

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.635

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СПИНОВОЙ И ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В ДИХАЛЬКОГЕНИДЕ $VSe_2$ ПО ДАННЫМ ЯМР $^{51}V$

© 2025 г. А. Г. Смольников<sup>а</sup>, Н. А. Уткин<sup>а, б, \*</sup>, М. Е. Кашникова<sup>а, б</sup>, Ю. В. Пискунов<sup>а</sup>,  
В. В. Оглобличев<sup>а</sup>, А. Ф. Садыков<sup>а</sup>, А. П. Геращенко<sup>а</sup>

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

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

\*e-mail: utkin\_imp@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2024 г.

После доработки 06.12.2024 г.

Принята к публикации 09.12.2024 г.

Выполнено исследование поликристаллического образца  $VSe_2$  с использованием методов магнитометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^{51}V$ . Из обработки спектров ЯМР, зарегистрированных в диапазоне температур от 10 К до 300 К, определены значения компонентов тензоров магнитного сдвига и градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядер ванадия. Обнаружено, что валентный вклад в ГЭП противоположно направлен решеточному вкладу. При температурах ниже  $T_0 \approx 110$  К линия ЯМР  $^{51}V$  испытывает значительное неоднородное уширение, что связано с переходом в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП). Из данных об уширении линии ЯМР  $^{51}V$  определены изменения квадрупольной частоты  $\nu_Q$ , являющейся характеристикой распределения зарядовой плотности вблизи ядер  $^{51}V$ . Совместный анализ температурных зависимостей сдвига линии ЯМР и магнитной восприимчивости позволил оценить сверхтонкие магнитные поля на ядрах ванадия в  $VSe_2$  в состоянии с ВЗП. Получена оценка разности спиновой поляризации различных  $3d$ -орбиталей иона V, которая соответствует плотности электронных состояний с энергией чуть ниже уровня Ферми.

**Ключевые слова:** волна зарядовой плотности, ЯМР-спектроскопия, зарядовое распределение, спиновое распределение, дихалькогенид

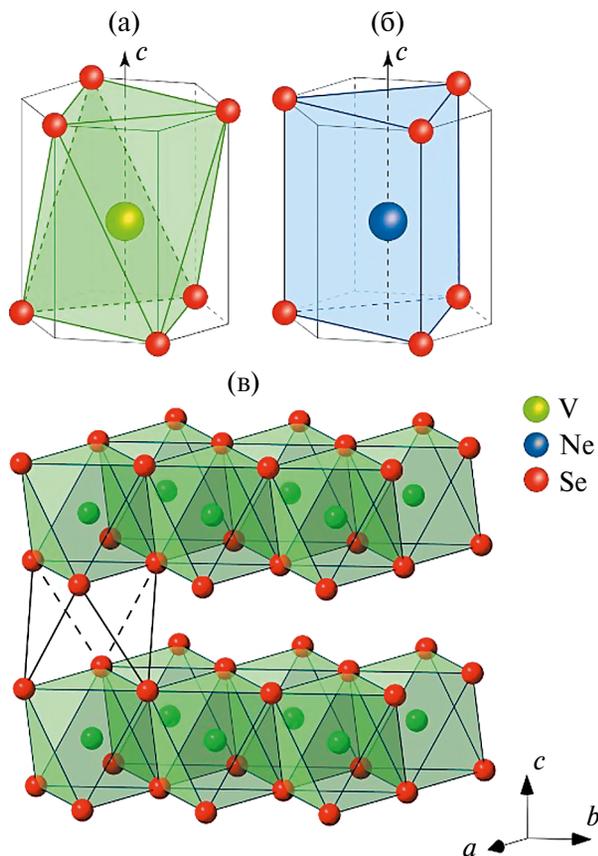
**DOI:** 10.31857/S0015323025020022, **EDN:** AZJTGQ

#### ВВЕДЕНИЕ

Разнообразие физических и химических свойств слоистых дихалькогенидов переходных металлов, совершенствование технологий синтеза образцов обуславливает рост внимания исследователей к данному классу соединений. Общим для всего класса является ярко выраженная квазидвумерная кристаллическая структура со слабой связью между трехслойными блоками  $X-M-X$  (где  $X$  – халькоген,  $M$  – металл). Рассматриваемые материалы обладают большим числом возможных структурных политипов [1]. В таких слоистых структурах атомы халькогена и металла образуют гексагональные плоскости, при этом у атомов металла возможно два типа окружения. В первом случае шесть атомов халькогена образуют октаэдр, а в другом – тригональную призму (рис. 1а, б) [2–4].

Кроме того, слабое межплоскостное взаимодействие допускает различные способы взаимного расположения структурных блоков  $MX_6$  в кристалле вдоль оси, перпендикулярной гексагональным слоям (ось  $c$  на рис. 1). В данной работе исследован образец  $VSe_2$  со структурой 1Т, представленной на рис. 1в, в которой триады из атомов селена двух соседних плоскостей образуют октаэдр.

Первоначально интерес к дихалькогенидам был обусловлен возможностью интеркаляции атомов в области между слоями основной матрицы и перспективой управления физическими свойствами материала. Современный интерес в большей степени связан с появлением технологий синтеза ультратонких и даже монослойных образцов [5–7]. В этом смысле  $VSe_2$  не является исключением [8, 9]. Все более серьезные требования к миниатюризации устройств в



**Рис. 1.** Два типа окружения атомов металла атомами халькогена на примере: (а)  $VSe_2$  — октаэдрическое и (б)  $NbSe_2$  — тригонально-призматическое; (в) фрагмент кристаллической структуры  $VSe_2$ .

современных спинтроники, микроэлектронике, оптике и сенсорной технике приводят к необходимости поиска функциональных материалов толщиной в один или несколько атомных слоев. Так, дихалькогениды переходных металлов могут рассматриваться как альтернатива функциональным материалам на основе графена.

Дихалькогенид ванадия  $VSe_2$  является одним из самых ярких представителей соединений своего класса, которому на сегодняшний день посвящено большое количество и экспериментальных, и теоретических работ [8–14]. Причиной неугасающего с 70-х годов интереса является четко установленное наличие в  $VSe_2$  состояния с волнами зарядовой плотности (ВЗП) [11–14], а также недавнее обнаружение ферромагнетизма в монослойных образцах в области комнатных температур [8–10]. Одними из наиболее точных методов исследования состояний с ВЗП являются методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ядра, обладающие ядерным спином  $I > 1/2$  и квадрупольным моментом  $eQ$ , являются естественными зондами, позволяющими детектировать зарядовое упорядочение вблизи ядра

