

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КИСЛОРОД-ДЕФИЦИТНОГО $\text{TiO}_{2-\delta}(\text{B})$

Д.П. Опра, А.А. Соколов, С.Л. Синебрюхов, И.А. Ткаченко, А.М. Зиятдинов, С.В. Гнеденков

Денис Павлович Опра (ORCID 0000-0003-4337-5550), Александр Александрович Соколов (ORCID 0000-0002-5063-1404)*, Сергей Леонидович Синебрюхов (ORCID 0000-0002-0963-0557), Иван Анатольевич Ткаченко, Альберт Мухтасимович Зиятдинов (ORCID 0000-0001-7917-9207), Сергей Васильевич Гнеденков (ORCID 0000-0003-1576-8680)

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: dp.opra@ich.dvo.ru, aa.sokolov@ich.dvo.ru*, sls@ich.dvo.ru, tkachenko@ich.dvo.ru, ziatdinov@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com.

Нанокристаллические материалы на основе полиморфных модификаций TiO_2 нестехиометрического состава, содержащего собственные и/или примесные структурные дефекты, привлекают значительный интерес ввиду усиленной оптической и каталитической активности, улучшенных электронных свойств и наличия ферромагнетизма при комнатной температуре. В настоящей работе, за счет объединения методов гидротермальной технологии, ионного обмена и высокотемпературного вакуумного отжига получен имеющий серую окраску наноленточный диоксид титана в модификации бронзы. По данным электронного парамагнитного резонанса, окрашивание бронзового полиморфа, происходящее в ходе отжига в вакууме, вызвано возникновением F-центров в решетке (захвативших электрон анионных вакансий). При этом, из результатов рентгеновской дифракции, электронно-микроскопических исследований и адсорбционных измерений, явных изменений в фазовом составе, микроструктуре и текстуре в ходе вакуумной термообработки (в сравнении с таковой на воздухе) не выявлено. Согласно данным спектрофотометрии, присутствие кислородных вакансий приводит к «сужению» запрещенной зоны с 3,23 до 3,04 эВ и заметному изменению оптического поглощения в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Исследование магнитных характеристик показало, что $\text{TiO}_{2-\delta}(\text{B})$ обладает ферромагнитным упорядочением при комнатной температуре, причем природа ферромагнетизма в нем явно дефектная (магнитные свойства определяются обменным взаимодействием между электронами, находящимися в вакансионной зоне). Одновременно понижение температуры до 4 К приводит к тому, что магнитные свойства кислород-дефицитного диоксида титана становятся сходными с таковыми для квазистехиометрического $\text{TiO}_2(\text{B})$, полученного путем термического отжига в окислительной атмосфере (воздух).

Ключевые слова: $\text{TiO}_2(\text{B})$, нестехиометрия, центры окраски, наночастицы, магнитные полупроводники

SYNTHESIS, ELECTRONIC STRUCTURE, AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE OXYGEN-DEFICIENT $\text{TiO}_{2-\delta}(\text{B})$

D.P. Opra, A.A. Sokolov, S.L. Sinebryukhov, I.A. Tkachenko, A.M. Ziatdinov, S.V. Gnedenkov

Denis P. Opra (ORCID 0000-0003-4337-5550), Alexander A. Sokolov (ORCID 0000-0002-5063-1404)*, Sergey L. Sinebryukhov (ORCID 0000-0002-0963-0557), Ivan A. Tkachenko, Albert M. Ziatdinov (ORCID 0000-0001-7917-9207), Sergey V. Gnedenkov (ORCID 0000-0003-1576-8680).

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS, 100-letiya Vladivostoka ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: dp.opra@ich.dvo.ru, aa.sokolov@ich.dvo.ru*, sls@ich.dvo.ru, tkachenko@ich.dvo.ru, ziatdinov@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com

Nanocrystalline TiO₂ polymorphs with nonstoichiometry, i.e. having intrinsic and/or impurity structural defects, attract considerable interest due to enhanced optical and catalytic activity, improved electronic properties, and existence of room-temperature ferromagnetism. Herein, due to combination of hydrothermal technology, ion exchange process, and high-temperature vacuum annealing, a gray-colored bronze titanium dioxide with a belt-like nanostructure has been successfully synthesized. The electron paramagnetic resonance data indicate that coloring of bronze polymorph during vacuum annealing is caused by the appearance of F-centers within a crystal lattice (electron trapped in the anionic vacancies). X-ray diffraction, electron-microscopic studies, and adsorption measurements has no reveal obvious changes in phase composition, microstructure, and texture during vacuum heat treatment (in comparison with bronze TiO₂ treated under air). Spectrophotometry experiments illustrate a "narrowing" of the TiO₂(B) band gap from 3.23 to 3.04 eV and an evolution of the optical absorption in the visible and near infrared ranges due to appearance of oxygen vacancies. The study of magnetic characteristics showed that TiO_{2-δ}(B) has a ferromagnetic ordering at room temperature, and the nature of ferromagnetism in it is clearly defective (magnetic properties are determined by the exchange interaction between electrons located in the vacancy zone). At low temperatures (4 K) the magnetic properties of oxygen-deficient bronze titanium dioxide become similar to those for quasi-stoichiometric TiO₂(B) prepared through annealing under oxidizing atmosphere (air).

Key words: TiO₂(B), nonstoichiometry, color centers, nanoparticles, magnetic semiconductors

Для цитирования:

Опра Д.П., Соколов А.А., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В. Синтез, электронная структура и магнитные свойства нанокристаллического кислород-дефицитного TiO_{2-δ}(B). *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 73–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.

For citation:

Opra D.P., Sokolov A.A., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V. Synthesis, electronic structure, and magnetic properties of nanocrystalline oxygen-deficient TiO_{2-δ}(B). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 1. P. 73–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6666.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокристаллический диоксид титана в настоящее время находит применение в производстве наукоемкой высокотехнологичной продукции широкого спектра. К модификациям TiO₂, условия получения которых в настоящее время отвечают требованиям практического внедрения, относятся: анатаз, рутил, брукит и TiO₂(B) (фаза со структурой бронз). Каждая из кристаллических форм TiO₂ характеризуется собственным характером структурной упаковки, состоящей из октаэдров TiO₆, что и вызывает различие в физико-химических свойствах, определяя направление практического применения (наряду с доступностью). Так, наноразмерные гетерофазные системы анатаз/рутил предпочтительны для использования в области фотокатализа [1,2]. А TiO₂(B) привлекает в последние годы пристальное внимание исследователей, работающих в области создания металл-ионных аккумуляторов [3,4]. Однако ширина запрещенной зоны у TiO₂ составляет 3,0–3,3 эВ, что ограничивает его эффективность. Так, нанокompозит ана-

таз/рутил как фотокатализатор способен поглощать лишь ультрафиолетовый свет (т.е. менее 5% солнечного излучения). В случае же TiO₂(B) это обстоятельство обуславливает недостаточную электронную проводимость его как электродного материала для аккумуляторов.

