



세차 전자 회절(Precission Electron Diffraction)을 이용한 나노소재의 정량 분석 기술

글 _ 김진규
한국기초과학지원연구원

1. 서론

재료의 물리/화학적 특성은 결정구조에 의존하기 때문에, 나노소재의 결정구조분석은 소재 특성 평가에 있어서 가장 중요한 요소이다. 결정체의 원자구조를 규명하기 위해서는 여러 가지의 분석기술들이 개발되어 있으며, 특히 재료의 크기에 따라 크게 X-선, 중성자 그리고 전자회절을 이용하여 수행된다. X-선 회절은 1912년에 개발이 되어 현재까지 가장 많이 이용되고 있는 기술이며, 특히 단결정시료(> 5 um) 또는 분말시료(> 100 nm)의 결정구조분석에 이용하고 있다. 하지만, 최근의 소재 연구 및 개발은 주로 나노 수준에서 수행되고 있기 때문에 X-선 회절 분석은 원자구조 규명에 한계에 부딪히고 있는 것이 사실이다. 나노결정체에 있어서 분말 X-선 회절 분석은 피크 폭의 넓어짐, 피크 겹침 등으로 인해 구조규명에 심각한 방해가 있을 수 있으며, 추가적으로 구조의 복잡성, 결정성, 시료 뭉침 등으로 3차원적인 구조 정보를 추출하기에 어려움이 있다. 이런 점에서 나노수준에서의 결정체의 구조분석의 문제가 지속적으로 이슈가 되고 있다. 왜냐하면 대부분의 기능성 나노결정질의 화학적/물리적 특성은 크기 및 모양에 따라 벌크상태의 특성과 달라지기 때문이다.¹⁾ 이러한 문제를 해결하기 위해서 전자 결정학은 나노물질의 구조분석에 강력한 도구가 될 수 있다. 전자빔과 물질과의 상호작용력은 X-선 회절에 비해 매우 강하기 때문이다. 이러한 이유로 국제결정학회의 전자결정학 분과위에서는 “Electron crystallography is the

branch of science that uses electron scattering imaging to study the structure of matter” 라는 문구를 제시하고 있다.²⁾

일반적으로 전자현미경을 이용하여 나노물질의 구조를 분석하는 방법은 고분해능이미징(High resolution electron microscopy, HREM)기법과 전자회절(Electron diffraction, ED)기법이 주로 사용되고 있다. 특히, 무기나노물질의 고분해능이미징 기법의 첫 번째 시도는 Ijima 그룹이 Ti₂NbO₂₉의 나노물질을 관찰하여 수행되었다.³⁾ 하지만, HREM 이미지상의 콘트라스트는 광학적 조건 뿐만 아니라 시료의 두께에 의해 변화되기 때문에 실험적 HREM 이미지는 이미지 시뮬레이션 기술 없이는 구조 분석에 직접적으로 응용이 불가하였다. 그 후에, 이미지 프로세싱(Crystallographic image processing, CIP) 기법이 Hovmöller 그룹에 의해 개발되어 HREM 자료는 이미지 시뮬레이션이 없이도 분석이 가능하게 되었다.⁴⁾ 이로 인해 실험적으로 얻어진 HREM 이미지는 대략 2.5 Å의 영상분해능을 가지고 결정구조내 모든 중원자의 위치를 정확하게 분석한 결과가 도출되었다. 그로부터 대략 15년 정도 후에 수차보정된 TEM (Cs-TEM)이 개발되었고, 대략 1.4 Å이내의 직접 영상 분해능 구현이 가능하게 되었다.^{5,6)} 추가적으로 최근에 개발된 Cs-TEM은 1 Å이내의 영상분해능이 가능하여 나노결정체의 원자구조를 직접적으로 관찰 할 수 있게 되었다.⁷⁾ 다른 한편, 전자회절 자료해석에 있어서도 patterson analysis, direct method, maximum entropy method, multi-slice least square method



등이 개발되어 전자회절자료를 이용하여 나노물질의 결정구조를 분석하였다.

