

High aspect-ratio InGaN nanowire photocatalyst grown by molecular beam epitaxy

Soyeon An, Dae-Woo Jeon, Jonghee Hwang and Yong-Ho Ra[†]

Optic & Electronic Component Material Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received July 30, 2019)

(Revised August 2, 2019)

(Accepted August 6, 2019)

Abstract We have successfully fabricated high aspect-ratio GaN-based nanowires on Si substrates using molecular beam epitaxy (MBE) system for high-efficiency hydrogen generation of photoelectrochemical water splitting. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) demonstrated that p-GaN:Mg and p-InGaN nanowires were grown vertically on the substrate with high density. Furthermore, it was also confirmed that the emission wavelength of p-InGaN nanowire can be adjusted from 552 nm to 590 nm. Such high-aspect ratio p-InGaN nanowire structure will be a solid foundation for the realization of ultrahigh-efficiency photoelectrochemical water splitting through sunlight.

Key words Nanowire, InGaN, Photocatalyst, Molecular beam epitaxy, Water splitting

MBE 법에 의해 성장된 고종횡비 InGaN 나노와이어 광촉매

안소연, 전대우, 황종희, 라용호[†]

한국세라믹기술원 전자융합본부 광전자부품소재센터, 진주, 52851

(2019년 7월 30일 접수)

(2019년 8월 2일 심사완료)

(2019년 8월 6일 게재확정)

요약 우리는 분자선 에피택시(Molecular Beam Epitaxy) 법을 사용하여 광전기화학적 물분해 수소생산용 고종횡비 GaN 기반 나노와이어를 Si 기판 위에 성공적으로 제작하였다. 주사전자현미경(SEM)과 에너지분산형 분광법(EDX)은 p-GaN:Mg 및 p-InGaN 나노와이어가 고밀도와 함께 수직으로 성장 되었음을 증명하였다. 또한, p-InGaN 나노와이어의 발광 파장을 552 nm에서 590 nm까지의 조절이 가능하다는 것을 확인하였다. 이렇게 제작된 p-InGaN 나노와이어는 태양광을 통해 외부 전위 없이 물분해가 가능한 수소생산용 광촉매로써 매우 유용하게 사용될 수 있다.

1. 서론

태양광을 이용하여 물을 분해하는 수소의 생산 기술은 청정 에너지를 이용함으로써 탄소 기반의 화석연료를 대체할 가장 유망하고 지속 가능한 에너지 기술 중 하나로 인식되고 있다[1]. 자외선(UV) 광 하에서 물로부터 수소를 분리하기 위해, TiO₂ 등 다양한 금속 산화물계 광촉매가 개발되었지만, 가시광 영역에서 물과 반응하여 수소를 생산하는 광촉매의 개발은 매우 제한적이었다[2]. 또한, 태양광을 이용한 광전기화학적 수소 생산에서 에너지 변환 효율은 반도체 물질의 에너지 띠간격에 지대

한 영향을 미치는데, 기존의 TiO₂, ZnO 등의 금속 산화물 물질들은 에너지 밴드갭이 너무 커서 태양광 중에서 자외선 영역만을 흡수하게 되어 매우 작은 에너지 변화 효율을 가지고 있다[3]. 게다가, 실리콘(Si) 등의 낮은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 물질들은 적외선에서부터 자외선까지의 태양광을 흡수할 수는 있으나, 외부의 추가적인 전압 공급 없이는 수소 발생을 일으킬 수가 없다. 태양광을 이용한 물 분해 수소생산의 또 다른 문제점 중 하나는 광전극의 신뢰성이다. 즉, 대규모 수소 발전 시스템을 유지하기 위해서는 태양전지에 견줄 만한 수명 및 신뢰성이 필요하다. 하지만, 반도체를 기반으로 하는 광촉매는 지속적으로 태양광 조사와 함께 강산이나 강염기성의 전해액 영향을 받기 때문에, 광전극의 부식이 쉬워 수명 및 신뢰성에 커다란 영향을 받는다.

