

계산과학을 통한 MoSe₂ 물분해 광촉매 성질 연구

강성우

서울대학교 재료공학부, 서울특별시 151-755, 대한민국.
E-mail: kang1717@snu.ac.kr

최근 single-layer MoS₂와 같은 2차원의 TMD 화합물들이 물분해 광촉매로서 각광받고 있다. TMD 화합물 중 single-layer MoSe₂는 수소 발생 반응을 일으킬 수 있으나 산소 발생 반응은 일으킬 수 없어 산화 반응을 진행시킬 추가적인 전극이 필요하다. 이 연구에서는 strain과 doping을 통해 valence band를 아래로 이동시켜 MoSe₂를 더 좋은 물분해 광촉매로 변화시키는 방법을 모색하였다. 먼저 Armchair, zigzag, biaxial isotropic, z-axis direction으로 strain을 걸어줄 때 전자구조의 변화를 관찰하였다. z-axis 방향으로 -2.5% strain을 걸어주었을 때 VBM이 0.07eV만큼 감소하였다. 또한 Mo를 Nb로 치환하고 Se를 P, As로 치환한 다음 전자구조를 관찰하였다. Nb와 doping의 경우 VBM이 감소함을 확인하였으며 As doping의 경우 산화반응이 일어날 수 있고 산화력과 환원력이 비슷해짐을 알아내었다. 또한 산화반응과 환원반응이 일어나는 위치가 분리됨을 확인하였다.

INTRODUCTION

Transition-metal dichalcogenide (TMD) 화합물들은 전이금속과 16족 chalcogen 원소들이 MX₂의 형태로 결합한 화합물이다. 이들은 이차원의 원자로 구성되어 화합물을 분리할 수 있다는 사실[1]과 특이한 전기적 성질을 가진다는 것 때문에 많은 주목을 받고 있다. 이들은 이차원일 때 direct bandgap[2]을 가지며 우수한 mobility[3]를 보인다. 또한 TMD 화합물들의 bandgap의 크기와 위치가 적당하기 때문에 이차원 TMD 화합물들은 물분해 광촉매 재료로 각광받고 있다[4].

TMD 화합물들 중 물분해 광촉매 재료로 많이 연구가 된 화합물은 MoS₂이다. MoS₂는 valence band maximum (VBM)이 물의 환원전위 아래에 있고 conduction band minimum (CBM)이 물의 산화전위 위에 있으며 산화력과 환원력이 비슷하기 때문에 물분해 광촉매로서의 성질이 우수하다. Kang, J. et al.과 Houlong L. et al.은 이론적인 계산을 통해 TMD 화합물 중 MoS₂가 가장 물분해 전지로서의 성질이 좋은 것을 확인하였고 [5,6] N. Singh et al.은 실험적으로 MoS₂의 우수한 광촉매적 성질을 밝혀내었다[7]. 또한 Yunguo Li et al.은 DFT (Density Functional Theory) 계산을 통해 MoS₂ single-layer의 물분해 광촉매적 성질은 strain과 doping을 통해 향상될 수 있음을 밝혀내었다[8].

본 연구에서는 single-layer TMD 화합물인 MoSe₂ single-layer의 물분해 광촉매로 사용하기 위해 MoSe₂의 전자구조를 계산하였다. MoSe₂는 CBM이 수소가 환원전위보다 아래에 위치하기 때문에 수소 생성반응은 가능하지만 VBM이 환원전위보다 위에 존재하여 산소가 발생하는 환원 반응은 일어나지 않는다[6]. 따라서 MoSe₂를 더 좋은 물분해 광촉매로 만들기 위해서는 bandgap을 변화시켜야 한다. 먼저 bulk와 single-layer MoSe₂의 전자구조를 계산하여 물분해 특성을 분석한 후 strain을 걸어줄 때 전자구조가 어떻게 변하는지를 관찰하였다. 또한 Se 원자를 P, As 원자로 doping하고 Mo 원자를 Nb 원자로 doping시킬 때의 전자구조를 계산하여 MoSe₂를 더 우수한 광촉매로 만들기 위한 방법을 모색하였다.