그럼에도 불구하고 일반적인 전자결정학 기법은 전자빔 회절이 가지는 고유의 문제로 인해 아직까지도 단결정 X-선 회절 기법과 비교할 때, 구조해석에 있어서 다소 복잡하고 많은 시간이 요구되는 어려움이 있다. 나노전자결정학에 있어서 X-선 회절 기법에서 사용하는 신뢰도(R-factor)에 관계되는 구조정밀화의 정확도를 향상시키기 위해서는 3가지의 고려할 점이 있다. 첫 번째는 HREM이나 ED를 통해 시료로부터 획득된 자료의 분해능이다. 두 번째는 결정구조의 대칭성에 의존한 자료의 수집도이다. 마지막으로 전자회절에서의 다중산란의 정도이다. 이중에서도 전자빔에 의한 동역학적 효과는 구조 신뢰도에 직접적으로 영향을 미치는 요소이다. 이러한 이유로 모든 TEM 시료는 동역학적 효과를 최소화할 수 있도록 매우 얇아야한다. 하지만 대부분의 TEM 시료는 매우 작은 나노구조체 혹은 시료의 가장자리의 부분을 제외하고는 10 nm이하로 준비하기에는 어려움이 있다. 이런 경우에는 부득이하게 수렴빔 전자회절 기법을 사용하여 완전한 동역학적 회절 이론을 적용하기도 하지만 회절강도 자료를 정량화하는 것이 매우 복잡하고 일반인이 접근하기가 용이하지 않다는 단점이 있다.⁸⁻¹⁰⁾

그래서 X-선 회절 기법과 같이 일반적으로 접근이 가능한 전자결정학 기법을 개발하기 위해서는 상기에서 언급한 시료 두께에 따른 동역학적 회절 현상을 근본적으로 감소시켜야만 한다. 이를 위해서는 고전압 전자현미경을 이용하는 것이 해결책이 될 수 있다. HVEM(high voltage electron microscope)는 고투과력을 이용하여 동역학적 회절 현상을 감소시킬 수 있다. 또 하나의 대안은 Vincent와 Midgley에 의해 개발된 세차빔 전자회절(Precession electron diffraction, PED)을 이용하는 것이다.¹¹⁾ 특히, 세차회절 장치는 회절분해능 향상과 운동학적 회절자료 획득을 위해 개발되었고, 더 나아가 컴퓨터 컨트롤이 가능한 전자현미경을 기반으로 3차원적 전자회절자료를 획득하기 위해 자동방식이 가능한 전자회절 토모그래피 방식과 회전 방식이 도입된 최신 기법이 개발되어지고 있다.¹²⁻¹⁴⁾

전자회절분석기에 세차원리를 결합한 것은 TEM을 이용하여 보다 정확한 구조 연구를 수행하기 위한 일환으로 시작되었다.^{15,16)} 본래, 세차 기술은 X-선 회절에서 1930년대 Buerger에 의해 발명된 X-선 세차 카메라의 전자빔 버전으로 생각할 수 있다.¹⁷⁾ X-선 세차 카메라에서는 시료는 X-선에 평행한 특정 방위에 위치하게 되며, 그런 다음에 시료는 X-선의 방향과 일치하는 축을 중심으로 원뿔형의 운동이 가능한 일정한 세차각을 형성하면서 회전하게 된다. 즉, 뒤틀림이 없는 역격자의 사진을 촬영하기 위해서 시료가 빔에 대하여 세차운동을 하는 것이다.^{17,18)}

이와 반대로 PED에서는 시료가 회전이나 세차운동을 하지 않고 시료에 조사되는 전자빔이 일정한 각도를 가지고 기울어져서 회전을 하게 된다. 비록은 X-선 세차카메라나 PED는 비슷한 회절 효과를 만들어내지만, 이용 목적은 상반되는 개념을 가진다. X-선 세차 방식은 곡률이 심한 Ewald 구면에 의해 발생하는 역격자 이미지의 뒤틀림을 해결하고자 하는 것이고, PED는 운동학적 회절자료를 획득하기 위한 대안으로 사용된다는 것이다.

다시 말해서, X-선 세차회절은 원래부터 회절강도의 정량화가 가능하였기에 전자회절과 같이 SAED의 정형화된 패턴을 얻기 위함이고 PED는 X-선 회절이 가지는 장점인 회절강도의 정량화가 가능한 실험 자료를 획득하기 위한 방법으로 고안이 되었다는 것이다. 전자현미경분야에서 PED 분석 기술이 개발이 된 후, 그동안 구조분석에 어려움에 봉착하였던 유기시료, 무기시료, 금속, 반도체, 등의 모든 시료 분석에 적용이 되고 있으며,¹⁸⁻²³⁾ 지난 10년간 여러 그룹에 의해 눈부신 발전을 거듭하여 하드웨어와 소프트웨어 방식의 상용화가 이루어졌고, 다수의 분석 프로그램 또한 개발이 되고 있다.

이와 관련하여 본 연구그룹에서는 결정구조를 분석하기 위해 다양한 분석기술을 개발하였고, 본 고에서는 PED를 활용한 나노소재의 정량구조분석에 실제 PED 분석 기술을 나노구조물의 정량분석에 활용한 몇 개의 사례를 소개하고자 한다.

