

Band gap control by tri-block nanoribbon structure of graphene and h-BN

이지우,^{1,2} 정가운^{1,2}

¹숙명여자대학교, 서울특별시 용산구 청파로47길 100

²한국과학기술연구원, 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1

E-mail: popo871@naver.com

First-principles investigations on the hybrid one dimensional hexagonal hybrid boron-nitride nano ribbons (BNNRs) with a armchair graphene nano-ribbons(AGRNRs), are presented. Electronics properties of the mixed armchair BNC nano-ribbon (BNCNRs) structure show control of a band gap on all cases at the special K-point. And we have studied, the band gap is direct in all cases. The band gap of mixed ABNCNRs could be divided into three groups ($\Delta 3p$, $\Delta 3p+1$ and $\Delta 3p+2$) and decrease with the increase of the width. Also these results show similar to the AGRNRs case. Different from the band gap value ordering of AGRNRs ($\Delta 3p+1 > \Delta 3p > \Delta 3p+2$), the ordering of ABNCNRs is $\Delta 3p > \Delta 3p+1 > \Delta 3p+2$. The discrepancy may come from the differences between the edges of AGRNRs and the boundaries of hybrid BNCNRs. In addition, the bandgap of ABNCNRs are much smaller than those of the corresponding AGRNRs. Our results show that the origin of band gap for BNCNRs with armchair shaped edges arises from both quantum confinement effect of the edges. These results similar to the case of AGRNRs. These properties of hybrid BN/C nano-ribbon structure may offer suitable bandgap to develop nanoscale electronics and solar cell beyond individual GNRs and BNNRs.

INTRODUCTION

오늘날 에너지 위기와 온난화 현상은 전 세계적으로 심각한 문제들로서 대두되고 있으며, 앞선 두 문제의 근본적 원인을 화석 연료에서 찾는다 하여도 과언이 아니다. 해로운 가스를 방출하는 화석연료의 과대한 사용은 점차 증가하고 있으며, 이는 환경 문제를 야기하고 있음은 물론, 방대했던 석유 매장량마저 그 한계를 드러내고 있다. 따라서 사람들은 대체 에너지를 찾으려 했고, 그 중에서도 이산화탄소를 방출하지 않는 친환경적이며, 풍부한 에너지 자원을 자랑하는 태양에너지는 많은 주목을 받고 있다.^[1]

태양에너지를 이용한 태양전지는 기본적으로 p-

n 형태의 반도체로 이루어진 p-n 접합 다이오드로 구성되어 있는데,^[1] 이때 어떤 반도체 소재를 사용하느냐에 따라 그 성능의 차이를 보이기 때문에 더 좋은 반도체 소재를 발견해 내는 것이 중요한 연구과제이다. 단결정 Si로 이루어진 태양전지를 시작으로, 비결정질 Si, GaAs, CIGS, CdTe 등을 재료로 하는 얇은 박막 형태의 소재로 이루어진 태양전지, 서로 다른 밴드갭을 갖는 물질로 구성된 다중접합 태양전지가 대표적으로 사용되어왔다.^[2] 하지만 이러한 소재들은 20-25%로 그 효율성이 매우 낮고, 제조과정에 많은 비용이 소모된다는 문제가 있다.^{[1],[3]} 다시 말해 효율성과 비용, 이 두 문제를 해결해줄 새로운 소재가 필요하였고, 이를 만족시켜줄 소재로 그래핀과 hexagonal boron nitride

(h-BN) 기반으로 한 여러 반도체 소재들이 개발되고 있다.

태양전지에서 밴드갭, 전극의 전도성, 전극의 투명도는 전지의 성능을 결정짓는 중요한 요인이다.^{[1], [4], [5], [6], [7], [8]} 그래핀의 경우, 위의 세 요인을 충족시킬 독점적 속성들을 갖는다.^[1] 그래핀이란 이차원 평면에서 탄소가 육각형의 벌집모양의 구조로 서로 이어져 배치된 탄소동소체를 일컫는 말로^[9], 원자 하나의 두께이지만 기계적 강도가 매우 우수하며, 투명도 또한 우수하여 전극의 소재로 사용되기 적합한 특성을 갖는다.^[10] 또한 캐리어 이동도(carrier mobility)가 기존 Si를 능가하며, 이는 높은 전도성으로 이어진다. 그래핀은 밴드갭을 갖지 않는 세미메탈로, 직접 밴드갭 (direct band gap)을 가져 더 얇은 영역에 더 많은 광자를 흡수할 수 있다는 특성이 있고, 이때 이 밴드갭을 조정할 수 있다는 큰 장점을 갖는다.

