

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.622:537.635

СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИХАЛЬКОГЕНИДАХ Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$): ^{93}Nb ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2024 г. А. Г. Смольников^а, Ю. В. Пискунов^{а, *}, В. В. Оглобличев^а,
А. Ф. Садыков^а, М. Е. Кашникова^{а, b}, Н. А. Уткин^{а, b}, А. П. Герашенко^а,
Д. Ф. Акрамов^{а, b}, Н. В. Селезнева^б, Н. В. Баранов^а

^а Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^б Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: piskunov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023 г.

После доработки 24.10.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Впервые выполнено ЯМР-исследование дихалькогенидов Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в парамагнитном состоянии при использовании в качестве ЯМР-зондов ядер ^{93}Nb . Анализ спектров ЯМР ^{93}Nb позволил обнаружить наличие в Cr_xNbSe_2 трех магнитно неэквивалентных позиций ниобия, в ближайшем окружении которых находятся соответственно 0, 1 и 2 иона хрома. Для каждой из позиций Nb с разным числом атомов хрома в ближайшем окружении в соединениях Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер ниобия. Получено свидетельство формирования в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ упорядочения позиций ионов хрома в плоскости ab сверхструктуры $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$. С другой стороны, в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ явных признаков формирования какой-либо сверхструктуры позиций ионов хрома обнаружено не было. Установлено, что перекрытие $4d$ -, $5s$ - оболочек ионов ниобия и $3d$ - орбиталей хрома приводит к появлению на ядрах Nb наведенного от магнитных моментов хрома положительного сверхтонкого поля. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ сделана оценка этих наведенных сверхтонких полей.

Ключевые слова: дихалькогенид, ядерный магнитный резонанс, ниобий, сверхтонкое поле

DOI: 10.31857/S0015323024010042, **EDN:** ZRSZGV

ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды переходных металлов TX_2 (T — переходный металл, X — S, Se, Te), имеющие квазидвумерную кристаллическую структуру, в последнее время являются объектами интенсивных исследований ввиду их необычных физико-химических свойств и возможных практических приложений [1, 2]. Слабые связи между отдельными трехслойными блоками T — X — T позволяют интеркалировать в межблочное пространство различные атомы. Это приводит к получению материалов с новыми свойствами, значительно отличающимися от таковых в исходных материалах [3–5]. К таким интеркалированным халькогенидам относятся исследованные в данной работе соединения Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$). В обоих этих составах имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов хрома [5, 6].

В предыдущих исследованиях было показано, что ионы Cr, интеркалированные в промежуток между блоками слоев Se — Nb — Se , могут распределяться не статистически равномерно, а при определенных концентрациях занимать упорядоченные позиции. В $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ было обнаружено, что атомы хрома занимают упорядоченные позиции, формируя в плоскости ab -сверхструктуру $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$ (пространственная группа $P6_322$), где a_0 — параметр решетки соединения NbSe_2 [5, 6]. Кроме того, ЯМР-исследования этого образца [7, 8] выявили сосуществование областей с разными типами упорядочения, описываемыми пространственными группами $P6_322$ и $P6_3/mmc$. Что касается образца $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$, то согласно совместному анализу рентгеновских дифракционных данных и ЯМР-спектров [5, 6], его кристаллическая структура может быть описана пространственной группой $P6_322$. При этом

каких-либо признаков формирования сверхструктуры в данном соединении выявлено не было [5].

Предыдущее наше ЯМР-исследование халькогенидов Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в магнитоупорядоченном состоянии показало, что ионы хрома имеют валентное состояние, близкое к Cr^{4+} [7]. Это свидетельствует о переносе значительной электронной плотности от атомов хрома в слой NbSe_2 . При этом существенно изменяются свойства исходного бинарного халькогенида NbSe_2 . Действительно, недавние первопринципные расчеты электронной структуры показали, что ионы хрома в Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) имеют высокую степень гибридизации a_{1g} и e_g орбиталей $3d$ -электронов с $4d$ - и $5s$ -орбиталями ниобия [8]. В этой работе были получены оценки сверхтонких полей (СТП) и параметров квадрупольного взаимодействия для ядер хрома и ниобия. В обоих составах имеет место ферромагнитное упорядочение магнитных моментов хрома [5, 6].

