

전자현미경의 회절원리와 나노구조분석 응용

안재평 · 박종구

1. 서론

회절을 이용하여 재료의 결정구조를 분석할 수 있기까지 많은 물리학자들의 이론이 필요하였다. 1895년에 Wilhelm Conrad Röntgen은 cathode ray generator 실험 도중 발생한 X-ray로 인해 우연히 자기 부인의 손을 촬영하게 되면서 투과와 회절의 역사가 시작되었다고 할 수 있다. 여기서 X는 unknown의 의미였다. 이후에 1912년 Max von Laue는 X-ray가 결정을 지나칠 때 일정한 패턴을 형성하는 것을 발견하게 되었는데 이것이 오늘날 Laue pattern이 되었다. 동일한 해에 두 명의 Bragg(아버지: William Henry Bragg와 아들: Sir William Lawrence Bragg) 부자는 Laue 실험이 완벽하지 않음을 증명하는 유명한 Bragg식을 제안하였다. 이때 아들 Bragg의 나이는 15살이었다. **그림 1**과 수식은 Britannica 사전에 등록된 것으로 Bragg가 자신의 수식을 입증하는데 사용하였던 것이다. 이후 1927년에 Davisson과 Germer가 빛이나 X-ray 외에 전자(electron)도 회절을 일으킨다는 사실을 발표하였다.

또한 수식을 전개해왔던 물리학자들에 대해서는 1923년에 Louis de Broglie가 아래의 식을 통해 전자기파의 파장을 구하는 식을 제시하였다. 따라서 X-ray나 전자의 파장을 정확하게 구하는 것이 가능해졌다.

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{2m_0 Ee} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 Ee(1 + \frac{Ee}{2m_0 C^2})}}$$

Hendrik Antoon Lorentz는 1900년에 “Theory of the Electron”에 관한 이론에서 전자기장에 놓인 전자는 Lorentz force 만큼의 힘($\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \times \vec{B}$)을 받는다는 것을 제안하였다.

이상의 수식을 응용하여 1932년에 Ernst Ruska와 Max Knoll이 투과전자현미경을 만드는데 성공하였고 1935년에 M. Knoll은 전자에 가해지는 Lorentz force를 회로를 통해 정밀하게 제어할 수 있다면 또 다른 전자현미경을 만들 수 있다고 제안하였다. 이것이

주사전자현미경에 대한 이론의 시작이었다. 이후 1938년에 von Ardenne에 의해서 최초의 주사전자현미경이 만들어졌다. 또한 같은 해에 Ruska와 von Borries는 Siemens에서 최초의 상업용 전자현미경을 제조하는데 성공하였다.¹⁻³

국내 첨단 소재기술의 개발을 가속화하고 산업화를 촉진하기 위해서는 첨단소재 개발의 근간이 되는 분석평가 기술이 절실히 요구되고 있다. 재료 연구와 구조에 대한 새로운 디자인 개발은 다층소재와 그 경계에서의 화학적, 전기적, 물리적 정보에 대한 지식에 의해 크게 의존하게 된다. 그러므로 나노미터 이하의 구조들에 대한 결정구조 및 성분 분석의 필요성이 급격히 높아지고 있다. 이러한 분석기술 중 투과전자현미경(transmission electron microscope)은 전자빔을 시료에 조사하여 투과된 전자빔으로 영상을 얻고 회절된 전자빔을 이용하여 회절 도형을 얻음으로써 재료의 결정



안재평

1988 고려대 금속공학과(학사)
1992 고려대 금속공학과(석사)
1996 고려대 금속공학과(박사)
2000 Berkeley National Lab. & UC Berkeley (박사후연수)
2000~ 현재 KIST 나노재료연구센터 및 특성분석센터 선임연구원, 전자현미경실 책임자



박종구

1982 경북대학교 금속공학과(학사)
1984 한국과학기술원 재료공학과(석사)
1990 한국과학기술원 재료공학과(박사)
1990~ 현재 KIST 재료연구부 나노재료연구센터 책임연구원, 센터장

Electron Diffraction and Nanostructural Analysis in Electron Microscope

한국과학기술연구원 특성분석센터 (Jae-Pyoung Ahn, Advanced Analysis Center, KIST, 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: jpahn@kist.re.kr

한국과학기술연구원 나노재료연구센터 (Jong-Ku Park, Nano-Materials Research Center, KIST, 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea)

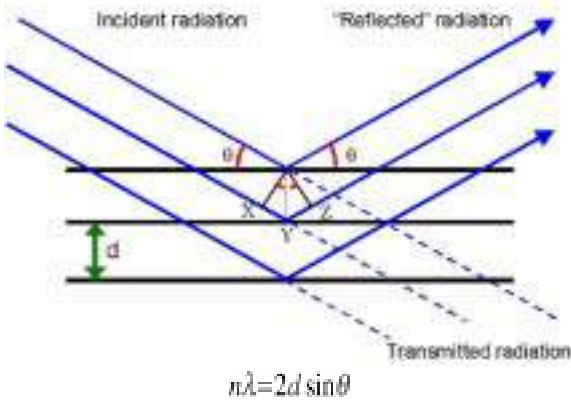


그림 1. Drawing and equation of Bragg's law.

구조(crystal structure)를 해석하는데 사용되고 있다. 최근 EELS (electron energy loss spectrometer)을 부착한 분석용 TEM의 발달은 회절을 이용한 전통적인 구조분석을 뛰어 넘어 재료의 화학 결합 및 전자구조를 밝히는 단계에 이르고 있다. 또한 EELS와 병행하여 HRTEM을 이용할 경우 나노영역의 구조분석이 가능하다.

국내 나노소재 및 소자기술의 개발을 가속화하고 산업화를 촉진하기 위해서는 나노구조에 대한 이해, 분석 및 평가가 필수적이다. 특히 연구부문 혹은 산업부문에서 개발된 나노소재 기술을 산업화하는 데는 연구주체들의 취약한 나노분석 기술이 큰 애로가 되고 있다. 이러한 취지에서 KIST 전자현미경실은 첨단 나노분석장비를 이용하여 나노소재·소자의 나노구조를 분석하는 연구를 수행하고 있으며 분석연구의 활용 및 확산을 위한 노력을 지속하고 있다. 본 고에서는 전자현미경의 회절원리와 최근에 전자현미경을 이용하여 나노구조를 연구하는 응용분야에 대해 설명하고자 한다.

2. 최근 분석용 TEM의 응용분야

TEM이 1932년에 처음으로 제조된 이후 1990년대까지 약 60여 년 동안 이미지, 회절을 이용한 구조분석, EDS를 이용한 화학분석 등에 사용되었다. TEM에서 이미지가 주는 의미는 그림 2에서 보여주는 것처럼 3가지 측면에서 구별된다. 즉 시료의 두께, 결정의 방위(crystal orientation), 조성 등의 차이에 의해서 물체에 대비(contrast)가 생기고 그 사물의 대비를 사람의 눈을 통해 구별하게 된다. 여기서 한 가지 주목해야 하는 것은 전자현미경에서 사용하는 전자(electron)는 단파장을 사용하므로 우리 눈에 보이는 사물의 형상은 흑백의 정도차이로 보인다.

회절을 이용하여 재료의 구조분석을 수행하고자 한다면 상당히 깊은 수준의 회절과 결정학에 대한 지식이 필요하다. 그러나 최근에는 대부분의 이론이 시뮬레이션 프로그램에서 구현되고 있기 때문에 회절을 이용한 구조분석이 좀 더 편리해 졌다. 다음절에서 기초적인 회절과 결정에 대해 설명할 것이다.

TEM에서의 성분분석은 크게 EDS(energy dispersive spectrometer)와 EELS(electron energy loss spectrometer)로 대별되는 2가지 검출기를 사용한다. EDS는 전자와 시료가 충돌할 때 발생하는 특성 X-ray의 세기를 검출한다. 이에 반해 EELS는 2000년대 들어 새롭게 주목을 받고 있는 장비로서 전자빔이 시료를 투

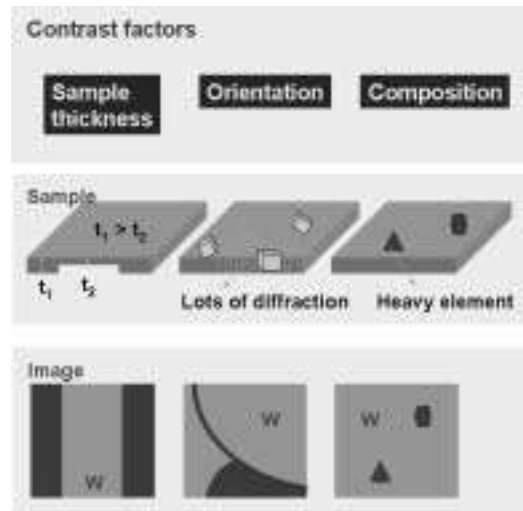


그림 2. Three important factors forming the image contrast in TEM.

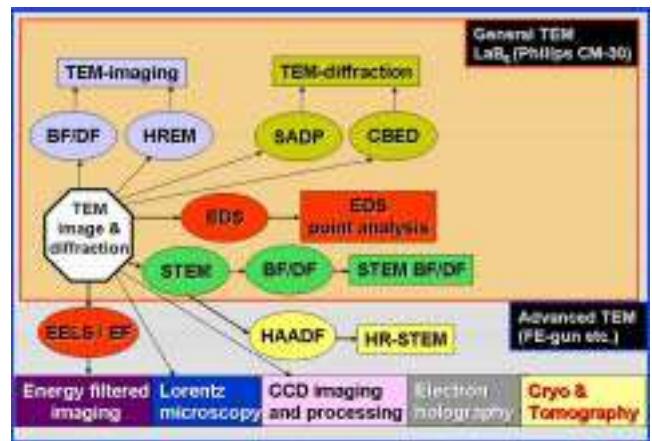


그림 3. Applications of conventional and advanced TEM.

과할 때 발생하는 충돌로 인해 전자의 잃어버린 에너지를 검출하여 어떤 성분과 충돌하였는지를 검출하는 장치이다. 이 장치의 가장 중요한 장점은 수소부터 검출이 가능하여 고분자와 같은 이미지와 성분분석이 까다로운 재료에서 TEM 본래의 목적으로 응용이 가능하다는 것이다.

그림 3은 1990년대까지 TEM 활용과 2000년대에 업그레이드된 기능에 초점을 맞춰 TEM 기능별로 분류한 것이다. 최근 들어 그림 3에서 보여주는 것처럼 원자해상도 이상의 정밀도를 갖는 STEM 기능이 장착되었고, 전자기장(electromagnetic field or property)의 직접적인 관찰을 위한 Lorentz TEM, 복합재료와 같은 다양성을 갖는 물체의 3차원 tomograph, 생체재료에 사용할 수 있는 Cryo TEM, energy filtering을 통한 이미지 원소 맵핑 등 나노구조분석을 위한 급격한 기술적인 발전을 이루었다.

3. 재료의 결정구조와 전자빔-시료 사이의 회절에 대한 이해

3.1 재료의 결정구조

결정이라 함은 원자가 매우 규칙적으로 배열된 유기 재료의 미한다. 결정에 대한 개념은 18세기 광물학에서 유래하였는데 지금

표 1. 7 Crystal Systems

System	Lattice Point Group		Lattice Symmetry	Bravais Lattice
	Schoenflies	International		
Triclinic	E or i	P	$\underline{1}$	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinic	C_2 or σ	P,C	2/m	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$ (1st setting) $\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$ (2nd setting)
Orthorhombic	Two C_2 or σ	P,C,I,F	mmm	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	C_4 or S_4	P,I	4/mmm	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cubic	Four 3-fold Axes (P,I,F)		m3m	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	C_6 or S_6	P	6/mmm	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal (rhombohedral)	C_3 or S_6	R	$\underline{3m}$	Same as hexagonal ($a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$)

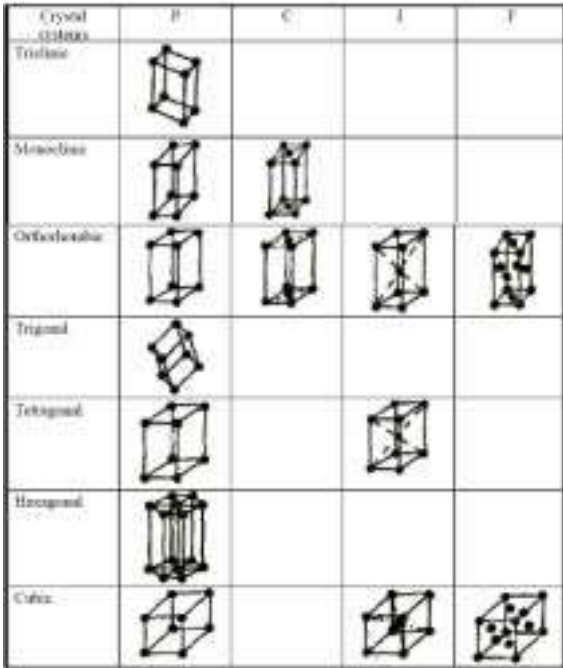


그림 4. 7 Crystal systems and 14 Bravais lattices.

은 재료 전반에 걸친 기초 학문으로 사용되고 있다. 일반적으로 재료의 결정성을 논할 때는 아래와 같이 4가지 분류법이¹ 있다.

- ① 결정시스템(crystal system) : 7 종류의 결정구조
- ② bravais lattice : 14 종류의 결정구조
- ③ point group : 32개의 결정구조
- ④ space group : 230개의 결정구조

결정구조 중에서 주기성을 갖는 최소 단위를 단위격자(unit cell)라 정의한다. 단위격자는 형태의 특징에 따라 32가지 점군(point group)으로 분류된다. 32가지 점군은 7가지로 크게 분류되는데, 이 7가지 종류를 각각 “결정계(seven crystal systems)”라 한다. 결정을 설명할 때 격자점(lattice point)은 주기성의 최소 단위가 된다. 결정계(crystal system)는 격자점을 2차원 또는 3차원으로 구축해 나갈 때 서로 다른 방식으로 구축할 수 있는 방법에 대한 가짓수다. 7개 결정계는 단위격자를 설명하는 최소의 결정 분류법이다(표 1). 1850년에 Bravais(프랑스, 1863-1863)는 7개의 결정계를 좀 더 세분하여 14개의 결정계에 나누었으며 그림 4는 14개

표 2. 32 Point Groups

Crystal system	Point groups		Laue class	Lattice point groups
	Noncentrosym.	Centrosym.		
triclinic	1(C_1)	1(C_i)	1	1
monoclinic	2(C_2), $m(C_2)$	2(C_{2h})	2/m	2/m
orthorhombic	222(D_2), 2mm(C_{2v})	mmm(D_{2h})	mmm	mmm
tetragonal	4(C_4), $\bar{4}(S_4)$	4m(C_{4h})	4/m	4/mmm
trigonal	3(C_3)	$\bar{3}(S_6)$	$\bar{3}$	$\bar{3}m$
	32(D_3), 3m(C_{3v})	$\bar{3}m(D_{3d})$	$\bar{3}m$	
hexagonal	6(C_6), $\bar{6}(C_{3h})$	6m(C_{6h})	6/m	6/mmm
	622(D_6), 6mm, $\bar{6}m2(D_{3h})$	6mm(D_{6h})	6/mmm	6/mmm
cubic	23(T)	$m\bar{3}(T_h)$	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$
	432(O), $\bar{4}3m(F_d)$	$m\bar{3}m(O_h)$	$m\bar{3}m$	

Bravais lattice를 보여준다.