[†]Corresponding author
E-mail: yhra@kicet.re.kr

최근, 외부 전위 없이 물분해의 수행이 가능한 3족 질화물계를 기반으로 한 질화갈륨(GaN) 광전극이 각광을 받고 있다[4,5]. GaN은 에너지 밴드갭이 3.4 eV로써 In이나 Al을 첨가하여, 에너지 밴드갭을 0.7 eV에서 6.2 eV까지 자유롭게 조절을 할 수가 있다[6-9]. 즉, 산소 발생 반응 전위와 수소 발생 반응 전위가 GaN의 전도띠(conduction band)와 결합띠(valence band) 안에 포함되어 있어 물질 자체적으로 물분해를 일으키는 것이 가능하다. 현재 이용되고 있는 이러한 GaN 기반 광촉매나 광전극은 필름(film) 구조를 기반으로 하고 있을 뿐만 아니라, 수소반응 표면적에 한계를 가지고 있어 문제점이 대두되고 있다[10-14].

본 연구에서는, 광전기화학적 물분해 수소생산의 극대화가 가능한 높은 표면적의 광촉매를 제작하기 위하여, 분자선 에피택시(Molecular Beam Epitaxy) 법을 사용하여, Si 기판 위에 GaN을 기반한 고품질 나노와이어를 제작하였다. Mg이 도핑된 고품질의 p-GaN:Mg 나노와이어를 성장시켰고, 가시광 영역 흡수를 위해 In을 첨가함으로써 p-InGaN 기반 나노와이어도 성공적으로 제작하였다. 주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscopy: FE-SEM)과 에너지분산형 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX) 측정을 통해 분석한 결과, 성장된 p-InGaN 나노와이어들은 높은 밀도와 함께, Si 기판 위에 수직으로 성장되었다는 것이 확인되었다. 또한, epitaxial lateral overgrowth(ELOG) 방법을 통해 나노와이어의 상단을 합착 시킴으로써, InGaN의 조성이 약 552 nm 파장에서 590 nm 파장까지의 변화가 가능하다는 것이 증명되었다. 게다가, p-GaN seed를 기반으로 고품질의 장축 p-InGaN 나노와이어를 600 nm의 파장과 함께 성공적으로 제작하였으며, 기존의 나노와이어 대비 2배 이상의 광 특성이 향상된 것이 확인되었다. 이렇게 제작된 p-InGaN 나노와이어는 태양광을 통해 외부 전위 없이 물분해가 가능한 수소생산용 광촉

매로써 매우 유용하게 사용될 수 있다[2,15].

2. 실험 방법

실험을 진행하기에 앞서 우리는 Fig. 1(a)와 같이 Si 기판 위에 p-GaN 나노와이어의 디자인을 제작하였다. 수직 성장, GaN의 결정성, 광전기화학적 물분해의 전극 형성 가능성을 고려하여, Si(111)의 기판이 도입되었고, 고품질의 GaN 나노와이어결정 성장이 가능한 분자선 에피택시(molecular beam epitaxy: MBE) 시스템이 사용되었다[16,17]. 먼저, 첫번째 단계에서, p-GaN 나노와이어를 위한 Seeding 층의 형성을 위하여, 오직 Ga 소스만을 730°C의 온도 하에서 10초 동안 공급해 주었다. 이는 Si 기판 위에 Ga 나노 드랍렛이 형성되어, 추후 GaN 나노와이어의 핵 생성에 도움을 줄 수 있다[18]. Mg이 도핑된 p-형 GaN 나노와이어는 0.45 standard cubic centimeter per minute(sccm)의 질소(N₂) 분위기하에서 gallium(Ga) beam equivalent pressure(BEP): $\sim 5.7 \times 10^{-8}$ Torr, Mg BEP: $\sim 2.4 \times 10^{-9}$ Torr와 함께 730°C의 기판 온도에서 성장되었다. p-InGaN 나노와이어의 성장을 위하여, 각각 Ga BEP: 4.1×10^{-8} Torr, Indium(In) BEP: 5.9×10^{-8} Torr, Mg BEP: $\sim 2.4 \times 10^{-9}$ Torr의 소스들과 함께, 0.6~1.2 sccm의 질소 분위기하에서 670~730°C 사이의 기판 온도가 사용되었다. 모든 샘플들의 에피택시 성장에서 플라즈마 파워는 350 W로 고정되었다.

