

Texture Electron Diffraction Pattern에 의한 결정구조 해석

이수정*, 주형태¹, 김윤중², 문희수

연세대학교 지구시스템과학과, ¹한국해양연구원 해양환경기후연구본부

²한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부

Crystal Structure Analysis by Texture Electron Diffraction Pattern

Sujeong Lee*, Hyeong-Tae Jou¹, Youn-Joong Kim² and Hi-Soo Moon

Department of Earth System Sciences, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong,

Sodaemun-Ku, Seoul 120-749, Korea

¹Marine Environment and Climate Change Laboratory, Korea Ocean Research and
Development Institute, 1270 Sa-Dong, Ansan 425-170, Korea

²Division of Analysis and Measurement, Korea Basic Science Institute,

52 Yeoeun-Dong, Yuseong-Ku, Taejeon, 305-333 Korea

(Received June 17, 2002; Accepted July 27, 2002)

ABSTRACT

The works of texture electron diffraction patterns for crystal structure analysis are written in Russian or introduced briefly in books written in English, which makes it difficult to be understood. In addition to working out the equations, vector theory corrects some errors included in the established formulas for texture electron diffraction patterns.

Key words : Crystal structure analysis, Texture electron diffraction patterns, Vector

서 론

21세기의 연금술로 불리는 나노기술의 발전과 함께 나노크기 분말입자의 구조분석법이 주목받고 있다. 특히 이러한 분말 다결정들이 우선배향성을 보이는 경우 얻어지는 전자회절도형인 texture electron diffraction pattern (TEDP)은, 2차원 평면상에 3차원 정보(hkl 회절)를 제공한다는 점에서 결정구조해석에

매우 유리하다. 1949년 러시아의 과학자 Pinsker 교수는 판상규산염광물 시편을 기울여 얻어지는 oblique-texture electron diffraction pattern (OTEDP)을 결정구조해석의 유용한 자료로 활용하여, 그 중요성을 최초로 알렸다. 이 후 Vainshtein BK (1964), Zvyagin BB (1967)와 Semiletov SA (1981) 등은 TEDP를 설명하는 여러 관계식을 세우고, 이를 결정구조 해석과 다구조형 구분에 이용하였다. 그러나 이들의 이론은 거의가 러시아어로 쓰여졌거나 (Pinsker ZG, 1941, 1949), 영문

본 연구는 두뇌한국21 환경지질연구사업팀의 연구비 지원에 의해 이루어졌음.

* Correspondence should be addressed to Dr. Sujeong Lee, Department of Earth System Sciences, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Sodaemun-Ku, Seoul, 120-749, Korea. Ph.: 02-2123-2672, FAX: 02-392-6527, E-mail: sujeong@yonsim.yonsei.ac.kr

Copyright © 2002 Korean Society of Electron Microscopy

판 저서(Vainshtein et al., 1992)의 일부에 간단히 소개되어있어 이해에 어려움이 있다. 이들의 이론은 벡터의 이론과 관련된 여러 관계식을 이용해서 설명될 수 있으며, 이로서 몇 개의 식에 포함된 오류도 밝히 고자 한다.

실격자와 역격자의 관계

전자회절도형에서 회절점의 공간적 위치와 회절강도의 분포는 실격자와 역격자의 관계로부터 결정된다. 실격자는 사이각이 γ 인 벡터 \mathbf{a} , \mathbf{b} 가 이루는 평면에, 세 번째 벡터 \mathbf{c} 가 더해져 이루어지는 공간으로 정의된다(Fig. 1). 이 세 번째 벡터 \mathbf{c} 는 α (벡터 \mathbf{b} 와 \mathbf{c} 의 사이각)와 β (벡터 \mathbf{a} 와 \mathbf{c} 의 사이각)로서 그 방향이 결정되어진다. 일반식을 풀어내기 위해 대칭요소가 전혀 없는 삼사정계를 다루기로 한다.

실격자와 역격자는 모두 3차원 공간이지만, 얻어지는 전자회절도형은 2차원 평면인 필름에 기록된다. Fig. 1은 실격자와 역격자를 동일 공간에 나타낸 그림으로, 시편이 놓인 시료대와 전자회절도형이 기록되는 필름은 동일 공간 좌표계인 셈이기 때문이다.

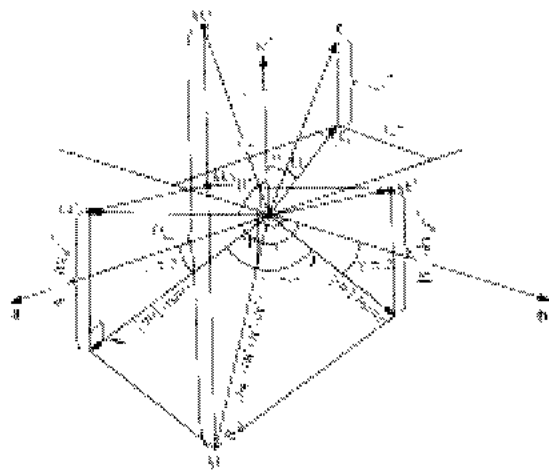


Fig. 1. The relative orientations of the crystal lattice and reciprocal lattice axes and axis projection c_n , with indication of the distances B_{hk} and D_{hkl} defining the reflection positions in the electron diffraction patterns (after Zvyagin BB, 1994).

