

## 플라즈마 처리한 ZnO 나노막대의 광학적 특성

### The Optical Property of Plasma-treated ZnO Nanorods

조현민<sup>1</sup>, 유세기<sup>2</sup>, 조재원<sup>1,a</sup>  
(Hyunmin Cho<sup>1</sup>, SeGi Yu<sup>2</sup>, and Jaewon Cho<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Hydrogen and Oxygen plasma treatments have been done on sonochemical grow ZnO nanorods by varying treatment temperature and time. The changes(position and intensity) in ultraviolet(UV) peaks and green peaks of photoluminescence(PL) spectroscopy have been measured. Experimental results showed; i) in the case of hydrogen plasma treatment, the blue shift of UV peak and the increase of PL intensity of the UV peak were observed as the increase of the process time and temperature, ii) in the case of oxygen plasma treatment, the red shift of green peak was observed and the ratio of  $I_{Green}/I_{UV}$  was also increased, as the increase of the process time and the temperature.

**Key Words** : ZnO, Plasma treatment, PL, Nanorod

#### 1. 서론

1차원 나노소자는 반송자의 움직임을 제한하고, 전기적 밴드 구조를 간접 천이 밴드 구조에서 직접 천이 밴드구조로 변화 시키고, 밴드 갭의 크기 또한 변화 시킨다[1]. 그중에서 II-VI족 산화물 반도체인 ZnO 나노소자는 직접 천이 밴드 갭(3.37 eV)과 단파장(390 nm)의 빛을 방출할 수 있으며 상온보다 큰 엑시톤(exciton) 결합 에너지(60 meV)를 가지고 있다. 또한 화학적, 열적 안정성이 커서 음파 필터, 광자 결정, LEDs, 수광 소자, optical modulator waveguides, varistors, 가스 센서, 태양 전지 등의 여러 분야에 응용 되고 있다[2].

본 실험에서는 실리콘 기판 위에 초음파를 이용하여 성장시킨 wurtzite 구조의 ZnO 나노막대를 이용하였다. 이 시료는 산소와 수소 플라즈마를 이용하여 표면 처리를 하였으며, 플라즈마 처리된 시료의

물리적 특성은 Photoluminescence(PL) spectroscopy를 이용하여 연구 하였다.

#### 2. 실험

본 연구에서 사용한 시료는 sonochemical 방법을 이용하여 수용액 속에서 ZnO 나노막대를 실리콘 기판 위에 수직 방향으로 성장시킨 시료를 사용 하였다. 나노막대 평균 성장 속도는 약  $500 \text{ nmh}^{-1}$  이다. 그림 1은 ZnO 나노막대의 주사 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 이미지이다. 그림 1에서 보면 평균 지름은 약 100 nm 이하이며, 밀도는 약  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  이고, 평균 높이는 약 400 nm 이하이다[3].

수소와 산소 기체를 이용하여 라디오 주파수(radio frequency, RF) 플라즈마 발생 장치로 시료를 수소 또는 산소 플라즈마로 처리 하였다. 플라즈마 처리는 시간을 30 분, 1 시간, 2 시간으로 변화시켰고, 온도는 50 °C, 100 °C, 250 °C로 변화시켰다. 이때 플라즈마 처리 조건은 표 1에서 확인할 수 있다. 이렇게 제작된 시료의 광학적 특성을 살펴보기 위해 상온에서 PL 스펙트럼을 측정 하였고, 이때 사용한 레이저는 CW He-Cd 레이저에서 나오는 325 nm의 연속 빔 레이저를 사용 하였다.

