



주사투과전자현미경(STEM) 분석기법

글 _ 최시영
재료연구소

1. 서론

지난 수십 년 동안 고분해능 투과전자현미경 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)은 재료의 나노 스케일에서 분석함에 있어서 가장 중요한 분석 기법이였다. 전통적으로 HRTEM은 고분해능 이미징 분석, 회절 패턴 분석, 화학적 조성 분석으로 재료의 계면 및 고상에서의 나노 단위의 분석을 가능케 함으로써 재료개발에 큰 공헌을 하였다. 본격적인 나노과학기술의 발전과 함께 기존의 HRTEM으로는 불가능한 분석 한계를 극복하기 위한 새로운 세대의 전자 현미경이 최근 수년 동안 개발되었으며 현재의 나노과학기술에 크게 이바지를 하고 있다. 수차보정된 주사 투과 전자 현미경 (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM)이 그 주요한 새로운 세대의 분석 장비라고 할 수 있으며 최근 수년 동안 원자 단위로 재료를 분석함에 있어서 가장 강력한 장비로 대두되면서 개개 원자의 원자 배열, 저원자가 원자 검출 그리고 심지어 점결함 배열을 분석까지 가능하게 하였다.

2000년대 전후로 급속도로 발전한 IT 기술은 재료공학 발전에서 큰 역할을 하게 된다. 1940년대에 이론적으로 제시되었던 전자현미경의 구면수차보정기술은 전산 기술의 발달과 더불어 2000년대에 이르러서 실현이 되었고, 나아가 병렬 계산 시스템이 보편화되어 수백 개의 원자 모델로 제일원리계산을 수행할 수 있게 되었다. 전자현미경기술은 원자를 직접적으로 분석할 수 있는 가

장 확실한 방법 중 하나이며, 원자배열의 물리적 의미를 해석하기 위해서는 제일원리계산과의 융합은 재료공학의 연구기법에 새로운 트렌드가 되어가고 있다. 본 지에서는 STEM을 이용한 원자 이미징 (Z-contrast) 기술을 소개하며, 소재 해석에 적용함으로써 소재개발에 시너지 효과를 발휘하고 있는 몇몇 예들을 들어 보이고자 한다.

2. 본론

2.1. STEM 이미징

STEM 이미지의 가장 기본적인 형태는 shadow imaging (point-projection imaging)으로 불리는 것으로, Fig. 1에서 보는 바와 같이 샘플 주위에서 집속빔의 cross-over가 발생할 때 생기는 시료의 contrast이다. 집속빔의 cross-over가 시료의 앞에서 발생하게 되면 over-focus의 형태로 확대가 되고 시료의 뒤에서 발생하게 되면 under-focus의 형태로 축소한다. 샘플 표면에서 매우 가깝게 cross-over가 발생하는 in-focus 상태에서는 infinite magnification 영역이 발생하게 되고 Fig. 1에서는 구면수차에 의해 위의 세 가지가 모두 함께 Ronchigram에서 보이는 것을 알 수 있다. Ronchigram 또는 Ronchi-fringe라는 것은 집속빔이 결정성 또는 방향성을 가지는 시료에 입사될 때, 렌즈의 수차에 의해서 distortion이 발생하는 shadow 이미지를 말하는 것이며 이를 이용하면 렌즈의 수차를 측정할 수 있다.¹⁾ 따라서 STEM에서는 three order의 구면 수차에 의해 이미지 정보가 크게 왜곡이 되고 분

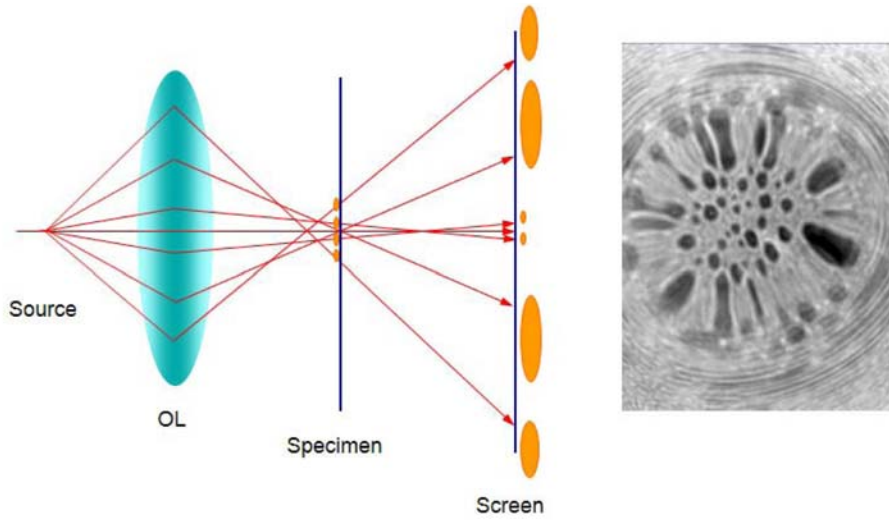


Fig. 1. 구면수차를가지는 경우의 Shadow (point-projection) 이미지의 모식도.

해능을 결정 짓는 요소가 된다. Fig. 1에서와 같이 구면 수차가 존재하는 경우, cross-over가 시료의 아래쪽에 존재하는 경우에 Ronchigram 이미지의 중앙 부분의 축소가 되어 나타나며, 빔의 진행축에서 큰 각도로 입사되는 전자빔은 시료의 앞에서 cross-over가 일어나며 이때는 확대가 일어난다. 특정한 전자빔은 시료의 한점에서 cross-over가 일어나게 되는데, 이때의 배율은 무한대(infinite)라고 할 수 있다. 이를 3차원적으로 고려하게 되면 Fig. 1의 Ronchigram에서와 같이 환형태의 영상이 나타나며 하나의 빔의 반경이 infinite radial magnification에 의해 나타나고 다른 반경이 infinite circumferential magnification에 의해 나타난다. 즉, Ronchigram의 환형태를 집속렌즈와 대물렌즈의 astigmatism을 주어진 defocus에서 제어하여 등방적으로 만들고, 넓고 균일한 형태의 컨트라스트를 가지는 infinite magnification 영역을 만듦으로서 렌즈의 수차를 효과적으로 조절할 수가 있다. 따라서 Ronchigram은 집속빔을 사용하는 STEM에서 전자광학을 제어하고 alignment할 수 있는 매우 유용한 도구가 된다.

