

УДК 621.315.592.3

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА АЗОТОМ С ПОМОЩЬЮ УДАРНЫХ ВОЛН

П.-В. Чень¹, С.-А. Гао¹, Цз.-Цз. Лю², Ц.-А. Чжоу¹, Ф.-Л. Хуан¹

¹Государственная лаборатория взрывных процессов и технологий Пекинского технологического института, Пекин 100081, Китай, pwchen@bit.edu.cn

²Государственная лаборатория технической химии Пекинского университета химической технологии 100029 Пекин, Китай

Получен оксид титана с высокой концентрацией азота в качестве легирующей добавки. Использован метод нагружения порошкообразной смеси, состоящей из TiO_2 и различных азотсодержащих веществ, ударом пластины, метаемой взрывом. Полученные образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Определены фазовый состав, поверхностное поглощение и концентрация (степень) легирования азотом. Степень легирования азотом зависит от состава исходного легирующего вещества, его содержания в исходной смеси и скорости пластины. Высокая концентрация азота, равная 13.6 ат. %, была достигнута при ударном воздействии пластины, метаемой со скоростью 3.37 км/с на смесь, содержащую TiO_2 марки P25 и 10 масс. % дициандиамида ($\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$). Обсуждается возможный механизм этого ударного легирования.

Ключевые слова: диоксид титана, ударное легирование, азотсодержащие вещества, ударная волна, высокая концентрация.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводник TiO_2 обладает такими достоинствами, как высокая окислительная стойкость, хорошая химическая стабильность и низкая стоимость. Поэтому он широко применяется для преобразования солнечной энергии и очистки окружающей среды от загрязнений, а также считается наиболее эффективным фотофункциональным материалом [1, 2]. Главным недостатком при использовании TiO_2 в качестве фотокатализатора является достаточно большая ширина его запрещенной зоны. Для трех основных фаз TiO_2 — рутила, анатаза и брукита — она равна 3.03, 3.2 и 3.4 эВ соответственно. Таким образом, диоксид титана химически активен только в ультрафиолетовой области спектра ($\lambda < 420$ нм), которая составляет менее 5 % от естественного солнечного света. Были предприняты значительные усилия для получения TiO_2 , легированного атомами примесных элементов, с тем чтобы сдвинуть край поглощения в видимую область и

таким образом повысить фотокаталитическую активность в более широкой области солнечного спектра. Диоксид титана может быть легирован атомами металлов, неметаллов [3] и несколькими элементами одновременно. Обычно используются катионы переходных металлов, таких как Fe, Cr, V и т. д., и анионы неметаллов, таких как N, C, S и F и т. д.

Разработаны различные методы получения легированного азотом диоксида титана, включая гидролиз прекурсоров титана (тетраизопророксид титана или тетрахлорид титана) в присутствии тиомочевины, тиоацетамида и гидроксида аммония NH_4OH с последующим обжигом [4–7], газофазный метод осаждения тонкой пленки [8], плазменный синтез наночастиц при атмосферном давлении [9], обработка анатаза в среде NH_3/Ar и распыление порошкообразного TiO_2 в газовой смеси N_2/Ar [10]. Однако при использовании этих традиционных методов трудно достичь высоких концентраций легирования азотом. В настоящее время максимум концентрации получен при прямом аминировании наночастиц диоксида титана размером $6 \div 10$ нм [11] и составляет 8 ат. %.

Воздействие ударной волны сопровождается высокими температурой, давлением и скоростью деформирования, которые сохраняют-

© Peng-Wan Chen¹, Xi-Ang Gao¹, Jian-Jun Liu², Qi-Ang Zhou¹, Feng-Lei Huang¹, 2012.

¹State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, 100081 Beijing, China.

²State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, 100029 Beijing, China.

