

근접끝머리 x-선 흡수 미세구조

채근화

1. 서론

20세기 초 원자의 껍질모형(shell model)이 밝혀진 이후, x-선 흡수분광(x-ray absorption spectroscopy, XAS)은 1920 년대에 처음으로 사용되었다. 관측된 흡수끝머리(absorption edge) 근처의 미세구조(fine structure)는 Kossel 이론의¹ 일반화에서 설명되었으며, “Kossel 구조”로 언급되어져 왔다. 한편, 흡수끝머리를 지나 수백 전자볼트까지 확장된 미세구조는 이의 이론적 설명을 태동시킨 과학자² 이후 “Kronig 구조”라 언급되어져 왔으며, 현재는 확장된 x-선 흡수 미세구조(extended x-ray absorption fine structure, EXAFS)로³ 언급되어지고 있다.

EXAFS가 강력한 구조분석 방법으로 개발되어진 70년대에, 모든 EXAFS 스펙트럼에 나타나는 근접끝머리의 미세구조(fine structure)는 너무 복잡하여 대부분 분석에서 제외하였으나, K-껍질의 결합에너지가 전자에너지 손실분광(electron energy loss spectroscopy, EELS)에^{4,5} 의해 쉽게 들뜬상태(excited state)로 되는 250~750 eV 범위의 낮은 원자번호 분자(탄소 : 285 eV, 질소 : 400 eV, 산소 : 535 eV, 불소 : 685 eV)의 근접끝머리 미세구조(near edge fine structure)는 예외였다. 안쪽껍질 전자에너지 손실분광(inner shell electron energy loss spectroscopy, ISEELS)과⁶ 함께 기록된 N₂에 대한 양질의 K-껍질 들뜸스펙트럼(excitation spectrum)은 1975년 Dehmer와 Dills에⁷ 의해 수행된 분자의 근접끝머리 미세구조에 대한 최초의 정량적 계산을 위한 입력 자료로 제공되었다. 그 이후로 분자, 무기물 복합체, 생체계, 단결정 및 무질서한 고체, 화학 흡착된 원자 및 분자에 대한 근접끝머리 미세구조를 이해하기 위한 많은 진전이 있어왔으며, 현재는 구조분석 방법으로 많이 사용되어지고 있는 단계에 이르렀다.⁸⁻¹⁰

최근에 Kronig 근접끝머리 미세구조는 x-선 흡수 근접끝머리 구조(X-ray absorption near edge structure, XANES)¹¹ 또는 근접끝머리 x-선 흡수 미세구조(near edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS)로¹² 언급되어지고 있다. XANES라는 표현은 경 x-선(hard x-ray) 영역에서 원자번호가 큰 원소의 고체와 무기물 복합체에 대해서 광범위하게 사용되어지며, NEXAFS

라는 표현은 연 x-선(soft x-ray) 영역에서 표면과 관련하여 H, C, N, O, F 등 원자번호가 작은 원소들에 대해 주로 사용되어진다. 특히, NEXAFS라는 표현은 표면에 흡착된 낮은 원자번호 분자의 K-껍질 흡수스펙트럼(absorption spectrum)에 대해서 주로 사용되어진다.

연 x-선을 이용하는 분석기술은 투과력이 약해서 얇은 시료가 필요하고 또 진공 기술도 필요했으므로 초기에는 발전이 미진하다가 새로운 선원기술의 발전 즉, 휨자석(bending magnet) 및 삽입장치(insertion device)에 의한 방사광 x-선 기술의 발달로 새로운 연구의 영역이 개발되었다. 오늘날 진공 기술의 발달과 더불어 연 x-선의 가용선량의 획기적인 증가는 측정시간을 수 주에서 수 분으로 감소시킴으로서 가상의 실험들을 현실로 만들었다. 정밀 실험장치의 발달과 더불어 방사광 이용의 혜택은 표면과학에 집중되었으며, 구조분석, 미세 화학분석, 전자적인 현상의 이해를 위해 유일한 실험방법으로 개발되었다. 표면물리학에 대한 방사광의 응용은 다양한 영역의 실험기술을 만들고 개발해냈다.

여기서 방사광 연 x-선 영역에서 얻어지는 낮은 원자번호 분자의 K-껍질 흡수스펙트럼인 NEXAFS의 원리 및 특징을 기술하고자 한다. 먼저 방사광에서 강력한 x-선이 발생하는 원리와 광원의 특성을 간단히 기술하고 NEXAFS와 관련된 흥미로운 결과들을 기술하고자 한다.

2. 방사광의 특성



채근화

1986	연세대 물리학(학사)
1988	연세대 물리학(석사)
1994	연세대 물리학(박사)
1995~1997	Research Associate, Rutgers University
1997~2000	연세대 ASSRC 연구교수
2001~현재	KIST 재료연구부 선임연구원
2004~현재	KIST 빔라인(7B1 연 x-선 흡수분광) 책임자

Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS

KIST 재료연구부 빔라인(Keun Hwa Chae, KIST beamline, Materials Science and Engineering Division, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail:khchae@kist.re.kr

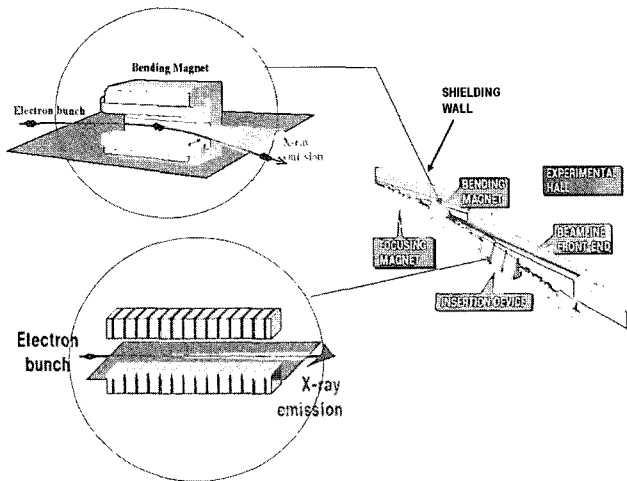


그림 1. Bending magnetic and undulator installed at sectors in the storage ring to produce intensive x-ray light.

가속된 전자에 의해서 방출되는 빛인 방사광은 일반적 연구에 사용되어질 수 있는 가장 강력한 연 x-선 및 경 x-선원이다. 저장링(storage ring)에서 방사광을 발생시키기 위하여 저장링의 자석격자에 위치하는 구성요소들은 그림 1에 나타난 것과 같이 휨자석(bending magnetic)과 위글러(wiggler), 언듈레이터(undulator) 등의 삽입장치(insertion device)¹³ 형태가 있다. 이 구성요소들은 원운동을 하는 전자를 다른 방향으로 가속시킨다. 휨자석은 넓게 비추는 탐조등(searchlight) 형태의 방사광을 효과적으로 발생시킨다. 전자의 상대론적 속도 때문에 방사광 펄스는 방사방출 임계에너지 근처에서 $1/\gamma(\gamma = E_0/m_e c^2)$ 의 수직 열린 각으로 향하게 된다. 휨자석에 의해서 발생된 방사광은 연 x-선 영역에서의 방사광 분석목적으로 주로 사용된다. 삽입장비인 위글러와 언듈레이터는 원운동하는 전자선에 가하는 건드림(perturbation)의 크기에 있어서 근본적으로 다르다. 언듈레이터는 훨씬 큰 간섭성을 가지는 방사광을 발생시키므로 그 출력 P 는 자석주기의 제공에 비례해서 증가하며, 전자선의 발산은 감소한다. 아주 낮은 발산성(divergence)을 가지는 새로운 세대의 삽입장비는 다양한 실험에서 부분 간섭성 방사광의 사용을 가능하게 해준다. 언듈레이터는 그 밝기에 있어서 레이저에 가까울 정도이다. 그림 2에 x-선이 실험위치로 도달하게 하기 위하여 저장링의 자석격자에 위치하는 이들 구성요소들에 의해서 방출되는 방사광의 특성을 나타내었다.

일반적인 저장링에서 전자들은 4~12 시간의 반감수명을 가지고 원운동을 하게 된다. 최대전류는 저장링에 따라 다르지만 일반적으로 3에서 1 GeV의 에너지에서 100에서 1000 mA 범위이다. 소비되는 출력은 저장된 에너지의 세제곱에 따라 변하기 때문에 연 x-선 영역(10~3000 eV)에서 발생하는 전체 광자량은 저에너지 장비나 고에너지 장비에서 거의 비슷하다. 실험 장비를 두 에너지 영역으로 나누는 주된 요인은 연 x-선 실험을 수행하는 경우에 광학적으로 최적화시키기 위해서다. 방사광을 위한 최근 세대의 저장링은 삽입장비와 관련하여 저장된 전자선의 낮은 발산성을 요구하고 있기 때문에 다중 언듈레이터 삽입장비를 사용한다.

이와 같이 방사광은 보통의 광원보다 강도가 훨씬 강하기 때

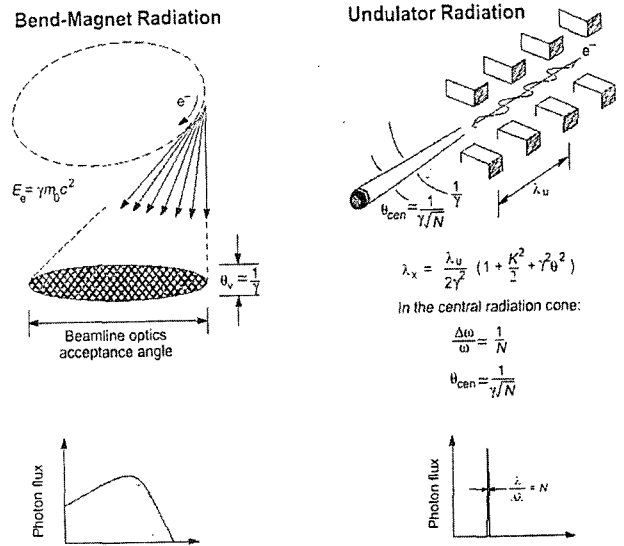


그림 2. Shapes and intensities produced by the bending magnet and undulator.

