

# ФОНОНЫ, МАГНОНЫ И ЭКСИТОНЫ В НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОМ МАГНИТОЭЛЕКТРИКЕ – АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ $\text{CuV}_2\text{O}_4$

*Р. В. Писарев\**, *Р. М. Дубровин*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 30 марта 2023 г.,  
после переработки 30 марта 2023 г.  
Принята к публикации 7 апреля 2023 г.

В последние два десятилетия метаборат меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  с уникальной нецентросимметричной кристаллической структурой стал предметом активных исследований, что было связано с обнаружением в нем необычных магнитных и оптических свойств. Рассмотрены особенности распространения и поглощения света в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  на основе решения уравнений Максвелла. Представлен обзор основных результатов по исследованию фононного спектра с применением методов инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Исследования в области электронных переходов в ионах  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллическом поле позволили провести разделения вкладов в оптическое поглощение от ионов меди в неэквивалентных позициях. Обнаружено расщепление бесфононных линий поглощения в магнитном поле, и эти результаты получили теоретическое объяснение в рамках экситонной модели. В спектрах фотolumинесценции наблюдалась богатая структура экситон-магнонных состояний. Проведено спектроскопическое исследование второй оптической гармоники в области экситонных переходов, что позволило выявить роль тороидного момента и резонанса Фано в наблюдаемые сигналы.

EDN: XMJAFW

*Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 95-летию Л. А. Прозоровой*

DOI: 10.31857/S004445102310019X

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. Введение</b> .....	673	5.1. Расщепление электронных уровней иона $\text{Cu}^{2+}$ .....	682
<b>2. Кристаллическая и магнитные структуры</b> .....	674	5.2. Поглощение в области переходов между $3d^9$ -состояниями .....	682
2.1. Кристаллическая структура .....	674	5.3. Невзаимность оптического поглощения ...	684
2.2. Магнитная фазовая диаграмма .....	675	5.4. Экситоны Френкеля .....	685
<b>3. Распространение и поглощение света</b> ..	677	<b>6. Фотolumинесценция</b> .....	687
<b>4. Динамика кристаллической решетки</b> ..	679	<b>7. Вторая оптическая гармоника</b> .....	689
4.1. Инфракрасная спектроскопия .....	679	<b>8. Заключение</b> .....	692
4.2. Комбинационное рассеяние света .....	680	<b>Литература</b> .....	693
4.3. Возбуждение когерентных фононов .....	681		
<b>5. Электронная структура ионов <math>\text{Cu}^{2+}</math></b> ...	682		

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Метаборат меди с химической формулой  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , или в другой записи двойной оксид

\* E-mail: pisarev@mail.ioffe.ru

меди и бора  $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , известен уже более ста лет [1]. Однако его кристаллическая структура была расшифрована много позднее [2], а активные исследования магнитных, оптических и магнитооптических свойств ведутся только в последние два десятилетия. Интерес к изучению  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  был в большой степени вызван такими факторами, как необычная для многочисленных разновалентных оксидов меди, и вообще для магнитных материалов, кристаллическая структура, наличие при низких температурах нескольких магнитоупорядоченных фаз, его необычными оптическими спектрами в области  $3d^9$ -электронных переходов и большая ширина запрещенной зоны с краем поглощения в районе 4 эВ, что заметно больше, чем в большинстве магнитных оксидов. К настоящему времени число публикаций по различным свойствам  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  можно приблизительно оценить цифрой в несколько сотен, но в этой статье будут рассмотрены преимущественно результаты по его оптическим и магнитооптическим свойствам.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 дается краткий обзор по кристаллической структуре и основным статическим магнитным свойствам метабората меди, знание которых абсолютно необходимо для обоснованной интерпретации оптических и магнитооптических проявлений электронной структуры  $3d^9$ -состояний иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллическом поле. В разд. 3 рассмотрены основные результаты теоретического макроскопического анализа особенностей распространения света на основе решений уравнений Максвелла с учетом особенностей кристаллической и магнитной структур. В разд. 4 дан обзор результатов исследований оптических фононов, выполненных с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Показано, что экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с первопринципными расчетами фононов в центре зоны Бриллюэна. В разд. 5 проанализированы особенности расщепления  $3d^9$ -электронных состояний магнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и во многом необычное проявление этого расщепления в оптическом поглощении. В этом же разд. 5 показана недостаточность теории кристаллического поля для описания особенностей тонкой структуры спектров поглощения в магнитном поле. Для их объяснения потребовалось проведение теоретического анализа на основе концепции экситонов Френкеля. В разд. 6 приведены результаты изучения необычной для магнитоупорядоченных кристаллов вообще и для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в частности фотолуминесценции. В разд. 7 приведены ос-

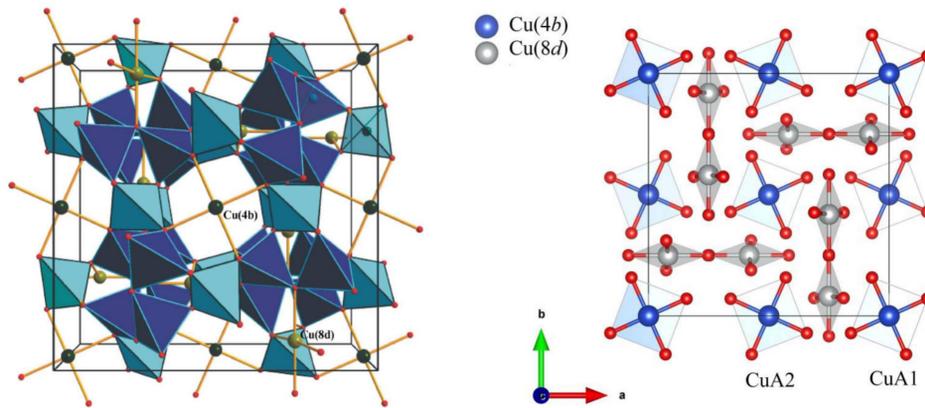
новные результаты спектроскопического исследование генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в области экситонных переходов.

## 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ

### 2.1. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  описывается редкой для магнитоупорядоченных оксидов нецентросимметричной точечной группой  $\bar{4}2m$  и пространственной группой  $I\bar{4}2d$  [2, 5]. Из других магнитных материалов с такой же структурой существует, по-видимому, только метаборат палладия  $\text{PdB}_2\text{O}_4$  [6, 7]. Следует отметить, что несмотря на одинаковые структуры, в метаборате меди магнитный ион  $\text{Cu}^{2+}$  имеет электронную оболочку  $3d^9$  и спин  $S = 1/2$ , а в метаборате палладия ион  $\text{Pd}^{2+}$  имеет оболочку  $4d^8$  и спин  $S = 1$ . Можно предполагать, что эти различия в строении электронных оболочек  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  должны проявиться в существенном различии магнитных и оптических свойств этих двух материалов, но, в отличие от метабората меди, сообщения о каких-либо свойствах метабората палладия фактически отсутствуют.

Элементарная ячейка  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  содержит двенадцать формульных единиц ( $Z = 12$ ), и на рис. 1 показаны две трехмерные проекции ячейки вдоль тетрагональной оси  $c(z) \parallel [001]$  [3, 4]. Магнитные и оптические свойства метабората меди определяются двенадцатью ионами двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$ , которые занимают в ячейке две неэквивалентные кристаллографические позиции  $4b$  и  $8d$ . В позициях  $4b$  с локальной осью  $\bar{4}$  ионы  $\text{Cu}^{2+}$  окружены четырьмя ближайшими ионами кислорода  $\text{O}^{2-}$ , а ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в центре и на боковых гранях ячейки (рис. 1). В позициях  $8d$  с локальной осью симметрии второго порядка  $2$  все восемь ионов  $\text{Cu}^{2+}$  находятся внутри ячейки. Они окружены четырьмя ближайшими кислородными соседями на типичном для  $3d^n$ -оксидов расстоянии  $\sim 1.9 \text{ \AA}$ , но в дополнение к ним на аномально большом расстоянии около  $3 \text{ \AA}$  находятся еще два апикальных иона  $\text{O}^{2-}$ . Остальное пространство внутри ячейки занимают бор-кислородные тетраэдры  $\text{BO}_4$ , соединяющие ионы меди в обеих позициях. Наличие ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в двух неэквивалентных позициях хорошо проявляется как в их магнитном поведении, и так в оптических электронных спектрах, что будет рассмотрено в разд. 5.



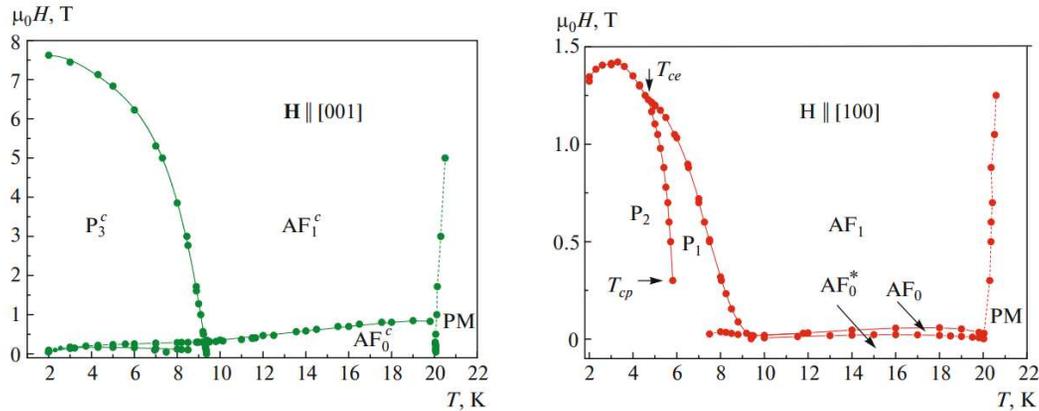
**Рис. 1.** (Цветной онлайн) Две трехмерные проекции элементарной ячейки  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  вдоль тетрагональной оси  $c(z) \parallel [001]$  с осью симметрии  $\bar{4}$ ; слева с тетраэдрами  $\text{VO}_4$ , справа без тетраэдров. Два типа тетраэдров  $\text{B1O}_4$  и  $\text{B2O}_4$  показаны синим и голубым цветом, соответственно. Все ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в  $4b$ -позициях расположены в центре ( $\text{CuA1}$ ) и на боковых гранях ( $\text{CuA2}$ ) ячейки, а все ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в  $8d$ -позициях находятся внутри ячейки. Рисунки приведены согласно статьям [3] и [4] с разрешения American Physical Society и MDPI

С начала двадцатого века считалось, что метаборат меди, как химическое соединение, может быть синтезирован лишь искусственно [1]. Однако сравнительно недавно в 2008 г. в чилийской пустыне был обнаружен минерал сантарозаит (santarosaite) [8]. Этот минерал имеет химическую формулу  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  и такую же кристаллическую структуру, как и искусственное соединение. Уникальность структуры кристалла  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  заключается в том, что его химически-эквивалентные метабораты типа  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , в которых  $\text{A}^{2+}$ -ион есть какой-либо другой двухвалентный  $3d^n$ -ион, как, например,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др., кристаллизуются в группах, отличных от  $I\bar{4}2m$ . Но следует все же отметить, что имеются публикации о сохранении структуры  $I\bar{4}2d$  при небольшом замещении в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ионами  $\text{Ni}^{2+}$  (оболочка  $3d^8$ , спин  $S = 1$ ) и ионами  $\text{Mn}^{2+}$  (оболочка  $3d^5$ , спин  $S = 5/2$ ) [9–12]. Можно предположить, что эта стабильность структуры  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  связана с эффектом Яна–Теллера, имеющим место для иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах [13]. Тогда можно понять, почему соединения  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , где ионы  $\text{A}^{2+}$  не являются ян-теллеровскими ионами, не кристаллизуются в структуре  $I\bar{4}2m$ . Если это так, то возникает вопрос, не может ли существовать соединение  $\text{CrB}_2\text{O}_4$  со структурой  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ , поскольку ион  $\text{Cr}^{2+}$  (оболочка  $3d^4$ ) также является ян-теллеровским ионом [13]. Другой известный сложный борат меди  $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$  кристаллизуется в низкосимметричной пространственной группе  $P\bar{1}$  [14, 15]. Из недавних сообщений

можно отметить более сложные по составу и структуре бораты меди  $\text{Cu}_2\text{MBO}_5$ , где  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$  [16].

## 2.2. Магнитная фазовая диаграмма

Исследование магнитных фаз в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  в нулевом поле с использованием рассеяния неполяризованных и поляризованных нейтронов было проведено в работе [17]. При температуре Нееля  $T_N = 21$  К (в ряде работ называется величина  $T_N = 20$  К) наблюдался переход из парамагнитного в соразмерное антиферромагнитное состояние со слабым ферромагнетизмом. При температуре около  $T^* \sim 10$  К (в ряде работ называются несколько другие значения  $T^*$ ) наблюдался еще один магнитный фазовый переход в несоразмерную магнитную структуру, при этом ниже  $T^*$  были обнаружены необычные асимметричные магнитные спутниковые отражения. Изменение магнитного состояния наблюдалось также при температуре  $T^{**} \sim 1.8$  К. Важным результатом этого низкотемпературного нейтронного исследования явилось то, что только в  $4b$ -подсистеме меди можно было говорить о полном магнитном упорядочении, а  $8d$ -подсистема оставалась лишь частично упорядоченной вплоть до самых низких температур. Такие сложные изменения магнитного состояния бората меди в зависимости от температуры были предположительно объяснены взаимодействием двух неэквивалентных магнитных  $4b$ - и  $8d$ -подсистем меди. Следует еще отме-



**Рис. 2.** (Цветной онлайн) Магнитные фазовые диаграммы  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  для направления внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$  вдоль тетрагональной оси (слева) и перпендикулярно к этой оси (справа). Эти диаграммы показывают, что, в зависимости от величины поля и температуры, магнитная структура характеризуется различными антиферромагнитными фазами  $\text{AF}_0$ ,  $\text{AF}_1$  и несоизмеренными фазами  $\text{P}_3$ ,  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_1$ .  $T_{cp}$  обозначает трикритическую точку при температуре  $\sim 6$  К в поле  $\sim 0.3$  Тл. Рисунки приведены согласно статье [18] с разрешения ЖЭТФ

тить наблюдение в борате меди диффузного рассеяния нейтронов в широком температурном диапазоне  $1.5 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ , т. е. существенно выше температуры магнитного упорядочения  $T_N = 21 \text{ K}$  [17].

