

TEM 관련 이론해설 (4): 방사선의 종류와 물질에 의한 산란

이 학 주

한국표준과학연구원 물질량 표준연구부

Radiations and Their Scattering by Matter

Hwack Joo Lee

New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and
Science, 305-340, Daejeon, Korea

(Received November 24, 2003; Accepted December 11, 2003)

ABSTRACT

In this review, the sources and the characteristics of X rays and electrons and their interactions with matters were described in terms of the atomic scattering factors. The geometrical diffraction conditions were taken into account in terms of Ewald spheres in reciprocal lattice spaces. The effects of the finite size of sources and detectors on diffractions were also considered.

Key words : Absorption effect, Atomic scattering factor, Diffraction, Electron source, Ewald sphere, Mott formula, X ray source

서 론

어느 특정한 물질의 구조와 특성을 이해하려면, 특정한 방사선을 소스로부터 발생시켜 물질과 반응시킨 다음, 그의 산란 특성을 이해하여야 한다. 물질의 구조 특성 파악에 많이 사용되고 있는 분석 장치의 소스로 흔히 사용되고 있는 X-선, 전자선, 양자선 그리고 중성자선을 들 수 있다. 이중 X-선은 하전을 띄지 않는 전자기파의 일종이고 전자와 양전자는 하전을 띠는 입자 파동이고 중성자는 하전을 띄지 않는 입자파이다. 이들 방사선들은 고유의 특성을 가지고 있

어 물질과의 반응에서도 독특한 산란 특성을 보여준다. 따라서 물질의 특성을 완전히 이해하려면, 이들 방사선의 장단점을 잘 이해하고 고려하여 물질 분석연구에 잘 활용하여야 한다.

본 회에 있어서는 우리에게 가장 친근한 X-선과 전자선에 대한 발생 기구와 세기에 대한 표현에 대하여 고찰하고 물질 내에서 각 구성 성분과의 반응을 고찰하고자 한다. X-ray는 물질 내에서 원자핵의 주변에 있는 전자들과만 반응하는 반면, 전자는 핵과 전자들과 모두 반응하므로 산란 효과가 X-ray에 비하여 월등히 큼을 알 수 있다. 따라서 X-선의 atomic scattering factor와 전자에 의한 atomic scattering 인자

본 연구는 과학기술부 NRL 연구사업에 의해 수행되었음.

* Correspondence should be addressed to Dr. Hwack Joo Lee, New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, 305-340, Daejeon, Korea. Ph: (042) 868-5321, FAX: (042) 868-5032, E-mail: hjlee@kriss.re.kr

Copyright © 2003 Korean Society of Electron Microscopy

에 대한 도출도 소개된다. 이들 두 소스원에 대한 비교 고찰로 이들에 대한 이해가 한층 더 깊어지길 기대한다.

제1절 X-ray

1) X-ray 소스

실제적인 편리함으로 회절 실험에서 보통 사용되는 X-선은 중간 크기의 원자에서 나오는 특성 X-선으로 파장은 Cr의 2.28 Å에서 Mo의 0.71 Å에 걸쳐 있으며 가장 흔히 사용되는 것은 파장이 1.54 Å의 Cu이다. 실제로는 $K_{\alpha 1}$ 와 $K_{\alpha 2}$ 로 약 1.537 Å와 1.541 Å의 파장을 갖는다. 전형적인 X-ray tube로부터 방사선에는 이들 강한 특성 X-선에 더하여 더 짧은 파장의 하나 또는 그 이상의 K_{β} 와 약한 L 시리즈의 장파장의 라인들, X-ray tube target의 불순물이나 오염에서 생겨나는 약간의 약한 라인들, 그리고 방출 X-선의 에너지 hc/λ 는 여기되는 전자 빔 에너지 eE 와 같은 더 짧은 파장 한계에서 갑자기 시작하는 white radiation이 최대 값을 지나고 파장이 증가할수록 감소하는 연속적인 배경들이 포함된다. 원하지 않는 방사선에 의한 회절 패턴의 혼란은 흡수 필터, 결정 monochromator, 그리고 에너지 구별 검출기를 포함하여 monochromating 장치의 사용으로 줄일 수 있다.

고립된 K_{α} 라인들은 가시광선 영역에서 spectral line 과 비교하여 다소 넓어져 상대적인 폭, $\Delta\lambda/\lambda$ 는 10^{-4} 이 된다. 이것은 방사선의 chromatic coherence를 제한하여 coherence length는 $10^4\lambda$, 즉, $1\mu\text{m}$ 가 된다. 많은 목적에 좀 더 심각한 복잡함은 두 개의 이웃한 $K_{\alpha 1}$ 와 $K_{\alpha 2}$ 을 갖고 있다는 것이다.

2) 전자에 의한 산란 (Scattering by electron)

물질에 의한 X-선의 산란은 보통, 어떤 종류의 회복하는 힘에 의한 좌표의 원점에 위치하고 이와 관련하여 어떤 동조 주파수, ν_0 을 갖는 한 개의 전자에 의한 산란의 향으로 고려된다. 한 주파수 $\nu \gg \nu_0$ 의 입사 방사선

$$E = E_0 e^{i(\omega t - k \cdot r)}$$

에 대하여 간단한 Thomson scattering 이론은 방사된 파동의 진폭은

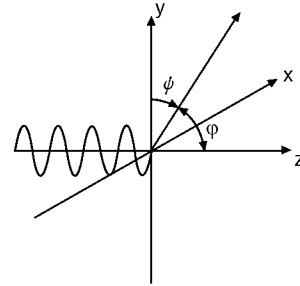


Fig. 1. Coordinate system for the scattering of X-rays by an electron.

$$E_s = -E_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \sin \psi e^{i(\omega t - k \cdot R)} \quad (1)$$

여기서, R 은 관찰점까지의 거리이고 ψ 는 산란된 빔과 전자의 가속 방향과의 각도이다.

