

## 전자회절도형을 이용한 무기시료의 격자상수 측정법 연구

이 영 부, 김 윤 중\*  
기초과학지원연구소 중앙분석기기부

### An Investigation of Lattice Parameter Measurement of Inorganic Crystals by Electron Diffraction Patterns

Young-Boo Lee and Youn-Joong Kim\*  
Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute  
(Received January 21, 1999)

#### ABSTRACT

Optimum conditions for making the Au and Al internal standards for TEM have been determined experimentally. The Au internal standard was produced by sputter coating at 9mA for 100 seconds in low vacuum ( $\leq 1 \times 10^{-3}$ ). The Al internal standard was produced by evaporation coating at 7 kV for 10 minutes in high vacuum ( $\leq 1 \times 10^{-5}$ ). Measurements of the lattice parameters of andalusite and albite feldspars with this Au internal standard resulted in errors of (a)  $\leq 1.2\%$  in precision and  $\leq 0.3\%$  in accuracy for andalusite; (b)  $\leq 0.5\%$  in precision and  $\leq 1.1\%$  in accuracy for albite feldspars. The most significant error occurred from the measuring processes of distances and angles of electron diffraction patterns. By employing systematic procedures of measurement with high precision devices, this lattice parameter determination method utilizing the internal standard should be a good alternative to the conventional powder XRD method or the sophisticated CBED method for special samples.

**Key words** : Internal standard, Lattice parameters, Precision, Accuracy, Measuring device

#### 서 론

일반적으로 투과전자현미경의 전자회절도형을 이용한 면간거리 (d-spacing)나 격자상수 (lattice para-

meter)의 측정 결과는 분말 X-선 회절법 (XRD)을 이용한 측정 결과에 비해 정밀도 (precision) 및 정확도 (accuracy)가 크게 떨어진다고 보고되어 왔다. 그 원인으로는 TEM 시편의 얇은 두께에 의한 오차 (shape effect), 복합산란 (dynamic scattering)에

\* Correspondence should be addressed to Dr. Youn-Joong Kim, Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yusung-Ku, Taejeon, 305-333 Korea. Ph : (042) 865-3596, FAX : (042) 865-3419, E-mail : y-jkim@comp.kbsi.re.kr  
Copyright © 1999 Korean Society of Electron Microscopy

의한 오차, 고전압의 불안정성에 의한 오차, 전자렌즈의 수차(aberration과 astigmatism), 시편과 외부 표준시편(external standard)과의 높이 차에 의한 초점 오차, 시편방향의 부정확성, 회절도형의 거리 및 각도 측정시 생기는 오차 등을 들 수 있다(Gard, 1971).

그러나, 기기적인 원인에서 생기는 부정확성은 Au, Al, TiCl 등을 내부 표준시편(internal standard)으로 사용할 때 크게 감소시킬 수 있다. 특히 광물 등 무기물 결정시료는 대부분 뚜렷한 벽면면을 가지는 경우가 많기 때문에 전통적인 분쇄 방법에 의하여 TEM 시편준비를 할 때 상기한 내부 표준시편법을 효과적으로 이용할 수 있다. 즉, 분쇄된 시료를 띄우기 위해 사용하는 막을 가진(film-supported) Cu grid 위에 Au이나 Al의 얇은 층을 추가적으로 진공 증착시킨 다음에 시료를 띄워 TEM 시편을 만들면 된다.

이번 연구에서는 먼저 전자회절도형을 이용하여 격자상수를 측정하기에 알맞은 최적의 내부 표준시편 제작조건을 알아보고자 한다. 그리고 제작된 내부 표준시편을 사용하여 정방정계 광물인 홍주석(andalusite)과 삼사정계 광물인 알바이트 장석(albite feldspar)에 대한 격자상수를 실제로 측정하고 그 정밀도 및 정확도에 대해 분석해 보고자 한다. 홍주석은  $Al_2SiO_5$ 의 화학조성과  $Pnmm$ 의 공간군을 가지며 알바이트 장석은  $NaAlSi_3O_8$ 의 화학조성과  $C-1$ 의 공간군을 가진다(Deer 등 1992).

## 실험 방법

내부 표준시편은 면간거리 값이 잘 알려진 고순도(99.999% 이상)의 Au과 Al을 사용하여 제작하였다. Au 표준시편은 저진공도의 sputter coater (스위스 BAL-TAC사의 SCD005)를 이용하여 제작하였으며, Al 표준시편은 고진공도의 evaporation coater (미국 Denton사의 DV502A)를 이용하여 제작하였다.

