

05

## Магнитоэлектрический и антиферромагнитный фотогальванический эффекты в оксидах $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ : симметричный подход

© В.В. Меньшенин

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: menshenin@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2011 г.  
В окончательной редакции 27 марта 2012 г.)

На основе теоретико-группового подхода с использованием только группы пространственной симметрии проведен анализ возможных магнитных состояний соизмеримой антиферромагнитной фазы манганатов, в которой волновой вектор структуры отличен от нуля. На основе найденных магнитных состояний дано феноменологическое описание магнитоэлектрического эффекта и установлена возможность существования антиферромагнитного фотогальванического эффекта в этой фазе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке по проекту УрО РАН № 09-П-02-1008.

### 1. Введение

Изучению магнитоэлектрических свойств мультиферроиков  $R\text{Mn}_2\text{O}_5$  уделяется большое внимание [1]. Одним из проявлений этих свойств является магнитоэлектрический эффект (МЭ). В работе [2] Дзялошинским было показано, что МЭ может наблюдаться в антиферромагнитно-упорядоченных кристаллах. В дальнейшем установлено, что этот эффект имеет место лишь в антиферромагнетиках, точечная группа симметрии которых не является серой [3].

Во многих работах, описывающих МЭ, рассматриваются системы, в которых совпадают магнитная и кристаллическая решетка, т.е. волновой вектор магнитной структуры равен нулю. Равенство нулю волнового вектора позволяет перейти от пространственных групп к точечным группам при анализе эффекта. Тем не менее оказывается, что даже в этом случае необходимо принимать во внимание пространственное расположение магнитных ионов. В монографии [4] показано, что при исследовании МЭ удобнее работать с пространственными группами. При этом для коллинеарных антиферромагнитных структур, характеризуемых волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ , можно ввести понятие четных и нечетных элементов симметрии пространственной группы, учитывающих перестановки магнитных атомов в результате применения этих операций к системе. С использованием свойства четности или нечетности элементов для неприводимых представлений пространственной группы, совпадающих при  $\mathbf{k} = 0$  с представлениями точечной группы, можно найти базисные функции, выраженные через магнитные векторы. Знание базисных функций дает возможность записать макроскопический термодинамический потенциал, позволяющий анализировать, в частности, и МЭ.

В том случае, если волновой вектор антиферромагнитной структуры отличен от нуля, описание МЭ оказывается не столь простым. Отметим прежде всего, что

при  $k \neq 0$  не удастся ввести понятие четных и нечетных элементов симметрии, а представление пространственной группы для этого волнового вектора не совпадает в общем случае с представлением точечной группы. Поэтому подход, который использован для нулевого волнового вектора, теперь неприменим. В настоящей работе описан метод, позволяющий находить преобразование магнитных векторов для структур с волновым вектором  $\mathbf{k} \neq 0$  под действием элементов пространственной группы кристалла. На его основе удастся описать МЭ в соизмеримой фазе манганатов.

Возможность существования антиферромагнитного фотогальванического эффекта (АФФЭ) в центроантисимметричных антиферромагнетиках на примере трирутилов и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  показана в работе [5], а в ортоалюминатах — в работе [6]. Микроскопический анализ этого эффекта на основе фононного механизма в трирутилах дан в [7].

Симметричные соображения, позволяющие понять возможность существования АФФЭ, состоят в следующем. В центроантисимметричных антиферромагнетиках после магнитного упорядочения пространственная инверсия становится центром антиинверсии, причем под действием этого элемента симметрии вектор антиферромагнетизма меняет знак. Пространственная плотность фотогальванического тока записывается в этом случае в виде выражения, пропорционального вектору антиферромагнетизма, вследствие чего обеспечивается инвариантность плотности тока относительно пространственной инверсии.

В соизмеримой антиферромагнитной фазе оксидов  $R\text{Mn}_2\text{O}_5$  с волновым вектором  $\mathbf{k} = \{0.5, 0, 0.25\}$  пространственная инверсия как элемент симметрии отсутствует вовсе, поскольку она не является элементом, оставляющим неизменным этот вектор. Поэтому в данной фазе существование АФФЭ также не запрещено симметрией системы.

## 2. Спиновые конфигурации в соизмеримой антиферромагнитной фазе манганатов

Соизмеримая антиферромагнитная фаза оксидов  $RMn_2O_5$  ( $R = Tb, Ho, Dy, Er$ ) характеризуется звездой волнового вектора  $\{\mathbf{k}\}$  с  $\mathbf{k} = \{0.5, 0, 0.25\}$  [1]. Вопрос о том, какова пространственная симметрия этих оксидов в данной фазе, остается дискуссионным. Полагается, что эта симметрия есть  $Pbam(D_{2h}^9)$ . Будем также считать, что представление, которое соответствует исследуемой фазе, характеризуется лучом  $\mathbf{k} = \{0.5, 0, 0.25\}$  этой звезды. Найдем возможные спиновые конфигурации, которые допускаются симметрией системы. Для нахождения этих конфигураций определим прежде всего перестановки магнитных атомов под действием элементов пространственной группы. Элемент пространственной группы  $g = (h|\boldsymbol{\tau}_h)$ , заданный в представлении Вигнера–Зейтца (где  $h$  — поворотная часть элемента, а  $\boldsymbol{\tau}_h$  — нетривиальная трансляция), переводит атом с номером  $j$  нулевой примитивной ячейки, характеризуемый радиус-вектором  $\mathbf{r}_j$ , в некоторую позицию  $i$ , описываемую радиус-вектором  $\mathbf{r}_i$ . Векторы  $\mathbf{r}_j$  и  $\mathbf{r}_i$  связаны между собой равенством [8]

$$g\mathbf{r}_i = (h|\boldsymbol{\tau}_h)\mathbf{r}_j = h\mathbf{r}_j + \boldsymbol{\tau}_h = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}_p(g, j), \quad (1)$$

где  $\mathbf{a}_p(g, j)$  — возвращающая трансляция, которая имеет следующий физический смысл. Если атом, занимающий в нулевой ячейке позицию с номером  $j$ , переходит после действия на него элемента симметрии в другую ячейку в позицию с номером  $i$ , то  $\mathbf{a}_p(g, j)$  — это трансляция, которая возвращает атом снова в нулевую ячейку, но теперь уже в позицию с номером  $i$ . Обратим внимание на то обстоятельство, что тривиальные трансляции в равенстве (1) во внимание не принимаются. Нетривиальные трансляции элементов пространственной группы  $Pbam$  приведены в справочнике [9], их также можно определить по рисунку пространственной группы в интернациональных таблицах по кристаллографии [10].

