

04,02

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

© Е.И. Теруков^{1,2}, А.В. Марченко³, Ф.С. Насрединов⁴, А.А. Левин¹, А.А. Лужков³, П.П. Серегин^{3,¶}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

³ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ 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 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, 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}Ni с локальными полями в узлах меди, тогда как для сверхпроводящих металлооксидов спектры соответствуют взаимодействию квадрупольного момента ядер ^{61}Ni с тензором градиента электрического поля (ГЭП). Для обеих групп металлооксидов наблюдаются линейные зависимости постоянных квадрупольного взаимодействия как на ядрах ^{61}Ni (данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$), так и на ядрах ^{63}Cu (данные ядерного магнитного резонанса на изотопе ^{63}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], La_2CuO_4 [2], Nd_2CuO_4 [3], CaCuO_2 [4], 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}Fe , ^{119}Sn , ^{155}Gd , ^{161}Dy , ^{170}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}Cu , оказывается в медных узлах, а ядерные и атомные параметры зонда наиболее удобны для определения параметров комбинированного свертонкого 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 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, 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 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, 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}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}Cu в готовые керамики при температурах 500–650°C в течение 2 h в атмосфере кислорода [9]. Активность препарата ^{61}Cu и малое время жизни (~ 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 mg/cm²). 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}Ni с тензором градиента электрического поля (ГЭП) в узлах меди. При этом основной уровень ядра ^{61}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 MgO представлял собой одиночную линию (на рис. 1 не показана) с шириной на полувысоте $G = 1.00(2)$ mm/s, которая несколько превышает удвоенную естественную ширину ядерного уровня ^{61}Ni ($2G_{nat} = 0.78$ mm/s). Уширение объясняется конечной поверхностной плотностью поглотителя, в дальнейшем при обработке экспериментальных мёссбауэровских спектров величина 1 mm/s была принята за фиксированную аппаратную ширину спектральной линии.

Поскольку диэлектрические соединения $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, SrCuO_2 , $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 являются антиферромагнетиками с высокими значениями температуры Нееля [1–9], то структуру их мёссбауэровских спектров в области температур < 200 K следует рассматривать как результат комбинированного квадрупольного и зеемановского взаимодействия ядер ^{61}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; θ — угол между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля; m — магнитное квантовое число; g — гидромагнитное отношение (для ядра ^{61}Ni в основном состоянии $g = -0.070083$ mm/s · T и в возбужденном состоянии $g_{ex} = 0.0268$ mm/s · 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 mm/s, как описано выше. Поскольку в спектрах ^{61}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 mm/s. Согласие

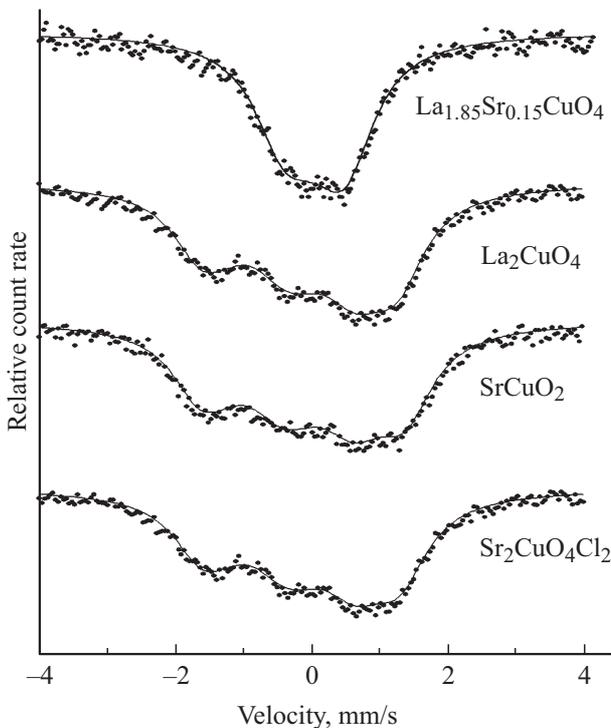


Рис. 1. Эмиссионные мёссбауэровские спектры $^{61}\text{Cu}(^{61}\text{Ni})$ сверхпроводящей керамики $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и диэлектрических керамик La_2CuO_4 , SrCuO_2 и $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$.

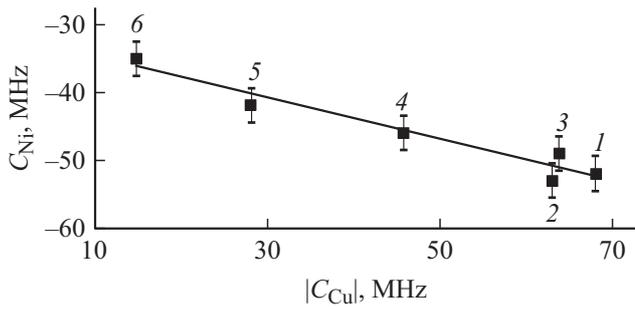


Рис. 2. Соотношение констант квадрупольного взаимодействия C_{Ni} для центров ^{61}Ni в узлах меди и C_{Cu} для центров ^{63}Cu в тех же узлах. Обозначения узлов меди в решетках: 1 — $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, 2 — $Cu(2)$ в $YBa_2Cu_3O_7$, 3 — La_2CuO_4 , 4 — $Cu(2)$ в $YBa_2Cu_3O_6$, 5 — Nd_2CuO_4 ,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

расчетного и экспериментального спектров оценивалось по критерию χ^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 γ и R — коэффициенты Штернхеймера для этого зонда.

