Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 8, с. 540 – 546

Локальный беспорядок в пирохлорах $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Gd, Tb, Dy)

А. П. Менушенков[+ 1)], *В. В. Попов*[+*], *Б. Р. Гайнанов*[+], *А. А. Иванов*[+], *А. В. Кузнецов*[+], *А. А. Ярославцев*[+×], *Ф. д'Акапито*[○ 2)], *А. Пури*[○ 2)]

[+]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия*

[*]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

[×]*European X-Ray Free-Electron Laser Facility GmbH, 22869 Schenefeld, Germany*

[○]*Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto Officina dei Materiali – Operative Group in Grenoble at European Synchrotron Radiation Facility, Linea Italiana per la Spettroscopia d'Assorbimento Collaborating Research Groups, 38000 Grenoble, France*

Поступила в редакцию 20 февраля 2019 г.
После переработки 20 февраля 2019 г.
Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Представлены результаты исследования температурных зависимостей спектров рентгеновского поглощения (EXAFS и XANES) геометрически фрустрированных магнетиков $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Gd, Tb, Dy) с пирохлорной структурой. В диапазоне 10–300 K получены температурные зависимости длин межатомных связей Ln-O, Ti-O и факторов Дебая–Валлера σ^2, характеризующих локальное статическое и динамическое разупорядочение связей. Из зависимостей $\sigma^2(T)$ определены жесткости связей металл-кислород и параметры локального разупорядочения структуры. Обсуждено влияние магнитного состояния редкоземельных ионов на локальные особенности структуры $Ln_2Ti_2O_7$. Проведено сравнение характеристик локального беспорядка в исследованных пирохлорах с цирконатом диспрозия $Dy_2Zr_2O_7$, имеющем неупорядоченную структуру флюорита.

DOI: 10.1134/S0370274X19080095

1. Введение. Сложные оксиды переходных d- и f-элементов с общей формулой $Ln_2M_2O_7$ (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), M – металл титановой подгруппы) благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам имеют самое разнообразное практическое применение в виде люминесцентных материалов, сегнетоэлектриков, катализаторов, инертных матриц для утилизации радиоактивных отходов, поглотителей нейтронов в ядерных реакторах, теплозащитных слоев, твердых электролитов и др. [1, 2]. Значительный фундаментальный интерес к этим материалам обусловлен ярким проявлением фазовых переходов порядок–беспорядок (пирохлор-флюорит) [3], смешанной ионной и электронной проводимости [4] и геометрически фрустрированного магнетизма [5, 6].

В структуре флюорита ионы Ln^{3+} и M^{4+} равномерно распределены по позициям ГЦК решетки. Ионы кислорода образуют вокруг них кубическое окружение, в котором одна из позиций свободна. Локальная структура флюорита показана на рис. 1. В структуре пирохлора происходит упорядочение кислородной и металлических подрешеток, результатом которого является выстраивание цепочек из одинаковых металлических ионов вдоль диагоналей граней гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Кислородное окружение РЗЭ расщепляется на две координационных сферы из 6 ионов O(1) в позициях 48f и двух ионов O(2) в позициях 8b (в обозначениях из [2]), при этом расстояние Ln-O(2) оказывается на 13 % короче, чем Ln-O(1). Окружение ионов M^{4+} состоит из кислородных октаэдров O(1). Две кислородные вакансии находятся в позициях 8a. В результате такого упорядочения в пирохлорной элементарной ячейке присутствуют РЗЭ комплексы в виде правильных тетраэдров, в центре которых находятся ионы O(2). Вследствие тетраэдрической конфигурации ионов РЗЭ, связанных антиферромагнитным взаимодействием, коллинеарный антиферромагнитный порядок не реализуется, и редкоземельные пирохлоры являются геометрически фрустрированными магнетиками [5, 6].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния типа РЗЭ на локальный беспорядок в пирохлорах $Ln_2Ti_2O_7$ тербиевой подгруппы (Ln = Gd, Tb, Dy). Хотя исследованные соединения имеют одинаковую кристаллическую структуру с очень близ-

1)e-mail: APMenushenkov@mephi.ru
2)F. d'Acapito, A. Puri.

