

KRISS-95-013-IR

고분해능 격자상에 의한 세라믹 재료
계면조직 해석 기술
(1 차 년 도)

Analysis of Interfacial Structures in Ceramic Materials with
High-Resolution TEM Lattice Images

연 구 기 관
한 국 표 준 과 학 연 구 원

과 학 기 술 처

KOREA RESEARCH INSTITUTE OF STANDARDS AND SCIENCE

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. 관리번호	2. 수행부서 미세조직 연구그룹	3. 발행일 1995. 1.
4. 제목/부제 고분해능 격자상에 의한 세라믹 재료 계면조직 해석 기술			7. 주제분야 2012 1407	
5. 저자 (공저자) 이 확 주, 방 건 응, 김 인 곤, 류 현		8. 수행기관 보고서번호 KRISS - 95 - 013 - IR		
6. 수행기관 (KSRI 이외의 공동 혹은 위촉연구기관)		9. 계약번호		
		10. 자료내역 2 차년도중 1 차 년도 보고서		
11. 위탁기관 과 학 기 술 처				
12. 보충사항				
13. 초록 (주요 참고문헌이나 관련문헌이 있을 경우 여기에 명시한다) 세라믹 재료의 cross-section 시편 제작법을 ultrasonic cutting, grinding, 그리고 polishing 한 다음 dimpling 하여 이온 밀링하므로써 일련의 제작법을 확립하였다. H9000-NAR의 작동법을 확립하여 ZnSe/ GaAs, ZnSSe/ GaAs, ZnMgSSe/GaAs 시료의 계면구조 및 격자결함에 대하여 고분해능 이미지를 관찰하였다. 계면과 ZnSe, ZnSSe, ZnMgSSe 내부에는 많은 양의 extended stacking faults가 있음이 발견 되었다.				
14. 키워드 (6~12개) ATEM, Cross-section 시편, 약위상 물체 근사법, 회절 패턴, HRTEM 이미지, 적층결함				
15. 배포구분 01		16. 해제기간		17. 면수 104
				18. 가격

BIBLIOGRAPHIC DATA SHEET		1. REPORT NO.	2. PERFORMING LAB. Microstructure Analysis Lab.	3. REPORT DATE 1995. 1
4. TITLE/SUBTITLE Analysis of Interfacial Structures in Ceramic Materials with High-Resolution TEM Lattice Images			7. SUBJECT CATEGORY 2012 1407	
5. AUTHOR (S) Hwack Joo Lee, Gun Wung Bang, In Gon Kim, Hyun Rhu		8. PERFORMAING ORGANIZATION REPORT NO. KRISS-95-013-IR		
6. PERFORMAING ORGANIZATION NAME		9. CONTRACT OR GRANT NO.		
		10. TYPE OF REPORT 1st year Report		
11. SPONSORING ORGANIZATION Ministry of Science and Technology				
12. SUPPLEMENTARY NOTES				
13. ABSTRACT The cross-sectional sample preparation method in ceramic materials had been established by using the following procedures in sequence ; ultrasonic cutting, sample mounting, grinding, polishing, dimpling and finally ion milling. The interfacial structures and observations on defects were carried out on ZnSe / GaAs, ZnSSe / GaAs, and ZnMgSSe / GaAs with high resolution TEM H9000-NAR. Many extended stacking faults were found at interfaces and in the interiors of ZnSe , ZnSSe , ZnMgSSe thin films.				
14. KEYWORDS ATEM, Cross-section specimen, weak phase object Approximation, Diffraction Pattern, HRTEM Image, Stacking Fuults				
15. CLASSIFICATION 01		16. SCHEDULE OF DECLASSIFICATION		17. NO. OF PAGES 104
		18. PRICE		

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “ 고분해능 격자상에 의한 세라믹 재료 계면조직 해석 기술” 의 제 1 차 년도 보고서로 제출합니다.

1994 년 12 월

주관연구기관: 한국표준과학연구원

연구 책임자 : 이 확 주

참여 연구원 : 방 건 웅

 김 인 근

 류 현

여 백

요 약 문

1. 제 목

고분해능 격자상에 의한 세라믹 재료 계면 조직 해석 기술

2. 연구 개발의 목적 및 중요성

최근 신소재의 다양한 출현과 생산기술의 발전으로 신소재의 특성평가에 적합한 분석 투과 전자현미경(ATEM) 응용기술의 요구가 급증하고 있다. 전자재료의 산업분야나 고온 초전도체 등의 개발에는 원자크기의 관찰과 nanometer area의 원소 분석이 필수불가결한 기술이 되었다. 한일협력사업의 일환으로 본원에 기도입된 Hitachi사 제품인 H-9000 NAR(point resolution: 0.18nm)의 운영능력을 확충하여 세라믹 신소재의 TEM시편 제작법, 영상관찰법, 그리고 컴퓨터 모사에 의한 미세구조 해석법을 확립하고자 한다.

3. 연구 개발의 내용 및 범위

1) 연구개발의 최종목표

미세조직 해석기술을 하에서 증으로 향상시키고 고분해능 격자상 관찰능력을 0.18nm 수준으로 개선시킨다.

2) 연구개발 목표의 성격

ATEM특성 평가능력 향상

3) 연차별 연구개발 및 내용

구분	연구개발 목표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (1994)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 세라믹 시편 제조기술 확보 ○ 고분해능 TEM 영상 관찰 기술확립 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 초음파절단기 및 이온 밀링을 이용한 세라믹 시편 제작기술 확립 ○ 일본무기재질 연구소 연수
2 차년도 (1995)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 고분해능 TEM영상관찰 기술확립 ○ 컴퓨터 모사기술 확립 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 일본무기재질 연구소 전수기술 정착 ○ 모사 프로그램 도입 및 운용 개선

4. 연구 결과의 활용

1) 연구 결과

본 연구를 수행함에 있어서 다음과 같은 성과를 얻었다.

- (1) 세라믹 시료의 cross-section 시편 제작에 관한 know-how를 축적하였으며 ion milling 과 함께 TEM 시편을 제작할 수 있는 일련의 작업 공정을 확립하였다.
- (2) 새로이 건축된 신소재 평가센터로 장비를 이전하였으며 고분해능 전자현미경 H9000-NAR의 routine operation, High Resolution TEM, Nano -mode diffraction, EDS 그리고 CBED 작동법을 확립하였다.
- (3) 고분해능 세라믹 재료의 이미지 해석을 위하여 일본 무기재료 연구소에서 이에 대한 연수를 수행하였으며, 그 결과를 부록에 게재하였다.
- (4) 새로운 신소재인 ZnSe/GaAs, ZnSSe/GaAs, 그리고 ZnMgSSe/GaAs에 대한 계면관찰을 수행하여 존재하는 결함을 관찰하였다.

2) 연구개발 결과 활용 방안

- o 박막, 계면등의 결정구조 해석이 가능하게됨.
- o X-ray결정구조 해석기술과 연계운영하여 미지 신물질의 구조해석에 활용

Summary

1. Title

Analysis of Interfacial Structures in Ceramic Materials with High-Resolution TEM Lattice Images

2. Objectives and Importance of the Research

The needs for the ATEM in characterization of new materials have been rapidly increased. It is absolutely necessary for the characterization of new electronic materials and high temperature superconductivity materials to have the observations of the images and to obtain the chemical analysis at the atomic-sized area. The present research is to establish the cross-sectional specimens preparation method, the technique of image observations and the analysis of images with the computer simulations with ATEM H9000-NAR which was made by Hitach with point resolution 0.18nm.

3. Contents and Scope of the Research

1) aim of the research

Establish the microstructure analysis technique with HRTEM whose resolution is 0.18 nm from bottom level to middle one.

2) Characteristics of the research objective

To improve the analysis technique of ATEM

3) Contents and Scopes of the research

	aim	contents and scope
1st year (1994)	<ul style="list-style-type: none">o preparation of ceramic cross-section specimenso Operation of HRTEM and Observation of Images	<ul style="list-style-type: none">o Ultra-sonic cutter, Dimpler and Ion milling operationo Training at NIRIM in Japan
2nd year (1995)	<ul style="list-style-type: none">o Analysis of HRTEM Images using Computer Simulationso Defect Analysis	<ul style="list-style-type: none">o Establish the analysis technique Of Images with computer simulations trained at NIRIMo Characterization of Defects in II-VI compounds

4. Results and Suggestions for Applications.

1) Results

- (1) Established the technique of cross-sectional ceramic specimens
- (2) Established methods of the routine operations, HRTEM, Nano-Diffraction, EDS and CBED.
- (3) Accomplished the training at NIRIM in Japan and attached the results in appendix.
- (4) Observed the defects at the interfaces of ZnSe/GaAs, ZnSSe/GaAs and ZnMgSSe/GaAs

2) Applications

- o. To the analysis of crystal structures of interfaces in ceramic thin films
- o. To analysis of crystal structures and defects of the new materials with X-ray apparatus

CONTENTS

제 1 장	Introduction	1
제 2 장	Theoretical Considerations	3
2. 1.	Introduction	3
2. 1. 1.	Electron-scattering and -imaging geometry	5
2. 1. 2.	Electron-microscopy specimens	8
2. 2.	Imaging Process	12
2. 2. 1.	Image Formation	12
2. 2. 2.	Aberrations	16
2. 3.	Phase Contrast	19
2. 3. 1.	Thin specimens as phase objects	19
2. 3. 2.	The weak-phase-object approximation	22
2. 3. 3.	Imaging of weak phase objects	25
2. 3. 4.	The effect of partial coherence	30
제 3 장	실험 방법 및 결과	37
3. 1.	Cross-Section specimens	37
3. 2.	Observations of HRTEM	41
3. 2. 1.	The structures and its functions of H9000-NAR	41
3. 2. 2.	Routine Operation	42
3. 2. 3.	EDS Operation	45
3. 2. 4.	Nano-Diffraction	46
3. 2. 5.	CBED	46

3. 3. Experimental Results.....	47
3. 3. 1. ZnSe/ GaAs Sample.....	47
3. 3. 2. ZnSSe/ GaAs Sample.....	51
3. 3. 3. ZnMgSSe/ GaAs Sample.....	51
제 4 장 Results and Future Plans.....	61
References.....	63
Appendix.....	65

목 차

제 1 장	서론	1
제 2 장	이론적 고찰	3
	2. 1. 서론	3
	2. 1. 1. 전자의 산란과 이미지 형성에 관한 기하학	5
	2. 1. 2. 전자와 시료와의 반응	8
	2. 2. 이미지 형성과정	12
	2. 2. 1. 이미지 형성	12
	2. 2. 2. 수차(Aberration)	16
	2. 3. 위상 콘트라스트(Phase Contrast)	19
	2. 3. 1. 위상 물체로서의 얇은 시편	19
	2. 3. 2. 약위상 물체 근사법	22
	2. 3. 3. 약위상 물체의 이미지 형성	25
	2. 3. 4. 부분 정합의 효과	30
제 3 장	실험 방법 및 결과	37
	3. 1. Cross-Section 시편 제작법	37
	3. 2. HRTEM의 관찰	41
	3. 2. 1. H9000-NAR의 구조 및 기능	41
	3. 2. 2. Routine Operation 작동순서	42
	3. 2. 3. EDS 사용법	45
	3. 2. 4. Nano-Diffraction 사용법	46
	3. 2. 5. CBED 사용법	46

3. 3. 실험 결과.....	47
3. 3. 1. ZnSe/ GaAs 시료.....	47
3. 3. 2. ZnSSe/ GaAs 시료.....	51
3. 3. 3. ZnMgSSe/ GaAs 시료.....	51
제 4 장 결론 및 향후 연구계획.....	61
참고 문헌	63
부 록.....	65

제 1 장. 서 론

전자현미경은 재료 및 의학, 생물학 연구에 있어서 필수적인 장비이다. 생물학이나 의학의 경우 전자현미경이 없이는 광학 현미경으로 관찰 가능한 배율보다 높은 배율로 세포조직이나 세균들을 관찰할 수 없으며 따라서 전자 현미경이 의학과 생물학의 발전에 얼마나 큰 기여를 했는지는 쉽게 상상할 수 있다. 실제로 전자 현미경을 사용하면 0.1 - 0.2 nm로 작은 부분에 대한 정보 획득이 가능하며 대표적인 예는 바이러스의 관찰을 들 수 있다.

재료분야의 연구에 있어서는 재료의 조직, 구조 등을 관찰하는 다른 두가지 기본장비, 즉 광학 현미경과 X-선 분석장치를 연결하는 것이 전자현미경이다. 광학 현미경은 약 1 μm 보다 큰 것을 보는 데 한정되고 결정격자 상수의 측정과 같은 \AA 단위의 미세한 영역에서는 X-선이 쓰인다. 중간 영역에서 X- 선을 이용할 수 있으나 한정된 정보 만 얻을 수 있을 뿐이다. 예를 들어 X-선의 line broadening를 이용하여 냉간 가공된 재료의 전위 밀도에 대한 정보를 얻을 수 있으나 매우 한정된 것이며, 소경각 X-선 회절 기술로 미세 석출물에 대한 정보를 얻을 수 있으나 석출물을 직접 관찰할 수가 없어 석출물의 분포 상태, 형태 등에 대한 정보를 얻을 수 없다. 이러한 공백을 메워 주는 것이 전자 현미경이다. 또한 전자현미경에서는 영상 및 회절상을 동시에 관찰할 수 있다는 점에서 매우 응용도가 높다. 그리고 X-선의 경우에는 X-선과 물질의 상호 작용이 전자 만큼 크지 않으므로 비교적 장시간 동안 X-선을 시료에 조사하여야 하나 전자 현미경에서는 전자가 X-선이나 빛보다 강하게 산란 되므로 곧바로 회절상을 얻을 수 있다. 전자의 산란능은 X-선보다 10^3 배나 크며 이를 산란 강도로 고려하면 10^6 배나 된다. 예로써 전자를 이용하면 단원자 층의 시편으로 부터도 회절상을 얻을 수 있으나 X-선을 이용할 때

에는 시편이 수 um 이상으로 두꺼워야 측정가능한 회절 정보를 얻을 수 있다. 최근에는 X-선 분석 장치를 부착하여 조성성분까지 가능하게 되므로해서 전자 현미경은 재료 분야의 연구 개발에 필수 불가결한 장비가 되었다.

최근 다양한 신소재의 출현과 생산 기술의 발전으로 신소재의 특성 평가에 적합한 분석 투과 전자 현미경(Analytical Transmission Electron Microscopy; ATEM)응용기술의 요구가 급증하고 있다. 전자재료의 산업분야나 고온 초전도체 등의 개발에는 원자크기의 관찰과 nanometer area의 원소 분석이 필수불가결한 기술이 되었다. 현재 사용되고 있는 투과 전자 현미경은 Low voltage(100 - 200 kV), Medium Voltage(300 - 400 kV), High Voltage (1,000 kV 이상)로 분류할 수 있으며, Low Voltage는 Conventional TEM 용도 및 CBED(Convergent Beam Electron Diffraction)에 사용되며, Medium Voltage는 고분해능 결정구조 해석 및 micro-microdiffraction과 nano 영역의 화학분석, 그리고 High Voltage는 고분해능 결정구조 및 radiation damage 효과 등의 연구에 널리 사용되고 있다. 한일협력사업의 일환으로 본원에 기도입된 Hitachi사 제품인 H-9000 NAR(point resolution: 0.18nm)의 운영능력을 확충하여 세라믹 신소재의 TEM시편 제작법, 영상관찰법, 그리고 컴퓨터 모사에 의한 미세구조 해석법을 확립하고자 한다.

제 2 장. 이론적 고찰

2.1 서론

관습적으로 전자현미경에서의 전자들에 의한 이미지 형성에 관한 논의는 광학 현미경에서 광에 의한 이미지 형성에 사용된 같은 용어나 같은 도표를 사용하곤 한다. 왜냐하면, 이와같은 접근 방법은 친근한 아이디어를 세울 수 있고 또한 그 취급 내용을 공통의 경험에 직접 연결시킬 수 있기 때문이다. 비록 전자나 광의 모든 경우에도 관련된 표현이 정확하지 않거나 보편적으로 맞지 않는다 해도 대부분의 경우 이와 같은 접근 방법은 만족스러운 결과를 가져다 준다. 전자현미경에서의 전자들의 초점 및춤은 연철(soft iron)로 된 pole piece 사이에서 동심원의 코일에 흐르는 전류에 의하여 발생되는 크게 집중된 자기장에 의하여 이루어진다. 이때 전자들이 진행하는 궤도는 아주 복잡하다. 한점에서 발산되는 전자는 하나의 초점으로 모여지는데, 전자 궤도는 렌즈 축주위를 나선형 운동을 하게되어 광학에서의 광선처럼 축을 포함하는 평면에 한정되지 않아 생성된 이미지는 물체에 대하여 회전을 하게 된다. 이 회전은 일정하지 않고 또한 축에서 거리에 따라 변화되기 때문에 미묘한 효과가 생겨난다. 그러나 전자 광학에서는 일반적으로 렌즈 축에 근접한 (즉, paraxial ray) 전자만 관련시키게 되므로 이들 축에서 벗어남으로 생겨난 수차(aberration)은 무시할 수 있고 또한 전체 이미지의 균일한 회전은 중요한 의미를 갖지 않게 된다. 따라서 자기(magnetic) 렌즈의 작용을 그림 2-1로 나타낼 수 있다.

광은 물론 전자기 방사선이다. 따라서 이는 간단한 스칼라 함수 보다는 전기장과 자기장의 벡터의 합으로 나타내야 한다. 광의 벡터 성질은 polarization과 birefringence와 같은 현상에서 볼 수 있다. 그러나 대부분의

간단한 광학 실험에서는 이 현상들은 무시될 수 있고 관찰된 빛의 세기 만이 계산의 기본이 되므로 스칼라 양의 크기만 고려하여도 충분하다. 마찬가지로 전자에 있어서는 어떤 특별 현상은 전자의 스핀 존재에 의하여 생겨나나 이와 같은 특별한 경우는 무시할 수 있다. 따라서 전자 빔 세기를 간단한 스칼라 양인 파의 진폭(wave amplitude)으로 논의 할 수 있게 된다. 광과 전자의 경우에는, 이상적인 얇은 렌즈(thin lens)의 개념은 표현상 아주 편리하여 실제 렌즈 배열에 대해서는 정확한 묘사가 안된다 하더라도 이를 사용하고 있다. 광학 렌즈는 초점거리(focal length)에 비하여 두껍고 보통 여러개의 다른 형상과 조성의 부품들로 구성된다. 마찬가지로 전자 렌즈에서도 이미지 장은 현저한 거리까지 확장된다. 전자현미경 시편은 대물렌즈(objective lens)의 확장된 자기장안에 잠겨 있게 된다. 다행히도, 대부분의 목적에서는 두꺼운 렌즈의 성능은 여러 개의 이상적인 얇은 렌즈로 관련된 거리와 렌즈의 에퍼처(aperture)에 적합한 스케일 인자를 적용하여 치환할 수 있다. 이 방법은 축에 근접한 선에 관련된 전자현미경에서 잘 적용된다.

그림2-1에 대하여 좀 더 언급할 필요가 있다. 관습적으로 광선과 전자선 경로는 선으로 나타낸다. 이는 우리의 토의가 전자 파나 광파의 향으로 표현해도 마찬가지이다. 파장의 위상(phase)과 진폭(amplitude)의 합으로 나타낸 이론에서는 개개의 구별된 선이나 전자 경로는 의미가 없다. 물론 광학 계를 통하여 작은 직경의 광선을 내보내거나 미세한 전자 빔을 추적할 수 있다. 그러나 빔을 미세하게 하는 것에는 불확정성 원리의 제한을 받는다. 빔의 측면 한계 Δx 와 측면 모멘트 Δp 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta x \cdot \Delta p = h \quad (2 - 1)$$

여기서 h 는 플랑크 상수이다. 따라서 빔의 직경이 작으면 작을수록 측면 모멘트의 불확정성- 빔의 각의 산란은 더 커진다. 극한으로 만약 Δx 가 방사선의 파장 λ 과 같아지면 모멘트의 불확정성은 h / λ 가 된다. 이는 전자나 광자의 전체 모멘트가 된다. 따라서 진행방향이 정의 되지 않는다. 따라서 광선 경

로를 나타내는 기하학적 광학(geometric optics)은 사용상 편리하나, 이는 고려되는 가장 작은 차원이 파장을 광축에 경로의 각의 산란(radians)으로 나눈 값보다 훨씬 클 때 적용할 수 있다. 고분해능 이미지의 어떠한 고려에도 선 경로는 방사에너지의 흐름의 근사적 방향의 가이드로만 사용해야 한다.

2. 1. 1 전자의 산란과 이미지 형성에 관한 기하학

TEM의 기본적인 이미지를 형성하는 배열에는 그림 2-2 에서 보는 바와 같다. 전자총에서 나온 전자빔은 조명렌즈(illuminating lens) 시스템을 통하여 시료에 조사된다. 전자 빔은 시료와 반응하고 산란된다. 산란된 방사선은 대물렌즈(objective lens)에 의하여 초점에 모아진다. 그다음, 확대 기능의 렌즈(magnifying lens 또는 projector lens)에 의하여 편리한 크기의 상이 만들어 진다. STEM에서는 같은 도표가 사용되나 전자 빔의 방향은 역이 된다. TEM 감지 시스템은 빔 소스로 대체된다. 투영렌즈(때때로 condenser lens로 부름)는 빔 원을 축소시키고 대물렌즈에 의하여 시료에 작은 probe를 형성한다. 이 probe가 deflection coil에 의하여 시료를 주사하고 검출기는 투과되거나 산란된 전자를 채집한다. 이들의 이미지 형성 모드는 실용적인 형태나 응용에서는 다르지만 근본적으로는 같다.

두가지 인자가 이미지 형성시스템의 근본적인 기하도형적 배열을 결정한다. 전자의 파장은 시료로부터 산란된 각도범위를 결정한다. 전자렌즈의 수차는 이미지에 기여하는 산란된 방사선의 각도범위를 제한한다. 전자의 파장 λ 는

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meE}} \quad (2-2)$$

여기서 h 는 플랑크 상수, p 는 모멘트, E 는 전자의 가속 전압, e 와 m 은 전자의 전하와 질량이다. 질량과 효과적인 전압은 상대성 효과를 포함하여야 한다. 만약 이 효과를 무시하면, $\lambda = \sqrt{\frac{150}{E}}$ 으로 표현되며 E 는 volt, λ 는

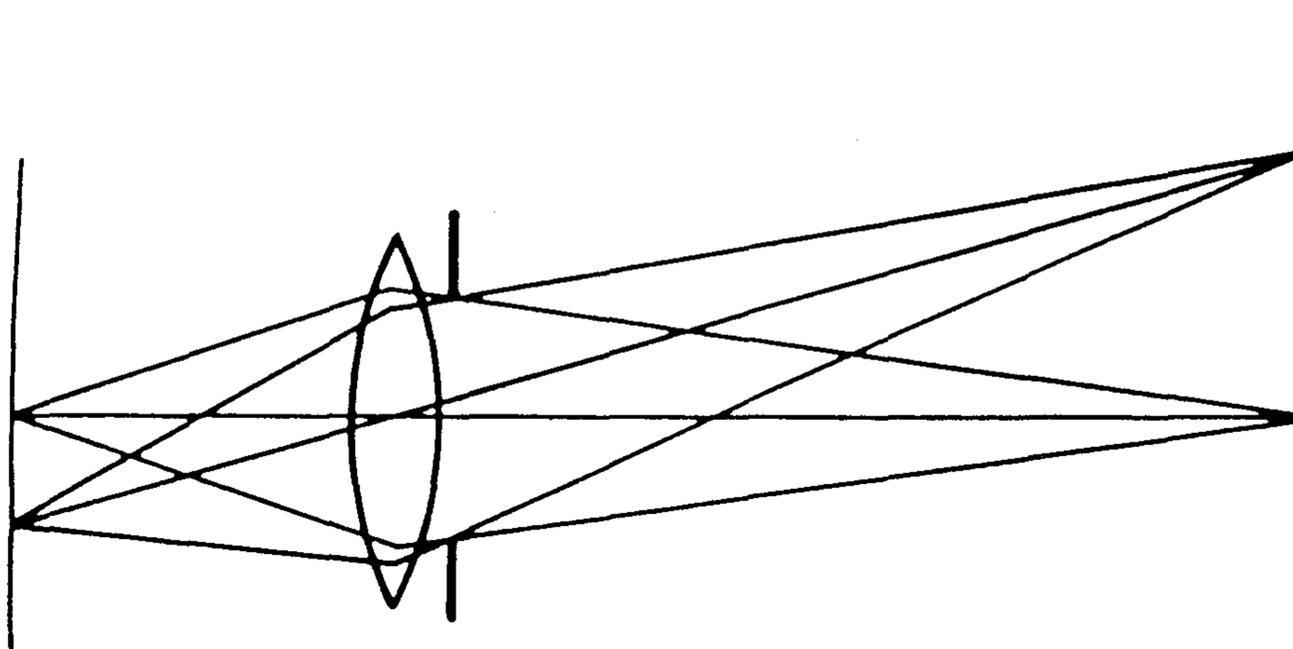


FIGURE 2.1 The focusing action of an ideal thin lens, with ray paths drawn from the object, through the lens and aperture, to the image plane.

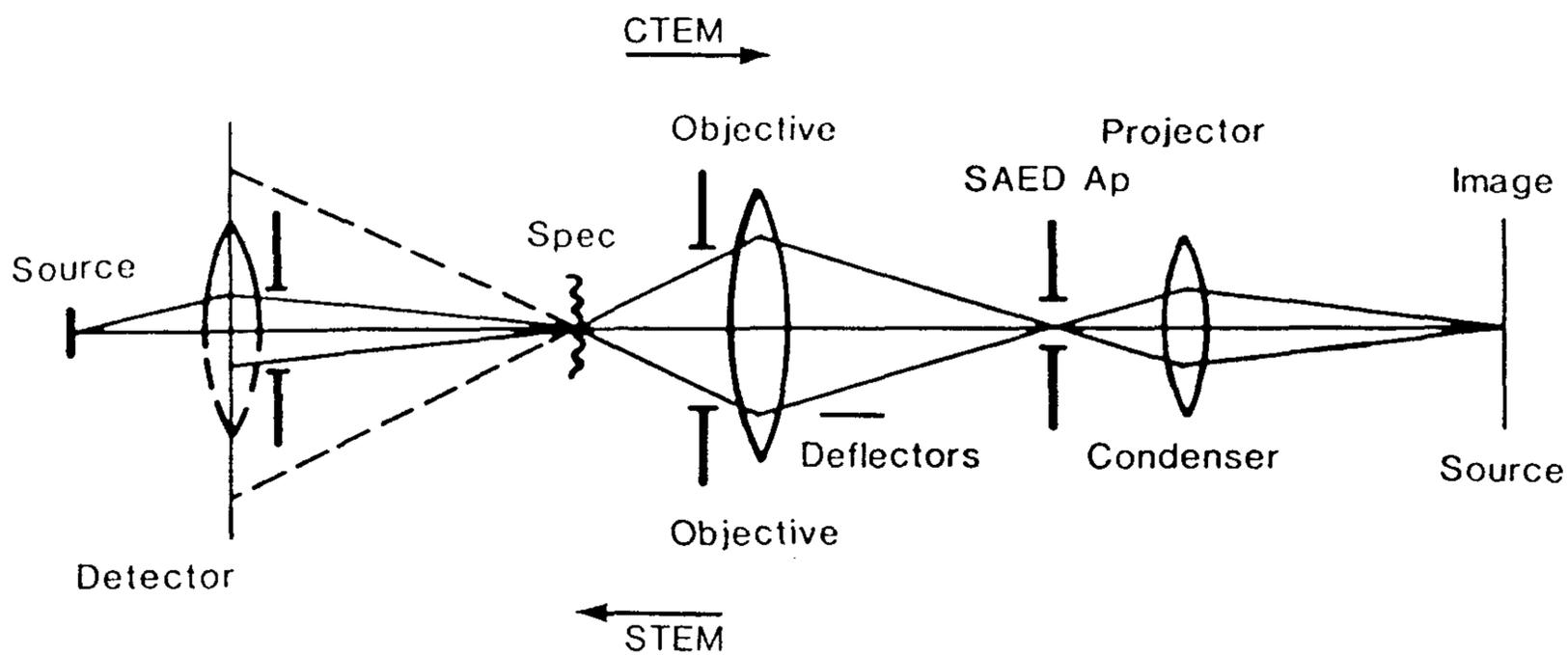


FIGURE 2.2 The main elements of CTEM and STEM systems. For CTEM, the electrons pass from left to right. For STEM, the direction is reversed. SAED Ap is the selected area electron diffraction aperture. Spec is the specimen.

Å (1 Å = 10^{-10} m) 단위이다. 100 keV에서는 $\lambda = 0.037$ Å = 3.7 pm 가 된다. 참고로 각각의 가속전압과 파장을 표 2-1 에 나타냈다. 산란각은 산란 물체의 차원에 따라 결정된다. 물질은 직경 d 가 1 내지 2 Å의 원자로 구성되어 있다. 평균 산란각은 $\frac{\lambda}{d}$ 로 2×10^{-2} rad, 즉 1° 가 된다. 산란각은 1 MeV에서 3 정도 작아지고 10 keV에서 3 배정도 더 커진다. 일반적으로 물질로부터 전자의 산란은 전진방향으로 강하여 최대가 되며, 아주 두꺼운 시료를 제외하고는 산란 세기는 10^{-1} rad. 이상의 산란각에서는 무시할 만하다. 광학 렌즈에 비하여, 전자기 렌즈는 아주 성능이 떨어진다. 이들은 구면표면을 갖는 간단한 볼록 유리렌즈의 수차보다 더 나쁜 선천적 수차를 지니고 있다. 더욱 불행한 것은 광학 시스템에서 처럼 다른 수단으로 수차를 교정할 수가 없다. 수차효과는 렌즈의 angular aperture α 의 ($\alpha^3 + \text{higher terms}$)에 따라 급격히 증가한다. 그러므로 실제에 있어서는, 심각한 분해에 제한을 받지 않고 angular aperture를 10^{-2} rad 이상으로 증가시킬 수 없다. 현미경의 분해능은 $\frac{\lambda}{\alpha}$ 이므로, 전자현미경의 최근의 분해능은 100 kV에서 3 Å 이다.

참고로 광학의 경우에는 이론적 분해능은 수차의 교정으로 $\frac{\lambda}{2}$ 에 접근하여,

가시광선에서는 2,000 에서 3,000 Å이다. 하지만, 전자는 가시광선보다 1,000 배 이상의 원자 차원의 분해능을 보이지만, 렌즈 수차문제 때문에 심각한 제약을 받는다. 반면, 이 제한점은 작은 산란각만 취급하게 되어 소경각, paraxial 근사법으로 이미지 형성과 산란 현상을 현저히 간단하게 취급할 수 있게 해준다.

2. 1. 2 전자와 시료와의 작용

전자들은 비교될 만한 파장이나 에너지를 갖는 다른 방사선(예를 들면, X-ray, neutron)에 비하여, 물질과 아주 강하게 반응한다. 탄성 산란의 고체 내에서의 평균 자유행로는 가속전압이 100 kV경우 좀 더 가벼운 원소에서는 수 백 Å, 무거운 원소에서는 수 십 Å으로 변화 된다. 비탄성 산란의 경우에는 수 백에서 수 천 Å 의 평균 자유경로를 갖게 되는 데, 입사 빔은 에너지를 잃고 시료에서 여기(excitation)를 이끈다. 그 여기의 감소는 2차적인 방사선 방출을 야기시키고 이 2 차 방사선의 감지를 하므로써 재료의 유용한 정보를 얻게 된다.

고분해능 이미지 형성에서는 탄성 산란이 가장 중요하다. 심각한 복잡성을 피하기 위해서는, 시료 두께가 탄성 산란의 평균 자유 행로와 같은 크기여야 한다는 것이다. 요구되는 100 Å의 시료 두께를 얻으려면 특별한 시료 준비 기술이 필요하다. 한 개의 고립된 원자에 대한 산란 크기와 각도 분포는 원자산란 계수(실제로는 원자들의 포텐셜 분포의 Fourier 변태) 에서 계산할 수 있다. 이 산란 인자는 International Tables for Crystallography 에 계산되어 수록 되어 있다. 한 예를 들면, Chiu와 Glacer(1975)는 최근 유용한 전자 현미경의 명시야 이미지에서 한 개의 수는 원자는 15%의 contrast를 보임을 밝혔다. 그와 같은 계산은 아주 얇은 경원자 필름 상에 지지되어 있는 무거운 원자에 대한 한 개 원자의 산란에 대하여 유용하다. 실제 시료에서는 산란은 복잡하다. 왜냐하면, 산란된 파의 진폭은 개개 원자들의 크기의 합으로 나타나지 않기 때문이다.

산란과정은 가시 광선이 투명물체와의 반응할 때의 유사성으로부터 쉽게 이해할 수 있다. 굴절률이 1 보다 다른 매체를 지나가는 입사파는 진공상의 파에 비하여 위상 변화를 겪게 된다. 전자에 있어서는 다른 정전기(electrostatic)의 포텐셜의 영역을 지나갈 때, 굴절률(refractive index)의

Table 2-1. Relativistic Velocity v , Wavelength λ , Mass correction $(1-\gamma^2)^{-1/2}$, Wave Number $\frac{1}{\lambda}$, and the Volt-Angstrom Parameter $(\lambda V_a)_{rel} = \lambda V_a [1 + 0.978 \times 10^{-6} V_a]$ for Accelerating Potential V_a in Volts. $\gamma = \frac{v}{c}$

V_a (volts)	$(1-\gamma^2)^{-1/2}$	$v \times 10^{-10}$ (cm sec ⁻¹)	λ (Angstrom units)	$(\lambda V_a)_{rel}$ volt-Angstrom	λ^{-1} Angstrom ⁻¹
2.10 ⁴	1.0391	0.8151	0.08588	1,745	10.65
3	1.0587	0.9846	0.06978	2,150	14.32
4	1.0783	1.1216	0.06014	2,500	16.68
5	1.0978	1.237	0.05355	2,800	18.71
6	1.1174	1.338	0.04865	3,080	20.53
7	1.1370	1.427	0.04485	3,350	22.25
8	1.1565	1,506	0.04177	3,600	23.95
9	1.1761	1.578	0.03919	3,840	25.48
10	1.1957	1.644	0.03702	4,060	27.05
2.10 ⁵	1.3915	2.084	0.02508	5,980	39.9
3	1.5873	2.329	0.01968	7,630	50.6
4	1.7830	2.482	0.01644	9,140	60.8
5	1.9785	2.588	0.01421	10,580	70.3
6	2.174	2.663	0.01256	11,930	79.6
7	2.370	2.718	0.01129	13,360	88.5
8	2.565	2.761	0.01027	14,200	97.3
9	2.761	2.795	0.009423	15,070	106
10	2.957	2.822	0.008720	17,270	115
2.10 ⁶	4.915	2.935	0.005044	19,700	198
4	8.830	2.979	0.002765	53,300	362
6	12.74	2.989	0.001909	78,300	525
8	16.65	2.993	0.001459	102,800	628
10	20.57	2.995	0.001181	127,000	845

변화가 있게 되는데, 이는 전자파의 속도를 변화시켜 파장을 변화시킨다. 만약 위상차가 균일하면, 즉 가시광선의 경우의 유리 평면판 통과 경우, 파 전파 방향은 변하지 않는다. 그러나 만약, 위상 변화의 횡적 변화(유리판의 bump 등)가 있다면, 방사선은 원래의 전파 방향에서 산란 된다.

