

투과전자현미경을 이용한 Tridymite의 구조 및 상전이 연구

TEM Investigations of Structures and Phase Transitions in Tridymite

김 윤 중 (Youn Joong Kim)

한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부
(Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yuseung-Ku, Daejeon, 305-333,
E-mail: y-jkim@kbsi.re.kr)

요약 : 지금까지 기재되지 않았던 새로운 tridymite의 동질다형상의 하나로 비조화 변조상("IC상")을 확인하였다. IC상의 격자형은 L1상과 같은 대칭성을 가진 단사정계(Bb)로 분석되나, 기하학적인 격자 구조는 오히려 L3상의 바탕 구조와 같으며 L3상과는 다른 형태의 변조구조를 갖는다(변조 벡터 $\mathbf{q}=0.22 \mathbf{c}^*_H$; $\lambda \approx 37 \text{ \AA}$). 한편, L1상의 전자 회절도형에서 보여주는 독특한 분산 회절곡선은 원자, 특히 산소 원자의 동적 비배열(dynamic disorder)이 상온에서도 일어날 수 있음을 암시해 준다. Tridymite 시료의 분쇄에 의한 L1상에서 L3상으로의 상전이는 점진적이기는 하나 매우 두드러지게 일어난다: $L1 \rightarrow L1+IC \rightarrow IC+L3 \rightarrow L3$. 그러나, 분쇄에 의한 상전이의 구체적인 과정은 각 입자의 국부적인 응력 상태와 미세구조의 발달 상태와 밀접한 관련이 있음이 이번 연구를 통해 드러났다.

주요어 : tridymite, 동질다형상, 상전이, IC상, 동적 비배열

ABSTRACT : A new polymorph of tridymite, an incommensurately modulated phase (IC phase), has been identified. While the symmetry of the IC lattice is same as that of the L1 phase, the geometry of the IC lattice structure is same as the basis of the L3 structure with a different modulation (modulation vector $\mathbf{q} = 0.22 \mathbf{c}^*_H$; $\lambda \approx 37 \text{ \AA}$). On the other hand, the characteristic curved diffuse diffraction observed from the L1 phase suggests that the dynamic disordering of atoms, especially oxygen atoms could occur even at room temperature. The phase transition of L1 to L3 by grinding is gradual but very conspicuous: $L1 \rightarrow L1+IC \rightarrow IC+L3 \rightarrow L3$. However, it is revealed that real transition processes of individual grains are directly related to the local stress fields and preexisting microstructures.

Key words : tridymite, polymorphs, phase transitions, IC phase, dynamic disordering

서 언

규석광물은 화학적으로는 SiO_2 라는 단순한 조성을 가졌음에도 불구하고 온도와 압력, 그리고 작은 화학적 변화에 따라 결정구조의 변화가 두드러지는 다양한 동질다형상(polymorphs)을 보이고 있다. 예로써 저온석영(α -quartz)은 고온석영(β -quartz) 외에도 고온, 저압형 광물

인 tridymite와 cristobalite, 그리고 고압형 광물인 coesite와 stishovite를 동질다형상으로 가지고 있다(Heaney, 1994). 또한 초미립질(microcrystalline)이거나 비정질(noncrystalline)인 chalcedony와 opal도 구조적 논란은 많으나 잘 알려진 규석광물의 일종이다(Graetsch, 1994). 그 중에서도 오랜 기간 동안 수많은 연구에도 불구하고 아직까지도 그 구조와 상변화에 대한 논

란이 끊이지 않고 있는 규석광물이 tridymite이다. Tridymite는 상온에서만도 적어도 3가지의 동질다형상이 알려져 있으며 각각의 동질다형상 구조는 온도의 증가에 따라 복잡한 과정의 상전이를 겪는 것으로 보고되고 있다(Wenmer and Thompson, 1984; Smelik and Reeder, 1990; Graetsch and Florke, 1991; Pryde and Heine, 1998). 또한 tridymite 구조는 외부의 응력(stress)에 대해서도 민감한 반응을 보임이 알려졌다(Hoffman *et al.*, 1983). Tridymite 구조에 대한 연구는 그 동안 주로 분말이나 단결정 X-선 회절법을 이용한 연구에 치중된 경향이 있었는데, 근래에 와서는 고체 핵자기공명분석기(Solid State NMR)와 투과전자현미경(TEM)을 이용한 연구가 점차 활발해지고 있다(Xiao *et al.*, 1993; Withers *et al.*, 1994).

본 연구에서는 규석광물 중 논란이 많은 tridymite의 상온 구조와 미세구조, 그리고 이들의 온도의 증가에 따른 변화를 주로 투과전자현미경을 이용하여 밝혀보고자 하였다. 또한 분말 X-선 회절 연구를 위해 필수적으로 수반되는 시료의 분쇄 과정에서 일어나는 tridymite의 상전이에 대해서도 연구하였다.

앞으로의 논의를 위하여 표 1에 지금까지 보고된 tridymite의 상온 및 고온에서 보이는 동질다형상과 각각의 상에 대한 결정학적 정보를

수록하였다. 상온에서 보고된 세 가지 상 중에서 오직 L1-To(MC)상(약하여 “L1상”)만이 그 구조가 비교적 신뢰도 높게 밝혀졌는데, 단사정계의 C-면심 격자를 가지며(공간군: Cc) 두 가지의 서로 다른 격자 배치가 보고되었다: (1) $a=18.494 \text{ \AA}$, $b=4.991 \text{ \AA}$, $c=25.832 \text{ \AA}$, $\beta=117.7^\circ$ (Kato and Nukui, 1976); (2) $a=18.524 \text{ \AA}$, $b=5.003 \text{ \AA}$, $c=23.801 \text{ \AA}$, $\beta=105.82^\circ$ (Dollase and Baur, 1976). Baur (1977)는 Kato and Nukui (1976)의 자료를 이용하여 구조를 다시 결정하였는데, 그 결과 $a=18.494 \text{ \AA}$, $b=4.991 \text{ \AA}$, $c=23.758 \text{ \AA}$, $\beta=105.79^\circ$ 를 얻었다. 본 연구에서는 전자회절도형을 분석하는데 있어서 위에 적은 모델 중 Kato and Nukui (1976)의 자료를 이용하였다. 또 각 결정학적 자료의 상호 비교와 자료의 일관성을 유지하기 위하여 모든 결정학적 방향과 격자상수를 tridymite 구조의 표준이 되는 H2-To(OC)상(약하여 “H2상”)을 기준으로 하여 기술하였다. 따라서, 별도의 설명이 없는 한, 아래첨자 “H”는 언제나 H2상의 구조를 지칭한다.

비배열된(disordered) L2-TD상(약하여 “L2상”)의 구조는 아직까지 명확히 밝혀지지 않았다. 보고된 바에 의하면 기본 격자구조는 H2 격자와 비교해서 다음과 같이 기술할 수 있다: $a \approx x_2 a_{11}$, $b \approx x_2 b_{11}$, $c \approx x_n c_{11}$ ($n=1, 1.5, 2, 3, 4$,

Table 1. Summary of published crystallographic data for tridymite polymorphs referred to the axis of the H₂ phase.

Phase name	Space group	Lattice Parameters($\text{\AA}/^\circ$)				Reference
		a	b	c	β	
High-Temperature Phase						
H1-To(HP)	$P6_3/mmc$	5.047		8.262		Kihara <i>et al.</i> (1986)
H2-To(OC)	$C222_1$	5.024	8.756	8.213		Kihara (1978); Dollase (1967)
H3-To(OS)	ortho?	5.008	8.748	8.212	<u>90.28?</u>	Nukui <i>et al.</i> (1978);
	mono?				(γ -angle)	Graetsch and Florke (1991)
H4-To(OP)	$P2_12_12_1$	4.986	26.171	8.196		Kihara (1977)
			(x3b)			
H5-To	ortho?	9.959	17.440	81.79		Graetsch and Florke (1991)
		(x2a)	(x2b)	(x10c)		
Room-Temperature Phase						
L1-To(MC)	Bb	4.991	25.832	18.494	<u>117.75</u>	Kato and Nukui (1976);
			(x3b)		(α -angle)	Dollase and Baur (1976)
L2-TD($PO_{5/10}$)	$F1$	9.932	17.216	81.864	≈ 90	Konnert and Appleman (1978)
		(x2a)	(x2b)	(x10c)		
L3-To(MX-1)	Cc	5.008	8.600	8.217	91.51	Lons and Hoffmann (1987)

5, 6, 10) (Carpenter and Wennemer, 1985). Tridymite의 기본구조를 이루는 6개의 SiO₄ 사면체의 환형고리(6-membered ring)를 포함하는 면에 c축이 수직을 이루기 때문에, L2 구조가 보이는 비배열 현상은 각 면들의 적층 비배열(stacking disorder)로 이해할 수 있다. Konnerth and Appleman (1978)은 이들 중 n=10인 L2-TD(PO_{5,10}) 구조에 대하여 삼사정계의 면심 격자(공간군: F1)를 바탕으로 하여 구조결정을 시도하였다.

