

# Исследование фотоиндуцированного поглощения методом модифицированной лазерной фототермической радиометрии

Л.А.Скворцов, Е.М.Максимов, А.А.Тучков

*Рассмотрена возможность применения модифицированного метода лазерной фототермической радиометрии для исследования фотоиндуцированного поглощения в тонких пленках. Приведены оценки чувствительности метода. Предложен механизм возникновения наведенного поглощения в пленках диоксида титана в ближнем ИК диапазоне спектра и объяснена природа ответственных за этот процесс поверхностных дефектов. Показано, что кинетические уравнения, учитывающие процесс мономолекулярной рекомбинации, удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости при энергии термической активации дефектов  $\Delta = 0.17 \pm 0.04$  эВ.*

**Ключевые слова:** фототермическая радиометрия, фотоиндуцированное поглощение, фотохромный эффект, диоксид титана.

## 1. Введение

Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения дает важную информацию о дефектах структуры материала, в значительной степени определяющих его свойства. Недавно появились методы измерения фотоиндуцированного поглощения в поверхностных слоях вещества и тонкопленочных структурах, основанные на фототермическом эффекте. Среди них необходимо отметить такие модифицированные методы, как фототермическая радиометрия [1, 2], дефлекционный [3] и фотоакустический [4, 5].

Цель настоящей работы – демонстрация возможностей модифицированного метода фототермической радиометрии при исследовании фотоиндуцированного поглощения в тонких слоях вещества и оценка его чувствительности. Кроме того, предпринята попытка построения модели, описывающей экспериментальные результаты для тонких пленок из диоксида титана в ближней ИК области спектра.

Основой используемого метода является метод лазерной фототермической радиометрии (ЛФТР) [6–9]. Принципиальное отличие метода ЛФТР от метода пассивной радиометрии заключается в том, что этим методом регистрируется производная потока теплового излучения по температуре, а не сама величина потока. В процессе измерений исследуемый образец подвергается воздействию периодической последовательности 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 поглощением. Обладая высокой чувствительностью, метод ЛФТР применяется для измерения малых поглощений как в объеме материалов, так и в тонких пленках и поверхностных слоях вещества [8–10].

Наведенное поглощение, как правило, связано с заселением акцепторных уровней (ловушек) электронами, возбужденными светом в зону проводимости с глубоких донорных уровней или из валентной зоны. С учетом этого для измерения наведенного поглощения метод ЛФТР был модифицирован следующим образом [1, 2]. Исследуемый образец одновременно подвергается воздействию двух потоков излучения. Одно из них, коротковолновое, с длиной волны, попадающей в область собственного поглощения материала (волна накачки), создает электронно-дырочные пары в объеме и на поверхности образца. Образующиеся в зоне проводимости свободные электроны, прежде чем рекомбинировать, могут захватываться ловушками. Другое излучение, длинноволновое, с энергией кванта, меньшей ширины запрещенной зоны (пробная волна), приводит к опустошению ловушек и выделению тепла при релаксации электронов в зоне проводимости и их дальнейшей рекомбинации. Таким образом, измерив переменную составляющую теплового потока на частоте повторения импульсов длинноволнового излучения, можно определить наведенное поглощение на этой длине волны.

## 2. Экспериментальная часть

Нами исследовались однослойные покрытия из диоксида титана, нанесенные на подложку из плавленого кварца методом электронно-лучевого испарения и имеющие мелкокристаллическую структуру. Исходным материалом для получения пленок служили таблетки  $\text{TiO}_2$ . Пленки толщиной  $\sim 100$  нм наносились при парциальном давлении кислорода  $p_{\text{O}_2} = 1.1 \times 10^{-4}$  Тор со скоростью 0.45 нм/с. Температура подложки  $T$  составляла 200 °С.

Схема измерений модифицированным методом

Л.А.Скворцов, Е.М.Максимов, А.А.Тучков. Академия Федеральной службы безопасности РФ, Институт криптографии, связи и информатики, Россия, 117602 Москва, Мичуринский просп., 70; e-mail: laserpolus@stream.ru

Поступила в редакцию 27 мая 2008 г., после доработки – 14 июля 2008 г.

