

Aspetti strutturali dei vetri

7- vetri non-ossidi

Giorgio F. Signorini
Università di Firenze (IT)

Corso “Materiali ceramici e vetro”
Anno Accademico 2019-20*

il materiale originale di quest’opera è riutilizzabile secondo la [licenza CC Attribuzione - Condividi allo stesso modo](#)

* ultimo aggiornamento: 1 novembre 2019



Si amorfo

❖ Si amorfo

❖ rigidi di struttura

tetraedriche
organizzazione di anelli
a 6

❖ angoli diedri

❖ distanze di legame

❖ simulazioni numeriche
del modello di Polk

❖ struttura sperimentale
 $a - Ge$ cfr. $c - Ge$

❖ simulazioni MD di

❖ simulazioni MD -
distanza di legame
❖ simulazioni MD - angoli
di legame

vetri calcogenuri e
calcoalogenuri

vetri alogenuri [non fatto
2017-18]

vetri metallici

vetri di sali misti (ad anioni
discreti)

Bibliografia

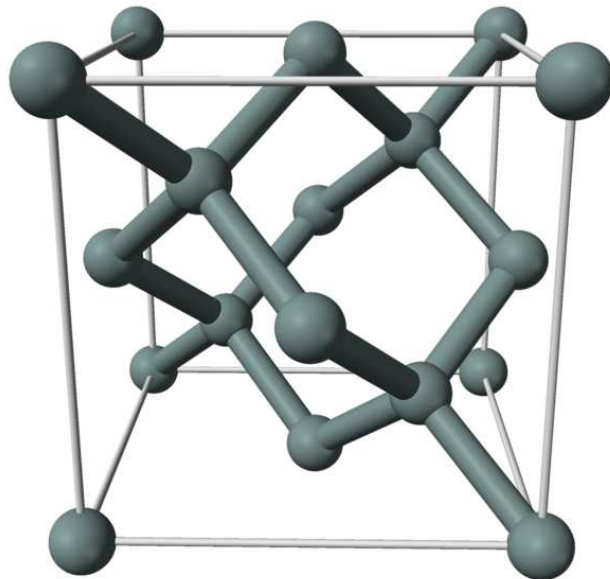
Quesiti

Si amorfo

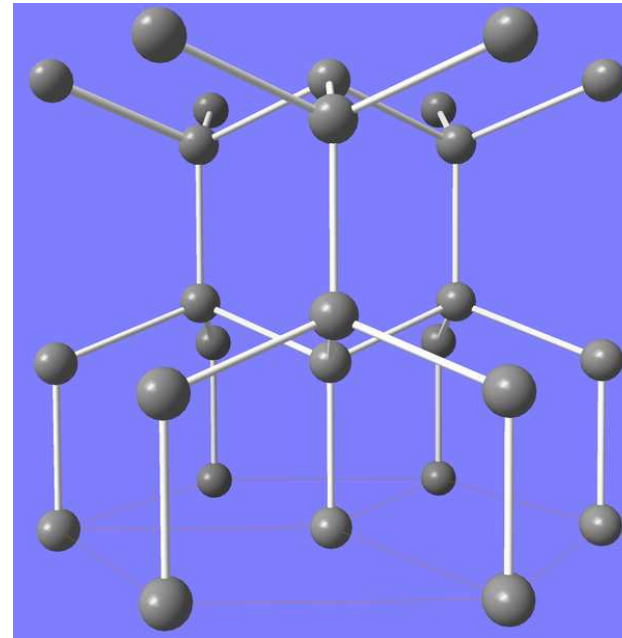


Si amorfo

- Si amorfo ($\alpha - \text{Si}$) è usato
 - in semiconduttori
 - in celle fotovoltaiche
- struttura è basata su un tetraedro a 4 legami come quello presente nella forma cristallina ($c - \text{Si}$) (struttura tipo **diamante**¹):



- L'unità tetraedrica " $\text{AA}_{\frac{4}{4}}$ " può assumere diverse altre strutture cristalline: ad es il C oltre al diamante può formare anche la **lonsdaleite** ("diamante esagonale") che ha la struttura della wurtzite (come $\alpha - \text{SiC}$):



¹N.B. Questa struttura ha simmetria esagonale, ma non è struttura a massimo compattamento come FCC! Ha fattore di impaccamento 0.34, cfr 0.74 di FCC

rigidità di strutture tetraedriche

Si può dire che la struttura di $a - \text{Si}$ sta alle strutture cristalline $c - \text{Si}$, lonsdaleite, etc., come la struttura del vetro di silice sta al quarzo e agli altri polimorfi della silice.

Notare però che i solidi amorfi monocomponente con $\text{NC}=4$ sono più lontani dall'equilibrio del vetro di silice; il modello CRN con legami rigidi è meno appropriato (cfr. [25])

Infatti, il numero di vincoli per atomo è²

$$\begin{aligned}n_{\text{vincoli}}(a - \text{Si}) &= \frac{4}{2} + 2 \cdot 4 - 3 = 7 \\n_{\text{vincoli}}(\text{SiO}_2) &= 3.67\end{aligned}$$

e l'eccesso di vincoli rispetto ai gradi di libertà, che misura lo stress, è

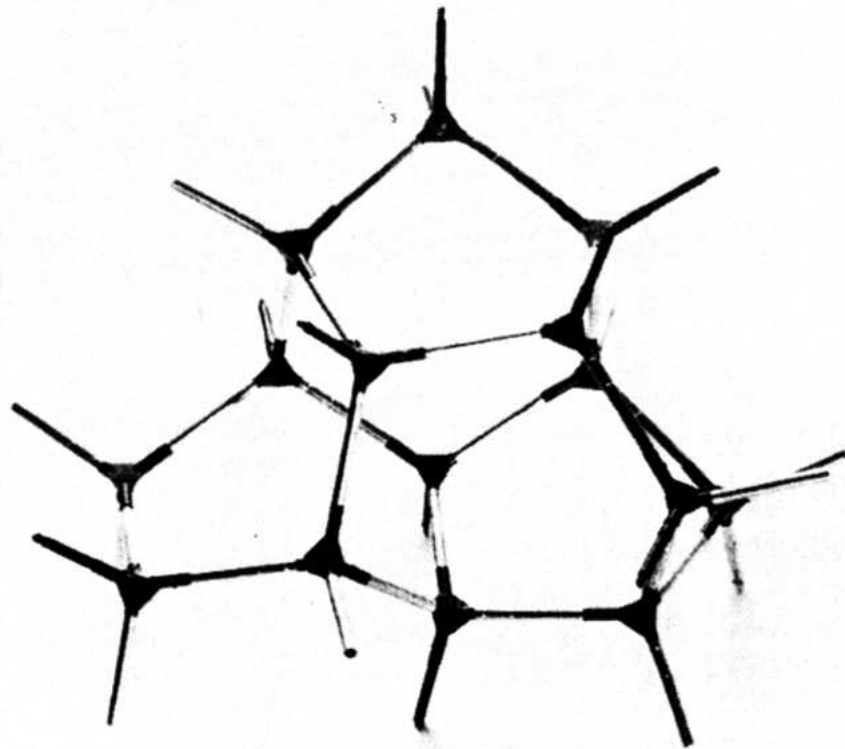
$$\begin{aligned}(a - \text{Si}) &= 7 - 3 = 4 \\(\text{SiO}_2) &= 3.67 - 3 = 0.67\end{aligned}$$

²ricordare: $n_{\text{vincoli}} = \frac{\langle r \rangle}{2} + 2 \langle r \rangle - 3$

modelli di struttura

Modello fisico (Polk, 1971) fatto con barrette e connettori di plastica a simmetria tetraedrica

- i connettori permettono una certa distorsione dell'angolo tetraedrico: $109.5^\circ \pm 9^\circ$



Notare che il disordine è di due tipi

- *conformazionale* (variazione angoli di legame)
- *topologico* (anelli di varia grandezza)

Figure 5-31. Polk model for the structure of α -Si. Five-membered rings may be seen at the top (atoms 10, 11, 13, 14, 15) and lower right (atoms 3, 4, 5, 12, 7). A six-membered ring in "chair" configuration is on edge at the right (atoms 4, 5, 6, 11, 12, 13). "Boat"-configured six-membered rings are at the left (atoms 1, 2, 10, 15, 8, 9 and atoms 7, 3, 2, 8, 15, 10).

conformazione di anelli a 6

- Ci sono anelli a 6 (presenti anche nei cristalli) ma anche anelli a 5
- conformazione degli anelli a 6
 - nella struttura del diamante (v. fig. sopra) ci sono tutte strutture a “sedia”
 - nella struttura della wurtzite, $\frac{1}{4}$ sono a “sedia”, $\frac{3}{4}$ sono a “barca”

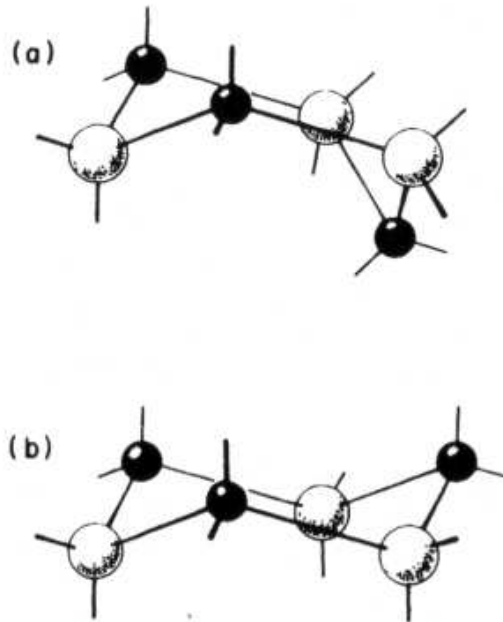
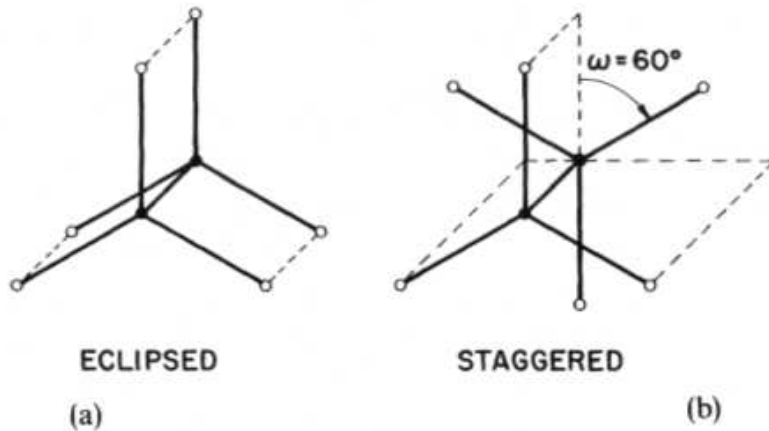


Figure 5-32. (a) “Boat” and “chair” configurations of six-membered rings.

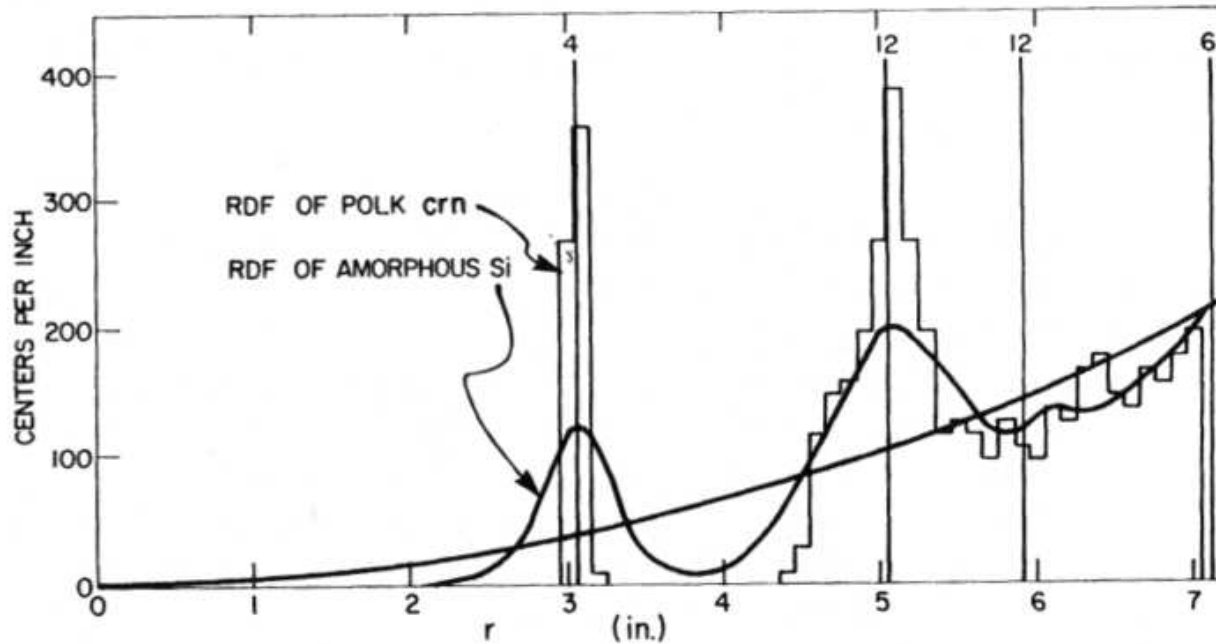
angoli diedri

- La differenza tra sedia e barca è che
 - nella sedia tutti gli angoli diedri sono sfalsati (*staggered*)
 - nella barca quattro sono sfalsati, due eclissati



- nel modello di Polk, l'angolo diedro può variare con continuità tra 0° e 60° (variazione continua tra sedia e barca)

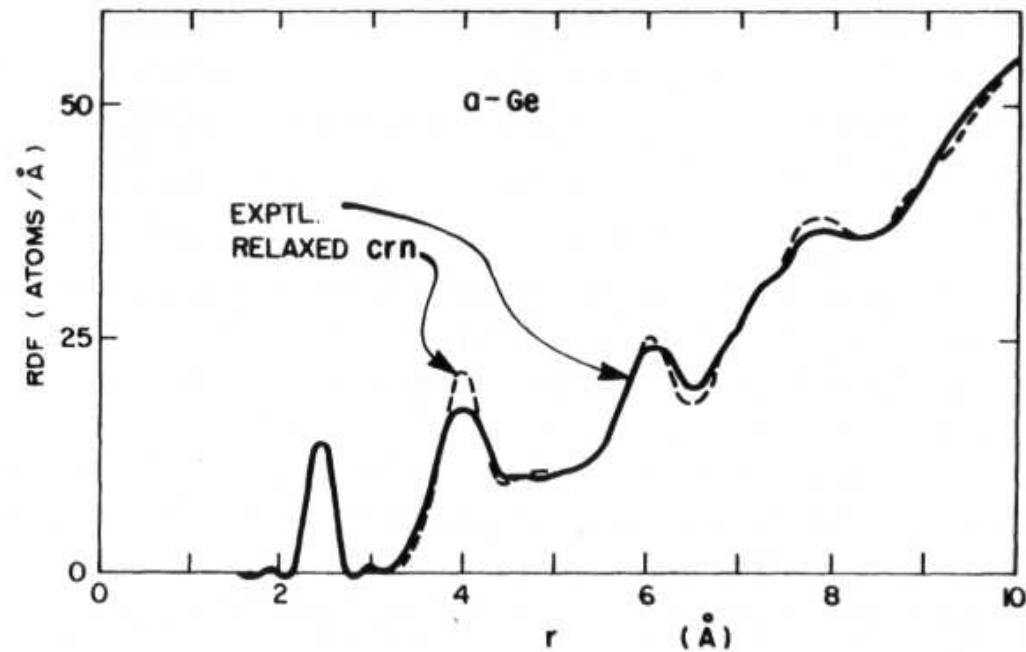
distanze di legame



- il confronto con $4\pi r^2 g(r)$ misurata (X-ray) mostra che il modello contiene troppi vincoli!
 - va introdotta variazione anche di lunghezze di legame (1° picco)
 - angoli di legame (2° picco) devono avere distribuzione più ampia
- dunque: risultati inattendibili, compresa presenza di anelli a 5
- meglio fare simulazioni numeriche

simulazioni numeriche del modello di Polk

- Il modello di Polk su α -Ge è stato raffinato (Steinhardt et al. [21])
 - “rilassando” lunghezze ($\pm 1\%$) e angoli ($\pm 7^\circ$) di legame (minimizzando energia, espressa con un potenziale armonico)
 - introducendo varie fonti di allargamento sperimentale dei picchi



struttura sperimentale α - Ge *cfr.* c - Ge

- il risultato è buono, specie per quanto riguarda
 - l'allargamento del secondo picco (angolo tetraedrico)
 - la sparizione del terzo picco rispetto al cristallo (c - Ge):

