

遷移金属ドーパド SrTiO₃ 光触媒の光励起キャリア寿命に及ぼすドーパントの影響

川崎 聖治¹, 五月女 真人²

¹ 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 リップマー研究室 博士課程 2 年

e-mail: skawasaki@issp.u-tokyo.ac.jp

² 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 岡本・貴田研究室 博士課程 2 年

e-mail: soutome@okalab.k.u-tokyo.ac.jp

光触媒による水分解は、光励起された電子と正孔がそれぞれ水を還元・酸化することにより、水素と酸素を発生させる。近年、遷移金属がドーパされた SrTiO₃ 薄膜においても光触媒機能が見出された。特に、Rh³⁺:SrTiO₃ が高い光触媒活性を示す一方で、Rh⁴⁺:SrTiO₃ はほぼ不活性になることが報告されている。その起源を明らかにするために、THz 帯と近赤外域の過渡吸収分光によってドーパントの価数 (Rh⁴⁺, Rh³⁺) がもたらす光励起キャリア寿命や再結合過程への影響を評価した。THz 帯の過渡応答の測定から、紫外光 (4.65 eV) で励起された伝導帯の電子は Rh⁴⁺:SrTiO₃ では 1 ps 以内、Rh³⁺:SrTiO₃ においては 10 ps 程度でギャップ内の準位にトラップされることを見出した。近赤外過渡吸収分光の結果は、Rh⁴⁺:SrTiO₃、Rh³⁺:SrTiO₃ それぞれのトラップ準位が、深さ 1.5 eV の Rh⁴⁺ の非占有不純物準位 (再結合寿命 ~1 μs)、深さ 0.3 eV の酸素欠陥準位 (同 ~1 μs) であることを示した。Rh³⁺:SrTiO₃ のトラップ準位は浅いため、トラップ準位から伝導帯への熱的励起による表面反応中心への電子移動が可能であると考えられる。すなわち、Rh⁴⁺:SrTiO₃ と Rh³⁺:SrTiO₃ の光触媒活性の顕著な違いは、ドーピングによって形成された電子トラップ準位の深さの違いに起因すると考えられる。

1. 著者紹介

川崎聖治: 可視光応答性の光触媒として遷移金属ドーパド SrTiO₃ を対象に研究をしている。SrTiO₃ を光触媒の母体材料として、ドーパントの種類によって光触媒活性が様々に変化することを修士課程において議論してきた。これまで、ドーパントの形成する不純物準位と光触媒活性の相関を調べており、その結果から、ドーパントによって光励起キャリアの寿命が大きく変動することが光触媒活性の良し悪しに大きな影響を及ぼしているものと考察してきた。

五月女真人: 光物性実験を専門としており、フェムト秒レーザーを用いた時間・空間分解分光法の研究を行ってきた。修士課程では、フェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波の発生を用いた強誘電イメージング手法の研究を行った。これまでの研究経験か

ら、光励起キャリアの寿命や光物性パラメータの評価に関する超高速分光の技術を培ってきた。

2. 自発融合研究への経緯

本研究は、MERIT 自主キャンプやコロキウムなどによる交流を通して、川崎から五月女に提案されたものである。「ドーパントによる光励起キャリア寿命の変動が光触媒活性に与える影響」という課題に対し、超高速分光法を利用することで直接的な知見を得ることを目的とした。「光触媒」(川崎) と「光物性」(五月女) の視点から議論・協力することにより、化学と物理の異分野融合の経験を通して、統合物質科学のリーダーとして必要とされる資質とともに養えるものと考え、MERIT プログラムの自発融合研究として申請した。試料作製を川崎が、分光評価を五月女が

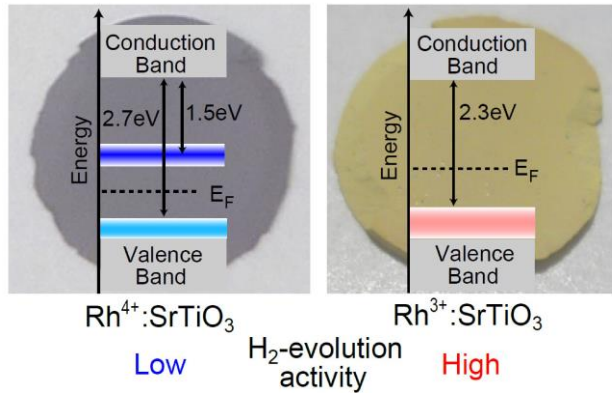


図 1: Rh ドープ SrTiO₃ のエネルギー準位構造 [7]。背景は粉末試料の写真である。

担当する形で研究を遂行した。分光評価の結果を試料作製にフィードバックし、実験結果と研究の方向について週 1 回程度議論を重ねながら研究を進めた。

3. 研究の背景

光触媒による水分解は、太陽光エネルギーを水素などの燃料に変換する可能性を有している。光触媒による水分解反応においては、光励起された電子と正孔がそれぞれ水を還元・酸化することにより、水素と酸素を発生させる [1-3]。これまで、バンドギャップが水の酸化還元エネルギーを超えるさまざまな半導体において研究が行われてきた。その中で、TiO₂ や SrTiO₃ などのチタン酸化物は、光触媒活性を示すことでよく知られている [1,4]。しかし、太陽光のスペクトルはほぼ可視域に分布するため [5]、太陽光エネルギーの効率的な利用という観点からは、バンドギャップの大きさ (SrTiO₃ で 3.2 eV) が難点であった。すなわち、SrTiO₃ の場合、太陽光エネルギーの 6.8% しか光触媒反応に利用することができない。

ワイドバンドギャップ半導体では、ドーピングによってギャップ内に深い占有不純物準位を形成させ、バンドギャップを実効的に小さくすることで可視光のエネルギーで電子正孔対を励起できるようにすることができる。そのため、光触媒の物質開発においては、

不純物をドーピングすることで可視光に対する応答性を向上させる研究が広く行われている [2,3]。SrTiO₃ においても、遷移金属元素 (Rh, Ir) を不純物としてドーピングすることによって可視光応答性を向上させる研究が著者の川崎によって行われた [6,7]。

試料は、パルスレーザー堆積法によって作製されたエピタキシャル薄膜であり、薄膜成長の際の酸素分圧の制御によってドーパントの価数が 3 価、4 価で制御された。X 線吸収発光分光によって得られた、Rh⁴⁺:SrTiO₃ および Rh³⁺:SrTiO₃ のエネルギー準位構造を図 1 に示す [7]。ドーピングによって Rh⁴⁺:SrTiO₃ は紫色、Rh³⁺:SrTiO₃ は黄色となる (図 1 の背景写真)。すなわち、可視光に対する光吸収が現れる。価電子帯直上の占有不純物準位からの光励起によって、Rh⁴⁺:SrTiO₃ で 2.7 eV、Rh³⁺:SrTiO₃ で 2.3 eV 以上の光キャリア生成が可能となった。しかし、光触媒反応による水素生成の効率に関しては、Rh³⁺:SrTiO₃ が高い量子効率を示す一方で、Rh⁴⁺:SrTiO₃ はほぼ光触媒活性を失う結果となった。

SrTiO₃ においては、ドーパントの種類によって光触媒活性が大きく変わることが、さまざまな価数のドーパントで報告されている [4,8-15]。その原因については、酸素欠損の存在や Ti³⁺ 濃度の影響、置換するサイトの種類、エネルギー準位構造、再結合中心の不活性化などが議論されてきた [7,12-15]。しかしながら、これらの要素は複雑で互いに相関しているため、光触媒活性を決定付ける要素を実験的に評価し、最適なドーピングの条件を明らかにすることは困難であった。

光触媒による水分解反応においては、キャリアの表面への移動がその素過程として存在するため、物質の光触媒活性は光励起キャリアの寿命や移動の可否に大きく左右されると考えられる。さまざまなエネルギー・時間スケールの光学応答から光キャリアダイナミクスを詳細に明らかにすることで、Rh ドープ SrTiO₃ の光触媒活性がドーパント価数に依存する原因を明らかにできると期待される。

4. 研究目的

本研究の目的は、ドーパントの種類 (Rh^{4+} , Rh^{3+}) を変化させた時の光励起キャリアの寿命を測定し、ドーパントと光励起キャリア寿命の関係性を明らかにすることである。さらに、ドーパントが光キャリアダイナミクスに与える影響を調べることにより、光触媒活性とドーパントの関係を明らかにすることを目指した。光キャリアダイナミクスを観測のために、光ポンプ-THz プローブ過渡吸収分光測定、およびマイクロ秒近赤外過渡吸収分光測定を行った。THz 過渡吸収分光によって、光励起直後の伝導帯の光キャリアのダイナミクスを 1 ps という高い時間分解能で観測した。また、近赤外域の ns- μs の過渡光学応答の観測から、バンドギャップ内の準位が光キャリアダイナミクスに果たす役割について調べた。

5. 実験方法

5.1. 試料作製

試料には遷移金属ドーパント SrTiO_3 のエピタキシャル薄膜を使用した。薄膜試料は、粉末試料に比べ粒界などの影響を最小限に抑えることができるため、物質本来のキャリアダイナミクスを調べるために適している。また、成長条件を制御することでドーパントが変化したとしても試料の形状・結晶性は試料間で一定とすることができる。そのため、粉末試料よりも正確な物性の制御と評価が期待できる。

ノンドーパント SrTiO_3 薄膜および $\text{Rh}(5\%):\text{SrTiO}_3$ 薄膜の作製には、パルスレーザー堆積法を用いた。 SrTiO_3 基板は、THz 帯の誘電率が高く [16]、後述の透過配置における THz 過渡吸収分光を行うことができない。そこで、THz 過渡吸収分光のための基板には、THz 帯の透過率が高い [17] (LaAlO_3)_{0.3}($\text{SrAl}_0.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$)_{0.7} (LSAT) 基板 (信光社、厚さ 0.5 ± 0.05 mm) を使用した。 Rh の価数は、薄膜作製条件を調整することで、3 価 (温度 700°C 、酸素圧 10^{-6} Torr) と 4 価 (温度 700°C 、酸素圧 10^{-1} Torr) で制御した [6]。

5.2. 光ポンプ-THz プローブ過渡吸収分光

半導体中の自由電子キャリアは、THz 帯 (0.1-10 THz) にバンド内遷移による特徴的な応答 (Drude 応答) を生じることが知られている [18]。また、1ps 程度の高い時間分解能での過渡吸収分光測定を実現できるため、THz 帯は超高速のキャリアダイナミクスを観測する上で最適な周波数帯域である [19]。本研究では、伝導帯に励起された光励起キャリアのピコ秒からナノ秒のダイナミクスを調べるため、紫外光ポンプ-THz プローブ過渡吸収分光測定を行った。実験配置を図 2 に示す。紫外域のフェムト秒レーザーパルスによって光キャリアを生成させ、THz パルスによってプローブする。これにより、光キャリアのダイナミクスをピコ秒の時間分解能で観測できる。

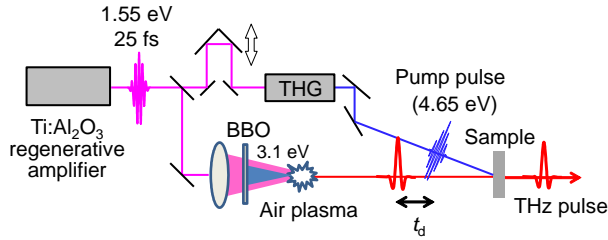


図 2: 光ポンプ-THz プロブ過渡吸収分光の実験配置。

光源には、Ti:Al₂O₃ 再生増幅器から得られるフェムト秒レーザーパルス(出力 0.8 mJ、光子エネルギー1.55 eV、パルス幅 130 fs、繰り返し周波数 1 kHz) を用いた。光パルスの一部はプローブとなる THz パルス発生のために用いた。THz パルス発生法としては、「空気プラズマ発生法」を用いた。この方法では、レーザーパルスを BBO (beta barium borate) 結晶によって発生させた第二高調波とともに空气中に集光することにより空気分子をプラズマ化させる。プラズマ中の自由電子が、光の電場によって過渡的な電流を作り、その時間変化によって THz パルスが発生する [20,21]。

試料を透過した THz パルスの検出には、電気光学サンプリング (Electro-Optical Sampling: EO サンプリング) を用いた。EO サンプリングは、電気光学効果を持つ結晶 (EO 結晶) におけるポッケルス効果を利用した検出法である [22-24]。この方法では、THz パルスの電場によって等方的な屈折率をもつ EO 結晶の屈折率を変化させ、複屈折を与える。複屈折が生じた EO 結晶を透過することによってサンプリングパルスの偏光状態は、THz 電場がない時から変化する。サンプリングパルスの偏光の変化率は THz 電場に比例することから、直交する 2 つの偏光成分の強度差をプローブすることで THz 電場を測定できる。サンプリングパルスの時間幅 (130 fs) は、THz パルスの振動周期 (~1 ps) に比べて十分短いため、サンプリングパルスと THz パルスの時間差を制御することによって、THz パルスの電場波形を取得することができる。

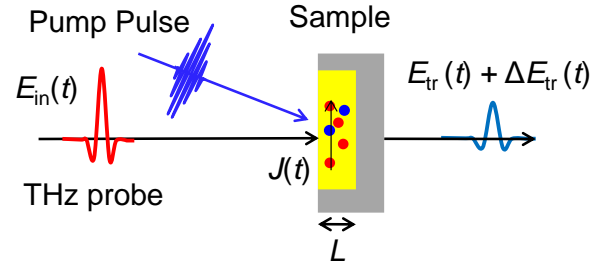


図 3: THz 過渡吸収スペクトル取得の原理。

本実験では、EO 結晶として 1 mm 厚の ZnTe 結晶を用いた。

図 3 に、THz 過渡吸収スペクトル取得の原理を示す。ポンプ光によって生成されたキャリアによる過渡吸収変化を観測するため、ポンプ光が照射時と非照射時の THz 電場の差分 $\Delta E_{tr}(t)$ を測定した。ポンプ光は、レーザーパルス光を非線形光学結晶に照射することにより発生させた三倍波 (4.65 eV) である。ポンプ光の侵入長 $L = 25$ nm (Ref. 25,26) に比べ、THz 波の波長が十分長いので、過渡複素光学伝導度 $\Delta\sigma(\omega)$ は、

$$\Delta\sigma(\omega) = -\frac{2\epsilon_0 c \sqrt{\epsilon} \Delta E_{tr}(\omega)}{L E_{tr}(\omega)}, \quad (1)$$

で求められる [27]。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 c は真空中の光速、 $\epsilon \sim 200$ (Ref. 16) は SrTiO₃ 薄膜の THz 帯の誘電率である。さらに、ポンプ光とプローブ THz パルスが試料に入射する時間差 t_d は、ポンプ光の光路長を遅延ステージによって調整することによって変化させられる。つまり、この方法によって、光励起後 t_d での過渡光学応答を観測できる。本実験はすべて室温で行った。水蒸気による THz 波の吸収を抑えるため、乾燥空気で満たしたボックス内で測定を行った。

