

# 비 결정 축(off-zone axis)으로 입사된 빔에 대한 고 분해 투과전자현미경 이미지에서 HOLZ 반사 빔의 효과

김 황 수\*

경성대학교 이과대학 물리학과

## Effects of Higher-Order Laue Zone Reflections on HRTEM Images for Illumination along an off-Zone Axis of a Crystal

Hwang Su Kim\*

Department of Physics, Kyungsung University, Busan 608-736, Korea

(Received November 12, 2007; Accepted December 6, 2007)

### ABSTRACT

In this paper we explored a possibility of observation for effects of higher-order Laue zone (HOLZ) reflections on high resolution transmission electron microscope (HRTEM) images for illumination along an off-zone axis of a crystal. The analysis of the observation could give useful three dimensional crystal structure information. For the image simulation the Howie-Whelan equation was used with modification of including HOLZ reflections. This study clearly indicates that HRTEM images for a very thin crystal tilted by a few degrees from a zone axis show the effects of HOLZ reflections and contain some information of atomic arrangements along the zone axis.

**Keywords :** HRTEM, HOLZ reflections, Howie-Whelan equation

### 서 론

투과 전자현미경(TEM)을 이용한 고 분해 현미경 실험(HRTEM)을 통하여 결정 시료에 대한 3차원적 데이터를 얻고자 하는 노력이 최근 활발히 시도되고 있다. 이를 위하여는 적어도 독립된 3개의 결정 축(zone axis)에 대한 분석 가능한 HRTEM 이미지를 얻을 필요가 있다. 가장 이상적인 경우는 낮은 지수의 3개의 zone 축에 대한 HRTEM 이미지를 얻을 때이다.

그러나 실제적으로 이들 zone 축간의 각도가 보통  $30^\circ \sim 90^\circ$  범위에 있다. 이 범위는 현재 이용되고 있는 대부분에 고 분해용 전자현미경에서 시료의 tilting 범위를 넘는다. 비록 이러한 tilting이 가능한 현미경을 사용할 경우라도 tilting에 따라 회절 조건이 현저히 변한다. 우선 전자 빔 방향으로의 유효 시료두께가  $30^\circ$ 의 tilting에 경우 1.15배 증가하지만  $60^\circ$ 의 경우 2배로 증가한다. 그런데 HRTEM 이미지는 이러한 유효 시료두께 변화에 따라 일반적으로 크게 변한다. 더욱이 시료표면이 입사 빔과 크게 경사를 가질 경우 시

\* Correspondence should be addressed to Prof. Hwang-Su Kim, Department of Physics, Kyungsung University, 110-1 Daeyon-dong, Namgu, Busan 608-736, Korea. Ph.: (051) 620-4621, Fax: (051) 628-6059, E-mail: jwa@ks.ac.kr

로 밑 표면 위치에 따라 defocus 값이 변하므로 이를 고려하는 이미지에 대한 시뮬레이션 공식 자체의 수정이 필요 할 수가 있다.

또 다른 방법은, 한 zone-축의 이미지와 함께 이 축으로부터 대체로  $10^\circ$  이내로 tilting한 축들에 대한 이미지들을 얻는 방법이다. 이로부터 시뮬레이션을 통한 비교 분석에 의해 유용한 3차원적 결정 구조 정보를 얻는 것이 적어도 이론적으로는 가능하다. 이 방법의 예상되는 장점은 비교적 용이하게 이 실험을 수행 할 수 있고, 앞의 방법에서 지적된 결정의 유효 두께 증가나 defocus 위치 변화 등의 문제가 최소화 되는 점이다. 반면 이 경우 3차원적 결정구조 정보를 얻기 위하여는 관측 가능한 HOLZ (Higher Order Laue Zone)의 반사 빔의 효과가 이미지에 나타나야 하고 따라서 시뮬레이션에 이 효과를 포함하는 동역학적 회절이론 공식을 사용하여야 한다(앞의 방법에는 HOLZ 빔의 효과는 보통 무시 할 정도 적은 회절 조건에 해당되고 따라서 시뮬레이션에는 ZOLZ (Zero Order Laue Zone) 반사 빔만을 보통 고려한 비교적 간단한 공식이 적용된다 이 경우 zone-축으로 투영된 2차원적 결정구조 정보만 얻는다). 그러면 공식에 입력되는 빔의 수도 수 배 증가되고 이에 따르는 컴퓨터 계산시간도 현저히 증가 할 것이 예상된다. 이러한 예상하에 현실적인 실험 상황에서 이 방법에 의해 유용한 3차원적 결정구조 정보를 얻을 수 있는지에 대한 가능성을 이론적으로 규명 해 보고자 하는 것이 이 논문의 목적이다. 이 탐색에는 최근의 개량된  $C_s$ -조정 FEG-TEM, 즉 현미경의 구면수차 계수를 양의 수십  $\mu\text{m}$ 에서 음의 수십  $\mu\text{m}$ 로 조절 가능하고 또한 Damping Envelope도 현저히 개선된 TEM (예: Jia et al., 2004; Tillmann et al., 2004; Lentzen, 2006) 장비와 Image processing의 통계적 처리에 의한 'Exit Wave Reconstruction' 방법 (예: Coene et al., 1992; Allen et al., 2004, 2006) 모두 실용 가능한 실험조건을 전제로 하고 있다. 아래의 동역학 회절 이론 고찰에는 HOLZ 반사 빔들을 포함하는 HRTEM 이미지 시뮬레이션에 적합한 공식이 무엇 인지를 탐색하고, 이를 적용한 2000 계열의 고강도 Al-Cu-Mg 합금의 주요 석출입자인 S-상 결정 ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ )에 대한 tilted-HRTEM 이미지 시뮬레이션 분석을 통해 이 연구목적의 결론을 얻고자 한다.

## 이론 및 방법

### 1. 동역학적 회절이론 고찰

#### 1) Eigen-value equation method

무한 완전 결정 내에 입사 전자의 파동함수는 후진 산란(backward scattering)을 무시 할 때, 다음과 같은 행렬 함수의 고유치 방정식(eigenvalue equation) 해로부터 얻어진다(Hirsch et al., 1977; Kim & Sheinin, 1982).

$$\mathbf{AC}^{(i)} = \gamma^{(i)}\mathbf{C}^{(i)} \quad (1)$$

여기서  $\mathbf{C}^{(i)}$ 는 고유 열-벡터(eigen-column vector)로서 행렬 요소는  $C_g^{(i)}$ 이고, Bloch wave  $b^{(i)} = \sum_g C_g^{(i)} \exp[2\pi i(\vec{k}^{(i)} + \vec{g}) \cdot \vec{r}]$ 의 Fourier 계수이다. 그리고  $\mathbf{A}$ 의 행렬 요소는 다음으로 주어진다.