태양전지 반도체 소재 중에는 h-BN (hexagonal Boron Nitride)을 기반으로 한 소재도 있다. h-BN은 B와 N이 공유결합된 hexagonal 층으로 이루어져 있으며, B(붕소)와 N(질소)는 BN으로 결합되었을 때 C(탄소)와 같은 구조적 성질을 띤다. 따라서 h-BN은 그래핀과 유사하게 높은 기계적 강도와, 우수한 열전도도와 광학적 투명도를 갖는다.^[11] 그러나 그래핀과는 다르게 h-BN은 큰 밴드갭(~5eV)을 갖는 절연체이다.^[12]

태양전지에서 밴드갭은 너무 높아도 혹은 너무 낮아도 전지의 성능에 문제가 된다.^[1] 이는 다시 말해 그래핀과 h-BN을 단독으로 사용할 수 없음을 의미하기도 한다. 따라서 그래핀과 h-BN을 적절하게 합성하여 태양전지의 이론적 최대 효율을 보이는 밴드갭이 1.2eV인 구조를 만드는 것이 관건이라고 할 수 있다.

그래핀을 두께가 10nm 보다 작은 quasi-one-dimensional 구조를 갖고, 원자 수준의 부드러운 모서리를 갖는 나노리본으로 만들었을 때 매우 우수한 스위칭 속도와 더 높은 캐리어 이동도를 갖는다는 연구발표가 있다.^[13] 가장 균일한 모서리를

갖는 나노리본은 두 종류가 있는데, 모서리가 안락의자 (armchair) 형태로 생긴 안락의자형 나노리본과 갈지자 (zigzag) 형태로 생긴 갈지자형 나노리본으로 나뉜다.^[9]

본 연구에서는 혼합된 h-BN nano-ribbon 및 Graphene nano-ribbon 구조의 전기적 특성을 살펴보고 서로다른 이 두 구조를 적절히 배합하였을 때 기하학적 구조와 특성들이 어떻게 바뀌는 지 중점적으로 살펴보고자 한다.

CALCULATION METHODS AND MEDELS

모든 결과들은 EDISON_nano Physics내 "Linear Combination of Atomic Orbitals 기반 밀도 범함수 이론 (Density Functional Theory)에 기초한 전자구조 계산 (First principle electronic structure calculation) software" (SIESTA - Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) 로 수행되었다. 또한 projector-augmented-wave pseudopotential-plane-wave 방법과 generalized gradient approximation (GGA) 이 사용되었다.

RESULTS AND DISCUSSION

EDISON내의 SIESTA software가 얼마나 정확한 계산을 수행하는지 확인해보기 위하여, Fig. 1. 에서처럼 (a) 1x1 unit cell을 가지는 Graphene과 역시 (d) 1x1 unit cell을 가지는 h-BN구조의 격자상수 및 이론적인 band gap을 고려해보았다. 그 전에 의도치 않게 수렴되지 않은 Total Energy를 얻는 것을 방지하기 위하여 K-Points convergence test를 통하여, unit cell 내 각기다른 K-Points 별로 Total Energy를 구하여 보았고, unit cell당 (13x13x1)을 사용하였을 때, 수렴된 Total Energy를 얻는 것을 확인하였다. 이 K-Points를 사용하여, Lattice Parameter와 Band gap을 구하였고, 이 결과들이 실험에서 보고된 값과 상당히 일치하고 있음을 확인하였다. Fig. 1에서 Graphene의 경우를 예로 들면, g_1 및 g_2 방향의 reciprocal lattice를 (13x13) mesh를 사용할 때부터