Целью настоящей работы — ЯМР-исследование халькогенидов Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в парамагнитном состоянии, с использованием в качестве ЯМР-зондов ядра изотопа ^{93}Nb (гиромангнитное отношение $^{93}\gamma_{\text{N}}/2\pi = 1.042$ МГц/кЭ, природное содержание изотопа — 100%).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллические образцы Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) были синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированной кварцевой ампуле. Подробная информация о методе приготовления и аттестации образцов представлена в работе [5]. Измерения магнитной восприимчивости проводили на установке MPMS SQUID XL7 (Quantum Design, США) в интервале температур от 2 до 350 К в магнитном поле 10 кЭ. Спектры ЯМР ^{93}Nb на порошкообразных образцах Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) были получены в широком диапазоне температур (от 28 до 295 К) выше и ниже температуры магнитного фазового перехода. Спектры регистрировали стандартным методом спинового эха ($\tau - t_{\text{del}} - \tau - t_{\text{del}} - \text{echo}$) на импульсном спектрометре Bruker AVANCE III, оснащенный сверхпроводящим соленоидом с магнитным полем в центре $H_0 = 117.47$ кЭ. Длительность импульсов и время задержки между импульсами составляли $\tau = 1$ мкс и $t_{\text{del}} = 20$ мкс соответственно, мощность РЧ-импульсов варьировали в диапазоне 100–200 Вт. Время повторения регистрирующей импульсной последовательности составляло до 10 мс и в несколько раз превышало время спин-решеточной релаксации T_1 во всем диапазоне температур исследования. Регистрация спек-

тров ЯМР ^{93}Nb происходила путем накопления сигналов в широком диапазоне частот с шагом изменения частоты РЧ-импульса $\Delta\nu = 200$ кГц с последующим фурье-преобразованием и суммированием всего массива полученных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ халькогенидов $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ представлены на рис. 1. T -зависимости производной $d\chi/dT$ (вставка рисунка) позволяют более точно определить температуры Кюри $T_C = 95$ К и $T_C = 67$ К для этих составов. Как видно из рис. 1, зависимость $\chi(T)$ в парамагнитном состоянии халькогенидов хорошо описывается законом Кюри–Вейса. Аппроксимация T -зависимостей восприимчивости выражением $\chi(T) = C/(T - T_C) + \chi_0$ дает для составов $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ соответственно следующие значения константы Кюри $C = 0.62$ см³ К/моль, $C = 1.02$ см³ К/моль, температуры Кюри $T_C = 92.9(1)$ К, $T_C = 63.7(1)$ К, восприимчивости $\chi_0 = 3.2(1) \cdot 10^{-5}$ см³/моль, $\chi_0 = 1.2(1) \cdot 10^{-5}$ см³/моль. Независимая от температуры восприимчивость χ_0 включает в себя два основных T -независимых вклада: орбитальную восприимчивость χ_{orb} и парамагнитную спиновую восприимчивость Паули χ_s . Значения эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ хрома, рассчитанные из констант Кюри, составили $3.86 \mu_B$ для $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $4.02 \mu_B$ для $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$, что близко к расчетному значению спинового магнитного момента $\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 3.87 \mu_B$ для полного спина $S = 3/2$. Такое значение полного спина ожидается в ионе Cr^{3+} , имеющем на $3d$ -орбиталях три неспа-

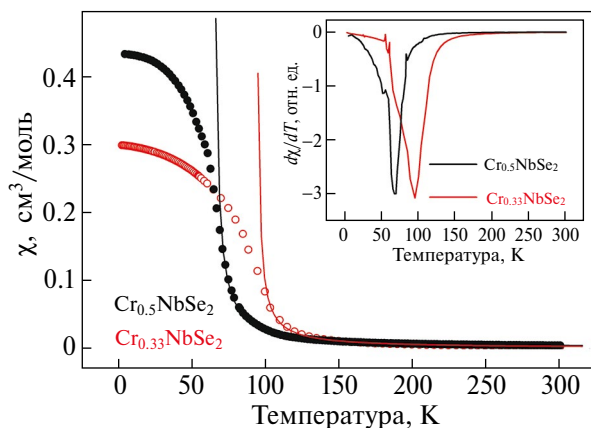


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$). Сплошные линии — результат аппроксимации экспериментальных данных выражением $\chi(T) = C/(T - T_C) + \chi_0$. Во вставке показана T -зависимость производной $d\chi/dT$.