2. 본론



2.1. 동역학적 회절 현상과 세차빔 전자회절의 원리

전자빔은 X-선과 달리 결정내의 정전기적 전위(potential)에 민감하게 반응한다. 때문에 시료내의 3차원적 전위 분포를 결정하는 것이 결정구조의 원자 위치를 결정한다는 의미가 될 수 있다. 시료내의 전위($\phi(r)$)분포는 아래의 식과 같이 표현할 수 있다.

$$\phi(r) = \frac{\lambda}{\sigma\Omega} \sum_{\mathbf{u}} F(\mathbf{u}) \exp[-2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})]$$

여기에서, λ 는 전자빔의 파장이며, σ 는 전자와 물질과의 상호작용력을 나타내는 반응 상수이고, Ω 는 단위포의 체적이며, $F(\mathbf{u})$ 는 모든 회절반사점의 구조인자에 해당이 된다. 위의 식을 살펴보면, 전자회절자료로부터 구조인자를 정확히 추출해낼 수 있다면 시료의 전위밀도를 계산할 수 있음을 알 수 있다. 또한 이러한 전위밀도의 분포를 알아내면 원자위치는 전위밀도내의 피크 위치로부터 결정할 수 있다. 그러므로 결정구조를 결정한다는 것은 결정 구조인자를 결정한다는 것과 같은 의미이며, 이러한 개념을 도입하여 구조분석의 정밀화의 정확도를 신뢰도 인자(reliability factor, R_F)로 판단할 수 있다.

$$R_F = \frac{\sum_{\mathbf{u}} \|F_{obs}(\mathbf{u}) - |F_{calc}(\mathbf{u})|\|}{\sum_{\mathbf{u}} |F_{calc}(\mathbf{u})|}$$

위의 식으로부터, 신뢰도는 실험 자료로부터 결정된 구조인자가 계산된 구조인자와 어느 정도 차이를 보이는지를 제시함을 알 수 있다.

이러한 구조인자를 결정하기 위해서 X-선 회절과 전자회절은 브래그회절 법칙(Bragg's law)을 이용한다. 브래그 회절에 의하면 시료에 입사하는 X-선 또는 전자빔은 시료내의 주기적인 결정면에 의해서 파장의 정수배만큼 일정한 각도로 회절이 일어난다.

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

이러한 조건을 만족하며 회절된 자료를 직접적으로 결정구조 분석에 이용이 가능하기 위해서는 각각의 회절빔들이 시료의 결정면에 따라 오직 한 번의 회절을 통해 자료로 획득이 되어야 한다. 이런 가정을 흔히 운동학적 회절(kinematical diffraction) 조건이라 한다. X-선 회절의

경우 다중산란의 확률이 매우 적기 때문에 각각의 회절 반사점의 측정 강도는 아래와 같이 구조인자의 제곱에 비례한다고 가정한다.

$$I_{XRD}(\mathbf{u}) = |F(\mathbf{u})|^2$$

그러나 전자회절에 있어서 전자는 시료와의 상호작용력이 X-선에 비해 10^3 배 정도가 강하기 때문에 시료의 두께에 따라 다중산란의 확률이 매우 크다. 그래서 회절 반사점의 측정강도는 X-선 회절과 달리 아래의 식과 같이 표현이 된다.

$$I_{ED}(\mathbf{u}) = \left(\frac{\lambda t}{\Omega}\right) |F(\mathbf{u})|^2$$

위의 식은 측정강도는 시료의 두께(t)의 효과가 포함되어 있음을 보여주고 있다. 만일 시료의 두께가 임계 두께보다 두껍다면 산란빔의 강도는 더 이상 운동학적 회절 관계로 해석이 불가능하다. 이러한 현상은 흔히 동역학적 회절(dynamical diffraction)이라 하며, Fig. 1에 나타내었다.

단적인 예를 들기 위해서, Fig. 2에 실리콘(Si) 단결정 시료에 대한 전자회절 자료를 시료 두께에 따라 전산모사를 수행하여 나타내었다. TEM의 가속전압은 일반적

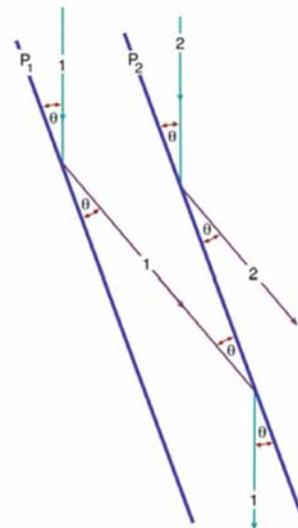


Fig. 1. The phenomenon of dynamical diffraction in electron scattering once. Any beam which is oriented so as to be Bragg scattered once is automatically in the ideal orientation to be rediffracted. This gives rise to the phenomenon of dynamical scattering because the beam can be diffracted again and again.²⁴⁾