성장된 샘플들의 자세한 특성평가가 진행되었다. 나노와이어의 표면 형태 및 성장 특성을 관찰하기 위하여 FE-SEM 측정 장비가 사용되었다. GaN 나노와이어의 원소 성분 분석을 위하여 EDX 시스템이 도입되었다. 또한 나노와이어들의 광학적 특성 평가를 위하여, 405 nm 고체 레이저 발광 소스와 함께, 발광 파장의 분석이 가능한 전하 결합 소자(charge coupled device: CCD)

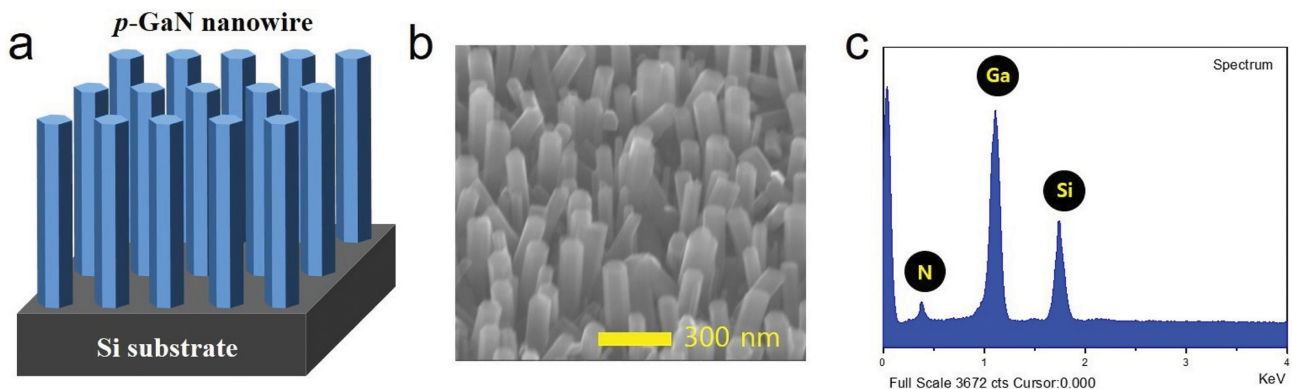


Fig. 1. (a) Schematic illustration of p-GaN nanowire structure fabricated on Si substrate, (b) cross-sectional FE-SEM image of p-GaN nanowire grown on Si substrate by MBE system, (c) EDX spectrum of p-GaN nanowire.

기반 iHR550 imaging spectrometer가 사용되었다[19,20].

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 성장된 p-GaN 나노와이어의 구조를 나타낸 모식도이고, Fig. 1(b)는 MBE 장비에 의해 Si 기판 위에 성장된 실제 GaN 나노와이어의 FE-SEM 측면 이미지를 나타낸다. 보이는 것과 같이, GaN 나노와이어들은 매우 높은 밀도와 함께, 거의 수직 방향으로 균일한 두께로써 형성되었다. 나노와이어들의 평균 지름은 약 60~70 nm이고, 길이는 약 300~350 nm인 것이 확인되었다. EDX 측정을 통해, Ga, N, 그리고, Si 원소가 검출되어 성장된 나노와이어는 GaN으로 이루어졌다는 것 또한 증명되었다. Mg의 성분은 극소량으로써, EDX를 통해 검출되지는 않았다. 샘플의 결과로써, 우리는 약 5:1의 종횡비를 가지는 p-GaN 나노와이어를 성공적으로 제작하였고, 이는 고흡수율을 가지는 InGaN 나노와이어의 제작에 기초가 될 수 있다.

