



# 3차원 원자단층현미경을 활용한 기능성 재료의 구조-특성 관계 해석

정찬원

부경대학교 재료공학과

## Understanding the Structure-Property Relationship in Functional Materials Using 3D Atom Probe Tomography

Chanwon Jung

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea.

(Received July 5, 2024; Revised July 19, 2024; Accepted July 22, 2024)

**Abstract:** Understanding the structure-property relationship in functional materials is crucial as microstructural features such as nano-precipitates, phase boundary, grain boundary segregation, and grain boundary phases play a key role in their functional properties. Atom probe tomography (APT) is an advanced analytical technique that allows for the three-dimensional (3D) mapping of atomic distributions and the precise determination of local chemical compositions in materials. Moreover, it offers sub-nanometer spatial resolution and chemical sensitivity at the tens of parts per million (ppm) level. Owing to its unique capabilities, this technique has been employed to uncover the 3D elemental distributions in a wide range of materials, including alloys, semiconductors, nanomaterials, and even biomaterials. In this paper, various kinds of examples are introduced for elucidating structure-property relationships on functional materials by utilizing the atom probe tomography.

**Keywords:** Atom probe tomography, Nano-precipitates, Phase boundaries, Grain boundary segregation, Grain boundary phase, Nano-materials

### 1. 서론

재료의 미세구조는 재료의 특성을 결정하는 매우 중요한 요소로, 재료의 고유한 구조적 특징들로 구성되며 다양한 크기와 형태로 존재한다. 이러한 미세구조를 이루는 요인으로는 상, 결정방향, 결정립 경계, 결함 등을 예로 들 수 있으며, 결함은 스케일에 따라 다양하게 존재한다 [1,2]. 이러한 결함의 예로는 시편의 표면, 기공, 크랙, 마이크로 석출물(마이크로 스케일), 공공, 치환형/침입형 고용체, 전

위, 적층결함(나노 스케일) 등이 있다. 이러한 미세구조적 특징들은 재료의 특성에 영향을 주고, 재료의 특성을 결정하기 때문에 재료의 미세구조를 제대로 분석하고 이를 특성과 연관 지어 이해하는 것은 매우 중요하다 [3]. 이를 위해, 분석하고자 하는 미세구조의 크기와 화학 민감도를 고려하여 적절한 분석기법을 선택하여 활용하여야 한다.

예를 들어, 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)과 에너지분산분광계(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 활용한 화학 조성 분석은 마이크로 스케일에서 수 at%의 오차 범위의 화학 분석에 적합하고, 이보다 더 작은 나노 스케일에서는 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)과 EDS를 활용한 분석이 가능하다 [4]. 반면, 이차이온질량분석법(secondary ion mass spectrometry, SIMS)의 공간분

✉ Chanwon Jung; [c.jung@pknu.ac.kr](mailto:c.jung@pknu.ac.kr)

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

해능력은 투과전자현미경보다 다소 떨어지지만 수 ppb 수준의 화학 민감도로 화학 조성 분석이 가능하다는 장점이 있다 [3].

다양한 미세구조의 화학적 분석을 위한 분석기법 중 3차원 원자단층현미경(atom probe tomography, APT)은 나노미터 이하의 공간 해상도로 경원소(H, He, Li, Be, B, and C)를 포함한 모든 종류의 원자 분포를 3차원으로 분석할 수 있는 특징점을 가진 첨단 분석기법이다 [5]. 이러한 장점으로 인해 3차원 원자단층현미경은 다양한 금속재료 분석에 사용되어 왔고, 레이저 펄스에 의한 증발모드가 개발된 이후로 산화물 [6], 태양전지 [7], 열전재료 [8], 2차 전지 [9], 연료전지 [10], 나노 물질 [11] 등으로 분석 가능 물질이 확장되어 3차원 원자단층현미경을 활용한 연구가 활발히 진행되고 있다 [12].

본 리뷰 논문에서는 다양한 재료에 대하여 3차원 원자단층현미경을 활용한 나노 스케일 분석의 예를 소개하고자 한다. 특히 미세구조적 요소 중 나노 석출물, 나노 계면, 결정립계 편석, 결정립계 상에 대한 연구 결과를 소개하고 더 나아가 벌크 재료가 아닌 나노 입자의 분석 결과에 대한 연구 결과에 대해 논의하고자 한다.

### 2. 3차원 원자단층현미경을 활용한 나노 스케일 분석

3차원 원자단층현미경 분석을 위해서는 먼저 바늘 모양의 매우 뾰족한 팁(곡률 반경~100 nm)으로 시편을 가공하여야 한다. 이를 위해 전통적인 방법으로는 벌크 재료를 막대 형태(~0.5 mm × 0.5 mm × 10 mm)로 가공한 뒤 끝부분을 전해액에서 전해연마하는 방법이 있다. 이러한 방법은 가격이 저렴하다는 장점이 있으나, 실험자의 숙련도와

실험 조건에 의해 결과가 크게 좌우된다는 점, 전기 전도도가 좋은 금속재료에만 적용 가능하다는 점, 그리고 원하는 영역을 바늘 모양의 시편 끝에 위치시킬 수 없다는 단점이 있다 [13]. 이와 대조적으로, 집속이온빔(focused ion beam, FIB)을 활용한 APT 시편 준비의 경우 charging이 생기지 않는 범위에서 모든 재료를 활용하여 준비가 가능하고, 원하는 부분을 바늘 모양의 시편 끝에 위치시켜 분석할 수 있다는 장점이 있다 [14]. 본 리뷰 논문에서 소개하는 모든 연구결과는 원하는 분석 영역을 특정하기 위해 집속이온빔을 활용하여 시편을 준비하였다.

제작된 시편을 고진공의 분석 챔버(~10<sup>-11</sup> Torr)에 넣고, 이 상태에서 샘플에 DC 전압을 인가한 뒤, 시편에 전압 혹은 레이저 펄스를 가해 주면, 시편의 가장 끝부분(표면)에 있는 원자부터 전자를 잃고 이온화되어 전기장에 의해 시편 반대 방향으로 가속되어 날아간다. 이온화된 원자들은 시편 반대편에 위치한 디텍터에 충돌하여 검출되는데, 디텍터에서는 원자가 이온화되어 디텍터에 충돌할 때까지 걸린 비행시간(time of flight, TOF)과 원자가 충돌한 위치의 X, Y 좌표 정보, 그리고 원자가 디텍터에 충돌한 순서(sequence)가 기록된다. 위 세 가지 정보를 종합하여, 디텍터에 충돌한 원자가 어떤 원소인지 알아낼 수 있으며 그 원자의 위치(x, y, z position)를 역산할 수 있고, 이를 통해 시편의 3차원 원자분포 정보를 얻을 수 있다 [3].