Результаты подробного исследования фазовой диаграммы  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в магнитном поле были опубликованы в недавних статьях [18, 19], в которых можно найти многочисленные ссылки на более ранние работы по этой теме. На рис. 2 показаны диаграммы для двух основных направлений магнитного поля вдоль тетрагональной оси  $c(z) \parallel [001]$  и перпендикулярной к ней оси  $a(x) \parallel [100]$  [18]. Диаграммы существенно отличаются для двух ориентаций поля. Ниже  $T_N = 20 \text{ K}$  диаграммы характеризуются множеством соразмерных и несоизмеренных магнитных фаз, что сильнее проявляется при ориентации магнитного поля в плоскости (001), как это видно справа на рис. 2. Ориентационные фазовые переходы разного типа между этими магнитными фазами наблюдаются уже в очень слабых магнитных полях. И напротив, при ориентации поля вдоль тетрагональной оси  $c(z)$  при низких температурах переходы могут иметь место даже в полях порядка  $H_{\text{crit}} \sim 8$  Тл, как это видно слева на рис. 2. Столь сложные и анизотропные магнитные фазовые диаграммы свидетельствуют о том, что в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  имеет место конкуренция между большим числом параметров, влияющих на взаимодействие внутри  $4b$ - и  $8d$ -подсистем и между ними. Теоретический анализ изотропных и анизотропных взаимодействий в двух магнитных подсистемах и несоизмеренных магнитных структур проводился в работах [20–22].

В работе [23] изучались температурные изменения параметров элементарной ячейки и диэлектрической проницаемости  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  вдоль главных кристаллографических направлений в области температур от 5 до 35 К. Эта область включает магнитные фазовые переходы при  $T_N = 21 \text{ K}$  и  $T^* \sim 10 \text{ K}$ , но никаких аномальных изменений параметров при этих переходах не было обнаружено. Поскольку симметрия допускает возможность в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  линейного магнитоэлектрического взаимодействия, можно было бы ожидать появления аномального пика диэлектрической проницаемости при магнитных переходах. Авторы статьи [23] предположительно объяснили отсутствие аномалий слабостью магнитоэлектрического взаимодействия. Действительно, в теоретической работе [24] было показано, что в чистом кристалле  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  магнитоэлектрическое взаимодействие ожидается очень слабым, но должно усиливаться при легировании  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  двухвалентными ионами  $\text{Ni}^{2+}$ .

Теоретический анализ динамического магнитоэлектрического взаимодействия в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  был дан в статье [25]. Отметим, что вопрос об экспериментальном обнаружении аномалий диэлектрической проницаемости при фазовых переходах как в чистом  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , так и в легированном двухвалентными магнитными  $3d^n$ -ионами, пока остается открытым. Еще следует отметить, что магнитные фазовые переходы в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  хорошо проявляются в теплопроводности [19], которая в первую очередь определяется фононной подсистемой, и этот результат может свидетельствовать о сильной спин-фононной связи в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ .

### 3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

В экспериментальной статье [26] было заявлено о наблюдении изменения резонансного поглощения света в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  при изменении ориентации магнитного поля, что было интерпретировано как обнаружение «магнитной хиральности». В кристаллохимии и кристаллофизике под хиральностью молекулы или кристалла понимают невозможность совмещения объекта с его зеркальным отражением [27]. Наглядным примером хиральных объектов являются правая и левая рука, которые невозможно совместить никакими операциями симметрии. Кристаллический кварц может быть левым и правым, но обе эти модификации описываются одной тригональной точечной группой  $32 (D_3)$ , и поэтому для описания симметричного различия между ними необходимо рассматривать две пространственные группы  $R\bar{3}_121$  и  $R3_221$  [28]. В случае кристаллов хиральность определяется распределением электрических зарядов в элементарной ячейке, в которой должны отсутствовать плоскости зеркальной симметрии. Наиболее наглядным проявлением хиральности в кристаллах и молекулах является оптическая активность, т. е. свойство кристалла вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через него линейно-поляризованного света [29].

В связи с введением в статье [26] расширенного понятия «магнитной хиральности» следует высказать некоторые замечания, поскольку, по нашему мнению, этот термин содержит в себе противоречие между словами «магнитная» и «хиральность». Как сказано выше, кристаллическая хиральность определяется распределением электрических зарядов. Но магнитное поле есть аксиальный вектор и является не хиральным (виток тока совпадает с его зеркальным отражением). Оно действует на магнитные моменты и спины, но не действует на электрические заряды ионов, и следовательно, никак не может создать или изменить хиральность объекта. Заявленное обнаружение магнитной хиральности [26] было проанализировано в статье [30], где были рассмотрены пять возможных магнитных группы  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  при ориентации магнитного поля вдоль основных осей симметрии, а именно, трех кристаллографических осей элементарной ячейки [100], [010] и [001] (рис. 1), а также двух диагональных осей [110] и  $\bar{1}\bar{1}0$  в плоскости (001). Магнитные группы во всех этих пяти случаях являются различными, что, естественно, должно проявляться в экспериментальных исследованиях. Проведенный в работе [30] симметричный анализ был применен

к результатам экспериментальной статьи [26], и было показано, что все пять наборов экспериментальных результатов в статье [26] следует интерпретировать не как проявление «магнитной хиральности», а как проявление хорошо известных магнитооптических эффектов магнитного кругового (циркулярного) дихроизма (MCD), магнитного линейного дихроизма (MLD) и невязимного линейного дихроизма (NRLD). Эта теоретическая трактовка экспериментальных результатов статьи [26] привела к противоречивой дискуссии, подробности которой можно найти в работах [31–33].

Распространение и поглощение света может быть взаимным и невязимным. Взаимные явления характеризуется тем, что при распространении «вперед-назад» в одной и той же среде результат одинаков, а в невязимных явлениях результат различный. Невязимные явления наглядно проявляются в магнитооптических эффектах Фарадея и Керра, которые наблюдаются в любом парамагнетике и диамагнетике в присутствии магнитного поля. Ферромагнетике и ферримагнетике характеризуются спонтанными невязимными явлениями даже в нулевом поле [34], но невязимость в антиферромагнетиках не является очевидным явлением. Рассмотрим в этом разделе результаты теоретического исследования взаимных и невязимных оптических явлений в антиферромагнетике  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , которое было проведено с учетом симметрии кристаллической структуры (симметрия пространства) и магнитной структуры (инверсия времени). Задача о распространении света в метаборате меди была рассмотрена с привлечением уравнений Максвелла при использовании разложения тензора диэлектрической проницаемости как функции волнового вектора света  $\mathbf{k}$ , внешнего магнитного поля  $\mathbf{V}^0$  и антиферромагнитного и ферромагнитного параметров порядка [35]. Такой подход позволил установить основные механизмы и источники взаимных и невязимных явлений при распространении света в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ .

Рассмотрим сначала кристалл  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в парамагнитной области, где разложение тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ij}$  по малым поправкам можно записать в виде [36]

$$\varepsilon_{ij} \approx \varepsilon_{ij}^{\text{cr}} + i\gamma_{ijk}\kappa_k + f_{ijk}B_k^0 + c_{ijkl}\kappa_k B_l^0, \quad (1)$$

где первый член  $\varepsilon_{ij}^{\text{cr}}$  соответствует диэлектрической проницаемости без учета возмущений, второй член, линейный по волновому вектору света, отвечает за пространственную дисперсию, третий член отражает вклад магнитного поля, а четвертый член соответствует магнитоиндуцированной пространствен-

	$\mathbf{k} \parallel [100]$	$\mathbf{k} \parallel [010]$	$\mathbf{k} \parallel [001]$
$\mathbf{V}^0 \parallel [100]$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \left(1 - \frac{c_{xxyy}\kappa \cdot \mathbf{B}^0}{2\varepsilon_{xx}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$ $\mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \left(1 + \frac{c_{zzxx}\kappa \cdot \mathbf{B}^0}{2\varepsilon_{zz}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}, \mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$	$\mathbf{k}_{[001]}^{[100]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}, \mathbf{k}_{[001]}^{[010]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$
$\mathbf{V}^0 \parallel [010]$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}, \mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \left(1 + \frac{c_{xxyy}\kappa \cdot \mathbf{B}^0}{2\varepsilon_{xx}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$ $\mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \left(1 - \frac{c_{zzxx}\kappa \cdot \mathbf{B}^0}{2\varepsilon_{zz}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$	$\mathbf{k}_{[001]}^{[100]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}, \mathbf{k}_{[001]}^{[010]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$
$\mathbf{V}^0 \parallel [001]$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}, \mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}, \mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$	$\mathbf{k}_{[001]}^{[1\pm i0]} = \left(1 \pm \frac{B^0 \sqrt{c_{xxzz}^2 \kappa^2 - f_{xyz}^2}}{2\varepsilon_{xx}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$

Рис. 3. Таблица 1. (Цветная онлайн) Волновые векторы  $\mathbf{k}$  для соответствующих направлений распространения света и магнитного поля  $\mathbf{V}^0$  вдоль главных кристаллографических осей в парамагнитной фазе  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . Нижний индекс при  $\mathbf{k}$  отмечает направление распространения света, а верхний индекс обозначает вектор поляризации света  $\mathbf{E}^\omega$ . Пять разных цветов обозначают пять различных возможных решений. Таблица приведена согласно статье [35] с разрешения American Physical Society

	$\mathbf{V}^0 \parallel [100]$	$\mathbf{V}^0 \parallel [010]$
$\mathbf{k} \parallel [100]$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \left(1 - \frac{c_{xxyy}\kappa \cdot \mathbf{B} - L(\rho_{xxyy}B - q_{xxyx}\kappa)}{2\varepsilon_{xx}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$ $\mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \left(1 + \frac{c_{zzxx}\kappa \cdot \mathbf{B} - L(\rho_{zzxx}B + q_{zzxx}\kappa)}{2\varepsilon_{zz}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$	$\mathbf{k}_{[100]}^{[010]} = \left(1 + \frac{\rho_{yxyx}BL}{2\varepsilon_{xx}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$ $\mathbf{k}_{[100]}^{[001]} = \left(1 - \frac{\rho_{zyyx}BL}{2\varepsilon_{zz}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$
$\mathbf{k} \parallel [010]$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \left(1 + \frac{\rho_{yxyx}BL}{2\varepsilon_{xx}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$ $\mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \left(1 - \frac{\rho_{zyyx}BL}{2\varepsilon_{zz}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$	$\mathbf{k}_{[010]}^{[100]} = \left(1 + \frac{c_{xxyy}\kappa \cdot \mathbf{B} + L(\rho_{xxyy}B + q_{xxyx}\kappa)}{2\varepsilon_{xx}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$ $\mathbf{k}_{[010]}^{[001]} = \left(1 - \frac{c_{zzxx}\kappa \cdot \mathbf{B} + L(\rho_{zzxx}B - q_{zzxx}\kappa)}{2\varepsilon_{zz}^{cr}}\right) \sqrt{\varepsilon_{zz}^{cr}\mu\kappa}$
$\mathbf{k} \parallel [001]$	$\mathbf{k}_{[001]}^{[110],[1\bar{1}0]} = \left(1 + \frac{\rho_{xxyy} + \rho_{yxyx}}{4\varepsilon_{xx}^{cr}} BL \pm \frac{\sqrt{(\rho_{xxyy} - \rho_{yxyx})^2 - 4\kappa^2 \xi_{xyzxy} \xi_{zyxxy}}}{4\varepsilon_{xx}^{cr}} BL\right) \sqrt{\varepsilon_{xx}^{cr}\mu\kappa}$	

Рис. 4. Таблица 2. (Цветная онлайн) Волновые векторы  $\mathbf{k}$ , соответствующие различным ориентациям магнитного поля  $\mathbf{V}^0$  и направлениям распространения света в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в соразмерной фазе. Разными цветами отмечены пять различных решений. Таблица приведена согласно статье [35] с разрешения American Physical Society

ной дисперсии. Конкретный вид всех соответствующих тензоров диэлектрической проницаемости для  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  приведен в работе [35].

В табл. 1, приведенной на рис. 3, просуммированы результаты решений уравнений Максвелла для трех направлений волнового вектора  $\mathbf{k}$  и магнитного поля  $\mathbf{V}^0$ . Диагональные клетки в табл. 1 соответствуют геометрии Фарадея  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{V}^0$ , а недиагональные — геометрии Фохта  $\mathbf{k} \perp \mathbf{V}^0$ . Из таблицы видно, что в парамагнитной области, в дополнение к эффекту Фарадея, имеется  $\mathbf{kV}^0$ -вклад магнитопрозрачной дисперсии, который разрешен в нецентросимметричных структурах. Сравнение выражений в клетках (1, 1) и (2, 2) показывает, что перестановка векторов  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{V}^0$  приводит

к изменению знака вклада  $\mathbf{kV}^0$ , что является следствием операции симметрии оси четвертого порядка с инверсией  $\bar{4}$ . Роль этой оси отражается также в том, что результаты оказываются различными при отклонении направления волнового вектора или магнитного поля от оси [100] к оси [010]. Решение в клетке (3, 3) интересно тем, что в этой фарадеевской геометрии при распространении света и направлении поля вдоль оптической оси  $\bar{4}$ , когда отсутствует кристаллографическое двупреломление, вклад  $\mathbf{kV}^0$  конкурирует с фарадеевским вкладом  $f_{ijk}$  (подкоренное выражение). Также следует отметить, что при изменении поляризации падающего света от  $[1 + i0]$  к  $[1 - i0]$  решение оказывается другим, т. е. ось  $\bar{4}$  является, по сути, осью второго порядка.

В соразмерной антиферромагнитной фазе (см. разд. 2.2.) выражение (1) должно быть дополнено членами, связанными с магнитными параметрами порядка, а именно, с ферромагнитным параметром

$$\mathbf{M} = \mathbf{S}_a + \mathbf{S}_b + \mathbf{S}_c + \mathbf{S}_d$$

и антиферромагнитным параметром

$$\mathbf{L} = \mathbf{S}_a - \mathbf{S}_b + \mathbf{S}_c - \mathbf{S}_d,$$

см. работу [17]. Развернутое разложение тензора диэлектрической проницаемости в соразмерной фазе приведено в статье [35]. Остановимся здесь только на результатах решений уравнений Максвелла, которые приведены в табл. 2 на рис. 4, где эффективный параметр  $\mathbf{V} = \mathbf{V}^0(1 + \alpha)$  включает в себя внешнее магнитное поле  $\mathbf{V}^0$  и ферромагнитный параметр порядка  $\mathbf{M}$ , которые оба преобразуются одинаково. Введенный выше вектор  $\mathbf{L}$  есть антиферромагнитный параметр магнитной структуры. Отметим, что в табл. 2 приведены результаты только для ориентации поля  $\mathbf{V}$  в базисной плоскости (001). Всего в этом случае имеется пять решений, которые различны при ориентации поля  $\mathbf{V}$  вдоль осей [110] или  $[1\bar{1}0]$ , что является следствием операции симметрии  $\bar{4}$ . В диагональных клетках (1, 1) и (2, 2) приведены решения, которые различаются при изменении направления вектора  $\mathbf{k}$  от оси [100] к оси [010] несмотря на то, что обе эти оси перпендикулярны оптической оси [001]. При  $\mathbf{k} \parallel [001]$  (нижняя клетка) имеется два различных решения для поляризации света вдоль осей [110] и  $[1\bar{1}0]$ , соответственно.