만약에 그림 1에서처럼, 수직 축의 원점에 전자 있고 전파 방향은 z 방향으로 고려하면, $x-z$ 와 $y-z$ 면에 polarized된 입사 방사선의 성분을 고려한다. 산란된 방사선은 일단, $y-z$ 면에 있다. 그러면, $y-z$ 면에 polarized된 성분에 대하여는 전자 가속의 방향은 y 축이고 $\psi = 90 - \phi$ 인데, 여기서 ϕ 는 산란 각도이다. 그러면,

$$|E| = E_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{1}{R} \cos \phi$$

$x-z$ 면에서 polarization에 대하여 $\psi = \pi/2$, $\cos \phi = 1$ 이 되어

$$|E| = E_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{1}{R}$$

Unpolarized 입사 방사선에 대하여 전체 산란 세기는 두 polarization에 대한 세기의 합이다. 즉,

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \phi}{2} \right) \quad (2)$$

마지막 괄호의 항은 polarization factor이다. 산란을 스칼라 파동 함수로 취급하고 세기의 최종 인자까지 polarization 인자를 생략하고 $\left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{1}{R}$ 을 산란의

“electron unit”로 잡는 것이 관습이다.

식(2)에서 인자 $\frac{1}{m}$ 은 원자로부터 산란에서는 핵으로부터 산란은 무시할 수 있음을 보여준다. 핵 주변의 전자구름으로부터 산란을 고려하고 핵은 단지 좌표의 원점으로 사용한다. 그 다음 각각의 전자에 대하여 분포함수 또는 전자 밀도 함수 $\rho_n(r)$ 을 정할 수 있는데, 이는 전자가 r로 정의되는 위치에서 단위 부피에 함유되어야 할 확률을 나타낸다.

순전히 탄성 산란은 시간에 평균한 산란 함수와 같은 것으로 나타낸다. 따라서 산란강도에 $-\phi(r)$ 대신에 $\rho_n(r)$ 을 사용하고 상수를 제거하기 위하여 결과를 electron unit로 나타내면, n-번째 전자에 대한 산란 진폭은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_n(q) = \int \rho_n(r) e^{-iq \cdot r} dr \quad (3)$$

또는, $q = -2\pi u$ 로 놓으면,

$$f_n(u) = \int \rho_n(r) e^{2\pi i u \cdot r} dr \quad (4)$$

전자로부터 전체 산란은 식(1)으로 주어지고 1 electron unit와 같다. 그리고 X-ray photon이 전자와 충돌하여 보통의 방법으로 계산된 에너지와 모멘텀의 손실을 갖는 비탄성 산란, 즉 Compton scattering이 존재한다. 따라서 비탄성 산란의 세기는 다음과 같이 구한다.

$$I'_n = 1 - |f_n|^2$$

3) 원자에 의한 산란 (Scattering by atoms)

한 원자와 관련된 모든 전자에 대한 탄성 산란은 시간적으로 평균된 전자 밀도 함수로부터 산란으로 주어진다.

$$\rho(r) = \sum_n \rho_n(r)$$

그래서

$$f(u) = \sum_n f_n(u)$$

그리고 소위 “atomic scattering factor”는

$$f(u) = \int \rho(r) e^{2\pi i u \cdot r} dr \quad (5)$$

이고 또는 만약에 자유 원자에 항상 적용되는 원자에 spherical symmetry를 가정하면,

$$f(\theta) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi ur}{2\pi ur} dr \quad (6)$$

여기서 θ 는 산란 각 ϕ 의 절반이다.

비탄성 산란에 대하여 여러 가지 전자에서 오는 산란은 incoherent이어서 세기를 더하여

$$I_{inel} = \sum_n (1 - |f_n|^2) \\ = Z - \sum_n |f_n|^2$$

여기서 Z는 원자 번호이다. 그래서 Compton 산란의 계산은 일반적으로 탄성 산란보다 더 복잡하다. 왜냐하면, 모든 전자의 분포함수와 그들의 Fourier 변환이 따로 계산되어야 한다. 전자 밀도 함수로부터 여러 가지 근사에서 구한 탄성 원자 산란 인자는 International Tables for X-ray Crystallography에 실려 있다.

4) Dispersion corrections

식(1)과 연이은 도출에 대한 기본을 형성하는 가정에는 입사하는 방사선의 주파수는 원자의 여기에 대한 임의의 에너지에 해당하는 주파수 보다 아주 크다는 것이다. 만약에, 원자가 입사한 X-선 주파수에서 멀리 떨어지지 않은 곳에 흡수 단을 가지면, 이는 분명히 이에 해당되는 경우가 아니다. 흡수가 존재하면, 굴절률과 또한 원자 산란 인자는 복소수가 된다. 허수 부분과 작은 실수 부분은 식(5)로 정의되는 f(u)에 더해져서

$$f = f_o + f'' + i f'' \quad (8)$$

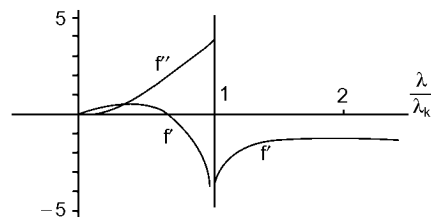


Fig. 2. The variation of magnitude of the real and imaginary anomalous scattering components of the atom scattering factor for X-rays as a function of wavelength.

