

Влияние локальных искажений кристаллического поля на терагерцовые спектры Pr^{3+} в лангасите $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$

© А.М. Кузьменко¹, В.Ю. Иванов¹, А.Ю. Тихановский¹, А.Г. Пименов², А.М. Шuvaев², А.А. Мухин¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

² Институт физики твердого тела, Венский технологический университет, Вена, Австрия

e-mail: artem.kuzmenko.gpi@gmail.com

Поступила в редакцию 30.10.2024 г.

В окончательной редакции 25.11.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2025 г.

Методами терагерцовой спектроскопии временного разрешения (TDS) проведено исследование редкоземельного лангасита $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS) при температурах 5–300 К. В диапазоне частот 5–40 cm^{-1} в спектрах пропускания и сдвига фазы прошедшего излучения обнаружена неоднородно уширенная линия поглощения, идентифицированная как магнитодипольный переход между уровнями основного квазидублета иона Pr^{3+} , расщепленного кристаллическим полем. Сильное неоднородное уширение вызвано случайными искажениями локального кристаллического поля вблизи редкоземельных ионов. Проведено согласованное моделирование спектров пропускания и статических магнитных свойств, которое позволило установить характер распределения локальных искажений кристаллического поля и определить вклад магнитодипольных переходов. Статические магнитные свойства оказались чувствительны к наличию локальных позиций ионов Pr^{3+} с малым расщеплением основного квазидублета, тогда как в терагерцовые резонансные свойства основной вклад вносят ионы с расщеплением вблизи максимума распределения и выше.

Ключевые слова: терагерцовая спектроскопия, редкоземельные лангаситы, магнитодипольные переходы, кристаллическое поле.

DOI: 10.61011/OS.2025.03.60237.4-25

Введение

Кристалл лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, впервые полученный в 1980-е годы [1], имеет тригональную структуру с пространственной группой $P321$ [2,3]. Замена редкоземельного иона La на сильномагнитные ионы Pr [4–7], Nd [7–10] и Ho позволило создать новые кристаллические материалы с магнитоэлектрическими свойствами, которые обусловлены нецентросимметричной киральной структурой лангасита [5,11–14]. Благодаря своей кристаллической структуре редкоземельные лангаситы проявляют сильные пьезоэлектрические [15,16], лазерные и нелинейные оптические свойства [17–19], в них наблюдается естественная оптическая активность при распространении излучения вдоль тригональной оси [20–23]. Однако уменьшение ионного радиуса в ряду редкоземельных элементов позволяет вырастить кристаллы с полным замещением La только для ионов Pr и Nd, имеющих наибольшие ионные радиусы, близкие к La. Для остальных редких земель удалось провести рост монокристаллов лишь для замещенных систем $(\text{R}_x\text{La}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$).

Подсистема редкоземельного иона остается парамагнитной вплоть до низких температур как в полностью замещенных лангаситах Pr [5,24] и Nd [7,25–27], так и в разбавленных системах $(\text{Ho}_x\text{La}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [12,28]. В этих же составах обнаружен ряд интересных магнит-

ных и магнитоэлектрических свойств [5,6,11,12]. В частности, в работе [5] исследовано влияние электронной структуры иона Pr^{3+} на магнитные и магнитоэлектрические свойства $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (PGS), спектроскопическому исследованию которого посвящена настоящая работа. Pr^{3+} является некрамеровским редкоземельным ионом, основным состоянием которого в структуре лангасита является квазидублет — два синглета, отделенные значительным энергетическим интервалом ($\sim 260 \text{ cm}^{-1}$) от вышележащих уровней (рис. 1, а). Такая электронная структура приводит к изинговскому поведению намагниченности основного квазидублета иона, т.е. намагничивание происходит только вдоль одной выделенной оси, определяемой локальным кристаллическим полем. Аналогичное основное состояние реализуется в ионах Ho^{3+} в $(\text{Ho}_x\text{La}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [12,28]. Расщепление основного квазидублета $\text{Pr}^{3+} \sim 12 \text{ cm}^{-1}$ [5], тогда как для $\text{Ho}^{3+} \sim 2 \text{ cm}^{-1}$ [28]. Для обоих ионов наблюдается широкое распределение параметров основного квазидублета за счет искажений кристаллического поля. Эти искажения могут быть как случайными, наведенными упругими напряжениями и дефектами кристалла (см., например, [29,30]), так и связанными с особенностью структуры лангасита, а именно наличием нерегулярных кристаллографических позиций, в которых чередуются ионы Si и Ga (рис. 1, б). Несмотря на сходство, существуют значительные различия в распределении параметров

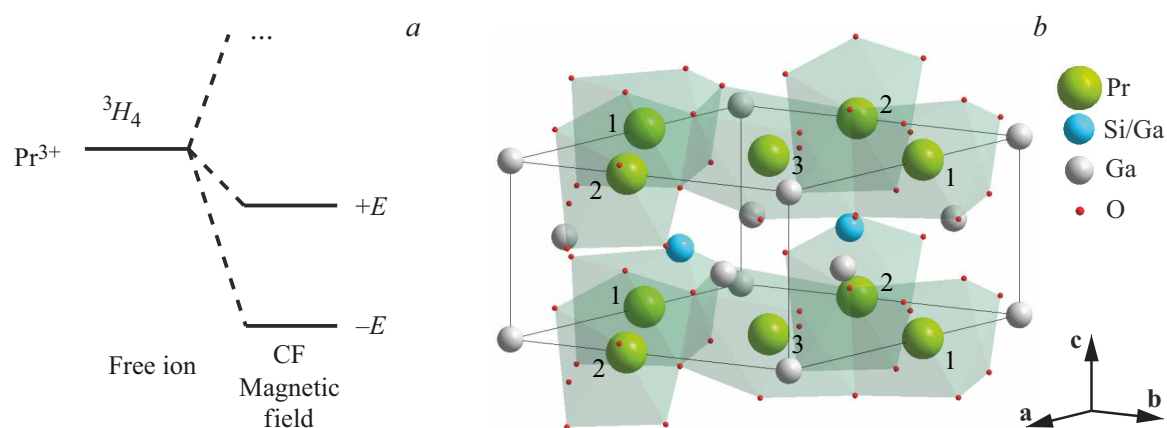


Рис. 1. Схема расщепления основного квазидублета в кристаллическом и внешнем магнитном полях (а). Кристаллическая структура PGS (b).

