ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

Некоторые особенности микро- и нанопродуктов лазерной абляции титана в чистой воде

Т.И.Бородина, Г.Е.Вальяно, М.М.Маликов

Представлены экспериментальные результаты исследования лазерной абляции титана в дистиллированной воде при высокой и низкой плотностях мощности излучения лазера на парах меди в фокальном пятне на поверхности мишени. Исследованы режимы абляции с различными импульсными энерговкладами и временами облучения мишени. С помощью электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния изучены морфология, элементный и фазовый составы микро- и нанообразований в различных режимах облучения. Полученные продукты абляции находились практически полностью в рентгеноаморфном состоянии.

Ключевые слова: *титан, лазерная абляция в воде, наноструктуры, оксиды, аморфные продукты.*

1. Введение

Лазерная абляция металлических мишеней, помещённых в жидкость, является относительно простым и удобным способом получения в небольшом количестве разнообразных наночастиц металлов этих мишений, их оксидов и прочих соединений как в кристаллических, так и в аморфных фазах [1, 2]. При воздействии мощного лазерного импульса на поверхность мишени происходит выброс в окружающую жидкость плазменно-парового факела и образование пузыря, внутри которого достигаются высокие температуры и давления. При последующем охлаждении и разрушении пузырей образуется коллоидный раствор отдельных наночастиц и их агломератов. Кроме того, образовавшиеся частицы, дрейфуя в жидкости, опять попадают в область сфокусированного пучка и снова подвергаются многократному воздействию лазерных импульсов, что может приводить к изменению их свойств и размеров. Разнообразные механизмы формирования и эволюции нано- и микроструктур обсуждаются, например, в работах [3–6]. Все эти процессы и конечный продукт абляции во многом зависят от параметров лазерного излучения на мишени, таких как длина волны λ, плотности мощности P_{las} и энергии E_{las}, длительность импульса излучения τ_p, частота следования импульсов f, время облучения мишени τ_{irr}. Отметим, что на конечный продукт влияют также состав жидкости и время старения полученного коллоида наночастиц. Поэтому важны исследования с применением различных лазеров в разных условиях проведения экспериментов и сравнение их результатов.

В настоящей работе для абляции титана в дистиллированной воде мы использовали лазер на парах меди (ЛПМ). Были проведены эксперименты в двух режимах облучения мишени с существенно различающимися параметрами лазерного излучения, чтобы изучить их влияние на процесс абляции титана в воде. Подобные эксперименты в условиях, близких к условиям нашей работы, были выполнены в [4, 7, 8], что позволяет сравнить результаты и сделать некоторые выводы о роли тех или иных факторов, влияющих на состав и морфологию высушенных осадков коллоидов. Отметим, что исследование свойств наночастиц разнообразных оксидов титана представляет большой интерес с точки зрения использования их в различных практических применениях [9–11], например в качестве субстратов в диагностическом методе гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) для диагностики газодинамических потоков и пламён [12, 13].

2. Описание эксперимента, условий абляции и методик анализа наноструктур

В настоящей работе эксперименты по лазерной абляции титана марки ВТ1-0 (99%) в дистиллированной воде проводились с использованием установки, описанной в [14]. Источником излучения служил импульсно-периодический ЛПМ (λ = 0.51 и 0.578 мкм, $\tau_p \approx$ 20 нс, f = 10 кГц). В первом режиме средняя мощность излучения лазера $W \approx$ 10–13 Вт, энергия импульса $E_p \approx$ 1.0–1.3 мДж, пиковая мощность равнялась ~50–65 кВт. Применение ахроматической линзы с фокусным расстоянием 190 мм позволяло получить пятно на мишени диаметром ~50 мкм. Плотности энергии и мощности излучения лазера в пятне составляли 50–65 Дж/см^2 и (2.5–3.2) × 10^9 Вт/см^2 соответственно. Во втором режиме мы уменьшили среднюю и пиковую мощности лазера на порядок (~1 Вт и ~5 кВт) с помощью плоскопараллельной стеклянной пластинки (БС-3), отражавшей под углом ~45° примерно 10% излучения в сторону фокусирующей линзы. При этом диаметр отражённого пластинкой пучка (20 мм) и распределение плотности мощности в его поперечном сечении остались прежними, поскольку плоскопараллельная пластинка не вносила существенных искажений. В этом режиме плотности энергии и мощности излучения лазера в фокусе были равны ~5 Дж/см^2 и ~2.5 × 10^8 Вт/см^2.

Мишень из титана толщиной ~5 мм и диаметром 16 мм помещалась на дно кюветы, заполненной дистиллированной водой (4.5 мл), которая вращалась со скоростью ~2 об./мин, так что пятно облучения перемещалось по

Т.И.Бородина, Г.Е.Вальяно, М.М.Маликов. Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412 Москва, ул. Ижорская, 13, стр.2; e-mail: mmalikov@oivtran.ru

Поступила в редакцию 22 декабря 2021 г., после доработки – 12 апреля 2022 г.

