

超快激光辐照诱导金属钛的变化

杨成娟^{1,2}, 田延岭^{1,2}, 崔良玉^{1,2}, 张大卫^{1,2}

(1. 天津大学 机械工程学院, 天津 300072;

2. 天津大学 机制设计理论与装备设计教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 为实现对超快激光诱导金属钛改变趋势的定性控制及材料改变范围的定量控制, 开展了飞秒和皮秒脉冲激光分别与金属钛烧蚀的对比实验研究。随后使用激光扫描共聚焦显微镜、X 射线光电子能谱和透射电子显微镜分别就激光脉冲时间宽度变化对被烧蚀金属钛的表面形貌与烧蚀深度、化学成分、微结构状态的影响规律进行了分析。研究发现: 随着激光脉冲时间宽度从飞秒增加到皮秒量级, 被烧蚀金属钛的表面形貌质量逐渐变差, 最终烧蚀产物的化学成分愈加复杂, 微结构状态的无定形化程度也随之增加。最终认为伴随激光脉冲时间宽度增加, 金属钛中热累积效应的增强而造成被烧蚀材料内部更为严重的热与机械损伤是导致上述实验现象产生的主要原因。

关键词: 超快激光; 金属钛; 表面形貌; 化学成分; 微结构状态

中图分类号: TN249; TN305.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)07-2002-06

Ultrafast laser-induced changes in titanium

Yang Chengjuan^{1,2}, Tian Yanling^{1,2}, Cui Liangyu^{1,2}, Zhang Dawei^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Key Laboratory of Mechanism Theory and Equipment Design of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In order to realize the qualitative control of the ultrafast laser-induced changes trend and the quantitative control of the ultrafast laser-induced changes range in titanium, respectively, comparative ablation experiments by femtosecond, and picosecond-pulsed laser with different pulse durations were carried out on titanium. Then the influence of laser pulse duration varying on final surface morphology, ablation depth, chemical composition and microstructural state of the ablated titanium were analyzed by laser scanning confocal microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy, respectively. It is found that, as the laser pulse duration increases from femtosecond to picosecond scale, surface morphology quality of ablated titanium gets worse, chemical composition of final ablation products is more complex and also the microstructural state has a higher degree of amorphization. Finally, it is deduced that the occurrence of all above experimental results can be attributed to the more serious thermal and mechanical damages in material resulted from the enhanced heat accumulation effect in titanium with the pulse duration increasing.

Key words: ultrafast laser; titanium; surface morphology; chemical composition; microstructural state

收稿日期: 2014-11-05; 修订日期: 2014-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(51175372, 51275337)

作者简介: 杨成娟(1983-), 女, 博士后, 主要从事超快激光微/纳加工技术及分子动力学仿真方面的研究。Email: cjtju@tju.edu.cn

0 引言

作为一种重要的金属材料,钛集高比强度、超导、低阻尼、极强的耐腐蚀性、良好的形状记忆特性和生物兼容性等众多优良特性于一身^[1-4]。因此,钛已经成为当今世界炙手可热的“明星金属”,并被广泛应用于航空航天、武器装备、化学与冶金工业、船舶制造和车辆工程、体育健身和康复医疗设备以及其他领域。如果能够在金属钛表面辅以二次表面加工处理工艺,将能在很大程度上进一步改善和提升钛的特性,从而将其应用范畴推向一个新的高度。目前比较常用的几种用于改善金属钛表面性能的材料表面处理方法主要包括:电镀、化学镀、化学涂层、阳极氧化法、热浸法、真空电镀、上漆、热喷涂、表面硬化、金属渗透法^[5-6]等等。在这些表面处理方法中,金属钛的激光表面处理方法因其具有独特的优势,而从众多的表面加工处理技术当中脱颖而出,如对材料的某些表面特性有显著的增强效果(硬度、摩擦、疲劳、耐磨性与耐腐蚀),能够灵活实现微小区域的加工、对周围材料和零部件的影响小、可在表层和基底材料之间获得理想坚固程度的附着粘结效果等等^[7-9],所有这些积极的变化,均使材料在保持了大量原有优良性能的同时,进一步获得更多的理想特性。此外,稳步发展的高功率激光器以及他们在工业生产中的广泛使用也不断推动着激光表面处理方法在光电化学、先进材料、染料敏化太阳能电池中的光电极(DSSCs)以及TiO₂微型管等工业领域^[10-12]的广泛应用。