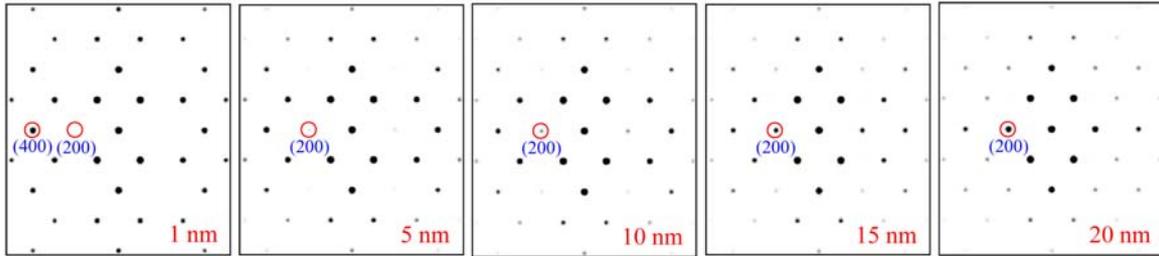


Fig. 2. The simulated ED patterns of Si [011] as variation of sample thickness.

으로 가장 많이 사용되고 있는 200kV를 선택하였고, Si 단결정 시료의 결정 방위는 [011] 방향이다. Si 결정구조에서는 운동학적 회절 조건이 성립하면 (200) 회절면은 금지반사조건(forbidden reflection condition)에 의해 회절이 일어나지 않는다. 하지만 Fig. 2에서 보이듯이, (200) 회절면의 강도는 10 nm의 시료두께의 회절자료에서 나타나기 시작하고, 시료두께가 두꺼워짐에 따라 회절강도도 점점 강해짐을 알 수 있다. 이것은 10 nm 이상의 시료 두께에서는 동역학적 회절이 강하게 일어나고 있음을 의미한다.

HREM 이미지의 형성도 동일한 산란빔들의 조합으로 일어나기 때문에 두꺼운 시료에 대한 HREM 이미지도 같은 현상이 일어난다. Fig. 2와 마찬가지로 Si [011] 방향에 대한 HREM 이미지의 전산모사를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보이듯이, 전자회절자료와 동일하게 시료의 두께가 10 nm 이상인 HREM 이미지에서는 원자 위치에 해당되는 영역의 콘트라스트가 반전되어 있음을 알 수 있다. 이로부터 일반적으로 TEM을 이용한 나노결정 구조체의 구조분석을 위해서는 시료의 두께가 10 nm 이하로 유지되어야 함을 알 수 있고, 더 나아가 시료제작

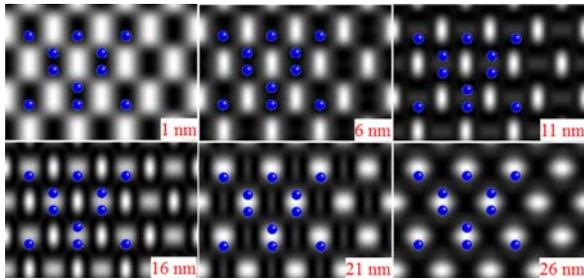


Fig. 3. The simulated HREM images of Si [011] as variation of sample thickness. The overlaid points with blue color indicate Si atoms in the [011] projection.

의 어려움으로 인해 분석기술의 측면에서 신기술 개발의 중요성이 부각될 수 밖에 없음을 인지 할 수 있다.

이와 관련해서 서론에서 언급을 하였듯이 PED 기법은 새로운 제시가 될 수 있다. TEM을 이용하여 주로 분석하는 제한시야전자회절(selected area electron diffraction, SAED)은 주로 정대축 조건의 전자회절자료를 획득하기 때문에 동시에 다수의 회절점들이 여기됨에 따라, 다중산란의 확률이 증가하게 된다. 이와 달리 PED에서는 시료에 조사된 전자빔은 집속렌즈 하단에 위치한 스캔 코일(scan coil)에 의해 광축을 중심으로 일정한 각도를 유지하며 세차운동을 하게 된다. 일정한 각도를 유지하면서 시료를 통과한 회절빔은 링(ring) 형태의 전자회절자료를 형성하게 되고, 마지막으로 하단의 스캔 코일(descan coil)에 의해 정상적인 전자회절자료를 형성하게 된다(Fig. 4). 이러한 PED 자료는 SAED 자료와는 달리 Ewald 구면에 소수의 회절점만이 형성되기 때문에 동일한 시료 두께에 대하여 다중 산란의 확률이 급격히 줄어

