



## In-situ TEM 분석 기법의 소개 및 연구 동향

글 \_ 김성대, 임영목  
재료연구소

### 1. 서론

소재의 특성은 그 내부의 미세구조에 의해 결정된다고 할 수 있다. 따라서 미세구조와 물성의 상관관계를 파악하고 미세구조를 제어함으로써 원하는 물성을 도출해 내는 것이 재료공학의 주된 임무라 할 수 있다. 이와 같이 새로운 물성을 갖는 소재를 개발하고 기존에 사용되는 소재의 특성을 향상시키고자 함에 있어 미세구조의 분석을 통한 미세구조-물성의 상관관계를 파악하는 것은 필수적 요소라고 할 수 있다.

소재의 미세구조 분석의 기본적 원리는 분석하고자 하는 대상에 제어된 자극(visible light, X-ray, electron, neutron etc.)을 조사하고 주입된 자극과 분석대상의 반응(diffraction, absorption, reflection, etc.)에 의해 발생하는 신호(diffraction pattern, characteristic X-ray, fluorescence, phosphorescence, etc.)를 분석함으로써 소재의 내부 구조를 유추하는 것이라고 할 수 있다. 이러한 다양한 자극-반응-신호발생의 원리를 활용한 분석 기법 중에서, 소재의 물성 발현에 매우 중요한 영향을 미치는 결정립계( $\sim \mu\text{m}$ ), 구조 결함( $\sim \text{nm}$ ), 원자 격자 배열( $\sim \text{\AA}$ ) 등의 분석을 위해 뛰어난 공간분해능을 갖는 분석 기법의 활용이 요구되었다. 이와 같은 요구에 부응하여 다양한 분석 기법이 개발되었는데, 그중에서도 특히 “가속된 전자”를 이용하여 소재-전자간 반응에 의해 발생하는 신호를 분석하는 전자현미경(Electron Microscopy) 분석법이 널리 보급되었다.

이와 같은 전자현미경의 활용이 소재의 미세구조 분석에 폭넓게 활용되게 된 이유를 살펴보면, 전자빔의 가속에 따른 분해능의 향상과 전자빔의 집속에 따른 국부적 영역의 분석이 가능하기 때문이라고 할 수 있다.<sup>1)</sup> 즉, 진공 상태의 전자에 가해지는 전기장의 세기를 조절함으로써 그 파장을 줄일 수 있고 이에 따라서 파장 크기와 비례하는 공간분해능을 향상시킬 수 있다. 또한 전자는 음극 하전상태(negatively charged state)의 특성을 갖기 때문에 전자기 렌즈 및 전자기 편향 코일을 이용하여 국부적인 영역으로의 집속 및 위치의 제어가 가능하므로 이를 통해 국부적인 영역에서의 구조 분석이 가능하다.

이와 같은 전자의 특성을 활용한 전자현미경 분석법은 집속된 전자를 물체의 표면에 조사하였을 때 발생하는 이차전자를 활용하는 주사전자현미경(SEM) 분석법과 전자가 물체를 투과하면서 발생하는 반응에 의해 회절 또는 투과되는 전자를 분석하는 투과전자현미경(TEM) 분석법으로 크게 분류할 수 있다. 특히, 투과전자현미경 분석의 경우 전자빔이 관찰 대상을 투과하기 때문에 시편의 내부 구조에 관한 정보를 얻을 수 있다는 큰 장점을 갖는다. 또한 투과전자현미경의 경우 전자를 시편으로 투과시키기 위해 큰 가속도를 갖는 전자를 활용하게 됨으로써 뛰어난 공간분해능을 갖는 이점도 있다. 따라서 이러한 장점들을 갖는 투과전자현미경을 활용한 분석법은 소재 내부의 결정구조, 화학 조성, 전자 결합 특성 등을 분석하는데 필수적인 요소로 인식되고 있다.

이와 같이 소재의 미세구조 분석에 있어 필수적인 요



소로 자리 잡은 투과전자현미경은 재료공학 및 고체물리학의 발전과 더불어 그 성능(공간분해능)이 향상되고 기능(조성 및 전자구조 분석)이 추가되어왔다. 이 같은 투과전자현미경 분석법의 발전의 방향을 크게 두 가지로 분류해 본다면 앞서 말한 성능 및 기능의 향상(High Resolution TEM, EELS & EDS, etc.)과 더불어 동적환경에서의 분석을 가능하게 하는 시스템의 개발로 나누어 볼 수 있다. 즉, 정적인 상태의 시편의 미세구조를 고분해능으로 분석하는 것뿐만 아니라 외부 자극에 의한 미세구조의 동적인 변화를 관찰하는 분석 또한 가능하게 된 것이다. 이와 같은 미세구조의 동적 변화를 분석하는 실시간 관찰 투과전자현미경 분석 기법(In-situ TEM) 최근에 이르러 계측, 제어 및 소자 제작 기술의 발전과 더불어 나노 재료의 부각에 따른 연구 수요가 증가로 인해 그 개발과 활용이 급격히 증가하고 있는 상황이다.

따라서 본 글에서는 최근 소재의 분석관련 연구 분야에서 주목을 받고 있는 In-situ TEM 분석 기법에 대해 소개하고 관련 분야의 연구 동향에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1. In-situ TEM 개요

‘Seeing Is Believing’, In-situ TEM 분야의 연구자들이 흔히 사용하는 관용구이다. 이 관용구는 우리의 말로 ‘백문(百聞)이 불여일견(不如一見)’ 정도로 해석된다. 이 말을 과학이라는 학문과 관련하여 볼 때, 합리적 사고에 따른 객관적 검증이라는 과정을 거치는 연구 과정에서 사고와 검증을 잇는 연결고리로서 시각적인 인지의 중요성 내지는 효율성을 표현하는 말이라고 볼 수 있다. 좀 더 구체적으로 In-situ TEM 연구 분야와 연관 지어 해석을 하자면, 임의의 반응 전, 후의 상태(미세구조) 비교에 따른 반응 과정의 예측을 넘어 실제 반응의 과정에서의 상태변화를 관찰함으로써 반응의 과정을 직접적으로 확인하는 것의 필요성을 표현하는 말로 해석할 수 있다.