각도를 나타내는 값 α 와 β 대신에 ab 평면 위의 x_n 과 y_n (벡터 \mathbf{c} 를 ab 평면에 투사시킨 벡터의 두 성분)을 사용하여 3차원 공간을 2차원 평면으로 바꾸어줌으로서 실격자와 역격자의 관계를 이해할 수 있다. Fig. 1에서 벡터 \mathbf{c} 를 ab 평면에 투사시킨 벡터를 c_n 이라고 하자. 벡터 c_n 은 a 축 성분과 b 축 성분의 합인

$$c_n = x_n \mathbf{a} + y_n \mathbf{b} \quad (1)$$

으로 나타낼 수 있다. 이 때, 벡터 \mathbf{c} 의 ab 평면으로의 수선에 해당되는 벡터 $(\mathbf{c} - c_n)$ 은 벡터 \mathbf{a} 및 벡터 \mathbf{b} 와 수직이므로, 벡터의 연산법칙을 이용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(\mathbf{c} - c_n) \cdot \mathbf{a} = 0$$

$$(\mathbf{c} - c_n) \cdot \mathbf{b} = 0$$

위 식에 식(1)을 대입하면,

$$\begin{aligned} (\mathbf{c} - c_n) \cdot \mathbf{a} &= (\mathbf{c} - x_n \mathbf{a} - y_n \mathbf{b}) \cdot \mathbf{a} \\ &= \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} - x_n \mathbf{a} \cdot \mathbf{a} - y_n \mathbf{b} \cdot \mathbf{a} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{c} - c_n) \cdot \mathbf{b} &= (\mathbf{c} - x_n \mathbf{a} - y_n \mathbf{b}) \cdot \mathbf{b} \\ &= \mathbf{c} \cdot \mathbf{b} - x_n \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} - y_n \mathbf{b} \cdot \mathbf{b} = 0 \end{aligned}$$

이 되고, 두 벡터의 내적 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ 는 두 벡터의 사이각이 θ 일 때, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = |\mathbf{A}| |\mathbf{B}| \cos \theta$ 인 관계를 이용하여 풀면 x_n 과 y_n 은 각각

$$\begin{aligned} x_n &= \frac{c}{a} \frac{(\cos \beta - \cos \alpha \cos \gamma)}{\sin^2 \gamma} \\ y_n &= \frac{c}{b} \frac{(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{\sin^2 \gamma} \end{aligned} \quad (2)$$

가 된다.

앞에서 실격자를 사이각이 γ 인 벡터 \mathbf{a} , \mathbf{b} 가 이루는 평면과, 세 번째 벡터 \mathbf{c} 가 더해져 이루어지는 공간으로 정의했었는데, 역격자 역시 두 부분으로 구성된다고 볼 수 있다. 즉, ab 평면 위에 역격자 점들 hk 가 존재-실격자와 역격자의 기하학적 관계를 이끌어내기 위해서 실격자인 ab 평면 상에 있는 역격자점들을 고려한다-하고, ab 평면으로부터 hkl 점까지의 거리 D_{hkl} 이 정해지면 3차원의 역격자 공간이 완성된다. 임의의 역격자 점 hk 는 단위길이가 각각 $(a \sin \gamma)^{-1}$, $(b \sin \gamma)^{-1}$ 인 두 벡터(\mathbf{a}^* 와 \mathbf{b}^* 를 실격자 평면인 ab 평면상에 투

사시킨 벡터)와 그 사이각이 $\gamma' = \pi - \gamma$ 인 좌표평면에 놓인다. 이 두 단위 벡터는 다음과 같이 구할 수 있다. Fig. 1에서 먼저 ha^* 의 ab평면으로 투사시킨 벡터를 \mathbf{X} 라 하면, $(ha^* - \mathbf{X})$ 와 \mathbf{a} , $(ha^* - \mathbf{X})$ 와 \mathbf{b} 는 각각 서로 수직이므로

$$\begin{aligned} (ha^* - \mathbf{X}) \cdot \mathbf{a} &= ha^* \cdot \mathbf{a} - \mathbf{X} \cdot \mathbf{a} \\ &= h - Xa \cos \left(\gamma - \frac{\pi}{2} \right) = h - Xa \sin \gamma = 0 \\ (ha^* - \mathbf{X}) \cdot \mathbf{b} &= ha^* \cdot \mathbf{b} - \mathbf{X} \cdot \mathbf{b} = -\mathbf{X} \cdot \mathbf{b} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

따라서 벡터 \mathbf{X} 의 크기는 $\frac{h}{a \sin \gamma}$ 이고, 방향은 $[h0]$ 이므로 $\mathbf{X} = \frac{[h0]}{a \sin \gamma}$ 가 된다. 즉, 단위벡터의 길이는 $\frac{1}{a \sin \gamma}$ 이 됨을 알 수 있으며, 식(3)으로부터 $\frac{[h0]}{a \sin \gamma}$ 와 \mathbf{b} 가 서로 수직임을 알 수 있다. 같은 방법으로 \mathbf{b}^* 를 ab평면상에 투사시킨 벡터 \mathbf{Y} 는 $\frac{[0k]}{b \sin \gamma}$ 가 되며, 이 벡터 $\frac{[0k]}{b \sin \gamma}$ 와 \mathbf{a} 가 서로 수직이 된다. 이제 3차원 역격자 공간에 필요한 나머지 값, 즉 b평면으로부터 hkl 점까지의 거리 D_{hkl} 을 계산해보자. 먼저 역격자점 hkl 을 벡터식으로 나타내면, $ha^* + kb^* + lc^*$ 이고, D_{hkl} 은 벡터 \mathbf{c}^* 와 평행하므로 \mathbf{c}^* 의 상수배인 $d\mathbf{c}^*$ 로 표시할 수 있다(Fig. 1). Fig. 1에서 이 두 벡터의 차, $ha^* + kb^* + lc^* - d\mathbf{c}^*$ 와 $d\mathbf{c}^*$ 는 서로 수직이므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \mathbf{c}^* \cdot (ha^* + kb^* + lc^* - d\mathbf{c}^*) \\ = ha^* \cdot \mathbf{c}^* + kb^* \cdot \mathbf{c}^* + lc^{*2} - dc^{*2} = 0 \end{aligned}$$

따라서,

$$\begin{aligned} d &= \frac{ha^* \cdot \mathbf{c}^* + kb^* \cdot \mathbf{c}^* + lc^{*2}}{c^{*2}} \\ &= \frac{ha^*c^* \cos \beta^* + kb^*c^* \cos \alpha^* + lc^{*2}}{c^{*2}} \\ &= \frac{ha^* \cos \beta^*}{c^*} + \frac{kb^* \cos \alpha^*}{c^*} + l \end{aligned}$$

