

## 다양한 In 조성을 가진 InGaN/GaN Multi Quantum Well의 효과적인 광전기화학적 물분해

배효정<sup>1</sup> · 방승완<sup>2</sup> · 주진우<sup>3</sup> · 하준석<sup>1,2,†</sup>

<sup>1</sup>전남대학교 광전자융합기술연구소, <sup>2</sup>전남대학교 화학공학부, <sup>3</sup>한국광기술원 광 ICT 에너지 연구센터

### Dependence of Doping on Indium Content in InGaN/GaN Multiple Quantum Wells for Effective Water Splitting

Hyojung Bae<sup>1</sup>, Seung Wan Bang<sup>2</sup>, Jin-Woo Ju<sup>3</sup> and Jun-Seok Ha<sup>1,2,†</sup>

<sup>1</sup>Optoelectronics Convergence Research Center, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

<sup>2</sup>School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

<sup>3</sup>Photonic Device Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 61007, Korea

(Received September 21, 2018; Corrected September 28, 2018; Accepted September 29, 2018)

**초 록:** 본 연구에서는 InGaN/GaN multi quantum well (MQW)에서 Indium (In) 도핑효과에 따른 광전기화학적 특성을 관찰하였다. 기판으로는 Sapphire를 사용하였고, 각 Quantum well (QW)을 구성하고 있는 InGaN의 조성을 다르게 하였다. 투과도 측정 결과 일정한 In 조성을 가진 InGaN/GaN MQW에 비해 각 QW의 In 조성을 다르게 한 InGaN/GaN MQW에서 흡수도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 각각 다른 In 조성을 가진 InGaN 층이 더 넓은 영역의 스펙트럼 에너지를 가지는 빛을 흡수하기 때문인 것으로 생각된다. 광학적 특성을 평가하기 위해 진행한 상온 photoluminescence (PL) 실험을 진행한 결과, 역시 다양한 In 조성을 가진 InGaN/GaN MQW이 더 넓은 파장에서 발광이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이들 샘플에 대한 광전기화학적 특성평가를 통하여, gradation In 조성을 가지고 있는 InGaN/GaN MQW이 일정한 In 조성을 가지는 InGaN/GaN MQW에 비해 광전기화학적 물분해 능력이 월등히 향상됨을 확인하였다.

**Abstract:** In this study, the effects of indium (In) doping in InGaN/GaN multi quantum well (MQW) on photoelectrochemical (PEC) properties were investigated. Each quantum well (QW) layer with controlled In content were grown on sapphire substrate. Before growth of MQW, GaN growth consisted of various stages in the following order: buffer GaN growth, undoped GaN growth, and Si-doped n-type GaN growth. Absorbance of InGaN/GaN MQW having different In composition was higher than that of the InGaN/GaN MQW having a constant In composition. It indicates that InGaN layer having different In composition absorbs light having a broad spectrum energy. These results are in agreement with those in photoluminescence (PL). After evaluation of PEC properties, it demonstrated that InGaN/GaN MQW having different In composition was improved InGaN/GaN MQW having constant In composition in PEC water splitting ability.

**Keywords:** InGaN/GaN, Multi quantum well, Photoelectrochemical, Water splitting, Hydrogen generation

## 1. 서 론

광전기화학적 물분해 방법은 이론 효율이 약 32%로 기존의 PV/electrolysis 방법보다 높으며 일체형으로 구조가 단순하고 크기 조절이 용이할 뿐 아니라 수소와 산소가 분리 생산된다는 장점을 가지고 있다. PEC 방법을 이용한 수소발생의 연구 이슈는 낮은 태양광-수소 변환 효율

과 전해질 내에서의 광부식을 해결하는 것이다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, CuO 등의 다양한 금속산화물들이 연구되고 있으며, 태양광을 많이 흡수할 수 있고 전하를 효과적으로 잘 이동시키는 광전극을 설계하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.<sup>1-7)</sup>

그 중 질화갈륨(GaN)를 기반으로 한 화합물 반도체 (GaN based Compound Semiconductor)로 이루어진 광전

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: [jsha@jnu.ac.kr](mailto:jsha@jnu.ac.kr)

© 2018, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

극 물질은 밴드갭을 UV부터 IR까지 다양하게 변화시킬 수 있어 더 많은 태양광을 이용할 수 있고 다른 반도체 물질보다 전해질 내에서 매우 안정하기 때문에 앞으로의 개발 가능성이 기대되는 물질이라고 볼 수 있다.<sup>8-13)</sup> 또한 p/n접합, 헤테로 접합 등 다양한 구조적 설계가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 아직 낮은 태양광-수소 변환 효율과 전해질 내에서의 광 부식성 문제가 여전히 남아 있어 대안 해결책이 필요하다.