전자에 있어서는 산란 각이 작다(약 10^{-2} rad.). 따라서 얇은 시편(100 Å)을 지나가는 데에는, 전자 파는 옆방향의 이동이 약 1 Å 보다 더 크지 않다. 따라서 첫번째 근사로 얇은 시편을 지나가는 전자 파(electron wave)는 직선 통로에 따른 포텐셜의 분포에 따라 위상 변화를 갖는다(그림 2-3)고 가정할 수 있다. 그러므로 만약 시료 내의 포텐셜 분포를 함수 $\phi(x, y, z)$ 로 나타내면, z 방향에서 시료를 통과하는 평면파는 z 방향에서 포텐셜의 투사에 비례하여 x, y 좌표만의 함수의 위상 차이를 겪게 된다. 즉,

$$\phi(x, y) = \int \phi(x, y, z) dz \quad (2-3)$$

진공을 통과하는 파($\phi = 0$)에 비하여 전자 파의 위상 변화는 $\phi(x, y)$ 와 전자 파와 물질과의 반응의 세기를 정의하는 반응 상수 $\sigma (= \frac{\pi}{\lambda E})$ 의 곱으로 나타낼 수 있다. 수식적으로는 입사파에 대한 위상변화의 효과는 입사파 진폭에 투과(transmission) 함수 $q(x, y)$ 를 곱하여 나타낼 수 있다.

$$q(x, y) = \exp[-i\sigma\phi(x, y)] \quad (2-4)$$

이 식을 위상 물체 근사(Phase-Object Approximation; POA)로 부른다. 이는 파의 측면 산란을 무시하는 데, 이는 수십 Å 보다 큰 두께에 대하여 중요한 효과가 있다. 또한 어떠한 비탄성 산란과정을 무시한다. 약간의 전자들이 이미지 형성에 기여함을 방해하면, 흡수(absorption)를 일으키는 효과를 갖는다. 만약 흡수 함수 $\mu(x, y, z)$ 를 투사된 $\mu(x, y)$ 로 나타내면, 투과 함수는

$$q(x, y) = \exp[-i\sigma\phi(xy) - \mu(xy)] \quad (2 - 5)$$

로 나타낼 수 있다. 그러나 흡수가 상에 기여함이 보통은 작으므로 이를 무시하므로 생기는 오차는 근사에서 생기는 다른 오차보다 작아진다. POA는 그의 제약 점에도 불구하고 유용하게 사용된다. 왜냐하면, 전자 산란의 비선형 특성을 강조하기 때문이다. $\sigma \phi(x, y)$ 의 최대값이 1 보다 아주 작지 않으면, 투사 포텐셜에서의 변화는 투과함수에서 비례하는 변화를 보이지 않는다. 한 개의 무거운 원자에서는 투영원자의 중심에서 떨어진 외곽에서는 위상 차이가 π 를 넘어갈 수 있다.

만약 전자 파가 옆에 있는 여러 원자들을 연속적으로 통과하면, 위상 변화는 심해지고 식 2-4 의 비선형 특성에서 보듯 산란 진폭은 선형적으로 더해지지 않는다. 더 두꺼운 시료에서는 POA만 성립되지 않는 것이 아니다. 문제는 투과 함수의 전체 개념이 성립되지 않는다. 입사파에 대한 시료효과를 곱할 수 있는 함수로 나타낼 수 없게 된다.

적절히 얇은 시료에서는 시료의 출구 표면에서 파동 함수는 2 차원 함수 $\psi_1(x, y)$, 이는 입사파 진폭 $\psi_0(x, y)$ 와 시료의 투과함수 $q(x, y)$ 의 곱으로 나타낼 수 있다. 출구에서의 파는 시료 구조에 관련된 위상과 진폭에 변화를 갖는다. 이 변화 때문에 산란 파는 대물렌즈의 에퍼처로 발산해서 진입한다. 이미지 형성은 $\psi_1(x, y)$ 을 확대하고 세기 분포를 기록하여 시료구조에 대한 어떤 정보를 유도하기 위한 것이다. 보통은 시료에 관한 정보의 도출은 직접적인 과정이 아니다. 예를 들면, 만약 흡수가 무시되면, 얇은 시편의 유일한 효과는 입사파의 위상을 변화시키는 것이다. 이 형태의 순수 위상 물체에 대해서는 이상적인 완벽한 현미경의 in-focus 이미지는 콘트라스트를 전혀 보이지 않는다. 이와 동등한 예를 광학 현미경을 사용하는 생물학자가 얇은 생물 세포를 관찰할 때와 같다. 현저한 콘트라스트를 얻기 위해서는 현미경을 defocus해야한다. 그러나 광학 현미경에서는 이 기술은 이미지를 흐리게 하여

분해능을 감소시키게 된다. 더 좋은 방법은 흡수 콘트라스트를 만들기 위하여 시료를 착색하거나 특별한 위상 콘트라스트 장치를 사용하여야 한다. 전자 현미경 사진을 해석하기 위한 기본으로 이미지 형성과정에 충분한 이해가 필요하다.

2. 2. 이미지 형성 과정

그림 2-4는 Abbe에 대한 파동 광학이론에 따른 이미지 형성의 기본을 나타낸다. 평면파가 시료에 조사된다. 투과함수 $\phi_1(x,y)$ 은 순 방향 산란, 축방향의 투과 파와 축방향에서 약간 기울어진 방향의 산란파로 구성되어 있다. 이상적인 얇은 렌즈는 평행파를 후방 초점면(back focal plane; bpf)상의 축상에 있는 초점에 가져가게 한다. 축과 같은 각도 ϕ_x 로 시편을 떠나는 파는 x-z 평면 상에서 축에서 $x = f \phi_x$ 거리의 후방 초점면에 초점이 맞춰진다. 따라서 후방 초점면에서는 주어진 방향으로 전파되는 시료의 모든 부분에서 파가 더해진다. 따라서 이 평면에서 Fraunhofer 회절 패턴이 형성된다. 여기서 최대값은 시료의 모든 부분에서 온 파가 건설적으로 더해진다. 회절 패턴에서 진폭과 세기의 분포에 사용되는 변수는

$$u = \left(\frac{2}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\phi_x}{2}\right) \text{ 와 } v = \left(\frac{2}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\phi_y}{2}\right) \text{인데,} \quad \text{소경각근사에서는}$$

$$u = \frac{x}{f\lambda} \text{ 와 } v = \frac{y}{f\lambda} \text{가 된다. 후방초점면에서의 파의 진폭은}$$

$\phi(u, v)$ 로 나타낸다. 그림 2. 4 에서 후방초점면을 지나 선을 계속 진행시키면, 물체에서 같은 점에서 나온 선은 이미지 면에서 같은 점에 수렴한다는 것을 알 수 있다. 이상적인 완전 렌즈에 대해서는 이미지 진폭 $\psi(x,y)$ 는 독립되고 확대된 ψ_1 , 즉 $\phi_1\left(-\frac{x}{M}, \frac{-y}{M}\right)$ 가 된다. 따라서 후방 초점면

에서의 $\psi(u, v)$ 는 이미지 면에서의 $\psi_1(x, y)$ 에 대하여 역 관계가 된다. 이 관계를 물체에서 형성된 파들이 무한대 거리에서 파의 간섭에 의하여 형성되었다고 이야기할 수 있다. 후방 초점면은 무한대에 있는 평면을 나타낸다. 왜냐하면, 물체 공간에서 평행한 선들이 교차하는 면이기 때문이다. 무한대의 점에서 부터 전파되어, 물체 면에 공액인 평면-즉, 이미지 면-에로의 돌아감에 있어서는 간섭과정은 도립되고 물체 파동함수가 재차 형성된다. 수학적으로는 Fraunhofer 회절 패턴의 형성은 Fourier 전환 연산자, F 를 사용하여 다음과 같이 나타낸다.

$$\psi(u, v) = F \psi_1(x, y)$$

따라서 이미지 형성은 두개의 연속 푸리에 변환을 행하는 데, scaling 인자를 제외하면,

$$\psi(x, y) = F [F \psi_1(x, y)] = \psi_1(-x, -y) \quad (2 - 6)$$

로 두 단계의 이미지 형성 과정을 나타낸다. 다시 정리하면, 물체에서 형성된 파의 간섭은 후방 초점면에서 Fraunhofer 회절 패턴을 만든다. 후방 초점면에서 나온 파들의 간섭은 이미지 형성 면에서 대물 파동함수를 재차 형성한다.

만약 물체를 떠나는 모든 파가 똑같은 상대적인 진폭과 위상으로 전파된다면, 이미지는 바로 물체의 투과함수를 만든다. 실제에 있어 렌즈는 유한 크기의 aperture를 갖고 있어 축에 대하여 더 높은 각도로 지나가는 파를 차단하게 된다. 이들은 파의 상대적인 위상을 변형시키는 수차를 갖고 있다. 그래서 형성된 이미지는 물체의 이미지를 완전히 재형성한 것이 아니다. 이는 이미지의 세세함의 분해에 영향을 주어 세기 분포의 미세적인 세세한 것을 변형시킨다. 물체 면에서 점 원은 이미지 면에서는 점이 되지 않는다. 대신에 이미지 평면에서 렌즈를 특징짓는 분산(spread)함수로 나타내는 유한 크기의 파의 진폭의 한 묶음으로 나타나게 된다. 따라서 이미지 진폭은 분산함

수가 작용되어 물체에서의 진폭 분포를 흐리게 하여 세세함의 손실, 즉 분해능의 손실을 야기시킨다.

분산함수는 푸리에 변환으로 렌즈시스템에 작용하여 렌즈 시스템의 불완전성을 나타내는 함수이다. 이 제약은 aperture에 의한 진폭의 제한과 수차에 의한 상대적인 위상의 뒤틀림이다. 이 후자의 함수를 렌즈의 전달(transfer)함수라 부른다. 이는 후방 초점면에서 작용한다. 따라서 전달함수는 후방 초점면에서 파동함수에 곱해지는 렌즈의 특징적인 함수이다. 그것은 물체의 프라운호퍼 회절 패턴의 진폭과 위상을 수정 변형시킨다. 즉 변형되지 않은 이미지 형성에 필요한 적합한 간섭이 이루어 짐을 방해하는 것이다.

수차가 없는 렌즈에 있어서는 분산함수는 단지 에퍼처함수 만 포함된다. aperture 가 보통의 원형의 빈 공간으로 되어 있고 렌즈 축에 중심이 있고 직경이 $(u^2 + v^2)^{1/2} = \frac{a}{2}$ 이면, 분산함수는

$$t(x, y) = \left(\frac{\pi a^2}{2}\right) \frac{J_1(\pi ar)}{\pi ar} \quad (2-7)$$

여기서 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ 이고 J_1 은 일차식의 베셀 함수이다. 따라서 만약, 물체의 파동함수가 날카로운 point 함수이면, 이미지 세기 $t^2(x, y)$ 는 반경 $r = 1.22 / a$ 의 원형모양의 세기를 보이며 방사상으로 급격히 감소한다(이를 Airy 디스크라고 한다). 광학 현미경에서는 만약 하나의 에어리 디스크 중심이 에어리 디스크 함수의 첫번 영보다 가깝게 있지 않으면 두개의 point 원은 분해할 수 있다. 이 가정을 분해능에 관한 Rayleigh criterion이라 한다. Aperture 반경은 ($v = 0$ 에 대하여) $u = a / 2$, 소경각 가정에서 $u = \frac{x}{f \lambda}$ 이고 a / f 는 aperture angle이므로 두개의 점 원 사이의 최소

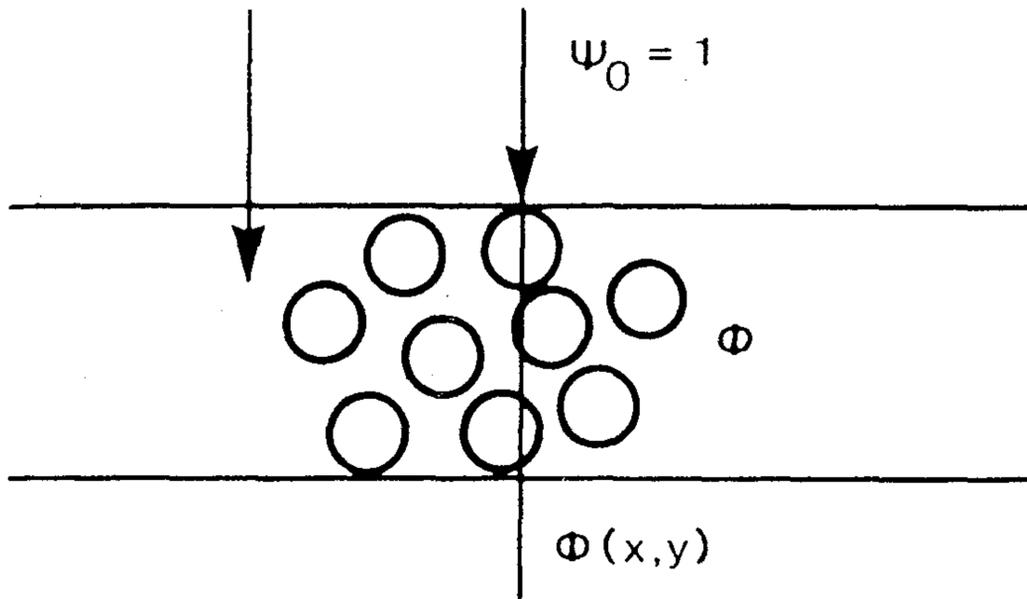


FIGURE 2.3 The basis for the phase-object approximation for a thin object.

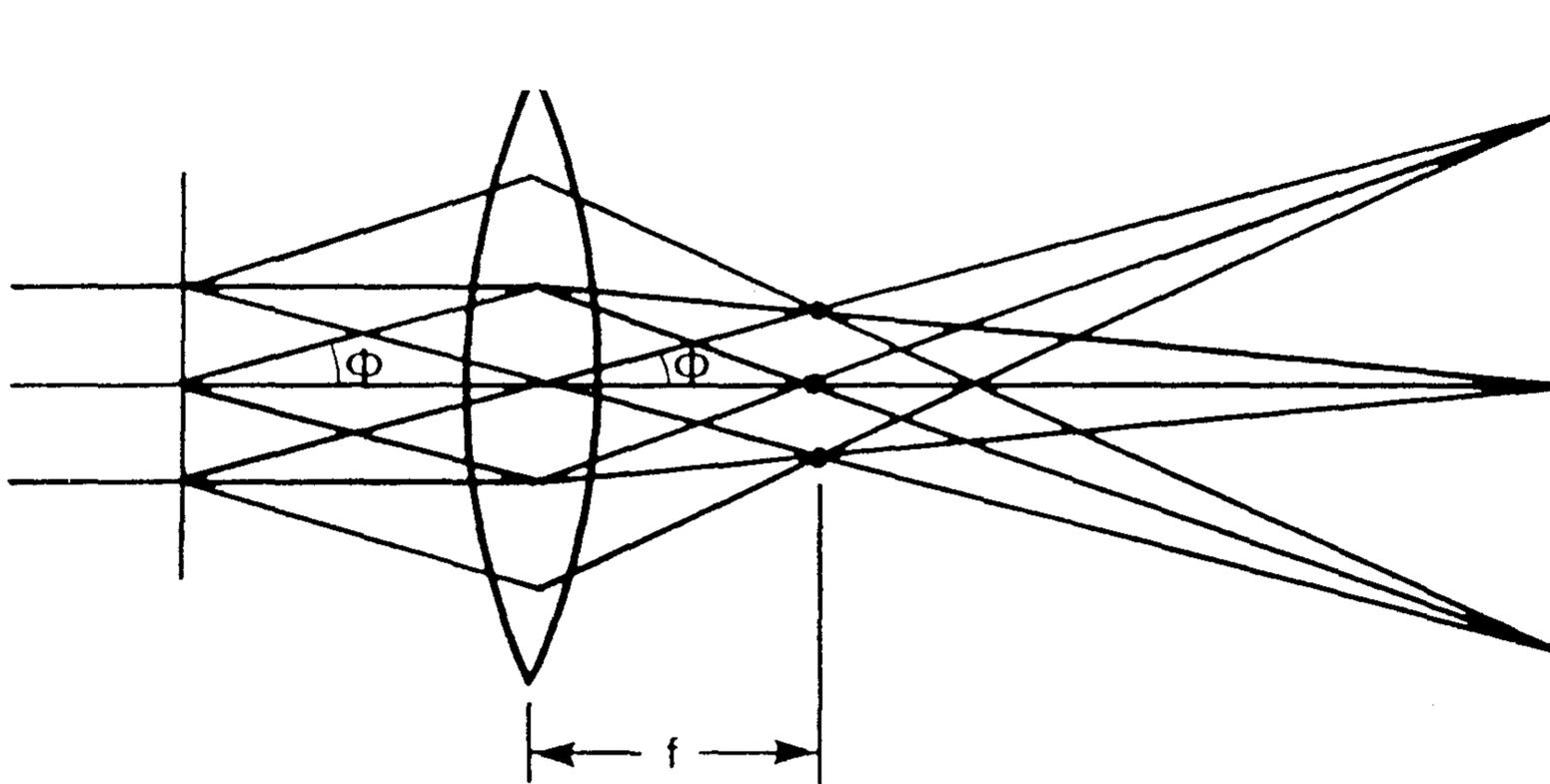


FIGURE 2.4 Ray diagram suggesting the formation of a Fraunhofer diffraction pattern on the back focal plane of a lens and the subsequent formation of an image.

한의 분해 가능 거리는

$$\Delta = \frac{1.22 \lambda}{\alpha} \quad (2 - 8)$$

가 된다. 그러나 전자현미경에서는 일반적으로 이 관계식을 사용할 수가 없다. 이는 부정합, 즉 방사선의 양자가 독립적으로 발생되어 두 소스에서 광의 간섭이 일어나지 않는 두개의 점원에 대하여 유도된 것으로 두개의 소스에서 방사선 세기를 더하여 윗 식을 유도한다. 전자현미경에서는 그림 2-4에서 물체를 떠나는 파동함수는 입사평면파의 투과에 의해 형성되어 물체의 모든 부분에서의 파가 정합(coherent)이고 간섭이 일어난다. 그다음 이미지 진폭은 모든 부분에서 오는 파의 진폭과 위상을 적용하여 합해진다. 세기분포는 복소수 파를 그의 공액복소수와 곱, 즉 파동함수의 modulus의 제곱에서 얻어진다. 두 개의 이미지 점들이 가까이 있으면, 분산함수는 중복되고 만들어진 세기는 두 개의 점에서 파의 상대적인 위상에 크게 의존된다(그림 2-5).

2. 2. 2 수차 (Aberrations)

수차에 의한 파의 front의 변형과 그에 따른 분해능의 손실에 있어서는, paraxial ray와 소경각 산란을 취급하기 때문에 다소 다행한 일이다. 광학에서는 중요한 고차수의 수차와 축에서 벗어남은 보통 무시된다. 따라서 관심을 가장 간단한 축상에서의 수차에 국한한다. 이들의 종류는 defocus, 구면수차(spherical aberration), astigmatism 그리고 색수차(chromatic aberration) 이다. 색수차에 대해서는 이미지 형성에 관한 빔의 부정합효과를 고려할 때 취급한다. Astigmatism은 광축을 포함하는 여러 면에서 렌즈의 초점거리의 차이를 나타낸다. 따라서 렌즈의 원통형의 대칭성의 자기장에 결함을 가져온다. 이 결함은 전자 현미경에서 흔한 것이나 stigmator를 사용하여 수정할 수 있다. Defocus와 구면수차는 렌즈에 의해 생기는 위상 변화가 원통형 대칭의 교란을 야기시키므로 같이 취급한다.

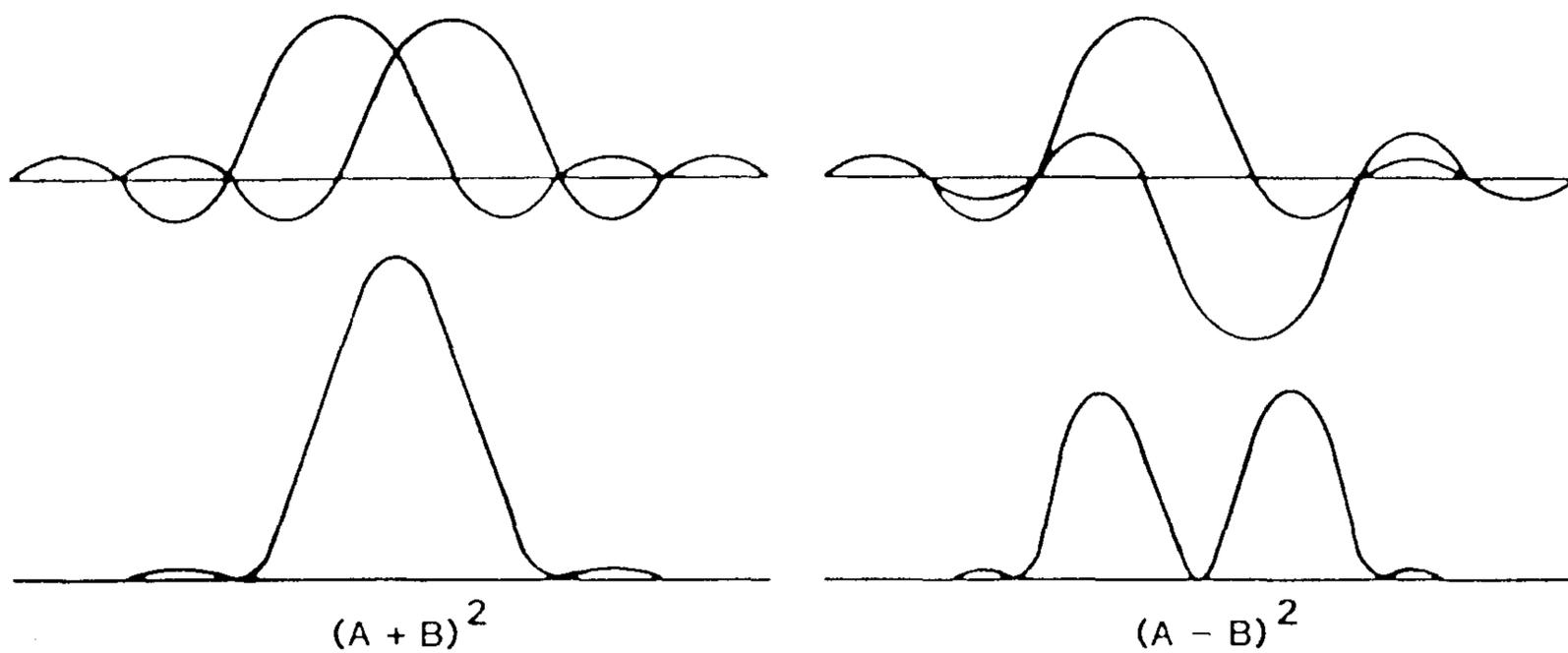


FIGURE 2.5 The addition of amplitudes in images of two point sources and the resulting intensity distributions for the cases when the point sources are in phase and out of phase.

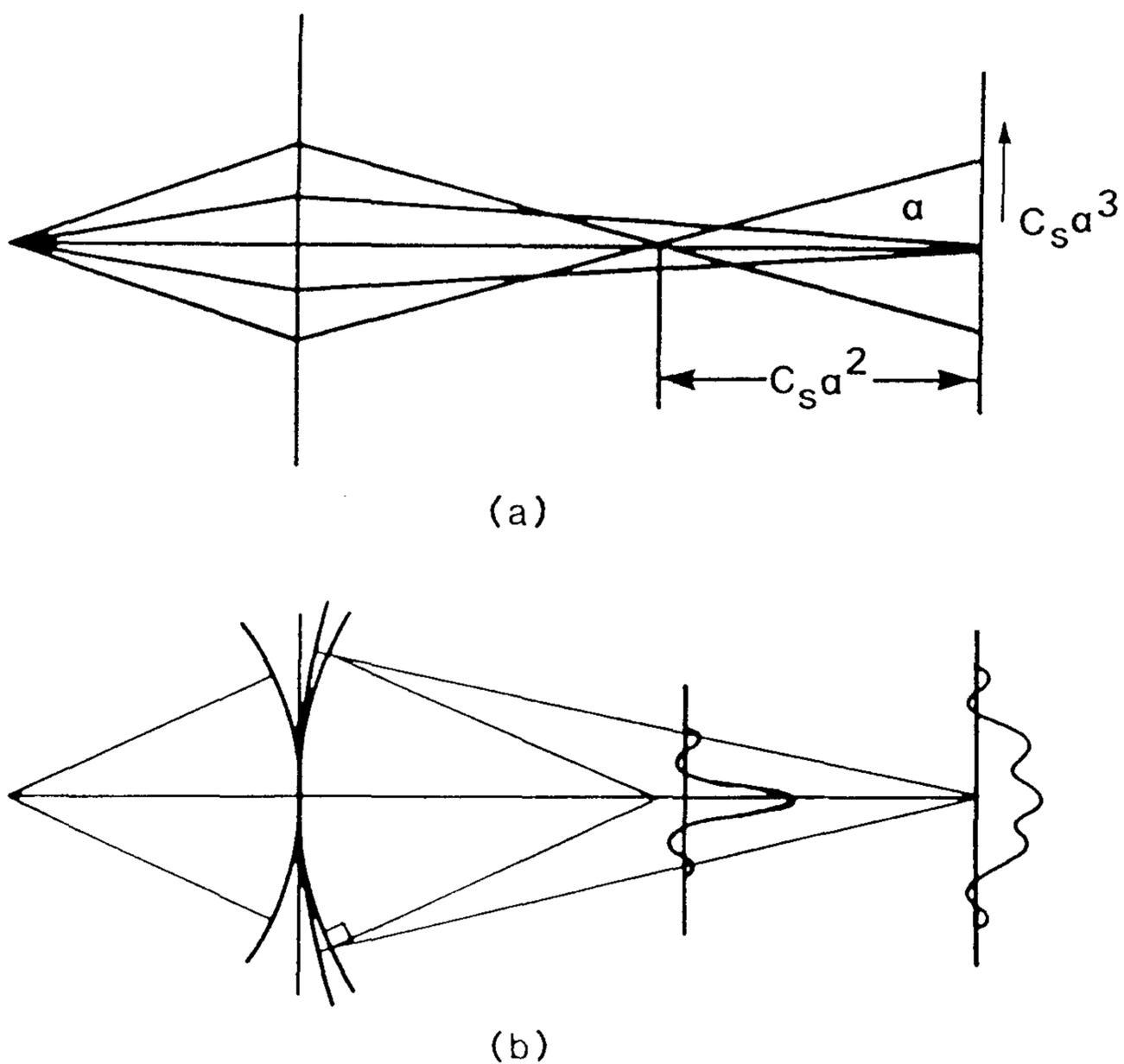


FIGURE 2.6 The effects of spherical aberration on the imaging of a point source. (a) In geometric optics. (b) In wave optics.

그림 2-6 에서 구면수차가 존재하는 이미지 형성 시스템의 기하학적 광학과 파동 광학을 비교 표시하였다. 기하학적 광학에서는 paraxial ray는 Gaussian focus에서 초점이 맞추어진다. 렌즈의 세기 변화는 초점을 Δf 만큼 축 전후로 이동시켜 이미지를 $\Delta f \cdot \alpha$ 만큼 분산시킨다. 여기서 α 는 축과의 이루는 각이다. 3 차식의 구면수차가 존재하는 곳에서 초점 거리는 α 가 증가할 수록 $C_s \cdot \alpha^2$ 만큼 감소하고 따라서 paraxial focus 위치에서 교차(cross-over)는 $C_s \cdot \alpha^3$ 만큼 분산된다. 점 원에 대해서는 이미지 공간에서의 최소의 빔 직경은 paraxial-focus 위치가 아니고 렌즈에 좀 더 가까운 거리가 된다. 따라서 가장 좋은 분해능은 렌즈를 defocus(weakening) 하여 최소 빔의 크기를 이미지 면에 가져온다. 파동-광학의 묘사에서는 이상적인 렌즈의 거동은 물체의 한 점에서 나온 구형 파를 해당 이미지 면에 수렴하는 구형 파로 변화시킨다. 렌즈의 전달함수의 효과는 수렴하는 구형 파의 각도 범위를 제한하거나 또는 형태를 교란시킨다. 단지 원통형의 대칭 교란, 이는 각도 변수, α 의 함수로 작수 차수의 항의 역(power)함수로 나타낸다. 기하학적 광학의 그림에 대한 관계는 선은 wave front에 수직하다는 생각에서 생겨난다. 예를 들면, 구면수차는 wave front를 4 차항으로 교란시켜 wave front의 기울기-즉 광선 방향의 벗어남, 은 3 차항으로 나타낸다. 구형파의 front를 고려하는 대신에 후방 초점면상에 radial 좌표, $U = \sqrt{u^2 + v^2}$ 의 짝수 차수의 power함수로 묘사되는 등의 위상교란을 고려한다. 이 power series의 첫번 2 항들은 위상 인자에 대한 다음의 표현에 포함된다. 즉,

$$\chi(U) = \pi \Delta f \lambda U^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 U^4 \quad (2-9)$$

2 차수의 항은 Δf 량에 의한 초점의 변화효과를 나타낸다. 소경각 근사에서 구면파는 평면 상에 위상의 포물선적인 변화로 나타낸다. 따라서 2 차 교란의

첨가는 wave front의 반경 곡률을 변화시키고 따라서 초점 위치를 변화시킨다. 구면수차계수 C_s 를 포함하는 2 번째 항은 파 점의 곡률을 U 의 함수로 변화시키며 따라서, wave front의 효과적인 초점 거리는 축으로부터 더 감소하게 한다. Bfp에서의 파 간섭은 이미지 면에서 복잡한 진폭 분포를 야기시킨다. 점 원에서는 이 분포는 분산함수로 나타낸다. 여기서 $C_s = 0$ 이면, 그림 2-5 형태의 $\frac{J_1(x)}{x}$ 의 형태를 갖는다. 구면수차가 있으면, 분산함수는 좀

더 복잡해지고 더 넓은 분포로 변형된다. 분산 함수는 기하학적 광학에서 암시하듯 어떤 최적 defocus에 가까운 작은 부수적인 최소, 최대의 한 개의 피크의 가장 바람직한 형태를 갖는다.

2. 3. 위상 콘트라스트 (Phase Contrast)

2. 3. 1 위상 물체로서의 얇은 시편

앞에서 언급하였듯이 아주 얇은 시료는 빠른 전자에 대하여 위상 물체로 가정할 수 있다. 두께의 조건은 실험 조건에 달려있다. 100kV 전자에서는 약 3 \AA 분해능을 고려한다면, 약 50 \AA 의 두께이어야 한다. 식 2-4의 투과함수는 물체를 투과하는 전자 파의 위상 변화를 나타내고 진폭의 변화를 나타내지 않는다. 이상적인 완벽한 렌즈에 있어서는 이미지 파동 함수는 마찬가지로 위상 변조를 갖게 되나, 진폭 변조는 일어나지 않는다. 그래서 이미지 세기 분포가 일정하게 되어 이미지 콘트라스트는 0 이 된다. 물체 구조에 관련된 이미지로부터 어떤 정보를 얻기 위해서는 불완전한 렌즈를 사용하여야 한다. 이는 분해능의 손실을 가져오거나 광학에서 사용되는 위상 콘트라스트 이미지 형성과정의 유사성을 사용해야 함을 나타낸다.

Bfp 에서 이미지에 기여하는 파의 어떤 교란은 이미지 콘트라스트를 0 으로 만드는 위상과 진폭의 관계에 영향을 주게된다. 따라서 유한의 렌즈 aperture, 어떤 defocus, 그리고 렌즈 수차는 약간의 이미지 콘트라스트를

주게된다. 예를 들면, 유한의 aperture는 물체의 큰 각 산란에 해당하는 파를 제외시킨다. 첫번째의 근사로 큰 각도의 회절 빔의 세기 손실은 이미지 세기를 감소시킨다고 할 수 있다. 시료 구조의 좀 더 급격한 변화는 더 큰 각의 산란을 야기시키므로, 물체 투과함수가 좀 더 급격히 변화하는 데에는 이미지 세기는 줄어들게 된다. 따라서 이미지는 작은 입자의 edge주위에서 어두운 선을 보이게 되다. 또한 이미지 세기는 무거운 원자 재료에서 작아진다. 즉, 약간의 진폭 콘트라스트가 존재하고 산란되는 재료의 량에 관련되어 세기가 감소한다. 이에는 진폭 콘트라스트 라는 용어를 사용한다. 왜냐하면, aperture가 산란되는 방사선의 일부를 제거하여 이미지 신호의 진폭을 감소하기 때문이다. 얇은 물체의 이미지 콘트라스트는 작은 대물렌즈 aperture에 의해 증가시킬 수 있다. 생물학자나 그외 사람들은 약하게 산란되는 시료를 사용할 때에는 이 방법을 사용한다. 그러나 작은 애퍼처의 사용은 식 2-8 에서 암시하듯이 분해능을 제한시킨다. 고 분해능 이미지 형성에 필요한 큰 애퍼처의 사용에는 defocus와 수차에 의하여 더 강한 콘트라스트를 만들 수 있다. 이 형태의 콘트라스트를 위상 콘트라스트라고 부른다. 위상 물체에서, in-focus 위치는 최소의 이미지 콘트라스트를 갖는다. 그리고 overfocus에서 underfocus로 바뀔 때에는, 주요 부분의 콘트라스트가 바뀐다. 예를 들면, 위상 물체의 모서리 주변의 주요 Fresnel fringe는 underfocus에서 밝고 (초점 거리를 증가시켜 렌즈를 약하게 함), overfocus에서는 어둡게 된다. 일반적으로 defocus와 수차에 의하여 형성되는 이미지 콘트라스트는 산란 물질의 양과 간단한 관계식으로 나타내지 못한다. 후술하겠지만, 약하게 산란된, 얇은 물체의 특별한 경우에 물체의 투영된 포텐셜 분포와 비교적 간단한 선형적 관계가 있다. 그와 같은 물체에 있어서는 물체의 이웃한 부분을 지나가는 전자 파동에 대하여 단지 작은 차이만 있게 된다. 비교적 무거운 원자가 존재할 때에는 - 또한 결정이 격자면이나 주요 축에 평행하게 보았을 때에는- 위상 차이는 커지고 이와같은 간단한 선형 관계는 더 이상 적용할 수 없다. 그러나,

만약 수차 효과가 작으면, 작은 량의 defocus에 대하여 관계식을 적용할 수 있다. 이 관계를 projected - charge- density Approximation(PCDA) 라고 한다. Cowley와 Moodie(1960) 는 식 2-9 의 2 차 defocus항은 defocus가 충분히 작으면, 좌표에 대하여 투영된 포텐셜 분포의 2 차 미분에 유래한 이미지 콘트라스트를 얻게 된다고 하였다. 프와송 식으로 부터 투영된 포텐셜의 2 차 미분은 물체에서의 전하 분포의 투영 전하 밀도 $\rho(x,y)$ 에 관련된다. 전하 밀도 분포는 양전하의 핵과 현존하는 원자의 전자에서의 전하로 형성된다. 한 개의 고립된 원자에서는 $\rho(x,y)$ 는 중앙의 양의 피크와 좀 더 넓은 음의 피크를 갖는다. 원자의 열적 운동과 장치의 분산함수에 의하여 교란되면, 결과는 고립된 원자의 위치에서 defocus량에 비례하는 강도에 따라 양 또는 음의 세기 피크를 갖는다. 따라서 고분해의 이미지는 구조의 투영을 직접 또는 간접적으로 나타내게 된다. 왜냐하면, 투영된 전하 밀도는 피크가 있는 곳이면, 세기의 최대 또는 최소가 있기 때문이다.