#### 4. ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

##### 4.1. Инфракрасная спектроскопия

Элементарная ячейка  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  с числом формульных единиц  $Z = 12$  содержит 84 атома, но для анализа фононов можно рассмотреть примитивную ячейку с  $Z/2 = 6$ . Теоретико-групповой анализ дает следующий набор 126 решеточных мод в центре зоны Бриллюэна:

$$126 = 13A_1 + 17A_2 + 14B_1 + 18B_2(T_z) + 32E(T_x, T_y). \quad (2)$$

Вычитание трех акустических мод  $B_2(T_z) + E(T_x, T_y)$  оставляет 123 оптические колебательные моды, среди которых  $A_2$ -моды являются темными (silent). Полярные моды  $B_2(T_z)$  и  $E(T_x, T_y)$

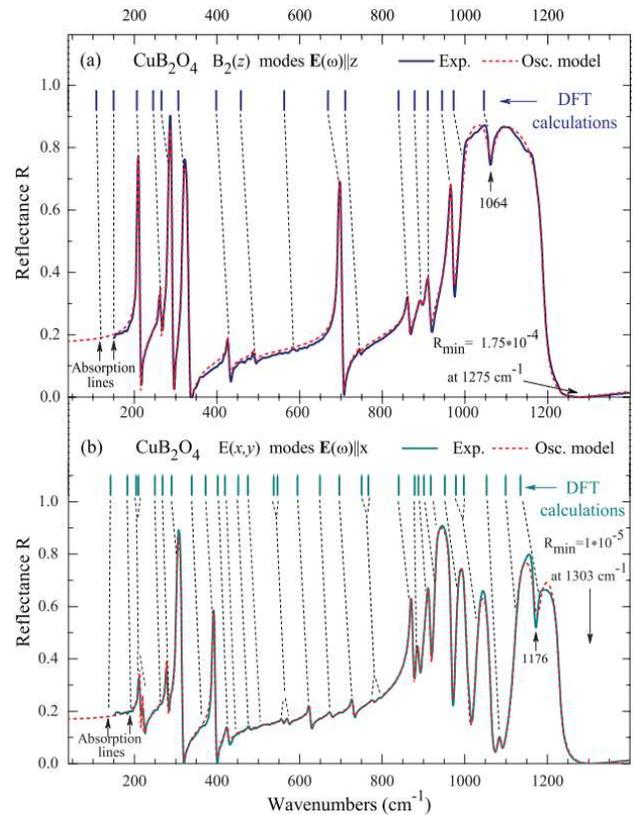
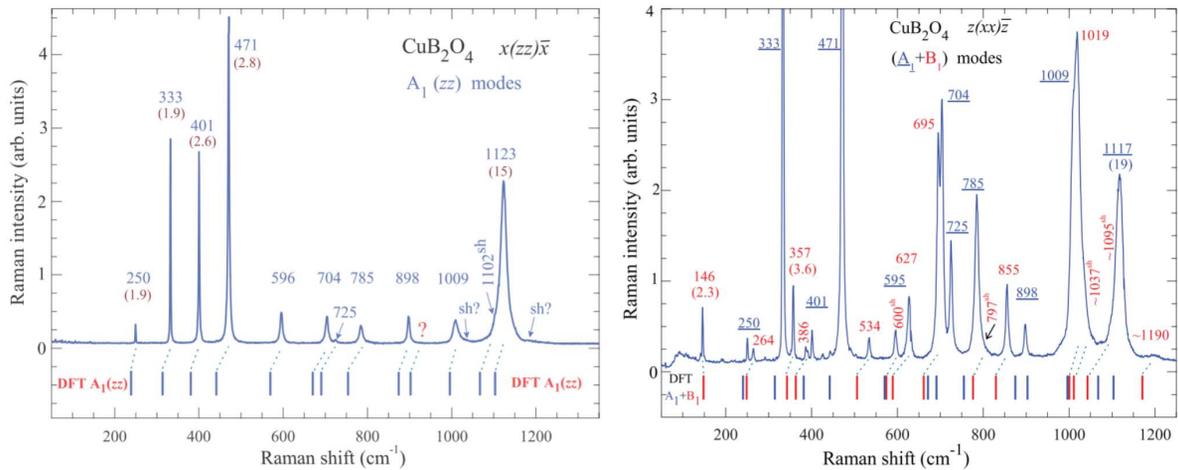


Рис. 5. (Цветной онлайн) Поляризованные ИК-спектры отражения монокристалла  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  (а) для колебательных мод  $B_2(z)$ , когда электрический вектор света  $\mathbf{E}(\omega)$  поляризован вдоль оси  $z$ , и (б) для мод  $E(x, y)$  при поляризации света вдоль оси  $x(y)$ . Штриховые линии показывают сопоставление экспериментальных частот с первопринципными расчетными значениями в верхней части рисунков. Рисунок приведен согласно статье [3] с разрешения American Physical Society

являются активными в ИК-области спектра для поляризаций  $E^\omega \parallel z$  и  $E^\omega \parallel x$ , соответственно. В  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  имеются четные неполярные моды  $A_1(xx, yy, zz)$  и  $B_1(xx, yy)$ , где в скобках указаны поляризации электрического вектора падающего и рассеянного света, и нечетные полярные моды  $B_2(T_z)$  и  $E(T_x, T_y)$ .

Динамика решетки  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  изучалась в статьях [3, 37, 38] и в некоторых других. Мы рассмотрим основные результаты работы [3], в которой изучались поляризованные ИК-спектры в геометрии отражения и пропускания в диапазоне от 20 до  $2500 \text{ cm}^{-1}$ . Спектры характеризуются высоким спектральным разрешением отдельных линий, как это видно на рис. 5. Эти результаты позволили выделить все нормальные полярные колебательные моды  $B_2(z)$  и  $E(x, y)$  в полном соответствии с симмет-



**Рис. 6.** (Цветной онлайн) Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  для полностью симметричных  $A_1(zz)$  мод (слева) и для  $(A_1 + B_1)$  мод (справа). Вертикальные линии в нижней части рисунков показывают расчетные значения частот и их сопоставление с соответствующими экспериментальными частотами. Рисунки приведены согласно статье [3] с разрешения American Physical Society

рийным анализом. Частоты поперечных (ТО) и продольных (ЛО) оптических полярных фононов были определены из аппроксимации ИК-спектров отражения с использованием модели диэлектрической проницаемости в виде суммы затухающих осцилляторов Лоренца. Численные значения всех идентифицированных частот в виде таблиц приведены в статье [3]. Весь спектральный диапазон, в котором наблюдались колебательные моды, можно условно разбить на три области. В низкочастотной и высокочастотной областях имеется высокая плотность фононов, а в средне-частотной области фононов много меньше, и лишь выделяется интенсивный полярный  $B_2(z)$  фонон в поляризации  $E^\omega \parallel z$  при частоте  $\omega_{\text{ТО}} = 694 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{ЛО}} = 703 \text{ см}^{-1}$ . Следует еще добавить, что несколько дополнительных слабых линий в спектрах пропускания наблюдались в диапазоне  $1200 - 2500 \text{ см}^{-1}$ , но их симметричный анализ не проводился. Эти линии были отнесены к многофононным процессам [3].

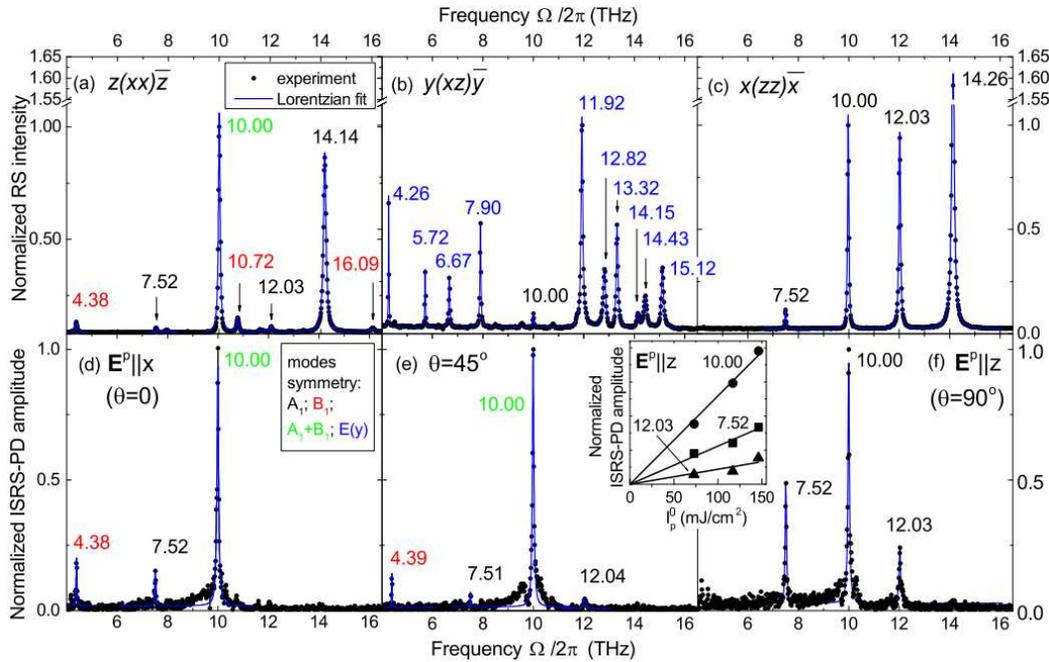
#### 4.2. Комбинационное рассеяние света

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были изучены в геометрии отражения, что позволило определить частоты большинства четных неполярных мод  $A_1(xx, yy, zz)$  и  $B_1(xx, yy)$ , где в скобках указаны поляризации электрического вектора падающего и рассеянного света. Характерные спектры для  $A_1(zz)$  и  $(A_1$  и  $B_1)$  КРС-мод показаны на рис. 6. Аналогичные исследования были проведены для нечетных полярных продольных ЛО мод  $B_2(z)$  и  $E(x, y)$ . Анализ результатов

позволил высказать предположение, что несколько групп близко расположенных спектральных линий в колебательных КРС-спектрах  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  можно трактовать как результат давидовского расщепления, которое должно иметь место при наличии в элементарной ячейке нескольких эквивалентных молекулярных единиц [39]. Следует добавить, что роль давидовского расщепления проявляется не только в спектрах фононов, но даже более ярко в структуре электронных спектров, что будет рассмотрено в разд. 5.4.

В низкочастотной области в спектрах КРС при низких температурах наблюдалась особенность с центром при  $82 \text{ см}^{-1}$ , которая была приписана двухмагнонному рассеянию [37]. Предложенная в этой работе теоретическая модель дисперсии магнонов в соразмерной фазе  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  позволила сделать оценку обменного интеграла величиной  $J = 33 \text{ см}^{-1}$  между ближайшими ионами в  $4b$ -подсистеме.

Теоретические расчеты всех полярных и неполярных колебательных мод в центре зоны Бриллюэна для  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  были выполнены с использованием теории функционала плотности (DFT) [3]. Расчеты позволили достичь хорошего согласия между вычисленными частотами всех фононных мод с наблюдаемыми положениями линий в ИК- и КРС-спектрах и предложить обоснованную идентификацию всех фононных мод в центре зоны Бриллюэна. Сопоставление экспериментальных и расчетных результатов для ИК- и КРС-спектров показано на рис. 5 и 6.



**Рис. 7.** (Цветной онлайн) Сопоставление экспериментальных нормированных спектров спонтанного (a, b, c) [3] и стимулированного (d, e, f) [41] КРС в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ . Символами показаны экспериментальные результаты; линии показывают их аппроксимацию с использованием функций Лоренца. Цифры разных цветов обозначают частоты фононных мод с симметрией  $A_1$  (черный),  $B_1$  (красный) и  $E(y)$  (синий). Зеленым цветом обозначены фононы обеих,  $A_1$  и  $B_1$ , симметрий. На вставке показаны зависимости амплитуд нескольких мод от плотности потока накачки, которые подчиняются линейным зависимостям. Рисунки приведены согласно статьям [3, 41] с разрешения American Physical Society

Недавно при изучении спектров фононов в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  при высоких давлениях было установлено, что кристаллическая структура может претерпевать изменения, и это заключение было сделано на основании некоторых изменений в спектрах [40]. Несмотря на эти изменения, в рентгеновских дифракционных (XRD) картинах не было обнаружено никаких особенностей, которые можно было бы трактовать как изменения кристаллической структуры. Поэтому можно полагать, что на сегодняшний день вопрос о структурном фазовом переходе в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  при изменении давления пока остается открытым.

### 4.3. Возбуждение когерентных фононов

Как развитие изложенных выше исследований термически возбуждаемых некогерентных четных фононов, недавно было сообщено об импульсном возбуждении в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  нескольких когерентных фононных мод [41]. Это исследование позволило провести сравнение между двумя наборами результатов изучения когерентной и некогерентной фононной динамики. Исследование когерентных фо-

нонов было проведено с использованием лазерной импульсной накачки, которая позволяет реализовать процесс вынужденного, или стимулированного, комбинационного рассеяния. Этот метод получил в литературе название импульсного стимулированного комбинационного рассеяния (Impulsive Stimulated Raman Scattering, ISRS) [42], и в настоящее время он широко используется для изучения не только фононов, но и магнонов. Импульсная поляризованная лазерная накачка может возбуждать в кристалле когерентные фононы разной симметрии, что приводит к соответствующему понижению симметрии кристалла и наведению в нем короткоживущего оптического линейного дупреломления. Это короткоживущее понижение симметрии можно зарегистрировать поляриметрическими методами, как это использовалось при исследованиях линейного дупреломления, создаваемого при магнитном упорядочении или в приложенном к образцу магнитном поле [43, 44].

