

BN 도핑을 이용한 그래핀의 밴드갭 조절: 제 1 원리 계산

박진수

서울대학교 전기정보공학부, 서울특별시 138-797, 대한민국

E-mail: jinsoop412@snu.ac.kr

본 연구는 제 1원리 계산을 기반으로 여러 BN-그래핀 하이브리드 구조들의 결합 에너지와 밴드갭을 계산하여 그 경향성을 분석했다. 그 결과 하이브리드 구조의 에너지 안정성은 BN영역과 C영역의 결합 개수에 반비례한다는 것을 확인하였으며 결합에너지와 밴드갭이 유사한 서로 다른 두 구조에 대해서는 BN의 비율이 더 높은 구조가 더 안정한 구조라는 것을 보였다. 태양전지에 사용되기 가장 적합한 구조는 육각형의 BN 테두리를 기반으로 한 구조인 것으로 나타났다.

소개

그래핀은 탄소 원자들이 육각 격자 형태로 결합한 2차원 물질로, valence band 와 conduction band가 Brillouin zone의 K point에서 서로 degenerate하여 밴드갭이 0인 반-금속(semi-metal)으로 분류된다. 이 K point에서 에너지-분산 관계가 선형적이기 때문에 그래핀은 전자의 mobility가 아주 높으며, 따라서 차세대 디바이스들에 사용될 물질로 각광받고있다. 그러나 현대의 반도체 소자에 사용되는 물질들은 밴드갭을 반드시 필요로 하는 반면 그래핀은 Fermi-level 주변에서 밴드갭이 없기 때문에 태양전지에 활용되기 위해서는 K 와 K' point에 밴드 갭을 만들어 주어야만 한다.

h-BN은 밴드갭이 큰 부도체이며 그래핀과 동일한 육각 격자 구조를 갖기 때문에 그래핀에 BN을 도핑하 밴드갭을 원하는 값으로 조절할 수 있다. 최근에는 그래핀에 BN을 배치해 도핑하여 그래핀의 밴드갭을 조절하고자 하는 연구가 활발히 진행중이다. 이 연구들은 그래핀과 BN사이의 경계를 armchair 혹은 zigzag 형태로 변화시켜가며 이들의 밴드갭 변화를 분석하였다[1]-[3]. 하지

만 BN도핑된 그래핀이 고효율의 태양전지에 활용되기 위해서는 그 밴드갭이 1.2 eV에서 1.4 eV 사이의 값을 가져야 하는 반면 대부분의 연구는 이 구간의 밴드갭을 갖는 BN이 도핑된 그래핀을 중점적으로 고려되지 않고 있다.

본 논문은 그래핀과 h-BN을 합성하여 태양전지에 사용되기 가장 적합한 1.2 eV ~ 1.4 eV 사이의 밴드갭을 갖는 물질을 찾고자 한다. 또한 적정 수준의 밴드갭을 갖는 BN이 도핑된 그래핀들에 대해 원자당 결합 에너지가 가장 큰 모형을 찾는 것을 목표로 한다.

시뮬레이션 환경

본 연구는 EDISON 나노 물리 센터에서 제공되는 SIESTA 코드 기반 밀도범함수이론 계산 틀을 사용하였으며 교환-상관 범함수(Exchange-Correlation functional)는 Ceperley와 Alder가 변수화한 국지적 밀도 근사법(LDA-CA)를 사용하였다[4]. SIESTA 코드에서 기본값으로 설정된 Single-Zeta(SZ) 기저함수는 그래핀의 격자 상수를 지나치게 크게 예측하는 문제점이 있어 본 시

