

〈一般研究課題〉 遷移金属ダイカルコゲナイド原子層を
用いた可視光応答型光触媒の研究開発
助成研究者 名古屋工業大学 カリタ グラップ



遷移金属ダイカルコゲナイド原子層を 用いた可視光応答型光触媒の研究開発

カリタ グラップ
(名古屋工業大学)

Research and development of visible light responsive
photocatalyst using transition metal dichalcogenide atomic layer

Golap Kalita
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

In this work, metal dichalcogenide atomic layer was synthesized by a chemical vapor deposition (CVD) process by sulfurization of metal oxide precursor. The molybdenum sulfide (MoS_2) monolayer and few-layers crystals were synthesized on SiO_2/Si substrate and graphene film. The MoS_2 crystals and continuous film were effectively grown on the monolayer graphene film to create a $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ heterostructure. Morphology and structure of the synthesized materials and their heterostructures were confirmed by Raman, optical microscope and scanning electron microscope (SEM) analysis. The visible light photosensitivity of MoS_2 layer synthesized on SiO_2/Si was investigated by fabricating an $\text{Au}/\text{MoS}_2/\text{Au}$ based Schottky junction. The visible light photocatalytic activity of $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ heterostructure was investigated by degradation of methylene. High degradation rate of the methylene was achieved owing to synergistic effect of MoS_2 and graphene layers. The MoS_2 monolayer possessing a band gap of 1.9 eV would provide abundant electron-hole pairs. The graphene layers with excellent electro-conductivity could realize the quick transport of electrons via its extended pi-conjugation structure, consequently benefiting the separation of photo-generated carriers. Our finding showed that the CVD synthesized $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ heterostructure can be significant for efficient visible light responsive photocatalyst of various organic compounds.

1. はじめに

近年、原子数個分の厚みをもつシート状の原子層物質であるグラフェンがすぐれた電気特性をもつことにより、様々な電子デバイスへの応用が注目されている。グラフェンのキャリア移動度は、理論的にシリコンの1000倍と予想されており、実験ではシリコンの約100倍 ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) の数値が得られている。唯一の欠点は、バンドギャップをもたないことであり、この克服がデバイス化への課題である。その一方で、新しい機能性材料として、モリブデン(Mo)やタングステン(W)などの遷移金属原子と、硫黄(S)などのカルコゲナイド原子からなる遷移金属ダイカルコゲナイド (MoS_2 、 WS_2 等) という層状物質も大きな注目を集めている。二硫化モリブデン (MoS_2) の層は、直接バンドギャップ ($\sim 1.81 \text{ eV}$) や発光 (PL) 特性をもっており、光検出器や太陽電池への応用が大いに期待されている。単層 MoS_2 や WS_2 には、本質的な直接バンドギャップが存在することから、光検出器、発光デバイスや太陽電池への応用が可能となる。遷移金属ダイカルコゲナイド (MoS_2) の合成は、CVDプロセスによって達成されているが、実用的な光電子デバイスへの応用には、高品質な MoS_2 、 WS_2 及びヘテロ接合作製が問題である。また、CVD法により合成格子された MoS_2 層と連続膜の結晶性は品質が十分ではない。そこで、我々が開発している固体原料を用いた気相化学反応 (CVD法) により遷移金属ダイカルコゲナイド原子層 (MoS_2) の合成について研究を行う。CVD合成の温度や混合ガス (アルゴンと水素) を制御し、三酸化モリブデン (MoO_3) の硫化により合成された MoS_2 連続膜の結晶性の向上を目指す。CVD法では、硫化プロセスによる基板上に形成された WS_2 結晶の層数制御とエッジサイト (タングステン (Mo) エッジと硫黄 (S) エッジ) について研究を行う。水平方向及び垂直方向に形成された単層・数層の MoS_2 結晶のエッジサイトによる可視光応答型光触媒電極の評価を行う。さらに、グラフェン膜上に MoS_2 結晶の合成について研究し、高効率可視光応答性電極作製について研究を行う。

