

修士論文紹介コーナー

アナターゼ型二酸化チタンの電子状態

江森 万里

上智大学理工学研究科 坂間研究室

【修士号取得大学】

上智大学

【実験を行ったビームライン】

BL-3B, 13A



【はじめに】アナターゼ型二酸化チタン (TiO_2) はルチル型 TiO_2 に比べて高い光触媒活性を示す [1]。その原因の一つとして、光吸収により形成されるエキシトンの寿命の違いが挙げられる。アナターゼ型におけるエキシトンの寿命はルチル型のそれより 10 倍程度長いことが報告されている [2]。エキシトンの寿命の違いは、両者のバンド構造の差異に起因すると考えられている。

しかし、アナターゼ型のバンド構造には未知の部分が多い。理論計算バンドにおいては、価電子帯の最大値 (VBM) が逆格子空間のどこに位置するかは採用する計算方法によって結論が異なっており [3,4]、長年議論が繰り返されている。また実験バンド構造に至ってはほとんど研究されていない。そこで私はアナターゼ TiO_2 の価電子構造を実験的に決定するため、角度分解光電子分光法 (ARPES) による測定を行った [5]。

【実験】アナターゼ型 TiO_2 は、格子整合した $\text{LaAlO}_3(100)$ 基板上に厚さ約 500 nm の (001) 配向膜としてパルスレーザー堆積法によりエピタキシャル成長させた [6]。ARPES 測定は、BL-3B と BL-13A で行った。

【結果】バルクブリルアン域の高対称軸のバンド構造を決定するため、光エネルギーと光電子の検出方位角・極角を変えつつスペクトル測定を行った。得られた一連の ARPES スペクトルの解析から作成したバンドマップを図に示す。観測された複数のバンドのうち最も浅いバンドは O 2p 由来の $\text{P}\pi$ バンドであり、他のバンドは O 2p-Ti 3d 混成バンド (σ , π バンド) に帰属される [4]。 $\text{P}\pi$ バンドは Γ 点 (4.1 eV) から M 点 (3.8 eV) へ上向きに分散しており、他の高対称軸上では 3.8 eV より浅い位置に準位は存在しなかった。このことから、アナターゼ TiO_2 の VBM は M 点に位置していることが実験的に確認された。伝導帯の極小点は、採用する計算方法に依らず Γ 点にある [3,4] ことから、アナターゼ型 TiO_2 の光学遷移は間接遷移であるとい

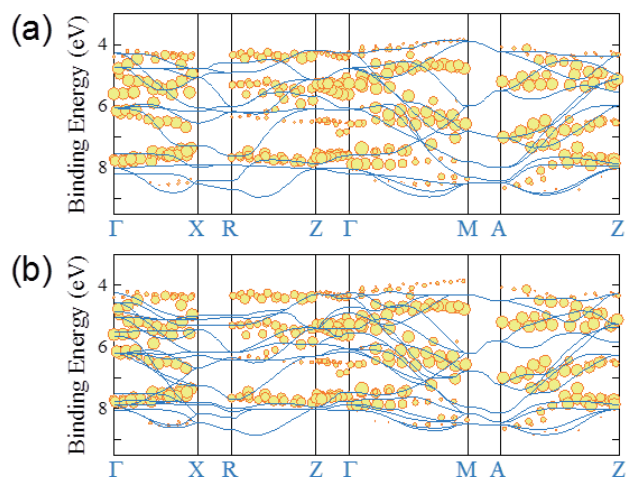


Figure 1 Comparison of the experimental band (indicated by circles, whose size represents the emission intensity) with the theoretical bands (solid lines). Theoretical bands are obtained by (a) the hybrid DFT calculations by Zhang et al.[3], and (b) the FLAPW calculations by Asahi et al. [4].