GaN의 동족 물질인 InN은 0.7 eV 밴드갭을 가지고 있기 때문에 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 형태로 성장하였을 경우, 0.7 eV ~ 3.4 eV 밴드갭 조절이 가능하다.<sup>14-16)</sup> 이는 광전극이 흡수할 수 있는 태양광 에너지 양을 향상시키기 때문에, 태양광 수소 발생 반응을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 하지만 In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N이 태양광에 적합한 밴드갭을 가지고 있음에도 불구하고, 기관으로 사용되는 sapphire와 SiC 기관과 InGaN 에피층 사이의 격자 불일치(lattice mismatch)로 인하여 결함이 발생하는 문제점이 있다. 특히, 이론적으로 40% 이상의 In을 GaN에 주입할 수 없을 뿐만 아니라 고농도로 두껍게 증착하였을 경우에는 심각한 결정질 저하 문제를 가지고 있어 이에 대한 해결책이 필요하다.<sup>17,18)</sup> 물질 내 결함은 광전기화학에서 재결합 센터로 작용하기 때문에 태양광 수소 변환 효율 향상에 제한을 가지고 있다. 뿐만 아니라, 산 또는 염기성 전해질에서 쉽게 용해되기 때문에 물질 내 결함을 최소화하여야 한다.

우리는 이러한 문제를 해결하기 위해 다중양자우물구조(Multi-Quantum Well: MQW) 구조에 주목하였다. MQW 구조를 이용함으로써 표면에 형성된 GaN Quantum barrier로 인해 전해질의 dissolution을 막아주고 반도체-계면에서의 전하포집과 계면으로의 빠른 전하전달, 그리고 더 많은 태양광 흡수를 함으로써 태양광 효율을 높일 수 있을 것이라고 판단된다. 뿐만 아니라 다양한 In 조성을 가진 각각의 QW구조를 형성한다면, 더 넓은영역의 태양광 스펙트럼을 이용할 수 있기 때문에 태양광 효율을 더욱 더 향상시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 InGaN/GaN의 QW에서의 InGaN의 조성에 따른 광전기화학적 특성이 미치는 영향을 알아보려고 한다.

## 2. 실험 방법

5 층의 InGaN/GaN MQW 구조는 (0001)면 사파이어 기판위에 유기금속화학기상증착(Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)법을 이용하여 성장하였다. Trimethylgallium (TMGa), trimethylindium (TMIn)과 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 각각 Ga, In, N의 전구체로 이용하였다. 반응기에 투입하기 전에 세척을 위하여 아세톤, 이소프로필 알콜, 탈이온수에 각각 5분, 5분, 그리고 10분간 초음파 처리 후 질소 가스를 이용하여 건조하여 기관을 준비하였다. 준비된 사파이어 기판위에 버퍼층을 포함한 u-GaN을 2 μm와 n-GaN 2 μm를 성장한 후 InGaN (2 nm)

GaN (7 nm)의 QW를 5 층 성장하였다. 각 InGaN QW의 In 조성을 달리하기 위해 성장압력과 유량은 일정하게 유지하고 성장온도를 728°C, 738°C, 748°C, 758°C, 768°C로 하여 성장하였다. 이렇게 성장한 샘플을 MQW grad. 이라고 한다. 이와 비교하기 위한 대조군으로 768°C의 동일한 성장온도에서 성장한 InGaN/GaN MQW를 준비하고, 이를 MQW ref. 로 표시하였다.

