

## Graphene/h-BN Heterostructures for Solar Cell Application

Junsung Park

School of Electronics Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Republic of Korea

nslyers4018@gmail.com

본 연구에서는 18 atoms unit cell graphene film을 기반으로 한 graphene/h-BN heterostructure의 bandgap 변화에 대해 EDISON LCAODFTLab simulator의 DFT기반 전자구조계산을 통해 알아보았다. Graphene 상에 BN-doping 형태로 주어진 여러 heterostructure의 전자구조계산을 통해 태양전지의 이론적 최적효율을 나타내는 1.2eV 정도의 값을 갖는 구조를 찾을 수 있었다

### INTRODUCTION

Graphene, MoS<sub>2</sub>를 포함한 많은 2DMs (Two-dimensional materials) 들은 우수한 물리적 특성으로 인해 고성능-저전력 특성이 요구되는 미래의 전자소자 응용수단으로 주목받고 있다<sup>[1]</sup>.

그 중 graphene은 매우 우수한 전기적, 기계적 특성으로 인해 공학적 응용을 위해 많은 연구들이 수행되고 있다<sup>[10]</sup>. 특히 graphene 에서 전자들은 massless dirac fermion처럼 행동하는 특성을 지녀<sup>[2]</sup> 매우 높은 electron mobility를 가지기 때문에 반도체 소자로의 응용이 기대되었다. 그러나 단층구조의 graphene film은 bandgap을 가지지 않는 metallic한 특성을 지녀 반도체 소자로의 활용에 어려움을 겪고있다.

이런 한계를 극복하기 위해 다른 화합물을 통한 doping<sup>[11]</sup>이나 다른 2DMs간의 stacking 구조<sup>[6][7]</sup>, heterostructure구조를 통해 bandgap을 형성하는 방식<sup>[8]</sup>이 제시되고 있다.

Hexagonal Boron Nitride (h-BN) 의 경우 결정구조가 graphene과 1.5%밖에 차이나지 않을 정도로 매우 유사하고<sup>[3]</sup>, 큰 bandgap (5.5eV)<sup>[13]</sup>을 가지는



Figure 6. 18 atoms supercell 구조

insulator의 성질을 띠고 있기 때문에 graphene과의 조합을 통한 조절 가능한 bandgap 구조를 찾는 연구<sup>[5][8]</sup>가 수행되어 왔다.

본 연구는 Figure 1. 의 graphene 구조에 h-BN (hexagonal Boron Nitride) 및 BN (Boron Nitride) 을 혼합하여 태양전지 응용을 위한 1.2eV 정도의 bandgap을 가지는 구조를 찾는 것을 목적으로 한다.

### CALCULATION METHODS

본 연구에서는 제시된 graphene/h-BN heterostructure의 전기적 특성을 얻기 위해 EDISON 나노물리의 LCAODFTLab simulator를 통해 밀도 범함수이론 (Density functional theory, DFT) 을 기반으로 전자구조 계산을 수행하였다. 전자구조 계산을 위한 교환-상관함수 (Exchange

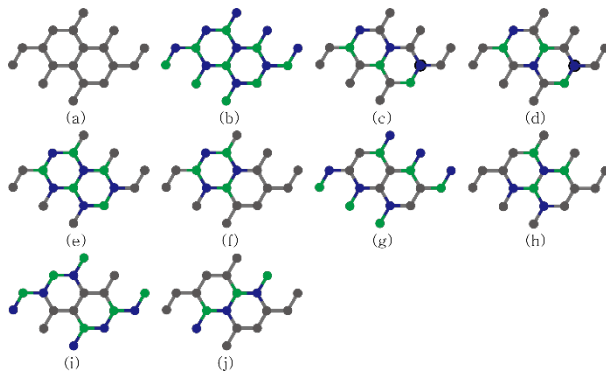


Figure 2. Graphene/h-BN heterostructure들의 구조이다. (a) graphene, (b) h-BN, (c) BN nanoribbon, (d) twisted BN nanoribbon, (e) h-BN nanoribbon, (f) h-BN quantum dot, (g) carbon nanoribbon, (h) X 모양의 BN heterostructure, (i) diagonal carbon nanoribbon. (j) diagonal h-BN nanoribbon을 통한 이론적인 밴드구조를 관찰하는 것을 목표로 하였다

correlation functional) 로 local-density approximation (LDA) 를 이용하였다. SIESTA 연산을 위한 결정구조의 cell vector 는  $k_1 = (6.3912, -3.69, 0)$ ,  $k_2 = (6.3912, 3.69, 0)$ ,  $k_3 = (0, 0, 10.0)$  을 사용하였고, Monkhorst-Pack 방법을 사용한 K-sampling 값은  $5 \times 5 \times 1$  값을 사용하였다.