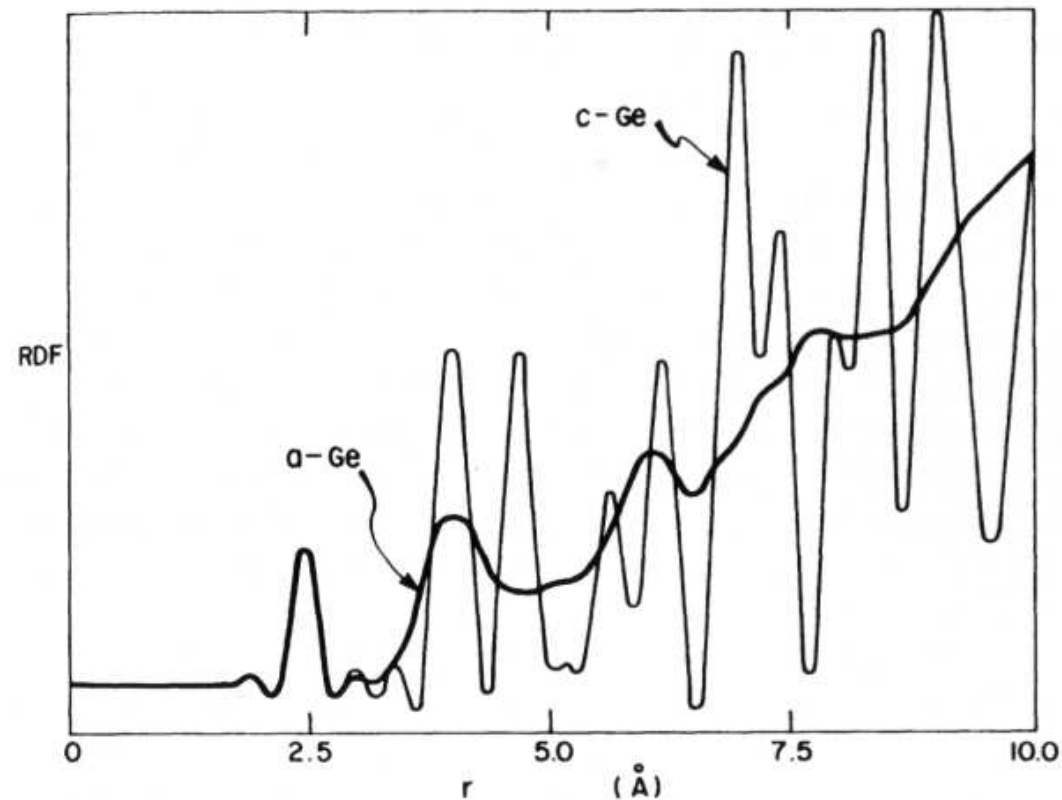


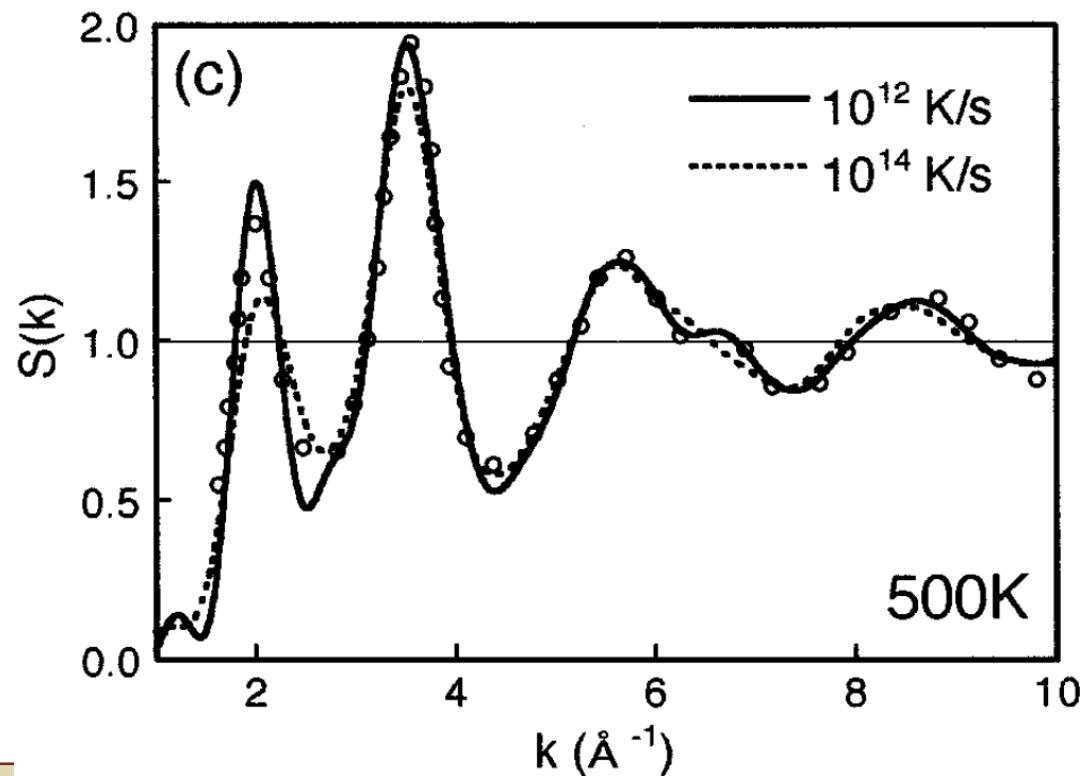
Figure 5-36. Comparison of x-ray derived RDFs of α - and c -Ge. (After R. J. Temkin, W. Paul, and G. A. N. Connell, *Adv. Phys.* **22**, 581 (1973). Reproduced with permission of Taylor & Francis, Inc.)

simulazioni MD di α - Si

Sono state fatte anche simulazioni MD[10] di α - Si

- preparato a $3500K$ in struttura del diamante e fuso
- raffreddato a $500K$ con velocità di $10^{12} \div 10^{14} K s^{-1}$

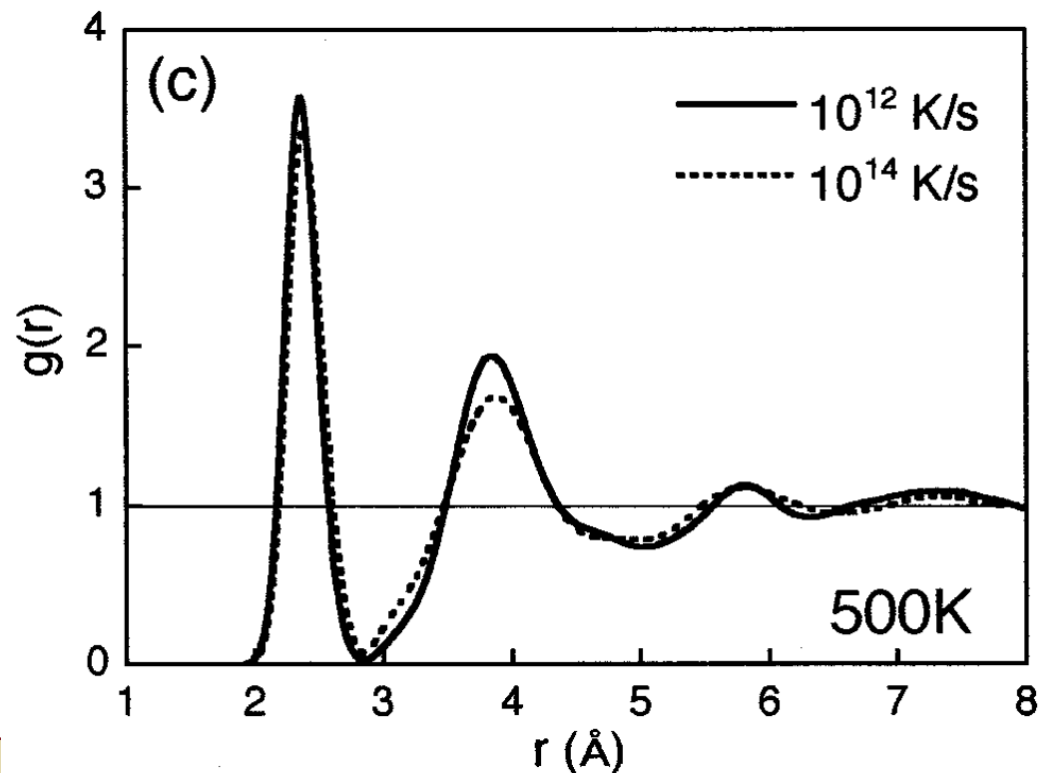
Fattori di struttura cfr. con sperimentali (scattering neutronico):



simulazioni MD - distanze di legame

Correttamente nella $g(r)$

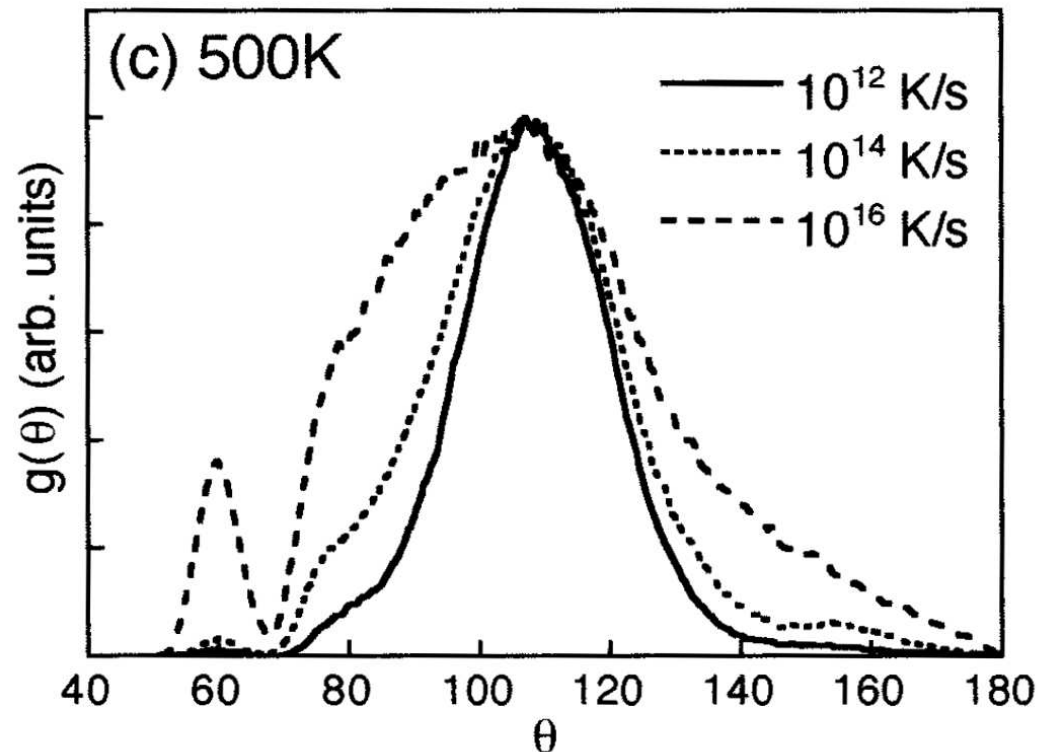
- è assente il terzo picco, a 4.5Å, del Si cristallino
- marcata distinzione tra primo e secondo picco nella zona di 2 – 4Å (a differenza del Si liquido)
- alte velocità di raffreddamento mantengono di più (“congelano”) la struttura del liquido



simulazioni MD - angoli di legame

Notare che

- il massimo è a 109.5° (angolo tetraedrico)
- larghezza è $\sim \pm 20^\circ$, maggiore del $\pm 9^\circ$ inserito nel modello di Polk
- ad alte velocità di raffreddamento la distribuzione si allarga, e emerge un picco a 60° tipico del liquido



Riassunto: Si (o Ge) amorfo

- elementi del gruppo 14 formano vetri con struttura tipica del modello RCN
- $NC=4$ implica eccesso vincoli, alto stress
- modello fisico di Polk (1971) troppo rigido; accordo con $g(r)$ sperimentale migliora molto con rilassamento (angoli variano di $\pm 7^\circ$)
- simulazioni MD: raffreddamento veloce congela struttura del liquido (es. angoli a 60°)

Si amorfo

vetri calcogenuri e calcoalogenuri

- ❖ definizioni
- ❖ vetri di calcogeni monocomponente
- ❖ calcogenuri
- ❖ vetri calcogenuri
- ❖ distribuzione dei legami $A_S - S$, $A_S - A_S$ e $S - S$
- ❖ *bond model* per $A_x^{III} B_{1-x}^{II}$
- ❖ completo ordine chimico (COCN)
- ❖ distribuzione casuale (RCN)
- ❖ Modello generale termodinamico-statistico
- ❖ Modello generale termodinamico-statistico
- ❖ confronto tra modelli
- ❖ Riassunto: vetri a base di calcogeni

vetri alogenuri [non fatto 2017-18]

vetri metallici

vetri di sali misti (ad anioni discreti)

Bibliografia

Qu



vetri calcogenuri e calcoalogenuri

definizioni

Sono tutti composti con forte carattere covalente dei legami

- Gli elementi calcogeni (S, Se, Te) formano **vetri monocomponente**
- **Vetri calcogenuri**: vetri binari calcogeno+elemento del gruppo 14 e/o 15 (As, Sb, Ge, ...)
- **Vetri calcoalogenuri**: vetri binari calcogeno+alogeno

vetri di calcogeni monocomponente

Ad esempio lo zolfo: forma 2 legami, perciò può solo costituire strutture “monodimensionali” (catene o anelli) ([16])

- le varie forme **crystalline** sono composte da molecole ad anello (corona) S_8 con gli angoli diedri eclissati (*cis*)

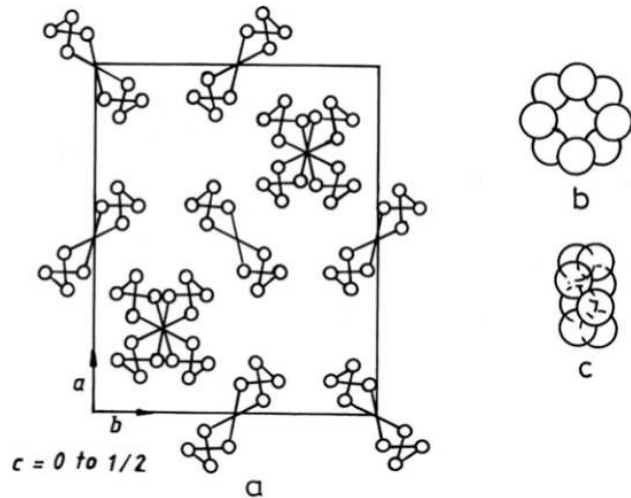
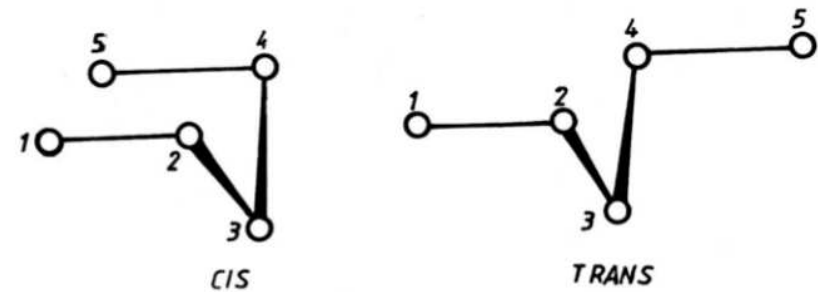


Figure 1.2. The unit cell of the orthorhombic sulphur (S_8).
a the ring packing b, c. front view and side view of the S_8 ring.



- il **liquido** ($T_m = 112.8^\circ C$) contiene anelli S_8 (90%), e altri anelli da 6 a 30 atomi con angoli diedri sfalsati (*trans*)
 - a temperature più alte ($\geq 160^\circ C$) gli anelli *trans* predominano, si dispongono paralleli e tendono ad aprirsi per formare catene avvolte in spirale, fino a 5000 atomi
- si pensa ([16]) che nel **solido amorfo** ci siano sia anelli piccoli (40%) che catene lunghe

Anche qui il disordine è sia *conformazionale* (variazione degli angoli di legame) che *topologico* (distribuzione di catene/anelli)

calcogenuri

Esempi di questi composti sono As – S o As – Se.

Sono composti covalenti (il carattere ionico del legame è solo $\sim 6\%$ [16])

- S forma sempre 2 legami.
- As forma 3 legami: questo modifica radicalmente la struttura rispetto a S elementare, introducendo una ramificazione.
- As^{III} ha un doppietto di non-legame: la geometria del gruppo $\text{AsS}_{\frac{3}{2}}$ non è planare ma piramidale (differenza da B_2O_3 ; cfr vetri di P_2O_5)

Il **crystallo** As_2S_3 (*orpimento*) è formato da strutture covalenti infinite (strati) in 2D, qui viste da sopra e di fianco al piano ac :

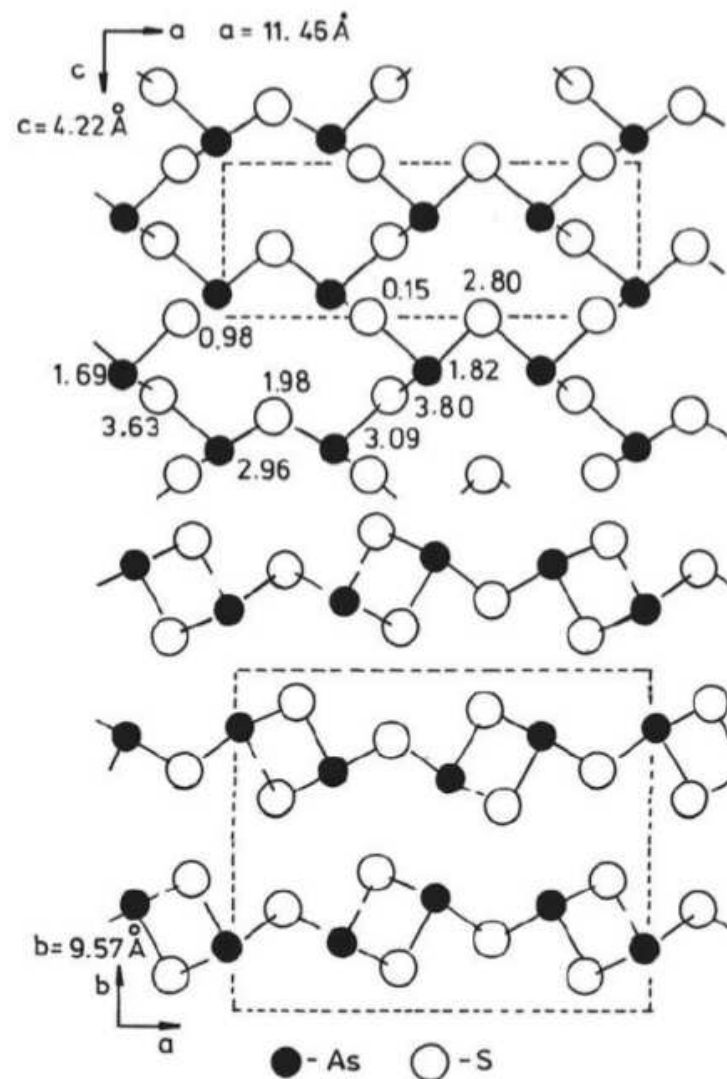


Figure 1.13. The structure of orpiment (As_2S_3) viewed in two projections. (the figures indicate the position of the atoms above the plane of the paper)

vetri calcogenuri

- As_xS_{1-x} forma **vetri** la cui stabilità rispetto alla cristallizzazione cresce con x
- a bassa x , gli atomi di As isolato fanno da *interconnessione* (con struttura locale $AsS_{3/2}$) tra catene $-S-S-$ sempre più corte quanto maggiore è x (bordi della struttura[11] qui sotto a sx)