얇은 결정에 대한 이 근사의 사용은 Austis 등(1973)에 의하여 검토되고 평가 되었다. 그것은 어떤 유용한 경우에 지침은 되지만 적합한 분해능에만 적용할 수 있다. 큰 각 산란(큰 값의 U)의 현저한 기여가 있으면, 식 2-9 의 4 차 항이 중요하게 되어 관계식의 간단함은 없어지게 된다. 광학에서는 위상 콘트라스트 이미지 형성에 대한 defocus사용은 일반적으로 유용하지 못하다. 왜냐하면, 대물렌즈 애퍼처 각이 커서 depth of focus가 상대적으로 작기 때문이다. 그래서 콘트라스트는 분해능을 희생하여 얻어진다. 반면, 위상 콘트라스트는 Zernike 기술로서 bfp에 위상 플레이트를 넣어 파의 상대적인 위상을 수정하여 얻는다. 전자현미경의 광학에는 Zernike방법을 이상적으로 적용할 수 있다. 왜냐하면, 시료에 조사되는 조명은 평행이고 coherent로 가정할 수 있어 대물렌즈의 bfp에서의 진폭의 분포는 직접 투과되는 방사선에 해당하는 날카로운 중앙 피크와 산란 방사선의 넓은 분포에 둘러 쌓이게 된

다. 콘트라스트를 증가시키기 위하여 중앙 피크가 산란 방사선과 위상 변화를 가져오기 위하여 위상 플레이트를 삽입하는 것은 용이하다. 이와 같은 실험은 현저한 성공을 가져왔으나(Unwin, 1972) 현실적으로 어려움이 존재한다. 예를 들면, 위상 플레이트로 얇은 물체를 삽입하는 데에 문제가 있고 강력한 전자 방사선과 가능한 현미경의 오염을 방지하는 데에 어려움이 있어, 이 방법은 널리 사용되지 못하고 있다. 광학에서 특별한 목적으로 사용되는 Schlieren 기술등은 또한 전자 광학에 적용할 수 있다. 이 방법에는 불투명한 반쪽 면(또는 대물렌즈 애퍼처의 모서리)이 놓여 bfp에서 반쪽 면을 짜른다. 이미지 콘트라스트에 그 효과는 위상 분포의 모서리에 수직인 방향으로 $\phi(x, y)$ 의 미분 방향으로 묘사되는 진폭 콘트라스트 항을 더한다. 따라서 투영 포텐셜 분포에서의 피크는 이미지에서 흑백의 쌍을 주게 된다. 이와 같이 하여 작고 약하게 산란되는 물체에 대하여 관찰능은 증진시킬 수 있다. 이 기술은 Cullis와 Mahler(1975)에 의하여 현미경에 효과적으로 적용되었다. 비교적 쉽고 적절한 시편에 많이 사용되고 있다.

2. 3. 2 약 위상 물체 근사법

위상물체의 가정이 원칙적으로는 간단함에도 불구하고 실제로는 상당히 복잡한 결과를 가져 온다. 얇은 시편에 대한 위상 콘트라스트의 논의는 전자의 파의 위상 변화가 작다고 더 가정한다면, 더욱 간단해 질 수 있다. 따라서 식 2-4 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q(x, y) = \exp[-i \sigma \phi] = 1 - i \sigma \phi(x, y) \quad (2 - 10)$$

상수 1 은 투과된 파로 물체에 의해 영향 받지 않고 물체의 bfp 상의 회절 패턴 중앙 빔의 날카로운 중앙의 피크를 나타낸다. $i \sigma \phi(x, y)$ 는 산란함수이다. 이는 bfp에 산란 진폭의 분포를 나타낸다. i 는 $\frac{\pi}{2}$ 의 위상 변화를 나타낸다. 약한 탄성 산란에 있어서 산란 파는 입사 빔에 대하여 항상 90° 의 위

상 차가 생긴다. 반응상수는

$$\sigma = \frac{\pi}{\lambda E} = \frac{2\pi m e \lambda}{h^2} \quad (2 - 11)$$

로 입사 전자에너지와 같이 서서히 감소한다. 따라서 가장 중요한 인자는 투영된 포텐셜 분포로 이는 빔의 방향에 존재하는 원자 번호와 존재하는 원자수에 의존한다. 약한 위상 물체 가정의 성립 조건은 $\sigma \phi(x,y) \ll 1$ 이다. 이 조건은 한 개의 아주 무거운 원자에 대하여는 만족되지 않는다. 예를 들면, U 원자의 투영 중심에서는 $\sigma \phi(x,y)$ 가 1 에 가깝다. 탄소, 질소, 산소 등의 가벼운 원자에 대해서는 최대값이 0.1 정도이다. 그러나 결정에서 50 - 100 Å의 두께에는 10 개 또는 그 이상의 원자가 빔 방향으로 배열되어 있다. 이 경우 직선상의 원자들을 통한 투영 $\sigma \phi(x,y)$ 의 값은 1 을 크게 넘는다. 따라서 WPOA의 성립 범위는 엄격히 제한된다. 그러나, 한가지 인자는 어떤 경우에는 유용하다. 즉, 투영 포텐셜 $\phi(x,y)$ 를 결정하는 데에는 임의의 일정 포텐셜을 더하거나 뺄 수 있다. 위상 변화에 더해지는 상수는 어떤 위상을 측정하는 거의 기준 위치의 변화일 뿐이다. 따라서 최대값 $\phi(x,y)$ 는 평균값을 빼므로써 최소화할 수 있다. 실제로 이 평균값은 이미지의 임의의 점에서 세기에 기여하는 물체 면적에 의해 취해진다. 이 상수항을 빼는 효과는 WPOA의 유효 범위를 크게 확장 시키는 데, 특히 무질서 재료이거나 전자 빔에 평행한 주 축에 배열이 안되어 있는 결정에 유효하다. 이 효과를 그림 2-7 에 나타냈다. 어떤 결정 축에 평행한 빔으로 배열된 결정은 투영 포텐셜이 잘 분리된 형태의 피크로 구성된다. 평균 포텐셜은 비교적 작고 평균으로부터 편차 $\phi(x,y) - \bar{\phi}(x,y)$ 는 크다. 비정질 재료에 대해서는 평균 포텐셜은 같아지거나 원자들이 임의로 중복되어 평균값에서 편차는 아주 작다. 대략 짐작으로 분해능 범위와 같은 직경의 영역 안에 있는 원자의 수를 N이라 하면, 이 숫자에서 동요은 \sqrt{N} , 따라서 $\phi(x,y) - \bar{\phi}$ 의 값은 $\phi(x,y)$ 보다 작은 \sqrt{N} 인자가

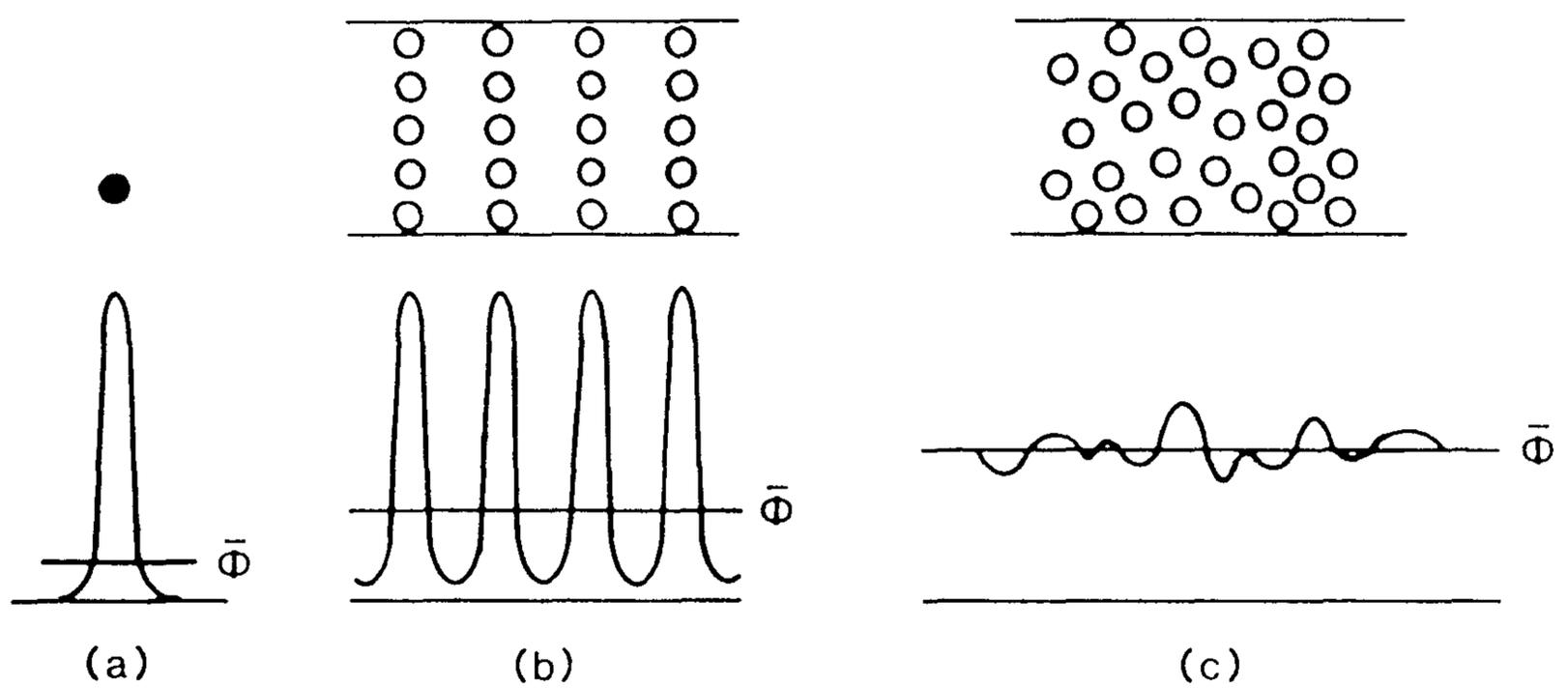


FIGURE 2.7 The form of the projected potential and the resulting deviations from the average projected potential $\bar{\phi}$. (a) A single, heavy atom. (b) A crystal composed of light atoms viewed in an axial direction. (c) A thin film of amorphous material.

된다.

WPOA(일반적으로 POA)는 분해능이 원자 반경보다 훨씬 큰 경우의 전자현미경에 관련된 소경각 산란에 아주 유용하다. 큰 각도의 산란을 고려할 때, 즉 비정질 재료의 회절 패턴이든지 아주 고배율 한계에서는 투영 가정은 성립되지 않는다. 가벼운 원자에 대해서는 kinematic 가정이 더 적합하다. 이 기술에는 한원자의 위치에 따른 위상 인자와 함께 모든 개별적인 원자들의 산란 크기가 더해진다.

2. 3. 3. 약 위상 물체의 이미지 형성

만약 WPOA가 성립한다고 가정하면, 이미지 파 함수는 식 2-10 으로 주어지는 분포를 흐리게 하는 렌즈의 분산함수를 적용하여 얻어진다. 분산함수는 일반적으로 복소수 함수로 실수와 복소수항, $t(x,y) = C(x,y) + i S(x,y)$ 으로 되어 있다. 왜냐하면, 이는 위상 변화를 포함하는 렌즈의 전달 함수에서 유도되기 때문이다. 따라서 식 2-10의 $i \sigma \phi(x,y)$ 는 위상에 함유되어 이미지의 세기를 변조시키고 $\phi(x,y)$ 에 비례하는 이미지 콘트라스트를 주게 된다. 이를 위해서는 이 항을 전달함수의 허수부분, $S(x,y)$ 와 결합하여야 한다. 따라서

$$\psi(x,y) = [1 - i \sigma \phi(x,y)] * t(x,y)$$

여기서 * 는 분해능의 손실에 해당하는 흐림(smear out) 과정 (즉, convolution integral)을 나타낸다. 다시 전개하면,

$$\psi(x,y) = 1 + \sigma \phi(x,y) * S(x,y) - i \sigma \phi(x,y) * C(x,y)$$

그다음 이미지 세기는 ψ 에 공액복소수를 곱하여 얻는다. 만약 $\sigma \phi(x,y)$ 의 2차항을 무시하면,

$$I(x,y) = | \psi(x,y) |^2 = 1 + 2 \sigma \phi(x,y) * S(x,y) \quad (2 - 12)$$

가 된다. 흐림함수 $S(x,y)$ 는 렌즈 전달함수의 허수 부분의 Fourier변환에서 얻어진다. 렌즈 에퍼처의 효과는 bfp에서 파동 함수에 Aperture 함수 $A(U)$ 를

곱하여 얻어진다. $U < a$ 에서는 $A(U)$ 는 1 이고 $U > a$ 에서는 $A(U)$ 는 0 이다. 렌즈 defocus와 수차로 식 2-9 에 주어진 위상 변화는 파동 함수에 $\exp[i \chi(U)]$ 를 곱하여 나타낼 수 있다. WPOA의 세기 분포는 식 2-12 에서 허수부분만 관여하기 때문에 렌즈의 전달함수는

$$T(U) = A(U) \sin \chi(U) = A(U) \sin \left(\pi \Delta f \lambda U^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 U^4 \right) \quad (2-13)$$

따라서 렌즈의 에퍼처와 수차효과는 식 2-13 으로 bfp에서 회절 크기와 곱한 효과로 알 수 있다. 식 2-12는 물체의 포텐셜 분포의 투영 $\sigma \phi(x,y)$ 의 간단한 흐림을 나타내는 데, 이는 WPOA에서 얻어지는 아주 좋은 결과이다. 그러나 그의 간단함은 문헌상에 용어와 개념에 혼란을 야기 시켰다. 광학에 흔히 있는 incoherent 이미지 형성에서는 이미지 세기는 식 2-12와 유사하게 나타낼 수 있다. 물체-세기분포를 나타내는 함수는 흐리게 되어 이미지 세기를 나타낸다. 그 경우, 흐림함수는 Contrast transfer 함수(CTF)로 알려진 함수의 푸리에 변환이다. 약 위상 물체의 coherent 이미지 형성에서 사용되는 식 2-13 함수를 가끔 CTF로 나타내는 데, 이는 틀린 것이다. 즉, incoherent 이미지 형성에는 흐림함수는 $C^2(x,y) + S^2(x,y)$ 이고 CTF는 2-13 식과 아주 다르다.

WPOA 이미지에서의 렌즈 전달함수식 2-13 의 효과는 흐림 함수 $S(x,y)$ 를 유도하여 식 2-12 에 적용하여 얻어진다. 주어진 수차계수 C_s 를 갖는 렌즈에서 얻을 수 있는 가장 좋은 이미지는 defocus Δf 를 $S(x,y)$ 가 가능한 한 부수적인 최대값이 없는 유일한 날카로운 피크에 가깝도록 선택한다. 한 특별한 경우에 여러가지 defocus 값에 따른 $S(x,y)$ 를 그림 2-8a-c에 나타냈다. 특별한 음수의 Δf 가 있는 데, 이는 최적 underfocus를 나타내는 것으로 그림 2-8b 에서 처럼 $S(x,y)$ 는 가장 바람직한 형태를 갖는다. 이 defocus 에서 $S(x,y)$ 는 한 개의 날카로운 음의 피크를 가져 고립된 원자들이나 날카로

운 $\phi(x, y)$ 를 갖는 다른 형태를 나타내 이미지에선 작고 어두운 spot로 나타난다. 이미지 형성에 렌즈 파라미터의 영향을 고려하는 가장 좋은 방법은 $S(x, y)$ 보다 식 2-13의 $T(U)$ 형태를 고려하는 것이다. $U = \sqrt{u^2 + v^2}$ 으로 여러가지 defocus 값 Δf 에 대하여 $\chi(U)$ 와 $\sin \chi(U)$ 형을 그림 2-8 에 나타냈는데, 이는 최근 전자현미경($C_s = 1 \text{ mm}; \lambda = 2.5 \times 10^{-2} \text{ \AA}$) 에 관한 값이다. Bfp에 회절 패턴의 파의 진폭은 $\sigma \phi(x, y)$ 의 푸리에 변환인 $\sigma \phi(u, v)$ 이다. $\sin \chi(U)$ 와의 곱은 회절 패턴에서 산란 방사선의 성분들이 이미지에 어느 정도 기여하는 가를 결정해준다. 따라서 작은 값의 U 에서 $\sin \chi(U)$ 가 0 에 가까운 것은 회절 패턴의 내부 부분의 이미지에의 기여가 억제 된다. 작은 U 값들의 크기들은 포텐셜 분포의 서서히 변화하는 부분에 해당한다. 그림 2-8에 나타난 어느 경우에도, 예를 들면, 주기 100 \AA ($U = 0.01$) 를 갖는 물체의 투영 포텐셜의 변조는 작은 콘트라스트를 갖게 되어 이미지 상에 안 보이게 된다. 회절 패턴의 바깥 부분 (U 의 큰 값)에서는 $\sin \chi(U)$ 는 급격히 진동한다. 따라서 물체의 미세한 자세함(high spatial frequency 부분) 에 대한 이미지의 나타남은 크게 혼동되고 일반적으로 해석이 불가능하게 된다. 보통 대물렌즈 애퍼처는 회절 패턴의 이 부분을 제거하는 데 사용된다. 왜냐하면, 그것은 이미지에 미세한 성분을 더해 주지만 시료에 관한 정보를 유도해 주지 못하기 때문이다. 이상적인 이미지 형성 조건에서는 $\sin \chi(U)$ 값이 작은 U 값에 대하여 급격히 1 가까이 증가하고 U 값이 가능한 한 큰 값에서 거의 1 에 가깝게 하는 것이다. 그러면, 회절 패턴의 크기의 가장 큰 가능한 부분이 같은 최대 크기와 같은 위상으로 이미지에 기여하게 되어 이미지는 $\phi(x, y)$ 에 가장 정확한 것이 된다. 이 이상적 상황에 가장 가까운 것이 최적 underfocus 위치로 처음으로 Scherzer(1949)가 나타냈는데, 이를 그림 2-8 에 나타냈다. 여기서 Δf 값은 $\chi(U)$ 의 최대 값이 $-2/3 \pi$ 가 되도록 선택하였다. 그러면, $\sin \chi(U)$ 는 $\chi(U)$ 값이 $-1/3 \pi$ 에서 $-2/3 \pi$ 에서 -1 에 가깝고 넓은

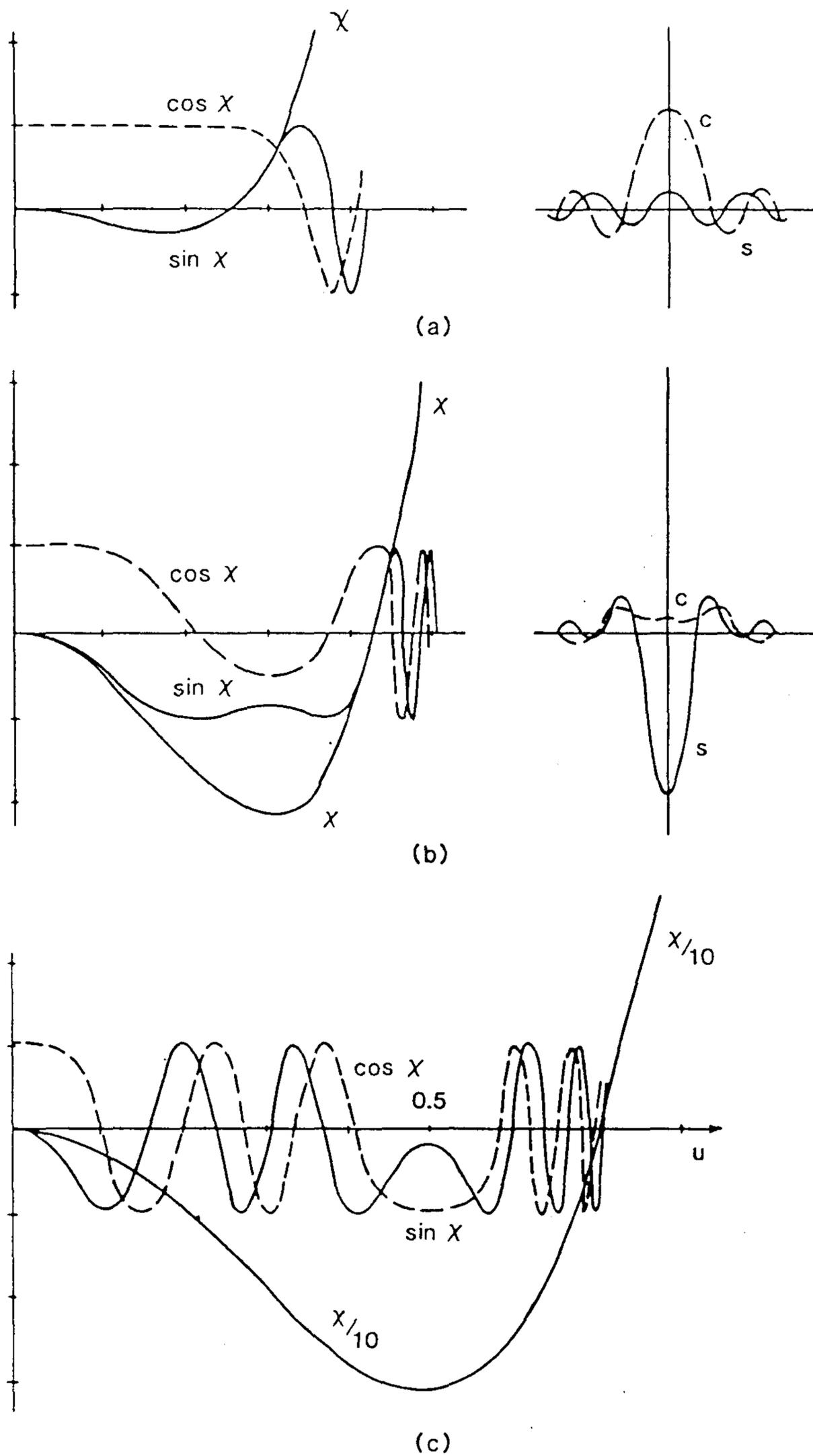


FIGURE 2.8 The forms of the real and imaginary parts of the objective-lens transfer function, $\cos \chi(u)$ and $\sin \chi(u)$, and the corresponding real-space spread functions $c(r)$ and $s(r)$ (right-hand side) for $C_s = 1 \text{ mm}$ and $E_0 = 200 \text{ kV}$. (a) For a defocus value of 170 \AA . (b) For a defocus value of 580 \AA (Scherzer defocus). (c) For a defocus value of 1575 \AA .

범위의 U 값에서 -1 에 가깝다.

Scherzer optimum defocus의 값은 $\chi(U) = -2/3 \pi$ 일때, 즉

$\frac{d\chi}{dU} = 0$ 일 때이다. 이는

$$\Delta f = -\sqrt{\frac{4}{3} C_s \lambda} \quad (2 - 14)$$

이 조건에서 $\sin \chi(U)$ 곡선은 $U = 1.51 C_s^{-1/4} \lambda^{-3/4}$ 이 될 때까지 측은 교차하지 않는다. 큰 값의 U에 대해서는 이미지에 대한 기여의 부호가 바뀌고 급격히 진동하므로 보통은 대물렌즈 에퍼처를 넣어 이 U 값에 대한 회절 패턴을 제한시킨다. 다른 방법으로 이 U 값을 이미지에 의미있는 기여를 하는 미세함의 극한- 즉, 분해능 극한으로 고려한다. 이 가정에서 분해능 극한은 이 U 값의 역으로

$$\Delta x = 0.66 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (2 - 15)$$

가 된다. 이 표현에서 상수의 정확한 값은 가정의 만듦에 달려 있다. $\sin \chi(U)$ 값이 1 에서 크게 벗어나게 그래서 최적 defocus가 더 커지면, 이 값은 더 작아진다. U의 최대값은 0 대신에 $\sin \chi(U) = -0.5$ 나 0.87 로 잡으면, 이 값은 더 커진다. 실제적으로는 zero crossing이 믿을 만한 점으로 채택된다. 왜냐하면, 실험적으로 구하기가 쉽기 때문이다.

이 최적 defocus에서는 앞에서 언급 했듯이, 이미지를 형성하는 분산 함수는 그림 2-8b에서 처럼 날카롭고, 음의 피크이다. 이 피크 주위에 양과 음의 ripple이 있다. 그래서 예를 들면, 한 개의 원자 상은 주변에 밝고 어두운 fringe를 갖는 어두운 spot가 된다. 첫 번의 밝은 fringe는 아주 중요하다. 예를 들어 확장된 물체의 경계에서는 이 fringe들은 모서리를 따라 Fresnel fringe가 된다. $\sin \chi(U) = 0$ 의 모든 zero U 값에 대하여 모든 x 와

y 에 대한 $S(x,y)$ 의 적분 값이 0 이 되어야 함을 의미한다. 모든 밝은 부분의 합은 모든 음의 어두운 부분의 합과 같아야 한다.

원자 주위의 부차적인 fringe 존재는 artifacts를 유도한다. Krakow(1976)는 예를 들어, 어떤 작은 분자의 이미지는 그효과는 존재하지도 않는 원자를 만들어 냈을 지적하였다. 따라서 약 위상 물체에서는 명시야 이미지는 많은 경우 물체의 투영 포텐셜분포를 잘 나타낸다. 그러나, 이러한 표현의 잘 정의된 제한점을 잘 이해하고 있어야 한다. 특별한 목적이나 특정 부류의 물체에서는 고려 사항이 다르다. 예를 들면, 얇은 완전한 결정은 약간의 날카로운 피크의 크기- Bragg 회절의 회절 패턴을 보여 준다. 그와 같은 결정에서는 특별한 U 값에 대한 $\sin \chi(U)$ 값이 중요하다 이미지는 중간에 있는 $\sin \chi(U)$ 의 진동수에 영향을 받지 않는다. 예를 들면, 결정이 첫 번 강한 회절 빔을 $U = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ 에서 가지면, 이는 격자면 간격 $d = 2.0 \text{ \AA}$ 에 해당하는 데, 그림 2-8c의 defocus가 그림 2-8b의 최적 defocus보다 더 좋은 편이 된다.

2. 3. 4 부분적 정합 (partial coherence) 효과

완전한 정합 방사능의 가정하에서의 이미지 형성은 한 개의 파 함수 $\psi(r, t)$ 항으로 나타낼 수 있다. 얇은 시편의 고 분해능에서의 이 가정은 대체로 좋은 가정이 될 수 있다. 왜냐하면, 입사 빔의 전자에너지-따라서 전자의 파장을 작게할 수 있기 때문이다. 또한 사용된 전자빔 소스는 아주 작은 직경을 갖게되어 입사된 평면 파로 가정할 수 있기 때문이다. 그러나, 최근의 분해능 한계에는 이미지의 자세함에 현저한 수정을 요한다. 왜냐하면, 이상적인 정합의 조건은 실제로 이루어지지 않고 약한 위상에 대한 효과적인 전달함수는 그림 2-9에서 처럼 수정된다. 불완전한, 즉 부분적 정합에 대한 토론은 복잡하다. 그러나, 현재의 목적으로 모든 효과는 다음의 2 개의 가정에서 이해할 수 있다.

1. 주어진 범위의 방사능 파장을 제공하는 소스에 대하여 관찰 되는 세기(intensity)는 각각 따로 고려한 모든다른 파장들의 세기의 합이다.

2. 유한 크기의 직경을 갖는 소스에 대하여는 관찰된 세기는 각각 별도로 고려한 모든 점에서 생성된 세기의 합이다. 방사선은 촛점으로 모여 가능한 한 평면파를 만들지만 유한 크기의 소스 때문에 약간의 수렴이 있게 된다.

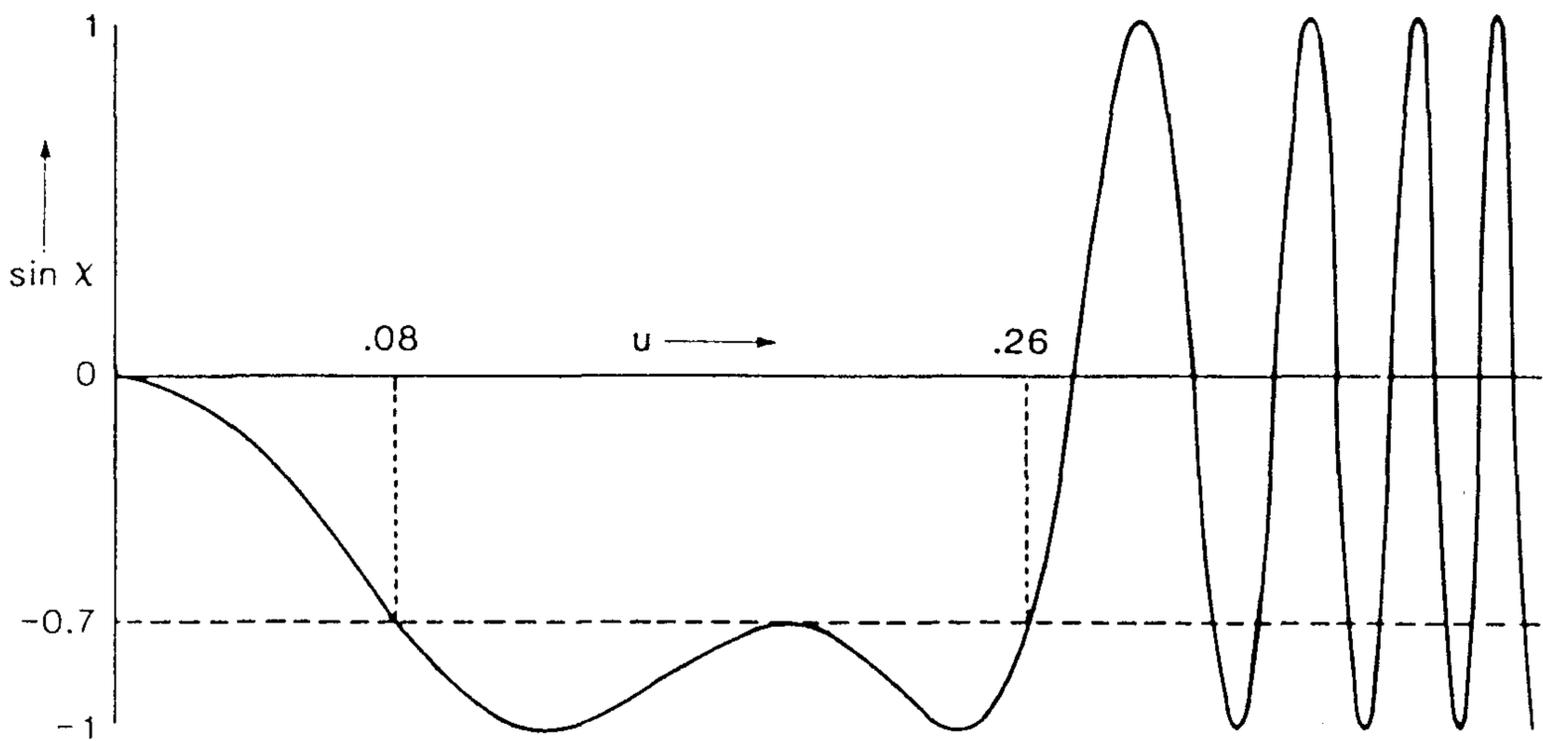
전자 현미경에는 에너지 변화- 따라서 파장의 변화-는 입사파의 물질과의 반응세기(식 2-4)와 산란 각, 렌즈 전달함수의 위상인자를 변화시킨다(식 2-9). 그러나, 보통 파장의 산포는 10^{-6} 이므로 이 효과는 무시된다. 중요한 인자는 대물렌즈의 촛점거리의 변화인 데, 이는 defocus에서 비교적 큰 변화를 일으킨다(식 2-9).

렌즈의 촛점거리는 렌즈 코일의 전류 I의 동요에 의하여 영향을 받는다. 전자 총에서의 전자에너지의 동요 ΔE 와 렌즈 전류의 동요 ΔI 에 의하여 이미지 세기분포는 두께 Δ_c 의 분산 함수에 의하여 교란된다.

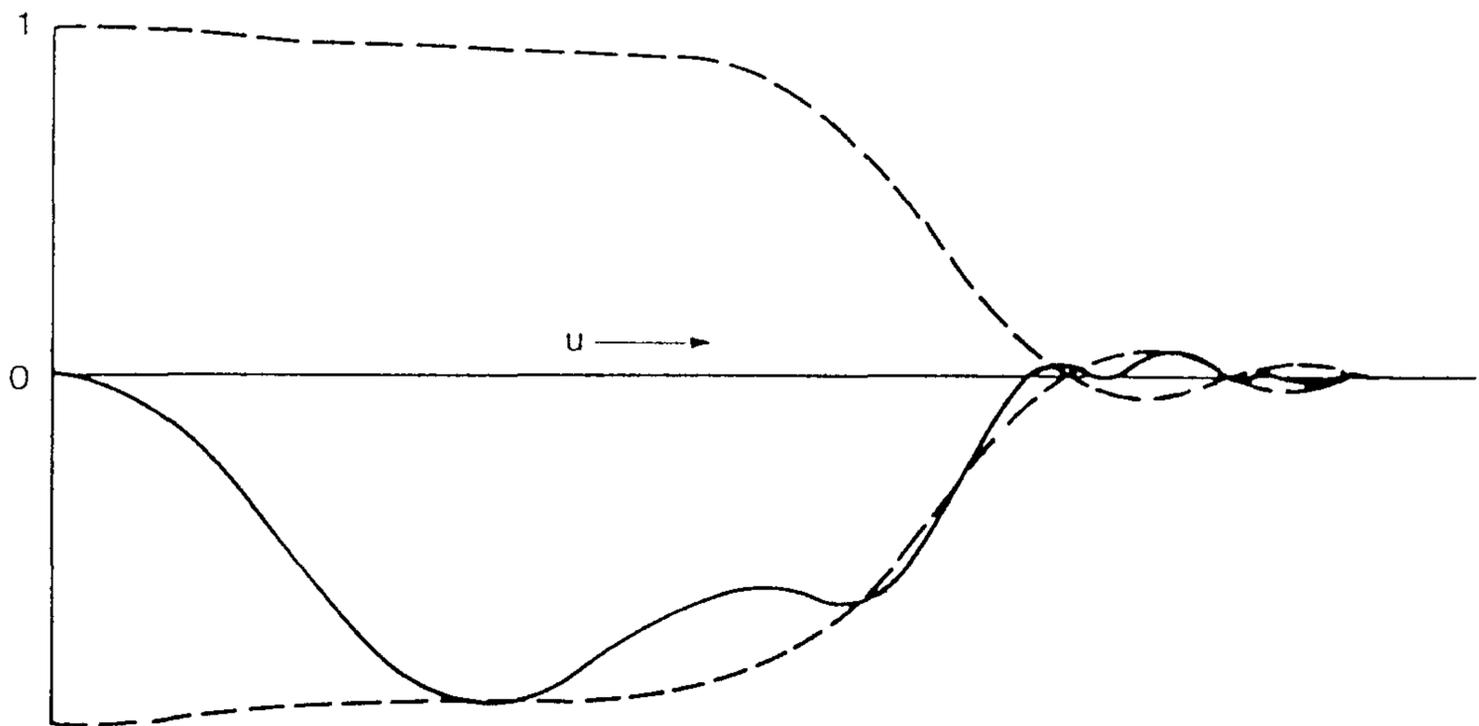
$$\Delta_c = C_c \alpha \left(\frac{\Delta E}{E} + 2 \frac{\Delta I}{I} \right) \quad (2 - 16)$$

여기서 C_c 는 색 수차 계수 (Chromatic aberration coefficient) 이고 α 는 대물렌즈 에퍼처의 에퍼처 각이다. Defocus 값 Δf 변화는 C_c / α 이다. 분해능이 2 - 3 Å의 전자 현미경에서는 defocus 값의 분산은 100 에서 300 Å인 데, 이는 Scherzer optimum defocus 값이 -500 에서 -1,000Å과 비교하면 심각한 것이 된다.