На этом фоне нестехиометрические модификации TiO₂, содержащего собственные и/или примесные структурные дефекты (т.н. центры окраски), привлекают существенное внимание ввиду улучшенной оптической активности и электронных свойств [5,6]. Допирование примесями катионного или анионного типа является сегодня одним из основных путей создания дефектов в TiO₂. В то же время, такой подход не лишен недостатков и ограничений. Так, например, присутствие примесей может изменить условия структурно-фазовых превращений в TiO₂ при нагреве (понизить температуру таких переходов), спровоцировать укрупнение частиц, привести к снижению удельной поверхности и пр. С другой стороны, образования структурных дефектов в TiO₂ можно добиться, не изменяя химический состав (т.е. беспримесным

способом), например, благодаря термической обработке в специфических условиях, в частности, в определенной среде. В большинстве случаев для этих целей используют восстановительную атмосферу (смесь инертных газов с водородом), что приводит к получению т.н. самодопированного TiO_2 , содержащего центры Ti^{3+} [7–9]. Однако работа с водородом небезопасна и энергозатратна, требует специальных навыков и специализированного оборудования. Другим, не заключающим в себе явной опасности подходом к созданию собственных дефектов в TiO_2 , является термическая обработка в среде инертного газа (чаще всего аргона), азота или в вакууме [10–15]. Важно знать, что в таком случае тип среды, в которой происходит термообработка, обуславливает не только степень дефектности TiO_2 , но и методологию процедуры (температуру, время и пр.), определяющую, в свою очередь, энергозатратность процесса в целом.

В обсуждаемом ключе следует отметить и то, что дефектные формы TiO_2 ввиду наличия в них ферромагнетизма при комнатной температуре привлекают в последние годы интерес разработчиков полупроводниковых магнетиков. При этом, если магнитные свойства нестехиометрических производных TiO_2 в фазах анатаза и рутила описаны в литературе достаточно подробно [16–18], то созданию магниторазбавленных полупроводников на основе беспримесного дефектного $\text{TiO}_2(\text{B})$ внимания не уделяется.

В настоящей работе изучена возможность создания собственных структурных дефектов в наноленточном $\text{TiO}_2(\text{B})$ за счет термообработки в вакууме. Методами электронного парамагнитного резонанса и спектрофотометрии изучены природа дефектных центров и оптоэлектронные свойства синтезированного нестехиометрического диоксида титана со структурой бронзы. Оценены магнитные свойства дефектного $\text{TiO}_2(\text{B})$, их зависимость от температуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез $\text{TiO}_2(\text{B})$ проводили с использованием сочетания методов гидротермальной технологии, ионного обмена и высокотемпературного отжига. Вначале 0,26 г коммерческого диоксида титана в модификации анатаз со средним размером частиц ~100 нм (99,7%, Alfa Aesar) диспергировали в 40 мл водного раствора NaOH (14 М) за счет непрерывного перемешивания на магнитной мешалке в течение 1–2 ч. Далее, суспензию на протяжении 72 ч при температуре 170 °С выдерживали в

автоклаве (стальной реактор с тефлоновым вкладышем) объемом 50 мл. После завершения процесса реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, осадок отделяли центрифугированием. Посредством обработки отфильтрованного продукта в растворе HCl (0,05 М), взятого в 5-кратном избытке по отношению к объему водного раствора гидроксида натрия, осуществляли обмен Na^+ на H^+ . Процесс ионного обмена проводили на протяжении 72 ч, каждые 24 ч производили замену раствора HCl . Полученную протонированную форму отделяли от маточного раствора, промывали деионизированной водой до нейтрального уровня pH, высушивали при температуре 80 °С. Финальная стадия синтеза включала отжиг в трубчатой печи при 350 °С в течение 3 ч в атмосфере окружающего воздуха или в вакууме (1 Па), приводящий к получению, соответственно, образцов белой ($\text{W-TiO}_2(\text{B})$) или серой ($\text{G-TiO}_2(\text{B})$) окраски.

Фазовый состав исследовали на рентгеновском порошковом дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия) в CuK_α -излучении в фокусной геометрии Брэгга–Брентано. Дифрактограммы анализировали в соответствии с базой эталонных данных PDF-2 (2015 г.). Морфологию поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью автоэмиссионного электронного микроскопа Hitachi S5500 (Япония). Удельную площадь поверхности, объем и распределение пор по размерам оценивали газоадсорбционным методом на приборе Quantachrome Autosorb iQ (США) с применением азота при 77 К с обработкой данных в рамках алгоритмов Брунауэра–Эмметта–Теллера (БЭТ) и Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ).

Природу и свойства парамагнитных центров определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). ЭПР-спектры записывали на приборе JEOL JES-X330 (Япония) в X-диапазоне рабочих частот при следующих настройках: мощность микроволнового излучения 2 мВт, амплитуда модуляции 0,2 Гс, частота модуляции 100 кГц. Измерения температурно-зависимых величин проводили в непрерывном потоке газообразного азота с помощью стандартного блока переменной температуры JEOL ES-13060 DVT5 (Япония). Облучение образцов ультрафиолетом проводили с помощью стандартной установки ультрафиолетового облучения JEOL ES-USH500 (Япония). Интегральные интенсивности и значения g -факторов линий ЭПР калибровали, соответственно, по интегральной интенсивности и значению $g=2,002293\pm 0,000003$ сиг-

нала спинового резонанса на электронах проводимости наночастиц Li в эталонном образце LiF:Li, которые в интервале от 2 до 400 К не изменяются.

Оптические свойства и электронную зонную структуру изучали с помощью метода спектрофотометрии за счет получения электронных спектров поглощения (ЭСП) в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях. Спектры ЭСП регистрировали на спектрофотометре Shimadzu 2600 (Япония) с приставкой ISR-2600Plus для работы в режиме диффузного отражения при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–1400 нм со спектральной шириной щели 1 нм и шагом сканирования 1 нм. В роли непоглощающего стандарта задействовали сульфат бария.

Полевые зависимости образцов исследовали при двух температурах 300 и 4 К, на вибромагнитометре VSM, входящем в состав установки по исследованию физических свойств вещества PPMS 9T фирмы Quantum Design. Диапазон изменения внешнего поля составлял ± 30 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам СЭМ-исследований (рис. 1а, б), синтезированные порошкообразные материалы W-TiO₂(B) и G-TiO₂(B) обладают схожей морфологией. Каждый образец состоит из нанолент шириной от 30 до 60 нм, толщиной 6–8 нм и длиной в несколько микрометров. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота исследуемых материалов (рис. 1в) демонстрируют петли капиллярно-конденсационного гистерезиса. Профиль гистерезиса совпадает с типом *H1*, соответствующим цилиндрическим порам с открытыми концами. Рассчитанная по модели БЭТ удельная площадь поверхности W-TiO₂(B) и G-TiO₂(B) составляет, соответственно, 26,4 и 36,1 м²/г. Определенный по БДХ суммарный объем пор образцов равен ~0,19 см³/г. Форма кривых распределения пор по размерам (вставка к рис. 1в) свидетельствует в пользу того, что в материалах преобладают мезопоры (около 0,12 см³/г суммарного объема).