Используя соотношение (1) и учитывая, что ионы  $Mn^{3+}$  занимают позицию  $4h$ , а ионы  $Mn^{4+}$  — позицию  $4f$ , находим перестановки магнитных атомов и возвращающие трансляции.

Для определения возможных спиновых конфигураций используем метод, предложенный в монографии [8].

Найдем для этого сначала векторы  $\mathbf{S} \begin{pmatrix} k, \nu | i \\ \lambda \quad | \end{pmatrix}$ , равные

$$\mathbf{S} \begin{pmatrix} k, \nu | i \\ \lambda \quad | \end{pmatrix} = \sum_{h \in G_k^0} d_{\lambda[\mu]}^{*k\nu} \delta_{i, g[j]} \delta_h \begin{pmatrix} R_{1[\beta]}^h \\ R_{2[\beta]}^h \\ R_{3[\beta]}^h \end{pmatrix} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)), \quad (2)$$

рассматриваемые далее как векторы атомных магнитных моментов кристалла, образующих магнитную структуру с волновым вектором  $\mathbf{k}$ . В равенстве (2) индекс  $i$

**Таблица 1.** Малое неприводимое представление для волнового вектора  $\mathbf{k} = \{0.5, 0, 0.25\}$  группы  $Pbam$

$\nu = T38$	$E$	$g_4$	$g_{26}$	$g_{27}$
$d^{k,\nu}(g)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$

нумерует позицию атома в нулевой ячейке кристалла,  $\nu$  — неприводимое представление группы волнового вектора  $G_k$ , задаваемое матрицами  $d_{\lambda\mu}^{k,\nu}(g)$ ,  $R_{\alpha\beta}^h$  — матричные элементы поворотной части операции симметрии пространственной группы,  $\delta_h$  — множитель, равный  $\pm 1$ , учитывающий род поворотного элемента при преобразованиях псевдовектора. Для звезды волнового вектора  $\mathbf{k} = \{0.5, 0, 0.25\}$  имеется одно неприводимое нагруженное представление группы  $G_k$ . Вещественный вид матриц  $d_{\lambda\mu}^{k,\nu}$  приведен в табл. 1.

В табл. 1 приведен также номер неприводимого представления по данным [9]. Элементы пространственной группы  $g_4, g_{26}, g_{27}$  на основании справочника [9] означают поворот на угол  $180^\circ$  вокруг оси  $c$  кристалла, отражение в плоскости  $m_1$  с дополнительной нетривиальной трансляцией на половину периода вдоль осей  $a, b$  кристалла, отражение в плоскости  $m_2$  с той же нетривиальной трансляцией соответственно. На основании формулы (2) путем перебора всех возможных значений индексов  $\mu, \beta, j$  найдем векторы атомных магнитных моментов кристалла.

Введем следующие обозначения для линейных комбинаций магнитных моментов, локализованных на ионах  $Mn^{3+}$  внутри примитивной кристаллической ячейки:

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^A &= \mathbf{S}^{(1)} - \mathbf{S}^{(2)} - \mathbf{S}^{(3)} + \mathbf{S}^{(4)}, \\ \mathbf{L}^G &= \mathbf{S}^{(1)} - \mathbf{S}^{(2)} + \mathbf{S}^{(3)} - \mathbf{S}^{(4)}, \\ \mathbf{L}^C &= \mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)} - \mathbf{S}^{(3)} - \mathbf{S}^{(4)}, \\ \mathbf{M}_h &= \mathbf{S}^{(1)} + \mathbf{S}^{(2)} + \mathbf{S}^{(3)} + \mathbf{S}^{(4)}, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\mathbf{S}^{(i)}$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) — спин на ионе  $Mn^{3+}$  в  $i$ -й позиции примитивной ячейки. В этом случае найденные ранее значения величин  $\mathbf{S} \begin{pmatrix} k, \nu | i \\ \lambda \quad | \end{pmatrix}$  позволяют сразу установить, что при ориентации векторов вдоль оси  $a$  кристалла отличны от нуля компоненты  $L_1^A, L_1^G, L_1^C, M_{h1}$  векторов (3). Тем же самым способом определяем, что при ориентации магнитных моментов вдоль оси  $b$  кристалла отличны от нуля проекции  $L_2^A, L_2^G, L_2^C, M_{h2}$  векторов в равенствах (3), а при ориентации моментов вдоль оси  $c$  кристалла не равны нулю проекции  $L_3^A, L_3^G, L_3^C, M_{h3}$  этих же векторов.

Как известно [4,8], для описания физических свойств магнетиков часто целесообразно исходить не из магнитной пространственной симметрии, а из кристаллохимической симметрии кристалла, т.е. использовать

только его пространственную группу. Далее нам понадобятся правила преобразования компонент векторов (3) под действием элементов симметрии пространственной группы системы. Используем для определения указанных правил магнитное представление этой группы. Не останавливаясь подробно на введении магнитного представления, поскольку оно дано в монографии [8], заметим, что матрицы этого представления могут быть записаны в виде прямого произведения матриц  $d_p^k \otimes V'$ , где  $d_p^k$  — матрицы перестановочного [8] представления группы волнового вектора  $G_k$ , учитывающего перестановки магнитных ионов, а  $V'$  — матрицы представления, по которому преобразуются псевдовекторы. Матрицы  $(d_p^{kv}(g))_{ij}$  перестановочного представления определяются исходя из равенства

$$[d_p^k(g)]_{ij} = \delta_{i,gj} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_p(g, j)), \quad (4)$$