#### 2.1 나노 석출물 분석

연자성 재료는 외부 자기장에 의해 쉽게 자화되는 자성 재료로 전기에너지의 전송, 변환, 전기 신호의 처리, 전자기파 차폐 등을 목적으로 사용되는 재료이다 [15]. 본 연구에서는 연자성 재료의 에너지 손실 중 eddy-current에 의

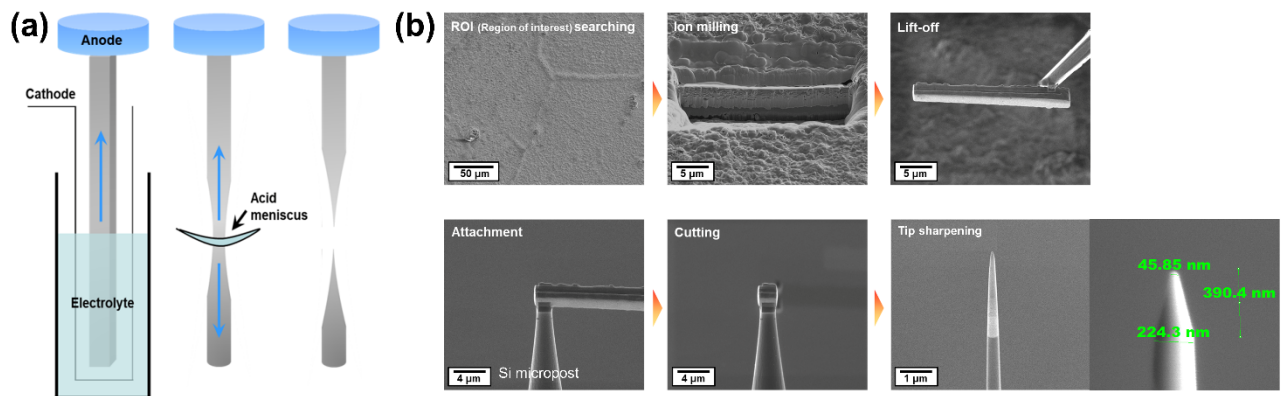


Fig. 1. Specimen preparation methods using (a) electro-polishing and (b) focused ion beam for atom probe experiment.

한 손실을 최소화하기 위해 비저항이 큰 연자성체 합금을 설계하였고, 이를 달성하기 위해 고엔트로피 합금 설계를 진행하였다 [16]. 고엔트로피 합금은 격자 변형이 크고 나노 석출물이 다수 발견된다고 알려져 있어 비저항이 클 것으로 예상하였다 [17].

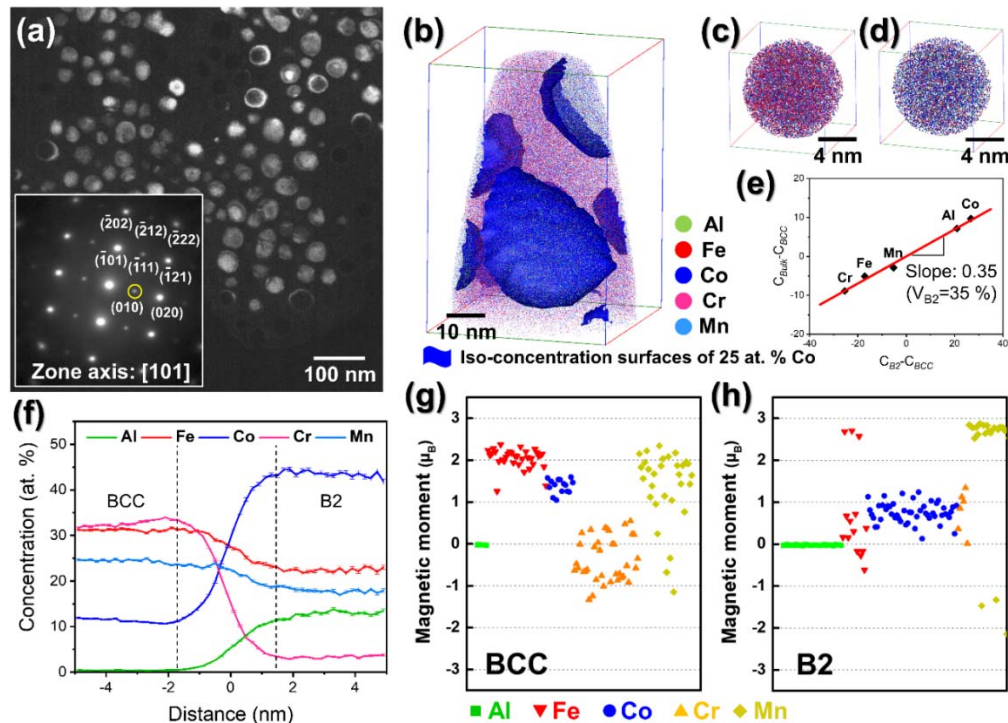
고엔트로피 합금 설계를 통하여  $Al_{0.1}(FeCoCrMn)_{0.9}$  합금을 설계하였고, 합금의 나노 구조 분석을 위해 투과전자현미경으로 관찰하였다. 그 결과 구형의 B2 나노 석출물이 BCC 모상에 존재하는 것을 확인하였고 [그림 2(a)], B2 나노 석출물과 BCC 모상의 조성 분석을 위해 3차원 원자단층현미경을 활용하였다. 그림 2(b)는 3차원으로 재구성된 원자맵을 나타낸다. 이 원자맵에서 각각의 점들은 각각의

원자를 나타내며, 푸른색 면은 Co 농도가 25 at%가 되는 지점을 연결한 등위면(iso-concentration surface)이다. 3차원 원자단층현미경 분석 결과 투과전자현미경 분석 결과와 같이 구형의 석출물이 발견되었고, 이 부분에서 Co와 Al이 많은 것을 확인하였다. 좀 더 정밀한 조성 확인을 위해 모상 내부 영역[그림 2(c)]과 석출물 내부[그림 2(d)]를 따로 떼어내어 정밀 조성 분석을 진행하였다. 조성 분석 결과를 표 1에 나타내었다.

나노 석출물의 부피분율을 알아내기 위해 분석을 통해 알아낸 모상과 나노 석출물의 조성을 활용하였다 [식 (1)] [16].

