

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.621

МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВАНАДИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДЕ V_7Se_8

© 2025 г. Н. А. Уткин^{a, b}, М. Е. Кашникова^{a, b}, Ю. В. Пискунов^{a, *}, А. Г. Смольников^a,
В. В. Оглобличев^a, А. Ф. Садыков^a, А. П. Геращенко^a, Н. В. Селезнева^b, Н. В. Баранов^{a, b}

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

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

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

Поступила в редакцию 30.09.2024 г.

После доработки 20.11.2024 г.

Принята к публикации 02.12.2024 г.

Выполнено исследование структурных и магнитных свойств халькогенида V_7Se_8 с помощью рентгеновской дифрактометрии, измерений намагниченности и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^{51}V . Обнаружено упорядочение вакансий в катионных слоях ванадия с образованием суперструктуры 4С-типа. Оценено значение эффективного магнитного момента ионов ванадия, равное $\mu_{\text{эфф}} = 0.35 \mu_B$. Выявлены существенные локальные зарядовые и магнитные неоднородности соединения V_7Se_8 . Из температурных зависимостей магнитного сдвига линии ЯМР ^{51}V и восприимчивости $\chi(T)$ в V_7Se_8 оценена константа сверхтонкого взаимодействия в ионах ванадия. Совместный анализ данных по сдвигам линии ЯМР и скорости спин-решеточной релаксации ^{51}V показал, что $3d$ -электроны ванадия находятся в коллективизированном состоянии. В то же время с понижением температуры в системе V_7Se_8 развиваются антиферромагнитные корреляции между магнитными моментами ванадия в соседних слоях.

Ключевые слова: халькогениды переходных металлов, ядерный магнитный резонанс, спин-решеточная релаксация, сверхтонкие поля

DOI: 10.31857/S0015323025020017, **EDN:** AZLXRI

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенид ванадия V_7Se_8 относится к классу катион-дефицитных слоистых соединений M_7X_8 , где M — атом переходного металла, X — двухвалентный анион VI группы таблицы Менделеева S, Se, Te. Для этих соединений характерно наличие вакансий в катионных слоях, а также образование разных сверхструктур в результате упорядочения вакансий и M атомов в слоях. Вакансии в соединениях M_7X_8 со структурой типа $NiAs$ распределяются в каждом втором базисном слое атомов переходных металлов, что является основным принципом формирования этих сверхструктур (см. рис. 1).

Интерес к системам M_7X_8 обусловлен тем, что соединения этой группы халькогенидов Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 являются ферримагнетиками с высокими температурами Кюри 588–598 К [1, 2] и 450–483 К [3, 4] соответственно. Магнитные моменты железа в этих соединениях упорядочены ферромагнитно внутри слоев, а взаимодействие

между слоями является антиферромагнитным. Из-за наличия вакансий в каждом втором слое магнитные моменты не скомпенсированы полностью, что и приводит к существованию результирующей намагниченности и ферримагнетизму этих соединений [2, 5]. В попытках дальнейшего улучшения магнитных свойств Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 были проведены исследования влияния замещения железа атомами других $3d$ -элементов: титана, ванадия, хрома, марганца, кобальта и никеля.

В работе [6] проведено исследование влияния замещения железа в соединении Fe_7Se_8 от 3 до 10 ат. % атомами Ti, V, Cr, Mn, Co и Ni. Показано, что наличие даже небольшого количества атомов переходных металлов приводит к сильным изменениям магнитных свойств. Так, при замещении железа титаном или ванадием до 10 ат. % происходит понижение эффективного магнитного момента железа от 5.8 до 4 μ_B . Аналогичная тенденция наблюдается в поведении $\mu_{\text{эфф}}$ при замещении до 10 ат. % атомами кобальта или никеля. Замещение по катионной

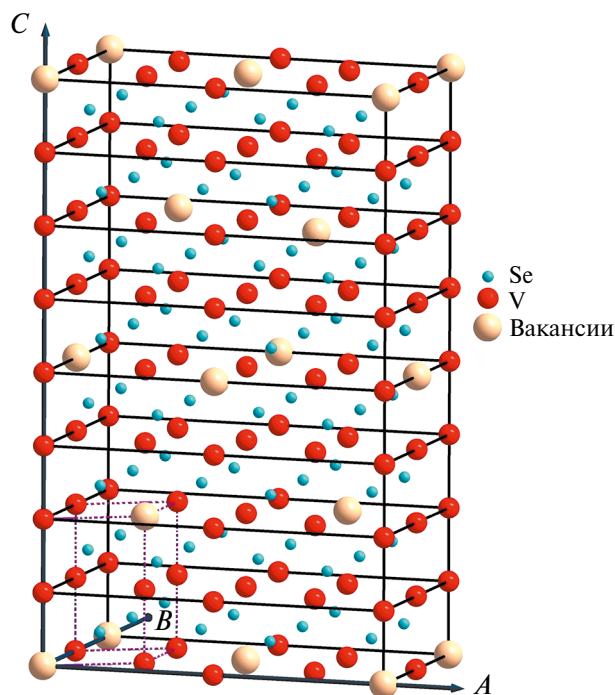


Рис. 1. Элементарная ячейка 4C-сверхструктуры соединения V_7Se_8 . Пунктирными линиями показана базисная элементарная ячейка.