즉, In-situ TEM 분석법의 목표 내지 의의는 관찰하고자 하는 대상에 외적 자극(열, 응력, 전기 신호, 자기장, 빛 등)을 부가할 때에 발생하는 미세구조의 변화를 실시

간으로 관찰함으로써 공정 조건 또는 사용 환경에 따른 소재의 물성 발현 메커니즘을 직접적으로 규명하고자 하는 것이라 할 수 있다. 다음 Fig. 1은 이 같은 In-situ TEM 분석 기법을 활용하여 나노사이즈의 결정 크기를 갖는 금속(Nickel) 소재의 인장 시에 발생하는 미세구조의 변화를 분석한 내용이다.<sup>2)</sup> 일반적으로 금속의 소성변형 거동에 있어 전위(dislocation)의 생성과 이동이 주요한 요인이 된다고 알려졌으나 나노사이즈의 결정립계를 갖는 금속 소재에서는 전위 보다는 결정립계의 변형과 이동이 소성변형의 과정에 더 큰 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 즉, In-situ TEM 분석을 통하여 미세구조의 변화를 직접 관찰함으로써 기존에 알려진 이론과는 새로운 해석을 더할 수 있다는 예를 보여준다고 할 수 있다.

또한, 나노기술이 비약적으로 발전함에 따라서 나노구조를 갖는 소재의 개발 및 활용이 활발히 진행되고 있는데, 이와 같은 극미세 크기의 나노소재의 물성 측정을 위해서는 물성의 측정과 동시에 나노소재를 관찰하고 그 위치를 제어할 수 있는 시스템이 필요하게 되었다. 즉, 나노소재의 물성 측정을 위해서는 물성의 측정뿐만 아니라 소재의 관찰 및 manipulation이 가능한 복합적 분석 시스템이 요구된다. 이러한 나노소재의 고분해능 관찰 및 측정의 필요에 부응하여 nano-manipulation이 가능한 In-

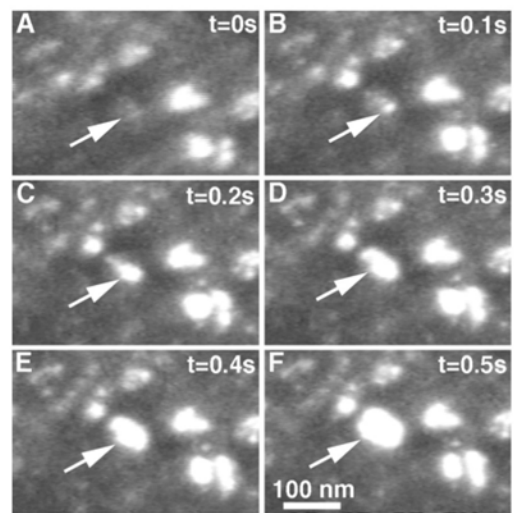


Fig. 1. In-situ tensile TEM 관찰(압시아상영상-dark field images)에 따른 nanocrystalline nickel 소재의 소성변형 시 발생하는 결정립계 성장의 확인.<sup>2)</sup>



situ TEM 분석 기법이 개발되었고 이를 활용한 연구가 활발히 진행된 바 있다. 다음 Fig. 2는 그 대표적인 예로서 압전튜브를 이용한 미세 조작 시스템을 활용하여 TEM 내에서 단일 탄소나노튜브(CNT)의 인장 실험을 진행하였을 때, 그 초소성(superplasticity) 거동을 관찰한 내용을 나타낸다.<sup>5)</sup>

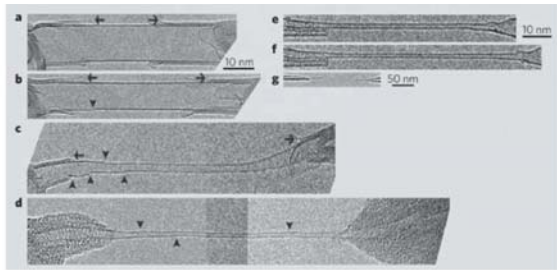


Fig. 2. 단일 탄소나노튜브(CNT)의 In-situ TEM인장 시에 발생하는 초소성(최대 변형률~280%) 거동을 확인.<sup>5)</sup>

최근에는 투과전자현미경 내에 시편이 위치하는 부위의 환경을 제어할 수 있는 시스템인 environmental TEM 시스템이 개발되어 연구에 활용되고 있다. 즉, 진공이 아닌 가스 분위기 또는 액체 분위기에 시편을 노출시켰을 때의 기상-고상, 액상-고상 반응을 원자단위 이하의 분해능으로 관찰할 수 있게 되었다. 이러한 새로운 In-situ TEM 기법의 활용을 통해 앞서 설명한 In-situ TEM의 의이라 할 수 있는 물성 발현 메커니즘의 직접적 규명과 나노소재 물성 측정의 넘어, 액상 합성 및 기상 합성 등의 소재의 제작 공정을 직접 관찰할 수 있게 된 것이다. 다음 Fig. 3은 나노소재의 제작과정을 In-situ TEM 분석법을 활용하여 직접 관찰한 예를 나타낸다. 즉, 나노와이어의 성장 과정 중 촉매역할을 하는 Au 파티클의 액상-기상 변태(phase transformation)가 공정 온도(eutectic temperature:Te) 뿐 아니라 전구체 가스(precursor gas)의 분

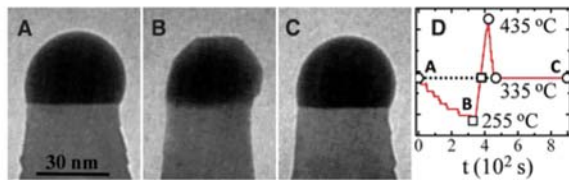


Fig. 3. Eutectic 온도 부근에서의 Ge 나노와이어의 성장 및 Au 촉매의 액상-고상 변화 관찰.<sup>6)</sup>

압 및 나노와이어의 단면 크기에도 영향을 받는다는 것을 확인하여, 나노와이어 성장에 있어 vapor-liquid-solid(VLS) 과정과 vapor-solid-solid(VSS) 과정이 혼합적으로 발생하는 것을 실험적으로 확인하였다.<sup>6)</sup>