поверхности мишени. Время облучения мишени τ_{irr} в данных экспериментах составляло ~30–50 мин.

Полученный в результате абляции коллоидный раствор наносился на специальные подложки и высушивался при температуре 50°C–70°C. В отдельных экспериментах проводились предварительное центрифугирование коллоида (при скорости 10^4 об./мин в течение 30 мин) и последующее высушивание осадка.

Морфология микроструктур и элементного состава высушенных препаратов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Nova NanoSem 650, оснащённого EDS-системой для получения и анализа спектров характеристического рентгеновского излучения (ХРИ). Препараты наносились на медные подложки. Отметим, что результаты EDS-анализа дают усреднённую оценку содержания элементов по объёму области генерации ХРИ диаметром ~1.5 мкм. Кроме того, использовался кольцевой детектор обратно рассеянных электронов, позволяющий усиливать контраст на СЭМ-изображениях элементов микроструктуры.

Исследование фазовых составов продуктов выполнялось методами рентгеноструктурного анализа и спектрометрии комбинационного рассеяния (КР). Рентгеновские дифракционные спектры были получены на дифрактометрах ДРОН-2 и SmartLab (Rigaku) по стандартной методике. В обоих случаях использовалось излучение CuK_{α}. Спектры КР осадков анализировались с помощью рамановского автоматизированного спектрографа U1000 (фирма JOBIN-YVON). Длина волны исходного (возбуждающего КР) лазерного излучения 514.53 нм, диаметр пучка ~20–30 мкм. Отметим, что для рентгеноструктурного анализа применялись препараты на стеклянных пластинках, а для анализа КР – на кремниевых.

3. Результаты экспериментов

Внешний вид коллоидов, полученных в первом режиме при воздействии лазерного излучениея большой мощности в течение 35 мин, представлен на рис.1. К моменту окончания облучения коллоид имел голубовато-серый цвет и был слегка мутным. Через длительное время (15–20 ч) на дне кюветы появлялся осадок в виде весьма больших (~1–3 мм) в поперечнике и очень тонких по толщине макрообразований, напоминающих «хлопья» (рис.1,*а*). Выше хлопьев коллоид был прозрачен. При взбалтывании коллоид перемешивался и становился мутным, хлопья исчезали, однако через 30–60 мин на дно снова выпадал осадок в виде тех же хлопьев, но меньшего размера. После взбалтывания (перемешивания) мутный коллоид заливался в специальные пробирки и далее подвергался центрифугированию. В результате мы получали теперь уже на дне пробирки осадок серо-голубого цвета (рис.1,*б*), который визуально очень отличался от осадка, показанного на рис.1,*а*.

Для анализа продуктов абляции в первом случае использовался верхний прозрачный слой коллоида, изображённого на рис1,*а*, во втором – тщательно перемешанный в кювете коллоид, а в третьем – центрифугированный осадок на дне пробирки (рис.1,*б*).

Коллоид, полученный во втором режиме облучения мишени титана в воде лазерным излучением, имел розоватый оттенок и был прозрачным как к моменту окончания облучения, так и в течение нескольких часов. Через 10–15 ч выпадал осадок, подобный осадку на рис.1,*а*, но в меньшем количестве.

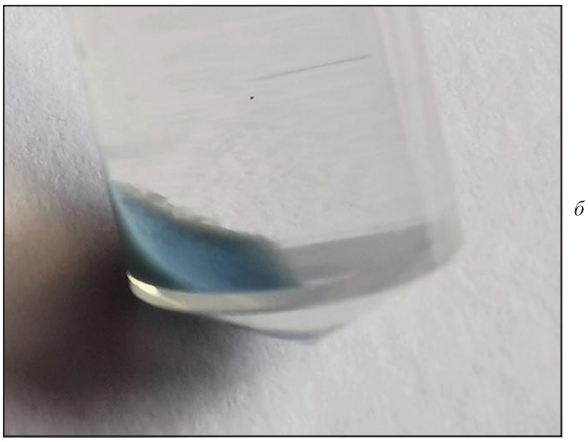
3.1. Морфология структур осадков коллоидов

Морфологию микро- и наноструктур осадков коллоидов, полученных при абляции титана в дистиллированной воде, демонстрируют СЭМ-изображения.

Для первого режима облучения структура осадков показана на рис.2 и 3. Осадок, полученный при отборе и сушке прозрачного верхнего слоя коллоида (рис.1,*а*), представлен на рис.2. Видно, что основная масса осадка состоит из наслоений агломератов размером ~1–2 мкм. Сами агломераты образованы наночастицами размером 10–20 нм. На поверхности и в глубине слоя видны яркие (рис.2,*б*) сферические частицы размером ~100–800 нм, многие из них покрыты налётом мелкодисперсной массы.

