

알바이트의 Si-Al 배열상태 연구를 위한 에너지여과 투과전자현미경의 CBED법 적용

Application of CBED Techniques of Energy Filtering TEM for Si-Al Disordering Study of Albite

이 영 부 (Young Boo Lee)¹ · 김 윤 중 (Youn Joong Kim)^{1,*} · 이 정 후 (Joung Hoo Lee)²

¹한국기초과학지원연구원
(Korea Basic Science Institute, Daejeon, 305-333, Korea)

²전북대학교 지구환경과학과
(Department of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National Univ., Chonju 561-756, Korea)

요약: Na-장석(Amelia albite)의 1100°C 등온가열에 대한 XRD 분석결과는 Si-Al의 재배열에 의한 급격한 구조변화를 보여주며 4일 이상의 가열에 의해 저온형에서 고온형으로의 상전이를 보였다. TEM의 제한시야전자회절(SAED)법을 이용하여 구조변화 인지를 시도한 결과, 변화의 양상은 보이거나 측정 오차에 의해 Si-Al 배열상태의 정량화가 어려웠다. 수렴성빔전자회절(CBED)법을 이용한 연구결과, 관찰을 위한 최적 실험조건은 냉각 시료지지대의 사용과 120 kV의 가속전압, 37 μ m 크기의 C3 조리개, 25 nm의 빔 크기로 나타났다. 알바이트의 구조변화에 따라 HOLZ 선이 두드러진 변화를 보인 방향은 $[\bar{4}18]$ 방향에서 약 -1.2° 회전한 방향으로 파악되었으며, 이 방향에서는 저온형과 고온형 알바이트에서 두 HOLZ 선의 폭이 서로 반대로 나타나 Si-Al 배열상태의 뚜렷한 구별이 가능하였다.

주요어: 알바이트, Si-Al 배열상태, 제한시야전자회절, 수렴성빔전자회절, HOLZ 선

ABSTRACT: XRD studies on annealed Na-feldspar (Amelia albite) at 1100°C showed rapid structural changes due to Si-Al disordering, which resulted in phase transformations from low albite to high albite by 4-days annealing test. TEM SAED analyses on the annealed samples revealed a trend of structural changes, but estimation of the structural state was difficult due to a large deviation of the SAED data. Optimum conditions of CBED analyses on albite was established by employing a cooling specimen holder, 120 kV of acceleration voltage, 37 μ m of condenser aperture size and 25 nm of spot size. A proper orientation showing distinct changes of HOLZ lines corresponding to the structure changes of albite turned out to be close to the $[\bar{4}18]$ direction with -1.2° tilting, where the width of two HOLZ lines in low albite was opposite to those in high albite.

Key words: albite, Si-Al disordering, SAED, CBED, HOLZ line

*교신저자: y-jkim@kbsi.re.kr

서 론

지구상에 광범위하게 분포하는 장식광물은 육안으로 관찰되는 미세구조부터 편광현미경으로 관찰되는 μm 크기의 미세구조, 전자현미경으로 관찰이 가능한 nm 크기의 초미세구조까지 다양한 형상의 구조를 보인다(Deer *et al.*, 2001, Lee *et al.*, 2003). 투과전자현미경(TEM)으로는 약 직경 $0.1 \mu\text{m}$ 영역에서 구조 정보를 얻을 수 있는 제한시야전자회절(Selected Area Electron Diffraction: SAED)법과 직경 수 nm 영역에서 보다 정밀한 구조 정보를 얻을 수 있는 수렴성 빔전자회절(Convergent Beam Electron Diffraction: CBED)법이 재료 분야에서는 활발히 이용되어 왔다. CBED법은 광학현미경의 수렴편광(conoscopic illumination)을 이용한 간섭상의 관찰법과 원리가 유사한데 전자빔을 초미세 영역에 수렴시킴으로써 3차원적인 결정학적 정보를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 구조의 변화에 민감하게 반응하는 ZOLZ (Zero-Order Laue Zone) 원반 내의 HOLZ (High-Order Laue Zone) 선을 이용하면 XRD보다 더 정밀한 구조 변화 자료를 획득할 수 있는 특징이 있다(그림 1 참조; Spence and Zuo, 1992; Williams and Carter, 1996).

그러나 광물 연구에서는 CBED법의 응용이 크게 제한되어 왔는데 가장 큰 요인으로는 전자빔을 집중함으로써 주로 이온 결합으로 구성되어 있는 광물의 구조가 빠른 시간에 파괴되어 관찰 및 기록이 어렵기 때문이다. 또한 대부분의 광물은 일반 재료에 비해 격자상수가 크고 대칭도가 낮기 때문에 CBED 기법을 적용하는 것과 획득한 자료를 해석하는 것이 모두 어려운 실정이다.

이러한 문제점을 극복하기 위해서 이번 연구에서는 CBED 도형의 획득이 보다 용이한 에너지여과 투과전자현미경(Energy Filtering TEM: EF-TEM)과 시편을 냉각시킴으로써 전자빔에 의한 손상을 최소화할 수 있는 냉각 시료지지대를 이용한 CBED 연구를 시도하였다. EF-TEM은 전자빔과 시편의 상호 작용에서 생긴 손실된 에너지를 가진 전자를 전자현미경 칼럼에 부착된 에너지 분광광차를 이용하여 걸러냄으로써 보다 선명한 전자회절도형 및 CBED 자료를 얻을 수 있다(Reimer, 1995; Lee *et al.*, 1999). 특

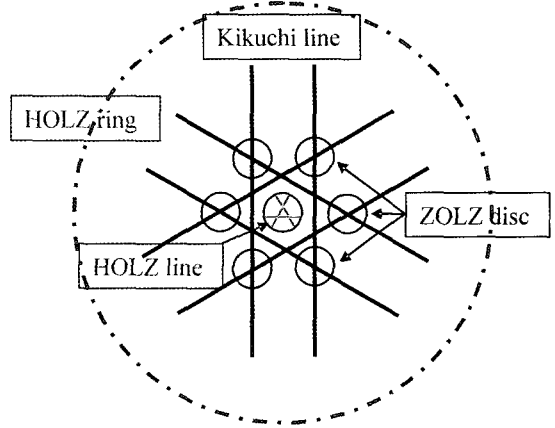


Fig. 1. Schematic drawing of a typical CBED pattern. This study is focused on variation of HOLZ lines in the central ZOLZ disc with Si-Al disordering in albite.

히, 실험 조건들을 체계적으로 점검함으로써 장식 광물에 대한 CBED법의 최적 조건을 알아보았다. 또한, HOLZ 선 자료를 이용하여 알바이트 장식 내의 Si와 Al의 배열 상태를 분석할 수 있는 방법을 개발하였다.