在过去的几十年中,人们在激光诱导钛及其合金材料改变的研究方面已经开展了大量的探索工作。随着激光脉冲数量的增加,E. György等发现激光诱导材料表面微小形貌形成并逐渐扩展的现象是与由靶材表面有效吸收的激光强度的增大有着密切关系,在此过程中结晶化导致了上述具有特殊形状的树枝状微形貌出现^[13]。在超高真空条件下,使用纳秒脉冲Nd:YAG激光(1.064 μm, τ≈120 ns, f=1 kHz)烧蚀高纯度的钛靶材,在基底材料表面诱导沉积了200℃、名义厚度为250 nm、具有fcc晶格结构的钛薄膜。随着注入离子能量密度的增加,钛薄膜的结构在纳米晶体fcc状态TiN沉积之前率先形成无定形

状态^[13]。然而在高压氮气环境下进行相同的激光烧蚀过程,对钛靶材表面层成分进行分析显示:该层表面成分均匀,主要由四角形δ'-TiN_x结晶相构成^[14]。类似的在氧气环境中,使用高能Nd:YAG激光脉冲辐照钛靶材而产生的快速加热-冷却过程使得球形纳米颗粒从马氏体转变为具有斜锆石类型相关结构的高压TiO₂相^[15],随后又转变为α-PbO₂-类型结构。在使用激光表面处理方法进行的TiC原位合成过程中,在高激光能量、低加工速度、因热能输入增加而造成的液态钛中逐渐增多的溶解碳、熔融区域中Marangoni流的正面影响等条件下,复合层的枝状结构变为蜂窝状(多孔)结构^[16]。使用Nd:YAG激光(second harmonic, 532 nm)辐照钛靶材,通过调节激光能量密度(1~8 J/cm²)和烧蚀时间(10~60 min),从而在蒸馏水作为溶剂的环境中制备得到氧化钛颗粒^[17]。A. De Bonis将钛靶材浸没到水中发现:经过大功率密度(2×10¹⁶ W/cm²)的激光烧蚀之后,在靶材受辐照区域形成了含有一定量金红石相的钛纳米颗粒。若继续将被烧蚀样品置于水中更长时间,将进一步观察到有层状相出现,随后通过XPS分析手段观测到Ti₂O₃、TiO₂和TiOH共存的现象,从而揭示了非化学计量二氧化钛相、阳离子和氧空位的存在^[11]。在钛合金的激光表面处理研究方面,针对表面预处理技术中使用激光烧蚀方法作为化学腐蚀和研磨过程的替代手段用于Ti-6Al-4V合金粘合过程,已经开始了初步试验研究。单搭接剪切测试结果显示:逐渐增加的激光烧蚀工作周期和功率不仅降低了裂纹扩展和黏着失效,同时也提高了材料的强度和耐久性^[18]。除此之外,使用紫外KrCl(222 nm)和XeCl(308 nm)准分子激光辐照Ti-6Al-4V合金,主要针对激光能量密度变化对烧蚀产物热特性与表面形貌的影响进行了详细的研究^[19]。通过对前人工作的回顾,人们在使用具有不同波长、激光功率密度、脉冲重复频率、气体加工环境等条件的激光脉冲辐照钛及其合金诱导材料产生变化方面已经投入了大量的精力^[20-22],然而对激光脉冲时间宽度改变如何影响钛及其合金所产生变化方面的研究却鲜有报道。

为了实现对超快激光诱导金属钛改变趋势的定性控制及材料改变范围的定量控制,从而更加全面、深入地掌握超快激光诱导金属钛变化的内在机理。首先,使用飞秒、皮秒脉冲激光于空气中辐照约1 mm

