

Graphene과 h-BN 합성물의 band gap 계산을 통한

최대효율의 태양전지 구조연구

김경오, 이민환*

서울대학교 재료공학부, 서울특별시

E-mail: ghsg13@snu.ac.kr

본 연구에서는 전자구조 계산을 통해 태양전지의 소재로 적합한 Graphene과 h-BN의 합성물을 찾아내었다. 태양전지가 최대 효율을 가지려면 소재의 band gap이 약 1.2 eV이어야 하는데, 본 연구에서는 이러한 물질을 다수 찾아 내었고 이런 물질들의 특징을 분석하였다. carbon domain이 넓을수록 band gap이 작았고 carbon ring이 유지될수록 cohesive energy가 컸다. 이를 다시 적용하여 적합한 구조를 예상하였으며 이와 잘 맞는 계산결과를 얻었다.

INTRODUCTION

태양전지는 고갈되지 않고 사용에 제약이 없는 에너지원인 태양에너지를 전기에너지로 바꾸는 장치이다. 본 연구는 p-n junction을 이용하는 태양전지에 대한 것으로 그 원리는 다음과 같다. 태양광선의 photon들이 태양 전지판에 충돌하고 반도체 물질에 흡수되면서 전자와 정공을 생성하면, 전자는 n형 반도체로 정공은 p형 반도체로 분리된다. 이 때 전자는 열로 에너지를 방출하고 다시 오비탈로 돌아가거나 외부회로를 이용하여 p형 반도체로 이동하여 전류를 발생시키게 된다.

태양광선은 다양한 파장을 가지고 있고 파장별로 다른 flux를 가지고 있다. 따라서 반도체 물질의 band gap 크기가 태양전지의 효율에 영향을 미치게 된다. single p-n junction 태양전지에 대해서는 Fig. 1. Shockley-Queisser full curve 와 같은 효율을 보여준다. 최대효율을 보이는 1.2eV를 목표치로 설정했다.

기존에 사용하던 Si계통 태양전지는 Si의 에너지 밴드구조가 indirect하기 때문에 에너지가 phonon으로 새어나가 효율이 좋지 않다[1-2]. 이에 반해 Graphene과 h-BN은 밴드 구조가 direct하기 때문에 상기한 문제가 없다. 뿐만 아니라

구조가 동일하고 bond length가 비슷하여 합성에 용이하며 chemical vapor disposition(CVD) growth를 이용하여 실제 화합물 합성도 성공한바 있다 [3]. 우리는 이점에 착안하여 두 가지 물질을 섞어 밴드갭을 조절하고자 한다.

기존에 몇 가지 Graphene과 h-BN의 합성물을 계산한 연구가 있으며 합성물의 구조와 band gap의 연관성에 대해 밝힌바 있다[4]. 본 연구에서는 이를 참고하여 보다 많은 Graphene과 h-BN의 합성물에 대한 계산을 진행하였다. 또한 계산한 결과를 바탕으로 경향성을 파악하고 band gap을 1.2eV에 가깝게 되도록 구조를 조절하였다. 뿐만 아니라 구조적인 안정성을 cohesive energy를 통해 판단하고자 한다. cohesive energy는 다음과 같이 계산하였다.

$$E_{cohesive} = (-E_{CBN} + N_C E_C + N_B E_B + N_N E_N) / N_{atom}$$

E_{CBN}, E_B, E_N 와 E_N 는 C-BN 화합물 및 C, B, 그리고 N 원자의 free energy 이다. N_C, N_B, N_N 은 사용한 각 원소의 개수를 의미하며 N_{atom} 은 계산한 원자의 총 개수를 의미한다.