물레이션에서는 기저 함수를 Double-Zeta(DZ)로 설정하였고 mesh-cutoff는 기본으로 설정된 100 Ry 을 사용했다. 2D Supercell의 크기는 SIESTA 코드에서 계산에 허용하는 크기인 3×3 와 6×6 그리고 9×9 을 사용하였으며 2D 레이어와 레이어 사이의 간격은 약 17 Å이 되도록 설정하였다. k-point 는 Monkhorst-Pack 방식으로 sampling하였으며 그 밀도는 3×3 supercell에서 12×12 , 6×6 supercell에서 6×6 , 9×9 supercell에서 4×4 로 설정하였다. Supercell의 모양이나 크기 그리고 supercell 내부에 있는 원자들의 상대적 위치는 각 원자에 가해지는 힘이 0.04 eV/\AA 이하, 각 cell에 가해지는 압력이 0.1 GPa 이하, 총 에너지가 0.0001 eV 내로 수렴할 때까지 최적화했다. 하이브리드 구조의 원자 한 개당 결합 에너지는 다음 식 $E_{\text{cohesive}} = (-E_{\text{CBN}} + N_C E_C + N_B E_B + N_N E_N) / N_{\text{tot}}$ 을 통해 계산하였으며 여기에서 E_{CBN} , E_C , E_B , 와 E_N 은 BN이 하이브리드 구조, C, B, 그리고 N의 free energy이다. N_C , N_B 와 N_N 은 supercell 내부의 C, B 그리고 N 원자의 개수이며 N_{tot} 은 supercell 내부의 총 원자의 개수이다. E_C , E_B 와 E_N 은 미리 계산된 값인 $E_C = -145.68 \text{ eV}$, $E_B = -75.29 \text{ eV}$, $E_N = -263.43 \text{ eV}$ 을 사용했다. 밴드갭은 conduction band의 최소값과 valence band의 최대값의 차를 통해 계산하였다. Monte-Carlo 방법으로 그래핀에 랜덤하게 흩어진 BN pair 의 결합 에너지 분포를 구할 때에는 6×6 supercell에 일정 개수의 BN pair을 넣고 B와 B가 서로 만나지 않도록, 그리고 N과 N가 서로 만나지 않도록 배치하여 10^6 회 수행한 후 그 분포를 분석하였다.

결과 및 논의

Figure 1의 (g)와 (j)는 각각 순수한 h-BN 층과 그래핀 층을 나타낸다. 각 물질의 밴드갭 에너지는 약 4.45 eV 와 0.00 eV 로 계산되었다. 이는 실

험으로 측정된 h-BN의 밴드갭인 5.97 eV 보다 다소 낮는데 이는 DFT계산에 있어 LDA 파라미터를 사용했기 때문이다. 각 물질의 원자와 원자 사이의 결합 길이는 약 1.435 \AA 와 1.419 \AA 로 계산되었으며 이는 실험으로 측정된 값과 유사해 본 연구의 신뢰성을 검증한다. 각 물질의 원자당 결합 에너지는 8.635 eV 와 9.444 eV 인 것으로 다소 높게 나타났는데 이는 시뮬레이션에 사용된 기저함수가 atomic orbital이 아니라 DZ이기 때문에 발생하는 현상이다.

Figure 1의 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (h), (i) 는 육각 BN영역 내부에 갇히거나 서로 꼭지점을 통해서만 연결된 그래핀-BN하이브리드 구조를 나타낸다. 육각형의 그래핀이 BN에 의해 완전히 갇힌 구조 (a), (d) 그리고 (e)는 그 밴드갭이 1.09 eV , 1.60 eV , 2.76 eV 인 것으로 나타났으며 육각형 크기가 커질수록 밴드갭은 그와 반대로 작아진다는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 밴드갭이 큰 BN테두리로 둘러싸인 그래핀이 양자점 (Quantum Dot)을 이루어 에너지 갭이 생기는 것으로 해석할 수 있다. 선행 연구는 armchair방식의 테두리를 갖는 육각형 그래핀의 에너지 갭은 육각형의 크기와 반비례한다는 것을 보였는데 이는 우리의 데이터 경향성을 설명해줄 수 있다 [5]. 다음으로 3개의 꼭지점이 서로 연결된 그래핀 구조인 (b), (e), 그리고 (i)를 살펴보자. 이 경우 밴드갭이 각각 1.00 eV , 1.34 eV , 그리고 1.48 eV 으로 계산되었으며 BN영역에 의해 닫힌 육각 그래핀에 비해 모두 에너지 밴드갭이 낮아진 것을 확인할 수가 있었다. 이는 양자점들이 작은 C-C 결합으로 서로 연결되었기 때문에 국소화 효과가 감소했기 때문으로 해석할 수 있다. 다음으로 6개의 꼭지점이 서로 연결된 그래핀 구조인 (c)와 (f) 구조를 살펴보면 그 밴드갭이 각각 0.90 eV , 1.09 eV 인 것으로 계산되었는데 3개의 꼭지점이 연결된 구조보다 더 낮은 밴드갭을 보인다. 한가지 특이한 점은 밴드갭이 감소된