Условия экспериментов и результаты

Номер образца	Обозначение образца	Масса, г	Плотность образца ρ_{00} , г/см ³	Пористость ρ_{00}/ρ_0	Скорость удара, км/с	Ударное давление, ГПа	Фазовый состав, %			Степень легирования азотом, ат. %
							анатаз	рутил	шриланкит	
U	P25	—	—	—	—	—	85.3	14.7	0	0
1	A	3.72	1.76	0.45	2.25	13.0	59.9	32.4	7.7	2.07
2	B	3.82	1.88	0.52	2.25	13.0	62.8	23.4	13.8	4.26
3	C	3.46	1.63	0.49	1.2	4.5	81.9	18.1	0	3.67
4	C	2.37	1.59	0.47	1.9	9.5	67.7	21.0	11.3	9.22
5	C	3.49	1.65	0.49	2.25	13.0	50.7	27.5	21.8	11.28
6	C	3.49	1.61	0.48	2.52	15.5	46.9	30.1	23.0	13.45
7	C	3.47	1.96	0.59	3.37	29.4	21.1	24.9	54.0	13.58
8	D	2.26	1.40	0.42	2.52	14.0	64.9	13.4	21.7	1.52
9	E	1.55	2.38	0.73	2.52	18.4	54.2	17.5	28.3	1.91

Примечания. А — P25 + C₂N₄H₄(1 %); В — P25 + C₂N₄H₄(5 %); С — P25 + C₂N₄H₄(10 %); D — P25 + NaNH₂(10 %); E — P25 + НМТ(10 %); P25 — исходный TiO₂.

ся очень короткое время ($\approx 10^{-6}$ с), что приводит к существенным изменениям некоторых химических и физических свойств материалов [12]. Под действием ударной волны органическая добавка в исходной смеси может разложиться и диффундировать в кристаллическую решетку TiO₂ и привести к образованию легированного азотом TiO₂. Легирование с помощью ударной волны использовалось для детонационного легирования алмаза неметаллическими элементами. В [13] детонационным способом получен алмаз, легированный бором. В [14] установлено, что алмаз, детонационно легированный Р, В, Li или Be, может применяться в качестве покрытия для электронного эмиттера плоской электронно-лучевой трубки.

В данной работе порошковые смеси, состоящие из легирующей добавки и диоксида титана, подвергались удару пластиной, разогнанной до высокой скорости. Атомы азота, образовавшиеся при химическом разложении азотсодержащих прекурсоров под действием ударной волны, диффундируют в матрицу кристаллической решетки TiO₂, и образуется легированный азотом диоксид титана.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве основного исходного вещества выбран диоксид титана марки P25 (компания «Degussa Co.», Германия). В качестве ле-

гирующих, обогащенных азотом компонентов использовали дициандиазид (C₂N₄H₄), гексаметилентетрамин (C₆N₄H₁₂) и амид натрия (NaNH₂).

Навески диоксида титана P25 и легирующих азотом компонентов смешивали в агатовой ступке в течение 20 мин до однородной консистенции. Условия эксперимента представлены в таблице. Схема установки для ударного воздействия показана на рис. 1.

Посредством детонации основного заряда нитрометана (CH₃NO₂), инициированного бустерным зарядом ВВ 8701, металлы стальную пластину. На большой скорости она ударяла по контейнеру с образцом, что приводило к его сжатию. Скорость пластины можно варьировать, изменяя ее толщину и массу основного заряда. Скорость пластины рассчитывали по формуле [15]

$$u_{\max} = D \left(1 + \frac{1}{\eta} - \sqrt{\frac{2}{\eta} + \frac{1}{\eta^2}} \right),$$

где $\eta = \frac{16m}{27M} = \frac{16\rho_0 l S}{27\rho_M d S} = \frac{16\rho_0 l}{27\rho_M d}$, ρ_0 — плотность нитрометана, l — высота цилиндра из нитрометана, M — масса пластины, m — масса заряда нитрометана, S — площадь, D — скорость детонации нитрометана, ρ_M и d — плотность и толщина стальной пластины соответственно [15].

