

논문 23-2-2

## ZnO 나노막대의 표면이 광학적 특성에 미치는 영향

### The Effect of the ZnO Nanorod Surface on the Optical Property

조현민<sup>1</sup>, 이석주<sup>2</sup>, 조재원<sup>1,a</sup>

(Hyunmin Cho<sup>1</sup>, Seuk Joo Rhee<sup>2</sup>, and Jaewon Cho<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

We have studied the effect of the chemical composition of the ZnO nanorod surface on the optical characteristics. The surface was treated with H- and O-plasma at different surface temperatures. The chemical composition of the surface of the ZnO nanorod, being investigated by Auger Electron Spectroscopy(AES), was related to the Photoluminescence(PL) data reported in our previous results. The AES showed the opposite results for the H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> plasma treatments. The ratio of Zn to O on the surface of the ZnO nanorod increased in the case of H<sub>2</sub> plasma, while the composition rate of O increased after O<sub>2</sub> plasma treatment. The AES results seems to be correlated to the shift in PL peaks. The increase in the composition rate of Zn on the surface of ZnO nanorod is considered to cause the blue shift of the UV peak. On the contrary, the relative increase of O is considered to cause the red shift in PL peaks.

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

#### 1. 서론

최근에 이르러 자외선에 가까운 영역에서의 광소자에 대한 관심이 증가하면서 ZnO를 포함한 wide band gap 반도체들이 주목을 받고 있다. ZnO는 이미 널리 활용되어지고 있는 GaN에 비해 덩어리나 단결정 형태로의 접근성이 떨어질 뿐만 아니라 보다 큰 엑시톤 결합 에너지(~60 meV)를 가지는 등 광소자로의 응용에 많은 장점을 가지고 있다. ZnO가 가지는 광소자로의 폭넓은 가능성은 1차원 나노구조를 통해 더욱더 키질 수 있는데, 1차원 나노소자 반도체는 잠재적으로 이상적인 광학적, 전기적 기능을 가지고 있는 것으로 알려지고 있다[1]. ZnO 나노소자는 넓은 직접 천이 band gap(3.37 eV)과 단파장(368 nm) 광학 특성 그리고

화학적, 열적 안정성으로 인해 Acoustic Wave Filter, Photonic Crystals, LEDs, Photo Detectors, Optical Modulators, Waveguides, Varistors, Gas Sensors, Solar cells 등 여러 분야에 응용되고 있다[2].

본 연구에서는 실리콘 기판 위에 성장된 ZnO 나노막대를 사용하였으며, 표면 처리를 위해 산소와 수소 플라즈마를 이용하였다. 표면의 화학적 구성은 Auger Electron Spectroscopy(AES)를 이용하여 조사하였으며, AES 분석 결과는 Photoluminescence(PL) data와 결부되어져 ZnO 나노막대의 광학적 특성이 표면의 화학적 구성과 어떠한 관계가 있는지 조사 하였다.

#### 2. 실험

시료는 Sonochemical 방법을 이용한 ZnO 나노막대를 사용 하였다[3]. 이 실험에 사용 되어진 ZnO 나노막대 시료의 성장 방법과 성장 속도 등의 정보는 이미 보고되어진 저자의 논문에 밝혀져 있으며, 그 논문에서 시료 표면의 SEM 이미지 또한 확인 할 수 있다[4].

1. 광운대학교 전자물리학과  
(서울시 노원구 월계동 447-1)  
2. 한국외국어대학교 전자물리학과  
a. Corresponding Author : jcho@kw.ac.kr  
접수일자 : 2009. 11. 24  
1차 심사 : 2010. 1. 4  
심사완료 : 2010. 1. 12

**표 1.** 플라즈마 처리조건.

**Table 1.** Experimental conditions for 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%)
Substrate Temperature	150°C, 250°C
Process Time	30 min
Sample	ZnO nanorod on Silicon

