J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 36, No. 3, pp. 286-291 May 2023
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2023.36.3.12
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

Early Stage Report : Undergraduate Research

고성능 유연 발광 다이오드 소자 구현을 위한 레이저 기반 페로브스카이트 소재의 재결정화

허재찬[1], 김지은[2], 이동규[1], 황윤식[1], 우유미[1], 이한얼[2], 박정환[1]

[1] 금오공과대학교 기계설계공학과
[2] 전북대학교 신소재공학부

Laser-Induced Recrystallization of Perovskite Materials for High-Performance Flexible Light-Emitting Diode

Jae Chan Heo[1], Ji Eun Kim[2], Dong Gyu Lee[1], Yun Sik Hwang[1], Yu Mi Woo[1], Han Eol Lee[2], and Jung Hwan Park[1]

[1] Department of Mechanical Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea
[2] Division of Advanced Materials Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

(Received February 26, 2023; Revised March 11, 2023; Accepted March 13, 2023)

Abstract: Perovskite materials are promising candidates for next-generation optoelectronic devices owing to their outstanding external quantum efficiency, high color purity, and ability to tune the light emission wavelength. However, conventional thermal annealing processes caused the degradation of perovskite, resulting in poor optoelectronic properties and a short lifetime. Herein, we propose a laser-induced recrystallization of perovskite thin film to enhance its light-emitting properties. Laser-induced recrystallization process was performed using rapid and instantaneous laser heating, which successfully induced grain growth of the perovskite material. The laser processing conditions were thoroughly optimized based on theoretical calculations and various material analyses such as x-ray diffraction, scanning electron microscope, and photoluminescence spectroscopy.

Keywords: Perovskite material, Laser annealing, Recrystallization, Flexible optoelectronics

페로브스카이트 소재는 훌륭한 광학적 물성, 퀀텀닷의 크기에 따른 발광 빛 파장의 변조가 용이하여 차세대 광전자 소자를 위한 발광 물질로서 활발히 연구되고 있다 [1]. 이러한 페로브스카이트 물질은 향상된 광학적 물성을 얻기 위해 열처리를 통한 결정화 과정이 필수적이다 [2]. 하지만 일반적인 퍼니스(furnace) 어닐링 공정은 매우 느리게 진행되기 때문에 페로브스카이트 물질을 결정화하는 동안 소재의 수명과 광학적 물성을 열화시켜 고성능의 발광 소자를 구현하는 데 어려움이 있다 [3]. 또한 가열로를 통한 200℃ 이상의 일반적인 열처리 방법은 녹는점이 낮은 플라스틱 기판에 심각한 변형 및 손상을 초래하기 때문에 유연/웨어러블 광전자 소자를 구현하기 힘들다 [4].

본 연구에서는 532 nm의 파장을 가진 연속파(continuous wave, CW) 그린(green) 레이저를 활용한 극단초 가열을 통하여 페로브스카이트 소재($CsPbBr_3$)의 재결정화를 진행하였다 [5]. 펄스 레이저는 단시간에 높은 에너지를 방출하여 샘플의 손상이 우려되는 반면에, 에너지 방출이 일정한 연속파 레이저의 경우 안정성, 균일성이 높아 소재의 재

✉ Han Eol Lee; haneol@jbnu.ac.kr
Jung Hwan Park; parkjh1151@kumoh.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.
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.

