

Imaging Plate에 기록된 전자회절자료의 해석

김 영 민, 김 윤 중*
한국기초과학지원연구원 나노환경연구부

Accurate Interpretation of Electron Diffraction Data Acquired by Imaging Plates

Young-Min Kim and Youn Joong Kim*

Division of Nano-Material & Environmental Science, Korea Basic Science Institute,
52 Yeoeun-Dong, Yusung-Ku, Taejon, 305-333, Korea

(Received July 30, 2003; Accepted September 3, 2003)

ABSTRACT

The Experimental calibration method has been investigated to correct d spacing estimation and to identify phases in the electron diffraction data acquired by imaging plates. When the diffraction data from the imaging plate was corrected by the d spacing calibration method with the radial intensity distribution plotting in this experiment, The accuracy of d spacing estimation was significantly increased in errors of about 0.5%. The experimental calibration equation followed up the first order exponential decay function was derived from the trace of d spacing deviation between the measured and the calculated values. It was applied to the analysis of d spacing and the phase identification of the transitional phases formed from [001] gibbsite specimen by electron beam irradiation effect. In this case more accurate phase identification and d spacing evaluation is possible for the transitional phases whose diffraction patterns are complicatedly superimposed. It is concluded that χ alumina, γ alumina and σ alumina are clearly identified as the major transitional phases formed from gibbsite by electron beam irradiation for 120 min.

Key words : d Spacing, Electron diffraction data, Imaging plate, Phase identification

서 론

Imaging plate는 기존 negative film 기록 매체 (signal intensity = 2 orders/frame)와 달리 전자 조사선량에 대한 넓은 선형 dynamic range (signal intensity = 6 orders

/frame)때문에 전자 조사선량의 차이를 넓은 범위에서 구분할 수 있다. 또한 film보다 우수한 signal sensitivity를 갖고 있으므로 고분해능 TEM 영상작업이나 전자회절자료의 회절강도 정량화에 폭넓게 이용되고 있다(Mori et al., 1990; Shindo et al., 1991; Akira et al., 1996). 그러나 과거에는 imaging plate를 구성하는 형

* Correspondence should be addressed to Dr. Youn-Joong Kim, Division of Nano-material & Environmental Science, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yusung-Ku, Taejeon, 305-333 Korea. Ph.: (042) 865-3596, FAX: (042) 865-3939, E-mail: y-jkim@kbsi.re.kr
Copyright © 2003 Korean Society of Electron Microscopy

광체의 pixel 크기가 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 로 매우 커서, 기록된 신호강도에 대한 페이딩현상 때문에 정량적 고분해능 TEM 영상작업에 이용하기에는 어려운 점이 있었다. 이에 따라 TEM 정량 작업을 하기 위해서는 이를 보정하고자 하는 선행 실험이 수행되어야 한다고 일부 연구자들은 제안하였고, imaging plate의 기록 신호 강도에 대한 페이딩현상은 주로 온도 증가에 따라 민감하게 증가하며 imaging plate를 구성하는 형광체의 특성에도 의존함을 보고하였다(Mori and Oikawa, 1998; Oikawa et al., 1994). 현재의 imaging plate는 pixel 크기가 $17.5\mu\text{m} \times 17.5\mu\text{m}$ 로서 예전의 imaging plate와는 달리 페이딩 현상이 크게 개선되었으며, signal sensitivity나 dynamic range 또한 우수하여 TEM 자료의 정량적 기록 매체로서 주로 이용되고 있다. 비록 dynamic range나 pixel 크기, signal sensitivity가 우수한 slow scan CCD(charge coupled device) camera가 개발이 되고 있으나 아직까지는 imaging plate가 대면적의 정량기록에 탁월하기 때문에 고분해능 이미지 및 회절자료의 정량화 작업에는 더 유리하다고 볼 수 있다. 예전대 고분해능 TEM을 이용한 atomic column contrast 이미지에서 intensity 정량화에 의한 atomic site의 구분(Shindo et al., 1991; Shibahara et al., 1995), 초고전압 투과전자현미경에서 시료의 빔손상에 관한 전자조사량의 정량화(Ohno et al., 2002), EELS와 에너지 필터를 이용한 정량 원소 mapping(Shibata et al., 2001) 등 정량 자료 기록 매체로서 imaging plate가 다양하게 이용되고 있다.

그러나 imaging plate를 이용하여 전자회절자료를 기록할 경우 intensity에 관한 정량적 정보 제공의 이점에 앞서 실험적인 오차요인들을 수반하게 되어 회절자료의 동정시 정확성을 떨어뜨리게 된다. 그 주요한 기계적인 요인들로는 (1) 디지털 자료 변환시의 imaging plate reader의 드럼 곡률에 의한 회절자료의 변형 (2) 연속 실험 회절자료에서의 imaging plate간의 위치 오차 (3) 장입 및 탈착 간에 유발되는 imaging plate의 미세 변형 (4) 디지털 변환 자료에서 direct beam의 원점 설정 오차 등이 있다. 이 들 요인들에 의해 단순히 point to point 간의 거리 측정만으로는 기준 회절자료의 면간거리 정보에 비해 많은 측정 오차를 갖게 된다. 알고 있는 시료라면 큰 문제가 되지 않겠

지만 연속 변화상이나 혼재상에 관한 회절자료인 경우에는 면간거리에 대한 정확성이 떨어지게 되면 정확한 상 동정을 할 수 없게 된다.

따라서 본 연구에서는 imaging plate에 기록된 전자 회절자료의 디지털 이미지에서 나타나는 오차요인들을 분석하고 이에 대한 보정을 통하여 보다 정확한 회절자료의 해석 방법을 제시하고자 한다. 보다 정교한 상 동정을 위해 회절점간 거리 측정을 배제하고 산란방향에 대한 연속 회절강도 변화를 통해 최대 peak 위치를 설정하였으며 기준 샘플의 표준자료와 비교하여 회절점의 위치 오차를 분석하였다. 측정 오차는 평균 약 0.5%로서 필름기록시 내부 표준법과 정교한 측정 도구에 의해서 향상될 수 있는 오차범위보다 향상된 결과(Lee and Kim, 1999)를 얻을 수 있었다.