5.3. マイクロ秒近赤外過渡吸収分光

フェムト秒レーザーパルスをポンプ光・プローブ光とするポンプ-プローブ分光法は高い時間分解能でのキャリアダイナミクス評価を可能とする手法である。しかし、遅延ステージの移動によって時間差を変化さ

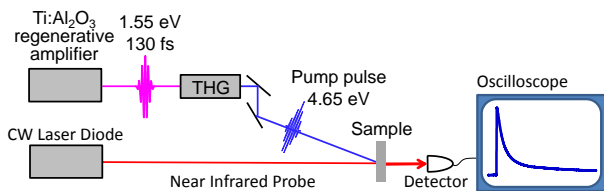


図 4: マイクロ秒近赤外過渡吸収分光の実験配置。

せるという機械的な制限のため、ポンプ-プローブ分光法によって測定できる時間は通常 10 ns 程度までである。

そこで本研究では、10 ns より後のキャリアダイナミクスを明らかにするため、レーザーダイオードからの近赤外の連続光をプローブとする過渡吸収分光を行った [28]。図 4 に実験配置を示す。試料を透過した連続光の強度をモニターしながら、ポンプ光を照射し、その後の透過光強度の時間変化をオシロスコープで測定した。ポンプ光には、THz プロブ実験と同様に、Ti:Al₂O₃ 再生増幅器から得た光パルス (1.55 eV, 130 fs) の三倍波 (4.65 eV) を用いた。プローブに用いた連続発振レーザー光の光子エネルギーは、1.58 eV と 1.26 eV である。電気回路 (ディテクター、高速アンプ、オシロスコープ) の応答速度によって決まる測定の時間分解能は、3 ns である。

6. 結果と議論

6.1. 基礎光学スペクトル

図 5(a)に、Rh ドープ SrTiO₃ の可視光域の透過率スペクトルを示す。SrTiO₃ 基板は、バンドギャップが 3.2 eV であるため可視光域で透明である [25]。透過率の減少は、両端面での反射ロスによる。一方、基板上に Rh ドープ SrTiO₃ を 400 nm 堆積させた試料では、可視光域で透過率が減少した。この透過率の減少は、Rh ドープ SrTiO₃ 薄膜における光吸収によると考えられる。すなわち、基板の透過率との差分から薄膜の吸収係数を計算できる。

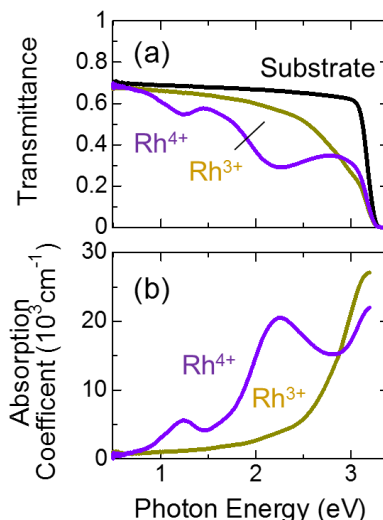


図 5: Rh ドープ SrTiO₃ の(a) 透過率、(b) 吸収係数スペクトル。試料は、Rh³⁺(5%):SrTiO₃ (黄線) Rh⁴⁺(5%):SrTiO₃ (紫線)。いずれも膜厚は 400 nm。基板は 0.5 mm の SrTiO₃ である。

基板のみのときからの透過率の変化から吸収係数を求めた結果が図 5(b)である。先行研究 [7]とよく一致するスペクトルが得られた。Rh⁴⁺ドープの薄膜 (紫線)は、1.2 eV と 2.2 eV に吸収ピークが観測された。1.2 eV の吸収は、価電子帯直上にある占有不純物準位からギャップ内にある非占有不純物準位への遷移 (*d-d* 遷移)によるものであると考えられる (図 1 参照)。2.2 eV のピークは価電子帯から非占有不純物準位への遷移である可能性がある。また、2.7 eV 以上での吸収係数の増大は、占有不純物準位から伝導帯への遷移に対応していると考えられる。

Rh³⁺ドープ SrTiO₃ は、2.0 eV 程度から吸収が大きくなった。占有不純物準位から伝導帯への遷移 (2.3 eV) による吸収であると考えられる (図 1 参照)。一方、2.0 eV 以下での吸収は酸素欠損準位に関連している可能性がある。酸素欠損を持つ SrTiO₃ において、この波長域での吸収増大が報告されている [29]。

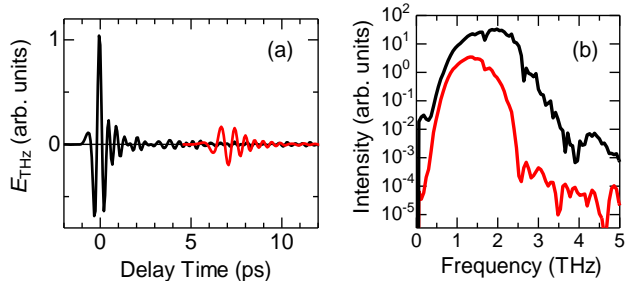


図 6: (a) THz 電場波形。黒線：試料なしで測定した THz 波の電場波形。赤線：Rh³⁺(5%):SrTiO₃ (400 nm)/LSAT 基板を透過した THz 電磁波の電場波形。(b) それぞれのパワースペクトル。

6.2. 光ポンプ-THz プロブ分光

6.2.1. THz 電場波形とスペクトル

図 6(a)に、プローブ THz 波の典型的な電場波形を示す。THz 波の光路に試料を置かずに測定した THz 電場波形 (黒線)にくらべ、Rh³⁺:SrTiO₃ (100 nm)/LSAT 基板を透過した THz 電磁波の電場波形 (赤線)は基板による光路長の増加によって遅延がついている。また、反射ロスや吸収減衰により振幅は 1/5 程度に減少している。電場波形をフーリエ変換して得たパワースペクトルは、LSAT 基板の THz 帯の吸収 [16]を反映して、2.5 THz 以上の強度が減少している。THz 過渡吸収分光における時間分解能は、元の THz パルスのパルス幅によって決まっており、1 ps 程度である。透過 THz 波のスペクトル強度が測定上十分である帯域は 2-10 meV (0.5-2.5 THz) と評価した。

6.2.2. THz 過渡吸収ダイナミクス

図 7 は、ノンドーブ SrTiO₃、Rh³⁺:SrTiO₃、Rh⁴⁺:SrTiO₃ の THz 帯の過渡吸収ダイナミクスである。 t_d を変化させながら、ポンプ光の ON/OFF による THz 電場波形のピーク振幅の変化量を測定した。0 ps での光キャリア生成後、いずれの試料も ΔOD は正に変化した (吸収増加)。これは、伝導帯にある自由電子のバンド内遷移による誘導吸収であると考えられる [18]。しか

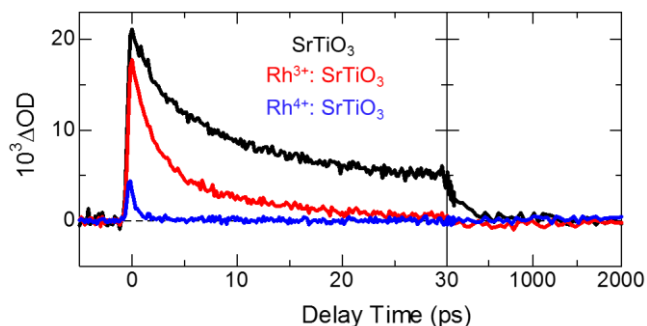


図 7: SrTiO₃ 薄膜の THz 過渡吸収ダイナミクス。励起密度は 27.8 J/m² (0.062 photon/Ti site)。黒線：ノンドーブ SrTiO₃。赤線：Rh³⁺(5%):SrTiO₃。青線：Rh⁴⁺(5%):SrTiO₃。膜厚はいずれも 100 nm。

し、ドーパントの種類によって応答の大きさや減衰速度には違いが見られた。Rh³⁺:SrTiO₃ では、寿命がそれぞれ約 2 ps, 10 ps の 2 つの緩和成分が見られた。励起直後の ΔOD の値はノンドーブの試料に近い値となった。伝導帯に励起された電子は、トラップされずに余剰エネルギーを放出し、伝導帯の底に高い確率で到達することを示唆する。

一方、Rh⁴⁺:SrTiO₃ では、励起後 1 ps 程度ではほぼ過渡応答がゼロになった。時間分解能を考慮した単一指教減衰による最小二乗フィッティング解析の結果、初期振幅 ΔOD_0 は $\Delta OD_0 = 0.008$ 、寿命 τ は $\tau = 0.46$ ps となった。Rh⁴⁺:SrTiO₃ では、測定の時間分解能 (~1 ps) 以内に伝導帯に励起された電子がバンドギャップ内に形成された準位にトラップされることが強く示唆される。Rh ドープ SrTiO₃ におけるトラップ準位の起源については、6.3 節で議論する。

本実験で観測されたノンドーブ SrTiO₃ 薄膜の過渡吸収ダイナミクスは、30 ps 後で 1/3 程度に減少している (図 7)。しかし、発光ダイナミクスの先行研究からはノンドーブ SrTiO₃ におけるキャリアの再結合時間は 60 ns と見積もられている [30,31]。先行研究と比べ伝導帯に電子が存在する時間が著しく短くなっている。この原因としては、酸素欠陥などのトラップ準

位の影響が挙げられる。伝導帯の電子が光励起後 10 ps 程度でギャップ内の準位にトラップされると、THz 帯の応答を失うと考えられる。今回評価したノンドーブ SrTiO₃ 薄膜は、低い酸素分圧 (10⁻⁶ Torr) で作製されているため、薄膜内に多数の酸素欠損が存在している可能性がある。また、薄膜と LSAT 基板の格子定数の違いのために結晶欠陥が生成しやすいことから、欠陥に由来するトラップ準位の存在も考えられる。作製条件を最適化し、これらに由来するトラップ準位を少なくすることで、SrTiO₃ 本来のキャリア寿命に近づくことが期待される。

6.2.3. THz 過渡吸収ダイナミクスの励起密度依存性

図 8(a)に、LSAT 基板上に作製した Rh³⁺:SrTiO₃ 薄膜の THz 帯の過渡吸収ダイナミクスの励起密度依存性を示す。励起密度が大きくなるほど、過渡吸収も大きくなった。励起密度が大きいほど、誘導吸収をもたらす光キャリアの数が多くなるためである。いずれの励起密度においても、寿命 2 ps 程度の早い緩和成分と 10 ps 程度の遅い緩和成分が見られた。それぞれの成分の励起密度依存性を詳しく調べるため、2つの指数減衰成分によるフィッティング解析を行った。ピンク色で示した線は、27.8 J/m²の結果に対する2つの指数減衰によるフィッティングであり、実験結果をよく再現している [図 8(a)]。

図 8(b)は、2つの指数減衰成分の振幅を励起密度に対してプロットしたものである。図中の直線は、それぞれの成分の線形フィットであり、実験結果とよい一致を見せている。

図 8(c)は、2成分の寿命の励起密度依存性である。ノンドーブの SrTiO₃ においては、光励起キャリアの寿命は励起密度に依存することが発光ダイナミクスの研究から明らかになっている [32]。キャリア密度 $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高密度励起条件ではオージェ再結合が支配的となるため、寿命 $\tau \propto 1/n^2$ の依存性を示す [32]。本実験の最大励起密度 27.8 J/m² は、 1.1×10^{21}

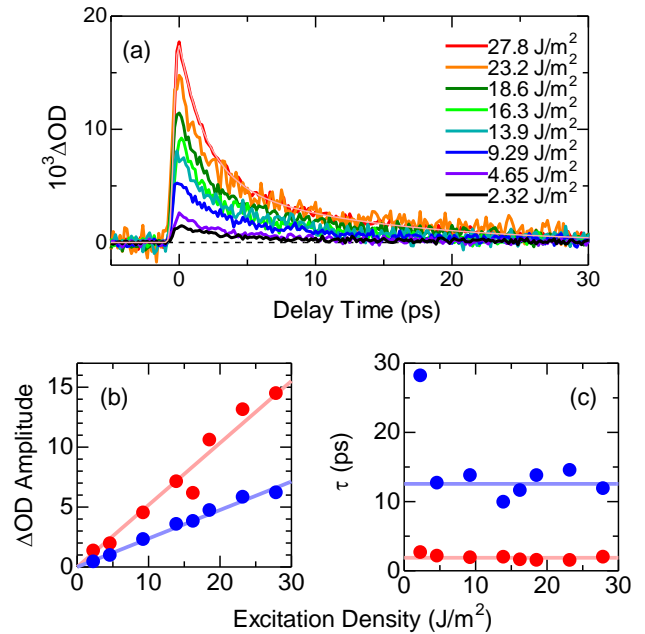


図 8: LSAT 基板上に作製した Rh³⁺(5%):SrTiO₃ 薄膜の過渡吸収ダイナミクスの励起密度依存性。(a) ダイナミクスの励起密度依存性。ピンク色の線は、27.8 J/m²の結果に対する2つの指数減衰成分によるフィッティング。(b)フィッティング解析より得られた、長寿命成分(赤丸)、短寿命成分(青丸)の振幅。直線は線形フィッティングの結果。(c)2つの成分の寿命。一定値の直線は単なるガイド線である。

cm⁻³に対応する。非常に高い励起密度のため、オージェ再結合の時間スケールが ps オーダーになることも考えられる。しかし、Rh³⁺:SrTiO₃ 薄膜の信号の減衰時定数は、測定した励起密度の範囲 ($<1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) で一定であった。すなわち、2つの減衰成分の起源は、光励起された電子と正孔のオージェ再結合では説明できない。何らかのギャップ内準位によるトラップであると考えられる。トラップ準位の性質については 6.3 節で議論する。

テラヘルツ帯に過渡吸収を示すキャリアの性質は、スペクトル形状を解析することによって議論できる。図 9 は、Rh³⁺:SrTiO₃ 薄膜の過渡複素光学伝導度スペクトルの時間発展である。励起密度 16.3 J/m² は、励起