$$A_{gg} = Q_g/P_g, A_{gh} = U_{g-h}/P_g \quad (2)$$

위에 식들에서  $\mathbf{g}$ 와  $\mathbf{h}$ 는 결정의 역 격자 벡터들을 나타내고, Bloch wave 벡터  $\mathbf{k}^{(i)} = \mathbf{K} + \gamma^{(i)}\mathbf{n}$ ,  $Q_g = -g^2 - 2\mathbf{K} \cdot \mathbf{g}$ ,  $P_g = 2\mathbf{n} \cdot (\mathbf{K} + \mathbf{g})$ ,  $U_{g-h} = (2me/h^2)V_{g-h}$ ,  $V_g$ 는 결정 퍼텐셜의 Fourier 계수이다.  $\mathbf{K}$ 는 결정의 평균 퍼텐셜에 의해 조정된 입사 전자의 파-벡터이다.  $\mathbf{n}$ 는 시료 입사 표면의 수직 단위 벡터이다(Fig. 1 참조). 일반적으로  $g$ 값이 증가 할수록  $V_g$ 는 감소한다. 따라서 (1)의 수치 해에서 HRTEM 이미지 시뮬레이션에는 대체로  $g \leq 10 \text{ nm}^{-1}$  범위의 유한  $N$ 개 회절 빔들이 이용되고 그 이상은 고려하지 않는다. 이러한 경우 (1)식에  $\mathbf{A}$  행렬의 크기는  $N \times N$ 이며 이 방정식에 해는  $N$ 개의 고유 값과 대응되는 고유벡터의 해를 갖는다. 즉  $i = 1 \dots N$ 이 된다. 여기서 반듯이 유의 해야 할 것은 (1)식은 HOLZ 반사 빔들을 포함하는 3차원적 회절 빔들에 대한 해를 주는 일반적인 식이라는 점이다. 또한 전자 빔의 결정내의 흡수(absorption) 효과는  $V_g \rightarrow V_g + iV_g'$ 의 복소수로 치환하여 얻고 이 경우 위 식에 각 항들은 또한 복소수가 된다. 여기서  $V_g'$ 는 현상론적으로 가정한 흡수 결정 퍼텐셜의 Fourier 계수이다(Hirsch et al., 1977). 그러면 이들 해로부터 회절 빔의 진폭은 다음 식으로 구해진다.

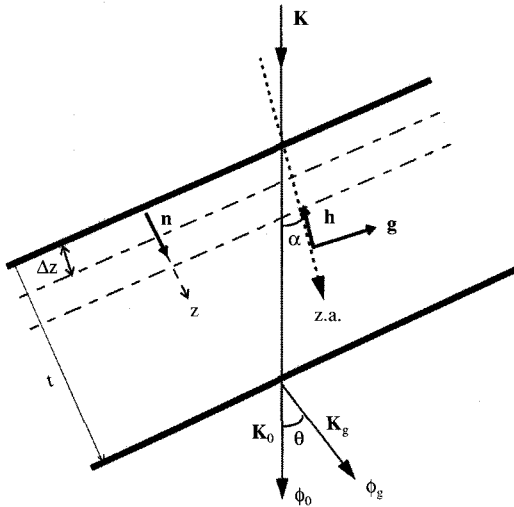


Fig. 1. Schematic drawing of a crystal slab with a thickness of  $t$ .  $\mathbf{K}$  is the incident wave vector,  $\mathbf{K}_0$  and  $\mathbf{K}_g (= \mathbf{K} + \mathbf{g})$  are wave vectors of the transmitted wave of  $\phi_0$  and the diffracted wave of  $\phi_g$  respectively. The z.a. means the zone axis of ZOLZ of  $\mathbf{g}$  and thus  $\mathbf{h} + \mathbf{g}$  represent HOLZ reciprocal lattice vectors. The  $\mathbf{n}$  is a unit vector in z-direction normal to the entrance surface. and  $\Delta z$  is a slice thickness.

$$\phi_g = \sum_i \chi^{(i)} C_g^{(i)} \exp(2\pi i \gamma^{(i)} z) \quad (3)$$

이 식에서  $\chi^{(i)}$ 는 시료 입사 표면의 경계조건 ( $\phi_0=1$ , 그 밖에  $\phi_g=0$ )로 부터 구해지는 여기 계수(excitation)이고  $z$ 는 시료 입사 표면의 수직 방향으로의 깊이이다(Fig. 1참조). 흡수가 없다고 가정 할 경우 회절 강도의 전체 합은 다음 성질을 만족 한다.

$$I_T = \sum_g |\phi_g|^2 = 1 - \delta \quad (4)$$

대부분에 회절 조건에서  $\delta$ 는 0.05 이내 값이다(Kim & Sheinin, 1988).

### 2) Howie-Whelan (HW) equation

(3)식을  $z$ 로 미분하여 정리하면 다음의  $N$ 차원 행렬 미분 방정식이 구해진다.

$$\frac{d}{dz} \mathbf{u} = (2\pi i) \mathbf{A} \mathbf{u} \quad (5)$$

$\mathbf{u}$ 는 회절 빔의 진폭  $\phi_g$ 를 행렬 요소를 갖는  $N$ 차원

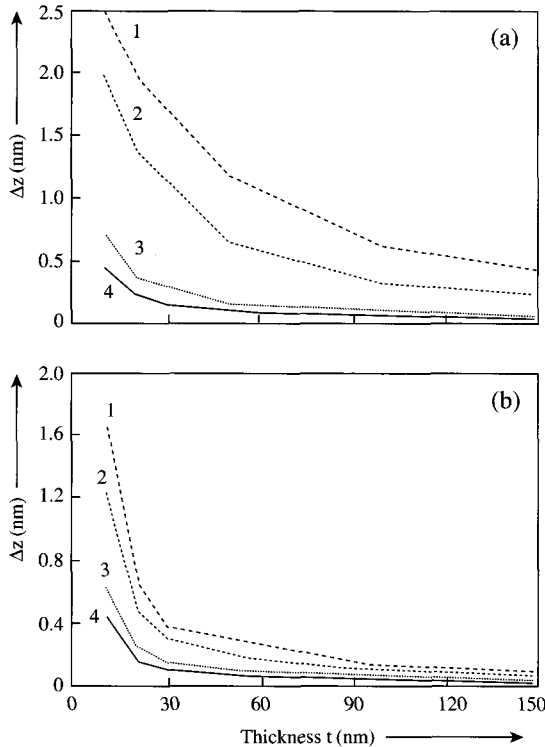
열 벡터,  $\mathbf{A}$ 는 (1)식과 같은  $N \times N$  행렬이다. 이 방정식은 아래 논의될 대칭 Laue 회절 조건하에 완전결정에 대한 Howie-Whelan 방정식에 해당된다(Hirsch et al., 1977). (5)식의 수치 해는 초기조건  $\mathbf{u} = (\phi_0=1, \text{ 그 밖에 } \phi_g=0)$ 로 시작해서 결정을 표현 수직 방향으로  $\Delta z$ 의 두께를 가진 얇은 분층으로 나누어 순차적으로 반복해 대입 함으로써(iteration method) 원하는 깊이  $z$ 에서 회절 빔의 진폭 값을 얻게 된다.