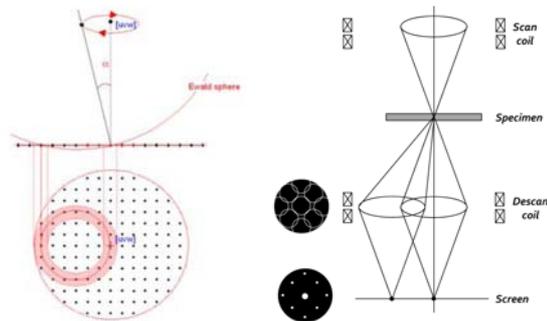


Fig. 4. Schematic diagram of precession electron diffraction. The electron beam precessed by the scan-coil forms the ring-shaped diffraction pattern in the back-focal plane. This ring-shaped pattern should be compensated to a stationary focused diffraction pattern by the descan alignment.



들게 되어 준운동학적 회절(quasi-kinematical diffraction) 조건을 만족할 수 있고, 구조분석에 활용이 가능하게 된다.

추가적으로 이러한 PED 자료는 시료에 대한 전자빔의 세차각도가 크면 클수록(일반적으로 $\sim 3^\circ$ 까지 가능함.) 동역학적 회절 현상을 피할 수 있으며, 회절자료의 공간 분해능 또한 증가하게 된다.

2.2. PED를 활용한 나노 결정의 구조분석의 사례

상기에서 기술하였듯이, PED 분석 기술은 운동학적 회절 조건을 만족시키는 시료의 두께 제한을 상당히 완화시킬 수 있다. 실제로 Si 단결정 시료에 대하여 약 40 ~ 100 nm 두께영역에 대하여 SAED와 PED 자료를 획득하여 비교한 결과 (Fig. 5), 대략 90 nm 까지는 준운동학적 회절 조건이 만족된다는 것을 보고한 바가 있다.²⁵⁾ 이러한 결과는 Fig. 5의 회절자료에서 적색의 원으로 표시한 (200) 회절점의 강도를 측정하여 금지반사조건인 회절점이 실제 구조분석에 미치는 영향을 판단하여 결정할 수 있다.

이러한 PED 장점을 바탕으로 실제 시료에 적용한 사례를 살펴보고자 한다. Fig. 6에 나타낸 전자회절자료는 CaMoO₄ 나노결정 시료로부터 획득한 것이다. 일반적으로 시료로부터 3차원적인 정보를 추출하기 위해서 시료의 결정대칭성에 따라 3개 이상의 정대축으로부터 전자회절자료를 획득하여야 한다. 이런 관점에서 CaMoO₄는 정방정계의 대칭성을 지니고 있기 때문에, [001], [100] 그리고 [110] 방향이 주축이 된다. 3방향으로부터 각각 SAED, PED, ZL-PED(zero-loss filtered PED), PL-PED(plasmon-loss filtered PED)의 각기 다른 방식의 전자회절 자료를 획득하여 비교하였다. ZL-PED와 PL-PED

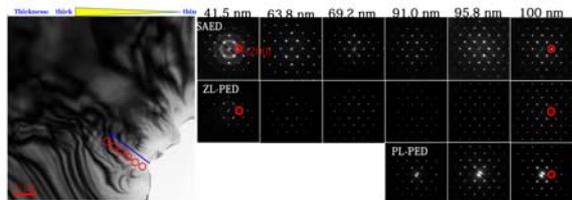


Fig. 5. TEM image of Si crystal for thickness evaluation and three different electron diffraction patterns for six different thickness areas of Si crystal.

는 각각 특정 에너지손실 영역에 대한 에너지여과(energy filtering)기능을 적용한 PED 방식으로 분석 목적에 따라 그 유용성을 달리 한다. Fig. 6의 (a)는 일반적인 SAED 자료이며 다중산란의 효과가 강하게 내포되어 있음을 직감할 수 있다. 이런 반면 Fig. 6 (b)는 다중산란의 효과가 상당히 감소한 것을 알 수 있으며 또한 역공간상에서 회절 분해능이 상당히 향상되어 고차 회절점까지 관찰이 가능하다는 것을 보이고 있다. Fig. 6의 (c)와 (d)는 각각 회절점의 FWHM(full width half maximum) 값과 회절점의 대칭성이 향상되었다는 것을 보이고 있다. 결과적으로는 SAED에 비해 PED는 앞서서 언급한 다중산란의 현상을 감소시키는 효과와 더불어 회절자료의 분해능 또한 증가시키기 때문에 최종적으로 구조분석의 신뢰도(R_F)가 대략 10% 이상 향상되었다.