основного состояния за счет искажений кристаллического поля. В $(\text{Ho}_x\text{La}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ наблюдалось широкое распределение направлений изинговской оси намагничивания сложной формы [28]. В PGS не обнаружено широкого распределения направлений изинговских осей, однако реализуется распределение величины расщепления квазидублета в кристаллическом поле, ширина которого сопоставима с положением максимума распределения [5].

Терагерцовое спектроскопическое исследование PGS позволяет провести прямое наблюдение эффектов, связанных с искажениями кристаллического поля, отражающимися в уширении линии поглощения, связанной с электронными переходами между состояниями основного квазидублета Pr^{3+} .

Эксперимент

Крупные монокристаллы $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ были выращены методом зонной плавки с радиационным нагревом [4]. Из кристаллов цилиндрической формы диаметром ~ 5 mm готовились плоскопараллельные образцы, срезы которых толщиной ~ 1 – 2 mm ориентированы перпендикулярно кристаллографическим осям. Методами терагерцовой спектроскопии временного разрешения (TDS) в диапазонах частот 5 – 100 cm^{-1} и температур 5 – 300 K исследованы спектры пропускания и сдвига фазы прошедшего излучения PGS (рис. 2–4). Исследованы образцы a - и c -срезов для поляризаций излучения $\mathbf{h} \parallel \mathbf{c} \mathbf{e} \parallel \mathbf{b}^*$ (рис. 2), $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}^* \mathbf{e} \parallel \mathbf{a}$ (рис. 3) и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}^* \mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ (рис. 4), указаны ориентации переменных магнитного $\mathbf{h}$ и электрического $\mathbf{e}$ полей относительно кристаллографических осей (ось $\mathbf{b}^*$ перпендикулярна осям $\mathbf{a}$ и $\mathbf{c}$). Наблюдаемые осцилляции пропускания и фазы связаны с интерференцией в плоскопараллельном образце.

Общей особенностью спектров является сильный рост поглощения на высоких частотах, связанный с фоновыми модами. Положения и интенсивности фоновых

мод в PGS для поляризаций переменного электрического поля $\mathbf{e}$ вдоль и перпендикулярно тригональной оси $\mathbf{c}$ кристалла соответствуют оценкам, сделанным в работе [9] на основе исследования инфракрасных спектров отражения. Увеличение вклада этой фоновой моды приводит к сильному низкотемпературному росту диэлектрической проницаемости вдоль оси $\mathbf{c}$ на низких частотах [9]. Низкая частота и высокая интенсивность фона в поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ затрудняет его наблюдение при помощи TDS, однако исследование образца с малой толщиной $d = 0.07$ mm позволило обнаружить в спектрах край этой фоновой моды (рис. 4). Аналогичная интенсивная низкочастотная фоновая мода [9] наблюдалась в лангасите с полным замещением La на Nd, ионный радиус которого близок к Pr. С изменением температуры у низколежащих фоновых мод меняются положение, интенсивность и ширина линии.

В более прозрачных поляризациях излучения $\mathbf{h} \parallel \mathbf{c} \mathbf{e} \parallel \mathbf{b}^*$ (рис. 2) и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}^* \mathbf{e} \parallel \mathbf{a}$ (рис. 3) в спектрах на фоне дисперсии от фононов обнаружена широкая линия поглощения, которая идентифицирована как магнитодипольный переход между состояниями основного квазидублета ионов Pr в кристаллическом поле (рис. 1, а). С ростом температуры интенсивность линии резко падает, что согласуется с температурной зависимостью намагниченности [5].

Анализ и обсуждение экспериментальных результатов

Анализ спектров пропускания проводился в приближении плоских волн с ориентацией компонент $\mathbf{e}$ и $\mathbf{h}$ линейно поляризованного излучения вдоль кристаллографических осей, что сохраняет их линейную поляризацию при распространении. Моделирование спектров выполнено с использованием формул Френеля для плоскопараллельного слоя с учетом дисперсии комплексной диэлектрической (ϵ^*) и магнитной (μ^*) проницаемостей