L1상을 상온에서 분쇄하거나 150℃ 이상의 온도에서 영하로 급속 냉각시키면, 상의 일부나 혹은 전부가 비조화 변구조조(incommensurately modulated structure)인 L3-To(MX-1)상(약하여 "L3상")으로 전이함이 보고되었다(Hoffmann *et al.*, 1983). 아직까지 L3상의 결정구조는 밝혀지지 않았으나 그 바탕을 이루는 격자구조는 L1 구조와 마찬가지로 단사정계(Cc)이며 $a=5.008 \text{ \AA}$, $b=8.600 \text{ \AA}$, $c=8.217 \text{ \AA}$, $\beta=91.51^\circ$ 의 값을 가짐이 보고되었다(Lons and Hoffmann, 1987). 이는 약간 찌그러진 H2-To(OC) 격자구조에 해당한다. H2 구조의 역격자와 비교하여 두개의 변조 벡터는 다음과 같다: $q_1=0.663 a^*$, $q_2=0.498 c^*$.

투과전자현미경에 의한 tridymite의 구조 연구는 매우 제한적으로 수행되어 왔는데, 그 주요 요인이 실험 중 전자빔에 의한 시료의 심각한 손상 때문이라고 알려져 왔다. Carpenter and Wennemer (1985)는 다양한 종류의 합성 tridymite 분말에 대한 TEM 연구를 수행하였는데 찾고자 하는 L1상 대신에 다음에 기술하는 두 상의 불균질한 혼합물을 주로 관찰하였다. 즉, H2 기본격자와 비교하여, (1) Pseudo-hexagonal 상(약하여 "Ps-H상"): $a \approx 8.7 \text{ \AA} \approx b_H$, $c \approx 16.4 \text{ \AA} \approx x_2 c_H$; (2) Pseudo-orthorhombic 상(약하여 "Ps-O상"): $a \approx 17 \text{ \AA} \approx x_2 b_H$, $b \approx 9.9 \text{ \AA} \approx x_2 a_H$, $c \approx n \times 8.2 \text{ \AA} \approx x_n c_H$ (관찰된 n 값은 3, 4, 5, 6, 혹은 (001) stacking disorder).

Ashworth (1989)는 1545℃에서 수 시간 동안 실험실적으로 가열된 내화벽돌에서 산출되는 tridymite에 대해 TEM 연구를 수행하였는데 세 가지 상온상(L1, L2, L3) 외에도 저온의 low cristobalite상이 공존함을 보고하였다. 특히, L2 상은 cristobalite와 밀접히 수반되어 나타남에 비해, L3상은 L2 내부에 수반되거나 L1/L2 경

계면에 수반되는 경우가 거의 없음이 관찰되었다. 미세구조로서는 다수의 (001)면 적층 결함(stacking faults)과 60도와 120도의 회전각을 이루며 발달하는 쌍정 경계면이 두드러졌는데, 쌍정 경계면은 L2상에서는 주로 (001)면과 평행을 이루나, L1상에서는 (001)면과 고각을 이루고 있음이 보고되었다.

연구방법

Tridymite 시료

Tridymite의 구조 및 상변화 연구에 자연산 시료를 이용하는 데는 어려움이 따르는데, 그 이유는 지금까지 연구된 바로는 지구상에서 산출되는 거의 대부분의 상온 tridymite는 그 구조가 복잡하고 불분명한 L2상이거나 L2+cristobalite로 알려져 있다(소위 "terrestrial" tridymite). 자연산 시료에서 가끔 L3상이 산출되기도 하나, 이는 앞에서도 언급했듯이 상의 감별을 위해 가장 많이 쓰이는 분말 X-선 회절 작업 시, 시료 준비 과정에서 수반되는 분쇄에 의한 상변화의 결과로 생길 가능성이 있고, 그 구조 자체도 불분명하기 때문에 상전이의 연구에는 부적합하다. 이에 반해, 구조가 잘 알려진 L1상은 지구상에서는 산출이 잘 알려져 있지 않지만 운석에서는 흔히 보고되고 있는데(소위 "meteoritic" tridymite), 그 중 가장 대표적인 것으로 알려져 있고 연구되어 온 것이 Steinbach meteorite이다(Reid *et al.*, 1974).

본 연구에서는 일종의 표준시료로서 Steinbach meteorite를 이용하고, 다른 tridymite 시료들은 실험실적 합성에 의해 준비하였다. 표 2에 시료의 이름과 재료 및 처리 조건이 기재되어 있다. 재료로는 자연산 고순도 석영, cristobalite 및 silica gel을 이용하고 Na₂WO₄를 flux로 하여, 표에서 보는대로 서로 다른 조건에 따라 가열 처리 하였다. 석영으로 만들어진 tridymite는 (Tri#1) 급속 냉각과 분쇄에 의한 상전이 연구에도 이용하였는데, 400℃의 온도에서 직접 액체 질소의 온도로 급냉하였거나(Tri#1Q), 알코올 속에서 약 5분 동안 ball-mill 하였다(Tri#1G). 보다 체계적인 분쇄 실험을 위하여 Tri#1과 같은 조건으로 tridymite를 준비하여(Tri#11) 수분쇄(hand grinding)와 ball-milling에 의해 1

Table 2. List of sample names, preparation methods and treatments

Sample name	Strating Materials	Treatment
Tri #R	Steinbach meteorite	None, as a reference
Tri #1	1/2 SiO ₂ (quartz) + 1/2 Na ₂ WO ₄	1400°C-48 hrs
Tri #1Q	1/2 SiO ₂ (quartz) + 1/2 Na ₂ WO ₄	1400°C-48 hrs; quenched from 400°C to liquid nitrogen temperature
Tri #1G	1/2 SiO ₂ (quartz) + 1/2 Na ₂ WO ₄	1400°C-48 hrs; ball milled for 5 minutes
Tri #2	1/2 SiO ₂ (cristobalite) + 1/2 Na ₂ WO ₄	1400°C-24 hrs
Tri #3	1/2 SiO ₂ (silica gel) + 1/2 Na ₂ WO ₄	1300°C-20 hrs

분, 4분, 8분, 30분 및 1시간 동안 분쇄하였다.

구조 및 미세구조의 분석

처리된 각 시료는 일본 MAC (Microstructure Analysis & Characterization) Science사의 XRD (40 kV-20 mA, 0-60° 2θ, 0.01°/step at 1.0°/min, 1 second time-constant, 1-1-1-0.15-0.15 slits)를 사용하여 구조를 점검하였다. 합성된 tridymite 분말은 분쇄에 의한 상전이를 막기 위해 분쇄 과정을 거치지 않고 입자의 크기가 약 60 μm 이하의 것만을 체에 의해 걸러 내어 회절 분석하였다. Tridymite상의 결정은 가장 신뢰성 있고 종합적인 자료를 제공한 Graetsch and Florke (1991)의 논문을 근거로 하여 결정하였다.

투과전자현미경(TEM) 관찰을 위한 시편은 분말 시료를 이용하였다. X-선 회절분석을 위해 준비된 분말시료를 알코올에 넣고 초음파에 의해 분산시켜 놓은 상태에서, 얇은 formvar막이 입혀진 Cu grid를 teezer로 용액 중에 집어 잠깐 담근 다음, 꺼내어 먼지가 없는 곳에서 건조시키면 TEM 관찰에 필요한 tridymite 입자들이 formvar에 뚫린 작은 구멍 위에 걸쳐지게 된다. 보다 객관화된 자료를 얻기 위하여 각 시료 당 적어도 10개 이상의 입자를 관찰하였으며, 각 입자 당 적어도 둘 이상의 zone axes에 대해 제한시야 전자회절도형(SADP's: Selected Area Diffraction Patterns)을 얻어냈다.

전자회절도형 및 미세구조 관찰은 Philips사의 CM12 (120 kV)와 Carl Zeiss사의 EM 912 Ω(120 kV) TEM을 주로 사용하여 이루어졌다. 전자현미경 내에서의 가열에 의한 상전이의 연구를 위하여 두 방향의 회전이 가능한 가열 시료지지대(Gatan, Model 652)를 사용하였다. 전

자빔(electron beam)에 의한 tridymite 시료의 손상이 매우 컸기 때문에 결정 구조의 파괴나 상변화를 일으키지 않을 정도의 약한 전자빔을 시편에 조사하는 대신, 사진촬영 시간을 연장하는 것이 불가피하였다. 특히, 상전이 관찰을 위하여는 같은 지역을 다른 온도에서 반복하여 관찰해야 하기 때문에 시편이 손상될 위험성이 큰데, 고온 실험의 경우에는 가열 및 냉각 후에도 최초에 관찰된 시편의 전자회절도형 및 영상이 손상을 받지 않은 상태로 관찰되는 경우만을 근거로 하여 자료 해석을 시도하였다.

연구결과

표 3에 다양하게 준비된 시료에 대한 XRD와 TEM 분석 결과를 요약하였다. XRD 분석 결과를 보면 세 가지 저온형 tridymite인 L1, L2, L3가 준비된 시료 중에 존재함을 알 수 있으나, L2상의 X-선 회절상은 기존의 보고된 자료(Graetsch and Florke, 1991)와 차이가 있어 그 존재 여부가 불확실하다. TEM 분석 결과도 세 가지 저온상의 존재를 보여주는데, 각 상의 전자회절도형들이 여러 방향에서 서로 구별할 수 없기 때문에 명확한 감별은 어렵다. 또한 TEM으로 분석된 입자 수의 제한으로 각 시료당 존재하는 저온상의 정량적인 분석은 무의미하다. 표에서도 알 수 있듯이, TEM 분석에서는 세가지 저온상 이외에도 Ps-II상, 배열이 잘 이루어진 Ps-O상(n=2) 및 지금까지 보고되지 않았던 비조화 변조상(incommensurately modulated phase), 약칭하여 "IC상"이 관찰되었다. IC상의 기본 격자구조는 L3상과 같으나 변조 벡터값이 $q \approx 0.22 c^*$, 즉 실격자 상에서는 $\lambda \approx 37 \text{Å}$ 의 값을 갖는다. TEM으로 관찰되는 가장 두드러진 미세구조로는 적층결함(stacking faults)을 들 수

Table 3. Summary of XRD and TEM observation.