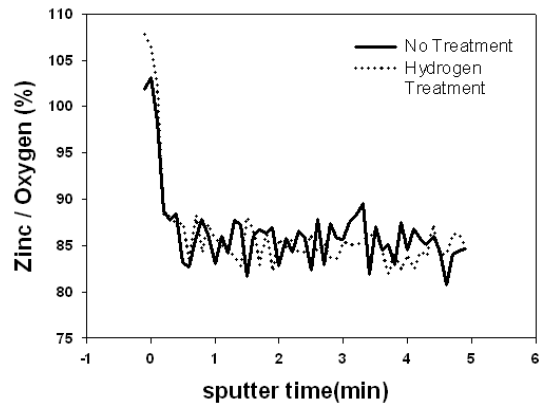
ZnO 나노막대 시료를 RF 플라즈마 발생장치로 시료 표면에 플라즈마 처리를 하였다. 플라즈마를 위한 사용 기체로는 수소와 산소를 사용하였으며, 플라즈마 처리는 표면 온도 100°C, 250°C에서 이루어 졌다. 제반 플라즈마 처리 조건은 표 1에서 확인할 수 있다.

제작된 시료의 광학적 특성을 살펴보기 위해 PL spectroscopy를 이용 하였고, 이때 사용한 레이저는 CW He-Cd 레이저( $\lambda=325$  nm)이다. 제작된 ZnO 나노막대 시료의 표면 구성비를 살펴보기 위해 AES를 이용하였다. AES 분석을 위해 3 KeV의 argon ion을 이용하였는데, 시료를 제거가공(sputtering) 하면서 매 6초 마다 AES 측정을 통해 시료의 표면뿐만 아니라 depth profile 또한 조사 하였다.

**3. 결과 및 검토**

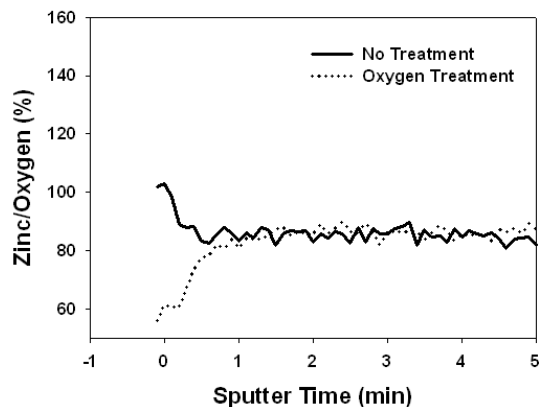
그림 1, 2는 각각 수소와 산소 플라즈마 처리 전후에 대한 AES 결과이다. 두 경우 모두 표면 성분비(Zinc/Oxygen)가 플라즈마 처리를 전후하여 큰 변화가 있음을 알 수 있다.

수소 플라즈마 처리 후의 경우에는 표면에서의 아연 함량이 산소에 비해 상대적으로 높은 반면, 산소 플라즈마의 경우는 반대의 현상을 보여 플라즈마 처리 후 표면에서의 산소 함량이 상대적으로 증가하였다. 이 AES 결과로부터 수소, 산소 플라즈마 처리는 ZnO 나노막대 표면의 구성에 많은 영향을 끼치는 것을 확인할 수 있다. 수소 플라즈마는 ZnO 표면과 내부에 다양한 화학적 결합을 통해 존재하는 산소를 제거한다고 여겨지며, 반대로 산소 플라즈마의 경우 플라즈마 내의 산소가 ZnO 나노막대 표면이나 내부로 결합해 들어간다고 생



**그림 1.** 수소 플라즈마 처리 전후의 제거가공(sputtering) 시간에 대한 Zinc/Oxygen 함량 비율.

**Fig. 1.** The composition rate of Zinc/Oxygen according to the sputtering time before and after H-plasma treatment.



**그림 2.** 산소 플라즈마 처리 전후의 제거가공(sputtering) 시간에 대한 Zinc/Oxygen 함량 비율.

**Fig. 2.** The composition rate of Zinc/Oxygen according to the sputtering time before and after O-plasma treatment.

각할 수 있다. 그러나 제거가공 시간(sputtering time)이 증가함에 따라, 즉 ZnO 나노막대 표면에서 내부로 들어갈수록 아연과 산소의 구성비가 플라즈마 처리와 관계없이 일정함을 확인할 수 있다. 플라즈마 처리와 관련한 AES 결과는 앞서 발표한 저자의 논문 PL 결과[4]와 연결하여 살펴볼 수 있다.

