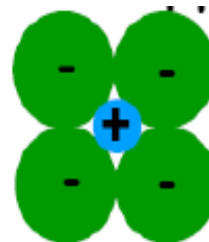
- Totala jonisiteten är noll
- Jonisiteten är känd
- Jonradierna är kända



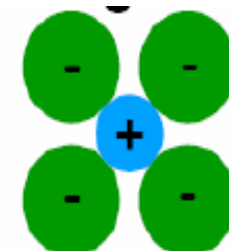
- Beaktande detta, sök en struktur där antalet motsatt laddade grannar är maximalt så att jonerna ännu rör den motsatta typen
  - Maximerar Coulomb-attraktionen
  - Om jonerna inte rör varandra, är strukturen instabil (vänster)



unstable



stable

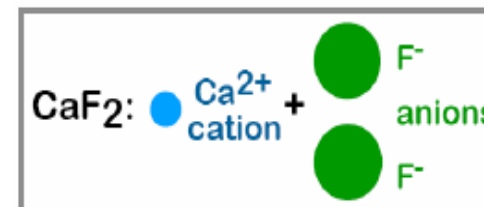


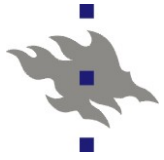
stable



## 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  $r_A$

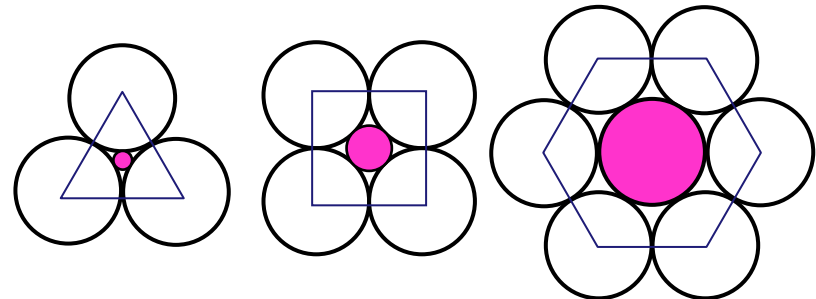


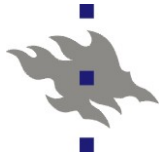


## Pauling I

- 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





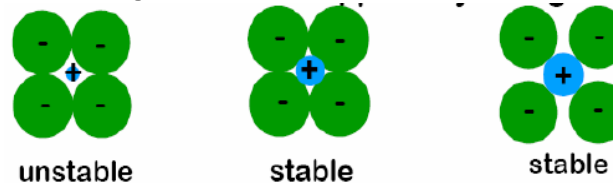
## Polygoner och jonradieförhållandet i 2D

- 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

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

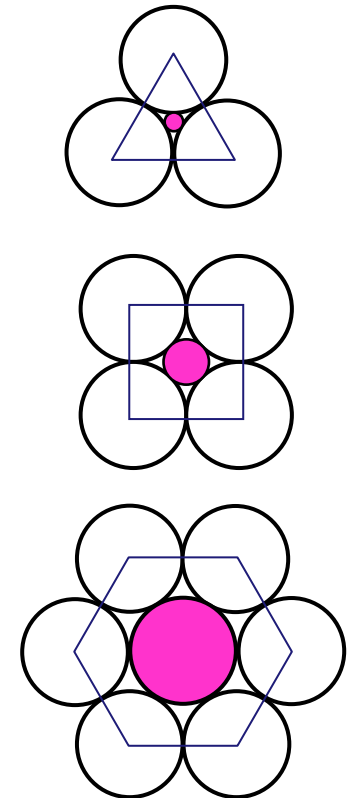
- Men om vi minns följande:



ser man att detta bara är nedre gränsen för vilka kationradier 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	
0.414-0.732	6	
0.732-1.0	8	





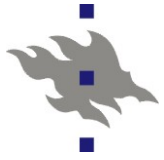
## Pauling II

- 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:  $\text{SiO}_2$ : 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



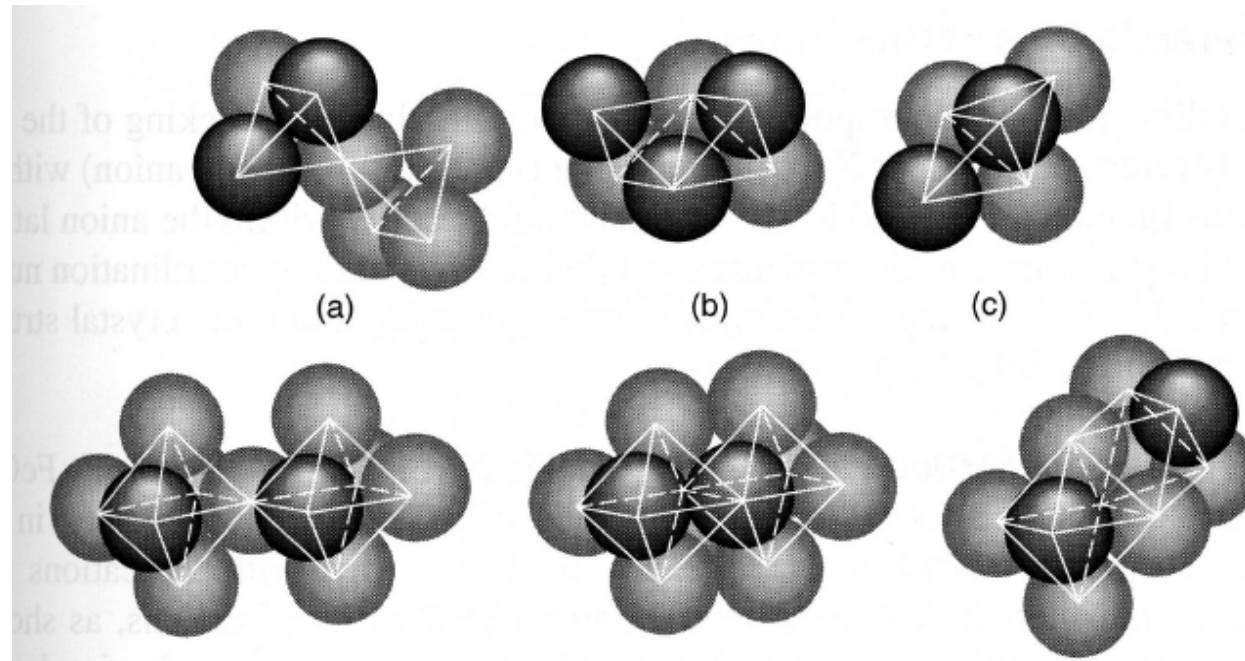
## Pauling III & IV

- 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





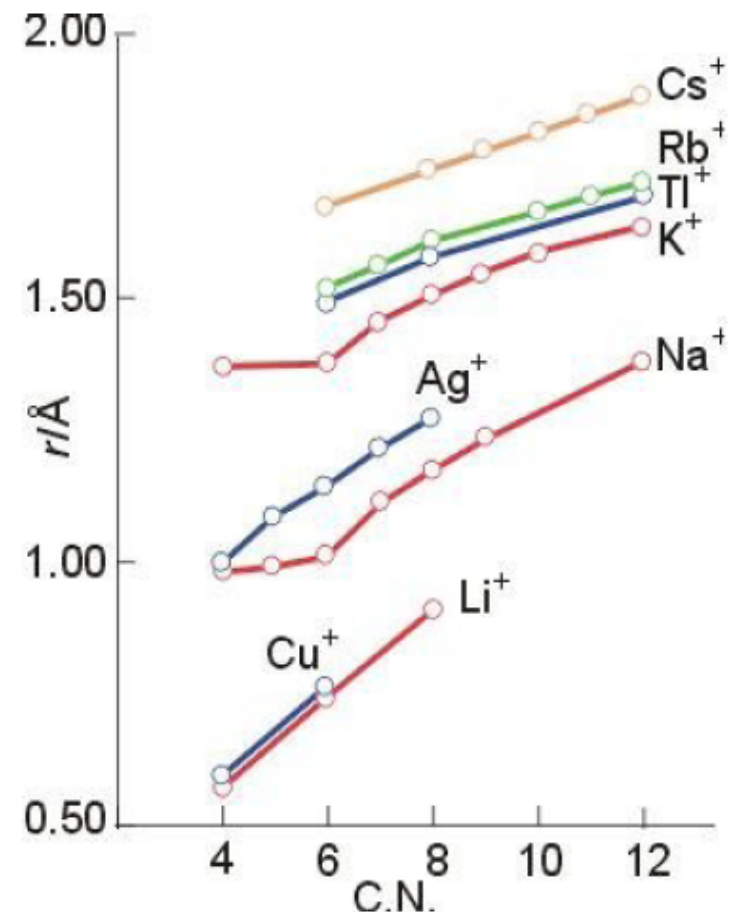
## Pauling V

- 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)
$\text{Al}^{3+}$	0.053	$\text{Br}^-$	0.196
$\text{Ba}^{2+}$	0.136	$\text{Cl}^-$	0.181
$\text{Ca}^{2+}$	0.100	$\text{F}^-$	0.133
$\text{Cs}^+$	0.170	$\text{I}^-$	0.220
$\text{Fe}^{2+}$	0.077	$\text{O}^{2-}$	0.140
$\text{Fe}^{3+}$	0.069	$\text{S}^{2-}$	0.184
$\text{K}^+$	0.138		
$\text{Mg}^{2+}$	0.072		
$\text{Mn}^{2+}$	0.067		
$\text{Na}^+$	0.102		
$\text{Ni}^{2+}$	0.069		
$\text{Si}^{4+}$	0.040		
$\text{Ti}^{4+}$	0.061		



