

투과전자현미경분석용 박편 제작 시 집속이온빔에 의한 광물 손상

Damage of Minerals in the Preparation of Thin Slice Using Focused Ion Beam for Transmission Electron Microscopy

정기영(Gi Young Jeong)*

안동대학교 지구환경과학과
(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong, Korea)

요약 : 집속이온빔(FIB, focused ion beam)빔은 광물 및 지질시료의 분석 대상 위치로부터 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscope) 관찰을 위한 박편을 정밀하게 제작할 수 있는 방법으로 널리 보급되고 있다. 그러나 박편 제작과정에서 Ga 이온빔에 의한 구조 손상이나 인위적 효과들이 발생하여 전자빔에 의한 손상과 함께 TEM 분석에서의 난점들 중 하나이다. 광물 시료 FIB 박편의 TEM 관찰에서 석영과 장석의 비정질화, 커튼 효과, Ga 오염 등이 확인되었으며, 특히 입자 경계 부근이나 두께가 얇은 곳에서 이들 현상이 보다 뚜렷하다. 박편 제작 시의 가속전압 및 전류 조정 등의 분석절차 개선으로 이온빔 손상을 줄일 수 있으나, 어느 정도의 손상이나 오염은 피할 수 없으므로 TEM 박편 관찰과 해석에서 유의하여야 한다.

주요어 : 집속이온빔, 투과전자현미경, 광물, 빔손상, 비정질

ABSTRACT : Focused ion beam (FIB) technique is widely used in the precise preparation of thin slices for the transmission electron microscopic (TEM) observation of target area of the minerals and geological materials. However, structural damages and artifacts by the Ga ion beam as well as electron beam damage are major difficulties in the TEM analyses. TEM analyses of the mineral samples showed the amorphization of quartz and feldspar, curtain effect, and Ga contamination, particularly near the grain edges and relatively thin regions. Although the ion beam damage could be much reduced by the improved procedures including the adjustment of the acceleration voltage and current, the ion beam damage and contamination are likely inevitable, thus requiring careful interpretation of the micro-structural and micro-chemical features observed by TEM analyses.

Key words : Focused ion beam (FIB), transmission electron microscopy, mineral, beam damage, amorphous

서 론

집속이온빔(FIB, focused ion beam)에 의한 투과전자현미경(TEM, transmission electron micro-

scopy)용 시편준비가 광물 및 지질시편 준비에 소개된 이후, 기기의 광범한 보급으로 FIB 시편준비가 보편화되고 있다(Giannuzzi and Stevie, 1999; Heaney, *et al.*, 2001; Giannuzzi, 2005; Jeong and

*Corresponding author: +82-54-820-5619, E-mail: jearth@anu.ac.kr

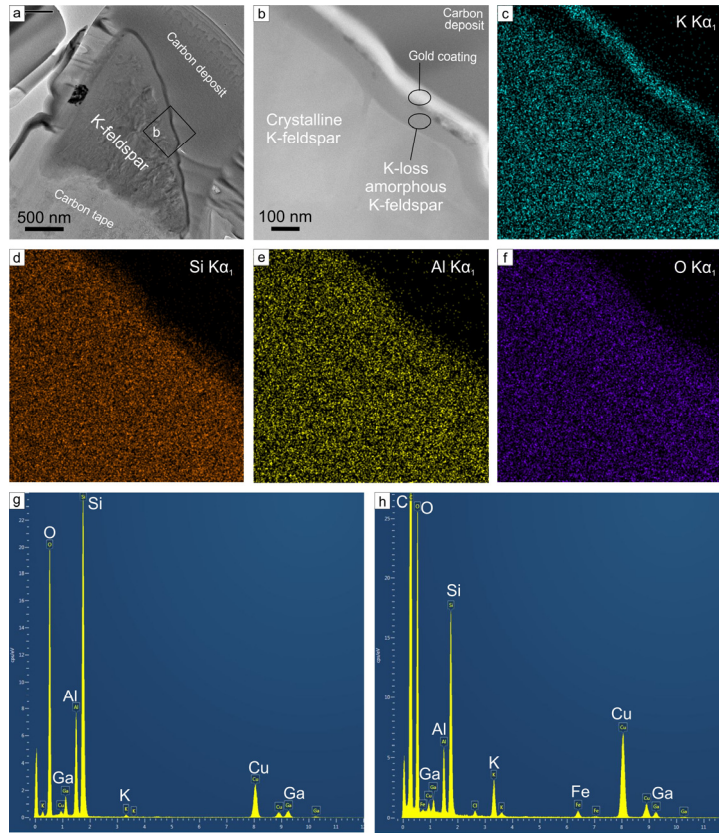


Fig. 1. Amorphization of K-feldspar near grain surface by the Ga ion beam during the focused ion beam preparation of thin slice for transmission electron microscopy. (a) K-feldspar grain adhered on carbon tape and coated with carbon deposit. (b) Grain surface was transformed into amorphous material with loss of K. (c-f) Energy dispersive X-ray maps of K, Si, Al, and O. (g) Energy dispersive X-ray spectrum of the amorphous materials. (h) Energy dispersive X-ray spectrum of the K-feldspar.

