

Practical Issues on *In Situ* Heating Experiments in Transmission Electron Microscope

Young-Min Kim, Jin-Gyu Kim, Yang-Soo Kim,
Sang Ho Oh* and Youn-Joong Kim
Korea Basic Science Institute (KBSI), Daejeon 305-333,
Korea

(Received September 17, 2008; Accepted December 17, 2008)

ABSTRACT : In performing *in situ* heating transmission electron microscopy (TEM) for materials characterizations, arising concerns such as specimen drifts and unintentional Cu contamination are discussed. In particular, we analysed the thermal and mechanical characteristics of *in situ* heating holders to estimate thermal drift phenomena. From the experimental results, we suggest an empirical model to describe the thermal drift behavior so that we can design an effective plan for *in situ* heating experiment. Practical approaches to minimize several hindrances arisen from the experiment are proposed. We believe that our experimental recommendations will be useful for a microscopist fascinated with the powerful potential of *in situ* heating TEM. (김영민, 김진규, 김양수, 오상호, 김윤중: 투과전자현미경 내 직접 가열 실험에서의 실험적 문제들)

Keywords : Cu contamination, *In situ* heating TEM, Specimen drift

재료의 상태나 물리 화학적 거동에 영향을 미치는 가장 중요한 환경 변수들 중 하나는 온도이다. 전자현미경의 직접 가열 실험 기술(*in situ* heating transmission electron microscopy (TEM))은 온도 변화에 따른 물질의 상태 변화를 역동적으로 이해할 수 있게 하는 강력한 분석 기법이다(Saka et al., 2008). 최근 나노기술의 발전과 더불어 나노스케일에서 재료의 물성을 직접적으로 이해하려는 노력들이 집중되고 있으며 그것의 중요성과 필요성에는 이론의 여지가 없다. 최신의 전자현미경들은 분해 성능이 이미 원자 수준에 이르렀기 때문에 물질 변화에 대한 근본적인 문제들을 다루는데 가장 이상적인 분석환경을 제공한다. 이러한 *in situ* heating TEM 기술은 재료 상변화시 일어나는 계면에서의 원자거동

(Oh et al., 2005), 재료 내 결함 및 확산 거동(Legros et al., 2008) 등과 같이 나노 스케일에서 일어나는 물리적 현상들의 메커니즘을 규명하는데 탁월하게 활용되었다. 국내에서도 *in situ* heating TEM 기술의 중요성이 인식되어 여러 기관에서 *in situ* heating 홀더를 도입하고 있다. 그러나 전자현미경 내에서 이루어지는 변온 실험은 여러 가지 실험적인 문제들을 야기 한다. 그 예로서, 전자현미경 경통 손상이나 오염, EDS와 같은 부착 detector 손상, 진공도 저하, 시료-시료 지지대간 용접, 온도 편차, 부적절한 시료 그리드 사용에 의한 시료 오염 등이 있다. 대부분의 이러한 문제들은 세심한 주의를 요하나 관찰자의 일반적 우려에 반하여 현미경 경통 진공도와 같은 경우는 오히려 개선되는 현상이 관찰되기도 한다. 이들 실험적 문제들에 대한 실질적인 예방 요령들은 Kim et al. (2001)에 의해서 잘 설명되었다. 상기의 기술적 과제들을 극복하고 Kim et al. (2003)은 일반 TEM (120 keV)을 활용한 재료의 고온 상전이 거동을 전자회절 기법을 활용하여 효과적으로 분석할 수 있었다.

일반 전자현미경과는 달리 고분해능 전자현미경을 활용한 *in situ* heating 기술에는 보다 세심하게 고려해야 할 사항들이 있는데 하나는 이미 언급한 시료 오염 문제로 나노 입자 형성 연구 시 자의적 해석을 유발시키는 오류 가능성이고 또 하나는 가장 중요한 장애 요인인 시료 유동 문제이다. *In situ* heating 기술은 단적으로 말한다면 시료 유동과의 싸움이다. 시료 유동은 전자현미경 분해능을 저하시키는 주요 요인으로 변온 시 발생하는 열 팽창과 수축, 시료 홀더 및 고니오미터의 불완전성, 냉각수 순환 장치 내 기포 유입 등에 의해 유발된다. 시료 유동을 최소화하는 방안은 변온 시 발생하는 홀더와 시료 유동의 상관관계를 이해하여 이를 실험 일정에 반영하는 것이다. 능동적인 대처 방법으로는 투사계 렌즈의 image shift coil을 시료 유동의 반대 방향으로 조정해 줄 수 있는 이른바 drift compensator를 설치하는 것이 있다. 이는 독일 MPI 연구소(Max-Planck institute at Stuttgart)에서 독자적으로 활용하는 방법으로 KBSI에서도 본 기술을 도입하여 관련 기술들을 보급할 예정이다. 본 연구에서는 고

