



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

530117 MATERIALFYSIK VT 2016

3. Materials struktur

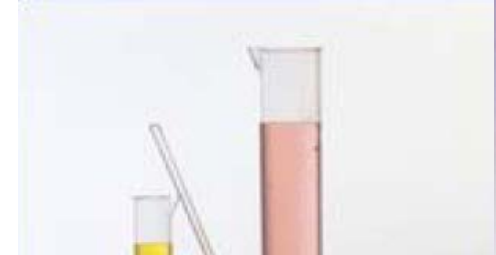
3.4 Joniskt bundna keramers struktur





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: för vilka s.k. dislokationer dominerar 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
$$xp - yq = 0 \Rightarrow \frac{p}{q} = \frac{y}{x}$$

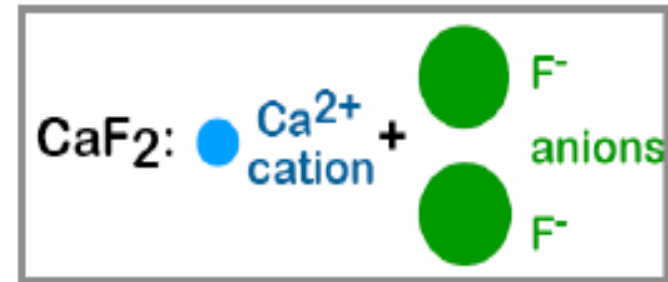
Table 13.1 For Several Ceramic Materials, Percent Ionic Character of the Interatomic Bonds

| <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 |

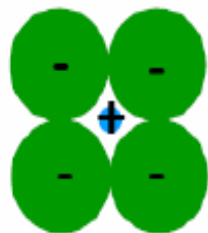


Grundide för att forma struktur

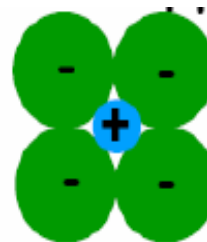
- Totala jonisiteten är noll
- Jonisiteten är känd
- Jonradierna är kända



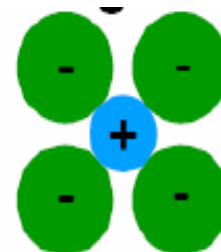
- Beaktande detta, sök en struktur där antalet motsatt laddade grannar är maximalt så att jonerna ännu rör den motsatta typen
 - Maximerar Coulomb-attraktionen
 - Om jonerna inte rör varandra, är strukturen instabil (vänster)



unstable



stable

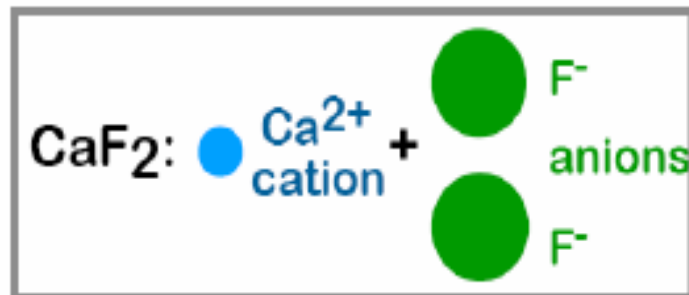


stable



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

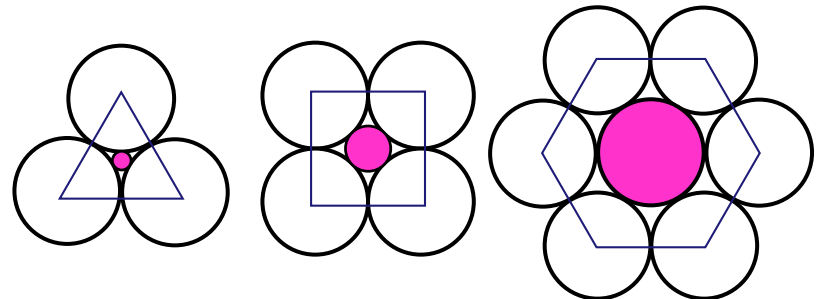




Pauling-reglerna: Pauling I

- 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 rummet som därmed innesluts bildar polyedern
- Detta är kanske enklare att förstå med 2-dimensionella analogier

- Koordinations-
triangel, -kvadrat, -hexagon

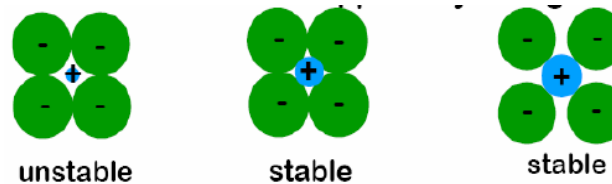




Polygoner och jonradieförhållandet i 2D

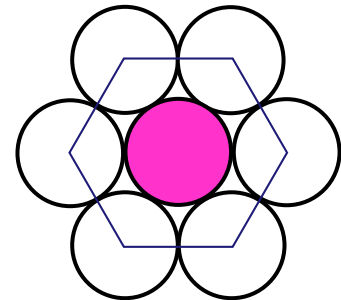
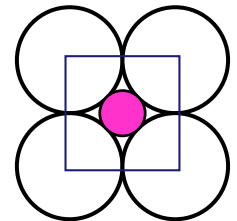
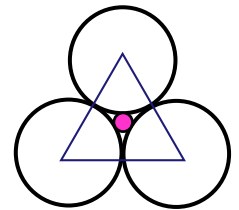
- Betrakta dessa 2-dimensionella polygoner
 - I dessa bilder är förhållandet mellan jonradierna r_K/r_A fixerat exakt av geometrin
 - **T.ex. för kvadratgeometrin** ser man lätt att $r_K/r_A = \sqrt{2} - 1$, för hexagonen $r_K/r_A = 1$

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

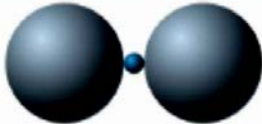
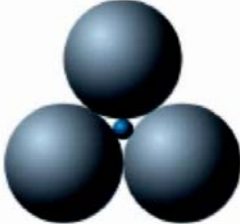

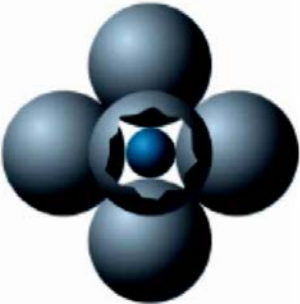





Polyedrar och jonradieförhållandet i 3D

- 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 |
| | | | |  |
| | | | |  |



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



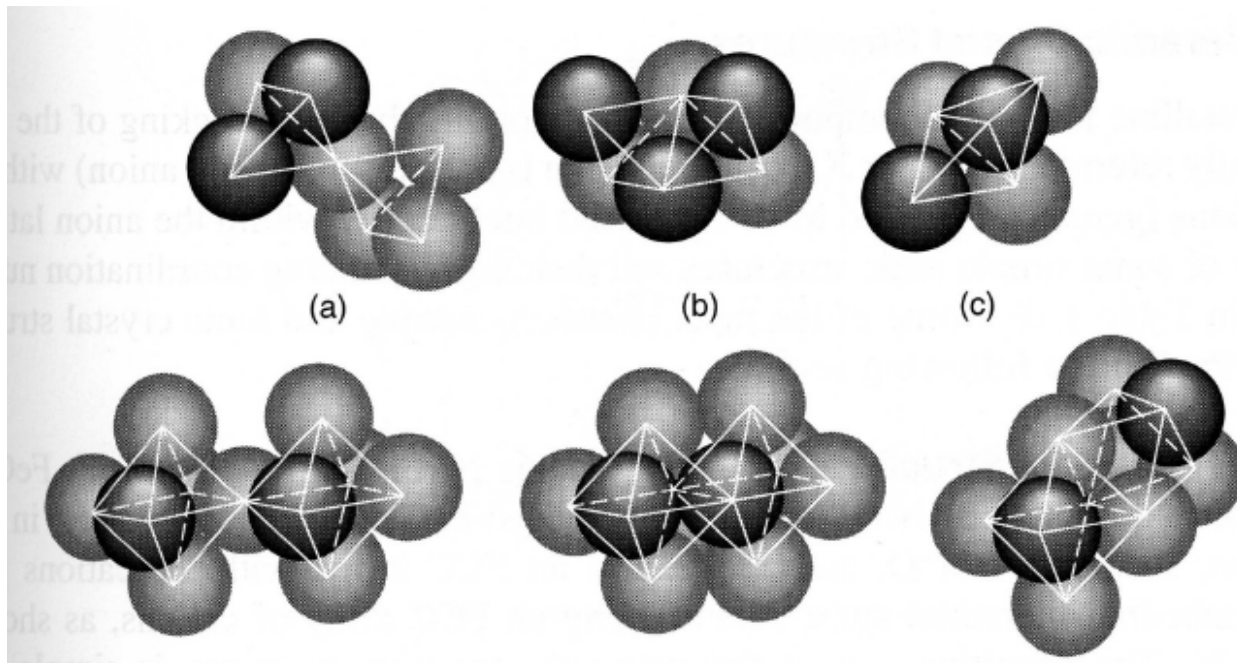
Pauling III & IV

- Följande fråga är hur polyedrarna skall länkas ihop för att bilda en kristall
- Paulings III och IV regel säger båda väsentligen att ***polyedrarna 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: polyedrarnas mitt är längst från varandra i fallen a) då bara hörnena är gemensamma