подрешетке атомами хрома или марганца практически не влияет на магнитное состояние ионов железа. Анализ экспериментальных данных показал, что для объяснения изменения магнитного состояния в таких системах нельзя опираться ни на модель полностью локализованных моментов, ни на модель коллективизированных электронов [6].

Причина сильной концентрационной зависимости T_C и намагниченности в $Fe_{7-x}V_xSe_8$ до конца не выяснена. Непонятно, связана ли она с коллективизацией $3d$ -электронов ионов железа и/или с переходом ионов Fe из высокоспинового в низкоспиновое состояние из-за изменения кристаллического поля при изменении параметров решетки. Нельзя также исключить и того, что ионы ванадия, обладая малым моментом, выступают в качестве разбавителя магнитной подсистемы железа. Именно такая причина уменьшения T_C и намагниченности при замещении железа слабомagnetным кобальтом была обнаружена нами в $Fe_{7-x}Co_xSe_8$ в работах [7, 8]. Так или иначе, для выяснения магнитного состояния ионов ванадия необходимо исследовать состав с полным замещением ионов железа ванадием.

В данной работе нами было выполнено исследование структурных и магнитных свойств соединения V_7Se_8 посредством рентгенографии, ЯМР ^{51}V и измерения магнитной восприимчивости.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Поликристаллический образец V_7Se_8 был получен методом твердофазных реакций в вакуумированной кварцевой ампуле. Исходные материалы: ванадий (чистота 99.95 %), селен марки “особо чистый” (чистота 99.999 %). Ампулу медленно нагревали в печи со скоростью около $15^\circ C/час$ до температуры $800^\circ C$ с промежуточными выдержками при $200^\circ C$, $400^\circ C$ и $600^\circ C$ в течение суток при каждой температуре. Затем образец отжигали при температуре $800^\circ C$ в течение 2 недель. Далее следовали три гомогенизационных отжига (каждый в течение недели) в вакуумированной кварцевой ампуле при $750^\circ C$. Перед каждым отжигом образец перетирали и спрессовывали в таблетку. Такой способ позволил получить однородный однофазный материал.

Анализ фазового состава и исследование кристаллической структуры проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с использованием позиционно-чувствительного детектора LynxEye ($CuK\alpha_{1,2}$ -излучение). Экспериментальные и рассчитанные дифрактограммы соединения V_7Se_8 представлены на рис. 2. Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение V_7Se_8 имеет слоистую кристаллическую структуру типа NiAs, кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $F2/m$) с параметрами элементарной ячейки: $a = 12.463(4) \text{ \AA}$, $b = 7.079(4) \text{ \AA}$, $c = 23.900(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.961(3)^\circ$. Выяснено, что соединение V_7Se_8 обладает сверхструктурой 4C [$a_0 2\sqrt{3} \times 2a_0 \times 4c_0$], где a_0 и c_0 являются параметрами базовой гексагональной ячейки NiAs.

Полевые и температурные зависимости намагниченности V_7Se_8 измеряли на установке

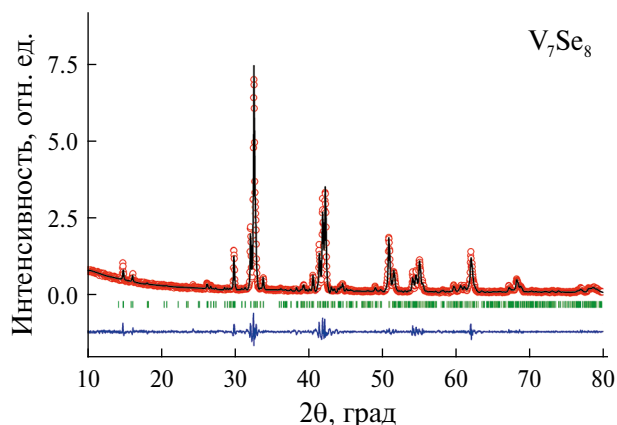


Рис. 2. Дифрактограмма соединения V_7Se_8 (пр. группа $F2/m$). Символы — наблюдаемые интенсивности, сплошная линия — расчет, внизу — разностная кривая между наблюдаемыми и рассчитанными интенсивностями. Штрихами показано положение рефлексов в структуре, описываемой пространственной группой $F2/m$.

MPMS SQUID XL7 (Quantum Design) в интервале температур от 2 К до 350 К в магнитных полях до 70 кЭ. ЯМР-измерения на ядрах ^{51}V выполнены 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}V получены с использованием стандартной методики спинового эха $p - t_{del} - 2p - t_{del} - echo$. Длительность первого импульса выбирали $p = 1$ мкс, мощность радиочастотного усилителя — $N = 300$ Вт. Задержка между импульсами $t_{del} = 20$ мкс. Спектры ЯМР на ядрах ^{51}V , представленные в работе, являются суммой фурье-преобразований *echo*-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Скорость ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} измеряли с использованием методики инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ V_7Se_8 в температурном интервале от 2 до 350 К представлена на рис. 3. На вставке для наглядности $\chi(T)$ в диапазоне $T = 75 - 350$ К показана в другом масштабе. Как видно из рисунка, зависимость $\chi(T)$ в исследуемом халькогените хорошо описывается законом Кюри–Вейса (сплошная линия на вставке рисунка):