厚的钛薄板,进行对比烧蚀实验。随后使用激光扫描共聚焦显微镜、X 射线光电子能谱和透射电子显微镜分别对被烧蚀金属钛最终的表面形貌、化学成分以及微结构状态的变化情况进行观测。最终从形貌、成分及微结构三个方面,揭示了超快激光脉冲时间宽度改变对激光诱导金属钛变化的影响规律。

1 实验仪器与材料

文中采用厚度约为 1 mm 的钛金属薄板作为靶材进行激光烧蚀研究。金属钛的熔点、沸点以及热传导率分别为 1 941 K、3 560 K 和 $21.90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。飞秒与皮秒脉冲激光加工系统均主要由光学系统和运动控制系统构成。在光学系统中,分别使用 Nd: YLF 飞秒激光器 (Coherent Ltd., Libra-USP-HE) 和 Nd: VAN HR 皮秒激光器 (High Q laser, picoREGENTM SC-1064-2000 IN00060) 在金属钛薄板表面上刻蚀微沟槽。这些微沟槽互相平行并且交叠在一起,用于形成较大的烧蚀区域以便后续的检测与分析。在飞秒和皮秒激光加工系统的运动控制部分中, x - y - z -轴的单位定向精度分别为 0.10 、 0.10 、 $0.10 \mu\text{m}$ 和 1 、 1 、 $1 \mu\text{m}$ 。文中所有飞秒与皮秒激光烧蚀实验均在空气中、标准大气压力下进行。实验相关重要参数在表 1 中详细列出。由于飞秒和皮秒激光烧蚀实验中所使用的平均激光功率密度和光斑重叠率均在相同的数量级,并且两种激光的脉冲波长也都处于近红外激光波长范围内。因此,对比烧蚀实验中由于平均激光功率密度、光斑重叠率、脉冲波长之间的微小差异而对实验结果所造成的影响可以不予考虑。

表 1 激光烧蚀实验所用重要参数

Tab.1 Parameters used in laser ablation experiments

Laser	Femtosecond laser	Picosecond laser
Wavelength (λ)/nm	800	1 064
Laser pulse duration/fs	50	10 ± 1.5
Average power (P)/mW	10	10
Scanning speed (v)/mm \cdot s ⁻¹	0.10	0.10
Radius of focal spot (ω)/ μm	6.24	7.90
Laser intensity (I_a)/W \cdot cm ⁻²	8.18×10^3	5.10×10^3
Spot overlapping ratio (O_d)	0.992 0	0.993 7

2 结果与讨论

2.1 激光脉冲时间宽度变化对材料表面形貌的影响

使用激光扫描共聚焦显微镜 LSCM (OLS4000 from Olympus)对飞秒与皮秒激光脉冲辐照后的金属钛表面受辐照区域进行二维表面形貌观察发现:随着激光脉冲时间宽度由 50 fs 增加到 10 ps,钛靶材被烧蚀区域的表面形貌质量逐渐变差,主要表现为表面光洁度差、边缘参差不齐、烧蚀碎屑堆积严重。造成这一现象的主要原因在于:与飞秒激光烧蚀情况相比,皮秒激光辐照给材料带来了更为严重的热与机械损伤,并且随着烧蚀深度的增加,烧蚀效率逐渐降低、烧蚀碎屑的再累积效应增加。图 1 和图 2 分别为飞秒、皮秒激光烧蚀产物的 LSCM 测试结果。