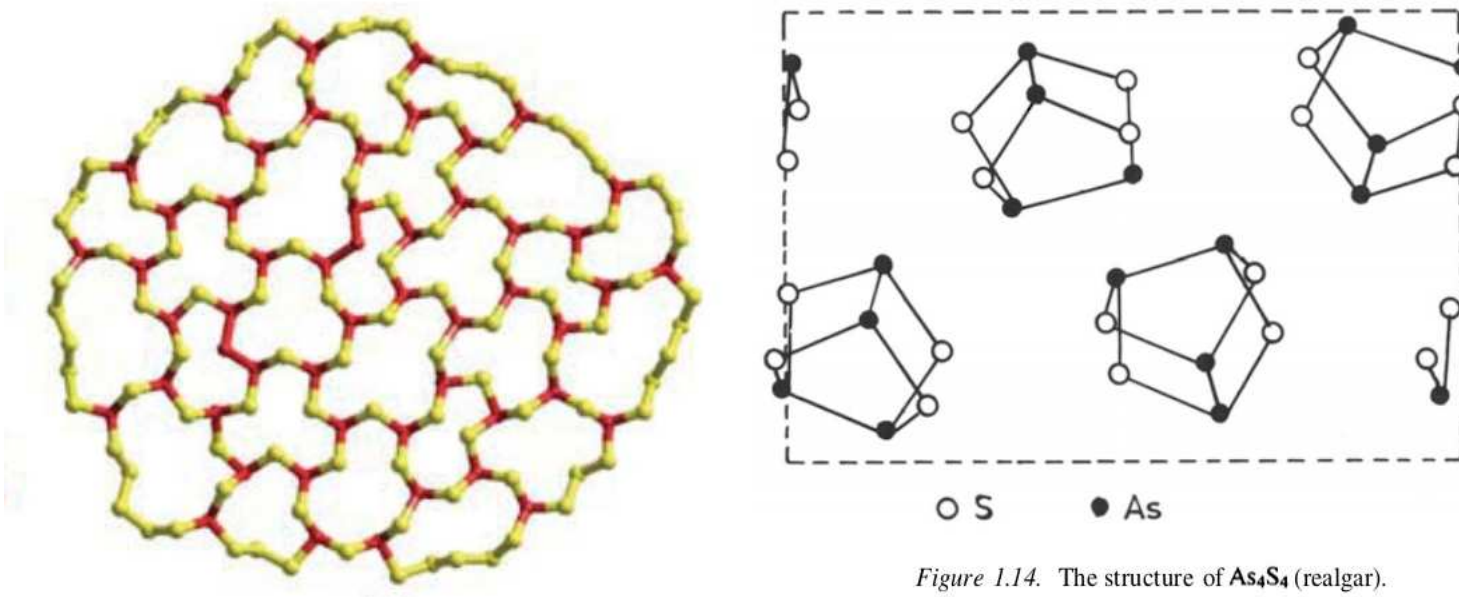


Figure 1.14. The structure of As_4S_4 (realgar).

- ad alta x , si formano anche legami $As-As$ (al centro della struttura sopra a sx), cfr. molecole As_4S_4 presenti nel cristallo di *realgar* (sopra a dx)
- ricordare la teoria della rigidità: As_xS_{1-x} è isostatico quando $n_{vincoli} = 3$, cioè nel composto stechiometrico As_2S_3

distribuzione dei legami $A_S - S$, $A_S - A_S$ e $S - S$

In un composto binario non-stechiometrico A_xB_{1-x} sono possibili legami sia eteropolari (AB) che omopolari (AA, BB).

Qual è la proporzione di ciascun tipo di legame?

1. Si può costruire un modello di connettività (***bond model***) con queste semplici regole:
 - il numero di legami è fisso per ogni specie atomica
 - non ci sono legami aperti
2. In seguito si introducono le **energie di legame** e se ne studia l'influenza sulla distribuzione dei legami.

bond model per $A_x^{III}B_{1-x}^{II}$

Consideriamo un generico composto tra un elemento trivalente, A^{III} , e un elemento bivalente B^{II} .

Il composto stechiometrico è A_2B_3 , (ad es. As_2Se_3). Il composto generico è $A_x^{III}B_{1-x}^{II}$

Con semplici conteggi delle possibili quote di legami (v. Micoulaut [12], lez.3) si ottiene:

$$\begin{aligned}y_{AB} &= 2\theta \\y_{AA} &= \frac{3x}{2+x} - \theta \\y_{BB} &= \frac{2(1-x)}{2+x} - \theta\end{aligned}$$

dove y_{ij} è la frazione di legami di tipo ij e θ è un parametro che rappresenta l'abbondanza dei legami misti.

Si può verificare che $y_{AA} + y_{BB} + y_{AB} = 1$, come deve essere

N.B. La distribuzione dei legami per una data x (sperimentale) è determinata da un solo parametro: θ

completo ordine chimico (COCN)

È evidente che θ non può assumere qualsiasi valore a tutte le composizioni x ; c'è una frazione massima che è determinata dal componente più scarso. Infatti dalle relazioni $y_{ij} \geq 0$ otteniamo:

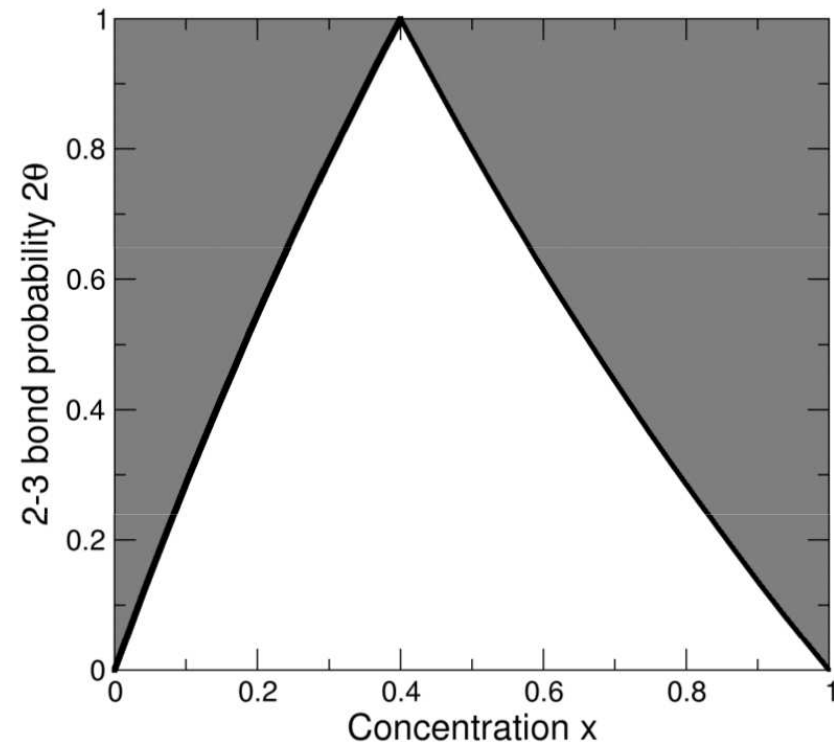
$$\begin{cases} \theta \leq \frac{3x}{2+x} \\ \theta \leq \frac{2(1-x)}{2+x} \end{cases}$$

che definiscono un'area (bianca) di esistenza sul piano (x, θ) :

Su queste curve confine si ha **completo ordine chimico**: solo AA+AB o solo AB+BB; tutti i legami AB possibili si formano (**Chemically Ordered Covalent Network**).

- Caso limite: $\theta = 0.5$ ($y_{AB} = 1$): ci sono **solo legami AB**; è possibile solo per la concentrazione stechiometrica $x = 0.4$

Sulla curva confine inferiore $\theta = 0$ ($y_{AB} = 0$), invece, il sistema tende ad **evitare qualunque legame AB**: si ha **separazione di fase**

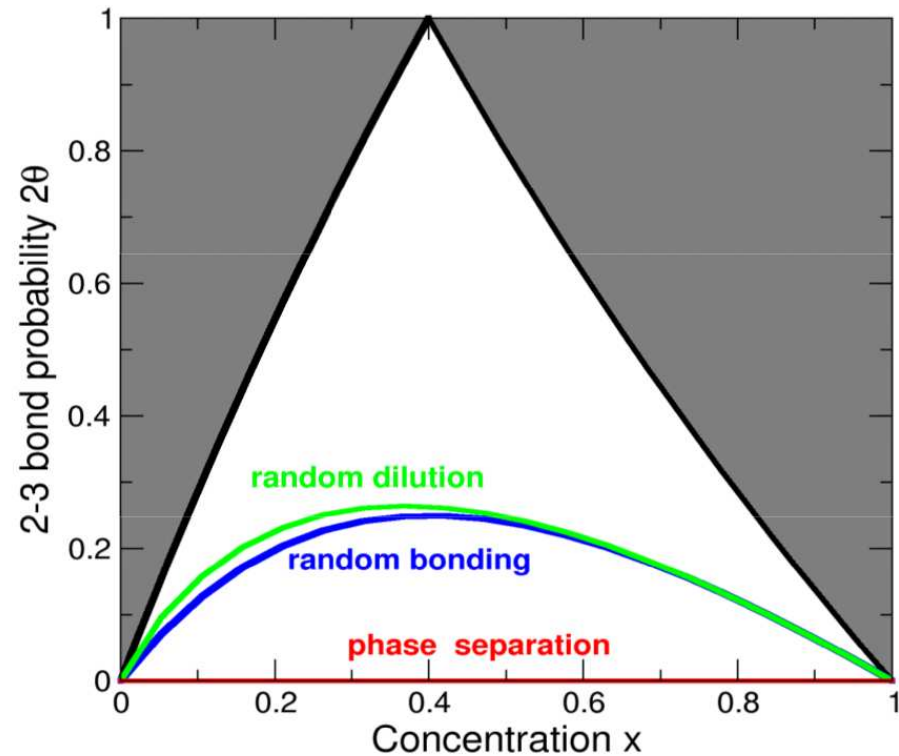


distribuzione casuale (RCN)

Tra questi due estremi (completo ordine chimico e separazione di fase) ci può essere una distribuzione casuale dei legami misti (modello **Random Covalent Network**)

La frazione di legami misti, $\theta(x)$, ha un andamento a massimo. Nella figura si vedono i risultati di due diversi modelli statistici (*curve blu e verde*)³

- random bonding: $\theta = \frac{6x(1-x)}{(2+x)^2}$



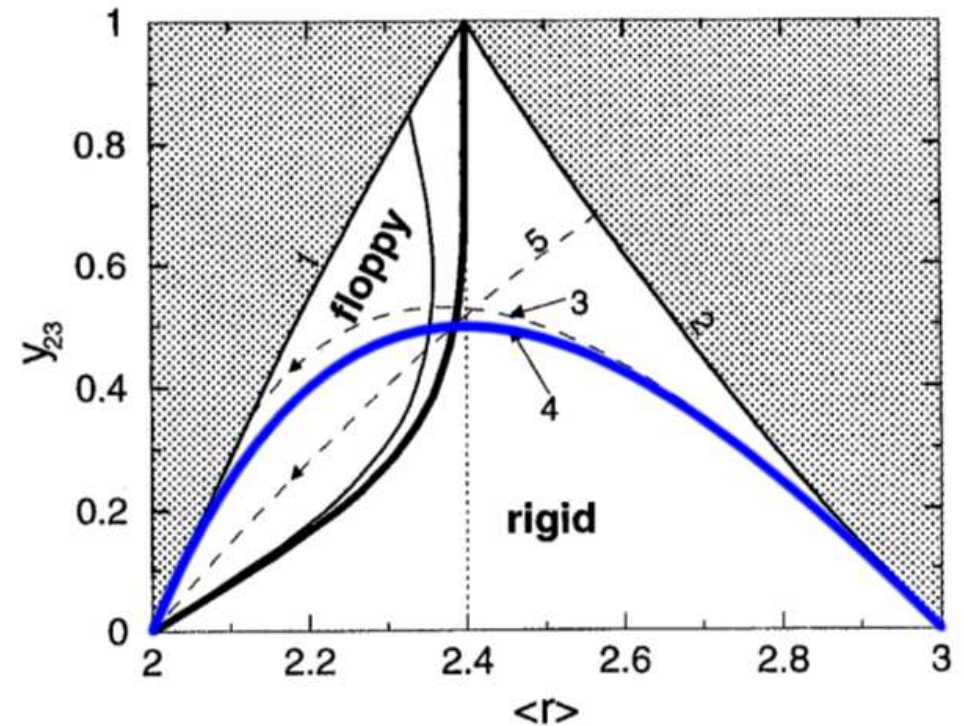
³N.B. nella figura è riportato **erroneamente** θ invece che 2θ ; ad es. $\theta\left(\frac{2}{5}\right) = \frac{1}{4}$, quindi $2\theta\left(\frac{2}{5}\right) = \frac{1}{2}$

distribuzione casuale (RCN)

Tra questi due estremi (completo ordine chimico e separazione di fase) ci può essere una distribuzione casuale dei legami misti (modello **Random Covalent Network**)

La frazione di legami misti, $\theta(x)$, ha un andamento a massimo. Nella figura si vedono i risultati di due diversi modelli statistici (*curve blu e verde*)³

- random bonding: $\theta = \frac{6x(1-x)}{(2+x)^2}$



³In questa figura è riportato correttamente $y_{AB} = 2\theta$; notare l'ascissa $\langle r \rangle = 2 + x$

Modello generale termodinamico-statistico

Ruolo delle energie di legame:

Il bilancio *energetico* tra legami misti e omopolari determina la preferenza degli atomi a formare gli uni o gli altri, e quindi la deviazione di $\theta(x)$ dalla distribuzione casuale, fino agli opposti limiti: separazione di fase e completo ordine chimico.

Più precisamente, la θ di equilibrio dipende da due fattori, quello energetico e quello entropico, che sono in competizione tra loro. L'equilibrio infatti corrisponde⁴ al minimo, rispetto a θ , dell'energia libera di Helmholtz, F

$$F = E - TS$$

dove

- E è la somma delle energie dei tre tipi di legami

$$E = N_{AA}E_{AA} + N_{AB}E_{AB} + N_{BB}E_{BB}$$

- S è l'entropia totale del sistema, che in termodinamica statistica risulta (v. Micoulaut [12], lez.3)

$$S = k \ln \frac{N!}{N_{AA}! \left(\frac{N_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{N_{AB}}{2}\right)! N_{BB}!}$$

⁴ a T costante; teoria di Bragg e Williams

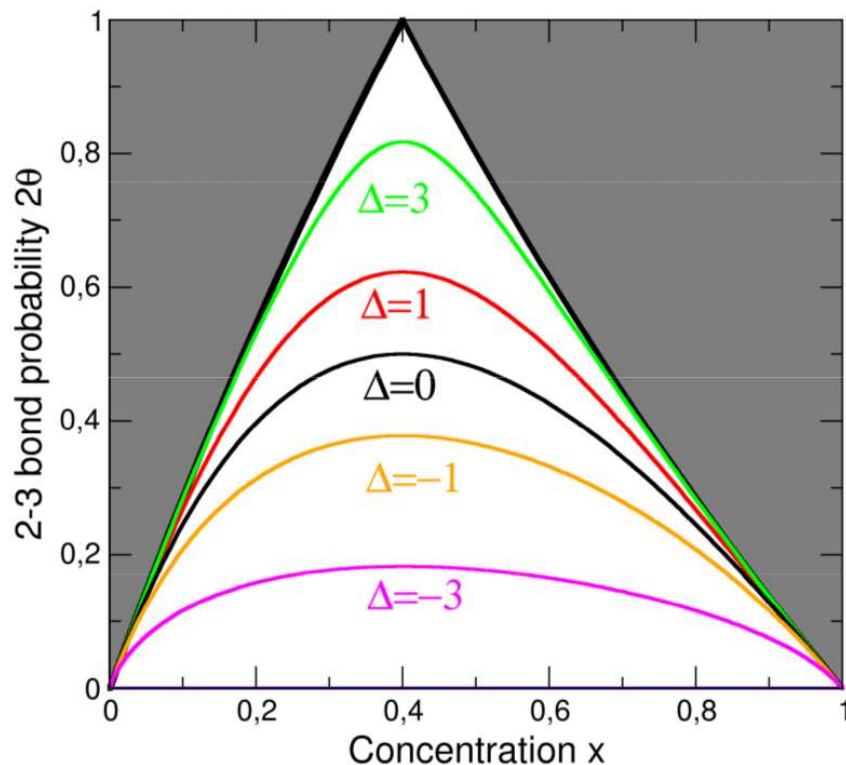
Modello generale termodinamico-statistico

Svolgendo i calcoli si vede che all'equilibrio

$$\theta = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{2x(1-x)e^{-\frac{\Delta}{kT}}}{(2+x)^2}}}{2 \left(1 - e^{-\frac{\Delta}{kT}}\right)}$$

con

$$\Delta = E_{AA} - 2E_{AB} + E_{BB}$$

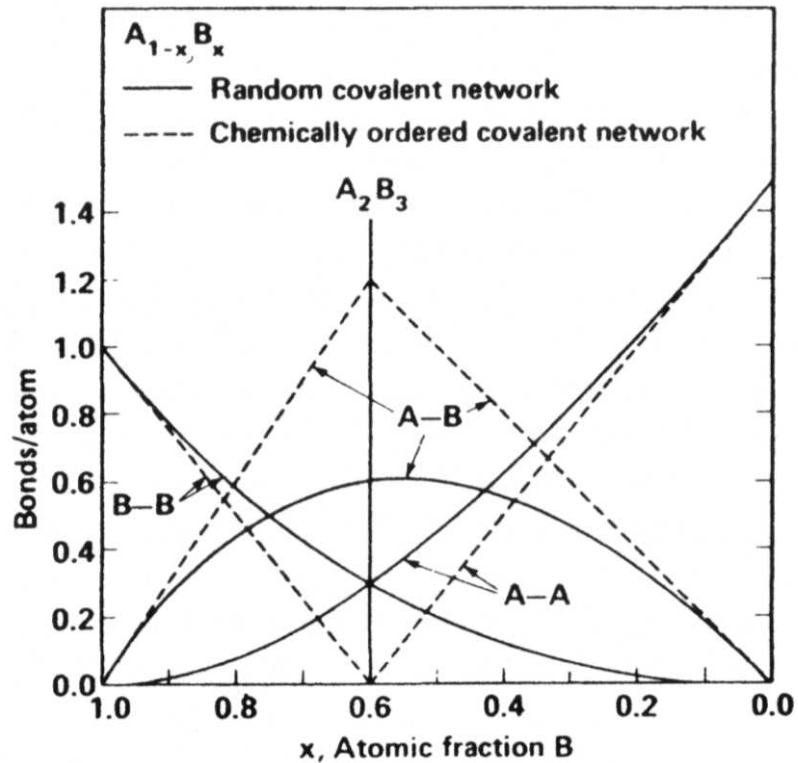


Casi limite (cfr. con i risultati precedenti):

- $\Delta \rightarrow 0$: si ricade nel caso del *random bonding* (RCN)
- $\Delta \gg 0$: \rightarrow ordine chimico completo (COCN)
- $\Delta \ll 0$: \rightarrow nessun mescolamento, separazione di fase

confronto tra modelli

Un confronto tra i modelli COCN e RCN, comparabile con l'analisi precedente, è riportato anche su Varshneya [23]:



Notare, per il confronto con i grafici precedenti, che qui in ordinate c'è

$$\frac{N_{ij}}{N} = \frac{y_{ij} N_{legami,tot}}{N} = \frac{y_{ij}}{N} \left(\frac{3N_A + 2N_B}{2} \right) = y_{ij} \left(\frac{3}{2}x + (1-x) \right) = y_{ij} \left(\frac{x}{2} + 1 \right)$$

Riassunto: vetri a base di calcogeni

i vetri a base di calcogeni sono a carattere covalente (modello CRN)

- vetri monocomponente, con catene e anelli di varia lunghezza
- vetri calcogenuri: vetri binari calcogeno+elemento del gruppo 14 e/o 15 (As, Sb, Ge, ...)

ordine chimico in un reticolo misto $A_x^{III}B_{1-x}^{II}$: *bond model* + equilibrio t.d.

