

# Особенности лазерного разрушения покрытий из диоксида титана

Л.А.Скворцов

*Предложена модель генерации дефектов, ответственных за лазерное разрушение тонкопленочных покрытий из диоксида титана в ближнем ИК диапазоне спектра при воздействии периодически следующих лазерных импульсов наносекундной длительности. Рассматриваемая модель основана на гипотезе о перезарядке двух дефектных точечных центров, характеризующихся различными сечениями фотоионизации, один из которых имеет адсорбционную природу. Модель удовлетворительно аппроксимирует наблюдаемые экспериментально кривую накопления и температурную зависимость порогов разрушения в низкотемпературной области, а также объясняет роль защитных слоев.*

**Ключевые слова:** оптические покрытия, диоксид титана, лазерное разрушение, адсорбция воды.

## 1. Введение

Лазерная прочность тонких диэлектрических пленок определяется множеством технологических факторов, зависящих от материала покрытия, методов его получения и параметров конкретного процесса нанесения пленок [1–4]. Это затрудняет обобщение полученных экспериментальных данных и построение теоретической модели лазерного разрушения тонкопленочных оптических покрытий [5–8]. Наряду с общими чертами, присущими этому процессу (статистический характер разрушения, зависимость порога разрушения от толщины пленки и длительности импульса), существуют и характерные особенности разрушения ряда покрытий. Например, лазерная прочность однослойных покрытий диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) [9,10], сернистого цинка ( $\text{ZnS}$ ) [11] и диоксида гафния ( $\text{HfO}_2$ ) [12] зависит от наличия защитных покрытий. Для однослойных покрытий диоксида титана характерны также температурная зависимость лазерной прочности и выраженный накопительный характер разрушения [13].

Объяснение перечисленных особенностей лазерного разрушения покрытий  $\text{TiO}_2$  представляет естественный интерес. В качестве его возможной причины отмечалось влияние нестехиометрии состава материала пленок [9, 13] и окружающей атмосферы [14]. Более поздние исследования подтвердили эти предположения [15–17]. Однако последовательный анализ механизма влияния указанных факторов на процесс лазерного разрушения покрытий проведен не был.

Целью настоящей работы является создание модели генерации дефектов, ответственных за лазерное разрушение тонкопленочных покрытий диоксида титана в ближнем ИК диапазоне спектра при воздействии перио-

дически следующих лазерных импульсов наносекундной длительности, и объяснение на ее основе характерных особенностей лазерного разрушения исследуемых объектов.

Решение поставленной задачи основывается как на ранее полученных результатах исследований, так и на новых экспериментальных данных, связанных с изучением структуры и морфологии исследуемых объектов. Можно считать установленным, что порог лазерного разрушения тонких пленок является структурно-чувствительным параметром [2, 6, 15]. Поэтому информация о структуре и морфологии пленок необходима, по крайней мере, по двум причинам: для корректного сопоставления результатов измерений порогов разрушения, полученных разными авторами, и для получения дополнительных сведений о природе дефектов, ответственных за лазерное разрушение покрытий.

В настоящей работе однослойные пленки диоксида титана и двухслойные покрытия с верхним слоем из диоксида кремния наносились на подложку из плавленого кварца методом электронно-лучевого испарения. Исходным материалом для напыления пленок диоксида титана служили таблетки  $\text{TiO}_2$ . Пленки толщиной  $l \sim 100$  нм наносились при парциальном давлении кислорода  $p_{\text{O}_2} = 1.5 \times 10^{-4}$  мбар со скоростью 0.45 нм/с, температура подложки  $T$  составляла  $150^\circ\text{C}$  [10].

## 2. Краткий обзор экспериментальных данных

### 2.1. Характерные особенности лазерного разрушения покрытий из диоксида титана

Из ранее опубликованных результатов исследований хорошо известны характерные особенности процесса лазерного разрушения покрытий из диоксида титана.