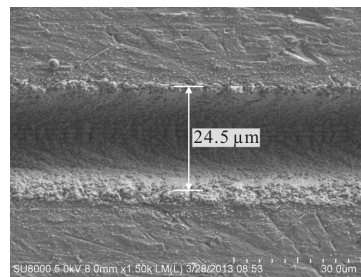


图 1 飞秒激光烧蚀产物的 LSCM 测试结果

Fig.1 LSCM results of femtosecond laser ablation product

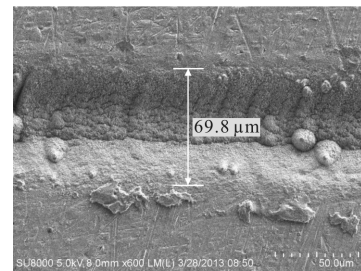


图 2 皮秒激光烧蚀产物的 LSCM 测试结果

Fig.2 LSCM results of picosecond laser ablation product

2.2 激光脉冲时间宽度变化对材料化学成分的影响

基于图 3 和图 4 中所给出的 XPS 分析结果,飞秒激光的烧蚀产物主要包含 TiO_2 、 TiO_2 rutile、 Ti_2O_3 、TiN (loss peak)、Ti,相比之下,皮秒激光烧蚀产物的主要成分为 TiO_2 、 TiO_2 rutile、 Ti_2O_3 、TiN (loss peak)、Ti(C,N)、 $\text{TiO}_{0.73}$ 。随着激光脉冲时间宽度由飞秒激光的 50 fs 增加至皮秒激光的 10 ps,两种激光烧蚀产物中的 TiO_2 、 TiO_2 rutile、 Ti_2O_3 和 TiN(loss peak)所占比

重有不同程度地降低。相比图 3 所示的飞秒激光烧蚀产物中含量明显的 Ti 单质,从图 4 的分析结果不难看出:皮秒激光烧蚀产物中的 Ti 单质元素几乎已消失殆尽,取而代之的则是新生化合物 Ti(C,N)和 TiO_{0.73},而 Ti(C,N)和 TiO_{0.73}的产生主要是由皮秒激光脉冲长时间作用下,过热状态的金属钛和空气之间发生的剧烈的化学反应而导致的。由此可见,随着激光脉冲时间宽度由飞秒增加至皮秒量级,最终激光烧蚀产物中新增钛化合物的种类愈加繁多,并且这些新增化合物自身的成分也逐渐变得复杂,与此同时,烧蚀产物中残余单质钛的含量却逐渐降低。

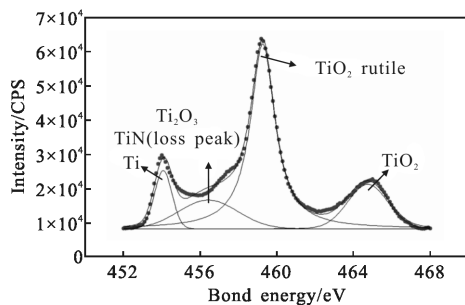


图 3 飞秒激光烧蚀产物 XPS 测试结果

Fig.3 XPS result of femtosecond laser ablation product

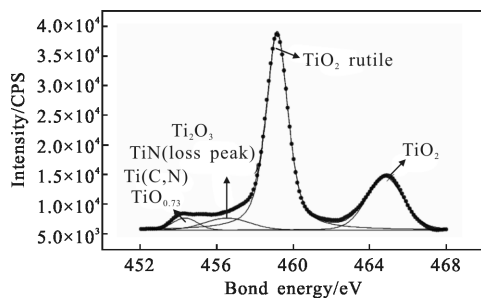


图 4 皮秒激光烧蚀产物 XPS 测试结果

Fig.4 XPS result of picosecond laser ablation product

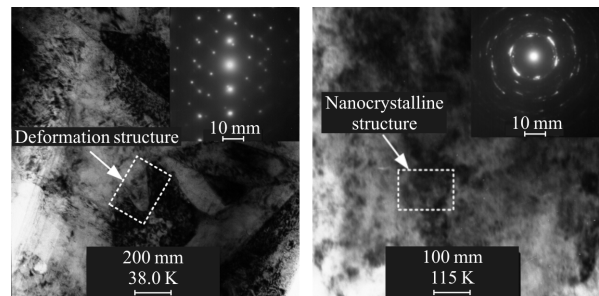
由上述实验结果可知,超快激光烧蚀金属钛所得最终烧蚀产物中新增钛化合物的种类数、化合物自身的成分以及残余单质钛的含量均可作为反映飞秒、皮秒脉冲激光与金属钛之间相互作用强度与充分性的准则,同时亦可用作衡量激光辐照过程给靶材带来的热与机械损伤程度大小的评定标准。