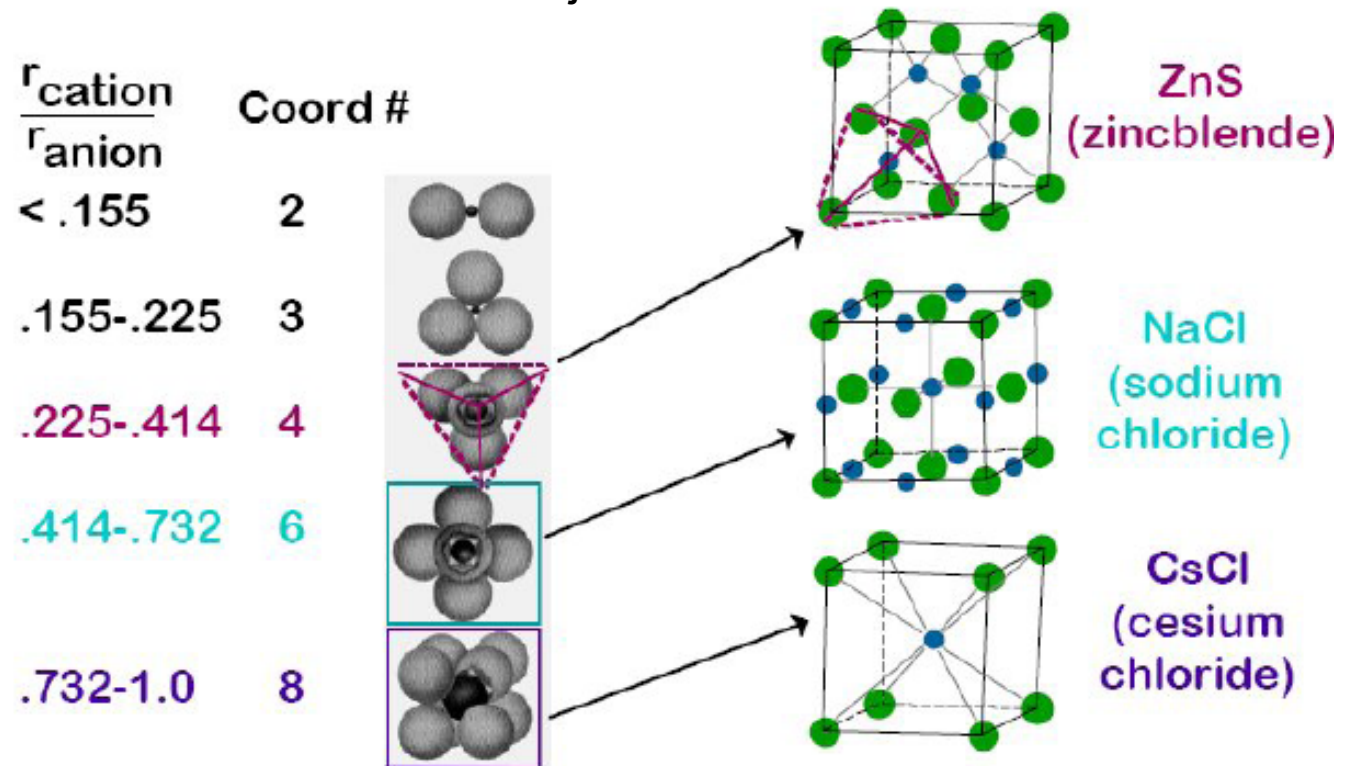
## Trender i jonradier

- 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

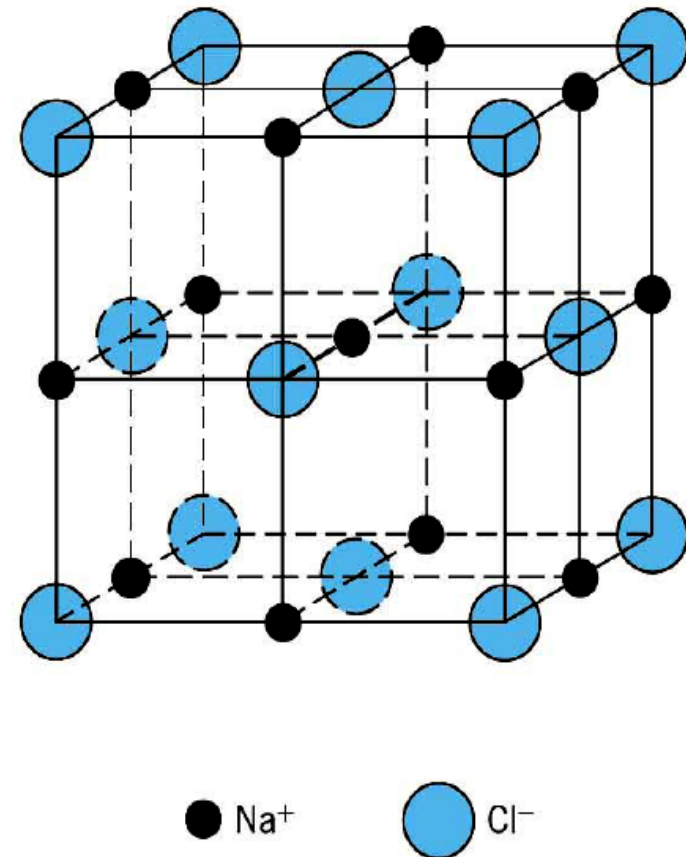
■ Men dessa är inte alla möjliga, här är fler:

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 <sub>2</sub> O	All tet.	Antifluorite	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O, sulfides
Distorted cubic close-packed	6:3 MO <sub>2</sub>	1/2 oct.	Rutile	TiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub> , NbO <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , RuO <sub>2</sub> , OsO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub>
Cubic close-packed	12:6:6 ABO <sub>3</sub>	1/4 oct. (B)	Perovskite	CoTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , SrSnO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , SrHfO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub>
Cubic close-packed	4:6:4 AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1/8 tet. (A) 1/2 oct. (B)	Spinel	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Cubic close-packed	4:6:4 B(AB)O <sub>4</sub>	1/8 tet. (B) 1/2 oct. (A, B)	Spinel (inverse)	FeMgFeO <sub>4</sub> , MgTiMgO <sub>4</sub>
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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2/3 oct.	Corundum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hexagonal close-packed	6:6:4 ABO <sub>3</sub>	2/3 oct. (A, B)	Ilmenite	FeTiO <sub>3</sub> , NiTiO <sub>3</sub> , CoTiO <sub>3</sub>
Hexagonal close-packed	6:4:4 A <sub>2</sub> BO <sub>4</sub>	1/2 oct. (A) 1/8 tet. (B)	Olivine	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Simple cubic	8:8 MO	All cubic	CsCl	CsCl, CsBr, CsI
Simple cubic	8:4 MO <sub>2</sub>	1/2 cubic	Fluorite	ThO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , PrO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , NpO <sub>2</sub> , PuO <sub>2</sub> , AmO <sub>2</sub>
Connected tetrahedra	4:2 MO <sub>2</sub>	—	Silica types	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>



## Koksalt-strukturen

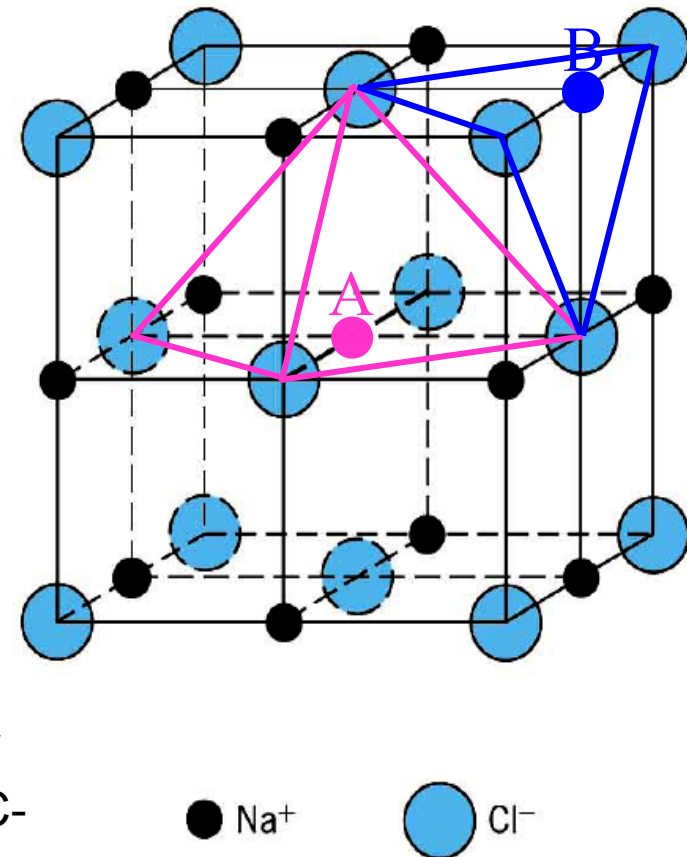
- Vi ser nu på några av de viktigaste strukturerna i mer detalj
- En av de vanligaste är koksalt-strukturen ("rocksalt"), NaCl-strukturen
- Koordination=6 för alla atomer
- Jfr. jonradierna:  $\text{Na}^+$  0.102,  $\text{Cl}^-$  0.181  $\Rightarrow r_K / r_A = 0.564 \Rightarrow$  koordination 6  $\Rightarrow$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





## Koksalt-strukturen

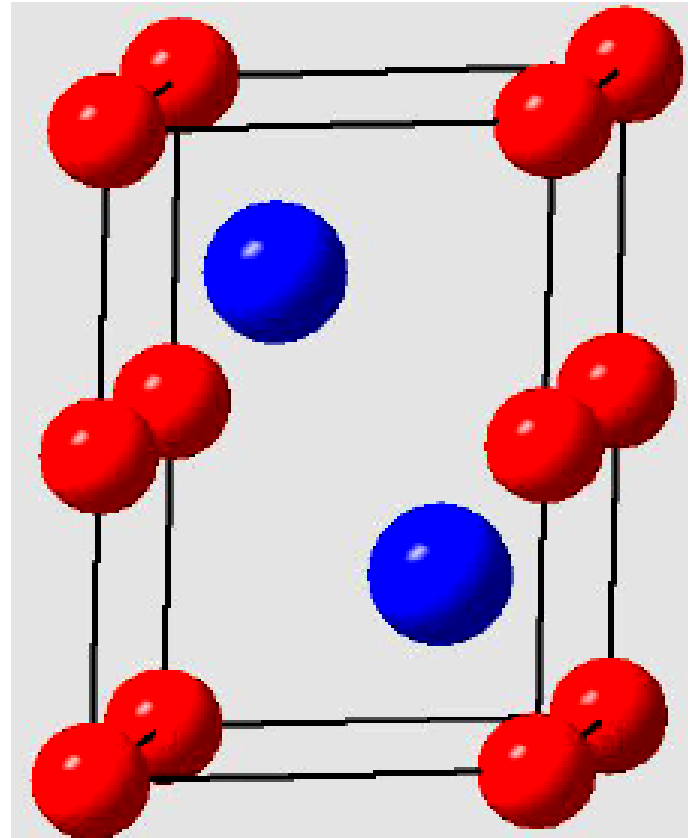
- Oktaeder-strukturen?
  - Kring varje atom en oktaeder till de närmaste grannarna
- En del av oktaederna kring atom A och B är utritade
  - De möts bara i sidorna, helt enligt Pauling III&IV
- Kan anses vara två interpenetrerande FCC-strukturer
  - Underliggande Bravais-gitter FCC
    - bas på 2 atomer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





## Andra strukturer för koordination 6: NiAs-typ

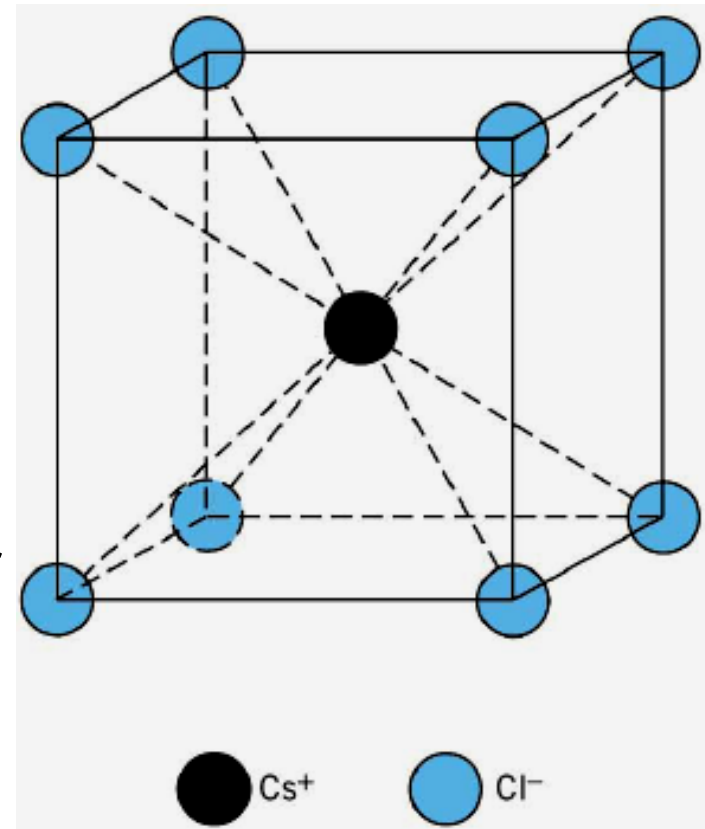
- Alla atomer har koordination 6
  - Men mindre symmetri