**Table 1.** The composition of the B2 precipitates and BCC matrix (unit: at%).

	Al	Fe	Co	Cr	Mn
B2	25.8±0.5	10.5±0.4	39.4±0.6	4.9±0.3	19.4±0.5
BCC	4.9±0.1	27.6±0.3	12.7±0.2	30.3±0.3	24.6±0.3



**Fig. 2.** (a) Dark field TEM image of  $Al_{0.1}(FeCoCrMn)_{0.9}$  alloy showing B2 superlattice region. (b) 3d atom map of  $Al_{0.1}(FeCoCrMn)_{0.9}$  alloy including iso-concentration surfaces of 25 at% Co (each four dots represent detected atoms). Extracted volume showing atom maps from (c) BCC matrix and (d) B2 nano-precipitates. (f) Proximity histogram across nano-particles. Calculated elemental magnetic moments for (g) BCC, and (h) B2 phases.

$$(C_{\text{bulk}} - C_{\text{BCC}}) / (C_{\text{B2}} - C_{\text{BCC}}) = V_{\text{B2}} \quad (1)$$

$$M_{\text{s,total}} = V_{\text{B2}} M_{\text{s,B2}} + V_{\text{BCC}} M_{\text{s,BCC}} \quad (2) [18]$$

$C_{\text{bulk}}$ : Concentration of the bulk specimen,  $C_{\text{BCC}}$ : Concentration of the BCC matrix,  $C_{\text{B2}}$ : Concentration of the B2 nano-precipitate,  $V_{\text{B2}}$ : Volume fraction of the B2 nano-precipitates

$M_{\text{s,total}}$ : Saturation magnetization of the alloy,  $V_{\text{B2}}$ : Volume fraction of the B2 nano-precipitates,  $M_{\text{s,B2}}$ : Saturation magnetization of the B2 nano-precipitate,  $V_{\text{BCC}}$ : Volume fraction of the BCC matrix,  $M_{\text{s,BCC}}$ : Saturation magnetization of the BCC matrix

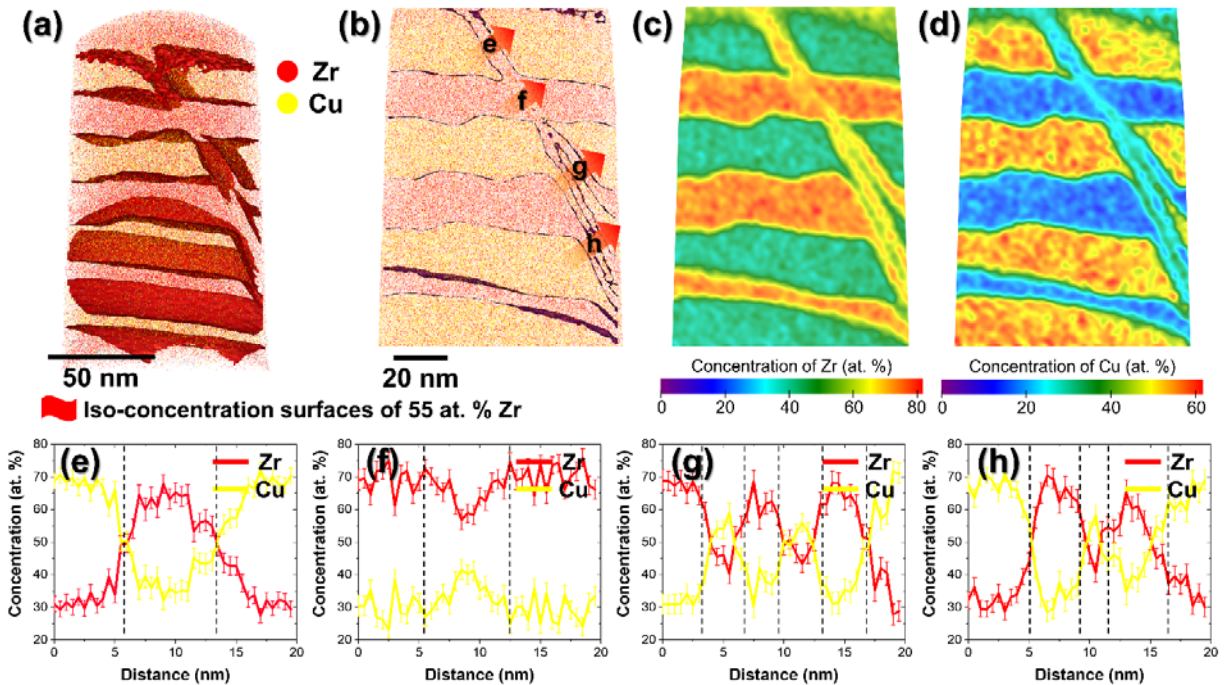
그 결과, B2상의 부피분율이 대략 35%인 것을 알 수 있었다 [그림 2(e)]. 이러한 석출물과 모상의 조성 변화는 proximity histogram을 통해서도 알 수 있는데, 이를 그림 2(f)에 나타내었다. 앞선 결과와 같이 B2 석출물에 Al과 Co가 과량 존재하는 반면 BCC 모상에는 Fe, Cr, Mn이 과량 존재하는 것을 알 수 있다.

그 결과  $\text{Al}_{0.1}(\text{FeCoCrMn})_{0.9}$  합금의 포화 자화 값은 99.0 emu/g으로 계산되었고, 이는 실험적으로 측정된 87.7 emu/g과 유사한 값으로, 제일원리 계산이 0K를 가정하고 수행된 값이기 때문에, 오차가 존재하는 것으로 추정된다 [16].

앞서 구한 모상과, 나노 석출물의 조성을 활용하여 각 구성 원소가 포화 자화에 기여하는 값을 알기 위해 제일원리 계산을 진행하였다 [그림 2(g) 및 2(h)]. 계산 결과, Fe, Co, Mn은 포화 자화에 기여하지만, Al은 포화 자화에 기여를 하지 못하고, Cr은 반대 방향으로 magnetic moment를 가져 합금의 포화 자화를 감소시키는 것을 알 수 있다. 이를 통해 각 상의 포화 자화 값을 구할 수 있고 (B2: 94.1 emu/g, BCC: 101.7 emu/g) 구한 값을 활용하여 합금의 이론적 포화 자화 값을 식 (2)를 통하여 알 수 있다.

### 2.2 나노 계면 분석

Si 기판 위에 증착된 비정질 다중 레이어의 기계적 특성을 해석하기 위해 나노 인덴테이션 후 소성 변형된 영역에 대하여 3차원 원자단층현미경 분석을 진행하였다. 본 시편은 비정질을 형성한다고 알려진  $\text{Zr}_{24}\text{Cu}_{76}$ ,  $\text{Zr}_{61}\text{Cu}_{39}$  조성으로 각각 제조된 박막 합금이 25 nm/layer로 증착되었다 [19].



