

전자 빔 조사 민감 물질의 전자회절분석을 위한 Imaging Plate 기술

김영민^{1,2}, 김양수¹, 김진규¹, 이정용², 김윤중^{1,*}

¹한국기초과학지원연구원, ²KAIST 신소재공학과

Imaging Plate Technique for the Electron Diffraction Study of a Radiation-sensitive Material under Electron Beam

Young-Min Kim^{1,2}, Yang-Soo Kim¹, Jin-Gyu Kim¹,
Jeong Yong Lee² and Youn-Joong Kim^{1,*}

¹Korea Basic Science Institute, 52 Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong,
Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received July 28, 2008; Accepted September 4, 2008)

ABSTRACT

An experimental comparison of the detection properties between imaging plate and film for recording the electron diffraction pattern was carried out on a radiation-sensitive material, an aluminum trihydroxide (gibbsite, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), through the electron beam irradiation. Because the imaging plate has a wide dynamic range sufficient for recording extremely low- and high-electron intensities, the range of spatial frequency for the diffraction pattern acquired by the imaging plate was extended to two times larger than the range by the film, especially at a low electron dose condition ($\leq 0.1 \text{ e}^-/\mu\text{m}^2$). It is also demonstrated that the imaging plate showed better resolving power for discriminating fine intensity levels even in saturated transmitted beam. Hence, in the respect of investigating the structures of radiation-sensitive materials and cryobiological specimens, our experimental demonstrations suggest that the imaging plate technique may be a good choice for those studies, which have to use an extremely low electron intensity for recording.

Keywords : Imaging plate, Film, Electron diffraction, Radiation-sensitive materials

서 론

Imaging plate는 넓은 dynamic range와 선형성, 높은 전자 감응성, 넓은 field-of-view를 나타내는 우수한 기록 특성 때문에 필름을 대체하여 고분해능 투과전자현미경영상이나 전자회절자료의 정량분석 매체로 많이 사용되어 왔다(Ame-

miya & Miyahara, 1988; Mori et al., 1988, 1998; Shindo et al., 1990, 1991, 1993, 1994, 1998; Isoda et al., 1991; Shibahara et al., 1995). 이러한 imaging plate의 정량적 분석 성능을 극대화하고자 기록 매체의 특성평가를 비롯하여 기록 자료의 보정에 이르기까지 다방면의 정량화 연구가 여러 연구자들에 의해 시도되어 왔다(Mori et al., 1990; Isoda et al., 1992; Oikawa et al., 1994; Taniyama et al., 1996, 1997; Zuo et al., 1996;

본 연구는 교육과학기술부 기초기술연구회의 2007년 협동연구과제의 재정 지원을 받아 수행하였습니다.

* Correspondence should be addressed to Dr. Youn-Joong Kim, Division of Electron Microscopic Research, Korea Basic Science Institute, 52 Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-333 Korea. Ph.: (042) 865-3596, Fax: (042) 865-3939, E-mail: y-jkim@kbsi.re.kr

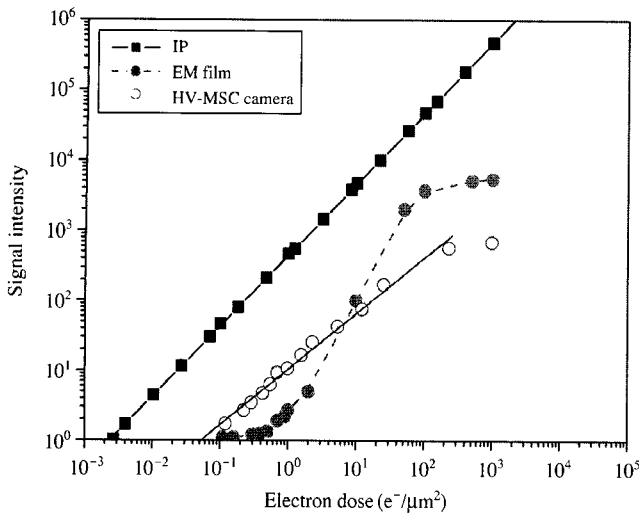


Fig. 1. Linear dependences of signal intensities as a function of electron dose for the detectors, imaging plate (IP), conventional EM film, and HV-MSC camera, respectively. For comparison of the detector characteristics, the data related to IP and conventional EM were regenerated from the results of DITABIS AG, Germany (see reference).

Kim & Kim, 2003). 최근 들어선 CCD (charge-coupled device) 카메라의 성능이 비약적으로 발전하여 dynamic range가 imaging plate의 성능에 견줄만하고 기록속도 또한 TV-rate에 근접하기 때문에 물질의 변화상을 고분해능으로 분석할 필요가 있을 경우 CCD 카메라가 오히려 더 활용 면에서 유리해지고 있다(Downing et al., 2008; Tsung et al., 2008). 그러나 아직까지 회절자료의 정량 분석을 위해선 현재 CCD 카메라의 선형 dynamic range의 성능이 충분하지 못하며, 기록 포화(saturation)와 blooming 현상때문에 강한 회절 빔과 약한 회절 빔 간의 신호 강도 구분이 어렵다. Imaging plate는 선형 dynamic range가 16~20 bit이며 신호 감도(sensitivity)가 필름과 CCD 카메라에 비해서 월등히 우수하기 때문에 회절자료의 정량 분석에 가장 이상적인 성능을 제공한다. 따라서 미세한 구조 변화로 인한 회절자료의 변화나 회절 빔의 강도 변화 대비가 매우 큰 자료의 분석에 가장 강력한 성능을 발휘한다. Fig. 1에 전자 조사량에 따른 imaging plate (DITABIS AG, Germany), 필름, HV-MSC (high voltage multiscan CCD, Gatan Inc., USA) 카메라의 신호강도와 선형성을 비교하였다. 여기서 imaging plate와 필름의 결과는 DITABIS사의 기술 자료를 활용하여 나타내었다(DITABIS, 2008). 선형 dynamic range가 필름의 경우 약 2 orders 범위에 걸쳐 있고 HV-MSC 카메라는 약 3~4 orders 범위이며(Kim et al., 2007), imaging plate의 경우는 약 6 orders 범위를 갖는다. 특히 주목할 것은 낮은 전자 조사량 하에서의 신호 감도가 imaging plate의 경우 매우 우수하다는 것이다. 이것은 imaging plate가 전자 빔 조사 민감 물질의 구조 연구나 cryo-EM 실험의 경우처럼 매우 낮은 전자