1. 광운대학교 전자물리학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1)  
2. 한국의국어대학교 전자물리학과  
a. Corresponding Author : jcho@kw.ac.kr  
접수일자 : 2009. 1. 8  
1차 심사 : 2009. 2. 4  
심사완료 : 2009. 2. 12

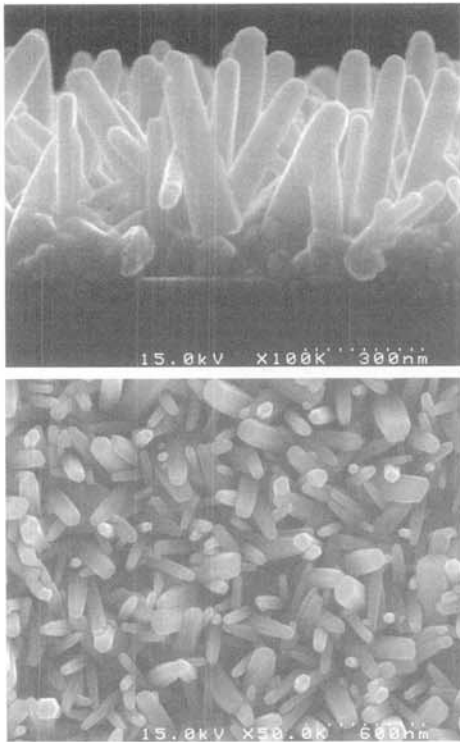


그림 1. ZnO 나노 막대의 주사 현미경 이미지.  
Fig. 1. SEM image of ZnO nanorods.

표 1. 플라즈마 처리 조건.

Table 1. The condition of the plasma treatment.

Base Pressure	$<5.0 \times 10^{-6}$ torr
Process Pressure	$<2.0 \times 10^{-2}$ torr
Reactive Gases	Hydrogen (99.999 %)
	Oxygen (99.995 %)
Sample	ZnO nanorod on Silicon

### 3. 결과 및 검토

ZnO와 관련한 emission 특성은 2가지로 분류되어 있는데 그것은 자외선(ultraviolet, UV) emission과 녹색(green) emission 이다. 여기서 자외선 emission (3.28 eV, 378 nm)은 엑시톤을 통한 재결합 이라고 알려져 있다[4,5]. 반면 녹색 emission(2.25 eV, 552 nm)을 야기 시키는 물리적 메커니즘은 oxygen

vacancy( $V_o$ ), zinc vacancy( $V_{zn}$ ), interstitial zinc( $Z_{ni}$ ), interstitial oxygen( $O_i$ ), antisite oxygen( $O_{zn}$ )과 같이 여러 가지 설명이 이루어지고 있으나[6], 어떤 것이 주도적 역할을 하는지에 대해서는 사용된 시료의 성장 방법 그리고 시료의 처리 등에 따라 달라질 수 있을 것이다.

또한 일반적으로 ZnO를 성장할 때 잉여 Zn가 존재 하는 것으로 알려져 있다[7]. 이러한 잉여 Zn는 표면 결함, 격자 결함 등의 비방사 중심(nonradiative recombination center)을 야기 시키고 그 결과 발광 효율을 감소시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[8].

그림 2와 3은 ZnO 표면에 각각 시간과 온도를 변화 시키며 수소 플라즈마 처리 후 PL spectrum 측정 결과이다. 두 그림 모두에서 UV peak intensity가 수소 플라즈마 처리 전보다 처리 후에 증가한 것을 볼 수 있다. 플라즈마 처리 전 상대적으로 많은 양의 비방사 중심은 발광 효율을 떨어뜨렸으나, 수소 플라즈마 처리 후 ZnO 내에 존재하고 있던 비방사 중심들은 수소 플라즈마에 의해 다른 형태로 재구성된 것으로 생각 된다[8]. 이것은 결과적으로 결정 구조를 더욱 좋게 하고, 비방사 천이 확률이 감소하여 UV 발광 효율을 높였을 것으로 여겨진다.

또한 두 그림 모두에서 green peak intensity가 감소한 현상을 볼 수 있는데, 이는 green emission에 관련된  $V_o$ ,  $V_{zn}$ ,  $Z_{ni}$ ,  $O_i$ ,  $O_{zn}$  등이 수소 플라즈마에 의해 감소 또는 다른 형태로 재결합한 것으로 생각할 수 있다.