재료 및 방법

필름과 imaging plate로 기록된 디지털 이미지의 기록 영역 크기에 대한 보정과 실험 자료의 이미지 크기 보정을 위해 Cu grid위에 증착된 Al막(Ernest F. Fullam, Inc., Cat No. 10093)을 표준시편으로 사용하였다. 또한 실제 실험에서는 carbon holey Cu grid위에 놓여진 gibbsite($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, NOC-30, Alcoa Inc.)시편을 사용하였고 관찰 방향은 [001]이었다. Gibbsite 시료는 전자빔 조사에 민감한 재료로서 전자빔 조사시간에 따라 상전이 현상을 겪게 되고 최종적으로는 여러 전이 상들이 혼재하는 양상을 띠게 된다. 이 들 전이 상들은 구조의 급격한 변화로 형성되는 것이 아니라 연속적이고 점진적인 탈수화 과정에 의해서 구조 변화가 야기되기 때문에 여러 전이 상들은 서로 매우 유사한 면간 거리를 갖는 결정면들이 많다. 따라서 이들의 상 동정을 위해서는 정확한 면간 거리를 측정하여야 하며 그렇지 않을 경우는 그 분석이 쉽지 않게 된다(Kim et al., Unpublished data).

분석에 사용된 TEM은 in-column 방식의 omega형 에너지 필터를 장착한 Carl Zeiss사의 EM912 Ω 장비이며 가속전압은 120 kV이다. Camera 상수는 19.89 mm \AA 이며 selected area aperture를 사용하여 0.8 μm 의 시편영역을 선택하였으며, 에너지 필터를 사용하여 비

탄성 산란전자에 대한 영향을 배제하고 전자회절자료를 기록하였다. Imaging plate의 전자빔 조사에 대한 기록 포화를 방지하기 위하여 자료 기록시에는 최소 illumination angle인 0.04 mrad으로 19초동안 노출시켰다. 이는 단위시간당 전자빔 조사선량으로서 약 $413 \text{ e}^-/\text{sec} \cdot \text{nm}^2$ 에 해당한다.

Imaging plate는 필름과 동일한 $80 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 의 물리적인 이미징 영역을 갖고 있고 pixel 크기는 $17.5 \mu\text{m} \times 17.5 \mu\text{m}$ 이며 전체 이미징 영역에서의 화소수는 5000×4500 이다. 입사전자에 대한 sensitivity는 약 $2 \times 10^{-14} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ 의 범위를 갖고 있으며 기록된 imaging plate는 DITABIS사의 laser-drum 방식 imaging plate scanner인 Micron 모델 (Type D-UR-V-IP)을 이용하여 디지털 이미지로 변환하였다. 디지털 이미지 파일은 8비트 (256 gray levels)로 변환하였고 해당 파일의 이미지 크기는 실제 필름에서 기록되는 면적인 $78 \text{ mm} \times 78 \text{ mm}$ 영역 (EM 912 Ω 장비에서의 이미지 기록 영역)이 아니라 $67.3 \text{ mm} \times 67.3 \text{ mm}$ 로 나타나게 되는데 보다 정확한 보정을 위하여 이미 알고 있는 Al 표준시편 회절환의 거리 측정과 카메라 상수 보정값으로 그 차이를 계산하였으며 실제 결과 보다 12.4% 만큼 축소되어 나타나는 걸 알 수 있었다. 따라서 이를 감안하여 그래픽 프로그램에서 이미지 크기를 12.4% 만큼 확대하였고 변환된 회절이미지는 CRISP-ELD 2.1 프로그램 (Calidris사, Sweden; Zou et al., 1993)을 이용하여 imaging plate에 기록된 Al 표준시편의 회절환과 d-spacing을 기준으로 실험 자료들의 scale을 보정하였다. CRISP-ELD 프로그램에서 일정한 회절각 범위를 설정하고 주요 회절 방향에 따른 선형 회절자료의 intensity를 정량화하여 이를 도식화하였다. 회절자료의 회절강도는 시편이 정확하게 입사 전자빔에 수직하지 않기 때문에 각각의 등가 회절면의 평균으로 계산하였다. 회절각에 따른 회절 자료의 radial intensity distribution plot에서 각각의 회절점들에 대한 intensity peak 위치로 해당 면들에 대한 d-spacing을 얻었다.

Al 표준시편의 회절환에 대한 디지털 이미지에서 측정된 면간 거리와 실제 면간 거리 간의 편차를 각각의 회절환에 대해 계산하고 고차 회절환으로 갈수록 나타나는 면간 거리 편차에 대한 경향성을 분석하

였다. 이러한 방법을 바탕으로 [001]방향의 빔조사 실험에서 사용된 gibbsite의 결정학적 면간거리 정보와 측정된 면간 거리의 편차를 각각의 회절방향에 대한 회절점들에 대해 계산한 후 그 경향성을 분석하였으며 상전이시에 나타나는 여러 전이 상들의 동정에 이용하였다. Gibbsite의 결정학적 면간거리는 해당 결정의 Wyckoff atomic positions (Wyckoff, 1964)를 가지고 Desktop Microscopist 프로그램 (Virtual laboratories, NM, USA)에서 계산하여 얻었다.