Polarization of Synchrotron X-Rays

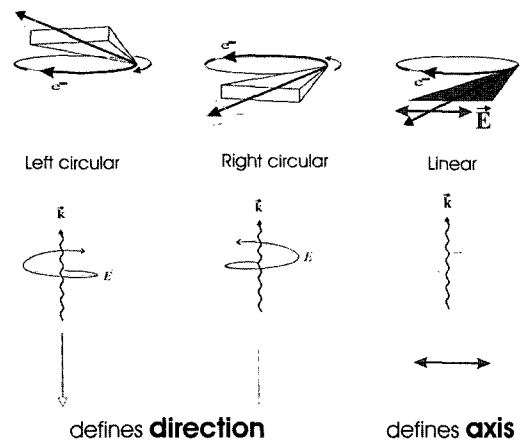


그림 3. Origin of polarized synchrotron radiation from a bending magnet source. If radiation in the plane of the electron orbit is selected by a suitable aperture, linearly polarized radiation is obtained as illustrated on the right side of the figure. By selecting radiation below or above the orbit plane, right- or left-handed circularly polarized radiation is obtained, as explained in the text. Linear polarization can be described by a biaxial vector and handed circular polarization by a vector, the photon spin.¹⁴

문에 분석시간을 단축하고 검출한계를 크게 낮출 수 있으며, 특히 입사에너지를 조절할 수 있기 때문에 다음과 같은 여러 가지 이점이 있다. i) 방출되는 전자의 에너지를 변화시킬 수 있어 표면과 피 없이 깊이방향의 분석이 가능하다. ii) 물질표면에 타 금속이 증착되어 있을 때 입사광의 에너지를 적당히 조절 선택하여 목적하는 원소의 신호 대 잡음비 비를 크게 할 수 있다. iii) 입사이온선의 크기가 작아 국부분석이 가능하다. iv) 휨자석에 의해 생성되는 방사광 x-선은 그림 3에 나타난 것과 같이 방사각의 수직 열린 각의 위치에 따라 다양한 편광 특성을 지닌다. 이와 같이 방사광은 여러가지 이점이 있으나 장비의 건설비가 고가이기 때문에

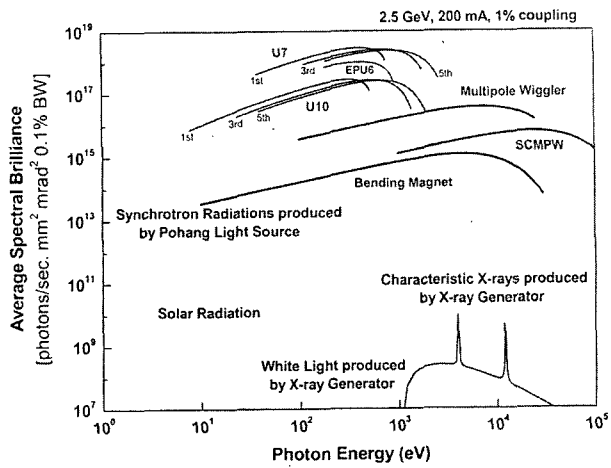


그림 4. Spectral power comparison between bending magnet and undulator. The estimated first-order flux in to the beamline is shown for various sources for Pohang Synchrotron Light Source (PSLS) operating at 2.5 GeV, 200 mA electron beam.

경제적인 분석에는 많이 이용되지 못하였다. 1940년대 후반 방사광이 처음 발견되었지만 고에너지 전자기기의 개발이 본격적으로 시작된 1960년대 후반에서야 방사광 장비들이 건설되기 시작하였으며, 오늘날 많은 수의 방사광원이 과학실험과 기술개발을 위해 사용되어지고 있다. 특히 정보저장 산업에서 소자의 초미세화가 요구되어짐에 따라 방사광을 이용한 확장된 x-선 흡수 미세구조(EXAFS)나 근접끝머리 x-선 흡수 미세구조(NEXAFS) 등의 연구가 크게 증가하고 있다.

1995년에는 우리나라에도 포항 방사광가속기연구소가 포항 방사광원의 건설을 완료하고 빔라인을 이용한 실험을 지원하고 있다. 포항 방사광가속기에서 휨자석, 위굴러, 언듈레이터에서 발생할 수 있는 x-선의 에너지 영역과 세기를 그림 4에 나타내었다.

3. NEXAFS 측정 기술의 개발

낮은 원자번호 분자의 일반적 중요성은 지구상에 존재하는 양이 대단히 많고 또 무수히 많은 다른 분자나 유기화합물들을 만드는 독창적인 화학결합 특성을 가지고 있기 때문이다. 분자 내 화학결합의 본성 역시 낮은 원자 번호 분자를 근접 끝머리 구조에 관해서는 중요하게 취급하도록 한다. 첫째로, 짧은 화학결합 길이 특성으로서 화학결합의 복합화(bond hybridization)에 의한 강한 화학결합 길이 의존성은 낮은 원자번호 원자로부터 온 낮은 에너지 전자의 큰 후방산란 진폭과 결합하여 끝머리 위 처음 30 eV 영역에 특징적이고 구조에 민감한 공명이 나타나는 K-꺾질 스펙트럼을 만든다. 둘째로, 낮은 원자번호 분자 사이의 공유결합이 강한 방향성을 가지기 때문에 방사광의 편광성과 결합하여 방향족 분자들의 편광의존 K-꺾질 스펙트럼을 만들어 낸다.

이런 중요한 사실이 C K-꺾머리 스펙트럼에 대한 그림 5와 그림 6에 소개되어 있다. 그림 5는 복합 그래파이트(graphite)와 다이아몬드(diamond)뿐만 아니라 이에 해당하는 벤젠(benzene) 분자와 사이클로헥산(cyclohexane) 모두가 K-꺾질 문턱(≈ 285 eV) 위 처음 30 eV 영역에 큰 공명 구조를 나타내는데, 이는 높은

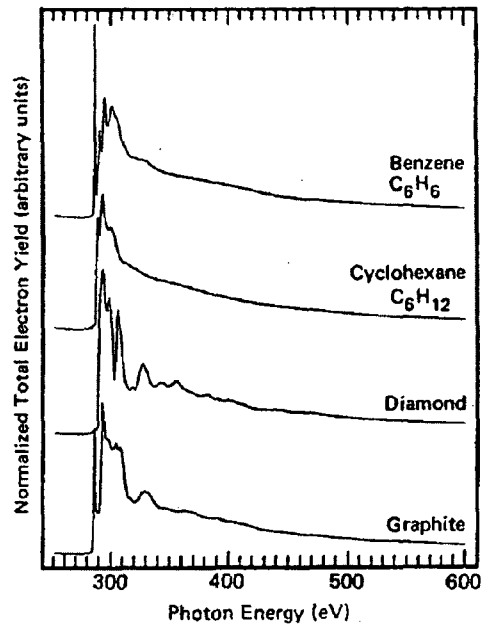


그림 5. Carbon K-shell X-ray absorption spectra of solid benzene and cyclohexane, condensed onto a substrate at 80 K, and of single crystal diamond and highly oriented pyrolytic graphite. All spectra were recorded in geometries which eliminate polarization dependent effects.¹⁵⁻¹⁷ Note pronounced NEXAFS structure compared to the weaker EXAFS structure at higher energies.

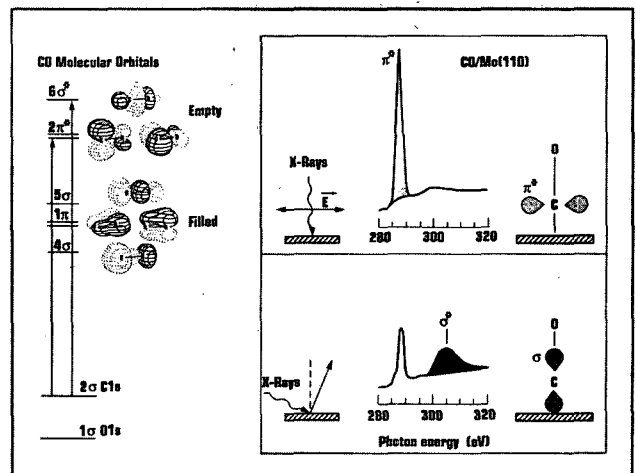


그림 6. Linearly polarized synchrotron radiation is a useful tool for determining the orientation of adsorbed molecules on the surface. Here, the vertical orientation of a carbon monoxide molecule on a molybdenum surface is verified by the strong absorption due to the π^* orbital when the electric vector is parallel to the surface and by the absorption due to the σ^* orbital when the electric vector is nearly normal to the surface.¹⁸

에너지 영역의 EXAFS 진동보다 훨씬 크게 나타난다. 그림 6은 전기장이 표면에 수직일 때는 σ^* -궤도에 의한 강한 흡수가 나타나고 표면에 평행일 때는 π^* -궤도에 의한 강한 흡수가 나타나는 것을 통해 Molybdenum 표면에 흡착된 일산화탄소 분자가 수직으로 흡착되어 있음을 알려주고 있다. 이와 같이 근접 끝머리 구조는 분자내 화학결합과 화학흡착 결합에 매우 민감하며, 아주 중요하게도 간단한 규칙들을 따른다. 이론에 의해 보조적 또는 역동적

로 증명된 이들 준경험적 규칙들이 관측된 대부분의 근접 끝머리 구조나 공명 구조가 이론과 무관한 해석이 가능하게 해준다. 이러한 사실은 표면에 흡착된 낮은 원자번호 분자들의 연구가 근접 끝머리 x-선 흡수분광의 가장 중요한 적용부분이 되도록 하였다.

첫 번째 NEXAFS 스펙트럼이 1980년 Stanford Synchrotron Radiation Laboratory에서 화학 흡착된 분자[Ni(100) 위 CO 분자]에 대하여 측정 되었으며 Ni(100) 위 NO 분자에 대한 데이터와 함께 1981년 출판되었다.¹⁹ 이 첫 번째 연구의 동기는 생성 전자와 생성이온 검출에 의해 기록된 화학 흡착된 CO와 NO의 K-꺾질 근접 끝머리 미세구조를 비교하는 것이었다.²⁰ 첫 번째 NEXAFS 측정의 중요한 선행조건은 단일에너지의 고강도 연 x-선 방사광의 가용성과^{21,22} 생성전자 검출기술의^{21,23-26} 개발이었다. 1981년 출판에는 표면의 분자배향(molecular orientation)을 결정하는데 사용되어지는 근접 끝머리 공명의 편광 의존성에 대하여 주로 논의하였다. Ni(100)위의 CO, NO, N₂에 대한 NEXAFS 스펙트럼의 보다 상세한 연구는¹² 1982년에 출판되었는데, Davenport와²⁷ Wallace, Dill의²⁸ 이론을 따라 공명의 각도 의존성에 대한 방정식을 유도하고 측정된 NEXAFS 공명의 에너지론을 자유 분자에 대하여 논의하고 있다.

1983년에는 Cu(100)위의 CO, HCOOH, CH₃OH 등의 연구를²⁹ 통해서 σ -공명(σ -resonance)의 위치가 분자내 화학결합 길이의 정확한 측정기준이 되며, 낮은 에너지 π -공명의 존재 및 그 크기와 연동하여 화학결합 복합화(bond hybridization)를 알려준다. 이 연구로 분자내 구조와 화학결합에 대한 NEXAFS의 민감성이 확립되었다. 같은 해에 NEXAFS는 Pt(111) 위에 화학 흡착된 벤젠(C₆H₆)과 피리딘(C₅H₅N)과 같은 방향족 고리(aromatic ring)의 연구에³⁰ 처음으로 적용되어 이들 분자의 배향이 즉시 결정될 수 있음을 보여주었다.

1984년에는 기체와 화학 흡착된 분자에 대한 스펙트럼 사이의 매우 유사한 특징은 σ -공명 위치와 화학결합 길이 사이의 상관관계에 세심한 관측을 이끌었다. 낮은 원자 번호 분자의 K-꺾질 ISEEL 스펙트럼에 대한 방대한 데이터를 이용하여 간단한 실험적 상관관계가^{31,32} 성립되었으며, Stöhr 등에³³ 의해 화학 흡착한 탄화수소(hydrocarbon)에 확장되었다. 특히 상관관계의 선형적 특성 때문에 화학결합 길이가 흡수의 시작점으로부터 σ -공명 위치까지의 간격 측정으로 간단히 구해질 수 있다고 지적하고 있다.

1984년에서 1986년까지는 Pt(111) 표면 티오펜(thiophene)의 탈황과정,³⁴ Pt(111) 표면 에틸렌(ethylene)의 에틸리딘(ethylidene)으로의 구조 전이,^{35,36} Na에 기인한 Pt(111) 표면 CO의 화학결합과 화학결합 길이 변화,³⁷ Pt(111) 표면의 메탄티올(CH₃SH)의 분해로부터 진기한 중간물질의 관측,³⁸ Ag(111) 표면 피리딘(pyridine)의 도포 범위에 따른 상전이 등과³⁹ 같은 중요한 표면과학 문제들을 해결하기 위해 NEXAFS의 사용이 시도되어졌다.