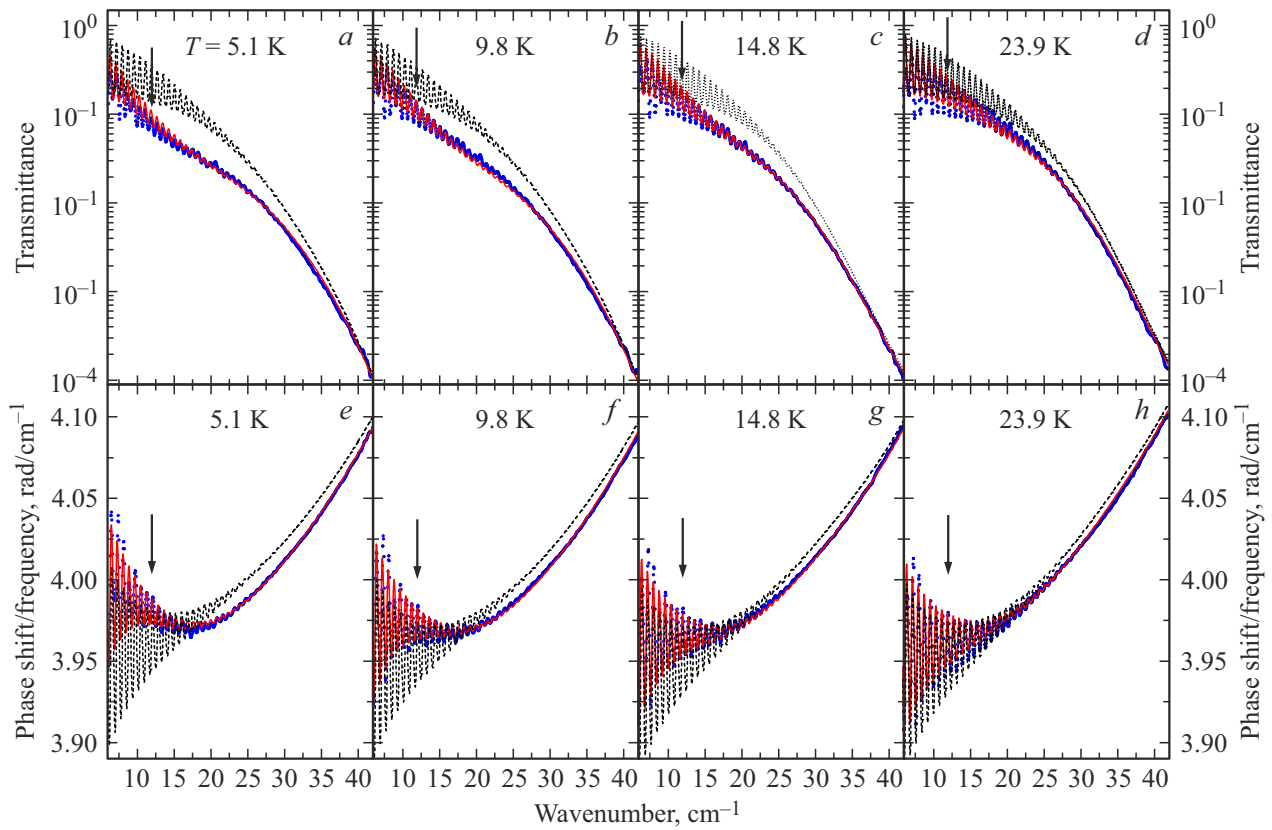


Рис. 2. Низкотемпературные терагерцовые спектры пропускания (*a, b, c, d*) и сдвига фазы прошедшего излучения (*e, f, g, h*) PGS в поляризации $\mathbf{h} \parallel \mathbf{c} \mathbf{e} \parallel \mathbf{b}^*$. Точки — эксперимент, сплошные и пунктирные линии — результат моделирования с учетом вклада основного состояния ионов Pr^{3+} и без учета соответственно. Стрелки указывают частоту, соответствующую положению максимума $\rho_{Gxx}(\Delta)$.

вблизи резонансных линий в виде осцилляторов Лоренца:

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) + i\epsilon''(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_k \Delta\epsilon_k \frac{\nu_k^2}{\nu_k^2 - \nu^2 - i\nu_k\gamma_k}, \quad (1)$$

$$m\mu^*(\nu) = \mu'(\nu) + i\mu''(\nu) = 1 + \sum_k \Delta\mu_k \frac{\nu_k^2}{\nu_k^2 - \nu^2 - i\nu_k\gamma_k}, \quad (2)$$

где ν_k — резонансные частоты, $\Delta\mu_k$ и $\Delta\epsilon_k$ — вклады в магнитную и диэлектрическую проницаемости (определяющие интенсивности линий), γ_k — ширина линии k -го осциллятора, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Диэлектрическими осцилляторами $\Delta\epsilon_k$ в (1) описаны фоновые моды, частоты которых лежат выше исследованного диапазона, однако сильная дисперсия диэлектрической проницаемости вблизи этих интенсивных возбуждений влияет на пропускание и сдвиг фазы излучения вблизи наблюдаемых магнитных линий Pr. В каждой из исследованных геометрий $\mathbf{e} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}$ (рис. 2–4) дисперсия диэлектрической проницаемости (1) описана одним осциллятором, соответствующим нижележащему фону, вклад остальных фононов учитывается в ϵ_∞ . Про-

ведены оценки параметров фоновых мод: в поляризациях $\mathbf{e} \parallel \mathbf{a}, \mathbf{b}^*$ при температуре $T = 5 \text{ K}$ $\Delta\epsilon^{a,b^*} = 12 \pm 2$, $\nu^{a,b^*} = 110 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma^{a,b^*} = 20 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$; в поляризации $\mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ при $T = 21 \text{ K}$ $\Delta\epsilon^c = 75 \pm 8$, $\nu^c = 28 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma^c = 15 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Эти оценки согласуются с данными работы [9].

