

SEMI 사업부 교육 (동탄 사무소)

XRD 기본 및 박막 측정법 이해

(1차 - XRD 기본 및 분말 XRD)

2025. 05. 23

김창수 박사 / 고문

응용기술그룹/한국아이티에스 (Korea ITS)

● 내용

SEMI 사업부 교육: XRD 기본 및 박막 측정법 이해

차 수	날짜/시간	제 목	개 요	장 소
1 차	5월 23일 (금) 오후 3:30-5:30	XRD 기본 이해	<ul style="list-style-type: none"> • 결정구조, 밀러 면/방향지수 및 면간거리 • Bragg 법칙 이해 및 계산 • 분말 XRD • 박막 ?, XRD 박막 측정법 	
2 차	5월 30일 (금) 오후 3:30-5:30	X-선 저각입사 측정법: 초박막 측정	<ul style="list-style-type: none"> • X-선 흡수/침투깊이 및 X-선 저각입사 ? • X-선 저각입사 측정법 이해 - GI-XRD, In-plane XRD, XRR 	
3 차	6월 13일 (금) 오후 3:30-5:30	고분해능 XRD (HRXRD)	<ul style="list-style-type: none"> • 고분해능 XRD란? • 에피층의 변형 이해 • 로킹커브, RSM 이해 및 응용 (SiGe) 	동탄사무소 회의실
4 차	6월 20일 (금) 오후 3:30-5:30	교육 보완 및 특별 주제 Q&A, TEST	<ul style="list-style-type: none"> • 교육 보완: 부족 분야 • 특별 주제: 결정립 크기 및 Scherrer Eq. Si 기판 피크 이해: (002) & (311) • 교육 정리: Q&A, TEST 	
파란색: 확정, 붉은색: 잠정				

● 내용

1. X-선, 물질 및 상호작용

- X-선 및 X-선 안전
- X-선과 물질의 상호작용: 산란/회절, 흡수, 반사/굴절
- 결정기하학 및 Bragg 회절 법칙
- X-선 회절이론

2. 분말 XRD 기본

- 회절 빔의 강도 (Intensity) 및 영향 인자들
- Extinction rule (소멸규칙)
- X-선 흡수/흡수단, $\kappa\beta$ 필터
- XRF (형광 X-선)

3. 분말 XRD 광학계 및 측정

- Bragg-Brentano 광학계 및 $2\theta/\theta$ 측정
- 일반적인 측정/분석 소개
- 상분석, Rietveld 분석 및 비정질 결정성 분석

4. 정리

● 내용

1. X-선, 물질 및 상호작용

- X-선 및 X-선 안전
- X-선과 물질의 상호작용: 산란/회절, 흡수, 반사/굴절
- 결정기하학 및 Bragg 회절 법칙
- X-선 회절이론

2. 분말 XRD 기본

- 회절 빔의 강도 (Intensity) 및 영향 인자들
- Extinction rule (소멸규칙)
- X-선 흡수/흡수단, $\kappa\beta$ 필터
- XRF (형광 X-선)

3. 분말 XRD 광학계 및 측정

- Bragg-Brentano 광학계 및 $2\theta/\theta$ 측정
- 일반적인 측정/분석 소개
- 상분석, Rietveld 분석 및 비정질 결정성 분석

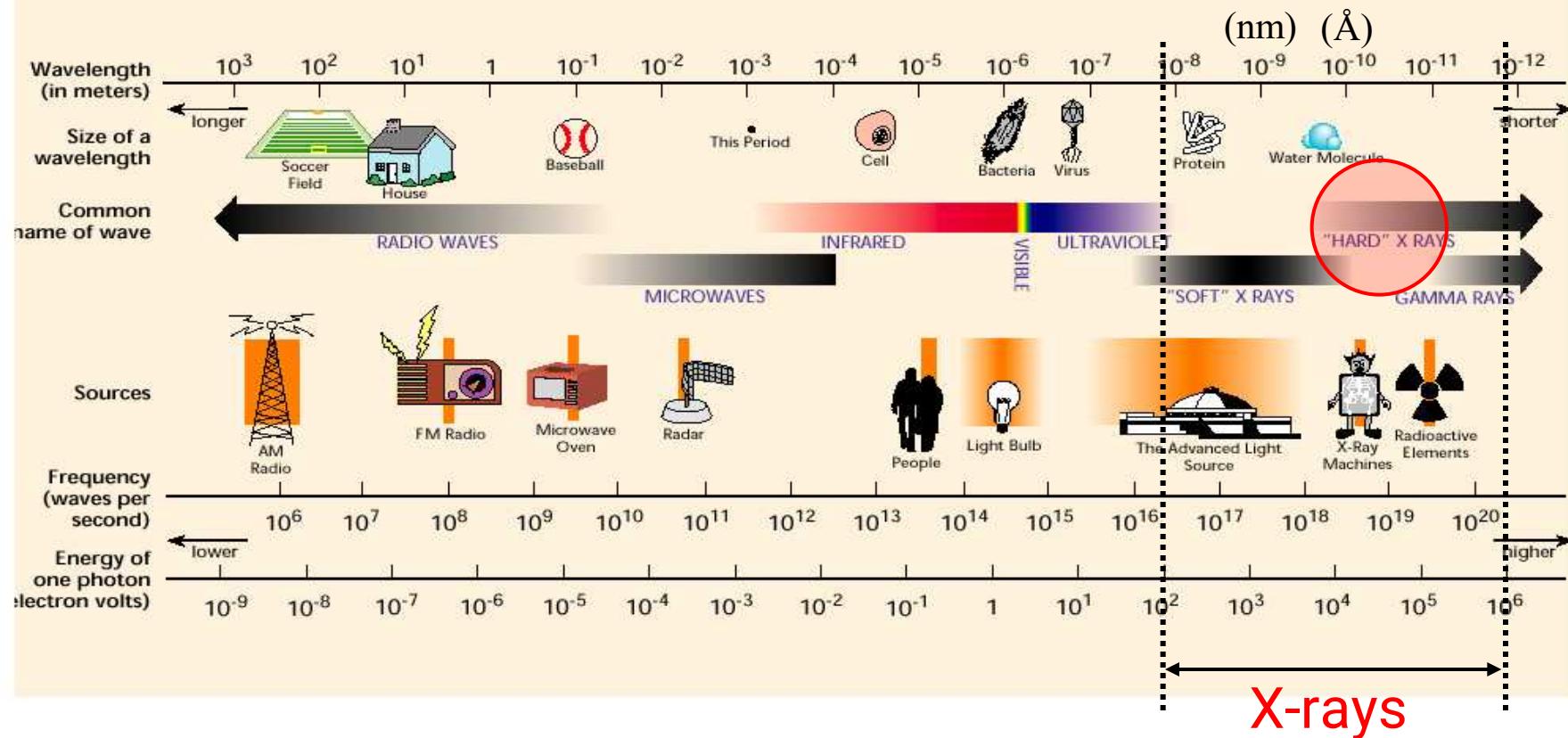
4. 정리

왜 결정학 또는 결정구조 해석학 (crystallography)에
X-선이 이용되나 ??? → X-ray Crystallography

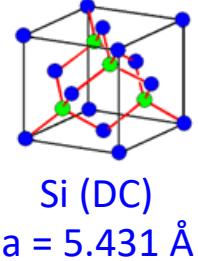
X-선: 전자기파 (Electromagnetic Wave)

- 파장 (λ) = 0.01 – 10 nm (0.1 – 100 Å)
- 에너지 (E) = 0.125 – 125 keV

THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



왜 결정학 또는 결정구조 해석학 (crystallography)에 X-선이 이용되나 ??? → X-ray Crystallography

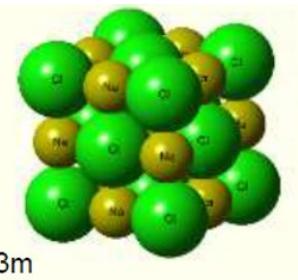


X-선: 전자기파 (Electromagnetic Wave)

- 파장 (λ) = 0.01 – 10 nm (0.1 – 100 Å)
- 에너지 (E) = 0.125 – 125 keV



NaCl
Space group 225, Fm-3m
 $a = 0.562 \text{ nm} (5.62 \text{ \AA})$



x-선의 파장이



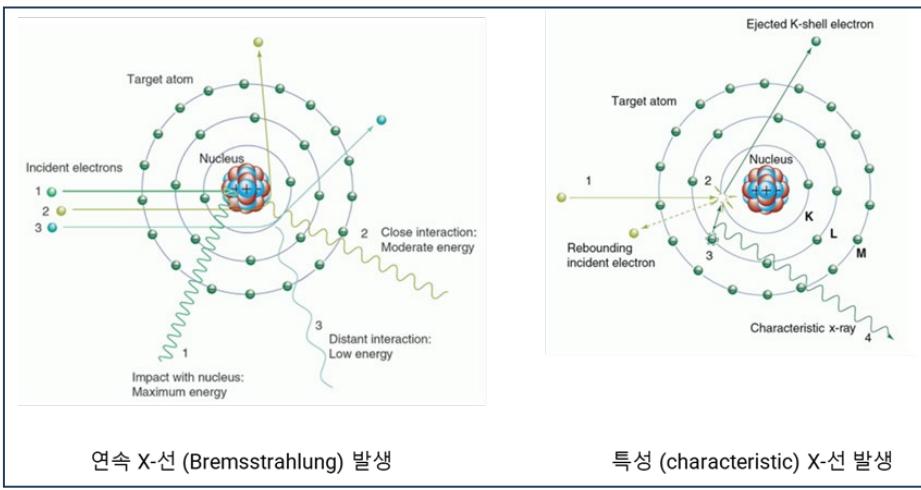
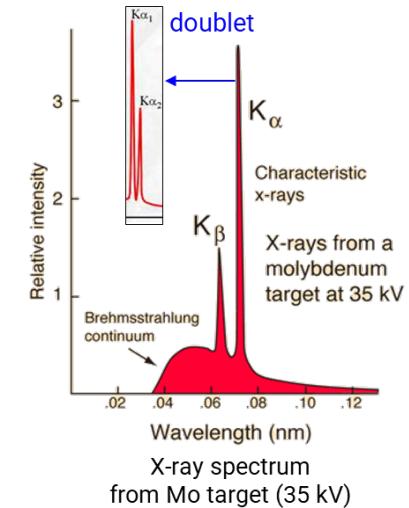
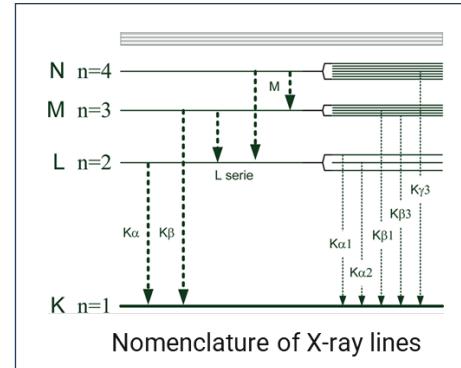
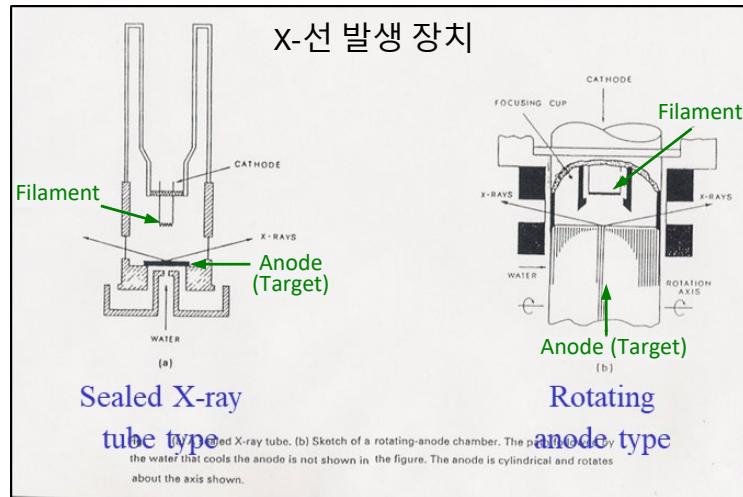
- 결정 (crystal)의 원자간 거리 (interatomic distance)와 비슷하므로

결정에 의하여 x-선의 간섭 (interference)과 회절 (diffraction)이 일어나기 때문

→ 회절 pattern은 결정의 원자 배열에 관한 정보를 제공

• X-선 발생 및 에너지

• X-선 발생 및 에너지



X-선 에너지 (keV) 및 파장 (Å)

Z (at. No.)	Element	Energy and Wavelength					
		K _{α1} (keV/Å)	K _{α2} (keV/Å)	K _α (keV/Å)	K _{β1} (keV/Å)		
27	Co	6.930	1.789	6.915	1.793	6.925	1.790
29	Cu	8.048	1.541	8.028	1.544	8.041	1.542
42	Mo	17.479	0.709	17.374	0.714	17.445	0.711
47	Ag	22.163	0.559	21.990	0.564	22.106	0.561
						19.608	0.632
						24.942	0.497

(<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/xrayc.html>)
(doi:10.1088/978-0-7503-3059-6ch41)

X-ray 안전(Safety)

▶ 감전(Electric shock) 위험

- 고압 : cathode 단자, 고압선, 변압기

▶ Be 윈도우 물질

- 암유발, 피부/호흡기/혈관손상 등

▶ X-선 방사선 위험(radiation hazard)

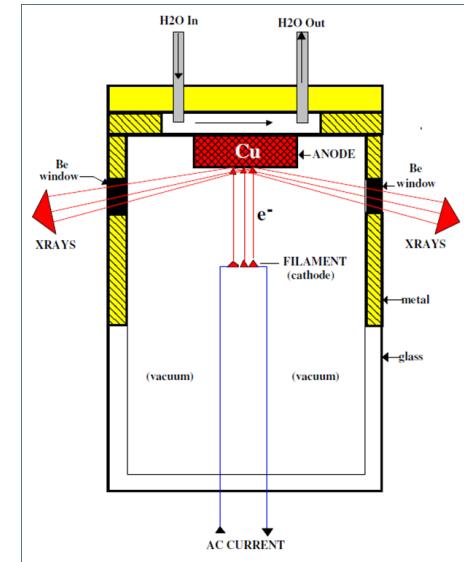
- 인체조직 파괴, burning, sickness : invisible
 - 회절에 이용되는 X-선은 비교적 장파장이므로 인체에 쉽게 흡수되므로 위험요소가 큼



Protection

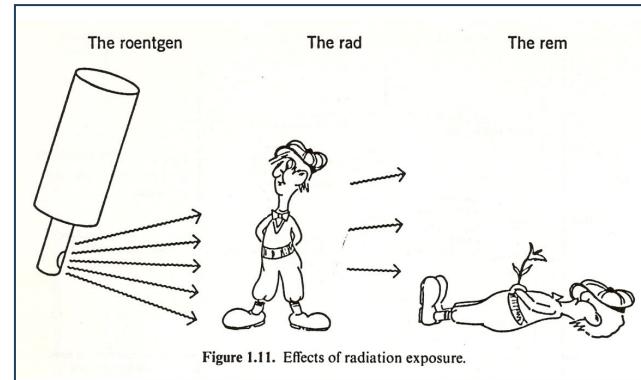
- 일정거리 유지, 차폐,
인터락 (interlock),
노출시간 최소화

SAFETY FIRST !



X-선 튜브

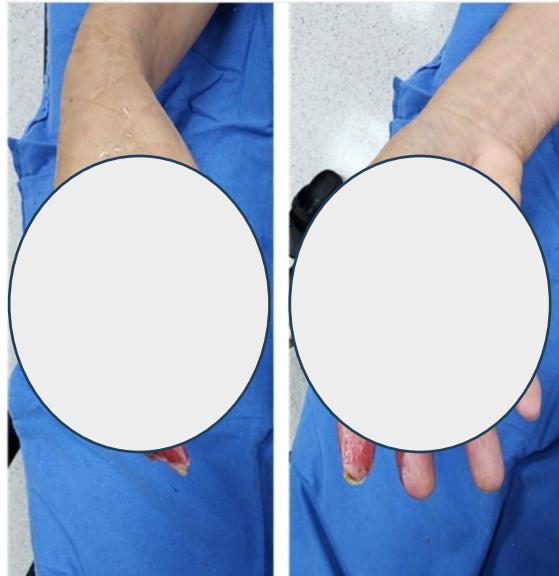
(Tube voltage/Tube current)



2024. 5

S 전자의 방사선 피폭 사고

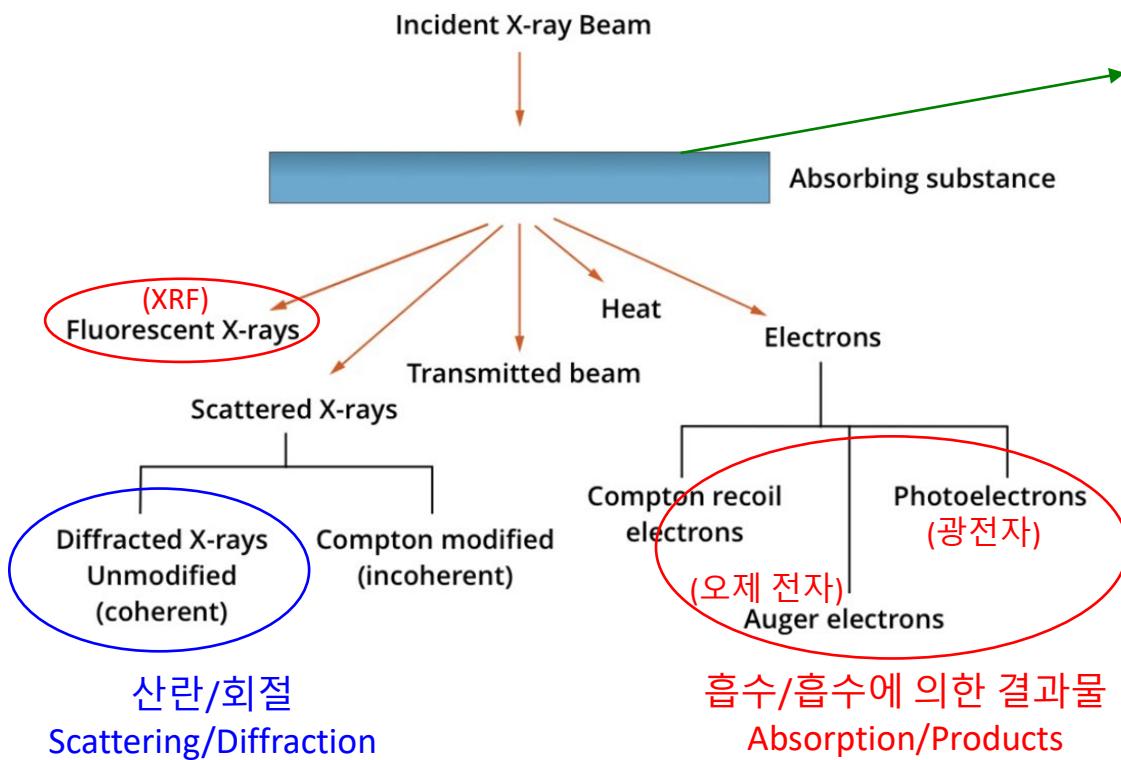
- XRF 정비 중
- 인터락 개조: **안전장치 (interlock) 미작동**



(일요주간 · 2024. 9. 9)

• X-선 – 물질의 상호 작용 (X-ray – Matter Interaction)

Interaction of X-rays with matter



특수한 조건에서의
반사/굴절
Reflection/Refraction

XRR
- 박막 두께, 밀도 및
표면/계면 거칠기

흡수/흡수에 의한 결과물
Absorption/Products

산란/회절
Scattering/Diffraction

X-Ray Diffraction/Scattering

- 원자 배열의 규칙성 (상/phase) 및
구조/구조특성
- 단범위 원자 배열 상태

EXAFS/XANES
- 원자/전자의 국소 구조
(local structure)

• 결정 구조

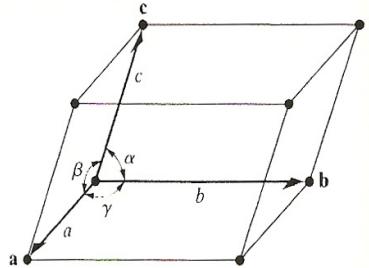
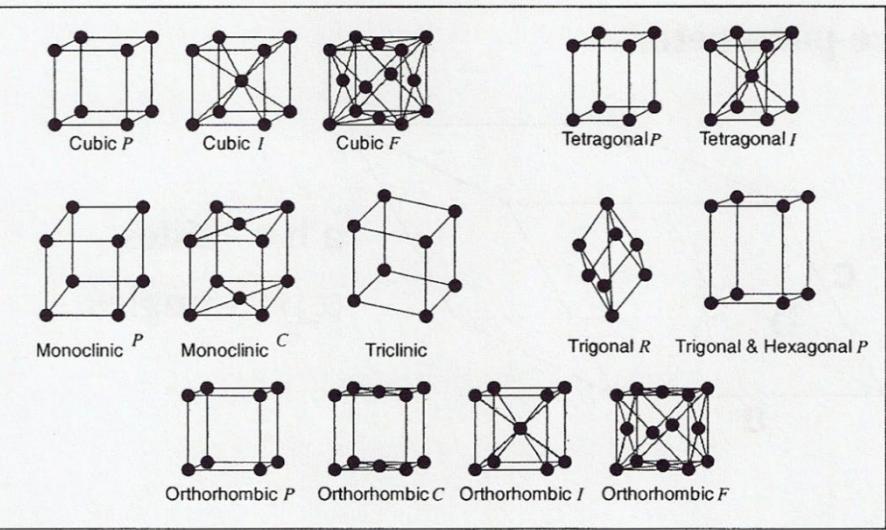


Figure 2-2 (a) Illustration of lattice vector and interaxial angle designations.

