

X-ray 광전자 분광법의 원리와 응용

이순보* · 부진효

*성균관 대학교 이과대학 화학과

Principles and Application of X-ray Photoelectron Spectroscopy

Soon-Bo, Lee* · Jin-Hyo, Boo

Dept. of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

1. 서 론

광전자 분광법의 원리는 1905년에 발표한 Einstein의 광전효과와 이론이다. 즉 금속표면이 빛 에너지 $h\nu$ 를 받았을 때 금속표면으로부터 전자가 방출되는데 이 방출되는 전자를 광전자라고 한다. 이 전자의 운동에너지는 빛의 에너지, 전자의 결합에너지 그리고 금속의 일함수로 나타낼 수 있으므로 광전자의 에너지를 정밀하게 측정하면 전자의 결합에너지가 계산된다. 이 결합에너지는 원소의 고유한 에너지이며 화학적 상태에 따라 변하기 때문에 전자의 결합 에너지를 측정함으로써 물질의 원소분석 뿐만 아니라 화학적 상태에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이와 같은 광전자의 에너지를 측정하여 물질을 분석하는 방법을 광전자 분광법이라고 한다. 이 새로운 광전자 분광법은 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis의 약자로서 ESCA라고 하는데 이것은 광전자 분광법의 개발에 있어서 선구적인 일을 한 스웨덴에 있는 Uppsala 대학의 Kai Siegbahn과 그의 공동 연구자들에 의해서 붙여진 이름이다.^{1,2)}

원자의 핵심부 전자(core electron)의 에너지를 측정하기 위하여 X-선원을 광원으로 이용하는 광전자 분광법을 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)라고 하며 원자의 원자가 전자(Valence electron)의 상태 및 분자궤도함수의 에너지를 측정하기 위해서는 X-선 보다 에너지가 낮은 Ultraviolet line을 이

용하는데 이러한 분광법을 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy(UPS)라고 부른다.^{3,4)} XPS에 의해서도 분자궤도함수의 에너지를 측정할 수 있으나 UV의 광원으로 흔히 이용하는 HeI 및 HeII 복사선의 반높이 나비(half width)가 X-선보다 좁으므로(약1 meV) UPS에서의 스펙트럼 분해능이 훨씬 좋다.

초기에는 광전자 분광기가 고체 및 기체 상태의 원자 또는 분자의 전자구조를 분석하기 위해서 개발되었다. 그러나 고체표면으로부터 튀어 나오는 광전자의 평균자 유행로가 수 단분자층에 해당될 만큼 얇다는 것이 밝혀지면서 부터 광전자 분광기는 표면층의 성분 및 분자의 결합상태 그리고 수% 정도의 정량분석을 하는데 이용되고 있다. 그리하여 광전자 분광기는 도금, 박막, coating, 부식과 같은 표면처리 분야 뿐만 아니라 촉매 및 촉매반응 연구 그리고 최근에는 반도체 표면의 성분 및 구조 등에 관한 연구에도 응용되고 있다.^{5,6,7)} 따라서 여기에서는 XPS의 기본원리 및 장치 그리고 그 응용에 관하여 소개하고자 한다.

2. 광전자 분광학의 기본원리

시료가 일정한 에너지 $h\nu$ 인 광자를 흡수했을 때 광전자가 방출된다. 이때 방출되는 전자의 운동에너지, E_k 는 Einstein의 광전효과와 관계식에 의해서 다음과 같이 주어진다.

$$E_K = h\nu - E_B - e\phi \quad (1)$$

E_B : 전자의 결합에너지
 $e\phi$: 시료 표면의 일함수

전자의 운동에너지는 분광기의 Fermi준위, E_F 를 기준으로 측정되므로 시료 표면의 일함수 대신에 분광기의 일함수, $e\phi_{sp}$ 로 나타내어야 한다. 즉,

$$E_K = h\nu - E_B - e\phi_{sp} \quad (2)$$

시료와 분광기의 Fermi준위가 일치했을 때 시료와 분광기의 Fermi 준위도표는 그림 1과 같이 나타낼 수 있다.

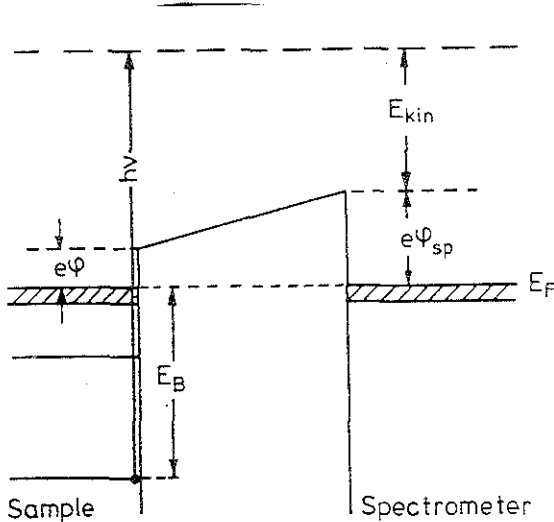


Fig. 1. Energy level diagram for the XPS process.

시료를 구성하는 원자의 핵심부 전자(core electron)의 결합 에너지는 에너지 준위와 Fermi 준위의 차가 된다. 시료가 반도체인 경우에는 분광기와 시료를 도선에 의해서 접촉시키면 시료와 분광기의 Fermi 준위는 일치하게 된다. 따라서 분광기의 일함수는 E_B 를 알고 있는 표준물질(예, Cu, Ag, Au 등)의 스펙트럼을 측정함으로써 결정될 수 있다. 그러나 반도체나 산화물과 같은 부도체인 경우에는 광전자의 방출에 의해서 표면에 전하가 축적되므로 측정되는 E_K 의 변화를 교정할 수 있는 방법을 고려해야 한다.⁷⁾

3. 광전자 분광기의 구조

광전자 분광기의 기본장치는 그림 2에서 보여주는 것 처럼 전자를 방출시킬 수 있는 광원(light source)인 X-선 발생기, 에너지를 분석할 수 있는 전자에너지 분석기 그리고 전자를 검출할 수 있는 검출기의 세부분으로 구성된다.

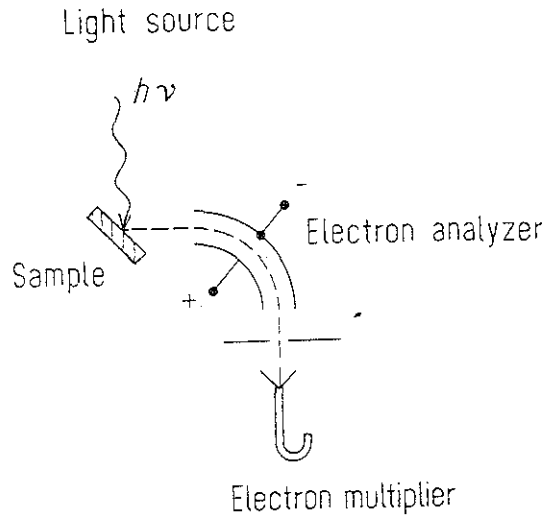


Fig. 2. Schematic experimental arrangement for photoelectron spectroscopy (XPS and UPS) of solid surfaces.