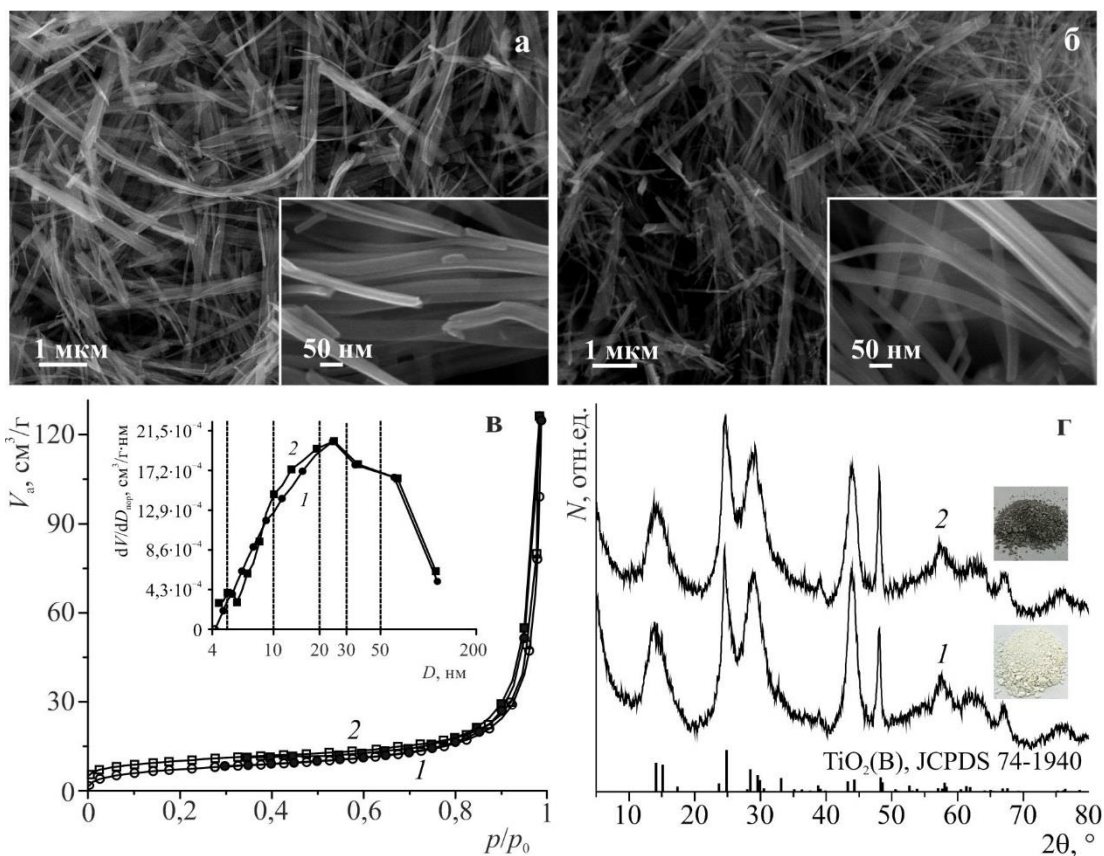


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии при различном увеличении для материалов W-TiO₂(B) – а и G-TiO₂(B) – б, изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота с распределением пор по размерам (вставка) для образцов W-TiO₂(B) (1) и G-TiO₂(B) (2) – в и рентгенограммы с фотографиями внешнего вида (на вставках) синтезированных образцов W-TiO₂(B) (1) и G-TiO₂(B) (2) – г

Fig. 1. SEM-micrographs at different magnification for W-TiO₂(B) – а and G-TiO₂(B) – б, isotherms of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen with pore size distribution plots (insert) of W-TiO₂(B) (1) and G-TiO₂(B) (2) – в and XRD patterns with photos (in sets) of synthesized W-TiO₂(B) (1) and G-TiO₂(B) (2) – г

На рис. 1г представлены рентгеновские дифрактограммы и фотоизображения внешнего вида (соответствующие вставки) синтезированных порошкообразных образцов $W\text{-TiO}_2(\text{B})$ и $G\text{-TiO}_2(\text{B})$. Анализ рентгенодифракционных данных показывает, что фазовый состав продуктов представлен бронзовой фазой диоксида титана (JCPDS 74-1940) моноклинной сингонии (пр. гр. $C2m$) с параметрами элементарной ячейки $a = 12,208 \text{ \AA}$, $b = 3,749 \text{ \AA}$, $c = 6,535 \text{ \AA}$ и $\beta = 107,36^\circ$. Надо отметить, что рентгенодифракционные картины образцов $W\text{-TiO}_2(\text{B})$ и $G\text{-TiO}_2(\text{B})$ близки, следовательно, их фазовый состав определяется условиями гидротермального синтеза и не зависит от типа среды, в которой осуществляется финальная термообработка.

На рис. 2а представлены обзорные ЭПР-спектры образцов $W\text{-TiO}_2(\text{B})$ и $G\text{-TiO}_2(\text{B})$, зарегистрированные при -160°C . Анализируемые спектры содержат интенсивную узкую симметричную

компоненту со значением $g=2,0037(1)$, слабоинтенсивную асимметричную компоненту со значением $g\sim 4,32$ и группу из трех близколежащих слабоинтенсивных резонансов “a”, “b” и “c” (рис. 2а, вставка) со значениями g -факторов 2,063, 2,056 и 2,044, соответственно. Значение g -фактора основной компоненты спектров ЭПР близко к значению g -фактора электронов, локализованных в кислородных вакансиях диоксида титана (т.н. F -центры, относящиеся к центрам окраски) [19,20]. С другой стороны, отсутствие или слабая температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР являются характерными признаками спинового резонанса на электронах проводимости [21]. С учетом этих данных можно предположить, что в исследуемых образцах имеет место т.н. смешанный случай, когда волновая функция электронов проводимости содержит некоторую примесь волновой функции локализованных электронов (или наоборот).

