

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.143.43

### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$ ( $x \leq 0.5$ ): $^{51}\text{V}$ ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2025 г. Н. А. Уткин<sup>a, b</sup>, М. Е. Кашникова<sup>a, b</sup>, А. Г. Смольников<sup>a, \*</sup>, В. В. Оглобличев<sup>a</sup>,  
Ю. В. Пискунов<sup>a</sup>, А. Ф. Садыков<sup>a</sup>, Е. М. Шерокалова<sup>b</sup>, Н. В. Селезнева<sup>b</sup>, Н. В. Баранов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: smolnikov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 26.08.2024 г.

После доработки 14.10.2024 г.

Принята к публикации 20.10.2024 г.

Выполнено систематическое исследование электронной структуры интеркалированного хромом дихалькогенида ванадия  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ) с помощью рентгеновской дифрактометрии, магнитной восприимчивости и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^{51}\text{V}$ . Определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер ванадия. При внедрении ионов хрома в матрицу  $\text{VSe}_2$  спектр ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  значительно уширяется, тонкая структура исчезает, а сдвиг линии меняет свой знак относительно диамагнитной точки. Выявлена существенная локальная зарядовая и спиновая неоднородность интеркалированных соединений. Установлено, что перекрытие  $3d$ -,  $4s$ -оболочек ионов ванадия и орбиталей хрома приводит к появлению на ядрах ванадия наведенного от магнитных моментов хрома положительного сверхтонкого поля. Из температурных зависимостей сдвига линии ЯМР и восприимчивости в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ) сделаны оценки констант сверхтонкого взаимодействия на ионах ванадия. В соединениях  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) обнаружены признаки формирования сверхструктуры позиций ионов хрома в плоскости  $ab$ .

**Ключевые слова:** дихалькогенид ванадия, ядерный магнитный резонанс, сверхтонкое поле, электронная структура

**DOI:** 10.31857/S0015323025010027, **EDN:** CAIDXMR

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время слоистые дихалькогениды переходных элементов являются предметом многочисленных научных исследований в связи с разнообразием физических и физико-химических свойств материалов на основе этих соединений. Дихалькогениды имеют квазидвумерную кристаллическую структуру, что является следствием слабой Ван-дер-Ваальсовой связи между трехслойными блоками  $X-Me-X$  (где  $X$  – халькоген,  $Me$  – металл IV, V групп) [1–5]. Между блоками могут быть интеркалированы атомы различных элементов. Физические свойства полученных таким путем материалов существенно отличаются от свойств исходных дихалькогенидов и демонстрируют сильную зависимость как от типа, так и концентрации интеркалированных атомов [4, 6–11].

Одним из ярких представителей такого рода соединений является дихалькогенид ванадия  $\text{VSe}_2$ . Соединение  $\text{VSe}_2$  достаточно хорошо изучено, интерес к нему обусловлен наличием фазовых переходов при низких температурах, приводящих к возникновению волн зарядовой плотности (ВЗП) в кристаллической структуре образца [5, 12–17]. При температурах выше перехода в состояния с ВЗП  $1T-\text{VSe}_2$  имеет смешанную металлическую проводимость, связанную с сильно гибридизированными  $s-p-d$ -зонами [17–19].

В работах [20, 21] подробно методами фотоэмиссии и сканирующей тунNELьной микроскопии исследована интеркаляция атомами  $\text{Na}$ ,  $\text{Cs}$  и  $\text{K}$ . Щелочной металл  $\text{Na}$  является эффективной легирующей добавкой в качестве донора электронов со сравнительно небольшим ионным

радиусом, что упрощает процесс интеркаляции при сохранении структуры основной матрицы. В результате было показано, что валентные зоны исходной матрицы  $VSe_2$  имеют трехмерный характер, а интеркаляция щелочными ионами  $Na$ ,  $K$  и  $Cs$  вызывает переход от трехмерного к двумерному характеру, что в значительной степени объясняется переносом заряда в решетку матрицы и разъединением слоев  $VSe_2$ . Более того, выяснено, что ионы интеркалированного натрия неравномерно распределяются между слоями  $VSe_2$ . Ионы  $Na$  образуют острова или “двумерные кластеры”, разделяющие поверхностную область на интеркалированные и неинтеркалированные области.

Согласно расчетам из первых принципов, в электронной структуре  $VSe_2$  доминируют  $3d$ -орбитали ванадия, а орбитальное разложение показывает, что пик, пересекающий уровень Ферми, в основном образован  $dz^2$ -состояниями ванадия [4, 14, 19, 22]. Представленные результаты согласуются с тригональным антипризматическим расщеплением кристаллического поля в местах расположения ионов ванадия. Распределение электронной плотности по различным  $3d$ -орбитальным, рассчитанное в работе [11], предсказывает почти полную взаимную компенсацию анизотропных вкладов в сверхтонкое поле на ядрах ванадия и изотропное поведение магнитного сдвига линии ЯМР  $^{51}V$ . Также ожидается, что  $dz^2$ -состояния, пересекающие уровень Ферми, будут весьма чувствительны к межслоевым взаимодействиям из-за ее вытянутой орбитальной формы вдоль направления вне плоскости. Поэтому интеркаляция легирующих примесей окажет влияние на состояния вблизи уровня Ферми. Так, например, расчеты из первых принципов указывают на значительный перенос заряда между атомами натрия и слоем  $VSe_2$ , что приводит к ослаблению межслоевой связи. Кроме того, уровни  $3dz^2$ -электронов в легированном  $VSe_2$  смешаются в область энергий ниже уровня Ферми.

Позднее исследовательский интерес к интеркаляции  $VSe_2$  щелочными металлами был подогрет перспективами использования в натрий-калий-ионных аккумуляторах [23]. Благодаря присущей  $VSe_2$  металлической проводимости были продемонстрированы улучшенные характеристики хранения натрия/калия, а также сверхстабильность материалов при цикловании.

Менее подробно в научной литературе освещены соединения  $VSe_2$ , интеркалированные магнитными ионами (рис. 1). Так, в работах [24, 25] проведено исследование структурных характеристик, электрических и магнитных свойств на образцах диселенида ванадия, интеркалированного атомами хрома. Структурные исследования