## Cesiumklorid-strukturen

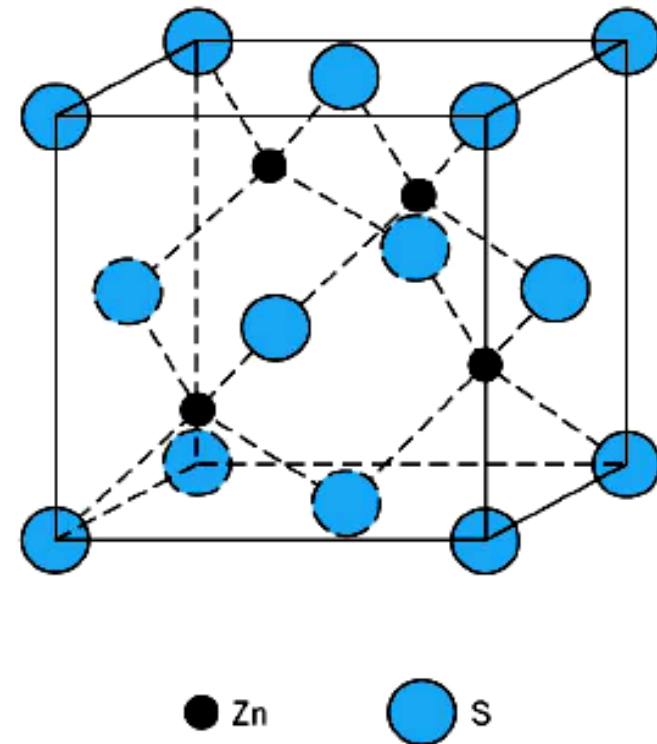
- Cesiumklorid (CsCl)-strukturen har  $Z=8$  och en kub runt varje atom
  - "BCC med varannan atom av olika typ"
  - **Men:** Underliggande Bravais-gitter enkelt kubiskt!
- Kubernas sidor möts => uppfyller inte Pauling III&IV





## Zincblende

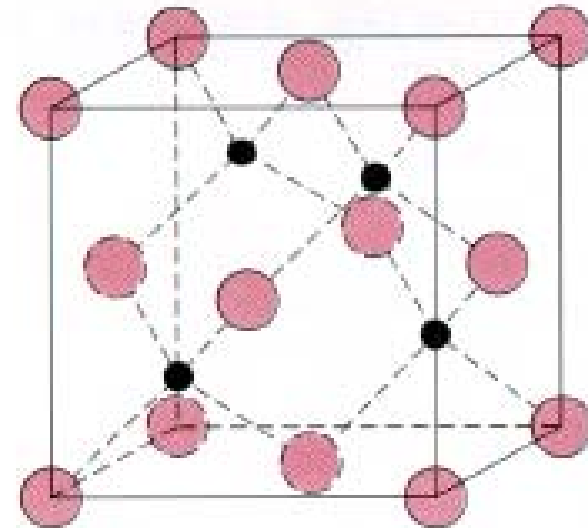
- Zincblende (sfalerit)-strukturen har  $Z=4$  och en tetraeder kring varje atom
  - Möts bara i hörnena => Pauling III&IV uppfylls
- Detta är samma som diamantstrukturen med varannan atom av olika typ
  - Två interpenetrerande FCC-gitter
- Kompoundhalvledare med låg jonisitet har ofta denna struktur!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





## Zincblende

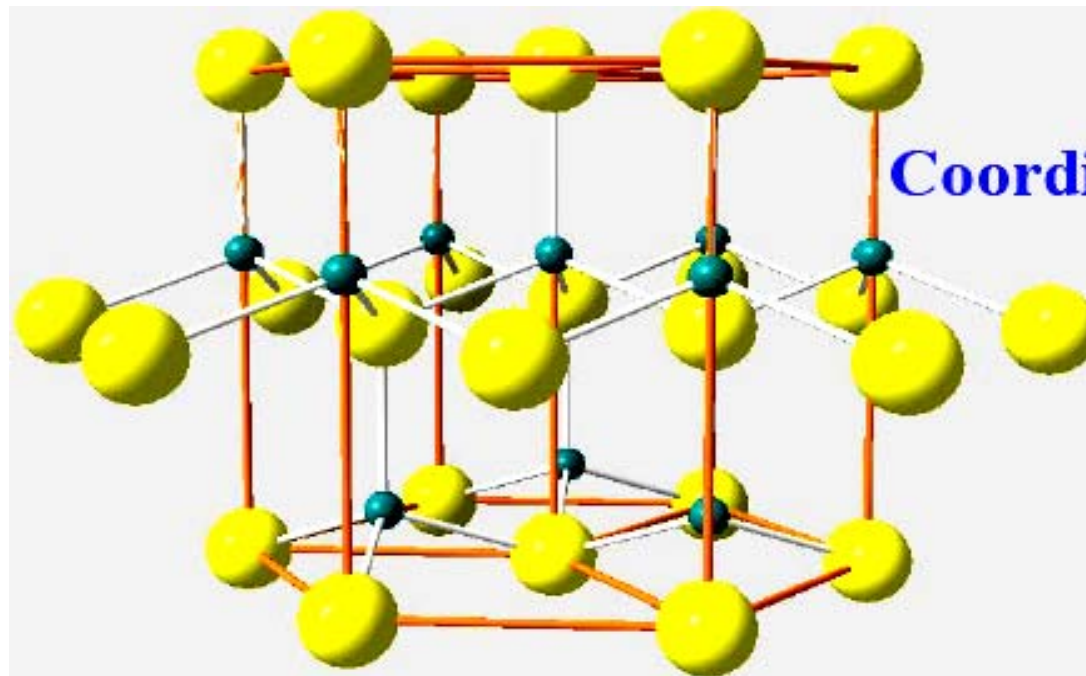
- Samma egenskaper som de som beskrevs för diamant tidigare
- Denna struktur kan alltså motiveras med både egenskaper hos kovalenta  $sp^3$ -bindningar och med Pauling-reglerna för joniska material!
  - Bindningen hos svagt joniska material är en blandning av kovalent och jonisk => naturligt att denna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

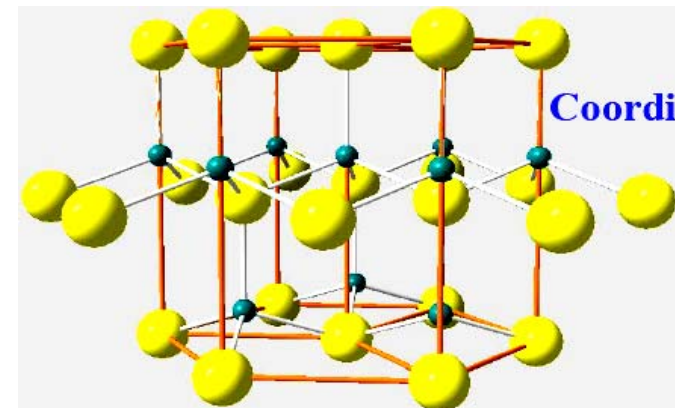
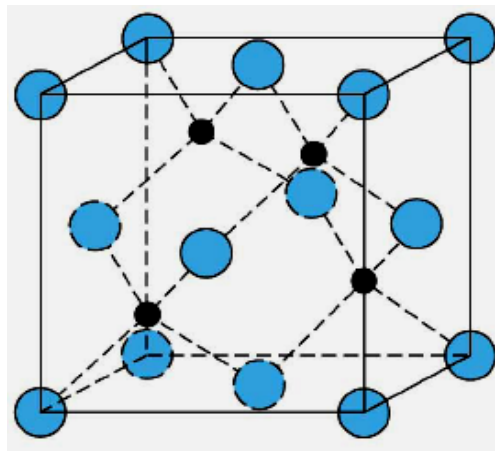






## Zincblende vs. Wurtzit

- 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 <sup>3+</sup>	0.053
Fe <sup>2+</sup>	0.077
Fe <sup>3+</sup>	0.069
Ca <sup>2+</sup>	0.100

Anion	
O <sup>2-</sup>	0.140
Cl <sup>-</sup>	0.181
F <sup>-</sup>	0.133

Cubic close-packed

6:6 MO

All oct.

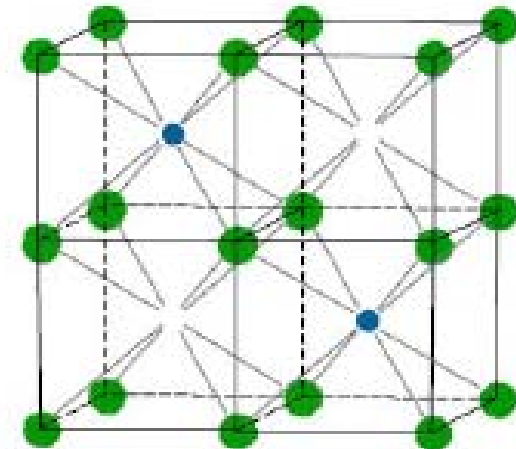
Rock salt

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



## $K_m A_p$ -strukturer

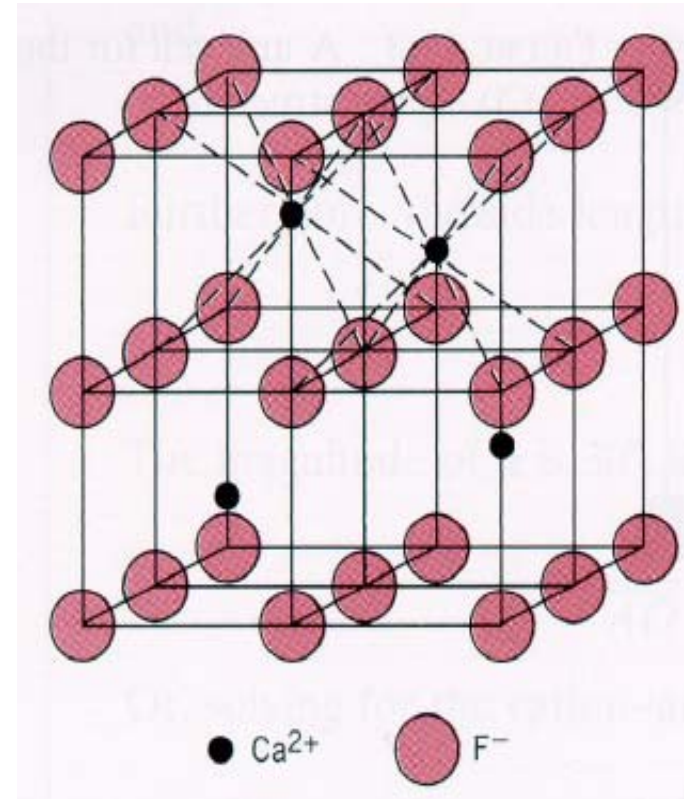
- Ifall katjonen och anjonen kan ha olika laddning, kan det uppkomma föreningar med olika antal atomer
- Pauling-reglerna kan tillämpas till en del också här
- T.ex.  $\text{CaF}_2$ :
  - $r_K / r_A = 0.100 / 0.133 = 0.8$
  - $\Rightarrow$  katjonerna vill ha koordination 8
  - Men det måste finnas dubbelt 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

