

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ПЛЕНКАХ ДИОКСИДА ТИТАНА

**В.В. Новопашин<sup>1</sup>, начальник лаборатории, Л.А. Скворцов<sup>1,@</sup>,  
главный научный сотрудник, М.И. Скворцова<sup>2</sup>, заведующий кафедрой**

<sup>1</sup>АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха», Москва, 117342 Россия;

<sup>2</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

@Автор для переписки, e-mail: lskvortsov@gmail.com

*Показано, что при напылении пленок диоксида титана методом реактивного термоиспарения использование ионизированного кислорода существенно влияет на величину коэффициента поглощения в них лазерного излучения, который измерялся с помощью метода фототермической радиометрии. С целью получения пленок с минимальным коэффициентом поглощения особое внимание уделяется оптимизации параметров метода. Показано, что с ростом степени ионизации кислорода наряду со снижением коэффициента поглощения происходит его стабилизация. Экспериментально установлено, что отклонение состава материала пленок от стехиометрического оказывает различное влияние на поглощение в них излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазона спектра. Обсуждаются возможные механизмы поглощения на различных длинах волн излучения из указанного спектрального диапазона.*

**Ключевые слова:** диоксид титана, реактивное термоиспарение, активированное реактивное термоиспарение, электронно-лучевое испарение, поглощение, стехиометрия состава, фототермическая радиометрия.

## STUDY OF MECHANISMS OF LIGHT ABSORPTION IN TITANIUM DIOXIDE FILMS

**V.V. Novopashin<sup>1</sup>, L.A. Skvortsov<sup>1,@</sup>, M.I. Skvortsova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>M.F. Stelmakh Research Institute «Polus», Moscow, 117342 Russia

<sup>2</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: lskvortsov@gmail.com

*This work is devoted to comparison of optical absorption value of titanium dioxide coatings obtained by means of reactive thermal evaporation (RTE) and its activated species (ARTE), as well as to study on the dependence of the absorption coefficient of the coatings on the process parameters. Special attention is paid to the study of the influence of the films nonstoichiometry on absorption in the visible and near-infrared ranges of the spectrum. The results allow concluding that the dominant mechanism responsible for absorption in titanium dioxide films in the near-infrared range of the spectrum is the deviation from the stoichiometric composition. This deviation is caused by the presence of defects in the coating structure such as oxygen vacancies (ions  $Ti^{3+}$ ), which are seen as electron traps. As oxygen pressure and ionic current increase, the absorption of titanium dioxide films is reduced, and films with a composition closer to stoichiometric are obtained. In turn, the absorption of titanium dioxide in the visible spectrum (at wavelengths of 532 nm and 670 nm) has less to do with defects in stoichiometry, in contrast to contaminating impurities contained in the starting material, in the vacuum chamber and in the jet gas.*

**Keywords:** titanium dioxide, reactive thermal evaporation, activated reactive thermal evaporation, electron beam evaporation, absorption, stoichiometry, photothermal radiometry.

## Введение

Пленки диоксида титана  $\text{TiO}_2$  широко применяются для получения различных типов интерференционных покрытий в оптическом приборостроении и квантовой электронике [1–3]. Покрытия на основе  $\text{TiO}_2$  отличаются высокой механической прочностью, химической устойчивостью, обладают повышенной адгезией к подложке. Наиболее распространенным и простым методом нанесения тонкопленочных покрытий из диоксида титана является метод реактивного термоиспарения (РТИ). Однако оптическое качество получаемых с помощью метода РТИ покрытий заметно уступает качеству покрытий диоксида титана, получаемых с помощью других методов – например, методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ), методами распыления мишени ионным пучком или магнетронным распылением. Перечисленные методы, основанные на распылении материала мишени ионами, позволяют получать пленки с поликристаллической структурой, обладающие более высокой стабильностью и меньшими оптическими потерями. Однако эти методы являются менее производительными, более сложными и экономически более затратными, чем РТИ.

Известно [1], что эффективность процесса осаждения испаренных веществ значительно возрастает при повышении реакционной способности частиц пара. Один из возможных способов повышения реакционной способности заключается в том, что ионы одного из взаимодействующих компонентов (кислорода) создают с помощью тлеющего разряда, через который проходят частицы других компонентов (молекулы исходного материала покрытия, например,  $\text{TiO}$ ). Такой метод называется активированным реактивным термоиспарением (АРТИ) [4–6]. С его помощью можно получать тонкопленочные покрытия из диоксида титана, близкие по величине оптических потерь к пленкам, полученным с помощью методов ЭЛИ или ионного распыления, особенно в ближнем инфракрасном диапазоне спектра.

