

Accuracy Improvement of Lattice Parameters Measured from Electron Diffraction Data

Sang-Gil Lee, Kyung Song, Jin-Gyu Kim*

Division of Electron Microscopic Research,
Korea Basic Science Institute, Daejeon 350-333, Korea

(Received February 27, 2011; Revised March 24, 2011;

Accepted March 21, 2011)

ABSTRACT : For quantitative analysis of nano-crystal structure, we reported the accuracy improvement method of lattice parameters measured from electron diffraction. For calculation of Au lattice parameters used as a standard crystal structure, it was considered two different acquisition methods (detector and energy-filter) and three different calculation methods (conventional, least-square and regression fit). As a result, the measurement reliability could be enhanced by using CCD camera which gives higher performance, while energy-filtering did not affect the improvement the camera constant accuracy. Also, the accuracy of lattice parameters could be improved up to 10^{-4} order by regression fitting with correction formula. Finally, it is expected that the combination of regression fitting and intensity extraction from energy-filtered precession electron diffraction gives a solution of quantitative structure analysis for unknown nano-crystals. (이상길, 송 경, 김진규: 전자회절을 이용한 격자상수의 측정 정확도 향상)

Keywords : Camera constant, Electron diffraction, Lattice parameter

최근 첨단 소재기술의 발전이 급속히 진행되고 있는 가운데 재료 개발과 연구를 위해 나노과학의 중요성이 대두되고 있어 나노 결정체에 대한 결정구조 분석의 필요성이 급격히 높아지고 있다. 이런 나노 결정체의 구조 분석을 위한 분석 방법 중 투과전자현미경은 시료와 전자빔과의 상호작용을 이용한 이미지와 전자회절을 통해 결정구조에 대한 정보를 얻을 수 있어 나노과학을 실현하는데 중요한 역할을 하고 있다(Ahn & Park, 2006). 또한 투과전자현미경은 X-ray에 비해 극히 짧은 파장을 사용하므로 매우 작은 회절각에서도 고분해능 회절자료를 획득할 수 있고, 산란강도가 X-ray 회

절보다 10^6 배 정도 높고 각각의 나노입자를 단결정으로 취급할 수 있으므로 100 nm이하의 나노 결정체에 대한 구조 해석도 가능하다. 그럼에도 불구하고 전자회절의 경우 전자와 시료와의 상호작용에 의해 동역학적 회절로 인한 다중 산란이 일어나는 단점이 있기 때문에 대부분의 연구자들은 JCPDS 자료 또는 X-ray 회절 자료와의 비교를 통해 결정구조를 확인하는 것에 국한되어 사용하고 있다. 최근 개발된 세차빔 전자회절법은 전자빔이 ϕ 각도만큼 광축에서 벗어난 궤적을 가지고 시료에 입사되어 상호작용이 일어나기 때문에 시편의 두께에 덜 민감하고 정대축 조건에 비해 Bragg 산란에 의해 여기되는 회절점들의 수가 훨씬 줄어들기 때문에 다중 산란의 확률을 감소시킬 수 있다(Vincent & Bird, 1986; Vincent & Midgley, 1994). 또한 일반적인 증전압 투과 전자현미경에서도 대략 0.5 Å까지의 고분해능 회절자료를 획득할 수 있어 정밀 구조분석에 활용하고 있다(Song et al., 2009; Kim et al., 2010). 하지만 이러한 공간분해능의 자료를 바탕으로 X-ray 회절 분석과 같이 나노분할 시료에 대한 전자회절 자료를 이용하여 Rietveld 정량 분석을 수행(Kim et al., 2009)하기 위해서는 고산란각 영역에서 Ewald curvature에 의해 발생하는 면간거리 오차에 대한 보정이 필요하다. 이에 관련하여 Schamp & Jesser (2005)는 카메라 상수의 보정 방법을 제시한 바 있다. 본 연구에서는 앞서 제시된 방법을 바탕으로 추가적인 요소에 대한 영향을 고려하여 보다 적절한 카메라 상수의 보정을 통하여 격자상수 측정의 정확도를 향상시키는 방법을 논의하고 전자 회절자료의 정밀구조분석에 대한 활용도를 향상시키는데 기여하고자 한다.