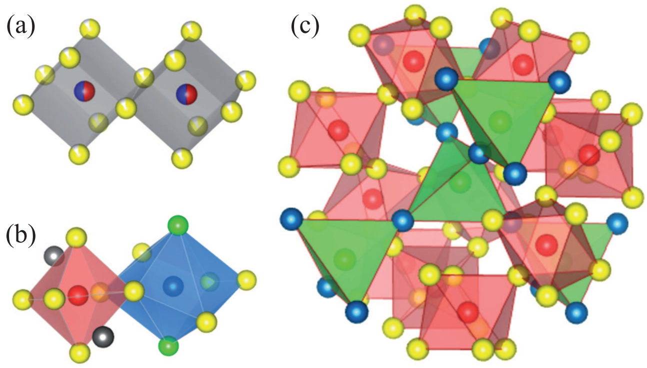

Рис. 1. (Цветной онлайн) Кислородное окружение металлических ионов в соединениях $Ln_2M_2O_7$ со структурой флюорита (a) и пирохлора (b) и жесткие комплексы структуры пирохлора (c). Ионы помечены следующими цветами: O(1) – желтый, O(2) – зеленый, металл титановой подгруппы – красный, РЗЭ – синий. Окраска комплексов пирохлорной структуры задана цветом иона, находящегося внутри него. Серым цветом помечены кислородные вакансии структуры пирохлора. В структуре флюорита ионы Ln^{3+} и M^{4+} с равной вероятностью занимают общие позиции, а одна из кислородных позиций свободна. Положение кислородной вакансии не фиксировано и зависит от валентностей ионов металла, находящихся в соседних комплексах

кими параметрами решетки, их магнитные свойства кардинально отличаются: при низких температурах в $Gd_2Ti_2O_7$ формируется дальний антиферромагнитный порядок, $Tb_2Ti_2O_7$ проявляет свойства спиновой жидкости, а $Dy_2Ti_2O_7$ – спинового льда [5, 6]. Для сравнения мы исследовали также сложный оксид $Dy_2Zr_2O_7$, кристаллизующийся в структуру флюорита, в которой отсутствует дальний структурный порядок и нет магнитной фрустрации.

Несмотря на существование строгого дальнего порядка, в пирохлорах присутствует достаточно значительный ~ 0.1 Å [1] локальный беспорядок как статического, так и динамического характера, который в последнее время стали активно привлекать для объяснения особенностей основного состояния геометрически фрустрированных магнетиков [1, 7, 9]. Локальный беспорядок в $Ln_2M_2O_7$ ранее изучался нейтронными и синхротронными методами с использованием анализа парной функции распределения атомов (PDF – pair-distribution function) [1, 7], магнитного нейтронного рассеяния [8] и рентгеновской спектроскопии поглощения [2, 9, 10]. Мы выполнили исследования температурных зависимостей EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure* – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) и XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure* – околопороговая структура рентгеновского спектра поглощения) спектров в интервале 10–300 K.

2. Экспериментальная часть. Титанаты $Ln_2Ti_2O_7$ (Ln = Gd, Tb, Dy) и цирконат $Dy_2Zr_2O_7$ РЗЭ синтезировали с помощью комбинации золь-гель метода и обратного соосаждения, подробно описанной в [11]. Полученные исходно аморфные прекурсоры прокаливали на воздухе при 1200 °C в течение 3 ч. В результате в титанатах формировалась упорядоченная структура пирохлора (пр. гр. Fd-3m) [12], а в цирконате – структура флюорита (пр. гр. Fm-3m) [13]. Результаты исследования структуры и фазового состава синтезированных титанатов методом рентгеновской дифракции приведены в [12]. Спектры рентгеновского поглощения были измерены на линии BM-08 (LISA) Европейского центра синхротронных исследований [14] в режиме пропускания выше K-Ti (4966 эВ), K-Zr (17998 эВ), L_3-Gd (7243 эВ), L_3-Tb (7514 эВ) и L_3-Dy (7790 эВ) краев поглощения. Измерения проводились в температурном диапазоне 10–300 K с использованием прокачного гелиевого криостата с температурной нестабильностью ± 0.1 K при 10 K и ± 1 K при 300 K. Для K-Ti и K-Zr краев поглощения длина спектров в импульсном пространстве составляла 16 Å^{-1}, а для L_3-Ln спектров она была ограничена положением L_2-Ln краев поглощения. С целью набора статистики при каждой температуре измерялось по 4 спектра с последующим интегрированием.

Обработка дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) проводилась с использованием программных пакетов VIPER [15] и IFEFFIT [16] следующим образом. Поскольку нас интересовало только ближайшее кислородное окружение ионов РЗЭ и титана, в фурье-преобразовании (FT – *Fourier Transform*) с помощью окна Хеннинга вырезалась область 0.45–2.5 Å для K-Ti и 0.75–2.55 Å для L_3-Ln краев поглощения. Далее проводилось обратное фурье-преобразование, в результате которого восстанавливался экспериментальный EXAFS спектр от ближайших кислородных сфер, так называемая фильтрованная EXAFS функция. Моделирование спектров проводилось в импульсном пространстве в соответствии со стандартной EXAFS формулой, полученной в приближении гармонических колебаний атомов в рамках модели Эйнштейна, которая в соответствии с [17] имеет некоторые преимущества перед моделью Дебая при анализе первой координационной сферы из одинаковых атомов. Амплитуды и фазовые сдвиги обратного рассеяния вычислялись из первых принципов на основе теории самосогласованного поля, заложенной в программный код FEFF-8.20 [16], при этом для титанатов расчет производился на основе кристаллографических данных рентгеновской дифракции для структуры пирохлора [12]. Для $Dy_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита кластер радиусом 10 Å рассчитывался в программе TkAtoms из пакета IFeffIt [18]. Координационные числа фиксировались и составляли N = 6 для кислородного окружения титана и N = 2, N = 6 для двух ближайших сфер окружения РЗЭ и N = 8 для окружения Dy и Zr в цирконате.