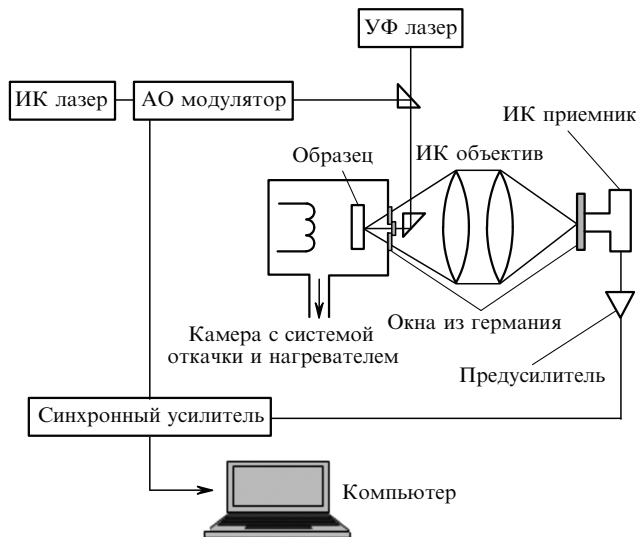


Рис.1. Схема экспериментальной установки.

ЛФТР представлена на рис.1. Источником пробного излучения с длиной волны  $\lambda_{\text{пр}} = 1064$  нм служил непрерывный лазер на кристалле АИГ:  $\text{Nd}^{3+}$  со средней мощностью излучения  $P_{\text{пр}} = 20$  Вт, которая не изменялась в процессе измерений. Периодически повторяющиеся импульсы ИК лазерного излучения формировались с помощью акустооптического модулятора, который обеспечивал возможность изменения частоты повторения импульсов от 1 Гц до 100 кГц. Применение акустооптического модулятора позволяет наряду с инерционными приемниками теплового излучения использовать быстродействующие и высокочувствительные устройства на основе соединений  $\text{InSb}$  и  $\text{HgCdTe}$ .

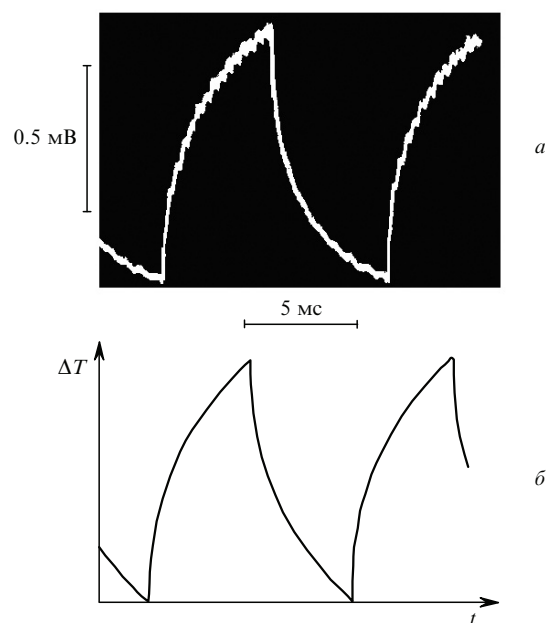
Одновременно на образец воздействовали коротковолновым излучением азотного лазера с длиной волны генерации  $\lambda_p = 337$  нм (волна накачки). Лазер работал в импульсном режиме с частотой повторения 100 Гц. Максимальная средняя мощность излучения  $P_p$  и длительность лазерного импульса  $\tau_p$  составляли соответственно 3 мВт и  $10^{-8}$  с. Средняя мощность излучения азотного лазера изменялась с помощью УФ светофильтров из стандартного набора оптического стекла. Излучения обоих лазеров фокусировались на образец в пятно диаметром 1 мм. Измерения проводились как в воздухе, так и в вакууме. Исследуемые образцы размещались в камере, снабженной нагревателем и германиевым окном для вывода теплового излучения с небольшим отверстием в центре. Для пропускания в камеру лазерного излучения отверстие герметично закрывалось тонкой кварцевой пластиной. Камера откачивалась вакуумным сорбционным (цеолитовым) насосом, обеспечивающим безмасляную откачку до остаточного давления  $\sim 10^{-2}$  Тор. Температура образца контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Нагревательное устройство обеспечивало изменение температуры подложки  $T$  в пределах  $\sim 290 - 500$  К с возможностью поддержания заданного значения в этом диапазоне с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Переменная составляющая теплового излучения регистрировалась фотоприемным устройством с чувствительным элементом из танталата лития. Это обеспечивало неселективность к длинам волн регистрируемого сигнала и реакцию только на изменение температуры поверхности. При этом нижняя граница спектральной