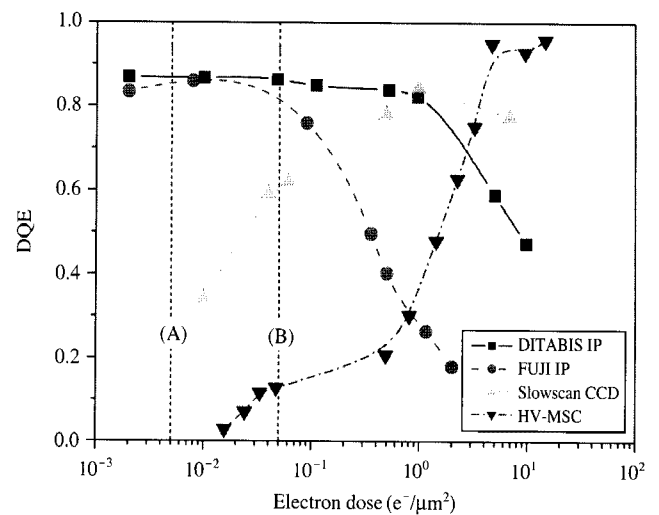


Fig. 2. Detection quantum efficiencies (DQEs) as a function of electron dose for the detectors, DITABIS IP, FUJI IP, slowscan CCD camera, and HV-MSC camera, respectively. For comparison of the detector characteristics, the data related to IPs and slowscan CCD camera were regenerated from the results of DITABIS AG, Germany (see reference). If the electron dose that is known to be a threshold value ($1 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$) for cryo-EM is incident to a specimen, the electron doses incident on the imaging plates are calculated to be about or less than (A) $0.005 \text{ e}^-/\mu\text{m}^2$ and (B) $0.05 \text{ e}^-/\mu\text{m}^2$ at the microscope magnifications of $100,000\times$ and $10,000\times$, respectively.

조사 선량을 기록하는 연구에 가장 적합한 기록 매체임을 의미한다.

기록 자료의 품질은 기록 매체의 감지 특성들인 선형성(linearity), MTF (modulation transfer function), 균일성(uniformity), DQE (detection quantum efficiency)들이 결정하게 된다(Kim et al., 2007). 이들 파라미터들은 MTF만 빼고 전자 조사량에 따라 그 거동에 차이를 보인다. 그 중에서 실험적으로 결정되는 가장 중요한 요인은 획득한 영상의 노이즈 특성을 나타내는 DQE다. Fig. 2에 전자 조사량에 따른 imaging plate와 CCD 카메라의 종류에 따라 달리 측정되는 DQE 거동을 나타내었다. 여기서 imaging plate들(DITABIS IP and FUJI IP)과 slowscan CCD 카메라의 DQE 측정 결과는 DITABIS사의 기술 자료를 활용하여 나타내었다(DITABIS, 2008). 일반 투과전자현미경에서 활용하는 slowscan CCD 카메라는 고에너지 전자용 HV-MSC 카메라($1,250 \text{ keV}$)에 비해 낮은 전자 조사량에서 기록 자료의 DQE가 전반적으로 우수한데 이것은 slowscan CCD 카메라가 단결정 YAG (yttrium aluminium garnet) scintillator를 사용하며 scintillator에 직접 전자 조사를 받기 때문에 45도 렌즈 커플링 방식의 분말 phosphor 타입 scintillator를 활용하는 HV-MSC 카메라에 비해 신호 감도가 훨씬 높기 때문이다(Ishizuka, 1993; Zuo, 1996). Fig. 2를 보면 imaging plate는 CCD 카메라의 DQE 특성과는 달리 저 전자 조사 영역에서 DQE가 거의 $0.8\sim 0.9$ 를 나타내고 있고 오히려 높은 전자 조사량

영역에서는 노이즈가 증가하는 양상을 보인다. 일반적으로 알려진 cryo-EM 실험에서의 임계 조사량($1 e^{-}/\text{\AA}^2$)을 실험적 전자 조사량으로 사용할 경우(Echlin, 1992), imaging plate에 조사되는 전자 조사량은 현미경 배율 100,000배에선 약 $0.005 e^{-}/\mu\text{m}^2$ 보다 적게 되며, 10,000배의 경우엔 $0.05 e^{-}/\mu\text{m}^2$ 보다 적게 계산된다. 이것을 각각 Fig. 2에서 (A)와 (B)로 표시하였는데 CCD 카메라들의 노이즈 성능과는 달리 이러한 낮은 전자 조사 조건하에서 imaging plate의 DQE는 기록 매체가 가질 수 있는 최대의 조건을 나타내기 때문에 여러 기록 매체들 중 저 전자 조사 실험에서 가장 우수한 영상 품질을 나타낸다고 할 수 있다.

Aluminum hydroxide는 전이 알루미늄산화물 또는 α -alumina를 합성하기 위한 출발물질로 쓰이는 산업적으로 중요한 물질이다(Wefers & Misra, 1987). 근래에는 나노 스케일에서의 합성 및 활용 연구가 크게 주목받고 있어 입자 크기와 형성상의 선별 제어 등 활발한 공정개발 연구가 진행 중이다(Laine et al., 2006). 다양한 투과전자현미경 분석 기술은 aluminum hydroxide 및 관련 전이상들의 구조 연구에 핵심적으로 활용되고 있다. 열역학적으로 안정한 α -alumina를 제외하고 aluminum hydroxide나 일련의 전이상들은 전자 빔 조사에 의해 그 구조가 다른 구조로 변화하는 대표적인 전자 빔 조사 민감 물질들이다. 그러나 아직까지 전자 빔 조사에 의한 구조 전이 과정이 분명치 않아서 이들 시료를 분석할 때 연구자들마다 서로 다른 결론을 맺곤 한다(Kogure, 1999; Arami et al., 2007). 근래에는 이온 빔과 함께 전자 빔 자체가 나노 스케일에서 물질을 변화시키는 주요 수단으로 인식됨에 따라 정량적인 전자 빔 조사특성 연구의 중요성은 점점 더 증가하고 있다. 이에 따라 우리는 imaging plate 기술을 적용하여 처음으로 aluminum hydroxide 중의 하나인 gibbsite (γ -Al(OH)₃)의 전자 빔 조사 선량에 따른 전이알루미늄 산의 형성 과정을 정량적으로 분석하였다(Kim et al., 2008). 본 논문에서는 대표적 전자 조사 민감 물질인 gibbsite의 전자 빔 조사 상전이 연구에서 높은 신호 민감성과 선형 dynamic range를 나타내는 imaging plate를 활용하였을 때 얻게 되는 실험적 이점들을 고찰하고자 한다. 이와 함께 회절 자료가 연속적으로 변화하며 수집 전자의 신호 대비가 매우 큰 상황에서, 정량 전자회절 연구를 위한 기록 매체로서의 imaging plate의 성능을 동일 조사 조건에서 기록한 필름 결과와도 비교하였다.