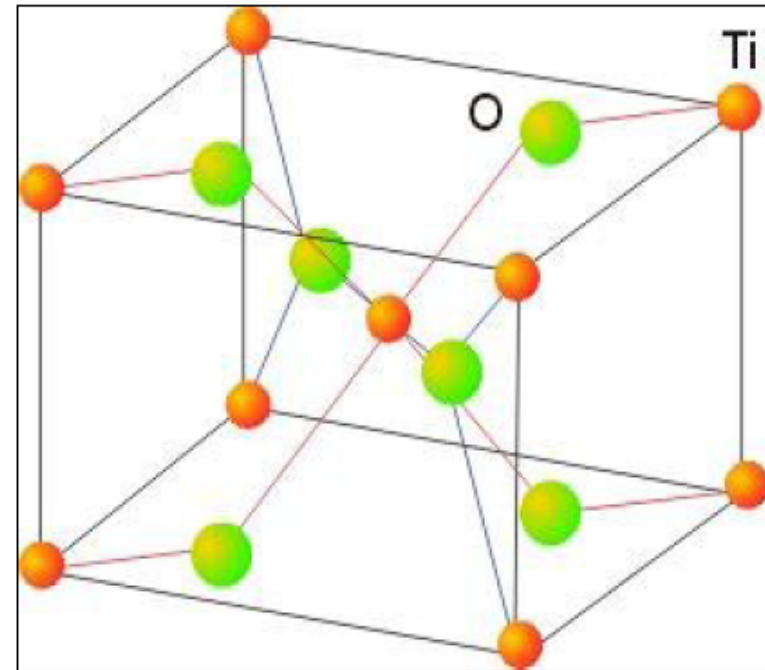
- Detta är fluorit-strukturen
- Ca-atomerna bildar kuber som möts i kanterna och hörnena och har  $Z=8$
- F-atomerna har  $Z=4$





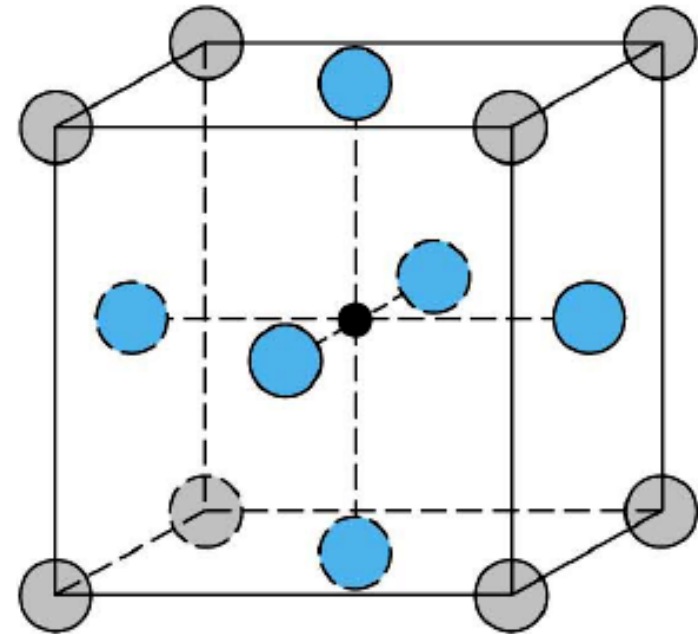
## Rutil-strukturen: $\text{TiO}_2$

- Ti har  $Z=6$  och bildar  $\text{TiO}_6$ -oktaedrar
- O bildar  $\text{OTi}_3$  trigonala planära strukturer
  - Flera olika orientationer i enhetscellen





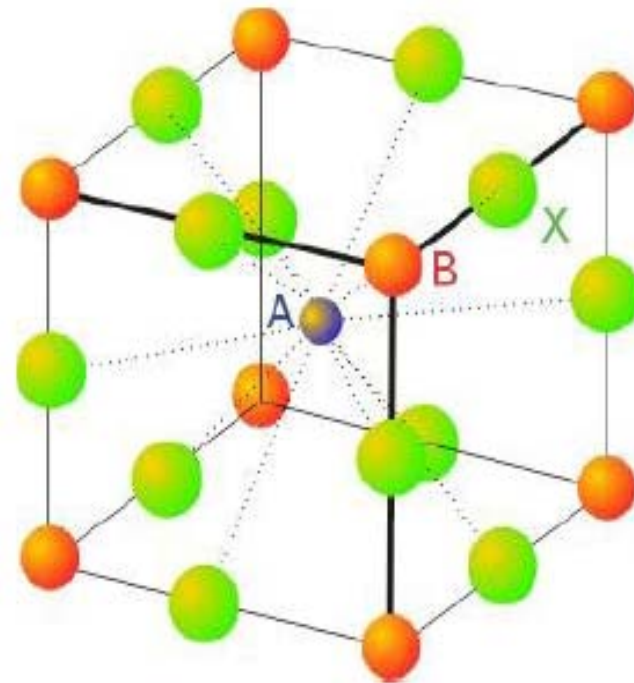
- Föreningar med 3 grundämnen av vilka 2 är katjoner kan betecknas  $K_m L_n A_p$  (eller  $A_m B_n X_p$  eller...)
- En viktig klass av dessa är de s.k. perovskiterna
- Exempel:  $BaTiO_3$ 
  - Notera att båda katjonerna har anjoner som grannar





## Perovskiten $\text{CaTiO}_3$

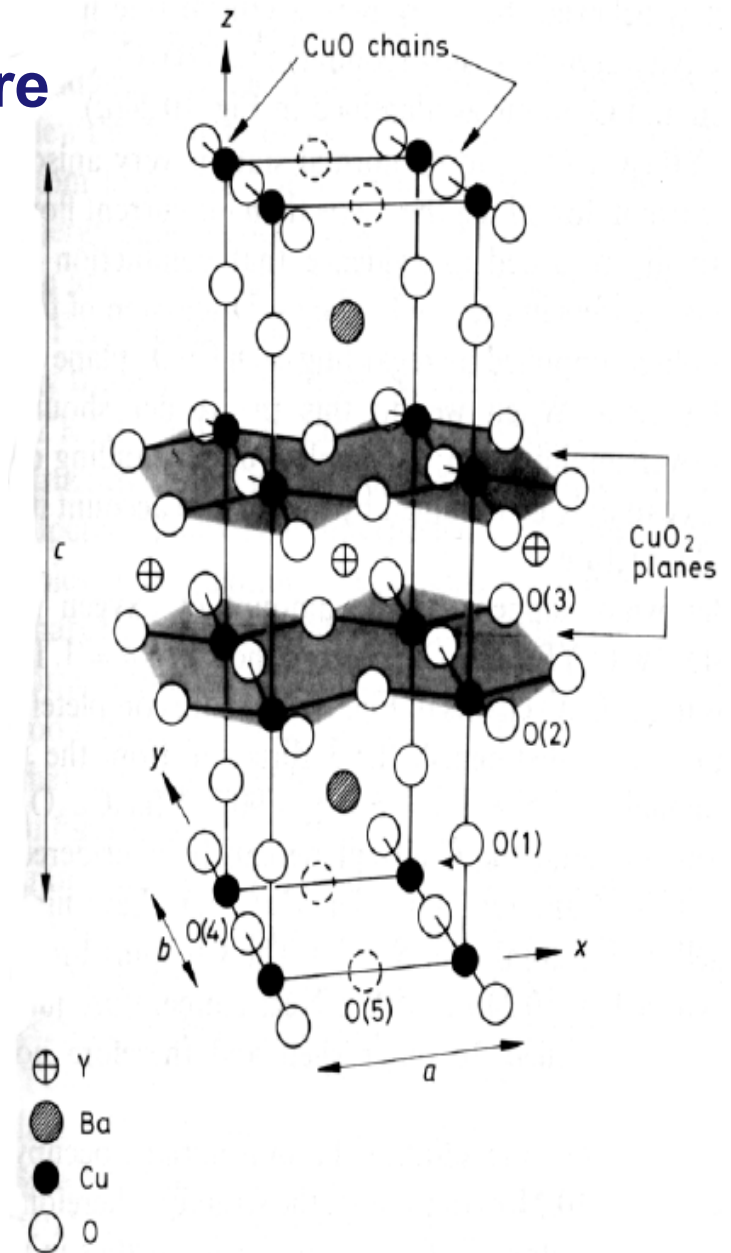
- $\text{CaTiO}_3$ 
  - Ti bildar  $\text{TiO}_6$ -oktaedrar
  - Ca bildar  $\text{CaO}_{12}$ -kuboktaedrar
  - Notera att båda katjonerna har anjoner som grannar
  - O-atomerna ensamt har FCC-undergitter
- Perovskiterna har stark piezoelektricitet och ferroelektricitet
  - Också högtemperatur-supraledarnas struktur är en perovskit-variant