## 2.2. In-situ TEM 분석 시스템 구성 요소

이와 같이 소재의 연구와 관련하여 다양하게 활용될 수 있는 In-situ TEM 분석 시스템의 구성요소는 크게 세 가지 부분으로 나누어볼 수 있다. 그 중에서 TEM 시편에 다양한 형태의 자극을 가할 수 있는 In-situ TEM specimen stage를 가장 일반적이고 필수적인 요소로 꼽을 수 있다. 즉, 투과전자현미경 내에서 시편이 위치하는 부위인 시편 stage에 열, 응력, 전기신호 등의 외부 자극을 가하여 미세구조의 변화를 유도하는 방법을 활용하는 것이다. 이러한 외부자극을 시편에 가할 수 있는 In-situ TEM stage의 활용에 있어 중요하게 고려해야 할 사항으로는 TEM 내에 시편이 장입되어 위치하는 대물렌즈 사이 공간(polepiece gap)을 들 수 있다. TEM을 구성하는 핵심적 요소 중 하나인 대물렌즈는 다음의 Fig. 4와 같이 위/아래 한 쌍의 전자기 렌즈로 구성되어 있다.

TEM 대물렌즈의 경우 전자기 렌즈 내의 코일 전류량을 조절하여 위/아래 렌즈 사이에 조성되는 자기력선의 크기와 방향을 조절함으로써 전자빔이 시편에 조사되는 초점을 제어한다. 따라서 이 같은 대물렌즈 사이의 간격에 관찰하고자 하는 시편이 위치해야만 하는데 일반적으로 대물렌즈 간격은 수 mm로 협소하게 제작되어 있다. 이와 같이 TEM 대물렌즈 간격이 협소하게 제작되는 이유는 앞에서 말한바와 같이 대물렌즈 사이의 공간에 전자빔의 초점을 제어하는 일종의 자기 렌즈가 조성되는데, 대물렌즈 간격이 넓을수록 자기 렌즈의 구면 수차가 증

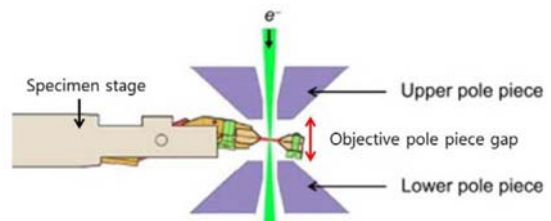


Fig. 4. TEM 대물렌즈 경통 부위의 단면 개략도.<sup>10)</sup>



가하게 되어 TEM의 공간분해능이 저하되기 때문이다.<sup>1)</sup> 따라서 시편이 위치하는 이와 같은 협소한 대물렌즈 간격에 다양한 자극을 인가할 수 있는 장치를 효율적으로 배치하는 것이 *In-situ* TEM stage 설계에 있어 매우 중요한 부분이고, 개발된 *In-situ* TEM stage 활용에 있어서도 이와 같은 대물렌즈 간격의 고려가 필수적이다.

두 번째로는, *In-situ* TEM 분석은 궁극적으로 시편의 미세구조 변화를 직접적으로 확인하는 것이기 때문에 미세구조의 변화를 빠르게 기록할 수 있는 recording 시스템의 구축이 필요하다. 실제로 *In-situ* TEM 분석법의 활용이 최근에 들어 급격히 증가하게 된 것은 비교적 빠른 속도로 영상을 기록할 수 있는 CCD(Charge Coupled Device)가 TEM 분석에 적용되었기 때문이라고 할 수 있다. 즉, *In-situ* heating or tensile TEM stage 등은 1970년대 이후 개발되어 활용이 진행되었지만 미세구조의 변화를 실시간으로 기록할 수 있는 기술의 부재로 인하여 그 활용이 제한적이었다고 할 수 있다. 현재 일반적으로 *In-situ* TEM 분석에 활용되는 fast CCD 카메라의 경우 최고 영상 기록 속도는 30 fps(frame per second) 수준이며 최근에는 최고 1500 fps 속도로 기록이 가능한 TEM 용 CCD 카메라가 개발되어 상용화되었다. 다만, 이와 같이 고속의 CCD 카메라를 이용하여 미세구조의 변화를 기록하는 경우에 분석할 데이터의 크기를 고려하여 기록 속도를 설정하는 것이 필요하며 기록된 TEM 영상 데이터와 시편에 인가하는 자극(열, 응력, 전기 신호 등)의 동기화(synchronizatoin)에 대한 고려가 필요하다.

*In-situ* TEM 시스템을 구성하는 마지막 요소로는 TEM 경통 부위라고 할 수 있다. 다만, 일반적으로 *In-situ* TEM stage를 활용하여 분석을 진행하는 경우에는 앞서 말한 TEM 대물렌즈 간격에 대한 고려로서 충분하지만 액체 및 기체 분위기의 등의 환경조성(envirnmnetal) *In-situ* TEM 분석을 위해서는 Fig. 5와 같이 시편 주위의 국부적 영역의 진공 유지를 위한 TEM 경통의 개조가 필요하다. 특히, 시편 주위에 진공이 아닌 임의의 가스 분위기를 조성하고 그 분압을 조정하는 gas environmental *In-situ* TEM 분석의 경우에는 TEM 경통에 gas의 주