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

где C — постоянная Кюри, θ — парамагнитная температура Кюри. Величина $\chi_0 = \chi_{dia} + \chi_p + \chi_{orb}$ представляет собой сумму независимых от температуры вкладов, определяемых, соответственно, диамагнетизмом заполненных электронных оболочек, парамагнетизмом свободных носителей заряда (парамагнетизм Паули) и частичным размораживанием орбитальных моментов $3d$ -электронов ванадия. Значение $\chi_0 = 5.14 \times 10^{-4}$ едм/Э·моль было найдено из экстраполяции зависимости χ от обратной температуры $1/T$ в область $1/T \rightarrow 0$, что соответствует $T \rightarrow \infty$ (см. вставку на рис. 4). На рис. 4 показана зависимость величины $\frac{1}{\chi - \chi_0} = \frac{1}{C}T - \frac{\theta}{C}$ от температуры. Аппроксимация этой зависимости прямой линией легко позволяет получить следующие значения $C = 0.0155$ едм К/Э·моль, $\theta = -1.5$ К. Из $C = \frac{N_A \mu_{эфф}^2}{3k_B}$ находим $\mu_{эфф} = 0.35 \mu_B$. Близкие данному значению эффективного

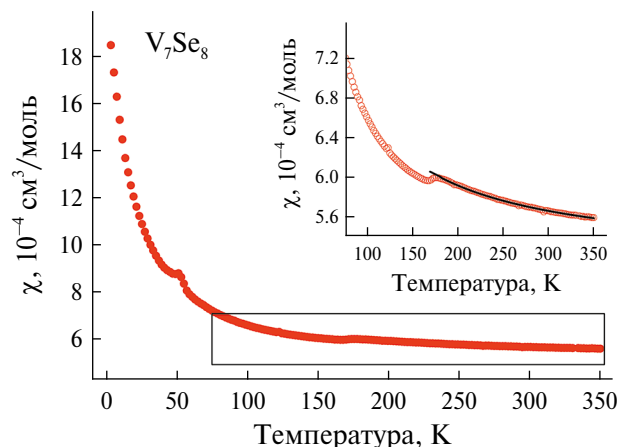


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в V_7Se_8 , измеренная во внешнем магнитном поле $H = 10$ кЭ. На вставке представлена зависимость $\chi(T)$ в диапазоне температур $T = 75 - 350$ К. Сплошная линия — результат аппроксимации экспериментальных данных выражением $\chi(T) = C/(T - \theta) + \chi_0$.

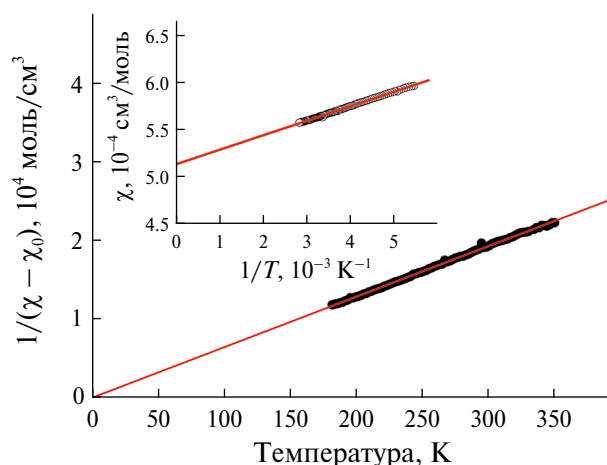


Рис. 4. Зависимость величины $1/(\chi - \chi_0)$ от температуры. Сплошная линия — аппроксимация данных прямой линией. На вставке зависимость магнитной восприимчивости от обратной температуры $1/T$.

момента величины $\mu_{эфф}^{Co} = 0.20 \mu_B$ и $\mu_{эфф}^{Co} = 0.36 \mu_B$ были ранее получены нами для ионов кобальта в соединениях Co_7Se_8 и $Fe_4Co_3Se_8$ соответственно [7, 8]. Как видно из рисунка, в температурной зависимости восприимчивости наблюдаются аномалии вблизи температур 50 К и 175 К. В работе [9] при этих же температурах наблюдали аномалии в поведении коэффициента линейного теплового расширения и электросопротивления в халькогените V_7Se_8 . Автор связал эти аномалии с возможными структурными фазовыми переходами в соединении, не конкретизируя, однако, детали данных переходов. Для того, чтобы точно и детально описать структуру соединений до