Сильно уширенная линия поглощения на частотах $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2,3) связана с парамагнитной подсистемой ионов Pr^{3+} . Неоднородное уширение наблюдаемой моды обусловлено искажениями кристаллического поля, приводящими к распределению параметров основного квазидублета, в частности его расщепления в кристаллическом поле, которое в отсутствие внешнего магнитного поля определяет частоту соответствующего перехода. Возникновение локальных искажений кристаллического поля может быть связано в разной мере с распределением случайных упругих напряжений, наличием дефектов кристаллической решетки, а также присутствием в структуре лангсита нерегулярных кристаллографических позиций с чередованием ионов Si и Ga, распределение которых может формировать сверхструктуру [2]. Анализ магнитных и магнитоэлектрических свойств, проведенный в работе [28] для замещенного состава $(\text{Ho}_x\text{La}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, показал сходство распре-

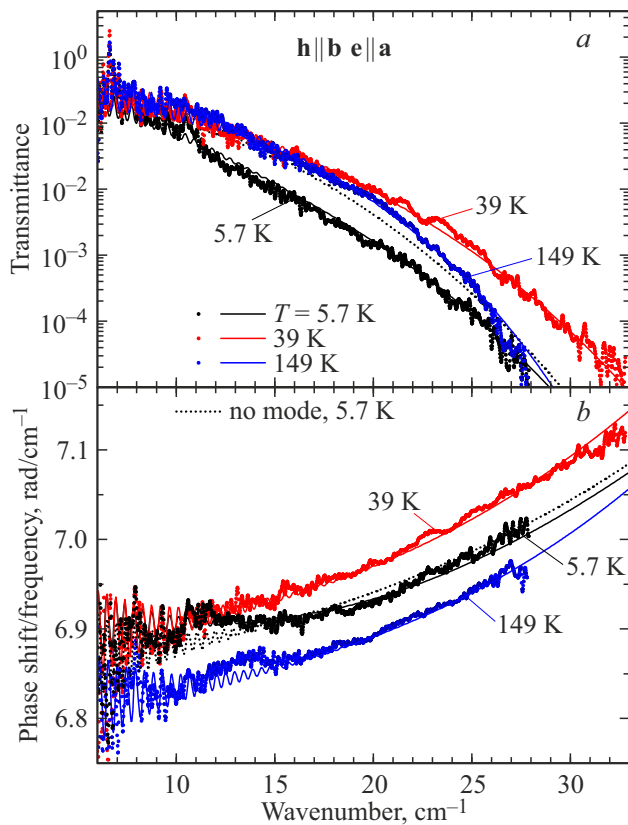


Рис. 3. Терагерцовые спектры пропускания (а) и сдвига фазы прошедшего излучения (b) PGS в поляризации $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}^* \mathbf{e} \parallel \mathbf{a}$ при разных температурах. Точки — эксперимент, сплошные линии — результат моделирования, пунктирная линия (no mode) — результат моделирования спектра для 5.7 K без учета вклада основного состояния ионов Pr^{3+} .

делений параметров искажений кристаллического поля для образцов различного качества, выращенных методом зонной плавки и методом Чохральского. Такое поведение указывает на то, что распределение искажений в редкоземельных лангаситах не является случайным, зависящим от качества конкретного образца, а существенно зависит от нерегулярных позиций Si/Ga вблизи редкой земли, т. е. является свойством кристаллической структуры. Однако конкретный механизм возникновения искажений требует дальнейшего изучения.

Исследования намагниченности и индуцированной магнитным полем электрической поляризации, проведенные в работе [5], показали, что квазидублет основного состояния некрамерсового иона Pr^{3+} в лангасите отделен значительным энергетическим интервалом ($\sim 180 \text{ cm}^{-1}$) от возбужденных состояний [5]. Такая электронная конфигурация приводит к изинговскому характеру намагниченности основного квазидублета Pr^{3+} , т. е. к сильной анизотропии g -фактора, при которой намагниченность во внешнем поле возникает вдоль одного выделенного направления, определяемого кристаллическим полем.

Далее проведем согласованный анализ высокочастотных и статических магнитных свойств PGS при низких температурах, где они определяются преимущественно переходами внутри основного квазидублета и ванфлековским вкладом в статическую магнитную восприимчивость за счет примешивания возбужденных состояний. Нужно отметить, что форму линии не удалось удовлетворительно описать одиночным осциллятором Лоренца в (2), что подтверждает неоднородный характер уширения за счет искажений кристаллического поля.

Энергетические уровни квазидублета i -го иона равны $\pm E_i = \sqrt{\Delta_i^2 + (\mathbf{m}_i \mathbf{H})^2}$, а полное расщепление квазидублета составляет $2E_i$ (рис. 1, а), где Δ_i расщепление в кристаллическом поле; $\mathbf{m}_i \mathbf{H} = m_0 \mathbf{n}_i \mathbf{H} = -i\mu_B g_J \langle A | \mathbf{J}_i \mathbf{H} | B \rangle$ ($|A\rangle$ и $|B\rangle$ — волновые функции квазидублета) [5,12], $\mathbf{n}_i$ — единичный вектор, направленный вдоль изинговской оси; $\mathbf{H}$ — внешнее магнитное поле.