Следует подчеркнуть, что в литературе, посвященной получению качественных оптических пленок на основе диоксида титана, отсутствуют систематизированные сравнительные данные о поглощении в тонкопленочных покрытиях в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра и факторах, влияющих на него. Сравнительное исследование спектральной зависимости поглощения тонкопленочных покрытий диоксида титана, полученных с помощью методов РТИ и АРТИ, позволит, на наш взгляд, установить факторы, определяющие механизм поглощения в покрытиях диоксида титана.

Целью настоящей работы является сравнение величин оптического поглощения в покрытиях ди-

оксида титана, полученных методами РТИ и АРТИ, а также выявление его зависимости от параметров технологического процесса. Особое внимание уделено установлению влияния нестехиометрии состава пленок на поглощение в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра. Так как поглощение в пленках  $\text{TiO}_2$  в значительной степени определяет лазерную прочность многослойных покрытий на их основе [7], то актуальность настоящей работы несомненна.

## Экспериментальная часть

Исследуемые пленки диоксида титана напыляли на плоские полированные подложки из плавленого кварца. Исходным материалом для получения пленок служили таблетки монооксида титана  $\text{TiO}$ , полученные различными способами.

Измерение поглощения в однослойных пленках  $\text{TiO}_2$  осуществляли на четырех длинах волн излучения (1340, 1064, 670 и 532 нм). Чтобы исключить влияние распределения электрического поля внутри пленки на результат измерений, на стеклянные подложки наносили покрытия одинаковой оптической толщины для каждой из указанных выше длин волн излучения (оптическая толщина  $\lambda/4$ ).

Источниками излучения с длинами волн генерации 1340 и 1064 нм служили лазер на ортоалюминате иттрия с неодимом ( $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ ) и лазер на алюмоиттриевом гранате с неодимом ( $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ ), соответственно. Лазеры работали в режиме акустооптической модуляции добротности резонатора, частота повторения импульсов во всех случаях составляла 10 кГц. Средняя мощность излучения на основной длине волны генерации  $\sim 60$  Вт. Излучение с длинами волн генерации 670 и 532 нм получали путем внутрирезонаторного преобразовании во вторую гармонику основного излучения  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$  лазеров, средняя мощность излучения второй гармоники  $\sim 5$  Вт. Преобразование частоты основного излучения во вторую гармонику осуществляли путем размещения внутри резонаторов лазеров стандартного кристалла  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР). Во всех случаях лазеры работали в режиме одной поперечной  $\text{TEM}_{00}$  моды. При этом специальные меры по оптимизации коэффициента преобразования во вторую гармонику с целью его увеличения не предпринимались.

Потери на поглощение в исследуемых покрытиях измеряли с помощью метода лазерной фототермической радиометрии (ЛФТР) [8–11].

Для увеличения эффективности сбора теплового излучения на приемной площадке фотоприемника, в качестве которого использовали охлаждаемый одноэлементный ИК-фотоприемник на основе тройного твердого раствора  $\text{CdHgTe}$ , в схеме измерений применяли два внеосевых параболических зеркала, как

это сделано в [12] (см. рис. 1). Калибровку регистрируемого фототермического сигнала в единицах коэффициента поглощения производили в соответствии с методикой, описанной в [11].

