Korean J. Cryst., Vol. 1, P. 91~98, 1990

〈이 논문은 1989년도 문교부 학술연구조성비에 의한 자유공모과제로 선정되어 연구되었습니다.〉

정 20면체 쌍정의 전자회절

김 호 성* · 정 수 진**

* 전남대학교 공과대학 무기재료공학과
** 서울대학교 공과대학 무기재료공학과

Electron Diffraction of Icosahedral Twin

Ho-Sung Kim* and Su-Jin Chung**

* *Dept. of Inorganic Materials Eng. Chunnam National Univ.*
** *Dept. of Inorganic Materials Eng. Seoul National Univ.*

요 약

급냉 응고한 알루미늄-전이금속 합금으로부터 얻은 정 20면체상에 대한 쌍정 모델을 제시하였다. 이러한 쌍정모델을 이용하여 다중회절을 고려한 전자회절도를 계산하였다. 5회 대칭을 갖는 계산된 회절도는 실험에서 얻은 회절도와 잘 일치하였다. 따라서 본 연구에서 제시한 쌍정 모델은 정 20면체상과 밀접한 연관이 있으리라 판단된다.

Abstract

A twin model for icosahedral phase of rapidly solidified Al – transition metal alloy is suggested. Electron diffraction patterns of our icosahedral twin model are simulated, taking into account of multiple diffraction. The simulated pattern with 5 – fold symmetry well agrees with the experimental one.

Our twin model is closely relevant to the icosahedral phase.

서 론

1948년 미국 NIST에서 급냉응고한 알루미늄 합금을 연구하던 중 Shechtman 등[1]은 급냉응고한 알루미늄-망간 합금으로부터 5회 대칭을 갖는 전자회절도를 얻었다. 회절은 주기적인 구조에서 일어나는 현상이며 5회 대칭은 3차원에서 주기성을 가질 수 없으므로 이는 매우 특이한 실험 결과로 받아들여졌다. 또한 그들은 같은 합금에서 2회, 3회 대칭을 얻었으며 결과적으로 복공간의 대칭은 정 20면체 점군임을 밝혔다. 이러한 구조를 갖는 물질을 정 20면체 상이라 한다. 정 20면체상의 구조를 설명하기 위하여 Elser[2]와 Levine 등[3]은 준결정 모델을, Field 등[4]과 Carr[5]는 쌍정모델을 사용하여 회절도를 계산하였다. 본 연구에서는 추상적인 준결정 모델보다는 쌍정모델에 대하여 연구하고자 하였다.

현재까지 Field 등[4]과 Carr[5]만이 쌍정모델을 이용하여 회절도를 계산하였으나, 이들의 계산 결과는 정 20면체상을 쌍정으로 설명하기에는 충분하지