파장에 따른 f' 과 f'' 의 변화는 그림 2에 나타냈는데, 원자의 K 흡수단의 파장 λ_K 에서 불연속을 갖는다.

f' 과 f'' 은 내부 전자 shell에서 전자의 여기에서 일어나므로, 그들은 아주 국소화된 산란분포의 Fourier 변환으로 고려할 수 있고 원자의 전자 전체 분포의 Fourier 변환으로 주어지는 $f_c(u)$ 보다 아주 느리게 산란각도에 따라 감소한다.

제2절 Electrons

1) 전자 소스

전자 회절과 현미경으로 고려되는 전자는 40에서 120 keV에서 1 MeV 또는 그 이상으로 큰 에너지를 갖는다. Low energy electron diffraction (LEED)에서 사용되는 10~200 eV 범위의 전자에 대하여는 물질과 반응이 아주 다르므로 따로 취급하여야 한다.

상대론적인 보정을 포함한 전자빔의 파장은

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \lambda_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eE}{2m_0c^2}}} \right) \quad (9)$$

여기서 λ_0 는 비상대론적인 파장이다. 이것은 50 keV에 대하여 0.0548 Å이고 100 keV에서 0.0370 Å이고 1 MeV 전자에서 0.00867 Å이다.

전자빔은 전자총에서 발생되는 데, 효과적인 소스 크기는 정상적인 hairpin 필라멘트에 대하여 약 10 μm의 직경을 갖고 가열된 pointed 필라멘트에는 약 1~2 μm이고 field emission tip에서는 20~50 Å만큼 작다. 전자 렌즈와 조합하여 이 소스들은 잘 collimated 빔을 제공한다. 10^{-3} 또는 10^{-4} rad의 발산이 대부분의 목적에 사용되고 10^{-6} 또는 그 이상의 발산도 쉽게 이를 수 있다.

100 keV 범위에서 가해진 전압은 10^{-5} 보다 좋은 안정도를 가지며 대부분의 실험에서 충분한 chromatic coherence를 주어 1 μm 또는 그 이상의 coherence length를 주는 데, 가끔 전자 소스의 열적 에너지 분산에 의하여 제한을 받는다.

2) 원자산란 진폭(Atomic scattering amplitudes)

전자의 탄성 산란의 모든 계산에 대하여 정확성이 충분한 근사에 사용되는 것으로 관심 있는 물질의 특

성은 potential 분포 $\phi(r)$ 이다. Potential 분포는 Poisson's 식에 의하여 전자밀도와 관련된다.

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi [\rho_n(r) - \rho_e(r)] \quad (10)$$

여기서, $\rho_n(r)$ 은 원자핵에 대한 charge density이고 $\rho_e(r)$ 은 전자에 의한 charge 밀도이다. 전자에 대한 원자 산란 진폭은 volt로 측정된 원자의 potential 분포, $\phi(r)$ 의 Fourier 변환으로 적합하게 정의된다.

$$f_e(u) = \int \phi(r) e^{2\pi i u \cdot r} dr \quad (11)$$

f 값은 원자의 특성으로 정의한다.

이 산란인자의 X-ray에 대한 인자, f_X 와의 관계는 Poisson 식(10)의 Fourier 역변환으로 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \nabla^2 \left[\int f_e(u) e^{-2\pi i u \cdot r} du \right] \\ = 4\pi \int f_X(u) e^{-2\pi i u \cdot r} du - 4\pi \int Z e^{-2\pi i u \cdot r} du \end{aligned}$$

여기서 마지막 적분은 핵의 양의 하전에 의하여 가중치가 원자번호 Z의 델타함수이다. 왼쪽 항을 다시 쓰면,

$$\int (-2\pi i |u|)^2 f_e(u) e^{2\pi i u \cdot r} du$$

식을 정리하면, 다음과 같은 Mott 공식을 얻는다.

$$f_e(u) = \frac{1}{\pi} \frac{(Z - f_X(u))}{u^2} \quad (12)$$

큰 각도에서 산란은 f_X 가 작고 f_e 는 대략 Z에 비례하고 $\sin^2 \theta / \lambda^2$ 으로 각도에 따라 감소한다. $\sin \theta / \lambda$ 가 0에 가까이 가면, 중성 원자에서는 f_X 는 Z로 가므로 f_e 의 값은 정해지지 않는다. 그러나 극한값은 식(10)에서 다음과 같이 얻어진다.

$$f_e(0) = \int \phi(r) dr \quad (13)$$

역사적인 잘못으로 전자에 의한 atomic scattering 인자는 원자에 의한 전자의 산란에 관한 첫 번째 Born 근사식 (1.21)에서 생기는 양으로 정의하였다. 이는

$$f_{FB}(u) = \frac{2\pi m e}{h^2} f_e(u) = \frac{\sigma}{\lambda} f_e(u)$$

여기서 σ 는 후에 정의하는 반응 상수이다. 이 양은 원자 그 자체의 특성이 아니며 또한, 첫 번째 Born 근사

는 전자 산란에 특히 고체에서 아주 제한된 범위에서 적용되므로, 이를 근거로 하는 정의는 적합하지 않다. 그의 사용은 문헌에서 현저한 혼란을 가져 왔다. 그러나 International Tables for X-ray Crystallography, vol. 3과 4에서 값의 표가 주어진 것은 Å 단위로 측정된 $f_{EB}(u)$ 이다.