약 위상물체의 경우에는, 효과적인 전달 함수(식 2-18)는 다른 defocus Δf 값에 대한 전달 함수의 범위의 합으로 나타낼 수 있다. 그림 2-8의 $\sin \chi(U)$ 곡선에서 내부 부분에서는 그 효과가 작다. 왜냐하면, Δf 에 따라 느리게 변화한다. 그러나, 바깥 부분에서는 강하게 진동하는 부분이므로,



(a)



(b)

FIGURE 2.9 The effect of the envelope functions on the transfer function $\sin \chi(u)$ for a weak phase object resulting from beam-convergence and chromatic-aberration effects. (a) The function $\sin \chi$ for defocus -1005 \AA for 100 keV and $C_s = 2.2 \text{ mm}$. (b) With the effect of an envelope function. (After O'Keefe and Buseck, 1979.)

그 효과는 양의 값과 음의 값 사이에서 평균하므로 효과적인 전달함수를 크게 감소 시킨다(그림 2-10). 전체 효과는 보통 전달 함수에 envelope 함수를 곱하여 나타내는 데, 작은 값에서는 1 이나 큰 값의 U 에서는 급격히 감소한다.(그림 2-9)

단색광 방사선의 점 원에서는 시료에 입사하는 파는 이상적인 완벽한 condenser 렌즈 계에서는 평면파가 된다. 또는 최대 세기를 제공하기 위해서 condenser 렌즈에 의하여 시료에 focus되면 시료 위에 수렴하는 정합 구면파가 된다. 따라서 시료를 조사하는 파는 정합으로 수렴각이 condenser 에퍼쳐 크기에 의해 0 에서 최대값까지 변한다. 좋은 예로, 이러한 경우가 field emission 총을 사용한 아주 작은 직경 (약 40 Å)과 아주 밝은 전자 소스를 위한 현미경이 존재한다. 보통의 경우로, hot 텅스텐이나 LaB_6 소스가 사용되면, 효과적인 소스의 크기는 더 커진다. 대부분의 경우, condenser 에퍼쳐가 시료를 조사하는 부정합 소스라면 시료의 조사는 예상되는 것과 같다고 가정한다. 그러면, 이미지 세기는 condenser 에퍼쳐 안에 각각의 점이 독립적인 부정합 소스로 주어지는 이미지의 합과 같아진다. 약 위상물체에서 입사 빔 방향을 현미경의 축에서 멀리 tilting하는 효과는 회절 패턴을 옆으로 이동시켜 영 점이 더 이상 $\sin \chi(U)$ 의 영점과 일치하지 않게 된다(식 2-13). 그 효과는 $\sin \chi(U)$ 를 옆으로 움직이는 효과와 같다. 따라서 유한의 부정합 소스의 효과는 $\sin \chi(U)$ 함수를 U 축에 따라 옆으로 여러가지 양의 값으로 움직인 것으로 나타낼 수 있다(그림 2-11). $\sin \chi(U)$ 가 느리게 변화하는 함수에 있어서는 그 결과는 작아진다. 그러나, $\sin \chi(U)$ 가 급격히 진동하면, 진동은 평균을 취하게 된다. 따라서 그 효과는 전달 함수를 defocus와 수차계수에 따른 만큼 U 값이 큰 값에서 값을 줄이는 envelope 함수를 곱하여 얻을 수 있다(그림 2-9). 단색 수차효과의 경우처럼, 이 주장은 단지 약 위상 물체 근사에 적용된다. 큰 값의 위상 변화가 있는 위상 물체에서는 초점 길이의 분산이

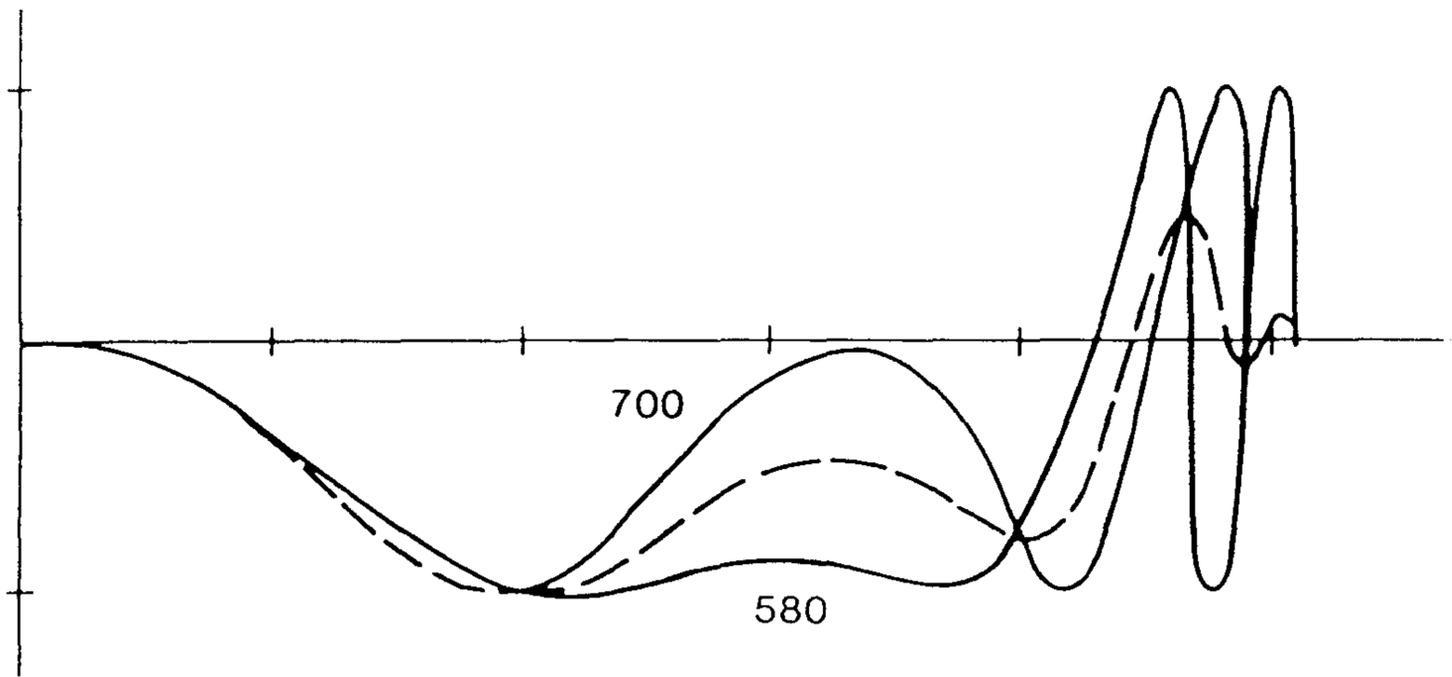


FIGURE 2.10 The effect of a focal-length variation due to high-voltage or lens-current fluctuations on the WPOA transfer function. The $\sin \chi(u)$ curves are drawn for defocus values of -580 and -700 \AA , and the average value is indicated by the dashed curve.

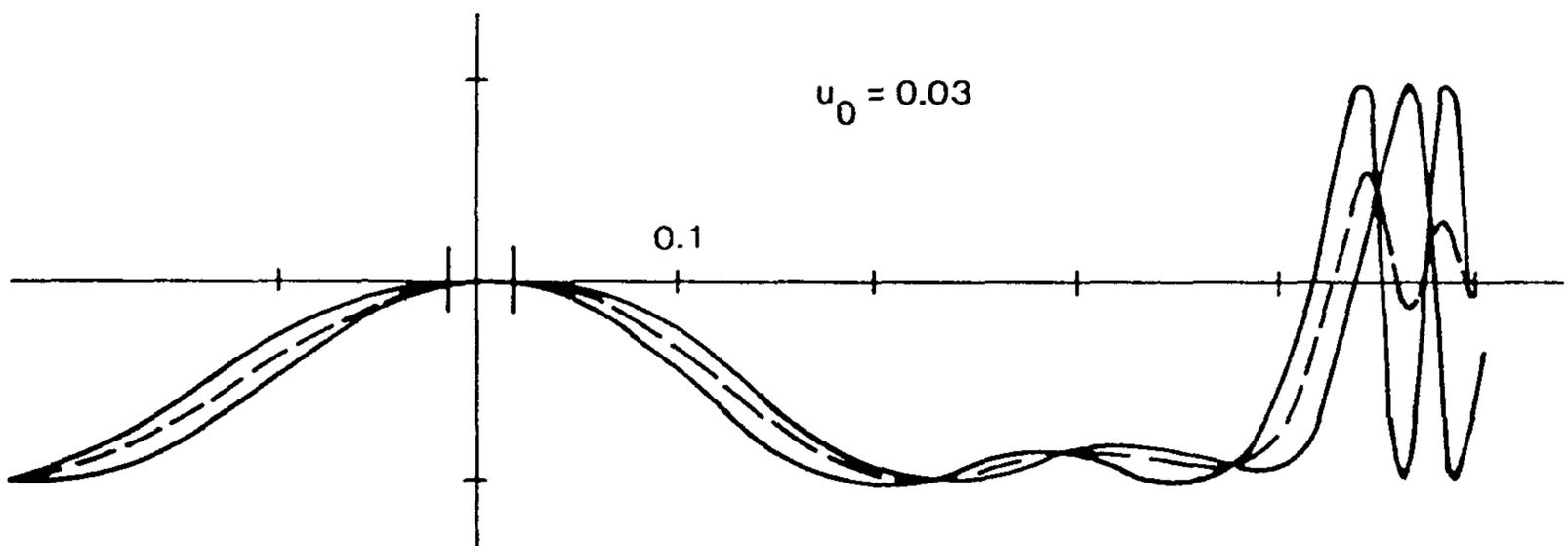


FIGURE 2.11 The effect of incident-beam convergence on the WPOA transfer function. Two curves, $\sin \chi(u)$, are drawn with a lateral displacement of $u_0 = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$, and the average value is indicated by the dashed curve.

나 유한의 수렴 각의 효과를 나타내기 위하여 간단한 envelope 함수를 사용할 수 없다. 아주 얇지 않은 시료에서는 입사 빔 수렴 효과는 더욱 복잡해진다. 왜냐하면, 다른 방향에서 오는 전자 파는 원자 위치의 다른 투영을 보기 때문이다. 이 효과는 시료의 두께와 수렴 각의 곱이 전자 현미경의 분해능에 비교될 만하면 중요하다. 이 경우에는 이미지 세기를 계산하는 유일한 방법은 일어나는 입사의 모든 방향에서 따로 따로 계산된 이미지 세기를 더하는 것이다. 빔 수렴의 논의는 간단한 이미지 형성 이론의 또 다른 가정의 중요성을 부각시켜 준다. 즉, 입사 빔이 정확히 대물 렌즈의 축을 따라 배열 되었다는 가정이다. 따라서, 입사 빔 방향은 회절 패턴의 중앙 영 점 스포트를 정의하고 이 방향은 전달 함수의 근원과 일치한다[WPOA의 $\sin \chi(U)$]. 만약, 현미경이 잘못 배열된다면, 이 가정은 더 이상 성립되지 않는다. 그러면, 렌즈의 이미지 형성 특성은 심각하게 영향을 받게 된다.

여 백

제 3 장. 실험 방법 및 결과

3. 1. Cross-Section Sample 제작법

Cross Section 기법을 이용한 TEM 시편 제작은 넓은 영역의 물질에서의 표면과 계면을 연구하는데 주로 이용된다. 최근에는 1) 시편 준비시간을 최소화하고, 2) 시편의 질을 향상시키며, 3) 더 복잡한 물질에까지 연구영역을 확장하기 위해 다양한 시편제작기법을 활용하고 있다. 여기에서는 반도체 Wafer 위에 여러가지 박막을 입힌 시편을 Cross Section으로 만드는 일반적인 방법을 소개하고자 한다. 시편 제작 방법을 편의상 9 가지 단계로 나누어 설명하고자 한다.

Step 1.: Hot Plate 위에 Slide Glass를 놓고 그위에 왁스를 바른 다음, 박막이 입혀진 Silicon Wafer의 윗면이 밑으로 가게 붙인다. 다시 왁스를 사용하여 이 Slide Glass를 Ultrasonic Disc Cutter의 table 위에 붙인다. Disc Cutter의 4×5mm Cutting tool을 사용하여 mounting된 시편을 자른다(그림 3-1의 step 1 참조). Disc Cutter table을 Hot plate 위에 올려놓아 왁스를 녹인 다음 위에서 만들어진 4×5mm Wafer를 떼어내고 Wafer에 묻은 왁스를 아세톤으로 깨끗이 닦아낸다.

Step 2.: 다음에 언급되겠지만 Cross Section으로 시편을 관찰하기 위해서는 Wafer를 2.3mm ϕ 인 Cutting tool을 사용하여 수직으로 자르기 때문에 Cutting tool의 외경까지 감안하면 전체시편의 두께는 3mm 정도가 되어야 한다. 따라서 Wafer 하나의 두께를 대략 0.5mm로 가정할 때 6개의 같은 크기의 dummy Wafer가 필요하다. Dummy Wafer로는 주로 Silicon Wafer를 사용하는데 이의 큰 장점중의 하나는 Dimpling시 투과되는 빛의 색깔로서 시편의 두께를 3~5 μ m 수준으로 측정가능하다는 것이다. 이는 Ion Milling시 전체 thinning

time을 크게 줄여준다.

시편 Wafer 및 Dummy Wafer에 Epoxy를 얇게 바르고 서로 붙여 테플론 Jaw에 집어넣는다(그림3-1의 step 2). 이때 시편 Wafer는 3,4번째에 위치하도록하며 박막층이 서로 마주보게 붙도록 하여야 한다.

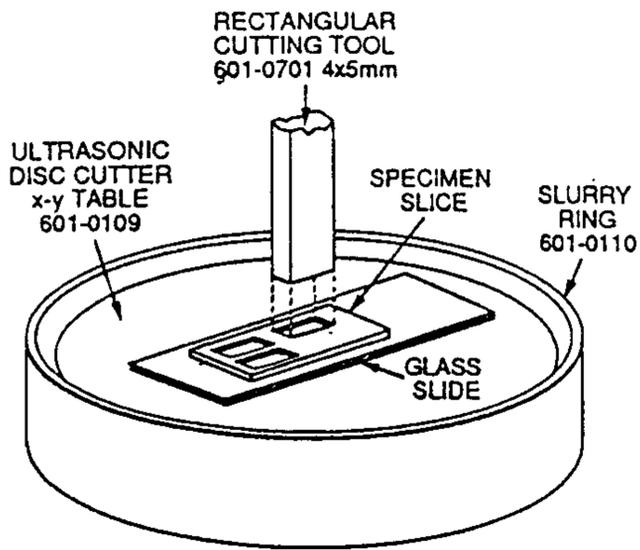
Step 3.: Specimen Vise에 테플론 Jaw를 끼우고 Spring Clamp로 시편더미를 조여준다(그림 3-1의 step 3 참조). 이는 시편사이의 층을 최소로 하여주며 시편더미의 배열을 일정하게 유지시켜주는 역할을 한다. 시편사이의 Epoxy가 완전히 굳을때까지 Specimen Vise를 Hot plate위에 약 30분정도 올려놓는다. 굳히는 과정이 끝나면 Specimen Vise를 상온에서 식힌다음 시편더미를 꺼낸다.

Step 4.: Slotted Specimen Mount를 Hot Plate에 올려놓고 왁스를 바른다음 시편더미를 그위에 붙이고, Centering Ring에 끼운다. 이것을 Ultrasonic Disc Cutter의 2.3mm ϕ Cutting Tool을 사용하여 시편을 자르는데 3,4번 시편중심이 가능한 한 Cutting Tool의 중앙에 오도록 하여야 하며, 시편더미의 높이가 5mm정도이므로 자를때 수평위치등이 흔들리지 않도록 주의하여야 한다(그림 3-1의 step 4 참조).

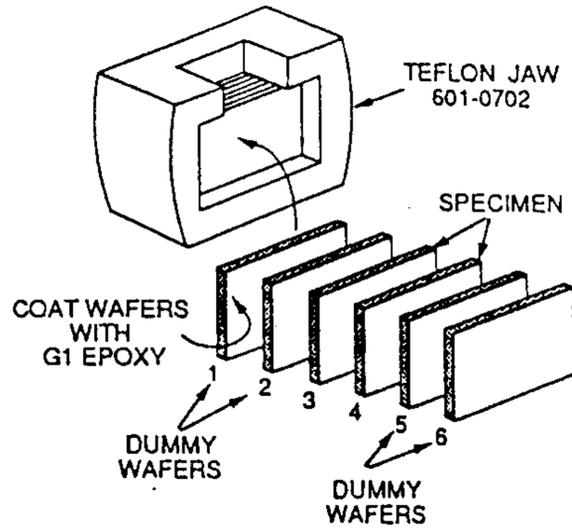
Step 5.: 이제 2.3mm ϕ 가 된 시편을 알콜등으로 깨끗이 닦고, 내경 2.3mm ϕ , 외경3.0mm ϕ 인 Metal tube(보통 Copper tube)내에 Epoxy를 골고루 바른다음 시편을 끼워넣는다. 이를 테플론 mold에 집어넣고 Epoxy가 완전히 굳을때까지 Hot Plate위에 올려놓는다(그림 3-1의 step 5 참조).

Step 6.: 시편이 들어있는 Metal tube를 Diamond Saw를 사용하여 약 300~400 μ m정도 두께로 자른다. 잘린 시편단면을 Sand Paper위에 놓고 문질러 Slicing에서 생긴 흠집을 제거하고 알콜로 잘 닦은 다음 현미경으로 단면을 관찰하여 좋은 시편을 가려낸다(그림 3-1의 step 6 참조).

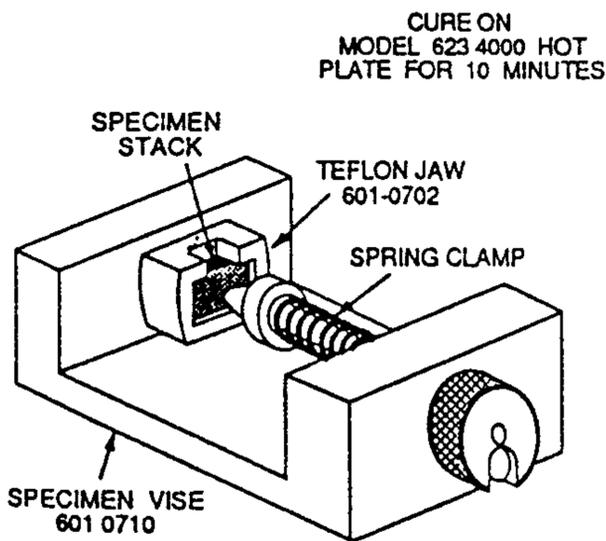
Step 7.: 가려진 시편은 Disc Grinder의 Specimen Mount에 왁스를 붙인 다음 Disc Grinder에 끼워넣고 부드러운 Sand Paper위에 놓고 thining한



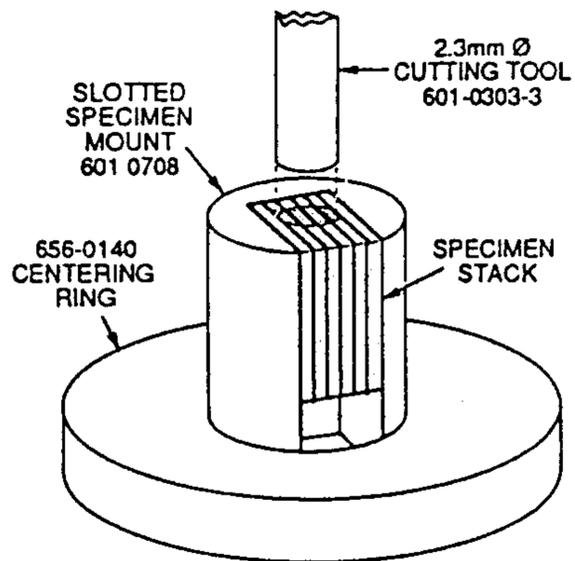
STEP 1. CUT RECTANGULAR WAFERS FROM SPECIMEN SLICE USING ULTRASONIC DISC CUTTER



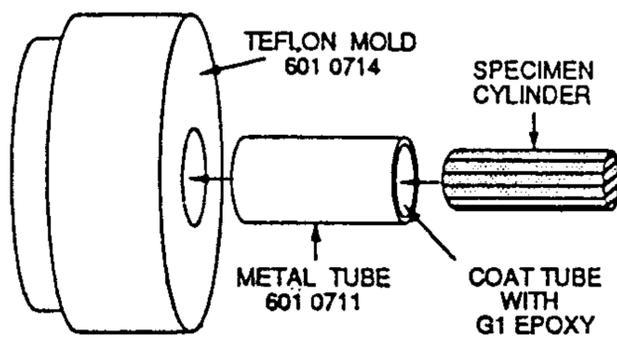
STEP 2. COAT WAFERS WITH A THIN LAYER OF EPOXY AND LOAD STACK INTO MOLD



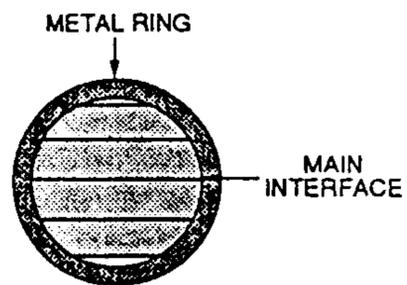
STEP 3. CURE GLUED STACK UNDER PRESSURE TO OBTAIN STRONG BOND WITH MINIMUM GLUE THICKNESS



STEP 4. CUT CYLINDER FROM SPECIMEN STACK USING ULTRASONIC DISC CUTTER



STEP 5. REMOVE SPECIMEN CYLINDER FROM CUTTER AND GLUE INSIDE METAL TUBE. CURE ON HOT PLATE.



STEP 6. REMOVE GLUED ASSEMBLY FROM MOLD. CUT REINFORCED SPECIMEN DISCS READY FOR DIMPLING

그림 3-1. Cross-Section 시편제작법

다. 어느정도 thinning이 되었으면 그면에 Scratch가 없어질때까지 Polishing 한다. 한쪽면 Polishing이 끝나면 Specimen Mount를 Hot Plate위에 올려놓아 왁스를 녹인다음 시편을 꺼내어 시편에 묻은 왁스를 깨끗이 제거하고 다시 Specimen Mount에 Polishing된 면을 붙인 다음 뒷면을 시편두께가 약 100 μ m이 될때까지 전과 동일한 방법으로 thinning한다.

Step 8. : 시편에 묻은 왁스를 깨끗이 닦아내고 Micrometer등을 이용하여 시편의 두께를 정확히 측정한 다음 Pyrex Glass로 된 Mount중앙에 왁스를 사용하여 시편을 붙인다. 이때 왁스층의 두께는 얇을수록 좋으며, 시편 또한 균일하게 붙이는 것이 중요하다. Mounting된 시편을 Dimple Grinder Table에 끼우고 Dimpling을 시작한다. Dimple Grinder의 Dial Gauge를 관찰하여 시편두께가 약 30 μ m정도에 도달하면 약 4~5 μ m간격으로 Dimpling을 중단하고 Turntable의 아래쪽 광원에서 빛이 투과되어 올라오는지 확인한다. 불그스름한 빛이 투과되어 올라오면 이때의 시편잔여 두께는 약10 μ m정도이며, 이때 Dimpling을 중단하고 시편과 그주위를 깨끗이 닦아낸 다음 Diamond Paste를 사용하여 Coarse Polishing을 하고, 붉은 빛이 선명하게 올라오면 Polishing Wheel을 새걸로 교환한 다음 알루미나 현탁액을 사용하여 Fine Polishing을 한다. 이때 노란빛이 올라오게되면 그 시편 잔여두께는 대략 5 μ m정도이다.

Step9) Specimen Mount를 꺼내어 흐르는 물로 깨끗이 세척한 다음 아세톤 용액에 담가놓고, 왁스가 녹아 시편이 분리되면 시편을 꺼내어 깨끗한 알콜이나 아세톤으로 세척하여 건조시킨 다음 Ion Milling에 들어간다.

3. 2. HRTEM의 관찰

고분해능 현미경 이미지를 잘 관찰하기 위해서는 전자현미경의 빔 배열(beam alignment) 조작이 필수적인 요구사항이다. 이절에서는 본원에 도입된 H-9000 NAR에 대한 배열 방법 및 관찰 방법을 간략히 소개하고자 한다.

3.2. 1. H-9000NAR의 구조 및 기능

H9000-NAR의 컬럼상에서 빔 배열에 영향을 미치는 주요 부품 부분을 맨 위 전자총으로 부터 내려오면서 그 기능을 설명하고자 한다.

1) Alignment Coil: 컬럼 맨 위에 위치한 코일 전자총의 배열을 일차적으로 조절하는 것으로 Gun tilt 와 Gun horizontal knob으로 조절한다.

2) 1st condenser lens : 전자 빔의 spot 크기를 1번에서 5번까지 조절한다. 보통은 3 번 빔을 사용한다. 각 번호별 spot size는 다음과 같다.

Zoom mode:	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5
spot size:	200 Å	500 Å	1,000 Å	2,000 Å	3,000 Å

Nano mode :	#1	# 2	# 3	# 4	# 5
spot size:	8 Å	20 Å	30 Å	50 Å	100 Å

3) Second condenser lens : 조명하고자 하는 면적을 조절해준다. Brightness Control knob으로 조절한다. 면적은 C₂ aperture 로 조절한다. 그 크기는 다음과 같다.

C ₂ aperture:	# 1	# 2	# 3	# 4
size(μm) :	100	50	30	40

4) Third condenser lens: 빔을 수렴하는 기능을 하며 고정되어 컴퓨터에 의하여 자동조절된다.

5) 대물 렌즈 : 가장 중요한 기능을 담당하고 있으며 beam tilt는 판 아래에 위치한 Brightness knob으로 조절하고 beam horizontal 은 Brightness Centering x,y knob으로 조절한다. 대물렌즈 aperture 크기는 다음과 같다.

Obj. Aperture:	# 1	# 2	# 3	# 4
size(μm) :	150	70	30	10

6) IL(Intermediate Lens), PL(Projected Lens): 회절 패턴과 이미지의 확대에 사용된다. 제한시야 회절패턴(Selected Area Diff. Pattern)을 얻기 위하여는 SAD aperture를 사용하며 그 크기는 다음과 같다.

SAD aperture:	# 1	# 2	# 3	# 4
size(μm) :	500	100	50	20

3. 2. 2. Routine Operation 작동 순서

TEM을 켤다음 30 분 정도 기다려 빔을 안정화 시킨후, 다음과 같이 하여 빔의 배열을 진행시킨다. 배율은 보통 30 kX에서 사용한다.

- 1) Gun tilt knob을 사용하여 밝은 조건을 맞춘다-Rough alignment
- 2) Filament Saturation : filament knob을 반시계 방향으로 서서히 돌려 필라멘트 이미지가 생기도록 한다. 생긴 이미지가 도너츠 모양의 대칭이 되도록 gun tilt x,y knob으로 조절하고 중앙에서 멀어진 빔을 gun horizontal knob으로 중앙으로 가져온다.
- 3) C₂ aperture Centering : Brightness knob을 한 방향으로 돌려서 condenser aperture를 중앙으로 유도한다. 보통 # 2 aperture를 사용한다.
- 4) Spot Size (# 1 - # 5) Alignment : Function key 1 을 눌러 spot size alignment mode로 전환한 후 1 그리고 Data set button를 눌러 # 1 빔으로 전환한다. 빔을 수렴시킨후 Brightness Centering knob으로 빔을

스크린 중앙으로 가져온다. 그다음 # 5 빔을 불러 Gun horizontal knob 으로 스크린 중앙으로 가져온다. 이 조건이 만족될 때까지 이를 반복한다.

Note: 작은 spot의 경우 빔의 focal plane이 column의 상부에 있으므로 아래에 위치한 Brightness Centering knob으로 조절하고 큰 spot의 경우에는 focal plane이 아래에 있으므로 위에 위치한 gun horizontal knob으로 조절한다. Zoom mode에서는 60kX, Nano mode에서는 100 kX에서 행하다.

5) Reset Button을 누른다 : 컴퓨터를 초기화 시키고 Function key 21 번을 눌러 * 표시가 4 번에 오도록 한다. 이는 Diff. pattern spot 크기의 변화를 용이하게 하기 위한 것이다. Obj. 전류값이 16.00 - 16.20 범위에서 크게 벗어나지 않도록 주의한다. 한 예로 정상 가동시의 각 전류의 표시는 다음과 같다.

1. C_1 : 2.23	*4. I_1 : 4.71
2. C_2 : 4.19	5. I_2 : 3.26
3. Obj. : 16.17	6. P_1 : 4.36
	7. P_2 : 7.91

6) Z-alignment : 시료를 삽입하고 Z-control knob으로 시료의 edge부를 focus 한다.

7) Voltage Centering : 보고자 하는 배율에서 행하는 것이 원칙이나 보통 300 kX에서 행한다. 상태가 나쁜 경우에는 더 작은 배율에서 행한다. edge 부를 focus한 다음, 빔을 수렴한 뒤 중앙에 위치하도록 한 후, HV modulation button을 누른다. 이때 빔이 진동하는 모양이 방사상이 되도록 beam tilt knob으로 조절한다. HV modulation 을 off 한 후 다시

빔을 중앙에 수렴시킨 후, 재차 시도하여 방사상의 진동이 될 때까지 실시한다.

8) Obj. Aperture Centering : 이미지 위에 SAD aperture를 삽입한다.

Diff. mode button를 누른다. 회절 패턴 중 투과 빔에 obj. aperture를 삽입한다. 만약, 회절 패턴의 중심이 중앙에 있지 않으면, 가장 작은 카메라 길이 (0.25m) 에서 P1 alignment knob으로 중앙으로 가져오고, 이어 가장 큰 카메라 길이에서(3 m) Int. algn. knob으로 조절하여 중앙에 가져온다. 이를 재차 반복하여 실시한다.

Note: 1. 만약 spot가 동그랗지 않으면 Int. stigmator로 조절한다.

2. 만약 main spot가 focus되어 있지 않으면 Diff.Spot button을 사용하여 조절한다.

3. 큰 콘트라스트가 요구되는 생물 분야 시료에는 # 1 aperture를 사용하고 금속, 세라믹에서는 많은 회절 패턴을 얻기 위하여 큰 수의 aperture를 사용한다.

지금까지는 CTEM의 작동법이고 HR-TEM의 경우에는 6 번 다음에 간단한 zone axis를 얻기 위하여 시료를 tilting 한 후 7 번을 행하고 이어 8 번에서는 많은 회절 점이 aperture 내에 들어 오도록 한다.

9) Astigmatism의 조절 : 원하는 배율로 고정 시킨 후 시료의 가장자리에 위치한 비정질 부분을 찾아 infocus 한 후 약간 underfocus한 다음 obj. astigmator로 TV 모니터 상에서 이를 조절한다. 특히 표준 시료를 사용하였을 경우에는 Function key 18 번을 눌러 데이터를 update한다.

Note: 1. 다른 방법으로는 stigmator/wobbler를 사용하여 진동하는 모양을 보며 조절할 수 있다. 이는 비교적 낮은 배율에서만 가능하다.

2. 표준시료 Au의 경우, lattice fringe가 3 방향으로 나타나야 한다.

10) 시료 관찰 : 원하는 시료를 관찰하고 사진을 촬영한다.

3. 2. 3. EDS 사용법

1) Routine alignment의 Voltage Centering 까지 시행한다.

2) Nano mode on : Nano mode에서의 align을 진행한다. 이때, 모든 aperture를 빼내고 시료도 빼낸다. 이어서 function key 1번으로 spot size를 #1에서 # 5까지 align 한다.

3) Brightness Centering knob을 반시계 방향으로 돌려서 caustic 이미지를 만든다. 이 caustic 이미지가 스크린 중앙에서 떨어져 있으면, beam tilt knob으로 중앙으로 가져오고, caustic 이미지가 빔의 중앙에 있지 않으면, beam centering knob으로 중앙에 가져온다.

Note: 1. 빔의 외각 모양은 아무래도 좋다.

2. caustic 이미지가 동그랄지 않으면, condenser stigmator로 조절한다.

3. 잘 안될 경우 배율을 낮춘다.

4. # 5 까지 같은 방법으로 조정하며 보통 사용은 # 3을 사용한다.

4) Condenser aperture 를 삽입한다.

5) EDS aperture를 on 하고 aperture에 딸린 control knob으로 중앙으로 정돈한다.

6) Nano mode off하고 Zoom에서 시료 장입하고 원하는 area를 찾는다. 가능한 한 grid에서 떨어진 중앙부분으로 한다. 배율은 100 kX. 이어 배율을 60 kX로 낮추어 10 도 tilting을 행한다. 이때 원하는 부분이 계속 남아 있도록 주의한다.

7) Nano mode ON 하고 면적 결정한 후 Acquire key 를 누른다.

Note: STEM mode 에서는 이미지 사진 찍고 또 X-ray를 얻을 수 있다.

8) 끝나면 EDS shutter OFF 한다.

3. 2. 4. Nano-Diffraction 사용법

- 1) Routine align과 Nano align을 행한다.
- 2) Zoom mode 에서 area를 찾는다.
- 3) Nano mode On : Diff. mode 를 누른다.
- 4) 디스크의 크기는 condenser aperture크기로 결정된다. 따라서 더 작은 condenser aperture을 사용한다.

3. 2. 5. CBED(Convergent Beam Electron Diffraction) 사용법

- 1) Routine Alignment를 행한다.
- 2) Nano mode 에서 alignment를 행한다.
- 3) Condenser aperture # 3을 삽입한다.
- 4) Zoom mode 에서 원하는 area를 선택한다.
- 5) Nano mode ON하고 Nano Zoom에서 Brightness Centering knob으로 빔을 focus한다. 이때 binocular로 diff. pattern이 보이면, Z-control knob으로 한 점으로 모은다.
- 6) 이어 Nano Diff. 에서 disc pattern이 나타난다. 카메라 길이는 보통 0.25m를 사용한다.
- 7) Double tilting sample holder로 디스크 안의 형상이 대칭되도록 tilting 한다.

note: 1. 이때 시료가 오염되면 약간 옆으로 이동시킨다.

2. 필름의 stop button를 눌러 photo button으로 TV 화면 상에 관찰을 행한다.

3. 사진 찍을 경우에는 5 - 10 초로 수동으로하여 조절한다.

이때 feed button를 눌러 대기 상태로 해놓는다.