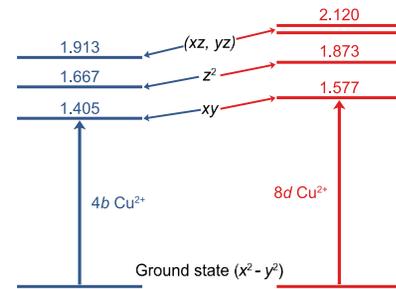
Из рис. 7 видно, что для спектров спонтанного некогерентного и стимулированного когерентного рассеяния можно отметить совпадения по частотам отдельных фононных мод в диапазоне от 4 до 12 ТГц. Длительности импульсов накачки в 90 фс и

зондирования в 50 фс в экспериментах по импульсному стимулированному рассеянию ограничивают максимальную частоту возбуждаемых и регистрируемых когерентных фононных мод до 12 ТГц. Кроме того, длительность импульсов накачки и зондирования определяют относительные амплитуды регистрируемых мод. Эти факторы объясняют многие различия между результатами по когерентной и спонтанной фононной динамике, поскольку во втором методе используется значительно менее интенсивная и, как правило, непрерывная лазерная накачка. Еще следует отметить хорошо выраженную асимметричность фононных откликов в стимулированных спектрах, что может служить свидетельством резонанса Фано, наблюдаемого при интерференции между узкими резонансными модами и широким нерезонансным спектральным фоном [45]. Наиболее сильно резонанс Фано проявляется на интенсивной линии при 10 ТГц. На настоящий момент роль резонанса Фано в наблюдаемой асимметрии фононных откликов остается не исследованной ни экспериментально, ни теоретически.

## 5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ИОНОВ $\text{Cu}^{2+}$

### 5.1. Расщепление электронных уровней иона $\text{Cu}^{2+}$

Свободный ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  имеет внешнюю вырожденную электронную оболочку  $3d^9$ , вырождение которой снимается в кристалле в соответствии с симметрией локального кристаллического поля [48]. В метаборате меди это поле создается ближайшими кислородными анионами  $\text{O}^{2-}$  в двух  $4b$ - и  $8d$ -позициях иона  $\text{Cu}^{2+}$ , в которых симметрия и сила локального кристаллического поля различны. На рис. 8 приведена схема расщепления уровней для этих двух позиций, построенная на основе экспериментальных спектров оптического поглощения (разд. 5.2.). Схема уровней  $3d^9$ -орбиталей иона  $\text{Cu}^{2+}$  приведена в дырочном представлении. В левой части диаграммы показано расщепление уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$  в позиции  $4b$  (симметрия  $\bar{4}$ ), в которой  $(xz)$ - и  $(yz)$ -состояния остаются вырожденными. В правой части показана схема состояний иона  $\text{Cu}^{2+}$  для  $8d$ -позиции с более низкой симметрией (ось второго порядка 2), в которых реализуется полное расщепление на пять состояний.

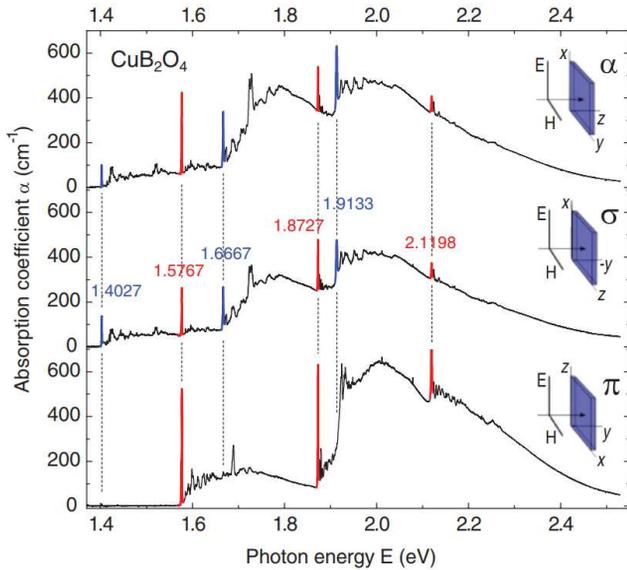


**Рис. 8.** (Цветной онлайн) Одноэлектронная схема расщепления  $3d^9$ -орбиталей иона  $\text{Cu}^{2+}$  в приближении кристаллического поля в  $4b$ - (слева) и  $8d$ - (справа) подсистемах в дырочном представлении. Цифры обозначают положения уровней в эВ относительно основного состояния  $(x^2 - y^2)$ . Схема отличается от ранее приведенной в статьях [46, 47] перестановкой  $z^2$ - и  $(yz, xz)$ -уровней в соответствии со схемой в монографии [48]. Экситонное представление этой схемы уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$  рассмотрено в разд. 5.4

### 5.2. Поглощение в области переходов между $3d^9$ -состояниями

Поляризованные спектры поглощения  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  при низких температурах характеризуются исключительно насыщенной тонкой структурой в спектральном диапазоне 1.4–2.4 эВ, как показано на рис. 9. Такой насыщенный спектр можно назвать уникальным, поскольку подобной структуры спектра поглощения во всем диапазоне  $3d^9$ -переходов не наблюдалось ни только в другом известном борате меди  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  [15], но, насколько нам известно, ни в каком-либо другом магнитоупорядоченном  $3d^n$ -кристалле. Тем не менее, анализ показывает, что в этом сложном наборе линий можно выделить шесть наиболее узких линий, которые можно приписать к бесфононным (БФ) электронным переходам [49] в ионах  $\text{Cu}^{2+}$  в обеих  $4b$ - и  $8d$ -позициях в соответствии с рис. 8.

Синие узкие линии поглощения в приведенном спектре соответствуют БФ-линиям, наблюдаемым в  $\alpha$ - и  $\sigma$ -спектрах, а красные узкие БФ-линии наблюдаются во всех трех типах спектров, что служит важным основанием для отнесения всех этих шести линий к той или другой позиции. Каждая БФ-линия имеет многочисленные фононные спутники, или сателлиты, число которых для некоторых переходов насчитывает более полусотни. Некоторые из этих сателлитов можно сопоставить с частотами фононов в ИК- и КРС-спектрах, приведенных в разд. 4.



**Рис. 9.** (Цветной онлайн) Спектры поглощения  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  при  $T = 5$  К в диапазоне электронных переходов между всеми  $3d^9$ -состояниями иона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллическом поле. Спектры приведены для трех различных ориентаций направления распространения  $\mathbf{k}$  и поляризации электрического поля света  $\mathbf{E}^\omega$  по отношению к кристаллографическим осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Сверху вниз:  $\alpha$ -спектр ( $\mathbf{k} \parallel z$ ,  $\mathbf{E} \parallel x$ );  $\sigma$ -спектр ( $\mathbf{k} \parallel y$ ,  $\mathbf{E} \parallel x$ );  $\pi$ -спектр ( $\mathbf{k} \parallel y$ ,  $\mathbf{E} \parallel z$ ). Рисунок приведен согласно статье [47] с разрешения American Physical Society

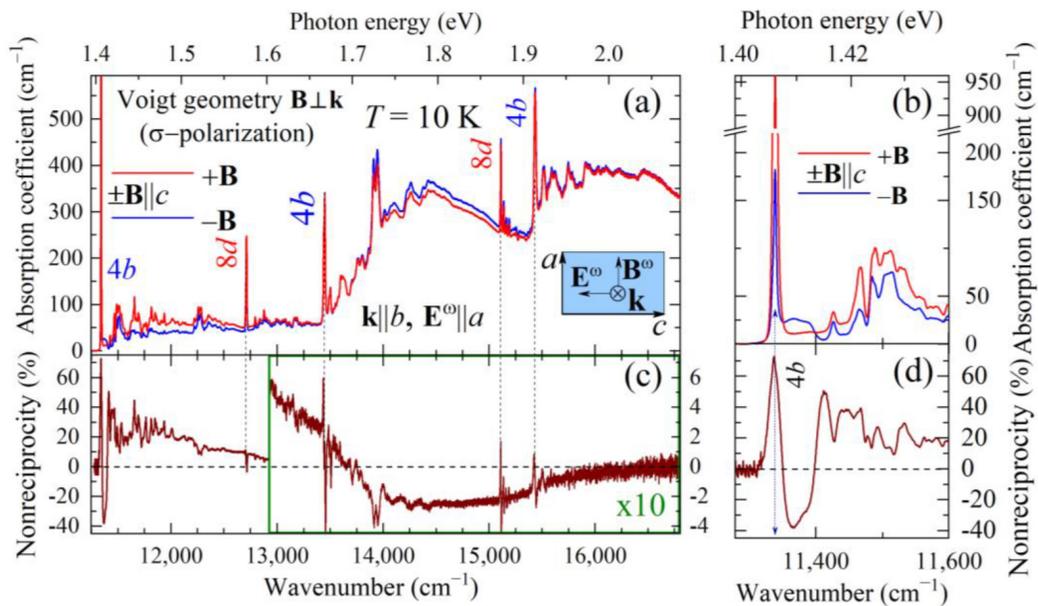
Наблюдение трех возможных типов поляризованных спектров в одноосном кристалле  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  позволяет выделить вовлеченность в каждый из них конкретных вкладов от электродипольных (ЭД) и магнитодипольных (МД) переходов [50], и такой анализ говорит о существенном различии между  $4b$ - и  $8d$ -подсистемами. Между  $\alpha$ - и  $\sigma$ -спектрами наблюдается хорошее совпадение по частотам БФ-линий и фоновых сателлитов, но лишь частичное совпадение по интенсивностям, что свидетельствует о вкладе в наблюдаемое поглощение как ЭД-, так и МД-переходов. Для переходов в  $4b$ -подсистеме ионов  $\text{Cu}^{2+}$  доминирует ЭД-механизм, а вклад МД-механизма находится на уровне нескольких процентов. Это хорошо проявляется для первого БФ-перехода и его фоновых сателлитов в области 1.405–1.57 эВ, интенсивность которых в  $\pi$ -спектре очень слабая, на уровне единиц процентов и меньше. Для БФ-линии это более подробно обсуждается в разд. 5.4. Совсем другое поведение наблюдается для всех трех переходов в  $8d$ -подсистеме, как это видно на рис. 8. Линии поглощения в этой

подсистеме присутствуют с существенным вкладом во всех трех поляризациях, но в  $\pi$ -спектре их интенсивность не подавляется, что наблюдается в  $4b$ -подсистеме, но даже становится больше, чем в  $\alpha$ - и  $\sigma$ -спектрах (см. рис. 9). Такое поведение есть явное свидетельство того, в  $8d$ -подсистеме доминирует МД-вклад. Существенное различие между  $4b$ - и  $8d$ -подсистемами также хорошо проявляется в температурном поведении БФ-линий. При повышении температуры линии  $4b$ -подсистемы уширяются и быстро исчезают выше  $T_N$  [4]. Напротив, БФ-линии  $8d$ -подсистемы наблюдаются при температурах в районе 150 К, т. е. значительно выше  $T_N$ . Здесь следует напомнить, что существенно различное поведение двух подсистем наблюдается в их магнитных свойствах, когда  $4b$ -подсистема упорядочивается при  $T_N$ , а  $8d$ -подсистема остается лишь частично упорядоченной вплоть до самых низких температур [17].

Надежная идентификация всех шести БФ-линий в оптическом спектре  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  позволила сделать оценку параметров кристаллического поля для  $3d^9$ -состояний иона  $\text{Cu}^{2+}$  в двух различных подсистемах. Можно предположить, что локальная симметрия иона  $\text{Cu}^{2+}$  в обеих позициях является приблизительно тетрагональной, и тогда положение уровней (рис. 8) определяется кубическим параметром  $Dq$  и тетрагональными параметрами  $Ds$  и  $Dt$  [48]. Естественно, что параметры должны быть различны для двух позиций, поскольку длины связей  $\text{Cu-O}$  в них различаются [2]. С использованием последовательность уровней на рис. 8, были получены следующие значения параметров кристаллического поля в единицах эВ:

$$\begin{aligned} &\text{для } 4b\text{-ионов } \text{Cu}^{2+} : \\ &10Dq = 1.405(1.405), Ds = 0.311(0.331), \\ &Dt = 0.084(0.134); \\ &\text{для } 8d\text{-ионов } \text{Cu}^{2+} : \\ &10Dq = 1.577(1.577), Ds = 0.345(0.345), \\ &Dt = 0.099(0.148). \end{aligned}$$

В скобках приведены значения  $Ds$  и  $Dt$  для последовательности уровней, когда состояние  $z^2$  выше по энергии, чем состояние  $(xz, yz)$ , как это предполагалось в [47]. Существенное различие между двумя моделями наблюдается только для параметров  $Dt$ . Вопрос о том, какая из этих двух моде-



**Рис. 10.** (Цветной онлайн) (а, б)  $\sigma$ -спектры поглощения  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в соразмерной фазе при  $T = 10$  К в геометрии Фохта  $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$ . Поле  $\mathbf{B} = \pm 0.2$  Тл направлено вдоль оси  $c$  (001) кристалла,  $\mathbf{B} \parallel c$ . (с) Невзаимность как разность коэффициентов поглощения для противоположных направлений поля. (d) Невзаимность в области первого перехода в увеличенном масштабе. Рисунки приведены согласно статье [4] с разрешения MDPI

лей более адекватна, может быть решен в экспериментах с более высоким спектральным разрешением, как это было исследовано на первом переходом (см. разд. 5.4.). С использованием полученных параметров в качестве контрольных значений, была проведена оценка параметров  $Dq$ ,  $Ds$  и  $Dt$  в рамках модели кристаллического поля для некоторых других купратов с различной длиной связи  $\text{Cu-O}$ . В частности, был проведен анализ расщепления  $3d^9$ -уровней в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{CuGeO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$  [47].

Электронные переходы между  $3d^9$ -состояниями иона  $\text{Cu}^{2+}$  с фоновыми повторениями занимают спектральную область приблизительно до 2.4 эВ. Выше по энергии имеется окно прозрачности в диапазоне 2.4–4.0 эВ, которое определяет голубой цвет монокристаллов  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  [47]. Край оптический поглощения был недавно исследован с использованием спектроскопической эллипсометрии [51]. В статье сообщается, что край поглощения можно трактовать как следствие прямого перехода с переносом электрона из  $2p$ -состояний ионов кислорода в  $3d^9$ -состояния ионов меди при энергии  $\sim 3.88$  эВ. В структуре края поглощения оказалось возможным выделить две интенсивные полосы поглощения около 4.49 и 5.90 эВ.