える。一方でルチル型 TiO_2 は直接遷移型半導体であることが知られており、この遷移型の違いが両者のエキシトン寿命、ひいては光触媒活性に大きく影響を及ぼしていると考えられる。

- [1] M. Xu, Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunist, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, and C. Wöll Phys. Rev. Lett. **106**, 138302 (2011)
- [2] M. Xu, Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss and C. Woell, Phys. Rev. Lett. **106**, 138302 (2011).
- [3] Y.-F. Zhang, W. Lin, Y. Li, K.-N. Ding, and J.-Q. Li, J. Phys. Chem. B **109**, 19270 (2005).
- [4] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **61**, 7459 (2000).
- [5] M. Emori, M. Sugita, K. Ozawa, and H. Sakama, Phys. Rev. B **85**, 035129 (2012).
- [6] H. Sakama, G. Osada, M. Tsukamoto, A. Tanokura, and N. Ichikawa, Thin Solid Films **515**, 535 (2006).

PF トピックス一覧 (1月～3月)

KEKでは2002年より「トピックス」、「ハイライト」、「プレスリリース」と題して最新の研究成果やプレスリリースなどを紹介していますが、PFのホームページ (<http://pfwww.kek.jp/indexj.html>)でも、それらの中から、またはPF独自に記事を作成して掲載しています。各トピックスの詳細は「これまでのトピックス」(<http://pfwww.kek.jp/topics/index.html>)をご覧ください。

2012年1月～3月に紹介されたPFトピックス一覧

- 01.16 竹村謙一氏 日本高圧力学会賞を受賞
- 01.16 KEKキャラバン, 11月は神奈川, 埼玉, 京都, 茨城で実施
- 01.18 構造生物学から構造生命科学へ 日本学術会議公開シンポジウム開催
- 01.24 「マルチフェロイック薄膜」に生じる大きな電気分極の起源を解明
- 01.24 小惑星探査機「はやぶさ」分析, サイエンス誌の10大成果に選ばれる
- 01.27 鹿久保隆志氏, 網野直也氏, 小澤健一氏 CERI 最優秀発表論文賞を受賞
- 01.31 豊田智史氏, 日本放射光学会奨励賞を受賞
- 01.31 さまざまな物理・生命現象を可視化 ビジュアライゼーションシンポジウム開催
- 02.16 第2回インド加速器関連研究所 - KEK 所長級会合開催
- 02.17 ウイルスから学ぶ太古生命体のRNA ワールド
- 02.27 駐日インド大使ら, KEK を視察
- 03. 1 光合成機能をもつ有機分子が働く瞬間を直接観察
- 03. 5 トポロジカル絶縁体の表面ディラック電子を自在に制御
- 03. 6 フォトンファクトリー 30周年のお知らせ
- 03.12 半正多面体から星形多面体をかたちづくる - ひとりでに組み上がり形状変換できる立体分子 -
- 03.13 キログラムの再定義へ アボガドロ定数を高精度で計測
- 03.19 産業界へ放射光利用を拡大 XAFS 講習会開催
- 03.21 再生可能エネルギーについて考えるサイエンスカフェ開催
- 03.21 第2回 ERL シンポジウム開催
- 03.28 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構のつくばイノベーションアリーナへの参加について
- 03.28 新規人工設計タンパク質の立体構造を解明

新しく博士課程に進級された学生さんへ PF ニュースであなたの修士論文を紹介しませんか？

PF ニュースでは、新しく博士課程に進級された学生さんの修士論文の研究内容を紹介するコーナーを設けております。PF で頑張って実験されている博士課程の学生さん自身の紹介、また、その研究内容がアピール出来る場です。我こそはという博士課程の学生さんは、ぜひ下記フォーマットに従い、あなたの修士論文の研究を紹介して下さい。また今年、修士課程から博士課程へと進学する学生さんが所属される研究室の指導教員の方は、積極的に学生さんに PF ニュースへの投稿を勧めて頂ければ幸いです。

【投稿資格】PF/PF-AR のビームラインを利用した研究に関する修士論文を執筆し、修士を取得した方。

【投稿フォーマット】

1. 修士論文タイトル
2. 現所属, 氏名, 顔写真
3. 修士号取得大学
4. 実験を行ったビームライン
5. 論文要旨 (本文 650 文字程度)
6. 図 1 枚

【原稿量】

図とテキストで刷り上り最大 1 ページ (2 カラム)

【提出物・提出方法】

文字データと図表データをメール添付で PF ニュース編集委員会事務局・高橋良美 (pf-news@pfqst.kek.jp) までお送り下さい。