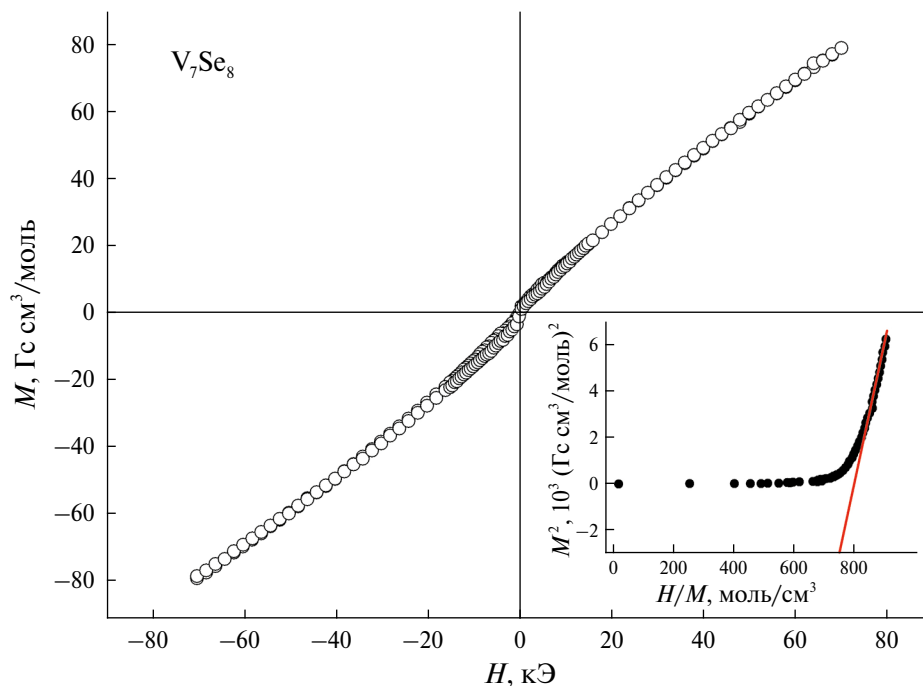


Рис. 5. Полевая зависимость намагниченности соединения V_7Se_8 при температуре 2 К. На вставке представлен график Белова–Аррота. Сплошная линия аппроксимирует высокополевую линейную часть зависимости.

и после перехода и выделить основные факторы, определяющие картину структурных изменений, необходимо провести эксперименты по низкотемпературной рентгенографии.

Рис. 5 демонстрирует полевую зависимость намагниченности образца V_7Se_8 , измеренную вплоть до $H = 70$ кЭ. Как видим, гистерезис практически отсутствует; небольшая спонтанная намагниченность, по-видимому, обусловлена присутствием примесной магнитной фазы в

образце, объем которой не превышает 1–2 %, поскольку не выявляется рентгеновской дифракцией. Таким образом, измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности свидетельствуют о том, что основная фаза образца V_7Se_8 в интервале температур от 2 К до 300 К является парамагнитной. Для определения возможной спонтанной намагниченности в основной фазе V_7Se_8 был использован метод Белова–Аррота. На вставке рис. 5 приведена зависимость квадрата намагниченности M^2 от величины отношения H/M . Экстраполяция прямолинейного высокополевого участка (показан линией на рисунке) этой зависимости к $H/M = 0$ приводит к явно отрицательному значению M^2 . Это говорит о том, что спонтанная намагниченность в нулевом поле в основной фазе V_7Se_8 отсутствует.

На рис. 6 представлен спектр ЯМР ядер ^{51}V в поликристаллическом образце V_7Se_8 , полученный при $T = 293$ К во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ. Ядро изотопа ^{51}V обладает спином $^{51}I = 7/2$ и электрическим квадрупольным моментом $e^{51}Q = -0.051 \cdot 10^{-24}$ см². В случае симметрии кристаллической решетки ниже кубической ЯМР-спектр ядер со спином $I = 7/2$ представляет собой набор из $2I = 7$ линий. Одна из линий соответствует центральному переходу ($m = -1/2 \leftrightarrow +1/2$), а 6 других – сателлитным переходам ($m = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), ($m = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$)

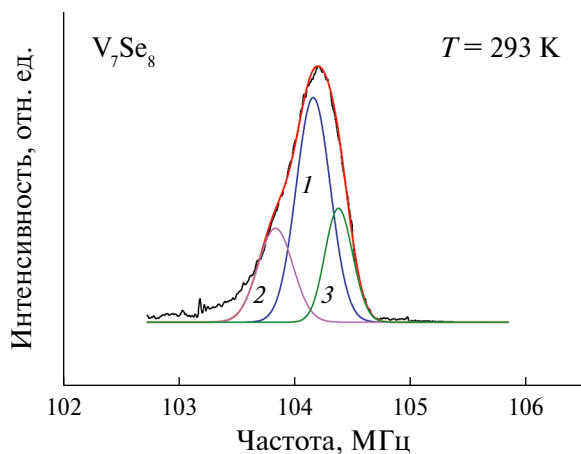


Рис. 6. Спектр ЯМР ядер ^{51}V в поликристаллическом образце V_7Se_8 в магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ при температуре $T = 293$ К и результат моделирования экспериментального спектра набором из трех резонансных линий 1–3.

и ($m = \pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$). В спектре на рис. 6 разрешенных сателлитных линий не наблюдается. Очевидно, это связано со значительным магнитным уширением спектра ЯМР ^{51}V , а также с малым значением квадрупольного момента $e^{51}Q$. В данной работе для расчета формы линий ЯМР использована специальная программа моделирования спектров “Simul” [10], 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)).

