

YAG:Ce³⁺@ beta-SiALON 형광체를 이용한 InGaN 광전극의 효과적인 물분해

배효정¹⁾ · 이대장²⁾ · 차안나^{3,4)} · 주진우⁴⁾ · 문영부²⁾ · 하준석^{3)*}

¹⁾광전자융합기술연구소, 전남대학교, 광주광역시, 61186

²⁾(주)유제이엘, 경기도, 15101

³⁾화학공학부, 전남대학교, 광주광역시, 61186

⁴⁾레이저센터, 광기술원, 광주광역시, 61007

Enhancing the Performance of InGaN Photoelectrode by Using YAG:Ce³⁺@ beta-SiALON Phosphor

Hyojung Bae¹⁾ · Daejang Lee²⁾ · An-Na Cha^{3,4)} · Jin-Woo Ju⁴⁾ · Youngboo Moon²⁾ · Jun-Seok Ha^{3)*}

¹⁾Optoelectronics Convergence Research Center, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

²⁾UJL Inc. Advanced Institutes of Convergence Technology A1513, Yeongtong-gu, Suwon 15101, Korea

³⁾School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

⁴⁾Laser Research Center, Korea Photonics Technology Institute, Gwangju 61007, Korea

Received May 11, 2020; Revised June 1, 2020; Accepted June 8, 2020

ABSTRACT: GaN based photoelectrode has shown good potential owing to its better chemical stability and tunable bandgap with materials such as InN and AlN. Tunable bandgap allows GaN to make the maximum utilization of solar spectrum, which could improve photoelectrode performance. However, the problems about low photoelectrode performance and photo-corrosion still remain. In this study, we attempt to investigate the photoelectrochemical (PEC) properties of phosphor application to InGaN photoelectrode. Experimental result shows YAG:Ce³⁺ and beta-SiALON phosphor result in the highest photoelectrode performance of InGaN.

Key words: Photoelectrode, Gallium nitride, Phosphor, beta-SiALON, YAG:Ce³⁺

1. 서론

현재까지 개발된 여러 종류의 광전지 중 GaN를 기반으로 한 화합물 반도체로 이루어진 광전극 물질은 밴드갭을 UV부터 IR 까지 다양하게 변화시킬 수 있어 더 많은 태양광을 이용할 수 있고, 다른 반도체 물질보다 광부식에 안정하기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻⁷⁾ 태양광은 자외선 6~8%, 가시광선 42%, 적외선 50%로 구성되어 있지만 GaN는 3.4 eV를 밴드갭을 가지고 있기 때문에 주로 자외선 영역을 이용한다. 이 경우 입사된 태양광이 광흡수층을 통과하면서 밴드갭 에너지 이하의 에너지 파장대역에서 광흡수 손실이 발생하며, 이는 낮은 태양광 변환 효율로 이어지는 문제점이 있다. 따라서 GaN 광전극의 태양광 흡수 효율을 향상시킴으로써 전파장의 태양광을 효과적으로 활용할 수 있는 새로운 광전기화학 전지 구조가 요구된다.

형광체는 기본적으로 빛을 흡수하고 이온을 지지하는 모체와 실질적으로 발광 과정에 관여하여 방출되는 광의 에너지의 준위를 결정하는 활성이온으로 구성된 물질로, 광에너지를 흡수하여 특정한 파장대의 형태로 재방출하는 물질이다. 물질에 따라 변환되는 파장대 영역을 조절할 수 있으며, 적절한 형광체를 활용하면, 임의로 원하는 영역의 광 에너지 양을 조절할 수 있기 때문에 이미 태양전지 분야에서는 많은 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹²⁾

LED (Light Emitting Diode) 분야에서 백색광을 구현하는데 주로 SiALON (Green: G), CaSiN (Red: R), Y₃Al₅O₁₂ (Yellow: Y) 형광체가 사용된다. 위 형광체들을 GaN 기반의 광전극에 응용하였을 때의 광전기화학 특성 평가에 대한 연구 결과는 아직 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 LED에서 주로 쓰이고 있는 G, R, Y 형광체들을 GaN 기반 광전기화학 전지에 도입하였을 때의 광전기화학 특성을 평가하고자 한다. 연구에 사용된 형광체는 기존에 GaN 기반 광전극이 흡수하지 못하