## Exempel på hög-T-supraleidare

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

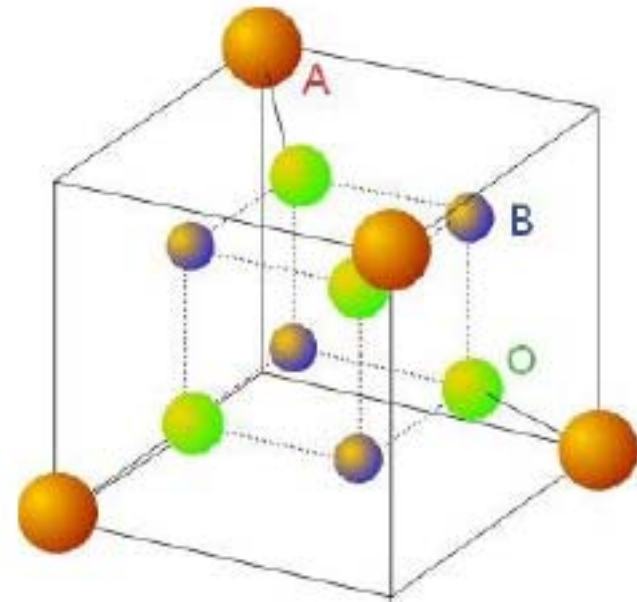






## Spinell-strukturer: $KL_2A_4$

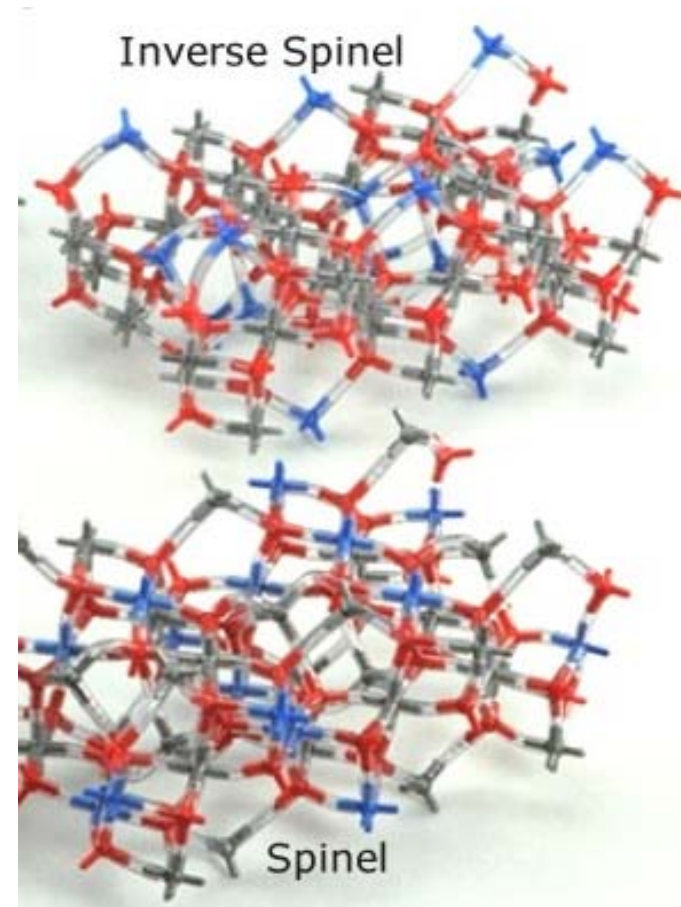
- K/A divalent:  $K^{2+}$
- L/B trivalent:  $L^{3+}$
- Exempel:  $MgAl_2O_4$
- O-atomerna bildar igen ett FCC-gitter ensamt
- K-atomerna är i *normal spinell* på tetraedriska platser och L på oktaedriska
- I *invers spinell* är K-atomerna och varannan L-atom på oktaedriska platser, och varannan L på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

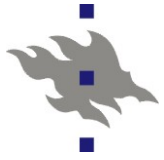




## Inversa spinell-strukturer

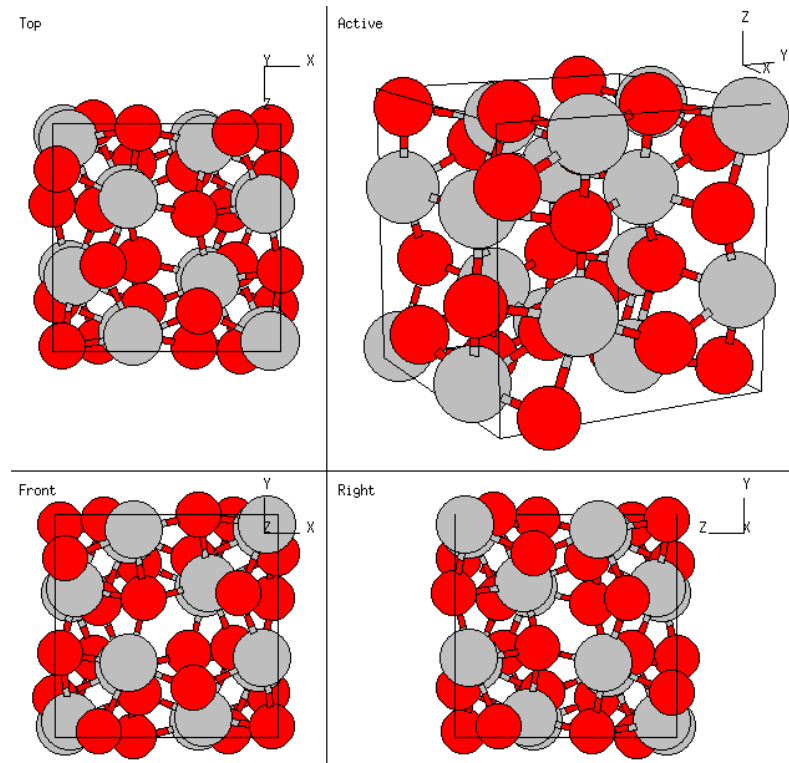
- I *invers spinell* är K-atomerna och varannan L-atom på oktaedrisk platser, och varannan L på tetraedrisk:
- $L(KL)O_4$
- Dessa är intressanta såtillvida att också binära föreningar kan bilda spineller: samma atomtyp kan ha två olika valens!
- Exempel:  $Fe_3O_4$  som också kan skrivas  $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$





# Safir

- Ädelstenen safir består av  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Kristallstrukturen (korundum) är måttligt komplicerad
- Färgen i ädelstenen kommer från orenheter
  - Ren  $\text{Al}_2\text{O}_3$  är genomskinlig





## Sammanfattningstabell av vissa av keramstrukturerna hittills

**Table 13.4** Summary of Some Common Ceramic Crystal Structures

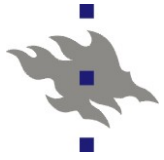
<i>Structure Name</i>	<i>Structure Type</i>	<i>Anion Packing</i>	<i>Coordination Numbers</i>		<i>Examples</i>
			<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	
Rock salt (sodium chloride)	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cesium chloride	AX	Simple cubic	8	8	CsCl
Zinc blende (sphalerite)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
Fluorite	AX <sub>2</sub>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

**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.



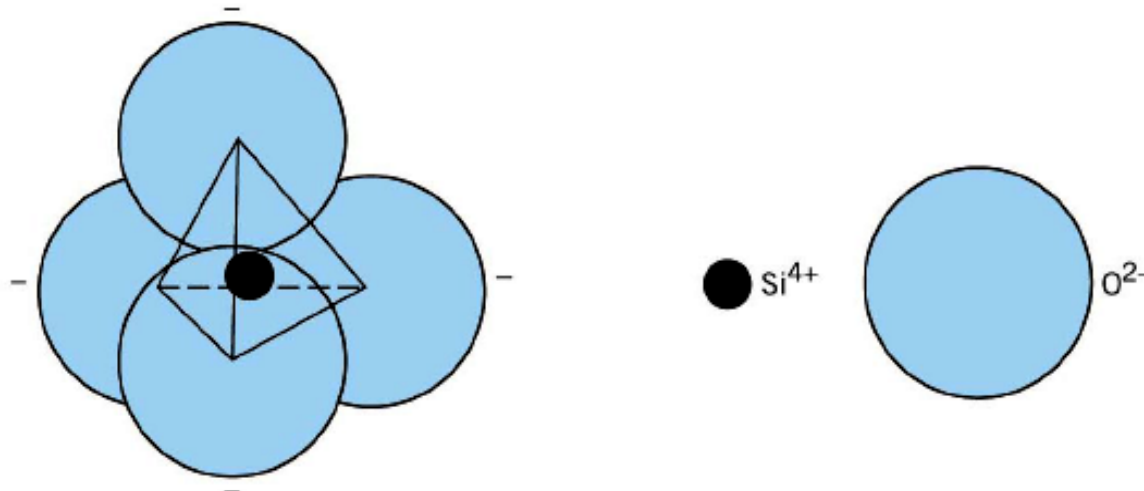
## Silikat-strukturerna

- 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  $-0.7$



## Silikater: grundenheten

- Grundenheten för att förstå silikatstrukturerna är  $\text{SiO}_4^{4-}$  - 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

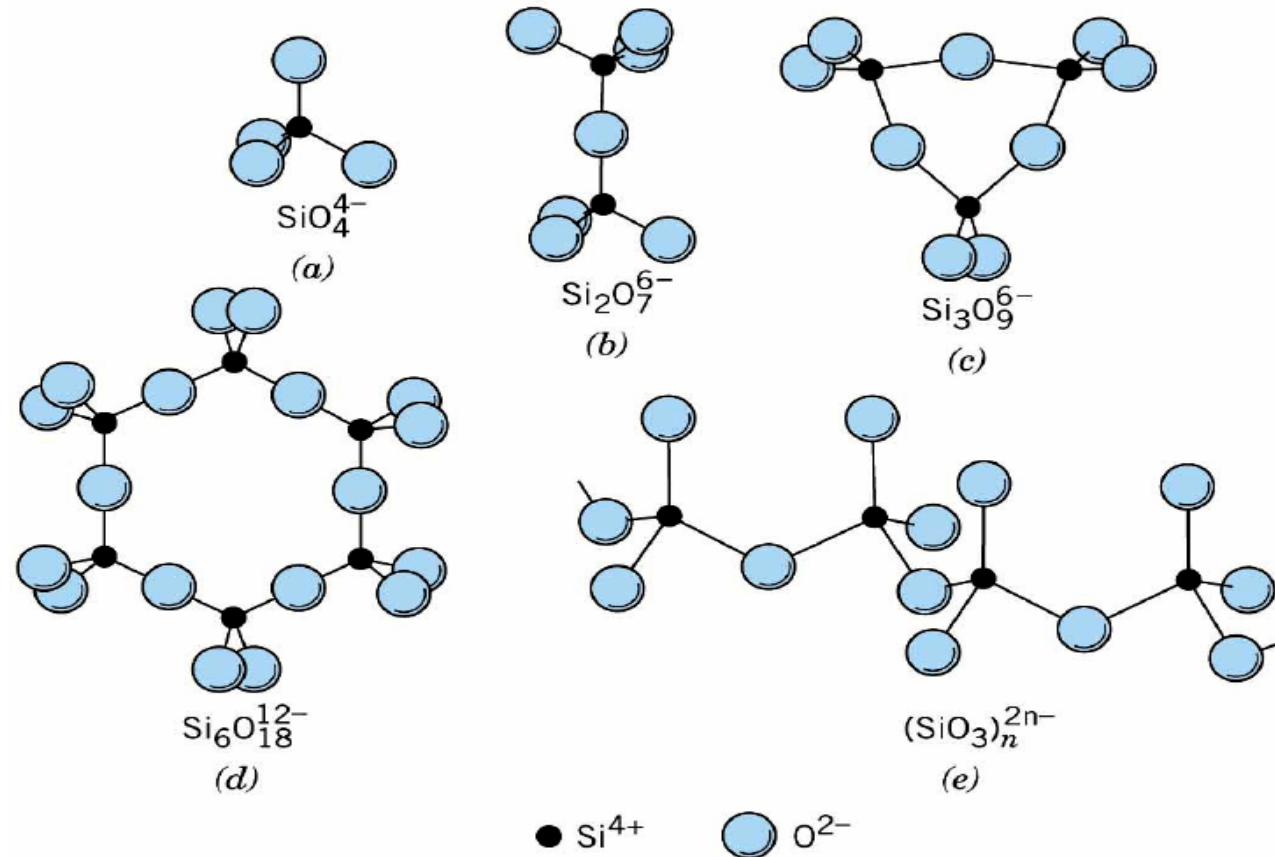






## Olika tetraeder-kombinationer

- Här är några möjliga kombinationer av tetraederna
  - Notera att en del inte följer SiO<sub>2</sub>-stökiometrin

