## **Chapter 3. Metallic and Ceramic Structures**

Atom arrangements in solid state

Material structure Crystalline (결정질) single crystal (단결정) polycrystalline (다결정) Noncrystalline or Amorphous (비정질)

Crystallographic Labeling convention (표기 규약) Crystallographic direction (결정학적 방향) Crystallographic plane (결정학적 면)

## **Fundamental Concepts**

Crystalline materials (결정질 재료)

: 광범위한 원자 거리에 대해 단위결정구조(unit cell)가 반복적인 배열을 갖는 재료

3차원 패턴 형성

Crystal structure (결정 구조)

: 결정질 재료 내의 원자, 이온, 분자 등의 공간적 배열 구조



## Unit Cells (단위정): 결정체의 반복적 기본 단위





## Fig. 3.1 면심입방 결정 구조(FCC)에

대한 단위정 표기 예:

(a) Hard sphere unit cell

(b) Reduced-sphere unit cell

(c) Aggregate.

Metallic Crystal Structures

→ 대부분 3 가지 결정 구조

## Face-centered cubic (FCC) crystal structure (면심입방 결정 구조)

Body-centered cubic (BCC) crystal structure (체심입방 결정 구조)

Hexagonal close-packed (HCP) crystal structure (육방조밀 결정 구조)

Metal	Crystal Structure <sup>a</sup>	Atomic Radius <sup>b</sup> (nm)	Metal	Crystal Structure	Atomic Radius (nm)
Aluminum	FCC	0.1431	Molybdenum	BCC	0.1363
Cadmium	HCP	0.1490	Nickel	FCC	0.1246
Chromium	BCC	0.1249	Platinum	FCC	0.1387
Cobalt	HCP	0.1253	Silver	FCC	0.1445
Copper	FCC	0.1278	Tantalum	BCC	0.1430
Gold	FCC	0.1442	Titanium ( $\alpha$ )	HCP	0.1445
Iron ( $\alpha$ )	BCC	0.1241	Tungsten	BCC	0.1371
Lead	FCC	0.1750	Zinc	HCP	0.1332

#### Table 3.1 Atomic Radii and Crystal Structures for 16 Metals

<sup>*a*</sup> FCC = face-centered cubic; HCP = hexagonal close-packed; BCC = body-centered cubic. <sup>*b*</sup> A nanometer (nm) equals  $10^{-9}$  m; to convert from nanometers to angstrom units (Å), multiply the nanometer value by 10.

- Face-centered cubic (FCC) crystal structure
  - : 원자가 입방체의 꼭지점과 면의 중심에 위치



입방체 변의 길이: a Atomic radius: R



 $a = 2\sqrt{2}R$ 

(Ex. 3.1, 유도과정)

꼭지점에 1/8 원자가 8개 면에 1/2 원자가 6개

→ Unit cell에 총 4개의 원자가 존재

- Coordination number (배위수) : 한 원자와 접촉하고 있는 원자의 개수 FCC 구조의 배위수는 12

- Atomic packing factor (원자충전분율) : unit cell에서 고체 구가 차지하는 부피분율

> APF = Volume of atoms in unit cell Volume of unit cell

∴ FCC 구조의 APF는 0.74 (Ex. 3.2, 유도과정)

→ maximum packing volume fraction (최대충전부피분율)

- Body-centered cubic (BCC) crystal structure
  - : 원자가 입방체의 꼭지점과 입방체의 중심에 위치







Hard sphere unit cell

Reduced-sphere unit cell

Aggregate

입방체 변의 길이: a Atomic radius: R

$$\implies a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$$

Coordination #: 8 APF: 0.68 꼭지점에 1/8 원자가 8개 중심에 원자가 1개

→ Unit cell에 원자 2개 존재

Hexagonal close-packed (HCP) crystal structure
 : 원자가 육각기둥 단위정의 꼭지점과 중심에 위치





윗면 및 아랫면에 각각: 1/6 원자 6개, 1/2 원자 1개 중간면: 원자 3개

→ Unit cell에 원자 6개 존재

Reduced-sphere unit cell

Aggregate

육각기둥 변의 길이: a 육각기둥 높이: c

$$c / a = 1.633$$

Coordination #: 12, APF: 0.74 (FCC와 동일)