총 원자개수가 18개인 supercell[Figure 1]을 바탕으로 탄소 원자를 동일한 갯수의 N 또는 B 원자 쌍으로 치환하는 방식으로 혼합 구조를 생성하였다. 계산의 편의를 위해 실제 graphene과 h-BN 결정구조간의 mismatch가 매우 작으므로 graphene/BN 혼합구조의 원자 간 거리는 graphene 구조의 거리와 같다고 가정하고 시뮬레이션을 수행하였다.

Shinde, P. P., & Kumar, V. (2011) 의 72 supercell 선행연구와 공정을 통한 macroscale의 연구<sup>[9]</sup>가 수행되고 있기 때문에, 본 연구는 특정하게 주어진

18 supercell 내의 sub-nanoscale의 atomic substitution. 또 이 18 unit supercell 시뮬레이션 결과 목표로 하는 적절한 특성을 가진 구조를 대상으로 72 atoms supercell으로 확장하여 같은 전기적 특성을 측정하였다.

## RESULTS AND DISCUSSION

본 연구에서 사용된 graphene/h-BN heterostructure들은 Figure 2. 와 같다. 18 unit cell을 이용한 시뮬레이션의 이론적 검증을 위해, 밴드구조가 밝혀진 graphene<sup>[Figure 2. (a)]</sup>, h-BN<sup>[Figure 2. (b)]</sup> 구조도 동시에 연산하였다.

각 heterostructure는 크게 hexagonal BN구조를 유지하는 Fig 2. (e) h-BN nanoribbon, Fig 2. (f) h-BN quantum dot 구조와 그 이외의 BN구조로 나누어져 있다. 더 큰 supercell을 이용하는 연구의 경우, h-BN구조가 유지되는 모델을 사용하였지만<sup>[4]</sup>, 18 supercell 구조에서 더 다양한 전자구조를 찾기 위해 h-BN만이 아닌 BN혼합구조인 Fig 2. (c), (d), (g), (h), (i), (j)를 설정하여 시뮬레이션을 수행하였다.

LCAODFTLab simulator를 통해 얻은 각 heterostructure의 밴드구조 및 전기적 특성은 Table. 1 과 같다. 주어진 구조의 cohesive energy는 다음 식을 이용해서 구하였다.

$$E_{cohesive} = \frac{-E_{CBN} + E_C N_C + E_B N_B + E_N N_N}{N_{total}}$$

$E_C$ ,  $E_B$ ,  $E_N$ 의 경우, 미리 계산된  $E_C = -145.68$  eV,  $E_B = -75.29$  eV,  $E_N = -263.43$  eV의 값을 이용하였고,  $E_{CBN}$  값은 LCAODFTLab을 통한 SIESTA DFT 계산을 통해 도출된 값을 통해 cohesive energy의 값을 계산하였다.

Structure	BN (%)	Cohesive Energy/atom [eV]	Band gap [eV]	Type
(a)	0.00	8.32	0.00	Direct (at $\Gamma$ )
(b)	100.00	7.84	4.57	Direct (at $\Gamma$ )
(c)	33.33	7.70	1.12	Direct (between $\Gamma$ & M)
(d)	33.33	7.74	0.11	Direct (between $\Gamma$ & M)
(e)	55.56	7.78	1.19	Direct (at $\Gamma$ )
(f)	33.33	7.96	1.37	Direct (at $\Gamma$ )
(g)	66.67	7.56	2.50	Direct (between $\Gamma$ & M)
(h)	33.33	7.87	1.28	Direct (near $\Gamma$ )
(i)	66.67	7.79	2.67	Direct (near $\Gamma$ )
(j)	33.33	7.94	1.27	Direct (near $\Gamma$ )

Table 1. Graphene/h-BN heterostructure의 bandgap 및 cohesive energy

우선 (a) graphene의 경우 시뮬레이션 수행결과 gamma line을 따라 X모양의 밴드구조 및 0.004eV의 bandgap을 가지는 결과가 나왔고, 이는 graphene 이 nanoribbon구조에 가까워질수록 미약한 bandgap (<10meV) 을 띄는 기존의 연구결과<sup>[12]</sup>와 부합한다.

(b) h-BN의 경우 4.57eV의 계산값이 나왔고, 실험을 통한 측정값<sup>[13]</sup>과는 상이하나 같은 DFT계산을 통해 계산한 기존의 연구결과<sup>[4]</sup>와 일치한다.