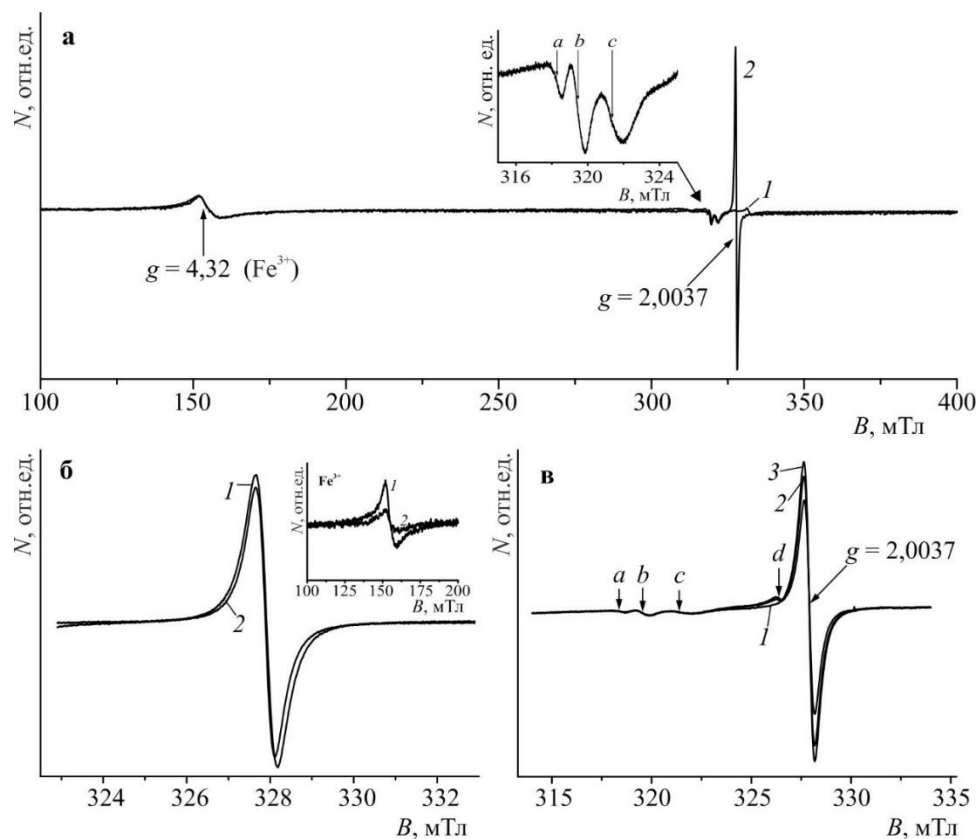


Рис. 2. ЭПР-спектры образцов $W\text{-TiO}_2(\text{B})$ (1) и $G\text{-TiO}_2(\text{B})$ (2) при -160°C в X-диапазоне (на вставке в увеличенном виде представлен фрагмент со слабоинтенсивными компонентами “a”, “b” и “c”) – а, вид основной компоненты ЭПР-спектра $G\text{-TiO}_2(\text{B})$ при -160°C (1) и 20°C (2) (на вставке приведена слабоинтенсивная компонента спектра, отвечающая ионам Fe^{3+}) – б и эволюция ЭПР-спектра $G\text{-TiO}_2(\text{B})$ в зависимости от времени облучения ультрафиолетом (исходный (1), 2 мин (2) и 20 мин (3)) – в
Fig. 2. EPR spectra of $W\text{-TiO}_2(\text{B})$ (1) and $G\text{-TiO}_2(\text{B})$ (2) at -160°C in the X-band (enlarged fragment with low-intensity components “a”, “b”, and “c” is shown in insert) – а, view of the main component of EPR spectrum for $G\text{-TiO}_2(\text{B})$ at -160°C (1) and 20°C (2) (the inset shows a low-intensity component of the spectrum associated with Fe^{3+} ions) – б, and evolution of the EPR spectrum for $G\text{-TiO}_2(\text{B})$ upon the ultraviolet irradiation (initial (1), 2 min (2) and 20 min (3)) – в

Для достижения большей определенности по этому вопросу необходимо проведение ЭПР-исследований рассматриваемых образцов при более низких (гелиевых) температурах. Значения g -факторов резонансов “ a ”, “ b ” и “ c ” близки к значениям g -факторов радикалов \dot{O} и \dot{OH} в диоксиде титана [19]. Значение g -фактора асимметричной слабополевой компоненты спектров характерно для ионов с $3d^5$ конфигурацией (т.е. для Mn^{2+} или Fe^{3+}), которые находятся под воздействием кристаллических полей со значительной ромбической составляющей [22–24]. С учетом малой ширины этой линии её следует рассматривать как резонанс на ионах трехвалентного железа ($3d^5$, $S=5/2$, $I=0$), присутствующего, вероятно, в исходных материалах (судя по всему в анатазном прекурсор).

При повышении температуры от -160 °С до комнатной температуры значение g -фактора основной компоненты спектра $G-TiO_2(B)$ увеличивается до 2,0039(1). При этом ее пиковая интенсивность, интегральная интенсивность и ширина уменьшаются на ~8%, ~20% и 0,1 мТл, соответственно (рис. 2б). Для сравнения отметим, что интегральная интенсивность резонанса на ионах Fe^{3+} при нагреве образца от -160 °С до комнатной температуры уменьшается в 2,5 раза (рис. 2б, вставка).

При ультрафиолетовом облучении $G-TiO_2(B)$, выполненном при -160 °С, пиковая интенсивность основной компоненты спектра ЭПР увеличивается при неизменной ширине и значении g -фактора (рис. 2в). Одновременно на низкополевом крыле этой компоненты появляется слабоинтенсивный резонанс “ d ” со значением $g \sim 2,013$, пиковая интенсивность которого незначительно растет при увеличении времени облучения. Параметры компонент спектра “ a ”, “ b ” и “ c ” не изменяются при облучении. Время возвращения (релаксации) спектра ЭПР к исходному виду после облучения зависит как от времени УФ воздействия на образец, так и от выбранной температуры наблюдения процесса восстановления. Например, после 20 мин облучения при -160 °С спектр при этой же температуре возвращается к исходному виду за ~10 ч, а при 20 °С релаксация завершается уже через 0,5 ч. Причиной некоторого увеличения интегральной интенсивности основной компоненты спектра $G-TiO_2(B)$ при УФ облучении может быть как изменение соотношения вкладов в резонанс локализованных и делокализованных (зонных) электронов, так и увеличение вкладов в основную компоненту спектра новых неразрешенных резонансов на парамагнитных центрах, возникающих при облучении.

Механизм возникновения кислородных вакансий в оксидах в ходе термообработки за счет взаимодействия с газовой средой, в том числе разреженной, описан в [25]. Так, условие термодинамического равновесия в рассматриваемой системе предполагает, что в случае изменения химического потенциала кислорода в газовой среде меняется и его химический потенциал в твердой фазе. Т.е. при снижении парциального давления кислорода над оксидной фазой, выравнивание химических потенциалов будет достигаться благодаря изменению концентрации кислорода в ней, в том числе, за счет понижения кислородной стехиометрии (выхода кислорода из решетки в газовую среду). Для диоксида титана процесс может быть представлен следующим уравнением: $O_o^x \leftrightarrow V_o^{**} + 2e' + 1/2O_2$, где O_o^x – атом кислорода в решетке TiO_2 , V_o^{**} – анионная вакансия.

Отклонение в стехиометрии для образца $W-TiO_2(B)$ можно объяснить включением ионов Fe^{3+} в кристаллографические позиции Ti^{4+} (по всей видимости в ходе гидротермальной процедуры), что сопровождается возникновением компенсационных кислородных вакансий согласно: $Fe_2O_3 \xleftrightarrow{TiO_2} 2Fe'_{Ti} + V_o^{**} + 3O_o^x$, где Fe'_{Ti} – ион трехвалентного железа в позиции четырехвалентного титана. Описываемое соединение следует отнести к классу квазистехиометрических. Исходя из методологии получения анализируемых материалов, то же самое справедливо и для $G-TiO_2(B)$ (т.е. небольшая часть содержащихся в нем вакансий кислорода обусловлена Fe^{3+}/Ti^{4+} замещением).