태양의 가시광 영역을 흡수하기 위해서는 고농도의 In 조성이 첨가된 InGaN 나노와이어의 제작이 필수적이다. 하지만, GaN 물질에 In의 조성을 증가시키기에 따라, GaN 구조내에 수많은 결함이 형성되어, 결정성이 극도로 저하되기 때문에 고품질의 InGaN 박막을 성장하는

것은 쉽지가 않다. 또한, Mg이 첨가된 p-GaN의 경우도 Mg의 도펀트에 의해 결정성에 영향을 미친다. 나노와이어 구조는 넓은 표면적을 통해 adatoms의 확산 및 핵생성을 증가시켜, In과 Mg의 조성 증가를 향상시킬 수 있다. 먼저, 우리는 p-InGaN을 제작하기 위하여, 나노와이어 구조를 도입하였다. 고품질의 p-InGaN의 성장을 위하여, 0.6 sccm의 질소 분위기 하에서, Mg BEP: $\sim 2.4 \times 10^{-9}$ Torr, 그리고 Indium(In) BEP: 5.9×10^{-8} Torr와 함께, 730°C의 온도에서 나노와이어를 성장하였다. 제작된 p-InGaN 나노와이어는 Fig. 2(a)의 FE-SEM 이미지에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이, 매우 높은 밀도와 함께, 나노와이어들이 수직으로 성장하였음을 알 수 있다. 종횡비 또한 6:1로써 기존의 p-GaN 나노와이어보다 향상된 것이 확인되었다. 우리는 p-InGaN 나노와이어에 In의 조성의 증가를 위하여, Indium(In) BEP을 8.8×10^{-8} Torr로 증가시키고, 1.2 sccm의 질소 분위기와 함께 기판의 온도를 680°C로 감소시켰다. 여기에서 기판 온도를 감소시킨 이유는 In의 incorporation을 향상시키기 위함이다. 또한, In 조성에 대한 온도 및 In BEP에 대한 반응을 보기 위해, Ga의 BEP은 고정되었다. Fig. 2(b)는 성장된 p-InGaN 나노와이어의 FE-SEM 사진을 보여준다. 나노와이어는 거의 필름 구조와 같이 높은 밀도와 함께 균일하게 성장되었다. 높은 농도의 질소 분위기 때문에, 나노와이어의 윗면의 평편한 구조로써

