

방사광을 이용한 XPS와 XANES를 이용한 유기물 화학구조 분석

XPS and XANES Analysis for Organic Compound with Synchrotron

김경인¹ · 박병규² | Kyung Inn Kim¹, Byeong-Gyu Park²

¹Assistant/Microscopy&Surface Analysis PJT, LG Chem R&D Campus Daejeon
188 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34112, Korea

²Pohang Accelerator Laboratory, Pohang University of Science and Technology
80 Jigokro-127-beongil, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongsangbuk-do 37673, Korea
E-mail: bgpark@postech.ac.kr

1. 서론

방사광가속기(synchrotron)는 전자를 빛의 속도에 가깝게 가속시켜 적외선(infrared)에서 경 X-선(hard X-ray)까지 넓은 영역에 걸쳐 연속된 에너지의 빛을 발생시킬 수 있는 장치이다. 방사광은 물질과 상호작용을 이용하여 다양한 방법으로 물질의 성질과 구조를 분석하고 구성 원소와 화학적 상태를 분석하기 위해 사용하고 있다. 방사광 중에서 적외선의 영역은 물질의 분자 구조를 분석하는데 이용하고 있으며 자외선 영역과 연 X-선(soft X-ray) 영역의 빛은 전자분광법을 이용한 물질의 구성 원소의 확인은 물론 화학적 상태 분석, 자성과 같은 물질 분석에 이용된다. 경 X-선은 짧은 파장의 특성을 활용하여 물질의 결정구조 분석 등에 이용하고 있으며 유기물의 연구에 주로 사용하고 있는 소각 산란 분석법(small angle X-ray scattering, SAXS)과 X-선 산란 분석법(X-ray diffraction, XRD)이 대표적이다. 방사광과 물질의 상호작용 중에서 빛을 물질에 입사시키면 물질로부터 전자가 방출되는 현상이 바로 광전효과(photoelectric effect)이다. 이 현상을 이용하여 미지의 화합물의 구성 원소를 분석하고 개별 원소들의 화학적 상태의 분석을 위해 이용하는 방법으로 X-선 광전자 분석법(X-ray photoemission spectroscopy, XPS)과 X-선 흡수 분광분석법(X-ray absorption near edge structure, XANES) 분석법이 있다. XPS는 다른 이름으로 전자 분광 화학 분석법(electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA)이라고도 불린다. XPS는 특정 에너지의 광자빔을 물질에 조사하고 이때 방출되는 광전자(photoelectron)의 에너지를 분석하여 각 원소마다 원자가로 인해 달라지는 내각 준위(core level)의 결합 에너지(binding energy)를 기준으로 물질을 구성하는 원소의 종류와 측정된 내각 준위의 피크(peak)의 면적의 비를 이용하여 조성비를 밝혀 낸다. 그리고 같은 원소라고 하더라도 화학 결합 상태에 따라 나타나는 속박 에너지의 화학 천이(chemical shift)가 발생하는 것을 이용하여 물질의 화학적 상태에 대한 정보를 얻을 수 있다. XANES 분석법은 방사광이 연속적인 에너지의 광자빔을 방출할 수 있는 장점과 선형 편광의 특성을 이용하여 원자의 화학 결합 상태와 조성비 그리고

Author



김경인

2013 연세대학교 패키징학과 (학사)
2015 연세대학교 화학생명공학과 (석사)
2016~2018 포항가속기연구소 위촉 연구원
2018~현재 LG화학 분석·형상분석팀 연구원



박병규

2000 포항공과대학교 물리학과 (학사)
2002 포항공과대학교 물리학과 (석사)
2009 포항공과대학교 물리학과 (박사)
2009~현재 포항가속기연구소 책임연구원

화학결합의 방향성을 분석할 수 있는 기술이다. 방사광을 이용한 XPS 분석법과 XANES 분석법을 조합하여 사용하면 유기물의 구성 원소와 종류와 조성비를 포함하여 개별 원자의 화학결합의 상태와 방향성에 대한 종합적인 분석을 수행할 수 있다. 본 고에서는 방사광을 이용한 XPS와 XANES 측정법의 원리와 실험방법 방사광을 이용한 효율적인 실험을 위해 고려할 사항을 설명하고 두 분석기법을 종합적으로 활용한 유기물 분석 사례에 대해 설명하고자 한다.

2. 방사광을 이용한 전자 분광 분석기술

2.1 방사광을 이용한 광전자 분광 분석 기술

연 X-선 영역의 방사광을 이용한 전자 분광 분석 기술 중 고분자 물질이나 유기물 분석에 주로 사용하고 있는 분석 기술이 XPS와 XANES이다. 두 종류의 분석기술은 모두 연 X-선 영역의 빛과 물질 내부에 있는 전자의 상호작용을 이용하는 기술로 물질 내부에 포함된 원소의 종류와 조성비 그리고 각 원소의 화학적 상태를 분석하기 위해 이용하고 있다. 두 가지 분석 기술의 원리를 그림 1에 표시하였다.

두가지의 분석기술에 대해서는 이미 본지에서 여러 차례 소개한 바가 있기에 본고에서는 기본 원리 소개, 방사광을 이용한 XPS실험과 XANES실험을 위한 광자빔 에너지의 선택 방법과 이용법, 그리고 빔라인을 선택시 고려할 사항에 대해 소개하고자 한다. XPS 분석기술은 광전자 분광법(photoemission spectroscopy, PES)의 한 종류로 특정 수준 이상의 에너지를 가진 광자가 물질에 입사될 때 물질 내부의 전자가 물질 외부로 방출되는 광전효과(photoelectric effect) 현상을 이용한 분석기술이다. 광전효과는 독일의 헤르쯔(Heinrich Rudolf Hertz)에 의해 최초로 발견되었고 노벨물리학상을 수상한 아인슈타인(Albert Einstein)에 의해 물리적으로 해석되었다. 그리고 광전자 분광기법을 최초로 실용화한 스웨덴의 시그반(Kai Manne Börje Siegbahn)이 또 한번의 노벨물리학상을 수상했다. PES의 기본적인 원리는 간단히 다음의 식으

로 표시된다.^{1,2}

$$E_K = \hbar\omega - \phi_a - E_B$$

광전자 분광법은 $\hbar\omega$ 의 에너지를 가진 광자가 물질에 입사하면 전자 에너지 분석기(electron energy analyzer)의 일함수(work function)인 ϕ_a 와 물질 내부의 전자의 결합에너지(binding energy, E_B)를 극복하고 진공으로 방출되는 전자의 운동에너지(kinetic energy, E_K)를 측정하여 물질 내부의 전자 구조를 측정하게 된다.