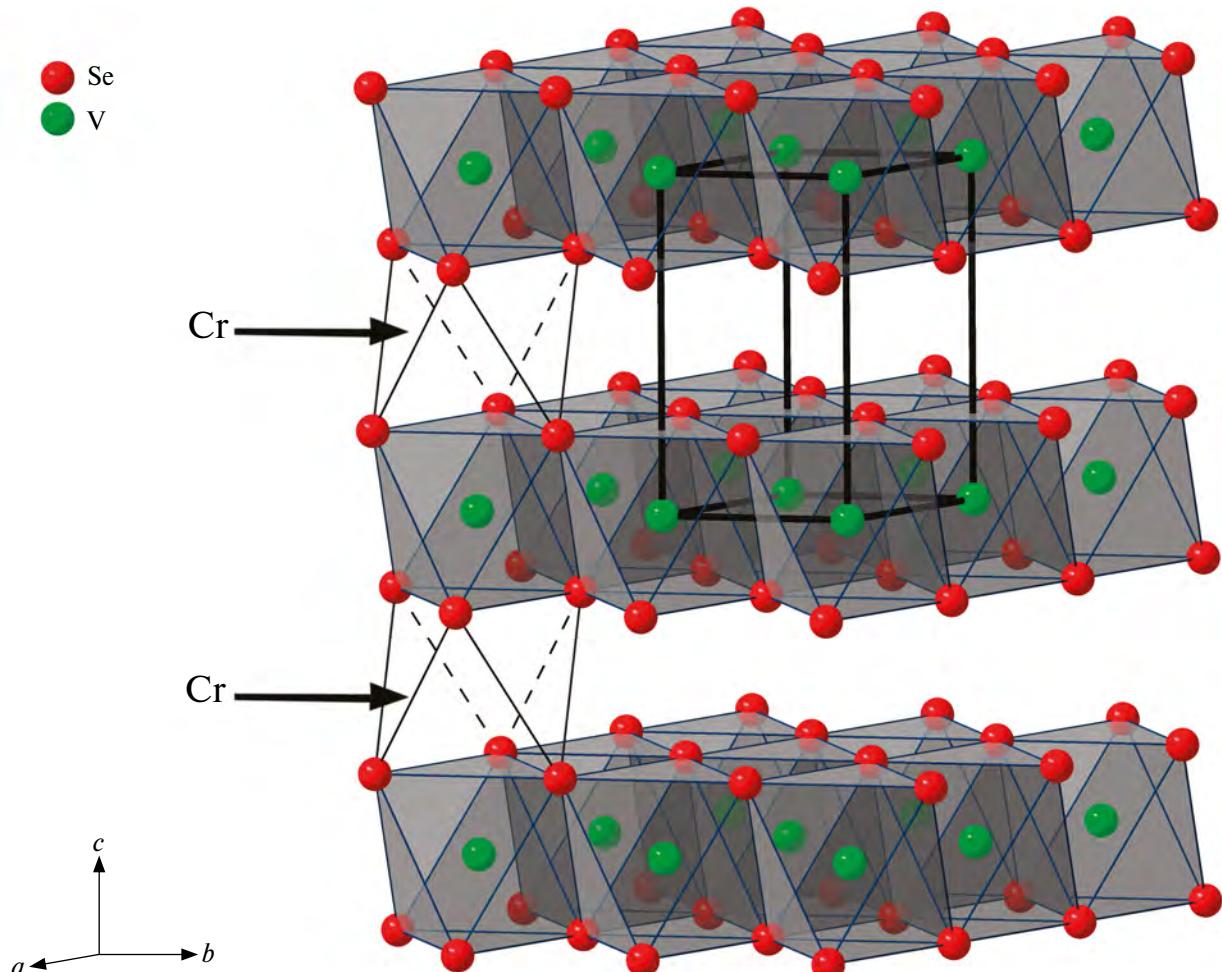
показали понижение симметрии кристаллической решетки от гексагональной до моноклинной при возрастании концентрации интеркалированных атомов, вызванное их упорядочением в Ван-дер-Ваальсовой щели. Значения эффективных магнитных моментов ионов хрома в  $Cr_xVSe_2$  уменьшаются по сравнению со спиновыми характеристиками по мере увеличения содержания хрома, и их изменение коррелирует с концентрационной зависимостью параметра с элементарной ячейки. Показано, что при температурах ниже 30 К для составов  $x > 0.2$  происходит переход соединений в состояние спинового стекла.

В отличие от хорошо изученного соединения  $VSe_2$ , в литературе имеется довольно мало данных об особенностях электронной структуры и распределения плотности заряда и спина в интеркалированных атомами  $Cr$  соединениях  $Cr_xVSe_2$  на основе диселенида ванадия. Принимая во внимание, что данное соединение является близким к ранее системно изученным нами соединениям  $Cr_xNbSe_2$  [8, 26–28], то важно исследовать закономерности свойств и упорядочений интеркалированных соединений с разными матрицами.

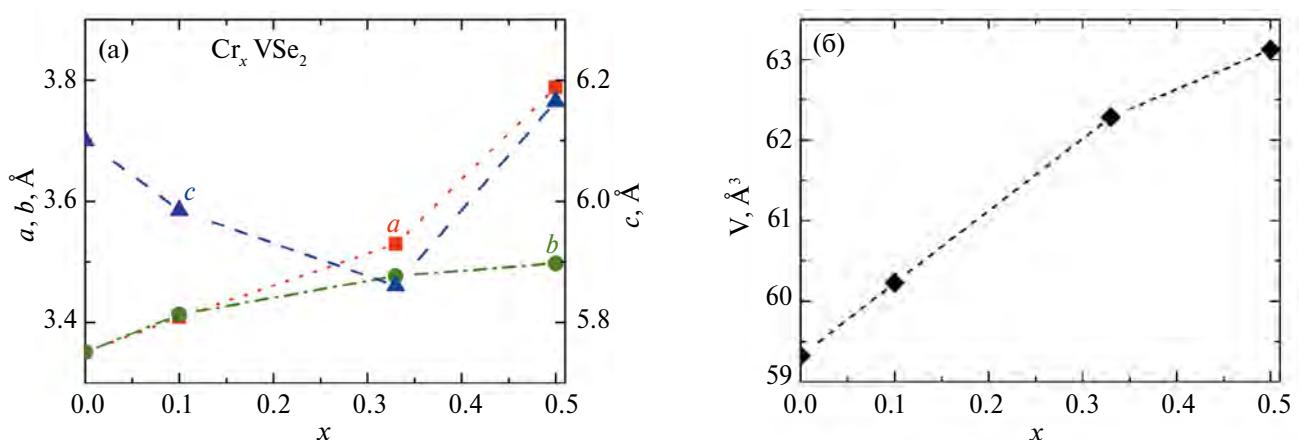
## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллические образцы представляли собой спеченные прессованные таблетки мелко-зернистых порошков. Синтез соединений осуществляли методом твердофазного ампульного синтеза. Для приготовления образцов  $Cr_xVSe_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) использована двухстадийная технология. На первой стадии готовили матрицу  $VSe_2$ , на второй – интеркалированное соединение  $Cr_xVSe_2$ . Исходными материалами были гранулированный селен (Se) марки ОСЧ 22-4 (чистота 99.9996%), хром (Cr) металлический в пластинках (чистота 99.95%), ванадий (V) металлический электролитический марки ВЭЛ-1 (чистота 99.95%). Детали синтеза и структурные параметры соединения аналогичны приведенным в [24, 29].

Рентгенографическая аттестация полученных образцов проведена на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в  $CuK\alpha$ -излучении. Уточнение структуры и определение структурных параметров выполнено в программном пакете FullProf. Рентгеноструктурный анализ поликристаллического образца  $VSe_2$  показал, что соединение имеет слоистую тригональную кристаллическую структуру и описывается пространственной группой  $P\bar{3}m1$  с параметрами элементарной ячейки  $a_0 = 3.350(9)$  Å,  $c_0 = 6.100(2)$  Å ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). Данные значения хорошо согласуются с ранее полученными результатами в работах [24, 29]. На рис. 2 представлено поведение параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема



**Рис. 1.** Кристаллическая 1T-структура соединения  $\text{VSe}_2$ . Сплошной жирной линией показана базисная элементарная ячейка. Стрелками показаны области интеркаляции ионов хрома.



**Рис. 2.** (а) Поведение параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и (б) объема элементарной ячейки в соединениях  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  в зависимости от концентрации ионов хрома  $x$  при комнатной температуре.

элементарной ячейки в соединении  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  в зависимости от концентрации ионов хрома  $x$ .

Соединение  $\text{Cr}_{0.1}\text{VSe}_2$  изоструктурно матрице  $\text{VSe}_2$  имеет тригональную кристаллическую

структурную, и рентгенограмма также обрабатывается в тригональной сингонии с пространственной группой  $P\bar{3}m1$ . Выяснено, что при увеличении концентрации до  $x = 0.33$ , 0.5 в подсистеме

интеркалированных атомов хрома формируются упорядочения типа  $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$  и  $2\sqrt{3}a_0 \times b_0 \times c_0$ , соответственно. В соединении  $\text{Cr}_{0.5}\text{VSe}_2$  наблюдается не более 2% оксида ванадия  $\text{V}_2\text{O}_3$ , в других исследуемых соединениях не было обнаружено никаких посторонних фаз.

Исследования восприимчивости образцов выполнены на установке MPMS (Quantum Design, USA) в интервале температур от 2 К до 330 К.