본 연구는 교육과학기술부가 주관하는 첨단 연구 분석 장비(요소기술) 개발사업의 단위사업인 정밀 시편이동 요소기술 개발 과제(PG8029)의 재정 지원을 받아 수행하였습니다.

* Correspondence should be addressed to Dr. Sang Ho Oh, Division of Electron Microscopic Research, Korea Basic Science Institute, 52 Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-333 Korea. Ph.: (042) 865-3948, Fax: (042) 865-3939, E-mail: shoh@kbsi.re.kr

분해능 *in situ* heating TEM을 활용한 분석에서 분석자가 직면하는 여러 실험적 문제들 중 시료 유동 현상과 시료 오염 문제에 대해 고찰하고 이를 최소화할 수 있는 실험적 요령들을 제안하고자 한다. 고분해능 *in situ* heating TEM 기술은 나노 재료의 물리화학적 기구 규명에 그 활용도가 크게 높아질 전망이다. 본 연구 결과는 초심자가 겪게 되는 실험적 문제들을 예방하는 데 도움이 될 것으로 믿는다.

In situ heating 홀더는 변온 조절을 해주는 controller와 연결되며 입력 전류량에 따라 승온 온도가 결정된다. 대부분의 controller는 자동으로 승온 속도를 설정해 줄 수 있으며 수동으로도 전류 조절이 가능하다. Fig. 1은 20°C/min의 승

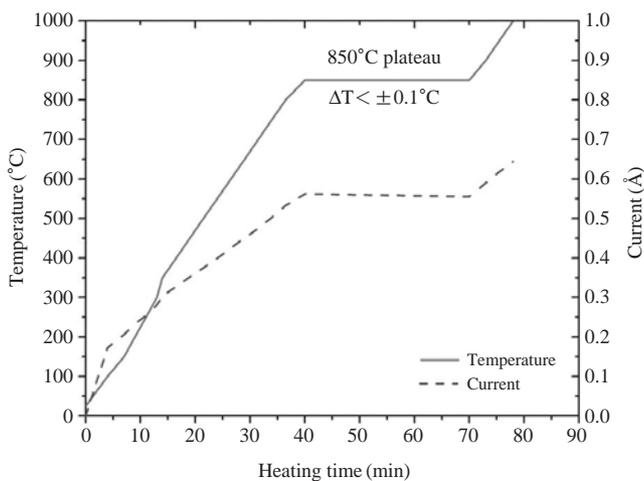


Fig. 1. Thermal ramping characteristics of a single tilt heating holder (model 628) manufactured by Gatan Inc. The ramping rate was set to 20°C/min in the controller.

