

상압 환경에서 표면 및 계면 연구, 현재와 미래

김기정

포항가속기연구소 빔라인부 나노계면연구팀 수석대우연구원



1. 서론

현재 인류는 컴퓨터나 통신, 생명과학 등의 발전으로 지금까지 한 번도 경험한 적이 없는 풍요로 삶을 누리고 있으며, 기후, 환경, 에너지, 원자재, 그리고 식량 등의 심각한 문제에 직면해있다. 이러한 문제는 계속 지속되고, 앞으로 더 심화될 것이다. 따라서 과학자들은 재료 과학, 촉매, 나노 과학, 그리고 에너지 기술 등의 과학적인 방법을 통해서 분자 수준으로 이해하고 문제들을 해결하기 위한 노력을 하고 있으며, 그 대안 중의 하나로 상압 광전자분광학(Ambient pressure Photoemission Spectroscopy, AP-XPS), 상압 흡수분광학(Ambient pressure X-ray absorption spectroscopy, AP-XAS) 등 상압환경에서 실험기법을 이

용한 연구의 수요가 증가하고 있다. 특히 AP-XPS 실험 장치는 전통적인 광전자분광학(PES) 실험을 실제 환경과 유사한 환경에서 수행할 수 있는 새로운 영역을 제공할 수 있을 것으로 기대되며, 포항가속기연구소도 한국기초과학지원연구원과의 협약을 통해 지난 2019년 4월 AP-XPS 빔라인(그림 1)을 완공하였고, 현재 국내외의 과학자들이 실험을 수행하고 있다. 이 글에서는 8A2 AP-XPS 빔라인을 기반으로 수행되고 있는 상압환경에서의 표면 및 계면 실험에 대해 소개하고, 효율적인 연구를 수행하기 위해 도입이 필요한 mRIXS(mapping resonance inelastic X-ray spectroscopy) 및 HAXPES(Hard X-ray photoemission spectroscopy) 실험장치에 대해 소개하고자 한다.