- La distribuzione dei legami è determinata
 - dalla composizione x (dato sperimentale)
 - dalla frazione di legami misti 2θ (parametro del modello)
- L'andamento di θ in funzione di x è compreso tra due curve limite:
 - completo ordine chimico (***Chemically Ordered Covalent Network***, COCN): tutti i possibili legami A-B si formano
 - **separazione di fase** (nessun legame A-B)
- tra questi due limiti ci sono i casi:
 - distribuzione casuale dei legami misti (modello ***Random Covalent Network***)
 - equilibrio termodinamico (teoria Bragg-Williams), governato dalla differenza tra le energie di legame $\Delta = E_{AA} - 2E_{AB} + E_{BB}$

Si amorfo

vetri calcogenuri e
calcoalogenuri

**vetri alogenuri [non fatto
2017-18]**

- ❖ vetri alogenuri
- ❖ vetri fluorozirconati
- ❖ vetri fluorozirconati
- ❖ vetri fluorozirconati

vetri metallici

vetri di sali misti (ad anioni
discreti)

Bibliografia

Quesiti

vetri alogenuri [non fatto 2017-18]



vetri alogenuri

Sono composti di alogenuro e metallo.

Tecnicamente interessanti perché trasparenti nel medio IR, ma non molto stabili perché:

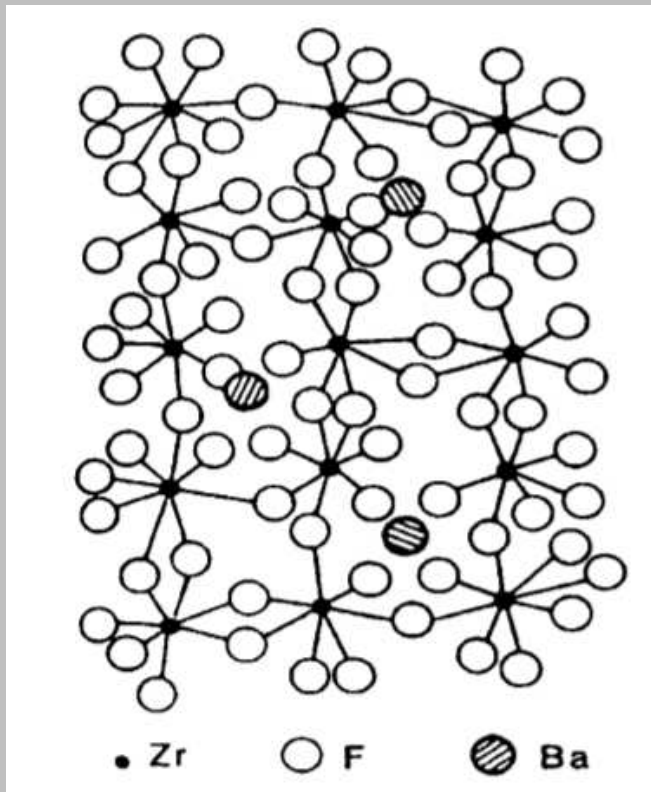
- attaccabili da acqua
- legami formati da X sono deboli rispetto a quelli formati da O: basse T_g , alti coeff. esp. termica, meccanicamente deboli
- (specie i fluoruri) hanno **alto carattere ionico** e tendono a cristallizzare

Classi di vetri alogenuri:

- BeF_2 si forma facilmente. È isomorfo al SiO_2 , cioè basato su un tetraedro $\text{BeF}_{\frac{4}{2}}$. Solo molto meno stabile (ionicità=80%)
 - ZnCl_2 simile, meno studiato.
- MF_3 (M = Al, Fe, Cr, Ga) contengono ottaedri $\text{MF}_{\frac{6}{2}}$ (violano regola di Zachariasen, NC=6!). Formano vetri solo se mescolati ad altri fluoruri. Es. il sistema $\text{FeF}_3 - \text{MnF}_2 - \text{PbF}_2$;
- (TeX : contengono catene $\text{Te}_x(\text{TeCl}_2)_{(1-x)}$ simili al Se elementare)
- I più importanti sono quelli basati su ZrF_4 , che però da solo non forma vetri, ma lo fa se mescolato ad es. a BaF_2 *come modificatore*. Questi composti sono **Heavy Metal Fluoride Glasses (HMFG)**

vetri fluorozirconati

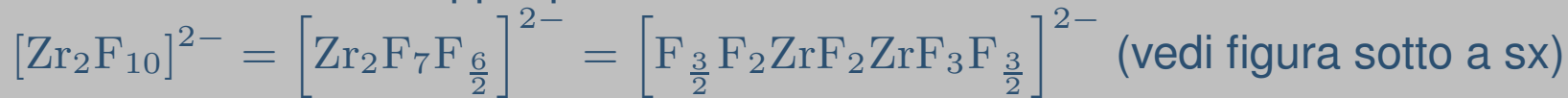
Esempio tipico è il vetro misto $x\text{ZrF}_4 \cdot (1 - x)\text{BaF}_2$, con $x = 50 - 70\%$ (da 2 : 1 a 1 : 1)



- l'unità strutturale è un poliedro intorno a Zr, con coordinazione media = 7.6 (differenza da vetri ossidi, in cui il metallo ha coordinazione 4 o 3)
- gli ioni Ba^{2+} hanno coordinazione = 4 e "rompono" 2 "ponti" di F^- (cfr. con il ruolo di Ca^{2+} come modificatore nei vetri di ossidi)

vetri fluorozirconati

Alcuni (Phifer et al. [15]) hanno proposto come unità base un dimero di due unità adiacenti ZrF_7/ ZrF_8 con un doppio ponte F^- a comune:



I dimeri si collegherebbero tra loro per i 6 vertici esterni a ponte, formando una struttura quasi regolare (vedi la riga in alto e la colonna a dx nella figura)

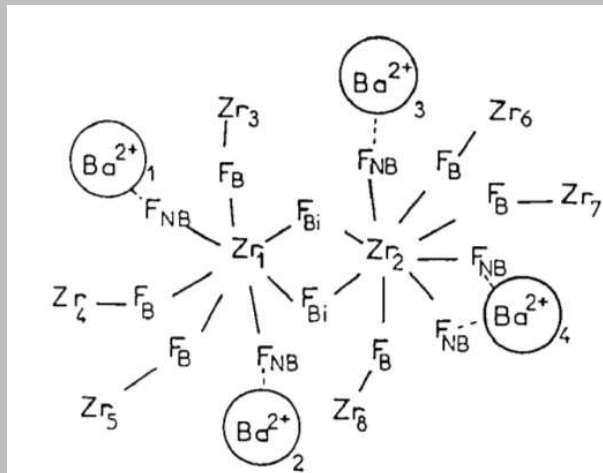


Fig. 6. The Zr_2F_{13} bipolyhedron proposed to be the basic structural unit of $BaZr_2F_{10}$ glass.

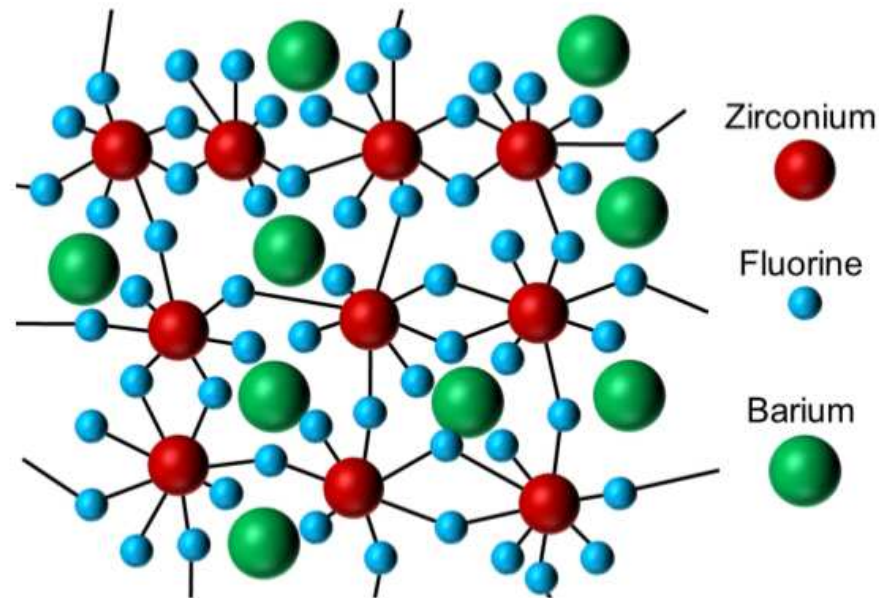


Fig. 1. Structure of the $BaZr_2F_{10}$ glass based on Zr_2F_{13} dimers (ZrF_7 and ZrF_8 polyhedra linked by a fluorine double bridges) forming a ring-like network (illustration derived from [32]).

vetri fluorozirconati

- Per lo Zr, i numeri di coordinazione (NC) 7 e 8 sono riscontrati in XRD e favorevoli secondo calcoli *ab initio* Gross et al. [9]

NC	possibili strutture
8	$\text{ZrF}_{8/2}$ $[\text{ZrF}_2\text{F}_{6/2}]^{2-}$ $[\text{ZrF}_4\text{F}_{4/2}]^{4-}$ etc.
7	$[\text{ZrFF}_{6/2}]^{-}$ $[\text{ZrF}_3\text{F}_{4/2}]^{3-}$ etc.

- È stata ipotizzata anche l'esistenza di strutture icosaedriche a NC 12, tipo $[\text{ZrF}_4\text{F}_{8/2}]^{4-}$, etc.

Si amorfo

vetri calcogenuri e
calcoalogenuri

vetri alogenuri [non fatto
2017-18]

vetri metallici

- ❖ definizione e proprietà
- ❖ tipi di vetri metallici
- ❖ Random Close Packing
- ❖ sistemi monocomponente
- ❖ distribuzione a coppie di leghe metalliche amorfe: RCP
- ❖ modello RCP rilassato
- ❖ separazione del secondo picco nella PDF
- ❖ cfr RCP con CRN (a-Si)
- ❖ analisi di Voronoi
- ❖ modelli di $Ni_{80}P_{20}$: RMC
- ❖ modelli di $Ni_{80}P_{20}$: MD ab initio
- ❖ vetri metallici con struttura locale (T-M)
- ❖ composizione di TP e ordine a medio raggio
- ❖ altri modelli di strutture locali e a medio raggio
- ❖ Efficient Cluster Packing

vetri metallici



❖ ~~analisi di Voronoi~~
analisi di Voronoi

definizione e proprietà

Vetri metallici = (Elliott [5]) materiali amorfi (principalmente leghe) che contengono (anche se non esclusivamente) elementi metallici, e possiedono proprietà metalliche (elettriche, magnetiche, ottiche).

Da questa definizione sono **esclusi** ad esempio: $a - Sb$ o $a - As$, che sono metallici allo stato cristallino ma semiconduttori allo stato amorfo, o $a - Si : H$ che ha proprietà metalliche ma non contiene elementi metallici.

Proprietà

- difficili da ottenere rispetto ai vetri tradizionali; occorrono velocità di raffreddamento dell'ordine di $\sim 10^5 \text{ K/s}$ (alcuni meno)
- (di conseguenza) non si riescono a fare campioni di dimensioni massive (sono necessari strati fini $\sim 10 \mu m$ per avere rapido raffreddamento)
 - vetri metallici massivi (*Bulk Metal Glasses*, BMG): almeno $1 mm$ di spessore nella dimensione più corta
- In generale sono miscele di due o più elementi

Classi di elementi e di vetri metallici (MG) binari⁵:

Table 1

Classification of common constituent elements of MGs.

Abbreviation	Description	Examples
AM	Metals in groups IA and IIA	Mg, Ca, (Be ^a)
SM	Metals in groups IIIA and IVA	Al, Ga
TM	Metals in IVB to VIIB groups	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn
	Metals in VIIIB, IB, IIB groups	Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag, Au, Zn
RE	Sc, Y, Lanthanides (Ln)	Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd
NM	Nonmetals and metalloids	B, C, P, Si, Ge

^a Although element Be is an AM per this classification, its role in MG formation is often unique. See discussion in Section 3.4.4.

Table 2

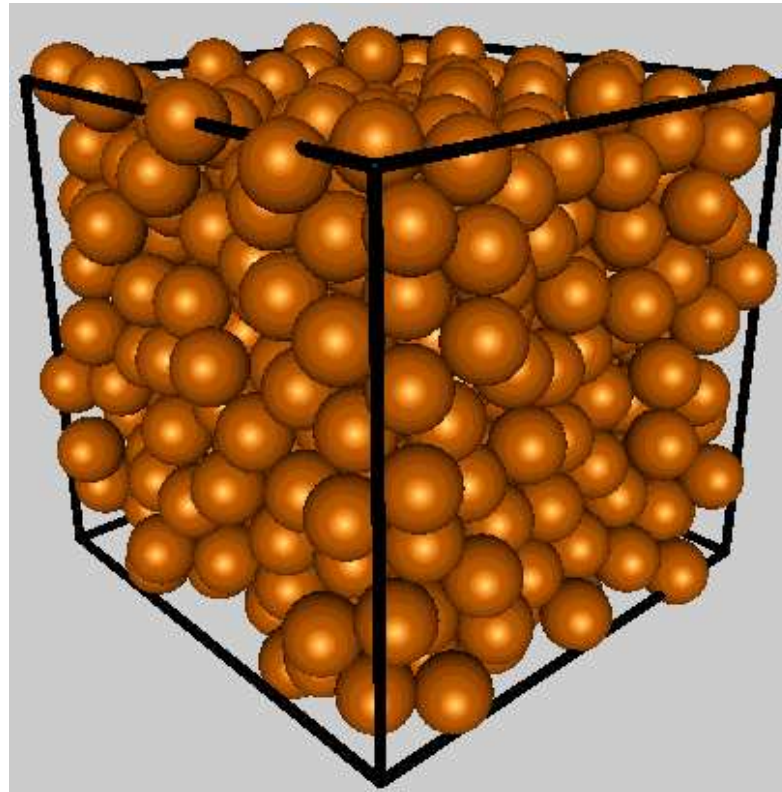
Classification of typical MGs based on the binary prototypes.

Prototype	Base metal	Examples
LTM + NM	LTM	Ni-P, Pd-Si, Au-Si-Ge, Pd-Ni-Cu-P, Fe-Cr-Mo-P-C-B
ETM + LTM	ETM or LTM	Zr-Cu, Zr-Ni, Ti-Ni, Zr-Cu-Ni-Al, Zr-Ti-Cu-Ni-Be
SM + RE	SM or RE	Al-La, Ce-Al, Al-La-Ni-Co, La-(Al/Ga)-Cu-Ni
AM + LTM	AM	Mg-Cu, Ca-Mg-Zn, Ca-Mg-Cu

⁵da Cheng and Ma [4]

Random Close Packing

La struttura di vetri metallici si interpreta bene con un modello basato sulla disposizione **disordinata** di sfere dure (quindi senza interazioni) e il loro **massimo compattamento**: Random Close Packing (RCP).



sistemi monocomponente

Non esistono ad oggi vetri metallici monocomponente *massivi*, perché richiederebbero velocità di raffreddamento troppo elevate, $\sim 10^{12}$ K/s (Fredriksson and Akerlind [6], p.732); è stato possibile crearli solo (con tecniche speciali) in dimensioni dell'ordine di ~ 10 nm⁶.