Для анализа XANES спектров использовалась программа XANDA из пакета VIPER [15].

3. Результаты и их обсуждение. XANES спектры, снятые в титанатах вблизи краев рентгеновского поглощения K-Ti и L_3-Ln практически не менялись с температурой и потому не приведены в тексте. Такое поведение свидетельствует, что температура не оказывает заметного влияния на локальную электронную структуру исследованных оксидов.

На рисунке 2 представлены FT модули EXAFS спектров, измеренных выше краев K-Ti и L_3-Gd для образца $Gd_2Ti_2O_7$. С точностью до фазовых сдвигов они несут информацию о радиальном распределении атомов ближайшего окружения вокруг ионов Ti и Gd. Первый интенсивный максимум на верхней панели рис. 2 при $r \sim 1.5$ Å соответствует первой координационной сфере окружения ионов титана шестью ионами кислорода (рис. 1). Второй максимум включает две координационных сферы из шести титановых ($r \sim 3.2$ Å) и шести гадолиниевых ($r \sim 3.5$ Å) ионов, соответственно, пространственно не разделенных при фурье-преобразовании. С понижением температуры наблюдается монотонный рост амплитуд обоих максимумов, что является косвенным указанием на гармонический характер колебаний ионов. Вместе с тем с ростом температуры становится более отчетливым расщепление второго максимума. Изменение соотношения вкладов от Ti-Ti и Ti-Gd сфер косвенно указывает на различие в жесткости связей Ti-Ti и Ti-Gd и температурных зависимостей их длин.

Характер локального окружения гадолиния (нижняя панель рис. 2) значительно отличается от наблюдаемого для титана. Первый максимум расщеплен на два, $r \sim 1.70$ Å и $r \sim 2.10$ Å. Ранее мы показали [12, 19], что данное расщепление является четким индикатором формирования упорядоченной структуры пирохлора в $Ln_2M_2O_7$, в которой локальное кислородное окружение ионов РЗЭ образовано сферами Ln-O(2) и Ln-O(1). Второй максимум фурье-преобразования при $r \sim 3.4$ Å представляет

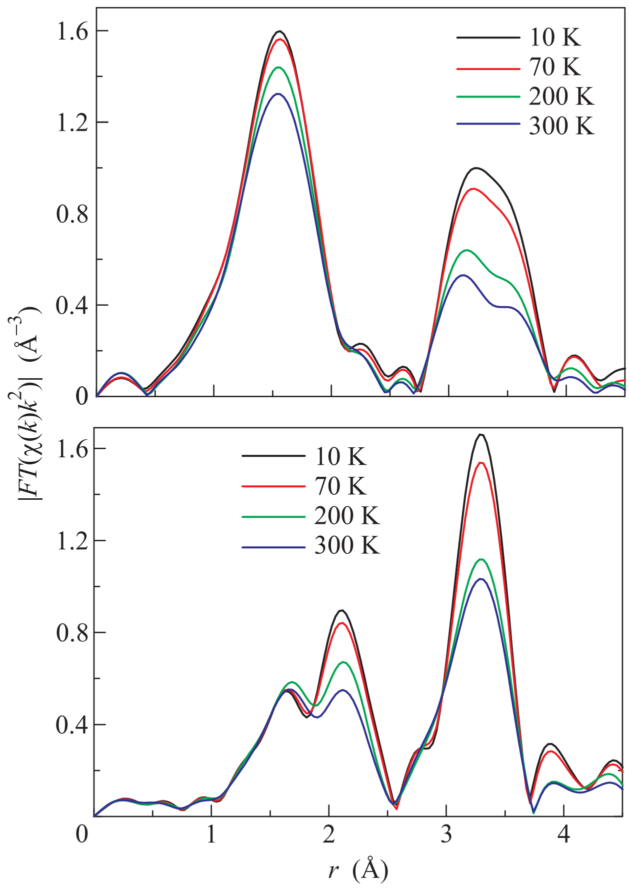

Рис. 2. (Цветной онлайн) Модули фурье-преобразования EXAFS спектров $Gd_2Ti_2O_7$, измеренных при 10, 70, 200 и 300 K выше K-Ti (сверху) и L_3-Gd (снизу) краев поглощения

собой одиночный нерасщепленный пик, соответствующий координационным сферам Gd-Gd и Gd-Ti с близкими радиусами. С понижением температуры амплитуды всех максимумов монотонно возрастают, что естественно отражает уменьшение амплитуды тепловых колебаний. Более медленный рост максимума Gd-O(2) косвенно указывает на то, что связь Gd-O(2) является наиболее жесткой в сравнении с остальными.