연구방법

연구에 사용된 장식 시료는 알바이트의 표준 시료 중 하나인 Amelia 알바이트(Virginia, U. S. A)로 직경 약 0.5 cm 의 입자들을 사용하였다. 등온가열(annealing) 실험을 위해 각 3 g 의 시료를 백금 boat에 담아 전기로 안에서 1100°C 로 다양한 기간(1일~7일)동안 가열하였다. 가열 처리된 시료는 아게이트 몰타르를 이용하여 잘게 부순 다음 XRD와 TEM 연구에 사용하였다(Kim and Lee, 2003).

XRD (일본 MAC Science사) 분석은 45 kV , 40 mA 의 조건에서 $0.5^\circ/\text{min}$ 의 속도로 29° 에서 31° 까지 10회 반복된 결과를 누적시켰으며, Al과 Si의 배열상태에 민감한 $(1\bar{3}1)$ 면과 (131) 면 peak 사이의 간격인 $\Delta 131$ 을 점검하였다.

투과전자현미경은 에너지여과형인 EM 9120 (독일 Carl Zeiss사)를 사용하였다. SAED 분석은 가속전압 120 kV 조건에서 이루어 졌으며 시편의 손상을 줄이고 선명한 회절도형을 얻기 위하여 집광렌즈의 전류를 가능한 낮추어 사용

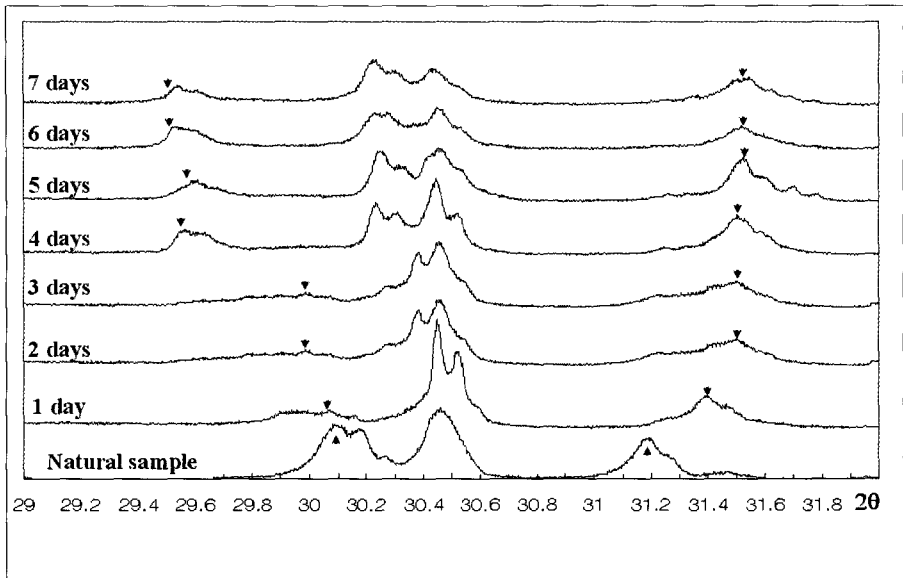


Fig. 2. XRD data of albite samples annealed at 1100°C for different durations. Note movement of ($\bar{1}31$) (left side) and (131) (right side) peaks.

하였다. 장식 광물에서 Si-Al 배열상태의 변화가 가장 잘 나타나는 [001] 방향과 [102] 방향에 대한 관찰이 주로 이루어졌다(Kim *et al.*, 2004). 전자회절도형에 대한 측정은 10배의 확대경과 거리 측정값을 0.005 mm의 정밀도로 디지털화 하여 읽을 수 있는 전용장비를 이용하였다(Lee and Kim, 1999).

CBED 실험은 냉각 시료지지대를 사용하여 수행되었는데 냉각 시료지지대는 영국 Oxford사와 미국 Gatan사의 양축 경사(double tilting)가 가능한 LN₂용 지지대를 사용하였으며 CBED 도형은 EF-TEM에 부착된 Slow-Scan CCD 카메라(1k×1k)를 이용하여 기록하였다. 가장 선명한 HOLZ 선을 얻는데 필요한 최적의 실험조건을 파악하기 위하여 가속전압, 집광렌즈(C3) 조리개의 크기 및 빔 크기를 변화시켜 자연산 Amelia 알바이트에 대한 CBED 도형을 획득하고 그 결과를 비교하였다. 또한 가열된 시료에서 얻은 HOLZ 선을 이용하여 Si-Al의 배열상태의 변화를 직접 파악하는데 효과적인 관찰 방향에 대하여 점검하였다.

연구결과

XRD 분석

1100°C로 가열된 각 시료의 X-선 회절분석 결과를 종합하면 다음과 같은 변화 양상을 보인다(그림 2). 가열을 하지 않은 시료는 ($\bar{1}31$)면의 peak와 (131)면의 peak가 잘 나타난다. 그러나 가열을 시작한 시료는 처음 1일, 2일과 3일의 시료에서 ($\bar{1}31$)면의 peak가 매우 약하게 나타나는데 가열이 진행됨에 따라 peak의 위치가 점점 저각의 2θ 방향으로 이동하였다. 이에 비해 (131)면의 peak는 전 시료에서 비교적 뚜렷하게 나타났으며 처음 3일 동안은 가열에 따라 그 위치가 점점 고각의 2θ 방향으로 이동하였다. 한편, 4일 이상 가열한 시료부터는 ($\bar{1}31$)면의 peak가 다시 선명하게 나타났으나 peak의 위치는 거의 변하지 않았으며 (131)면의 peak의 위치도 거의 고정되었다. 표 1에 Δ131 값을 정리하였는데 가열하지 않은 시료와 7일 가열한 시료가 약 1.03°에서 1.92°에 이르는 분포를 갖는 것을 알 수 있다. 그러나 전술한 바와 같이 3일 이하의 가열 시료는 ($\bar{1}31$)면의 peak의 위치가 불분명하여 Δ131 값의 오차가 비교적 크리라 예상된다.