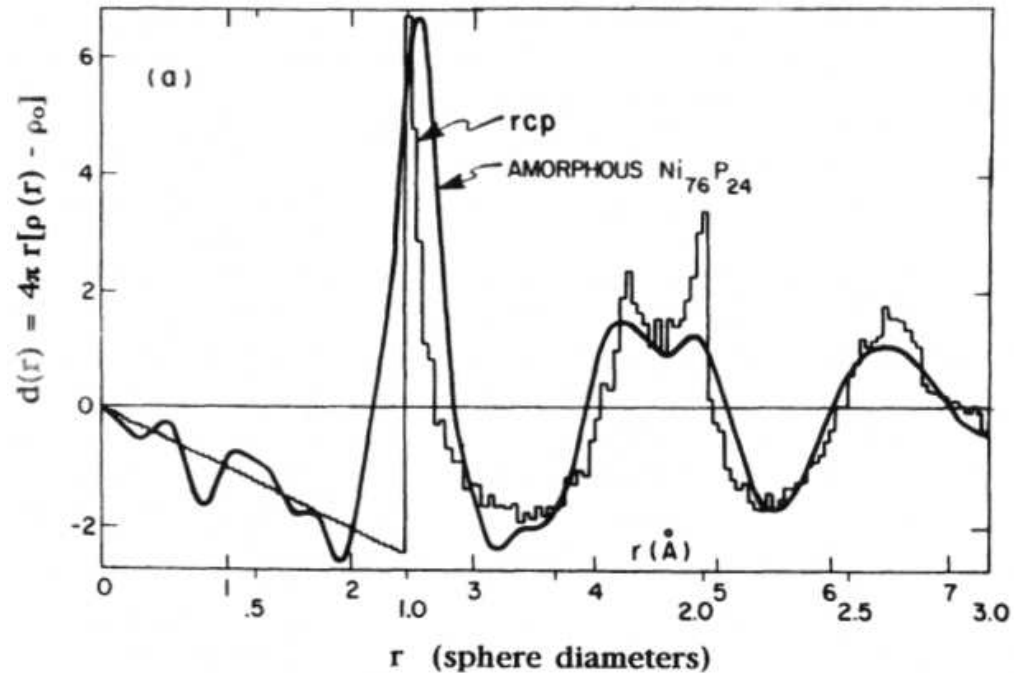
Vetri monoatomici massivi si possono studiare solo con modelli/simulazioni:

- RCP o “Dense Random Packing of Hard Spheres” (DRPHS)
- sistemi a potenziale isotropo a coppie come il Lennard-Jones
 - questi modelli sono più realistici del RCP; il potenziale favorisce l'aggregazione, spingendo ogni atomo a circondarsi del massimo numero possibile di vicini
 - però non sono specifici dei metalli; possono descrivere anche sistemi con legami diversi, p. es. gas nobili
 - fase vetrosa contiene alta percentuale di cluster icosaedrici

⁶Zhong et al. [27] (Ta), Bhat et al. [3] (Ge)

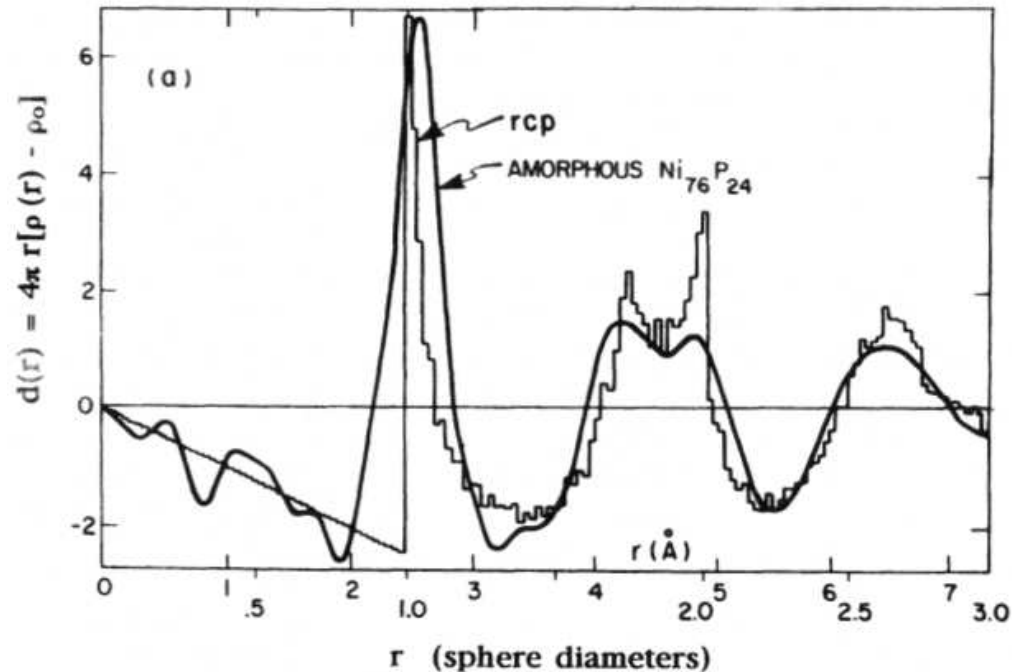
distribuzione a coppie di leghe metalliche amorfe: RCP

- La PDF calcolata con RCP corrisponde bene a quella misurata (XRD) per la lega amorfa $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$ (Ni e P hanno raggi atomici quasi uguali):



distribuzione a coppie di leghe metalliche amorfe: RCP

- La PDF calcolata con RCP corrisponde bene a quella misurata (XRD) per la lega amorfa $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$ (Ni e P hanno raggi atomici quasi uguali):



- Le differenze sono dovute al potenziale repulsivo non rigido (primo picco) e/o a quello attrattivo (altezza reciproca dei due sottopicchi del secondo picco), potenziali assenti in RCP

modello RCP rilassato

Infatti, se il modello RCP a sfere dure (grigio) viene rilassato (Barker et al. [2]) usando un potenziale di Lennard-Jones (bianco), l'altezza reciproca dei due sottopicchi del secondo picco si avvicina al valore sperimentale:

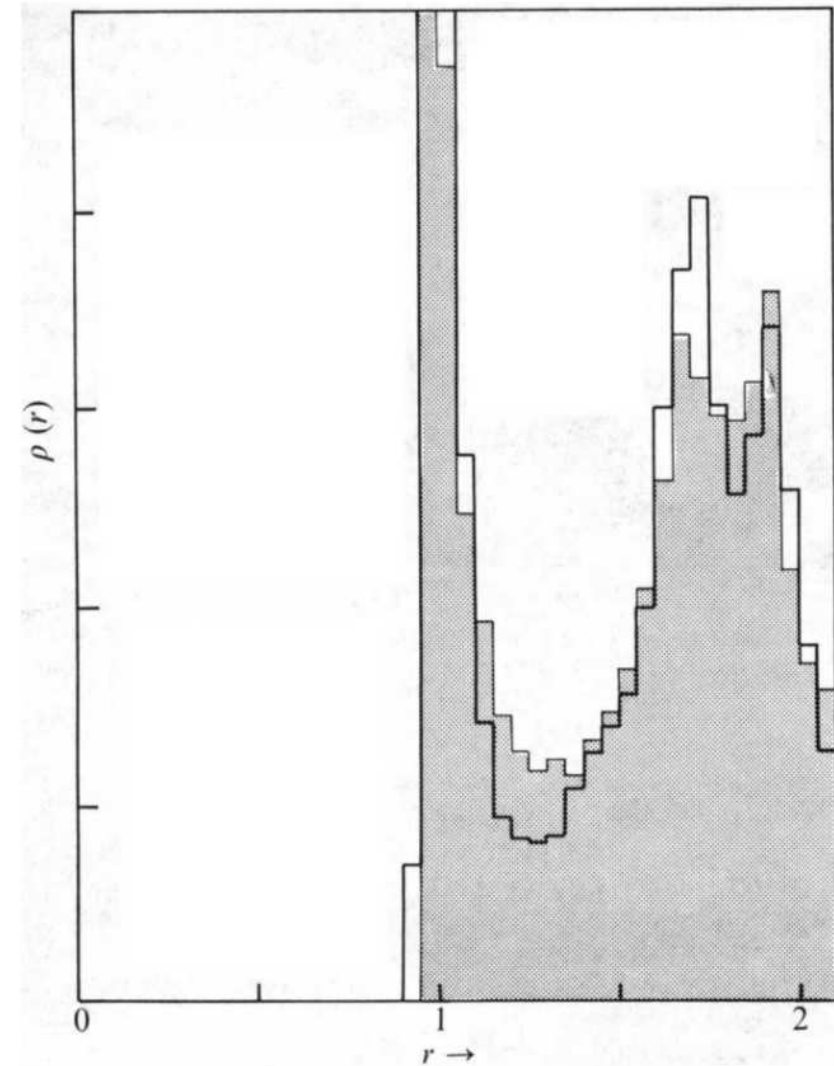
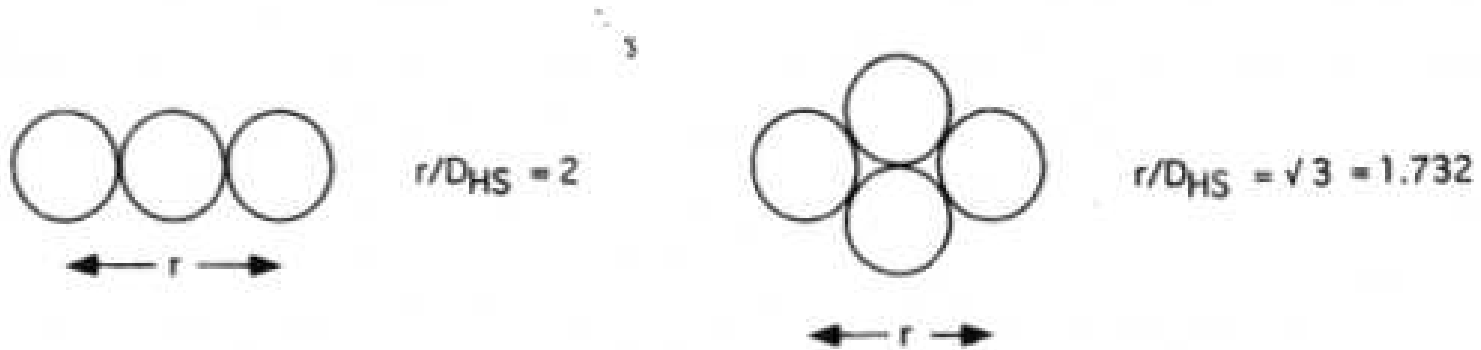


Fig. 2 Radial distribution function for the relaxed and unrelaxed Bernal model. The histogram for the original system (shaded) is superimposed on that for the relaxed (blank). Distance in terms of the Lennard-Jones pair distance. Vertical scale in arbitrary units.

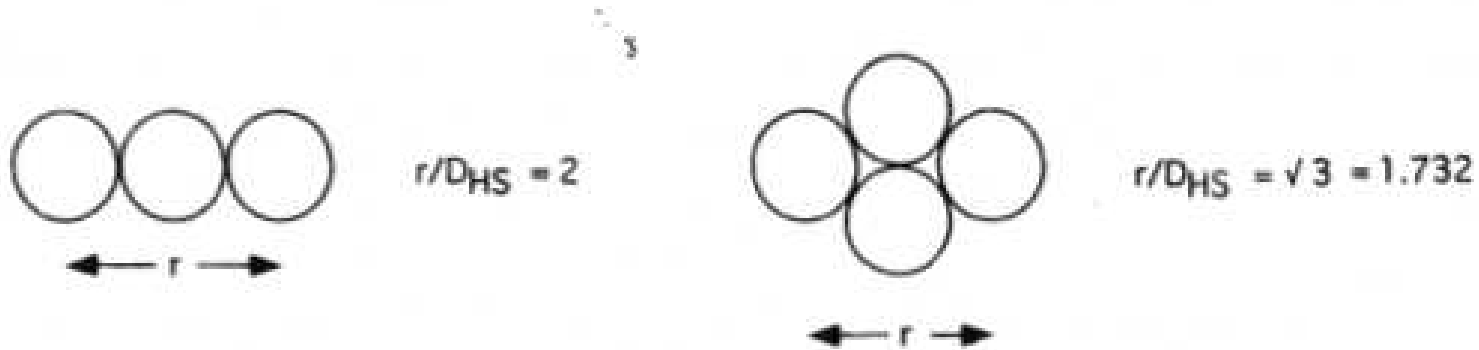
separazione del secondo picco nella PDF

- La separazione del secondo picco in RCP è dovuta a due possibili contatti tra secondi vicini:



separazione del secondo picco nella PDF

- La separazione del secondo picco in RCP è dovuta a due possibili contatti tra secondi vicini:



- È una caratteristica dei vetri metallici: è assente
 - nei vetri covalenti
 - nei metalli fusi

cfr RCP con CRN (*a*-Si)

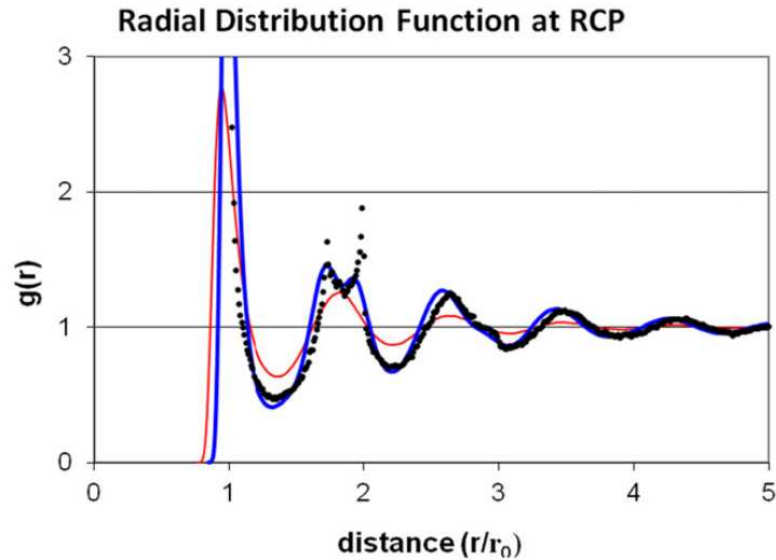
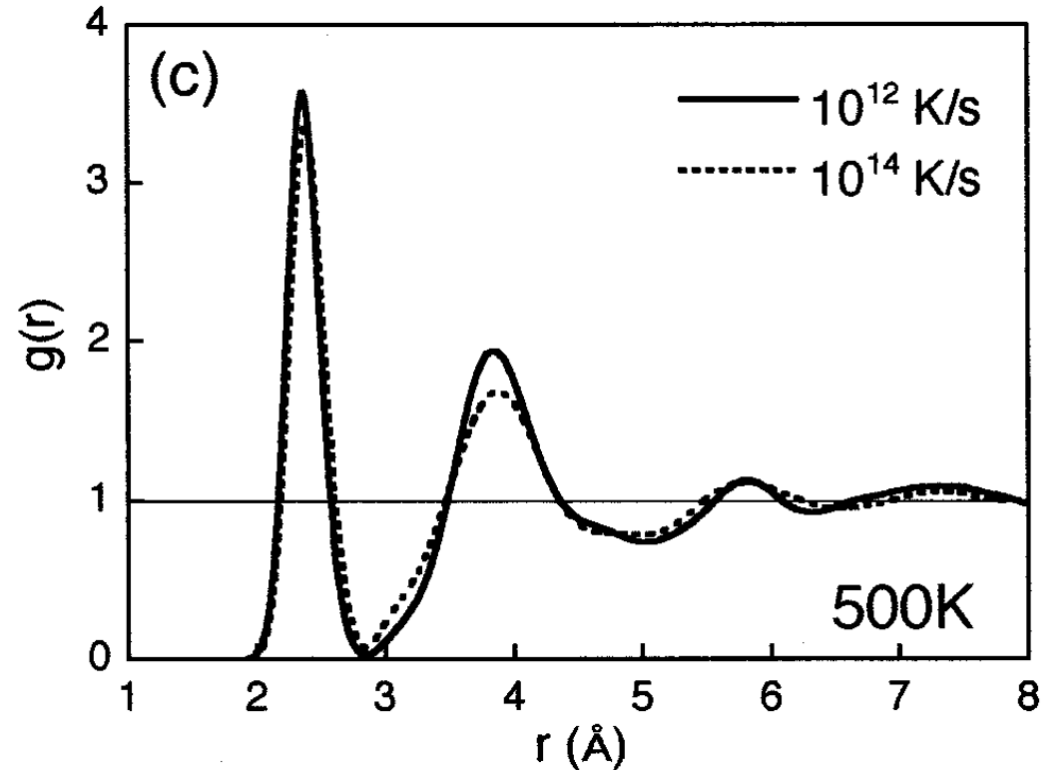


Figure 3. The RDFs of a computer-generated RCP state of hard spheres (packing density $\eta = 0.636$: black points) compared with the equilibrium Lennard-Jones liquid at the triple point (thin red line), and a corresponding instantaneous quenched glass at the same density ($T^* = 0.05$: thick blue line).



- Il secondo picco in RCP è a $\sqrt{3}r_0$, poi c'è una spalla a $2r_0$; in CRN solo l'analogo di $\sim \sqrt{3}r_0$
- in CRN la densità va a zero tra il primo e il secondo picco, in RCP no
- in α -Si, integrando il primo picco⁷ si ha $NC=4$; in RCP, il NC (solo atomi in contatto, \neq numero di facce dei PdV!) è 6 circa⁸; notare che $m = 6$ è il valore isostatico ($\frac{m}{2} = 3$) per un reticolo con vincolo solo sulle distanze e non sugli angoli!

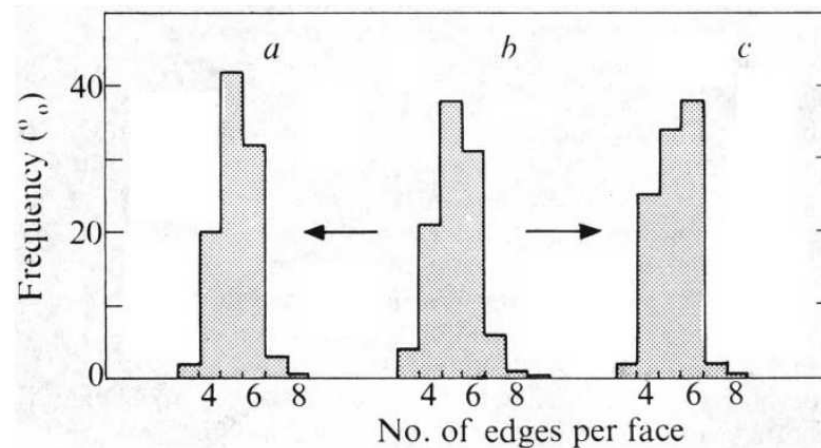
⁷tenere conto che in RCP $\rho_0 = 0.64$ mentre in α -Si si ha $\rho_0 \sim 0.05 \text{Å}^{-3}$

⁸ ~ 3 a ~ 9 , a seconda di dove si pone il *cutoff* (Sahu [18], Aste et al. [1], Xu et al. [26])

analisi di Voronoi

Il rilassamento del modello RCP a sfere dure (Barker et al. [2]) causa alcuni cambiamenti anche nell'intorno geometrico degli atomi (poliedri di Voronoi):

Fig. 3 Comparison of the Voronoi polyhedron face-frequency for: *a*, the relaxed Bernal model; *b*, the hard-sphere Bernal model; *c*, the Lennard-Jones crystal at melting point.