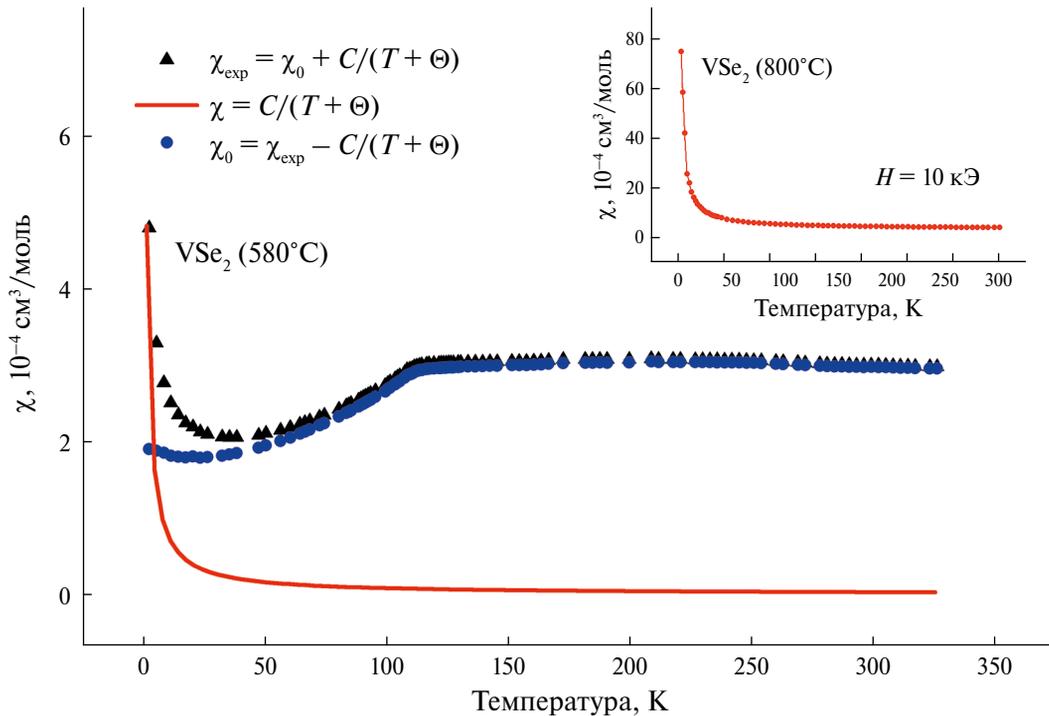
через взаимодействие квадрупольного момента с градиентом электрического поля (ГЭП). Такими ядрами-зондами в  $VSe_2$  являются ядра  $^{51}V$ , которые обладают спином  $^{51}I = 7/2$  и квадрупольным моментом  $e^{51}Q = -0.0515 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ , что позволяет исследовать локальные электрические и магнитные поля на их позициях в  $VSe_2$  в центре октаэдра из атомов селена.

Соединение  $VSe_2$  уже исследовали методами ЯМР на ядрах  $^{51}V$  [14, 16–18]. Одним из важных выводов ранних работ стало обнаружение несоизмеримости ВЗП. Однако в литературе нами не были найдены подробные температурные зависимости формы спектральных линий ЯМР на ядрах  $^{51}V$ , полученных на поликристалле  $VSe_2$ . Кроме того, формы спектральных линий, полученные на монокристалле, анализировали на предмет изменений зарядового порядка без учета возможных изменений спиновых плотностей в кристалле.

Спектр, полученный на порошке, в отличие от монокристалла дает информацию о локальных магнитных и зарядовых плотностях в твердом теле с учетом всех возможных направлений магнитного поля относительно осей кристалла. Современные способы получения и обработки экспериментальных данных, в сравнении с 80-ми годами, позволяют анализировать сложные спектральные линии, в том числе линии в образцах с несоизмеримым порядком [19–21]. Кроме того, на сегодняшний день в литературе имеются подробные данные расчетов плотности электронных состояний из первых принципов как для  $VSe_2$  [10, 22, 23], так и для других дихалькогенидов [24], что упрощает интерпретацию данных ЯМР.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследований  $VSe_2$ , полученные в разных работах, зачастую расходятся, в частности значения магнитной восприимчивости, а также величины вектора ВЗП не совпадают [12, 13]. Одной из причин таких разногласий может быть различие в стехиометрии используемых в работах образцов, что связано с широкой областью гомогенности диселенида ванадия ( $VSe_{1.62} - VSe_{1.97}$ ) и сильной зависимостью состава соединения от температуры синтеза. Различия при использовании разных условий синтеза могут быть связаны с тем, что отжиг при повышенной температуре приводит к самоинтеркаляции  $VSe_2$  атомами ванадия. В этом случае продукт синтеза описывается формулой  $V_xV_{1-y}Se_2$ , где  $x$  — атомы V, интеркалированные между трехслойными блоками Se–V–Se,  $y$  — вакансии в ванадиевом слое. Подробно методы синтеза и



**Рис. 2.** Зависимость магнитной восприимчивости образца  $\text{VSe}_2$ , синтезированного при  $580^\circ\text{C}$ , от температуры и аппроксимация низкотемпературной части данных зависимостью Кюри–Вейсса. На вставке – данные по восприимчивости образца  $\text{VSe}_2$ , синтезированного при  $800^\circ\text{C}$ .

аттестации исследованных образцов приведены в работе [25].

Различие в свойствах образцов  $\text{VSe}_2$ , полученных при разных условиях, ярко проявляется в поведении магнитной восприимчивости (рис. 2). Исследования восприимчивости образцов выполняли на установке MPMS (Quantum Design, USA) в интервале температур от 2 К до 330 К.

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 [14, 17, 26]. При низких температурах данные магнитометрии на обоих образцах демонстрируют наличие кюри–вейсовского вклада в магнитную восприимчивость. В образце  $\text{VSe}_2$  ( $800^\circ\text{C}$ ) этот вклад является преобладающим. Подобную разницу в поведении восприимчивости можно объяснить разницей в степени самоинтеркаляции образцов и наличием ионов ванадия с локализованным магнитным моментом [26]. В этом случае образец  $\text{VSe}_2$  ( $580^\circ\text{C}$ ) обладает более высокой стехиометрией, в котором вклад от дефектов самоинтеркаляции в общую магнитную восприимчивость проявляется при температуре ниже 25 К. Таким образом, условия синтеза значительно влияют на состав

получаемых материалов и, как следствие, на их физические свойства. В данной работе исследовали образец  $\text{VSe}_2$ , синтезированный при  $580^\circ\text{C}$  с оценкой концентрации межслоевых ионов ванадия в 0.1%. Для образца, синтезированного при температуре  $800^\circ\text{C}$ , аналогичная оценка концентрации самоинтеркалированных ионов ванадия составляет 2%.

Измерения ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  проводили на импульсном спектрометре во внешнем магнитном поле  $H_0 = 92.8$  кЭ в диапазоне температур от 10 до 300 К. ЯМР-спектры 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 *echo*-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом  $\Delta\nu = 100$  кГц. Для моделирования спектров ЯМР использована оригинальная программа “Simul” [27], позволяющая численно рассчитывать форму линии на основе полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеемановского и квадрупольного вкладов. Сдвиги линий ЯМР на ядре  $^{51}\text{V}$ ,  $K = (\nu - \nu_0) \times 100/\nu_0$ , определяли относительно  $\nu_0 = ^{51}\gamma/2\pi \cdot H_0$ , где  $^{51}\gamma$  – гиромагнитное отношение ядра  $^{51}\text{V}$ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Зарядовое распределение*

Спектр ЯМР ядер  $^{51}\text{V}$ , полученный на поликристаллическом образце  $\text{VSe}_2$  при температуре  $T = 116 \text{ K}$  во внешнем магнитном поле  $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$ , представлен на рис. 3.

Спектр представляет собой набор из  $2I = 7$  линий, одна из которых соответствует центральному переходу  $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ , а шесть других – спутными переходами  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ ,  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . Такая структура спектра обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядра с ГЭП, создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением [28, 29]. Как видно из рисунка, экспериментальный спектр удовлетворительно описывается одной линией с одним набором параметров, что свидетельствует об эквивалентности всех позиций ядер ванадия в структуре. Отдельно наблюдаемый пик очень малой интенсивности на частоте 102.95 МГц соответствует резонансной частоте ядер  $^{27}\text{Al}$ , по-видимому, содержащемуся в держателе образца в ЯМР-датчике.