Table 1. Values of $\Delta 131$ for Amelia albite samples from powder XRD study

Sample	2θ of (131)	2θ of ($\bar{1}\bar{3}1$)	$\Delta 131$
natural	31.194°	30.168°	1.026°
1-day annealed	31.396°	30.114°	1.128°
2-days annealed	31.504°	30.066°	1.438°
3-days annealed	31.504°	29.988°	1.516°
4-days annealed	31.506°	29.606°	1.900°
5-days annealed	31.518°	29.604°	1.914°
6-days annealed	31.518°	29.602°	1.916°
7-days annealed	31.538°	29.612°	1.922°

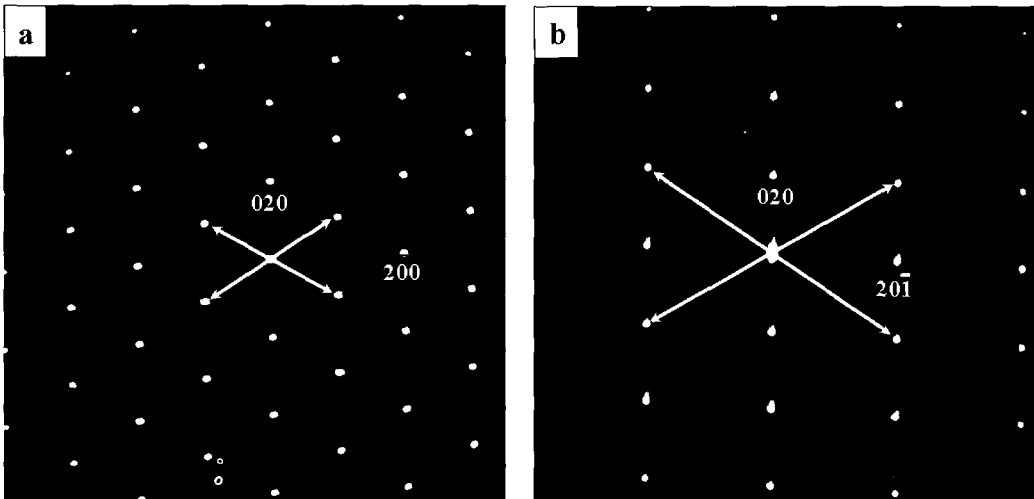


Fig. 3. SAED patterns of low albite at (a) the [001] orientation and (b) the [102] orientation. The white arrows indicate traces used in calculation.

TEM SAED 분석

투과전자현미경에서 얻어진 SAED 도형의 각을 측정하는 작업은 오차를 수반하기 쉽기 때문에 이점을 보완하는 방법으로 [001] 방향에서는 (110)면과 ($\bar{1}\bar{1}0$)면 사이의 거리($D[110]$)와 ($\bar{1}\bar{1}0$)면과 ($\bar{1}\bar{1}0$)면 사이의 거리($D[\bar{1}\bar{1}0]$)를 측정한 다음 그 비율인 $D[110]/D[\bar{1}\bar{1}0]$ 를 계산하였다. 한편, [102] 방향에서는 (22 $\bar{1}$)면과 ($\bar{2}\bar{2}1$)면 사이의 거리($D[22\bar{1}]$)와 ($\bar{2}\bar{2}1$)면과 ($22\bar{1}$)면 사이의 거리($D[\bar{2}21]$)를 측정한 다음 그 비율인 $D[22\bar{1}]/D[\bar{2}21]$ 을 계산하였다.

[001] 방향

[001] 방향의 전자회절도형은 약간 찌그러진

정육각형의 모양으로 나타나는 것이 특징적이다 (그림 3a). 이 도형에서는 **a***축과 **b***축이 나타나며 그 사이각인 ν^* 각이 관찰되는데 이 각도는 장식의 Al-Si 배열상태에 따라 민감하게 변한다 (Kim *et al.*, 2004). ν^* 각의 변화는 그림 4a의 도표에서 $D[110]/D[\bar{1}\bar{1}0]$ 의 값으로 반영하였는데 처음 3일간 가열한 시료와 4일 이상 가열한 시료의 크게 두 그룹으로 구분됨을 볼 수 있다. 그러나 전체 값의 변화폭은 작은 반면 측정오차의 폭은 커서 각 그룹 내의 변화에 대해서는 신뢰도 있는 분석이 어려웠다.

[102] 방향

[102] 방향의 전자회절도형은 약간 찌그러진 직사각형의 모양으로 나타나는 것이 특징적이다

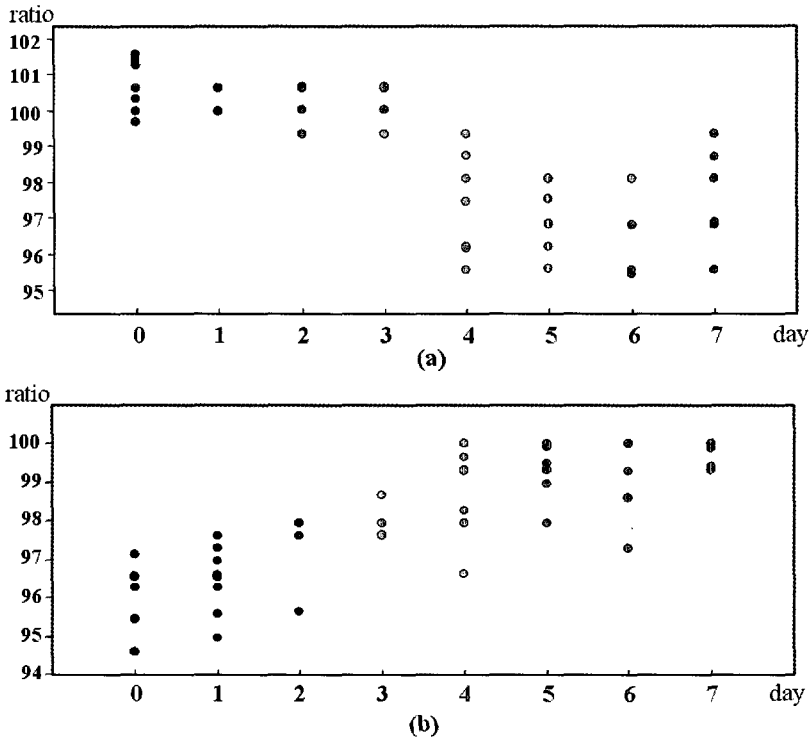


Fig. 4. Annealing time (x-axis) versus trace ratio (y-axis) for (a) $D[110]/D[\bar{1}10] \times 100$ and (b) $D[22\bar{1}]/D[\bar{2}21] \times 100$.