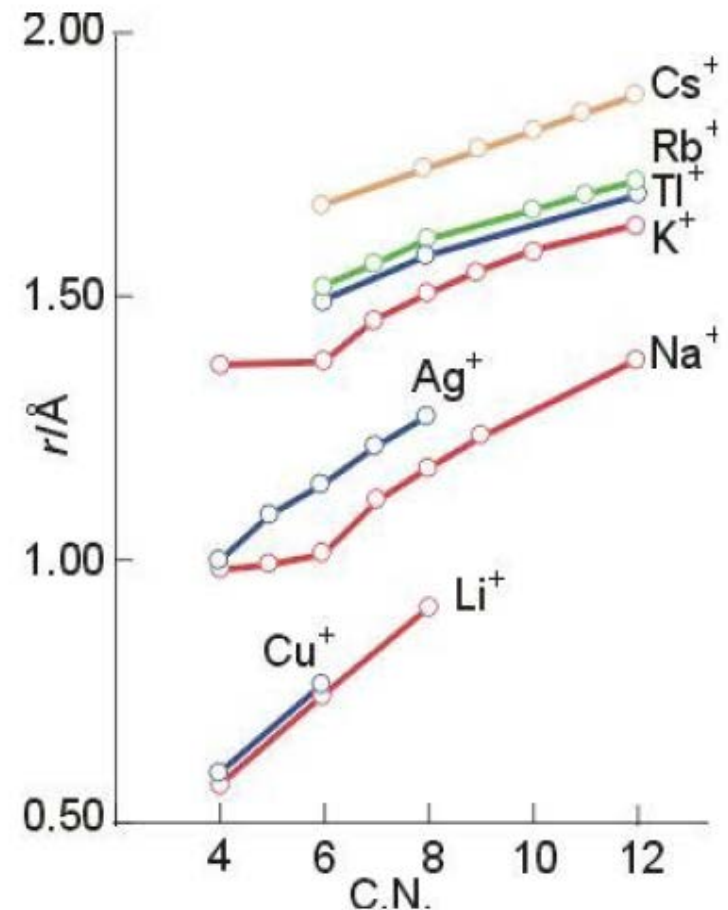
Pauling V

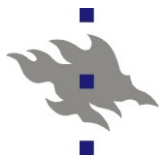
- Paulings V regel säger att ***antalet olika typers polyedrar tenderar att vara litet***
 - Det är svårt att packa ihop polyedrar av många olika former och storlek effektivt



Komplikation: jonradien är ej konstant med koordinationen 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 atomer för samma Z 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 | | |



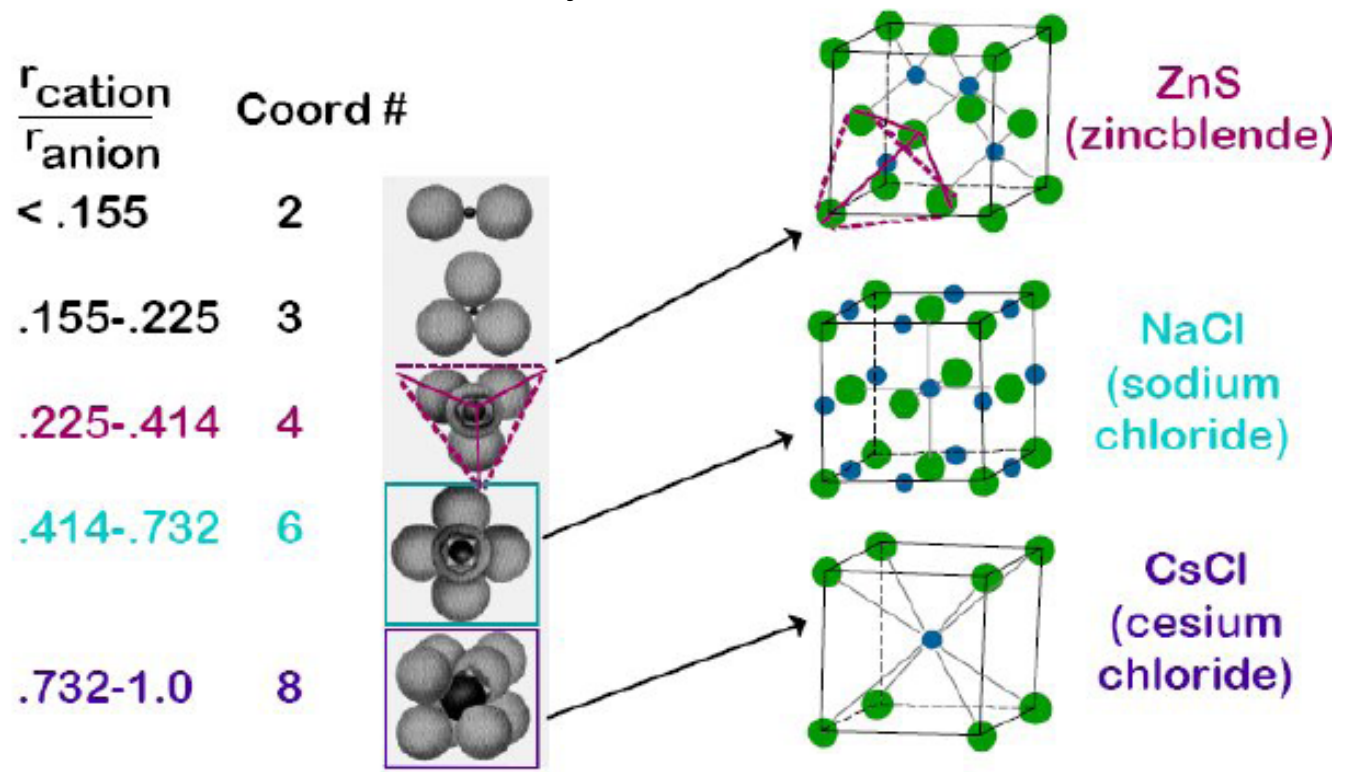
Trender i jonradier

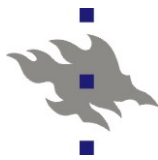
- Vi listar här en del trender som jonradier brukar ha
 - De flesta har nämnts redan tidigare
- 1. Jonradierna ökar då man går neråt i samma kolumn i periodiska systemet
 - Den s.k. *lanthanid-kontraktionen* minskar denna effekt för de allra tyngsta grundämnena
- 2. Radierna för lika laddade joner minskar 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

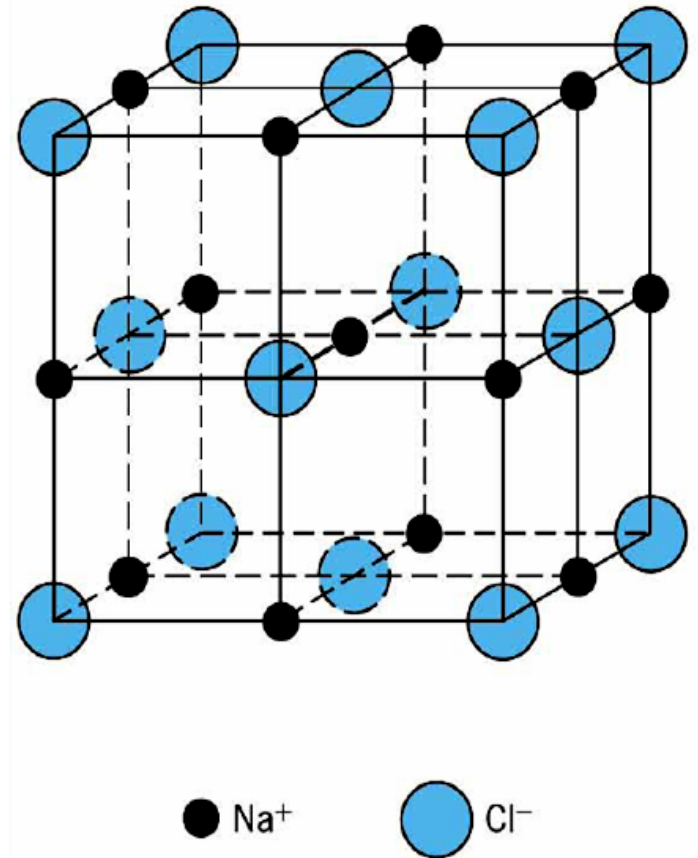
■ Men dessa är inte alla möjliga, här är fler:

| 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

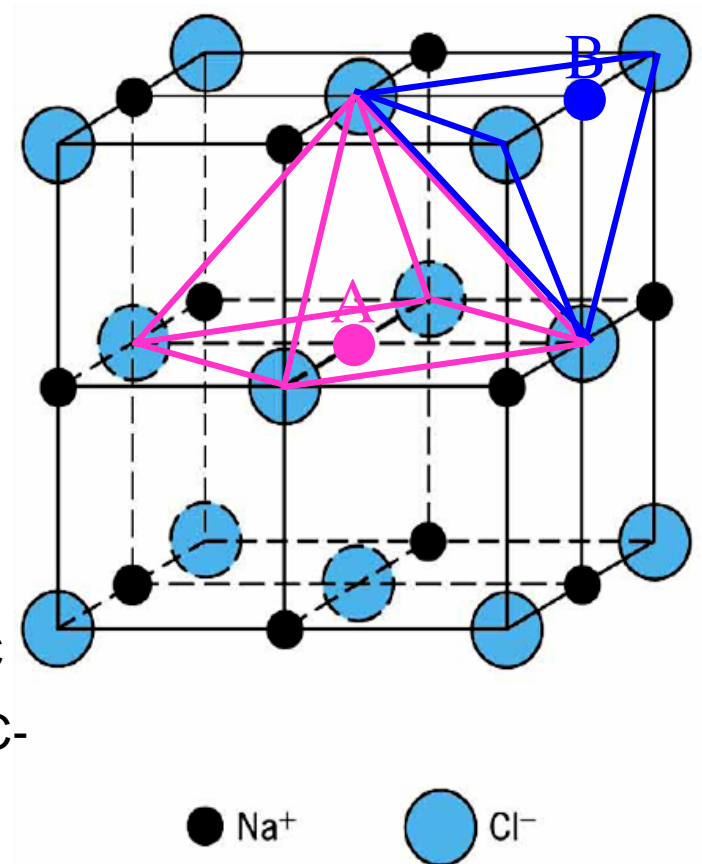
- Vi ser nu på några av de viktigaste strukturerna i mer detalj
- En av de vanligaste är koksalt-strukturen ("rocksalt"), NaCl-strukturen
- Koordination=6 för alla atomer
- Jfr. jonradierna: Na^+ 0.102, Cl^- 0.181 $\Rightarrow r_K / r_A = 0.564 \Rightarrow$ koordination 6 \Rightarrow fungerar!