Учитывая малую концентрацию дефектов самоинтеркалия, можно сделать вывод о том, что ЯМР-эксперимент дает информацию о состоянии ионов ванадия в основной матрице  $\text{VSe}_2$ . Частота ЯМР для спутников в первом порядке теории возмущений определяется следующим образом [30]:

$$\nu_{m \leftrightarrow m-1} = \nu_0 + \frac{\nu_Q}{2} \left( m - \frac{1}{2} \right) \times \left( 3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cdot \cos 2\phi \right), \quad (1)$$

где  $\nu_0$  – частота линии центрального перехода,  $\nu_Q = 3e^2qQ/2I(2I - 1)h$  – квадрупольная частота,  $m$  – магнитное квантовое число,  $\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz}$  – параметр асимметрии, углы  $\phi$  и  $\theta$  определяют направление внешнего магнитного поля относительно главных осей тензора ГЭП. Следует отметить, что спектры моделировали с учетом и более высоких порядков приближения теории возмущения [30]. Согласно исследованиям, выполненным на монокристаллических образцах [15, 17], главная ось тензора ГЭП совпадает с осью  $c$  кристалла. Принимая это во внимание, используемая для обработки теоретическая кривая на рис. 3 была построена со следующими параметрами аппроксимации:  $\nu_0 = 370 \text{ кГц}$ ,  $\eta = 0$ . Полученные данные хорошо согласуются с ранее полученными в работах [14, 15, 17], что является дополнительным свидетельством верности определения направления главных осей тензора относительно осей кристалла и аксиальной симметрии ГЭП.

Уширение линий центрального перехода и спутников соответствует гауссовой функции со сравнительно небольшим и, что более важно, одинаковым значением на середине интенсивности  $\Delta\nu \approx 20 \text{ кГц}$ .

На рис. 4 представлены температурные изменения формы спектральных линий ЯМР  $^{51}\text{V}$ , зарегистрированных в диапазоне от 10 до 300 К.

При температурах выше температуры перехода образца в состояние с ВЗП ( $T_0 \approx 110 \text{ K}$ ) каких-либо существенных изменений в форме спектра не происходит. Линия остается преимущественно симметричной относительно центрального перехода. При температурах ниже  $T_0$  наблюдается заметное уширение и усложнение спектров. Спектры становятся асимметричными относительно линии центрального перехода, сдвигаясь в область более высоких частот.

На рис. 5 представлен спектр, зарегистрированный при температуре  $T = 10 \text{ K}$ , и его моделирование теоретической кривой.

Для всех спектров, полученных ниже  $T_0$ , наблюдается заметная разница в уширении линии центрального перехода ( $\Delta\nu_{\text{ct}}$ ) и спутников ( $\Delta\nu_{\text{sat}}^m$ ), что свидетельствует о значительной неоднородности зарядового распределения вблизи ядер ванадия в исследуемом образце. Очевидно, что

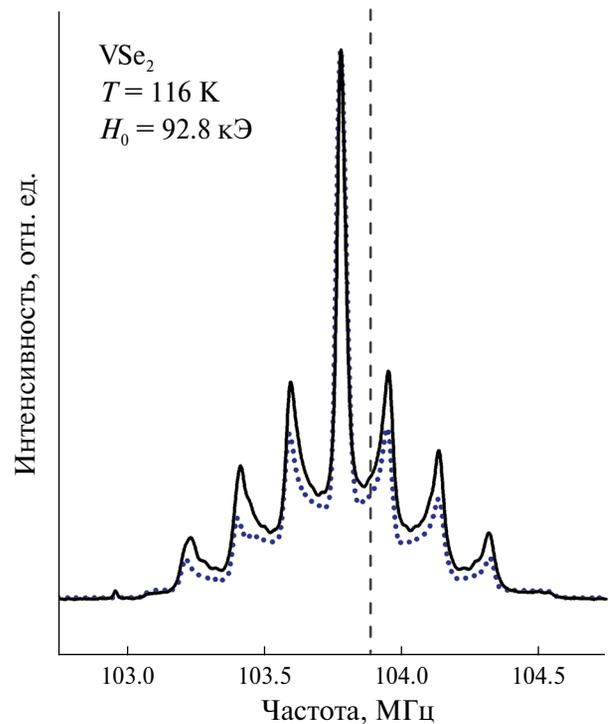


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{51}\text{V}$ , измеренный при температуре  $T = 116 \text{ K}$  во внешнем магнитном поле  $H_0 = 92.8 \text{ кЭ}$ . Синяя пунктирная линия – результат моделирования спектра теоретической кривой. Штриховая линия указывает на частоту, соответствующую нулевому сдвигу.

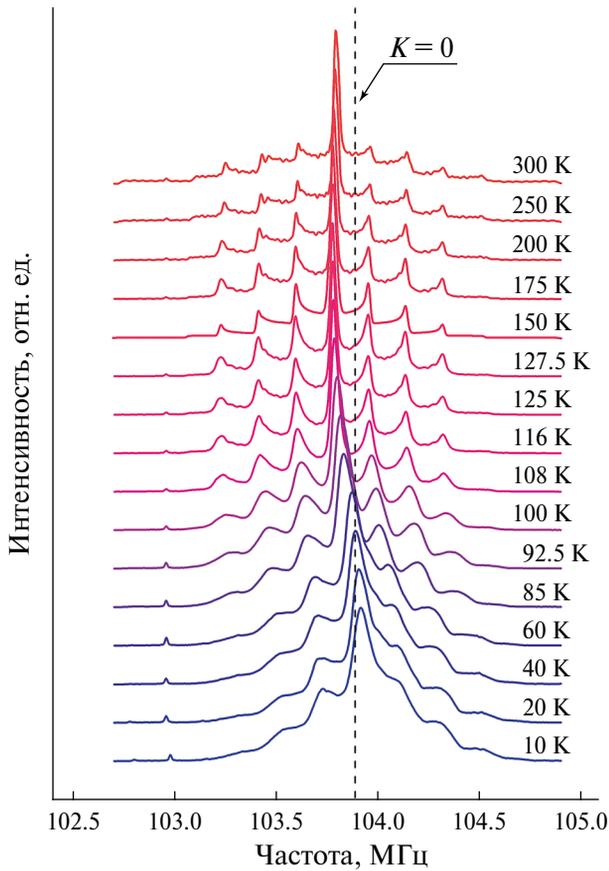


Рис. 4. Спектры ЯМР <sup>51</sup>V, полученные в температурном диапазоне от 10 до 300 К.

возникающая зарядовая неоднородность связана с ВЗП, формирующимися в VSe<sub>2</sub> ниже T<sub>0</sub>, и их вкладом в квадрупольную частоту (Δv<sub>Q</sub>). Важно отметить, что этот дополнительный вклад будет оказывать различное влияние на уширение различных пар сателлитов. Действительно, при учете в выражении (1) возможного распределения в виде (v<sub>Q</sub> ± Δv<sub>Q</sub>) перед дополнительным слагаемым будут возникать множители 3, 2, 1, 0, 1, 2, 3 в соответствии со значениями m: 7/2 ↔ 5/2, 3/2 ↔ 1/2, -1/2 ↔ -3/2, -5/2 ↔ -7/2, что отражается в спектрах ЯМР (рис. 5) [29]. Экспериментальные спектры обрабатывали путем суммирования вкладов центрального перехода и отдельных пар сателлитов. Линия центрального перехода в первом приближении не испытывает дополнительного уширения, связанного с зарядовой неоднородностью, что позволяет разделить магнитный и зарядовый вклады. Квадрупольное уширение линии Δv<sub>Q</sub> в состоянии с ВЗП:

$$\Delta v_Q = \frac{2(\Delta v_{sat}^m - \Delta v_{ct})}{m - \frac{1}{2}} = 60 \text{ кГц.} \quad (2)$$