Измерения ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  проводили на импульсном спектрометре во внешнем магнитном поле  $H_0 = 92.8$  кЭ в диапазоне температур от 20 до 300 К. Для исключения ЯМР-сигналов от металлической меди использована резонансная катушка из серебра. ЯМР-спектры на ядрах  $^{51}\text{V}$  получены с использованием стандартной методики спинового эха  $p - t_{\text{del}} - 2p - t_{\text{del}} - \text{echo}$ . Длительность первого импульса выбирали  $p = 1$  мкс, мощность радиочастотного усилителя —  $N = 300$  Вт. Задержка между импульсами  $t_{\text{del}} = 20$  мкс. Спектры ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$ , представленные в работе, являются суммой фурье-преобразований полученных  $\text{echo}$ -сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом  $\Delta\nu = 100$  кГц. Для моделирования спектров ЯМР использована оригинальная программа "Simul" [30], позволяющая численно рассчитывать

форму линии на основе полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеемановского и квадрупольного вкладов [31, 32]. Сдвиги линий ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$ ,  $K = (\nu - \nu_0) \times 100 / \nu_0$ , определяли относительно  $\nu_0 = {}^{51}\gamma H_0$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характерный спектр ЯМР-ядер  $^{51}\text{V}$  в исходном поликристаллическом образце-матрице  $\text{VSe}_2$ , полученный при  $T = 150$  К во внешнем магнитном поле  $H_0 = 92.8$  кЭ, представлен на рис. 3. Ядро изотопа  $^{51}\text{V}$  обладает спином  ${}^{51}I = 7/2$  и электрическим квадрупольным моментом  $e{}^{51}Q = -0.0515 \times 10^{-24}$  см $^2$ . В этом случае ЯМР-спектр представляет собой набор из  $2I = 7$  линий, одна из которых соответствует центральному переходу  $m_{-1/2} \leftrightarrow +1/2$ , а шесть других — сателлитным переходам  $m_{\pm 3/2} \leftrightarrow \pm 1/2$ ,  $m_{\pm 5/2} \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $m_{\pm 7/2} \leftrightarrow \pm 5/2$ . Такая структура спектра обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением [12, 15, 16, 31, 32]. При моделировании спектра ЯМР  $^{51}\text{V}$  при комнатной температуре были получены значения квадрупольной частоты  $\nu_0 = 364(1)$  кГц и параметра асимметрии  $\eta = 0.05(5)$ , которые определяют тензор ГЭП в  $\text{VSe}_2$ . Как видно из рис. 3,

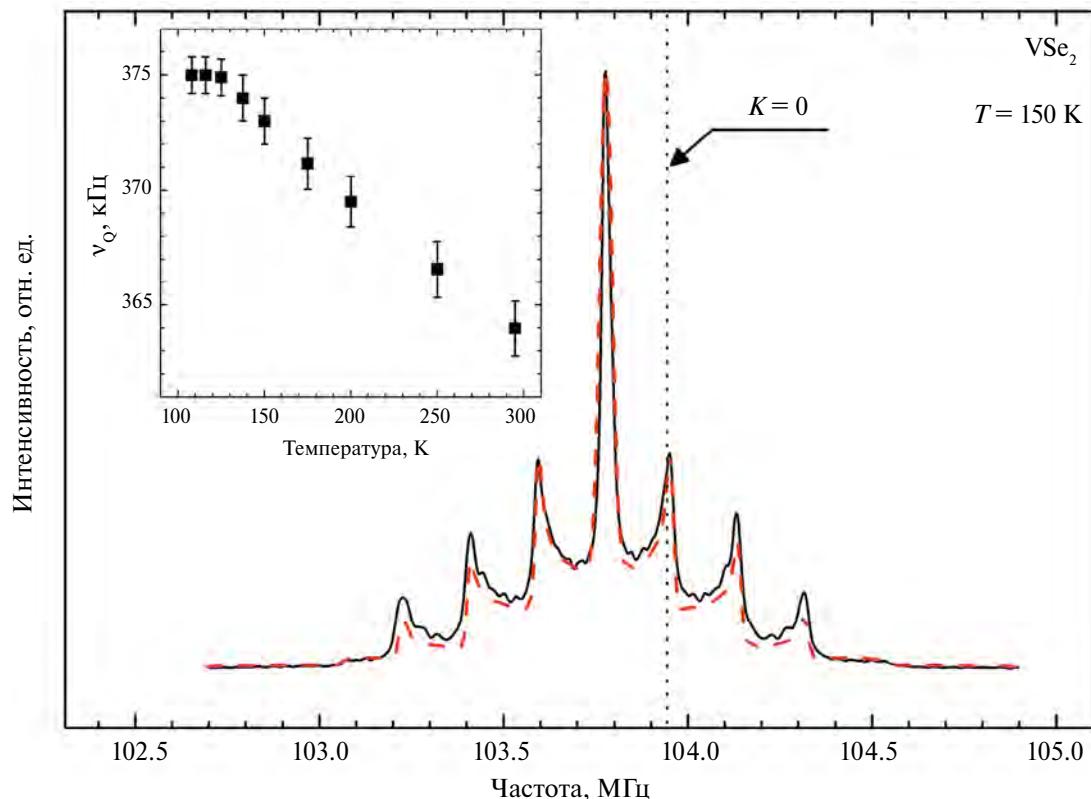


Рис. 3. Спектр ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  в  $\text{VSe}_2$  во внешнем магнитном поле  $H_0 = 92.8$  кЭ при температуре  $T = 150$  К. Штриховая линия (красный цвет) — моделирование экспериментального спектра ЯМР одной линией. На вставке — зависимость квадрупольной частоты  $\nu_0$  ванадия от температуры в  $\text{VSe}_2$ .

экспериментальный спектр удовлетворительно описывается одной линией с одним набором параметров, что свидетельствует об эквивалентности всех позиций ядер ванадия в структуре. На вставке рис. 3 представлена зависимость квадрупольной частоты  $v_Q$  от температуры. Видно, что в температурном диапазоне от 300 К до 100 К происходит незначительный рост  $v_Q$ , что, по-видимому, связано с уменьшением как тепловых флуктуаций атомов, так и межатомных расстояний.

На рис. 4 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для VSe<sub>2</sub>. В области  $T < 110$  К наблюдается резкий спад восприимчивости, что связано с формированием волны зарядовой плотности и быстрый рост  $\chi(T)$  ниже  $T < 25$  К.

Подобное поведение магнитной восприимчивости детально обсуждается в работах [12, 16, 17, 33].

Следует отметить, что в структуре VSe<sub>2</sub> возможны процессы самоинтеркаляции или выхода ионов ванадия из регулярной решетки в межслойные позиции с образованием вакансий. Связано это с тем, что октаэдры из ионов селена структурно эквивалентны как внутри слоя, так и между слоями. Предыдущие магнитные

исследования VSe<sub>2</sub> показали, что избыточные атомы V, интеркалированные между слоями, обладают локализованными магнитными моментами  $\mu = 2.5 \mu_B$  [33]. Следуя рассуждениям работы [12, 17], можно получить оценки количества ионов ванадия, попадающих между слоями VSe<sub>2</sub>. Это можно сделать, используя температурную зависимость восприимчивости  $\chi(T)$  ниже  $T = 25$  К, которая хорошо описывается законом Кюри–Вейса:

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta), \quad (1)$$

где  $C$  – постоянная Кюри,  $\chi_0$  – независимая от температуры восприимчивость слоев VSe<sub>2</sub>.

