

X선 회절법에 의한 할로겐화 은 유제입자의 크리스탈라이트 크기 측정과 결정결함 평가에 관한 연구

배창환 · 이주희 · 한창석*†

호서대학교 혁신기술경영융합대학원 메카트로닉스공학과, *호서대학교 국방과학기술학과

Measurement of Crystallite Size of Method and Evaluation of Crystal Defects

Chang-Hwan Bae, Ju-Hee Lee and Chang-Suk Han*†

Dept. of Mechatronics Eng., Graduate School of M. T. &M., Hoseo University

*Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University 165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

(2009년 4월 17일 접수 : 2009년 6월 12일 최종수정 : 2009년 6월 15일 채택)

Abstract The size of crystallites in mono-dispersed cubic silver bromide grains was measured by applying a powder X-ray diffraction method and Scherrer's equation to grains that were suspended in swollen gelatin layers. In order to evaluate the existence of defects, the measured crystallite size was compared to those measured by using a scanning electron microscope. In the case of the grains prepared by the controlled double jet method, the size of crystallites was equal to the edge length of the grains that had edge lengths smaller than 400 nm. This result proved the usefulness of the above-stated method for measuring the size of crystallites and also evaluating the presence of any crystal defect in each grain. In the case of the grains, which were precipitated in the presence of a sensitizing dye and potassium iodide, the size of crystallites was smaller than the edge's length, indicating the discontinuities in the grains introduced during the precipitation process.

Key words powder X-ray diffraction, fine grain, silver halide, crystallite, crystal defect.

1. 서 론

사진 감광과정에서 할로겐화 은 유제입자의 결함이 중요한 역할을 하는 것은 잘 알려져 있다.¹⁾ Mitchell은 할로겐화 은 유제결정의 전위를 따라 광 분해된 은의 생성을 관찰하여 사진 감광과정에서 결정결함이 중요한 역할을 한다고 보고하였다.²⁾ Farnell *et al.*은 무결함인 할로겐화 은 유제입자에서는 잠상이 분해하여 생성되기 때문에 감도가 낮지만, 결함이 존재하는 입자에서는 잠상이 형성될 수 있는 사이트를 제공하여 잠상분산이 제어되기 때문에 고감도를 실현할 수 있다고 보고하였다.³⁾

할로겐화 은 유제입자에 대한 결정결함의 검출수단으로는 전자현미경과 X선 회절시험이 널리 이용되고 있으며, 투과전자현미경을 이용하면 전위선 등을 직접 관찰할 수 있다. 즉, 전위선 근방에서는 격자정수가 연속적으로 변화하는 영역에서 입사전자선이 Bragg조건을 만족하기 때문에 명확한 전위선을 관찰할 수 있다. 그러나,

전자선의 투과성이 나쁘기 때문에 투과할 수 없는 입자(예를 들어, 가속전압 200 kV의 전자선에 대하여 200 nm 이상의 두께를 갖는 입자)와 같은 경우는 전위관찰이 곤란하며, 전자선에 의한 손상을 제어하기 위하여 시료를 냉각하여야 하는 단점이 있다. Goessens *et al.*은 가속전압 200~1000 kV인 투과전자현미경을 이용하여 200~300 nm의 두께를 갖는 입자의 전위선이나 요오드 이온에 의해 도입된 적층결함을 관찰하였다.⁴⁾

X선 회절시험을 이용하면 회절선의 선폭으로부터 구할 수 있는 크리스탈라이트(입자의 단결정 부분:결정자) 크기와 입자크기를 비교하여 결정결함을 구분할 수 있으며, X선을 집속하여 관찰된 스팟으로부터 입자내 크리스탈라이트간의 경사각을 알 수 있다. 이와 같이, X선 회절을 이용하여 얻은 정보는 반드시 직접적인 것은 아니지만, 전자선이 투과할 수 없는 큰 입자에 대해서는 재현성이 우수한 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다.

Berry⁵⁾는 집속빔을 이용한 X선 회절시험을 이용하여 유제입자에 대한 회절선폭 및 전위밀도를 측정하였다. Herz *et al.*⁶⁾은 X선 마이크로빔을 이용하여 할로겐화 은 유제입자의 X선 회절을 측정하여 입자 1개에 대한 크

†Corresponding author
E-Mail : hancs@hoseo.edu (C. S. Han)

리스탈라이트 개수를 조사하여 유제입자가 다수의 크리스탈라이트로부터 형성되는 모자이크구조라고 보고하였다. 그러나, 측정에 이용한 입자는 시판용(의료용 X선 사진) 유제이었기 때문에 입자 내에서 할로겐조성이 다른 영역이 존재한 것이 회절스팟의 확장을 초래하였을 가능성이 있다.

Willets *et al.*⁷⁾은 X선 회절선폭에 대하여 Scherrer의 식을 이용하여 크리스탈라이트 크기를 측정하고, 그 크기와 입자크기를 비교하여 유제입자가 다수의 크리스탈라이트로부터 형성되는 모자이크구조라고 제안하였다. 그러나, 사용한 유제입자는 요오드브롬화 은이며, 측정된 선폭은 다른 할로겐 조성영역이 포함되어 있다. 이와 같이 X선 회절을 이용한 유제입자의 결정결함에 대한 평가법은 활발히 이용되지 않았으며, 그 이유는 유제입자 제조 기술 및 장비성능이 충분히 구비되지 않았기 때문이다.