Аналогичные особенности и температурные зависимости FT модулей EXAFS спектров наблюдались также для титанатов тербия и диспрозия.

На рисунке 3 представлены зависимости, полученные на цирконате диспрозия $Dy_2Zr_2O_7$, кристаллизующегося в структуру флюорита. Из сравнения рисунков 2 и 3 видно, что вид FT модулей, полученных для K-краев поглощения титана и циркония, а также их температурные зависимости довольно близки, хотя расщепление сфер Zr-Zr и Zr-Dy видно более отчетливо. В то же время значительные отличия наблюдаются для FT модулей, измеренных выше L_3 края поглощения РЗЭ. Первый FT максимум цирконата не расщеплен (нижняя панель рис. 3), что

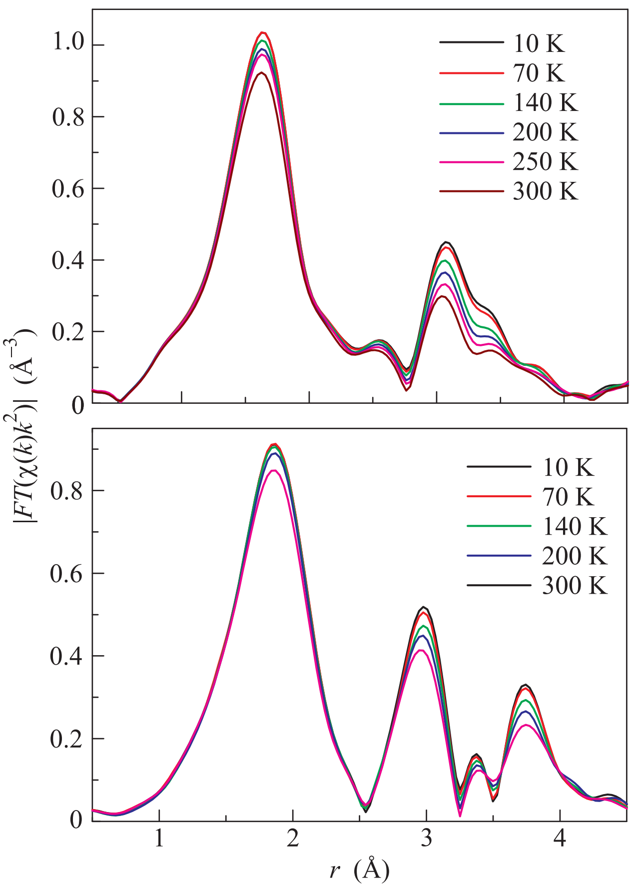

Рис. 3. (Цветной онлайн) Модули фурье-преобразования EXAFS спектров $Dy_2Zr_2O_7$, измеренных выше K-Zr (сверху) и L_3-Dy (снизу) при температурах 10, 70, 200 и 300 K

указывает на однородность локального кислородного окружения ионов РЗЭ в структуре флюорита.

В результате моделирования экспериментальных спектров были извлечены температурные зависимости радиусов ближайших координационных сфер и факторов Дебая–Валлера, представляющих в EXAFS-спектроскопии среднеквадратичное отклонение длины межатомной связи от его среднего значения. Анализ показал, что в пределах погрешности моделирования длины связей практически не изменяются с температурой, что, вероятно, указывает на небольшой коэффициент теплового расширения ближайшего кислородного окружения.

На рисунке 4 приведены температурные зависимости факторов Дебая–Валлера связей Ti-O, Ln-O(1) и Ln-O(2), состоящие из статического и динамического вкладов, которые можно разделить на основе анализа зависимости