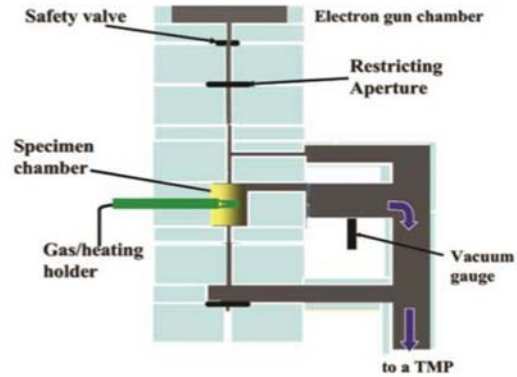


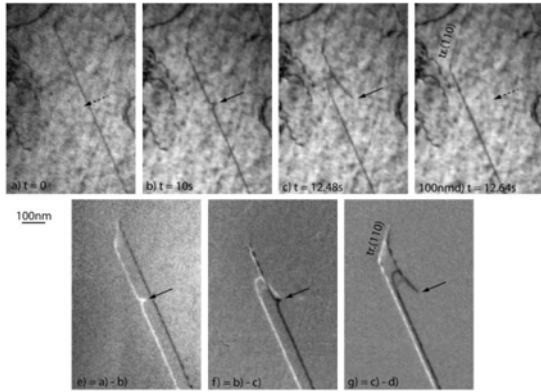
Fig. 5. Gas environmental TEM 분석을 위한 differential pumping system 개략도.

입 및 국부적 진공 유지 시스템(differential pumping system)이 구성되어야 한다.

### 2.3. *In-situ* TEM 연구 동향

*In-situ* TEM 분석과 관련한 연구의 흐름을 크게 분류해 보면, ‘시편에 인가하는 외부 자극의 다양화’ 및 ‘분위기 조성(environmental) *In-situ* TEM 시스템 개발 및 활용’으로 나누어 볼 수 있다.

*In-situ* TEM 분석의 일반적인 과정은 시편에 외부 자극을 인가할 수 있도록 특별히 고안된 TEM 시편 stage를 활용하여 인가된 외부 자극에 따른 소재의 미세구조 변화를 직접적으로 관찰하는 것이다. 따라서 소재와 관련한 연구의 분야가 확대될수록 다양한 종류의 외적 요인을 시편에 인가할 수 있는 *In-situ* TEM 시편 stage의 개발이 진행되었다. 대표적으로 열적/기계적 환경 변화에 따른 소재의 미세구조 변화를 관찰하기 위한 heating/cooling stage 및 tensile stage가 개발되어 활용되었는데,<sup>2,5, 11)</sup> 특히 금속 등의 구조재료와 관련한 연구에서 중요시 되는 열처리 공정 및 기계적 강도 측정 과정에서의 미세구조 변화를 관찰하기 위해, 이와 같은 heating 및 tensile TEM stage가 널리 활용되었다. 다음 Fig. 6은 저온(cooling) stage와 인장(tensile) stage가 복합화 된 TEM stage를 활용하여 합금의 인장 시 발생하는 전위와 용질 원자간의 반응과 이에 따른 전위의 거동을 관찰한 내용을 나타낸다.<sup>11)</sup> 이와 같이, *In-situ* TEM 을 활용한 실시간 가

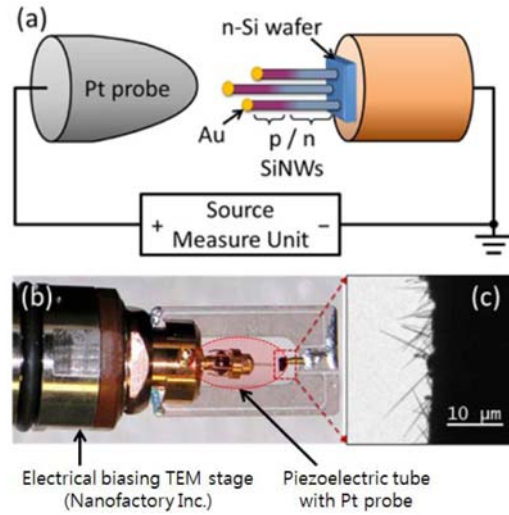


**Fig. 6.** Fe-1.3%Si 합금의 저온(95K) 인장 시 발생하는 나선 전위(screw dislocation)와 용질 원자(solute atom)와의 반응 관찰.<sup>11)</sup>

열 또는 인장 실험을 통하여 이론적으로 예측되었던 소재 내 결함의 거동을 실험적으로 확인할 수 있게 되었다.

전기전자 산업의 발달에 따른 전자기능 소자에 관한 연구 수요가 증대되면서 소자의 전기적 특성과 미세구조의 연관성을 찾으려는 연구가 활발히 진행되었다. 이를 위해 전기적 신호(전류/전압)를 시편에 인가하면서 미세구조의 변화를 관찰하는 *In-situ* electrical biasing TEM 분야의 연구가 최근 10년 이내에 급격히 증가하였다. 즉, MEMS 소자 제작 기술의 발달 및 압전 소자를 이용한 정밀 조작 시스템의 개발에 힘입어 국부적인 영역에서의 전기적 신호 인가를 가능하게 하는 *In-situ* TEM 시스템이 개발되었다. 특히, 2000년대 초반 TEM 시편 stage 제작 업체인 Nanofactory 社가 *In-situ* electrical probing TEM stage를 개발하고 보급한 이래로 이를 활용한 나노소재의 기계적, 전기적 물성 측정과 관련한 수많은 연구가 진행되었다.<sup>7-9, 13,14)</sup> Nanofactory 社가 개발한 *In-situ* electrical probing TEM stage의 구동 원리를 간략히 살펴보면, Fig. 7과 같이 수 nm 위치의 제어가 가능한 압전 튜브(piezoelectric material) 끝단에 W 또는 Pt 탐침을 부착하여 그 위치를 미세하게 제어함으로써 단일 나노소재의 위치를 제어(nano-manipulation)하거나 나노미터 크기의 국부적 접촉을 이루어 소재의 전기적/물리적 물성을 측정할 수 있게 하였다.