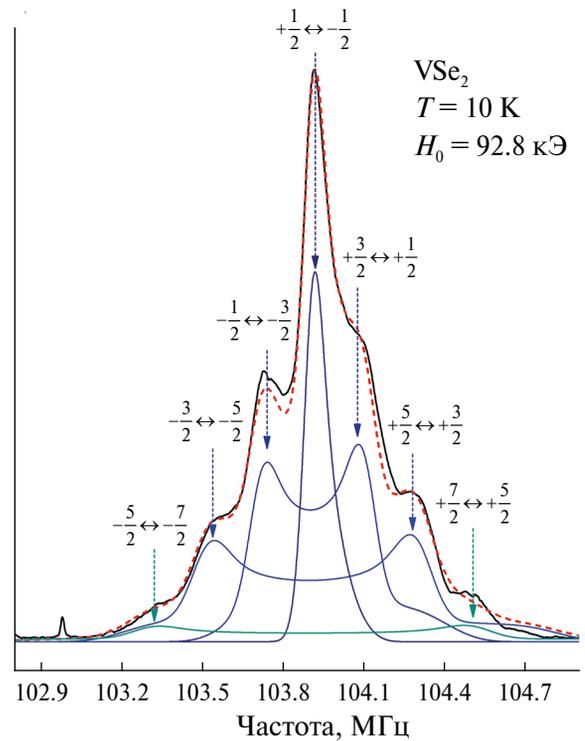


Рис. 5. Спектр ЯМР <sup>51</sup>V и его моделирование теоретической кривой.

На рис. 6 представлена зависимость квадрупольной частоты от температуры, полученная из анализа спектров, приведенных на рис. 4.

Из рисунка видно, что при понижении температуры от 300 до 100 К квадрупольная частота испытывает небольшой монотонный рост. Подобные зависимости квадрупольной частоты

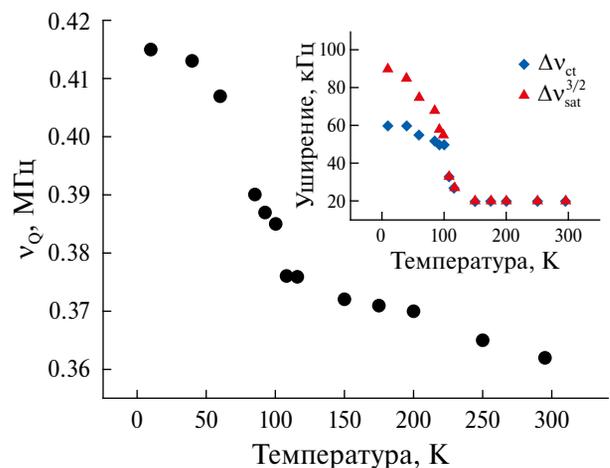


Рис. 6. Температурная зависимость квадрупольной частоты, полученная из анализа спектральных линий. На вставке представлена температурная зависимость уширения линий центрального перехода и первой пары сателлитов (Δv<sub>sat</sub><sup>3/2</sup>).

наблюдали в работах [31–33] и связывали такое поведение с уменьшением тепловых флуктуаций атомов и атомных расстояний. Большой интерес представляет низкотемпературная часть, соответствующая состоянию образца с ВЗП. На зависимости наблюдается резкий рост частоты при понижении температуры, указывая на существенные изменения в локальном зарядовом окружении ядер ванадия. Поскольку ГЭП на ядре в общем случае определяется векторной суммой валентного и решеточного вкладов  $((1 - \gamma_\infty)\mathbf{q}_c + (1 - R)\mathbf{q}_v)$ , результат требует дополнительного анализа.

Решеточный вклад в ГЭП  $\mathbf{q}_c$  при известных параметрах кристаллической решетки может быть рассчитан относительно просто [34]. По нашим оценкам в  $VSe_2$  на ядрах  $^{51}V$  он соответствует  $^{51}v_Q^c \approx 1 \text{ МГц}$  (со значением коэффициента антиэкранирования  $\gamma_\infty = -9.08$  [35]). Учитывая сравнительно малый квадрупольный момент ядер  $^{51}V$ , полученное значение  $^{51}v_Q^c$  достаточно велико, что, однако, ожидаемо для кристалла с ярко выраженной  $2D$ -симметрией. Решеточный вклад в ГЭП на ядрах  $^{51}V$  формируется в основном подрешеткой из положительных ионов ванадия, поскольку отрицательные ионы селена формируют октаэдры со сравнительно небольшим градиентом поля в центре (рис. 1). Значение  $^{51}v_Q^c$  более чем вдвое превосходит значение  $v_Q$ , полученное в эксперименте, что четко указывает на то, что  $\mathbf{q}_v$  и  $\mathbf{q}_c$  в структуре  $VSe_2$  имеют противоположные направления. Ион  $V^{+4}$  имеет один валентный электрон, который в общем случае может находиться в  $4s$ - или  $3d$ -состоянии. Электрон, находящийся на сферически симметричной  $4s$ -орбитали, не создает ГЭП на ядре, причиной возникновения  $\mathbf{q}_v$  является электронная плотность на  $3d$ -орбитали.

Нами была произведена оценка возможного валентного вклада на ядре  $^{51}V$ , создаваемого одним электроном в  $3d$ -состоянии, подобно тому, как это было выполнено в работе [36] с  $\langle r^{-3} \rangle = 3.67$  отн.ед., соответствующего иону  $V$  [37]:

$$^{51}v_{3d}^v = \frac{4}{7} \frac{3e^2 q \langle r^{-3} \rangle}{h \cdot 2I(2I - 1)} = 1.82 \text{ МГц.} \quad (3)$$

Следует отметить, что приведенные оценки весьма приблизительные, однако дают представление о возможном соотношении валентного и решеточного вкладов на ядрах  $^{51}V$  в  $VSe_2$ . Хорошо известно, что исследуемый образец обладает металлической проводимостью [14, 25, 38], при этом по данным расчетов из первых принципов [10] вблизи уровня Ферми могут находиться  $3d$ -электроны во всех пяти возможных

орбитальных состояниях. При этом локальное окружение атома  $V$  может приводить к тригонально-антипризматическому расщеплению кристаллического поля с осью квантования  $z$ , направленной вдоль оси  $c$  кристалла. На это указывают в том числе полученные нами данные о сдвиге линии, представленные в следующем разделе. Таким образом, исходя из наших оценок, можно предполагать, что наблюдаемое в эксперименте значение  $v_Q$  наиболее вероятно возникает в результате преобладания решеточного вклада над валентным  $v_Q = ^{51}v_Q^c - ^{51}v_Q^v$ , со значением  $^{51}v_Q^v \approx 0.46 \text{ МГц}$ , а переход  $VSe_2$  в состояние с ВЗП сопровождается уменьшением валентного вклада в ГЭП (рис. 6). Исходя из этого, можно получить разность заселенности  $3d$ -орбиталей ионов ванадия:

$$\begin{aligned} (n_{x^2-y^2} + n_{xy}) - \left( n_z^2 + \frac{1}{2}n_{xz} + \frac{1}{2}n_{yz} \right) = \\ = \frac{^{51}v_Q^v}{^{51}v_{3d}^v (1 - R)}. \end{aligned} \quad (4)$$

С учетом возможных значений коэффициента экранирования валентного вклада  $|R| \leq 0.2$  [29] разность заселенностей в выражении (4) может принимать значения от 0.25 до 0.39. Вместе с тем изменение валентного вклада (рис. 6) свидетельствует о перераспределении электронной плотности при переходе в состояние с ВЗП.