Рис. 3а показывает электронные спектры поглощения для образцов $W-TiO_2(B)$ и $G-TiO_2(B)$. Согласно данным, полученным в ходе термообработки на воздухе продукт интенсивно поглощает УФ-излучение (вплоть до $\lambda \sim 396$ нм) и обладает высоким коэффициентом отражения в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах. Это объясняется тем фактом, что $TiO_2(B)$, относящийся к широкозонным полупроводникам, обладает шириной запрещенной зоны 3,1–3,3 эВ [26–28]. В результате отжига в вакууме, как можно заметить, край полосы поглощения смещается в сторону красной части спектра (батохромный сдвиг) до 422 нм. Далее, в видимой области и ближнем инфракрасном диапазоне значительно возрастает интенсивность поглощения электромагнитного излучения (гиперхромный эффект). Наблюдаемые отличия в оптической активности согласуются с окраской образцов и вызваны, исходя из приведенных выше данных, изменениями в электронной структуре $TiO_2(B)$, а конкретно возникновением дефектов в его анионной подрешетке.

Для оценки ширины запрещенной зоны анализируемых материалов использовали уравнение Тауца ($\alpha \cdot hv = A(hv - E_g)^\gamma$) для случая непрямых разрешенных переходов ($\gamma = 2$) из валентной зоны (O 2p) в зону проводимости (Ti 3d) с учетом приближения Кубелки-Мунка ($\alpha \sim F(R_\infty)$). На рис. 3б приведены графики зависимостей $(F(R_\infty) \cdot hv)^{1/2}$ от hv для образцов W-TiO₂(B) и G-TiO₂(B). Значения E_g определяли экстраполяцией линейных участков данных зависимостей до оси абсцисс (погрешность аппроксимации $\sim 0,02$ эВ). Согласно полученным данным, ширина запрещенной зоны для дефектного TiO₂(B) (образец G-TiO₂(B)) равна 3,04 эВ, что меньше таковой для квазистехиометрического (W-TiO₂(B)), полученного в ходе отжига в окислительной атмосфере (3,23 эВ).

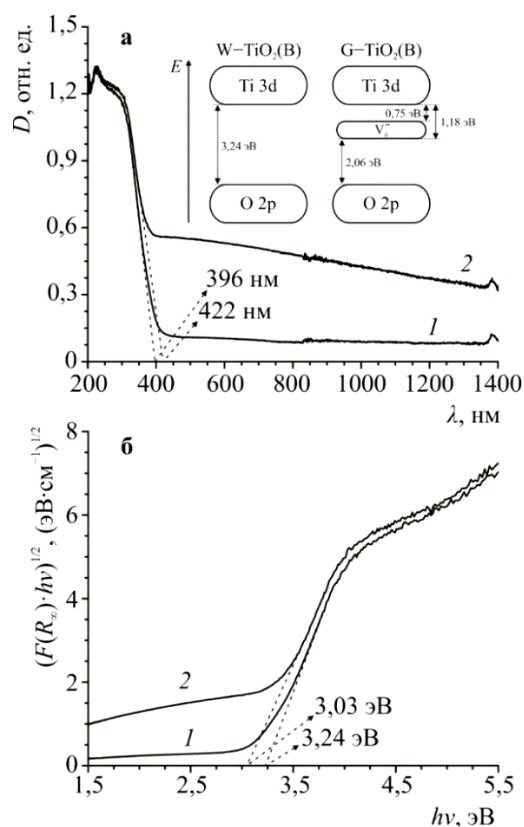


Рис. 3. Электронные спектры поглощения, зарегистрированные в режиме диффузного отражения – а и соответствующие зависимости Тауца – б для образцов W-TiO₂(B) (1) и G-TiO₂(B) (2). На вставке представлено схематическое изображение зонной структуры анализируемых материалов

Fig. 3. Absorption spectra registered in the diffuse reflectance mode – а, Tauc's plot for W-TiO₂(B) (1) and G-TiO₂(B) (2) – б. The insert shows a schematic representation of band gap structure for analyzed materials

Исходя из [29,30], фиксируемое уменьшение E_g объясняется тем, что энергетический уровень кислородных вакансий в запрещенной зоне

диоксида титана на 0,75–1,18 эВ отстоит от нижней границы зоны проводимости (рис. 3а, вставка) (вставка к рис. 3а; схема энергетических зон дана без учета содержащихся в обоих образцах ионов железа и анионных дефектов, вызванных, предположительно, их входением в решетку).

На рис. 4а приведены измеренные при комнатной температуре полевые зависимости образцов, полученных в ходе термообработки в окислительной атмосфере и в вакууме. Согласно полученным данным, материалы имеют магнитное упорядочение при комнатной температуре. Следует отметить, что изменение условий финального отжига приводит к тому, что петля гистерезиса перестает выходить на насыщение, а значение коэрцитивной силы вырастает с 270 Э (W-TiO₂(B)) до 800 Э (G-TiO₂(B)). Анализируя результаты, необходимо учесть, что прекурсор для получения исследуемых продуктов имеет чистоту 99,7%, а данные ЭПР, помимо всего прочего, ясно подтверждают наличие в них примесных атомов железа. Т.е. ферромагнетизм в образцах может быть связан, в том числе, с локализованными на примесных атомах магнитных моментах, которые упорядочиваются с помощью непрямых обменных взаимодействий [31,32]. В то же время, очевидно, обозначенный вклад не является определяющим для G-TiO₂(B). Действительно, рост намагниченности TiO₂(B) в результате термической обработки в вакууме указывает на то, что дефектность кристаллического строения (наличие вакансий в анионной подрешетке) играет единственно существенную роль в возникновении магнитных свойств в таком случае (т.е. в случае G-TiO₂(B)). Согласно [33], причина ферромагнитного упорядочения в подобных материалах (кислород-дефицитных оксидных полупроводниках) заключается в спиновом расщеплении узкой вакансионной зоны, расположенной возле дна зоны проводимости, по механизму Стонера. В рамках этой модели ферромагнетизм является пространственно неоднородным по образцу и может существовать лишь в области перколяции дефектов. Следовательно, увеличение общего количества дефектов, как частный случай кислородных вакансий, будет приводить к разрастанию пространственных областей материала, включенных в ферромагнитное упорядочение, и в целом к увеличению суммарного магнитного момента вещества. Именно такой эффект и наблюдается в образце G-TiO₂(B), имеющем одинаковый с W-TiO₂(B) состав, но обладающем большим, по сравнению с ним, количеством собственных дефектов (кислородных вакансий).