한편, TEM에서의 전자회절 분석은 단결정 시료 뿐만 아니라 나노 분말의 다결정 시료 등의 모든 결정시료에 적용이 가능하다. 앞서 언급한바와 같이, 전자빔과 시료의 상호작용력은 X-선에 비해 상당히 강하기 때문에 X-선회절에서는 분석이 어려운 10 nm 이하의 나노 구조체의 분석에 활용할 수 있다는 장점이 있다. Fig. 7의 (a)는

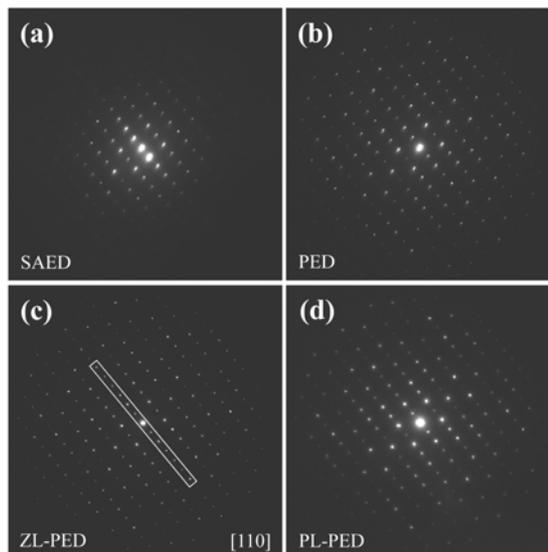


Fig. 6. Four comparison of SAED and PED patterns of CaMoO₄ [110]: (a) SAED pattern, (b) unfiltered PED pattern, (c) ZL-PED pattern, and (d) PL-PED pattern.

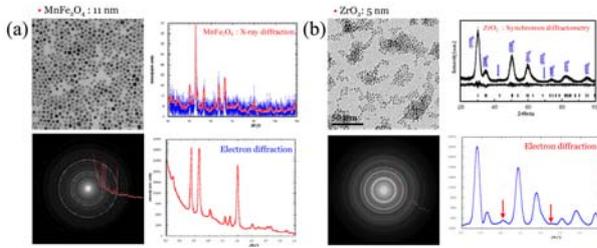


Fig. 7. Two examples of comparison of XRD and ED intensity data of nano-crystalline materials. (a) Intensity comparison of Lab. source XRD and ED data for 10 nm $MnFe_2O_4$ nano-crystals. (b) Intensity comparison of synchrotron XRD and ED data for 5 nm ZrO_2 nano-crystals.

약 10 nm의 크기인 $MnFe_2O_4$ 나노 결정체에 대한 X-선 회절자료(상단)와 전자회절자료(하단)를 비교하여 나타낸 것이다. 결과적으로 나노물질의 크기가 작아짐에 따라, 일반적인 XRD 자료는 구조분석에 충분한 회절강도를 가지지 못한 반면에 ED는 보다 명확한 피크강도를 가지고 있어 구조분석에 활용이 가능하며 실제 XRD 기법에 사용하는 Rietveld 분석을 통해서 구조분석을 수행한 예가 있다.²⁶⁾

또한 Fig. 7의 (b)와 같이 5 nm의 ZrO_2 나노결정은 방사광을 이용하여도 나노결정이 cubic 상인지 tetragonal 상인지 구별하기가 쉽지 않지만 ED를 이용할 경우 명확하게 tetragonal 상으로 분석이 가능함을 알 수 있다.

이와 같이 ED의 장점을 이용하여 최근 보고에서는 뼈의 구성 물질로 중요성이 부각되고 있는 hydroxyapatite(HA)의 나노구조체의 구조분석에 PED 분석기술을 적용한 사례가 있다. Fig. 8에서 보면 HA 나노결정체의 BF-TEM 이미지를 나타내었다. 대략 160여개의 HA 나노 결정체는 평균적으로 약 98 nm의 크기를 가지고 있으며 이들에 대한 일반적인 다결정 회절자료는 Fig. 8의

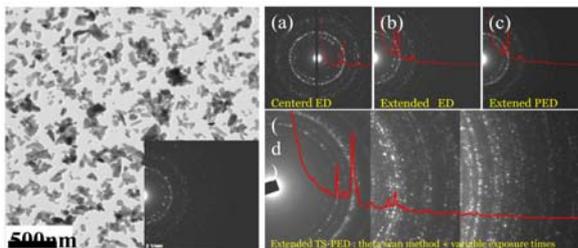


Fig. 8. Bright-field TEM image of the HA nano-powder and four ED patterns of the HA nano-powder.