полосы пропускания фотоприемного устройства составляла  $\sim 2$  мкм и определялась материалом ИК объектива, в качестве которого использовался германий. Пороговая чувствительность  $\Phi_{\text{th}}$  пироэлектрического детектора с активной областью площадью  $S_d \sim 1$  мм<sup>2</sup> в единичной полосе электрических частот  $\Delta\nu = 1$  Гц при частоте модуляции регистрируемого сигнала  $f = 20$  Гц не превышала  $1.4 \times 10^{-9}$  Вт. После предусилителя электрический сигнал с фотоприемного устройства поступал на вход усилителя-преобразователя импульсов УПИ-2М, постоянная времени которого устанавливалась равной 1 с. Минимально измеряемое в этих условиях поглощение в тонких пленках диоксида титана составляло  $\sim 0.01\%$  [9]. На рис.2 представлена типичная осциллограмма импульсов теплового излучения. Для ее получения использовался высокочувствительный охлаждаемый приемник ИК излучения на основе тройного соединения  $\text{HgCdTe}$ . На том же рисунке представлен численный расчет зависимости избыточной температуры образца  $\Delta T(t)$  в установившемся режиме облучения.

Проводились также сравнительные измерения с применением непрерывного источника УФ излучения, в качестве которого использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-250. Спектр излучения, воздействующего на образец, формировался с помощью УФ светофильтров и находился в диапазоне 320–390 нм (наиболее интенсивная линия с  $\lambda = 365$  нм). Все основные эксперименты были проведены с применением азотного лазера.

В ходе исследований было обнаружено, что одновременное воздействие на образцы коротковолнового и пробного излучений приводит к значительному возрастанию поглощения в ближней ИК области спектра, т.е. к появлению фотоиндуцированного поглощения на  $\lambda_{\text{пр}} = 1064$  нм. В то же время при облучении образцов только коротковолновым излучением в выбранном диапазоне интенсивностей сигнал не наблюдался. Измеренное значение «темнового» поглощения  $A_d$  на  $\lambda_{\text{пр}} = 1064$  нм составляло 0.03%. Увеличение температуры поверхности образца  $\Delta T$  при этом не превышало 1.5 К [11].

Рис.2. Осциллограмма импульсов теплового излучения (фотоприемник  $\text{HgCdTe}$ ) (а) и расчетная зависимость изменения температуры поверхности  $\Delta T(t)$  в установившемся режиме (б).

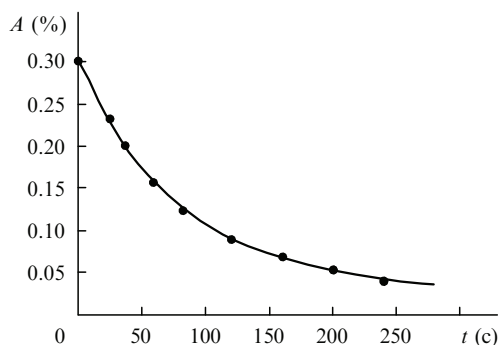


Рис.3. Зависимость фотоиндуцированного поглощения от времени после прекращения воздействия излучения накачки.

