

투과전자현미경을 이용한 $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ 의 3차원적 구조 분석

김진규, 강성권¹, 김완철¹, 김윤중*
한국기초과학지원연구원 나노환경연구부 전자현미경팀
¹충남대학교 화학과

Three-dimensional Structure Analysis of $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ by Transmission Electron Microscopy

Jin Gyu Kim, Sung Kwon Kang¹, Wan Cheol Kim¹ and Youn Joong Kim*

Division of Nano-Material & Environment Science, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong,
Yusung-Gu, Daejeon, 305-333, Korea

¹Dept. of Chemistry, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received November 24, 2004; Accepted December 22, 2004)

ABSTRACT

The three dimensional(3D) structure of an inorganic crystal, $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ (space group $P4/nmm$, $a = 4.26 \text{ \AA}$ and $c = 10.37 \text{ \AA}$) was solved by electron crystallography. High resolution electron microscopy (HREM) images from 3 different major zone axes and selected area electron diffraction patterns from 16 different zone axes were combined to obtain a 3D information. A crystallographic image processing (CIP) of HREM images was used for more accurate determination of the crystal structure. As a result of this electron crystallography, average phase errors ($\langle\Phi_{r,e}\rangle$) of [001], [100] and [110] HREM images are 17.0° , 8.3° and 21.9° , respectively. X ray crystallography of $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ has attempted to compare accuracy of the structure determination by electron crystallography, which resulted in the cell parameters of $a = 4.2976(6) \text{ \AA}$ and $c = 10.287(2) \text{ \AA}$, and the R factor($R_{97\%}$) of 4.16%.

Key words : Crystallographic image processing (CIP), Electron crystallography, HREM, Inorganic crystal, Three-dimensional (3D) structure analysis

서 론

단결정 X-ray 회절에 의한 구조분석의 기법은 현재 까지 가장 완벽하고 정확한 것으로 알려져 있다. 하지

만 최근에 들어 수십 마이크로에서 수 나노 크기의 물질 분야의 연구가 활발히 진행됨에 따라 투과전자 현미경에 의한 구조 분석의 필요성이 대두되고 있다.

X-ray 회절에 비해 전자 회절은 시험 물질과의 보다 강한 상호작용을 수반하게 되어 단결정 X-ray 구

* Correspondence should be addressed to Dr. Youn Joong Kim, Division of Nano-Material & Environment Science, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yusung-Gu, Daejeon, 305-333 Korea. Ph.: (042) 865-3596, FAX: (042) 865-3939, E-mail: y-jkim@kbsi.re.kr

조분석에 비해 1,000배 이상 작은 시편에 대하여도 충분한 강도를 지닌 회절 도형을 얻을 수 있고, 또한 운동학적 조건이 성립되는 얇은 시편일 경우 고분해능 이미지를 통하여 X-ray 회절에서는 불가능한 결정학적 구조인자의 위상을 직접적으로 결정지을 수 있다는 장점이 있다. 이와 반대로 투과전자현미경에 의한 구조 분석은 X-ray 회절에 의한 일반화된 구조 분석 기법과 달리 다음과 같은 여러 가지의 어려움을 수반한다는 단점을 가지고 있다.

첫째로, 특수한 환경을 제외하고는 항상 동력학적 회절 현상과 비선형적 효과를 수반한다(Zou, 1995).

둘째로, 전자기렌즈 수차에 의한 고분해능 상의 일그러짐, 정대축 방향의 정확도 및 다중 회절 현상 등의 방해인자로 인하여 자료의 직접적인 해석이 매우 어렵기 때문에 반드시 전산모사를 이용하거나 X-ray 구조해석의 병행이 수반되어야 한다(Zou, 1995).

셋째로, 시편 기울기의 제한으로 인해 하나의 시편 내에서는 완벽한 3D 정보를 획득할 수 없다. 이와 같은 단점을 극복하고자 시편제작에서 구조해석에 이르기까지 그 절차 도중 커다란 오류를 범하지 않기 위해서는 상당한 시간과 전문적이 지식을 요구하게 된다(Dorset, 1995; Dorset et al., 1997).

본 연구에서는 투과전자현미경을 이용하여 무기물의 구조 분석을 위한 실험적 방법, 전산모사 및 프로그램을 이용하여 보다 빠르고 정확한 구조해석 및 구조 정밀화의 방법을 제시하고 또한 X-ray 분석결과와의 정확도를 비교하고자 한다.

실험 방법

$\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ 시편은 단결정으로 성장시키기 어려운 분말형태이고, 산란강도가 다소 강한 무기질로 이루어져 있으며, 아직 알려지지 않은 구조체이기 때문에 본 연구에 적절한 시편으로 고려되었다. TEM 시편은 상기 시료가 분말형태라는 점을 고려하여 기계적 연마와 이온 밀링을 통한 인공적 결함의 발생을 억제하고자 분쇄 및 분산 방법을 사용하였고, TEM 그리드는 카본막의 비정질 층에 의한 이미지 훼손을 방지하고자 구멍이 난(holey) 그리드를 사용하였다.