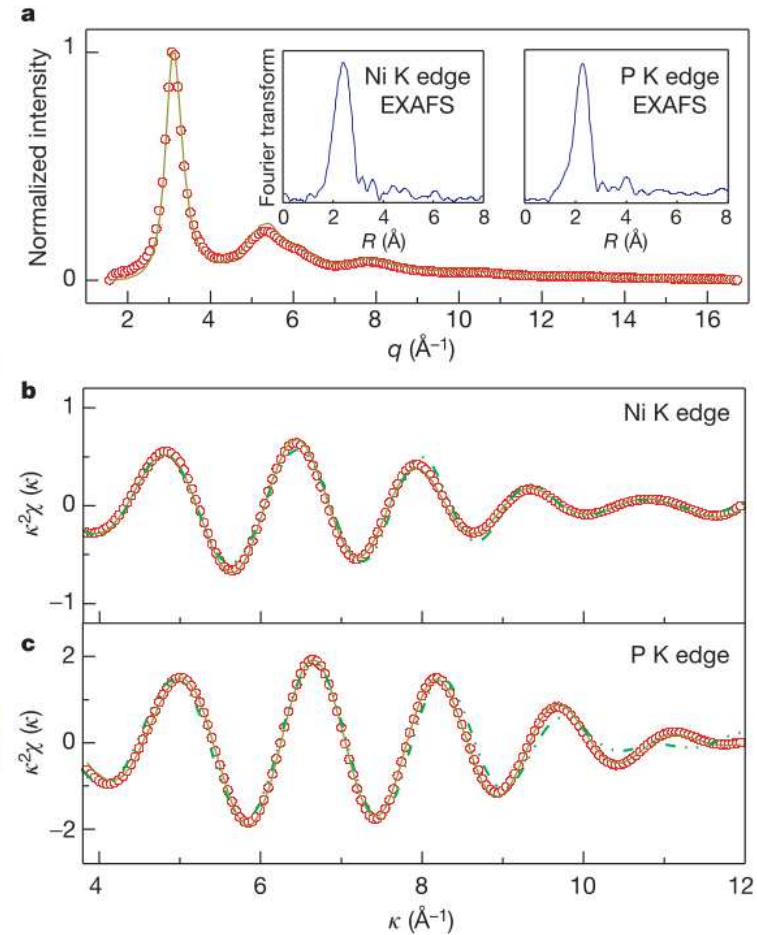
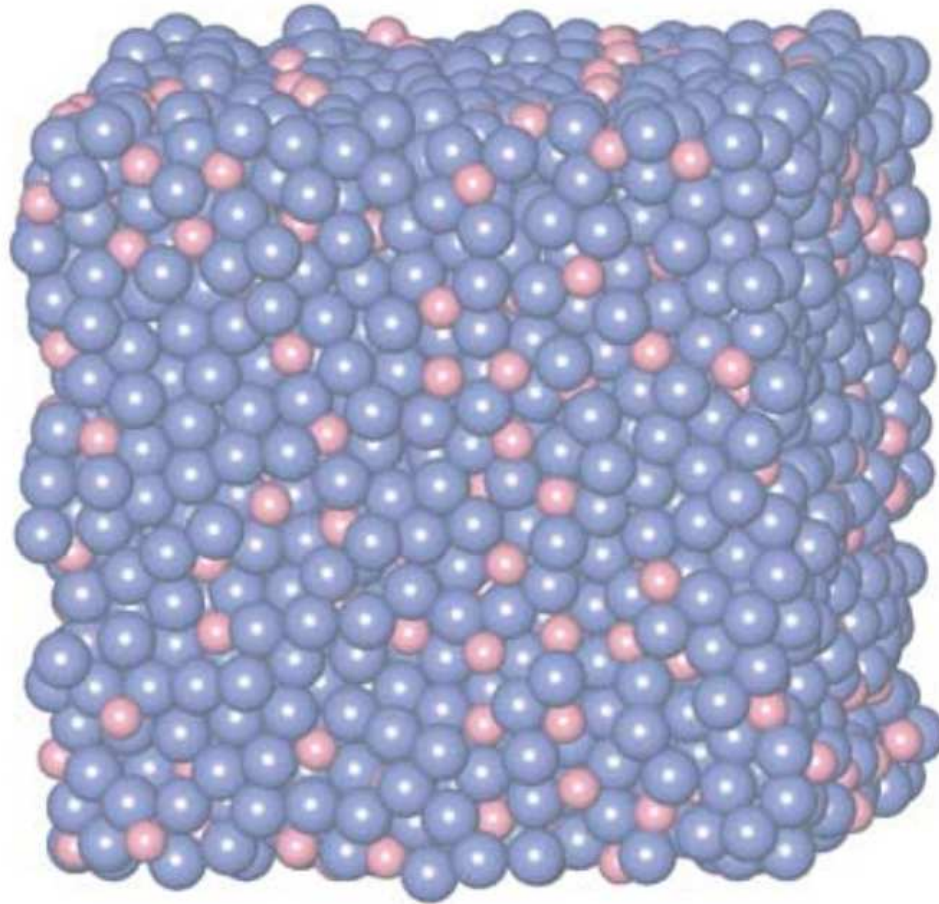


- aumento dell'incidenza di facce a 5 lati
- diminuzione del numero medio di facce (=coordinazione), da 14.20 a 13.99 (non mostrata in figura)
- la distribuzione delle facce comunque rimane diversa nel RCP (a,b) rispetto al cristallo (c)

Possono indicare una maggiore incidenza di intorno icosaedrico, in cui n. facce=12

modelli di $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$: RMC

La struttura del composto amorfo $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ è stata ottenuta([19]) con Reverse Monte Carlo:



modelli di $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$: MD *ab initio*

$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$: con MD *ab initio* è stata simulata (Sheng et al. [19]) la vetrificazione del fuso. Notare:

- il dividersi del secondo picco Ni – Ni
- l'assenza di primi vicini P – P

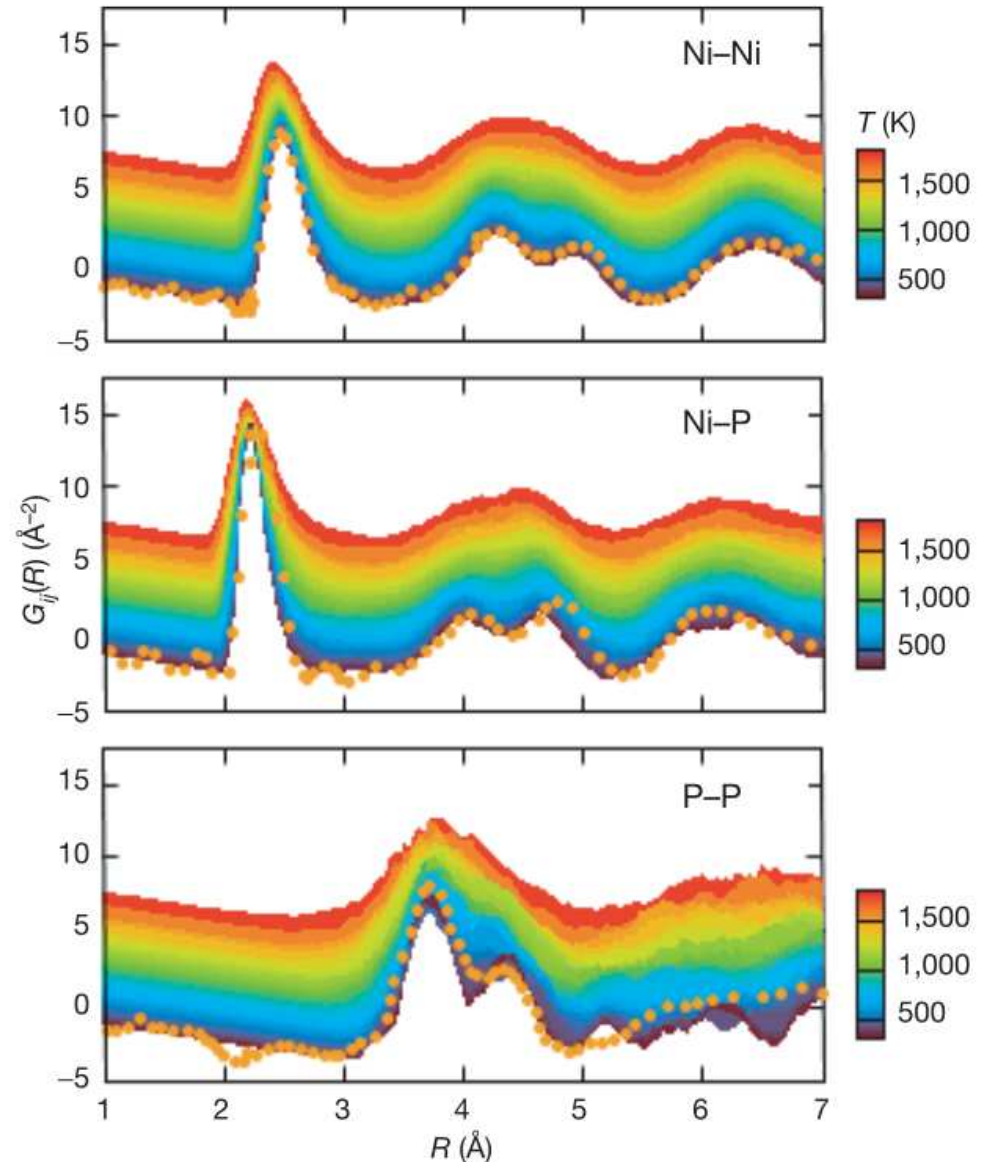
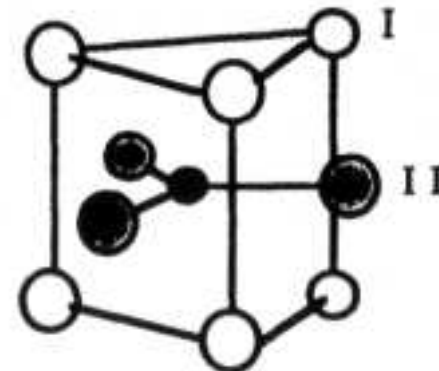


Figure 2 | The evolution of partial RRDFs of the $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ liquid observed in *ab initio* molecular dynamics simulations. The partial RRDFs, $G_{ij}(R)$, change as a function of temperature during the cooling and glass formation of the $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ liquid. $G_{ij}(R) = 4\pi R[\rho_{ij}(R)/c_j - \rho_0]$, where $\rho_{ij}(R)$ is the atomic density of the j atom at distance R from an i atom, and ρ_0 is the mean atomic density. The experimental data for this glass are also shown for comparison (orange circles, redrawn from ref. 13).

vetri metallici con struttura locale (T-M)

- Il modello RCP è adeguato per vetri metallici ad un solo componente o a due componenti di raggio atomico simile e chimica simile
- come già si vede nel vetro Ni – P, RCP è meno adatto per quelle miscele in cui c'è un *ordine chimico*: ad esempio leghe amorphe tra metallo di transizione (T) e metalloide (M)
- modello Gaskell 1981: unità strutturale fissa a breve raggio, e disposizione disordinata di queste unità: come nel vetro di silice
- nel composto **amorfo**, es. T_4M , si trovano strutture locali presenti nei **cristalli** di composizione simile (es. T_3M), come il prisma triangolare (Trigonal Prism, TP) “a facce sormontate” (*capped*) con $NC=9$

- Metalloid
- Transition metal I
- Transition metal II



composizione di TP e ordine a medio raggio

L'ordine a medio raggio è dato dalla composizione di più prismi.

- Nei **cristalli**, i TP si uniscono in due possibili modi:

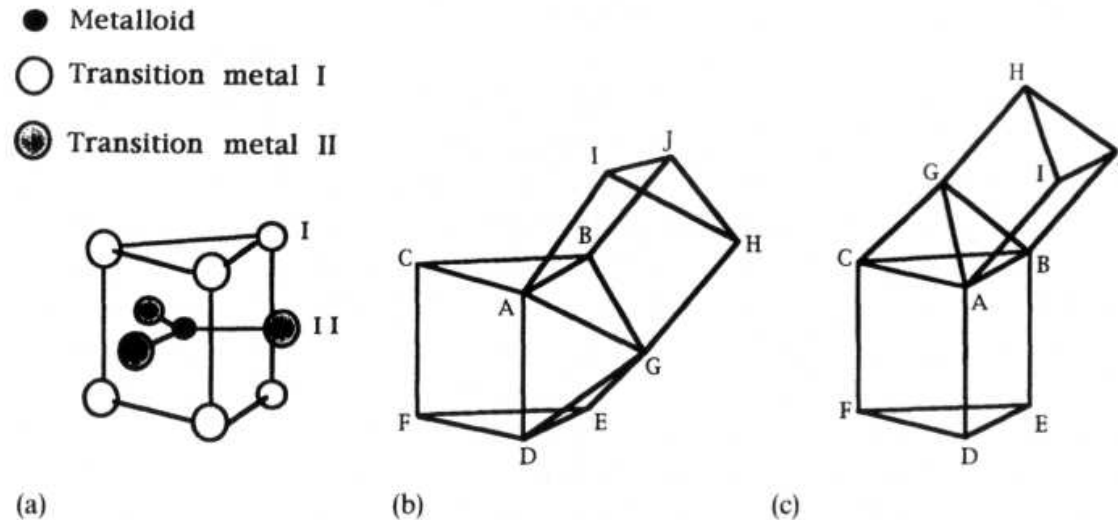
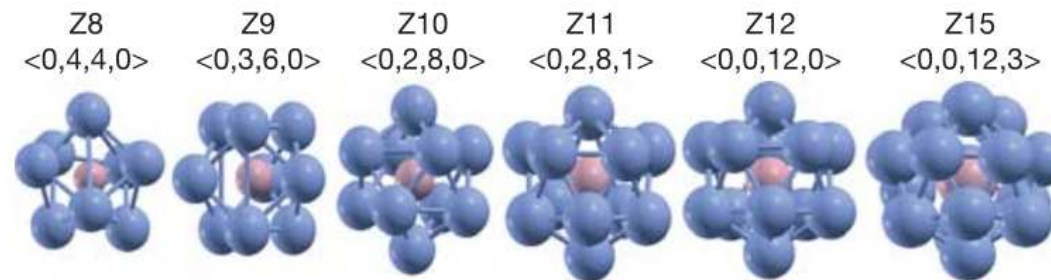


Figure 5-40. (a) Trigonal prismatic packing of transition metals around a metalloid atom. (b) Edge-sharing arrangements in the Fe_3C (cementite) structure. (c) Edge-sharing arrangements in the Fe_3P structure. Note the distance between the metalloid atom M and the second nearest neighbor transition metal (T_{II}) is smaller here than in (b).

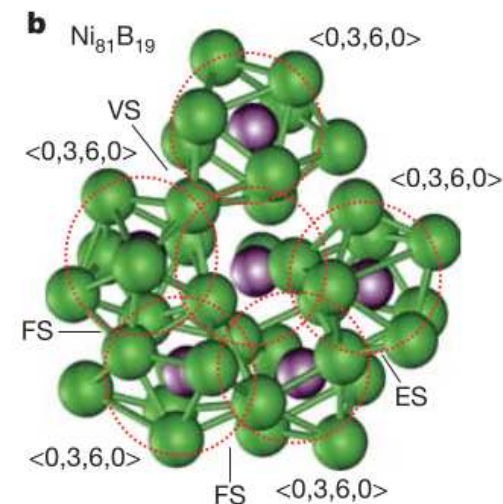
- Nelle leghe **amorfe**, i TP si compongono in modo disordinato (**Random Trigonal Prism Packing** (Gaskell [8]))
 - struttura a breve raggio: dettata da geometria di legame (TP)
 - a medio raggio: disordinata, cfr. RCP

altri modelli di strutture locali e a medio raggio

- Una teoria più recente[19, 14], sostiene che nelle leghe amorphe $T - M$
 - oltre al *tri-capped TP*⁹ ($Z=n.coord=9$), e all'icosaedro ($Z12$) ci sono altre strutture locali, non regolari (“cluster”), centrate sull'atomo M (“soluto”):

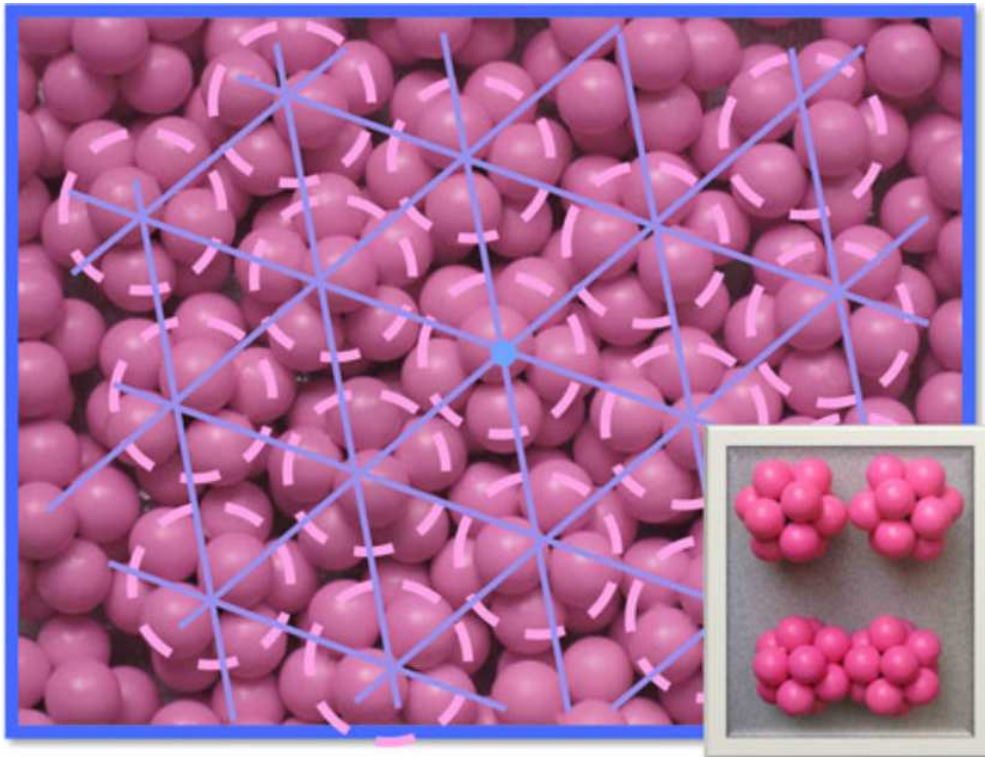


- questi cluster sono “quasi-equivalenti” tra loro e si possono immaginare come sfere
- le sfere assumono una disposizione compatta (RCP), ad es. icosaedro a simmetria 5 ([19])