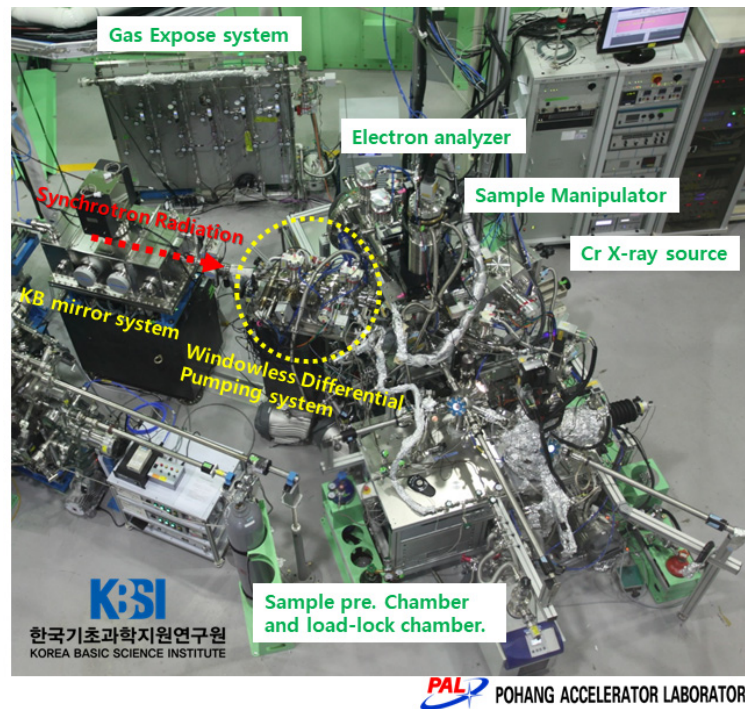


그림 1. 포항가속기연구소 PLS-II 8A2 AP-XPS 빔라인의 전경 사진

2. 본 론

2.1. 전 세계적인 방사광 기반 상압광전자분광학 빔라인 현황

PES는 빛이 입사될 때 광전효과에 의해 시료의 표면으로부터 탈출하는 광전자의 운동에너지를 측정하는 기법으로, 고체의 전자구조뿐만 아니라 고체의 표면과 각종 분자들의 상호작용을 연구하는데 결정적인 기여를 한 매우 중요한 실험 기법이다. 일반적으로 PES는 20~2000eV의 빛 에너지를 사용하며, 이 영역의 빛 및 광전자들이 공기에 의해 산란 혹은 흡수되기 때문에, 주로 초고진공 환경(10^{-8} ~ 10^{-10} Torr)에서 실험을 수행하는 것이 유리하다. 따라서, 초고진공이라는, 실제 반응 환경과는 차이가 있는 이상적인 환경에서의 특성분석이라는 장벽을 무시할 수 없었다. 이러한 환경의 제한을 극복하기 위한 노력은 1970년대 초의 AP-XPS 실험기법의 개발로 시작되었으나[1] 이들의 노력은 기체 분위기에서의 전자와 기체의 산란으로 인한 낮은 전자의 검출 세기 때문에 어려움을 겪었다. 그런데, 최근의 진공기술의 발달과 전자분석장치의 개발은 방사광을 기반으로 하여 약 100 Torr 영역에서 실험이 가능한 소위 AP-XPS 실험을 사용할 수 있는 기반을 제공하였다. 무엇보다도 이 실험기법의 전환점이 된 것은 매우 높은 세기의 빛을 발생하는 3세대 방사광 가속기의 도래라고 볼 수 있다.

3세대 방사광원의 높은 빛 세기는 대량의 광전자를 방출시키고, 임의의 대기환경에서의 전자들의 비탄성 산란으로 인해 광전자의 세기를 잃어버려도, AP-XPS를 이용한 실험을 훨씬 더 가능하게 하였다. 따라서 AP-XPS는 과학계에 물, 환경과학, 촉매 그리고 많은 다른 분야의 연구를 위한 중요한 기법으로 다시 인식되게 되었다.

실제 환경에서의 실험은 표면과 계면에서의 새로운 반응 메커니즘에 대한 새로운 통찰력을 제공할 것이다. 최근 AP-XPS 실험에 대한 관심은 그림 2에서 보는 바와 같이, 최근 10여년 동안 전세계적인 새로운 장치들이 증가 수에서 찾아보는 것이 가장 좋은 예일 것이다. 최초의 방사광을 기반으로 하는 AP-XPS는 1990년에 ALS에서 개발하고 설치하였다. 이 장치는 전자분석기의 렌즈를 차등 펌핑시스템(differential pumping)하여 전자의 투과율을 높였고, 현재 사용되고 있는 대부분의 전자검출기는 이 차등 펌핑 시스템을 도입하여 사용하고 있다. 2000년 이후 AP-XPS 실험장치는 ALS, BESSY, SSRL, MAX-lab, SLS, ALBA, SOLEIL 등 전 세계적인 방사광 가속기 연구소에 이미 설치되었고, 곧 설치될 예정이다. 이런 AP-XPS 실험장치의 급 성장배경에는 SPECS PHOIBOS 150 NAP과 Scienta R4000 HiPP 등의 분석기를 상업적으로 개발하여 손쉽게 구매할 수 있는 것 또한 기여한 것으로 볼 수 있다.