Sohn, 2011; Jeong and Achterberg, 2014; Jeong and Nousiainen, 2014). FIB를 이용한 TEM 시편 준비의 최대 장점은 분석자가 원하는 부분의 단면 박편을 준비하여 미세구조와 화학분석을 시행할 수 있기 때문이다. 이와 같은 TEM용 박편은 전통적으로 아르곤 이온밀링(argon ion milling)법으로 제작하였으나, 이 방법은 분석부위를 특정할 수 없다는 단점이 있다. 대체로 균질한 미세구조를 갖는 광물 및 지질시료의 경우, 아르곤이온 밀링으로 훨씬 더 넓은 관찰영역을 갖는 박편을 제작할 수 있다. 그러나 광물 및 지질 시료는 일반적으로 불균질하므로, TEM 관찰에서 얻은 미세적 관찰 결과와 광학현미경 등의 거시적 관찰 결과를 직접 연계한 해석이 어려울 경우도 있다. 그러나 아르곤 이온밀링과 비교하여 FIB 박편 제작도 몇 가지 단점이 있다. FIB 박편 제작은 기기조작이 복잡하여 전

문 담당자가 있어야 하고, 비용이 많이 들며, 준비한 박편의 관찰영역이 매우 작을 뿐만 아니라, 보관이 불편하다. 이에 더하여, 박편 제작에 사용되는 Ga 이온빔에 의한 구조 손상이 있다. 이온빔 손상(ion beam damage)은 다른 불편사항들과 달리 관찰결과와 해석에 영향을 미칠 수 있다. 여기서는 FIB를 이용한 TEM용 광물시편 관찰과정에서 확인된 이온빔 손상 현상을 소개하고자 한다.

시료 및 방법

FIB 박편 제작 및 TEM 분석에 사용된 시료는 2012-2014년 사이, 인천시 덕적도에서 고용량 분진시료 채집기로 확보한 황사입자들이다(Jeong *et al.*, 2014). 원통형 황동에 접착된 전도성 탄소 테

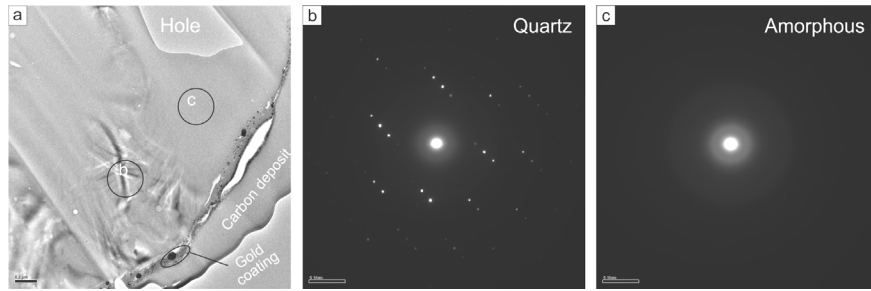


Fig. 2. Amorphization of quartz near hole (a). (b) Electron diffraction pattern of quartz. (c) Electron diffraction pattern of amorphous silica.

이프로 셀룰로스 필터의 황사입자들을 떼어낸 다음, 입자 내부구조 관찰을 위한 FIB 박편을 제작하였다. 우선 황사입자를 금으로 코팅한 다음, 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope) 관찰 및 에너지분산 분광분석(energy dispersive X-ray spectrometry)으로 황사입자들의 대략적인 형태와 광물조성을 파악하고, FIB 박편 제작을 위한 입자를 선정하였다. FIB 박편 제작은 JEOL JIB4601F 기기를 이용하였다. FIB 박편은 먼저 입자 표면을 보호하고 느슨한 입자를 고정하기 위하여 탄소를 코팅하고, Ga 이온빔을 이용하여 가속전압을 30 kV에서 3 kV, 전류를 3000 pA에서 10 pA로 단계적으로 낮추어 가며 성형하여 최종적으로 수십 nm 두께의 TEM용 박편을 제작하였다. 제작된 박편은 JEOL JEM 2010 및 JEOL ARM 200F 모델의 TEM으로 각각 200 kV 및 80 kV에서 관찰하였다. 광물의 동정 및 결정상태 확인을 위하여 전자회절과 EDS 화학조성분석을 실시하였다.

