

고분해능 TEM을 이용한 나노소재의 특성분석

서원선, 이영호, 이명현

요업기술원 신소재분석평가센터

영문초록

The high resolution transmission electron microscope(HRTEM) is one of the most powerful methods for investigating internal structures of various materials on an atomic scale. In fact, HRTEM images are becoming much more common in scientific papers, and are making valuable contributions to development of industrial products. With rapid improvement of current HRTEMs, their maximum resolution reaches almost 0.1nm.

In this paper we describe the fundamental formulation of the imaging process of HRTEM and their practical application for nano materials.

국문초록

원자스케일로 재료의 내부구조를 직접 관찰 가능한 고분해 투과전자현미경(HRTEM)은 재료개발을 수행하는데 있어서 아주 유력한 수단이다. HRTEM의 영상은 최근 논문에는 일반적으로 많이 등재되기 시작하였고 산업제품의 개발에도 크게 공헌하기에 이르렀다. 고분해능 HRTEM의 발달로 인해 최신의 HRTEM기종은 점 분해능이 0.1nm order에 달하고 있다.

본 논문에서는 HRTEM 영상과정과 나노 소재에 대한 HRTEM의 실질적인 응용을 논술하였다.

1. 서론

전자현미경은 의학 및 생물학분야, 재료공학과 신소재 분야의 연구와 개발에 필수적인 장비로 널리 사용되고 있다. 그 중에서도 투과전자현미경은 전자회절에 의해 시편에 있는 매우 작은 영역의 결정성, 결정구조, 격자상수, 결정의 대칭성 등을 알 수 있으며, image로서 결정의 형상과 내부구조, 각종 결함들의 형상 등을 알 수 있다. 최근 고압투과 전자현미경은 전압가속기술과 자기 렌즈의 설계기술의 발달로 인하여 점 분해능이 0.1nm 이하의 고분해능이 가능하게 되었다. HRTEM은 원자레벨로 결정구조의 확인과 선택된

위치에서의 나노분석이 가능하여 나노소재의 연구 개발에 있어 가장 중요한 장비의 하나로 취급되고 있다. 투과전자현미경이 우리 나라에 처음 도입된 것은 30여 년 전이지만, 재료연구에 사용되기 시작한 것은 불과 10년 내외이다. 최근 우리 나라에 HRTEM의 보급이 빠르게 확산되고 있으나, 숙련된 전자현미경 전문인력이 크게 부족한 실정이다. 본 논문에서는 최근 늘어가고 있는 투과전자현미경의 활용 중에서도 특히 HRTEM에 대한 응용에 관하여 서술하였다.

2. TEM의 구조 및 image의 영상화

현미경이란 물체로부터 발산되는 빛(광원)을 렌즈를 이용하여 확대영상을 만드는 가장 기본적인 광학기기이다. 이러한 점에서 광학현미경과 전자현미경은 유사하다. 광학현미경에서 광원으로 가시광선이나 자외선과 같은 빛을 사용하는데 비하여 전자현미경은 가속된 전자를 광원으로 사용하여 유리렌즈 대신 전자기 렌즈를 사용한다. 전자현미경에서 사용되는 가속된 전자(광원)의 파장은 10^{-4} Å 이하로 작기 때문에 영상의 분해능이 매우 뛰어나며 시료의 미세조직을 수백만 배 이상의 배율로 확대하여 관찰할 수 있다. 또한 광원으로 사용되는 전자는 음전하를 띠고 있어 전자파나 X-선에 비하여 물질과 아주 민감하게 반응하여 강하게 회절되므로 국부적인 부분을 정량적으로 분석할 수 있다. 전자빔은 전자기 렌즈 등으로 수 Å 이내로 손쉽게 집속시킬 수 있어 미소영역에서의 선택적 분석과 결정학적 정보의 획득이 가능하다.

TEM의 구조는 Fig. 1¹⁾과 같이 전자를 발생하는 부분, 전자를 모으는 자기렌즈, 상을 관찰하고 기록하는 부분으로 크게 나뉘어진다. 전자총에서 가속되어 조사된 전자빔은 밝고 안정하여야 한다. 집속렌즈(Condenser Lens)는 관찰 시료에 입사되는 전자빔의 세기를 조절하고 빔의 수렴반각 등을 선택하는 역할을 하여 전자빔을 넓은 영역에 균일하게 조사하고, 수nm의 작은 probe를 시료 표면에 형성하는 조작을 한다. 대물렌즈(Objective Lens) 내에 위치하는 TEM시편은 직경이 3mm 또는 2.3mm로 표준화되어 있고, 얇은 디스크 형태로 100nm 이하의 두께일 때 관찰이 가능하다. 시편은 X, Y 그리고 Z방향으로 움직이고, 회전 또는 양축으로 기울일 수 있는 holder에 지지되어 대물렌즈 내에 위치한다. TEM의 1차 영상은 대물렌즈에 의해서 형성되고, 중간렌즈(Intermediate Lens)에 의해서 대물렌즈 영상을 점차 확대시켜 투영렌즈(Projection Lens)에 의해 형광관에 최종영상을 형성시킨다. 즉, TEM의 영상 품질은 대물렌즈에 의해 좌우된다. TEM은 Objective Aperture 및 Selected Area Aperture등을 이용하여 명시야상, 암시야상 및 전자회절상을 얻을 수 있다.

