상압광전자분광기 소개 및 연구동향

DOI: 10.3938/PhiT.27.004

문 봉 진

A Brief Introduction to Ambient Pressure X-ray Photoemission Spectroscopy and Its Related Research

Bongjin Simon MUN

Since early 2000, the emergence of ambient pressure X-ray photoemission spectroscopy (AP-XPS) has made the profound impacts on the community of surface science and its related research areas, *e.g.*, energy materials, environmental science, and catalysis research. Today, in most of major synchrotron radiation facilities throughout the world, the AP-XPS endstation is installed and fully utilized by many synchrotron users, resulting in significant research outcomes. In Korea, two lab-based AP-XPS system are now installed/running while a dedicated AP-XPS endstation is under construction at the Pohang Accelerator Laboratory. In this article, a brief history and the basic concept of AP-XPS will be given, followed by a few representative studies utilizing AP-XPS in diverse fields of surface/interface science.

광전자 분광기 초창기 역사

광전자분광기는 아인슈타인이 설명한 광전효과(Photoelectric Effect)에 기반을 둔 비교적 간단한 실험 장치이다. 광전효과를 설명하는 공식 1에서 알 수 있듯이 광전자분광기는 입사된 빛의 에너지정보와 광전효과로 인해 물질에서 방출되는 전자의 운동에너지정보를 통해 해당 전자가 속한 binding energy의 정보를 통해 물질의 전자구조 및 화학정보를 제공한다.

저자약력

문봉진 교수는 미국 UC Davis 박사(2001)로 미국 Berkeley 국립연구소에서 연구원(2002-2007)을 지낸 뒤 한양대학교ERICA 응용물리학과 교수(2007-2013)를 거쳐 2013년부터 광주과학기술원 물리광과학과에 교수로 재직하고 있다.(bsmun@gist.ac.kr)

$$E_{\text{kinetic energy}} = E_{\text{photon energy}} - E_{\text{binding energy}} - \text{Work function} \quad (\text{공식 1})$$

일반적으로 광전자분광기는 측정에 사용되는 빛의 에너지를 기준으로 UPS(Ultraviolet photoelectron spectroscopy)와 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 나누어진다. UPS의 경우 UV 범위의 낮은 에너지의 빛을 이용하여 페르미 레벨에 근접한 낮은 binding energy의 전자를 관측, 물질의 density of states 정보를 알아낼 수 있다. 또한 측정시료가 규칙적인 원자 배열을 갖는 단결정시료일 경우, 페르미 레벨 인근에 형성되는 밴드 구조를 직접 관찰할 수도 있다. 이와 반대로, XPS는 상대적으로 높은 에너지의 빛을 이용하여 페르미 레벨에서 떨어져 있는 localized 상태인 전자의 binding energy를 측정한다. 이 경우 각 원자는 각각의 orbital level마다 고유한 binding energy 값을 가지고 있어 측정된 binding energy 스펙트럼을 통해 물질의 구성원소와 화학적 특성을 구별하는 것이 가능하다.^[1] 스웨덴의 K. Siegbahn 박사는 위와 같은 광전자 효과에 기반을 둔 광전자분광기 제작에 최초로 성공하고 분광기를 이용하여 시료표면의 화학적 특성을 규명함으로써 1981년 노벨상을 수여 받았다. 현재 UPS/XPS는 대표적인 표면물성 분석 장치로 각광받고 있으며 기초연구부터 산업체 공정에 까지 널리 사용되고 있다.

