

04,02

## Сверхтонкие взаимодействия в узлах меди антиферромагнитных соединений, аналогов сверхпроводящих металлооксидов меди

© Е.И. Теруков<sup>1,2</sup>, А.В. Марченко<sup>3</sup>, Ф.С. Насрединов<sup>4</sup>, А.А. Левин<sup>1</sup>, А.А. Лужков<sup>3</sup>, П.П. Серегин<sup>3,¶</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 октября 2019 г.

В окончательной редакции 14 октября 2019 г.

Принята к публикации 29 октября 2019 г.

Эмиссионные мёссбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$  диэлектрических металлооксидов двухвалентной меди  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  отвечают квадрупольному и зеемановскому взаимодействию ядер  $^{61}\text{Ni}$  с локальными полями в узлах меди, тогда как для сверхпроводящих металлооксидов спектры соответствуют взаимодействию квадрупольного момента ядер  $^{61}\text{Ni}$  с тензором градиента электрического поля (ГЭП). Для обеих групп металлооксидов наблюдаются линейные зависимости постоянных квадрупольного взаимодействия как на ядрах  $^{61}\text{Ni}$  (данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ ), так и на ядрах  $^{63}\text{Cu}$  (данные ядерного магнитного резонанса на изотопе  $^{63}\text{Cu}$ ) от расчетных значений главной компоненты тензора решеточного ГЭП в узлах меди. Этот факт объясняется неизменными значениями валентной составляющей ГЭП, как для зонда  $^{61}\text{Ni}^{2+}$ , так и для зонда  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  во всех металлооксидах двухвалентной меди.

**Ключевые слова:** антиферромагнетики, высокотемпературные сверхпроводники, эмиссионная мессбауэровская спектроскопия, ЯМР, тензор градиента электрического поля.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49000.606

### 1. Введение

Многие сверхпроводящие металлооксиды двухвалентной меди (высокотемпературные сверхпроводники, ВТСП) были получены из своих аналогов — антиферромагнитных диэлектрических соединений, таких как  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  [1],  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [2],  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  [3],  $\text{CaCuO}_2$  [4],  $\text{SrCuO}_2$  [5],  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [6] и  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [7], либо методом гетеровалентного замещения редкоземельных металлов, либо методом изменения степени окисления атомов меди. Все эти соединения представляют интерес как в плане модельных систем с анизотропным взаимодействием, так и в плане изучения возможной связи между магнетизмом и сверхпроводимостью.

Мёссбауэровская спектроскопия на различных изотопах ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{170}\text{Yb}$ ) широко используется для изучения ВТСП на основе металлооксидов меди [8]. Наибольший интерес такие исследования представляют, если мёссбауэровский зонд находится в узлах меди. В частности, как было показано в [9], для исследования комбинированного магнитного и электрического квадрупольного взаимодействия в узлах меди решеток ВТСП целесообразно использовать эмиссионный вариант мёссбауэровской спектроскопии на изотопах

$^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ . В этом случае мёссбауэровский зонд  $^{61}\text{Ni}^{2+}$ , образующийся после радиоактивного распада  $^{61}\text{Cu}$ , оказывается в медных узлах, а ядерные и атомные параметры зонда наиболее удобны для определения параметров комбинированного сверхтонкого взаимодействия в узлах меди. В настоящей работе метод эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$  используется для исследования сверхпроводящих и диэлектрических соединений  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

### 2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  готовились по методикам, описанным в [1–9]. Однофазность образцов контролировалась рентгеноструктурным анализом. Критические температуры для сверхпроводящих образцов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  были 78, 37 и 22 К соответственно.