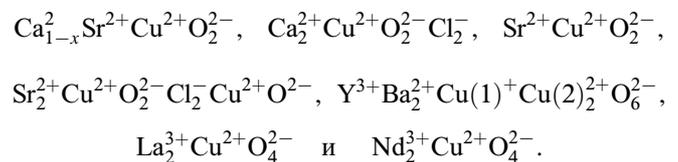
Расчет тензора решеточного ГЭП проводился в рамках модели точечных зарядов и для этих расчетов необходимо лишь знание параметров элементарной ячейки соответствующего кристалла (эти данные для исследованных соединений известны [10–13]) и зарядов во всех узлах решетки. Компоненты тензора ГЭП определялись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

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

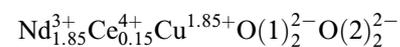
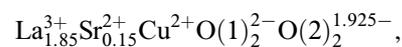
$$V_{pq} = \sum_k e_k^* \sum_i \frac{3p_{ki}q_{ki}}{r_{ki}^5} = \sum_k e_k^* G_{pqk}, \quad (4)$$

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).

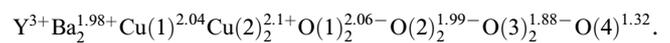
При расчетах V_{zz} принципиальное значение имеет выбор модели зарядового распределения по узлам решетки. Для диэлектрических оксидов заряды соответствующих атомов считались равными их традиционной валентности:



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.

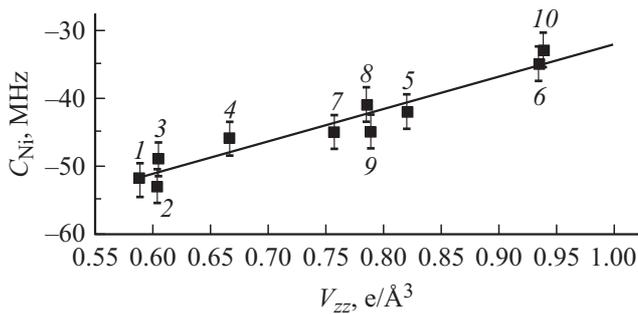


Рис. 3. Зависимость константы квадрупольного взаимодействия для центров ^{61}Ni в узлах меди C_{Ni} от главной компоненты тензора решеточного ГЭП в этих узлах V_{zz} . Обозначения узлов меди в решетках дано на рис. 2, а кроме того: 7 — $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, 8 — $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$,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

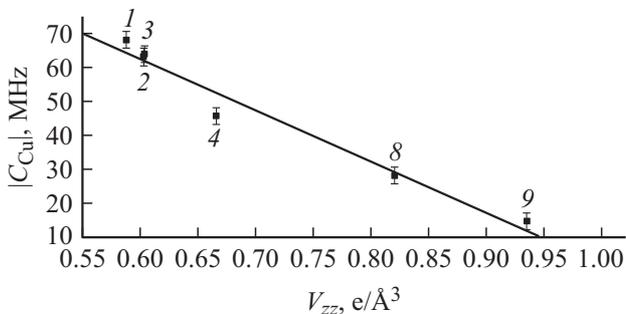


Рис. 4. Зависимость константы квадрупольного взаимодействия для центров ^{63}Cu в узлах меди от главной компоненты тензора решеточного ГЭП в этих узлах. Обозначения узлов меди в решетках дано в подписи к рис. 2.

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 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 Ni^{2+} и о выполнении соотношения $|(1-R)W_{zz}| > |(1-\gamma)V_{zz}|$ для центров Ni^{2+} в узлах меди. Поскольку измеренные значения C_{Ni} отрицательны, то с учетом $Q_{gr}^{61} > 0$ для основного состояния ^{61}Ni , величина $eQ_{gr}^{61}(1-R)W_{zz}$ для центров Ni^{2+} оказывается отрицательной и равной $-81(2)$ МГц.

На рис. 4 показана подобная рис. 3 зависимость константы квадрупольного взаимодействия C_{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_{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 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 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 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 Cu^{2+} и 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 Cu^{2+} и 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 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 Ni^{2+} имеет электронную конфигурацию $4s^23d^6$, 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 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 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, SrCuO_2 , $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, La_2CuO_4 и $\text{Nd}_2\text{CeCuO}_4$ отвечают квадрупольному и зеемановскому взаимодействию ядер

^{61}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}Ni с тензором градиента электрического поля. Для сверхпроводящих и диэлектрических металлоксидов наблюдаются линейные зависимости постоянных квадрупольного взаимодействия как на ядрах ^{61}Ni (данные эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{61}Cu (^{61}Ni)), так и на ядрах ^{63}Cu (данные ядерного магнитного резонанса на изотопе ^{63}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. Sopraccase, 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