

## Измерение химического сдвига и тензора квадрупольной связи на ядрах $^{47}\text{Ti}$ , $^{49}\text{Ti}$ в анатазе ( $\text{TiO}_2$ )

© Л.В. Дмитриева, Л.С. Воротилова, М.В. Разумеенко

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199155 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 9 октября 1996 г.)

Анатаз — одна из структурных форм оксида титана состава  $\text{TiO}_2$ . В природе эта модификация встречается значительно реже, чем хорошо изученный рутил, поскольку ее образование связано с присутствием определенных стабилизирующих примесей [1,2]. Несмотря на структурное сходство анатаза и рутила и тождественный основной состав, некоторые их физические свойства существенно различаются, как показывают измерения магнитной восприимчивости и электрических свойств, а также спектров ЭПР [3–6]. В связи с этим интересно сопоставить результаты исследования данных кристаллов методом ЯМР. Для рутила параметры спектров ЯМР ядер  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  приводились в [7]. В настоящей работе измерены химический сдвиг и константы квадрупольного взаимодействия ядер титана в монокристалле анатаза.

Кристаллы были выращены методом химических газотранспортных реакций с использованием в качестве транспортирующего агента  $\text{TeCl}_4$ . Исходная шихта представляла собой рутил марки ОСЧ. Стабилизирующая примесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводилась в количестве 0.2–0.5 mol %. Температура в зоне кристаллизации менялась от 350 до 800°C.

Группа симметрии анатаза  $D_{4h}^{19}$ , параметры элементарной ячейки  $a = 3.7845 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.514 \text{ \AA}$  [8]. Каждый ион титана окружен шестью кислородными ионами, образующими октаэдр, вытянутый вдоль оси  $C$ . Расстояния  $\text{Ti}-\text{O}$  в октаэдре: до двух апикальных ионов  $\text{O}^{2-}$  — 1.979 Å, до четырех азимутальных — 1.934 Å. Позиция ядер титана такова, что тензор градиента электрического поля (ГЭП) имеет осевую симметрию.

Исследованный образец представлял собой столбик, выросший в направлении тетрагональной оси  $C$ , размером  $3 \times 3 \times 7 \text{ mm}$ . Ориентировка его в магните производилась по огранке и контролировалась по положению линий спектра. Известно, что резонансная частота перехода  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  с учетом эффекта экранирования ядра электронной оболочкой записывается при  $B_0 \parallel C$  как

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_{\parallel}) \quad (1)$$

и при  $B_0 \perp C$  как

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_{\perp}) + \frac{\nu_Q^2}{16\nu_0} \left[ I(I+1) - \frac{3}{4} \right], \quad (2)$$

где  $\gamma/2\pi = 2.3999 \text{ MHz/T}$ ,  $I = 5/2$  для  $^{47}\text{Ti}$ ;  $\gamma/2\pi = 2.4004 \text{ MHz/T}$ ,  $I = 7/2$  для  $^{49}\text{Ti}$ ,  $B_0$  — внешнее

магнитное поле,  $\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp}$  — компоненты тензора магнитного экранирования,  $\nu_Q$  — параметр квадрупольного расщепления.

Для перехода от  $\nu_Q$  к обычно рассматриваемой константе квадрупольного взаимодействия  $eV_{zz}Q$  можно воспользоваться соотношением

$$\nu_Q = 3eV_{zz}Q/2I(2I-1)h, \quad (3)$$

где  $V_{zz}$  — главная компонента тензора ГЭП,  $eQ$  — квадрупольный момент ядра.

На практике из-за малости  $\sigma$  измерения экранирования проводят с использованием эталона, пригодного для данного сорта ядер. Для  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  эталоном служит жидкое вещество  $\text{TiCl}_4$ .

В настоящее время часто вместо тензора экранирования  $\sigma$  вводят тензор химического сдвига  $\delta$ , определяемый как разность частот исследуемого ядра в образце и эталоне, отнесенная к частоте эталона и выраженная в миллионных долях, т. е.

$$\delta = 10^6 (\nu_s - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}}. \quad (4)$$

При  $\sigma \ll 1$   $\delta \approx \sigma_{\text{ref}} - \sigma_s$ ; таким образом, параметры  $\sigma$  и  $\delta$  для большинства веществ отличаются лишь знаком [9]. Поправка к сдвигу, обусловленная объемной восприимчивостью образца, не учитывалась вследствие низкой магнитной восприимчивости анатаза [3]. Поскольку соотношение (1) не содержит квадрупольного члена, ясно что при ориентации поля вдоль оси  $C$  разность частот резонансов  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$  в анатазе должна равняться соответствующей разности в эталоне, а именно  $266.5 \pm 0.5 \text{ ppm}$ . Это обстоятельство позволяет определить погрешность ориентации кристалла вблизи  $B_0 \parallel C$  с точностью порядка  $1^\circ$ .