결과 및 고찰

면간거리를 알고 있는 Al 표준샘플의 회절환을 imaging plate에 기록한 후 실제 측정된 면간거리 값과의 차이를 통해서 기록된 디지털 이미지에서 유발되는 면간거리 오차를 계산하였다. 또한, 동일한 영역의 회절자료 이미징에 대하여 회절자료의 디지털 기록 크기가 그래픽 프로그램 상에서 실제 필름에서 기록되는 크기 ($78 \text{ mm} \times 78 \text{ mm}$)와는 달리 작게 나오기 때문에 이를 보정하고자 Al의 알고 있는 면간거리 값과 EM912 Ω 장비의 카메라 상수 보정 값 ($19.89 \text{ mm}\text{\AA}$ at CL = 580 mm)을 이용하여 디지털 이미지의 크기를 보정하였다. Imaging plate에 기록된 Al 회절환 이미지는 고차 회절환의 신호강도를 크게 하기 위하여 투과빔을 제외하고 원본 이미지의 회절 신호강도 히스토그램이 8비트 그레이 스케일 범위 ($0 \sim 256$ gray levels) 내에 고루 분포하도록 image leveling을 하여 변환하였다 (그림 1의 (a)). Al 표준샘플의 측정된 d_{mea} 값과 알고 있는 d_{cal} 값들과의 차이는 그림 1의 (c)에 나타내었다. 여기서 Al 표준샘플의 면간 거리 측정은 투과빔을 원점으로 intensity의 radial distribution plot을 30 회 반복 측정하여 평균 plot을 그림 1의 (b)에서처럼 얻은 뒤 각각의 회절환에 대한 intensity peak점의 위치로부터 얻었다. 측정된 d_{mea} 값과 알고 있는 d_{cal} 값들과의 차이는 그림 1의 (d)에서와 같이 저차 회절환에서 매우 큰 d-spacing 편차를 보이고 고차 회절환으로 갈수록 그 편차는 줄어들며 1차 지수 함수적 감소 경향을 따르고 있음을 알 수 있었다.

이는 실격자 공간에서의 imaging plate 기록에는 문

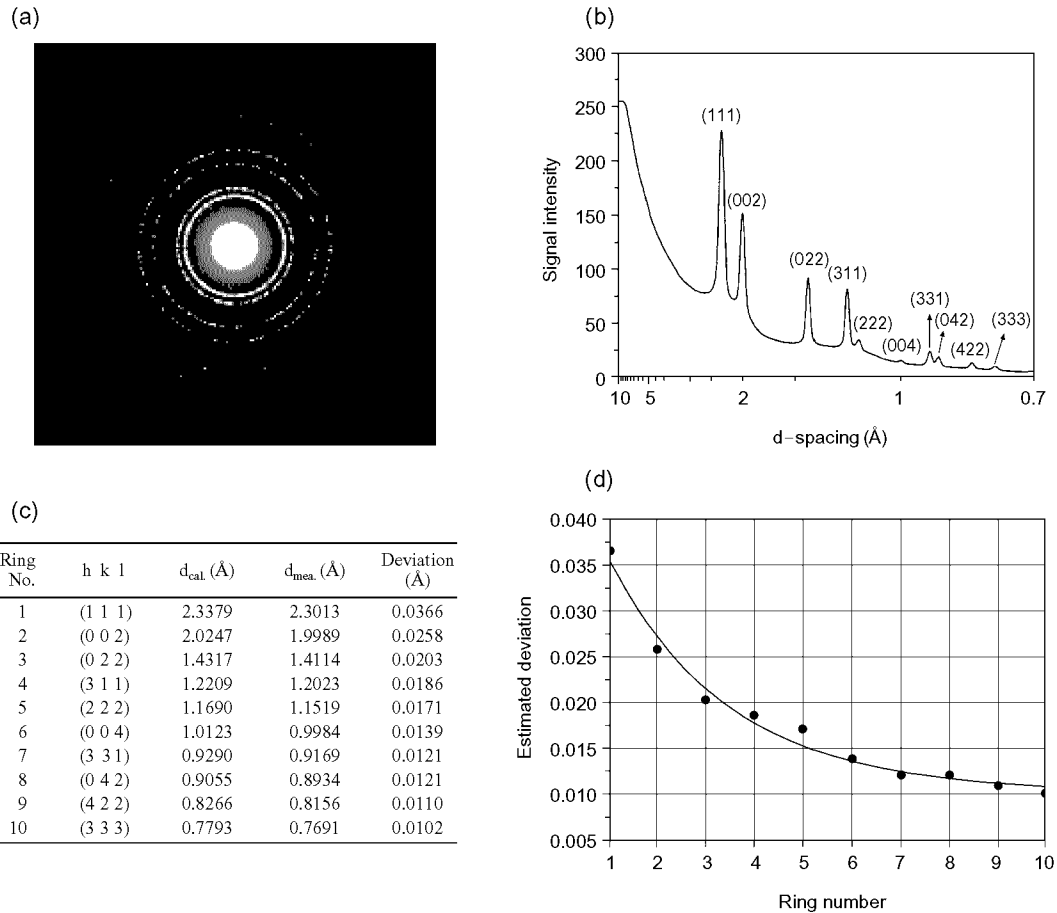


Fig. 1. (a) Electron diffraction ring pattern and (b) radial intensity distribution plot of Al standard specimen, (c) d-spacing list table for comparison between the measured and the calculated values, and (d) the d-spacing deviation plot followed up the first order exponential decay regime from the differences. The radial intensity distribution plot was obtained from 30 times averaging for each radial intensity distributions by CRISP-ELD software and each $d_{mea.}$ value indicated peak maximum point of each diffraction ring.

제가 되지 않지만 역격자 공간상에서 회절 자료를 기록할 경우 투과 빔을 원점으로 하여 방사 방향으로 존재하는 회절 자료의 분포에 대한 디지털 이미지의 각각의 화소들은 원점에서 고차 회절로 갈수록 서로 다른 d값 범위를 나타내고 이들의 차이가 1차 지수 함수적으로 감소하기 때문에 측정값과 계산값에서의 편차 또한 1차 지수 함수적으로 감소하는 경향을 나타내게 된다.

이러한 편차를 고려하지 않을 경우 Al의 1차 회절 환에서는 계산된 $d_{cal.}$ 값 대비 1.56%의 측정오차가 발

생하게 된다. Al과 같이 면간 거리가 매우 작은 시료가 아닌 경우에는 1차 회절자료에서의 오차는 이보다 훨씬 커지게 된다. 그림 1의 (d)에서와 같이 image plate상에 기록된 회절자료에 나타나는 면간 거리 측정오차 변화는 1차 지수 함수적 감소 경향을 나타낸다는 사실을 다른 시편의 회절 자료에도 동일하게 적용하면 보다 면밀한 상 동정을 수행 할 수 있게 된다. 후에 논의하겠지만 상기와 같은 보정은 gibbsite 시편의 연속 빔 조사 실험에서 빔 가열에 의해 출현하는 전이 상들의 동정을 비교적 정확하게 해석할 수 있게