결정질의 구조 분석을 위해서는 우선적으로 역격자 공간의 규명이 필요하다. 이를 위해서 시편 기울기가 용이(x -tilting = $\pm 30^\circ$, y -tilting = $\pm 60^\circ$)한 EM912 Omega(Carl Zeiss Co., 120 kV)를 사용하여 30여개의 정대축 방향을 관찰하였다. 회절패턴의 기록은 film의 digitization의 과정에 발생할 수 있는 비선형 효과나 film의 구부러짐에 의해 발생하는 d-spacing의 오차를 줄이기 위하여 전자현미경 컬럼에 부착한 디지털 카메라를 이용하였다(MegaviewIII, FOV = 7×9 cm). 고분해능 이미지를 획득하기 위해서 JEOL·ARM 1300 S(point resolution 1.17 Å at 1250 kV)를 사용하였다. 자료의 정확한 해석을 위해서 자료 획득에 사용되는 detector(CCD, TV camera)의 정확한 카메라 상수 및 배율 보정을 표준시편을 이용하여 실시하였다. 보정된 데이터의 분석 및 해석을 위해서 다양한 프로그램을 사용하여 비교 검토를 실행하였다. 먼저 회절패턴의 분석을 위해서는 ELD(Zou et al., 1993)를 사용하였고, 역격자의 정보를 가지고 상기 시료의 격자상수를 구하기 위해 TRICE(Zou et al., 2004)를 사용하였다. 고분해능 이미지의 해석을 위해서는 Digital Micrograph(Gatan)와 CRISP(Hovmöller, 1992)를 사용하였고, 실격자 공간의 모델링은 ATOMS를 이용하였다. 마지막으로 TEM을 이용한 구조분석의 정확도를 확인하기 위해 단결정 회절분석기(CAD-4, Enraf-Nonius)를 이용한 결과를 비교함으로써 상기 결정체의 구조를 결정지었다.

결과 및 고찰

규명되지 않은 상기 시료의 3차원적 정보를 얻기 위해서는 먼저 역격자 공간을 통하여 결정계와 격자상수를 규명할 필요가 있다. 이를 위해서는 우선 하나의 정대축 방향의 회절도형에서 시편 기울기에 따른 3개 이상의 연속적인 회절도형을 얻어야 한다. 연속적인 회절도형은 기울기 각도의 관계를 재조합하면 3차원적으로 역격자 공간에 확장될 수 있다. 각각의 회절패턴간의 기울기 각도는 다음과 같은 관계식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\theta = \cos^{-1}[\cos(x_1)\cos(y_1)\cos(x_2)\cos(y_2) + \cos(x_1)\sin(y_1)\cos(x_2)\sin(y_2) + \sin(x_1)\sin(x_2)]$$

여기서 θ 는 회절패턴간의 직접적 기울기 각도를 나타내고, x_1, x_2 는 double-tilt holder의 x축 각도 좌표를 나타내며 y_1, y_2 는 y축 각도좌표를 나타낸다. Holder 및 고니오미터의 부정확도에 의해 발생하는 오차를 줄이기 위하여 Fig. 1에 나타난 것처럼 3개의 연속적인 회절도형을 이용하였다. 화살표는 임의의 정대축 방향에서 다른 정대축 방향으로 이동하기 위한 기울기 축을 나타낸 것이다. Fig. 1에 나타난 모든 회절도형의 지수 매기기는 Fig. 1-d에 나타난 것처럼 3차원적인 역공간

으로 확장된 후 격자상수가 정해진 후에야 비로소 실행 될 수 있다. 각각의 회절도형의 분석 결과와 시편의 격자상수는 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 결과를 살펴보면 각각의 경우에 따라 격자상수의 값이 다른 것을 알 수 있는데, 이것은 기울기 각도의 값이 계산의 의한 값에 대하여 발생한 오차에 의한 것으로 사료된다. 이러한 오차는 정대축 방향의 정확도, 고니오미터와 holder의 불안정도에 의존하므로 사용되는 장비의 고니오미터 및 holder의 기울기에 대한 보정값을 미리 계산하는 것이 필요함을 알 수 있다. 역공간의 회절도형의 통하여 결정된 격자상수로부터 상기 결정질은 orthogonal system에 해당이

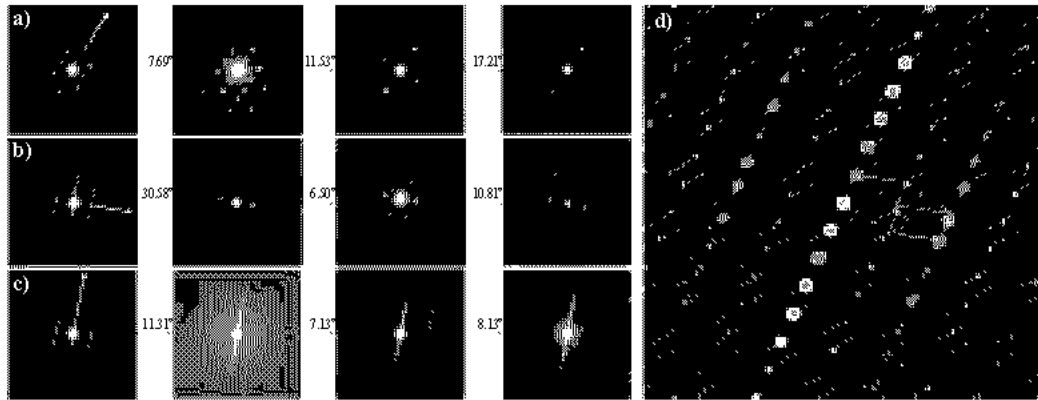


Fig. 1. Tilting series of the three zone axes and construction of the reciprocal space (the black arrows indicate the tilting sequence).