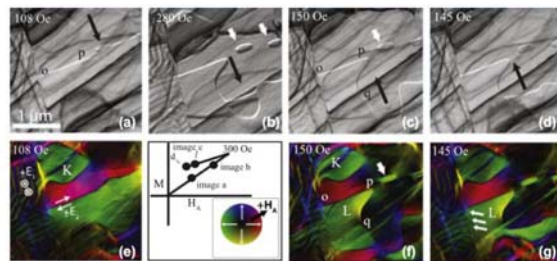
이 뿐만 아니라 최근에는 시편 주위에 전자기 자석(solenoid)을 배치하여 자기장(magnetic field) 인가가 가능한



**Fig. 7.** Nanofactory사의 electrical probing TEM stage 활용에. (단일 나노와이어의 전기적 물성 평가)<sup>12)</sup>

TEM stage가 개발되었고 이를 활용하여 소재 내의 자구(magnetic domain)의 변화를 관찰한 연구들이 보고되고 있다.<sup>15,16)</sup> 이 같은 자기장 인가에 따른 자구 변화를 관찰하기 위해서는 TEM 대물렌즈 자체에서 발생하는 자기장(~2T)의 상쇄 또는 제거가 필요한데 이를 위해 특별히 고안된 Lorentz TEM(mode)의 활용이 필수적이다. 다음 Fig. 8은 magnetic-field inducing *In-situ* (Lorentz) TEM을 활용한 예로, Ni-Mn-Ga계 강자성(ferromagnetic) 형상기억합금(shape memory alloy)의 자구 변화에 미치는 쌍정립계(twin boundary)의 영향을 보고한 내용이다.<sup>16)</sup>

또한, 최근에는 광학소재 및 광-에너지 변환 소재에 관한 연구 수요에 대응하여 시편에 특정 파장 영역의 빛을 조사할 수 있는 stage가 개발된 바 있다.<sup>17,18)</sup> 즉, TEM 경



**Fig. 8.** Ni-Mn-Ga 합금 내의 Anti-phase boundary (APB)에 의한 magnetic domain wall pinning 현상.<sup>16)</sup>



통 또는 시편 stage를 개조하여 빛을 시편에 조사할 수 있게 하는 optical path를 장착함으로써 빛의 파장 또는 세기에 의해서 소재의 결정 구조 및 전자 결합 상태 등의 변화를 관찰할 수 있게 되었다. 이러한 연구의 시도는 미국(Arizona State University, Prof. Crozier)<sup>17)</sup>과 유럽(Technical University of Denmark, Prof. Wagner)<sup>18)</sup>의 일부 연구실에서 태동하고 있으며 현재까지는 TiO<sub>2</sub>, GaN :ZnO 등의 반도체 소재의 광촉매 특성을 이용한 물 분해(water splitting)에 관한 연구에 접목되고 있다. 다음 Fig. 9는 TiO<sub>2</sub>(anatase phase) nanoparticle에 UV 영역의 빛을 조사하였을 때 발생하는 표면 원자층의 결정 구조 및 전자 구조의 변화를 분석 한 예이다.<sup>17)</sup>

이와 같은 *In-situ* TEM 분석의 활용의 증가와 관련하여 특별히 언급할 필요가 있는 부분으로 Focused Ion Beam(FIB)장비 활용의 일반화를 들 수 있다. 즉, FIB 장비의 보급이 일반화 되면서 초미세( $\mu\text{m}$ -nm) 가공이 가능하게 되었고 제작하고자 하는 TEM 시편의 형상과 관련한 제약이 해소되었다. 또한, FIB 장치에 국부적 metal deposition 시스템과 nano manipulation 시스템이 추가됨으로써 나노소재의 물성 측정에 관한 연구에 획기적 전기가 마련되었다고 할 수 있다.

최근의 *In-situ* TEM 연구의 큰 흐름 중 하나는 액상/기상 환경에서의 소재의 미세구조 분석을 진행하는 것이

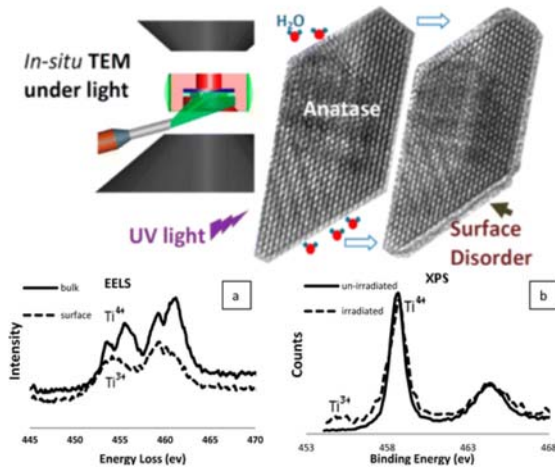


Fig. 9. UV 광 조사에 따른 TiO<sub>2</sub>(anatase phase)의 표면 결정/전자 구조의 변화.<sup>17)</sup>

다. 즉, 고체 시편의 미세구조의 동적 변화를 관찰하는 것을 넘어서 액상 및 기상 분위기에서의 반응을 연구할 수 있는 토대가 마련되었다고 할 수 있다. 이와 같은 환경제어(environmental) *In-situ* TEM의 개발은 액상 분위기의 관찰을 위한 liquid cell *In-situ* TEM 분야와 기상 분위기의 관찰을 위한 gas environment *In-situ* TEM 분야로 나누어 볼 수 있다. Liquid cell 개발은 미국 IBM 연구소의 F. M. Ross 박사에 의해 고안되어 처음으로 보고 된 바 있는데 (Fig. 10),<sup>19)</sup> 그 기술의 주요 사항은 Si 기판을 기반으로 하는 MEMS 기술을 활용하여 액체를 고진공 상태의 TEM 경통 내에 국부적으로 가두어 둘 수 있는 cell을 제작하는데 있다고 할 수 있다.