격자상수 - a, b, c : sides
- α, β, γ : angles



The 14 Bravais Lattices

Crystal Systems (결정계)

TABLE 2.2 CRYSTAL SYSTEMS AND BRAVAIS LATTICES

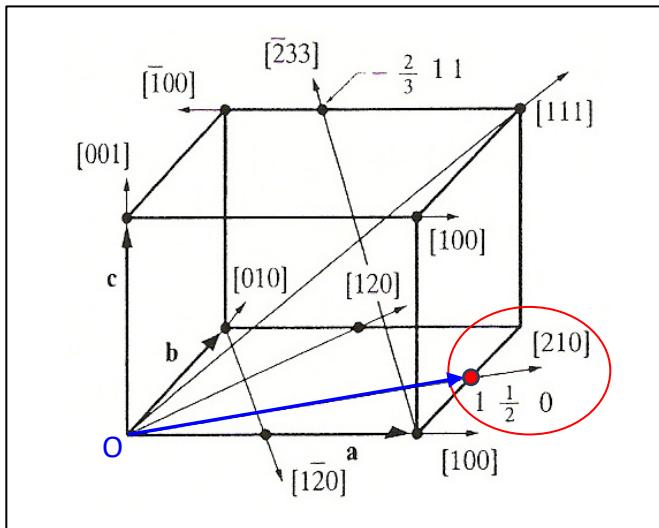
(The symbol ≠ means that equity is not required by symmetry. Accidental equality may occur, as shown by an example in Sec. 2-4.)

System	Axial lengths and angles	Bravais lattice	Lattice symbol
Cubic (입방정계)	Three equal axes at right angles $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Body-centered Face-centered	P I F
Tetragonal (정방정계)	Three axes at right angles, two equal $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Si, Ge, diamond (DC) Cu, Al, Ag, Au (FCC) Cr, Mo, ... (BCC)	P I
Orthorhombic (사방정계)	Three unequal axes at right angles $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Body-centered Base-centered Face-centered	I C F
Rhombohedral* (능면정계)	Three equal axes, equally inclined $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
Hexagonal (육방정계)	Two equal coplanar axes at 120° , third axis at right angles $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ (\gamma = 120^\circ)$	SiC, GaN, ZnS, Ti, Zr, Mg, Zn, ...	P P C
Monoclinic (단사정계)	Three unequal axes, one pair not at right angles $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Base-centered	
Triclinic (삼사정계)	Three unequal axes, unequally inclined and none at right angles $a \neq b \neq c, (\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ)$	Simple	P

* Also called trigonal. (삼방정계)

• 결정의 방향지수 및 면지수 – 1 (Cubic system)

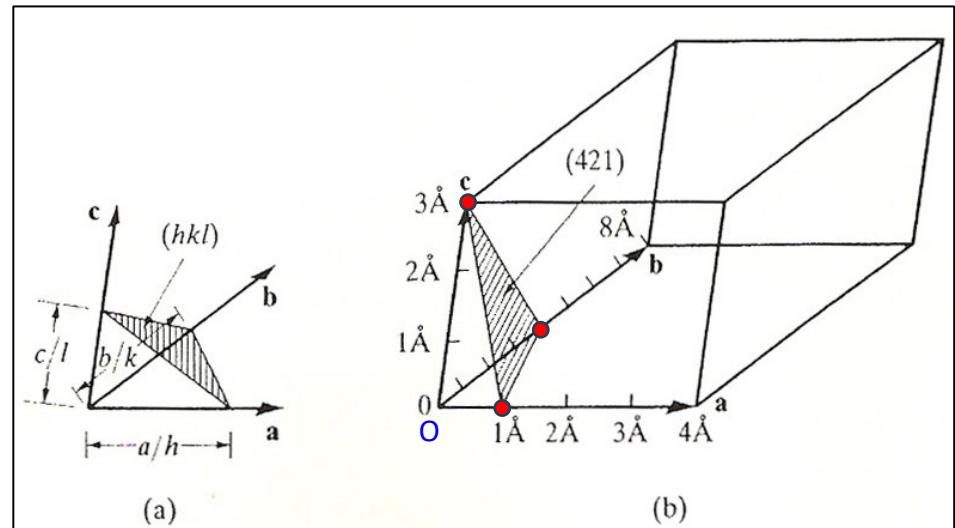
• 밀러지수 (Miller Index)



방향지수 : $[uvw]$

“교점 좌표의 정수화”:
→ 원점을 지나는 방향 벡터

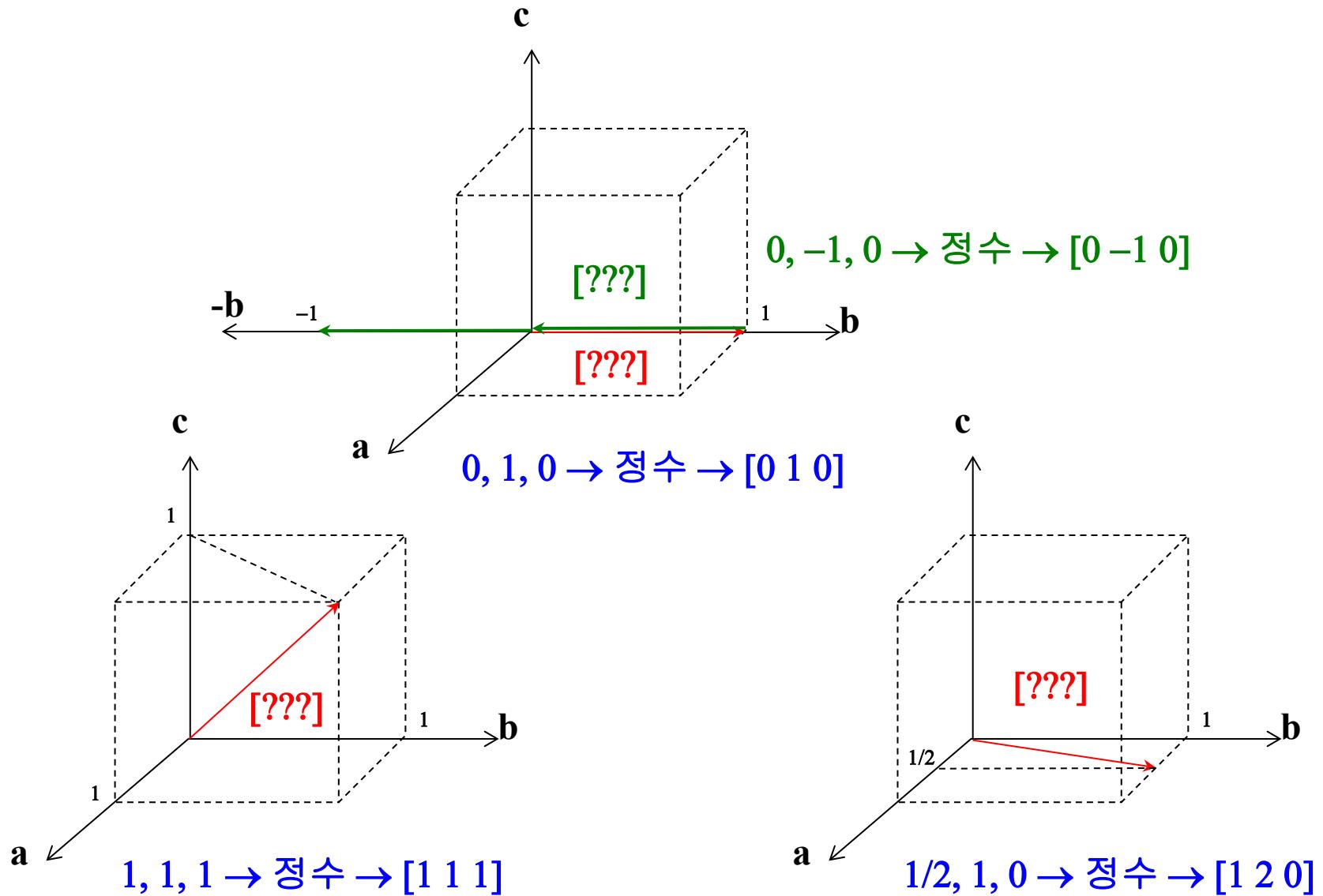
- 1) 교점 좌표 → a 축: 1, b 축: $1/2$, c 축: 0
→ $1, \frac{1}{2}, 0$
- 2) 좌표의 정수화 → 2, 1, 0
- 3) 방향표시화 → $[210]$

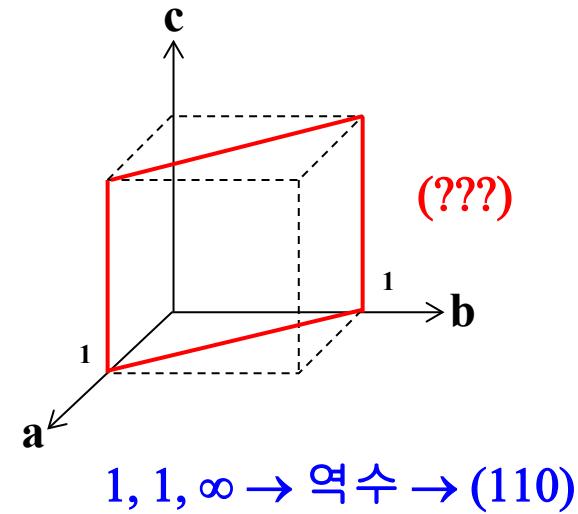
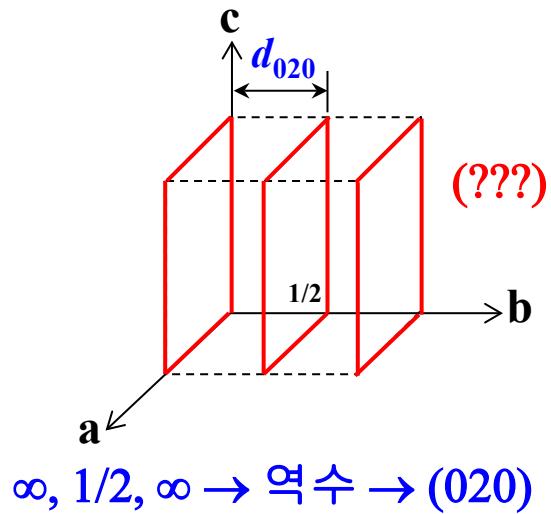
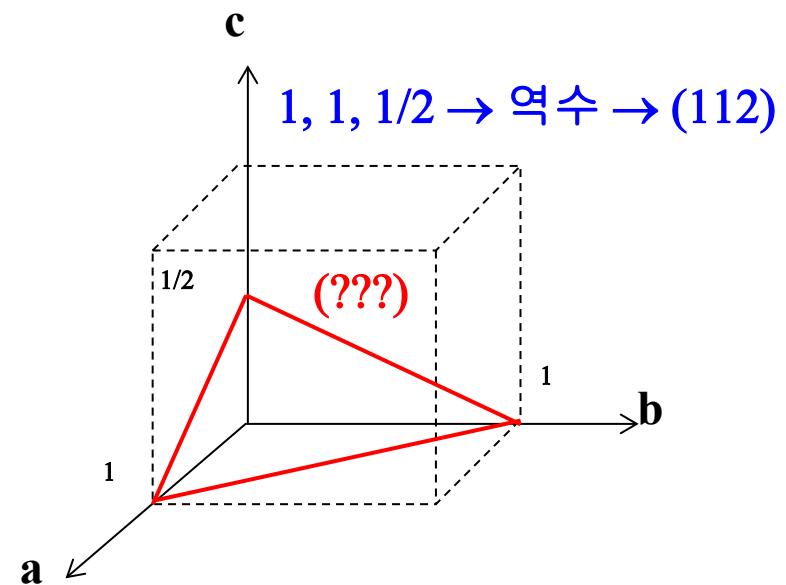
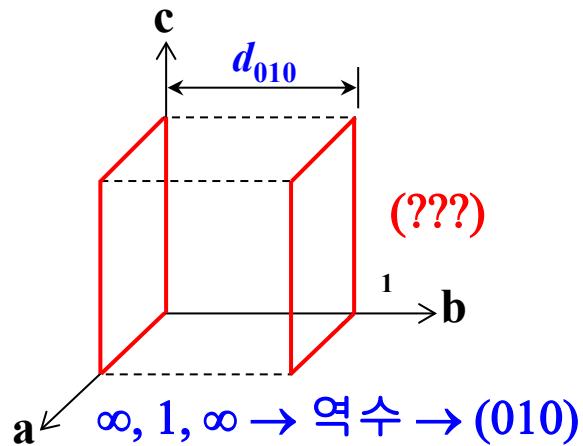


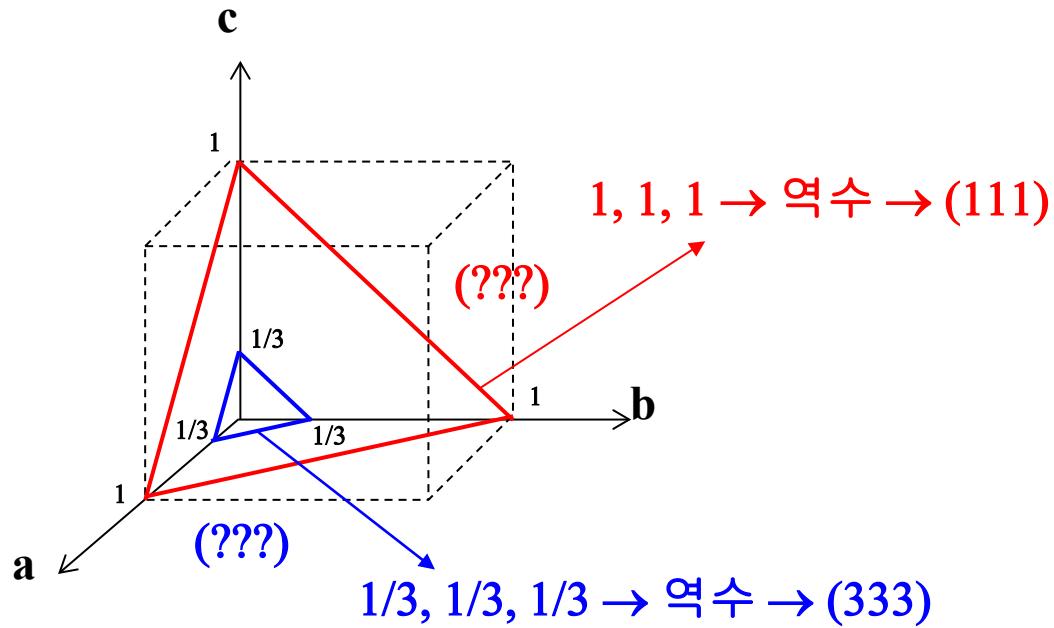
면지수 : (hkl)

“교점 분수좌표의 역수와 정수화”
→ 결정면이 각 축과 만나는 교점

- 1) 교점의 분수좌표 → a 축: $1/4$, b 축: $4/8$, c 축: $3/3$
→ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, 1$
- 2) 분수좌표의 역수 → 4, 2, 1
- 3) 정수화 → (이미 정수상태) 4, 2, 1
- 4) 밀러지수 표시화 → (421)







(111) 면과 (333) 면의 상관관계는 ???

• 면간거리 (d_{hkl})

Cubic $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

Tetragonal $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

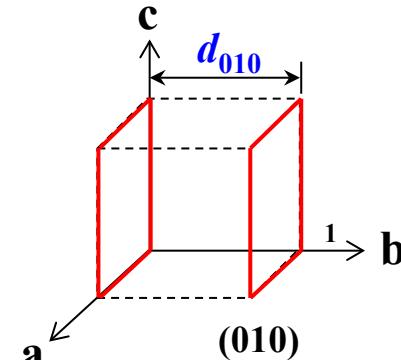
Orthorhombic $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Hexagonal $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

Monoclinic $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

Triclinic
$$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} = & \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta \\ & + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ & + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)] \end{aligned}$$

Where, V is the cell volume.



Cubic $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

(002) 의 면간거리 ?

Tetragonal $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{0^2 + 0^2 + 2^2}{a^2} = \frac{4}{a^2} \rightarrow d = \frac{a}{2}$$

Orthorhombic $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

Hexagonal $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

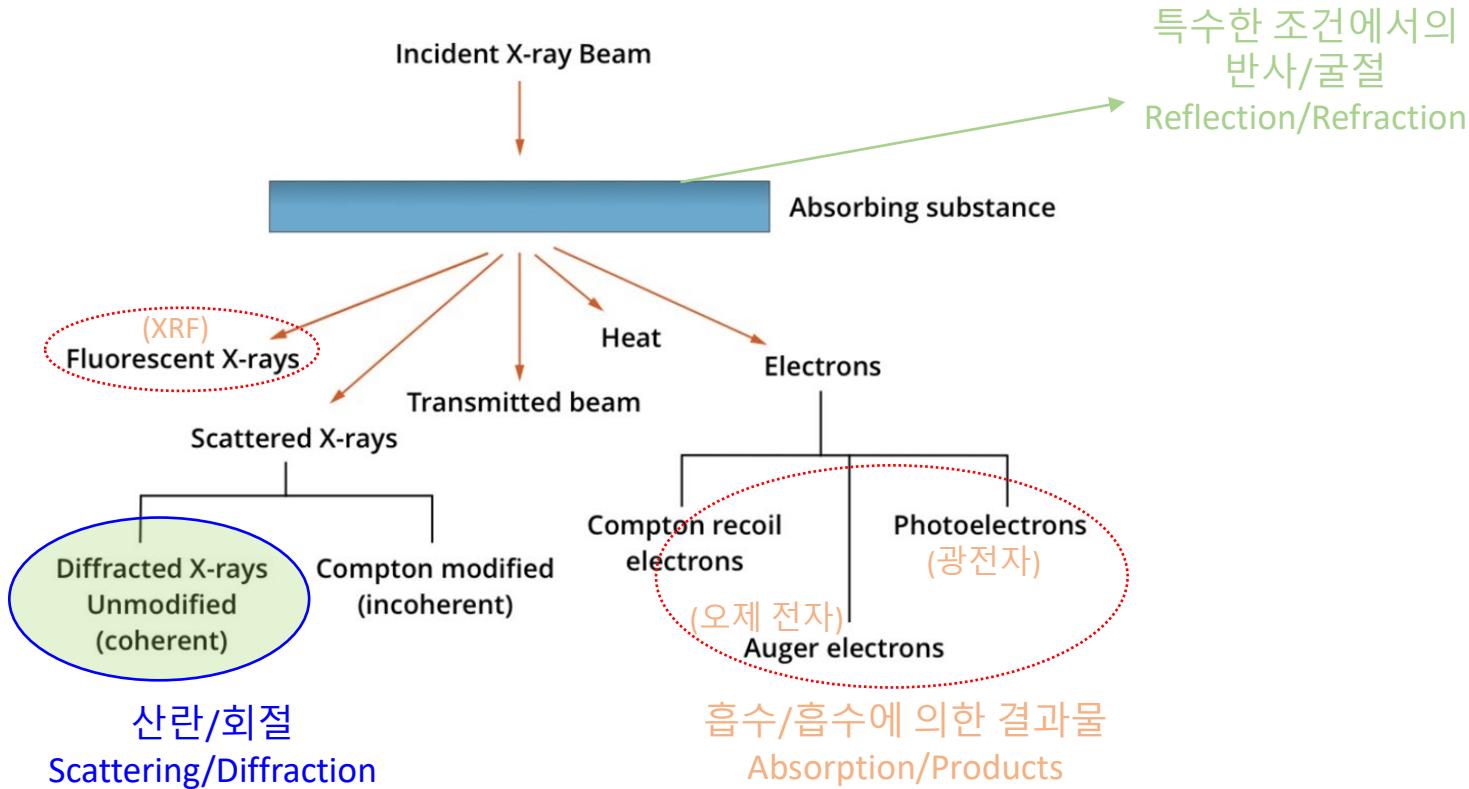
Monoclinic $\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

Triclinic
$$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} = & \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta \\ & + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \\ & + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hlab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)] \end{aligned}$$

Where, V is the cell volume.

• X-선 – 물질의 상호 작용 (X-ray – Matter Interaction)

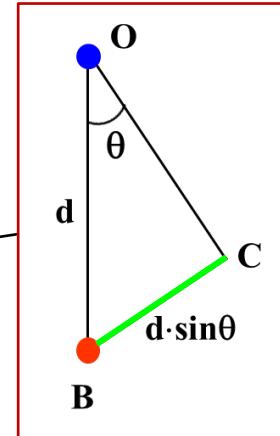
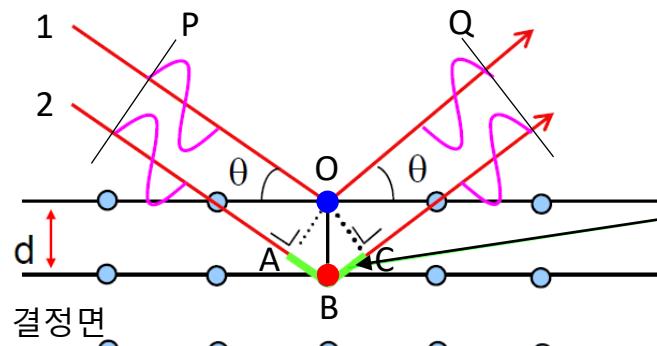
Interaction of X-rays with matter



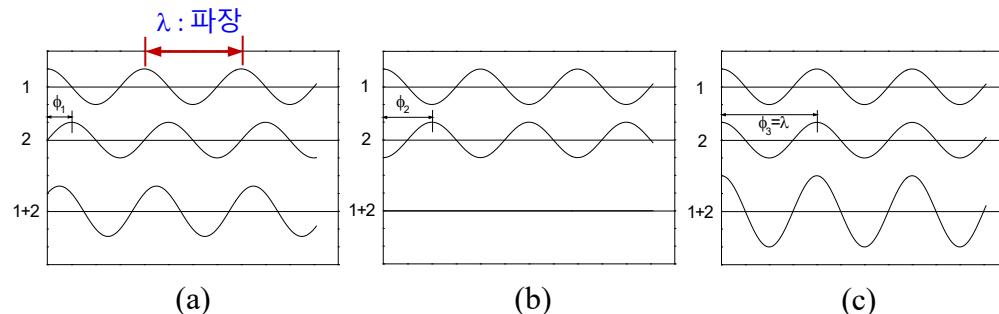
• Bragg 법칙

• Bragg 법칙

- 파동의 보강간섭 현상: 진행 경로차이 = $n\lambda$ 의 위상차이



$$\text{경로차이} = 2 \times d \sin \theta$$



위상차이: $\phi_1 = (n + \frac{1}{4})\lambda$ 위상차이: $\phi_2 = (n + \frac{1}{2})\lambda$
 → 보강/상쇄간섭 → 상쇄(소멸)간섭

위상차이: $\phi_3 = n\lambda$ (n : 정수)
 → 보강간섭

위상차이 = $n\lambda$
 $(n=1,2,\dots)$

파동의 간섭: 위상차이에 의한 파동의 간섭 및 합성

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

λ : X-선 파장
 n : 회절차수 (1,2,3,...)
 d : 면간거리
 θ_B : Bragg 각도

- Bragg 법칙

- 파동의 보강간섭 현상: 진행 경로차이 = $n\lambda$ 의 위상차이

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

$$\lambda = 2 \frac{d}{n} \sin \theta_{B(n)}$$

- n (1, 2, 3, ...)의 의미?
 - 회절차수?

