

アナターゼ型二酸化チタンの価電子バンド構造

The Electronic Structures of Anatase TiO₂

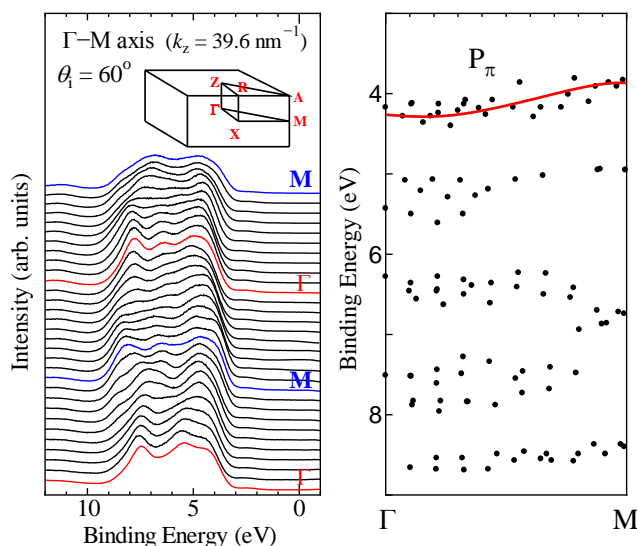
○江森万里¹、杉田真理¹、坂間弘¹、小澤健一²
上智大理工¹、東工大院理工²

【はじめに】二酸化チタン(TiO₂)は結晶構造の違いから3種に分類でき、うちアナターゼ型とルチル型が主に利用されてきた。しかしルチル型に比べてアナターゼ型は未知の部分が多く、アナターゼ型では電子バンド構造すら実験的に決定されていない。そこで我々はアナターゼ型 TiO₂ の価電子帯の構造を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。

【実験】アナターゼ型 TiO₂ は、格子整合した LaAlO₃(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^[1]。ARPES 測定は BL-3B で行った。

【結果】図左は Γ -M軸に沿ったARPESスペクトルで、3-9eVの範囲に複数のピークがみられる。ピーク位置を波数 k に対してプロットすると図右のようになる。最も浅いバンドは O2p 由来の P π バンドであり、他のバンドは Ti3d-O2p 混成バンド(σ , π バンド)に帰属される^[2]。P π バンドは Γ 点(4.1eV)から M 点(3.8eV)へ上向きに分散している。今回測定した高対称軸(Γ Z, Γ X, ZR, ZA)上では 3.8eV より浅い位置にバンドは存在しないため、P π バンドは M 点で VBM(価電子帯の極大点)となることが分かった。

これまでに行われているアナターゼ型 TiO₂ のバンド構造計算では、VBM が Γ 点^[2]、もしくは M 点^[3]という異なる二つの結果が得られていた。今回の研究で VBM が M 点にあることが実験的に決定された。伝導帯の極小点は Γ 点にあるとされる^[2,3]ため、アナターゼ型 TiO₂ の光学遷移は間接遷移だと考えられる。



[1] H. Sakama et al., Thin Solid Films 515, 535 (2006).

[2] R. Asahi et al. Phys. Rev. B 61, 7459 (2000).

[3] Y. Zhang et al. J. Phys. Chem. B 109, 19270 (2005)

(Left) ARPES spectra along the Γ -M axis. The inset shows the bulk Brillouin zone of anatase TiO₂. (Right) Valence band structure along the Γ -M axis.