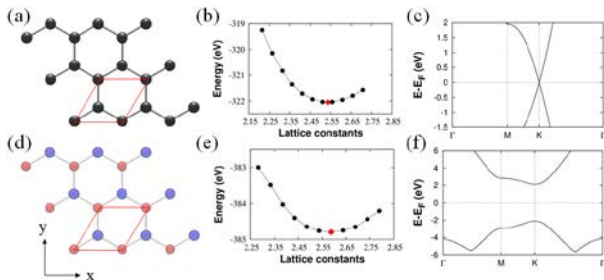


Fig. 7. (a) unit cell of Graphene (b) equation of state (c) band structure of Graphene (d) unit cell of h-BN (e) equation of state (f) band structure of h-BN.

cell의 Total Energy가 수렴하기 시작하는데 이때의 에너지값과 (99x99) 일때의 에너지값을 비교해보면 그 차이는 약 0.000131eV이다. 이 정도의 차이는 계산에 영향을 미치는 정도가 미약하기 때문에 효율적인 계산을 위해 수렴되는 값 중 가장 작은값을 사용하여 computing time을 줄이는 효율을 얻도록 한다. Computational calculation에서는 k-point가 reciprocal lattice의 중심인 Gamma points를 지나면서 계산 할 때에 정확한 결과를 얻을 수 있고, k-point가 홀 수일때 이point를 지나게 된다. Fig. 1. (b), (e)을 참고하면 가장 안정할 때의 값을 얻기 위해서는 lattice constant를 무한히 쪼개서 계산해야 한다. 하지만 수치의 무한함을 표현할 수 없기 때문에 0.2간격으로 계산한 뒤, fitting을 통해 EOS에서는 얻을 수 없었던 훨씬 정확한 값을 얻을 수 있었다. Fig. 1. (c) graphene에서 가장 안정할 때의 lattice constant인 1.0311에서 구한 band structure이고, graphene은 special K point에서 band gap이 닫히는 dirac cone 구조임을 확인할 수 있다. Fig. 1. (f)는 lattice constant가 1.02일때 h-BN의 band structure이다. direct band이 약 4.19eV로 이론적인 h-BN band gap값인 5eV 와 약간의 차이가 존재한다. 일반적으로 범밀도함수이론에서 도출되는 band gap을 실제 물질의 band gap 보다 ~40%정도 낮게 예측되지만 본 연구에서는 범밀도함수이론에서 나온 band gap을 실제 band gap이라 가정하고 진행하였다. 앞선 계산에서 얻은 graphene과 h-BN의 구조를 사용하여 Fig. 2와 같

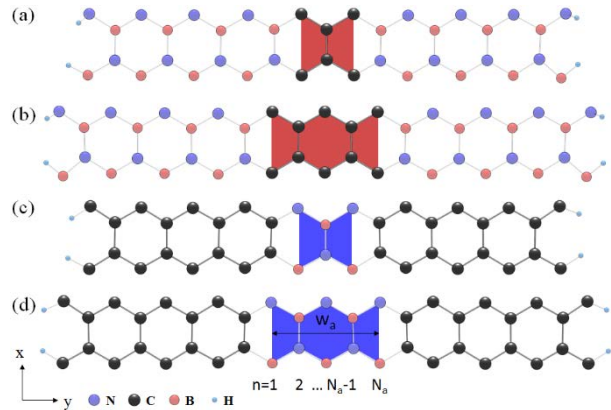


Fig. 8. (a) The Structure of (16,n=3) ABNCNRs-BN as function of n (the width of the GNR regions) (b) (n=5) (c) The Structure of (16,n=3) BN-ABNCNRs as function of n (the width of the BN regions) (d) (n=5)