Koksalt-strukturen

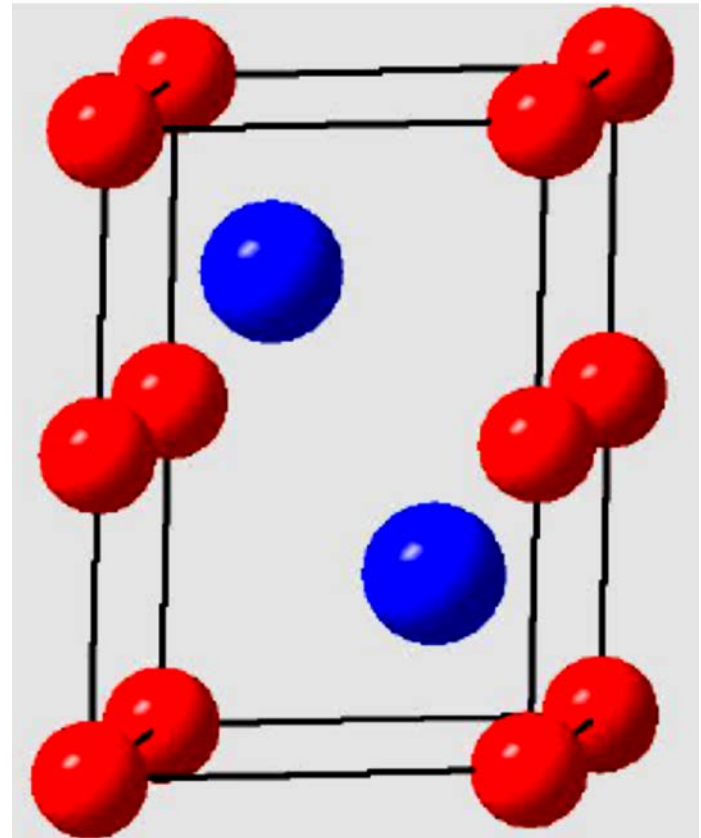
- Oktaeder-strukturen?
 - Kring varje atom en oktaeder till de närmaste grannarna
- En del av oktaederna kring atom A och B är utritade
 - De möts bara i sidorna
- Kan anses vara två interpenetrerande FCC-strukturer
 - Underliggande Bravais-gitter FCC
 - bas på 2 atomer i primitiv FCC-enhetscell
 - bas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





Andra strukturer för koordination 6: NiAs-typ

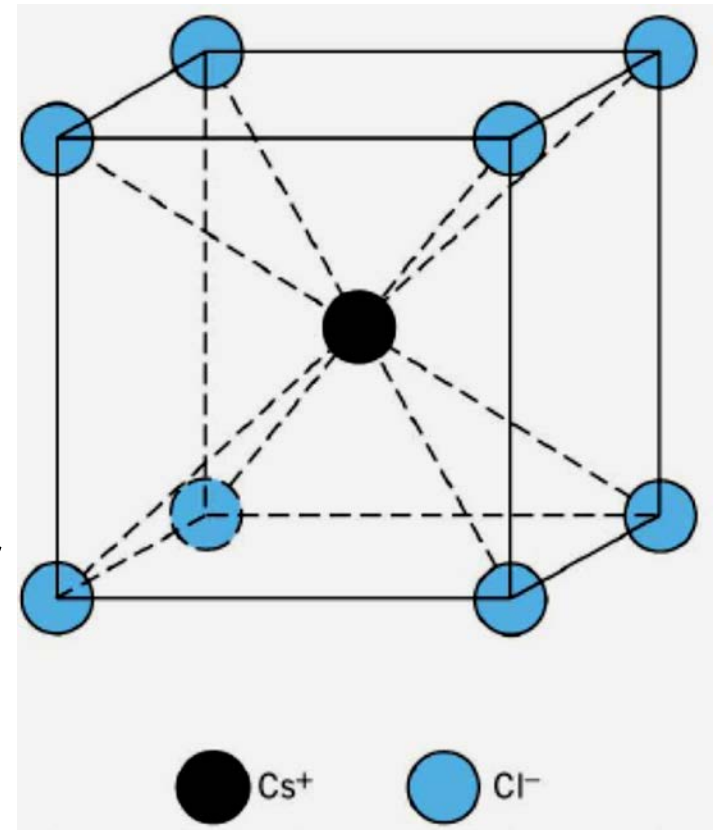
- Alla atomer har
koordination 6
 - Men mindre symmetri





Cesiumklorid-strukturen

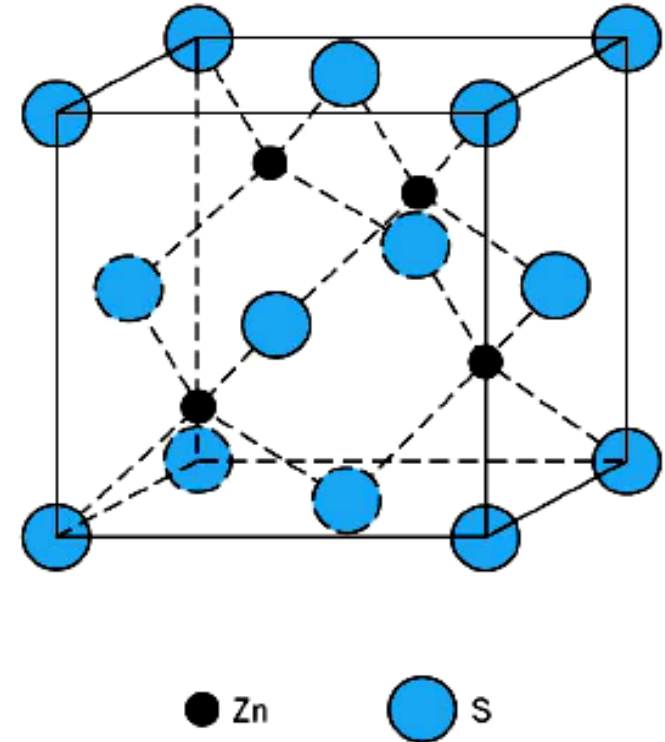
- Cesiumklorid (CsCl)-strukturen har $Z=8$ och en kub runt varje atom
 - "BCC med varannan atom av olika typ"
 - **Men:** Underliggande Bravais-gitter enkelt kubiskt!
- Kubernas sidor möts => uppfyller inte Pauling III&IV





Zincblende

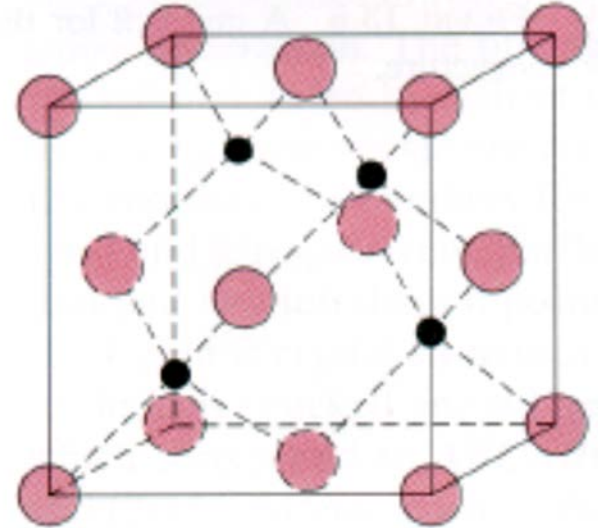
- Zincblende (sfalerit)-strukturen har $Z=4$ och en tetraeder kring varje atom
 - Möts bara i hörnena => Pauling III&IV uppfylls
- Detta är samma som diamantstrukturen med varannan atom av olika typ!
 - Två interpenetrerande FCC-gitter
- Kompoundhalvledare med låg jonisitet har ofta denna struktur!
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