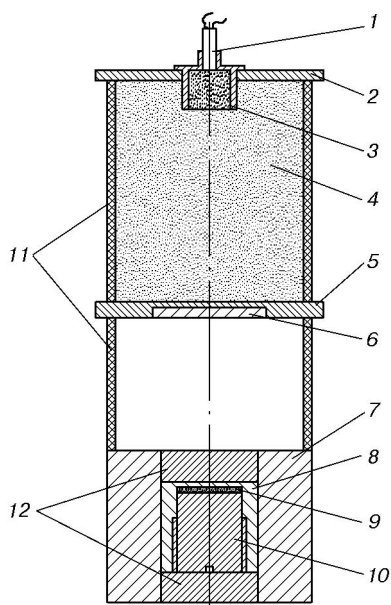


Рис. 1. Схема установки:

1 — детонатор, 2 — верхняя крышка, 3 — инициирующий заряд, 4 — нитрометан, 5 — нижняя крышка, 6 — ударная пластина, 7 — защитная стальная трубка, 8 — медный контейнер для пробы, 9 — образец, 10 — медный резьбовой пуансон, 11 — труба из поливинилхлорида, 12 — стальной блок

Параметры Гюгонио для пористой порошкообразной смеси TiO_2 и азотсодержащего вещества были вычислены с использованием соответствующих параметров Гюгонио для плотной смеси методом приблизительного осреднения массы [16]. Давление в ударной волне рассчитывали методом согласования импедансов [17], результаты приведены в таблице.

После проведения эксперимента контейнер разрезали и извлекали пробу-образец. Пробы промывали дистиллированной водой три раза, чтобы удалить непрореагировавшие азотсодержащие компоненты. Фазовый состав продуктов определяли на рентгеновском дифрактометре (Rigaku D/MAX-2500) с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda = 0.15406$ нм) при рабочем напряжении 40 кВ и токе 200 мА. Степень легирования азотом анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, Thermo ESCA LAB 250). Инфракрасные спектры измеряли ИК-фурье-спектрометром Nicolet 210 [18, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ проб

На рис. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа легированных азотом проб, полученных воздействием ударной волны на исходные образцы с добавкой $C_2N_4H_4$ при разных давлениях в волне. До и после воздействия ударной волны в образцах наблюдаются характерные пики анатаза, рутила, шриланкита и $C_2N_4H_4$. Содержание фаз в образцах рассчитывали по интегральным интенсивностям пиков анатаза (101), рутила (110) и шриланкита (111) по следующим формулам [20]:

$$W_A = k_A A_A / (k_A A_A + A_R + k_S A_S),$$

$$W_R = A_R / (k_A A_A + A_R + k_S A_S),$$

$$W_S = k_S A_S / (k_A A_A + A_R + k_S A_S).$$

Здесь W_A , W_R , W_S — массовые доли анатаза, рутила и шриланкита соответственно, A_A , A_R , A_S — интегральные интенсивности пиков анатаза (101), рутила (110) и шриланкита (111) соответственно, k_A и k_S — калибровочные коэффициенты для анатаза ($k_A = 0.886$) и шриланкита ($k_S = 2.721$). Результаты расчетов приведены в таблице. Отметим, что при сравнительно малой скорости удара пластины

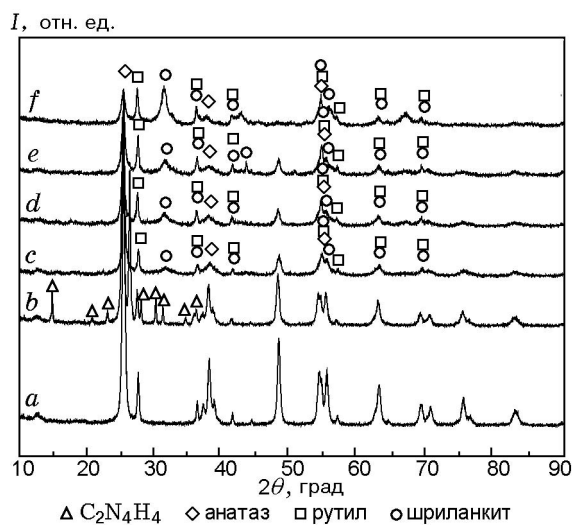


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа проб при вариации условий:

a — исходный TiO_2 марки P25, b-f — пробы образцов серии С (см. таблицу) при скорости 1.20 (b), 1.90 (c), 2.25 (d), 2.52 (e) и 3.37 км/с (f)

1.2 км/с в пробе регистрируется остаточное содержание $C_2N_4H_4$. При более высокой скорости удара $C_2N_4H_4$ полностью разлагается под действием более высоких ударного давления и температуры; большая доля анатаза трансформируется в рутил и шриланкит — фазы, образующиеся при высоком давлении. Доля шриланкита растет с увеличением скорости пластины и давления в ударной волне.