이 두가지 경우의 nano-ribbon을 만들 수 있다. (a), (b)의 경우처럼 양쪽에 B원자와 N원자를 각각 16개씩 배치시키고, 그 사이에 C원자를 32개부터 4개까지 4개씩 감소시키며 총 8가지의 구조를 만들 수 있다. (c), (d)의 경우처럼 양쪽에 C원자를 32개씩 배치시키고, 그 사이에 B와 N원자를 16개부터 2개까지 4개씩 감소시키며 총 8가지의 구조를 만들 수 있다. 추가적으로 H-passivation 적용시켰다. 이 연구에서는 graphene의 edge 모양에 따라 각각 zigzag형태와 armchair형태 모두를 고려하여 연구를 진행하여야했지만, armchair 구조만 고려되었다. 그러한 이유는, 이 두가지의 nano-ribbon의 edge energy와 edge stress를 비교해보면, armchair 구조의 edge energy와 edge stress의 변화가 zigzag 구조에 비해 그 변화의 폭이 적다.^[14] 이와 반대로, zigzag nano-ribbon은 모서리의 특이한 탄소 원자 배치 때문에, 일차원 Brillouin zone의 1/3정도에서 에너지가 모두 0이 되는 매우 불안정한 평평한 겹쳐진 에너지띠가 생긴다.^[9] 이러한 이유로 stress에 대한 영향이 적고 에너지적으로도 안정적인 armchair nano-ribbon만 고려되었다. 이 연구에서는 h-BNNRs-AGNRs-h-BNNRs의 순서와 graphene-BN-graphene의 순서로 nanoribbon을

만든 경우의 band structure를 비교해 보았다. (Fig. 3, 4-c, 및4-d) 전자는 전반적으로 graphene의 수가 증가할수록 band gap이 감소하는 형태이고, 후자는 h-BN의 수가 변해도 대체적으로 일정한 band gap을 가지는 것을 확인 할 수 있다. 즉, band gap에 영향을 주는 물질은 graphene임을 알 수 있다. 또한, 정성적으로 생각해 보면, h-BN의 band gap이 상대적으로 너무 크기 때문에 conduction band에서 valence band로 넘어가기 위해서 많은 양의 에너지가 필요하다. 그렇기 때문에 두 물질의 혼합체에서 band gap에 더 큰 영향을 주는 것은 h-BN이 아닌 graphene이다. Graphene의 band gap을 결정하는 요인은 크게 edge effect와 quantum confinement effect를 들 수 있다. Edge effect의 경우, graphene nanoribbon의 한쪽 edge부터 반대쪽 edge까지 carbon-carbon bond length의 변화를 구해보면, edge쪽의 bond length가 graphene내부의 carbon사이의 bond length에 비해 훨씬 작음을 확인 할 수 있었다. (Fig. 4-a) Bond length가 줄어들면서 평면에 수직인 전자상태인 π -오비탈들 사이의 강층 뛰기 에너지가 달라지기 때문에 band gap에 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 band gap에 많은 영향을 미치지 않는 h-BN은 edge의 bond length와 내부의 bond length가 비슷할 것이라 예상된다. Quantum confinement 효과는 너비가 작아질수록 전자가 느

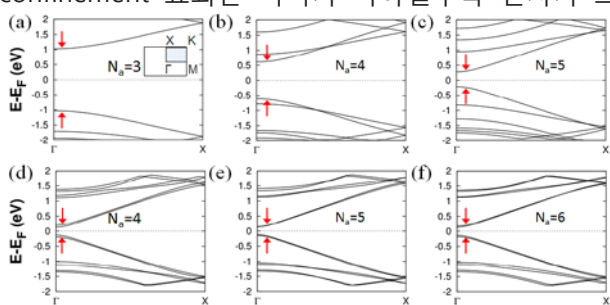


Fig. 9. (a) The band gaps of (16, n=3), (b) (n=4) and (c) (n=5) ABNCNRs-BN as a function of n (the width of the GNR regions) (d) The band gaps of (16, n=4), (be) (n=5) and (f) (n=6) BN-ABNCNRs as a function of n (the width of the GNR regions)

끼는 공간의 크기가 작아지게 되고 이로 인해 전자의 에너지 상태가 높아져 큰 band gap을 갖는 현상이다. Fig. 4(c) 그래프를 보면, graphene의 너비가 커질 수록 대체적으로 band gap이 작아지는 현상을 볼 수 있다. 이를 통해 quantum confinement 효과가 graphene의 너비에 따라 h-BN-graphene-h-BN 구조의 밴드갭에 영향을 준다는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, Fig. 4(c)에서 graphene의 개수가 늘어남에 따라 전반적인 band gap은 줄어들지만 세부적으로 보면 band gap의 변화는 $3p$, $3p+1$, $3p+2$ 순으로 규칙성을 가지게 되는데, 이는 unit cell을 3배수 했을때마다 Brillouin zone과 맞닿기 때문에 나타나는 현상 때문이다. 결론적으로, 우리가 찾으려고 하는 direct band gap이 1.2eV에 근접하는 구조는 BN-graphene-BN구조에서 8개-4개-8