한다. 그러나 본 방법은 연속 상전이 실험에서 출발물질로 사용된 gibbsite와 같이 이미 그 구조가 잘 알려진 경우에는 쉽게 적용할 수 있으나 회절자료 자체가 미지 시료인 경우에는 보정기준이 없기 때문에 측정 오차를 보정하는 것이 쉽지 않다. 내부표준법으로 2중 노출 이미지를 할 경우에는 가능하겠지만 그로 인한 이미지 신호강도의 손실이 데이터의 정량성을 감소시킨다는 점을 감수하여야 한다. 그러나 CCD (Charge coupled device) 기록인 경우는 이미지 위치가 기계적

으로 고정되어 있기 때문에 회절자료를 획득할 경우 투과 빔의 centering만 일정하게 실시하면 AI과 같은 표준 시료를 가지고 각각의 카메라 상수 값 하에서 나타나는 측정 오차 값 변화에 대한 1차 지수 함수적 감소 경향을 나타내는 실험식을 구한 뒤 역격자 공간 상에서 분포하는 미지 시료의 측정 회절 자료에 대해 보정함으로써 디지털 이미지에 나타나는 측정오차를 줄일 수 있다.

또 한가지 고려하여야 할 사항은 기록된 imaging

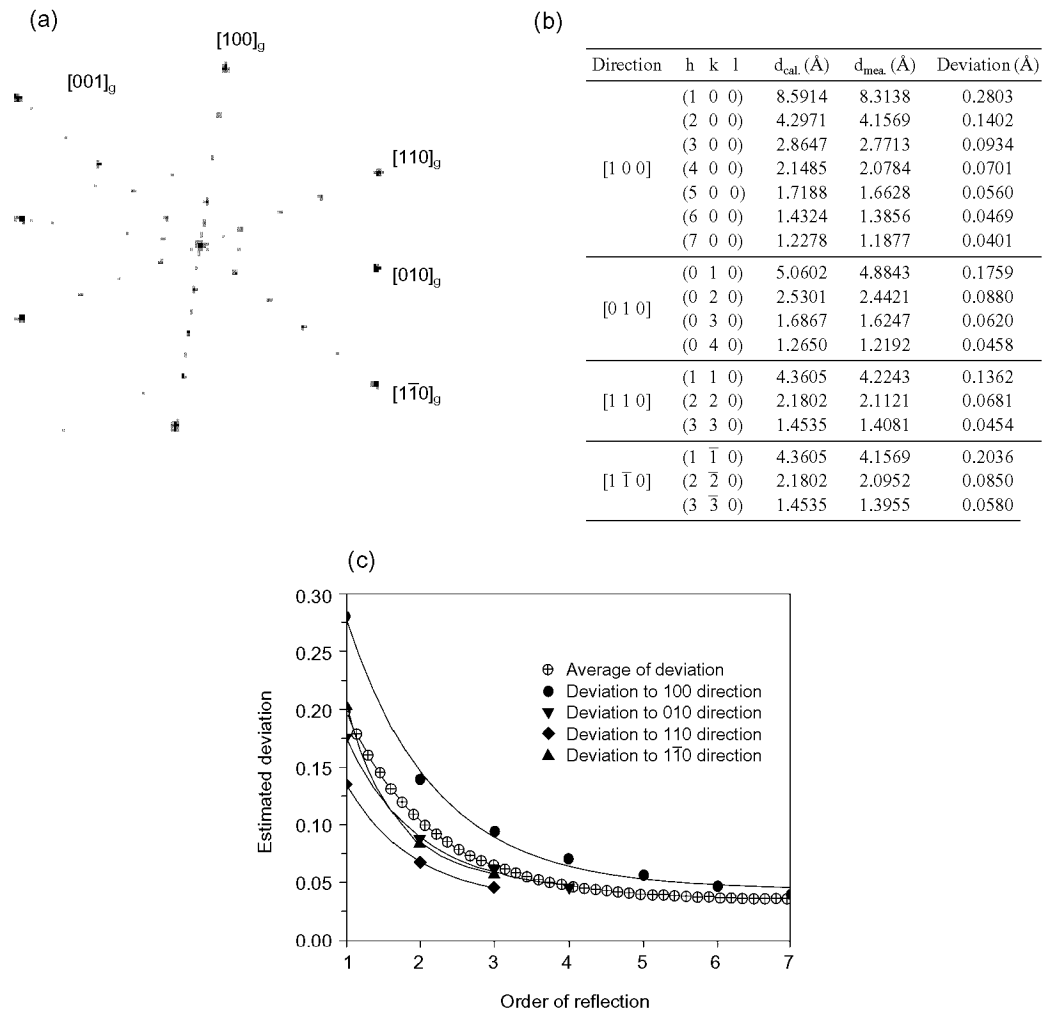


Fig. 2. (a) Electron diffraction pattern of [001] gibbsite and (b) d-spacing measurement ($d_{mea.}$) and calculation ($d_{cal.}$) list of each arrowed direction. (c) The plots of deviation values between the measured d-spacing and the calculated d-spacing (These curves can be well fitted to the first order exponential decay function and the mean curve of deviations was derived from those curves for the correction of d-spacing).

plate의 자료 처리에서 이미지 해상도가 적게 설정될 경우 하나의 화소가 담당하는 역격자 공간상에서의 길이 범위가 커지므로 컴퓨터상에서 측정하는 면간 거리 값에서의 오차는 커지게 되기 때문에 자료 처리 과정에서 기록된 이미지 크기와 같거나 보다 더 큰 이미지 해상도를 설정하여 면간 거리를 측정하는 것이 바람직하다.