Анализ проб методом инфракрасной спектроскопии

На рис. 3 приведены ИК-спектры проб, полученных под действием ударной волны в опытах серии С. При скоростях пластины 1.2 и 2.25 км/с ИК-спектры этих образцов и исходного порошка TiO_2 марки Р25 почти идентичны. Пиков, характерных для $C_2N_4H_4$ или других соединений $C-N-H$, не обнаружено. Это означает, что остаточный $C_2N_4H_4$ и вещества, являющиеся продуктами разложения $C_2N_4H_4$, эффективно удаляются при промывке водой.

Анализ проб методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

С учетом погрешностей измерения параметров образцов ошибка в определении содержания азота в пробе принята равной $\pm 0.5\%$. Для образцов 6, 8 и 9 (см. таблицу) приведены данные экспериментов с тремя разными азотсодержащими добавками при одинаковом их массовом содержании в исходной смеси (10 %) и одинаковой скорости пластины

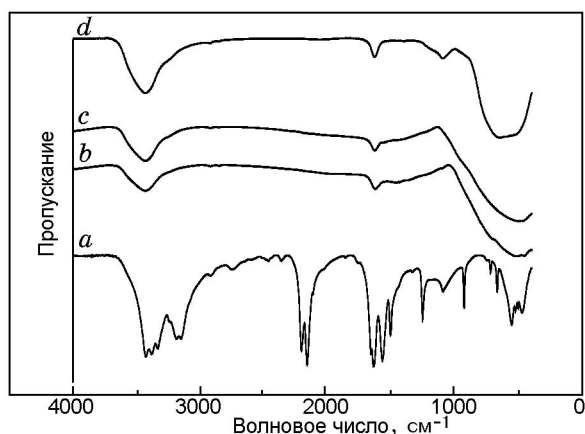


Рис. 3. ИК-спектры проб:

a — $C_2N_4H_4$, *b*, *c* — проба-образец серии С при скорости удара 2.25 (*b*) и 1.20 км/с (*c*), *d* — исходный TiO_2 марки Р25

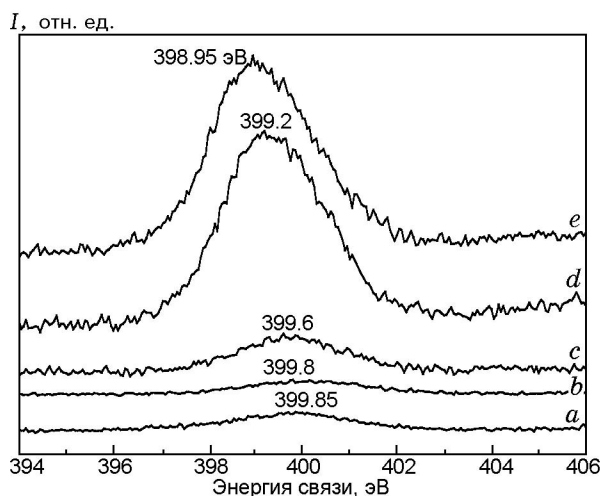


Рис. 4. Спектры РФЭС азота в пробах, полученных при ударном воздействии на образцы серии С, содержащие 10 масс. % $C_2N_4H_4$, при скорости пластины 1.20 (*a*), 1.90 (*b*), 2.25 (*c*), 2.52 (*d*) и 3.37 км/с (*e*)

(2.52 км/с). Концентрация азота в продуктах, полученных после воздействия ударной волны на образец смеси С (образец 6), значительно выше (13.5 ат. %), чем для образцов смесей D (1.5 ат. %) и E (1.9 ат. %). Содержание атомов азота в молекуле дициандиамида (40 %) выше, чем у амида натрия (25 %) и гексаметилентетрамина (18 %). Соответственно этому при разложении в ударной волне дициандиамида ($C_2N_4H_4$) образуются продукты с большими концентрациями азота, чем при разложении амида натрия ($NaNH_2$) и гексаметилентетрамина ($C_6N_4H_{12}$), что и способствует достижению высокого уровня легирования азотом.