*Corresponding author: jsha@jnu.ac.kr

는 태양광 에너지를 흡수하여 각 형광체가 가지는 파장대의 에너지를 재방출함으로써 GaN 기반의 광전극의 태양광 흡수 효율을 개선하여, 수소 생산 능력을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험 방법

본 연구에서 광전극으로 사용한 GaN는 유기금속화학기상증착(Metal Organic Chemical Vapor Deposition: MOCVD)법을 이용하여 성장하였다. 사파이어 기판 위에 GaN buffer 층을 560°C 낮은 온도에서 성장한 후, 그 위에 도핑되지 않은 GaN (undoped GaN: u-GaN)을 1,090°C의 온도에서 총 2 μm 두께로 성장하였다. 그리고 Si 도핑한 n형-GaN을 추가로 2 μm 두께로 성장하였다. 또 다른 광전극으로 사용한 InGaN은 성장된 GaN 위에 In을 도핑한 InGaN을 200 nm 두께로 성장하였다.

실험에 사용된 G, R, Y 형광체는 ㈜유제이엘에서 제공받았다.¹³⁻¹⁶ 위 형광체를 아세톤을 용매로 0.02 M 농도로 분산시킨 후, 3,000 rpm에서 60초 조건에서 스핀 코팅법을 이용하여 형광체를 GaN 표면에 증착하였다. 증착 전, 형광체를 도포하기 위해 성장된 GaN과 InGaN 박막을 $1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 크기로 잘라, 아세톤, isopropyl alcohol (IPA), 증류수로 각각 3분간 유기세척하여 기판 표면 유기물을 제거하였다. 이 때, 초록색을 띄는 G 형광체를 증착한 샘플을 G@GaN, 빨간색을 띄는 R 형광체를 증착한 샘플을 R@GaN, 노란색을 띄는 Y 형광체를 증착한 샘플을 Y@GaN라고 명명하였다.

형광체의 형태와 발광특성은 Scanning Electron Microscopy (SEM)과 Photoluminescence (PL)를 이용하여 평가하였다. 각 전극의 광학적 특성은 UV-Vis 분광기를 사용하여 300~700 nm 파장대에서 평가하였다. 광전기화학적 특성 평가는 Potentiostat

과 Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency (IPCE)를 사용하였다. 광전기화학적 특성평가를 위해, 다음과 같이 전극을 형성하였다. 성장된 전극 앞면에 인듐 Soldering으로 구리 와이어와 ohmic 접합을 형성한 후, 전해질 내의 누설전류를 방지하기 위하여 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 전해질로의 노출 면적을 제외한 나머지 부분을 에폭시 수지로 감쌌다. 그리고 에폭시가 완전히 건조될 수 있도록 하루동안 자연건조 시켰다. 형성된 전극은 작동전극으로, Ag/AgCl/NaCl, Pt는 각각 기준전극과 상대전극으로 사용하여 광전기화학 셀을 구성하였다. 태양광과 비슷한 빛을 쬐어주기 위해 500 W Xe lamp (일본, Ushio)를 사용하여 100 mW/cm^2 세기의 빛을 인가하였다.

3. 실험 결과

G, R, Y 형광체의 형태를 평가하기 위하여 SEM 분석을 진행하였다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이, G 형광체는 약 10 μm 길이의 얇은 막대기둥 모양을, R 형광체는 약 5 μm 의 둥근 사각형 모양을, Y 형광체는 약 10 μm 의 두꺼운 막대기둥 모양을 가진 것을 볼 수 있다.

이들의 광학적 특성 평가하기 위하여 400~800 nm 파장대의 PL 스펙트럼을 Fig. 1(b)에 나타내었다. G 형광체는 500~600 nm의 발광파장을, R 형광체는 600~700 nm의 발광파장을, Y 형광체는 500~700 nm의 발광파장을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 각각의 형광체가 가지고 있는 색과 일치하는 결과이다.