또한 형광판 아래에 카메라가 설치되어, 얻어진 최종영상이 Negative Film에 기록된다. Negative film을 현상, 인화하여 사진으로 관찰, 분석한다. 그러나 이러한 암실 및 사진작업 시간이 많이 걸리며, 번거롭기 때문에 최근에는 TV카메라 혹은 CCD카메라를 부착하여, 영상의 관찰을 쉽게 하고 이를 디지털 신호로 컴퓨터에 기록할 수 있는 장치 등이 개발되어 있다.

콘트라스트가 좋은 영상을 얻기 위해서는 가능한 평행한 전자빔을 시료에 조사시켜야 한다. 명시야상(BFI ; Bright Field Image)은 중간 및 투영렌즈의 초점이 대물렌즈의 영상면에 맞추어지는 경우로 가장 보편적인 TEM영상이다. 대물렌즈 조리개(Objective Aperture)가 후방초점면(Back Focal Plane)의 중앙에 위치하여, 회절되지 않은 전자빔만으로 영상을 형성한다(Fig. 2a). 명시야상에서는 시편의 얇은 부분과 회절이 심하게 일어나지 않는 부분은 밝고, 두꺼운 부분과 회절되는 부분은 어두운 콘트라스트를 형성한다. 대물렌즈 조리개(OA)는 영상을 형성하는 전자빔의 발산각을 조절하는데, OA가 작을수록 전자빔의 수렴반각이 감소하여 콘트라스트가 향상된다.

명시야상과는 반대로 특정한 회절빔만으로 영상을 형성(Fig. 2b)하는 경우를 암시야상(DFI ; Dark Field Image)이라 한다. 암시야상은 회절모드에서 대물렌즈의 후방초점면에 위치한 대물렌즈 조리개를 특정한 회절빔의 위치에 놓고, 영상모드로 바꿀 때 얻어진다²⁾. Fig. 3에 명시야상과 암시야상의 예를 나타내었다. (a)는 미세 결정립으로 구성된 소결체 구조를 명시야상 법으로 관찰한 사진이다. (b)는 좌측하단의 전자회절도형에서 화살표시한 부분의 회절점을 선택하여 얻어진 암시야상이다. 선택된 회절점에 의해 얻어진 부분만 흰 contrast를 나타내고 있다.

3. 고분해능의 요건

투과전자현미경의 분해능은 가속전압과 렌즈의 구면수차계수(C_s)에 의해서 결정되고, 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$D=0.65 \cdot C_s \cdot \lambda^{3/4} \quad \text{-----} \quad (1)$$

가속전압이 높을수록 전자의 파장(λ)은 작아지고 구면수차계수(C_s)는 커지는 것이 일반적이거나, 분해능의 관점에서 볼 때 λ 는 λ 의 3/4승으로 작아지고, C_s 는 C_s 의 1/4승으로 커지게 되므로, 가속전압을 높임으로 인하여 작은 D값(고분해능)을 얻게 된다. 그러나 최근에

는 렌즈 설계 기술과 기계 가공기술이 발달함에 따라 비교적 낮은 전압(200~400kV)에서도 고분해능 상의 관찰이 가능하게 되었다. Fig. 4에 분해능과 구면수차의 관계를 나타내었다. 구면수차는 폴피스내부의 불균일한 자력선 분포에 의해 형성되며 완전하게 교정시킬수 없으며 TEM 영상의 질을 결정하는 가장 중요한 요인이 된다.

고분해능 상의 관찰은 투과전자현미경의 최대 분해능을 구현하는 것이므로 시편의 상태, 장비의 정렬상태, 진동, 전자장의 존재와 같은 외부 환경 등 제반조건이 완전히 갖추어져야 하며 이에 더하여 operator의 충분한 경험과 기술이 요구된다. 고분해능 전자현미경의 작동에 있어서 가장 먼저 고려되어야 할 사항은 시편의 제작이다. 시편은 고분해능 상을 얻을 수 있을 만큼 시편을 통과하는 전자의 위상만을 변화시키고 강도에는 영향을 미치지 않는 약위상체 조건을 만족하여야 한다. 즉, 시편의 두께가 매우 얇아야 하며 일반적으로 반도체 시료의 경우 수십 nm 이하이다. 외부환경의 경우 HRTEM의 주위 환경으로부터 공기를 통하여 가해지는 진동이나 전장, 자장 등의 영향을 크게 받는다. 따라서 장비 외부의 모든 진동원을 차단하여야 고분해능 상을 얻을 수 있다.

전자현미경의 외부환경 및 작동조건이 갖추어지면 모든 렌즈의 자기장이 입사빔의 운동경로, 즉 Beam축에 대하여 원형 대칭이 되고, 비점수차 등의 렌즈 결함이 최소화되도록 정렬하여야 한다. 전자현미경의 정렬에 대해 고분해능 상의 예를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 결정 입계와 전자선이 평행할 때 그리고 약 5°기울였을 때의 고분해능 상으로 결정 입계의 image가 크게 다르다. 결정 입계와 전자선이 정확히 평행한 (a)의 경우에는 결정 입계의 위쪽과 아래쪽이 정확하게 분해되어 결정격자를 볼 수 있지만 (b)의 경우와 같이 약 5°기울인 경우 결정 입계의 위쪽은 거의 분해되지 않은 것으로 보인다.