이다. 따라서,

$$D_{hkl} = d\mathbf{c}^* = \left(\frac{ha^* \cos \beta^*}{c^*} + \frac{kb^* \cos \alpha^*}{c^*} + l \right) \mathbf{c}^* \quad (4)$$

가 되므로, 이 벡터를 식(2)의 x_n, y_n 으로 나타낼 수 있다면, 역격자와 실격자의 관계를 2차원적으로 나타낼 수 있다. Fig. 1에서 벡터 \mathbf{c} 는 벡터 \mathbf{c}_n 과 \mathbf{c}^* 축에 평행한 벡터($z_n \mathbf{c}^*$, z_n 은 임의의 상수)의 합이다. 즉, $\mathbf{c} = \mathbf{c}_n + z_n \mathbf{c}^* = x_n \mathbf{a} + y_n \mathbf{b} + z_n \mathbf{c}^*$ 이다. 그런데 역격자의 정의로부터 벡터 \mathbf{c} 와, 역격자벡터 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ 는 각각 서로 수직이다. $\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = 0$ 과 $\mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0$ 을 만족하므로 다음의 관계식이 성립된다.

$$\begin{aligned} (x_n \mathbf{a} + y_n \mathbf{b} + z_n \mathbf{c}^*) \cdot \mathbf{a}^* &= x_n + z_n \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a}^* \\ &= x_n + z_n c^* a^* \cos \beta^* = 0, \quad -x_n = z_n c^* a^* \cos \beta^* \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} (x_n \mathbf{a} + y_n \mathbf{b} + z_n \mathbf{c}^*) \cdot \mathbf{b}^* &= y_n + z_n \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b}^* \\ &= y_n + z_n c^* b^* \cos \alpha^* = 0, \quad -y_n = z_n c^* b^* \cos \alpha^* \end{aligned} \quad (6)$$

그런데 $(\mathbf{c} - z_n \mathbf{c}^*)$ 와 $z_n \mathbf{c}^*$ 는 서로 수직이므로, $(\mathbf{c} - z_n \mathbf{c}^*) \cdot z_n \mathbf{c}^* = 0$ 이다. 따라서 $1 - z_n c^{*2} = 0$ 이고, 즉, $z_n = \frac{1}{c^{*2}}$ 이 된다. 이것을 식(5)와 (6)에 대입하여 다시 쓰면 아래와 같다.

$$-x_n = z_n c^* a^* \cos \beta^* = \frac{a^* \cos \beta^*}{c^*} \quad (7)$$

$$-y_n = z_n c^* b^* \cos \alpha^* = \frac{b^* \cos \alpha^*}{c^*} \quad (8)$$

이 값을 식(4)에 대입하면 D_{hkl} 은 아래와 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} D_{hkl} &= \left(\frac{ha^* \cos \beta^*}{c^*} + \frac{kb^* \cos \alpha^*}{c^*} + l \right) \mathbf{c}^* \\ &= \frac{-hx_n - ky_n + l}{c^*} = \frac{-hx_n - ky_n + l}{d_{001}} \end{aligned} \quad (9)$$

Fig. 1에서 A로 표시된 길이는 ha^* 를 \mathbf{c}^* 에 투사시켜 구할 수 있으며, 그 크기는 $ha^* \cos \beta^*$ 가 되므로, 식(7)과 (8)의 관계로부터 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 $-hx_n c^*$ 로 표현할 수 있다. 마찬가지로 \mathbf{b}^* 를 \mathbf{c}^* 에 투사시킨 벡터는 $-ky_n c^*$ 로 얻어진다. 이로서 Fig. 1에 표시된 실격자와 역격자의 관계를 설명하는 모든 크기와 방향(Ψ, Ω 와 θ 는 뒤에서 설명함)의 관계가 설명된다.

단결정의 전자회절도형

단결정의 전자회절도형은 역격자 공간의 잘려진 한 평면이기 때문에, 시료의 경사각(ϕ)과 시료에 수직인 축을 중심으로 시료가 얼마나 회전되었느냐에 따라 달라진다. 그러므로 전자빔이 단결정의 결정축 방향이 아닌 임의의 방향으로 입사하는 경우 전자회절 패턴에서 실격자와 역격자의 관계를 살펴 보아야한다. 임의의 역격자 평면 즉, pattern plane (PP)은 경사각 ϕ 와 경사축(tilting axis)의 방향(PP와 BP의 교선)에 의해 결정된다(Fig. 2). PP와 hk 점들의 교점은 각각 $(a \sin \gamma \cos \Psi_h)^{-1}$, $(b \sin \gamma \cos \Psi_k)^{-1}$ 의 단위길이를 이루어진 망(network)을 이룬다. 이 단위길이는 Fig. 2의 기하학적 관계에서 피타고라스의 정리를 이용하면 다음과 같이 구할 수 있다.

Fig. 2에서 $[h0]$ 방향으로의 단위길이를 X_1 이라고, $[0k]$ 방향으로의 단위길이를 X_2 로 놓으면, 다음의 관계식이 성립한다.

$$X_1 = \sqrt{\left(\frac{1}{a \sin \gamma}\right)^2 + X_1'^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{a \sin \gamma}\right)^2 + X_1'^2 \sin^2 \Psi_h}$$

$$X_2 = \sqrt{\left(\frac{1}{b \sin \gamma}\right)^2 + X_2'^2} = \sqrt{\left(\frac{1}{b \sin \gamma}\right)^2 + X_2'^2 \sin^2 \Psi_k}$$

위의 방정식을 풀면

$$X_1 = \frac{1}{a \sin \gamma \cos \Psi_h} \quad (10)$$

$$X_2 = \frac{1}{b \sin \gamma \cos \Psi_k} \quad (11)$$

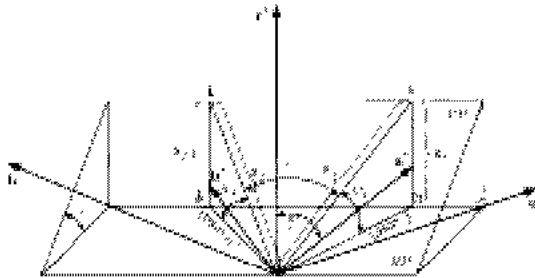


Fig. 2. Relation between the directions $[h0]$ and $[0k]$ drawn in the BP and PP (after Vainshtein et al., 1992). BP and PP denote base plane and pattern plane, respectively.