UV-vis 분광기를 사용하여 300~700 nm 파장대에서, Photoluminescence (PL)을 사용하여 400~500 nm 파장대에서 광학적 특성을 평가하였다. 광전기화학적 특성 평가는 Potentiostat (Parstat4000) 장비를 사용하였다. 전극을 제작하기 위해 각각의 샘플을 1.5 × 1 cm<sup>2</sup>로 잘라 0.5 × 1 cm<sup>2</sup> 면적에 인듐뿔납으로 오믹을 형성했으며, 전해질 내부로의 dissolution을 막기 위해 epoxy로 감싸주었다. 광전기화학 실험에 사용된 전극은 작동전극으로써 MQW ref., MQW grad.을 사용하였고, 기준전극으로써 Ag/AgCl/NaCl (sodium-chloride-saturated silver-chloride electrode (SSSE): the potential E<sup>o</sup><sub>AgCl/Ag</sub> = 0.212 V vs standard hydrogen electrode)를 상대전극으로써 Pt를 사용하였다. 태양광과 비슷한 빛을 쬐어주기 위해 500 W Xe lamp(일본, 우시오사)를 사용하여 100 mW/cm<sup>2</sup> 세기의 빛을 인가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일정한 조성의 InGaN QW 층을 가진 MQW ref.와 gradation 조성의 InGaN QW층을 가진 MQW grad. 박막의 광학적 특성 변화를 UV-Vis 분광기를 이용하여 관찰하였다. 투과도를 측정된 뒤, 다음 물질의 투과도(transmission)와 흡광도와 관계된 [식 1]을 이용하여 흡광도 그래프를 얻었다.

$$\lambda = \log_{10} \frac{1}{T} \left( \because T = \frac{I}{I_0} \right) \quad [1]$$

여기서 λ는 흡광도, T는 투과도를 나타내며, I<sub>0</sub>는 빛이

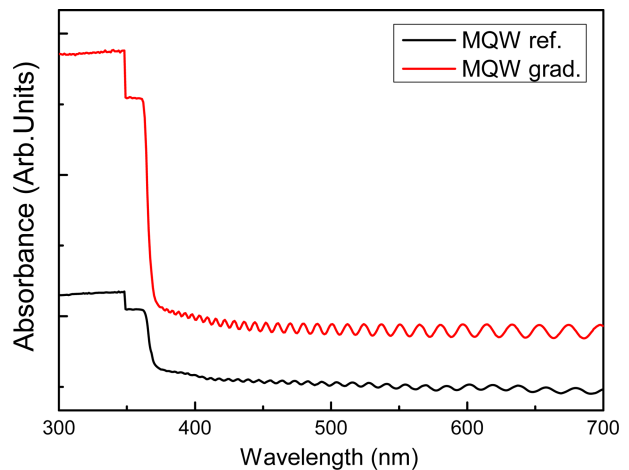


Fig. 1. MQW ref.와 MQW grad. 박막의 흡광도 스펙트럼.

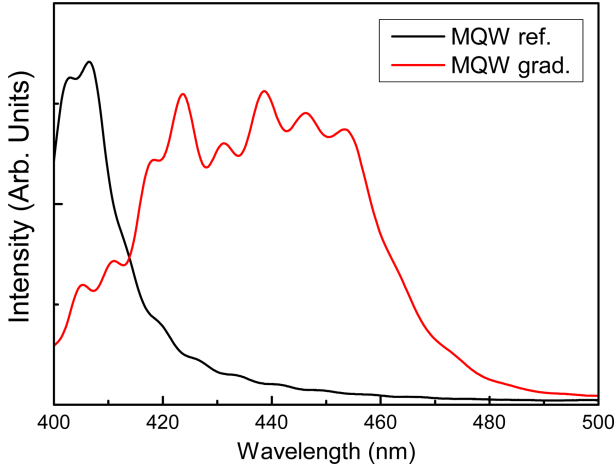


Fig. 2. MQW ref.와 MQW grad. 박막의 PL 스펙트럼.