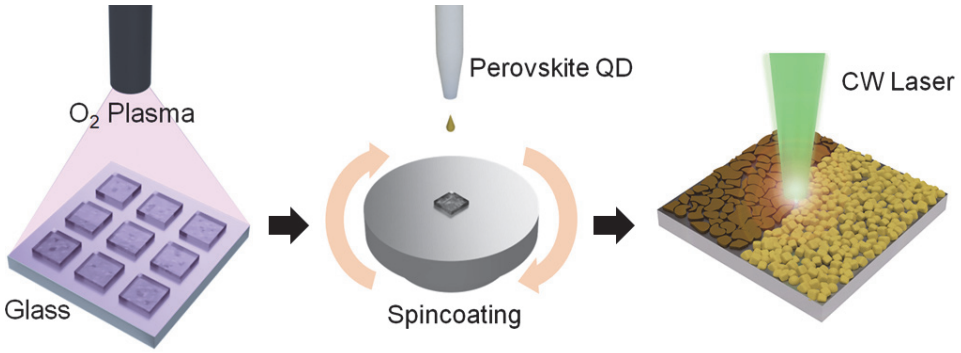

Fig. 1. Schematic illustration of fabrication of perovskite film and the laser annealing process.

결정화에 있어 신뢰성이 높은 결과를 기대할 수 있다 [6]. 그런 레이저를 적용한 재결정화 공정은 다음과 같이 수행되었다. 초고속 레이저 스캐닝을 통해 국부적으로 $CsPbBr_3$ 소재를 가열하였고 재결정화시켰으며, 최종적으로 균일하고 향상된 결정성을 가진 페로브스카이트 박막이 형성되었다. 레이저 조사 조건은 이론 기반 시뮬레이션(COMSOL 소프트웨어), 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM), X선 회절 분석(x-ray diffraction, XRD), X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 그리고 PL (photoluminescence spectroscopy) 분광법 등의 물질 분석을 통해 정교하게 설계되었다.

그림 1은 페로브스카이트 소재 레이저 어닐링 과정의 실험 개략도를 보여준다. 활물질 코팅에 앞서, 유리기판에 O_2 플라즈마 처리를 30분간 진행하여 페로브스카이트 전구체 용액의 코팅성 및 접착성을 강화했고, 톨루엔이 분산된 $CsPbBr_3$ 용액을 유리기판 위에 스핀코팅하여 페로브스카이트 결정으로 이루어진 박막을 형성하였다. 최종적으로 532 nm의 파장을 가진 CW green 레이저 조사를 통해 $CsPbBr_3$을 재결정화하였다. 레이저 스캐닝 속도는 5 mm/s의 속도로 고정하였으며, 0.2~0.6 W/cm^{2}와 같은 다양한 파워 밀도로 균일하게 페로브스카이트 필름 면을 조사하였다. 효율적인 레이저 결정화를 위한 광 파장 분석을 위해 레이저 어닐링 공정 전후의 페로브스카이트 필름의 UV-visible 흡수 스펙트럼 결과를 전체 파장 범위에서 분석하였고 이를 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 흡수스펙트럼 결과에서 보듯이 $CsPbBr_3$ 박막은 자외선에서부터 가시광선에 이르기까지의 파장 영역에서 높은 광 흡광도를 보였다. 자외선 영역의 파장의 경우 흡광도가 높아 효율적인 열처리 공정을 유도할 수 있지만, 높은 광자 에너지를 가진 자외선에 의해 페로브스카이트 소재의 방사성 손상이 발생될 수 있다 [7]. 따라서 532 nm의 가시광선 파장을

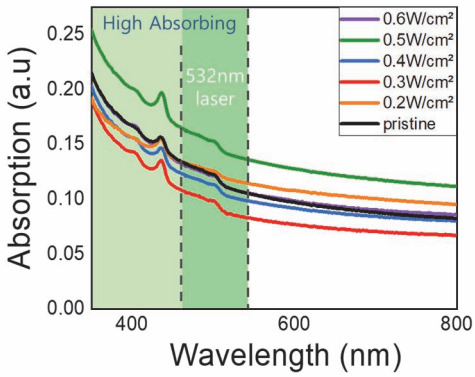

Fig. 2. UV-vis light absorption spectra of the pristine and laser-annealed perovskite films.

가진 green 레이저를 적용하여 효율적이고 안정성이 높은 페로브스카이트 재결정화 공정을 구현하였다.