Zincblende

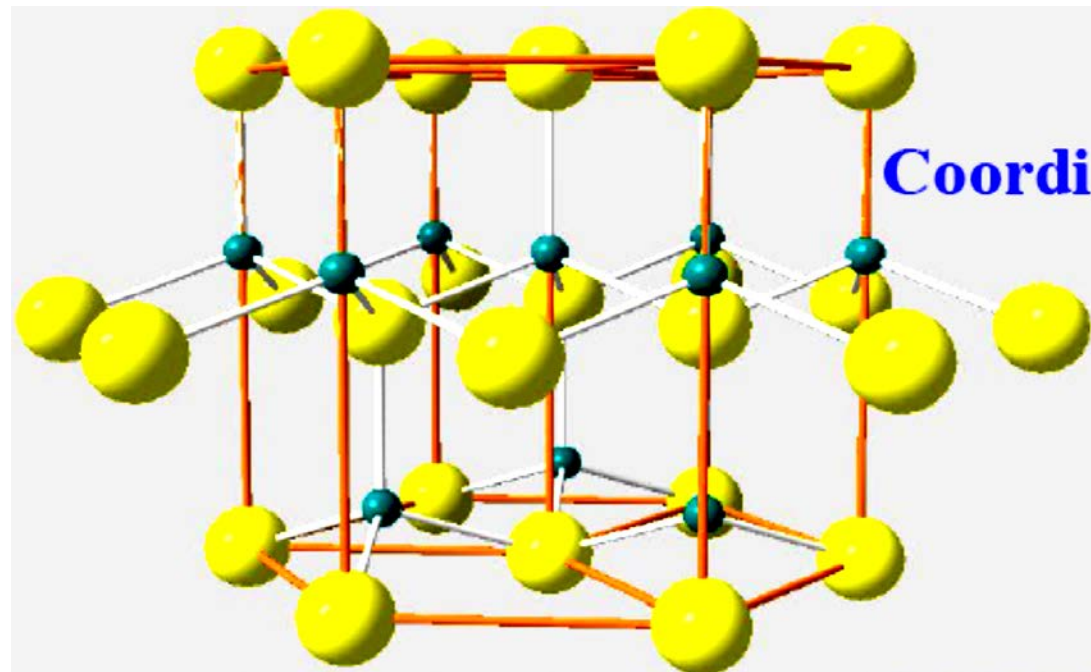
- Samma egenskaper som de som beskrevs för diamant tidigare
- Denna struktur kan alltså motiveras med både egenskaper hos kovalenta sp^3 -bindningar och med Pauling-reglerna för joniska material!
 - Bindningen hos svagt joniska material är en blandning av kovalent och jonisk => naturligt att denna uppkommer





Andra strukturer med $Z=4$: Wurtzit

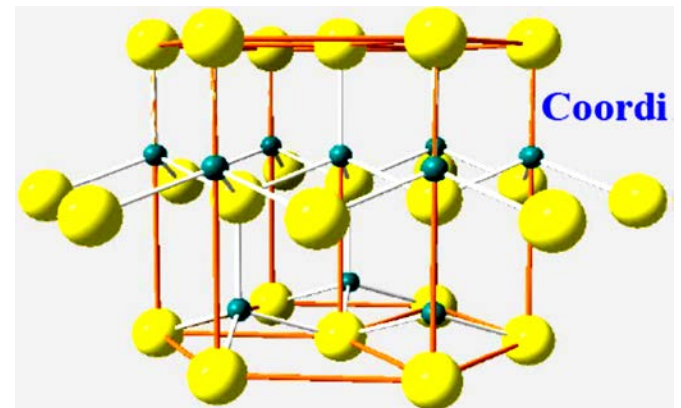
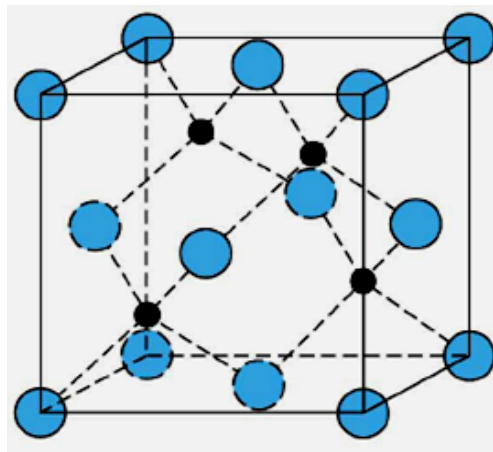
- Wurtzit-strukturen har också $Z=4$ för alla atomer och en tetramer kring varje atom
 - Men hexagonal symmetri, två interpenetrerande HCP-gitter!

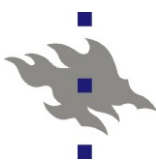




Zincblende vs. Wurtzit

- 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 (järnoxid, en av komponenterna i rost)
- 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.

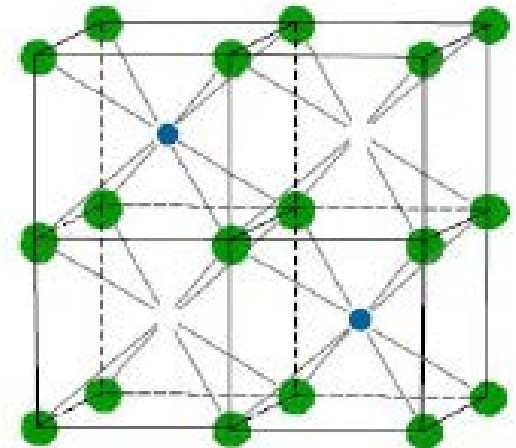
Rock salt

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



$K_m A_p$ -strukturer

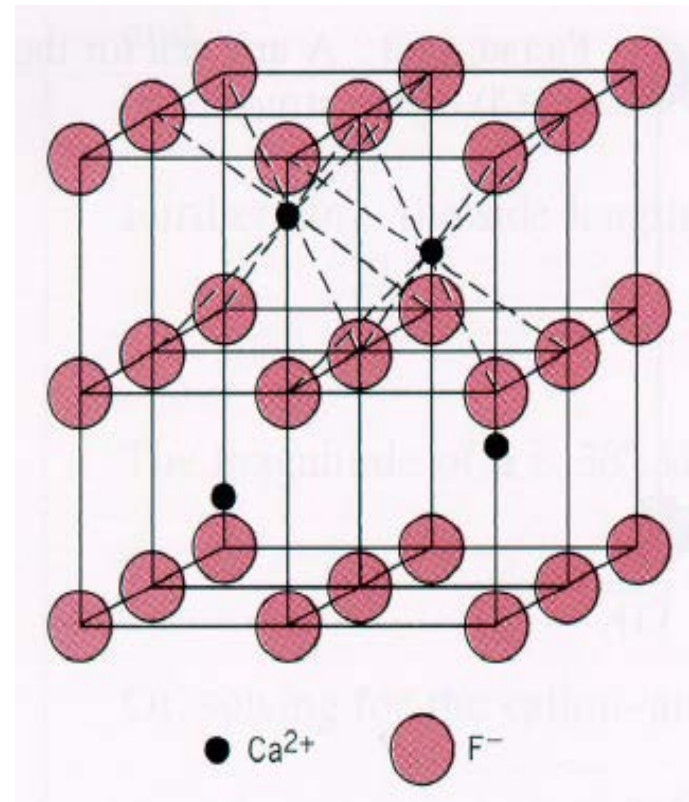
- Ifall katjonen och anjonen kan ha olika laddning, kan det uppkomma föreningar med olika antal atomer
- Pauling-reglerna kan tillämpas till en del också här
- T.ex. CaF_2 :
 - $r_K / r_A = 0.100 / 0.133 = 0.8$
 - \Rightarrow katjonerna vill ha koordination 8
 - Men det måste finnas dubbelt mer F-atomer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





