

Научная статья

УДК 537.635+538.915+548.4

DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_9

Электронный парамагнитный резонанс нанодисперсной бронзовой фазы диоксида титана, совместно допированного марганцем, фтором и азотом

Д.А. Сарицкий, А.М. Зиятдинов✉, А.А. Соколов,
Д.П. Опра, С.В. Гнеденков

Денис Алексеевич Сарицкий

инженер

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

denissaricki@mail.ru

Альберт Муктасимович Зиятдинов

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ziatdinov1@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-7917-9207>

Александр Александрович Соколов

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

alexsokol90@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Денис Павлович Опра

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

dp.opra@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Сергей Васильевич Гнеденков

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svg21@hotmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. Одним из эффективных способов желаемого изменения характеристик материала является его легирование подобранным химическим элементом. Легирование металлами и/или неметаллами бронзовой фазы диоксида титана, $TiO_2(B)$, улучшает некоторые его

важные электрохимические и электрофизические характеристики. Для установления механизмов, ответственных за них, нужны знания об электронном строении, позиции в кристаллической решетке и распределении в образце примесных ионов, также как и данные о формах зарядовой компенсации в нем при алиовалентных замещениях. В данной работе изложены результаты исследований методом ЭПР нанодисперсных образцов $\text{TiO}_2(\text{B})$, совместно допированных различным количеством марганца, фтора и азота.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, диоксид титана, парамагнитный ион, валентное состояние, дефект структуры

Для цитирования: Саритский Д.А., Зиятдинов А.М., Соколов А.А., Опра Д.П., Гнеденков С.В. Электронный парамагнитный резонанс нанодисперсной бронзовой фазы диоксида титана, совместно допированного марганцем, фтором и азотом // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 100–112. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_9.

Благодарности: Авторы признательны Н.С. Саенко (Институт химии ДВО РАН) за помощь при записи спектров.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственных заданий Институту химии ДВО РАН (проекты № FWFN(0205)-2022-0001 и FWFN(0205)-2022-0003). Синтез образцов проведен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

Original article

Electron paramagnetic resonance of nanodispersed titanium dioxide bronze phase co-doped with manganese, fluorine and nitrogen

D.A. Saritsky, A.M. Ziatdinov, A.A. Sokolov, D.P. Opra, S.V. Gnedenkov

Denis A. Saritsky

Engineer

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

denissaricki@mail.ru

Albert M. Ziatdinov

Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Chief Researcher, Head of the Laboratory

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

ziatdinov1@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-7917-9207>

Alexander A. Sokolov

Junior Researcher Assistant

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

alexsokol90@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Denis P. Opra

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher, Head of the Laboratory

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia
dp.opra@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Sergey V. Gnedenkov

Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Director
Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. One of the effective ways to change the characteristics of a material is to dope it with a selected chemical element. Doping with metals and/or non-metals of titanium dioxide bronze phase, $\text{TiO}_2(\text{B})$, improves some of its important electrochemical and electrophysical characteristics. Establishing the mechanisms responsible for them, requires knowledge of the electronic structure, positions in the crystal lattice, and distribution of impurity ions in the sample, as well as data on the forms of charge compensation in the sample under aliovalent substitutions. This paper presents the results of electron paramagnetic resonance (EPR) studies of nanodispersed $\text{TiO}_2(\text{B})$ samples co-doped with various amounts of manganese, fluorine and nitrogen, aimed at obtaining information on all these issues.

Keywords: electron paramagnetic resonance, titanium dioxide, paramagnetic ion, valence state, structural defect

For citation: Saritsky D.A., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Opra D.P., Gnedenkov S.V. Electron paramagnetic resonance of nanodispersed titanium dioxide bronze phase co-doped with manganese, fluorine and nitrogen. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):100-112. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_9.

Acknowledgments. The authors are grateful to N.S. Saenko (Institute of Chemistry, FEB RAS) for help in recording the spectra.

Funding. The work was carried out within the framework of state assignments to the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (projects: No. FWFN(0205)-2022-0001 and FWFN(0205)-2022-0003). The synthesis of samples was performed with the financial support of the Russian Science Foundation (grant No. 19-73-10017).

Введение

Диоксид титана (химическая формула TiO_2) имеет 12 кристаллических модификаций. Четыре из них: рутил, анатаз, брукит и моноклинная бронзовая фаза диоксид титана $\text{TiO}_2(\text{B})$ – встречаются в природе. Первые две нашли широкое применение в практике, брукит пока используется значительно меньше. В последние годы заметно вырос интерес к $\text{TiO}_2(\text{B})$ [1–4]. В природе она присутствует как минерал в магматических породах и в гидротермальных жилах [5]. В этой модификации большое расстояние между слоями октаэдров TiO_6 позволяет образно накапливать в межслоевых пространствах ионы, например лития, за счет образования твердых растворов внедрения. Благодаря этому свойству $\text{TiO}_2(\text{B})$ стал объектом повышенного внимания специалистов, занимающихся поиском новых материалов для анодов химических источников тока [1, 6]. К сожалению, большая ширина запрещенной зоны (ее расчетное значение находится в интервале от 3,09 до 3,22 эВ) и низкая электропроводность ($\sim 10^{-12}$ См/см) [4, 7] препятствуют непосредственному применению $\text{TiO}_2(\text{B})$ в этом качестве.

К настоящему времени предложены несколько путей уменьшения ширины запрещенной зоны и улучшения электрофизических характеристик диоксида титана, в том числе путем его легирования металлами и/или неметаллами [8–12]. Легирование диоксида титана, а также его модификации $\text{TiO}_2(\text{B})$ решает указанные проблемы за счет образования локальных энергетических состояний внутри зонной структуры и/или дефектов решетки (кислородные вакансии, ионы Ti^{3+}) [3, 8–12].

Разработке реалистичных моделей механизмов влияния конкретного примесного иона на ширину запрещенной зоны и электрофизические характеристики материала, очевидно, должны предшествовать работы по установлению: 1) валентных состояний иона и данных об относительном присутствии этих состояний в образце, 2) позиций определенных валентных состояний в кристаллической решетке и данных об их относительных заселенностях, 3) характера распределения примесных ионов в данном валентном состоянии и/или в данной позиции по объему образца, 4) механизмов зарядовой компенсации при алиовалентных замещениях в образце, а также 5) зависимостей исследуемых характеристик материала от концентрации примесных ионов.