где  $\delta_{i,gj}$  учитывает равенство (1) для перестановок атомов. Используя равенство (4) и полученные ранее возвращающие трансляции  $\mathbf{a}_p(g, j)$ , найдем, что для позиции  $4h$  матрицы этого представления имеют вид

$$[d_p^k(g_4)] = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix},$$

$$[d_p^k(g_{26})] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$[d_p^k(g_{27})] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (5)$$

В равенствах (5) элементы  $g_4, g_{26}, g_{27}$  определены выше. С помощью (5) находим матрицы  $d_p^k \otimes V'$  магнитного представления пространственной группы, которые здесь не приводятся ввиду их громоздкости. Базисными функциями этого представления являются  $12N$ -мерные столбцы ( $N$  — число примитивных ячеек кристалла) вида

$$\sum_{n=1}^N \otimes (\mathbf{e}_0^{(i)} \otimes \mathbf{s}_j) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (6)$$

где знак  $\otimes$  означает прямую сумму по ячейкам кристалла,  $\mathbf{t}_n$  — тривиальные трансляции из нулевой в  $n$ -ю ячейку кристалла. В равенстве (6)  $\mathbf{e}_0^{(i)}$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) есть четырехмерный столбец, у которого все компоненты равны нулю, кроме одной, равной единице, соответствующей магнитному атому с номером  $i$  в нулевой примитивной ячейке кристалла [8],  $\mathbf{s}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) — единичные псевдовекторы, направленные вдоль осей кристалла, знак  $\otimes$  соответствует прямому (тензорному) произведению ортов  $\mathbf{e}_0^{(i)}, \mathbf{s}_j$ .

Преобразование векторов  $\mathbf{L}^A, \mathbf{L}^G, \mathbf{L}^C, \mathbf{M}_h$  под действием элементов симметрии системы включает в себя как перестановки магнитных атомов, так и повороты магнитных моментов атомов. Поэтому для учета перестановок атомов необходимо расширить подпространство  $1 \otimes \mathbf{s}_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ), в котором преобразуются только спиновые моменты, до пространства  $\mathbf{e}_0^{(i)} \otimes \mathbf{s}_j$  ( $i = 1, \dots, 4$ ). В этом пространстве векторам (3) можно поставить в соответствие векторы

$$\mathbf{L}^A = \sum_{j=1}^3 \{S_j^{(1)}(\mathbf{e}_0^{(1)} \otimes \mathbf{s}_j) - S_j^{(2)}(\mathbf{e}_0^{(2)} \otimes \mathbf{s}_j) - S_j^{(3)}(\mathbf{e}_0^{(3)} \otimes \mathbf{s}_j) + S_j^{(4)}(\mathbf{e}_0^{(4)} \otimes \mathbf{s}_j)\},$$

$$\mathbf{L}^G = \sum_{j=1}^3 \{S_j^{(1)}(\mathbf{e}_0^{(1)} \otimes \mathbf{s}_j) - S_j^{(2)}(\mathbf{e}_0^{(2)} \otimes \mathbf{s}_j) + S_j^{(3)}(\mathbf{e}_0^{(3)} \otimes \mathbf{s}_j) - S_j^{(4)}(\mathbf{e}_0^{(4)} \otimes \mathbf{s}_j)\},$$

$$\mathbf{L}^C = \sum_{j=1}^3 \{S_j^{(1)}(\mathbf{e}_0^{(1)} \otimes \mathbf{s}_j) + S_j^{(2)}(\mathbf{e}_0^{(2)} \otimes \mathbf{s}_j) - S_j^{(3)}(\mathbf{e}_0^{(3)} \otimes \mathbf{s}_j) - S_j^{(4)}(\mathbf{e}_0^{(4)} \otimes \mathbf{s}_j)\},$$

$$\mathbf{M}_h = \sum_{j=1}^3 \{S_j^{(1)}(\mathbf{e}_0^{(1)} \otimes \mathbf{s}_j) + S_j^{(2)}(\mathbf{e}_0^{(2)} \otimes \mathbf{s}_j) + S_j^{(3)}(\mathbf{e}_0^{(3)} \otimes \mathbf{s}_j) + S_j^{(4)}(\mathbf{e}_0^{(4)} \otimes \mathbf{s}_j)\}. \quad (7)$$

В равенствах (7) величины  $\mathbf{S}_j^{(i)}$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) — проекции спинов на соответствующие оси координат ( $j = 1, 2, 3$ ) ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , нумеруемых индексом  $i$ .

Примем теперь во внимание то обстоятельство, что под действием операций представления  $d_p^k \otimes V'$  в базисных функциях (6) преобразуются только базисные векторы  $\mathbf{e}_0^{(i)} \otimes \mathbf{s}_j$ , тогда как множители  $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{t}_n\}$  остаются без изменений, поскольку учитывают трансляционную симметрию системы. Следовательно, для изучения трансформационных свойств указанных выше векторов можно ограничиться нулевой ячейкой, т.е. базисными функциями  $\mathbf{e}_0^{(i)} \otimes \mathbf{s}_j$ . В этом случае компоненты векторов (7) преобразуются по строкам матриц магнитного представления пространственной группы. Под действием элемента  $g_4$ , например, вектор  $(S_1^{(1)}, 0, 0, S_1^{(2)}, 0, 0, S_1^{(3)}, 0, 0, S_1^{(4)}, 0, 0)$  преобразуется в вектор  $(S_1^{(1)'}, 0, 0, S_1^{(2)'}, 0, 0, S_1^{(3)'}, 0, 0, S_1^{(4)'}, 0, 0)$ , в кото-

$$S_1^{(1)'} = -S_1^{(2)}, \quad S_1^{(2)'} = -S_1^{(1)}, \quad S_1^{(3)'} = S_1^{(4)'}, \quad S_1^{(4)'} = S_1^{(3)}. \quad (8)$$

Исходному вектору в трехмерном пространстве соответствует вектор  $\mathbf{M}_h$  (3), ориентированный вдоль оси  $j = 1$  кристалла. Преобразованному вектору соответствует вектор  $\mathbf{M}_h$ , равный вектору  $-\mathbf{L}^C$ , причем оба

**Таблица 2.** Преобразование компонент векторов  $\mathbf{L}_n, \mathbf{M}_h$  ( $n = A, G, C$ ) под действием элементов группы  $G_k$