재료 및 방법

대표적인 전자 빔 조사 민감 시료로서 aluminum trihydroxide (gibbsite, γ -Al(OH)₃, NOC-30, Alcoa Inc., USA) 분말 시료를 사용하였다. 본 시료는 평균 입경이 $30 \mu\text{m}$ 이며

입자의 응집 현상이 심하기 때문에 특별한 분쇄 및 분산 처리 공정을 거쳐 gibbsite colloidal 용액을 만든 뒤 carbon holey 그리드 위에 적하하여 투과전자현미경 시편을 만들었다(Kim et al., 2002). 전자회절 기록을 위해 omega형의 에너지 필터를 장착하고 120 keV에서 운용되는 에너지 여과 투과전자현미경(EF-TEM, Energy-filtered transmission electron microscope)을 활용하였다(EM912 Ω , Carl Zeiss Inc.). 모든 전자회절 자료는 에너지 필터를 사용하여 비탄성 산란 신호를 최대한 배제하고 기록하였다.

전자 빔 조사에 의한 gibbsite 시료의 구조 변화를 정량적으로 분석하기 위해 투과전자현미경의 전자 조사 조건을 먼저 정량화할 필요가 있는데, 본 연구에서 활용한 EF-TEM의 경우, 전자 빔 조사 조건은 faraday cup과 pico-ampere meter를 활용하여 보정하였다. Gibbsite는 전자 빔 조사 환경에서 탈수화 과정에 의해 전이 알루미늄 산으로 구조가 변하기 때문에 전자 빔에 의한 radiolysis damage가 상전이의 주요 기구이다. 이러한 radiolysis damage는 조사되는 빔의 에너지가 클수록 경감되며 전자 조사량의 총량에 비례한다(Egerton & Malac, 2004). 실험적으로 gibbsite의 조사 상전이를 일으키는 임계 전자 조사량은 약 $1 \times 10^6 e^{-}/\text{nm}^2$ 로 측정되었다(Kim et al., 2008). 참고로 gibbsite의 상전이를 위한 임계 전자 조사량은 시료 두께에 영향을 받지 않는다. 다만 시료가 두꺼울수록 회절자료에서 구조 변화의 시작을 감지하기 어려울 뿐이다. 따라서 물리적으로 의미 있는 전자 조사량은 시료가 얇을수록 더 정확히 획득할 수 있다. 본 실험의 경우 시료의 두께는 EELS (electron energy loss spectroscopy) 두께 측정법에 의해 약 60 nm로 평가되었다.

실험적으로 전자 회절 자료를 기록할 때 고려하여야 할 두 가지 조건이 있다. 첫째는 기록 하는 것 자체도 전자 빔 조사가 필요하다는 것이다. 따라서 기록 시 주입된 전자 조사량이 분석 시료의 구조 변화에 영향을 미치지 않아야 한다. 둘째로 전자 회절자료를 기록하는 기록 매체의 기록 포화를 방지하는 낮은 전자 조사 조건을 설정하여야 한다. 일반적으로 전자회절 작업 시에 쓰이는 조사 조건은 투과 빔 뿐만 아니라 회절 빔들의 강도가 너무 강하다. 이 때문에 기록 포화로 인하여 imaging plate를 활용하더라도 회절 자료의 정량 추적이 불가능하게 된다. 본 실험에서는 $0.45 \times 10^3 e^{-}/\text{sec} \cdot \text{nm}^2$ 의 조사 조건으로 19초간 기록 매체에 노출하여 전자회절 자료를 기록하였다. 시편에 대한 전체 전자 주입량으로는 약 $8,500 e^{-}/\text{nm}^2$ 에 해당하는 양이다. 자료의 기록 시 적용한 전자 조사 조건으로는 gibbsite의 상전이를 일으키기 위해선 약 37분 동안 조사를 하여야 되기 때문에 회절 자료의 기록 중에 주입된 전자 조사량은 gibbsite의 상전이에 거의 영향을 미치지 않는다고 보았다. 본 실험에서 사용된 낮은 전자 조사 조건으로 [001] gibbsite의 회절 패턴을 imaging plate와 필름으로 기록한 결과를 Fig. 3의 (b)

와 (c)에 각각 나타내었다. Fig. 3의 (a)는 시료 두께 60 nm 일 경우 [001] gibbsite에 대해 계산된 동력학적 회절 패턴이다. 계산된 회절 패턴과 실험적으로 획득한 회절 자료의 강도 분포가 비교적 서로 잘 일치하는 것으로 볼 때, 기록 시 적용된 전자 조사 조건이 시료의 상변화에 영향을 미치지 않는다고 간주할 수 있었다. 또한 본 기록 조건에 의해 선 imaging plate의 경우, 전자 빔 조사 시간에 따라 획득한 회절자료들의 기록 포화가 일어나지 않기 때문에 전자 빔

조사량의 함수로서 구조 변화를 정량적으로 추적할 수 있었다. Gibbsite의 조사 상전이를 일으키기 위해 적용된 전자 조사 조건은 약 $334 \times 10^3 \text{ e}^-/\text{sec} \cdot \text{nm}^2$ 이었으며 전자 빔 조사 시작 3초 후부터 gibbsite의 구조 변화가 시작되었다 (Kim et al., 2008).

각각의 전자 빔 조사량에 따라 변화하는 전자회절자료들은 imaging plate (17.5 μm in pixel size, DITABIS AG Co.)와 필름(SO-163, Kodak Co.)을 번갈아 가며 기록하였다. Imag-