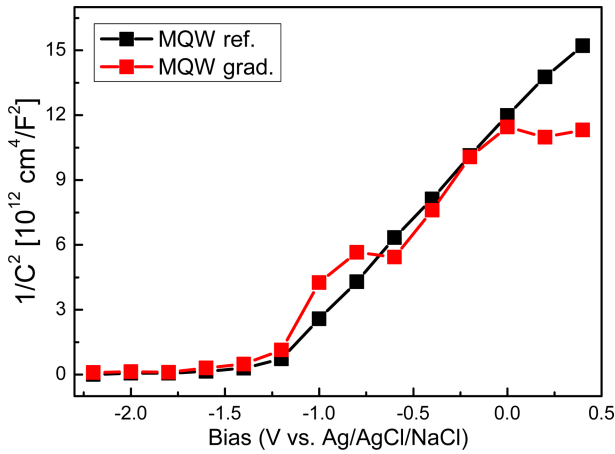


Fig. 3. MQW ref.와 MQW grad. 광전극의 Mott-Schottky 그래프.

물질에 입사하기 전의 빛에 세기를, I는 빛이 물질을 통과한 후의 빛에 세기를 나타낸다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 300~700 nm의 파장 범위에서 MQW grad. 박막이 MQW ref. 박막에 비해 전 영역에서 높은 흡광도를 보이고 있다. 이는 MQW grad.에서 InGaN 층의 다양한 In 조성층이 더 넓은 태양광을 흡수하기 때문인 것으로 판단된다.

MQW ref. 박막과 MQW grad. 박막의 광학적 특성을 더 평가하기 위하여 400~500 nm 파장대의 PL 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. MQW ref. 박막은 410 nm 부근에서 발광 피크가 나타난다. 반면 MQW grad. 박막은 420~460 nm 파장대에서 더 넓은 발광 피크가 나타난다. MQW grad. 박막의 위성피크들은 MQW grad. 박막이 다른 In 조성을 가지고 있는 각각의 5개의 InGaN 층을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다. 일반적인 InGaN의 PL 스펙트럼을 봤을 때, 7% In 조성의 InGaN은 410 nm, 16% In 조성의 InGaN은 대략 460 nm에서 피크가 나타난다.<sup>19)</sup> 이것은 InGaN 층의 In 조성이 MQW ref. 내에서는 대략 7%이고, MQW grad. 내에서는 대략 8%에서 16% 점차적으로 증

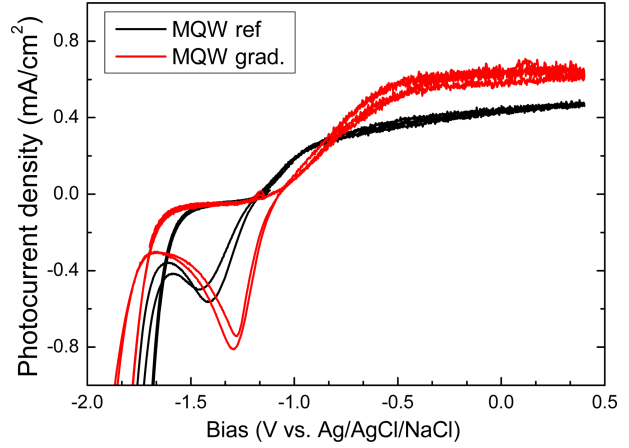


Fig. 4. MQW ref.와 MQW grad. 광전극의 Cyclic voltammety 그래프.

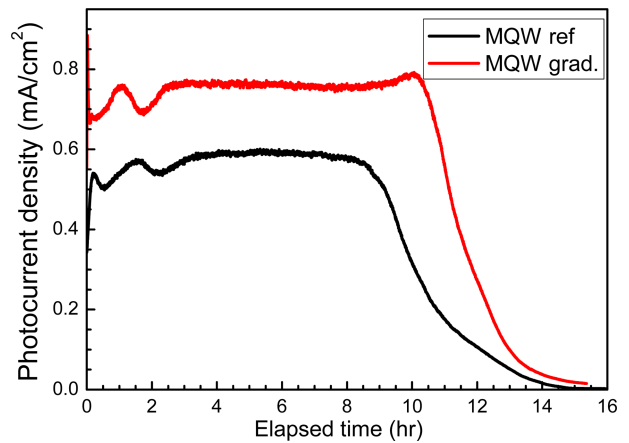


Fig. 5. MQW ref.와 MQW grad. 광전극의 Chronoamperometry 그래프.

가되는 조성을 가지는 것을 나타낸다. 즉 MQW grad.이 MQW ref.보다 더 넓은 영역의 태양광 스펙트럼을 흡수할 수 있다는 것을 나타낸다. 이것은 앞서 관찰하였던 흡수도 향상 데이터와도 잘 일치하는 결과이다.