- 면간거리가 d_1 인 회절면에 대하여,

- $n=1$ 경우, d_1 의 1차 회절 $\rightarrow 1 \cdot \lambda = 2d_1 \sin \theta_{B(n=1)}$

- $n=3$ 경우, d_1 의 3차 회절 $\rightarrow 3 \cdot \lambda = 2d_1 \sin \theta_{B(n=3)}$
 $\rightarrow 1 \cdot \lambda = 2(d_1/3) \sin \theta_{B(n=3)} \rightarrow d_1/3$ 의 1차 회절

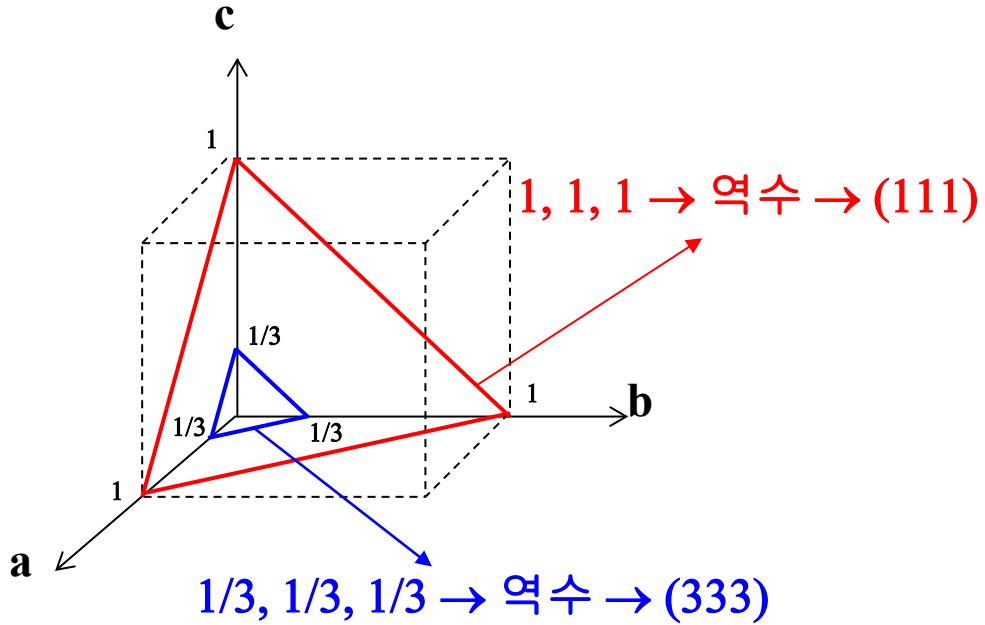
즉, d_1 의 3차 회절 ($n=3$)은 면간거리 $d_1/3$, Bragg 각도가 $\theta_{B(n=3)}$ 인 회절면의 1차 회절!

$d_3 \equiv d_1/3$ 라고 두면

 $d_3 \equiv d_1/3$???

d_3 의 1차 회절에 해당하는 회절면임

• 회절차수 n 의 의미



(111) 면과 (333) 면의 상관관계는 ???

- Cubic 결정에서의 면간거리

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

- (111) & (333) 면의 면간거리?

$$d_{111}^2 = \frac{a^2}{1^2+1^2+1^2} = \frac{a^2}{3}, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$d_{333}^2 = \frac{a^2}{3^2+3^2+3^2} = \frac{a^2}{27}, \quad d_{333} = \frac{a}{3\sqrt{3}}$$

따라서,

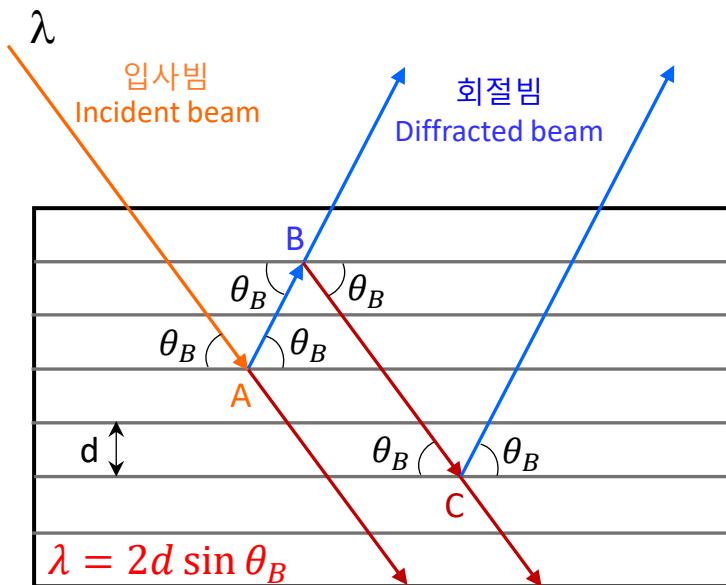
$$d_{333} = \frac{d_{111}}{3}$$

(333) 회절은 (333) 회절의 1차 회절
(111) 회절의 3차 회절

• X-선 회절 이론 (X-ray Diffraction Theories)

X-선 회절 이론 (X-ray Diffraction Theories)

- 1) 정역학/운동학 회절 (Kinematical Diffraction)
- 2) 동역학 회절 (Dynamical Diffraction)



Forward diffracted beam 전방 회절빔

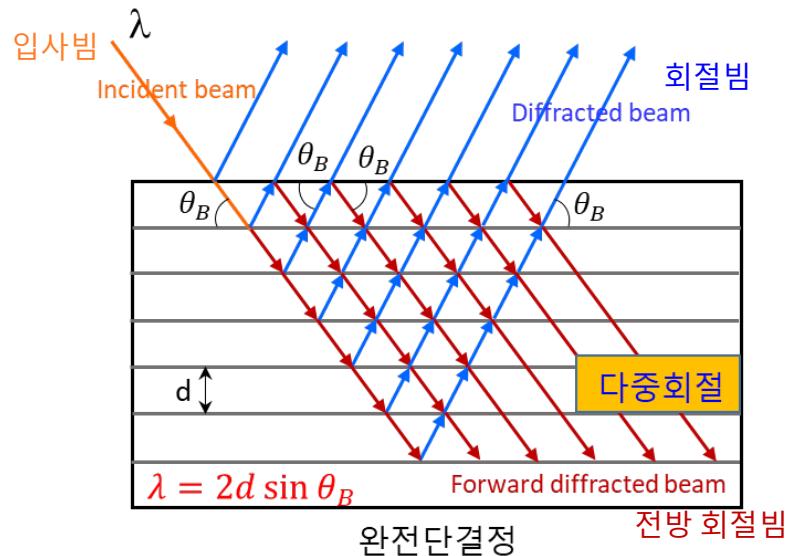
완전단결정 → Multiple Scattering/Diffraction (다중산란/회절)

동역학 회절

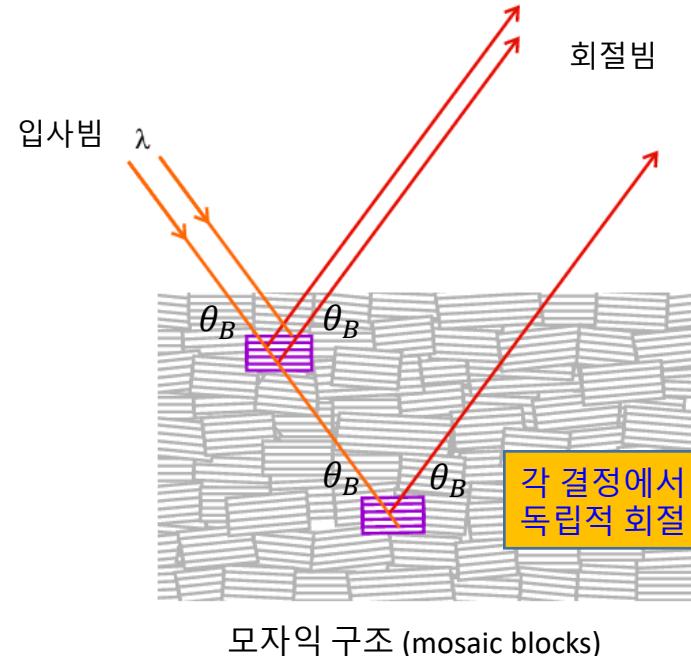
X-선 회절 이론 (X-ray Diffraction Theories)

1) 정역학/운동학 회절 (Kinematical Diffraction)

2) 동역학 회절 (Dynamical Diffraction)



동역학 회절



정역학 회절

1) 정역학 X-선 회절 이론 (Kinematical X-ray Diffraction Theory)

- 입사빔과 회절빔의 상호간섭 무시
- 전체 회절빔의 진폭(→ 강도)은 각 회절빔 진폭의 단순 합

정역학 회절에서의 회절빔의 강도

$$I_h^{crystal} \propto |F_h|^2$$

(F_h : 구조인자)

반도체산업에서의
단결정/단결정에 가까운 결정의
회절에 적용 불가

→ 매우 얇거나, 작은 결정 (very thin or very small crystallites) 적용



2) 동역학 X-선 회절 이론 (Dynamical X-ray Diffraction Theory)

- 결정 내에서의 다중산란 (multiple scattering) 적용
- 다중회절 및 입사빔/회절빔, 회절빔/회절빔의 상호간섭 고려

동역학 회절에서의 회절빔의 강도

$$I_h^{crystal} \propto |F_h|$$

동역학 회절 응용 측정법
→ 고분해능 XRD
→ X-선 토포 (XRT)



→ 이상적인 큰 단결정 (ideal large single crystal, 완전단결정)에 적용

● 내용

1. X-선, 물질 및 상호작용

- X-선 및 X-선 안전
- X-선과 물질의 상호작용: 산란/회절, 흡수, 반사/굴절
- 결정기하학 및 Bragg 회절 법칙
- X-선 회절이론

2. 분말 XRD 기본

- 회절 빔의 강도 (Intensity) 및 영향 인자들
- Extinction rule (소멸규칙)
- X-선 흡수/흡수단, $\kappa\beta$ 필터
- XRF (형광 X-선)

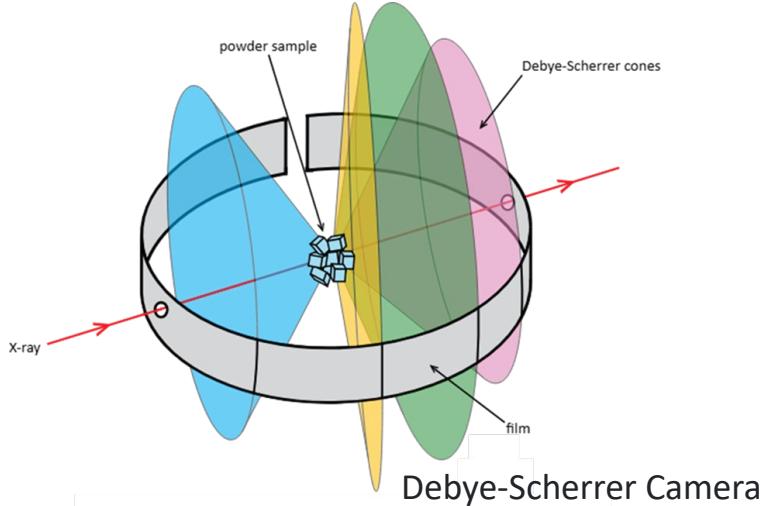
3. 분말 XRD 광학계 및 측정

- Bragg-Brentano 광학계 및 $2\theta/\theta$ 측정
- 일반적인 측정/분석 소개
- 상분석, Rietveld 분석 및 비정질 결정성 분석

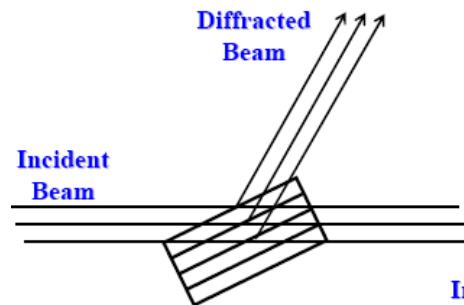
4. 정리

• 분말 XRD

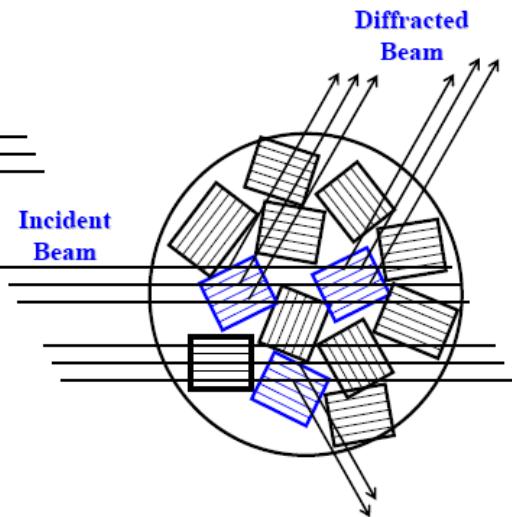
- 분말 회절 vs. 단결정 회절



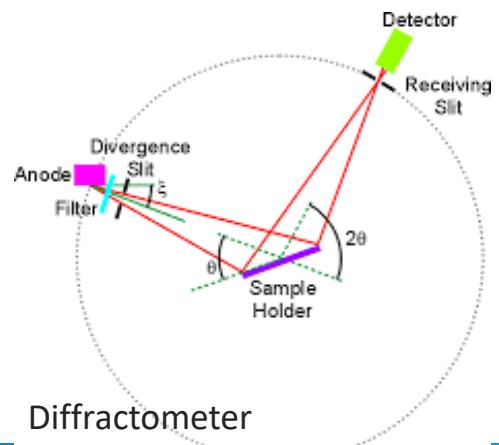
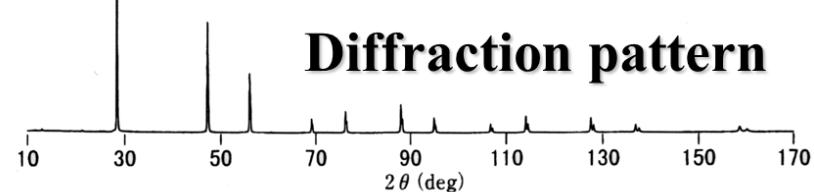
Single Crystal Diffraction



Powder Diffraction



Debye-ring pattern



• 회절빔의 강도

- (분말법) 회절빔의 강도 (Intensity of Diffracted X-rays): I

$$I \propto I_0 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot A \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} \cdot e^{-2M}$$

- I_0 : 입사빔의 강도
- F_{hkl} : 구조인자 (structure factor)
- p : 다중도인자 (multiplicity factor)
- A : 흡수인자 (absorption factor)
- $(1 + \cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta)$: Lorenz-Polarization factor
 - Lorenz factor: $1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$
 - Polarization factor: $(1 + \cos^2 2\theta)$
- e^{-2M} : 온도인자 (temperature factor)

• 구조인자 (Structure Factor)

• 구조인자 (Structure Factor): F_{hkl}

- unit cell (단위포)에서 모든 원자들의 종류, 위치/배열에 따라 산란빔에 미치는 영향 인자
 - 원자의 종류: 원자산란인자 (atomic scattering factor, f) 크기 (진폭) 결정
 - 원자의 위치/배열: 산란빔의 위상 (phase, ϕ) 결정

- unit cell 내의 한 원자에 의한 산란빔의 파동함수, $Ae^{i\phi}$,

$$Ae^{i\phi} = fe^{i\phi} = fe^{2\pi i(hu+kv+lw)}$$

(hkl) 은 회절면, (uvw) 는 원자의 unit cell 내의 위치 (분수좌표)

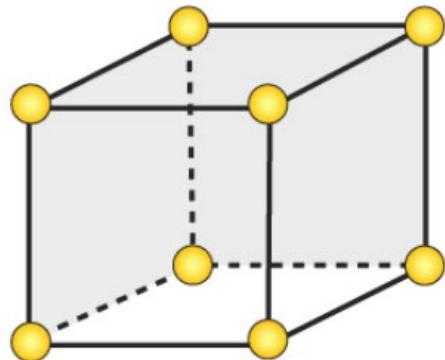
- unit cell 내의 모든 종류, 모든 위치의 원자들에 의한 산란빔의 합성파는

$$\sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \equiv F_{hkl}$$

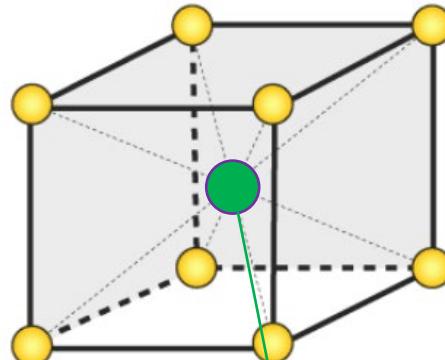


$|F| = \frac{\text{unit cell의 모든 원자가 산란한 파의 진폭}}{\text{하나의 전자가 산란한 파의 진폭}}$

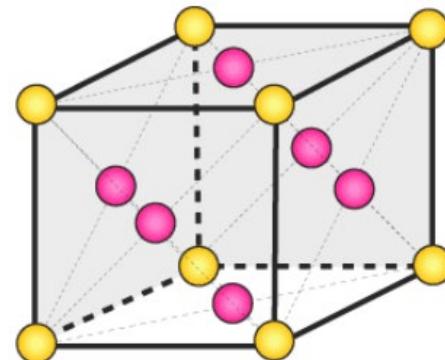
• 구조인자 (Structure Factor): F_{hkl}



Simple cubic unit cell



Body-centred Cubic Unit Cell (BCC)



Face-centred Cubic Unit Cell (FCC)

• Atom coordinate(s) u,v,w:

– 0,0,0

$$F_{hkl} = fe^{2\pi i(0 \cdot h + 0 \cdot k + 0 \cdot l)} = f$$

• Atom coordinate(s) u,v,w:

– 0,0,0; I

– $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

$$F_{hkl} = fe^{2\pi i(0)} + f_c e^{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)}$$

• Atom coordinate(s) u,v,w:

– 0,0,0;

– $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$;

– $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$;

– $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

$$F_{hkl} = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)} + fe^{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{l}{2}\right)} + fe^{2\pi i\left(\frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)}$$

⋮

$$F_{hkl} = f \left(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right)$$

• 원자산란인자 (Atomic Scattering Factor)

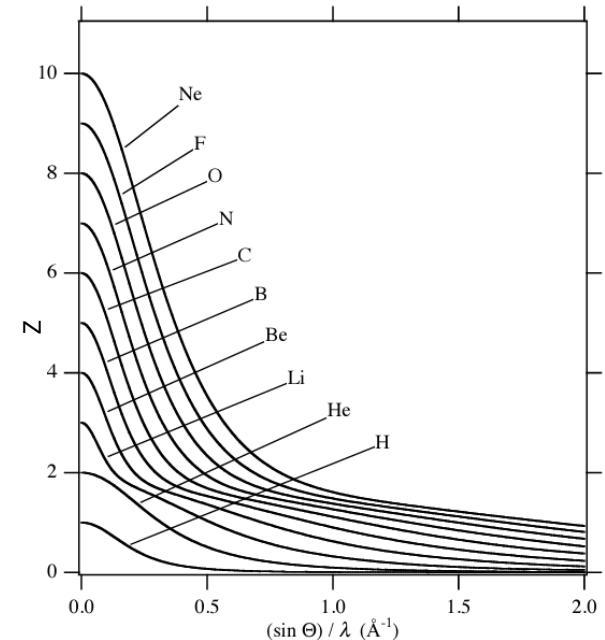
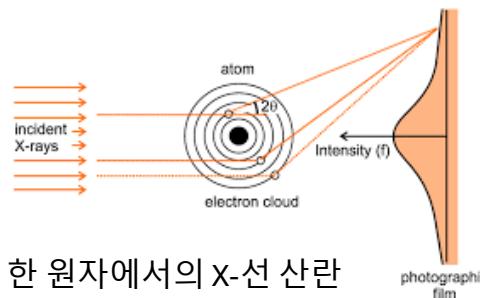
• 원자산란인자 (Atomic scattering factor): f_0

- 원자가 어떻게 X-선을 산란하느냐 하는 것으로
→ 원자의 산란능 (scattering power)을 나타냄
- 원자의 전자밀도 분포 (electron density distribution)에 의해 결정
→ atomic form factor라고도 함

▶ 원자산란인자 크기는

$$f_0 = \frac{\text{하나의 원자가 산란한 파의 진폭}}{\text{하나의 전자가 산란한 파의 진폭}}$$

→ f_0 는 다음 그래프와 같이 $\sin \theta / \lambda$ 에 따라 변함
→ $\sin \theta / \lambda = 0$ 에서 f_0 는 원자번호 Z (전자의 수)와 일치



• 흡수인자 (Absorption Factor): A

- 흡수인자 A 는 결정 내에서 X-선 흡수로 인한 입사빔과 회절빔의 강도 손실 (intensity loss)을 나타내는 인자

- 일반적으로 결정이나 분말시료의 모양 (shapes)에 따라 A 의 계산은 다소 복잡하고 회절방법에 따라 다르게 계산
- Debye-Scherrer 구조에서 흡수인자는 회절각도 θ 의 함수로 $A(\theta)$
- BB (Bragg Brentano) 구조에서 흡수인자는 각도 θ 에 무관하고 일정
 - 분말시료의 θ 에 따른 상대 회절강도를 계산할 때는 A 는 θ 에 따라 일정하므로 생략 가능 (충분히 두껍고 표면 대칭회절의 BB 구조)
- 단일 피크의 회절강도를 계산하는 경우 (μ : absorption coefficient, 흡수계수)

$$A = \frac{1}{2\mu}$$

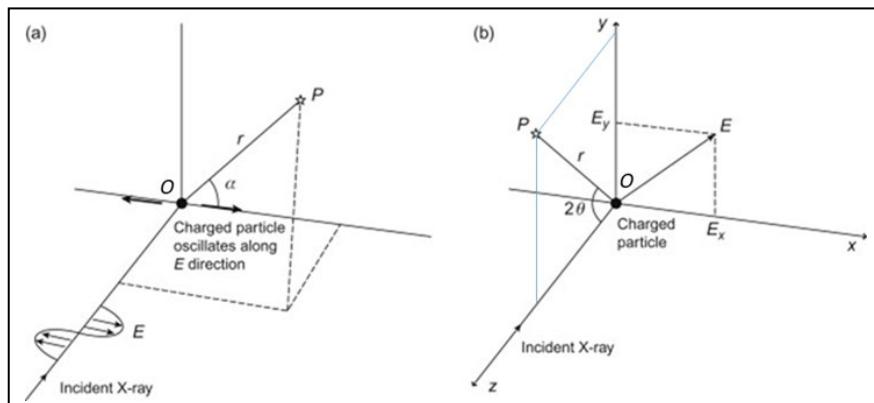
► 흡수계수 μ 가 작을 때, 흡수인자 A 가 크고 따라서 회절강도가 큼