### 3) 대칭 Laue 근사(symmetrical Laue (SL) approximation)

만약 Fig. 1에서  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{g} = 0$ 이고  $\alpha$ 가 mrad정도로 적어 입사 빔의 방향  $\mathbf{K}$ 가  $\mathbf{n}$ 과 거의 평행한 경우를 SL 조건으로 분류한다. 물론 이러한 조건은 대체로 입사 빔이 결정의 zone축 가까이 입사하여 ZOLZ의 2차원 평면에 속한  $\mathbf{g}$ 의 회절 빔만이 현미경 상에 기여될 때만 족된다. 이러한 경우 (2)식에  $Q_g \approx 2K_z S_g, P_g = 2K_z, K_z = K \cos(\alpha), S_g$ 는  $\mathbf{g}$ -회절 빔이 Bragg 반사조건에서 벗어난 정도를 나타내며 벡터  $(\mathbf{g} + S_g)$ 는 정확하게 Ewald 구 표면에 놓인다. 이들 관계식을 (1)식 혹은 (5)식에 대입하면 정확하게 Hirsch et al. (1977)의 책에 표현된 공식과 같고 (4)식의  $\delta=0$ 이 된다.  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{g} \neq 0$ 인 경우  $z$  방향을  $\mathbf{g}$ 의 수직방향으로 정의하고 약간의 수학적 정리를 하면 위의 관계가 근사적으로 성립된다. 따라서 특별한 경우(Kim & Sheinin, 1985)를 제외하고 시료 표면의 경사효과는 대부분 경우 고려하고 있지 않다.

### 4) The Multislice (MS) method

광학적 접근 방법에 의한 MS 방법의(전자)회절 진폭 계산 알고리즘은(Cowley, 1975) 이미 상용화 되어 HRTEM 이미지 시뮬레이션에 널리 이용되고 있다. Goodman & Moodie (1974)는 결정의 분층(slice) 두께가  $\Delta z \rightarrow 0$ 으로 접근 될 때, 이 MS 방법에 의한 공식은 SL 조건하에 (5)식 즉 HW 방정식과 같아짐을 보였다. 따라서 이 방법도 본질적으로 (5)식과 같은 다차원 미분 방정식의 수학적 구조를 갖는다고 사료된다. 이들 공식에서  $\Delta z$ 는 물론 수학적 미분 량  $dz$ 의 근사치 값이고 물리적인 실제의 결정 구조와는 직접적인 대응관계가 아님을 유의하여야 한다. 이 사실은 또한 MS 방법이 zone축( $z$ -방향)에 투영된 2차원적 결정 퍼텐셜 모델을 기초로 한 것임을 상기하면 자명하게 이



**Fig. 2.** The slice thickness  $\Delta z$  versus thickness of S-phase crystal ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) along [100] direction under the condition of (4) in text. (a) and (b) are due to the Howie-Whelan equation and the multislice method, respectively. The curves 1, 2, 3, and 4 are corresponding to TEM accelerating voltages: 1,250 kv, 800 kv, 300 kv and 200 kv, respectively.

해된다. 비교적 최근 이 방법을 확장하여 HOLZ 반사 빔들을 포함하는 CBED (Convergent Beam Electron Diffraction) 시뮬레이션에 이용하려는 시도가 있었다 (Ishizuka, 1982, 1998, 2004; Kilaas et al., 1987; Qin & Urban, 1990; Chen et al., 1997). 그러나 확장된 공식들이 매우 복잡하여 실용성에 대한 의문은 아직 남아 있다고 본다.

##### 5) 위의 각 방법들에 대한 장 단점 비교 고찰

우선 (1)식은 결정 내에 전자회절 진폭을 계산하는데 가장 정확한 결과를 주는 표준 공식이다. 다만 컴퓨터 계산에서 회절진폭을 얻기 위하여 고유치, 고유벡터 및 여기 계수를 모두 얻어야 함으로 A 행렬 크

**Table 1.** The crystal structure of S-phase ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ). Space group: Cmc $m$  (No. 63), Orthorhombic with 16 atoms/cell

The PW model: $a_s=0.400$ nm, $b_s=0.923$ nm, $c_s=0.714$ nm					The refined RaVel model: $a_s=0.403$ nm, $b_s=0.930$ nm, $c_s=0.708$ nm				
Site no.	Atom	x	y	z	Atom	x	y	z	
8 (f)	Al	0	0.356	0.056	Al	0	0.362	0.056	
4 (c)	Cu	0	0.778	0.25	Mg	0	0.765	0.25	
4 (c)	Mg	0	0.072	0.25	Cu	0	0.074	0.25	

기가 증가하는 경우 계산시간이 길어질 뿐만 아니라 컴퓨터 메모리 문제도 발생시키는 문제점이 있다. 저자의 경험으로 한 HRTEM 이미지 시뮬레이션에서 전자회절 빔의 수  $N$ 이 170을 넘을 경우 보통의 PC를 이용한 계산이 가능하지 않음을 보여주었다. 반면 (5)식에 의한 HW 방정식 혹은 MS 방법은 회절 진폭 자체가 매회 반복과정에서 곧바로 얻어지기 때문에 계산 시간이 (1)식 계산과 비교해 훨씬 빠르고 메모리도 수십 배 확장이 가능하다. 이러한 장점이 있는 반면 신뢰 할만한 정확한 결과를 주는 층 두께  $\Delta z$ 의 크기를 결정하는 문제가 있다. 이를 정하는 기준으로 주어진  $\Delta z$ 에 대해 전체 강도의 합의 공식 (4)에서  $\delta$ 가  $\pm 0.05$  이내로 수렴하여야 한다고 보고 있다 (Goodman & Moodie, 1974). 물론 이 기준이 필요조건임에는 틀림없지만 필요충분 조건인지는 확실하지 않다. 더욱이 이 조건은 흡수(absorption)가 없다는 가정 하에 성립되는 식임을 유의 할 필요가 있다.