Моделирование спектров ^{51}V в V_7Se_8 показало, что полные экспериментальные спектры ЯМР могут быть описаны не менее чем тремя различными резонансными линиями, как это показано на рис. 6. Каждая такая линия, которые мы в порядке убывания интегральной интенсивности обозначили цифрами 1, 2, 3, характеризуется собственным магнитным сдвигом K_α . Невозможность описать экспериментальный спектр одной резонансной линией свидетельствует о наличии в V_7Se_8 кристаллографически и магнитно неэквивалентных позиций ванадия. Как упоминали ранее, в системе V_7Se_8 имеются вакансии в подрешетке ванадия. Их наличие может приводить к разнице в сдвигах K_α для отдельных групп ионов V , что и проявляется в различии соответствующих им резонансных линий. К сожалению, идентифицировать линии 1–3 по их интенсивностям без дополнительных исследований не представляется возможным. Тем не менее спектр ЯМР ^{51}V на рис. 6 однозначно свидетельствует о существенной локальной неоднородности, как зарядовой, так и магнитной, халькогенида V_7Se_8 .

При анализе спектров ЯМР в поликристаллических образцах часто удобно перейти от компонент K_α к изотропной $K_{iso} = 1/3(K_x + K_y + K_z)$, аксиальной $K_{ax} = 1/3(K_z - 1/2(K_x + K_y))$ и анизотропной $K_{aniso} = 1/2(K_y - K_x)$ частям тензора магнитного сдвига линии ЯМР. Моделирование спектров в программе “Simul” показало, что значения K_{ax} и K_{aniso} для линий 1–3 во всем диапазоне температур близки к нулю, а температурная эволюция K_{iso} для каждой из этих линий идентична. Поэтому на рис. 7 представлены данные $K_{iso}(T)$ только для наиболее интенсивной линии 1. Как видим, с понижением температуры сдвиг $K_{iso}(T)$ изменяется по закону Кюри–Вейса, повторяя температурную зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Однако при $T < 90$ К возникает расхождение в поведении $K_{iso}(T)$ и $\chi(T)$. В отличие от последней, сдвиг демонстрирует

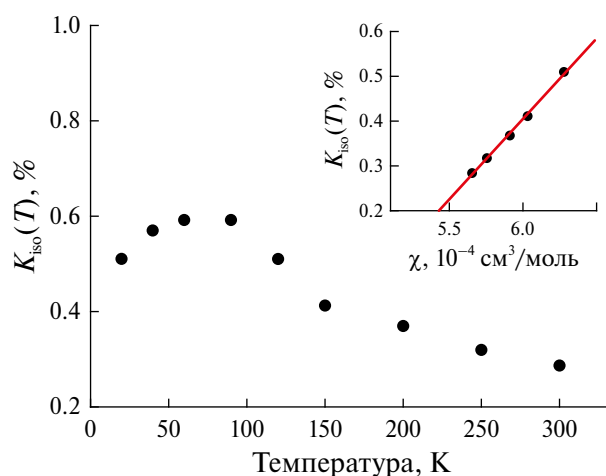


Рис. 7. Температурная зависимость магнитного сдвига ядер ^{51}V K_{iso} в V_7Se_8 ; во вставке показана зависимость $K_{iso}(\chi)$ с температурой в качестве параметра, аппроксимированная прямой линией.

куполообразную температурную зависимость с широким максимумом в области $T = 70$ К.

В общем случае изотропный магнитный сдвиг линии ЯМР на ядрах ^{51}V $K_{iso}(T)$ можно записать в виде суммы трех основных вкладов [11]:

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

Первое слагаемое в выражении (2) $K_s = \frac{H_c + H_{cp}}{\mu_B} \chi_s$ представляет собой вклад от электронов проводимости. Здесь H_c и H_{cp} — изотропные константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) контактного фермиевского и поляризации остова, соответственно. Контактный вклад в СТВ H_c обусловлен сверхтонким взаимодействием ядерного спина с валентными s -электронами. Он является положительным и существенен, как правило, в металлах. Слагаемое H_{cp} описывает сверхтонкое взаимодействие, обусловленное поляризацией неспаренными d -электронами заполненных s -оболочек иона. Этот вклад изотропен и, за редкими исключениями, отрицателен [12]. Величина χ_s — независимая от температуры паулиевская спиновая восприимчивость электронов проводимости. Второй вклад в сдвиг, орбитальный K_{orb} , обусловлен ван-флековским парамагнетизмом валентных d -электронов иона. Он возникает вследствие частичного размагничивания орбитального момента во внешнем магнитном поле, не зависит от температуры и является положительным. Третье слагаемое в (2) обусловлено локализованными магнитными моментами (ЛММ) d -электронов. ЛММ на ионах ванадия могут давать два вида вкладов в