2. 試料および実験方法

固体原料を用いた大気圧CVD法による MoO_3 を硫化させた MoS_2 層の合成を以下の図1aに示す。

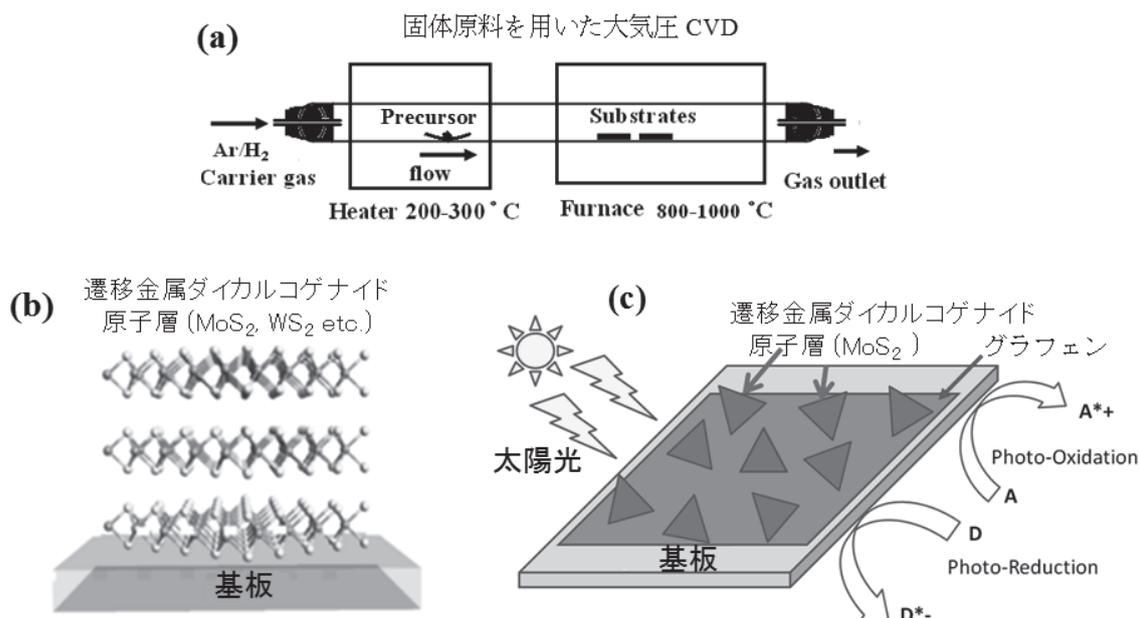


図1. (a)固体原料を用いた大気圧CVD (b) 基板上に合成された遷移金属ダイカルコゲナイド (MoS_2) の合成と (c) MoS_2 ・グラフェンヘテロ構造と太陽光による光触媒・水素発生を示す。

本実験方法では、CVD法により、三酸化タングステン(MoO_3)を硫化して MoS_2 層を SiO_2/Si 基板上に合成した。 MoO_3 原料と硫黄粉末をセラミックスポートに別々でCVDの石英管に挿入した。また、硫黄粉末を石英管の中に別に保持し、 180°C で蒸発された。CVDの石英管にArと H_2 混合ガスを導入して、大気圧で MoS_2 結晶・膜の合成を行った。図1cに示したように、合成された MoS_2 ・グラフェンのヘテロ構造の光特性による可視光応答型光触媒への応用が考えられる。合成された、 MoS_2 及び MoS_2 ・グラフェンのヘテロ構造の電気特性(電気一電流)と光特性を、二端子プローブシステムと2400シリーズ・ソースメータによる評価を行った。

3. 実験結果

3.1 MoS_2 層の SiO_2/Si 基板上に合成

図2a~bに示すのは、 SiO_2/Si 基板上に合成された MoS_2 結晶の光学顕微鏡画像である。開発されたプロセスにより、単層の三角形 MoS_2 結晶の合成に成功した。さらに、合成時間を長くして、 MoO_3 の硫化反応を制御し、連続的な MoS_2 単層膜が作製できた。このような MoS_2 連続膜が図2a~bに示した三角形の結晶が存在することがわかる。また、合成された MoS_2 単層のラマン及びフォトルミネッセンス(PL)分析による評価を行った。図2cは、合成された MoS_2 結晶のラマンスペクトルを示す。 MoS_2 単層のラマンピークは E_{2g}^1 と A_{1g} で