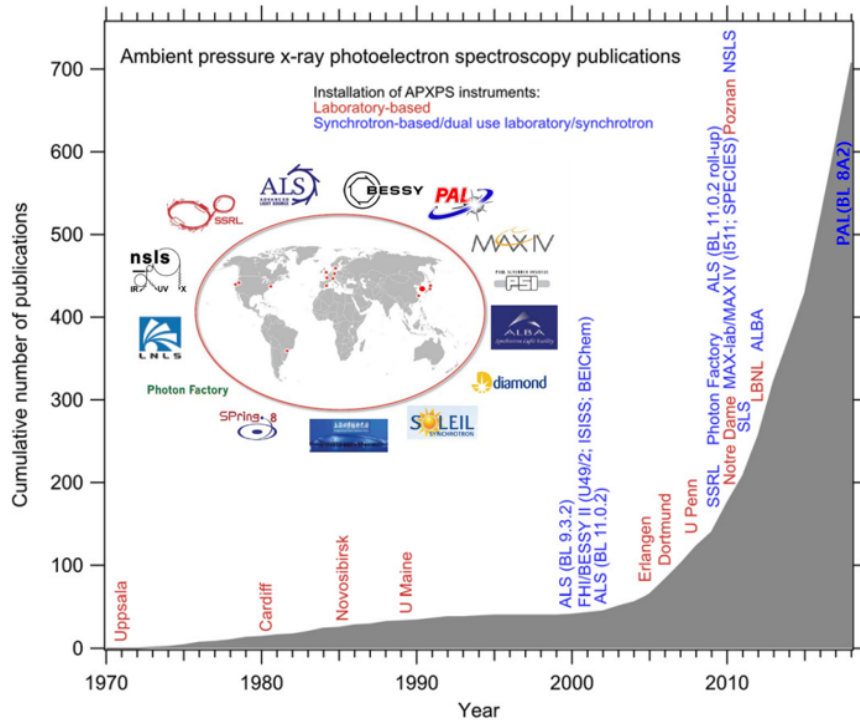


그림 2. 상압 광전자 분광학 빔라인의 전 세계적인 현황 및 관련 논문의 변화[2]

2.2. 8A2 상압광전자분광학 빔라인

AP-XPS 실험에서 가장 큰 방해물은 초고진공이 아닌, 높은 압력에서 실험한다는 것이다. 이 조건에서, 전자들은 그림 3(a)에서 보는 것과 같이 기체분자에 의해 산란되기 때문이다. 따라서, 표면을 탈출한 전자가 통과하는 거리는 임의의 기체 상태이고, 전자 검출기와 분석기는 전자의 산란으로 인한 신호의 감소를 최소화하기 위해서 약 $\sim 10^{-7}$ mbar의 고진공을 유지해야 한다. 따라서 펌프를 이용해 실험 챔버 및 분석기는 각각 적정의 진공도를 유지해야 한다, 또한, 빔라인은 초고진공 상태를 유지해야 하기 때문에, 8A2 AP-XPS 빔라인의 경우 빔라인과 실험장치 사이에 photon beam entrance system (windowless differential pumping system)을 설치하여 광속(Photon flux)을 그대로 유지하면서, 실험장치는 상압 환경($P_{max} \sim 25$ mbar) 하에 있어도 빔라인은 초고진공 상태를 유지할 수 있다. 또한 필요에 따라 질화규소(Silicon nitride, Si_3N_4) 혹은 알루미늄(Aluminum, Al) 등의 투과도가 높은 100nm 두께의 박막 필터를 설치하여 필요에 따라 빔라인과 실험 장치를 분리할 수 있도록 하였다.

8A2 APXPS 빔라인은 앞에서 잠시 언급한 바와 같이, KBSI와의 협약 빔라인이며, 빔라인 건설은 PAL이 실험장치는 KBSI에서 담보하고, 빔타임은 각 기관 50%

를 활용하는 형태로 추진되어, 2019년 4월부터 실험수행을 시작하였다. 현재는 주로 그림 3(b)와 같이 고체/기체 계면의 실험이 수행되고 있으며, 실험 챔버의 전체 압력을 제어하는 방식을 취하고 있다. O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 등의 일반 기체들을 포함하여 다양한 기상 조건을 제어할 수 있으며, 전용 배기라인이 설치된 CO gas 역시 활용가능하다[3]. 또한, 실제 동작 상황에서의 측정을 위해 시료의 온도(130~1200 K), 전압인가(Applied Potential), Solar Simulator 등을 활용하여 제어된 조건에서의 측정 역시 가능하다. XAS 측정을 위해서 TEY (Total Electron Yield) 및 AEY (Auger Electron Yield) mode의 측정이 가능하여 APXAS 실험의 수행 또한 가능하도록 프로그램이 개발되어 활용 중이다. 그리고, 최근의 결과들이 그림 4과 같은 저널의 cover를 장식하였다[4,5]. 액체/기체 계면의 실험을 위해서는 그림 3(c)와 같이 현재 전용의 셀을 설계하여 진공 및 전압인가 등의 시험이 완료되어 실험을 준비하고 있다.