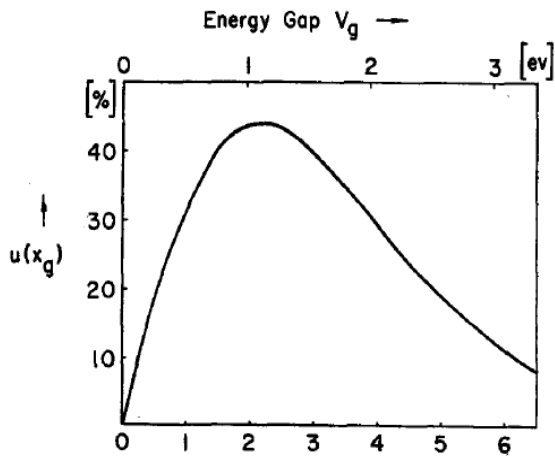


Fig. 1. 단일층으로 이루어진 태양전지의 Shockley-Queisser full curve 상단의 x 축이 band gap(eV), y 축이 이론적인 최대효율을 나타낸다. 1.2eV 근방에서 peak 가 나타나고 따라서 1.2eV 를 목표치로 설정하였다. [5]

CALCULATION METHODS

본 연구에서는 태양전지에 적합한 소재를 찾기 위하여 'Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 Density Functional Theory 전자구조계산 SW'를 이용하여 Graphene과 h-BN의 합성물의 band gap과 free Energy를 계산하였다.

Job type은 Optimization으로 설정하여 원자간 상호작용에 의해 변화한 원자배열에 대한 계산을 할 수 있도록 했다. Cell Parameter 및 Cell Vector 는 Graphene을 기준으로 설정하였다. 이는 우리가 얻고자 하는 band gap이 약 1.2eV로 band gap이 약 4.5eV인 h-BN보다는 band gap이 존재하지 않는(즉 값이 0eV)인 Graphene의 값에 가깝기 때문이다(Fig. 2). 이때 본 연구에서는 하나의 평면으로 이루어진 물질을 다루기 위해, 모든 계산에 적용된 periodic boundary condition(PBC)의 영향으로 각 평면 사이의 상호작용이 발생하

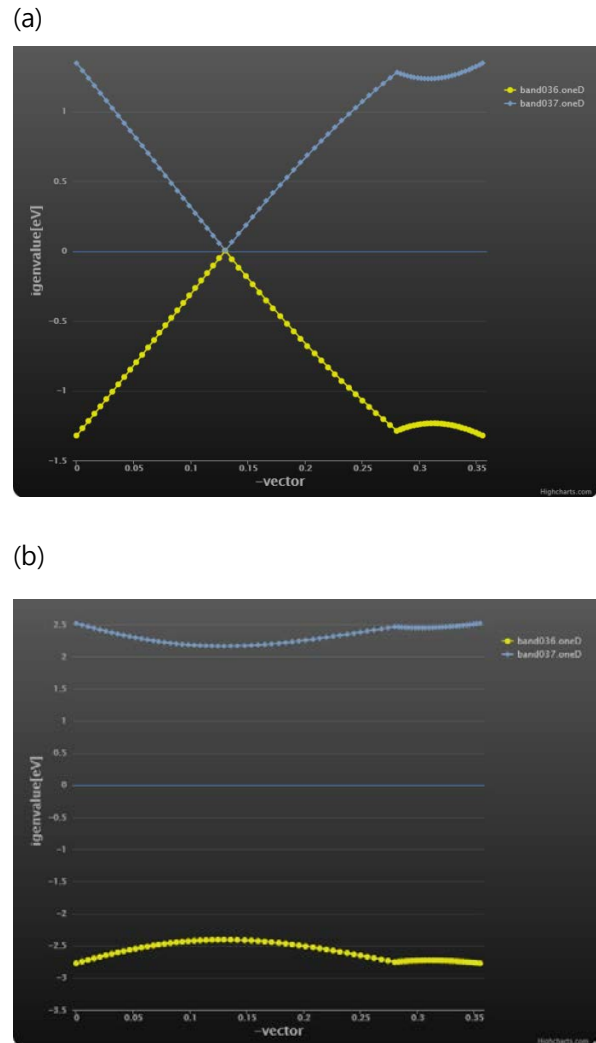


Fig. 2. Graphene(a)과 h-BN(b)의 band 구조-가로축은 k 값 세로축은 energy(eV)를 나타낸다.