### 5.3. Невзаимность оптического поглощения

В разд. 3.2. был проведен общий симметричный анализ взаимного и невзаимного распространения и поглощения света в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  на основе решений уравнений Максвелла без учета конкретной электронной структуры иона  $\text{Cu}^{2+}$ , а только с учетом симметрии кристаллической и магнитной структур. Спектральные проявления невзаимности в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в области электронных переходов рассматривались в работах [4, 52, 53]. В этом разделе мы рассмотрим результаты экспериментального исследования невзаимности по работе [4]. Поглощение изучалось в широком спектральном интервале, включающем все  $3d^9$ -электронные переходы в обеих  $4b$ - и  $8d$ -подсистемах иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Теоретический анализ был проведен для первого экситонного перехода в  $4b$ -подсистеме в районе 1.405 эВ.

Общий вид спектра поглощения в соразмерной фазе при  $T = 10$  К в широкой спектральной области приведен на рис. 10. Спектр показан в области, включающей все электронные переходы в обеих  $4b$ - и  $8d$ -подсистемах (кроме  $8d$ -перехода при 2.12 эВ). Направления распространения света, ориентация поляризации и направления магнитного поля указаны на вставках. Оптическая невзаимность, или в данном случае разность коэффициентов по-

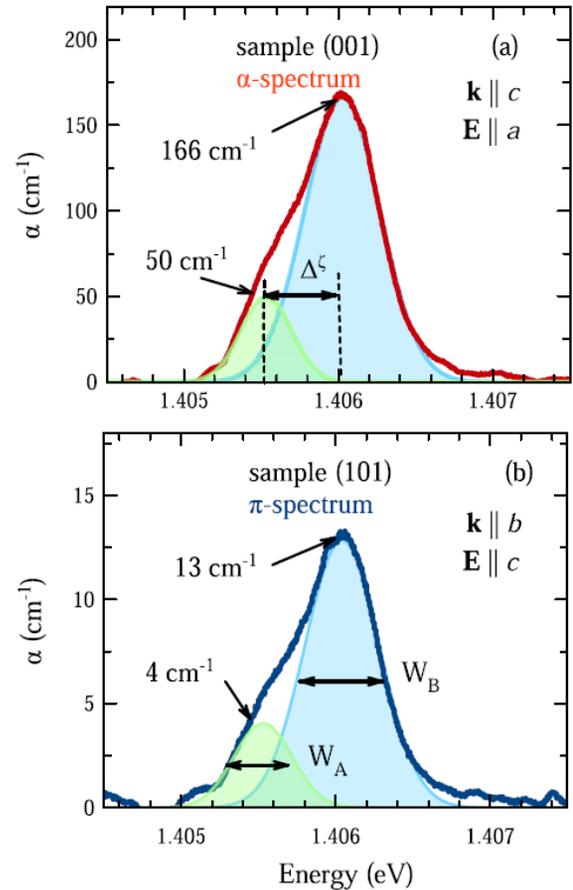
глощения для противоположных направлений поля, показана на рис. 10(с). Сначала следует отметить, что спектральная зависимость характеризуется широким нерезонансным фоном во всей области со сменой знака вблизи  $\sim 1.7$  эВ, и на этом фоне хорошо проявляются узкие резонансные особенности в области экситонных переходов в обеих  $4b$ - и  $8d$ -подсистемах. Особо можно отметить «гигантскую» невзаимность в области первого экситонного перехода в  $4b$ -подсистеме в районе 1.405 эВ, достигающую более 60%. Из рис. 10(d) видно, что этот переход также имеет сателлит с большой невзаимностью противоположного знака на уровне 40% при более высокой энергии, который приписывается магнону [4]. Для других БФ-переходов структура невзаимности носит сложный знакопеременный характер, что требует дальнейшего экспериментального и теоретического исследования.

Подробный теоретический анализ оптического поглощения и невзаимности был проведен для первого экситона в области 1.405 эВ [4]. Анализ показал, что основным механизмом возникновения невзаимности является интерференция между ЭД- и МД-вкладами в экситонное поглощение. В заключении этого раздела можно сказать, что наблюдение в борате меди БФ-линий поглощения на всех электронных переходах в обеих  $4b$ - и  $8d$ -подсистемах иона  $\text{Cu}^{2+}$  открывает уникальные возможности для проведения детальных экспериментальных исследований поглощения с использованием спектроскопии высокого разрешения, и на основе этих результатов могут быть разработаны теоретические модели невзаимности для всех экситонных переходов, в том числе в различных коллинеарных и более сложных неколлинеарных магнитных фазах  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  (см. рис. 2).

#### 5.4. Экситоны Френкеля

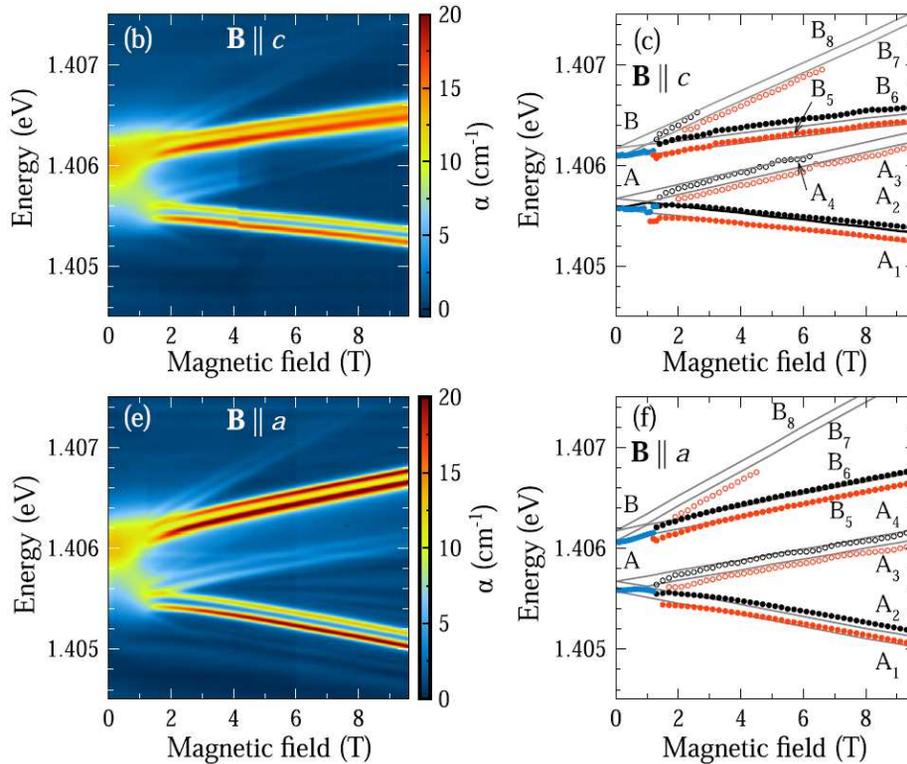
В этом разделе рассматриваются результаты исследования оптического поглощения в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  во внешнем магнитном поле с использованием аппаратуры с высоким спектральным разрешением. Эти исследования показали, что одноэлектронная модель структуры  $3d^9$ -состояний в кристаллическом поле (разд. 5.2.) явно не достаточна для описания тонкой структуры линий поглощения и их расщепления в магнитном поле.

Теория кристаллического поля находит широкое применение и позволяет дать обоснованное объяснение спектров в тех случаях, когда  $3d^n$ -ионы находятся в кристалле в виде примесей, взаимодействием



**Рис. 11.** (Цветной онлайн) Поляризованные  $\alpha$ -спектры (а) и  $\pi$ -спектры (б) поглощения  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  при  $T = 1.6$  К в нулевом внешнем магнитном поле в области перехода из основного ( $x^2 - y^2$ ) в первое возбужденное ( $xy$ ) состояние ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $4b$ -позициях. Закрашенные зеленым и синим цветом области соответствуют гауссовой форме линий, их полуширины обозначены как  $W_{A(B)}$ . Дублетное расщепление, отнесенное к возбужденному состоянию, обозначено как  $\Delta\zeta$ . Рисунки приведены согласно статье [60] с разрешения American Physical Society

между которыми можно пренебречь [48]. Эта теория также оказывается правомерной, когда линии поглощения уширены из-за сильной ковалентности связей между эквивалентными магнитными ионами в элементарной ячейке, и следовательно, тонкая структура оказывается скрытой в ширине линий поглощения. Тонкая структура спектров характерна для фторидных  $3d^n$ -антиферромагнетиков, когда взаимодействие между магнитными ионами носит преимущественно ионный характер, и некоторых оксидных антиферромагнетиков. Вопросы тонкой структуры спектров магнитных диэлектриков, их строгой интерпретации и проявляющегося в некоторых случаях давидовского расщепления в рамках



**Рис. 12.** (Цветной онлайн) Сдвиги и расщепления  $\pi$ -линий поглощения образца (101) при  $T = 1.6$  К в области оптических переходов между основным ( $x^2 - y^2$ ) и первым возбужденным состоянием ( $xy$ ) в  $4b$ -подсистеме ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Результаты на панелях (b) и (c) получены в конфигурации  $\mathbf{B} \parallel c(z)$ ; на панелях (e) и (f) в конфигурации  $\mathbf{B} \parallel a(x)$ . Сплошные линии на панелях (c) и (f) показывают результаты расчетов экситонных состояний Френкеля в магнитном поле, выполненных на основе разработанной теории [60]. Рисунки приведены согласно статье [60] с разрешения American Physical Society

экситонной модели рассматривались в ряде оригинальных и обзорных статей [54–59]. В этих работах обсуждались по большей части материалы на основе ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , но ион  $\text{Cu}^{2+}$ , насколько нам известно, ни в этих, ни в других работах не фигурировал.

Экспериментальное исследование тонкой структуры спектров поглощения в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  было проведено в области первого электронного перехода вблизи 1.405 эВ в  $4b$ -подсистеме иона  $\text{Cu}^{2+}$  [60], и в этой же статье была предложена микроскопическая теория в рамках экситонной модели. Диаграмма на рис. 8 показывает, что в одноэлектронном приближении поглощение определяется оптическим переходом между двумя синглетными ( $x^2 - y^2$ )- и ( $xy$ )-состояниями, и следовательно, в приближении теории кристаллического поля линия поглощения должна быть синглетной. Однако измерения в области этого перехода с высоким спектральным разрешением показали, что линия поглощения имеет дублетную структуру (рис. 11). Дублетная структура этой линии поглощения ранее отмечалась в статье [61] и предпо-

жительно была объяснена как результат давидовского расщепления в модели примитивной ячейки ( $Z/2 = 6$ ), содержащей два  $4b$  иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Теоретико-групповой анализ экситонов в  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  в центре зоны Бриллюэна также в модели примитивной ячейки был проведен в работе [62].

Исследования поляризованных спектров поглощения были проведены для  $\alpha$ -конфигурации при  $\mathbf{k} \parallel c(z)$  и  $\mathbf{E}^\omega \parallel a(x)$  на образце с ориентацией (001), т.е. при распространении света вдоль оптической оси (рис. 11 (a)). Измерения  $\pi$ -спектров в геометрии  $\mathbf{k} \parallel b(y)$  и  $\mathbf{E}^\omega \parallel c(z)$  проводились на образце с ориентацией (101) (рис. 11 (b)). Коэффициенты поглощения в соответствующих спектрах различаются более чем на порядок, как отмечено на этом рисунке. Согласно правилам отбора,  $\alpha$ -спектры отражают ЭД-переходы, а  $\pi$ -спектры — МД-переходы [50, 60]. Наблюдаемое дублетное расщепление БФ-линии представляется неожиданным в одноэлектронной модели кристаллического поля, поскольку эта линия соответствует оптическому переходу между двумя невырожденными состояниями иона  $\text{Cu}^{2+}$ , и следова-

тельно, в нулевом магнитном поле линия поглощения должна быть синглетной. В большинстве магнитоупорядоченных кристаллов бесфононные линии поглощения широкие, или даже они вообще отсутствуют, и поэтому взаимодействие между эквивалентными ионами в элементарной ячейке не проявляется. Если же БФ-линии поглощения достаточно узкие, то тогда при интерпретации спектров необходимо учитывать взаимодействие между эквивалентными ионами в элементарной ячейке кристалла, которое может найти проявление в виде давидовского расщепления [39].

Исследование было проведено на переходе между основным и первым возбужденным состоянием в районе 1.4056–1.4062 эВ в магнитном поле  $B$  вдоль главных кристаллографических осей  $a(x)$  и  $c(z)$ , и результаты показаны на рис. 12. Здесь панели (b) и (e) представляют собой контурные рисунки, где интенсивность поглощения кодируется разными цветами. Экспериментальные зависимости максимумов линий поглощения от магнитного поля как следствие эффекта Зеемана показаны символами на панелях (b) и (e). Контурные рисунки наглядно показывают, что картина расщепления в слабых полях размыта и позволяет говорить только о наличии двух линий поглощения, как это также видно на рис. 11. Размытость линий в слабых полях можно связать с существованием различных магнитных фаз в соответствии с магнитной фазовой диаграммой на рис. 2 [18]. В магнитном поле больше  $B \sim 1.4$  Тл происходит резкое изменение спектра и наблюдается четкое расщепление дублета на восемь линий. Этот результат ставит важный вопрос — почему при наличии в элементарной ячейке четырех ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $4b$ -позиции наблюдается восемь линий в зеемановских спектрах? Сам по себе экспериментальный результат не может дать ответ на этот вопрос.