Table 1. Cell parameters of $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ determined by diffraction pattern series

Zone axes	Experimental tilting angle (°)					Calculated tilting angle (°)	Estimated cell parameters
	x1	y1	x2	y2	Tilting angle		
#1	[110]	2.7	11.1	-	-	-	a=4.36Å, α=90.5°
	[320]	2.7	11.1	1.6	-0.1	11.25	b=4.41Å, β=90.4°
	[210]	1.6	-0.1	0.9	-7.9	7.83	c=10.17Å, γ=90.8°
	[310]	0.9	-7.9	0.0	-15.9	8.05	
#2	[101]	15.1	17.2	-	-	-	a=4.26Å, α=91.9°
	[201]	15.1	17.2	6.1	1.2	18.10	b=4.31Å, β=91.2°
	[301]	6.1	1.2	0.1	-8.3	11.22	c=10.29Å, γ=90.4°
	[401]	0.1	-8.3	-3.8	-15.5	8.18	
#3	[110]	2.7	11.1	-	-	-	a=4.32Å, α=91.9°
	[441]	2.7	11.1	26.0	8.0	23.49	b=4.34Å, β=90.7°
	[331]	26.0	8.0	32.2	6.7	6.30	c=10.27Å, γ=90.2°
	[221]	32.2	6.7	43.0	5.3	10.86	

Average cell parameters a = 4.31Å, b = 4.35Å, c = 10.24Å, α = 91.4°, β = 90.8°, γ = 90.5°

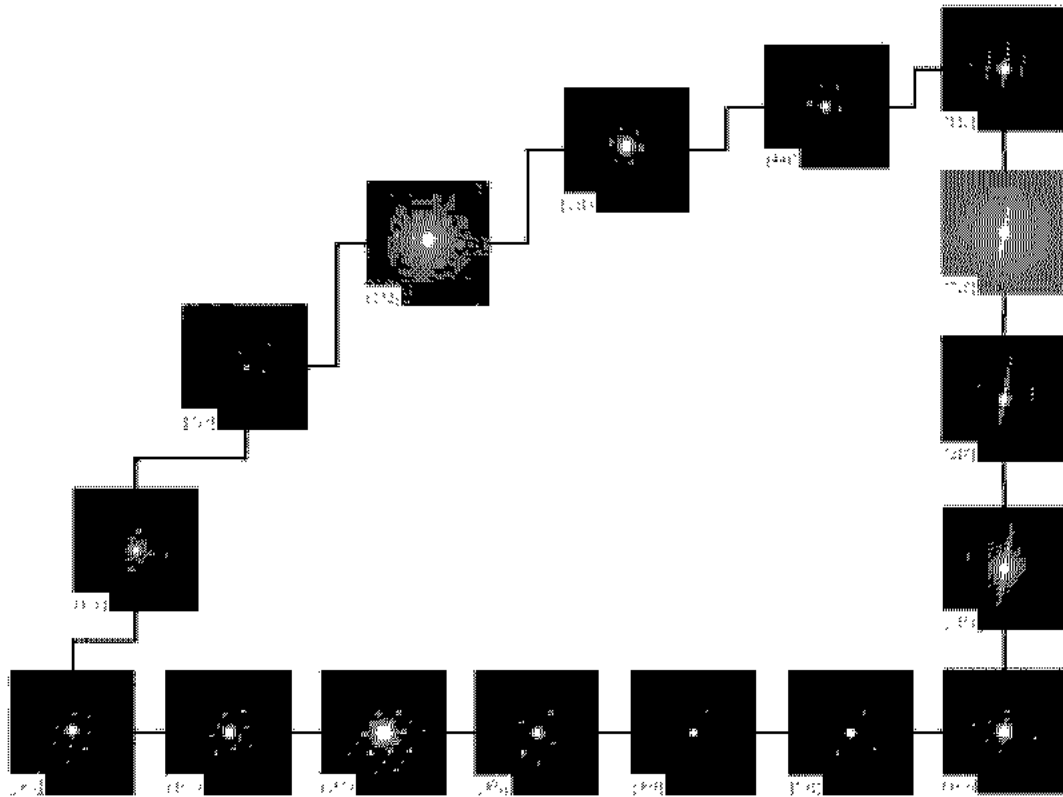


Fig. 2. Parts of the ED patterns used for 3D reciprocal space construction of the $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ structure.

되며, 그 중에서도 tetragonal system에 해당된다는 것을 예측할 수 있다.

이를 바탕으로 대략 30여개의 정대축 방향에 대한 회절패턴을 얻은 후, 결정계에 따른 등가 방향을 제외한 16개의 방향을 구별하여 3차원적인 역격자 공간에 대한 회절도형의 관계를 기록하였다(Fig. 2). Fig. 2의 회절도형으로부터 결정학적 규약(International Tables for Crystallography, 1983)에 따른 정방정계의 대칭성의 관계를 조사하기 위하여 세 방향의 주요 정대축인 [001], [100], [110] 방향을 선택하였다.

고분해능 이미지는 다중 회절과 비선형효과를 피하기 위해서 시편의 가장 얇은 쪽을 선택하여 기록을 하였다. 또한 CTF(contrast transfer function)의 결정을 위해 비정질이 포함된 영역을 선택하여 기록하였다. 각각의 고분해능 이미지로부터 결정학적인 대칭성을 알아보기 위하여 CIP(crystallographic image proces-

sing)를 수행하였다. 본 연구에서는 [100] 방향의 고분해능 이미지를 선택하여 대칭성의 결정에 대한 단계별 과정을 논의한다.