4. HRTEM의 응용

고분해능 TEM(HRTEM)으로 나노 order의 석출물, 계면의 원자구조, 결정의 원자배열, 결정구조, coating 층의 두께 등의 많은 정보를 얻을 수 있다.

4.1 나노 분말 크기 및 나노 코팅층의 두께 확인

분말의 크기가 약 100nm정도의 전자선이 투과 가능한 경우에는 분말의 응집이 생기지 않도록 적당한 용매와 pH조절로 분말을 잘 분산시켜 Fig. 6과 같이 직접 고분해능 관찰이 가능하다. 평균 입경이 약 5nm크기를 갖는 Au-Pd 합금분말의 고분해능 image를 손쉽게 관찰할 수 있다. 그러나 100nm이상의 입경을 갖는 입자 및 큰 시료의 coating층이나

내부구조를 관찰할 경우에는 Ultramicrotome이라는 장비로 cutting하여 전자선이 투과할 수 있는 수십nm 두께의 시편을 제작하여야 한다. Fig. 7는 약 200nm크기를 갖는 분말의 나노 코팅층을 Ultramicrotome을 이용하여 50nm두께로 cutting하여 시편을 제작한 후 HRTEM 관찰을 한 예이다. 세라믹 분말에 약3nm 정도두께의 균일한 TiO₂ 코팅층이 확인되었다.

초박막절편법은 과거 생체 시료나 고분자 재료의 전자현미경 관찰용 시편제작에 국한하여 사용되어 왔다. 최근 다이아몬드 cutter의 제조 기술의 발달과 cutter head 부분의 정밀제어 기술의 발달로 인하여 금속 및 세라믹 재료에도 사용할 수 있게 되어 고분해능 TEM 시편제조분야에 관심을 모으고 있다.

4.2 결정구조 해석

HRTEM은 원자 레벨의 분해능으로 결정구조내의 원자 위치를 확정지을 수 있으므로 결정구조를 확인하는데 유용한 수단으로 널리 사용되고 있다. Fig. 8에는 결정구조 해석의 한 예로 초전도성과 우수한 열전물성을 보유한 Ba₈Ni₆Si₄₀ 결정의 [100]방향에서의 관찰한 HRTEM image와 computer simulation에 의해 계산된 image를 나타내고 있다. Ba₈Ni₆Si₄₀ 결정의 구성원소 중 제일 큰 원자반경을 갖는 Ba원자는 검은 contrast로, Ba보다 작은 원자반경을 갖는 Ni과 Si원자는 회색 contrast로, silicon cage 구조중의 빈 공간은 희색 contrast로 표시되고 있다. 이러한 결정구조는 계산 image로부터 또한 확인이 가능하다. 전자현미경이 갖는 고유의 기계적인 factor, 시료의 촬영 조건, X선 Rietveld refinement 법에 의해 확정된 원자 좌표를 대입하고 전자파의 분포상태(파동함수)를 계산함으로써 고분해능 image의 타당성을 검토할 수 있다. Scherzer Focus에서 직접 관찰한 image(Fig. 8(a))와 Under focus -30nm, 시료두께 2nm의 경우에 계산한 image(Fig. 8(b))는 놀라울 정도로 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 그러므로 Ba₈Ni₆Si₄₀ 결정구조의 image 계산에 이용된 원자 좌표, 공간군 등의 결정학적 data가 올바른 값이라는 것을 알 수가 있다.

4.3 결정결함의 확인

결정의 내부에 존재하는 결함은 재료의 특성에 큰 영향을 미치고 있다. 나노 order의 결함은 보통의 TEM으로는 관찰하기가 어렵고 고분해능의 TEM에 의해 원자 단위의 배열을 확인함을 통해서만 그의 동정이 가능하다.

Fig. 9에는 SiC에 내재하는 적층 결함을 [110]방향에서 고분해능 관찰을 행한 결과를

나타내었다. SiC결정에는 3개의 결합면이 존재하고 glide type의 전이에 의해 적층결함이 발생한 것을 관찰할 수 있다. 전이가 끝나는 지점에 [111] 방향으로 또 다른 intrinsic 또는 extrinsic 적층결함이 발생하였다⁵⁾. 또 하나의 예로 Al-Li-Cu의 금속에 발생한 G.P.zone의 HRTEM관찰을 Fig. 10에 나타내었다. 고분해능 상의 흰점의 원자 위치는 Li의 원자 위치에 대응되며, 규칙적으로 배열한 흰 점들의 열은 image중양의 검은선 상의 contrast로 나타나는 G.P.zone을 중심으로 양쪽에서 1/2만큼 어긋나 있음을 볼 수 있다. 대응되는 Fourier 변환도형(전자회절패턴) (a)는 [010] 방향을 따라서 G.P.zone에 의한 streak가 관찰된다. 관찰된 상과 Fourier 변환도형을 기초로 하여 만든 δ' /G.P.zone 복합석출상의 원자모델(b)에서, G.P.zone은 단일 Cu원자층의 양쪽에 Al원자층을 갖는 세 원자열로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. (c)는 (b)의 원자모델을 이용한 simulation상⁶⁾이다.