그리고 일반적으로 결정 두께가 증가 할 수록 층 두께  $\Delta z$ 는 더욱 얇게 주어져야 함이 수학적으로 예측된다. Fig. 2는 HW 방법과 MS 방법 각각에 대해 이러한 관계를 보여주고 있다. 이 계산에서 이용한 결정은 Al-Cu-Mg 합금의 S-상 석출 입자인  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ 이다 (Table 1: PW model 참조). 입사 빔의 방향은 [100]-zone축에 평행하고 그리고 회절 빔의 수는  $N=521$  (모두 ZOLZ 회절 빔들)이 주어졌다. 각 현미경의 가속전압에 대해  $\delta$ 가  $\pm 0.05$ 이내의 값을 주는, 결정 두께의 증가에 따른  $\Delta z$  값들을 계산하였다. 그림에서 결정 두께가 증가할 수록 층 두께  $\Delta z$ 는 급속히 감소함을 볼 수 있다. 150 nm 두께에서 HW 방법에 의한 것은

$\Delta z=0.43$  nm (1,250 kv), 0.23 nm (800 kv), 0.054 nm (300 kv), 0.023 nm (200 kv); MS 방법에 경우  $\Delta z$ 는 각각의 경우 0.088, 0.060, 0.038, 0.025 nm이고 HW 방법에 의한 것 보다 현저히 적다. 물론 반복 횟수는  $150/\Delta z$ 임으로 컴퓨터 계산 시간도 그만큼 길어진다. 이 결과는 비교적 두꺼운 결정에 대해 MS 방법에 의한 것 보다는 HW 방법에 의하는 것이 회절진폭 계산에 더 효율적임을 나타내는 것이어서 흥미롭다. 그러나 두께가 10 nm 이하에서는 MS 방법이 다소 더 효율적임을 보였지만 실질적인 계산시간 면에서 의미 있는 차이는 없었다. 여기서 주목해야 할 것은 이  $\Delta z$  대 결정 두께 관계가 주어지는 행렬의 A에 값에 따라 크게 변한다는 사실이다. 가령 Au인 경우는  $\Delta z$ 는 위의 결과보다 훨씬 적은 반면 Cu의 [100]-zone축에 대해서는 100 kv 가속 전압에 대해 200 nm에서  $\Delta z=0.4$  nm 정도로 효율성이 높게 나타난다(Cowley, 1975). 이러한 성질은 A의 의해 주어지는 다차원 복소수 곡면 형태에 따라 미분 변화율이 크게 변화는 수학적 구조에 의한 것임을 말해주고 있다. 그러므로 경우에 따라서는 HW이나 MS 방법에 의한 수치적 계산이 실질적으로 불가능한 경우도 수학적으로 충분히 예상 할 수 있다. 여기서 유의 할 것은 전위결함이나 변형 장에 대한 현미경 이미지의 시뮬레이션에 대해 (1)식의 고유치 방법을 적용할 때에도 결정을  $\Delta z$ 의 분층으로 나누어 각 층면에서 경계조건을 적용 계산한다. 그러나 이 경우  $\Delta z$ 는 수학적 미분양이 아니라 결정 퍼텐셜의 깊이에 따른 변화율에 의해 결정되는 물리적 양이다. 따라서 이 값은 결정 두께와는 무관하고 또한 (4)식의 관계는 자동으로 만족된다. Kim (2005) 논문에서 전위결함에 대한 LACBED 패턴 시뮬레이션에는 결정두께 200 nm, 그리고  $\Delta z$ 는 2 nm에서 4 nm의 범위가 주어졌고 이 범위에서 공히 실험결과와도 잘 일치함을 보였다.

## 2. 이미지 평면 (image plane)에서 HRTEM 이미지

HOLZ 반사 빔들이 고려된 HRTEM 이미지에 대한 파동함수의 강도는 다음 식으로 주어진다.

$$I(\vec{r}) = \left| \sum_{\mathbf{H}} \phi_{\mathbf{H}}(t) \exp[-i\chi(\mathbf{q}, \Delta f)] D(\mathbf{q}, \Delta f) \exp(2\pi i \vec{\mathbf{H}} \cdot \vec{\mathbf{r}}) \right|^2$$

$$= \left| \sum_{\mathbf{g}} \left\{ \sum_{\mathbf{h}} \phi_{\mathbf{g}+\mathbf{h}}(t) \exp(2\pi i \mathbf{h} t_0) \right\} \exp[-i\chi(\mathbf{q}, \Delta f)] D(\mathbf{q}, \Delta f) \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \vec{\mathbf{X}}) \right|^2 \quad (6)$$

이 식에서  $\mathbf{H}=\mathbf{g}+\mathbf{h}$ ,  $\mathbf{g}$ 는 입사 빔의 거의 수직인 ZOLZ 평면에 속하는 역 격자 벡터들이고  $\mathbf{h}$ 는 이 zone-축에 평행한 역 격자 벡터이다. 따라서  $\mathbf{H}$ 는  $\mathbf{h} \neq 0$ 일 때 HOLZ에 속하는 역 격자 벡터들을 의미하게 된다.  $t$ 는 결정표면의 수직 방향으로 측정된 두께,  $t_0$ 는 zone-축에 평행 방향으로 측정된 유효 결정 두께이다(Fig. 1 참조).  $\phi_{\mathbf{H}}(t)$ 는 결정 밑 표면에서 회절진폭이며 (1)식의 고유치 방법이나 (5)식의 HW 방법에 의해 구해진다. MS 방법에 대해서는 HOLZ 회절 빔을 포함 할 경우 이용되는 공식이 아직 정립이 안되었다고 사료된다.  $\chi(\mathbf{q}, \Delta f)$ 는 현미경의 구면 수차 및 defocus값에 의한 회절진폭의 상(phase) 변화 값,  $D(\mathbf{q}, \Delta f)$ 는 Damping Envelope 함수이고  $q$ 는 산란 벡터의 크기이다. 이들 함수들은 부록에 정리 요약되어 있다.  $\mathbf{X}$ 는 상 평면에서 위치 벡터이고 Fig. 1에서  $\alpha$ 값이 적은 경우 ZOLZ 평면과 거의 일치하게 된다.

## 3. C<sub>s</sub>-조정 FEG TEM

하나의 결정 zone-축으로부터 수 도 경사된 상태에 원자 배열 구조의 정보를 얻기 위하여는 HRTEM 이미지에서 원자들간에 겹침이 최소화 되어야 함으로 가능한 한 시료 두께가 얇아야 한다. 그리고 이러한 얇은 시료의 경우 현미경의 가속 전압이 낮아야 분석 가능한 HRTEM 이미지를 얻을 수 있다. 가속 전압이 클 경우 투과 빔에 대한 결정 원자에 의한 산란 빔의 강도가 상대적으로 적어 의미 있는 이미지를 관측하기 어렵다. 그리고 물론 현미경의 구면 수차 및 Damping Envelope에 의한 이미지 왜곡도 최소가 되어야 함으로 이러한 조건에 부합되는 투과 전자현미경으로 120 kv의 C<sub>s</sub>-조정 FEG TEM이 이용 가능하다. 이러한 장비에 대해 HRTEM 이미지 이동이 최소이고 최적의 contrast를 주는 C<sub>s</sub>와  $\Delta f$ 는 다음 식으로 주어짐이 알려져 있다(Jia et al., 2004; Tillmann et al., 2004; Lentzen, 2006).