Во-первых, выраженный накопительный характер разрушения [10, 13]. При многократном облучении одной и той же области образца наносекундными лазерными импульсами имеет место уменьшение порога разрушения по сравнению с его значением при воздействии одним импульсом (рис.1). Во-вторых, порог разрушения

Л.А.Скворцов. Институт криптографии, связи и информатики, Россия, 117602 Москва, Мичуринский просп., 70;  
e-mail: laserpolus@stream.ru

Поступила в редакцию 24 июня 2009 г., после доработки – 4 ноября 2009 г.

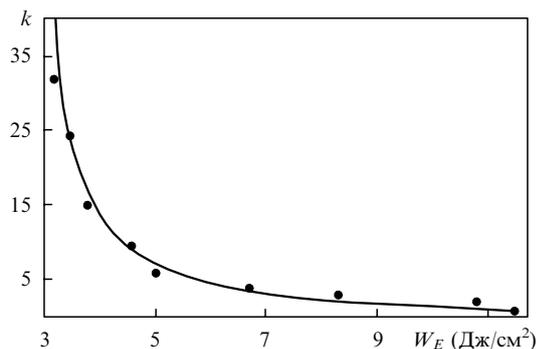


Рис.1. Кривая накопления, или зависимость порога лазерного разрушения  $W_E$  покрытий от числа  $k$  воздействующих импульсов (точки – эксперимент [13], сплошная кривая – аппроксимация).

двухслойной конструкции из диоксида титана с верхним полуволновым слоем из диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) примерно в два раза превышает его значение для однослойного покрытия  $\text{TiO}_2$  [9, 10]. В-третьих, температурная зависимость порога разрушения является обратимой [13]. Температурная зависимость лазерной прочности тонкопленочных покрытий диоксида титана – это, по-видимому, ключевой момент для понимания природы дефектов, ответственных за разрушение образцов. С нагревом образцов порог разрушения возрастает и при температурах 400–450 °С увеличивается в 3–4 раза по сравнению с его значением при нормальных условиях (рис.2). При этом эффект накопления пропадает, и для разрушения достаточно одного импульса. Дальнейшее повышение температуры не приводит к изменению лазерной прочности образцов. Наконец, особого внимания заслуживает тот факт, что при термообработке в обезвоженной атмосфере имеет место необратимое возрастание порога лазерного разрушения покрытий  $\text{TiO}_2$  при комнатной температуре [14].

## 2.2. Влияние паров воды на свойства оптических покрытий

Известно, что тонкопленочные слои, полученные методом термического испарения или электронно-лучевого распыления, характеризуются столбчатой структурой, содержащей значительное количество пустот и микропор [1, 17, 18]. Пористость способствует поглощению паров воды пленками при их извлечении из вакуума в атмосферу [1, 17]. При этом на активных центрах стенок имеют место как физическая, так и химическая формы

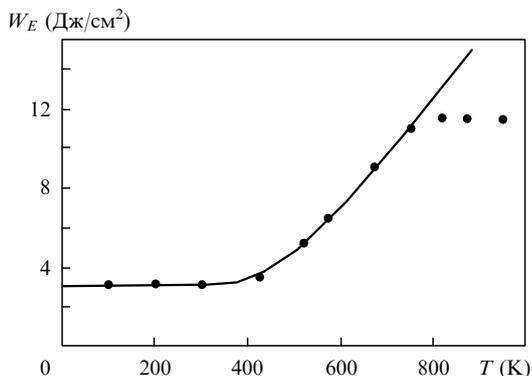


Рис.2. Температурная зависимость лазерной прочности покрытий диоксида титана (точки – эксперимент [13], сплошная кривая – аппроксимация).