Sample name	Major phase (XRD)	TEM observation
Tri #R	L1-To(MC)	<ul style="list-style-type: none"> • three grains: clearly L1. • one grain: IC, incommensurate modulation along c^* ($\lambda \approx 37 \text{ \AA}$). • two grains: showing curved diffuse scattering in the [100] SADP's.
Tri #1	L1-To(MC)	<ul style="list-style-type: none"> • two grains: L1 type with additional reflections. • two grains: IC. • one grain: streaking in two directions(along b^* and c^*) due to stacking faults in two directions.
Tri #1Q	L3-To(MX-1)	<ul style="list-style-type: none"> • four grains: L3; SADP's in different orientation clearly indicated that the Ps-H phase is actually the L3 phase • three grains: IC. • one grain: showing curved diffuse scattering in the [010] SADP.
Tri #1G	L3-To(MX-1)	<ul style="list-style-type: none"> • three grains: L3. • three grains: IC. • one grain: showing curved diffuse scattering in the [010] SADP.
Tri #2	L2-TD or L1-To(MC)?	<ul style="list-style-type: none"> • most grains show diffuse streaking along c^*. • one grain: L2, $n=10$ ($\lambda \approx 84 \text{ \AA}$) with streaking along c^*. • one grain: incommensurate modulation along c^* ($\lambda \approx 20 \text{ \AA}$). • one grain: Ps-H, that is, L3
Tri #3	L2-TD or L1-To(MC)?	<ul style="list-style-type: none"> • three grains: well ordered Ps-O type ($n=2$) without any c^* streaking

있는데, 과거에 보고된대로 (001)면의 비배열이 대표적이어서, 상응되는 전자회절도형에는 c^* 방향에 평행하게 선상의 회절강도, 즉 회절선(streaking)을 보여준다.

Tridymite상의 TEM 분석

L1상

전자회절도형을 기준으로 보면 L1상을 가장 감별하기 쉬운 방향은 [100] 방향이다. 왜냐하면, [100] 회절도형에서는 다음과 같은 L1상의 결정학적 특징이 역격자상에서 나타나기 때문이다: (1) b^* 방향으로 3배수의 modulations; (2) c^* 방향으로 2배수의 modulations; (3) Bb 구조의 특징적인 a^* 각이 그것이다. 또한 Bb 구조의 대칭성 때문에(즉, $h+l = \text{even}$ for all $\{hkl\}$; $k = \text{even}$ for all $\{0k0\}$), $\{001\}$ 과 $\{010\}$ 면의 회절이 일어나지 않음을 알 수 있다.

Steinbach tridymite로부터 얻은 [100] 전자회절도형을 그림 1a에서 볼 수 있는데 위에서 언급한 특징들을 잘 드러내고 있다. 특히, b^* 방향으로 보이는 3배수의 modulations이 매우 뚜

렷하다. [100] 회절도형에서 측정된 a^* 각은 약 62.5° 로 실격자상에서는 a 각이 약 117.5° 의 값을 가져 보고된 값과 잘 일치함을 알 수 있다 (표 1 참조). 한편으로 [100] 회절도형의 근간을 이루는 강한 회절로 이루어진 직사각형의 회절점만을 고려한다면, 이 도형은 tridymite의 기본이 되는 H2 구조의 [100] 전자회절도형과 일치한다. 이러한 특징적인 [100] 회절도형은 Steinbach 시료에서는 관찰되었으나 합성된 tridymite 시료에서는 관찰되지 않았는데, 가능한 두 가지 이유로써는 (1) 관찰된 입자의 수가 불충분하였거나, 아니면 (2) 자연산 시료와 합성된 시료에서 산출되는 L1 구조가 실제로 상이함을 들 수 있다.

XRD 분석 결과가 L1 구조를 보이는 대표적인 합성시료인 Tri#1의 [001] 전자회절도형은 예측된 L1 구조의 [001] 회절도형과 약간 다르다. 이 관측되었는데(그림 1b), 주요 차이점은 대칭성 때문에 회절이 일어나지 않을 $\{010\}$ 와 $\{130\}$ 회절점이 실제로는 나타난다는 점이다. 이 중 $\{010\}$ 회절점들은 다소 분산됨을 보인다. 이러한 [001] 회절도형은 Steinbach 시료에서는 관

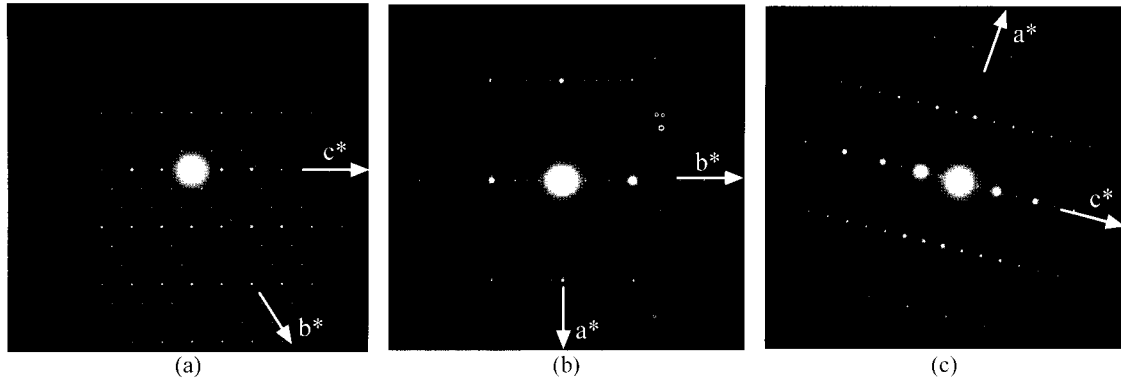


Fig. 1. (a) [100] SADP of the L1 phase (Steinbach). Three-fold modulations are apparent along b^* . (b) [001] SADP of the L1 phase (Tri#1). (c) [010] SADP of the L1 phase (Steinbach). Note the curved diffuse streaking.

찰하지 못했으나, 관찰한 [103] 회절도형에서 미루어 볼 때는 상호 비슷한 양상을 보이리라 짐작된다. 한가지 다른 점은 Steinbach 시료에서도 $\{010\}$ 회절점들이 소멸되지 않고 나타났지만, 합성시료와는 달리 회절점들의 분산이 나타나지 않는 점이다.

위의 [100]와 [001] 전자회절도형과 비해, [010] 회절도형은 Steinbach 시료와 Tri#1 시료에서 모두 예상 밖으로 나타났다(그림 1c). $\{h0l\}$ 회절점 가운데 $h+l=\text{odd}$ 인 회절점들이 B-면심 격자 때문에 소멸된 것은 예상대로이지만, 직사각형을 이루는 주요 회절점들의 중앙에 존재 하리라 예상되던 $\{101\}$ 회절점들이 보이지 않는 대신, 두 시료 모두 매우 특징적인 곡선상의 분산된 회절 강도를 보여 준다. 이러한 회절 곡선이 $\{101\}$ 회절점들의 위치 주위를 지나치면서 분포하는 것을 그림 1c에서 뚜렷이 볼 수 있다. 또한 직선상의 강력한 회절선이 c^* 방향을 따라서도 분포하는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. 이렇게 예측과는 다르게 나타나는 [010] 회절도형을 편의상 “[010]_{L1,observed}” 라고 표기하여 논의하기로 한다. [100] 회절도형에서와 마찬가지로, [010] 회절도형의 근간을 이루는 강한 회절로 이루어진 직사각형의 회절점들은 tridymite의 기본이 되는 H2 구조의 [010] 회절도형과 일치한다.

IC상

앞에서도 언급하였듯이 여러가지 시료에서 공통적으로 관찰되는 미세구조로는 (001)면의 비

배열 적층구조와, 전자회절도형으로 이에 상응하는 c^* 방향으로 발달한 연속적인 회절선을 들 수 있다. 비배열의 정도에 따라 회절선의 강도가 달라지는데, 가끔 같은 방향으로 조화(commensurate) 혹은 비조화(incommensurate)의 변조된 회절점들을 수반하는 때도 있다. 그림 2a는 강력한 c^* 회절선과 비조화 변조 회절점들이 함께 나타나는 것을 예시하고 있다(시료 Tri#1Q). 상응되는 영상은 다양한 주기의 적층 결함을 보여주는데 대체로 1000 Å 미만의 간격을 갖는다.