Отметим основные особенности фотоиндуцированного поглощения в ближней ИК области спектра для исследуемых объектов. Во-первых, процесс возникновения фотоиндуцированного поглощения имеет обратимый характер. После выключения УФ излучения поглощение в ближней ИК области спектра релаксирует к своему первоначальному «темновому» значению (рис.3). Обращает на себя внимание то, что в вакууме характерное время релаксации примерно в пять раз больше, чем в воздухе. За время релаксации принималось время, в течение которого наведенное поглощение уменьшалось в  $n$  раз по сравнению с его значением сразу после выключения УФ излучения. Во-вторых, фотоиндуцированное поглощение зависит от интенсивности коротковолнового излучения и давления окружающей среды (рис.4). В вакууме это поглощение существенно больше, чем в воздухе. При этом наблюдается практически линейная зависимость поглощения от средней плотности мощности УФ излучения. И наконец, особый интерес представляет температурная зависимость наведенного поглощения (рис.5). Из рис.5 видно, что при нагреве образца до тем-

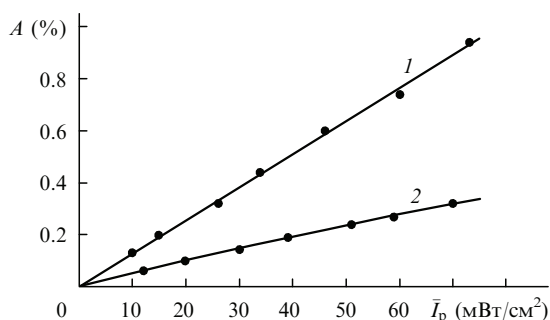


Рис.4. Зависимости наведенного поглощения от средней плотности мощности  $\bar{I}_p$  коротковолнового излучения в вакууме (1) и в воздухе (2).

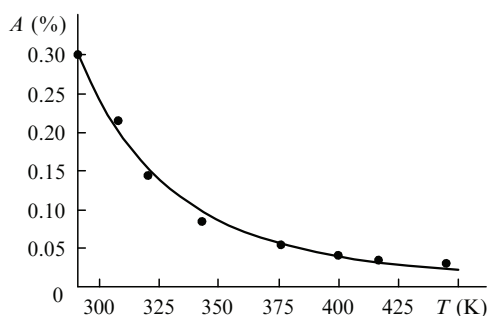


Рис.5. Температурная зависимость наведенного поглощения.

пературы  $\sim 150^\circ\text{C}$  оно уменьшается до «темнового» значения, которое во всем температурном интервале не изменяется.

### 3. Оценка чувствительности метода

Возможности рассматриваемого метода оценим для диоксида титана, интерес к которому в последнее время значительно возрос в связи с его высокой фотокаталитической активностью [12–17]. В стационарном случае минимальную концентрацию дефектов  $N_{\min}$ , которую можно обнаружить с помощью этого метода, оценим из выражения

$$N_{\min} \leq A_{\min} \gamma \frac{\alpha_p}{\sigma_{pr}},$$

где  $A_{\min}$  – минимальные потери на поглощение, регистрируемые методом ЛФТР;  $\alpha_p$  – коэффициент собственного поглощения материала на длине волны излучения накачки;  $\sigma_{pr}$  – сечение поглощения с основного состояния дефекта в зону проводимости материала для пробной волны;  $\gamma = N/(n + N)$  – коэффициент, учитывающий степень заселения электронных ловушек;  $n$  – концентрация свободных носителей заряда в зоне проводимости;  $N$  – концентрация заселенных электронных ловушек. Мы будем рассматривать режим умеренного фотовозбуждения полупроводника, когда  $N \geq n$ , т.е.  $\gamma \sim 1$ . Метод ЛФТР позволяет измерять потери на поглощение в тонких пленках и в поверхностных слоях вещества  $A_{\min} \approx 10^{-6}$  [9]. Исходя из измеренного коэффициента поглощения пленок ( $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ) и типичной концентрации в них структурных дефектов  $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [12], выберем сечение поглощения дефекта в ближнем ИК диапазоне  $\sigma_{pr} \approx 10^{-17} \text{ см}^2$ . Учитывая, что  $\alpha_p \approx 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$ , для минимальной концентрации дефектов получаем оценку  $N_{\min} \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

В свою очередь, плотность мощности излучения волны накачки, необходимую для заселения электронных ловушек через зону проводимости, можно оценить из выражения

$$I_p = \frac{E_{\min}}{\tau_p S} \geq N_{\min} L \frac{h\nu_p}{\tau},$$

где  $E_{\min}$  – энергия излучения накачки;  $S$  – облучаемая коротковолновым излучением площадь образца;  $L = (D\tau)^{1/2}$  – длина диффузии электронов в зоне проводимости;  $D$  и  $\tau$  – коэффициент диффузии и время жизни электронов в этой зоне.