물질 내부에 존재하는 전자들은 원소에 따라 특징적인 속박 에너지(E_B)를 가지고 있고 XPS는 이를 이용하여 원소의 종류를 측정하고 측정된 스펙트럼의 세기를 다른 원소와 비교하여 조성비를 결정할 수 있다. 10~100 eV 영역의 에너지를 가진 광자를 사용하는 자외선 광전자 분광법(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)과 100 eV 이상의 에너지를 가진 광자를 이용하는 X-선 광전자 분광법으로 구분한다. XPS 측정을 통해 얻은 정보는 주로 내각 준위의 속박 에너지와 화학적 천이(chemical shift)를 측정하여 화학적 조성 및 결합 상태를 파악할 수 있다. 각 원소는 화학결합 상태에 영향을 받아 같은 원소의 경우에도 내각 에너지 준위의 결합에너지에 차이를 가지게 된다. 이 결합에너지의 차이를 바로 "화학적 천이"(chemical shift)라고 부른다. 이 화학적 천이를 측정하게 되면 해당 원소의 화학적 결합 상태와 결합의 종류의 비율을 찾아낼 수 있다.^{1,2,3}

실험실 단위의 XPS 장치에서 주로 이용하는 Al K_{α} 1,486.6 eV와 Mg K_{α} 1,253.6 eV 광원의 해상도는 선폭이 600 - 700 meV 이고, 단색화 장치(monochromator)를 사용하면 100 - 200 meV 정도이다.¹¹ XPS의 분석 기술 특성 중 하나는 측정 깊이가 수 nm 수준으로 표면 민감도가 매우 높다는 것이다. 따

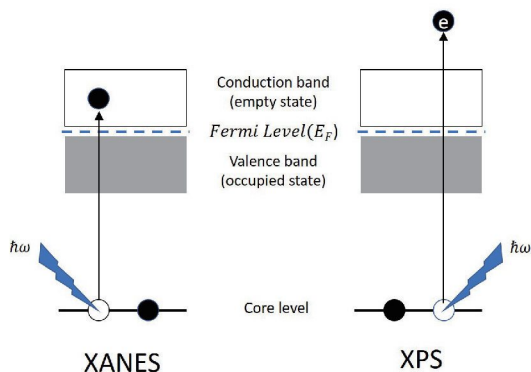


그림 1. XANES와 XPS의 기본 원리의 개념도.

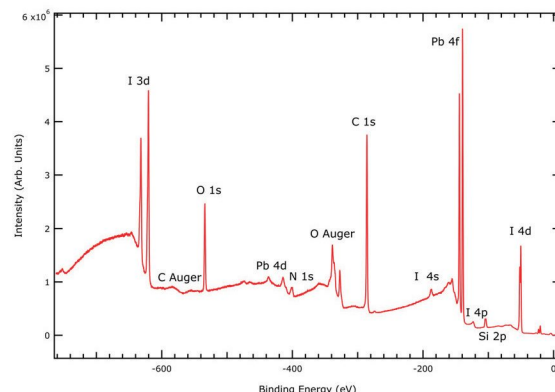


그림 2. 유기태양광 전지 소재인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 XPS 측정 결과. 산소와 탄소의 오제 피크의 스펙트럼이 내각 준위의 XPS 피크와 공존하고 있음을 볼 수 있음. 측정을 위한 X-선의 에너지는 835 eV를 사용함. 산소 오제 전자와 탄소 오제 전자에 의한 피크도 함께 측정됨.

라서 대부분의 경우 초고진공(ultra-high vacuum, UHV) 환경에서 측정되며 휘발성이 약한 시료를 주로 측정한다. 최근에는 대기압과 유사한 기체의 압력으로 실험 환경을 유지하면서 XPS를 측정할 수 있는 AP-XPS(ambient pressure XPS) 장치를 기초과학지원연구소(KBSI)와의 협력을 통해 포항 방사광가속기연구소의 3세대 8A2 빔라인에 설치하였고 운용을 시작할 예정이다.

그림 2에서는 방사광을 이용한 XPS 측정 결과의 한 예로 유기태양광 전지 소재인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 의 XPS 측정 결과를 보여주고 있다. 이 측정은 X-선 에너지 835 eV를 사용하여 측정한 것으로 구성 성분이 탄소, 요오드, 질소, 납 성분을 가진 유기물이 산화된 실리콘 기판 위에 증착되어 있는 것을 보여주고 있다. 그리고 XPS 측정의 결과에서 산소와 탄소의 오제 전자 스펙트럼(Auger electron spectrum)을 나타내고 있는데 이런 오제 전자의 피크들은 사용하는 X-선의 에너지와 관계없이 검출되는 전자의 운동에너지가 일정하다는 특성을 가지고 있다. 이러한 오제 피크와 측정하고자 하는 내각 준위의 피크가 겹치게 되면 분석이 어려워지기 때문에 XPS 실험에서 사용하는 광자빔의 에너지를 최종적으로 결정하기 위해서는 오제 피크의 스펙트럼을 구분할 필요가 있다. 오제 전자 피크와 내각 준위의 광전자 분광 피크를 구분하는 방법은 넓은 영역의 서베이 스캔(survey scan)을 하는 과정에 X-선의 에너지를 수 eV 정도 변경하여 측정하는 간단한 방법으로 수행할 수 있다. 내각 준위 피크는 광자빔의 에너지의 변화량과 동일한 운동에너지의 이동이 발생하지만 오제 전자의 피크는 광자빔 에너지와 관계없이 동일한 운동에너지로 피크의 위치가 측정되기 때문에 오제 피크와 내각 준위의 피크를 구분할 수 있다. 이 방법으로 실험에 이용할 X-선의 에너지를 결정할 수 있다.