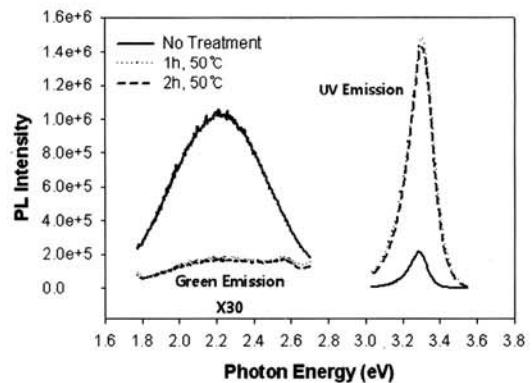


그림 2. 시간 변화에 따른 수소 플라즈마 처리 후 PL intensity.

Fig. 2. The change in PL intensities according to the variation of process time for hydrogen plasma treatment.

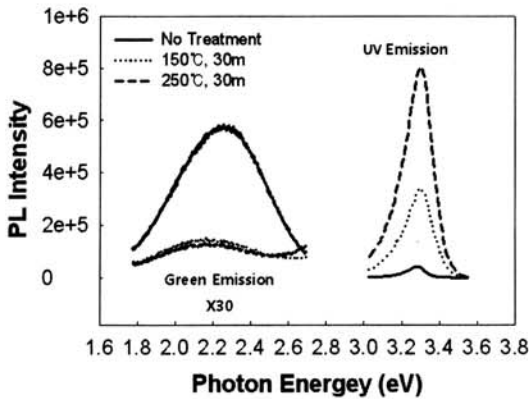


그림 3. 온도 변화에 따른 수소 플라즈마 처리 후 PL intensity.

Fig. 3. The change in PL intensities according to the variation of process temperature for hydrogen plasma treatment.

그림 4, 5는 각각 시간과 온도 변화에 따른 산소 플라즈마 처리 결과이고, 표 2는 산소 플라즈마 처리 후 온도와 시간에 따른  $I_{Green}/I_{UV}$ 을 보여주고 있다. 그림과 표에서 확인할 수 있는 현상은

- i) 전체적인 PL intensity의 감소
- ii) green peak intensity와 UV peak intensity의 상대적 감소 비율이 다름

이다. i)은 산소 플라즈마의 영향으로 표면 결함이나 격자 결함이 증가하여 비방사 중심의 증가로

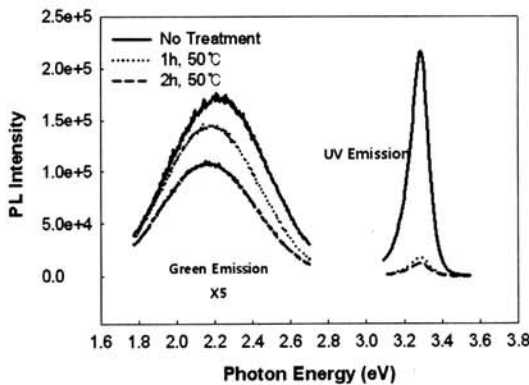


그림 4. 시간 변화에 따른 산소 플라즈마 처리 후 PL intensity.

Fig. 4. The change in PL intensities according to the variation of process time for oxygen plasma treatment.

인해 전체 PL intensity가 감소하는 것으로 생각할 수 있고, ii)는 산소 플라즈마 처리 결과 green emission을 발생시키는 요인들( $V_O$ ,  $V_{Zn}$ ,  $O_i$ ,  $O_{Zn}$  등)이 증가하여 green peak intensity가 UV peak intensity에 비해 상대적으로 강해진 것으로 생각할 수 있다.