가장 흔히 관찰되는 변조상으로는 비조화 변조상인 “IC상”을 들 수 있는데, 이것의 특징적인 [100] 전자회절도형을 그림 2b에서 보여주고 있다. 이것을 L1상의 [100]와 [010]과 비교해 볼 때, 주요 회절점으로 이루어진 직사각형의 격자구조는 양쪽 상에서 서로 공통적임을 알 수 있다. 기본 구조인 H2상과 비교한 IC상의 변조 벡터는 $\mathbf{q} \approx 0.22 c^*_{11}$ 로 관측되는데(즉, 실 격자에서 $\lambda \approx 37 \text{ \AA}$), 기수(odd-order)의 위성 회절(satellite reflections)이 소멸되었을 가능성이 있기 때문에 실질적인 변조 벡터는 $\mathbf{q} \approx 0.11 c^*_{11}$ ($\lambda \approx 74 \text{ \AA}$)가 될 수도 있다.

IC상의 [100]와 [010] 회절도형에서 한가지 주목해야 할 것은 위성 회절점들(satellite reflections)이 직사각형을 이루는 주요 회절점들의 주위에만 아니고, 직사각형의 중앙 지점 주위에도 나타난다는 점이다(그림 2b). 중앙 지점의 회절은 L1상의 [100] 방향에서는 $\{030\}$, [010] 방향에서는 $\{101\}$ 에 해당하는데, IC상에서는 존

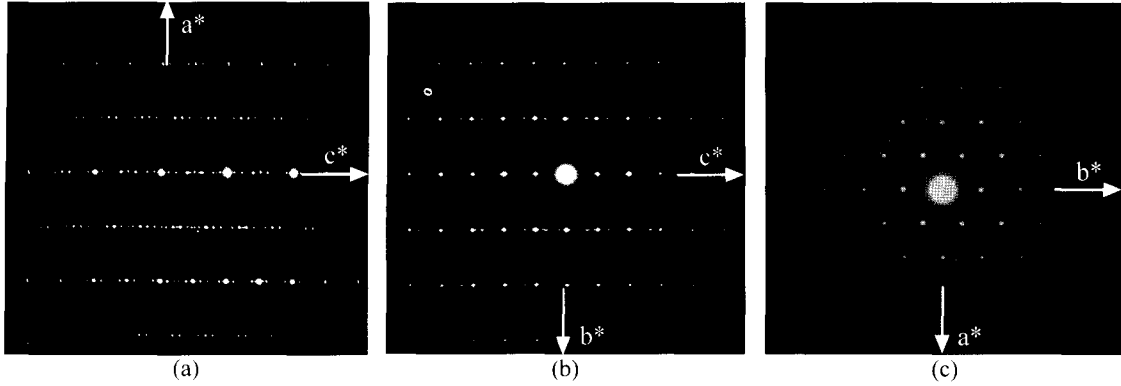


Fig. 2. (a) [010] and (b) [100] SADP's of the IC phase (Tri#1Q) showing an incommensurate modulation along the c^* (c) [001] SADP of the the IC phase (Tri#1Q). Ring patterns are due to the Au internal standard.

제하지 않든지 아니면 극히 약하게 나타나고, 그 대신 이들의 일차 위성 회절점은 강하게 나타난다. 한가지 중요한 관찰은 L1상의 [010] 회절도형에서 보이는 분산된 회절 곡선이 바로 IC상의 일차 위성 회절점을 정확하게 지난다는 사실이다.

IC상과 L1상의 [010] 회절도형에서 보이는 이러한 상관관계는 전자현미경 내의 직접 가열 실험(*in situ* heating study)에서 더욱 확실하게 드러난다(그림 3a). IC상을 상온에서 125°C까지 가열함에 따라 비조화 변조회절점들은 사라지고 분산된 회절곡선이 나타난다(그림 3b). 이러한 회절곡선은 $\{101\}_{L1}$ 의 일차 위성 회절점을 정확히 지나감을 볼 수 있다. 온도가 325°C로 높아짐에 따라 분산된 회절곡선은 그대로 있는지 아니면 더욱 강도가 증가하게 된다(그림 3c). 그러나, 시편을 상온으로 냉각함에 따라 분산된 회절곡선은 원래의 구조인 비조화 변조 회절점으로 다시 돌아간다(그림 3d). IC상의 [001] 전자회절도형은 변조 회절점이 이 방향에서는 나타나지 않기 때문에 신뢰성 있게 관측하기가 어려운데, 대체로 L1상의 [013] 회절도형과 H2상의 [001] 회절도형과 유사하리라 예측된다(그림 2c).

전자빔에 의한 IC 구조의 손상은 매우 심각하였는데, 적은 양의 빔에 노출되었음에도 불구하고 [010]_{IC} 회절도형이 앞에서 설명한 고온 실험에서처럼 특징적인 회절곡선을 보이는 [010]_{L1,observed} 회절도형으로 전이하는 것을 볼 수 있었다. 한편, [100]_{IC} 방향에서는 전자빔에 의한

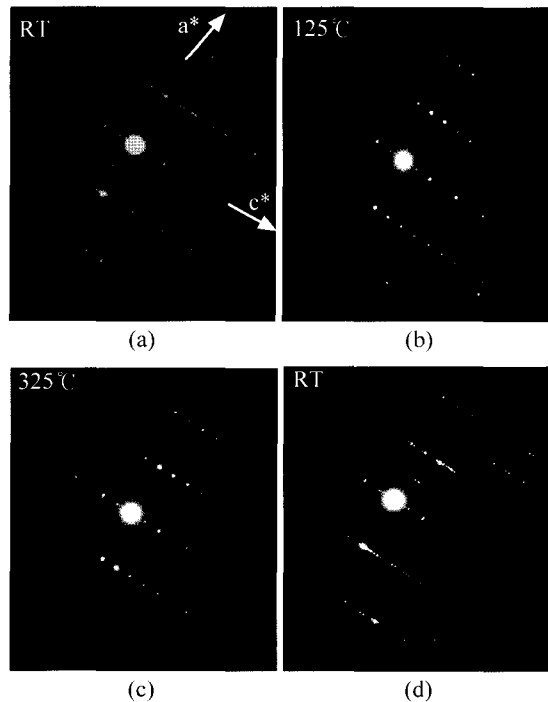


Fig. 3. [010] SADP of the IC phase from in situ heating (Tri#1): (a) before heating (room temperature) (b) 125°C (c) 325°C (d) after cooling (room temperature). Note the change from the incommensurate modulation to the curved diffuse streaking.

손상으로 인해 비정질 회절환들(amorphous rings)이 빠르게 형성되는 것을 볼 수 있었는데, 한가지 흥미있는 미세구조로는 tridymite에서 혼

히 관찰되는 (001)면의 적층 결함 외에도, 이에 수직을 이루는 (010)면의 적층 결함도 존재함을 볼 수 있다.

Ps-H상과 L3상

합성 시료 중 어떤 입자들의 회절도형은 뚜렷한 육방정계의 대칭성을 보여주는데, Carpenter and Wennemer (1985)는 이러한 상을 Ps-H상(pseudo-hexagonal phase)으로 지칭하였다. 이들은 Hoffmann *et al.* (1983)이 XRD 연구를 바탕으로 기재한 비조화 변조상인 L3상과 대비될 수 있는데, Ps-H상은 비조화 대신 조화 변조상인 점이 다르다. Ashworth (1989)는 전자회절도형의 연구를 통해 L3상이 약간의 비조화성(incommensuration)을 가짐을 보고하였다.

본 연구에서는 여러 방향에서 얻은 회절도형의 분석을 통해, Ps-H상은 실제로 L3상임을 명확히 밝혔다. 그림 4a에서 보여주는 특징적인 Ps-H 회절도형은 실제로 L3상의 [001] 회절도형이다. 이 방향에서는 변조 회절점들이 a^* 방향으로만 발달하는데 주 회절점의 1/3 위치에 놓인다. 그러나, [010] 회절도형에서는(그림 4b) 변조구조가 두 방향으로 발달함을 볼 수 있는데, {001} 회절점들은 두배가 되고 {200} 회절점들은 세배가 되어 나타난다. 변조회절점들의 강도 분포는 실질적인 변조구조가 이차원적임을 시사하는데, 즉 a^* 와 c^* 에 평행하게 발달하기 보다는 이들의 벡터합 방향으로 발달함을 알 수 있다. {100}형의 회절점들이 L3상의 Cc 대칭성 때문에 소멸되기 때문에, 각 축을 따라

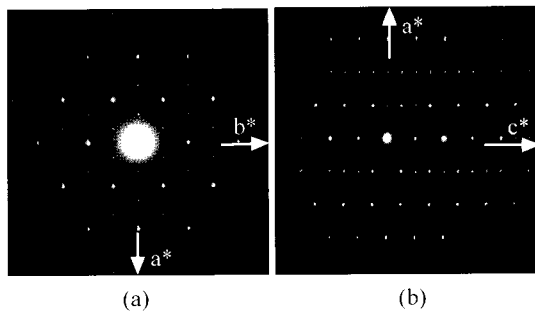


Fig. 4. (a) [001] SADP of the L3 phase (Tri#1G). Note a three-fold modulation along a^* . (b) [010] SADP of the L3 phase (Tri#1G). Note a two-fold modulation along c^* in addition to the three-fold modulation along a^* .

변조 벡터는 $q_1 \approx \pm 2/3 a^*$ 와 $q_2 \approx \pm 1/2 c^*$ 가 되고, 따라서 실질적인 변조 벡터는 $q = q_1 + q_2 \approx \pm 2/3 \pm 1/2 c^*$ 로 표현할 수 있다. 이 값은 Lons and Hoffmann(1987)의 XRD 결과인 $q_1 \approx 0.663 a^*$ 와 $q_2 \approx 0.498 c^*$ 와 거의 일치한다. 본 연구에서는 L3 변조구조가 조화적인지 비조화적인지를 판단하는 정밀 작업은 수행하지 않았다.