본 연구에서는 무결함인 여러 가지 크기의 브롬화 은 유제입자에 대하여 전자현미경을 이용하여 측정한 입자 크기와 X선 회절을 이용하여 구한 크리스탈라이트 크기의 일치도를 검토하여 X선 회절법의 타당성에 대한 조사 및 결함을 포함하는 입자를 제작하여 입자크기와 크리스탈라이트 크기를 비교하여 불일치도에 따른 결함의 존재를 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 미소결정의 크기를 구하는 방법

X선은 식(1)과 같이 Bragg조건을 만족하는 각도(Bragg 반사각)로 회절된다.

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \tag{1}$$

크리스탈라이트 크기는 X선 회절선폭과 Scherrer의 식(2)을 이용하여 구할 수 있다.⁸⁾

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta \tag{2}$$

D_{hkl} 은 (hkl) 면에 대한 법선방향의 크리스탈라이트 크기 (Nd) , λ 는 X선 파장, β 는 반치폭, θ 는 Bragg 반사각, d_{hkl} 은 (hkl) 면에 대한 법선방향의 면간격, N 은 격자면수, 그리고 K 는 Scherrer 정수로서 0.9이다.

Scherrer식의 의미는 다음과 같이 해석할 수 있다. Fig. 1(a)와 같이 격자면이 m 개인 결정에 대한 X선 회절을 생각하자. Bragg조건을 만족하는 각도(Bragg각 θ)로 입사하여 각 격자면으로부터 회절된 X선은 모두 위상이 있으며, 서로 중첩되어 강도가 최대가 된다. 한편, Bragg 각 θ 로부터 조금 벗어난 각($\theta + \Delta\theta$)로 입사한 X선은 격자면이 1매 진행할 때마다 위상이 $\Delta\Phi$ 씩 다른 회절 X선과가 중첩된다. 여기에서, 위상차 $\Delta\Phi$ 는 다음 식으로

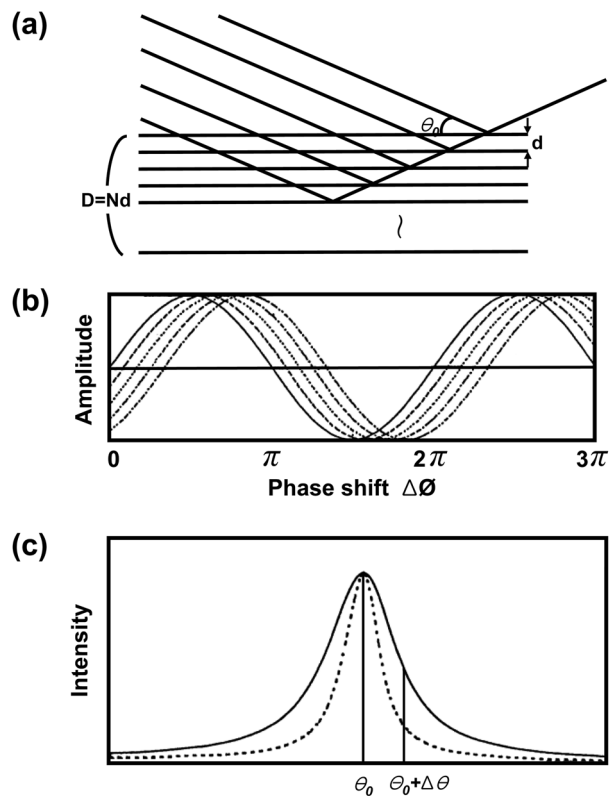


Fig. 1. Illustrations showing the diffraction of X-ray waves by a lattice with N planes (a), diffracted waves with incident angle of θ_0 (Bragg angle) $+ \Delta\theta$ where phase difference between adjacent wave is proportional to $\Delta\theta$ (b), and diffraction profiles of small crystallites (solid curve) and large crystallites (broken curve) (c).

표현되며, $\Delta\Phi$ 는 $\Delta\theta$ 에 비례한다.

$$\Delta\Phi = 4\pi d\cos\theta\Delta\theta/\lambda \tag{3}$$

Fig. 1(b)와 같이 회절 X선의 합성과 강도는 위상차($\Delta\Phi$)가 크고, 회절과 수가 많을수록 서로 상쇄되어 약해진다. 따라서, Fig. 1(c)와 같이 $\Delta\theta = 0$ 을 정점으로 하여, $\Delta\theta$ 가 커지면 강도가 감소하는 회절 프로파일을 얻을 수 있고, 크리스탈라이트가 클수록 회절과 수가 많기 때문에 $\Delta\theta \neq 0$ 에 대한 회절강도가 감소하여 회절선폭은 좁아진다.