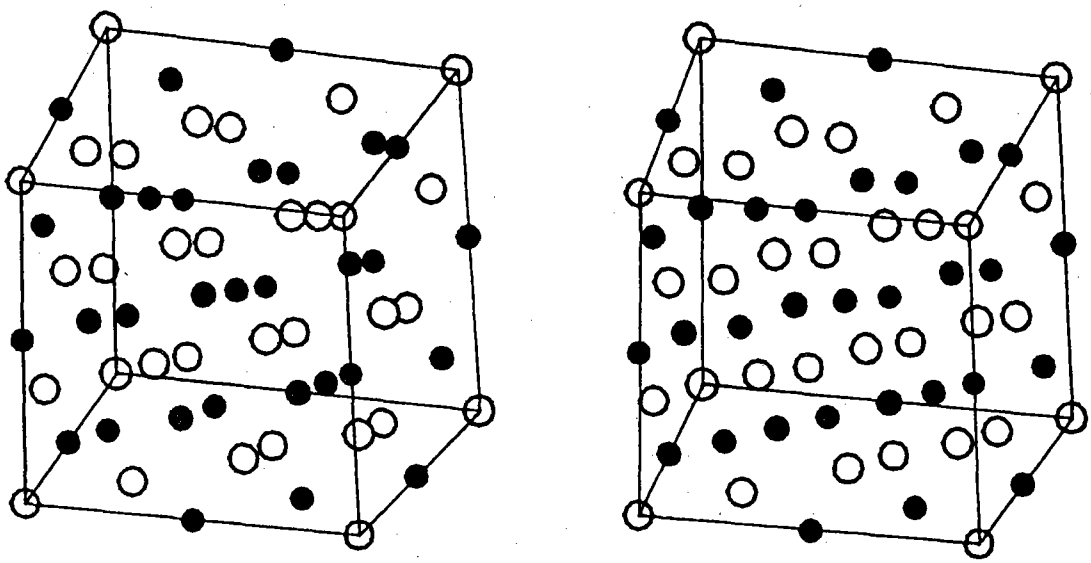


Fig.1 Crystal structure of the model

못하였다. Field 등[4]은 다이아몬드 구조의 쌍정과 같은 모델을 가정하였지만, 그 결과는 실험 결과와 매우 다른 회절도를 나타내었다. Carr[6] 는 F.C.C. 구조와 유사한 능면구조에 의한 쌍정모델을 사용하였다. 그는 회절 강도를 전혀 고려하지 않았으므로 쌍정모델의 가능성을 제시하는 데에는 부족하였다. 본 연구에서는 실험 결과를 보다 실질적으로 설명할 수 있는 모델을 제시하고, 이로부터 다중 회절 및 회절강도를 고려한 5회 대칭을 갖는 전자회절도를 계산하고자 하였다.

쌍정 모델

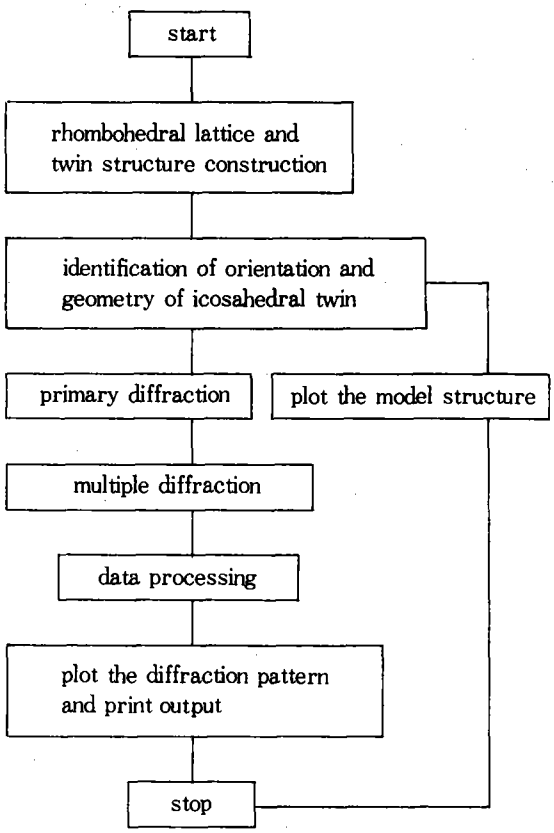
본 연구에서 사용한 구조는 F.C.C.를 변형한 구조로 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 이러한 격자는 입방구조가〈111〉 방향으로 압축적으로 변형된 능면격자로서 능면각이 92.874° 이다. 이 경우 $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ 면들이 서로 72°로 만나게 된다. (111) 면 위의 원자가 이러한 형태로 적층됨을 가정함으로써 산란 계수가 달라져 실험 결과를 보다 더 잘 설명할 수 있었다.

이러한 구조를 사용하여 Fig. 2와 같은 쌍정을 구성하였다. Fig. 2(a)는 20개의 쌍정 분역이 각각 $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$ 면들로 이루어진 평행 육면체를 나타낸 것이며, 이러한 면들은 본 모델의 쌍정면이다. Fig. 2(b)는 사면체로 나타내어진 쌍정분역들이 정 20면체를 이루는 것을 보여준다. 이때 20면체의 외면을 이루는 정삼각형은 각 쌍정 분역의 (111)면이고, 20면체의 중심에서 각 꼭지점으로 향하는 방향은 각 쌍정 분역의 (110), (101), (011) 방향이다. 이를 이용하면 각 쌍정 분역의 축변진 벡터 a,b,c를 쉽게 결정할 수 있다.

회절도 계산

회절도 계산을 위한 프로그램은 FORTRAN 77을 사용하여 작성하였으며 실행은 MV8000 컴퓨터를 사용하여 행하였다. 개략적인 계산과정을 아래에 나타내었다.