**표 2.** 수소와 산소 플라즈마 처리 후 UV peak의 위치 변화.

**Table 2.** The change in the position of the UV peak after H- and O-plasma treatments.

플라즈마 처리 전			
3.2846 eV			
플라즈마 처리 후			
기체 종류	수소	산소	
온도	150℃	3.2933 eV (+0.0087 eV)	3.2846 eV (+0.0000 eV)
	250℃	3.3020 eV (+0.0174 eV)	3.2802 eV (-0.0044 eV)

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[5,6]. 반면 녹색 emission(2.25 eV, 552 nm)을 야기 시키는 물리적 메커니즘은 oxygen vacancy( $V_O$ ), zinc vacancy( $V_{Zn}$ ), interstitial zinc( $Zn_i$ ), interstitial oxygen( $O_i$ ), antisite oxygen( $O_{Zn}$ )과 같이 여러 가지 설명이 이루어지고 있으나[7], 어떤 것이 주도적 역할을 하는지에 대해서는 사용된 시료의 성장 방법 그리고 시료의 처리 등에 따라 달라질 수 있을 것이다.

앞선 저자의 논문[4]에서 보였듯이 플라즈마 처리 전후를 비롯하여 PL peak의 변화를 살펴보면 peak intensity 뿐만 아니라 peak의 편이를 확인할 수 있다. 수소 플라즈마 처리는 UV peak의 청색 편이를 야기하는 반면 산소 플라즈마는 green peak의 적색 편이를 야기하는 것으로 나타났다. 이러한 peak shift 결과는 표 2, 3에 요약해 놓았다.

이러한 상반되는 편이 현상은 앞서 설명한 AES data와 결부하여 살펴보는 것이 필요하리라 생각한다. 수소 플라즈마 처리는 AES 결과에서 보이듯이 ZnO 나노막대 표면의 아연 함량 비를 높이고 산소 플라즈마 처리는 표면의 산소 함량 비를 높인다. 이러한 표면에서의 성분비의 변화는 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[8].)

**표 3.** 산소 플라즈마 처리 후 green peak의 위치 변화.

**Table 3.** The change in the position of the green peak after O-plasma treatment.

플라즈마 처리 전		
2.2092 eV		
플라즈마 처리 후		
온도 (30 m)	150℃	2.1592 eV (-0.0500 eV)
	250℃	2.1499 eV (-0.0593 eV)

먼저 UV peak shift를 살펴보자. ZnO의 UV peak이 엑시톤을 통한 recombination 임을 생각하면 UV peak의 shift는 앞서 설명한 유전을 변화와 이에 따른 엑시톤 결합 에너지의 변화로 설명할 수 있다. 다음으로 green peak에 대해 살펴보자. 저자의 이미 발표된 논문[4]의 결과를 보면 green peak의 shift는 산소 플라즈마에서 확연히 나타나는데 이것을 앞서 보인 AES 결과와 연결하여 생각하면, 즉 산소 플라즈마는 ZnO 표면의 산소 함량을 높이므로, green peak이 산소와 깊은 관련이 있음을 알 수 있다.

그리고 이미 발표된 논문[4]에서 확인 했듯이 그림 3, 4를 다시 살펴보면, 수소 플라즈마 처리 후 ZnO 나노막대는 급격한 green peak의 intensity 감소를 보여주었는데 이 사실 또한 AES data와 연결하여 생각할 수 있다. 수소 플라즈마 처리로 인해 ZnO 표면의 산소 함량이 감소하고 이것은 결과적으로 green peak의 intensity 감소로 이어지게 되는 결과로 볼 수 있다. 그러므로 ZnO green emission은 산소와 깊은 관련이 있음을 다시 확인할 수 있다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 ZnO 나노막대에 대한 플라즈마 표면 처리가 ZnO 표면에 어떤 영향을 미치는 지에 대해 AES를 통해 확인할 수 있었으며, 이 AES 결과를 PL data와 연결하여 ZnO 나노막대의 광학적 특성을 조사할 수 있었다.

표면 처리에 사용한 플라즈마는 수소와 산소 기체를 이용하였으며 argon 제거가공(sputtering)을

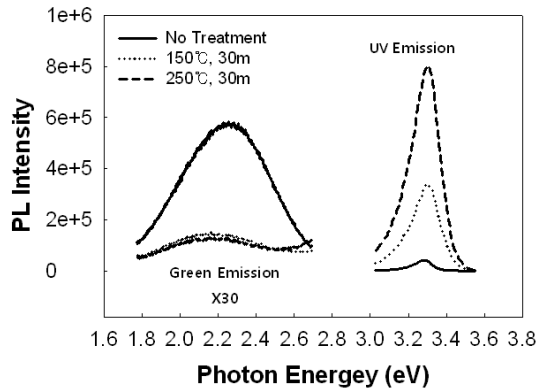


그림 3. 수소 플라즈마 처리 후 PL intensity 변화.  
Fig. 3. The change in PL intensities before and after H-plasma treatment.