Терагерцовую магнитную восприимчивость PGS в области частот магнитодипольных электронных переходов между состояниями основного квазидублета Pr^{3+} при $H = 0$, когда $E_i = \Delta_i$, можно представить ([31,32]) как

$$\chi_R^{jk}(\nu, T) = N \frac{m_i^j m_i^k}{\Delta_i} \tanh \frac{\Delta_i}{k_B T} \frac{\Delta_i^2}{\nu_i^2 - \nu^2}, \quad (3)$$

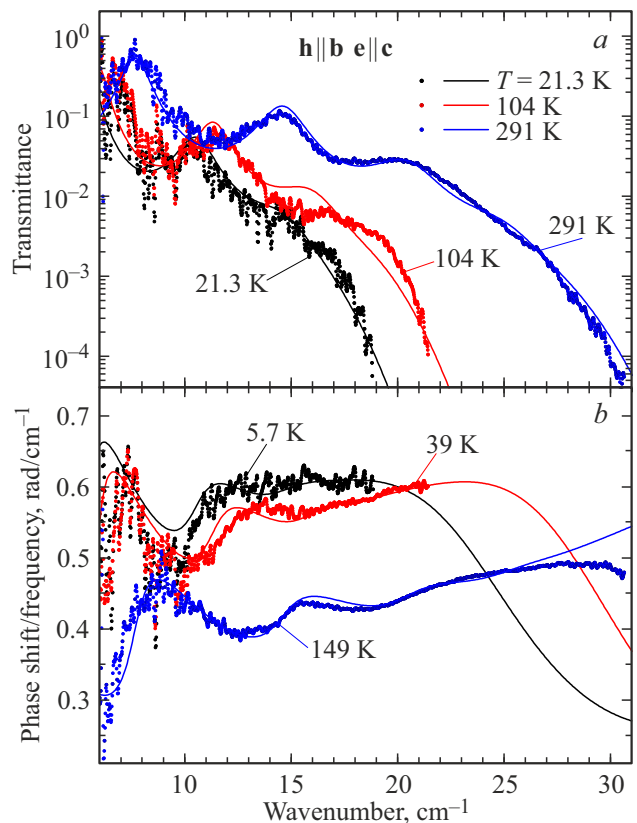


Рис. 4. Терагерцовые спектры пропускания (а) и сдвига фазы прошедшего излучения (b) PGS в поляризации $\mathbf{h} \parallel \mathbf{b}^* \mathbf{e} \parallel \mathbf{c}$ при разных температурах. Точки — эксперимент, линии — результат моделирования.

где m_i^j — j -компонента магнитного момента перехода, $\nu_i = 2\Delta_i/(2\pi\hbar)$ — резонансная частота, $\hbar$ — постоянная Планка, $N = 3/V_{\text{cell}}$ — количество ионов Pr в 1 cm^3 , V_{cell} — объем элементарной ячейки кристалла, k_B — постоянная Больцмана.

Тригональная симметрия кристалла предполагает наличие трех локальных направлений изинговских осей для различных кристаллографических позиций Pr^{3+} . При этом локальная ось симметрии второго порядка C_2 для конкретной кристаллографической позиции совпадает с одной из трех осей симметрии второго порядка кристалла. Здесь следует отметить, что в зависимости от волновых функций квазидублета возможны направления изинговских осей либо вдоль, либо перпендикулярно локальной оси **a**. Анизотропия намагниченности [5] указывает на положение изинговских осей в **b***-плоскости под углом 45.5° к оси **c**. Наличие тригональной симметрии кристалла предполагает, что ориентация изинговской оси в одном из трех типов кристаллографических позиций, например $\mathbf{m}_1$, связана с двумя другими позициями матрицами поворота $C_3^\pm$ на $\pm 120^\circ$ вокруг оси **c** кристалла: $\mathbf{m}_{2,3} = C_3^\pm \mathbf{m}_1$ (см. номера позиций на рис. 1, b).

В работе [5] при моделировании статических магнитных свойств случайные искажения локального кристаллического поля описаны распределением Релея для расщепления в кристаллическом поле Δ :

$$\rho_R(\Delta) = \frac{\Delta}{\sigma^2} e^{-\Delta^2/2\sigma^2}. \quad (4)$$

Однако в нашем случае не удалось получить удовлетворительного описания резонансного поглощения таким распределением Δ . Параметры, полученные для описания намагниченности, дают слишком высокое положение максимума распределения $\rho(\Delta)$, что не соответствует результатам терагерцовых измерений. Уменьшение положения максимума приводит к слишком сильному низкотемпературному росту намагниченности, которое происходит за счет увеличения количества ионов с малыми значениями расщепления Δ . Таким образом, измерения намагниченности и терагерцовых спектров оказываются чувствительны к разным участкам функции $\rho(\Delta)$: наибольший вклад в низкотемпературную намагниченность дают состояния с малыми расщеплениями в кристаллическом поле, тогда как в терагерцовых спектрах наиболее заметный вклад в поглощение и изменение фазы обеспечивается состояниями вблизи максимума Δ_{max} функции $\rho(\Delta)$ и более высокими Δ , соответствующими высоким частотам. Учитывая эти соображения, была использована другая функция распределения. Распределение Релея (4) $\rho_R(\Delta) \sim \Delta G(\Delta)$, где $G(\Delta)$ — распределение Гаусса, недостаточно плавно растет вблизи $\Delta = 0$. Для одновременного описания спектров вблизи резонансных мод и статической намагниченности в настоящей работе использовано распреде-

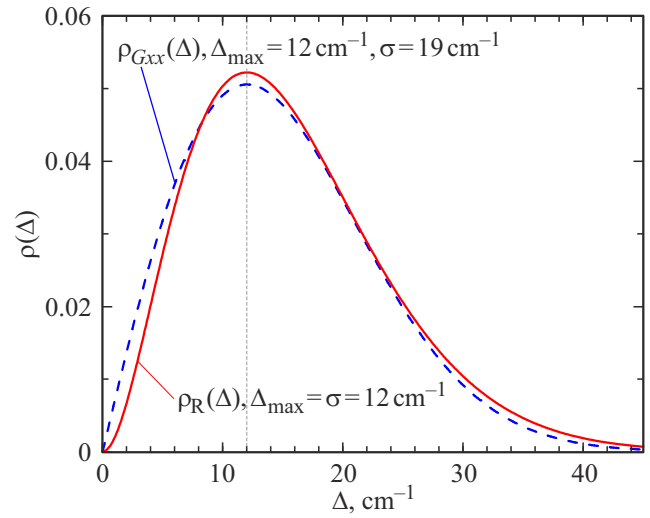


Рис. 5. Плотности распределения $\rho_{Gxx}(\Delta)$ с параметрами, определёнными из моделирования терагерцовых спектров и статической намагниченности (штриховая линия), а также распределение Релея $\rho_R(\Delta)$ с параметрами, обеспечивающими похожую форму кривой (сплошная линия).