NEXAFS 장비의 중요한 개발이 첫 번째로 황의 K-꺾질(2470 eV)^{40,41} 그리고 탄소의 K-꺾질(285 eV)에^{42,43} 대한 형광 검출법의 소개와 함께 1985-1986년 동안에 일어났다. 이 형광 검출법은 반응조건 아래의 압력환경에서 NEXAFS 연구를 가능하게 하였다. 1986년 이후로 주된 개발은 표면 위의 폴리머 박막을 포함한 점점 더 복잡한 분자들에 대한 NEXAFS의 응용과⁴⁴⁻⁵⁴ 상세한

이론적 계산을^{55,56} 통한 이들 스펙트럼의 이해에 있다. 이들 연구로부터 도출된 결론은 복잡한 분자의 스펙트럼이 이원자(diatom)나 보다 큰 기능 소집단(functional subgroup) 스펙트럼의 중첩에 의한 간단한 기초단위 개념(building block picture)으로 설명될 수 있다는 것이다.⁵⁶⁻⁵⁸ 또 하나의 중요한 발전은 새로운 연 x-선 단색화 장치(monochromator)의 개발로^{59,60} 가능하게 된 높은 에너지 분해능(≈ 50 meV)으로 응집체, 물리흡착 및 화학 흡착한 분자의 진동 미세구조(vibrational fine structure)를^{61,62} 규명할 수 있는 연구이다. 이러한 연구들 역시 O₂ 분자 K-꺾질 스펙트럼에서 σ^* -공명의 강한 교환분할(exchange splitting) 등 자기효과와 규명을 위한 것이었다.⁶³ 이러한 모든 연구들로부터 NEXAFS는 광범위한 분자계의 연구에 적용될 수 있음을 명확하게 알 수 있으며, 다음 절에서 원리, 방법 및 NEXAFS 스펙트럼의 특징들에 대해서 기술할 것이다.

4. NEXAFS 스펙트럼의 특징

고체나 화합물의 화학적 정보는 x-선 흡수끝머리 영역의 독특한 스펙트럼 특색으로부터 얻어질 수 있다. **그림 7**에서 보여주는 것과 같이 x-선 흡수 스펙트럼은 원자 주위의 화학적 환경정보를 정확하게 제공해 준다. 이 기술은 앞에서도 언급하였듯이 연 x-선 영역에서의 흡수스펙트럼은 NEXAFS로 알려져 있으며, 경 x-선 영역에서의 흡수스펙트럼은 XANES로도 알려져 있다. 특히, NEXAFS는 표면에 결합된 낮은 원자번호 분자의 구조를 규명하기 위하여 1980년대에 개발된 기술이다. “낮은 원자번호 분자”라는 표현은 수소, 탄소, 질소, 산소, 불소와 같은 중요한 원자 집합체를 포함하는 대부분의 유기분자를 지칭한다. 이러한 분자들이 표면과학에 특히 중요한 역할을 하기 때문이다. 그러나 NEXAFS가 표면에 흡착된 분자와 관련된 모든 구조문제를 해결해 줄 수는 없으며, 다른 대부분의 분석기술과 마찬가지로 고유의 장점과 단점을 가지고 있다. NEXAFS는 K-꺾질(K-edge) 에너지를 통해 고유의 원소를 선택하고 분자내 결합, 표면원자와 이웃원자의 결합 등을 찾아낼 수 있다. 예를 들면, **그림 8**과 같이 탄화수소에서 C-C, C=C, C \equiv C, C-H 결합과 같이 분자에서 특

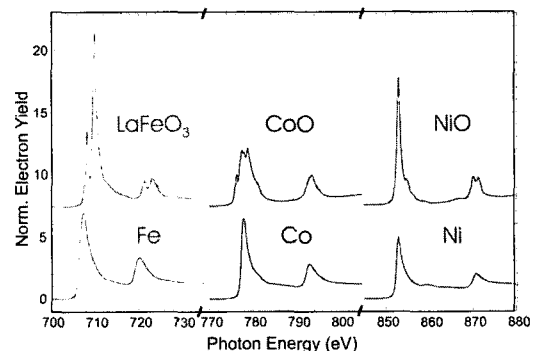


그림 7. L-edge x-ray absorption edge spectra of Fe, Co and Ni in the form of the elemental metals and as oxides. Two main structures are called the L₃ (lower energy) and L₂ absorption edges. These give informations on the chemical environment of the atoms.⁶⁴

정 결합의 존재를 검출해 낼 수 있으며, 분자내 결합의 길이를 결정할 수 있으며, 고체나 표면 위의 기능집단(functional group)이나 분자의 정확한 위치를 유도해 낼 수 있다.

NEXAFS 스펙트럼은 고체나 화합물의 화학적 정보를 얻기 위한 범용 측정 방법인 기존의 x-선 광전자 분광(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 스펙트럼과는 많은 차이점을 가지고 있다. **그림 9**에 폴리이미드(polyimide)에 대하여 측정한 XPS와 NEXAFS 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. 측정 방법에서 XPS는 일정한 에너지의 x-선을 사용하여 방출된 광전자의 운동에너지를 측정하여 방출된 광전자의 운동에너지에 따른 방출 광전자의 수를 나타낸 스펙트럼으로 표시된다. 방출되는 광전자의 스펙트럼은 중심 준위의 전자구조와 밀접하게 연관되어 있어 XPS 스펙트럼은 초기상태(initial state)를 반영하게 된다. 반면, NEXAFS는 입

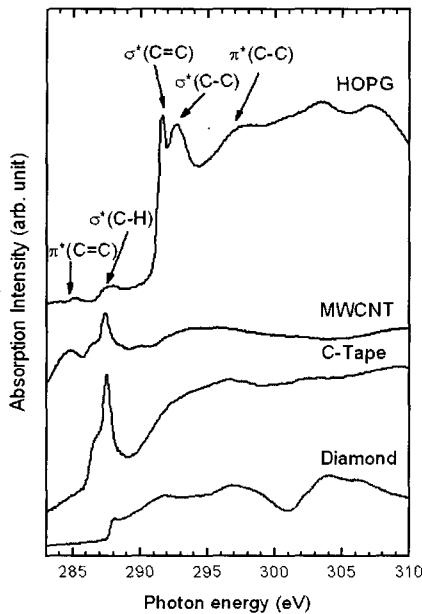


그림 8. Carbon *K*-shell NEXAFS spectra of highly oriented pyrolytic graphite, multi-walled carbon nanotube, carbon conductive tape, and single crystal diamond. The position of NEXAFS peak is the characteristics of bonding nature.

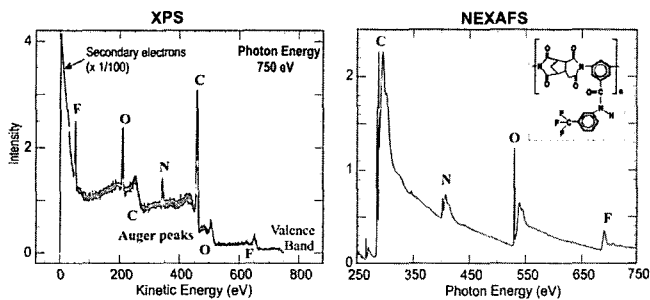


그림 9. Comparison of XPS and NEXAFS spectra for a polyimide polymer, whose structural formula is shown in the white inset. In case of XPS, photon energy is fixed, emitted photoelectron intensity is measured, and the spectrum is presented with the electron kinetic energy vs emitted intensity. While NEXAFS, photon energy is scanned, absorbed x-ray intensity is measured, and the spectrum is presented with the photon energy vs absorbed intensity.⁶⁴

사하는 x-선의 에너지를 계속적으로 변화시키면서 흡수되는 x-선의 양을 측정하여 입사하는 x-선의 에너지에 따른 흡수 x-선의 양을 나타낸 스펙트럼으로 표시된다. 흡수되는 x-선의 스펙트럼은 중심준위의 전자구조뿐만 아니라 진공준위 근처의 π^* -궤도 및 σ^* -궤도 및 가전자대 위의 비어있는 양공의 구조에 크게 좌우되므로

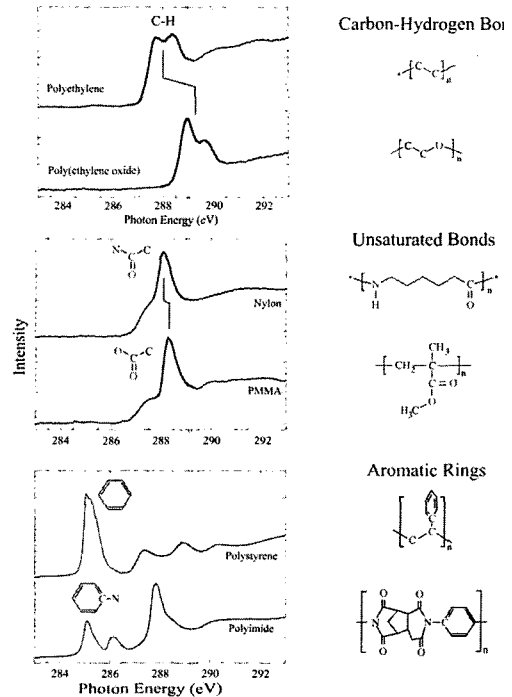


그림 10. Carbon *K*-shell NEXAFS spectra from basic building blocks of carbon compounds, revealing the sensitivity to molecular functional groups.⁶⁴

Chemical Shift of C=O π Resonance

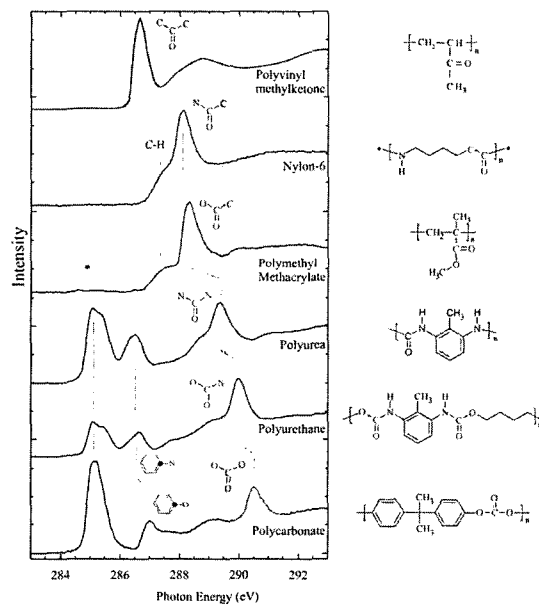


그림 11. Chemical shift of carbon *K*-shell C=O π -resonance NEXAFS spectra for different carbon compounds.⁶⁴

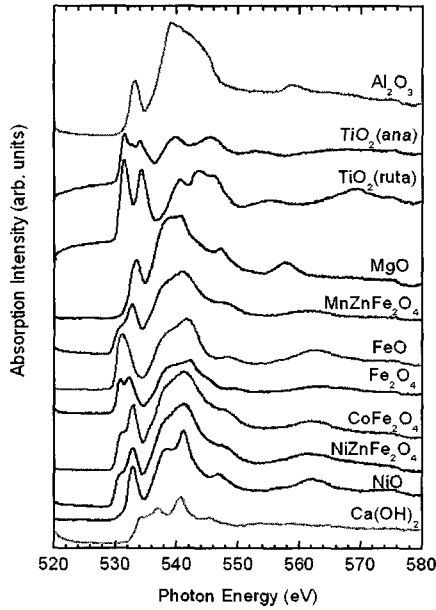


그림 12. Oxygen K-shell NEXAFS spectra for various oxide materials.