• 편광인자 (Polarization Factor): P

- 비편광 X-선 (Unpolarized X-rays)으로 인한 회절빔의 강도 보정 인자 (correction factor)

Thomson scattering (톰슨 산란)

- a) 편광 X-선 경우:
위치 P에서의 산란빔의 강도
- b) 비편광 X-선의 경우:
위치 P에서의 산란빔의 강도:



X-선에 의한 위치 P에서의 산란 X-선의 강도
(a): 편광 X-선, (b): 비편광 X-선

a)

$$I_P = I_0 \frac{K}{r^2} \sin^2 \alpha \quad (K: \text{constant})$$

(α : 전자의 진동(전기장) 방향과
산란방향과의 각도)

b)

$$I_{Px} = I_{Ox} = I_0 \frac{K}{r^2} \quad (\alpha = \pi/2)$$

$$I_{Py} = I_{Oy} = I_0 \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta \quad (\alpha = \pi/2 - 2\theta)$$

$$I_P = I_{Ox} + I_{Oy} = \frac{K}{r^2} \left(\frac{I_0}{2} + \frac{I_0}{2} \cos^2 2\theta \right) \quad (I_{Ox} = I_{Oy} = \frac{1}{2} I_0)$$

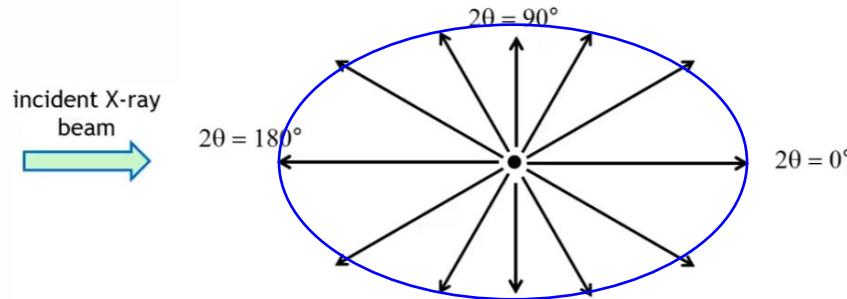
$$= I_0 \frac{K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

$\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$: polarization factor (편광인자)

- 편광인자 (Polarization Factor): P

- 비편광 X-선 (Unpolarized X-rays)으로 인한 회절빔의 강도 보정 인자 (correction factor)

Scattering of Unpolarized X-rays



$$\frac{\langle I_{scattered} \rangle}{I_0} = \left(\frac{e^2}{mrc^2} \right)^2 \left(\frac{1}{2} \right) (1 + \cos^2 2\theta)$$

• Lorenz 인자 (Lorenz Factor): L

- 2θ (또는 θ) 변화에 따라 회절강도에 영향을 미치는 기하학적인 보정 인자 (correction factor)

a) $2\theta_B$ 에 따른 적분강도 크기 변화: $I_{\max}B$

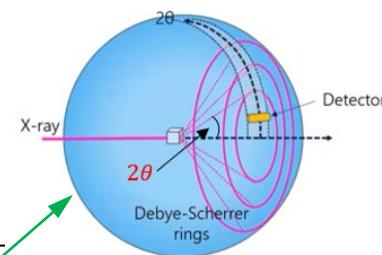
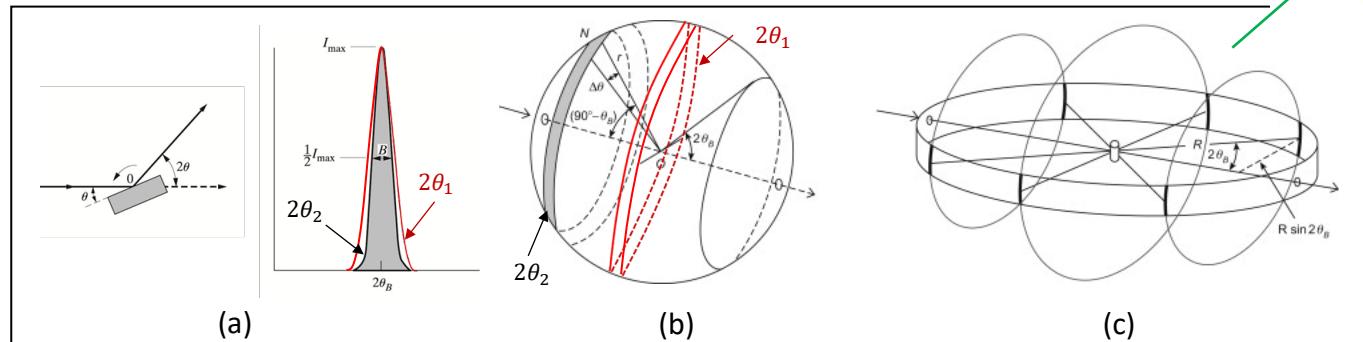
$$I_{\max}B \propto \frac{1}{\sin 2\theta_B}$$

b) $2\theta_B$ 에 따라 회절에 기여하는 결정의 수 (ΔN)의 변화:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r\Delta\theta \cdot 2\pi r \cos \theta_B}{4\pi r^2} = \frac{\Delta\theta \cos \theta_B}{2} \propto \cos \theta_B$$

c) $2\theta_B$ 에 따라 회절 원뿔 (diffraction cone)의 단위 길이당 회절 강도의 변화:

$$I \propto \frac{1}{\sin 2\theta_B}$$



- Lorenz 인자 (Lorenz Factor): L

- 2θ (또는 θ) 변화에 따라 회절강도에 영향을 미치는 기하학적인 보정 인자 (correction factor)

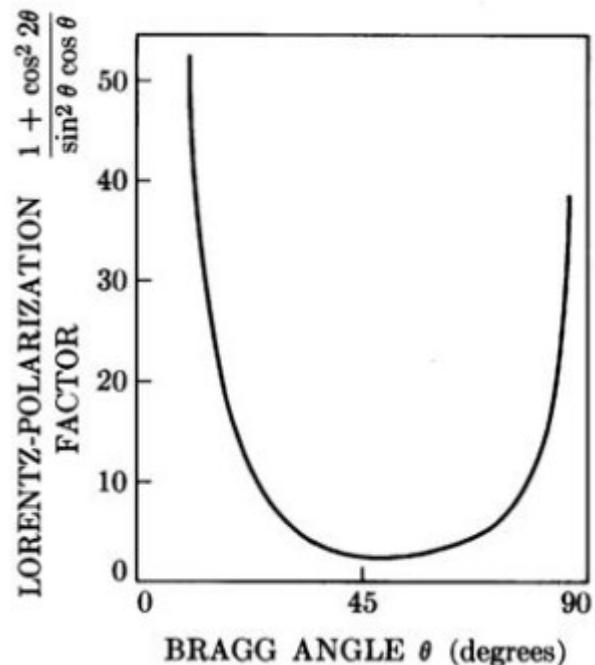
→ Lorenz 인자

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \cos \theta \frac{1}{\sin 2\theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta} \propto \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$



- Lorenz-Polarization Factor: LP

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$



• 다중도 인자 (Multiplicity Factor): p (or m)

- 방향은 다르지만 동일한 면간거리 d 와 F^2 를 갖는 회절면들은 모두 같은 $2\theta_B$ 에서 회절이 되어 diffraction cone을 형성

→ Equivalent planes (동등한 면)

→ 이러한 회절면의 수를 다중도 인자라고 함

→ $\pm h, \pm k, \pm l$ 의 기호, 순서에 의한 순열의 수 [예: $(+h, +k, +l), (-h, -k, -l), (+k, +h, +l), \dots$]

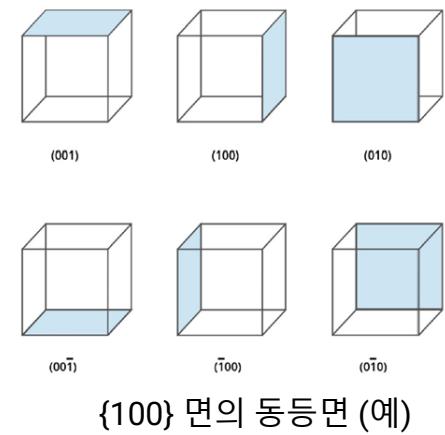
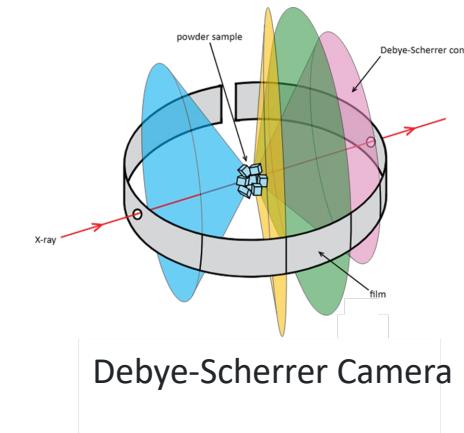
→ h, k, l 값 및 결정 대칭 (crystal symmetry)에 의존: cubic, tetragonal 등

• cubic 결정에서 면간거리

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$d_{100} = d_{010} = d_{001} = d_{-100} = d_{0-10} = d_{00-1} = a$$

→ 동일한 면간거리의 각 회절면은 동일한 $2\theta_B$



• 다중도 인자 (Multiplicity Factor): p (or m)

- Cubic 결정에서

$$\{100\} \rightarrow 100, \bar{1}00, 010, 0\bar{1}0, 001, 00\bar{1}$$

$$\{110\} \rightarrow 110, \bar{1}10, 1\bar{1}0, \bar{1}\bar{1}0, 101, 10\bar{1}, \bar{1}0\bar{1}, \bar{1}01, 011, 0\bar{1}1, 01\bar{1}, 0\bar{1}\bar{1}$$

$$\{111\} \rightarrow 111, 11\bar{1}, 1\bar{1}1, \bar{1}11, 1\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}1, \bar{1}\bar{1}\bar{1}$$



$$p_{100} = 6$$

$$p_{110} = 12$$

$$p_{111} = 8$$

$$(h00), m = 6 \rightarrow (h00), (0k0), (00l), (\bar{h}00), (0\bar{k}0), (00\bar{l})$$

$$(hh0), m = 12 \rightarrow (hh0), (h0h), (0hh), (\bar{h}h0), (\bar{h}0h), (0\bar{h}h) \\ (h\bar{h}0), (h0\bar{h}), (0h\bar{h}), (\bar{h}\bar{h}0), (\bar{h}0\bar{h}), (0\bar{h}\bar{h})$$

$$(hhh), m = 8 \rightarrow (hhh), (\bar{h}hh), (h\bar{h}h), (hh\bar{h}), \nwarrow \\ (\bar{h}\bar{h}h), (\bar{h}h\bar{h}), (h\bar{h}\bar{h}), (\bar{h}\bar{h}\bar{h})$$

$$(hk0), m = 24$$

$$(hhl), m = 24$$

$$(hkl), m = 48$$

Cubic 결정의 (hkl) 면에 대한 다중도 인자: m ($= p$)

- 온도인자 (Temperature Factor): e^{-2M}

- 원자의 열진동 (Thermal vibration of atoms)
 - 격자팽창 → 면간거리 d 변화 → 2θ 위치 변화
 - 회절피크의 강도 변화 ← 물질 격자의 주기성 감소
 - Background 강도 증가

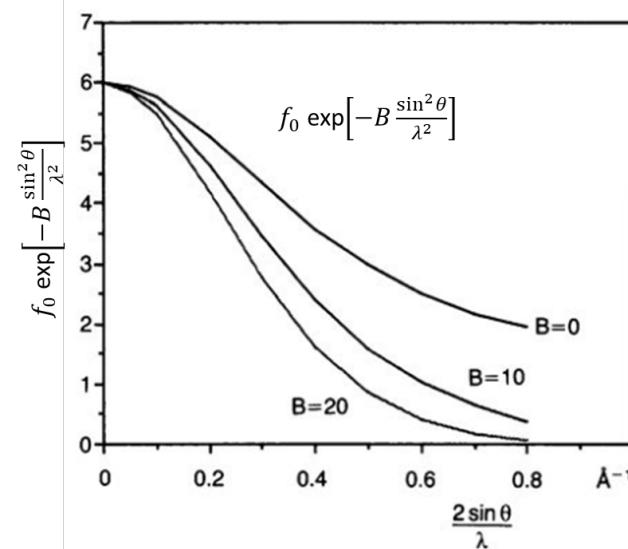
- 온도인자:

$$\exp(-M) = \exp\left[-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right] \quad (\text{B: thermal factor, Debye-Waller temperature factor})$$

온도인자는 원자산란인자와 결합되어

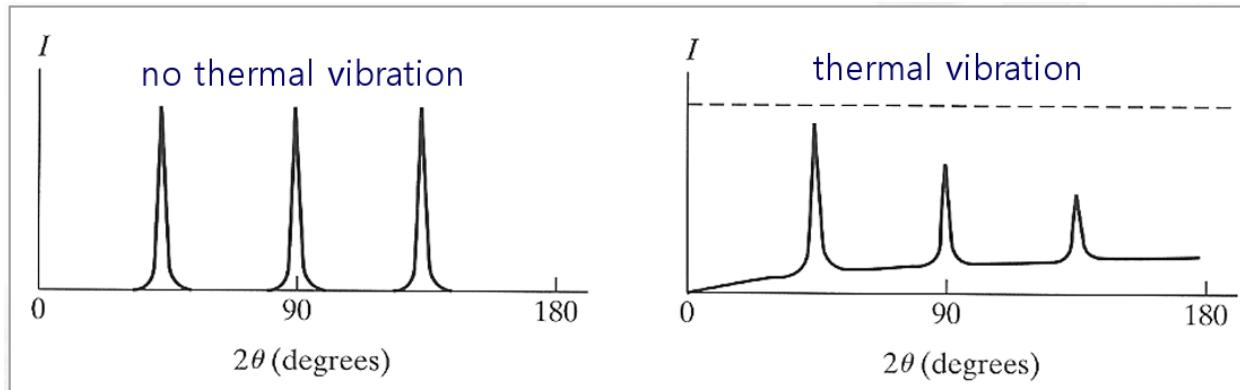
$$f = f_0 e^{-M}$$

회절강도로 표현: $f^2 \rightarrow e^{-2M}$



Carbon 원자의 Debye-Waller 온도인자 영향

- 온도인자 (Temperature Factor): e^{-2M}

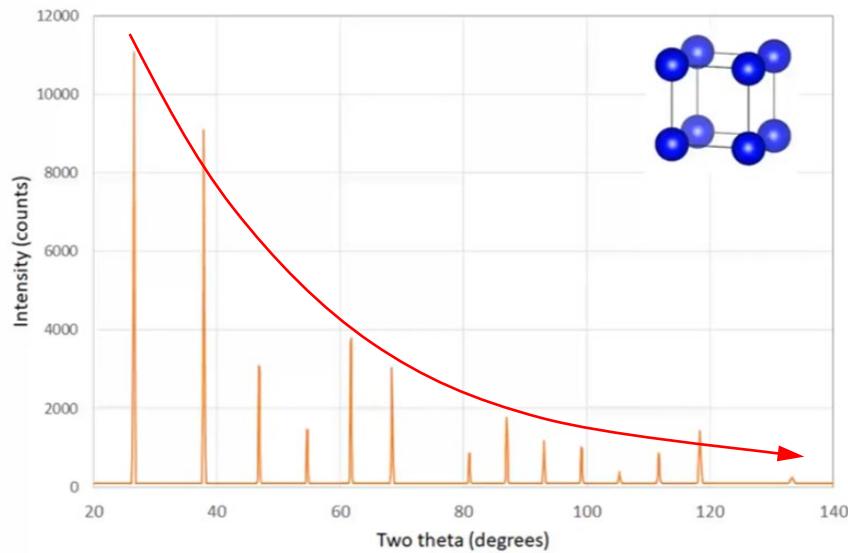


- 원자의 열진동 (Thermal vibration of atoms)
 - 회절피크의 강도 감소
 - 2θ 에 따라 감소 효과가 증가
 - 열적 산만산란 (thermal diffuse scattering) 증가
 - Background 강도 증가
 - 2θ 에 따라 Background 증가폭이 더 커짐

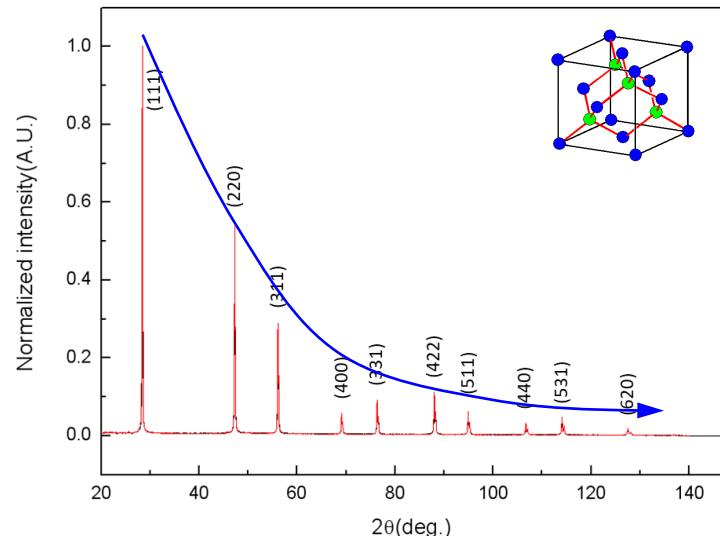
왜 모든 분말 XRD 회절 profiles에서

- 2θ 저각 피크의 강도가 크고
고각으로 갈수록 강도가 낮아질까 ?

X-ray Powder Pattern (simulation):
 α -Po ($z=84$, simple cubic)



X-선 회절패턴: Si 분말 (DC)



• 회절빔의 강도

- (분말법) 회절빔의 강도 (Intensity of Diffracted X-rays): I

$$I \propto I_0 \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot A \cdot \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{(\sin^2 \theta \cos \theta)} \cdot e^{-2M}$$

- I_0 : 입사빔의 강도
- F_{hkl} : 구조인자 (structure factor)
- p : 다중도인자 (multiplicity factor)
- A : 흡수인자 (absorption factor)
- $(1 + \cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta)$: Lorenz-Polarization factor
 - Lorenz factor: $1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$
 - Polarization factor: $(1 + \cos^2 2\theta)$
- e^{-2M} : 온도인자 (temperature factor)

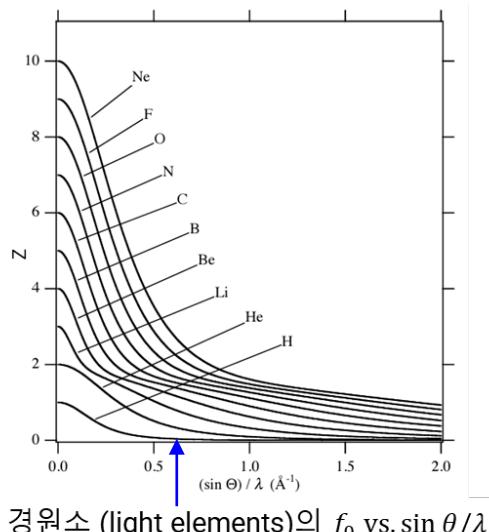
- 원자산란인자 (Atomic scattering factor)의 영향

회절강도 (Intensity): $I \propto |F|^2$

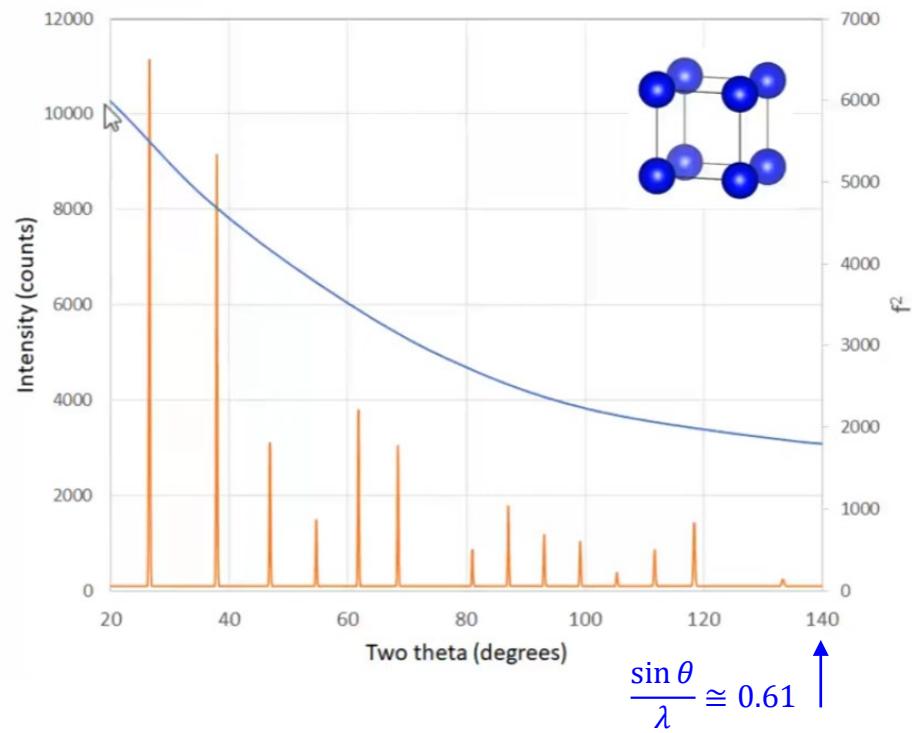
$$F_{hkl} \equiv \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