3.1. 광 원

핵심부 전자(core electron)를 시료로부터 방출시키기 위하여 $Al-K\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1486.6$ eV)와 $Mg-K\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1253.6$ eV)의 X-선을 흔히 이용하고 있다. 수 KeV 운동에너지의 전자살이 양극에 충돌하면 양극으로부터 고유 X-선이 발생된다. 이때 방사되는 X-선에는 $K\alpha_{1,2}$ 이외에 세기가 약한 $K\alpha_{3,4}$ 선이 동시에 발생하기 때문에 이러한 X-선을 이용하여 X-선 광전자 스펙트럼을 얻으면 약 10 eV 정도 큰 운동에너지 영역에서 위성 스펙트럼(Satellite spectrum)이 나타난다. 그러나 대부분의 경우에 이것은 무시하고 사용하고 있다.

그리고 X-선을 방출시키는 동안 X-선 발생기의 내부에 있는 필라멘트의 높은 온도와 전자출동에 의한 양극의 높은 온도 때문에 발생기의 내부에서 기체가 방출된다. 이것을 분광기의 측정실로부터 차단시키기 위해서 Al 또는 Be의 막막(약 20 μm)을 차단장으로 이용하고 있다.

위에서 언급한 X-선의 반높이 나비(half width)

가 약 0.8 eV가 되므로 아무리 정밀한 분석을 할 수 있는 에너지 분석기를 이용하더라도 스펙트럼의 분해능을 개선할 수 없다. 그리하여 단색화 장치를 사용하면 Al-K α 인 경우에 반높이 나비가 0.4 eV까지 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라 K $\alpha_{3,4}$ 선에 의한 위성 스펙트럼들을 제거시킬 수 있다. 그러나 X-선의 세기가 약해지기 때문에 이것을 보완하는 방법이 개발되고 있다.⁸⁾

3.2. 에너지 분석기와 검출기

전자의 에너지를 분석하는 장치로서는 Retarding Field Analyzer(RFA), Cylindrical Mirror Analyzer(CMA), 127 $^\circ$ -Analyzer 그리고 Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) 등의 정전기장 분석기(Electrostatic Analyzer)와 광전자 분광기의 초기개발에 이용하였던 자기형 분석기(Magnetic-type Analyzer)가 있다.⁵⁾ 그러나 자기형 분석기를 사용하면 넓은 공간이 필요하고 또한 자기장의 차단등과 같은 어려움이 있기 때문에 최근에는 사용하지 않고 있으며 주로 CMA와 CHA등이 많이 사용되고 있다.

검출기로서는 Channeltron type 의 전자 증배관(electron multiplier)이 많이 사용된다.

4. 스펙트럼의 해석

광전자의 스펙트럼은 결합 에너지 E_B 에 대하여 그 에너지를 갖는 전자의 갯수 $N(E)$ 를 도시함으로써 얻어진다. 운동에너지가 영이 되는 점 (E_B 최대)에서부터 최대값까지 전체 스펙트럼을 얻을 수 있다. 그림 3에는 MgK α 의 X-선을 이용하였을 때 깨끗한 철(Fe)표면에 대한 전체 스펙트럼을 보여주고 있다. 이 스펙트럼은 핵심부 준위, 원자가 준위 그리고 Auger 전자에 의한 스펙트럼으로 구분할 수 있다. 여기에서는 핵심부 준위에 대한 스펙트럼의 해석에 관하여 기술하려고 한다.

4.1. 핵심부 준위

고립된 단일 전자의 전체 운동량은 스핀-궤도 상호작용에 의해서 나타낼 수 있으며 전체 운동량은 전체 양자수 $J=l+s$ 에 의해서 주어진다. 여기서 l 은 각 운동량 양자수이고 s 는 스핀 양자수이다. 따라서 $l \neq 0$ 인 준위에 의한 스펙트럼의 이중으로 갈라짐(doublet)은 스핀-궤도 상호작용에 의해서 두개의 상태로 되기 때문이다. 그리하여 $l=1$ 인 경우는 $j=1/2$,

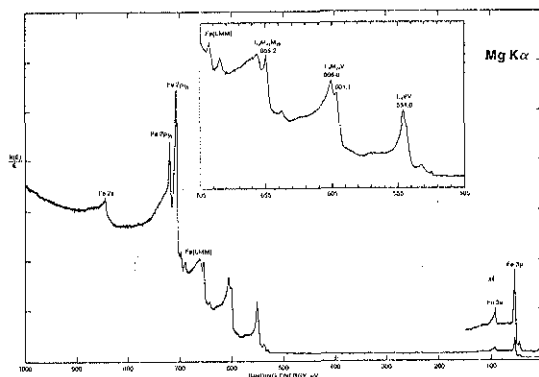


Fig. 3. ESCA spectra of clean iron(Fe) surface.

$3/2$, $l=2$ 인 경우는 $j=3/2, 5/2$ 그리고 $l=3$ 인 경우는 $j=5/2, 7/2$ 의 두개의 상태가 된다. Hund의 법칙에 의하면 j 의 값이 큰 상태가 낮은 에너지 상태이다. 이 두개의 상태의 에너지 차 ΔE 는 스핀-궤도 상호작용의 세기에 비례하므로 동일한 n (주양자수)인 경우에 l 가 증가함에 따라 감소하며 n 과 l 가 동일한 경우에는 원자번호가 증가함에 따라 증가한다.

이중 스펙트럼 봉우리(doublet peak)의 상대적인 세기는 이들의 축퇴도(degeneracy) $2j+1$ 에 비례한다. 그래서 $P_{1/2}$ 과 $P_{3/2}$ 준위의 세기의 비는 1:2 그리고 $d_{3/2}$ 과 $d_{5/2}$ 의 비는 2:3이 된다.