NEXAFS 스펙트럼은 최종상태(finial state)의 영향을 크게 반영하게 된다.

그림 10과 같이 탄소원자와 결합한 원자의 종류와 결합구조에 따라 탄소 K-꺾질 NEXAFS 스펙트럼이 다르게 나타나고 있음을 보여준다. 그림 11은 탄소원자와 결합한 원자의 종류와 결합구조에 따라 탄소 K-꺾질 C=O(π -공명 NEXAFS 스펙트럼)의 화학적 이동을 보여준다. 또한 그림 12과 같이 다양한 산화물에서 산소가 결합하고 있는 원자의 종류에 따라 산소의 K-꺾질 NEXAFS 스펙트럼의 고유한 모양을 보여주기도 한다. 또한 자유분자와 화학 흡착된 분자의 스펙트럼을 비교함으로써 어떤 궤도가 화학흡착 결합에 관여하는지를 알려준다. 반면, 원자 흡착물-기판 사이의 상세한 근원에 대한 정보는 주지 못한다. 그럼에도 NEXAFS는 이론 및 실험적인 수월함과 함께 중요한 정보를 제공해 주는 강력한 표면구조 분석기술로서 이용되어지고 있다.

5. x-선 흡수 과정

입사되는 x-선의 에너지가 흡수끝머리 근처에 도달하면, x-선 흡수에 의해 속준위(core-level)로부터 들뜬전자(excited electron)가 이온화 문턱에너지(ionization threshold energy) 근처의 비어있는 원자가전자(valance electron) 상태로 전이하게 된다. 중심양공(core hole)의 수명이 길면 속준위의 고유에너지 폭은 좁으며, 따라서 흡수스펙트럼의 봉우리의 위치, 모양, 세기 등은 전자가 들뜨게 되는 비어있는 상태(unoccupied state)의 에너지 분포를 정확하게 나타내 준다. 그림 13은 3d 전이금속의 x-선 흡수끝머리 형태가 상태밀도(density of state)의 비어있는 양공(empty hole)에 의해 나타남을 보여주는 개념도이다. 상태밀도는 흡수원자의 결정구조 예를 들면, 유기화합물에서 탄소원자가 포함되는 화학결합의 상태에 따라 결정되는 탄소궤도의 강한 흡수

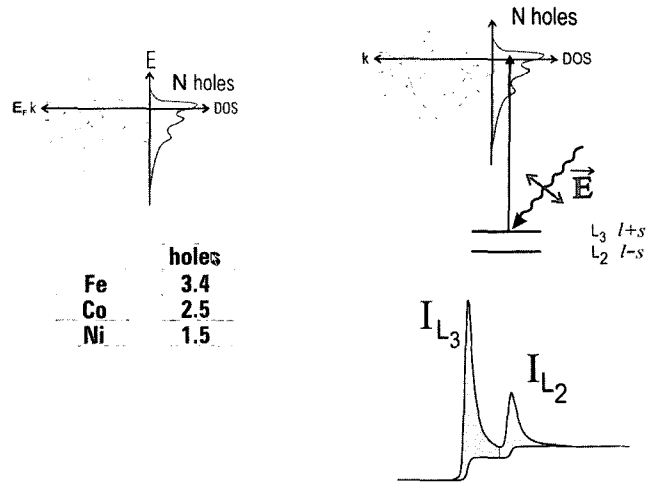


그림 13. Schematic diagram showing that the shape of the absorption edge in 3d transition metal corresponding to the number of empty holes in the density of states. In real measurement, the peak intensity of absorption edge varies according to the number of empty holes.⁶⁴

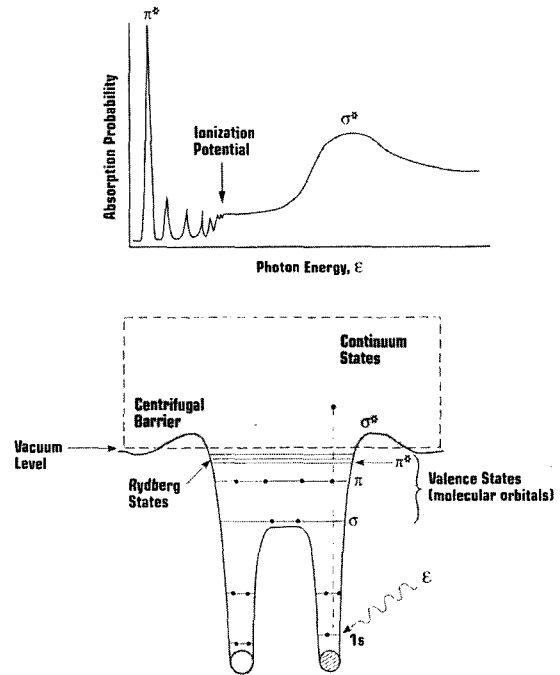


그림 14. Schematic diagram of a diatomic molecule showing that the peaks observed in the near-edge x-ray absorption spectrum corresponding to unoccupied valence states to which core electrons are excited. These valence states may be modified by crystal-field effects in the solid state and by their participation in chemical bonding. The NEXAFS spectrum is thus a striking signature of the structural environment and chemical state of the absorbing atom.¹⁸

에 의해 독특한 스펙트럼이 나타나게 된다. 전이금속에서는 팔면결정(octahedral) 또는 사면결정(tetrahedral) 등의 국소 대칭성(local symmetry)과 결정장(crystal field)의 세기가 흡수스펙트럼에 크게 영향을 미친다. 그림 14은 이원자분자의 속전자(core electron)가 들뜨게 되는 비어있는 원자가전자 상태(unoccupied

valance state)와 그에 해당하는 NEXAFS 스펙트럼에 대한 개념도를 보여준다. 원자가전자 상태는 고체의 결정장과 화학결합의 참가상태에 의해 변형되어질 수 있으며, 따라서 NEXAFS 스펙트럼은 화학적 및 구조적 특징을 제공해 준다.

일반적으로 NEXAFS 스펙트럼은 그림 15과 같이 흡수하는 광전자의 수는 x-선 흡수 단면적에 비례하고 따라서 생성되는 속양공(core hole)과 광전자(photoelectron)의 수에 비례하므로 x-선 흡수에 의해 방출되는 광전자와 Auger전자 또는 형광(fluorescence)을 검출하여 얻을 수 있다. 시료의 형태에 따라 크게 두 가지 방법으로 측정한다. 그림 16과 같이 시료의 두께가 얇은 경우는 시료를 투과한 x-선의 세기를 직접 측정함으로써 흡수분광 스펙트럼을 측정할 수 있다. 연 x-선 광자의 투과깊이는 대개 0.1~1 μm 이므로 투과측정은 시료내부의 정보를 제공해 준다. 시료가 두꺼운 경우에는 시료의 표면에서 방출되는 전자검출(electron yield detection) 또는 형광검출(fluorescence yield detection)을 통하여 흡수분광 스펙트럼을 측정하는데, 이 두 방법 모두 x-선 흡수에 의해 형성되는 속양공의 존재 확률을 직접 측정하여 흡수율을 측정하게 된다. 광전자, Auger 전자, 수 전자볼트의 이차산란 된 전자 등의 전자방출에 의한 간단한 광전류(photo-current)의 측정은 x-

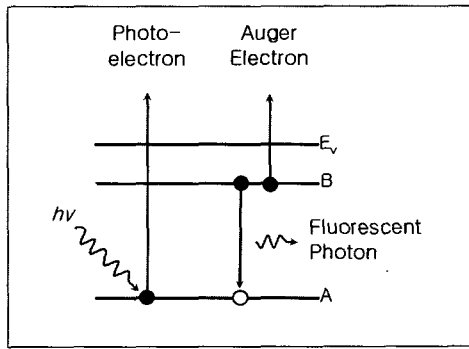


그림 15. Schematic diagram of a photon absorption process resulting in a photoelectron and a core hole. The hole is filled by an electron from a higher shell, either radiatively by emission of a fluorescent photon, or non-radiatively by emission of an Auger electron.

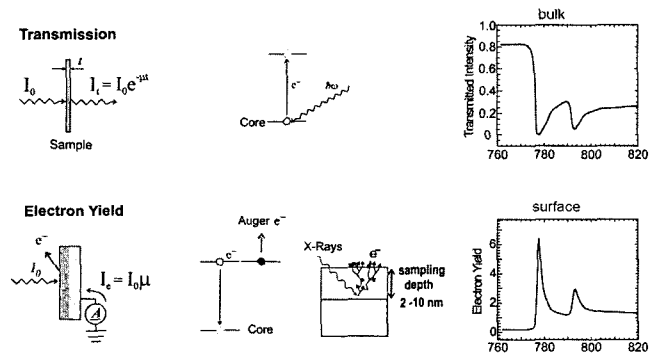


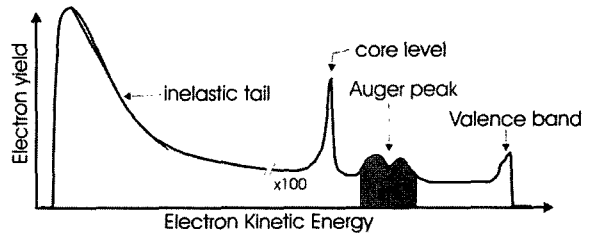
그림 16. NEXAFS measurement techniques according to the thickness of samples. The properties of spectrum for transmission and electron yield detection have been shown. The spectrum measured by the transmission reflects the bulk properties. But the spectrum measured by the electron yield reflects the surface properties of the sample.⁶⁴

선 흡수에 의한 전자방출을 측정하게 되며, 에너지 분해 x-선 검출기(energy resolved x-ray detector)는 x-선 흡수에 의한 형광을 직접 측정한다. 특히 C, N, O 등의 낮은 원자번호 분자의 경우는 fluorescence yield가 Auger electron yield에 비해 훨씬 낮기 때문에 전자방출 측정법을 많이 사용한다. 전자방출 측정과 형광 측정은 시료의 검출 깊이가 다르다. 대개 전자방출의 경우는 2~10 nm이며 형광의 경우는 1 μm 까지의 정보를 검출하게 된다. 또한 표면에 민감한 측정을 위하여 그림 17과 같이 내부에서 방출되는 같이 낮은 에너지 전자를 제거하기 위하여 partial yield detector (PYD) 등을 사용하거나 시료에 바이어스 전압(bias voltage)을 인가하거나 전자에너지 분석기(electron energy analyser)를 이용하여 Auger 전자만을 직접 측정하는 방법을 사용하여 표면민감성을 높이기도 한다.