원점에서의 $F_{000} = f$

$$\rightarrow |F_{000}|^2 = f^2$$



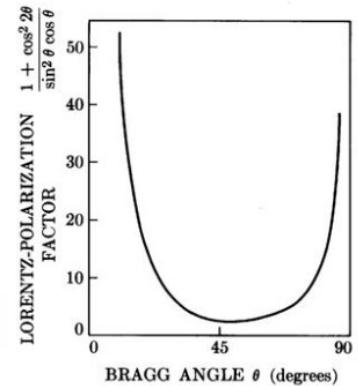
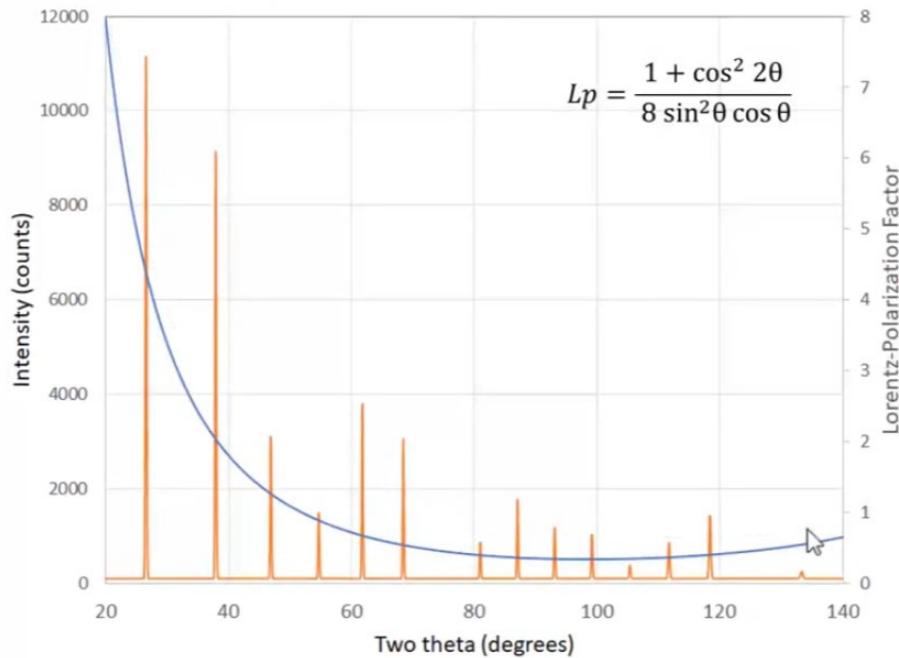
Atomic scattering factor 변화: f^2



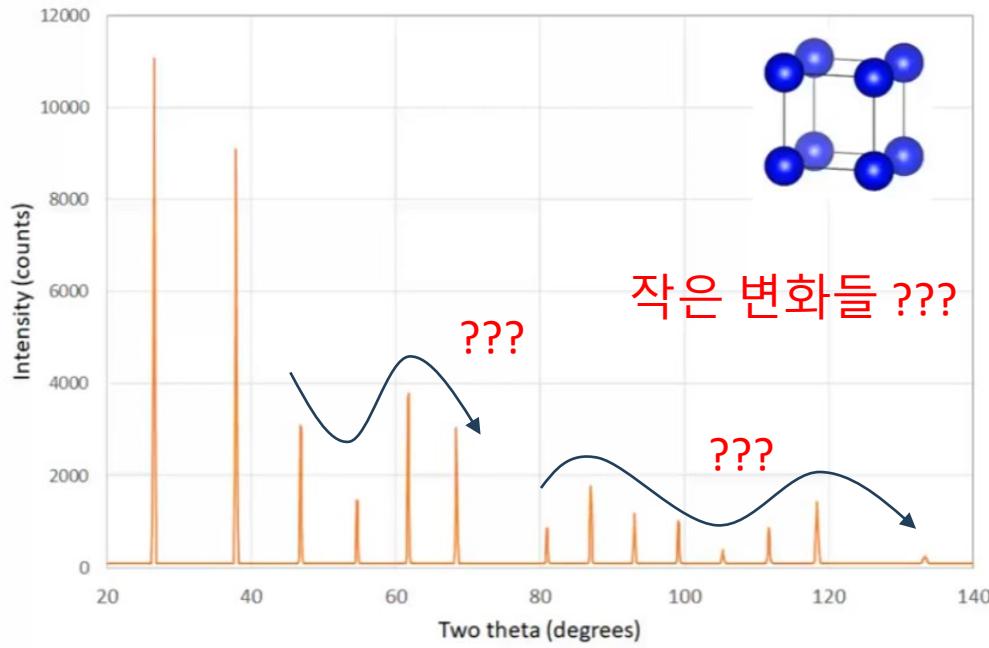
- Lorenz-Polarization Factor (LP) 영향

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

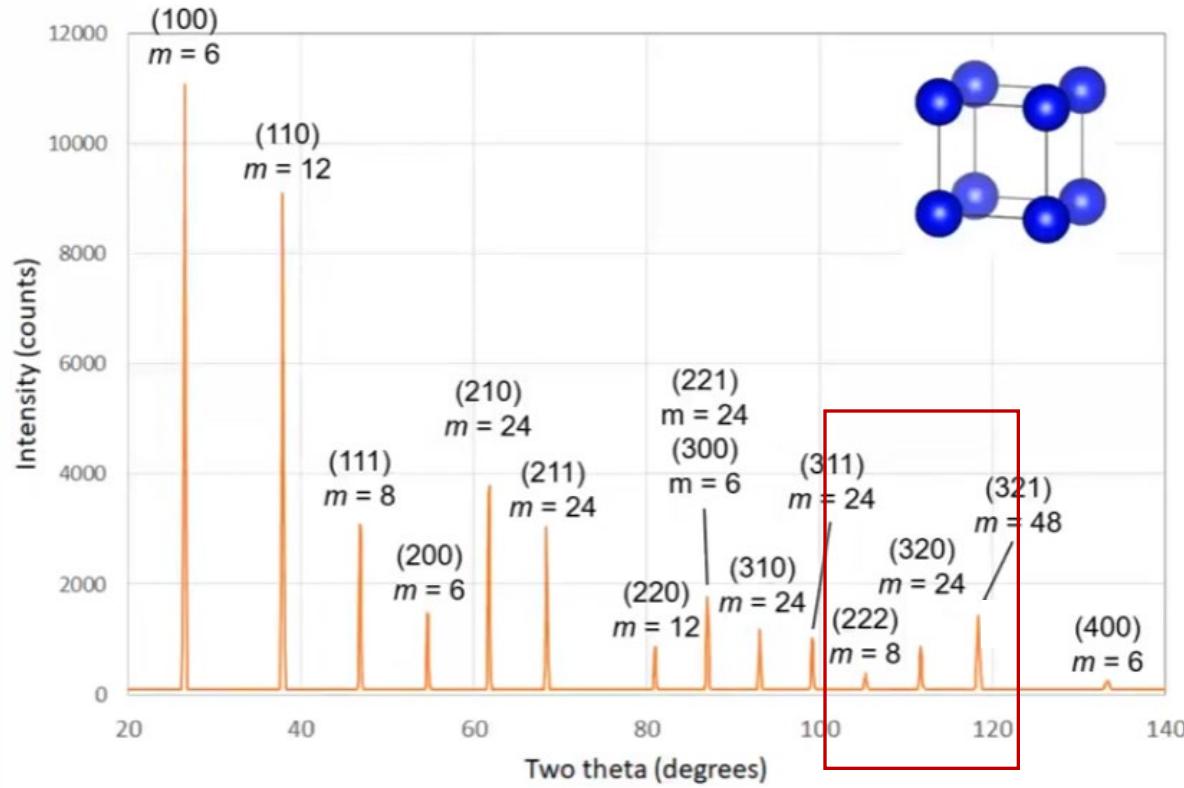
Lorenz-Polarization Factor 변화



X-ray Powder Pattern (simulation):
 α -Po ($z=84$, simple cubic)

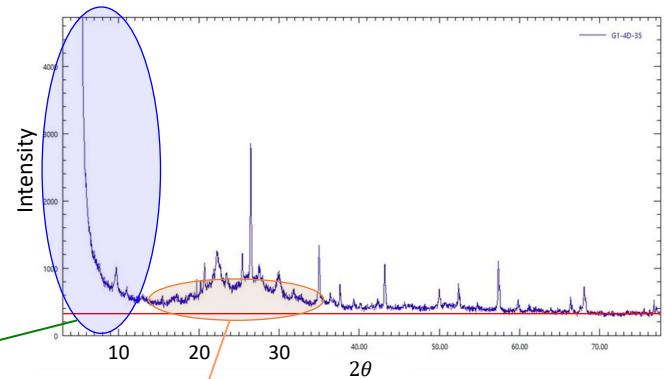
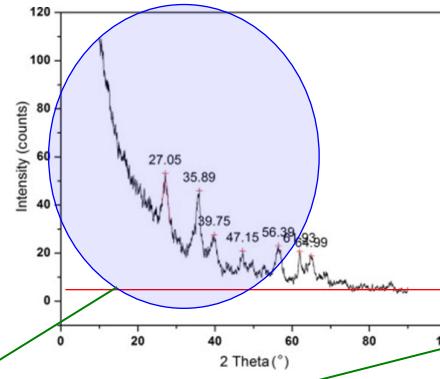
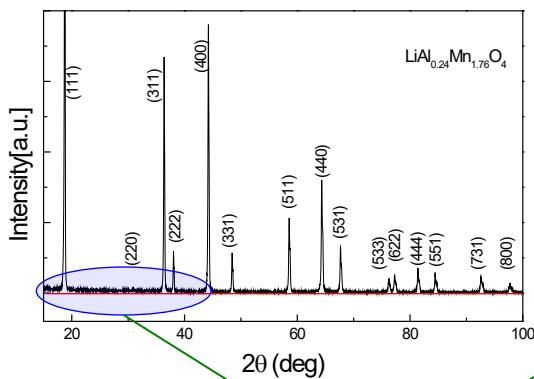


- 다중도 인자 (Multiplicity Factor) 영향: p (or m)



왜 많은 분말 XRD 회절 profiles에서

- 백그라운드 강도 (Background intensity)가
- 2θ 저각에서 강도가 높고
고각으로 갈수록 강도가 낮아질까 ?



- Air scattering
- LP factor
- Scattering from sample holder 등

- Scattering from amorphous phase

• Extinction Rule (소멸 규칙/선택 규칙)

• 나올 수 없는 회절 피크 (Forbidden reflections)에 대한 규칙

- Forbidden reflections (금지된 회절/반사) :

- Bragg 회절조건이 만족되어도 구조인자 (structure factor)가 0 (zero) 가 되어 회절이 소멸
- 정역학 (운동학) 회절 이론 (Kinematical Diffraction Theory) 적용: 분말

회절강도 (Intensity): $I \propto |F|^2$

구조인자 (structure factor)

$$\sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \equiv F_{hkl}$$

Bravais Lattice	Reflections which <i>may be</i> present	Reflections necessarily absent
Simple	all	None
Body centred	(h + k + l) even	(h + k + l) odd
Face centred	h, k and l unmixed	h, k and l mixed
End centred	h and k unmixed <i>C centred</i>	h and k mixed <i>C centred</i>

Bravais Lattice	Allowed Reflections
SC	All
BCC	(h + k + l) even
FCC	h, k and l unmixed
DC	h, k and l are all odd 자세하게... all are even (h + k + l) divisible by 4

구조인자에 의한 각 결정구조에서의 Extinction Rule

Extinction Rule (소멸 규칙):

$h^2 + k^2 + l^2$	SC	FCC	BCC	DC
1	100			
2	110		110	
3	111	111		111
4	200	200	200	
5	210			
6	211		211	
7				
8	220	220	220	220
9	300, 221			
10	310		310	
11	311	311		311
12	222	222	222	
13	320			
14	321		321	
15				
16	400	400	400	400
17	410, 322			
18	411, 330		411, 330	
19	331	331		331

Cannot be expressed as $(h^2+k^2+l^2)$

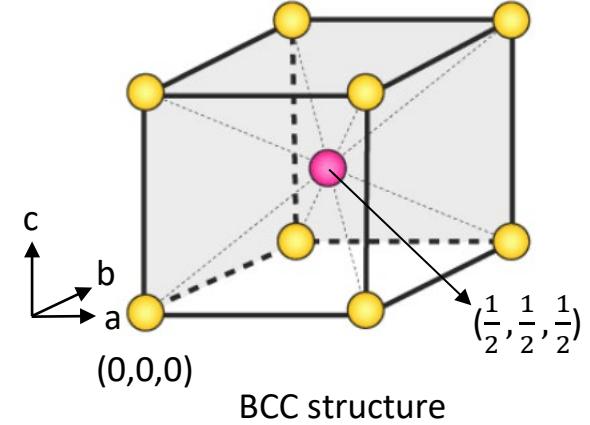
구조인자에 의한 각 결정구조에서의 Extinction Rule
- 허용되는 회절면 -

구조인자 F_{hkl} : Body centered cubic (BCC) structure (예: Mo)

Unit cell (단위포)에서 원자 위치

$$(0,0,0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_1^2 f_n e^{-2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} = f[1 + (e^{-i\pi})^{h+k+l}] \\ &= f[1 + (-1)^{h+k+l}] \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} F_{hkl} &= 2f, & h + k + l = \text{even} \\ &= 0, & h + k + l = \text{odd} \end{aligned}$$

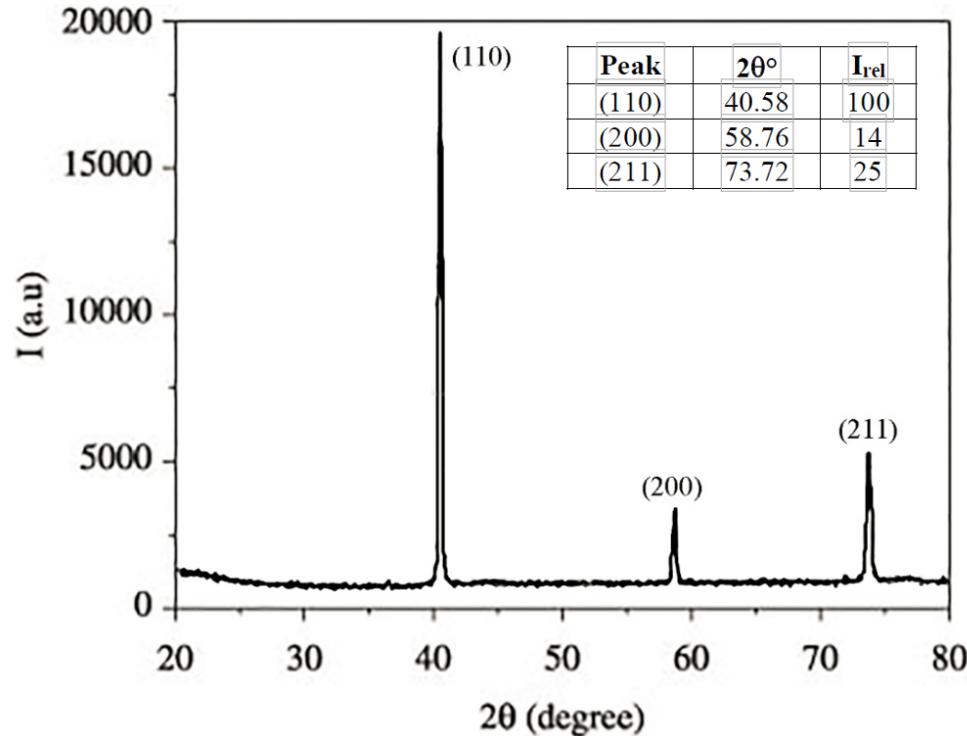
f : 원자산란인자
 h, k, l : 면지수

$$e^{i\pi} = e^{3i\pi} = e^{5i\pi} = -1$$

$$e^{2i\pi} = e^{4i\pi} = e^{6i\pi} = +1$$

$$e^{ni\pi} = (-1)^n, e^{ni\pi} = e^{-ni\pi} \quad (n: \text{자연수})$$

X-선 회절 profile: Mo (BCC) 분말



구조인자 F_{hkl} : Diamond cubic (DC) structure (예: Si)

Unit cell (단위포)에서 원자 위치

$$(0,0,0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$$

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

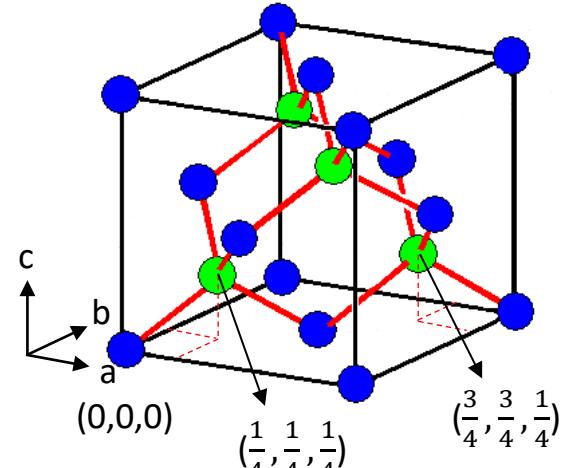
$$F_{hkl} = \sum_1^8 f_n e^{-2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} = f[1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{k+l} + (-1)^{h+l}] \\ \times [1 + (-i)^{h+k+l}]$$

$$F_{hkl} = 0, \quad h, k, l \text{ mixed} \\ \neq 0, \quad h, k, l \text{ all even or all odd} \\ = 8f, \quad h + k + l = 4N \\ = 4(1 \pm i)f, \quad h + k + l = 2N + 1 \\ = 0, \quad h + k + l = 4N + 2$$

$N = 0$ 일 때,

$F_{002} = 0 \rightarrow (002)$ 면은 forbidden reflection임

(111), (220), (311), (400), (331), ... 등의 회절피크가 나타남



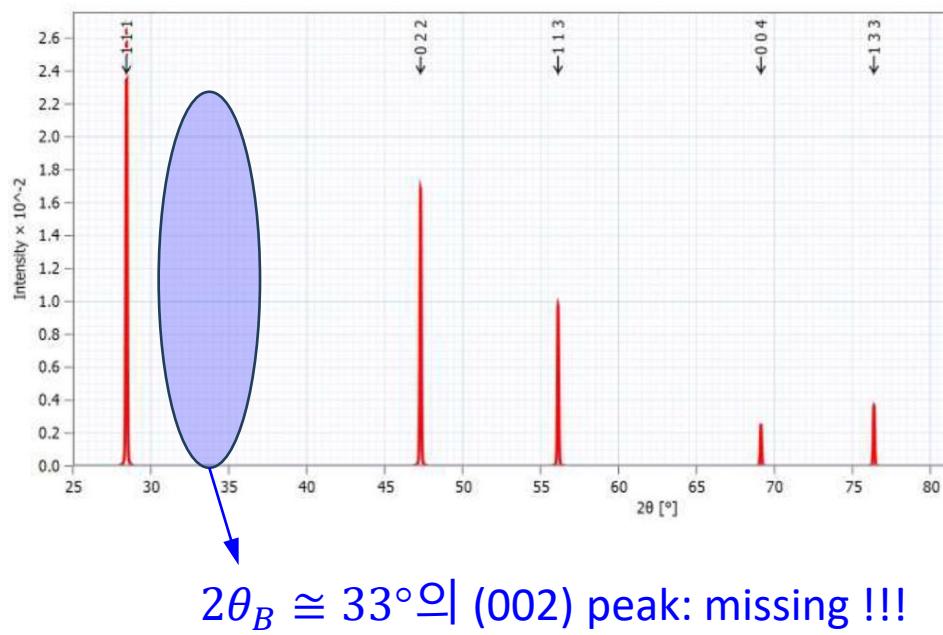
Crystal structure of
Diamond cubic

f : 원자산란인자

h, k, l : 면지수

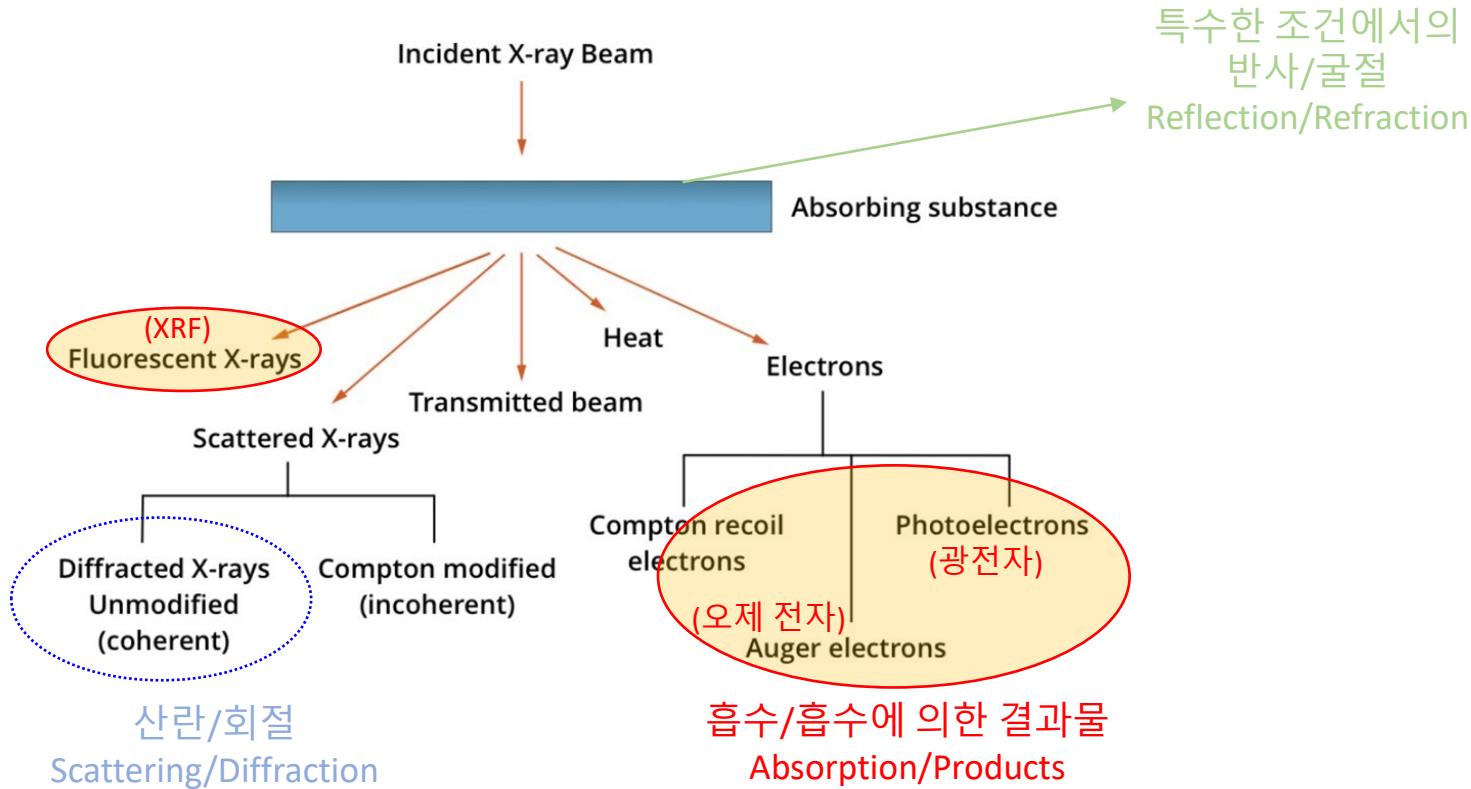
N : 정수

X-선 회절 profile: Si (DC) 분말



• X-선 – 물질의 상호 작용 (X-ray – Matter Interaction)

Interaction of X-rays with matter



• X-선 흡수 (X-ray absorption)

• X-선 흡수 (X-ray absorption)

• Lambert-Beer law

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}$$

$$(\rightarrow I_x = I_0 \cdot e^{-(\mu/\rho) \cdot \rho x})$$

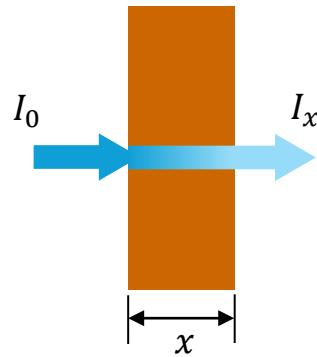
I_0 : 입사빔 강도

I_x : x 진행 후 강도

μ : 선흡수계수 (linear absorption coeff.)