4.2. 화학적 이동(Chemical shift)

원자의 산화상태, 결합방법 등과 같은 화학적 상태의 변화로 인하여 원자의 결합 에너지가 변하는 현상을 화학적 이동이라 한다. 동일한 원자가 서로 다른 두 상태 (1)과 (2)에 있다면 결합에너지의 차, ΔE 는 다음과 같다.

$$\Delta E = E_B(2) - E_B(1) \quad (3)$$

화학적 이동은 간단한 전하 퍼텐셜 모델(charge potential model)에 의해서 설명 될 수 있다. 전하 퍼텐셜 모델에 의하면 핵심부 전자는 원자가 전자에 의해서 형성된 정전기장의 구(hollow electrostatic sphere)의 중심에 있다고 가정하면 전기장의 구 표면의 전하 q 에 의한 퍼텐셜은 q/r 로 주어진다. 그리하여 한 원자의 화학적 상태가 변할 때 원자가 전자의 분포가 변함으로써 퍼텐셜이 변하게 되므로 핵심부 전자의 결합에너지는 변하게 된다. 그러므로 핵

심부 전자의 결합에너지는 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$E_B = E^0 + kq + q/r = E^0 + kq + V \quad (4)$$

따라서 화학적 이동은

$$\Delta E = E_B(2) - E_B(1) = k[q(2) - q(1)] + [V(2) - V(1)] \quad (5)$$

로 주어진다. 이식은 원자가 전자의 밀도가 감소하면 화학적 이동은 증가한다는 것을 의미한다. 원자가 전자의 밀도의 변화는 전기음성도에 의해서 예측할 수 있으므로 각 원소의 전기음성도를 이용하면 화학결합에 의한 화학적 이동을 예측할 수 있다.

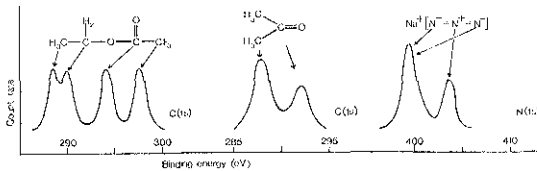


Fig. 4. Spectra of C(1s) core electrons in acetone, ethyl thiofluoroacetate, and the N(1s) electrons in sodium azide.

그림4는 원자의 결합상태와 그 주변의 작용기(functional group)의 성질에 따라 광전자 스펙트럼의 결합에너지가 수 eV만큼 이동된다는 것을 보여주고 있다⁹⁾ 아세트론, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 의 스펙트럼에서 메틸기의 C(1s)의 E_B 는 전기적으로 더 양성인 카르보닐기($-\text{C}=\text{O}$)의 것 보다 2-3 eV작다. 에틸 삼 플루오르 아세트산, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 의 경우에도 4개의 탄소의 결합에너지는 서로 다른 값을 가진다. 아자이드 이온, N_3^- 중에 양쪽 두개의 질소는 전기적으로 음성이며 가운데 있는 질소는 양성이므로 그들의 결합에너지는 각각 다르게 나타난다. 일반적으로 대부분의 경우에 산화수가 증가하면 그 원소의 결합에너지는 증가한다.

4.3. 최종 상태의 효과(Final state effect)

지금까지 언급한 스펙트럼의 해석은 X-선에 의해서 광 이온화되기 이전, 즉 처음 상태의 원자의 결합 에너지에 근거를 두고 설명한 것이다. 그러나 서로

(원자, 분자 또는 물질)가 X-선을 받으면 광전자를 방출하면서 동시에 다른 전자를 들뜨게 할 수도 있다. 그리하여 원자내부에 남아있는 전자의 에너지는 처음 상태의 것과 다르게 됨으로써 방출 전자의 운동에너지에 영향을 미치게 된다. 이런 현상을 광전자 스펙트럼에 미치는 최종 상태의 효과(Final state effect)라고 한다.

4.3.1. 완화 효과(Relaxation effect)

원자 또는 분자가 광 이온화되면 전자가 이미 방출된 상태이므로 이온상태, 즉 원자내부에는 전자구멍(electron hole)이 생기게 된다. 그리하여 원자의 내부에 남아 있는 전자들은 전자 구름의 가림효과(screening effect)에 의한 핵의 유효 전하(effective charge)가 변함으로써 처음 상태보다 낮은 에너지 상태로 존재하게 된다. 이런 현상을 완화 효과(Relaxation effect)라고 한다. 이 완화 효과에 의해서 방출되는 에너지를 완화 에너지(Relaxation energy)라고 한다. 따라서 광 이온화된 때 방출되는 전자의 운동에너지는 이 완화 에너지 만큼 증가됨으로써 광전자의 결합에너지는 감소하게 된다.

4.3.2. 스펙트럼의 다중 갈라짐(Multiplet spectral splitting)

광전자가 방출되면 원자내에 남아있는 전자들은 상이한 전자배치를 할 수 있으므로 전체 스핀 운동량과 궤도 운동량의 변화에 따라 스핀-궤도 또는 전자-전자 상호작용에 의해서 에너지가 서로 다른 상태에 존재할 가능성이 있다. 이러한 결과로 인하여 스펙트럼이 갈라질 수 있다.

이미 4.1 절에서 언급한 $1 \neq 0$ 인 궤도의 스펙트럼이 갈라지는 현상은 광전자의 방출에 의한 단일 전자의 스핀-궤도 상호작용에 기인한 것이다.

전자-전자 상호작용에 의한 다중 갈라짐의 현상은 쌍을 이루지 않은 전자를 가진 원자 또는 분자의 경우에 나타난다. 예를들면 NO 분자는 2π -궤도에 단일 전자가 존재하기 때문에 상자성을 가진다. NO분자의 O(1s) 또는 N(1s)전자가 방출되어 NO^+ 이온으로 될때 전체 스핀 양자수(S)는 1또는 0가 되므로 2π -전자와 핵심부 전자사이의 교환작용(exchange interaction)에 의해서 $S=1$ 인 3중상태와 $S=0$ 인 단일상태의 에너지는 상이하게 된다. 이때 스펙트럼의 상대적 세기는 $2S+1$ 에 의해서 나타낼 수 있으므로 3:1이 된다. 그림 5에서는 NO의 에너지

준위의 동시에 ESCA 스펙트럼을 보여주고 있다.

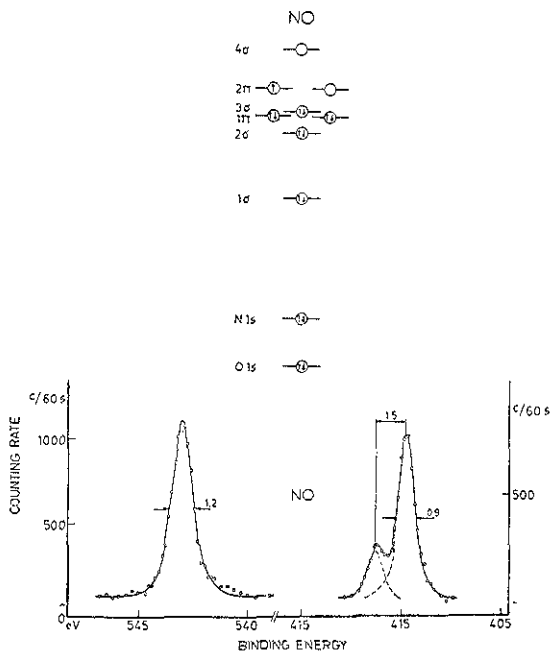


Fig. 5. Energy level diagram and ESCA spectra of N(1s) and O(1s) of NO.