## Metal의 밀도 계산



Ex. 3.3) 구리(FCC 구조)의 이론적 밀도

Cu atomic radius: 0.128 nm 원자량: 63.5 g/mol



## **Ceramic Crystal Structures**

• 2개 이상의 원소로 구성되어 metal 보다 복잡 원자 결합도 이온결합에서 공유결합까지 다양

# Table 3.2For Several Ceramic Materials,Percent Ionic Character of<br/>the Interatomic Bonds

Material	Percent Ionic Character		
CaF <sub>2</sub>	89		
MgO	73		
NaCl	67		
$Al_2O_3$	63		
SiO <sub>2</sub>	51		
$Si_3N_4$	30		
ZnS	18		
SiC	12		

## 금속이온 → cation (양이온) 비금속이온 → anion (음이온)

Ceramic 재료의 crystal structure 특징: 구성 이온의 electrical charge (전하량) & 양이온과 음이온의 relative size에 의해 결정

 $r_{\rm C}$  : ionic radius of cation  $r_{\rm A}$  : ionic radius of anion

일반적으로 *r*<sub>C</sub>/*r*<sub>A</sub> < 1

안정된 구조: 각 cation은 가능한 많은 수의 anion을 갖는 것을 선호 → 배위수(양이온에 인접한 음이온 수)는 r<sub>c</sub>/r<sub>A</sub>에 의해 결정



Coordination Number	Cation–Anion Radius Ratio	Coordination Geometry
2	<0.155	
3	0.155-0.225	
4	0.225-0.414	9
6	0.414-0.732	
8	0.732–1.0	88

 Table 3.3
 Coordination Numbers and Geometries for Various Cation–Anion

 Radius Ratios  $(r_c/r_A)$ 

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.

## 배위수 4, 6, 8인 경우가 ceramics에 흔함.

Ex. 3.4) 배위수 3인 경우 최소 *r*<sub>C</sub>/*r*<sub>A</sub>가 0.155임 을 계산

Table 3.4Ionic Radii for Several Cations andAnions (for a Coordination Number of 6)					
Cation	Ionic Radius (nm)	Anion	Ionic Radius (nm)		
$Al^{3+}$	0.053	$\mathrm{Br}^{-}$	0.196		
Ba <sup>2+</sup>	0.136	Cl-	0.181		
Ca <sup>2+</sup>	0.100	$F^-$	0.133		
$Cs^+$	0.170	$I^-$	0.220		
Fe <sup>2+</sup>	0.077	$O^{2-}$	0.140		
Fe <sup>3+</sup>	0.069	$S^{2-}$	0.184		
$K^+$	0.138				
$Mg^{2+}$	0.072				
$Mn^{2+}$	0.067				
Na <sup>+</sup>	0.102				
Ni <sup>2+</sup>	0.069				
Si <sup>4+</sup>	0.040				
Ti <sup>4+</sup>	0.061				

AX 형 결정 구조 A(cation)와 X(anion)의 수가 동등

• Rock salt (암염) 구조 : NaCl, MgO, MnS, LiF, FeO 등

0.414 < r<sub>C</sub>/r<sub>A</sub> < 0.732 범위

배위수: 6

양이온과 음이온으로 구성된 FCC 격자가 상호침투된 형태



Fig. 3.5 Rock salt 형 결정 구조의 unit cell. • CsCl (염화세슘) 구조

0.732 < r<sub>C</sub>/r<sub>A</sub> < 1.0 범위

배위수: 8

```
BCC처럼 보이지만 구성
원소가 다름
```

양이온과 음이온으로 구성된 SC (simple cubic, 단순입방) 격자가 상호침투된 형태



## Fig. 3.6 Cesium chloride 형 결정구조의 unit cell.

• ZnS (Zinc blende, 황화아연) 구조 : ZnS, ZnTe, SiC 등

0.225 < r<sub>C</sub>/r<sub>A</sub> < 0.414 범위

배위수: 4 (모든 이온은 사면체의 중심에 위치)

공유결합이 강한 원자 결합의 경우

양이온과 음이온으로 구성된 FCC 격자가 상호침투된 형태



Fig. 3.7 Zinc blende 형 결정구조의 unit cell. A<sub>m</sub>X<sub>p</sub> 형 결정 구조 m or p의 값이 1이 아닌 경우 : CaF<sub>2</sub> (fluorite, 형석), UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> 등 *r*<sub>C</sub>/*r*<sub>A</sub>≈0.8, 배위수:8 입방체의 중심에 Ca<sup>2+</sup> 위치, 옆 입방체는 중심이 비어 있음.

