

Измерение химического сдвига и тензора квадрупольной связи на ядрах ^{47}Ti , ^{49}Ti в анатазе (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 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}Ti , ^{49}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 TeCl_4 . Исходная шихта представляла собой рутил марки ОСЧ. Стабилизирующая примесь Al_2O_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 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}Ti ; $\gamma/2\pi = 2.4004 \text{ MHz/T}$, $I = 7/2$ для ^{49}Ti , B_0 — внешнее

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

Для перехода от ν_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 σ измерения экранирования проводят с использованием эталона, пригодного для данного сорта ядер. Для ^{47}Ti , ^{49}Ti эталоном служит жидкое вещество TiCl_4 .

В настоящее время часто вместо тензора экранирования σ вводят тензор химического сдвига δ , 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 σ и δ 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}Ti и ^{49}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° .

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}Ti на половине высоты 0.20–0.25 kHz, сигнал ^{47}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 ν_Q равны 0.765

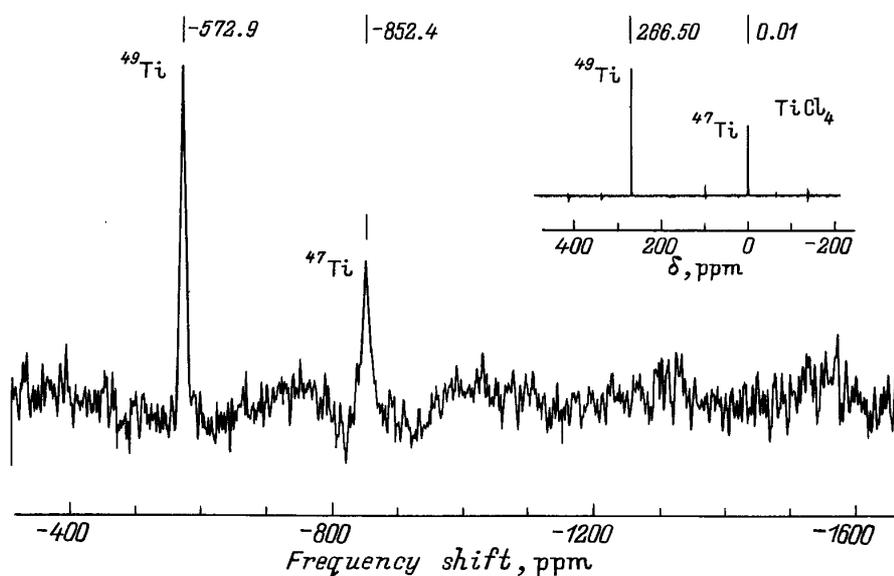


Рис. 1. Сдвиг частоты переходов $1/2 \leftrightarrow -1/2$ в спектре ядер ^{47}Ti , ^{49}Ti в анатазе при ориентации магнитного поля вдоль оси C ($1 \text{ ppm} = 28.2 \text{ Hz}$). На вставке — спектр эталона.

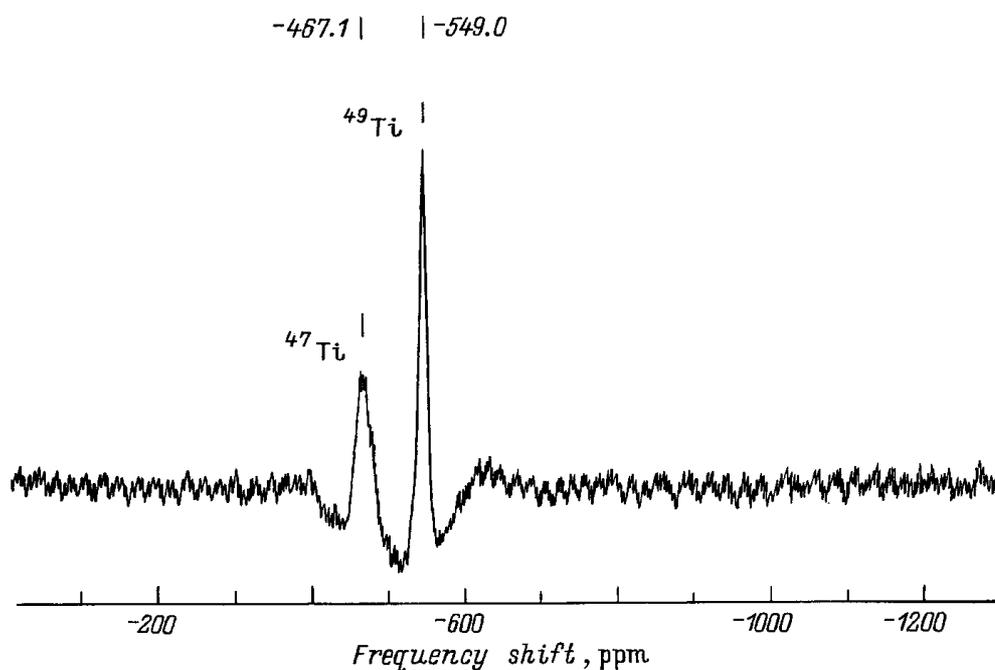


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, при ориентации магнитного поля перпендикулярно оси C .

и 0.127 MHz для ^{47}Ti и ^{49}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 ν_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° . Рассчитанное положение линий совпало с экспериментом в пределах 5 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}Ti , $eV_{zz}Q/h = 13.9 \pm 0.2 \text{ MHz}$, $\eta = 0.19$ для ^{49}Ti [7]; в анатазе $eV_{zz}Q/h = 5.90 \pm 0.10$ и $4.85 \pm 0.10 \text{ MHz}$ для ^{47}Ti и ^{49}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.