일반적으로 bright field TEM 이미징에서 wave function은 다음과 같이 표시가 된다.

$$\Psi(x) = q(x) \otimes t(x) = \int q(X) \cdot t(x-X) \cdot dX \quad (1)$$

여기서 $q(x)$ 는 얇은 시료에서의 transmission function 이고, $t(x)$ 는 spread function이다. TEM 이미지에서 렌즈의 수차를 결정짓는 요소는 spread function으로, 위의 식에서 convolution integral로 표시한 바와 같이 $q(x)$ 를 delta function으로, 가정할 때, spread function은 delta function의 broadening을 유발하게 된다. 실제 기록되는 빔의 intensity는 파동함수의 제곱이 된다. 이 때, lens transfer function, $T(u)$ (u 는 angular variable로 $2/\lambda \cdot \sin(\phi/2)$ 임)을 함께 고려하고, $q(X) \cdot t(x-X)$ term을 $Q(u)$ 로 표시하게 되면 이미지의 intensity는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$I(X) = \int |Q(u) \otimes [T(u) \exp\{2\pi i u\}]|^2 \cdot D(u) du \quad (2)$$

$D(u)$ 는 detector function으로서 TEM bright field에서 ‘Principle of Reciprocity’를 적용한 것과 같다. TEM에서와 같이 detector function을 delta function으로 가정한다면, STEM의 이미지는 TEM과 같은 형태인,

$$I(X) = \left| \int Q(U) \cdot T(U) \cdot \exp\{2\pi i U X\} \cdot dU \right|^2 = |q(X) \otimes t(X)|^2 \quad (3)$$

으로 나타낼 수 있다. 따라서 Ronchigram에 기준한 STEM의 이미징은 실제 TEM 이미징과 유사한 형태로 나타내며, 이 때 detector의 구조와 형상에 따라서 STEM 영상을 선택적으로 영상화할 수 있다. bright field나 최



근에 소개가 된 annular bright field와 같은 STEM 이미징은 TEM 이미지와 같이 $q(X) \otimes t(X)$ term에 의해서 나타나어 집속빔의 형태와 시료 내에서의 atomic scattering에 의한 coherency scattering을 고려하게 된다. 반면에, annular dark field의 경우에는 $q(x)$ 에서의 각 원자 위치에서 coherency를 매우 약하게 간주하여 $D(u)$ 를 1로 보게 될 때, dark field STEM 이미지의 intensity는

$$I(X) = |q(X)|^2 \otimes |t(X)|^2 \quad (4)$$

로 나타낼 수 있게 된다. 따라서 단순히 집속빔의 정보를 원자 위치에 convolution하는 형태의 incoherent 이미지가 dark field STEM 이미지에서 나타나게 된다. 이러한 incoherent STEM 이미지는 시료에서의 x 위치에서의 원자의 산란강도에 의존하여 소위 원자 번호에 따라서 intensity가 달라지는 Z-contrast 영상이 얻어진다.

STEM에서의 incoherent 이미지는 전자의 elastic scattering과 inelastic scattering에 의해 모두 영향을 받게 되며, elastic scattering은 Rutherford scattering과 유사한 형태로 영향을 미치는 반면에 inelastic scattering은 재료의 결정구조, 원자의 고유특성에 따라서 원자번호에 따라 linear한 형태로 의존성을 보여주지 않는다. 따라서 STEM의 Z-contrast 이미지에서의 elastic scattering과 inelastic scattering에 대한 부분을 구별은 EELS를 이용하여 inelastic scattering의 기여도를 확인함으로써 가능하다. 전자의 scattering은 또한 결정성과도 연관이 있는데 비정질막에 분포된 금속 입자를 STEM으로 관찰한 결과 금속입자에서 뿐만 아니고 비정질막이 결정화된 국부 영역에서도 유사한 강도의 contrast가 관찰이 된다.²⁾ 이러한 Z-contrast의 방해요소는 high angle annular dark field (HAADF) STEM 이미징에 의해 피할 수 있다. 고각에서의 전자산란은 thermal diffuse scattering (TDS)에 의해 발생하게 되므로 atomic vibration에 의한 inelastic scattering에 의존도성을 부각시킬 수 있다. 따라서 Fig. 2에서 볼 수 있듯이, elastic scattering에 의한 전자산란은 산란각도에 따라서 급격하게 감소하는 반면에 TDS에 의한 inelastic scattering은 더 큰 산란각도에서도 발생하게 되어, 70 mrad 이상의 inner angle을 가지는 annular dark

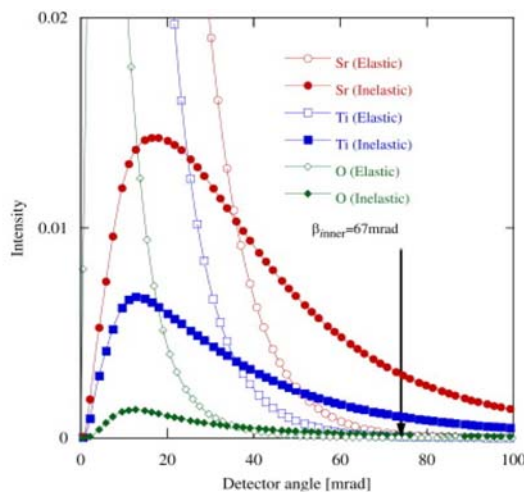


Fig. 2. SrTiO₃에서 Sr, Ti, O의 elastic scattering과 TDS에 의한 inelastic scattering의 산란 기여도.

field STEM 이미지는 incoherent하고 inelastic scattering되는 전자에 의한 Z-contrast 이미지가 된다.^{3,4)} STEM에서는 산란되는 전자에 대한 정보를 검출하는 분석 기술이므로, detector의 두께, inner angle, outer angle, detector 내에서의 위치 등과 같은 detector의 geometry에 의해 다양한 정보를 검출할 수 있다.