Primitive 단위셀을 구성하는 격자점은 모두 8개이며, 서로 동치(equivalent) 관계에 놓인다. 이것은 단위셀 내에 하나의 lattice를 중심(원점)으로 결정축을 설정하면, 나머지 7개 꼭지점에 있는 격자점도 원점과 전적으로 동일한 기하학적 관계를 갖는 것을 의미한다. 단위셀 내에는 모서리에 놓인 8개 lattice 외에 equivalent lattice가 있을 수 있다. 즉, 단위셀의 면 중심 또는 단위셀 중심에 격자점이 놓이는 경우에도 동치를 만족시키는 그런 격자점 자리가 존재한다. Bravais는 이상의 관계를 제시하고 7개 결정계가 14개 Bravais lattice로 세분되는 원리에 대해 아래와 같이 제시하였다. 뒤에서 배우겠지만 회절패턴(SAD, CBED, Kikuchi 패턴)을 분석하게 되면 14개의 결정계 중에 하나를 결정할 수 있다.

결정계를 구분하는 또 다른 방법으로 point group이 있는데 표 2에 제시되어 있는 것처럼 noncentrosymmetry에 21개, centrosymmetry에 11개로 분류되는 모두 32개의 point group이 있다. 모든 유기 재료 중에서 point group은 거의 모든 무기재료의 주기성을 표현할 수 있다. 따라서 무기재료를 공부하는 학생들은 이 point group을 정확히 이해하는 것이 필요하다. 또한 회절은 원자의 주기적인 에너지 퍼텐셜과 반응하는 것이므로 point group의 이해를 통해서 회절에 대한 좀 더 근원적인 이해를 할 수 있다. Point group은 격자점을 중심으로 대칭성을 설명하는 것으로 공간상에서 한 점에 대한 대칭성을 구하는 것이다. 즉 하나의 점(point)을 선, 면, 공간 등에 대해서 3가지 방법으로 symmetry operation을 행하는 것이다. 물론 3가지의 조합(2가지)도 가능하다. 따라서 하나

의 point에 대해 선, 면, 공간으로 대칭성을 생각하는 방법은 아래와 같다.

이상 14개의 Bravais lattice와 point group symmetry operation (glide와 screw) 등을 조합하면 결정구조에서 허용되는 조합은 모두 230가지로 한정된다. 이들은 수학적으로는 군(群, group)으로서의 성질을 띠고 있기 때문에 공간군(空間群, space group)이라 불린다. 공간군이 어떠한 대칭요소를 지니고 있는가는 “International Tables for Crystallography A”에 자세히 기재되어 있다.

격자점을 주기적으로 최대한 배열할 수 있는 가짓수는 모두 230가지가 있다. 이것을 space group이라 명칭하며, 지구상의 모든 결정은 230개의 space group을 이용하여 표현될 수 있다. 앞서 설명한 14개의 Bravais는 격자의 형태가 지닌 대칭성을 나타내는 것일 뿐 단위격자 내에서 어떻게 원자가 배열되어 있는가를 나타내는 것은 아니다. Point group 또는 Bravais lattice는 대칭성과 주기성을 표현하는 것이며 lattice point가 대칭으로 움직이지 않는 lattice에 대해서는 표현하지 못하는 한계를 갖고 있다. 즉 단위구조 속에서 고립되는 구조에 대한 표현을 할 수 없다는 것이다. 그러나 실제의 결정계에서는 단위격자의 옆에도 같은 단위격자가 존재하며 한 단위격자에서 다른 단위격자로 평행이동(glide)을 하거나 나선축 이동(screw)을 하게 되면 새로운 대칭요소가 발생한다. Screw라는 것은 glide와 rotation이 함께 일어날 때 새롭게 형성되는 대칭요소를 의미한다.

International Tables for Crystallography 책은⁴ 결정학의 230개 space group에 대한 1번부터 230번까지의 결정 대칭요소와 operation 관계 등에 대해 매우 자세하게 다루고 있는 결정학 데이터 핸드북으로 2005년도에 5권이 출간되었다. 하나의 space group에 대해 2쪽의 데이터로 구성되어 있다. 일반적으로 결정의 space group을 표현하는 몇 가지 표현방식에는 Strukturbericht, Schoenflies, Unit Cell, Pearson symbol, Hermann-Mauguin 등이 있다. 이 중에서 Hermann-Mauguin 표현법은 international symbol로서 space group을 표현할 때 가장 일반적으로 사용되고 있다.

3.2 전자빔-시료 사이의 회절

매우 얇은 박판재료에 높은 에너지를 갖는 빔(X-ray 또는 전자빔)이 입사되면 어떤 일들이 발생할까? 시료의 높이에 따라 시료 위, 시료 내, 시료 아래 등 3가지로 나누어 생각할 수 있다. 그림 5에서 보여주는 것처럼 시료 위에서는 2차 전자(secondary electron), 후방산란전자(back scattered electron), Auger 전자, X-ray, 빛 등이 매우 다양하게 형성된다. 시료 내에서는 전자에너지의 흡수에 의해 열이 발생한다. 또한 시료 아래로는 시료를 투과한 전자와 산란된 전자(탄성 산란 또는 비탄성 산란 전자를 모두 포함) 등이 있다.⁵

투과된 전자는 전자현미경의 column을 구성하는 obj, intermediate, projection 렌즈에 의해 정상적인 ray diagram을 형성하면서 스크린까지 도달하게 된다. 이 때 우리는 물리적으로 의미가 있는 2종류의 영상(이미지와 회절패턴)을 얻게 된다. 여기서 회절패턴은 전자빔과 시료의 결정구조에 의해서 결정되므로 이것을 이해하기 위해서는 전자빔이 시편의 원자와 충돌하면서부터 보강간섭에 의해 회절점을 만드는 지점까지의 내용을 이해할 수 있어야 한다.

X-ray 빔은 강도가 sinusoidal하게 변하는 전자기파의 특성을 갖

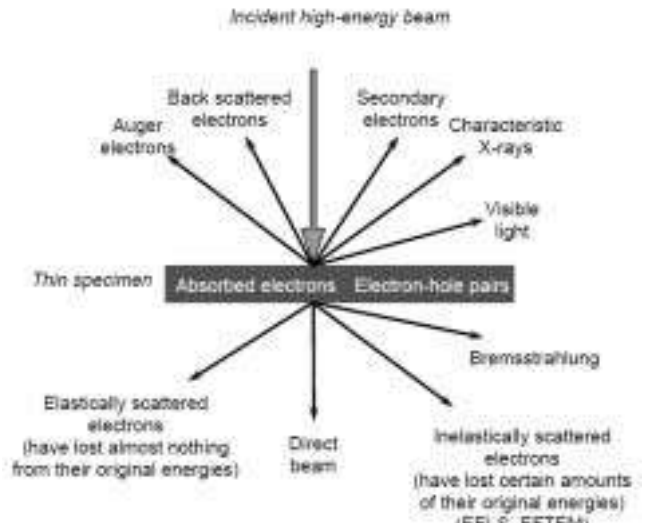


그림 5. Scattering between electron beam and atoms in specimen.

는다. 원자에 구속되어 있는 전자는 X-ray의 진동하는 전기장에 의해 평균위치에서 주위로 진동을 하게 된다. 이때 전자는 연속적으로 가속과 감속을 되풀이 하므로 전자기파를 방출하게 된다. 이러한 의미에서 전자는 X-ray를 ‘산란 한다’라고 하며, X-ray 빔과 시료와의 산란은 시료 내 전자만을 고려한다.

여기서 원자에 의한 산란을 원자 내 전자들에 의한 것만 생각하는 이유에 대해 생각해 보자. X-ray 빔이 원자를 만날때 각각의 전자들도 Thomson equation에 따라서 coherent scattering을 한다. 그런데 핵자체도 전하를 가지므로 입사빔에 의해 진동하여 coherent scattering을 일으키리라고 생각할 수 있다. 그러나 핵은 전자에 비해 상당히 큰 질량을 가지므로 상대적으로 거의 진동하지 못한다. Thomson equation($I_p = I_o \frac{k}{\gamma^2} (\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2})$)에서 coherent scattering의 intensity는 산란 입자의 질량 제곱에 반비례하므로 원자의 scattering은 전자에 의한 것이 대부분이다.

빔과 전자의 산란을 설명하려면 가장 기본이 되는 3가지 개념에 대한 설명이 전제되어야 한다. 원자산란인자, 원자 한 개로부터의 산란이 아닌 단위셀 내 전체 원자에 의한 산란, 구조인자 등이 그것이다.

지금까지 설명한 내용을 정리해 보자. 지금까지 우리는 wave 파장, 회절을 일으키는 결정면, 단위셀 내 한 개의 원자가 회절에 미치는 인자 또한 단위셀을 구성하는 전체 원자가 회절에 미치는 인자(구조인자) 등에 대해 공부하였다. 각각의 상관관계는 아래와 같다.

i) 회절되는(hkl) 결정면 : 결정구조에 의존하는 구조인자(F)를 계산했을때 그 값은 amplitude가 되며, 이 값이 “0”이 아닐때(hkl) 결정면은 회절된다.

ii) wave 파장(λ) : 파장은 어떤 결정면이 회절을 일으키는지를 결정하기 보다(구조인자에 의해 결정됨) 회절을 일으킬 수 있는 입사각과 반사각의 크기를 결정한다.

4. 회절패턴의 종류

TEM에서 시료와 전자의 충돌 시에 일어나는 현상을 산란(Scat-

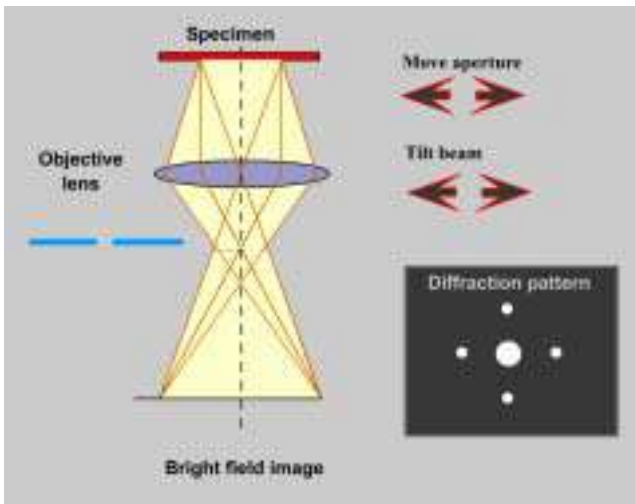


그림 6. Ray diagram of specimen, objective lens, back-focal plane, and image-forming plane in TEM column.

tering)이라 한다. 산란된 전자파는 보상간섭에 의해 회절점을 형성하는 전자와 상쇄간섭에 의해 소멸되는 전자로 나뉜다. **그림 6**는 전자현미경 내에 전자가 보상간섭(회절조건을 만족시킬때 발생)을 일으킨다는 가정 하에 가상적인 전자의 ray diagram을 보여준다.

전자총에서 출발한 전자가 집속렌즈(objective lens)에 의해 적절히 집속되어 시편에 조사되면 산란이 발생하고 이때 산란된 전자는 3가지로 나뉜다. 즉, 투과된 전자, 회절된 전자, 소멸간섭을 일으키는 전자 등이다. **그림 6**의 검은 상자의 회절패턴은 투과된 전자와 회절된 전자만을 표현한 것이다. 여기서 주목해야 할 것은 회절점을 만드는 back focal plane과 이미지를 만드는 이미지 plane에 대한 기하학적인 의미와 물리적인 의미이다. back focal plane을 우리가 직접 볼수 있다면 **그림 6**의 아래 우측에서 볼수 있는 것처럼 여러 개의 점들을 보게 될 것이다. 이 중에서 가운데 강한 점(spot)을 투과점, 주변의 점들을 회절점이라고 한다. 투과점은 기하학적으로 시료를 투과한 전자들이 대물렌즈(objective lens)에 의해 초점을 맺는 것과 일치한다. 또한 주변의 여러 점들은 회절된 전자들이 모여 만드는 것으로 하나의 회절점은 특정 결정면(이것은 집합면을 의미)들의 보강간섭에 의해 나타나게 된다. 따라서 각각의 회절점은 특정 결정면에 대한 결정학적인 정보를 갖고 있다.

회절은 시료에 입사되는 전자빔의 각도에 따라서 크게 2가지로 나뉜다.^{6,7}

① 전자들이 시료에 평행하게 입사되면 SAD(selected area diffraction) 패턴, ring 패턴, nano 또는 micro SAD 패턴 등을 만든다.

② 전자들이 시료에 하나의 점으로 집속되어 입사하게 되면 CBED(convergent beam electron diffraction) 패턴을 형성하게 된다. 이 과정 중에 부수적으로 Kikuchi 패턴이 형성되어 spot 패턴과 함께 관찰되곤 한다. Kikuchi 패턴은 평행한 빔과 집속된 빔에서 모두 나타난다.

이상의 회절패턴과 관련한 좀 더 구체적인 설명은 다음 절에서 주워질 것이다.

4.1 회절에서 TEM과 XRD의 비교

먼저 TEM에서 회절을 일으키는 조건에 대해 살펴보기로 하자.