형광체를 광전극에 적용하였을 때의 광전류 값을 확인하기 위해 Cyclic voltammetry를 측정하였다. Fig. 2는 기준전극 대비 -1.2 V ~ 0.2 V 전압 범위에서의 전압에 따른 광전류밀도를 측정 한 그래프이다. 이 때 cycle 횟수는 3번 진행하였다. 빛을 인가하지 않은 조건에서는 형광체를 포함한 GaN 어느 전극에서도 광

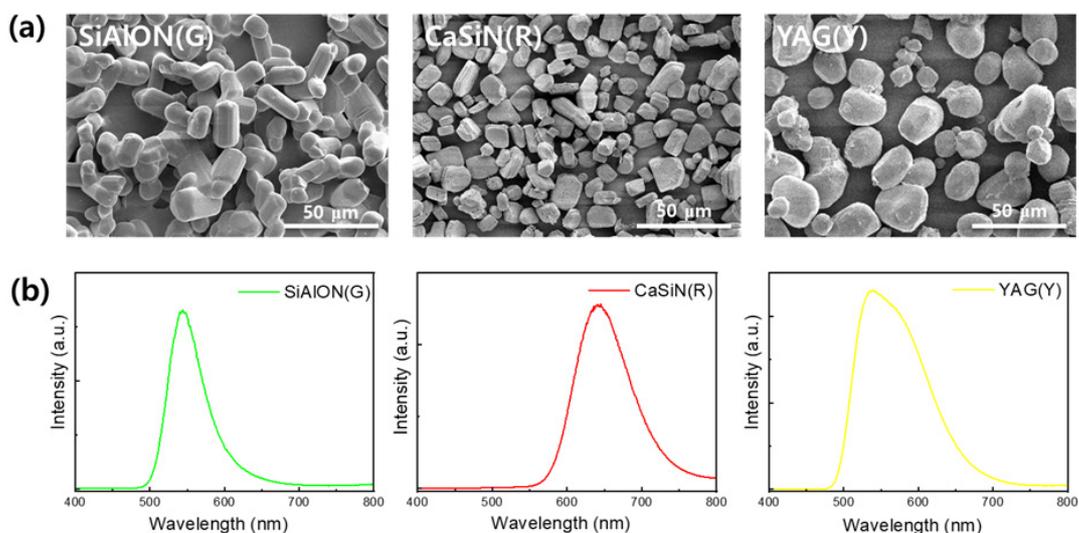


Fig. 1. SEM images and PL spectra of G, R, and Y phosphors

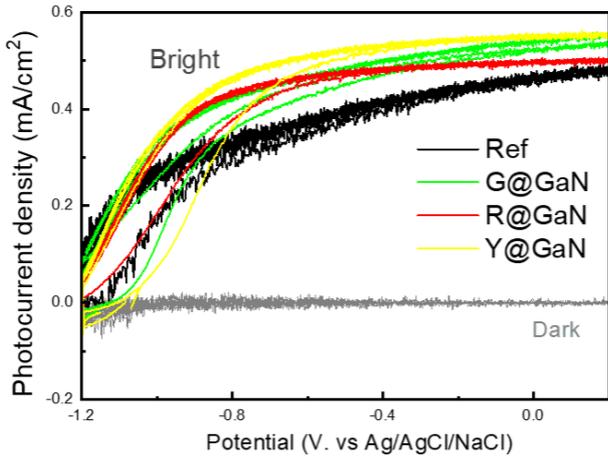


Fig. 2. Cyclic voltammetry results of G, R, and Y phosphors deposited GaN

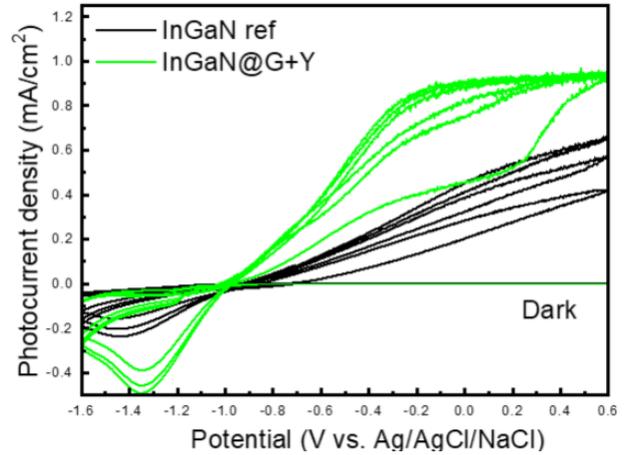


Fig. 4. Cyclic voltammetry results of G+Y phosphors deposited InGaN