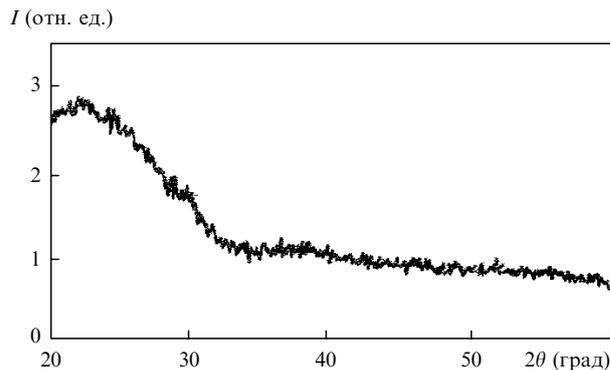


Рис.3. Характерная дифрактограмма покрытий диоксида титана ( $\theta$  – угол наблюдения рассеянного рентгеновского излучения).

адсорбции молекул воды. В свою очередь, диссоциация химически адсорбированной воды приводит к гидроксильрованию поверхности пленки [17]. Важно отметить, что удаление физически адсорбированной воды происходит в диапазоне температур 70–150 °С, тогда как химически адсорбированная вода десорбируется с поверхности пленки при температурах от 190 до 250 °С [17]. Наиболее прочно связанными с поверхностью являются гидроксильные группы. Поверхность становится гидрофобной при температурах, превышающих 500 °С [19].

Влияние паров воды на оптические [16, 17, 20] и механические [1, 16, 21] свойства тонкопленочных покрытий обсуждается во многих работах. Лазерная прочность покрытий  $\text{ZnS}$  [11],  $\text{TiO}_2$  [9, 10, 14] и  $\text{HfO}_2$  [12, 22, 23] в ближней ИК области спектра зависит от того, находятся ли эти покрытия на границе с атмосферой или занимают в многослойной структуре зеркал промежуточное положение. Уменьшение лазерной прочности зеркал в первом случае авторы указанных работ связывают с влиянием паров воды и на этой основе рассматривают роль защитных покрытий. В работах [1, 16, 23] подчеркивается, что влияние паров воды на свойства тонких пленок в значительной степени зависит от их структуры и морфологии.

Дополнительные исследования показали, что изучаемые пленки диоксида титана имеют аморфную структуру (рис.3) с характерной морфологией поверхности (рис.4), свидетельствующей о наличии в них значительного количества пор, способствующих проникновению воды в материал покрытия. При этом согласно оценке плотность упаковки исследуемых покрытий  $p = 0.8$  [24].

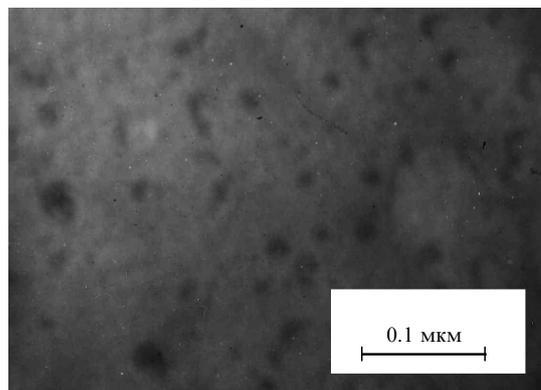


Рис.4. Топография пленки диоксида титана, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

### 3. Модель генерации дефектов, ответственных за лазерное разрушение тонкопленочных покрытий

#### 3.1. Гипотеза об адсорбционной природе поглощающих лазерное излучение дефектов

Вопрос о природе дефектов, ответственных за лазерное разрушение прозрачных диэлектрических материалов, является ключевым как на практике, так и в теории лазерного разрушения. Что касается природы дефектов, ответственных за лазерное разрушение покрытий из  $TiO_2$ , то приведенные экспериментальные данные свидетельствуют об их связи с окружающей атмосферой.

