

# Рамановское рассеяние света в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

А.В. Песчанский<sup>1</sup>, В.И. Фомин<sup>1</sup>, И.А. Гудим<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: peschansky@ilt.kharkov.ua

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск, 660036, Россия

Статья поступила в редакцию 20 января 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2016 г.

Исследован спектр рамановского рассеяния света в монокристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в области частот  $3\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  в интервале температур  $10\text{--}300\text{ К}$ . Обнаружены все предсказываемые теоретико-групповым анализом  $A_1$  и  $E$  фононные моды для кристалла данной симметрии. Определено значение расщепления между LO и TO компонентами полярных  $E$ -фононов. При переходе в магнитоупорядоченное состояние обнаружено аномальное поведение интенсивности линии, соответствующей  $A_1$  колебательной моде. Показано, что при низкой температуре спектр двухмагнонных возбуждений имеет сложную форму и наблюдается как с недиагональными, так и с диагональными компонентами тензора рассеяния. Такая сложная форма отображает особенности в плотности состояний магнонных ветвей. Оценка энергии магнонов  $E_m$  на границе зоны Бриллюэна составляет  $\sim 47\text{ см}^{-1}$ . Исследованы структура основного мультиплета  ${}^6H_{5/2}$  иона  $\text{Sm}^{+3}$  в парамагнитном и антиферромагнитном состояниях и влияние на него магнитного фазового перехода. Обнаружено электрон-фононное взаимодействие для электронного возбуждения  $225\text{ см}^{-1}$ .

Досліджено спектр раманівського розсіювання світла в монокристалі  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в області частот  $3\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  в температурному інтервалі  $10\text{--}300\text{ К}$ . Виявлено всі  $A_1$  та  $E$  фононні моди, що передбачаються теоретико-груповим аналізом для кристалла даної симетрії. Визначено значення величин розщеплення між LO та TO компонентами полярних  $E$ -фононів. При переході у магнітоупорядкований стан виявлено аномальну поведінку інтенсивності лінії, що відповідає  $A_1$  коливальній моді. Показано, що при низькій температурі спектр двомагнонних збуджень має складну форму і спостерігається як з недиагональними, так і з діагональними компонентами тензора розсіювання. Така складна форма відображає особливості густини станів магнонних гілок. Оцінка енергії магнонів на границі зони Бриллюэна  $E_m$  складає  $\sim 47\text{ см}^{-1}$ . Досліджено структуру основного мультиплету  ${}^6H_{5/2}$  іона  $\text{Sm}^{+3}$  в парамагнітному та антиферомагнітному станах та вплив на нього магнітного фазового переходу. Спостерігається електрон-фононна взаємодія для електронного збудження з енергією  $225\text{ см}^{-1}$ .

PACS: **63.20.-e** Фононы в кристаллической решетке;

**78.30.-j** Инфракрасные и рамановские спектры.

Ключевые слова: ферробораты, магнитный фазовый переход, спин-фононная связь, колебательный спектр.

## Введение

В последние годы активно исследуются физические свойства мультиферроиков семейства ферроборатов  $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , где  $\text{Re} = \text{La} - \text{Lu}$ , как теоретически, так и экспериментально [1–4]. Это связано с наблюдением в них большого магнитоэлектрического эффекта, позволяющего управлять электрическими свойствами таких

веществ внешним магнитным полем. Среди исследованных редкоземельных ферроборатов соединение  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  выделяется тем, что в магнитоупорядоченной фазе в нем возникает спонтанная электрическая поляризация, а в магнитных полях электрическая поляризация достигает величины около  $500\text{ мкКл/м}^2$  [5,6]. Большая спонтанная поляризация ниже  $T_N$  наблюдается в базисной плоскости.

Кристаллизуется  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в тригональной сингонии с пространственной группой симметрии  $R32 (D_3^7)$ . Эта структура сохраняется вплоть до 2 К [7]. Антиферромагнитное упорядочение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  происходит при температуре  $T_N = 33$  К [7]. Магнитные моменты ионов железа ориентируются в базисной  $ab$ -плоскости перпендикулярно оси  $c$  кристалла. Ниже температуры  $T_N = 33$  К в пределах базисной плоскости  $ab$  каждая из подрешеток ионов железа и самария ферромагнитно упорядочены, в то время как в соседних слоях в направлении оси  $c$  магнитные моменты упорядочены антиферромагнитно. Легкоплоскостной характер антиферромагнитной структуры при  $T < T_N$  определен в экспериментах по рассеянию нейтронов на порошках  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [7]. Установлено, что в магнитоупорядоченном состоянии элементарная ячейка удваивается в направлении оси  $c$ . Взаимная ориентация магнитных моментов ионов железа и самария однозначно не установлена. Согласно нейтронографическим данным, угол скоса между железной и самариевой подрешетками в базисной плоскости  $ab$  составляет  $70^\circ$  [7]. В то же время вариант коллинеарной магнитной структуры считается более предпочтительным [8], при этом можно ожидать возникновение при  $T < T_N$  доменов с различной ориентацией магнитных моментов ионов железа и самария вдоль одного из трех возможных направлений кристаллографической оси  $a$ .

Квантовая теория магнитоэлектричества в редкоземельных ферроборатах развита в работе [4]. Показано, что электрическая поляризация в материалах реализуется посредством двух одноионных механизмов: эффективное магнитное и кристаллическое поле индуцируют электрический дипольный момент прямо в  $4f$ -оболочке редкоземельных ионов (электрический вклад). К его возникновению приводят также смещения противоположно заряженных ионных подрешеток (ионный вклад). Магнитоэлектрические свойства описаны в деталях для неодимового, самариевого и европиевого ферроборатов. Получена полевая и температурная зависимость поляризации.