는 것을 막고 자각 평면 사이의 간격을 10Å으로 설정했다. Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms(SIESTA)에서 기본적으로 이용하는 pseudopotential을 이용하였고, Exchange Correlation의 에너지에 대한 근사에는 Local Density Approximation(LDA)을 이용했다. 마지막으로 band Line은 high symmetry point인 M, Γ , K, M을 순서대로 지나도록 설정했다.

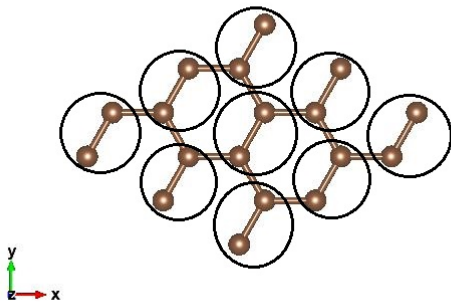


Fig. 3. 18 cell의 기본적인 구조를 보이기 위해 임의로 모든 위치에 탄소를 배치했다.

계산한 supercell은 두 종류이다. 하나는 18개의 원자로 이루어진 18 cell(Fig. 3)이며 두 번째는 이러한 cell을 6x6배 한 162 cell이다.

18 cell에서는 Fig. 3에 표시된 대로 9개의 위치를 설정하여 각각을 BN 혹은 두 개의 C로 치환하여 생길 수 있는 구조에 대해 계산을 진행하였다(Fig. 4). 이러한 구조는 합성물이 안정하기 위해 B와 N이 꼭 B-N결합을 이루며, B-B결합이나 N-N결합이 생성되지 않아야 한다는 최소한의 조건을 지킨다. 또한 동시에 18 cell에서 symmetry와 translation을 쉽게 고려할 수 있어서 중복된 구조 없이 18 cell에서 가능한 대부분의 구조를 계산할 수 있었다. RESULTS AND DISCUSSION에 수록된 결과는 그 중 band gap이 1.2eV에 가까웠던 구조들이다.

이 18 cell에서 계산한 결과를 바탕으로 경향성을 파악하여 162 cell에서는 carbon chain이 BN cluster를 둘러싸고 있는 두 가지의 기본 구조(Fig. 5. (a), Fig. 6.(a))를 시작으로 원하는 band gap을 갖는 구조를 찾아 내었다. 이러한 기본구조는 탄소비율이 높고 탄소그물을 몇 개를 끊을 것인지 변수화 할 수 있어 Cell을 Graphene에 맞추었다는 점을 고려하고 있으며, 변수설정