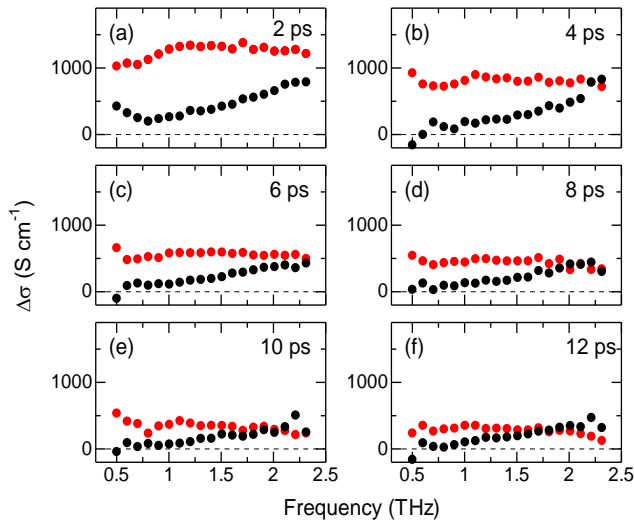


図 9: LSAT 基板上に作製した $\text{Rh}^{3+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ 薄膜の過渡複素光学伝導度スペクトルの時間発展。(a)-(f) はそれぞれ、光励起後 2, 4, 6, 8, 10, 12 ps 後のスペクトル。赤丸は実部、黒丸は虚部である。励起密度は 16.3 J/m^2 。

光子密度 3.6% photon/Ti site に対応する。光励起後 2 ps 後は、実部は正でほぼ一定であり、虚部が高周波数に向かって上昇するスペクトルとなった [図 9(a)]。このようなスペクトルは、自由キャリアの光学応答を記述する Drude モデル [19] :

$$\tilde{\sigma}_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\Gamma} \frac{1}{1 - i\omega/\Gamma}, \quad (2)$$

に定性的に一致する。ここで、 Γ はキャリアの散乱確率を表すダンピング定数、 ω_p はプラズマ周波数である。光励起後時間が経過すると、実部はフラットなスペクトル形状を保ったまま、絶対値が小さくなった。このことは、自由キャリアの減少に対応する。一方、虚部は右上がりの形を保ったままであるが、実部に比べ減少が緩やかである。 $t_d = 8 \text{ ps}$ 以降では、実部と虚部は測定した周波数範囲内で交差した [図 9(d)-(f)]。式(2)によると、複素光学伝導度の実部と虚部が一致する周波数は、 Γ に等しい。つまり、定性的には、光励起後時間が経過するにつれて Γ が減少し、 $t_d = 8 \text{ ps}$

以降では 2 THz 程度になる。このようなキャリア数減少による Γ の低下は、Si や TiO_2 で報告例がある [27]。その起源には、複数の可能性がある。第一に、Si や TiO_2 の場合のようなキャリア数減少によるキャリア-キャリア散乱確率の減少があげられる。また、フェルミエネルギー低下によるキャリア速度の低下に伴うフォノン散乱確率の減少の可能性も考えられる。高ドーパ試料に特徴的な機構として、光キャリアがトラップされることによる影響が考えられる。これによりイオン化不純物が中性化され、イオン化不純物散乱の確率が減少するというメカニズムである。

トラップ準位のスペクトル形状への影響は、スペクトルの励起密度依存性を測定することで明らかになると期待される。図 10 は、 $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ 薄膜の光励起後 2 ps の過渡複素光学伝導度スペクトルの励起密度依存性である。高励起密度 [図 10(a)-(b)] では、虚部は右肩上がりのスペクトルとなった。また、実部はほぼ 0.4-2.4 THz の帯域で一定であった。これは、自由キャリアの Drude モデル [式(2)] で定性的に記述されるスペクトル形状である。

一方、低励起密度 [図 10(d)-(f)] の虚部スペクトルは右肩下がりとなった。また、実部は周波数に対して増加した。このようなスペクトルは、単純な Drude モデルでは記述できない。虚部が負に増加していくスペクトルは、THz 帯より高いエネルギー帯にローレンツ型の誘導吸収がある場合に、その裾として THz 帯で観測される。 $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ 薄膜においても、光励起後直ちに (2 ps 以内に) ギャップ内の準位にトラップされる電子が一定数存在することを示唆する。中赤外の過渡吸収スペクトルを測定することで、この応答の起源が明らかになると期待される。

6.3. マイクロ秒近赤外過渡吸収分光

6.3.1. 近赤外過渡吸収ダイナミクス

図 11 に、 SrTiO_3 基板上に作製した Rh ドープ SrTiO_3 薄膜の近赤外過渡吸収ダイナミクスを示す。 SrTiO_3

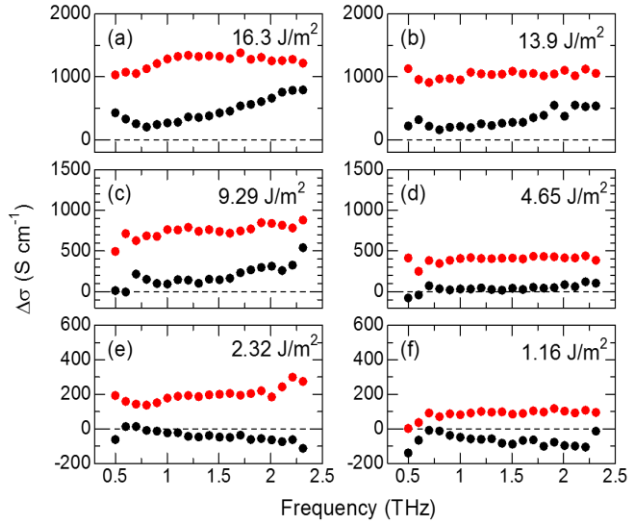


図 10：LSAT 基板上に作製した $\text{Rh}^{3+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ 薄膜の過渡複素光学伝導度スペクトルの励起密度依存性。(a)-(f)はそれぞれ、16.3, 13.9, 9.29, 4.65, 2.32, 1.16 J/m^2 。赤丸は実部、黒丸は虚部である。光励起後 2 ps で測定した。

基板では、光励起によって 1.58 eV の光に対する吸収が増加した [図 11(a)]。この誘導吸収は 30 ns 程度の寿命で減衰した。今回観測された寿命は、発光ダイナミクスの先行研究 [32]で報告された光励起電子・正孔対の再結合時間 (60 ns)に近い値である。励起光子エネルギーが高い (4.65 eV)ために、やや寿命が短くなったと考えられる[32]。ノンドーパ SrTiO_3 基板では、電子をトラップする準位は少ないため、観測された信

号は伝導帯の自由電子の誘導吸収であると考えられる。

図 11(b)は、 SrTiO_3 基板上に作製した $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ 薄膜の過渡吸収ダイナミクスである。膜厚 400 nm は励起光の侵入長 25 nm より十分長いいため、基板の直接励起は無視できる。1.26 eV と 1.58 eV のどちらでも、光励起後に誘導吸収が観測された。 SrTiO_3 基板のダイナミクスに比べ著しく長寿命化しており、0.7 μs の寿命で減衰するダイナミクスとなった。 SrTiO_3 基板の信号が数 10 ns で減衰していることから、励起光による加熱の影響ではなく光励起キャリアに由来する誘導吸収と考えられる。すなわち、光励起された電子は μs オーダーでギャップ内の励起状態にとどまっている。近赤外域の誘導吸収はトラップ準位から伝導帯への遷移に由来すると考えられることから、電子をトラップする準位は伝導帯の底から少なくとも 1.26 eV 以内に存在する可能性が高い。

$\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ における電子トラップ準位の有力な候補は、酸素欠損である。 Rh^{3+} は Ti^{4+} サイトを置換するため、化学量論的には Rh^{3+} の半数の酸素欠損が存在する。その結果、酸素欠損に起因してギャップ内に新たに準位 V_0 ができる。 SrTiO_3 における V_0 は、伝導帯の底より 0.3 eV 低いエネルギーに位置しており [29,33,34]、光励起された伝導帯の電子は V_0 にトラップされると考えられる。

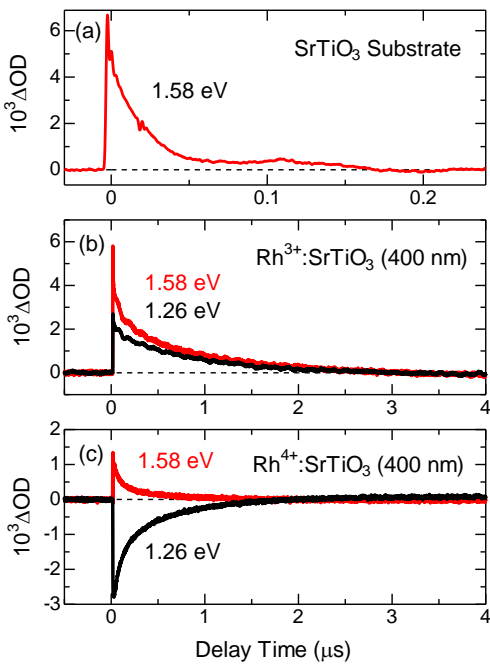


図 11: SrTiO₃ 基板の上に作製した Rh ドープ SrTiO₃ 薄膜におけるマイクロ秒近赤外過渡吸収ダイナミクス。(a) SrTiO₃ 基板。(b) Rh³⁺(5%):SrTiO₃ (400 nm)。(c) Rh⁴⁺(5%):SrTiO₃ (400 nm)。励起密度は 29.7 J/m²。

図 11(c)は、Rh⁴⁺:SrTiO₃ 薄膜の過渡吸収ダイナミクスである。1.58 eV では 0.28 μs の寿命の誘導吸収が観測された。一方、1.26 eV のプローブエネルギーでは、同寿命の吸収減少（ブリーチング）が観測された。Rh⁴⁺:SrTiO₃ においても光励起された電子は何らかの準位にトラップされ、μs オーダーでバンドギャップ内にとどまっていると考えられる。Rh⁴⁺:SrTiO₃ のエネルギー構造（図 1）を踏まえると、バンドギャップ内の非占有不純物準位が電子をトラップする準位として有力である。この場合、図 11(c)のダイナミクスは、以下のように理解される。1.26 eV は価電子帯直上の

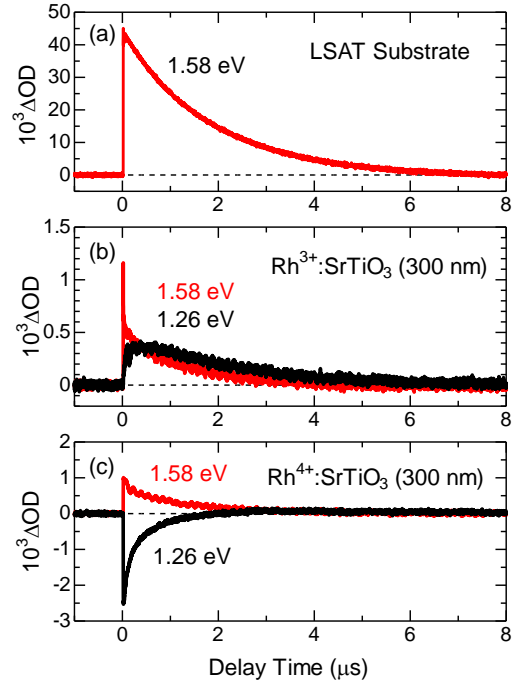


図 12: LSAT 基板の上に作製した Rh ドープ SrTiO₃ 薄膜におけるマイクロ秒近赤外過渡吸収ダイナミクス。(a) LSAT 基板。(b) Rh³⁺(5%):SrTiO₃ (300 nm)。(c) Rh⁴⁺(5%):SrTiO₃ (300 nm)。励起密度は 29.7 J/m²。

占有不純物準位から非占有不純物準位への遷移に共鳴している（図 1）。一方 1.58 eV は、非占有不純物準位から伝導帯への遷移に対応するエネルギーである。光励起電子が非占有不純物準位にトラップされると、非占有不純物準位の占有数が増加する。すると、1.26 eV に対応する光吸収遷移の確率は減少（ブリーチング）する。一方で、1.58 eV に対応する遷移が新たに観測される（誘導吸収）。いずれも、ギャップ内の不純物準位から価電子帯への再結合によって減衰するため、同寿命となると期待される。この点は、実験結果とよく一致する。

次に基板がキャリアダイナミクスに与える影響について議論する。SrTiO₃ 基板上に作製した薄膜の場合、薄膜と基板のバンドギャップが等しいため基板への光キャリアの侵入の可能性がある。特に μs オーダーでは自由キャリアは長距離を拡散できるため、影響が大きくなると考えられる。そこで、基板の影響を明らかにするため、LSAT 基板上に作製した Rh ドープ SrTiO₃ 薄膜におけるマイクロ秒近赤外過渡吸収ダイナミクスを測定した。LSAT のバンドギャップは 4.65 eV [35]、SrTiO₃ は 3.2 eV である。両者は Type I のヘテロ接合を形成するため、LSAT 基板への光キャリアの移動は無視できる。

図 12(a)は、LSAT 基板を光励起した際に観測された 1.58 eV の過渡吸収ダイナミクスである。観測された誘導吸収は伝導帯からの遷移であると考えられる。LSAT の過渡吸収の緩和は 2 μs と遅い。図 12(b), (c) はそれぞれ、Rh³⁺:SrTiO₃、Rh⁴⁺:SrTiO₃ 薄膜の過渡吸収ダイナミクスである。LSAT 基板のダイナミクスとは明らかに寿命が異なるため、LSAT 基板への光キャリアの侵入は起きていないといえる。Rh⁴⁺:SrTiO₃ 薄膜においては、LSAT 基板の場合でも 1.58 eV の誘導吸収と 1.26 eV のブリーチングが観測された。すなわち、Rh⁴⁺:SrTiO₃ の場合には、基板の種類はキャリアダイナミクスに影響しない。

Rh³⁺:SrTiO₃ においても、SrTiO₃ 基板使用時 [図 11(b)]と同様に誘導吸収が観測された。ただし、寿命が 1.1 μs とやや長寿命化した。その原因としては、LSAT 基板上に成長させる際に基板と薄膜の格子定数の違いのために欠陥が入りやすく、何らかの欠陥準位が形成されていることが考えられる。寿命の変化に関しては更なる検討が必要であるが、薄膜の作製条件などを変化させることにより明らかになると期待される。

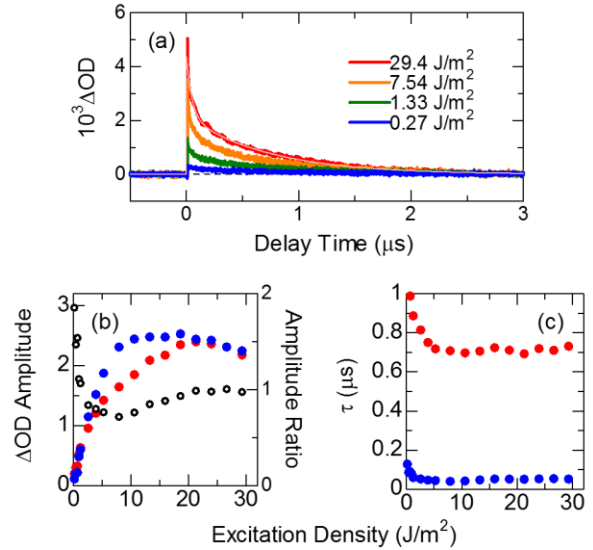


図 13 : SrTiO₃ 基板上に作製した Rh³⁺(5%):SrTiO₃ 薄膜における、1.58eV の過渡吸収ダイナミクスの励起密度依存性。(a) ダイナミクスの励起密度依存性。(b) 2 成分の振幅とその比の励起密度依存性。(c) 2 成分の寿命の励起密度依存性。