Для того чтобы описать магнитоэлектрические свойства редкоземельных материалов, необходима информация об энергетическом спектре и волновых функциях редкоземельных ионов в кристалле. Уровни энергии иона  $\text{Sm}^{3+}$  в парамагнитной фазе кристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и влияние магнитного упорядочения на энергетические уровни исследованы в спектрах поглощения в работах [8,9]. Спектроскопические исследования редкоземельных ферроборатов с  $\text{Re} = \text{Nd}, \text{Sm}$  и  $\text{Gd}$  в субмиллиметровой области показали наличие резонансных магнитных возбуждений в обменно-взаимодействующих антиферромагнитной ( $\text{Fe}$ ) и парамагнитной ( $\text{Re}$ ) подсистемах и выявили ряд характерных особенностей их динамики [10]. Установлено наличие сильного взаимодействия спиновых колебаний подрешеток ионов  $\text{Fe}$  и

$\text{Sm}$ , которое формирует спектр связанных возбуждений, последние зависят от типа  $\text{Re}$  иона и анизотропии обменного расщепления его основного состояния (дублета). В  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , где ионы  $\text{Sm}^{3+}$  очень слабо взаимодействуют с внешним магнитным полем, возбуждение обменных ( $\text{Sm}$ ) мод связано с подсистемой  $\text{Fe}$  [10].

Спектры рамановского рассеяния света в ряде кристаллов  $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{Re} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Er}$  и  $\text{Y}$ ) изучены в широком интервале температур, включающем различные структурные и магнитные фазы [11]. Для соединения  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  изучены внешние колебательные моды кристаллической решетки (ниже  $500 \text{ см}^{-1}$ ), спектр двухмагнанных возбуждений, обнаружено влияние внешнего магнитного поля на некоторые колебательные возбуждения в магнитоупорядоченной фазе [12]. Данные по исследованию кристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  методом рамановской спектроскопии отсутствуют. Колебательный спектр этого соединения изучался только методом ИК спектроскопии при комнатной температуре [13].

В настоящей работе представлены результаты исследований спектров рамановского рассеяния света в ориентированном монокристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в парамагнитном и антиферромагнитном состояниях. Работа посвящена изучению структуры основного мультиплетта  $^6H_{5/2}$  иона  $\text{Sm}^{3+}$ , влиянию на него магнитного упорядочения, выявлению особенностей формирования спектра двухмагнанных возбуждений, определению энергии и симметрии колебательных возбуждений и возможного влияния на них магнитного фазового перехода с целью выяснения характера взаимодействия подсистем, которые определяют уникальные магнитоэлектрические свойства этих соединений.

### Образцы, методика измерений и теоретико-групповой анализ колебательных возбуждений

Исследования были выполнены на кристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  хорошего оптического качества, выращенном из раствора–расплава на основе тримолибдата висмута по методике, описанной в [14]. Образец вырезан в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами  $3,2 \times 4,7 \times 4,2$  мм, грани которого тщательно полировались. Ребра были параллельны осям  $Z \parallel C_3$ ,  $X \parallel C_2$  и  $Y \perp Z, X$ . Ориентирование осуществлялось по габитусу и проверялось рентгеновским методом. Проверка качества образца проведена с помощью поляризационного микроскопа. Ориентация оси  $C_3$  выдержана с погрешностью не более  $1^\circ$ .

Рамановские исследования проведены в  $90^\circ$  конфигурации. Рассеяние возбуждалось излучением  $\lambda = 532$  нм (38 мВт) твердотельного лазера. Рассеянный свет анализировался с помощью двойного монохроматора Ramanor U-1000 и регистрировался с помощью охлаждаемого фотоумножителя RCA 31034 и схемы счета фотонов. Оптический криостат, в котором обра-

зец находился в парах гелия, позволял проводить исследования в широком интервале температур.

Спектры рамановского рассеяния представлены в стандартных обозначениях  $k(ij)q$ , где  $k$  и  $q$  — направления распространения падающего и рассеянного света с электрическим вектором  $\epsilon$  вдоль  $i$  и  $j$  соответственно. Обозначения  $ZZ$ ,  $XY$  и т.д. соответствуют определенным компонентам тензора рассеяния.

Кристаллическая структура  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$   $R32 (D_3^7)$ . Примитивная ячейка содержит одну формульную единицу. Теоретико-групповой анализ колебательных возбуждений редкоземельных ферроборатов приведен в работе [11]. Колебания решетки описываются  $\Gamma_{\text{vibr}} = 7A_1 + 13A_2 + 20E$  типами симметрии, из них акустические  $\Gamma_{\text{ac}} = A_2 + E$ . Активными в рамановском рассеянии являются  $7A_1$  и двукратно вырожденные полярные  $19E$ -моды, в инфракрасном поглощении —  $12A_2 + 19E$  моды. Отличные от нуля компоненты тензора рассеяния в указанной выше установке имеют вид:  $A_1$  —  $XX$ ,  $YY$ ,  $ZZ$ ;  $E$  —  $XX$ ,  $YY$ ,  $YZ$ ,  $ZY$ ,  $XY$ ,  $YX$ ,  $XZ$ ,  $ZX$  [15].

Колебательные моды условно можно разделить на внешние  $\Gamma_{\text{ext}} = 3A_1 + 8A_2 + 11E$  (с энергиями ниже  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ ) и внутренние колебания группы  $\text{BO}_3$

$\Gamma_{\text{int}} = 4A_1 + 4A_2 + 8E$  (диапазон энергий  $500\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ ). Известны также диапазоны энергий в рамках свободного иона  $\text{BO}_3$  и число ожидаемых в них колебательных мод в кристалле ( $600 \text{ см}^{-1} \nu_4(E') - A_1 + 3E$ ,  $700\text{--}800 \text{ см}^{-1} \nu_2(A_2') - E$ ,  $950 \text{ см}^{-1} \nu_1(A_1') - 2A_1 + E$ ,  $1250\text{--}1400 \text{ см}^{-1} \nu_3(E') - A_1 + 3E$ ) [11].

### Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены поляризованные рамановские спектры при температуре 10 К, а на рис. 2 — аналогичные спектры при комнатной температуре в области внешних и внутренних колебаний группы  $\text{BO}_3$ . Спектры с  $ZZ$ -компонентой тензора рассеяния позволяют однозначно выделить  $A_1$ -моды, а с недиагональными компонентами —  $E$ -моды. Спектры с  $XX$ - и  $YY$ -компонентами содержат как  $A_1$ , так и  $E$ -моды.