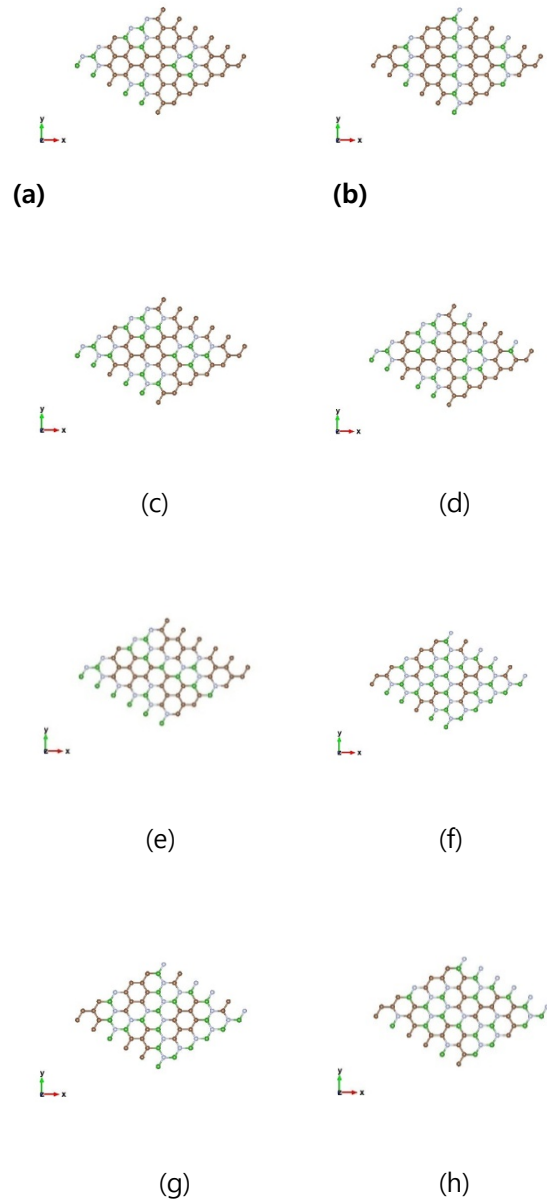


Fig. 4. (a)-(h)는 18 cell 에서 계산한 구조 중 band gap 이 1.2 eV 근처인 것들이다. 갈색은 C, 하늘색은 B 초록색은 N 이며 Fig. 2. 같은 cell 에서 계산했으나 그 구조를 쉽게 보기 위해 3X3 배 하였다.

용이하다. 또한 다수의 carbon ring이 유지됨으로 인해 에너지적으로 안정하였다.

첫 번째 기본구조에서는 시행착오를 통해 원하는 band gap을 갖는 구조를 찾아내었으며, 두 번

째 기본구조에서는 Fig. 7. (a)에 표시된 single chain과 double chain을 끊어낸 구조들(Fig. 7. (b)-(f))로부터, 각 chain을 끊은 개수를 독립변수로, band gap을 종속 변수로 하는 data를 만들어서 MATLAB의 curve fitting tool을 이용하여 원하는 구조를 얻어내었다. 이때 Fig. 7. (b)-(f)의 구조들은 탄소사슬을 끊어낼 수 있는 다른 방법이 없기 때문에 Interpolant를 사용했으며 Cubic Method를 이용했다.

RESULTS AND DISCUSSION

18 cell

18 cell에서는 1.2eV에 가까운 h-BN와 C의 비율과 1.2eV 근처에서의 구조에 따른 band gap의 크기 경향성과 안정한 구조의 경향성을 확인했다 (Table1). Fig. 4는 계산한 18 cell의 구조이다. 먼저 h-BN의 비율이 33.3%~66.6% 일 때 1.2eV에 가까운 band gap이 나타났다.

Bond	Bonding energy
B-N	389
B-C	448
N-C	770
C-C	607

Table 8. 결합강도(kJ/mol at 298K)[6-9]

Band gap의 크기는 h-BN의 비율보다 C의 비율이 높은 구조의 경우, 18 cell 4(Fig. 4. (d))와 18 cell 5(Fig. 4. (e))를 비교해보면 연결되어 있는 carbon chain을 끊는 경우에 band gap이 커지는 경향성을 보여주었다. 반대로 h-BN의 비율보다 C의 비율이 낮은 구조의 경우, 18 cell 6(Fig. 4. (f))과 18 cell 8 (Fig.4. (h))을 비교해보면 C이 이어진 구조에서만 1.2eV 에 가까운 band gap이 나타났고 carbon이 cluster보다는 carbon chain을 이루어 carbon domain이 큰 면적을 가지는 경우에

	Conduction band minimum	Valence band maximum	Band gap	BN %	Cohesive energy	carbon ring 유무
18 cell 1	0.5386	-0.6667	1.2053	33.33333	9.311748	O
18 cell 2	0.4997	-0.6042	1.1039	33.33333	9.351774	O
18 cell 3	0.6645	-0.6059	1.2704	44.44444	9.199999	X
18 cell 4	0.5758	-0.647	1.2228	44.44444	9.23433	O
18 cell 5	0.8283	-0.6208	1.4491	44.44444	9.180253	X
18 cell 6	0.696	-0.575	1.271	66.66666	8.934609	X
18 cell 7	0.571	-0.618	1.189	55.55555	9.034487	O
18 cell 8	0.804	-0.597	1.401	55.55555	8.994209	X