Согласно расчетам зонной структуры [19, 34], зона проводимости VSe<sub>2</sub> образована в основном  $d$ -состояниями. Отрицательный сдвиг линии ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  ( $^{51}K < 0$ ), как будет показано ниже, также свидетельствует о наличии  $3d$ -состояний иона ванадия на уровне Ферми. Следовательно, основными вкладами в  $\chi_0$  являются  $d$ -спиновая ( $\chi_d$ ) и  $d$ -орбитальная ( $\chi_{\text{orb}}$ ) восприимчивости, а также диамагнитная восприимчивость ионных остовов ( $\chi_{\text{dia}}$ ):

$$\chi_0 = \chi_d + \chi_{\text{orb}} + \chi_{\text{dia}}. \quad (2)$$

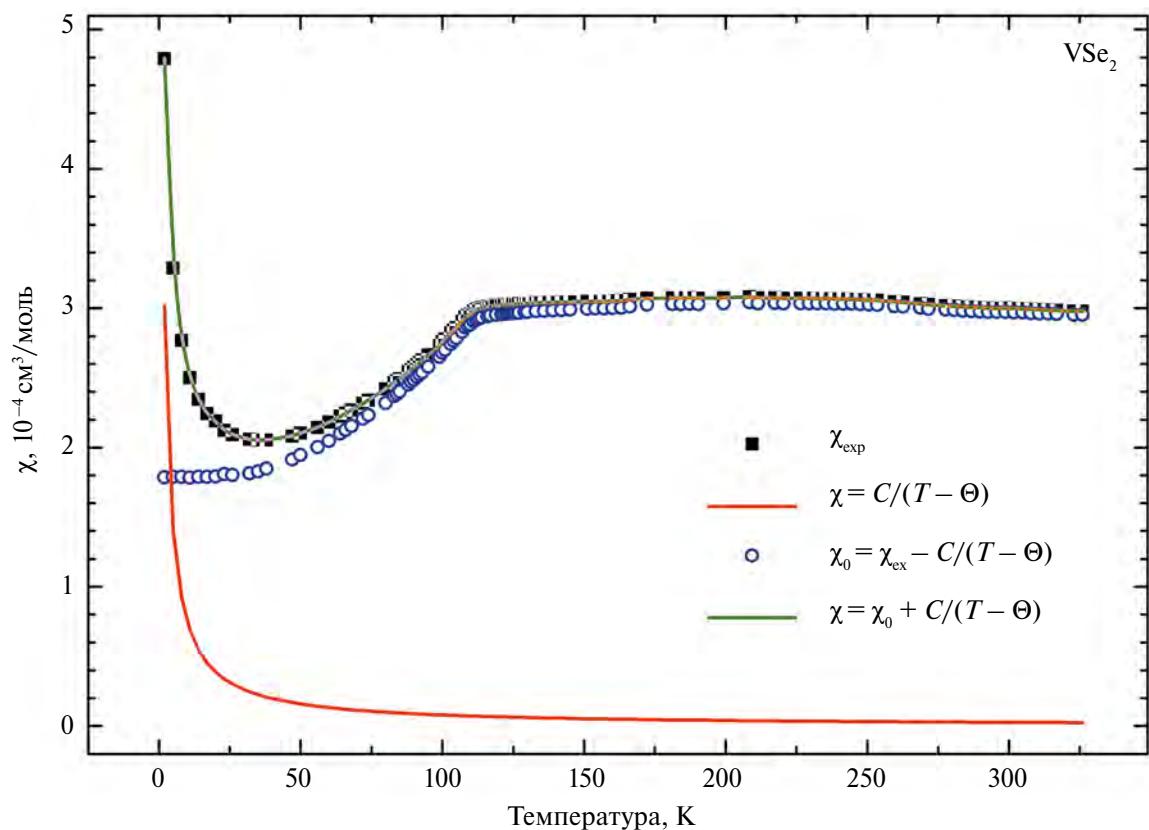
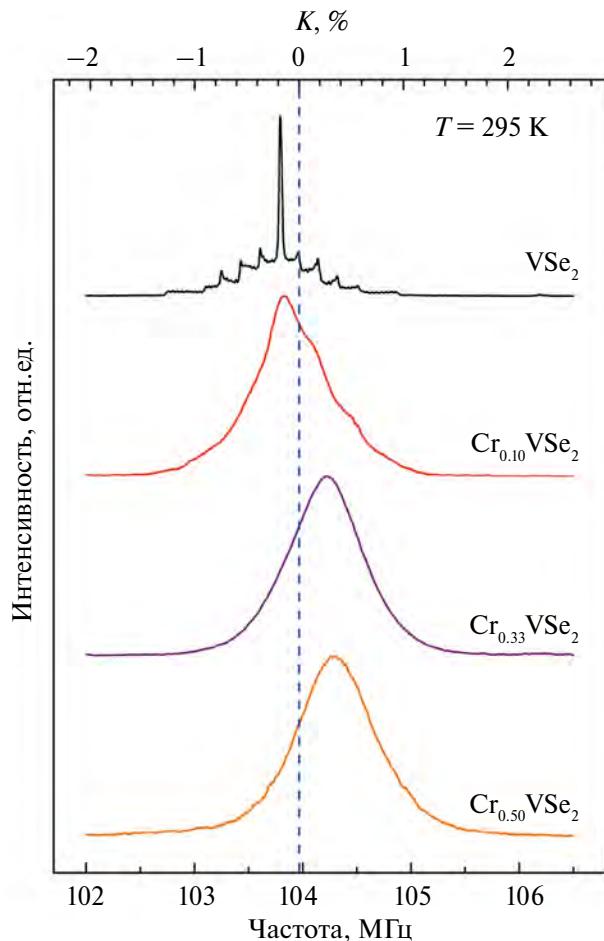


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости VSe<sub>2</sub> от температуры и аппроксимация низкотемпературной части данных зависимостью Кюри–Вейса.



**Рис. 5.** Спектры ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x = 0; 0.10; 0.33; 0.50$ ) во внешнем магнитном поле  $H_0 = 92.8$  кЭ при температуре  $T = 295$  К.

Аппроксимация экспериментальных данных законом Кюри–Вейса в диапазоне от 4.2 до 25 К при постоянной величине  $\chi_0$ , позволила получить константу  $C = 7.8 \times 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/К/моль. Используя это значение и предполагая, что магнитный момент атома ванадия  $\mu = 2.5 \mu_\text{B}$  [33], мы оценили концентрацию междуузельных атомов V, которая в нашем образце составила 0.001.

Учитывая, что спектр ЯМР-ядер ванадия описывается одной линией, а концентрация межслоевых ионов ванадия составляет всего около 0.1%, можно сделать вывод о том, что ЯМР-эксперимент дает информацию об электронном состоянии ионов ванадия только в основной матрице VSe<sub>2</sub>. Этот факт мы будем учитывать при дальнейшем обсуждении результатов исследования интеркалированных хромом соединений  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ). Температурная зависимость  $\chi(T)$ , полученная путем вычитания вклада Кюри–Вейса из экспериментальных данных, также показана на рис. 4. Единственный член в  $\chi(T)$ , который, как ожидается, будет

сильно зависеть от температуры, – это спиновая восприимчивость  $\chi_d$ , пропорциональная в первом приближении плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Следовательно, уменьшение  $\chi_0$  ниже 110 К можно объяснить уменьшением  $N(E_F)$  при фазовом переходе в состояние волн зарядовой плотности.

На рис. 5 представлены характерные спектры ЯМР-ядер  $^{51}\text{V}$  при комнатной температуре для соединений  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ). Видно, что при внедрении ионов хрома в матрицу VSe<sub>2</sub> тонкая структура спектра ЯМР исчезает, линия ЯМР значительно уширяется, а средний сдвиг линий  $K(T)$  изменяется от отрицательных к положительным значениям. Очевидно, что такие существенные изменения в спектрах ЯМР свидетельствуют о появлении локальных неоднородностей, как зарядовых, так и магнитных, возникающих из-за внедрения ионов хрома. Каждый спектр ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  в температурном диапазоне  $20 \text{ K} \leq T \leq 300$  К удовлетворительно описывается линией гауссовой формы.

Температурные зависимости полуширины на половине высоты  $\delta(T)$  спектров ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  и сдвига линии  $K(T)$  представлены на рис. 6 и рис. 7. Появление экспоненциального поведения  $\delta(T)$  и сдвига линии  $K(T)$  связано со спиновым магнетизмом ионов Cr в структуре  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ).

В нашей работе [26] из эволюции спектров ЯМР на ядрах  $^{93}\text{Nb}$  в парамагнитной области составов  $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ) было показано, что спектры четко разделяются на три линии с разными сдвигами и квадрупольными параметрами взаимодействия. Анализ спектров ЯМР на ядрах  $^{93}\text{Nb}$  позволил обнаружить наличие в  $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$  трех магнитно-неэквивалентных позиций ниобия, в ближайшем окружении которых находятся соответственно 0, 1 и 2 иона хрома. В системе  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  четкого разделения спектров ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  на отдельные линии не наблюдается. Это свидетельствует о том, что в системе  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  имеется существенный локальный магнитный беспорядок. С другой стороны, спектры  $^{51}\text{V}$  представляют собой практически гауссово распределение во всем температурном диапазоне ( $20 \text{ K} \leq T \leq 300$  К). Это свидетельствует о том, что все ионы ванадия в структуре находятся в достаточно близком электронном состоянии т. е. электронная плотность распределена равномерно независимо от концентрации ионов хрома.