4.4 상전이의 해석

재료는 온도, 압력 등의 환경적 여건에 따라 그 환경에 가장 안정한 상태로 변화하려는 경향이 있다. Fig. 11에는 상변태가 일어난 $ZnIn_2S_4$ 결정의 고분해능 image을 나타내고 있다. 저온 안정상인 spinel구조의 $ZnIn_2S_4$ 는 600°C 이상의 고온에서는 Zn과 S가 4배위를 갖는 ZnS층과 6배위의 In_2S_3 층 및 vander vaals 결합을 갖는 S-S층으로 III_a type 층상구조로 상전이를 일으킨다. 고분해능관찰의 해석결과 $ZnIn_2S_4$ III_a 결정은 저온 안정성의 Spinel구조가 Spinel의 (211)면을 통해 상전이가 일어난 것으로 해석되었다⁷⁾. 그리고 III_a type의 결정은 vander vaals층을 갖는 층상화합물로 전기적 물성에 대한 재료의 이방성과 sliding이 잘 일어나 재료의 물성 예측을 가능케 하여준다.

4.5 Ion의 존재에 대한 해석

Computer simulation 기술과 전자현미경의 분해능 향상을 통하여 최근의 HRTEM은 ion의 존재에 대한 정보를 제공하기에 이르렀다. Fig. 12는 실례로써 matrix인 ZnO에 In이온이 확산하는 과정을 촬영한 것이다. ZnO 결정안에 In 이온의 확산의 정도와 위치에 따라 고분해능 image는 다르게 관찰되고 있으며 이것은 ZnO 결정내의 In이온의 치환한 Model의 computer simulation으로 확인이 되었다.

4.6 나노 영역의 원소분석

이밖에 TEM에 각종 검출기를 부착함으로써 직접 관찰하면서 선택된 부분에 대한 다양

한 분석이 가능하다. 가장 일반적으로 사용되는 검출기는 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 특성 X-선을 검출하여 정도 높은 정성 및 정량분석이 가능하다. EDS에 사용되는 검출기는 주로 Si 단결정이 사용된다. EDS에 대한 분석의 예가 Fig. 13에 나타났다. Fig. 13은 Ti-Sr-Cu계 합금에서 Co의 입계 편석을 분석한 것이다. A가 Co의 입계 편석 부분이고, B는 matrix부분으로 EDS분석결과 (a)의 Co입계편석 부분에서는 Co의 peak가 뚜렷이 보이나, (b)의 matrix부분에서는 Co의 peak가 나타나지 않는다. 이밖에도 최근에는 비탄성 산란을 받는 전자의 에너지 손실량을 검출하여 원소분석이나 결합상태의 분석을 행하는 EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)등이 있으며 최근 EELS를 이용이 점차 늘어가고 있는 추세이다.

5. 결론

최근 투과형 전자현미경의 성능은 급속도로 향상되어 나노영역의 고분해능 image의 관찰과 분석이 예전보다는 손쉬워 지고 있다. 하지만 HRTEM의 성능을 최대로 발휘하고 안정한 data를 제공받기 위해서는 몇가지 선행되어야 할 점이 있다. ① 설치이전에 maker의 요구에 따라 전자현미경의 자장, 진동 등의 환경적 요건을 충족시켜야 한다. ② 시료에 맞는 올바른 시료가공 방법을 선정하여 전자선이 투과할 수 있는 얇고 깨끗한 시료를 제작 하여야 한다. ③ 가능한 평행빔의 조건하에서 전압중심, stigmatism, focus, 결정의 방위조절 등의 촬영조건을 정확히 조절하여야 한다.

HRTEM을 이용한 원자단위의 구조분석, 결정학적 정보, 화학조성 등의 다양한 유형의 정보는 재료과학의 발전에 크게 이바지 하고 있다. 21세기의 나노화 시대에 맞추어 HRTEM은 나노소재의 특성분석에 보편적인 장비가 될 것이며 신소재 개발에 눈부신 활약이 기대된다.

참고문헌

1. J.W.Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science, Vol.1*, McMillan, Philips Technical Library (1975)
2. N.Tanaka, *Ceramics Japan*, 368 (2000)
3. D.B.Williams, *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*, Philips Electronic Instruements, Inc., New Jersey (1984)
4. K.Moriyama, K.Shirota et al., *Ceramics Japan*, 376 (2000)
5. W.S.Seo et al., *Advanced Silicon Carbide Ceramics*, Uchida Rokakuho Co. LTD., 25 (2001)
6. 이영호 이갑호, *대한금속학회지*, Vol.36, 13 (1998)
7. W.S.Seo et al., *J. Mater. Res.*, 14, 4176 (1999)