조사된 레이저의 광 파워 밀도(스캔스피드 5 mm/s로 고정)에 따른 재결정화된 $CsPbBr_3$층의 결정립 크기를 확인하기 위해 SEM 이미지 분석을 통해 페로브스카이트 박막의 표면을 관찰하였다 (그림 3). $CsPbBr_3$층의 결정립 크기는 레이저 강도에 따라 증가하는 경향을 보였으며 0.3~0.4 W/cm^{2}의 레이저 파워 밀도로 재결정화된 시편은 균일한 결정립을 보였다. 가혹한 레이저 재결정화 공정에도 불구하고 $CsPbBr_3$ 박막을 구성하는 각 원소가 과도한 뭉침 현상 및 손상 없이 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다 (그림 4).

그림 5는 레이저 공정 전후 $CsPbBr_3$ 소재의 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. 레이저 재결정화 공정이 완료된 페로브스카이트 필름은 레이저 공정 전 본래 $CsPbBr_3$ 박막의 XRD 결과와 같이 평면 (100), (200)에서 날카롭고 강한 피크를 가진 결정 격자를 보여주었다. 다만, 레이저 조사에 의해 격자 구조의 미세한 변화가 발생하여 레이저의 강

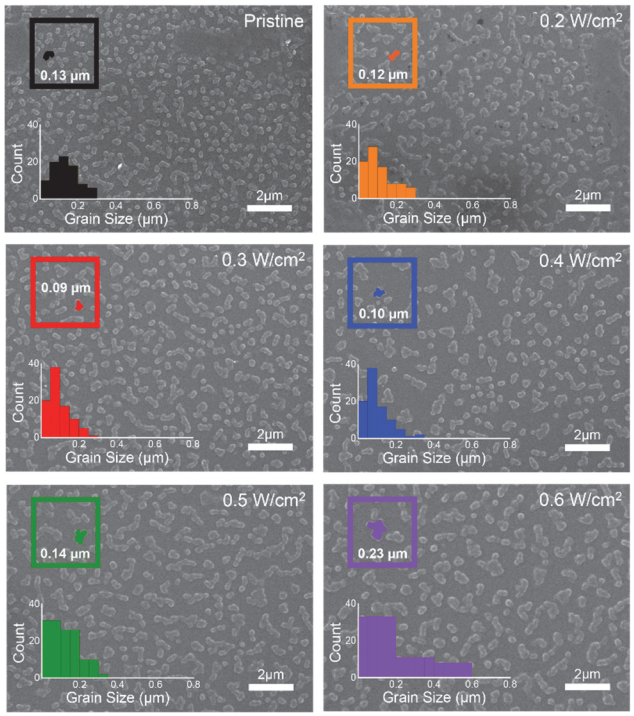

Fig. 3. SEM Image of the laser-annealed perovskite film (inset of Fig. 3. shows grain size distribution according to laser irradiation intensity).