Fig. 3은 MQW ref.와 MQW grad.의 Mott-schottky 그래프를 나타낸다. 캐퍼시티는 1 mol/L NaOH 수용액에서 임피던스 실험을 통해 계산하였다. 임피던스 실험의 진동수와 진폭은 1에서 100,000 Hz, 20 mV로 설정하였다. 캐퍼시턴스 값은 Randels model을 사용하여 피팅하였다. 계산된 값으로 얻은 Mott-schottky 그래프의 x절편 값을 통해, 각 샘플의 flatband 포텐셜을 구한 결과,<sup>20)</sup> MQW ref.와 MQW grad. 순으로 각각 -1.2 V로 MQW 내부 InGaN 조성에 의해 flatband 포텐셜이 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 반도체-계면이 평형상태일 때를 나타내는 페르미 준위가 MQW 내부 InGaN층의 In 조성에 의해 변하지 않는다는 것을 나타낸다.

실제로 발생하는 광전류값을 보기 위해 전압에 따른 광전류밀도를 측정하였다. Fig. 4는 -2.0~0.4 V 전압 범위에

서의 전압에 따른 광전류밀도를 측정한 그래프이다. 광전류 값이 saturation이 되는 0 V vs. Ag/AgCl/NaCl에서의 광전류 값은 MQW grad.이 MQW ref.보다 더 높은 광전류 값을 보였다. 이는 다양한 조성을 가진 InGaN QW이 반응에 필요한 전하를 더 많이 생성해 물분해 반응을 더 향상시킨 것으로 예상할 수 있다.

추가적으로 광전극의 신뢰성을 평가하기 위하여 시간에 따른 광전류밀도 값을 chronoamperometry 법을 이용하여 평가하였다. 이는, Fig. 5에서 볼 수 있듯이, 14시간 동안 광전류 값을 측정한 결과, MQW ref., MQW grad. 광전극 모두 비슷한 광전류 그래프 모습을 나타내며, 10시간 동안 광전류 값이 잘 유지됨을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD법으로 증착된 InGaN/GaN MQW 박막 내 InGaN 층의 In 조성을 달리하여 광전기화학적 특성을 관찰하였다. 이때 InGaN/GaN QW은 5 층으로 제조하였고, In의 조성은 유량을 달리하여 바꿔주었다. 흡광도 및 PL 측정으로 광학적 특성을 본 결과, MQW grad.이 더 넓은 태양광 스펙트럼의 빛을 흡수하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 광전기화학전지로 소자 제작 시 더 많은 태양광을 흡수하므로 광전기화학 물분해에 필요한 캐리어 수를 향상시켜 태양광 수소변환 효율향상을 꾀할 수 있다. 실제로 광전기화학적 특성을 비교한 결과, MQW grad. 광전극이 MQW ref. 광전극보다 더 높은 광전류 값을 나타내었다. 위 결과들을 통해 다양한 In 조성을 가진 InGaN/GaN MQW 광전극이 전반적인 물분해 반응 향상을 가져오는 구조임을 확인하였고, 추후 다양한 어플리케이션으로서 광전기화학 시스템에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. NRF-2015R1D1A1-A01058849)과 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업(No. 2018R1A6A1A03024-334)으로 수행된 연구임.