6.3.2. 励起密度依存性

図 13(a)に、SrTiO₃ 基板上に作製した Rh³⁺:SrTiO₃ 薄膜における近赤外過渡吸収ダイナミクスの励起密度依存性を示す。プローブエネルギーは 1.58 eV である。ダイナミクスには、寿命の異なる 2 つの減衰成分が観測された。そこで、2 つの指数減衰関数を用いてフィッティング解析を行った。図 13(a)の 29.4 J/m² のフィッティング結果 (ピンク線) は、実験結果をよく再現している。2 成分の寿命 τ_{fast} , τ_{slow} は、それぞれ 49 ns と 0.73 μs と評価された。

図 13(b)は、フィッティング結果から 2 成分の振幅 A_{fast} , A_{slow} を励起密度に対してプロットしたものである。いずれの成分も低密度領域 (<5 J/m²) では線形に増加した。しかし、10 J/m² (~2.4% photon/Ti site) 以上で飽和する傾向が見られた。飽和の原因としては、光励起キャリア数がトラップ準位の数を上回った可能性が考えられる。5% ドープの Rh³⁺:SrTiO₃ における Ti⁴⁺ と Rh³⁺ の価数の差をすべて酸素欠損によって補う

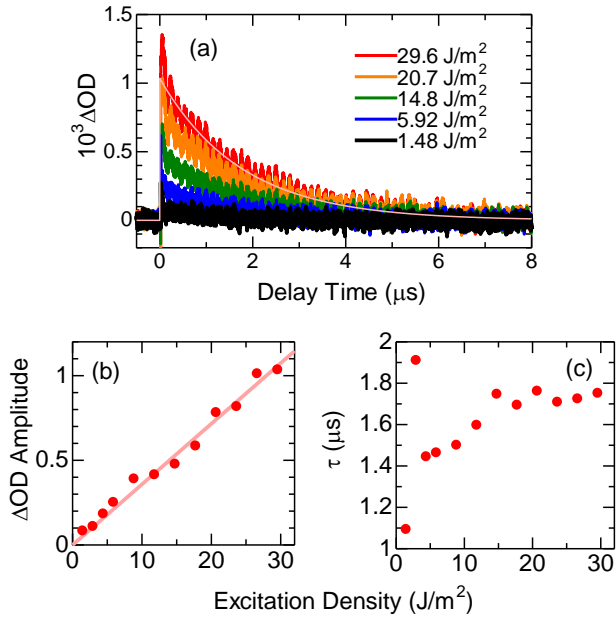


図 14: LSAT 基板上に作製した $\text{Rh}^{4+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ 薄膜における、 1.58 eV の過渡吸収ダイナミクスの励起密度依存性。(a) ダイナミクスの励起密度依存性。(b) 振幅、および (c) 寿命の励起密度依存性。

とすると、 $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ は $\text{SrTi}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_{3-0.025}$ とあらわされる。すなわち、Ti サイト数の 2.5% の酸素欠損が存在する。この値は、過渡吸収振幅が飽和する励起密度と一致する。 V_o が電子ですべて占有されると、 V_o から伝導帯への遷移を起源とする誘導吸収は飽和する。

図 13(b) の中抜き黒丸は、2 成分の比 $A_{\text{slow}}/A_{\text{fast}}$ である。低励起密度では A_{slow} が 2~3 倍大きい。しかし、励起密度の増加にしたがって A_{fast} が相対的に大きくなり、 8.0 J/m^2 ($\sim 1.8\%$ photon/Ti site) で最小値 0.8 をとった。高励起密度では、両者はほぼ等しくなった。2 つの寿命の異なる減衰成分が存在することから、2 種類のトラップ準位が存在すると考えられる。ドーピングによって新たに生成された酸素欠陥準位がその有力な候補である。ただし、酸素欠損によって形成される準位のエネルギーについては議論がある [29,33,34]。また、低エネルギーにおける振幅比から、

寿命 τ_{slow} のトラップ準位のほうが寿命 τ_{fast} の準位より電子をトラップしやすいといえる。実際の光触媒反応は、太陽光などの非常に低い励起密度の光源で起こるため、 τ_{slow} のトラップ準位が重要な役割を果たしていると考えられる。

図 13(c) は、 τ_{fast} , τ_{slow} の励起密度依存性である。両者は励起密度の増加に伴って減少した。 A_{fast} , A_{slow} の飽和とともに、それぞれ $\sim 50 \text{ ns}$, $\sim 0.7 \mu\text{s}$ の一定値に収束した。周囲のトラップ準位が電子で占有させることにより、再結合しやすくなることが示唆される。なお、 1.26 eV プローブにおいても、同様の励起密度依存性が得られた。また、LSAT 基板の試料においても同様であった。

次に、 $\text{Rh}^{4+}:\text{SrTiO}_3$ 薄膜の近赤外過渡吸収の励起密度依存性について議論する。図 14(a) に、 $\text{Rh}^{4+}:\text{SrTiO}_3$ 薄膜 (LSAT 基板) における近赤外過渡吸収ダイナミクスの励起密度依存性を示す。図 14(a) でピンク色で示された線は、単一の指数減衰成分による最小二乗フィッティングの結果であり、実験結果をよく再現している。図 14(b),(c) は、それぞれ解析によって得られた振幅、寿命の励起密度依存性である。寿命は、励起密度に対して徐々に増大し、 15.0 J/m^2 以上では $1.7 \mu\text{s}$ でほぼ一定となった。図 12(c) で示した結果より長寿命化している原因としては照射位置による膜質のばらつきの影響が考えられるが、更なる検証が必要である。

初期振幅は、ピンク色の線で示された比例関係でよく再現されている。最大励起密度 29.4 J/m^2 ($\sim 6.7\%$ photon/Ti site) でも振幅の飽和が見られない [図 14(b)]。電子をトラップする準位の密度が非常に高いことを示唆する。その有力な候補である Rh の非占有不純物準位は、1 サイトあたり 1 個の電子をトラップできる [7]。すなわち、5% ドープの場合 Ti サイト数の 5% の電子をトラップできる。5% を超える 6.7% photon/Ti site の励起密度においても過渡吸収が飽和しなかったことは、励起密度の小さい深部へのキャリア拡散とトラップによる可能性がある。

6.4. キャリアダイナミクスと光触媒活性

以上の実験結果をふまえ、Rh ドープ SrTiO₃ におけるキャリアダイナミクスと光触媒活性の関係について議論する。図 15 は、Rh ドープ SrTiO₃ のエネルギー準位構造とキャリアダイナミクスの模式図である。Rh⁴⁺:SrTiO₃ では、光励起された伝導帯の電子は 0.46 ps の寿命でギャップ内の非占有不純物準位にトラップされる [図 15(a)]。非常に短い寿命のため、電子の多くは表面に到達することなくトラップされてしまうと考えられる。非占有不純物準位の電子は、1 μs 程度の寿命で価電子帯の正孔と再結合する。トラップされた電子は、光触媒反応を起こす表面に到達することはできない。トラップ準位が伝導帯の底から 1.5 eV と深く、熱的に励起できないためである。なお、Rh⁴⁺:SrTiO₃ 薄膜は高い酸素分圧で作製されているため、酸素欠損の影響は少ないと考えられる。

一方、Rh³⁺:SrTiO₃ では、光励起された伝導帯の電子は 2 ps あるいは 10 ps の寿命でギャップ内の準位にトラップされる [図 15(b)]。その後、トラップされた電子は 50 ns あるいは 0.7 μs の寿命で再結合する。すなわち、トラップの種類は 2 つ存在することが示唆される。その有力な候補のひとつは酸素欠損準位である。V_O は伝導帯の底に近い位置にあるため、電子は伝導帯に熱的に励起できる。ほとんどの時間トラップされているため THz 帯の応答としては実験的には観測されないが、電子はトラップ&リリース伝導によって表面に到達しうる。酸素欠損の存在が、Rh ドープ SrTiO₃ におけるキャリアダイナミクスや光触媒活性に重要な役割を果たしていることが示唆される。

SrTiO₃ には、さまざまな元素を不純物としてドーピングすることが可能である。そこで、光キャリアダイナミクスの観点から、光触媒性能向上のために SrTiO₃ にドーピングする元素の満たすべき条件として以下の 3 点について考察する。

①まず、バンドギャップの中心近くに非占有準位を形成しないことがあげられる。非占有準位がギャップ

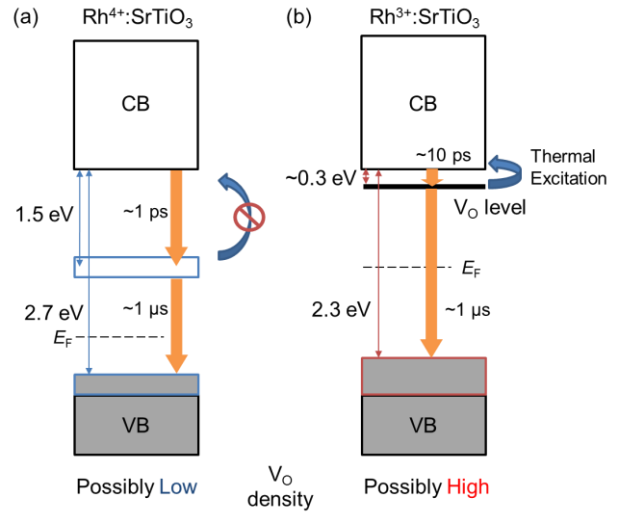


図 15: Rh:SrTiO₃ のキャリアダイナミクスの模式図。(a) Rh⁴⁺:SrTiO₃. (b) Rh³⁺:SrTiO₃. CB: 伝導帯、VB: 価電子帯。

中心に近いほど、光励起キャリアの寿命は短くなる [36]。また、トラップされた電子は熱的にトラップを抜けることができないため、表面に到達する電子数を著しく減少させる。これは、本実験の Rh⁴⁺:SrTiO₃ のギャップ内非占有不純物準位の場合に対応する。

②次に、ドーパントが浅いトラップ準位を形成することが挙げられる。Rh³⁺:SrTiO₃ の場合は酸素欠損がその役割を果たしていると考えられるが、熱的に伝導帯に励起できる程度の浅い準位は電子の表面への移動を妨げない。伝導帯の底近くに非占有状態を形成する不純物は、光触媒活性向上の有力な候補となると期待される。この観点からは、1 価の A サイトカチオンまたは 3 価の B サイトカチオンを SrTiO₃ にドーピングすることが、酸素欠損が形成されるため（電荷的中性条件を保つため）、有効であると考えられる。

③さらに、ワイドギャップの SrTiO₃ に、可視光応答性を付与し太陽光エネルギー変換効率を向上させるためには、Rh³⁺ のような価電子帯上端に占有不純物準位を形成するドーパントが好ましい。

7. 結論

本研究では、可視光応答性を有する Rh ドープ SrTiO₃ における光触媒活性と光キャリアダイナミクスの関連について調べた。THz 帯の過渡吸収分光によって自由キャリアの応答を調べた結果、光励起されたキャリアは、Rh⁴⁺:SrTiO₃ の場合 1 ps 以内、Rh³⁺:SrTiO₃ の場合 10 ps 程度で THz 帯の過渡光学応答を失う、すなわちバンドギャップ内のトラップ準位に捕捉されることが明らかになった。近赤外過渡吸収分光の結果から、Rh⁴⁺:SrTiO₃ の光励起キャリアは、ギャップ内に存在する空の不純物準位にトラップされることを示す結果を得た。この不純物準位は伝導帯の底から 1.5 eV と深いエネルギー準位に存在するため、一度トラップされたキャリアは熱的に伝導帯に励起されることができず、光触媒反応に寄与しない。一方、Rh³⁺:SrTiO₃ においては、化学量論的に多数存在すると考えられる酸素欠損準位が電子をトラップすると考えられる。酸素欠損準位は比較的浅いトラップであるため、電子はトラップ&リリース伝導によって伝導でき、光触媒反応が起こる表面に到達しうる。つまり、光キャリアダイナミクスの観点からは、Rh⁴⁺:SrTiO₃ と Rh³⁺:SrTiO₃ の光触媒活性の顕著な違いは、バンドギャップ内のトラップ準位の深さに起因していることが強く示唆される。

8. 今後の展望

今後、本物質における光キャリアダイナミクスをより詳細に明らかにするためには、中赤外域 (0.2 eV 程度) における過渡吸収分光を用いたキャリアダイナミクスの観測が重要であると考えられる。光キャリア励起による中赤外域の過渡吸収変化を観測することによって、Rh³⁺:SrTiO₃ における電子トラップ準位の性質が明らかになると期待される。

遷移金属酸化物の薄膜は、さまざまなパラメータを系統的に制御することが可能であり、光触媒の物性やメカニズムを解明するために有用であると考えられ

る。また、今回用いた評価手法は、光キャリアダイナミクスを直接観測できることから、種々の光触媒の反応特性を理解する上で重要な情報を与える。過渡吸収分光によるキャリアダイナミクスの解明によって、光触媒の原理解明とともに、物質開発の新たな指針が得られると期待される。

9. 謝辞

指導教員である岡本教授、貴田准教授ならびにリップマー准教授には、研究の折々で貴重な議論をさせていただき、数多くの助言もいただきました。岡本・貴田研究室助教の矢田祐之 博士には、THz 過渡吸収分光の方法について助言をいただきました。末筆ながら、このような貴重な機会を与えていただいた MERIT プログラムの先生方にも心より感謝申し上げます。

10. 参考文献

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [2] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **20**, 35 (2008).
- [3] A. Kudo, and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
- [4] R. Konta, T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8992 (2004).
- [5] H. Neckel, and D. Labs, *Solar Phys.* **90**, 205 (1984).
- [6] S. Kawasaki, K. Nakatsuji, J. Yoshinobu, F. Komori, R. Takahashi, M. Lippmaa, K. Mase and A. Kudo, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 033910 (2012).
- [7] S. Kawasaki, K. Akagi, K. Nakatsuji, S. Yamamoto, I. Matsuda, Y. Harada, J. Yoshinobu, F. Komori, R. Takahashi, M. Lippmaa, C. Sakai, H. Niwa, M. Oshima, K. Iwashina and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24445 (2012).
- [8] H. P. Maruska and A. K. Ghosh, *Sol. Energy Mater.*, **1**, 237 (1979).