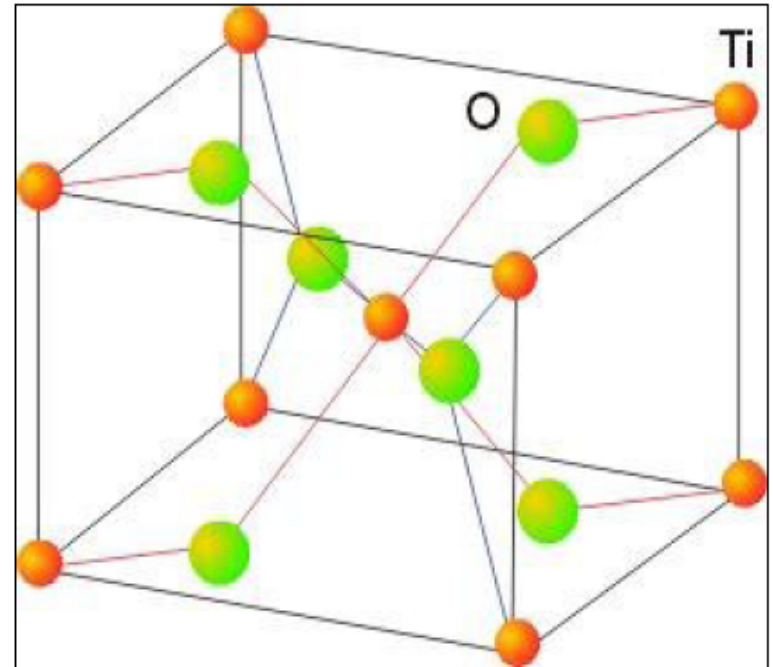
Fluorit-strukturen

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



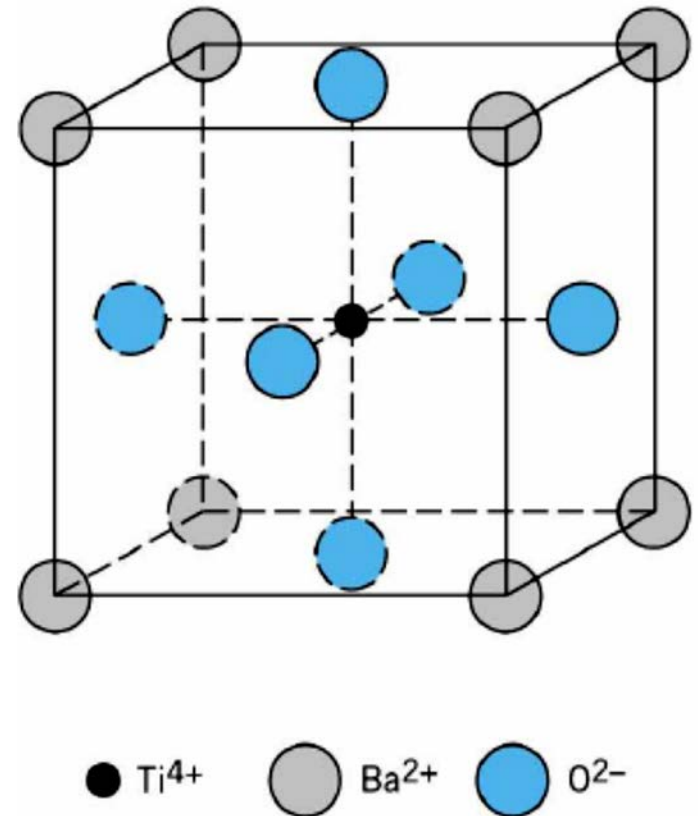
Rutil-strukturen: TiO_2

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





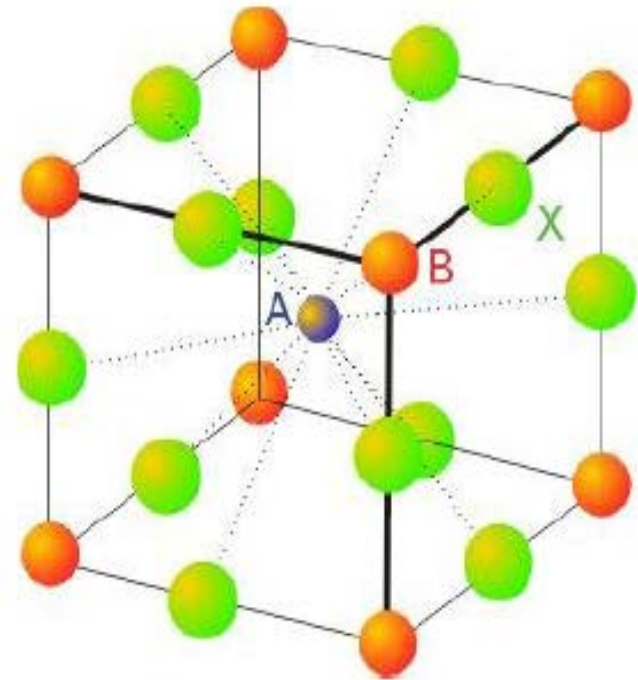
- Föreningar med 3 grundämnen av vilka 2 är katjoner kan betecknas $K_m L_n A_p$ (eller $A_m B_n X_p$ eller...)
- En viktig klass av dessa är de s.k. perovskiterna
- Exempel: $BaTiO_3$
 - Notera att båda katjonerna har anjoner som grannar





Perovskiten CaTiO_3

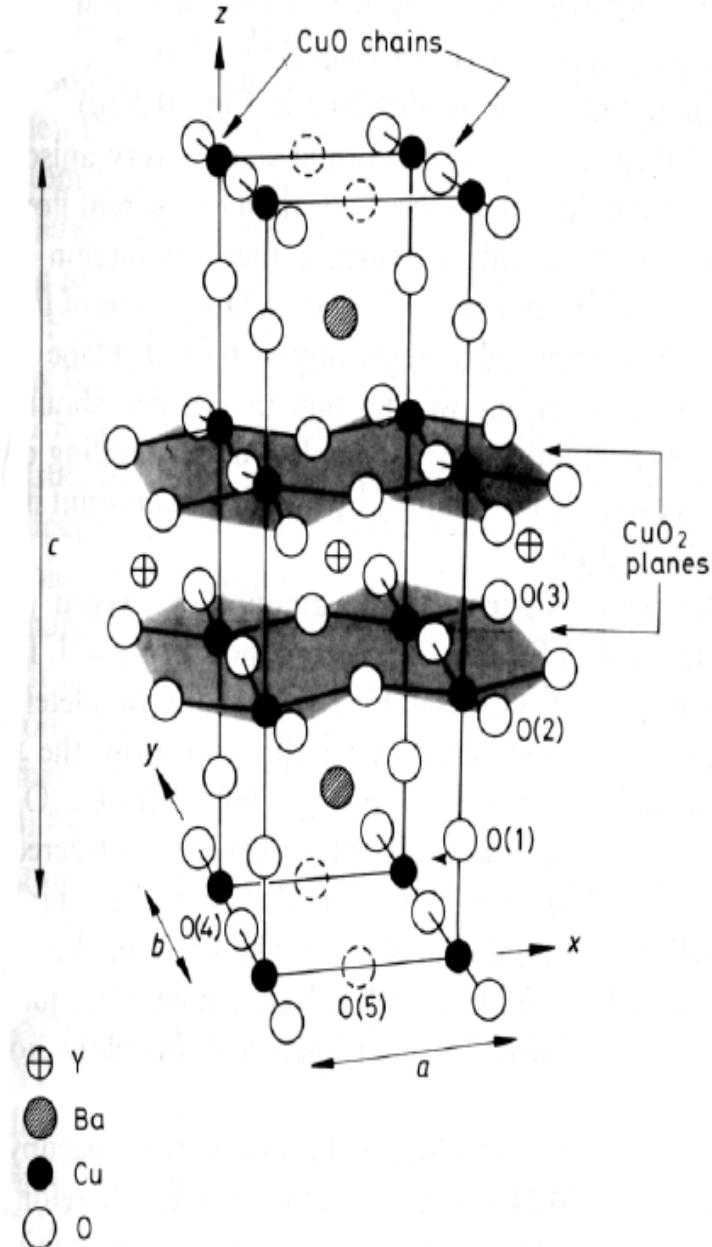
- CaTiO_3
 - Ti bildar TiO_6 -oktaedrar
 - Ca bildar CaO_{12} -kuboktaedrar
 - Notera att båda katjonerna har anjoner som grannar
 - O-atomerna ensamt har FCC-undergitter
- Perovskiterna har stark piezoelektricitet och ferroelektricitet
 - Också högtemperatur-supraleadarnas struktur är en perovskit-variant





Exempel på hög-T-supraledare

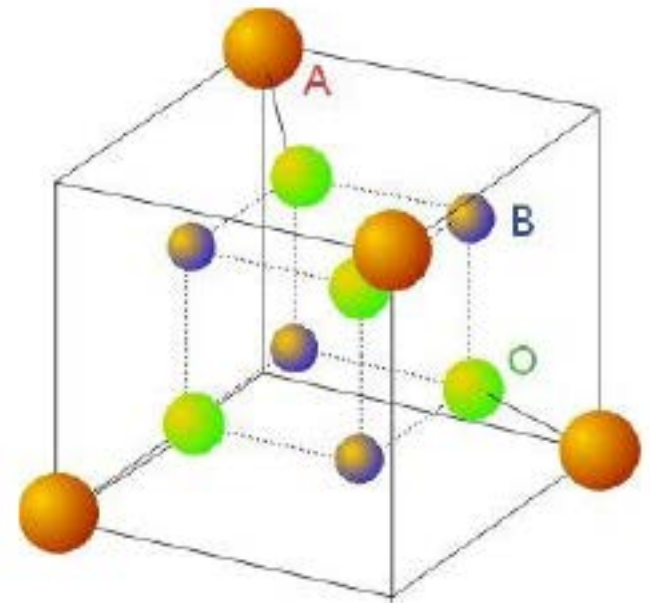
- De s.k. högtemperatur-supraledarna är kopparoxider där grundstrukturen är CuO_2 -plan
- Mellan dem finns andra metallkationer
- Exempel: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
 - Y, Ba mellan CuO_2 -lagrena
 - x betyder att några O-atomer saknas, $0 < x < 1$
 - Det är avgörande för supraledningsegenskaperna





Spinell-strukturer: KL_2A_4

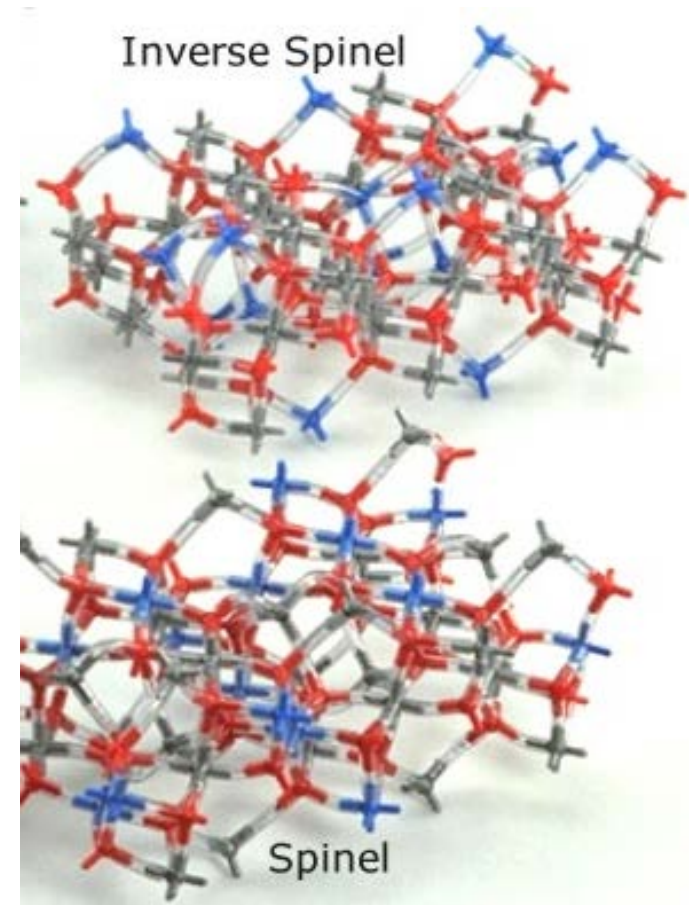
- K/A divalent: K^{2+}
- L/B trivalent: L^{3+}
- Exempel: $MgAl_2O_4$
- O-atomerna bildar igen ett FCC-gitter ensamt
- K-atomerna är i *normal spinell* på tetraedriska platser och L på oktaedriska
- I *invers spinell* är K-atomerna och varannan L-atom på oktaedriska platser, och varannan L på tetraedriska