В настоящей работе представлены результаты исследований методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нанокристаллической бронзовой фазы диоксида титана, совместно допированного марганцем, фтором и азотом, с акцентом на получение знаний по всем перечисленным в предыдущем абзаце аспектам строения допированных материалов.

Объекты и методы

Нанодисперсные порошки $\text{TiO}_2(\text{B})$, со-допированные марганцем, фтором и азотом, были получены гидротермальным способом, включающим обработку коммерческого нанопорошка анатаза и нитрата марганца (II) в различных количествах щелочью в присутствии фтористого аммония. Реакцию проводили 48 ч при температуре 160 °С. По окончании процесса продукты охлаждали и отфильтровывали и далее промывали в 0,05 М растворе HCl в течение нескольких суток. Полученные таким способом материалы отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому, сушили, а затем подвергали термической обработке при 350 °С на протяжении 3 ч. В дальнейшем продукты синтеза обозначены как $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$. Элементный состав образцов исследовали с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора, сопряженного с микроскопом Hitachi S5500 (Япония), оснащенного детектором Duo-STEM.

Спектры ЭПР всех образцов $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$ были записаны на приборе JES-X330 (фирма JEOL, Япония) в X- и Q-диапазонах рабочих частот. Мощность микроволнового поля при записи спектров была 2,00 мВт, постоянное магнитное поле (B) разворачивалось в диапазонах 0–500 мТл (X-диапазон) и 0–1500 мТл (Q-диапазон) и модулировалось с частотой 100 кГц. Измерения, зависящие от температуры, проводили в непрерывном потоке газообразного азота с помощью стандартного блока переменной температуры ES-13060 DVT5 (фирма JEOL, Япония). Интегральные интенсивности и значения g -факторов линий ЭПР калибровались, соответственно, по интегральной интенсивности и значению $g = 2,002293 \pm 0,000003$ сигнала спинового резонанса на электронах проводимости наночастиц Li в эталонном образце $\text{LiF}:\text{Li}$, которые в интервале от 2 до 400 К не изменяются [13].

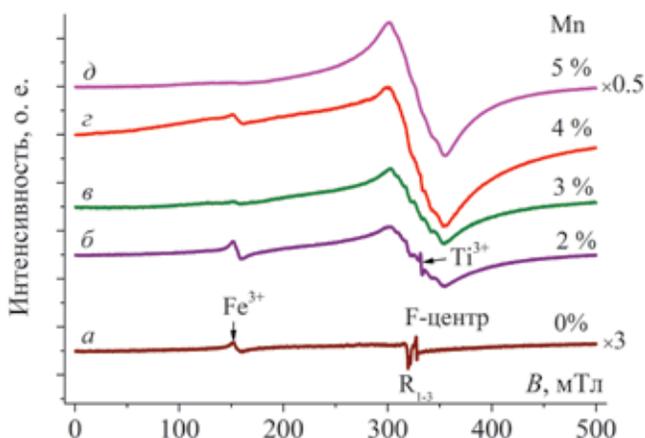


Рис. 1. Спектры ЭПР исходного (*a*) и допированных различным количеством марганца (*b–d*) образцов $\text{TiO}_2(\text{B})$ в X-диапазоне частот при $T = 20^\circ\text{C}$

частот. Спектр ЭПР исходного порошка $\text{TiO}_2(\text{B})$ содержит несколько слабоинтенсивных резонансов (рис. 1, спектр *a*). У трех близлежащих резонансов (R_{1-3}) значения g -факторов (2,064, 2,056, 2,044) близки к значениям g -факторов радикалов $\dot{\text{O}}$ и $\dot{\text{OH}}$ в диоксиде титана [14]. Одиночный узкий резонанс, обозначенный как F-центр, имеет значение $g = 2,004$ – типичное для электронов, локализованных в кислородных вакансиях диоксида титана [14, 15].

В спектрах ЭПР всех допированных образцов доминирует широкая интенсивная резонансная полоса со слабовыраженной секстетной структурой (рис. 1, спектры *b–d*). В Q-диапазоне частот ее секстетная структура выражена более отчетливо (рис. 2). Среднее значение межпиковых интервалов и значение g -фактора секстетной структуры, определенные по спектру, снятому в этом диапазоне частот, равны 8,96 мТл и 2,00 соответственно. В спектрах допированных образцов в слабых магнитных полях присутствуют также частично перекрывающиеся малоинтенсивные узкая и широкая линии с $g \sim 4,32$ и $g \sim 5,27$ соответственно (рис. 1, 3 и 4).

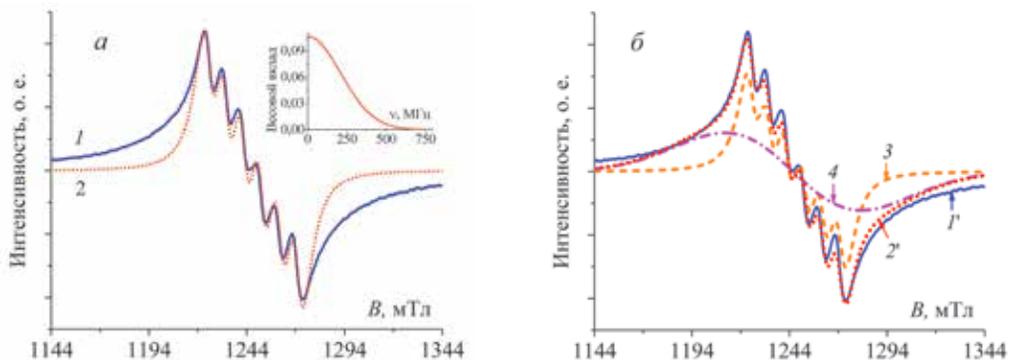


Рис. 2. Экспериментальный и рассчитанные спектры ЭПР образца $\text{TiO}_2(\text{B})$, допированного $\sim 3\%$ марганца, в Q-диапазоне частот при $T = 20^\circ\text{C}$: *a* – экспериментальный спектр (*1*) и его аппроксимация (*2*) усредненной линией с секстетной структурой, на врезке – зависимость нормированного вехового вклада (в долях) кластера марганца в теоретический спектр от частоты усредняющего обмена ν ; *b* – аппроксимация (*2'*) экспериментального спектра (*1'*) суммой усредненной линии с секстетной структурой (*3*) и линии с гауссовым контуром (*4*)

Компьютерный анализ спектров был выполнен с помощью программного пакета «Easy Spin», написанного на языке MATLAB.