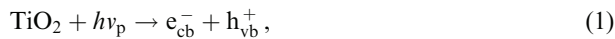
Принимая энергию кванта излучения волны накачки  $h\nu_p = 6 \times 10^{-19} \text{ Дж}$  ( $\lambda_p = 337 \text{ нм}$ ),  $D \approx 0.01 \text{ см}^2/\text{с}$  [13] и  $\tau \approx 10^{-9} \text{ с}$  [14, 15], получаем оценку необходимой плотности мощности в импульсе коротковолнового излучения:  $I_p \geq 10 \text{ Вт}/\text{см}^2$ . Заметим, что за время жизни в зоне проводимости электрон смещается на расстояние  $L \approx 10^{-5} \text{ см} = 100 \text{ нм} \sim l_x = \alpha_p^{-1}$  ( $l_x$  – глубина проникновения излучения волны накачки).

### 4. Модель наведенного поглощения пленок диоксида титана в ближней ИК области спектра. Обсуждение результатов эксперимента

Структура тонкопленочных покрытий из диоксида титана отличается значительной концентрацией собственных дефектов, обусловленных нестехиометрией сос-

тава. Важнейшими из них считаются кислородные вакансии (ионы  $Ti^{3+}$ ) и дефекты, расположенные в междоузлиях решетки (ионы  $Ti_{irreg}^{4+}$ ), которые рассматриваются как электронные ловушки [12, 15–20]. Известно также, что важнейшими адсорбентами для диоксида титана являются молекулы воды, кислорода и гидроксильные группы, связанные с ионами титана [15–20]. Из всего многообразия процессов, происходящих в материале диоксида титана и на его поверхности при воздействии световым потоком с длиной волны, попадающей в область фундаментального поглощения, на наш взгляд, к рассматриваемому вопросу имеют отношение первичные процессы, которые символически можно записать следующим образом [15–17]:

генерация электронно-дырочных пар



захват носителей заряда



рекомбинация носителей заряда



межфазный перенос заряда



где  $e_{cb}^-$  – электрон в зоне проводимости;  $e_t^-$  – электрон, захваченный ловушкой;  $h_{vb}^+$  – положительно заряженная дырка в валентной зоне;  $h_t^+$  – захваченная дырка;  $T_{e^-}$  – пустая электронная ловушка;  $T_{h^+}$  – пустой центр захвата дырок;  $R$  – донор электронов (восстановитель);  $O$  – электронный акцептор (окислитель).

Следуя результатам эксперимента и приведенным основным первичным процессам, механизм возникновения фотоиндуцированного поглощения в ближнем ИК диапазоне спектра, в частности на  $\lambda_{pr} = 1064$  нм, можно представить следующим образом. За время жизни в зоне проводимости ( $\tau \approx 10^{-9}$  с) электрон смещается на расстояние  $L \approx 100$  нм  $\sim l_z$ , достигая поверхности пленки, где претерпевает захват, рекомбинацию и участвует в процессе межфазного переноса. В настоящее время принято считать, что захваченный электрон локализуется на поверхностных ионах  $Ti^{3+}$  (процесс (2)), в то время как дырки захватываются адсорбированными на поверхности гидроксильными группами (процесс (3)) [12, 14–17]. Глубина залегания энергетических уровней, связанных с ионами  $Ti^{3+}$ , по данным разных авторов составляет от

60–100 мэВ [17, 18, 21] до 400–600 мэВ [18, 19]. Рост наведенного поглощения с увеличением средней плотности мощности излучения накачки обусловлен процессами (1) и (2), т. к. число генерируемых поверхностных центров поглощения непосредственно связано со скоростью рождения электронно-дырочных пар.