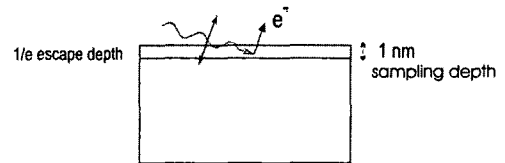
6. X-선 흡수과정에 대한 이론적 표현

6.1 X-선 흡수단면적

그림 15에서 보는 바와 같이 생성되는 양공과 광전자의 수는 흡수되는 광자의 수에 비례하게 되고 따라서 측정된 x-선 흡수 스펙트럼은 x-선 흡수단면적에 비례하게 된다. 원자나 분자의 x-선 흡수단면적 σ_x 는 단위시간당 들뜸상태가 되는 전자의 수를 단위시간당 단위면적당 입사하는 광자수로 나누어 정의한다.⁶⁵ [길이]²의 차원을 가지며 대개 cm^2 이나 barn($1 \text{ cm}^2 = 10^{24} \text{ barn}$)의 단위



Auger Electron Yield



Total Electron Yield

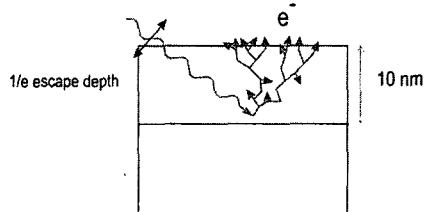


그림 17. Properties of probing depth for total electron yield (TEY) detection and Auger electron yield (AEY) detection. In order to improve the surface sensitivity in Auger electron yield detection, partial yield detector such as retarding energy analyser and cylindrical mirror analyser are used to get rid of the low energy photoelectrons.⁶⁴

를 사용한다. 단면적은 시간의존 조화진드림(time-dependent harmonic perturbation) $V(t) = \bar{V}e^{-i\omega t}$ 에 의해서 $|i\rangle$ 상태에서 $|f\rangle$ 상태로 단위 시간당 전이확률 P_{if} 에 대한 Fermi의 황금률로부터 계산되어 진다. 즉,

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \bar{V} | i \rangle|^2 \rho_f(E) \quad (1)$$

로 표시되며, 여기서 $\rho_f(E)$ 는 최종상태의 에너지밀도이다. K -껍질 들뜸의 경우에는 R_f 는 $1s$ 껍질에서 최종상태 $|f\rangle$ 로 단위 시간당 들뜸상태가 되는 전자의 수이며, 여기서 최종상태 $|f\rangle$ 는 속박상태(bound state) 또는 연속상태(continuum state)가 된다. "단면적"이라는 의미는 대개 광이온화(photoionization)를 의미하므로 여기서는 최종상태 $|f\rangle$ 가 이온의 퍼텐셜 내에 있는 자유전자에 해당하는 연속상태를 나타낸다고 가정할 수 있으므로 먼저 고려하고자 한다. 중성원자나 분자의 퍼텐셜에 속박된 상태의 들뜬전자에 해당하는 속박된 최종상태와 관련된 내용은 다음 절에서 다루기로 한다.

주어진 광자에너지에서 전 x-선 흡수단면적을 구하기 위해서 $\hbar\omega$ 보다 작은 결합에너지는 가지는 모든 껍질에 대한 합을 구해야 한다. 그러나 내부껍질 들뜸 에너지에 대해서 외부껍질의 모든 전자는 일정한 흡수단면적을 가지고 있으며 내부껍질에 대한 부분흡수 단면적이 NEXAFS에 주로 작용하기 때문에 간단히 하기 위해 외부 껍질이 단면적에 기여하는 부분은 무시하여도 된다. 내부들뜸은 전기장벡터 E 와 벡터퍼텐셜 A 인 전자기파에 의해 일어난다. Coulomb 게이지에⁶⁶ 의하면 두 양은

$$E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} \quad (2)$$

와 같이 연관되어 있다. 벡터퍼텐셜은 파수벡터 k , 주파수 ω , 단위벡터 e 로 표시되는 평면 전자기파의 형태로

$$A = eA_0 \cos(k \cdot x - \omega t) \quad (3)$$

$$= \frac{A_0}{2} (e^{i(k \cdot x - \omega t)} + e^{-i(k \cdot x - \omega t)})$$

와 같이 쓸 수 있다. 파수벡터의 크기는 $|k| = \hbar\omega/\hbar c = 2\pi/\lambda$ 의 관계에 따라 광자에너지 $\hbar\omega$ 와 x-선의 파장 λ 와 연관되어 있다. 식 (2)와 (3)은 E 와 A 가 공간성에서 동일선상에 있으며 크기가 $E_0 = A_0\omega/c$ 로 연관되어 있음을 보여준다. 이러한 평면파에 의한 광자전속, F_{ph} 즉 단위시간당 단위면적당 광자의 수는 전자기장의 에너지 전속을 광자의 에너지로 나누어 구할 수 있다.

$$F_{ph} = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi\hbar c} = \frac{E_0^2 c}{8\pi\hbar \omega} \quad (4)$$

그래서 앞에서 정의한 x-선 흡수단면적은 다음과 같이 구해진다.

$$\sigma_x = \frac{P_{if}}{F_{ph}} \quad (5)$$

이제 P_{if} 를 구해 보자. 전하량이 $-e$ 이고 질량이 m 인 스핀이 없는

입자와 전자기장의 상호간섭을 나타내는 주된 건드림 항은⁶⁷⁻⁶⁹

$$V(t) = \frac{e}{mc} A \cdot p \quad (6)$$

로 표시되며, 여기서 $p = \sum p_i$ 는 전자의 선운동량 연산자이다. 식 (6)과 식 (3)을 식 (1)에 대입하고 식 (3)의 시간 의존항 $e^{-i\omega t}$ 만이 에너지를 흡수하는 전이를 일으키고 나머지 항들은 원자가 양공을 가진다면 전자나 광자의 방출만 일으킨다는 사실은 인지하면 단위 시간당 전이확률을 구할 수 있다.

$$P_{if} = \frac{\pi e}{2\hbar m^2 c^2} A_0^2 |\langle f | e^{ik \cdot x} e \cdot p | i \rangle|^2 \rho_f(E) \quad (7)$$

지수전개의 첫 번째 항만을 고려하는 쌍극자근사(dipole approximation)를 이용하면 식 (7)을 간단히 할 수 있다. 이 근사는 $k \cdot x \ll 1$ 또는 x-선의 파장 λ 에 대해서 $|k| \ll \lambda/2\pi$ 를 가정한다. $\hbar\omega = 550 \text{ eV}$ 에서 산소 K -껍질 들뜸의 경우 파장은 $\lambda/2\pi = 3.6 \text{ \AA}$ 이므로 K -껍질의 직경을 밝혀주는 $|x|$ 는 Bohr 반경 $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ 과 원자번호 Z 로부터 $|x| = 2a_0/Z = 0.13 \text{ \AA}$ 을 계산할 수 있으며 쌍극자근사가 잘 맞음을 알 수 있다. 따라서 x-선 흡수단면적의 최종 결과를 얻을 수 있다.^{65,69}

$$\sigma_x = \frac{4\pi^2 \hbar^2 e^2}{m^2 \hbar c \hbar \omega} \frac{1}{2} |\langle f | e \cdot p | i \rangle|^2 \rho_f(E) \quad (8)$$

최종상태의 에너지밀도에 대한 표현 $\rho_f(E)$ 는 파동함수의 규격화에 의존한다. 속박상태는 단위규격화를 가지지만 연속상태는 광전자의 운동에너지 E 의 Dirac 델타함수에 규격화된다.⁷⁰ 광전자에 대한 평면파 묘사가 과도하게 단순화되어 특히 문턱에너지 근처에서⁷¹ 정확한 단면적을 알려주지 못한다고 알려져 있지만, 연속상태의 규격화와 σ_x 의 차원을 알아보기 위하여 사용해 보자. 간단히 하기 위해 단일전자 모형에 식 (8)을 계산해 보자. 광전자 파동함수는

$$|f\rangle = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(iq \cdot r) \quad (9)$$

와 같이 쓸 수 있다. 여기서 q 는 광 방출된 전자의 파수벡터이며 함수는 길이 L 인 큰 정육면체로 체적 규격화되어 있다. 자유전자 파동함수의 체적규격화는 식 (8)의 쌍극자 행렬요소가 간단히 p^2 의 차원을 가지는 것처럼 초기 속상태 $|i\rangle$ 를 규격화하는 것과 유사하다. 식 (9)로 주어진 평면파의 경우 단위에너지 당 최종 상태밀도에 대한 표현은 유사하게 다음과 같다.⁷²

$$\rho_f(E) = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \frac{mq}{\hbar^2} \quad (10)$$

식 (8)에 따라 σ_x 의 차원을 간단히 확인해보면 단면적은 실제 면적의 단위로 주어짐을 알 수 있다. 첫 번째 항 $4\pi^2 \hbar^2/m^2$ 은 [에너지 \times 길이²/질량]의 차원을 가지며, 두 번째 항 $e^2/\hbar c = 1/137.04$

는 무차원의 미세구조 상수이며, 세 번째 항 $1/\hbar\omega$ 와 마지막 항 $\rho_f(E)$ 는 [1/에너지]의 차원을 가지며, 행렬요소는 p^2 , 즉 [에너지×질량]의 차원을 가진다.

6.2 광 진동자 세기(Optical Oscillator Strength) 및 합 규칙(Sum Rule)

속박상태로의 전이와 공명의 세기에 대해서 논의하기 위해서 무차원 양인 광 진동자 세기 f 를 정의하는 것이 편리하다. 광 진동자 세기 f 는 식 (10)에 의하면 x-선 흡수단면적과 관련이 있다.⁷³ 즉,

$$\sigma_x(E) = C \frac{df}{dE} \quad (11)$$

여기서 $C = 2\pi^2 e^2 \hbar / mc = 1.1 \times 10^3 \text{ Mb eV}$ 이다. f 가 단면적의 에너지 적분이므로 진동자 세기는 공명의 세기를 측정하는 것이며, 속박상태 전이의 세기는 보통 “ f 숫자(f number)” 불리며 다음과 같다.

$$f = \frac{2}{m\hbar\omega} \left| \langle f | e \cdot p | i \rangle \right|^2 \quad (12)$$

계산된 속박상태 및 연속상태 세기와 측정된 스펙트럼을 비교하는 경우에 서로 규격화하기 위해 많은 주의가 필요하다.

일반적으로 연속구조는 장치 분해능보다 넓기 때문에 계산된 연속상태 단면적은 실험결과와 바로 비교가 가능하다. 속박상태 전이에 대한 계산된 진동자 세기는 식 (11)과 에너지밀도의 도입으로 단면적으로 변환할 수 있다.^{65,74,75}

$$\sigma_x = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mc} f \rho_b \quad (13)$$

여기서 $\rho_b(E)$ 는 최종상태의 속박상태(bound state) 에너지밀도이다. 들뜸에너지가 이온화퍼텐셜(ionization potential, IP)에 접근함에 따라 속박상태 단면적은 **그림 1-20(a)**의 헬륨기체에서의 K -껍질 들뜸에 대해서 보여주듯이 밀집된 리드베리 상태(Rydberg state)를 통과하여 연속상태(continuum state) 단면적에 합쳐지게 된다. $\rho_b(E) = \rho(E)$ 라 두면 IP에서 식 (13)은 식 (8)에서 주어진 연속상태 단면적과 공식적으로 동일하다. 단면적 대 에너지 그림에서 속박상태 공명의 높이는 σ_x 와 $1/\rho_b$ 의 곱에 의해서 주어지므로 봉우리의 세기 또는 넓이는 진동자 세기와 같다. 띄엄띄엄 전이(discrete transition)는 매우 좁으며 측정된 봉우리의 높이는 봉우리의 모양과 폭과 관계된다. 이러한 사실은 **그림 18**에서 보여주는 헬륨과⁷⁵ 아르곤의^{76,77} K -껍질 스펙트럼에서 리드베리(Rydberg) 전이를 비교함으로써 확연히 밝혀준다. 스펙트럼에서 띄엄띄엄 공명의 폭은 최종상태 전자의 로렌츠형 수명폭(lifetime width)에 의해서 대부분 결정되며 가우스형 장치확장에 의한 영향은 미미하다. 그래서 아르곤의 보다 큰 수명폭^{78,79}이 IP에서 리드베리 봉우리의 높이를 연속상태보다 감소시킨다. 그러므로 실험과 이론의 비교는 계산된 진동자 세기를 봉우리의 면적, 즉 진동자 세기를 일정하게 유지하면서 적당한 모양의 봉우리로 변환하는 것이 필수적이다.