Элементы	$L_1^A$	$L_1^G$	$L_1^C$	$M_{h1}$	$L_2^A$	$L_2^G$	$L_2^C$	$M_{h2}$	$L_3^A$	$L_3^G$	$L_3^C$	$M_{h3}$
$g_4$	$-L_1^G$	$-L_1^A$	$-M_{h1}$	$-L_1^C$	$-L_2^G$	$-L_2^A$	$-M_{h2}$	$-L_2^C$	$L_3^G$	$L_3^A$	$M_{h3}$	$L_3^C$
$g_{26}$	$L_1^A$	$L_1^G$	$L_1^C$	$M_{h1}$	$-L_2^A$	$-L_2^G$	$-L_2^C$	$-M_{h2}$	$-L_3^A$	$-L_3^G$	$-L_3^C$	$-M_{h3}$
$g_{27}$	$-L_1^G$	$-L_1^A$	$-M_{h1}$	$-L_1^C$	$L_2^G$	$L_2^A$	$M_{h2}$	$L_2^C$	$-L_3^G$	$-L_3^A$	$-M_{h3}$	$-L_3^C$

вектора также ориентированы вдоль оси  $j = 1$ . Таким образом, имеем соотношение

$$g_4 : M_{h1} \rightarrow -L_1^C. \tag{9}$$

Аналогичным образом находим правила преобразования всех компонент векторов (3) под действием элементов симметрии, входящих в группу волнового вектора  $G_k$ . Эти правила приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что магнитное представление приводимо, поскольку пары  $L_i^A, L_i^G$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $L_i^C, M_{hi}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) преобразуются независимо друг от друга. Следовательно, магнитное представление пространственной группы, реализуемое на базисных функциях

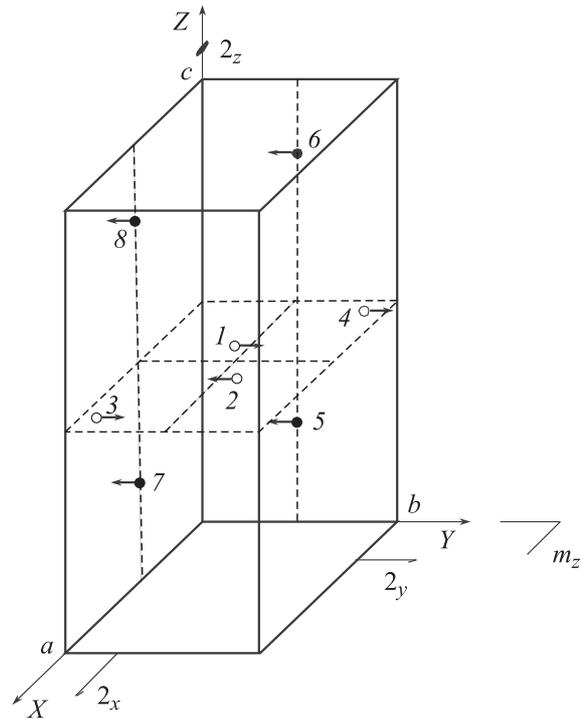
$$\begin{aligned} &(L_1^G, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), \\ &(0, L_1^A, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), \dots, \\ &(0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, L_1^G, 0), \\ &(0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, M_{h3}), \end{aligned} \tag{10}$$

имеет блочно-диагональную структуру и разбивается на шесть двумерных неприводимых представлений. С помощью стандартной процедуры можно показать, что представление  $d^{k,\nu}(g)$  группы  $G_k$  шесть раз содержится в магнитном представлении пространственной группы. Это означает, что полученные в табл. 2 представления  $d^{k,\nu}(g)$  на базисных функциях  $L_i^A, L_i^G$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $L_i^C, M_{hi}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) унитарно-эквивалентны неприводимому представлению, указанному в табл. 1.

Аналогичным образом можно установить, что для ионов  $Mn^{4+}$  в позиции  $4f$  могут быть отличными от нуля компоненты векторов  $\mathbf{L}_{(2)}, \mathbf{M}_f$ . Они имеют тот же вид, что и в равенствах (3), но с заменой индексов 1–4 на индексы 5–8, нумерующие позиции атомов  $Mn^{3+}$  в нулевой ячейке. Возможны следующие пары компонент этих векторов, отличные от нуля и преобразующиеся

**Таблица 3.** Преобразование компонент векторов  $\mathbf{L}_{(2)}, \mathbf{M}_f$  в результате действия элементов группы волнового вектора  $G_k$

Элементы	$L_{(2)1}^C$	$M_{f1}$	$L_{(2)2}^C$	$M_{f2}$	$L_{(2)3}^C$	$M_{f3}$
$g_4$	$M_{f1}$	$L_{(2)1}^C$	$M_{f2}$	$L_{(2)2}^C$	$-M_{f3}$	$-L_{(2)3}^C$
$g_{26}$	$L_{(2)1}^C$	$M_{f1}$	$-L_{(2)2}^C$	$-M_{f2}$	$-L_{(2)3}^C$	$-M_{f3}$
$g_{27}$	$-M_{f1}$	$-L_{(2)1}^C$	$M_{f2}$	$L_{(2)2}^C$	$-M_{f3}$	$-L_{(2)3}^C$



Допустимые симметрией системы возможные ориентации магнитных моментов ионов  $Mn^{3+}, Mn^{4+}$  вдоль оси  $b$  кристалла. 1–4 — ионы  $Mn^{3+}$ , 7–8 — ионы  $Mn^{4+}$ .

друг через друга под действием элементов симметрии системы

$$L_{(2)1}^C, M_{f1}; L_{(2)2}^C, M_{f2}; L_{(2)3}^C, M_{f3}. \tag{11}$$

Преобразование компонент (11) под действием элементов группы  $G_k$  приведено в табл. 3.

Из табл. 3 также видно, что магнитное представление приводимо и содержит три неприводимых представления, связанных с парами  $L_{(2)i}^C, M_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) компонент соответствующих векторов.

Допустимые симметрией системы возможные ориентации магнитных моментов ионов  $Mn^{3+}, Mn^{4+}$  вдоль оси  $b$  приведены на рисунке.