방사광을 이용하여 X-선의 에너지를 변경하면서 측정하는 경우와 실험실의 XPS 장치를 사용하는 과정의 차이가 바로 광이온화 단면적(photoionization cross-section)의 고려

여부이다.⁴ 이 단면적은 대체로 사용하는 X-선의 에너지가 높아지면 감소하고 낮아지면 증가하는 경향이 있다. 광이온화 단면적을 잘 활용하면 특정 원소의 민감도를 높일 수도 있고 감소시킬 수도 있다. 그림 3은 유기 태양전지 소재의 주요 원소인 납 4f, 요오드 4d, 질소 1s, 탄소 1s 내각 준위의 광자빔 에너지에 대한 광이온화 단면적을 표시한 그림이다. 탄소 1s는 Al K_α 를 사용하는 경우는 단면적이 0.015이고 그림 3의 결과를 얻은 835 eV를 사용할 경우는 0.066으로 4배 이상의 신호 세기의 향상을 얻을 수 있다. 피크의 크기가 증가한 만큼 신호대 잡음비(signal to noise ratio)가 개선되어 실험 소요 시간의 단축이 가능하다. 요오드 4d의 경우는 X-선 에너지를 75 eV로 결정할 경우는 단면적이 86으로 높아져서 Al K_α 를 사용하는 경우인 0.06보다 1,400배의 이득을 얻을 수 있다. 이 차이는 광자빔 에너지를 75 eV로 변경하면 요오드에 대한 민감도가 1,400배가 향상되는 것을 말한다. 이와 같이 방사광 가속기를 이용하는 경우에는 필요에 따라 X-선의 에너지를 변경하여 특정 원소에 대한 검출 민감도를 매우 크게 향상시킬 수 있는 장점이 존재하기 때문에 XPS를 위한 X-선 에너지를 선택하는 과정에서 광이온화 단면적도 고려하여 선택하는 것이 측정의 목적에 적합한 광자빔 에너지를 선택할 수 있다. 그리고 XPS를 통한 정량 분석을 이행하는 과정에서 알루미늄, 마그네슘 광원과 같이 특성 방출 X-선을 사용하는 XPS 장비와 달리 여러 영역 에너지의 방사광을 이용하여 측정한 XPS 측정에 대해서는 사용한 에너지에 따라 광이온화 단면적에 대한 보정을 실시하고 분석하는 과정이 추가적으로 필요하다는 점을 유념해야 한다.

방사광을 이용한 PES 실험은 방사광 가속기에서 발생하는 연속된 에너지를 가진 광자빔을 이용할 수 있어 실험에 적합한 X-선의 에너지와 해상도를 선택하고 조절할 수 있으며 XANES 분석을 병행하여 사용할 수 있기 때문에 XPS만을 이용하는 경우보다 더 높은 신뢰성을 갖는 분석 결과를 얻을 수 있다.¹¹

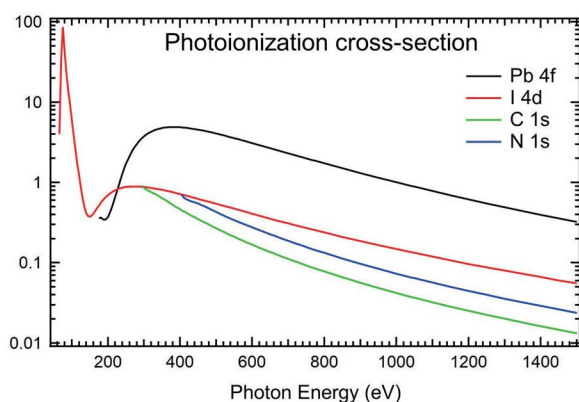


그림 3. 납 4f, 요오드 4d, 탄소 1s, 질소 1s 내각 준위 각각에 대한 광이온화 단면적(Photoionization cross-section).

2.2 XANES 분석 기술

X-선 흡수라는 과정은 물질에 입사된 광자가 흡수되어 사라지고 원자의 내각에 정공(hole)을 만드는 과정이다. 이 과정을 거쳐 물질에 흡수되는 X-선의 양을 측정하여 원소의 화학결합 상태나 화학결합의 분포 방향, 화학결합의 대칭성 등을 측정하는 방법이 XANES이다. 입사된 광자의 에너지가 내각의 K-shell에 정공을 만들면 K-edge XANES라고 부르며 L-shell에 정공을 만들게 되면 L-edge XANES라고 불린다. 흡수 에너지 대역의 이름은 정공이 형성되는 내각 준위(inner shell state)의 이름(ex. K, L, M, N 등)에 따라 명칭이 결정된다. 탄소의 경우는 내각 준위인 1s 내각에 정공이 형성되는 K-edge를 사용하여 측정하게 된다.^{5,6,7} 측정 방법으로