표 3. An Example Showing the Difference of X-ray and Electron Diffraction from δ -Al₂O₃ powder

plane	d-spacing	XRD(2theta)	TEM(2theta)	R(mm,600)
101	7.59	11.64	0.19	1.32
102	6.39	13.84	0.22	1.57
103	5.52	16.03	0.26	1.82
112	5.09	17.39	0.28	1.97
113	4.56	19.42	0.31	2.20
114	4.07	21.84	0.35	2.47
115	3.61	24.66	0.40	2.78
213	3.23	27.62	0.45	3.11
214	3.05	29.28	0.47	3.29
117	2.88	31.04	0.50	3.49
222	2.72	32.83	0.53	3.68
118	2.60	34.48	0.55	3.86
312	2.46	36.53	0.58	4.08

X-ray(CuK_α, 1.54 Å)에 비해 TEM(200 keV, 0.025 Å)은 극히 짧은 파장을 사용하므로 매우 작은 회절각에서 회절된다. 그 회절각의 크기는 **표 3**에 제시되었다. 이것은 δ -Al₂O₃를 X-ray와 TEM에서 각각 회절되었다고 가정할때 회절각의 차이가 어느 정도인지를 보여주는 것이다. 이 표에는 알루미늄에서 회절가능한 결정면, 각 결정면의 면간거리(d-spacing), X-ray의 회절각, TEM의 회절각, 끝으로 회절패턴에서 투과점과 회절점 사이의 거리 등이 포함되었다. 근본적으로 TEM의 회절각이 X-ray에 비해 매우 작은 이유는 전술한 바와 같이 파장의 차이 때문이다. 즉 TEM은 매우 작은 파장의 전자를 사용하므로 회절이 매우 저각에서 이루어진다. 따라서 TEM에서 입사되는 전자와 회절되는 결정면은 종종 서로 수평으로 간주한다. 이러한 개념은 전자현미경의 회절을 이해하는데 매우 중요한 것이다. 참고로 카메라 상수가 15 mmÅ(600 mm×0.025 Å)일때, TEM SAD 패턴에서 측정되는 투과점과 회절점 사이의 거리는 1.32 mm이며 이것을 **표 3**의 R로 표현하였다. 따라서 R은 필름에 촬영된 spot 사이의 거리 또는 ring의 반지름이다. **표 4**에서 XRD와 TEM의 유사점과 차이점을 좀 더 구체적으로 정리하였다. 이상에서 TEM이 XRD로부터 구별되는 가장 큰 장점은 시료 전체로부터의 회절분석 뿐만 아니라 시료의 나노 영역으로부터 회절패턴을 분석할 수 있어 나노구조분석에 적합하다는 것이다.

4.2 SAD 패턴

우리가 TEM을 이용하여 시료 내 결정을 분석할때 일반적으로 SAD 패턴을 이용한다. 이 SAD 패턴은 TEM의 관찰모드를 회절모드로 변환시킬 때 TEM 스크린 위에서 특별한 조작 없이 자연스럽게 볼 수 있다. 그러나 좀 더 정확한 분석을 하고자 한다면 먼저 자신이 원하는 시료에서 low index의 정대축(ZA, zone axis)을 맞춘 후에 SAD 패턴을 얻는 것이 중요하다. 이 SAD 패턴의 ZA는 Kikuchi line을 이용하면 좀 더 쉽게 찾을 수 있다. 결정학적으로 ZA는 두 개의 결정면이 만날 때 하나의 선을 만드는데 이 선을 위에서 또는 아래에서 바라보는 방향을 ZA라 정의한다(**그림 7**).

이상에서 2가지 개념을 소개하였다. 하나는 TEM에서의 회절은 매우 작은 각도에서 일어난다는 것이며, 두 번째는 여러 개의 결정면이 교차할때 형성하는 선의 방향이 ZA라는 것이다. 이제 이런 개념은 결정구조를 해석하는데 이용할 수 있다. 아래 그림은 시료의

표 4. Comparison of XRD and TEM

(A) Similarities

1	Nature of superposition of waves, leading to	Bragg's Law: structure factor extinction law
2	Type of patterns	Single crystal (one kind) Debye Scherrer (all kinds-ring) Texture pattern (like one kind)
3	Determination	Crystal orientation

(B) Differences : X-ray diffraction (x) & electron diffraction (E)

1	Nature of scattering process at atom	(E): scattering by atom nucleus (X): scattering by shell electrons
2	Wavelength of radiation	(E): so small, $\sin\theta \approx \theta$ diff pattern = a reciprocal lattice plane (X): large $0^\circ < \theta < 90^\circ$
3	Intensity of diffraction spots	(E): strong $10^6 \sim 10^7$ time of x-ray (X): weak
4	Penetration of radiation	(E): $\sim 1 \mu\text{m}$ (X): $\sim 100 \mu\text{m}$
5	Affected sample volume	(E): $\sim 1 \mu\text{m}^3 = 10^{-9} \text{mm}^3$ (X): $0.1 \sim 5 \text{mm}^3$
6	Accuracy of crystallographic orientation determination	(E): $\pm 5^\circ$ or worse (spot pattern) < $\pm 1^\circ$ (better ← Kikuchi, special method) (X): 1° or better
7	Un-ambiguity of orientation determination	(E): a two fold symmetry (spot pattern) → ambiguity (X): one fold symmetry → unambiguity

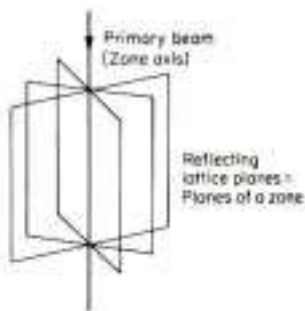


그림 7. Relationship of ZA and crystal planes. Several crystal planes can have a ZA.

결정면을 경사지게 그리고 전자빔이 위에서 아래로 내려온다고 가정하였을 때 상상할 수 있는 TEM 안에서의 회절관계를 보여주는 것이다. 회절된 면은 실제보다 훨씬 과장하여 그린 것이다. 실제에는 표 3에서 설명한 것처럼 1° 를 넘지 않는다.

시료에 입사된 전자는 여러 가지 산란을 일으키게 되는데 그 중에서 우리가 관심을 가져야 하는 것은 투과와 회절이다. 투과된 빔들

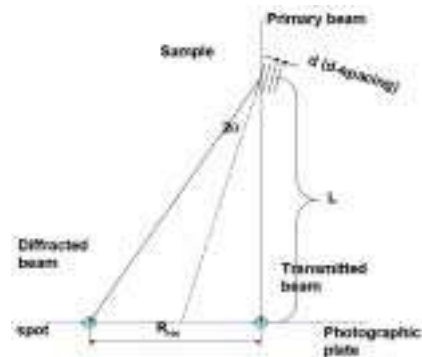


그림 8. Geometric drawing on the diffraction of electron and crystal plane in TEM. The center spot is the transmitted electron beam and the off-axis spot the diffracted electron beam.

은 광축(optic axis) 또는 스크린의 중앙에 모이고(투과빔), 회절된 빔은 회절면에 대해 2θ 만큼 떨어진 곳에 모인 모인이다(회절빔). 여기서 사용되는 회절식은 Bragg식으로부터 약간 변형된 식을 사용하게 된다.

Bragg식은 $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ 인데 θ 가 매우 작을 때는 Taylor 정리에 의해 $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$ 로 근사시킬 수 있다. 따라서 Bragg식은 $\lambda = 2d\theta$ 로 간략화 된다. 또한, 도형에서 $\tan 2\theta = 2\theta = R_{hkl}/L$ 로 정의된다. 이상 2 개의 식을 결합하면, TEM에서 사용하는 회절식은 $\lambda L = R_{hkl}d$ 로 표현된다. 여기서 λL 은 카메라 상수로 불리는데, λ 는 TEM의 가속전압에 의해 주워지는 파장(200 keV에서 0.02508 Å), L 은 TEM에서 SAD 패턴을 촬영할때 유저가 선택하는 카메라와 스크린 사이의 거리(보통은 200, 300, 600 mm 등을 선택함. 그러나 이 값들은 보정되어야 함), R_{hkl} 는 회절패턴(필름 또는 CCD로부터 촬영된 이미지)으로부터 투과빔과 회절빔 사이의 거리(일반적으로 10 mm 내외의 크기를 갖고 있음), d 는 결정의 특정면으로부터 주워지는 d -spacing(Al(111)면의 d 는 2.338 Å)이다. 일례로 200 keV의 가속전압으로 카메라 상수 15 mmÅ에서 Al(111)면을 회절시킨다면 필름에서 볼수 있는 투과빔과 회절빔 사이의 거리는 $R_{(111)} = 6.436$ mm이다.

• 회절패턴 분석으로부터 알 수 있는 정보

회절패턴을 분석한다는 것은 일반적으로 두 가지 의미를 갖고 있다. 첫째는 ZA와 각 회절점의 회절면을 정의하는 Indexing의 개념이고, 둘째는 회절패턴을 분석할때 Indexing을 하게 되므로 자연스럽게 결정구조를 알수 있다. 따라서 궁극적으로 재료의 결정구조에 대한 정보를 제공한다. 일반적으로 회절패턴으로부터 이론적인 수식을 이용하여 직접 계산하는 방식이 사용되었으나 최근에는 소프트웨어를 이용하여 분석하는 추세이다.

회절패턴으로부터 측정된 결과 및 간단한 계산을 이용하여 회절패턴을 분석하는 것을 “회절패턴을 indexing한다”라고 표현하는데 그 방법으로는 일반적으로 두 가지 방법이 사용된다. 첫 번째는 JCPDS에서 주워지는 결정에 대한 데이터와 단순 비교하는 방법이고, 다른 하나는 수식적으로 최종 indexing까지 유도하여 회절패턴의 분석을 완료하는 것이 있다. 그러나 실제 회절패턴을 분석할때 아래와 같은 몇 가지 이유로 이론값과 정확히 일치하지 않을 수 있다.

- 카메라 상수가 정확하지 않을 때.
- 시료의 결정도가 낮을 때.
- 시료가 변형되어 있을 때.
- ZA가 정확하게 정렬되지 않았을 때.
- SAD 상에서 투과점과 회절점 사이의 길이를 정확히 측정하지 못했을 때.

4.2 Ring 패턴

회절 패턴의 한 형태인 ring 패턴은 SAD 패턴의 특수한 경우로 볼 수 있다. SAD 패턴은 단결정을 통과한 투과빔과 회절빔이 집속 렌즈의 초점면 위에 함께 나타난 것을 의미한다. 만약 시료에 입사되는 전자빔 안에 여러 개의 결정이 있다면 SAD 패턴은 그 각각의 결정에 대해 모두 독립적인 회절패턴을 형성하게 된다. 즉 전자빔이 11개의 결정립을 갖고 있는 시료를 통과한다면 어떤 회절패턴이 형성될까? 그 과정을 아래 그림 9에 설명하였다. 이 그림에서의 가정은 11개의 결정이 하나의 ZA를 중심으로 약간씩 회전된 경우이다. 실제에서는 11개의 결정이 모두 다른 ZA를 갖고 있을 수도 있다. 따라서 이런 가정은 11개의 회절패턴을 그리기 용이하기 때문에 한 것일뿐 다른 의미는 없다. 즉 11개의 결정의 ZA는 모두 달라도 상관없다. 그림 8은 순서에 따라서 맨 처음 것은 1개의 결정으로부터 회절된 SAD 패턴을 나타낸 것이며 이후 2, 3, ..., 11개의

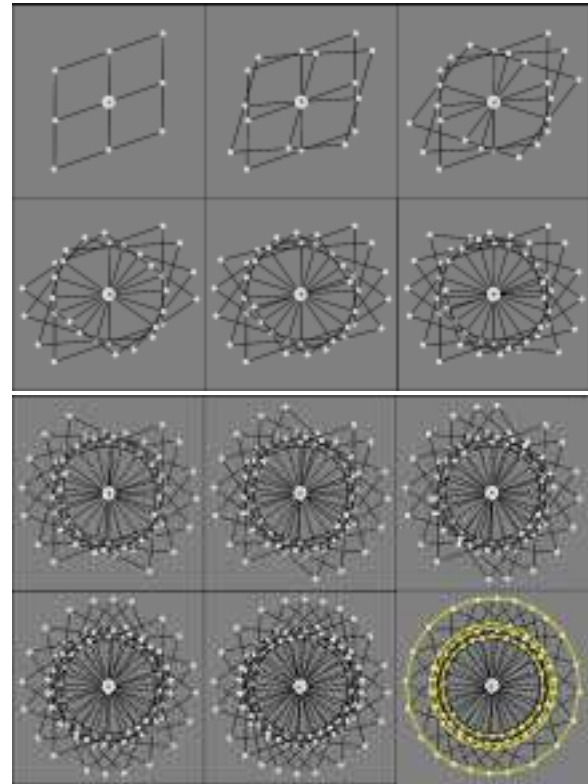


그림 9. The formation process of ring pattern when the diffraction occurs from a grain(particle) to twelve grains(particles).

결정으로부터 회절된 패턴을 하나의 회절패턴에 중복하여 나타낸 것이다. 11개의 SAD 회절패턴을 모두 한번에 나타낸 패턴은 마치 Ring 패턴과 같게 된다. 이처럼 많은 결정립으로부터 회절된 SAD 패턴을 중복하여 하나의 회절패턴에 나타낸 것이 Ring 패턴의 개념이다. 만일 전자빔이 좀 더 많은 결정으로부터 회절된다면 좀 더 뚜렷한 Ring 패턴을 형성하게 될 것이다. 따라서 Ring 패턴은 작은 결정립이 많이 모여 있는 시편으로부터 회절된 도형임을 알수 있다. Ring 패턴과 SAD 패턴의 차이점은 전자빔이 입사되는 영역에 얼마나 많은 결정이 놓여 있는가에 있다. 즉 TEM의 전자빔 조건이 같다면 시료 내 결정립의 크기가 작을수록(1 μm 이하의 크기) Ring 패턴이 얻어지며, 결정립의 크기가 클수록(1 μm 이상의 크기) 하나 또는 두개의 SAD 회절패턴이 얻어진다. Ring 패턴은 SAD 패턴을 분석하는 것과 동일한 방법에 의해 분석될 수 있지만 몇 가지 단계가 생략되므로 좀 더 쉽게 접근할 수 있다.

4.3 Kikuchi 패턴

TEM의 회절모드에서 회절패턴을 관찰하다보면 종종 밝고 어두운 한 쌍의 선들이 서로 교차하고 있는 모양을 보게 된다. 이것을 Kikuchi 패턴이라 하며 본 절에서는 Kikuchi 패턴의 형성원리에 대해 간략하게 설명될 것이다. 먼저 Kikuchi 패턴은 두 가지 측면에서 SAD 패턴과 비교된다.

4.3.1 시료의 두께

일반적으로 TEM에서 시료의 두께가 얇으면 spot 패턴(SADP 또는 ring 패턴)을 얻게 된다. 만일 시료의 두께가 점차 두꺼워지면 spot 패턴과 Kikuchi 패턴이 동시에 얻어지며 좀 더 시료가 두꺼우면 Kikuchi 패턴만 관찰된다. 물론 아주 두꺼워지면 투과되는 전자

빔이 없기 때문에 회절과 관련된 어떤 패턴도 관찰할 수 없게 된다.