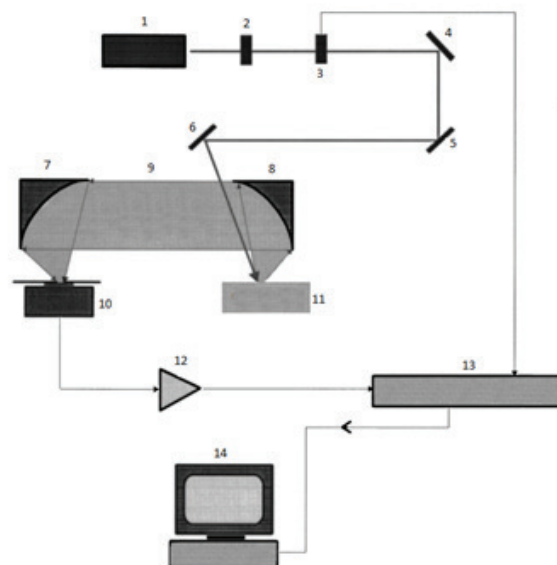
### Результаты и их обсуждение

Метод лазерной фототермической радиометрии (ЛФТР) [8–11], с помощью которого измерялись потери на поглощение в исследуемых покрытиях, представляет собой альтернативу традиционным методам абсорбционной спектроскопии при измерении малых поглощений. Принципиальное отличие метода ЛФТР от пассивной радиометрии заключается в том, что в этом методе регистрируется производная потока теплового излучения по температуре, а не сама величина потока. Суть метода заключается в следующем. В процессе измерений исследуемый образец подвергается воздействию периодически следующих импульсов лазерного излучения. Вследствие частичного поглощения лазерного излучения и выделения при этом тепла имеет место модуляция температуры поверхности и регистрируемого теплового сигнала на частоте повторения лазерных импульсов. При этом регистрируемый сигнал теплового излучения зависит от квазипериодической флуктуации температуры, линейно связанной с величиной поглощения. Метод обладает существенно большей чувствительностью, чем спектрофотометрические методы, основанные на измерении пропускания, поскольку он связан с непосредственным измерением поглощенного тепла, а не с измерением малых изменений сигнала на фоне большой величины. Так, в работе [11] отмечается, что метод ЛФТР позволяет измерять потери на поглощение в покрытиях, составляющие  $\sim 0.001\%$  и менее.

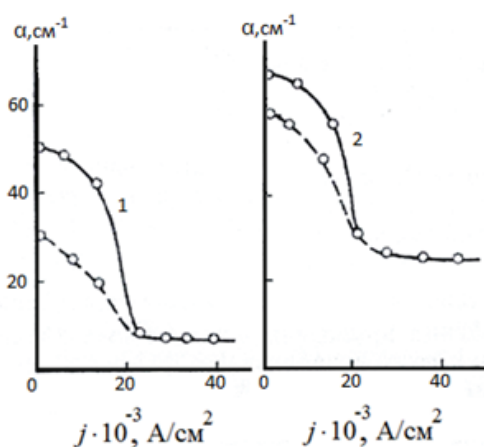
Схема экспериментальной установки для измерения малых поглощений в оптических покрытиях с помощью метода ЛФТР показана на рис. 1.

В работе исследованы зависимости коэффициентов поглощения от парциального давления кислорода  $p_{O_2}$ , плотности ионного тока  $j$  при работе с ионизированным кислородом, скорости осаждения пленки  $v$ , температуры подложки  $T$ . На рис. 2 представлены зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  от плотности ионного тока  $j$ .

Ионный ток измеряли путем помещения в поток ионизированного кислорода специального зонда. В процессе напыления расстояние от испарителя до зонда равнялось расстоянию от испарителя до подложек. Из приведенных на рис. 2 кривых видно, что зависимость  $\alpha(j)$  более резко выражена для поглощения, измеренного на длине волны 1064 нм, чем в видимом диапазоне. При этом на всех длинах волн с увеличением плотности тока  $j$  наблюдается ожидаемое снижение коэффициента поглощения  $\alpha$ . Начи-



**Рис. 1.** Схема установки для измерения малых поглощений в покрытиях методом ЛФТР: 1 – лазер; 2 – поляризатор; 3 – акустооптический модулятор; 4, 5, 6 – поворотные зеркала; 7, 8 – внеосевые параболические зеркала; 9 – тепловое излучение; 10 – фотоприемник HgCdTe; 11 – образец; 12 – предусилитель; 13 – синхронный детектор; 14 – компьютер [12].



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  в пленках  $TiO_2$ , измеренного на длинах волн излучения 1064 (1) и 532 (2) нм, от плотности  $j$  ионного тока (сплошная кривая –  $p_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  мбар, штриховая кривая –  $p_{O_2} = 3.0 \cdot 10^{-4}$  мбар; температура подложки  $T = 200^\circ C$ , скорость осаждения пленок  $v = 0.45$  нм/с²).

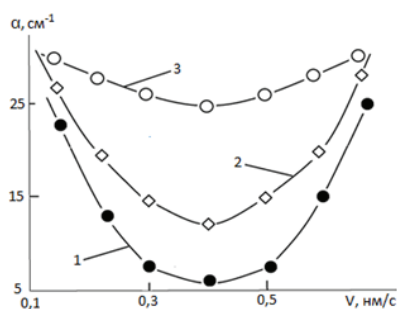
ная с  $j = 25.0$  мА/см², величина  $\alpha$  стабилизируется, и дальнейший рост плотности тока не приводит к ее заметному снижению при прочих неизменных параметрах.

Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что при плотности тока, превышающей значение  $j = 25.0$  мА/см², достигается максимальная сте-

пень окисления пленок диоксида титана, при которой минимальные величины поглощения в ближнем ИК- и в видимом диапазоне спектра существенно отличаются друг от друга. Это может быть только в том случае, если основные механизмы поглощения в указанных спектральных интервалах различны. Обращает на себя внимание и тот факт, что давление кислорода оказывает заметно большее влияние на поглощение в ближнем ИК-, чем в видимом диапазоне спектра, что также подтверждает высказанную точку зрения.

Из рис. 2 также следует, что коэффициент поглощения  $\alpha(\lambda)$  слабо зависит от  $p_{O_2}$  при работе с ионизированным кислородом при  $j > (20.0-25.0)$  мА/см<sup>2</sup>. При этом основные экспериментальные результаты получены при  $p_{O_2} = (1.5-2.0) \cdot 10^{-4}$  мбар, так как в этом диапазоне давлений получают пленки, имеющие достаточно высокий показатель преломления (2.35–2.45).

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента поглощения от скорости осаждения пленок.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента поглощения пленок  $TiO_2$  на длинах волн 1064 (1), 670 (2) и 532 (3) нм от скорости  $v$  осаждения пленок:

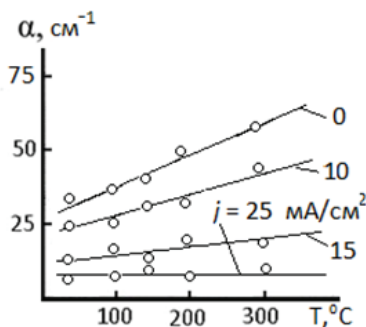
$$p_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ мбар}, j = 25.0 \text{ мА/см}^2, T = 200^\circ\text{C}.$$

Видно, что представленные кривые имеют достаточно выраженный минимум, соответствующий скорости осаждения примерно 0.45 нм/с, при которой достигается наименьшее значение коэффициента поглощения. Полученные зависимости можно объяснить, если учесть, что с увеличением скорости роста пленки будет уменьшаться скорость процесса окисления молекул монооксида титана. В то же время при малых скоростях осаждения исходного материала молекулы кислорода успевают десорбироваться с поверхности подложки, прежде чем они вступят в реакцию окисления с исходными молекулами осаждаемого материала.

Следует подчеркнуть, что с уменьшением длины волны «провал» на кривых становится менее выраженным, и это обстоятельство однозначно свидетельствует в пользу предположения о влиянии стехиометрии состава пленки на коэффициент погло-

щения на разных длинах волн излучения. Вероятнее всего, в ближнем ИК-диапазоне спектра преобладающий вклад в коэффициент поглощения вносит отклонение состава пленки от стехиометрического. В видимом же диапазоне основной вклад в поглощение обусловлен содержащимися в исходном сырье посторонними включениями и примесями из инородного материала переменной валентности, например,  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ . Кроме того, примеси могут быть связаны с загрязнениями, имеющимися в камере либо вносимыми при подаче реактивного газа.

Из приведенных на рис. 4 зависимостей коэффициента поглощения от температуры подложки следует, что при относительно невысокой плотности ионного тока коэффициент поглощения  $\alpha$  в пленках заметно увеличивается с ростом температуры. При увеличении  $j$  зависимость становится слабее и, начиная с  $j = 25.0$  мА/см<sup>2</sup>, коэффициент поглощения  $\alpha$  практически не зависит от температуры при ее изменении от комнатной до 350°C.



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента поглощения пленок  $TiO_2$  ( $\lambda = 1064$  нм) от температуры подложки при разных значениях плотности ионного тока:

$$p_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ мбар}, v = 0.45 \text{ нм/с}.$$

Как видно, при большой реакционной способности кислорода ( $j = 25$  мА/см<sup>2</sup>) даже при относительно небольших температурах подложки достигается минимальный коэффициент поглощения, причем состав пленок диоксида титана наиболее близок к стехиометрическому. При малой реакционной способности кислорода имеет место рост коэффициента поглощения при увеличении температуры подложки. По нашему мнению, рост коэффициента поглощения в пленках обусловлен увеличением скорости десорбции молекул кислорода при возрастании температуры подложки.

Спектральные зависимости усредненного коэффициента поглощения пленок диоксида титана, полученных методом РТИ, при наличии в камере нейтрального или ионизированного кислорода приведены на рис. 5.