결과 및 토의

가능한 이온빔 손상을 줄이기 위하여 제작 마지막 단계에서 가속전압과 Ga 이온빔 전류를 낮게 적용하였음에도 장석과 석영 등, 조암광물에서 부분적인 비정질화 작용이 관찰되었다. K-장석은 입자 표면 아래 0.5 μm 정도 구간에서 비정질화되었다(Fig. 1a-b). EDS 원소분포도에 의하면 비정질 구간에서 K가 선택적으로 손실되었으며, 상부 금 코팅 주변에 이동 농집되었다(Fig. 1c). 그러나 K-장석의 다른 성분인 Si, Al, O 등의 농도 분포 변화는 미미하였다(Fig. 1d-f). K-장석 및 비정질의 EDS 스펙트럼에서 각각 Ga 이온이 검출된다(Fig. 1g-h). K-장석으로부터 K의 손실 및 이동은 입자

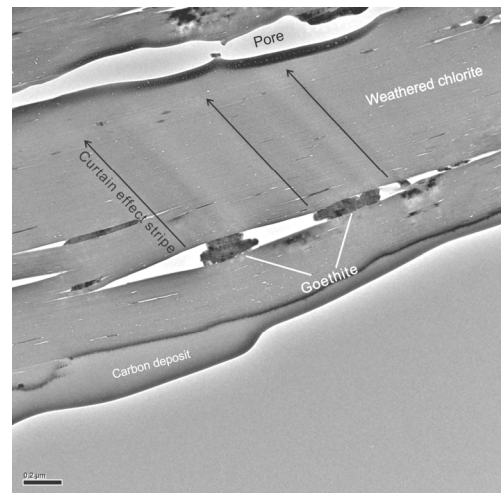


Fig. 3. Curtain effect along the Ga-ion beam directions (arrows) leeward from the goethite crystals. Goethite is the weathering product of chlorite.

표면으로 Ga 이온의 주입으로 인한 전하보상의 결과로 해석된다. 석영은 일반적으로 전자빔에는 손상현상이 거의 없지만, FIB 박편에서는 이온빔 손상이 흔히 관찰되었다(Fig. 2a). 특히 제작과정에서 구멍이 뚫린 경우, 그 주변의 두께가 얇은 부분에서 비정질화 작용이 종종 관찰되었다(Fig. 2a). 전자회절분석에 의하면 석영과 비교하여(Fig. 2b) 비정질부분은 비정질 실리카와 유사한 0.42 nm 부근의 회절환을 보인다(Fig. 2c). 일반적으로 대표적인 수화광물인 점토광물류는 전자빔에 취약하여 쉽게 구조가 파괴되므로, 격자상 관찰이나 EDS 분석 등의 각종 TEM 분석이 매우 까다롭다. 그러나 FIB 시편 관찰에 의하면 비정질화된 석영이나 장석 주변에 분포하는 점토광물들의 이온빔 손상은 거의 없었다. 따라서 FIB 작업 시에는 석영이나 장석이

Ga 이온빔에 보다 취약하다.

이온빔 손상은 아니지만 FIB 박편에서 평행한 줄무늬들이 불균질한 시편에서 흔히 관찰되었다. Fig. 3에서 풍화된 흑운모 내에 침철석 입자들이 성장하여 공극에 분포하고, 그 주변 한쪽 방향으로 그들과 줄무늬가 형성되어 있는 현상이 관찰된다. 이러한 현상은 이온빔이 공극이나 물성이 다른 포획물을 지날 때의 커튼(curtain) 효과로 알려져 있다. 이러한 커튼 효과는 비정질화작용 등의 이온빔 손상은 아니지만 TEM을 이용한 미세조직 관찰에서 유의해야 할 인위적 효과(artifact)이다. 커튼 효과는 심하지 않다면 지질시료의 광물 확인이나 조직해석에 큰 영향을 미치지 않는다.