일정한 범위에서 광자빔의 에너지를 변화시키면서 내각 준위에 정공이 형성되면서 발생한 전자가 가전자대(conduction band)로 전이하는 에너지를 가진 X-선의 흡수량을 측정하는 방법을 사용한다. 각 원소의 흡수 대역과 일치하게 되면 해당 원소의 화학 결합에 대한 정보와 국소적 대칭성(local symmetry)에 대한 정보를 가진 스펙트럼 신호를 측정할 수 있고 이 스펙트럼의 형태와 구조에는 σ^* , π^* , Rydberg state 등 화학결합의 종류에 따른 흡수 에너지 차이가 반영되어 화학 결합의 구조를 분석할 수 있는 매우 유용한 수단이 될 수 있다. 또한 동일한 형태의 화학결합이라도 탄소와 결합한 원소나 결합한 작용기의 차이로 궤도 함수의 미세한 차이가 발생하고 XANES 측정결과에는 이 차이가 반영되어 해당 원소의 화학결합의 상태와 결합의 배향구조 등을 파악하기 위한 유용한 도구로 사용된다. XANES 분석기술은 연속적인 에너지영역에서 고해상도의 단색화된 X-선을 필요로 한다. 이 조건을 만족하는 실용적인 광원으로는 방사광 가속기가 유일하다.

XANES 분석법에서 X-선의 흡수량을 측정하는 다양한 방법이 존재한다. 측정에 이용하는 입자의 종류에 따라 전자 이득 모드(electron yield mode, EY mode)와 입사된 X-선의 흡수 과정에서 시료에서 방출되는 빛을 이용하는 형광 이득 모드(fluorescence yield mode, FY mode)로 나눌 수 있다. 이 두 가지와는 별도로 측정 시료의 두께가 ~ 100 nm 이하일 경우에는 시료를 통과하는 광자빔의 세기를 통과 전과 후에 측정하여 그 차이로 X-선의 흡수량을 직접 측정하는 투과 모드(transmission mode)가 있다. 그리고 EY 모드는 세부적으로 X-선 흡수과정에서 시료에서 방출되는 전체 전자의 양을 측정하는 전전자 이득 모드(total electron yield mode, TEY mode)와 방출되는 전자의 에너지를 선택하여 측정하는 부분 전자 이득 모드(partial electron yield mode, PEY mode)로 나눌 수 있다. 그림 4에서는 가장 많이 이용하는 편광 의존성 XANES 측정에서 사용하는 PEY모드와 TEY모드

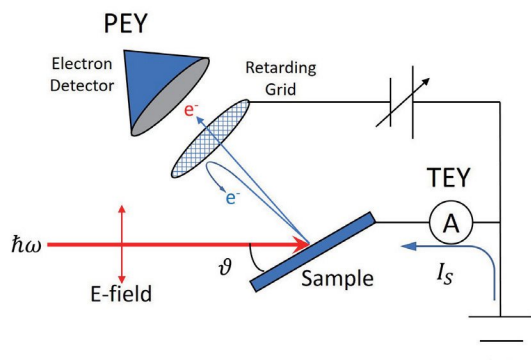


그림 4. 편광의존성 XANES(polarization dependent XANES)실험에서의 PEY mode와 TEY mode의 개념도. 빨간색 전자는 높은 운동에너지의 전자를 나타내고 파란색의 전자는 낮은 운동에너지의 전자를 표시함.

의 개념도를 표시하였다. 편광 의존성 XANES 측정 결과는 분자 궤도의 공간 분포를 결정하기 위해 매우 중요하게 이용할 수 있다. 이러한 성질은 광자의 편광방향에 대해 흡수분광 그래프가 변하게 되는 결과를 가져오는데 이러한 변화를 이색성(dichroism)이라고 한다. 유기물 분자에서 공간적 분포가 잘 알려져 있는 π^* 나 σ^* 전자 궤도의 세기를 광자의 입사각에 대하여 추적하면 유기물 결정에서 분자들의 좌표를 결정할 수 있다. 즉, 분자의 긴 축 방향에 대한 이색성과 2차원 표면에서 방위각(azimuthal)에 대한 이색성은 유기 분자의 좌표를 정확하게 결정할 수 있도록 해준다.

전자의 에너지를 선택적으로 측정할 수 있는 PEY 모드에서는 retarding grid의 전압을 조절하여 전자 검출기(electron detector)로 들어오는 시료에서 방출되는 전자의 에너지를 선택할 수 있다. 이를 통해 측정되는 전자가 생성되는 깊이를 분별할 수 있는데 전자가 발생하는 깊이가 깊을수록 시료에서 방출될 때까지 시료를 통과하면서 비탄성 충돌(inelastic collision)에 의한 에너지가 감소한다. 따라서 전자의 운동에너지가 낮아지고 표면 근처의 얇은 곳에서 발생한 전자는 높은 운동에너지를 가지기 때문에 retarding grid에 음의 전압을 인가하면 낮은 에너지의 전자를 차단하는 high pass filter의 역할을 수행하며 이를 통하여 측정의 표면 민감도(surface sensitivity)를 조절할 수 있어 XANES 측정 깊이를 선택할 수 있다. 또한 그리드에 인가하는 전압을 여러 단계로 나누어 측정하면 XANES를 이용한 depth profiling을 수행할 수 있다. 그림 5는 XPS와 XANES 측정 방법에 따라 달라지는 측정 깊이(probing depth)의 차이를 도식화한 것이다. XPS와 XANES의 PEY 모드는 수 nm 정도의 probing depth를 가지며 XANES에서 TEY 모드는 수십 nm, FY 모드는 100 nm 정도의 깊이까지 측정할 수 있다.^{8,9,10}

XPS와 XANES 분석을 위한 빔라인을 선택하기 위해 고려할 사항은 첫번째가 광자빔의 에너지 영역이고 두번째가 실험장치의 설치 상태이다. 첫번째 광자빔의 에너지 선택하

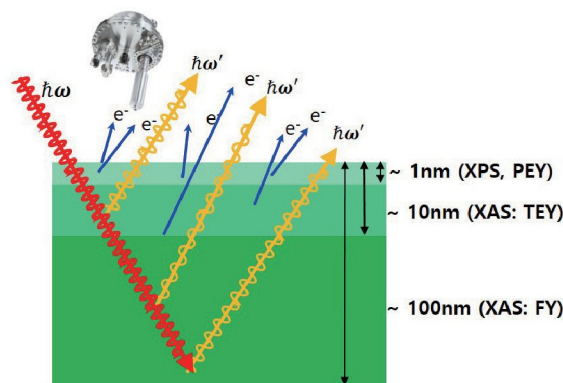


그림 5. XPS와 XANES 측정 방법(mode)에 따른 측정 깊이(probing depth)를 개념적으로 표시한 그림.

