

CVD 法による MoS₂ の形態制御とプラズマ処理による硫黄欠陥密度の最適化Morphology Control of MoS₂ by Chemical Vapor Deposition and
Optimization of Sulfur Defect Density by Plasma Treatment

静大院工 °浅田 柊哉, 荻野 明久

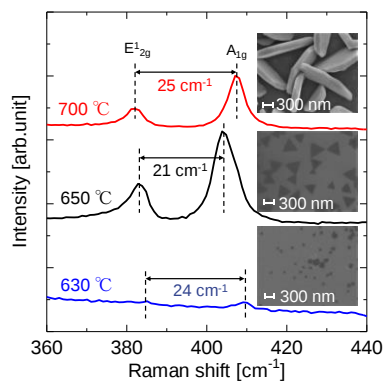
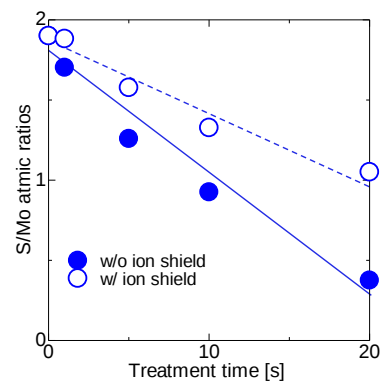
Shizuoka Univ. °Shuya Asada, Akihisa Ogino

E-mail: asada.shuya.16@shizuoka.ac.jp

【はじめに】二硫化モリブデン(MoS₂)は水素発生反応(HER)に優れることから水素生成触媒として期待されている。水素生成の反応は、MoS₂ の活性箇所である最外層や端部で起こるため、単層 MoS₂ はバルク状 MoS₂ に比べて HER に適している。加えて、プラズマを照射することで効果的に活性な硫黄欠陥を形成することができる。本研究では熱 CVD 法において前駆体加熱温度を変化させて単層 MoS₂ を合成し、そこに水素プラズマを照射することで、硫黄欠陥を形成し評価した。

【実験方法】アルゴンガス(ガス圧:1 kPa)を充填した反応炉内で硫黄(S)及び酸化モリブデン(MoO₃)を気化させ、700 °Cで 30 min 加熱し SiO₂/Si 基板上に MoS₂ を合成した。このとき S の加熱温度を 200 °Cで一定、MoO₃ の加熱温度を 630, 650, 700 °Cと変化させ、MoO₃ 供給量を制御した。次に合成した単層 MoS₂ にマイクロ波電力 500 W としてマイクロ波励起水素プラズマ(ガス圧:9 Pa)を 1, 5, 10, 20 s 照射して硫黄欠陥を形成した。

【結果と考察】図 1 に MoO₃ の加熱温度を変化させたときの合成された MoS₂ のラマンスペクトルと SEM 画像を示す。加熱温度 700 °C のとき、ラマンスペクトルの E_{12g}, A_{1g} ピークの波数差(Δ)は 25 cm⁻¹を示しており、バルク状 MoS₂ が観察された。これは供給される MoO₃ に対し硫化が追いつかず、MoO_x 由来のバルク状 MoS₂ が合成されたためと考えられる。温度を下げ 650 °C とすると、 $\Delta=21$ cm⁻¹ となり、三角形結晶の単層 MoS₂ が確認された。これは供給量が減少した MoO₃ に対して十分に硫化が起き、S/Mo=2 として原子が供給されたためと考えられる。さらに温度を下げるとラマンスペクトルのピーク強度は低減し、結晶サイズも小さくなった。これは更に供給される MoO₃ が減少し不足したためと考えられる。図 2 に水素プラズマ処理した単層 MoS₂ の S/Mo 原子組成比を示す。処理時間とともに S/Mo 比が減少しており、硫黄欠陥の形成が確認できた。HER では硫黄欠陥濃度が 9~19 %の範囲で自由ギブズエネルギーが 0 eV に近く最適との報告^[1]がある。本研究のプラズマ処理による硫黄欠陥濃度を算出したところ、直接照射時は 1 s で 14.9 %、イオン遮蔽時は 5 s で 21.1%となった。

Fig.1. Raman spectra and SEM images of synthesized MoS₂Fig.2. S/Mo ratios of H₂ plasma treated MoS₂

【参考文献】 [1] Li, H, *et. al.*, Nature Mater, 15, 48-53(2016).