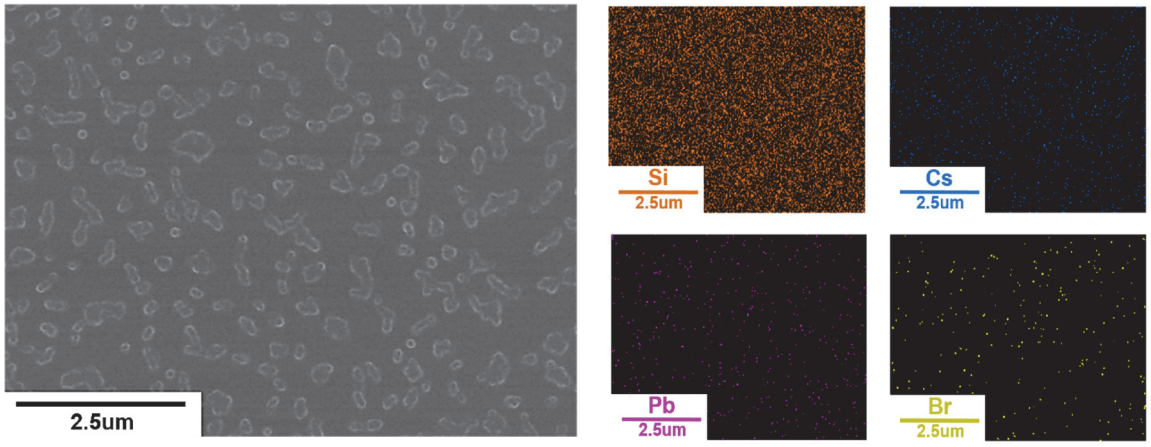

Fig. 4. EDS mapping results of the perovskite film.

도가 커질수록 30도 부근의 XRD 피크가 우측 이동하는 경향을 보였다. 이는 레이저 어닐링에 의한 격자상수 감소에 기인한 것으로 추정된다 [8,9].

스캔 스피드 5 mm/s에서 0~0.6 W/cm^{2}의 다양한 파워 밀도를 가진 레이저로 조사된 $CsPbBr_3$층의 화학적 결합 상태를 파악하기 위하여 X선 광전자 분광법(XPS)을 수행하였다 (그림 6). 레이저 조사 후 $CsPbBr_3$ 박막의 XPS 피크 변화는 크게 없었으며, 레이저 파워 밀도 0.3~0.4 W/cm^{2}에서 Cs, Pb, Br 결합의 최고 피크 강도를 보였다. $CsPbBr_3$ QDs의 결합 에너지는 QD 손상 조건(0.5 및 0.6 W/cm^2)을 제외하고는 고밀도 레이저 조사에 의한 결정립 간의 응집으로 인해 증가하였다.

그림 7은 시간에 따른 열 전달 시뮬레이션을 통해 계산된 레이저 조사에 의한 페로브스카이트층 내부의 열 분포도를 나타낸다. 시뮬레이션 해석은 그림 7과 같이 단순화된 3차원 직육면체로 표현된 샘플을 통해 수행되었다. Glass와 코팅면의 기하구조를 설정한 뒤, 각 레이저 세기에 해당하는 에너지가 열의 형태로 입사한다고 가정하였

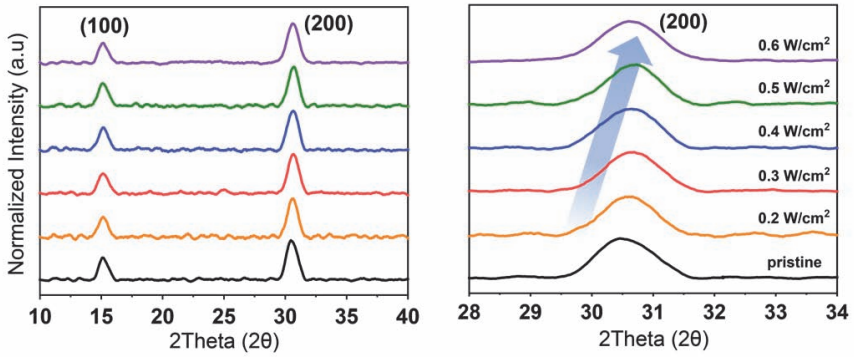

Fig. 5. XRD curves of the laser-heated perovskite thin-films.