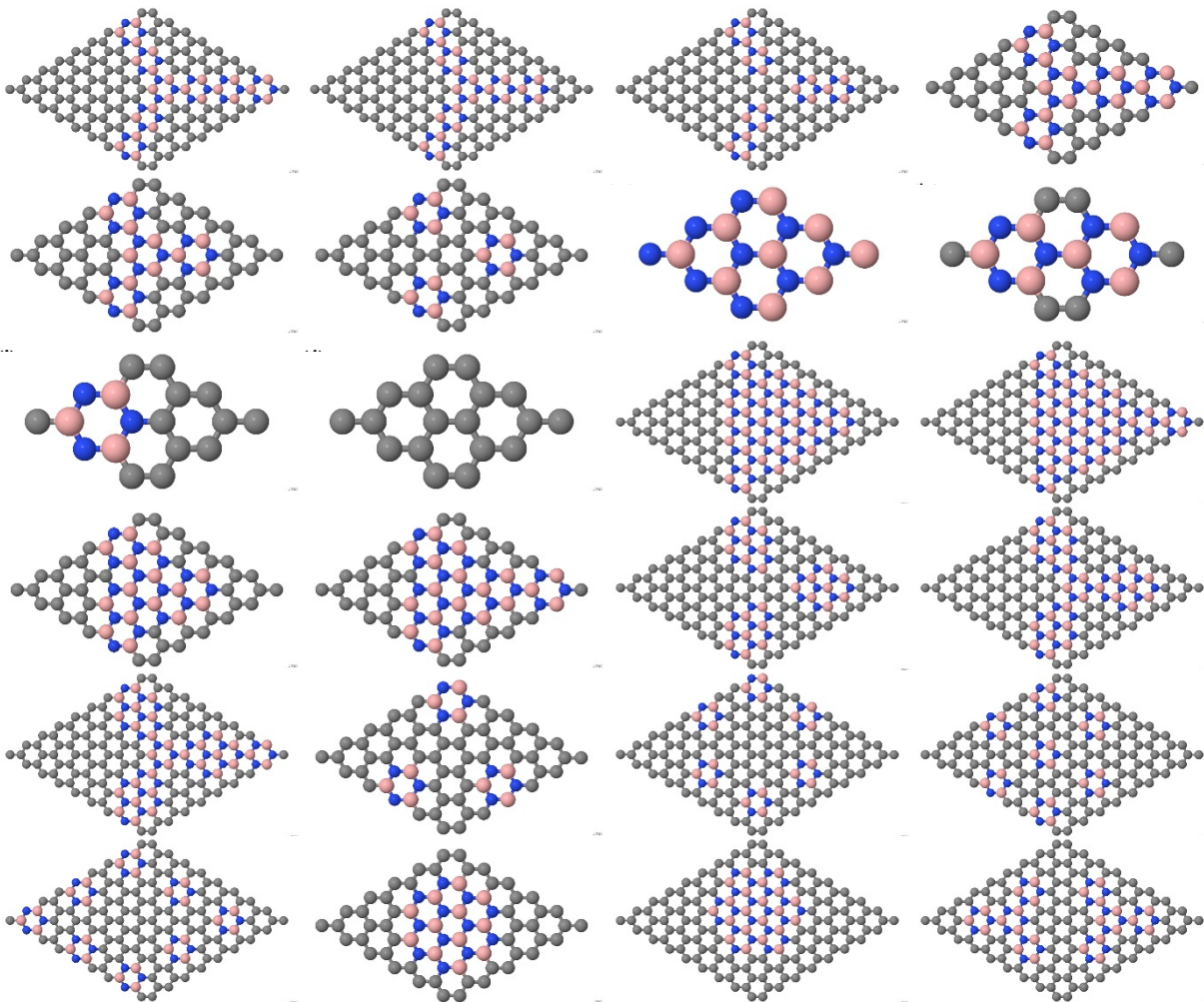


Figure 10. 서로 다른 형태의 BN이 도핑된 그래핀의 구조. (a) armchair 방식으로 연결된 4개의 육각BN을 한 번으로 갖는 육각 테두리에 의해 갇힌 그래핀, (b) 4개의 육각BN을 한 번으로 갖는 육각 테두리의 6개 꼭지점 중 3개가 열린 구조, (c) 4개의 육각BN을 한 번으로 갖는 육각테두리의 6개 꼭지점이 모두 열린 구조, (d) 3개의 육각BN을 한 번으로 갖는 육각 테두리에 갇힌 그래핀, (e) 3개의 육각BN을 한 번으로 갖는 육각테두리의 6개 꼭지점 중 3개가 열린 구조, (f) 3개의 육각BN을 한 번으로 갖는 육각테두리의 6개 꼭지점이 모두 열린 구조, (g) h-BN, (h) 2개의 육각BN을 한 번으로 갖는 육각 테두리에 갇힌 그래핀, (i) 2개의 육각BN을 한 번으로 갖는 육각테두리의 6개 꼭지점 중 3개가 열린 구조, (j) 그래핀, (k) 삼각형 BN영역의 꼭지점이 서로 떨어져있는 구조, (l) 삼각형 BN영역의 꼭지점이 서로 연결되어있는 구조, (m) 삼각형 BN영역의 꼭지점이 서로 떨어져있는 구조, (n) 삼각형 BN영역의 꼭지점이 서로 연결되어있는 구조, (o) hexagram 형태의 그래핀과 그 6개 꼭지점들이 서로 연결되어있는 구조, (p) hexagram 형태의 그래핀의 6개 꼭지점중 3개가 연결되어 있는 구조, (q) BN영역에 안에 갇힌 hexagram 형태의 그래핀, (r) 4개의 그래핀 연결고리에 의해 떨어져 정삼각형을 이루는 3개의 육각 BN, (s) 3개의 그래핀 연결고리에 의해 떨어져 정육각형을 이루는 6개의 육각 BN, (t) 3개의 그래핀 연결고리에 의해 떨어져 정육각형을 이루는 6개의 육각 BN 과 그 가운데를 자리한 추가 육각 BN, (u) 3개의 그래핀 연결고리에 의해 떨어져 그래핀에 분포한

9개중 1개를 제거한 형태, (v), 7개의 육각BN으로 이루어진 BN 영역, (w) 9×9 supercell안에 자리한 13개의 육각 BN, (x) 8개의 육각BN으로 이루어진 마주보는 2개의 삼각형 구조. 분홍색과 파란색 그리고 회색 구는 각각 B, N 그리고 C를 나타낸다. 