그림 5의 ESCA 스펙트럼에 의하면 N(1s)의 스펙트럼은 1.5 eV 만큼 분리되었으나 O(1s)의 스펙트럼은 단일 봉우리로 나타났다. 이것은 단일상태와 3중상태의 에너지 차가 크지않기 때문에 스펙트럼 선의 폭이 넓어지면서 비대칭적으로 나타났기 때문이다.²⁾

4.3.3. 위성 스펙트럼 (Satellite spectrum)

4.3절에서 이미 언급한 바와 같이 X-선에 의해서 광전자가 방출됨과 동시에 원자가 전자가 여기될 가능성이 있다. 이때에 X-선 에너지는 광전자를 방출하는 과정과 원자가 전자(Valence electron)를 여기시키는 과정에 이용되므로 광전자의 운동에너지는 원자가 전자를 여기(Excitation)시키는 데에 필요한 만큼 감소하게 된다. 결과적으로 이 과정에 의해서 측정되는 전자의 결합에너지(E_B)는 증가하게 되므로 스펙트럼의 일부분이 본 스펙트럼 봉우리 (Main spectral peak)보다 큰 전자의 결합에너지에서 나타나게 된다.

전자의 여기 과정(Excitation process)에서 원자가

전자(Valence electron)가 보다 높은 궤도로 여기되는 과정을 Shake-up 이라고 하며 또한 원자가 전자가 원자를 완전히 떠나게 되는 과정을 Shake-off 이라고 한다. Shake-off 과정에 소모되는 에너지가 Shake-up 과정에서 소모되는 에너지 보다도 더 크므로 Shake-off에 의한 스펙트럼은 Shake-up에 의한 스펙트럼 보다 결합에너지가 큰 쪽에 나타난다. 이들 스펙트럼의 개략도를 그리면 그림 6에 보여주는 것과 같다.

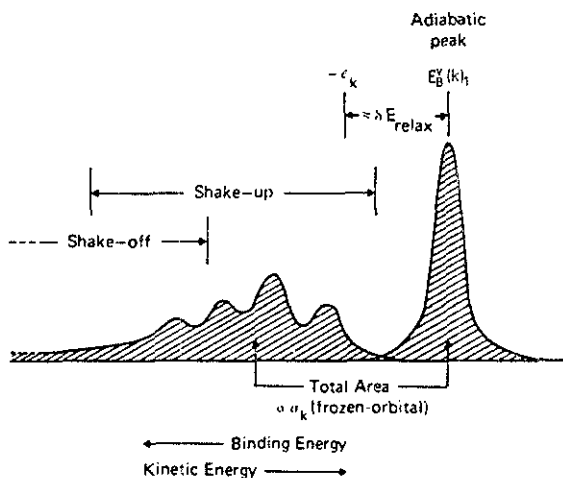


Fig. 6. Schematic drawing of ESCA with Shake-Off and Shake-Up satellite spectra.

시료로부터 방출되는 광전자가 표면층에 존재하는 전자들과 작용함으로써 일정한양의 에너지를 잃게 되면 그 광전자의 운동에너지는 그 만큼 감소하게 된다. 이러한 과정에 의해서 나타나는 스펙트럼을 에너지 손실 스펙트럼(Energy loss spectrum)이라고 한다. 이러한 현상은 금속시료에서 많이 나타나는 데 이것은 광전자에 의해서 금속의 전도 전자가 여기(excitation)되어 플라즈몬(plasmon)이 되기 때문이다.

4.3.4. 정성 및 정량 분석

원자의 전자 결합에너지는 고유한 값을 가지므로 측정되는 결합에너지를 측정하면 물질의 원소분석이 가능하게 된다. 일반적으로 물질의 원소를 0.1% 정도까지 측정이 가능하다.

핵심부 전자의 이온화 확률(Ionization Probability)은 물질에 존재하는 원소의 양에 비례하므로 스펙트

럼의 봉우리의 면적은 원소의 농도에 비례한다고 가정할 수 있다. 그러나 스펙트럼의 세기는 여러 요소에 의해서 영향을 받는데 다음과 같이 주어진다.

$$I = \sigma D(E) L(r) J_0 N \lambda_m \cos\theta G_1(E) \quad (6)$$

여기서 σ 는 광이온화 단면적, $D(E)$ 는 분광기의 검출 효율, $L(r)$ 은 각도의존도, J_0 는 광자 (X-선)의 량 (flux), N 는 원자의 밀도, $G_1(E)$ 는 분광기의 투과도, λ_m 은 광전자의 평균자유행로 이다.

원자의 밀도는 원소의 농도이므로 원소의 농도는 다음과 같이 주어진다.

$$N = I/\sigma D(E) L(r) J_0 N \lambda_m \cos\theta G_1(E) \quad (7)$$

이식의 분모항을 S 라고 하면 이것은 동일한 측정 조건하에서 각 원자에 대한 감도가 된다. 따라서 원소 i 에 대해서는

$$N = I_i / S_i \quad (8)$$

로 주어지며 여러성분의 시료에 있는 한 성분 A 의 상대 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_A = n_i / \sum n_i = (I_A S_A) / (\sum (I_i S_i)) \quad (9)$$

각 원소에 대한 상대적인 감도 S 의 값은 광전자 분광학에 관한 대부분의 단행본에 실려 있으므로 쉽게 알 수 있다.^{5,7,10)}

5. 응 응

XPS는 AES(Auger Electron Spectroscopy)와 더불어 표면 원소들을 정량적으로 해석하는 데 가장 많이 이용되고 있으며, 금속의 산화상태에 대한 정보를 제공할 수 있기 때문에 Corrosion Science 뿐만 아니라 많은 Heterogeneous Catalyst System 과 같은 화학 촉작성 촉매 연구, 그리고 태양전지(solar cell) 또는 GaAs와 같은 반도체 소자 개발의 기초연구에 있어서 중요한 연구 수단이 되고 있다.^{11,12)} 그러므로 Ar-ion bombardment와 같은 방법으로 표면을 깎아 내면서 XPS와 AES로 각 표면층을 측정하여 얻은 스펙트럼 봉우리들의 세기 (peak intensity) 및 위치 (peak position), 그리고 스펙트럼 봉우리 면적(peak area)으로 부터 상대적인 농도를 구하여 산화 박막

의 depth profiling을 해주면 산화 박막층의 깊이에 따른 원소들의 분포를 정량적으로 측정할 수 있을 뿐만 아니라 스펙트럼 봉우리들의 위치로 부터 금속의 산화 상태를 쉽게 구별할 수 있어서 부동상태 산화 박막의 형성 과정에 대한 메카니즘 규명이 가능하다.¹³⁾ 따라서 이 절에서는 금속표면의 부식 박막 및 부동상태에 관하여 XPS를 응용하여 얻은 몇가지 연구결과들을 소개하고자 한다.