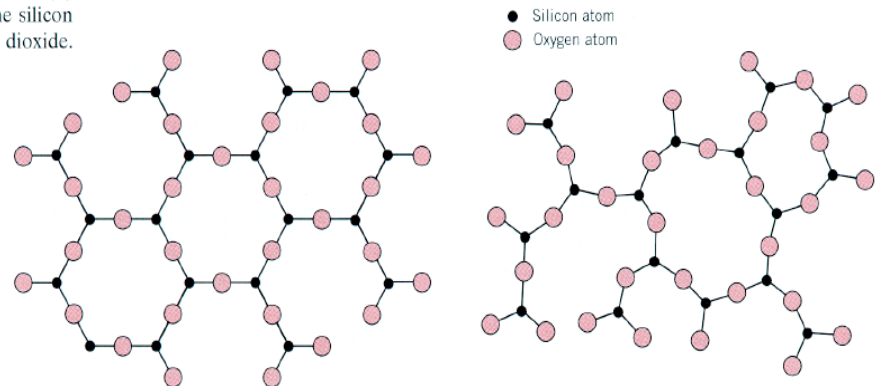




## SiO<sub>2</sub>

- Ifall alla hörn i SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> - tetraedern delas med en annan SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> - tetraeder, åstadkoms laddningsneutral SiO<sub>2</sub>
  - Varje O har då två Si-grannar => laddningsneutralitet
  - Flera olika strukturer kan bildas med att kombinera dessa på olika sätt
- SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub>

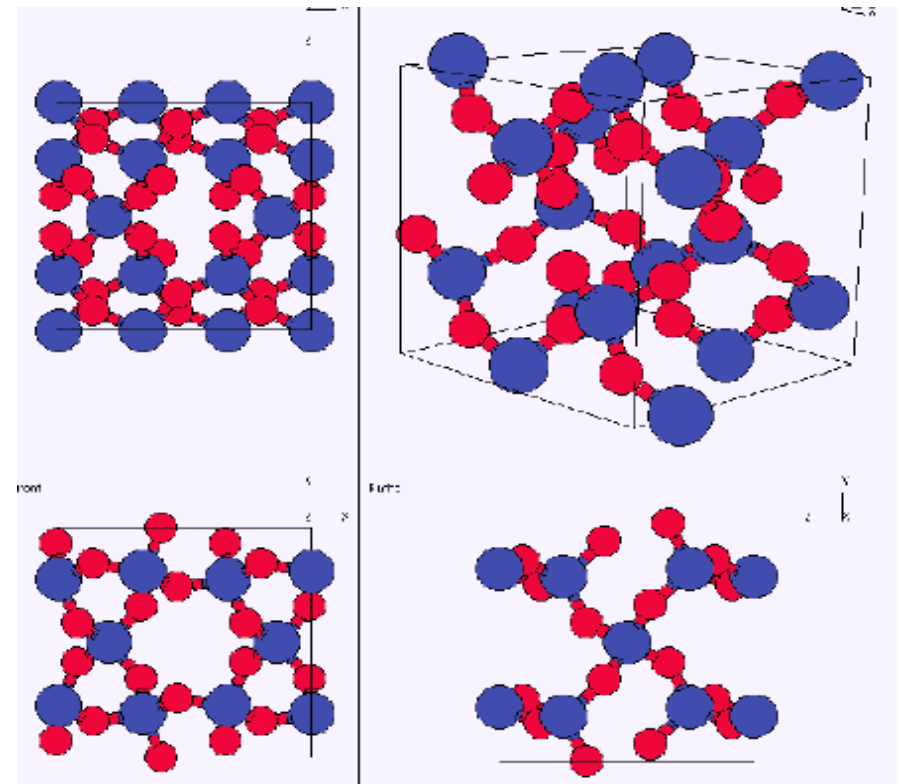
- SiO<sub>2</sub> förekommer i 3 olika kristallina former (polymorfer) vid normaltryck:
  - $\alpha$ -kvarts:  $\rho = 2.648 \text{ g/cm}^3$ , upp till 573 °C
  - $\beta$ -kvarts:  $\rho = 2.533 \text{ g/cm}^3$ , upp till 867 °C
  - tridymit:  $\rho = 2.27 \text{ g/cm}^3$ , upp till 1470 °C
  - kristobalit:  $\rho = 2.30 \text{ g/cm}^3$ , upp till smältpunkten 1710 °C
- Namngivningen av kristallina SiO<sub>2</sub>-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, ...



## $\alpha$ -kvarts



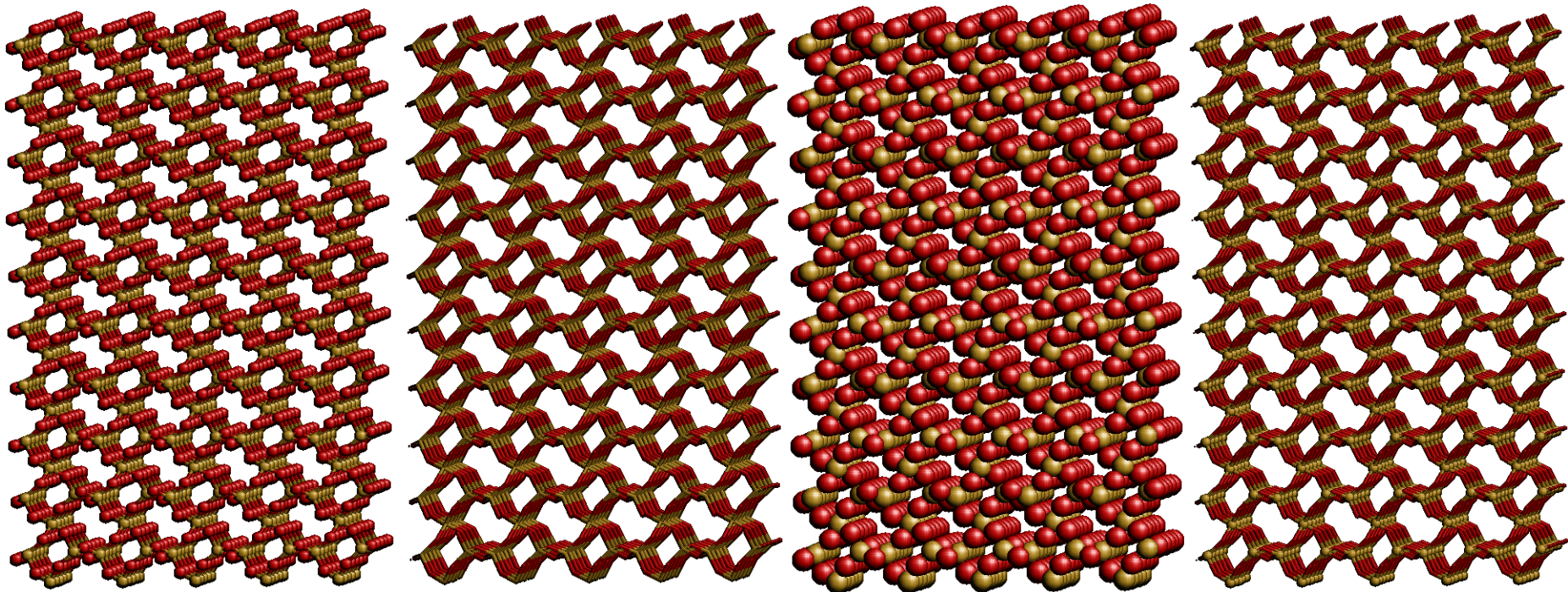
- Strukturen av  $\alpha$ -kvarts är relativt komplex.
  - Hexagonal enhetscell, 9 atomer per cell
  - Långa rader av tetraedrar
  - Vinkeln mellan bindningar till Si alla nära den tetraedriska  $109.47^\circ$  ( $108^\circ - 110^\circ$ )
  - Vinkeln mellan bindningar till O ungefär  $143.65^\circ$