Au 표준시편 제작시의 변수로는 탄소 막이 입혀진 시편 지지대(carbon film-supported Cu grid)와 Au판과의 거리, 전류량 그리고 sputtering 시간이 있는데 지지대와 Au판과의 거리는 12 cm로 고정시

키고 전류량과 시간을 변수로 하여 최적 조건을 찾았다. 즉, 전류량은 9 mA와 18 mA의 조건을 사용하였으며 시간은 각각의 조건에서 20초에서 140초까지 20초 간격으로 실험하였다. 모든 실험은  $1 \times 10^{-3}$  이하의 진공 하에서 실시되었다.

Al 표준시편 제작은 입구 직경 5 mm의 원추형 Ni boat에 Al을 넣고 boat 양끝에 고전압을 가해주어 boat와 Al을 함께 가열하는 방법을 이용하였다. 시편 제작시의 변수로는 시편 지지대와 Al과의 거리, 가속전압 그리고 coating 시간 등이다. 이 중에서 거리는 10 cm로 고정시키고 가속전압과 증착 시간을 변화시키며 최적조건을 찾았다. 즉, 전압은 5 kV, 7 kV 및 10 kV에서 실험하였으며 시간은 각각의 조건에서 2분에서 30분까지 2분 또는 5분 간격으로 나누어 실험하였다. 모든 실험은  $1 \times 10^{-5}$  이하의 진공 하에서 이루어졌다.

위의 방법에 의하여 제작된 Au 내부 표준시편 위에 전통적인 방법으로 분쇄한 홍주석과 저온형 알바이트(low albite) 장석과 고온형 알바이트(high albite) 장석 시료를 띄워 TEM 시편을 준비하고 에너지분해 투과전자현미경(독일 Carl Zeiss사의 EM Omega 912, 가속전압 120 kV)을 이용하여 제한시야 전자회절도형을 얻었다. 사진은 50,000배의 배율에서 카메라 길이(camera length) 1440 mm를 사용하여 얻었으며 모두 energy filter를 사용하였다. 홍주석의 전자회절도형 측정은 10배의 확대경이 달려있고 0.1 mm의 눈금자를 가진 측정장비를 사용하였고 알바이트 장석의 전자회절도형 측정은 면각 측정의 필요성 때문에 확대경은 없으나 0.05 mm까지의 길이 측정과  $0.02^\circ$ 까지의 각도 측정이 가능한 XRD film 측정장비를 이용하였다.

## 실험 결과

### 1. 내부 표준시편 제작

격자상수 측정에 적합한 내부 표준시편은 전자회절도형 상에서 회절환(diffraction ring)의 두께가 얇고 선명해야 하며 가능한 한 많은 수의 회절환이 나타나야 한다. 그리고 회절환이 끊어짐 없이 잘 이어져야 한다. 그러기 위해서는 coating된 입자의 크

기가 작아야 하고 얇고 고르게 분포되어야 한다. Table 1에 Au 표준시편 제작의 실험결과를 제시하였다. 회절환의 개수가 충분하고 (15개) 두께가 비교적 얇으며 (5 mm) 전반적으로 뚜렷하고 선명한 환 (ring)이 나타나는 조건을 모두 고려한 결과 가장 적합한 시편 제작조건은 9 mA, 100초에서 제작한 것으로 드러났다. Fig. 1은 전술한 조건에서 제작된 시편과 18 mA, 60초의 조건에서 제작된 시편의 회절환을 비교하고 있는데 전자의 경우가 고차원 지수 (high-order index)의 환을 보다 잘 보여줌을 알 수

**Table 1.** Experimental conditions and results for manufacturing of the Au internal standards using a sputtering coater

sputtering current (mA)	sputtering time (sec)	Au grain size (nm)	number of Au rings	thickness of the first ring (mm)
9	60	10	10	5
	80	10	12	5
	100	10	15	5
	120	10	15	6.5
	140	10	17	7
18	20	15	3	7
	40	15	4	9
	60	15	8	10
	80	15	10	10
	100	15	13	11
	120	15	14	13

**Table 2.** Experimental conditions and results for manufacturing of the Al internal standards using a vacuum evaporation coater

coating voltage (kV)	time (min)	Al grain size (nm)	number of Al rings	thickness of the first ring (mm)
5	5	50	10	5
	10	50	12	6
	15	50	14	6
	20	70	18	8
7	5	50	14	5
	10	50	19	6
	15	55	20	9
10	3	70	11	8
	5	100	17	10
	10	100	22	10
	15	100	22	12

있다.