В таблице приведены измеренные на рассматриваемых длинах волн излучения величины поглощения  $A$  и коэффициента поглощения  $\alpha$ . В случае

малых потерь на поглощение ( $A \ll 1$ ) данные величины связаны друг с другом простым соотношением:

$$A = \alpha \cdot d = \alpha \cdot \lambda / 4n,$$

где  $d$  – геометрическая толщина пленки,  $n$  – показатель преломления.

При этом измеренные значения показателя преломления пленок имеют следующие значения:  $n_{(\lambda=532 \text{ нм})} = 2.35$ ;  $n_{(\lambda=670 \text{ нм})} = 2.33$ ;  $n_{(\lambda=1064 \text{ нм})} = n_{(\lambda=1340 \text{ нм})} = 2.30$ .

Как видно из таблицы (третья строка), применение ионизованного кислорода в камере при нанесении пленок методом реактивного термоиспарения существенно уменьшает коэффициент поглощения

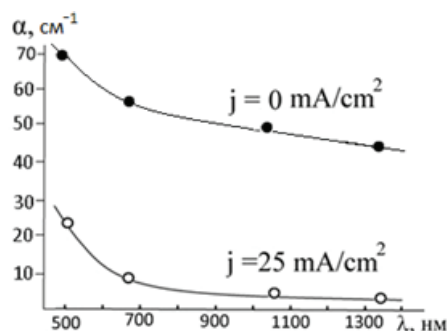


Рис. 5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в пленках  $\text{TiO}_2$  при  $P_{\text{O}_2} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  мбар,  $v = 0.45$  нм/с и  $T = 200^\circ\text{C}$ .

Параметры поглощения пленок  $\text{TiO}_2$

| Исходный материал | Метод напыления | $P_{\text{O}_2}$ , $10^{-4}$ мбар | Ионизация кислорода | $\lambda = 1340$ нм |                             | $\lambda = 1064$ нм |                             | $\lambda = 670$ нм |                             | $\lambda = 532$ нм |                             |
|-------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|
|                   |                 |                                   |                     | $A$ , %             | $\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$ | $A$ , %             | $\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$ | $A$ , %            | $\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$ | $A$ , %            | $\alpha$ , $\text{cm}^{-1}$ |
| TiO               | РТИ             | 3                                 | Нет                 | 0.025               | 28.1                        | 0.024               | 30.0                        | 0.015              | 18.0                        | 0.048              | 60.0                        |
| TiO               | РТИ             | 1.5                               | Нет                 | 0.040               | 45.0                        | 0.040               | 48.0                        | 0.05               | 62.0                        | 0.055              | 69.0                        |
| TiO               | РТИ             | 1.5                               | Есть                | 0.005               | 5.5                         | 0.005               | 6.0                         | 0.008              | 10.0                        | 0.020              | 25.0                        |
| $\text{TiO}_2$    | ЭЛИ             | 1.5                               | Нет                 | 0.004               | 5.0                         | 0.004               | 5.6                         | 0.007              | 9.2                         | 0.018              | 22.0                        |

в пленках  $\text{TiO}_2$ , приближая его значение к величине, характерной для электронно-лучевого напыления (последняя строка таблицы). Заметим, что относительная погрешность измерения не превышает  $\pm 10\%$  при доверительной вероятности 95%.

Существенно, что пленки диоксида титана с низким значением коэффициента поглощения могут быть получены на более простом и доступном оборудовании. При этом величина плотности ионного тока является дополнительным параметром, позволяющим целенаправленно влиять на оптические характеристики покрытий.

## Выводы

Результаты работы позволяют сделать вывод, что доминирующим фактором, ответственным за поглощение пленок диоксида титана в ближнем ИК-ди-

апазоне спектра, является отклонение их состава от стехиометрического, т.е. наличием в структуре пленок дефектов в виде кислородных вакансий (ионы  $\text{Ti}^{3+}$ ), которые рассматриваются как электронные ловушки [13, 14]. Сделанный вывод подтверждается тем, что при увеличении параметров  $P_{\text{O}_2}$  и  $j$  поглощение в пленках диоксида титана снижается, т.е. получаются пленки с составом, более близким к стехиометрическому. Полученный результат подтверждает высказанное в работах [15, 16] предположение о влиянии нестехиометрического состава пленок  $\text{TiO}_2$  на величину поглощения в них излучения.

В свою очередь, поглощение диоксида титана в видимом диапазоне спектра (на длинах волн 532 и 670 нм) связано как с дефектами стехиометрии, так и с загрязняющими примесями, вклад которых в общее поглощение возрастает с уменьшением длины волны.