Как видно на рис. 1(а), в низкочастотной области спектра наблюдается полоса со сложной структурой, соответствующая двухмагнному рассеянию, характерному для кристаллов этого семейства [11,12]. Кроме того, на этом рисунке штриховыми стрелками указаны линии, соответствующие электронным переходам

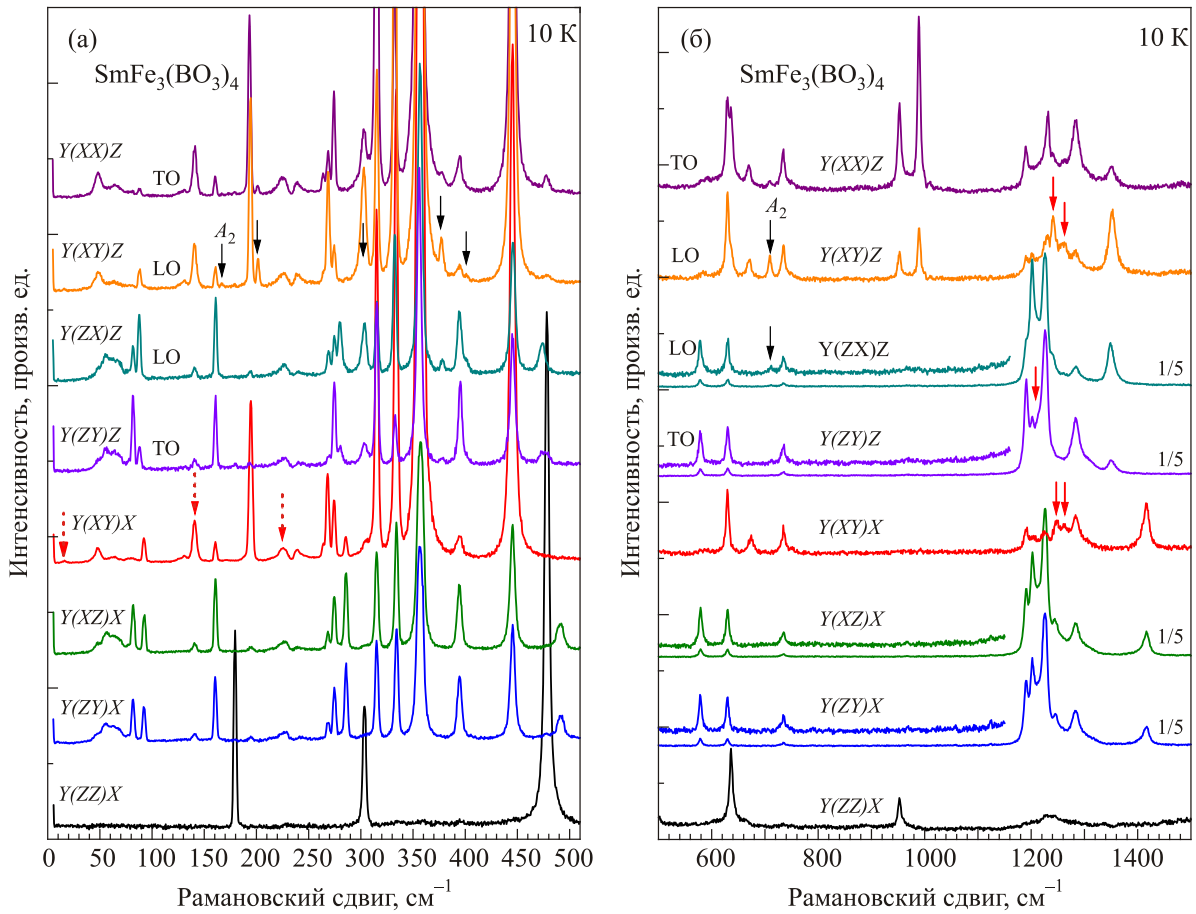


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Рамановские спектры с различными поляризациями в монокристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при температуре 10 К, наблюдаемые в различных геометриях: в области внешних (а) и внутренних (б) колебательных мод  $\text{BO}_3$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$  (38 мВт). Спектральное разрешение  $3,0 \text{ см}^{-1}$ .