На вставке рис. 6 приведены температурные зависимости уширения линий центрального перехода и первой пары сателлитов. Из рисунка видно, что при температуре, соответствующей переходу в состояние с ВЗП, уширение испытывают обе линии. Как уже отмечали, зарядовые неоднородности в первом порядке теории возмущений не могут повлиять на ширину линии центрального перехода. Уширение линии центрального перехода связано с появлением при переходе в состояние с ВЗП распределения по кристаллу локального магнитного поля. Причиной появления дополнительных локальных магнитных полей могут быть изменения спиновых плотностей вблизи ядра-зонда.

Зарядовые и спиновые степени свободы в кристалле естественным образом связаны, поскольку являются характеристикой единой электронной системы. Информация о пространственном распределении спиновых плотностей в кристалле  $VSe_2$  может быть получена из анализа сдвигов линий ЯМР  $^{51}V$ .

#### Спиновое распределение

На рис. 4 видно, что спектральная линия ЯМР  $^{51}V$ , помимо описанных выше изменений

при приближении к температурам, соответствующим переходу образца в состояние с ВЗП, смещается в область более высоких частот. При наиболее низких температурах ( $T < 40$  К) пик, соответствующий в спектре центральному переходу, сдвигается в область частот со значением  $K > 0$ . При анализе сдвигов линий ЯМР в поликристаллических образцах чаще всего используют компоненты тензора магнитного сдвига в главных осях тензора ГЭП, представленные как  $K_{\text{iso}}$ ,  $K_{\text{ax}}$ ,  $K_{\text{ani}}$  — изотропный, аксиальный и анизотропный соответственно, которые связаны с декартовыми компонентами известными выражениями [39]:

$$\begin{aligned} K_{\text{iso}} &= \frac{1}{3}(K_{zz} + K_{xx} + K_{yy}), \\ K_{\text{ax}} &= \frac{1}{3}\left(K_{zz} - \frac{1}{2}(K_{xx} + K_{yy})\right), \\ K_{\text{ani}} &= \frac{1}{2}(K_{xx} - K_{yy}). \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 7 представлена температурная зависимость сдвигов линии  $K_{\text{iso}}$ ,  $K_{\text{ax}}$ , полученная из анализа спектров на рис. 4. Значение  $K_{\text{ani}}$  осталось равным нулю при обработке каждого из спектров.

Из рисунка видно, что сдвиг линии имеет отрицательную изотропную и положительную аксиальную компоненты при температурах выше температуры перехода  $T_0$ . Из рисунка также видно, что поведение сдвигов повторяет поведение магнитной восприимчивости  $\chi_0(T)$ , представленной на рис. 2 и полученной путем вычитания из экспериментальных данных вклада, соответствующего закону Кюри–Вейса. Отсутствие резких изменений в сдвиге линии ниже 25 К является дополнительным свидетельством того, что резкий

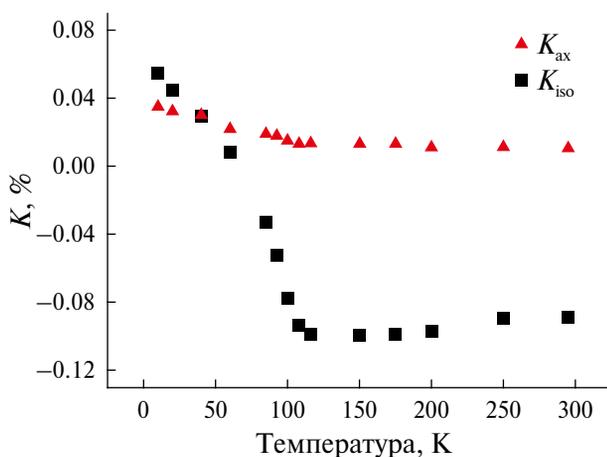


Рис. 7. Температурные зависимости изотропной  $K_{\text{iso}}$  и аксиальной  $K_{\text{ax}}$  компонент тензора магнитного сдвига линии ЯМР  $^{51}\text{V}$ .

рост магнитной восприимчивости в низкотемпературной области (рис. 2) может быть связан с парамагнитными примесями в малой концентрации, в качестве которых могут выступать дефекты самоинтеркаляции из атомов ванадия. Пропорциональность сдвигов и магнитной восприимчивости подтверждается линейными зависимостями  $K_{\text{iso}}(\chi_0)$ ,  $K_{\text{ax}}(\chi_0)$ , представленными на рис. 8. Магнитная восприимчивость (рис. 2) после учета парамагнитного вклада дефектов будет определяться двумя основными вкладами: паулиевской спиновой восприимчивостью электронов проводимости ( $\chi_s$ ) и орбитальной восприимчивостью  $d$ -электронов  $\chi_{\text{orb}}$ :

$$\chi_0 = \chi_s + \chi_{\text{orb}}. \quad (6)$$

Единственный член в (6), который будет зависеть от температуры, — спиновая восприимчивость  $\chi_s$ , в первом приближении пропорциональная плотности состояний на уровне Ферми  $N(E_F)$ . Наблюдаемое уменьшение  $\chi_0$  (рис. 2) ниже  $T_0$  связано с уменьшением  $N(E_F)$  при фазовом переходе в состояние с ВЗП [29].

Магнитный сдвиг линии ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$   $K(T)$  в  $\text{VSe}_2$  можно записать в виде двух вкладов:

$$\begin{aligned} K &= K_s + K_{\text{orb}} = \\ &= \frac{1}{N_A \mu_B} (H_{\text{hf},s} \chi_s + H_{\text{hf},\text{orb}} \chi_{\text{orb}}), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $N_A$  — число Авогадро. Первое слагаемое в выражении  $K_s \sim H_{\text{hf},s}$  представляет собой спиновый вклад в сдвиг от электронов проводимости со сверхтонким полем (СТП) на ядре  $H_{\text{hf},s}$ , приведенным на магнетон Бора ( $\mu_B$ ). Второе слагаемое — орбитальный вклад в сдвиг ( $K_{\text{orb}}$ ), преимущественно независим от температуры и электронной заселенности на уровне Ферми

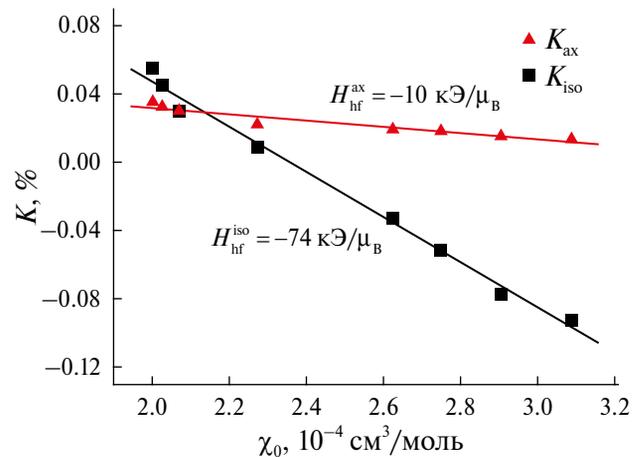


Рис. 8. Зависимости изотропной  $K_{\text{iso}}$  и аксиальной  $K_{\text{ax}}$  компоненты тензора магнитного сдвига линии ЯМР  $^{51}\text{V}$  от магнитной восприимчивости  $\chi_0$  в  $\text{VSe}_2$  с ВЗП. Прямые линии — результат аппроксимации данных.

[40]. Таким образом, наблюдаемые на рис. 7 изменения сдвига линии  $K(T)$  связаны с изменением спиновой магнитной восприимчивости  $\chi_s$  электронов иона ванадия, возникающей из-за уменьшения  $N(E_F)$  при переходе образца в состояние с ВЗП. Наличие таких изменений позволяет получить значение  $H_{hf,s}$  по наклону прямой в параметрической зависимости  $K(\chi_0)$ .