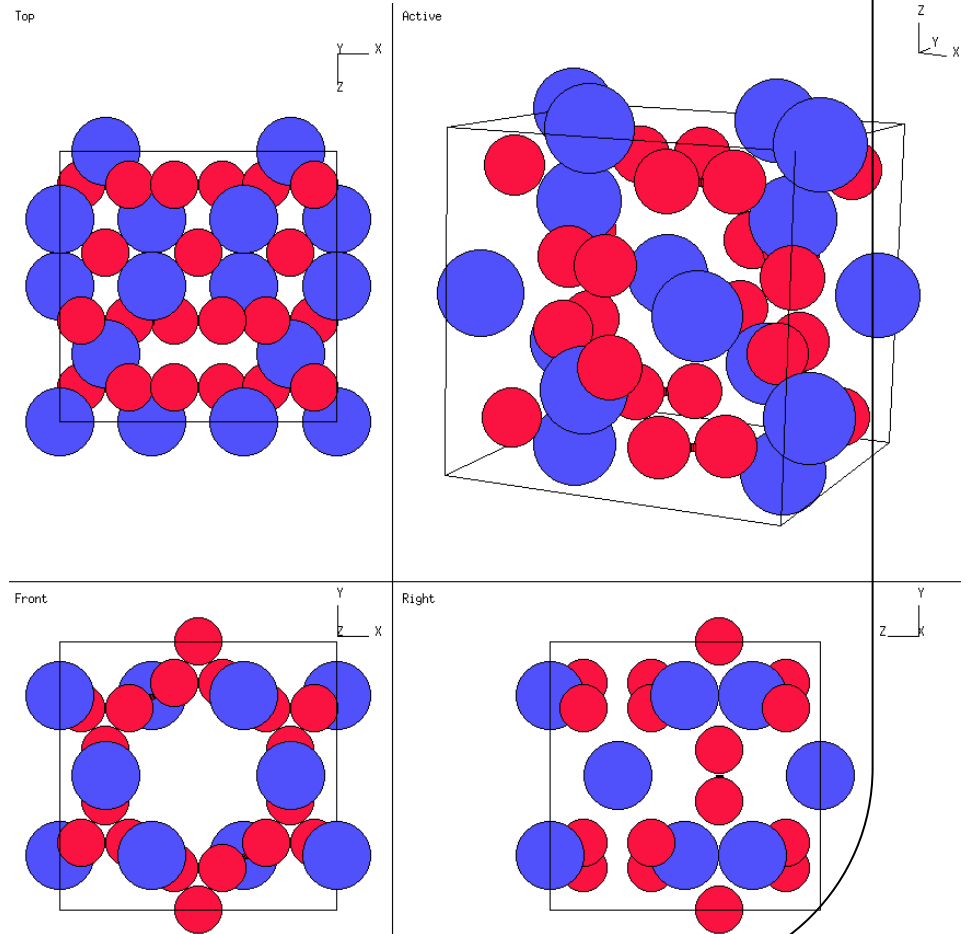
## $\alpha$ -kvarts

- 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



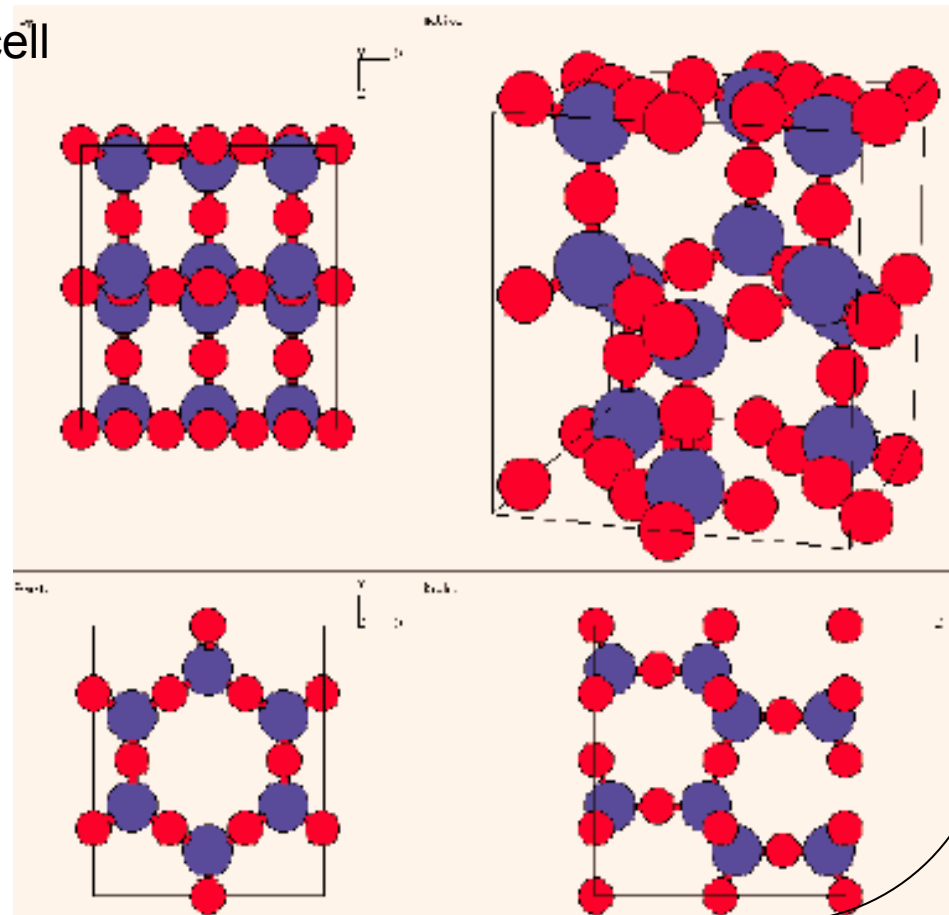
## $\beta$ -kvarts

- $\beta$ -kvarts är mycket nära  $\alpha$ -kvarts i sin struktur
  - Fastransition sker spontant och involverar bara små atomförskjutningar
  - Densiteten nästan identisk  $\rightarrow$  ingen märkbar volymförändring
- Dock mera symmetri



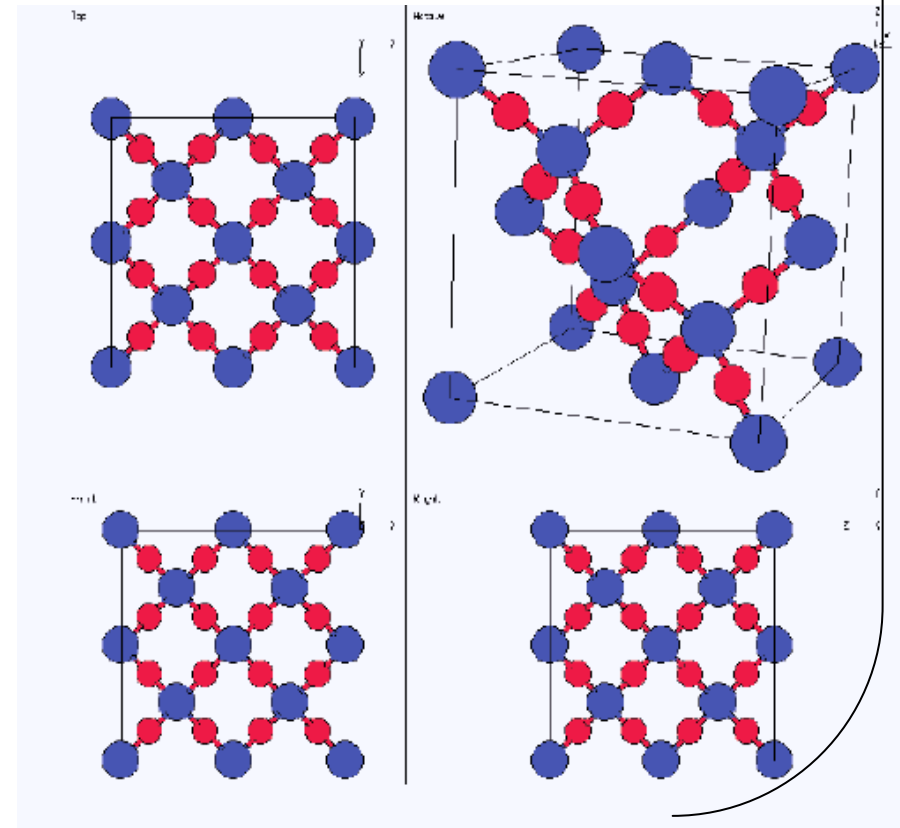
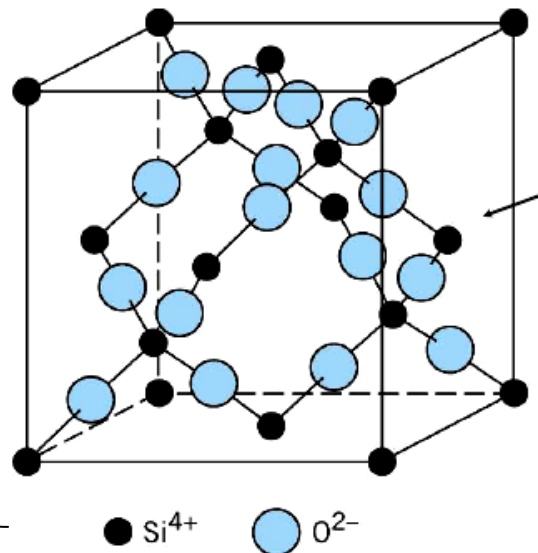
# Tridymit

- Tridymit är något enklare
  - Rätvinklig enhetscell



# Kristobalit

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







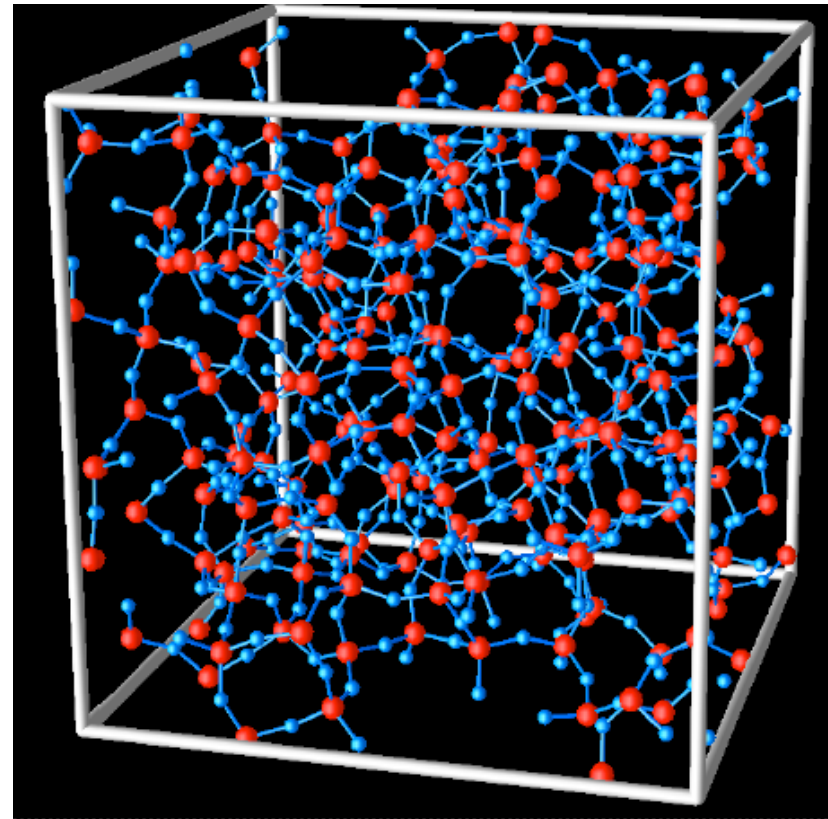
## Amorft $\text{SiO}_2$

- I amorft  $\text{SiO}_2$  av hög kvalitet förenas  $\text{SiO}_4^{4-}$  - tetraedrarna alltid vid hörnen, men så att långräckviddsordning inte förekommer
  - Alltså är bindningsomgivningen fortfarande ideal för alla atomer
  - Amorft  $\text{SiO}_2$  kan bildas med snabb nerkylning ur vätskefas eller oxidering av kisel
  - Engelska termerna "fused silica" och "vitreous silica" avser just amorft  $\text{SiO}_2$  som bildats med nerkylning
- Det är viktigt att göra skillnaden i tillverkningsmetod:
  - Amorft  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$



## Amorft $\text{SiO}_2$

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



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

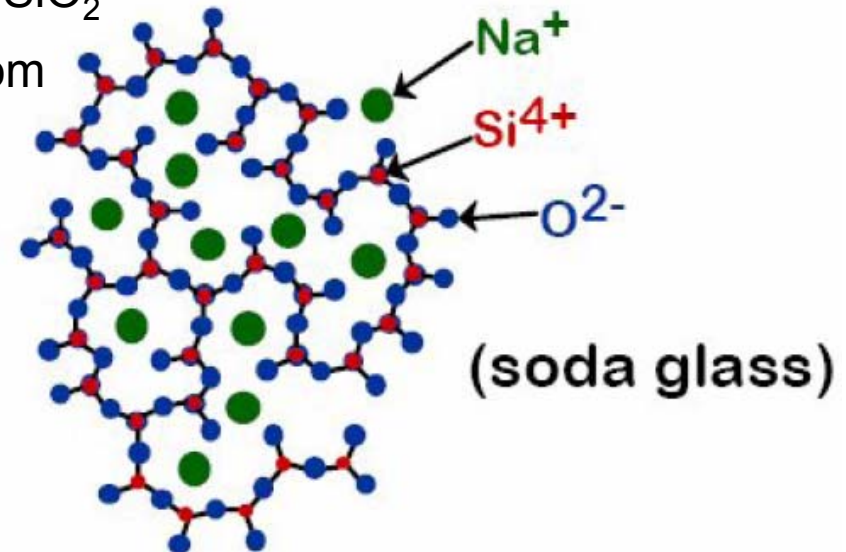




## Glas

- Glas i den traditionella bemärkelsen av helt eller delvis genomskinliga material bildas med  $\text{SiO}_4^{4-}$  - tetraedern som bas