한편, 광전자분광기는 전자의 짧은 inelastic mean free path로 인하여 표면 분석 장치로써 장단점을 가지게 된다. 측정표면을 기준으로 깊이가 수 나노미터 이내에 위치한 전자만 측정이 가능하기 때문에 표면에 민감한 정보를 제공한다는 것이 장점이지만, 표면 밖으로 방출된 전자는 외부공기분자와 충돌하면 에너지를 쉽게 잃어버리기 때문에 초고진공 환경에서만 작동이 가능했었다는 것이 단점이었다. 즉 기존의 광전자분광기는 공기나 상압의 기체와 접촉을 유지하면서 측정하기가 쉽지 않았으며 액체/고체 계면의 연구나 바이오물질의 액상연구는 불가하였다. 이러한 광전자분광기의 취약점은 개발 초창기에서부터 지적되었는데 H. Siegbahn 그룹의 경우에

REFERENCES

- [1] C. S. Fadley, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **178-179**, 2 (2010).

Fig. 1. Early AP-XPS chamber design developed by H. Sighbahn for studying liquid-solid interface.

는 액체상태의 시료와 분광기 간에 differential pumping stage를 설치하여 액체시료와 분광기 간의 압력 차이에서 오는 문제를 최소화하고자 하였다.^[2](그림 1 참조) 이후에도 전 세계적으로 많은 연구그룹들이 다양한 방법을 시도하며 광전자 분광기의 압력차(pressure gap) 문제를 해결하려고 하였지만 성능과 효율 면에서 상용화하기에는 큰 어려움이 있었다.

가속기 기반의 상압광전자 분광기 개발: 미국 ALS와 독일 BESSY 방사광 가속기 연구소

2002년 미국 버클리 국립연구소에 위치한 ALS 방사광가속기 연구소는 높은 flux의 방사광원을 기반으로 하며 전자 집속과 시료/분광기 간의 압력차 해결을 동시에 할 수 있는 differential pumped electrostatic lens system을 개발하고 이를 일반 광전자분광기에 접목시켜, 10 Torr의 물 압력에서도 작동하는 새로운 광전자분광기를 구축하는데 성공하였다.^[3](그림 2 참조) 상압 광전자분광기(Ambient Pressure XPS)로 명명된 이 장비는 기존의 장비에서 불가능했던 높은 압력 하의 표면연구실험을 가능케 했으며 전 세계적으로 관심을 받기 시작하였다.

이후 2005년 미국 Heminger 그룹과 Salmeron 그룹은 상압 광전자분광기를 이용하여 Alkali-Halide 표면이 물 분자와 반응하면서 발생하는 이온표면격리현상을 실시간으로 관찰하는 연구결과를 보고하였다. 이 실험은 Alkali-Halide 표면이 용해점(deliquescent point)에 가까운 물 압력에 노출되는 환경에서 Alkali 물질과 Halide 물질간의 격리현상의 정도를 정량적으로 분석하였으며 이 결과를 통해 사전에 이론적으로 예

Fig. 2. First AP-XPS design installed at ALS in Lawrence Berkeley National Laboratory. 1. Nozzle, 2. Control Lens, 3. Skimmer Lens, 4. Condense Lens, 5. Quadrupole Lens, 6. Exit Lens.

측된 결과를 증명하였다.^[4](그림 3 참조)

한편, ALS의 상압 광전자분광기 성공은 광전자분광기 제작업체의 관심으로 이어졌으며 최초의 상업용 상압 광전자분광기가 독일의 Specs 회사와 BESSY 방사광가속기 연구소의 협력으로 제작되었다. 또한, 스웨덴의 Scienta-Omicron 회사는 미국 ALS와 협력하여 차세대 상업용 상압 광전자분광기를 제작하기 시작했다.(그림 4 참조) 현재, 전 세계 주요 방사광가속기에는 상압광전자분광기가 설치/운영되고 있으며 다양한 주제의 연구가 진행되고 있다.(표 1 참조)

REFERENCES

- [2] H. Sighbahn, S. Svensson and M. Lundholm, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **24**, 205 (1981).
- [3] D. Frank Ogletree, Hendrik Bluhm, Gennadi Lebedev, Charles S. Fadley, Zahid Hussain and Miquel Salmeron, *Review of Scientific Instruments* **73**, 3872 (2002).
- [4] Sutapa Ghosal, John C. Hemminger, Hendrik Bluhm, Bongjiin Simon Mun, Eleonore L. D. Hebenstreit, Guido Ketteler, D. Frank Ogletree, Felix G. Requejo and Miquel Salmeron, *Science* **357**, 563 (2005).