Efficient Cluster Packing

- Secondo il modello Efficient Cluster Packing (ECP) di Miracle ([13],2012), invece, i cluster centrati su M si dispongono addirittura secondo una struttura FCC con piccole deviazioni dalla regolarità dovute alla “gibbosità” dei cluster:

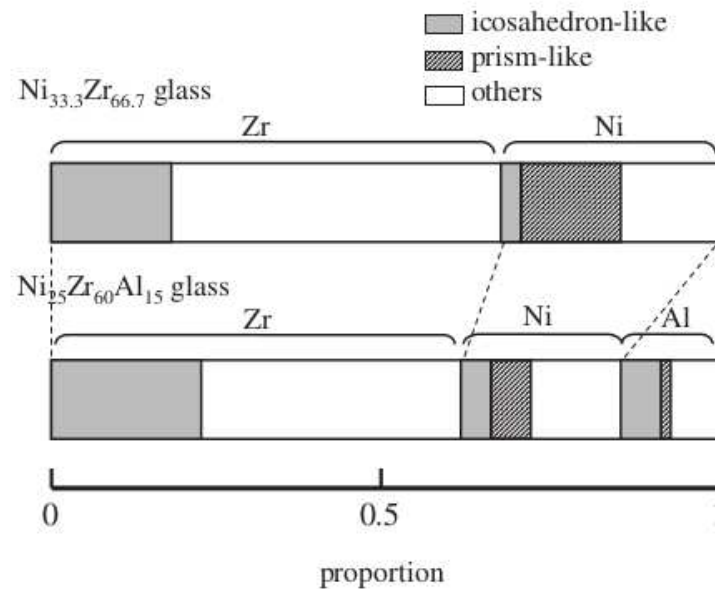


- I punti principali del modello ECS sono:
 - le unità base sono cluster di solvente intorno al soluto, e il numero di coordinazione preferito dipende dal rapporto tra i raggi di M e T
 - i cluster si dispongono secondo una struttura FCC distorta, senza orientazioni preferite $\rightarrow M$ ha un certo ordine a medio raggio, T no
 - nelle cavità ottaedriche e tetraedriche del FCC si possono disporre atomi di M e/o altri soluti

vetri metallici TE-TL

Per confrontare le strutture di vetri metallici si possono analizzare i loro poliedri di Voronoi.

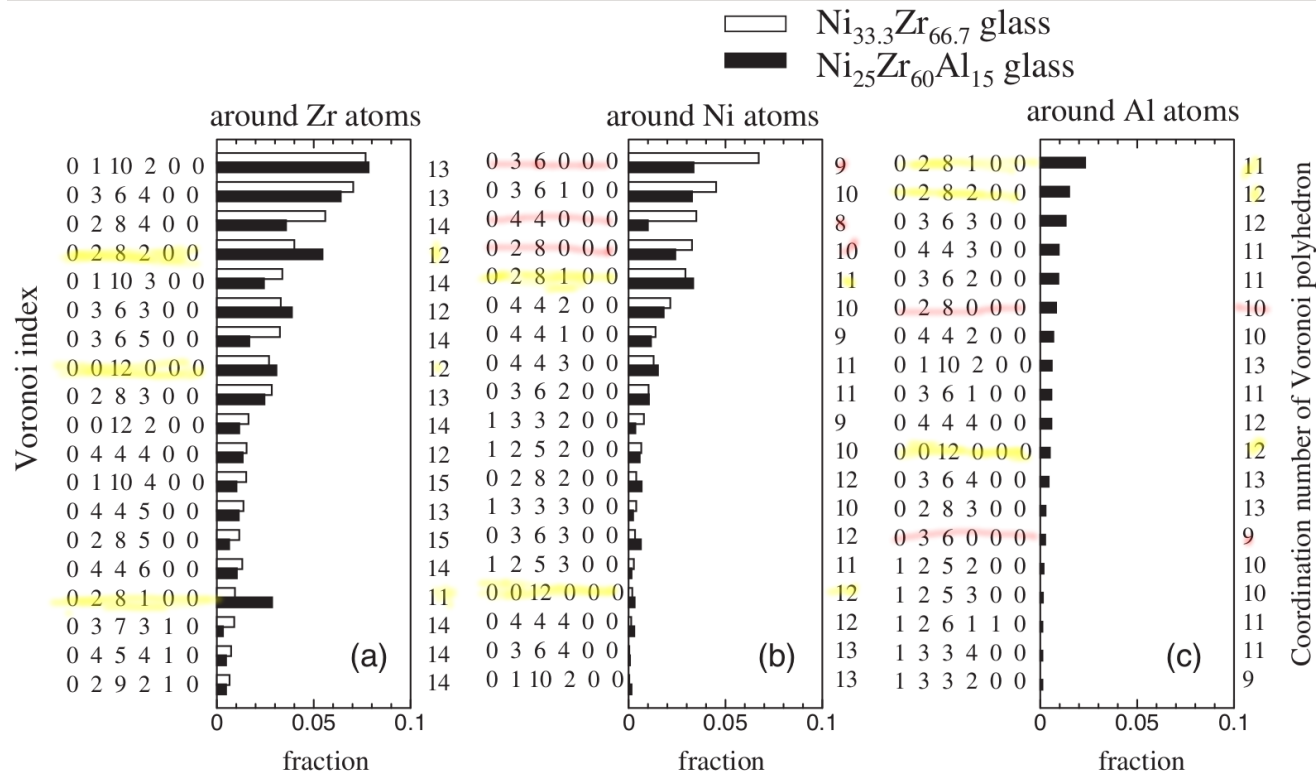
- Per esempio, leghe amorfe Ni – Zr (tipo TE-TL) con o senza aggiunta di Al (Fukunaga et al. [7]), studiati con diffrazione neutronica + RMC:



- Zr ha un intorno differente da Ni in entrambi i composti
- Aggiunta di Al aumenta la proporzione di intorni “icosaedrici”, soprattutto nel Ni

vetri metallici TE-TL: analisi di Voronoi

Nella tabella, gli *indici di Voronoi* rappresentano il numero di facce a 3, 4, 5, ... vertici; la somma del numero di facce definisce il numero di coordinazione:



- Zr ha stesso intorno in entrambi i vetri, con coordinazione 12 – 14
- Ni ha intorno diverso nei due vetri, con coordinazione più alta nel tri-componente: diminuiscono di importanza NC=9,8 (“prismatici”)¹⁰; crescono 11,12,13 (“icosaedrici”)¹¹

¹⁰ Il primo PdV intorno al Ni, $\langle 0\ 3\ 6\ 0\ 0\ 0 \rangle$ è il PdV corrispondente al Tri-capped Trigonal Prism come poliedro del reticolo; ha 3 facce quadrate e 6 facce pentagonali irregolari uguali tra loro



¹¹ Il PdV $\langle 0\ 0\ 12\ 0\ 0\ 0 \rangle$ è un dodecaedro che corrisponde all'icosaedro come poliedro reticolare

Riassunto: vetri metallici

Varie classi di vetri metallici

- vetri T-M: struttura tipica del modello RCP
 - modello RCP troppo rigido
 - rilassamento migliora
 - $g(r)$, soprattutto altezza reciproca dei due sottopicchi del secondo picco (caratteristica dei vetri non covalenti - dipende da diverse possibili posizioni del secondo vicino)
 - in analisi di Voronoi, statistica di lati/faccia (aumentano quelle a 5 lati) e di numero facce (aumenta importanza di 12 = intorno "icosaedrico")
 - simulazioni MD *ab initio* ($\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$) riproducono struttura sperimentale EXAFS+RMC e processo di vetrificazione
- vetri T-M con struttura locale: si possono interpretare con due modelli
 - Random Trigonal Prisms Packing
 - cluster disposti secondo RCP o FCC
- vetri TE-TL: (es. Ni – Zr con o senza aggiunta di Al)
 - analisi Voronoi si può fare su struttura ottenuta con RMC: indici, numero di facce (=NC)
 - intorno di Ni, ma non di Zr, viene modificato da aggiunta di Al

Si amorfo

vetri calcogenuri e
calcoalogenuri

vetri alogenuri [non fatto
2017-18]

vetri metallici

vetri di sali misti (ad anioni
discreti)

❖ vetri di sali misti (ad
anioni discreti)

❖ struttura da dati NS,

❖ modo di struttura

❖ struttura da simulazioni
MD

❖ struttura da simulazioni
MD

❖ struttura da simulazioni
MD

❖ altri modelli di struttura
locale

❖ altri vetri ad anioni
discreti

❖ Riassunto: vetri di sali
misti (ad anioni discreti)

Bibliografia

Quesiti

vetri di sali misti (ad anioni discreti)



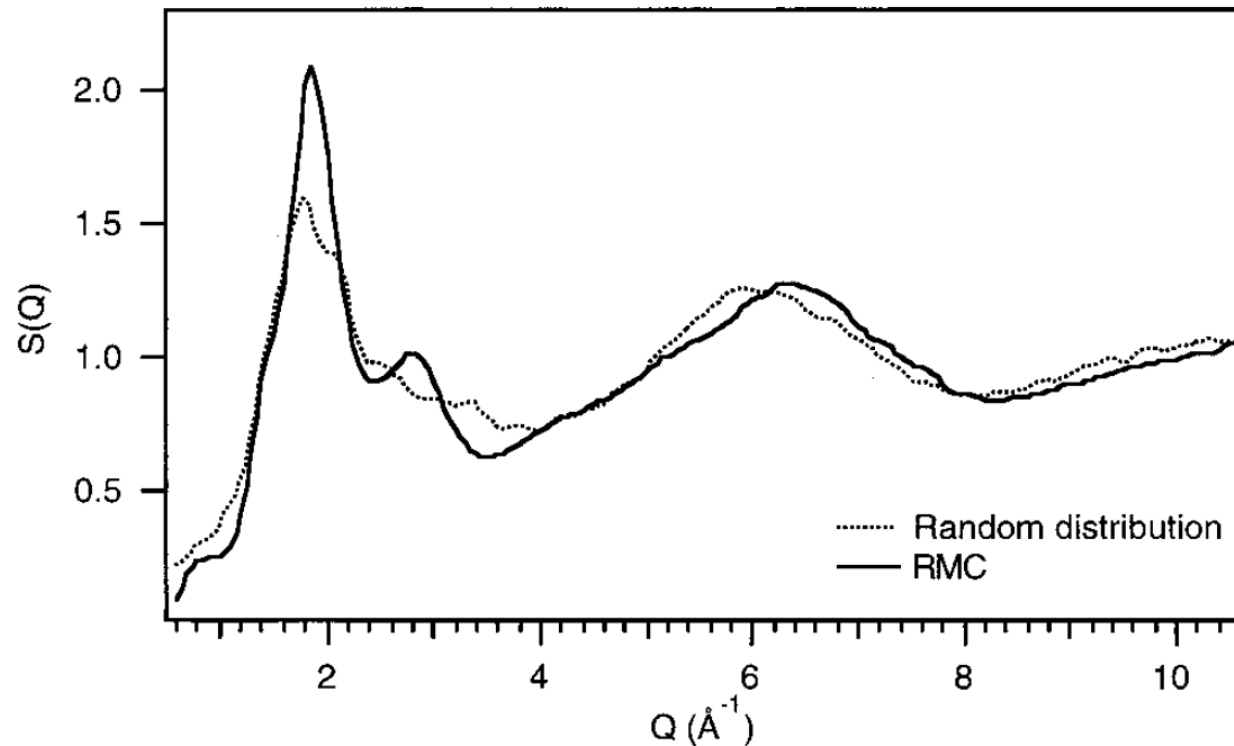
vetri di sali misti (ad anioni discreti)

- Sono vetri che contengono piccoli anioni isolati con bassa carica (in generale, anioni di acidi forti) come SO_4^{2-} , NO_3^- , o MoO_4^{2-} , e contraioni alcalini e/o alcalino-terrosi
- Sono più studiati per gli aspetti dinamici che per quelli strutturali
 - basse T_g
 - vetri “fragili”: la dipendenza della viscosità dalla temperatura è fortemente non-Arrhenius
 - la conducibilità elettrica -legata a cationi alcalini- rallenta meno della viscosità
- struttura simile al liquido
- aspetti strutturali interessanti:
 - confronto con modello RCP
 - geometria locale (intorno degli ioni)

grado di struttura

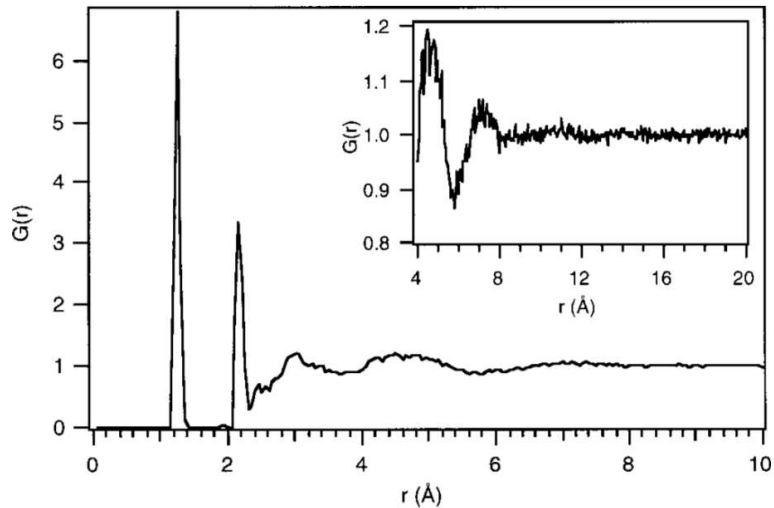
Un tipico rappresentante di questi vetri è “CKN”, $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_{0.4} [\text{K}(\text{NO}_3)]_{0.6}$ con NO_3^- planare = triangolo. Vetrifica a $T_g = 335\text{K}$.

Fattore di struttura (RMC \cong sperimentale) differisce da quello di un modello in cui le posizioni e le orientazioni degli ioni sono casuali (Random):



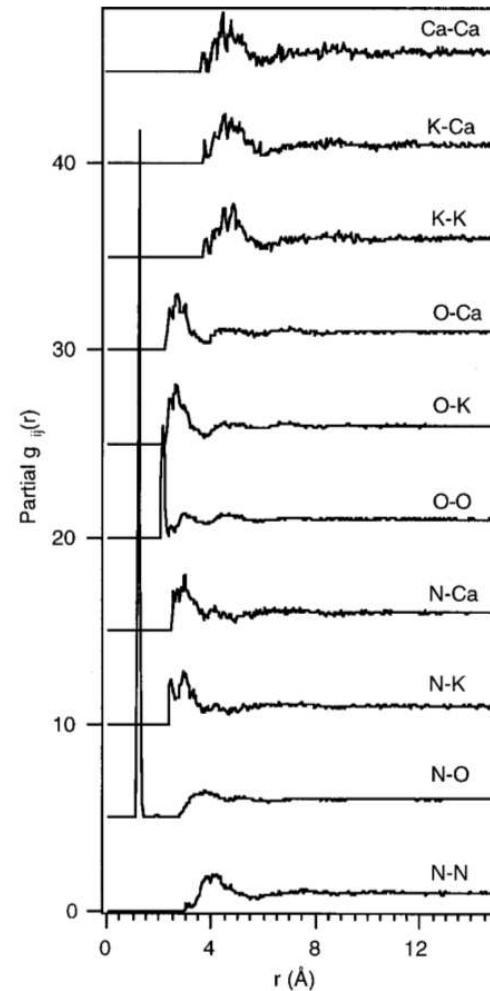
struttura da dati NS, XRS

Struttura sperimentale[22] da NS:



- picchi stretti sono i contatti intramolecolari:
N – O (1.24 Å), O – O (2.16 Å)
- distanze inter-ioniche O – O : ~ 3 Å, ~ 4.5 Å;
(NS non è sensibile a K, Ca)

Le $g_{ij}(r)$ parziali sono state calcolate con Reverse Monte Carlo raffinato sia su NS che su XRS :

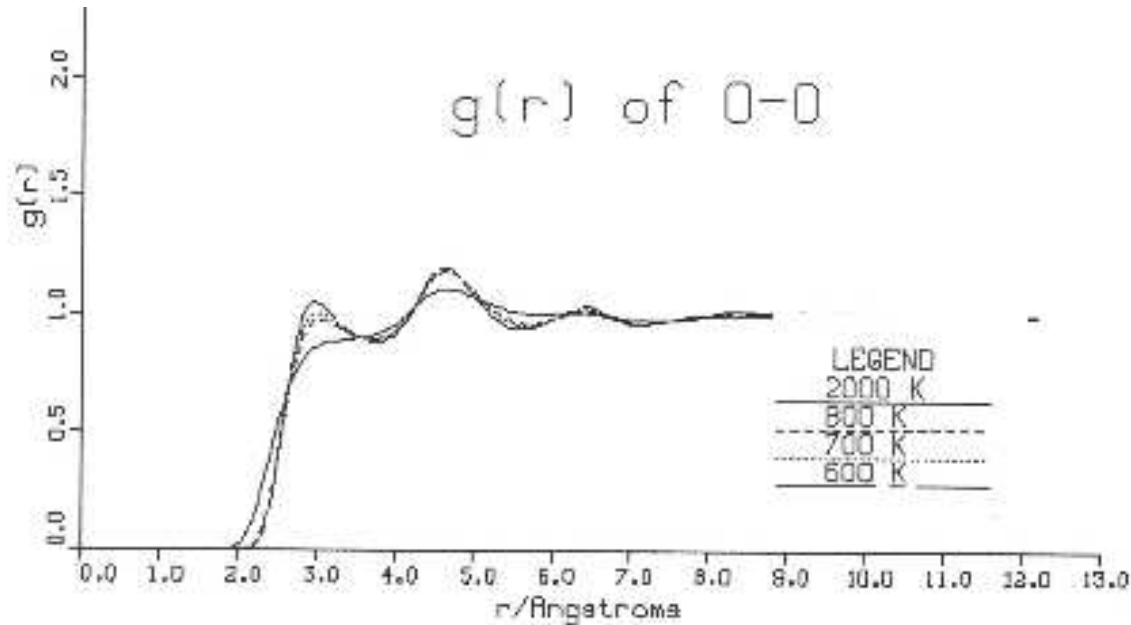


struttura da simulazioni MD

La posizione dei cationi si risolve meglio con simulazioni MD.