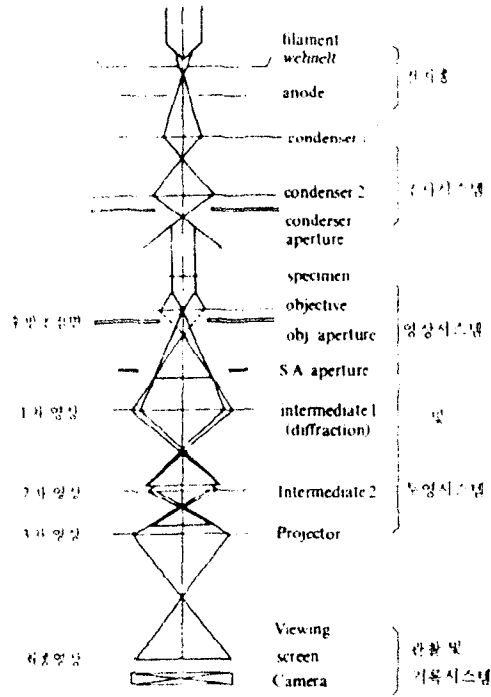


Fig. 1 TEM의 구조¹⁾

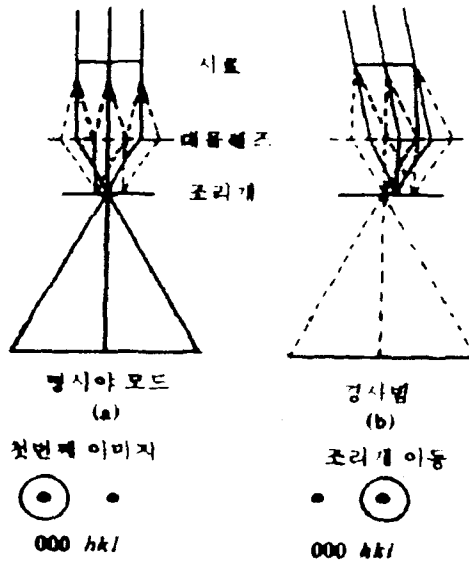


Fig. 2 전자빔 다이어그램³⁾

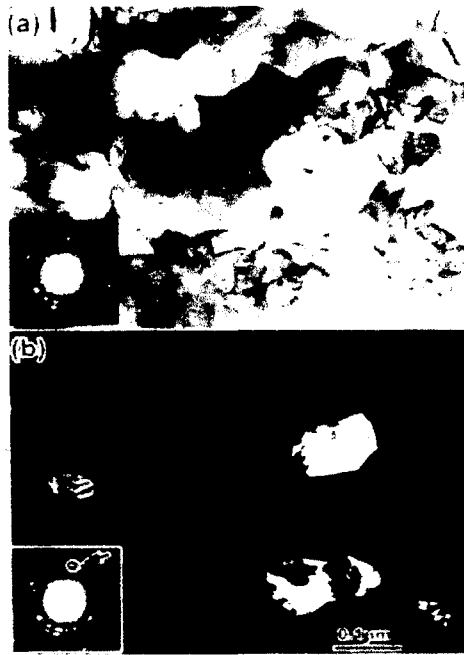


Fig. 3 명시야상(a)과 암시야상(b)의 예⁴⁾

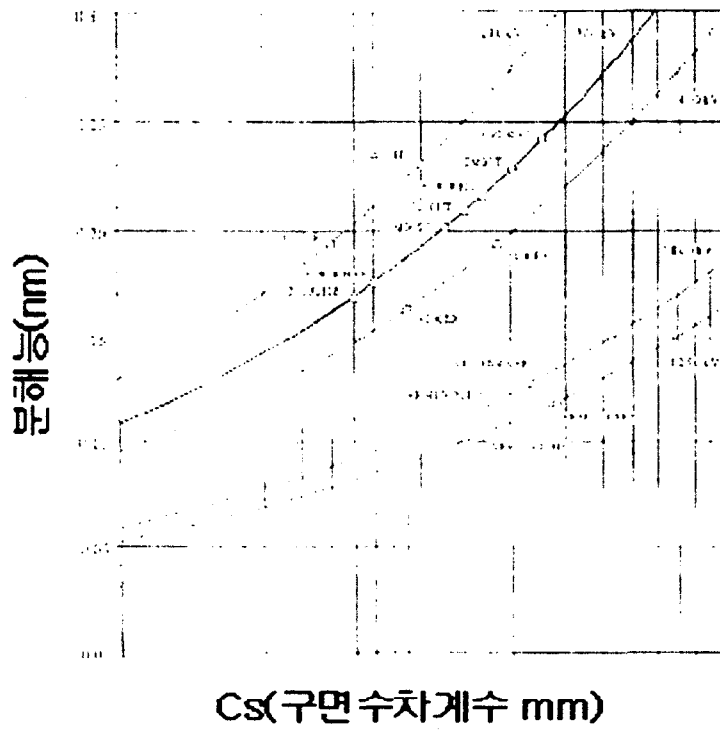