Inversa spinell-strukturer

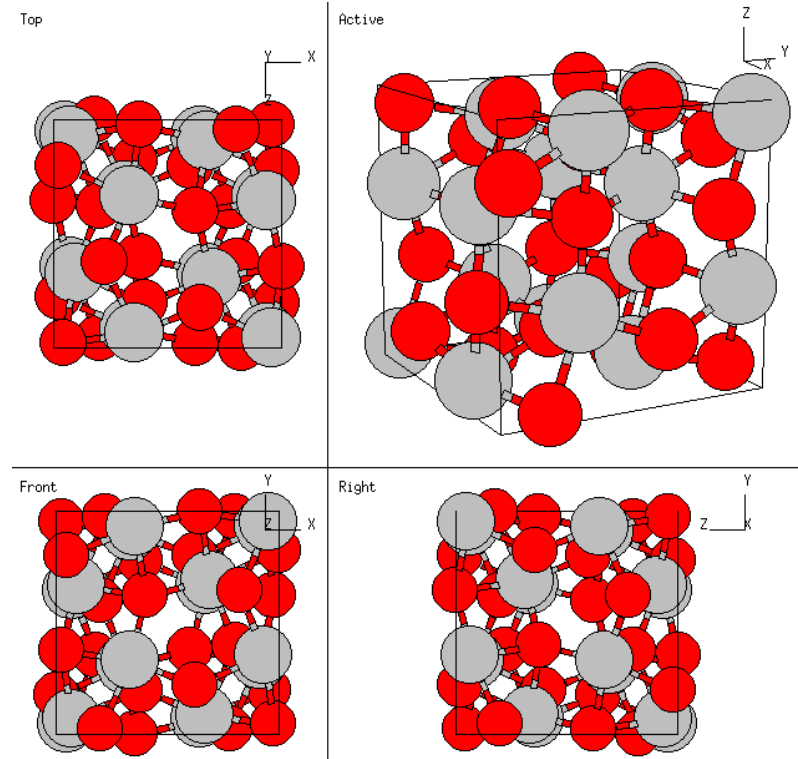
- I *invers spinell* är K-atomerna och varannan L-atom på oktaedrisk platser, och varannan L på tetraedrisk:
- $L(KL)O_4$
- Dessa är intressanta såtillvida att också binära föreningar kan bilda spineller: samma atomtyp kan ha två olika valens!
- Exempel: Fe_3O_4 som också kan skrivas $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$





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

| 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 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.



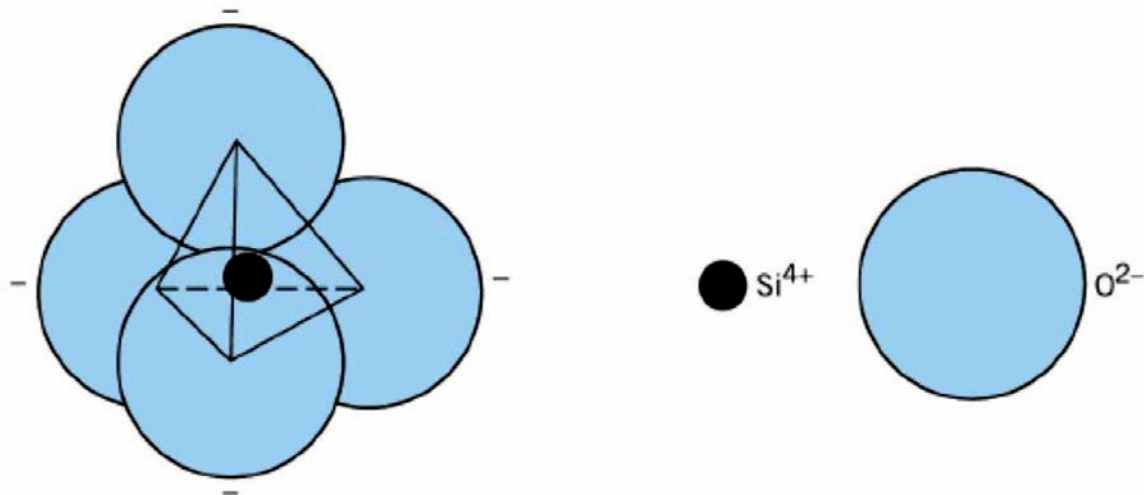
Silikat-strukturerna

- 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

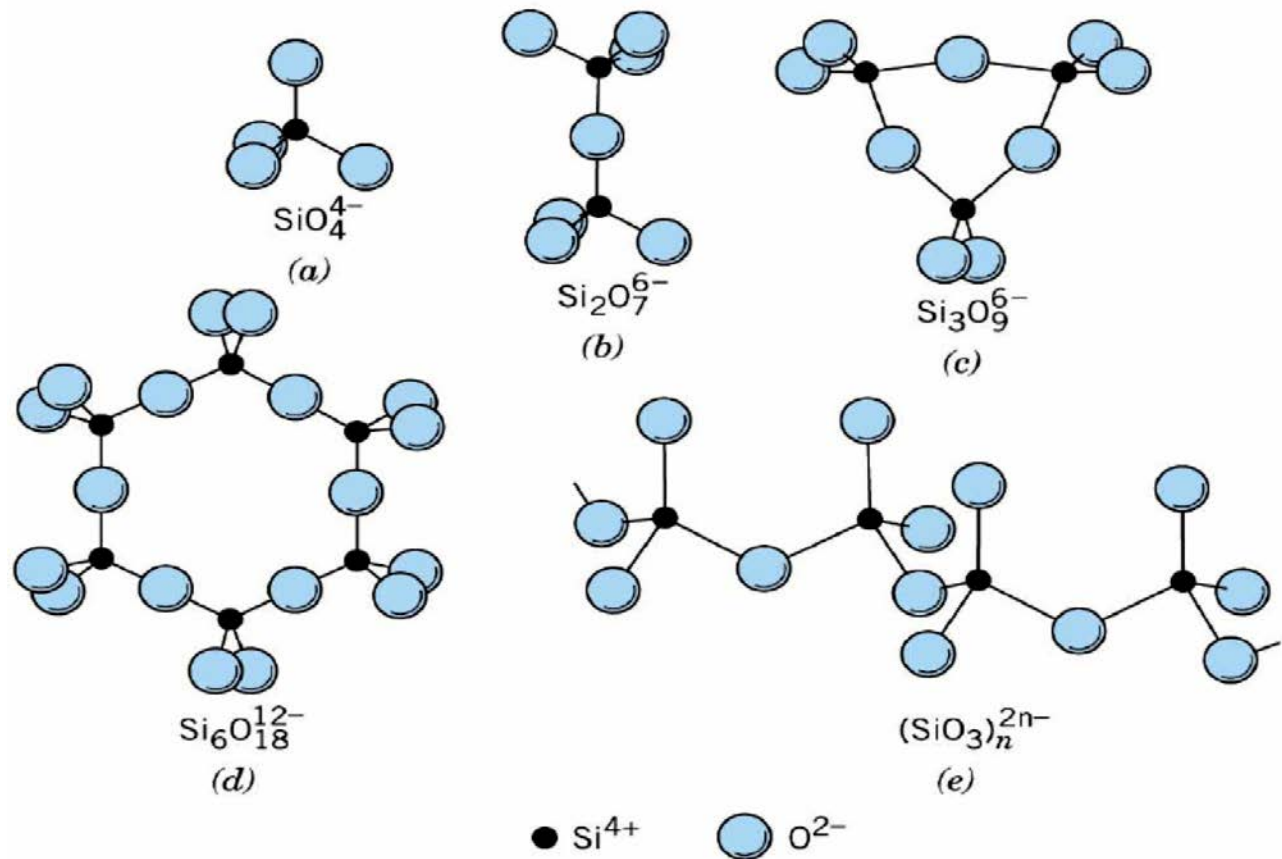
- Grundenheten för att förstå silikatstrukturerna är SiO_4^{4-} - tetraedern
 - Si är mindre än O
 - Den har stark tendens att villa ha 4 grannar både p.g.a. jonisitets- och sp^3 -bindningen
 - => Silikatstrukturer bildas med att kombinera dessa
 - Kombinationen måste göras så att hela strukturen blir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





Olika tetraeder- kombinationer

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

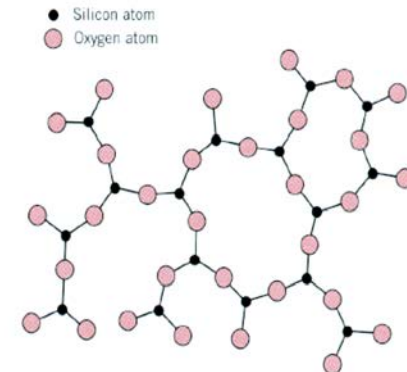
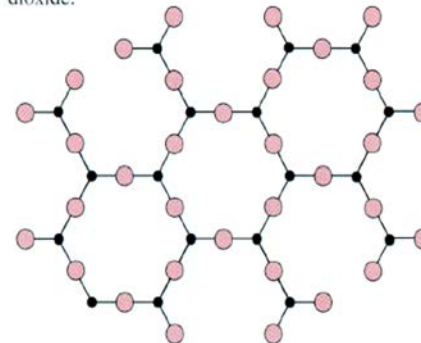




SiO₂

- 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 båda 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.