- [9] R. U. E. t Lam, L. G. J. de Haart, A. W. Wiersma, G. Blasse, A. H. A. Tinnemans and A. Mackor, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1593 (1981).
- [10] T. Ishii, H. Kato and A. Kudo, *J. Photochem. Photobiol., A*, **163**, 181 (2004).
- [11] S. W. Bae, P. H. Borse and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 104107 (2008).
- [12] T. Takata and K. Domen, *J. Chem. Lett. C* **113**, 19386 (2009).
- [13] D. Wang, J. Ye, T. Kako, and T. Kimura, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15824 (2006).
- [14] H.-C. Chen, C.-W. Huang, J. Wu, and S.-T. Lin, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7897 (2012).
- [15] K. Furuhashi, Q. Jia, A. Kudo, and H. Onishi, *J. Phys. Chem. C* **117**, 19101 (2013).
- [16] M. Misra, K. Kotani, I. Katayama, H. Murakami, and M. Tonouchi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182909 (2005).
- [17] T. Kiwa, and M. Tonouchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L38 (2001).
- [18] M. Dressel, *Electrodynamics of Solids*, Cambridge University Press (2002).
- [19] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 543 (2011).
- [20] K. Y. Kim, J. H. Glowina, A. J. Taylor, and G. Rodriguez, *Opt. Express* **15**, 4577 (2007).
- [21] M. Kress, T. Löffler, S. Eden, M. Thomson, and H. G. Roskos, *Opt. Lett.* **29**, 1120 (2004).
- [22] Q. Wu, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1604 (1996).
- [23] Q. Wu, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1784 (1997).
- [24] Q. Wu, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1285 (1997).
- [25] M. I. Cohen and R. F. Blunt, *Phys. Rev.* **168**, 929 (1968).
- [26] D. Bäuerle, W. Braun, V. Saile, G. Sprüssel, and E. E. Koch, *Z. Physik B* **29**, 179 (1978).
- [27] E. Hendry, M. Koeberg, J. Pijpers, and M. Bonn, *Phys. Rev. B* **75**, 233202 (2007).
- [28] A. Saeki, S. Seki, T. Takenobu, Y. Iwasa, and S. Tagawa, *Adv. Mater.* **20**, 920 (2008).
- [29] C. Lee, J. Destry, and J. L. Brebner, *Phys. Rev. B* **11**, 2299 (1975).
- [30] H. Yasuda, Y. Yamada, T. Tayagaki, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **78**, 233202 (2008).
- [31] Y. Yamada, H. Yasuda, T. Takagaki, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 247401 (2009).
- [32] Y. Kanemitsu, and Y. Yamada, *Phys. Status Solidi B* **248**, 416 (2011).
- [33] D. Ricci, G. Bano, and G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **68**, 224105 (2003).
- [34] Z. Hou, and K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 114704 (2010).
- [35] H. B.-Qing, W. X-Ming, Z. Tang, Z. Z-Yuan, W. Xing, and C. X-Long, *Chinese Phys. Lett.* **18** 278 (2001).
- [36] W. Shockley and W. T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).

Dopant Effect on Photocarrier Lifetime in Rh-doped SrTiO₃ Thin Film Photocatalyst

Seiji Kawasaki¹ and Masato Sotome²

¹ *Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan*

e-mail: skawasaki@issp.u-tokyo.ac.jp

² *Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan*

e-mail: soutome@okalab.k.u-tokyo.ac.jp

In the water splitting by photocatalyst, photo-excited electrons and holes reduce and oxidize water to hydrogen and oxygen, respectively. Recently, photocatalytic activity was reported on transition-metal-doped SrTiO₃ thin films. In particular, Rh³⁺:SrTiO₃ shows high photocatalytic activity, while Rh⁴⁺:SrTiO₃ becomes photocatalytically inert. To clarify the origin, we evaluated the dopant effects on the photocarrier lifetime and dynamics by transient absorption spectroscopy. Results of the terahertz transient absorption spectroscopy indicated that photoexcited electrons by ultraviolet light (4.65 eV) are trapped by in-gap states in ~1 ps for Rh⁴⁺:SrTiO₃ and ~10 ps for Rh³⁺:SrTiO₃. Near-infrared transient absorption dynamics revealed that the trap levels are unoccupied midgap Rh⁴⁺ states (~1.5 eV) and oxygen vacancy levels V_O (~0.3 eV) for Rh⁴⁺:SrTiO₃ and Rh³⁺:SrTiO₃, respectively. Trapped electrons in the shallow V_O can be thermally excited to the conduction band and reach the surface catalytic sites. The difference of photocatalytic activity in Rh-doped SrTiO₃ should be ascribed to the difference in the deepness of electron trap levels.

1. About the Authors

Seiji Kawasaki: he has studied on Rh-doped SrTiO₃ visible-light-driven photocatalyst thin films. In particular, he discussed dopant effects on the photocatalytic activity of SrTiO₃ thin films for various dopants in his master thesis. Judging from the results so far, he proposed that the dopant-induced levels play crucial roles in the photocatalytic activity, since the photocarrier lifetime should be strongly influenced by the dopant levels.

Masato Sotome: his major is solid state spectroscopy experiment. His current research is on the time- and space-resolved ultrafast spectroscopy using femtosecond laser pulses. He has developed a new ferroelectric domain imaging method using emission of terahertz waves via femtosecond laser irradiation. He has learned various spectroscopic techniques for the evaluation of photocarrier lifetime and dynamics in semiconductors so far.

2. Research History

This research was proposed by SK to MS through the discussions in MERIT camp and MERIT colloquium. We aimed to reveal the relation between dopant effects on photocarrier lifetime and photocatalyst activity by ultrafast spectroscopies. In addition, we expected that it would be a valuable experience to cooperate with researchers in the different fields of photocatalyst (SK) and solid state spectroscopy (MS). We cultivated a new point of view needed for future leaders in materials science through the close collaboration of chemist and physicist.

Sample fabrication was mainly conducted by SK, while the spectroscopic experiments were mainly performed by MS. We deepened discussions through the several times of sample fabrication and evaluation.

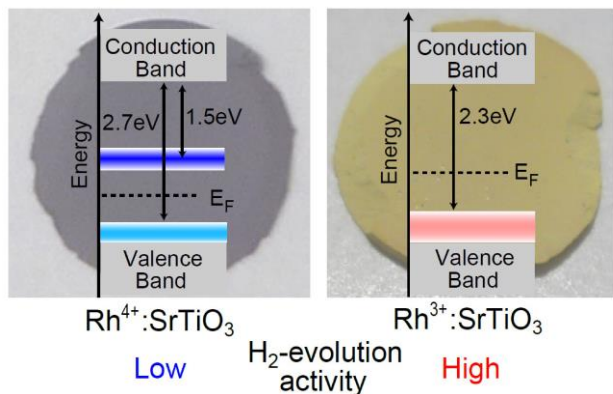


Figure 1: Energy level structure of Rh-doped SrTiO₃ [7]. The background pictures are powder samples.

3. Introduction

Photocatalytic water splitting offers a way for harvesting solar energy by producing hydrogen from water. In the water splitting by photocatalyst, photo-excited electrons and holes reduce and oxidize water to hydrogen and oxygen, respectively [1-3]. Such photocatalytic water splitting has been investigated in various semiconductors with large band gap energy, which exceeds the oxidation-reduction potential of water. Among them, titanate such as TiO₂ and SrTiO₃ shows high photocatalytic activity [1,4]. However, the large band gap energy (3.2 eV in SrTiO₃) is a disadvantage for the efficient conversion of solar energy, which is mainly distributed in visible region [5]. Owing to the optical transparency to visible light, only 6.8% of solar energy can be used in water splitting by non-doped SrTiO₃.

Impurity doping in wide band gap semiconductors induces in-gap occupied states. The dopant-induced in-gap states effectively reduce the band gap energy, and enable the excitation of electron-hole pairs by visible light illumination. This strategy has been widely applied for various wide-gap semiconductors to enhance the responsivity to visible light [2,3]. One of the authors (SK) has investigated the dopant effects in SrTiO₃ with the dopant of transition metal elements such as Rh and Ir [6].

In the study, epitaxial thin films were fabricated by pulse laser deposition [6,7]. The valence of the dopant (+3 or +4) was controlled by the oxygen pressure in the growth process. Figure 1 shows the energy level structures of Rh⁴⁺:SrTiO₃ and Rh³⁺:SrTiO₃ evaluated by soft X-ray spectroscopy [7]. Rh⁴⁺:SrTiO₃ and Rh³⁺:SrTiO₃ show purple and yellow color, respectively (Fig. 1). Because of the formation of occupied impurity levels just above the valence band maximum, photo-excitation of electron-hole pairs occurs by visible-light illumination with the photon energy of >2.7 eV for Rh⁴⁺:SrTiO₃, and >2.3 eV for Rh³⁺:SrTiO₃. However, the photocatalytic activity is strongly dependent on the Rh valence; Rh³⁺:SrTiO₃ shows high quantum efficiency of hydrogen production by water splitting, while Rh⁴⁺:SrTiO₃ becomes photocatalytically inert [7].

The photocatalytic activity strongly depends on the dopant elements and their valence in SrTiO₃ [4,8-15]. Various reasons have been proposed for the dopant-dependent activity: reduction of Ti³⁺ density by oxygen vacancies, inactivation of recombination center, and doped sites dependence [7,12-15]. However, those factors are complex and mutually correlated, experimental evaluation of the determining factors and clarification of optimum doping conditions have been difficult.

Photocarrier transport to the surface is one of the elementary processes of the photocatalytic water splitting [4]. Thus, photocatalytic activity of a material should be strongly influenced by the photocarrier lifetime and dynamics. Observation of the photocarrier dynamics by transient optical responses in various energy and time scales will reveal the origin of the dopant valence dependence of the photocatalytic activity in Rh-doped SrTiO₃.

4. Purpose

The purpose of this work is to clarify the relation between the photocarrier lifetime and the valence of the dopant (Rh^{4+} , Rh^{3+}). We aimed to reveal the origin of the dopant-dependent photocatalytic activity in Rh-doped SrTiO_3 by observation of the ultrafast photocarrier dynamics. We conducted optical-pump terahertz-probe ultrafast transient absorption spectroscopy and microsecond near-infrared transient absorption spectroscopy. Terahertz spectroscopy enables us to reveal the ultrafast free photocarrier dynamics in the conduction band with a time resolution of ~ 1 ps. Microsecond near-infrared spectroscopy provides information on the roles of in-gap states in the recombination process.

5. Experimental

5.1. Sample Fabrication

We fabricated non-doped and Rh-doped SrTiO_3 epitaxial thin films by pulse laser deposition. Thin film samples are suitable for the investigation of the intrinsic photocarrier dynamics of a material compared to the powder samples, since the undesirable effects such as grain boundaries and surface defects can be made small. In addition, we can regulate the shape and crystal quality among samples by selecting appropriate growth conditions, even if different elements are doped. Thus, epitaxial thin films are superior to powder samples for the precise control and evaluation of material properties.

SrTiO_3 substrates cannot be used for the terahertz transient absorption spectroscopy, since SrTiO_3 has high dielectric constants in terahertz region [16]. Thus, we used $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) substrates (thickness of 0.5 ± 0.05 mm, Shinkosha) for thin film samples for the terahertz spectroscopy. LSAT is transparent to the terahertz waves [17]. We controlled the Rh valence by tuning the

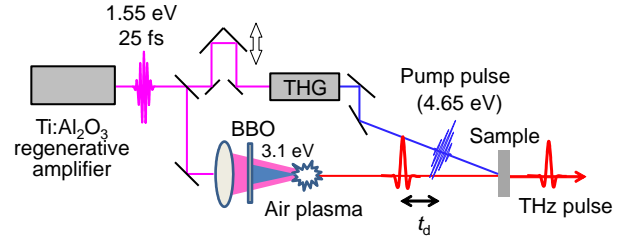


Figure 2: Schematic illustration of experimental setup of optical-pump terahertz-probe transient absorption spectroscopy. THG: Third harmonic generation.

growth condition: temperature of 700 °C and oxygen pressure of 10^{-6} Torr for $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$, 700 °C and 10^{-1} Torr for $\text{Rh}^{4+}:\text{SrTiO}_3$ [6].

5.2. Optical-pump Terahertz-probe spectroscopy

Free electrons in semiconductors show characteristic optical response (Drude response) in terahertz region (0.1-10 THz) by intraband transition [18]. Since the time resolution of ~ 1 ps can be achieved, terahertz frequency region is suitable for the observation of ultrafast photocarrier dynamics in semiconductors [19]. We conducted ultraviolet-pump terahertz-probe transient absorption spectroscopy to clarify the ps-ns dynamics of photo-excited carriers. Figure 2 shows schematic illustration of the experimental setup. Electron-hole pairs are generated by ultraviolet ultrafast laser pulse irradiation, and probed by terahertz pulses after the time delay of t_d . This method enables the observation of photocarrier dynamics in the conduction band with high time resolution (~ 1 ps). We used a Ti:Al₂O₃ regenerative amplifier system

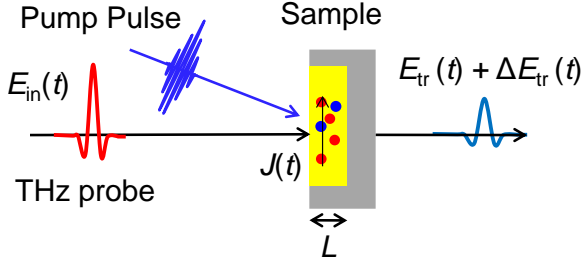


Figure 3: Schematic illustration of the measurement of terahertz transient conductivity spectrum.

(pulse power of 0.8 mJ, photon energy of 1.55 eV, pulse width of 130 fs, repetition rate of 1 kHz) as a light source.

A part of the laser pulse was used to generate the terahertz pulse. We employed laser plasma generation method. In this method, a femtosecond laser pulse is focused in air with its second harmonics generated by passing through a BBO (beta barium borate) crystal, making air molecules plasma. Electric field of the light drives free electrons in the laser-induced plasma, which generates transient current. The time variation of the current causes emission of terahertz waves [20,21].

Terahertz waves passing through the sample were detected by electro-optical (EO) sampling method. This method utilizes the Pockels effect in non-centrosymmetric crystals [22-24]. Electric field of the terahertz waves induces birefringence in an optically isotropic EO crystal by the Pockels effect. The terahertz-field-induced birefringence is probed by a femtosecond optical pulse; the polarization state of the optical pulse is changed from that without terahertz electric field by the birefringence. Since the change of the polarization angle is proportional to the terahertz electric field, we can measure the terahertz electric field by analyzing the polarization angle. Since pulse width of the sampling pulse (130 fs) is much shorter than the period of the terahertz pulse (~ 1 ps), temporal waveform of the terahertz pulse can be obtained by scanning the arrival

time of the sampling pulse. We used a 1.0-mm-thick ZnTe crystal as EO crystal.