ренных электрона. На рис. 2 представлены спектры ЯМР ядер ^{93}Nb в поликристаллических образцах $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, полученные при $T = 295$ К во внешнем магнитном поле $H_0 = 117.47$ кЭ. Ядро изотопа ^{93}Nb обладает спином $^{93}I = 9/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{93}Q = -0.28 \cdot 10^{-24}$ см². В этом случае ЯМР-спектр представляет собой набор из $2I = 9$ линий, одна из которых соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а 8 других – сателлитным переходам ($m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), ($m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$), ($m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) и ($m = \pm 9/2 \leftrightarrow \pm 7/2$). В данной работе для расчета формы линий ЯМР использована специальная программа моделирования спектров “Simul” [9], численно рассчитывающая энергетические уровни и вероятности переходов на основе диагонализации матричных элементов гамильтониана (квадрупольного и зеемановского) ядерной системы. Программа позволяет определять компоненты магнитного сдвига K_α ($\alpha = x, y, z$ – главные оси тензора градиента электрического поля (ГЭП)), а также значения квадрупольной частоты ν_Q и параметра асимметрии ГЭП η . Величины ν_Q и η связаны с компонентами ГЭП V_{ii} следующим образом [10]:

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{4\pi I(2I-1)\hbar}, \quad \eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (1)$$

Отличие представленных на рис. 2 спектров состоит в гораздо большем уширении спектра ^{93}Nb в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ по сравнению с таковым в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. Это говорит о наличии значительного беспорядка (магнитного и зарядового) при концентрации хрома $x = 0.33$, что согласуется с данными о возможном сосуществовании в данном соединении областей с разным типом упорядочения [7, 8]. Моделирование спектров ^{93}Nb как в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, так и в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ показало, что полные экспериментальные спектры ЯМР могут быть описаны не менее чем тремя различными наборами резонансных линий, как это показано на рис. 2. Каждый такой подспектр, который мы обозначили как L_0 , L_1 и L_2 , характеризуется собственным набором параметров K_α , ν_Q и η . Невозможность описать экспериментальный спектр одним набором резонансных линий свидетельствует о наличии в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ атомов ниобия, в ближайшем окружении которых присутствует разное число атомов хрома.

Наличие вакансий в слоях Cr, их упорядочение или возможное статистически равномерное распределение в слоях хрома могут приводить к появлению структурно- и магнитнонеэквивалентных позиций ионов ниобия в соединениях $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. Все это проявляется в появлении как минимум трех отдельных

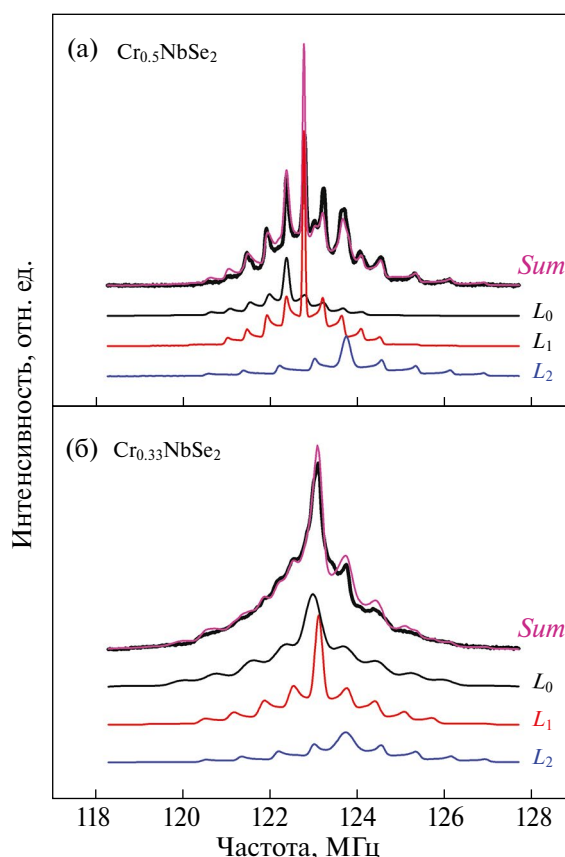


Рис. 2. Спектры ЯМР ядер ^{93}Nb в поликристаллических образцах Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в магнитном поле $H_0 = 117.47$ кЭ при температуре $T = 295$ К и результат моделирования экспериментальных спектров набором из трех подспектров (L_0 , L_1 , L_2) с различными значениями компонент тензора магнитного сдвига и тензора ГЭП (представлены в табл. 1). Спектр *Sum* является суммой подспектров L_0 , L_1 , L_2 .

линий ЯМР, характеризующих полный спектр ^{93}Nb в этих составах. В табл. 1 представлены значения изотропного магнитного сдвига K_{iso} , квадрупольной частоты ν_Q и относительной интенсивности I каждой из линий L_0 , L_1 и L_2 в образцах $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ при комнатной температуре. Параметр асимметрии ГЭП η для всех подспектров в обоих материалах был равен нулю. Отметим, что полученные из симуляции спектров значения квадрупольных частот ν_Q ядер Nb находятся в неплохом согласии с результатами расчета ν_Q для Nb, полученными нами ранее в [7, 8].