В таблице (образцы 1, 2, 5) приведены результаты опытов с образцами, различающимися содержанием дициандиамида — 1, 5 и 10 % соответственно. Образцы были подвергнуты действию ударной волны при скорости метания пластины 2.25 км/с; соответствующие концентрации азота в пробах продуктов составили 2.1, 4.3 и 11.3 ат. %. Видно, что с ростом содержания дициандиамида в исходных образцах увеличивается и степень легирования азотом в продуктах, образовавшихся в ударной волне. Таким образом, 10%-е содержание дициандиамида в исходной смеси способствует достижению высокой степени легирования азотом.

На рис. 4 приведены спектры РФЭС

продуктов, образовавшихся после воздействия ударной волны на исходную смесь С (P25 + C₂N₄H₄ (10 масс. %)) при различных скоростях метания пластины. С увеличением скорости пластины интенсивность пика N1s возрастает, что указывает на повышение концентрации азота. Для серии опытов со смесью С концентрация азота в образцах продуктов 3–7 составляла 3.7, 9.2, 11.3, 13.5 и 13.6 ат. % соответственно. С увеличением скорости удара пластины степень легирования азотом возрастала, достигая 13.6 ат. %, что существенно выше, чем в обычных методах легирования. При скорости пластины выше 2.52 км/с степень легирования слабо изменяется, что указывает на достижение максимума твердофазной растворимости азота в оксиде титана.

РФЭС-спектры N1s представляют собой очень широкие пики между 398 и 402 эВ, причем с увеличением скорости пластины наблюдается тенденция их смещения в область более низкой энергии связи (см. рис. 4). Обычно в РФЭС-спектрах N1s пики легирования бывают двух типов. Один из пиков вблизи 400 эВ соответствует химической адсорбции N₂, NO_x или NH₃ на поверхности и образуется при разложении и окислении азотсодержащих прекурсоров, при этом ширина запрещенной зоны TiO₂ [21] не уменьшается. Пики другого типа, лежащие между 396 и 399 эВ, соответствуют внутридислокационному или замещающему легированию азотом и/или образованию соединений Ti—O—N и приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны TiO₂ [19]. В соответствии с этой точкой зрения увеличение скорости пластины при ударном воздействии может способствовать разложению дициандиамида как предшественника азота. В результате химическое состояние атомов N изменяется от химической адсорбции на поверхности к легированию путем замещения. Легирование с замещением азотом происходит за очень короткое время действия ударной волны, что в конечном счете и способствует получению высокой концентрации азота. При воздействии ударной волны чем больше образуется в продуктах шриланкита — фазы высокого давления, тем выше степень легирования азотом.

Механизм легирования в ударной волне

Хорошо известно, что действие ударной волны на вещество включает в себя взаимосвязанные процессы: воздействие импульса давле-

ния и повышение температуры, причем длительность импульса давления ($\approx 10^{-6}$ с) значительно короче, чем вызванный ударной волной температурный пик ($\approx 10^{-4}$ с) в пористом веществе. Обычно фазовый переход при более низких давлениях и температуре ударного воздействия классифицируют как температурно-фазовый переход, индуцированный ударной волной, в соответствии с неравновесной фазовой диаграммой температура — давление TiO₂ [22]. При сравнительно низкой скорости пластины 1.2 км/с концентрация легированного азота составила лишь 3.7 ат. %. Механизм легирования азотом при такой скорости пластины можно объяснить относительно слабой термодиффузией под действием умеренного роста температуры в ударной волне. В этом режиме процесс аналогичен обычному методу легирования путем нагрева в газообразной или жидкой среде. Лишь незначительная доля анатаза трансформируется в рутил в ходе этого температурно-фазового перехода, вызванного ударным воздействием. Соответственно при таких низких давлениях и температуре не образуется фаза высокого давления — шриланкит, кристаллическая решетка диоксида титана остается относительно стабильной и степень легирования азотом низкая. При более высокой скорости метания пластины давление (см. таблицу) и температура в ударной волне значительно повышаются, большая доля анатаза трансформируется в рутил и шриланкит. Под действием высоких температуры и скорости охлаждения формируется много дислокаций и дефектов, что также способствует образованию шриланкита. Установлено [23], что анатаз может трансформироваться в шриланкит под действием умеренного нагрева при достаточно высоком давлении. Исходя из неравновесной фазовой диаграммы температура — давление для TiO₂ [22] в рассматриваемом случае фазовый переход в ударной волне индуцируется как скачком температуры, так и скачком давления, под действием которого формируется стабильная фаза шриланкита. В условиях ударного воздействия, как правило, недостаточно времени для фазовой трансформации по диффузионному механизму, поэтому наиболее распространенный путь — мартенситные трансформации [24]. При фазовом переходе, вызванном ударным воздействием, координационное соотношение кислород — титан изменяется от 6:3 к 8:4, что соответствует стабильной