**Fig. 3.** (a) 3d atom map of ZrCu multilayered thin film including iso-concentration surfaces of 55 at.% Zr. (b) Cross-sectional 3d atom map with the iso-concentration surfaces. 2d contour plots for (c) Zr and (d) Cu. (e-h) 1d concentration profiles across the slip bands [arrows in (b)].

그림 3(a)는 3차원 원자맵을 나타내고, 붉은색 면은 Zr 농도가 55 at%인 부분을 연결한 면이다. 이를 통해 비정질 레이어가 사선으로 shear band를 형성하며 소성 변형이 진행된 것을 확인할 수 있다. 또한, 변형된 부분을 수직으로 잘라낸 부분을 보면 [그림 3(b)] shear band 내부에 두 레이어를 구성하는 Cu, Zn 원자 간의 inter-mixing이 관찰된다. 이렇듯 서로 다른 레이어가 기계적 deformation에 의해 혼합되는 현상은 Zr, Cu의 2차원 조성 분포를 통해 더욱 명확히 확인된다 [그림 3(c), (d)]. 또한, 그림 3(b)에 표시한 화살표 방향의 1차원 조성 변화를 그림 3(e)~(h)에 나타내었다. 그림 3(f)의 중간 부분의 조성 변화는 명확한 조성의 혼합을 나타낸다. 그림 3(g), (h) 모두 shear band 내부에 3층 이상의 박막층이 혼합된 결과를 보이며, 이를 통하여 shear band가 형성되고 전파되는 동안 다중 레이어 간의 혼합이 발생하는 것을 증명하였다.

다중레이어의 계면은 shear band의 전파를 억제하는데 기여하고, 결과적으로 shear band가 다중 레이어를 통과하여 전파되는 것을 방해하여 기계적 강도를 증가시키는 것으로 해석된다 [19].

### 2.3 결정립계 편석 분석

다양한 지속 가능한 에너지 생산방식 중 열전 발전은 버려지는 열을 가지 있는 전기에너지로 변환할 수 있고, 부품의 움직임 없이 발전이 가능하여 소음과 진동이 없다는 점에서 많은 관심을 받고 있다 [20-23]. 최근 미국 로렌스 리버모어 연구소에서 발행된 보고서에 의하면 2019년 미국에서 생산된 에너지의 68%가 사용되지 못하고 대부분 폐열의 형태로 손실되는데, 이는 열전 발전의 높은 잠재력을 뒷받침한다. 특히, 중온 영역(300~600°C)의 열전 발전은 화력발전소, 제강 공장 등의 풍부한 공업 폐열 소스를 활용할 수 있다는 점에서 많은 이점이 있다.

중온 영역에서 특성이 우수한 열전 재료 중 half-Heusler 화합물은 PbTe, skutterudites 화합물에 비해 최대 무차원 성능 지수(figure of merit,  $zT$ ) 값은 다소 낮지만, 독성이 없고 지구상에 풍부하게 존재하는 원소로 구성되어 있고, 우수한 기계적 강도, 열 안정성, 높은 제벡계수와 파워팩터 등의 장점 때문에 많은 관심을 받고 있다 [24]. 하지만 상대적으로 높은 격자 열전도도(2~10 mW/K)로 인하여 높은  $zT$  값을 가진 half-Heusler 열전 재료를 만드는 것이 제한되어 왔다 [25,26].

높은 격자 열전도도를 낮추기 위해 가장 효과적인 방법은 결정립계 분율을 증가시켜 결정립계에서 포논의 산란을 증가시키는 것으로, 즉 결정립을 미세화하는 것이다. 이를

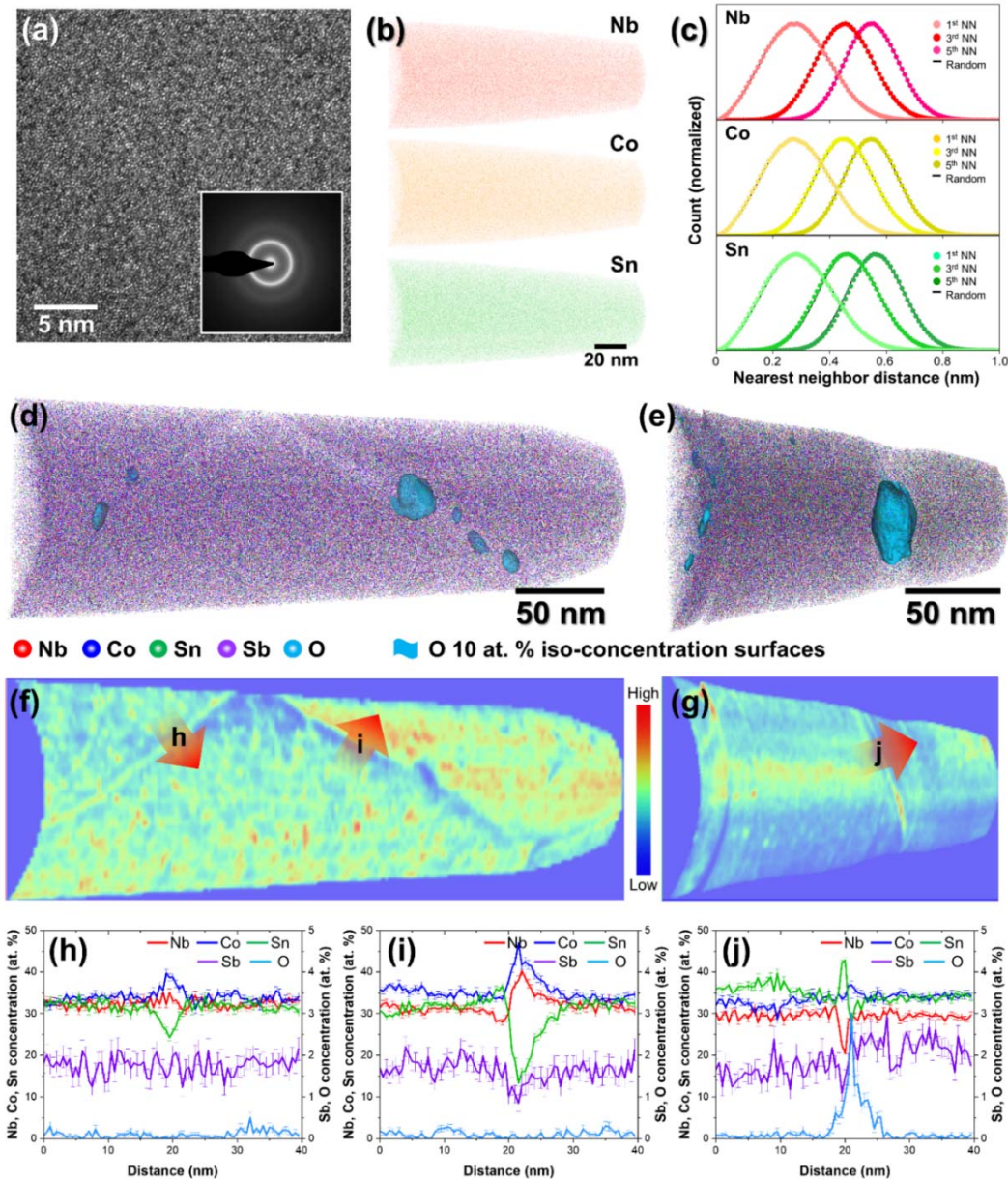
이루고자 본 연구에서는 half-Heusler 비정질 전구체를 만들고 열처리를 통해 나노 결정화된 벌크 시편을 만들었다. 이를 위해서는 우선 비정질 전구체를 만들어야 하는데, 다양한 half-Heusler 화합물 조성 중 구성 원자 간 원자 크기 차이가 크고, 음의 엔탈피를 가져 비정질 형성능이 높을 것으로 예상되는 NbCoSn 조성을 선정하였다 [27,28].