띄엄띄엄상태(discrete state)과 연속상태 진동자 세기는 몇

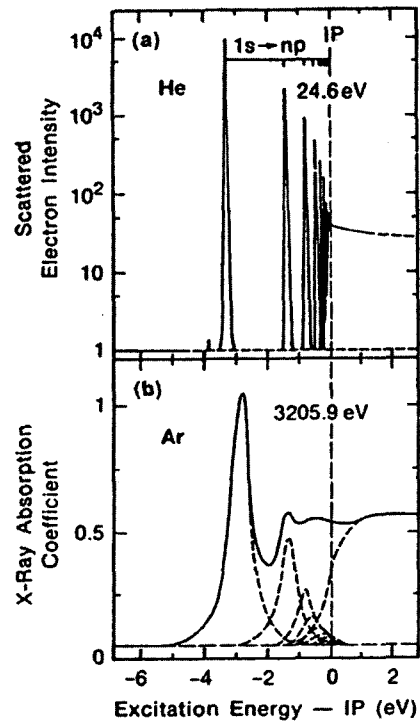


그림 18. Illustration of the $1s \rightarrow np$ Rydberg series in helium and argon gas, merging into the ionization continuum at the $1s$ ionization potential(IP). (a) High resolution(FWHM ≈ 20 meV) electron energy loss spectrum of 25 keV electrons recorded in the dipole excitation limit of small momentum transfer, near the K -shell excitation threshold(IP=24.6 eV) in He gas.⁷⁵ (b) X-ray absorption spectrum of Ar gas near the K -shell threshold(IP=3205.9 eV).^{76,77} Also, shown as dashed curves in a fit using Lorentzians to describe the Rydberg resonances at the IP. In both spectra the width of the Rydberg peaks originate mainly from the final state lifetime, the instrumental broadening being small.

가지의 중요한 합 규칙(sum rule)을^{73,80,81} 만족시키는데 가장 잘 알려진 것이 *Thomas-Reiche-Kuhn* 합규칙이다. 원자나 분자 내의 전자에 대해서 모든 다른 상태 즉, 띄엄띄엄과 연속상태, 채워진 상태와 빈 상태로의 모든 전이에 대한 진동자 세기의 합이 1이 됨을 나타낸다. 따라서 이것은 원자나 분자의 전자 들뜸상태(electron excited state)에 대한 전체 진동자 세기는 원자나 분자에 있는 전자수 N 과 같음을 나타낸다. 즉,

$$\sum_n f_n + \int_{IP}^{\infty} \frac{df(E)}{dE} = N \quad (14)$$

여기서 첫 번째 항은 IP 아래 즉, 흡수끝머리에서 원자나 분자의 다양한 전자껍질에서 발생하는 띄엄띄엄 공명의 세기를 나타내며 두 번째 항은 IP 위의 세기를 나타낸다. 그래서 스펙트럼의 띄엄띄엄 부분을 포함하여 $df(E)/dE$ 를 에너지의 함수로 그려보면 곡선 아래의 면적은 원자나 분자에 있는 전자의 수에 비례한다. 식 (14) 역시 원자의 K -껍질에 대해서는 근사적으로 잘 맞다. 그러나 실제에 있어서 채워진 가전자 궤도로의 들뜸은 Pauli 원리에 의해 배척되기 때문에 N 값은 기대값 2보다는 작다.

이제 원자나 분자가 이온화 되지 않는 속박상태(bound state)

전에 대해 전자 들뜸의 에너지에 대해서 고려해 보자. K -껍질 들뜸 스펙트럼에 관한 중요한 양은 $1s$ 의 전자를 진공준위(vacuum level) 위쪽의 연속상태(continuum state)로 들뜨게 하는데 필요한 최소한의 에너지로 정의되는 $1s$ 이온화 퍼텐셜이다. 원자나 분자내의 전자 i 에 대한 이온화 퍼텐셜 $IP(i)$, 또는 결합에너지 $E_b(i)$ 는 일반적으로 광전자 분광(photoelectron spectroscopy, PES)에⁸² 의해서 측정되어진다. 즉, 입사에너지 $\hbar\omega$ 와 광전자의 운동 에너지 E_{kin} 사이의 차이이며 PES 스펙트럼에서 봉우리 에너지의 차이 $IP(i) = E_b(i) = \hbar\omega - E_{kin}$ 로 구해진다. K -껍질 x -선 흡수에서 $1s$ IP는 연속상태로 들뜨게 하기 위한 문턱에너지이다. X -선 흡수 스펙트럼에서는 전이가 관측되는 최저의 에너지가 IP 보다 낮은 광자에너지에서 일어난다. 따라서 이들 속박상태 전이는 진공준위 아래의 최종상태를 포함한다. 이들 상태는 원자나 분자의 Schrödinger 방정식의 해로서 자연스럽게 나타나며, **그림 18**에서와 같이 예리한 전봉우리(pre-peak)를 만들어내는 잘 알려진 리드베리 궤도(Rydberg orbital)에 해당된다. 마찬가지로 속준위가 들뜬 분자에서 채워지지 않았거나 비어있는 분자궤도도 진공준위보다 낮은 궤도 에너지를 가질 수 있으므로 이들 궤도로의 전이도 $1s$ IP 보다 작은 들뜸 에너지를 필요로 한다. 따라서 다양한 형태의 원자 및 분자에 대한 초기상태인 $1s$ 의 파동함수와 최종상태인 속박 상태 및 연속상태에 대한 파동함수 정보를 이용한다면 K -껍질 스펙트럼을 계산할 수 있다. 따라서 근사를 이용한 준경험적 계산들을 수행하여 NEXAFS 스펙트럼을 해석하려고 시도하고 있다. 그러나 NEXAFS 스펙트럼에 대한 간단한 이론적인 개념을 가지고 NEXAFS 스펙트럼을 완전히 해석하는 것은 아주 어려운 일이다. 모든 스펙트럼 특성에 대한 *ab initio* 계산과 같은 정확하고 정밀한 계산은 여전히 어려우며, 시간이 많이 필요로 할 뿐만 아니라 심지어는 항상 믿을 수 있는 것도 아니다. 이러한 상황이 점점 개선되고 있으며, 어떤 결합궤도 또는 구조적 특성이 어떤 스펙트럼 특성을 나타내는지 설명하는데 이러한 계산은 여전히 도움이 될 수 있지만 현재로서는 이러한 계산을 이용한 NEXAFS의 정량적 해석은 찾기가 쉽지 않은 실정이다.

7. 융합 분석기술의 발전과 전망

고기능 첨단 재료의 세계인 오늘날 연구자들에게 시료의 넓은 영역에 대한 평균을 관찰하기 보다는 시료의 국부단위에서 마이크로미터, 심지어 나노미터 영역에서의 측정이 요구되어지고 있다. 집적 회로의 원형이 가장 명백한 시료를 제공하고 있다. 더욱이 과학자들이 구조재료의 특성을 향상시키기 위하여 흔히 혼합하는 다양한 첨가물들이 모재와는 다른 구조와 조성을 가지는 이차상 입자로서 살포하여지며, 이들의 분포와 화학적 결합에 대한 분석은 보다 더 우수한 소재개발의 초석이 될 수 있다.

한편, 원자 속준위에 대한 x -선 흡수분광(NEXAFS)과 광전자 분광(PES)은 복합체나 표면으로부터 원소 조성, 화학적 결합 상태, 원자구조 정보 등을 측정하기 위해 잘 개발된 분석도구이나 충분한 공간 분해능(spatial resolution)을 제공하지 못하고 있다. 그러나, 최근 방사광원의 밝기가 극적으로 향상되고, x -선 광학장치의 개발로 수 백 옴스트롬 크기의 점적(spot)으로 집중할 수 있게 됨에

따라 연구자들은 이러한 x -선 분광측정을 미시적 규모(microscopic scale)로 수행하고 있다. 즉 분광현미경(spectromicroscopy)으로 알려지고 있는 x -선 분광과 현미경이 결합한 새로운 접근이 시도되고 있다. 분광현미경은 x -선 분광기술의 모든 장점들(화학적 민감성, 들뜸 에너지의 가변성, 조사 손상의 최소화, 편광의 가변성 등)을 마이크로미터에서 수 나노미터 정도로 정밀한 공간 분해능으로 제공하고 있다. 이와 같은 짧은 크기에서 연 x -선 분광현미경으로 과학자들은 복합 미세구조 계 및 표면을 포함한 아주 다양한 범위의 물질에 대한 미세 특성 문제들을 규명할 수 있다. 예를 들면, 현재 반도체 산업에서는 크기가 마이크로미터 이하의 소자를 만들고 있으며, 이러한 공간 분해능에서 화학적 분석을 수행하기 위한 x -선 분광현미경의 능력은 주의를 끌만하다. 따라서 재료 분석자들은 극미세 소재와 소자의 화학적, 구조적, 특성들을 연구하는데 이들 기술을 사용할 수 있다. 심지어 방사선에 민감한 유기물을 포함하는 합성소재도 $1 \mu\text{m}$ 정도의 크기로 연구할 수 있다.

그림 19에 대표적인 분광 현미경 측정 결과로서 탄소의 K -껍질 특성 x -선 흡수 봉우리 근처의 에너지에서 각각 C-N 결합의 π^* -공명 스펙트럼의 최저점과 최고점의 에너지에 해당하는 x -선을 이용하여 측정된 분광현미경 사진이다. 여기서 폴리우레탄 모재에 있는 우레탄 기저의 polyisocyanate-polyaddition(PIPA) 입자로부터 마이크로미터 이하 크기의 styrene acrylonitrile(SAN) 입자의 분포를 구별해 낼 수 있게 해 준다.