회절점의 위치는 복격자 벡터의 계산을 통하여 얻고 회절점의 크기는 구조인자의 계산에 의한 회절강도로부터 얻었으며 쌍정 분역 및 다중 회절에 의한 회절파의 중첩을 고려하였다. 이러한 계산 과정의 주요 부분에 대하여 다음과 같이 정리할 수 있다.



회절점의 위치

20개의 모든 쌍정 분역에 의한 회절점의 위치를 파악하기 위하여 각 쌍정 분역의 a,b,c 벡터로부터 각각의 복격자 기본 벡터 a^*,b^*,c^*를 결정하여야 하므로, 이를 위해 Fig. 2(b)의 정 20면체를 사용하여 먼저 a,b,c를 다음과 같이 결정하였다. 정 20면체의 12개의 꼭지점은 $[\pm\tau,\pm1,0]$, $[\pm1,0,\pm\tau]$, $[0,\pm\tau,\pm1]$로 표현된다. 여기서 τ은 황금분할비 $\{(1+\sqrt{5})/2\}$를 의미하고 [ ]는 직교 좌표계로 나타낸 좌표를 의미한다. 이들 꼭지점은 각 쌍정 분역의 〈110〉, 〈101〉, 〈011〉 방향을 나타내므로 식(1)을 이용하여 20개의 각 쌍정 분역의 a,b,c를 쉽게 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} a &= \langle 100\rangle = \{\langle 110\rangle + \langle 101\rangle - \langle 011\rangle\}/2 \\ b &= \langle 010\rangle = \{\langle 110\rangle + \langle 011\rangle - \langle 101\rangle\}/2 \\ c &= \langle 001\rangle = \{\langle 101\rangle + \langle 011\rangle - \langle 110\rangle\}/2 \end{aligned} \quad (1)$$

이렇게 얻어진 a,b,c를 사용하여 복격자 기본 벡터 정의에 의해 a^*,b^*,c^*를 결정할 수 있다.

회절도 계산에 있어서 입사파의 방향을 [0,0,1]으로 두었다. 이에 대해 원하는 대칭을 갖는 회절도를 얻기 위하여 쌍정을 적절히 회전하였다. 5회 대칭을 얻기 위해서는 정 20면체의 꼭지점이 [0,0,1] 방향이 되도록 쌍정을 회전시켰다. 이러한 회전을 계산하기 위하여 회전행렬(R)을 사용하였다. 본 연구에서 5회 대칭을 얻기 위하여 $[\tau,1,0]$의 꼭지점을 [0,0,1]로 회전시키기 위해 다음과 같은 행렬을 사용하여 회전된 a',b',c'를 얻었다.

$$\begin{bmatrix} a^{*\prime} \\ b^{*\prime} \\ c^{*\prime} \end{bmatrix} = R \times \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.52573, & 0.0, & 0.58065 \\ -0.85065, & 0.0, & 0.52573 \\ 0.0, & -1.0, & 0.0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{bmatrix} \quad (2)$$

이렇게 회전된 복격자 기본 벡터를 얻은 후, 다음과 같이 20개의 각 쌍정 분역으로부터 복격자 벡터 (r^*_{hkl})를 얻었다.

$$r^*_{hkl} = ha^{*\prime} + kb^{*\prime} + lc^{*\prime} = [x,y,z] \quad (3)$$

여기서 입사 전자에 수직인 복격자, 즉 [x,y,0]으로 표현되는 복격자 벡터에 의한 회절을 고려하였다. 그리고 회절점의 위치는 회절 평면에서 [x,y]로 파악할 수 있다.

구조 인자 계산

회절점의 크기를 계산하기 위하여 구조인자의 계산은 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다.

$$F(x,hkl,t) = \Sigma\, fj\, \exp 2\pi i(hxj+kyj+lzj)\; V(t) \quad \{\sin(\pi\, sDEV)/\zeta_{hkl}\} \quad (4)$$

F(x,hkl,t)는 쌍정 분역 t에서 면지수 (hkl)을 갖고 회절상에서 위치 x에 나타나는 회절점의 구조인자를 의미한다. fj는 원자 j의 전자에 대한 원자 산란계수이며 International Tables for X-ray Crystallography Ⅳ[6]의 데이터를 사용하였다. Al 원자와 전이금속 원자가 공존하는 경우 혼합 산란 계수를