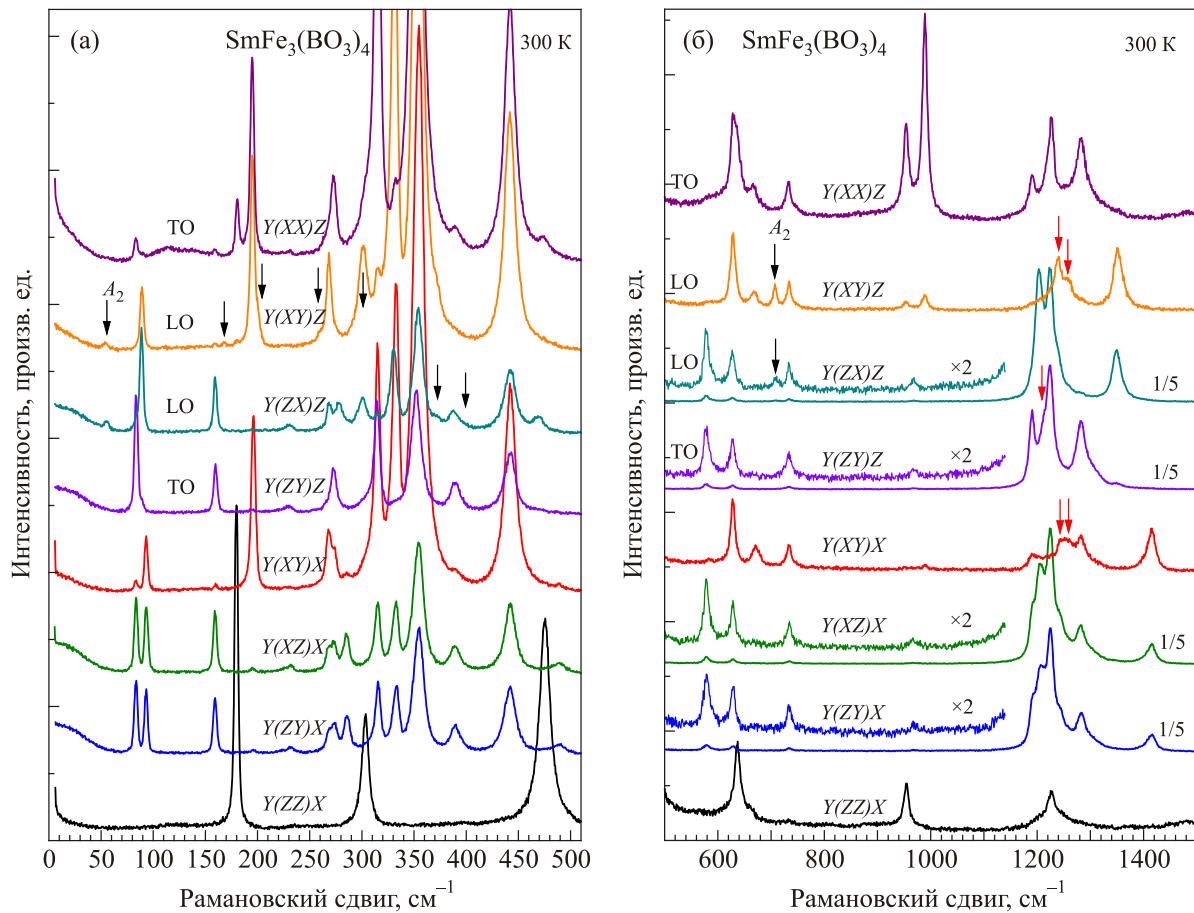


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Рамановские спектры с различными поляризациями в монокристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при температуре 300 К, наблюдаемые в различных геометриях: в области внешних (а) и внутренних (б) колебательных мод  $\text{BO}_3$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм (38 мВт). Спектральное разрешение  $3,0 \text{ см}^{-1}$ .

между уровнями основного мультиплетта иона  $\text{Sm}^{3+}$ . Прежде чем обсуждать подробнее двухмагнитное и электронное рассеяние, рассмотрим колебательный спектр.

#### Колебательные моды

Линии спектра, которые сохраняются до комнатной температуры, однозначно отнесены к колебательным возбуждениям. При низких температурах эти линии узкие, что позволяет точно определить число наблюдаемых мод. Как следует ожидать для нецентросимметричного кристалла и показано в работах [11,12] для этого класса соединений, для полярных  $E$ -мод наблюдается расщепление на TO и LO компоненты. В спектрах с  $\theta = 90^\circ$  ( $\theta$  — угол между направлением распространения фона и осью третьего порядка) в данной геометрии рассеяния TO и LO компоненты наблюдаются одновременно (спектры на рис. 1 и 2 в геометриях рассеяния  $Y(XY)X$ ,  $Y(XZ)X$ ,  $Y(ZY)X$ ). Для разделения на TO и LO компоненты нами использовались и другие установки образца, в которых распространение фона направлено под углом  $\theta = 45^\circ$  к оси  $C_3$ , тогда в спектрах наблюдаются либо LO, либо TO компоненты (спектры на рис. 1 и 2 в установках  $Y(XX)Z$ ,  $Y(XY)Z$ ,

$Y(ZX)Z$ ,  $Y(ZY)Z$ ). При комнатной температуре в этой геометрии рассеяния происходит полное разделение на TO и LO компоненты (рис. 2), а при низких температурах оно преимущественное (рис. 1). Это связано с тем, что при низких температурах при распространении света вдоль оси  $Z$  линейно поляризованный свет становится эллиптическим и происходит смешивание спектров с компонентами тензора рассеяния  $XX$  и  $XY$ ,  $ZX$  и  $ZY$ .

Также следует отметить, что при  $\theta = 45^\circ$  LO компонента, как правило, смещается в низкоэнергетическую область до половины значения разности энергий между TO и LO компонентами. Более подробно это описано нами в работе [12] для кристалла  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Разделение на TO и LO компоненты и смещение LO компоненты в геометрии с  $\theta = 45^\circ$  наиболее наглядно видно на рис. 1 и 2 для самой низкочастотной и высокочастотной  $E$ -мод.

В табл. 1 приведены энергии фононных  $A_1$ - и  $E$ -мод для внешних колебаний и в табл. 2 — для внутренних колебаний группы  $\text{BO}_3$ . Погрешность в определении энергий составляет от  $\pm 0,3$  до  $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ , в зависимости от интенсивности линий. Кроме наших данных, в табл. 1, 2, 3 приведены результаты для изоструктурных

Таблица 1. Энергии в  $\text{см}^{-1}$  наблюдаемых  $A_1$  и  $E$  внешних колебательных мод в кристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 300 К в сравнении с литературными данными. В скобках приведены энергии указанных мод при низких температурах

$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (настоящая работа), 300 К (10 К)		$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12], 300 К (2 К)		$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [11], 300 К		$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [13], 300 К
$A_1$		$A_1$		$A_1$		
179,7 (179,5)		180,6 (182,4)		180		
303,2 (303,4)		308,2 (310,4)		307		
475,3 (478,4)		476,0 (474,5)		475		
$E_{TO}$	$E_{LO}$	$E_{TO}$	$E_{LO}$	$E_{TO}$	$E_{LO}$	$E_{TO}$
83,5 (81,8)	93,2 (92,3)	84,2 (89,1)	93,6 (97,0)	84	93	85,1
	159,4 (160,7)		159,9 (158,5)	160	160	—
194,8 (193,4)	195,8 (194,4)	197,1 (199,0)	198,3 (199,8)	195	198	194,7
	231,0 (237,0)		230,4 (235,0)		232	229,7
264,3 (264,1)	268,4 (268,5)		269,4 (274,0)	270	270	265,2
273,5 (274,4)	285,5 (285,5)	273,5 (278,1)	289,0 (291,3)	273	287	279,2
315,1 (315,2)	332,7 (334,0)	315,4 (318,4)	330,4 (332,1)	315	330	313,7
352,4 (355,4)	355,4 (358,5)	350,7 (349,3)	355,8 (351,5)	352	357	382,3
	389,5 (394,4)		394,2 (403,5)	391	391	409,0
	442,0 (445,4)		445,0 (450,3)	443	443	438,5
	489,2 (491,2)		489,0 (492,0)		488	—