Figure 3 shows schematic illustration of the measurement of the terahertz transient optical conductivity spectrum. To observe the transient light absorption by photo-generated carriers, we measured the temporal waveforms of the terahertz electric field with and without the pump light, and obtained the amplitude difference $\Delta E_{tr}(t)$. Third harmonics (4.65 eV) of the laser pulse was used as the pump pulse. Since the penetration depth of the pump pulse [$L = 25$ nm (Refs. 25,26)] is much shorter than the wavelength of the terahertz waves, the transient complex optical conductivity $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)$ is given by [27]

$$\Delta\tilde{\sigma}(\omega) = -\frac{2\epsilon_0 c \sqrt{\epsilon} \Delta E_{tr}(\omega)}{L E_{tr}(\omega)}, \quad (1)$$

where, ϵ_0 is permittivity of vacuum, c is the speed of light in vacuum, and $\epsilon \sim 200$ (Refs. 16) is the dielectric constant of SrTiO₃ in terahertz region. Since the arrival time of the pump pulse can be controlled by a delay stage (Fig. 2), this method enables us to obtain $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)$ after t_d . All the experiments were conducted at room temperature. The spectrum measurements were performed in dried air box to eliminate the absorption of terahertz waves by water vapor.

5.3. Microsecond Near-infrared Transient Absorption Spectroscopy

The pump-probe spectroscopy using femtosecond laser pulses enables the evaluation of ultrafast photocarrier dynamics with high temporal resolution. However, the measureable time range is limited by the length of the mechanical delay stage, which is typically < 10 ns.

In order to reveal the photocarrier dynamics after 10 ns, we performed transient absorption spectroscopy using continuous wave near-infrared light from a semiconductor

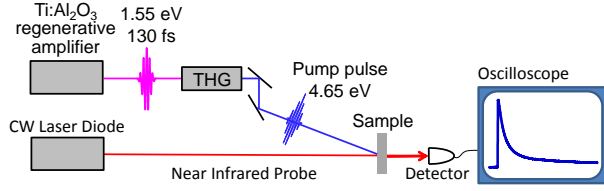


Figure 4: Schematic illustration of the microsecond near-infrared transient absorption spectroscopy. CW: continuous wave.

laser diode [28]. Figure 4 shows the schematic illustration of the experimental setup. We irradiated the pump pulse on the sample monitoring the intensity of the transmitted probe laser light. Photo-induced change of the transmittance was recorded by an oscilloscope. The pump pulse was the third harmonics (4.65 eV) of the femtosecond laser (1.55 eV) as in the terahertz transient spectroscopy. The probe photon energies were 1.58 eV and 1.26 eV. Time resolution of this measurement was evaluated to be 3 ns, which is determined by the response time of the electronic circuit (detector, signal amplifier, and oscilloscope).

6. Results and Discussion

6.1. Optical Spectra

Figure 5(a) shows transmittance spectra of Rh-doped 400-nm-thick SrTiO_3 thin films deposited on SrTiO_3 substrate. SrTiO_3 substrate is transparent to visible light, because its band gap is 3.2 eV [25]. Thus, the decrease of transmittance below the band gap energy is due to reflection at the air interfaces. Rh-doping caused decrease of transmittance in the visible region as shown by the purple (Rh^{4+}) and yellow (Rh^{3+}) lines in Fig. 5(a). The absorption coefficient α spectra of the thin films can be calculated from the transmittance changes, because there is no impedance mismatch between the thin films and the substrate.

Figure 5(b) shows calculated α spectra of the Rh-doped films. α spectra agree well with the previous study [7] for

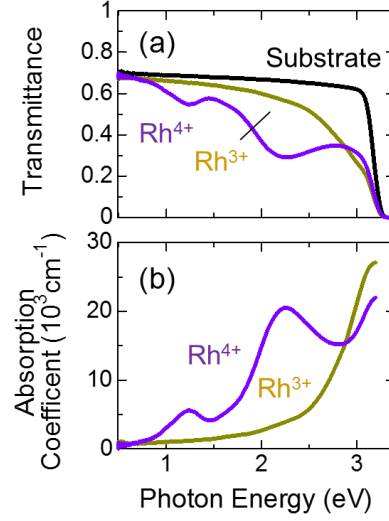


Figure 5: (a) Transmittance spectra and (b) absorption coefficient spectra of Rh-doped SrTiO_3 thin films. Substrate is non-doped 0.5-mm-thick SrTiO_3 . Rh^{3+} (5%): SrTiO_3 (yellow). Rh^{4+} (5%): SrTiO_3 (purple).

both Rh^{4+} - and Rh^{3+} -doped samples. Rh^{4+} : SrTiO_3 showed broad absorption peaks centered at 1.2 eV and 2.2 eV [purple line in Fig. 5(b)]. Considering the energy level structure illustrated in Fig. 1, the absorption peak at 1.2 eV can be ascribed to the transition from the occupied in-gap state just above the valence band to the unoccupied mid-gap state ($d-d$ transition) [see Fig. 1]. The absorption at 2.2 eV may be related to the transition from the valence band maximum to the unoccupied impurity state. Increase of α above 2.7 eV should be ascribed to the transition from the occupied impurity level to the conduction band.

Regarding Rh^{3+} : SrTiO_3 , α gradually increased above the photon energy of ~ 2 eV. The impurity-induced absorption should be assigned to the transition from the occupied impurity states to the conduction band (2.3 eV). Light

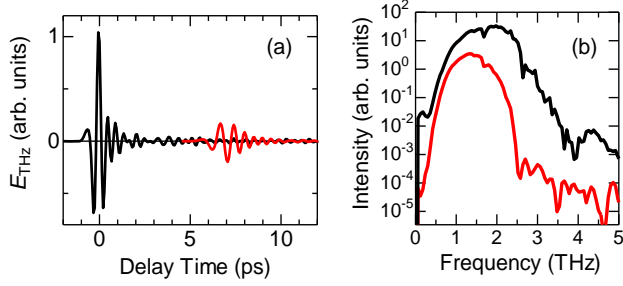


Figure 6: (a) Temporal waveform of the terahertz probe pulse without sample (black) and with $\text{Rh}^{3+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ (100 nm) on LSAT substrate (red). (b) Power spectrum of the waveform.

absorption below 2.0 eV may be related to oxygen vacancy levels. Similar midgap absorption in this wavelength region have been reported on reduced SrTiO_3 . [29].

6.2. Optical-pump Terahertz-probe spectroscopy

6.2.1. Waveform and Power Spectrum

Figure 6(a) shows the temporal waveform of the terahertz probe pulse. Terahertz waves passing through the sample (red line) showed delay of ~ 7 ps compared to the terahertz wave without sample (black line). It is due to the increase of optical path length by the LSAT substrate. Amplitude of the terahertz waves became one fifth due to the reflection loss and absorption in the LSAT substrate. We evaluated time resolution of the transient absorption measurement to be ~ 1 ps from the pulse width of the initial waveform. To evaluate the measurable frequency range in the transient spectroscopy, we performed the Fourier transform of the waveforms in Fig. 6(a). Figure 6(b) shows obtained power spectra. Compared to the initial spectra [black line in Fig 6(b)], Intensity above 2.5 THz decreased to the noise level due to the absorption by the LSAT substrate (red line) [16]. The probe pulse contains intensity in 0.5-2.5 THz (2-10 meV).

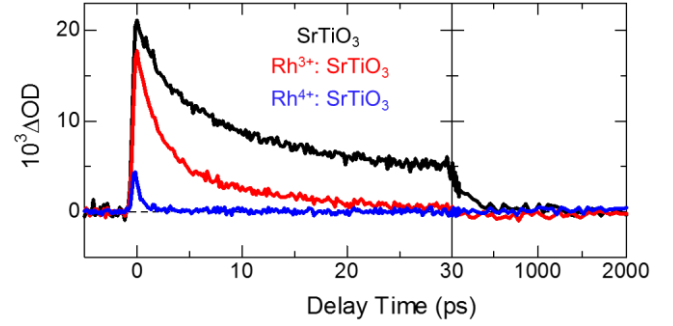


Figure 7: Transient terahertz absorption dynamics of Rh-doped SrTiO_3 thin films. Excitation density is 27.8 J/m^2 (0.062 photon/Ti site). Non-doped SrTiO_3 (black), $\text{Rh}^{3+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ (red), $\text{Rh}^{4+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ (blue). Film thickness is 100 nm.

6.2.2. Transient Terahertz Absorption Dynamics

Figure 7 shows the transient absorption dynamics in 0.5-2.5 THz for non-doped SrTiO_3 , and $\text{Rh}^{3+}(5\%):\text{SrTiO}_3$, and $\text{Rh}^{4+}(5\%):\text{SrTiO}_3$. The optical density change ΔOD was measured at the peak of the terahertz waveform scanning the pump-probe delay t_d . After the photocarrier generation at 0 ps, ΔOD increased in all the samples. Photo-induced absorption (PIA) in the terahertz frequency region can be interpreted as intraband transition of free electrons in the conduction band [18]. However, the amplitude and the decay time depend on the valence of the dopant. Two decay processes with a lifetime of 2 ps and 10 ps can be discerned for the dynamics in $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$. ΔOD at 0 ps is close to that of the non-doped thin film. Thus, most of the photo-excited electrons reach conduction band minimum exhalting excessive energy to phonons. In contrast, the ΔOD signal became almost zero only 1 ps after laser irradiation for $\text{Rh}^{4+}:\text{SrTiO}_3$. The result of least square fitting by an exponential decay considering the finite time resolution (~ 1 ps) suggests that the initial value $\Delta \text{OD}_0 = 0.008$, and the lifetime τ is $\tau = 0.46$ ps.

This indicates that electron trapping or recombination process becomes very fast (<1 ps) in $\text{Rh}^{4+}:\text{SrTiO}_3$.

ΔOD signal in non-doped SrTiO_3 decreased one third of the initial value at 30 ps (Fig. 7). Previous studies on photoluminescence of non-doped SrTiO_3 evaluated the carrier recombination time to be 60 ns [30,31]. One possible reason for the short electron lifetime on the conduction band minimum is the electron trapping by oxygen vacancy levels (V_{O}). The non-doped SrTiO_3 thin film was deposited with growth temperature of 700 °C and oxygen pressure of 10^{-6} Torr. The low oxygen pressure induces high V_{O} density [12]. The other reason may be electron trapping by lattice defect levels. SrTiO_3 thin films on LSAT substrate may have defect levels since there is slight lattice mismatch (0.95%) between the substrate and the thin film. The electron lifetime on the conduction band will approach to 60 ns if appropriate growth condition minimizes the number of those trap levels.

6.2.3. Excitation Density Dependence

Figure 8(a) shows the excitation density dependence of the terahertz ΔOD dynamics in the $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ thin film. As the excitation density increased, the ΔOD amplitude became larger, since the number of the photo-excited electrons is proportional to the excitation density. We observed two exponential decay components with a lifetime of ~ 2 ps and ~ 10 ps for all excitation densities. To clarify the excitation density dependences of the two components in detail, we performed least square fitting of the ΔOD dynamics by the sum of two exponential decay functions. This well reproduces the ΔOD dynamics of 27.8 J/m^2 as shown as the pink line [Fig. 8(a)].

Figure 8(b) presents the excitation density dependence of the initial ΔOD amplitude of the two components. Linear fits well reproduce the results as indicated by solid lines in the Fig. 8(b).

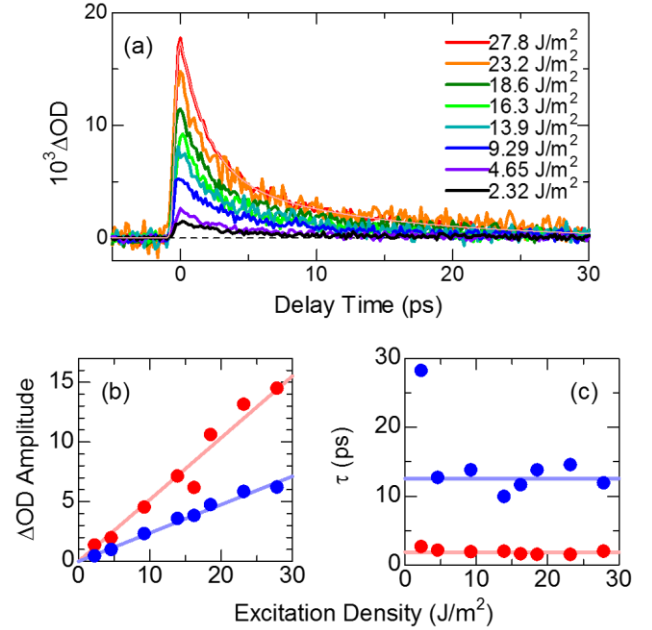


Figure 8: Excitation density dependence of the terahertz photo-induced absorption (PIA) dynamics in $\text{Rh}^{3+}(\text{5\%}):\text{SrTiO}_3$ thin film. (a) PIA dynamics for various excitation densities. Pink line is the least square fitting for the dynamics of 27.8 J/m^2 by two exponential decays. (b) ΔOD amplitude of long (red) and short (blue) lifetime components. Solid lines are linear fits. (c) Excitation density dependence of the two decay components. The solid lines are only guides to the eye.

Figure 8(c) shows the excitation density dependence of the decay time of the two components. The previous study on photoluminescence of non-doped SrTiO_3 clarified that the recombination time of electrons in conduction band and holes strongly depends on the excitation density [32]. The carrier density n dependence of the recombination time τ becomes $\tau \propto 1/n^2$ for $n > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, since the Auger recombination process becomes dominant above $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [32]. The maximum excitation density of our experiment (27.8 J/m^2) corresponds to $n = 1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Thus, it is possible that the Auger recombination time fall to the order of 1-10 ps. However, both of the observed

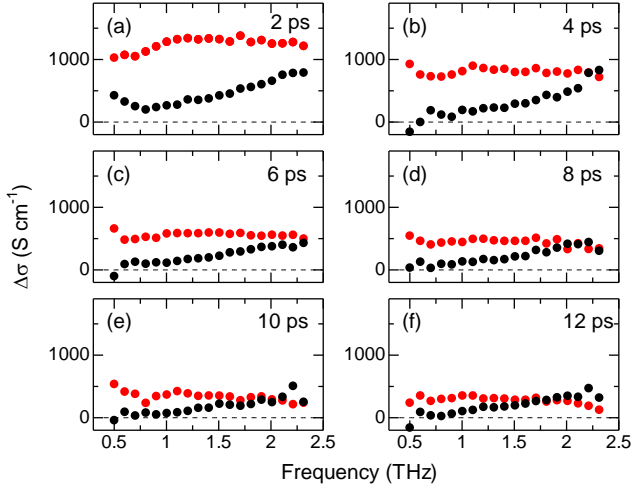


Figure 9: (a)-(f) Transient complex optical conductivity spectra of $\text{Rh}^{3+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ thin film with a pump-probe delay of 2, 4, 6, 8, 10, and 12 ps, respectively. Excitation density is 16.3 J/m^2 . Real and imaginary part are indicated by red and black circles, respectively.

lifetimes were constant up to $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [Fig. 8(c)]. Thus, the origin of the two signal decay cannot be explained by Auger recombination, but should be related to electron trapping by midgap states.