Результаты

На рис. 1 представлены спектры ЭПР исходного (спектр *a*) и совместно допированных различным количеством марганца, фтора и азота (спектры *b–d*) образцов $\text{TiO}_2(\text{B})$ при комнатной температуре в X-диапазоне

В образце, допированном ~2 % Mn (рис. 1, спектр б), на секстетную структуру основной компоненты спектра накладывается узкий резонанс с типичным для ионов Ti^{3+} значением $g = 1,967$ [14]. Наличие таких ионов в образце можно объяснить восстановлением некоторого числа диамагнитных ионов Ti^{4+} , расположенных вблизи F -центров, до парамагнитного состояния Ti^{3+} в соответствии с уравнением: $e^- + TiO_2(Ti^{4+}) \rightarrow TiO_2(Ti^{3+})$. Отметим, что отсутствие в спектре ЭПР рассматриваемого образца резонанса на F -центрах согласуется с приведенным объяснением присутствия в нем парамагнитных ионов Ti^{3+} .

При охлаждении образцов интенсивности всех компонент спектра ЭПР увеличиваются, а их характерные особенности становятся более выраженными (рис. 3).

Обсуждение

Природный марганец является практически изотопно чистым элементом и состоит из единственного стабильного изотопа ^{55}Mn с ядерным спином $I = 5/2$. По этой причине основную компоненту спектров ЭПР рассматриваемых порошков, с учетом ее секстетной структуры, особенно заметной в слабодопированных образцах (рис. 1–3), следует рассматривать как резонанс на парамагнитных ионах марганца. В принципе примесные ионы марганца в оксиде титана в высокоспиновом состоянии могут существовать в трех парамагнитных состояниях: Mn^{2+} ($3d^5$, S (суммарный спин d-электронов) = $5/2$, $I = 5/2$), Mn^{3+} ($3d^4$, $S = 2$, $I = 5/2$) и Mn^{4+} ($3d^3$, $S = 3/2$, $I = 5/2$). Однако в твердых телах при комнатной температуре только в первом и последнем состояниях ионы марганца имеют достаточно длительные времена спин-решеточной релаксации, позволяющие наблюдать на них парамагнитный резонанс [16]. Отсюда следует, что основная компонента спектров ЭПР порошков $TiO_2(B):Mn$ либо представляет собой резонанс на одном из этих ионов, либо является комбинацией резонансов на этих ионах. Но прежде чем приступить к выяснению природы этого резонанса, обсудим происхождение малоинтенсивных резонансов, присутствующих в низкополевой части спектров ЭПР (рис. 1, 3 и 4).

Согласно литературным данным [17–20], резонанс со значением $g \sim 4,3$ присущ ионам с электронной конфигурацией $3d^5$, которые находятся в кристаллическом поле с сильной ромбической составляющей, т.е. по этой характеристике узкий малоинтенсивный резонанс с указанным значением g -фактора, присутствующий в низкополевой части спектров ЭПР порошков $TiO_2(B):Mn$, можно отнести к ионам Mn^{2+} . Проблема, однако, в том, что другой распространенный парамагнитный ион, Fe^{3+} , тоже имеет $3d^5$ конфигурацию и в кристаллическом поле с сильной

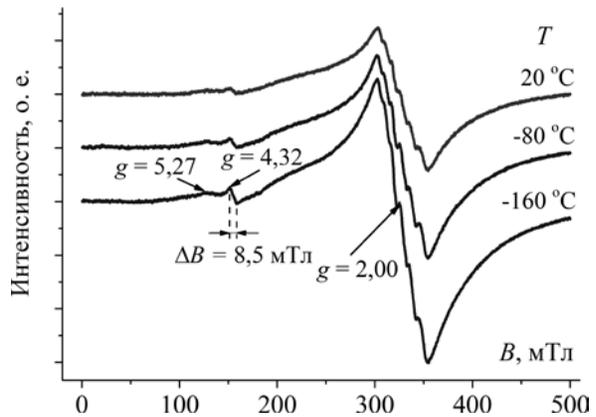


Рис. 3. Спектры ЭПР образца $TiO_2(B)$, допированного ~3 % марганца, в X-диапазоне частот при различных температурах

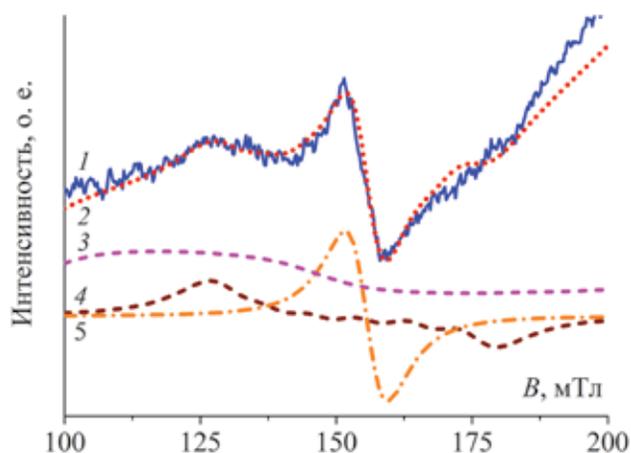


Рис. 4. Низкополевая часть спектра ЭПР порошка $\text{TiO}_2(\text{V})$, допированного $\sim 3\%$ марганца (1), и ее аппроксимация (2) суммой резонансов на ионах Mn^{4+} (3), Mn^{2+} (4) и Fe^{3+} (5), находящихся в кристаллических полях с сильной ромбической составляющей

решенного секстета ионов Mn^{2+} со значением $g \sim 4,3$ должна быть порядка или больше $9 \times 5 = 45$ мТл. В обсуждаемых спектрах ширина этого резонанса всего $\sim 8,5$ мТл (рис. 3 и 4). По этой причине его следует отнести не к ионам Mn^{2+} , а к ионам Fe^{3+} , которые, по-видимому, попадают в образцы в следовых количествах из их прекурсоров.