즉, 액상 시편의 투과전자현미경 분석을 위해서는 액체를 진공 상태와 분리(나노미터 단위의 두께를 갖는 질화규소(SiN<sub>x</sub>) membrane)하는 것과 더불어, 관찰하고자 하는 영역(액상)의 두께가 전자가 투과 될 수 있도록(~200 nm)로 얇게 제어하는 것이 필요하다.<sup>20,21)</sup> 또한 TEM 분석 과정에서 전자빔에 의한 국부적 가열로 액체가 부분적으로 기화되는 문제가 발생하는데, 이를 극복하기 위해 liquid cell내의 액체를 순환할 수 있도록 하는 시스템이 최

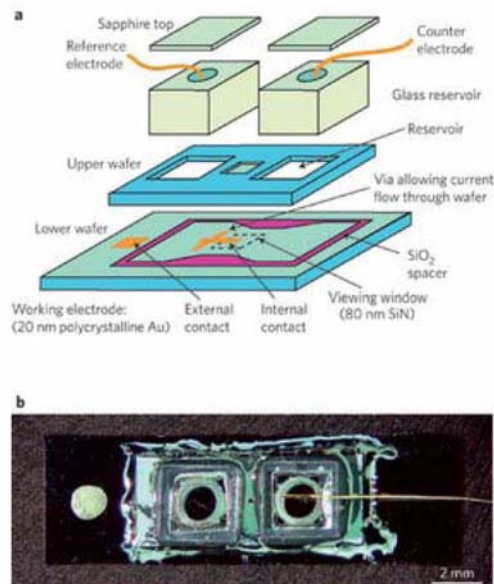
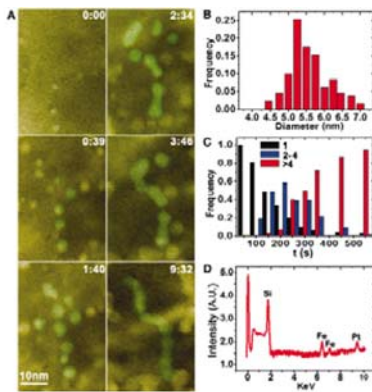


Fig. 10. F. M Ross 박사에 의해 고안된 Liquid cell의 분해도 및 실제 조립 사진.<sup>19)</sup>



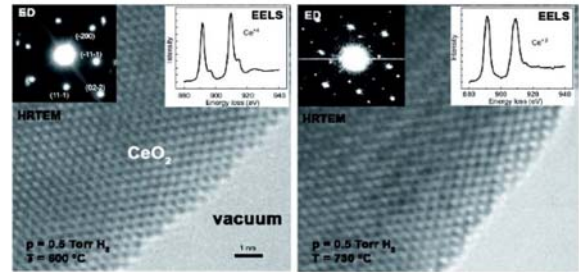
근 도입된 바 있다.<sup>22-24)</sup> 다음 Fig. 11은 liquid cell TEM 분석법을 활용하여 Pt<sub>3</sub>Fe 나노와이어의 액상 합성과정을 분석한 내용이다. 즉, 액상 내에 분포된 Pt<sub>3</sub>Fe 나노파티클의 상호 접합에 의해서 나노와이어가 형성될 때, 나노와이어 및 나노파티클 끝단에 발생하는 electrical dipole 상호 작용에 의해 나노와이어의 일방향 성장이 이루어짐을 확인할 수 있다.<sup>22)</sup>



**Fig. 11.** Pt<sub>3</sub>Fe 나노파티클의 액상합성 과정 및 시간에 따른 나노와이어 길이 분포 변화.<sup>22)</sup>

Gas environmental *In-situ* TEM 분석 기법의 개발은 크게 나누어 두 방향으로 진행되었다고 할 수 있다. 첫 번째 방법은 liquid cell의 경우와 마찬가지로 전자현미경 경통 내부에 기체를 가두어 둘 수 있는 기체방(Gas cell)을 제작하는 것이다. 이 방법의 경우에는 liquid cell의 경우와 매우 유사하지만 cell 내에 액체가 아닌 기체가 투입된다는 차이점이 있다고 할 수 있다. 하지만 이 방법의 경우에 liquid cell이 갖는 기술적 어려움을 포함하는 것뿐만 아니라 기상 반응에서 기본적으로 병행되어야 하는 가열 시스템을 접목하기 어렵다는 한계가 있다.<sup>25)</sup> 즉, 기상 상태의 반응은 주로 상온 이상의 고온에서 이루어지는데 이러한 상태에서의 분석을 위해서는 관찰부 주위에 국부적인 가열이 가능하여야 한다. 이 경우 국부적 가열에 의한 cell의 열화 또는 파괴 가능성이 높아지기 때문에 고온 기상 상태의 반응 관찰이 힘들어 진다는 어려움이 있다. 따라서 최근의 gas environmental *In-situ* TEM의 개발 동향은 cell 형태의 시스템을 벗어나 전자현미경 경통 부의 국부적 진공 유지 시스템을 구축하는 방향으로

로 진행되고 있다.<sup>26-29)</sup> 즉, 시편이 위치하는 부위에 일정량의 가스를 투입하는 동시에 경통부위의 진공을 유지하기 위한 독립된 진공 유지 시스템을 가동하여 원하는 가스 분압을 유지하면서 기상 반응을 관찰 할 수 있게 하는 방법이 활용되고 있다. 이 경우에는 앞의 경우와 달리 기계적, 열적 안정성이 취약한 cell을 활용하지 않기 때문에 시편의 가열에 따른 고온 상태에서의 기상 반응을 관찰할 수 있는 장점을 지닌다고 할 수 있다. 하지만, 이 경우 역시도 전자현미경의 경통 부위에 국부적 진공 유지 시스템을 장착해야 하기 때문에 경통 부위의 개조가 필요하여 일반적인 TEM에서의 활용도가 떨어진다는 측면이 있다. 다음 Fig. 12는 이와 같은 gas environmental *In-situ* TEM 분석의 예로, 수소 분위기(H<sub>2</sub> 0.5 Torr)에서 Cerium 산화물(Ceria)의 고온(600~750°C) 환원 반응에 따른 결정구조 및 전자 결합 구조의 변화를 관찰한 보고이다.<sup>26)</sup>