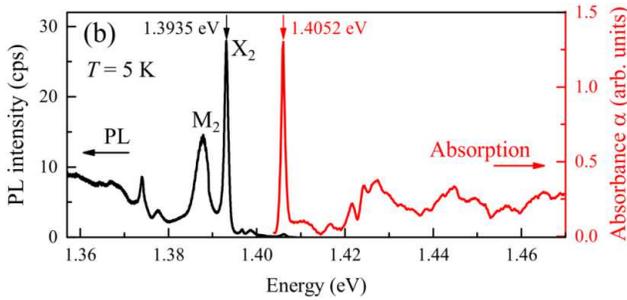
Ответ на вопрос о числе линий и их расщеплении для перехода в области 1.4056–1.4062 эВ был получен в результате микроскопического теоретического анализа в модели экситонов Френкеля [63], связанных с основным и первым возбужденным состоянием  $4b$ -ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . В рамках этой модели количество экситонов определяется наличием четырех ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в элементарной ячейке с дважды вырожденным спиновым состоянием  $S = 1/2$  иона  $3d^9$  [60]. Теоретический анализ показал, что энергии френкелевских экситонов определяются обменным взаимодействием ионов  $\text{Cu}^{2+}$  величиной  $\sim 0.5$  мэВ ( $\sim 4 \text{ см}^{-1}$ ) в возбужденном ( $xy$ )-состоянии с окружающими ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Для учета такого взаи-

модействия необходимо сделать переход от модели кристаллического поля, рассмотренной в разд. 5.2, к экситонной модели. Давидовское расщепление величиной 0.12 мэВ ( $\sim 1 \text{ см}^{-1}$ ) имеет место уже в нулевом магнитном поле (рис. 11), и его величина не зависит от поля для всех четырех зеемановских групп линий (рис. 12). Таким образом, трактовка БФ-линий поглощения в спектрах поглощения  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  и их поведение в магнитном поле получают обоснованное объяснение при рассмотрении этих линий как френкелевских экситонов. Представляет большой интерес проведение экспериментов и разработка теоретических моделей для других экситонных переходов в обеих  $4b$ - и  $8d$ -подсистемах ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 6. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Фотолюминесценция (ФЛ) в магнитоупорядоченных кристаллах является очень редким явлением по причине так называемого концентрационного гашения, и поэтому сравнительно сильная ФЛ наблюдалась фактически лишь в единичных случаях. Эффект подавления ФЛ в диэлектриках при 100%-концентрации магнитных ионов наиболее сильно проявляется для  $3d^n$ -ионов переходных металлов из-за сильного межионного взаимодействия, когда имеет место эффективная передача оптического возбуждения между одинаковыми центрами. Хорошим примером такого подавления является магнитный  $3d^3$ -ион  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине, т.е. в кристалле сапфира  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , где этот ион выступает в роли примеси. При малых концентрациях  $\text{Cr}^{3+}$  ФЛ настолько сильная, что это позволило впервые получить на этих кристаллах лазерную генерацию [64]. Но при 100%-концентрации ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в изоструктурном антиферромагнетике  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  люминесценция крайне слабая [65].

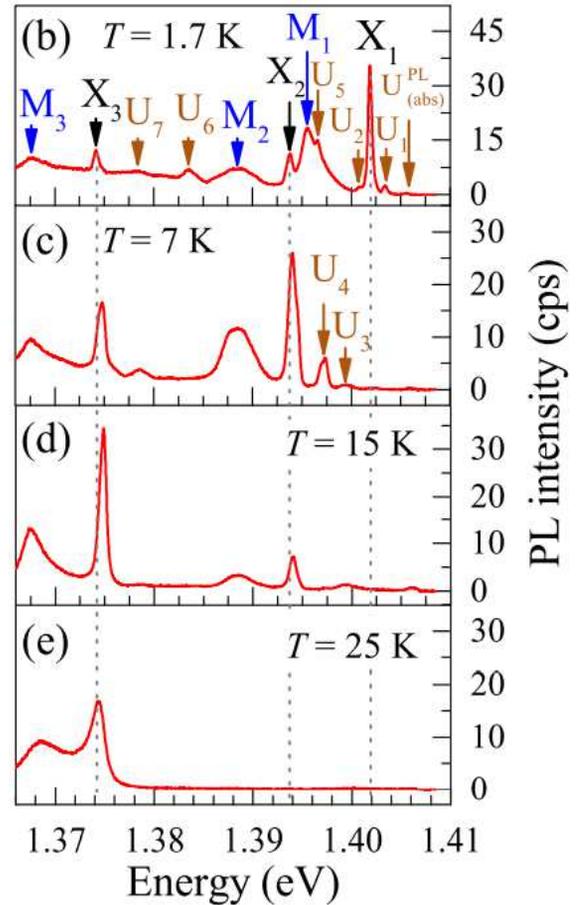
Анализ ФЛ в магнитоупорядоченных кристаллах проводился в нескольких обзорах [56–59, 65, 66]. Взаимодействие между магнитными ионами приводит к тому, что поглощение и ФЛ происходит не за счет одиночных изолированных друг от друга примесных ионов в кристаллах с их малой концентрацией, а определяются взаимодействием света со всем ансамблем эквивалентных ионов. В этом случае соответствующие коллективизированные электронные состояния следует рассматривать как экситоны, которые характеризуются волновым вектором  $\mathbf{k}$  [36, 39, 58]. Исследования ФЛ в магнитоупорядоченных материалах немногочисленны по причине того, что ФЛ наблюдалась лишь в немногих



**Рис. 13.** (Цветной онлайн) Спектр ФЛ (слева, черная линия) и  $\sigma$ -спектр поглощения (справа, красная линия) в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в геометрии  $\mathbf{k} \perp \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{c}$  в диапазоне энергий оптического перехода ниже 1.405 эВ в  $4b$ -подсистеме при  $T = 5$  К. Рисунок приведен согласно статье [68] с разрешения American Physical Society

материалах, и некоторые примеры были рассмотрены в приведенных выше обзорах и монографиях. Еще следует добавить, что возможна как собственная (intrinsic) экситонная ФЛ, так и ФЛ, обусловленная локализованными состояниями, которые могут наблюдаться в антиферромагнитных диэлектриках, легированных примесными ионами [67].

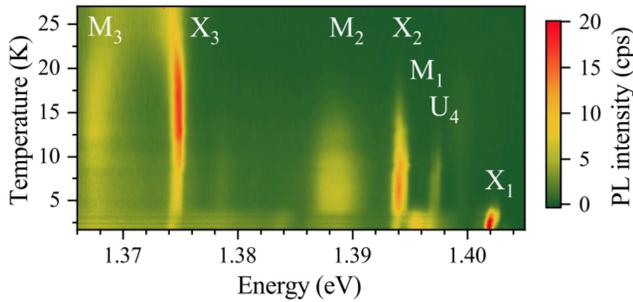
Насколько нам известно, среди этих работ не было никаких сообщений о наблюдении ФЛ в магнитоупорядоченных кристаллах на основе иона  $\text{Cu}^{2+}$ , и поэтому обнаружение интенсивной ФЛ в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в широком спектральном диапазоне было достаточно неожиданным [52, 68, 69]. В этом разделе мы рассмотрим некоторые результаты по ФЛ в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , полученные с использованием аппаратуры с высоким спектральным разрешением [68]. Спектр ФЛ возбуждался при фотонной энергии  $E_{\text{exc}} = 1.45$  эВ, т.е. выше первого экситонного перехода в  $4b$ -подсистеме ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в области 1.4052 эВ. Отметим, что при выборе такой энергии возбуждения реализуется селективная накачка только  $4b$ -подсистемы (см. спектр поглощения на рис. 8, 9). Стрелки и цифры на рис. 13 отмечают положение бесфононной линии поглощения для перехода между основным состоянием ( $x^2 - y^2$ ) и первым возбужденным состоянием ( $xy$ ) (рис. 8). Линия  $X_2$  (1.3935 эВ) в ФЛ соответствует экситонному переходу в спектре поглощения (1.4052 эВ). Разность энергии между линиями  $X_2$  и  $M_2$  соответствует энергии магнона. Показанный справа на рис. 13 спектр поглощения начинается с БФ-линии, обсуждавшейся выше в разд. 5.2. Интенсивная ФЛ наблюдалась только в области первой по энергии линии поглощения, и на рис. 13 показан соответствующий спектр при  $T = 5$  К. Сопоставление этих двух спек-



**Рис. 14.** (Цветной онлайн) Температурные зависимости спектров ФЛ в широком спектральном диапазоне при нескольких температурах от 1.7 до 25 К. При низкой температуре спектры характеризуются богатой структурой, но при повышении температуры структура становится более простой. Рисунок приведен согласно статье [68] с разрешения American Physical Society

тров с учетом их зеркального отражения друг от друга свидетельствует об большом различии между ними. В спектре поглощения БФ-линия сопровождается богатой структурой фононных сателлитов (см. также рис. 9), но в спектре ФЛ картина совсем другая, что рассматривается ниже.

Спектры ФЛ в виде множества отчетливых линий различной формы и интенсивности были зарегистрированы в диапазоне от 1.4052 до 1.3 эВ, а при более низких энергиях наблюдалась широкая бесструктурная полоса ФЛ вплоть до 1.2 эВ. В диапазоне от 1.4052 до 1.36 эВ спектры ФЛ приведены на рис. 14, из которого видно, что изменение температуры от 1.7 до 25 К приводит к радикальным перестройкам спектров. Наиболее богатая структура наблюдается при  $T = 1.7$  К, которую можно связать



**Рис. 15.** Карта температурных изменений ФЛ в спектральном диапазоне от экситонной линии  $X_1$  в спектре поглощения при 1.4052 эВ до экситон-магнонной пары  $X_3$  (1.374 эВ)– $M_3$  (1.367 эВ), интенсивность которой растет в диапазоне  $T = 10$ – $20$  К. Рисунок приведен согласно статье [68] с разрешения American Physical Society

с эмиссией от различных локализованных состояний, связанных с ионом  $\text{Cu}^{2+}$ . Эмиссия начинается со слабой линии при 1.4052 эВ, соответствующей БФ-линии в спектре поглощения ( $U_{\text{abs}}^{\text{PL}}$ ). На рис. 14 стрелками  $X_i$  помечены линии, которые можно связать с ФЛ локализованных экситонов, а стрелки  $M_i$  отмечают положения соответствующих локализованных магнонов. Стрелками  $U_i$  помечены линии, которые можно приписать локализованным фононам. Уже при  $T = 7$  К спектр ФЛ становится более простым и происходит перераспределение относительных интенсивностей между отдельными линиями. Дальнейшее повышение температуры приводит к исчезновению некоторых линий в спектрах, но даже при  $T = 15$  К хорошо различимы группы линий  $X_2$ – $M_2$  и  $X_3$ – $M_3$ , связанные с экситон-магнонными парами.

Температурные изменения интенсивностей и положения различных локализованных состояний в спектре ФЛ наглядно показаны на рис. 15 в виде контурной карты. При повышении температуры хорошо прослеживается удлинение времени жизни различных экситон-магнонных пар. Пара  $X_1$ – $M_1$ , соответствующая не примесной, а собственной люминесценции, сохраняется лишь при очень низких температурах и быстро исчезает около  $T = 5$  К. Пара  $X_2$ – $M_2$  наблюдается вплоть до температуры  $T_N = 21$  К, а наиболее интенсивная пара  $X_3$ – $M_3$  сохраняется даже при  $T = 25$  К, т.е. заметно выше  $T_N$ , а возможно, сохраняется и при еще более высокой температуре. Такое поведение глубоких экситон-магнонных пар можно трактовать как удлинение их времени жизни при удалении от экситонной линии поглощения при 1.4052 эВ.

Эти исследования ФЛ в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  с высоким спектральным разрешением в температурном интервале от 1.7 до 25 К позволили построить энергетическую диаграмму нескольких связанных экситон-магнонных состояний локальных центров вокруг магнитного иона  $\text{Cu}^{2+}$  (см. рис. 15 в статье [68]). Важным обоснованием для построения такой диаграммы было изучения временных зависимостей релаксации этих состояний в диапазоне от единиц микросекунд в мелких локальных центрах до сотен наносекунд в глубоких центрах, и многие детали этих исследований подробно рассмотрены в статье [68].

## 7. ВТОРАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ГАРМОНИКА

В предыдущих разделах рассматривались результаты по линейным по интенсивности процессам взаимодействия света с  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . В этом разделе будут обсуждаться нелинейные процессы, а именно генерация второй оптической гармоники (ГВГ). ГВГ представляет собой нелинейно-оптический когерентный процесс, в котором фотоны лазерной импульсной накачки в результате взаимодействия с нелинейным материалом образуют новые фотоны с удвоенной частотой, и следовательно, с удвоенной энергией [71, 72]. Наибольший интерес для изучения и практического использования ГВГ представляют кристаллы или структуры без центра инверсии, так как в них этот процесс разрешен в ЭД-приближении. Для практических применений в первую очередь интерес представляют оптически прозрачные кристаллы и структуры, когда нет поглощения ни на частоте накачки, ни на частоте ГВ, т.е. процесс ГВГ является нерезонансным. Напротив, для исследований электронных и магнитных структур различных материалов с использованием ГВГ наибольший интерес представляют резонансные процессы, когда или частота накачки, или частота ГВГ, или даже обе вместе, находятся в резонансе с электронными (экситонными) возбуждениями [73–77]. Резонансные процессы ГВГ в большинстве случаев являются более эффективными, чем нерезонансные.

Кристаллическая структура  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  не имеет центра инверсии (точечная группа  $\bar{4}3m$ ), что в первую очередь снимает запрет с наиболее сильных оптических ЭД-процессов. ЭД-механизм открывает интересные возможности для резонансных проявлений ГВГ на очень богатой структуре экситонных, экситон-магнонных и экситон-фононных линий

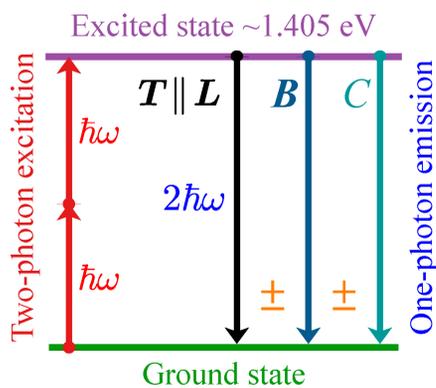
в спектрах поглощения в обеих  $4b$ - и  $8d$ -подсистемах иона  $\text{Cu}^{2+}$  (см. рис. 8). Но наряду с этим процесс ГВГ возможен в МД- и квадрупольном (КП) приближениях [71, 72]. Хотя два последних механизма, как правило, менее эффективны в сравнении с ЭД-механизмом, тем не менее они могут реализоваться в тех случаях, когда ЭД-механизм ослаблен или запрещен по соображениям симметрии, в то время как МД- и КП-механизмы могут быть разрешены [73–77]. Конечно, возможны случаи, когда несколько механизмов разрешены одновременно и могут интерферировать между собой, и некоторые примеры будут рассмотрены ниже.