제조한 비정질합금에 대하여 고해상도 투과전자현미경 분석을 진행한 결과 결정질 재료에서 관찰되는 격자 구조가 관찰되지 않았고, 전자회절 무늬에서도 비정질을 나타내는 halo pattern이 관찰되었다 [그림 4(a)]. 비정질 합금의 3차원 조성 분포를 확인하기 위해 3차원 원자단층현미경 분석을 진행한 결과 Nb, Co, Sn이 전체 시편에 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있었고 [그림 4(b)], nearest neighbor 분석을 통하여 Nb, Co, Sn 모두 무작위로 고르게 분포함을 분석하였다 [그림 4(c)].

이러한 비정질 합금을 기계적으로 분쇄하여 분말로 만든 뒤 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering, SPS)을 활용하여 소결체를 제작하였고, 이때 비정질 합금의 장점을 비교하기 위해 주조를 통해 만든 결정질 합금을 이용하여 같은 방법으로 소결체를 제작하였다. 3차원 원자단층현미경을 활용하여 두 합금을 분석한 결과 산소 농도의 큰 차이를 확인할 수 있었다 [그림 4(d)~(g)]. 결정질 전구체를 활용하여 만든 NbCoSn 소결체의 경우 산소 농도가 더 높았고, 특히 결정립 계에서 산소 농도가 매우 높은 것을 확인할 수 있었다 [그림 4(j)]. 반면 비정질 전구체를 활용하여 만든 NbCoSn 소결체의 경우 결정립계에서 산소의 편석이 관찰되지 않은 것을 확인할 수 있었다 [그림 4(h), (i)].

이러한 차이는 비정질의 초소성 변형(superplasticity)에 기인하는 것으로 해석된다. 비정질 재료의 경우 유리전이온도와 결정화 온도 사이의 온도 구간에서 초소성 거동을 보이는 것으로 알려져 있다. 실제로, 앞서 말한 온도 구간에서 소결 중 급격한 소결체의 부피 변화가 관찰되는데, 이때의 밀도 감소로 인하여 분말 사이의 빈 공간이 급격히 제거되고 이로 인하여 산소의 확산이 크게 감소하여 소결체 내부와 결정립계의 산소 농도가 매우 낮은 것으로 해석된다 [29].

미세구조적 차이로 인하여 비정질 전구체를 이용하여 만든 소결체의 경우 더 낮은 열전도도를 갖는 것이 확인되었는데, 이는 결정질 전구체를 이용하여 만든 소결체 결정립계의 산소, 주석 편석이 부분적으로 높은 열전도도를 가진 산화주석을 만들기 때문인 것으로 해석된다. 이러한 열전도도의 차이와 더불어 제벡계수 또한 비정질 전구체를 이용하여 만든 소결체에서 더 높은 것으로 확인되었고, 결과적으로 더 높은 성능지수( $zT$ )를 달성하였다 [29].



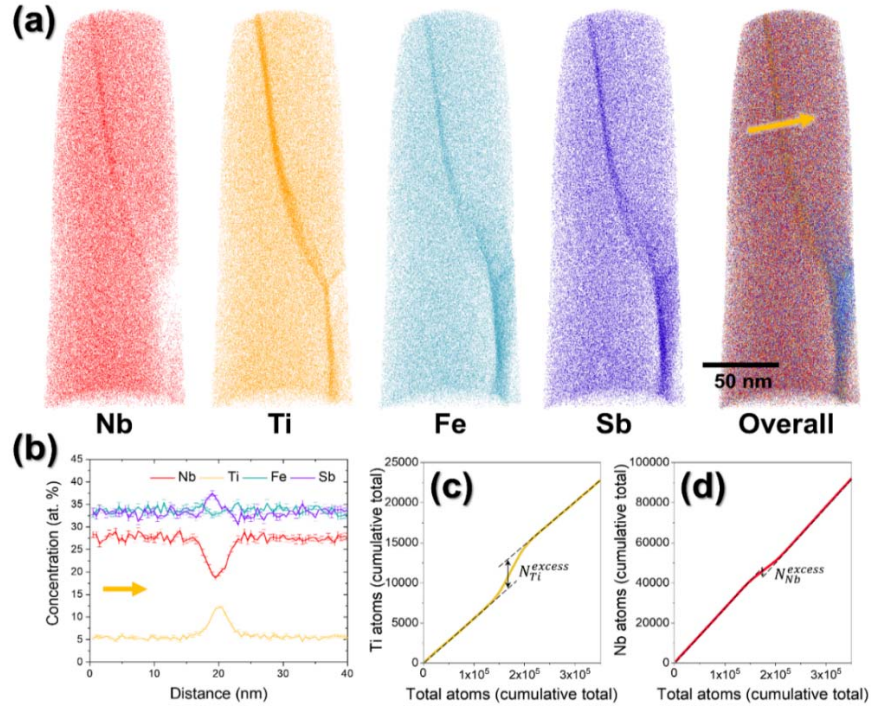
**Fig. 4.** (a) HR-TEM image of as-spun NbCoSn. (b) 3D atom maps and (c) corresponding 1st, 3rd, and 5th nearest neighbor distribution from the APT analysis for as-spun NbCoSn. 3D atom maps including O 10 at% iso-concentration surfaces of NbCoSn<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub> using (d) amorphous and (e) crystalline precursors. (f, g) 2D contour density plots of Nb, Co, Sn, and Sb from the obtained 3D atom maps. 1D concentration profiles across the grain boundaries of NbCoSn<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub> using (h, i) amorphous, and (j) crystalline precursors.