Эксперимент выполнялся на спектрометре Bruker A500 на частоте 28.2 MHz при комнатной температуре. Записи спектров анатаза при двух ориентациях магнитного поля показаны на рис. 1,2. Регистрировались только переходы  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ . При  $B_0 \parallel C$  химический сдвиг получен прямо из спектра и равен  $\delta_{\parallel} = -840 \pm 10 \text{ ppm}$  (одинаков для обоих изотопов). Ширина резонансной линии  $^{49}\text{Ti}$  на половине высоты 0.20–0.25 kHz, сигнал  $^{47}\text{Ti}$  примерно вдвое шире. Ориентационная зависимость ширины подробно не исследовалась.

В ориентации  $B_0 \perp C$  положение линий определяется соотношением (2). Если исключить анизотропию сдвига и принять  $\delta_{\perp} = \delta_{\parallel}$ , значения  $\nu_Q$  равны 0.765

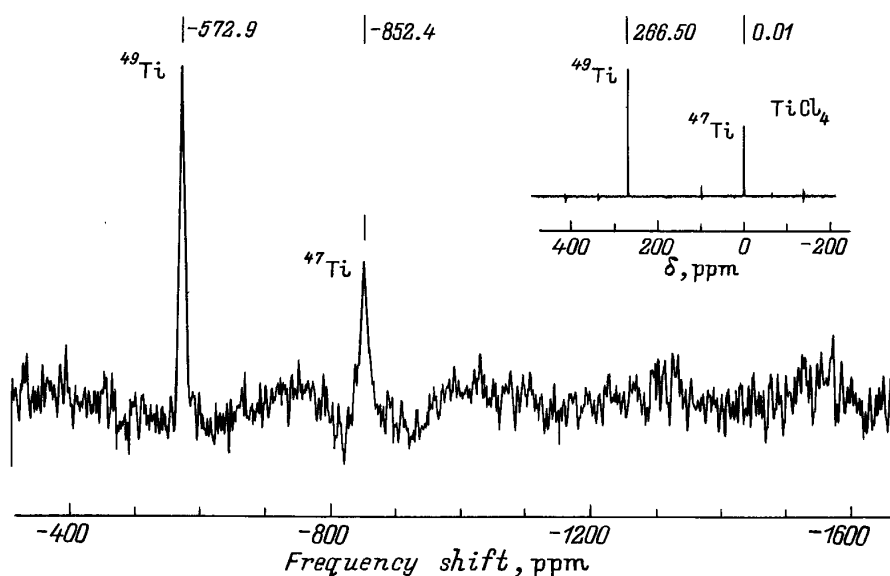


Рис. 1. Сдвиг частоты переходов  $1/2 \leftrightarrow -1/2$  в спектре ядер  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$  в анатазе при ориентации магнитного поля вдоль оси  $C$  ( $1 \text{ ppm} = 28.2 \text{ Hz}$ ). На вставке — спектр эталона.