온 속도에서 Gatan single tilt heating (STH) 홀더 (model 628)의 입력 전류에 따른 승온 온도의 변화를 나타낸다. 승온 시작 후 약 200°C 범위까지는 정교한 조절이 되지 않으나 그 이후부터는 입력전류에 따라 온도가 선형적으로 상승하였다. 이는 홀더가 상대적으로 저온 측정 성능이 떨어지는 R-type 열전대 (13%Rh/Pt-Pt, 사용온도: 0~1,600°C)를 사용하기 때문에 나타나는 현상이다. 목적온도 850°C에서는 약 20분간 유지하였는데 이때의 온도 편차는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 였다. 시료 유동은 온도 편차에 의해 발생하는 변온 유동과 일정 온도에서 시료 및 기계적 장치들이 안정화 될 때까지 지속되는 정온 유동으로 구분할 수 있다. 이외에도 후에 기술하겠지만 시료 유동에는 냉각수 순환 장치의 기포 유입으로 인한 반발 유동도 있다. 또한 시료의 charging 및 진동, 균열, 지지막의 파손 등에 의한 반응 유동 현상들이 있을 수 있는데 본 논문에선 이러한 상호작용 효과들은 다루지 않을 것이다. 변온 유동은 온도의 함수가 아니라 승온 속도의 함수이기 때문에 승온 곡선이 선형성을 유지하면 변온 유동 속도를 예측할 수 있고 이로부터 정온 유동이 최소화 되는 시간을 가늠할 수 있다. 온도 편차 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 정온 상태에서 일반적으로 시료 유동이 안정화 될 때까지 걸리는 시간은 최소 20분 이상이다. 이는 가열할 때나 냉각할 때 모두 유사하며 시간에 따라 유동 속도가 지수 함수적으로 감소한다 (Saka et al., 2008; Kim et al., Unpublished data). 따라서 임의의 변온 속도 하에서 변온 유동 속도 (S_0)를 알면 임의 시간 t 에서 시료의 정온 유동 속도 (S)를 다음과 같은 식 (1)에 의해 예측할 수 있다.

$$S(t) = S_0 \exp(-at) \quad (1)$$

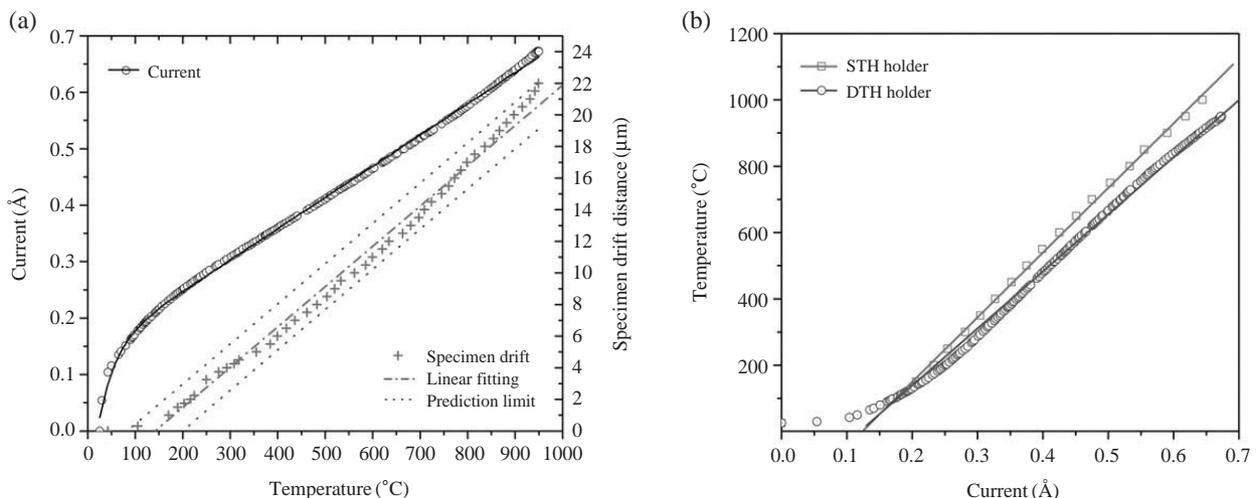


Fig. 2. (a) Thermal ramping characteristics of a double tilt heating holder (model 652) manufactured by Gatan Inc. and its corresponding specimen drift distance. (b) The difference of thermal ramping characteristics between the single tilt heating (STH) holder and the double tilt heating (DTH) holder.