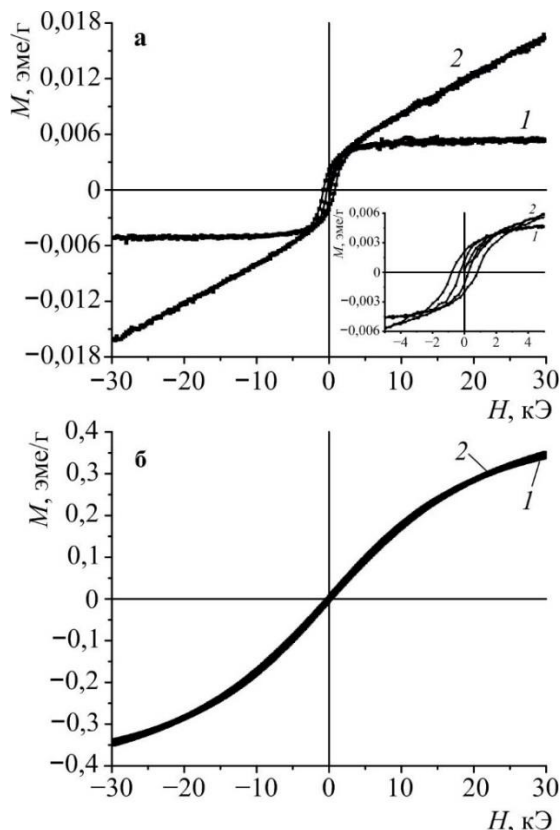


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса образцов W-TiO₂(B) (1) и G-TiO₂(B) (2), записанная при 300 К (на вставке в увеличенном виде представлены фрагменты зависимостей в диапазоне от -5 до 5 кЭ) – а и 4 К – б

Fig. 4. Magnetic hysteresis loops of W-TiO₂(B) (1) and G-TiO₂(B) (2) recorded at 300 K (the inset shows an enlarged view of curves segments in the range between -5 and 5 kOe) – a and 4 K – б

Понижение температуры до 4 К приводит к тому, что полевые зависимости образцов W-TiO₂(B) и G-TiO₂(B) становятся сходными и мало чем отличаются друг от друга (рис. 4б). Такое поведение петель гистерезиса объясняется тем, что при уменьшении температуры уменьшается заселенность электронами вакансионной зоны и, следовательно, уменьшается вклад от обменного взаимодействия между электронами в магнитные характеристики материала. Преобладающим становится вклад от примесных ионов, а поскольку количество примесей в обоих образцах одинаково, то и магнитные свойства изученных образцов, в области низких температур, становятся сходными.

ЛИТЕРАТУРА

- Ishigaki T., Nakada Y., Tarutani N., Uchikoshi T., Tsujimoto Y., Isobe M., Ogata H., Zhang C., Hao D. Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment. *R. Soc. Open Sci.* 2020. V. 7. N 1. P. 191539. DOI: 10.1098/rsos.191539.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе описан способ получения наноленточного кислород-дефицитного диоксида титана в модификации бронз, TiO_{2-δ}(B), основанный на сочетании методов гидротермальной технологии, ионного обмена и высокотемпературного вакуумного отжига. Обнаружено, что отжиг вакууме обеспечивает серый цвет у обрабатываемого материала, что обусловлено, согласно результатам ЭПР, образованием центров окраски в виде донорных вакансий кислорода в анионной подрешетке бронзового полиморфа. По данным спектрофотометрических исследований присутствие анионных вакансий повышает интенсивность поглощения в видимой области и ближнем инфракрасном диапазоне, приводит к «сужению» запрещенной зоны с 3,23 эВ до 3,04 эВ. Полученный нестехиометрический TiO₂(B) относится к классу разбавленных магнитных оксидных полупроводников, поскольку может проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Отмечается, что с понижением температуры магнитные свойства дефектного TiO₂(B) не отличаются от таковых для квазистехиометрического (полученного в ходе термообработки на воздухе).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-10017). Рентгенодифракционные исследования проведены на оборудовании ЦКП «ДВЦСИ» (г. Владивосток). За содействие в получении экспериментальных данных авторы выражают благодарность к.х.н. В.Г. Курявому (съёмка с помощью СЭМ) и к.х.н. В.Ю. Майорову (анализ методом низкотемпературной адсорбции N₂).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 19-73-10017). X-ray diffraction studies were carried out on the equipment of Core Faculty “FECSI” (Vladivostok). For collecting experimental data, the authors are grateful to Ph.D. V.G. Kuryavii (SEM-studies) and Ph.D. V.Yu. Mayorov (N₂ adsorption at low-temperature).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

- Ishigaki T., Nakada Y., Tarutani N., Uchikoshi T., Tsujimoto Y., Isobe M., Ogata H., Zhang C., Hao D. Enhanced visible-light photocatalytic activity of anatase-rutile mixed-phase nano-size powder given by high-temperature heat treatment. *R. Soc. Open Sci.* 2020. V. 7. N 1. P. 191539. DOI: 10.1098/rsos.191539.