먼저 시편의 가장 얇은 쪽에 해당되는 영역의 고분해능 이미지를 weak phase object로서 간주한다면, 이미지의 푸리에 변환 $I(u)$ 는 투영된 패턴설의 푸리에 변환 $\Phi(u)$ 과 다음과 같은 관계에 있다고 할 수 있다.

$$I(u) = D(u) \sin \chi(u) \Phi(u)$$

여기서 $D(u) \sin \chi(u)$ 는 CTF이며, $D(u)$ 는 CTF의 제동 함수이다. 또한,

$$\chi(u) = \pi \epsilon \lambda u^2 + (\pi C_s \lambda^3 u^4) / 2$$

이며, ϵ 는 탈초점 값이고, C_s 는 구면수차 상수이며, λ 는 파장에 해당된다. 푸리에 변환 $I(u)$ 의 amplitude는 $\sin \chi(u) = 0$ 인 위치에서는 "0"이 된다. 즉, 역공간 상의 이런 지점에서는 어떠한 정보도 이미지에 기여를 하지

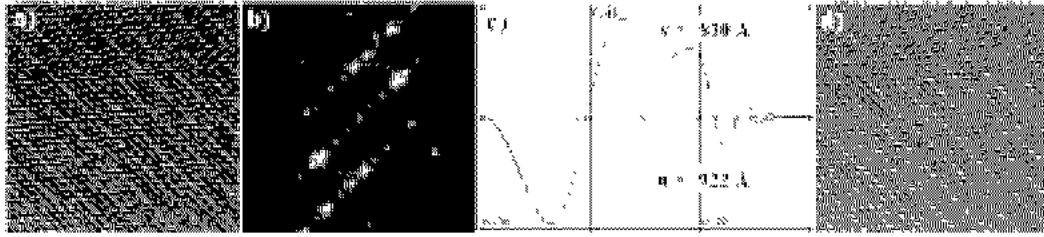


Fig. 3. The defocus and astigmatism values in the [100] HREM image were estimated from the dark rings in the FT using an elliptical approximation by CRISP: a) original image; b) FT of the a); c) CTF approximation; d) applied image.

Table 2. Summary of image processing of the HREM images

Zone axis	Cell parameters	2D symmetry	No. of unique reflections	RA (%)	Φ_{res} (°)
[001]	$a = 4.29, b = 4.29, \gamma = 90^\circ$	p4	11	46.0	17.0
[100]	$a = 10.39, b = 4.21, \gamma = 90^\circ$	pmg	23	34.8	8.3
[110]	$a = 10.32, b = 3.03, \gamma = 90^\circ$	pmm	18	37.8	21.9

않는다. 이런 지점이 CTF의 교차지점에 해당이 되며, 이를 통해서 $\varepsilon, C_s, \lambda$ 들의 값을 예측할 수 있다(Zou et al., 1996).

Fig. 3은 [100]방향의 HREM 이미지의 푸리에 변환을 나타낸 것이다. Fig. 3-b에 의하면 비정질 영역에 의한 Dark ring의 중심은 면간거리가 약 2.37Å인 지점에 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. 이 지점을 CTF의 교차지점으로 정하면 탈초점(ε)은 약 -876Å이고 비점수차는 $\pm 46\text{Å}$ 임을 예측할 수 있다. Fig. 3-c는 타원의 두 수직인 방향(\mathbf{u}, \mathbf{v})에 대하여 CTF를 결정한 것이다. 일단 CTF가 결정이 되면 projected potential $\Phi(\mathbf{u})$ 의 푸리에 변환은 다시 다음과 같이 얻어 낼 수 있다.

$$\Phi(\mathbf{u}) = \frac{I(\mathbf{u})}{D(\mathbf{u})\sin\chi(\mathbf{u})}$$

이 식은 결정질이나 비정질 모두에 사용 될 수 있으며, CTF가 positive인 지역의 $\Phi(\mathbf{u})$ 와 $I(\mathbf{u})$ 는 같은 phase를 갖지만, CTF value가 negative인 지역에서는 $\Phi(\mathbf{u})$ 의 phase는 $I(\mathbf{u})$ 에 비해 180° shift가 되게 된다. 이것을 보정하기 위해 CTF value가 negative에 해당되는 phase들은 180° 를 추가하여 shift를 하여 비교하였다(Fig. 3-a와 3-d). 또한 일반적으로 $\Phi(\mathbf{u})$ 의 진폭은 CTF의 결정의 정확도에 민감하게 의존하게 되므로 CTF의 영향을 받지 않는 회절도형으로부터 결정하는

것이 좋지만 본 연구에서는 이를 고려하지 않고 시도를 해보았다.

CTF에 의해 위상을 보정 한 후에 2차원적 역공간의 격자를 결정하였다. 먼저 푸리에 변환의 회절점들을 사용하여 2차원적 단위포의 상수를 결정하였다(Table 2). 각 격자점의 phase를 정밀화하기 위해서 격자점 주위의 9×9 픽셀의 테두리로부터 background를 제거하였고, 격자점 주위의 2×2 픽셀에 해당하는 영역을 적산하였다. 한편 진폭의 정밀화는 격자점 주위의 3×3 픽셀 영역을 적산하였다. 투영된 potential map의 2차원적 plane group은 17개의 그룹으로 나누어지고, 각각의 plane group에 대하여 대칭관계에 놓인 격자점들의 위상관계는 각각 다르게 된다(International Tables for Crystallography, 1983), 특히 potential map이 중심 대칭요소를 지닐 경우에는 위상은 0 또는 180° 를 가지게 된다.