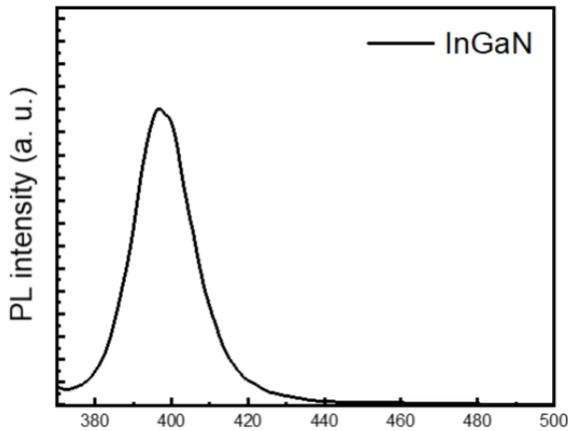


Fig. 3. PL spectrum of InGaN

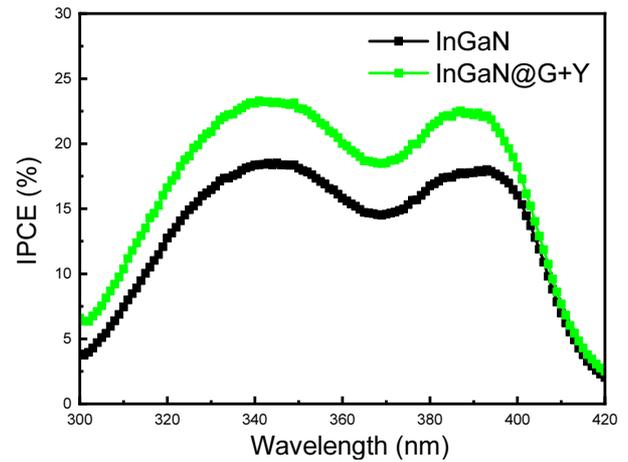


Fig. 5. IPCE results of G+Y phosphors deposited InGaN

전류가 나타나지 않음을 확인하였다. 이는 형광체가 위 전압 범위에서 전기촉매로써 작용하지 않는다는 것을 의미한다. 100 mW/cm²의 태양광을 조사하는 조건에서, 0 V vs. Ag/AgCl에서의 광전류를 평가한 결과, GaN reference 광전류(0.46 mA/cm²) 대비, G@GaN (0.53 mA/cm²), R@GaN (0.49 mA/cm²), Y@GaN (0.55 mA/cm²) 전극 모두 광전류 값이 향상되는 것을 확인하였다. 특히 R 형광체보다는 G과 Y 형광체를 사용했을 경우 더 높은 광전류 향상을 보이는 것을 알 수 있는데, 이는 R 형광체가 발광하는 파장대보다 Y과 G 형광체가 발광하는 파장대가 더 GaN 쪽에 가깝기 때문인 것으로 판단된다.