(그림 3b). [001] 방향에서 (020) rod를 따라 약 29° 회전했을 때 나타나는 이 도형은 (20 $\bar{1}$)면과 b^* 축이 나타나며 그 사이각은 실격자 상에서의 v 각과 유사하며, [001] 방향에서 관찰되는 v^* 각과 함께 장석의 Al-Si 배열상태에 민감하다(Kim *et al.*, 2004). 이 각의 변화는 그림 4b의 도표에서 $D[22\bar{1}]/D[\bar{2}21]$ 의 값으로 반영하였는데 처음 3일 간은 가열에 따라 그 값이 조금씩 증가하는 경향을 보이다가 4일 이상 가열한 시료부터는 거의 같은 값을 보임을 알 수 있다. 그러나 [001] 방향에서와 마찬가지로 전체 값의 변화폭에 비해 측정오차의 폭이 커서 신뢰도 있는 분석이 어려웠다.

TEM CBED 분석

장석 광물은 격자상수가 크기 때문에 역격자를 반영하는 CBED 도형의 관찰 시 ZOLZ 원반이 쉽게 겹치고 전자빔에 의한 시료 손상이 심하게 일어나기 때문에 EF-TEM을 사용하더라도

상온에서의 작업은 불가능하며 냉각 시료지지대를 사용한다 할지라도 한 장소에서 10초 이상 관찰하기가 어렵다(그림 5). 냉각 시료지지대를 사용하여 시편을 냉각할 경우 시료의 손상을 줄이는 효과뿐만 아니라 전자현미경 경통에 흔히 존재하는 탄소나 탄화수소에 의한 시편의 오염을 방지하는데도 효과가 있다. CBED 도형의 기록은 경통 하단에 부착된 Slow-Scan CCD 카메라를 이용하였는데 노출시간은 1.5초, 3초 및 6초의 조건을 비교하였다. 1.5초의 노출시간은 너무 짧아 Si-Al 배열상태의 분석에 필요한 선명한 HOLZ선을 얻을 수 없었고 6초 이상의 노출시간의 경우 시료의 손상이 누적되어 좋은 자료를 얻기 어려웠기 때문에 3초의 노출시간으로 모든 작업을 수행하였다.

가속전압의 변화

가속전압을 낮추면 전자빔의 파장이 길어지고 역격자 상에서 회절점들의 간격이 늘어나기 때문에 격자상수가 큰 물질에서 발생하는 CBED

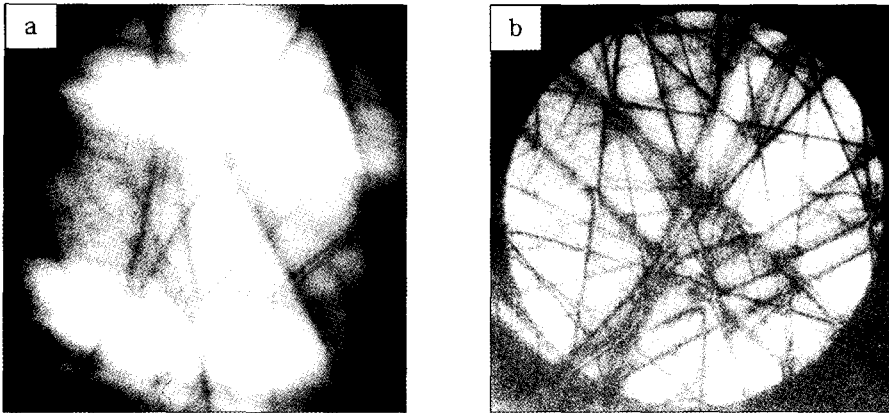


Fig. 5. CBED patterns of low albite at (a) room temperature and (b) -150°C .

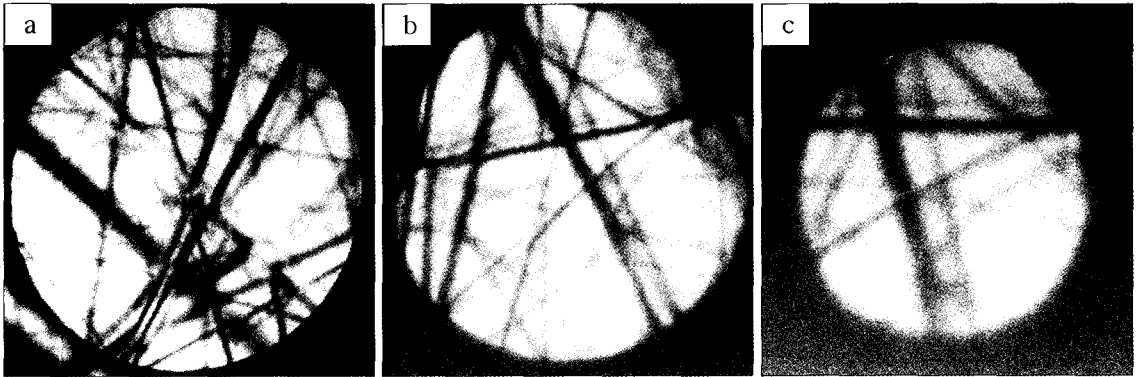


Fig. 6. CBED patterns of low albite at different acceleration voltages: (a) 120 kV (b) 100 kV (c) 80 kV (other parameters: $37\ \mu\text{m}$, 25 nm, -150°C , 3 sec).

도형의 원반 겹침을 피할 수 있는 하나의 방법이 된다. 그러나 실제 상황에서 낮은 가속전압은 전자빔의 시편 투과력을 약화시켜 관찰할 수 있는 두께에 제약을 주어 선명한 HOLZ 선을 얻기가 어려운 점이 드러났다. 그림 6은 이러한 현상을 예시하는데 80 kV의 가속전압에서는 상대적으로 작은 원반을 얻을 수는 있었지만 HOLZ 선의 선명도가 현저히 감소됨을 파악하였다.

집광렌즈(C3) 조리개 크기의 변화

C3 조리개의 크기는 실제 전자빔의 강도와 ZOLZ 원반의 크기(시료에 도달하는 전자빔의 입사각(α))에 영향을 미친다. C3 조리개의 크기별 α 는 카메라 상수와 실제 얻어진 ZOLZ 원반의 크기로 구할 수 있다. ZOLZ 원반의 겹침을 피하기 위해서는 가능한 작은 C3 조리개를

사용하는 것이 바람직하지만 그럴 경우 조리개를 통과하는 전자빔의 전체 강도가 저하되어 관찰 가능한 시편의 두께가 감소하기 때문에 보다 선명한 HOLZ 선의 획득이 어려워진다. 그림 7에 세 가지 조리개 크기에 따른 CBED 도형을 나타내었는데 보다 선명하고 세밀한 HOLZ 선의 획득을 위해서는 가장 큰 조리개($37\ \mu\text{m}$)의 사용이 불가피하였다.