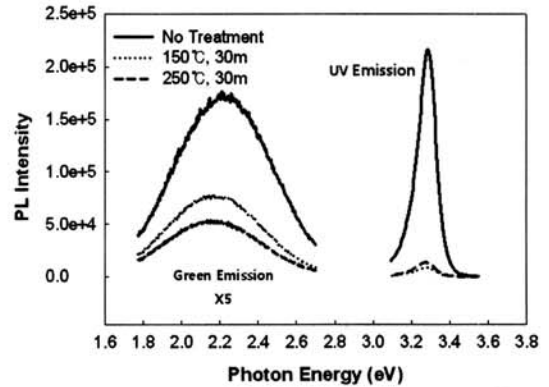


그림 5. 온도 변화에 따른 산소 플라즈마 처리 후 PL intensity.

Fig. 5. The change in PL intensities according to the variation of process temperature for oxygen plasma treatment.

표 2. 온도와 시간의 변화에 따른 산소 플라즈마 처리 후  $I_{Green}/I_{UV}$ .

Table 2. The  $I_{Green}/I_{UV}$  according to the change of the process time and temperature for oxygen plasma treatment.

플라즈마 처리 전		
0.1631		
플라즈마 처리 후		
시간 ( 50 °C )	1 h	1.6360
	2 h	1.7502
온도 ( 30 m )	150 °C	1.7629
	250 °C	0.7723

표 3은 온도와 시간의 변화에 따른 수소와 산소 플라즈마 처리 후 UV peak의 위치 변화를 나타낸 것이다. 표에서 보다시피 UV peak의 위치는 수소 플라즈마와 산소 플라즈마 처리 결과가 서로 다른

경향을 보여주고 있다. 수소 플라즈마 처리 후에는 청색 편이가 되는 현상을 관찰할 수 있는 반면, 산소 플라즈마 처리 후에는 적색 편이가 되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 상반되는 현상을 본 실험 결과만 가지고 정확한 물리적 이유를 설명할 수 없으나, 플라즈마 처리가 시료의 유전 상수를 변화시키고 그 결과 엑시톤 결합 에너지에 영향을 미쳤다고 생각할 수 있다. (엑시톤 에너지는 다음과 같이 주어진다.  $E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}$ , 여기서  $\epsilon$ 은 유전 상수,  $\mu$ 는 reduced mass,  $n$ 은 principal quantum number이다[9].) 수소와 산소 플라즈마 처리는 ZnO 나노막대의 표면과 내부에 물리적, 화학적 변화를 야기할 수 있으며, 그 결과로 유전율의 변화를 초래할 수 있다. 이것은 다시 엑시톤 결합 에너지를 변화 시킬 수 있으며, 그 결과 UV peak shift를 야기시킨 것으로 생각되어 진다.

표 3. 온도와 시간의 변화에 따른 UV peak 위치.  
Table 3. The position of UV peak according to the change of process time and temperature.

플라즈마 처리 전			
3.2846 eV			
플라즈마 처리 후			
기체 종류		수소	산소
시간	1 h	3.3020 eV	3.2846 eV
	2 h	3.3064 eV	3.2846 eV
온도	150 °C	3.2933 eV	3.2846 eV
	250 °C	3.3020 eV	3.2802 eV

표 4는 온도와 시간의 변화에 따른 산소 플라즈마 처리 후 green peak의 위치 변화를 표시 하였다. 수소 플라즈마 처리 후 green peak의 변화는 상당히 극적이어서 peak intensity가 급격히 감소할 뿐만 아니라, 선폭이 넓어 peak의 중심을 설정하기가 어려웠다. 그래서 수소 플라즈마 처리에 따른 green peak의 shift는 측정하기가 어려웠고 이 연구의 논의에서 생략하고자 한다. 표 에서 보는 바와 같이 산소 플라즈마 처리 후에 green peak의 위치는 적색 편이 되는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 이번 실험에서 정확한 이유는 설명할 수

없으나 산소 플라즈마로 인해 green emission의 영향을 주는  $V_o$ ,  $V_{Zn}$ ,  $O_i$ ,  $O_{Zn}$  등의 에너지 level의 변화로 해석할 수 있다.

표 4. 온도와 시간에 따른 산소 플라즈마 처리 후 green peak 위치.