$$C_s = -\frac{64}{27} \frac{1}{\lambda_{g_{\max}}^3} \quad (7)$$

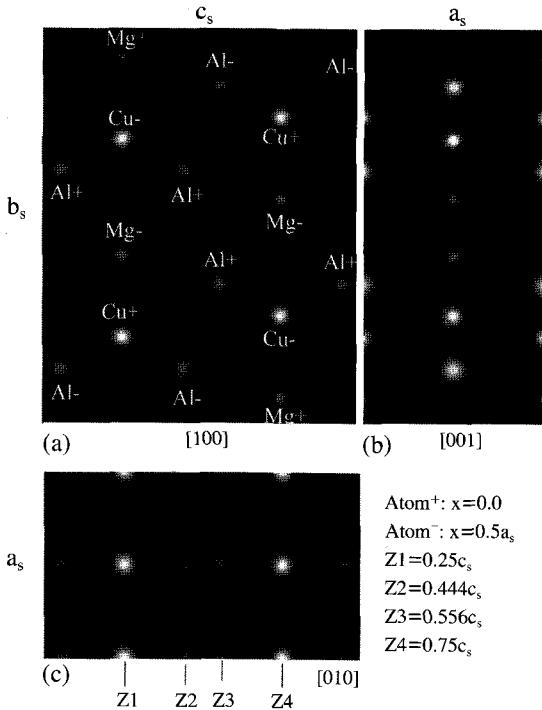


Fig. 3. The simulated crystal potential in a unit cell of S-phase crystal projected along [100] direction (a), [001] direction (b) and [010] direction (c) for the PW model. For the RaVel model, Cu and Mg are exchanged (see Table 1).

$$\Delta f = \frac{16}{9} \frac{1}{\lambda g_{\max}^2} \quad (8)$$

이 경우  $C_s$ 는 음의 부호이고  $\Delta f$ 는 양의 부호로 종전의 TEM에 의한 HRTEM 이미지에 주어지는 값의 반대 부호를 가진다. 그러므로 이 조건은 대체적인  $\chi(q, \Delta f) \sim +\pi/2$ 를 주고 이때 원자의 위치는 밝게 나타난다.  $g_{\max}$ 는 HRTEM에서 이미지에 실질적으로 기여되는 회절 빔들의 최대 역 격자 벡터 값이다. 현재 이용되는 낮은 가속전압 120 kv ( $\lambda = 3.348 \times 10^{-3}$  nm)에 대해  $g_{\max} = 10 \text{ nm}^{-1}$ 로 놓을 경우,  $C_s = -0.0063 \text{ mm}$ ,  $\Delta f = 5.3 \text{ nm}$ 의 값을 준다.

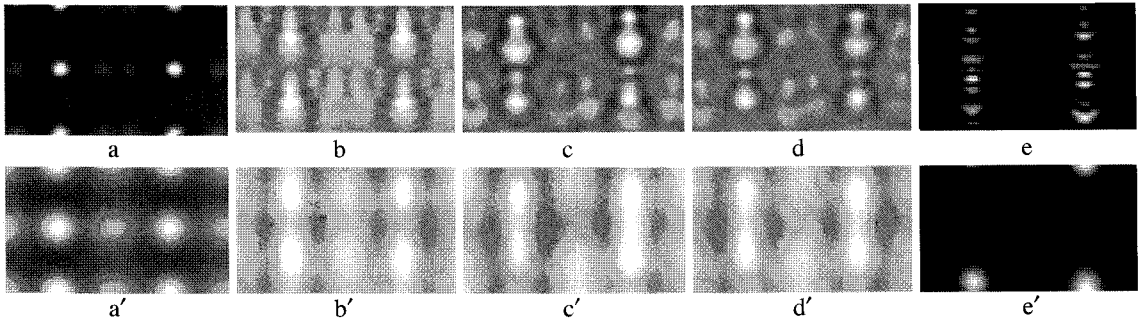
### 결 과

HRTEM 이미지상에 HOLZ 반사 빔의 효과를 보여

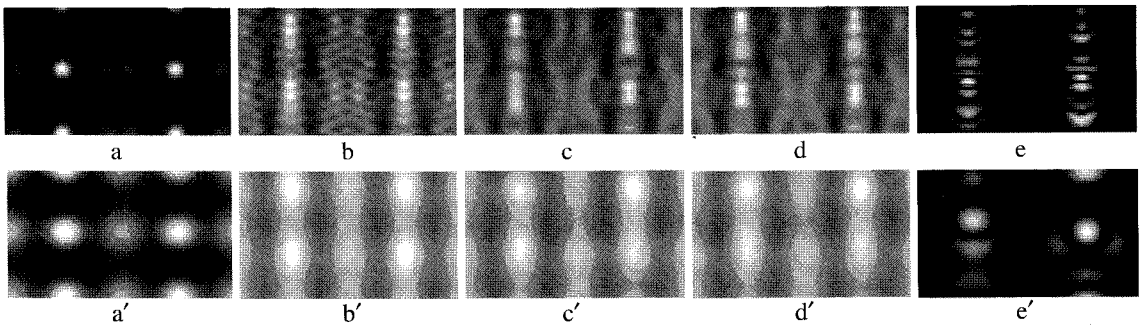
줄 수 있는 결정시료로는 2000 계열의 고강도 Al-Cu-Mg 합금의 주요 석출 물인 S-상 결정 ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ )을 택했다. 이 입자의 결정구조는 일찍이 Perlitz & Westgren (1943, PW 모델)에 의해 단결정에 대한 X-선 회절 실험으로 구한바 있다. 그러나 다시 최근에 와서 Radmilovic et al. (1999), Kilaas & Radmilovic (2001), Majimel et al. (2004)는 합금 내의 석출입자 상태에 대한 HRTEM의 실험 결과 기본적으로 PW 모델에서 원자위치가 Cu와 Mg이 교환된 새로운 모델을 제안하였다 (PW model & RaVel 모델, Table 1에 요약).

이후 이에 대한 이론적 연구 (Wolverton, 2001) 및 Kim & Ringer (2005), Kim (2005)의 이 석출입자에 대한 전자 회절 패턴 실험 결과는 RaVel 모델보다는 PW 모델과 일치함을 보였다. Fig. 3은 PW 모델에 대한 3개의 zone-축 [100], [001] 및 [010] 방향으로 각각 투영된 결정 퍼텐셜의 시뮬레이션 이미지들이다. 새로운 RaVel 모델은 두 모델의 차이점을 볼 수 있는 [100] zone축에 대한 HRTEM 이미지 분석에 의해 제안되었다. 그러나 이 새로운 모델은 단일 축에 대한 2차원적 이미지 분석인 반면 PW 모델은 3차원적 회절 빔 강도 데이터 분석에 의한 것임을 유의 할 필요가 있다. 따라서 HRTEM 이미지 분석에서도 신뢰 도를 높이기 위해서는 독립된 다른 zone축에 대한 HRTEM 이미지 분석이 반드시 필요하다. 서론에서도 밝혔듯이 Fig. 3에 3개의 결정 zone축에 대한 이미지 분석이 이상적이지만 이 축들은 서로 직각이어서 현미경 안에서 이 축 방위로 전환하는 tilting은 불가능 하다. 아래에 Figs. 4, 5, 6에서 보여주는 것 같이 다만 수도 이내로 tilting한 비-zone축에 대한 이미지의 분석에 의해 3차원적 결정 구조의 유용한 정보를 얻을 수 있다면, 이것이 현실적으로 가장 쉬운 차선의 방법으로 시도 할 가치가 있다고 본다.