The characteristics of the photocarrier can be discussed by transient absorption spectra. Figure 9(a)-(f) show $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)$ spectra of $\text{Rh}^{3+}(5%):\text{SrTiO}_3$ at 16.3 J/m^2 (3.6% photon/Ti site) with $t_d = 2, 4, 6, 8, 10,$ and 12 ps , respectively. Real part of $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)$ spectrum at 2 ps kept constant positive value, while the imaginary part increased with frequency [Fig. 9(a)]. Such a spectrum can be qualitatively explained by the Drude model, which describes the optical response of free carriers [19]:

$$\tilde{\sigma}_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\Gamma} \frac{1}{1 - i\omega/\Gamma}, \quad (2)$$

where, Γ is damping constant, ω_p is plasma frequency. In the later time, amplitude of the real part decreased keeping the flat spectral shape. This corresponds to the ΔOD dynamics and the decrease of the free electrons. The

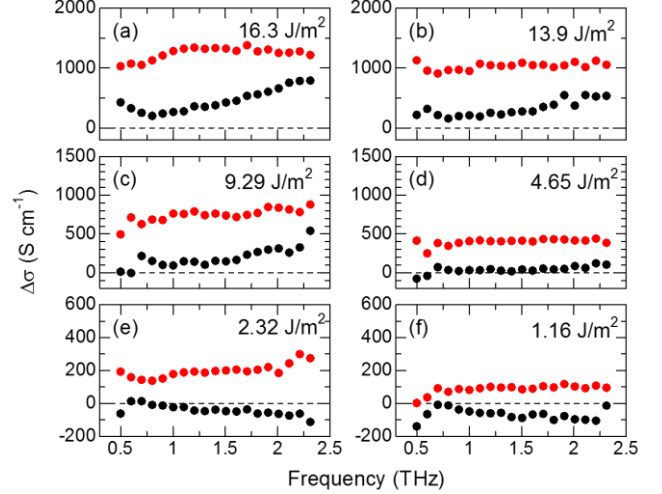


Figure 10: (a)-(f) Transient complex optical conductivity spectra ($t_d = 2 \text{ ps}$) of $\text{Rh}^{3+}(5%):\text{SrTiO}_3$ thin film with a excitation density of 16.3, 13.9, 9.29, 4.65, 2.32, 1.16 J/m^2 , respectively. Real and imaginary part are indicated by red and black circles, respectively.

imaginary part spectra became small with time relatively slowly compared to the real part. As a result, the real and imaginary parts crossed each other in the measured spectral window (0.5-2.5 THz) in $t_d > 8 \text{ ps}$ [Fig. 9(d)-(f)]. The crossing frequency corresponds to Γ in the Drude model [eq. (2)]. Therefore, carrier scattering rate monotonically decreases with time and becomes $\sim 2.0 \text{ THz}$ after 8 ps. Such a carrier density dependent scattering rate was reported in Si and TiO_2 [27]. There are three possible reasons. One is decrease of the carrier-carrier scattering rate with the dilution of free carriers as in the case of Si and TiO_2 [27]. Secondly, decline in carrier density makes Fermi energy decrease, resulting in the slower Fermi velocity and lower photon scattering rate. Thirdly, it should be noted that electron trapping by midgap states occurs in the highly doped SrTiO_3 . If the electron traps are positively charged, electron trapping (free carrier reduction) neutralizes the trap, resulting in the decrease of the ionized impurity scattering rate.

Influences of trap levels on the $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)$ spectra can be evaluated by the excitation density dependence of the spectra. Figure 10 shows excitation density dependence of the $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)$ spectra of $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ at 2 ps. In the higher excitation densities [Fig. 10(a),(b)], the imaginary part increased with frequency, while the real part shows flat spectra. The results are in good qualitative agreement with the Drude model [eq. (2)]. In lower excitation densities, spectra of the imaginary part became flat and finally decreasing spectral shapes [Fig. 10(c)-(f)]. Nevertheless, the real part kept the flat spectral shape. Those spectra cannot be explained by the simple Drude model. Such a negative imaginary part may be ascribed to photo-induced absorption in mid-infrared region. The tail of the absorption could be observed in the terahertz region. Those spectral changes suggest that there are a certain number of electrons trapped by midgap states within 2 ps for $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$. Mid-infrared transient absorption spectroscopy will reveal the origin of the $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)$ spectra.

6.3. Near-infrared Transient Absorption

6.3.1. Transient Absorption Dynamics

Figure 11 shows time evolution of the near-infrared transient absorption in Rh-doped SrTiO_3 thin films. We also measured the dynamics in the non-doped SrTiO_3 substrate to evaluate the lifetime of carriers in the substrate [Fig. 11(a)]. Photo-induced absorption was observed at 1.58 eV with a decay time of ~ 30 ns in the non-doped SrTiO_3 substrate. This decay time agrees well with the electron-hole recombination time (~ 60 ns) revealed by photoluminescence [32]. The slight difference may be attributed to the excitation photon energy; higher photon energy results in shorter lifetime [32]. The absorption increase should be due to the intraband transition of free electrons, since the non-doped SrTiO_3 has low density of electron traps.

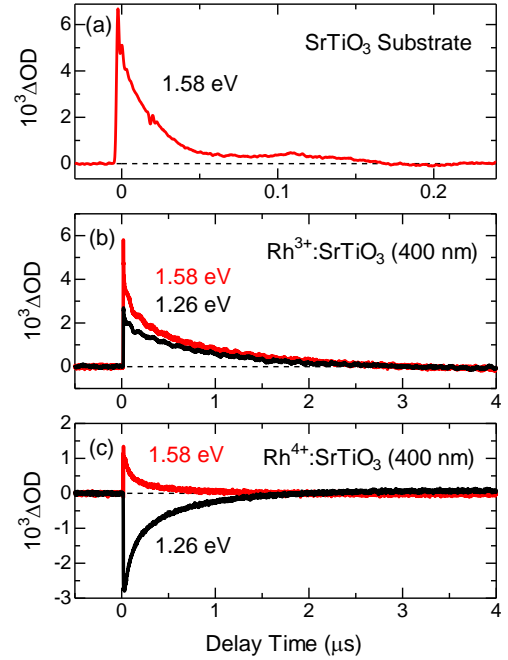


Figure 11: Transient absorption of (a) SrTiO_3 substrate, (b) $\text{Rh}^{3+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ (400 nm), and (c) $\text{Rh}^{4+}(5\%):\text{SrTiO}_3$ (400 nm) on SrTiO_3 substrate. Excitation density is 29.7 J/m^2 .

Figure 11(b) presents the transient absorption dynamics of $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ on SrTiO_3 substrate. Since the thickness of the film (400 nm) is much longer than the penetration depth of the pump light ($L = 25$ nm), we can ignore the direct photoexcitation of the substrate. After the photoexcitation, ΔOD increased for both 1.26 eV and 1.58 eV. The decay time is $\sim 0.7 \mu\text{s}$, which is much longer than that in the SrTiO_3 substrate. The decay time difference indicates that the ΔOD increase in $\text{Rh}^{3+}:\text{SrTiO}_3$ is not due to thermal effects, but due to photoexcited carriers. This result clearly shows that the photo-generated electrons are trapped by midgap states up to $\sim 0.7 \mu\text{s}$. The energy of the trap levels from the conduction band minimum may be within 1.26 eV, because PIA was observed at 1.26 eV. Those PIA should be attributed to the transition from the trap levels to the conduction band.

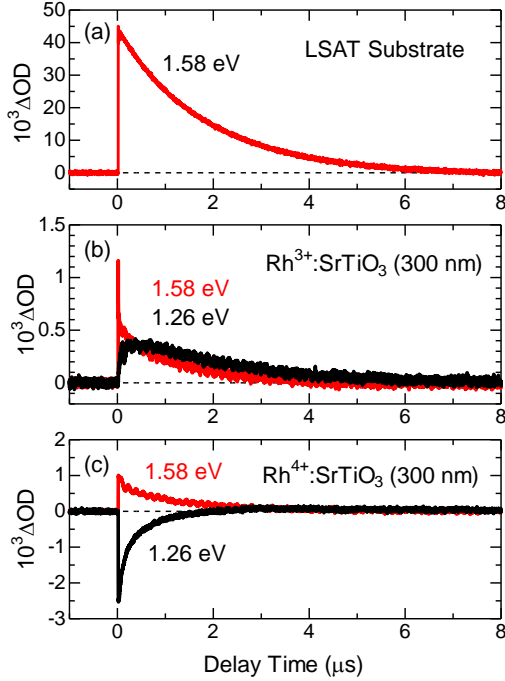


Figure 12: Transient absorption of (a) LSAT substrate, (b) Rh^{3+} (5%): SrTiO_3 (300 nm), and (c) Rh^{4+} (5%): SrTiO_3 (300 nm) on LSAT substrate. Excitation density is 29.7 J/m^2 .

A candidate for the electron trap in Rh^{3+} : SrTiO_3 is oxygen vacancy. Since Rh^{3+} substitutes Ti^{4+} site, oxygen vacancies should compensate the charge. Stoichiometrically, the number of oxygen vacancy is half of the number of Rh^{3+} ions. Oxygen vacancies generate unoccupied midgap states V_O . Experimental and theoretical studies showed that V_O energy is $\sim 0.3 \text{ eV}$ below the conduction band minimum [29,33,34], thus photo-excited electrons will be trapped by V_O .

Figure 11(c) shows the near-infrared ΔOD dynamics of Rh^{4+} : SrTiO_3 . We observed ΔOD increase (PIA) and decrease (absorption bleaching) for 1.58 eV and 1.26 eV , respectively. The decay time of the signals was $0.27 \mu\text{s}$. This result indicates that the photo-generated electrons fall to midgap levels, and recombine with holes in $\sim 0.27 \mu\text{s}$. The energy level structure of Rh^{4+} : SrTiO_3 (Fig. 1) suggests that

the midgap impurity level is the electron trap. In this case, the experimental results are explained as follows. Photon energy of 1.26 eV just corresponds to the transition from the occupied impurity levels to the unoccupied impurity levels (Fig. 1). 1.58 eV is the resonant energy of the transition from the unoccupied midgap states to the conduction band minimum. As the occupation number of the midgap states increases by the photocarrier trapping, the probability of the optical transitions to the midgap states ($\sim 1.2 \text{ eV}$) decreases. In contrast, optical transition from the states ($\sim 1.5 \text{ eV}$) appears. Since both signals decay with the recombination of the electrons and holes, the PIA and bleaching signals have the same decay time.

Next, we discuss the substrate effect on the photocarrier dynamics. Carrier diffusion to the substrate may occur when the thin film is deposited on SrTiO_3 with the same band gap energy. Free carriers possibly diffuse long distances in microseconds. To clarify the substrate effects on the carrier dynamics, we also measured the microsecond near-infrared ΔOD dynamics of the thin films on LSAT substrate. The band gap energy of LSAT is 4.65 eV [35], while that of SrTiO_3 is 3.2 eV . Photocarrier diffusion into LSAT substrate can be ignored, since LSAT and SrTiO_3 form a type-I heterointerface.

Figure 12 shows the near-infrared ΔOD dynamics of Rh -doped SrTiO_3 thin film on LSAT substrate. Photocarrier lifetime in LSAT substrate was $\sim 2 \mu\text{s}$ [Fig. 12(a)]. ΔOD dynamics of Rh^{3+} : SrTiO_3 [Fig. 12(b)] and Rh^{4+} : SrTiO_3 [Fig. 12(c)] are different in decay time with that of LSAT substrate, thus photocarrier diffusion into the substrate can be ignored. The amplitude, decay time ($0.28 \mu\text{s}$) and sign of the dynamics of Rh^{4+} : SrTiO_3 [Fig. 12(c)] are in good agreement with the sample on SrTiO_3 substrate [Fig. 11(c)]. This result indicates that the photocarrier dynamics in Rh^{4+} : SrTiO_3 is not influenced by the substrate, possibly due

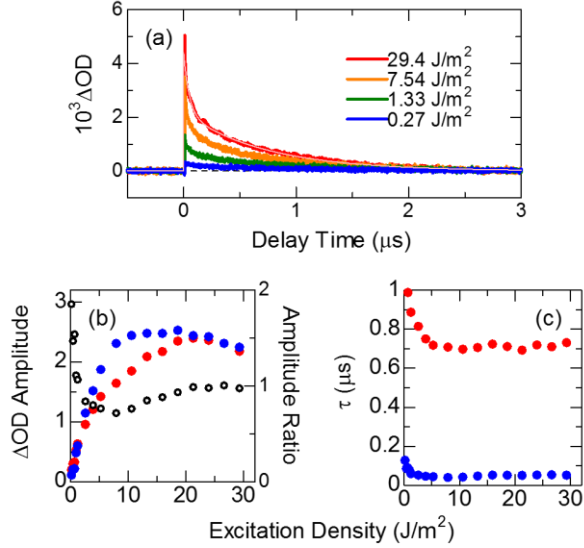


Figure 13: (a) excitation density dependence of the ΔOD dynamics of the $Rh^{3+}(5\%):SrTiO_3$ thin film on $SrTiO_3$ at 1.58 eV. Excitation density dependence of (b) ΔOD amplitude and (c) decay time. Red and blue circles represent the slow and fast components, respectively. Open circle is amplitude ratio.

to the immediate electron trapping within the photo-excited region.

Photo-induced absorption was also observed in $Rh^{3+}:SrTiO_3$ on LSAT substrate [Fig. 12(b)] for both 1.26 eV and 1.58 eV as that on $SrTiO_3$ [Fig. 11(b)]. However, the decay time in LSAT became $\sim 1.1 \mu s$, while it is $\sim 0.7 \mu s$ in $SrTiO_3$ [Fig. 11(b)]. A possible reason is electron trapping by defect levels induced by the lattice mismatch between the thin film and the substrate. Growth condition control may provide detailed information on the lifetime difference.