본 연구에 필요한 Au 시편은 sputter coater (EM SCD005, Leica)를 이용하여 준비하였다. sputter 조건은 working distance를 50 mm, 전류를 30 mA, 코팅시간을 70 sec 동안 실시하여 300 mesh ultra-thin carbon film grid (Ted Pella) 위에 약 10 nm 두께로 코팅하였다. 그리고 Au의 전자회절 패턴을 얻기 위해 EF-TEM (EM912Ω, 120 kV, Carl Zeiss)을 이용하였다. 전자회절 자료는 제한시야 전자회절 방법을 이용하여 다양한 카메라 거리(290, 450, 580, 720 mm)에 대해 측정하였

본 연구는 한국기초과학지원연구원의 자체연구과제 “고분해능 전자회절을 이용한 나노결정 복합체의 3차원적 원자구조 규명(T31801)”의 재정 지원을 받아 수행하였습니다.

* Correspondence should be addressed to Mr. Jin-Gyu Kim, Division of Electron Microscopic Research, Korea Basic Science Institute, 52 Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-333, Korea. Ph.: (042) 865-3961, Fax: (042) 865-3939, E-mail: jinnta@kbsi.re.kr

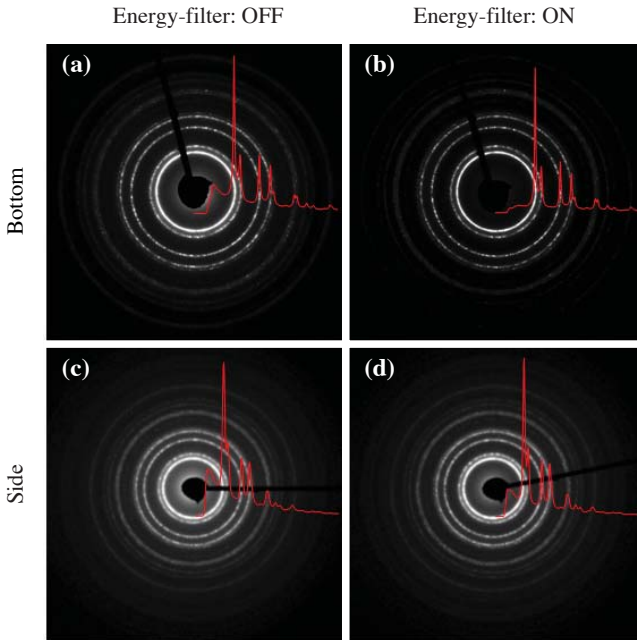
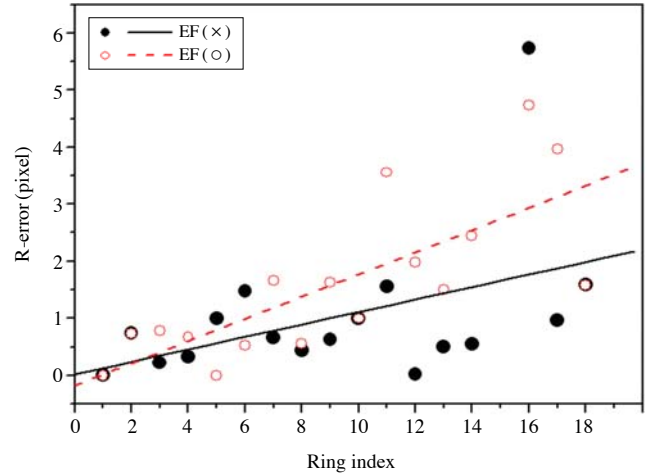


Fig. 1. Electron diffraction patterns of Au obtained at a camera length of 290 mm. (a) and (b) are taken using bottom CCD camera without and with energy-filter. (c) and (d) are taken using side CCD camera without and with energy-filter.

고, CCD 카메라는 side CCD (MegaviewIII, 12bit, Olympus) 와 bottom CCD (Temcam-F224HD, 16bit, TVIPS)를 각각 이용하여 검출기의 영향을 고려하였다. 또한 Fig. 1에 나타난 바와 같이 각각의 검출기의 영향과 더불어 에너지 여과 기능의 효과도 고려하기 위해 zero-loss peak에 대하여 약 10 eV의 에너지 슬릿을 적용한 에너지 여과된 전자회절을 추가적으로 획득하였다. 이렇게 획득된 전자회절 자료는 ELD 프로그램 (Zou et al., 1993)을 이용하여 비점수차에 의한 뒤틀림을 보정한 후, 각각의 회절자료에 대한 R값(pixel)과 면간거리(Å)를 획득하였다. 마지막으로 측정된 면간거리와 격자상수의 정확도를 비교하기 위해 ASTM (American Society for Testing Materials)에서 제공된 Au의 결정학적 정보를 이용하였다.