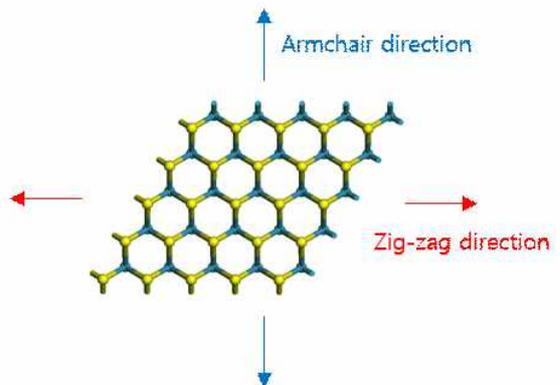
CALCULATION METHODS

모든 계산은 EDISON 사업 중앙센터에서 제공하는 LCAO (Linear Combination of Atomic

Orbitals) 기반 DFT (Density Functional Theory) 전자구조 계산 소프트웨어[9]를 사용하였다. 또한 band structure, density of states와 total potential 등 추가적인 데이터처리는 SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) 프로그램에서 제공하는 후처리기[10]를 통해 하였다.

Exchange correlation은 GGA (Generalized Gradient Approximations) PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 방법을 사용하였다. Bulk와 단층 MoSe₂ 모두 mesh cutoff는 150 Ry로 설정하였고 k point mesh는 bulk의 경우 4X4X4, single-layer의 경우에는 7X7X1로 설정해 주었다. Single-layer MoSe₂의 경우 주기경계조건 (Periodic Boundary Condition)에 의한 영향을 최소화하기 위해 진공거리를 25 Å으로 설정하였다.

물분해 광촉매의 성능을 얻어내려면 물의 산화 환원준위와 band 에너지 준위의 상대적인 비교가 필요하다. 이는 두 에너지를 진공에 대한 상대적인 값으로 변화시켜서 얻을 수 있다. 먼저 물의 산화환원전위는 진공에 대해 비교한 값이 알려져 있으므로 기존의 실험 데이터를 이용하였다. Band 에너지 준위와 진공과의 차이는 진공의 에너지를 계산하고 이를 페르미 준위 (Fermi level)와 비교하여 얻을 수 있었다. 진공의 에너지는 local pseudopotential, Hartree 에너지 그리고 exchange correlation 에너지를 위치 공간에서 계산해서 얻어지는 total potential의 형태로 알 수 있었다. 이는 EDISON 사의 LCAO-DFT 기반 프로그램에서 VT 파일로 얻어지며 SIESTA 내장 프로그램인 Pirho를 이용하여 그래프화 시켜 읽을 수 있었다.



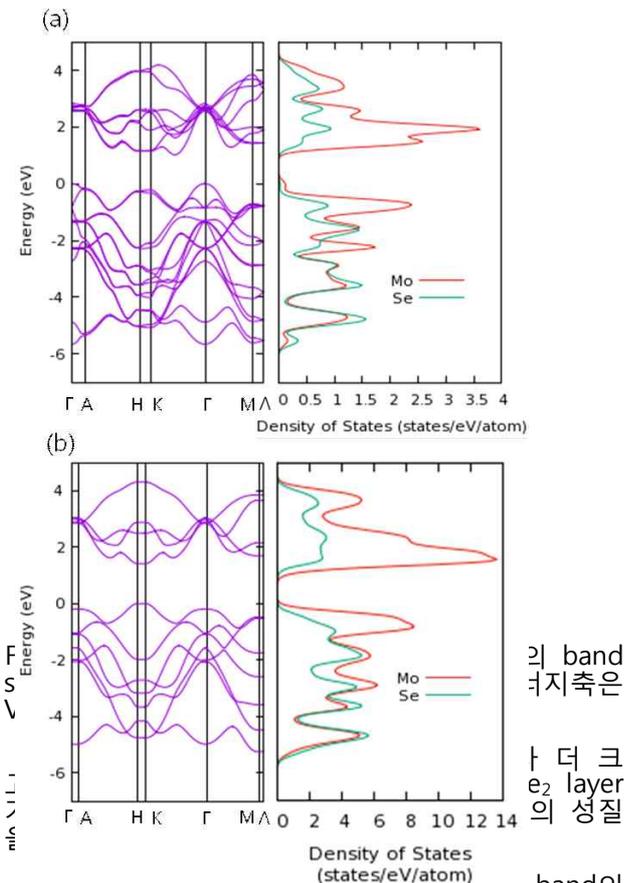
제 4 회 첨단 사이언스 교육 허브 개발(EDISON) 나노물리 경진대회

Fig. 1. Armchair direction과 zig-zag direction의 정의

Strain direction은 Fig. 1과 같이 정의하였다. Fig. 1의 빨간선이 Zig-zag strain의 방향이며 파란선은 armchair strain의 방향이다. Isotropic biaxial strain은 armchair direction과 zig-zag direction을 같은 크기로 동시에 걸어주는 것을 말한다. 또 Z-axis strain은 Fig. 1의 평면에 수직으로 작용하는 strain으로 정의하였다.