모든 이미지는 Jmol 14.2.12를 사용하여 제작했다.with lattice constant($a=24.06 \text{ \AA}$), diameter (about 21 \AA) and height (3.27 \AA). (d)Graphene on (0001) α -quartz surface model. The lattice constant is 5.04 \AA and distance between graphene and α -quartz surface is 2.95 \AA .

크기가 연결된 꼭지점의 개수와 비례한다는 것인데 이는 꼭지점을 통해 연결된 zigzag-chain들이 밴드갭을 낮추는 효과가 서로 독립적이라는 것을 의미한다.

Figure 1의 (k)와 (l), (m) 그리고 (n)은 삼각형 형태의 BN영역에 둘러싸인 삼각 그래핀을 나타낸다. 9×9 supercell에서 계산된 (k)와 (l)의 밴드갭은 각각 1.18 eV 와 1.26 eV 이었으며 6×6 supercell에서 계산된 (m)과 (n)의 밴드갭은 약 1.47 eV 와 1.72 eV 인 것으로 나타났다. 삼각형의 크기가 커짐에 따라 밴드갭이 감소하는 것 역시 BN 에너지 장벽에 의해 같은 그래핀 양자점으로 해석할 수 있으며 양자점끼리 서로 연결될 경우 밴드갭이 국소화 효과가 감소하여 밴드갭이 감소한다는 것을 확인할 수 있다.

Figure 1의 (o)와 (p) 그리고 (q)는 테두리가 zigzag형태인 hexagram BN영역 내부에 갇히거나 서로 꼭지점을 통해서만 연결된 그래핀-BN하이브리드 구조를 나타낸다. 각 경우의 밴드갭은 0.87 eV , 0.96 eV , 1.06 eV 로 계산되었으며 같은 크기의 cell에서 계산된 육각형 BN테두리 구조의 밴드갭인 0.90 eV , 1.00 eV , 1.09 eV 와 근소한 차이로 비슷한 양상을 보였다. 하지만 이 경우 원자당 결합 에너지가 9.06 eV , 9.07 eV , 9.04 eV 으로 나타나 육각형 BN테두리 구조의 값인 9.16 eV , 9.14 eV , 9.11 eV 와 비교해 그 값이 낮다.

Figure 1의 (r)은 정삼각형 의 꼭지점마다 6각 BN이 도핑된 그래핀의 형태를 나타낸다. 이 경우 그래핀 영역은 오직 armchair방식으로만 연결된다는 특성이 있다. 밴드갭 계산 결과 그 값이

1.01 eV 인 것으로 나타났다. 하지만 C-B, 그리고 C-N 결합이 많아 결합 에너지는 약 9.11 eV 로 비슷한 밴드갭을 갖는 (b)의 결합 에너지인 9.13 eV 에 비해 낮다.