본 연구에서는 R값과 면간거리의 관계에서 보정을 통해 보다 정확한 카메라 상수를 결정하고자 한다. 그러기 위해서는 우선 전자회절 자료로부터 측정된 R값의 오차와 경향성의 분석이 필요하다. Fig. 2는 전자회절 자료로부터 측정된 R값의 절대오차로 ASTM에서 제공한 Au의 격자상수(4.0786 Å)를 기준으로 계산된 카메라 상수로부터 얻어진 표준 R값과의 오차를 나타낸 것이다. R값의 오차는 최대 약 5 pixel까지 발생하며, 고산란각으로 갈수록 오차가 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 에너지 여과 기능을 적용한 경우에는 오히려 오차의 분포 정도가 커지는 경향성을 보이고 있다. 본 결과를 통해 고산란각 영역에서 Ewald curva-



| | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ring index | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Miller index | (111) | (002) | (022) | (113) | (222) | (004) |
| Ring index | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Miller index | (133) | (024) | (224) | (333) | (044) | (135) |
| Ring index | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| Miller index | (026) | (335) | (117) | (046) | (246) | (137) |

Fig. 2. A plot of the absolute error of R-values according to ring indexes without energy-filter and with energy-filter.

ture에 의해 면간거리의 오차가 증가함을 확인할 수 있었고, 격자상수의 정확도를 향상시키기 위해서는 이에 대한 보정이 필요하다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 전자현미경을 이용하여 측정된 표준시료의 전자회절 자료로부터 카메라 상수(λL)를 측정하기 위해서는 잘 알려져 있는 다음과 같은 식을 이용한다.

$$Rd = \lambda L \quad (1)$$

(1)식은 회절자료의 측정에 사용되는 검출기에 따라서 단위의 변화만 있을 뿐, 동일하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 고전적으로 film을 사용할 경우에는 다음과 같이 표현이 되고,

$$R(\text{mm}) * d(\text{Å}) = \lambda(\text{Å}) * L(\text{mm}) \quad (2)$$

최근에 대부분 사용하고 있는 CCD 카메라의 경우에는 다음과 같은 수식에 의해 카메라 상수를 측정할 수 있다.

$$R(\text{pixel}) * d(\text{Å}) = \lambda(\text{Å}) * L(\text{mm}) * M(\text{pixel/mm}) \quad (3)$$

여기서 M은 CCD 카메라의 디지털화 상수를 의미한다.

우선 일반적인 방법으로 (3)식에 따라 (111)면에 대한 카메라 상수를 구하여 모든 회절면에 적용해 보았다. 그리고 본 연구에서 측정된 R값은 pixel로 정수이며 모든 계산의 기본이 되는 Au의 격자상수는 ASTM에서 정의된 4.0786 Å을 적용하였기 때문에 계산과정에서 발생하는 오차를 줄이