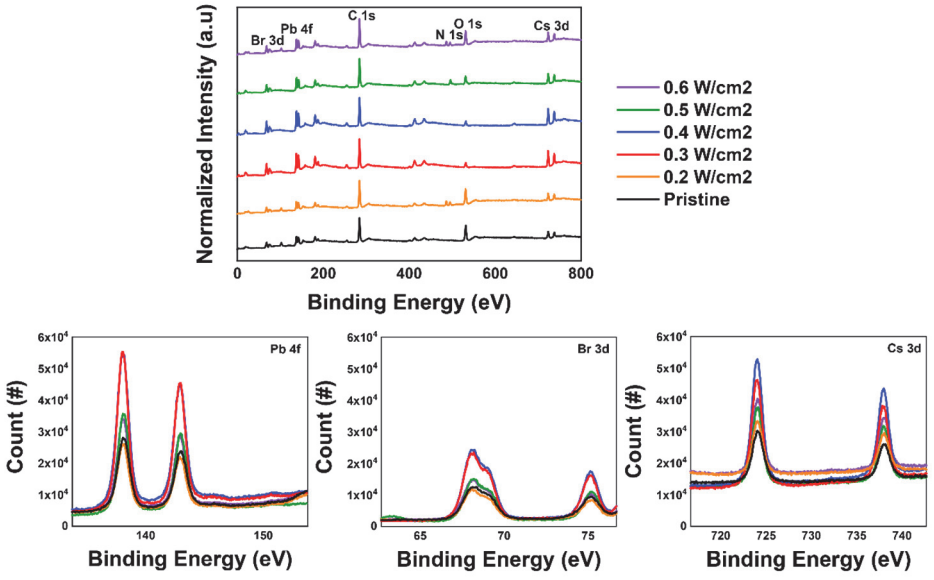

Fig. 6. XPS spectra of the pristine and laser-treated perovskite QD films, and XPS core level spectra of Cs 3d, Pb 3f, and Br 3d.

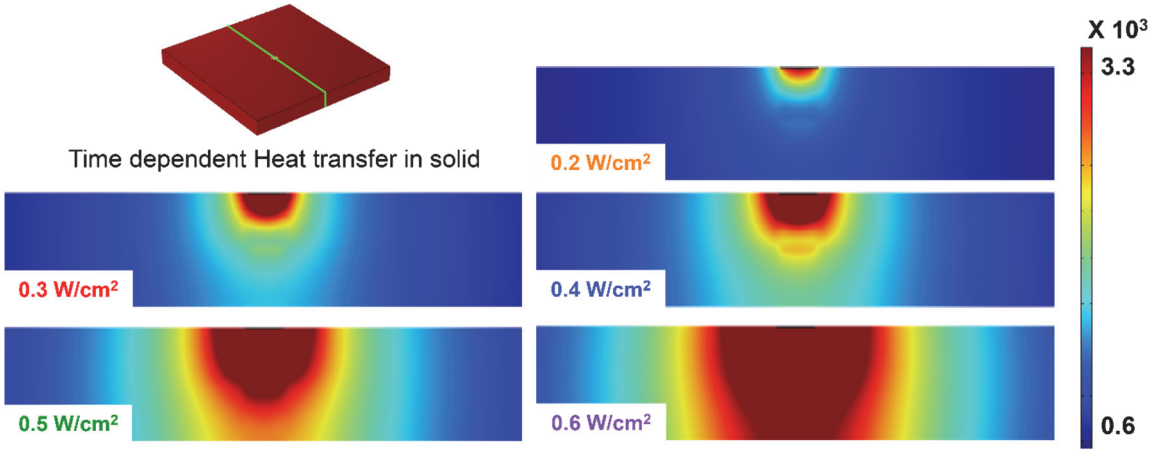

Fig. 7. FEM simulation results of temperature distribution by laser irradiation.

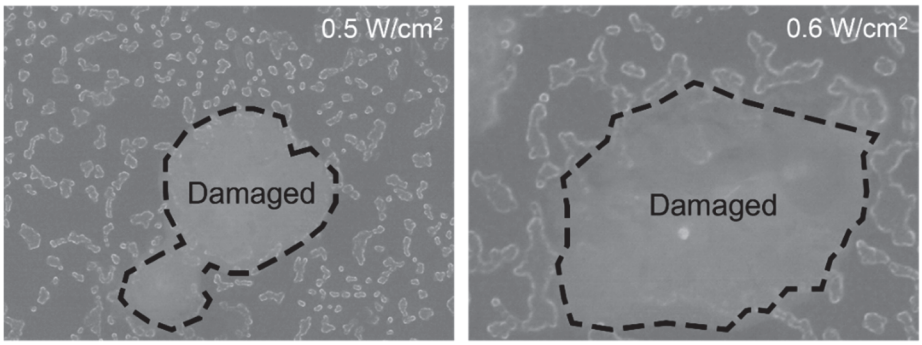

Fig. 8. SEM image of the damaged area of a perovskite QD film under high power density laser conditions.