Учитывая величину сдвигов K_{iso} линий L_0 , L_1 и L_2 , их температурные зависимости, а также относительные интенсивности этих линий, мы предлагаем следующую их идентификацию. Линии ЯМР L_0 , L_1 и L_2 соответствуют ядрам ионов Nb(0), Nb(1) и Nb(2), в ближайшем окружении которых либо отсутствуют ионы хрома, Nb(0), либо имеются один (Nb(1)) или два (Nb(2)) иона

Таблица 1. Магнитные сдвиги K_{iso} , квадрупольные частоты ν_Q и относительные интенсивности I для трех под-спектров ЯМР L_0 , L_1 и L_2 ядер ^{93}Nb в соединениях $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ и $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ при $T = 295 \text{ K}$

Параметры	$\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$			$\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$		
	L_0	L_1	L_2	L_0	L_1	L_2
$K_{\text{iso}}, \%$	0.626	0.731	1.241	0.116	0.444	1.247
$\nu_Q, \text{МГц}$	1.57	1.34	1.63	0.89	0.90	1.60
$I, \%$	50	33	17	24	49	27

хрома (см. рис. 3а). Как будет показано ниже, температурные зависимости сдвигов K_{iso} линий L_0 , L_1 и L_2 в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ имеют вид закона Кюри-Вейса, что обусловлено наведенными от ионов Cr сверхтонкими магнитными полями. Иерархия величин этих полей для ядер Nb, относящихся к линиям L_0 , L_1 и L_2 , соответствует количеству ближайших к Nb соседних атомов хрома. При статистически равномерном распределении ионов Cr в слоях между блоками Se–Nb–Se ожидаются следующие относительные интенсивности линий L_0 , L_1 и L_2 – $I_0 = 25\%$, $I_1 = 50\%$, $I_2 = 25\%$.

Это очень близко к значениям I_i , представленным для $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ в табл. 1. Однако точно такие же относительные интенсивности для $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$

ожидаются и при некоторых типах упорядочения ионов Cr. Пример такого упорядочения представлен на рис. 3б. Таким образом, наши результаты не позволяют однозначно ответить на вопрос, упорядочены ли ионы Cr внутри хромовых слоев.

Что касается соединения $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$, при статистически равномерном распределении в нем ионов Cr относительные интенсивности линий L_0 , L_1 и L_2 должны быть следующими: $I_0 = 45\%$, $I_1 = 44\%$, $I_2 = 11\%$. Это отличается от I_i , представленных в таблице 1. С другой стороны, данные в таблице 1 не противоречат картине упорядочения ионов Cr, предложенной в наших работах [7, 8]. Действительно, в них было показано, что в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ могут сосуществовать области с разным упорядочением атомов хрома: $P6_3/mmc$, в которой ионы Cr упорядочиваются вдоль оси c кристалла, т. е. образует вдоль c цепочки Cr–Nb–Cr–Nb–Cr... (в этом случае имеются в основном позиции ниобия Nb(0) (33%) и Nb(2) (67%)) и $P6_322$, в которой имеются все три позиции ниобия Nb(0), Nb(1) и Nb(2). Поскольку из спектров ЯМР ^{53}Cr следует, что ионы Cr в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ поровну распределены по этим двум областям [7], то минимальное число позиций Nb(2) в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ составляет 16–17%. Это соответствует случаю, когда в $P6_322$ имеются только позиции Nb(0) и Nb(1). Примерно такое количество Nb(2) и наблюдается в наших экспериментах по ^{93}Nb в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$.

На рис. 4 показана эволюция спектров ЯМР ^{93}Nb в составе $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. При низких температурах в магнитоупорядоченном состоянии $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ четко видны три линии с разными сдвигами, подтверждающие наличие как минимум трех позиций атомов Nb с разным числом атомов хрома в ближайшем окружении. Анализировать их относительные интенсивности при низких температурах затруднительно, поскольку ниже T_C каждая из этих линий характеризуется собственным так называемым коэффициентом усиления сигнала в ферромагнетиках [13]. Кроме того, изменение спектров ^{93}Nb с температурой, их относительно небольшие сдвиги в сторону более высоких частот, уширение непосредственно свидетельствуют о малости локальных магнитных