∴ Unit cell은 8개의 cube로 구성

양이온과 음이온으로 구성된 SC 격자가 상호침투된 형태



Fig. 3.8 Fluorite 형 결정 구조의 unit cell. A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>X<sub>b</sub> 형 결정 구조 2개의 cation과 1개의 anion으로 구성 Ex.) BaTiO<sub>3</sub> (Barium Titanate) Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, O<sup>2-</sup> Ba<sup>2+</sup>는 8개의 꼭지점에 위치 Ti<sup>4+</sup>는 중심, O<sup>2-</sup>는 6개의 면에 위치  $Ba^{2+}$ : 8 x 1/8 = 1, Ti<sup>4+</sup>: 1  $O^{2-}$ : 6 x 1/2 = 3 ∴ Ba:Ti:O = 1:1:3 양이온은 각각 SC, 음이온은 FCC로 상호침투된 형태



Fig. 3.9 Perovskite 형 결정 구조의 unit cell.

#### Table 3.5 Summary of Some Common Ceramic Crystal Structures

	Structure		Coordination Numbers			
Structure Name	Type	Anion Packing	Cation	Anion	Examples	
Rock salt (sodium chloride)	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, FeO	
Cesium chloride	AX	Simple cubic	8	8	CsCl	
Zinc blende (sphalerite)	AX	FCĈ	4	4	ZnS, SiC	
Fluorite	$AX_2$	Simple cubic	8	4	CaF2, UO2, ThO2	
Perovskite	ABX <sub>3</sub>	FCC	12(A) 6(B)	6	BaTiO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , SrSnO <sub>3</sub>	
Spinel	$AB_2X_4$	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.



### Ex. 3.6) NaCI의 이론적 밀도



Na⁺, Cl<sup>-</sup> 모두 FCC 구조 ∴ *n*': 4

 $\Sigma A_{C} = A_{Na} = 22.99 \text{ g/mol}$  $\Sigma A_{A} = A_{Cl} = 35.45 \text{ g/mol}$ 

$$V_{\rm C} = a^3$$
$$a = 2r_{\rm Na+} + 2r_{\rm Cl-}$$

 $\rho = \frac{4 \times (22.99 + 35.45) \text{g/mol}}{[2(0.102 \times 10^{-7} \text{ cm}) + 2(0.181 \times 10^{-7} \text{ cm})]^3 \times 6.02 \times 10^{23} / \text{ mol}} = 2.14 \text{ g/cm}^3$   $f(z) = \frac{2.14 \text{ g/cm}^3}{12} + \frac{12.14 \text{ g/cm}^3}{12}$ 

## Silicate Ceramics (규산염세라믹) 지표면구성 물질 (soil, rock, clay, sand) Si<sup>4+</sup>, O<sup>2-</sup> Si와 O 간은 강한 공유결합 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 사면체 구조가 기본단위



Fig. 3.10 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 사면체.

## Silica

Fig. 3.11 SiO<sub>2</sub> unit cell (Si<sup>4+</sup> 87ㅐ, O<sup>2-</sup> 167ㅐ).

```
SiO<sub>2</sub> ~ 3차원 network 구조
결정질(석영) 및 비결정질(유리) 구조 모두 가능
```



#### Silicates

SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>6-</sup> 등 다양. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> 등 양이온이 결합해 전기적 중성이 되고 상호 결합시키는 역할을 함.

- Simple silicates (단순 규산염) 구조적으로 단순, 고립된 구조 ex.) Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>
- Layered silicates (층상 규산염)

Fig. 3.13 층상 규산염의 기본구조.

2차원 층상구조, 각 사면체의 3개의 O<sup>2-</sup> 이온이 판상으로 공유됨. 결합하지 않은 산소(지면으로 돌출된 O<sup>2-</sup>)와 중성 맞추기 위해 양이온 금속이온이 결합. → 층상 규산염 광물(점토의 기본구조)



## Carbon

```
다양한 polymorphic form이 존재
```

Carbon은 엄밀하게는 metals, ceramics, polymers에 속하지 않음. 흑연이 세라믹이므로 세라믹으로 둘 수 있음.