## 2.4 결정립계 상 분석

앞서 언급한 half-Heusler 열전재료 중 NbFeSb의 경우 Nb site의 20%를 Ti로 치환하였을 경우, 결정 크기가 감소하더라도 전기 전도도가 크게 감소하지 않는 사실이 관찰되었다. 이는 결정립계가 전자 산란에 크게 관여하지

않는다는 뜻으로, 일반적으로 결정 크기가 감소할수록 전기 전도도가 감소하는 것과는 다른 현상이다. 이러한 현상을 이해하기 위해 Nb<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>FeSb 소결체의 결정립계 부분의 3차원 원자단층현미경 분석을 진행하였다.

그림 5(a)는 3차원 원자맵을 나타낸다. Local magnification 효과로 인하여 결정립계 부근에서 detection



**Fig. 5.** (a) 3d atom maps of Nb, Ti, Fe, Sb and overall. (b) 1d concentration profile across the grain boundary. Ladder diagram of (c) Ti and (d) Nb.

**Table 2.** Gibbsian interfacial excess of constituent elements (unit: atoms/nm<sup>2</sup>).

	Ti	Nb	Fe	Sb
$\Gamma_i$	20.0	-29.3	0.6	8.8

event가 많아 진하게 표시된 것이 확인된다. 확인된 결정립계를 가로질러 1차원 조성 분포를 확인해 보면 결정립계에서 Nb depletion, Sb & Ti enrichment가 관찰된다 [그림 5(b)]. 결정립계 부근의 조성 변화를 정량적으로 확인하기 위해 Gibbsian interfacial excess 값을 식 (3)을 이용하여 계산하였다 (표 2). 이때, 전체 원자의 cumulative total과 특정 원소의 cumulative total을 plot하여  $N_i^{excess}$ 를 구할 수 있다 [그림 5(c), (d)] [30].

$$\Gamma_i = \frac{1}{A\eta} N_i^{excess} \quad (3)$$

$\Gamma_i$ : Gibbsian interfacial excess of i

$A$ : Cross-sectional area of the cylinder

$\eta$ : Detection efficiency

$N_i^{excess}$ : Excess of i at grain boundary

Nb의 Gibbsian interfacial excess 값을 보면 -29.3 atoms/nm<sup>2</sup>인데, 이는 1 layer의 atomic density [11.3 atoms/nm<sup>2</sup> for (100)]보다 큰 값으로, 다원자층에 의한 값을 알 수 있고, half-Heusler stacking을 고려하였을 때, 대략 1.5 nm 정도의 두께에 걸쳐 Nb depletion이 일어났음을 확인할 수 있었다. 이는 결정립계에 새로운 상이 형성된 것을 의미하고, Ti와 Sb의 높은 Gibbsian interfacial excess 값을 고려할 때, TiSb 기반의 상이 새롭게 형성된 것이라 해석하였다 [31].

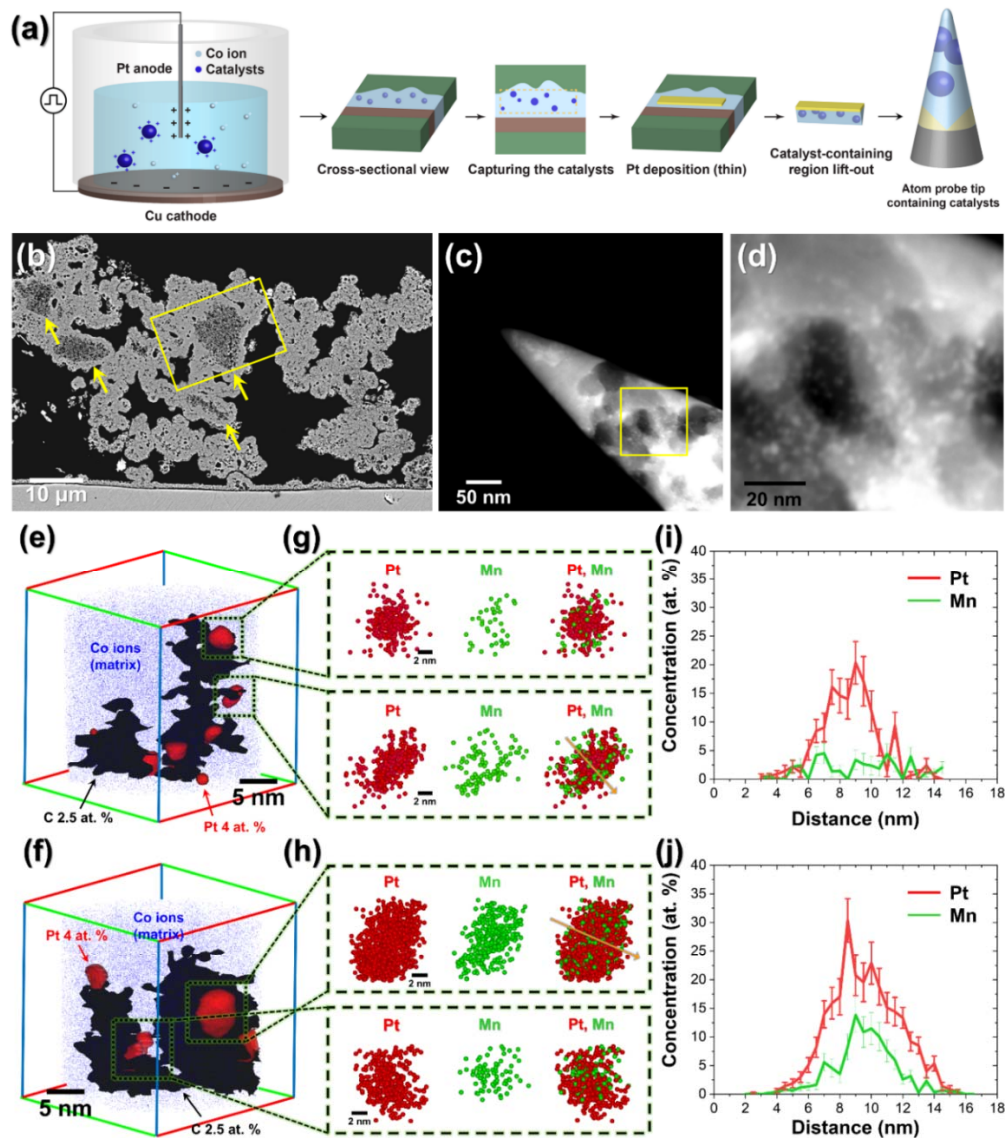
TiSb 상의 경우 주어진 조성에서 평형상으로 존재하지는 않지만, 결정립계는 구조적으로 local strain이 존재하고 이로 인하여 비평형상인 TiSb 상이 결정립계 상으로 존재하는 것으로 해석하였다. 실제로, TiSb 조성의 소결체를 만들어 전기 전도도를 측정된 결과 전기 전도도가 매우 높은 것을 확인하였고, 이로부터 결정의 크기가 줄어들더라도 전기 전도도가 감소하지 않은 이유가 전기 전도도가 높은 TiSb 상이 결정립계 상으로 존재하기 때문인 것으로 해석하였다 [31].