Fig. 4 이론분해능과 구면수차계수

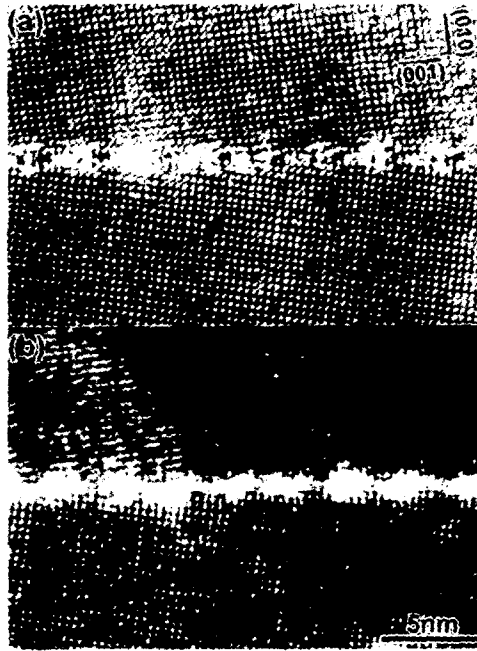


Fig. 5 ZrO_2 의 twin결정입계의 고분해능상
 (a) 결정축과 전자빔의 평행 image, (b) 5° tilting image⁴⁾

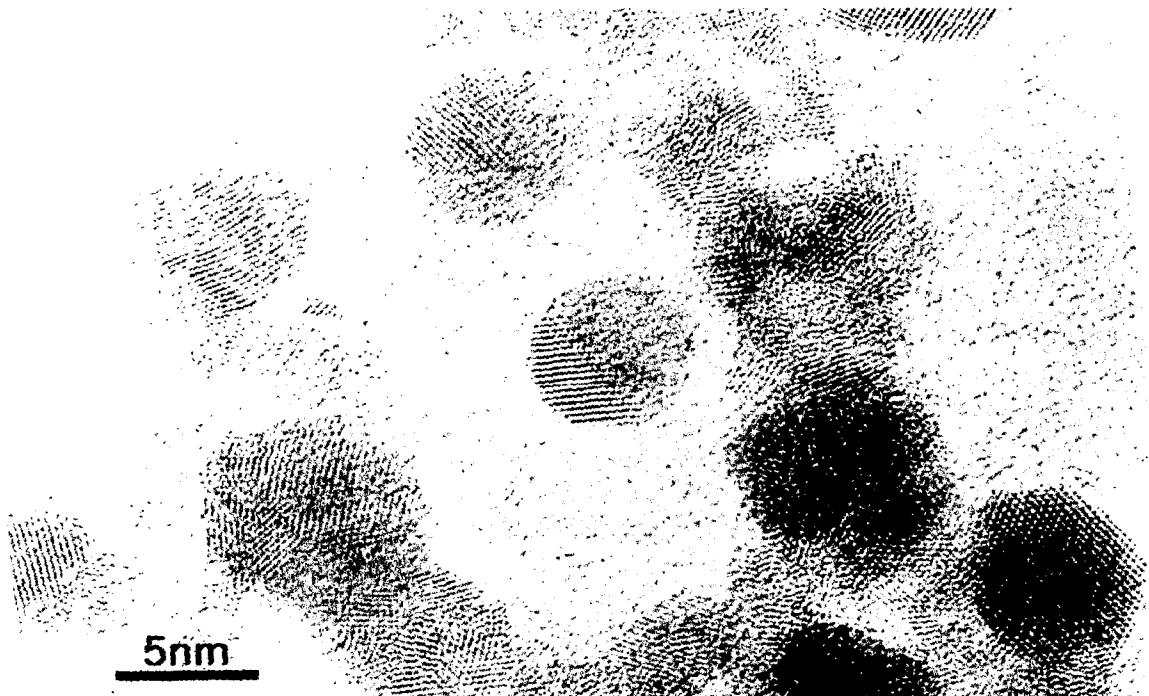
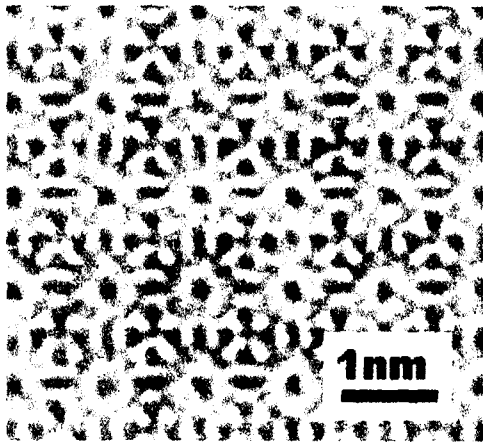