Fig. 4에서는 [100] 방향의 고분해능 이미지의 화상처리(image processing)의 결과를 보여주고 있다. Fig. 4-a는 초기의 획득한 이미지이며, Fig. 4-b는 푸리에 변환의 격자점들을 이용하여 정밀화를 실시한 후 p1 group, 즉 symmetry를 부여하지 않은 결과이다. Fig. 4-c는 17개의 plane group의 대칭을 각각 부여한 후, average phase error(Φ_{res})가 최소값을 갖는 대칭성을 부여한 결과이다. Φ_{res} 는

$$\phi_{res} = \frac{\sum_{hk} [w(hk) |\phi_{obs}(hk) - \phi_{sum}(hk)|]}{\sum_{hk} w(hk)}$$

$$R_{sym} = \frac{\sum_{hk} \|F_{obs}(hk) - F_{sym}(hk)\|}{\sum_{hk} |F_{sum}(hk)|}$$

에 의해 구할 수 있으며, 이것은 다음과 같이 나타내
는

X-ray 회절 분석의 신뢰도를 나타내는 R_{sym} 과는 달
리 진폭관계를 고려하지 않은 신뢰도의 값을 의미한

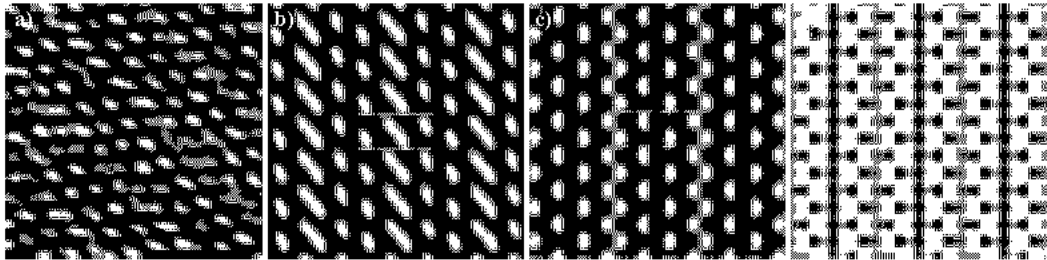


Fig. 4. The [100] projected potential maps of $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ at various stages of the image processing: a) original image; b) lattice averaging of the original image; c) After imposing the symmetry; d) After correction of CTF and imposing the symmetry.

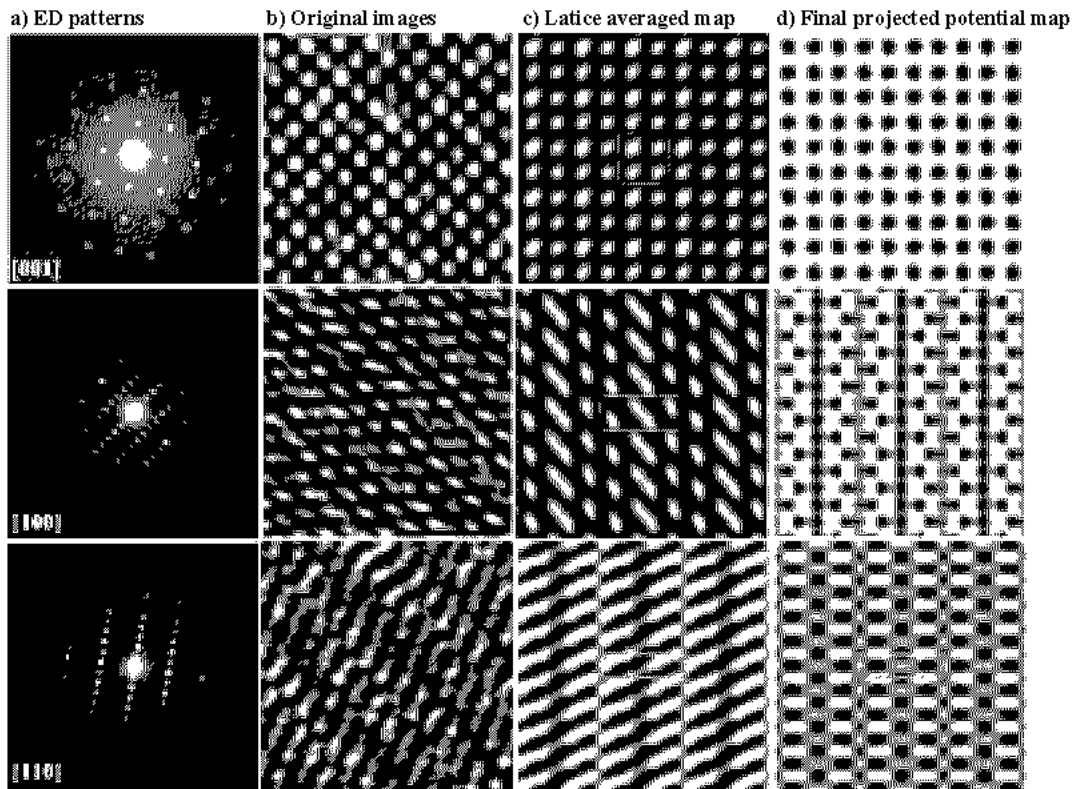


Fig. 5. Image processing of the three major zone axes [001], [100] and [110] : a) ED patterns of the corresponding zone axes; b) original averaged images; c) lattice averaged maps of b); d) the final projected potential maps after CTF correction and imposing the symmetry.

다. Fig. 4-d는 CTF의 보정 후 대칭성을 보정한 결과이며, CTF 보정에 의한 phase shift의 영향을 쉽게 알 수 있다.