### 2.5 나노 입자 분석

기능성 나노 입자는 물리, 화학, 재료, 의학 등 다양한 분야에서 광범위하게 사용 및 연구 개발되고 있다 [32]. 일반적으로 나노 입자는 다원계로 설계 및 합성되며, 3차원 조성 분포에 따라 특성이 크게 변화한다. 조성 분포를 분석하기 위해 가장 많이 사용되는 분석기법은 STEM-EDS 분석인데, (S)TEM의 특성상 투사된 2차원 이미지에 대한 분석

이 진행되기 때문에 3차원 위치 정보를 얻는 것이 제한되고, 경원소(H, He, Li, Be, B, C 등)와 미량원소의 분석이 제한되었다. 따라서 본 연구에서는 나노 입자 내부의 3차원 조성 분포 정보를 획득하기 위해 3차원 원자단층현미경 분석을 활용하였다.

분석하고자 하는 시편은 Pt/C 위에 Mn이 환원된 상태의 PtMn/C 시편과 이를 열처리하여 만든 Pt<sub>3</sub>Mn/C 시편 두 가지 종류이다. 열처리 이후 산소환원반응 활성도가 크



**Fig. 6.** (a) Illustration of site-specific APT specimen fabrication procedure by using Co electrodeposition. (b) Cross-sectional SEM image after electrodeposition. (c, d) STEM images of prepared APT specimens. 3D atom maps of (e) PtMn/C and (f) Pt<sub>3</sub>Mn/C, including iso-concentration surfaces of 2.5 at% C and 4 at% Pt. Sectioned maps displaying Pt (red) and Mn (green) atoms and corresponding 1D concentration profiles along the orange arrows in (g,i) PtMn/C, and (h,j) Pt<sub>3</sub>Mn/C nanoparticle.

게 증가하여 이러한 원인을 밝히기 위해 분석을 진행하였다. 3차원 원자단층현미경 분석을 위해서는 나노 입자를 바늘 모양의 시편 형태로 만드는 과정이 필요한데, 전기도금을 이용하여 나노 입자를 Co 도금층 내부에 포함시킨 뒤 도금층과 나노 입자의 복합재를 가공하여 시편으로 만들었다 [그림 6(a)] [33].

그림 6(b)는 도금층 단면의 주사전자현미경 이미지를 나타낸다. 단면 이미지의 어두운 컨트라스트 부분이 나노 입자 촉매가 embedding된 부분으로 노란색 화살표로 표시하였다. 이 부분을 떼어내어 3차원 원자단층현미경 분석을 위한 바늘 모양의 시편으로 가공하였고, 가공된 시편을 투과전자현미경(TEM)을 활용하여 분석하였다 [그림 6(c)]. 시편 내부에 다양한 컨트라스트가 관찰되는데, 검은 부분이 탄소 담지체, 밝은 부분이 PtMn 나노 입자, 중간 부분이 Co 도금층을 나타내고 이는 원자 번호에 의한 z-contrast에 의한 것으로 해석된다.

분석 결과 3차원 원자맵을 그림 6(e), (f)에 나타내었다. 검은 부분이 탄소 담지체를 나타내고 그 위에 PtMn 입자가 담지 되어 있는 것을 알 수 있다. 그림 6(g), (h)는 나노 입자 영역만 따로 떼어내서 나타내었는데, Mn 원자가 열처리 전에는 나노 입자 표면에 주로 존재한 반면 [그림 6(g)] 열처리 이후에는 Mn 원자가 나노 입자 내부에도 다수 존재하는 것[그림 6(h)]을 확인할 수 있다. 또한, 1차원 조성 프로파일을 통해 열처리 이후에 Mn의 농도가 나노 입자 내부에서도 높은 것이 더욱 뚜렷하게 확인된다 [그림 6(i), (j)] [33].

이러한 분석 결과로부터, 열처리를 통해 Mn이 Pt 나노 입자 내부로 확산되고 이와 함께 Pt<sub>3</sub>Mn 금속 간 화합물을 형성하는 것으로 해석하였다. 따라서 열처리 전 나노 입자의 표면에는 Mn이 주로 존재하여 산소환원반응 활성이 낮고 열처리 후 Mn이 Pt 나노 입자 내부로 확산하여 Pt<sub>3</sub>Mn 금속 간 화합물을 형성하기 때문에 더 높은 산소환원반응 활성이 나타나는 동시에 내구성도 증가한 것으로 해석하였다 [34].

### 3. 결론

본 리뷰 논문에서는 3차원 원자단층현미경을 활용하여 다양한 종류의 미세구조에 대한 나노 분석과 이를 활용한 재료의 미세구조-특성 관계 해석에 대해 살펴보았다. 재료의 특성은 미세구조에서 기인하기 때문에, 나노 스케일의 미세구조를 철저히 분석하여 정확한 구조-특성 상관관계를 이해한 뒤 이를 활용할 때 향상된 특성을 갖는 재료 설

계가 가능하다. 3차원 원자단층현미경 분석은 나노미터 수준의 해상도와 경원소(H, He, Li, Be, B, and C)를 포함한 모든 종류의 원자 분포를 3차원으로 분석할 수 있는 특징을 가진 첨단 분석 기법으로써 앞으로 더욱 다양한 재료에 적용되어 그 활용 범위가 넓어질 것으로 기대한다.

### ORCID

Chanwon Jung

<https://orcid.org/0000-0002-9782-0261>

### 감사의 글

이 논문은 국립부경대학교 자율창의학술연구비(2024년)에 의하여 연구되었음.