Широкий малоинтенсивный резонанс со значением $g \sim 5,27$, который частично перекрывается с рассмотренным выше резонансом на ионах Fe^{3+} (рис. 3 и 4), согласно нижеприведенным расчетам, может принадлежать ионам Mn^{4+} в кристаллическом поле с сильной ромбической составляющей. Расчет структуры уровней энергии иона Mn^{4+} в кристаллическом поле с $E/D = 1/3$ (E и D – ромбическая и аксиальная компоненты кристаллического поля соответственно) по стандартным методам теории возмущений [25] показывает, что в нулевом магнитном поле нижними уровнями являются два кramerсовых дублета с энергиями $W = +\sqrt{3}E$ и $-\sqrt{3}E$ (рис. 5). В случае, когда энергия взаимодействия иона Mn^{4+} с

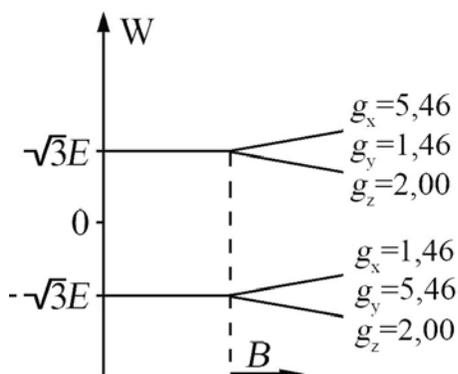


Рис. 5. Схематическое изображение уровней энергии иона с конфигурацией $3d^3$ в кристаллическом поле с $E/D = 1/3$ и компоненты g -фактора этого иона, когда D и $E \gg g\beta B$

ромбической составляющей также характеризуется значением $g \sim 4,3$ [17, 20]. Тем не менее резонансы на этих двух ионах можно различить, так как из-за нулевого и ненулевого спинов ядра (соответственно железа и марганца) у них существенно разные контуры и ширины. В октаэдрическом кислородном окружении постоянная сверхтонкой структуры (СТС) спектра ЭПР ионов Mn^{2+} , как правило, порядка или больше 9 мТл [21–24]. Поэтому в спектрах ЭПР порошков $\text{TiO}_2(\text{V}):\text{Mn}$ ожидаемая ширина нераз-

решенного секстета ионов Mn^{2+} со значением $g \sim 4,3$ должна быть порядка или больше $9 \times 5 = 45$ мТл. В обсуждаемых спектрах ширина этого резонанса всего $\sim 8,5$ мТл (рис. 3 и 4). По этой причине его следует отнести не к ионам Mn^{2+} , а к ионам Fe^{3+} , которые, по-видимому, попадают в образцы в следовых количествах из их прекурсоров.

Широкий малоинтенсивный резонанс со значением $g \sim 5,27$, который частично перекрывается с рассмотренным выше резонансом на ионах Fe^{3+} (рис. 3 и 4), согласно нижеприведенным расчетам, может принадлежать ионам Mn^{4+} в кристаллическом поле с сильной ромбической составляющей. Расчет структуры уровней энергии иона Mn^{4+} в кристаллическом поле с $E/D = 1/3$ (E и D – ромбическая и аксиальная компоненты кристаллического поля соответственно) по стандартным методам теории возмущений [25] показывает, что в нулевом магнитном поле нижними уровнями являются два кramerсовых дублета с энергиями $W = +\sqrt{3}E$ и $-\sqrt{3}E$ (рис. 5). В случае, когда энергия взаимодействия иона Mn^{4+} с кристаллическим полем намного больше энергии его зеемановского взаимодействия (т.е. D и $E \gg g\beta B$, где β – магнетон Бора), используя известные в теории спектров ЭПР методы расчета [26], можно показать, что при произвольной ориентации постоянного магнитного поля относительно осей кристаллического поля величина расщепления уровней энергии кramerсового дублета будет определяться тремя компонентами g -фактора вдоль трех координатных осей: g_x , g_y и g_z , которые для нижнего (верхнего) дублета равны 1,46 (5,46), 5,46 (1,46) и 2,00 (2,00) соответственно (рис. 5). При расчете контура

теоретического спектра ЭПР этого иона в порошке, учитывая одинаковый набор численных значений компонент g -фактора нижнего и верхнего кramerсового дублета (рис. 5), можно ограничиться рассмотрением резонансных переходов между уровнями энергии только одного из них, иначе говоря, полагать, что эффективный спин иона $S = 1/2$.

Вышеприведенных данных уже достаточно для вычисления контура спектра ЭПР трехмерно разупорядоченного порошка, частицы которого содержат ионы Mn^{4+} в кристаллическом поле с $E/D = 1/3$, когда D и $E \gg g\beta B$. Для этого случая резонансные значения магнитных полей при произвольной ориентации внешнего магнитного поля B относительно кристаллографических осей определяются спиновым гамильтонианом:

$$\hat{H} = \beta(g_x B_x \hat{S}_x + g_y B_y \hat{S}_y + g_z B_z \hat{S}_z) + A(\hat{I} \times \hat{S}),$$

где B_i ($i = x, y, z$) и \hat{S}_i ($i = x, y, z$) – компоненты векторов напряженности магнитного поля и векторного оператора спинового момента импульса электрона вдоль осей координат соответственно, $(\hat{I} \times \hat{S})$ – скалярное произведение векторных операторов спинового момента импульса ядра \hat{I} и электрона \hat{S} , A – константа СТС. Затрабочные значения g -фактора и константы СТС при вычислениях были взяты равными средним значениям указанных параметров спектра ЭПР иона Mn^{4+} в кислородных октаэдрах в ряде других соединений [22, 27–29]. При расчетах форма индивидуальной линии СТС полагалась лоренцевой. Контур теоретического спектра ЭПР находился путем интегрирования функции формы линии $F(B, \theta, \varphi)$ по всем возможным ориентациям частиц (т.е. по всем углам θ и φ), содержащих Mn^{4+} . Рассчитанный в рамках изложенных представлений и подходов контур спектра ЭПР порошка $TiO_2(B):Mn^{4+}$ представлен на рис. 6. Как видим, он качественно правильно передает основные черты широкого малоинтенсивного пика экспериментального спектра ЭПР со значением $g \sim 5,27$ (ср. с рис. 1, 3 и 4).