Table 1. The status of AP-XPS endstations installed in major synchrotron radiation facilities throughout the world.

Facilities (beamline)		Analyzer	Beamline	Energy range	User Program
ALS (USA)	9.3.1	Scienta	Bending Magnet	2320~6000 eV	Liquid/Solid interface, Electrochemistry
	9.3.2	Scienta	Bending Magnet	200-900 eV	Model System, Catalysis
	11.0.2	Specs	Undulator	90~2000 eV	Model System, Liquid/Solid interface
BESSY II (Germany)	ISISS	Specs	Bending Magnet	80~2000 eV	Liquid/Solid interface (graphene membrane)
PSI (Switzerland)	X07MA/B	Scienta	Undulator	90~2000 eV	Liquid Jet experiment
Photon Factory (Japan)	BL 13A	Omnikron	Undulator	30 ~ 1600 eV	Model System
Spring-8 (Japan)	BL36XU	Scienta	Undulator	2.2~10keV	Liquid/Solid interface (Hard Energy AP-XPS)
ALBA (Spain)	BI24 - CIRCE	Specs	Undulator	100~2000 eV	Model System
Soleil (France)	TEMPO	Specs	Undulator	50~1500 eV	Model System Water, Catalysis
Max IV (Sweden)	HIPPIE	Scienta	Bending Magnet	110~2000 eV	Model System, Surface Science
Shanghai (China)	BL08U1-A	Scienta	Bending Magnet	250~2000 eV	Model System
Diamond (England)	I09	Scienta	Undulator	Soft : 100 ~ 2100 eV Hard : 2.1 ~ 20 keV	Catalysis, Solid-liquid interface

Fig. 3. Segregation phenomena observed at KBr surface as the water vapor pressure reaches to the deliquescence point.

상압 광전자분광기와 사이언스

상압 광전자분광기의 등장과 함께 기존의 초고진공 실험을 탈피한 다양한 형태의 in situ 연구들이 수행되었으며 기존의 타 in situ 연구방법들(상압 STM, PM-IRRAS 등)과 함께 상호보완적인 연구결과를 창출하기 시작하였다. 특히 촉매, 반도체, 부식, 에너지소재, 액체/고체 계면 등 다양한 분야에서 많은 연구가 진행되었다. 2007년 미국 Somorjai 그룹은 bi-metallic 나노 입자가 촉매반응환경에 따라 각기 다른 표면적

리현상을 보이는 것을 확인하는 연구결과를 보고하였다. PdRh 나노 입자의 표면조성이 산화/축매 반응 과정에서 유동적으로 변하는 현상을 실시간으로 관측한 이 결과는 기존의 많은 연구에서 예측하였던 나노 입자의 촉매특성을 직접 증명함으로써 많은 주목을 받았다.^[5](그림 5 참조)

REFERENCES

- [5] Feng Tao, Michael E. Grass, Yawen Zhang, Derek R. Butcher, James R. Renzas, Zhi Liu, Jen Y. Chung, Bongjin S. Mun, Miquel Salmeron and Gabor A. Somorjai, Science 322, 932 (2008).

Fig. 4. A commercial AP-XPS system developed by Scienta-Omnikron Inc.

Fig. 5. Segregation phenomena witnessed in PdRh nanoparticle surface under oxidation/catalytic reactions.

상압광전자분광기 활용을 통한 기존의 모델시스템 연구를 발전시킨 예로는 Pt 계열의 전이금속연구를 들 수 있다. 2002년 네덜란드의 Frenken 그룹은 in situ STM을 활용하여 Pt 이 CO oxidation 촉매작용을 보일 때 표면에 산화물이 존재함을 주장하는 연구결과를 발표하였는데, 이 연구결과는 기존의 표면 촉매이론과는 다른 해석을 갖고 있어 많은 논란이 되어 왔다. 이에 미국의 ALS 그룹에서는 상압 광전자분광기를

Fig. 6. Observation of surface oxides on Pt(110) during CO oxidation condition.