Fig 2. (c) ~ (j)의 graphene/h-BN heterostructure들의 경우 band direction은 구조에 따라 다르나 전부 direct semiconductor특성을 가진다. Fig 2. (h), (i) 구조의 경우 band가 K-point 상에서 형성되지 않는

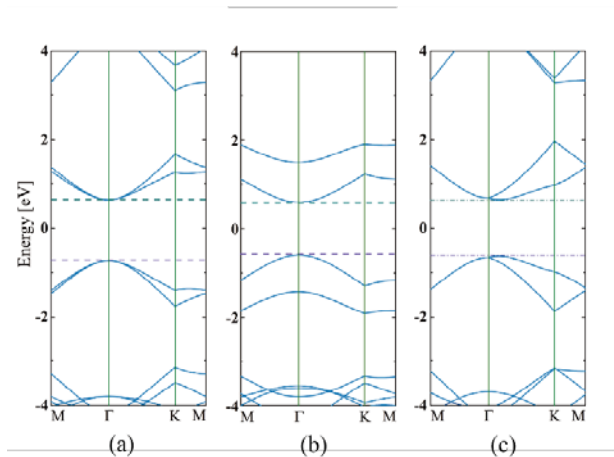


Figure 3. 계산을 통해 찾아낸 적합구조들의 band structure. ( $E_g \sim 1.2eV$ ), (a) 는 BN nanoribbon structure, (b), (c)는 h-BN nanoribbon 및 Diagonal BN nanoribbon structure 이다.

으나, K-point와 수meV정도의 차이밖에 나지 않으므로, 계산을 수행한 Fig 2. 의 구조들은 전부 direct semiconductor의 특성을 가진다고 할 수 있다<sup>[Table 1]</sup>. Cohesive energy의 경우 모든 구조가 7.5eV/atom 이상의 값을 가진다.

Solar cell application에 적합한 혼합구조로는 Fig 2. 에서 (c) BN nanoribbon, (e) h-BN nanoribbon 그리고 (j) 의 diagonal BN nanoribbon 구조로 볼 수 있다. 이 구조들은 모두 1.2eV 근방의 bandgap과 7.7eV/atom 이상의 cohesive energy를 지닌다<sup>[Table 1]</sup>. 각 세 구조의 밴드 구조는 Figure 3. 과 같다. Fig 2. (c), (e) 구조의 경우  $\Gamma$ -point를 따라 bandgap이 형성되어 있고, Fig 2. (j) 역시 약간의 차이는 있으나  $\Gamma$  근처에서 bandgap이 형성된다.

추가적으로 Fig 3. 에서 고찰한 구조에 대해 4배 확장한 72 atoms supercell을 만들어 시뮬레이션한 결과 각각 1.13eV<sup>[Fig 2. (c)]</sup>, 1.2eV<sup>[Fig 2. (e)]</sup>, 1.27eV<sup>[Fig 2(j)]</sup>의 bandgap 값이 나왔으므로, 더 큰 cell에서도

동일한 전기적 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

#### CONCLUSION

본 연구와 기존의 연구결과<sup>[4]</sup>를 종합할 때, heterostructure내에서 BN doping구조가 nanoribbon 또는 dot/well 형태를 가질 때 1~2eV정도의 bandgap을 가지는 혼합구조를 찾을 수 있음을 확인하였다. 역시 동일한 방법을 이용해서 1.2eV에 근접하는 결과를 찾을 수 있었고<sup>[Fig 2. (c), (e), (i)]</sup>, 더 큰 72 supercell 구조에서도 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 특성을 이용하면 더 큰 규모의 구조를 형성할 때도 적절한 bandgap 특성을 지니는 graphene기반 heterostructure 구조를 형성할 수 있을 것이다.

#### 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] Fiori, Gianluca, et al., Nature Nanotechnology **9**(10), 768-779 (2014).
- [2] Novoselov, K. S. A., et al., Nature **438**(7065) 197-200 (2005)
- [3] Dean, C. R., et al., Nature Nanotechnology **5**(10), 722-726 (2010).
- [4] Shinde, Prashant P and Vijay Kumar, Physical

Review B **84**(12), 125401 (2011).

- [5] Gong, Yongji, et al., Nature Communications **5** (2014).
- [6] Ramasubramaniam, Ashwin, Doron Naveh, and Elias Towe, Nano letters **11**(3), 1070-1075 (2011).
- [7] Zhong, Xiaoliang, et al., Nanoscale **4**(17), 5490-5498 (2012).
- [8] Al-Aqtash, Nabil, et al., Journal of Applied Physics **112**(3) 034304 (2012).
- [9] Liu, Zheng, et al., Nano Letters **11**(5), 2032-2037 (2011).
- [10] Novoselov, Konstantin S., et al., Nature **490**(7419), 192-200 (2012).
- [11] Liu, Zhiyong, et al., Synthetic Metals **160**(9), 1036-1039 (2010).
- [12] Ivanovskii, Alexander L, Russian Chemical Reviews **81**(7), 571 (2012).
- [13] Watanabe, Kenji, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda, Nature Materials **3**(6) 404-409 (2004)