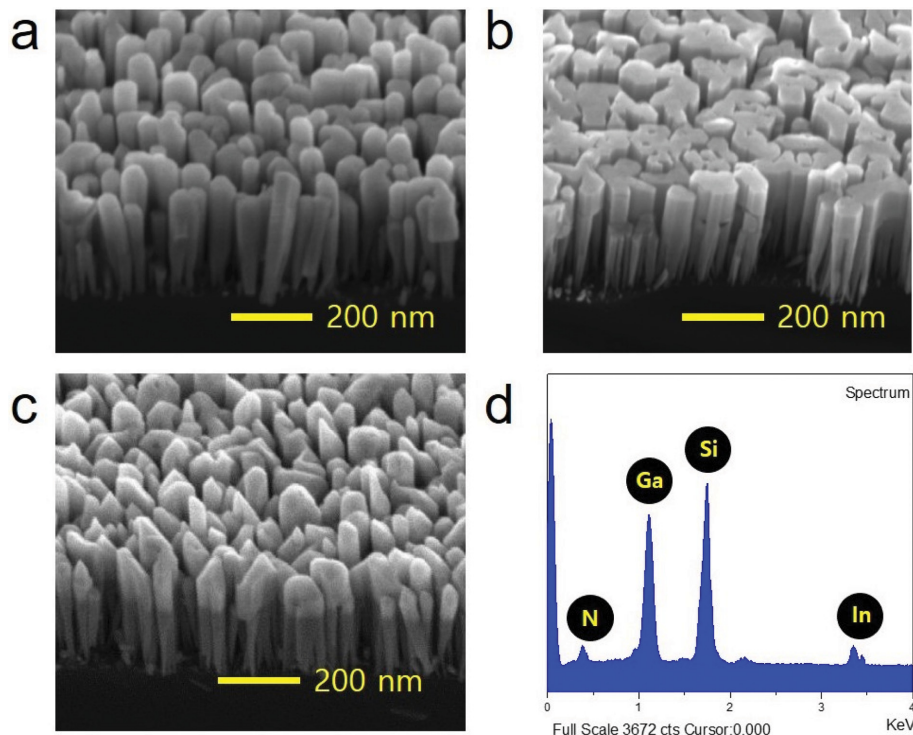


Fig. 2. (a, b, c) Cross-sectional FE-SEM images of p-InGaN nanowires grown at different growth conditions, (d) EDX spectrum of p-InGaN nanowire grown on Si substrate.

형성되었고, 윗부분의 대부분은 합착이 일어난 것이 확인되었다. 이는 낮은 기판 온도에 의해 측면 성장이 우세하게 일어났음을 알 수 있다. p-GaN과 p-InGaN 나노와이어의 성공적인 제작을 기반으로, p-GaN 나노와이어 위에 p-InGaN 나노와이어를 증착하는 2단계 나노구조를 도입하였다. p-GaN 나노와이어는 위와 동일한 조건에서 약 1시간 동안 성장되었다. 이전의 p-InGaN 성장과 같은 조건에서, p-InGaN 나노와이어는 20분 동안 증착되었다. 이렇게 성장된 나노와이어의 FE-SEM 결과를 Fig. 2(c)에 나타내었다. 성장된 나노와이어는 그림에서 보이는 것과 같이, 2가지의 다른 색상으로 분리된 것이 확인되었다. 이는 p-GaN과 p-InGaN이 분리되어 성장되었다는 것을 알 수 있다. 마지막으로, Fig. 2(d)에서 보이는 것과 같이, EDX의 성분 분석은 성장된 나노와이어가 In, Ga, N을 포함하고 있어, InGaN 구조로 성장되었음을 증명하였다. 정성 분석에서 Si와 관련된 성분의 검출은 Si기판으로부터 유래되었다고 할 수 있다.

우리는 성장된 p-InGaN 나노와이어들의 광학적 특성을 분석하기 위하여, PL 시스템을 사용하여, 샘플들의 발광 파장 특성을 조사하였다. Fig. 3(a)는 Fig. 2(a)의 샘플에서 측정된 PL 결과로써, p-InGaN 나노와이어가 약 552 nm의 파장을 가진다는 것을 알 수 있다. 또한,

Fig. 3(b)는 Fig. 2(b) 샘플의 결과로써, 약 577 nm의 발광 파장을 보여준다. 이는 나노와이어 윗부분의 합착에 의해 성장 조건이 변화하여 In의 조성이 증가하였음을 알 수 있다. 마지막으로, Fig. 3(c)는 Fig. 2(c)의 결과로써, 2단계에 의해 제작된 p-InGaN/p-GaN 구조가 약 590 nm의 발광 파장과 함께 더 높은 In의 조성을 나타냄을 보여준다. Fig. 3(d)는 3개 샘플의 PL 분석의 비교를 나타내는 결과로써, 낮은 파장(552 nm)의 샘플이 가장 높은 발광 강도를 나타내고 In 조성이 증가할수록 강도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 In 조성 증가에 의한 결정질 저하 원인에 의한 전형적인 결과라고 할 수 있다.