- Glas är alltid amorfa
- Grundiden i glas är att lägga till några andra atomer till  $\text{SiO}_2$  (eller någon annan oxid) som bryter dess tendens att kristalliseras





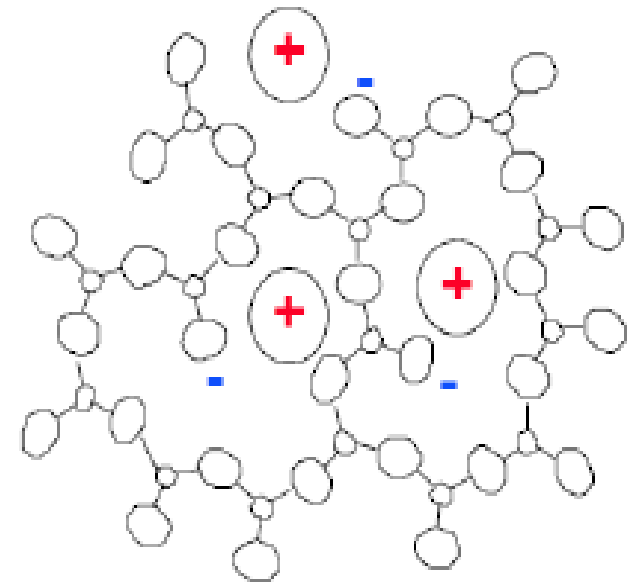
## Glas

- 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

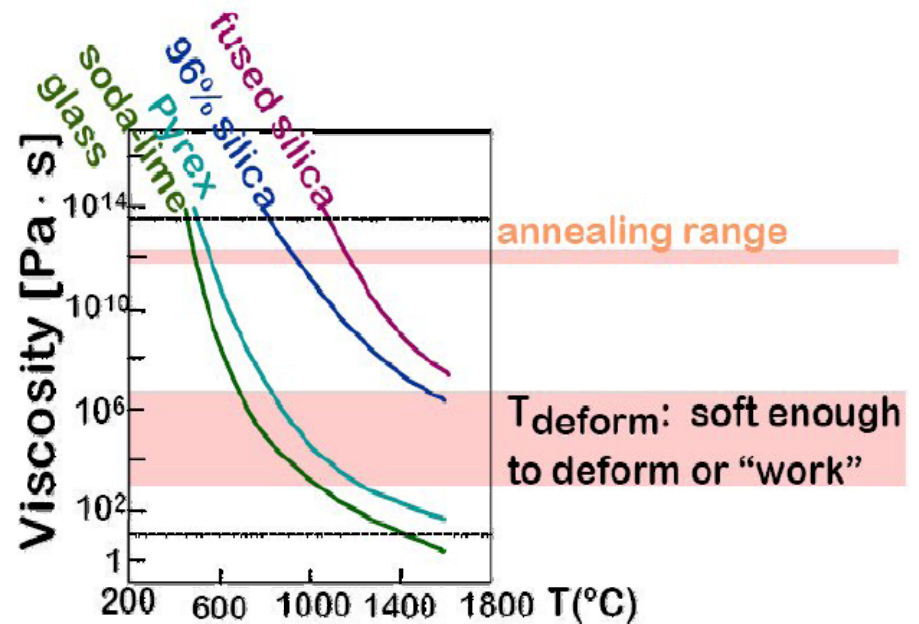
- I.o.m. att nätverksmodifierare förkortar tetraeder-nätverk, gör de också hela strukturen mer flexibel
- Detta leder till lägre smältpunkt och lägre viskositet
  - (Låg viskositet  $\Leftrightarrow$  flyter lätt)
  - Bra för processering
- Samtidigt också lägre elastisk hårdhet





## 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





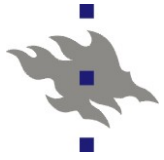
## Tabell över nätverksformare, - intermediära och - modifierare

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

	M in MO <sub>x</sub>	Valence	Dissociation Energy per MO <sub>x</sub> (kcal/g-atom)*	Coordination Number	Single-Bond Strength (kcal/g-atom) <sup>†</sup>
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.



## 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  $\geq 3$
  - 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  $\text{Na}_2\text{O}$  fyller inte (Na elektronegativitet 0.9)
  - Men som sågs kan Na bra vara en nätverksmodifierare

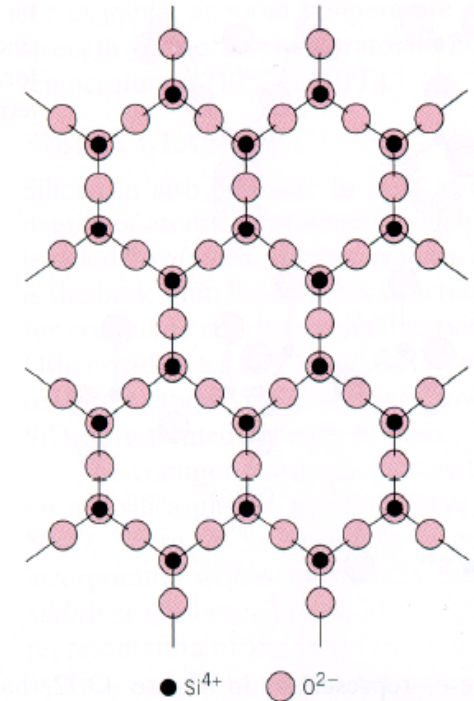


## Silikatlager ("Silicate sheets")

- En viktig variant av silikater är de vars grundstruktur består av silikat-lager
- Istället för att dela alla hörn i  $\text{SiO}_4^{4-}$  - tetraederna, bara 3 hörn delas, leder detta till stökiometrin (relativa atomantalet)



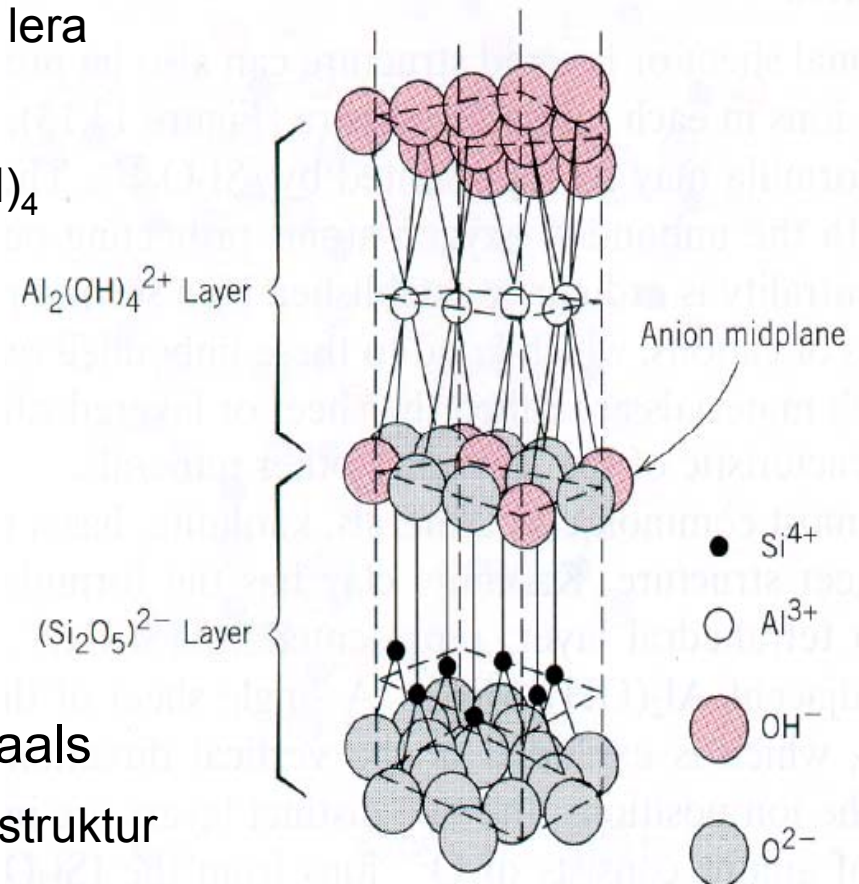
- Upprepningsenheten är i planet  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  eller  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$
- För att åstadkomma laddningsneutralitet måste man lägga till andra katjoner, t.ex.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$  eller  $\text{Na}^+$ .





## 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

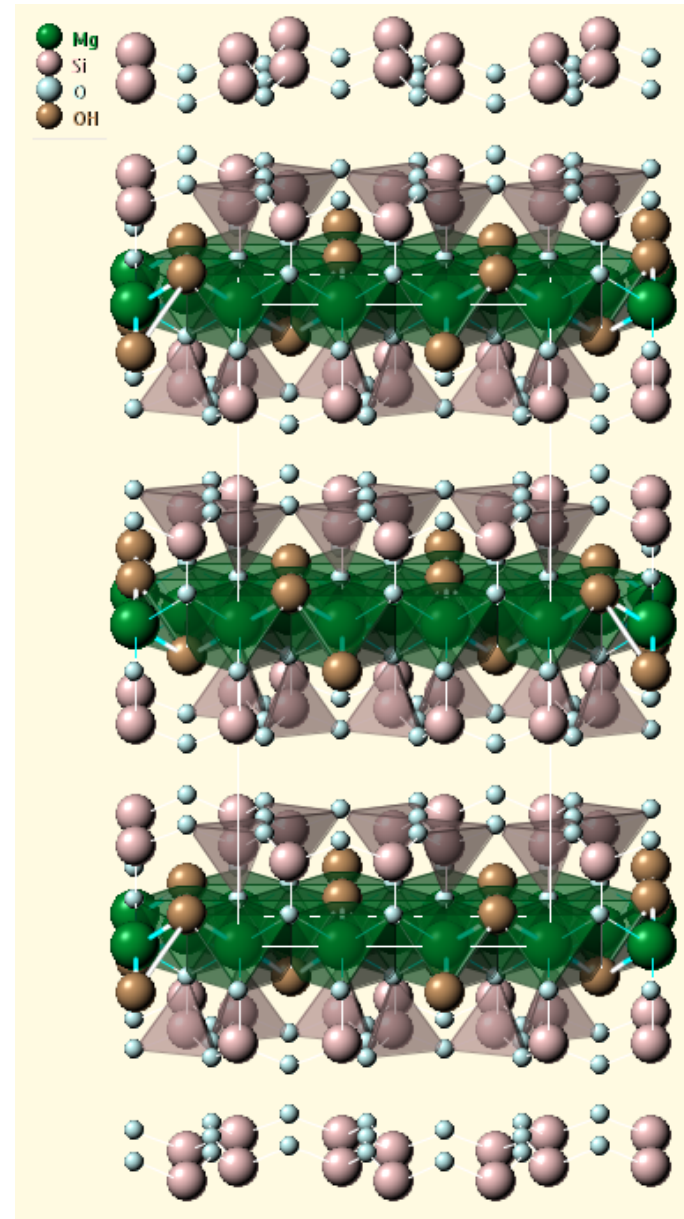






## Silikatlager: talk

- 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