4.3.2 비탄성 산란

전자빔이 시료에 입사되어 전자 또는 원자 등과 충돌할 때 산란(scattering) 현상이 발생한다. 이 산란에는 크게 탄성산란과 비탄성 산란으로 나뉜다. 탄성산란은 입사된 전자가 시료 내 원자핵과 충돌하는 것을 의미하며 만일 입사된 전자가 원자껍질에 있는 전자와 충돌하게 된다면 에너지를 잃게 되는데 이것을 비탄성 산란이라 정의한다. SAD 패턴은 이런 산란의 형태 중 탄성산란에 의해 형성되는 회절이지만 Kikuchi 패턴은 비탄성 산란에 의해 형성되는 회절을 의미한다. 즉, 비탄성 산란한 전자가 다시 다른 결정면에 입사빔으로 작용하여 입사될때 Kikuchi 패턴이 형성 된다. 따라서 Kikuchi 패턴을 만드는데 기여하는 전자는 초기 가속된 입사빔 전자의 파장 및 에너지와는 다른 파장 및 에너지를 갖게 된다. 그러나 그 크기는 무시할 정도로 작다.

4.4 CBED 패턴

CBED 패턴은 이미 상당한 문헌에서 그 유용성과 구조분석의 정확성에 대해 설명하고 있다. 이 절에서는 CBED 패턴을 SAD와 Kikuchi 패턴과 비교 설명하고 CBED를 통해 알 수 있는 결정 구조 해석방법 등에 대해 설명하고자 한다.

CBED와 SAD의 가장 큰 차이점은 시료에 주입되는 전자빔의 입사각도이다. SAD 패턴은 시편에 평행한 전자빔을 입사시켜 회절을 일으키는데 반해, CBED는 집속된 전자빔을 입사시켜 회절패턴을 형성한다. **그림 10**에서 (a)는 평행한 전자빔이 시료에 입사되어 충돌 및 산란을 일으킨 후 투과된 빔과 회절된 빔으로 나누어진 다음 렌즈의 back focal plane에서 다시 모이는 과정을 보여주는 것으로 전형적인 SAD 회절모드를 보여주고 있다. 이에 비해 (b)는 C2 렌즈(집광렌즈)를 이용하여 집속된 전자빔을 시료의 표면에 모아주어 평행한 빔이 아닌 집속된 빔을 입사시킨 후 투과된 빔과 회절된 빔이 다시 back focal plane에 모이는 과정을 보여준다. 최근 전자현미경의 발달로 전자를 집속시킬때 그 크기를 수 nm 이하의 영역까지 줄이게 됨으로써 이런 분석방법이 좀 더 유용하게 되었다. CBED는 입사빔이 집속되어 시료에 입사되기 때문에 시료를 투과한 전자 역시 그 집속각도의 영향을 받게 되어 하나의 점으로 back focal plane에 모이지 못하고 일정한 면적을 갖는 디스크 형태로 회절패턴을 만들게 된다. 이것을 CBED 패턴이라 정의한다. 이런 CBED 패턴을 이용하면 SAD 패턴과 동일한 결정구조 분석뿐만

아니라 결정의 cell volume 계산, 결합에 의한 변형량 계산, 전위 관찰(large angle CBED), 시료 두께 측정, space group 결정 등, 결정구조와 관련된 매우 중요한 분석을 수행할 수 있다. 이 절에서는 CBED 패턴이 형성되는 원리와 cell volume 계산 등의 간단한 분석 원리에 대한 설명이 주어질 것이다.

평행한 전자빔 조건에서 형성되는 회절을 역격자 공간과 Ewald 구를 이용하여 **그림 10**에 나타내었다. 회절을 역격자(reciprocal lattice)로 나타내었을때 실격자(real lattice)와 비슷한 3차원 격자 공간을 만들게 된다. TEM 내에 형성된 역격자 공간 중 수평방향으로의 역격자는 회절패턴을 보여주며 시료의 면적에 대한 정보를 제공한다. 또한 수직방향으로의 역격자는 회절면의 높이 방향에 대한 정보, 다시 말해 unit cell의 높이에 대한 정보를 제공한다. 이것은 **그림 11(a)**에서 보여주는 것처럼 ZOLZ, FOLZ, SOLZ 등과 같이 표현된다. 이런 정보는 회절패턴에서 **그림 10(b)**와 같이 서로 다른 군을 형성하면서 ring과 같은 형태로 나타난다. **그림 10(a)**와 비교해서 첫 번째 ring은 ZOLZ, 두 번째 ring은 FOLZ, 세 번째 ring은 SOLZ 역격자점으로 부터 기인한 것이다.

위에서 설명한 평행한 빔을 사용하는 경우와 수렴빔을 사용하는 경우에 대해 **그림 12**에서 역격자와 Ewald sphere를 이용하여 좀 더 이해해 보자. 평행빔은 하나의 Ewald 구를 형성하는데 비해 수렴빔은 수렴각 만큼의 범위를 갖는 Ewald 구를 형성한다. 따라서 FOLZ 또는 SOLZ 높이에 있는 역격자와 만날 수 있는 확률이 높아진다. 이런 결과로 CBED는 SAD와는 달리 쉽게 회절패턴 외

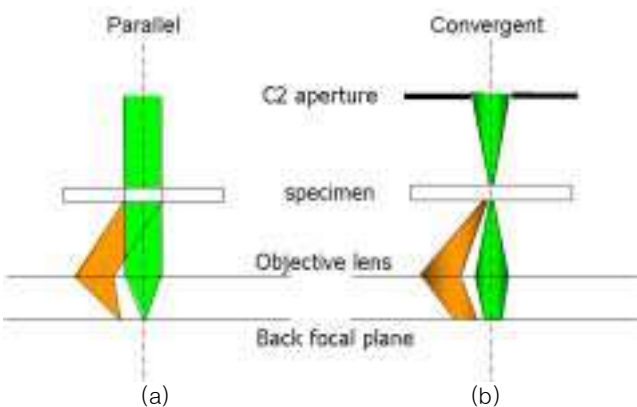


그림 10. SAD and CBED patterns.

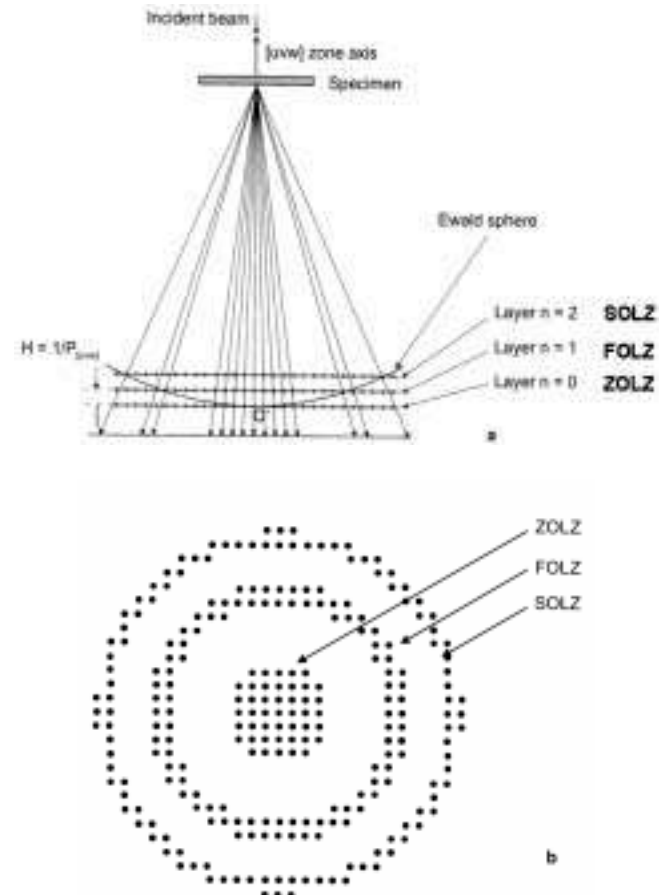


그림 11. Laue zone in CBED pattern.

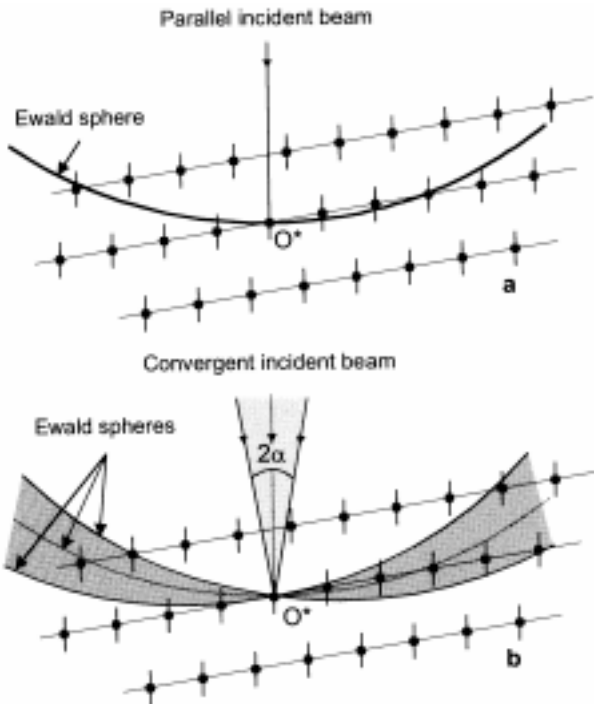


그림 12. The variation of Ewald sphere by parallel and convergent beams.

에 외곽에 FOLZ ring 패턴을 만들게 된다. 또한 집속된 전자빔은 ZOLZ 회절점이 아닌 회절 디스크를 형성하며 전체적으로 FOLZ ring을 포함한 CBED 패턴을 만들게 된다.

5. CBED 패턴을 이용한 나노구조분석 소개

집속된 전자빔에 의해 형성된 전형적인 CBED 패턴의 모양은 **그림 13**과 **그림 14**와 같다. CBED 패턴은 ZOLZ 디스크(SAD의 회절점과 동일한 위치를 갖고 있음), Kikuchi 선, HOLZ ring, HOLZ 선 등 모두 4 가지의 정보를 담고 있다.

1) ZOLZ 디스크: ZOLZ 디스크는 SAD 패턴과 동일한 거리와 각도에서 형성된다. 즉 이것은 SAD와 CBED 패턴을 겹쳐 놓는다면 그 spot들의 중심은 일치한다. 다만 한 가지 차이점은 SAD 패턴에 비해 CBED의 ZOLZ 디스크는 면적이 존재한다는 것이다. 따라서 집속렌즈에 의해 수렴되는 수렴각에 따라서 원반의 크기가 결정되며 투과빔과 회절빔 사이의 거리 및 회절빔과 회절빔 사이의 각도에 의해 결정구조를 해석할 수 있다.

2) Kikuchi 선: Kikuchi 선을 이용하여 SAD 패턴의 해석과 유사한 방법으로 결정구조를 분석할 수 있으며 시료가 ZA로부터 얼마만큼 기울어져 있는지를 가늠할 수 있어 유저가 원하는 ZA를 찾아가는데 지표로 사용할 수 있다.

3) HOLZ ring: 수렴된 전자빔이 시료에 입사되어 만드는 Ewald 구는 하나의 분명한 선으로 나오는 것이 아니라 수렴각도 만큼 밴드를 갖는 구가 된다. 이런 현상으로 인해 ZOLZ 외에 FOLZ가 Ewald 구와 만나 필름에 HOLZ ring을 형성한다. HOLZ ring이 unit cell의 수직정보를 보여주는 것은 우리가 책을 볼때, 평행하게 바라보면 바라보는 면만 보이지만 책을 약간 기울이거나 바라보는

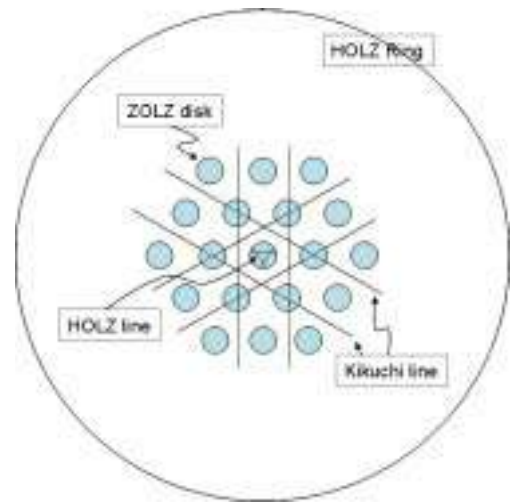


그림 13. A typical CBED pattern.

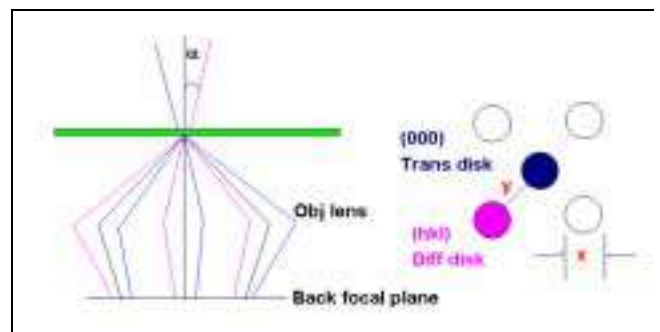


그림 14. ZOLZ disc, distance and angle between spots (discs) in CBED pattern.

눈을 옆으로 이동하게 되면 책의 측면이 함께 보이는 원리와 마찬가지로이다. 따라서 HOLZ ring은 시료 내 unit cell의 높이에 대한 정보를 담고 있으며 그것을 구하는 식은 다음과 같다(**그림 15**).

$$K^2 = (K-H)^2 + Rad^2$$

$$2 K \cdot H = H^2 + Rad^2 \approx Rad^2$$

$$H = Rad^2 \cdot \lambda / 2 \text{ (measured } H)$$

$$H = P / [a \cdot (u^2 + v^2 + w^2)^{1/2}] \text{ (theoretical } H)$$

4) HOLZ 선: Kikuchi 선은 두 개의 선이 동시에 쌍으로 형성된다. 이때 두 개의 Kikuchi 선 중 한 개의 선이 ZOLZ 디스크와 만나게 되는데 이를 “HOLZ 선”이라 정의한다. 이 선은 시편의 기울어진 정도 또는 시료의 변형량 등에 따라 매우 민감하게 이동하므로 시료의 격자상수를 측정하여 변형량을 계산하는데 사용한다. 또한 two beam 조건에서 형성된 투과빔과 회절빔을 이용하면 시료의 두께를 측정하는 것도 가능하다.

5) CBED 패턴을 이용하여 결정구조를 해석할때 가장 많이 이용되고 있는 분석법은 unit cell volume을 계산하여 시료의 결정학적 이론값과 비교/분석하는 것이다.