2.3. Soft X-ray mRIXS와 HAXPES 실험기법 확대

현재 포항공속기연구소의 PLS-II에는 상압환경에서 연 X-선을 기반으로 하는 PES, XAS 실험 기법을 활용하여 다양한 실험이 수행되고 있으나 X-선 방출분광학(X-ray emission spectroscopy, XES) 빔라인 혹은 경 X-

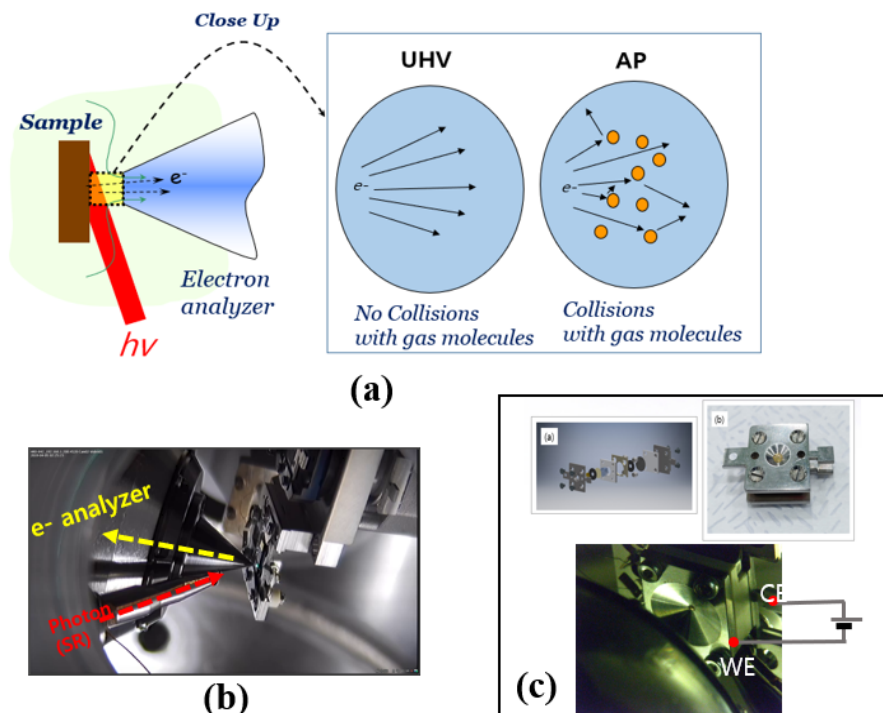


그림 3. (a) 초고진공(Ultra high vacuum, UHV)과 상압환경의 차이, (b) 8A2 AP-XPS 분석챔버 내부의 빛-시료-전자분석기의 위치, (c) in-situ 전기화학셀의 구조



그림 4. 최근에 8A2 빔라인에서 실험한 결과들이 출간된 실험 결과물, 각 저널의 커버를 장식함[4,5]

선 광전자분광학(Hard X-ray Photoemission spectroscopy, HAXPES) 실험장치는 현재까지는 필요성에 대한 논의만 진행되고 있는 중이다. 그 큰 이유 중의 하나는 이들 실험기법은 특히 광량에 크게 의존하는 실험 기법으로, 광속의 확보가 필요하였기 때문이다. 이 두 실험기법이 중요성을 갖는 이유는 무엇보다도 탐색 깊이를 ~10 nm까지 증가한 기법으로 촉매 및 다양한 응용 물질 연구에 독보적인 위치를 차지하고 있기 때문이다.

그 사이 연 X-선 XES를 기반으로 하는 실험 기법인 mRIXS은 전기화학 소자, 특히 배터리(battery) 연구에서 전기화학셀의 음이온과 양이온의 산화 환원 상태를 연구하는 중요한 기법으로 자리잡게 되었다.[6,7] 그림

5(a)는 ALS의 RIXS 실험 장치의 개략도이며, 그림 5(b)는 W. Yang 그룹에서 측정한 Li-battery 전극에서 O K-edge에서의 mRIXS 측정 데이터이다. 그림 3(b)에서 XAS에서는 구분되지 않는 특이점이 입사에너지 531 eV에서 523.7 eV 방출 에너지가 측정되는데, 이는 Li이 풍부한 음극 전극층에 존재하는 Li₂O₂ 혹은 O₂ 등의 산화 산소의 지문영역으로 설명할 수 있다. 최근 들어 국내에서도 다수의 과학자들이 에너지 소재 관련 연구를 진행하고 있으며, 좋은 성과를 내고 있다. 여기에 RIXS를 활용한 실험을 할 수 있도록 장비가 구축이 된다면, 더 추진력을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