시료 고유의 선폭 β 를 구하기 위해서는 측정된 반치폭 B 로부터 선폭 b 의 기여를 제외할 필요가 있다. $B = \beta + b$ 인 관계가 있지만, 디프랙토미터를 이용하여 b/β 와 β/B 의 관계를 Moras *et al.*이 Fig. 2와 같이 실험적으로 구하였다.⁹⁾

선폭 b 는 변형이 없는 결정의 회절선폭과 거의 동일하다. 왜냐하면, 결정이 수만 nm 이상으로 커지면 시료 고유의 선폭 β 가 무시할 정도로 작아지기 때문이다. 주로 결정성이 양호한 Si 및 α -석영을 표준시료로 이용한

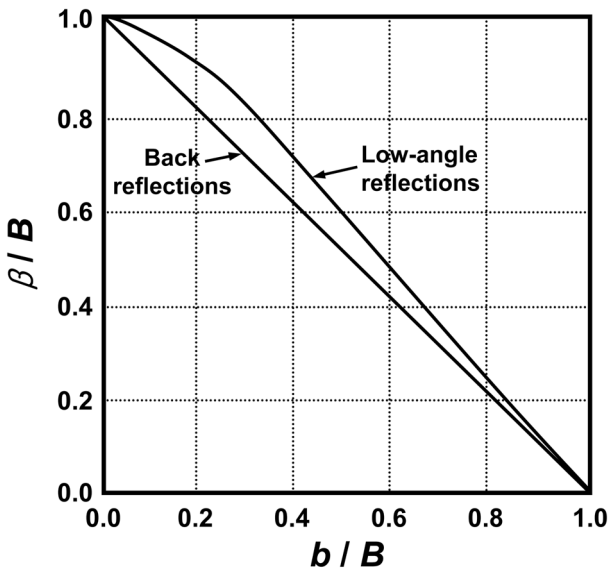


Fig. 2. Curves for correction between X-ray spectrometer line breadth (B) and instrumental breadth (b).

다. 사용하는 X선원이 2중선인 $K\alpha$ 인 경우는 측정된 프로파일을 Rachinger방법¹⁰⁾으로 처리하여 $K\alpha_2$ 기여는 제거하고 $K\alpha_1$ 의 기여만을 사용한다.

불균일한 변형이 있는 경우는 격자면 간격이 장소에 따라 변화하며 그것에 대응되는 회절각이 다른 피크가 중첩되어 회절 프로파일 피크의 기여가 부가되기 때문에, 식(1)로 크리스탈라이트 크기는 구하지 못한다. 여기에서, 불균일한 변형에 의한 반치폭 $\Delta\beta$ 를 생각하자. 격자정수(면간격 d)의 변화가 회절각에 미치는 효과를 보기 위하여 Bragg식을 미분한다.

$$2\Delta d \sin\theta + 2d \cos\theta \Delta\theta = 0$$

$$\Delta\theta = -\Delta d / d \tan\theta \quad (4)$$

여기에서, $\Delta\theta$ 는 변화량이 아니라 폭을 문제로 하기 때문에 절대값 $|\Delta\theta|$ 로 취급한다. 불균일한 변형에 의한 반치폭 $\Delta\beta$ 는 다음 식으로 표현된다.

$$\Delta\beta = \Delta 2\theta = 2\Delta d / d \tan\theta = 2\Delta\alpha / \alpha \tan\theta \quad (5)$$

여기에서, α 는 격자정수, $\Delta\alpha$ 는 격자정수 장소에 의한 변동(표준편차의 2배)이다. 또, $\Delta\alpha/\alpha$ 가 불균일한 변형 η 이다. 이와 같이 불균일한 변형 η 가 존재하면 시료 고유의 회절프로파일의 반치폭은 크리스탈라이트 크기만으로는 결정할 수 없으며, 하기와 같이 2항의 합으로 된다.¹¹⁾

$$\beta = K\lambda / D \cos\theta + 2\eta \tan\theta \quad (6)$$

즉, X선 회절프로파일의 반치폭은 결정에 불균일한 변형이 존재하면, 식(6)에서 알 수 있듯이 뚜렷한 각도의 존성을 갖게 된다.

2.2 시료제작

식(2)를 기본으로 할로겐화 은 유제입자의 크리스탈라이트 크기측정에 대한 타당성을 검증하기 위하여 입방체 브롬화 은 유제입자를 제작하였다. 반응용액은 이온 농도를 일정하게 유지하여 40 °C 또는 70 °C인 3% 젤라틴(gelatine)수용액에 브롬화칼륨수용액과 초산은수용액을 동시에 첨가한 CDJ(controlled double jet)법을 이용하여, 1N 초산은수용액과 1N 브롬화칼륨수용액의 첨가 속도를 변화시키면서 변동계수 17% 이하에서 50~900 nm 인 브롬화 은 입방체 유제입자를 제작하였다. CDJ법을 사용하면, 용액을 첨가한 초기에 브롬화 은의 핵이 형성되며, 이후에 첨가된 용질은 새로운 핵을 형성하지 않고 모두 초기에 형성된 핵 위에 석출하기 때문에 형성된 입자에는 X선 회절에 영향을 미치는 결함은 존재하지 않으며, 크리스탈라이트 크기는 입자크기와 동일하다.