Es: simulazione ([20]) che riproduce bene dati sulle proprietà dinamiche del sistema

- prevede distanze inter-ioniche O – O a $\sim 3 \text{ \AA}$ e $\sim 4.5 \text{ \AA}$

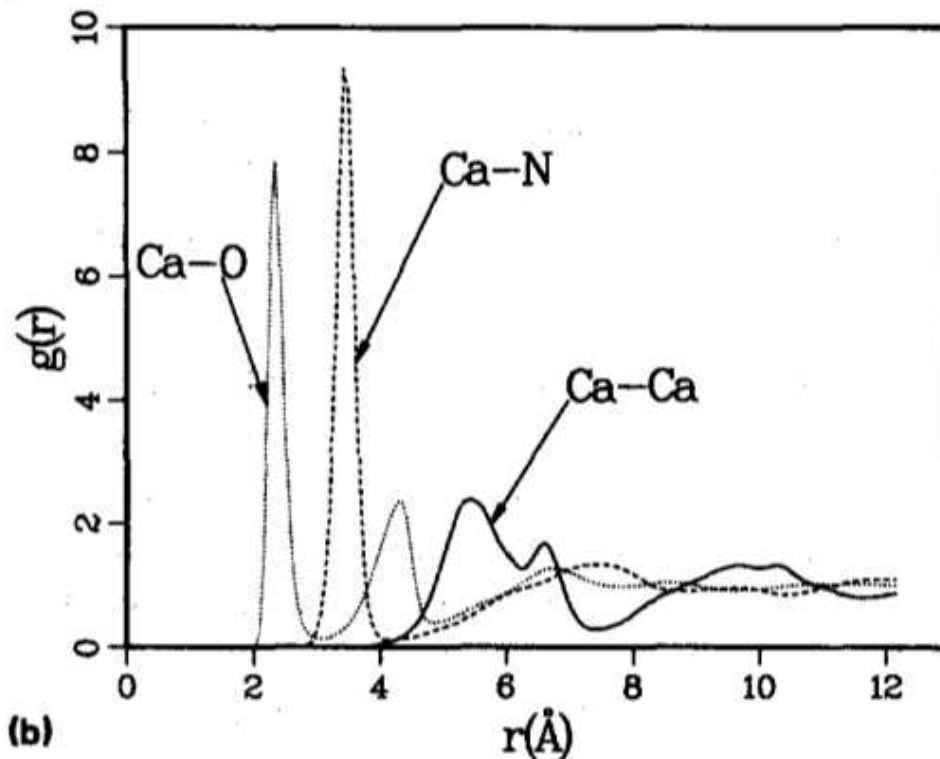


in accordo con i dati NS

- la coordinazione di O intorno a K^+ è ~ 8

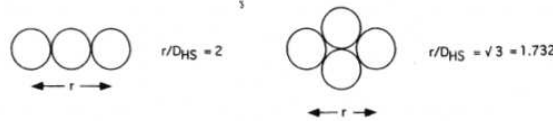
struttura da simulazioni MD

- NO_3^- tendono ad essere complanari con il Ca^{2+} (cfr. posizione reciproca dei picchi $\text{Ca}-\text{O}$ e $\text{Ca}-\text{N}$)
- un legame $\text{N}-\text{O}$ punta verso Ca
 - annullamento di $\text{Ca}-\text{O}$ in corrispondenza del picco $\text{Ca}-\text{N}$
 - distanze del picco $\text{Ca}-\text{N}$ dal primo $\text{Ca}-\text{O}$ > che dal secondo
 - aree dei due picchi $\text{Ca}-\text{O}$ stanno come 1 : 2

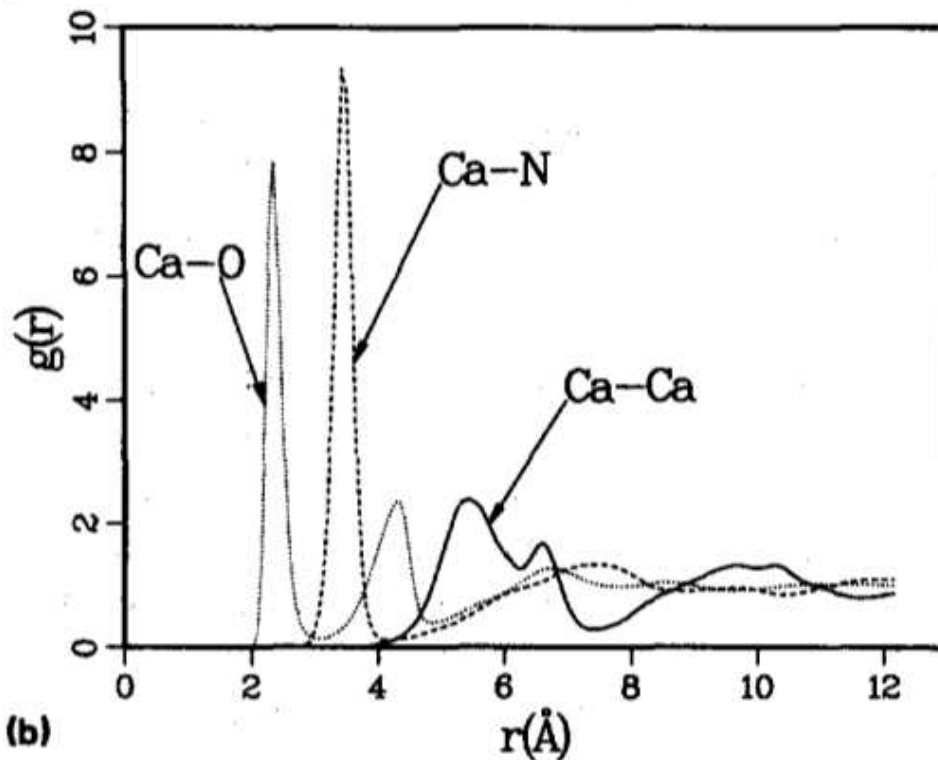


struttura da simulazioni MD

- Il doppio picco del Ca – Ca è collegato allo splitting del secondo picco in RCP



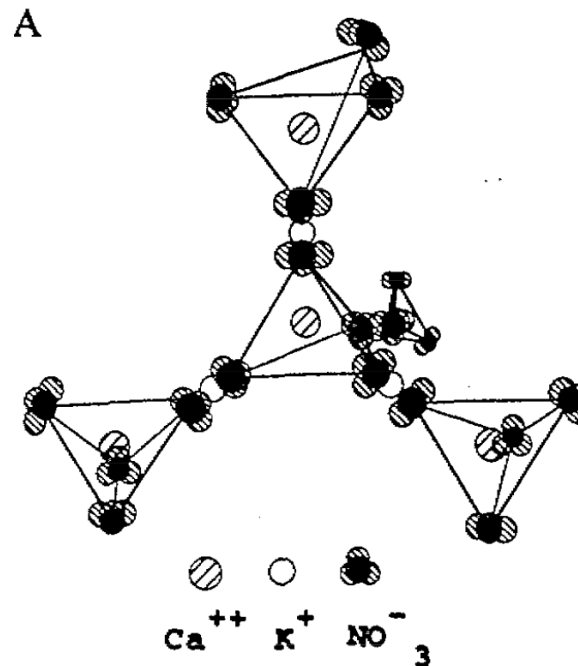
- qui però c'è alternanza di carica $\text{Ca}^{2+}/\text{NO}_3^-$; anioni non possono essere a contatto
- indica probabilmente due geometrie preferenziali $\text{Ca}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$



altri modelli di struttura locale

Sono stati elaborati modelli diversi di struttura locale.

Usando dati di XRD si è proposto([24]) che Ca^{2+} sia al centro di un tetraedro di NO_3^- ; e che i vari tetraedri siano connessi per uno o più vertici tramite “ponti” di K^+ :



N.B. Le distanze K – N non sono in scala; orientazioni dei NO_3^- rispetto a Ca^{2+} secondo la simulazione precedente sarebbero diverse.

altri modelli di struttura locale

Sono stati proposti altri modelli di struttura locale contenenti 2 Ca^{2+} e 3 o 4 NO_3^- nello spazio tra i 2, oltre ad altri NO_3^- da parti opposte, e ai K^+ . In questi modelli i poliedri di coordinazione di Ca^{2+} condividono *facce*, non vertici.

Un'unità completa è $\text{Ca}_2\text{K}_3(\text{NO}_3)_7$.

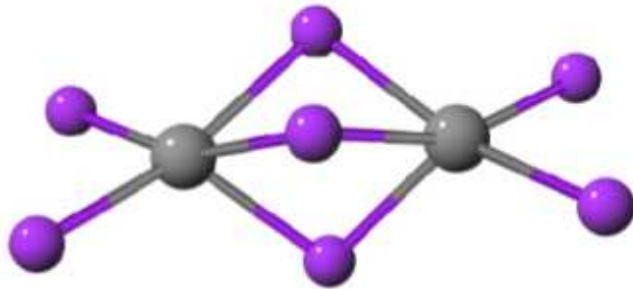
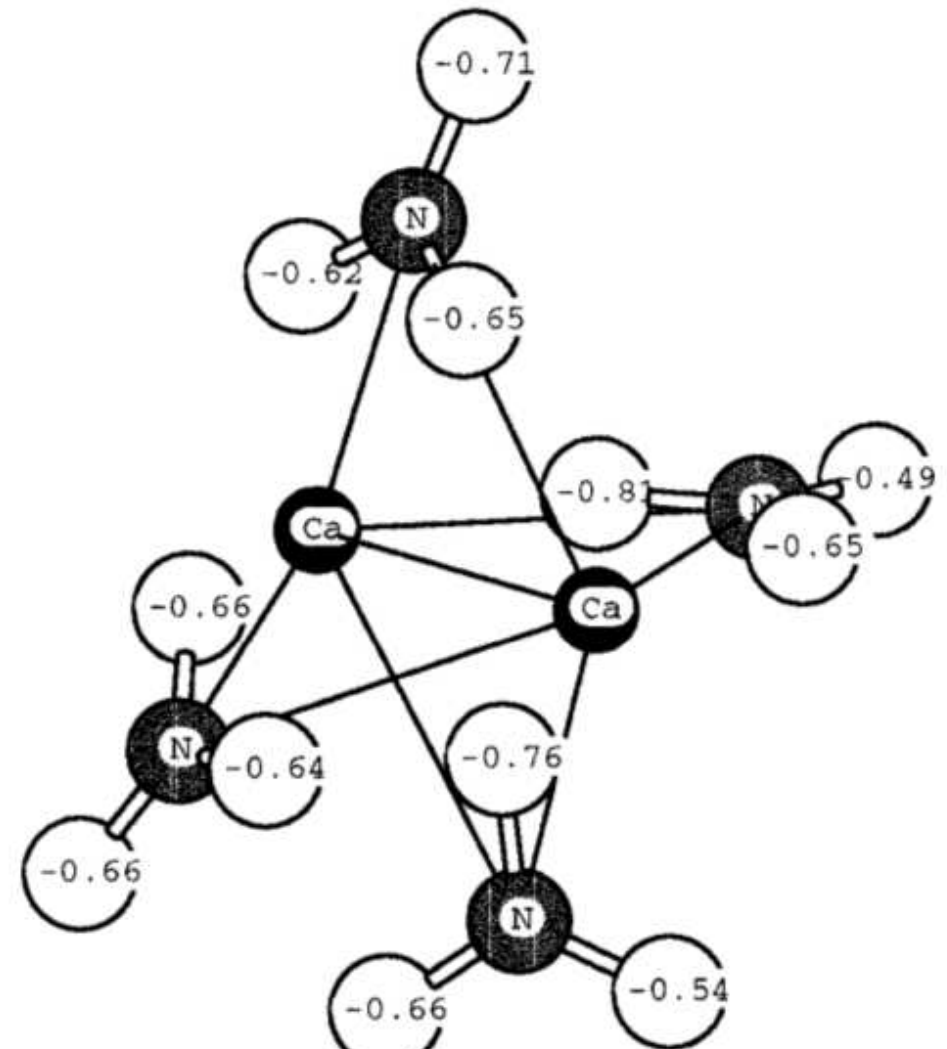


Fig. 1: Ball-and-stick model of the core structure of the $\text{Ca}_2\text{K}_3(\text{NO}_3)_7$ unit, showing two Ca ions (large balls) sharing three NO_3 groups.



altri vetri ad anioni discreti

- nei vetri di solfati ([17]), lo ione SO_4^{2-} si comporta come una sfera e la struttura è basata su un modello di **massimo compattamento**, con due importanti modifiche (N.B. differenze con massimo compattamento in vetri metallici):
 - vincolato all'alternanza di ioni negativi e positivi
 - finalizzato alla **minimizzazione dell'energia configurazionale**¹²
- sono stabilizzati anche da **alta entropia configurazionale**: è più facile formare vetri di **sali misti**

¹²con la coordinazione degli O dell'anione intorno a M^+ (8 o 12) determinata dal rapporto dei raggi ionici -cfr Rao [17]

Riassunto: vetri di sali misti (ad anioni discreti)

- sono formati da anioni piccoli con bassa carica: SO_4^{2-} , NO_3^- , etc. e contraioni
 - soprattutto sali misti, stabilizzati da entropia
- struttura interpretabile come RCP con alternanza di carica
- vetro CKN con $T_g = 335\text{K}$ è prototipo di questi vetri
 - arresto del rilassamento della struttura rilevabile in simulazioni MD
 - doppio picco $C_a - C_a$
 - alternanza di strati a carica opposta
- vetri di solfati: SO_4^{2-} si comporta come sfera; si forma RCP con ione M^+ negli interstizi

Si amorfo

vetri calcogenuri e
calcoalogenuri

vetri alogenuri [non fatto
2017-18]

vetri metallici

vetri di sali misti (ad anioni
discreti)

Bibliografia

❖ Testi utilizzati

Quesiti

Bibliografia



Testi utilizzati

Questa lezione segue il testo di “Fundamentals of Inorganic Glasses” ([23]), capitolo 5, con integrazioni.

- [1] T. Aste, M. Saadatfar, and T. J. Senden. Geometrical structure of disordered sphere packings. *Phys. Rev. E*, 71:061302, 2005. doi: 10.1103/PhysRevE.71.061302. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.71.061302>.
- [2] J. A. Barker, M. R. Hoare, and J. L. Finney. Relaxation of the bernal model. *Nature*, 257:120–122, 1975. doi: 10.1038/257120a0. URL <http://dx.doi.org/10.1038/257120a0>.
- [3] MH Bhat, V Molinero, E Soignard, VC Solomon, S Sastry, JL Yarger, and CA Angell. Vitrification of a monatomic metallic liquid. *Nature*, 448(7155):787–790, 2007.
- [4] Y.Q. Cheng and E. Ma. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 56(4):379 – 473, 2011. ISSN 0079-6425. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.12.002>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642510000691>.
- [5] S. R. Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman London ; New York, 1984. ISBN 0582446368.
- [6] Hasse Fredriksson and Ulla Akerlind. *Solidification and crystallization processing in metals and alloys*. John Wiley & Sons, 2012.
- [7] T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo, K. Mori, M. Sugiyama, H. Kato, M. Hasegawa, A. Hirata, Y. Hirotsu, and A. C. Hannon. Voronoi analysis of the structure of ni-zr-al ternary metallic glass. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 48(7):1698–1702, 2007. doi: 10.2320/matertrans.MJ200750.
- [8] PH Gaskell. Similarities in amorphous and crystalline transition metal-metalloid alloy structures. *Nature*, 289:474–476, 1981.
- [9] Simon Gross, David G Lancaster, Heike Ebendorff-Heidepriem, Tanya M Monroe, Alexander Fuerbach, and Michael J Withford. Femtosecond laser induced structural changes in fluorozirconate glass. *Optical Materials Express*, 3(5):574–583, 2013.
- [10] Manabu Ishimaru, Shinji Munetoh, and Teruaki Motooka. Generation of amorphous silicon structures by rapid quenching: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, 56:15133–15138, Dec 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.56.15133. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.15133>.
- [11] Florin Jipa, Marian Zamfirescu, Alin Velea, Mihai Popescu, and Razvan Dabu. Femtosecond laser lithography in organic and non-organic materials. 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/56579>.
- [12] M. Micoulaut. "Atomistic Modeling of Glass Structure and Glass Properties", 2013. URL http://www.lptl.jussieu.fr/user/mmi/IMI_lecture/.



[13] DB Miracle, BS Sanders, and ON Senkov. A Physical Model for Metallic Glass Structures: An Introduction and Update. *JOM*, 64:846–855, 2012. ISSN 1047-4838. doi: [10.1007/s11837-012-0359-4](https://doi.org/10.1007/s11837-012-0359-4).

Si amorfo

vetri calcogenuri e
calcoalogenuri

vetri alogenuri [non fatto
2017-18]

vetri metallici

vetri di sali misti (ad anioni
discreti)

Bibliografia

Quesiti



Quesiti

1. Qual è la differenza tra disordine conformazionale e disordine topologico?
2. Questa figura (da Micoulaut [12], Lez. 5) riporta la distribuzione di anelli di varie dimensioni in vetri di SiO_2 e GeS_2 ottenuta da simulazioni MD. Quali differenze si notano tra le due strutture e come le si può spiegare?