Table 2에 Al 표준시편 제작의 실험결과를 제시하였다. 이 중에서 환도형의 개수가 충분히 많고 (19개) 두께가 비교적 얇으며 비교적 선명한 환도형을 나타내는 시편 제작조건은 7 kV, 10분으로 드러났다. Fig. 2는 5 kV, 10분의 조건에서 제작된 시편과 위의 조건에서 제작된 시편의 회절환을 비교하고 있는데 후자의 경우가 고차원 지수 (high-order index)의 환을 보다 잘 보여줌을 알 수 있다.

## 2. 격자상수 측정

면간거리의 측정시 Au 표준시편과 홍주석의 전자 회절도형을 형성하는데 생기는 기하학적인 오차를 줄이기 위하여 Au 회절환은 첫번째 환 ( $a=4.0786\text{\AA}$ ) 일 때,  $d(111)=2.3548\text{\AA}$ 을 이용하고, 여기에 최대한 가까운 홍주석의 회절점을 선정하여 측정하였다. 정방정계 (orthorhombic system)인 홍주석은 (110) 벽개면이 강하게 발달하여 있기 때문에 이 벽개면에서 (001) 회절점을 쉽게 관찰할 수 있고, 이

**Table 3.** Lattice parameters of andalusite determined from electron diffraction patterns

plane	(1 0 0)	(0 1 0)	(0 0 1)
d-spacing ( $\text{\AA}$ )	7.780	7.874	5.556
	7.770	7.975	5.559
	7.760	7.910	5.587
	7.820	7.843	5.559
	7.843	7.885	5.559
	7.743	7.990	5.563
	7.802	7.980	5.610
	7.781	7.864	5.559
	7.802	7.864	5.540
	7.790	7.864	5.540
	7.840	7.880	5.540
	7.840	7.907	
	7.830	7.930	
	7.830	7.938	
	7.840	7.854	
	7.820	7.922	
	7.780		
7.840			
7.840			
average value ( $\text{\AA}$ )	7.813(29)	7.905(47)	5.561(21)
XRD data ( $\text{\AA}$ )	7.790	7.900	5.560

\* Standard deviations in parentheses refer to the last decimal place.

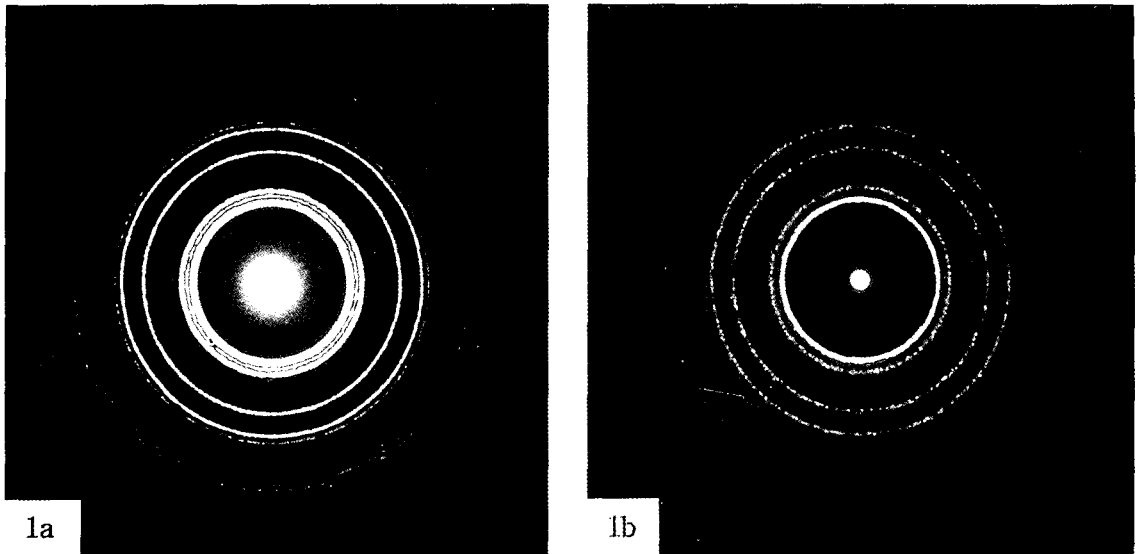


Fig. 1. Electron diffraction patterns of Au standards sputter coated (a) at 9 mA for 100 seconds and (b) at 18 mA for 60 seconds.