Структура тонкопленочных покрытий из диоксида титана отличается значительной концентрацией собственных дефектов, обусловленных нестехиометрией состава. Важнейшими из них считаются кислородные вакансии (ионы  $Ti^{III}$ ) и дефекты, расположенные в междоузлиях решетки ( $Ti_{irreg}^{IV}$ ), которые рассматриваются как электронные ловушки [25–27]. Помимо собственных дефектов свойства пленок  $TiO_2$  зависят и от дефектов внешнего, например адсорбционного, происхождения [28]. Известно, что основными адсорбентами для диоксида титана являются молекулы воды, кислорода и гидроксильные группы, связанные с ионами титана [25–27]. Из всего многообразия процессов, происходящих в материале диоксида титана и на его поверхности, ниже приведены первичные процессы, которые имеют отношение к рассматриваемому вопросу. В них упомянутые точечные дефекты и связанные с ними адсорбенты взаимодействуют с излучением ближнего ИК диапазона и с электронами (как из зоны проводимости, так и с локализованными на соответствующих ловушках) [25–27]:

генерация носителей заряда в зоне проводимости (фотоионизация доноров)



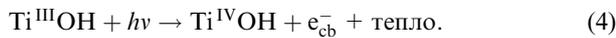
захват электронов мелкими ловушками на поверхности ( $E_d \sim k_B T$ )



захват электронов глубокими ловушками в объеме и на поверхности ( $E_d \gg k_B T$ )



фотоионизация поверхностных центров захвата



Здесь  $Ti^{IV}OH$  – первично гидратированная поверхность диоксида титана;  $Ti^{III}OH$  – гидроксильная группа, связанная с ионами  $Ti^{III}$  решетки;  $e_{cb}^-$  – электрон в зоне проводимости;  $T$  – температура;  $E_d$  – глубина залегания энергетического уровня, связанного с дефектом;  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Сказанное выше позволяет считать, что процесс генерации дефектов, ответственных за лазерное разрушение покрытий  $TiO_2$ , состоит из нескольких этапов. На первом этапе дефект, связанный с кислородной вакансией, поглощает квант света, в результате чего электрон с дефекта переходит в зону проводимости материала (1). Второй этап заключается в том, что за время жизни в зоне проводимости электрон смещается на расстояние  $L \approx \sqrt{D\tau_{cb}} \approx 10^{-5} \text{ см} = 100 \text{ нм}$ , соизмеримое с толщиной

пленки ( $D \approx 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$  [29] и  $\tau_{cb} \approx 10^{-9} \text{ с}$  [27] – коэффициент диффузии и время жизни электронов в зоне проводимости). Часть из достигших поверхности электронов может захватываться ловушками, образуя мелкие ( $E_d \sim k_B T$ ) энергетические уровни внутри запрещенной зоны материала (2). Генерация поверхностных дефектов (2), обладающих большим сечением поглощения, чем кислородные вакансии, и их последующая фотоионизация (4) приводят к появлению эффекта накопления и снижению порога лазерного разрушения. Процессы термоактивации (2) обеспечивают динамический обмен электронами между мелкими поверхностными ловушками и зоной проводимости.

В предлагаемой модели поглощающее включение рассматривается как скопление структурных точечных дефектов. Включение представляет собой своего рода сильно легированный полупроводник, содержащий два типа дефектных центров – ионы  $Ti^{3+}$  и гидроксильные группы, связанные с ионами  $Ti^{4+}$ . Формированию дефектов адсорбционного происхождения в материале покрытия способствует аморфная структура и пористость пленки. Следует отметить, что точечные дефекты структуры, связанные с нестехиометрией состава тонкопленочных покрытий, рассматривались как поглощающие центры в целом ряде работ [6, 15, 30].

#### 3.2. Кинетика заселения поверхностных ловушек и кривая накопления

Пусть образец подвергается воздействию периодически следующих прямоугольных лазерных импульсов длительностью  $\tau$  с интервалом между ними  $\delta$  и интенсивностью  $I$ . Будем считать, что  $\tau_{tr} \ll \tau_{rec} \ll \tau \ll \delta$ , где  $\tau_{tr}$  – время захвата электронов из зоны проводимости на ловушки и  $\tau_{rec}$  – время рекомбинации фотовозбужденных носителей ( $\tau_{rec} \sim 1 \text{ нс}$ ,  $\tau_{tr} \sim 0.1 \text{ нс}$  [27]).