RESULTS AND DISCUSSION

다음 Fig. 2은 bulk MoSe₂와 single-layer MoSe₂의 band structure와 density of states (DOS)이다. Fig. 2의 (a)는 MoSe₂ bulk의 band structure와 DOS이며 (b)는 MoSe₂ single-layer의 band structure와 DOS이다. Bulk MoSe₂의 VBM은 Γ point에 위치하고 있으며 CBM은 K point와 Γ point 사이에 위치하여 indirect bandgap을 가진다. 반면 MoSe₂ single-layer의 경우 VBM과 CBM 모두 K point에 존재하는 direct bandgap을 가진다. Density of States를 보면 bulk와 single-layer MoSe₂ 모두 Mo의 4d오비탈과 Se의 4p오비탈이 hybridized 되어있으며 VBM과 CBM은 주로 Mo의 4d 오비탈로 이루어져있다. Bulk MoSe₂의 bandgap의 크기는 1.01eV이고 layer MoSe₂의 bandgap의 크기는 1.42eV이다. 따라서 bandgap



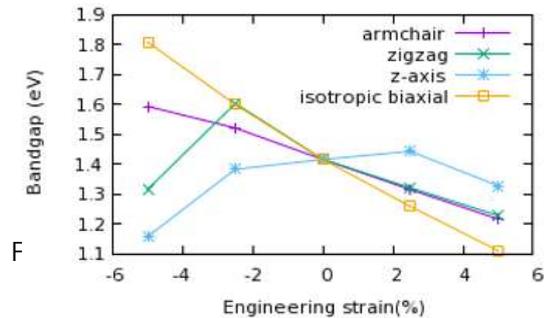
형태뿐만 아니라 VBM과 CBM의 물의 산화환원준위에 대한 상대적인 위치도 중요하다. MoSe₂ single-layer의 경우 이는 Fig. 3에 나타나있다.



Fig. 3. MoSe₂ single-layer의 VBM과 CBM의 준위. 산화환원준위 위에 있어 환원반응은 가능하지만 CBM이 산화전위 아래에 있지 않아서 산화반응은 불가능해 추가적인 전극이 필요하다. 따라서 single-layer MoSe₂에서 산화반응을 가능하게 하려면 band structure를 변형시켜야 한다. 따라서 본 연구에서는 strain을 걸어주었을 때와 doping을 했을 때의 single-layer의 band structure의 변화를 관찰하였다.

먼저 다양한 strain을 걸어줄 때 band structure가 어떻게 변하는지를 관찰하였다. Strain이 TMD 재료들의 band structure에 미치는 영향은 Chang et al. 에 의해 잘 알려져 있다[11]. Chang et al.은 armchair direction strain, zigzag direction strain, isotropic biaxial strain을 걸어줄 때 band structure의 변화를 관찰하였다. 또한 biaxial strain을 걸어줄 때 band의 구조가 크게 변하며 bandgap이 넓게 변함을 밝혀내었다. 하지만 물분해 전지로서의 성질을 평가하려면 band의 형태뿐만 아니라 band의 에너지 준위를 산화환원준위에 대해 정렬시켜주어야 한다.

다음 Fig. 4는 armchair, zigzag, z-axis, isotropic biaxial strain을 걸어줄 때의 VBM과 CBM 준위의 위치변화이다. VBM은 모든 경우에 큰 변화가 없다. Armchair direction strain, zig-zag strain, isotropic biaxial strain을 걸어주었을 때 CBM의 위치는 strain이 증가함에 따라 내려가며 z-axis strain의 경우는 반대의 경향성을 보였다. Armchair strain과 isotropic biaxial strain을