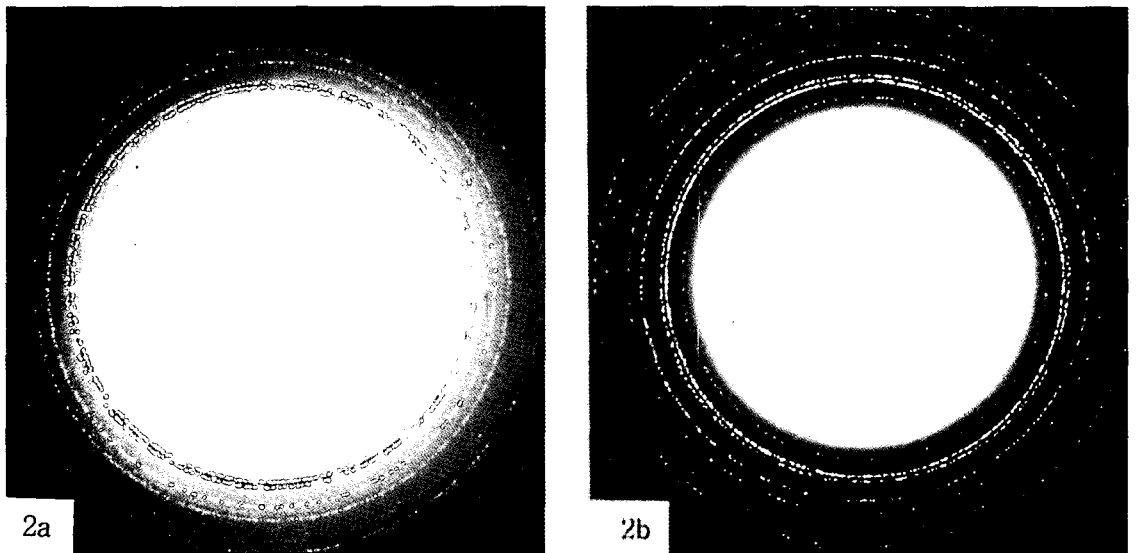


Fig. 2. Electron diffraction patterns of Al standards evaporation coated (a) at 5 kV for 10 minutes and (b) at 7 kV for 10 minutes.

벽개면에서 경사해 가면 (100)과 (010) 회절점을 관찰할 수 있다. Fig. 3은 Au 표준시편에 띄운 홍주석의 [110]과 [001] 방향의 전자회절도형을 보여주고 있고 Table 3은 홍주석의 격자상수 측정값을 열거하

고 있는데 11개에서 19개 자료로부터 산출한 결과이다. 표준편차 (standard deviation:  $\sigma$ )에 비추어 본 측정 정밀도의 오차 ( $2\sigma/\text{평균값}$ )는 최대 1.2%이고, XRD값에 비추어 본 측정 정확도의 오차 ((XRD값-