Кинетические уравнения, учитывающие наличие двух типов дефектов с разными сечениями фотоионизации (рис.5), запишем в течение действия лазерного импульса и в промежутке между импульсами.

В момент действия импульса

$$\frac{dn}{dt} = s_1 N_1 I + s_2 N_2 I - r_1 n - r_2 n + r_3 N_2, \quad (5)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = r_2 n - r_3 N - s_2 N_2 I, \quad (6)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = r_1 N_1 - s_1 N_1 I, \quad (7)$$

$$n + N_1 + N_2 = N_0, \quad (8)$$

где  $n$  – концентрация электронов в зоне проводимости;  $N_0$  – начальная концентрация донорных центров;  $N_1$  – концентрация населенных донорных центров к моменту времени  $t$ ;  $N_2$  – концентрация населенных поверхностных уровней (2) к этому же моменту времени;  $s_1$  и  $s_2$  – сечения фотоионизации дефектов (1) и (4);  $r_1$  – вероятность образования донорного центра  $Ti^{III}$  (3);  $r_2$  – вероятность генерации поверхностного дефекта (2);  $r_3 = C \exp[-\Delta \times (k_B T)^{-1}]$  – вероятность тепловой ионизации поверхностного дефекта  $Ti^{III}OH$ ;  $\Delta$  – энергия термоактивации дефекта. В дальнейшем будем полагать, что концентрация гидроксильных групп, связанных с решеткой диоксида титана, остается неизменной. Кроме того, будем считать, что сечение поглощения в (4) превышает его значение в (1).

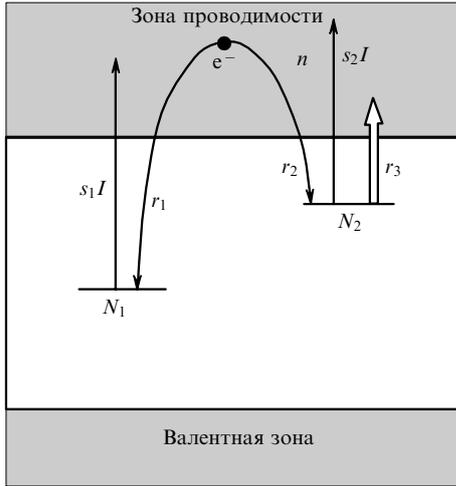


Рис.5. Электронные переходы в рассматриваемой модели.

К началу  $k$ -го импульса, т. е. для момента времени  $t_{0\tau}^{(k)} = (k-1)(\tau + \delta)$ , концентрация электронов в зоне проводимости  $n^{(k)} = 0$ , а концентрация заполненных поверхностных уровней  $N_{2\tau}^{(k)} = N_{2\delta}^{(k-1)}$ , т. е. равна их концентрации в конце  $(k-1)$ -го интервала.

В промежутке между импульсами

$$\frac{dn'}{dt} = -r_1 n' - r_2 n' + r_3 N_2', \quad (9)$$

$$\frac{dN_2'}{dt} = r_2 n' - r_3 N_2', \quad (10)$$

$$\frac{dN_1'}{dt} = n' r_2, \quad (11)$$

$$n' + N_1' + N_2' = N_0'. \quad (12)$$

К началу  $k$ -го интервала (к концу  $k$ -го импульса), т. е. для момента времени  $t_{0\delta}^{(k)} = k\tau + (k-1)\delta$ , населенность поверхностных уровней в единице объема и концентрация носителей заряда в зоне проводимости таковы:  $N_{2\delta}^{(k)} = N_{2\tau}^{(k)}$  и  $n_{\delta}^{(k)} = n_{\tau}^{(k)}$ , где  $N_{2\tau}^{(k)}$  и  $n_{\tau}^{(k)}$  – населенность донорных уровней и концентрация носителей заряда в зоне проводимости к концу  $k$ -го импульса соответственно.