5.1. 부식 박막의 depth profiling

일반적으로 2 nm보다 더 두꺼운 부식 박막의 분석은 금속표면에 대한 Ar-ion bombardment 또는 ion etching을 해준 다음 순차적으로 XPS 측정을 하여 depth profiling 해 줌으로써 정량화 하고 있다. 이와같은 방법은 부식 박막 특성연구에 있어서 매우 중요하다. 왜냐하면 비록 얇은 부식 박막층일지라도 그 산화 피막층은 외부의 표면층과는 다른 화학적 조성을 갖는 경우가 흔히 있기 때문에 반드시 Ar-ion bombardment에 이은 XPS 측정과 같은 과정을 거쳐야만 부식 박막의 특성을 보다 더 정확하게 이해할 수 있기 때문이다. Cr, Fe 그리고 Ni의 산화물들은 특별한 profiling 조건(steadystate sputtering condition)하에서 금속 산화물 구조가 분해(decomposed)됨 없이 Ar-ion bombardment를 수행해 줄 수 있다. 따라서 이러한 금속들의 합금들은 쉽게 depth profiling을 해줄 수 있을 뿐만 아니라 각 원소들의 산화물들과 금속상을 역시 XPS 스펙트럼 봉우리들의 화학적 이동에 의하여 구별해 줄 수 있다. 그러므로 서로 다른 산화물 상들간의 관계에 있어서 이와같은 상세한 분석은 오직 XPS로서만이 가능하며 다른 표면 기기로는 불가능하기 때문에 이런점에서 XPS는 큰 장점을 가지고 있다고 생각한다.

XPS 를 이용한 depth profiling의 한 예로써 McIntyre등은 Cr, Co, Ni 그리고 Fe와 같은 전행적인 "first-row corrosion elements"들은 특별한 실험조건 하에서 ion bombardment에 의해 금속산화물이 분해(decomposed)되어 금속으로 환원되지 않았다고 보고하였다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 그림 7은 온도 280 °C와 PH=7인 수용액 하에서 산화된 Inconel-600(77% Ni, 16% Cr, 7% Fe) 합금 표면에 성장한 박막들에 대한 XPS depth profiling의 결과를 나타낸 것이다.¹⁵⁾ 이 경우에 있어서 주요 합금성분들인 Ni, Cr 그리고 Fe의 농도와 조성은 금속상의 농도와 산화물 농도를 모두 합쳐서 마치 산화 박막속의 depth의 함수(sputter

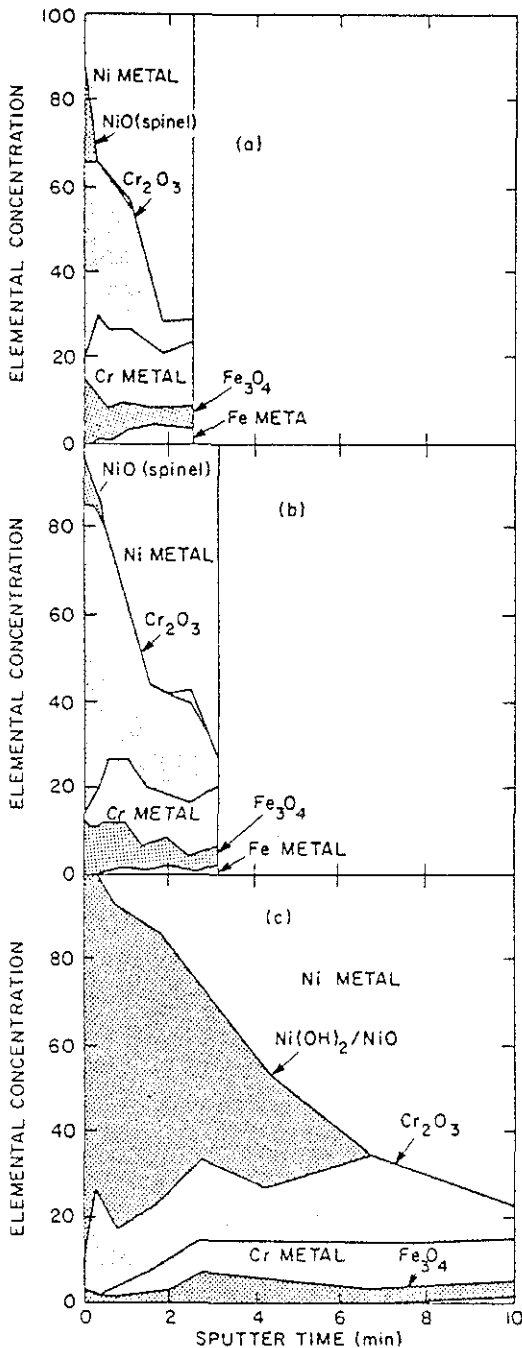


Fig. 7. XPS depth profiles of surface films formed on Inconel 600 alloy during initial aqueous oxidation at pH 7 and $T=280^{\circ}\text{C}$: (a) after 0.5-hr exposure; (b) after 2-hr exposure; (c) after 7-hr exposure.

time)로써 나타낸 것처럼 보이도록 도사하였다.

그리고 그림 7을 보면 산화막이 penetrate 됨에 따라 산화물 조성들의 기여도는 감소하고 막내의 각 성분 원소들의 비율이 bulk alloy 조성과 거의 일치해지고 있음을 볼 수 있다. 또한 그림 7(a)를 보면 산화 초기에는 얇은 Cr 산화물(2-4nm)이 Ni-Fe 혼합 산화물을 따라 표면에 성장하기 시작하며, 계속 산화가 진행되면 Cr_2O_3 는 점차적으로 감소하여 그림 7(c)에서 보는 바와 같이 금속 표면에는 Cr 산화층 (Cr_2O_3) 위에 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 우세하게 성장함과 아울러 막 성장 속도도 증가함을 볼 수 있다. 이는 수산화물(hydroxide)과 같은 것이 금속 표면에 역침전(back precipitation)됨에 따라 용액내에서 Ni의 포화(saturation)에 기인된 것이라 할 수 있으며, 또한 이러한 non-passive hydroxide/oxide film($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}$)은 계속하여 산화가 진행될 수록 점차적으로 감소하고 있음을 XPS depth profiling을 통하여 알 수 있다. 따라서 이와같은 depth profiling 순서는 산화물과 금속상간의 상대적인 양을 정량화하는데 매우 유용하다고 할 수 있다.¹⁶⁾ 왜냐하면 XPS를 이용하면 산화물과 금속상간의 관계에 대한 상세한 분석은 물론 XPS 스펙트럼 봉우리의 화학적 이동 결과로부터 산화물과 금속상을 쉽게 구별해낼 수 있기 때문이다.