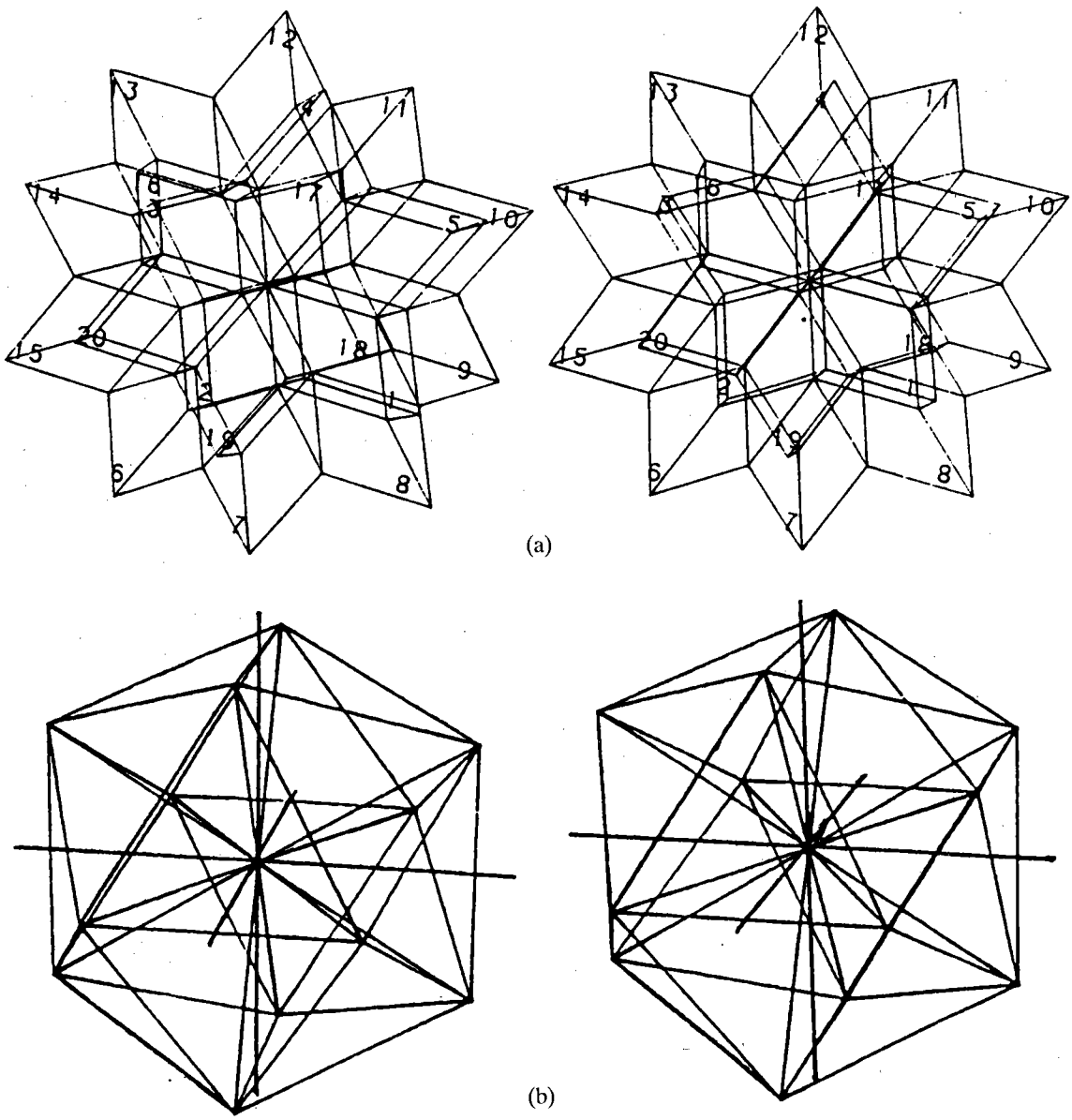


Fig.2 Twinning model

사용하였다. s는 deviation parameter를 나타내고, DEV는 s에 의한 진폭감을 위한 상수이며, ζ_{hkl}는 소멸거리(extinction distance)를 나타낸다.

계산된 회절도에서는 회절점의 크기가 회절점의 강도를 나타내도록 하였다. 구조인자의 크기의 제곱이 회절 강도에 비례하며 회절 강도는 복공간에서 적분 강도로 나타나므로 계산된 회절점이 회절 실험에서 나타난 회절점의 크기와 같게 표현될 수 있도록 하기 위하여 회절점의 반경을 회절 강도의 1/3승, 즉 계산된 구조인자의 2/3승 값으로 선택하였다.