실제 STEM 이미징은 dynamic diffraction effect에 영향을 받게 된다. 실제로 시료의 두께에 따라서 coherent multiple scattering이 발생하며 금 (Au)의 경우 100 keV의 가속전압에서 2 nm의 두께에서 산란빔은 투과빔과 같은 강도를 보여주게 된다. Dynamic diffraction term을 고려하기 위해서는 multislice법, Bloch wave법 등을 이용하여 입사빔이 일정 두께에서 산란되어 나올 때의 amplitude의 합을 고려하고 이를 또 다른 입사빔에 고려하는 iterative 시뮬레이션이 필요하다. Annular dark field의 이미지의 경우에는 각 원자가 발생시키는 inelastic scattering에 의한 TDS를 계산하고 intensity를 유도함으로써 가능하며 dynamic scattering을 고려한 multiple TDS scattering을 고려한 시뮬레이션도 가능하다.⁵⁾ 하지만, 실제 HAADF STEM 이미지에서의 detector는 first order Laue zone (FOLZ)를 포함하게 되며 따라서 이에 coherency 영향에 대한 고려가 필요하다.



2.2. STEM의 분해능

앞서 설명한 바와 같이 STEM에서의 분해능은 전자 probe의 크기와 직결되어 있다. 구면수차(Cs)가 존재하는 경우에는 전자파의 경로 차이에 의해 cross-over가 발생하는 위치가 달라지며 이로 인해서 probe는 디스크의 형태로 형성되어 분해능의 저하가 발생한다. 구면 수차의 영향을 억제하기 위해 다음 그림과 같이 조리개를 사용하여 경로차이를 최소화하는 것이 필요하다. 구면수차에 따른 probe의 분해능은 다음의 (1)식과 같이 표현이 된다. 전자빔의 경로 차이를 최소한으로 줄이기 위해서는 조리개의 크기를 줄이는 것이 바람직하다.

$$d_s = \frac{1}{2}c_s\alpha^3 \quad (1)$$

그러나 조리개의 크기가 작아지게 되면 조리개에 의한 전자파의 회절 수차의 영향이 발생하게 되며 (2)식으로 표현할 수 있다.

$$d_d = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad (2)$$

회절 수차에 따른 영향은 구면 수차와는 반대로 조리개 크기가 작을수록 probe 분해능에 악영향을 미치게 되며 Fig. 3과 같이 최적화된 probe의 조건은 구면수차와 회절수차의 영향이 최소화 되는 조리개 크기에서 결정이 된다.

최적화된 조리개의 크기는 전자파의 위상차가 최소화

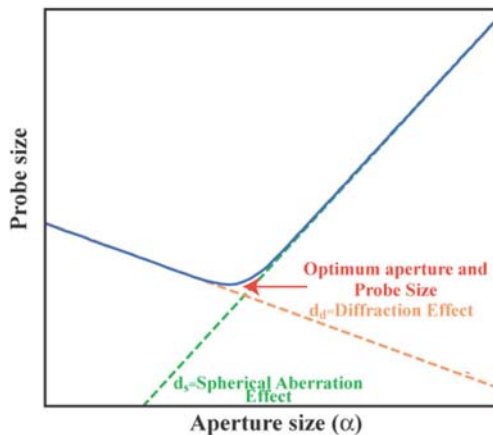


Fig. 3. 구면수차와 회절수차에 따른 probe 분해능의 영향.

되는 Scherzer defocus의 조건에서 결정이 되며 이 때 최적의 조리개 크기는,

$$\alpha_{opt} = \left(\frac{4\lambda}{c_s}\right)^{1/4} \quad (3)$$

로 유도되고, 이 때 최적의 probe의 분해능은,

$$d_{opt} = \frac{0.61\lambda}{\alpha_{opt}} = 0.43(C_s\lambda^3)^{1/4} \quad (4)$$

이 된다. Cs = 0.5 mm인 200 kV의 STEM의 경우에는 최적의 probe 분해능은 0.13 nm이며 최적의 조리개 크기는 11.9 mrad이 된다. 따라서 조리개 크기가 큰 경우에는 구면수차 영향에 의해, 조리개 크기가 작은 경우에는 회절수차의 영향에 의해 probe의 분해능이 저하된다.

2.3. 구면수차보정기

1990년대 말부터 원자단위의 분석기술 개발을 위해 미국, 유럽 중심의 R&D를 수행하였으며, 이러한 R&D 프로젝트를 통하여 50 pm (0.05 nm) 크기의 분해능을 구현하였으며, 가장 작은 원자인 수소의 크기가 25 pm, 리튬이차 전지의 전하매체인 리튬의 크기가 145 pm임을 감안할 때, 매우 막강한 분석 인프라를 구축할 수 있었다. 이러한 수차 보정은 이미 1940년경에 Schezer^{6,7)}에 의해 제안이 되었으며, 이 후에 Rose⁸⁾와 Crewe⁹⁾에 의해 시뮬레이션에 의해 검증이 되었다 (Fig. 4). Aberration corrector는 multipole의 종류에 따라서 quadropole-octupole corrector와 hexapole corrector의 두 종류가 제안이 되어 있다. 여기서 multipole의 이름은 rotational symmetry에 따라서 이름이 명명되며, chromatic aberration corrector의 경우 electromagnetic과 electrostatic의 두 가지 모든 모드를 포함하는 반면에 spherical aberration의 경우에는 electromagnetic 렌즈의 특성만 활용한다. Quadropole-octupole corrector의 경우에는 구면 수차와 유사하게 off-axis에서의 거리에 따라서 octupole이 magnetic field를 형성하게 되는데, 따라서 quadropole에 의해서 전자빔의 distortion이 유발이 되면 이에 발생하는 구면 수차를 측정하여 octupole이 반대되는 구면 수차값으로 보정