ление $\rho_{Gxx}(\Delta) \sim \Delta^2 G(\Delta)$:

$$\rho_{Gxx}(\Delta) = \eta_{Gxx}(\xi, \sigma) \Delta^2 \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta - \xi}{\sigma}\right)^2\right), \quad (5)$$

где $\eta_{Gxx}(\xi, \sigma)$ — множитель, обеспечивающий условие нормировки: $\int_0^{+\infty} \rho(x) dx = 1$; ξ, σ — параметры распределения, определяющие его положение максимума Δ_{max} и ширину, $\xi = \Delta_{\text{max}} - 2\sigma^2/\Delta_{\text{max}}$. Частным случаем такого распределения является, например, распределение Максвелла для скоростей частиц. На рис. 5 приведен пример сравнения формы распределений $\rho_{Gxx}(\Delta)$ и $\rho_R(\Delta)$. Обе эти функции отражают наблюдаемый характер резонансной линии, имеющей широкий максимум поглощения, положение которого сопоставимо с его шириной, но наиболее существенно на статические и резонансные свойства влияет различие вблизи $\Delta = 0$.

Для моделирования экспериментальных спектров пропускания и сдвига фазы, измеренных в нулевом постоянном внешнем поле ($H = 0$) в поляризации **h** $\parallel$ **a**, **b*** и **c**, получим выражение для комплексной магнитной проницаемости $\mu^j = 1 + 4\pi\chi_{ij}^{jj}$ вдоль соответствующей оси на основе (3) с учетом распределения $\rho_{Gxx}(\Delta)$ (5) и наличия трех неэквивалентных кристаллографических позиций q (рис. 1, b):

$$\begin{aligned} \mu^{a,b^*,c}(v, T) = 1 + 4\pi \frac{N}{3} \sum_{q=1}^3 \int_{\Delta=0}^{\infty} (m_q^{a,b^*,c})^2 \\ \times \frac{1}{\Delta} \tanh \frac{\Delta}{k_B T} R(v) \rho_{Gxx}(\Delta) d\Delta, \end{aligned} \quad (6)$$

где $R_i(v) = v_i^2/(v_i^2 - v^2)$ — резонансный множитель.

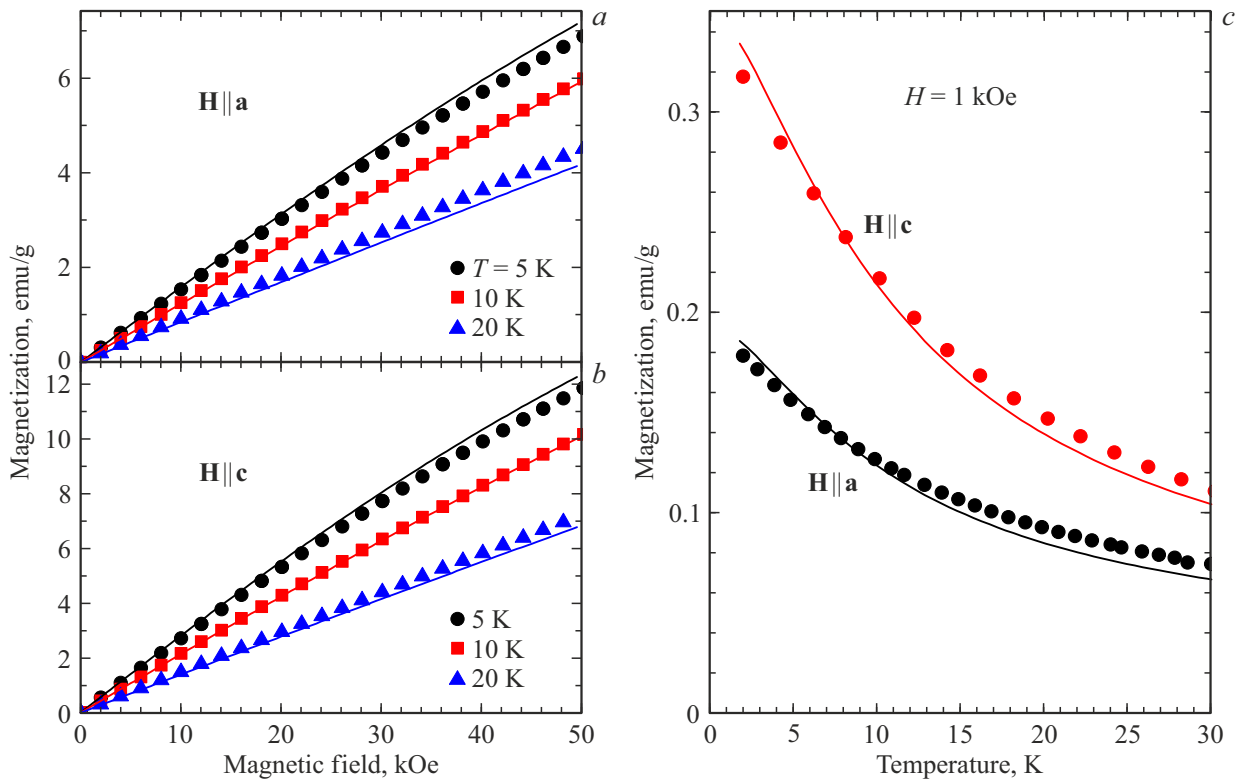


Рис. 6. Кривые намагничивания (*a, b*) и температурные зависимости намагниченности при $H = 1$ kOe (*c*) PGS для различных ориентаций $\mathbf{H}$. Точки — эксперимент [5], линии — результат моделирования.