2. Давыдова О.И., Краев А.С., Евдокимова О.Л., Герасимова Т.В., Агафонов А.В. Растворный метод получения оптически активного многослойного покрытия диоксида титана – наносеребро на полиэфирной подложке. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 78–82. DOI: 10.6060/tcct.20165906.5394k.
3. Opra D.P., Gnedenkov S. V., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Y., Mayorov V.Y., Kuryavvi V.G., Sinebryukhov S.L. Vanadium-doped TiO₂-B/anatase mesoporous nanotubes with improved rate and cycle performance for rechargeable lithium and sodium batteries. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 181–189. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.02.068.
4. Kang M., Ruan Y., Lu Y., Luo L., Huang J., Zhang J.-M., Hong Z. An interlayer defect promoting the doping of the phosphate group into TiO₂(B) nanowires with unusual structure properties towards ultra-fast and ultra-stable sodium storage. *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. N 28. P. 16937–16946. DOI: 10.1039/C9TA05299B.
5. Tan H., Zhao Z., Niu M., Mao C., Cao D., Cheng D., Feng P., Sun Z. A facile and versatile method for preparation of colored TiO₂ with enhanced solar-driven photocatalytic activity. *Nanoscale*. 2014. V. 6. N 17. P. 10216–10223. DOI: 10.1039/C4NR02677B.
6. Wang H., Lin T., Zhu G., Yin H., Lü X., Li Y., Huang F. Colored titania nanocrystals and excellent photocatalysis for water cleaning. *Catal. Commun.* 2015. V. 60. P. 55–59. DOI: 10.1016/j.catcom.2014.11.004.
7. Yan X., Tian L., Chen X. Chapter 1: Black Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *Nanomater. Photocatal. Chem.* 2016. P. 1–26. DOI: 10.1142/9789813142008_0001.
8. Liu Y., Tian L., Tan X., Li X., Chen X. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials. *Sci. Bull.* 2017. V. 62. N 6. P. 431–441. DOI: 10.1016/j.scib.2017.01.034.
9. Zhang Y., Ding Z., Foster C.W., Banks C.E., Qiu X., Ji X. Oxygen vacancies evoked blue TiO₂(B) nanobelts with efficiency enhancement in sodium storage behaviors. *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. N 27. P. 1700856. DOI: 10.1002/adfm.201700856.
10. Janczarek M., Kowalska E. Defective dopant-free TiO₂ as an efficient visible light-active photocatalyst. *Catalysts*. 2021. V. 11. N 8. P. 978. DOI: 10.3390/catal11080978.
11. Yang Y., Pu Y.C., Li Y., Zhang J. Oxygen deficient TiO₂ photoanode for photoelectrochemical water oxidation. *Solid State Phenom.* 2016. V. 253. P. 11–40. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.253.11.
12. De Araújo M.A., Gromboni M.F., Marken F., Parker S.C., Peter L.M., Turner J., Aspinall H.C., Black K., Mascaro L.H. Contrasting transient photocurrent characteristics for thin films of vacuum-doped “grey” TiO₂ and “grey” Nb₂O₅. *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 237. P. 339–352. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.05.065.
13. Katal R., Salehi M., Davood Abadi Farahani M.H., Masudy-Panah S., Ong S.L., Hu J. Preparation of a new type of black TiO₂ under a vacuum atmosphere for sunlight photocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. N 41. P. 35316–35326. DOI: 10.1021/acsami.8b14680.
14. Xing M., Zhang J., Chen F., Tian B. An economic method to prepare vacuum activated photocatalysts with high photoactivities and photosensitivities. *Chem. Commun.* 2011. V. 47. N 17. P. 4947. DOI: 10.1039/c1cc10537j.
2. Davidova O.I., Kraev A.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T.V., Agafonov A.V. Solution method for production of optically active multilayer titanium dioxide -nanosilver coatings onto polyether substrate. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 6. P. 78–82 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165906.5394k.
3. Opra D.P., Gnedenkov S. V., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Y., Mayorov V.Y., Kuryavvi V.G., Sinebryukhov S.L. Vanadium-doped TiO₂-B/anatase mesoporous nanotubes with improved rate and cycle performance for rechargeable lithium and sodium batteries. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 181–189. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.02.068.
4. Kang M., Ruan Y., Lu Y., Luo L., Huang J., Zhang J.-M., Hong Z. An interlayer defect promoting the doping of the phosphate group into TiO₂(B) nanowires with unusual structure properties towards ultra-fast and ultra-stable sodium storage. *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. N 28. P. 16937–16946. DOI: 10.1039/C9TA05299B.
5. Tan H., Zhao Z., Niu M., Mao C., Cao D., Cheng D., Feng P., Sun Z. A facile and versatile method for preparation of colored TiO₂ with enhanced solar-driven photocatalytic activity. *Nanoscale*. 2014. V. 6. N 17. P. 10216–10223. DOI: 10.1039/C4NR02677B.
6. Wang H., Lin T., Zhu G., Yin H., Lü X., Li Y., Huang F. Colored titania nanocrystals and excellent photocatalysis for water cleaning. *Catal. Commun.* 2015. V. 60. P. 55–59. DOI: 10.1016/j.catcom.2014.11.004.
7. Yan X., Tian L., Chen X. Chapter 1: Black Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *Nanomater. Photocatal. Chem.* 2016. P. 1–26. DOI: 10.1142/9789813142008_0001.
8. Liu Y., Tian L., Tan X., Li X., Chen X. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials. *Sci. Bull.* 2017. V. 62. N 6. P. 431–441. DOI: 10.1016/j.scib.2017.01.034.
9. Zhang Y., Ding Z., Foster C.W., Banks C.E., Qiu X., Ji X. Oxygen vacancies evoked blue TiO₂(B) nanobelts with efficiency enhancement in sodium storage behaviors. *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. N 27. P. 1700856. DOI: 10.1002/adfm.201700856.
10. Janczarek M., Kowalska E. Defective dopant-free TiO₂ as an efficient visible light-active photocatalyst. *Catalysts*. 2021. V. 11. N 8. P. 978. DOI: 10.3390/catal11080978.
11. Yang Y., Pu Y.C., Li Y., Zhang J. Oxygen deficient TiO₂ photoanode for photoelectrochemical water oxidation. *Solid State Phenom.* 2016. V. 253. P. 11–40. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.253.11.
12. De Araújo M.A., Gromboni M.F., Marken F., Parker S.C., Peter L.M., Turner J., Aspinall H.C., Black K., Mascaro L.H. Contrasting transient photocurrent characteristics for thin films of vacuum-doped “grey” TiO₂ and “grey” Nb₂O₅. *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 237. P. 339–352. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.05.065.
13. Katal R., Salehi M., Davood Abadi Farahani M.H., Masudy-Panah S., Ong S.L., Hu J. Preparation of a new type of black TiO₂ under a vacuum atmosphere for sunlight photocatalysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. N 41. P. 35316–35326. DOI: 10.1021/acsami.8b14680.
14. Xing M., Zhang J., Chen F., Tian B. An economic method to prepare vacuum activated photocatalysts with high photoactivities and photosensitivities. *Chem. Commun.* 2011. V. 47. N 17. P. 4947. DOI: 10.1039/c1cc10537j.