빔 크기(Spot Size)의 변화

CBED 분석은 평행하고 넓게 펼쳐진 전자빔을 이용하는 SAED 분석과 달리 한 점에 수렴하는 전자빔을 사용하는데 빔 크기가 작을수록 보다 작은 영역의 구조분석이 가능한 반면 빔의 전체 강도가 낮아져 시편의 두께에 제약을 받는다. 그림 8의 결과에서 보듯이 크기가 큰 빔(100 nm 및 50 nm)을 사용할 때는 수렴성이 떨어지

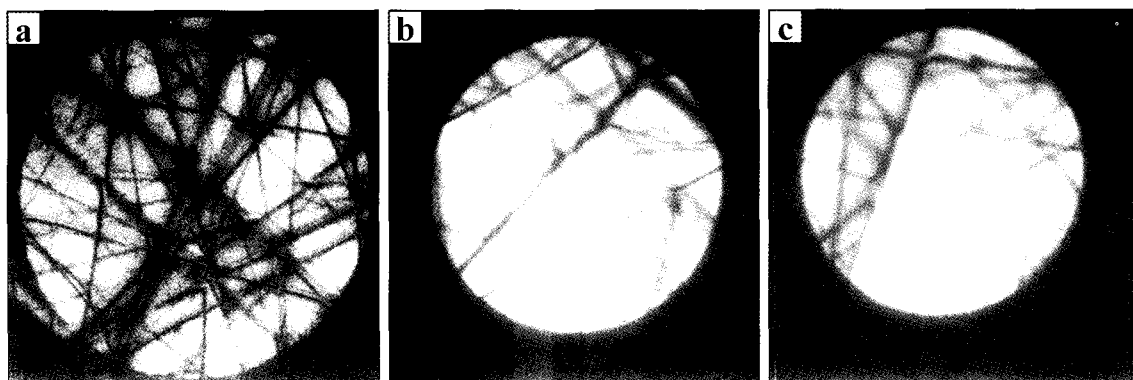


Fig. 7. CBED patterns of low albite using different C3 aperture sizes: (a) $37\ \mu\text{m}$ (b) $20\ \mu\text{m}$ (c) $10\ \mu\text{m}$ (other parameters: 120 kV, 25 nm, -150°C , 3 sec).

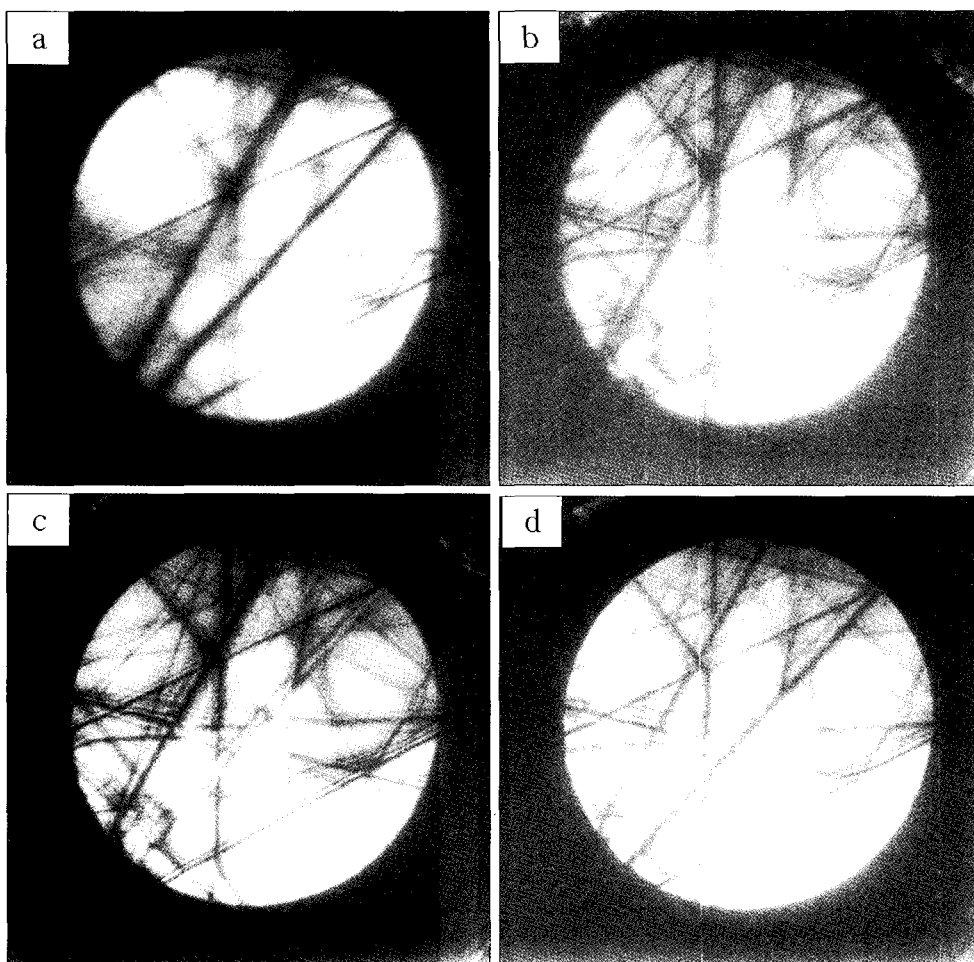


Fig. 8. CBED patterns of low albite using different spot sizes: (a) 100 nm (b) 50 nm (c) 25 nm (d) 10 nm (other parameters: 120 kV, $37\ \mu\text{m}$, -150°C , 3 sec).

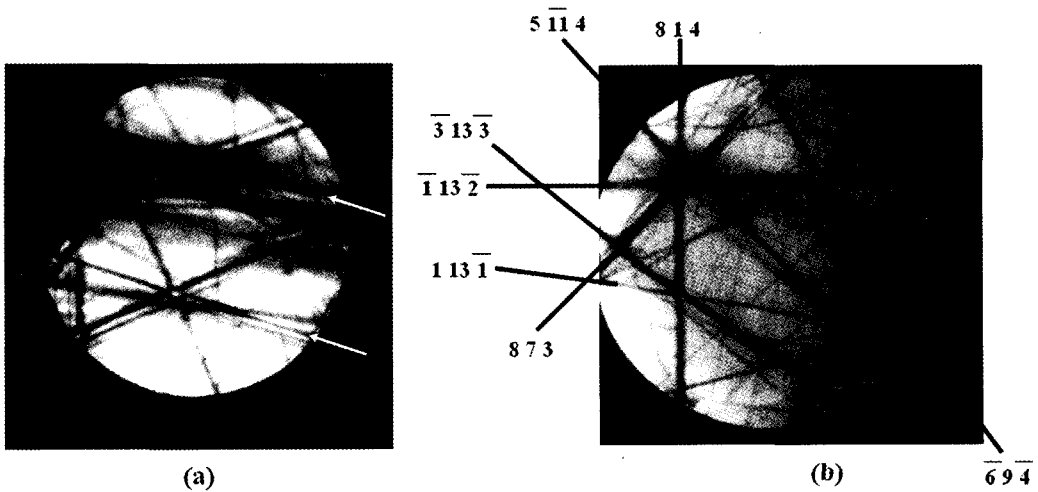


Fig. 9. (a) A CBED pattern of low albite at the $[\bar{4}18]$ direction. The white arrows indicate strong Kikuchi line pairs. (b) A CBED pattern of low albite around the $[\bar{4}18]$ direction with 0.6° tilting.