3. 3. 실험 결과

본 실험에 사용된 시료는 blue laser diode에 사용되는 II-VI 계 화합물 반도체로써 300° C 에서 GaAs 기판 위에 MBE로 성장시킨 시료이다. 이들은 ZnSe/GaAs, ZnSSe/GaAs 그리고 ZnMgSSe/GaAs로 작은 misfit(0.25 %)임에도 불구하고 많은 결함을 지니고 있어 이에 대한 결함을 규명하고 그 생성 기구를 찾아내어 결함이 없는 재료를 만들하고자 한참 연구가 진행되고 있다. TEM 시료제작은 앞 절에서 언급한 단면 관찰용 시편을 제작하였으며 이온 밀링은 gun voltage가 5 kV, 전류는 양쪽 gun 합하여 0.7 mA가 되게 하였다. 각각의 시료에 대한 계면과 생겨난 결함에 대하여 살펴보기로 하자.

3. 3. 1. ZnSe/GaAs 시료

그림 3-2는 저배율로 촬영한 단면의 사진이다. ZnSe : GaAs의 계면이 보이며 ZnSe 내부에는 많은 결함이 형성되어 있음을 보이며 층의 두께는 대략 2.6 μ m 이다. 그림 3-3은 각 층에서의 회절 패턴을 나타낸 것으로 그림 3-2a)는 시편 제작으로 접착된 glue 층을 나타낸다. 그림 3-2b)는 ZnSe 층의 회절 패턴으로 zone axis는 [110]이다. 결함의 존재로 말미암아 spot 사이에 흐미한 streak가 존재함을 알 수 있다. 그림 3-2c)는 ZnSe : GaAs 계면을 나타낸 것으로 GaAs 측은 깨끗한 회절 패턴을 보이는 반면, ZnSe쪽은 흐미한 streak를 동반한다. 그림 3-2d)는 GaAs 의 회절 패턴으로 같은 zone axis를 가지며 ZnSe 패턴 상과 흐미한 streak를 빼고는 거의 같다.

그림 3-4는 ZnSe:GaAs 계면의 고분해능 TEM 사진을 나타낸다. 계면 상에는 dislocation등의 결함 보다는 stacking fault 등의 extended fault등이 많이 관찰된다. ZnSe 측은 stacking 결함에 의하여 lattice가 약간 뒤틀린 모자이크 형태의 구조를 보여준다. 그러나 GaAs와는 격자 연결이 잘 이루어져 있다. 이는 성장시에 misfit dislocation 의 생성보다 stacking fault 형성이 더 용이함을 나타낸다.

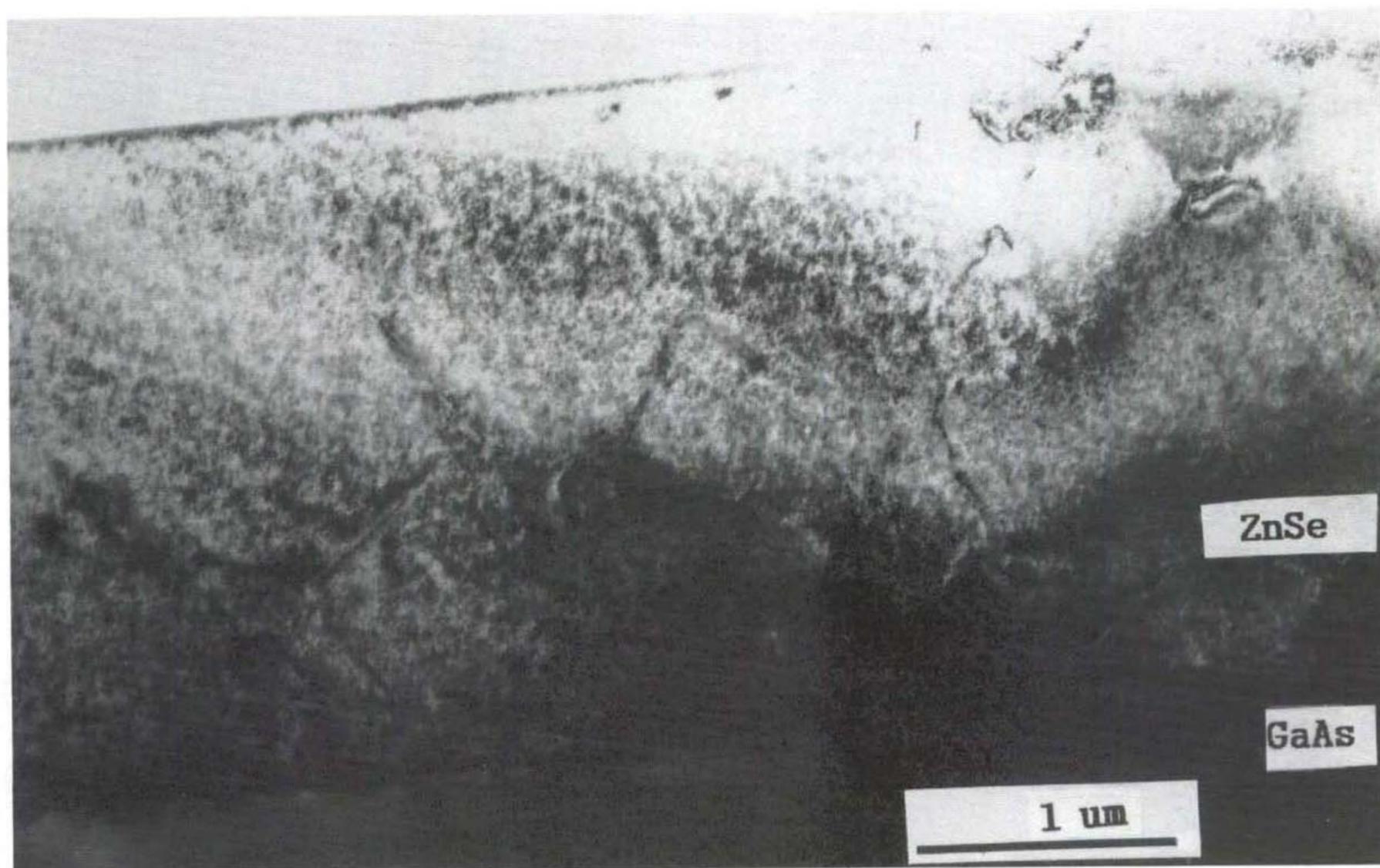
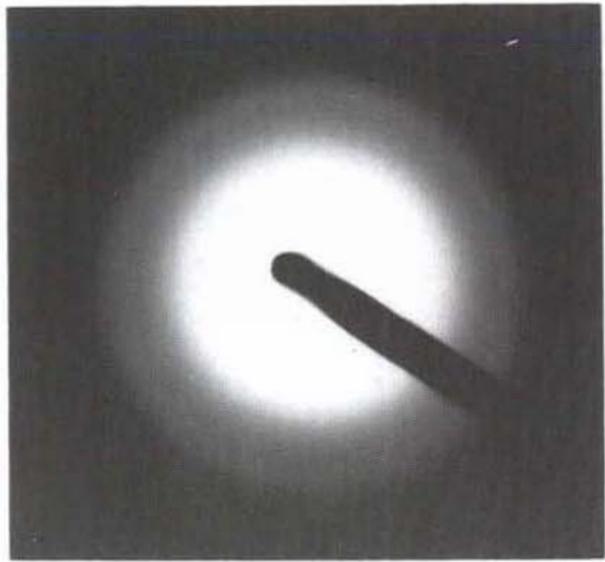
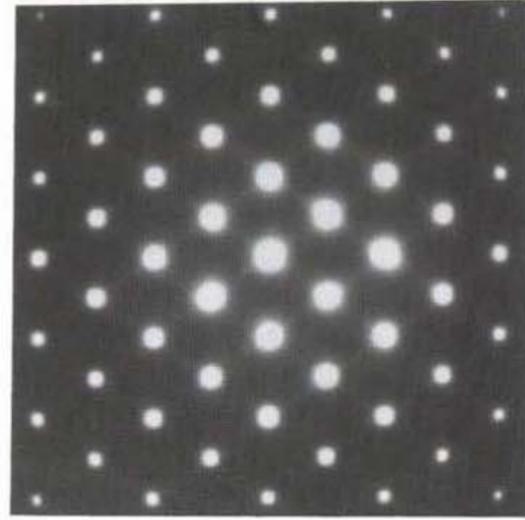


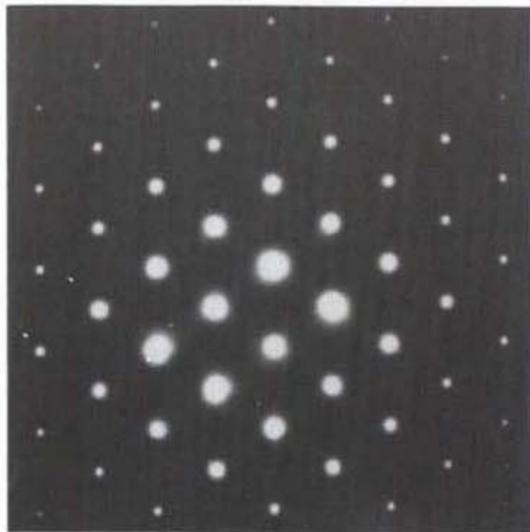
그림 3-2. ZnSe/GaAs의 단면 TEM 사진
ZnSe :GaAs 계면과 ZnSe내에 결함이 보인다.



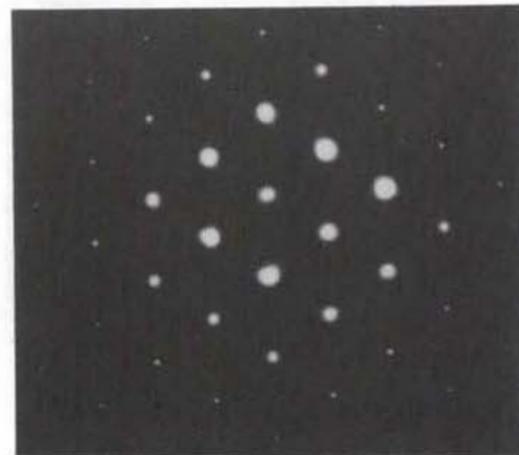
a



b



c



d

그림 3-3. ZnSe/GaAs의 회절 패턴들; a) Glue 층;
b) ZnSe 층; c) ZnSe:GaAs계면; d) GaAs 층

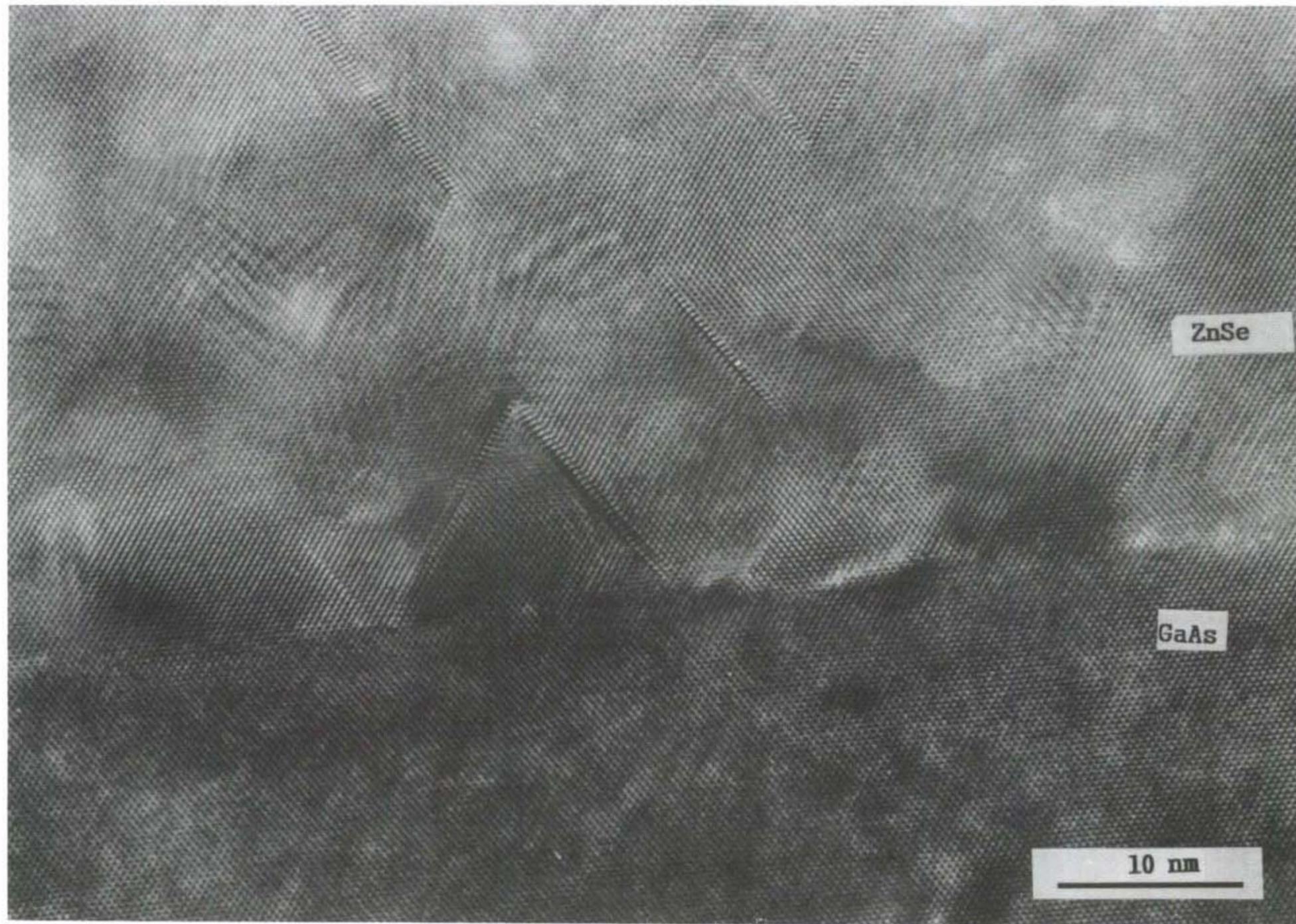


그림 3-4. ZnSe:GaAs 계면의 HRTEM 사진. 계면상에 extended stacking fault 와 ZnSe 내부에 stacking fault로 인한 모자이크 구조가 보인다.

그림 3-5는 ZnSe 층의 고분해능 TEM 사진이다. 꽤 많은 수의 stacking fault들이 형성되어 있음을 나타낸다. 이들은 5 내지 10 개의 원자 층으로 구성되어 있고 그 길이도 30 nm 정도이다.

그림 3-6은 ZnSe : GaAs 계면에서의 수직으로 하얀 형상이 존재하고 있음을 나타낸다. 크기는 대략 500 내지 600Å 이고 간격은 다소 불규칙하나 500 Å이다. 그림 3-7은 이 부분의 고분해능 사진으로 화합물의 석출물 같지는 않고 약하게 흠집이 난 듯하나 자세한 것은 알 수가 없다. 이 형상 주변에는 결함의 밀도가 높으며 특히 GaAs 층으로 파고 들어가 있으며 GaAs 에도 적층결함이 형성되어 있음을 알 수 있다.

3. 3. 2. ZnSSe/GaAs 의 관찰

삼원계 ZnSSe는 GaAs위에 S가 8.5 % 되게 성장시킨 시료이다. 그림 3-8과 그림 3-9는 저 배율의 TEM 사진을 나타낸다. 양 그림 모두 성장된 ZnSSe 층의 적층결함을 보여주고 있으며 성장 끝 부분까지 길게 뻗어 있는 것이 특징이다. 계면도 다소 울퉁 불퉁한 형상을 나타낸다.

그림 3-10은 ZnSSe 층의 내부의 고분해능 사진을 나타낸다. 작은 크기의 적층결함이 밀도가 높게 형성되어 있음을 알 수 있다.

3. 3. 3. ZnMgSSe/ GaAs의 관찰

사원계 ZnMgSSe는 GaAs위에 S가 16 %, Mg 가 13% 되게 성장시킨 시료이다. 그림 3-11은 ZnMgSSe:GaAs 계면의 TEM 사진이다. ZnMgSSe 층은 불규칙하게 성장되어 있고 특히 적층결함의 존재와 분포가 불균일하게 분포되어 있음을 나타낸다. 그림 3-12 는 ZnMgSSe:GaAs 계면의 고분해능 TEM 사진이다. 계면은 불규칙하여 곡선 형태를 취하고 있으며 계면에서 부터 적층결함이 형성 성장되어 가고 있음을 나타내며 GaAs 층과의 격자연결은 그대로 유지하고 있다. 그림 3 -13은 ZnMgSSe 층의 고분해능 TEM 사진이다. 적층 결함이 보다

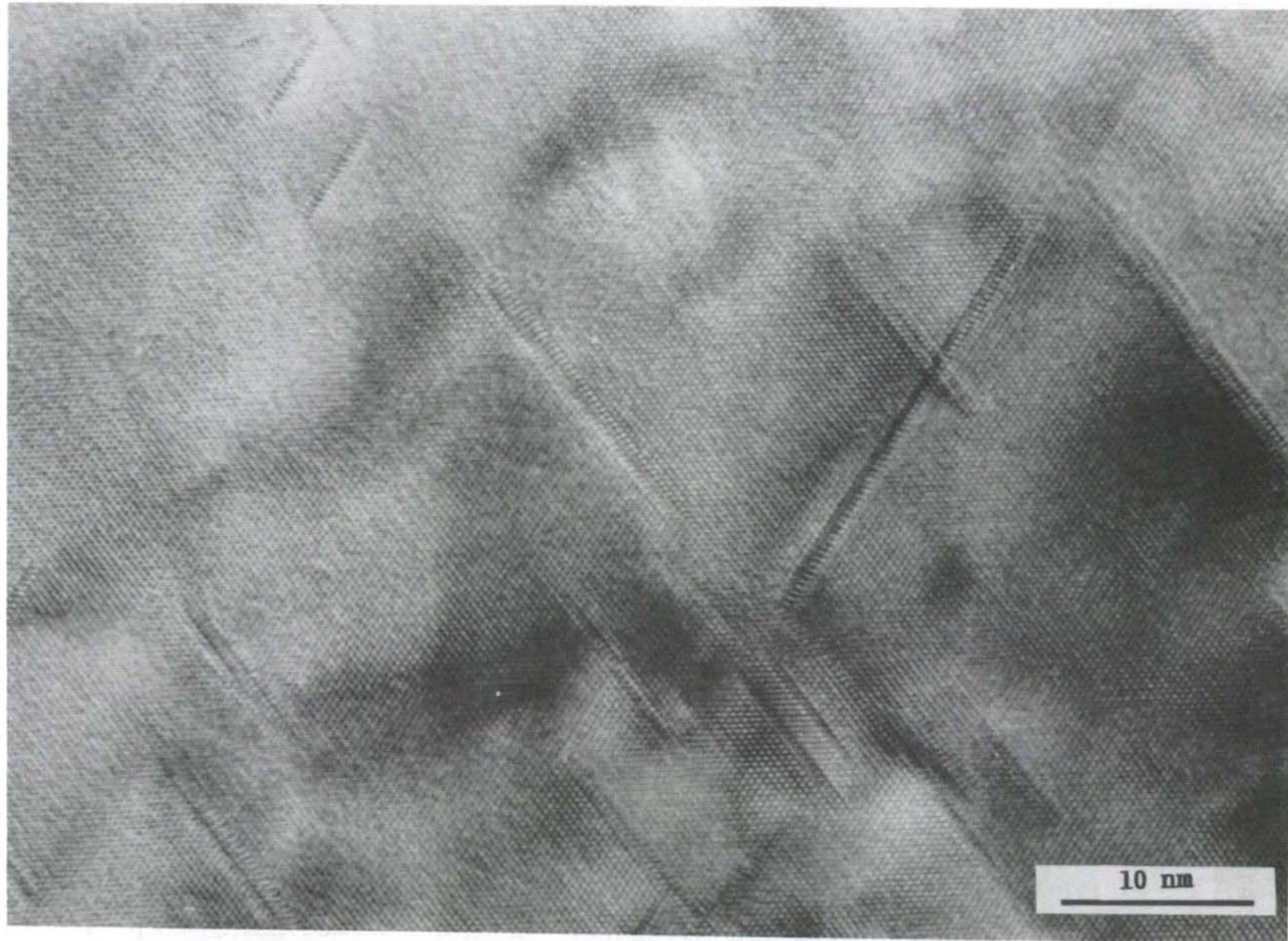


그림 3-5. ZnSe의 고분해능 TEM 사진. Stacking fault 등이 잘 형성되어 있다.

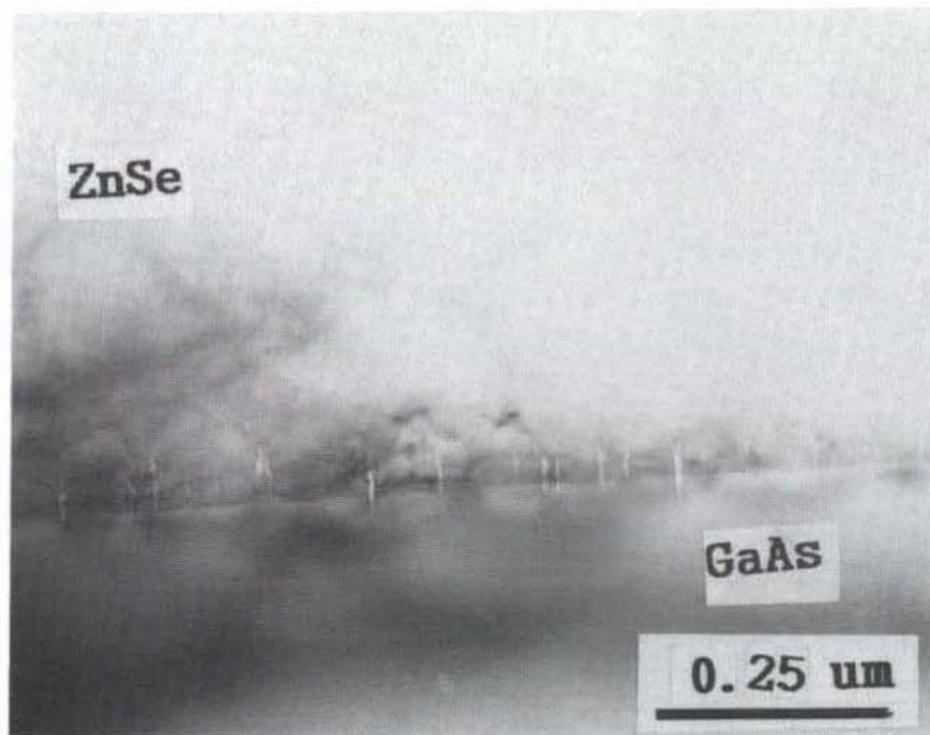


그림 3-6. ZnSe:GaAs 계면의 TEM 사진.
계면상에 수직으로 하얀 형상이 보인다.

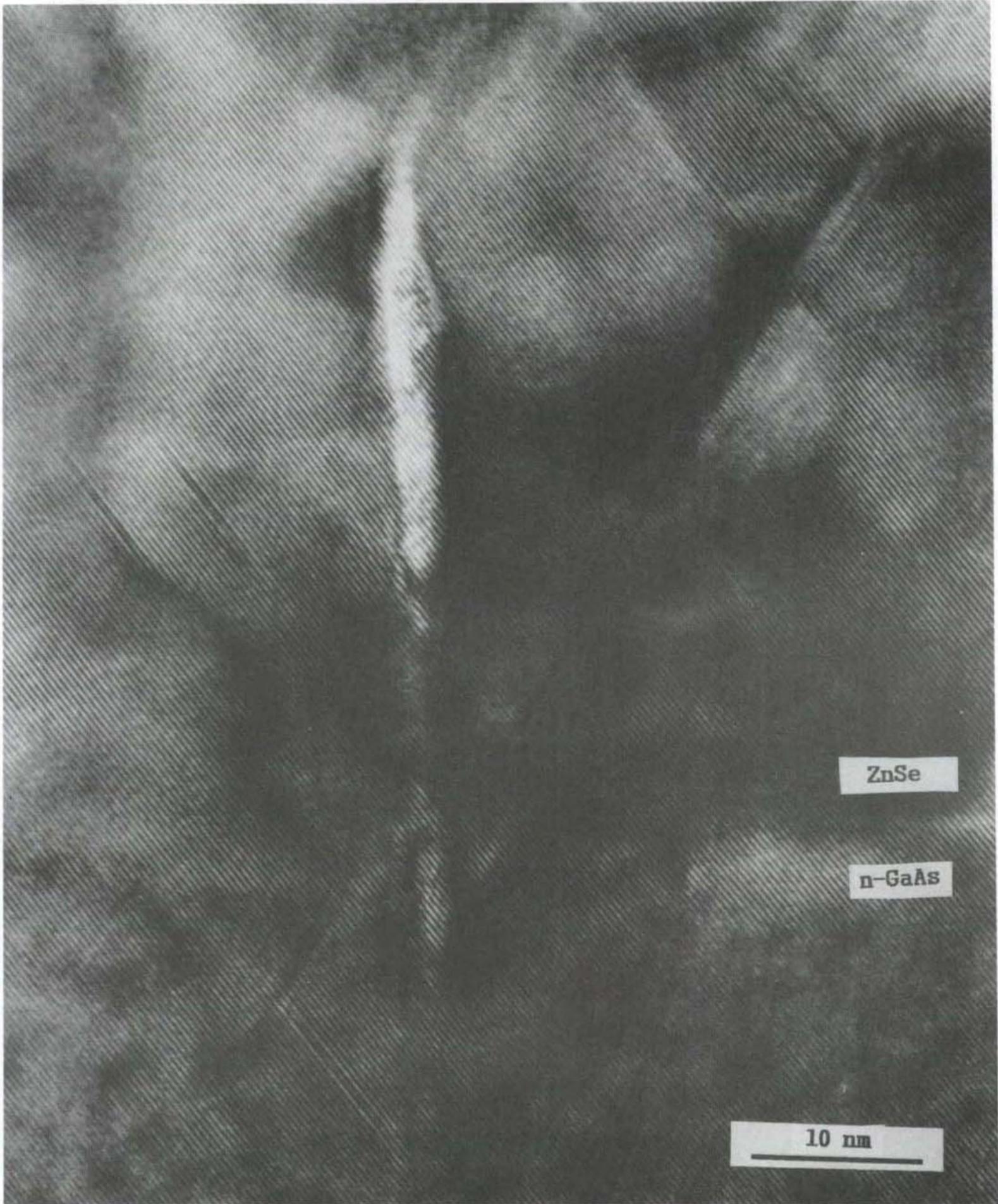


그림 3-7. 그림3-6의 고분해능 사진. 흰 형상이 계면 양쪽에 위치하고 있으며 주위에 결함이 많이 존재하고 특히 GaAs에도 결함이 존재한다.

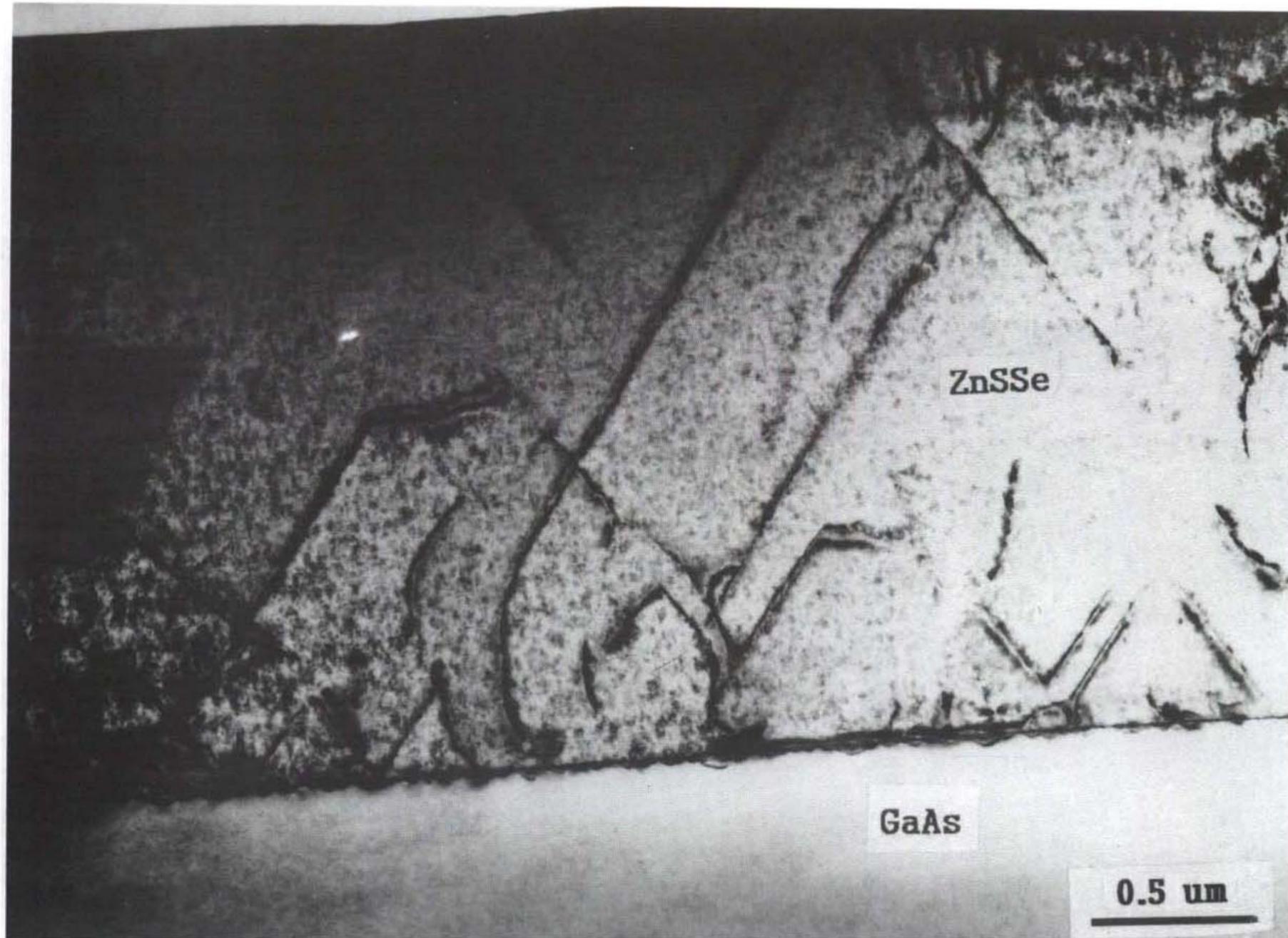


그림 3-8. ZnSSe/GaAs 계면의 TEM 사진

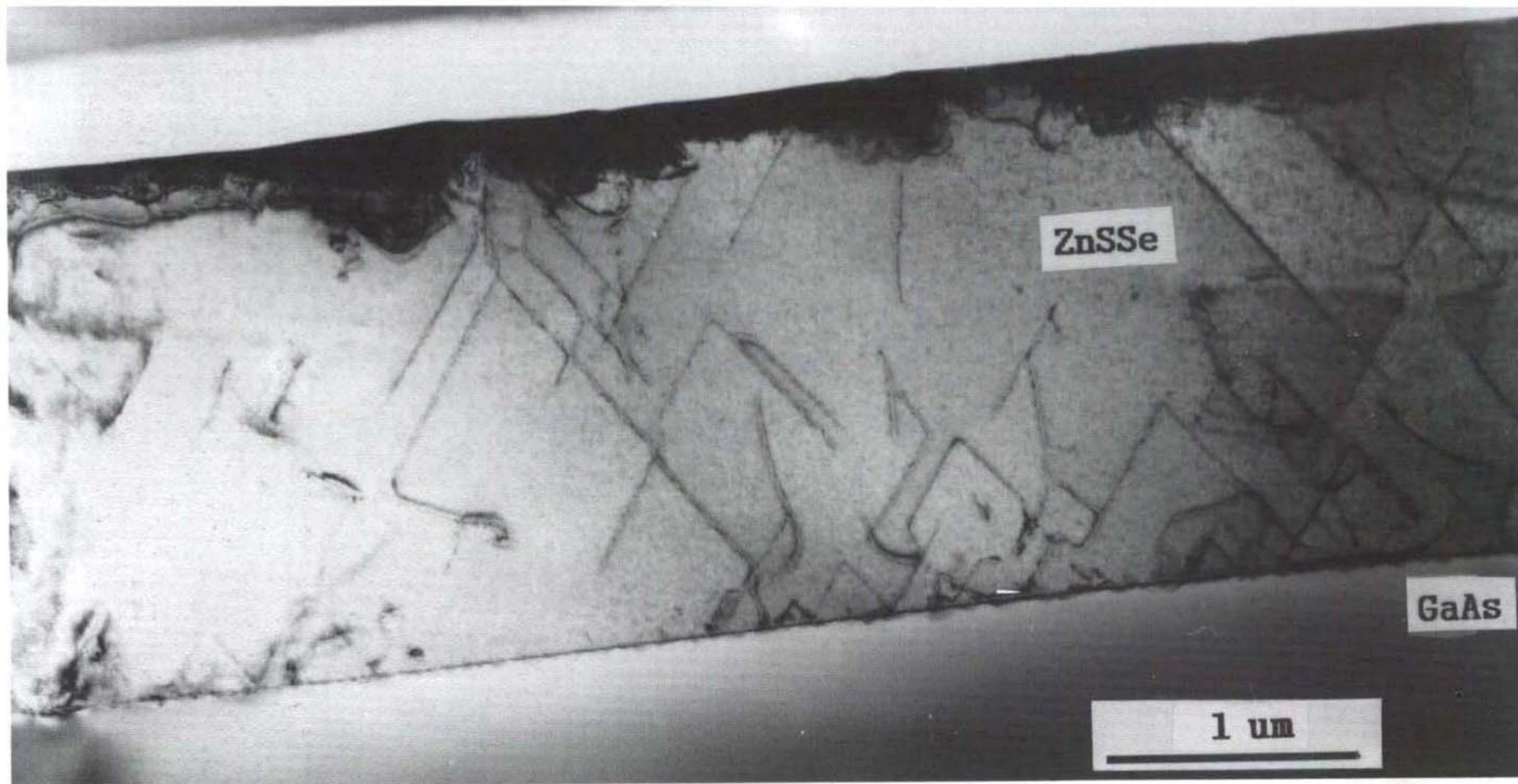


그림 3-9. ZnSSe/GaAs 계면의 TEM 사진

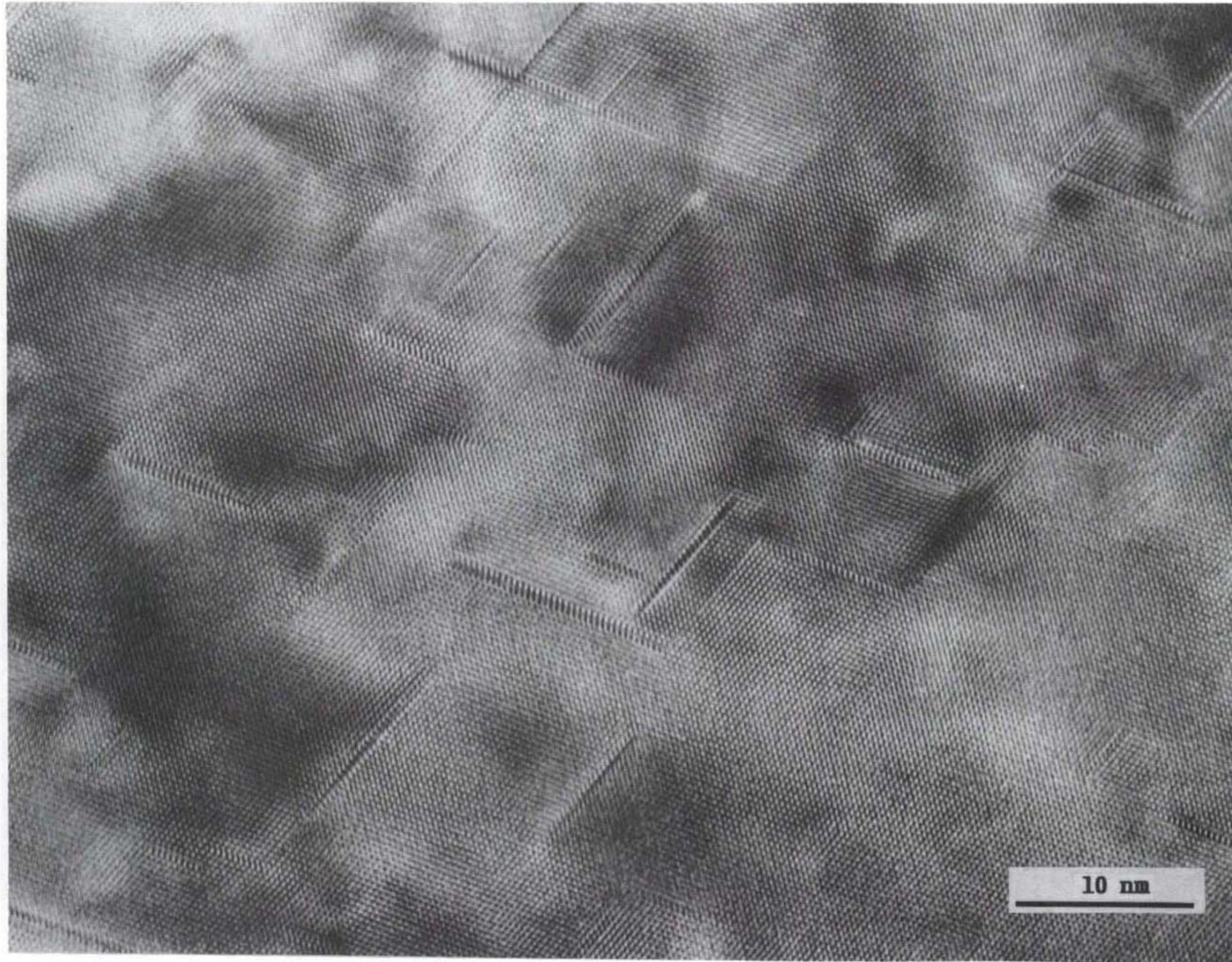


그림 3-10. ZnSSe 층의 고분해능 사진. 작은 크기의 적층 결함이 밀집되어 있다.