Поскольку сдвиг содержит изотропную и аксиальную компоненты, имеется возможность определить соответствующие вклады в СТП отдельно:

$$\begin{aligned} H_{hf}^{iso} &= 74(4) \text{кЭ}/\mu_B, \\ H_{hf}^{ax} &= -10(1) \text{кЭ}/\mu_B. \end{aligned} \quad (8)$$

Как уже отмечали выше, ион  $V^{+4}$  имеет один валентный электрон, который в общем случае может находиться в  $4s$ - или  $3d$ -состоянии. Полученное в выражении (8) значение  $H_{hf}^{iso}$  можно представить в виде суммы двух возможных изотропных вкладов:

$$H_{hf}^{iso} = H_c + H_{cp}. \quad (9)$$

Первое слагаемое  $H_c$  – ферми-контактное поле, возникающее в результате спиновой поляризации  $4s$ -орбитали и ненулевой вероятности обнаружения электрона на ядре. Это взаимодействие имеет положительную константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) и следующее значение для одного  $4s$ -электрона иона V:  $A_c^{4s} = 3.55 \text{МЭ}/\mu_B$  [36]. Второе слагаемое  $H_{cp}$  – это поле поляризации ионного остова, возникающее в результате взаимодействия спина на внешней  $3d$ -орбитали с внутренними заполненными  $s$ -орбиталями иона. Имеет отрицательную константу СТВ  $A_{cp}^{3d}$  и может принимать значения до  $-125 \text{кЭ}/\mu_B$  [41]. Следует отметить, что представленные значения относятся к случаю, когда электронов со спином, параллельным внешнему магнитному полю  $n \uparrow$ , больше, чем электронов со спинами в антипараллельном состоянии  $n \downarrow$ :

$$H_{hf}^{iso} = (n \uparrow - n \downarrow) A^{iso}. \quad (10)$$

Поскольку магнитные спиновые моменты для электронов вблизи верхней границы распределения Ферми находятся преимущественно в состоянии, параллельном внешнему магнитному полю ( $n \downarrow < n \uparrow$ ), а полученное нами значение  $H_{hf}^{iso} < 0$ , то можно сделать вывод о преимущественном вкладе  $H_{cp}$  в выражении (9), при этом разница спиновой заселенности ( $n \uparrow = n \uparrow - n \downarrow$ ) на  $4s$ -орбиталях иона  $V^{+4}$  не должна превышать 2%.

Для детального анализа полученного значения  $H_{hf}^{ax}$  нами были построены с использованием системы (5) зависимости компонент тензора сдвига от восприимчивости в декартовых координатах, представленные на рис. 9.

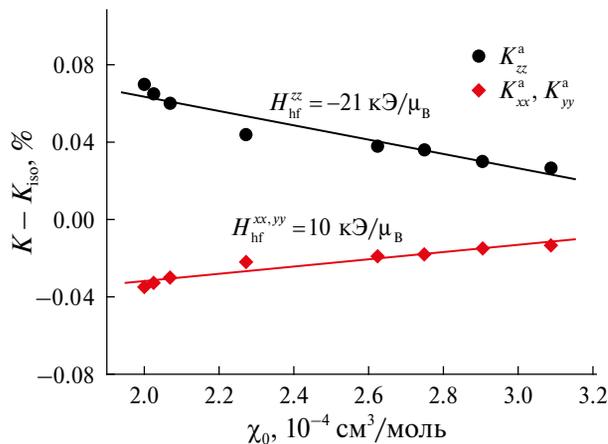


Рис. 9. Зависимости компонент  $K_{xx,yy,zz}$  аксиального вклада. Прямые линии – результат аппроксимации данных.

Из рисунка видно, что аксиальный сдвиг линии ЯМР  $^{51}\text{V}$  приводит к возникновению положительной компоненты  $K_{zz}$  и отрицательным компонентам  $K_{xx}$  и  $K_{yy}$ . Подобное поведение сдвига линии наблюдали и при исследовании монокристаллического образца [17]. При этом значение сверхтонкого поля  $H_{hf}^{zz}$  отрицательно, а  $H_{hf}^{xx,yy} \approx -\frac{1}{2} H_{hf}^{zz}$ . Такой тензор сдвига указывает на дипольную природу анизотропного сверхтонкого поля. Нами был произведен расчет дипольного поля, наводимого на ядра  $^{51}\text{V}$  от соседних ионов в  $VSe_2$ -структуре. Максимальное значение такого дипольного поля соответствует направлению вдоль оси  $c$  кристалла против поляризации спиновых моментов и составляет  $H_{dip}^{zz} = -1.5 \text{кЭ}/\mu_B$ , что недостаточно для описания экспериментальных данных. Причиной возникновения дополнительных дипольных полей может быть спиновая поляризация  $3d$ -электронов иона ванадия [37].

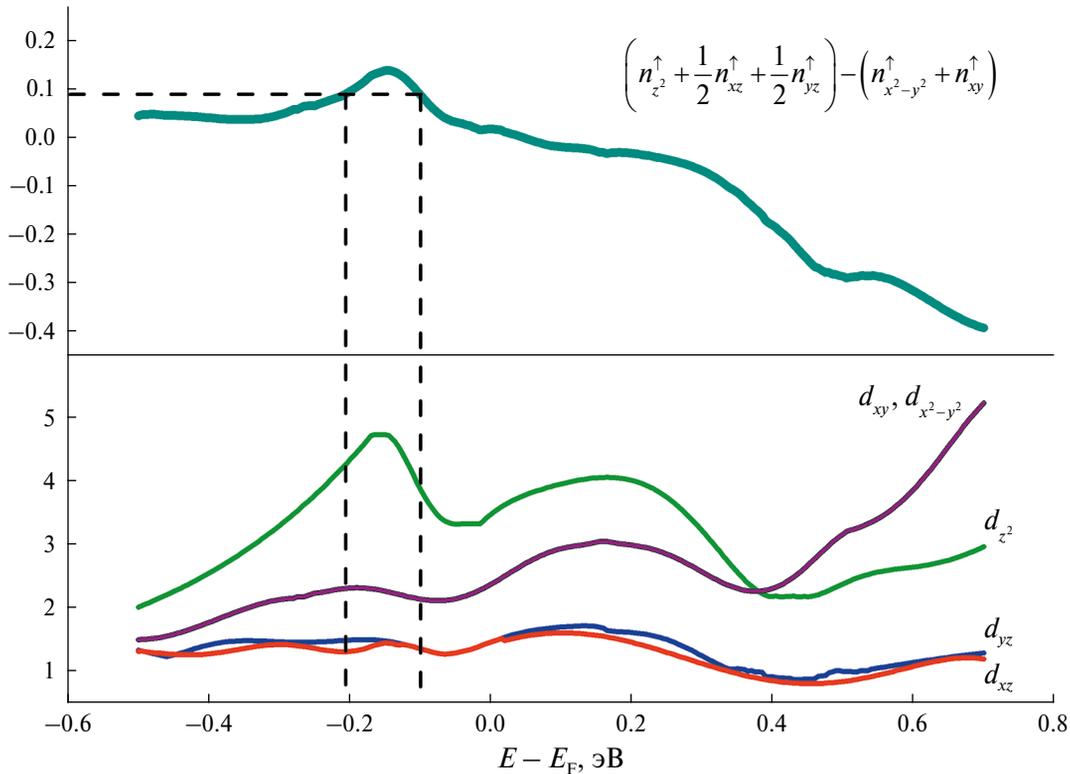
Дипольное поле, создаваемое одним электроном на  $3dz^2$ -орбиталях с магнитным спиновым моментом, направленным вдоль оси квантования  $z$  ( $n \uparrow$ ), определяется выражением [37]:

$$A_{sd}^{3d} = \frac{4}{7} \mu_B g \langle r^{-3} \rangle = 262 \text{кЭ}/\mu_B, \quad (11)$$

где  $g$  – множитель Ланде.