3) 위상 물체 (Phase object) 근사

현저한 산란이 비교적 작은 각도에서만 일어나므로 원자에 의한 산란은 Born 근사 대신에 Fraunhofer 근사를 사용한다. 원자를 quasi-two dimensional object로 간주하여 transmission 함수 $q(x, y)$ 을 유도한다.

전자 파동에 대한 굴절률은 $1 + \Phi(r)/2E$ 이다. 그러면, Z 방향에서 potential field $\Phi(r)$ 을 지나는 파동에 대한 phase difference는 진동상태의 파동에 비하여 $(\frac{\pi}{\lambda E})$

$\int \Phi(r) dz$ 이다.

적분 $\Phi(x, y)$ 와 같은 적분으로 나타내는 projection과 $\sigma = \pi/\lambda E$ 을 대입하면,

$$g_e(x, y) = e^{-i\sigma\Phi(x, y)} \tag{14}$$

이고 회절 진폭은

$$\Psi(u, v) = \int [e^{-i\sigma\Phi(x, y)}] \tag{15}$$

상대론적인 보정을 하면,

$$\sigma = \frac{2\pi}{E\lambda} \frac{1}{1 + \sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{2\pi m_0 e \lambda}{h^2} \left(1 + \frac{h^2}{m_0 c^2 \lambda^2} \right) \tag{16}$$

여기서 $\beta = v/c$ 이다. 상대론적인 반응인자 σ 는 E가 증가함에 따라 일정한 값이 되며 비상대론적인 값에 해당되는 극한값은 $\lambda = 0.02426$ 으로 Compton 파장, 즉, $E = 212 \text{ keV}$ 이다. 반면에, 파장에 대한 상대론적인 교정은 식(9)에서 보듯, E에 따라 λ 의 감소가 다소 빠르게 감소하고 있다.

식(15)에 아주 가까운 형태이나 다소 큰 각도에서 정확한 것은 중성자 산란 이론에서 Moliere의 "high energy approximation"로 알려져진다. 소 경각 근사로 중앙 force field로부터 산란의 일반적인 파동이론에서 유도된다.

Doyle에 의한 자세한 계산에서 이 근사와 식(15)는

고체에서 회절 실험에 사용되는 산란각도 범위에 걸쳐 대부분의 원자에 좋다는 것이다.

만약, $\sigma\Phi(x, y)$ 가 작아서 식(15)에서 지수는

$$e^{-i\sigma\Phi(x, y)} \approx 1 - i\sigma\Phi(x, y) \tag{17}$$

그러면, 산란은

$$\phi(u, v) = \delta(u, v) - i\sigma\Phi(u, v) \tag{18}$$

델타 함수는 투과된, 회절 안된 빔을 나타내고 $\Phi(u, v)$ 는 식(11)에 정의되는 $f_e(u)$ 의 planar section과 같다.

4) First Born 근사의 실패

수차 계산에 의하면, 아주 가벼운 경 원소를 제외하고 $\sigma\Phi(x, y)$ 가 1보다 아주 작다는 것을 정당화할 수 없다. 그러면, 첫 번째 Born 근사는 더 이상 적합하지 않다. 이 실패의 효과는 2차 Born 근사를 고려하여 예측할 수 있거나 또는 partial wave scattering theory를 제기시켜 예측할 수 있다. 그러나 근본적인 점은 식(15)의 사용으로 즉각적이며 그래프 상으로 알 수 있다. 이는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \phi(u, v) &= \int [1 + (\cos \sigma\Phi(x, y) - 1)] - i \int [\sin \sigma\Phi(x, y)] \\ &= \delta(u, v) + \int [\cos \sigma\Phi(x, y) - 1] \\ &\quad - i \int [\sin \sigma\Phi(x, y)] \end{aligned} \tag{19}$$

또는 식(10)과 좀 더 유사하게

$$\begin{aligned} \phi(u, v) &= \delta(u, v) - i \int [\sin \sigma\Phi(x, y)] \\ &\quad + i \int [\cos \sigma\Phi(x, y) - 1] \end{aligned} \tag{20}$$

그리고 atomic scattering 인자는 $f_e(u, v)$ 는 []에서 σ 로 나는 복소수 함수이다.

만약, $\sigma\Phi$ 가 그렇게 크지 않다면, sin과 cos 항을 전개시켜 Fourier 변환을 한 다음 $f_e(u, v)$ 의 실수 부분은

$$\Phi(u, v) - \frac{\sigma^2}{3!} [\Phi(u, v) * \Phi(u, v) * \Phi(u, v)] + \dots \tag{21}$$

그리고 허수 부분은

$$\begin{aligned} &\frac{\sigma}{2!} [\Phi(u, v) * \Phi(u, v)] \\ &- \frac{\sigma^3}{4!} [\Phi(u, v) * \Phi(u, v) * \Phi(u, v) * \Phi(u, v)] + \dots \end{aligned} \tag{22}$$

그래서 실수부는 식(11)로 주어지는 $f_e(u)$ 의 평면 단면, $\Phi(u, v)$ 에 고차 항이 더해진다. 허수부는 $f_e(u, v)$ 의 2 원의 self-convolution이고 원자 번호에 따라 f_e 보다 더 급격하게 증가하고 $|u|$ 즉, $\sin \theta/\lambda$ 의 실수 부분보다 더 느리게 감소한다.