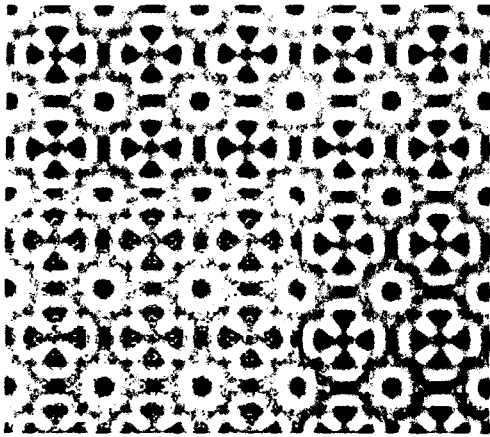
Fig. 6 Au-Pd 나노분말시편의 고분해능 image



Fig. 7 초박막절편법에 의한 분말의 균일한 TiO₂ 나노코팅층 두께 확인



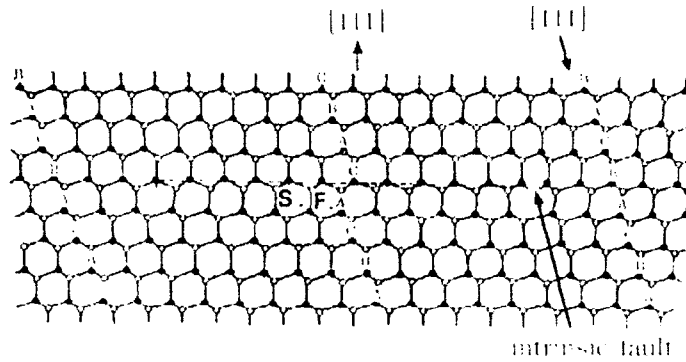
(a) 고분해능 image



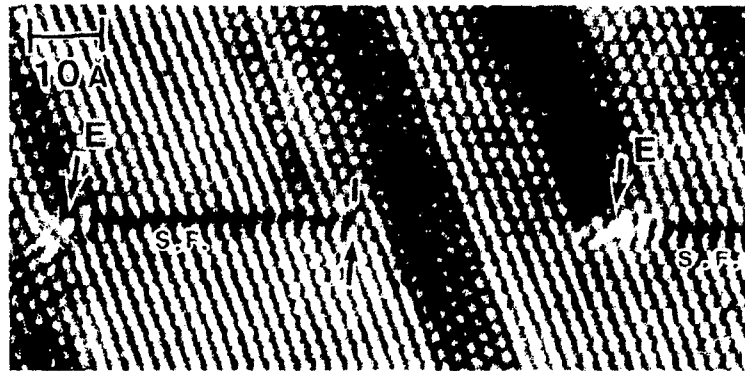
- Ba
- Ni
- Si

(b) Simulation image

Fig. 8 $Ba_8Ni_6Si_{40}$ 결정의 HRTEM image와 computer simulation image



(a)



(b)

Fig. 9 SiC 결정의 적층 결함

(a) 모식도, (b) 고분해능 image

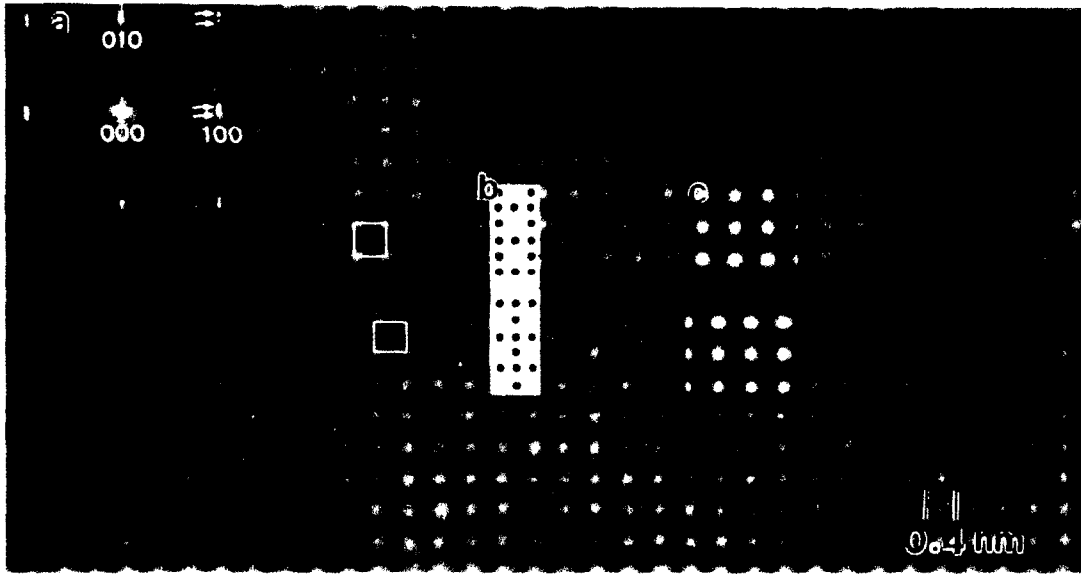


Fig. 10 Al-Li-Cu의 고분해능 상 및 FFT(a), 원자모델(b), simulation image(c)