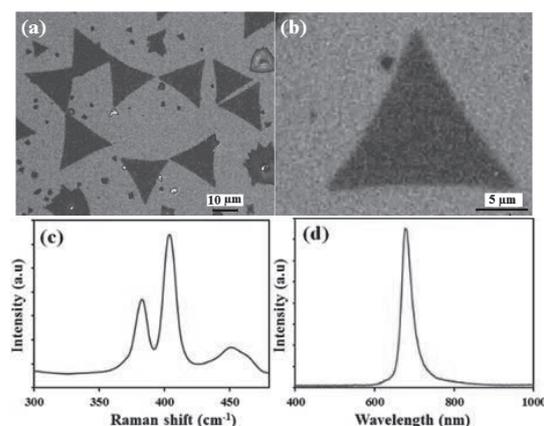


図2. (a) 三角形の MoS_2 結晶 (b) 個々の MoS_2 結晶の光学顕微鏡画像。三角形 MoS_2 結晶の(c)ラマンスペクトルと(d)PLスペクトル。

示し、モリブデン及び硫黄原子の面内振動及び面外振動になる。この二つのラマンピークが 383.2cm^{-1} 及び 403.3cm^{-1} 観測された。また、 E_{2g}^1 と A_{1g} の周波数差が約 20cm^{-1} あることで単層 MoS_2 があることが確認できた。図2dは、三角形 MoS_2 結晶のPLスペクトルを示す。合成された MoS_2 層のバンドギャップとして、 1.82eV に相当する、鋭い強いピークが 678nm に観察された。多層 MoS_2 試料では、PLピークは存在せず、単層 MoS_2 の電子特性を示している。この結果により、 1.82eV の直接バンドギャップをもつ単層 MoS_2 膜が、可視光応答デバイス及び光触媒応用として応用可能であることがわかった。

3.2 SiO_2/Si 基板上に合成された MoS_2 層の電気・光特性

MoS_2 の光学特性は、ショットキー接合デバイス作製によって評価を行った。図3aには、作製された $\text{Au}/\text{MoS}_2/\text{Au}$ ショットキー接合デバイスの図を示す。また、図3bに示した光学顕微鏡画像では、 MoS_2 層に作製された Au 電極間の距離が $200\mu\text{m}$ であることが確認できた。このような電極作製によって、電流一電圧測定により、デバイス特性及び光応答の評価を行った。また、光応答を評価するため、白色光 約 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ を利用して、測定した。図3cは、作製されたデバイスの暗状態及び明状態(可視光 $\sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$)におけるI-V特性を示す。デバイス特性評価により、半導体である MoS_2 層と Au 電極では、ショットキー接合になることがわかった。また、光の照射により、 Au/MoS_2 のショットキーデバイスでは光応答を観察できた。さらに、デバイス特性の安定性を評価す

るため、大気圧条件下で加熱し、評価を行った。図3dは、200°CでアニールされたデバイスのI-V特性を示す。ショットキー接合挙動及び光応答性は、アニール後もショットキーデバイスと光応答性を維持することがわかった。この結果により、合成されたMoS₂層は、可視光応答型光触媒として利用することが可能である。

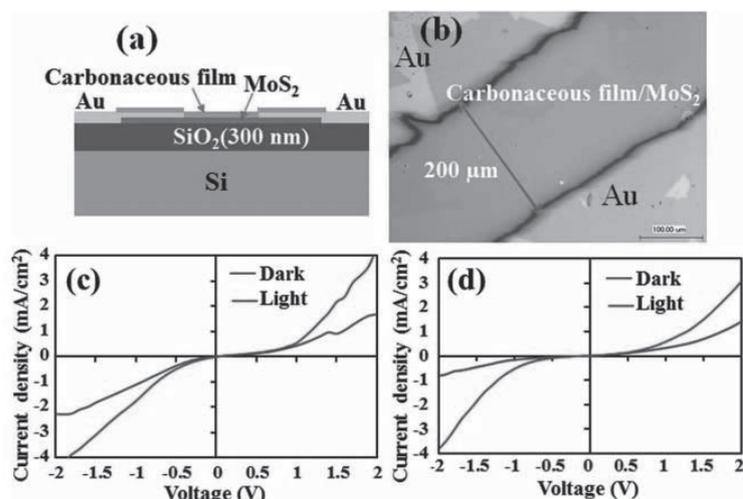


図3. (a)Au/MoS₂/Auデバイスの図と(b)光学顕微鏡画像。(c) Au/MoS₂/Auデバイスの暗状態および明状態での電圧(I-V)特性(d)デバイスを200°Cでの加熱後の電圧(I-V)特性。