15. **Бойцова Е.Л., Леонова Л.А., Пустовалова А.А.** Депопированные азотом нанопленки диоксида титана для медицинского применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 3. С. 54–59. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6087.
16. **Choudhury B., Choudhury A.** Room temperature ferromagnetism in defective TiO₂ nanoparticles: Role of surface and grain boundary oxygen vacancies. *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. N 20. P. 203906. DOI: 10.1063/1.4833562.
17. **Sudakar C., Kharel P., Suryanarayanan R., Thakur J.S., Naik V.M., Naik R., Lawes G.** Room temperature ferromagnetism in vacuum-annealed TiO₂ thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. N 5. P. L31–L36. DOI: 10.1063/1.4833562.
18. **Chen J., Bogdanov N.A., Usvyat D., Fang W., Michaelides A., Alavi A.** The color center singlet state of oxygen vacancies in TiO₂. *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. N 20. P. 204704. DOI: 10.1063/5.0030658.
19. **Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z.** Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. N 25. P. 5301. DOI: 10.1039/c0jm00376j.
20. **Serwicka E., Schindler R.N.** An ESR study on oxygen adsorption and illumination of vacuum treated V₂O₅/TiO₂. *Z. Naturforsch. A.* 1981. V. 36. N 9. P. 992–995. DOI: 10.1515/zna-1981-0910.
21. **Винтер Ж.** Магнитный резонанс в металлах. М.: Мир. 1976. 288 с.
22. **Castner T., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P.** Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32. N 3. P. 668–673. DOI: 10.1063/1.1730779.
23. **Nicklin R.C., Farach H.A., Poole C.P.** EPR of Mn²⁺, Fe³⁺, and Cu²⁺ in glasses of the systems BaO–B₂O₃–Al₂O₃ and CaO–B₂O₃–Al₂O₃. *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. N 8. P. 2998–3005. DOI: 10.1063/1.433511.
24. **Kokorin A.I., Amal R., Teoh W.Y., Kulak A.I.** Studies of nanosized iron-doped TiO₂ photocatalysts by spectroscopic methods. *Appl. Magn. Reson.* 2017. V. 48. N 5. P. 447–459. DOI: 10.1007/s00723-017-0873-1.
25. **Анимца И.Е., Кочетова Н.А.** Квазихимическое описание процессов дефектообразования в оксидах. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2019. 102 с.
26. **Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M.** Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B). *Chem. Mater.* 2005. V. 17. N 5. P. 1248–1255. DOI: 10.1021/cm048249t.
27. **Opra D.P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A. V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Y., Kuryavyi V.G.** Enhancing lithium and sodium storage properties of TiO₂(B) nanobelts by doping with nickel and zinc. *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 7. P. 1703. DOI: 10.3390/nano11071703.
28. **Cai J., Wang Y., Zhu Y., Wu M., Zhang H., Li X., Jiang Z., Meng M.** In situ formation of disorder-engineered TiO₂(B)-anatase heterophase junction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. N 45. P. 24987–24992. DOI: 10.1021/acsami.5b07318.
15. **Boytsova E.L., Leonova L.A., Pustovalova A.A.** Nitrogen-doped titanium dioxide nanofilms for medical application. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 3. P. 54–59 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6087.
16. **Choudhury B., Choudhury A.** Room temperature ferromagnetism in defective TiO₂ nanoparticles: Role of surface and grain boundary oxygen vacancies. *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. N 20. P. 203906. DOI: 10.1063/1.4833562.
17. **Sudakar C., Kharel P., Suryanarayanan R., Thakur J.S., Naik V.M., Naik R., Lawes G.** Room temperature ferromagnetism in vacuum-annealed TiO₂ thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. N 5. P. L31–L36. DOI: 10.1063/1.4833562.
18. **Chen J., Bogdanov N.A., Usvyat D., Fang W., Michaelides A., Alavi A.** The color center singlet state of oxygen vacancies in TiO₂. *J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. N 20. P. 204704. DOI: 10.1063/5.0030658.
19. **Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z.** Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. N 25. P. 5301. DOI: 10.1039/c0jm00376j.
20. **Serwicka E., Schindler R.N.** An ESR study on oxygen adsorption and illumination of vacuum treated V₂O₅/TiO₂. *Z. Naturforsch. A.* 1981. V. 36. N 9. P. 992–995. DOI: 10.1515/zna-1981-0910.
21. **Winter J.** Magnetic resonance in metals. Oxford: The Clarendon Press. 1971. 206 p.
22. **Castner T., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P.** Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. *J. Chem. Phys.* 1960. V. 32. N 3. P. 668–673. DOI: 10.1063/1.1730779.
23. **Nicklin R.C., Farach H.A., Poole C.P.** EPR of Mn²⁺, Fe³⁺, and Cu²⁺ in glasses of the systems BaO–B₂O₃–Al₂O₃ and CaO–B₂O₃–Al₂O₃. *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. N 8. P. 2998–3005. DOI: 10.1063/1.433511.
24. **Kokorin A.I., Amal R., Teoh W.Y., Kulak A.I.** Studies of nanosized iron-doped TiO₂ photocatalysts by spectroscopic methods. *Appl. Magn. Reson.* 2017. V. 48. N 5. P. 447–459. DOI: 10.1007/s00723-017-0873-1.
25. **Animitsa I.E., Kochetova N.A.** Quasi-chemical description of defect formation processes in oxides. Yekaterinburg: Isdvo Ural. in-ta. 2019. 102 p.
26. **Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M.** Pseudocapacitive lithium storage in TiO₂(B). *Chem. Mater.* 2005. V. 17. N 5. P. 1248–1255. DOI: 10.1021/cm048249t.
27. **Opra D.P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A. V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Y., Kuryavyi V.G.** Enhancing lithium and sodium storage properties of TiO₂(B) nanobelts by doping with nickel and zinc. *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 7. P. 1703. DOI: 10.3390/nano11071703.
28. **Cai J., Wang Y., Zhu Y., Wu M., Zhang H., Li X., Jiang Z., Meng M.** In situ formation of disorder-engineered TiO₂(B)-anatase heterophase junction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. N 45. P. 24987–24992. DOI: 10.1021/acsami.5b07318.

29. **Pan X., Yang M.-Q., Fu X., Zhang N., Xu Y.-J.** Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*. 2013. V. 5. N 9. P. 3601. DOI: 10.1039/c3nr00476g.
30. **Chen S., Xiao Y., Wang Y., Hu Z., Zhao H., Xie W.** A facile approach to prepare black TiO₂ with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity. *Nanomaterials*. 2018. V. 8. N 4. P. 245. DOI: 10.3390/nano8040245.
31. **Ding P., Liu F.-M., Zhou C.-C., Zhong W.-W., Zhang H., Cai L.-G., Zeng L.-G.** Structure, room-temperature magnetic and optical properties of Mn-doped TiO₂ nano powders prepared by the sol—gel process. *Chin. Phys. B*. 2010. V. 19. N 11. P. 118102. DOI: 10.1088/1674-1056/19/11/118102.
32. **Sharma S., Chaudhary S., Kashyap S.C., Sharma S.K.** Room temperature ferromagnetism in Mn doped TiO₂ thin films: Electronic structure and Raman investigations. *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. N 8. P. 083905. DOI: 10.1063/1.3567938.
33. **Ачкеев А.А., Вахитов И.Р., Хайбуллин Р.И.** К вопросу о природе ферромагнетизма в оксидных полупроводниках, легированных 3d-элементами. *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки*. 2012. Т. 154. Вып. 3. С. 11–25. DOI: 10.1088/1742-6596/394/1/012018.
29. **Pan X., Yang M.-Q., Fu X., Zhang N., Xu Y.-J.** Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*. 2013. V. 5. N 9. P. 3601. DOI: 10.1039/c3nr00476g.
30. **Chen S., Xiao Y., Wang Y., Hu Z., Zhao H., Xie W.** A facile approach to prepare black TiO₂ with oxygen vacancy for enhancing photocatalytic activity. *Nanomaterials*. 2018. V. 8. N 4. P. 245. DOI: 10.3390/nano8040245.
31. **Ding P., Liu F.-M., Zhou C.-C., Zhong W.-W., Zhang H., Cai L.-G., Zeng L.-G.** Structure, room-temperature magnetic and optical properties of Mn-doped TiO₂ nano powders prepared by the sol—gel process. *Chin. Phys. B*. 2010. V. 19. N 11. P. 118102. DOI: 10.1088/1674-1056/19/11/118102.
32. **Sharma S., Chaudhary S., Kashyap S.C., Sharma S.K.** Room temperature ferromagnetism in Mn doped TiO₂ thin films: Electronic structure and Raman investigations. *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. N 8. P. 083905. DOI: 10.1063/1.3567938.
33. **Achkeev A.A., Vakhitov I.R., Khaibullin R.I.** On the nature of ferromagnetism in oxide semiconductors doped with 3d-elements. *Uch. Zap. Kazan. Univ. Ser. Fiz.-Matem. Nauki*. 2012. V. 154. N 3. P. 11–25 (in Russian). DOI: 10.1088/1742-6596/394/1/012018.

Поступила в редакцию 12.05.2022

Принята к опубликованию 05.10.2022

Received 12.05.2022

Accepted 05.10.2022