Изотоп  $^{61}\text{Cu}$  получали по реакции  $^{61}\text{Ni}(p, n)^{61}\text{Cu}$  с последующим хроматографическим выделением безно-

сительного препарата  $^{61}\text{CuCl}_2$ . Мёссбауэровские источники на основе металлоксидов меди готовились методом диффузии изотопа  $^{61}\text{Cu}$  в готовые керамики при температурах  $500\text{--}650^\circ\text{C}$  в течение 2 h в атмосфере кислорода [9]. Активность препарата  $^{61}\text{Cu}$  и малое время жизни ( $\sim 4.5$  h) не позволяли получить мёссбауэровский спектр требуемого качества от одного образца, и для регистрации одного спектра использовалось от 4 до 6 образцов.

Эмиссионные мёссбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$  снимались на спектрометре SM 4201 TerLab. Стандартным поглотителем служил сплав  $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$  (поверхностная плотность  $1500\text{ mg/cm}^2$ ). Все спектры снимались при 80 K.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальные мёссбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$  исследованных соединений представляют собой плохо разрешенные мультиплеты (см. рис. 1).

В спектрах сверхпроводящих соединений  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  следует ожидать результатов взаимодействия квадрупольного момента ядер  $^{61}\text{Ni}$  с тензором градиента электрического поля (ГЭП) в узлах меди. При этом основной уровень ядра  $^{61}\text{Ni}$  расщепляется на два (спин  $I = 3/2$ , квадрупольный момент  $Q_{gr}^{61} = 0.162b$  [8]), а возбужденный —

на три подуровня ( $I_{ex} = 5/2$ ,  $Q_{ex}^{61} = -0.2b$  [8]). В итоге экспериментальные спектры описывались как наложение пяти линий с отношением интенсивностей  $10:4:1:6:9$ .

Полученный на предварительном этапе исследования спектр примесных атомов  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$  в  $\text{MgO}$  представлял собой одиночную линию (на рис. 1 не показана) с шириной на полувысоте  $G = 1.00(2)\text{ mm/s}$ , которая несколько превышает удвоенную естественную ширину ядерного уровня  $^{61}\text{Ni}$  ( $2G_{nat} = 0.78\text{ mm/s}$ ). Уширение объясняется конечной поверхностной плотностью поглотителя, в дальнейшем при обработке экспериментальных мёссбауэровских спектров величина  $1\text{ mm/s}$  была принята за фиксированную аппаратную ширину спектральной линии.

Поскольку диэлектрические соединения  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  являются антиферромагнетиками с высокими значениями температуры Нееля [1–9], то структуру их мёссбауэровских спектров в области температур  $< 200\text{ K}$  следует рассматривать как результат комбинированного квадрупольного и зеемановского взаимодействия ядер  $^{61}\text{Ni}$  с локальными полями. На полученных спектрах это обнаруживается как существенное расширение диапазона скоростей, в котором регистрируются спектральные линии. Для чисто зеемановского взаимодействия мёссбауэровский спектр должен симметрично расщепляться на 12 линий с отношением интенсивностей  $10:4:1:6:6:3:3:6:6:1:4:10$ . В случае комбинированного магнитного и электрического взаимодействия собственные значения гамильтониана для каждого, основного и возбужденного, уровня могут быть найдены из соотношения

$$E_m^I = mgH + [eQU_{zz}/4I(2I - 1)] [3m^2 - I(I + 1)] \times [(3 \cos^2 \theta - 1)/2]. \quad (1)$$

Здесь  $I$  — спин ядра;  $H$  — магнитное поле на ядре;  $U_{zz}$  — главная компонента тензора ГЭП на ядре;  $\theta$  — угол между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля;  $m$  — магнитное квантовое число;  $g$  — гидромагнитное отношение (для ядра  $^{61}\text{Ni}$  в основном состоянии  $g = -0.070083\text{ mm/s} \cdot \text{T}$  и в возбужденном состоянии  $g_{ex} = 0.0268\text{ mm/s} \cdot \text{T}$  [9]). Симметричное расположение линий спектра при этом нарушается.