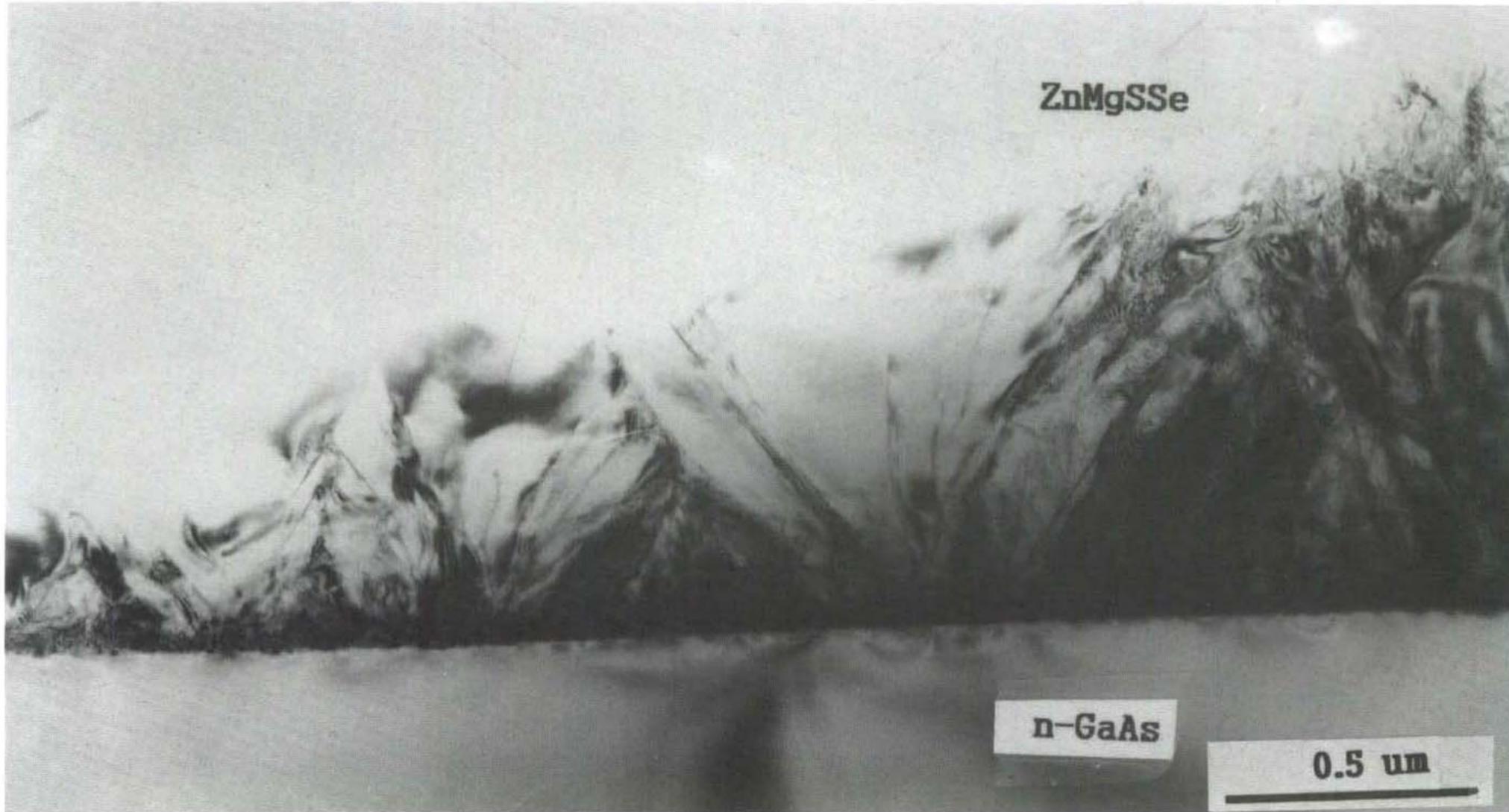


그림 3-11. ZnMgSSe/GaAs의 TEM 사진. ZnMgSSe의 성장층의 많은 결함의 존재와 그 분포가 불균일성을 보여준다.

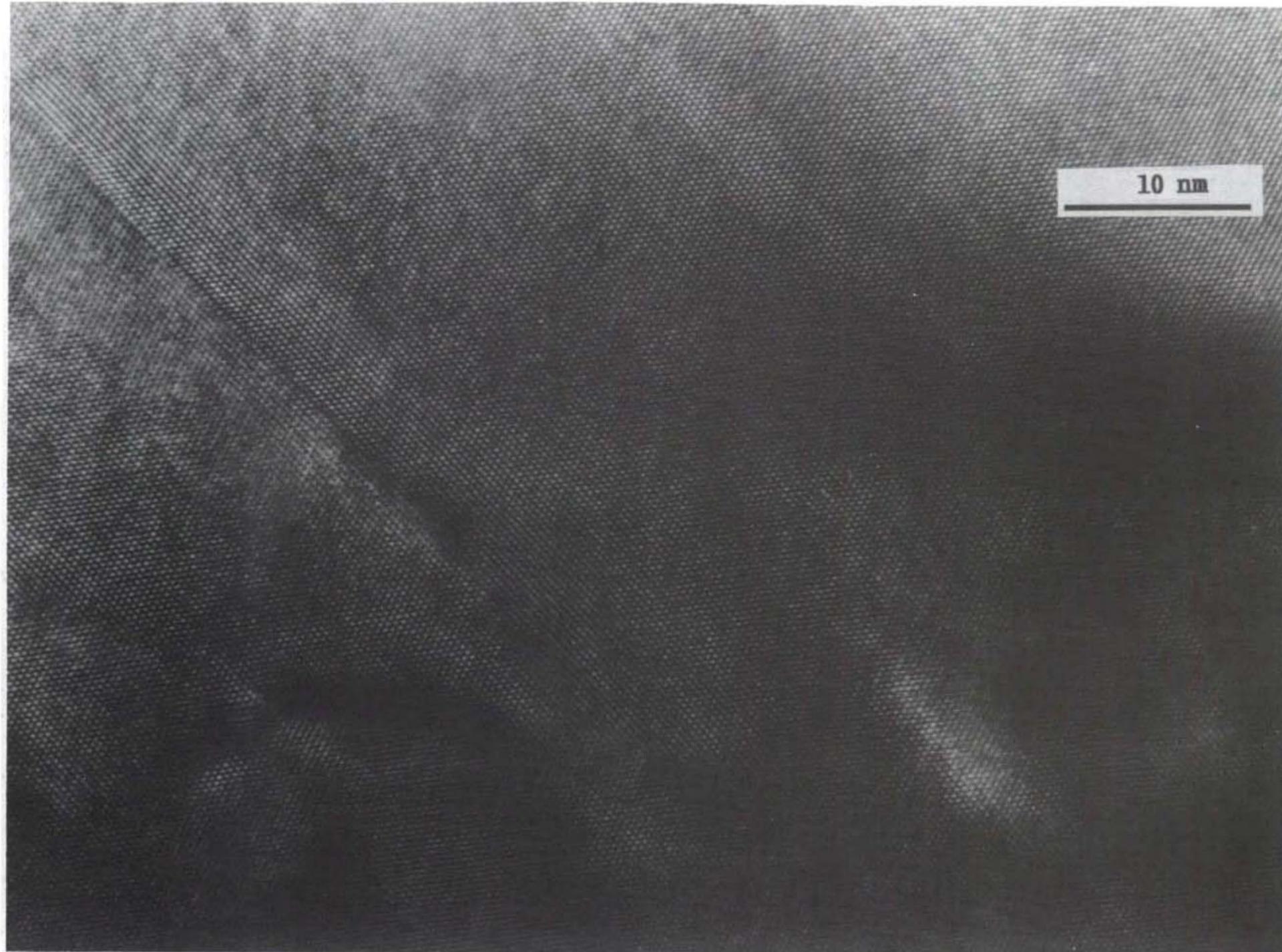


그림 3-12. ZnMgSSe/GaAs 계면상의 고분해능 사진. 계면의 불규칙성과 적층 결함의 존재를 나타낸다.

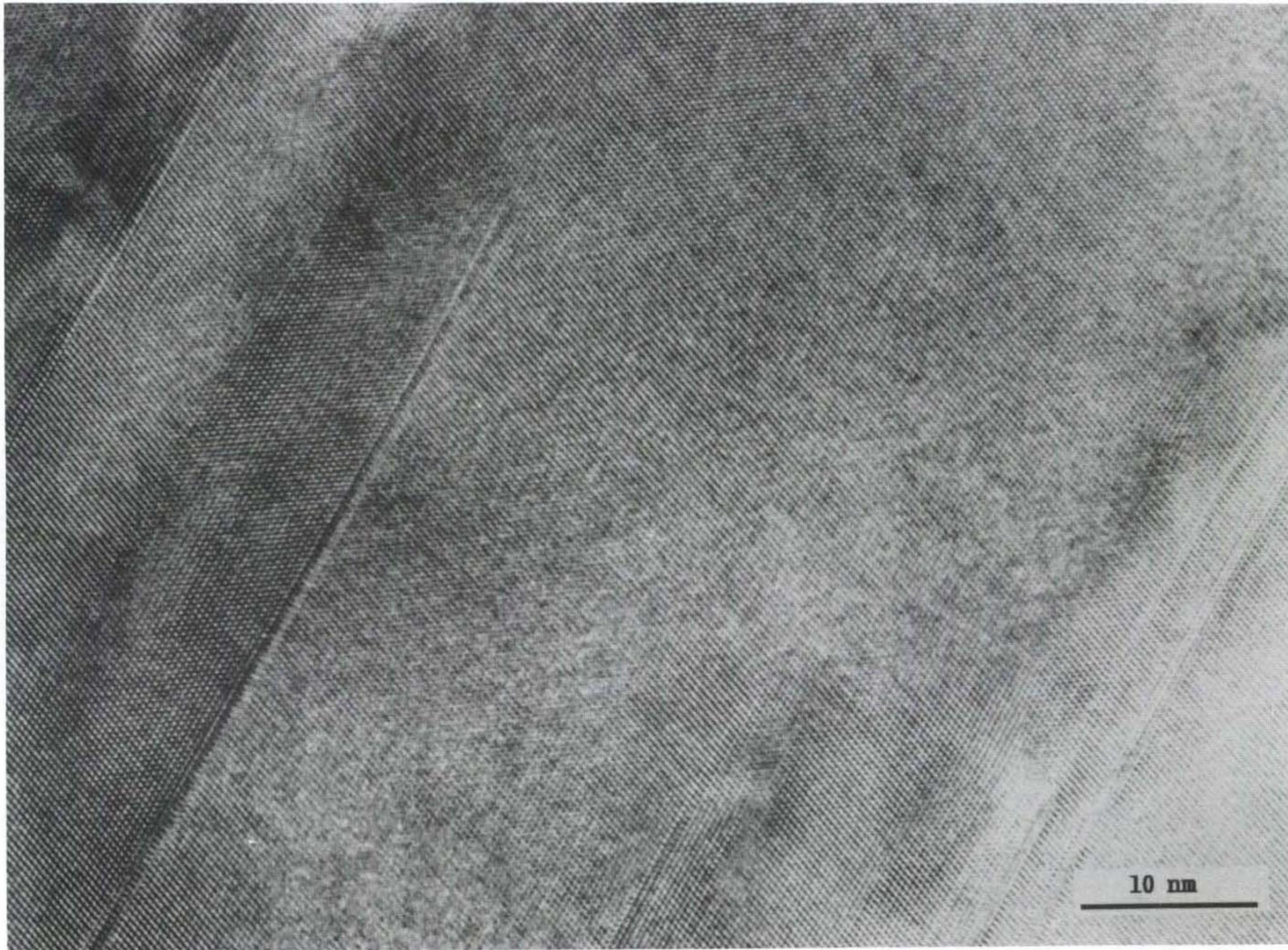


그림 3-13. ZnMgSSe층의 고분해능 TEM 사진. 길게 자란 적층 결함을 보여준다.

길게 그리고 크게 성장되어 있음을 보여주며 심한 경우는 부채꼴 모양의 작은 결정립과 같은 형상을 보여준다. 이들 결함에 대한 자세한 규명과 생성 원인 그리고 제어 방법 등은 계속하여 연구를 진행해 나갈 예정이다.

제 4 장. 결론 및 향후 연구 계획

본 연구를 수행함에 있어서 다음과 같은 성과를 얻었다.

- 1) 세라믹 시료의 cross-section 시편 제작에 관한 know-how를 축적하였으며 ion milling 과 함께 TEM 시편을 제작할 수 있는 일련의 작업 공정을 확립하였다.
- 2) 새로이 건축된 신소재 평가센터로 장비를 이전하였으며 고분해능 전자현미경 H9000-NAR의 routine operation, High Resolution TEM, Nano -mode diffraction, EDS 그리고 CBED 작동법을 확립하였다.
- 3) 고분해능 세라믹 재료의 이미지 해석을 위하여 일본 무기재질 연구소에서 이에 대한 연수를 수행하였으며, 그 연구결과를 부록에 게재하였다.
- 4) 새로운 신소재인 ZnSe/GaAs, ZnSSe/GaAs, 그리고 ZnMgSSe/GaAs에 대한 계면관찰을 수행하여 존재하는 결함을 관찰하였다.

이어서 2 차년도에 수행할 주요 연구내용은 다음과 같다.

- 1) Machintosh 컴퓨터 시스템을 setup 하여 Mactempas S/W 에 의한 전산모사를 익히고 실험에서 얻어진 TEM 이미지에 적용하고자 한다.
- 2) 세라믹 계면상에 존재하는 미세 상의 존재를 Nano-diffraction과 EDS 그리고 CBED로 규명하는 연구를 수행한다.
- 3) 1차년도에 수행한 ZnSe/GaAs, ZnSSe/GaAs, 그리고 ZnMgSSe/GaAs에서 계면에 존재하는 결함의 생성 기구를 자세하게 규명하고 이에 대한 제어 방법 등을 연구한다.

여 백

참고 문헌

1. G. R. Anstis, D. F. Lynch, A. F. Moodie and M. A. O'Keefe: *Acta Crystallogr., Sect. A*, 29, p.138(1973)
2. W. Chiu and R.M. Glaeser : *J. Microscopy*, 103, p.33(1975)
3. J.M. Cowley: *Appl. Phys. Lett.*, 15, p.58(1969)
4. J.M. Cowley: *Diffraction Physics*. 2nd ed. North-Holland, Amsterdam
5. J.M. Cowley and A.F. Moodie: *Proc. Phys. Soc., London, sect. B*, 76, p378 (1960)
6. A.G. Cullis and D.M. Maher : *Ultramicroscopy*, 1, p97 (1975)
7. S. Iijima and M.A. O'Keefe : *J. Microscopy*, 117, p347 (1979)
8. K. Izui, S. Furuno and H. Otsu : *J. Electron Microscopy*, 26, p.129 (1977)
9. W. Krakow : *Ultramicroscopy*, 1, p.203 (1976)
10. S. Kuwabara : *J. Electron Microsc.*, 27, p.161 (1978)
11. T. Matsuda, A. Tonomura and T. Komada : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17, p.2073 (1978)
12. M.A. O'Keefe and P. R. Buseck: *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, 15, p.27 (1979)
13. A.P. Pogany and P.S. Turner : *Acta Crystallogr.*, sect. A, 24, p.103 (1968)
14. O. Scherzer : *J. Appl. Phys.*, 20, p.20 (1949)
15. D. J. Smith, W.O. Saxton, M.A. O'Keefe and W.M. Stobbs: *Ultramicroscopy*, 11, 263 (1983)
16. J.C.H. Spencer, M.A. O'Keefe and H. Kolar : *Optik*, 49, p.307 (1977)
17. P.N.T. Unwin: *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 329, p.327 (1972)
18. J.M. Cowley: *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, P.R. Buseck, J.M. Cowley and L. Eyring edited, Chapter 1, Oxford univ. Press (1988)

여 백

부록 1 . 연구논문

Modulated Structure in Pyrochlore-Type Compounds, $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$
and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$

Hwack Joo Lee*, Yoshio Bando**, Masaki Nakamura and Noboru Kimizuka

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki Tsukuba,
Ibaraki, 305 Japan

* On leave from Korea research Institute of Standards and Science, New
Materials Evaluation Center, Taeduk Science Town, Taejon, 305-606, Korea

Abstract

The modulated structures have been observed in the pyrochlore type compounds, $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ which were made by isothermally heat-treated at 1623 K for 18 days in Pt tube. The modulated superlattices are incommensurate and are 2.69 in $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and 2.73 in $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ times of sublattices along the [220] direction in the electron diffraction pattern analysis. The high resolution TEM images have shown that the superlattices consist of combination of 2 and 3 times of sublattice, resulting in the average of 2.7 in both compounds in accordance with the electron diffraction pattern analysis. The crystal structures of both compounds are found to be quite similar to those of pyrochlore, however the evidence that the cubic axes are slightly deviated from 90° , to be 86° was also found. The modulated structure has gradually changed to unmodulated structure due to the electron irradiation damage during the observation.

Introduction

Recently there has been lots of activities and progress in research on modulated structures in metals and ceramic materials since they possess the unusual properties, i.e., superplasticity or high elastic modulus(1). The modulated structures have arisen in extremely diverse ways. Modulated structures have periodic distortions of the atomic position and/or the occupation probabilities of atoms from some fundamental or basic structure. These distortions are called the displacive modulation. These structures show a variety of satellite reflections. The high resolution electron microscopy is very powerful tool to understand the modulated structure, particularly to determine the origin of incommensurate diffractions unambiguously.

The phase studies on equilibrium ternary $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ and $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ systems at 1623 K have been carried out by Nakamura et al.(2,3). They found that the compound $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ which shall have the pyrochlore structure(Cubic, $Fd\bar{3}m$) could not be formed at composition of $(0.33 \text{ In}_2\text{O}_3 , 0.67\text{TiO}_2)$ with unknown reasons(3). However, by the addition of small amount of MgO or ZnO, the compounds which have the formulae, $\text{In}_2 (\text{Ti}_{1.7} \text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2 (\text{Ti}_{1.7} \text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ were formed at composition of $0.33 \text{ In}_2\text{O}_3 , 0.57\text{TiO}_2 , 0.1 \text{ ZnO}$ or 0.1 MgO respectively not far from the composition mentioned above. From the X-ray powder diffraction patterns, these compounds have the crystal structure which are quite similar to that of pyrochlore. However, the structure has been slightly distorted with some unidentified peaks whose intensities are relatively very low. Full analyses of X-ray data are not completed yet.

In the present investigation, further surveys of structure of these compounds were carried out by employing the high resolution electron microscopy.

Experimental

The compounds were prepared by combining in the mole ratio of $10 \text{ In}_2\text{O}_3 , 17 \text{ TiO}_2 , 3 \text{ ZnO}$ for $\text{In}_2 (\text{Ti}_{1.7} \text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $10 \text{ In}_2\text{O}_3 , 17\text{TiO}_2 , 3 \text{ MgO}$ for $\text{In}_2 (\text{Ti}_{1.7} \text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$, isothermally heat-treated at 1623 K for 18 days in Pt tube. The employed experimental equipments and methods are were described in

elsewhere(2). Prior to mixing the starting compounds, TiO_2 was heated at 1373 K in air for one day and MgO at 1273K in air for one day. Since the X-ray powder diffraction pattern is quite similar to that of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ which has a typical pyrochlore structure, $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ powder was used as a reference material for pyrochlore. The compound was synthesized by mixing Lu_2O_3 and TiO_2 in the mole ratio of 1 and 2, isothermally heat-treated in Pt crucible in air at 1623K for 3 days followed by rapid cooling to room temperature. Then the crystals were crushed in agate mortar and reheated in air for 3 days. It was identified as $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ with cubic system($\text{Fd}3\text{m}$; JCPDS card No. 23-0375). TEM specimens were prepared by crushing the single crystal in an agate mortar and being dispersed in CCl_4 solution, then being scooped up on a holey carbon microgrid. These specimens were examined with a top-entry high resolution electron microscope (JEM 2000EX) operated at 200 kV. The images were taken at an optimum underfocus about 30 nm.

Experimental Results

a) Electron Diffraction Pattern Studies

Fig. 1 shows the electron diffraction pattern with [001] zone axis. In Fig. 1 a) no superlattice reflections are found. However, superlattice reflections are appeared in $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ as indicated by an arrow. The diffraction pattern of sublattice in $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ is quite similar to that of pyrochlore. Thus, even though the crystal systems of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ are not known yet, it is much better to index the electron diffraction patterns of these compounds in terms of pseudo-cubic coordinates for the convenience of understanding from the similarities of diffraction patterns of sublattice of these compounds to that of pyrochlore(see figs.2 and 3 below). Then the modulation spots have appeared along [110] direction. The cubic axes are slightly distorted to be 86° . The derived lattice parameter is somewhat expanded to be 10.34 Å. Figures 2 and 3 are the electron diffraction patterns with [011] and [112] zone axis, respectively. In the similar fashion as Fig.1, no superlattice reflection are found in $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ as shown in Fig.2a) and Fig.3a). However the superlattice reflections are shown in $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$

along the [110] direction. The modulation patterns in both $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ are identical as shown in Fig.2 b) and c) , and in Fig.3 b) and c). This is expected from the similarity of chemical properties of magnesium and zinc. The fractional positions of superlattice spot from the sublattice of [220] were derived from diffraction pattern and then calculate the periodicities of modulated structure as shown in table 1.

Table 1. Periodicities for the modulated structure of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ in the direction of [220].

$\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$	2.73 (0.967 nm)
$\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$	2.69 (0.953 nm)

b) High Resolution Images

The results of modulations derived in diffraction patterns could be verified by the high resolution electron microscopy. Fig. 4 shows the high resolution TEM image taken under electron diffraction in Fig.3a). The image does not show any modulation structure as expected from electron diffraction pattern. Fig. 5 shows the HRTEM image of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ taken under the electron pattern in Fig. 3 c). The modulated structure has shown along the horizontal direction. The superlattice structure consists of the combination of 2 or 3 times of sublattice of [220] , averaging to be 2.7 , well matched with that derived from electron diffraction pattern. Fig. 6 show the HRTEM image of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ with zone axis of Fig.2c). The modulated structure has appeared in the [110] direction. The superlattice consists of the combination of 2 or 3 times of sublattice ,resulting in average of 2.69 in accordance of that derived from electron diffraction pattern.

c) Phase change due to irradiation

Another point to be mentioned is the structural change during the image observation due to the electron irradiation. Fig. 7 shows the electron diffraction patterns taken from the [111] zone axis in $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Fig.7a)), and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}$

$\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ (Fig. 7b) and c)). There exists no superlattice reflections in $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ compound as expected. The modulated structure has appeared in $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ before irradiation damage in the same way along the [220] direction (Fig.7b)). However, as the damages progresses the modulated structure disappeared gradually and finally become to unmodulated structure shown in Fig. 7c), which is quite similar to that of pyrochlore. But the cubic axis is slightly distorted to be 86° as shown in fig . 8. It seems that the change involves only the destruction of modulation in $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$. The process of irradiation damage has occurred in a variety of ways. The kinetics depends too much on the intensity of electron irradiation beam and the surface condition of the specimen and the zone axis of crystal. If the kink density at the surface was very high, the damage occurred so rapidly that it was too hard to be observed. With optimum low intensity of electron beam and good surface condition, the observation can be possible, but should be finished within 30 min. The final stage of damage is the fragmentation of crystal into many crystals. Holes are formed among the small crystals. Intensive sputtering has occurred in this stage and the crystals near the hole loses their crystallinity. Fig.9 shows the HRTEM image which shows the progress of irradiation damage in $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ taken [011] zone axis. The modulated structure has appeared in the same fashion mentioned above, meanwhile the damaged area shows the unmodulated structure. The interface moves downward as the damage progress. The process is irreversible, never returned to the modulated structure after the extinction of electron beam.

Dicussion

The pyrochlore structure has 88 atoms in the unit cell, having 16 In atoms, 16 Ti atoms and 56 oxygen atoms, where In is trivalent cation and Ti is tetravalent cation(4,5). The compounds $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ have formed by the addition of 2.3 atoms of Zn and Mg, which are divalent cations by replacing the Ti atoms. Thus, in order to keep charge neutrality, 2.4 oxygen atoms should be removed from the unit cell, resulting in the deficiencies of oxygen atoms in the unit cell of the compound. Thus the ordering of oxygen vacancy might be more easier to occur in the structure of

compounds. The experimental results indicate that this might be occur along [220] direction. Detailed analysis are too difficult to be completed due to the complexities of the structure, however, some preliminary studies as mention below supports the this kind of view points. The electron diffraction patterns in pyrochlore are well matched with those simulated by computer. Then the equal isotropic distributions of Zn or Mg atoms in the place of Ti atoms and removal of oxygen atoms do not produce the superlattice spots. However, the intersersion of Zn and Mg atoms and the removal of oxygen atoms along [110] direction intentionally produces some superlattice spots in the diffraction pattern. Moreover, full understanding can be obtained until detailed analysis should be done.

It is natural to be expected that the structure of compounds of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ become unstable when electron beam penetrates the specimen because the beam provides excess negative charges to the specimen. The incident excess charge makes the atomic rearrangements in the unit cell in the way where the structure has no modulation. It is not clear how the modulation structure has been relaxed until full structural analysis has been completed.

Acknowledgments

The authors are grateful to Messrs. Y. Kitami and K. Kurashima for the generous cooperation in TEM experiments. This research was performed when one of the authors(H.J. L) stayed at NIRIM through a program provided by Japan International Cooperation Agency(J9320615).

Reference

1. S. Amelinckx, J. Van Landuyt and G. Van Tendeloo : Modulated Structure Materials, edited by T. Tsakalacos, p. 183, Martinus Nijhoff Publisher (1984)
2. M. Nakamura, N. Kimizuka and T. Mohri; J. Solid State Chem. 86, 16(1990)
3. M. Nakamura, N. Kimizuka, T. Mohri and M. Isobe; J. Solid State Chem., 105, 535 (1993)
4. R.S. Roth : J. Res. Nat. Bur. Standards, 56, 17 (1956)
5. C.H. Brixner : Inorg. Chem. 3, 7 (1964)

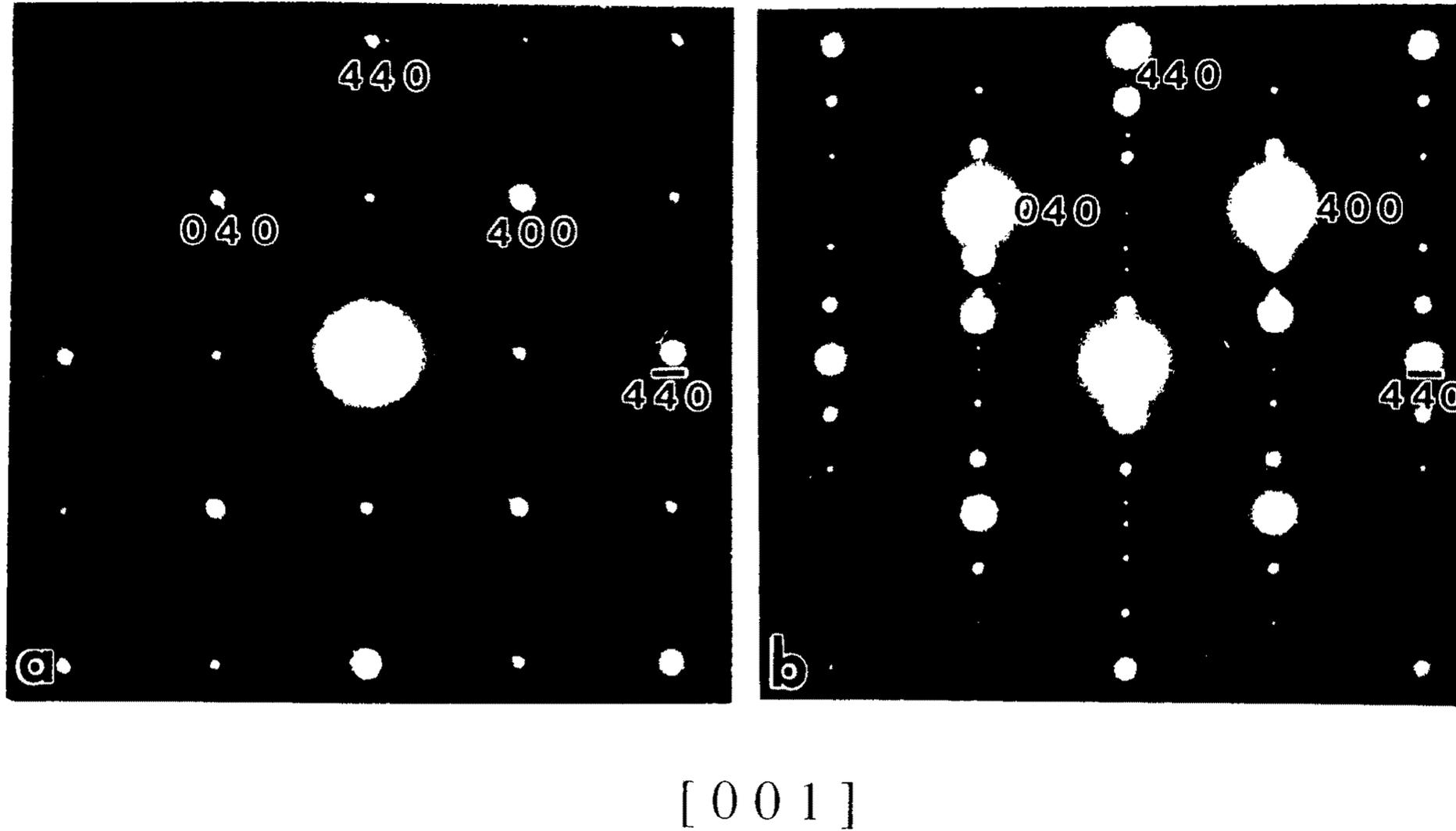
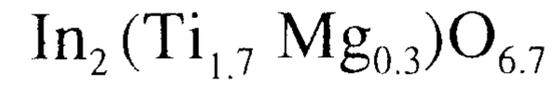
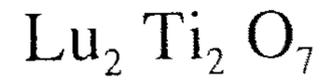
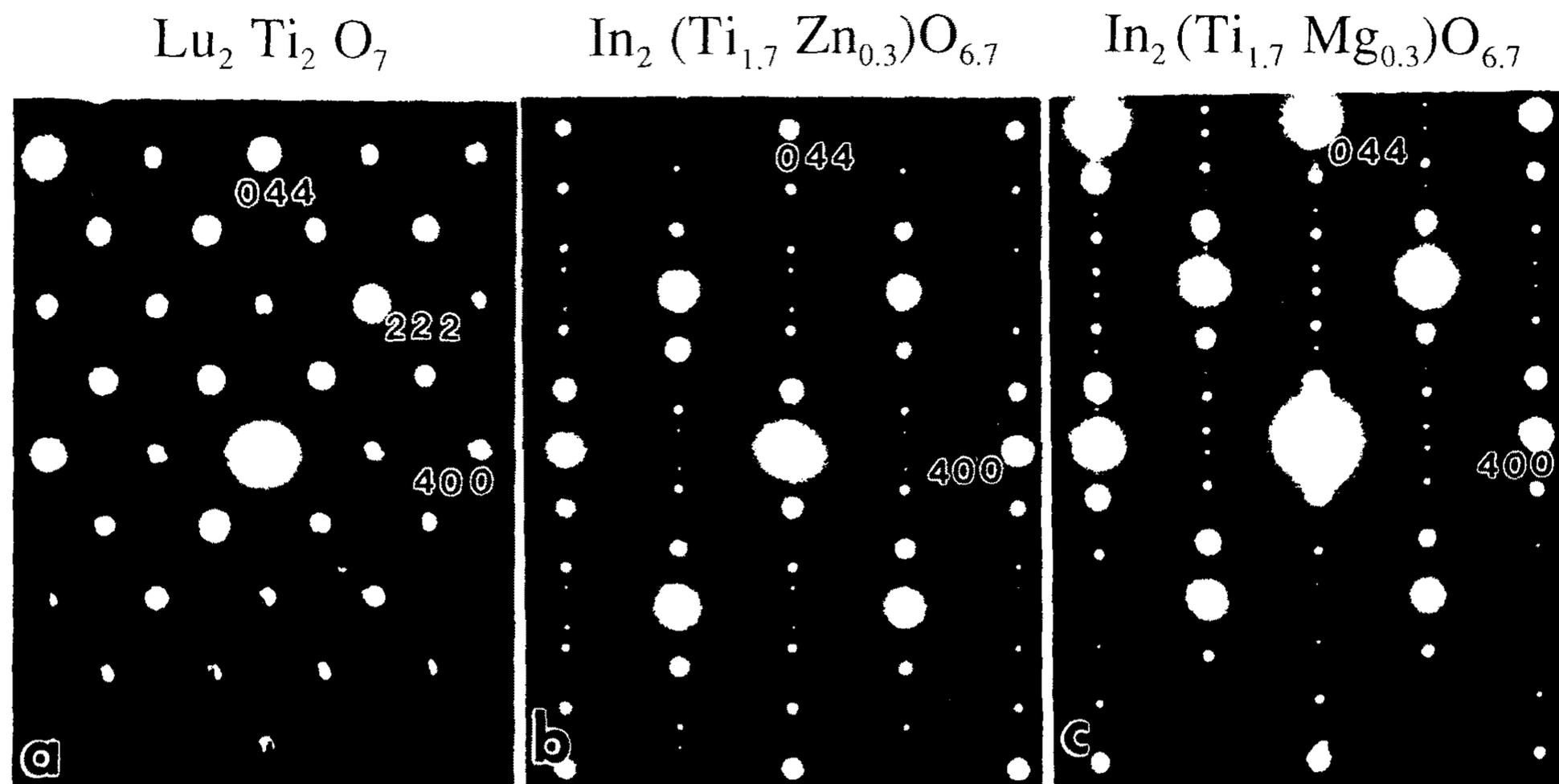


Figure 1. Electron diffraction patterns of a) $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and b) $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$. The incident beam is parallel to [001] direction. Superlattice diffraction spots are observed in b).