5.2. 부식 막의 표면상태 해석

산화된 부식 막 표면에 존재하는 원소들의 존재는 그들의 화학적 이동에 근거하여 환원된 금속과 같은 원소들과는 화학적인 상태가 다르기 때문에 XPS로 쉽게 구별을 해줄 수 있다. 여기서는 부식 막 구조 결정에 있어서 Corrosion Scientist에게 주된 관심이 되고 있는 스테인레스강 또는 다른 합금들에 있어서 주요 구성 원소들인 Fe, Cr, Ni 그리고 산소를 포함하는 물질에 대한 XPS 분석 결과와 미량의 합금 구성 원소들인 Co, Cu 등에 대한 분석결과를 간략하게 소개하겠다.

5.2.1. Iron(Fe)

Fe 산화물들에 대한 XPS 연구 결과들은 지금까지 대단히 많이 수행되어 왔으며, 특히 Fe(III) 산화물들과 Fe(II) 산화물들간의 Fe(2p) 광전자 스펙트럼은 많은 논쟁이 되어왔다.^{14,17,18)} 왜냐하면 그들의 스펙트럼 선 모양(spectral line shape)은 화학적인 변화에 아주 민감하며 photoemission에 의해 생기는

핵심부 구멍(core hole)과 Fe의 high spin 상태들간의 coupling이 상당히 크게 나타나기 때문에 분석적인 목적으로 많이 이용되었다. 예로써 그림 8은 α -FeO(OH), α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ 그리고 Fe(COOH)₂에 대한 Fe(2p_{3/2}) XPS 스펙트럼들을 비교한 것이다. 그림 8(a)에서 보면 Fe(III) 수산화물의 스펙트럼 봉우리 중심은 α -Fe₂O₃에 대한 것보다 약 1 eV 정도 더 높은 결합에너지쪽으로 이동한 것을 볼 수 있고, α -Fe₂O₃와 γ -Fe₂O₃의 경우는 주 스펙트럼 봉우리(main spectral peak)들의 스펙트럼 다중 갈라짐(multiplet spectral splitting)에 근거하여 구별 할 수 있다.

5.2.2. Cobalt (Co)

Co 산화물들에 대한 XPS 연구 역시 많이 수행되어져 왔으며, Co(2p_{3/2}) shake-up 위성 스펙트럼

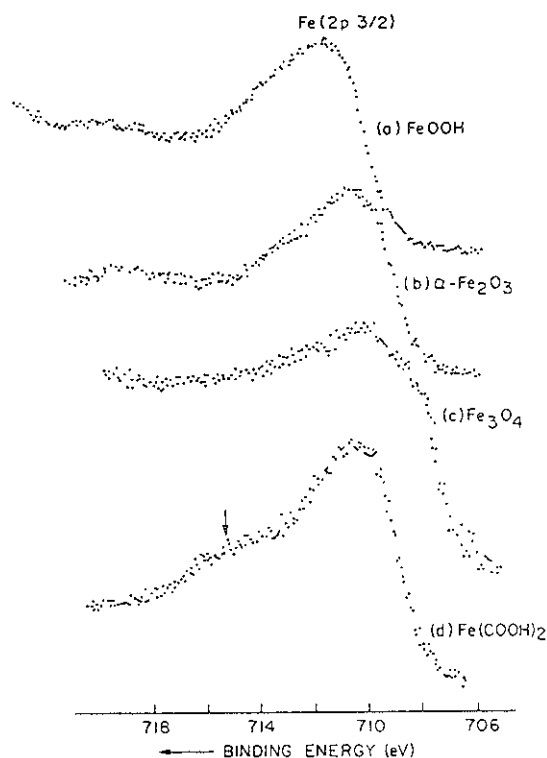


Fig. 8. Photoelectron spectra of some typical iron-corrosion compounds. Fe(2p_{3/2}) spectra for (a) 2a-FeO(OH); (b) 2a-Fe₂O₃; (c) Fe₃O₄; (d) Fe(COOH)₂.

모양을 가지고 상자기성(paramagnetic) Co(III) 산화물들로 부터 반자기성(diamagnetic) Co(III) 산화물들을 구별하는 데 XPS가 많이 이용되었다.¹⁹⁻²¹⁾ 예로써 그림 9와 Table I에서 보면 Co(OH)₂와 CoO는 Co(2p_{3/2}) 스펙트럼 봉우리들의 화학적 이동(chemical shift)이 약 1 eV 정도 차이가 나므로 부식 막막 표면에서 다른 종들과는 쉽게 구별이 되며, 또한 Co(OH)₂는 벤치를 우세하게 생성되고 좀 더 양극 산화조건(anodic oxidizing condition)하에서는 Co₃O₄가 형성됨을 XPS를 가지고 확인할 수 있다.

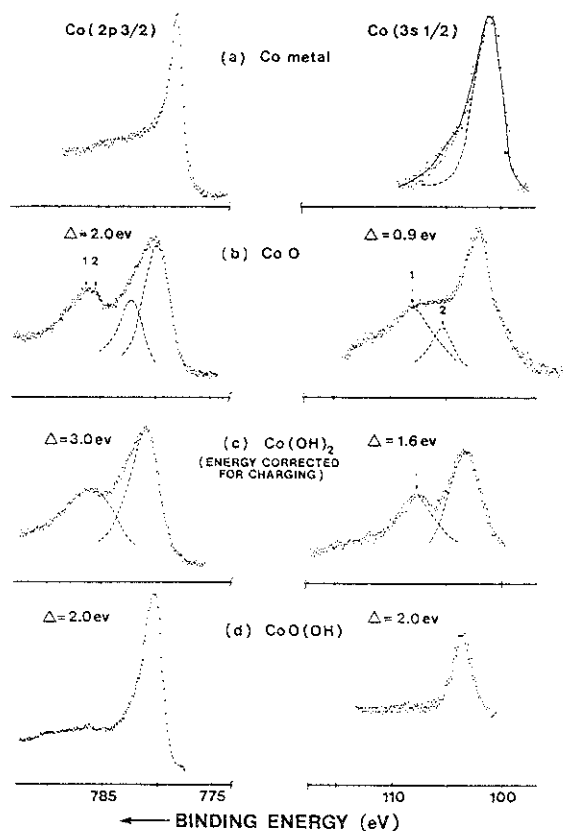


Figure 9. Co(2p_{3/2}) and Co(3s) spectra for (a) Co metal (b)CoO; (c)Co(OH)₂; (d) CoO(OH).

5.2.3. Nickel (Ni)

Co와는 달리 Ni의 산화 상태는 오직 하나의 상태만이 산화된 Ni 표면들에서 존재한다고 알려져 있으며, XPS의 화학적 이동의 결과는 NiO와 Ni(OH)₂에

Table I. Electron Binding Energies for Cobalt Oxides and Hydroxides(eV).