기 때문에 좋은 HOLZ 선을 얻기가 어려웠으나, 25 nm와 10 nm의 빔을 사용할 때는 비교적 선명한 HOLZ 선을 얻을 수 있었고 그 중에서도 25 nm의 빔에서 보다 세밀한 HOLZ 선의 관찰이 가능하였다.

관찰 방향의 선정

전술한 바와 같이 알바이트의 Si-Al의 배열에 따른 구조변화는 SADP 상에서 $[001]$ 방향과 $[102]$ 방향에서 가장 잘 나타난다. CBED 도형도 전자 회절에 의한 결과이기 때문에 구조변화에 따른 HOLZ 선의 변화를 관찰하려면 $[001]$ 방향이나 $[102]$ 방향이 가장 적합할 것으로 예상된다. 그러나 실제 상황에서 상기한 최적의 실험 조건을 이용하여 CBED 도형을 획득한 결과 $[001]$ 과 $[102]$ 의 정대축 방향에서는 원반이 너무 조밀하게 배열되어 있을 뿐만 아니라 전자의 비탄성산란에 기인하는 Kikuchi 선이 여러 방향에서 나타나기 때문에 선명한 HOLZ 선의 관찰이 불가능하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 $[102]$ 부근의 $[\bar{4}18]$ 방향을 관찰하였으나 $[\bar{4}18]$ 방향도 그림 9a에서 보듯이 큰 Kikuchi선이 지나고 있어 이를 피하기 위하여 0.6° 회전한 방향에서 CBED 도형을 얻었다(그림 9b). 그림 9b에서는 많은 HOLZ 선 중에서도 FOLZ (First Order Laue Zone)의 회절과 관련된 선들의 지수를 기재하였다.

그림 10은 $[\bar{4}18]$ 방향에서 -1.2° 회전한 방향에

서 얻은 자연산 Amelia 알바이트(low albite), 2일 가열한 시료, 3일 가열한 시료 및 7일 가열한 시료(high albite)의 HOLZ 선을 비교하고 있다. 그림에서 타원형으로 표시한 점은 HOLZ 선들의 교차점을 나타내는데 이들의 변화가 Si-Al disordering 변화를 파악하는데 좋은 기준을 제공할 것으로 기대되었으나 자료를 정량화하기는 어려웠다. 그러나 그림의 흰색 화살표가 지시하듯이 두 HOLZ 선의 폭이 low albite와 high albite에서 서로 반대로 나타난다는 것이 주목할 만하다. 즉, low albite에서는 좌측이 넓고 우측이 좁은 반면에, high albite에서 좌측이 좁고 우측이 넓게 나타난다.

분석 및 토의

XRD와 TEM의 SAED법을 이용한 Si-Al 배열 상태 인지

동일한 Amelia albite를 924°C 와 1073°C 에서 등은 가열한 실험(Kim and Lee, 2003) 결과와 비교할 때 본 연구에서 수행한 1100°C 로 등은 가열한 시료는 Si-Al의 disordering이 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 즉, XRD의 $\Delta 131$ 값을 기준으로 하여 살펴보면 1100°C 에서 4일 이상 가열한 시료는 이미 Si-Al의 disordering이 거의 완료된 high albite 상태임을 알 수 있는데, 이것

은 1073°C에서는 7일 동안 가열한 시료의 상태와 유사하다. 1100°C에서 1, 2, 3일 동안 가열한 시료는 intermediate albite에 속하게 되는데 (131) peak 위치의 불확실성 때문에 disordering의 정도를 정량적으로 예측하기는 어렵다.

TEM의 SAED 도형을 이용하여 disordering 정도를 알아본 결과(그림 3과 그림 4) 전체적인 평균값의 변화는 알 수 있으나 측정 오차가 너무 커서 각각의 시료에 대한 disordering 정도의 정량적인 평가는 불가능하였다. 실험 방법을 보다 정교하게 제어하고 기록장치의 성능을 향상시키는 한편(예컨대, imaging plate나 2k×2k Slow-Scan CCD 사용), 컴퓨터를 이용한 자료 분석을 수행한다면 측정 오차를 줄일 수 있으나 (Kim and Kim, 2003) 이번 실험에서는 시도되지 않았다.

TEM CBED 분석

최적의 실험조건 선정

장석의 CBED 도형 관찰 시 HOLZ 원반의 겹침 현상을 피하기는 어려웠으나 HOLZ 선의 관찰 및 분석이 주요 연구 목적이었기 때문에 실험적으로 원반의 겹침을 피하는 방법을 찾아내기 보다는 선명하고 세밀한 HOLZ 선을 얻는 실험 조건을 찾는 데 초점을 맞추었다. 이 점에서 콘트라스트가 약한 HOLZ 선을 관찰하는데 가장 방해가 되는 것은 상대적으로 콘트라스트가 강한 Kikuchi 선의 존재였다. 특히, 알바이트의 Si-Al 배열상태에 민감한 [001] 방향이나 [102] 방향에서는 HOLZ 선의 콘트라스트가 약하며 많은 Kikuchi 선이 함께 나타난다. 따라서 시편의 방향을 적절히 조절하여 Kikuchi 선을 최대한 배제시켜야 한다.

선명한 HOLZ 선의 획득을 위해서는 시편을 투과한 전자빔의 강도를 어느 정도 유지하는 상황에서 시편 두께가 두꺼운 것이 유리하다. 특히, 장석처럼 전자빔에 의한 손상이 큰 시료일 경우에는 작업 시간의 확보를 위해서도 시편의 두께는 매우 중요하다. 이 때문에 본 실험에서는 가장 높은 가속전압(120 kV)과 가장 큰 C3 조리개(37 μm)를 사용했을 때 가장 선명한 HOLZ 선의 관찰이 가능함을 확인하였다. 만약 ZOLZ 원반의 겹침을 효과적으로 피할 수 있는 방향에서 CBED 도형을 얻을 수 있다면 더욱 높은 가

속전압과 보다 큰 C3 조리개의 사용이 권장된다.