при высоком давлении фазе шриланкита [25, 26]. При ударном воздействии, длящемся микросекунды, формирующаяся кристаллическая фаза шриланкита может иметь только ближний порядок и координационное число кислород — титан варьируется от точки к точке [26]. Радиусы анионов N^{3-} и O^{2-} очень близки — 1.46 и 1.40 Å [27]. Поэтому в ходе ударного нагружения образца [26–28] кислород в решетке TiO_2 может быть легко замещен атомами азота с соответствующим увеличением координационного числа кислород — титан. В рассматриваемом процессе очень быстро происходят [19] деформации на коротких расстояниях решетки $Ti-O$ в оксиде титана и лигандный обмен между азотом, образовавшимся из дициандиамида в результате химической реакции, индуцированной ударной волной, и атомами кислорода в матрице TiO_2 , находящимися в нестационарном состоянии.

ВЫВОДЫ

В результате воздействия ударной волны получена высокая степень легирования TiO_2 азотом. Атомы кислорода из решетки TiO_2 замещаются атомами азота, и происходит фазовая трансформация анатаза в шриланкит, фазу высокого давления. Степень легирования азотом повышается с увеличением массовой доли азотсодержащей добавки в исходной порошкообразной смеси и возрастанием скорости удара пластины. В работе получена высокая концентрация азота в легированном TiO_2 — 13.6 ат. %, что значительно превышает величины, достигнутые в работах других авторов. Это свидетельствует о высокой эффективности нового способа ударно-волнового легирования.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Государственному фонду естественных наук Китая (грант 10972039), Докторскому фонду Министерства образования Китая (грант 200800070033), совместным фондам Пекинской муниципальной комиссии по образованию, проекту Государственной лаборатории науки и технологии Пекинского технологического института (грант YBKT09-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*. — 1972. — V. 238. — P. 37–38.
2. O'Regan B., Gratzel M. A low-cost high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 film // *Nature*. — 1991. — V. 353. — P. 737–739.
3. Liu J. J., Yu Y. C., et al. Photocatalytic activity of shock-treated TiO_2 powder // *Mater. Res. Bull.* — 2000. — V. 35. — P. 377–382.
4. Ohno T., Akiyoshi M., Umabayashi T., Asai K., Mitsui T., Matsumura M. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light // *Appl. Catal. A*. — 2004. — V. 265. — P. 115–121.
5. Liu S., Chen X. A visible light response TiO_2 photocatalyst realized by cationic S-doping and its application for phenol degradation // *J. Hazard. Mater.* — 2008. — V. 152. — P. 48–55.
6. Sato S., Nakamura R., Abe S. Visible-light sensitization of TiO_2 photocatalysts by wet-method N doping // *Appl. Catal. A*. — 2005. — V. 284. — P. 131–137.
7. Sakthivel S., Janczarek M., Kisch H. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO_2 // *J. Phys. Chem. B*. — 2004. — V. 108. — P. 19384–19387.
8. Pore V., Heikkila M., Ritala M., Leskela M., Areva S. Atomic layer deposition of TiO_2-xNx thin films for photocatalytic application // *J. Photobiol. Photochem. A*. — 2006. — V. 177. — P. 68–75.
9. Chen C., Bai H., Chang S., Chang C., Den W. Photocatalyst by atmospheric pressure plasma process for VOCs decomposition under UV and visible light sources // *J. Nanopart. Res.* — 2007. — V. 9. — P. 365–375.
10. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // *Science*. — 2001. — V. 293. — P. 269–271.
11. Burda C., Lou Y. B., Chen X. B., Samia A. C. S., Stout J., Gole J. L. Enhanced nitrogen doping in TiO_2 nanoparticles // *Nano Lett.* — 2003. — V. 3. — P. 1049–1051.
12. Thadhani N. N. Shock-induced chemical reactions and synthesis of materials // *Prog. Mater. Sci.* — 1993. — V. 37. — P. 117–226.
13. Лин Э. Э., Дубовицкий Г. А., Зюлькова Т. В. и др. Полупроводниковые материалы на основе наноалмаза // *Хим. физика*. — 1997. — Т. 16, № 3. — С. 142–143.
14. Komanschek V., Happ A., Pfeil A. Preparation of doped diamond by detonation of explosives. Ger. Offen. DE 19933648 A1 20010118.
15. Jing F. Q. *Experimental State Equation Guidance*. — Beijing: Science Press, 1986.
16. McQueen R. G., Marsh S. P., Taylor J. W., et al. *High Velocity Impact Phenomena*. — New York: Acad. Press, 1970.
17. Liu J. J., Sekine T., Kobayashi T. A new carbon nitride synthesized by shock compression of