연 X-선을 이용할 경우, 표면을 탈출한 광전자의 탈

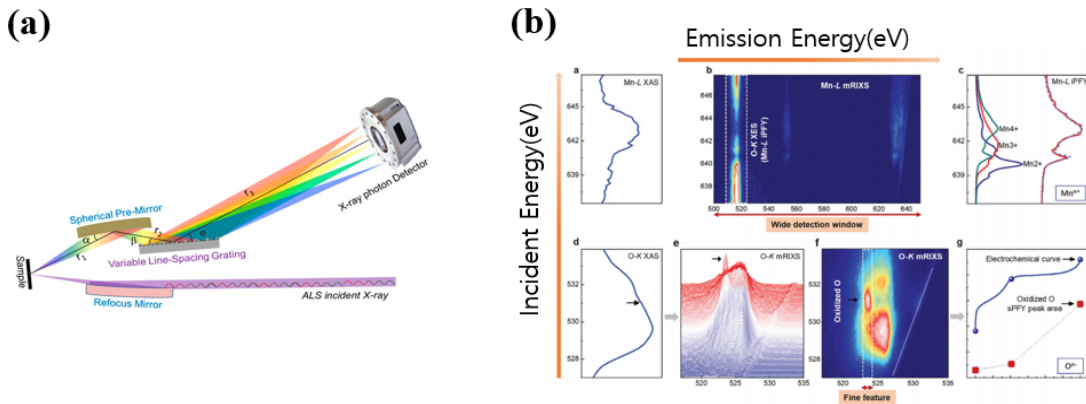


그림 5. (a) RIXS exp. system의 개략도[6], (b) 충전된 Li-rich Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O₂ 전극에서의 O-K mRIXS 특성 분석[7]

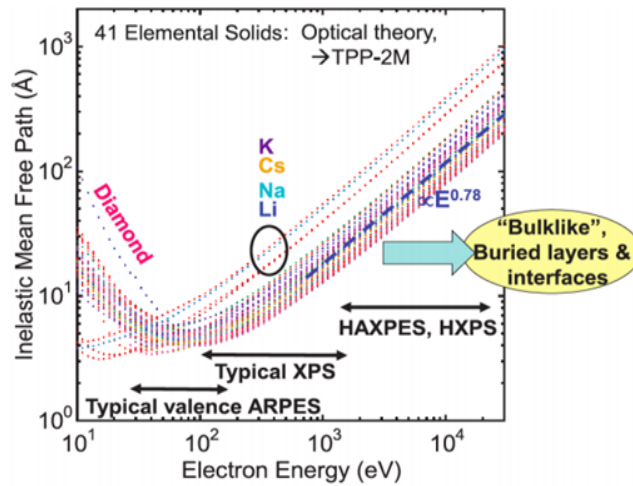


그림 6. Univalent curve[7]

출 깊이가 ~1 nm로 짧기 때문에, 표면에 국한된 제한적인 정보만을 얻을 수 있었다. 2~10 keV의 빛 에너지를 이용한 HAXPES는 높은 빛 에너지인 경 X-선(Hard X-ray, 2~10 keV)을 도입하여 이미 확립된 광전자분광학의 기반에, 그림 6의 universal curve에서 보는바와 같이 탐색깊이를 ~10 nm까지 증가한 기법으로 촉매 및 다양한 응용 물질 연구에 독보적인 위치를 차지하고 있다.

또한, 최근에 각광을 받고 있는 반도체 및 에너지 소자의 경우, 다층의 구조를 갖고 있으며, 이들 소자의 특성이 표면 및 계면, 그리고 ~10 nm 깊이의 벌크의 화학적, 전자적, 구조적 특성에 의해 결정되며, 이들 소자의 실제 동작 환경에서의 실시간으로 특성 변화에 대한 연구의 필요성이 대두되었다. 동시에 과학기술의 발달을 기반으로 강력한 광원의 출현, 진공기술의 발전, 그리고 검출기 등의 개발이 활발하게 진행되었으며, 경 X-선 영역의 광량 또한 ~10¹³ photon/sec로 크게 증가하였고, 검출 깊이 또한 ~30 nm에 이르기 때문에, 경 X-선 이용한 광전자분광학 실험이 각광을 받게 되었다. 따라서, 전 세계적으로 방사광가속기연구소에서는 2~10 keV의 광선을 활용하는 HAXPES 빔라인의 도입 및 실험 장치를 이용하여 연구를 수행하고 있는 단계이다.