## Список литературы:

1. Maissel L.I., Glang R. Handbook of thin film technology. New York: McGraw-Hill, 1970. 800 p.
2. Rao K.N. // Opt. Eng. 2002. V. 41. P. 2357–2364.
3. Зверев Г.М., Левчук Е.А., Скворцов Л.А. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 2. С. 413–416.
4. Колодный Г.Я., Левчук Е.А., Мосиевский В.А., Новопашин В.В., Скворцов Л.А., Полетаев В.Н. // Электронная техника. Сер. 11. Лазерная техника и электроника. 1988. Т. 48. № 4. С. 100–105.
5. Narasimha K.R. // Proc. SPIE. 1989. V. 1019.

## References:

1. Maissel L.I., Glang R. Handbook of thin film technology. New York: McGraw-Hill, 1970. 800 p.
2. Rao K.N. // Opt. Eng. 2002. V. 41. P. 2357–2364.
3. Zverev G.M., Levchuk E.A., Skvortsov L.A. // Kvantovaya elektronika (Quantum Electronics). 1977. V. 4. № 2. P. 413–416. (in Russ.)
4. Kolodny G.Ya., Levchuk E.A., Mosievsky V.A., Novopashin V.V., Skvortsov L.A., Poletaev V.N. // Elektronnaya tekhnika (Electronics Technic). Ser. 11. Lazernaya tekhnika i elektronika (Laser Technics and

Thin Film Technologies III. P. 49–55.

6. Ebert J. // Thin Solid Films. 1980. V. 1. P. 43–47.

7. Зверев Г.М., Кудрявцева А.П., Михайлова Т.Н., Наумов В.С., Пашков В.А., Сковцов Л.А. // Электронная техника. Сер. 11. Лазерная техника и электроника. 1979. Т. 2. С. 82–86.

8. Nordal P.E., Kanstad S. O. // Phys. Scr. 1979. V. 20. P. 659–663.

9. Зверев Г.М., Сковцов Л.А. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1981. Т. 45. С. 644–646.

10. Santos R., Miranda L.C.M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 4194–4199.

11. Лопаткин В.Н., Сидорюк О.Е., Сковцов Л.А. // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. С. 339–346.

12. Mandelis A., Riopel Y. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. V. 18. № 2. P. 705–708.

13. Emeline A., Salinaro A., Ryabchuk V., Serpone N. // Int. J. Photoenergy. 2001. V. 3. P. 1–16.

14. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69–96.

15. Зверев Г.М., Колядин С.А., Левчук Е.А., Сковцов Л.А. // Квантовая электроника. 1977. Т. 12. № 2. С. 1882–1888.

16. Skvortsov L.A. // Quantum Electronics. 2010. V. 40. P. 59–63.

Electronics). 1988. V. 48. № 4. P. 100–105. (in Russ.)

5. Narasimha K.R. // Proc. SPIE. 1989. V. 1019. Thin Film Technologies III. P. 49–55.

6. Ebert J. // Thin Solid Films. 1980. V. 1. P. 43–47.

7. Zverev G.M., Kudryavceva A.P., Mikhailova T.N., Naumov V.S., Pashkov V.A., Skvortsov L.A. // Elektronnaya tekhnika (Electronics Technic). Ser. 11. Lazernaya tekhnika I elektronika (Laser Technics and Electronics). 1979. V. 2. P. 82–86. (in Russ.)

8. Nordal P.E., Kanstad S. O. // Phys. Scr. 1979. V. 20. P. 659–663.

9. Zverev G.M., Skvortsov L.A. // Izvestiya AN SSSR (Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics). 1981. V. 45. P. 644–646. (in Russ.)

10. Santos R., Miranda L.C.M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 4194–4199.

11. Lopatkin V.N., Sidoryk O.E., Skvortsov L.A. // Kvantovaya elektronika (Quantum Electronics). 1985. V. 12. P. 339–346. (in Russ.)

12. Mandelis A., Riopel Y. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2000. V. 18. № 2. P. 705–708.

13. Emeline A., Salinaro A., Ryabchuk V., Serpone N. // Int. J. Photoenergy. 2001. V. 3. P. 1–16.

14. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 69–96.

15. Zverev G.M., Kolyadin S.A., Levchuk E.A., Skvortsov L.A. // Kvantovaya elektronika (Quantum Electronics). 1985. V. 12. № 2. P. 1882–1888. (in Russ.)

16. Skvortsov L.A. // Quantum Electronics. 2010. V. 40. P. 59–63.