예를 들면, 본 실험에서 사용된 imaging plate의 회절 자료를 고정된 카메라 상수 값(여기선 19.89 mmÅ 임) 하에서 8비트 채널로 read-out할 경우 imaging plate에 기록된 원본 이미지의 이미지 해상도는 644 pixels/cm이며 이때의 Al 1차 회절환에서 나타나는 측정오차는 앞서 언급하였듯이 1.56%인데 기록 이미지보다 2배 높은 1288 pixels/cm로 해상도를 설정할 경우 측정오차는 1.47%로 낮아지는 반면 기록 이미지보다 2배 낮은 322 pixels/cm로 설정한 경우에는 측정오차가 1.75%로 높아지게 된다. 따라서 imaging plate 이미지로 회절자료를 분석 할 경우 최소한 원본 이미지 해상도를 유지하거나 보다 높은 이미지 해상도를 설정하여 자료 처리를 하는 것이 바람직함을 알 수 있었다. 그러나 이미지 해상도가 2배 높게 설정되면 이미지 크기는 4배 증가하게 되고 보다 정확한 정량분석을 위해 16비트 채널로 read-out할 경우에는 다시 이미지 크기가 2배 증가하게 되므로 전체 이미지 파일 크기가 기하급수적으로 증가하게 된다. 따라서 불필요하게 이미지 해상도를 증가시켜서 자료처리에 많은 시간을 소모하는 것보다 목적에 맞게 적절한 이미지 해상도를 선택하여 데이터를 처리하는 것이 보다 효율적이다.

Gibbsite는 가열 및 전자 빔 조사에 의해 상전이가 일어나는 전형적인 무기수화물이다. 가해진 에너지는 주로 gibbsite 구조 내에 존재하는 OH⁻ 이온의 탈수화 과정에 사용되며 가열 온도 범위 및 전자 빔 조사 에너지의 범위에 따라 점진적이며 연속적으로 여러 전이 상들이 분포하게 된다. Gibbsite의 전이 상들은 비가역적 반응경로를 보이기 때문에 열역학적인 동질 다형이 아니며, 탈수화 정도에 따른 구조변화를 야기하므로 각각의 전이 상들은 서로 구조유사성 갖게 된다. 따라서 각각의 전이 상들은 서로 공통되는 면간 거리나 매우 유사한 면간 거리를 갖는 면들이 많아서 이들 전이 상들이 혼재해 있을 경우에는 회절자료에

의한 상 동정이 쉽지 않다. 그러나 상기와 같이 Al 표준시편의 면간 거리 분석과 동일한 방법으로 imaging plate에 기록된 gibbsite 상전이에 관한 전자회절자료를 분석하여 면간 거리 측정에 대한 오차를 줄임으로서 보다 정확한 상 동정을 할 수 있음을 알 수 있었다.

그림 2의 (a)는 imaging plate에 기록된 [001] 방향에서 관찰한 gibbsite의 전자회절자료이다. Gibbsite는 이미 그 구조가 잘 알려져 있으므로 구조 정보와 Desktop Microscopist 프로그램을 이용하여 면간 거리를 계산하였고 이를 기준으로 삼아 실제 측정된 면간 거리 값들에 대한 편차를 계산하였다. 각각의 회절 방향에 따른 회절면들의 측정된 면간 거리 d_{mea} 와 계산된 면간 거리 d_{cal} 그리고 이들 간의 면간 거리 편차를 그림 2의 (b)와 같이 얻을 수 있다. Al과 같이 회절환으로 나타날 경우에는 radial intensity distribution plot을 반복 측정하여 자료 기록시 imaging plate의 미세 굽음에 의해 발생하는 회절방향에 따른 기록 오차를 평균하여 줄일 수 있지만 gibbsite와 같이 점 회절 패턴인 경우는 imaging plate의 미세 굽음에 의한 회절 자료의 왜곡과 각각의 이미지 화소들이 차지하는 역격자공간상에서의 거리 범위에 따른 오차가 동시에 포함된다. 따라서 각각의 회절방향에 대한 면간 거리 분석과 편차를 그림 2의 (b)와 같이 계산하고 회절차수 증가에 따른 편차 경향을 나타내는 plot들을 그림 2의 (c)와 같이 그린 뒤 이들의 평균 편차 값의 회절차수 증가에 따른 실험식을 유도함으로써 gibbsite 전이 상들의 회절점 동정에 나타나는 면간거리 오차를 보정하여 보다 정밀한 상 동정을 수행할 수 있다. 그림 2의 (c)에서 나타난 각각의 회절방향에 따른 편차 변화 plot들을 평균한 실험식은 그래프의 curve fitting 방법을 통해서 (1)식으로 유도될 수 있다.

$$Dev. = 0.035 + \left(0.388 \times \exp - \frac{R}{1.155} \right) \quad (1)$$

여기서, Dev.는 계산된 d_{cal} 값과 측정된 $d_{measured}$ 값과의 편차이고 R은 각 회절점들의 회절 차수이다.

실험적으로 얻어진 면간 거리 보정식을 이용하여 그림 3의 (a)와 같이 전자빔 조사 전 gibbsite 시편의 [001]방향에서 관찰한 회절자료를 [310]방향과 [010]방향으로 나타나는 일련의 회절점들에 대한 intensity

distribution plot을 그리고 보정하게 되면 비교적 정확하게 전이 상들을 동정할 수 있다. 출발구조가 gibbsite이기 때문에 빔 조사 전 [001] gibbsite 회절자료를 보정하고 이에 대한 실험식을 이후 그림 3의 (b)와 같이 전자빔 조사에서 나타나는 전이 상들의 동정에 이용하여 면간 거리 오차를 최소화시킬 수 있다. 그림 3의 (c)와 (d)는 각각 gibbsite 회절점의 [310]방향과 [010]방향에 대해 나타나는 intensity distribution plot

들이고 실험적으로 보정되어 빔 조사 후 나타나는 전이 상들의 회절자료를 동정한 결과이다. 여기서 한 가지 고려하여야 할 사항은 imaging plate는 연속 회절자료 기록시 기계적으로 카메라 카트리지에 장착되어 공급되기 때문에 기록 자료의 중심은 언제나 흐트러진다는 점이다.