Расчетный спектр подгонялся к экспериментальному спектру методом наименьших квадратов. Подгоночными параметрами были не положения отдельных линий, а параметры гамильтониана  $H$  и  $U_{zz}[(3 \cos^2 \theta - 1)/2]$ , общие для обоих ядерных уровней, а также интенсивности линий. При этом величина множителя  $(3 \cos^2 \theta - 1)/2$  определялась с использованием данных [9–16]. Ширины линий были приняты равными  $1\text{ mm/s}$ , как описано выше. Поскольку в спектрах  $^{61}\text{Ni}$  диапазон наблюдавшихся изомерных сдвигов  $\ll G$ , мы следили за тем, чтобы центр тяжести расчетного мультиплетта не отклонялся от нулевой скорости больше, чем на  $0.05\text{ mm/s}$ . Согласие

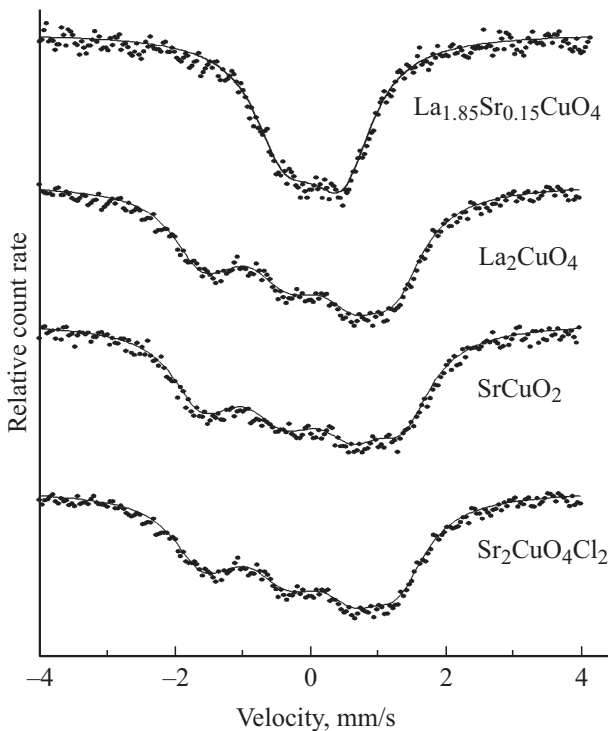
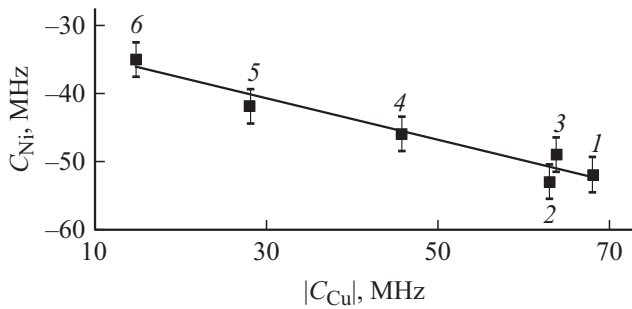


Рис. 1. Эмиссионные мёссбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$  сверхпроводящей керамики  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  и диэлектрических керамик  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{SrCuO}_2$  и  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ .



**Рис. 2.** Соотношение констант квадрупольного взаимодействия  $C_{Ni}$  для центров  $^{61}Ni$  в узлах меди и  $C_{Cu}$  для центров  $^{63}Cu$  в тех же узлах. Обозначения узлов меди в решетках: 1 —  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ , 2 —  $Cu(2)$  в  $YBa_2Cu_3O_7$ , 3 —  $La_2CuO_4$ , 4 —  $Cu(2)$  в  $YBa_2Cu_3O_6$ , 5 —  $Nd_2CuO_4$ , 6 —  $SrCuO_2$ .

расчетного и экспериментального спектров оценивалось по критерию  $\chi^2$ .

Результаты обработки мессбауэровских спектров представлены в виде константы квадрупольного взаимодействия  $C_{Ni} = eQ_{gr}^{61}U_{zz}$  основного состояния  $^{61}Ni$  (для возбужденного состояния можно пересчитать через отношение квадрупольных моментов) и индукции эффективного магнитного поля на ядре  $H$ . Значимые корреляции между полученными значениями  $H$  и  $C$  обнаружены не были. Во всех изученных антиферромагнитных соединений величины  $H$  были в пределах от 8.5 Т до 10.0 Т.