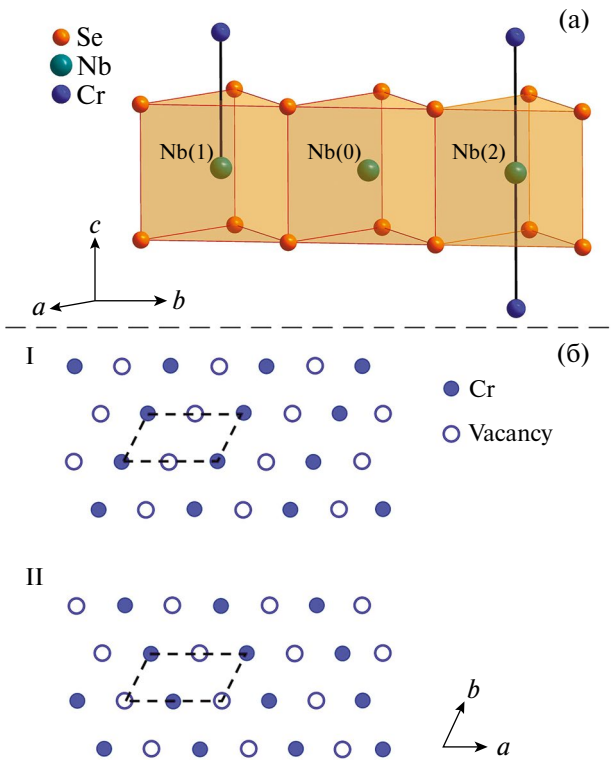


Рис. 3. Позиции Nb(0), Nb(1) и Nb(2) в Cr_xNbSe_2 (а). Пример упорядочения атомов Cr в верхнем (I) и нижнем (II) слоях хрома относительно “сэндвича” Se–Nb–Se, при котором интенсивности линий ЯМР, соответствующих позициям Nb(0), Nb(1), Nb(2), соотносятся как 1:2:1 (б).

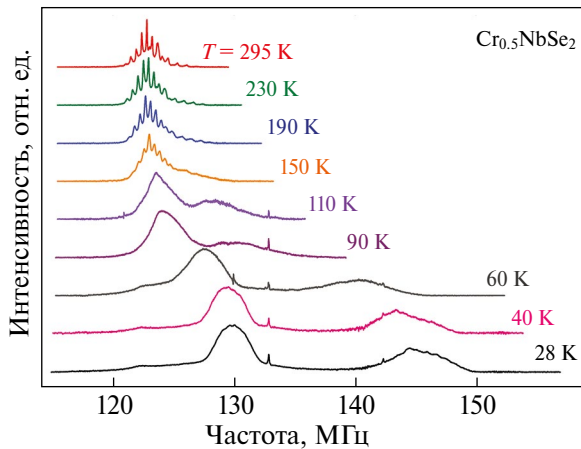


Рис. 4. Эволюция с температурой спектров ЯМР ^{93}Nb в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$.

полей на ядрах Nb в магнитоупорядоченном состоянии исследуемых халькогенидов.

При анализе спектров ЯМР в поликристаллических образцах часто удобно перейти от компонент K_a к изотропной $K_{\text{iso}} = 1/3(K_x + K_y + K_z)$, аксиальной $K_{\text{ax}} = 1/3(K_z - 1/2(K_x + K_y))$ и анизотропной $K_{\text{aniso}} = 1/2(K_y - K_x)$ частям тензора магнитного сдвига линии ЯМР. Моделирование спектров с помощью программы “Simul” показало, что значения K_{ax} , K_{aniso} и η во всей области температур близки к нулю для всех линий L_0 , L_1 и L_2 . На рис. 5 представлены температурные зависимости магнитных сдвигов K_{iso} для линий L_0 , L_1 и L_2 в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. При $T > T_c$ она имеет вид $y = a + b/(T - c)$, где a , b , c — константы, т. е. содержит кюри-вейсовский вклад. Как было показано в работах [7, 8], в образце $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ имеется существенный структурный беспорядок. Видимо, по этой причине спектры ^{93}Nb гораздо более сильно уширены, чем в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$. Это

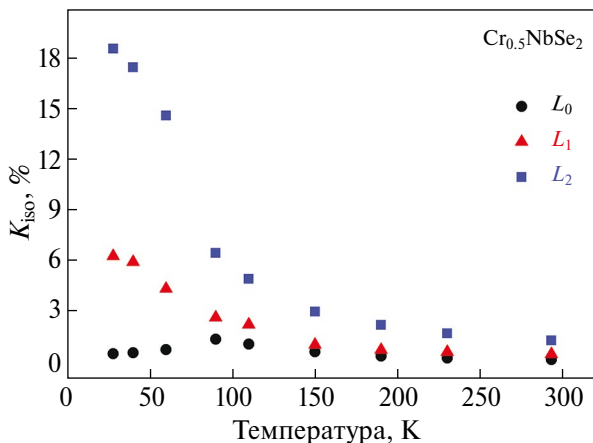


Рис. 5. Температурные зависимости магнитного сдвига K_{iso} линий ЯМР L_0 , L_1 и L_2 в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$.