Table 9. 18 cell 계산 결과

Cell#	# of cut chain	Conduction band	Valance band	Band gap	BN%	cohesive energy
162 cell 1	0	0.391	-0.395	0.786	37.04	9.237723
162 cell 2	4	0.436	-0.438	0.874	41.98	9.183134
162 cell 3	12	0.968	-0.536	1.504	51.85	9.082001
162 cell 4	10	0.707	-0.594	1.301	49.38	9.108281
162 cell 5	9	0.718	-0.542	1.26	48.15	9.11948
162 cell 6	8	0.703	-0.54	1.243	46.91	9.130577

Table 10. 162 cell 1~6 의 계산결과

Cell number	# of cut single chain	# of cut double chain	Band gap	BN %	Cohesive energy
162 cell 7	0	0	0.944	39.51	10.88465
162 cell 8	1	0	0.961	40.74	10.59231
162 cell 9	0	1	0.977	41.98	10.29996
162 cell 10	4	4	1.506	54.32	9.072164
162 cell 11	0	4	0.996	49.38	9.100654
162 cell 12	4	0	1.008	44.44	9.169148
162 cell 13	2	2	1.285	46.91	9.142949

Table 11. 162 cell 7~12 계산결과

더 큰 band gap을 가지는 경향성을 보였다.

양자역학적으로 band gap이 존재하지 않는 Graphene의 주변에 큰 gap을 갖는 h-BN이 confine하면 gap이 생성된다. 이때 carbon domain의 면적이 넓을수록 band gap이 작아짐이 알려져 있으며 위의 결과는 이와도 잘 맞는다.

Table 1을 보면 18 cell 에서 carbon 비율이 높을 수록, carbon ring을 가지고 있을 수록 cohesive energy가 크고 안정한 구조인 경향성을 파악하였다.

합성물에 존재하는 결합은 4종류로 C-C, B-N, N-C, B-N이며 그 크기는 Table 2 에서 보는 바와 같이 C가 포함된 결합의 경우가 대체로 큰 경향을 보인다. 즉 C의 비율이 더 많은 경우 에너지적으로 유리하며 계산결과는 이를 반영했다고 볼 수 있다.

한편, Graphene은 각 C원자의 세 전자가 sigma 결합을 하고 나머지 하나의 전자가 주변 세 탄소원자와 pi결합을 이루어 안정화 되는데 Graphene과 h-BN의 합성물에서 carbon ring이 깨어지면 그 ring에서는 이러한 pi결합이 불안정해져서 free energy가 높아지며 계산 결과는 이를 잘 보여주고 있다.