일반적으로 하나의 ZA로부터 얻은 SAD 패턴으로부터 unit cell의 면적을 구할 수 있다. 즉, unit cell의 수평적인 정보를 구할 수 있는 것이다. 이것은 **그림 16**에서 $\vec{R}_1 \times \vec{R}_2 (= R1 \times R2)$ 에 의해서 구할

6. HRTEM을 이용한 결정구조 분석하기

최근 나노소재기술이 급속히 발달하면서 나노구조에 대한 관심이 많아지고 있다. 나노구조를 분석하는 방법으로 가장 대표적인 것은 구조분석에서 가장 보편화된 X-ray 회절법이다. 그러나 X-ray 회절법은 낮은 회절강도(특히 나노입자의 경우에는 더 심함)로 인해 많은 시료를 요구하고 있으며 개개 입자에 대한 정보를 주지 못하는 단점을 갖고 있다. TEM의 회절방법은 전자빔의 probe 크기를 조절할 수 있기 때문에 매우 미세한 나노입자로부터 회절패턴을 얻는 것이 가능하다. 그러나 보편적으로 나노입자에 집중된 전자빔을 쓰이게 되면 나노구조체가 변형되어 정확한 구조분석을 수행하기가 어렵게 된다.

HRTEM 이미지를 이용하여 결정구조를 분석하는 방법은 예전부터 사용되고 있지만 최근에는 점차 나노구조를 분석하는 방법들 중에서 중요한 위치를 차지하고 있다. HRTEM 이미지는 보편적으로 평행한 전자빔(under focus beam)을 사용하므로 나노입자에 주입되는 전자의 양(dose)이 절대적으로 감소하여 시편에 주는 손상을 현저히 줄일 수 있다.

6.1 HRTEM 형성원리^{8,9}

여기서는 HRTEM을 얻는 방법에 대해 간단하게 설명할 것이며 원리 및 이론에 대한 상세한 설명은 참고문헌 등을 통해 습득하길 바란다. 전자현미경에서 시료를 투과한 전자는 투과된 전자와 회절된 전자로 양분하여 구별할 수 있다. 이들 두 종류의 전자들은 **그림 17**과 같이 obj 렌즈(대물렌즈)를 지나면서 obj 렌즈의 “back focal plane”에 모이게 된다. 이때 투과된 빔은 투과점을 만들고 회절된 빔은 투과점 주변에 여러 개의 회절점을 만든다.

투과점과 회절점이 모이는 back focus plane을 지나친 전자는 back focal plane의 아래에 위치한 어떤 지점에 다시 모이게 된다. 이 지점을 “이미지 plane”이라고 한다. 이미지 모드는 바로 이 이미지 plane에 있는 이미지를 intermediate와 projection 렌즈를 이용하여 screen까지 갖고 내려오는 것이며 HRTEM 이미지는 이미지 모드에서 배율을 원자나 격자(lattice)가 보일 수 있도록 300,000

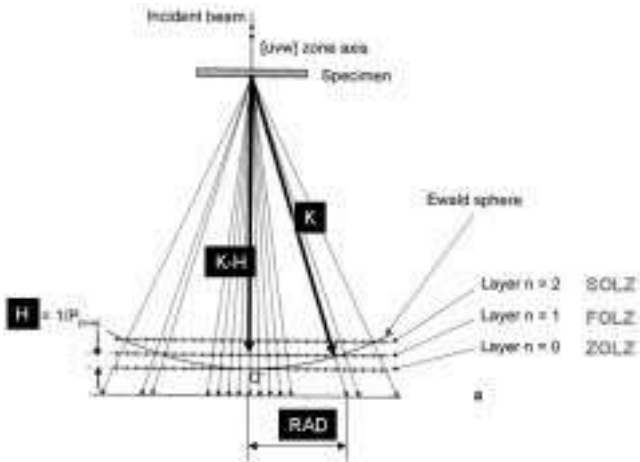


그림 15. TEM geometry for the calculation of unit cell from CBED pattern.

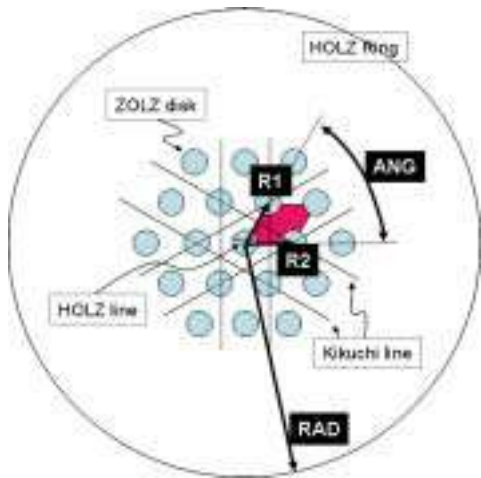


그림 16. Geometry of CBED whole pattern for the calculation of unit cell from CBED pattern.

수 있다. CBED에서는 unit cell의 수직 상태의 정보(역격자의 높이, H)를 추가적으로 얻을 수 있기 때문에 unit cell의 부피를 구하는 것이 가능하다. 아래의 그림에서 unit cell의 부피는 아래의 식에 의해서 구해진다.

$$\text{Unit Cell Volume} = \frac{L^2 \cdot \lambda^3}{R_1 \cdot R_2 \cdot \sin(\text{ANG}) \cdot [1 - \cos \tan^{-1}(\text{RAD}/L)]}$$

수식 전개와 관련된 자세한 식은 다른 TEM 관련 참고문헌을 참조하기 바란다.

상기 식을 이용하면 CBED 패턴으로부터 unit cell 부피를 구할 수 있다. 서로 다른 결정구조를 갖는 나노결정이 섞여있는 결정립에서 구조분석을 하고자 할 때, 수 nm의 수렴빔을 이용하여 각 결정립으로부터 CBED 패턴을 얻은 후 각각 unit cell 부피를 구하면 각 결정립의 결정구조를 분석하는 것이 가능하다.

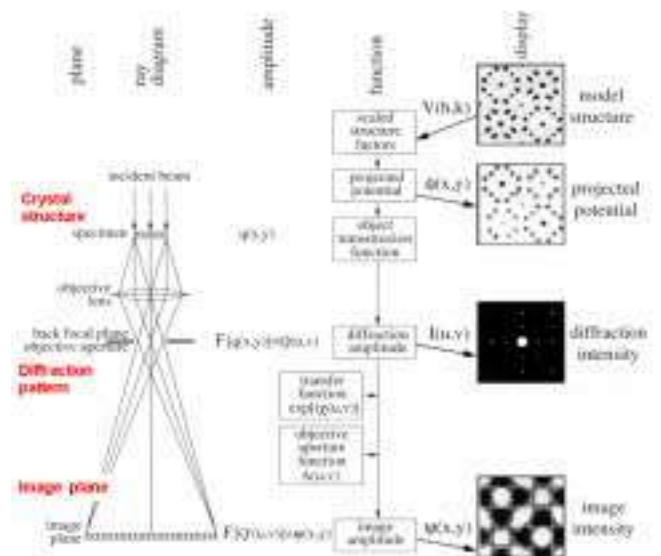


그림 17. The formation process of HRTEM image in the ray diagram of TEM.

배 이상 촬영할때 얻어진다. HRTEM 이미지는 투과빔과 회절빔 사이에 위상차 때문에 생기므로 만약 스크린 상에서 투과빔과 회절빔 사이에 위상차가 없다면 우리는 HRTEM 이미지를 얻을 수 없을 것이다. 위상차는 시편 내 원자가 갖고 있는 고유한 원자퍼텐셜(coulomb potential difference)에 의해 영향을 받게 된다.

위의 **그림 17**에서 회절상과 HRTEM 이미지가 형성되는 과정을 plane, ray diagram, amplitude, function, display 개념으로 비교해 보았다. Plane과 ray diagram에 대해서는 앞에서 설명하였기 때문에 여기서는 amplitude, wave function, display에 대해 설명할 것이다. 모든 렌즈 시스템은 그 특성상 현미경 공간에 real space와 reciprocal space로 구별되는 공간을 만든다. 그림에서 보여주는 것처럼 가장 중요한 변화를 보이는 위치로는 다음 3 가지로 구별할 수 있다. 전자빔 경로에 있는 공간에 대한 함수는 amplitude와 phase로 표현될 수 있다. 결정구조를 위해서는 amplitude를 이용하지만, HRTEM 이미지를 얻고자 할때는 phase difference를 이용한다. 일반적으로 이와 관련한 수식을 설명하고 있는 좋은 문헌들이 많이 있으므로 참고하기 바람에 여기서는 HRTEM 이미지와 관련된 phase에 대한 최종 식을 이용할 것이다.

① 시편 (real space): 결정구조인자를 갖고 있는 real space와 전자흡수를 고려한 투과함수(transmission function)에 영향을 준다. 시편은 결정구조 인자(structure factor)를 갖고 있으며 전자기파(electron wave)와 반응하면서 시료의 수평과 수직방향으로 쿨롱힘을 준다. 이때 수직방향으로 전달받는 힘에 관한 식을 물질투과함수(objective transmission function)로 정의하며 아래 식과 같이 정의한다.

$$q(x,y) = \exp(-i\sigma(x,y) \cdot \Delta z)$$

$$= 1 - i\sigma(x,y) \cdot \Delta z \text{ (if } \sigma = \text{weak phaseobject)}$$

② back focal plane (reciprocal space): 모든 공간이 회절점과 투과점으로 모이는 역격자 공간이 존재하며 이것은 objective 렌즈의 자기장에 의해 전자빔(wave)에 영향을 주는 전달함수가(transfer function, $T(u,v)$) 된다.

$$q(u,v) = Fq(x,y) \cdot T(u,v) \rightarrow \text{diffraction amplitude}$$

$$T(u,v) = \exp[i\chi(u,v)] \rightarrow \text{transferfunction}$$

③ 이미지(real space): 역격자 점들이 다시 펼쳐져 초점을 갖는 이미지를 만드는 plane, 즉 이미지 진폭(image amplitude)을 나타내는 위 함수들에 대한 convolution 과정이다.

$$\phi(x,y) = FQ(u,v) = q(x,y) * FT(u,v)$$

전자빔의 경로에 따라 실격자 공간과 역격자 공간이 바뀌게 된다. 이것을 수식으로 표현하면 아래와 같다.

$$q(x,y) \rightarrow F[q(x,y)] = Q(u,v) \rightarrow F[Q(u,v)] = \phi(x,y)$$

여기서 F 는 Fourier 변환을 의미한다. 즉, 이 식은 Fourier 변환에 의해 실격자에서 역격자로 다시 역격자에서 실격자 공간으로 전

환되는 과정을 보여준다. 따라서 최종 스크린에서 보이는 이미지(실격자)를 Fourier 변환하면 back focal plane의 역격자 회절패턴을 얻을 수 있다.

위에서 설명했듯이 시편을 통과한 전자들은 원자의 potential 에너지와 반응하여 위상차를 만들게 된다. 이에 반해 진공을 지나온 전자들은 위상차가 생기지 않기 때문에 아무런 콘트라스트를 만들지 않는다. 위상차에 가장 많은 영향을 주는 “변수”로는 시편의 두께(위의 ①번)와 defocussing 값(위의 ②번)이다. 다른 인자들은 전자현미경의 “상수”로서 HRTEM의 분해능(point resolution)을 결정하지만 TEM 사용 동안에 변수로는 작용하지 못한다. 상수로 작용하는 인자 중에서 가장 중요한 것은 전자현미경 자체의 결함으로 인해 발생하는 구면수차(spherical aberration, C_s)이며 HRTEM 사용 도중 고려해야 하는 것은 “구면수차(C_s)와 defocussing(Δf)”이다. 이것들이 전자빔의 phase shift에 얼마큼 영향을 미치는지를 보여주는 수식은 아래와 같다.

• defocussing에 의한 phase shift (시편으로부터) :

$$\chi_d = \frac{\pi \cdot \Delta f \cdot u^2}{\lambda}$$

• 구면수차에 의한 phase shift (obj 렌즈결함으로부터) :

$$\chi_s = \frac{\pi \cdot C_s \cdot u^4}{2\lambda}$$

전자현미경 안에서 고려될 수 있는 phase shift는 위의 두 식을 더하여 구한다. 따라서 phase shift의 최종식은 아래와 같다.

$$\chi(u) = \phi(u, \Delta f) + \phi(u, C_s)$$

$$= \frac{\pi \cdot \Delta f \cdot u^2}{\lambda} + \frac{\pi \cdot C_s \cdot u^4}{2\lambda}$$

좋은 HRTEM 이미지를 얻기 위해서는 CL1, CL2 조리개의 크기를 줄이고 가급적 underfocus의 평형한 전자빔을 사용하는 것이 좋다. 그러나 평형빔을 만들기 위해 너무 제한된 전자빔만을 사용하면 이미지의 밝기(brightness)가 낮아져서 오히려 좋은 대비(contrast)를 갖는 이미지를 얻는 것이 힘들다. 한 가지 강조할 점은 좋은 HRTEM 이미지를 얻으려면 위의 동작 외에도 obj 조리개를 이용하여 투과빔과 회절빔을 적절하게 선택하여 이미지를 형성시키는 것이 중요하다.

6.2 HRTEM을 이용한 구조분석

본고에서는 HRTEM 이미지로부터 구조분석할 수 있는 3가지 방법에 대해 소개한다.

① HRTEM 이미지로부터 면간거리(d -spacing)를 측정하여 구조분석하는 방법

그림 18은 ZnO 나노와이어의 cross section된 시료의 HRTEM 이미지이다. 이것의 결정구조를 확인하는 간단한 방법은 lattice의 거리를 측정한 후 결정면들의 d -spacing과 단순 비교하는 방법이다. 먼저 HRTEM 이미지로부터 A, B 두 방향에 대해 d -spacing을 측정한다. A와 B의 면간거리는(A방향 d -spacing)=2.60 Å, (B방향 d -spacing)=2.81 Å이다. ZnO의 결정면 중에서 이 면과 가장 잘 일치하는 면은 (002)과 (100)이다. 이 방법은 시료의 구조를 어느 정도 알고 있거나 매우 단순한 구조인 경우에는 유용한 방법이지만 고려해야 할 결정구조가 많거나 복잡해지면 어느 정도 한계가 있다.

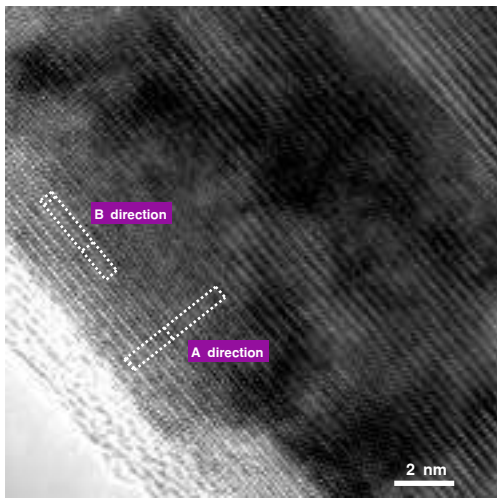


그림 18. HRTEM micrograph of ZnO nanowire.