приводит к тому, что погрешность определения сдвигов K_{iso} для каждой линии L_0 , L_1 и L_2 в области температур $T > T_c$ превышает диапазон изменения этих сдвигов. Поэтому мы в данной работе анализируем сдвиги линий ЯМР только для состава $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$.

В общем случае изотропный магнитный сдвиг линии ЯМР $K_{\text{iso}}(T)$ в магнитных переходных металлах можно записать в виде четырех наибольших вкладов [14]:

$$K_{\text{iso}}(T) = K_s^s + K_s^d + K_{\text{orb,iso}} + K_{s,\text{iso}}^{\text{CW}}(T). \quad (2)$$

Первый член K_s^s обусловлен контактным сверхтонким полем (СТП) H_c , создаваемым на ядре валентными s -электронами и пропорционален спиновой восприимчивости Паули χ_s^s ,

$K_s^s = \frac{H_c}{\mu_B} \chi_s^s$, которая, в свою очередь, определяется плотностью состояний s -электронов на уровне Ферми $\chi_s^s = 2\mu_B^2 N_s(E_F)$. Второе слагаемое в (2) — это вклад d -электронов проводимости в сдвиг. Он появляется вследствие поляризации d -электронами внутренних s -оболочек и также пропорционален спиновой восприимчивости свободных d -электронов $\chi_s^{p,d}$:

$$K_s^d = \frac{H_{\text{cp}}}{\mu_B} \chi_s^d = 2\mu_B H_{\text{cp}} N_d(E_F) (H_{\text{cp}} - \text{поле поляризации остова}).$$

Магнитные поля H_c и H_{cp} имеют разные знаки: $H_c > 0$, $H_{\text{cp}} < 0$, при этом, как правило, $|H_c| \gg |H_{\text{cp}}|$ [15]. Поскольку d зона более узкая и $N_d(E_F) \gg N_s(E_F)$, вклады $|K_s^s|$ и $|K_s^d|$ могут быть сравнимы по величине, а их сумма $K_s^s + K_s^d$ может принимать как положительное, так и отрицательное значения. Третий вклад, орбитальный $K_{\text{orb,iso}}$, в 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, четвертое слагаемое в (2) $K_{s,\text{iso}}^{\text{CW}}(T)$ обусловлено локализованными магнитными моментами (ЛММ) d -электронов хрома. Этот вклад индуцируется магнитным полем, наводимым на ядра ниобия от ЛММ соседних ионов Cr. Данный вклад можно записать в виде: $K_{s,\text{iso}}^{\text{CW}}(T) = \frac{H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{Cr}}(T)$, где H_{tr} — наведенное СТП от соседних ионов хрома. Оно определяется главным образом степенью перекрытия d -орбиталей хрома с орбиталями соседних ионов ниобия.

Строго говоря, второе слагаемое в (2) может также иметь температурную зависимость. Это является следствием узости d -зоны и, как следствие, заметной изменяемости функции $N_d(E_F)$ в узком диапазоне энергий [14]. Однако эта зависимость столь слаба, что на фоне сильной кюри-вейсовской зависимости четвертого слагаемого ею можно пренебречь. Таким образом, мы можем представить сдвиг $K_{iso}(T)$ в виде зависящей и независимой от температуры частей:

$$K_{iso}(T) = \frac{H_{tr}}{\mu_B} \chi_s^{Cr}(T) + K_0. \quad (3)$$

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

$$\chi(T) = \chi_s^{Cr}(T) + \chi_0. \quad (4)$$

Используя выражения (3) и (4), можно получить зависимость сдвига K_{iso} от χ с температурой в качестве параметра:

$$K_{iso}(T) = \frac{H_{tr}}{\mu_B} \chi(T) - \frac{H_{tr}}{\mu_B} \chi_0 + K_0. \quad (5)$$

Такие параметрические зависимости $K_{iso}(\chi)$ для линий L_0 , L_1 и L_2 представлены на рис. 6. Как видим, данные зависимости хорошо ложатся на прямые линии. Тогда СТП можно легко вычислить по тангенсам углов, образуемых этими линиями с осью абсцисс.