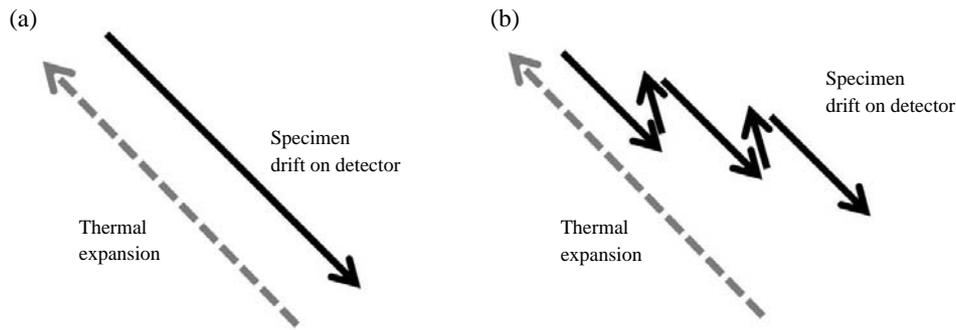


Fig. 3. Schematics to describe (a) the typical appearance of the specimen drift observed at the detector due to the thermal expansion and (b) the intermittent backlash of the specimen drift caused by the impacts of air bubbles accidentally flowing in water recirculation system.

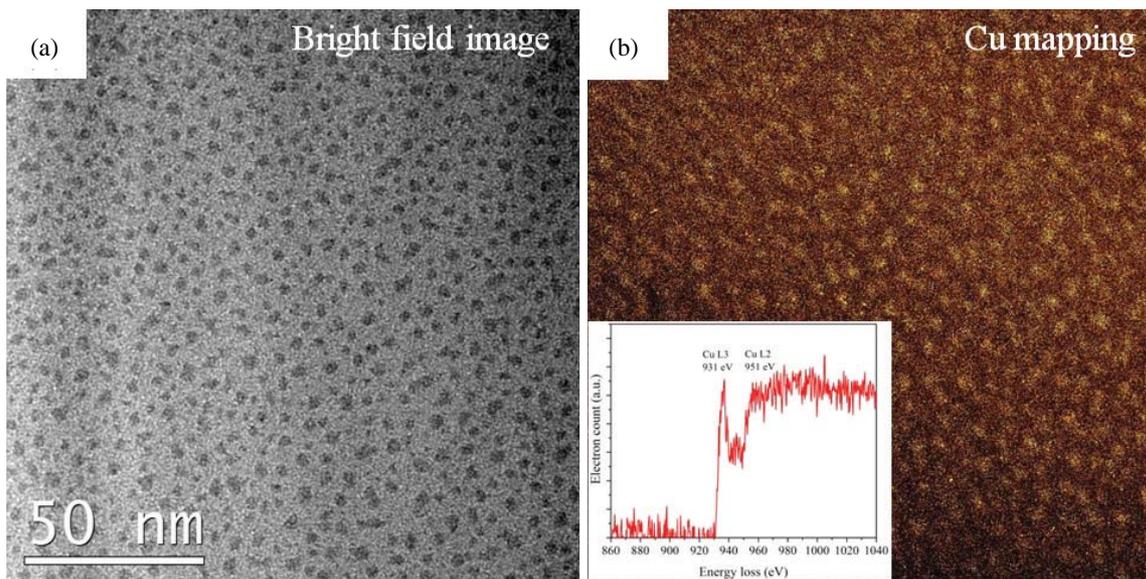


Fig. 4. An example of Cu contamination deposited on the carbon support film, which was attributed to the use of Cu grid for in situ heating experiment above 600°C. (a) The bright field image of the contamination of Cu nanoparticles. (b) Elemental mapping of the Cu nanoparticles acquired by electron energy loss spectroscopy (EELS) (inset: corresponding EELS spectrum for Cu L_{2,3} edge).

여기서 a는 상수로서 홀더 종류 및 분석 환경에 의해 다르게 결정된다. 실험적으로는 유지 온도 T에서 $\Delta S/\Delta t$ 의 변화를 추적하여 graph curve fitting 방법에 의해 a를 결정할 수 있다(Boas, 2006).

입의 온도 t에서 변은 유동 속도(S_0)를 구하는 예는 Fig. 2(a)에 나타내었다. 측정에 사용된 홀더는 Gatan double tilt heating (DTH) 홀더 (Model 652)이고 측정 시편으로는 carbon 지지막 위에 올려진 금 입자들을 사용하였다. 입력 전류 값에 따른 승은 거동과 이때 발생하는 변은 유동 거리를 측정하면 Fig. 2(a)와 같은 곡선을 얻게 되는데 본 홀더 역시 R-type 열전대를 활용하기 때문에 약 150°C까지는 비선형 거동을 나타내지만 그 이후부터는 입력 전류값에 따라 선형적으로 온도가 증가한다. 온도의 선형 증가에 따라라도 시료의 유동 거리가 선형적으로 증가하므로 시료의 변은