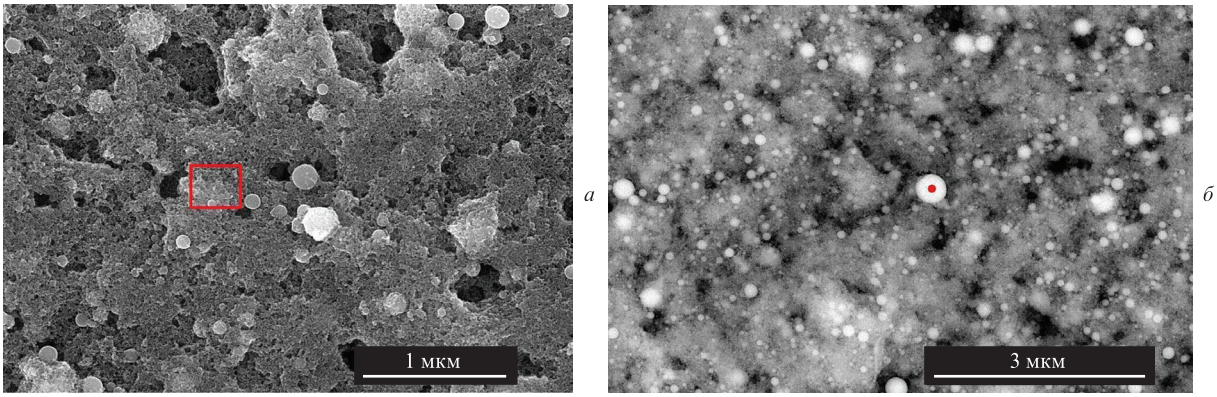
На рис.3 приведены СЭМ-изображения осадка, который был получен при высушивании коллоида, показанного на рис.1,*а*, после его тщательного перемешивания. Картина заметно изменилась. Наблюдались крупные плотные агрегаты размером 5–10 мкм (рис.3,*а*) с вкраплениями ярких сферических частиц размером от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров, которые хорошо видны на снимках. Поскольку очертания границ крупных соприкасающихся агрегатов практически одинаковы (совпадают), то можно предположить, что эти агрегаты образовались в результате растрескивания единой сплошной массы (матрицы из наночастиц) в процессе сушки.

а



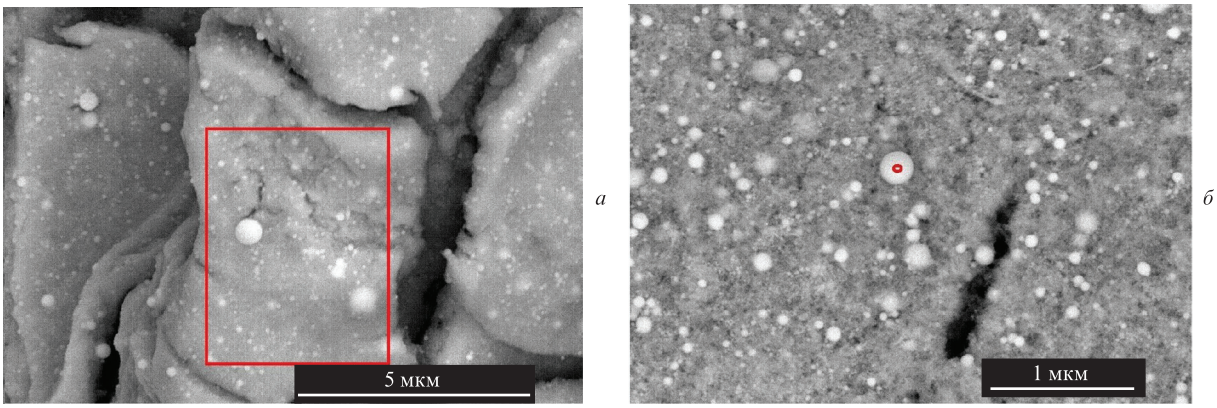
б

Рис.1. Внешний вид коллоидов, полученных при абляции титана в воде в превом режиме облучения ($W \approx 12$ Вт, $\tau_{irr} \approx 35$ мин, $E_{las} \approx 60$ Дж/см^2 и $P_{las} \approx 3 \times 10^9$ Вт/см^2): коллоида с отстоявшимся осадком (*а*) и центрифугированного коллоида с осадком (*б*).



а *б*

Рис.2. Морфология высушенного осадка из прозрачного слоя коллоида (рис.1,*а*), полученного в первом режиме облучения: СЭМ-изображения во вторичных электронах (*а*) и изображения в обратно рассеянных электронах (*б*). Красными линиями и красной точкой отмечены границы зоны и точка проведения EDS-анализа.