### 3. Магнитоэлектрический эффект в соизмеримой антиферромагнитной фазе

Одно из главных положений рассматриваемого подхода состоит в том, что ориентации спинов на атомах,

занимающих одну и ту же позицию в элементарной ячейке с номером  $n$  и нулевой ячейке, связаны соотношением [8]

$$\mathbf{S}_{ni} = \mathbf{S}_{0i} \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{t}_n\}. \quad (12)$$

Из этого соотношения видно, что для волнового вектора  $\mathbf{k} = \{0.5, 0, 0.25\}$  магнитной структуры магнитная ячейка из кристаллографической получается путем ее удвоения в направлении оси  $a$  и увеличения в четыре раза в направлении оси  $c$  кристалла. В рассматриваемом случае трансляции  $(2k+1)\mathbf{t}_3$  ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ) исчезают в магнитной шубниковской решетке, поскольку не удовлетворяют условиям

$$\exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{t}_D\} = 1, \quad \exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{t}'_D\} = -1, \quad (13)$$

которые должны выполняться для трансляций в магнитной решетке. В равенствах (13)  $\mathbf{t}_D$  — трансляции, а  $\mathbf{t}'_D$  — антитрансляции магнитной решетки. Ориентация магнитных моментов на атомах, связанных с атомами нулевой ячейки трансляциями, содержащими  $(2k+1)\mathbf{t}_3$  ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ), не совпадает в общем случае с ориентацией магнитных моментов, образующих шубниковскую черно-белую решетку [8]. В этой ситуации, как мы полагаем, указанные моменты ориентированы таким образом, что не вносят вклада в дальний магнитный порядок, характеризующий упорядочение магнитных атомов черно-белой решетки.

Примем теперь во внимание, что антиферромагнитную фазу с волновым вектором  $\mathbf{k} = \{0.5, 0, 0.25\}$  характеризуют следующие трансляции и антитрансляции, удовлетворяющие равенству (13)

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_D : \quad & 2\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, 4\mathbf{t}_3, \dots, \\ \mathbf{t}'_D : \quad & \mathbf{t}_1, 2\mathbf{t}_3, \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Введем теперь 16 подрешеток, характеризующих трансляционную симметрию расположения ионов  $\text{Mn}^{3+}$ . Первые четыре подрешетки возникают на основе трансляций  $2\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, 4\mathbf{t}_3, \dots$  ионов нулевой ячейки. Для этих подрешеток можно ввести соответствующие намагниченности и определить исходя из равенств (3), в которых теперь индексы 1–4 нумеруют подрешетки, макроскопические векторы  $\mathbf{L}^{(1)A}, \mathbf{L}^{(1)G}, \mathbf{L}^{(1)C}, \mathbf{M}_h^{(1)}$ . Второй набор подрешеток отличается от первого тем, что каждый узел подрешеток первого набора смещен относительно своего положения с помощью трансляции  $\mathbf{t}_1 + 2\mathbf{t}_3$ . При этом макроскопические векторы  $\mathbf{L}^{(2)A}, \mathbf{L}^{(2)G}, \mathbf{L}^{(2)C}, \mathbf{M}_h^{(2)}$  ориентированы так же, как и векторы первого набора. Третий набор подрешеток получается путем действия антитрансляции  $[\mathbf{t}_1]$  на каждый узел подрешеток первого набора. В этом случае макроскопические векторы  $\mathbf{L}^{(3)A}, \mathbf{L}^{(3)G}, \mathbf{L}^{(3)C}, \mathbf{M}_h^{(3)}$  ориентированы противоположно векторам первого набора. Наконец, четвертый набор подрешеток получается из первого с помощью антитрансляции  $[2\mathbf{t}_3]$  каждого узла. Векторы  $\mathbf{L}^{(4)A}, \mathbf{L}^{(4)G}, \mathbf{L}^{(4)C}, \mathbf{M}_h^{(4)}$  ориентированы так же, как и векторы третьего набора.

Запишем теперь векторы вида

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_m^1 &= \mathbf{L}^{(1)A} + \mathbf{L}^{(2)A} - \mathbf{L}^{(3)A} - \mathbf{L}^{(4)A}, \\ \mathbf{L}_m^2 &= \mathbf{L}^{(1)G} + \mathbf{L}^{(2)G} - \mathbf{L}^{(3)G} - \mathbf{L}^{(4)G}, \\ \mathbf{L}_m^3 &= \mathbf{L}^{(1)C} + \mathbf{L}^{(2)C} - \mathbf{L}^{(3)C} - \mathbf{L}^{(4)C}, \\ \mathbf{L}_m^4 &= \mathbf{M}_h^{(1)} + \mathbf{M}_h^{(2)} - \mathbf{M}_h^{(3)} - \mathbf{M}_h^{(4)}. \end{aligned} \quad (15)$$

Из выражения для величин  $\mathbf{L}_m^j$  ( $j = 1, \dots, 4$ ) следует, что они инвариантны как относительно тривиальных трансляций, так и относительно антитрансляций (14). Под действием поворотных элементов нулевого блока группы волнового вектора  $G_k$  (тривиальные трансляции отсутствуют) наборы подрешеток, нумеруемые индексами 1, ..., 4, между собой не переставляются, поскольку возвращающие трансляции мы уже учли в равенстве (2), определяющем магнитные моменты ионов. Поэтому при преобразованиях под действием этих элементов векторы с одинаковым индексом, нумерующим набор подрешеток, преобразуются согласно табл. 2. Следовательно, под действием этих элементов симметрии векторы  $\mathbf{L}_m^p$  ( $p = 1, \dots, 4$ ) ведут себя аналогично векторам  $\mathbf{L}^A, \mathbf{L}^G, \mathbf{L}^C, \mathbf{M}_h$  соответственно.