2.3 激光脉冲时间宽度变化对材料微结构状态的影响

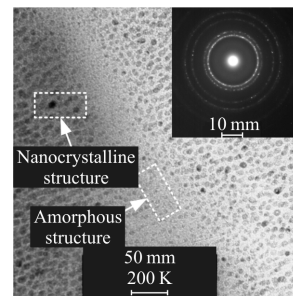
使用透射电子显微镜(Philips:CM200, acceleration voltage: 2000 KV)对飞秒和皮秒激光烧蚀产物的最终微结构状态进行分析。基于 TEM 电子衍射图像分

析原理,TEM 单晶结构的电子衍射图样主要由许多整齐排列的光斑构成;多晶体结构的 TEM 衍射图样表现为一系列具有不同半径的同心圆环的集合;而无定形非晶结构的 TEM 衍射图样则主要由一个弥散的中心光斑以及外围一个或多个弥散的衍射环构成^[19]。

由图 5 所示的 TEM 分析结果可以确定:飞秒激光烧蚀金属钛的最终产物中主要包含变形组织(带状 a 孪晶+晶体结构)、纳米晶结构和无定形非晶结构。进一步观察可知:由于图 5(a)中所显示的 TEM 衍射图样由许多排列整齐的光斑构成,因此可以确定变形组织中含有大量的规则单晶结构。综合分析图 5(b)和图 5(c)可知:明暗相间的间歇光环状衍射图样的出现表明了多晶体和无定形非晶结构的共同存在,且其中多晶体的含量高于无定形非晶结构的含量。因此,飞秒激光烧蚀金属钛的最终产物主要包含规则的单晶体结构、多晶体结构和无定形非晶结构,并且无定形非晶结构所占比重是三种主要结构成分中含量最少的。



(a) 变形组织及其衍射图样 (b) 纳米晶结构及其衍射图样
(a) Deformation structure and its diffraction pattern (b) Nanocrystalline structure and its diffraction pattern



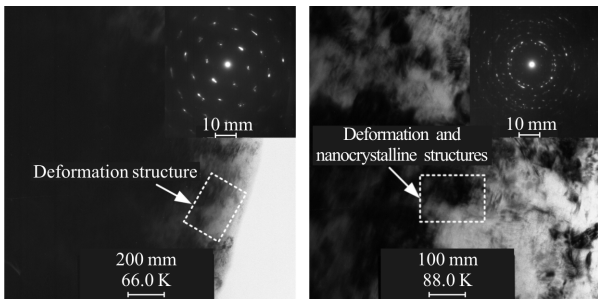
(c) 纳米晶与无定形非晶结构及其衍射图样

(c) Nanocrystalline and amorphous structures and their diffraction patterns

图 5 飞秒激光烧蚀产物 TEM 测试结果

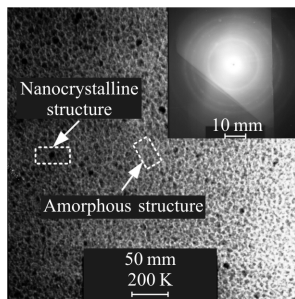
Fig.5 TEM result of femtosecond laser ablation product

类似地,图 6 所示的 TEM 分析结果表明:皮秒激光烧蚀金属钛的最终产物主要由变形组织、纳米晶结构和无定形非晶结构三种成分构成。然而与图 5 所示的飞秒激光烧蚀金属钛所得产物的 TEM 结果相比,图 6(a)和图 6(b)所展示的 TEM 衍射环的连续性变差,且其弥散现象愈加明显。由此可以断定:皮秒激光与金属钛烧蚀产物中的变形组织和纳米晶结构均由多晶体和无定形非晶结构共同构成,且其中无定形非晶结构的含量更高。进一步观察图 6(c)所示 TEM 衍射图样发现有一个弥散的中心光斑以及若干弥散衍射环存在,故可断定图 6(c)所代表的纳米晶和无定形非晶的主要结构成分为无定形非晶结构。因而,皮秒激光与金属钛的最终烧蚀产物的主要结构成分为多晶体结构和无定形非晶结构,且无定形非晶结构的含量在这两种结构成分中占较大比重。