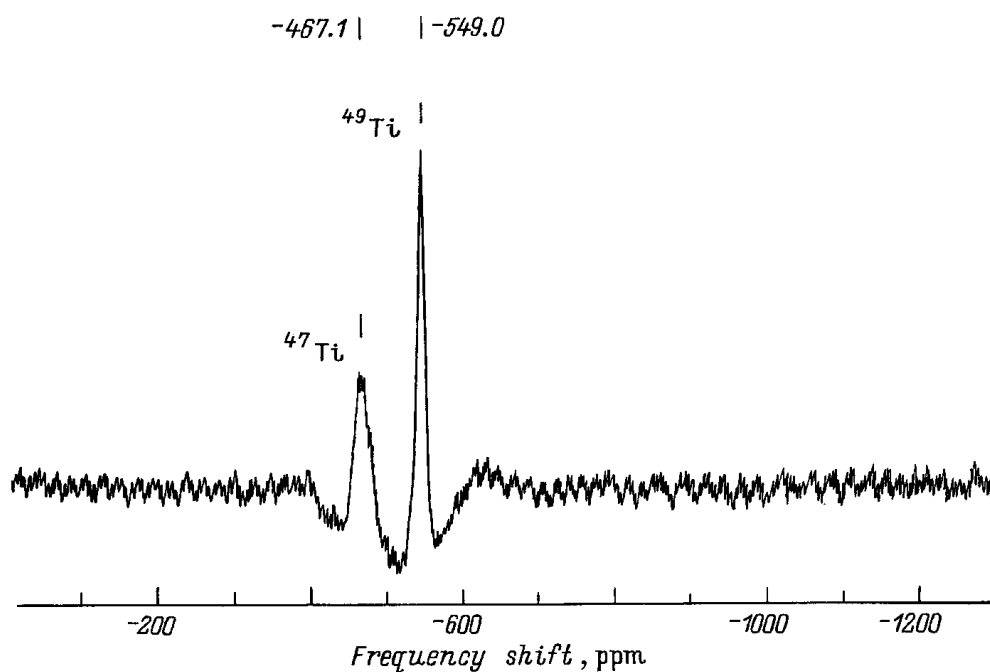


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, при ориентации магнитного поля перпендикулярно оси  $C$ .

и  $0.127 \text{ MHz}$  для  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$  соответственно. Они не удовлетворяют установленному ранее и подтвержденному в целом ряде работ отношению квадрупольных параметров изотопов титана:  $eQ(^{47}\text{Ti})/eQ(^{49}\text{Ti}) = 1.21$  и  $\nu_Q(^{47}\text{Ti})/\nu_Q(^{49}\text{Ti}) = 2.54$ . Если ввести анизотропию сдвига и использовать указанное выше отношение частот  $\nu_Q$  двух изотопов, получим следующий набор параметров:  $\delta_{\perp} = -960 \pm 15 \text{ ppm}$ ,  $\nu_Q(^{47}\text{Ti}) = 0.88 \pm 0.01 \text{ MHz}$  и  $\nu_Q(^{49}\text{Ti}) = 0.345 \pm 0.005 \text{ MHz}$ . Для проверки был снят

спектр в промежуточной ориентации, когда угол между  $B_0$  и осью  $C$  составлял  $45^\circ$ . Рассчитанное положение линий совпало с экспериментом в пределах  $5 \text{ ppm}$ .

Для сравнения с рутилом приведем константы квадрупольной связи в обоих кристаллах: в рутиле  $eV_{zz}Q/h = 16.8 \pm 0.2 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0.19$  для  $^{47}\text{Ti}$ ,  $eV_{zz}Q/h = 13.9 \pm 0.2 \text{ MHz}$ ,  $\eta = 0.19$  для  $^{49}\text{Ti}$  [7]; в анатазе  $eV_{zz}Q/h = 5.90 \pm 0.10$  и  $4.85 \pm 0.10 \text{ MHz}$  для  $^{47}\text{Ti}$  и  $^{49}\text{Ti}$  соответственно, параметр асимметрии  $\eta = 0$ .

Предварительные результаты расчета ГЭП в анатазе и рутиле по модели точечных мультиполей показали, что в обоих случаях основной вклад в градиент поля на ядрах титана вносят электрические диполи, индуцированные на кислороде внутренним кристаллическим полем. Соотношение вкладов точечных зарядов и диполей в анатазе таково, что большой дипольный вклад частично компенсируется меньшим по величине вкладом точечных зарядов, имеющим противоположный знак. Таким образом, электростатическая модель дает качественно результат, сопоставимый с экспериментом, а именно меньшую константу квадрупольного взаимодействия в анатазе по сравнению с рутилом. Более подробно результаты расчетов ГЭП в этих кристаллах будут опубликованы позднее.

В заключение авторы благодарят И.С. Подкорытова за помощь в измерениях спектров и М.Б. Смирнова за предоставление программы расчета электростатических взаимодействий в кристаллах.

## Список литературы

- [1] В.С. Грунин, М.В. Разумеенко, И.Б. Патрина, С.К. Филатов, Т.В. Алексеева. ДАН СССР **268**, 3, 686 (1982).
- [2] H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Cryst. Growth* **130**, 1, 108 (1993).
- [3] O. Chauvet, L. Forro, I. Kos, M. Miljak. *Solid State Commun.* **93**, 8, 667 (1995).
- [4] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, F. Levy. *J. Appl. Phys.* **75**, 1, 633 (1994).
- [5] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger. *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 11, 2529 (1971).
- [6] V.S. Grunin, G.D. Davtjin, V.A. Ioffe, I.B. Patrina. *Phys. Stat. Sol. (b)* **77**, 1, 85 (1976).
- [7] O. Kanert, H. Kolem. *J. Phys. C* **21**, 21, 3909 (1988).
- [8] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher. *Z. Krist.* **136**, 3/4, 273 (1972).
- [9] J. Mason. *Multinuclear NMR*. Plenum Press (1987). 639 с.