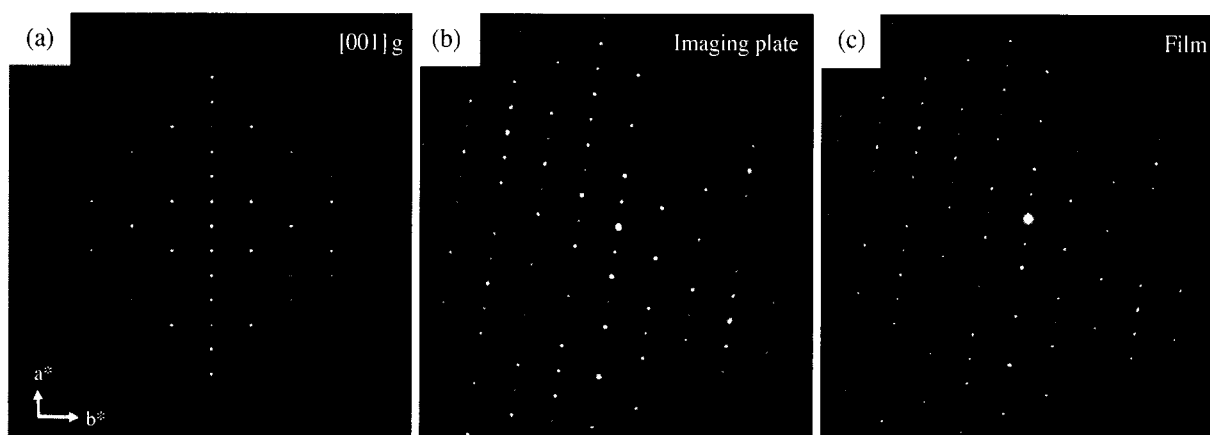


Fig. 3. (a) A simulated dynamical diffraction pattern for [001] gibbsite. The specimen thickness of 60 nm that was experimentally estimated by EELS method was used for calculating the dynamical diffraction. The experimental diffraction patterns, (b) and (c), for [001] gibbsite were acquired by imaging plate and film with the same recording condition, respectively. The figure (b) was reprinted with permission from Elsevier [see Note].

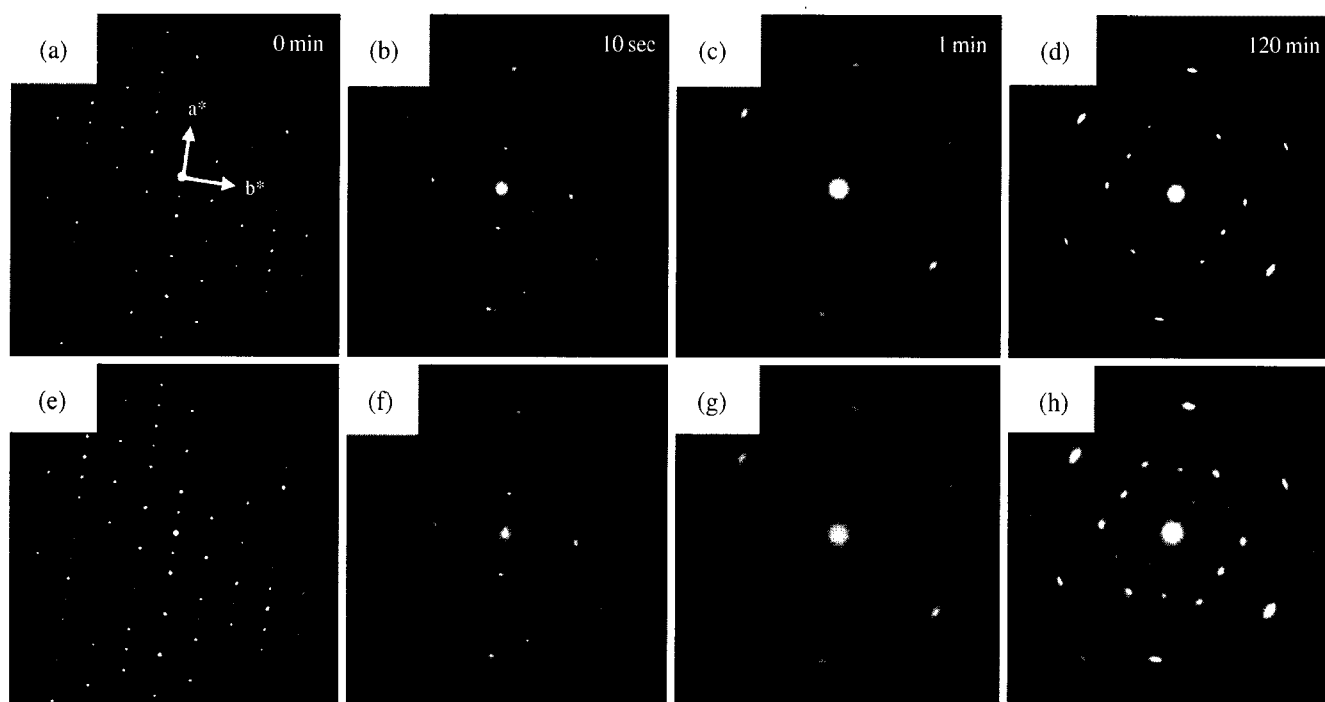


Fig. 4. A series of electron diffraction patterns to represent the structural change from [001] gibbsite to a transitional phase as a function of electron beam irradiation time. The diffraction patterns in the rows of (a)-(d) and (e)-(h) were acquired by film and imaging plate with the same recording condition, respectively. The figures, (e) and (h) were reprinted with permission from Elsevier [see Note].

ing plate와 필름에 기록된 전자회절자료의 보정을 위해 표준 시편인 Al막(Cat. No. 10093, Ernest F. Fullam, Inc.)을 활용하여 동일 실험조건에서 Al 시편의 회절환을 기록한 뒤 이를 보정 기준으로 삼았으며, 실험적 보정식을 도출하여 먼간 거리 측정 오차를 0.5% 수준으로 낮추었다(Kim & Kim, 2003).

결과 및 고찰

Gibbsite 시료의 전자 빔 조사에 의한 상전이 과정은 탈수화 과정의 속도와 Al 양이온 및 공공의 재배열 과정에 의존하며, 전자 빔의 조사량에 따라 빠른 탈수화, 느린 탈수화 및 나노 결정화의 세 단계로 구분되어 진행된다(Wang et al., 1998; Kim et al., 2008). 이렇게 상전이 단계가 구분되는 이유는 gibbsite의 층상 구조로부터 기인한다(Saalfeld et al., 1974). Gibbsite의 구조에는 Al 중심 팔면체로 구성된 결정 층간의 결합다리를 형성하는 hydroxyl 이온(OH⁻)들과 결정 층 내 존재하는 hydroxyl 이온들이 있으며 이들의 결합에너지는 서로 다르다. 그리고 전자 빔과 이온 결정간의 주요 물리적 상호작용은 radiolysis damage이기 때문에 주입된 전자 에너지의 총량에 의존하여 탈수화 거동이 순차적으로 나타나게 된다. 따라서 전자 빔 조사에 의해 급격한 gibbsite의 구조 붕괴가 일어나는 빠른 탈수화 과정 이후, 각각의