Figure 1의 (s)와 (t) 그리고 (u)는 3개의 그래핀 연결고리에 의해 연결된 6각 BN들 중 3개, 2개, 그리고 1개를 규칙적으로 제거한 구조이다. 밴드갭 에너지는 0.94 eV , 1.12 eV , 1.29 eV 로 측정되어 BN의 비율이 증가함에 따라 밴드갭 에너지 역시 선형적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 이 경우도 (r)과 마찬가지로 6각 BN영역이 서로 연결되어있지 않고 C와 맞닿아있어 구조의 안정성이 다소 떨어진다.

Figure 1의 (v)와 (w)는 7개의 육각BN으로 이루어진 육각형과 13개의 육각BN으로 이루어진 육각형이 각각 6×6 그리고 9×9 supercell안에 배치된 구조이다. 두 경우 밴드갭은 1.12 eV 와 0.80 eV 인 것으로 계산되었다. 이는 그래핀 영역의 zigzag-chain 폭이 2에서 3으로 증가했기 때문에 밴드갭이 낮아졌다고 할 수가 있다[1]. 결합 에너지는 9.17 eV 와 9.09 eV 으로 계산되었으며 같은 BN비율의 구조들에 대해서 가장 결합 에너지가 높게 계산되었다. 이는 BN영역이 원형으로 뭉쳐 C와 접하는 표면적이 최소화되었기 때문이다.

다음으로 BN쌍이 무작위로 분포한 구조의 경우 그 밴드갭과 결합 에너지가 어떻게 변할지 알아보려고 한다. 총 9개의 분포에 대해서 시뮬레이션을 수행 했으며 BN의 비율은 Figure 1의 (e)와 동일하게 33.3% 으로 설정하였다. 시뮬레이

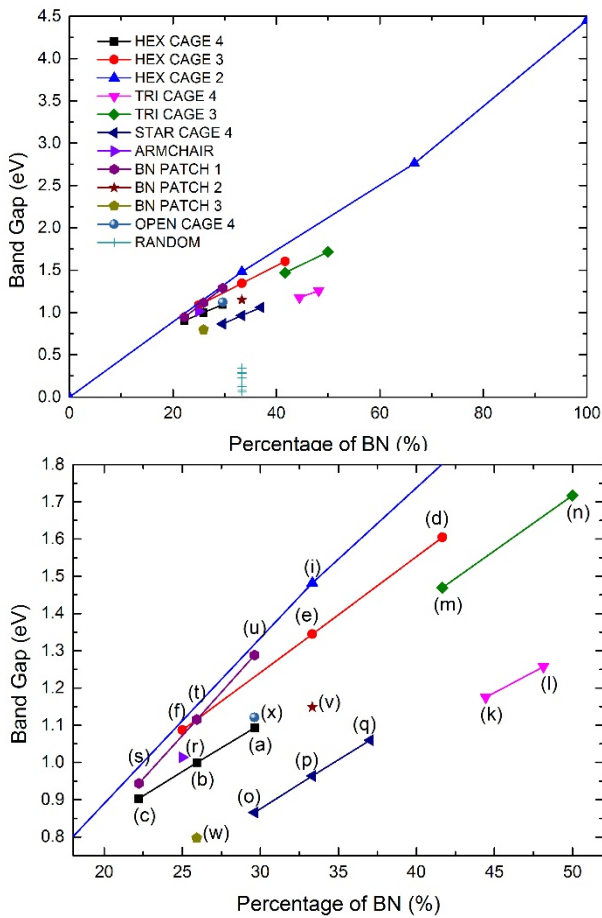


Figure 11. 서로 다른 BN 도핑된 그래핀구조에 대해 BN 의 비율에 따른 밴드갭의 변화를 나타내는 그래프. 비슷한 종류의 구조는 서로 연결되어있다.

선 결과 9개의 구조 모두 그 밴드갭이 0.07 eV와 0.34 eV 사이의 값을 가졌으며 결합 에너지는 8.83 eV와 8.89 eV 사이에 분포하였다. 이는 상당히 중요한 사실을 말해주는데, 그래핀에 도핑된 BN의 비율이 같더라도 BN이 무질서하게 분포한 경우 밴드갭이 현저하게 낮게 형성된다는 것이다. 따라서 이 랜덤 분포 시뮬레이션 결과는 밴드갭 형성에 있어서 BN의 배치가 결정적인 역할을 한다는 것을 입증해준다.