сдвиг резонансной линии ядер ^{51}V . Первый — это вклад от собственных ЛММ ионов V, равный $K_{s,\text{iso}}^{\text{intr}}(T) = \frac{H_{\text{intr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{V}}(T)$, где H_{intr} — константа СТБ ядра ванадия с собственными электронами иона, $\chi_s^{\text{V}}(T)$ — кюри-вейсовская восприимчивость ЛММ на ионах V. Второй вклад обусловлен магнитным полем, наводимым на ядра ванадия от ЛММ соседних ионов V. Данный вклад можно записать в виде: $K_{s,\text{iso}}^{\text{tr}}(T) = \frac{H_{\text{tr}}}{\mu_B} \chi_s^{\text{V}}(T)$, где H_{tr} — константа наведенного СТБ с соседними ионами ванадия. Она определяется главным образом степенью перекрытия d - и s -орбиталей соседних ионов переходных металлов. Таким образом, мы можем представить сдвиг $K_{\text{iso}}(T)$ в виде зависящей и независимой от температуры частей:

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

Отметим, что термин локализованные магнитные моменты требует некоторого уточнения. Мы получили для эффективного магнитного момента иона ванадия значение $\mu_{\text{эфф}} = 0.35 \mu_B$. Это не означает, что $3d$ -электроны полностью локализованы. Они достаточно подвижны, чтобы за время измерения много раз перескочить с одного на другой узел решетки. При этом внутриатомное обменное взаимодействие поляризует эти коллективизированные электроны (подобно внешнему магнитному полю), приводя к возникновению нескомпенсированного магнитного момента иона. Температурная зависимость восприимчивости таких коллективизированных электронов обычно близка к кюри-вейсовской [13].

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

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

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

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

которая имеет форму прямой линии с тангенсом угла наклона, равным $\frac{H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}}}{\mu_B}$. Такая параметрическая зависимость $K_{\text{iso}}(\chi)$ представлена на вставке рис. 7.

Аппроксимируя данные параметрической зависимости $K_{\text{iso}}(\chi)$ прямой (5), находим значение суммарной константы

собственного и наведенного СТБ ядер ванадия $H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}} = 200(5) \text{ кЭ}/\mu_B$.

Известно, что один неспаренный электрон в $3d$ -оболочке переходного элемента создает на ядре изотропное поле поляризации остова $H_{\text{cp}} = -125 \text{ кЭ}$ [14], а в $4s$ -оболочке ванадия — контактное СТБ $H_{\text{c}} = 3400 \text{ кЭ}$ [15]. В нашем случае суммарная величина СТБ от коллективизированных электронов составляет $200(5) \text{ кЭ}/\mu_B$. Следовательно, мы должны предположить, что в ионах ванадия имеется существенная $4s$ – $3d$ -гибридизация и что спиновая поляризация передается между соседними ионами V (посредством наведенного СТБ H_{tr}) не только через $3d$ -, но и $4s$ -орбитали.

Как видно из рис. 3 и рис. 7, сдвиг $K_{\text{iso}}(T)$ и восприимчивость $\chi(T)$ ведут себя различным образом ниже $T = 90 \text{ К}$. Первый демонстрирует максимум вблизи $T = 70 \text{ К}$, а $\chi(T)$ имеет кюри-вейсовскую зависимость вплоть до $T = 2 \text{ К}$. Подобное различие может быть вызвано следующими причинами. Во-первых, наличие антиферромагнитных (АФ) корреляций ближнего порядка. Как уже упоминали во введении, в магнетике Fe_7Se_8 , имеющем ту же самую структуру типа NiAs , что и V_7Se_8 , магнитные моменты железа упорядочиваются ферромагнитно внутри каждого слоя, но антиферромагнитно по отношению к двум соседним слоям. Т. е. между слоями имеются сильные АФ-корреляции. При наличии таких корреляций в парамагнитном состоянии халькогенида V_7Se_8 может возникать взаимная компенсация внутрислойного и межслойного вкладов в наведенное СТБ H_{tr} . В итоге это поле, а следовательно и величина $K_{\text{iso}}(T)$, будет уменьшаться с понижением температуры. Подобный эффект мы наблюдали ранее в халькогениде $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ [8]. Казалось бы, при наличии АФ-корреляций также должна отклоняться от кюри-вейсовского поведения и магнитная восприимчивость, но этого не наблюдается. Дело в том, что магнитный сдвиг ЯМР пропорционален *однородному* вкладу в спиновую восприимчивость $\chi(q = 0)$. Молярная восприимчивость $\chi(T)$ может включать в себя и *неоднородные* по образцу слагаемые. К ним относятся вклады от различного рода примесей, а также магнитных или немагнитных кластеров, распределенных внутри исследуемого образца. По-видимому, с такого рода микрон неоднородностями мы имеем дело в образце V_7Se_8 . Они вносят существенный вклад в $\chi(T)$, особенно при низких температурах, но не в сдвиг линии ЯМР.

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации (СРР) T_1^{-1} ядерной намагниченности $M_z = \langle \gamma_n \hbar I_z(t) \rangle$ ионов ванадия

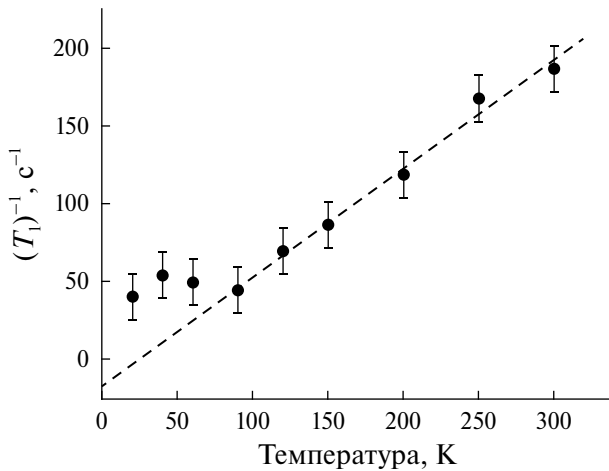


Рис. 8. Температурная зависимость скорости ядерной спин-решеточной релаксации T_1^{-1} . Штриховая линия — аппроксимация данных при $T \geq 90$ К прямой линией.