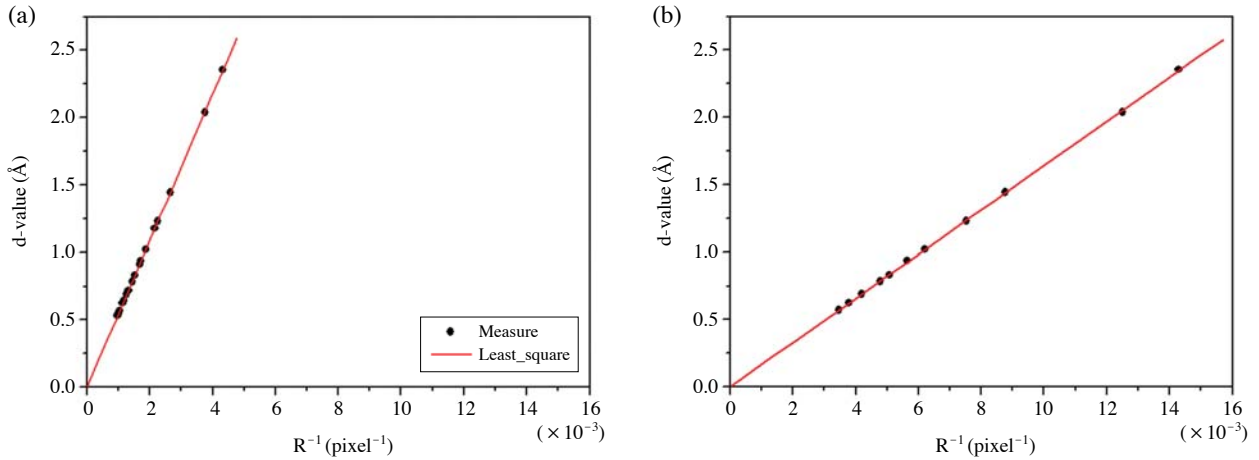


Fig. 3. A plot of slope (λL) resulted from the linear least-squares fit to d-value vs. R^{-1} . (a) bottom CCD camera, (b) side CCD camera.

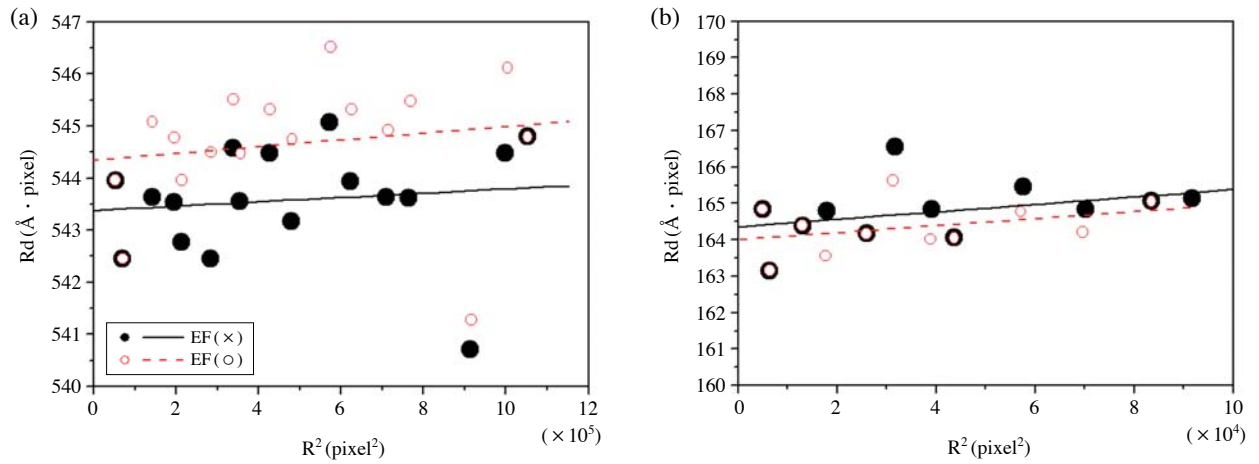


Fig. 4. A plot of slope (k) and intercept (λL) for the relationship of R^2 vs. Rd : (a) bottom CCD camera, (b) side CCD camera.

고 정확도를 높이기 위해 유효숫자 정의에 따라 적용하여 계산되었다. (111)면의 측정 오차가 없다는 가정 하에 구해진 동일한 카메라 상수($543.96 \text{ \AA} \cdot \text{pixel}$)를 적용하여 면간 거리를 구했을 경우 다른 회절면과의 상대적인 오차를 확인할 수 있다. 그 결과 R 값과 마찬가지로 고산란각 영역으로 갈수록 오차가 증가하였으며, 이로부터 측정된 평균 격자상수는 4.0815 \AA 이었다. 이를 좀 더 보정하기 위해 Fig. 3와 같이 모든 회절면에 대해 측정된 R 값의 역수와 ASTM에 정의된 면간거리(d)에 대하여 (4)식과 같이 최소자승법을 적용하여 기울기, 즉 카메라 상수를 보정하였다.

$$\lambda L = \frac{\sum (1/R)_i \cdot d_i}{\sum (1/R)_i^2} \quad (4)$$

Fig. 3에 나타난 바와 같이 최소자승법에 의해 결정된 카메라 상수($543.44 \text{ \AA} \cdot \text{pixel}$)는 선형적으로 잘 일치하고 있다. 일반적인 방법에 의해 구해진 결과와 비교할 때, 평균 격자