분쇄에 의한 Tridymite의 상변화

시료의 분쇄는 tridymite 구조에 큰 영향을 미침이 XRD와 TEM에 의해 관측되었다. Tri#11의 XRD 도형은 미분쇄 시료에는 전형적인 L1상과 미량의 cristobalite가 존재함에 비해, 4분 이상 동안 ball-milling한 시료에서는 전형적인 L3상과 미량의 cristobalite와 적은 석영이 존재함을 보여주었다(그림 5). 4분까지의 분쇄과정에서는 L1상으로부터 L3상으로의 점진적인 상전이를 볼 수 있는데, 단순한 수분쇄(hand

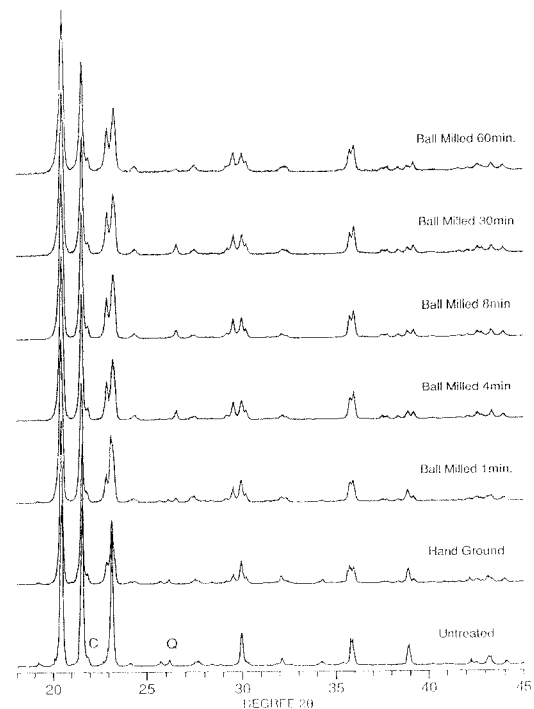


Fig. 5. Powder XRD patterns for the Tri#11, a hand-ground one and ball-milled ones up to 60 minutes. Minor cristobalite and quartz are designated "C" and "Q", respectively.

grinding)에 의해서도 현저한 상전이가 이루어짐이 뚜렷하였다.

그러나, 분쇄하지 않은 Tri#11 시료에 대한 TEM 분석의 결과는 XRD 분석에서 보인 L1상 이외에도 IC상과 L3상이 존재함을 나타내었다. 그 반면, 분쇄한 시료에서는 L1상이 감소하고 IC상과 L3상이 증가하는 경향을 보였다. 8분 동안 ball-milling된 시료의 XRD 분석은 L3상만을 보여줌에 비해, 같은 시료의 TEM 분석에서는 L3상과 IC상이 공존함이 드러났다.

분쇄하지 않은 시료에서 관찰되는 L1상과 L3상의 공존관계를 그림 6에서 보여주고 있다. 그림 6의 A와 B 지역의 여러 방향에서 얻은 회절도형을 비교 분석한 결과, 다음과 같은 두 구조의 결정학적 관계를 얻을 수 있었다: $[001]_{L1} // [012]_{L3}$, $(200)_{L1} // (200)_{L3}$, $(060)_{L1} // (02-1)_{L3}$.

IC상과 L3상의 직접적인 상 경계면은 8분 동안 ball-milling한 시료에서 관찰되었다(그림 7a). $[010]_{IC}$ 에서는 c^* 방향을 따라 연속적인 회절선이 발달한 반면, $[010]_{L3}$ 는 이러한 회절선이 보

이지 않는다. 그림 7b에서 보이는 암시야(Dark Field: DF) 영상은 주로 $(204)_{IC+L3}$ 회절점을 이용한 것인데 아래와 같은 중요한 정보를 제공하고 있다. (1) IC상은 다수의 (001) 적층 결함을 가짐에 비해 L3상은 소수만을 가진다. (2) 두 구조는 다음과 같은 결정학적 관계를 가진다: $[010]_{IC} // [010]_{L3}$, $(002)_{IC} // (002)_{L3}$, $(200)_{IC} // (200)_{L3}$. (3) 두 구조의 경계면은 흔히 짐작할 수 있는 {001}면과 평행면이 아니고, 이 면과 약 15°의 경사각을 가져 가능한 접촉면이 {106}에 가깝다. (4) 두 구조는 서로 맞물려 있다.

전자빔에 의한 시료의 가열은 IC/L3상의 [010] 회절도형에 큰 영향을 미침이 관찰되었다. 전자빔이 약간 주입되는 동안 L3상의 회절점들이 사라지기 시작하는 대신, 회절 곡선(즉, $[010]_{L1,observed}$)이 나타나기 시작했다. 그때에 IC상의 변조 회절점은 강도가 약화되기는 하였지만 소멸되지는 않았다. 추가적인 전자빔의 주입에 따라 변조 회절점은 사라졌으나, 회절도형의 바탕을 이루는 주회절점들은 강렬한 회절곡선과 함께 결정구조가 붕괴될 때까지 남아 있었다.

토 론

Tridymite의 구조적 특성과 상변화

Tridymite 구조의 가장 중요한 특징 중의 하나는 SiO_4 사면체의 배열과 관련된 고유한 구조와 열역학적 불안정성이다. 이상적인 tridymite 구조(H1)는 6개의 SiO_4 사면체가 환상의 층을 이루면서 c 축과 수직된 방향으로 쌓아져 이루어진다. 이러한 층상구조는 cristobalite의 입방밀집구조(cubic closest packing)와 대조되는 육방밀집구조(hexagonal closest packing)로 설명할 수 있다. 따라서, 사면체들의 c 축 상 배열이 tridymite에서는 “cis” 관계이지만, cristobalite에서는 “trans”의 관계가 된다. 이상적인 구조에서는 둘 다 에너지면에서 부적절한 직선상의 Si-O-Si 배열을 갖는다. 특히 tridymite에서는 “cis” 배열로 말미암아 O-O 간의 반발이 커져 구조의 불안정성이 증가한다. 아마도 이것이 tridymite가 비교적 작은 온도 구간에서 것처럼 많은 상변화를 보이는 근본적인 이유일지 모른다. 흔히 관찰되는 (001) 적층 결함과 여러가지의 변형된 층상구조들은 c 축 방향으로 층 배열을 조정함

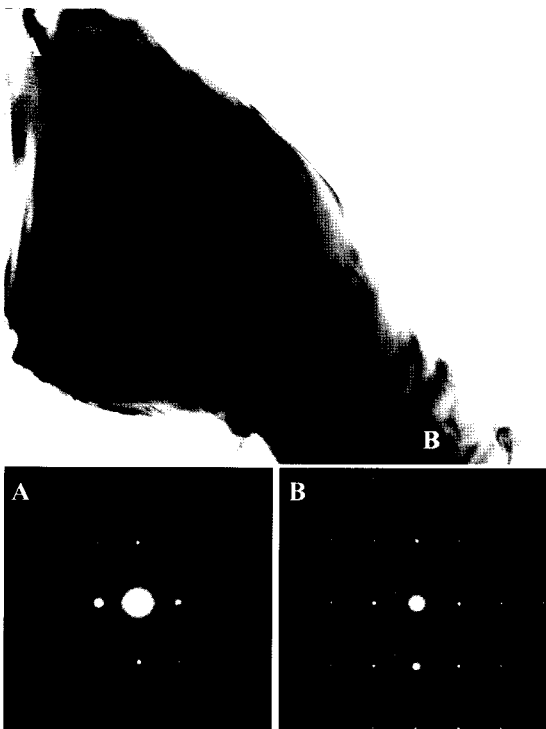


Fig. 6. TEM image of a grain from the unground sample (Tri#11). The part “A” has the L1 structure, while the part “B” has the L3 structure.

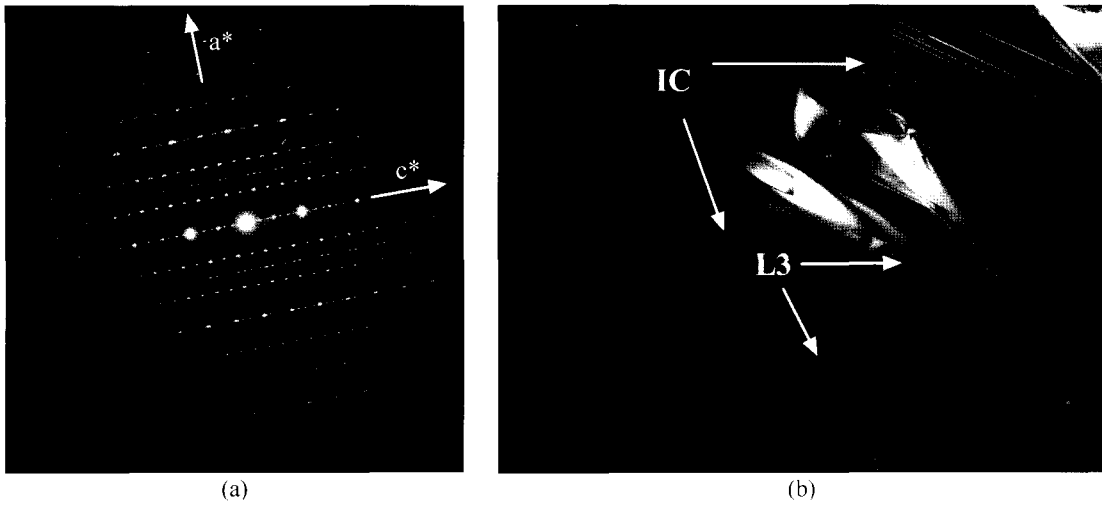


Fig. 7. (a) [010] SADP of the interface between IC and L3 regions in the Tri#11 sample ball-milled for 8 minutes. (b) A DF (dark field) image formed mainly by the $(204)_{IC+L3}$ reflections in (a).