Аппроксимацию низкополевой части контуров экспериментальных спектров ЭПР порошков $TiO_2(B):Mn$ можно заметно улучшить, если учесть вклад в нее резонанса на ионах Mn^{2+} , также находящихся в кристаллических полях со значительной ромбической составляющей (рис. 4). Схема расчета контура спектра ЭПР порошка $TiO_2(B):Mn^{2+}$ для этого случая была той же, что и при вычислении контура спектра ЭПР порошка $TiO_2(B):Mn^{4+}$. Затрабочное значение константы СТС при вычислениях было взято равным среднему значению этого параметра в спектрах ЭПР иона Mn^{2+} в кислородных октаэдрах в ряде других соединений [21–24].

Теперь перейдем к обсуждению происхождения доминирующей резонансной полосы спектров ЭПР порошков $TiO_2(B):Mn$. Расчеты показывают, что среди

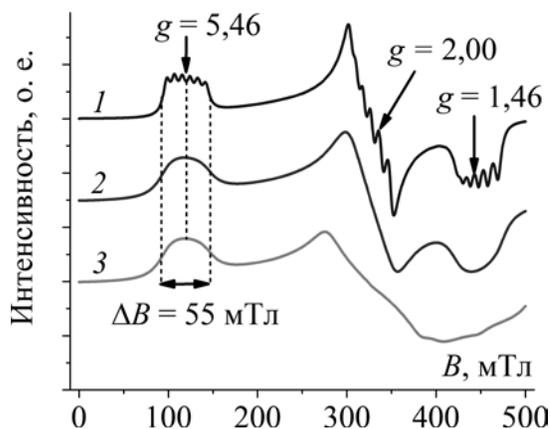


Рис. 6. Спектр ЭПР порошка, частицы которого содержат ионы Mn^{4+} в кристаллическом поле с $E/D = 1/3$ (1), $1/3$ (2) и $10/33$ (3), когда D и $E \gg g\beta B$. Ширины линий СТС в спектрах 1, 2 и 3 равны 5,4, 12,2 и 12,2 мТл соответственно

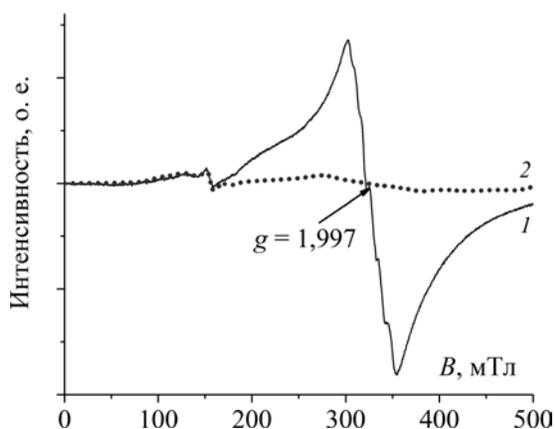


Рис. 7. Экспериментальный спектр ЭПР порошка $\text{TiO}_2(\text{B})$, допированного ~3 % марганца (1), и контур суммы теоретических спектров ЭПР ионов Mn^{2+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} в кристаллических полях с сильной ромбической составляющей (2)

спектров ЭПР ионов Mn^{2+} , Mn^{4+} и Fe^{3+} , находящихся в кристаллических полях с сильным ромбическим искажением, только спектр ЭПР второго из них содержит резонансные полосы со значениями g -факторов, близкими к 2,00 (рис. 7).

Однако интенсивности последних, по сравнению с интенсивностью основной резонансной полосы экспериментального спектра, столь малы (рис. 7), что их вкладами в нее в первом приближении можно пренебречь. Другими словами, рассматриваемая полоса не является компонентой спектра ЭПР ни одного из ионов, находящихся под воздей-

ствием кристаллических полей с сильным ромбическим искажением. Подсказкой к пониманию ее природы является среднее значение межпиковых интервалов секстетной структуры (рис. 2). Значение этого параметра, равное 8,96 мТл, характерно для константы СТС спектров ЭПР соединений, содержащих ионы Mn^{2+} в кислородных октаэдрах [21–24]. В то же время оно заметно больше среднего значения одноименного параметра спектров ЭПР ионов Mn^{4+} в таких же кристаллических полях [22, 27–29].

Отсюда следует, что основной вклад в секстетную структуру резонансной полосы спектров ЭПР порошков $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$ с $g \sim 2,00$ вносят ионы Mn^{2+} , находящиеся в высокосимметричных кристаллических полях. С целью выяснения наличия вклада в обсуждаемую резонансную полосу других парамагнитных частиц мы рассчитали ее контур.

Расчет контура основной резонансной полосы спектров ЭПР порошков $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$ с $g \sim 2,00$ был выполнен в предположении, что в образцах наряду с одиночными ионами Mn^{2+} присутствуют и их кластеры, размеры которых подчиняются гауссовому распределению. Мы также предположили, что парамагнитные ионы в этих кластерах связаны между собой усредняющим обменным взаимодействием с частотой обмена, пропорциональной размеру кластера. Результаты расчетов, выполненных в рамках таких предположений, представлены на рис. 2, а и рис. 8, а.