Таблица 2. Энергии в  $\text{см}^{-1}$  наблюдаемых  $A_1$  и  $E$  внутренних колебательных мод в кристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 300 К в сравнении с литературными данными. В скобках приведены энергии указанных мод при температуре 10 К

$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (настоящая работа), 300 К (10 К)		$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (настоящая работа), 300 К		$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [11], 300 К		$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [13], 300 К
$A_1$		$A_1$		$A_1$		
636,9 (636,5)		637,5		638		
954,0 (952,6)		959,0		957		
989,0 (989,4)		989,3		990		
1227,0 (1231,0)		1234,5		1230		
$E_{TO}$	$E_{LO}$	$E_{TO}$	$E_{LO}$	$E_{TO}$	$E_{LO}$	$E_{TO}$
578,5 (579,0)		580,0			580	576,5
628,5 (629,8)		631,6		631	633	
666,5 (669,5)	671,2 (673,8)	670,5	674,5	670	676	669,5
	733,8 (734,8)		733,5		735	732,8
	967,5 (968,0)		966,5		968	979,5
1190,5 (1190)	1204,5 (1202)	1201,5	1216,5	1198	1212	1197,3
	1224,5 (1226,0)		1233		1229	1232,8
1282 (1283,5)	1415 (1416,5)	1278,0	1414,5	1280	1414	1295,6
дополнительные линии		дополнительные линии		дополнительные линии		
	1211,5 (1214)		~1221			
	1243,5 (1245)		1246		1250	
	1259 (1261)		1260			

кристаллов, полученные другими авторами [11–13]. Как видно из табл. 1, 2, в спектре наблюдаются все предсказываемые теоретико-групповым анализом  $7A_1 + 19E$  колебательные моды, из них  $3A_1 + 11E$  для внешних и  $4A_1 + 8E$  для внутренних колебаний. Для кристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , который не испытывает структурный ФП, при изменении температуры от 300 до 10 К энер-

гия большинства колебательных мод либо не меняется в пределах точности измерений, либо увеличивается на несколько обратных сантиметров, т.е. наблюдается нормальный температурный ход. Исключением являются  $E$ -моды: 93,2, 195,8, 954,0 и 1204,5  $\text{см}^{-1}$  (значения для LO компонент), энергия которых при понижении температуры уменьшается (см. табл. 1, 2).



Значения энергий фононных мод и расщепление ряда линий на TO и LO компоненты близки к соответствующим данным для кристаллов TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [12] и GdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [11]. Отличие заключается в том, что для SmFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> обнаружено расщепление на TO и LO компоненты для E-моды: TO — 264,3 см<sup>-1</sup> и LO — 268,4 см<sup>-1</sup> (табл. 1). Аналогичное расщепление наблюдалось ранее для кристалла NdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [11], в котором также отсутствует структурный ФП. Такое отличие самариевого ферробората от указанных кристаллов, скорее всего, связано с тем, что при комнатной температуре некоторые полосы спектра сложно разделить на компоненты из-за уширения линий. При низких же температурах в спектрах соединений Tb и Gd появляется большое число дополнительных линий вследствие структурного ФП, что затрудняет интерпретацию спектра.

В кристалле SmFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, так же как и в GdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [11], для E-моды 489,2 см<sup>-1</sup> наблюдается только LO компонента (табл. 1). При использовании геометрии измерения с  $\theta = 45^\circ$  энергия этой моды значительно смещается в низкочастотную область (рис. 1(а), 2(а)). По величине смещения можно оценить пример-

ное положение TO компоненты, которая или маскируется крылом интенсивной линии 442,0 см<sup>-1</sup>, или имеет небольшую интенсивность. Отсутствие этой линии в ИК спектрах не позволяет провести сравнение с данными, полученными из спектров рассеяния.

Кроме указанных 7A<sub>1</sub> + 19E колебательных мод, в спектрах рассеяния в области внутренних колебаний группы BO<sub>3</sub> нами обнаружены три дополнительные линии (рис. 1(б), табл. 2). Для иона Sm<sup>3+</sup> в области 1090–1290 см<sup>-1</sup> можно ожидать дополнительные линии в спектре вследствие возбуждения электронных переходов [8]. Однако дополнительные линии наблюдаются и при комнатной температуре (рис. 2(б), табл. 2), что не характерно для электронного рассеяния. В работе [12] нами исследовано температурное поведение спектров рассеяния в кристалле TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в области внешних колебаний. В настоящей работе были получены спектры для этого соединения в области внутренних колебательных мод (рис. 3), записанные в тех же условиях и геометриях, как и для SmFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Как видно на рис. 3 и в табл. 2, в кристалле TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в этой области также наблюдаются три дополнительные линии. Таким образом, можно считать, что эти линии присущи не данному конкретному образцу, а скорее всему классу этих соединений.

Кроме того, в работе [11] в области  $\nu_3$ -колебания группы BO<sub>3</sub> для ряда кристаллов этого семейства в спектрах с ZX + ZY поляризациями наблюдалась дополнительная мода. Авторы предполагали, что появление этой линии может быть связано с ферми-резонансом между  $\nu_3$ -колебанием и обертоном от  $\nu_4$ -колебания. По нашим данным, эта самая интенсивная линия из трех дополнительных линий в обоих кристаллах в спектрах с  $\theta = 45^\circ$  смещается примерно на 4 см<sup>-1</sup> в низкочастотную область и по поляризационным правилам ведет себя как LO компонента (рис. 1(б), 2(б), 3). Для колебательной моды с энергией порядка 630 см<sup>-1</sup>, обертоном которой попадает в указанный диапазон, расщепление на TO и LO компоненты либо незначительно, либо вообще экспериментально не наблюдается (табл. 2). Кроме того, предложенный в [11] механизм может объяснить одну дополнительную линию, а не три. Следует также отметить, что для самой высокочастотной E-моды линия TO компоненты имеет асимметрию в высокочастотную область, а линия LO компоненты — в низкочастотную. Это, скорее всего, связано с наличием в этой области еще двух дополнительных линий, соответствующих TO и LO компонентам E-моды, кроме указанных в табл. 2. В результате изучения спектров нами обнаружено, что кроме основного спектра в этой области, состоящего из трех E-мод, дополнительно наблюдаются еще три E-моды, смещенные по энергии и с немного другими расщеплениями на TO и LO компоненты. Таким образом, в данной энергетической области в спектре присутствуют дополнительно колеба-