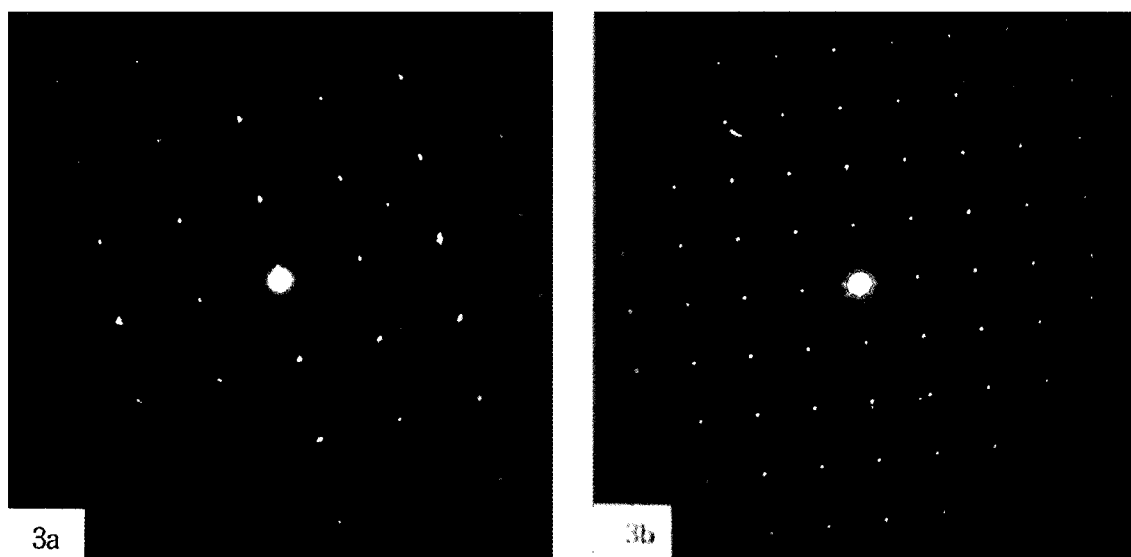


Fig. 3. Electron diffraction patterns of andalusite with the Au internal standards: (a) [110] orientation and (b) [001] orientation.

Table 4. Reciprocal (\*) and direct lattice parameters of low albite and high albite determined from their electron diffraction patterns

Parameter	Low Albite	High Albite
d(100)/a (Å)	7.292(14)/8.159	7.316(07)/8.166
d(010)/b (Å)	12.700(09)/12.739	12.823(15)/12.853
d(001)/c (Å)	6.387(11)/7.159	6.346(15)/7.096
$\alpha^*/\alpha$ (° <sup>-1</sup> /°)	86.48/94.39	86.08/93.43
$\beta^*/\beta$ (° <sup>-1</sup> /°)	63.48/116.64	63.62/116.32
$\gamma^*/\gamma$ (° <sup>-1</sup> /°)	90.90/87.23	88.09/90.19
V (Å <sup>3</sup> )	663.01	666.09
XRD data	a = 8.1385(12) Å b = 12.7882(20) Å c = 7.1588(09) Å $\alpha = 94.246(15)^\circ$ $\beta = 116.585(12)^\circ$ $\gamma = 87.694(13)^\circ$ V = 664.44(12) Å <sup>3</sup>	a = 8.1555(14) Å b = 12.8687(20) Å c = 7.1095(12) Å $\alpha = 94.462(18)^\circ$ $\beta = 116.414(14)^\circ$ $\gamma = 90.223(16)^\circ$ V = 666.64(14) Å <sup>3</sup>

\* Standard deviations in parentheses refer to the last decimal place.

평균값)/XRD값)는 최대 0.3%로 나타났다.

알바이트 장석 시편은 (001)과 (010) 벽개면이 잘 발달되어 있기 때문에 전자빔 방향(B)과 장석의 결정축 방향이 B//c와 B//b 방향으로 경사시키기는 수월하다. 이런 경우 삼사정계 (triclinic system)인

장석의 d(200)- d(010)- $\gamma^*$  및 d(200)-d(001)- $\beta^*$  값을 구할 수 있다. 그러나 (100)벽개면은 잘 발달되지 않기 때문에 d(020)-d(001)- $\alpha^*$  값을 구할 수 있는 B//a 방향으로 시편을 경사 하기는 쉽지 않다. 측정값으로부터 격자상수를 계산하는 공식은 아래와 같다.

$$a = b \cdot c \cdot \sin \alpha^* / V^*$$

$$b = a \cdot c \cdot \sin \beta^* / V^*$$

$$c = a \cdot b \cdot \sin \gamma^* / V^*$$

$$\cos \alpha = (\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*) / (\sin \beta^* \sin \gamma^*)$$

$$\cos \beta = (\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*) / (\sin \alpha^* \sin \gamma^*)$$

$$\cos \gamma = (\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*) / (\sin \alpha^* \sin \beta^*)$$

두 가지 알바이트 장석의 측정값과 계산값은 Table 4에 열거되어 있다. 면간거리의 표준편차는 약 9개에서 16개의 자료로부터 산출한 결과이다. 면각의 표준편차는 자료의 부족으로 산출하지 않았는데 면간거리에 비해 기하학적인 영향이 작기 때문에 보다 좋은 값을 보이는 것이 상례이다. 저온형과 고온형 장석에서 표준편차 (standard deviation :  $\sigma$ )에 비추어 본 측정 정밀도의 오차 ( $2\sigma$ /평균값)는 최대 0.5%이고, XRD값에 비추어 본 측정 정확도의 오차

$\{(\text{XRD값} - \text{평균값}) / \text{XRD값}\}$ 는 최대 1.1%로 나타나다.