② HRTEM의 FFT로부터 회절패턴 indexing하는 방법

위의 HRTEM 이미지를 FFT 변환하여 회절패턴으로 만든 다음 이것을 indexing하여 구조분석을 수행하는 것도 가능하다. DM (Digital Micrograph, Gatan) 프로그램을 이용하여 HRTEM 이미지로부터 FFT 이미지를 얻게 되면 이것은 HRTEM의 회절패턴과 동일하다. 회절에서 나타나지 않는 forbidden 결정면이 가끔씩 HRTEM 이미지의 lattice로 나타나서 분석에 혼동을 주는 경우가 있기 때문이다. 바로 아래의 ZnO의 예가 이런 경우이다. 회절패턴으로부터 거리를 측정하면 3.54 1/nm와 1.92 1/nm 이다. 이것의 역수가 d-spacing과 동일하므로 각각의 역수를 구해보면 0.28 nm, 0.55208 nm이다. 이 값들은 ZnO의 (100)면과 (001)면과 동일하다. 그러나 회절패턴에서 (001)면은 forbidden이므로 나타나지 않는다. 그러므로 FFT 이미지의 1.92의 2배에 해당하는 회절점(spot)이 (002)면이 된다. FFT 이미지와 회절패턴의 관계가 위와 같으므로 SAD 패턴과 같이 바로 해석(indexing)하는 것은 조심해야 한다. 어쨌든 FFT 이미지를 회절패턴으로 가정하고 indexing을 하면 ZA는 [010] 이고 각 회절점이 나타내는 결정면들은 그림 19과 같다.

③ HRTEM 시뮬레이션을 이용하기

그림 20은 In₂O₃(ZnO)₅의 나노와이어의 저배율 TEM 이미지가이다. 이런 작은 크기를 갖는 나노와이어의 결정구조를 분석하는 것은 그리 쉬운 일이 아니다. 여기서는 나노와이어로부터 HRTEM을 촬영한 후 FFT에 의한 회절패턴을 얻어서 앞의 분석방법으로 indexing하는 방법과 동시에 프로그램을 이용하여 그 결과를 비교하는 방법에 대해 설명할 것이다.

그림 20의 In₂O₃(ZnO)₅ 나노와이어의 HRTEM을 촬영하면 그림 21과 같이 매우 규칙적으로 배열된 격자를 볼 수 있다. 또한 이 나노선은 6층을 주기로 규칙적인 면결합이 분명하게 관찰되는 초격자구조(superlattice structure)로 구성되어 있다. 그림 22와 같이 가로방향 격자의 면간거리를 측정해보면 초격자의 내부 결정면의 면간거리는 1.3 nm/5층=0.26 nm이다. 이것은 실제 ZnO의 (002)면과 매우 잘 일치한다. 그러나, 초격자층을 이루고 있는 곳에서는 0.1648 nm의 결정면을 갖고 있어 기지와 매우 상이한 면간 거리를 갖는다. 따라서 기지에 대해서는 순수 ZnO를 가정하고

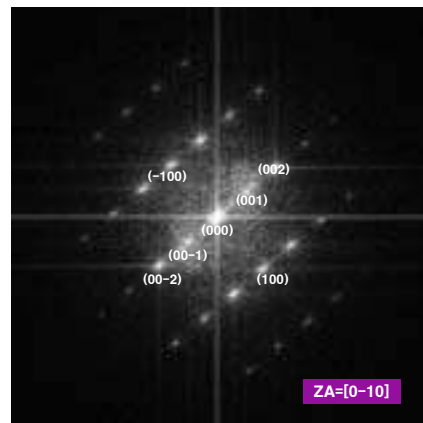
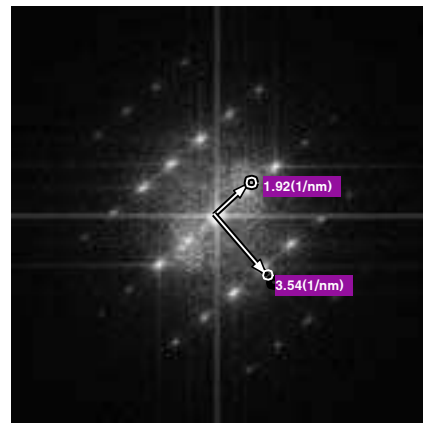


그림 19. FFT(Fast Fourier Transformation) and its indexing result of ZnO HRTEM image at Figure 17.

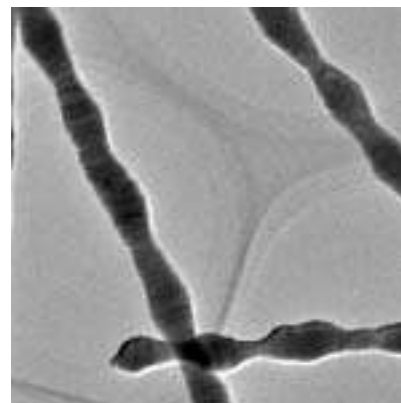


그림 20. TEM image with low magnification of In₂O₃(ZnO)₅ nanowire.

시뮬레이션하였고, 초격자 부위에서는 In₂O₃에 대해 시뮬레이션하였다. 또한 초격자층의 결정구조에 대한 분석에서 In이 초격자를 이루는 사이에 놓여 있다 가정하고 시뮬레이션하였다. 이와 같은 시뮬레이션의 근거는 뒤에 제시되어 있는 성분에 대한 정보와 ZnO의 결정이 이론값과 매우 잘 일치하는 것으로부터 유추되었다.

ZnO 초격자에 대한 분석에서 ZA=[110]에 대해 defocussing과 시료두께를 변수로하여 시뮬레이션하면 그림 23와 같은 HRTEM map을 얻는다. 이 map에서 실제 이미지와 가장 유사한 이미지를 찾아 비교해 보면(원으로 표시된 부분) 거의 완벽하게 일치하고 있

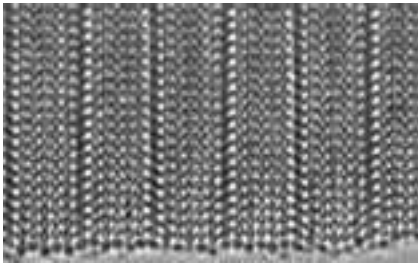


그림 21. HRTEM image of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ nanowire(그림 20).



그림 22. Line profile for the lattice plane of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$ with super-lattice structure.

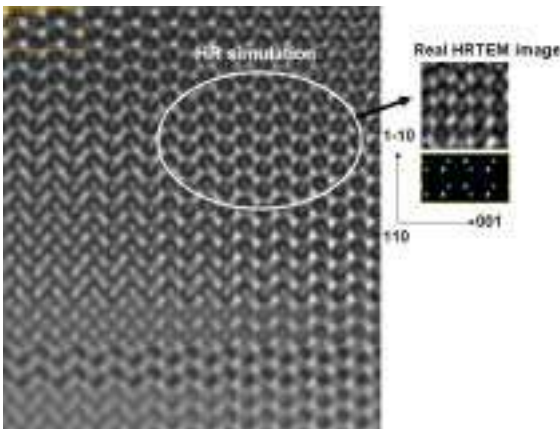


그림 23. HRTEM simulation of ZnO.

음을 알 수 있다. 초격자층인 In_2O_3 에 대한 분석에서 $\text{ZA} = [-1-12]$ 로 하고 defocussing과 시료두께를 변수로 하여 시뮬레이션하면 그림 24와 같은 HRTEM map을 얻는다. 이 HRTEM map에서 실제 이미지와 가장 유사한 이미지를 비교해 보면(원으로 표시된 부분) 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이상 초격자를 이루고 있는 두 개의 결정면에 대한 시뮬레이션 결과를 합하면 그림 25와 같이 Zn, In, O의 원자 위치를 찾고 정확한 구조분석을 수행할 수 있다.

HRTEM을 이용한 구조분석한 결과와 동일 이미지에서 EELS elemental mapping한 이미지를 비교해 보면 좀 더 흥미롭다(그림 26). (a)는 HRTEM 이미지를 배율을 낮춰서 촬영한 나노와이어의 저배율 이미지이고 (b)는 그것의 EELS elemental mapping (Zn) 이미지이다. 초격자면 사이에 매우 규칙적으로 Zn 성분이 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

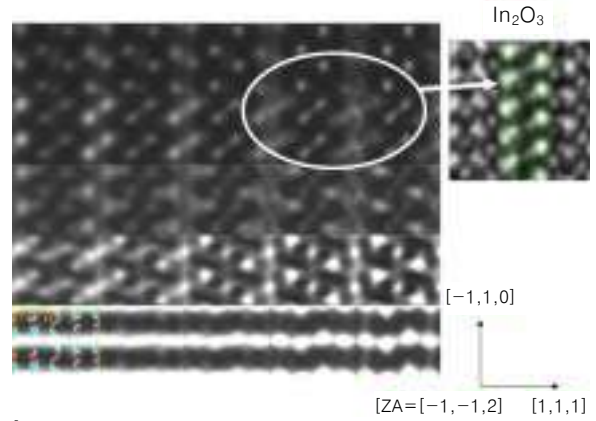


그림 24. HRTEM simulation of In_2O_3 .

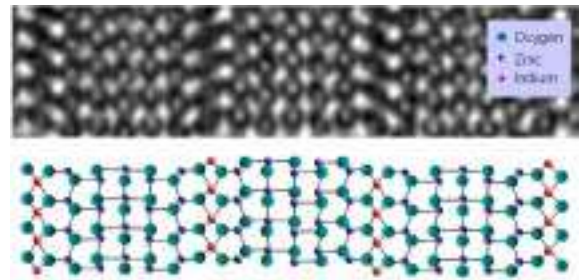


그림 25. Final structural analysis of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$.

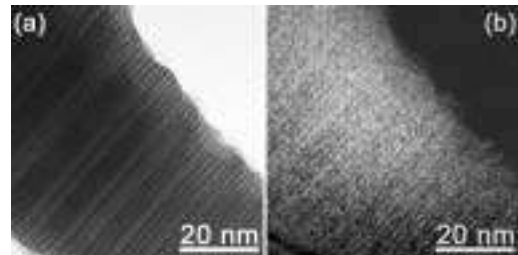


그림 26. TEM image and EELS elemental mapping (Zn) of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_5$.

7. 최근 업그레이드된 KIST 전자현미경

7.1 투과전자현미경을 이용한 나노구조분석 응용에

재료분석용 TEM은 초고광도, 낮은 에너지 확장, 아주 작은 프로브 크기 등을 주는 Schottkey 전기장 방출원, 큰 경사(최고 $\pm 40^\circ$) 면을 갖는 시료에서 높은 해상도를 얻기 위한 S-TWIN 대물렌즈를 갖추고 있어 원자 수준 이상의 정밀도를 갖추고 있다. 공간 분석능은 0.24 nm로 고분해능 전자현미경으로도 사용될 수 있다(그림 27). 또한 정확한 표본 조정과 탁월한 기계적 안정성을 위한 CompuStage를 탑재하고 있어 PC의 마우스와 키보드를 이용하여 모든 기계적인 조작을 하고 있다. 그리고 EDX나 EELS 같은 성분분석장치가 부착되어 있어서 미소부위 또는 다층박막의 성분 분석이 더욱 용이하며 정확해졌다. 다층박막과 유기EL에 대한 예가 그림 28와 29에 제시되었다. EDS와 EELS를 이용하여 원자 스케일의 크기로 증착된 다층박막의 조성분석을 수행한 바 매우 뚜렷한 line profile을 얻을 수 있다. 또한 유기EL과 같이 낮은 원소번호로 구성되어 콘트라스트가 없고 원소에 대한 분해능이 낮은 재료에 대해서도 HAADF를 이용한 영상획득 및 EDS와 EELS를 이

용한 성분분석이 가능하다. **그림 28**과 같이 유기물의 단면의 SEM 또는 TEM을 위한 시료준비는 다음 절에 소개될 FIB를 이용한 것이다.

한편 최근의 TEM에는 현미경의 컬럼에 Lorentz 렌즈와 holography용 Bipolar 렌즈가 부착되어 있어서 자성재료의 분석이 가능하다. **그림 30**와 **31**은 각각 자성재료가 갖는 전자기장과 자구(magnetic domain)을 TEM에서 관찰한 것이다. 이것은 원론적으로 전자현미경의 빛의 소스인 전자와 자성재료가 갖고 있는 자기장 사이에 작용하는 Lorentz force를 이용하는 것이다. 이러한 원리를 TEM에서 적극적으로 활용하면 자성재료에 대해 자구의 크기, 자

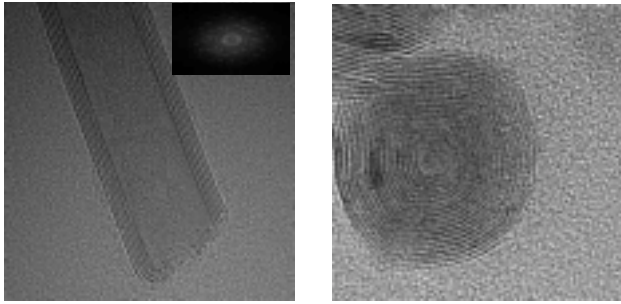


그림 27. High Resolution TEM images and SAD(selected area diffraction) pattern of carbon nanotube. The (001) planes of graphite($d_{(001)}=3.4 \text{ \AA}$) are clearly shown in the HRTEM.

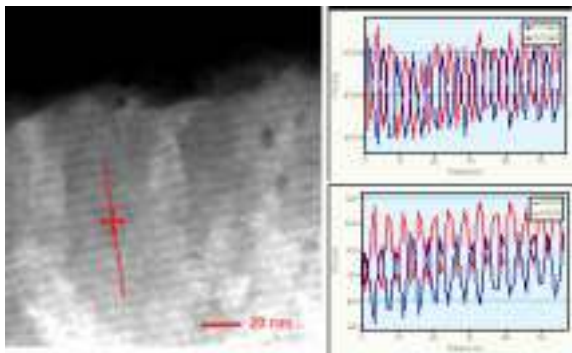


그림 28. TEM micrograph of multilayer thin film and line profiles using EDS(energy dispersive spectrometer) and EELS(electron energy loss spectroscopy) detectors from the red line(marker) on the TEM image.