При интерпретации величин  $C_{Ni}$  мы использовали известные значения константы квадрупольного взаимодействия  $C_{Cu} = eQ^{63}U_{zz}$  для центров  $^{63}Cu$ , полученные для тех же материалов методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [14–16] (здесь  $Q^{63}$  — квадрупольный момент ядра  $^{63}Cu$ ). На рис. 2 показана корреляция между  $C_{Ni}$  и  $|C_{Cu}|$  в узлах меди металлооксидов меди (малое значение спина  $^{63}Cu$  не позволяет определить знак  $C_{Cu}$ , и поэтому она указана по абсолютной величине).

Точки на рис. 2 удовлетворительно укладываются на прямую

$$C_{Ni} = -0.31|C_{Cu}| - 32 \quad (2)$$

(здесь и далее значения констант квадрупольного взаимодействия приводятся в МГц).

Наличие корреляции между данными для  $C_{Ni}$  и  $C_{Cu}$  указывает на возможность их интерпретации с единой точки зрения. Для этой цели нами были проведены расчеты параметров тензора решеточного ГЭП на узлах меди во всех рассмотренных материалах.

Для обоих зондов  $^{61}Ni$  и  $^{63}Cu$  ГЭП на ядре создается ионами кристаллической решетки (решеточный ГЭП) и несферической валентной оболочкой атома-зонда (валентный ГЭП)

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R)W_{zz},$$

где  $Q$  — квадрупольный момент атомного ядра,  $U_{zz}$  — главная компонента тензора суммарного ГЭП,  $V_{zz}$  и

$W_{zz}$  —  $z$ -компоненты тензоров решеточного и валентного ГЭП в рассматриваемом узле, а  $\gamma$  и  $R$  — коэффициенты Штернхеймера для этого зонда.

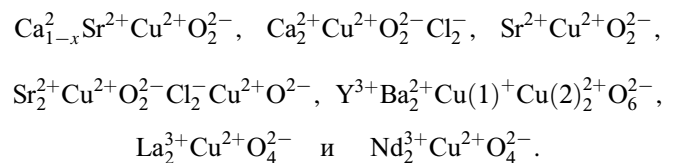
Расчет тензора решеточного ГЭП проводился в рамках модели точечных зарядов и для этих расчетов необходимо лишь знание параметров элементарной ячейки соответствующего кристалла (эти данные для исследованных соединений известны [10–13]) и зарядов во всех узлах решетки. Компоненты тензора ГЭП определялись по формулам

$$V_{pp} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{1}{r_{ki}^3} \left( \frac{3p_{ki}^2}{r_{ki}^2} - 1 \right) = \sum_k e_k^* G_{ppk},$$

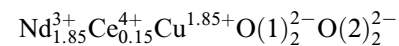
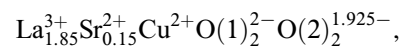
$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk}, \quad (4)$$

где  $k$  — индекс суммирования по подрешеткам,  $i$  — индекс суммирования по узлам подрешетки,  $q, p$  — декартовы координаты,  $e_k^*$  — заряды атомов  $k$ -подрешетки,  $r_{ki}$  — расстояние от  $ki$ -иона до рассматриваемого узла. Решеточные суммы  $G_{ppk}$  и  $G_{pqk}$  подсчитывались на ЭВМ, суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30 Å (большой радиус суммирования не давал изменения в результатах).