반응 단계에 따라 형성된 주요 전이상을 기지상으로 하여 새로운 전이상들이 점진적으로 형성된다. 이때 소멸상과 형성상간의 전이 반응은 공통 회절면을 중심으로 일어난다. 즉 전자회절 자료에서 소멸상과 형성상들의 회절 강도 대비가 매우 크며 근사한 위치에서 회절 강도들이 바뀌기 때문에 회절 강도를 정량적으로 측정 하지 않으면 상 동정에 오류를 범하게 된다. 이러한 미세한 회절 강도들의 변화를 감지하기 위해선 매우 낮은 전자 조사 조건을 사용하여 각 회절 점들의 기록 포화를 방지하여야 한다. Fig. 4에 전자 빔 조사 시간에 따라 gibbsite로부터 전이 알루미늄상으로 변화하는 과정을 보여주는 일련의 전자회절 자료를 나타내었다. 우리는 반응 과정에서의 상 동정과 반응 경로 및 기구에 대한 고찰을 이미 보고하였기 때문에 본 지면에서는 이를 다루지 않을 것이다(Kim et al., 2008). 다만 기록 매체 차이에 따라 나타나는 정보량의 차이를 논하고자 한다. Fig 4의 (a)~(d)열의 회절자료는 필름 기록 결과이며, (e)~(h) 열의 회절자료는 imaging plate로 기록한 결과이다. 매우 낮은 전자 조사 조건에서 기록되었기 때문에 강한 회절 빔들은 필름에도 잘 나타나 있으나 미세한 구조 변화를 나타내는 정보는 필름에 기록되지 않았다. 약한 강도를 갖는 회절 빔들의 경우, Fig. 1에 나타난 바와 같이, 기록매체에 떨어지는 전자 조사량이 $0.1 e^-/\mu m^2$ 이하이기 때문에 필름의 경우에는 선형 dynamic range를 벗어난 영역이다. 따라서 이러한 낮은 강도의 구조 정보들은 필름으로는 기록할 수 없는

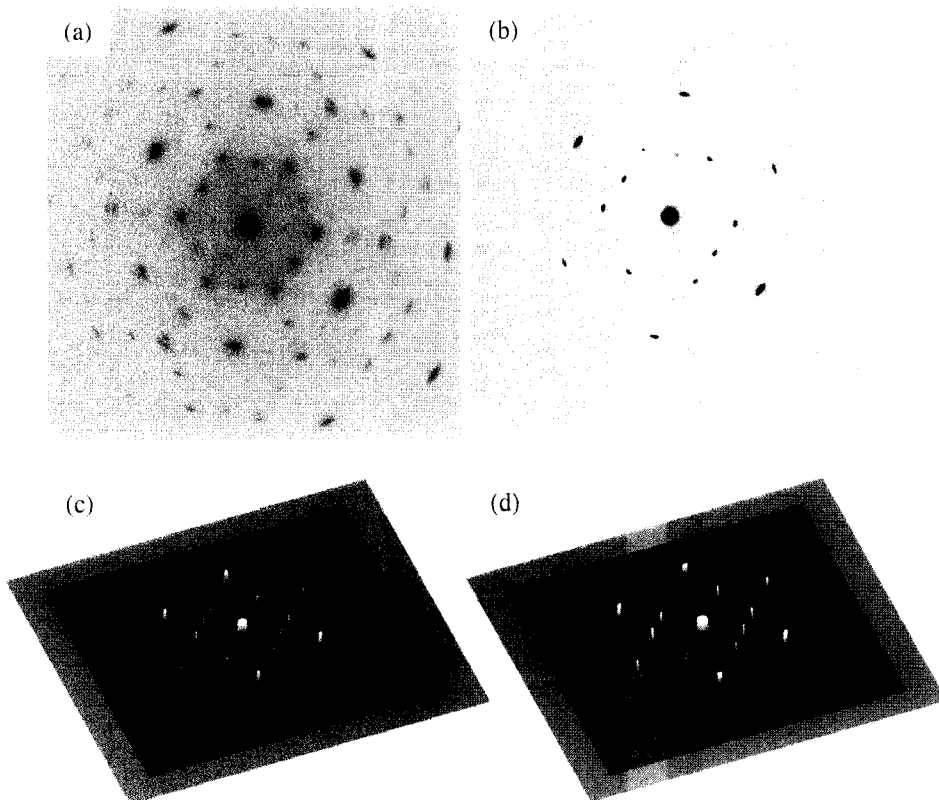


Fig. 5. Comparison of diffraction patterns for a transition alumina obtained after the electron beam irradiation for 120 min. (a) Imaging plate and (b) film were used as a recording media at the same recording condition, respectively. Surface plots corresponding to each diffraction of (c) and (d) are represented to show the intensity distribution in three dimensions. The figure (a) was reprinted with permission from Elsevier [see Note].

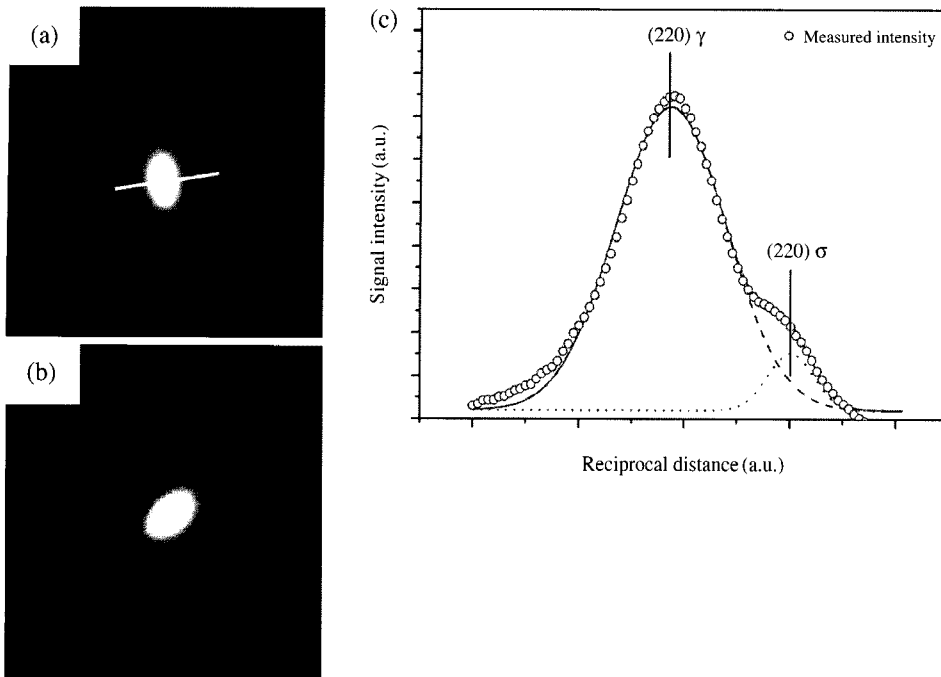


Fig. 6. Diffracted beams corresponding to (a) (220) and (b) (202) planes of γ -alumina, respectively. A intensity profile in the solid line marked in (a) reveals the existence of σ -alumina as shown in (c).