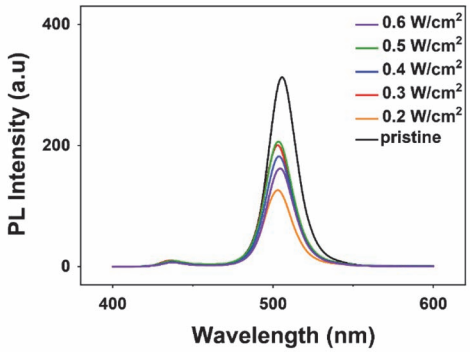

Fig. 9. PL spectra of the $CsPbBr_3$ QD perovskite films with different laser conditions.

다 [10]. 이후 열은 환경 조건에 따라 273 K에서 표면-주위 복사를 통해 빠져나가도록 모델링하였다. 복사 열전달은 식 $-n \cdot q=\varepsilon\sigma\ (T_{amb}^4-T^4)$을 사용하였으며, 이를 위해 COMSOL Multiphysics의 시간 종속 고체 열 전달 모듈이 사용되었다. 조사된 레이저의 파워 밀도가 0.2 W/cm^{2}에서 0.6 W/cm^{2}로 증가할수록 $CsPbBr_3$ 박막 내부의 온도가 더 높아졌으며, 레이저를 통해 국부적인 영역에 대해 순간적으로 높은 열을 전달하여 최대 3,300 K까지 온도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 0.5~0.6 W/cm2 수준의 높은 레이저 강도를 사용할 경우, 페로브스카이트층뿐만 아니라 전체 층에 높은 열이 확산되어 유리 기판의 손상을 유발할 수 있음을 확인하였다 (그림 8). 이는 기판 위에 형성된 페로브스카이트 필름의 박리를 일으킬 수 있으며, 이에 따라 페로브스카이트 박막의 광전자 물성치가 매우 낮아질 수 있다 [11].

그림 9는 레이저 공전 전후에 따른 $CsPbBr_3$층의 PL 스펙트럼을 보여준다. 레이저 재결정화 공정에 의해 $CsPbBr_3$ 결정립의 크기가 증가함에 따라 페로브스카이트 박막에서 나오는 PL의 강도 또한 증가하는 경향을 보였고, 0.3~0.5 W/cm^2 부근의 레이저 파워 밀도에서 최적화되었다. 그러나 레이저 처리를 한 $CsPbBr_3$에서 나온 PL 강도가 레이저 조사 전 본래 (pristine) 페로브스카이트 소재에서 나온 PL 세기보다 낮게 나왔다. 이는 레이저 열처리에 따른 $CsPbBr_3$ 내의 자유 전하 이동도 감소와 관련이 있다 [12]. 또한, 레이저 어닐링에 의한 밴드갭 증가 현상으로 인하여 pristine 페로브스카이트 소재로부터 나온 520nm 부근 파장의 PL 피크가 미세하게 왼쪽으로 이동하는 것을 확인하였다 [13].