결정결함이 존재하는 유제입자로서 3, 3'-bis-sulfobutyl-9-methyl-thiocarbocyanine N ethyl pyridinium(색소1)에 물/세타놀(1:1)용액을 CDJ법으로 입자가 성장하는 동안 연속적으로 첨가하여 조제한 130 nm인 브롬화 은 입방체 입자 및 요드화 칼륨수용액을 CDJ법으로 입자가 성장하는 도중에 수차례 첨가하여 조제한 300 nm인 브롬화 은 입방체입자를 이용하였다.

전자현미경을 이용하여 입자크기를 측정하였으며, X선 회절측정용 시료는 젤라틴을 제거한 할로겐화 은입자 분말 및 TAC 필름에 도포된 유제를 이용하였다. 분말시료를 제작하기 위하여 단백질분해효소 actinase E로 유제의 젤라틴을 분해하고 원심분리를 통하여 할로겐화 은 입자를 분리하였다.

도포된 시료를 이용한 경우는 젤라틴 막이 건조한 경우에 유제입자에 가해진 응력¹²⁾을 제거하기 위하여 Farnell³⁾ 방법으로 글리세린 50% 수용액을 사용하여 시료의 유제 막층을 팽윤시켰다. 또한, 선폭 b 를 결정하기 위하여 실리콘 단결정 웨이퍼(0.4 × 20 × 15 mm)를 이용하였다. 선폭 b 는 회절각의존성이 있기 때문에 (111)과 (100)면의 웨이퍼를 사용하였으며, (111)면은 (111)반사의 회절프로파일, (100)면은 (400)반사의 회절프로파일을 측정하였다.

2.3 X선 회절실험

X선 회절측정은 회전음극형 디프랙토미터를 이용하였다. X선원은 Cu의 $K\alpha$ 선을 이용하였으며, 모노크로미터로 산란 X선을 제거하여 단색으로 하였다. $K\alpha$ 선원은 $K\alpha_1$ 과 $K\alpha_2$ 의 2중선이므로 Rachinger방법으로 $K\alpha_2$ 의 기여

를 제거하였다. $K\alpha$ 를 이용한 이유는 5중선인 $K\beta$ 에 비하여 $K\alpha$ 가 X선의 단색성이 양호하여 고분해능 측정이 가능하기 때문이며, 크리스탈라이트 크기는 가장 높은 각도인 (420)면 반사의 반치폭을 이용하였다.

3. 결 과

3.1 무결함 크기가 다른 AgBr 입자분말의 회절 프로파일

Fig. 3은 여러 가지 크기의 브롬화 은 입자분말에 대한 회절프로파일이다. 입자크기가 감소할수록 회절선폭 B 는 넓어진다. 입자분말이 다른 지수면에 대한 크리스탈라이트 크기를 식(2)를 이용하여 구한 값을 Table 1에 나타내었다. 실리콘 단결정의 반치폭 회절각의존성에 근거

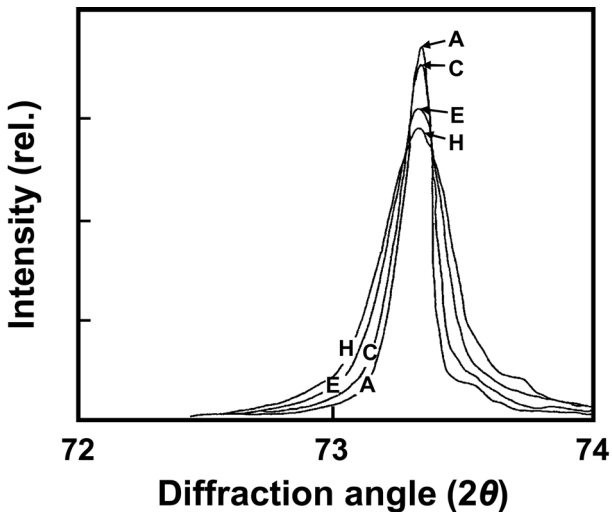


Fig. 3. X-ray diffraction profiles of cubic AgBr grains with edge lengths of 150 nm (Emulsion A), 96 nm (C), 62 nm (E), and 50 nm (H).

Table 1. Crystallite size of cubic AgBr microcrystals prepared by a controlled double-jet method.

Specimen	D_{220} (nm)	D_{222} (nm)	D_{400} (nm)	D_{420} (nm)	Edge length of the grain (nm)
A	95	112	126	135	151
B	99	107	115	115	134
C	82	86	91	88	102
D	75	80	80	81	96
E	66	67	69	67	83
F	48	50	50	48	62
G	47	49	47	48	53
H	38	38	36	36	50

D_{hkl} : effective thickness of the crystallite in a direction perpendicular to the reflecting (hkl) planes. In this study all the values were calculated by using a constant $K = 0.9$.