Fig. 4-d와 같은 방법으로 나머지 두 개의 정대축 방향으로부터 획득한 고분해능 이미지도 CIP를 수행하였고, 각각의 결과를 Table 2와 Fig. 5에 나타내었다. Table 2에서 나타낸 것처럼 각각의 2차원적 대칭성은 p4, pmg, pmm에 해당이 되며, 이로부터 c-축을 중심으로 4회 회전대칭이 있고, c-축을 향한 영진면이 존재하고, (100)면과 (110)면에 거울면이 존재하고 있다는 것을 예측 할 수 있다. 또한 진폭의 신뢰도(RA(%))의 값이 다소 높은 것은 CTF의 영향으로 인한 것이며, 좀더 정확한 자료의 해석을 위해서는 해당하는 방향의 회절도형으로부터 정량적인 진폭관계를 추출해 낼 필요가 있는 것으로 사료된다. 마지막으로 위상관계는 항상 단위포의 원점 또는 특수 대칭 위치에 있는 원

자의 위치에 관계되기 때문에 phase restriction과 원점의 정밀화를 통하여 최적의 데이터를 획득하였다.

3차원적으로 각 원자들의 위치를 정밀화하기 위해서 각각의 원자 potential map으로부터 contour map를 작성하였고(Fig. 6), 각 방향의 2차원적인 원자 좌표를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 결과를 가지고 [001] 방향으로부터 (x, y, 0)좌표를 지정하였고, [100] 방향으로부터 (0, y, z)좌표를 지정하였으며, [110] 방향으로부터 (0, 0, z)좌표를 지정하였다. 각 방향의 2차원적 좌표를 조합하여 단위포 내의 10개의 원자들의 좌표를 부여 할 수 있었다. [110] 방향에서의 3번과 6번의 원자 위치는 두 원자사이의 거리(~1.038Å)가 장비의 분해능(1.17Å)을 초과하기 때문에 완전히 분리 되지 않고 있음을 보여준다.

이와 같은 전자현미경을 이용한 구조분석의 결과는 앞에서 언급된 바와 같이 시편준비에서부터 자료 해

Table 3. 2-dimensional atomic coordinates of the three zone axes from the contour maps

		Atoms No.									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[001]	x	0.250	0.250	0.750	0.750	-	-	-	-	-	-
	y	0.250	0.750	0.750	0.250	-	-	-	-	-	-
[100]	y	0.252	0.748	0.750	0.250	0.251	0.749	0.750	0.250	0.252	0.748
	z	0.005	0.005	0.173	0.272	0.503	0.497	0.728	0.827	0.995	0.995
[110]	x+y	0.001	0.999	0.500	0.000	1.000	0.523	0.001	0.999	-	-
	z	0.000	0.000	0.200	0.500	0.500	0.797	1.000	1.000	-	-
3-D	x	0.750	0.250	0.750	0.250	0.750	0.250	0.750	0.250	0.750	0.250
	y	0.252	0.748	0.750	0.250	0.251	0.749	0.750	0.250	0.252	0.748
	z	0.005	0.005	0.173	0.272	0.503	0.497	0.728	0.827	0.995	0.995

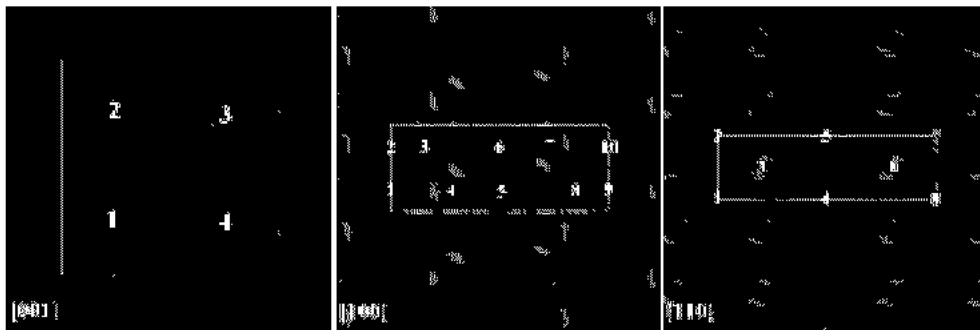


Fig. 6. Contour maps of the major zone axes for determination of the atomic coordinates.

석에 이르기까지 오류를 범할 요소가 많기 때문에 반드시 전자모사를 통한 확인 또는 X-ray 회절 분석을 통한 결과와의 비교가 필요하다. 본 연구에서는 아직 정확한 결정학적 공간군과 대칭성이 정해지지 않은 시편인 점을 고려하여 X-ray 회절 분석을 통한 결과와의 비교를 시도하였다. 상기 시료가 비록 단결정 X-ray 분석을 하기에 충분한 크기는 아니지만, 분말 형태의 결정체중에서 크기와 모양을 고려하여 하나를 선택하여 X-ray 회절 분석을 시도하였다. 단결정 X-ray 회절 장비는 CAD-4 diffractometer (Enraf-Nonious)를 사용하였고, 강도수집은 Mo K α 방사선 ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)을 사용하여 상온에서 수행하였다. 총 376 개의 반사점을 획득하여 직접법을 적용하여 강도자료를 정리하였고, SHELXS97을 이용하여 구조를 해석한 후 SHELXL97를 이용하여 구조를 정밀화하였다

Table 4. Comparison of the crystallographic data between X-ray and electron crystallography