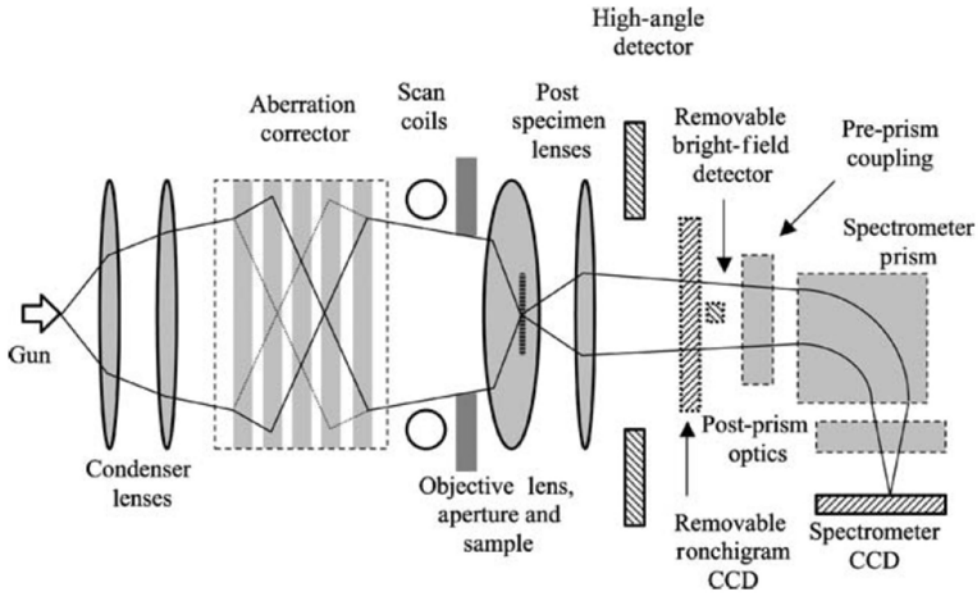


Fig. 4. 수차보정된 STEM의 모식도

하게 된다. Hexapole corrector의 경우에는 Beck¹⁰⁾에 의해 제안되었으며, quadropole-octupole corrector와는 달리 off-axis에서의 수차를 증폭시키지 않고 구면 수차를 보정할 수가 있다. 일반적으로 STEM의 경우 quadropole-octupole corrector에 의해서 three order 수차인 구면 수차까지 효과적으로 보정이 된다. 최근에는 더욱 복잡한 multipole 렌즈의 설계와 계산에 의해 fifth order의 수차까지 보정이 되는 보고가 있다.

Fig. 5는 구면수차 보정에 의한 수차보정의 효과를 단적으로 보여주는 예이다. 앞서 설명한 바와 같이 STEM에서의 Ronchigram은 수차를 보정하고 확인하는 가장 효과적인 shadow image이며 이를 이용하여 구면 수차의 값을 수치화하고 분해능을 결정할 수가 있다. Fig. 5(a)에서 나타난 바와 같이 구면 수차가 보정이 되지 않은 경우에는 전자빔의 진행 중심축에서 벗어난 off-axis의 경로를 가지는 전자빔이 cross-over가 시료의 앞에서 발생하여 over-focus가 된다. 이 때, Ronchigram은 중앙 부분에서 infinite magnification 영역이 10 mrad 정도의 크기를 가지면서 균일한 콘트라스트를 보이지만, 그 이상에서는 전자빔의 왜곡이 나타난다. 200 kV의 TEM의 경우에, 집속렌즈 조리개를 사용하여 사용 가능한 수렴각, α

는 10 mrad 정도로 제한이 되고 이때의 구면수차는 약 0.5 mm이 된다. 반면에 구면 수차가 보정이 된 경우에는 off-axis의 위치와는 무관하게 시료의 한 초점에서 집속빔이 모여지게 되고 infinite magnification 영역은 50 mrad까지 확대가 된다. 따라서 적용 가능한 수렴각도 50 mrad으로 확대되게 되며, 이때의 구면수차는 0.001 mm

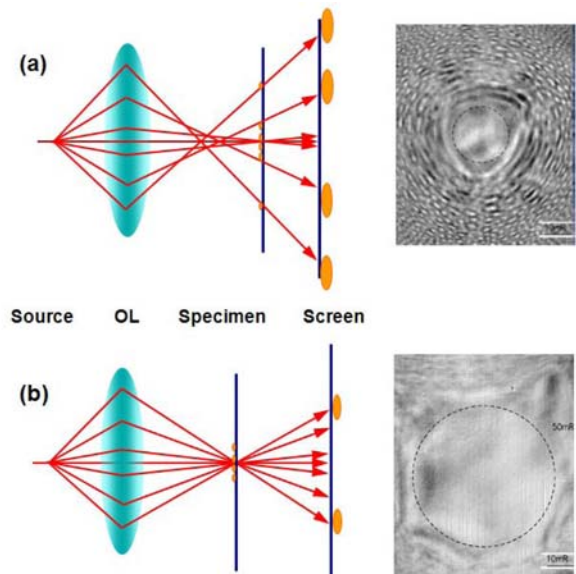


Fig. 5. 구면수차 보정 전(a)과 후(b)의 STEM에서의 Ronchigram.



가 된다. 위의 경우에서 구면수차가 보정되지 않은 경우의 분해능은 대략 0.15 nm이며 구면수차가 보정된 경우에는 0.09 nm가 된다. 실제로 0.15 nm 정도의 집속빔의 크기는 시료의 원자 이미징을 하는데 크게 무리가 없는 분해능이지만, 수차보정기를 사용하지 않는 경우, 고분해능 STEM 이미징에 필수적으로 보정을 해야 하는 1st order 수차(two fold astigmatism)와 2nd order 수차(axial astigmatism)를 보정하기 힘들 정도로 Ronchigram의 컨트라스와 크기가 충분하지 못하며, 또한 구면 수차가 큰 경우에는 Ronchigram의 변화가 1st order와 2nd order 수차의 의존성에 약하기 때문에 많은 경험을 바탕으로 숙련된 기술이 필요하다. 수차 보정기를 활용하게 되면 매우 빠른 시간에 수차를 보정하고 Cs-corrected STEM 기술을 다양한 소재에 활용할 수 있으므로, 이와 함께 STEM의 보급이 활발하게 이루어지고 있음을 부인할 수 없다.