**Fig. 12.** Cerium 산화물(Ceria)의 고온(600~750°C) 환원 반응에 따른 결정구조 및 전자 결합 구조의 변화.<sup>26)</sup>

마지막으로, 최근까지 개발된 *In-situ* TEM 분석법 중에서 시분해능(temporal resolution)을 극대화하는 DTEM(Dynamic TEM) 분석 기법에 관해서 간략히 소개하고자 한다. 기존의 TEM 분석 기법의 발전 방향은 주로 공간분해능(spatial resolution)의 개선에 관한 것들이 주를 이루었다. 하지만 미국 Lawrence Livermore National Laboratory의 Nigel D. Browning 박사 연구팀에서는 전자의 photo-emission 특성을 이용하여 nano-second 수준의 시분해능을 갖는 TEM 분석법을 개발하였다.<sup>30,31)</sup> 즉, 펄스 형태로 제어된 단과장 레이저 빔을 TEM filament에 조사하여 매우 짧은 시간(nano seconds)에 전자(>10<sup>9</sup> electrons)를 방출하게 하고 방출된 전자를 활용하



여 TEM 영상을 획득하는 것이다. 다음 Fig. 13은 이같은 DTEM 시스템의 개략도 및 이를 활용한 금속 다층 박막(Ni-Al)의 금속 가열 반응 거동을 분석한 내용이다.<sup>30)</sup>

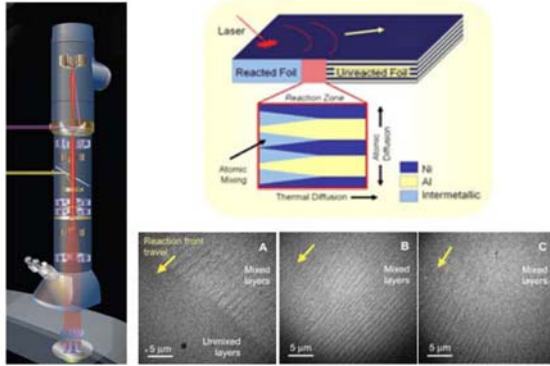


Fig. 13. DTEM 시스템의 개략도 및 이를 활용한 금속 다층 박막(Ni-Al)의 금속 가열 반응 거동.<sup>30)</sup>

### 3. 결론

본 글에서는 투과전자현미경(TEM) 시편에 외부 자극을 가했을 때 발생하는 미세구조의 변화를 실시간으로 관찰하는 *In-situ* TEM 분석 기법에 대한 소개와 연구 동향에 대한 내용을 기술하였다. *In-situ* TEM 분석 기법의 활용을 통해 기존의 미세구조의 정적 관찰 뿐 아니라 동적 반응 과정을 분석함으로써 외적 자극과 미세구조 변화와의 상관관계를 도출할 수 있다. 또한 급격히 성장하고 있는 나노소재와 관련한 연구에서는 *In-situ* TEM 분석 기법을 활용하여 단일 나노 소재의 물성 측정 및 합성 과정을 분석할 수 있게 되었다. 이 뿐만 아니라 environmental TEM 분석 기법의 개발로 기상/액상 분위기에서의 미세구조 분석이 가능하게 되어 그 연구 활용의 범위를 넓혀가고 있다. 이와 같이 그간 진행되었던 연구들을 요약하고 소개하기가 벅찰 정도로 *In-situ* TEM 분석 기법은 이미 소재의 연구에서 큰 역할을 담당하고 있다고 생각된다. 다만, *In-situ* TEM 분석을 통해 얻어진 결과를 해석함에 있어, 다양한 스케일에서의 측정 및 분석 결과와의 비교를 통해 보다 더 신뢰성 있는 결론을 도출하는 것이 필요하며 실시간 관찰에 의해 얻어진 정보의 정량적 해석에 대한 고민과 노력이 필요하다고 사료된다.

### 참고문헌

1. D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy," Springer, 2nd Ed. ISBN 978-0-387-76501-3, 2009.
2. Z. Shan, E. A. Stach, J. M. K. Wiezorek, J. A. Knapp, D. M. Follstaedt, and S. X. Mao, "Grain Boundary-Mediated Plasticity in Nanocrystalline Nickel," *Science*, **305** 654-57 (2004).
3. S. H. Oh, M. Legros, D. Kiener, and G. Dehm, "In Situ Observation of Dislocation Nucleation and Escape in a Submicrometre Aluminium Single Crystal," *Nature Mater.*, **8** 95-100 (2009).
4. M.-S. Wang, D. Golberg, and Y. Bando, "Tensile Tests on Individual Single-walled Carbon Nanotubes: Linking Nanotube Strength with its Defects," *Adv. Mater.*, **22** 4071-75 (2010).
5. J. Y. Huang, S. Chen, Z. Q. Wang, K. Kempa, Y. M. Wang, S. H. Jo, G. Chen, M. S. Dresselhaus, and Z. F. Ren, "Superplastic Carbon Nanotubes," *Nature*, **439** 281 (2006).
6. S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, and F. M. Ross, "Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature," *Science*, **316** 729-32 (2007).
7. Nikolay Petkov, "In Situ Real-Time TEM Reveals Growth, Transformation, and Function in One-Dimensional Nanoscale Materials: From a Nanotechnology Perspective," *ISRN Nanotechnology*, **2013** 1-21 (2013).
8. Y. Liu, H. Zheng, X. H. Liu, S. Huang, T. Zhu, J. Wang, A. Kushima, N. S. Hudak, X. Huang, S. Zhang, S. X. Mao, X. Qian, J. Li, and J. Y. Huang, "Lithiation-induced Embrittlement of Multiwalled Carbon Nanotubes," *ACS Nano*, **5** 7245-53 (2011).
9. N. Kawamoto, D. M. Tang, X. Wei, X. Wang, M. Mitome, Y. Bando, and D. Golberg, "Transmission Electron Microscope as an Ultimate Tool for Nanomaterial Property Studies," *Microscopy*, **62** [1] 157-75 (2013).
10. S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, J. S. Barnard, J. H. Sharp, and P. A. Midgley, "High-angle Triple-axis Specimen Holder for Three-dimensional Diffraction Contrast Imaging in Transmission Electron Microscopy," *Ultramicroscopy*, **111** [8] 1168-75 (2011).
11. D. Caillard, "A TEM in Situ Study of Alloying Effects in iron. II-Solid Solution Hardening Caused by High Concentrations of Si and Cr," *Acta Mater.*, **61** [8] 2808-27 (2013).
12. K. He, J.-H. Cho, Y. Jung, S. T. Picraux, and J. Cumings, "Silicon Nanowires: Electron Holography Studies of Doped p-n Junctions and Biased Schottky Barriers," *Nanotechnology*, **24** 115703-709 (2013).
13. X. H. Liu, S. Huang, S. T. Picraux, J. Li, T. Zhu, and J. Y. Huang, "Reversible Nanopore Formation in Ge Nanowires During Lithiation-delithiation Cycling: An in Situ Transmission Electron Microscopy Study," *Nano Lett.*, **11** [2] 3991-97 (2011).
14. Y.-C. Chou, W.-W. Wu, S.-L. Cheng, B.-Y. Yoo, N. Myung,