최종적으로, 우리는 유연/웨어러블 발광소자 구현을 위한 레이저 기반 페로브스카이트 재결정화 공정을 개발하였다. 레이저 어닐링된 $CsPbBr_3$ 재료를 SEM, EDS, XRD, XPS 등의 다양한 분석 툴로 조사하여 페로브스카이트 물질의 재결정화를 확인했다. 5 mm/s 스캔스피드에서 레이저 파워 밀도를 0.5 W/cm^2 이상으로 증가시키면 $CsPbBr_3$ 소재의 과열로 인해 페로브스카이트 물질의 응집이 발생하였다. 레이저 기반 $CsPbBr_3$ 재결정화가 이루어져 페로브스카이트 결정립 사이즈가 커졌음에도 불구하고 PL 스펙트럼에서의 특별한 광학적 특성의 개선은 없었다. 추가적인 페로브스카이트 소재의 밀도 높은 박막 형성 기술 개발, 레이저 재결정화 공정 최적화를 통한 $CsPbBr_3$ 필름의 결정성 강화, 결정립 크기 확대 및 자유전하 이동도 증가 등을 통하여 향상된 광학적 특성을 지닌 유연 발광 소자를 구현할 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Han Eol Lee https://orcid.org/0000-0003-2866-5947
Jung Hwan Park https://orcid.org/0000-0002-9653-2161

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 학술연구비로 지원되었음 (202003650001).

REFERENCES

[1] S. Yuan, Z. K. Wang, M. P. Zhuo, Q. S. Tian, Y. Jin, and L. S. Liao, *ACS Nano*, **12**, 9541 (2018). [DOI: https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05185]

[2] P. You, G. Li, G. Tang, J. Cao, and F. Yan, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 1187 (2020). [DOI: https://doi.org/10.1039/c9ee02324k]

[3] M. J. Seol, J. W. Han, S. H. Hwang, and S. Y. Kim, *Korean J. Met. Mater.*, **60**, 1 (2022). [DOI: https://doi.org/10.3365/KJMM.2022.60.1.1]

[4] D. J. Joe, S. Kim, J. H. Park, D. Y. Park, H. E. Lee, T. H. Im, I. Choi, R. S. Ruoff, and K. J. Lee, *Adv. Mater.*, **29**, 1606586 (2017). [DOI: https://doi.org/10.1002/adma.201606586]

[5] Y. Lian, L. Jiang, J. Sun, H. Jin, M. Wang, J. Liu, C. Pan, Q. Wang, and Z. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 17070 (2020). [DOI: https://doi.org/10.1021/acsami.0c00763]

[6] F. L. Zhang, X. Fu, Q. Lin, *Fourth Int. Semin. Mod. Cut. Meas. Eng.*, **7997**, 533, (2010). [DOI: https://doi.org/10.1117/12.882818]

[7] D. H. Jung, J. H. Park, H. E. Lee, J. Byun, T. H. Im, G. Y. Lee, J. Y. Seok, T. Yun, K. J. Lee, and S. O. Kim, *Nano Energy*, **61**, 236 (2019). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.061]

[8] C. H. Tien, L. C. Chen, K. Y. Lee, Z. L. Tseng, Y. S. Dong, and Z. J. Lin, *Energies*, **12**, 3507 (2019). [DOI: https://doi.org/10.3390/en12183507]

[9] A. Solovyev, S. Rabotkin, A. Shipilova, D. Agarkov, I. Burmistrov, and A. Shmakov, *Membranes*, **12**, 346 (2022). [DOI: https://doi.org/10.3390/membranes12030346]

[10] Thermal Conductivity of CsPbBr 3 Halide Perovskite - Photoacoustic Measurements and Molecular Dynamics Analysis - 5.0033821.pdf, (n.d.).

[11] Z. Wu, J. Chen, Y. Mi, X. Sui, S. Zhang, W. Du, R. Wang, J. Shi, X. Wu, X. Qiu, Z. Qin, Q. Zhang, and X. Liu, *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1800674 (2018). [DOI: https://doi.org/10.1002/adom.201800674]

[12] T. D. Malevu, B. S. Mwankemwa, K. G. Tshabalala, and R. O. Ocaya, *Sci. Afr.*, **8**, e00447 (2020). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00447]

[13] Y. Cai, L. Wang, T. Zhou, P. Zheng, Y. Li, and R. J. Xie, *Nanoscale*, **10**, 21441 (2018). [DOI: https://doi.org/10.1039/c8nr06607h]