상수(4.0776 \AA)는 대략 0.001 \AA 의 오차범위까지 정확도가 향상될 수 있었다. 하지만 Fig. 3과 같은 최소자승법으로 평균 격자상수의 오차를 감소시키는 효과는 있었지만 오차의 경향은 전혀 변하지 않았다. 이는 고산란각 영역에서 Ewald curvature에 의해 발생하는 면간거리에 대한 오차는 최소자승법으로는 보정이 불가능하다는 것을 의미한다. 이에 Schamp & Jessor는 (5)식과 같이 보정식을 제시하여 Ewald curvature에 의해 발생하는 오차를 보정하여 격자상수의 정확도를 0.05%까지 향상시킨 바 있다. 이는 ASTM에서 제공한 Au의 격자상수(4.0786 \AA)에 대비해 0.002 \AA 정도의 오차수준을 나타낸다.

$$Rd = \lambda L + kR^2 \quad (5)$$

(5)식은 이미 잘 알려진 (1)식에 R 의 제곱항과 보정상수(k)를 추가하여 관계식을 유도한 것이다. 이 보정식을 보면 카메라 상수는 고정되어 있지만 각각의 회절면에 kR^2 항만큼

의 독립적인 보정을 할 수 있다. 최소자승법에서는 하나의 카메라 상수로 모든 회절면에 동일하게 적용이 되었다면 (5)식에 의해서는 각각의 회절면에 맞는 보정이 이루어질 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로 고산란각으로 갈수록 Ewald curvature에 의해 증가하는 면간거리 오차를 보정할 수 있다. Fig. 4는 (5)식을 적용하여 R값의 제곱항과 Rd항의 회귀분석을 통해 기울기인 보정상수(k)와 y절편인 카메라 상수(λL)를 구한 결과를 보여주고 있다. 보정상수(k)는 보

Table 1. Comparison results of the camera constant according to the CCD cameras

| λL ($\text{\AA} \cdot \text{pixel}$) | Bottom CCD camera | | Side CCD camera | |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | EF(X) | EF(O) | EF(X) | EF(O) |
| Conventional method | 543.96 | 543.96 | 164.84 | 164.84 |
| Least-square fitting | 543.44 | 544.14 | 164.42 | 164.20 |
| Regression fitting (R^2) | 543.38 | 544.35 | 164.36 | 164.00 |
| k | 4.1016×10^{-7} | 6.4138×10^{-7} | 1.0167×10^{-5} | 9.5084×10^{-6} |

정 정도의 차이를 의미하는 것으로 보정상수(k)가 작을수록 측정치의 정확도가 높다는 것을 의미한다. 측정치의 정확도를 평가하기 위해서 Table 1에 CCD 카메라와 에너지 여과기능의 적용 여부에 따른 보정 상수(k)를 나타내었고, 추가적으로 분석 방법에 따라 계산된 카메라 상수 또한 비교하여 나타내었다. CCD 카메라의 성능에 따라 보정 상수(k) 값의 변화가 큰 반면에 에너지 여과기능의 적용에 따른 변화는 미비하기 때문에 전자회절의 정량적 측정을 위해서는 우선적으로 검출기의 성능을 고려해야 함을 알 수 있다. 회귀분석을 통한 격자상수의 측정 방법은 앞서서 수행한 방법들과 달리 각각의 회절면에 대해서 보정항(kR^2)을 추가하여 계산된 면간거리로부터 격자상수가 측정이 되기 때문에 직접적으로 카메라 상수의 정확도를 비교하기는 어렵다. 그러므로, Fig. 5에 지금까지의 3가지 방법을 이용하여 각각의 회절면들로부터 측정된 Au의 격자상수를 비교하여 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이, 일반적인 방법과 최소자승법을 이용한 경우에 있어서는 에너지 여과장치의 적용에 따라 각 회절점들에 대한 격자상수의 측정치에 대한 분포