정보들이다. 낮은 강도의 신호들을 기록하기 위해 필름에 떨어지는 전자 조사량을 올리게 되면 앞서 기술하였듯이 회절 점들의 포화로 분리되어야 할 회절 점들이 하나로 나타나기 때문에 전자 빔 민감도의 정량적인 구조 변화 시점과 형성상의 동정을 정확히 할 수 없다. 반면 imaging plate는 필름에 비해 2~3 orders 낮은 전자 빔을 감지할 수 있으므로 (Fig. 1), Fig. 4의 (e)~(h)열에 나타낸 바와 같이 전자 빔 조사 시간에 따라 변화하는 전이 구조 정보를 명확히 반영한다. 따라서 imaging plate에 기록된 각각의 회절 빔들의 강도 추적을 통해 명확한 상 동정과 전이 알루미늄상이 출현하는 시점을 전자 조사량의 함수로 비교적 정확하게 평가할 수 있다 (Kim et al., Unpublished data).

약 120분간 gibbsite에 전자 빔을 조사하게 되면 γ -알루미나 기지상에서 σ -알루미나가 형성된다. 이때 시료에 주입된 전체 전자 빔 조사량은 약 $2,400 \times 10^6 \text{ e}^-/\text{nm}^2$ 에 해당한다. Fig. 5에 해당 조건의 전자회절 자료에 대한 imaging plate와 필름 기록 결과를 비교하여 나타내었다. Imaging plate로 기록된 회절자료의 경우 (Fig. 5의 (a)), 육각형의 시료 형상을 반영하는 구조 정보가 명확히 반영되어 있고, 형성상 σ -알루미나와 소멸상 γ -알루미나의 방향관계를 정확하게 동정할 수 있는 정보를 제공한다. 반면 필름으로 기록된 자료는 imaging plate에 비해 spatial frequency 정보가 절반밖에 이르지 못하며 γ -알루미나 외에 σ -알루미나의 존재를 동정할 만한 구조 정보를 포함하고 있지 않다. Imaging plate와 필름에 기록된 2차원 회절 자료를 3차원으로 변환하여 회절 자료 내에 포함된 회절 강도의 분포를 나타내면 두 기록 매체의 정량 정보량의 차이를 한눈에 비교할 수 있다 (Fig.

5(c), (d)). Imaging plate의 경우 투과 빔을 제외하고 회절 빔들은 거의 기록 포화에 이르지 않았으며 낮은 강도의 회절 빔들을 잘 반영하고 있는 반면 필름 기록 자료는 주요 회절 빔들이 이미 기록 포화되었고 낮은 강도의 회절 빔들을 기록하지 못하기 때문에 제한된 정보만을 제공한다는 것을 알 수 있다. 실제로 필름 기록 결과만을 가지고 aluminum hydroxide에 대한 전자 빔 조사 상전이 연구를 수행한 연구 결과들에서 상 동정의 오류가 곳곳에서 발견되고 있다. 전자 빔 조사에 의해 gibbsite는 최종 전이상 δ -알루미나로 변화한다고 잘못 동정한 사례가 있으며 (Kogure, 1999), 심지어는 최종 전이상이 α -알루미나로 변화한다고 보고한 사례도 있다 (Arami et al., 2007). α -알루미나의 (214) 및 (113)면에 해당하는 회절 점들은 cubic spinel 구조를 갖는 전이알루미나상의 (440)면 (1.4 \AA) 및 (400)면 (2.1 \AA)에 해당하는 회절 점들과 거의 같기 때문에 기록 포화된 회절 자료로는 이들을 구분할 수가 없으므로 상 동정에 오류를 범하기 쉽다 (Kim et al., 2008).

γ -알루미나와 σ -알루미나는 cubic spinel 구조이며 이들의 구조가 바뀌는 경우 {110}면들이 반응 공통면으로 작용하여 상전이가 이루어진다. 따라서 해당 회절 빔들에서 미세한 회절 강도의 변화가 발생하게 되므로 σ -알루미나의 존재를 확인하기 위해선 이들 회절 빔들의 강도 변화를 정량적으로 추적할 수 있어야 한다. Imaging plate에 기록된 {110}면에 해당하는 γ -알루미나의 (220)면 및 (202)면에 대한 회절 빔들을 Fig. 6의 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 모두 기록 포화가 되지 않아서 회절 빔 주위에 σ -알루미나의 {110}면들을 나타내는 회절 강도가 반영되어 있는 것을 볼