으로써 이러한 구조적인 불안정성을 줄이려고 한다고 볼 수 있다.

그러나, cristobalite의 TEM 연구(Hua *et al.*, 1988)와 tridymite 및 cristobalite의 고온 NMR 연구(Spearing *et al.*, 1992; Xiao *et al.*, 1993; Phillips *et al.*, 1993)의 결과들은 과거의 XRD 연구에 의한 구조 결정, 특히 고온 구조의 결정에 대해 근본적인 문제점을 제기하고 있다. 위의 연구들의 결과에 의하면, tridymite와 cristobalite의 구조적 불안정성을 산소원자의 역동적인 비배열화(dynamic disordering)에 의해 일부 해소시킬 수 있음을 보여준다. 즉, 그림 8a에서와 같은 직선상의 Si-O-Si의 배열 대신에, 그림 8b에서 처럼 사면체를 연결하는 산소원자가 원운동을 하면서 역동적으로 위치함으로써, 실질적인 Si-O-Si 각을 180° 에서 약 153° 로 줄이고 Si-O 원자간 거리를 약 1.53 \AA 에서 1.61 \AA 로 늘려서 내부 구조의 안정성을 증가시킬 수 있다. 이러한 견해는 tridymite에 대한 고온 TEM 연구(Withers *et al.*, 1994)와 이론적인 연구(lattice dynamic calculations; Kihara, 1995)에서도 어느 정도 지지를 받고 있으나 정량적인 결과를 얻기 위해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다.

본 연구의 전자회절도형 분석 결과를 보면, 모든 저온 tridymite의 격자구조는 tridymite의 기본이 되는 H2 격자구조에다가 추가적인 조화

및 비조화 변조 구조를 다양한 방향에서 결합시킴으로써 얻어질 수 있음을 강력히 시사해 준다. 다르게 표현하면, H2상의 회절도형을 제공하는 tridymite의 근본 구조는 저온 tridymite에서도 주요 변화없이 유지된다. 따라서, 저온 tridymite의 다양한 격자구조는 모두 H2의 격자구조와 위상적으로 서로 연결이 되는 관계(topotactic relationship)를 갖는다. 저온 tridymite의 구조는 단사정계(L1, L2)이거나 삼사정계(L3)를 갖는데, 이들 구조의 근간이 되는 회절도형은 전통적인 TEM 기법의 오차한계 내에서 $(\pm 1^\circ)$ H2 구조와 같은 사방정계를 보여준다. 한편으로, 각 저온상의 격자형은 그 구조의 안정성 및 상변화 관계와도 상관성이 있다고 판단되는데, 서로 밀접한 상변화 관계를 보이는 L1과 IC상은 B-면심 격자인 반면, L3상은 C-면심 격자를 이루고 있다.

주요 tridymite 저온상의 특성과 상변화

L1상

L1상의 TEM 연구 결과는 실질적인 격자 구조가 Dollase and Baur(1976)의 모델보다 Kato and Nukui(1976)의 모델 쪽에 가까움을 보여준다. 특히 직접 측정된 a^* 값(62.5°)이 후자가 제시한 값(62.25°)에 거의 일치한다. H2 격자를 기준으로 하면 L1 격자는 H2의 일종의 초격자

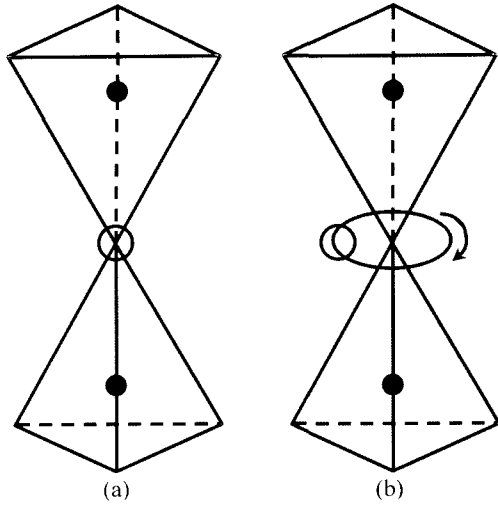


Fig. 8. (a) A schematic drawing of Si-O-Si configuration in the ideal hexagonal tridymite structure (H1). (b) A proposed Si-O-Si configuration in the real hexagonal tridymite structure. Dynamic disordering of the bridging oxygen atoms reduced the actual Si-O-Si angle to about 153° and increase the Si-O distances to about 1.61 Å.

(superlattice)로 기술할 수 있다. 즉, H2의 b 축이 3배가 되고, c 축이 2배가 되는 초격자가 b 축을 따라 약 27.5°만큼 밀려서(shearing), 그 결과 $\alpha = 117.5^\circ$ 값을 갖는 L1 격자가 형성되었다고 볼 수 있다. 그러나, L1 구조의 원자 배열에는 H2에 비교하여 주요한 변화가 있음을 $b + 2c$ 방향으로 나타나는 변조 회절점들로부터 짐작할 수 있다. 실제로 이러한 변조 회절점을 보이는 방향으로 L1의 b 축이 정해져 $\alpha = 117.5^\circ$ 를 이루게 된 것이다. 회절점들의 규칙적인 소멸 현상은 Bb 격자형을 지시하는데, 이는 Dollase and Baur (1976)의 모델과 Kato and Nukui (1976)의 모델의 Cc 격자형과 동일하다. 그러나, L1의 [010]과 [001] 회절도형은 L1의 실제 구조가 XRD로 얻은 구조와 다를 가능성이 있음을 보인다. 만일 [010] 회절도형에서 보이는 분산된 회절 곡선이 전자빔에 의한 가열의 결과에 기인하는 것이 아니고 L1상의 고유한 현상이라면, 저온에서도 원자의 비배열 현상이 정적으로나 혹은 동적으로 일어나고 있음을 암시해 준다. 만일 회절 곡선이 전자빔 가열에 의한 것이라 하더라도 시편 온도는 100°C 전후에 달할 것이기 때문에 예상보다 훨씬 낮은 온도에서

비배열 현상이 일어남을 지시한다. 그림 3에서 보여주고 있는 전자현미경 내의 직접 가열 실험에서도 125°C에 변조 회절점 대신 분산된 회절 곡선이 나타나는 사실은 이러한 설명을 지지해 준다.

합성된 시료의 [001] 회절도형에서 보이는 약간 분산된 {010}형의 회절점들은 제조된 시료가 운석 시료에서처럼 구조적으로 완전히 배열된 상태에 도달하지 못하였을 가능성을 보여주는데, 보고된 바에 의하면 실험실적으로 완전히 배열된 L1 구조를 얻는 것이 매우 어렵다고 알려져 왔다. 고온 tridymite가 상온에서 L1 구조를 취하기 위해서는 그 이전에 반드시 H4-To(OP), 약칭하여 “H4”, 상태를 거쳐야 하고 그 후에도 아주 천천히 냉각되어야 한다. H4 구조는 표 1에서 보듯이 b^*_H 방향으로 3배수의 변조구조를 갖는데, 이러한 변조구조가 L1에서도 계속 유지되어야 할 뿐만 아니라, 그 방향이 b^*_H 에서 $(021)^*_H$ 로 바뀌어야 L1 구조를 형성할 수 있다. 서론에서도 언급했듯이, 고온에서 빠르게 냉각된 tridymite 시료는 L1 대신 L3 구조를 형성함은 L1상의 실험실적 합성이 어려움을 반증해 준다(Hoffmann *et al.*, 1983).

IC상

만일 (001) 적층 결함에 따르는 현저한 c^* 회절선을 고려한다면, IC상은 L2상의 일종으로 $n \approx 4.5$, 즉 $c \approx 37$ Å인 구조로 간주하기 쉽지만, IC상의 회절도형은 L1과 보다 유사하며 L2의 $F1$ 격자 대신에 L1과 같은 Bb 격자를 갖는 특징이 있다. [100]과 [010] 회절도형에서 보이는 추가적인 중앙지점에서의 회절은 IC의 기본 격자가 H2의 초격자로 설명될 수 있음을 드러낸다: 즉, $a = a_H$, $b = b_H$, $c = x2 c_H$. IC상이 여러가지 합성 시료는 물론 운석 시료에서까지 관찰되는 사실로 보아 적어도 다음의 세 가지의 가능성을 생각할 수 있다. (1) IC상은 아직까지 보고되지 않은 또 다른 안정된 저온 tridymite상이다. (2) IC상은 주로 분쇄나 초음파 분산 과정에서 L1이 상전이하여 생긴 상이다. (3) IC상은 고온 tridymite와 L1상의 중간상으로, 냉각시 L1상이 형성될만한 충분한 여건이 마련되지 않아 하나의 준안정상으로 형성된 것이다.