활용해 Pt 표면에 산화물이 존재함을 확인하며 산화물의 촉매 반응역할 가능성을 제시하였다.^[6](그림 6 참조) 그룹은 상압 STM을 이용해 표면거침현상을 재확인한 후 동일한 조건에서 표면의 구조변화가 Pt 산화물 때문임을 최초로 증명하였다.

최근 상압 광전자분광기 연구 동향: 액체/고체 계면 연구

근래의 상압 광전자분광기 연구는 고에너지 광원을 활용한 액체/고체 계면 연구에 많은 노력을 기울이고 있다. 높은 에너지의 광원(> 5 keV)을 사용할 경우 전자의 inelastic mean free path가 증가하여 수십 나노미터 두께의 얇은 막(10~20 nm)의 액체가 덮고 있는 고체계면이나 액상 내에 존재하는 나노 입자의 표면분석이 가능하다. 특히, 액체/고체 간의 계면연구는 전기화학연구에 중요한 정보를 제공하며, 나아가서는 차세대 에너지 소재연구에 유효하게 사용될 수 있다. 2017년 미국 ALS 그룹은 고에너지 x-선을 활용한 전기화학 실험조건에서 전해질과 전극 사이에 발생하는 전기이중층

REFERENCES

- [6] Derek R. Butcher, Michael E. Grass, Zhenhua Zeng, Funda Aksoy, Hendrik Bluhm, Wei-Xue Li, Bongjin S. Mun, Gabor A. Somorjai and Zhi Liu, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 20319 (2011).

Fig. 7. Observation of electrical double layer distribution formed during electrochemical measurement.

Fig. 8. Schematic of AP-XPS beamline currently being constructed at Pohang accelerator laboratory.

(electrical double layer)의 분포도를 측정하여 보고하였다.(그림 7) ALS 그룹은 Pyrazine 분자를 전해질에 투입하고 전압의 변위에 따라 전극표면에서 이동하는 Pyrazine 분자의 분포도를 측정하여 전극표면의 전기이중층 분포도를 확인하였다.^[7] 이전까지 전기화학연구에서 전기이중층의 존재와 분포정도는 수없이 예측되고 중요성을 지적받았지만 실질적으로 관측된 경우는 없었으며 상업광전자 실험을 통해 최초로 분포도와 크기가 확인되었다.

국내 상업 광전자분광기 연구현황

상업 광전자분광기는 현재 국내에 기초지원연구소(KBSI)와 광주과학기술원(GIST)에 각각 설치되어 있다. KBSI는 2015년에 국내 최초로 독일 Specs사의 장비를 도입/구축하였으며 다양한 in situ 측정분석 장비와 연동하여 시너지효과를 내고

있다. 광주과학기술원은 스웨덴의 Scienta-Omicron사의 장비를 도입/구축하였으며 2017년부터 장치를 운영하고 있다. 또한, 포항방사광가속기 연구소는 KBSI와의 협업 하에 방사광가속기 기반의 상업 광전자분광기의 설치를 진행하고 있으며 2019년 초 일반 방사광이용자 공개를 목표로 새로운 빔라인을 포함한 Endstation 준비에 한창이다.(그림 8 참조) 이와 더불어 2020년에는 포항가속기연구소에서 세계 상업 광전자분광기 학회(2020 AP-XPS international workshop) 개최가 확정되어 있어 본 분야의 많은 석학과 전문가들의 방문이 예상되며 국내연구자들의 활발한 참여가 기대된다.

REFERENCES

- [7] Marco Favaro, Beomgyun Jeong, Philip N. Ross, Junko Yano, Zahid Hussain, Zhi Liu and Ethan J. Crumlin, Nature Communications 7, 12695 (2016).