Задачу по определению магнитного состояния ионов хрома можно решить с помощью методов ЯМР на ядрах  $^{53}\text{Cr}$  в локальном магнитном поле при низких температурах. По данным магнитометрии в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) наблюдаются переходы в состояние спинового или кластерного стекла.

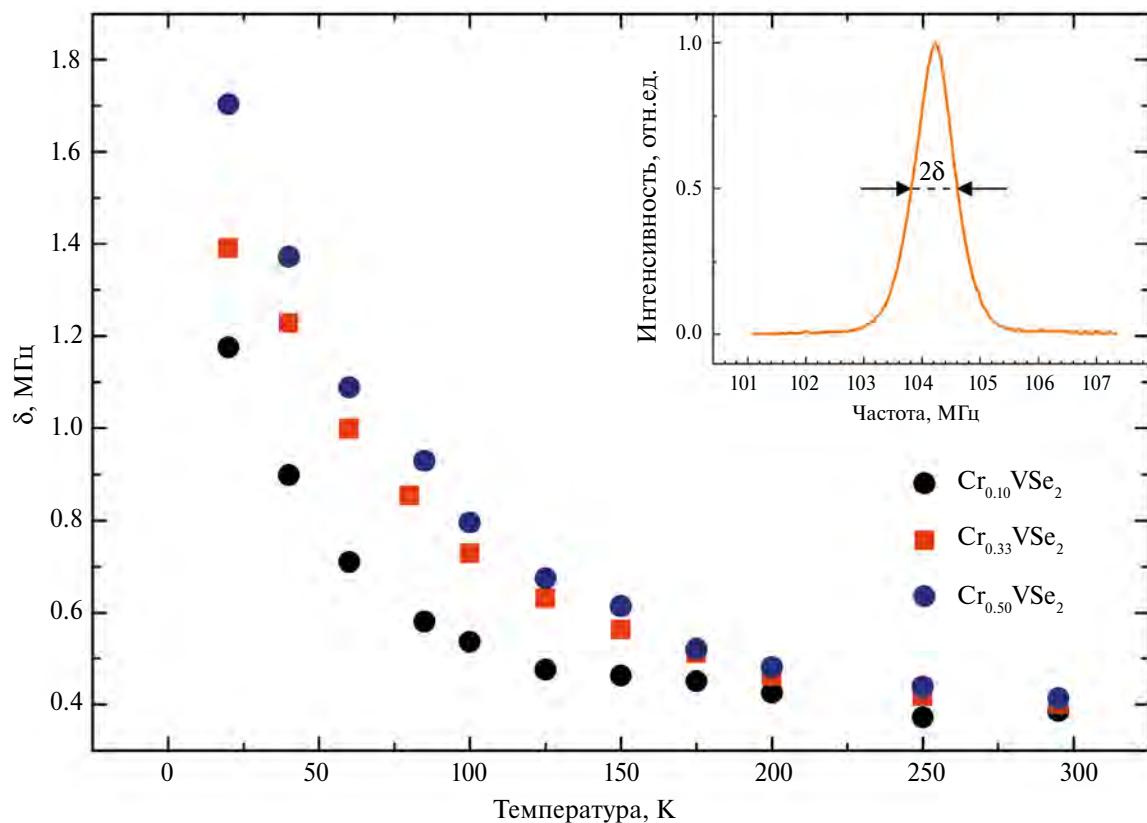


Рис. 6. Зависимость полуширины на половине высоты спектра ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x = 0; 0.10; 0.33; 0.50$ ) от температуры. На вставке показана измеряемая величина.

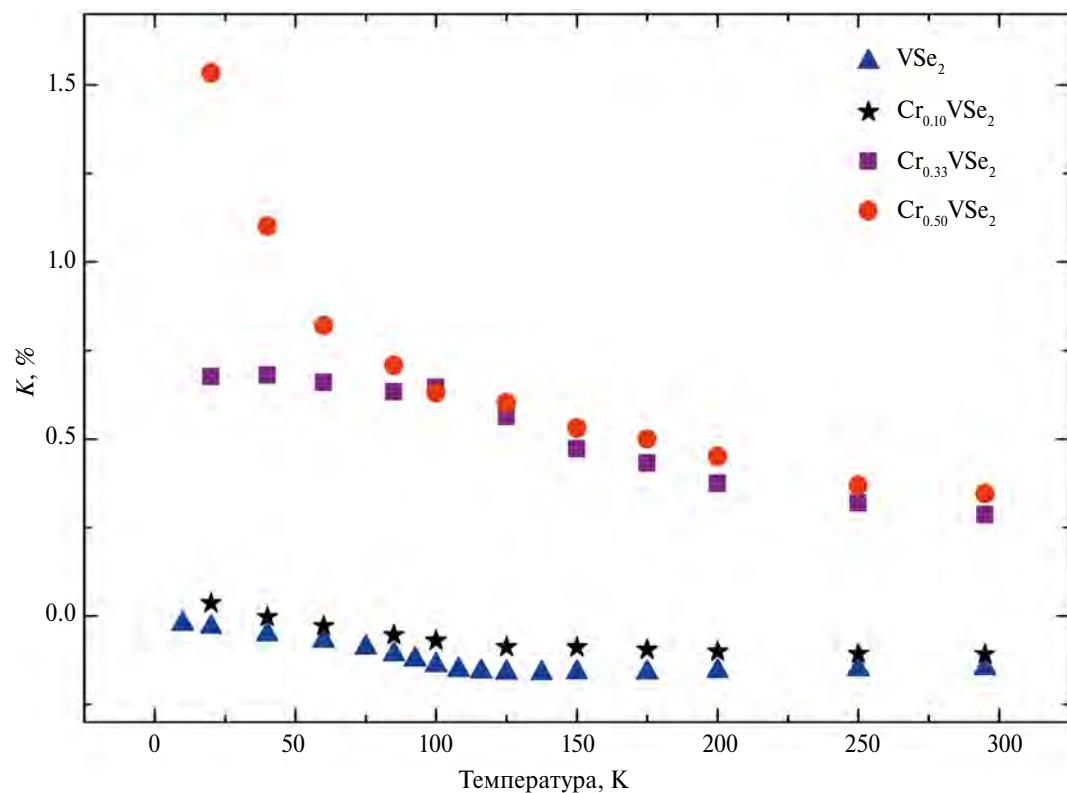


Рис. 7. Зависимость сдвига линии ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x = 0; 0.10; 0.33; 0.50$ ) от температуры.

Однако частоту ЯМР на ядрах  $^{53}\text{Cr}$  в локальном магнитном поле в месте расположения ядра ожидали в диапазоне 20–70 МГц. Просканировав этот диапазон частот, характерный для магнитных ионов хрома [27, 35, 36], зарегистрировать ЯМР-сигнал не удалось. Хорошо известно, что наблюдение магнитного резонанса на ядрах магнитного иона обычно затрудняется очень короткими временами спин-спиновой релаксации. В случае с хромом дополнительным фактором, усложняющим регистрацию сигнала ЯМР, является малое природное содержание ЯМР-изотопа  $^{53}\text{Cr}$  (9.5%).