따라서 각각의 회절자료에 대한 원점을 자료 처리 과정에서 맞추는 것은 또 다른 측정오차를 유발하기

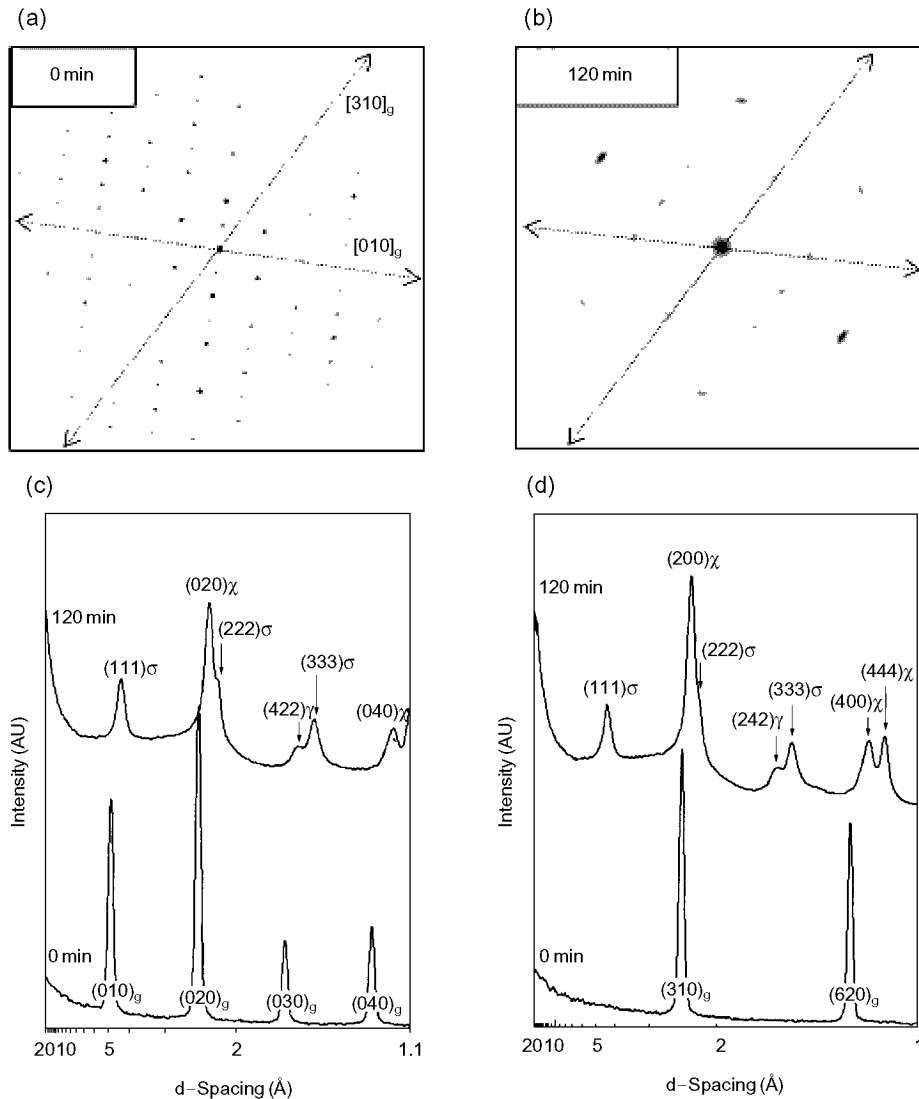
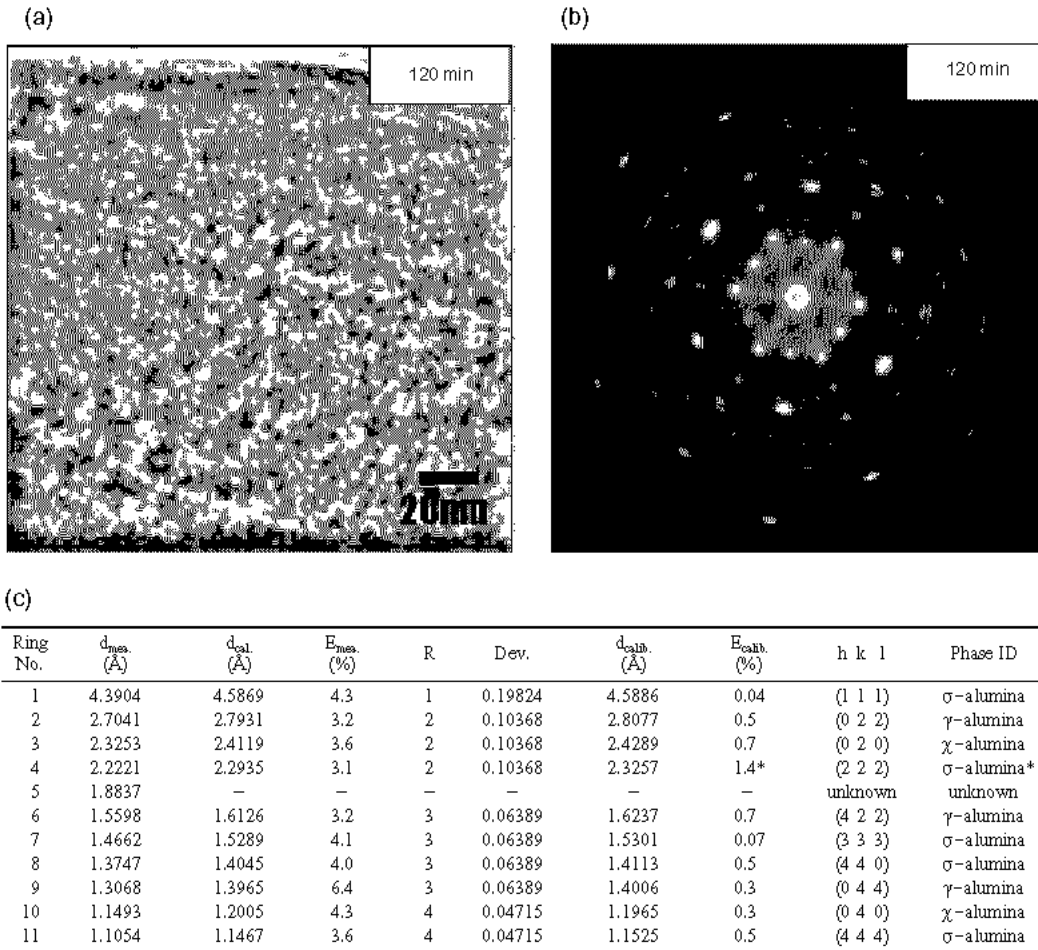


Fig. 3. Electron diffraction patterns of [001] gibbsite (a) as observed and (b) as irradiated by electron beam for 120 min and the comparison of intensity distribution plots before and after electron irradiation based on the directions of [310] and [010] gibbsite.