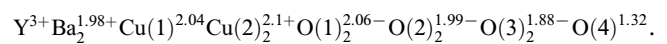
При расчетах  $V_{zz}$  принципиальное значение имеет выбор модели зарядового распределения по узлам решетки. Для диэлектрических оксидов заряды соответствующих атомов считались равными их традиционной валентности:



Для сверхпроводящих оксидов выбор моделей основывался на данных [8]:



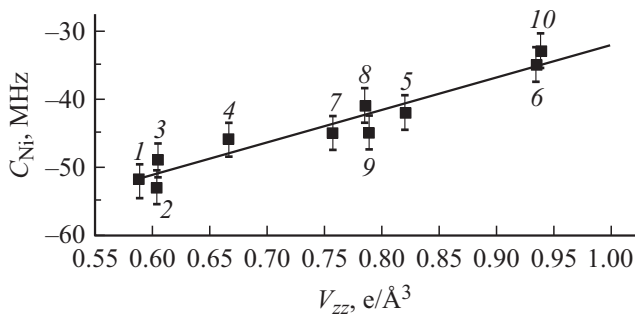
и



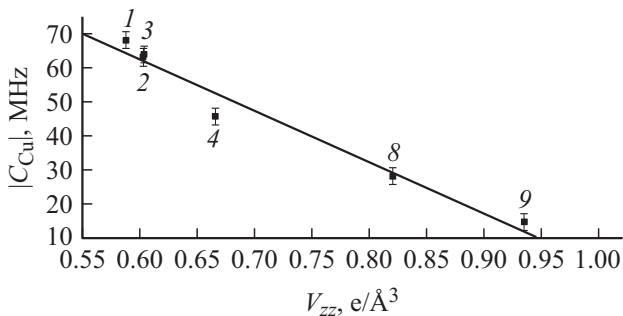
Для всех узлов меди получено  $0.55 < V_{zz} < 1.0$  (здесь и далее  $V_{zz}$  приводится в единицах  $e/\text{Å}^3$ ), а параметр асимметрии тензора решеточного ГЭП

$$\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz} = 0.$$

На рис. 3 показано соотношение между экспериментальными значениями  $C_{Ni}$  для центров  $^{61}Ni^{2+}$  в узлах меди исследованных соединений и рассчитанными значениями главной компоненты тензора решеточного ГЭП  $V_{zz}$  в тех же узлах.



**Рис. 3.** Зависимость константы квадрупольного взаимодействия для центров  $^{61}\text{Ni}$  в узлах меди  $C_{\text{Ni}}$  от главной компоненты тензора решеточного ГЭП в этих узлах  $V_{zz}$ . Обозначения узлов меди в решетках дано на рис. 2, а кроме того: 7 —  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , 8 —  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , 9 —  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ , 10 —  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ .



**Рис. 4.** Зависимость константы квадрупольного взаимодействия для центров  $^{63}\text{Cu}$  в узлах меди от главной компоненты тензора решеточного ГЭП в этих узлах. Обозначения узлов меди в решетках дано в подписи к рис. 2.

Зависимость на рис. 3 линейна и определяется соотношением

$$C_{\text{Ni}} = 49 V_{zz} - 81. \quad (5)$$

Из соотношения (3) следует, что линейная зависимость (5) является следствием одинаковой величины валентной составляющей в ГЭП для зонда  $\text{Ni}^{2+}$  в изученных металлооксидах двухвалентной меди. При этом уменьшение  $|C_{\text{Ni}}|$  при увеличении  $V_{zz}$  свидетельствует о противоположных знаках валентного и решеточного вкладов в формуле (2) для центров  $\text{Ni}^{2+}$  и о выполнении соотношения  $|(1-R)W_{zz}| > |(1-\gamma)V_{zz}|$  для центров  $\text{Ni}^{2+}$  в узлах меди. Поскольку измеренные значения  $C_{\text{Ni}}$  отрицательны, то с учетом  $Q_{gr}^{61} > 0$  для основного состояния  $^{61}\text{Ni}$ , величина  $eQ_{gr}^{61}(1-R)W_{zz}$  для центров  $\text{Ni}^{2+}$  оказывается отрицательной и равной  $-81(2)$  МГц.