## 고 찰

일반적으로 표준시편 구성입자의 결정도, 크기, 양 및 방향성은 회절환의 개수, 두께 및 선명도, 그리고 회절환의 연결성과 밀접한 관계를 가진다. 이상적으로는 결정의 크기가 작으면서도 결정도가 높고 방향성이 없는 경우가 내부 표준시편으로는 가장 적절하다. 실험에서 나타난 바로는 Au sputtering시 전류량의 변화는 입자의 크기에 강한 영향을 주며 시간의 변화는 환도형의 개수와 두께에 영향을 준다. 즉, 전류량이 높으면 입자의 크기가 커지고 빨리 두꺼워지기 때문에 되도록 낮은 전류량에서 coating하는 것이 유리하다. 그러나 시간이 너무 짧으면 회절환의 두께가 너무 얇고, 반대로 coating 시간이 너무 길면 회절환의 두께가 두꺼워진다. Al 표준시편의 제작에 있어서도 전체적인 경향은 Au와 마찬가지로 가열전압의 변화는 입자의 크기에 주로 영향을 주고 시간의 변화는 주로 회절환의 두께에 영향을 주며 또한 개수의 변화에도 영향을 준다. 즉, 가열전압이 너무 낮으면(5 kV 이하) Ni boat에 Al이 둘러싸여 coating이 잘 이루어지지 않는다. 반대로 전압이 너무 높으면 입자의 크기가 너무 커져 제한시야 회절도형에서 회절환이 끊어져 여러 개의 점도형으로 나타나게 된다.

내부 표준시편을 사용한 시료를 전자현미경으로 관찰할 경우 Au나 Al 등의 표준시편 물질이 전자산란을 가중시켜 얻어진 시편의 영상이나 회절도형의 질이 저하되는 단점이 있는데 이를 극복하기 위하여 작은 구멍이 뚫린 grid (holey grid 또는 micro grid)로 표준시편을 증착할 때 반쪽 면을 가리고 나머지 반쪽 면만 증착하여 사용하면 효과적이다. 일반적인 관찰을 할 때는 표준물질이 없는 반쪽 면을 이용할 수 있고 정량적인 면간 거리나 격자상수를 구할 필요가 있을 때에는 표준물질이 증착된 반쪽 면을 이용할 수 있다. Au나 Al 회절환은 확실한 면간거리 값을 제공해주기 때문에 관찰 중인 시편의 방향성을 손쉽게 알아내는데도 매우 유용하다. 고배율에서 관

찰할 수 있는 Au나 Al의 개개 입자들은 대물렌즈의 비점수차(astigmatism)를 정밀히 보정하는데도 이용될 수 있다.

상기한 내부 표준시편의 사용에도 불구하고 실제로 가장 심각한 오차는 전자회절도형의 거리 및 각도 측정 시 발생한다. 특히, 내부 표준시편의 환도형의 거리 측정은 중앙점의 위치, 환의 두께, 환 경계면의 불확실성 때문에 보다 큰 오차를 초래하기 쉽다. 측정 오차를 최소화하기 위하여 아래와 같은 실험상 및 측정상의 주의가 필요하다.

(1) 회절점의 중앙을 정확히 얻기 위해서는 Au 회절환이 사라지지 않는 한도 내에서 집광렌즈의 전류를 가능한 낮추어 사용되(즉, 약한 빔을 사용되) 사진의 노출시간을 늘린다.

(2) 가능한 카메라 길이(camera length)의 크기가 큰 값을 이용하여 촬영한다.

(3) 전자회절도형을 형성하는데 생기는 기하학적인 오차를 줄이기 위하여 내부 표준시편인 Au 회절환은 첫 번째 환( $a=4.0786 \text{ \AA}$ 일 때,  $d(111)=2.3548 \text{ \AA}$ )을 이용하고, 여기에 최대한 가까운 시편의 회절점을 선정하여 점간 거리를 측정한다.

(4) 첫 번째 Au 회절환의 거리는 회절점 방향에 따라 수차례 측정된 뒤, 그들의 평균값을 얻고 이 값을 이용하여 시편의 면간거리를 계산한다.