다중 회절에 의한 중첩

1차 회절의 결과 만으로는 실험 결과를 설명할 수

없으며 전자 회절에 있어서 다중 회절은 보편적인 현상이므로, 본 연구에서는 다중 회절을 고려하여 회절도를 계산하였다. 쌍정에 의한 다중 회절에 있어서 중첩은 회절점의 위치와 강도의 측면으로 생각할 수 있다. 그러므로 1차 회절에서 나타나지 않는 새로운 회절점이 다중 회절에 의해 나타나는 것과, 다중 회절에 의해 서로다른 회절점이 겹쳐질 때 즉, 서로다른 회절파의 방향이 일치할 때 강도의 변화를 고려하였다. 그리고 입사파가 상정을 투과할 때 만나는 쌍정 분역을 파악하여 다중 회절을 고려하였다.

전자 회절의 경우 회절각이 매우 작으므로 r_1^*에 의한 2차 회절은 입사파에 의한 회절과 같이 일어나고, 이는 2차 회절이 r_1^*만큼 이동되는 것으로 가정할 수 있다. 그러므로 r_1^*에 의해 회절된 전자가 r_2^*에 의해 2차 회절이 일어날 경우, 이 2차 회절파는 $(r_1^*+r_2^*)$에 의한 회절파로 표현된다. 이러한 방법으로 다중 회절파의 방향을 결정하였다.

다중 회절파의 진폭은 새로운 입사파의 진폭과 다중 회절을 일으키는 결정면의 구조인자에 비례하고, 다중 회절을 통하여 위상이 변하게 되므로 2차 회절파에 대한 진폭(Fm)은 식(5)를 사용하여 계산하였다.

$$F_m = \exp(i\pi/2)\ \alpha\ F_n\ F_h / F_o \quad (5)$$

여기서 $\exp(i\pi/2)$는 2차 회절에 의한 위상변화, α는 비례상수, F_n은 새로운 입사파의 구조인자, F_h는 2차회절을 일으키는 결정면의 구조인자 이고, F_o는 산란각 0° 일 때 산란진폭(F_{000})이다. 회절파의 방향이 일치하여 한점으로 나타나게 될 때 강도 계산은 진폭합과 강도합으로 각각 계산하였으며, 그 결과가 비슷한 양상을 보였다. 비례상수 α는 실험 결과와 계산 결과가 잘 일치하도록 결정하여 모든 회절파에 동일하게 적용하였으며, 계산 결과 α는 개략 1에 가까운 값일 때 잘 일치함을 알 수 있었다.

결 과

전자 회절의 경우 산란각이 매우 작으므로 입사파가 입사되는 위치에 따라 통과하는 쌍정 분역은 달라진다. 그리고 20개의 쌍정 분역에 의한 회절도는 입사파의 방향에 따른 각 분역의 방위에 따라 여러가지 형태를 가질 수 있다. 입사파가 Fig. 2에서 쌍정 분역 5, 10, 9, 18을 통과하여 진행하는 경우 4개의 쌍정 분역에 의한 회절도를 Fig. 3(a), (b), (c), (d)에 나타내었다. 이때 회절도에는 (400), (222)와 (440)같은 회절점이 나타났으며, 입사파가 다른 부