극도로 집중된 x -선을 시료에 조사하며 시료를 x -y로 움직이면서 전자나 광자를 검출하여 시료를 주사하는 동안 한 화소씩 이

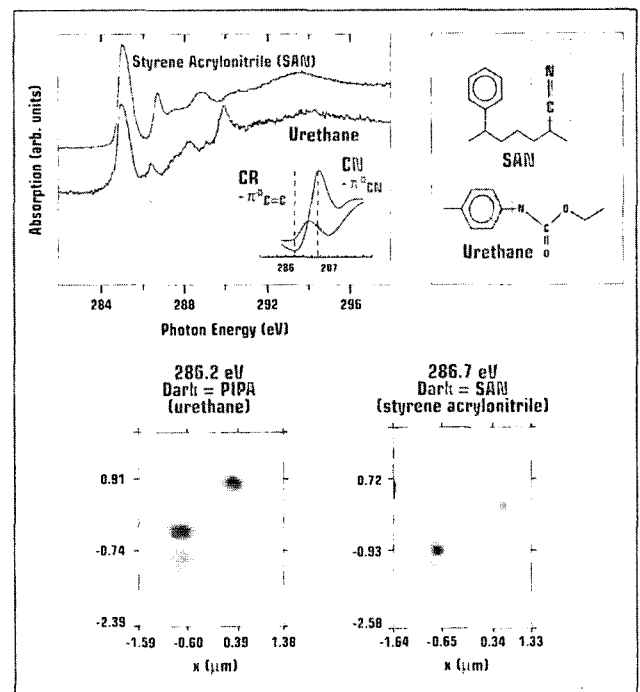


그림 19. X-ray microscopy at photon energy near characteristic x -ray absorption peaks for carbon bond make it possible to differentiate submicron particles of styrene acrylonitrile(SAN) from particles of urethane-based polyisocyanate-polyaddition(PIPA) in a polyurethane matrix.⁸

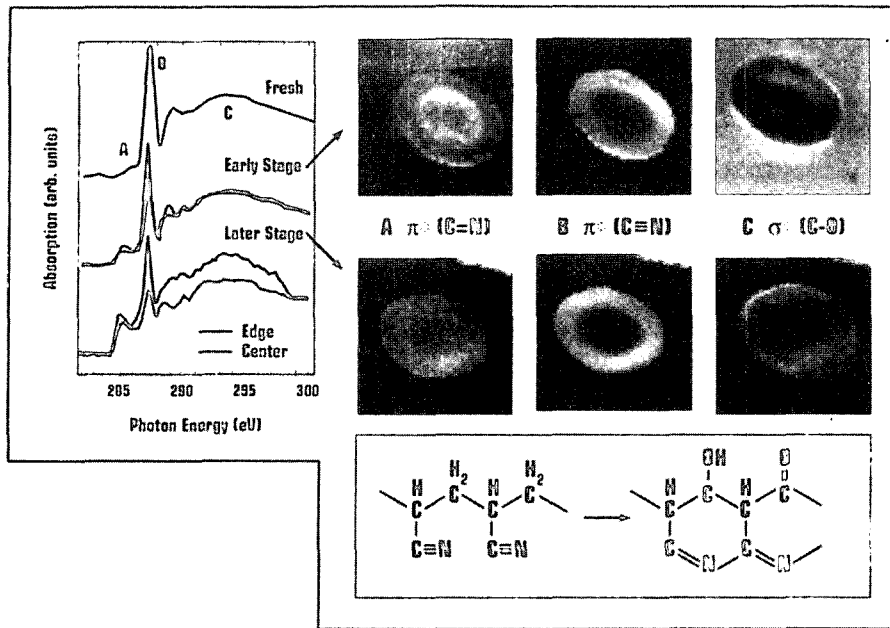


그림 20. In this example of NEXAFS spectromicroscopy, a section of polyacrylonitrile(PAN) fiber about 10 μm in diameter is analyzed by x-ray absorption near the carbon K -edge. Images taken after a heat-treatment process to enhance the fire-retarding capabilities of this materials show contrast due to the distribution of the carbon-oxygen bonds(peaks A, B, and C). Annealing in air causes triple bonds($\text{C}\equiv\text{N}$), which exist uniformly throughout the homogeneous PAN fiber before treatment, to become depleted in the interior, giving rise to a rim structure.⁸⁴

미지를 만들어 미시적 규모에 대한 분석을 수행할 수 있다. 이러한 접근의 측정을 주사 분광현미경(scanning spectromicroscopy)라 하며, 정확한 공간 분해능과 다양한 신호로부터 온 결과의 타당성을 보증할 수 있는 장점이 있다. 이 경우 집중된 x-선 점적의 크기가 공간 분해능을 결정하는데 대개 100 nm 정도의 점적 크기를 가진다. 주사 분광현미경은 생체체, 유기 폴리머 혼합물, 자성매체, 반도체 등 다양한 재료에 응용되어질 수 있다. **그림 20**은 지름이 약 10 μm 인 polyacrylonitrile(PAN) 섬유 단면을 탄소 K -접질 NEXAFS를 이용하여 측정한 주사 분광현미경 화상이다. 이 재료의 발화 저지능력을 향상시키기 위하여 열처리 과정 후 측정된 화상은 C-O 결합(봉우리 A, B, C) 분포에 의한 뚜렷한 차이를 보여준다. 대기 중에서의 열처리는 열처리 전에 균질의 (PAN) 섬유 전체에 균일하게 존재하던 $\text{C}\equiv\text{N}$ 결합을 섬유 내부에는 줄어든게 하여 테두리 구조를 만들게 됨을 보여주고 있다.

이와 같이 새로운 방사광 기술의 개발과 x-선 관련 광학장비의 개발은 보다 더 국부적인 분석을 필요로 하는 첨단 나노과학기술 관련 연구를 수행하기 위하여 방사광의 우수한 특성을 이용한 NEXAFS와 관련한 다양한 융합 분석기술이 더욱 더 발전하게 될 것으로 기대된다.

참고문헌

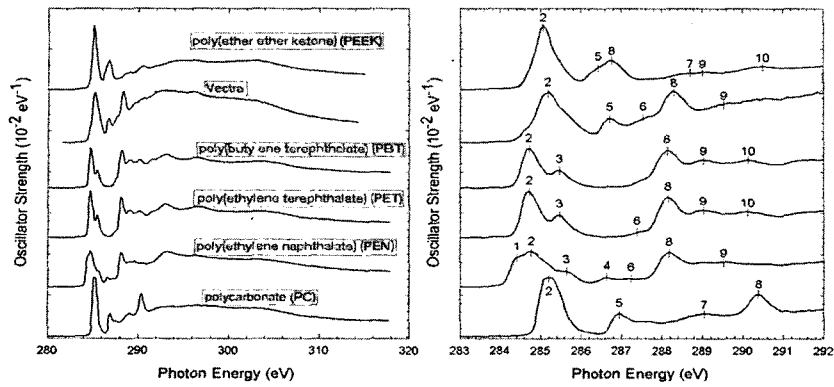
1. W. Kossel, *Z. Phys.*, **1**, 119 (1920).
2. R. de L. Kronig, *Z. Phys.*, **70**, 317 (1931).
3. B. K. Teo and D. C. Joy, eds., *EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications*, Plenum Press, New York, 1985.
4. C. E. Brion, *Comments At. Mol. Phys.*, **16**, 249 (1985).
5. A. P. Hitchcock, *J. Electron Spectrosc.*, **25**, 245 (1982).
6. G. R. Wight, C. E. Brion, and M. J. van der Wiel, *J. Electron*

Spectrosc., **1**, 457 (1973).

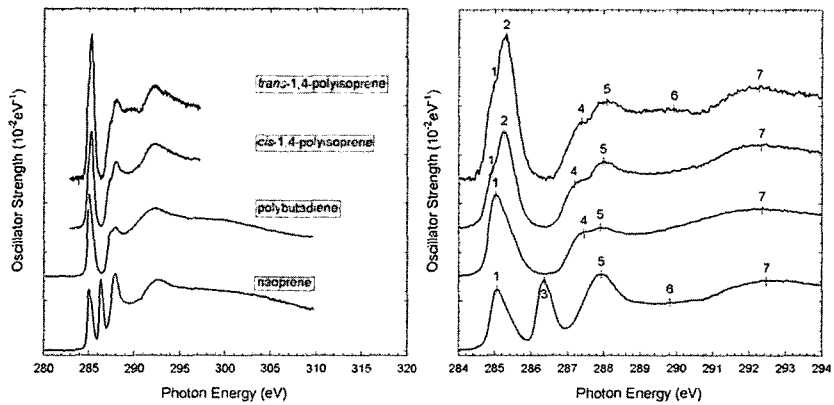
7. J. L. Dehmer and D. Dill, *Phys. Rev.*, **35**, 213 (1975).
8. J. L. Dehmer, D. Dill, and A. C. Parr, In *Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*, ed. by S. P. McGlynn, G. Findly, R. Huebner, Reidel, Dordrecht, 1985.
9. P. J. Durham, In *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, ed. by D. C. Kroningsberger, R. Prins, Wiley, New York, p. 53, 1988.
10. A. Bianconi, In *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, ed. by D. C. Kroningsberger, R. Prins, Wiley, New York, p. 573, 1988.
11. A. Bianconi, *Appl. Surf. Sci.*, **6**, 392 (1980).
12. J. Stöhr and R. Jaeger, *Phys. Rev.*, **26**, 4111 (1982).
13. R. Tatchyn and I. Lindau, International Conference on Insertion Devices for Synchrotron Sources, *Proc. of SPIE* Vol. 582 (1986).
14. J. Stöhr, H. A. Padmore, S. Sanders, T. Stämmler, and M. R. Scheinfein, *Sur. Rev. Lett.*, **5**, 1297 (1998).
15. G. Comelli, J. Stöhr, W. Jark, and B. Pate, *Phys. Rev.*, **37**, 4383 (1988).
16. G. Comelli and J. Stöhr, *Surf. Sci.*, **200**, 35 (1988).
17. G. Comelli, J. Stöhr, C. J. Robinson, and W. Jark, *Phys. Rev.*, **B38**, 7511 (1988).
18. J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
19. J. Stöhr, K. Baberschke, R. Jaeger, T. Treichler, and S. Brennan, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 381 (1981).
20. R. Jaeger, J. Stöhr, T. Treichler, and K. Baberschke, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 1300 (1981).
21. J. Stöhr, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 37 (1979).
22. J. Stöhr, R. Jaeger, J. Feldhaus, S. Brennan, D. Norman, and G. Apai, *Appl. Opt.*, **19**, 3911 (1980).