만약, 복소수 원자 산란인자를

$$f(u) = |f_e(u)| e^{i\eta(u)} \tag{23}$$

으로 쓴다면, phase angle, η 는 원자 번호, 산란각도 그리고 λ 에 따라 증가한다. 예를 들어, U의 경우, $E = 39.5 \text{ keV}$ 에서 $\sin \theta/\lambda = 0$ 에 대하여 $\eta = 0.29 \text{ rad}$ 이고 $\sin \theta/\lambda = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$ 에 대하여 $\eta = 2.4 \text{ rad}$ 이다.

원자로부터 전자 산란에 대한 첫번째 Born 근사의 실패 효과는 Schomaker and Glauber의 UF_6 의 기체 분자로부터 회절 세기의 설명에서부터 처음으로 인식되었다.

5) "Absorption" 효과

X-선 산란에서와 같이 흡수가 존재하면, 복소수 굴절률을 보이며 그래서 전자에 대하여 복소수 산란 포텐셜을 보인다. 식(14)의 간단한 공식에서 흡수는 원자의 투과함수를 다음과 같이 변화시킨다.

$$q(x, y) = e^{-i\sigma\phi(x, y) - \mu(x, y)} = e^{-i[\sigma\phi(x, y) - i\mu(x, y)]} \tag{24}$$

그러면, 탄성 산란에 대한 원자 산란인자는 다음과 같은 항에 의하여 convolute된다.

$$\begin{aligned} \int e^{-\mu(x, y)} &= \delta(u, v) - \int [1 - e^{-\mu(x, y)}] \\ &= \delta(u, v) - M(u, v) + \frac{1}{2}(M(u, v)*M(u, v)) + \dots \end{aligned} \tag{25}$$

여기서 $M(u, v)$ 는 $\mu(x, y)$ 의 Fourier 변환이다. 그러면, 식(20)의 [] 부분은

$$\begin{aligned} f_e(u, v) &= \int (\sin \sigma\phi) + i \int (\cos \sigma\phi - 1) - iM(u, v) \\ &\quad - M(u, v)*\int (\sin \sigma\phi) \\ &\quad - iM(u, v)*\int (\cos \sigma\phi - 1) + \end{aligned} \tag{26}$$

주지할 것은 원자 산란 인자를 복소수로 만드는 흡수 효과는 근본적으로 한 번의 산란 근사의 실패 효과와는 다르다는 것이다. 왜냐하면, 후자의 경우에는 물체는 순수한 phase object로 남아 있고 에너지 손실

은 없기 때문이다.

흡수 함수 $\mu(x, y)$ 는 3차원 함수 $\mu(r)$ 의 투영으로 간주되는 데, 이는 산란은 실험적으로 구별되고 관심의 산란과 coherent하게 반응하지 않는 임의의 산란과 정에서 발생된다.

고립된 한 개의 원자에 대하여 흡수에 유일하게 감지할 만한 기여는 원자의 전자의 여기에서 유래한다. 이 여기를 포함하는 비탄성 산란과정을 겪는 입사 빔으로부터의 전자는 10 eV 정도의 에너지를 잃고 에너지 분석기로 탄성 산란된 전자와 분리될 수 있다. 따라서 비탄성 산란과정은 탄성 산란에 대하여 흡수 함수 효과를 준다.

X-선에서 흡수의 주요 기여는 원자의 내부 shell로부터의 전자의 여기에서 나오며 흡수 단 근처를 제외하고는 분자, 액체나 고체에서 원자의 관련에 의존하는 것은 거의 없다. 그러나 전자에 있어서 가장 중요한 비탄성 산란 과정은 외부 전자 shell과 관련하고 에너지 손실도 0에서 50 eV 범위이다. 흡수 계수도 따라서, 결합 상태와 원자의 이온화에 크게 의존한다. 고체에서 가장 중요한 기여는 집합적인 전자 진동(plasmon)의 여기에서 그리고 결정전자의 여기된 상태의 발생과 격자 진동의 여기(phonons)에서 온다.

또한, X-ray에서 흡수 과정은 관련된 입사 photon에서 대부분의 에너지를 빼앗아서 더 이상 측정된 세기에 기여하지 않는다. 이것은 전자의 경우와는 다르다. 입사한 전자의 에너지 손실은 작아서 특별한 장치의 사용 없이는 검출할 수가 없다. 그래서 탄성과 비탄성 산란과를 구별할 수 없다. 더욱이, 만약, 한 종류의 즉, 단지 날카로운 Bragg 산란의 탄성 산란을 고려한다면, 다른 탄성 산란 뿐만 아니라 비탄성 산란은 측정에서 제외되어 효과적인 흡수계수에 기여하게 된다.