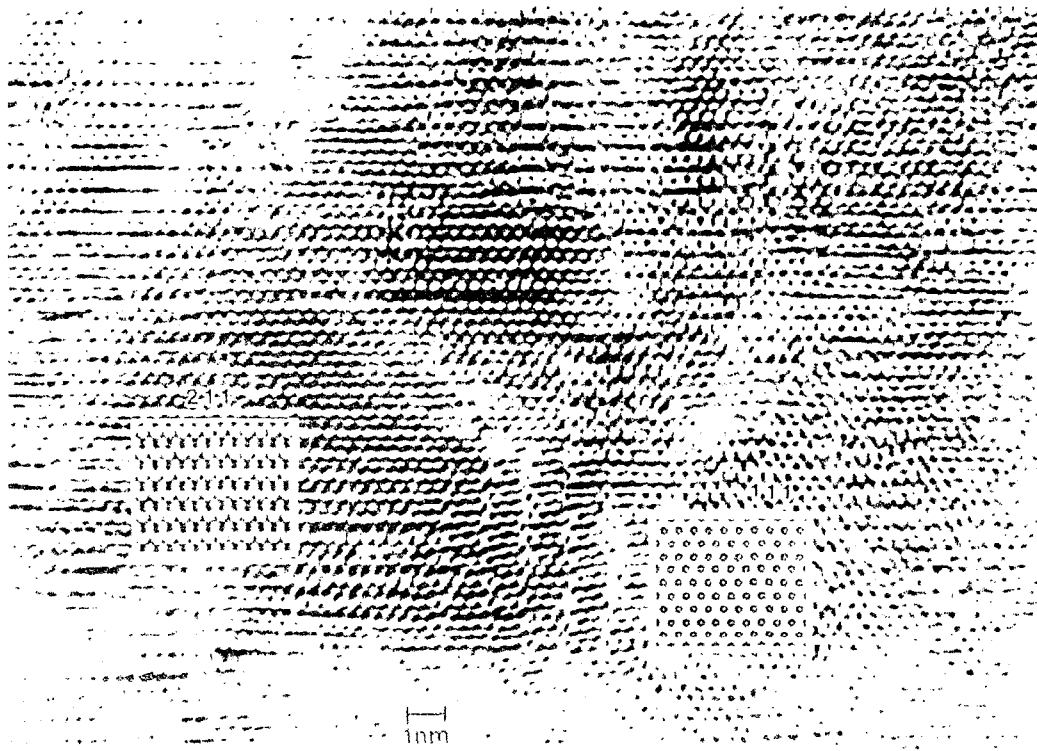


Fig. 11 $ZnIn_2S_4$ 결정의 고분해능 image

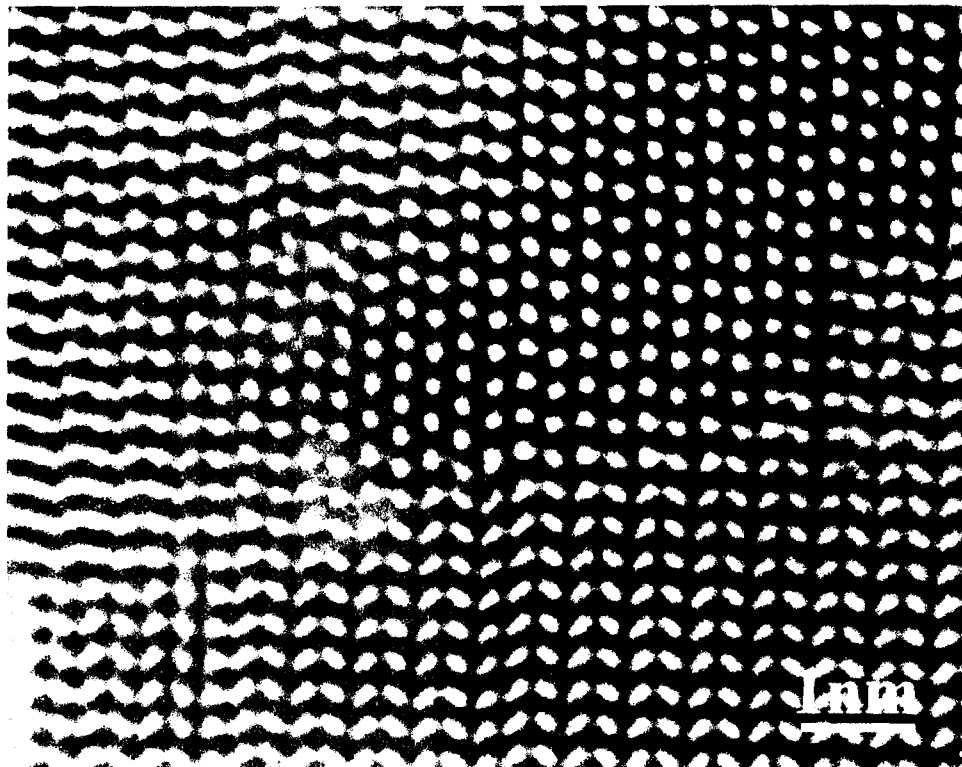


Fig. 12 ZnO에 In이온의 확산 거동

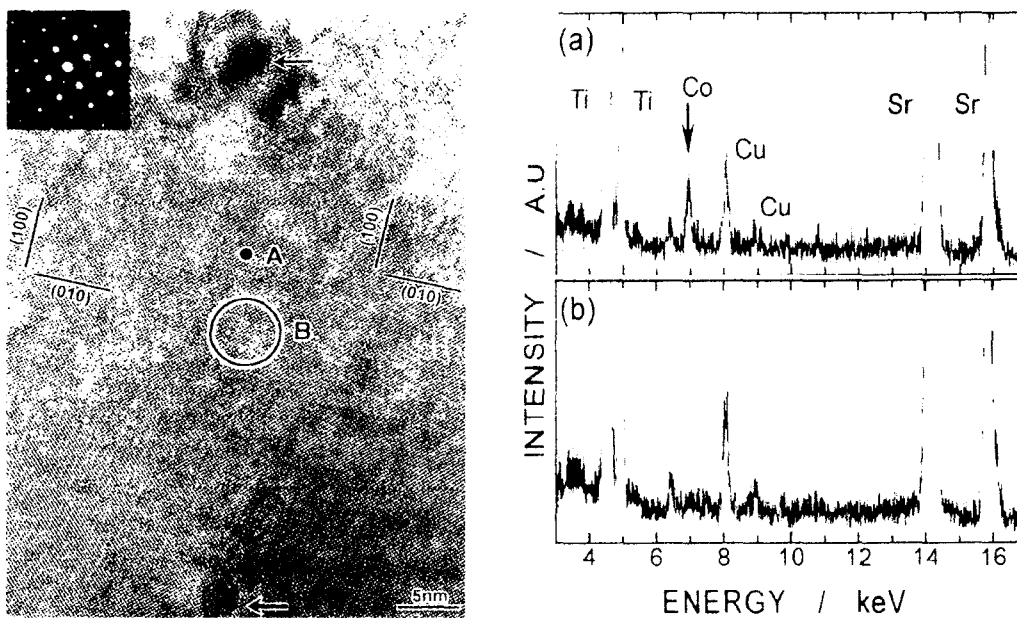


Fig. 13 Ti-Sr-Cu계 합금의 입계 편석에 대한 EDS분석 예