(a) 变形组织及其衍射图样 (b) 变形组织与纳米晶结构及其衍射图样

(a) Deformation structure and its diffraction pattern (b) Deformation and nanocrystalline structures and their diffraction pattern



(c) 纳米晶与无定形非晶结构及其衍射图样

(c) Nanocrystalline and amorphous structures and their diffraction pattern

图 6 皮秒激光烧蚀产物 TEM 测试结果

Fig.6 TEM result of picosecond laser ablation product

综合分析飞秒、皮秒脉冲激光烧蚀金属钛所得最终产物的 TEM 结果,多晶体和无定形非晶结构是

两种激光烧蚀产物共有的微结构成分。而皮秒激光烧蚀产物中无定形非晶结构含量所占比重高于飞秒激光烧蚀的情况这一实验结果说明了随着激光脉冲时间宽度从飞秒增加到皮秒量级(50~10 ps),被烧蚀金属钛的无定形化程度愈加严重,而造成这一现象的原因可归结为:皮秒激光辐照下的金属钛受到了脉冲激光更为严重的热与机械影响。

3 结论

当脉冲激光辐照靶材,材料表面受辐照区域将发生超快熔化或蒸发现象,从而在这部分熔化或蒸发材料及其外围固体材料之间所形成的过渡区域内迅速产生一个显著的温度梯度。随着激光脉冲辐照作用的结束,超快冷却(即再凝固)过程开始,直至材料完全凝固。经历了上述熔化与再凝固过程,受辐照材料在表面形貌、化学成分及微结构状态等方面被赋予了一些新的特性。基于两种不同的脉冲激光,文中重点就脉冲时间宽度变化对受辐照后金属钛表面形貌、化学成分及最终微结构状态的影响进行了比较分析和研究。最终得到以下结论:

(1) 随着入射激光的脉冲时间宽度从飞秒量级增加到皮秒量级,具有较长脉冲时间宽度的皮秒激光给材料带来了更为严重的热与机械损伤,因而受到皮秒激光辐照后的金属钛表面形貌质量逐渐恶化,最终烧蚀产物的化学成分愈加复杂,材料的微结构状态也具有较高的无定形化程度。

(2) 超快激光烧蚀金属钛最终烧蚀产物中新增钛化合物种类数、化合物自身的化学成分、残余金属钛单质的含量均可视为衡量超快激光与金属钛之间相互作用强度与充分性的标准,和反映超快激光辐照给金属钛所带来的热与机械损伤破坏程度的准则。因此,通过改变激光脉冲时间宽度是有可能实现超快激光诱导金属钛变化趋势的定性控制和变化范围的定量控制的,从而最终改善烧蚀过程的可控性,提高最终加工结果的质量。

(3) 通过对飞秒、皮秒激光与金属钛烧蚀产物的 LSCM、XPS、TEM 测试结果的综合分析可知:与飞秒激光超短脉冲时间宽度内极高的能量输入相比,皮秒激光较长的脉冲时间宽度带来的显著增强的热累积效应致使金属钛内部发生了更为剧烈的热与机

械变化,最终促使了上述实验结果的产生。希望文中所得研究结论能够为提高超快激光与金属钛烧蚀过程的可控性并完善最终加工结果质量、澄清超快激光诱导金属钛变化机理、全面而深入地掌握超快激光与金属钛相互作用的本质、拓展金属钛在未来精密微/纳结构加工制造领域的应用空间尽一份微薄之力。

参考文献:

- [1] Kulka M, Makuch N, Dziarski P, et al. Microstructure and properties of laser-borided composite layers formed on commercially pure titanium [J]. *Optics and Laser Technology*, 2014, 56: 409–424.
- [2] Wang Weifu, Hu Xiaole. Micro/nano-scale TiN reinforcing composite coatings fabricated by pre-nitriding +cladding treatments[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(2): 600–604. (in Chinese)
- [3] Yang Guang, Wang Xiangming, Wang Wei, et al. Microstructure and property of laser cladding TiC reinforced composition coating [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(3): 795–799. (in Chinese)
- [4] Zhang E L, Li F B, Wang H Y, et al. A new antibacterial titanium–copper sintered alloy: Preparation and antibacterial property [J]. *Materials Science & Engineering C–Materials for Biological Applications*, 2013, 33(7): 4280–4287.
- [5] Montealegre M A, Castro G, Rey P, et al. Surface treatments by laser technology [J]. *Contemporary Materials*, 2010, 1(1): 19–30.
- [6] Yun H G, Bae B S, Kang M G. A simple and highly efficient method for surface treatment of Ti substrates for use in Dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(3): 337–342.
- [7] Schuöcker D. Handbook of the EuroLaser Academy [M]. 1st ed. London: Chapman-Hall, 1998.
- [8] Steen W M, Watkins K. Laser Material Processing [M]. 3rd ed. New York: Springer, 2003.
- [9] Tian Y S, Chen C Z, Li S T, et al. Research progress on laser surface modification of titanium alloys [J]. *Applied Surface Science*, 2005, 242(1–2): 177–184.
- [10] Noh J H, Park J H, Han H S, et al. Synthesis of hierarchically organized nanostructured TiO₂ by pulsed laser deposition and its application to dye sensitized solar cells[C] //2010 IEEE 3rd International Nanoelectronics Conference (INEC 2010), 3–8, 2010: 1056.
- [11] Bonis De A, Galasso A, Ibris N, et al. Rutile microtubes assembly from nanostructures obtained by ultra-short laser ablation of titanium in liquid [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 571–578.
- [12] Medina-Valtierra J, Frausto-Reyes C, Ortiz-Morales M. Phase transformation in semi-transparent TiO₂ films irradiated with CO₂ laser[J]. *Materials Letters*, 2012, 66(1): 172–175.
- [13] György E, Pérez del Pino A, Serra P, et al. Growth of surface structures on titanium through pulsed Nd:YAG laser irradiation in vacuum [J]. *Applied Surface Science*, 2002, 197–198: 851–855.
- [14] György E, Pérez del Pino A, Serra P, et al. Depth profiling characterisation of the surface layer obtained by pulsed Nd:YAG laser irradiation of titanium in nitrogen [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 173(2–3): 265–270.
- [15] Chen S Y, Shen P. Laser ablation condensation and transformation of baddeleyite-type related TiO₂ [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(4A): 1519–1524.
- [16] Hamed M, Torkamany M, Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2011, 49(4): 557–563.
- [17] Barreca F, Acacia N, Barletta E, et al. Titanium oxide nanoparticles prepared by laser ablation in water [J]. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, 2010, 165(6–10): 573–578.
- [18] Palmieri F L, Watson K A, Morales G, et al. Laser ablative surface treatment for enhanced bonding of Ti–6Al–4V alloy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(4): 1254–1261.
- [19] Dubravka S Milovanović, Suzana M Petrović, Mikhail A Shulepov, et al. Titanium alloy surface modification by excimer laser irradiation [J]. *Optics and Laser Technology*, 2013, 54: 419–427.
- [20] Pérez del Pino A, Serra P, Morenza J. Coloring of titanium by pulsed laser processing in air[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 415(1): 201–205.
- [21] Krishnan R, Amirthapandian S, Mangamma G, et al. Implantation induced hardening of nanocrystalline titanium thin films [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, 9(9): 5461–5466.
- [22] Medina-Valtierra J, Frausto-Reyes C, Ortiz-Morales M. Phase transformation in semi-transparent TiO₂ films irradiated with CO₂ laser[J]. *Materials Letters*, 2012, 66(1): 172–175.