전자현미경 내의 직접 실험에서 보여주는 변조 회절점과 분산 회절곡선과의 가역 상변화는,

상온에서 c^* 방향으로 약 37 Å의 변조 구조를 가져오는 원자 배열이, 고온에서는 대략 (101)* 방향으로 분산된 회절현상을 일으키는 원자 배열로 바뀌었음을 지지하는데, 정성적인 관점에서 37 Å의 변조 구조는 원자의 정적인 배열 현상을 암시하는 반면, 분산 회절곡선은 원자의 동적인 비배열 현상을 암시한다. 이는 곧, 고온 tridymite에서 예측되고 있는 산소원자의 동적인 비배열 현상이 저온상 tridymite에서도 일어날 가능성이 있다는 점에서 앞으로의 정밀한 연구를 요구하고 있다.

L3상

L3상 회절도형의 바탕이 되는 회절점들이 보이는 양상은 H2상의 회절도형과 매우 유사하다. TEM 관측으로써는 용이하지 않지만, H2 구조로부터 L3 구조로 바뀔 때 격자가 약간 쪼그러진다(약 $\pm 1^\circ$). TEM 분석 결과는 Lon and Hoffmann(1987)이 보고한 격자상수와 대칭성과 잘 일치한다(표 1). H2 기본 구조와 비교해 볼 때, L3상의 두 방향의 변조구조는 다음과 같은 H2의 초격자로 표현할 수 있다: 즉, $a = x1.5 a_{H2}$, $b = b_{H2}$, $c = x2 c_{H2}$. 따라서, L3 구조는 L1 및 IC 구조와 크게 다름을 알 수 있는데, c 축이 두 배가 되는 것은 모두 공통적이다. 격자형에 있어서도 L1과 IC는 B-면심 격자임에 비해 L3는 C-면심 격자이다. 또한, L3상의 변조구조의 한 성분은 a^*_{H2} 방향임에 비해 L1상은 b^*_{H2} 방향, 그리고 IC상은 c^*_{H2} 으로 변조 구조를 보인다.

분쇄에 의한 tridymite의 상변화

합성 tridymite 시료의 분쇄에 의한 L1상에서 L3상으로의 변화는 점진적이지만 현저하게 나타남을 XRD 분석 결과는 보여준다. Graetsch and Florke (1991)가 보고한 XRD 자료와 비교할 때, 이러한 상변화는 4분간의 ball-milling에 의해 완료된 것으로 나타난다. 그러나, XRD 자료를 세밀히 점검해 보면, 최장 시간의 ball-milling을 한 시료라도 L1상의 주요 peak이 완전히 사라지지 않았음을 알 수 있다. 가능한 이유는 L1상과 L3상의 peak의 단순한 중첩 때문이거나, 아니면 두 상이 실제로 공존하고 있기 때문임을 생각할 수 있다. Ball-milling한 시료(Tri#1G)와 급냉한 시료(Tri#1Q)의 TEM 분

석 결과는 L1상과 L3상의 공존 쪽을 지지하는데, 한가지 다른 점은 L1상 대신에 IC상이 존재한다는 것이다. 이 경우 분쇄에 의해 이루어진 상변화의 가능한 경로는 $L1 \rightarrow L1 + IC \rightarrow IC + L3 \rightarrow L3$ 로 요약할 수 있다. 분쇄시, 혹은 그 이전의 시료 처리 과정에서 야기된 국부적인 응력(stress)의 결과로, 그림 6에서 예시하는 것처럼 L1상과 L3상이 공존하는 경우나, 직접 관찰되지는 않았지만 세가지 상(L1, IC, L3)이 모두 공존하는 경우도 예측할 수 있다. 앞절에서 설명한 각 상들의 구조적 유사점과 상이점들을 고려할 때, $IC \rightarrow L3$ 상전이가 $L1 \rightarrow IC$ 상전이보다 에너지 측면에서 용이하리라 짐작된다.

$IC \rightarrow L3$ 상전이는 입자 전체에서 균질하게 순간적으로 일어나기 보다는, 불균질하게 점진적으로 일어나리라는 것을 그림 7에서 암시하고 있다. IC상과 L3상이 서로 맞물려서 나타나는 이러한 미세구조는 마치 분쇄가 진행됨에 따라 L3상의 전면이 차근차근 IC상을 잠식해 들어가는 것으로 보인다. 한가지 특이한 것은 IC상에 매우 혼한 (001) 적층 결합이 $IC \rightarrow L3$ 상전이에 의해 사라지게 되었다는 것이다. 이는 {001} 층의 불규칙한 배열을 통해 구조적 안정을 얻을 필요가 L3 구조에서는 더 이상 요구되지 않음을 시사하는 것으로 앞으로의 좋은 연구 대상이 되고 있다.

L1과 IC의 계면구조는 {001} 면에 경사져 나타나는데, 이는 어쩌면 L1상에 전부터 있던 미세구조를 반영하는지도 모른다. Ashworth (1989)는 L1상 내의 쌍정면(층의 60° 와 120° 회전에 기인)과 L1과 L2 사이의 고각을 이루는 경계면을 보고하였다. 일반적으로 고온상에서 저온상으로 변이할 때에는 그 물질의 대칭성과 관련된 domain 구조가 쉽게 형성된다. Tridymite의 경우에는 H1의 육방정계 구조에서 H2의 사방정계 구조로 변이할 때, c 축을 중심으로한 3회 대칭축의 소멸과 관련된 120° domain의 형성을 예측할 수 있다(Kim *et al.*, 1992; Xiao *et al.*, 1993, 1995). 일부 저온형 tridymite는 이러한 상전이와 관련된 미세구조를 처음부터 가지고 있었을 가능성이 크다. 그런 경우, 각 domain 자체와 그들 사이의 경계면은 실질적인 상변화 과정에 큰 영향을 미친다.

$L1 \rightarrow IC$ 와 $IC \rightarrow L3$ 상전이가 분쇄에 의해 순간적으로 일어나는 점을 보면, 그 특성상 원

자의 재편성(reconstructive)에 의한 것이기 보다는 구조의 순간적인 변형(displacive)에 의한 것으로 생각되며, 그 중에서도 특히, 왜력(strain)과 밀접한 연관을 갖는 martensitic 변이일 가능성이 크다. 그러나, 세부적인 상전이 과정은 국부적으로 주어지는 응력의 정도와 기존의 미세구조에 밀접히 연관되어 있으리라 여겨진다. 즉, 충분한 응력의 집중을 얻지 못해 상전이 자체가 지연되는 경우나, 상전이가 생겼으나 기존의 쌍정면이나 domain 경계면 등의 미세구조에 의해 멀리 전파되지 못하는 경우가 실제 구조에서는 흔히 있을 수 있다.

XRD와 TEM에 의한 Tridymite상 감별의 문제점

본 연구에서는 전통적인 분말 XRD와 TEM을 이용하여 합성 tridymite의 주요 상들을 감별하는 과정에서 상호간 분석 결과의 불일치가 나타났다. 가장 대표적인 예로, Tri#1 시료의 XRD 분석 결과는 전형적인 L1상을 제시하는데, 같은 시료의 TEM 분석 결과는 L1, IC, L3상의 혼합으로 드러났다. 가능한 이유로 다음의 두가지를 생각할 수 있다. (1) TEM의 시료를 준비하는 과정에서 상전이(특히 L1 → IC)가 일어났다. (2) 원래의 시료는 L1과 IC상을 다 가졌는데, XRD 분석으로는 두 상을 충분히 분별할 수 없었다. TEM 관찰을 위한 시료 준비는 XRD 분석을 마친 시료를 추가적인 분쇄 과정을 거치지 않고 그대로 이용하였는데, 관찰에 적절한 벽개면을 얻기 위해 시료를 알코올에 넣고 짧은 시간 동안(주로 약 10~30초 정도) 초음파에 의해 분산시킨 것이 유일한 차이이다. 이러한 문제점을 밝히기 위해 다음과 같은 두가지의 인위적인 실험을 하였다. (1) TEM 시료를 초음파에 의한 분산 과정 없이 준비하여 관찰하였다. (2) 반대로 분말을 장시간 동안(약 10분 가량) 초음파 분산시킨 후, 떠올라 있는 입자만을 유리 슬라이드 위에 수집한 후 XRD 분석하였다. 첫 번째 실험의 결과는 TEM으로 점검된 입자 수의 제한으로 일반화하기는 어려우나, IC상이 여전히 존재하는 것과 L1상을 관찰하는 빈도가 높아짐을 알 수 있었다. 두 번째 실험의 결과는 전형적인 L1상의 XRD 패턴을 보였는데, 시료를 유리 슬라이드 위에 수집했기 때문인지 {001}면의 편향에 기인한 peak 강도

의 변화가 두드러졌다.