Значения СТП, наведенных от хрома на атомах ниобия Nb(0), Nb(1) и Nb(2), составляют соответственно $H_{tr}(0) = 3.1$ кЭ/μ_B, $H_{tr}(1) = 6.4$ кЭ/μ_B, $H_{tr}(2) = 13.0$ кЭ/μ_B. В интеркалированных халькогенидах Cr_xNbSe₂ каждый ион Cr окружен шестью ионами Se, образующими октаэдр (расстояние

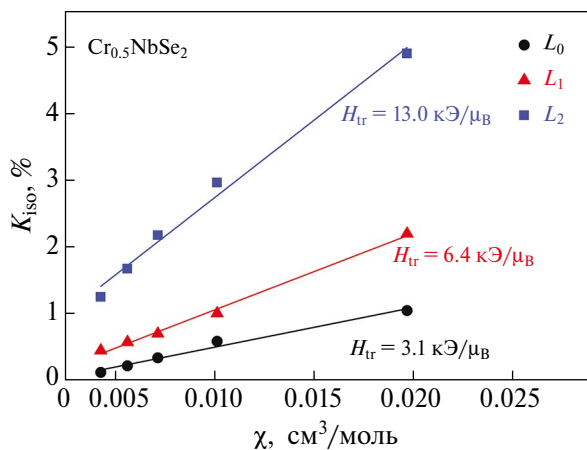


Рис. 6. Зависимости $K_{iso}(\chi)$ с температурой в качестве параметра, аппроксимированные прямыми линиями.

Cr–Se составляет 2.43 Å), и двумя ионами ниобия (расстояние Cr–Nb равно 3 Å). В таком CrSe₆–Nb₂ кластере локальная симметрия ближайшего окружения хрома будет уже не орторомбической O_h , а тригонально-призматической D_3 [16].

В этом случае кристаллическое поле расщепляет пятикратно вырожденные Cr 3d-состояния на одно состояние a_{1g} с симметрией z^2 и на два двукратно вырожденные состояния e'_g и e_g с симметрией x^2-y^2 , xz и xz , yz соответственно (рис. 7). Такому же расщеплению уровней подвергаются 4d-состояния ниобия, окруженного треугольной призмой из ионов селена. В нашей работе [7] было показано, что только половина 3d-электрона Cr в орбиталях a_{1g} и e_g вносят вклад в магнитный момент хрома в соединении Cr_{0.5}NbSe₂. В этом случае перекрытие 3d² орбиталей Cr с 4d² и 5s-орбиталей Nb может приводить к появлению вклада $K_{s,iso}^{CW}(T)$, изменяющегося в парамагнитном состоянии по закону Кюри-Вейса. Факт высокой степени такого перекрытия был подтвержден нами зонными расчетами в работе [8]. При этом перекрытие Cr 3d²-орбитали с Nb 4d²-орбиталью приводит к отрицательному наведенному СТП на ядрах Nb $H_{tr,cp} < 0$, а перекрытие Nb 4d²-орбиталей с 5s-оболочкой – к положительному $H_{tr,s} > 0$. Действительно, один электрон в 4d-оболочке создает поле поляризации остова $H_{cp} \approx -350$ кЭ/μ_B, а один электрон в 5s-орбитали – поле $H_s \approx 1200$ кЭ/μ_B [15]. Поскольку полученное нами суммарное поле H_{tr} положительно и мало, можно лишь утверждать, что дополнительная спиновая плотность, переносимая от ионов Cr к ионам Nb, распределяется между орбиталями 5s и 4d² в отношении примерно 1:3.5. Для позиций Nb(0) можно предположить, что СТП от атомов Cr наводится только через ионы Se, а для Nb(1) и Nb(2) посредством прямого перекрытия орбиталей ионов Cr и Nb. Причем соотношение полей $H_{tr}(0)$, $H_{tr}(1)$ и $H_{tr}(2)$ говорит о том, что появление ионов хрома вблизи ниобия, по-видимому, приводит к уменьшению взаимного перекрытия

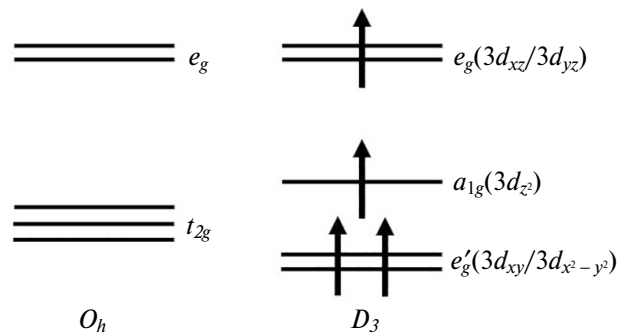


Рис. 7. Расщепление 3d-уровня Cr в кристаллическом поле.