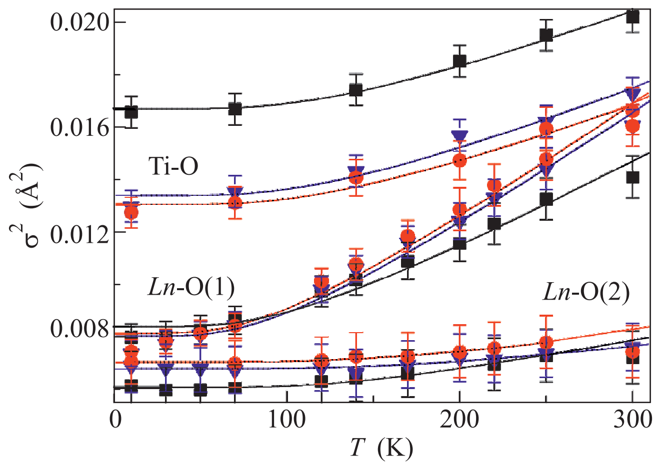

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости факторов Дебая–Валлера межатомных связей Ln-O(1), Ln-O(2) и Ti-O(1) в $Gd_2Ti_2O_7$ (■), $Tb_2Ti_2O_7$ (▼), $Dy_2Ti_2O_7$ (●). Сплошные кривые проведены в соответствии с гармонической моделью Эйнштейна

$$\sigma^2(T) = \sigma^2_{\text{stat}} + \sigma^2_d(T). \tag{1}$$

Статический вклад с температурой не меняется, а динамический, связанный с тепловыми колебаниями атомов, в рамках гармонической модели Эйнштейна имеет зависимость [17]

$$\sigma^2_d = \frac{\hbar^2}{2k_{\text{B}}\mu T_E}\,\text{cth}\left[\frac{T_E}{2T}\right]. \tag{2}$$

Здесь $\hbar$ – постоянная Планка и k_{B} – постоянная Больцмана, $T_E = \sqrt{k/\mu}$ – температура Эйнштейна, выражающаяся через жесткость связи k и приведенную массу $\mu = mM/(m+M)$ пары ионов с массами m и M. Кривые $\sigma^2(T)$ подгонялись функцией (2) с использованием T_E в качестве параметра. Статический фактор Дебая–Валлера σ^2_{stat} определяли экстраполяцией экспериментальных точек к оси $T = 0$ за вычетом значения $\sigma^2_d(0)$, соответствующего амплитуде нулевых колебаний для конкретной температуры Эйнштейна. Результаты подгонки представлены в Табл. 1. Для удобства анализа часть данных также приведена на рис. 5.

Как видно на рис. 4, наклон кривых $\sigma^2(T)$ связей Ti-O(1) близок для всех трех исследованных пирохлоров, что свидетельствует о практически одинаковых жесткостях связей и величинах T_E (см. табл. 1 и рис. 5). Сильный сдвиг вверх кривой для $Gd_2Ti_2O_7$ указывает на существенно большее статическое разупорядочение Ti-O(1) связи по сравнению с титаната-

Таблица 1. Результаты анализа локального разупорядочения связей металл–кислород в $Ln_2Ti_2O_7$ и $Dy_2Zr_2O_7$

Соединение	Связь	N	R(10 K), Å	T_E, K	σ^2_{stat}, Å^2	$\sigma^2_d(0)$, Å^2
$Gd_2Ti_2O_7$	Gd-O(2)	2	2.25(2)	472(40)	0.0025(5)	0.0035(2)
пирохлор	Gd-O(1)	6	2.50(1)	303(10)	0.0028(2)	0.0055(1)
	Ti-O(1)	6	1.99(1)	396(15)	0.0115(2)	0.0051(1)
$Tb_2Ti_2O_7$	Tb-O(2)	2	2.23(2)	600(40)	0.0039(5)	0.0027(2)
пирохлор	Tb-O(1)	6	2.50(1)	269(10)	0.0018(2)	0.0062(1)
	Ti-O(1)	6	1.99(1)	383(15)	0.0081(2)	0.0053(1)
$Dy_2Ti_2O_7$	Dy-O(2)	2	2.22(2)	552(40)	0.0040(5)	0.0030(2)
пирохлор	Dy-O(1)	6	2.49(1)	267(10)	0.0018(2)	0.0062(1)
	Ti-O(1)	6	1.98(1)	394(15)	0.0079(2)	0.0051(1)
$Dy_2Zr_2O_7$	Dy-O	8	2.31(3)	519(10)	0.0131(1)	0.0032(1)
флюорит	Zr-O	8	2.14(9)	496(10)	0.0105(1)	0.0036(1)