Большее, чем в воздухе, фотоиндуцированное поглощение в вакууме (рис.3), по всей видимости, связано с уменьшением количества адсорбированного кислорода. Это является причиной падения эффективности процесса (7). Как следствие, увеличивается квантовый выход процесса (2). В свою очередь, медленная релаксация поглощения может быть связана с присоединением находящегося в зоне проводимости или локализованного на ловушке электрона к акцепторной молекуле того же кислорода, взаимодействующей с поверхностью диоксида титана (процессы (7), (8)). В этом случае в вакууме релаксация наведенного поглощения должна происходить за более длительное время, что и наблюдается в эксперименте. Напомним, что основной канал захвата адсорбированными на поверхности диоксида титана гидроксильными группами положительно заряженных дырок отображается процессом (3). Если это так, то устранение данного канала должно привести к увеличению интенсивности процессов (4) и (6), т. е. к опустошению электронных ловушек и уменьшению концентрации носителей тока в зоне проводимости. Соответственно должно уменьшиться и наведенное поглощение.

Чтобы проверить высказанное предположение, были исследованы образцы, подвергнутые специальной термообработке. Нагрев до температуры  $T = 400$  °С и последующее охлаждение покрытий до комнатной температуры в обезвоженной атмосфере позволяют получить образцы с гидрофобной поверхностью, на которой отсутствуют гидроксильные группы [22]. При этом оказалось, что для них не характерно появление заметного фотоиндуцированного поглощения в ближней ИК области спектра. В то же время «темновое» поглощение на  $\lambda_{pr} = 1064$  нм остается практически неизменным. Подтверждением сказанному выше являются также результаты работы [23]. В ней показано, что фотопроводимость поверхности диоксида титана существенно уменьшается при устранении с нее гидроксильных групп.

Заметим, что длительность лазерного импульса УФ излучения ( $\tau_p = 10$  нс) много больше времени захвата электронов из зоны проводимости ( $\tau_{tr} \leq 0.1$  нс) и превышает время рекомбинации фотовозбужденных носителей как в объеме, так и на поверхности ( $\tau_{rec} \sim 1$  нс) [14]. Это дает основания считать процесс генерации поверхностных дефектов вполне установившимся за время лазерного импульса. Частота повторения импульсов накачки соизмерима с характерным временем протекания процесса (8) [15], что обуславливает зависимость фотоиндуцированного поглощения от средней мощности излучения при рассматриваемых временах воздействия. Это объясняет удовлетворительное совпадение результатов (в пределах  $\sim 20\%$ ), полученных в режиме непрерывного облучения образца излучением ртутной лампы и при импульсном воздействии лазерного излучения с одинаковыми значениями средней плотности мощности.

Практически линейный характер зависимости фотоиндуцированного поглощения от средней плотности мощности накачки (рис.4) свидетельствует о реализации умеренного режима облучения, при котором  $n_0 \leq N_0$  ( $n_0$

и  $N_0$  – начальные концентрации свободных носителей и электронных центров захвата). Действительно, зная интенсивность волны накачки, энергию кванта излучения накачки, диаметр лазерного пучка, коэффициенты поглощения и отражения УФ излучения, можно оценить начальную плотность заряда в зоне проводимости  $n_0$ , которая изменялась от  $10^{17}$  см $^{-3}$  ( $I_p = 3 \times 10^3$  Вт/см $^2$ ) до  $10^{18}$  см $^{-3}$  ( $I_p = 3 \times 10^4$  Вт/см $^2$ ). При этом предполагалось, что генерация УФ излучением долгоживущих электронов (процесс (2)) характеризуется квантовым выходом, не превышающим  $\sim 1\%$  [24].

В свою очередь, умеренный уровень фотовозбуждения исследуемых образцов, а также экспоненциальный спад наведенного поглощения позволяют применить модель мономолекулярной рекомбинации для описания рассматриваемого процесса. При этом кинетические уравнения, учитывающие наличие одного центра захвата, запишем в следующем виде:

$$\frac{dn}{dt} = k_1 I_p + k_2 N I_p + k_3 N I_{pr} - r_1 n - r_2 n + r_3 N, \quad (11)$$

$$\frac{dN}{dt} = r_2 n - r_3 N - k_2 N I_p - k_3 N I_{pr}, \quad (12)$$

где  $I_{pr}$  – интенсивность пробной волны;  $k_1$  – вероятность появления в зоне проводимости электрона в результате поглощения фотона волны накачки;  $k_2$  и  $k_3$  – сечения фотоионизации дефекта на длинах волн излучения накачки и пробной волны;  $r_1$  – вероятность прямой электронно-дырочной рекомбинации;  $r_2$  – вероятность захвата электрона ловушкой;  $r_3 = C \exp[-\Delta/(kT)]$  – вероятность тепловой ионизации дефекта;  $\Delta$  – энергия термоактивации дефекта;  $k$  – постоянная Больцмана.