이상을 종합해 볼 때 위의 문제점에 대해 아래와 같은 두 가지 결론을 내리는 것이 타당하리라 생각된다. (1) 과거의 저온형 tridymite의 XRD 분석 결과는 특히 IC상이 알려지지 않았기 때문에 불완전하다. 전형적인 L1상 패턴에도 약간의 IC와 L3상의 회절 강도가 포함되어 있다고 판단된다. 한편, 단순한 기계적인 분쇄에 의한 완전한 L1 → L3 상전이는 매우 어려우리라 예측된다. (2) TEM에서 관찰하는 시료는 XRD에서 분석된 시료에 비해 본질적으로 기계적인 손상을 많이 받을 수 밖에 없다. 즉, XRD 분말 시료는 다양한 범위의 입자 크기를 가지고 있으며, 회절에 기여하는 정도는 입자의 크기가 큰 것이 비중이 높음에 반해, TEM 시료는 전자빔의 투과를 가능하게 하기 위하여 시료의 손상이 크기 쉬운 초미립의 입자만을 고르기 때문이다. 따라서, TEM 관찰에서는 L3상을 관찰할 확률이 높아지고 L1상을 관찰할 확률은 낮아진다. 초음파에 의한 분산 과정도 어느정도 상전이에 영향을 미쳐, L1상이 IC상이나 L3상으로 변이하는 것을 도왔으리라 판단된다. 이 문제는 tridymite의 구조 연구를 위해 선결해야 할 중요성을 띠는데, 좀 더 체계적이고 정량적인 앞으로의 연구가 요구된다. 특히, IC상에 대한 다각적인 연구를 통해 그 구조의 명확한 이해가 절실히 요망된다.

결 론

1. 지금까지 기재되지 않은 새로운 tridymite의 동질다형상의 하나로 비조화 변조상(incommensurately modulated phase: "IC상")이 합성된 tridymite 시료와, 그 동안 잘 연구된 Steinbach 운석 시료에서 공통적으로 관찰되었다. IC상의 격자형은 L1상과 같은 대칭성을 가진 단사정계 Bb로 분석되나, 기하학적인 격자 구조는 오히려 L3상의 바탕 구조와 같으며 L3와는 다른 형태의 변조구조를 갖는다(변조 벡터 $\mathbf{q} = 0.22 c^*_{H}; \lambda \approx 37 \text{ \AA}$). 이와 같은 산상과 구조는 IC상이 L1상으로부터 변이된 상이거나 아니면 고온 tridymite와 L1상의 중간형인 준안정상이라 판단된다.
2. L1상의 [010] 전자 회절도형에서 보여주는 독특한 분산 회절곡선은 원자, 특히 산소 원자

의 동적인 비배열이 저온에서도 일어날 수 있을 가능성을 암시해 준다.

3. Ps-H상(pseudo-hexagonal phase)은 실제로 L3상임이 여러 방향에서 구한 전자 회절도형으로부터 확인되었다. L3상의 [010] 회절도형은 이차원적인 변조구조를 직접 보여주는데, 그 변조 벡터 $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \approx \pm 2/3 \pm 1/2 c^*$ 는 Lon and Hoffmann(1987)이 보고한 XRD 분석 결과와 근본적으로 일치한다.

4. 시료의 분쇄에 의해 L1상에서 L3상으로의 전이가 점진적이기는 하나 매우 두드러지게 일어난다. Ball-milling한 시료에서 IC상과 L3상이 공존한다는 사실은 분쇄가 진행됨에 따라 다음과 같은 과정의 상변화가 일어남을 시사한다: $L1 \rightarrow L1 + IC \rightarrow IC + L3 \rightarrow L3$. 위의 L1, IC, L3상은 모두가 격자 구조의 위상 면에서 서로 변환 가능하다. 그러나, 분쇄에 의한 상전이의 구체적인 과정은 각 입자의 국부적인 응력 상태와 미세구조의 발달 상태와 밀접한 관련이 있음을 보여준다.

사 사

이 논문은 과학기술부의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 지원에 감사드립니다(과제번호: 97-NZ-01-01-A-22와 98-FA-01-01-A-01). 사진 자료의 정리를 도와주신 충남대학교의 김진규 씨와 논문을 세심하게 읽고 교정해 주신 전북대학교의 이정후 교수님과 충북대학교의 안중호 교수님께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Ashworth, J.R. (1989) Transmission electron microscopy of coexisting low-tridymite polymorphs, *Miner. Mag.*, 53, 89-97.
- Baur, W.H. (1977) Silicon-oxygen bond lengths, bridging angles Si-O-Si and synthetic low tridymite, *Acta Cryst.*, B33, 2615-2619.
- Carpenter, M.A. and Wennemer, M. (1985) Characterization of synthetic tridymites by transmission electron microscopy, *Am. Miner.*, 70, 517-528.
- Dollase, W.A. (1967) The crystal structure at 220°C of orthorhombic high tridymite from the Steinbach meteorite. *Acta Cryst.*, 23, 617-623.
- Dollase, W.A. and Baur, W.H. (1976) The superstructure of meteoritic low tridymite solved by computer simulation, *Am. Miner.*, 61, 971-978.
- Graetsch, H. (1994) Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals, *Reviews in Mineralogy*, 29, 209-232.
- Graetsch, H. and Florke, O.W. (1991) X-ray powder diffraction patterns and phase relation of tridymite modifications, *Zeit. Krist.*, 195, 31-48.
- Heaney, P.J. (1994) Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs, *Reviews in Mineralogy*, 29, 1-40.
- Hoffmann, W., Kockmeyer, M., Lons, J., and Vach, Chr. (1983) The transformation of monoclinic low-tridymite MC to a phase with an incommensurate superstructure (abstract), *Fortschritte der Mineralogie*, 61, 96-98.
- Hua, G.T., Welberry, T.R., Withers, R.L., and Thompson, J.G. (1988) An electron diffraction and lattice-dynamical study of the diffuse scattering in β -cristobalite, *SiO₂*, *J. App. Cryst.*, 21, 458-465.
- Kato, K. and Nukui, A. (1976) Die Kristallstruktur des monoclinen Trif-Tridymits (in German), *Acta Cryst.*, B32, 2486-2491.
- Kihara, K. (1977) An orthorhombic superstructure of tridymite existing between about 105 and 180°C, *Zeit. Krist.*, 146, 185-203.
- Kihara, K. (1978) Thermal change in unit-cell dimensions, and a hexagonal structure of tridymite, *Zeit. Krist.*, 148, 237-253.
- Kihara, K. (1995) Disorder and successive transitions in the tridymite forms of SiO₂, *Phys. Chem. Minerals*, 22, 223-232.
- Kihara, K., Matsumoto, T., and Imamura, M. (1986) Structural change of orthorhombic-I tridymite with temperature: A study based on second-order thermal-vibrational parameters, *Zeit. Krist.*, 177, 27-38.
- Kim, Y.J., Nettleship, I., and Kriven, W.M. (1992) Phase transformations in dicalcium silicate. II. TEM studies of crystallography, microstructures and mechanisms, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 2407-2419.
- Konnert, J. and Appleman, D.E. (1978) The crystal structure of low tridymite, *Acta Cryst.*, B34, 391-403.
- Nukui, A., Nakazawa, H., and Akao, M. (1978) Thermal changes in monoclinic tridymite, *Am. Miner.*, 63, 1252-1259.
- Lons, J. and Hoffmann, W. (1987) Zur Kristallstruktur der inkommensurablen Raum-temperaturphase des Tridymits (in German, abstract), *Zeit. Krist.*, 178, 141-143.
- Phillips, B.L., Thompson, J.G., Xiao, Y., and Kirkpatrick, R.J. (1993) Constraints on the structure and dynamic of the cristobalite phase of SiO₂ and

- AlPO₄ from ³¹P, ²⁷Al and ²⁹Si NMR spectroscopy up to 800K, *Phys. Chem. Minerals*, 20, 341-352.
- Pryde, A.K.A. and Heine, V. (1998) Analysis of the incommensurately modulated OS phase of SiO₂ tridymite, *Phys. Chem. Minerals*, 25, 603-610.
- Reid, A.M., William, R.J., and Takeda, H. (1974) Coexisting bronzite and clinobronzite and the thermal evolution of Steinbach meteorite, *Earth and Planetary Science Letters*, 22, 67-74.
- Smelik, E.A. and Reeder, R.R. (1990) A study of the thermal behavior of terrestrial tridymite by continuous X-ray diffraction, *Phys. Chem. Minerals*, 17, 197-206.
- Spearing, D.R., Farnan, I., and Stebbins, J.F. (1992) Dynamics of the α-β phase transitions in quartz and cristobalite as observed by in situ high-temperature ²⁹Si and ¹⁷O NMR, *Phys. Chem. Minerals*, 17, 307-321.
- Wennemer, M. and Thompson, A.B. (1984) Tridymite polymorphs and polytypes, *Schweizerische Mineralogisch und Petrographische Mitteilungen*, 64, 335-353.
- Withers, R.L., Thompson, J.B., Xiao, Y., and Kirkpatrick, R.J. (1994) An electron diffraction study of the polymorphs of SiO₂-tridymite, *Phys. Chem. Minerals*, 21, 421-433.
- Xiao, Y., Kirkpatrick, R.J., and Kim, Y.J. (1993) Structural phase transitions of tridymite: A ²⁹Si MAS NMR investigation, *Am. Miner.*, 78, 241-244.
- Xiao, Y., Kirkpatrick, R.J., and Kim, Y.J. (1995) Investigations of MX-1 tridymite by ²⁹Si MAS NMR, *Phys. Chem. Minerals*, 22, 30-40.

2001년 2월 8일 원고접수, 2002년 2월 18일 게재승인.