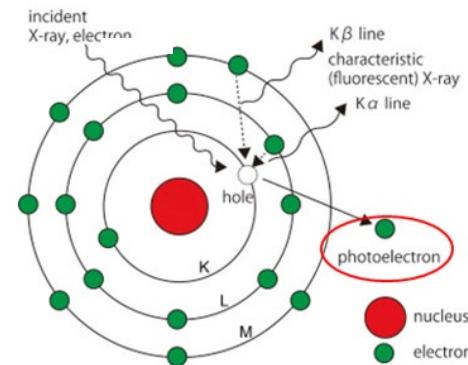
μ/ρ : 질량흡수계수 (mass absorp. coeff.)

ρ : 밀도



X-선 흡수 요인

- Elastic and inelastic scattering (탄성 및 비탄성 산란): ex.) Compton 산란
- Photoelectric effect (광전효과): 광전자 발생으로 X-선 에너지 손실

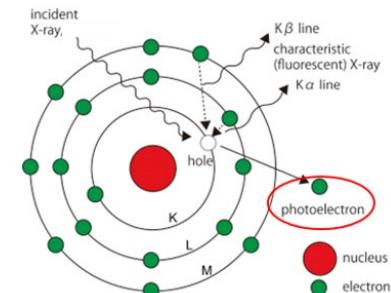
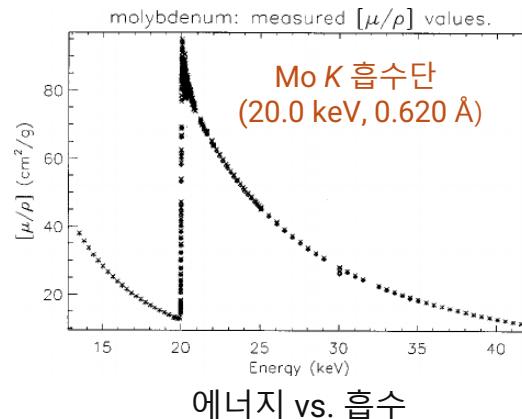


일부 K shell 전자 kick-off
→ 광전자 발생

▶ X-선 에너지 손실 → X-선 흡수

• K 흡수단 (K Absorption Edge)

- X-선 에너지를 변화시킬 때 에너지가 시료 원자의 K-궤도 전자의 binding energy를 넘어서면서 X-선 흡수가 갑자기 증가하는 현상



True K absorption is occurring
→ 많은 양의 입사 X-선 에너지 손실

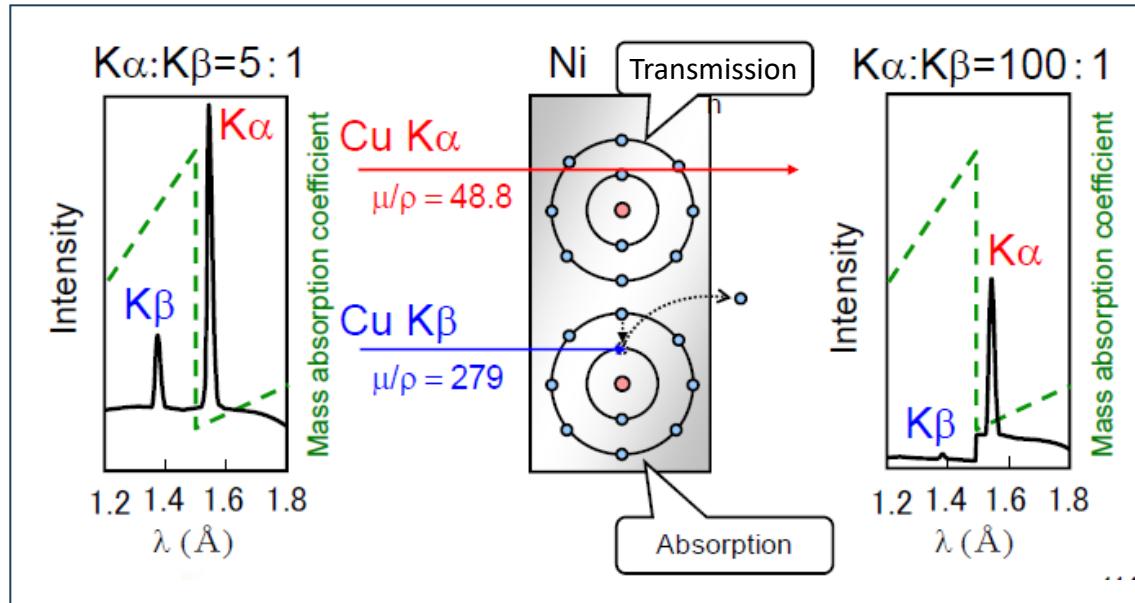
Z (at. No.)	Element	Energy (keV)	
		K 흡수단	e ⁻ Binding E (K1s)
23	V	5.465	5.465
24	Cr	5.989	5.989
25	Mn	6.539	6.539
26	Fe	7.112	7.112
27	Co	7.709	7.709
28	Ni	8.333	8.333
29	Cu	8.979	8.979

K 흡수단 = 결합에너지 (Binding Energy) of K shell Electron

- K 흡수단 (K Absorption Edge) 이용

- $K\beta$ filter: 특정 원소의 흡수단을 이용하여 원하는 $K\beta$ X-선 성분을 제거

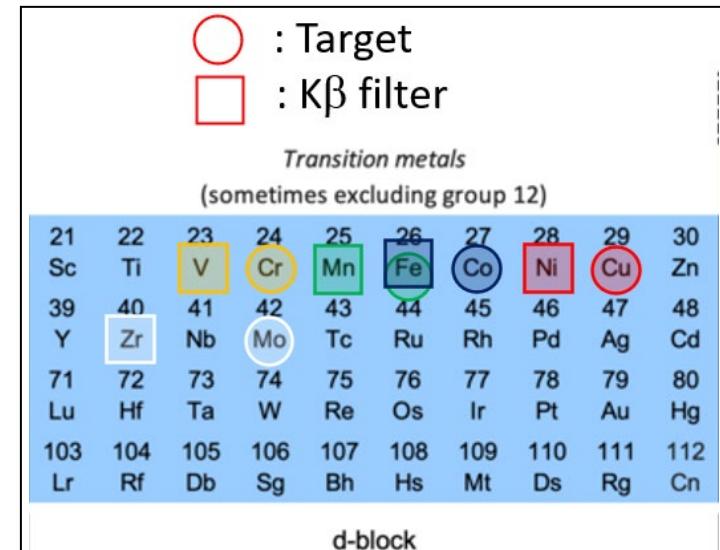
Cu X-선에서 Ni β filter의 개념도 ($K\beta$ 성분의 흡수/제거)



- 많이 사용하는 K β filter: Target 종류 vs. K β 필터

Target	Wavelength(Å)		Filter			
	K α_1	K β	Absorber	Wavelength of absorption edge(Å)	Condition : I $_{K\beta}$ /I $_{K\alpha_1}$ =1/100	
	Thickness(mm)	K α_1 Transcmission ratio(%)				
Cr	2.2896	2.0848	V	2.269	0.011	63
Fe	1.9360	1.7565	Mn	1.896	0.011	62
Co	1.7889	1.6208	Fe	1.743	0.012	61
Cu	1.5405	1.3922	Ni	1.488	0.015	55
Mo	0.7093	0.6323	Zr	0.689	0.081	43

(참고: K β 성분을 완전히 제거 불가능)

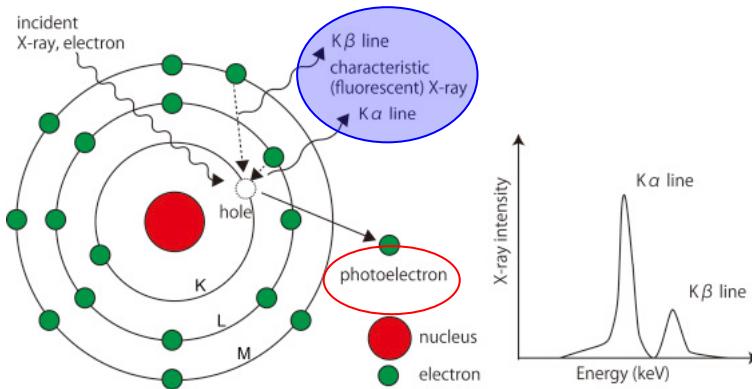


주기율표의 일부:
X-선 타겟과 해당 타겟의 K β 필터

• XRF (X-ray Fluorescence): 형광 X-선

• XRF (X-ray Fluorescence)

- X-ray fluorescence (XRF) is the emission of characteristic "secondary" (or fluorescent) X-rays from a material that has been excited by being bombarded with high-energy X-rays or gamma rays. (From Wikipedia)
- 고에너지 X-선 또는 감마선이 물질과 충돌할 때 전자 여기/전이 현상에 의하여 그 물질에서 방출되는 특성 2차 (또는 형광) X-선

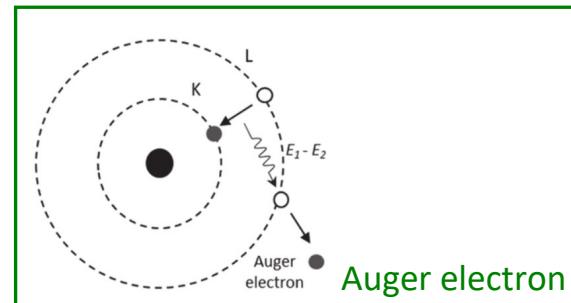


X-선 충돌
→ 광전자 여기 (excitation)
→ 전자 전이 (e^- transition)
→ 특성 2차 X-선 방출
(emission of characteristic X-rays)

물질 고유의 에너지

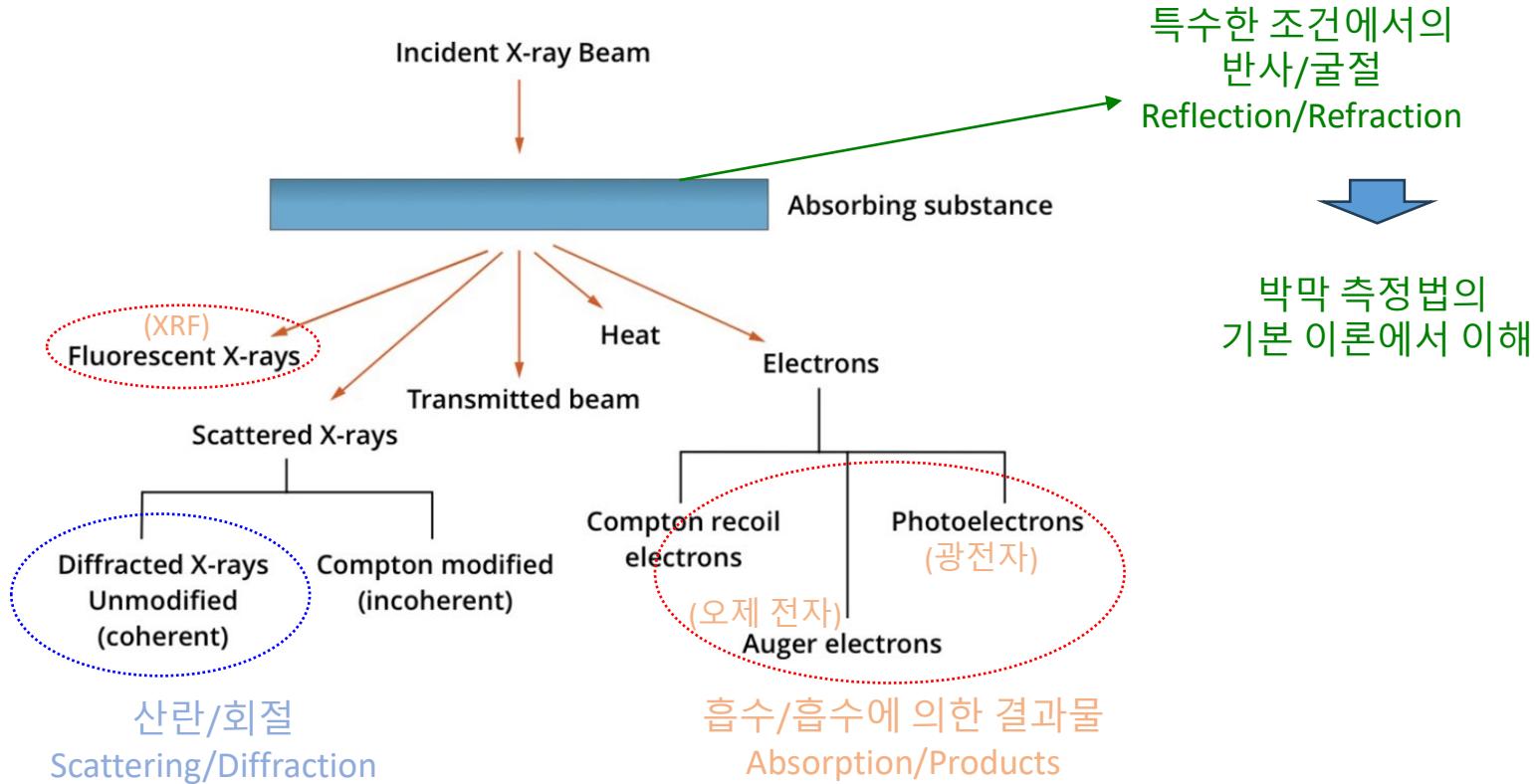
- 원소분석 (elemental analysis)
- 화학분석 (chemical analysis)

XRD Profile의 background에 영향



• X-선 – 물질의 상호 작용 (X-ray – Matter Interaction)

Interaction of X-rays with matter



● 내용

1. X-선, 물질 및 상호작용

- X-선 및 X-선 안전
- X-선과 물질의 상호작용: 산란/회절, 흡수, 반사/굴절
- 결정기하학 및 Bragg 회절 법칙
- X-선 회절이론

2. 분말 XRD 기본

- 회절 빔의 강도 (Intensity) 및 영향 인자들
- Extinction rule (소멸규칙)
- X-선 흡수/흡수단, $\kappa\beta$ 필터
- XRF (형광 X-선)

3. 분말 XRD 광학계 및 측정

- Bragg-Brentano 광학계 및 $2\theta/\theta$ 측정
- 일반적인 측정/분석 소개
- 상분석, Rietveld 분석 및 비정질 결정성 분석

4. 정리

• 분말 XRD: Bragg-Brentano 광학계

• 초점 광학계 (Focusing optics)

- Bragg-Brentano (BB) 초점 광학계

• Bragg-Brentano (BB) 초점 광학계

• 기하학적 구조/특징 (그림)

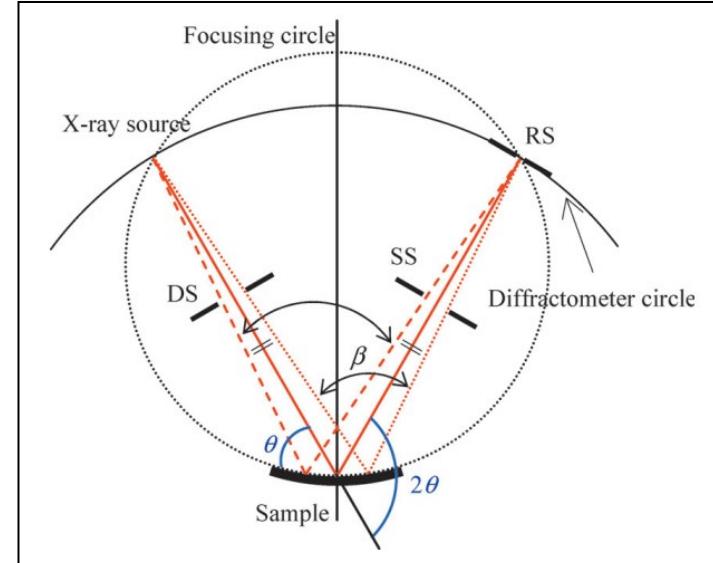
- 샘플은 회절기 circle의 중심에 위치
- X-선 소스 및 RS는 회절기 circle에 위치
- 샘플에서 회절된 분산빔이 RS에서 초점이 맷힘
- X-선 소스, 샘플 및 RS의 위치가 초점원 (focusing circle)을 형성
- 초점원의 반경은 회절각 2θ 에 따라 변함

• BB 광학계에서 DS, SS 두 개의 추가 슬릿 사용

- DS은 입사빔의 분산을 제어, 샘플 내부에 빔이 조사되게 빔크기 제한
- SS는 비회절성 산란빔을 차단하여 RS로 들어감을 방지

• 주로 분말 측정용

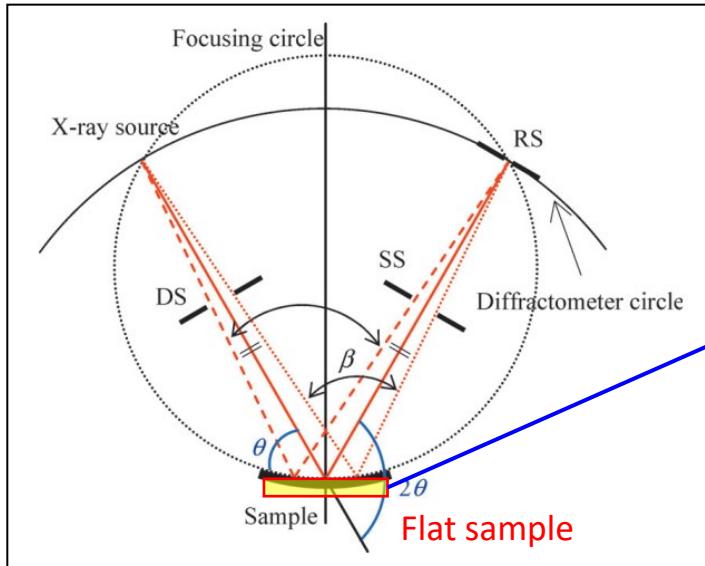
- 분산하는 입사빔을 모두 사용 → 높은 강도/높은 분해능 장점
- 일반적으로 $2\theta/\theta$ ($\theta/2\theta$) 측정
→ $\theta : 2\theta = 1 : 2$ 의 각속도 비율 유지
→ 표면에 평행한 대칭회절면 측정



분말 측정용 초점 광학계 (이론적)
(BB focusing optics)

RS: Receiving Slit
DS: Divergence Slit
SS: Scattering Slit

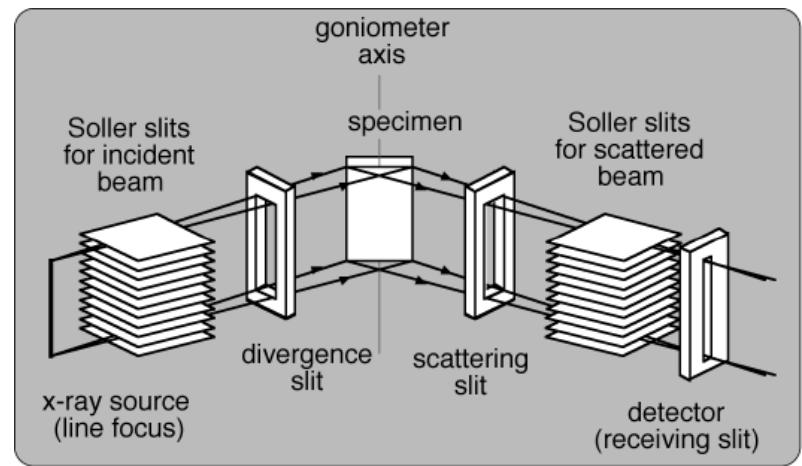
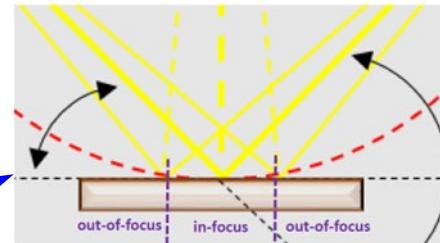
• Bragg-Brentano (BB) Parafoocusing 광학계



분말 측정용 초점 광학계 (이론적)
(BB focusing optics)

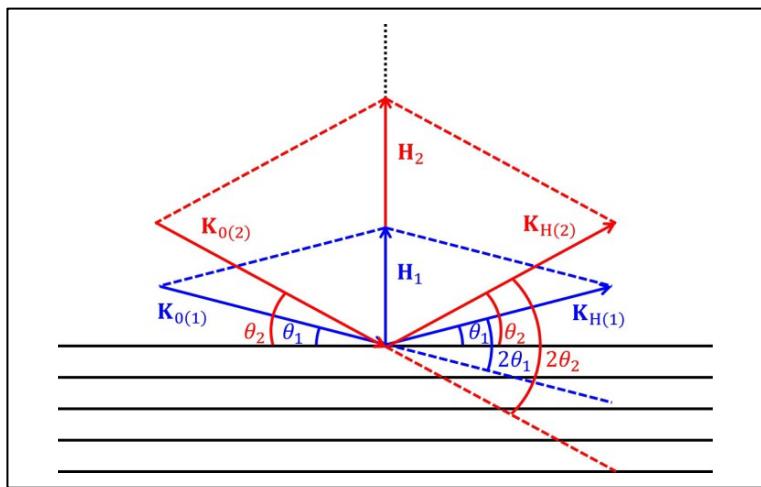
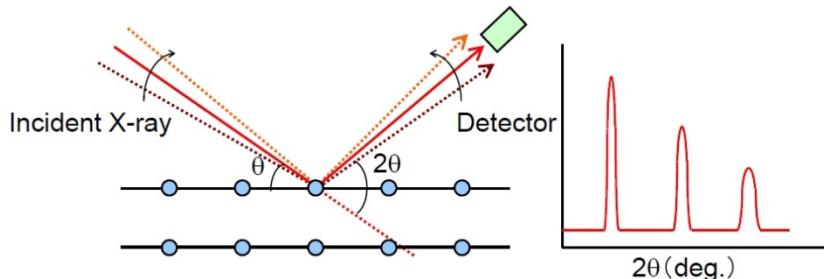
RS: Receiving Slit
DS: Divergence Slit
SS: Scattering Slit