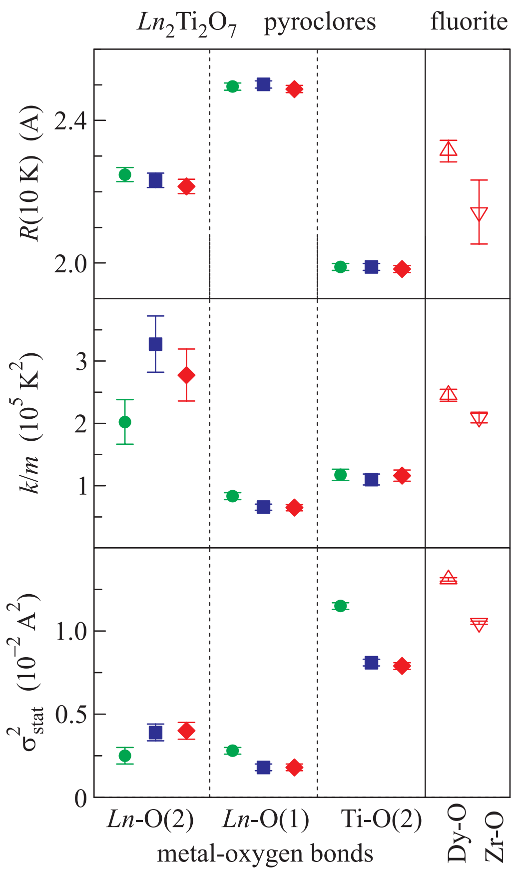

Рис. 5. (Цветной онлайн) Диаграмма длин, коэффициентов жесткости и статических факторов Дебая-Валлера связей металл-кислород в пирохлорах $Ln_2Ti_2O_7$ и флюорите $Dy_2Zr_2O_7$. Коэффициенты жесткости $k/m = T_E^2/(1 + m/M)$ нормированы на массу иона кислорода m, M – масса иона металла. Обозначения символов: $Gd_2Ti_2O_7$ (•), $Tb_2Ti_2O_7$ (■), $Dy_2Ti_2O_7$ (⧫), $Dy_2Zr_2O_7$ (△▽)

ми диспрозия и тербия, для которых величины σ^2_{stat} в пределах ошибки совпадают.

Величины T_E и жесткости Ln-O(1) связей практически одинаковы в титанатах диспрозия и тербия и несколько выше в титанате гадолиния (меньший наклон соответствующей кривой), при этом они меньше в сравнении с Ti-O(1). Последнее обусловлено тем, что четырехзарядные ионы Ti^{4+}, находящиеся на меньшем расстоянии от ионов кислорода, взаимодействуют с ними сильнее, чем трехзарядные ионы Ln^{3+}, находящиеся на большем расстоянии.

Локальное окружение ионов РЗЭ двумя ионами кислорода O(2) характеризуется самыми большими температурами Эйнштейна, что отражается в наименьшем наклоне соответствующих кривых. Жесткость связей Ln-O(2) больше, чем Ln-O(1) и Ti-O(1). Таким образом, тетраэдрические комплексы ионов РЗЭ с ионом O(2) в центре являются самым жестким элементом конструкции структуры пирохлора. Следует отметить, что связь Ti-O(1) почти вдвое жестче, чем Ln-O(1), поэтому в качестве второго ее элемента можно выделить кислородные октаэдры O(1) с ионом титана в центре. Как показано на рис. 1, структура в целом может быть представлена в виде не пересекающихся между собой цепочек из этих основных элементов.

Иная картина наблюдается для структуры флюорита. В соединении $Dy_2Zr_2O_7$ связи Zr-O и Dy-O характеризуются близкими жесткостями и величинами T_E[3]. Статическое разупорядочение сферы кислородного окружения обоих металлических ионов велико, при этом для РЗЭ оно выше, чем у переходного металла, тогда как в пирохлорных титанатах оно ниже (рис. 5).

Известно, что локальный беспорядок в структуре пирохлора влияет на геометрически фрустриро-

[3] Чтобы избежать наложений, кривые $\sigma^2(T)$, полученные для соединения $Dy_2Zr_2O_7$, на рис. 4 не показаны.

ванный магнетизм. К примеру, в [20] утверждается, что для состояния спинового стекла в пирохлорном $Y_2Mo_2O_7$ необходимым условием является одновременное присутствие как фрустрации, так и локального беспорядка, причем важную роль играет соотношение величин динамического и статического локального беспорядка [1]. На основании PDF данных, полученных из анализа нейтронной дифракции, обнаружено, что локальный беспорядок в кислородном окружении магнитных ионов на расстоянии до 3.5 Å связан преимущественно со статическими искажениями, а на более далеких расстояниях – с динамическими [1]. Так как геометрически фрустрированный магнетизм связан с наличием РЗЭ комплексов в виде правильных тетраэдров, в центре которых находятся ионы O(2) [5, 6], мы проведем более подробный анализ связи Ln-O(2), поскольку локальный беспорядок именно этих комплексов должен оказывать наибольшее влияние на магнитные свойства соединений.

Из табличных данных видно, что для титанатов диспрозия и тербия статическое искажение Ln-O(2) связей σ^2_{stat} превосходит величину их искажения вследствие нулевых колебаний $\sigma^2_d(0)$. Это коррелирует с выводами [1] о преимущественно статических искажениях в ближайшем окружении геометрически фрустрированного пирохлора. Для титаната гадолиния ситуация обратная, поскольку статическое искажение оказывается меньше, чем $\sigma^2_d(0)$, и при этом оно меньше, чем σ^2_{stat} связей Tb-O(2) и Dy-O(2). Следует также отметить примерно одинаковый статический беспорядок связей Gd-O(2) и Gd-O(1), тогда как для диспрозия и тербия более короткая связь Ln-O(2) характеризуется заметно большим беспорядком, чем более длинная Ln-O(1) (см. рис. 5).