때문에 [001] gibbsite의 면간 거리 보정 실험식에서 R 값을 연속적인 값이 아닌 회절 차수로서 고려하여 전이 상들의 동정시 그들의 회절점에 가장 가깝게 위치한 gibbsite 회절점의 회절 차수를 사용하였다.

Gibbsite처럼 기본 구조로부터 연속적으로 구조가 변화하는 경우에는 구조 연속성이 있기 때문에 면간 거리 측정에 상기와 같이 gibbsite의 회절차수를 면간 거리 보정 실험식에 사용하여도 무리가 없다. 그러나 서로 구조가 다른 물질에 대한 회절 자료들이거나 동

질다형 물질과 같이 결정구조가 특정 조건에서 갑자기 변할 경우에는 출발 구조에 대한 회절자료의 면간 거리 보정을 그대로 적용하면 회절자료의 기록 위치 오차에 의해 정확성이 떨어지게 되므로 각각 기록된 imaging plate의 위치 오차를 줄이기 위한 선행 노력이 필요하다(Shibata et al., 2001). 만약 기계적으로 기록 위치가 고정된 CCD로 대면적의 이미지 기록이 가능하다면 상기와 같은 문제는 고려할 필요가 없다. 단지 각각의 카메라 상수 값에 따라서 표준시료에 대



*The assignment of (2 2 2) σ alumina reflection peak caused some error due to closely overlapping the width of each peak and relatively having a weak intensity to the peak of (0 2 0) χ alumina.

Fig. 4. (a) Particulate morphology and (b) diffraction pattern of irradiated [001] gibbsite specimen for 120 min. (c) More accurate phase identification of transitional phases formed from gibbsite by the correction of the d-spacing in imaging plate recording (R means the reflection order of transitional phase and is allotted as the gibbsite reflection order where the transitional reflection position is most close to).

한 회절자료로부터 면간 거리 보정을 위한 실험식을 확보하면 투과 빔을 원점으로 하여 분포된 어떤 회절 점이라도 정확하게 보정할 수 있다. 또한 imaging plate 와 같이 미세 연신 및 굽음 등에 의한 회절자료의 왜곡이나 off-line에서 촬영된 회절자료의 IP reader를 통한 디지털 이미지 변환시 드럼의 곡률에 의한 회절 자료의 변형 등을 걱정할 필요가 없다.

그림 4의 (a)와 같이 120분 동안의 전자 빔 조사에 의해 gibbsite는 점진적인 탈수화 과정을 거치고 여러 가지의 전이 상들이 나노 결정체로 형성되며 상호 존재하는 양상을 띤다. 해당 시편의 회절자료는 그림 4의 (b)와 같이 나타내었다. 이들 회절점들은 각각 존재하는 전이 상들을 반영한 것이고 전자빔 조사량에 따라 형성되는 전이 상의 비율은 달라지게 되며 회절점의 강도 또한 이에 영향을 받는다. 앞서 언급한 것처럼 gibbsite의 기본구조로부터 점진적이고 연속적인 탈수화 반응에 따른 구조 변화를 겪으면서 형성된 상들이기 때문에 상호 유사한 면간 거리를 갖는 면들이 많다. 따라서 필름과 같이 전자빔 조사량에 대한 dynamic range가 좁으면 회절점의 중첩으로 전이 상들 각각을 동정할 수 없으며, 전자빔에 민감하게 반응하는 시편에 대한 임계 전자 조사량에 대한 사전 정보가 없으면 정밀한 회절 자료를 획득할 수가 없다 (Kim et al., Unpublished data). Dynamic range가 필름보다 10^4 차수로 넓은 imaging plate는 그런 면에서 정밀한 회절자료를 용이하게 얻을 수 있으며 디지털 자료 처리가 가능하므로 정량적인 구조분석에 보다 유리하다. 그림 4의 (b)에서 회절점들에 대한 동정은 동일한 면간 거리를 갖는 회절환으로 표시를 하였다. 이는 각각 형성된 전이 상들이 서로 다른 결정학적 방향을 갖고 서로 인접하게 형성되며 회절면들의 방향 또한 하나로 고정되지 않고 약간의 회전 방향성을 갖기 때문이다. 투과빔을 중심으로 각각의 회절환에 상응하는 면간 거리와 전이 상들의 계산된 면간 거리 정보 및 실험적으로 보정된 면간 거리 값들과 그에 대한 상 동정 결과를 그림 4의 (c)에 나타내었다. 그림 4의 (c)에서 보듯이 실제 측정된 면간 거리 d_{mea} 값들과 계산된 면간 거리 d_{cal} 값들의 오차 E_{mea} 는 전체 평균 약 4%에 이른다. 이를 실험식 (1)을 이용하여 보정하게 되면 보정된 면간 거리 d_{calb} 값들과 계산된 면간

거리 d_{cal} 값들의 오차 E_{calb} 를 평균 0.5% 이내로 줄일 수 있으며 존재 전이 상들에 대한 정확한 상 동정이 가능함을 알 수 있다. 또한 point to point간의 측정을 통한 면간 거리 분석시 측정 오차를 줄이기 위해 수행하는 반복 측정과 같은 번거로운 시도들을 배제할 수 있다. 그림 4의 (c)에서 별표로 표시된 (222) σ -alumina 면의 경우 (020) χ -alumina의 회절 peak에 중첩되어 그림 3의 (c)와 (d)에서와 같이 shoulder 형태로 나타나기 때문에 정확한 회절점의 위치를 읽을 수 없었고 두개의 peak들 간의 deconvolution에 의해서 면간거리를 측정하였기 때문에 상대적으로 큰 면간거리 오차를 나타내고 있다. 이들 결과는 필름으로 기록된 무기시료의 전자회절도형에 대한 격자상수 측정시 내부표준법과 정밀한 측정도구 이용에 의해 획득할 수 있는 측정오차보다 (Lee & Kim, 1999) 더 작은 측정 오차를 나타내므로 imaging plate를 이용한 격자상수 측정시 상기 방법과 같은 보정을 하여주면 더 정밀한 격자상수 측정이 가능할 것으로 사료된다. 여기서 gibbsite의 회절 차수를 나타내는 R값은 앞서 언급한 바와 같이 전이 상의 회절점이 gibbsite의 회절점과 가장 가까운 위치에 있을 때의 gibbsite의 회절 차수이며 면간 거리 편차 보정값 Dev.는 식(1)에 의해 계산된 값이다. 따라서 보정된 면간거리 d_{calb} 값들은 $d_{mea} + Dev.$ 에 해당한다. Imaging plate에 기록된 전자 회절자료의 면간거리는 항상 $d_{mea} < d_{cal}$ 인 관계를 나타내는데 본 실험에서 사용된 IP reader의 경우 디지털 이미지 변환시 곡률을 갖는 드럼에 장착되어 이들이 회전하면서 드럼 축 방향으로 data를 읽는 것이 아니라 드럼 회전 방향으로 data를 읽음으로서 나타나는 회절 자료의 왜곡 때문으로 사료된다.