Para-focusing geometry (para- : similar to)

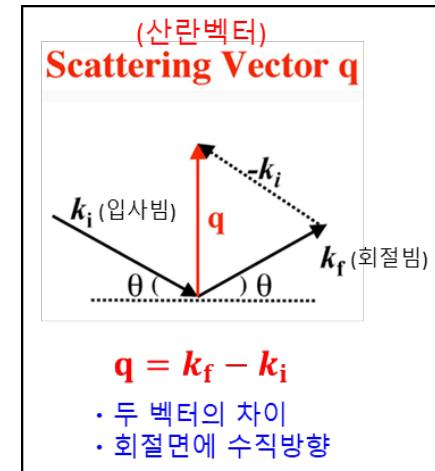


• $2\theta/\theta$ (or $\theta/2\theta$) 스캔 (scan)

- $2\theta/\theta$ (or $\theta/2\theta$) 스캔
- X-선 입사각 (θ)과 디텍터 각도 (2θ)를 같은 1: 2의 각속도로 스캔
 - $\Delta\theta : \Delta(2\theta) = 1 : 2$
 - 산란벡터 (scattering vector) $H (= K_H - K_0)$ 는 항상 시료 표면의 수직방향으로 형성
→ 표면에 평행한 대칭회절면 측정



산란벡터 (scattering vector) $H (= K_H - K_0)$

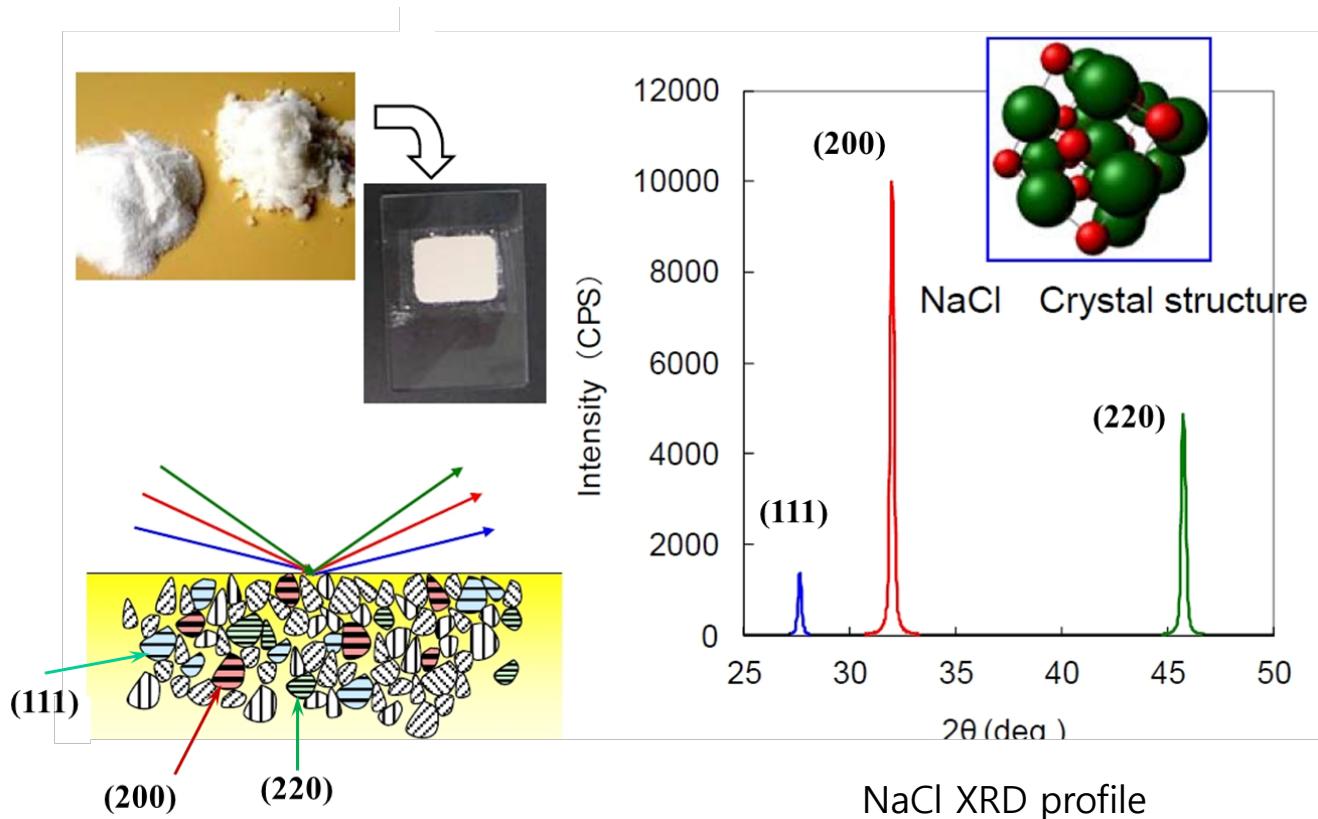


$$H = q$$

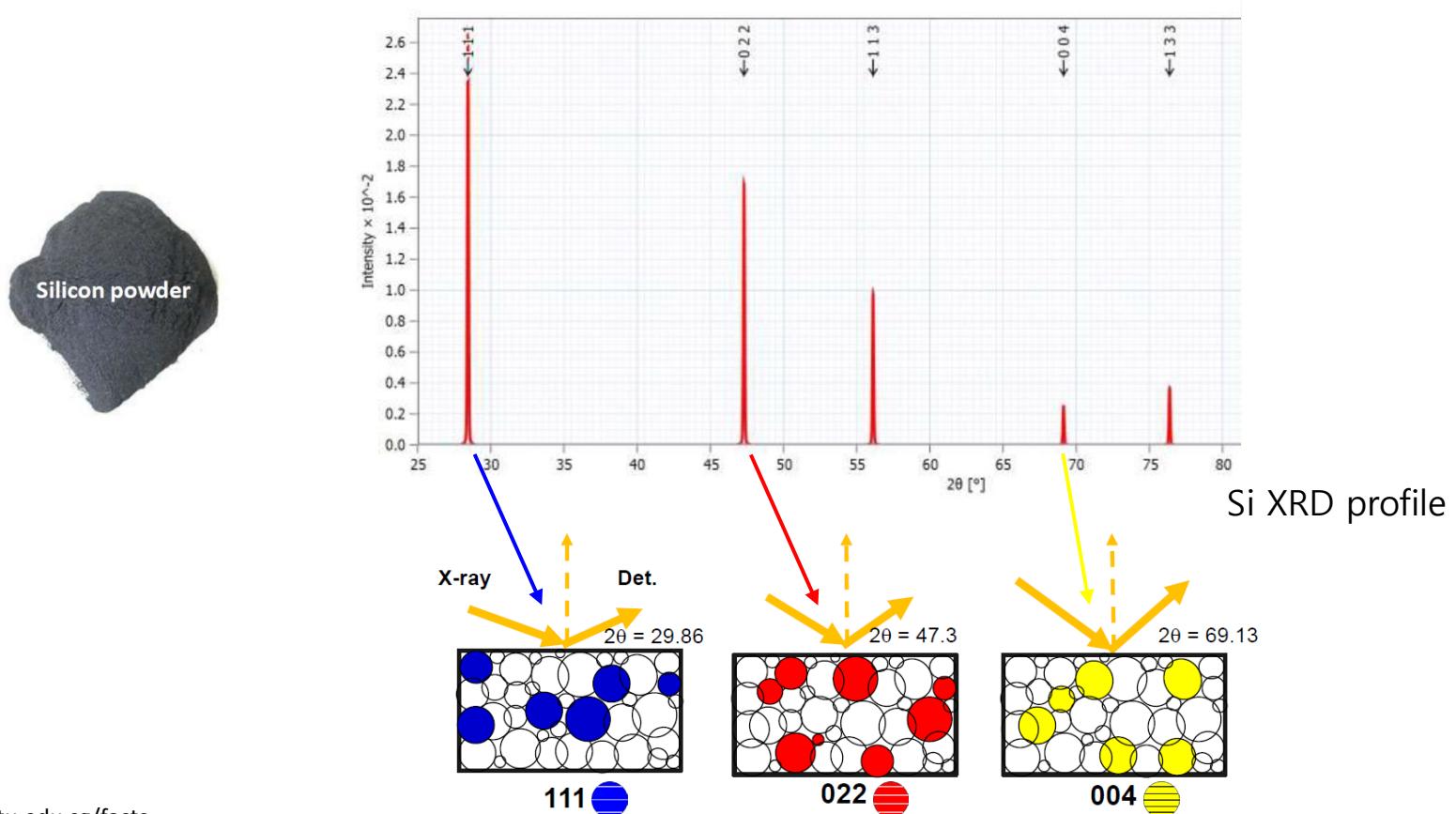
$$k_i = K_0$$

$$k_f = K_H$$

- $2\theta/\theta$ (or $\theta/2\theta$) 스캔
- X-선 입사각 (θ)과 디텍터 각도 (2θ)를 같은 1: 2의 각속도로 스캔
 - $\Delta\theta : \Delta(2\theta) = 1 : 2$
 - 산란벡터 (scattering vector) $H (= K_H - K_0)$ 는 항상 시료 표면의 수직방향으로 형성

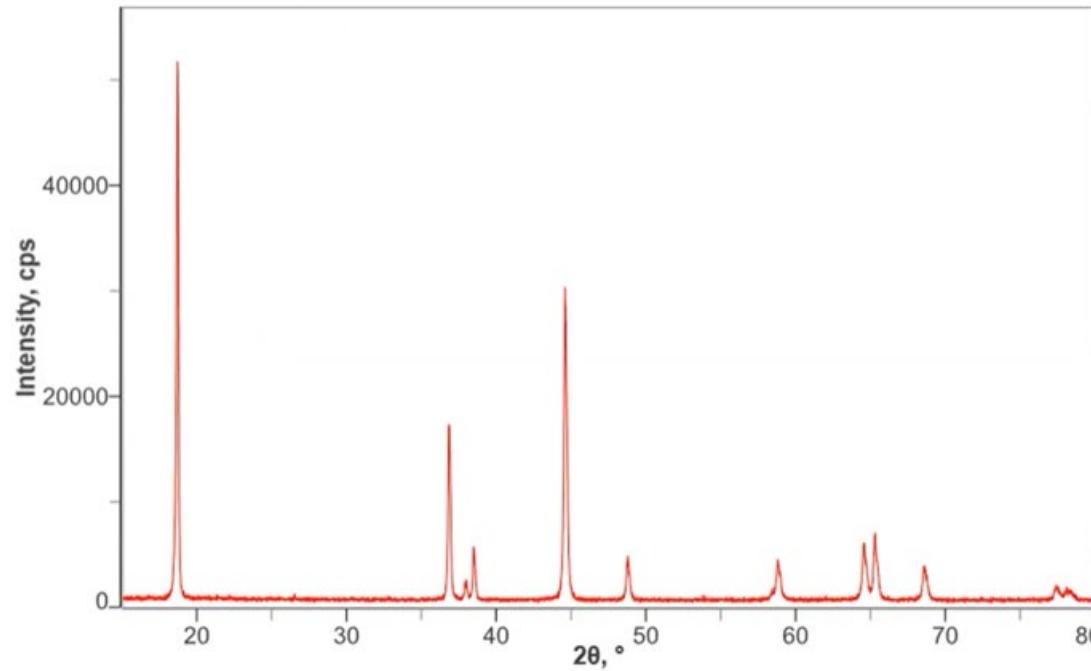


- $2\theta/\theta$ (or $\theta/2\theta$) 스캔
- X-선 입사각 (θ)과 디텍터 각도 (2θ)를 같은 1: 2의 각속도로 스캔
 - $\Delta\theta : \Delta(2\theta) = 1 : 2$
 - 산란벡터 (scattering vector) $H (= K_H - K_0)$ 는 항상 시료 표면의 수직방향으로 형성



• 분말 XRD Profile

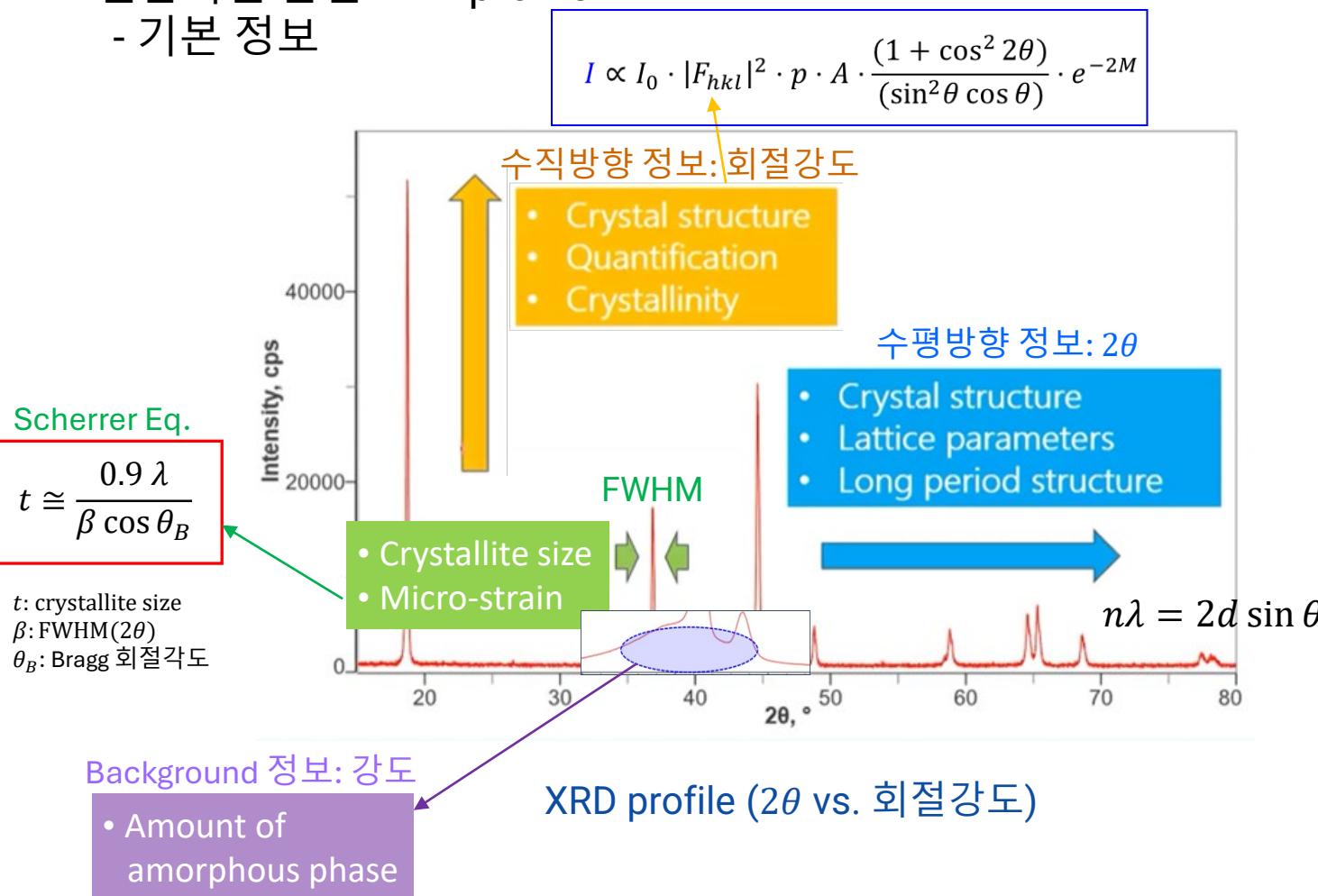
- 일반적인 분말 XRD profile
 - 기본 정보



XRD profile (2θ vs. 회절강도)

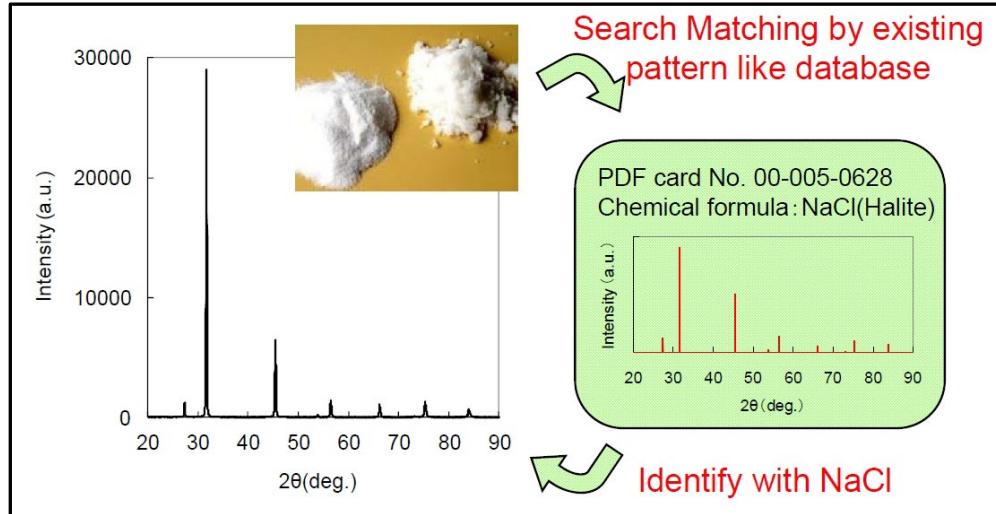
• 분말 XRD Profile

- 일반적인 분말 XRD profile
- 기본 정보

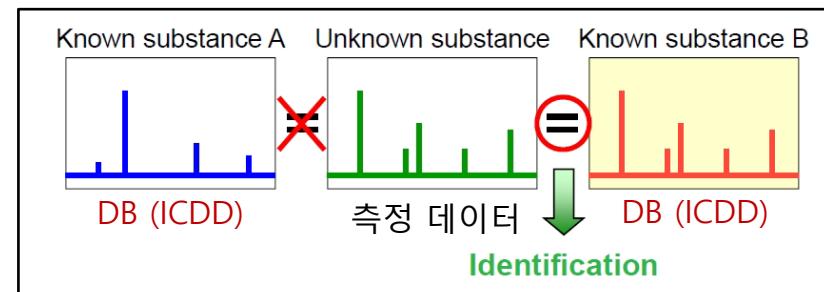


• 상분석 (Phase Identification) - 정성분석

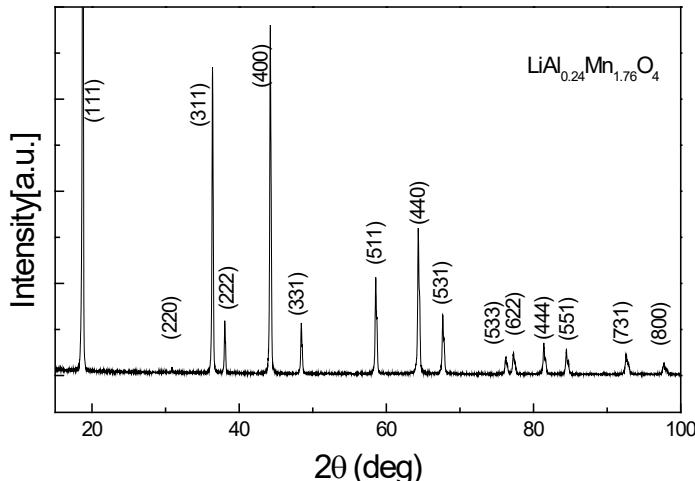
- Phase identification (물질동정): 데이터 베이스와 비교
- 미지 물질의 측정 회절패턴과 데이터베이스 (ICDD)와 비교
 - 회절패턴이 일치하는 물질 선택



Peak search & match

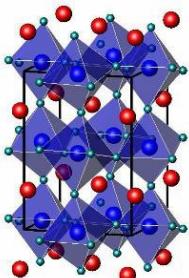


→ 상(phase) 분석 : ICDD PDF cards 비교

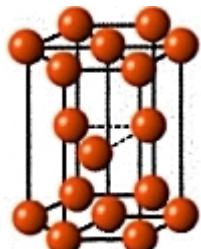


X-Ray 회절 스펙트럼 (예, $\text{LiAl}_{0.24}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_4$)