따라서, 전자 산란에 대한 흡수계수는 강하게 원자의 집합 상태에 의존할 뿐만 아니라 측정의 형태와 측정에서 사용된 장치에도 의존한다. 그래서 우리는 전자 산란의 흡수 계수에 대한 논의를 고체에서 전자의 탄성 산란을 자세히 고려한 후에 논의하기로 한다. 이 단계에서 언급할 일은 식(24)의 효과적인 복소수 포텐셜, $\mu(x, y)$ 는 실수 부 $\sigma\phi(x, y)$ 보다 5에서 50배 정도 작다는 것과 그의 효과는 순전히 탄성 산란 경우에 perturbation으로 취급한다는 것을 언급한다.

제3절 회절의 기하학과 세기 (Diffraction geometry and intensity)

전자빔도로부터 X-선의 산란에 의하여 얻어지는 kinematical, 탄성 회절의 진폭과 세기는 $\rho(r)$ 또는 $P(r)$ 의 Fourier 변환으로 주어지는 역 공간에서 분포와 관련시킬 수 있음을 알았다. 그 다음 단계는 특별한 실험 배치에 대한 진폭이나 세기가 어떻게 역 공간 분포에서 유도할 수 있는가를 보여주는 것이다. 그 논쟁은 역 공간 분포 $F(u)$ 의 합으로 회절 진폭이나 $|F(u)|^2$ 분포의 합으로 회절 세기를 통하여 이루어질 수 있다.

앞의 해설로부터 산란 진폭은 큰 R값의 극한에서 $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 의 함수로 주어진다.

$$\Psi(\mathbf{q}) = -\frac{\mu}{4\pi} \int \phi(r) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dr \quad (27)$$

적합한 단위와 $\mathbf{q} = -2\pi\mathbf{u}$ 로 잡으면, $\Psi(\mathbf{q}) = F(\mathbf{u})$ 으로 세기는

$$I(\mathbf{q}) = \Psi\Psi^*(\mathbf{q}) = \int P(r) e^{2\pi i\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}} dr \quad (28)$$

으로 된다.

따라서, 파동 벡터 \mathbf{k}_0 로 정의되는 방향으로 입사한 monochromatic 입사 빔에 대하여 파동 벡터 \mathbf{k} 로 정의되는 특별한 방향으로의 탄성 산란된 세기는 $\mathbf{u} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)/2\pi$ 으로 정의되는 역 공간 위치에서 함수 $|F(u)|^2$ 의 값과 같아진다.

이 관계식은 그림 3의 역 공간에서 Ewald sphere construction으로 나타낼 수 있다. 길이 $1/\lambda (= |\mathbf{k}_0|/2\pi)$ 의 벡터를 역공간의 원점, O에서 P까지 \mathbf{k}_0 방향으로 그린다. 그 다음, 반경이 $1/\lambda$ 인 구를 P를 중심으로 하여 그린다. 그러면, 구상의 임의의 점, \mathbf{u} 에 대하여 P로부터 radial vector는 $\mathbf{u} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)/2\pi$ 와 같은 회절 빔 \mathbf{k} 의 방향을 나타낸다. 이 회절 빔의 세기는 $|F(u)|^2$ 가 된다. 그래서 이 Ewald 구 구축으로 주어진 입사 빔 방향에 대하여 생겨나는 회절 빔들에 대한 방향과 세기를 나타낸다.

$|F(u)|^2$ 이 등방성이 아닌 한, 역 공간에서 그의 방향은 실 공간에서 $P(r)$ 의 방위의 합으로 정의된다. 그 다음, 실 공간에서 시료의 회전을 역 공간에서 산란 power 분포, $|F(u)|^2$ 의 해당되는 회전을 만든다. 일정한 입사 빔 방향에 대하여 회절된 세기는 다른 산란

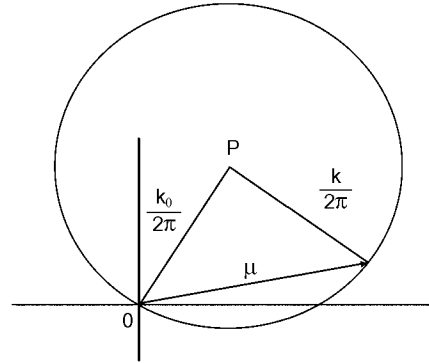


Fig. 3. The Ewald sphere construction.

power의 영역이 Ewald 구를 통하여 회전하는 대로 변화된다. 자연적으로, 만약, $|F(u)|^2$ 이 멈추고 있고 Ewald 구가 반대 방향으로 회전한다면, 즉, 만약, 시료가 고정되어 있고 입사 빔의 방향이 회전되면, 세기의 똑같은 연속이 생겨난다.

실제로 기록되는 회절 패턴의 형태는 기록 시스템의 geometry와 방사선의 파장에 의존된다. 함수 $|F(u)|^2$ 은 평균하여 평균 원자에 대한 원자 산란 인자의 제곱, $|f(u)|^2$ 에 따라 감소한다. 만약에, 원자의 평균 반경이 약 0.5 \AA 으로 잡으면, 분포 $|f(u)|^2$ 의 반폭은 2 \AA^{-1} 의 정도이고 관심의 $|u|$ 의 범위는 이것의 서너 배, 즉, 5 \AA^{-1} 이 된다.