#### References

1. A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W.-N. Su, and B.-J. Hwang, "Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges", *Nanoscale Horiz.*, 2016(1), 243 (2016).
2. J. H. Kim, H. Kaneko, T. Minegishi, J. Kubota, K. Domen, and J. S. Lee, "Overall Photoelectrochemical Water Splitting using Tandem Cell under Simulated Sunlight", *ChemSusChem*, 9(1), 61 (2016).
3. X. Shi, H. Jeong, S. J. Oh, M. Ma, K. Zhang, J. Kwon, I. T. Choi, I. Y. Choi, H. K. Kim, J. K. Kim, and J. H. Park, "Unassisted photoelectrochemical water splitting exceeding 7% solar-to-hydrogen conversion efficiency using photon recycling", *Nat. Commun.*, 7, 11943 (2016).
4. D.W. Hwang, J. Kim, T. J. Park, and J. S. Lee, "Mg-Doped WO<sub>3</sub> as a Novel Photocatalyst for Visible Light-Induced Water Splitting", *Catal. Lett.*, 80(1), 53 (2002).
5. M. A. Gondal, A. Hameed, Z. H. Yamani, and A. Suwaiyan, "Laser induced photo-catalytic oxidation/splitting of water over  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and NiO catalysts: activity comparison" *Chem. Phys. Lett.*, 385(1), 111 (2004).
6. S. U. M. Khan, and J. Akikusa, "Photoelectrochemical Splitting of Water at Nanocrystalline n-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin-Film Electrodes", *J. Phys. Chem. B*, 103(34), 7184 (1999).
7. S. W. Bang, H. Kim, H. Bae, J.-W. Ju, S.-J. Kang, and J.-S. Ha, "Improvement of Photoelectrochemical Properties through Activation Process of p-type GaN", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 24(4), 59 (2017).
8. J. A. Turner, "A Realizable Renewable Energy Future", *Science*, 285(5428), 687 (1999).
9. M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414, 338 (2001).
10. I. M. Huygens, K. Strubbe, and W. P. Gomes, "Electrochemistry and Photoetching of n-GaN", *J. Electrochem. Soc.*, 147(5), 1797 (2000).
11. S. S. Kocha, M. W. Peterson, D. J. Arent, J. M. Redwing, M. A. Tischler, and J. A. Turner, "Electrochemical Investigation of the Gallium Nitride-Aqueous Electrolyte Interface", *J. Electrochem. Soc.*, 142(12), L238 (1995).
12. K. Fujii, and K. Ohkawa, "Hydrogen generation from aqueous water using n-GaN by photoassisted electrolysis", *Phys. Stat. Sol. C*, 3(6), 2270 (2006).
13. K. Sato, K. Fujii, K. Koike, T. Goto, and T. Yao, "Anomalous time variation of photocurrent in GaN during photoelectrochemical reaction for H<sub>2</sub> gas generation in NaOH aqueous solution", *Phys. Stat. Sol. C*, 6(52), S635 (2009).
14. B. AlOtaibi, H. P. T. Nguyen, S. Zhao, M.G. Kibria, S. Fan, and Z. Mi, "Highly Stable Photoelectrochemical Water Splitting and Hydrogen Generation Using a Double-Band InGaN/GaN Core/Shell Nanowire Photoanode", *Nano Letters*, 13(9), 4356 (2013).
15. L. Caccamo, J. Hartmann, C. Fabrega, S. Estrade, G. Lilienkamp, J. D. Prades, M. W. G. Hoffmann, J. Ledig, A. Wagner, X. Wang, L. Lopez-Conesa, F. Peiró, J. M. Rebled, H.-Heinrich Wehmann, W. Daum, H. Shen, and A. Waag, "Band Engineered Epitaxial 3D GaN-InGaN Core-Shell Rod Arrays as an Advanced Photoanode for Visible-Light-Driven Water Splitting", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6(4), 2235 (2014).
16. J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, "Direct hydrogen gas generation by using InGaN epilayers as working electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, 93(16), 162107 (2008).
17. I. Ho, and G. B. string fellow, "Solid phase immiscibility in GaInN", *Appl. Phys. Lett.*, 69(18), 2701 (1996).
18. J. Dalfors, J. P. Bergman, P. O. Holtz, B. E. Sernelius, B. Monemar, H. Amano, and I. Akasaki, "Optical properties of doped InGaN/GaN multiquantum-well structures", *Appl. Phys. Lett.*, 74(22), 3299 (1999).
19. H. Bae, J.-B. Park, K. Fujii, H.-J. Lee, S.-H. Lee, S.-W. Ryu, J. K. Lee, and J.-S. Ha, "The Effect of the number of InGaN/

GaN pairs on the photoelectrochemical properties of InGaN/GaN multi quantum wells”, Appl. Sur. Sci., 401(15), 348 (2016).

20. H. Kim, H. Bae, S.-J. Kang, and J.-S. Ha, “MnO<sub>2</sub> co-catalyst effect on Photoelectrochemical Properties of GaN Photoelectrode”, J. Microelectron. Packag. Soc., 23(4), 113 (2016).