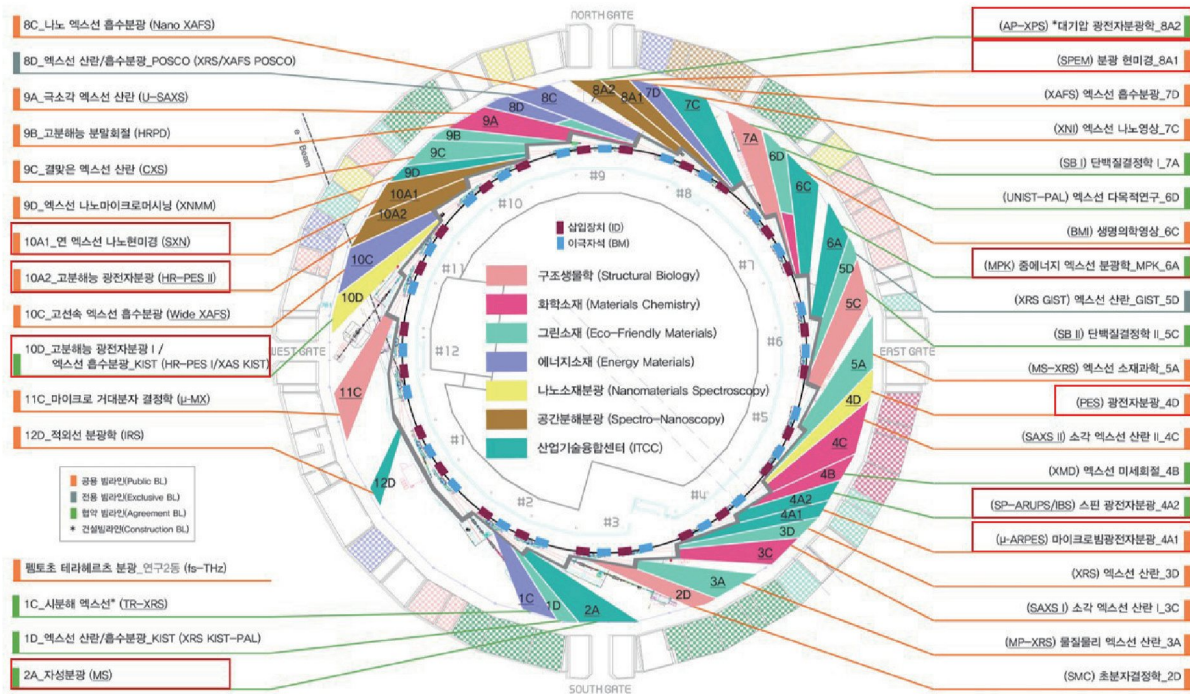


그림 6. 포항가속연구소의 빔라인 지도. 연 X-선 빔라인들을 빨간색 사각형으로 표시함.

표 1. 포항방사광가속기의 연 X-선 빔라인과 광자빔의 에너지 범위와 이용 가능한 실험방법(BM: Bending magnet, EPU: Elliptically polarizing undulator, U: Undulator)

Beamline	Energy range	Source type	Experiments	Organization
2A	100 - 1500 eV	EPU72	XAMES, XPS, XMCD, XLD	PAL
4A 4A1 4A2	30 - 1000 eV	EPU114	ARPES, UPS, XPS SARPES, UPS, XPS	PAL IBS-CALDES
4D	80 - 900 eV	BM	XANES, UPS, XPS, PEEM	PAL
6A	250 - 3000 eV	EPU58	XANES, SXS, XMCD, XLD	MPK
8A 8A1 8A2	200 - 2000 eV	U66	XANES, SPEM, XPS AP-XPS	PAL KBSI
10A 10A1 10A2	100 - 2000 eV	EPU72	STXM, XANES, XMCD, XLD XPS, ARPES	PAL PAL
10D	35 - 1200 eV	BM	UPS, XPS, XANES	PAL/KIST

는 기준은 XPS의 경우는 측정하고자하는 원소의 종류와 내 각 준위의 종류, 결합에너지의 범위, 그리고 광이온화 단면적 을 고려하여 결정하면 충분하다. XANES의 광자빔 에너지 영역의 선택은 측정하고자 하는 원소의 흡수 대역(absorption edge)에 따라 달라진다. 두번째 선택기준인 장비는 XANES 와 XPS의 측정방법에 따라 달라진다. XANES 측정 모드에 따라 필요한 검출기(전류계, 부분전자이득 검출기, 형광 검 출기 등)를 필요에 따라 선택한다. XPS의 경우는 시료에서 측정하고자 하는 영역의 크기, 에너지의 범위, 측정 방법 (AR-XPS, depth profiling 등)에 따른 장비 보유 여부, 실험 환경(UHV 또는 Ambient pressure, 측정 온도, 시료 처 리 방법)에 대한 장비에 대한 사전 조사가 필수적이다. 포항

방사광가속기를 활용한 연구에 참고가 될 수 있도록 현재 포 항방사광가속기에서 운영하고 있는 연 X-선 빔라인의 광자 빔 에너지 범위와 이용 가능한 실험 기법에 대한 정보를 요 약하여 표 1에 정리하였다. 2011년 종료된 PLS-II 성능향상 사업 이후에 빔라인의 재배치를 실시하였고 현재 여러 외부 기관과의 협력을 통하여 새로운 실험기법이 가능한 연 X-선 빔라인의 건설이 진행되었으며 현재 운영중인 연 X-선 빔라 인의 위치를 그림 6에 실어 두었다.