На рис. 16 схематично показан процесс ГВГ в случае экситонного перехода между основным и первым возбужденным состоянием  $4b$ -иона  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . В работах [46, 74] метод ГВГ был применен для установления корреляций между резонансным оптическим поглощением на экситонных переходах и спектрами ГВГ, а также для изучения магнитной фазовой диаграммы  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . Важным результатом этих исследований было то, что фазовая диаграмма сильно изменяется в магнитном поле, причем по-разному при ориентации магнитного поля величиной до  $B = 7$  Тл вдоль основных кристаллографических направлений. Впоследствии магнитная фа-

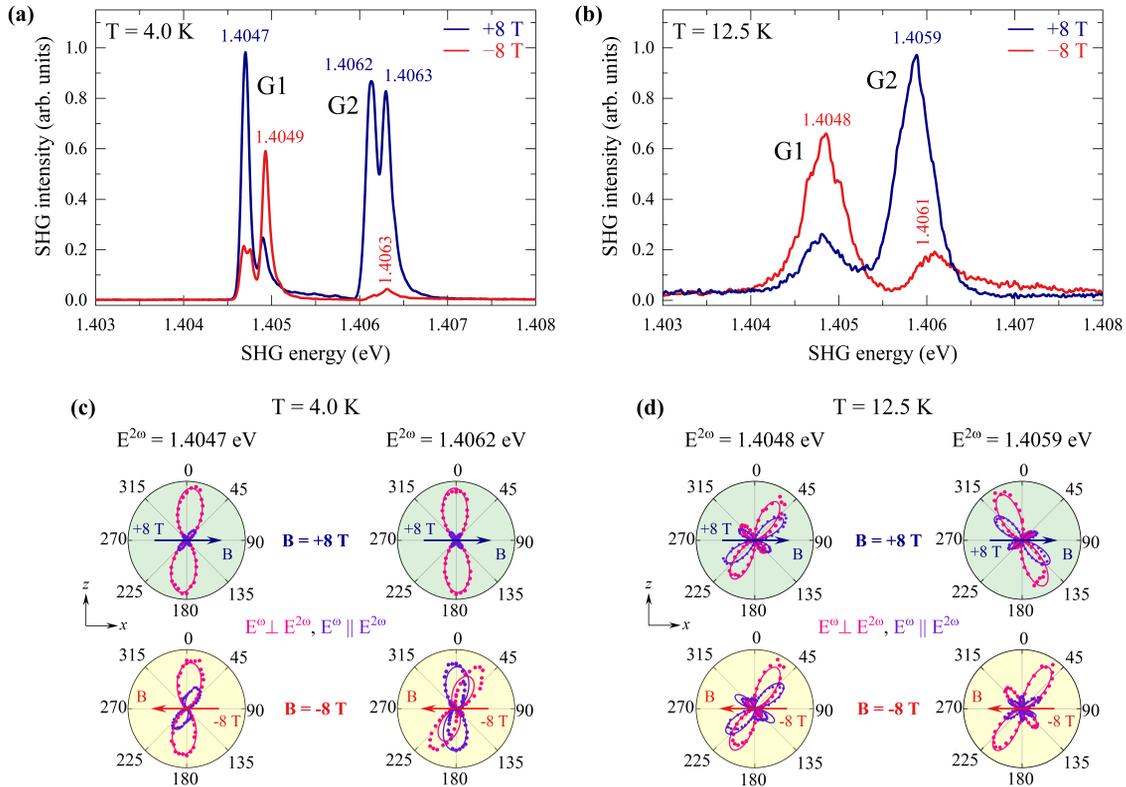
зовая диаграмма изучалась в нескольких работах, и ссылки на многие из них приведены в статье [18], в которой подробно была изучена эта диаграмма. Исследования ГВГ в работах [46, 74] были выполнены с использованием 5 нс лазерных импульсов. Последующее применение фемтосекундных методик для исследований резонансных проявлений ГВГ позволило значительно расширить возможности метода для изучения электронных и магнитных структур, причем как по чувствительности, так и по спектральному разрешению, что в итоге позволило значительно углубить понимание связи между экситонными состояниями и их проявлением в ГВГ спектрах.

Фемтосекундная методика была применена для изучения ГВГ в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в работах [70, 78], и ниже мы рассмотрим основные результаты спектроскопического исследования согласно статье [70]. На рис. 17 приведены результаты при распространении света в направлении  $\mathbf{k} \parallel y$  при двух температурах. При  $T = 4.0$  К изменение направления магнитного поля на противоположное приводит к существенному изменению всей структуры спектра ГВГ. Например, для линии 1.4062 эВ изменение интенсивности достигает почти 100%, что позволяет говорить о гигантской невязимости. В спектрах ГВГ хорошо различимы четыре интенсивные линии, или точнее две пары дублетов, но имеются еще две слабые пары дублетов. И действительно, исследование линейного по интенсивности поглощения на френкелевских экситонах в этой же спектральной области говорит о том, что линий действительно больше, как было показано выше на рис. 12 [60]. Можно заключить, что две пары интенсивных линий в спектрах ГВГ на рис. 17 соответствуют двум интенсивным дублетам экситонов в спектрах поглощения на рис. 12.

Следует обратить внимание на то, что, с одной стороны, имеется хорошее согласие по спектральному положению отдельных линий в двух типах спектров, но с другой стороны, такое заключение не применимо в отношении соответствующих интенсивностей. Более того, интенсивности ГВГ линий существенно зависят от знака поля, как показано на рис. 17, т. е. имеет место полевая невязимость, которая в спектрах поглощения не наблюдалась. Такое важное различие можно предположительно связать с тем, что в случае не когерентного поглощения имеет место суммирование интенсивностей, обусловленных разными механизмами, а в случае когерентной ГВГ имеет место интерференция, которая может быть как синфазной, так и противофазной. При повышении температуры от  $T = 4.0$  К до  $T = 12.5$  К характер спектральной зависимости су-



**Рис. 16.** (Цветной онлайн) Схематическая диаграмма когерентных процессов ГВГ на оптическом переходе между основным и возбужденным состоянием  $4b$  ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , когда два  $\hbar\omega$  фотона накачки преобразуются в одиночный фотон излучения с частотой  $2\hbar\omega$ . Вертикальные стрелки обозначают кристаллический  $C$ -механизм и  $B$ -механизм, наводимый магнитным полем. Стрелка  $T \parallel L$  обозначает тороидно-антиферромагнитный  $T - L$  механизм ГВГ, который может реализоваться в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . Знаки  $\pm$  показывают возможность синфазной и противофазной интерференции между разными механизмами, соответственно. Рисунок приведен согласно статье [70] с разрешения American Physical Society



**Рис. 17.** (Цветной онлайн) Спектральные зависимости невязимной ГВГ в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , измеренные для образца в  $(xz)$ -плоскости при распространении света вдоль направления  $k_y$ , поляризации накачки  $E_z^\omega$  и температурах  $T = 4.0$  К (а) и  $T = 12.5$  К (б). Розовые и фиолетовые зависимости ГВГ были измерены для противоположных направлений магнитного поля. Красные и синие азимутальные зависимости (с) и (d) соответствуют поляризациям  $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$  и  $\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$ , соответственно. Рисунки приведены согласно статье [70] с разрешения American Physical Society

щественно изменяется, но невязимность остается хорошо выраженной. Светло-зеленые и желтые вставки показывают вращательные диаграммы анизотропии двух групп G1 и G2 сигналов ГВГ для двух основных комбинаций поляризации накачки и ГВГ и для противоположных магнитных полей, соответственно.

Симметричный анализ нелинейных восприимчивостей показал (см. дополнительный материал к статье [70], что кристаллографический ЭД  $C$ -вклад в ГВГ отсутствует при нормальном падении луча света накачки на ориентированную пластинку  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ . В геометрии  $\mathbf{B} \parallel x$  для объяснения наблюдаемой невязимности необходимо привлечь интерференцию двух источников ГВГ, показанных на рис. 16. Первый связан с внешним магнитным полем,

$$E_x^{2\omega} \propto (E_z^\omega)^2 B_x,$$

а второй — с тороидным моментом [79, 80]

$$E_x^{2\omega} \propto (E_z^\omega)^2 \mathbf{T}.$$

В отсутствие магнитного поля антиферромагнитные спины  $4b$ -ионов  $\text{Cu}^{2+}$  направлены по осям типа [110] в случае однодоменного образца, и тогда тороидный момент в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$ , согласно [70], равен

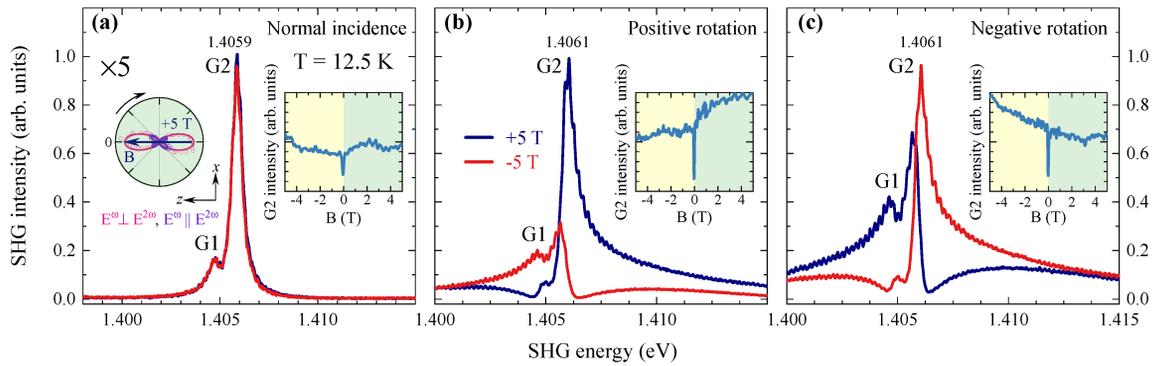
$$\mathbf{T} = L_y \mathbf{x} - L_x \mathbf{y}. \quad (3)$$

Из этого выражения следует, что тороидный момент  $\mathbf{T}$  максимален при ориентации вектора  $\mathbf{L}$  вдоль кристаллографической оси [110], но он обращается в нуль при ориентации вдоль оси [010] при вращении в плоскости (001). При дальнейшем вращении тороидный момент  $\mathbf{T}$  меняет знак, т. е. имеет место периодическое изменение величины и знака  $\mathbf{T}$  по синусоидальному закону двойного угла вращения  $\mathbf{T}$ .

В применении к  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  невязимность описывается выражением

$$|E^{2\omega}(\mathbf{B})|^2 - |E^{2\omega}(-\mathbf{B})|^2 \propto B_x T_x |E_z^\omega|^4. \quad (4)$$

Это выражение показывает, что сигнал ГВГ изменяется при переключении магнитного поля на противоположное направление, т. е. возникает невязим-



**Рис. 18.** (Цветной онлайн) Спектры ГВГ в  $(xz)$ -пластинке  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  при (а) нормальном падении  $\mathbf{k} \parallel y$  в геометрии Фохта,  $\mathbf{E}^\omega \parallel z$ ,  $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$  в магнитном поле  $B_z = \pm 5$  Тл, (b) для образца, повернутого на угол  $5^\circ$  в положительном (с) и отрицательном (d) направлениях вокруг оси  $x$ . На левой вставке на (а) показана вращательная анизотропия ГВГ для интенсивного пика G2 при  $\mathbf{E}^\omega \perp \mathbf{E}^{2\omega}$  (розовые символы) и  $\mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{E}^{2\omega}$  (фиолетовые символы); такого же типа анизотропии наблюдались в случаях (b) и (c). Полевые зависимости ГВГ для линии G2 существенно различаются во всех трех случаях, как показано на вставках справа на рисунках (а), (b) и (c). Рисунки приведены согласно статье [70] с разрешения American Physical Society

ность, которая пропорциональна и полю, и тороидному моменту. Отметим, что это выражение справедливо только в соразмерной магнитной фазе, поскольку в несоразмерной фазе [17,18] тороидный момент  $\mathbf{T}$  обращается в нуль.

Интерференция нескольких механизмов ГВГ в  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  хорошо проявляется в том случае, когда в дополнение к магнитополевому  $\mathbf{V}$  и тороидному  $\mathbf{T}$  механизмам, примешивается еще и кристаллографический механизм  $\mathbf{C}$  (рис. 16). По соображениям симметрии этот механизм ГВГ может реализоваться в том случае, когда поляризация света накачки отклоняется от направлений главных кристаллографических осей, что приводит к интересному результату, показанному на рис. 18. При нормальном падении света накачки и выходящей из кристалла гармоники при  $\mathbf{k} \parallel y$ , в геометрии на рис. 18(a) реализуется только один механизм ГВГ, связанный с магнитным полем, и, поскольку интерференция отсутствует, отсутствует и невзаимность ГВГ при изменении направления поля на противоположное,  $B_z = \pm 5$  Тл.

Сигнал ГВГ резко изменяется по спектральному виду и по интенсивности, если образец  $(xz)$  повернуть на некоторый угол вокруг оси  $x$ , когда сохраняется условие  $\mathbf{V} \perp \mathbf{k}$ . На рис. 18(b, c) показаны результаты при повороте образца на угол  $\pm 5^\circ$ . Однако при таком повороте образца  $\mathbf{k}$ -векторы света накачки и ГВГ уже не совпадают с осями  $y$  и  $z$ . В результате интенсивность и спектральный отклик ГВГ возрастают, причем, по-разному для положительного и отрицательного вращения образца вокруг оси  $x$ ,

как это показано на рис. 18(b) и (c), соответственно. Сильный рост интенсивности ГВГ примерно в пять раз является явным свидетельством активации сильного кристаллографического  $\mathbf{C}$ -вклада, и при этом реализуется возможность для интерференции  $\mathbf{C}$ - и  $\mathbf{V}$ -вкладов и для возникновения невзаимности ГВГ.

Кроме сильного роста интенсивности радикально изменяется спектральная зависимость ГВГ, причем по-разному для положительного и отрицательного поворотов кристалла вокруг оси  $x$ . Асимметричность спектров ГВГ при таких поворотах является однозначным свидетельством резонанса Фано [45]. В рассматриваемом случае имеет место интерференция кристаллографического  $\mathbf{C}$ -вклада, который не зависит от знака магнитного поля, и линейного по полю магнитного  $\mathbf{V}$ -вклада в ГВГ. Важно отметить, что в этой геометрии асимметрия спектра инвертируется как при вращениях кристалла относительно оси  $x$  в противоположные стороны, так и при изменении направления магнитного поля на противоположное.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние два десятилетия метаборат меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  с уникальной для магнитных кристаллов нецентросимметричной кристаллической структурой  $\bar{4}2m$  и сложной магнитной фазовой диаграммой ниже температуры магнитного упорядочения  $T_N = 21$  К стал предметом активных его магнитных и оптических свойств. На настоящий момент

исследований этот материал остается уникальным в семействе метаборатных магнитных диэлектриков на основе  $3d^n$  ионов, поскольку все другие известные диэлектрики типа  $AB_2O_4$ , где  $A$  есть металл переходной группы, кристаллизуются в других структурах. Известно лишь несколько исключений. Так, кристаллическая структура  $CuV_2O_4$  с точечной группой  $\bar{4}2m$  сохраняется при небольшом замещении ионов  $Cu^{2+}$  ионами  $Ni^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , но остается открытым вопрос, сохраняется ли эта структура при замещении иона  $Cu^{2+}$  этими и другими магнитными ионами в больших концентрациях. Другое единственное известное исключение представляет метаборат рутения  $PdV_2O_4$ , но его физические свойства на сегодняшний день остаются не исследованными.