Для начала рассмотрим случай низких температур, когда термоионизацией поверхностных дефектов ( $E_d \gg k_B T$ ) можно пренебречь. Решение систем уравнений (5)–(8) и (9)–(12) легко получить в предположении  $n \ll N_1, N_2$  и  $dn/dt \approx 0$ . Это означает, что участвующие в процессе электроны большую часть времени пребывают в основном состоянии на локальных уровнях в запрещенной зоне материала, а их накоплением в зоне проводимости можно пренебречь. Сшивая полученные решения  $N_2(t)$  и  $N_2'(t)$  в момент времени  $t = k\tau + (k-1)\delta$ , для населенности мелких поверхностных уровней к концу  $k$ -го импульса имеем:

$$N_2^{(k)} = N_0 \frac{s_1 r_2}{s_1 r_2 + s_2 r_1} \left[ 1 - \exp \left( -k \frac{s_1 r_2 + s_2 r_1}{r_1 + r_2} I^{(k)} \tau \right) \right]. \quad (13)$$

Легко видеть, что при  $k \rightarrow \infty$  максимальная населенность поверхностных уровней

$$N_2^{\max} = N_0 \frac{s_1 r_2}{s_1 r_2 + s_2 r_1}. \quad (14)$$

Пусть  $I_E^{\text{cum}}(W_E^{\text{cum}})$  – пороговая интенсивность (энергия) лазерного излучения, при которой разрушение образца наступает при числе импульсов  $k \rightarrow \infty$ . В таком случае для произвольного количества импульсов  $k$  справедливо соотношение, вытекающее из постоянства плотности поглощенной энергии, необходимой для необратимого развития лазерного разрушения при данной длительности импульса:

$$I^{(k)} N_2^{(k)} = I^{\text{cum}} N_2^{\max} = \text{const}, \quad (15)$$

где  $I^{(k)}$  – интенсивность лазерного излучения, при которой разрушение образца происходит на  $k$ -м импульсе.

Используя выражения (13) и (14), из соотношения (15) получаем неявную зависимость количества импульсов  $k$ , при воздействии которых происходит разрушение образца, от интенсивности лазерного излучения  $I^{(k)}$  (так называемую кривую накопления):

$$I^{\text{cum}} = I^{(k)} \left[ 1 - \exp \left( -k \frac{s_1 r_2 + s_2 r_1}{r_1 + r_2} I^{(k)} \tau \right) \right]. \quad (16)$$

Кривую накопления можно представить и в другом виде:

$$\frac{I^{(k)}}{I^{(m)}} = \frac{m \ln(1 - I^{\text{cum}}/I^{(k)})}{k \ln(1 - I^{\text{cum}}/I^{(m)})}, \quad (17)$$

где  $m, k \neq \infty$ ;  $I^{(m)}$  – интенсивность лазерного излучения, при которой разрушение образца происходит на  $m$ -м импульсе. На рис.1 точками представлены усредненные экспериментальные данные для кривой накопления, взятые из работы [13], и теоретическая кривая, построенная с помощью выражения (17). Видно удовлетворительное согласие приведенных расчетов с экспериментом.