Как видно из этих рисунков, постулированная модель формы существования парамагнитных ионов Mn^{2+} в частицах $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$ позволяет приемлемо аппроксимировать контуры основной компоненты спектров ЭПР их порошков в обоих частотных диапазонах, в том числе их секстетные структуры. Однако в обоих случаях в области крыльев резонансной полосы имеется заметное количественное расхождение между теоретическими и экспериментальными данными. Его можно устранить, если учесть в расчетах вклад в основную компоненту спектров широкого резонанса с гауссовой формой линии и со значением $g = 2,00$ (рис. 2, б и рис. 8, б). В принципе такой резонанс может принадлежать «островкам» окиси

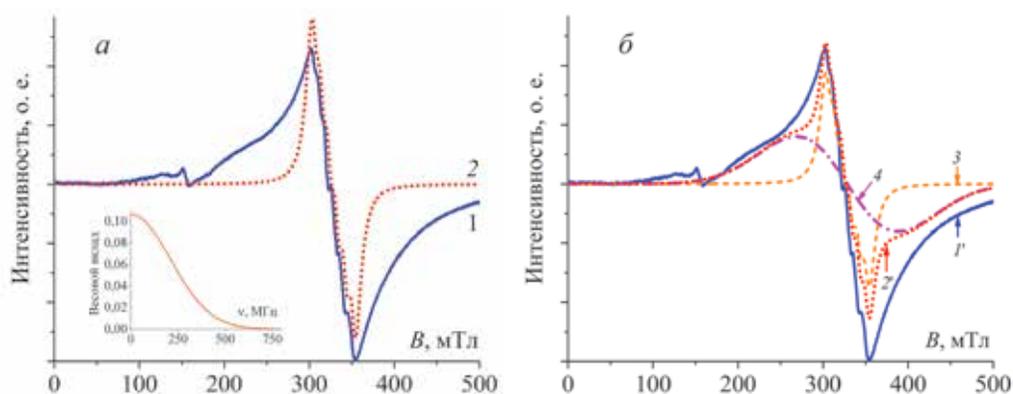


Рис. 8. Экспериментальный и рассчитанные спектры ЭПР образца $\text{TiO}_2(\text{B})$, допированного $\sim 3\%$ марганца, в X-диапазоне частот при $T = 20^\circ\text{C}$: *a* – экспериментальный спектр (1) и его аппроксимация (2) усредненной линией с секстетной структурой, на врезке – зависимость нормированного весового вклада (в долях) кластера марганца в теоретический спектр от частоты усредняющего обмена ν ; *б* – аппроксимация (2') экспериментального спектра (1') суммой усредненной линии с секстетной структурой (3) и линии с гауссовым контуром (4)

марганца (MnO) на поверхностях и/или в межслоевых пространствах частиц порошка $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$.

Существенно лучшее разрешение секстетной структуры основной компоненты спектров ЭПР порошков $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$ при переходе из X- в Q-диапазон частот можно объяснить уменьшением при этом вклада в резонанс так называемых запрещенных переходов. Такие переходы наблюдаются в спектре ЭПР иона Mn^{2+} , когда постоянное магнитное поле направлено под углом к кристаллической оси образца и переходы совершаются с изменением ядерного магнитного квантового числа m на ± 1 или ± 2 [16]. Интенсивности таких переходов обратно пропорциональны квадрату резонансного значения магнитного поля, поэтому при прочих равных условиях в X-диапазоне частот они в ~ 16 раз интенсивней, чем в Q-диапазоне.

Закключение

Таким образом, данные ЭПР исследований нанодисперсной бронзовой фазы диоксида титана, совместно допированного марганцем, фтором и азотом, и их компьютерный анализ свидетельствуют о том, что при выбранных методах синтеза и совместного легирования примесные ионы металла находятся в образцах преимущественно в двухвалентном состоянии в слабоискаженных кристаллических полях. В исследованных материалах такие поля на примесных ионах могут существовать в кислородных октаэдрах в позициях замещения $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ при нелокальной компенсации заряда. Существенно меньшая часть ионов Mn^{2+} находится под воздействием низкосимметричных кристаллических полей со значительной ромбической составляющей, которые могут быть вблизи поверхностей частиц порошка и/или в кислородных октаэдрах, в которых при аливалентном замещении $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ имеет место локальная компенсация заряда. Значительная часть ионов Mn^{2+} в слабоискаженных кислородных октаэдрах входит в состав кластеров, в которых они связаны между собой усредняющим обменным взаимодействием. В образцах присутствует также небольшое количество ионов Mn^{4+}