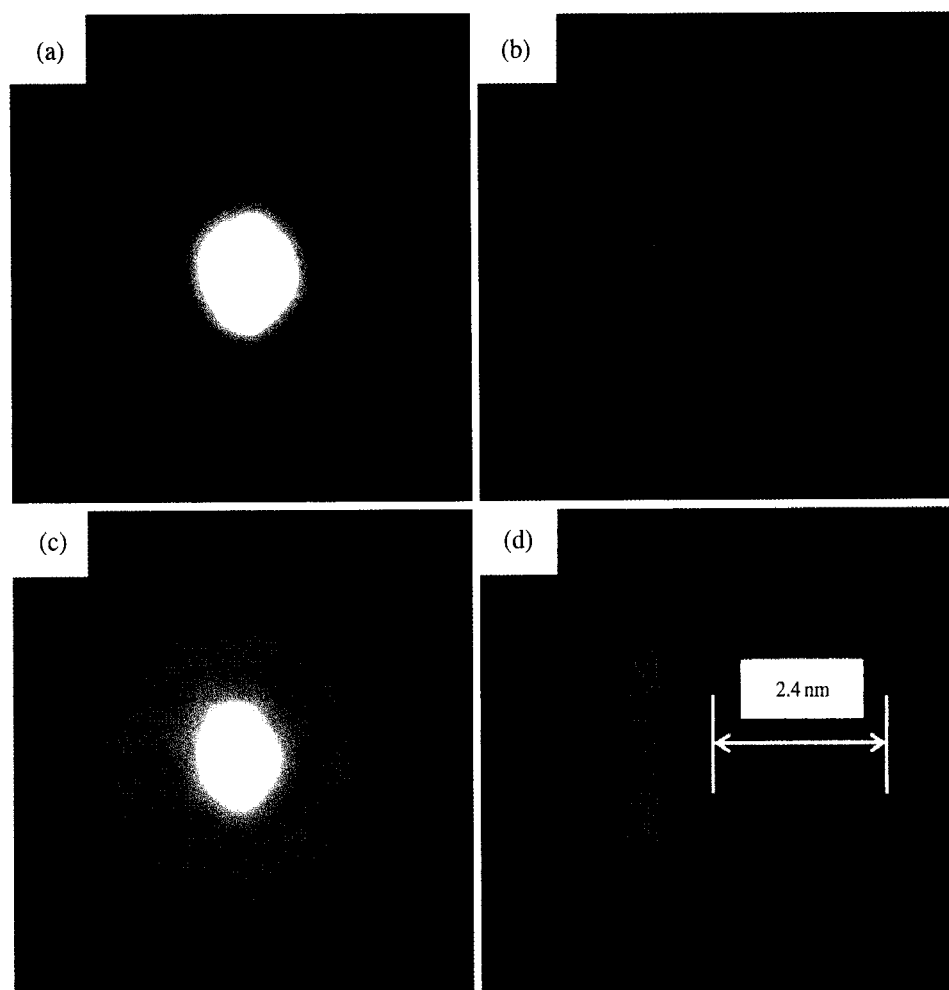


Fig. 7. Transmitted beams recorded by (a) film and (c) imaging plate at the same acquisition condition, respectively. The intensity contour maps in (b) and (d) indicate how fine intensity levels can be discriminated on each transmitted beam of (a) and (c).

수 있다. Fig. 6의 (a)에 표시한 실선에 대한 회절 강도 profile을 Fig. 6의 (c)에 나타내었는데 강도 profile을 deconvolution하면 모상인 γ -알루미나 외에 σ -알루미나가 존재한다는 것을 보다 명확히 구분할 수 있다. 이처럼 imaging plate에 기록된 회절자료를 가지고 상전이 반응에 관여하는 주요 회절 점들의 강도 변화를 추적하게 되면 전자 빔 조사량의 함수로서 출현하는 전이 알루미나상을 정확히 동정할 수 있기 때문에 물리적으로 의미 있는 전자 조사량을 측정할 수 있다(Kim et al., Unpublished data).

회절 자료에서 투과 빔의 경우, 구조 변화에 대한 정보를 반영하고 있지 않으며 대부분 기록 포화가 일어나기 때문에 구조 분석에 활용하지 않는다. Gibbsite의 전자 빔 조사에 의한 초기 구조 변화는 마치 비정질화 되는 것처럼 보이면서 1분 이내에 χ -알루미나로 전이가 이루어진다. χ -알루미나로 구조가 바뀌는 과정에서 이러한 비정질화를 반영하는 확산 회절 환이 투과 빔에도 나타나게 되는데 필름 기록 결과는 이를 반영하지 못한다(Fig. 7(a)). 그러나 이러한 전자 강도의 고 대비 상황에서도 imaging plate는 정보를 충실히 기록할 수 있다(Fig. 7(c)). 이는 imaging plate가 높은

전자 조사 조건에 있어서도 필름보다 2~3 orders 높은 전자 빔을 선형적으로 기록할 수 있기 때문이다(Fig. 1). 필름과 imaging plate로 투과 빔을 기록한 사진의 회절 강도 분포를 contour map으로 다시 표현하면 Fig. 7의 (b)와 (d)로 각각 나타낼 수 있다. 이들 강도 분포 맵의 비교를 통해, 전자 강도의 고 대비 상황에서도 imaging plate의 정보 저장량이 훨씬 우수하다는 것을 확인할 수 있으며, 본 자료로부터 gibbsite에서 χ -알루미나로 전이되는 초기 과정에서 약 2.4 nm의 단범위 규칙성이 유지된다는 것을 알 수 있다. 이것은 조사 상전이 과정에서 hexagon 형태의 결정과 공극을 형성해 가는 시료 성장의 특징적인 변화와 관련되어 있다. 이 부분에 대해선 고분해능 분석 결과와 결부하여 별도로 논의할 예정이다(Kim et al., Unpublished data). 동일한 조사 조건에서 투과 빔을 기록하였기 때문에 포화점의 크기 측정으로부터 강한 빔에서의 필름과 imaging plate의 상대적인 기록 포화도를 비교할 수 있다. 측정 결과, imaging plate는 필름에 비해 $51 \pm 15\%$ 정도 낮은 측면 포화도를 나타내었다. 이것은 필름과 imaging plate간의 선형 dynamic range의 비교는 고려하지 않더라도 imaging plate로 기록된 전자

회절 자료에서 기록 포화가 발생한 회절 점 주위의 미세 강도 측정 분해능이 필름에 비해 2배 더 우수하다는 것을 반영한다.