	$Co(2p^{3/2})$	$Co(3p^{3/2})$	$Co(3s^{1/2})$	$O(1s^{1/2})$
Co metal	778.0 ± 0.1 (1.7 eV)	59.3 ± 0.15	101.0 ± 0.2 eV	...
CoO	780.0 ± 0.15 (2.7 eV)	60.2 ± 0.2	102.0 ± 0.2 eV	529.6 ± 0.15 (1.3 eV)
Co ₂ O ₃	779.9 ± 0.2 (2.8 eV)	61.1 ± 0.25	102.7 ± 0.3 eV	529.9 ± 0.2 (1.6 eV)
CoOOH	780.0 ± 0.2 (1.8 eV)	61.1 ± 0.25	103.0 ± 0.2 eV	529.7 ± 0.3 531.2 ± 0.3
Co(OH) ₂	781.0 ± 0.2 (3.2 eV)	61.1 ± 0.25	102.6 ± 0.2 eV	531.2 ± (1.8 eV)
CoAl ₂ O ₄	780.6 ± 0.2 (3.4 eV)	61.2 ± 0.3	102.9 ± 0.2 eV	530.7 ± 0.2 (1.7 eV)
CoFe ₂ O ₄	779.9 ± 0.2	59.9 ± 0.3	...	529.9 ± 0.2 (1.7 eV)

Table II. Electron Binding Energies for Nickel Oxides and Hydroxides(eV).

	$Ni(2p^{3/2})$	$Ni(3p^{3/2})$	$Ni(3s^{1/2})$	$O(1s^{1/2})$
Ni metal	852.5 ± 0.1	66.3 ± 0.15	110.7 ± 0.2	...
NiO	854.0 ± 0.15	67.3 ± 0.2	111.8 ± 0.2	529.6 ± 0.15 (1.3 eV)
Ni(OH) ₂	855.6 ± 0.3	68.0 ± 0.3	112.7 ± 0.2	531.2 ± 0.3 (1.8 eV)
Ni Fe ₂ O ₄	855.4 ± 0.2	68.1 ± 0.2	113.0 ± 0.3	529.9 ± 0.15 (1.8 eV)

Table III. Electron Binding Energies for Copper Oxides and Hydroxides(eV).

	$Cu(2p^{3/2})$	$Cu(3p^{3/2})$	$Cu(3s^{1/2})$	$O(1s^{1/2})$
Cu metal	932.5 ± 0.15 (1.1 eV) ^a	75.1 ± 0.15	122.2 ± 0.2	...
Cu ₂ O	932.5 ± 0.2 (1.2 eV)	75.1 ± 0.15	122.2 ± 0.2	530.5 ± 0.2 (1.2 eV)
CuO	933.8 ± 0.2 (2.9 eV)	76.2 ± 0.2	123.5 ± 0.3	529.6 ± 0.15 (1.3 eV)
Cu(OH) ₂	934.4 ± 0.2 (2.6 eV)	77.0 ± 0.25	124.1 ± 0.25	530.9 ± 0.2 (1.8 eV)
CuFe ₂ O ₄	933.7 ± 0.3 (2.4 eV)	76.4 ± 0.3	...	529.7 ± 0.2

대한 Ni(2p_{3/2}) 스펙트럼 봉우리의 위치가 약 2eV 정도 차이가 있음을 알 수 있고,²¹⁾ 또한 서로 다른 산화물 격자들에 대한 Ni(II)의 Ni(2p_{3/2}) 스펙트럼 역시 다중 상호작용(multiple interaction)때문에 화학적인 구조에 따라 변화함을 알 수 있다.²²⁾ 예로써 그림 10과 Table II에서와 같은 XPS응용 예를 보면 NiO와 spinel NiFe₂O₄의 Ni(2p_{3/2}) 스펙트럼들의 최대 봉우리 위치가 약 1.5 eV 정도 차이가 남을 알 수 있으며, NiO와 Ni(OH)₂ 도 XPS의 화학적 이동의 결과로부터 쉽게 구별 가능함을 알 수 있다. 그리고 Ni(OH)₂는 수용액하에서 여러 Ni 합금들이 산화가 되는 동안 용액으로부터 침전되는 주된 부식종이라는 사실이 XPS 측정결과 확인되었다.^{16,23)}

5.2.4. Copper (Cu)

Cu 역시 XPS에 의해 대단히 광범위하게 연구되어져 왔으며, 산화물 스펙트럼 구조의 해석은 다른 전이금속들 보다 쉽고 직관적이기 때문에 부식 박막 연구에 많이 응용되어 왔다. 고체상태 부식 박막들에 존재하는 Cu 산화물들에는 Cu₂(I)O와 Cu(II)O의 두가지 안정한 산화물이 존재함을 XPS로 확인하였다.²⁴⁾ 또한 Cu(OH)₂ 역시 Cu₂(I)O와는 쉽게 구별됨이 XPS스펙트럼 봉우리들의 화학적 이동(chemical shift) 결과로부터 확인 되었다.²¹⁾ 예로써 그림 11과 Table III은 Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂, CuFe₂O₄에 대한 부식 박막 표면에 있어서 XPS 응용예를 나타낸 것이다.

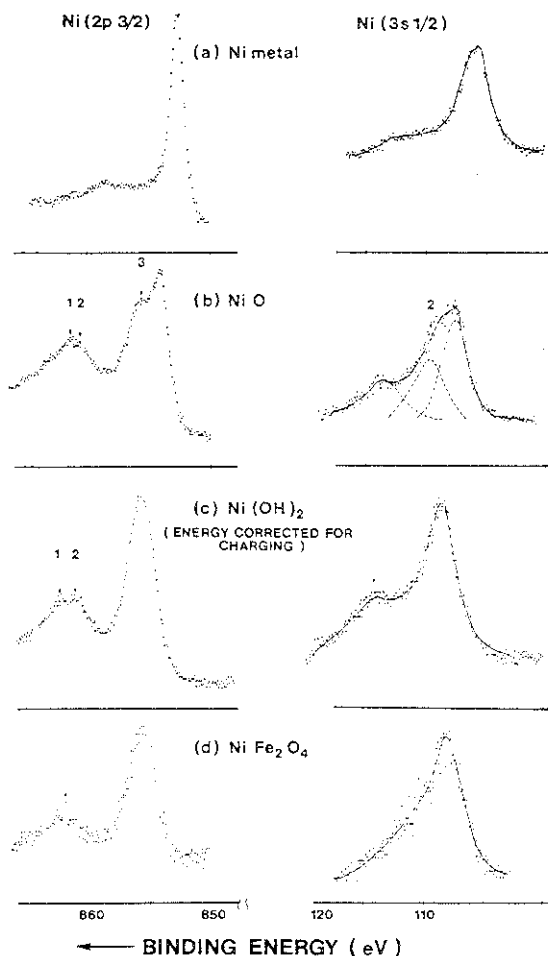


Figure 10. Ni($2p_{3/2}$) and Ni($3s$) spectra for (a) Ni metal; (b) NiO; (c) Ni(OH)₂; (d) NiFe₂O₄.