Fig. 4는 120 kv TEM에 의한 두께 2 nm의 S-상 결정의 [010]-zone축과 [100] 방향으로  $4.8^\circ$  tilting한 상태에 대한 HRTEM 시뮬레이션 이미지들이다. 이 각도에서 다음 관계가 만족된다:  $2 \text{ nm} \times \tan(4.8^\circ) = 0.17 \text{ nm} < a_s/2 = 0.2015 \text{ nm}$ . 즉 실질적으로 HRTEM 이미지 관측이 가능한 얇은 결정 두께 (2 nm)의 [010] 축 방향으로 배열된 원자들의 최소한의 겹침을 주는 각도로 고려된 것이다.



**Fig. 4.** The first row shows images simulated for the exit waves at the bottom surface of a S-phase crystal with a thickness of 2 nm at 120 kv, which are given  $C_s = \Delta f = \Delta_s = \beta = 0$ . The second row is corresponding to the HRTEM images simulated with  $C_s = -0.0063$  mm,  $\Delta f = +5.3$  nm,  $\Delta_s = 2$  nm and  $\beta = 0.3$  mrad. a and a' are for the exact zone axis of [010] corresponding to Fig. 3c. b and b' are for a tilted axis by  $4.8^\circ$  from [010] direction to toward [100]. c and c' are for the same tilted axis as a) but for the PW model, and d and d' for the RaVel model. e and e' are the images difference between the PW model (c-c') and Ravel model (d-d'). The maximum intensity in e-e' is scaled up to see clear contrast.



**Fig. 5.** The same as those in Fig. 4 but for a crystal thickness of 4 nm.

이 시뮬레이션의 회절 진폭 계산에는 수정된 HW 방정식 (5)가 사용되었고, tilting한 상태에 대해서는  $\pm 2$ 번째 순위내의 HOLZ 반사 빔들이 모두 포함되었다. 이 경우에 대한 Multislice 방법에 의한 공식은 아직 정립되어 있지 않은 상태이어서 이용 할 수가 없었고, (1)식에 의한 고유치 방정식에 대해서는, 빔의 수  $N$ 이 ZOLZ의 반사 빔의 수보다 5배 ( $441 \times 5$ )로 크게 증가하여 보통의 PC에 처리 능력을 초과함으로써 사용이 현실적으로 가능하지 않았다. 그리고 이 HW 방정식의 해를 얻는 컴퓨터 알고리즘 (DeVries, 1994)은 Runge-Kutta Method보다는 Simple Euler method이 더 효율적이었다. 그리고 분층의 두께  $\Delta z = 2.5 \times 10^{-3}$  nm가 주어졌다 이때 (4)식의  $\delta = 0.001$  이내이고 컴퓨터 계산 시

간은 5시간을 초과했다. 반면 ZOLZ 반사 빔들만 포함하는 경우 ( $N=441$ ; Fig. 4의 a-a', b-b'에 해당)  $\Delta z = 0.1$  nm (b-b'의 경우 0.01 nm)로 충분하였고 계산시간도 수분 이내였다. 위와 같이 ZOLZ 반사 빔만을 고려한 경우와 HOLZ 반사 빔을 포함하는 경우에서 분층의 두께  $\Delta z$ 가 현저하게 차이가 나는 것은 HOLZ 반사 빔의 회절 진폭의 소멸거리 (extinction distance)가 ZOLZ 반사 빔들의 회절 진폭의 소멸거리보다 매우 짧기 때문이다. 즉 결정 깊이의 따른 진동 수가 크게 증가하기 때문이다. Fig. 2는 ZOLZ 반사 빔들에 국한된 것이므로 HOLZ 반사 빔들이 포함 되는 경우 적용되지 않는다.

Fig. 4에서 첫 번째 열은 결정 밑 표면에 형성된 이

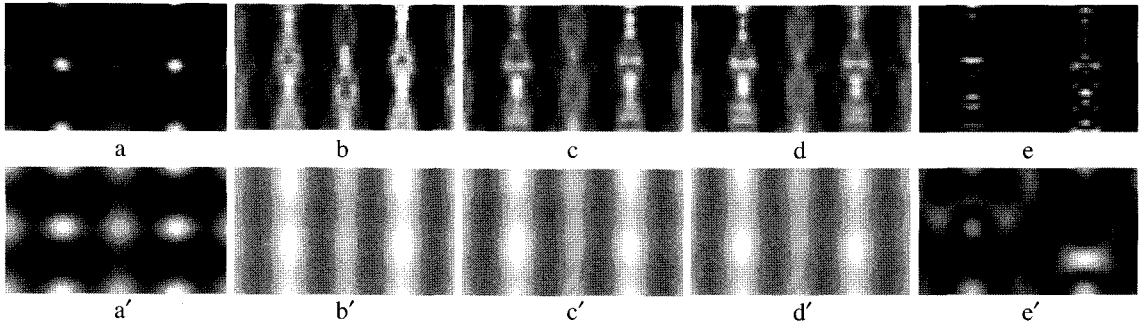


Fig. 6. The same as those in Fig. 4 but for a crystal thickness of 8 nm.

미지에 해당하고 두 번째 열은 구면수차 계수  $C_s = -0.0063$  mm, defocus  $\Delta f = +5.3$  nm, 전자 빔의 분산 폭  $\beta = 0.3$  mrad, 초점거리 요동 폭  $\Delta_s = 2$  nm가 주어지는 관측 예상되는 HRTEM 이미지들에 해당된다. 만약 'Exit Wave Reconstruction' 방법 적용이 성공적으로 이루어지면 두 번째에 해당하는 TEM 관측 이미지들로부터 첫 번째 이미지들을 얻는 것이 가능하다고 본다.

Fig. 3c의 [010] zone축으로 투영된 이미지에서 이의 수직인 방향 [010]( $b_z$ )으로 PW 모델에 대해 원자 배열을 살펴보면 다음과 같다.

- ( $x=0, z1$ ) → Cu-Mg,
- ( $x=0.5a_s, z1$ ) → Mg-Cu,
- ( $x=0, z4$ ) → Mg-Cu,
- ( $x=0.5a_s, z4$ ) → Cu-Mg.