지금까지의 시뮬레이션을 종합하여 원자당 결합 에너지를 분석한 결과, C-B 혹은 C-N 결합의 개수가 많아질수록 시스템의 에너지가 낮아진다는 것

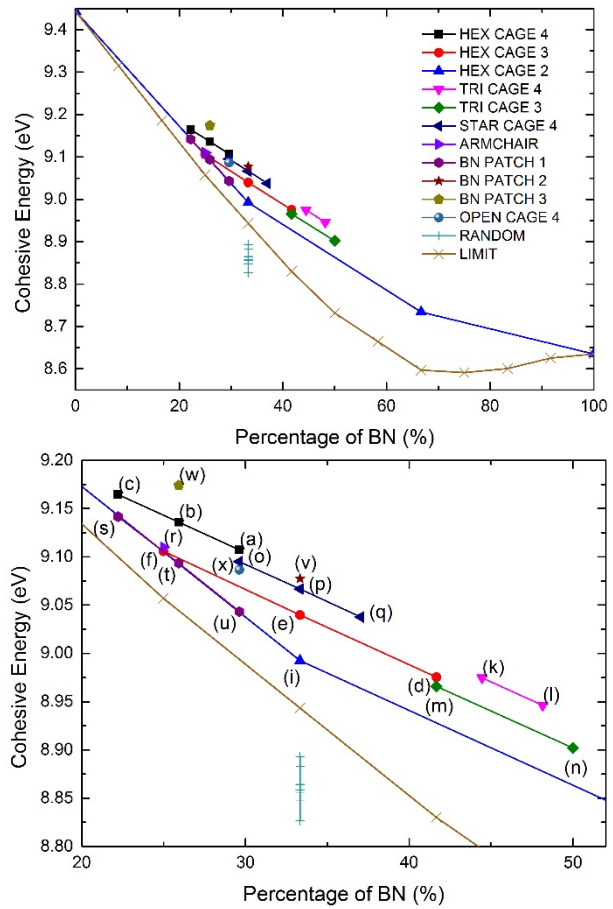


Figure 12. 서로 다른 BN 도핑된 그래핀구조에 대해 BN 의 비율에 따른 결합 에너지 변화를 나타내는 그래프. 유사한 종류의 구조는 서로 연결되어있다..

을 알 수가 있었다. 실제로 식 $E_{\text{cohesive}} = (N_{C-C}E_{C-C} + N_{B-N}E_{B-N} + N_{C-N}E_{C-N} + N_{B-N}E_{B-N})/N$ 을 통해 C-B 그리고 C-N의 평균 결합 에너지를 fitting한 결과 그 에너지 값은 8.21 eV 인 것으로 계산되었으며 모든 구조들에 대해 시뮬레이션 결과로 얻은 결합 에너지를 위 식을 통해 0.015 eV이 내에서 예측할 수 있었다. 위 식에서 N_{C-C} , N_{B-N} , N_{C-N} , 그리고 N_{B-N} 은 각각 C-C 결합 개수, B-N 결합 개수, C-N 결합 개수 그리고 B-N 결합 개수를 의미하며 E_{C-C} , E_{B-N} , E_{C-N} , 그리고 E_{B-N} 은 각각 C-C 결합 에너지, B-N 결합 에너지, C-N 결합 에너지 그리고 B-N 결합 에너지 의미하고 N은 전체 결합 개수를 의미한다. 예측된 결합에너지와 실제 시스

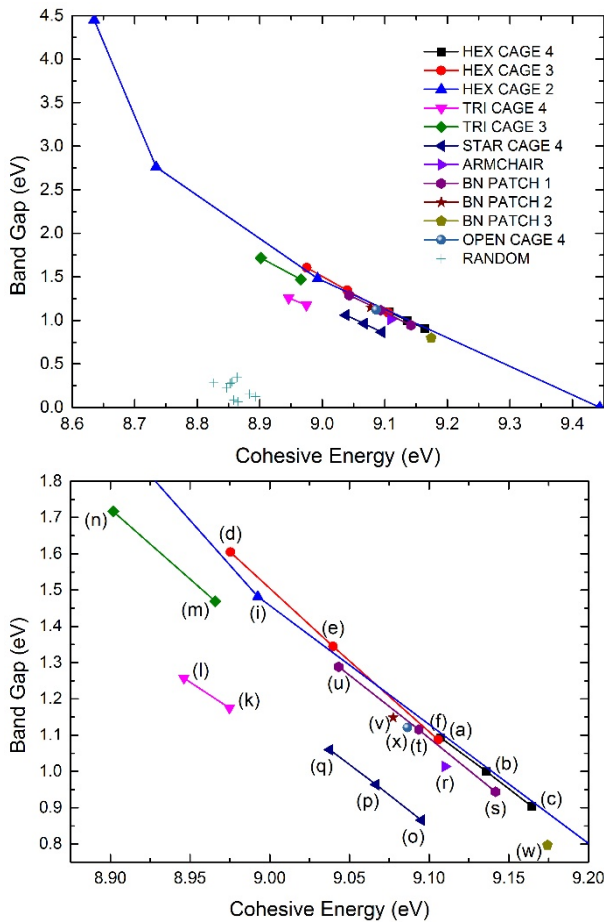


Figure 13. 서로 다른 BN 도핑된 그래핀구조에 대해 결합 에너지에 따른 밴드갭의 변화를 나타내는 그래프. 비슷한 종류의 구조는 서로 연결되어있다.