결 론

대표적인 전자 빔 조사 민감 물질 중의 하나인 gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$)의 전자 빔 조사 상전이 연구에서 imaging plate 기술은 전자 회절 자료에 대한 정량적 정보를 제공한다. 이것은 imaging plate가 다른 기록 매체들보다 월등히 우수한 높은 신호 감도와 선형 dynamic range를 갖기 때문이다. 본 연구에서는 회절 자료가 연속적으로 변화하며, 회절 강도가 점진적으로 달라지고 수집 전자의 신호 대비가 매우 큰 상황에서, 정량 전자회절 연구를 위한 기록 매체로서 imaging plate가 갖는 성능을 실험적으로 평가하였다. 매우 낮은 전자 조사 조건 ($\leq 0.1 \text{ e}^-/\mu\text{m}^2$)에서 동일하게 획득한 필름 결과와 비교하였을 때, spatial frequency 범위, 즉 회절 정보량은 imaging plate가 두 배 이상 컸다. 또한, 고 대비 회절 강도의 경우에도 imaging plate가 상대적으로 낮은 측면 포화도를 나타내기 때문에 기록 포화가 발생한 회절점이라 하더라도 회절점 주위의 미세강도 측정 분해능이 필름에 비해 2배 이상 더 우수하였다. 따라서 본 연구 결과를 통해 imaging plate는 전자 빔 조사 민감 물질이나 cryo-EM을 위한 시편들의 구조 연구를 위해 낮은 전자 조사 조건에서 실험을 할 경우, 가장 적합한 기록 매체를 실험적으로 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- Amemiya Y, Miyahara J: Imaging plate illuminates many fields. *Nature* 336 : 89, 1988.
- Arami H, Mazloumi M, Khalifehzadeh R, Sadrnezhad SK: Electron beam-induced "Nanocalcination" of boehmite nanostrips to mesoporous α -alumina phase. *J Am Ceram Soc* 90 : 3311-3313, 2007.
- DITABIS AG: DITABIS imaging plate technology for all applications in transmission electron microscopy. <http://www.ditabis.de/iptech/iptech.html>, 2008.
- Downing KH, Mooney PE: A charge coupled device camera with electron decelerator for intermediate voltage electron microscopy. *Rev Sci Instrum* 79 : 043702, 2008.
- Echlin P: Low-temperature microscopy and analysis. Plenum press, New York, 1992.
- Egerton RF, Malac PLM: Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* 35 : 399-409, 2004.
- Isizuka K: Analysis of electron image detection efficiency of slow scan CCD camera. *Ultramicroscopy* 52 : 7-20, 1993.
- Isoda S, Saitoh K, Moriuchi S, Kobayashi T: Utility test of imaging plate as a high-resolution image-recording material for radiation-sensitive specimens. *Ultramicroscopy* 35 : 329-338, 1991.
- Isoda S, Saitoh K, Ogawa T, Moriguchi S, Kobayashi T: A comparative study of the modulation transfer function of an imaging plate. *Ultramicroscopy* 41 : 99-104, 1992.
- Kim YM, Jeung JM, Lee S, Kim YJ: TEM specimen preparation method of gibbsite powder for quantitative structure analysis. *Korean J Electron Microsc* 32 : 311-317, 2002.
- Kim YM, Kim YJ: Accurate interpretation of electron diffraction data acquired by imaging plates. *Korean J Electron Microsc* 33(3) : 195-204, 2003.
- Kim YM, Lee JY, Moonen D, Jang KI, Kim YJ: Quantitative evaluations of a high-voltage multiscan CCD camera. *J Electron Microsc* 56(6) : 217-224, 2007.
- Kim YM, Lee S, Kim YS, Oh SH, Kim YJ, Lee JY: Electron-beam-induced transition aluminas from aluminum trihydroxide. *Scripta Mater* 59 : 1022-1025, 2008.
- Kogure T: Dehydration sequence of gibbsite by electron-beam irradiation in a TEM. *J Am Ceram Soc* 82 : 716-720, 1999.
- Laine RM, Marchal JC, Sun HP, Pan XQ: Nano- α - Al_2O_3 by liquid-feed flame spray pyrolysis. *Nature Mater* 5 : 710-712, 2006.
- Mori N, Oikawa T: The imaging plate and its application. *Advances in Imaging and Electron Physic* 99 : 241-288, 1998.
- Mori N, Oikawa T, Harada Y, Miyahara J: Development of the imaging plate for the transmission electron microscope and its characteristics. *J Electron Microsc* 39 : 433-436, 1990.
- Mori N, Oikawa T, Katoh T, Miyahara J, Harada Y: Application of the "imaging plate" to TEM image recording. *Ultramicroscopy* 25 : 195-202, 1988.
- Oikawa T, Shindo D, Hiraga K: Fading characteristic of imaging plate for a transmission electron microscope. *J Electron Microsc* 43 : 402-405, 1994.
- Saalfeld H, Wedde M: Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Z Kristall* 139 : S129-135, 1974.
- Shibahara H, Numaguchi K, Kawasaki M, Takizawa H: Quantification of oxygen vacancies in perovskite using a 300 kV HREM with an imaging plate. *J Electron Microsc* 44(4) : 174, 1995.
- Shindo D: Quantitative transmission electron microscopy with imaging plate. *High Temp Mater proc* 17(1-2) : 87-95, 1998.
- Shindo D, Hiraga K, Iijima S, Kudoh J, Nemoto Y, Oikawa T: High-resolution electron microscopy of short-range ordered structure of $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$. *J Electron Microsc* 42(4) : 227-230, 1993.
- Shindo D, Hiraga K, Oikawa T, Mori N: Quantification of electron diffraction with imaging plate. *J Electron Microsc* 39(6) : 449-453, 1990.
- Shindo D, Hiraga K, Oku T, Oikawa T: Quantification in high-resolution electron microscopy with the imaging plate. *Ultramicroscopy* 39(1/4) : 50-57, 1991.
- Shindo D, Oku T, Kudoh J, Oikawa T: Quantitative high-resolution electron microscopy of a high- T_c superconductor $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$

- with the imaging plate. *Ultramicroscopy* 54 : 221-228, 1994.
- Taniyama A, Shindo D, Oikawa T: Sensitivity and fading characteristics of the 25 μm pixel size imaging plate for transmission electron microscopes. *J Electron Microsc* 45 : 232-235, 1996.
- Taniyama A, Shindo D, Oikawa T: Detective quantum efficiency of the 25 μm pixel size imaging plate for transmission electron microscopes. *J Electron Microsc* 46(4) : 303-310, 1997.
- Tsung L, Mollon B, Pan M, Jia Y, Mooney P, Mao C: Development of TV-rate CCD cameras for in-situ electron microscopy. *Microsc Today* 16 : 16-19, 2008.
- Wang YG, Bronsveld PM, DeHosson JTM: Ordering of octahedral vacancies in transition aluminas. *J Am Ceram Soc* 81 : 1655-1660, 1998.
- Wefers K, Misra C: Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa Technical Paper No. 19. (Revised), Alcoa Laboratories, 1987.
- Zuo JM, McCartney MR, Spence JCH: Performance of imaging plates for electron recording. *Ultramicroscopy* 66 : 35-47, 1996.
- Zuo ZM: Electron detection characteristics of slow-scan CCD camera. *Ultramicroscopy* 66 : 21-33, 1996.
- *Note:** The Figures, 3(b), 4(e) and (h), and 5(a) in this paper are reprinted from *Scripta Materialia*, Vol. 59, Y.-M. Kim, S. Lee,

Y.-S. Kim, S.H. Oh, Y.-J. Kim and J.Y. Lee, Electron-beam-induced transition aluminas from aluminum trihydroxide, p. 1024, Figure 2 (a, f), Copyright 2008, with permission from Elsevier.

< 국문 초록 >

전자 빔 조사 민감 물질인 gibbsite ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$)의 전자 빔 조사 상전이 연구에서 전자회절 자료의 기록에 대한 imaging plate와 필름의 기록 특성을 실험적으로 비교하였다. Imaging plate는 극단적으로 낮은 전자 강도와 높은 전자 강도를 동시에 기록하기에 충분한 선형 dynamic range를 갖기 때문에, 매우 낮은 전자 조사 조건 ($\leq 0.1 \text{ e}^-/\mu\text{m}^2$)에서 전자 회절 자료를 기록할 때 필름에 비해 회절 자료의 spatial frequency 범위가 두 배 이상 확장되었다. 심지어 이미 기록 포화된 투과 빔 주위의 신호 정보 레벨을 세분화하는 데에도 훨씬 우수한 분해 성능을 나타내었다. 따라서 본 연구 결과는 imaging plate가 극단적으로 낮은 전자 강도 기록이 필요한 전자 빔 조사 민감 물질이나 cryo-biological 시편들의 구조 연구 관점에서 가장 적절한 기록 매체임을 나타낸다.