이 표식의 괄호 안은 Fig. 3c의 평면좌표를 뜻하고 화살표 방향은 [010]이다. Fig. 4의 a-a'은 정확히 이 zone축에 대한 이미지이고 Cu와 Mg를 교환하여도 이미지의 변화는 없다. 즉 이 zone축의 HRTEM 이미지는 PW 모델과 RaVel 모델들을 구별 할 수가 없다 (Radmilovic et al., 1999). 그러나 [100] 방향으로 약  $4.8^\circ$  정도 tilting ( $K_x = 10 \times g_{100}$ 에 해당) 할 경우, 위에 열거한 4개 원자 배열의 순서와 위치가 각각 다르므로 이미지상에 이 차이가 나타나야 한다. Fig. 4의 b-b'은 ZOLZ 반사 빔들만 포함한 시뮬레이션 이미지들이다. 이론적으로 예상되는 바와 같이 이 4개의 원자 배열에 차이를 보이지 않고 대칭적으로 동일한 상을 주

고 있다. 반면 HOLZ 반사 빔들을 포함한 PW 모델에 대한 c-이미지와 RaVel 모델에 의한 d-이미지는 4개의 배열에 대해 각각 위치 및 contrast가 다르게 나타남을 보여주고 있다. 그리고 e-이미지는 두 모델에 대한 이미지들 c와 d의 차이에 대한 contrast 이미지이다 (분명한 contrast를 보기 위해 최대 강도의 척도를 높임). 이 이미지의 contrast가 Cu와 Mg교환에 대한 체계적인 차이를 잘 반영하고 있다. c' 및 d'의 이미지의 경우 현미경의 Damping Envelope으로 인해 contrast가 낮은 뚜렷하지 않는 상을 보여주고 있지만 두 이미지의 contrast 차이는 체계적임을 분명히 보여주고 있다. Fig. 5와 6은 두께가 각각 4 nm와 8 nm에 대한 것이다. 두께가 증가하면 원자배열의 겹침이 그만큼 많아짐으로 원자 배열의 차이점을 주는 contrast도 낮아지는 경향을 보여주고 있다.

## 고찰 및 결론

낮은 지수의 zone축과 이로부터 수도 tilting한 상태에 대한 HRTEM 이미지 분석으로부터 유용한 3차원적 결정구조 정보를 얻기 위해서는 HOLZ의 반사 빔의 효과를 반드시 관측 할 수 있어야 한다. 앞의 결과에서 논의된 바와 같이 이를 위해서는 원자 배열의 겹침 정도가 적어야 하는데, 이는 시료 두께가 가능한 얇아야 하는 조건이 요구된다. 중요한 것은 현미경의 Damping Envelope에 의해 HOLZ 반사 빔의 효과가 문턱을 최소화 하여야 하는데 이것은 오직 현미경



의 전기적 기계적 안정성을 높여 초점 거리의 요동 폭을 줄여야 할 수 있는 일이다. Figs. 4, 5, 6의 입력된 요동 폭  $\Delta_s=2\text{ nm}$ 의 1/4 정도로 줄이면 충분히 Fig. 4의 첫 번째 열에 대한 이미지 즉 결정 밀 표면에 본래의 HRTEM 이미지에 근접하는 상들을 얻을 수 있다고 본다. 주목되는 또 다른 방법은 'Exit Wave Construction' 방법에 의해 구면 수차 및 색 수차(초점거리 요동)의 이미지 왜곡을 제거한 본래의 이미지 즉 Fig. 4의 첫 번째 열의 이미지를 얻는 것이 적어도 이론적으로 가능하다. 한가지 더 언급되어야 할 사항은 HOLZ 반사 빔을 포함할 경우 이미지 시뮬레이션에 장시간의 컴퓨터 계산시간이 필요한 점이다. 이 문제를 극복하기 위해 계산시간이 단축되는 좋은 근사적 방법을 앞으로 찾아야 할 것으로 생각된다. 결론적으로 가능한 방법에 의해 얇은 결정시료의 밀 표면의 왜곡되지 않은 본래의 HRTEM 이미지를 얻는다면 tilted-HRTEM 이미지로부터 유용한 3차원적 결정 구조 정보를 얻는 것이 충분히 가능하다고 사료된다. 이러한 이론 예측은 본 논문에서 처음으로 연구되었다고 생각되며 앞으로 이를 증명하기 위한 HRTEM 관측 실험을 할 계획도 갖고 있다.

부 록

입사 전자빔의 분산과 전자현미경의 구면수차 및 색수차에 의한 초점거리의 요동을 고려한 이미지 평면(image plane)에서 회절 파의 진폭은 다음 식으로 주어진다(Allen et al., 2004, 2006).

$$\phi(q, \Delta f) = \iint \phi_g(t) T(q+q', \Delta f+\Delta f') d\vec{q}' d(\Delta f') \quad \text{A.1a}$$

$$\cong \phi_g(t) \iint T(q+q', \Delta f+\Delta f') d\vec{q}' d(\Delta f') \quad \text{A.1b}$$

$$\cong \phi_g(t) \exp[-i\chi(q, \Delta f)] D(q, \Delta f) \quad \text{A.1c}$$

A.1식의 각 항의 함수는 다음과 같다.

$$T(q+q', \Delta f+\Delta f') = \exp[-i\chi(q', \Delta f')] G(q', \Delta f') \quad \text{A.2}$$

$$\chi(q', \Delta f') = \pi\lambda\Delta f'(q')^2 + 0.5\pi\lambda^3 C_s(q')^4 \quad \text{A.3}$$

$$G(q', \Delta f') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta_s}} \exp\left[-\frac{(\Delta f-\Delta f')^2}{2\Delta_s^2}\right] \cdot \frac{1}{2\pi q_s^2} \exp\left[-\frac{(q-q')^2}{2q_s^2}\right] \quad \text{A.4}$$

$$D(q, \Delta f) = \exp[-0.5(\pi\lambda q^2 \Delta_s)^2] \exp[-\{\beta_s \pi q (\Delta f + \lambda^2 C_s q^2)\}^2] \quad \text{A.5}$$