3.3 MoS₂層のグラフェン膜上に合成

図4a-bは、グラフェン膜上に合成されたMoS₂層の光学顕微鏡像を示す。CVD法により合成された単層グラフェン膜をSiO₂/Si上に転写して、グラフェン/SiO₂/Si上にMoS₂成長の実験を行った。この実験では、MoS₂の均一な連続膜がグラフェン上に得られた。同様に、図4c-dに示すように、グラフェン上のMoS₂層の成長をSEM分析によって確認した。SEM画像に示したように、MoS₂層の成長が連続的であることがわかる。さらに、大面積のMoS₂膜が直接膜として形成されていることが確認された。グラフェン・MoS₂ヘテロ構造を作製することで、グラフェンは電極として使用し、MoS₂層の可視光応答デバイス及び光触媒への応用ができる。グラフェン膜上に合成されたMoS₂のラマンスペクトルを測定し、MoS₂/グラフェンの構造を確認した。ラマンスペクトルでは、グラフェン、SiO₂/Si及びMoS₂層のピークが確認されている。図5aは、グラフェンとMoS₂のピークがあることを示す。グラフェ

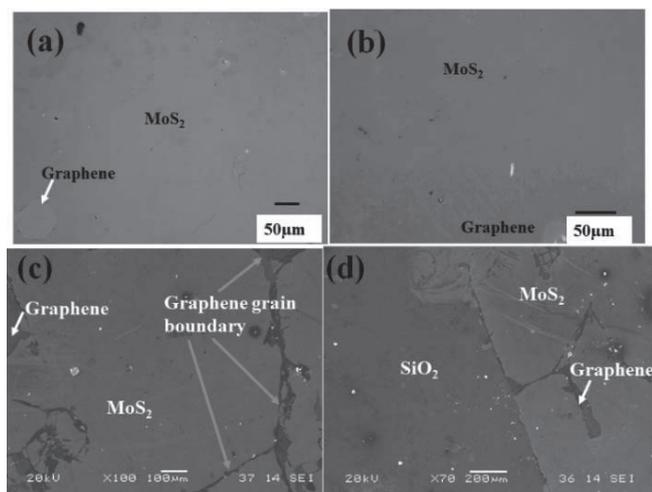


図4. (a) グラフェン上に合成されたMoS₂層の光学顕微鏡像 (b) MoS₂/グラフェンヘテロ構造の連続膜。(c) グラフェン上に合成されたMoS₂膜 (d) MoS₂/グラフェン連続膜のヘテロ構造のSEM像。

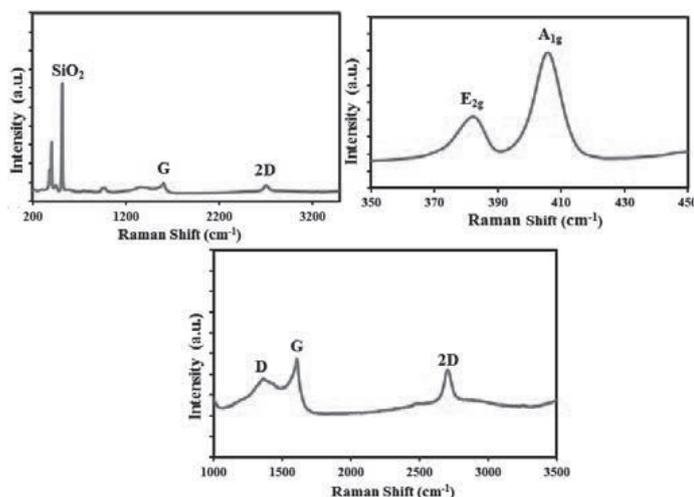


図5. (a)SiO₂/Si基板に転写されたグラフェン膜上に合成されたMoS₂層のラマンスペクトル。(b)ヘテロ構造についてのMoS₂層及び(c)グラフェンピーク。