- organic precursors // Solid State Commun. — 2006. — V. 137. — P. 21–25.
18. **Chen C., Bai H., Chang C.** Effect of plasma processing gas composition on the nitrogen-doping status and visible light photocatalysis of TiO₂ // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111, N 42. — P. 15228–15235.
 19. **Rengifo-Herrera J. A., Pierzchała K., Sienkiewicz A., Forró L., Kiwi J., Pulgarin C.** Abatement of organics and Escherichia coli by N, S co-doped TiO₂ under UV and visible light. Implications of the formation of singlet oxygen (¹O₂) under visible light // Appl. Catal. B. — 2009. — V. 88. — P. 398–406.
 20. **Weeber A. W., Bakker H.** Amorphization by Ball Milling — a Review // Physica B. — 1988. — V. 153. — P. 93–135.
 21. **Yang X. X., Cao C. D., Erickson L., Hohn K., Maghirang R., Klabunde K.** Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO₂ under visible-light irradiation // Appl. Catal. B. — 2009. — V. 91. — P. 657–662.
 22. **Ren R., Yang Z. G., Shaw L. L.** Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling // J. Mater. Sci. — 2000. — V. 35. — P. 6015–6026.
 23. **Arlt T., Bermejo M., Blanco M. A., Gerward L., Jiang J. Z., Staun Olsen J., Recio J. M.** High-pressure polymorphs of anatase TiO₂ // Phys. Rev. B. — 2000. — V. 61. — P. 14414–14419.
 24. **Meyers M. A.** Dynamic Behavior of Materials. — New York: J. Wiley, 1994.
 25. **Dewhurst J. K., Lowther J. E.** High-pressure structural phases of titanium dioxide // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 54. — P. 3673–3675.
 26. **Linde R. K., Decarli P. S.** Polymorphic behavior of titania under dynamic loading // J. Chem. Phys. — 1969. — V. 50. — P. 319–325.
 27. **Gao X., Liu J. J., Chen P. W.** Nitrogen-doped titania photocatalysts induced by shock wave // Mater. Res. Bull. — 2009. — V. 44. — P. 1842–1845.
 28. **Suda Y., Kawasaki H., Ueda T., Ohshima T.** Preparation of nitrogen-doped titanium oxide thin film using a PLD method as parameters of target material and nitrogen concentration ratio in nitrogen/oxygen gas mixture // Thin Solid Films. — 2005. — V. 475. — P. 337–341.

*Поступила в редакцию 4/IX 2010 г.,
в окончательном варианте — 4/IV 2011 г.*