FIB를 TEM용 박편에 응용한 초기부터, 이온빔에 의한 구조나 화학적 변화에 대한 가능성이 대두되어 이에 대한 이전 연구들이 다수 존재한다. 보고된 FIB 빔손상 또는 인위적 효과로서 표면 비정질화, Ga 오염, 커튼 효과 등이 있다(Ishitani *et al.*, 2004; Kato, 2004; Mayer *et al.*, 2007). 광물 입자를 대상으로 한 이번 조사에서도, FIB 박편 제작시 이러한 효과들이 나타날 수 있음이 확인되었다. 그런데 Ga 이온빔에 의한 광물의 구조 손상은 TEM 관찰 시의 전자빔에 의한 손상과는 차이점이 있다. 석영은 전자빔에 매우 안정한 특성을 보이지만, Ga 이온빔에는 상대적으로 약한 특성을 보이고, 두께가 매우 얇은 부분은 쉽게 비정질화되었다. 이와 같은 비정질화는 지질기원 시료에서 지질학적 과정에 의하여 생성된 단백석(opal)이나 유리 등의 자연 비정질 물질을 TEM으로 분석하고자 할 때, 특히 유의해야 할 현상이다. 석영이 Ga 이온에 상대적으로 약한 이유는 규산염과 결합하는 양이온이 없는 석영에 주입된 Ga 양이온에 의한 전하 불균형 때문으로 생각된다. 이에 반하여 점토 광물 등은 Ga 이온이 치환가능한 구조자리가 많기 때문에 상대적으로 안정한 것으로 보인다. Ga 이온 주입으로 인한 오염은 정도의 차이는 있으나 대부분의 FIB 시편에서 관찰되었으며, FIB로 준비한 TEM 관찰용 박편시료에서는 피할 수 없는 현상으로 보인다. 따라서 EDS 원소 분석은 가능한 Ga 이온이 농집된 입자 경계부분들을 피하여 실시해야 한다.

광물 및 지질시료의 FIB 박편 제작 시, 석영이나 장석 등 일부 광물의 비정질화, 커튼 효과로 인한 줄무늬, Ga 오염 등의 손상 또는 인위적 효과가 나타나며, 특히 입자 경계부근이나 두께가 매우 얇

은 곳에서 이들 손상 현상이 보다 흔하다. 이러한 현상은 박편 제작시의 FIB 가속전압과 전류 조정, 그리고 분석절차의 개선으로 많이 줄일 수 있으나, 어느 정도의 손상이나 오염은 피할 수 없으므로 TEM 박편 관찰과 해석에서 유의하여야 한다.

사 사

이 연구는 2015학년도 안동대학교 연구비에 의하여 연구되었습니다. 원고에 대하여 건설적인 비평을 주신 손병국 박사님과 김건영 박사님께 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Giannuzzi, L.A. and Stevie, F.A. (1999) A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation. *Micron*, 30, 197-204.
- Giannuzzi, L.A. (2005) Introduction to focused ion beams, Instrumentation, theory, techniques, and practice. Springer, 358 p.
- Heaney, P.J., Vicenzi, E.P., Giannuzzi, L.A., and Livi, K.J.T. (2001), Focused ion beam milling: A method of site-specific sample extraction for microanalysis of Earth and planetary materials. *Amer. Mineral.*, 86, 1094-1099.
- Ishitani, T., Umemura, K., Ohnishi, T., Yaguchi, T., and Kamino, T. (2004) Improvements in performance of focused ion beam cross sectioning: aspects of ion-sample interaction. *J. Electron Microsc.*, 53, 443-449.
- Jeong, G.Y. and Achterberg, E.P. (2014) Chemistry and mineralogy of clay minerals in Asian and Saharan dusts and the implications for iron supply to the oceans. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12415-12428, 2014, doi:10.5194/acp-14-12415-2014.
- Jeong, G.Y. and Nousiainen, T. (2014) TEM analysis of the internal structures and mineralogy of Asian dust particles and the implications for optical modeling. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 7233-7254, doi:10.5194/acp-14-7233-2014.
- Jeong, G.Y. and Sohn, Y.K. (2011) Microtextures, microchemistry, and mineralogy of basaltic glass alteration, Jeju Island, Korea, with implications for elemental behavior. *Amer. Mineral.*, 96, 1129-1147.
- Jeong, G.Y., Kim, J.Y., Seo, J., Kim, G.M., Jin, H.C., and Chun, Y. (2014) Long-range transport of giant particles in Asian dust identified by physical, minera-

logical, and meteorological analysis. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 505-521, doi:10.5194/acp-14-505-2014.

Kato, N.I. (2004) Reducing focused ion beam damage to transmission electron microscopy samples. *J. Electron Microsc.*, 53, 451-458.

Mayer, J., Giannuzzi, L.A., Kamino, T., and Michael, J. (2007) TEM sample preparation and FIB-induced

damage. *MRS Bull.*, 32, 400-407.

Received November 23, 2015, Revised December 11, 2015, Accepted December 16, 2015, Responsibility Editor: JeongHun Seo