Table 4. The position of green peak according to the change of the process time and temperature for the oxygen plasma treatment.

플라즈마 처리 전		
2.2092 eV		
플라즈마 처리 후		
시간 ( 50 °C )	1 h	2.1725 eV
	2 h	2.1518 eV
온도 ( 30 m )	150 °C	2.1592 eV
	250 °C	2.1499 eV

#### 4. 결 론

본 실험은 실리콘 기판 위에 sonochemical 방법을 이용한 ZnO 나노막대를 실리콘 기판위에 수직 방향으로 성장시킨 시료에 수소와 산소 플라즈마 처리를 하였다. 이 시료의 PL 분석 결과 수소 플라즈마 처리 후에는 UV peak intensity의 증가를 확인할 수 있었고, 반면 산소 플라즈마 처리 후에는 UV peak intensity와 green peak intensity는 감소하지만, green peak intensity와 UV peak intensity의 상대적 비는 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 수소 플라즈마 처리 후에는 비방사 중심의 역할을 했던 표면 결합, 격자 결합 등이 감소하여 UV peak intensity는 증가한 반면, green emission을 야기하는 요인들은 수소 플라즈마에 의해 줄었거나 다른 형태로 재결합하여 green peak intensity를 감소시킨 것으로 생각할 수 있다. 또한 산소 플라즈마 처리 후에는 산소 플라즈마의 영향으로 표면 결합이나 격자 결합 등과 같은 비방사 중심이 증가하여 UV peak intensity와 green peak intensity가 동시에 감소 하지만, 산소 플라즈마의 영향으로 green emission을 발생시키는  $V_o$ ,  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$ ,  $O_i$ ,  $O_{Zn}$  등이 증가하여  $I_{Green}/I_{UV}$ 는 증가하는 것을 볼 수 있었다.

또한 UV peak의 위치는 수소 플라즈마 처리 후에는 청색 편이가 일어나고, 반면 산소 플라즈마 처리 후에는 적색 편이가 되는 현상을 확인할 수 있었다. 이것은 수소와 산소 플라즈마 처리가 서로 표면과 내부에 물리적, 화학적 변화로 인한 유전율의 변화를 야기하여 엑시톤의 결합에너지를 변화시킨 결과로 생각할 수 있다. 그리고 green peak의 위치가 산소 플라즈마 처리 후에 적색 편이된 것을 확인할 수 있었다. 이는 산소 플라즈마 처리가 green emission에 관여하는  $V_O$ ,  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$ ,  $O_i$ ,  $O_{Zn}$  등의 에너지 level에 영향을 준 것으로 생각 된다.

### 감사의 글

이 논문은 2007년도 광운대학교 교내 연구비 지원에 의해 연구 되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] D. P. Yu, Z. G. Bai, Y. Ding, Q. L. Hang, H. Z. Zhang, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, H. T. Zhou, and S. Q. Feng, "Nanoscale silicon wires synthesized using simple physical evaporation", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, p. 3458, 1998.
- [2] L. Vayssieres, "Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions", *Adv. Mater.*, Vol. 15, p. 464, 2003.
- [3] S. H. Jung, E. Oh, K. H. Lee, W. Park, and S. H. Jeong, "A sonochemical method for fabricating aligned ZnO nanorods", *Adv. Mater.*, Vol. 19, p. 749, 2007.
- [4] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, "Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature", *Solid State Commun.*, Vol. 103, p. 459, 1997.
- [5] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, "Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE", *J. Cryst. Growth*, Vol. 184/185, p. 605, 1998.
- [6] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, p. 943, 2001.
- [7] H. Q. Ni, Y. F. Lu, and Z. M. Ren, "Ab initio pseudopotential calculations of electronic structure of off-stoichiometric ZnO", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 4103, 2001.
- [8] W. S. Shi, O. Agyeman, and C. N. Xu, "Enhancement of the light emissions from zinc oxide films by controlling the post-treatment ambient", *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, p. 5640, 2002.
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* Wiley, p. 435, 2005.