В статье рассмотрены теоретические результаты по взаимному и не взаимному распространению и поглощению света, полученные на основе решений уравнений Максвелла. Теоретический анализ был проведен с учетом особенностей кристаллической и магнитной структуры этого кристалла в парамагнитной области и в упорядоченной соразмерной магнитной фазе во внешнем магнитном поле.

Динамика кристаллической решетки была изучена с использованием ИК- и КРС-спектроскопии, что позволило определить симметрию большинства четных и нечетных фононов. Теоретическое исследование фононов в центре зоны Бриллюэна было проведено с использованием первопринципных расчетов и позволило дать надежную симметричную идентификацию всех наблюдаемых фононов.

Исследования оптического поглощения в области электронных переходов между  $3d^9$ -состояниями в кристаллическом поле были проведены с использованием поляризационной спектроскопии высокого разрешения. Эти исследования показали, что, в отличие от ранее изучавшихся фторидных и оксидных магнитных диэлектриков с  $3d^n$  ионами,  $CuV_2O_4$  характеризуется уникальными спектрами, охватывающими все возможные оптические переходы в обеих  $4b$ - и  $8d$ -подсистемах ионов  $Cu^{2+}$ . Важным результатом также является существенно различное поляризационное и температурное поведение БФ-линий в этих двух подсистемах.

Ярким оптическим проявлением нецентросимметричности кристаллической структуры  $CuV_2O_4$  явилось наблюдение не взаимности оптического поглощения, определяемого как различие в коэффициентах поглощения при изменении знака внешнего магнитного поля. Это явление наблюдалась на всех электронных переходах в обеих магнитных подсистемах ионов меди.

Оптические исследования в магнитных полях показали, что модель кристаллического поля оказывается недостаточной для объяснения тонкой структуры спектров поглощения, и это потребовало введения в рассмотрение концепции экситонов Френкеля. Эта концепция позволила достичь хорошего согласия между экспериментальными результатами и теоретической экситонной моделью.

Были изучены спектры ФЛ, которые наблюдались в широком диапазоне 1.2–1.4 эВ ниже первой экситонной линии. Сложная структура этих спектров получила объяснение в предположении о существовании в  $CuV_2O_4$  нескольких локализованных экситон-магнонных состояний, некоторые из которых наблюдались при температурах выше  $T_N$ .

Интенсивные сигналы ГВГ ЭД- и МД-природы, обусловленные нецентросимметричностью кристаллической структуры и характером магнитного упорядочения  $CuV_2O_4$ , были исследованы в области экситонных переходов и фононных сателлитов. Наблюдалась яркая проявления резонанса Фано, вызванные интерференцией между тороидным, магнитным и кристаллографическими вкладами в интенсивность ГВГ.

**Благодарности.** Авторы глубоко признательны всем многочисленным соавторам совместных публикаций по  $CuV_2O_4$ .

**Финансирование.** Статья подготовлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 19-52-12063.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, *Основы химии*, 8-е изд., С. Петербург (1906).
2. M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera, and S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst. B* **27**, 677 (1971).
3. R. V. Pisarev, K. N. Boldyrev, M. N. Popova, A. N. Smirnov, V. Yu. Davydov, L. N. Bezmaternykh, M. B. Smirnov, and V. Yu. Kazimirov, *Phys. Rev. B* **88**, 024301 (2013).
4. K. N. Boldyrev, A. D. Molchanova, A. R. Nurmukhametov, M. V. Eremin, R. V. Pisarev, and M. N. Popova, *Magnetochemistry* **9**, 95 (2023).
5. G. K. Abdullaev and K. S. Mamedov, *J. Struct. Chem.* **22**, 637 (1981).

6. W. Depmeier, H. Schmid, and F. Haenssler, *Naturwissenschaften*, **67**, 456 (1980).
7. W. Depmeier and H. Schmid, *Acta Cryst. B* **38**, 605 (1982).
8. J. Schlüter, D. Pohl and U. Golla-Schindler, *N. Jb. Miner.*, **185/1**, 27 (2008).
9. G. A. Petrakovskii, K. A. Sablina, L. V. Udod, A. I. Pankrats, D. A. Velikanova, R. Szymczak, M. Baran, G. V. Bondarenko, *J. Magn. Magn. Mat.*, **300**, e476–e478 (2006).
10. N. D. Khanh, N. Abe, K. Kubo, M. Akaki, M. Tokunaga, T. Sasaki, and T. Arima, *Phys. Rev. B* **87**, 184416 (2013).
11. А. Д. Молчанова, Е. М. Мошкина, М. С. Молокеев, Е. В. Тропина, А. Ф. Бовина, К. Н. Болдырев, *Оптика и спектроскопия* **130**, 111 (2022) [A. D. Molchanova, E. M. Moshkina, M. S. Molokeev, E. V. Tropina, A. F. Bovina, K. N. Boldyrev, *Optics and Spectroscopy* **130**, 105 (2022)].
12. A. D. Molchanova, K. N. Boldyrev, A. S. Erofeev, E. M. Moshkina, and L. N. Bezmaternykh, *J. Phys.: Conf. Ser.* **917**, 072003 (2017).
13. I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller effect*, Cambridge University Press (2006).
14. H. Behm, *Acta Cryst. B* **B38**, 2781 (1982).
15. A. D. Molchanova, M. A. Prosnikov, R. M. Dubrovин, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, R. V. Pisarev, K. N. Boldyrev, and M. N. Popova, *Phys. Rev. B* **96**, 174305 (2017).
16. Е. М. Мошкина, Н. А. Бельская, М. С. Молокеева, А. Ф. Бовина, К. А. Шабанова, Д. Кох, Ю. В. Сереткин, Д. А. Великанова, Е. В. Еремин, А. С. Крылов, Л. Н. Безматерных, *ЖЭТФ* **163**, 24 (2023) [E. M. Moshkina, N. A. Belskaya, M. S. Molokeev, A. F. Bovina, K. A. Shabanova, D. Kokh, Yu. V. Seretkin, D. A. Velikanov, E. V. Eremin, A. S. Krylov and L. N. Bezmaternykh, *J. Exp. Theor. Phys.* **163**, 17 (2023)].
17. M. Boehm, B. Roessli, J. Schefer, A. S. Wills, B. Ouladdiaf, E. Lelièvre-Berna, U. Staub, and G. A. Petrakovskii, *Phys. Rev. B* **68**, 024405 (2003).
18. А. Е. Петрова, А. И. Панкрац, *ЖЭТФ*, **153**, 607 (2018) [A. E. Petrova, A. I. Pankrats, *J. Exp. Theor. Phys.* **126**, 506 (2018)].
19. T. Kawamata, N. Sugawara, S. M. Haider, and T. Adachi, et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 114708 (2019).
20. С. Н. Мартынов, *Письма в ЖЭТФ* **90**, 60 (2009) [S. N. Martynov, *JETP Letters* **90**, 55 (2009)].
21. С. Н. Мартынов, *ЖЭТФ* **135**, 82 (2009) [S. N. Martynov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **108**, 72 (2009)].
22. С. Н. Мартынов, *ЖЭТФ* **136**, 1134 (2009) [S. N. Martynov, *J. Exp. Theor. Phys.*, **109**, 979 (2009)].
23. G. Nénert, L. N. Bezmaternykh, A. N. Vasiliev, and T. T. M. Palstra, *Phys. Rev. B* **76**, 144401 (2007).
24. М. В. Еремин, А. Р. Нурмухаметов, *Письма в ЖЭТФ*, **114**, 31 (2021) [M. V. Eremin, A. R. Nurmukhametov, *JETP Letters*, **114**, 35 (2021)].
25. А. Р. Нурмухаметов, М. В. Еремин, *ЖЭТФ* **162**, 390 (2022) [A. R. Nurmukhametov, M. V. Eremin, *J. Exp. Theor. Phys.* **135**, 339 (2022)].
26. M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117402 (2008).
27. H. D. Flack, *Acta Cryst. Sect. A* **65**, 371 (2009).
28. *International Tables for Crystallography*, Volume A: Space Group Symmetry, Th. Hahn, Editor, Springer (2002).
29. S. F. Mason, *Molecular optical activity and the chiral discriminations*, Cambridge University Press, New York (1982).
30. S. W. Lovesey and U. Staub, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 142201 (2009).
31. T. Arima and M. Saito *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 498001 (2009).
32. S. W. Lovesey and U. Staub *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 498002 (2009).
33. S. W. Lovesey, *Phys. Rev. B* **94**, 094422 (2016).
34. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials*, CRC Press, Taylor and Francis (1997).
35. A. I. Nikitchenko and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. B* **104**, 184108 (2021).

36. V. M. Agranovich and V. L. Ginsburg, *Crystal optics with spatial dispersion and excitons*, Wiley (1985).
37. V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, N. D. Todorov, V. Tomov, R. P. Nikolova, A. P. Litvinchuk, and M. N. Iliev, *Phys. Rev. B* **88**, 094301 (2013).
38. V. Tomov, P. M. Rafailov, and L. Yankova, *J. Phys.: Conf. Ser.* **682**, 012028 (2016).
39. A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum, New York (1971).
40. S. Sahoo, P. Malavi, and S. Karmakar, *Phys. Rev. B* **107**, 094411 (2023).
41. K. Imasaka, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, T. Shimura, A. M. Kalashnikova, and T. Satoh, *Phys. Rev. B* **98**, 054303 (2018).
42. Yong-Xin Yan, Edward B. Gamble, Jr., and Keith A. Nelson, *J. Chem. Phys.* **83**, 5391 (1985).
43. Г. А. Смоленский, Р. В. Писарев, И. Г. Синий, *Усп. физ. наук* **116**, 231 (1975) [G. A. Smolenskii, R. V. Pisarev, and I. G. Siniy, *Usp. Fiz. Nauk* **18**, 410 (1975)].
44. J. Ferré and G. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 513 (1984).
45. U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
46. R. V. Pisarev, I. Sängner, G. A. Petrakovskii, and M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037204 (2004).
47. R. V. Pisarev, A. M. Kalashnikova, O. Schöps, and L. N. Bezmaternykh, *Phys. Rev. B* **84**, 075160 (2011).
48. R. G. Burns, *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge, 2nd Edition (1993).
49. Olev Sild, Kristjan Haller (Eds.), *Zero-Phonon Lines: And Spectral Hole Burning in Spectroscopy and Photochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2011).
50. D. S. McClure, *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals*, Part II, *Solid State Phys.* **9**, 399-525; F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), Academic Press Inc., New York.
51. R. D. Mero, C.-H. Lai, C.-H. Du, and H.-L. Liu, *J. Phys. Chem. C* **125**, 4322 (2021).
52. S. Toyoda, N. Abe, and T. Arima, *Phys. Rev. B* **93**, 201109(R) (2016).
53. S. Toyoda, N. Abe, and T. Arima, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 077401 (2019).
54. R. L. Greene, D. D. Sell, W. M. Yen, A. L. Schawlow, R. M. White, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 656 (1965).
55. J. W. Allen, R. M. Macfarlane, and R. L. White, *Phys. Rev.* **179**, 523 (1969).
56. R. Loudon, *Adv. Phys.* **17**, 243 (1968).
57. V. V. Eremenko, E. G. Petrov, *Adv. Phys.* **26**, 31 (1977).
58. Y. Tanabe and K. Aoyagi, *Excitons in Magnetic Insulators*, Ch.14 in *Excitons*, Ed. by E. I. Rashba and M. D. Sturge, North-Holland Publishing Company (1982).
59. B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, New York, (1989).
60. N. E. Kopteva, D. Kudlacik, D. R. Yakovlev, M. V. Eremin, A. R. Nurmukhametov, M. Bayer, and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. B* **105**, 024421 (2022).
61. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, and M. N. Popova, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 247210 (2015).
62. В. В. Меньшенин, *ЖЭТФ* **151**, 326 (2017) [V. V. Menshenin, *J. Exp. Theor. Phys.* **124**, 279 (2017)].
63. J. Frenkel, *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931); *Phys. Rev.* **37**, 1276 (1931).
64. T. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
65. G. F. Imbusch, R. Kopelman, *Optical Spectroscopy of Electronic Centers in Solids*, pages 1-37 in *Laser Spectroscopy of Solids*, W. M. Yen, P. M. Selzer (Eds.).
66. G. F. Imbusch, *Luminescence from solids with high concentrations of transition metal ions*, in *Luminescence of Inorganic Solids*, edited by D. Bartolo, V. Goldberg, and D. Pacheco (Springer, Boston, 1978), pp. 155–180.
67. R. E. Dietz, A. Misetich, *Optical Spectroscopy of Electronic Centers in Solids*, pages 366-385 in *Laser Spectroscopy of Solids*, W. M. Yen, P. M. Selzer (Eds.).

68. D. Kudlacik, V. Yu. Ivanov, D. R. Yakovlev, V. F. Saepaga, J. J. Schindler, J. Debus, M. Bayer, and R. V. Pisarev, *Phys. Rev.* **102**, 035128 (2020).
69. D. Kudlacik, *Absorption und Photolumineszenzspektroskopie an  $CuB_2O_4$* , Masterarbeit, Technische Universität Dortmund (2013).
70. J. Mund, D. R. Yakovlev, A. N. Poddubny, R. M. Dubrovин, M. Bayer, and R. V. Pisarev, *Phys. Rev. B* **103**, L180410 (2021).
71. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley Classics Library (2003).
72. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3d edition, Academic Press (2020).
73. M. Fiebig, D. Fröhlich, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and H.-J. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137202 (2001).
74. M. Fiebig, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov and R. V. Pisarev, *J. Appl. Phys.* **93**, 6900 (2003).
75. M. Fiebig, D. Fröhlich, Th. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and H.-J. Weber, *J. Magn. Magn. Mat.* **258–259**, 110 (2003).
76. M. Fiebig, R. V. Pisarev, *J. Magn. Magn. Mat.* **272–276**, e1607 (2004).
77. M. Fiebig, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, *J. Opt. Soc. Am.* **22**, 96 (2005).
78. S. Toyoda, M. Fiebig, T.-H. Arima, Y. Tokura, and N. Ogawa, *Sci. Adv.* **7**, sciadv.abe2793 (2021).
79. V. M. Dubovik, V. V. Tugushev, *Physics Reports* **187**, 145 (1990).
80. S. Nanz, *Toroidal Multipole Moments in Classical Electrodynamics*, Springer Spektrum, Wiesbaden (2016).