В стационарном состоянии системы  $dn/dt = 0$  и  $dN/dt = 0$ , и тогда для наведенного поглощения имеем

$$A_{ind} = \sigma_{pr} N_0 l = \frac{r_2 k_1 \sigma_{pr} I_p l}{r_1 k_1 I_p + r_1 k_3 I_{pr} + r_3 (r_1 + r_2)}, \quad (13)$$

где  $l$  – толщина оптического покрытия.

С учетом экспериментальной зависимости наведенного поглощения от температуры, представленной на рис.5, выражение (13) позволяет подобрать аппроксимирующую функцию (сплошная кривая на рис.5). При этом наилучшее совпадение достигается при энергии активации центра захвата  $\Delta = 0.17 \pm 0.04$  эВ.

Особый интерес представляет исследование релаксации фотоиндуцированного поглощения после выключения излучения накачки, т.е. при  $I_p = 0$ . В этом случае система уравнений (11) и (12) позволяет в общем виде найти зависимость концентрации заселенных ловушек от времени  $N(t)$  из дифференциального уравнения

$$\frac{d^2 N}{dt^2} + (r_1 + r_2 + r_3 + k_3 I_{pr}) \frac{dN}{dt} + (r_1 r_3 + r_2 r_3 + r_1 k_3 I_{pr}) N = 0, \quad (14)$$

решение которого имеет вид

$$N(t) = C_1 \exp(\lambda_1 t) + C_2 \exp(\lambda_2 t), \quad (15)$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – корни соответствующего характеристического уравнения.

Полагая  $N(0) = N_0$  и  $n(0) = 0$ , или, другими словами,  $n \ll N$ , что справедливо при умеренном режиме облучения, окончательно получаем

$$N(t) = \frac{N_0}{2} \left\{ \left( \frac{r_3 + k_3 I_{pr} + s_2 - s_1}{s_2} \right) \exp[-(s_1 + s_2)t] + \left( \frac{r_3 + k_3 I_{pr} - s_1 - s_2}{s_2} \right) \exp[-(s_1 - s_2)t] \right\}, \quad (16)$$

где

$$s_1 = \frac{r_1 + r_2 + r_3 + k_3 I_{pr}}{2};$$

$$s_2 = \frac{1}{2} (r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + 2r_1 r_3 - 2r_1 r_2 - 2r_2 r_3 + 2r_2 k_3 I_{pr} + 2r_3 k_3 I_{pr} - 2r_1 k_3 I_{pr} + k_3^2 I_{pr}^2)^{1/2}.$$

Исходя из вида полученной зависимости  $N(t)$ , можно предположить, что существуют «быстрый» и «медленный» участки кривой затухания. Быстрое затухание, по всей видимости, имеет место на начальном этапе за счет процессов рекомбинации, когда число свободных носителей заряда существенно преобладает над числом носителей, захваченных поверхностными дефектами. В то же время наблюдаемое медленное затухание, зависит от внешней среды и скорее всего связано с адсорбцией молекул кислорода, которая сопровождается опустошением электронных ловушек (процесс (8)). На рис.3 показана экспериментальная зависимость наведенного поглощения от времени после прекращения воздействия на образец излучения накачки. Там же приведена аппроксимирующая зависимость, полученная путем подбора параметров, входящих в выражение (16). Видно, что имеет место удовлетворительное согласие результатов эксперимента с выводами рассматриваемой модели. Следует отметить, что результаты работы [4] подтверждают представленное нами рассмотрение фотоиндуцированного поглощения в пленках диоксида титана в рамках кинетики электронно-дырочной рекомбинации первого порядка.