- L. J. Chen, and K. N. Tu, "In-situ TEM Observation of Repeating Events of Nucleation in Epitaxial Growth of Nano CoSi<sub>2</sub> in Nanowires of Si," *Nano Lett.*, **8** [8] 2194-99 (2008).
15. A. Budruka, C. Phatak, A. K. Petford-Long, and M. De Graef, "In Situ Lorentz TEM Magnetization Study of a Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy," *Acta Mater.*, **59** [12] 4895-06 (2011).
  16. A. Budruka, C. Phatak, A. K. Petford-Long, and M. De Graef, "In Situ Lorentz TEM Magnetization Studies on a Fe-Pd-Co Martensitic Alloy," *Acta Mater.*, **59** [17] 6646-57 (2011).
  17. L. Zhang, B. K. Miller, and P. A. Crozier, "Atomic Level In Situ Observation of Surface Amorphization in Anatase Nanocrystals During Light Irradiation in Water Vapor," *Nano Lett.*, **13** [2] 679-84 (2013).
  18. F. Cavalca, A. B. Laursen, B. E. Kardynal, R. E. Dunin-Borkowski, S. Dahl, J. B. Wagner, and T. W. Hansen, "In Situ Transmission Electron Microscopy of Light-induced Photocatalytic Reaction," *Nanotechnology*, **23** 075705-711 (2012).
  19. M. J. Williamson, R. M. Tromp, P. M. Vereecken, R. Hull, and F. M. Ross., "Dynamic Microscopy of Nanoscale Cluster Growth at the Solid-liquid Interface," *Nature Mater.*, **2** 532-36 (2003).
  20. A. Reguer, F. Bedu, S. Nitsche, D. Chaudanson, B. Detailleur, and H. Dallaporta, "Probing the Local Temperature by in situ Electron Microscopy on a Heated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Membrane," *Ultramicroscopy*, **110** [1] 61-66 (2009).
  21. I. M. Abrams and J. W. McBrain, "A Closed Cell for Electron Microscopy," *J. Appl. Phys.*, **15** 607-09 (1944).
  22. H.-G. Liao, L. Cui, S. Whitlam, and H. Zheng, "Real-Time Imaging of Pt<sub>3</sub>Fe Nanorod Growth in Solution," *Science*, **336** 1011-14 (2012).
  23. D. Li, M. H. Nielsen, J. R. I. Lee, C. Frandsen, J. F. Banfield, and J. J. De Yoreo, "Direction-specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment," *Science*, **336** 1014-18 (2012).
  24. D. J. Milliron, S. Raoux, R. M. Shelby, and J. J. Sweet, "Solution-phase Deposition and Nanopatterning of GeSbSe Phase-change materials," *Nature Mater.*, **6** 352-56 (2007).
  25. J. E. Allen, E. R. Hemesath, and D. E. Perea, "High-resolution Detection of Au Catalyst Atoms in Si Nanowires," *Nature Nanotechnology*, **3** [3] 168-73 (2008).
  26. P. A. Crozier, R. Wang, and R. Sharma, "In situ Environmental TEM Studies of Dynamic Changes in Cerium-based Oxides Nanoparticles During Redox Processes," *Ultramicroscopy*, **108** [11] 1432-40 (2008).
  27. S. Hofmann, R. Sharma, and C. Ducati, "In situ Observations of Catalyst Dynamics During Surface-bound Carbon Nanotube Nucleation," *Nano Lett.*, **7** [3] 602-08 (2007).
  28. E. Sutter and P. Sutter, "Phase Diagram of Nanoscale Alloy Particles Used for Vapor-liquid-solid Growth of Semiconductor Nanowires," *Nano Lett.*, **8** [2] 411-14 (2008).
  29. B.-S. Kim, T.-W. Koo, J.-H. Lee, D. S. Kim, Y. C. Jung, S. W. Hwang, B. L. Choi, E. K. Lee, J. M. Kim, and D. Whang, "Catalyst-free Growth of Single-crystal Silicon and Germanium Nanowires," *Nano Lett.*, **9** [2] 864-69 (2009).
  30. J. S. Kim, T. LaGrange, B. W. Reed, M. L. Taheri, M. R. Armstrong, W. E. King, N. D. Browning, and G. H. Campbell, "Imaging of Transient Structures Using Nanosecond in Situ TEM," *Science*, **321** 1472-75 (2008).
  31. T. LaGrange, G. H. Campbell, and B. W. Reed, "Nanosecond Time-resolved Investigations Using the in situ Dynamic Transmission Electron Microscope (DTEM)," *Ultra microscopy*, **108** [11] 1441-49 (2008).

### ●● 김성대



- 2013년 서울대학교 재료공학부 공학박사
- 2013년-현재 한국기계연구원 부설 재료연구소 KIMS-Post Doc.

### ●● 임영목



- 2000년 포항공과대학교 공학박사
- 2005년-2006년 인제대학교 겸임교수
- 2001년-현재 재료연구소 책임연구원
- 2009년-현재 재료연구소 신금속연구본부 재료물성연구실장