На рис. 2, 3 приведены примеры описания спектров с учетом дисперсии диэлектрической (1) и магнитной (6) проницаемостей в поляризациях $\mathbf{h} \parallel \mathbf{c} \mathbf{e} \parallel \mathbf{b}^* \parallel \mathbf{h} \parallel \mathbf{b}^* \mathbf{e} \parallel \mathbf{a}$ для разных температур. При моделировании вкладов в магнитные проницаемости μ_c^* и μ_b^* варьируемыми параметрами являлись модуль магнитного момента перехода m_0 и параметры распределения $\rho_{Gxx}(\Delta)$: $\Delta_{\max}$ и σ . Направления изинговских осей взяты из работы [5]. Выражение для статической намагниченности получено аналогично [5, 12, 28]:

$$\mathbf{M} = \frac{N}{3} \sum_q \int \mathbf{m}_q(\mathbf{H} \mathbf{m}_q) \frac{1}{E_q(\Delta)} \times \tanh \frac{E_q(\Delta)}{k_B T} \rho_{Gxx}(\Delta) d\Delta + \chi_{VV}^{a,b*,c} \mathbf{H}, \quad (7)$$

где $\chi_{VV}^{a,b*,c}$ — магнитная восприимчивость Ван Флека. При помощи выражения (7) проведено описание экспериментальных зависимостей намагниченности из работы [5] от внешнего магнитного поля (рис. 6, *a, b*) и температуры (рис. 6, *c*).

Приведенные теоретические зависимости как для терагерцовых спектров (рис. 2, 3), так и для намагниченности (рис. 6) построены с одинаковыми параметрами, определяющими магнитный вклад основного квазидублета иона Pr^{3+} : $m_0 = (2.3 \pm 0.1) \mu_B$ — модуль магнитного

момента в каждой из позиций q ; $\Delta_{\max} = 12 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ и $\sigma = 19 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$; $\chi_{VV}^{a,b*} = (2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$, $\chi_{VV}^c = (2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Заключение

Методом терагерцовой спектроскопии в диапазоне частот $2\text{--}35 \text{ cm}^{-1}$ проведено прямое наблюдение электронных переходов между нижними уровнями основного мультиплета иона Pr^{3+} в кристалле лангасита $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Проведенный анализ позволил выявить и количественно описать особенности сильного неоднородного уширения резонансной линии, связанные с распределением локальных искажений кристаллического поля вблизи редкоземельного иона, приводящие к изменению расщепления основного квазидублета Pr^{3+} .

Нужно отметить, что распределение расщеплений в кристаллическом поле может иметь значительно более сложную структуру. Помимо широкого распределения случайных искажений, вероятно, в кристалле реализуется наличие нескольких групп распределённых позиций, связанных с различной симметрией окружения редкоземельного иона вблизи различных сочетаний чередующихся позиций Si/Ga (рис. 1, *b*). При большой ширине распределений случайных искажений разрешить положения отдельных максимумов не представляется возможным, что наглядно демонстрируют широкие од-