(5) 최대의 정밀도를 갖춘 측정도구를 사용한다. 측정의 정밀도 문제는 위에서 언급한 바와 같이 내부 표준시편을 이용한 TEM 격자상수 측정의 중요한 요소다. 예컨대, 일반적인 1 mm 눈금자를 사용하여 면간거리를 측정해 보면 0.1 mm자로 측정된 결과에 비해 오차가 10배 가까이 증가함을 알 수 있다. 한편 전자회절도형을 scanner로 scanning한 후 화상분석 방법(예컨대, Gatan사의 DIFPACK 등 이용)으로 면간거리를 측정하는 것은 편리하기는 하지만 정밀도 향상에는 도움이 되지 않음을 알 수 있다. 왜냐하면 각 회절점이나 회절환의 중심점을 찾기 위해서는 순전히 작업자의 시각에 의지하여야 하고 이러한 작업에서 오는 오차가 크기 때문이다. 현재의 실험 결과로 보면 10배의 확대경이 달리고 거리 측정값을 0.01 mm의 정밀도로 디지털화 하여 읽을 수 있는 전자회절도형 측정 전용 장비(예컨대, 영국

Agar사에서 판매하는 #O690 장비)를 이용하면 오차를 더욱 감소시킬 수 있다고 판단된다.

이번 실험에서 홍주석과 알바이트 장석의 경우 TEM을 이용한 격자상수의 측정의 정밀도에 대한 오차는 약 1% 이내이고, 분말 X-선 회절법을 이용하여 동일 시료에서 얻은 격자상수 자료와 비교해 볼 때 측정의 정확도에 대한 오차도 비슷한 수준이다. 이 값은 근래에 활발히 개발되고 응용되고 있는 HOLZ (High Order Laue Zone) 선을 이용한 격자상수 측정법의 정밀도 (~0.2%; Williams와 Carter, 1996)와 비교하면 떨어지는 수치이지만, 선명도 높은 HOLZ선의 획득 및 자료해석이 용이하지 않은 점을 고려하면 실제적인 상황에서 충분히 활용될 수 있는 값으로 판단된다. 특히, TEM 회절도형을 이용하여 면간거리를 측정할 때 내부 표준시편을 사용하지 않았을 경우 통상적으로 알려진 오차가 5~20% 정도임을 감안할 때 이는 매우 좋은 결과임을 알 수 있다. 따라서, 시료나 TEM 조건 때문에 분말 XRD 방법이나 수렴성법 전자회절법으로 격자상수를 구할 수 없는 경우에는 내부 표준시편을 이용한 TEM 회절도형의 격자상수 측정법이 좋은 대안이 될 수 있다.

### 참 고 문 헌

Gard JA (ed.): Electron-Optical Investigation of Clays. Mineralogical Society, pp.79-108, 1971.  
Deer WA, Howie RA, Zussman J: An Introduc-

tion to the Rock-Forming Minerals. 2nd ed. Longman Scientific & Technical, pp.50-62, 1992.

Williams DB, Carter CB: Transmission Electron Microscopy. Plenum, pp.319-345, 1996.

### <국문초록>

본 실험에서 얻어진 결론을 요약하면 아래와 같다.

(1) 저진공도의 sputter coater를 이용하여 Au 내부 표준시편을 제작하는 최적 조건은 9 mA의 전류로 100 초간 coating하는 것이다.

(2) 고진공도의 evaporation coater를 이용하여 Al 내부 표준시편을 제작하는 최적 조건은 7 kV의 전압으로 10분간 coating하는 것이다.

(3) Au 내부 표준시편을 이용하여 측정한 홍주석 격자상수 값의 측정오차는 정밀도가 1.2% 이하이고, 정확도는 0.3% 이하이다.

(4) Au 내부 표준시편을 이용하여 측정한 알바이트 장석 격자상수 값의 측정오차는 정밀도가 0.5% 이하이고, 정확도는 1.1% 이하이다.

(5) 내부 표준시편을 사용하여 격자상수를 측정할 때 가장 심각한 오차는 전자회절도형의 거리 및 각도 측정시 발생한다. 체계적인 측정 방법과 정밀도 높은 측정도구의 사용이 필요하다.

(6) 시료나 TEM 조건 때문에 분말 XRD 방법이나 수렴성법 전자회절법으로 격자상수를 구할 수 없는 경우에는 내부 표준시편을 이용한 TEM 격자상수 측정법이 좋은 대안이 된다.