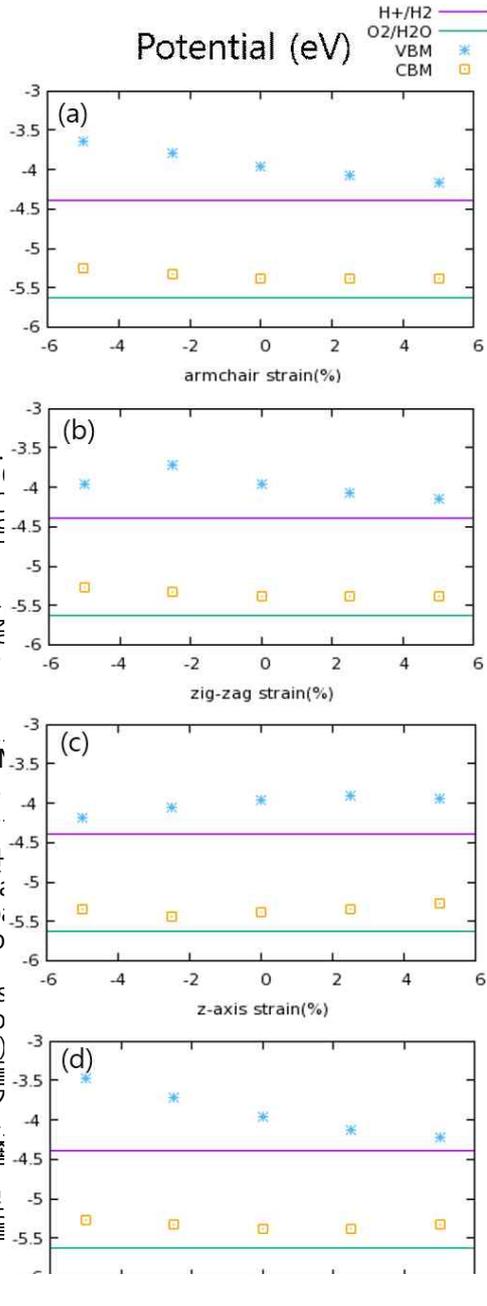


Fig. 5. Potential (eV) vs. strain (%) for MoSe₂ single-layer. (a) armchair strain, (b) zig-zag strain, (c) z-axis strain, (d) z-axis strain.

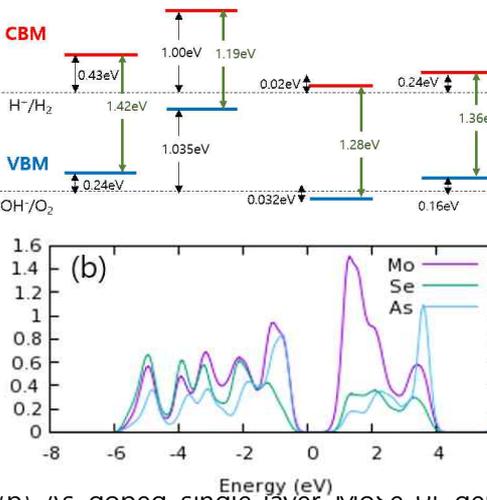


Fig. 6. (a) Energy level diagram for MoSe₂ single-layer showing CBM and VBM positions relative to H⁺/H₂ and OH/O₂ levels. (b) Density of States (DOS) for Mo, Se, and As doped single-layer MoSe₂.

법이 있다. MoSe₂ single layer는 band의 에너지를 전체적으로 낮추어 줘야하므로 n-type doping보다는 p-type doping을 해야한다. P-type doping의 경우 hole이 생성되어 전체적인 전자의 에너지를 안정화시켜주기 때문이다. 따라서 나는 MoSe₂를 3X3X1 superlattice로 만들고 Mo 원자 하나를 Nb로 치환하였다. 또한 Se 원자를 As, P 원자로 치환하여 band structure의 변화를 살펴보았다. 다음 Fig. 6 (a)는 dopng된 원소에 따른 VBM과 CBM의 위치를 나타낸 것이다. 예상과 다르게 P원소 doping의 경우 VBM의 위치가 상승하였다. 그 이유는 P 원소와 Se 원소와의 크기 차이 때문에 strain이 걸리게 되기 때문인 것으로 보인다. Nb, As 원소를 치환해주었을 때는 VBM이 pure MoSe₂보다 낮아졌다. Nb 원소를 doping 해주었을 경우 VBM이 물의 환원준위보다 높아서 산소 생성반응을 기대할 수 없었지만 As를 doping 했을 경우 VBM이 물의 환원준위보다 감소하여 산소 생성반응을 기대할 수 있었다.

As doped single-layer MoSe₂의 경우 환원력이 0.02eV이고 산화력이 0.032eV이다. 이 값은 자발적인 산화반응과 환원반응을 일으키에는 충분치 않을 수 있다. 하지만 PBE 방법이 bandgap을 실험값보다 더 작게 계산하는 것을 감안하면 실제 산화력과 환원력은 계산된 값 보다 더 클 것이다. 또 As doping된 MoSe₂의 산화력과 환원력은 산화력과 환원력의 크기가 비슷하다. Yunguo Li et al.에 따르면 산화력과 환원력의 크기가 비슷해야 두 반응이 균일하게 일어나 반응의 속도가 빨라지므로 [8] 적절한 전류를 흘려줄 때 반응 속도의 향상을 기대해 볼 수 있다.