더 향상된 광전류를 얻기 위하여, R 형광체를 제외한 G과 Y 형광체만을 GaN 보다 더 낮은 밴드갭을 가지는 InGaN에 적용하였다. InGaN의 밴드갭은 PL 측정을 통하여 확인하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, InGaN의 밴드갭은 390~ 450 nm로 기존 GaN의 밴드갭은 360 nm보다 형광체 발광 파장에 더 가까운 파장대를 가지는 것을 알 수 있다. 광전기화학적 특성을 확인하기 위하여 G과 Y 형광체가 혼합 도포된 InGaN 광전극의 Cyclic voltammetry를 측정하였고, Fig. 4에 결과를 나타내었다. 태양

광을 조사 하, 0 V vs. Ag/AgCl에서의 광전류를 평가한 결과, GaN의 광전류(0.46 mA/cm²)대비, InGaN의 광전류가 0.5 mA/cm²로 향상된 것을 알 수 있었다. 이는 밴드갭이 더 줄어들었으므로 활용할 수 있는 태양광이 늘어났기 때문으로 판단된다. G과 Y 형광체를 혼합한 후 InGaN에 도포한 전극의 광전류는 0.9 mA/cm²로 InGaN 광전극 대비 약 80% 향상됨을 확인하였다.

InGaN 광전극의 광전류에 미치는 형광체의 효과를 보기 위하여 IPCE를 평가하였다. Fig. 5는 300 ~ 420 nm 영역에서의 IPCE 효율을 나타낸다. GaN 파장대인 350 nm, InGaN 파장대인 390 nm 부근에서 주 피크가 뜨는 것을 볼 수 있다. 형광체를 도포한 뒤, 전 영역에서 태양광 변환 효율이 향상되는 것을 볼 수 있다. 이는 형광체가 InGaN에서 손실된 태양광을 흡수하여 다시 InGaN에서 흡수할 수 있는 파장대로 다시 재발광 해주기 때문에 IPCE 효율이 향상된 것으로 판단된다.

4. 결론

태양광 수소 변환 효율을 향상시키기 위하여 LED에서 주로 사용되는 SiAlON (Green: G), CaSiN (Red: R), $Y_3Al_5O_{12}$ (Yellow: Y) 형광체를 GaN 광전극에 적용하였다. 이들 형광체의 종류에 따른 GaN 광전극의 광전기화학적 특성을 Cyclic voltammetry로 평가한 결과, 형광체를 도입하였을 때 광전류가 향상됨을 확인하였다. 더욱이 형광체의 발광파장 영역에 더 가까운 InGaN를 형광체에 도입하였을 때, 광전류가 향상됨을 확인하였다.

특히 G, Y, R 중에 G과 Y 형광체가 더 높은 광전류 값을 보였고, 이들 G+Y를 혼합한 형광체의 경우 가장 높은 효율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 IPCE 효율 측정 결과, 형광체가 InGaN에서 손실된 태양광을 흡수하여 다시 InGaN에서 흡수할 수 있는 파장대로 다시 재발광 해주기 때문인 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소(2018R1A6A1A03024334) 및 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT) (P0006851) 일환으로 수행되었습니다.