	X-ray Crystallography	Electron Crystallography	
		Diffraction patterns	HREM
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Symmetry group	P4/nmm	P4/nmm	P4/nmm
a (\AA)	4.2976(6)	4.31	4.26
b (\AA)	4.2976(6)	4.35	4.26
c (\AA)	10.287(2)	10.24	10.37

(Sheldrick, 1997). 단결정 X-ray 회절 분석을 통한 구조(Fig. 7)는 5° 기울기에 따른 stereopairs view을 통하여 3차원적인 효과를 보여지도록 하였다. 투과전자 현미경을 통한 분석 결과와 비교하기 위하여, 우선 SmZn_{0.67}Sb₂ 결정의 대칭성과 격자상수를 Table 4에 나타내었다. 회절도형을 통한 격자 상수는 대략 0.01~0.05 \AA 의 오차를 나타내고 있고, 고분해능 이미지와 CIP기법을 통한 격자 상수는 대략 0.04~0.08 \AA 의 오차를 나타내고 있다. 원자들의 위치는 Table 5에 비교하여 나타내었다. Table 5에서 보면 특수 대칭 요소에 놓인 원자들의 좌표의 편차는 거의 일치함으로 보여주고 있으나, 일반 대칭 요소에 놓인 원자들의 좌표는 대략 $\pm 0.01\text{\AA}$ 범위의 편차를 보여주고 있다. 이는 Table 2에서 나타나듯이 진폭 및 위상관계의 다소 낮은 신뢰도에서 비롯되며, 사용된 투과전자현미경의 분해능의 한계에 따른 원자의 불명확성으로 인해 기인된 것으로 사료된다. 마지막으로 Fig. 8에 X-ray 회절 기법에 의해 규명된 실격자 구조를 이용하여 CIP을 거친 고분해능 이미지와 중첩을 하여 원자위치가 제시한 오차 범위 내에서 일치하고 있음을 나타내었다.

본 연구를 통하여 규명되지 않은 결정 구조의 보다 정확한 결과를 얻기 위한 필요사항과 가능성에 대해 아래와 같이 정리할 수 있다.

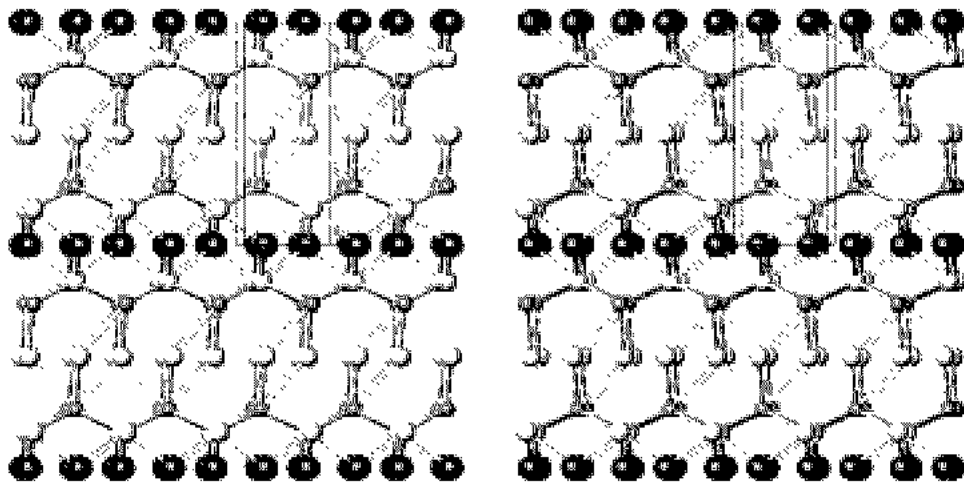
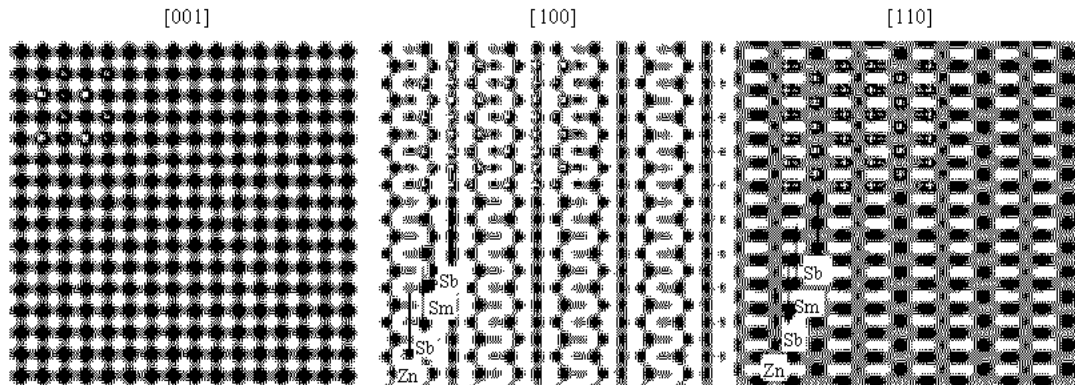


Fig. 7. A stereopairs view with 5° tilting angle of the SmZn_{0.67}Sb₂ structure determined by X-ray analysis.

Table 5. Atomic coordinates for $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ obtained by X-ray and HREM images

Atoms	X-ray			HREM			Deviations		
	x	y	z	x	y	z	Δx	Δy	Δz
Sm	0.250	0.250	0.2632 (1)	0.250	0.250	0.272	0.0	0.0	-0.0097
Sb (1)	0.250	0.250	0.8377 (1)	0.250	0.250	0.827	0.0	0.0	0.0107
Sb (2)	0.750	0.250	0.500	0.750	0.251	0.503	0.0	-0.001	-0.003
Zn	0.750	0.250	0.000	0.750	0.252	0.005	0.0	-0.002	-0.005

**Fig. 8.** Comparison of atomic sites between the processed HREM images and the X-ray analysis result in the three major axes.