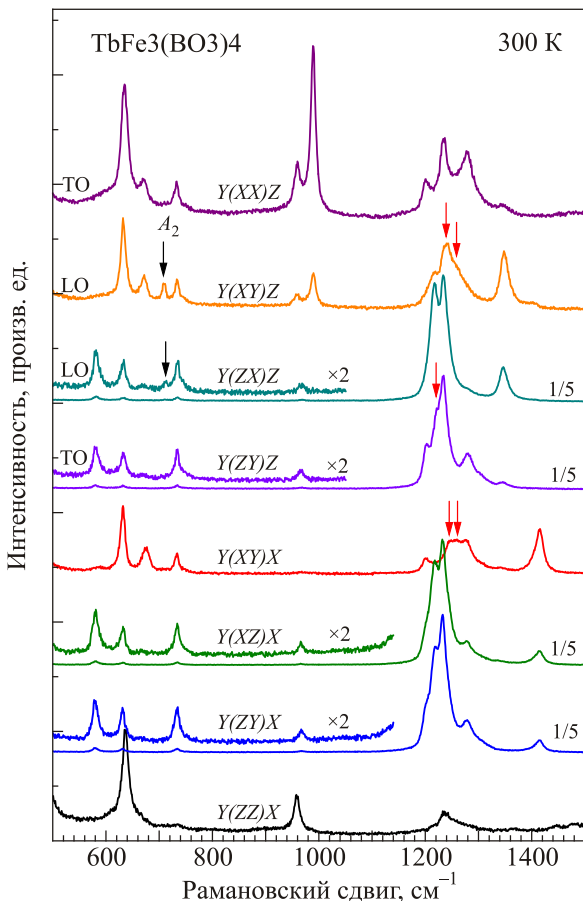


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Рамановские спектры с различными поляризациями в области внутренних колебательных мод BO<sub>3</sub> в монокристалле TbFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> при температуре 300 К, наблюдаемые в различных геометриях.  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм (38 мВт). Спектральное разрешение 3,0 см<sup>-1</sup>.

ния группы  $\text{BO}_3$ , но в другом кристаллическом окружении.

Дополнительные фононные линии в области  $\nu_3$ -колебания группы  $\text{BO}_3$  в исследуемых кристаллах, возможно, также связаны с наличием примесей. Вероятность присутствия примесей молибдена и висмута обсуждалась в ряде работ [16–18]. В частности, в работе [16] в спектрах ЭПР кристалла  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  наблюдались три неэквивалентных иона  $\text{Tb}^{+3}$ , два из которых авторы связывают с присутствием в соседних позициях висмута и молибдена. В работе [17] в спектрах поглощения в области перехода  $^7F_3$  иона  $\text{Tb}^{+3}$  наблюдается ряд дополнительных линий, смещенных от основных на  $5,8\text{--}11,5\text{ см}^{-1}$ , наличие которых в спектрах авторы связывают с примесями висмута и молибдена. В этой же работе с точки зрения наличия примесей интерпретируются результаты работы [18], авторы которой в спектрах поглощения в области терма  $^5D_4$  иона  $\text{Tb}^{+3}$  наблюдали дополнительные линии, смещенные на  $10\text{ см}^{-1}$  относительно основных.

Причину наблюдения трех дополнительных линий именно в этой области спектра можно понять из следующих соображений. Во-первых, при изоморфном замещении Sm на Tb (табл. 1, 2) наблюдается сдвиг положения линий не только внешних, но и внутренних колебательных мод группы  $\text{BO}_3$ , особенно заметный в области  $\nu_3$ -колебания. В частности, для TO и LO компонент  $1190,5\text{ см}^{-1}$  и  $1204,5\text{ см}^{-1}$  сдвиг составляет 11 и  $12\text{ см}^{-1}$ , т.е. порядка 1% (табл. 2). Для внешних колебательных мод относительное смещение более 1% наблюдается только для одной  $A_1$ -моды ( $303,2\text{ см}^{-1}$ ) и двух  $E$ -мод ( $194,8$  и  $389,5\text{ см}^{-1}$ ). Такое поведение линий при изоморфном замещении может указывать на то, что группу  $\text{BO}_3$  нельзя считать «жестким» образованием, при котором энергии внутренних колебатель-

ных мод остаются практически неизменными. Во-вторых,  $\nu_3$ -колебание, наиболее чувствительное из внутренних колебаний к изменению кристаллического поля, имеет наибольшее значение энергии. При одинаковом (в процентном отношении) смещении дополнительных колебательных мод относительно основных их абсолютное смещение получается достаточным для их выделения. При этом дополнительные линии не маскируются основными. В-третьих, попадание одного иона примеси на место Sm или Fe вызывает искажение сразу шести групп  $\text{BO}_3$ . В этом случае соотношение интенсивностей основных и дополнительных линий будет выше для колебаний  $\text{BO}_3$  группы (как внутренних, так и внешних) по сравнению с колебаниями Fe. Таким образом, по нашему мнению, наблюдаемые дополнительные моды связаны с колебаниями  $\text{BO}_3$  группы вблизи с примесным центром.