в кристаллических полях со значительной ромбической составляющей. На поверхностях и в межслоевых пространствах частиц порошка $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$ возможно присутствие «островков» окиси марганца. В слабодопированных образцах $\text{TiO}_2(\text{B}):\text{Mn}$ некоторое число непарамагнитных ионов Ti^{4+} , расположенных вблизи F -центров, восстанавливается до парамагнитного состояния Ti^{3+} . Все вышеизложенные результаты исследований могут быть использованы как реперные данные при разработке механизмов влияния примесных ионов на электрохимические и электрофизические характеристики бронзовой фазы диоксида титана.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Liu G., Wu H.-H., Meng Q., Zhang T., Sun D., Jin X., Guo D., Wu N., Liu X., Kim J.-K. Role of the anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ heterointerface for ultrastable high-rate lithium and sodium energy storage performance // *Nanoscale Horiz.* 2020. Vol. 5. P. 150–162. DOI: 10.1039/C9NH00402E.
2. Marchand R., Brohan L., Tournoux M. $\text{TiO}_2(\text{B})$ a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, N 8. P. 1129–1133. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90076-8.
3. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A.V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Y., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Enhancing lithium and sodium storage properties of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanobelts by doping with nickel and zinc // *Nanomaterials.* 2021. Vol. 11, N 7. 1703. DOI: 10.3390/nano11071703.
4. Xie F., Zhu J., Li Y., Shen D., Abate A., Wei M. $\text{TiO}_2\text{-B}$ as an electron transporting material for highly efficient perovskite solar cells // *J. Power Sources.* 2019. Vol. 415. P. 8–14. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.01.041.
5. Banfield J.F., Veblen D.R., Smith D.J. The identification of naturally occurring $\text{TiO}_2(\text{B})$ by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement // *American Mineralogist.* 1991. Vol. 76. P. 343–353.
6. Vazquez-Santos M.B., Tartaj P., Morales E., Amarilla J.M. TiO_2 nanostructures as anode materials for Li/Na-ion batteries // *Chem. Rec.* 2018. Vol. 18, N 7–8. P. 1178–1191. DOI: 10.1002/tcr.201700103.
7. Dong W., Wang D., Li X., Yao Y., Zhao X., Wang Z., Wang H.-E., Li Y., Chen L., Qian D., Su B.-L. Bronze TiO_2 as a cathode host for lithium-sulfur batteries // *J. Energy Chem.* 2020. Vol. 48. P. 259–266. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.01.022.
8. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Соколов А.А., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Железнов В.В. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2019. Т. 19, № 3. С. 123–140. DOI: 10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140.
9. Anh L.T., Rai A.K., Thi T.V., Gim J., Kim S., Shin E.-C., Lee J.-S., Kim J. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 243. P. 891–898. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.080.
10. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Sokolov A.A., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Yu., Zheleznov V.V. Doping of titania with manganese for improving cycling and rate performances in lithium-ion batteries // *Chemical Physics.* 2020. Vol. 538, N 1. 110864. DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110864.
11. Sekhar M.C., Reddy B.P., Vattikuti S.V.P., Shanmugam G., Ahn C.-H., Park S.-H. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol–gel process // *J. Cluster Sci.* 2018. Vol. 29. P. 1255–1267. DOI: 10.1007/s10876-018-1437-8.
12. Zhang W., Gong Y., Mellott N.P., Liu D., Li J. Synthesis of nickel doped anatase titanate as high performance anode materials for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 276. P. 39–45. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.098.
13. Cherkasov F.G., Ovchinnikov I.V., Turanov A.N., L'vov S.G., Goncharov V.A., Vitols A.Ya. Electron paramagnetic resonance measurements of static magnetic susceptibility // *Low Temperature Physics.* 1997. Vol. 23, N 2. P. 174–177.
14. Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO_2 photocatalyst // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, N 25. P. 5301–5309. DOI: 10.1039/C0JM00376J.
15. Serwicka E., Schindler R.N. An ESR study on oxygen adsorption and illumination of vacuum treated $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ // *Z. Naturforsch. A.* 1981. Vol. 36 (9). P. 992–995. DOI: 10.1515/zna-1981-0910.

16. Weil J.A., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications. 2nd ed. New Jersey: Wiley_Interscience, 2007. 688 p.
17. Castner T., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 32, N 3. P. 668–673.
18. Griscom D.L., Griscom R.E. Paramagnetic resonance of Mn²⁺ in glasses and compounds of the lithium borate system // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47, N 8. P. 2711–2722. DOI: 10.1063/1.1712288.
19. Schreurs J.W.H. Low field hyperfine structure in the EPR spectra of Mn²⁺ containing glasses // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 69, N 5. P. 2151–2156. DOI: 10.1063/1.436815.
20. Griscom D.L. Electron spin resonance in glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1980. Vol. 40. P. 211–272. DOI: 10.1016/0022-3093(80)90105-2.
21. Alaria J., Turek P., Bernard M., Bouloudenine M., Berbadj A., Brihi N., Schmerber G., Colis S., Dinia A. No ferromagnetism in Mn doped ZnO semiconductors // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 415, N 4–6. P. 337–341. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.09.003.
22. Popa A., Raita O., Stan M., Pana O., Borodi G., Giurgiu L.M. Electron paramagnetic resonance of Mn-doped Sn_{1-x}Mn_xO₂ powders // *Appl. Magn. Reson.* 2012. Vol. 42, N 4. P. 453–462. DOI: 10.1007/s00723-012-0319-8.
23. Saponjic Z.V., Dimitrijevic N.M., Poluektov O.G., Chen L.X., Wasinger E., Welp U., Tiede D.M., Zuo X., Rajh T. Charge separation and surface reconstruction: A Mn²⁺ doping study // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, N 50. P. 25441–25450. DOI: 10.1021/jp064548p
24. Umek P., Bittencourt C., Guttman P., Gloter A., Skapin S.D., Arçon D. Mn²⁺ substitutional doping of TiO₂ nanoribbons: A three-step approach // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118, N 36. P. 21250–21257. DOI: 10.1021/jp5063989.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Т. 3. М.: Наука, 1974. 752 с.
26. Зарипов М.М. Основы теории спектров электронного парамагнитного резонанса в кристаллах. Казань: Казан. гос. ун-т, 2009. 212 с.
27. Güler S., Rameev B., Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Aktaş B. EPR study of Mn-implanted single crystal plates of TiO₂ rutile // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. Vol. 322. P. L13–L17. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.12.014.
28. Miyamoto N.S., Miyamoto R., Giamello E., Kurisaki T., Wakita H. Evaluation of coexistent metal ions with TiO₂: an EPR approach // *Res. Chem. Intermed.* 2018. Vol. 44, N 7. P. 4563–4575. DOI: 10.1007/s11164-018-3468-z.
29. Müller K.A. Electron paramagnetic resonance of manganese IV in SrTiO₃ // *Phys. Rev. Lett.* 1959. Vol. 2, N 8. P. 341–343. DOI: 10.1103/PhysRevLett.2.341.

REFERENCES

1. Liu G., Wu H.-H., Meng Q., Zhang T., Sun D., Jin X., Guo D., Wu N., Liu X., Kim J.-K. Role of the anatase/TiO₂(B) heterointerface for ultrastable high-rate lithium and sodium energy storage performance. *Nanoscale Horiz.* 2020;5:150-162. DOI: 10.1039/C9NH00402E.
2. Marchand R., Brohan L., Tournoux M. A new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Mater. Res. Bull.* 1980;15(8):1129-1133. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90076-8.
3. 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., Mayorov V.Y., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Enhancing Lithium and Sodium Storage Properties of TiO₂(B) Nanobelts by Doping with Nickel and zinc. *Nanomaterials.* 2021;11(7):1703. DOI: 10.3390/nano11071703.
4. Xie F., Zhu J., Li Y., Shen D., Abate A., Wei M. TiO₂(B) as an electron transporting material for highly efficient perovskite solar cells. *J. Power Sources.* 2019;415:8-14. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.01.041.
5. Banfield J.F., Veblen D.R., Smith D.J. The identification of naturally occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance–least–squares refinement. *American Mineralogist.* 1991;76:343-353.
6. Vazquez-Santos M.B., Tartaj P., Morales E., Amarilla J.M. TiO₂ Nanostructures as Anode Materials for Li/Na-Ion Batteries. *Chem. Rec.* 2018;18(7-8):1178-1191. DOI: 10.1002/tcr.201700103.
7. Dong W., Wang D., Li X., Yao Y., Zhao X., Wang Z., Wang H.-E., Li Y., Chen L., Qian D., Su B.L. Bronze TiO₂ as a cathode host for lithium-sulfur batteries. *J. Energy Chem.* 2020;48:259-266. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.01.022.
8. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Podgorbunskii A.B., Sokolov A.A., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Maiorov V.YU., Zheleznov V.V. Legirovannyi margantsem dioksid