### 3.3. Термоактивация поверхностных состояний и температурная зависимость лазерной прочности

В стационарном состоянии ( $dn/dt = 0$ ,  $dN_1/dt = 0$ ,  $dN_2/dt = 0$ ) и с учетом термического возбуждения электронов в зону проводимости максимальная населенность поверхностных уровней

$$N_{2T}^{\max} = N_0 \times \frac{r_2 s_1 I^{\text{cum}}}{r_1 s_2 I^{\text{cum}} + r_2 s_1 I^{\text{cum}} + r_3 s_1 I^{\text{cum}} + s_1 s_2 I^{2\text{cum}} + r_1 r_3}. \quad (18)$$

Учитывая (15), полученное выражение можно представить в интересующем нас виде:

$$I \equiv I^{\text{cum}} = c_1 + c_2 e^{-c_4/T} + [c_3 e^{-c_4/T} + (c_1 + c_2 e^{-c_4/T})^2]^{1/2}, \quad (19)$$

где  $c_1, c_2, c_3$  и  $c_4$  – положительные постоянные.

Из (19) следует, что асимптотические значения порогов разрушения имеют вполне определенные значения, большие при высоких температурах:

$$I(T \rightarrow \infty) = (c_1 + c_2) + [c_3 + (c_1 + c_2)^2]^{1/2} > I(T \rightarrow 0) = 2c_1. \quad (20)$$

Таким образом, качественный анализ показывает, что аппроксимирующая функция (19) ведет себя подоб-

но наблюдаемой экспериментальной зависимости порогов разрушения от температуры. Наилучшая аппроксимация экспериментальной зависимости лазерной прочности пленок  $\text{TiO}_2$  от температуры представлена на рис.2.

#### 4. Обсуждение полученных результатов

Согласно рассмотренной модели эффект накопления в пленках диоксида титана является следствием кинетики заселения поверхностных состояний адсорбционного происхождения, формированию которых способствует пористая структура материала покрытия. Что касается температурной зависимости лазерной прочности, то здесь необходимо отметить следующее. Как видно из рис.2, в низкотемпературной области (до выхода на плато) наблюдается удовлетворительное согласие между данными эксперимента и аппроксимирующей кривой. В то же время при высоких температурах имеет место существенное различие экспериментальной кривой с аппроксимирующей зависимостью, определяемой уравнением (19). Это может быть связано с приближенным характером описания рассматриваемого процесса, и в первую очередь – с предположением о постоянстве гидроксильного покрова диоксида титана. Действительно, как упоминалось ранее, удаление химически адсорбированной воды происходит при температурах 190–250 °С. Это означает, что гидроксильный покров уменьшается с дальнейшим ростом температуры, т. к. его образование связано с диссоциацией химически адсорбированной воды. Заметим, что лазерная прочность диоксида титана начинает возрастать как раз при этих же температурах. В свою очередь при температурах, превышающих 450–500 °С, поверхность становится практически гидрофобной [19]. Именно в этом диапазоне температур наблюдается выход температурной зависимости лазерной прочности на плато, и для разрушения достаточно одного импульса. Таким образом, естественно связать существующее в высокотемпературной области количественное различие между экспериментальными данными и предсказаниями теории с отсутствием гидроксильных групп на поверхности диоксида титана при температурах, превышающих  $T \geq 450 - 500$  °С. Подтверждением приведенных рассуждений служат результаты работы [14], в которой показано, что при комнатной температуре лазерная прочность покрытий диоксида титана с гидрофобной поверхностью превышает ее значение для обычных образцов. Роль защитного покрытия также находит объяснение в рамках рассмотренной модели. Его наличие существенно уменьшает степень гидратации диоксида титана, т. к. препятствует проникновению в пленку атмосферной влаги.

#### 5. Заключение

В работе предложена модель генерации дефектов, ответственных за лазерное разрушение тонкопленочных покрытий диоксида титана в ближнем ИК диапазоне спектра при воздействии периодически следующих лазерных импульсов наносекундной длительности. Разви-

тые в работе представления позволяют с единой точки зрения объяснить такие характерные особенности лазерного разрушения покрытий, как эффект накопления, зависимость лазерной прочности от температуры и влияние защитного слоя. Рассматриваемая модель основана на гипотезе о перезарядке двух дефектных центров с различными сечениями фотоионизации, один из которых имеет адсорбционную природу. Модель удовлетворительно аппроксимирует наблюдаемые экспериментально кривую накопления, температурную зависимость порогов разрушения в низкотемпературной области, а также объясняет роль защитных слоев.