1) 역격자 공간의 회절도형 또는 고분해능 이미지 기법을 통한 구조 분석이 정밀도를 위해서는 자료기록장치의 보다 정확한 보정이 필요하다. 특히, 넓은 영역을 높은 해상도로 기록할 수 있는 image plate의 사용이 권장된다.

2) 결정구조의 대칭성을 부여하는 모든 격자점의 진폭은 CTF의 결정에 따라 민감하게 영향을 받으므로, 반드시 회절도형을 통한 직접적인 보정이 필요하다.

3) 회절도형을 통한 결정구조의 분석 또는 보정을 위해서는 최대한의 반사조건을 만족할 수 있는 운동학적 조건에서 노출시간에 따른 연속적인 기록이 필요하다.

4) 일반 투과전자현미경에 비해 상대적으로 Ewald sphere의 반경과 투과력이 큰 초고전압 투과전자현미경(HVEM)을 이용하면 보다 쉽게 운동학적 조건에 접근할 수 있을 뿐만 아니라 보다 넓은 영역의 회절도형을 획득할 수 있다. 따라서 HVEM의 고분해능 이미지와 함께 3차원적인 전자회절도형을 정량적으로

기록하여 분석한다면 정밀도가 크게 향상된 결정구조를 전자현미경을 통해서도 얻을 수 있다고 사료된다.

결론

투과전자현미경을 이용하여 무기결정질인 $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ 의 결정구조를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ 의 3차원적 결정구조는 주요 정대축인 세 방향의 고분해능 이미지의 정보와 16개의 정대축 방향의 회절도형을 이용하여 정방정계(P4/nmm)에 해당되며, $a = 4.26\text{\AA}$, $c = 10.37\text{\AA}$ 임을 알 수 있었다. 이것은 X-ray 분석 결과와 비교할 때, 대략 $0.04\text{\AA} \sim 0.08\text{\AA}$ 범위 내에서 일치하였다.

2) 고분해능 이미지의 결정학적 화상처리(CIP)를 수행하여 주요 정대축인 [001], [100], [110]을 대칭성의 분석결과, 각각 p4, pmg, pmm에 해당이 되고, ϕ_{res}

는 각각 17.0° , 8.3° , 21.9° 를 나타내었다.

3) 각 정대축 방향에 따라 투과전자현미경의 분해능을 초과하는 원자들의 중첩에 따른 원자의 좌표는 기술기에 따른 다른 방향에서의 확인을 통해 알 수 있었다. 각기 다른 세 방향의 원자 좌표를 통해 분석한 결과는 X-ray 회절 기법의 분석 결과와 비교하여 대략 $\pm 0.01\text{\AA}$ 범위 내에서 일치하였다.

참 고 문 헌

- Dorset DL, Hovmöller S, Zou XD (eds): Electron Crystallography. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, pp. 439, 1997.
- Dorset DL: Structural Electron Crystallography. Plenum Press, New York and London, pp. 135-166, 1995.
- Hahn T: International Tables for Crystallography. Vol. A. Dordrecht Reidel Publishing Company, pp. 854, 1983.
- Hovmöller S: CRISP Crystallographic Image Processing on a Personal Computer. Ultramicroscopy 41 : 121-135, 1992.
- Sheldrick GM: SHELXS97, SHELXL97 program, University of Goettingen, Germany, 1997.
- Zou XD, Hovmöller A, Hovmöller S: TRICE A program for reconstructing 3D reciprocal space and determining unit cell parameters. Ultramicroscopy 98 : 187-193, 2004.

- Zou XD, Sukharev Y, Hovmöller S: ELD A Computer Program System for Extracting Intensities From Electron Diffraction Patterns. Ultramicroscopy 49 : 147-158, 1993.
- Zou XD, Sundberg M, Larine M, Hovmöller S: Structure projection retrieval by image processing of HREM images taken under non optimum defocus conditions. Ultramicroscopy 62 : 103-121, 1996.
- Zou XD: Electron Crystallography of Inorganic Structures. Stockholm, pp. 1-9, 1995.

<국문초록>

무기결정질인 $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ 의 3차원적 구조(공간군 $P4/nmm$, $a=4.26\text{\AA}$, $c=10.37\text{\AA}$)를 전자결정학을 이용하여 분석하였다. 3차원적 정보를 얻기 위해서 주요 정대축인 세 방향의 고분해능 이미지의 정보와 16개의 정대축 방향의 회절도형을 조합하였다. 고분해능 이미지의 결정학적 화상처리(CIP)를 결정구조의 보다 정확한 분석을 위하여 사용하였다. 전자결정학을 이용한 분석 결과, $[001]$, $[100]$, $[110]$ 방향에 대한 고분해능 이미지의 Φ_{res} 는 각각 17.0° , 8.3° , 21.9° 를 나타내었다. 전자결정학을 이용한 구조 분석 결과에 대한 정확도를 비교하기 위하여 X-ray 회절 분석을 시도하였다. $\text{SmZn}_{0.67}\text{Sb}_2$ 의 X-ray 구조 분석 결과, $a=4.276\text{\AA}$, $c=10.287\text{\AA}$ 이고 신뢰도(R_{obs})는 4.16% 이었다.