Учитывая, что магнитные спиновые моменты на орбиталях иона ванадия направлены вдоль поля, а ГЭП на ядрах  $^{51}\text{V}$  формируется преимущественно положительными зарядами, полученные значения позволяют оценить разность спиновых плотностей на  $3d$ -орбиталях иона ванадия:

$$\begin{aligned} & \left( n_{z^2}^{\uparrow} + \frac{1}{2} n_{xz}^{\uparrow} + \frac{1}{2} n_{yz}^{\uparrow} \right) - \\ & - \left( n_{x^2-y^2}^{\uparrow} + n_{xy}^{\uparrow} \right) = \frac{|H_{hf}^{zz} - H_{dip}^{zz}|}{A_{sd}^{3d}} = 0.074. \end{aligned} \quad (12)$$



**Рис. 10.** На верхней части рисунка представлена функция из выражения (12). На нижней — плотности состояний  $3d$ -электронов иона ванадия, рассчитанные в работе [10]. Штриховыми линиями указаны энергии  $E - E_F$ , соответствующие полученным оценкам СТП.

Для определения энергии спин-поляризованных электронов нами была построена представленная в выражении (12) функция, где использовали значения спиновых плотностей каждой  $d$ -орбитали, рассчитанные из первых принципов в работе [10] (рис. 10).

Из рисунка видно, что полученные оценки СТП возможны при двух различных значениях энергии  $E - E_F$ , каждая из которых находится ниже уровня Ферми.

Значения СТП дают информацию о пространственном распределении спиновых плотностей в кристалле. На рис. 6 видно, что линия центрального перехода испытывает небольшое неоднородное уширение. Подобное уширение наблюдали и в спектрах монокристаллов [17]. Неоднородное уширение, удовлетворительно описывающее экспериментальные спектры, нам удалось получить путем введения дополнительных локальных магнитных полей  $\Delta H_x$ ,  $\Delta H_y$ ,  $\Delta H_z$ , распределенных вдоль главных осей тензора ГЭП с отклонением 75 Э, 75 Э и 150 Э соответственно.

Недавние исследования монослойных образцов  $VSe_2$  [22–24] установили соразмерность ВЗП с периодом кристаллической решетки в плоскости и наличие ферромагнетизма [8, 9]. Получить более детальную информацию о кристаллографических

направлениях развития ВЗП и их отношении в соседних плоскостях и их доменной структуры по данным ЯМР на поликристаллических образцах не представляется возможным. Однако полученные в настоящей работе данные, представленные на их основе оценки, и выводы могут оказаться полезными при дальнейшем ЯМР-исследовании монокристаллических и тонких образцов дихалькогенидов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые выполнено систематическое ЯМР-исследование поликристаллического образца  $VSe_2$ . Получены и обработаны спектры ЯМР  $^{51}V$  в широкой области температур во внешнем магнитном поле  $H = 92.8$  кЭ. Из анализа спектров были определены тензоры ГЭП и магнитного сдвига.

Полученные данные указывают на тригонально-антипризматическое расщепление кристаллическим полем энергетических уровней  $3d$ -электронов ионов  $V$  в  $1T-VSe_2$ . Причиной такого расщепления, по-видимому, является ярко выраженный двумерный характер исследуемой структуры. Вместе с тем данные о локальном зарядовом окружении указывают на близкую

заселенность  $n_{x^2-y^2}, n_{xy}, n_{z^2}$   $3d$ -орбиталей иона ванадия в предположении низких значений заселенности  $n_{yz}$  и  $n_{xz}$ , что находится в согласии с расчетами из первых принципов [24].

Из анализа спектров определено изменение квадрупольной частоты  $\Delta\nu_Q$  при переходе в состояние с ВЗП являющееся характеристикой зарядовой неоднородности в кристалле. Переход в состояние с ВЗП, наиболее вероятно, сопровождается уменьшением валентного вклада, что связано с уменьшением числа электронов на уровне Ферми  $N(E_F)$  и перераспределением электронной плотности. Полученная нами разность спиновых плотностей указывает на большую спиновую плотность  $n_z^{\uparrow}$  электронов в сравнении с  $n_{x^2-y^2}^{\uparrow}, n_{xy}^{\uparrow}$ , что, по-видимому, связано с изменениями энергии этих состояний во внешнем магнитном поле [23, 24].

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. *Katzke H., Tolédano P., Depmeier W.* Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 134111.
2. *Wilson J.A., Yoffe A.D.* The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // *Advan. Phys.* 1969. V. 18. P. 193–335.
3. *Hibma T.* Structural aspects of monovalent cation intercalates of layered dichalcogenides / *Intercalation Chemistry.* Academic Press. 1982. P. 285–313.
4. *Булаевский Л.Н.* Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений // *Успехи физ. наук.* 1975. Т. 116. № 7. С. 449–483.
5. *Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E., Klein D.R., Cheng R., Seyler K.L., Zhong D., Schmidgall E., McGuire M.A., Cobden D.H., Yao W., Xiao D., Jarillo-Herrero P., Xu X.* Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit // *Nature.* 2017. V. 546. P. 270–273.
6. *Gong C., Li L., Li Z., Ji H., Stern A., Xia Y., Cao T., Bao W., Wang C., Wang Y., Qiu Z.Q., Cava R.J., Louie S.G., Xia J., Zhang X.* Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals // *Nature.* 2017. V. 546. P. 265–269.
7. *O'Hara D.J., Zhu T., Trout A.H., Ahmed A.S., Luo Y.K., Lee C.H., Brenner M.R., Rajan S., Gupta J.A., McComb D.W., Kawakami R.K.* Room temperature intrinsic ferromagnetism in epitaxial manganese selenide films in the monolayer limit // *Nano letters.* 2018. V. 18. P. 3125–3131.
8. *Bonilla M., Kolekar S., Ma Y., Diaz H.C., Kalappattil V., Das R., Eggers T., Gutierrez H.R., Phan M., Batzill M.* Strong room-temperature ferromagnetism in VSe<sub>2</sub> monolayers on van der Waals substrates // *Nature nanotechnology.* 2018. V. 13. P. 289–293.
9. *Gao D., Xue Q., Mao X., Wang W., Xu Q., Xue D.* Ferromagnetism in ultrathin VS<sub>2</sub> nanosheets // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 5909–5916.
10. *Chazarin U., Lezoualc'h M., Chou J., Pai W., Karn A., Sankar R., Cyril C., Girard C., Repain V., Bellec A., Rousset S., Smogunov A., Dappe Y., Lagoute J.* Formation of monolayer charge density waves and anomalous edge doping in Na doped bulk VSe<sub>2</sub> // *Adv. Mater. Interfaces.* 2023. V. 10. P. 2201680.
11. *Myron H.W.* The electronic structure of the vanadium dichalcogenides // *Physica B+C.* 1980. V. 99. P. 243–249.
12. *Bayard M., Sienko M.J.* Anomalous electrical and magnetic properties of vanadium diselenide // *J. Solid State Chem.* 1976. V. 19. P. 325–329.
13. *Strocov V., Shi M., Kobayashi M., Monney C., Wang X., Krempasky J., Schmitt T., Patthey L., Berger H., Blaha P.* Three-Dimensional Electron Realm in VSe<sub>2</sub> by Soft-X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Origin of Charge-Density Waves // *Phys. Rev. Letters.* 2012. V. 109. P. 086401.
14. *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.
15. *Tsuda T., Kitaoka Y., Yasuoka H.* NMR studies of the CDW state in 1T-VSe<sub>2</sub> // *Physica B+C.* 1981. V. 105. P. 414–418.
16. *Prigge C., Müller-Warmuth W., Schöllhorn R.* NMR Studies of Lithium Intercalated in the Host Compounds 1T-TiS<sub>2</sub>, c-TiS<sub>2</sub> and VSe<sub>2</sub> // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie.* 1995. V. 189. P. 153–168.
17. *Skripov A.V., Stepanov A.P., Shevchenko A.D., Kovalyuk Z.D.* NMR study of the charge-density-wave state in VSe<sub>2</sub> // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1983. V. 119. P. 401–410.
18. *Skripov A.V., Sibirtsev D.S., Cherepanov Yu.G., Aleksashin B.A.* <sup>77</sup>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.
19. *Smol'nikov A.G., Ogloblichev V.V., Germov A.Y., Mikhalev K.N., Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Gerashchenko A.P., Yakubovskii A.Y., Muflikhonova M.A., Barilo S.N., Shiryayev S.V.* Charge Distribution and Hyperfine Interactions in the CuFeO<sub>2</sub> Multiferroic According to <sup>63,65</sup>Cu NMR Data // *JETP Letters.* 2018. V. 107. P. 134–138.
20. *Ogloblichev V.V., Smolnikov A.G., Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Gerashchenko A.P., Furukawa Y., Kumagai K., Yakubovskii A.Y., Mikhalev K.N., Barilo S.N., Shhiryayev S.V., Belozherov A.S.* <sup>17</sup>O NMR study of the triangular lattice antiferromagnet CuCrO<sub>2</sub> // *J. Magn. Mater.* 2018. V. 458. P. 1–9.
21. *Sadykov A.F., Piskunov Y.V., Gerashchenko A.P., Ogloblichev V.V., Smol'nikov A.G., Verkhovskii S.V., Arapova I.Y., Volkova Z.N., Mikhalev K.N., Bush A.A.* NMR study of the paramagnetic state of low-dimen-