3. 결론

연 X-선 빔라인의 대부분의 실험장치는 초고진공 환경을 기반으로 하는 실험이 주류를 이루고 있었다. 그러나 최근 광원의 발달 및 과학 기술의 발달은 실험 환

경을 in-situ/operando 환경에서 다양한 실험을 구축할 수 있는 근간을 제공하였으며, 상압광전자분광학, 시분해 실험, 고공간분해능의 이미징 실험을 가능하게 하였다. 여기에서는 언급되지 않았지만, 각도분해광전자분광학(ARPES, Angle Resolved PES) 실험 역시 스핀분해(Spin Resolved ARPES) 실험이 가능하고, 빔크기에 있어서는 micro-ARPES를 넘어 nano-ARPES로 진화하고 있다. 또한, 연 X-선을 활용한 PES는 3 keV 이상의 경 X-선(Hard X-ray)을 활용한 HAXPES로 확장되어, 시료의 탐색 깊이를 ~100 Å까지 증가하였다. 이렇게 다양한 실험기법들이 가능한 기본적인 이유는 과학적 진보와 발맞춘 강력한 광원의 도래로부터 기인한다고 해도 과언은 아니며, 이러한 다양화 및 진보는 과거에도 그랬고, 미래에도 계속되어야 한다.

끝으로, 표면 및 계면연구는 물리학, 화학, 생물학, 지구, 대기 및 환경 과학, 재료 과학, 화학 공학 등의 분야를 망라하는 고도의 학제간연구이라고 봐도 손색이 없을 것이다. 표면 및 계면에서의 다양한 현상은 그 자체로 흥미롭고 전자, 자기 및 광학 장치, 센서, 촉매, 윤활제, 코팅, 부식 및 균열 형성 방지와 같은 거의 모든 현대 기술에서 가장 중요하며, 상압환경에서의 다양한 연구를 통해 표면의 기초과정에 대한 상세한 이해에 도움이 되길 고대한다. 또한, 2027년 완공을 목표로 막 시작되고 있는 4GSR은 10개의 빔라인 중 연 X-선 기반의 빔라인은 현재 나노프로브(Nano Probe) 빔라인(100~5000 eV)과 nano-ARPES 빔라인 2기가 건설예정이다. 현재보다 더 강력한 광원의 도래가 기다려지는 것은, 또 다른 연구의 패러다임이 제공될 것으로 기대되기 때문이다.

References

1. H. Siegbahn, K. Siegbahn, *Journal Elect. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2, 31(1973).
2. J. Schnadt, J. Knudsen, N. Johansson, *J. Phys Condens Matter* 32, 41, 413003 (2020).
3. G. Kim, Y. Yu, H. Lim, B. Jeong, J. Lee, J. Baik, B. S. Mun, K. Kim, *J. Synchrotron Rad.* 27, 507 (2020).
4. H. Lim, C. Song, M. Seo, D. Kim, M. Jung, H. Kang, S. Kim, K. Lee, Y. Yu, G. Kim, K. Kim, B. S. Mun, *J. Materials Chemistry C*, 9, 13094 (2021).
5. H. Choi, J. Lee, D. Kim, A. Kumar, B. Jeong, K. Kim, H. Lee, J. Y. Park, *Catal. Sci. Technol.*, 11, 1698 (2021).
6. R. Qiao, Q. Li, Z. Zhuo, S. Sallis, O. Fuchs, M. Blum, L. Weinhardt, C. Heske, J. Pepper, M. Jones, A. Brown, A. Spucce, K. Chow, B. Smith, P.-A. Glans, Y. Chen, S. Yan, F. Pan, L. F. J. Piper, J. Denlinger, J. Guo, Z. Hussain, Y.-D. Chuang, W. Yang, *Rev. Sci. Instru.* 88, 033106 (2017).
7. J. Wu, Y. Yang, W. Yang, *Dalton Trans.*, 49, 13519 (2020).
8. C. S. Fadley and S. Nemšák, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 195, 409-422 (2014).