titana s uluchshennymi ehlektrokhimicheskimi kharakteristikami dlya litii-ionnykh akkumulyatorov. *Ehlektrokhimicheskaya ehnergetika*. 2019;19(3):123-140. (In Russ.). DOI: 10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140.

9. Anh L.T., Rai A.K., Thi T.V., Gim J., Kim S., Shin E.-C., Lee J.-S., Kim J. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2013;243:891-898. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.080.

10. Opra D.P., Gnedkov S.V., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Sokolov A.A., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Yu., Zheleznov V.V. Doping of titania with manganese for improving cycling and rate performances in lithium-ion batteries. *Chemical Physics*. 2020;538(1):110864. DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110864.

11. Sekhar M.C., Reddy B.P., Vattikuti S.V.P., Shanmugam G., Ahn C.-H., Park S.-H. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol-gel process. *J. Cluster Sci.* 2018;29:1255-1267. DOI: 10.1007/s10876-018-1437-8.

12. Zhang W., Gong Y., Mellott N.P., Liu D., Li J. Synthesis of nickel doped anatase titanate as high performance anode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*. 2015;276:39-45. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.098.

13. Cherkasov F.G., Ovchinnikov I.V., Turanov A.N., L'vov S.G., Goncharov V.A., Vitols A.Ya. Electron paramagnetic resonance measurements of static magnetic susceptibility. *Low Temperature Physics*. 1997;23(2):174-177.

14. Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *J. Mater. Chem.* 2010;20(25):5301-5309. DOI: 10.1039/C0JM00376J.

15. Serwicka E., Schindler R.N. An ESR study on oxygen adsorption and illumination of vacuum treated V₂O₅/TiO₂. *Z. Naturforsch. A*. 1981;36(9):992-995. DOI: 10.1515/zna-1981-0910.

16. Weil J.A., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. 2nd ed. New Jersey: Wiley-Interscience; 2007. 688 p.

17. Castner T., Newell G.S., Holton W.C., Slichter C.P. Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass. *J. Chem. Phys.* 1960;32(3):668-673.

18. Griscom D.L., Griscom R.E. Paramagnetic Resonance of Mn²⁺ in Glasses and Compounds of the Lithium Borate System. *J. Chem. Phys.* 1967;47(8):2711-2722. DOI: 10.1063/1.1712288.

19. Schreurs J.W.H. Low field hyperfine structure in the EPR spectra of Mn²⁺ containing glasses. *J. Chem. Phys.* 1978;69(5):2151-2156. DOI: 10.1063/1.436815.

20. Griscom D.L. Electron spin resonance in glasses. *J. Non-Crystalline Solids*. 1980;40:211-272. DOI: 10.1016/0022-3093(80)90105-2.

21. Alaria J., Turek P., Bernard M., Bouloudenine M., Berbadj A., Brihi N., Schmerber G., Colis S., Dinia A. No ferromagnetism in Mn doped ZnO semiconductors. *Chem. Phys. Lett.* 2005;415(4-6):337-341. DOI: 10.1016/j.cpllett.2005.09.003.

22. Popa A., Raita O., Stan M., Pana O., Borodi G., Giurgiu L.M. Electron Paramagnetic Resonance of Mn-Doped Sn_{1-x}Mn_xO₂ Powders. *Appl. Magn. Reson.* 2012;42(4):453-462. DOI: 10.1007/s00723-012-0319-8.

23. Saponjic Z.V., Dimitrijevic N.M., Poluektov O.G., Chen L.X., Wasinger E., Welp U., Tiede D.M., Zuo X., Rajh T. Charge Separation and Surface Reconstruction: a Mn²⁺ Doping Study. *J. Phys. Chem. B*. 2006;110(50):25441-25450. DOI: 10.1021/jp064548p.

24. Umek P., Bittencourt C., Guttmann P., Gloter A., Skapin S.D., Arçon D. Mn²⁺ substitutional doping of TiO₂ nanoribbons: A three-step approach. *J. Phys. Chem. C*. 2014;118(36):21250-21257. DOI: 10.1021/jp5063989.

25. Landau L.D., Lifshits E.M. Kvantovaya mekhanika (nerelyativistskaya teoriya). T. 3. Moskva: Nauka; 1974. 752 p. (In Russ.).

26. Zaripov M.M. Osnovy teorii spektrov ehlektronnogo paramagnitnogo rezonansa v kristallakh. Kazan: Kazan State Univ.; 2009. 212 p. (In Russ.).

27. Güler S., Rameev B., Khaibullin R.I., Lopatin O.N., Aktaş B. EPR study of Mn-implanted single crystal plates of TiO₂ rutile. *J. Magn. Magn. Mater.* 2010;322:L13-L17. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.12.014.

28. Miyamoto N.S., Miyamoto R., Giamello E., Kurisaki T., Wakita H. Evaluation of coexistent metal ions with TiO₂: an EPR approach. *Res. Chem. Intermed.* 2018;44(7):4563-4575. DOI: 10.1007/s11164-018-3468-z.

29. Müller K.A. Electron paramagnetic resonance of manganese IV in SrTiO₃. *Phys. Rev. Lett.* 1959;2(8):341-343. DOI: 10.1103/PhysRevLett.2.341.