23. P. H. Citrin, P. Eisenberger, and R. C. Hewitt, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 309 (1978).
24. J. Stöhr, D. Denley, and P. Perfetti, *Phys. Rev.*, **B18**, 4132 (1978).
25. P. H. Citrin, P. Eisenberger, and R. C. Hewitt, *Surf. Sci.*, **89**, 28 (1979).
26. J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau, and P. Pianetta, *Phys. Rev.*, **B20**, 664 (1979).
27. J. W. Davenport, *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 945 (1976).
28. S. Wallace, D. Dill, *Phys. Rev.*, **B17**, 1692 (1978).
29. J. Stöhr, J. L. Gland, W. Eberhardt, D. Outka, R. J. Madix, F. Sette, R. J. Koestner, and U. D. Bbler, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2414 (1983).
30. A. L. Johnson, E. L. Muettterties, and J. Stöhr, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7183 (1983).
31. A. P. Hitchcock, S. Beaulieu, T. Steel, J. Stöhr, and F. Sette, *J. Chem. Phys.*, **80**, 3927 (1984).
32. F. Sette, J. Stöhr, and A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.*, **81**, 4906 (1984).
33. J. Stöhr, F. Sette, and A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1684 (1984).
34. J. Stöhr, J. L. Gland, E. B. Kollin, R. J. Koestner, A. L. Johnson, E. L. Muettterties, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2161 (1984).
35. R. J. Koestner, J. Stöhr, J. L. Gland, and J. A. Horsley, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 332 (1984).
36. J. A. Horsley, J. Stöhr, and R. J. Koestner, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3146 (1985).
37. F. Sette, J. Stöhr, E. B. Kollin, D. J. Dwyer, J. L. Gland, J. L. Robbins, and A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 935 (1985).
38. R. J. Koestner, J. Stöhr, J. L. Gland, E. B. Kollin, and F. Sette, *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 285 (1985).
39. M. Bader, J. Haase, K.-H. Frank, A. Puschmann, and A. Otto, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1921 (1986).
40. J. Stöhr, E. B. Kollin, D. A. Fischer, J. B. Hastings, F. Zaera, and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1468 (1985).
41. D. A. Fischer, J. B. Hastings, F. Zaera, J. Stöhr, and F. Sette, *Nucl. Instrum. Methods*, **A246**, 561 (1986).
42. D. A. Fischer, U. DBbler, D. Arvanitis, L. Wenzel, K. Baberschke, and J. Stöhr, *Surf. Sci.*, **177**, 114 (1986).
43. D. Arvanitis, U. DBbler, L. Wenzel, K. Baberschke, and J. Stöhr, *J. de Phys. Colloq.*, **C8**, 173 (1986).
44. C. A. Kovac, J. L. Jordan, and R. A. Pollak, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **72**, 247 (1986).
45. D.A. Outka, J. Stöhr, J. P. Rabe, J. Swalen, and H. H. Rotennund, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1321 (1987).
46. G. Tourillon, E. Dartyge, A. Fontaine, R. Garrett, M. Sagaruton, P. Xu, and G. P. Williams, *Europhys. Lett.*, **4**, 1391 (1987).
47. G. Tourillon, A. Fontaine, Y. Jugnet, Tran Minh Duc, W. Braun, J. Feldhaus, and E. Holub-Krappe, *Phys. Rev.*, **B36**, 3483 (1987).
48. G. Tourillon, A. Fontaine, R. Garrett, M. Sagaruton, P. Xu, and G. P. Williams, *Phys. Rev.*, **B35**, 9863 (1987).
49. V. R. McCrary, F. Sette, C. T. Chen, A. J. Lovinger, M. B. Robin, J. Stöhr, and J. M. Zeitler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 5925 (1988).
50. G. Tourillon, C. Mahatsekake, C. Andrieu, G. P. Williams, R. F. Garrett, and W. Braun, *Surf. Sci.*, **201**, 171 (1988).
51. G. Tourillon, A. M. Flank, and P. Lagarde, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4397 (1988).
52. J. L. Jordan-Sweet, C. A. Kovac, M. J. Goldberg, and J. F. Morar, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2482 (1988).
53. A. P. Hitchcock, G. Tourillon, and W. Braun, *Can. J. Chem.*, **67**, 1819 (1989).
54. A.P. Hitchcock, G. Tourillon, R. Garrett, G. P. Williams, C. Mahatsekake, and C. Andrieu, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2327 (1990).
55. J. A. Horsley, In *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, ed. by V. R. Vanselow, R. Howe, *Springer Ser. Surf. Sci., Vol. 10*, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 183 (1988).
56. W. Wurth and J. Stöhr, *Vacuum*, **41**, 237 (1990).
57. D. A. Outka, J. Stöhr, R. J. Madix, H. H. Rotermund, B. Hermsmeier, and J. Solomon, *Surf. Sci.*, **185**, 53 (1987).
58. D. A. Outka and J. Stöhr, In *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII*, ed. by V. R. Vanselow, and R. Howe, *Springer Ser. Surf. Sci.*, Springer, Berlin, Heidelberg, Vol. 10, p. 201 (1988).
59. F. Sette and C. T. Chen, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 1616 (1989).
60. P. A. Heimann *et al.*, *Phys. Scr.*, **T31**, 127 (1990).
61. Y. Ma, F. Sette, G. Meigs, S. Modesti, and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2044 (1989).
62. H. Rabus, D. Arvanitis, M. Domke, A. Puschmann, L. Wenzel, G. Comelli, G. Kaindl, and K. Baberschke, *Phys. Scr.*, **T31**, 131 (1990).
63. W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, X. Pan, K. R. Bauchspiel β , Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker, and D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2426 (1990).
64. J. Stöhr, *X-ray Absorption Spectroscopy*, Materials for conference talk.
65. U. Fano and A. R. P. Rau, *Atomic Collisions and Spectra*, Academic, New York (1986).
66. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, New York (1962).
67. I. N. Levine, *Molecular Spectroscopy*, Wiley, New York (1975).
68. J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation*, MIT Press, Boston (1986).
69. R. L. Martin and D. A. Shirley, In *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. 1, ed. by C. R. Brundle, A. D. Baker, Academic, New York, p. 75 (1977).
70. R. A. Buckingham, In *Quantum Theory I. Elements*, ed. by D.R. Bates, Academic, New York, p. 147 (1961).
71. R. S. Williams and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2378 (1977).
72. A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Vol. 2, Wiley, New York (1976).
73. U. Fano and J. W. Cooper, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 441 (1968).
74. J. L. Dehmer, D. Dill, *J. Chem. Phys.*, **65**, 5327 (1976).
75. H. Boersch, *J. Electron Microsc.*, **16**, 39 (1967).
76. L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **56**, 295 (1939).
77. L. G. Parratt, *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 616 (1959).
78. M. O. Krause, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 307 (1979).
79. M. O. Krause and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 329 (1979).
80. J. A. Wheeler and J. A. Bearden, *Phys. Rev.*, **46**, 755 (1934).
81. J. Berkowitz and Photoabsorption, *Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*, Academic, New York, pp 56-72 (1979).
82. C. R. Brundle and A. D. Baker (eds.), *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*, Academic, New York, Vol 1-4, (1978); Academic, New York, Vol. 5 (1984).
83. B. P. Tonner, D. Dunham, T. Droubay, J. Kikuma, J. Denlinger, E. Rotenberg, and A. Warwick, *J. Elec. Spectrosc. and Rel. Phenom.*, **75**, 3092 (1995).
84. B. P. Tonner, *et al.*, *J. Elect. Spectro. Rel. Phenom.*, **75**, 309 (1995).

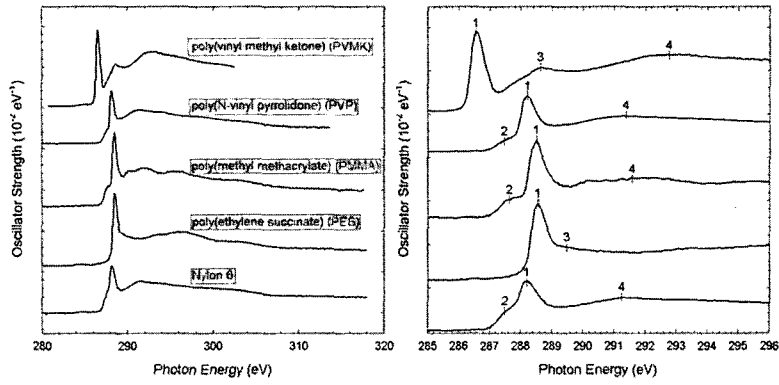
Appendix A. 폴리머 분자들에 대한 C K-꺾질 NEXAFS 스펙트럼들



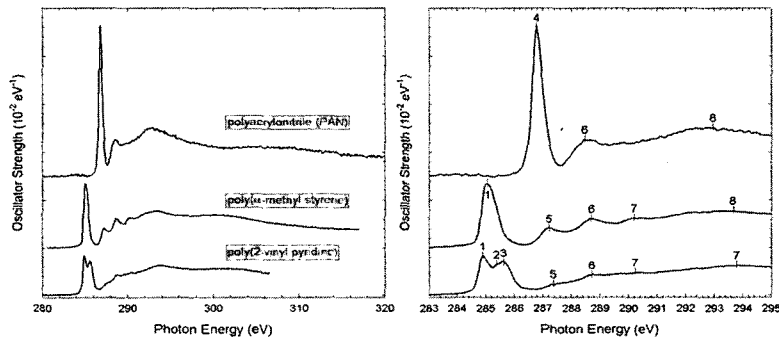
#	Energy (eV)						Assignment (optical orbital)		
	PEEK	Vectra	PBT	PET	PEN	PC	C-H	C-R	C=O
1					284.4		$1\pi^*_{C-H}$		
2	285.1	285.18	284.71	284.8	284.8	285.25	$1\pi^*_{C-H}$	$1\pi^*_{C-R}$	
3			285.39	285.61	285.6		$1\pi^*_{C-H}$	$1\pi^*_{C-R}$	
4					286.5		$1\pi^*_{C-H}$		
5	286.4	286.82				286.98		$1\pi^*_{C-H}$	
6		287.5		287.5	287.13	287.9		$1\pi^*_{C=C, C=O}$	
7	288.8					289.1			
8	286.7	288.3	288.12	288.2	288.21	290.44			$\pi^*_{C=O}$
9		289.4	288.93	289.2	288.93		$\pi^*_{C=C, C=O}$		
10	290.5		290	290.1				$\pi^*_{C=C, C=O}$	



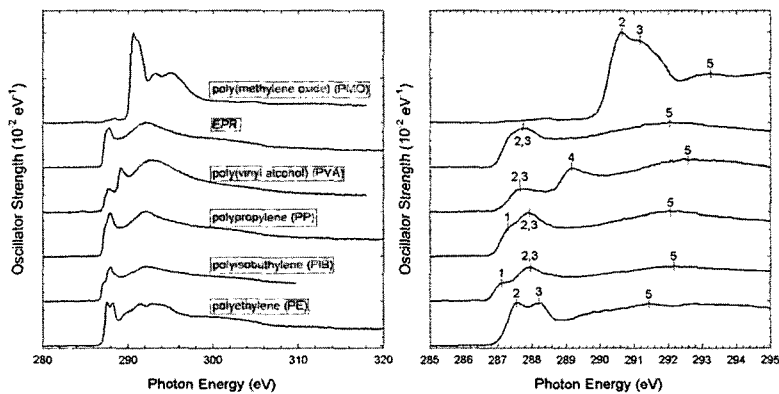
#	Energy (eV)				Assignment (optical orbital)		
	trans PI	cis PI	PBD	neoprene	C-H	C-Cl	C-C
1	284.85	284.85	285.14	285.11	$1\pi^*_{C-C}$		
2	285.28	285.28					$1\pi^*_{C=C}$
3				286.37		$1\pi^*_{C=C}$	
4	287.18	287.15	287.27		σ^*_{C-H}		
5	288.66	288.01	288.01	287.91	σ^*_{C-H}		
6	289.71			289.87			
7	292.32	292.78	292.5	293.26			σ^*_{C-C}



#	Energy (eV)					Assignment (optical orbital)	
	PVMK	PVP	PMMA	PES	Nylon 6	C-H	C=O
1	286.57	288.24	288.52	288.55	288.22		$1\pi^*_{C=O}$
2	287.68	287.4	287.4		287.41	σ^*_{C-H}	
3	288.38			289.26			
4	292.74	291.68	291		292.35	σ^*_{C-C}	



#	Energy (eV)			Assignment (optical orbital)			
	PAN	PtMS	P2VP	C-H	C-R	CH _x	C≡N
1			284.87	$1\pi^*_{C=C}$			
2		285.18	285.39	$1\pi^*_{C=C}$			
3			285.68		$1\pi^*_{C=C}$		
4	286.58						$\pi^*_{C=N}$
5		287.29	287.49			C-H	
6	288.58	288.86	288.65	$2\pi^*_{C=C}$			
7		290.10	290.29	IP			
8	293.06	293.08	293.71	$\sigma^*_{C=C}$			



#	Energy (eV)						Assignment (optical orbital)	
	PEO	EPR	PVA	PP	PISOB	PE	CH ₃	CH ₂
1				287.24	287.07		σ^*_{C-H}	
2	290.52	287.57	287.64			287.56	σ^*_{C-H}/Ryd	
3	291.19			287.93	287.89	288.16	σ^*_{C-H}/Ryd	
4			289.20				σ^*_{C-OH}	
5	293	292	292.5	292	292	291.8	σ^*_{C-C}	