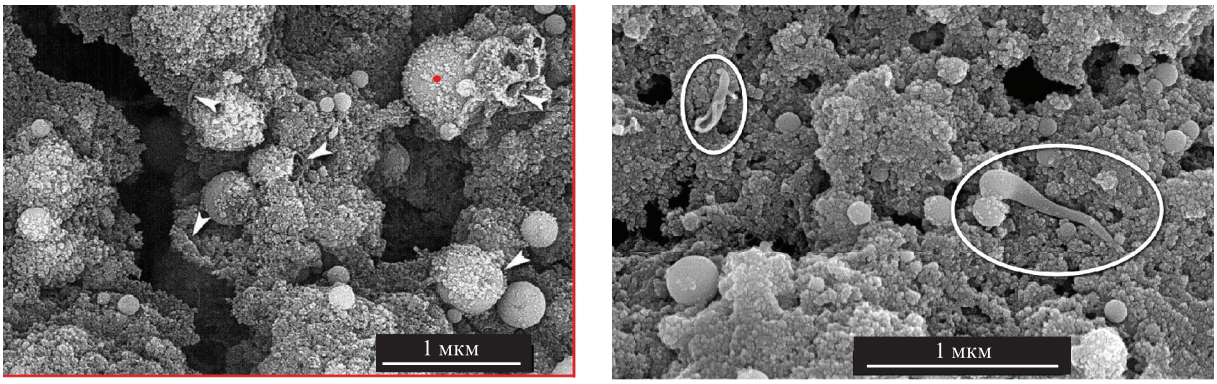
а *б*

Рис.3. Морфология высушенного осадка из тщательно перемешанного коллоида (рис.1,*а*), полученного в первом режиме облучения. СЭМ-изображения (*а*, *б*) зарегистрированы в обратно рассеянных электронах и различаются масштабом. Красными линиями и красной точкой отмечены границы зоны и точка проведения EDS-анализа.

Что касается ярких сферических наночастиц, то они имеют примерно такие же характеристики, как и подобные им частицы на рис.2.

Для исследования морфологии осадка, полученного центрифугированием коллоида (см. рис.1,*б*), прозрачную часть коллоида сливали из пробирки и придонный остаток высушивали на подложках. СЭМ-изображения для этого случая практически аналогичны изображениям, прведенным на рис.3.

Во втором режиме облучения ($W \approx 1.0$ Вт, $\tau_{\rm irr} \approx 50$ мин, $E_{\rm las} \approx 5$ Дж/см^2 и $P_{\rm las} \approx 2.5 \times 10^8$ Вт/см^2) морфология продуктов абляции представлена на рис.4. Сушка коллоида проводилась сразу после окончания облучения мишени (до выпадения осадка). Исследования с помощью СЭМ показали, что в этом режиме основу высушенного материала также составляет трещиноватая матрица из наночастиц (~10–20 нм в поперечнике), насыщенная наносферами диаметром преимущественно ~50–600 нм.



а *б*

Рис.4. Морфология высушенного осадка коллоида, полученного во втором режиме облучения (СЭМ-изображения в обратно рассеянных электронах): микро- и наносферы и их осколки в матрице из наночастиц (красная точка – зона проведения точечного EDS-анализа) (*а*), а также фрагмент с нановолокнами (*б*). Осколки отмечены стрелками, а нановолокна – эллипсами.

Кроме того, в матрице наблюдаются новые образования – фрагменты (осколки) полых сфер (рис.4,*а*) с толщиной стенок в несколько десятков нанометров и немонотипные нановолокна с толщиной ~30–100 нм и длиной до ~1 мкм (рис.4,*б*).

3.2. Результаты EDS-анализа элементного состава

EDS-анализ проводился в зонах, границы которых обозначены на рис.2,*а*, рис.3,*а* и рис.4,*а* красными линиями. Для зон с поперечными размерами, заметно превышающими диаметр области генерации ХРИ (~1.5 мкм), результаты EDS-анализа усреднялись по площадям зон. В качестве примера на рис.5,*а* представлен элементный состав, усреднённый по зоне (рис.3,*а*) с относительно большой площадью (~20 мкм^2), для первого режима облучения мишени. На рис.5,*б* приведён элементный состав, усреднённый по площади ~90 мкм^2 (выходит за рамки рис.4,*а*), для второго режима облучения. В обоих случаях основными элементами выступают титан и кислород, причём в этих зонах отношения содержаний кислорода и титана (в ат.%) меньше двух и примерно одинаковы. Имеется также заметное количество примесей Ca, Zn, Cu, Si, C (см. вставки на рис.5). Маленькие зоны с поперечниками, меньшими диаметра области генерации ХРИ, и точки позиционирования неподвижного электронного луча показаны на рис.2,*а*,*б*, рис.3,*б* и рис.4,*а*. Следует отметить, что точечный анализ поверхности наблюдаемых микросфер в данном случае малоэффективен ввиду того, что диаметр области генерации ХРИ значительно превышает их линейные размеры и, кроме того, сферы в той или иной степени покрыты слоем нанодисперсных частиц смежного материала. Однако локализация электронного луча на сферах в процессе EDS-анализа позволила зафиксировать уменьшение содержаний примесей (Ca, Zn, Cu, Si, C) по сравнению с таковыми на маленьких площадях (рис.2,*а*) в материале трещиноватой матрицы, что может свидетельствовать об отсутствии влияния данных примесей на формирование сфер.