в соединении V_7Se_8 представлены на рис. 8. Спин-решеточная релаксация макроскопической ядерной намагниченности $M_z(t)$ к термодинамическому равновесному значению M_0 происходит за характерное время T_1 .

В приближении свободного электронного газа в металлах величина T_1^{-1} растет пропорционально температуре. При этом выполняется так называемое соотношение Корринги [16]:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_K = \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\right)^2 \frac{4\pi k_B}{\hbar} K_s^2 T, \quad (6)$$

где γ_e и γ_n — электронное и ядерное гиромагнитные отношения. Данное соотношение является следствием того, что релаксация и сдвиг в металле определяются соответственно флуктуирующей и статической частями локального магнитного поля, обусловленного сверхтонким взаимодействием ядер с электронами проводимости. Кроме того, в $3d$ -металлах может быть значительным так называемый орбитальный вклад в СРР $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{orb}$, вызываемый флуктуациями орбитальных токов d -электронов. В отличие от орбитального вклада в магнитный сдвиг слагаемое $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{orb}$ никак не связано с орбитальной восприимчивостью χ_{orb} и потому не может быть выражено через сдвиг K_{orb} . Этот вклад определяется непосредственно плотностью d -электронных состояний на уровне Ферми и так же, как $\left(\frac{1}{T_1}\right)_K$, пропорционален температуре [17]. Таким образом, в $3d$ -металлах температурная зависимость скорости СРР может иметь корринговский тип, т. е. $1/T_1 \propto T$. Флуктуации локальных магнитных

моментов также могут приводить к ядерной спин-решеточной релаксации. Данный вклад в парамагнитной области является независимым от температуры, $\left(\frac{1}{T_1}\right)_{lmm} = \text{const}$ [18].

Рис. 8 демонстрирует, что в V_7Se_8 в диапазоне температур 300–90 К скорость СРР $T_1^{-1}(T)$ ядерных моментов ванадия пропорциональна температуре, т. е. имеет коррингоподобный характер, что является дополнительным подтверждением того, что данное соединение, по крайней мере в этом диапазоне температур, — это паулиевский парамагнитный металл. Кроме того, экстраполяция зависимости $T_1^{-1}(T)$ в область низких температур приводит в рамках погрешности к нулевому значению скорости СРР. Это свидетельствует об отсутствии вклада от ЛММ и о том, что СРР ядерных магнитных моментов ванадия определяется в основном электронами проводимости.

Ниже 90 К температурная зависимость скорости СРР приобретает нелинейный куполообразный вид. Подобная температурная зависимость характерна для систем с АФ ближним порядком. В этом случае пик в $T_1^{-1}(T)$ возникает при температуре, при которой в спектре антиферромагнитно коррелированных флуктуаций появляется максимум на частоте ЯМР. Таким образом, результаты измерения СРР ядерных моментов ванадия также свидетельствуют, что ниже $T = 90$ К в халькогениде V_7Se_8 формируется ближний АФ-порядок, однако дальнего магнитного порядка не возникает вплоть до самых низких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование структурных и магнитных свойств соединения V_7Se_8 посредством рентгенографии, измерений намагниченности и использования ядерного магнитного резонанса ядер ^{51}V .

Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение V_7Se_8 обладает сверхструктурой $4C [a_0 2\sqrt{3} \times 2a_0 \times 4c_0]$, где a_0 и c_0 являются параметрами базовой гексагональной ячейки NiAs.

Обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ имеет аномалии в области температур $T = 175$ К и $T = 50$ К, которые свидетельствуют о возможных структурных фазовых переходах в V_7Se_8 при данных температурах. Выяснение типа этих переходов требует дополнительных исследований. Из температурной зависимости восприимчивости определено значение эффективного магнитного момента ионов ванадия $\mu_{эфф} = 0.35 \mu_B$. Столь малое значение момента свидетельствует о том, что $3d$ -электроны ванадия коллективизированы.

Анализ спектров ЯМР ^{51}V выявил существенную локальную неоднородность как зарядовую, так и магнитную, соединения V_7Se_8 . Из температурных зависимостей сдвига и восприимчивости в V_7Se_8 сделана оценка константы суммарного, собственного и наведенного сверхтонкого взаимодействия $H_{\text{intr}} + H_{\text{tr}} = 200(5)$ кЭ/ μ_{B} ядерных и электронных магнитных моментов ванадия. Обнаружена куполообразная температурная зависимость магнитного сдвига линии ЯМР ^{51}V при температурах ниже 90 К. Такое поведение сдвига указывает на возникновение сильных антиферромагнитных корреляций между магнитными моментами ванадия в соседних слоях при низких температурах.