로 구해지며, X_1 을 $\frac{1}{a \sin \gamma \cos \Psi_h}$, X_2 를 $\frac{1}{b \sin \gamma \cos \Psi_k}$ 으로

기술한 내용(Vainshtein et al., 1992)은 오류이다. 한편, 이 두 단위길이의 사이각을 γ' 라 하면 γ' 를 γ , Ψ_h , Ψ_k 로 나타낼 수 있다. 벡터의 내적공식을 이용하면,

$$\cos \gamma' = \frac{\mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{X}_2}{\frac{1}{a \sin \gamma \cos \Psi_h} \frac{1}{b \sin \gamma \cos \Psi_k}} \quad (12)$$

가 성립한다. Fig. 2에서 벡터 \mathbf{X}_1 은 BP상의 길이 $\frac{1}{a \sin \gamma}$

인 벡터와 \mathbf{X}_1' 의 합이며, 벡터 \mathbf{X}_2 는 길이 $\frac{1}{b \sin \gamma}$ 인 벡터와 \mathbf{X}_2' 의 합이므로, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{X}_1 = \frac{[10]}{a \sin \gamma} + \frac{c^* \tan \Psi_h}{ac^* \sin \gamma}$$

$$\mathbf{X}_2 = \frac{[01]}{b \sin \gamma} + \frac{c^* \tan \Psi_k}{bc^* \sin \gamma}$$

따라서

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_1 \cdot \mathbf{X}_2 &= \left(\frac{[10]}{a \sin \gamma} + \frac{c^* \tan \Psi_h}{ac^* \sin \gamma} \right) \cdot \left(\frac{[01]}{b \sin \gamma} + \frac{c^* \tan \Psi_k}{bc^* \sin \gamma} \right) \\ &= \frac{[10]}{a \sin \gamma} \cdot \frac{[01]}{b \sin \gamma} + \frac{[10]}{a \sin \gamma} \cdot \frac{c^* \tan \Psi_k}{bc^* \sin \gamma} \\ &\quad + \frac{c^* \tan \Psi_h}{ac^* \sin \gamma} \cdot \frac{[01]}{b \sin \gamma} + \frac{c^* \tan \Psi_h}{ac^* \sin \gamma} \cdot \frac{c^* \tan \Psi_k}{bc^* \sin \gamma} \\ &= \frac{\cos(\pi - \gamma)}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{\tan \Psi_h \tan \Psi_k}{ab \sin^2 \gamma} \\ &= \frac{\tan \Psi_h \tan \Psi_k - \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} \end{aligned}$$

이 된다. 이것을 식(12)에 대입하면,

$$\begin{aligned} \cos \gamma' &= \left(\frac{\tan \Psi_h \tan \Psi_k - \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} \right) (a \sin \gamma \cos \Psi_h) (b \sin \gamma \cos \Psi_k) \\ &= (\tan \Psi_h \tan \Psi_k - \cos \gamma) \cos \Psi_h \cos \Psi_k \\ &= \sin \Psi_h \sin \Psi_k - \cos \gamma \cos \Psi_h \cos \Psi_k \quad (13) \end{aligned}$$

이 된다. 이 식은 Vainshtein et al.(1992)의 식(6.8)과 일치하여, 앞에서 기술한 식(10), (11)과 연관된 Vainshtein et al.(1992)의 오류를 다시 한 번 확인할 수 있다. PP가 역격자 a^*b^* 평면인 경우에는 $\Psi_h = 90^\circ - \beta^*$,

$\Psi_k = 90^\circ - \alpha^*$ 가 되고, 이 값을 식(10), (11)에 대입하면 그 단위길이는 각각 $\frac{1}{a \sin \gamma \sin \beta^*}$, $\frac{1}{b \sin \gamma \sin \alpha^*}$ 이 된다.

Vainshtein et al. (1992)에서는 단위길이를 $\frac{1}{a \sin \gamma \cos \beta^*}$, $\frac{1}{b \sin \gamma \cos \alpha^*}$ 로 적고 있는데, 이 또한 오류이다. 한편, 이 두 단위길이의 사이각은 $\Psi_h = 90^\circ - \beta^*$, $\Psi_k = 90^\circ - \alpha^*$ 을 식(13)에 대입하고 삼각함수의 덧셈정리를 이용하여 풀면 다음과 같다.

$$\cos \gamma' = \cos \beta^* \cos \alpha^* - \cos \gamma \sin \beta^* \sin \alpha^*$$

PP에 존재하는 임의의 역격자 점 hkl 은 원점을 지나는 평면의 방정식 $uh + vk + wl = 0$ 상의 한 점으로 나타낼 수 있다. 이 평면의 방정식은 미지수 p_h 와 p_k 를 이용하여 $l = p_h h + p_k k$ 로 놓고, 이 평면상의 두 점의 좌표를 대입하여 풀 수 있다. PP 평면상의 점은 역격자점이므로, 두 점의 좌표는 역격자 좌표로 표현되도록 한다. 두 점은 바로 Fig. 2에서 벡터 \mathbf{X}_1 과 \mathbf{X}_2 의 위치좌표를 사용하면 된다. 앞에서 \mathbf{X}_1 은 $\frac{[10]}{a \sin \gamma} +$

$\frac{c^* \tan \Psi_h}{ac^* \sin \gamma}$ 로 계산되어졌으므로 첫 번째 항만 역격자 벡터의 형태로 변형시키자. Fig. 1과 Fig. 2를 비교해 보면 첫 번째 항은 $a^* + x_n c^*$ 임을 알 수 있으므로 결국 \mathbf{X}_1 은 $a^* + x_n c^* + \frac{c^* \tan \Psi_h}{ac^* \sin \gamma}$ 이고,

그 좌표는 $\left(1, 0, x_n + \frac{\tan \Psi_h}{ac^* \sin \gamma}\right)$ 이다.