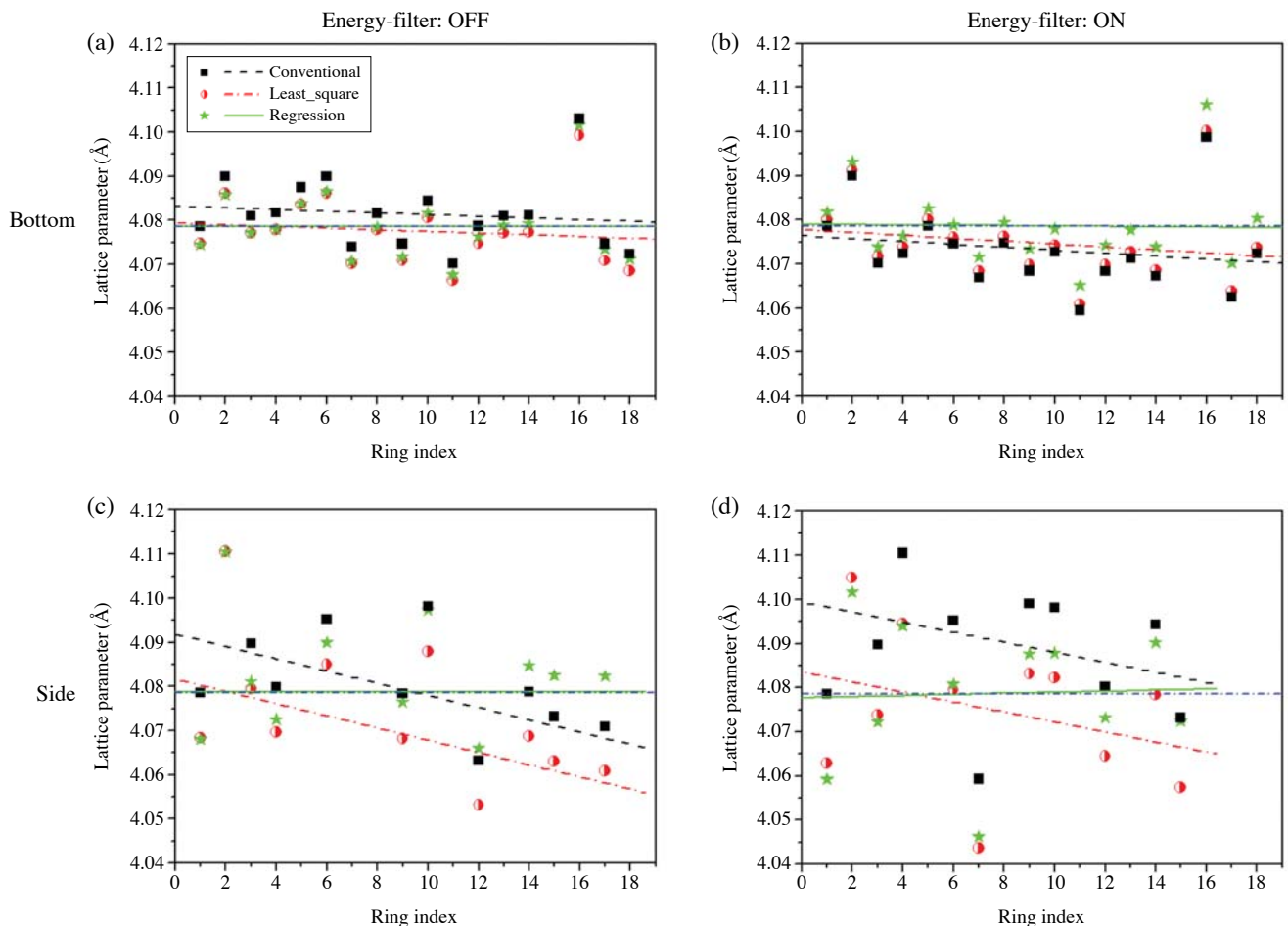


Fig. 5. Lattice parameters obtained using three calculation methods; (a) using bottom CCD camera without energy-filter, (b) using bottom CCD camera with energy-filter, (c) using side CCD camera without energy-filter, (d) using side CCD camera with energy-filter.