하여 선폭 b 를 구하였다. (111)반사의 선폭 b 는 0.0525° (0.000916 rad)이며, (400)반사의 선폭 b 는 0.0623° (0.00109 rad)이다. Fig. 2를 이용하여 시료고유의 선폭 β 를 구하여 식 (2)에 적용하였다. 입자크기가 작을수록 크리스탈라이트 크기의 지수면의존성은 작고, 큰 입자는 낮은 지수면으로 될수록 크리스탈라이트 크기는 작아진다. 가장 큰 지수면인 (420)면의 크리스탈라이트 크기가 입자크기에 근사하며, 높은 지수면의 결과가 가장 정밀도가 높다고 판단된다. Fig. 4는 (420)면의 회절을 이용하여 구한 크리스탈라이트 크기와 전자현미경을 이용하여 구한 입자크기의 관계이다. 150 nm까지는 일치도가 양호하지만, 150 nm 이상이 되면 크리스탈라이트 크기는 입자크기보다 작은 값을 나타낸다. 이것은 식(2)를 이용한 브롬화 은 입자분말의 크리스탈라이트 크기 측정한계가 150 nm라는 것을 나타낸다.

3.2 도포된 유제입자의 X선 회절 프로파일

Fig. 5와 같이 건조도포막의 할로겐화 은입자의 X선 회절 프로파일은 팽윤시킨 도포막의 입자에 비하여 선폭이 매우 넓으며, 특히 높은 지수면의 X선 회절에서 건조에 의한 선폭은 매우 넓다. 식(4)~(6)에서 입자는 건조한 젤라틴막으로부터 비등방적인 압력을 받아 불균일한 변형이 일어났다고 생각된다. 따라서, 건조도포막 입자의 크리스탈라이트 크기는 식(2)로는 구할 수 없다.

Fig. 4는 팽윤된 도포막을 이용하여 입자의 (420)면 회절선의 선폭과 식(2)로부터 구한 크리스탈라이트 크기와 전자현미경을 이용하여 구한 입자크기의 관계이다. Table 2는 지수면이 다른 입자분말의 크리스탈라이트 크기를 식(2)를 이용하여 구한 값이다. 약 400 nm까지는 일치도가 양호하지만, 입자크기가 400 nm 이상이 되면 크리스탈라이트 크기가 일정하게 된다. 2절에서 설명한 것과 같이 Fig. 4의 실험에서 이용한 모든 입자의 크리스탈라이트

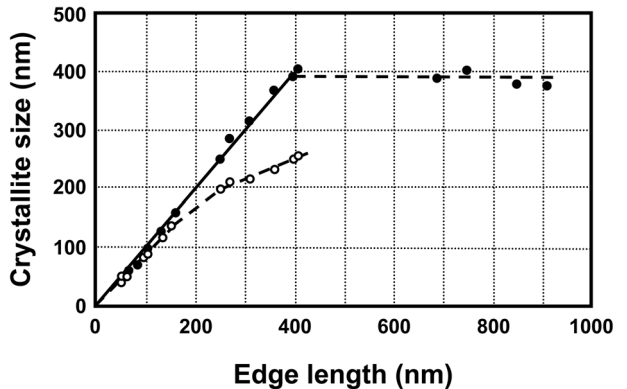


Fig. 4. Relationship between edge length and crystallite size for cubic AgBr grains in powder (open circles) and in a Swollen emulsion layers (closed circles).

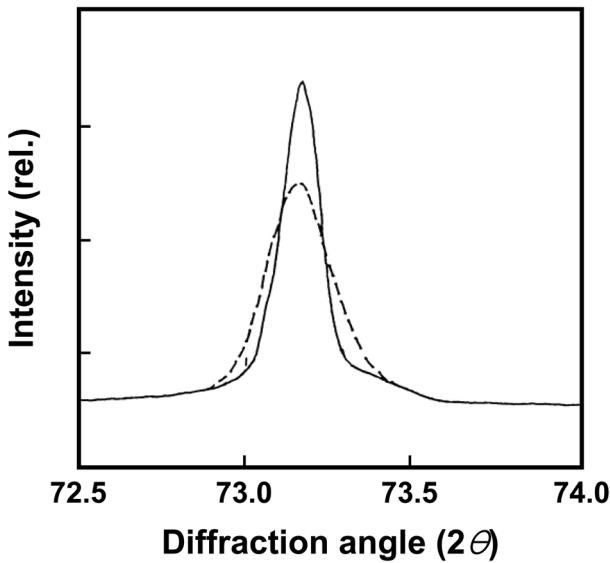


Fig. 5. X-ray diffraction profiles of (420) line of cubic AgBr grains with an edge length of 130 nm in a swollen emulsion layer (solid curve) and in a dryone (broken curve).

Table 2. Crystallite size of cubic AgBr microcrystals in a swollen emulsion layer.

Specimen	D_{220} (nm)	D_{222} (nm)	D_{420} (nm)	Edge length of the grain (nm)
1	312	357	357	393
2	149	161	154	134
3	84	84	83	91
4	66	70	67	66

D_{hkl} : effective thickness of the crystallite in a direction perpendicular to the reflecting (hkl) planes. In this study all the values were calculated by using a constant $K = 0.9$.