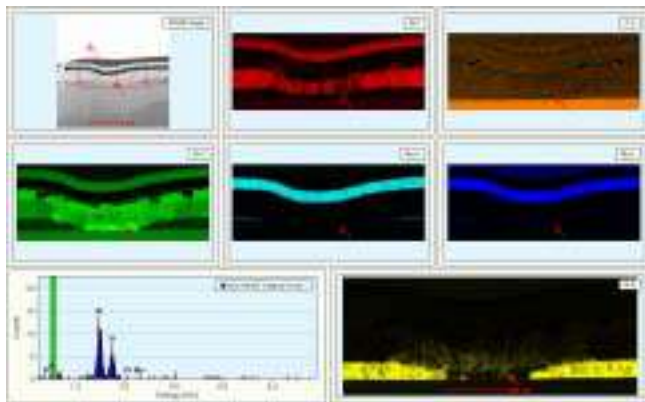


그림 29. Elemental mapping using STEM function from OLED cross section sample. In the OLED sample, it is difficult to analyze nanostructures by other methods because it consists of organic compounds.

구의 스핀 방향, 자구 경계면 등에 대한 근본적인 이해를 구할 수 있다.

그림 32은 single CNT에 폴리머를 코팅한 시료의 TEM 이미지이다. 그림에서 왼쪽은 일반 TEM 영상이고 오른쪽은 EELS를 이용하여 energy filtering을 한 후 이미지를 얻은 것이다. 일반적으로 가벼운 원소로 구성된 소재의 이미지를 contrast를 높여서 얻는 것은 어떤 현미경을 이용하더라도 어려운 일이다. 최근 개발된 EELS를 이용한 energy-filtered TEM(EFTEM) 이미지를 이용하면 특정 화학결합을 하고 있는 성분만을 추출하여 이미지를 할 수 있다. 따라서 **그림 32**의 예에서 볼 수 있는 것처럼 동일한 탄소로 구성된 소재로부터 이미지를 좀 더 뚜렷하게 구별하는 것이 가능하다.

최근의 새로운 재료 개발을 위한 연구는 다층과 그 경계에서의 화학적, 전기적, 물리적 정보에 대한 지식에 의해 크게 의존하게 된다. 특히 나노소재·소자 개발이 본격화됨에 따라 나노미터 크기 이하

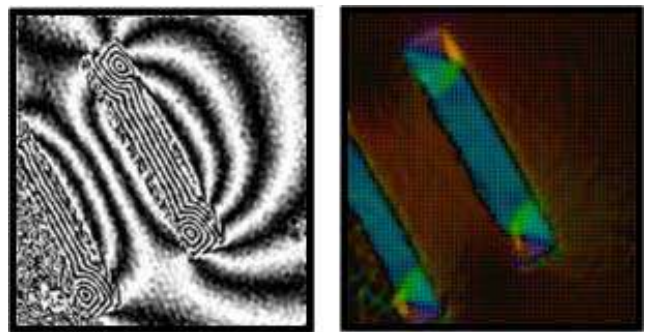


그림 30. Holography images visualizing magnetic field. From this images, we can calculate the relative or absolute strength of magnetic field.



그림 31. Fresnel image of 200 nm wide domain walls in NdFeB. On the a domain strip, we can see the set of white and black lines. It gives a useful information, which we can define the spin direction in domain.

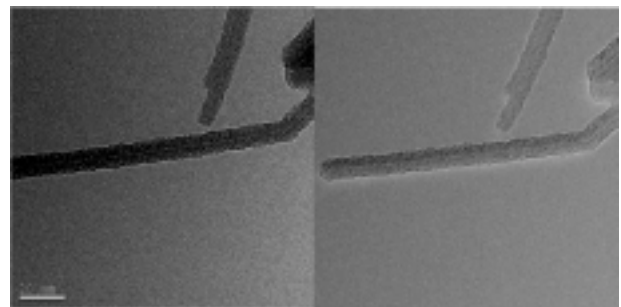


그림 32. General TEM and EFTEM images of polymer-coated CNT single nanotube.

의 구조들에 대해 위와 같은 원자스케일의 첨단 TEM을 이용한 결정구조 및 성분 분석을 수행할 수 있게 되었다. 따라서 나노재료·소자에 대해 좀 더 명확하고 새로운 이해를 할 수 있으며 이를 기반으로 새로운 재료개발에 박차를 가할 수 있게 되었다.

7.2 환경주사전자현미경을 이용한 나노구조분석 응용에

일반적으로, 주사전자현미경(SEM)의 챔버 안에서 관찰될 수 있는 샘플은 고진공으로 인해 여러 가지 제약이 따른다. Environmental scanning electron microscopy(이하 ESEM)는 고진공의 제약을 받지 않는 제3세대 주사전자현미경이라 할 수 있다. ESEM은 다중 PLA(pressure limited aperture)를 사용하여 챔버 내의 진공상태를 최대 20 torr까지 허용하므로 탈수 없이 수분을 함유한 샘플의 이미지를 얻을 수 있다. GSED(gaseous secondary electron detector)는 가스 환경 하에서 선명한 SE 이미지를 볼 수 있게 제작되었고, 빛과 고온(1500 °C)의 제약 없이 전자들을 검출할 수 있다. **그림 33**은 heating stage를 이용하여 WC-Co granule 분말시료의 승온에 따른 치밀화과정을 ESEM 모드에서 관찰한 것으로 진공 또는 반응가스 분위기에서ダイナミック하게 SEM 영상을 얻을 수 있다. 또한 wet, dirty, oil, out-gassing 샘플들의 이미지를 직접 볼 수 있으며, 오염이 장비에 손상을 주거나 이미지의 질을 떨어뜨리지 않는다. ESEM은 비전도성 샘플 위에 누적되는 부하물들을 양이온들이 제거하므로 코팅없이 뚜렷한 상을 볼 수 있다. 또한 ESEM은 시간 경과에 따른 상태 변이를 샘플의 손상 없이 다이내믹하게 볼 수 있다. ESEM은 이제까지 저진공 SEM에서 BSE 검출기를 통해서만 제한적으로 볼 수 있었던 이미지의 한계점을 극복한, 저진공 하에서 고배율의 선명한 SE 이미지를 볼 수 있는 획기적인 장비라 할 수 있다.

그림 34은 사파이어 기지위에 GaN를 성장시킨 소자의 SEM과 CL 사진이다. 일반적으로 시료의 미세구조를 관찰할 때 SEM을 이용하면 시료표면의 morphology 만을 보게 된다. 따라서 GaN 역시

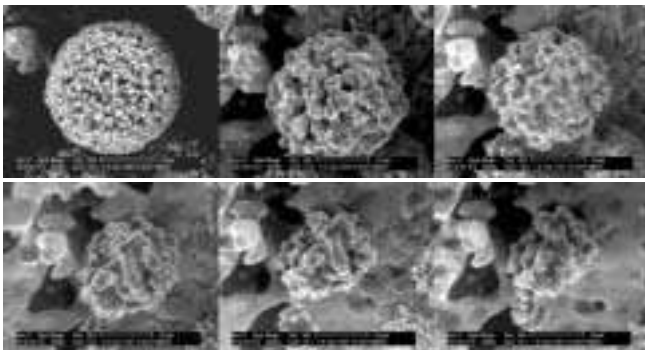


그림 33. Observation of WC-Co granules during in-situ heating.

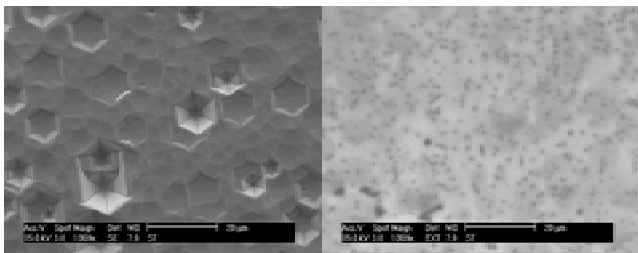


그림 34. SE and cathode luminescence(CL) images of GaN/Al₂O₃. From CL image, point defects and voids are observed.

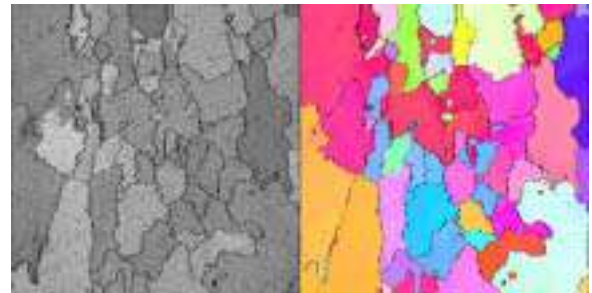
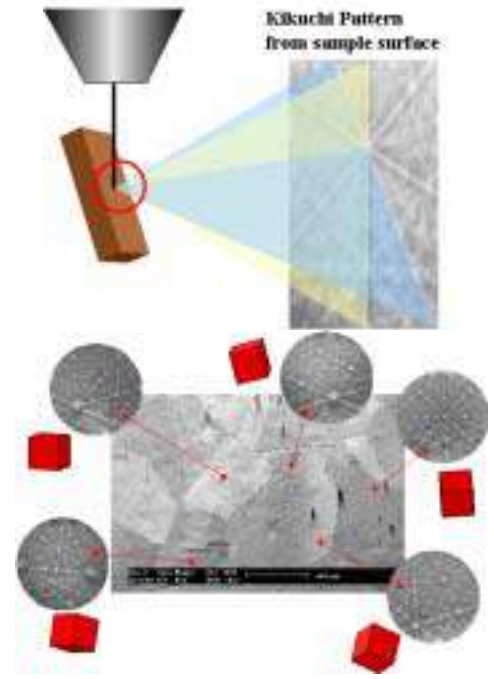


그림 35. (Upper left) the geometry of electron, sample and diffraction in SEM chamber, (Upper right) electron back-scattered diffraction (EBSD) patterns from the electropolished Al metal surface, and (lower left and right) SEM image and the analysis of grain orientations EBSD patterns, respectively.

표면에 얼마만큼의 성장결함이 잔류하는지를 관찰하는 것이 불가능하다. 그러나 가속된 전자에 의해 여기된 전자가 다시 기저상태로 떨어지면서 방출하는 빛의 특정 파장의 세기를 검출하는 CL 검출기를 사용하면 **그림 34**의 오른쪽 그림과 같이 시료표면의 형상보다는 재료 자체의 결함을 직접적으로 관찰하는 것이 가능하다.

그림 35는 주사전자빔이 시료에 주입되었을 때 되튀겨져 반사되는 전자(후방산란전자)를 검출하여 재료의 방위(orientation)를 분석하여 구조분석을 수행하는 예를 보여준 것이다. 결정재료는 결정립(grain) 마다 각기 다른 방위를 갖고 있으므로 후방산란전자의 회절형태가 바뀌게 된다. **그림 35**에 있는 5개의 원은 서로 다른 5개의 결정립으로부터 측정된 회절패턴으로 각기 다른 방위를 나타내고 있다. SEM과 EBSD를 이용한 구조분석은 바로 이들 방위를 해석함으로써 가능해진다. 아래 그림에서 각 결정립의 색깔은 결정의 방위를 나타낸다.

7.3 NanoSEM을 이용한 나노구조분석 응용에

기존의 주사전자현미경은 분해능 향상을 위해 주로 고진공, 고전압의 조건을 선택하였다. 따라서 촉매와 같은 매우 작은 크기(~20

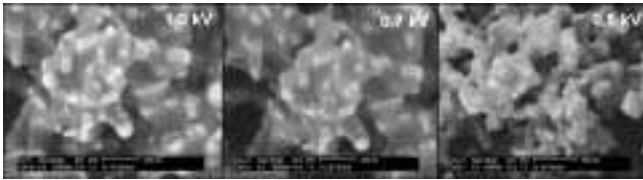


그림 36. SEM images of catalyst observed as a function of operating acceleration voltage. The catalyst particles are not separated at the operating condition of 1.0 kV but are clearly distinguishable at the operating condition of 0.5 kV.

nm)의 나노재료의 관찰에는 한계를 갖게 된다. 이것은 고전압이 갖고 있는 높은 가속전압으로 인해 나노입자 이외에서 검출되는 신호의 크기가 더 크기 때문이다. 또한 고분자나 세라믹과 같은 부전도성 담체 위에 존재하는 나노 크기의 금속분말은 코팅에 의하여 관찰이 불가능하게 되며 높은 가속전압을 사용하면 시편의 부전도성에 의해 관찰할 수 없어진다. 이러한 문제점은 코팅이 없는 시료를 저전압 하에서 후방산란전자를 관찰하여야 하며 필수적으로 전자검출기의 성능 향상을 요구한다(그림 36). 이와 같은 장비의 제약을 개선한 것이 NanoSEM으로서 0.2~0.5 kV의 가속전압으로 비전도성 시료를 고분해능(약 3 nm)으로 관찰이 가능하다. 아울러 분말시료의 결정학적 분석을 위하여 주사투과 전자현미경(STEM: scanning transmission electron microscopy) 기능이 추가되었다. 따라서 분말시료의 명시/암시야상 관찰 및 고분해능 원소영상 관찰이 가능하다. 전자검출기는 기존의 ET 검출기 이외에도 가스상 이차전자 검출기(GSED: gaseous secondary electron detector)와 렌즈내부검출기(TLD: through the lens detector)를 가지고 있다. TLD를 사용하여 시료 표면의 약한 검출신호를 집속함으로써 저 전압 관찰조건에서 고분해능의 영상을 얻을 수 있는 것이다. 또한 신호를 혼합 또는 분리할 수 있어 이차전자 영상과 후방산란전자 영상을 동시에 또는 혼합하여 얻을 수 있다. 특히 이 기능을 활용하여 기존의 장비에서는 불가능하였던 나노 자성체의 고분해능 관찰이 가능하다.

본 장비의 성능을 요약하면 기존의 나노 영역 관찰용 장비에서 가지지 못하던 추가적 성능을 모두 갖추고 있으며 시료의 특성상 기존의 장비로 용이하게 관찰하지 못하였던 다양한 형태의 나노재료의 분석요구에 부응할 수 있는 우수한 성능을 보유하고 있다

7.4 Focused Ion Beam(FIB)을 이용한 나노구조분석 응용에

집속 이온빔(focused ion beam, FIB) 시스템은 전자빔 대신 이온빔으로 샘플 표면을 스캔하는 것을 제외하면 주사전자현미경(SEM)과 거의 유사하다. 현재 사용되는 FIB 시스템의 이온빔은 액상 금속 이온 소스(대개 갈륨)에서 방출되며, 10 nm 이하의 빔 크기를 가진다. 이차전자를 이용한 이미지는 SEM에서 얻을 수 있는 것과 거의 동등한 수준의 표면 정보를 제공할 수 있다. SE와 구별되는 큰 차이점은 이온 소스를 주사물질로 사용하는 점에서 다르다. 주요 응용사례로는 이차 이온들을 통한 복합 이미징 기술, 실시간 파단 및 이미징을 위한 특정 위치의 직접 식각기술, 마이크로 공정기술, 투과전자현미경(TEM) 시료 제작, 그리고 절연체 혹은 금속의 부분 증착 및 주입기술 등을 들 수 있다.