На рис. 4 показана подобная рис. 3 зависимость константы квадрупольного взаимодействия  $C_{\text{Cu}}$  для центров  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  в узлах меди от рассчитанной выше главной компоненты тензора решеточного ГЭП в этих узлах. Как и на рис. 2, на рис. 4 приведены абсолютные величины  $C_{\text{Cu}}$ . Видно, что зависимость на рис. 4 линейна

и определяется соотношением

$$|C_{\text{Cu}}| = -150 V_{zz} + 153, \quad (6)$$

которое выполняется и для сверхпроводниковых, и для диэлектрических материалов.

Соотношение (3) означает, что линейная зависимость (6) является следствием неизменной величины валентной составляющей в ГЭП для зонда  $\text{Cu}^{2+}$  в металлооксидах двухвалентной меди. Уменьшение  $|C_{\text{Cu}}|$  с ростом  $V_{zz}$  свидетельствует о противоположных знаках валентного и решеточного вкладов в формуле (3) и о выполнении соотношения  $|(1-R)W_{zz}| > |(1-\gamma)V_{zz}|$  для центров  $\text{Cu}^{2+}$ . Поскольку значения  $V_{zz} > 0$ , то  $W_{zz} < 0$ , а при  $Q^{63} = -0.211 b$  [8]  $eQ^{63}(1-R)W_{zz} = 153(2)$  МГц  $> 0$ . Таким образом, расчеты ГЭП для узлов меди позволили установить знак констант квадрупольного взаимодействия для центров  $\text{Cu}^{2+}$ , недоступный для прямого измерения [14–16]. Соотношение (6) можно записать без знака модуля:  $C_{\text{Cu}} = -150 V_{zz} + 153$ .

Главные значения валентного ГЭП  $W_{zz}$  для обоих зондов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  можно оценить, исходя из найденных валентных вкладов в константы квадрупольного взаимодействия  $eQ(1-R)W_{zz}$  и известных квадрупольных моментов зондов. Если принять для  $(1-R)$  типичное значение 0.7, то  $W_{zz} \approx -30 \text{ e}/\text{Å}^3$  и  $W_{zz} \approx -20 \text{ e}/\text{Å}^3$  для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , соответственно. Их абсолютные значения и их примерное равенство для разных матриц, конечно, требуют квантово-механических расчетов, но отрицательные знаки можно объяснить в рамках модели кристаллического поля.

Во всех рассмотренных соединениях ближайшим окружением узлов меди является квадрат ионов  $\text{O}^{2-}$  [10–13]. В этом случае расщепление в сильном кристаллическом поле приводит к тому, что наименьшую энергию имеет  $d_{z^2}$ -орбиталь, а наибольшую  $d_{z^2-y^2}$ -орбиталь. Электроны на этих орбиталях создают на ядре валентные ГЭП со значениями  $W_{zz} = -\frac{4}{7}e\langle r^{-3} \rangle$  и  $W_{zz} = \frac{4}{7}e\langle r^{-3} \rangle$ , соответственно, где  $\langle r^{-3} \rangle$  — среднее значение обратного куба радиуса  $d$ -орбитали. Ион  $\text{Ni}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $4s^2 3d^6$ , в которой пять  $d$ -электронов образуют полузаполненную сферическую оболочку, а шестой попадает на нижний свободный  $d_{z^2}$ -уровень и создает  $W_{zz} < 0$ . Ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет конфигурацию  $3d^9$ , что соответствует дырке в замкнутой  $3d$ -оболочке на ее верхнем  $d_{z^2-y^2}$ -уровне. Электрон на этом уровне создавал бы  $W_{zz} > 0$ , а дырка создает  $W_{zz} < 0$ .