X-선과 중성자 회절에 대하여 파장은 1 \AA 수준으로 Ewald 구의 직경은 2 \AA^{-1} 이 된다. 그래서 $|F(u)|^2$ 함수를 갖는 구의 교점의 전체는 관심의 대상이 되고 0에서 π 까지의 모든 각도에서 기록된다. 그래서 사진기록을 위하여 축 상에 시료를 가지고 cylindrical 필름을 사용하는 것이 관습이다. photon 또는 입자 계수 검출기를 갖는 전자적인 기록에 대하여 goniometer stage가 사용되는 데, 이는 검출기가 필요한 만큼, 큰 각도의 회절 각도로 회전할 수 있다.

파장이 약 0.04 \AA 인 전자의 회절에 대하여 Ewald 구의 지름은 50 \AA^{-1} 이 된다. 이 구에서 원점 주변에 반경이 약 5 \AA^{-1} 의 작은 영역만이 관심이 되고 산란은 작은 각도가 된다. 회절 패턴은 평판 또는 시료 뒤쪽에 어떤 거리에서 입사 빔에 수직하게 놓인 필름에 기록되며 역 공간에서 산란 power 분포의 거

의 평면 단면을 나타낸다.

이와 같이 주어진 방사선과 실험의 특별한 기하에서 관찰되는 세기를 얻어 Patterson 함수를 도출할 수 있다. 그러나 우리의 논의는 완벽하게 평면과 monochromatic wave에 대한 이상적인 경우만을 고려하였다. 이 고려는 실험적인 상황과 접촉하기 위하여 더 넓어져야 한다.

제4절 실제적인 고려

1) 유한 크기의 소스와 검출기

X-선 회절 실험에서는 유한 크기의 소스는 시료의 임의의 점에 입사 빔의 수렴각(angle of convergence)으로 10^{-4} 에서 10^{-3} radian을 가져온다. 세기는 이 범위의 각도 범위에서 반드시 균일하지 않다. 중성자 회절에서 수렴 각은 보통 이것보다 더 크다. 왜냐하면, 세기는 낮기 때문이다. 전자회절에서 수렴 각은 시편이 전자 현미경의 대물렌즈의 자기장에 잠기고 “selected area electron diffraction” 기술이 사용되어 10^{-3} radian 만큼 커질지라도 더 작게 된다.

그와 같은 입사 빔의 수렴은 그림 4와 같이 역 공간에서 Ewald 구의 그림을 변경시킨다. 입사 방향을 원점 O에 벡터 k_0 로 그리면, 점 P는 소스의 형태를 갖는 디스크에 분포되고 상대적인 점의 가중치는 소스의 세기 분포로 정해진다. 이 디스크의 각 점에 해당되어 다르게 배열된 Ewald 구가 존재하여 Ewald 구를 O에서 거리에 따라 변하는 두께의 spherical shell로 두꺼워 진다.

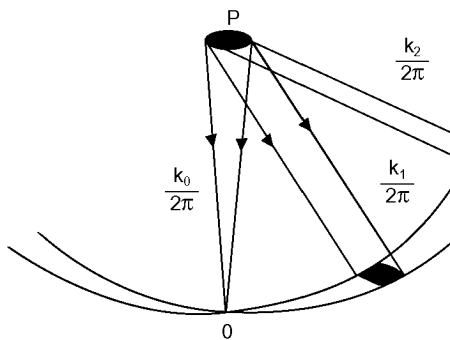


Fig. 4. The effect of a finite source size in spreading the Ewald sphere into a spherical shell of varying thickness.

주어진 회절 빔 방향에서는 점 P에서 소스 디스크로부터 벡터 $k/2\pi$ 는 각각 해당하는 Ewald 구에 그려졌는데, 이는 “Ewald shell”의 디스크 형태의 단면을 정의한다. 이것을 우리는 “scattering disc”라고 부른다. 방향 k 로 산란된 전체 세기는 이 산란된 디스크 상에 P에서 소스 디스크의 세기에 해당되는 가중치로 $|F(u)|^2$ 을 적분하여 얻어진다. 분명히, 산란 디스크의 크기와 형태는 산란 각도를 변화하고 그래서 세기의 효과는 모든 산란 각도가 전자 회절과 같이 작지 않는 한, $|F(u)|^2$ 을 갖는 shape 함수의 간단한 convolution으로 나타낼 수 없다.

회절 패턴의 기록이 photographic 이면, photographic plate 또는 필름의 분해능으로 보통 관심의 각각의 회절 빔 방향이 분리되어 기록할 수 있다. 전자적인 기록에서는 검출기는 시료의 각각의 점으로부터 회절 빔의 유한 각도 범위를 받아들인다. 그러면, 각각의 입사 빔 방향에 대하여 회절 세기는 Ewald 구의 한 점에 대한 값이 아니라 Ewald 구의 유한 크기의 면적에 대한 것이 된다. 이것을 그림 5에서 나타낸 대로 유한 크기의 소스와 결합하면, 결정과 검출기의 설정에 대한 기록된 세기는 역 공간 부피로부터 나오게 된다. 이 “산란 부피”의 크기와 형태는 산란각도에 따라 변화하게 된다.

2) Wavelength spread

임의의 실제 소스에 대하여 유한 범위의 파장이 존재하면, 문제는 더 복잡해진다. X-선의 경우, natural 특성 X-선의 반폭의 크기는 $10^{-4}\lambda$ 또는 그 이상이 된다. 중성자 회절에서는 사용된 방사선은 연속 “white radiation” 분포에서 선택되었으므로, 파장의 범위는 입사 방사선의 전체 세기를 증가시키기 위하여 더 크게 만든다. 전자에 대하여는 방사선은 약 $10^{-6}\lambda$ 의 폭으로 거의 monochromatic에 가깝다.