결 론

Imaging plate에 기록된 전자회절자료의 면간 거리 측정시 디지털 회절자료 이미지가 포함하는 오차요인들을 분석하고 이에 대한 실험적 보정을 수행함으로써 보다 정밀한 측정이 가능함을 알 수 있었다. 일반적으로 알려진 바에 의하면 전자 회절 자료에 있어 point to point간의 거리 측정만으로는 5~20%의 측정

오차를 유발하지만 회절자료에 대한 실격자 공간에서의 radial intensity distribution plot에 의해 최대 peak 점을 측정하는 경우 면간 거리의 오차는 약 4%로 줄어 들 수 있다. 그러나 연속적인 변화상일 경우 유사한 면간 거리를 갖는 면들이 존재하기 때문에 정확한 상 동정을 위해선 면간 거리 편차에 대한 분석과 보정을 수행하여야 하며 이를 통하여 측정오차는 약 0.5%로 줄어들어 회절 자료의 보다 정밀한 면간거리 분석과 상 동정이 가능함을 알 수 있었다. 본 실험에 적용한 실험적 보정 방법은 다음과 같다.

(1) TEM 장비의 보정된 카메라 상수 값을 이용하여 물리적인 이미지 영역과 실제 디지털로 기록된 이미지의 차이를 보정하여 준다(Point to point 거리 측정 시 5~20%의 면간 거리 측정오차 유발).

(2) 디지털 이미지로 기록된 전자회절 자료에서 보정된 카메라 상수를 이용하여 투과 빔을 기준으로 각 회절 방향들에 대한 radial intensity distribution plot을 실격자 공간에서 얻고 회절강도가 최대가 되는 점을 면간 거리로 읽는다(Intensity peak 점으로 동정시 면간 거리 오차 약 4% 유발).

(3) 회절강도가 최대가 되는 점을 측정된 면간거리 d_{mea} 로 읽고 계산된 면간거리 d_{cal} 과 비교하여 해당 면에서 나타나는 편차를 계산한다.

(4) 면간거리 편차에 대한 1차 지수 감소 함수의 실험식을 얻고 해당 실험식을 연속실험 결과로 얻어지는 전이 상들에 대한 회절자료에서 면간거리 보정식으로 활용하여 정밀한 상 동정을 수행한다(디지털 이미지에서 나타나는 측정오차 보정시 면간 거리 오차 약 0.5%로 감소).

참 고 문 헌

- Akira T, Shindo D, Oikawa T: Sensitivity and fading characteristics of the 25 μ m pixel size imaging plate for transmission electron microscopes. J Electron Microsc 45 : 232-235, 1996.
- Lee YB, Kim YJ: An investigation of lattice parameter measurement of inorganic crystals by electron diffraction patterns. Korean J Electron Microscopy 29(1) : 75-81, 1999.
- Mori N, Oikawa T, Harada Y, Miyahara J: Development of the imaging plate for the transmission electron microscope and its characteristics. J Electron Microsc 39 : 433-436, 1990.
- Mori N, Oikawa T: The imaging plate and its application. Advances in Imaging and Electron Physic 99 : 241-288, 1998.
- Oikawa T, Shindo D, Hiraga K: Fading characteristic of imaging plate for a transmission electron microscope. J Electron Microsc 43 : 402-405, 1994.
- Ohno T, Sengoku M, Arii T: Measurements of electron beam damage for organic crystals in a high voltage electron microscope with image plates. Micron 33(4) : 403-406, 2002.
- Shindo D, Hiraga K, Oku T, Oikawa T: Quantification in high resolution electron microscopy with the imaging plate. Ultramicroscopy 39(1/4) : 50-57, 1991.
- Shibahara H, Numaguchi K, Kawasaki M, Takizawa H: Quantification of oxygen vacancies in perovskite using a 300 kV HREM with an imaging plate. J Electron Microsc 44(4) : 174, 1995.
- Shibata T, Ikematsu Y, Shindo D: Elemental mapping using omega type energy filter and imaging plate. J Electron Microsc 50(1) : 29-31, 2001.
- Wyckoff WG: Crystal structure 2nd edit. 2 : 78, 1964.
- Zou X, Sukharev Y, Hovmoller S: Quantitative electron diffraction new features in the program system ELD. Ultramicroscopy 52 : 436-444, 1993.

< 국문초록 >

Imaging plate에 기록된 전자회절 자료의 면간 거리 분석과 상동정시 나타나는 오차 요인들을 고찰하고 실험적인 보정방법을 도출하였다. 각각의 회절방향에 대한 radial intensity distribution plot과 실험적으로 도출된 면간 거리 보정식에 의해 전자회절 자료의 디지털 이미지에서 면간 거리 측정오차는 약 0.5%로 낮아짐을 알 수 있었다. Al 표준시료를 이용하여 imaging plate에 기록된 전자회절 자료의 면간 거리 편차 경향을 분석한 후 [001] gibbsite 시편에 동일한 실험적 보정을 수행하여 120분간의 전자빔 조사로부터 형성된 여러 전이 상들에 대한 면간 거리 측정 및 상 동정을 보다 정밀히 수행할 수 있었다. 그 결과, gibbsite로부터 형성된 주요 전이상들은 χ 알루미늄, γ 알루미늄, σ 알루미늄으로 구성됨을 명확하게 동정할 수 있었다.