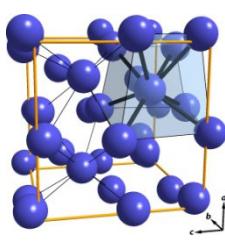
→ 물질(결정) 구조분석 : 예



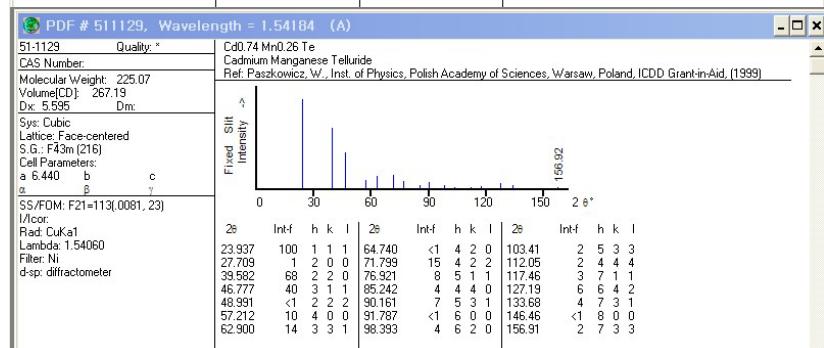
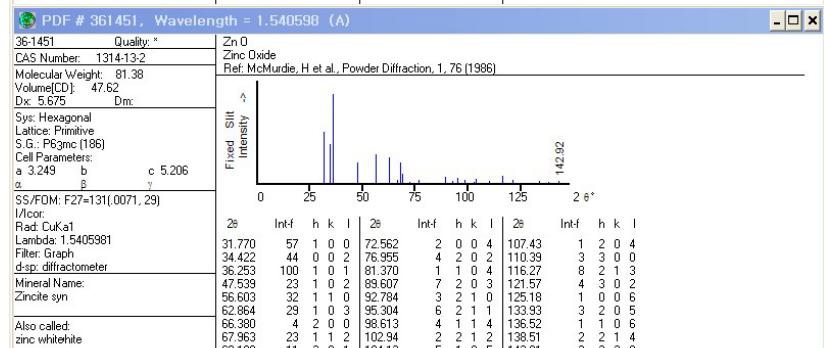
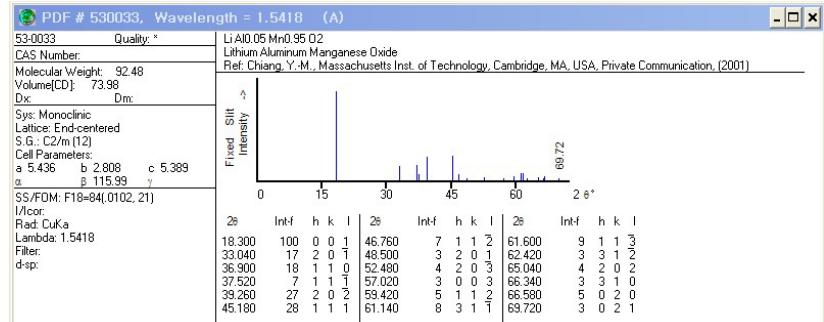
Perovskite



Hexagonal



Diamond Cubic



ICDD (International Center for Diffraction Data)
PDF (Powder Diffraction File)

- 분말회절 database: ICDD

ICDD (International Center for Diffraction Data) Card

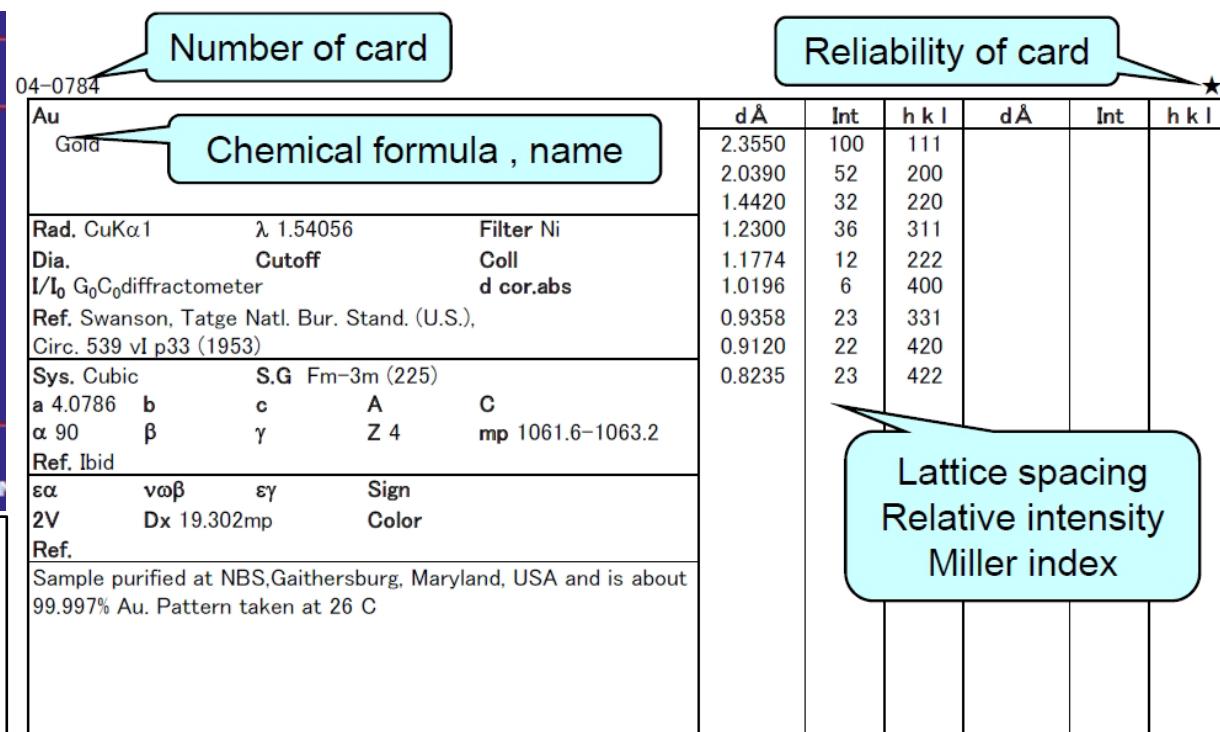
- ICDD is widely used as a standard of powder diffraction data.
 - As for the card of ICDD, crystallographic data, a measurement condition, etc. are indicated on one card about one substance.
 - Reference : ASTM → JCPDS → ICDD
(Joint Committee on Powder Diffraction Standards [JCPDS] Card)

Data Entry Source	PDF-2 Release 2014
00- ICDD	111,864
01- FIZ	152,103
02- CCDC	0
03- NIST	10,067
04- MPDS	0
05- ICDD Crystal Data	409
Total No. of Data Sets	274,443
New Entries	9,316
No. with atomic coordinates	0
Reference Intensity Ratio - I/I _c	178,318
Experimental Digital Patterns	0
Calculated Digital Patterns	0

Table 2.

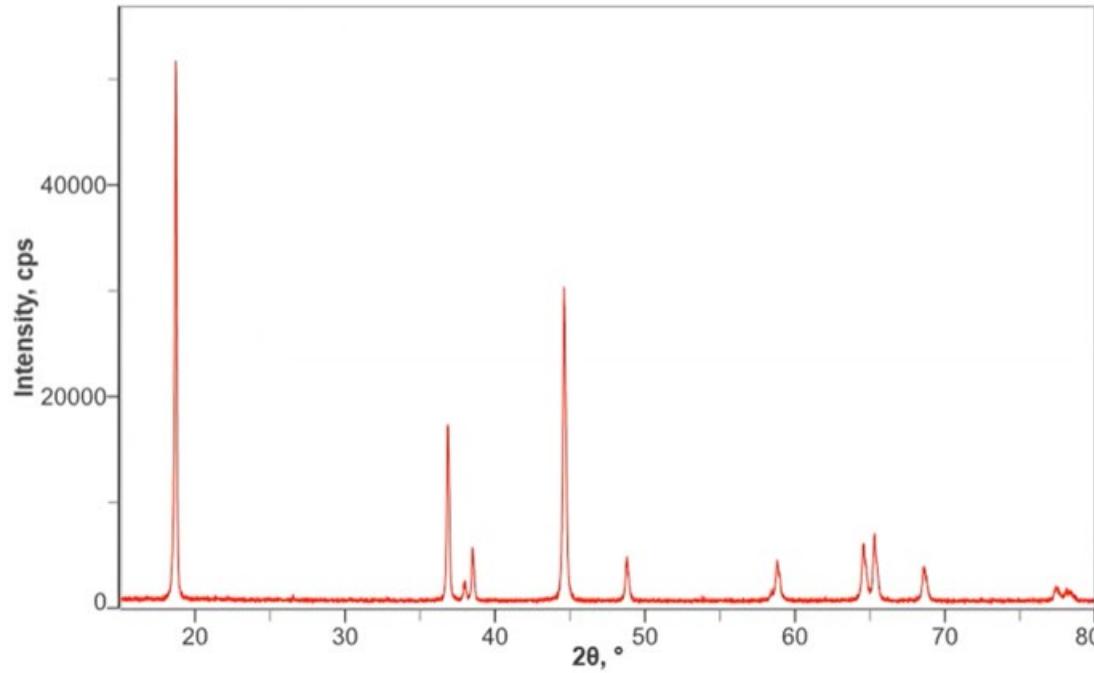
INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION

● S(★, star)	Very high grade reliability data
● I(Indexed)	High grade reliability data
● O·B	Low grade reliability, non-checked data (Low-Precision)
● C(Calculated)	Calculated data
● R(Rietveld)	Calculated data by Rietveld analysis



- 분말 XRD Profile

- 일반적인 분말 XRD profile

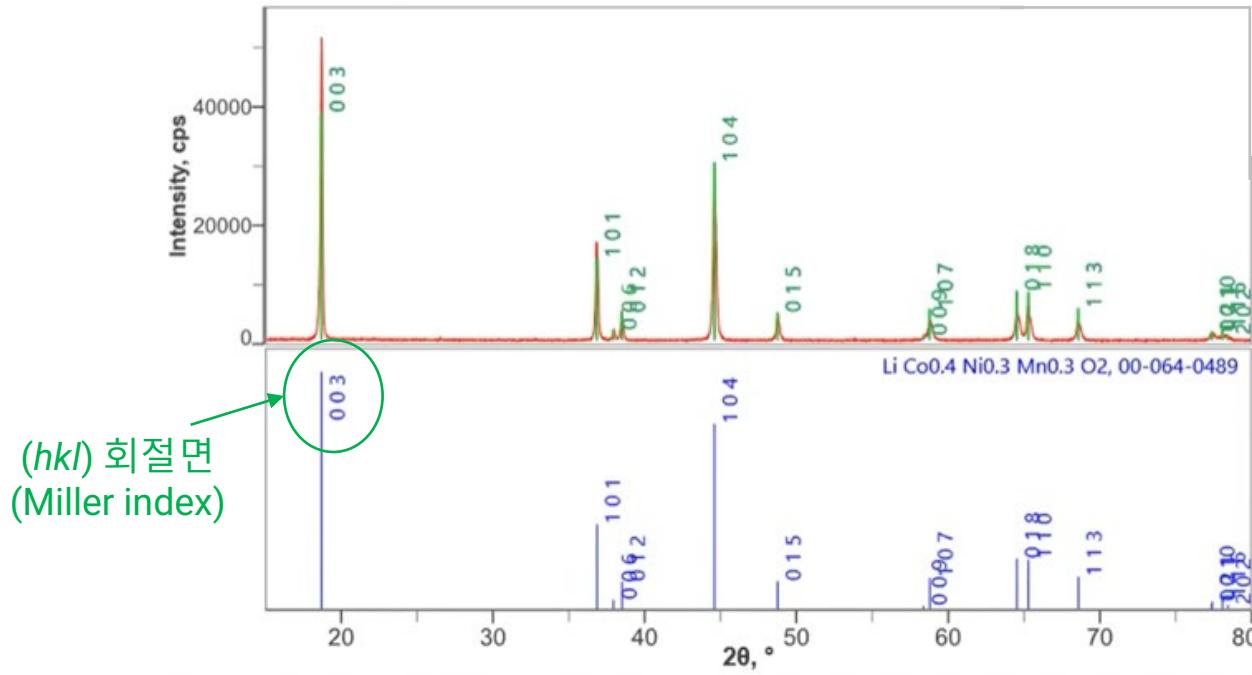


XRD profile (2θ vs. 회절강도)

• 분말 XRD 측정/분석

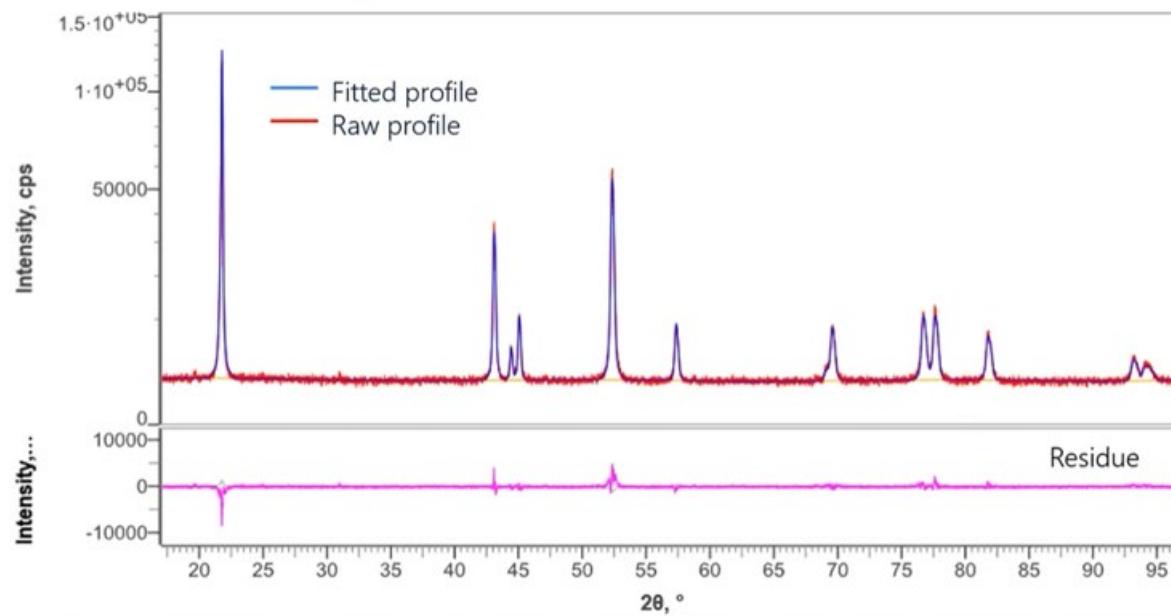
A. 상분석 (Phase identification)

- 피크 정보를 비교: Comparison to XRD database (ICDD)
- Peak search/match: 피크 intensity 및 각도 위치 (2θ)



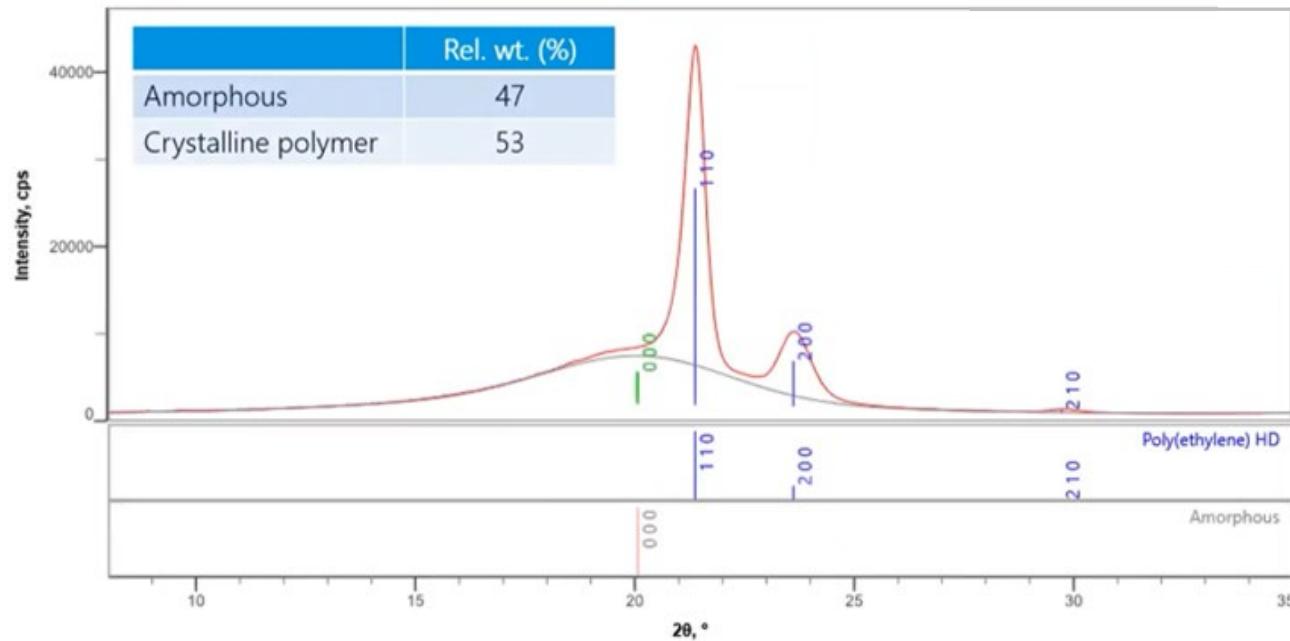
B. Rietveld 분석

- 결정구조 (crystal structure) 분석
- Calculation of diffraction pattern → **Profile fitting to data**
- a, b, c & α, β, γ 등 구조 결정



C. 결정성 (Crystallinity) 분석

- Polymer의 비정질 양 (%) 결정



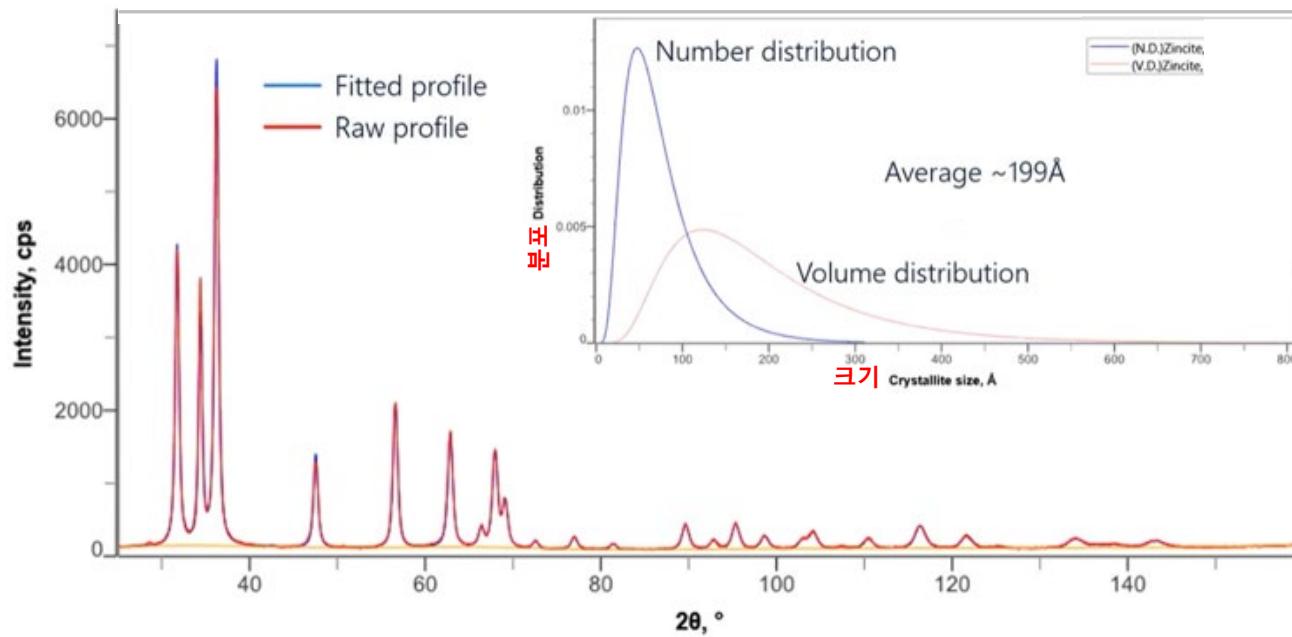
Polymer의 XRD diagram: 2θ vs. 회절강도 (Diffraction intensity)



피크의 적분강도 (integrated intensity)는 그 물질상의 상대적인 양에 해당

D-1. 결정입자 (Crystallite) 크기 및 분포

- Rietveld 분석 이용



ZnO 시료의 XRD diagram: 2θ vs. 회절강도 (Diffraction intensity)

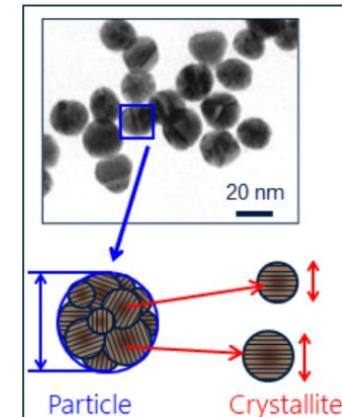
D-2. 결정입자 (Crystallite) 크기 및 분포

- $2\theta/\theta$ 측정 FWHM 이용

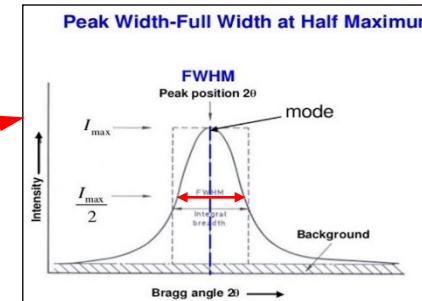
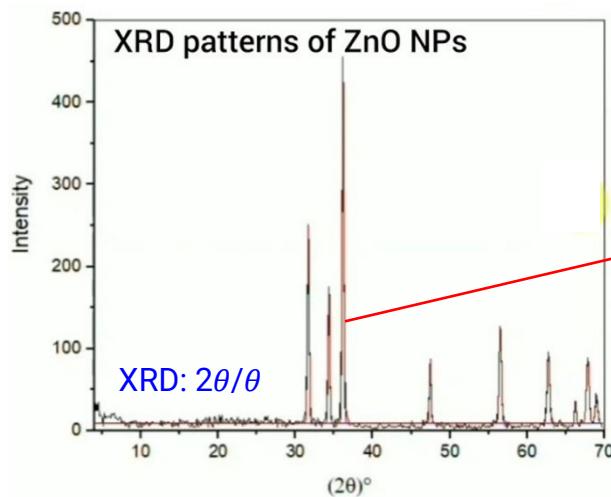
Crystallite size (t) : Scherrer equation

$$t \cong \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_B}$$

t : crystallite size
 β : 회절피크의 FWHM (2θ)
 θ_B : Bragg 회절각도



Crystallite and
crystallite size



● 내용

1. X-선, 물질 및 상호작용

- X-선 및 X-선 안전
- X-선과 물질의 상호작용: 산란/회절, 흡수, 반사/굴절
- 결정기하학 및 Bragg 회절 법칙
- X-선 회절이론

2. 분말 XRD 기본

- 회절 빔의 강도 (Intensity) 및 영향 인자들
- Extinction rule (소멸규칙)
- X-선 흡수/흡수단, $\kappa\beta$ 필터
- XRF (형광 X-선)

3. 분말 XRD 광학계 및 측정

- Bragg-Brentano 광학계 및 $2\theta/\theta$ 측정
- 일반적인 측정/분석 소개
- 상분석, Rietveld 분석 및 비정질 결정성 분석

4. 정리

THANK YOU
FOR YOUR ATTENTION !

Korea I.T.S. Co., Ltd.
Application Group

김창수 박사/고문

010-5545-5323
changsoo.kim@koreaits.com