162 cell

첫번째 기본구조에서 파생된 구조들의 계산결과는 Table 3과 같으며 이때의 구조는 Fig. 6에

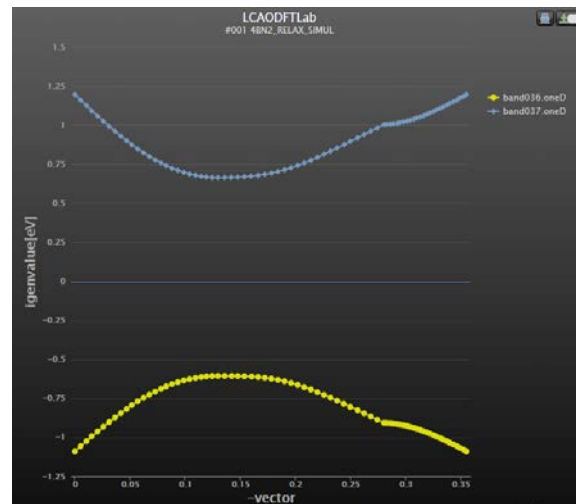


Fig. 5. 18cell 3의 band structure 그림으로 예상과 같이 direct한 band structure를 보인다

나타나있다. 162 cell 2까지는 band gap이 목표치인 1.2eV보다 작기 때문에 carbon chain을 다수 더 162 cell 3에서 band gap이 약 1.5eV로 얻어졌기 때문에 끊어낸 carbon chain을 조금씩 다시 연결하여 162 cell 6에서 원하는 band gap을 얻어내었다. Carbon chain이 끊어질수록 band gap이 작아진다는 경향을 다시 확인할 수 있었으며 cohesive energy는 carbon chain을 끊으면서 그 사이에 존재하는 carbon ring이 없어질 수록 작아지는 것 또한 확인했다.

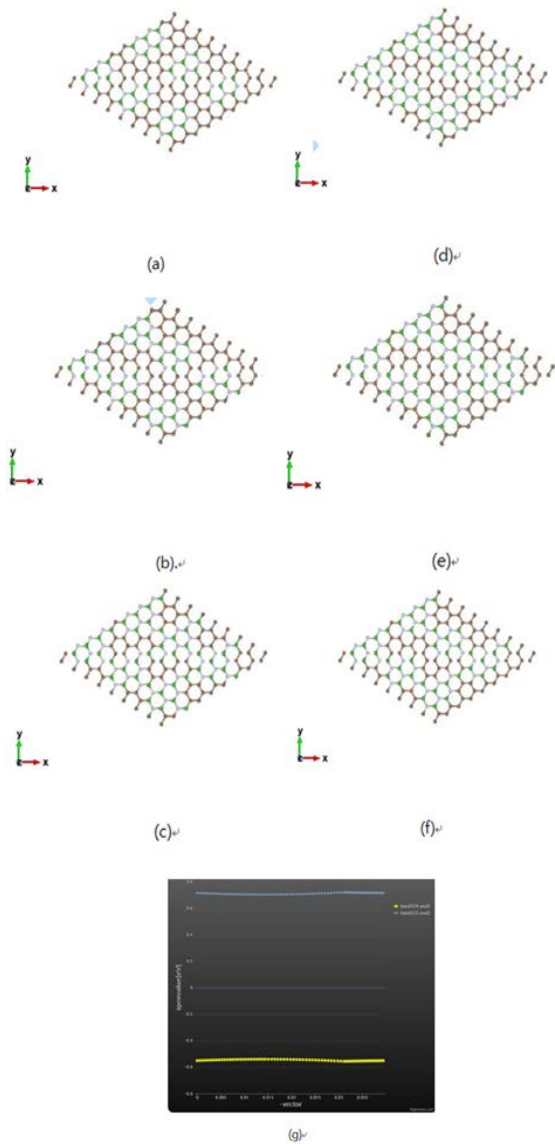


Fig. 6. (a) 162 cell 1-첫번째 기본구조이며 Fig. 3-10 과 마찬가지로 색으로 각 원자를 나타냄. 두개의 BN ring 으로 이루어진 6 개의 cluster 를 carbon chain 이 감싼 형태의 구조 (b) 162 cell 2-162 cell 1 에서 x, -y 방향으로의 carbon chain 을 끊어낸 구조 (c) 162 cell 3-162 cell 2 에서 x,y 방향으로의 carbon chain 을 추가적으로 끊어낸 구조 (d) 162 cell 4-162 cell 3 의 구조에서 가운데 두 cluster 를 분리하는 x, y 방향의 chain 을 다시 복원한 구조 (e) 162 cell 5- 162 cell 4 에서 아랫부분의 두 cluster 를 감싸는 chain 을 일부 복원한 구조 (f) 162 cell 6- 162 cell 4 에서 아랫부분의 두 cluster 를 감싸는 chain 을 모두 복원한 구조 (g) 162 cell 의 밴드구조를 나타냄. 밴드구조에서 가로축은 k 값, 세로축은 energy(eV)를 나타냄.