References

- Hou, Y., Yu, X., Syed, Z. A., Shen, S., Bai, J., Wang, T., "GaN Nano-Pyramid Arrays as an Efficient Photoelectrode for Solar Water Splitting," *Nanotechnology*, Vol. 27, No. 45, 455401, 2016.
- Kamimura, J., Bogdanoff, P., Abdi, F. F., Lähnemann, J., Van De Krol, R., Riechert, H., Geelhaar, L., "Photoelectrochemical Properties of GaN Photoanodes with Cobalt Phosphate Catalyst for Solar Water Splitting in Neutral Electrolyte," *J. Phys. Chem. C*, Vol. 121, No. 23, pp. 12540-12545, 2017.
- Winnerl, J., Hudeczek, R., Stutzmann, M., "Optical Design of GaN Nanowire Arrays for Photocatalytic Applications," *J. Appl. Phys.*, Vol. 123, No. 20, 203104, 2018.
- Winnerl, J., Kraut, M., Artmeier, S., Stutzmann, M., "Selectively Grown GaN Nanowalls and Nanogrids for Photocatalysis: Growth and Optical Properties," *Nanoscale*, Vol. 11, No. 10, pp. 4578-4584, 2019.
- Zhang, Z., Qian, Q., Li, B., Chen, K. J., "Interface Engineering of Monolayer MoS_2 /GaN Hybrid Heterostructure: Modified Band Alignment for Photocatalytic Water Splitting Application by Nitridation Treatment," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 20, pp. 17419-17426, 2018.
- Chu, S., Li, W., Yan, Y., Hamann, T., Shih, I., Wang, D., Mi, Z., "Roadmap on Solar Water Splitting: Current Status and Future Prospects," *Nano Futur.*, Vol. 1, No. 2, 022001, 2017.
- Chu, S., Vanka, S., Wang, Y., Gim, J., Wang, Y., Ra, Y. H., Hovden, R., Guo, H., Shih, I., Mi, Z., "Solar Water Oxidation by an InGaN Nanowire Photoanode with a Bandgap of 1.7 eV," *ACS Energy Lett.*, Vol. 3, No. 2, pp. 307-314, 2018.
- Shao, G., Lou, C., Xiao, D., "Enhancing the Efficiency of Solar Cells by Down Shifting YAG:Ce³⁺ Phosphors," *J. Lumin.*, Vol. 157, pp. 344-348, 2015.
- Yoshimura, K., Annen, K., Fukunaga, H., Harada, M., Izumi, M., Takahashi, K., Uchikoshi, T., Xie, R. J., Hirosaki, N., "Optical Properties of Solid-State Laser Lighting Devices Using SiAlON Phosphor-Glass Composite Films as Wavelength Converters," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 55, no. 4, 042102, 2016.
- Ho Ryu, J., Park, Y. G., Sik Won, H., Hyun Kim, S., Suzuki, H., Yoon, C. "Luminescence Properties of Eu²⁺-Doped β -Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z} Microcrystals Fabricated by Gas Pressured Reaction," *J. Cryst. Growth*, Vol. 311, No. 3, pp. 878-882, 2009.
- Ivaturi, A., Macdougall, S. K. W., Martín-Rodríguez, R., Quintanilla, M., Marques-Hueso, J., Krämer, K. W., Meijerink, A., Richards, B. S., "Optimizing Infrared to near Infrared Upconversion Quantum Yield of β -NaYF₄:Er³⁺ in Fluoropolymer Matrix for Photovoltaic Devices," *J. Appl. Phys.*, Vol. 114, No. 1, 013505, 2013.
- Solodovnyk, A., Forberich, K., Stern, E., Krč, J., Topič, M., Batentschuk, M., Lipovšek, B., Brabec, C. J., "Highly Transmissive Luminescent Down-Shifting Layers Filled with Phosphor Particles for Photovoltaics," *Opt. Mater. Express*, Vol. 5, No. 6, p. 1296, 2015.
- Hirosaki, N., Xie, R. J., Kimoto, K., Sekiguchi, T., Yamamoto, Y., Suehiro, T., Mitomo, M., "Characterization and Properties of Green-Emitting B-SiAlON: Eu²⁺ Powder Phosphors for White Light-Emitting Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, No. 21, pp. 1-3, 2005.
- Kimoto, K., Xie, R. J., Matsui, Y., Ishizuka, K., Hirosaki, N., "Direct Observation of Single Dopant Atom in Light-Emitting Phosphor of B-SiAlON: Eu²⁺," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, No. 4, pp. 3-6, 2009.
- Chen, L., Chu, C. I., Liu, R. S., "Improvement of Emission Efficiency and Color Rendering of High-Power LED by Controlling Size of Phosphor Particles and Utilization of Different Phosphors," *Microelectron. Reliab.*, Vol. 52, No. 5, pp. 900-904, 2012.
- Takahashi, K., Yoshimura, K. I., Harada, M., Tomomura, Y., Takeda, T., Xie, R. J., Hirosaki, N., "On the Origin of Fine Structure in the Photoluminescence Spectra of the β -Sialon Eu²⁺ Green Phosphor," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 13, No. 1, 015004, 2012.