템의 결합에너지와의 오차의 원인중 하나는 구조를 최적화하는 과정에서 원자와 원자 사이의 거리가 변했기 때문이다.

위 관측 결과를 통해 랜덤하게 분포한 BN쌍의 비율이 0%부터 100%까지 8.3%의 간격을 두고 증가할 때 그 구조의 결합 에너지 경향성을 Monte-Carlo 방법을 통해 시뮬레이션해보았다. Figure 3의 'LIMIT'으로 표시된 데이터는 BN쌍이 랜덤하게 분포한 구조 중 그 결합 에너지가 상위 99%인 지점을 연결한 선이다. 만약 설계한 BN-그래핀 하이브리드 구조의 결합 에너지가 이 지점 이하로 내려간다면 BN쌍이 랜덤하게 분포한 구조

에 비해 결합 에너지가 안정적이지 않기 때문에 구조를 제작하는 과정에서 큰 어려움이 있을 것이다. 반면 본 연구에서 고려한 구조들은 모두 이 하한선보다 높은 결합 에너지를 갖는 것으로 나타났으며 따라서 구조를 실제로 제작할 경우 안정적인 형태를 유지할 것이라 예측할 수 있다. 또한, 이 하한선과 설계한 하이브리드 구조와의 에너지 차이가 높을수록 더 안정한 구조를 유지할 것이기 때문에 결합 에너지나 밴드갭이 유사한 두 가지 하이브리드 구조에 대해서는 이 하한선의 차이가 큰 구조를 선택하는 것이 유리하다는 결론을 내릴 수 있다.

Figure 4는 하이브리드 구조들에 대해 결합에너지에 따른 밴드갭 에너지의 변화를 그래프로 나타낸 그래프이다. 결합에너지가 비슷한 물질들에 대해서 밴드갭이 더 큰 물질은 그래프에서 오른쪽 위에 분포하는 육각 BN 테두리를 기반으로 한 구조들이라는 것을 확인할 수 있다. 또한 태양전지에 활용되기 가장 적합한 1.2 eV에서 1.4 eV사이의 밴드갭을 갖는 하이브리드 구조는 (e), (l), (u)인 것으로 나타났다. 그 중에서 결합에너지가 높은 구조는 (e)와 (u) 구조인데 Figure 3을 살펴보면 두 물질의 결합 에너지가 비슷한 반면 (e)의 경우가 (u)의 경우보다 'LIMIT'과의 결합에너지 차가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 (e)구조가 태양전지에 활용되기 가장 적합한 구조라고 판단했다.

(e)구조를 더 자세히 살펴보자. 이 구조는 폭이 1인 zigzag chain 3개가 60°의 각도를 이루며 각 방향으로 끊김 없이 연결되어있다. 또한 armchair 형태의 표면을 갖는 그래핀 육각 구조가 BN 테두리에 의해 둘러싸여있는 모양으로, 그 밴드갭이 열리게된 요인으로는 BN테두리에 의한 quantum confinement 효과, 그리고 연결된 zigzag chain에 의한 효과가 있다. 이 형태로 BN을 도핑하면 그 구조를 60° 회전하여도 같은 구조를 얻기 때문에 하이브리드 구조의 방향성이 없어 어느 방향으로