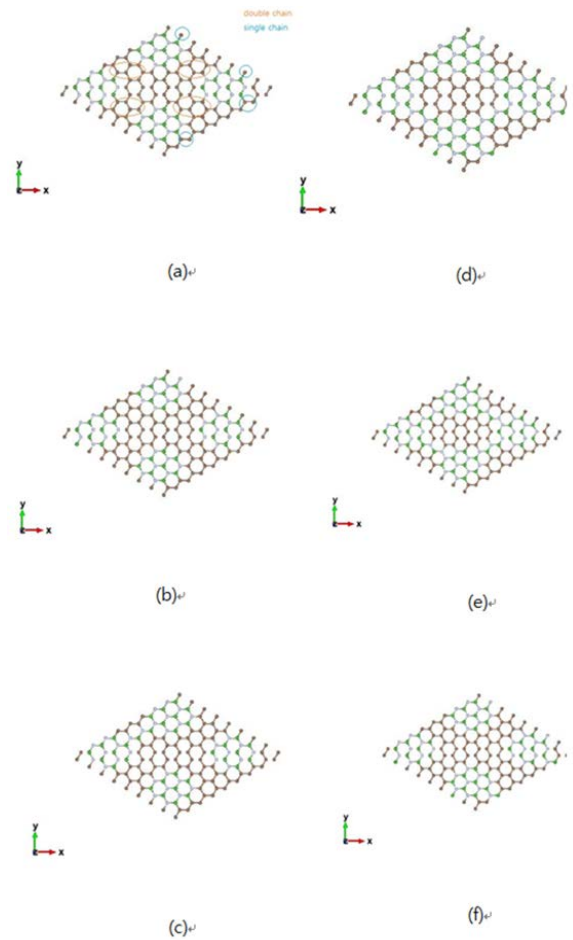


Fig. 7. (a) 162 cell 7-두번째 기본구조이며 각 원자를 나타내는 색은 Fig. 3-16과 같다. 4개의 BN ring으로 이뤄진 cluster를 C single chain과 double chain으로 둘러싼 구조이다. (b) 162 cell 8- 162 cell 7에서 한 개의 single chain을 끊어낸 구조이다. (c) 162 cell 9- 162 cell 7에서 한 개의 double chain을 끊어낸 구조이다. (d) 162 cell 10- 162 cell 8에서 모든 chain을 끊어낸 구조이다. (e) 162 cell 11- 162 cell 7에서 모든 double chain을 끊어낸 구조이다. (f) 162 cell 12- 162 cell 7에서 모든 single chain을 끊어낸 구조이다

두 번째 기본구조로부터 파생된 구조들(Fig.7)로부터 band gap을 계산한 결과는 Table. 4에정리하였다. 이 결과를 바탕으로 MATLAB을 이용하여 얻은 예측 값을 나타내는 평면은 Fig. 24와같다. 이에 따르면 single chain과 double chain을 각각 2개씩

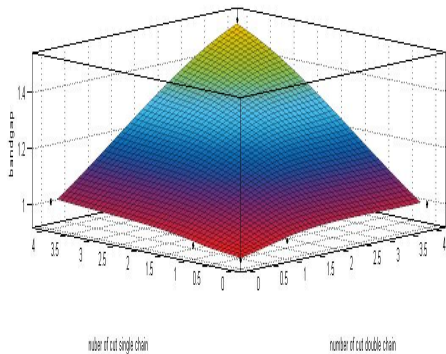


Fig. 8. interpolation 을 통해 얻은 평면- x 축은 끊어진 single chain 의 개수, y 축은 끊어진 double chain 의 개수 z 축은 band gap 을 나타낸다.