위의 실험들을 기반으로, 우리는 가시광 영역의 고흡수율을 가지는 넓은 표면적의 p-InGaN 나노와이어를 제작하기 위하여, 기판의 온도를 670°C까지 감소시켰다. 그리고, p-GaN의 성장 시간을 40분으로 줄이고, p-InGaN의 성장 시간을 40분으로 증가시켰다. Fig. 4(a)는 제작되는 p-InGaN/p-GaN 나노와이어의 구조 모식도를 나타낸다. 그리고, Fig. 4(b)는 성장된 나노와이어 샘플의 FE-SEM 사진을 보여준다. 그림에 보이는 것처럼, 2단계의 구분된 명암비를 통해, 더욱 길어진 p-InGaN 나노와이어의 구조가 형성되었음을 알 수 있다. 600 nm의

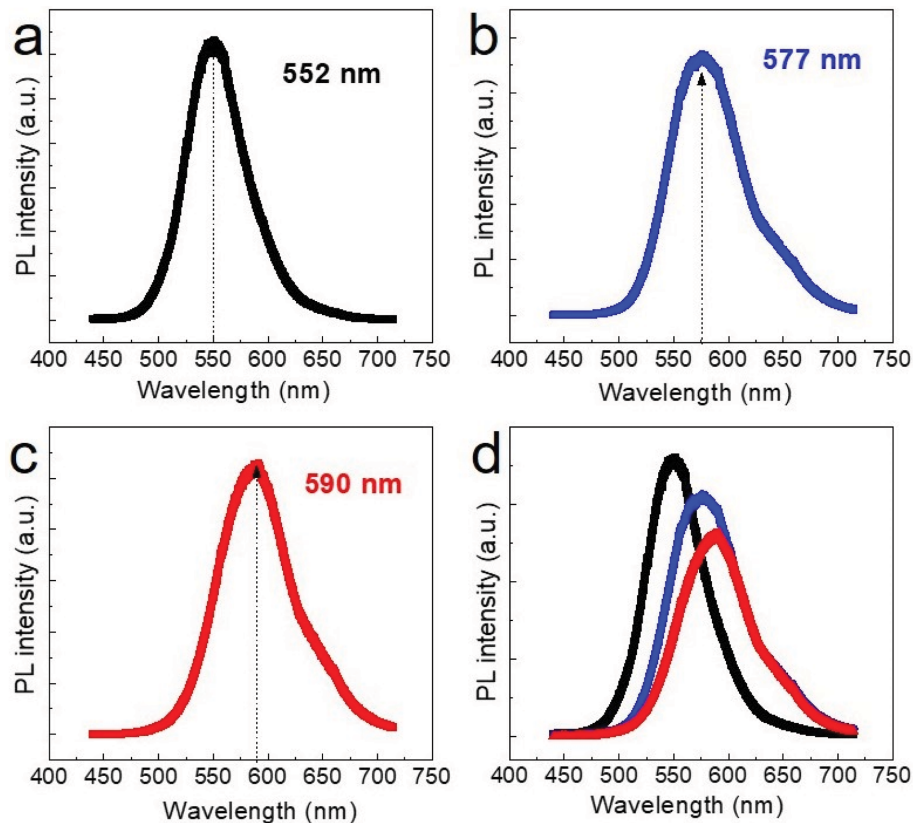


Fig. 3. (a, b, c) Photoluminescence spectra of p-InGaN nanowires grown at different growth conditions, (d) Comparison of the emission intensity on three different p-InGaN nanowires.