Введем еще один вектор

$$\mathbf{M}_m = \mathbf{M}_h^{(1)} + \mathbf{M}_h^{(2)} + \mathbf{M}_h^{(3)} + \mathbf{M}_h^{(4)}, \quad (16)$$

представляющий собой макроскопическую намагниченность образца. В отсутствие внешнего магнитного поля в рассматриваемом случае он равен нулю. Однако в условиях наблюдения МЭ он отличен от нуля. Для ионов  $\text{Mn}^{4+}$  отличными от нуля являются векторы

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_n^3 &= \mathbf{L}_{(2)}^{(1)C} + \mathbf{L}_{(2)}^{(2)C} - \mathbf{L}_{(2)}^{(3)C} - \mathbf{L}_{(2)}^{(4)C}, \\ \mathbf{L}_n^4 &= \mathbf{M}_f^{(1)} + \mathbf{M}_f^{(2)} - \mathbf{M}_f^{(3)} - \mathbf{M}_f^{(4)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Запишем также вклад в макроскопическую намагниченность ионов  $\text{Mn}^{4+}$

$$\mathbf{M}_n = \mathbf{M}_f^{(1)} + \mathbf{M}_f^{(2)} + \mathbf{M}_f^{(3)} + \mathbf{M}_f^{(4)}. \quad (18)$$

Выше было показано, что группа  $G_k$  волнового вектора  $\mathbf{k} = \{0.5, 0, 0.25\}$  антиферромагнитной структуры не содержит пространственной инверсии. Следовательно, не содержит инверсии и магнитное представление пространственной группы для этого волнового вектора, а значит, в антиферромагнитной фазе центр инверсии как операция симметрии отсутствует. Именно это обстоятельство с точки зрения симметрии системы допускает существование МЭ в соизмеримой фазе оксидов  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ .

Выражение для термодинамического потенциала, описывающего линейный МЭ в соизмеримой антиферромаг-

нитной фазе манганатов, имеет вид

$$\begin{aligned} \Phi_{me} = & \{\gamma_1(L_{m1}^1 - L_{m1}^2) + \beta_1(L_{m1}^3 - L_{m1}^4)(P_2M_{m1} + P_1M_{m2})\} \\ & + \{\gamma_2(L_{m1}^1 + L_{m1}^2) + \beta_2(L_{m1}^3 + L_{m1}^4)\}(P_3M_{m1} + P_1M_{m3}) \\ & + \{\gamma_3(L_{m2}^1 - L_{m2}^2) + \beta_3(L_{m2}^3 - L_{m2}^4) + \gamma_4(L_{m3}^1 + L_{m3}^2) \\ & + \beta_4(L_{m3}^3 + L_{m3}^4)\}P_iM_{mi} + \{\gamma_5(L_{m2}^1 + L_{m2}^2) + \beta_5(L_{m2}^3 + L_{m2}^4) \\ & + \gamma_6(L_{m3}^1 - L_{m3}^2) + \beta_6(L_{m3}^3 - L_{m3}^4)\}(P_3M_{m2} + P_2M_{m3}), \end{aligned} \quad (19)$$

где по повторяющимся индексам  $i = 1, 2, 3$  подразумевается суммирование. При получении равенства (19) было принято во внимание, что  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{M}_m$  — макроскопические векторы, преобразующиеся по векторному и псевдовекторному представлениям группы  $G_k$ , тогда как компоненты векторов  $\mathbf{L}_m^p$  ( $p = 1, \dots, 4$ ) преобразуются согласно табл. 2 с учетом сделанных выше замечаний. Величины  $\gamma_i, \beta_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ) — магнитоэлектрические константы. Отметим, что ионы  $\text{Mn}^{4+}$  вклад в МЭ не вносят.

Из равенства (19) следует, что при ориентации моментов в плоскости  $ab$  (без их выхода из плоскости за счет магнитного поля) могут наблюдаться следующие полевые зависимости компонент вектора поляризации:  $P_2(H_1), P_1(H_2), P_3(H_1), P_1(H_1), P_2(H_2)$ . В том случае, когда магнитные моменты ориентированы в плоскости  $ac$ , возможны следующие проявления МЭ:  $P_2(H_1), P_3(H_1), P_1(H_3), P_1(H_1), P_3(H_3), P_2(H_2)$ . При выходе магнитных моментов ионов марганца из плоскости  $ab$  появляются зависимости  $P_1(H_3), P_3(H_3), P_2(H_3)$ . Выход же моментов из плоскости  $ac$  приводит к появлению зависимости вектора поляризации от внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси  $b$  кристалла.

Проведем сравнение найденных полевых зависимостей вектора электрической поляризации с экспериментальными данными. В оксиде  $\text{ErMn}_2\text{O}_5$  в соизмеримой фазе, реализующейся в температурном интервале  $25 \leq T \leq 39 \text{ K}$  [11,12], экспериментально наблюдались зависимости  $P_2(H_2)$ , а также  $P_1(H_1), P_1(H_3), P_2(H_3), P_3(H_3)$  [13]. Авторы работы утверждают, что зависимость компоненты  $P_2$  от магнитного поля, ориентированного вдоль оси  $b$ , является нелинейной. С нашей точки зрения, однако, как видно из приведенных в работе данных, при малой величине магнитного поля зависимость  $P_2(H_2)$  можно считать линейной для соизмеримой фазы. Зависимость  $P_1(H_1)$  в полях  $H_1 < 50 \text{ kOe}$  в соизмеримой фазе также ближе к линейной, нежели к квадратичной. В  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  в соизмеримой фазе, существующей в температурном интервале  $19 \leq T \leq 39 \text{ K}$  [14], магнитные моменты ориентированы в плоскости  $ab$ . Экспериментально наблюдались зависимости  $P_1(H_1), P_2(H_1), P_2(H_2)$  и  $P_3(H_3)$ . На экспериментально измеренной зависимости  $P_1(H_1)$  при 25 К, приведенной в работе [13], ясно виден линейный участок, то же самое видно для зависимости  $P_3(H_3)$ . В оксиде  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  МЭ наблюдался пока при температурах ниже 10 К, где происходит упорядочение ионов Tb [15]. Наблюдение этого

эффекта в соизмеримой фазе  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$ , по-видимому, должно проводиться в сильных магнитных полях ввиду малой величины электрической поляризации.

#### 4. Антиферромагнитный фотогальванический эффект

Выше уже упоминалось, что в соизмеримой антиферромагнитной фазе манганатов центр инверсии как операция симметрии отсутствует. В этой ситуации в полном соответствии со случаем немагнитных кристаллов детальное равновесие для прямого и обратного переходов электронов не выполняется [16]. Это приводит к изменению кинетических свойств кристалла, в частности к тому, что направление фотоэлектрического тока определяется только симметрией системы [16].