\mathbf{X}_2 의 경우 $\frac{[01]}{b \sin \gamma} + \frac{c^* \tan \Psi_k}{bc^* \sin \gamma} = b^* + y_n c^* + \frac{c^* \tan \Psi_k}{bc^* \sin \gamma}$

이고, 좌표는 $\left(0, 1, y_n + \frac{\tan \Psi_k}{bc^* \sin \gamma}\right)$ 이다.

이 두 좌표를 $l = p_h h + p_k k$ 에 대입하면 평면방정식의 계수 p_h 와 p_k 는,

$$p_h = x_n + \frac{\tan \Psi_h}{a \sin \gamma c^*} \quad (14)$$

$$p_k = y_n + \frac{\tan \Psi_k}{b \sin \gamma c^*} \quad (15)$$

와 같이 구해진다. Fig. 1에서 c_n 과 c 벡터의 사이각을 Ω 라 하고, c^* 와 c 벡터의 사이각을 θ 라 하면 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$c^* = \frac{1}{c \cos \theta} = \frac{1}{c \cos \theta \left(\frac{\pi}{2} - \Omega\right)} = \frac{1}{c \sin \Omega} \quad (16)$$

이 값을 식(14)와 (15)에 대입하면

$$p_h = x_n + \frac{\tan \Psi_h}{ac^* \sin \gamma} = x_n + \frac{c \tan \Psi_h \sin \Omega}{a \sin \gamma}$$

$$p_k = y_n + \frac{\tan \Psi_k}{bc^* \sin \gamma} = y_n + \frac{c \tan \Psi_k \sin \Omega}{b \sin \gamma}$$

를 얻는다. 따라서 Vainshtein et al. (1992)에서 Ω 를 정확하게 정의하지 않았지만 Ω 가 c_n 과 c 벡터의 사이각임이 확인된다. 또한 $\sin \Omega$ 를 식(16)에서의 실격자와 역격자의 관계로부터 구할 수 있다. Ω 는 c_n 과 c 벡터의 사이각이므로, $\cos \Omega = c_n \cdot c / |c_n||c| = (x_n a + y_n b) \cdot c / |c_n||c|$ 이다. 여기서 분자항을 먼저 풀되 식(2)를 대입하면,

$$\begin{aligned} (x_n a + y_n b) \cdot c &= x_n a \cdot c + y_n b \cdot c \\ &= \left\{ \frac{c}{a} \frac{(\cos \beta - \cos \alpha \cos \gamma)}{\sin^2 \gamma} \right\} a c \cos \beta \\ &+ \left\{ \frac{c}{b} \frac{(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{\sin^2 \gamma} \right\} b c \cos \alpha \\ &= \frac{c^2}{\sin^2 \gamma} (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) \end{aligned}$$

이다. 한편, 벡터 c_n 의 크기는

$$\begin{aligned} |c_n| &= \sqrt{c_n \cdot c_n} = \sqrt{(x_n a + y_n b) \cdot (x_n a + y_n b)} \\ &= \sqrt{x_n^2 a^2 + y_n^2 b^2 + 2 x_n y_n a b \cos \gamma} \end{aligned}$$

와 같이 얻어지며, 여기에 다시 식(2)를 대입하여 정리하면,

$$|c_n| = c \sqrt{\frac{\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{\sin^2 \gamma}}$$

이 얻어진다. 이제 얻어진 값들을 $\cos \Omega = (x_n a + y_n b) \cdot c / |c_n||c|$ 에 대입하면,

$$\begin{aligned}\cos\Omega &= \frac{c^2}{\sin^2\gamma}(\cos^2\alpha + \cos^2\beta - 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma) \\ &= \frac{c^2\sqrt{\cos^2\alpha + \cos^2\beta - 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}}{\sin^2\gamma} \\ &= \sqrt{\frac{\cos^2\alpha + \cos^2\beta - 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}{\sin^2\gamma}}\end{aligned}$$

와 같고, 따라서

$$\begin{aligned}\sin\Omega &= \sqrt{1 - \cos^2\Omega} \\ &= \sqrt{1 - \frac{\cos^2\alpha + \cos^2\beta - 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}{\sin^2\gamma}} \\ &= \frac{\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}}{\sin\gamma}\end{aligned}\quad (17)$$

이다. 식(17)을 Vainshtein et al. (1992)의 식(6.10)과 비교해보면 분모의 $\sin\gamma$ 가 생략된 오류가 있음을 알 수 있다. 위의 관계들은 삼사정계에서 이끌어 낸 것들이므로, 대칭요소가 높아지는 정계의 경우 관계식들은 매우 간단해 진다.

Texture Electron Diffraction Pattern

편상규산염광물이나 침전법을 이용하여 용액 혹은 기체로부터의 박막을 제조하는 경우, 시료의 전자회절도형은 특징적인 결정형(편상, 침상, 혹은 섬유상) 때문에 우선배향성(preferential orientations)을 나타낸다. 이 결정들은 동시에 하나의 축에 대해 무작위로 회전된 형태로 나타나는데, 이 때 texture를 보인다고 말하고 그 회절도형을 TEDP (Vainshtein et al., 1992의 Figs. 6.15, 6.16 참조), 이 축을 TA(texture axis)라 한다. TA와 수직인 support plane과 평행한 면이 TB(texture base)이다. 책상위에 카드가 놓여져 있는 것을 상상하면, 책상에 수직인 축이 TA, 책상면이 TB이다. 카드는 TA 둘레에 무작위로 놓여져 있지만, 책상면에 평행하게 쌓이는 우선배향성을 보인다고 말한다. 따라서 시료가 texture를 보일 때 그 역격자는 단결정의 역격자를 TA 둘레로 회전시킨 결과와 동일하다(Fig. 3). 다결정이 이상적으로 TB에 수평하게 놓이면, 동일한 면지수의 역격자점은 원을 이루어 Ewald