### REFERENCES

- [1] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering* (Wiley, London, 2000) p. 960.
- [2] Y. Mim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 419 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.5.1>
- [3] B. Gault, A. Chiaramonti, O. Cojocar-Mirédin, P. Stender, R. Dubosq, C. Freysoldt, S. K. Makineni, T. Li, M. Moody, and J. M. Cairney, *Nat. Rev. Methods Primers*, **1**, 51 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00047-w>
- [4] S. D. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **36**, 326 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2023.36.4.2>
- [5] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, and S. P. Ringer, *Atom Probe Microscopy* (Springer Science & Business Media, Springer New York, NY, 2012) p. 3.  
doi: [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3436-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3436-8_1)
- [6] H. Gopalan, J. Rao, P. Patil, C. Jung, S. H. Kim, S. Goodrich, M. Wetegrove, A. Kruth, C. Scheu, G. Dehm, and M. J. Duarte, *J. Mater. Res.*, **39**, 1812 (2024).  
doi: <https://doi.org/10.1557/s43578-024-01348-y>
- [7] K. Kim, C. Jung, K. Yim, I. Jeong, D. Shin, I. Hwang, S. Song, S. K. Ahn, Y. J. Eo, A. Cho, J. S. Cho, J. H. Park, P. P. Choi, J. H. Yun, and J. Gwak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 52825 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c14321>
- [8] K. Jang, W. S. Ko, J. H. Son, J. I. Jang, B. Kim, M. Vega-Parades, H. Jang, M. Allahyari, S. H. Kim, K. H. Ryou, D. Chae, H. Park, Y. S. Jung, M. W. Oh, C. Jung, C. Scheu, and P. P. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, 2403785 (2024).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202403785>

- [9] C. H. Jung, C. Jung, J. Lee, J. Oh, H. Shim, W. S. Kim, E. Lee, M. Kim, P. P. Choi, and S. H. Hong, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 13735 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1039/d2ta00538g>
- [10] L. S. Aota, C. Jung, S. Zhang, S. H. Kim, and B. Gault, *ACS Energy Lett.*, **8**, 2824 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.3c00911>
- [11] S. H. Kim, H. Jun, K. Jang, P. P. Choi, B. Gault, and C. Jung, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 22721 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c05016>
- [12] T. F. Kelly and M. K. Miller, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 031101 (2007).  
doi: <https://doi.org/10.1063/1.2709758>
- [13] I. Blum, F. Cuvelly, and W. Lefebvre-Ulrikson, *Atom Probe Tomography* (Academic Press, 2016) p. 97.  
doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804647-0.00004-8>
- [14] M. K. Miller and K. F. Russell, *Ultramicroscopy*, **107**, 761 (2007).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2007.02.023>
- [15] Y. Zhang, T. T. Zuo, Y. Q. Cheng, and P. K. Liaw, *Sci. Rep.*, **3**, 1455 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1038/srep01455>
- [16] C. Jung, K. Kang, A. Marshal, K. G. Pradeep, J. B. Seol, H. M. Lee, and P. P. Choi, *Acta Mater.*, **171**, 31 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.007>
- [17] T. Zuo, M. C. Gao, L. Ouyang, X. Yang, Y. Cheng, R. Feng, S. Chen, P. K. Liaw, J. A. Hawk, and Y. Zhang, *Acta Mater.*, **130**, 10 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.013>
- [18] Y. F. Kao, S. K. Chen, T. J. Chen, P. C. Chu, J. W. Yeh, and S. J. Lin, *J. Alloys Compd.*, **509**, 1607 (2011).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.210>
- [19] A. Brognara, A. Kashiwar, C. Jung, X. Zhang, A. Ahmadian, N. Gauquelin, J. Verbeeck, P. Djemia, D. Faurie, G. Dehm, H. Idrissi, J. P. Best, and M. Ghidelli, *Small Struct.*, 2400011 (2024).  
doi: <https://doi.org/10.1002/sstr.202400011>
- [20] G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.*, **7**, 105 (2008).  
doi: <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- [21] A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 466 (2009).  
doi: <https://doi.org/10.1039/b822664b>
- [22] J. M. Park, S. Kim, Y. Na, and K. I. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 119 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.2.2>
- [23] D. Park and J. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **35**, 203 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2022.35.3.1>
- [24] J. Yu, C. Fu, Y. Liu, K. Xia, U. Aydemir, T. C. Chasapis, G. J. Snyder, X. Zhao, and T. Zhu, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701313 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201701313>
- [25] H. Zhu, R. He, J. Mao, Q. Zhu, C. Li, J. Sun, W. Ren, Y. Wang, Z. Liu, Z. Tang, A. Sotnikov, Z. Wang, D. Broido, D. J. Singh, G. Chen, K. Nielsch, and Z. Ren, *Nat. Commun.*, **9**, 2497 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04958-3>
- [26] C. Jung, S. J. Jeon, S. Lee, H. Park, S. Han, J. Oh, S. H. Yi, and P. P. Choi, *J. Alloys Compd.*, **962**, 171191 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171191>
- [27] C. Jung, B. Dutta, P. Dey, S. J. Jeon, S. Han, H. M. Lee, J. S. Park, S. H. Yi, and P. P. Choi, *Nano Energy*, **80**, 105518 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105518>
- [28] C. Jung, S. Zhang, K. Jang, N. Cheng, C. Scheu, S. H. Yi, and P. P. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 46064 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c10298>
- [29] C. Jung, K. Jang, H. Park, J. Jang, H. Jang, B. Kang, K. Park, S. Zhang, R. B. Villoro, S. D. Park, H. J. Ryu, Y. S. Jung, M. W. Oh, C. Scheu, S. H. Yi, and P. P. Choi, *J. Mater. Sci. Technol.*, **165**, 39 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.04.037>
- [30] O. C. Hellman and D. N. Seidman, *Mater. Sci. Eng., A*, **327**, 24 (2002).  
doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01885-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01885-8)
- [31] R. B. Villoro, D. Zavanelli, C. Jung, D. A. Mattlat, R. H. Naderloo, N. Pérez, K. Nielsch, G. J. Snyder, C. Scheu, R. He, and S. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2204321 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202204321>
- [32] C. L. Moon, J. W. Bae, and S. M. Choi, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **36**, 164 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2023.36.2.9>
- [33] C. Jung, H. Jun, K. Jang, S. H. Kim, and P. P. Choi, *Microsc. Microanal.*, **28**, 1841 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1017/S1431927622012211>
- [34] J. Lim, C. Jung, D. Hong, J. Bak, J. Shin, M. J. Kim, D. H. Song, C. Lee, J. Lim, H. Lee, H. M. Lee, and E. A. Cho, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 7399 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.1039/D2TA00127F>