크기는 입자크기와 같다. 즉, 크리스탈라이트 크기와 입자크기의 일치성이 400 nm보다 큰 입자에서 실현되지 못한 이유는 실제로 불일치가 일어난 것이 아니라, 본 실험에서 이용한 X선 회절선폭과 식(2)에 의한 크리스탈라이트 크기 측정법의 한계 때문이다. 따라서, 기존의 입자분말을 이용하는 방법 대신에 본 실험에서 이용한 유제의 팽윤된 도포막을 이용하는 방법으로 할로겐화 은 유제입자의 크리스탈라이트 크기에 대한 측정한계를 150 nm에서 400 nm까지 확장시킬 수 있다.

3.3 결정결함이 크리스탈라이트 크기에 미치는 영향

결정결함이 존재하는 입자를 만들기 위하여, 색소1의 용액을 입자가 성장하는 동안에 초산은 수용액 및 브롬화 칼륨수용액과 동시에 첨가시킨 브롬화 은 유제입자 및 요오드화 칼륨수용액을 입자가 형성되는 도중에 첨가시킨 브롬화 은 유제입자를 제작하였다. Fig. 6 및 7은 제

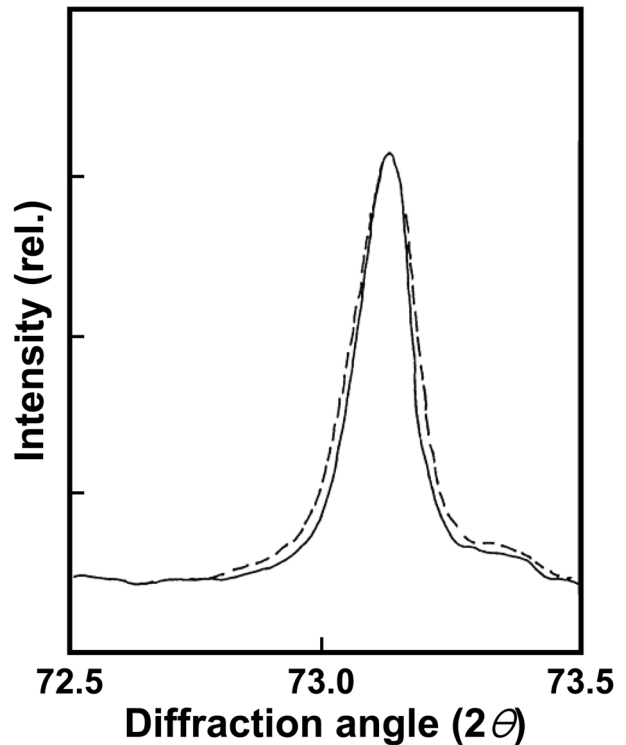


Fig. 6. X-ray diffraction profiles of (420) line of cubic AgBr grains with an edge length of 130 nm in emulsions without (solid curve) and with addition of 9-methyl-thiacarbocyanine dye of 2 mmol/AgBrmol (broken curve) during the precipitation of grains.

작한 유제입자를 팽윤된 도포막에 분산시킨 시료에 대한 X선 회절 측정결과이다. 이 시료들의 X선 회절선폭은 같은 크기인 무결함 브롬화 은 유제입자의 선폭보다 넓다. Fig. 8은 다른 크기의 시료에 대하여 동일한 조건으로 측정하여 얻은 결과를 크리스탈라이트 크기 및 입자크기와 비교한 것이다. 이 결과로부터 입자가 형성될 때 색소1 및 요오드화 칼륨을 첨가하는 것에 의해 크리스탈라이트 크기는 입자크기보다 작아지며, 색소 첨가량을 증가시키면 크리스탈라이트 크기는 더욱더 작아지는 것을 알 수 있다. 또, 요오드화 칼륨 첨가시점이 빠를수록 크리스탈라이트 크기는 작아지며, 크리스탈라이트 크기(또는 선폭)의 회절각의존성은 나타나지 않는다.

X선에 의한 입자손상을 조사하기 위하여 브롬화 은 유제입자 및 결함이 존재하는 입자에 대하여 반복측정을 실시하였지만, 선폭변화는 오차범위내로 일치하였다.

4. 고 찰

Heki과 Inoue¹³⁾은 유제에서 젤라틴을 제거하면 할로겐화 은입자가 규칙적인 단층입자를 형성한다고 보고하였다. Fig. 9와 같이 본 실험에서 사용한 입방체 브롬화 은