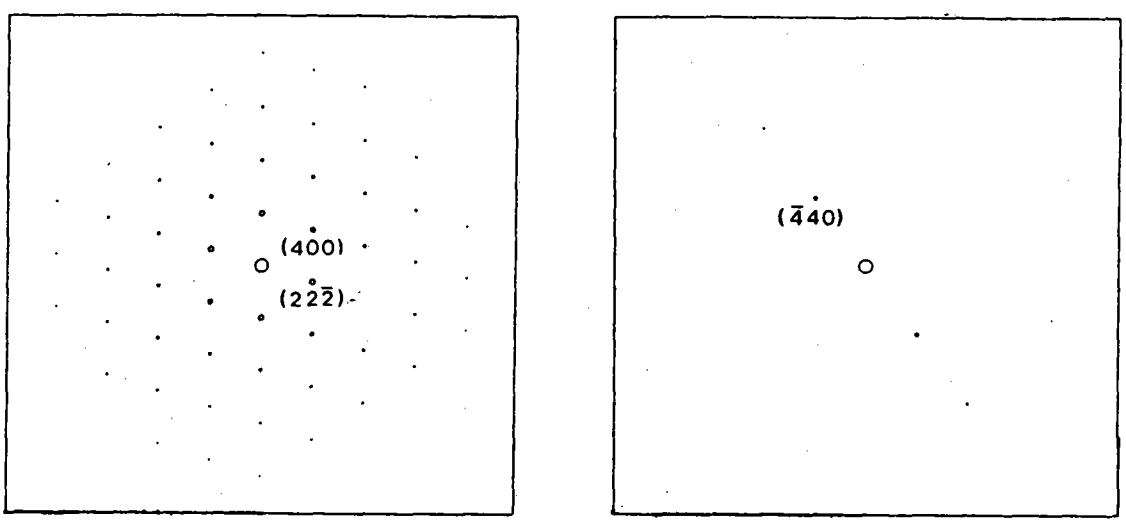
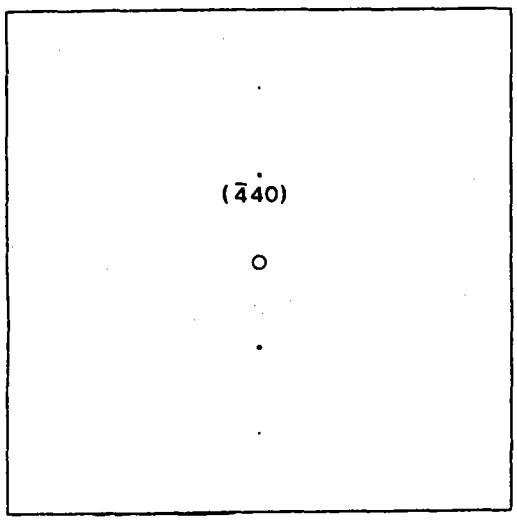
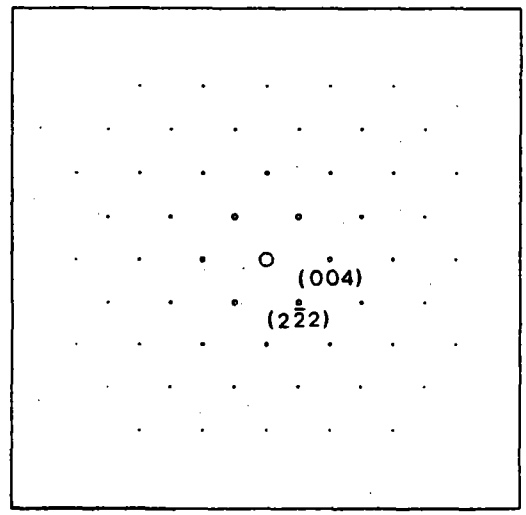


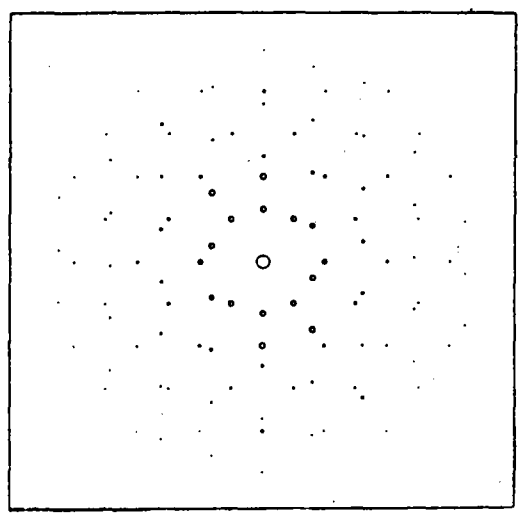
Fig.3 Simulated primary diffraction pattern (a) twin domain 5 (b) twin domain 10 (c) twin domain 9 (d) twin domain 18 (e) Superposed pattern of (a) – (d)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3 Continued

위를 투과하는 경우에도 이와 같은 양상을 보인다. 5회 대칭을 갖는 경우, Fig. 3에 나타난 것과 같이 2가지 형태의 회절도가 나타났다. 쌍정 분역 5에 의한 회절도인 Fig. 3(a)는 Vecchio[7]의 실험에서 정20면체상의 가장 얇은 부위에서의 회절 결과와 매우 유사하다. 이러한 4개의 쌍정 분역에 의한 1차 회절의 결과를 중첩하면 Fig. 3(e)와 같이 나타난다. 입사파가 쌍정 분역의 모든 부위를 투과하여 20개의 모든 쌍정 분역에 의해 중첩되어 나타나는 1차 회절도는 Fig. 4에 나타내었다. 이는 Fig. 3(e)를 36°씩 회전시켜 중첩한 결과와 같은 결과를 나타낸다.