- \* Polymorphic form (동질이상 형태): 같은 물질인데 둘 이상의 결정구조를 갖는 것.
- \* Allotropy (동소체): 동질이상 중에서 원소가 1개인 경우

Carbon의 polymorphic form (or allotropy)

: Diamond, Graphite, Fullerenes, Carbon Nanotubes

#### Diamond

Metastable (준안정) C polymorph

완전공유결합 → "Diamond cubic"

가장 단단한 물질, 열전도도 우수

Graphite (흑연)

Diamond 보다 stable

강한 공유결합으로 된 육각구조의 층이 van der Waals 력으로 결합

→ 면 방향으로 잘 미끄러짐 (윤활제)



Fig. 3.16 Diamond의 unit cell.



Fig. 3.17 흑연의 구조.

#### **Fullerenes**

C<sub>60</sub> ~ 20개의 육각형과 12개의 오각형으로 구성된 구

1985년 발견, "bucky ball"

fullerenes:이런 구형 구조를 총칭

Carbon nanotubes (CNT, 탄소 나노튜브)

Tube 직경이 nm 크기 (<100nm)

- 재료 중에서 강도 가장 ↑ 인장강도: 50 ~ 200 GPa 인장탄성률: 1 TPa 이상
  - . Single-walled CNT (단일벽 CNT) . Multi-walled CNT (다중벽 CNT)



Fig. 3.18 C<sub>60</sub> (buckminsterfullerenes).



Fig. 3.19 Carbon nanotube의 구조.

→ 탄소의 배향에 따라 <mark>전도성</mark> 및 반전도성 CNT가 있음(TV, 모니터, LCD 등의 분야에 적용 가능성이 큼). Crystal System (결정계)

: Unit cell geometry에 따라 분류

Lattice parameters

각 변의 길이: *a, b, c* 축 사이의 각도: *α, β, γ* 



Fig. 3.20 Unit cell의 길이와 각에 대한 정의.

#### Materials Science & Engineering

#### Chapter 3. Metallic and Ceramic Structures

	Table 3.6 Lattice Parameter Relationships and Figures Showing Unit Cell Geometries for the Seven Crystal Systems				
	Crystal System	Axial Relationships	Interaxial Angles	Unit Cell Geometry	
VMSE Crystal Systems/Unit Cells for Metals Systems	Cubic	a = b = c	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	aaa	(입방정계)
<b>B</b>	Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	e a a a	(육방정계)
<b>B</b>	Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	e a a	(정방정계)
<b>B</b>	Rhombohedral (Trigonal)	a = b = c	$\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ$	a a a	(삼방정계)
<b>B</b>	Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	e a b	(사방정계)
	Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	c cray	(단사정계)
	Triclinic	$a \neq b \neq c$	$lpha  eq eta  eq \gamma  eq 90^\circ$	e and a construction of the second se	(삼사정계)

Crystallographic Directions (결정학적 방향) "결정학적 방향" 표기법: [111] i) 벡터의 <mark>시작점을</mark> 좌표축의 원점에 위치 ii) x, y, z 축에 투영 길이를 a, b, c로 측정 [110] [100] iii) <u>최소의 정수값</u>이 되도록 곱하거나 나눔 iv) 음수는 지수 위에 – (overbar)로 표기 x v) 수를 , 로 분리하지 않고 [ ] 속에 표기 Fig. 3.22 Unit cell 내의

[100], [110], [111] 방향.



Cubic 결정계에서 다음은 등가임.

[100], [100], [010], [010], [001], [001] → family는 < >로 표기: <100> 또한 cubic 결정계에서는 지수의 순서, 부호에 관계없이 같은 지수는 등가 ex) [123] & [213] Crystallographic Planes (결정학적 면)

"결정학적 면" 표기법 (Miller index):

i) 먼저 결정면이 원점을 지나면 평행이동
ii) 각 축의 절편을 구한 다음 역수를 취함
iii) 최소의 정수값이 되도록 곱하거나 나눔
iv) 음수는 지수 위에 – (overbar)로 표기
v) 수를, 로 분리하지 않고 () 속에 표기



Ex.) 그림과 같은 결정면의 Miller 지수 ?
절편: 1, 1, ∞ → 역수: 1/1, 1/1, 1/∞ → 최소 정수: 1, 1, 0
→ ∴ Miller 지수: (110)





Cubic 결정계에서 다음은 등가임. (100), (100), (010), (010), (001), (001) → family는 { }로 표기: {100}

```
(Ex. 3.12) & (Ex. 3.13) --- 각자 풀어볼 것.
```

## Close-Packed Crystal Structures (조밀 결정구조)

#### **Metals**

FCC & HCP: APF=0.74

Close-packed plane stacking (조밀면 적층)

Fig. 3.29 조밀면 적층 순서: (a) A층 위 적층 위치는 B or C (b) B층 위 적층 위치는 A or C.