Table 2. Comparison results of lattice parameters determined using camera constants obtained by three different calculation methods

| | Lattice parameter (Å) | | | | Accuracy (ΔÅ) | | | |
|--------------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|
| | Bottom | | Side | | Bottom | | Side | |
| | EF(×) | EF(○) | EF(×) | EF(○) | EF(×) | EF(○) | EF(×) | EF(○) |
| ASTM | 4.0786 | | | | - | | | |
| Conventional method | 4.0815 | 4.0734 | 4.0803 | 4.0909 | 0.0029 | 0.0052 | 0.0017 | 0.0123 |
| Least-square fitting | 4.0776 | 4.0749 | 4.0701 | 4.0751 | 0.0010 | 0.0037 | 0.0085 | 0.0035 |
| Regression fitting (R ²) | 4.0786 | 4.0786 | 4.0787 | 4.0786 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0000 |

도는 미미한 차이를 보이고 있으나, 앞서서 언급한 바와 같이 CCD 카메라의 성능에 따른 격자상수 측정치의 정확도에 대한 분산의 경향성이 달라지는 것을 알 수 있다. 그리고 이러한 측정 오차는 보정식을 이용한 회귀분석을 통하여 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 보다 정량적인 비교를 위해 Table 2에는 3가지 방법을 이용하여 측정된 Au 나노입자의 격자상수를 비교하여 나타내었다. ASTM에서 제공한 Au의 격자상수(4.0786 Å)와 실험적으로 측정된 격자상수의 값과 정확도를 비교해 보면, 전체적으로 CCD 카메라 성능에 의해 정확도가 향상되는 것을 알 수 있으며, 전자회절의 검출기의 성능 개선을 통해 이미 앞서서 언급한 최소자승법 또는 보정식을 사용하지 않아도 일정 수준의 정확도(0.0029 Å)를 확보할 수 있음을 알 수 있다. 한편, 에너지 여과기능의 적용은 보정식을 사용하지 않을 경우에는 오히려 정확도의 감소를 발생하는 경향이 보이나, 최종적으로 보정식을 사용할 경우에는 에너지 여과기능의 악영향을 배제할 수 있어 정량 구조분석을 위한 전자회절 자료의 회절강도를 정량적으로 추출할 수 있는 장점과 더불어 약 0.0001 Å 정도의 정확도를 가지고 격자상수를 측정할 수 있다.

본 연구에서는 CCD 카메라의 성능과 에너지 여과 기능이 전자회절 자료 획득에 미치는 영향 및 보정식을 적용한 격자상수의 정확도 향상에 대한 방법을 제시하였다. 고전적인 필름 방식에 비해 CCD 카메라의 성능 개선만으로도 0.07%의 정확도까지 향상되었고, 최소자승법을 적용할 경우에는 0.02%까지 정확도 향상이 가능하다. 그러나, 보다 정밀하게 Ewald curvature에 대한 오차를 줄이기 위해서는 보정식을 이용한 회귀분석이 필수적이라 할 수 있다. 또한 보정식을 이용할 경우에는 에너지 여과 기능을 이용한 정량적 회절

강도 추출이 가능하기 때문에 미지의 시료에 대한 격자상수를 10^{-4} Å이하의 정확도를 가지고 측정이 가능할 뿐만 아니라, 정량 구조분석 또한 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Ahn JP, Park JK: Electron diffraction and nanostructural analysis in electron microscope. *Polymer Science and Technology* 17(4) : 493-510, 2006.
- Kim JG, Seo JW, Cheon JW, Kim YJ: Rietveld analysis of nanocrystalline MnFe₂O₄ with electron powder diffraction. *Bull Korean Chem Soc* 30 : 183-187, 2009.
- Kim JG, Song K, Kwon KH, Hong KM, Kim YJ: Structure analysis of inorganic crystals by energy-filtered precession electron diffraction. *J Electron Microscopy* 59(4) : 273-283, 2010.
- Schamp CT, Jesser WA: On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction. *Ultramicroscopy* 103 : 165-172, 2005.
- Song K, Kim YJ, Kwon KH, Kim JG, Moon SM, Cho NH: Structure determination of nano-crystalline, BaTiO₃, using precession electron diffraction. *Korean J. Microscopy* 39(4) : 341-348, 2009.
- Vincent R, Bird DM: Measurement of kinematic intensities from large-angle electron-diffraction patterns. *Philos Mag Lett* 53 : L35-L40, 1986.
- Vincent R, Midgley PA: Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy* 53 : 271-282, 1994.
- Zou XD, Sukharev Y, Hovmöller S: ELD-a computer program system for extracting intensities from electron diffraction patterns. *Ultramicroscopy* 49 : 147-158, 1993.