- sional magnets  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  and  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  // *J. Exp. Theoret. Phys.* 2017. V. 124. P. 286–294.
22. *Chen G., Howard S.T., Maghirang A.B., Nguyen C.K., Villalao R.A.B., Feng L.Y., Chai K., Ganguli S.C., Sweich W., Morosan E., Oleynik I.I., Chuang F.C., Lin H., Madhavan V.* Correlating structural, electronic, and magnetic properties of epitaxial  $\text{VSe}_2$  thin films // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. P. 115149.
  23. *He J., Xie Q., Xu G.* Confinement effect enhanced Stoner ferromagnetic instability in monolayer 1T- $\text{VSe}_2$  // *New J. Phys.* 2021. V. 23. P. 023027.
  24. *Karbalae Aghae A., Belbasi S., Hadipour H.* Ab initio calculation of the effective Coulomb interactions in  $\text{MX}_2$  (M= Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; X= S, Se, Te): Intrinsic magnetic ordering and Mott phase // *Phys. Rev. B.* 2022. V. 105. P. 115115.
  25. *Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Pleshchev V.G.* Electrical and magnetic properties of vanadium diselenide intercalated with chromium atoms // *Phys. Solid State.* 2022. V. 64. P. 434–439.
  26. *DiSalvo F.J., Waszczak J.V.* Magnetic studies of  $\text{VSe}_2$  // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. P. 457.
  27. *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.
  28. *Slichter C.P.* Principles of magnetic resonance. Springer Science & Business Media. 2013. V. 1. P. 657.
  29. *Abragam A.* The Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press, 1961. P. 580.
  30. *Stauss G.H.* Nuclear magnetic resonance determination of some microscopic parameters of  $\text{LiAl}_5\text{O}_8$  // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. P. 1988–1991.
  31. *Kushida T., Benedek G.B., Bloembergen N.* Dependence of the pure quadrupole resonance frequency on pressure and temperature // *Phys. Rev.* 1956. V. 104. P. 1364.
  32. *Гречишкин В.С.* Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. 1973. С. 264.
  33. *Gippius A.A., Gunbin A.V., Iarygina D.A., Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Verchenko V.Yu., Plenkina D.S., Shevelkov A.V.* Microscopic properties of  $\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{Sb}$  intermetallic superconductor in normal and superconducting states as evidenced by NMR and NQR spectroscopy // *J. Alloys Compounds.* 2022. V. 927. P. 166970.
  34. *Wieggers G.A.* The characterisation of  $\text{VSe}_2$ : A study of the thermal expansion // *J. Phys. C: Solid State Physics.* 1981. V. 14. P. 4225–4235.
  35. *Sen K.D., Narasimhan P.T.* Sternheimer antishielding factors for core electrons in metals: Comparison with free-ion results // *Phys. Rev. A.* 1977. V. 16. P. 1786–1788.
  36. *Hanzawa Katsuro.* Analysis of the electric field gradients and the Knight shifts at all Cu and O nuclei in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  // *J. Phys. Soc. Japan.* 1993. V. 62. P. 3302–3314.
  37. *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.
  38. *Yadav C.S., Rastogi A.K.* Electronic transport and specific heat of 1T- $\text{VSe}_2$  // *Solid State Com.* 2010. V. 150. P. 648–651.
  39. *Creel R.B., Segel S.L., Schoenberger R.J., Barnes R.G., Torgeson D.R.* Nuclear magnetic resonance study of the transition metal monoborides. II. Nuclear electric quadrupole and magnetic shift parameters of the metal nuclei in VB, CoB, and NbB // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 2310–2322.
  40. *Clogston A.M., Gossard A.C., Jaccarino V., Yafet Y.* Orbital paramagnetism and the Knight shift in transition metal superconductors // *Rev. Modern Phys.* 1964. V. 36. P. 170–175.
  41. *Carter G.C., Bennett L.H., Kahan D.J.* Metallic Shifts in NMR. Volume 20 of Progress in Materials Science. In four parts. Oxford: Pergamon Press, 1977. P. 2326.

## CHARGE AND SPIN DENSITY DISTRIBUTION IN $\text{VSe}_2$ DICHALCOGENIDE ACCORDING TO NMR $^{51}\text{V}$ DATA

A. G. Smolnikov<sup>1</sup>, N. A. Utkin<sup>1,2,\*</sup>, M. E. Kashnikova<sup>1,2</sup>, Yu. V. Piskunov<sup>1</sup>, V. V. Ogloblichev<sup>1</sup>,  
A. F. Sadykov<sup>1</sup>, and A. P. Gerashchenko<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: utkin\_imp@mail.ru

A polycrystalline sample of  $\text{VSe}_2$  was studied using 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 (EFG) at the location of vanadium nuclei were determined from the processing of the NMR spectra recorded in the range from 300 K to 10 K. It was found that the valence contribution to the EFG is opposite to the lattice contribution. At temperatures below  $T_0 \approx 110$  K, the  $^{51}\text{V}$  NMR line undergoes significant inhomogeneous broadening, which is associated with a transition to a state with a charge density wave (CDW). From the data on the  $^{51}\text{V}$  NMR line broadening, changes in the quadrupole frequency  $\nu_Q$  across the crystal were determined, which is a characteristic of the charge density distribution near the  $^{51}\text{V}$  nuclei. A combined analysis of the temperature dependences of the NMR line shift and magnetic susceptibility allowed us to estimate the hyperfine magnetic fields on vanadium nuclei in  $\text{VSe}_2$  in the CDW state. An estimate was obtained for the difference in spin polarization of various  $3d$ -orbitals of the V ion, which corresponds to the density of electron states with an energy slightly below the Fermi level.

**Keywords:** charge density wave, NMR spectroscopy, charge distribution, spin distribution, dichalcogenide