파장의 분산은 아주 작은 입사와 회절 빔의 수렴에 대하여 그림 5에서 나타낸 대로, Ewald 구 반경의 값에서 분산을 가져온다. 이것은 산란 영역의 분산이 디스크 대신에 라인이 되게 한다. 왜냐하면, 원점 P가 한 라인에 놓이게 된다. 그림 4에서 나타낸 경우와 근본적으로 다른 점은 파장의 분산은 방위뿐만 아니라 길이에서 변화가 있다. 작은 산란각도의 극한에서 작고

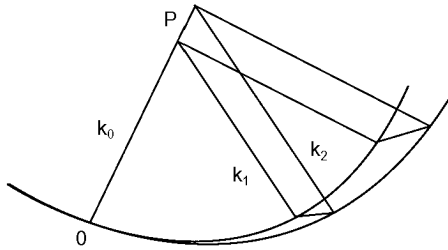


Fig. 5. The effect of a spread of wavelength in producing a spread in values of the Ewald sphere radius.

k_0 에 평행하고 중간 크기의 길이에서는 그림에서 보인 더 큰 것과 같이 산란각도에 대하여 거의 k_0 에 수직이고 최대 길이에서는 π 의 산란각도에서 k_0 에 반대 방향이 된다.

이 효과를 그림 5에서 나타난 대로, 입사 빔과 산란 빔의 발산효과를 더하면, 산란부피를 가져오며 이는 복잡하고 산란각도에 따라 복잡한 방법으로 변화한다. 그래서 일반적으로 관찰된 세기와 $|F(u)|^2$ 와의 관계는 실험 배열의 파라미터의 자세한 정보로부터 힘든 계산에 의하여 얻어진다.

3) Integrated intensity

산란 power의 연속 분포의 측정에 대한 것을 간단히 하기 위한 보통의 절차는 산란 부피가 $|F(u)|^2$ 이 심각하게 변하는 영역보다 더 작다는 것을 확인하여야 한다. 잘 결정화가 된 재료로부터 회절의 경우에는 이는 작은 편편한 배경에 의하여 분리된 날카로운 최대 값이 포함된 적분된 산란 power를 측정할 때에는 보통의 절차는 얇은 디스크 형태에서의 산란부피를 발생시키는 것이다. 즉, 잘 collimated되고 거의 monochromatic 빔과 검출기의 비교적 넓은 각도를 가져 디스크가 Ewald 구의 한 부분이 된다. 그러면, 디스크는 산란 power의 날카로운 최대 값을 통하여 휩쓸고 지나간다. 즉, 결정을 회전함으로써 관찰된 세기는 시간에 따라 적분한다.

특별한 경우를 단순화하는 것을 포함한 각각의 실험 상황에 대하여는 산란 부피의 형태와 크기의 변화와 역 공간을 통하여 scan되는 속도는 관찰된 세기에 적합한 인자, 즉, Lorentz factor로 알려진 인자를 곱하여 고려한다. 여기서, Lorentz factor는 보통 산란각도

만의 크기의 함수로 주어진다.

중간 또는 높은 에너지(보통 50 keV보다 큰)를 갖는 전자의 회절에 대하여 산란부피의 모든 고려는 관련된 작은 산란각도로 아주 단순화된다. 파장 산란의 효과는 무시할 만하다. 유한 크기의 소스 크기의 효과는 2차원의 산란 power 분포, $|F(u, v)|^2$ 를 소스함수, 즉, $S(u, v)$ 와 convolution하는 것이다. 왜냐하면, 이것은 산란각도에 무관하다고 가정되기 때문이다. 그러면,

$$I(u, v) = |F(u, v)|^2 * S(u, v) \tag{29}$$

또한, 만약에 세기 분포가 유한 크기의 aperture의 검출기나 함수 $D(u, v)$ 로 나타내는 sensitivity를 갖는 유한 크기의 분해능을 갖는 photographic plate로 관찰된다면, 측정된 세기는

$$I_{obs} = I(u, v) * D(u, v) = |F(u, v)|^2 * S(u, v) * D(u, v) \tag{30}$$

그러면, Lorentz factor는 단지 시료가 회전될 때에 시간에 따라 세기가 적분되는 방법에서 구할 수 있다. 또는, 좀 더 일반적인 방법으로 시료가 결정 방위의 범위를 함유할 때에 결정 방위에 걸쳐 적분한다.

참 고 문 헌

Buseck P, Cowley J, Eyring L: High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques, Oxford Univ. Press, Oxford, 1988.
 Cowley JM: Diffraction Physics, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1981.
 Greenberg MD: Foundations of Applied Mathematics, Prentice-Hall, 1978.
 Wang ZL; Elastic and inelastic scattering in electron diffraction and imaging, Plenum Press, 1995.

< 국문초록 >

물질의 구조 특성파악에 많이 사용되는 X-선과 전자선에 대한 소스 원을 살펴보고 물질과의 반응을 atomic scattering factor의 향으로 설명하였다. 물질과의 회절을 역 격자 공간에서의 Ewald sphere로 설명하고 유한 크기의 소스 파장과 검출기의 효과도 함께 고려하였다.