유동 속도(S_0)를 평가할 수 있다. 본 실험의 경우 승은 속도 10°C/min에서 측정하였으며 이때의 변은 유동 속도(S_0)는 143 nm/min으로 계산되었다. 가열 홀더의 입력전류에 따른 승은 특성은 제조사와 홀더 종류에 따라서 편차가 있다. 이에 대한 예가 Fig. 2(b)에 나타내었다. Gatan STH 홀더가 DTH 홀더보다 입력 전류(I)에 따른 승은 속도($R=\Delta T/\Delta I$)가 더 크게 나타나는데 STH 홀더의 DTH 홀더에 대한 상대적인 승은 속도 증가 비($R_{STH}/R_{DTH}=\Delta T_{STH}/\Delta T_{DTH}$)는 약 1.13으로 측정되었다. 두 가지 홀더 모두 동일한 controller와 분석환경에서 사용되었기 때문에 본 수치를 이용하여 STH 홀더를 사용할 경우의 변은 유동 속도(S_0)를 계산하면 약 161 nm/min이 된다. 비록 STH 홀더의 변은 유동 속도가 DTH 홀더의 변은 유동 속도보다 크지만 일반적으로 시료 지지대의 구조가 간단하고 안정하여 정은 유동 속도의 감소 경

향이 STH 홀더가 더 크기 때문에 정상 상태에 이르는 시간은 유사하게 관찰되었다. 실험적으로 이와 같은 홀더의 승온 특성을 분석하면 시료 유동에 대비하여 효율적인 heating 실험을 설계 할 수 있다. 식(1)에 나타낸 바와 같이 시료 유동에 대한 지수함수적 의존성은 시료의 변온 상태와 무관하게 실험적으로 관찰되는 일반적인 경향이다. 그리고 시료의 유동은 대부분의 시료 홀더에서 약 20분 후에 안정화가 이루어지며, 정온 유동 속도(S)는 약 $0.5\text{\AA}/\text{sec}$ 미만의 일정한 값을 나타내게 된다. 따라서 이 값을 가지고 홀더의 특성을 나타내는 파라메타 a의 값을 가늠해 보면, STH 홀더의 경우 $a_{\text{(STH)}}=3.3 \times 10^{-3}$ 이고 DTH 홀더의 경우는 $a_{\text{(DTH)}}=3.2 \times 10^{-3}$ 로 평가할 수 있다. 일단 이렇게 a값이 결정되면 임의의 시간 t에서의 정온 유동속도를 계산할 수 있으나 실제의 실험 환경을 보다 정밀하게 반영하기 위해선 변온 유동 속도 S_0 와 정온 유동 속도 S를 실험적으로 함께 평가하여 a를 결정하는 것이 바람직하다.

일반적으로 고온 실험에서 나타나는 시료의 유동 현상은 시료 홀더의 열 팽창에 따라 나타나기 때문에 detector에서 관찰되는 시료의 유동 방향은 열 팽창 방향의 반대이다(Fig. 3(a)). 그러나 경우에 따라서 열 팽창에 의한 유동 방향과는 달리 반발 유동(backlash drift)이 나타날 경우가 있는데 이는 고온에서 작동하는 냉각수 순환 라인에 공기 방울이 들어갈 경우에 발생 한다(Fig. 3(b)). 냉각수 순환 장치는 원래 시료 유동 안정화에 기여한다. 따라서 시료의 유동 안정도는 냉각수 순환 장치가 없는 Oxford사의 가열 홀더류 보다 Gatan사의 가열 홀더류가 더 우수하다(Kim et al., 2001). 그러나 이러한 냉각수 순환라인에 미세 공기 방울들이 존재하면 이들 공기 방울들이 가열 홀더 내부를 순환할 때 impact를 주게 되어 미세 진동에 의한 반발 유동이 발생한다. Gatan사의 가열 홀더류는 모두 냉각수 순환 장치를 가동하므로 실험 전 이에 대한 점검이 필요하다. 반발 유동을 배제하기 위해서는 실험 전 냉각수 순환을 충분히 시켜 공기 방울들을 제거하고 유지 온도에서 관찰을 시작할 때 다시 한번 확인해 보는 것이 좋다. 이와 더불어 냉각수의 유속도 시료 유동 안정화에 영향을 미치는데 Gatan사의 냉각수 순환 장치엔 유속 regulator가 부착되어 있지 않다. 따라서 실험자가 해당 장치 라인에 유속 regulator를 추가로 부착하여 활용하는 것도 좋은 방안이 될 수 있다. 고분해능 *in situ* heating 실험에서 냉각수를 활용하는 가장 이상적인 방법은 높이 차이를 이용한 natural drop 방식이다. 이러한 방식은 이를 준비하기 위한 실험자의 수고가 늘어나긴 하지만 고분해능 영상 결상에 장애가 되는 냉각수 순환 모터의 기계적 진동을 배제할 수 있기 때문이다.