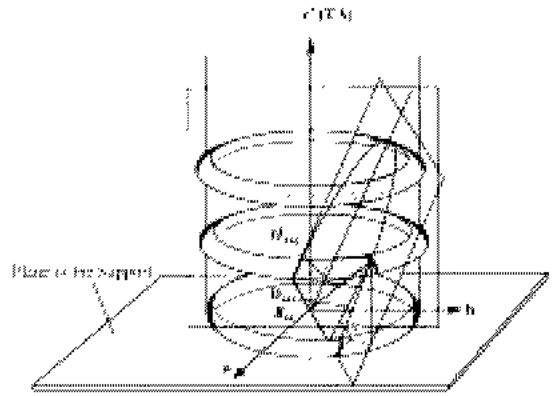


Fig. 3. Vertical and oblique sections through ring-node cylinders (after Zvyagin, 1967). Because the ab crystal faces are not all exactly parallel to the plane of the support, the reciprocal lattice nodes actually have the shape of spherical bands. TA denotes the texture axis.

구와는 점으로 만나게 된다. 그러나 실제로는 모든 결정들이 완벽하게 수평으로 놓이지 않기 때문에, 동일한 면지수의 역격자점은 spherical belt 모양으로 분포되어, Ewald 구와 arc 형태의 교점을 만든다(Fig. 3). 만약 Fig. 3에서와 같이 c^* 축이 TA인 경우에 역격자점들은 반경이 B_{hk} 인 원형의 띠를 이루게 된다. ϕ 이 90° 인 경우에는 arc 형태의 회절점들이 직선상에 놓이는 전자회절도형을 얻고, ϕ 이 0° 가 아닌 경우 회색으로 칠해진 부분과 같이 타원의 가장자리를 따라 역시 arc 형태의 회절점들이 위치하게 된다. 후자의 경우를 OTEDP라고 한다.

Fig. 1에서 B_{hk} 는 TEDP에서 direct beam으로부터 회절점까지의 거리이며, 벡터 \mathbf{X} 와 \mathbf{Y} 의 합이므로 B_{hk} 의 크기는

$$\begin{aligned}|\mathbf{B}_{hk}| &= \sqrt{(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) \cdot (\mathbf{X} + \mathbf{Y})} = \sqrt{X^2 + Y^2 + 2XY\cos\gamma} \\ &= \sqrt{X^2 + Y^2 + 2XY\cos(\pi - \gamma)} \\ &= \sqrt{\frac{h^2}{a^2\sin^2\gamma} + \frac{k^2}{b^2\sin^2\gamma} - \frac{2hk\cos\gamma}{ab\sin^2\gamma}} \\ &= \frac{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk\cos\gamma}{ab}}}{\sin\gamma}\end{aligned}\quad (18)$$

가 된다. B_{hk} 와 D_{hkl} 은 역격자점의 기하학적 위치를

나타낸 식으로, hkl 역격자 점은 TB로부터 거리 D_{hk} 만큼 떨어진 hk 실린더상의 원형의 띠로 배열되고, 그 관계는 $H_{hkl} = \sqrt{B_{hk}^2 + D_{hkl}^2}$ 이다 (Fig. 1).

판상 시료의 TEDP를 보이는 전자회절도형은 시편을 기울이면 (각도 φ , Fig. 3) 여러 개의 hk cylinders가 Ewald구로 잘려진 띠 (Fig. 3의 회색으로 표시된 타원)를 따라 회절점이 위치한다. 기울임각 φ 가 90° 가 되면 타원형의 단면은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 hk cylinders의 axial cross sections으로 바뀌어 두 개의 직선상에 회절점이 위치하게 된다. 이러한 경사각과 전자회절도형의 관계를 고려하여 TEDP를 보이는 전자회절도형을 얻는 경우, 결정구조해석 과정은 다음과 같다. 먼저 B_{hk} 를 측정하면 식 (18)을 이용하여 h, k 를 정하고 a, b, γ 를 구한다. 식 (9)를 이용하면 l 과 h, k 의 sign, x_n, y_n, d_{001} 을 계산할 수 있다. 이 때 D_{hkl} 값은 φ 이 90° 일 때 원점에서부터 회절점까지의 거리 R_{hkl} 을 측정하여 $D_{hkl} = \sqrt{R_{hkl}^2 - B_{hk}^2}$ 의 관계로부터 계산하도록 한다. 단, 측정하는 값들은 실제 역격자에서의 길이이어야 하므로, 회절도형에서 측정된 길이를 카메라상수 (λL)로 나누어 사용한다. 구해진 값들을 앞에서 구한 식

$$c_n = \sqrt{(x_n a)^2 + (y_n b)^2 + 2x_n y_n a b \cos \gamma}$$

에 대입하여 c_n 을 구할 수 있고, $c = \sqrt{c_n^2 + d_{001}^2}$ 으로부터 c 가 얻어진다. 또한 식 (2)를 $\cos \alpha$ 와 $\cos \beta$ 에 대해 다음과 같이 정리하면

$$\cos \alpha = \frac{x_n a \cos \gamma + y_n b}{c}, \quad \cos \beta = \frac{x_n a + y_n b \cos \gamma}{c}$$

이므로, 앞에서 구한 값들을 대입, α 와 β 가 구해지게 되며 이로서 모든 결정계수를 구할 수 있다. 또한 Ψ 는 역격자 띠와 TB의 사이각 즉, H_{hkl} 와 B_{hk} 사이각이므로, $\tan \Psi = \frac{D_{hkl}}{B_{hk}}$ 이다. 이와 같이 단결정의 실격자와 역격자사이의 관계식들은 texture pattern과 다결정의 실격자와 역격자 관계에 그대로 적용된다.