구면 수차보정은 STEM 이미지의 분해능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, analytical electron microscopy의 기능을 강화시키는데 도움을 준다. Fig. 6에서와 같이, 계산된 집속빔의 형태를 보면, 수차보정에 의해 분해능이 향상될 뿐만 아니라, 집속빔의 전류밀도도 크게 향상되는 것을 보여준다. 이는 Cs-corrected STEM은 원자 이미징에서 강점을 부각할 수 있지만, 빠르고 효과적인 화학적인 정보를 얻는데도 활용이 될 수 있으며 반도체 회사에서는 원자 이미징보다는 후자의 화학적인 정보를 효과적으로 얻는데 수차보정된 STEM을 다각도로 활용하고 있다. 이러한 전류밀도의 증가는 channeling이 적은 매우 소량의 첨가원소를 이미징하거나 EDS, EELS과 결합하여 효율적인 화학정보를 얻는데 큰 역할을 한다.

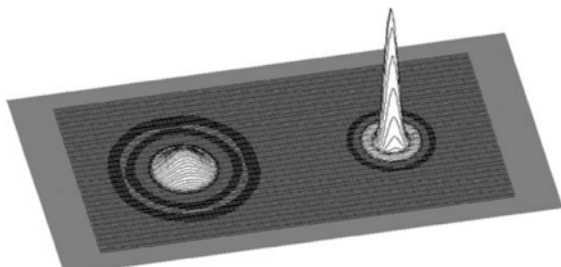


Fig. 6. 구면 수차 보정 전후의 집속빔 intensity 계산 결과.¹¹⁾

2.4. STEM 이미징의 종류

(1) Bright Field, Annular Bright Field

Coherent elastic 산란이 되는 전자를 검출하는 detector를 사용하는 것이다. 일반적으로 bright field와 annular bright field는 동일한 개념이지만, annular bright field의 경우에는 강한 투과빔을 제외함으로써 원자위치 정보에 더 민감한 contrast 정보를 얻는데 있다. 앞서 설명한 바와 같이 STEM에서의 영상은 CBED와 같은 diffraction pattern에서 시작이 된다. 이 때 detector의 위치를 Fig. 7에서 붉은 영역으로 표시한 바와 같이 10 mrad 이내의 디스크 형태로 장착하게 되면 Bright Field STEM 이미지를 검출할 수 있다. 여기서의 bright field 이미지는 TEM과 같은 영상 정보이므로 집속빔의 수렴각을 크게 하여 투과빔과 회절빔의 간섭효과가 존재해야만 한다.

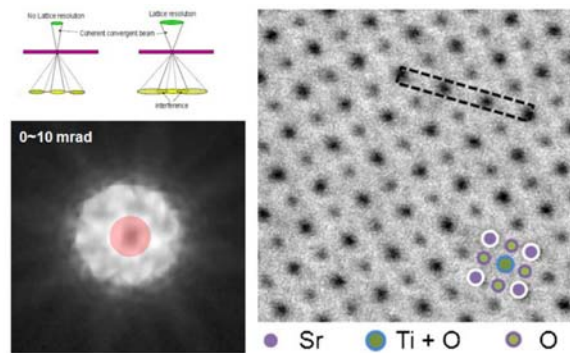


Fig. 7. Bright Field STEM 이미징의 원리와 예.¹²⁾

Fig. 8에서는 hollow cone의 형태의 이미지 디텍터를 이용하여 STEM에서의 최대 단점인 가벼운 원자를 검출하는 한계를 극복하는 새로운 형태의 annular bright field 이미지를 보여주고 있다. detector는 inner와 out angle이 10, 20 mrad 정도의 환형태를 가지고 있으며 강한 투과빔은 포함하지 않는 형태가 된다. 이 때, Fig. 7의 bright field STEM 이미지에서는 보이지 않는 산소원자의 위치 정보가 나타나며, 따라서 dark field STEM의 단점인 light element에 대한 정보가 검출되지 않는 것을 annular bright field STEM을 이용하여 극복할 수 있다. Fig. 9에서 보는 바와 같이, annular bright field STEM을 이용하여 YH₂ 결정에서 원자번호 1번인 수소의 위치정보를 확인하는데 성공하였다.

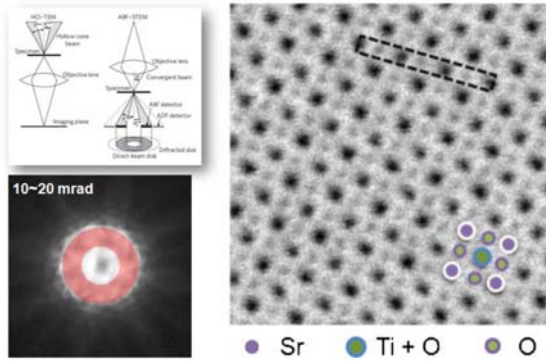


Fig. 8. Annular Bright Field STEM 의 원리와 그 예.¹²⁾

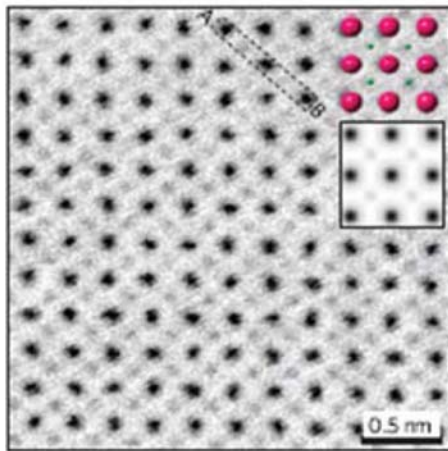


Fig. 9. YH₂ 소재에서의 수소이온 관찰 결과.¹³⁾

(2) Low Angle Annular Dark Field

Low angle annular dark field는 coherency 영향을 포함함과 동시에 Z-contrast의 incoherency 영향을 함께 포함하는 경우이며, 이는 크게 두 가지 측면으로 활용이 가능하다. 가장 널리 알려진 효과로 낮은 산란각도에서 발생하는 원자의 dechanneling을 확인하는데 있다. 이러한 dechanneling은 원자결합이 다량 존재하거나 strain이 국부적으로 존재할 때 발생하게 되므로 low angle annular dark field STEM을 이용하게 되면 Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 산소 공공에 의해 발생하는 dechanneling 효과를 관찰할 수 있다. Fig. 10의 위의 그림에서 화살표는 기관으로 사용된 SrTiO₃로 환원 분위기에서 증착된 SrTiO₃ 박막 사이의 계면을 표시하는 것이며 산소 공공이 다량 성장된 박막에 존재하는 것을 보여주고 있다.¹⁴⁾ Fig. 10의