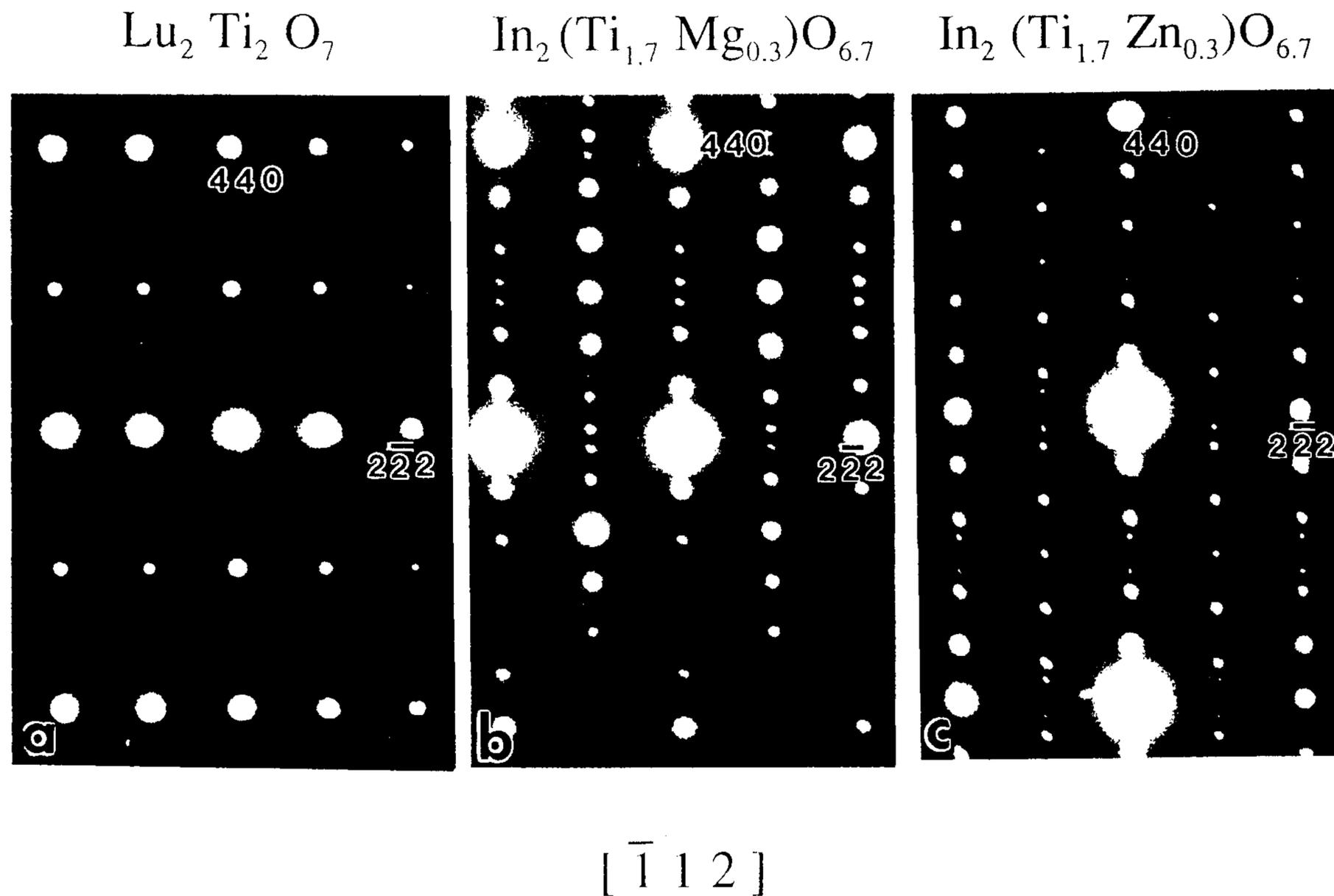


$[011]$

Cubic

Pseudo-cubic

Figure 2. Electron diffraction patterns of a) $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, b) $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ and c) $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$. The incident beam is parallel to $[011]$ direction. Superlattice diffraction spots are seen in b) and c).



Cubic

Pseudo-cubic

Figure 3. Electron diffraction patterns of a) $\text{Lu}_2 \text{Ti}_2 \text{O}_7$, b) $\text{In}_2 (\text{Ti}_{1.7} \text{Mg}_{0.3}) \text{O}_{6.7}$ and c) $\text{In}_2 (\text{Ti}_{1.7} \text{Zn}_{0.3}) \text{O}_{6.7}$. The incident beam is parallel to $[112]$ direction. Superlattice diffraction spots have appeared in b) and c) in the same fashion along the $[220]$ direction.

$[\bar{1}12]$

$\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

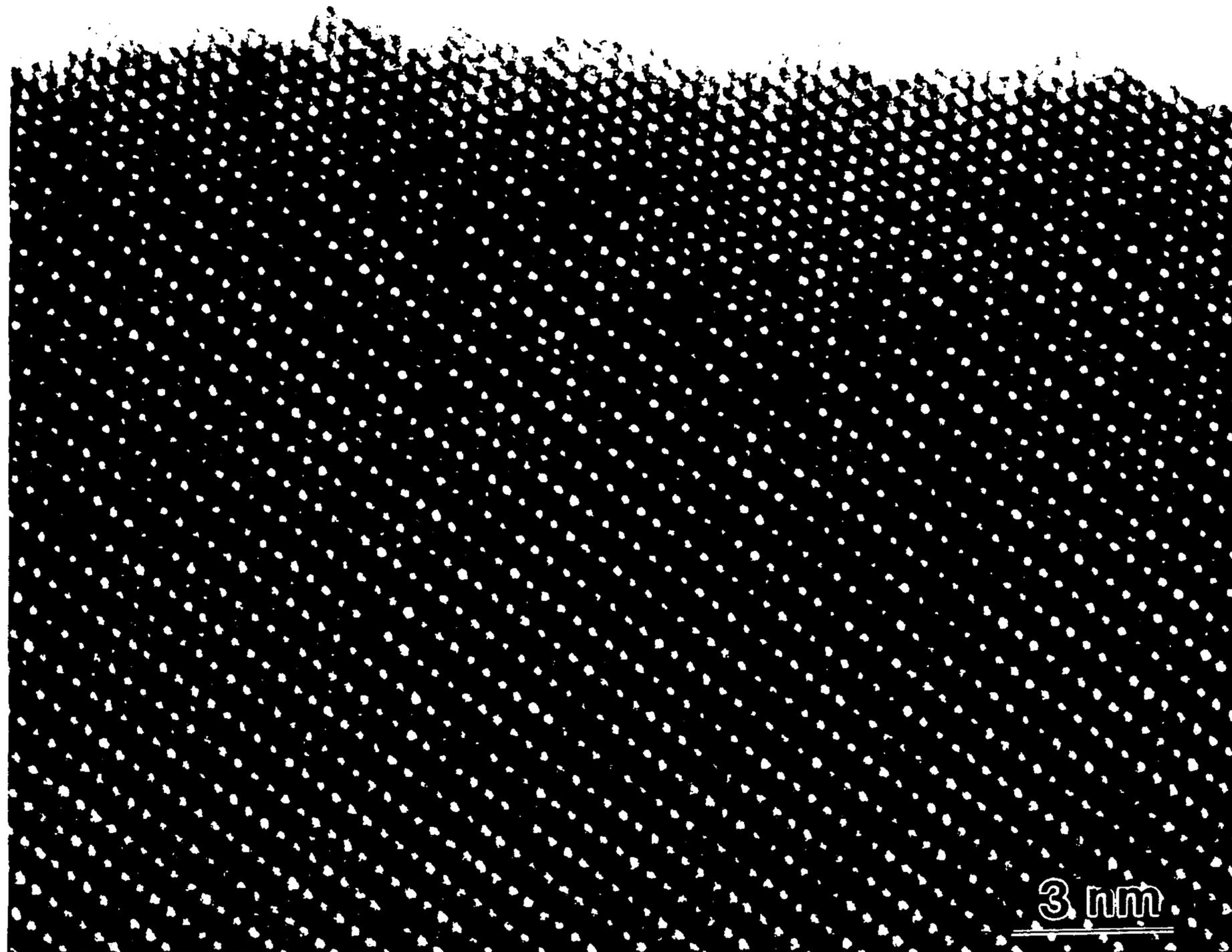


Figure 4. Structure image of $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ showing no modulated structure, projected along the $[\bar{1}12]$ direction. The corresponding diffraction pattern is shown in Fig. 3 a).

$[\bar{1}12]$

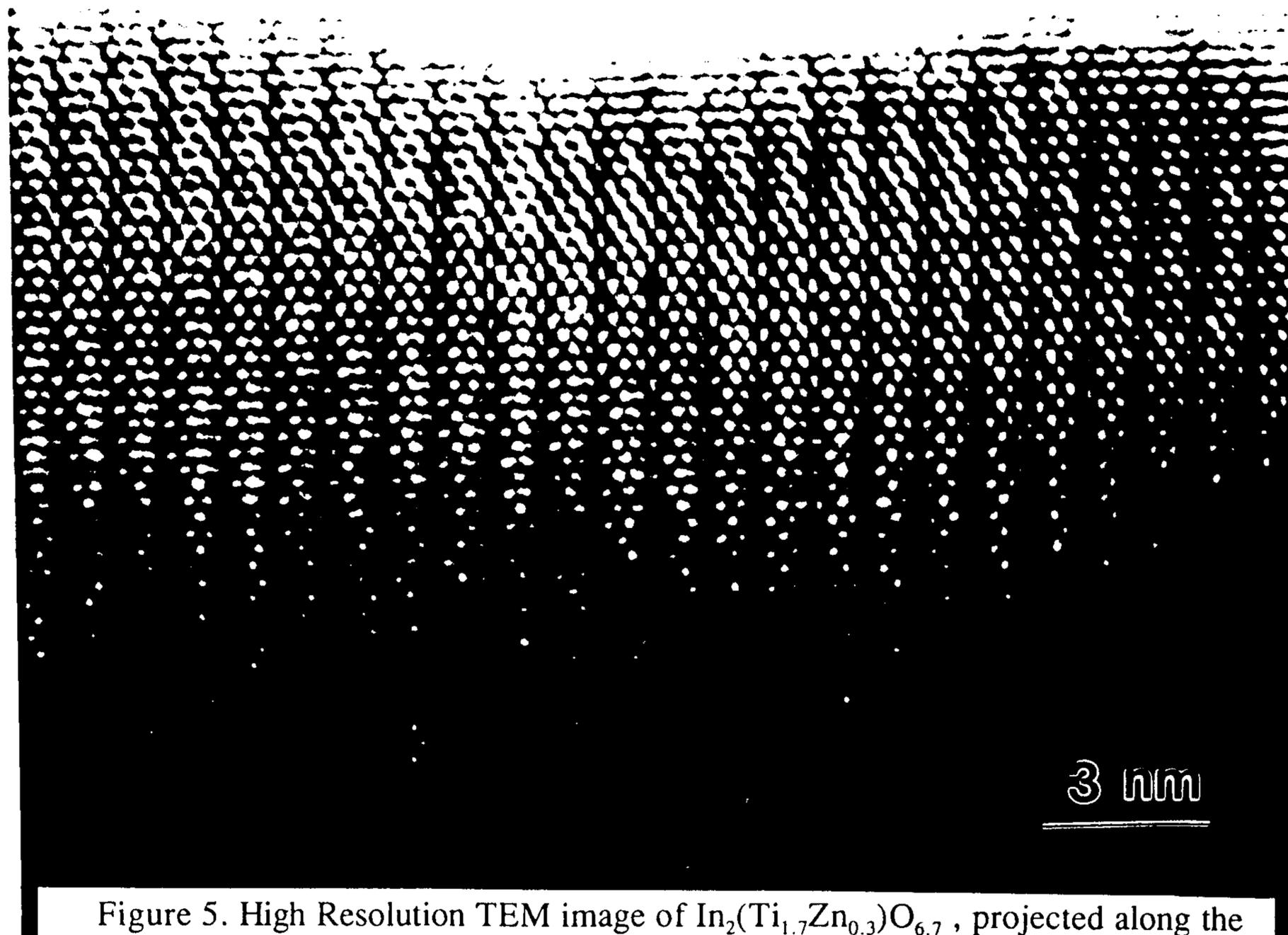
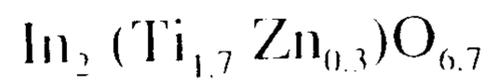


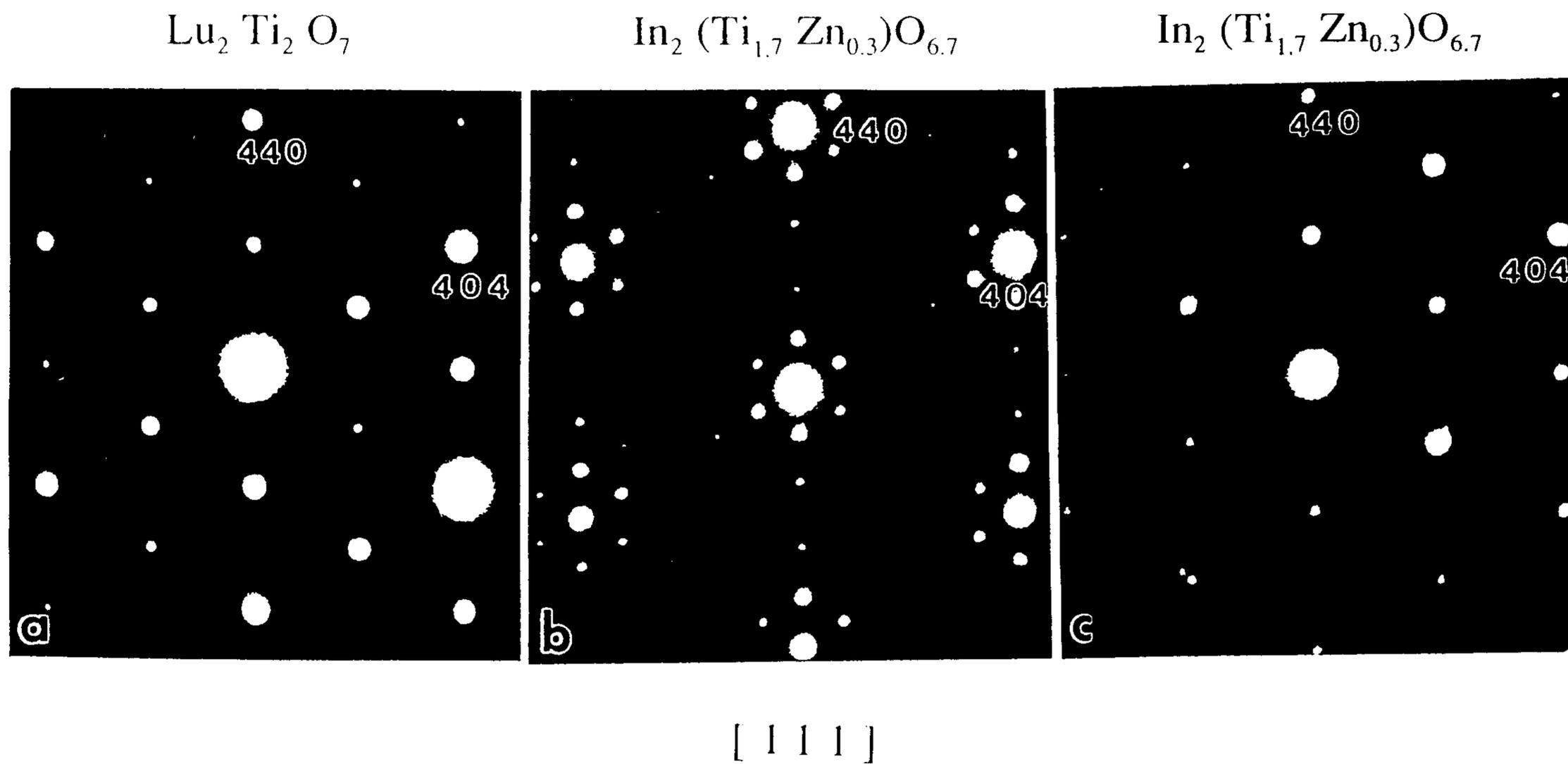
Figure 5. High Resolution TEM image of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$, projected along the $[\bar{1}12]$ direction. The corresponding diffraction pattern is shown in Fig. 3 c). Superlattice structures are observed along the $[220]$ direction with the combination of 2 or 3 times of sublattice.

[0 1 1]

$\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$



Figure 6. High Resolution TEM image of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$, projected along the [011] direction. The corresponding diffraction pattern is shown in Fig. 2 c). Superlattice structures are observed along the [220] direction with the combination of 2 or 3 times of sublattice.



Cubic

Pseudo-cubic

Figure 7. Electron diffraction patterns of a) Lu₂Ti₂O₇, b) In₂(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7} before irradiation damage and c) In₂(Ti_{1.7}Zn_{0.3})O_{6.7} after irradiation damage. The incident beam is parallel to [111] direction. The electron irradiation relaxes the structure to be unmodulated.

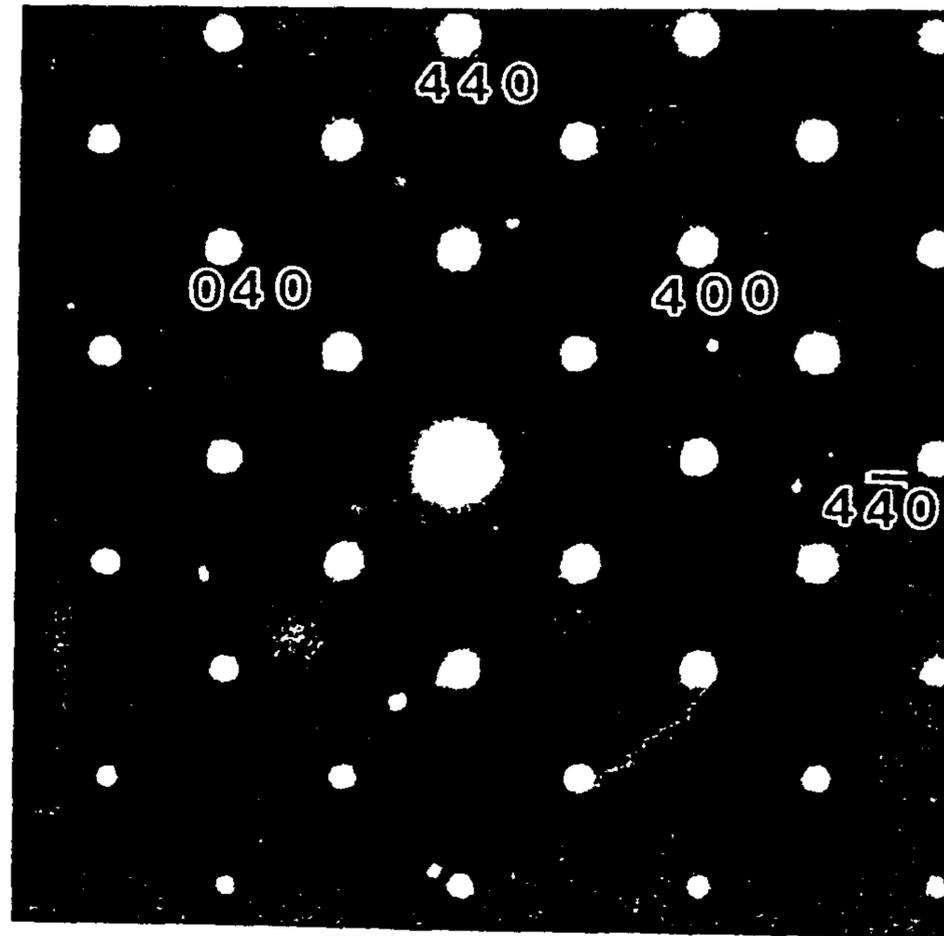
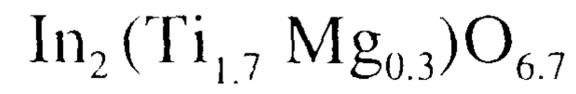


Figure 8. Electron diffraction patterns of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O}_{6.7}$ whose structure have damaged by the electron irradiation. The incident beam is parallel to [001] direction. No superlattice diffraction spots are observed.

[0 1 1]

$\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$

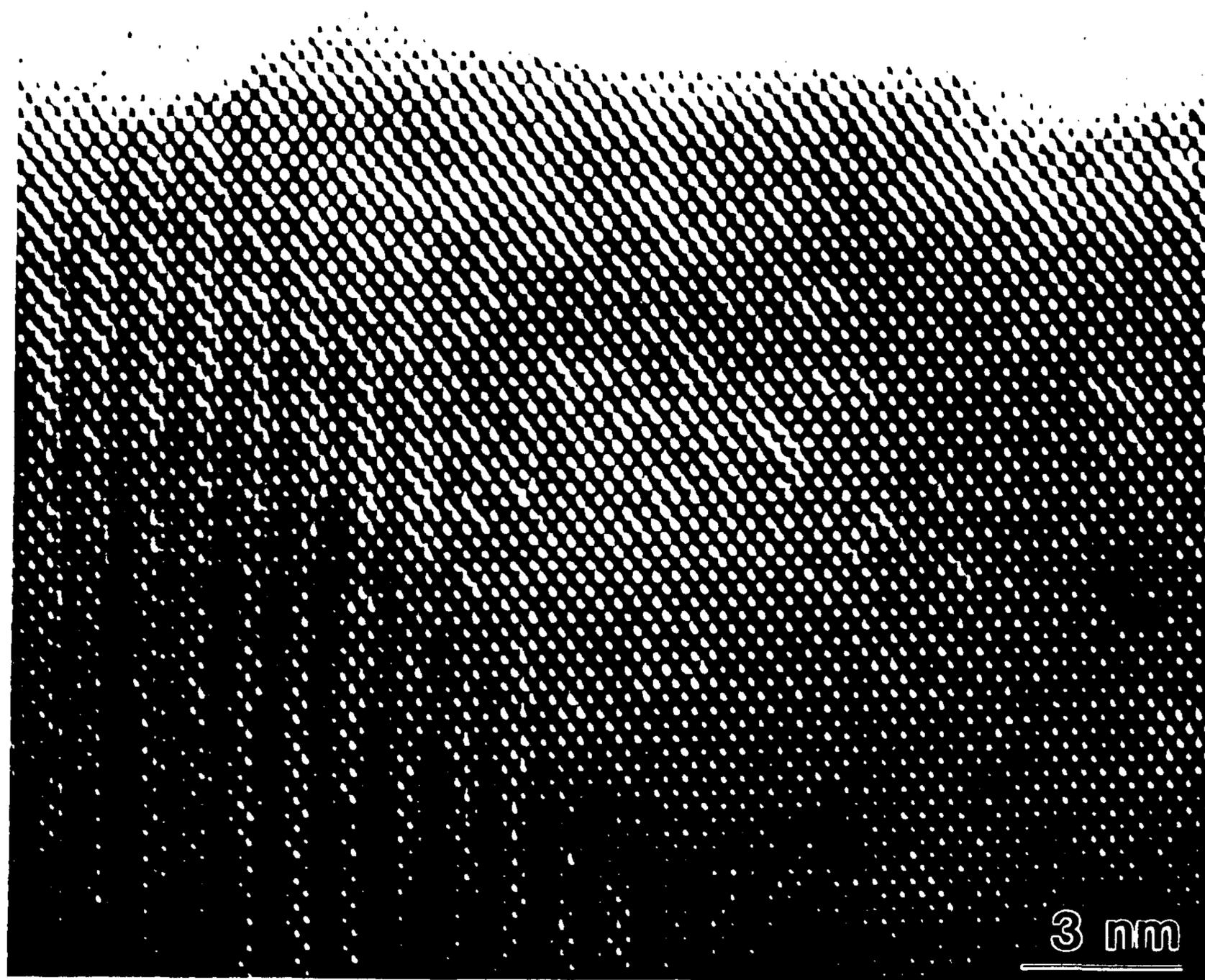


Figure 9. High Resolution TEM image of $\text{In}_2(\text{Ti}_{1.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O}_{6.7}$, projected along the [011] direction, showing the interface between the undamaged modulated structure and damaged unmodulated structure. The interface gradually moves downward as the irradiation damage progresses during the observation.

부록 2. 연구논문.

Modulated structure in pseudo-brookite type compound,
(In_{0.36}Zn_{1.09})Ti₂O_{5.64}

Hwack Joo Lee*, Yoshio Bando**, Masaki Nakamura and Noboru Kimizuka

National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki Tsukuba,
Ibaraki, 305 Japan

* On leave from Korea research Institute of Standards and Science, New
Materials Evaluation Center, Taeduk Science Town, Taejon, 305-606, Korea

** To whom correspondence should be addressed.

Abstract

High resolution transmission electron microscopic observations on the pseudo-brookite MgTi_2O_5 and the similar type of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ using top-entry TEM working at 200 kV. The modulated structures were found in $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$, however, no modulated structure in MgTi_2O_5 . The compound was prepared by combining in the mole ratio of 1 In_2O_3 , 11 TiO_2 , 6 ZnO , then isothermally heat-treated at 1653K for 7 days in Pt tube. The electron diffraction patterns of sublattice in this compound are quite similar to those of pseudo-brookite MgTi_2O_5 . Four types of modulations have been found. It might be expected that the superlattice spots are caused by the addition of not only oxygen atoms but also the In atoms in the unit cell. The addition of oxygen atoms might promote the ordering of the oxygen vacancy in specific direction. The periodicities for the modulated structure are found as 3.63 nm, 0.79 nm and 0.64 nm along $[\bar{2}20]$ direction, and 0.81 nm along $[420]$ direction. The phase transition from modulated structure to the unmodulated one was observed in situ due to the electron beam irradiation. Further damage by electron beam made the crystal to be fragmented into many small crystals with the formation of voids at the kinks in ledged structure of surface. The voids become larger and the crystallinities of fragmented crystals were lost in the final stage. In contrast, the pseudo-brookite was found to be very stable to electron beam. The anisotropic arrangements of In and oxygen atoms in $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ might cause the compound to be unstable under electron beam.

Key words : pseudo-brookite, MgTi_2O_5 , $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$, modulated structure, phase transition, electron beam irradiation.

1. Introduction

The phase studies on ternary In_2O_3 - TiO_2 - ZnO and In_2O_3 - TiO_2 - ZnO and In_2O_3 - TiO_2 - MgO systems at 1623 K have been carried out by Nakamura et al.(1,2). They found that the compound MgTi_2O_5 has formed with the pseudo-brookite structure(Orthorhombic, Bbmm), but, the compound ZnTi_2O_5 could not be formed at composition of (0.33 ZnO ,0.67 TiO_2) with unknown reasons(2). However, by the addition of small amount of In_2O_3 , the compound which have the formular, $(\text{In}_{0.36} \text{Zn}_{1.09})\text{O}_{5.64}$ has formed at composition of 0.06 In_2O_3 , 0.61 TiO_2 , 0.33 ZnO in mole percent. From the X-ray powder diffraction patterns, this compound has the crystal structure which are quite similar to that of pseudo-brookite. However, the structure has revealed some unidentified peaks whose intensities are relatively very low.

In the present investigation, the high resolution electron microscopic observations were carried out in order to clarify the structure of this compound.

2. Experimental

The compounds were prepared by combining in the mole ratio of 1 In_2O_3 , 11 TiO_2 , 6 ZnO ,isothermally heat-treated at 1653 K for 7 days in Pt tube. The employed experimental equipments and methods are were described in elsewhere(2). Prior to mixing the starting compounds, TiO_2 was heated at 1373 K in air for one day and MgO at 1273K in air for one day. Since the X-ray powder diffraction pattern is quite similar to that of MgTi_2O_5 which has a typical pseudo-brookite structure , MgTi_2O_5 powder was used as a reference material for pseudo-brookite structure. The compound was synthesized by mixing MgO and TiO_2 in the mole ratio of 1 and 2, isothermally heat-treated in Pt crucible in air at 1623K for 10 days followed by rapid cooling to room temperature. Then the crystals were crushed in agate mortar and reheated in air for 3 days. It was identified as MgTi_2O_5 with orthorhombic system(Bbmm ; a=9.7274 , b= 10.0040, c = 3.7428 A ,JCPDS card No. 35-792.35-796). TEM specimens were prepared by crushing the single crystal in an agate mortar and being dispersed in CCl_4 solution, then being scooped up on a holey carbon microgrid. These specimens were examined with a top-entry high resolution electron microscope

(JEM 2000EX) operated at 200 kV. The images were taken at an optimum underfocus about 30 nm.

Experimental Results

a) Electron Diffraction Pattern Studies

Fig. 1 shows the electron diffraction pattern with [101] zone axis. In Fig. 1 a) no superlattice reflections are found in pseudo-brookite MgTi_2O_5 . However, superlattice reflections are appeared in $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ as indicated by two pairs of arrows. The [010] spots are appearing due to the double diffractions. The diffraction pattern of sublattice in $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ is the same to that of pseudo-brookite MgTi_2O_5 except the absence of [010] diffractions. The modulation spots have appeared along [101] direction. The derived lattice parameters from electron diffraction patterns are as follows; $a = 10.032$ Å, $b = 10.1332$ Å, $c = 3.9496$ Å. Three types of modulation spots were found in diffraction pattern, Fig. 1 b). Type 1 is shown by a pair of arrows marked as 1, which are located at the site between the transmitted beam and [101] diffraction spot. Two spots are shown with the equal and somewhat strong intensities. The type 2 consists of two spots at a site near transmitted beam along the [101] direction. The intensities of these two spots are very weak. The type 3 (as indicated by 3) has two spots of which one spot is very strong but the other is very weak. They are arranged along the vertical direction as weak/ weak/ strong/ strong/,... .

Figures 2 shows the electron diffraction patterns with [001] zone axis. No superlattice spots are found in MgTi_2O_5 (Fig. 2a)). In Fig. 2 b), type 1 and type 2 of superlattice reflection have appeared along the $[\bar{2}20]$ direction. The lattice spacing of $(\bar{2}20)$ plane is very close to that of (101) plane, i.e. 3.53 Å and 3.635 Å, respectively. There might be similarity in the arrangements of atoms in both direction. Fig. 3 shows the $[\bar{1}2\bar{1}]$ electron diffraction pattern, showing another type of modulation. The superlattice spots have appeared along the [420] direction with one isolated spot. The calculated periodicities of the modulated structure from the electron diffraction patterns mentioned above are summarized in table 1.

Table 1. Periodicities for the modulated structure of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$

[1 0 1] direction	10.28 (3.63 nm) type 2
	2.25 (0.79 nm) type 1
	1.8 (0.64 nm) type 1
[$\bar{2}$ 2 0] direction	10.28 (3.74 nm) type 2
	2.25 (0.82 nm) type 1
	1.8 (0.65nm) type 1
[4 2 0] direction	3.876(0.81 nm)

b) High Resolution Images

Fig. 4 shows the high resolution TEM image of MgTi_2O_5 taken under electron diffraction pattern in Fig.1a). The image does not show any modulation structure as expected from electron diffraction pattern. Fig. 5 shows the HRTEM image of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ taken under the electron pattern in Fig. 1 b). It shows very complex modulated structure through the combination of three types of superlattice reflections. In the thin parts, no modulated structure has observed. It shows the simple pseudo-rectangular pattern due to sublattice reflections. Fig. 6 show the HRTEM image of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ with $[\bar{1}2\bar{1}]$ zone axis of Fig.3. The modulated structure has appeared in the [420] direction. The superlattice consists of the combination of 4 or 3 times of sublattice ,resulting in average of about 3.8 in accordance of that derived from electron diffraction pattern.

c) Phase change due to irradiation

The specimen becomes unstable under the irradiation of electron beam during the observation, resulting in some changes in diffraction patterns and in images. Fig. 7 shows the electron diffraction patterns taken from the [001] zone axis in $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ with the same zone axis of Fig.1b). Type 2 superlattice spots are disappeared and type 1 spots are separated further to have equal spacing between the transmitted beam and [220] spot. Fig. 8 shows HRTEM image of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ showing the progress of irradiation damage of microstructure during the observation. The image was taken under the diffraction

pattern as shown in Fig. 1a). The stepped structures at the surface of specimen are clearly seen. The electron beam sputtering has occurred and voids have formed at the kinks in the steps and have grown to be big pores. As the damage progresses, the crystal is fragmented into small crystals, which are slightly rotated and distorted and finally their crystallinity was lost. The kinetics depends too much on the intensity of electron irradiation beam and the surface condition of the specimen and also the zone axis of crystal which is parallel to the incident beam. If the kink density at the surface was very high, the damage occurred so rapidly that it was too hard to be observed. With optimum low intensity of electron beam and good surface condition, the observation can be possible, but should be finished within 30 min.

Another phenomenon which was found in the observation is phase change under the electron beam. Fig.9 shows the HRTEM image which shows the progress of new phase formation. The zone axis $[\bar{1}2\bar{1}]$ as shown in Fig.3. Newly formed unmodulated structure gradually grows into the modulated region. The interface moves downward as the damage progresses.

Discussions

The pseudo-brookite structure, MgTi_2O_5 , has 32 atoms in the unit cell, having 4 Mg atoms, 8 Ti atoms and 20 oxygen atoms, where Mg is divalent cation and Ti is tetravalent cation(4,5). The compound, $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ has formed by the addition of 1.44 atoms of In, which is trivalent cation. 4.36 Zn atoms are remained. Thus, in order to keep charge neutrality, 2.56 oxygen atoms should be added in the unit cell, resulting in the surplus of oxygen atoms in the unit cell of the compound. The ordering of oxygen vacancy might be occurred by filling up the vacant site in pseudo-brookite by excess oxygen atoms. However, it should be awaited until full detailed analysis are completed. The modulation spots have come from not only by oxygen but also by metal atoms since some reflections are very strong. The In atoms are to be located in unit cell in somewhat anisotropic ways.

It is natural to be expected that the structure of compounds of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ become unstable when electron beam penetrates the specimen because the beam provides excess negative charges to the specimen. The incident excess

charge makes the atomic rearrangements in the unit cell in the way where the structure has no modulation. It is not clear how the modulation structure has been relaxed until full structural analysis has been completed, which is in progress.

Acknowledgments

The authors are grateful to Messrs. Y. Kitami and K. Kurashima for the generous cooperation in TEM experiments. This research was performed when one of the authors(H.J. L) stayed at NIRIM through a program provided by Japan International Cooperation Agency(J9320615).

Reference

1. M.Nakamura, N. Kimizuka and T. Mori : J. Solid State Chem., 86, 16 (1990)
2. M.Nakamura, N. Kimizuka, T. Mori and M. Isobe : J. Solid State Chem., 105, 535 (1993)
- 3.