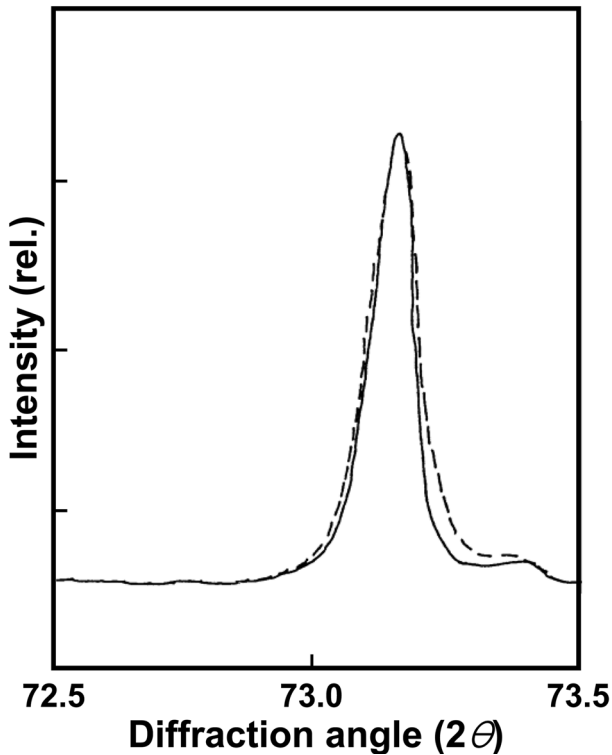


Fig. 7. X-ray diffraction profiles of (420) line of cubic AgBr grains with an edge length of 320 nm in emulsions with addition of KI of 0 mmol/AgBr mol (solid curve) and 2.5 mmol/AgBr mol (broken curve) during the precipitation of grains.

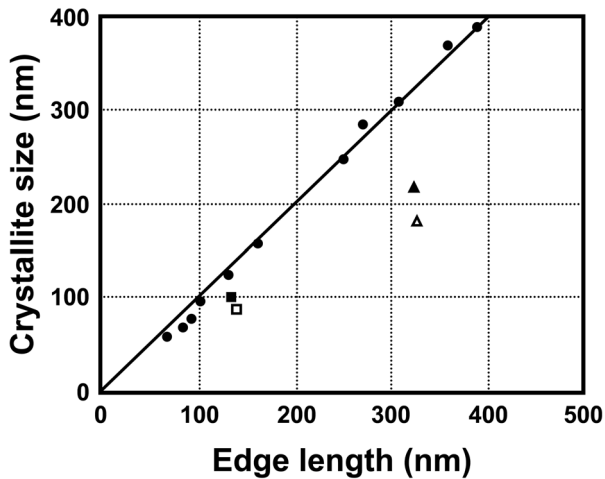


Fig. 8. Relationship between edge length and crystallite size for cubic AgBr grains without crystal defect (●) and with defects introduced by the addition of a cyanine dye of 2 (■) and 2.67 (□) mmol/mol AgBr and KI of 1 (▲) and 2.5 (△) mmol/mol AgBr to emulsions during the precipitation of grains.

입자도 기판 위에 떨어뜨리면 방향성을 나타내며 배열하는 경향이 있다. 따라서, Fig. 10(a)와 같이 입자분말시료는 입방체구조이기 때문에 입자끼리 조금 다른 배향각

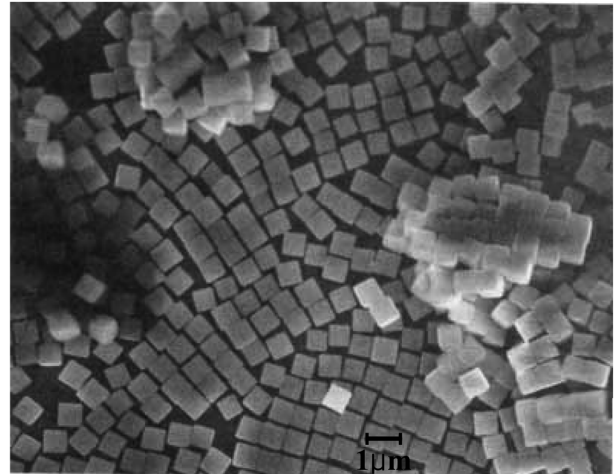


Fig. 9. An scanning electron micrograph showing oriented AgBr grains on a substrate.

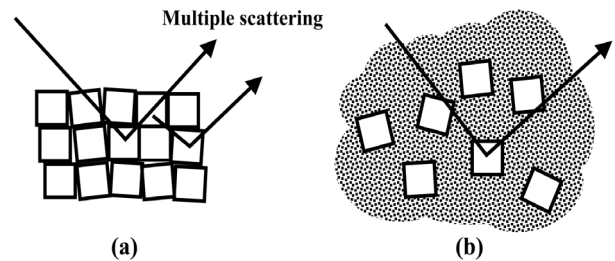


Fig. 10. Schematic illustration of X-ray diffraction from oriented grains in powder samples (a), and from randomly situated grains in swollen emulsion coatings (b).

으로 중첩된 상태가 다수 존재하며, X선은 배향이 조금 다른 다수의 입자로부터 회절되는 비율이 많아지기 때문에(다중산란) 회절선폭은 크리스탈라이트 크기로 결정되는 선폭보다 넓어진다. 이 영향은 선폭이 좁은 큰 크리스탈라이트 시료에서 뚜렷하게 나타난다. 한편, 도포막의 경우는 Fig. 10(b)와 같이 각 입자가 젤라틴으로 격리되어 있고 배향은 랜덤하기 때문에 다중산란이 일어나기 어렵다. 이 결과, 팽윤된 도포막을 시료로 이용한 경우는 분말을 시료로 이용한 경우에 비하여 더욱 큰 크리스탈라이트 크기를 측정할 수 있다.