При  $T > T_c$  сдвиг линии ЯМР имеет вид  $K = K_0 + C_{\text{NMR}}/(T - \theta)$ , где  $K_0$ ,  $C_{\text{NMR}}$ ,  $\theta$  – константы, т. е. содержит вклад Кюри–Вейса. Магнитный сдвиг линии ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$   $K(T)$  в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  можно записать в виде трех наибольших вкладов:

$$K(T) = K_s + K_{\text{orb}} + K_s^{\text{CW}}(T). \quad (3)$$

Первое слагаемое в выражении (3)  $K_s = (H_c + H_{\text{cp}})\chi_s$  представляет собой вклад от электронов проводимости. Здесь  $H_c$  и  $H_{\text{cp}}$  – изотропные константы контактного фермиевского взаимодействия и поляризации остова соответственно. Контактный вклад в сверхтонкое взаимодействие (СТВ)  $H_c$  обусловлен взаимодействием ядерного спина с валентными  $s$ -электронами. Он является положительным и существенен, как правило, в металлах. Слагаемое  $H_{\text{cp}}$  описывает СТВ, обусловленное поляризацией заполненных  $s$ -оболочек иона неспаренными  $d$ -электронами. Этот вклад изотропен и, за редкими исключениями, отрицателен [37].  $\chi_s$  – независящая от температуры паулиевская спиновая восприимчивость электронов проводимости. Второй вклад, орбитальный  $K_{\text{orb}}$ , сдвиг обусловлен ван-Флековским парамагнетизмом валентных  $d$ -электронов иона. Он возникает вследствие частичного размораживания орбитального момента во внешнем магнитном поле, не зависит от температуры и является положительным. Наконец, третье слагаемое в (3)  $K_s^{\text{CW}}(T)$  обусловлено локализованными магнитными моментами (ЛММ)  $d$ -электронов хрома. Этот вклад индуцируется магнитным полем, наводимым на ядра ванадия от ЛММ соседних ионов Cr. Данный вклад можно записать в виде:

$K_s^{\text{CW}}(T) = \frac{H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Cr}}(T)$ , где  $H_{\text{tr}}$  – наведенное сверхтонкое поле (СТП) от соседних ионов хрома. Главным образом оно определяется степенью перекрытия  $d$ -орбиталей хрома с орбиталями соседних ионов ванадия.

Таким образом, мы можем представить сдвиг  $K(T)$  в виде зависящей и независящей от температуры частей:

$$K(T) = \frac{H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Cr}}(T) + K_0, \quad (4)$$

где  $K_0 = K_s + K_{\text{orb}}$ .

В свою очередь, однородная магнитная восприимчивость  $\chi(T)$  также состоит из двух основных слагаемых: зависящей от температуры по закону Кюри–Вейса спиновой восприимчивости  $\chi_s^{\text{Cr}}(T)$  и независящей от температуры  $\chi_0 = \chi_s + \chi_{\text{orb}}$ :

$$\chi(T) = \chi_s^{\text{Cr}}(T) + \chi_0. \quad (5)$$

Используя выражения (4) и (5), можно получить зависимость сдвига  $K(T)$  от  $\chi(T)$  с температурой в качестве параметра:

$$K(\chi) = \frac{H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi - \frac{H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_0 + K_0. \quad (6)$$

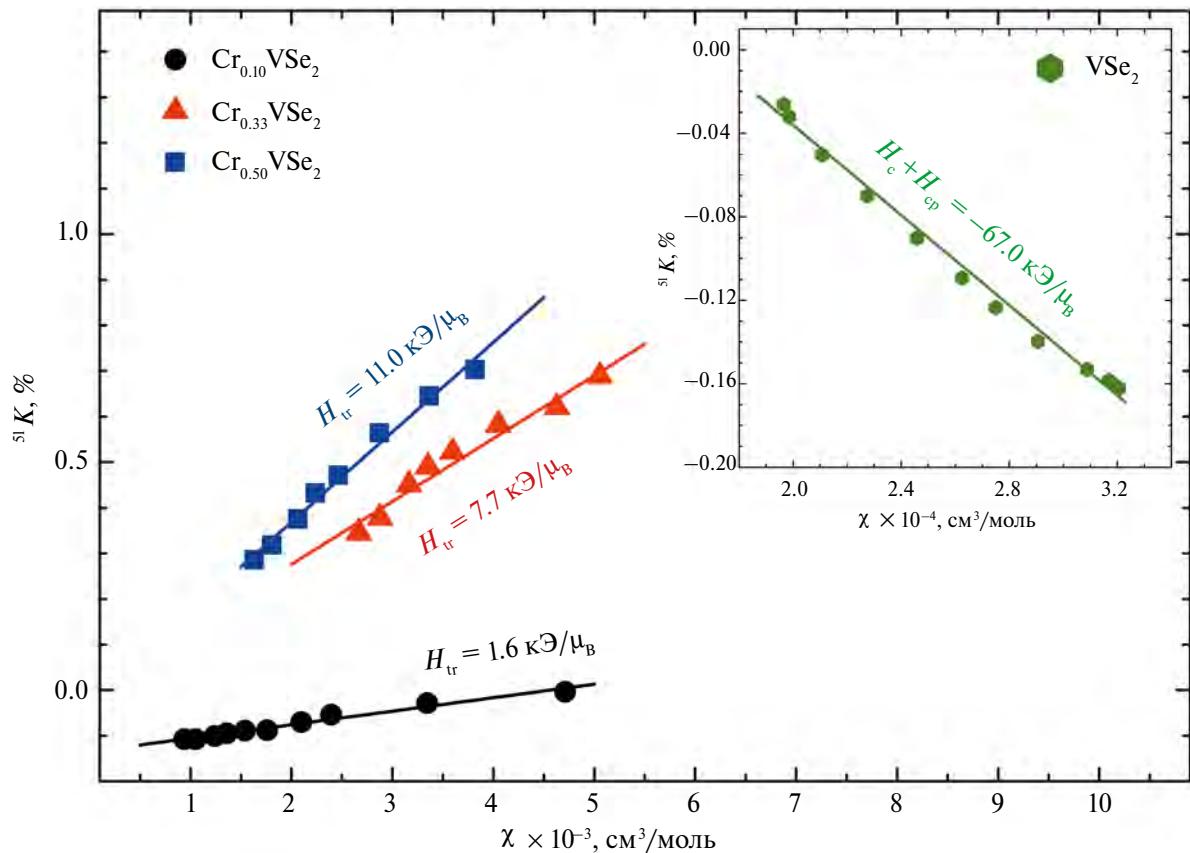
Такие параметрические зависимости  $K(\chi)$  для образцов  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ) представлены на рис. 8. Как видим, данные зависимости хорошо обрабатываются прямыми линиями. Тогда СТП можно легко вычислить по тангенсам углов, образуемых этими линиями с осью абсцисс. Значения сверхтонкого поля, наведенного от хрома на атомах ванадия, составляют  $H_{\text{tr}}(x = 0.1) = 1.6 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $H_{\text{tr}}(x = 0.33) = 7.7 \text{ кЭ}/\mu_B$ ,  $H_{\text{tr}}(x = 0.5) = 11.0 \text{ кЭ}/\mu_B$ .

Что касается исходного состава  $\text{VSe}_2$ , здесь ситуация немного другая. Для него в выражении (3) отсутствует третий вклад, но вследствие возникновения ВЗП-состояния вклад  $K_s = (H_c + H_{\text{cp}})\chi_s$  становится зависимым от температуры ниже 100 К. В этом случае параметрическая зависимость (5) приобретет следующий вид:

$$K(\chi) = \frac{H_c + H_{\text{cp}}}{\mu_B} \chi - \frac{H_{\text{orb}}}{\mu_B} \chi_{\text{orb}} + K_{\text{orb}}. \quad (7)$$

Данная зависимость представлена на вставке рис. 8. Аппроксимация этой зависимости прямой линией дает для суммы  $H_c + H_{\text{cp}}$  значение  $-67(2) \text{ кЭ}/\mu_B$ . Отрицательное значение этой суммы свидетельствует о том, что вклад в СТП на ядрах ванадия в  $\text{VSe}_2$  от поляризации остова превалирует над вкладом от валентных  $4s$ -электронов этого иона.