орбиталей Nb и Se, понижая значение $H_{tr}(0)$ почти до нуля. Подобное уменьшение $H_{tr}(0)$, по-видимому, происходит также при переходе халькогенида $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ в магнитоупорядоченное состояние. Об этом свидетельствует уменьшение сдвига K_{iso} линии L_0 при $T < T_c$ (см. рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено ЯМР-исследование ди-халькогенидов Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) в парамагнитном состоянии при использовании в качестве ЯМР-зондов ядер ^{93}Nb . Анализ спектров ЯМР ^{93}Nb позволил обнаружить наличие в Cr_xNbSe_2 трех магнитно-неэквивалентных позиций ниобия Nb(0), Nb(1) и Nb(2), в ближайшем окружении которых находятся соответственно 0, 1 и 2 иона хрома. Для каждой из позиций Nb в Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) определены значения компонент тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля в месте расположения ядер ниобия.

Получено свидетельство формирования в $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ упорядочения позиций ионов хрома в плоскости ab в сверхструктуру $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$, в то время как в соединении $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ явных признаков формирования какой-либо сверхструктуры обнаружено не было. Показано наличие ненулевого положительного наведенного от $3d$ -электронов Cr СТП, что свидетельствует о значительном перекрытии $4d$ -, $5s$ -оболочек ионов ниобия и $3d$ -орбиталей хрома. Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в $\text{Cr}_{0.5}\text{NbSe}_2$ сделана оценка этих наведенных на ядра Nb(0), Nb(1) и Nb(2) сверхтонких полей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22–12–00220, <https://rscf.ru/project/22-12-00220/>, ИФМ УрО РАН). 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

1. Kaul A.B. Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications // J. Mater. Research. 2014. V. 29. P. 348–361.
2. Guillamon I., Suderow H., Vieira S., Cario L., Diener P., Rodiere P. Superconducting Density of States and Vortex Cores of 2H-NbS₂ // Phys. Rev. Letters. 2008. V. 101. P. 166407.
3. Parkin S.S.P., Friend R.H. 3d transition-metal intercalates of the niobium and tantalum dichalcogenides. I. Magnetic properties // Philosophical Magazine B. 1980. V. 41. Iss. 1. P. 65–93.
4. Cao Y., Huang Z., Yin Y., Xie H., Liu B., Wang W., Zhu C., Mandrus D., Wang L., Huang W. Overview and advances in a layered chiral helimagnet $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ // Mater. Today Advances. 2020. V. 7. P. 100080 (19 pp).
5. 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 Comp. 2020. V. 848. P. 156534 (11 pp.).
6. 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 Cr_xNbSe_2 from neutron diffraction // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 013903 (6 pp).
7. Ogloblichev V.V., Baranov N.V., Agzamova P.A., Gertov A.Yu., Nosova N.M., Piskunov Yu.V., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Sadykov A.F., Smolnikov A.G. Electronic states in ferromagnetic Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) studied by ^{53}Cr and ^{93}Nb NMR spectroscopy // Phys. Rev. B. 2021. V. 104. P. 245115 (10 pp).
8. Agzamova P., Ogloblichev V. Electronic Structure and Hyperfine Interactions in Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$) by DFT Studies // Appl. Magn. Resonance. 2023. V. 54. P. 439–448.
9. Геращенко А.П., Верховский С.В., Садыков А.Ф., Смольников А.Г., Пискунов Ю.В., Михалев К.Н. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ #2018663091. Simul 2018. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
10. Абрагам А. Ядерный магнетизм. Пер. с англ. Под ред. Г.В. Скроцкого. М.: Изд. иностр. лит., 1963. 551 с.
11. Hulliger F., Pobitschka E. On the magnetic behavior of new 2H NbS₂-type derivatives // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. Iss. 2. P. 117–119.
12. Voorhoeve J.M., van den Berg N., Robbins M. Intercalation of the niobium-diselenide layer structure by first-row transition metals // J. Solid State Chemistry. 1970. V. 1. Iss. 2. P. 134–137.
13. Куркин М.И., Туров Е.А. ЯМР в магнитоупорядоченных веществах и его применения. М.: Наука, 1990. 248 с.
14. Винтер Ж. Магнитный резонанс в металлах. Пер. с англ. Под ред. А.П. Степанова. М.: Мир, 1976. 288 с.
15. Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J. Metallic shifts in NMR-review of theory and comprehensive critical data compilation of metallic materials. 1. Review chapters NMR tables, evaluated knight-shifts in metals together with other solid-state and nuclear properties // Progress in Mater. Sci. 1977. V. 20. P. 1–378.
16. Mito M., Ohsumi H., Shishidou T., Kuroda F., Weinert M., Tsuruta K., Kotani Y., Nakamura T., Togawa Y., Kishine J., Kousaka Y., Akimitsu J., Inoue K. Observation of orbital angular momentum in the chiral magnet CrNb_3S_6 by soft x-ray magnetic circular dichroism // Phys. Review B. 2019. V. 99. P. 174439 (12 pp).