Плотность фотогальванического тока в манганатах вдоль оси  $a$  кристалла при линейной поляризации света равна

$$\begin{aligned} j_1 = & \alpha_1^L(L_{m2}^1 + L_{m2}^2)(e)^2J + \alpha_2^L(L_{m3}^1 + L_{m3}^2)e_2e_3J \\ & + \beta_1^L(L_{m1}^3 + L_{m1}^4)e_1e_2J + \beta_2^L(L_{m2}^3 + L_{m2}^4)e^2J \\ & + \beta_3^L(L_{m3}^3 + L_{m3}^4)e_2e_3J, \end{aligned} \quad (20)$$

где  $\mathbf{j}$  — плотность фотогальванического тока,  $\mathbf{e}$  — единичный вектор поляризации линейно поляризованного света,  $J$  — интенсивность света,  $\alpha_i^L$  ( $i = 1, 2$ ),  $\beta_j^L$  ( $j = 1, 2, 3$ ) — фотогальванические константы. Используя данные табл. 2 и то обстоятельство, что вектор  $\mathbf{e}$  является полярным вектором, легко показать инвариантность равенства (20) относительно преобразований группы  $G_k$ . Инвариантность относительно инверсии времени этого равенства очевидна.

Поясним различия первого и четвертого слагаемого в формуле (20). На основе равенств (3) и (15) можно показать, что имеет место равенство  $\mathbf{L}_m^1 + \mathbf{L}_m^2 = 8(\mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2)$ , где  $\mathbf{M}_{1,2}$  — намагнитченности подрешеток, связанные ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , занимающими первую и вторую позицию в примитивной ячейке соответственно. Сумма же векторов  $\mathbf{L}_m^3 + \mathbf{L}_m^4$  равна  $8(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)$ . Следовательно, в зависимости от взаимной ориентации векторов  $\mathbf{M}_1$  и  $\mathbf{M}_2$  возможен вклад в фотогальванический ток либо от первого слагаемого, когда указанные векторы антипараллельны, либо от четвертого слагаемого в случае их одинаковой ориентации.

Аналогичным образом можно показать, что фотогальванический ток может распространяться и вдоль оси  $b$  кристалла. Плотность фотогальванического тока равна

$$\begin{aligned} j_2 = & \alpha_3^L(L_{m1}^1 + L_{m1}^2)(e)^2J + \alpha_4^L(L_{m3}^1 + L_{m3}^2)e_1e_3J \\ & + \alpha_5^L(L_{m2}^1 + L_{m2}^2)e_1e_2J + \beta_4^L(L_{m1}^3 + L_{m1}^4)e^2J \\ & + \beta_5^L(L_{m2}^3 + L_{m2}^4)e_1e_2J + \beta_6^L(L_{m3}^3 + L_{m3}^4)e_1e_3J, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $\alpha_i^L$  ( $i = 3, 4, 5$ ),  $\beta_j^L$  ( $j = 4, 5, 6$ ) — фотогальванические константы. Компонента фотогальванического тока

вдоль оси  $c$  кристалла также отлична от нуля и имеет вид

$$j_3 = \alpha_6^L(L_{m3}^1 + L_{m3}^2)e_1e_2J + \alpha_7^L(L_{m2}^1 + L_{m2}^2)e_1e_3J + \alpha_8^L(L_{m1}^1 + L_{m1}^2)e_2e_3J + \beta_7^L(L_{m1}^3 + L_{m1}^4)e_2e_3J + \beta_8^L(L_{m2}^3 + L_{m2}^4)e_1e_3J + \beta_9^L(L_{m3}^3 + L_{m3}^4)e_1e_2J. \quad (22)$$

Отметим еще раз, что выражения (20)–(22) выписаны для линейно поляризованного света. Из этих выражений видно, что при поляризации света вдоль одной из осей кристалла ток может распространяться только вдоль оси  $a$  или  $b$  кристалла. При этом ток может распространяться вдоль оси  $a$ , если отличны от нуля проекции векторов  $\mathbf{L}_m^1, \mathbf{L}_m^2$  на ось  $b$  кристалла. Наличие фототока вдоль оси  $b$  свидетельствует о том, что указанные выше векторы имеют проекции на ось  $a$ . Составляющая фототока вдоль оси  $c$  может появиться лишь в том случае, если вектор поляризации имеет отличные от нуля проекции на оси  $a$  и  $b$ , либо  $a$  и  $c$ , либо  $b$  и  $c$ . Отметим также, что распространение тока вдоль направления ориентации магнитных векторов возможно только при поляризации света в плоскости, перпендикулярной оси  $c$  кристалла.

Для эллиптически поляризованного света отличные от нуля компоненты плотности фотогальванического тока можно найти способом, описанным в работе [6]. Выражения для компонент тока в направлении координатных осей кристалла имеют вид

$$j_1 = \{\gamma_1^c(L_{m1}^1 + L_{m1}^2) + \lambda_1^c(L_{m1}^3 + L_{m1}^4)\}\kappa_3J + \{\gamma_2^c(L_{m3}^1 + L_{m3}^2) + \lambda_2^c(L_{m3}^3 + L_{m3}^4)\}\kappa_1J, \\ j_2 = \{\gamma_3^c(L_{m2}^1 + L_{m2}^2) + \lambda_3^c(L_{m2}^3 + L_{m2}^4)\}\kappa_3J + \{\gamma_4^c(L_{m3}^1 + L_{m3}^2) + \lambda_4^c(L_{m3}^3 + L_{m3}^4)\}\kappa_2J, \\ j_3 = \{\gamma_5^c(L_{m1}^1 + L_{m1}^2) + \lambda_5^c(L_{m1}^3 + L_{m1}^4)\}\kappa_1J + \{\gamma_6^c(L_{m2}^1 + L_{m2}^2) + \lambda_6^c(L_{m2}^3 + L_{m2}^4)\}\kappa_2J + \{\gamma_7^c(L_{m3}^1 + L_{m3}^2) + \lambda_7^c(L_{m3}^3 + L_{m3}^4)\}\kappa_3J. \quad (23)$$