При интеркалировании ионами хрома в исходную систему  $\text{VSe}_2$  добавляются дополнительные электроны. Так, для состава  $x = 0.1$  это  $n = 0.3$  электрона на формульную единицу,  $n = 0.99$  для состава  $x = 0.33$  и  $n = 1.5$  для состава  $x = 0.5$ . Т. е. происходит электронное допиривание матричных  $\text{VSe}_2$ -слоев. В системе  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$



**Рис. 8.** Зависимость сдвига линии ЯМР  $K$  на ядрах  $^{51}\text{V}$  в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x = 0.10; 0.33; 0.50$ ) от магнитной восприимчивости  $\chi$ . Прямые линии – результат аппроксимации данных функцией (4). На вставке показана  $K$ – $\chi$ -диаграмма для исходного состава  $\text{VSe}_2$ .

все электронные оболочки ионов  $\text{Se}^{2+}$  заполнены ( $3d^{10}4s^24p^6$ ), и они не могут приобретать дополнительные электроны. Поэтому для выполнения условия электронейтральности ионы ванадия в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  приобретают эффективную дробную валентность  $\text{V}^{(4-n)^+}$ . Действительно, хорошо известно, что ион ванадия в материалах может иметь несколько химических валентных состояний  $\text{V}^{5+}, \text{V}^{4+}, \text{V}^{3+}, \text{V}^{2+}$  (от  $3d^04s^0$  до  $3d^34s^0$ ). Мы полагаем, что все допированные в матрицу электроны попадают в зону проводимости, т. е. остаются делокализованными. В противном случае, если бы они локализовывались в  $3d$ -орбиталах ванадия, при электронном допировании наблюдали бы дополнительный сдвиг линии ЯМР  $^{51}\text{V}$  в область отрицательных значений (локализованные  $d$ -электроны увеличивают отрицательный вклад поляризации остова в СТП). В действительности ситуация обратная: с ростом  $\chi$  сдвиг линии ЯМР  $K$  становится положительным. Как видно из рис. 7, при интеркаляции  $\text{VSe}_2$  хромом в зависимости сдвига  $K(T)$  появляется значительный вклад Кюри–Вейса. Данный вклад может быть обусловлен наведенным магнитным полем от локализованных магнитных моментов хрома вследствие

перекрытия  $d$ -орбиталей ионов  $\text{Cr}^{3+}$  с орбитальными ионов ванадия. При этом перекрытие со свободной  $4s$ -оболочкой приведет к положительному сдвигу, а перекрытие с  $3d$ -орбиталью – к отрицательному. Таким образом, для объяснения возникновения дополнительного положительного сдвига линии ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  при интеркаляции  $\text{VSe}_2$  хромом мы должны предположить, что в образовании связи  $\text{V}-\text{Cr}$  участвуют помимо  $3d$ -орбиталей еще и  $4s$ -орбитали ионов ванадия. Мы, к сожалению, не можем оценить степень перекрытия  $3d$ -орбиталей  $\text{Cr}$  с  $3d$ - и  $4s$ -орбиталями  $\text{V}$ , поскольку, как уже упоминали выше, эти перекрытия дают разные знаки для магнитных полей, индуцируемых на ядрах ванадия, т. е. эти поля частично компенсируют друг друга. Степень перекрытия может быть достаточно высокой, подобной той, которая имеет место в родственной системе  $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$  [26–28, 38].

Ниже критической температуры формируется состояние типа спинового или кластерного стекла [24]. Отсутствие дальнего магнитного порядка в соединениях  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  отличает их от ряда других подобных систем, интеркалированных

хромом. В частности, такой как  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$ , в которой при  $x > 0.33$  реализуется антиферромагнитный порядок [39]. Также от соединений  $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$  и  $\text{Cr}_{0.65}\text{TiTe}_2$ , в которых наблюдается ферромагнитное упорядочение магнитных моментов хрома [8, 24]. Причиной этого может являться различие в степени гибридизации орбиталей Cr и переходного металла в матрице и, как следствие, в степени локализации 3d-электронных состояний хрома. В свою очередь, степень гибридизации зависит от расстояний между матричными слоями. Поэтому можно утверждать, что в формировании магнитного состояния интеркалированных соединений главенствующая роль принадлежит соединению-матрице.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено ЯМР-исследование  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ) в парамагнитном состоянии при использовании в качестве ЯМР-зондов ядер  $^{51}\text{V}$ . Определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер ванадия в матрице  $\text{VSe}_2$ . При внедрении ионов хрома в структуру  $\text{VSe}_2$  спектр ЯМР уширяется, тонкая структура исчезает, а сдвиг линии ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  меняет свой знак относительно диамагнитной точки.

Показана существенная локальная зарядовая и спиновая неоднородность интеркалированных соединений. Выявлено наличие ненулевого положительного наведенного от 3d-электронов хрома сверхтонкого поля на ядрах ванадия, что свидетельствует о перекрытии 3d- и 4s-оболочек ионов ванадия с орбиталами магнитного иона.

Анализ спектров ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  не обнаруживает наличие в  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  трех магнитно-нейквивалентных позиций ванадия, как это наблюдали в системе  $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$  на ядрах  $^{93}\text{Nb}$ . В соединениях  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) обнаружены признаки формирования сверхструктуры позиций ионов хрома в плоскости ab.

Исследование выполнено за счет гранта Российской научного фонда (проект № 22-12-00220, <https://tscf.ru/project/22-12-00220/>, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Свердловская обл.). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” и “Отдел криогенных технологий” ИФМ УрО РАН.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Choi W., Choudhary N., Han G.H., Park J., Akinwande D., Lee Y.H. Recent development of two-dimensional

transition metal dichalcogenides and their applications // Mater. Today. 2017. V. 20. P. 116–130.

- Чернозатонский Л.А., Артюх А.А. Квазидвумерные дихалькогениды переходных металлов: структура, синтез, свойства и применение // Успехи физ. наук. 2018. Т. 188. С. 3–30.
- Yang J., Wang W., Liu Y., Du H., Ning W., Zheng G., Jin C., Han Y., Wang N., Yang Z., Tian M., Zhang Y. Thickness dependence of the charge-density-wave transition temperature in  $\text{VSe}_2$  // Appl. Phys. Letters. 2014. V. 105. P. 063109.
- Wiegers G.A. Physical properties of first-row transition metal dichalcogenides and their intercalates // Physica B+C. 1980. V. 99. P. 151–165.
- Sutar P., Grabnar D., Vengust D., Svetin D., Goreshnik E., Mihailovic D., Mertelj T. Photo-induced collective charge-density-wave dynamics in bulk 1T- $\text{VSe}_2$  // APL Mater. 2024. V. 12. P. 071107.
- Bulaevskii L.N. Superconductivity and electronic properties of layered compounds // Soviet Physics Uspekhi. 1975. V. 18. P. 514.
- Баранов Н.В., Васьковский В.О., Иванов О.А., Катаев В.А., Курляндская Г.В. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2008. 277 с.
- Toporova N.M., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Ogloblichev V.V., Baranov N.V. Crystal structure, properties and griffiths-like phase in niobium diselenide intercalated with chromium // J. Alloys Compounds. 2020. V. 848. P. 156534.
- Selezneva N.V., Sherokalova E.M., Pleshchev V.G., Kanzantsev V.A., Baranov N.V. Suppression and induction of the charge-density-wave state in  $\text{Cr}_x\text{TiSe}_2$  // J. Phys.: Condensed Matter. 2016. V. 28. P. 315401.
- Gubkin A.F., Proskurina E.P., Kousaka Y., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Miao P., Lee S., Zhang J., Ishikawa Y., Torii S., Kamiyama T., Campo J., Akimitsu J., Baranov N.V. Crystal and magnetic structures of  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbSe}_2$  from neutron diffraction // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 013903.
- Kaul A.B. Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications // J. Mater. Research. 2014. V. 29. P. 348–361.
- Skripov A.V., Stepanov A.P., Shevchenko A.D., Kovalyuk Z.D. NMR study of the charge-density-wave state in  $\text{VSe}_2$  // Phys. Stat. Sol. (B). 1983. V. 119. P. 401–410.
- Pushkarev G.V., Mazurenko V.G., Mazurenko V.V., Boukhvalov D.W. Structural phase transitions in  $\text{VSe}_2$ : energetics, electronic structure and magnetism // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 22647–22653.
- Chazarin U., Lezoualc'h M., Chou J.-P., Pai W.W., Karn A., Sankar R., Chacon C.C., Girard Y., Repain V., Bellec A., Rousset S., Smogunov A., Dappe Y.J., Lagoute J. Formation of Monolayer Charge Density Waves and Anomalous Edge Doping in Na Doped Bulk  $\text{VSe}_2$  // Advanced Mater. Interfaces. 2023. V. 10. P. 2201680.
- Skripov A.V., Sibirtsev D.S., Yu G.C., Aleksashin B.A.  $^{77}\text{Se}$  NMR study of the charge density wave state in