다중 회절을 사용하여 계산한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 입사파가 Fig. 3과 같이 입사한 경우 2차

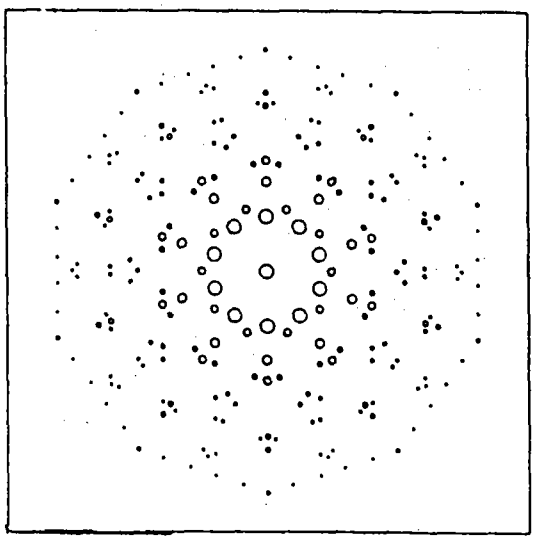
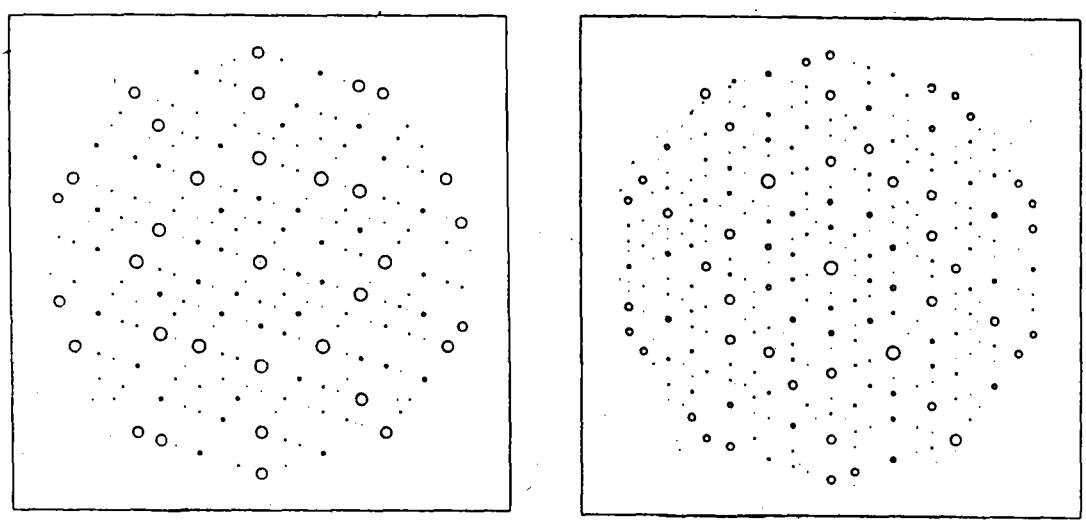


Fig.4 Superposed pattern of the primary diffraction of 20 twin domains

회절에 의한 결과를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 여기서 회절점의 강도 분포는 5회 대칭을 나타내지 않으나, 실험에서 얻은 5회 대칭을 갖는 회절도에서 나타나는 중요한 회절점들은 대부분 나타난다. 입사파가 쌍정 분역 5, 10, 9, 18과 5, 10, 11, 17을 동시에 투과 하는 경우 2차 회절에 의한 회절도를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 이 경우 회절점의 강도도 5회 대칭에 상당히 가깝게 나타남을 알 수 있다. 이로써 쌍정의 증거를 찾으려 했던 Shechtman 등[1]의 제한시야 회절결과에서 쌍정에 대한 뚜렷한 증거를 찾을 수 없었던 이유가 본 연구의 쌍정 모델로 쉽게 설명이 된다. 입사파가 모든 쌍정 분역을 투과할 때 2차회절에 의한 회절도와 실험에서 얻은 5회 대칭을 갖는 회절도를 Fig. 6에 나타내었다. 두 회절도에 있어서 회절점의 위치는 정확히 일치하며 회절강도도 상당히 근사함을 알 수 있다. 이로써 본 연구의 쌍정 모델은 정 20면체상을 설명할 수 있는 하나의 모델로 제시하기에 충분하다고 생각된다.