3. XPS와 XANES 분석 기술 적용 예

방사광을 이용한 XPS와 XANES 측정에 대한 유기물 측정의

예시로 보론이 도핑된 실리콘(100)기판에 성장한 pyrazine 분자 박막에 대한 방사광을 이용한 XPS분석과 탄소 K-edge 영역의 편광 의존성 NEXAFS 분석에 대해 소개하고자 한다. 자기 조립된(self-assembled) pyrazine 분자 박막은 붕소(B)로 도핑된 Si (100)- 2×1 표면을 열처리하여 상온(300 K)에서 박막을 2 L(L = langmuir; 1L 10⁻⁶ Torr · sec) 노출시켜 형성시켰다.¹²

규소 2p 내각 준위에 대한 고분해능 XPS 측정은 $\hbar\omega = 130$ eV 인 연 X-선을, 탄소 1s와 질소 1s에 XPS 측정에는 $\hbar\omega = 480$ eV를 이용하여 수행하였고 XANES측정은 부분 전자 이득 검출 모드를 사용했다. 그리고 XANES 측정에는 85% 편광(p-polarization)된 싱크로트론 광자 빔을 280 ~ 320 eV 범위에서 해상도 $\Delta E = 350$ meV로 수행하였으며 측정 깊이는 2 nm가 되도록 PEY 검출기를 설정하였다.

그림 7에서 Si 2p 내각 준위의 스펙트럼은 깨끗한 Si 2p 피크에는 1개의 벌크 성분 B와 4 가지 표면 성분인 Su, Sd, SS 및 D로 구성되어 있고 이들은 각각 up-Si(Su), down-Si(Sd), 두 번째 레이어 Si(SS) 및 결함(defect, D)과 연관되어 있음을 spin-orbit splitting Voigt function과 fitting을 이용하여 분석할 수 있다.

표면 성분 Su, Sd, SS 및 D의 결합 에너지가 B에 비하여 각각 -0.56 ± 0.02 , 0.06 ± 0.02 , 0.26 ± 0.02 및 -0.26 ± 0.02 eV의 화학적 천이를 가지고 있음을 알 수 있다. 이전의 분지 비율

이 0.5이고 규소 2p 내각 준위의 spin-orbit splitting의 값이 0.6 eV이고 branching ratio가 0.5인 경우, 모든 성분에 대해 피크의 가우시안 분포(Gaussian distribution)의 폭이 0.30 eV 인 것으로 볼 수 있다. 그림 7b의 pyrazine이 코팅 된 표면의 Si 2p 스펙트럼은 벌크 성분 B(파란색)로부터 0.69 eV의 에너지 차이만큼 이동한 하나의 표면 성분 S_N(녹색)만이 존재한다. 표면 성분 S_N은 Si-N 결합만 기여하고 있고 Si의 dimer를 통한 pyrazine과의 결합에 직접 기여하는 탄소 원자가 없다는 것을 의미한다.

그림 8은 300 K에서 pyrazine을 2L로 노출한 표면에서 탄소 1s 및 질소 1s 내각 준위의 스펙트럼을 보여준다. 탄소 1s 스펙트럼(그림 7a)이 선 모양에서 형태가 대칭이라는 것을 알 수 있다. 피크 피팅의 상태를 결정하기 위해 Voigt 함수와 최소 자승법을 사용하여 C=C 결합에 해당하는 FWHM= 1.0 eV인 284.8 eV에서의 날카로운 피크와의 각각 286.4 eV와 228.9 eV에 있는 2개의 약한 피크로 구성된다는 것을 확인할 수 있다. 이것은 예상대로 표면 실리콘 dimer 열과 pyrazine의 2 개의 para-nitrogen 원자 사이에 cross-row configuration 결합을 형성하여 표면에 속박된 pyrazine 고리의 존재를 확인하였다. 높은 결합 에너지 및 낮은 결합 에너지를 가진 2 개의 약한 성분은 광자 조사 효과로 인해 pyrazine의 단편으로부터 기인된 C=N 및 Si-C 결합종으로 분석할 수 있다.¹³ 그러나 낮은 세기(~ 10%)이기 때문에 Si(100) 표면의 일부 관

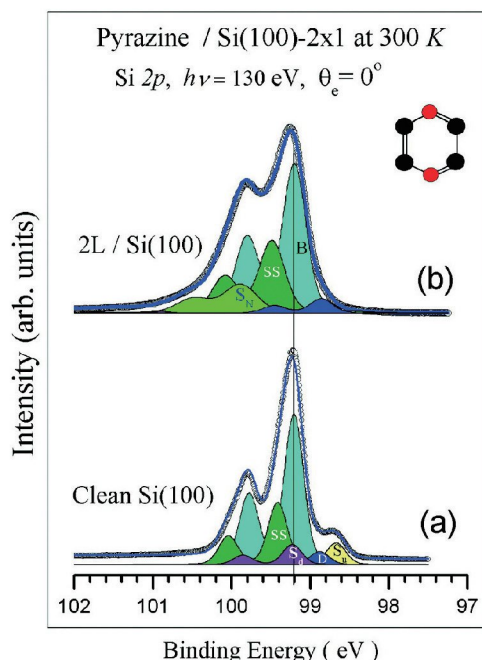


그림 7. (a) 300 K에서 깨끗한 Si (100) - 2×1 표면의 Si 2p 스펙트럼 (b) 300 K에서 2 L 노출 후 Pyrazine으로 덮인 표면의 스펙트럼. Pyrazine 분자는 채워진 큰 원 (검은 색)이 탄소 원자를 나타내고 작은 원 (빨간색)이 질소 원자를 나타냄.¹²