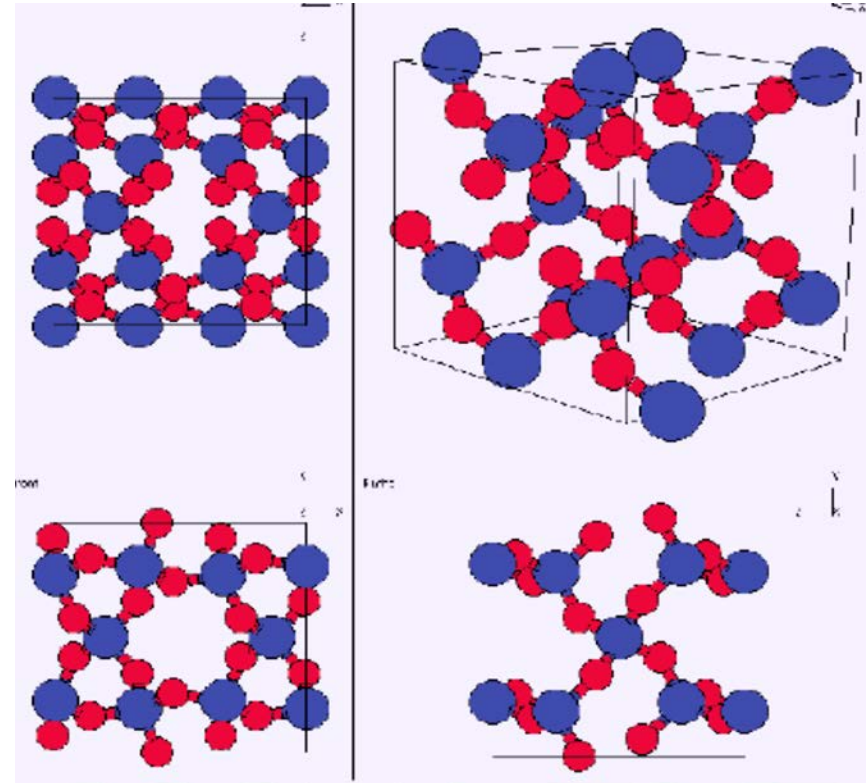
Kristallin SiO₂

- 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 ojämvikt: 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 från Si till O alla nära den tetraedriska 109.47° ($108^\circ - 110^\circ$)
 - Vinkeln mellan bindningar till O ungefär 143.65°

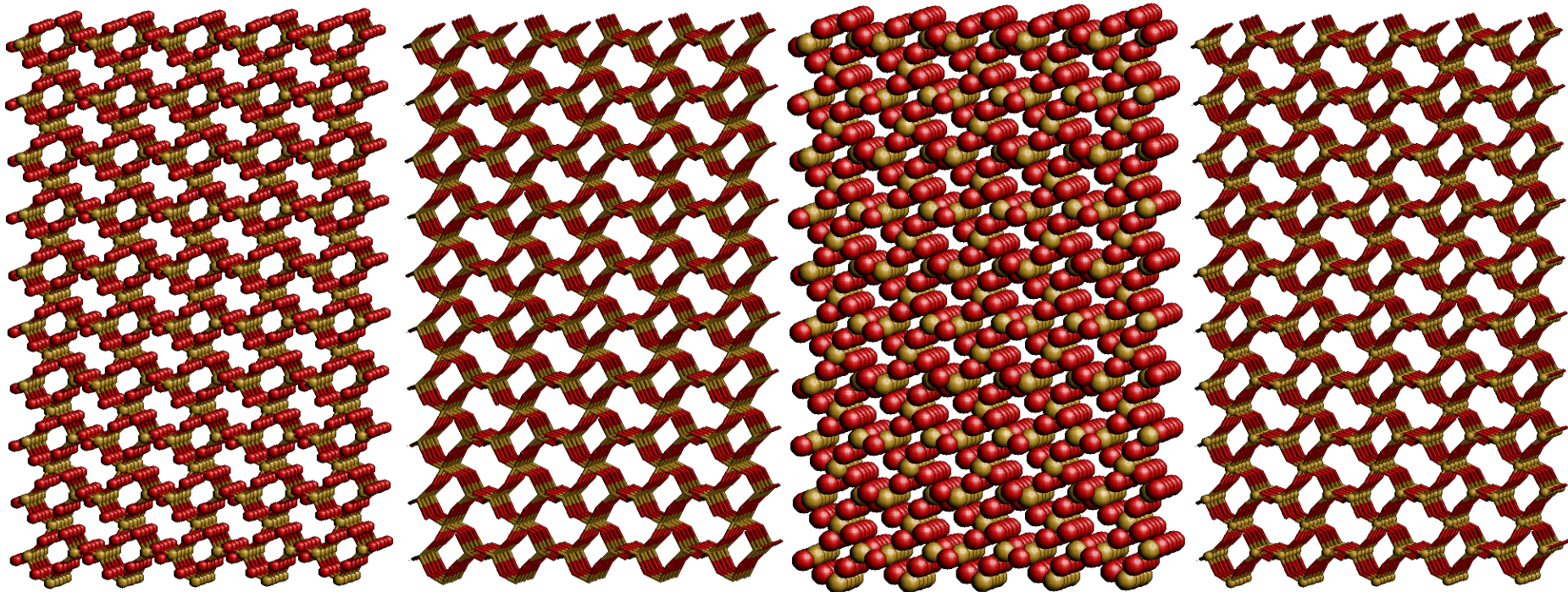




α -kvarts

- Samma struktur ritat med olika boll-storlekar
 - 2250 atomer, 5x5x5 rätvinkliga enhetsceller
 - Exakt samma atompositioner och rotation =>

Notera hur olika strukturen kan se ut bara p.g.a. olika sätt att rita





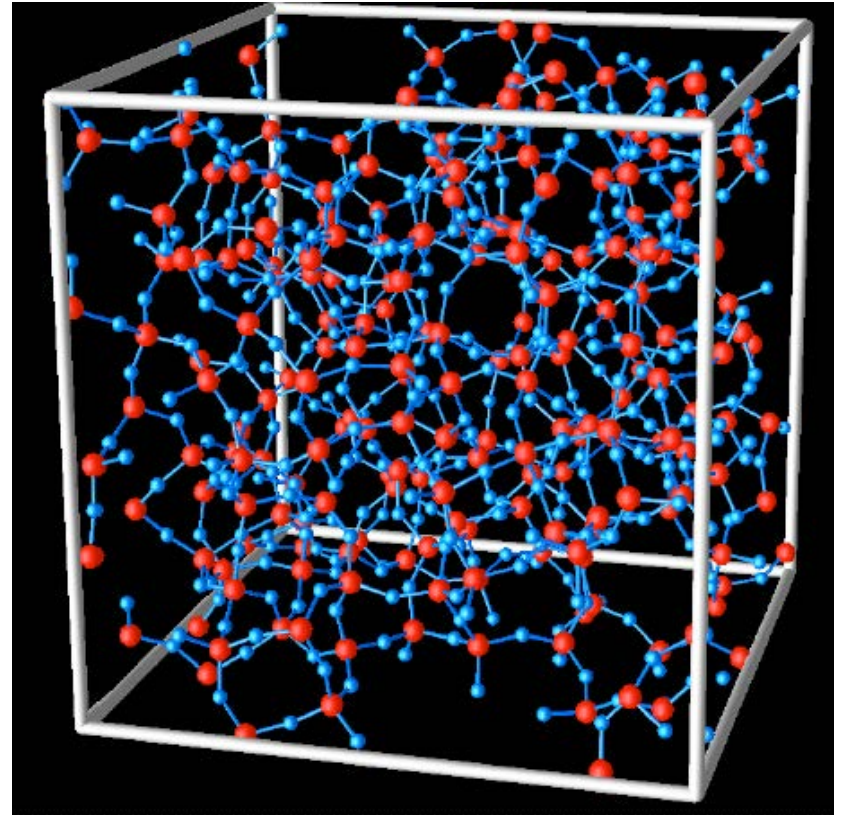
Amorft SiO_2

- 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 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 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