#### HCP 구조의 적층 순서:

ABABABAB...

(원자의 정렬이 매 2면마다 반복)



### Fig. 3.30 HCP 결정구조의 적층 순서.

FCC 구조의 적층 순서: ABCABCABC... (원자의 정렬이 매 3면마다 반복)



(a)

*(b)* 

Fig. 3.31 (a) FCC 결정구조의 적층 순서, (b) FCC 구조와 조밀면 적층 사이의 관계 (꼭지점 자른 결정면은 Miller 지수 (111)임).

#### Ceramics

## 조밀면을 큰 이온(anion)으로 구성시켜 적층 작은 빈 공간(interstitial sites: 침입형 공간)에 cation을 위치시킴



Fig. 3.32 Anion 구로 적층된 면 사이의 사면체 또는 팔면체 공간에 cation 구가 위치함.

사면체에 위치하는 cation의 배위수: 4 팔면체에 위치하는 cation의 배위수: 6

각 anion에 대해 1개의 팔면체 위치가 존재하고 " 2개의 사면체 위치가 존재함.

- 세라믹의 결정구조에 영향을 미치는 두 요소:
  - 1) 조밀면의 적층순서에 따라 FCC or HCP 2) Interstitial site(침입형 공간)에 cation이 채워지는 방법

Ex.) 암염

Cubic symmetry이며 조밀 적층된 음이온이 {111}인 FCC 배열



Fig. 3.33 꼭지점을 자른 암염(rock salt) 결정구조: cation이 interstitial octahedral position에 존재 (Cl<sup>-</sup>1개당 Na<sup>+</sup> 1개가 팔면체 위치에 존재 → 양이온:음이온=1:1).

## Single Crystals (단결정)

: 결정고체에서 원자의 주기적, 반복적 배열이 재료전체에 걸쳐
 완전하거나 방해받지 않고 이루어진 결정체
 → 반도체 재료에서 중요



## Fig. 3.34 중국 복건성에서 발견된 석류석 단결정 사진.

## Polycrystalline Materials (다결정 재료)

대부분의 결정질 고체 – many small crystals (grains: 결정립)의 집합체





(b)

(a)



Fig. 3.35 다결정질 재료의 응고 과정: (a) 결정핵 생성, (b) 성장, (c) 완료, (d) 현미 경 관찰시 보여지는 grain boundaries).

## Anisotropy (이방성)

### → 물성이 방향에 따라 다른 것

# Table 3.7Modulus of Elasticity Values for<br/>Several Metals at Various<br/>Crystallographic Orientations

	Modulus of Elasticity (GPa)				
Metal	[100]	[110]	[111]		
Aluminum	63.7	72.6	76.1		
Copper	66.7	130.3	191.1		
Iron	125.0	210.5	272.7		
Tungsten	384.6	384.6	384.6		

*cf.*) 등방성(isotropy): 방향에 관계없이 물성이 일정

결정 대칭성↓ → 이방성↑ (즉, triclinic 구조가 이방성 큼) 각 grain은 이방성이라도 grain aggregate은 등방성을 보임.

## Noncrystalline Solids 비결정질 or 비정질, 무정형 (amorphous)



Fig. 3.40 Silica의 이차원 구조: (a) 결정질 SiO<sub>2</sub>, (b) 비결정질 SiO<sub>2</sub>.

• 액상에서 응고시 급냉은 비정질 고체로 만들게 함.

#### Silica glasses

- → 비정질 silica로 만든 유리
  - SiO<sub>2</sub> ~ Network former (형성제)
  - CaO or Na<sub>2</sub>O ~ Network modifier (변형제: network 특성 개조)
  - TiO<sub>2</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ Intermediate (중간제: Si와 치환, network 안정화)
- 변형제와 중간제는 유리의 녹는점 및 점도를 낮추어 가공을 용이하게 함



Fig. 3.41 Sodium-silicate glass 에서의 이온 위치 개략도.