이용하여 ZnO 시료의 depth profile을 AES로 분석할 수 있었다. 플라즈마 처리는 ZnO 나노막대 표면의 아연과 산소 성분비를 변화 시켰는데, 수소 플라즈마는 시료 표면의 아연의 함량을 상대적으로 증가시킨 반면, 산소 플라즈마는 시료 표면의 산소의 함량을 상대적으로 증가시켰다. 이러한 표면의 화학적 성분 분석 결과는 이미 발표 되어진 저자의 PL data와 연결하여 분석 되어졌다. ZnO의 PL Peak 중 UV peak은 수소 플라즈마의 경우 청색 편이, 그리고 산소 플라즈마의 경우 적색 편이를 보이는 것으로 밝혀진바 있다[4]. 수소 플라즈마 처리의 경우 PL peak의 청색 편이는 수소 플라즈마 처리 결과로 나타나는 아연의 상대적 함량 증가와 깊은 관계가 있는 것으로 보여 진다. 반대로 산소 플라즈마 처리는 PL peak의 적색 편이를 보였는데 이것 또한 시료 표면의 산소 함량의 상대적 증가와 깊은 관계가 있다고 생각되어 진다. 시료 표면의 산소의 증가는 산소 플라즈마 처리의 결과임을 AES로 확인되어 지고 있다. 이러한 플라즈마 처리로 인한 표면의 화학적 성분비의 변화는, AES에서 확인된 바와 같이, ZnO의 유전율에 영향을 미칠 것이고 이러한 변화는 결과적으로 엑시톤 결합 에너지를 변화시킬 것이다. 엑시톤을 통한 radiative recombination인 UV peak이 플라즈마 처리에 따라 편이를 하는 것은 ZnO 표면의 화학적 성분 변화가 그 직접적인 원인중 하나임을 암시하고 있다. 그리고 PL peak 중 green peak의 변화 또한 AES data와 결부지어 생각할 수 있다. 이미 발표된 논문에서 수소 플라즈마 처리 후 green peak의 intensity가 급격히 감소함을 PL data로부터 확인할 수 있었는데 이것은 수소 플라즈마 처

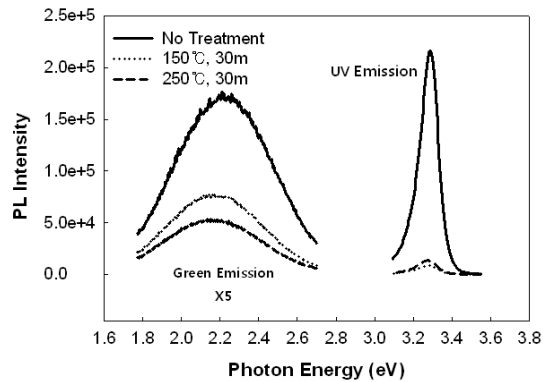


그림 4. 산소 플라즈마 처리 후 PL intensity 변화.  
Fig. 4. The change in PL intensities before and after O-plasma treatment.

리로 인해 산소 함량의 상대적 감소와 깊은 관계가 있는 것으로 보인다. 즉, 수소 플라즈마 처리 후 AES data 상의 산소 함량의 상대적 감소는 green peak의 intensity 감소로 이어지는데 이것은 ZnO 내의 산소가 green peak과 깊은 관련이 있음을 암시하고 있다. 산소는 여러 가지 형태로 ZnO 내부에 존재할 수 있는데(oxygen vacancy, interstitial oxygen, antisite oxygen), 그중 어느 것이 주도적인 역할을 하는지에 대해서는 보다 깊은 연구가 필요하리라 여겨진다.

### 감사의 글

이 논문은 2008년도 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] 조현민, 유세기, 조재원, “플라즈마 처리한 ZnO 나노막대의 광학적 특성”, *전기전자재료학회논문지*, 22권, 3호, p. 230, 2009.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley & Sons, p. 435, 2005.