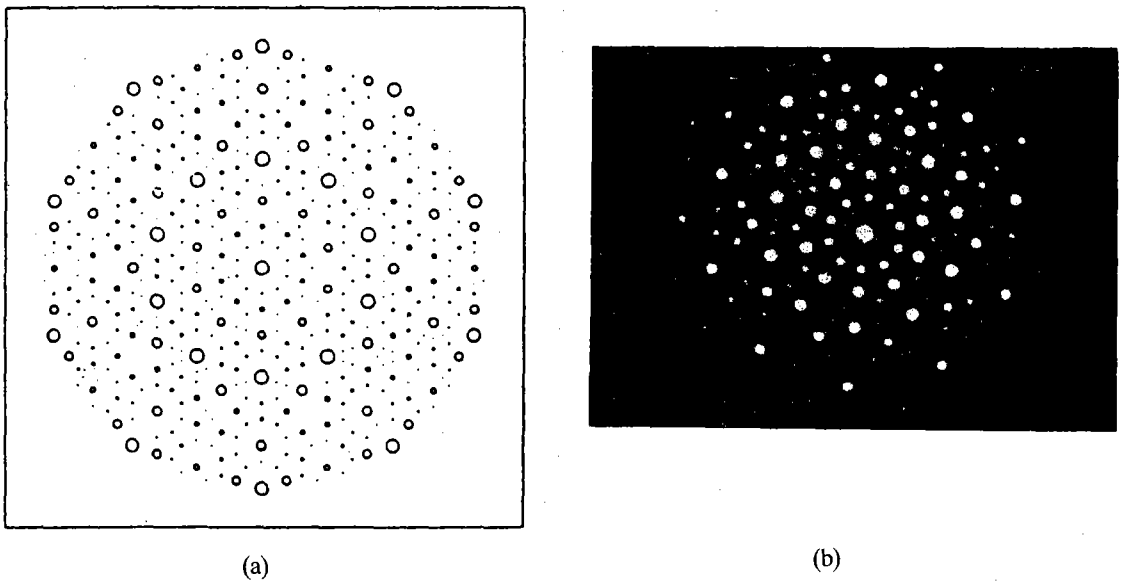
결 론

능면정계의 결정구조를 가정하여 구성한 정 20면체 쌍정으로부터 5회 대칭 회절도를 계산하였다. 1차 회절 계산으로부터 두가지 형태의 회절도가 얻어졌으며, 다중 회절을 고려함으로써 실험에서 얻은 회절도와 일치하는 회절도를 얻을 수 있었다. 이로부터 정 20면체상을 쌍정 모델로 설명하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.



(a) (b)

Fig.5 Double diffraction pattern (a) double diffraction of twin domain 5, 10, 9, 18 (b) double diffraction of twin domain 5, 10, 9, 11, 17, 18



(a) (b)

Fig.6 5 – fold diffraction patterns (a) simulated pattern (b) experimental pattern

참고문헌

1. Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., and Cahn, J.W. *Phys. Rev. Lett,* **53,** 1951 – 1953,(1984).
2. Elser, V., *Acta Cryst.,* **A42,** 36 – 43,(1986).
3. Levine, D. and Steinhardt, P.J., *Phys. Rev. Lett.,* **53,** 2477 – 2480,(1984).
4. Field, R.D. and Fraser, H.L., *Mater. Sci. Eng.,* **68,** L17 – L24,(1984).
5. Carr, M.J. *J. Appl. Phys.,* **59(4),** 1963 – 1967,(1986).
6. International Tables for X – ray Crystallography, **Ⅳ,** The Kynoch press, 156 – 157,(1984).
7. Vecchio, K.S. and Wiliams, D.B. *Met. Trans.,* **19A,** 2875 – 2884,(1988).