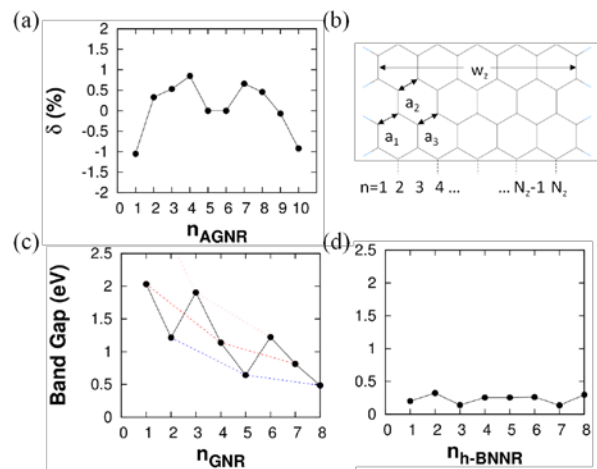


Fig. 4. (a) The ratio of the calculated change in the carbon-carbon distance δ to the carbon-carbon distance in the middle of the n_{AGNR} , $\delta=100 \times (a_n - a_c)/(a_c)$, where $a_c=a_5=a_6=1.522 \text{ \AA}$. (b) n 값에 따른 graphene nanoribbon의 width 변화를 나타내는 모식도. (c) Carbon 개수에 따른 BN-graphene-BN nanoribbon의 band gap 변화 그래프. (d) boron 과 nitrogen 개수에 따른 graphene-BN- graphene nanoribbon의 band gap 변화 그래프.

개구조 이다. 두 구조의 밴드갭은 각각 1.13eV, 1.22eV으로 1.2eV에 가장 근접한 구조이다. 비슷한 밴드갭일 경우, cohesive energy를 이용하여, 어떤 구조를 가질 때 더 안정한 상태인 지를 평가할 수 있다. 다시 말하면, cohesive energy란 원자들이 모여서 얼마나 crystal구조를 유지하려고 하는지를 보여주는 수치를 의미한다. 모든 구조들의 cohesive energy는 $E = (-ECBN + NCEC + NBEb + NNEN)/Nat$ 라는 식을 통해 표로 정리하였다. ECBN은 carbon, boron, nitrogen의 에너지를 다 더한 total energy, NC는 carbon원자의 수, EC는 carbon원자의 에너지, NB는 boron원자의 수, EB는 boron원자의 에너지, NN은 nitrogen원자의 수, EN은 nitrogen원자의 에너지, Nat는 total atom의 수를 각각 의미한다. Table. 1을 보면 각 구조에 대한 cohesive energy값이 나와있고, nanoribbon을 이루고있는 원자의 개수가 늘어날수록 cohesive energy가 커지는 것을 볼 수 있다. 즉, band gap은 BN8개-graphene4개-BN8개 구조와 BN8개-graphene6개-BN8개 구조가 비슷하지만 cohesive energy를 비교해보면 BN8개-graphene6개-BN8개인 구조가 6.47eV로 cohesive energy가 크기 때문에, 궁극적으로 본 연구를 통해 태양전지에 쓰이는 반도체의 흡수층에 가장 적합한 밴드갭을 가지면서, 안정성을 띄는 구조는 BN8개-graphene6개-BN8개 구조임을 밝혀냈다.

Materials	h-BNNR (AGRNR) [%]	Total cohesive energy/supercell [eV]	Cohesive energy/atom [eV]	Band gap [eV]
Graphene (2D)	0.00	528.48	7.34	0.00
h-BN (2D)	100.00	495.36	6.88	4.19
16, n=1 (1D)	94.12 (66.67)	472.66 (508.21)	6.22 (6.69)	2.06 (0.20)
16, n=2	88.89 (69.57)	503.06 (536.68)	6.29 (6.71)	0.53 (0.32)
16, n=3	84.21 (72.78)	532.39 (563.84)	6.34 (6.71)	1.90 (0.14)
16, n=4	80.00 (76.19)	562.03 (591.31)	6.39 (6.72)	1.13 (0.25)
16, n=5	76.19 (80.00)	591.00 (618.07)	6.42 (6.72)	0.63 (0.25)
16, n=6	72.78 (84.21)	621.14 (646.13)	6.47 (6.73)	1.22 (0.26)
16, n=7	69.57 (88.89)	649.74 (672.72)	6.50 (6.73)	0.81 (0.14)
16, n=8	66.67 (94.12)	679.53 (700.51)	6.53 (6.74)	0.48 (0.30)