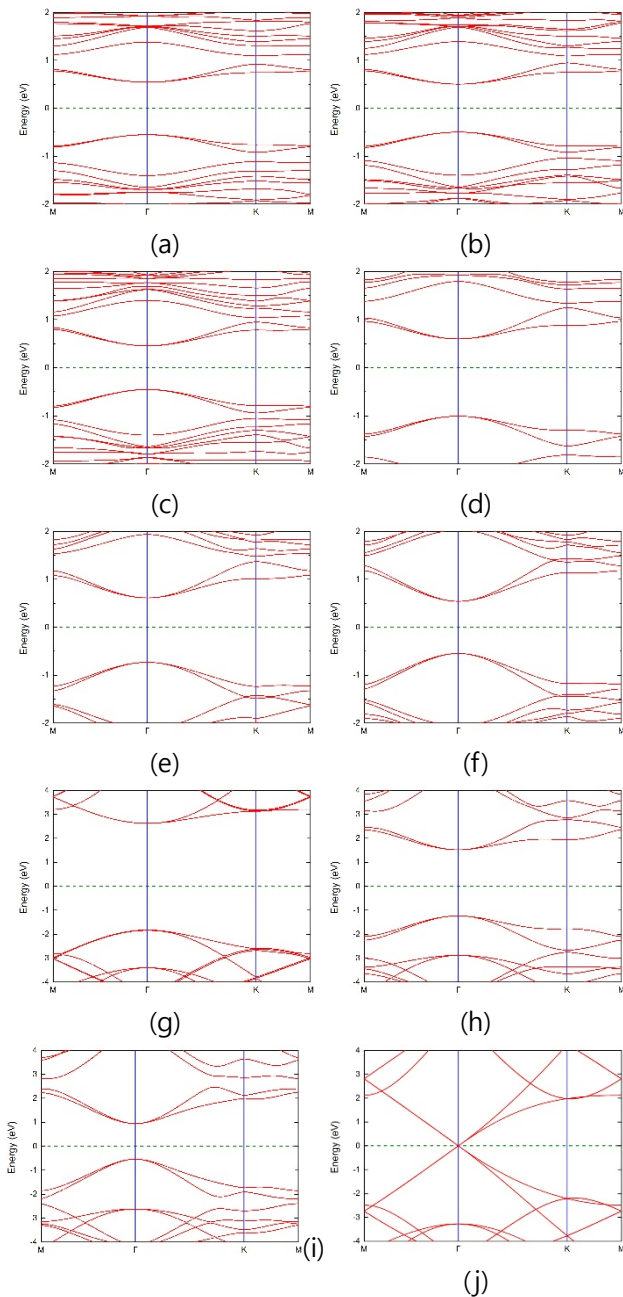


Figure 14. Figure 1 에서 제시된 구조들 중 결합에너지 대비 밴드갭이 높은 육각 BN 테두리를 기반으로 한 구조들의 에너지 밴드 다이어그램.

라도 동일한 특성을 보이는 장점이 있다.

Figure 5는 결합에너지 대비 밴드갭이 높은 육각 BN테두리를 기반으로 한 구조들에 대한 밴드 다이어그램이다. 이 다이어그램을 통해 우리는 밴드

갭이 형성되는 위치가 모든 경우 그래핀과 마찬가지로 K-point이라는 알 수가 있다. 그 뿐만 아니라 valence band의 최상단과 conduction band의 최하단이 서로 동일한 지점에서 발생하는 direct-band gap이 형성되었다는 것을 알 수가 있는데 이는 하이브리드 구조들이 태양전지 혹은 LED와 같은 같이 광전자소자에 사용하기 적합하다는 것을 나타낸다.

결론

본 연구에서는 DFT를 기반으로 여러 BN-그래핀 하이브리드 구조에 대해 결합 에너지와 밴드갭을 시뮬레이션하여 그 경향성을 분석했다. 그 결과 BN과 그래핀의 하이브리드 구조의 에너지 안정성은 BN영역과 C영역의 표면의 크기와 반비례한다는 것을 확인하였으며, Monte-Carlo 시뮬레이션을 통해 같은 결합에너지와 같은 밴드갭을 갖는 서로 다른 두 구조에 대해서는 BN의 비율이 더 높은 구조가 더 안정한 구조라는 것을 보였다. 또한 육각 BN 테두리를 기반으로 한 구조가 에너지의 안정성 측면 혹은 에너지 밴드 다이어그램의 우수성 측면에서 태양전지로 활용하기 가장 적합한 구조라는 것을 보였다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] P. P. Shinde and V. Kumar, "Direct band gap opening in graphene by BN doping: Ab initio calculations," Phys. Rev. B, vol. 84, no. 12, p. 125401, Sep. 2011.
- [2] Y. Lin and J. W. Connell, "Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons,

nanomeshes, and hybrids with graphene," *Nanoscale*, vol. 4, no. 22, p. 6908, 2012.

- [3] S. Li, Z. Ren, J. Zheng, Y. Zhou, Y. Wan, and L. Hao, "Band gap engineering of graphene/h-BN hybrid superlattices nanoribbons," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 2013, 2013.
- [4] D. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.*, 1980.
- [5] M. Zarenia, a. Chaves, G. a. Farias, and F. M. Peeters, "Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: A comparative study between the tight-binding and Dirac equation approach," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, pp. 1–12, 2011.