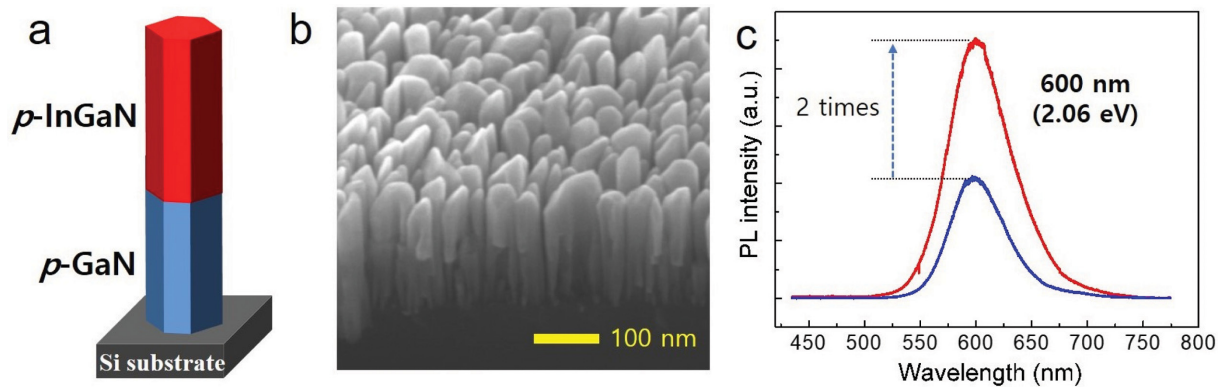


Fig. 4. (a) Schematic illustration of p-InGaN nanostructure grown on p-GaN nanowire, (b) cross-sectional FE-SEM image of p-InGaN/p-GaN nanowire grown by 2-step growth method, (c) Comparison of the emission intensity on two different p-InGaN/p-GaN nanowires.

파장 특성을 보여주는 PL의 측정 결과는 기존의 짧은 길이의 p-InGaN에 비해 약 2배 이상 광특성이 향상된 것을 보여주었다. 이는 p-InGaN 나노와이어의 길이가 길어짐에 따라, 변형에 의한 결함 발생률이 감소함으로써 결정성이 향상된 결과라고 할 수 있다. 이렇게 제작된 고품질 기반의 고품형비를 가지는 p-InGaN/p-GaN 나노와이어는 가시광 기반의 태양광 물분해 수소생산을 위한 광촉매로서 매우 유용하게 사용될 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

우리는 MBE 시스템을 사용하여 태양광 물분해 수소생산을 위한 고품질 고품형비 p-InGaN 나노와이어 구조를 성공적으로 개발하였다. 나노와이어의 지름 대 길이의 비율이 1:5인 고품형비 구조와 함께, 고품질의 Mg이 도핑된 p-GaN 나노와이어를 제작하였다. 다양한 In의 조성을 도입하고, 기판 온도를 변화시켜, p-InGaN 나노와이어의 발광 파장을 552 nm에서 약 590 nm의 파장까지 증가시켰다. FE-SEM 이미지는 성장된 나노와이어가 다양한 형태와 함께 수직으로 성장된 것을 확인하였다. 또한, p-InGaN/p-GaN의 2단계 구조의 나노와이어를 도입하여, 발광 파장을 기존 대비 2배 이상 향상시켰다. 개발된 고품형비 p-InGaN 나노와이어는 최대화된 표면적을 통해, 수소발생 반응을 극대화하여, 태양광 물분해의 수소생산을 향상시킬 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 과학기술정보통신부 수소에너지혁신기술개발사업(미래수소혁신기술사업: 과제번호-

2019M3E6A1066685)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] M.D. Doherty, D.C. Grills, J.T. Muckerman, D.E. Polansky and E. Fujita, "Toward more efficient photochemical CO₂ reduction", *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 2472.
- [2] Y. Amano, "Solar fuel production based on the artificial photosynthesis system", *ChemCatChem* 3 (2011) 458.
- [3] S.Y. Reece, J.A. Hamel, K. Sung, T.D. Jarvi, A.J. Esswein, J.J.H. Pijpers and D.G. Nocera, "Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts", *Science* 334 (2011) 645.
- [4] A.E. Romanov, T.J. Baker, S. Nakamura and J.S. Speck, "Strain-induced polarization in wurtzite III-nitride semipolar layers", *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 023522.
- [5] K. Kishino and S. Ishizawa, "Selective-area growth of GaN nanocolumns on Si(111) substrates for application to nanocolumn emitters with systematic analysis of dislocation filtering effect of nanocolumns", *Nanotechnology* 26 (2015) 225602.
- [6] S. Kang, U. Chatterjee, D.-Y. Um, Y.-T. Yu, I.-S. Seo and C.-R. Lee, "Ultraviolet-C photodetector fabricated using Si-doped n-AlGaIn nanorods grown by MOCVD", *ACS Photonics* 4 (2017) 2595.
- [7] H.P. Nguyen, K. Cui, S. Zhang, M. Djavid, A. Korinek, G.A. Botton and Z. Mi, "Controlling electron overflow in phosphor-free InGaN/GaN nanowire white light-emitting diodes", *Nano Lett.* 12 (2012) 1317.
- [8] H.P. Nguyen, S. Zhang, K. Cui, X. Han, S. Fatholoumi, M. Couillard, G.A. Botton and Z. Mi, "p-Type modulation doped InGaN/GaN dot-in-a-wire white-light-emitting diodes monolithically grown on Si(111)", *Nano Lett.* 11 (2011) 1919.
- [9] Y.-H. Ra, R. Navamathavan, J.-H. Park, K.-Y. Song, Y.-M. Lee, D.-W. Kim, B.B. Jun and C.-R. Lee, "Highly uniform characteristics of GaN nanorods grown on Si(111) by metalorganic chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 091003.