Table. 12. The total cohesive energy per supercell, cohesive energy per atom, band gap.

CONCLUSION

본 연구에서는 태양전지의 반도체의 흡수층을, graphene과 h-BN이 혼합된 나노리본 구조를 만들어 어떠한 구조일 때, 이론적 최대효율인 1.2 eV를 가지는 혹은 조절이 가능한지에 대하여 살펴보았다. 또한 같은 band gap을 가질 경우, 각각의 cohesive energy를 통해 가장 안정된 구조가 무엇인지를 밝혀내었다. 그 결과, BN8개-graphene4개-BN8개 구조와 BN8개-graphene6개-BN8개구조에서 direct band gap이 1.2eV에 근사함을 찾았고, 상대적으로 cohesive energy가 더 큰 BN8개-graphene6개-BN8개 구조가 태양전지의 반도체 물질로 적합하다는 결론에 도달했다. 이러한 연구결과는 새로운 형태의 물질인 graphene-h-BN nanoribbon 구조의 밴드갭을 조절하는 척도로 사용될 수 있으며, 이를 통해 최적화된 태양전지의 반도체 흡수층 물질로서의 응용뿐만 아니라, 다양한 밴드갭을 가지는 반도체 물질이 필요한 분야에 이론적 모형으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

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] Soumyadeep Chakraborty, A Review on Graphene Based Inorganic Solar Cells, Computer Science and Electrical Engineering, University of Missouri.
- [2] Jenny Nelson, The Physics of Solar Cells, 1st Edition, Imperial College Press, UK, **2003**, pp.2-8.
- [3] Carlson, D., Wronski, C., Topics in Applied Physics: Amorphous Semiconductors:

Amorphous Silicon Solar Cells(1985), Springer Berlin/ Heidelberg.

[4] S. Wang, P. J. Chia, L. L. Chua, L. H. Zhao, R. Q. Png, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, R. G. S. Goh, R. H. Friend, A. T. S. Wee, P.K.H.Ho, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3440.

[5] L. G. De Arco, Y. Zhang, C. W. Schleneker, K. Ryu, M. E. Thompson, C. W. Zhou, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2865.

[6] J. B. Wu, H. A. Becerril, Z. N. Bao, Z. F. Liu, Y. S. Chen, P. Peumans, *Appl. Phys, Lett.* **2008**, *92*, 263302.

[7] G. Eda, Y. Y. Lin, S. Miller, C. W. Chen, W. F. Su, M. Chhowalla, *Appl. Phys, Lett.* **2008**, *92*, 233305.

[8] J. K. Wassei, R. B. Kaner, *Materials Today* **2010**, *13*, 52.

[9] 손영우, 그래핀의 전자구조, *물리학과 첨단기술*, **2009**

[10] S. V. Thachev, E. Yu. Buslaeva, and S. P. Gubin, Graphene: A Novel Carbon Nanomaterial, *Neorganicheskie Materialy*, **2011**, *Vol. 47*, No. 1, pp.5-14

[11] James Nebeker, Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride Through Sonication and Centrifugation, COLLEGE OF WILLIAM AND MARY PHYSICS DEPARTMENT, **2012**

[12] Marco M. Furchi, Andreas Posposchil, Florian Libisch, Joachim Burgdorfer, Thomas Mueller, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4785-4791

[13] Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee, Hongjie Dai, Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors, *Science*, **2008**, *Vol. 319*

[14] Bing Huang, Hoonkyung Lee, Bing-Lin Gu, Feng Liu, and Wenhui Duan, Edge stability of BN sheets and Its Application for Designing Hybrid BNC Structures, 2013.

--