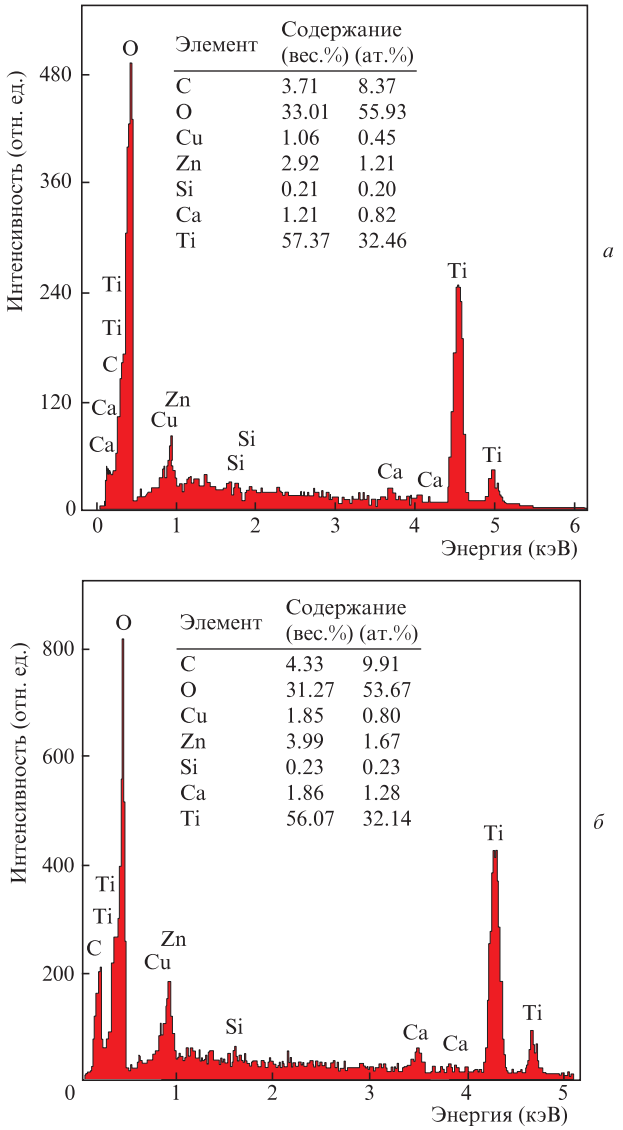


Рис.5. Результаты EDS-анализа и элементный состав продуктов абляции титана в воде для первого режима облучения в зоне площадью ~20 мкм^2, обозначенной красными линиями на рис.3,*а* (*а*), и в зоне площадью ~90 мкм^2, выходящей за пределы фрагмента, изображенного на рис.4,*а* (*б*). На вставках указаны содержания элементов в весовых и атомных процентах.

3.3. Результаты анализа фазового состава

В первом режиме абляции рентгеновский дифракционный спектр осадка, полученного при сушке показанного на рис.1,*а* прозрачного верхнего слоя коллоида, не содержит интенсивных дифракционных линий (рис.6,*а*). Наблюдается присутствие крайне слабых максимумов, которые можно идентифицировать как принадлежащие оксидам титана Ti_9O_{17} и TiO_2, а также титану. Диоксид титана представлен двумя модификациями – анатазом и рутилом. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) фазы Ti_9O_{17} составляет 40 нм, прочих фаз – не менее 100 нм. Протяженное гало в области брэгговских углов 2θ = 16°–36° принадлежит стеклянной пластинке, на которую был нанесен продукт. Суммарное содержание кристаллических компонентов, имеющих указанные выше средние размеры ОКР, в материале осадка составляет 1%–2% по объёму. Эти фазы могут также присутствовать в материале осадка и в рентгеноаморфном состоянии. В целом в рассматриваемом продукте доминируют аморфное и, возможно, рентгеноаморфное вещество.

Рентгеновский дифракционный спектр осадка, полученного при высушивании тщательно перемешанного коллоида на рис.1,*а*, не содержит ни дифракционных максимумов, ни диффузных гало (за исключением гало от подложки). Такой дифракционный спектр позволяет сделать вывод о том, что этот осадок находится в аморфном и рентгеноаморфном состояниях. Вероятно, вклад верхнего прозрачного слоя, в котором зафиксировано присутствие хорошо кристаллизованных фаз, в общую массу осадка невелик, в результате чего содержание кристаллических фаз в перемешанном коллоиде оказывается ниже чувствительности рентгенофазового анализа.

В дифракционном спектре осадка (рис.1,*б*), полученного центрифугированием перемешанного коллоида, присутствует слабый максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию d = 0.205 нм. Возможно, этот максимум принадлежит оксиду титана TiO с гексагональной структурой [15]. Помимо дифракционного максимума, в области брэгговских углов 2θ = 43°–49° наблюдается слабо выраженное диффузное гало. Можно предположить, что гало принадлежит рентгеноаморфному оксиду титана TiO. Следует отметить, что низкие интенсивности гало