В равенствах (23)  $\gamma_i^c, \lambda_i^c$  ( $i = 1, \dots, 7$ ) — фотогальванические константы,  $\kappa = i[\mathbf{e}\mathbf{e}^*]$ , где  $\mathbf{e}, \mathbf{e}^*$  — комплексные векторы поляризации электромагнитных волн, суперпозиция которых дает эллиптически поляризованную волну. Из равенств (23) следует, что компонента фототока  $j_1$  отсутствует в случае, если псевдовектор  $\kappa$  ориентирован вдоль оси  $b$  кристалла, тогда как компонента  $j_2$  равна нулю, если этот вектор направлен по оси  $a$  кристалла. Обратим также внимание на то, что плотность тока  $j_1$  отлична от нуля, если векторы  $\mathbf{L}_m^i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) имеют проекции на оси  $a$  и  $c$  кристалла. Плотность тока  $j_2$  можно обнаружить при условии, что векторы  $\mathbf{L}_m^i$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) имеют отличные от нуля проекции на оси  $b$  и  $c$  кристалла. Наиболее благоприятные условия существуют для наблюдения фототока вдоль оси  $c$  кристалла, так как в этом случае нет ограничений на возможные ориентации как векторов  $\mathbf{L}_m^i$ , так и псевдовектора  $\kappa$ .

## 5. Заключение

В работе дано развитие теоретико-группового подхода к анализу магнитных структур, основанному на использовании пространственной группы симметрии системы. Найден способ определения преобразований магнитных моментов ионов в результате действия элементов пространственной группы, который учитывает как повороты моментов, так и пространственное расположение ионов с локализованными моментами в кристалле. Способ базируется на использовании магнитного представления пространственной группы, являющегося прямым (тензорным) произведением перестановочного представления группы симметрии волнового вектора магнитной структуры (в общем случае отличного от нуля) и векторного представления группы вращений магнитных моментов. С одной стороны, этот способ является обобщением подхода Турова, подробно описанного в монографии [4], для анализа состояния магнетиков со сложной магнитной структурой, использующего понятия четных и нечетных элементов симметрии и развитого для одномерных представлений пространственных групп. С другой стороны, этот способ обобщает также и описание действия операций симметрии [17] применительно к магнитным моментам.

Показано, что в соизмеримой антиферромагнитной фазе манганатов возможно наблюдение магнитоэлектрического эффекта для всех компонент вектора электрической поляризации при соответствующем выборе ориентации внешнего магнитного поля. Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными показывает, что выражение для термодинамического потенциала (19) описывает возможность существования всех наблюдавшихся проявлений МЭ в рассматриваемых оксидах. Симметрия системы допускает также наличие МЭ в тербиевом манганате в температурном интервале, где упорядочение редкоземельных ионов отсутствует.

Показано, что в соизмеримой антиферромагнитной фазе манганатов может иметь место антиферромагнитный фотогальванический эффект. Суть эффекта состоит в том, что при освещении монохроматическим светом антиферромагнитного кристалла, в котором после магнитного упорядочения центр инверсии становится центром антиинверсии или отсутствует вовсе, в системе появляется постоянный электрический ток. Направление этого тока определяется только симметрией системы при отсутствии внешнего постоянного электрического поля и пространственных неоднородностей. В оксидах  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  в соизмеримой антиферромагнитной фазе центр инверсии как элемент симметрии отсутствует вовсе, поскольку не является элементом симметрии волнового вектора структуры.

Установлено, что при линейной поляризации света вдоль одной из осей кристалла электрический фотогальванический ток может распространяться вдоль осей  $a$  или  $b$  кристалла. Составляющая фототока вдоль оси  $c$

может генерироваться только в том случае, если вектор поляризации линейно поляризованной волны имеет отличные от нуля проекции на оси  $a$ ,  $b$ , либо  $a$ ,  $c$ , либо  $b$ ,  $c$ .

Показано, что генерация фотогальванического тока возможна и при эллиптической поляризации света. Наиболее просто удовлетворяются условия наблюдения фототока вдоль оси  $c$  кристалла.

## Список литературы

- [1] H. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J. Ahn, S. Guha, S.-W. Cheong. *Nature (London)* **429**, 392 (2004).
- [2] И.Е. Дзялошинский. *ЖЭТФ* **37**, 881 (1959).
- [3] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. *Основы кристаллофизики*. Наука, М. (1979). 639 с.
- [4] Е.А. Туров, А.В. Колчанов, В.В. Меньшенин, И.Ф. Мирсаев, В.В. Николаев. *Симметрия и физические свойства антиферромагнетиков*. Наука, М. (2001). 560 с.
- [5] В.В. Меньшенин, Е.А. Туров. *Письма в ЖЭТФ* **72**, 23 (2000).
- [6] В.В. Меньшенин. *ФТТ* **46**, 2014 (2004).
- [7] В.В. Меньшенин. *ФТТ* **45**, 2028 (2003).
- [8] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, Р.П. Озеров. *Нейтронграфия магнетиков*. Атомиздат, М. (1981). 311 с.
- [9] О.В. Ковалев. *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*. Наука, М. (1986). 368 с.
- [10] *International tables for crystallography*. V.A. Space group symmetry / Ed. Th. Hahn. Kluwer, Dordrecht (2002).
- [11] S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, I. Kagomiya, K. Koch. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1031 (2004).
- [12] P. Gardner, C. Wilkinson, J.B. Forsyth, B. Wanklyn. *J. Phys. C* **21**, 5653 (1988).
- [13] А.М. Кадомцева, С.С. Кротов, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев. *ФНТ* **32**, 933 (2006).
- [14] S. Kobayashi, T. Osawa, H. Kimura, Y. Noda, I. Kagomiya, K. Koch. *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1593 (2004).
- [15] L.C. Chapon, G.R. Blake, M.J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P.G. Radaelli, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177 402 (2004).
- [16] Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. *Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления*. Наука, М. (1992). 208 с.
- [17] А.П. Пуле, Ж.-П. Матье. *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*. Мир, М. (1973). 437 с.