Кроме обсуждаемых выше  $7A_1 + 19E$  основных и  $3E$  дополнительных колебательных мод, при  $\theta = 45^\circ$  в спектрах, соответствующих LO компонентам, наблюдается ряд слабых линий, которые обозначены на рис. 1–3 черными стрелками. Они отнесены к полярным  $A_2$ -модам, «запрещенным» правилами отбора в неупругом рассеянии при  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 90^\circ$ . Возможность наблюдения в геометрии при  $\theta = 45^\circ$  неактивных  $A_2$  полярных возбуждений благодаря их взаимодействию с активными  $E$ -модами была показана для  $\alpha$ -кварца [19,20]. Энергии наблюдаемых при  $\theta = 45^\circ$   $A_2$  колебательных мод для кристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  приведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены данные для  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , полученные из аналогичных рамановских измерений [12], а также данные по ИК поглощению [13] и измерениям поглощения в субмиллиметровом диапазоне [21] для изучаемого кристалла. Как видно из табл. 3, для соединения Sm в области внешних колебаний (до  $500\text{ см}^{-1}$ ),

Таблица 3. Энергии в  $\text{см}^{-1}$  наблюдаемых  $A_2$  колебательных мод ( $\theta = 45^\circ$ ) в кристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 300 К в сравнении с литературными данными. В скобках приведены энергии указанных мод при температуре 10 К

$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , настоящая работа, 300 К (10 К)	$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [12], 300 К	$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [13], 300 К	$\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [21], 5 К	
$A_2 (\theta = 45^\circ)$	$A_2 (\theta = 45^\circ)$	$A_2$	$A_2$	
54,8 (52,0 при 45 К)	60,5	52,1	48,6 (TO)	61,5 (LO)
168,0 (169,9)	—	164,6	~ 171,5	
201,1 (201,3)	205,4	197,8	~ 205	
259,2 (---)	258,5	256,0		
300,9 (303,2)	301,4	292,1		
371,8 (377,8)	372,6	370,3		
397,4 (401,5)	—	398,0		
—	—	—		
		670,9		
708,0 (709,4)	709,5	735,3		
		765,1		
		1222,8		

как и в ИК измерениях, одна из  $A_2$  колебательных мод не наблюдается. Ранее для соединения Tb, кроме указанных в табл. 3, нами получены значения для  $A_2$ -мод, равные 277,2 и 470  $\text{см}^{-1}$ . Однако, сравнивая спектры и значения энергий колебательных мод в соединениях Sm и Tb, можно предположить, что это LO компоненты E-мод при  $\theta = 45^\circ$ . Неоднозначность в отнесении слабых дополнительных линий в спектрах кристалла  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  связана с тем, что LO компоненты E-мод (289 и 489  $\text{см}^{-1}$ ) с ZX- и ZY-поляризациями при  $\theta = 45^\circ$  исчезали, а появлялись линии в XY- и YY-спектрах [12]. Для кристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  подобная «игра» интенсивностей между спектрами с различными компонентами тензора рассеяния нами не наблюдалась.

Ранее в кристалле  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  наблюдалось смещение двух фоновых линий при температурах ниже  $T_N$  [12]. Подобное проявление магнитного перехода мы ожидали обнаружить и для исследуемого соединения. Однако при переходе в магнитоупорядоченное состояние в кристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  фоновые линии не испытывают (в пределах точности измерения) никаких частотных смещений. Как видно на рис. 4, на магнитный переход реагирует только интенсивность  $A_1$ -моды (179,7  $\text{см}^{-1}$ ). Выше  $T_N$  ее интенсивность показывает

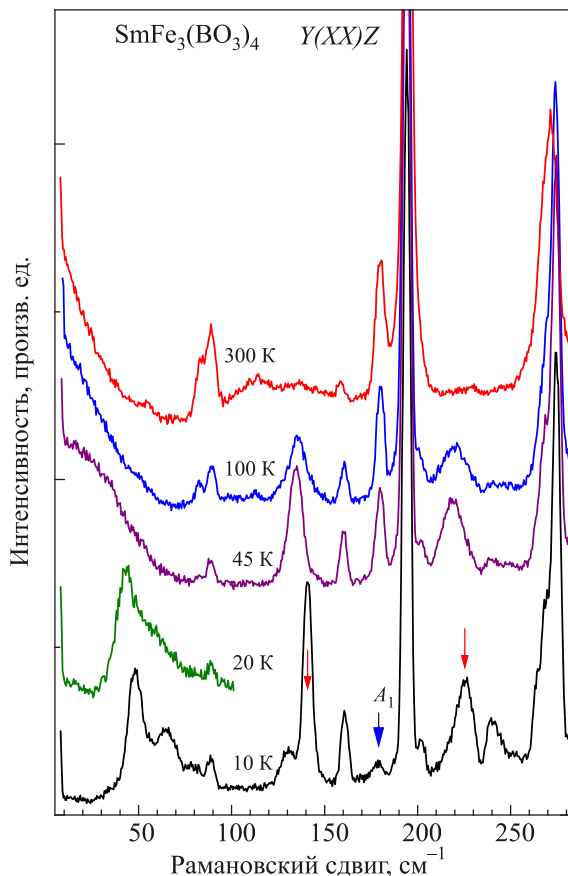


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Температурное поведение рамановских спектров в монокристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в геометрии рассеяния  $Y(XX)Z$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$  (38 мВт). Спектральное разрешение 3  $\text{см}^{-1}$ .

нормальное поведение, а ниже  $T_N$  интенсивность этой линии в XX- и YY-спектрах значительно уменьшается. E-мода с частотой 159,4  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4) также имеет аномальный температурный ход интенсивности во всем температурном диапазоне, однако не реагирует в пределах точности измерений на магнитный переход.

#### Двухмагннное рассеяние света

Ниже температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние в рамановских спектрах в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в низкочастотной области наблюдается широкая полоса сложной формы, соответствующая двухмагннному рассеянию света (рис. 1(а)). Как видно на рис. 4, при повышении температуры форма этой полосы меняется, а выше  $T_N$ , вплоть до комнатной температуры, полоса наблюдается в виде крыла рэлеевской линии. Как видно на рис. 5(а), рамановские спектры имеют сложную форму и наблюдаются со всеми компонентами тензора рассеяния (кроме ZZ) и, несомненно, могут быть отнесены к двухмагннному рассеянию. При этом каждый из приведенных спектров можно разложить на четыре полосы с энергиями 48,0, 55,5, 65,0 и 79,5  $\text{см}^{-1}$  (показаны на рис. 5(а) стрелками), которые присутствуют во всех спектрах, но с разной интенсивностью. Выше  $T_N$  спектры двухмагннного рассеяния с указанными компонентами тензора рассеяния трансформируются в широкую полосу, центрированную на нуле энергии (рис. 5(б)).