ンのGと2Dピークが1613及び2704 cm^{-1} に表れ、グラフェン膜が MoS_2 層の成長後も維持していることがわかる。しかし、グラフェンのGピーク(元のグラフェンGピークは $\sim 1580\text{cm}^{-1}$)が 18cm^{-1} ぐらいのシフトがあることがわかった。Gピークのシフトは、グラフェン膜上の MoS_2 層の横方向及び縦方向の成長に起因する歪み及び欠陥の存在を示す。また、グラフェンに欠陥が発生したことで、 1340cm^{-1} にDピークと2Dピークの強度の減少が見られた。図5cは、 3521 及び 421cm^{-1} にそれぞれピーク中心を有する MoS_2 層の E_{2g}^1 及び A_{1g} ラマンピークを示す。また、 E_{2g}^1 と A_{1g} 周波数差が約 20cm^{-1} あることで単層 MoS_2 があることが確認できた。グラフェン上に合成された MoS_2 膜の構造は、そのエッジ構造が重要である半導体三角柱状相(2H- MoS_2)に起因する。顕微鏡観察及びラマン分析により、実証された合成プロセスにおいて、グラフェン膜上に MoS_2 膜のヘテロ構造形成が確認された。

3.4 グラフェン膜上に合成された MoS_2 層の電気・光特性

図6は、単層グラフェン膜上に合成された MoS_2 の電流-電圧(I-V)測定値を示す。本実験で作製された単層グラフェンのシート抵抗は、 $4\text{-}5\text{k}\Omega \cdot \text{Sq}$ である。そして、作製された MoS_2 /グラフェンヘテロ構造がダイオード特性を示す。また、白色光(可視光 $\sim 100\text{mW}/\text{cm}^2$)を導入することにより、順方向及び逆方向のバイアス電圧において顕著な光応答が観察された。したがって、 MoS_2 層が可視光での光応答を示したことで、光触媒として応用が可能になる。作製された MoS_2 /グラフェンヘテロ構造を電極としてメチレンブルー水溶液の電気分解について実験を行った。

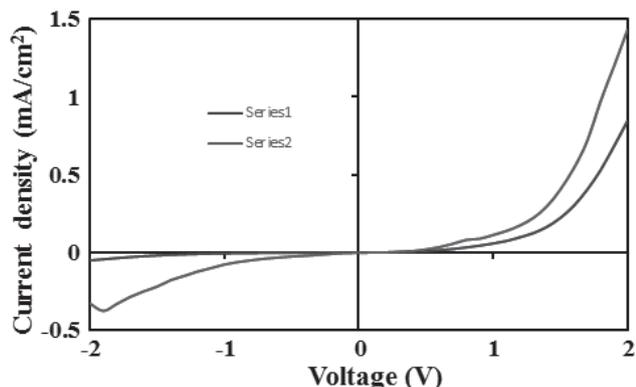


図6. MoS_2 /グラフェン膜の電暗状態および明状態での電圧(I-V)特性
 MoS_2 層の可視光触媒による、有機化合物の分解が観察された。しかし、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の可視光では完全な分解は達成されていない。また、 MoS_2 のような二硫化タンゲステン層を光触媒及び水分解触媒としての応用のさらなる研究が必要である。

参考文献

1. R. D. Mahyavanshi, G. Kalita, R. Singh, M. Kondo, T. Dewa, T. Kawahara, M. Umeno and M. Tanemura, “Encapsulation of transition metal dichalcogenides crystals with room temperature plasma deposited carbonaceous films”, RSC Adv., 2017, 7, 41136-41143
2. R. D. Mahyavanshi, G. Kalita, K. P. Sharma, M. Kondo, T. Dewa, T. Kawahara, M. Tanemura, “Synthesis of MoS_2 ribbons and their branched structures by chemical vapor deposition in sulfur-enriched environment” Applied Surface Science 2017, 409, 396-402.