- [10] Y.-H. Ra, R.T. Rashid, X. Liu, J. Lee and Z. Mi, "Scalable nanowire photonic crystals: molding the light emission of InGaN", *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1702364.
- [11] H.P. Nguyen, M. Djavid, S.Y. Woo, X. Liu, A.T. Connie, S. Sadaf, Q. Wang, G.A. Botton, I. Shih and Z. Mi, "Engineering the carrier dynamics of InGaN nanowire white light-emitting diodes by distributed p-AlGaIn electron blocking layers", *Sci. Rep.* 5 (2015) 7744.
- [12] Y.H. Ra, R. Navamathavan, J.H. Park and C.R. Lee, "High-quality uniaxial $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ multiple quantum well nanowires on Si(111) grown by metal-organic chemical vapor deposition and light-emitting diode fabrication", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 2111.
- [13] L. Rigutti, G. Jacopin, L. Largeau, E. Galopin, A. De Luna Bugallo, F.H. Julien, J.C. Harmand, F. Glas and M. Tchernycheva, "Correlation of optical and structural properties of GaN/AlN core-shell nanowires", *Phys. Rev. B* 83 (2011) 155320.
- [14] S.M. Sadaf, Y.H. Ra, H.P. Nguyen, M. Djavid and Z. Mi, "Alternating-current InGaIn/GaN tunnel junction nanowire white-light emitting diodes", *Nano Lett.* 15 (2015) 6696.
- [15] K. Kishino and S. Ishizawa, "Selective-area growth of GaN nanocolumns on Si(111) substrates for application to nanocolumn emitters with systematic analysis of dislocation filtering effect of nanocolumns", *Nanotechnology* 26 (2015) 225602.
- [16] R. Wang, X. Liu, I. Shih and Z. Mi, "High efficiency, full-color AlInGaIn quaternary nanowire light emitting diodes with spontaneous core-shell structures on Si", *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 261104.
- [17] S.M. Sadaf, Y.H. Ra, T. Szkopek and Z. Mi, "Monolithically integrated metal/semiconductor tunnel junction nanowire light-emitting diodes", *Nano Lett.* 16 (2016) 1076.
- [18] Y.H. Ra, R. Wang, S.Y. Woo, M. Djavid, S.M. Sadaf, J. Lee, G.A. Botton and Z. Mi, "Full-color single nanowire pixels for projection displays", *Nano Lett.* 16 (2016) 4608.
- [19] H.P. Nguyen, S. Zhang, A.T. Connie, M.G. Kibria, Q. Wang, I. Shih and Z. Mi, "Breaking the carrier injection bottleneck of phosphor-free nanowire white light-emitting diodes", *Nano Lett.* 13 (2013) 5437.
- [20] Y.H. Ra, K. San and C.R. Lee, "Ultraviolet light-emitting diode using nonpolar AlGaIn core-shell nanowire heterostructures", *Adv. Optical Mater.* 6 (2018) 1701391.