Как видно на рис. 5, связь Tb-O(2) имеет максимальную жесткость, которая более чем в полтора раза больше, чем у Gd-O(2), и примерно на 20 % больше, чем у Dy-O(2). Это обстоятельство нетривиально. Поскольку заряды ионов данных связей одинаковы, а вследствие лантаноидного сжатия длина связей монотонно уменьшается при переходе от Gd к Dy, следует ожидать монотонное увеличение k. Учитывая же, что длины связей отличаются не более чем на 1.5 %, жесткость зарядовой связи не должна меняться столь сильно. Мы полагаем, что на величину k оказывает влияние магнитное состояние редкоземельных ионов.

Как известно, в $Tb_2Ti_2O_7$ и $Dy_2Ti_2O_7$ мультиплет основного состояния редкоземельных ионов расщепляется кристаллическим полем, поэтому наряду с кулоновской энергией они дополнительно приобретают энергию стабилизации магнитного иона в кристаллическом поле, фиксирующую их положение в решетке. Эта энергия увеличивает жесткость связи Ln-O(2). Кристаллическое поле также обуславливает сильную (изинговскую) анизотропию магнитных моментов ионов диспрозия и тербия в основном состоянии. В тетраэдрическом комплексе их изинговские моменты связаны так, что два из них направлены в сторону находящегося в центре иона O(2), а два других, наоборот, из центра [5, 6]. При абсолютно симметричном положении иона O(2) относительно РЗЭ отсутствует физическая причина разбиения моментов на пары. Если же предположить, что вследствие эффекта Яна–Теллера ион O(2) немного смещается в сторону одного из ребер тетраэдра, позиции вершин становятся неэквивалентными и магнитные моменты РЗЭ естественным образом разбиваются на две пары. Наложение пиков Ln-O(1) и Ln-O(2) связей в FT модулях EXAFS спектров (см. нижнюю панель рис. 2) не позволяет разрешить это небольшое смещение в виде расщепления Ln-O(2) связи, но оно проявляется в виде увеличения статического фактора Дебая–Валлера. Ввиду того, что кристаллическое поле не влияет на наполовину заполненную f оболочку, магнитный момент иона Gd^{3+} изотропен, а энергия стабилизации у него отсутствует. Поэтому связь Gd-O(2) характеризуется меньшими величинами жесткости и статического беспорядка.

Что касается связей Ln-O(1), энергия стабилизации, зависящая от симметрии кристаллического поля, способствует снижению беспорядка в положении ионов O(1). В результате этого величина σ^2_{stat} данной связи у ионов Tb^{3+} и Dy^{3+} становится минимальной, в то время как у связей Gd-O(2) и Gd-O(1) наблюдается примерно одинаковый статический беспорядок.

Следует отметить, что в $Dy_2Zr_2O_7$ жесткости связей Dy-O и Zr-O значительно больше, чем Dy-O(1) и Ti-O(1) в $Dy_2Ti_2O_7$ (см. табл. 1 и рис. 5). В структуре флюорита статическое искажение кислородной сферы диспрозия оказывается самым большим: ее величина σ^2_{stat} почти на порядок превышает аналогичное значение для сферы Dy-O(1), вдвое для Dy-O(2) и оказывается даже больше, чем у сферы Ti-O(1). Разупорядочение кислородной сферы циркония почти столь же велико. Локальные искажения структуры флюорита могут быть столь значительны, что при синтезе из аморфных прекурсоров решетка флюорита, в отличие от пирохлора, допускает присутствие примеси небольшого количества ($\sim$4 ат. %) водорода в виде гидратных групп [21].

4. Заключение. В результате исследования температурных зависимостей XANES спектров сделан вывод, что локальная электронная структура титанатов гадолиния, диспрозия и тербия, а также цирконата диспрозия нечувствительна к температурному воздействию. Из анализа EXAFS спектров получены основные параметры локального искажения связей металл–кислород в данных соединениях. Показано, что в титанатах РЗЭ с пирохлорной структурой наиболее вероятное влияние на геометрическую фрустрацию оказывает статическое локальное искажение связи иона кислорода O(2) с ионами РЗЭ его тетраэдрического окружения. Причиной влияния является энергия стабилизации магнитного иона кристаллическим полем и, возможно, смещение иона O(2) к ребру тетраэдра вследствие эффекта Яна–Теллера. Анализ температурных зависимостей факторов Дебая–Валлера связей Ti-O(1) и *Ln*-O(1) показал, что их локальные искажения не оказывают заметное влияние на стабильность пирохлорной решетки и магнитное состояние редкоземельных ионов. Обнаружено, что связи кислородного окружения металлических ионов в оксиде $Dy_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита обладают большей жесткостью, чем связи Dy-O(1) и Ti-O(1) в аналогичном оксиде $Dy_2Ti_2O_7$ с пирохлорной структурой. При этом статическое искажение металл-кислородных связей в цирконате диспрозия больше, чем в титанате, что свидетельствует о высокой степени дефектности структуры флюорита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант # 18-12-00133).