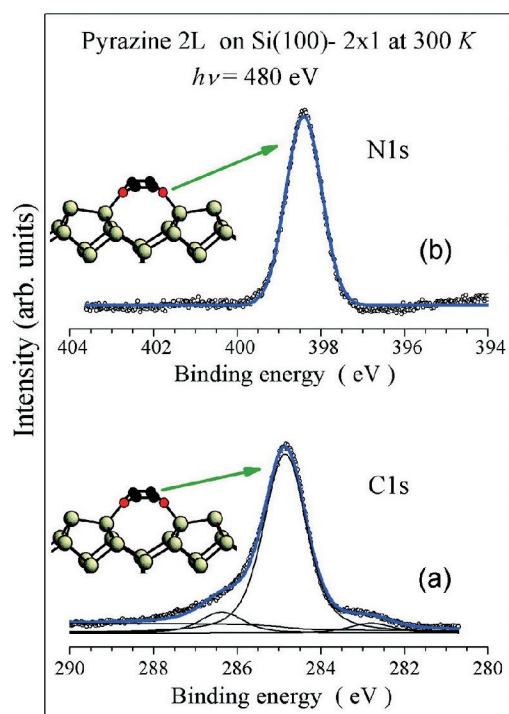


그림 8. (a) Pyrazine으로 덮인 표면의 C1s 및 (b) N1s 스펙트럼. Pyrazine 분자는 Si (100) - 2×1 표면에서 2 L로 노출되었음.¹²

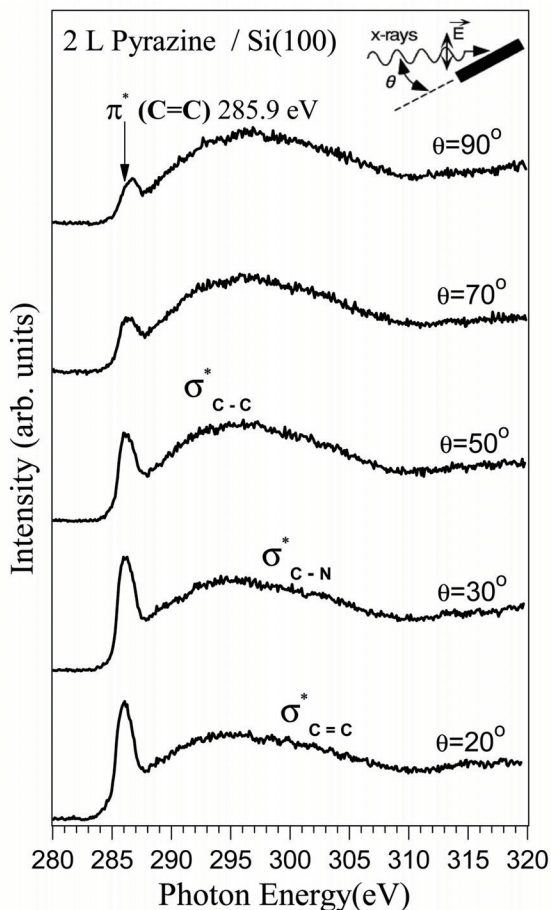


그림 9. Pyrazine 처리된 Si(100) - 2×1 표면으로부터 얻어진 XANES 스펙트럼의 변위는 표면 법선에 대한 입사 광자 빔의 편광방향 사이의 각 θ 의 함수로 얻을 수 있음.¹²

련 화합물에서 관찰된 것처럼 표면의 소수종으로 무시할 수 있다.¹⁴ 480 eV의 광자 에너지로 측정된 N 1s 코어 수준 스펙트럼은 그림 8b와 같이 실제로 cross-row configuration이 형성되었다는 명확한 증거이다. 398.4 eV의 피크는 FWHM = 0.97 eV을 가지는 날카로운 단일 성분 피크로 구성되어 Si-N-C 결합을 나타내며 이를 통해 pyrazine 고리의 존재를 다시 확인할 수 있다. 그러나, 이 피크의 결합 에너지는 이전에 보고된 전형적인 값(398.8-399 eV)보다 낮다. 화학 흡착된 pyrazine의 질소 원자는 삼각형 배위 상태(sp^3)에 있기 때문에 여분의 비공유 전자쌍(lone-pair electron)의 전자가 1s 궤도 함수의 스크리닝(screening)에 더 효과적으로 기여하고 있어 N 1s 결합 에너지의 감소로 이어졌다고 해석할 수 있다. 탄소 1s 및 질소 1s의 내각 준위의 결과는 pyrazine 고리의 C=C 결합의 존재 및 N 1s의 결합 에너지가 ~ 0.6 eV의 하향 이동으로 확인된 것과 같이 표면에서의 탄소원자의 개입이 없는 para-nitrogen 원자 2개의 결합(bonding)을 통하여 pyrazine이 규소 표면에 부착된다는 것을 말하고 있다.¹⁵

Pyrazine과 깨끗한 규소 표면의 결합 구조에 대해 보다 구

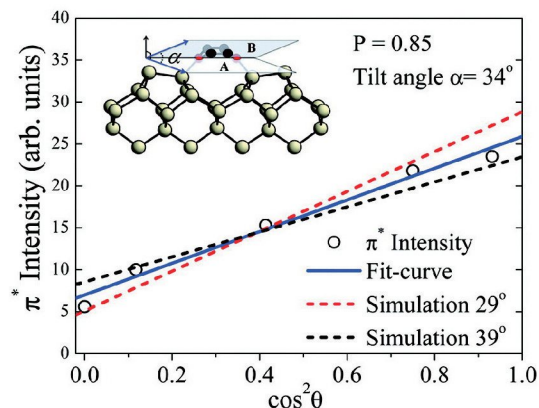


그림 10. 공진 피크의 세기(open circle)와 $\cos^2\theta$ 의 관계를 그린 그래프. Blue line은 실험결과와 가장 일치하는 결과를 나타냄. Red dotted line과 black dotted line은 각각 29°와 39°의 선으로 오차범위를 나타냄.¹²

체적으로 파악하기 위해 300 K에서 2L로 노출시켜 성장시킨 pyrazine 박막으로 덮인 Si(100) 표면에 대하여 시료 표면과 X선 빔의 입사각(θ)을 변화시키면서 XANES 스펙트럼을 측정하였다. 이 결과는 그림 9에 나타나 있는데 스펙트럼상에서 285.9 eV의 $\pi^*(C=C)$ 궤도의 특징으로, 292-307 eV의 범위에서 여러 σ^* 궤도(C-N과 C=C, C-C)의 특징을 확인할 수 있다.