- 2H-NbSe<sub>2</sub> and 1T-VSe<sub>2</sub> // J. Phys.: Condensed Matter. 1995. V. 7. P. 4479.
16. Thompson A.H., Silbernagel B.G. Correlated magnetic and transport properties in the charge-density-wave states of VSe<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. P. 3420.
17. Zhou M. Vanadium Diselenide: On the Verge of Charge Density Wave. Diss. Clemson University. 2016. 90 p. [https://tigerprints.clemson.edu/all\\_dissertations/2414](https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/2414)
18. Yadav C.S., Rastogi A.K. Electronic transport and specific heat of 1T-VSe<sub>2</sub> // Solid State Comm. 2010. V. 150. P. 648–651.
19. Myron H.W. The electronic structure of the vanadium dichalcogenides // Physica B+C. 1980. V. 99. P. 243.
20. Brauer H.E., Starnberg H.I., Holleboom L.J., Strocov V.N., Hughes H.P. Electronic structure of pure and alkali-metal-intercalated VSe<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 10031–10045.
21. Brauer H.E., Ekvall I., Olin H., Starnberg H.I., Wahlström E., Hughes H.P., Strocov V.N. Na intercalation of VSe<sub>2</sub> studied by photoemission and scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 10022–10026.
22. Feng J., Biswas D., Rajan A., Watson M.D., Mazzola F., Clark O.J., Underwood K., Marković I., McLaren M., Hunter A., Burn D.M., Duffy L.B., Barua S., Balakrishnan G., Bertran F., Le Févre P., Kim T.K., Van der Laan G., Hesjedal T., Wahl P., King P.D.C. Electronic Structure and Enhanced Charge-Density Wave Order of Monolayer VSe<sub>2</sub> // Nano Letters. 2018. V. 18. P. 4493–4499.
23. Yi Y., Du X., Zhao Z., Liu Y., Guan H., Liu X., Pei X., Zhang S., Li D. Coupling of Metallic VSe<sub>2</sub> and Conductive Polypyrrole for Boosted Sodium-Ion Storage by Reinforced Conductivity Within and Outside // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 7772–7782.
24. Шерокалова Е.М. Влияние интеркаляции атомов 3d- и 4f-элементов на структуру и физические свойства дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Е.М. Шерокалова. Екатеринбург. 2018. 172 с.
25. Шерокалова Е.М., Селезнева Н.В., Плещев В.Г. Электрические и магнитные свойства диселенида ванадия, интеркалированного атомами хрома // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 437–442.
26. Smolnikov A.G., Piskunov Y.V., Ogloblichev V.V., Sadykov A.F., Kashnikova M.E., Utkin N.A., Gerashchenko A.P., Akramov D.F., Selezneva N.V., Baranov N.V. Hyperfine Interactions in Dichalcogenides Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> ( $x = 0.33, 0.5$ ): A <sup>93</sup>Nb NMR Study // Phys. Met. Metal. 2024. V. 125. P. 20–26.
27. Ogloblichev V.V., Baranov N.V., Agzamova P.A., Geramov A.Y., Nosova N.M., Piskunov Y.V., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Sadykov A.F., Smolnikov A.G. Electronic states in ferromagnetic Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> ( $x = 0.33, 0.5$ ) studied by <sup>53</sup>Cr and <sup>93</sup>Nb NMR spectroscopy // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 245115.
28. Agzamova P., Ogloblichev V. Electronic Structure and Hyperfine Interactions in Cr<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> ( $x = 0.33, 0.5$ ) by DFT Studies // Appl. Magnetic Resonance. 2023. V. 54. P. 439–448.
29. Чижиков Д.М. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 320 с.
30. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ #2018663091. Simul 2018. Геращенко А.П., Верховский С.В., Садыков А.Ф., Смольников А.Г., Пискунов Ю.В., Михалев К.Н. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
31. Slichter C.P. Principles of Magnetic Resonance. Springer, Berlin, New York. 1990. 655 p.
32. Абрагам А. Ядерный магнетизм. Пер. с англ. Под ред. Г.В. Скроцкого. М.: ИИЛ, 1963. 551 с.
33. DiSalvo F.J., Waszczak J.V. Magnetic studies of VSe<sub>2</sub> // Physical Review B. 1981. V. 23. P. 457–461.
34. Myron H.W. Aspects of the electronic structure of the 3d transition metal diselenides // Physica B+C. 1981. V. 105. P. 120–122.
35. Piskunov Y.V., Sadykov A.F., Ogloblichev V.V., Smolnikov A.G., Gerashenko A.P., Si P.Z. Valence state of chromium ions in the half-metallic ferromagnet CrO<sub>2</sub> probed by <sup>53</sup>Cr NMR // Phys. Rev. B. 2022. V. 106. P. 094428.
36. Smol'nikov A.G., Ogloblichev V.V., Verkhovskii S.V., Mikhalev K.N., Yakubovskii A.Y., Kumagai K., Furukawa Y., Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Gerashchenko A.P., Barilo S.N., Shiryaev S.V. <sup>53</sup>Cr NMR study of CuCrO<sub>2</sub> multiferroic // JETP Letters. 2015. V. 102. P. 674–677.
37. Freeman A.J., Frankel R.R. Hyperfine Interactions. New York and London: Academic Press, 1967. 756 p.
38. Плещев В.Г., Селезнева Н.В., Максимов В.И., Королев А.В., Подлесняк А.В., Баранов Н.В. Особенности структуры, магнитные свойства и теплоемкость интеркалированных соединений Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 885–891.

## ELECTRONIC STRUCTURE AND HYPERFINE INTERACTIONS IN DICHALCOGENIDES $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$ ( $x \leq 0.5$ ): $^{51}\text{V}$ NMR STUDY

**N. A. Utkin<sup>1,2</sup>, M. E. Kashnikova<sup>1,2</sup>, A. G. Smolnikov<sup>1,\*</sup>, V. V. Ogloblichev<sup>1</sup>, Yu. V. Piskunov<sup>1</sup>,  
A. F. Sadykov<sup>1</sup>, E. M. Sherokalova<sup>2</sup>, N. V. Slezneva<sup>2</sup>, and N. V. Baranov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia*

*\*e-mail: smolnikov@imp.uran.ru*

A systematic study of the electronic structure of chromium-intercalated vanadium dichalcogenide  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ) was performed using X-ray diffractometry, magnetometry and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy on  $^{51}\text{V}$  nuclei. The values of the components of the magnetic shift tensors and the electric field gradient at the location of vanadium nuclei are determined. When chromium ions are introduced into the  $\text{VSe}_2$  matrix, the NMR spectrum on  $^{51}\text{V}$  nuclei widens significantly, the fine structure disappears, and the line shift changes its sign relative to the diamagnetic point. Significant local charge and spin heterogeneity of intercalated compounds has been revealed. It was found that the overlap of  $3d$ ,  $4s$  shells of vanadium ions and chromium orbitals leads to the appearance of a positive hyperfine field induced by the magnetic moments of chromium on vanadium nuclei. Estimates of the hyperfine interaction constants on vanadium ions are made from the temperature dependences of the NMR line shift and susceptibility in  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  ( $x \leq 0.5$ ). In  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  compounds ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ), signs of the formation of a superstructure of chromium ion positions in the ab plane were found.

*Keywords:* vanadium dichalcogenide, nuclear magnetic resonance, hyperfine field, electronic structure