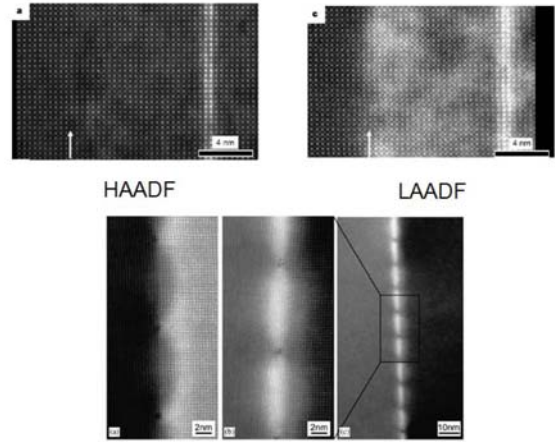


Fig. 10. Low angle annular dark field STEM을 이용한 SrTiO₃ 분석결과 (위) 산소공공에 의한 (아래) strain에 의한 dechanneling 효과.

아래 그림은 twist boundary를 가지고 있는 SrTiO₃의 bi-crystal의 입계를 관찰한 결과로 dislocation core 사이에 strain에 의한 additional contrast가 관찰이 된다. Low angle annular dark field의 다른 예는 원자번호가 낮은 원자로 이루어진 소재의 경우에 적용이 된다.¹⁵⁾ 원자번호가 낮은 경우에는, 낮은 핵력에 의한 산란 효과가 낮으므로 저각에서의 환형태의 detector가 요구된다. Fig. 11에서와 같이 C, N, Cl 등과 같이 원자번호가 낮은 경우에는 scattering 전자밀도가 50 mrad 이하에서 이미 크게 감소가 되어 inner angle이 70 mrad 정도인 일반적인 high angle annular dark field detector로는 검출되지 않는다. 이 때, inner angle을 40 mrad이하로 낮추게 되면 경원소가 포함된 소재에서도 Z-contrast 이미지를 얻을 수 있으며, 실제 생체소재와 같이 경원소가 포함된 소재를 분석하는데 활용이 된다. 따라서 low angle annular dark field STEM을 활용하는 경우, strain 또는 원자 결합에 의한 dechanneling의 정보를 얻는데 사용할 수 있고, 또한 일반적인 high angle annular dark field로는 Z-contrast를 얻을 수 없는 경원소에 의해 구성된 소재의 원자 이미지를 얻는데 적용할 수 있다.

(3) High Angle Annular Dark Field

High angle annular dark field는 가장 널리 알려진 STEM 분석기술로서, 70 mrad 이상의 inner angle을 가

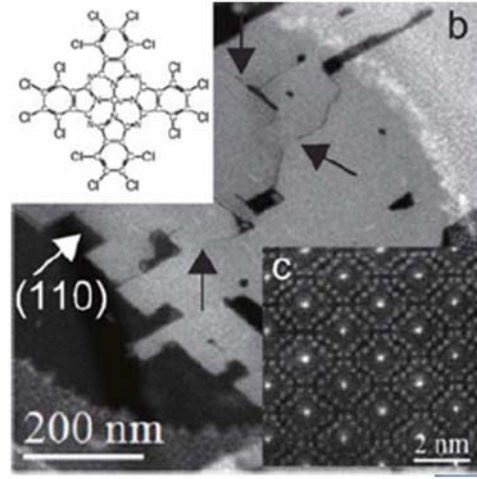
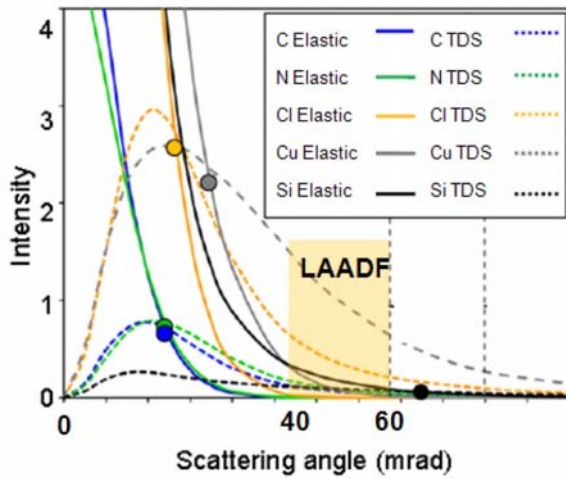


Fig. 11. Low angle annular dark field STEM을 활용한 CH16CuPc의 원자이미지.

지는 환형태의 detector를 사용하여 Z-contrast를 얻는 방법이다. 고각의 경우에는 앞서 설명한 바와 같이, Z-contrast 해석에 confusion을 발생시키는 요소를 모두 제거하여 순수하게 incoherent scattering인 TDS에 대한 영향을 고려하는데 있다. Fig. 12는 가장 일반적이 예로 많이 사용되고 있는 SrTiO₃의 Z-contrast 이미지를 보여준다. 컨트라스트가 강한 spot은 Sr, 약한 것은 Ti-O의 원자 위치를 나타내고 있다. 페롭스카이트에서 B-site 원자의 rocksalt 형태의 ordering을 나타내는 Sr₂FeReO₆의 경우, 110 방향의 projection으로 관찰할 경우, Re과 Fe의 원자가 구분이 되어 Z-contrast에 의한 원자 ordering 구조가 확인된다.