위에 식의 적분은 파의 진폭에 대한 것으로 *Coherent Wave*를 기초로 한 것임을 유의하여야 한다. 이 식들에서  $q = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ 이며 산란벡터  $\vec{q}$ 의 크기를 나타낸다. Fig. 1에서  $\alpha$ 가 mrad 이하이고 회절  $g$ -벡터가 입사 빔의 방향  $K$ 와 거의 수직을 이룰 때 즉 SL 경우  $q \approx g$ 의 근사관계가 성립한다.  $\Delta f$ 는 시료 밀 표면에서 현미경 렌즈 초점까지의 거리를 나타낸다. A.2는 *Contrast Transfer Function* (CTF)로 알려져 있고, A.4는 가우스 분포 함수로서 초점거리의 요동 및 입사 빔의 분산에 의한 산란 벡터의 분산이 대체로 가우스 분포 함수를 이룬다는 가정에 의한다.  $\Delta_s$ 와  $q_s = \beta_s/\lambda (\sin\beta_s \approx \beta_s)$ 는 분산의 표준편차 값들이다. 이들 값들은  $\Delta_s$ 는 10 nm 이내 그리고  $\beta_s$ 는 대체로 1 mrad 이하이다. 이 값 범위에서 시료 밀 표면에서의 회절 파의 진폭  $\phi_g(t)$ 값은 거의 변화 하지 않을 것이 예상되고 따라서 A.1a의 근사식 A.1b이 성립한다. A.5 함수는 A.1b의 적분에 대해 근사적으로 구한 공식으로 *Damping Envelope*로 불려진다. 이 식과 Spence (1981)의 책에 주어진 공식과 비교하면 A.5의 첫 항은 같고 두 번째 항은 Spence의 식보다 간략한 형태로 나타나 있다. 그리고  $\Delta_s$ 와  $\beta_s$ 가 적을수록 두 표현 식은 일치하며 실질적으로 시뮬레이션에서 의미 있는 차이가 없는 것으로 나타났다. 다만 유의 할 것은 Spence의 책에 나타난 공식에는  $\beta \rightarrow 2\beta_s$ 로 주어졌고, Allen의 공식에서 표준편차 대신 가우스 함수의 1/e 폭, 즉  $\Delta_c = \sqrt{2}\Delta_s$ ,  $\beta_c = \sqrt{2}\beta_s$ 로 표현되어 있다.

참 고 문 헌

Allen LJ, McBridge W, O'Leary NL, Oxley MP: Exit wave

- reconstruction at atomic resolution. *Ultramicroscopy* 100 : 91-104, 2004.
- Allen LJ, Oxley MP, Ishizuka K: Electron microscope Cs correction using iterative wave-function reconstruction. *Microscopy and Analysis* 52 : 5-7, 2006.
- Chen JH, Van Dyck D, Op de Beeck M: Multislice method for large beam tilt with application to HOLZ effects in triclinic and monoclinic crystals. *Acta Cryst A* 53 : 576-589, 1997.
- Coene W, Janssen G, Op de Beeck M, Van Dyck D: Phase retrieval through focus variation for ultra-resolution in field-emission transmission electron microscopy. *Phys Rev Lett* 69 : 3743-3746, 1992.
- Cowley JM: *Diffraction Physics*. North-Holland Publ., Amsterdam, pp. 235-241, 1975.
- DeVries PL: *A First Course in Computational Physics*. John Wiley & Sons, Inc. Ch. 5, 1994.
- Goodman P, Moodie AF: Numerical evaluation of n-beam wave functions in electron scattering by the multi-slice method. *Acta Cryst A* 30 : 280-290, 1974.
- Hirsch PB, Howie A, Nicholson RB, Pashley DW, Whelan MJ: *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Krieger Publ., Huntington (N.Y.) 1977.
- Ishizuka K: Multislice formula for inclined illumination. *Acta Cryst A* 38 : 773-779, 1982.
- Ishizuka K: FFT multislice method - The silver anniversary. *Microsc Microanal* 10 : 34-40, 2004.
- Ishizuka K: Multislice implementation for inclined illumination and convergent-beam electron diffraction. *Proc. International Symposium on Hybrid Analyses For Functional Nanostructure*, Kyoto pp. 69-72, 1998.
- Jia CL, Lentzen M, Urban K: High-resolution transmission electron microscopy using negative spherical aberration. *Microsc Microanal* 10 : 174-184, 2004.
- Kilaas R, O'Keefe MA, Krishnan KM: On the inclusion of upper Laue layers in computational methods in high resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* 21 : 47-62, 1987.
- Kilaas R, Radmilovic V: Structure determination and structure refinement of Al<sub>2</sub>CuMg precipitates by quantitative high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy* 88 : 63-72, 2001.
- Kim HS, Sheinin SS: An assessment of the high-energy approximation in the dynamical theory of electron diffraction. *Phys Stat Sol (b)* 109 : 807-816, 1982.
- Kim HS, Sheinin SS: Asymmetry in bright field images of stacking faults. *Phys Stat Sol (a)* 90 : 231-240, 1985.
- Kim HS, Sheinin SS: On the relationship between diffracted beam intensity and Bloch function orthogonality in the dynamical theory of electron diffraction. *Phys Stat Sol (a)* 105 : 45-52, 1988.
- Kim HS: A study of the crystal structure of the fine S-phase precipitate in Al-Cu-Mg alloy by electron diffraction experiments. *Korean J Electron Microscopy* 35(4) : 187-195, 2005. (Korean)
- Kim HS, Ringer SP: On the crystal structure of the S-phase precipitate in Al-Cu-Mg alloy. *Microsc Microanal* 11(Suppl 2) : 1688-1689, 2005.
- Lentzen M: Progress in aberration-corrected high-resolution transmission electron microscopy using hardware aberration correction. *Microsc Microanal* 12 : 191-205, 2006.
- Majmel J, Molenat G, Danoix F, Thuillier O, Blavette D, Lapasset G, Casanove M.-j: High-resolution transmission electron microscopy and tomographic atom probe studies of hardening precipitation in Al-Cu-Mg alloy. *Phil Mag* 84 : 3263-3280, 2004.
- Perlitz H, Westgren A: The crystal structure of Al<sub>2</sub>CuMg. *Arkiv Kemi Mineral Geol B16*, No. 13, 1-5, 1943.
- Qin LC, Urban K: Electron diffraction and lattice image simulations with the inclusion of HOLZ reflections. *Ultramicroscopy* 33 : 159-166, 1990.
- Radmilovic V, Kilaas R, Dahmen U, Shiflet GJ: Structure and morphology of S-phase precipitates in aluminum. *Acta Mater* 47 : 3987-3997, 1999.
- Spence JCH: *Experimental high resolution electron microscopy*. Oxford Univ Press, Oxford, 1988.
- Tillmann K, Thust A, Urban K: Spherical aberration correction in tandem with exit-plane wave function reconstruction: interlocking tools for the atomic scale imaging of lattice defects in GaAs. *Microsc Microanal* 10 : 185-198, 2004.
- Wolverton C: Crystal structure and stability of complex precipitates in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys. *Acta Mater* 49 : 3129-42, 2001.

#### < 국문초록 >

이 논문에서 비 결정 축(off-zone axis)으로 입사된 빔

에 대한 고 분해 투과전자현미경 (HRTEM) 이미지로부터 HOLZ 반사 빔의 효과를 관측 할 수 있는 가능성을 탐색 하였다. 이 관측에 대한 분석은 3차원적 결정 구조에 대한 유용한 정보를 줄 수 있다. 이 HRTEM 이미지 시뮬레이션에는 HOLZ 반사 빔들을 포함하는 수정된 Howie-

Whelan 방정식이 사용되었다. 이 논문의 결론은 한 zone 축으로부터 수 도 경사진 매우 얇은 결정에 대한 고 분해 전자현미경 이미지는 HOLZ 반사 빔의 효과를 나타내고 있고 따라서 그 zone축에 따른 원자 배열의 정보를 분명히 내포함을 보여 주고 있음을 말한다.