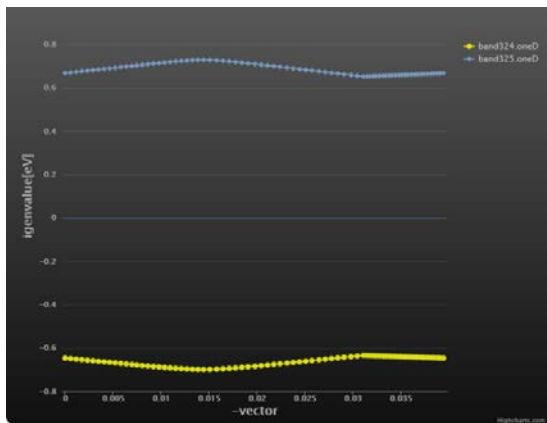


Fig. 9. (a) 162 cell 13-interpolation 한 결과에서 얻은 예측을 바탕으로 만들어낸 구조이다. (b) 162 cell 13 의 밴드구조이다.

끊어낼 경우 1.2076eV의 예측 값을 가져 가장 목표값에 가까웠다. 이러한 구조를 만들었으며 이때, 각 종류의 chain에 대해 끊어내는 위치는 chain을 한 방향으로 만들기 위해 마주보는 방향으로 끊어 내었으며 두 chain의 방향은 서로 엇갈리게 하여 효과적으로 chain을 제한하였다(Fig. 9).

실제로 계산한 결과는 Table 4의 맨 아랫줄과 같 으며 band gap이 1.285eV로 목표치에 근사한 값을 얻을 수 있었다. 두 기본구조를 비교해보았을 때, double carbon chain으로 인해 다수의 carbon ring을 갖는 두 번째 기본구조의 cohesive energy 가 1.6eV정도 높아 더 안정했다. 그러나 band gap

을 높이기 위해 carbon chain을 끊어나가는 과정에서 두 합성물 모두 cohesive energy가 낮아졌으며, 최종적으로는 두 화합물의 cohesive energy는 비슷한 수준으로 얻어졌다.

CONCLUSION

본 연구에서는 태양전지에 사용하기 적합한 반도체 물질로 판단되는 Graphene 과 h-BN의 합성물의 band gap과 cohesive energy에 대해 계산을 진행하였다. 18개 원자로 이루어진 18 cell에서 band gap과 cohesive energy를 조절하기 위한 경향성을 파악하였다. 기본적으로는 h-BN의 비율이 33.3%~66.6% 사이의 범위에서 목표치에 해당하는 band gap을 얻을 수 있었다. h-BN의 비율보다 C의 비율이 높은 구조의 경우, 연결되어 있는 carbon chain을 끊는 경우에 band gap이 커졌고 반대로 h-BN의 비율보다 C의 비율이 낮은 구조의 경우, C 이 이어진 구조에서만 1.2eV 에 가까운 band gap 이 나타났고 carbon이 cluster보다는 carbon chain 을 이루어 carbon domain이 큰 면적을 가지는 경우에 경우에 더 큰 band gap을 가지는 경향성을 보였다.

18 cell에서 찾은 경향성을 바탕으로 162개로 이루어진 162 cell에서 구조적으로 안정하며 최대 효율을 내는 band gap을 가지는 물질을 찾아내는데 성공하였다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2012-M3C1A6035302)

REFERENCES

- [1] Peter Bermel et al., *Improving thin-film crystalline silicon solar cell efficiencies with photonic crystals*, 2007.
- [2] L. Tsakalakos et al, *Silicon nanowire solar cells*, applied physics letters 91, 2007
- [3]Lijie Ci et al., *Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains*, nature materials, 2010.
- [4] Prashant P. Shinde et al., *Direct band gap opening in graphene by BN doping: Ab initio calculations*, Physical Review B 84, 2011.
- [5] William Shockley and Hans J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*, Journal of Applied Physics, Volume 32 (March 1961), pp. 510-519
- [6]T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2d ed., Butterworth, London, 1958
- [7] B. deB. Darwent, *National Standard Reference Data Series*, NationalBureau of Standards, no. 31, Washington, 1970
- [8] S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* 42:502 (1965)
- [9] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* 66:465 (1966).