1. Shen Y., Yu H., Yao J., Shao S., Fan Z., He H., Shao J. *Opt. Laser Technol.*, **40**, 550 (2008).
2. Zhang D., Shao J., Zhao Y., Fan S., Hong R., Fan Z. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **23**, 197 (2005).
3. Alvisi M., De Tomasi F., Perrone M., Protopapa M., Rizzo F., Sarto F., Scaglione S. *Thin Solid Films*, **358**, 250 (2000).
4. Kozlowski M.R., in *Thin Films for Optical System*. Ed. by F.R.Flory (New York: Marcel Dekker, 1995, p. 521).
5. Lange M.R., McIver J.K., Guenther A.H. *Thin Solid Films*, **125**, 143 (1985).
6. Shaw-Klein L.J., Burns S.J., Jacobs S.D. *Appl. Opt.*, **32**, 3925 (1993).
7. Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Покотило И.Л. *Оптич. журн.*, № 2, 31 (1996).
8. Zhao Y., Shao J., Wang T., Zhang D., He H., Fan Z. *Opt. Soc. Am.*, **27**, TuF4 (2004).
9. Зверев Г.М., Колодный Г.Я., Порядин Ю.Д. *Квантовая электроника*, **5**, 44 (1978).
10. Колодный Г.Я., Порядин Ю.Д., Скворцов Л.А. *Электронная техника. Сер.11. Лазерная техника и оптоэлектроника*, № 2, 71 (1979).
11. Ammann E.O., Wintemute J.D. *J. Opt. Soc. Am.*, **63**, 965 (1973).
12. Reichling M., Siegel J., Matthias E., Lauth H., Hacker E. *Thin Solid Films*, **253**, 333 (1994).
13. Зверев Г.М., Левчук Е.А., Скворцов Л.А. *Квантовая электроника*, **4**, 413 (1977).
14. Зверев Г.М., Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *Квантовая электроника*, **8**, 2274 (1981).
15. Hacker E., Lauth H., Meyer J., Weissbrodt P. *Thin Solid Films*, **192**, 27 (1990).
16. Pellicori S.F., Hettich H.L. *Appl. Opt.*, **27** (15), 3061 (1988).
17. Keddie J.L., Braun P.V., Giannelis E.P. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2259 (1993).
18. Guenther K.H. *Appl. Opt.*, **23**, 3806 (1984).
19. Parfitt G.D. *Pure Appl. Chem.*, **48**, 415 (1976).
20. Brunsting A., Kheiri M.A., Simonaitis D.F., Dosman A.J. *Appl. Opt.*, **25**, 3235 (1986).
21. Hirsch E.H. *J. Phys. D*, **13**, 2081 (1981).
22. Reichling M., Siegel J., Matthias E., Schafer D., Thomsen-Schmidt P. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2253**, 849 (1994).
23. Ling B., He H., Shao J. *Chinese Opt. Lett.*, **5**, 487 (2007).
24. Ye O., Liu P.Y., Tang Z.F., Zhai L. *Vacuum*, **81**, 627 (2007).
25. Emeline A., Salinaro A., Ryabchuk V., Serpone N. *Int. J. Photoenergy*, **3**, 1 (2001).
26. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
27. Kapinus E., Khalyavka T., Shimanovskaya V., Viktorova T., Strelko V. *Int. J. Photoenergy*, **5**, 159 (2003).
28. Волькенштейн Ф.Ф. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М: Наука, 1987).
29. Kavan L., Grätzel M., Gilbert S., Klemenz C., Scheel H. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6716 (1996).
30. Wolf R., Zscherpe G., Welsch E., Goepner V., Shafer D. *J. Mod. Opt.*, **34**, 1585 (1987).