## 5. Выводы

Рассматриваемый метод модифицированной лазерной фотометрической радиометрии применим для исследований поверхностных слоев диэлектрических и полупроводниковых материалов, в том числе тонкопленочных покрытий. Метод обладает высокой чувствительностью и при соответствующей калибровке позволяет определять концентрацию поверхностных дефектов значительно быстрее, чем существующие методы, что имеет большое значение при изучении фотокатализа и его приложений [5]. В настоящей работе предложен возможный механизм возникновения в ближней ИК области спектра ( $\lambda_{pr} = 1064$  нм) фотоиндуцированного поглощения в поликристаллических пленках диоксида титана. При этом отмечается определяющая роль поверхностных уровней, обусловленных ионами  $Ti^{3+}$ . В приближении мономолекулярной рекомбинации рассмотрена модель процесса, которая находится в хорошем согласии с данными эксперимента. Из нее, в частности, следует, что энергия термоактивации таких дефектов  $\Delta = 0.17 \pm 0.04$  эВ, а про-

цесс затухания фотоиндуцированного поглощения состоит из «быстрого» и «медленного» участков, различающихся временем жизни носителей заряда. Описанный метод модифицированной лазерной фотометрии имеет, на наш взгляд, ряд важных преимуществ по сравнению с фотоакустическим методом: отсутствие акустически герметичной ячейки, большие чувствительность и быстродействие при бесконтактных измерениях [11, 25].

1. Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *ЖПС*, **53** (4), 641 (1990).
2. Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *Поверхность*, № 11, 91 (1996).
3. Chen Y.F., Dai Y.T., Choy H.P., Chang I.M. *Chin. J. Phys.*, **31** (6), 767 (1993).
4. Highfield J.G., Grätzel M. *J. Phys. Chem.*, **92**, 464 (1988).
5. Murakami N., Omar O., Mahaney P., Torimoto T., Ohtani B. *Chem. Phys. Lett.*, **426** (1-3), 204 (2006).
6. Nordal P.E., Kanstad S.O. *Phys. Scr.*, **20**, 659 (1979).
7. Зверев Г.М., Скворцов Л.А. *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **45**, 644 (1981).
8. Santos R., Miranda L.C.M. *J. Appl. Phys.*, **52**, 4194 (1981).
9. Лопаткин В.Н., Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *Квантовая электроника*, **12**, 339 (1985).
10. Колодный Г.Я., Левчук Е.А., Новопашин В.А., Мосиевский В.А., Полетаев В.Н., Скворцов Л.А. *Электронная техника. Сер. б. Материалы*, № 4, 100 (1988).
11. Скворцов Л.А., Кириллов В.М. *Квантовая электроника*, **33**, 1113 (2003).
12. Emeline A., Salinaro A., Ryabchuk V., Serpone N. *Int. J. Photoenergy*, **3**, 1 (2001).
13. Kavan L., Grätzel M., Gilbert S., Klemenz C., Scheel H. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6716 (1996).
14. Kapinus E., Khalyavka T., Shimanovskaya V., Viktorova T., Strelko V. *Int. J. Photoenergy*, **5**, 159 (2003).
15. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Bahnemann D. *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
16. Martin S., Herrmann H., Hoffmann M. *J. Chem. Faraday Trans.*, **90** (21), 3323 (1994).
17. Martin S., Herrmann H., Choi W., Hoffmann M. *J. Chem. Faraday Trans.*, **90** (21), 3315 (1994).
18. Shkrob I., Sauer M.C. Jr. *J. Phys. Chem. B*, **4**, 1 (2004).
19. Szczepankiewicz S., Colussi A., Hoffmann M. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9842 (2000).
20. Sathyamoorthy R., Sudhagar P., Chandramohan S., Vijayakumar K. *Cryst. Res. Technol.*, **42** (5), 498 (2007).
21. Schindler K.M., Kunst M. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8222 (1990).
22. Зверев Г.М., Сидорюк О.Е., Скворцов Л.А. *Квантовая электроника*, **8**, 2274 (1981).
23. Chin J., Scierka S., Kim T., Forster A. *Proc. 81st Annuall Meeteng of FSCCT* (Orlando, FL, USA, 2003).
24. Castellano F., Stipkala J., Friedman L., Meyer G. *Chem. Mater.*, **6**, 2123 (1994).
25. Жаров В.П., Летохов В.С. *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия* (М: Наука, 1984).