Table IV. Chemical shifts in some Nickel, Copper, and Cobalt Hydroxides measured with respect to the metal.

	$M(2p_{3/2})$, eV	$M(3p_{3/2})$, eV	$M(3s^{1/2})$, eV
Cu ₂ O	< 0.1	< 0.1	< 0.1
CuO	1.3 ± 0.15	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2
Cu(OH) ₂	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.25
NiO	1.5 ± 0.15	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.25
Ni(OH) ₂	3.0 ± 0.25	1.7 ± 0.25	2.0 ± 0.35
CoO	2.0 ± 0.15	0.9 ± 0.25	1.0 ± 0.25
Co(OH) ₂	3.0 ± 0.25	1.8 ± 0.3	1.6 ± 0.25
CoOOH	2.0 ± 0.15	1.8 ± 0.25	2.0 ± 0.2
Co ₂ O ₃	1.9 ± 0.2	1.8 ± 0.25	1.7 ± 0.2

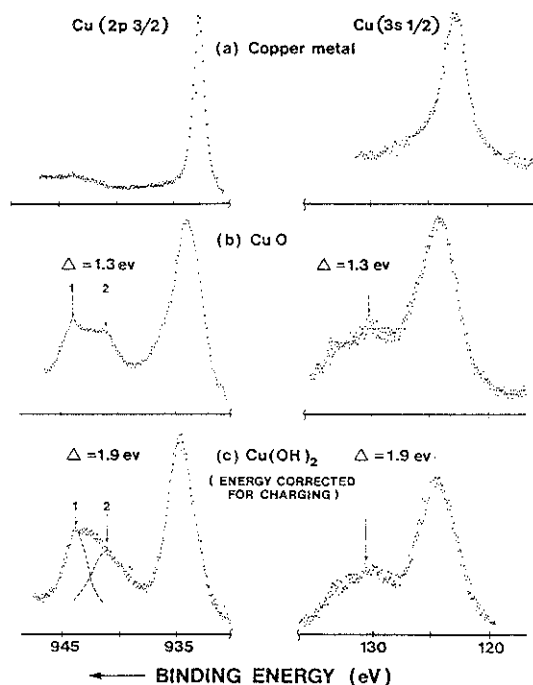


Figure 11. Cu($2p_{3/2}$) and Cu($3s$) spectra for (a) Cu metal; (b) CuO; (c) Cu(OH)₂.

그러나 서로 다른 금속 표면 부식종들을 특성화 (characterizing) 해주는 이러한 분광학적 스펙트럼 선 모양들과 화학적 이동들에 대한 보다 더 상세한 지식은 아직 부식을 연구하는 사람들이 쉽게 해석할 수 있을 만한 형태가 완전하게 정립되지 못하고 있는 실정이다. 왜냐하면 이러한 특징적인 분광학적 변화들은 일반적으로 그리 크지 않으며, 그나마 문헌에 보고된 data를 서로 혼동이 되고 있거나 사용하기에 너무나 큰 오차 한계들을 갖고 있기 때문에 보다 더 표준화되고 좀더 정확한 스펙트럼 봉우리 모양과 위치에 대한 정리가 요구되기 때문이다. 따라서 현재로서는 "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy"라는 책이 corrosion scientist 들에 있어서 가장 흥미 대상이 되고 있는 화합물 (즉, Fe, Ni, Cr, Co, Cu 그리고 Mn과 같은 구조적인 원소들의 산화물)에 대한 화학적 이동에 관한 정보들을 광범위하게 모아놓은 것이라 생각한다.¹⁰⁾ (Table IV, V)

Table V. Satellite Band Energies in some compounds for Cobalt, Nickel, and Copper (eV).

	$M(2p^{3/2}), \pm 0.3 \text{ eV}$		$M(3s^{1/2}), \pm 0.3 \text{ eV}$	
CuO	...	7.8	10.2	
Cu(OH) ₂	...	6.2	9.0	6.5
NiO	1.8	6.5	7.2	2.3
Ni(OH) ₂	...	5.6	6.6	5.5
CoO	2.1	5.6	6.4	2.7
Co(OH) ₂	...	~5.0		4.6

참고문헌 (References)

1. K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, "ESCA—Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by means of Electron Spectroscopy", Almqvist and Wicksell, Uppsala(1967).
2. K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, and Y. Baer, "ESCA Applied to Free Molecules", North Holland, Amsterdam(1969).
3. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, and C. R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", A Handbook of He 548 A Spectra, Wiley Interscience, London(1970).
4. J. W. Rabalais, "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", Wiley Interscience, New York(1977).
5. G. Ertl, and J. Kupperts, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie, 2nd Eds., Weinheim(1985).
6. H. Windawi, and F. Ho, "Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis", Wiley Interscience, New York(1982).
7. D. Briggs, and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York(1983).
8. Y. Baer, G. Busch, and P. Cohn, Rev.Sci.Instr., 46(1975)466.
9. C. R. Brundle, and A. D. Baker, "Electron Spectroscopy", Academic Press, London(1977) p.155.
10. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. E. Mouider, and G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota(1979).
11. J. E. Castle, Surf.Sci.,68(1977)583.
12. J. E. Castle, "Application of XPS analysis to research into the causes of corrosion", in 'Appl.Surf.Analysis', (Eds., T. L. Barr, and L. E. Davis), American Society for Testing and Materials, Philadelphia(1980) p.182.
13. A. Joshi, "Investigation of Passivity, Corrosion and Stress Corrosion Cracking Phenomena by AES and ESCA", In 'Corrosion 77' National Association of Corrosion Engineers, Houston(1977)paper 16.
14. N. S. McIntyre, and D. G. Zetoruk, Anal. Chem., 49(1977)1521.
15. N. S. McIntyre, and D. G. Zetoruk, J. Vac. Sci.Technol., 14(1977)181.
16. N. S. McIntyre, D. G. Owen, and D. G. Zetoruk, J. Electrochem. Soc., 126(1979)750.
17. K. Asami, and K. Hashimoto, Corrosion Sci., 17(1977)559.
18. C. R. Brundle, T. J. Chueng, and K. Wandelt, Surf.Sci., 68(1977)459.
19. M. Oku, and K. Hirokawa, J. Electron Spectroscopy, 8(1976)475.
20. T. J. Chueng, C. R. Brundle, and K. Wandelt, Thin Solid Films, 53(1978)19.
21. N. S. McIntyre, and M. G. Cook, Anal. Chem., 47(1975)2208.
22. N. S. McIntyre, D. Owen, and D. G. Zetoruk, Appl.Surf.Sci.,2(1978)55.
23. N. S. McIntyre, T. E. Rummery, M. G. Cook, and D. Owen, J. Electrochem. Soc., 123(1976)1164.
24. S. W. Gaarenstroom, and N. Winograd, J. Chem. Phys., 67(1977)3500.