빔 크기의 선정은 다음의 세 가지 사항을 고려할 필요가 있다고 판단된다. 즉, 분석하고자 하는 영역의 크기, 빔의 강도 및 전자빔의 수렴각인데 그 중에서 HOLZ 선의 선명도에 가장 큰 영향을 미치는 것은 수렴각으로 드러났으며 수렴각이 클수록, 즉 빔 크기가 작을수록 선명도는 증가하였다. 이 점에서 빔 강도가 유지되는 한 보다 작은 빔을 사용하는 것이 보다 작은 영역에서 선명한 HOLZ 선을 얻을 수 있기 때문에 유리하다. 본 실험에서는 가장 높은 가속전압(120 kV)과 가장 큰 C3 조리개(37 μm)를 사용하여 빔의 강도를 유지시키는 한편 상대적으로 작은 빔(25 nm나 10 nm)을 이용하여 수렴각을 크게 함으로써 선명한 HOLZ 선을 얻을 수 있었다.

이상을 종합해 보면 장석에 대한 TEM의 CBED 분석의 최적 조건은 에너지 여과장치 및 냉각 시료지지대의 사용을 기본으로 하며, 본 실험에서는 120 kV의 가속전압, 37 μm 크기의 C3 조리개, 25 nm의 빔 크기, 그리고 3초의 노출시간(1k×1k Slow-Scan CCD 사용의 경우)으로 나타났다.

관찰 방향의 선정

이론적인 관점으로 보면 Si-Al의 배열에 따라 격자상수가 변하므로 관찰 가능한 거의 모든 방향에서 HOLZ 선의 변화를 관찰할 수 있다. 그러나 HOLZ 선의 선명도를 유지하고 자료의 해석을 쉽게 하기 위해서는 HOLZ 선중에서도 FOLZ (First-Order Laue Zone) 선이나 SOLZ (Second-Order Laue Zone) 선의 변화가 관찰되는 방향을 선정하는 것이 유리하다. 다른 고려 사항은 Kikuchi 선이 ZOLZ 원반에 나타나지 않아야 한다는 점이다. SAED 도형에서 나타나는 Kikuchi 선과는 달리 CBED 도형의 Kikuchi 선은 밝기가 밝고 선명도도 뛰어나 관찰하고자 하는 HOLZ 선을 교란시키는 결과를 초래한다. 마지막으로 고려할 사항은 [001] 방향 등의 고대칭 정대축은 피해야 한다. 그 이유는 이론적으로는 동력학적 회절이 나타나는 분산면과 운동학적 회절이 계산되어지는 Ewald 구의 간격이 커지기 때문이고(William and Carter, 1996), 실험적인 이유로는 정대축 방향에서는 너무 많은 회절이 일

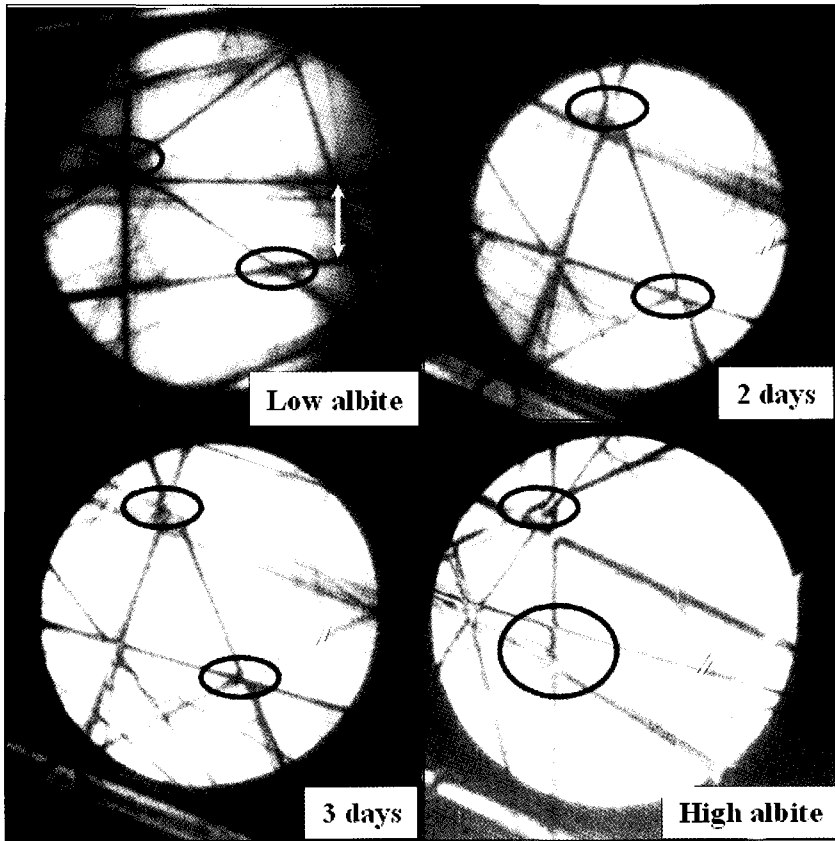


Fig. 10. CBED patterns of low albite (natural), 2-days annealed albite, 3-days annealed albite and high albite (7-days annealed) around the $[418]$ direction with -1.2° tilting. Note variations of the cross points (dark circles) and the width of HOLZ lines (white arrows).

어나서 HOLZ 선을 활용하기가 어렵고 많은 Kikucki 선이 ZOLZ 원반 내에 나타나서 HOLZ 선을 관찰할 수 없게 하기 때문이다. 관찰 방향의 선정은 이러한 모든 조건들을 고려함과 동시에 CBED 도형의 전산모사를 병행하여 HOLZ 선의 변화를 가장 뚜렷이 관찰할 수 있는 방향을 사전에 점검해야 한다.