#### 4. Выводы

Эмиссионные мёссбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$  для диэлектрических металлооксидов двухвалентной меди  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_2\text{CeCuO}_4$  отвечают квадрупольному и зеемановскому взаимодействию ядер

$^{61}\text{Ni}$  с локальными полями в узлах меди, тогда как для сверхпроводящих металлоксидов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  и  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  спектры соответствуют взаимодействию квадрупольного момента ядер  $^{61}\text{Ni}$  с тензором градиента электрического поля. Для сверхпроводящих и диэлектрических металлоксидов наблюдаются линейные зависимости постоянных квадрупольного взаимодействия как на ядрах  $^{61}\text{Ni}$  (данные эмиссионной мёсбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ )), так и на ядрах  $^{63}\text{Cu}$  (данные ядерного магнитного резонанса на изотопе  $^{63}\text{Cu}$ ) от расчетных значений главной компоненты тензора решеточного градиента электрического поля в узлах меди. Этот факт объясняется тем, что как для зондов  $^{61}\text{Ni}^{2+}$ , так и для зондов  $^{61}\text{Cu}^{2+}$  валентная составляющая в суммарный тензор ГЭП в узлах меди не зависит от состава металлоксида.

## Благодарности

Работа выполнена с использованием кристаллографического программного обеспечения Центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Farina, G. De Filippis, A.S. Mishchenko, N. Nagaosa, Jih-An Yang, D. Reznik, Th. Wolf, V. Cataudell. *Phys. Rev. B* **98**, 121104 (2018).
- [2] Shoji Yamamoto, Yusaku Noriki. *Phys. Rev. B* **99**, 094412 (2019).
- [3] T. Miyamoto, Y. Matsui, T. Terashige, T. Morimoto, N. Sono, H. Yada, S. Ishihara, Y. Watanabe, S. Adachi, T. Ito, K. Oka, A. Sawa, H. Okamoto. *Nature Commun.* **9**, 3948 (2018).
- [4] A. Perucchi, P. Di Pietro, S. Lupi, R. Sopracase, A. Tebano, G. Giovannetti, F. Petocchi, M. Capone, D. Di Castro. *Phys. Rev. B* **97**, 045114 (2018).
- [5] Y. Zhong, S. Han, Y. Wang, Z. Luo, D. Zhang, L. Wang, W. Li, K. He, C.-L. Song, X.-C. Ma, Q.-K. Xue. *Phys. Rev. B* **97**, 245420 (2018).
- [6] G.Q. Liu, Q.B. Hao, H.L. Zheng, S.N. Zhang, X.Y. Xu, G.F. Jiao, L.J. Cui, P.F. Wang, C.S. Li. *J. Phys. Conf. Ser.* **1054**, 01204230 (2018).
- [7] J.C. Petersen, A. Farahani, D.G. Sahota, R. Liang, J.S. Dodge. *Phys. Rev. B* **96**, 115133 (2017).
- [8] N. Seregin, A. Marchenko, P. Seregin. *Emission Mössbauer spectroscopy. Electron defects and Bose-condensation in crystal lattices of high-temperature superconductors.* Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbrücken. 325 p.
- [9] G.A. Bordovsky, A.V. Marchenko, A.V. Nikolaeva, P.P. Seregin, K.U. Bobokhuzhaev. *Glass Phys. Chem.* **41**, 237 (2015).
- [10] T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy, R.S. Roth. *Nature* **334**. 231 (1988).
- [11] K. Yvon, M. Francois. *Z. Phys. D—Condens. Matter* **76**, 413 (1989).
- [12] X. Zhou, F. Wu, B. Yin, W. Liu, C. Dong, J. Li, W. Zhu, S. Jia, Y. Yao, Z. Zhao. *Phys. C* **233**, 311 (1994).
- [13] H. Haas, J.G. Correia. *Hyperfine Interact.* **176**. 9 (2007).
- [14] T. Takatsuka, K. Kumagai, H. Nakajima, A. Yamanaka. *Physica C* **185–189**, 1071 (1991).
- [15] Y. Yoshinari, H. Yasuoka, T. Shimizu, H. Takagi, Y. Tokura, S. Uchida. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 36 (1990).
- [16] T. Shimizu. *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 772 (1993).

Редактор Т.Н. Василевская