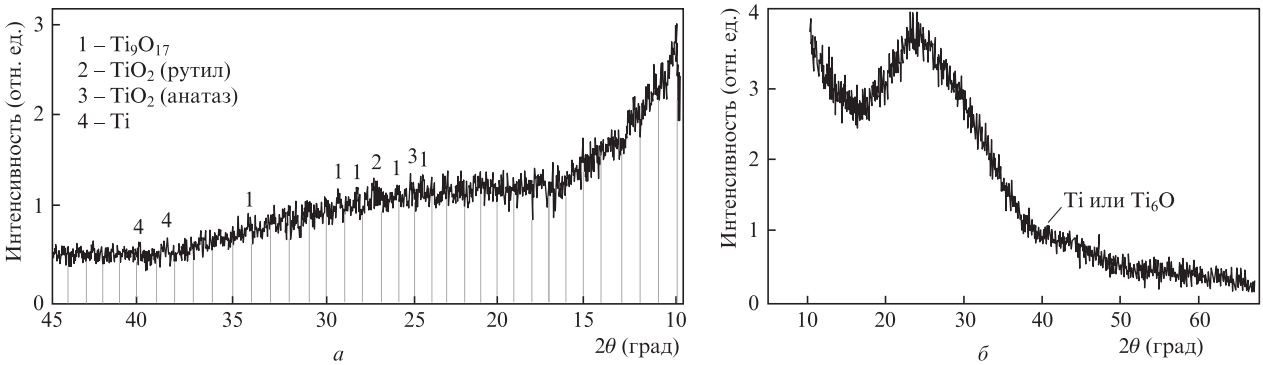


Рис.6. Рентгеновские дифрактограммы осадка из высушенного верхнего прозрачного слоя коллоида, показанного на рис.1,*а* (дифрактометр ДРОН-2) в первом режиме абляции (*а*), и осадка, полученного во втором режиме абляции (дифрактометр SmartLab); слабое гало в области углов $2\theta = 43°–49°$, вероятно, принадлежит TiO (*б*).

и линии, принадлежащей TiO, указывают на преобладание в пробе аморфного материала.

Гало, аналогичное описанному выше, наблюдается также в рентгеновском дифракционном спектре (рис.6,*б*), зарегистрированном от осадка, полученного во втором режиме абляции (при низких мощностях лазерного излучения). Вероятно, это гало принадлежит оксиду титана TiO, находящемуся в рентгеноаморфном состоянии. Слабый дифракционный максимум, соответствующий межплоскостному расстоянию $d = 0.225$ нм, может принадлежать либо металлическому титану, либо его оксиду Ti_6O. Источником сильного гало, расположенного в области брэгговских углов $2\theta = 16°–36°$, является стеклянная пластинка. В спектре, полученном от той же пробы на дифрактометре ДРОН-2 в условиях более низкой интенсивности рентгеновского пучка, сильное гало отсутствует. В целом рентгеновский дифракционный спектр указывает на преобладание в материале аморфного вещества.

Результаты качественного анализа возможности присутствия в исследуемых продуктах абляции титана кристаллизованных наночастиц методом КР представлены на рис.7. В верхней части рисунка, для сравнения, приведены известные (см., напр., [8, 16–18]) спектры КР чистых соединений анатаза (пики на частотах 143, 395, 516 и 635 см$^{-1}$) и рутила (пики на частотах 144, 248, 443 и 614 см$^{-1}$) с размерами кристаллитов ~1 мкм. В нижней части рисунка показаны спектры КР осадков коллоидов в двух режимах облучения мишени. Для высушенного осадка на рис.3, полученного в первом режиме облучения (кривая *1* на рис.7), наблюдаются большой пик линии анатаза (вблизи пика на частоте 143 см$^{-1}$) и уширенные линии рутила (в районе пиков на частотах 443 и 614 см$^{-1}$). Для осадка, полученного во втором режиме облучения при меньшей мощности лазерного излучения (кривая *2*), наблюдаются сильно размытые, слабые линии рутила и очень слабая линия анатаза. В обоих режимах облучения другие линии КР не наблюдались, в частности линии кристаллитов TiO, на возможность присутствия которых в малом количестве указывал рентгеноструктурный анализ. Отметим, что, согласно [19], спектры КР не чувствительны по отношению к TiO.

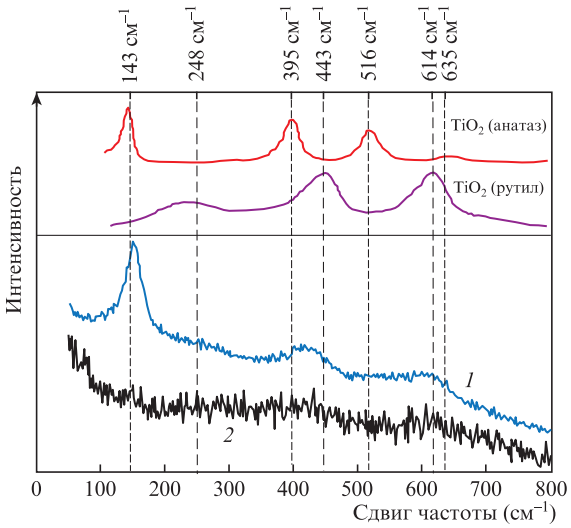


Рис.7. Спектры КР продуктов абляции титана в воде: осадка на рис.3, полученного в первом (*1*) и во втором (*2*) режимах облучения мишени. В верхней части приведены спектры КР чистого рутила и анатаза.