1. B. A. Trump, S. M. Koohpayeh, K. J. T. Livi, J.-J. Wen, K. E. Arpino, Q. M. Ramasse, R. Brydson, M. Feygenson, H. Takeda, M. Takigawa, K. Kimura, S. Nakatsuji, C. L. Broholm, and T. M. McQueen, Nat. Commun. **9**, 2619 (2018).
2. P. E. R. Blanchard, R. Clements, B. J. Kennedy, C. D. Ling, E. Reynolds, M. Avdeev, A. P. J. Stampfl, Z. Zhang, and L.-Y. Jang, Inorg. Chem. **51**, 13237 (2012).
3. V. V. Popov, A. P. Menushenkov, A. A. Yastrebtsev, Ya. V. Zubavichus, R. D. Svetogorov, and N. A. Kolyshkin, J. Phys.: Conf. Ser. **747**, 012042 (2016).
4. H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, and K. Nomura, Solid State Ion. **158**, 359 (2003).
5. J. E. Greedan, J. Alloys Compd. **444**, 408 (2006).
6. J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan, Rev. Mod. Phys. **82**, 53 (2010).
7. J. Shamblin, M. Feygenson, J. Neuefeind, C. L. Tracy, F. Zhang, S. Finkeldei, D. Bosbach, H. Zhou, R. C. Ewing, and M. Lang, Nat. Mater. **15**, 507 (2016).
8. R. Sibille, E. Lhotel, M. C. Hatnean et al. (Collaboration), Nat. Commun. **8**, 898 (2017).
9. J. van Duijn, K. H. Kim, N. Hur, R. Ruiz-Bustos, D. T. Adroja, F. Bridges, A. Daoud-Aladine, F. Fernandez-Alonso, J. J. Wen, V. Kearney, Q. Z. Huang, S.-W. Cheong, T. G. Perring, and C. Broholm, Phys. Rev. B **96**, 094409 (2017).
10. Y. Jiang, A. Huq, C. H. Booth, G. Ehlers, J. E. Greedan, and J. S. Gardner, J. Phys.: Cond. Mat. **23**, 164214 (2011).
11. V. V. Popov, A. P. Menushenkov, A. A. Yastrebtsev, S. A. Korovin, A. V. Tumarkin, A. A. Pisarev, N. A. Tsarenko, L. A. Arzhatkina, and O. A. Arzhatkina, Russ. J. Inorg. Chem. **61**, 403 (2016).
12. V. V. Popov, A. P. Menushenkov, B. R. Gaynanov et al. (Collaboration), J. Alloys Compd. **746**, 377 (2018).
13. V. V. Popov, Ya. V. Zubavichus, V. F. Petrunin, A. P. Menushenkov, O. V. Kashurnikova, S. A. Korovin, R. V. Chernikov, and A. A. Yaroslavtsev, Glass Phys. Chem. **37**, 512 (2011).
14. F. d'Acapito, A. Trapananti, and A. Puri, J. Phys.: Conf. Ser. **712**, 012021 (2016).
15. K. V. Klementev, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, 209 (2001).
16. M. Newville, J. Synchrotron Rad. **8**, 322 (2001).
17. E. Sevillano and H. Meuth, Phys. Rev. B **20**, 4908 (1979).
18. A. L. Ankudinov, C. Bouldin, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B. **58**, 7565 (1998).
19. V. V. Popov, A. P. Menushenkov, A. A. Yaroslavtsev, Ya. V. Zubavichus, B. R. Gaynanov, A. A. Yastrebtsev, D. S. Leshchev, and R. V. Chernikov, J. Alloys Compd. **689**, 669 (2016).
20. C. H. Booth, J. S. Gardner, G. H. Kwei, R. H. Heffner, F. Bridges, and M. Å. Subramanian, Phys. Rev. B **62**, 755 (2000).
21. P. S. Savchenkov, E. A. Goremychkin, V. V. Popov, B. L. Shapir, P. A. Borisova, A. A. Yastrebtsev, B. R. Gaynanov, M. P. Krasnov, A. P. Menushenkov, and P. A. Alekseev, JETP Lett. **108**, 532 (2018).