산화환원 반응이 일어나는 위치를 알아보기 위해 As를 도핑한 MoSe₂의 DOS를 그려보았다 (Fig. 6 (b)). VBM 근처에서 valence band는 Mo와 As 오비탈로 이루어져있으며 CBM 근처에서 conduction band는 Mo로 이루어져있다. 따라서 환원반응은 Mo에서 주로 일어나고 산화반응은 Mo와 As에서 일어난다. 이 때 Mo 근처에서는 산화반응과 환원반응이 동시에 일어날 수 있지만 산화력 보다 환원력이 더 크기 때문에 Mo 근처에서는 산화반응보다는 환원반응이 일어날 것이다. 따라서 As 원자 근처에서만 산화반응이 일어날 것이다.

CONCLUSION

MoSe₂ single-layer와 bulk의 band structure, DOS를 계산하여 MoSe₂ single-layer가 bulk보다 더 좋은 물분해 광촉매임을 밝혀내었다. 또한 armchair, zig-zag, isotropic biaxial, z-axis direction으로 strain을 걸어주고 MoSe₂ single-layer의 VBM과 CBM을 관찰하였다. Armchair direction, zig-zag direction, isotropic biaxial direction으로 strain을 걸어준 경우 strain을 compressive 하게 주었을 때 CBM이 감소하는 경향성을 보였고 tensile하게 걸어주었을 때에는 증가하는 경향성을 보였다. Armchair, isotropic biaxial direction 으로 compressive strain을 걸어주었을 경우 bandgap이 증가하고 CBM 준위의 위치가 올라가기 때문에 좋은 수소생성 전극이 된다. Z-axis direction으로 strain을 걸어준 경우에는 반대의 경향성을 보였다. Z-axis direction으로 -2.5% strain을 걸어주었을 때 VBM이 0.05eV만큼 감소하였다. 다음으로 MoSe₂ single-layer의 Mo 원자를 Nb 원자로 치환할 때와 Se 원자를 P, As 원자로 치환해서 VBM, CBM의 위치변화를 살펴보았다. P 원자 doping의 경우 VBM의 위치가 높아졌다.

제 5 회 첨단 사이언스 교육 허브 개발(EDISON) 경진대회

으며 As, Nb의 경우 각각 0.17eV, 0.05eV만큼 VBM이 낮아졌다. As doped single-layer MoSe₂에서 산화력과 환원력이 비슷함을 확인하였고 이를 반응속도의 증가를 기대해 볼 수 있었다. 마지막으로 As 도핑된 MoSe₂의 DOS 분석을 통해 산화 반응은 As에서 일어나고 환원반응은 Mo에서 일어나는 것을 확인하여 MoSe₂를 As doping을 통해 더 좋은 광촉매 재료로 쓸 수 있음을 확인하였다.

ACKNOWLEDGEMENTS

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

REFERENCES

- [1] Mak, Kin Fai, et al. "Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor." *Physical Review Letters* 105.13 (2010): 136805.
- [2] Splendiani, Andrea, et al. "Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂." *Nano letters* 10.4 (2010): 1271-1275.
- [3] Radisavljevic, Branimir, et al. "Single-layer MoS₂ transistors." *Nature nanotechnology* 6.3 (2011): 147-150.
- [4] Low, Jingxiang, et al. "Two-dimensional layered composite photocatalysts." *Chemical Communications* 50.74 (2014): 10768-10777.
- [5] Zhuang, Houlong L., and Richard G. Hennig. "Computational search for single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts." *The Journal of Physical Chemistry C* 117.40 (2013): 20440-20445.
- [6] Kang, Jun, et al. "Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors." *Applied Physics Letters* 102.1 (2013): 012111.
- [7] Singh, N., G. Jabbour, and U. Schwingenschlögl. "Optical and photocatalytic properties of two-dimensional MoS₂." *The European Physical Journal B* 85.11 (2012): 1-4.
- [8] Li, Yunguo, et al. "Single-layer MoS₂ as an efficient photocatalyst." *Catalysis Science & Technology* 3.9 (2013): 2214-2220.
- [9] <http://nano.edison.re.kr> (accessed March 2, 2016)
- [10] <http://icmab.es/siesta/> (accessed March 2, 2016)
- [11] Chang, Chung-Huai, et al. "Orbital analysis of electronic structure and phonon dispersion in MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂ monolayers under strain." *Physical Review B* 88.19 (2013): 195420.