В районе пика на частоте 143 см$^{-1}$ на кривой *1* ширина (по полувысоте) первой сильной линии КР анатаза составила ~35 см$^{-1}$. Судя по литературным данным [16], такой ширине линии могут соответствовать размеры кристаллитов анатаза 3–4 нм. Это говорит в пользу близости анатаза (возможно, и других оксидов титана) к рентгеноаморфному состоянию.

4. Обсуждение результатов

Суммируя данные рентгеноструктурного анализа и спектроскопии КР, можно сделать вывод о том, что объёмная доля кристаллизованных оксидов титана во всех высушенных осадках в обоих режимах облучения очень мала. При этом в осадках, полученных в первом режиме, удаётся идентифицировать кристаллиты различных оксидов, включая кристаллит TiO. Во втором режиме облучения соединение TiO, по-видимому, присутствовало только в рентгеноаморфном состояния.

Сравним наши результаты с данными других работ. Так, например, в работе [7] при абляции титана в воде излучением ЛПМ, параметры которого схожи с параметрами для второго режима ($E_{las} \approx 4$ Дж/см^2, $P_{las} \approx 2 \times 10^8$ Вт/см^2 и $f = 15$ кГц), получены наночастицы нестехиометрического оксида $TiO_{1.04}$ размером ~35 нм. На дифрактограммах наблюдались чёткие высокие пики. Объёмная доля кристаллитов и время облучения мишени в этой работе не указаны. В другой работе [4] при близких параметрах импульсов излучения Nd:YAG-лазера ($\lambda = 0.532$ мкм, $\tau_p \approx 10$ нс, $E_{las} = 2.8–27.6$ Дж/см^2, $P_{las} \approx 2.8 \times 10^8–2.76 \times 10^9$ Вт/см^2),

но при значительно меньших частоте следования импульсов и времени облучения (f = 10 Гц, τ_{irr} = 5 мин) высушенный продукт абляции титана в воде состоял в основном из кристаллитов сферической формы диаметром 12–15 нм и их агломератов. При этом в продуктах абляции наблюдались те же по составу, что и в нашей работе, кристаллизованные наночастицы рутила, анатаза и дополнительно Ti_8O_{15}. С увеличением τ_{irr} до 30 мин в работе [20] (при λ = 0.532 мкм, $\tau_p \approx 5$ нс, $E_{las} \approx 1$ Дж/см^2, $P_{las} \approx 2 \times 10^8$ Вт/см^2) более 85% наночастиц имели размер менее 5 нм, в то время как при больших значениях E_{las} (~10 Дж/см^2) и P_{las} (~2×10^9 Вт/см^2) размеры наночастиц существенно не менялись, но появлялись агломераты размером 100–200 нм, состоящие из этих мелких частиц.

В работе [8] (при λ = 1.062 мкм, f = 10 Гц, τ_{irr} = 5 мин) показано, что при низких значениях P_{las} (не более 1×10^8 Вт/см^2) абляция титана в воде приводила к образованию преимущественно кристаллитов TiO, Ti_2O_3 и TiO_2. Доля аморфной фазы была невелика. При очень больших P_{las} (~1×10^{11} Вт/см^2) в продуктах доминировала аморфная фаза, а среди кристаллитов присутствовал в основном TiO_2. Предполагалось, что фазовая аморфизация может происходить путем динамической конденсации и очень быстрого процесса охлаждения частиц в воде, а также за счёт ударно-волнового нагружения при образовании на поверхности мишени пузыря, удерживаемого жидкостью. Возможно, что эти процессы в какой-то мере имели место и в условиях нашего эксперимента с использованием ЛПМ. Величина P_{las} превышала некоторое критическое значение, необходимое для реализации абляционного режима воздействия излучения на мишень. Кроме того, высокая частота следования лазерных импульсов (10 кГц) и большое время облучения (30–50 мин) могли способствовать наработке очень мелких (размером ~2 нм) наночастиц, т. е. появлению заметной доли рентгеноаморфной фазы. Действительно, наработка частиц должна нарастать с увеличением энергии излучения, поглощённой мишенью и частицами, попадающими в область перетяжки пучка за сеанс облучения. Эта энергия пропорциональна полной лазерной энергии $E_f = E_p f \tau_{irr}$, вводимой в жидкость за сеанс. В работе [4], где степень кристалличности продуктов абляции была высока, величина E_f составляла всего ~700 Дж. В работе [8] наблюдалось преобладание в продуктах абляции аморфной части над кристаллической при $E_f \approx 1.8 \times 10^3$ Дж. В настоящей работе в первом режиме облучения энергия $E_f \approx 2.7 \times 10^4$ Дж, во втором режиме $E_f \approx 5.4 \times 10^3$ Дж, что существенно превышает её значения в упомянутых выше работах. Возможно, это объясняет тот факт, что мы получили продуты абляции, находящиеся преимущественно в аморфном (или рентгеноаморфном) состоянии.