(a)에 나타내었다. 이러한 다결정 전자회절에서 가장 문제가 되는 회절 지수간의 강도 비율의 부정확도는 XRD에 비해 상대적으로 무작위 방향성의 부재에 영향을 받는다. 또한 상대적으로 크기가 큰(>50 nm) 나노결정체의 경우 간혹 전자빔과 정대축을 이루는 경우 단결정 전자회절과 같이 매우 강한 강도를 나타내는 것이 문제가 된다.

이런 관점에서 PED 기술은 Fig. 9에 나타내었듯이, 일반적인 다결정 전자회절과 비교할 때 같은 시료 영역(또는 시료 수)에 대해서 전자빔의 세차 각도에 따라 Ewald 구면에서 더 많은 회절점을 여기시키기 때문에 보다 연속적인 회절 링을 생산할 수 있다. 또한 단결정에 가까운 상대적으로 큰 결정체는 기본적으로 동역학적 회절 현상을 최소화시키기 때문에 PED를 활용한 다결정 전자회절의 강도자료를 보다 정량적으로 접근 및 분석할 수 있는 근거가 된다.²⁷⁾

이외에도 PED와 결부된 최신 분석기법은 지속적으로 개발이 되고, 많은 구조특성평가 분야에 응용이 되고 있기 때문에 향후에는 보다 많은 연구자가 활용할 수 있는 분석기술이 될 것으로 기대된다.

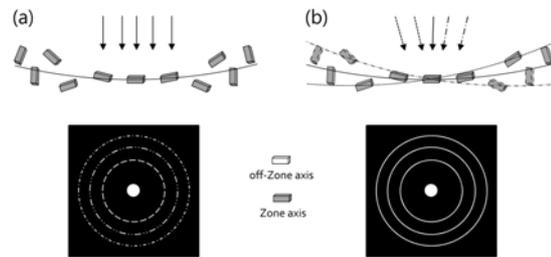


Fig. 9. Schematic diagrams of (a) general electron powder diffraction pattern and (b) preprocessed electron powder diffraction pattern.

3. 결론

PED 분석 기술은 근본적으로 EM 자료에서 가장 문제가 되어 왔던 동역학적 회절 문제를 완화시키면서 동시에 회절 분해능 또한 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 PED 기술은 기존에 활용이 되고 있는 모든 TEM에 간단히 부착하여 보다 직접적으로 사용자가 렌즈코일을 자유자재로 조정할 수 있고 기존에 활용이 되었던 대

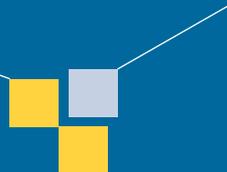


다수의 전자회절(제한시야전자회절, 나노빔 전자회절, 다결정 전자회절 등)에 적용이 가능하기 때문에 기존에 단순히 상분석에만 활용할 수 밖에 없는 ED 분석의 한계를 극복할 뿐만 아니라, XRD 분석기술의 단점을 보완할 수 있는 아주 유용한 분석기술이다.

특히, 최신 개발된 고성능 TEM은 이미징 자체로도 매우 우수한 성능을 발휘하기 때문에 본 내용에서 언급한 PED 기술과의 접목을 한다면 비단 결정구조분석 뿐만 아니라, 화학분석에도 활용이 가능할 것이다. 때문에 이러한 PED기술은 추후에는 PED 분석 기술이 세라믹스 구조체의 정량 구조분석에도 본격적으로 활용될 것으로 기대한다.