그림 37은 FIB를 이용하여 시료를 채취하는 과정을 보여주는 것으로 수십 nm의 크기를 갖는 시료까지도 샘플링할 수 있다. 이 방법으로 제조된 극미세의 시료들은 그림 38과 같이 나노 manipu-

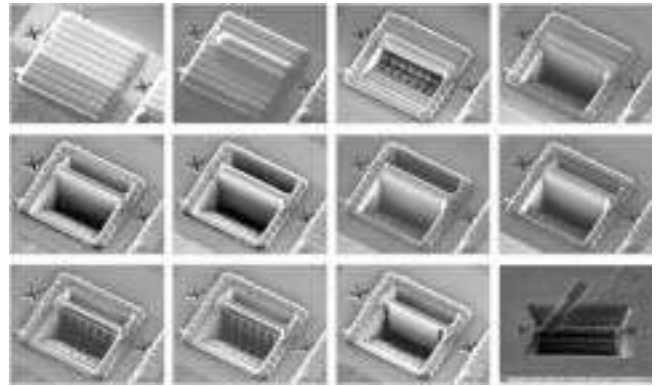


그림 37. First of all, the sample is polished before mounted in FIB chamber or some interesting regions have to be exposed on the top surface of sample. The polished sample goes to the FIB chamber

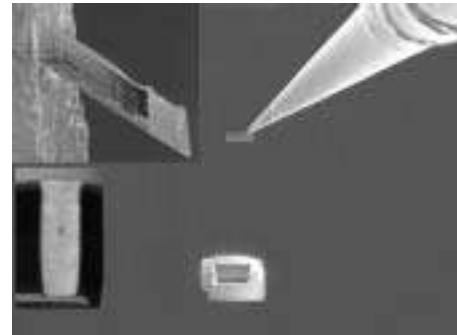


그림 38. The very small piece with 10 μm lifted-out from Fig. 10 moves and welded to the edge of TEM Cu crown grid. The TEM sample attached at Cu grid is ion-milled at the low voltage of 2 kV for reducing the surface damage by Ga ion.

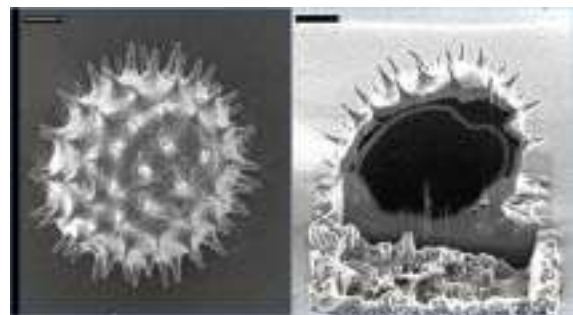


그림 39. It is common to see the pretty pictures of pollen on NanoSEM operating low voltage. We can acquire more scientific image by using FIB milling method. The pollen cross-sectioned by FIB reveals the internal structure.

lator를 이용하여 제 2의 장소로 이동시킨 후 또 다른 용도의 시료로 활용될 수 있다.

그림 39의 왼쪽 사진은 꽃가루의 저전압 SEM 이미지이다. 지금까지 꽃가루와 같이 소프트하거나 절단이 어려운 시료(고분자)에 대해 단면 SEM 사진을 얻는 것이 어려웠으나 FIB 이온밀링 방법을 사용하면 오른쪽 사진과 같이 내부구조를 볼 수 있는 시료관찰이 가능하다. 따라서 향후 현미경과 이온밀링을 적절히 조합한다면 지금까지 내부구조 관찰이 어려웠던 시료에 대해 좀 더 과학적인 접근이 가능할 것으로 생각된다.

이상의 장비와 함께 2006년 8월에 CryoTEM(FEI Inc. Tecnai F20)이 아시아 최초로 본 센터에 설치되어 운영될 예정이다. Cryo TEM은 액체질소로 냉각된 조건에서 시료를 관찰하기 때문에 생체 및 고분자 등과 같은 재료에서는 매우 유익한 구조분석을 수행할 수 있다. 또한 무기재료에서도 극한의 냉각조건에서 관찰해야 하는 시료의 구조분석에 매우 유익하게 활용될 수 있다.

8. 맺음말

국가의 차세대 성장동력의 주공급원으로서 재료, 소자, 고분자, 생체, 나노, 환경과 관련된 신소재 기술의 중요성은 아무리 강조해도 지나치지 않다. 이들 재료의 구조분석기술은 신소재 구조의 극한 특성을 해석하는데 기반이 되고 있다. 이상에 소개한 최첨단의 분석 전자현미경들을 적극적으로 활용함으로써 신소재 전반에 걸친 기술 개발을 더욱 심화시키고 산업화로의 이행을 촉진하는데 기여할 것으로 확신한다.

참고문헌

1. J.-P. Ahn, *Diffraction principle and Structural Analysis of TEM*, KIST, Seoul (2006)
2. D. W. Kum, K. H. Kim, and W. J. Lee, *TEM Analysis, Chungmungak*, Seoul (1996)
3. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*, Plenum Press, New York (1996).
4. B. Shmueli, *International Tables for Crystallography*, Springer, Berlin (2001).
5. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison Wesley, Nortre Dame (2001).
6. D. Shindo and T. Oikawa, *Analytical electron microscopy for materials science*, Springer, Berlin (2002).
7. B. Fultz and J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer, Berlin (2001).
8. P. Buseck, J. Cowley, and L. Eyring, *High resolution electron microscopy and related techniques*, Oxford Univ Press, Oxford (1989)
9. S. Horiuchi, *Fundamentals of HREM*, North Holland, Amsterdam (1994).

<부록>

아래의 목록은 전자현미경과 관련된 전체적인 참고문헌을 정리한 것입니다.

1. 유기재료 박막 및 폴리머

Organic thin films, polymers, and small molecules (Structure analysis)

- D. L. Dorset: dldorset@erenj.com or dldorset@exxonmobil.com
- I. G. Voigt-Martin: voigtmar@mail.uni-mainz.de
- C. Gilmore: <http://www.chem.gla.ac.uk/staff/chris/index.htm>

- U. Kolb: <http://www.uni-mainz.de/~kolb/>
- J. R. Fryer: <http://www.chem.gla.ac.uk/~bob/fryer.html>
- J. Spence group: <http://www.public.asu.edu/~jspence/>
- M. R. Libera, Stevens group: <http://www.mat.stevens-tech.edu/faculty/libera.html>

2. 무기재료

Inorganic Materials, Non metals (structure analysis, CMR, High Tc, ceramics etc.)

- O. Terasaki, Framework structures. Terasaki@imr.tohoku.ac.jp
- Lawrence Berkeley Laboratory National Center for Electron Microscopy <http://ncem.lbl.gov/frames/center.htm>
- S. Hovmöller: Electron crystallography: development of methods and software, quasicrystals and approximants. <http://www.fos.su.se/~svenh/index.html>
- L. D. Marks: Surfaces, etc. <http://www.numis.nwu.edu/internet/Staff/faculty.html>
- K. H. Kuo: Structures of quasicrystals and their crystalline approximants: <http://www.blem.ac.cn/english/introduction/introduction.htm>
- Shindo group. Magnetic materials, phase transformation, energy-filteredED, holography <http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~asma>
- W. Sinkler: <http://www.numis.nwu.edu/internet/Staff/wharton/>
- X.D. Zou: zou@struc.su.se
- T.E. Weirich: weirich@hrzpub.tu-darmstadt.de
- A. Avilov; electron diffraction analysis, electrostatic potentials. avilov@ns.crys.ras.ru

3. 합금, Alloy Phases

- J. Gjønnes: jon.gjønnes@fys.uio.no
- Jing Zhu: jzhu@mail.tsinghua.edu.cn
- De Hosson' group: http://rugth30.phys.rug.nl/msc_matscen/

4. 생체재료, Biology. Cryomicroscopy.

- Glaeser group. Cell membrane proteins, automation of single-particle EM <http://mcb.berkeley.edu/>, <http://www.lbl.gov/lifesciences/main/index.html>, <http://www.lbl.gov/LBL-Programs/pbd/>
- R. Henderson: http://www2.mrc-lmb.cam.ac.uk/research/SS/Henderson_R/Henderson_R.html
- B. K. Jap: BKJap@lbl.gov
- K. H. Downing: KHDowning@lbl.gov
- W. Chiu: http://scbmb.bcm.tmc.edu/people/gcc_faculty_77
- W. Baumeister: <http://www.biochem.mpg.de/baumeister/personal/baumeister.html>
- T. S. Baker: <http://www.bio.purdue.edu/Bioweb/People/Faculty/baker.html>
- Z. H. Zhou: <http://hub.med.uth.tmc.edu/~hong/>
- N. Unwin: <http://www2.mrc-lmb.cam.ac.uk/groups/nu/index.html>
- Y. Fujiyoshi: yoshi@em.biophys.kyoto-u.ac.jp

5. 주사투과전자현미경, STEM

- Prof J. Silcox jsilcox@msc.cornell.edu
- Dr. S. J. Pennycook: <http://www.ornl.gov/bes/BES/amis/staff/pennycook.htm>
- Dr. P. Batson batson@us.ibm.com
- Prof. N. Browning. browning@uic.edu
- Prof. Peter J Goodhew Freng: SuperSTEM(aberration corrected STEM project): www.superstem.dl.ac.uk and <http://dbweb.liv.ac.uk/engdept/content/centres/microscopy/index.html>.

6. 고분해능전자현미경, HRTEM

- EMAT-group Antwerp: interface structure, phase transitions, nanostructures, <http://www.ruca.ua.ac.be/emat>
- Cockayne Group: amorphous materials; nanostructures; aberration corrected EM; crystalline defects; HREM <http://www-em.materials.ox.ac.uk/people/cockayne/index.html>
- Z. Zhang : <http://www.blem.ac.cn/english/introduction/introduction.htm>
- D. Smith. ASU. Lawrence Berkeley Laboratory National Center for Electron Microscopy <http://ncem.lbl.gov/frames/center.htm>
- H. Takahashi: <http://www.caret.hokudai.ac.jp/UFML/UFMLindex.html>
- K. Urban Group: <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/jcem/>
- M. Ruhle Group:
- Howe Group (UVA): Interfaces, phase transformations, nanoparticles, in-situ studies: <http://faculty.virginia.edu/teamhowe/teamhowe.html>
- Chris Boothroyd: <http://www-hrem.msm.cam.ac.uk/~cbb/> http://www.imre.a-star.edu.sg/personal/getListing_action.asp?strID=chris-b
- K. Takayanagi, Tokyo Inst. Tech., takayang@phys.titech.ac.jp
- N. Yamamoto, Tokyo Inst. Tech., nyamamot@phys.titech.ac.jp
- Y. Tanishiro, Tokyo Inst. Tech., ytanishi@phys.titech.ac.jp
- H. Minoda, Tokyo Inst. Tech., hminoda@phys.titech.ac.jp
- Y. Oshima, Tokyo Inst. Tech., ohshima@materia.titech.ac.jp

◆ How to do HREM, and theory

- R. F. Egerton, *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope*, Plenum, New York, 2nd edition 1996.
- M. Tanaka, M. Terauchi, K. Tsuda, K. Saitoh, *Convergent beam electron diffraction IV*, JEOL Ltd., Tokyo. and earlier volumes. Superb collection of CBED patterns.
- J. Spence and J. M. Zuo, *Electron microdiffraction*, Plenum, New York, 1992.
- *How to do quantitative CBED*, Worked example of finding space-group from CBED patterns.
- *Electron Diffraction Techniques*, J. Cowley, editor, Vols 1 and 2, Oxford/IUCr Press, 1993.

- D. Shindo, K. Hiraga, *High resolution electron microscopy for materials science*, Springer, 1998.

7. 교재, Books, special issues of journals, tables.

More details, including ISBN numbers and out-of-print books can be found on at specialist booksellers on the web.

- 안재평, *TEM의 회절원리와 재료의 구조분석*, 한국과학기술연구원, 2006
- 금동화, 김공호, 이확주, *투과전자현미경 분석학*, 1996
- P. E. Champness, *Bios 2001* (Royal Micros Soc), Oxford, UK.
- D. Shindo and T. Oikawa, *Analytical electron microscopy for materials science*, Springer, 2002. Excellent, up to date, practical, (ELS, EDX, CBED, Alchemi, Sample prep, holography etc).
- *High resolution electron microscopy and related techniques*, P. Buseck, J. Cowley, and L. Eyring, Editors, Oxford Univ Press, 1989.
- *Electron Backscattering Diffraction in Materials Science*, A. J. Schwartz, M. Kumar, and B. L. Adams, Editors, Plenum, New York, 2000.
- D. J. Dingley, K. Z. Baba-Kishi, and V. Randle, *Atlas of Backscattering Kikuchi Diffraction Patterns*, IOP, Bristol, 1995.
- V. Randle and O. Engler, *Introduction to Texture Analysis*, Gordon and Breach, Amsterdam, 2000.
- U. F. Kocks, C. N. Tomé and H.-R. Wenk, *Texture and Anisotropy* Cambridge, Cambridge, 1998.
- Z. L. Wang, *Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging*, Plenum, New York, 1995.
- *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, J. J. Hren, J. I. Goldstein and D. C. Joy, Editors, Plenum, New York, 1979.
- *Principles of Analytical Electron Microscopy*, D. C. Joy, A. D. Romig, and J. I. Goldstein, Editors, Pleum, New York, 1986.
- *Convergent Beam Electron Diffraction of Alloy Phases*, J. Mansfield, Editors, Adam Hilger, Bristol, 1984.
- J. P. Morniroli, *Large-angle convergent beam electron diffraction*, Society of French Microscopists, Paris, 2002.
- J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, 3rd Edition, North-Holland, 1990.
- E. J. Kirkland, *Advanced computing in electron microscopy*, Plenum, New York, 1998.
- B. Fultz and J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer, 2001.

8. Excellent coverage of theory and worked examples.

- S. Horiuchi, *Fundamentals of HREM*, North Holland, 1994.
- D. L. Dorset, *Structural Electron Crystallography*, Plenum Kluwer, Mainly organics, 1997.
- D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*, Plenum Press, Pedagogically sound introductory text, Indispensible, 1996.
- See <http://www1.cems.umn.edu/research/carter/book.html>
- J. C. H. Spence, *High Resolution Electron Microscopy*, 3rd Edition, Oxford Univ Press, 2003.