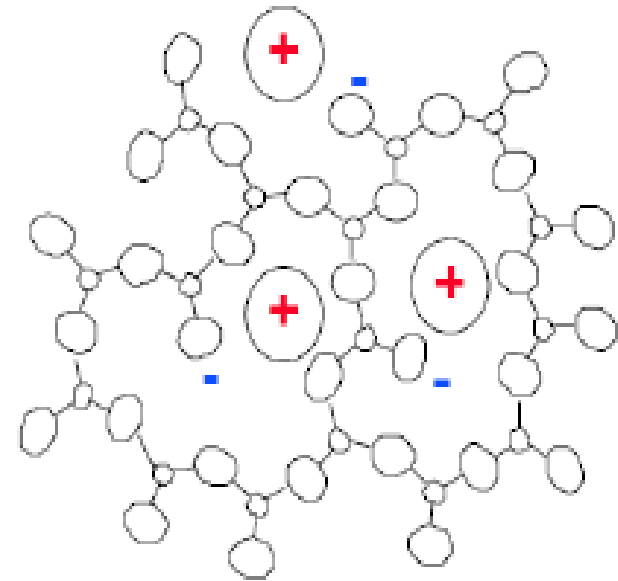
Glas

- 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

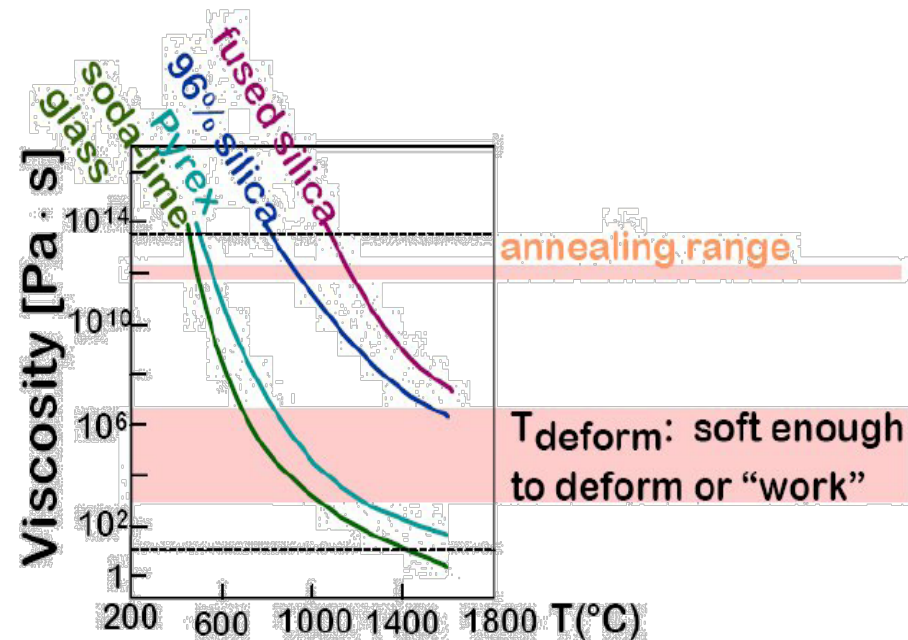
- I.o.m. att nätverksmodifierare förkortar tetraeder-nätverk, gör de också hela strukturen mer flexibel
- Detta leder till lägre smältpunkt och lägre viskositet
 - Låg viskositet \Leftrightarrow flyter lätt
 - Bra för processering
- Samtidigt också lägre elastisk hårdhet





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 |
| 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

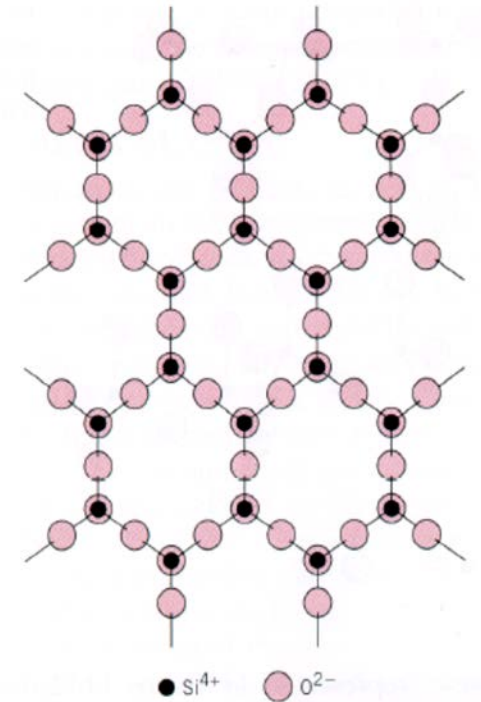
- Det finns olika regler som (försöker) beskriva vilka ämnen kan vara **glasformare**
- De är liknande, men ingen fungerar i alla fall
- Som ett exempel Stanworths regler för metalloxidglas:
 - Katjon-valensen ≥ 3
 - En ökande tendens att forma glas med sjunkande katjonstorlek
 - En katjon-elektronegativitet 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



Silikatlayer ("Silicate sheets")

- En viktig variant av silikater är de vars grundstruktur består av silikat-layer
- Ifall istället för att dela alla hörn i SiO_4^{4-} - tetraederna, bara 3 hörn delas, leder detta till stökiometrin (relativa atomantalet) $\text{SiO}_{2.5}$

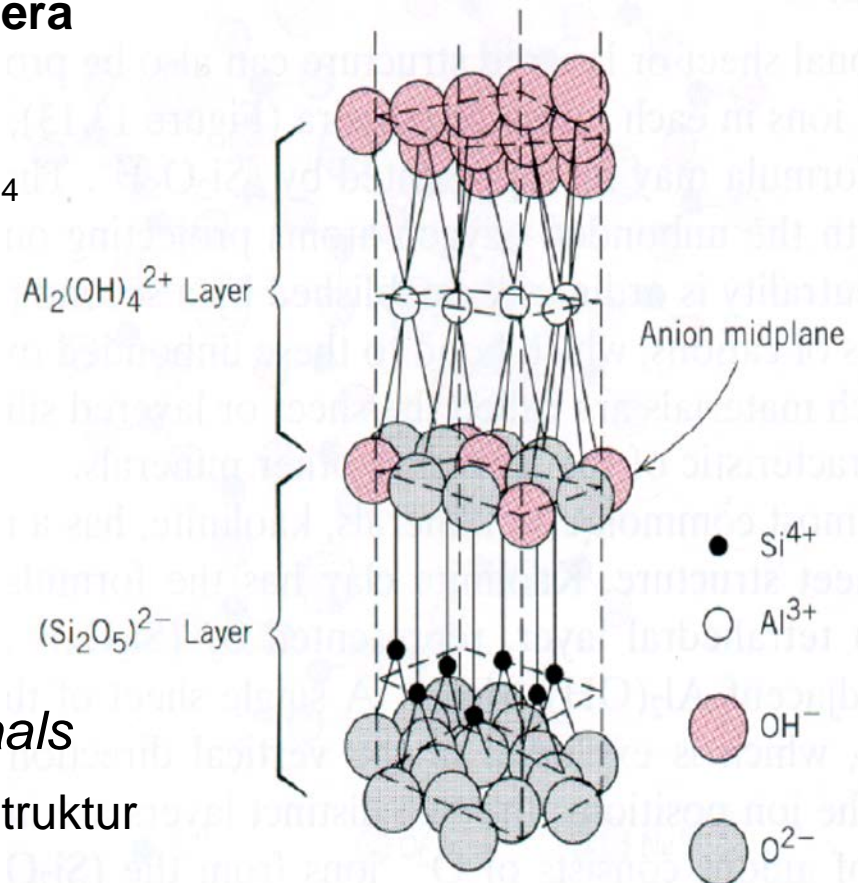
- Upprepningsenheten är i planet $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ eller $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$
- För att åstadkomma laddningsneutralitet måste man lägga till andra katjoner, t.ex. Al^{3+} , K^+ eller Na^+ .





Silikatlager: Iera

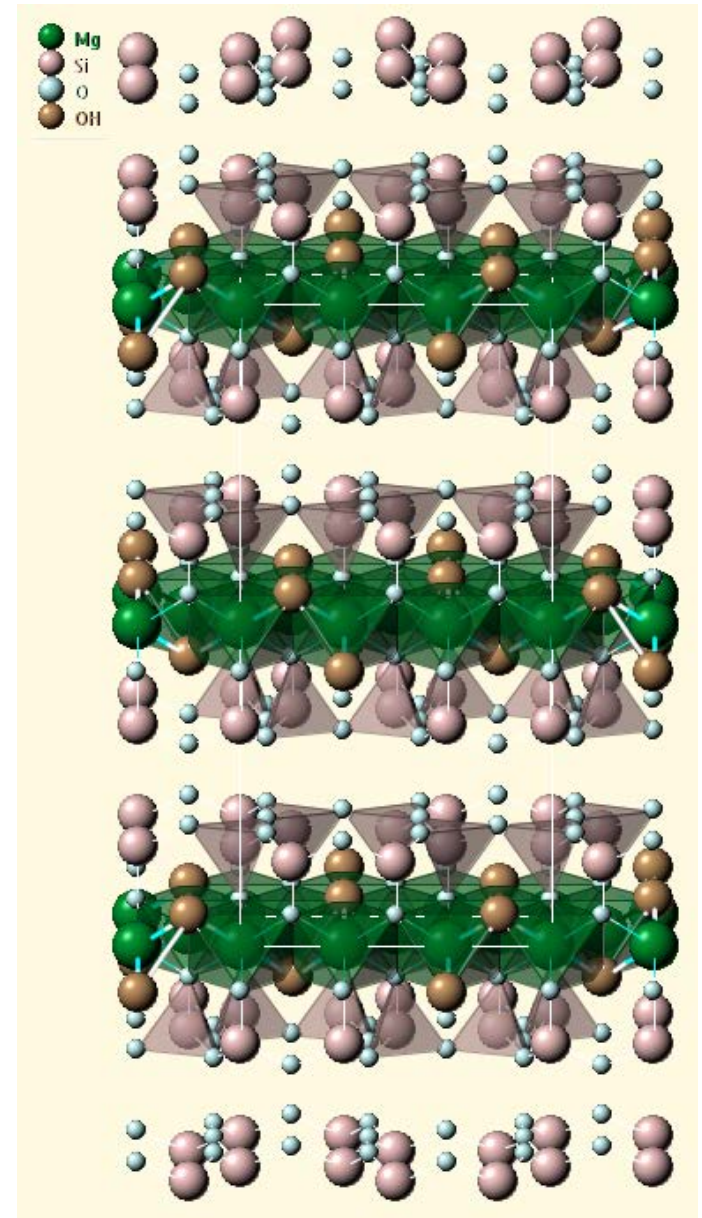
- Dessa lager kan sedan bindas till varandra via joniska krafter eller andra lager som innehåller mera av nätverksmodifierare
 - Detta är grundstrukturen i **Iera**
- Exempel:
 - kaolinit-Iera $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
 - $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ lagrena neutraliseras av $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ - 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, $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$





Silikatlayer: muskovit eller "mica" och bentonit

■ 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 orsakar 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

■ Beståndsdel i **bentonit**-lera, som är nu aktuell för förvaringen av kärnavfall: lera som utvidgas då den blöts. Även känt som kattsand