참고문헌

1. S. J. L. Billinge and I. Levin, "The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale," *Science* **316** 561-65 (2007).
2. IUCR Commission on electron crystallography, http://www.numis.northwestern.edu/IUCR_CED/index.shtml
3. S. Iijima, "High-resolution Electron Microscopy of Crystal Lattice of Titanium-niobium Oxide," *J. Appl. Phys.* **42** 5891-93 (1971).
4. S. Hovmöller, S. Sjögren, G. Farrants, M. Sundberg, and B. O. Marinder, "Accurate Atomic Positions from Electron Microscopy," *Nature* **311** 238-41 (1984).
5. M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, and K. Urban, "Electron Microscopy Image Enhanced," *Nature* **392** 768-69 (1998).
6. P. E. Baston, N. Dellby, and O. L. Krivanek, "Sub-ångstrom Resolution Using Aberration Corrected Electron Optics," *Nature* **418** 617-20 (2002).
7. R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, and U. Dahmen, "Atomic-resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe," *Phys. Rev. Lett.*, **102** 096101 (2009).
8. M. Tanaka, "Convergent-beam Electron Diffraction," *Acta Crystallogr.*, **A50** 261-86 (1994).
9. J. M. Zuo, "Accurate Structure Refinement and Measurement of Crystal Charge Distribution Using Convergent Beam Electron Diffraction," *Microsc. Res. Techniq.* **46** 220-33 (1999).
10. F. Feng, J. Zhu, and A. Zhang, "Refinement of the Crystal Structural Parameters of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Using Quantitative Convergent Beam Electron Diffraction," *Acta Crystallogr.*, **A61** 453-59 (2005).
11. R. Vincent and P. A. Midgley, "Double Conical Beam-rocking System for Measurement of Integrated Electron Diffraction Intensities," *Ultramicroscopy*, **53** 271-82 (1994).
12. U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, and D. Hubert, "Towards Automated Diffraction Tomography. Part I - data acquisition," *Ultramicroscopy*, **107** 507-13 (2007).
13. U. Kolb, T. Gorelik, and M. T. Otten, "Towards Automated Diffraction Tomography. Part II - cell parameter Determination," *Ultramicroscopy*, **108** 763-72 (2008).
14. D. L. Zhang, P. Oleynikov, S. Hovmöller, and X. D. Zou, "Collecting 3D Electron Diffraction data by the Rotation Method," *Z. Kristallogr.*, **225** 94-102 (2010).
15. A. Avilov, K. Kuligin, S. Nicolopoulos, M. Nickolskiy, K. Boulahya, J. Portillo, G. Lepeshov, B. Sobolev, J. P. Collette, N. Martin, A. C. Robins, and P. Fischione, "Precession Technique and Electron Diffractometry as New Tools for Crystal Structure Analysis and Chemical Bonding Determination," *Ultramicroscopy*, **107** 431-44 (2007).
16. J. P. Morniroli and A. Redjaimia, "Electron Precession Micro-diffraction as a Useful Tool for the Identification of the Space Group," *J. Microsc.*, **227** 157-71 (2007).
17. M. J. Buerger, "The Precession Method in X-ray Crystallography," Wiley, New York, 1964.
18. M. Gemmi and S. Nicolopoulos, "Structure Solution with Three Dimensional Sets of Precessed Electron Diffraction Intensities," *Ultramicroscopy*, **107** 483-94 (2007).
19. D. L. Dorset, "Electron Crystallography of Organic Materials," *Ultramicroscopy*, **107** 453-61 (2007).
20. D. L. Dorset, C. J. Gilmore, J. L. Jorda, and S. Nicolopoulos, "Direct Electron Crystallographic Determination of Zeolite Zonal Structures," *Ultramicroscopy*, **107** 462-73 (2007).
21. B. S. Berg, V. Hansen, P. A. Midgley, and J. Gjønnnes, "Measurement of Three-dimensional Intensity data In electron Diffraction by the Precession Technique," *Ultramicroscopy*, **74** 147-57 (1998).
22. K. Boulahya, L. Ruiz-González, M. Parras, J. M. González-Calbet, M. S. Nickolsky, and S. Nicolopoulos, "Ab initio Determination of Heavy Oxide Perovskite Related Structures from Precession Electron



- Diffraction data," *Ultramicroscopy*, **107** 445-52 (2007).
23. S. Nicolopoulos, J. P. Morniroli, and M. Gemmi, "From Powder Diffraction to Structure Resolution of Nano crystals by Precession Electron Diffraction," *Kristallogr. Suppl.*, **26** 183-88 (2007).
24. D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy-A Textbook for Materials Science," Plenum Press, New York and London, 2009.
25. J. G. Kim, K. Song, K. Kwon, K. Hong, and Y. J. Kim, "Structure Analysis of Inorganic Crystals by Energy-filtered Precession Electron Diffraction," *J. Electron Microsc.*, **59** [4] 273-83 (2010).
26. J. G. Kim, J. W. Seo, J. Cheon, and Y. J. Kim, "Rietveld Analysis of Nano-crystalline $MnFe_2O_4$ with Electron Powder Diffraction," *Bull. Korean Chem. Soc.* **30** [1] 183-87 (2009).
27. K. Song, Y. J. Kim, Y. I. Kim, and J. G. Kim, "Application of Theta-scan Precession Electron Diffraction to Structure Analysis of Hydroxyapatite Nanopowder," *J. Electron Microsc.*, **61** [1] 9-15 (2012).

◎◎ 김진규



- 1999년 충남대학교 물리학과 이학사
- 2001년 충남대학교 물리학과 이학석사
- 2004년 한국기초과학지원연구원 기술원
- 2007년 한국기초과학지원연구원 선임기술원
- 2012년 충남대학교 물리학과 이학박사
- 2012년-현재 한국기초과학지원연구원 전자현미경연구부장