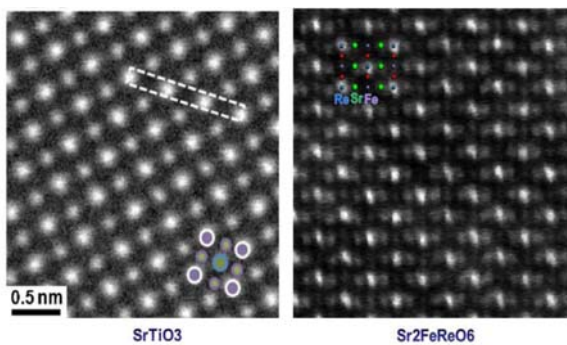


Fig. 12. High angle annular dark field STEM을 이용한 SrTiO₃, Sr₂FeReO₆ 페롭스카이트 산화물의 Z-contrast 이미지.

2.5. 연구사례

(I) Au Nanocrystal Structure on the Surface¹⁶⁾

금 나노 입자는 금속 산화물 표면에 분산되어 활성 촉매로 작용을 하는 것으로 잘 알려져 있다. 촉매는 금 나노입자의 크기와 금속 산화물 기판에 따라서 그 특성이 달라지며, 이는 금 입자와 기판 표면 사이의 원자 결합 상태가 촉매 반응에서의 핵심 역할을 하는 것을 의미한다. 따라서 촉매의 특성을 이해하고 성능을 향상시키기 위해서는 금속 산화물의 기판 위에서의 나노 입자의 원자구조와 계면 구조를 해석하는 것이 필요하다. TiO₂ 기판 위의 금 나노입자를 plan-view로 관찰한 결과가 Fig. 13에 요약되어 나타내어 있다. Fig. 13 (a)와 (b)는 2 nm 이하의 금 입자는 TiO₂ (110) 표면에서 정합성을 유지하

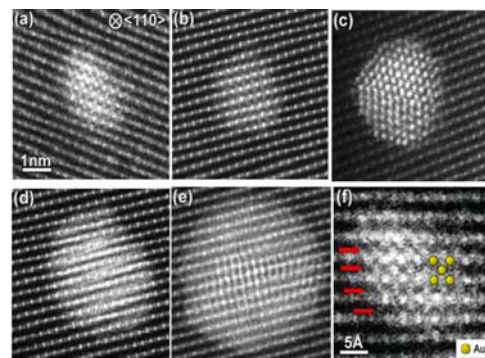


Fig. 13. (a)~(e) Au 나노입자의 HAADF STEM 이미지.



여 원래의 FCC 구조가 아닌 TiO_2 (110) 표면 원자에 따라 배열되어 BCT와 같은 (Fig. 13(f)) 구조를 가지고 있다. 이는 제일원리계산에 의해서 금 입자를 2 layer만 고려한 경우에는 계면에서의 정합성이 실제로 확인이 되었다 (Fig. 14). 입자가 나노화 되면서 bulky한 경우에는 다른 특성이 구현되는 것은 실제로 많은 시스템에서 확인되고 있다. 금 입자와 같이 나노 입자의 경우에는 원자의 배열, 즉 결정 구조가 달라질 수 있고, 이는 다른 형태의 전자 결합이 생성되어 다른 특성이 유발될 수 있다. 이와 같이 나노입자의 원자구조를 해석하는 것 또한 Z-contrast 분석의 주요 대상이 된다.

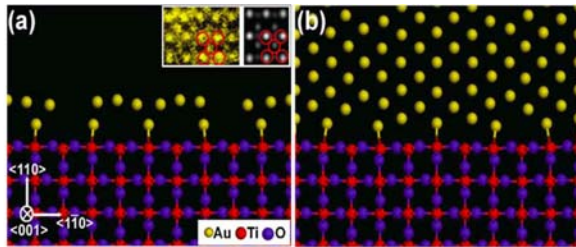


Fig. 14. 제일원리계산에 의해 모델링된 TiO_2 (110) 표면 위의 (a) two atomic-layer Au 와 (b) nine atomic layer Au 의 relaxed된 원자구조.

(2) Atomic Defects in Olivine Structured Oxides¹⁷⁾

Olivine 구조의 LiMnPO_4 와 LiFePO_4 는 대표적인 대용량 리튬 이차전지의 양극 소재로서 각광을 받고 있는 산화물이지만, 동일한 결정 구조를 가짐에도 불구하고 구성하는 양이온 (Mn 또는 Fe)에 따라서 이차전지의 출력 특성의 의존성이 강하게 나타난다. 이차전지의 특성은 리튬 이온의 확산 메커니즘과 연관이 되어 있으므로 원자 스케일에서의 확산 경로에서의 결합을 해석하는 것이 중요하다. 즉, olivine 구조는 두 종류의 octahedral site (M1, M2)가 존재하고 각각의 site에 Li 이온과 Mn/Fe 이온이 위치하고 있으며 M1과 M2 site에서의 원자가 서로 위치를 바꾸는 antisite 결합이 존재하는 것으로 알려져 있다 (Fig. 15). 본 연구에서는 LiMnPO_4 와 LiFePO_4 를 모델 시스템으로 선정하여, Cs-corrected STEM을 이용하여 분석하여 원자결합의 생성 양상이 크게 다른 것을 확인할 수 있다. LiFePO_4 의 경우에는 원자결합이 특정한 결정 방향으로 배향이 되어 있는 반면에, LiMnPO_4 는 배

향성 없이 격자에 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 제일원리계산법을 이용하여 이러한 원자결합이 어떤 형태로 존재하는지에 대한 모델을 제시하여, LMP의 경우에는 intermixing에 의한 antisite 결합이 randomly 분포되어 있는 것이 안정한 반면에, LFP의 경우에는 $\langle 010 \rangle$ 방향으로 결합이 clustering이 되는 것이 안정한 것을 확인하였다.