본 연구에서는 기존의 Si-Al disordering 연구 자료를 바탕으로 $[001]$ 방향과 $[102]$ 방향을 중점적으로 점검하였다. 계산상의 예측결과 $[001]$ 방향에서의 변화는 가장 많은 면간 거리의 변화를 보이는 (110) 면과 나란한 방향의 HOLZ 선과 $(\bar{1}10)$ 면과 나란한 방향의 HOLZ 선이 가장 많은 변화를 보일 것으로 예측되었다. $[102]$ 방향에서는 $(22\bar{1})$ 면과 나란한 방향의 HOLZ 선과 $(\bar{2}21)$

면과 나란한 방향의 HOLZ 선이 가장 많은 변화를 보일 것으로 예측되었다. 그러나 전술한 이유로 정대축 방향은 이용할 수 없으므로 실제 관찰 방향은 x, y의 면지수가 비슷한 면에 의한 HOLZ 선이 관찰될 수 있는 $[001]$ 방향이나 $[102]$ 방향의 주변에서 선정하는 것이 유리할 것으로 판단되었다. 또한 미세한 변화를 보다 정밀하게 관찰하고 판단하기 위해서는 HOLZ 선 하나의 변화보다는 변화가 큰 서로 직각 방향의 HOLZ 선이 동시에 관찰될 수 있는 방향이 유리 할 것으로 판단되었다. 그러나 $[001]$ 부근의 방향들은 많은 저지수의 Kikucki 선들이 교차하고 있어 HOLZ 선을 관찰하기 어려운데 비하여 $[102]$ 부근의 방향들은 상대적으로 Kikucki 선에 의한 교란이 적기 때문에 $[102]$ 부근을 중

점적으로 점검하였다.

[418] 부근에서의 Albite의 구조변화 파악

[102] 방향으로 SAED 도형 상에서 이동한 후 약 7.6° 회전하면 [418] 방향을 만나게 되는데 이 방향은 {221} Kikucki 선이 ZOLZ 원반 내에 나타나(그림 9a) HLOZ 선의 변화를 관찰하기가 효과적이지 않다. 이를 해결하기 위하여 Kikucki 선과 직교하는 방향으로 조금씩 회전하면서 연속적인 CBED 도형을 얻음으로써 알바이트의 구조변화를 잘 나타내는 방향을 선정하였다. 그 결과 [418] 방향에서 0.6° tilting하여 얻은 도형(그림 9b)과 -1.2° tilting하여 얻은 도형(그림 10)에서는 비교적 선명한 HOLZ 선을 얻을 수 있었다. Si-Al의 배열에 따라 이들이 어떻게 변화하는지 점검하였는데 2일간 가열한 시료와 7일간 가열한 시료에서 두드러진 변화가 관찰되었다(그림 10). 즉, (532)면과 거의 나란한 선과 (473)면과 거의 나란한 선의 교점(검정 타원형 표시)이 두드러지게 이동하였다. 또한, (3110)면과 거의 수직인 방향의 뚜렷한 두개의 HLOZ 선은(흰색 화살표시) 거의 나란하지만 low albite와 high albite에서 폭의 변화가 서로 반대로 나타났다. 그러나 각 시료에 대해 정확히 같은 실험 조건을 설정하는 것은 용이하지 않았으며, 특히 양측 경사 시료지지대의 제한 때문에 서로 다른 시편을 같은 방향으로 정확하게 회전시켜 관찰하는 것이 기술적으로 어려워 실험적인 오차를 쉽게 유발시켰다. 추후 CBED의 전산모사 작업과 함께 보다 다양한 방향에서 HOLZ 선의 변화상을 체계적으로 점검하는 실험이 요구된다. 또한 시편의 관찰 방향을 일정하게 유지하기 위해서는 양측 경사가 가능한 냉각 시료지지대보다는 360° 회전이 가능한 냉각 시료지지대의 사용이 권장된다.

결 론

1) Amelia 알바이트의 1100°C 등은 가열 실험시 Si-Al의 disordering 속도가 매우 빠르게 진행되는데, XRD 분석 결과 약 4일 간의 가열에 의해 저온형(low albite)에서 고온형(high albite)으로 전이함이 드러났다.

2) TEM의 제한시야전자회절(SAED)법을 이용하여 구조변화 인지를 시도한 결과 변화의 양

상은 보이나 측정 오차에 의해 Si-Al 배열상태의 정량화가 어려웠다.

3) TEM의 수렴성빔전자회절(CBED) 분석의 최적 조건은 에너지 여과장치 및 냉각 시료지지대의 사용과 120 kV의 가속전압, 37 μm 크기의 C3 조리개, 25 nm의 빔 크기, 그리고 3초의 노출시간(1k×1k Slow-Scan CCD 사용의 경우)으로 나타났다.

4) [418] 방향에서 약 -1.2° 회전한 방향에서 관찰되는 HOLZ 선은 가열에 따른 알바이트의 Si-Al 배열상태를 연구하는데 유용한 정보를 제공하였다. 즉, 저온형(low albite)과 고온형(high albite)에서 두 HOLZ 선의 폭이 서로 반대로 나타나 Si-Al 배열상태의 뚜렷한 구별이 가능하였다. 그러나 자료의 정량화를 위해서는 추가적인 작업이 필요하다.

사 사

사진 자료의 정리를 도와주신 한국기초과학지원연구원 김진규 연구원께 감사드립니다. 또한 바쁘신 시간을 내어 원고의 교정에 도움을 주신 안중호 교수님과 익명의 심사위원께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (2001) *Rock-Forming Minerals*, Vol. 4A, 2nd eds., Framework Silicates: Feldspars, The Geological Society, London, 972pp.
- Kim, Y.-M. and Kim, Y.-J. (2003) Accurate interpretation of electron diffraction data acquired by imaging plates, *Korean J. Electron Microscopy*, 33, 195-204.
- Kim, Y.-J. and Lee, Y.-B. (2003) XRD and TEM investigation of structures and phase transformations in albite, *J. Mineral. Soc. Korea*, 16, 91-106.
- Kim, Y.-J., Lee, Y.-B., Park, B.-K., and Lee, J.-H. (2004) An investigation on structural analysis of feldspars by electron diffraction patterns, *J. Mineral. Soc. Korea*, 17, 177-187.
- Lee, S., Kim, Y.-J., and Moon H.-S. (1999) Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by EF-TEM, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841-2848.
- Lee, Y.-B. and Kim, Y.-J. (1999) An investigation of lattice parameter measurement of inorganic crystals by electron diffraction patterns, *Korean J. Electron*

- Microscopy, 29, 75-81.
- Lee, Y.-B., Kim, Y.-J., Lee, S.-H., and Lee, J.-H. (2003), A study on microstructures and chemistry of anorthoclase using electron microscopy, J. Mineral. Soc. Korea, 16, 233-244.
- Reimer, L. (ed.), (1995) Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy, Springer, 424pp.
- Spence, J.C.H. and Zuo, J.M. (1992), Electron Microdiffraction, Plenum, 358pp.
- Williams, D.B. and Carter C.B. (1996) Transmission Electron Microscopy, Plenum, 729pp.
-
- 2004년 12월 1일 원고접수, 2004년 12월 17일 게재승인.