нородные моды в спектрах пропускания. Для уточнения формы и природы распределения искажений необходимы дальнейшие прецизионные измерения спектров пропускания и фазы на частотах ниже 10 см^{-1} , на которых TDS-методики пока не дают достоверных результатов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 22-42-05004).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B.V. Mill, Y.V. Pisarevsky. In: *Proceedings of the 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium and Exhibition* (IEEE, Kansas City, 2000), p. 133. DOI: 10.1109/FREQ.2000.887343
- [2] Y. Yoneda, H. Takeda, T. Shiosaki, J. Mizuki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 7163 (2007). DOI: 10.1143/JJAP.46.7163
- [3] B.A. Maksimov, V.N. Molchanov, B.V. Mill, E.L. Belokoneva, M.K. Rabadanov, A.A. Pugacheva, Y.V. Pisarevskii, V.I. Simonov. *Crystallogr. Reports*, **50**, 751 (2005). DOI: 10.1134/1.2049391
- [4] А.П. Дудка, А.М. Балбашов. *Кристаллография*, **65**, 223 (2020). DOI: 10.31857/S0023476120020058
- [5] A. Tikhonovskii, V.Y. Ivanov, A. Kuzmenko, E. Constable, A. Pimenov, A. Mukhin. *Phys. Rev. B*, **110**, 014409 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevB.110.014409
- [6] A. Zorko, F. Bert, P. Mendels, K. Marty, P. Bordet. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 057202 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.057202
- [7] P. Bordet, I. Gelard, K. Marty, A. Ibanez, J. Robert, V. Simonet, B. Canals, R. Ballou, P. Lejay. *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, 5147 (2006). DOI: 10.1088/0953-8984/18/22/014
- [8] V. Simonet, R. Ballou, J. Robert, B. Canals, F. Hippert, P. Bordet, P. Lejay, P. Fouquet, J. Ollivier, D. Braithwaite. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 237204 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.237204
- [9] L. Bergen, L. Weymann, J. Wettstein, A.M. Kuzmenko, A.A. Mukhin, B.V. Mill, A. Pimenov, E. Constable. *Phys. Rev. B*, **104**, 024106 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.024106
- [10] N.N. Zhang, J.Y. Wang, X.R. Pan, M.J. Song, C.D.S. Clenilton, G.D.G. Ilde. *Jiegou Huaxue*, **35**, 1673 (2016). DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-1200
- [11] A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, B.V. Mill. In: *Book of Abstracts, Moscow International Symposium on Magnetism* (Faculty of Physics Lomonosov Moscow State University, M., 2017), p. 663.
- [12] L. Weymann, L. Bergen, T. Kain, A. Pimenov, A. Shuvaev, E. Constable, D. Szaller, B.V. Mill, A.M. Kuzmenko, V.Y. Ivanov, N.V. Kostyuchenko, A.I. Popov, A.K. Zvezdin, A. Pimenov, A.A. Mukhin, M. Mostovoy. *Npj Quantum Mater.*, **5**, 61 (2020). DOI: 10.1038/s41535-020-00263-9
- [13] A.P. Oreshko, E.N. Ovchinnikova, A. Rogalev, F. Wilhelm, B.V. Mill, V.E. Dmitrienko. *J. Synchrotron Radiat.*, **25**, 222 (2018). DOI: 10.1107/S1600577517015387
- [14] A.P. Oreshko, B.V. Mill, E.N. Ovchinnikova, A. Rogalev, F. Wilhelm, V.E. Dmitrienko. *Crystallogr. Rep.*, **63**, 158 (2018). DOI: 10.1134/S1063774518020189
- [15] K. Shimamura, H. Takeda, T. Kohnno, T. Fukuda. *J. Cryst. Growth*, **163**, 388 (1996). DOI: 10.1016/0022-0248(95)01002-5
- [16] N. Araki, H. Ohsato, K. Kakimoto, T. Kuribayashi, Y. Kudoh, H. Morikoshi. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 4099 (2007). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.177
- [17] A.A. Kaminskii, S.E. Sarkisov, B.V. Mill, G.G. Khodzhabyan. *Inorg. Mater.*, **18**, 1189 (1982).
- [18] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, I.M. Silvestrova, G.G. Khodzhabyan. *Izv. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, **47**, 1903 (1983).
- [19] H. Lan, F. Liang, Z. Lin, H. Yu, H. Zhang, J. Wang. *Int. J. Opt.*, **2017**, 1 (2017). DOI: 10.1155/2017/2980274
- [20] A.F. Konstantinova, T.G. Golovina, A.P. Dudka, N.L. Sizova. *Crystallogr. Reports*, **67**, 398 (2022). DOI: 10.1134/S1063774522030105
- [21] V.I. Burkov, O.A. Lysenko, B.V. Mill. *Crystallogr. Reports*, **55**, 983 (2010). DOI: 10.1134/S1063774510060131
- [22] Y. Shopa, N. Ftomyn, I. Sokoliuk. *Ukr. J. Phys. Opt.*, **15**, 155 (2014). DOI: 10.3116/16091833/15/3/155/2014
- [23] T.G. Golovina, A.F. Konstantinova, A.P. Dudka, A.V. Butashin, B.A. Umanskii, N.S. Kozlova, V.M. Kasimova, E.V. Zabelina. *Crystallogr. Reports*, **68**, 732 (2023). DOI: 10.1134/S106377452360045X
- [24] L.L. Lumata, T. Besara, P.L. Kuhns, A.P. Reyes, H.D. Zhou, C.R. Wiebe, L. Balicas, Y.J. Jo, J.S. Brooks, Y. Takano, M.J. Case, Y. Qiu, J.R.D. Copley, J.S. Gardner, K.Y. Choi, N.S. Dalal, M.J.R. Hoch. *Phys. Rev. B*, **81**, 224416 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.224416
- [25] H.D. Zhou, B.W. Vogt, J.A. Janik, Y.-J. Jo, L. Balicas, Y. Qiu, J.R.D. Copley, J.S. Gardner, C.R. Wiebe. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 236401 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.236401
- [26] A. Zorko, F. Bert, P. Mendels, P. Bordet, P. Lejay, J. Robert. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 147201 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.147201
- [27] Q.J. Li, Z.Y. Zhao, H.D. Zhou, W.P. Ke, X.M. Wang, C. Fan, X.G. Liu, L.M. Chen, X. Zhao, X.F. Sun. *Phys. Rev. B*, **85**, 174438 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.85.174438
- [28] A.Y. Tikhonovskii, V.Y. Ivanov, A.M. Kuzmenko, A. Stunault, O. Fabelo, E. Ressouche, V. Simonet, R. Ballou, I.A. Kibalin, A. Pimenov, A.A. Mukhin, E. Constable. *Phys. Rev. B*, **109**, 214433 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevB.109.214433
- [29] B.Z. Malkin, D.S. Pytalev, M.N. Popova, E.I. Baibekov, M.L. Falin, K.I. Gerasimov, N.M. Khaidukov. *Phys. Rev. B*, **86**, 134110 (2012). DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134110
- [30] A.M. Kuzmenko, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, G.A. Komandin, A. Shuvaev, A. Pimenov, V. Dziom, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *Phys. Rev. B*, **94**, 174419 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.174419
- [31] A.A. Мухин, А.С. Прохоров. *Труды ИОФАН*, **25**, 162 (1990).
- [32] P. Fulde. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Alloys and intermetallics*, ed. by K.A. Gschneidner, J. Eyring, L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1979), vol. 2, ch. 17. DOI: 10.1016/S0168-1273(79)02008-0