6.3.2. Excitation Density Dependence

Figure 13(a) shows excitation density dependence of the ΔOD dynamics of the $Rh^{3+}:SrTiO_3$ thin film on $SrTiO_3$ at 1.58 eV. Two decay components were discerned in the observed dynamics. We performed least square fitting by double exponential decay functions. This model well

reproduced the result at $29.4 J/m^2$ as shown in the pink line in Fig. 13(a). The decay time τ_{fast} and τ_{slow} were 49 ns and $0.73 \mu s$, respectively. In Fig. 13(b), we plot amplitude of the two decay components A_{fast} and A_{slow} from the fitting results. In the low excitation regime ($< 5 J/m^2$), they increased linearly, but saturated above $10 J/m^2$ ($\sim 2.4\%$ photon/Ti site). The high excitation density comparable to the doping density may cause total occupation of the trap levels, resulting in the saturation of PIA. If the valence difference of Ti^{4+} and Rh^{3+} are compensated only by oxygen vacancies, 5% doped $Rh^{3+}:SrTiO_3$ is expressed as $SrTi_{0.95}Rh_{0.05}O_{3-0.025}$. Namely, the oxygen vacancy density is 2.5% of the number of Ti sites. This density just corresponds to the excitation density of the ΔOD saturation. This supports the view that the electron traps in $Rh^{3+}:SrTiO_3$ is V_O levels.

Black open circles in Fig. 13(b) represent the amplitude ratio $R = A_{slow}/A_{fast}$. R is 2~3 below $5 J/m^2$, while it decreases with the excitation density and took its minimum 0.8 at $8.0 J/m^2$ ($\sim 1.8\%$ photon/Ti site). In the saturation region, R was constant ($R \sim 1$). The two decay processes suggest that there are two trap levels with different lifetimes. As discussed above, oxygen vacancies probably generate those levels. However, there is controversy on the energy of midgap states induced in reduced $SrTiO_3$ [29,33,34]. The long lifetime level is superior to the other level in electron trapping efficiency, since R is larger than 1 in low excitation densities. Thus, the long lifetime level should play an important role in the photocatalytic water splitting by solar light, whose photon density is very low.

Figure 13(c) shows the excitation density dependence of the decay time τ_{fast} and τ_{slow} . They decreased with the excitation density, and became constant values of ~ 50 ns and $0.7 \mu s$ as the amplitudes saturate. Electron occupation of surrounding trap levels may promote the recombination. We observed similar excitation density dependence at 1.26

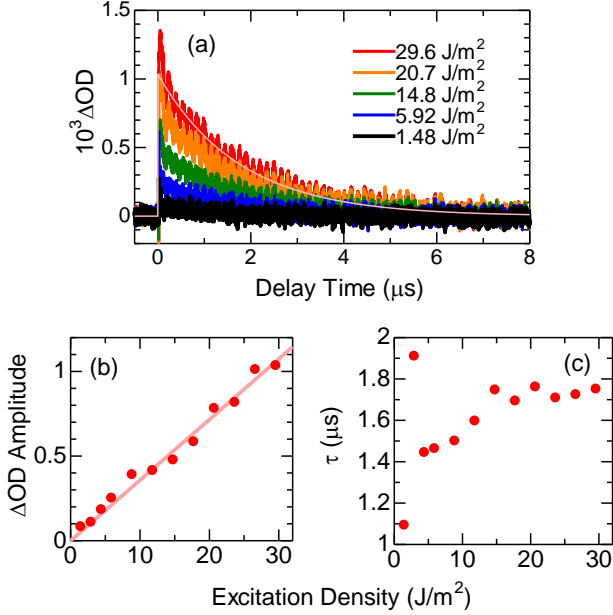


Figure 14: (a) excitation density dependence of the ΔOD dynamics of the $Rh^{4+}(5\%):SrTiO_3$ thin film on LSAT at 1.58 eV. Excitation density dependence of (b) ΔOD amplitude and (c) decay time.

eV. Moreover, $Rh^{3+}:SrTiO_3$ on LSAT substrate showed the same saturation behavior both at 1.26 eV and 1.58 eV.

Figure 14(a) shows the excitation density dependence of the near-infrared ΔOD dynamics of $Rh^{4+}:SrTiO_3$ thin film on LSAT substrate. The experimental result at 29.6 J/m^2 was well reproduced by a single exponential decay indicated by the pink line in Fig. 14(a). Figure 14(b) and (c) show the extracted amplitude A and decay time τ , respectively. τ slightly increased with excitation density, and keeping a constant value of 1.7 μs above 15.0 J/m^2 . This τ value differs from that in Fig. 12(c). Crystal quality variation in the film may explain the difference, but further investigation is necessary to clarify this point. A showed linear dependence on the excitation density without saturation even for 29.4 J/m^2 ($\sim 6.7\%$ photon/Ti site). This suggests that the electron trap levels has high density of states. The unoccupied midgap levels of Rh^{4+} can trap one

electron per one site [7]. In the case of 5% doped sample, The levels can trap electrons up to 5% of the Ti sites. The reason for the no saturation above 5% may be the electron diffusion to the depth direction and trapping in the deep region of the thin film.

6.4. Photocatalytic Activity and Photocarrier Dynamics

In the basis of the experimental results, we discuss the relation between the photocatalytic activity and photocarrier dynamics in Rh-doped $SrTiO_3$. Figure 15 shows schematic illustration of the photocarrier dynamics of $Rh^{4+}:SrTiO_3$ and $Rh^{3+}:SrTiO_3$. Photo-generated electrons in conduction band are trapped by the midgap impurity states within 1 ps in $Rh^{4+}:SrTiO_3$ [Fig. 15(a)]. For the short lifetime in the conduction band, most of the electrons will be trapped before reaching surface catalytic sites. The trapped electrons cannot be thermally excited to the conduction band, since the trap level is deep (1.5 eV below the conduction band minimum). $Rh^{4+}:SrTiO_3$ is deposited with the condition of high oxygen pressure (10^{-1} Torr), resulting in low V_O density. Thus the effect of oxygen vacancy is ignorable in the photocarrier dynamics of $Rh^{4+}:SrTiO_3$.

On the other hand, photoexcited electrons in conduction band are trapped by midgap levels in ~ 2 ps or ~ 10 ps for $Rh^{3+}:SrTiO_3$ [Fig. 15(b)]. The trapped electrons recombines with holes in ~ 50 ns or ~ 0.7 μs . There are probably two types of electron trap levels, which originate from oxygen vacancies. Trapped electrons in such V_O levels can be thermally excited to the conduction band, because V_O is shallow (~ 0.3 eV). The thermally excited electrons will not be detected by terahertz transient absorption for thier short lifetime in the conduction band. Nevertheless, the trap-and-release transport enables electrons to reach the surface

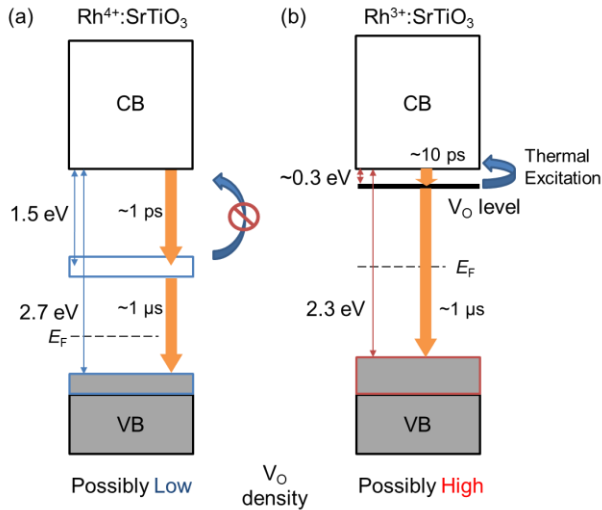


Figure 15: Schematic illustration of photocarrier dynamics of Rh—doped SrTiO₃. (a) Rh⁴⁺:SrTiO₃. (b) Rh³⁺:SrTiO₃. CB: conduction band. VB: valence band.

catalytic sites. Thus, V_O states possibly play important roles in the high photocatalytic activity of Rh³⁺:SrTiO₃.

We can dope various elements in SrTiO₃ and modify its energy level structure. Here, we discuss three required conditions of dopants for the higher photocatalytic activity from the viewpoint of photocarrier dynamics.

Firstly, the dopant should not form unoccupied states near the center of the band gap as in the case of Rh⁴⁺:SrTiO₃. When the unoccupied states are near the center of the band gap, carrier lifetime tend to be short [36]. Moreover, trapped electrons cannot be thermally excited to the conduction band due to the deepness of the trap. This prevents the photocarrier transport to the surface catalytic sites.

Secondly, it is favorable for the dopant to generate shallow in-gap trap levels. If the trap levels are shallow enough to allow thermal excitation of trapped electrons, electrons can travel to the surface by trap-and-release transport. While impurity states are the candidates, the shallow traps also can be generated by oxygen vacancies as in Rh³⁺:SrTiO₃. From this point of view, it is effective to

dope lower valence cations such as univalent cations for A site, or trivalent cations for B site. Oxygen vacancies are generated to realize electronic neutrality.

Finally, it is advantageous for the dopant to form occupied states just above the valence band maximum as in Rh³⁺. This allows photoexcitation of electron-hole pairs by visible light and improves the conversion rate of the solar energy.

7. Conclusion

In this study, we investigated the relation between the photocarrier dynamics and the photocatalytic activity of Rh-doped SrTiO₃. Transient absorption spectroscopy in the terahertz region revealed that photocarriers are trapped by unoccupied in-gap states in ~1 ps and ~10 ps for Rh⁴⁺:SrTiO₃ and Rh³⁺:SrTiO₃, respectively. The results of near-infrared transient absorption measurements clarified that the electron trap levels in Rh⁴⁺:SrTiO₃ are the unoccupied impurity states with a recombination lifetime of ~0.3 μs. Trapped electrons loses photocatalytic activity, since they cannot be thermally excited to the conduction band due to the deepness of the level (~1.5 eV). In contrast, oxygen vacancy levels trap photoexcited electrons in Rh³⁺:SrTiO₃. Since the oxygen vacancy levels are relatively shallow (~0.3 eV), trapped electrons may reach surface catalytic sites by trap-and-release transport. Therefore, the difference in photocatalytic activity between Rh⁴⁺:SrTiO₃ and Rh³⁺:SrTiO₃ can be ascribed to the difference in the electron trap deepness.

8. Future Prospects

Mid-infrared transient absorption will provide detailed information on the photocarrier dynamics in this material. In particular, characteristics of the electron traps in Rh³⁺:SrTiO₃ are expected to be clarified by the mid-infrared response. Generally, thin films of transition metal oxide has

an advantage in precise control of the material properties, which enables the detailed clarification of the photocatalytic characteristics. The evaluation methods in this work are suitable for the investigation of photocarrier dynamics and photocatalytic reaction processes in various materials.

9. Acknowledgement

We would like to thank Prof. Dr. Okamoto, Assoc. Prof. Dr. Lippmaa and Assoc. Prof. Dr. Kida for helpful discussions and advices. We are also grateful to Dr. Yada for the instruction of the spectroscopic experiments. Finally, we express our great gratitude to the MERIT program for giving this invaluable research opportunity.

10. References

- [1] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [2] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **20**, 35 (2008).
- [3] A. Kudo, and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253 (2009).
- [4] R. Konta, T. Ishii, H. Kato, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8992 (2004).
- [5] H. Neckel, and D. Labs, *Solar Phys.* **90**, 205 (1984).
- [6] S. Kawasaki, K. Nakatsuji, J. Yoshinobu, F. Komori, R. Takahashi, M. Lippmaa, K. Mase and A. Kudo, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 033910 (2012).
- [7] S. Kawasaki, K. Akagi, K. Nakatsuji, S. Yamamoto, I. Matsuda, Y. Harada, J. Yoshinobu, F. Komori, R. Takahashi, M. Lippmaa, C. Sakai, H. Niwa, M. Oshima, K. Iwashina and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24445 (2012).
- [8] H. P. Maruska and A. K. Ghosh, *Sol. Energy Mater.*, **1**, 237-247 (1979).
- [9] R. U. E. t Lam, L. G. J. de Haart, A. W. Wiersma, G. Blasse, A. H. A. Tinnemans and A. Mackor, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 1593 (1981).
- [10] T. Ishii, H. Kato and A. Kudo, *J. Photochem. Photobiol., A*, **163**, 181 (2004).
- [11] S. W. Bae, P. H. Borse and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 104107 (2008).
- [12] T. Takata and K. Domen, *J. Chem. Lett. C* **113**, 19386 (2009).
- [13] D. Wang, J. Ye, T. Kako, and T. Kimura, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15824 (2006).
- [14] H.-C. Chen, C.-W. Huang, J. Wu, and S.-T. Lin, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7897 (2012).
- [15] K. Furuhashi, Q. Jia, A. Kudo, and H. Onishi, *J. Phys. Chem. C* **117**, 19101 (2013).
- [16] M. Misra, K. Kotani, I. Katayama, H. Murakami, and M. Tonouchi, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 182909 (2005).
- [17] T. Kiwa, and M. Tonouchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L38 (2001).
- [18] M. Dressel, *Electrodynamics of Solids*, Cambridge University Press (2002).
- [19] R. Ulbricht, E. Hendry, J. Shan, T. F. Heinz, and M. Bonn, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 543 (2011).
- [20] K. Y. Kim, J. H. Glowina, A. J. Taylor, and G. Rodriguez, *Opt. Express* **15**, 4577 (2007).
- [21] M. Kress, T. Löffler, S. Eden, M. Thomson, and H. G. Roskos, *Opt. Lett.* **29**, 1120 (2004).
- [22] Q. Wu, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1604 (1996).
- [23] Q. Wu, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1784 (1997).
- [24] Q. Wu, and X. C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1285 (1997).
- [25] M. I. Cohen and R. F. Blunt, *Phys. Rev.* **168**, 929 (1968).
- [26] D. Bäuerle, W. Braun, V. Saile, G. Sprüssel, and E. E. Koch, *Z. Physik B* **29**, 179 (1978).
- [27] E. Hendry, M. Koeberg, J. Pijpers, and M. Bonn, *Phys. Rev. B* **75**, 233202 (2007).

- [28] A. Saeki, S. Seki, T. Takenobu, Y. Iwasa, and S. Tagawa, *Adv. Mater.* **20**, 920 (2008).
- [29] C. Lee, J. Destry, and J. L. Brebner, *Phys.Rev. B* **11**, 2299 (1975).
- [30] H. Yasuda, Y. Yamada, T. Tayagaki, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **78**, 233202 (2008).
- [31] Y. Yamada, H. Yasuda, T. Takagaki, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 247401 (2009).
- [32] Y. Kanemitsu, and Y. Yamada, *Phys. Status Solidi B* **248**, 416 (2011).
- [33] D. Ricci, G. Bano, and G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **68**, 224105 (2003).
- [34] Z. Hou, and K. Terakura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 114704 (2010).
- [35] H. B.-Qing, W. X-Ming, Z. Tang, Z. Z-Yuan, W. Xing, and C. X-Long, *Chinese Phys. Lett.* **18** 278 (2001).
- [36] W. Shockley and W. T. Read, *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).