침상의 결정에 의한 TEDP에 대해 알아보자. 책상 위에 연필이 어느 한 방향으로 가지런히 놓인 것을 상상하면, 책상면이 TB인 것은 판상 결정에서와 동일하다. 침상 결정의 경우 TA는 판상 결정에서와는 달

리 입사빔에 수직인 방향, 즉 연필의 긴 방향이 된다. 앞에서와 마찬가지로 일반적인 경우를 논의하기 위해 삼사정계의 결정계를 고려한다. 편의를 위해 TA가 ab 평면에 평행하다고 가정한다. 만약 TA가 a 축이면, c^* 에 평행하게 놓인 hk 역격자점들은 TA로부터 거리 B_{hk} 만큼 존재하게 된다 (Fig. 4). Fig. 4에서 B_{hk} (a)는 $B_1 + B_2$ 이다.

$$B_1 = \frac{h \tan \left(\gamma - \frac{\pi}{2} \right)}{a} = \frac{h \sin \left(\gamma - \frac{\pi}{2} \right)}{a \cos \left(\gamma - \frac{\pi}{2} \right)} = \frac{-h \cos \gamma}{a \sin \gamma}$$

$$B_2 = \frac{k}{b \sin \gamma}$$

따라서 $B_{hk}(a) = \frac{-h \cos \gamma}{a \sin \gamma} + \frac{k}{b \sin \gamma} = \frac{-h \cos \gamma + \frac{k}{b}}{\sin \gamma}$ 이다.

$D_{hk}(a)$ 는 $\frac{h}{a}$ 이다. 침상 결정의 TEDP는 역격자가 TA를 축으로 회전한 결과이므로, hkl 점은 TA로부터 반경이 B_{hkl} 인 원상에 있게 된다. Fig. 1과 Fig. 4를 비교하여 앞에서 계산한 D_{hkl} 을 대입하면, B_{hkl} 은 다음과 같다.

$$B_{hkl} = \sqrt{B_{hk}^2 + D_{hkl}^2} = \sqrt{B_{hk}^2 + \frac{(-x_n h - y_n k + l)^2}{d_{001}^2}} \quad (19)$$

만약 TA가 결정축 a 와 일치하지 않고, a 축과 각도 ε 을 이루는 어떤 방향인 경우, TA는 원점에서 역격자 평면상의 한 격자점 HK를 잇는 방향으로 결정된다. 이 때, 역격자축 $[h0]$ 와 원점에서 역격자점 HK로 그 TA 방향의 사이각을 δ 라 하면, Fig. 4로부터

$$\delta = \varepsilon - \gamma + \frac{\pi}{2}, \quad \text{즉 } \cos \delta = \sin(\gamma - \varepsilon) \text{인 관계가 성립된다.}$$

HK는 TA에 놓인 역격자점의 면지수임을 표시하기 위해 대문자로 표기한 것이다. 이 TA[HK]에 대한 $B_{hk}[HK]$ 는 $B'' \cos \varepsilon$ 이고, B'' 는

$$B'' = B_2 - B' = \frac{k}{b \sin \gamma} - B' = \frac{k}{b \sin \gamma} - \left(\frac{h \tan \varepsilon}{a} - B_1 \right)$$

$$= \frac{k}{b \sin \gamma} - \left(\frac{h \tan \varepsilon}{a} + \frac{h \cos \gamma}{a \sin \gamma} \right)$$

이므로, 이 값을 $B_{hk}[\text{HK}] = B'' \cos \varepsilon$ 인 관계식에 대입하면 $B_{hk}[\text{HK}]$ 를 얻을 수 있다. 즉,

$$\begin{aligned}
 B_{hk}[\text{HK}] &= B'' \cos \varepsilon \\
 &= \left[\frac{k}{b \sin \gamma} - \left(\frac{h \tan \varepsilon}{a} + \frac{h \cos \gamma}{a \sin \gamma} \right) \right] \cos \varepsilon \\
 &= \frac{k \cos \varepsilon}{b \sin \gamma} - \left(\frac{h \sin \varepsilon}{a} + \frac{h \cos \gamma \cos \varepsilon}{a \sin \gamma} \right) \\
 &= \frac{k \cos \varepsilon}{b \sin \gamma} - \left(\frac{h \sin \varepsilon}{a} + \frac{h \cos \gamma \cos \varepsilon}{a \sin \gamma} \right) \\
 &= \frac{k \cos \varepsilon}{b \sin \gamma} - \frac{h (\sin \gamma \sin \varepsilon + \cos \gamma \cos \varepsilon)}{a \sin \gamma} \\
 &= \frac{k \cos \varepsilon}{b \sin \gamma} - \frac{h \cos (\gamma - \varepsilon)}{a \sin \gamma} \\
 &= \frac{k \cos \varepsilon}{b} - \frac{h \cos (\gamma - \varepsilon)}{a \sin \gamma} \quad (20)
 \end{aligned}$$

한편, $D_{hk}[\text{HK}]$ 는 Fig. 4에서 $D_1 + D_2$ 인데, D_1 과 D_2 는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$D_1 = B_{hk}[\text{HK}] \tan \varepsilon = \left[\frac{k \cos \varepsilon}{b} - \frac{h \cos (\gamma - \varepsilon)}{a \sin \gamma} \right] \tan \varepsilon$$

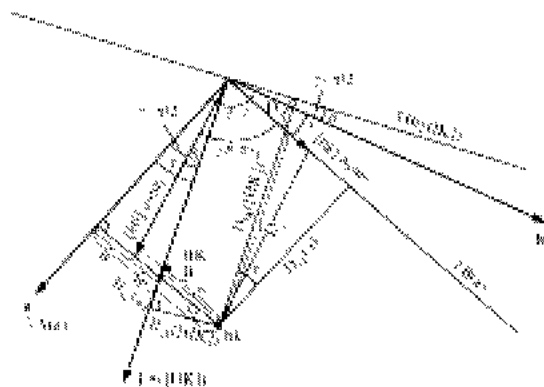


Fig. 4. The projection of the reciprocal lattice axes on the ab plane with indication of distances B_{hk} and D_{hk} of the reciprocal lattice hk -rows (parallel to c^*) from the TA (a or $[\text{HK}]$) and from the respective TB (after Vainshtein et al., 1992).