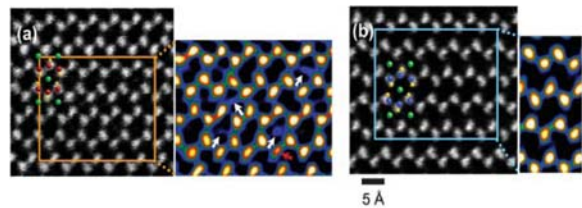


Fig. 15. (a) LiFePO_4 와 (b) LiMnPO_4 의 HAADF STEM 이미지. Inset 은 maximum entropy 법에 의해 deconvoluted된 확대 이미지.

3. 결론

전자가 가지는 파동성이 밝혀진 이후로, 인간은 전자 파가 가지는 짧은 파장을 이용하여 원자를 이미징하는 기술을 지난 100여년에 걸쳐서 개발하여 왔다. 전자현미경 기술과 제일원리계산법은 모두 양자물리학의 기반에서 발전되었으며 2000년대에 이르러서는 드디어 원자 하나하나를 물리적/화학적으로 식별할 수 있게 되었고, 소재가 가지는 특성을 전자/원자의 스케일에서 이해할 수 있게 되었다. 최근 컴퓨터 계산능력이 비약적으로 발전됨과 함께, 소재의 원자구조를 설계하고 성능을 예측하고 이를 원자스케일에서 확인하는, 또는 역으로 미지의 원자 구조가 소재의 특성에 미치는 영향을 제일원리계산에 의해 해석하는, 양자역학과 재료공학이 융화를 이루어 새로운 형태의 소재연구가 발전해 나가고 있다. 이러한 전자, 원자구조의 해석기술은 해외선진기술국가에서와 마찬가지로 독립적인 연구의 한 분야로 구축될 필요성이 대두되고 있고, 전자현미경 기술은 특히 양자물리학에서의 이론과 거시적인 실험을 이어주는 교두보로서의 핵심 역할을 하고 있다. 소재예측기술의 정확도와 그 적용범위를 확대하고, 소재가 가지는 미지의 물리



적 현상을 설명하기 위해서 제일원리 계산기술과 전자현미경 기반의 나노기술의 지속적인 발전이 필요하고 거시적인 산업화 기술과 마찬가지로 인프라 구축과 인력 배출을 위한 적극적이고 공격적인 지원이 요구된다.

참고문헌

1. V. Ronchi, "Forty years of History of a Grating Interferometer," *Appl. Optics*, **3** 437-51 (1964).
2. A. Howie, "Image Contrast and Localised Signal Selection Techniques," *J. Microscopy*, **117** 11-23 (1979).
3. Y. Kotaka, "Essential Experimental Parameters for Quantitative Structure Analysis Using Spherical Aberration-corrected HAADF-STEM," *Ultramicroscopy*, **110** 555-562 (2010).
4. S. Hillyard and J. Silcox, "Thickness Effects in ADF STEM Zone Axis Images," *Ultramicroscopy*, **52** 325-34 (1993).
5. P. Rez, "Can High-angle Annular Dark Field Scattering be Represented by a Local Operator," *Ultra microscopy*, **81** 195-202 (2000).
6. O. Scherzer, "Über Einige Fehler von Elektronenlinsen," *Zeit. Phys.*, **10** 593-603 (1936).
7. O. Scherzer, "Sparische und Chromatische Korrektur con Elektronen-Linsen," *Optik*, **2** 114-32 (1947).
8. H. Rose, "Correction of Aberrations, a Promising Means for Improving the Spatial and Energy Resolution of Energy-filtering Electron Microscopes," *Ultramicroscopy*, **56** 11-25 (1994).
9. A. V. Crewe and N. W. Parker, "Correction of Third-order Aberrations in the Scanning Electron Microscope," *Optik*, **46** 183-94 (1976).
10. V. Beck, "A Hexapole Spherical Aberration Corrector," *Optik*, **53** 241-55 (1979).
11. M. Varela, A. R. Lupi9ni, K. van Benthem, A. Y. Borisevichi, M. F. Chrisholm, N. Shibata, E. Abe, and S. J. Pennycook, "Materials Characterization in the Aberration-corrected Scanning Transmission Electron microscope," *Ann. Rev. Mater. Res.*, **35** 539-69 (2005).
12. E. Okunishi, H. Sawada, and Y. Kondo, "Experimental

study of Annular Bright field Imaging Using Aberration-corrected Scanning Transmission Electron microscopy," *Micron*, **43** 538-44 (2012).

13. R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, and E. Abe, "Direct Imaging of Hydrogen-atom Columns in a Crystal by Annular Bright-field Electron Microscopy," *Nature Mater.*, **10** 278-81 (2011).
14. L. Fitting, S. Thiel, A. Schmehi, J. Mannhart, and D. A. Muller, "Subtleties in ADF Imaging and Spatially Resolved EELS: A Case Study of Low-angle twist Boundaries in SrTiO₃," *Ultramicroscopy*, **106** 1053-61 (2006).
15. M. Haruta and H. Kurata, "Direct Observation of Crystal Defects in an Organic Moecular Crystals of Copper Hexachlorophthalocyanine by STEM-EELS," *Sci. Rep.*, **2** doi:10.1038/srep00252 (2012).
16. N. Shibata, A. Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, S. D. Findlay, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "Interface Structures of Gold Nanoparticles on TiO₂ (110)," *Phy. Rev. Lett.*, **102** 136105 (2009).
17. S.-Y. Chung, S.-Y. Choi, S. Lee, and Y. Ikuhara, "Distinct Configurations of Antisite Defects in Ordered Metal Phosphates: Comparison between LiMnPO₄ and LiFePO₄," *Phys. Rev. Lett.*, **108** 195591 (2012).

◎◎ 최시영



- 2004년 한국과학기술원 신소재공학과 박사
- 2004년-2005년 일본 도쿄대학교 박사후 연구원
- 2005년-2006년 영국 옥스퍼드대학교 박사후 연구원
- 2006년-2007년 일본 도쿄대학교 JSPS fellow
- 2008년-현재 재료연구소 선임연구원