Ранее в наших исследованиях [21, 22] с использованием ЛПМ, работающего в первом режиме облучения, мы проводили абляцию группы переходных металлов Cu, Zn, Zr, W, Mo, V в жидкостях. Оказалось, что для всех рассмотренных металлов, а также для титана морфологии продуктов абляции в воде схожи как по набору структурных форм, так и по объединению этих форм в агломераты. Бóльшая часть вещества также находилась в аморфном состоянии, меньшая часть – в виде кристаллических фаз оксидов металлов.

5. Заключение

Представлены результаты исследования абляции титана в дистиллированной воде излучением импульсно-периодического ЛПМ в широком диапазоне плотностей мощности и энергии излучения при частоте следования импульсов 10 кГц и времени облучения 30–50 мин. Выявлены небольшие различия морфологий наноструктур высушенных осадков, полученных в режимах абляции с большой и малой мощностями облучения. Показано, что объёмная доля кристаллических фаз всех синтезированных оксидов титана составляет малую величину, не более ~1%–2%. Бóльшая часть продуктов абляции, полученных во всех режимах облучения, находится в рентгеноаморфном и аморфном состояниях. Такие нанопродукты из различных оксидов титана могут представлять большой практический интерес для различных приложений.

Авторы благодарят Н.Н.Мельника за регистрацию спектров КР и их анализ, В.Я.Печёркина и О.В.Сажнову за помощь в проведении экспериментов.

1. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. *Труды ИОФАН*, **60**, 83 (2004).
2. Yang G.W. *Prog. Mater. Sci.*, **52** (4), 648 (2007).
3. Shafeev G.A. in *Lasers in Chemistry. V. 2. Influencing Matter* (Wienheim: Wiley-VCH, 2008, pp 713–741).
4. Guilléna G.G., Shaji S., Palma M.I.M., Avellaneda D.A., Castillo G.A., Roy T.K.D., Gutiérrez D.I.G., Krishnan B. *Appl. Surf. Sci.*, **405**, 183 (2017).
5. DongShi Zhang, Jun Liu, ChangHao Liang. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.*, **60**, 074201 (2017).
6. Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Гололобова О.А., Карпухин В.Т., Маликов М.М., Стриканов Д.А. *Квантовая электроника*, **43** (6), 563 (2013) [*Quantum Electron.*, **43** (6), 563 (2013)].
7. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., et al. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546 (2002).
8. Huang C.-N., Bow J.-S., Zheng Y., Chen S.-Y., Jin Ho N., Shen P. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 972 (2010).
9. Chen X., Mao S.S. *Chem. Rev.*, **107**, 2891 (2007).
10. Park H., Park Y., Kim W., Choi W. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **15**, 1 (2013).
11. Гурбатов С.О., Минчева Н., Ивамори С., Кулинич С.А., Кучмижак А.А. *Квантовая электроника*, **50** (9), 855 (2020) [*Quantum Electron.*, **50** (9), 855 (2020)].
12. Вараксин А.Ю. *Докл. РАН. Сер. Физика и технические науки*, **497**, 36 (2021) [*Dokl. Phys.*, **66**, 72 (2021)].
13. Varaksin A.Yu. *High Temperature*, **58** (5), 716 (2020).
14. Карпухин В.Т., Казарян М.А., Протасов М.В., Маликов М.М., Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Гололобова О.А. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 6, 22 (2017) [*Bull. Lebedev Phys. Inst.*, **44** (6), 168 (2017)].
15. Moehr S., Mueller-Buschbaum H., Anorg Z. *Allg. Chem.*, **620**, 1175 (1994).
16. Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L.S., Caruso R.A., Shchukin D.G., Muddle B.C. *Phys. Rev. B*, **71**, 1 (2005).
17. Zuñiga-Ibarra V.A., Shaji S., Krishnan B., Johny J., Kanakkillam S.S., Avellaneda D.A., Martinez J.A.A., Roy T.K.D., Ramos-Delgado N.A. *Appl. Surf. Sci.*, **483**, 156 (2019).
18. Xiao W.S., Hong Z., Tan D.Y., Weng K.N., Li Y.C., Luo C.J., Jing L., Xie H.S. *Spectrosc. Spectral Anal.*, **27**, 1340 (2007).
19. Del Pino A.P., Serra P.S., Morenza J.L. *Surf. Coat. Technol.*, **187**, 106 (2004).
20. Barreca F., Acacia N., Barletta E., Spadaro D., Currt G., Neri F. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 6408 (2010).
21. Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Карпухин В.Т., Маликов М.М., Казарян М.А. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 7, 3 (2020) [*Bull. Lebedev Phys. Inst.*, **47** (7), 191 (2020)].
22. Маликов М.М., Вальяно Г.Е., Бородина Т.И. *Квантовая электроника*, **51** (6), 544 (2021) [*Quantum Electron.*, **51** (6), 544 (2021)].