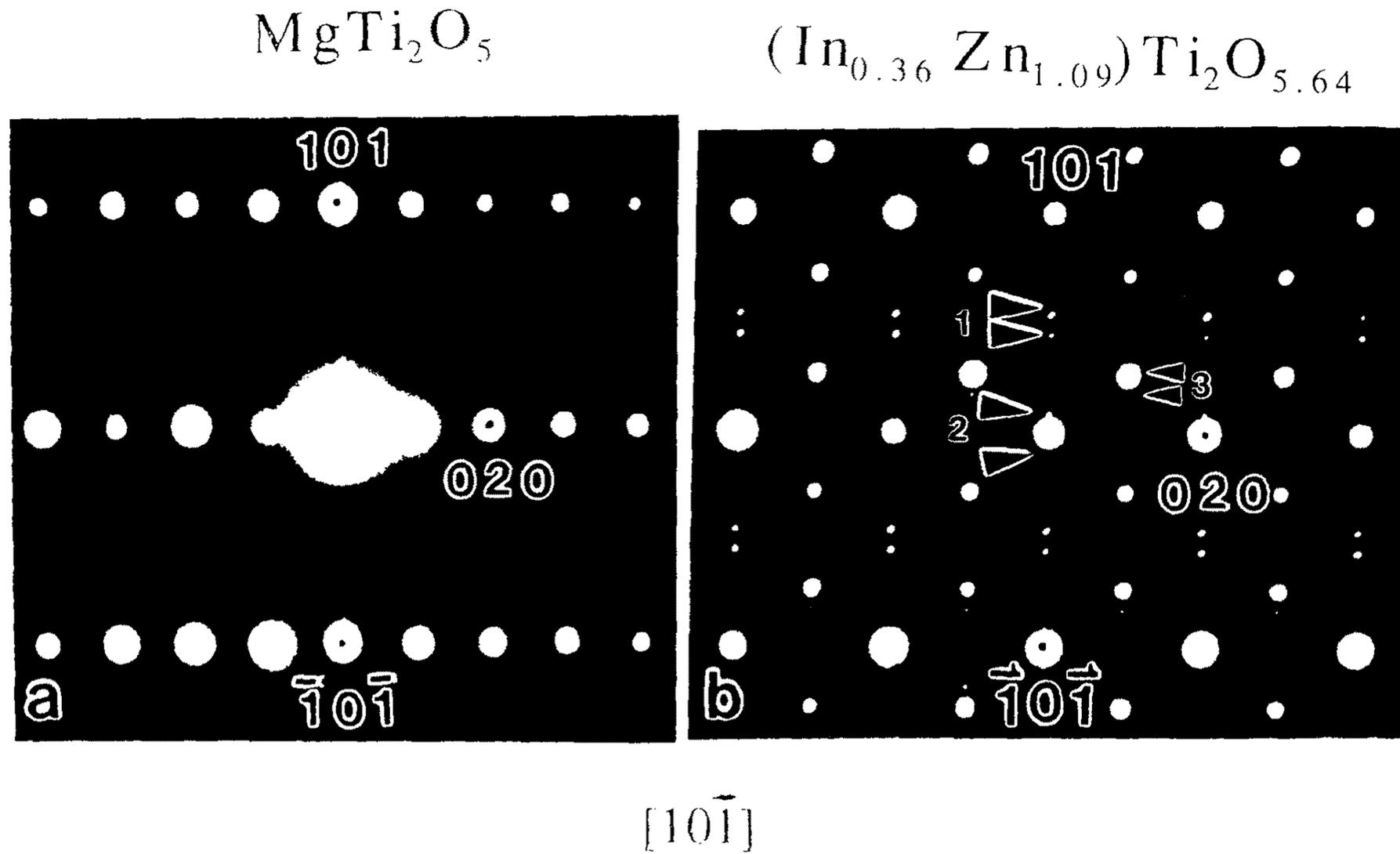


Figure 1. Electron diffraction patterns of a) MgTi_2O_5 and b) $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$. The incident beam is parallel to $[10\bar{1}]$ direction. Three types of superlattice diffraction spots are observed in b).

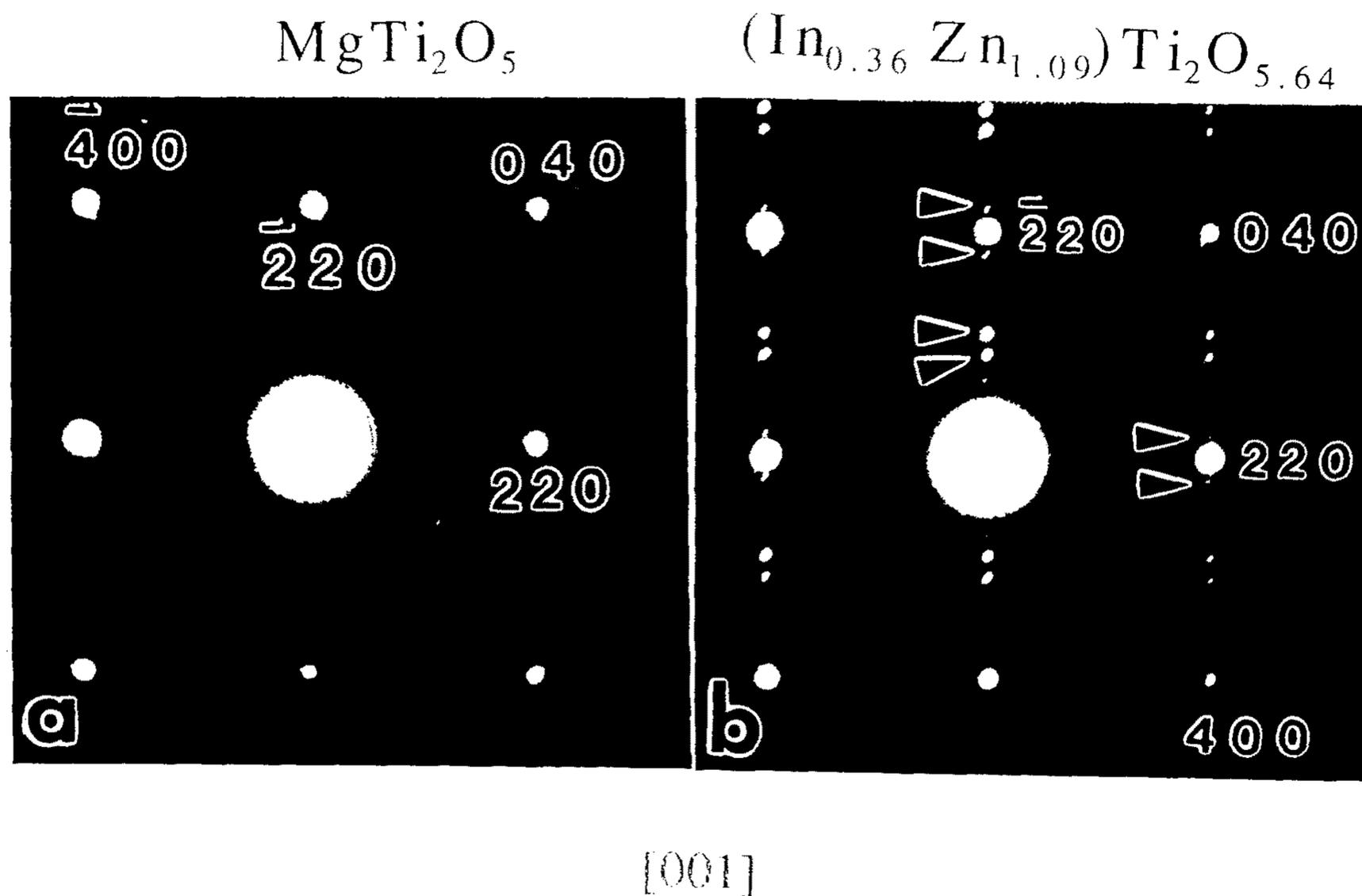


Figure 2. Electron diffraction patterns of a) MgTi₂O₅ and b) (In_{0.36}Zn_{1.09})Ti₂O_{5.64}. The incident beam is parallel to [001] direction. Two types of superlattice diffraction spots are seen in b).

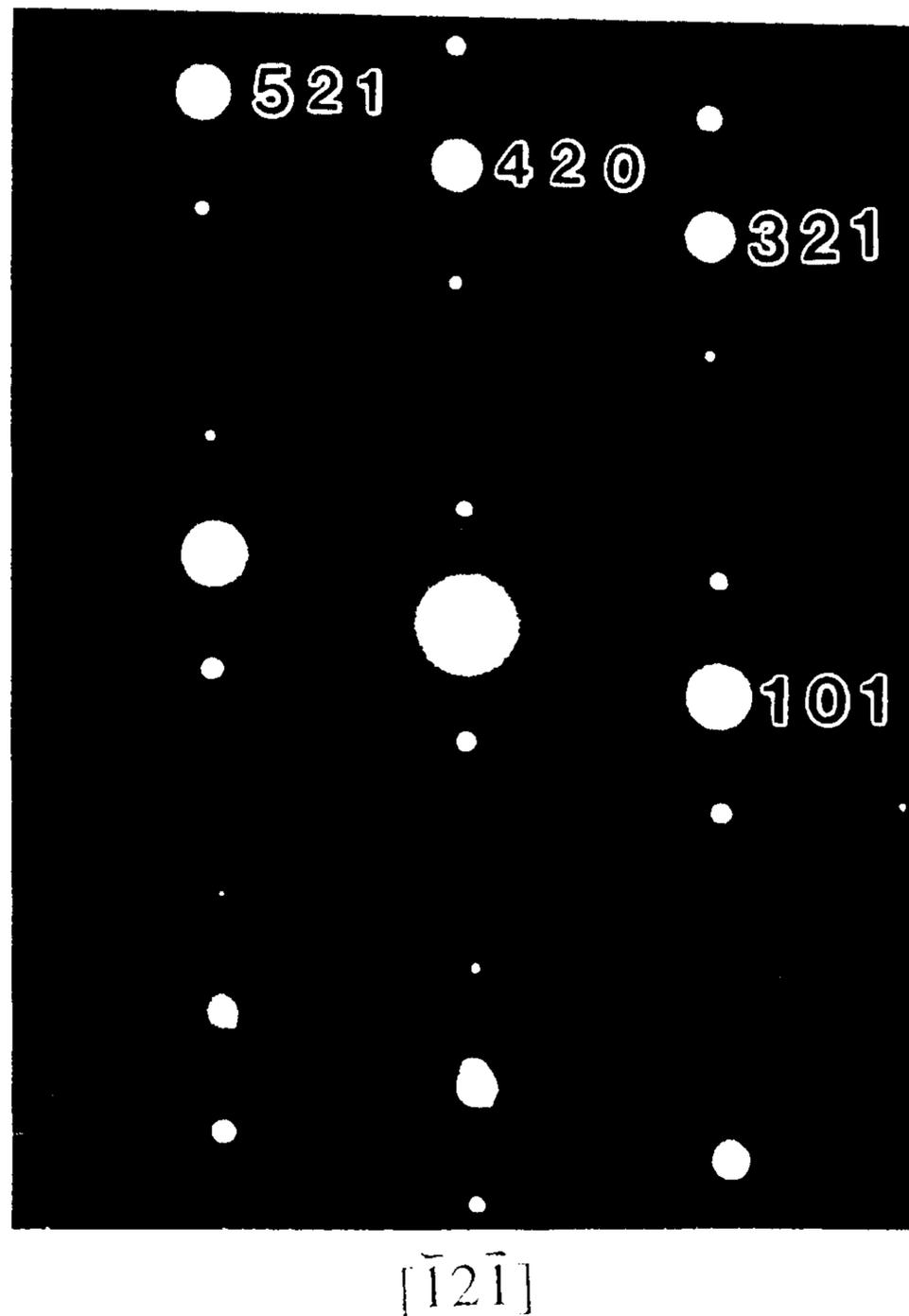
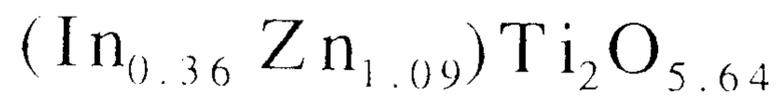


Figure 3. Electron diffraction patterns of $(\text{In}_{0.36} \text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$. The incident beam is parallel to $[\bar{1}2\bar{1}]$ direction. Superlattice diffraction spots have appeared along the $[\bar{2}20]$ direction.

MgTi₂O₅

[001]

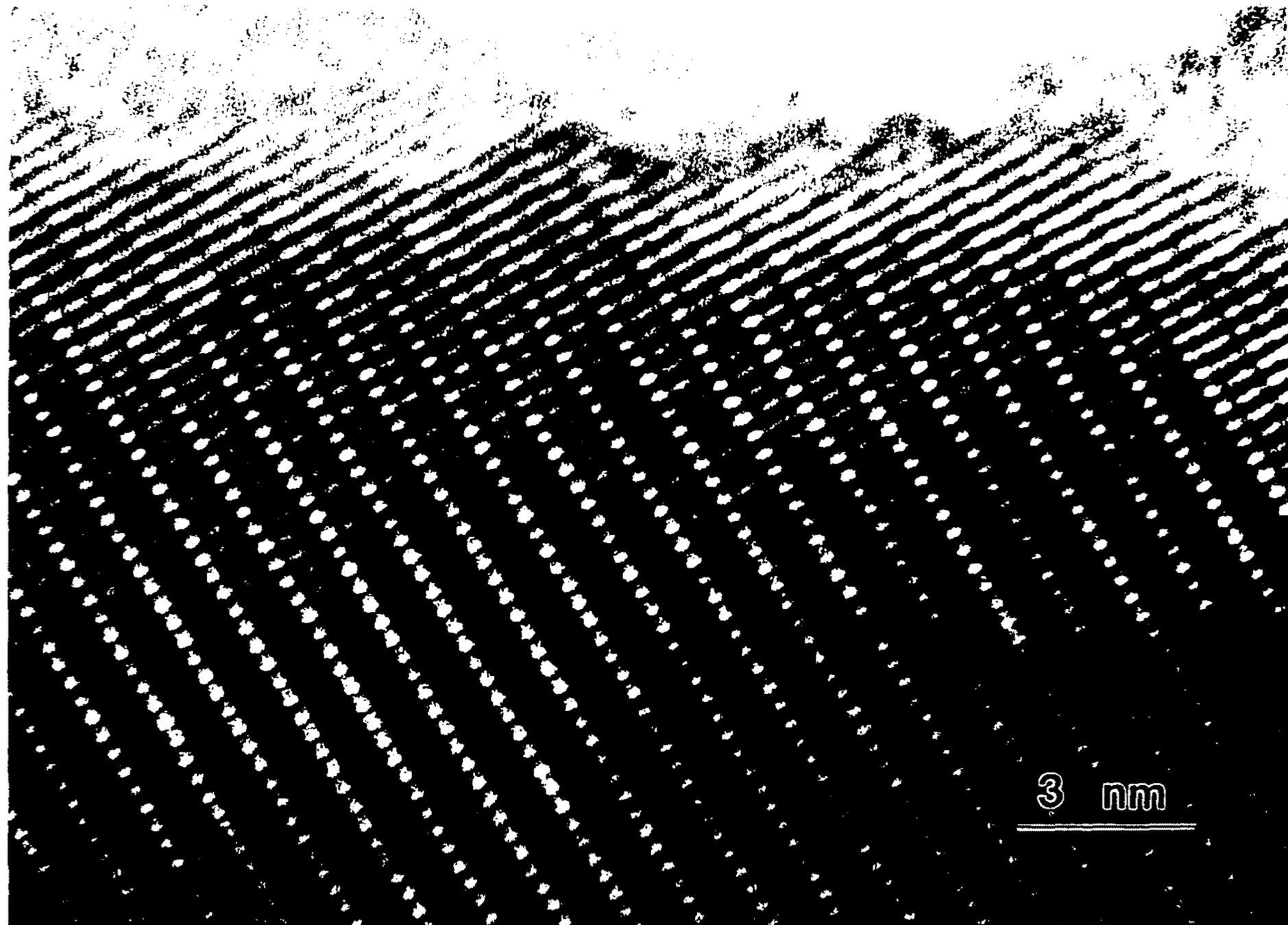


Figure 4. Structure image of MgTi₂O₅ showing no modulated structure, projected along the [101] direction. The corresponding diffraction pattern is shown in Fig. 1 a).

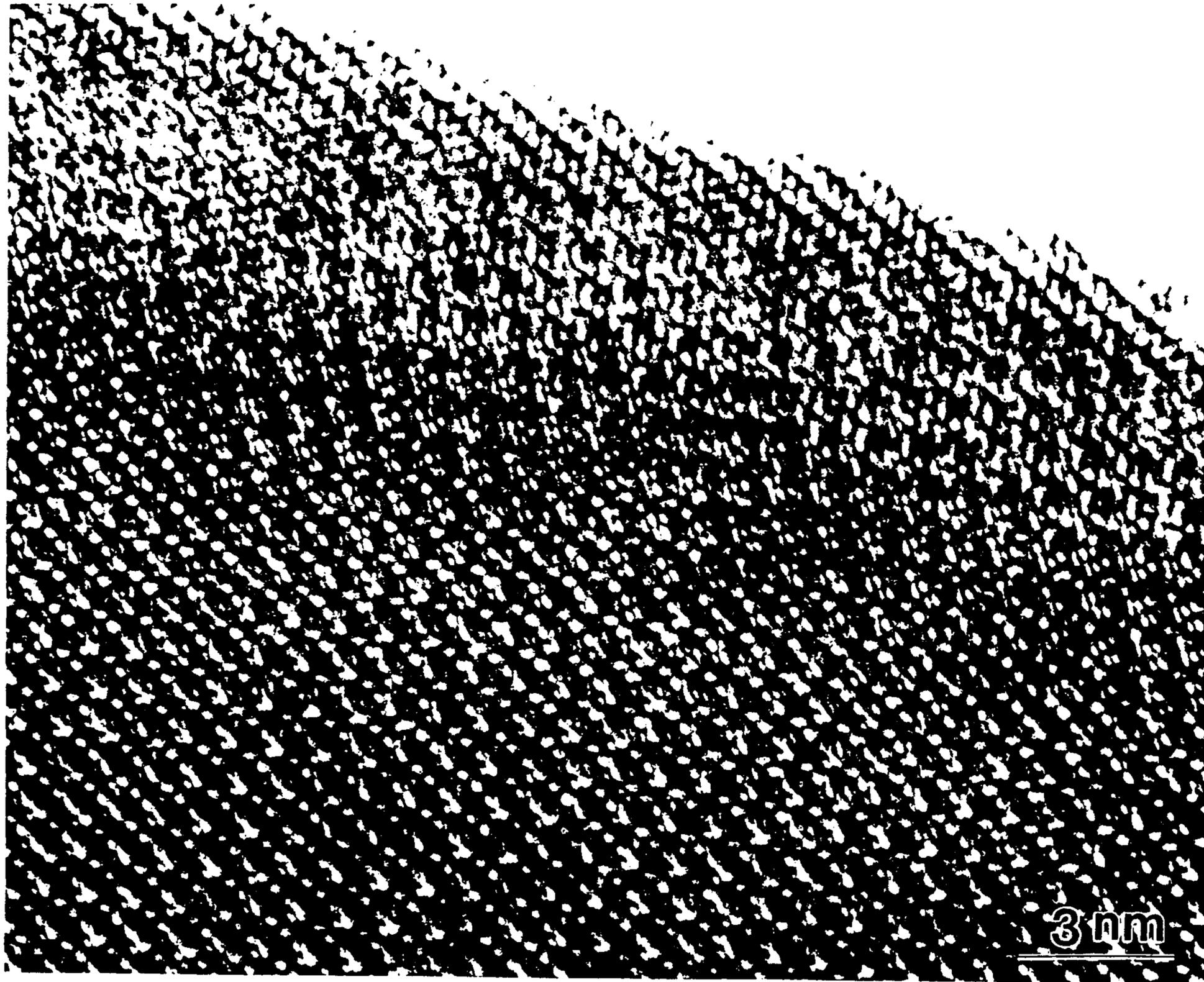


Figure 5. High Resolution TEM image of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$, projected along the $[10\bar{1}]$ direction. The corresponding diffraction pattern is shown in Fig. 1 c). Complex superlattice structures are observed in the image.

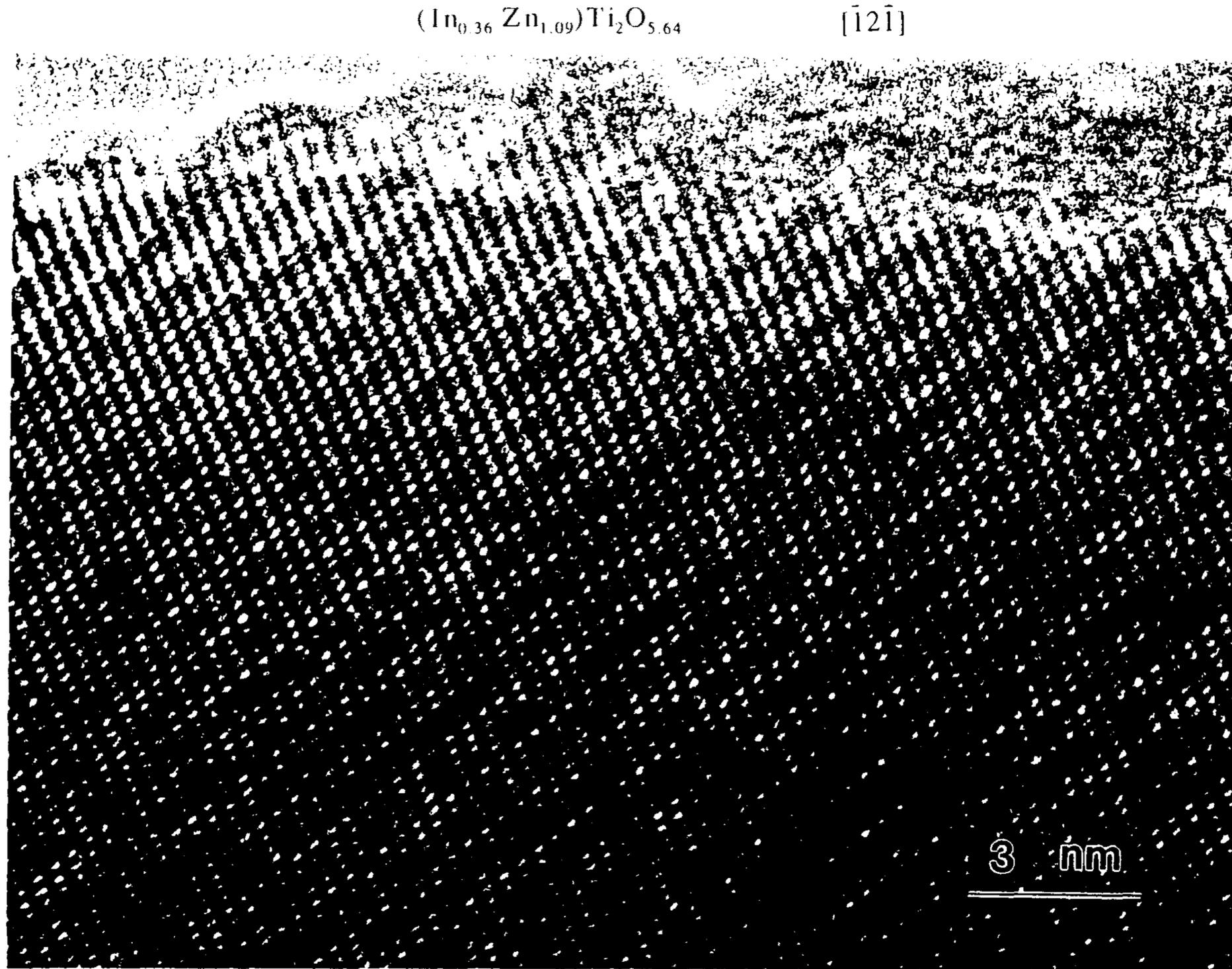
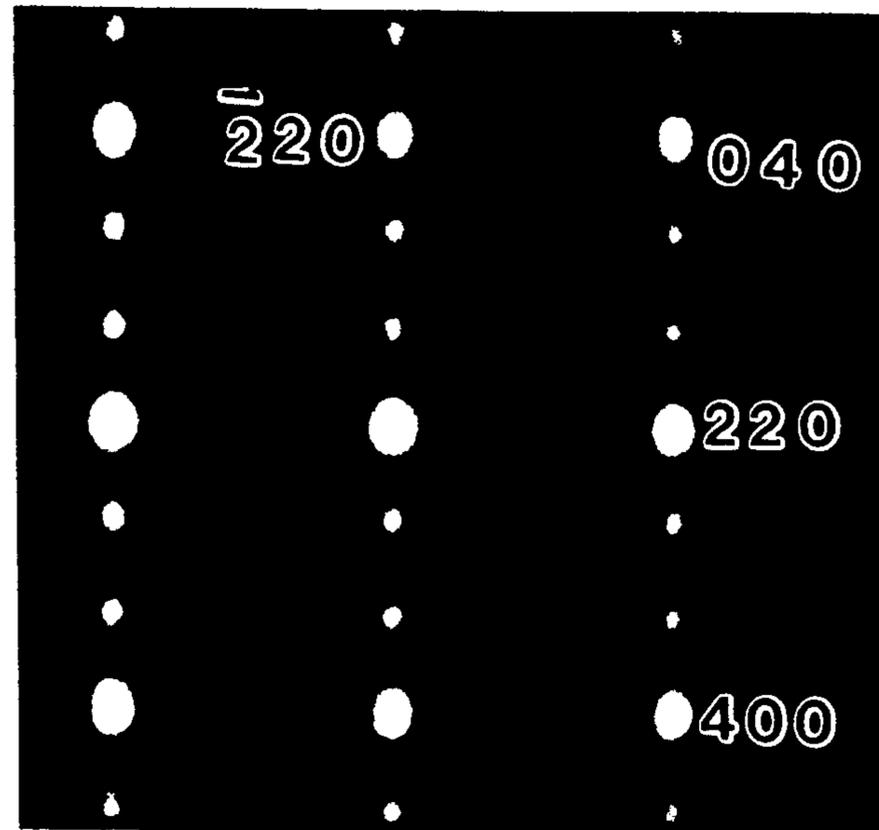
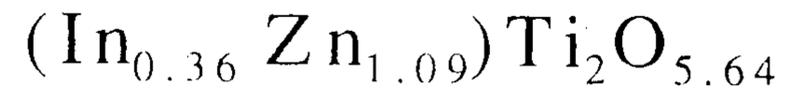


Figure 6. High Resolution TEM image of (In_{0.36} Zn_{1.09})Ti₂O_{5.64}, projected along the $[1\bar{2}\bar{1}]$ direction. The corresponding diffraction pattern is shown in Fig. 3. Superlattice structures are observed along the $[\bar{2}20]$ direction with the combination of 4 or 3 times of sublattice.



[001]

Figure 7. Electron diffraction pattern of $(\text{In}_{0.36} \text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$ after irradiation damage. The incident beam is parallel to [001] direction. The electron diffraction before irradiation damage was shown in Fig.2b).

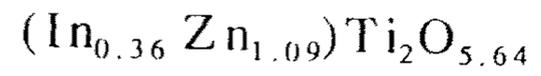
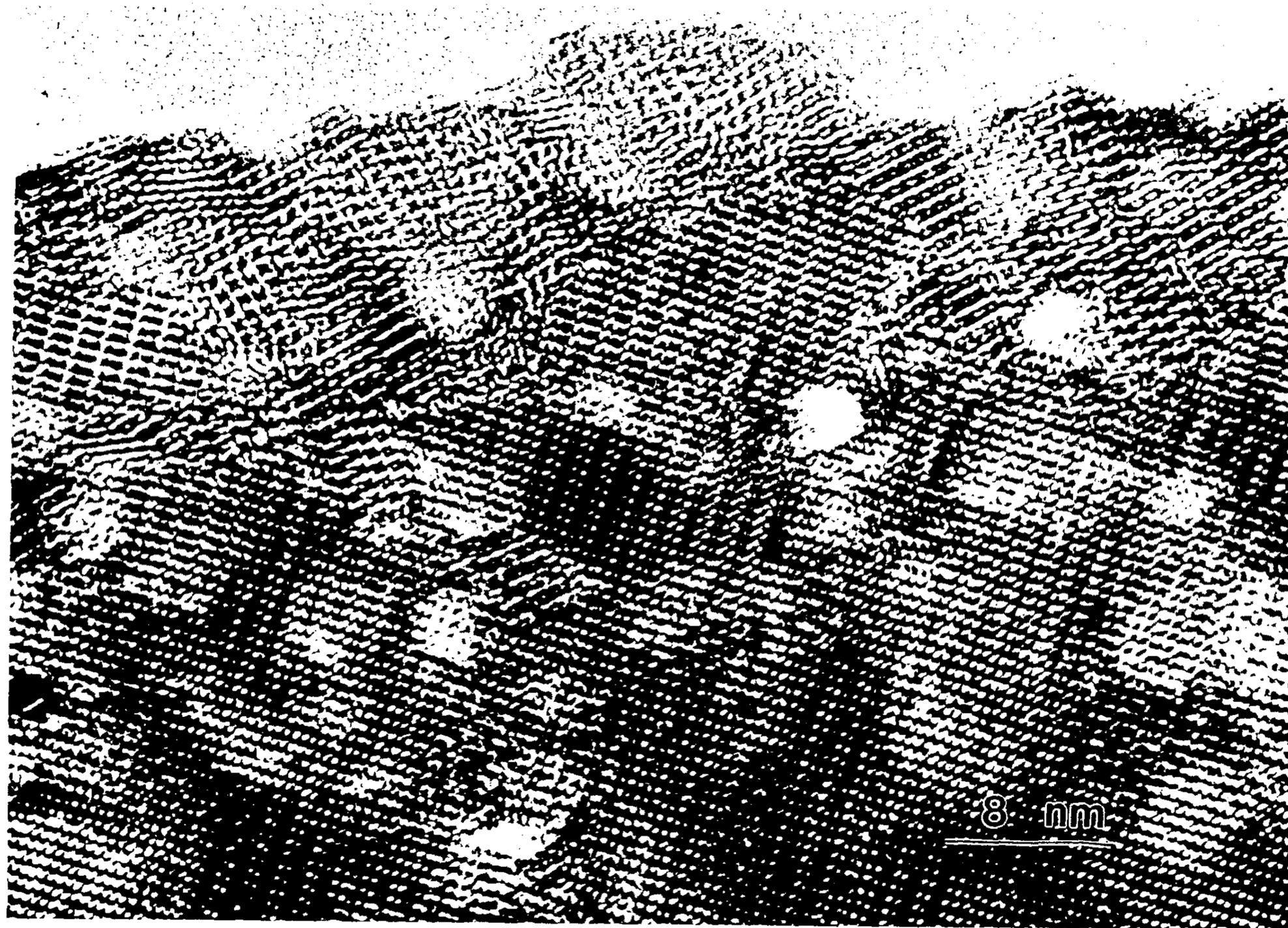
 $[001]$ 

Figure 8. High Resolution TEM image of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$, showing the damaged structure by the electron beam irradiation. The incident beam is parallel to $[10\bar{1}]$ direction. The voids have formed at kinks in ledges on surfaces.

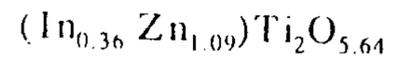
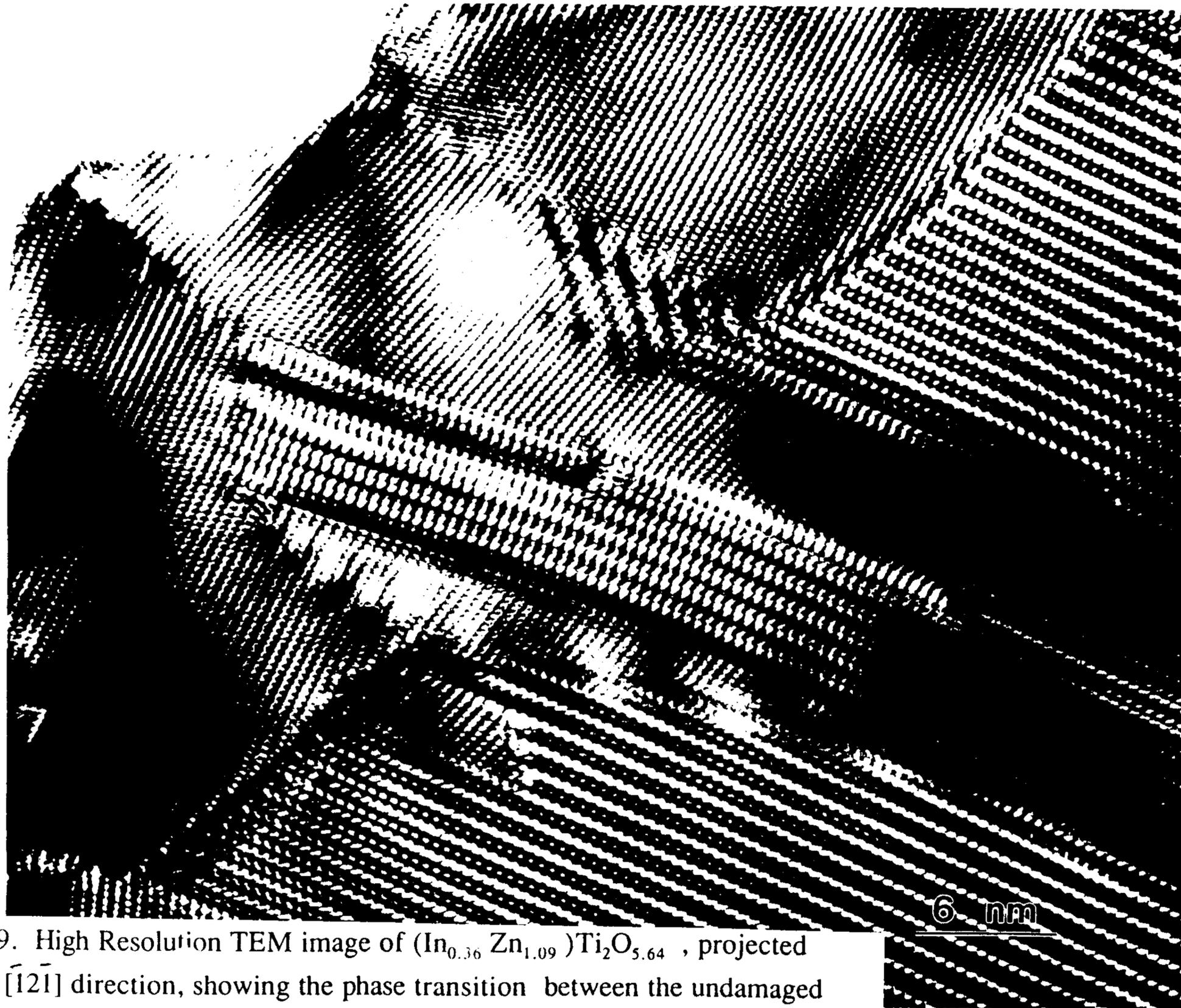
 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 

Figure 9. High Resolution TEM image of $(\text{In}_{0.36}\text{Zn}_{1.09})\text{Ti}_2\text{O}_{5.64}$, projected along the $[\bar{1}2\bar{1}]$ direction, showing the phase transition between the undamaged modulated structure and damaged unmodulated structure. The interface gradually moves downward as the irradiation damage progresses during the observation.