고온 실험에서 Cu 그리드를 사용하게 되면 원치 않는

artefact가 발생하게 된다. 바로 Cu 입자가 시료나 지지막 위에 재 증착되어 나타나는 것이다. Fig. 4는 초고전압 투과전자현미경(HVEM, ARM1300S, Jeol Ltd.)을 이용한 직접 가열 실험에서 600°C 이상의 고온에서 발생하는 Cu 입자(입자 크기 $3.8 \pm 0.5 \text{ nm}$)의 지지막 오염 현상을 보여준다. 형성된 Cu 입자는 승온 온도와 유지시간에 따라 성장한다. 또한 앞선 실험에서 Cu 그리드를 잘못 사용하여 일단 오염이 유발되었을 경우 다음 실험에서 Mo 그리드를 사용하더라도 이러한 현상이 다시 발생할 수 있기 때문에 EDS나 EELS 등의 spectroscopy 기법으로 확인할 필요가 있다. 이러한 오염 현상은 Kim et al. (2001)에 의해 자세히 다루어졌고 Liu & Bando (2003)가 이러한 현상을 응용하여 815°C 까지 Cu 그리드를 가열함으로서 Cu 나노 입자 및 나노 로드를 전자현미경 내에서 합성하는 공정 기술로 활용하였다. 이러한 문제를 다시 언급하는 것은 최근에 재료의 기지 조직에 전자 빔이나 열을 가하여 나노 입자를 형성하는 연구가 많이 진행되고 있는데 Cu 그리드로부터 형성된 나노 입자를 공정상 형성된 입자로 오인하는 오류가 발생할 수 있기 때문이다. 이미 알려진 바와 같이 600°C 이상의 고온 실험에서 Cu 그리드를 활용하면 이러한 현상들이 나타나기 때문에 주의를 요하여야 한다. 고온용 그리드로 Ni과 Mo 그리드가 있는데 Ni 그리드는 자장 문제로 고분해능 영상 결상에 장애를 유발하므로 Mo 그리드를 활용하는 것이 좋다. 과거에는 고온 실험용 Mo 그리드를 자체 제작하였으나 최근에는 상용으로 여러 종류들이 시판되고 있다.

참 고 문 헌

- Boas ML: Mathematical methods in the physical sciences. 3rd edit. John Wiley & Sons, Inc., p. 39, 2006.
- Kim YJ, Jeung JM, Lee YB, Lee SJ, Song JH: An investigation of in situ TEM heating experiments of powder samples. Korean J Electron Microsc 31 : 315-323, 2001.
- Kim JG, Lee YB, Kim YJ: A study of titanium phase transition through in-situ EF-TEM heating experiments. Korean J Electron Microsc 33 : 49-58, 2003.
- Legros ML, Dehm G, Arzt E, Balk J: Observation of giant diffusivity along dislocation cores. Science 319 : 1646-1649, 2008.
- Liu Z, Bando Y: A novel method for preparing copper nanorods and nanowires. Adv Mater 15 : 303-305, 2003.
- Oh SH, Kauffmann Y, Scheu C, Kaplan WD, Rühle M: Ordered liquid aluminum at the interface with sapphire. Science 310 : 661-663, 2005.
- Saka H, Kamino T, Arai S, Sasaki K: In situ heating transmission electron microscopy. MRS bulletin 33 : 93-100, 2008.