О малом значении $\mu_{\text{эфф}}$ ионов ванадия косвенно свидетельствуют также данные по температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации ядерных моментов ^{51}V , которая демонстрирует коррингоподобное поведение и отсутствие вклада от локализованных магнитных моментов ионов ванадия при $T \geq 90$ К. Наличие же отклонения от корринговской температурной зависимости скорости ССР ниже 90 К указывает на наличие сильных АФ-корреляций в спектре спиновых флуктуаций халькогенида V_7Se_8 .

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

1. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // *Phase Transition*. 2005. V. 78. P. 547–567.
2. Powell A.V., Vaquero P., Knight K.S., Chapon L.C., Sanchez R.D. Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite Fe_7S_8 : a powder neutron diffraction study // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 014415.
3. Kawaminami M., Okazaki A. Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // *J. Phys. Soc. Japan*. 1967. V. 22. P. 925.
4. Andresen A.F., Leciejewicz J. A neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // *J. Phys.* 1964. V. 25. P. 574–578.
5. Kawaminami M., Okazaki A. Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 II // *J. Phys. Soc. Japan*. 1970. V. 29. P. 649–655.
6. Terzieff P. The paramagnetism of transition metal substituted Fe_7Se_8 // *J. Phys. Chem. Solids*. 1982. V. 43. P. 305–309.
7. Piskunov Yu.V., Ogloblichev V.V., Sadykov A.F., Akramov D.F., Smol'nikov A.G., Gerashchenko A.P., Selezneva N.V., Baranov N.V. Magnetic State of Layered Cobalt Chalcogenides Co_7Se_8 and Co_7Te_8 // *JETP Letters*. 2023. V. 117. P. 54–60.
8. Piskunov Yu.V., Ogloblichev V.V., Sadykov A.F., Akramov D.F., Smol'nikov A.G., Gerashchenko A.P., Selezneva N.V., Baranov N.V. Magnetic State of Cobalt in Layered Chalcogenide $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ // *Phys. Met. Metal.* 2024. V. 125. P. 12–19.
9. Хоссени У.А.Л. Влияние замещения железа ванадием на структуру и свойства системы $\text{Fe}_{7-y}\text{V}_y\text{Se}_8$ / Магистерская диссертация. Екатеринбург, 2017. 76 с.
10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ #2018663091. Simul 2018. А.П. Геращенко, С.В. Верховский, А.Ф. Садыков, А.Г. Смольников, Ю.В. Пискунов, К.Н. Михалев / Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 22.10.2018 г.
11. Винтер Ж. Магнитный резонанс в металлах: Пер. с англ. Под ред. А.П. Степанова. М.: Мир, 1976. 288 с.
12. Freeman A.J., Frankel R.R. Hyperfine Interactions. New York and London: Academic Press, 1967. 756 p.
13. Мория Т. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами: Пер. с англ. Под ред. А.В. Ведяева. М.: Мир, 1988. 288 с.
14. 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 Mater. Sci.* 1977. V. 20. P. 1–378.
15. Koh A.K., Miller D.J. Hyperfine coupling constants and atomic parameters for electron paramagnetic resonance data // *Atomic data and nuclear data tables*. 1985. V. 33. P. 235–253.
16. Korringa J. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals // *Physica*. 1950. V. 16. P. 601–610.
17. Obata Y. Nuclear Magnetic Relaxation in Transition Metals // *J. Phys. Soc. Japan*. 1963. V. 18. P. 1020–1024.
18. Moriya T. Nuclear Magnetic Relaxation in Antiferromagnetics // *Progress Theoret. Phys.* 1956. V. 16. P. 23–44.

MAGNETIC STATE OF VANADIUM IN CHALCOGENIDE V_7Se_8

**N. A. Utkin^{1,2}, M. E. Kashnikova^{1,2}, Yu. V. Piskunov^{1,*}, A. G. Smolnikov¹, V. V. Ogloblichev¹,
A. F. Sadykov¹, A. P. Gerashchenko¹, N. V. Selezneva², and N. V. Baranov^{1,2}**

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

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

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

The structural and magnetic properties of V_7Se_8 chalcogenide were studied using X-ray diffractometry, magnetic susceptibility measurements and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy on ^{51}V nuclei. The ordering of vacancies in vanadium cationic layers with the formation of a 4C-type superstructure was found. It is estimated that the effective magnetic moment of vanadium ions is $\mu_{\text{eff}} = 0.35 \mu_B$. A significant local charge and magnetic heterogeneity of the V_7Se_8 compound has been revealed. The hyperfine interaction constant in vanadium ions is estimated from the temperature dependences of the magnetic shift of the NMR ^{51}V line and the susceptibility $\chi(T)$ in V_7Se_8 . A joint analysis of the NMR line shift data and the spin-lattice relaxation rate of ^{51}V showed that the 3d-electrons of vanadium are in a itinerant state. At the same time, with decreasing temperature in the V_7Se_8 system, antiferromagnetic correlations are induced between the magnetic moments of vanadium in adjacent layers.

Keywords: transition metal chalcogenides, nuclear magnetic resonance, spin-lattice relaxation, hyperfine fields