격자결함이 존재하는 입자에서 X선 회절선폭이 증가하는 것과 크리스탈라이트 크기가 입자크기보다 작은 것이 확인되었다. 이 결과는 결정결함 때문에 입자내부의 결정구조 연속성이 중단되어 크리스탈라이트 크기가 감소하는 것을 시사한다. 입자내부에 할로겐조성이 다른 상이 존재하는 경우에는 계면에서 격자정수가 일치하지 않게 되어, 그것을 완화하기 위하여 전위가 발생한다.⁴⁾ 따라서, 입자성장 도중에 요오드 이온의 첨가가 입자에 전위를 발생시킨 것이라고 생각할 수 있다. 또, 입방체나 8면체입자에 결정결함을 도입시키면 감도를 향상시킬 수

있으며, 색소를 첨가하여 제조한 입방체 브롬화 은입자의 사진감도는 형상과 크기가 동일한 입방체 브롬화 은입자로 동일한 양의 색소를 입자형성 후에 첨가한 경우에 비하여 뚜렷하게 높일 수 있는 점으로부터 색소첨가에 의해 결정결함이 도입되었다고 생각할 수 있다.¹⁴⁾

이상과 같이, 여러 가지 입자형성법으로 도입시킨 결정결함의 종류를 명확하게 판정하는 것은 어렵지만, 대부분 점결함 또는 선결함이며, 각각의 입자가 측정된 크기의 크리스탈라이트로 분할되어 모자이크 상으로 되는 것은 아니다. 따라서, 크리스탈라이트 크기와 입자크기가 일치하면 입자내부에 결정결함이 존재하지 않지만, 전자가 후자보다 작은 경우는 입자가 실제로 측정된 크기의 크리스탈라이트로 분할된 것을 의미하는 것이 아니라, 양쪽의 차이가 입자내부에 도입된 결정결함 농도에 대한 척도를 부여하는 것이라고 생각할 수 있다.

상기한 실험에서는 X선 회절선폭에 지수면의존성이 거의 없기 때문에 팽윤된 도포막시료에서는 불균일한 변형이 발생하지 않는 것을 알 수 있으며, 특히, 분말시료로 대체하여 팽윤된 도포막을 이용하면 다중산란을 방지하여 회절선폭의 감도가 향상되어 격자결함에 의한 선폭의 미세한 퍼짐도 검출할 수 있다.

5. 결 론

X선 회절을 이용하여 크리스탈라이트 크기의 일치도 및 결함을 포함하는 입자크기와 크리스탈라이트 크기와 일치도에 따른 결함의 존재를 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 결정결함이 없는 단분산입방체 브롬화 은 입자의 팽

윤된 유제도포막을 X선 회절 시료로 이용하면 크리스탈라이트 크기가 최대 400 nm까지 범위에서 입자크기와 일치한다.

2. 입자성장과정에서 반응용기 내에 요오드화 칼륨이나 색소를 첨가하면 형성된 입자의 크리스탈라이트 크기는 입자크기보다 작으며, 입자내부에 결정결함이 존재한다.

참 고 문 헌

1. T. Tadaki, *Photographic Sensitivity*, p.184, Oxford Univ. press, Oxford, UK (1995).
2. J. W. Mitchell, *J. Imag. Sci. Tech.*, **41**, 1 (1997).
3. G. C. Farnell, R. L. Jenkins and L. R. Solman, *J. Phot. Sci.*, **24**, 1 (1976).
4. C. G. Goessens, D. Schryvers, J. Van. Landuyt, S. Amelinckx, A. Verbeeck and R. De Keyzer, *J. Crystal Growth*, **110**, 930 (1991).
5. C. R. Berry, *Photographic Sci. and Eng.*, **17**, 394 (1973).
6. R. Herz, H. Kronmueller and H. P. Chang, *Appl. phys.*, **22**, 155 (1980).
7. F. W. Willets, J. H. W. Cramp and G. C. Terry, *Photographic Sci. and Eng.*, **18**, 85 (1974).
8. P. Scherrer, S. Crevoiserat and T. Lehnert, *Inter. Conf. on Solid-State Phase Trans.*, 1064 (1999).
9. K. Moras, T. Taut and C. Taut, *Crystallographic*, 304 (1994).
10. T. B. Ghosh and M. Sreemany, *Thin Solid Films*, **280**, 167 (1996).
11. A. P. Oreshko, V. E. Dmitrienko and Y. Joly, *X-ray Optics*, 655 (2005).
12. C. R. Berry, *Photographic Sci. and Eng.*, **17**, 394 (1973).
13. T. Heki and N. Inoue, *Forma*, **4**, 55 (1989).
14. M. Ihama, K. Miyake and T. Tani, *J. Imaging Sci. Tech.*, **42**, 499 (1998).