$$D_2 = \frac{D_{hk}(a)}{\cos \varepsilon} = \frac{h}{a \cos \varepsilon}$$

$$D_{hk}[\text{HK}] = D_1 + D_2$$

$$\begin{aligned}
 &= \left[\frac{k \cos \varepsilon}{b} - \frac{h \cos (\gamma - \varepsilon)}{a} \right] \tan \varepsilon + \frac{h}{a \cos \varepsilon} \\
 &= \left[\frac{k \cos \varepsilon}{b \sin \gamma} - \frac{h \cos (\gamma - \varepsilon)}{a \sin \gamma} \right] \frac{\sin \varepsilon}{\cos \varepsilon} + \frac{h}{a \cos \varepsilon} \\
 &= \frac{k \sin \varepsilon}{b \sin \gamma} - \frac{h}{a \cos \varepsilon} \left[\frac{\cos (\gamma - \varepsilon) \sin \varepsilon}{\sin \gamma} - 1 \right] \\
 &= \frac{k \sin \varepsilon}{b \sin \gamma} - \frac{h}{a \cos \varepsilon} \left[\frac{(\cos \gamma \cos \varepsilon + \sin \gamma \sin \varepsilon) \sin \varepsilon - \sin \gamma}{\sin \gamma} \right] \\
 &= \frac{k \sin \varepsilon}{b \sin \gamma} - \frac{h}{a \cos \varepsilon} \frac{[\cos \varepsilon (\cos \gamma \sin \varepsilon - \cos \varepsilon \sin \gamma)]}{\sin \gamma} \\
 &= \frac{k \sin \varepsilon}{b \sin \gamma} - \frac{h}{a \cos \varepsilon} \frac{[\cos \varepsilon \sin (\varepsilon - \gamma)]}{\sin \gamma} \\
 &= \frac{k \sin \varepsilon}{b} + \frac{h \sin (\gamma - \varepsilon)}{a} \\
 &= \frac{k \sin \varepsilon}{b} + \frac{h \sin (\gamma - \varepsilon)}{a \sin \gamma} \quad (21)
 \end{aligned}$$

한편 TA[HK]와 역격자축 $[h0]$ 와의 사이각 δ 는 다음과 같은 관계를 갖는다. 식(18)의 벡터 B_{hk} 는 역격자 공간의 벡터 $\frac{[h0]}{a \sin \gamma}$ 와 $\frac{[0k]}{b \sin \gamma}$ 의 합으로 표현된다. 여기서 임의의 역격자점 hk 가 TA상의 역격자점 HK인 경우를 고려하면, 이 HK점의 위치벡터는 ab 평면상의 $\frac{[H0]}{a \sin \gamma}$ (벡터 Γ 라 하자)와 $\frac{[0K]}{b \sin \gamma}$ (벡터 Φ 라 하자)의 합, $\Gamma + \Phi$ 이 된다. 따라서 δ 는 벡터 Γ 와 벡터 Φ 의 사이각이므로, 벡터의 내적공식으로부터 계산할 수 있다. 즉, $\Gamma \cdot (\Gamma + \Phi) = |\Gamma| |\Gamma + \Phi| \cos \delta$ 의 관계로부터 $\cos \delta$ 는

$$\begin{aligned}
 \cos \delta &= \sin (\gamma - \varepsilon) = \frac{\Gamma \cdot \Gamma + \Gamma \cdot \Phi}{|\Gamma| |\Gamma + \Phi|} \\
 &= \frac{H^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{H}{a \sin \gamma} \frac{K}{b \sin \gamma} \cos (\pi - \gamma) \\
 &= \frac{H}{a \sin \gamma} \frac{\sqrt{\frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} - \frac{2HK \cos \gamma}{ab}}}{\sin \gamma}
 \end{aligned}$$

$$\frac{H}{a} - \frac{K \cos \gamma}{b}$$

$$= \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} - \frac{2HK \cos \gamma}{ab}$$

로 계산된다. 즉, $\varepsilon \neq 0$ 인 경우 (Vainshtein et al., 1992의 Fig. 6. 18 참조), $(1k0)$, $(2k0)$ 등 k 지수가 고정된 역격자점들은 k 지수의 부호에 따라 D_{hk} 와 $D_{h\bar{k}}$ 값이 달라져 두 개로 분리되어 나타나고, 위 식으로부터 TA가 결정축과 이루는 각도 ε 를 계산할 수 있다.

참 고 문 헌

- Pinsker ZG: Zh. Fiz. Khim., vol. 15, pp. 559, 1941.
 Pinsker ZG: Difraktsiya Elektronov (Electron Diffraction), Moscow, Nauk SSSR, 1949.
 Semiletov SA, Imamov RM: Fifty Years of Electron Diffraction, Riedel, Dordrecht, pp. 309, 1981.

Vainshtein BK: Structure Analysis by Electron Diffraction, Pergamon Press, pp. 420, 1964.

Vainshtein BK, Zvyagin BB, Avilov AS: Electron Diffraction Structure Analysis. In: Electron Diffraction Techniques Volume 1, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, pp. 216-312, 1992.

Zvyagin BB: Electron Diffraction Analysis of Clay Mineral Structures, Plenum Press, NY, pp. 364, 1967.

Zvyagin BB: Electron Diffraction of Textures and Minerals, Crystallography Reports, 3: 239-245, 1994.

< 국문초록 >

Texture electron diffraction pattern을 이용한 결정구조 해석 이론은 러시아어로 쓰여졌거나, 영문판 저서의 일부에 간단히 소개 되어있어 이해에 어려움이 있다. 이들의 이론은 벡터의 이론과 관련된 여러 관계식을 이용해서 설명될 수 있으며, 이로서 몇 개의 식에 포함된 오류를 수정하였다.