이 결과를 다시 그림 10에서 볼 수 있듯이 π^* 결합 피크의 최대 세기가 X-선의 입사각 θ 의 관계를 살펴보면 입사각 θ 가 증가함에 따라 피크의 크기가 감소함을 알 수 있다. 이것은 pyrazine 분자들이 편평하게 놓여 있음을 보여준다. π^* 결합 피크의 세기(open circle)와 $\cos^2\theta$ 의 관계를 그린 그래프. blue line은 실험결과와 가장 일치하는 추세선의 결과를 나타낸다. Red dotted line과 black dotted line은 각각 29°와 39°의 선으로 이 XANES 결과로부터 계산한 α 각의 오차범위를 나타낸다.

XANES 결과를 바탕으로 Si(100) 표면의 4-fold 대칭성을 가정하면 C=C 이중 결합과 Si(100)- 2×1 표면 사이의 틸트 각도 α 는 $\alpha \sim 34 \pm 5^\circ$ 임을 확인할 수 있었다. 이것은 화학 흡착된 층이 Si-N 결합의 형성으로 인해 방향성(aromaticity)의 손실이 생기고 화학흡착 층(chemisorbed layer)의 배열이 평면형상에 필수적이지 않음을 나타내었다. 본 연구는 방사광을 이용한 XPS와 XANES 분석법을 활용하여 표면에 흡착된 pyrazine 분자층의 화학흡착에 기여하는 결합의 종류와 결합에 참여하는 원자가 질소원자임을 밝혀 내었고 분자층의 기울어진 각도를 측정하여 결합 기하학적 형태를 밝혀낸 연구이다.

4. 결론

방사광을 이용한 XPS 분석법과 XANES 분석법은 다양한 응집 물질의 표면과 계면을 연구하는 유용한 방법이다. 방사

광을 이용한 XPS 분석법은 사용하는 광자빔을 변화시킬 수 있어서 원소의 검출 감도(probing sensitivity)를 조절할 수 있어 성분 분석과 미량원소 분석에 다양한 응용이 가능하고, 고분해능의 연 X-선을 이용할 수 있는 빔라인을 활용함으로써 구성 원소의 화학적 상태와 결합 상태를 보다 정밀하게 분석할 수 있는 수단이 될 수 있다. XANES 분석법은 유기물 분자의 화학결합의 방향성을 측정할 수 있고 배향 정도를 파악할 수 있는 유용한 방법이다. 또한 분석 기법에 따라 측정 깊이를 변화시킬 수 있어 etching 기법과 같이 시료의 손상이 없이 깊이 방향의 화학결합 분포를 분석할 수 있는 수단이다. 그리고 XPS와 XANES를 조합하여 분석하면 화학결합의 종류와 상태에 대해 단일한 분석 기술을 적용하는 경우보다 정확한 분석이 가능하다. 두가지 분석법에 대한 다양한 응용 방법과 사례는 이미 본지에 여러 차례 소개가 되었기 때문에 본 기고에서 설명한 사례와 함께 연구에 참고가 될 것으로 생각한다.

참고문헌

1. M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solid I*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
2. S. Hufner, *Photoelectron Spectroscopy 3rd ed.*, Springer, Berlin, New York, 2003
3. C. R. Brundle and A. D. Baker, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 2, Academic Press, London, New York (1978).
4. M. B. Casu, P. Imperia, S. Schrader, B. Schulz, F. Fangmeyer, and H. Schürmann, *Studies in Interface Science*, J. D'arrigo, Editor, Elsevier, Amsterdam, Vol. **11**, p.121 (2001).
5. J. J. Yeh, *Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters*, AT&T Bell Laboratory, Langhorne, 1993.
6. J. Stohr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992.
7. D. C. Koningsberger and R. Prins, *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley-Interscience, New York, 1988.
8. F. M. F. de Groot, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **67**, 529 (1994).
9. F. M. F. de Groot, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 31 (2005).
10. D. Solomon, J. Lehmann, J. Kinyangi, B. Liang, K. Heymann, L. Dathe, K. Hankey, S. Wirick, and S. Jacobsen, *Sol. Sci. Soc. Am. J.*, **73**, 1817 (2009).
11. C. Y. Lee, P. Gong, G. M. Harbers, D. W. Grainger, D. G. Castner, and L. J. Gamble, *Anal. Chem.*, **78**, 3316 (2006).
12. H. -K. Lee, J. Park, I. Kim, H. -D. Kim, B. -G. Park, H. -J. Shin, I. -J. Lee, A. P. Singh, A. Thakur, and J. -Y. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 722 (2011).
13. H. Liu and R. J. Hamers, *Surf. Sci.*, **416**, 354 (1998).
14. J. Lu, K. Zhang, X. F. Liu, H. Zhang, T. C. Sum, A. H. Castro Neto, and K. P. Loh, *Nat. Commun.*, **4**, 2681 (2013).
15. H. -K. Lee, K. -J. Kim, T. -H. Kang, S. Kim, J. W. Chung, and B. Kim, *J. Phys. Chem. C.*, **164**, 44 (2008).