В отличие от ферроборатов Nd, Gd, Tb, Er, Y [11,12], в которых двухмагннное рассеяние наблюдалось только в спектрах с XZ- и YZ-поляризациями, в спектрах рассеяния в самариевом ферроборате двухмагннное рассеяние наблюдается как с недиагональными, так и с диагональными компонентами тензора рассеяния (все компоненты, кроме ZZ). Это отличие, возможно, связано с особенностями магнитной структуры ферробората Sm, в которой подрешетки Fe и Sm не коллинеарны, а развернуты между собой на угол  $70^\circ$  [7]. Сложная форма двухмагннного спектра отображает особенности в плотности состояний магннных ветвей. Оценка энергии магнонов на границе зоны Бриллюэна дает величину  $E_m \sim 47 \text{ см}^{-1}$ .

#### Исследование структуры основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ иона $\text{Sm}^{+3}$

Кристаллическое поле с симметрией  $D_3$  в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  расщепляет мультиплет основного состояния  ${}^6H_{5/2}$  иона  $\text{Sm}^{+3}$  с нечетным числом электронов на  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_{56}$  крамеровские дублеты. Энергии штарковских уровней основного мультиплета  ${}^6H_{5/2}$ , которые определены из температурных зависимостей спектров поглощения поляризованного излучения, составляют: 0 ( $\Gamma_4$ ), 135 ( $\Gamma_{56}$ ), 220 ( $\Gamma_4$ )  $\text{см}^{-1}$  в парамагнитном состоянии [8,9]. При переходе в магнитоупорядоченное состояние происходит обменное расщепление штарковских уровней,



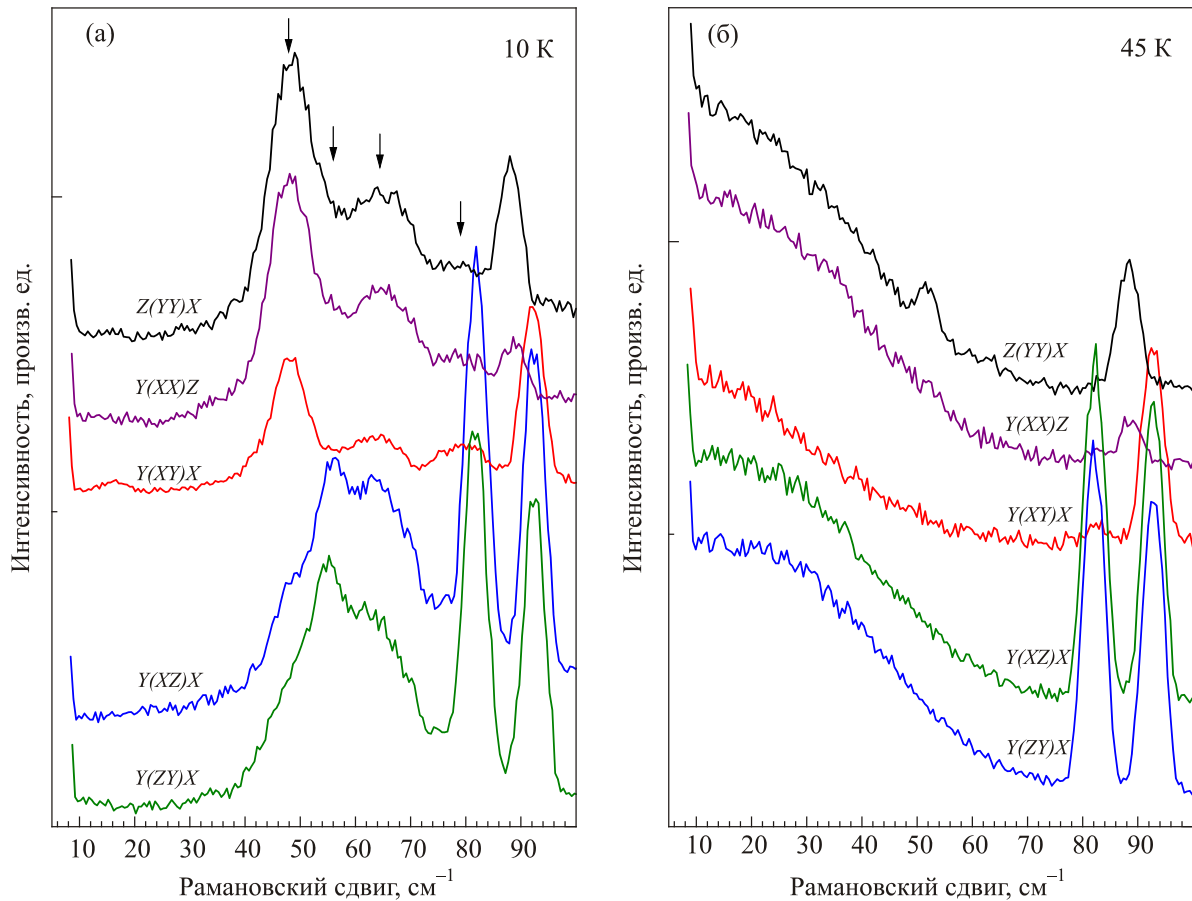


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Рамановские спектры с различными поляризациями в монокристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в области двухмагнитного рассеяния, наблюдаемые в различных геометриях, при различных температурах: 10 К (а), 45 К (б).  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  нм (38 мВт). Спектральное разрешение  $5,0 \text{ см}^{-1}$ .

для основного уровня оно составляет  $13,2 \text{ см}^{-1}$  (для двух других оно не существенно) [8,9]. Величины обменного расщепления крамеровских дублетов  $\Delta_{\text{exp}} (\text{см}^{-1})$ , как определенные из низкотемпературных спектров ( $T = 5 \text{ К}$ ), так и вычисленные  $\Delta_{\text{th}} (\text{см}^{-1})$ , а также измеренные смещения центров тяжести дублетов  $\delta E_{\text{exp}} (\text{см}^{-1})$  при  $T = 5 \text{ К}$  и, соответственно вычисленные  $\delta E_{\text{th}} (\text{см}^{-1})$ , индуцированные обменным взаимодействием, приведены в работе [8].

На рис. 6(а) приведены спектры рамановского рассеяния монокристалла  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в области переходов в пределах основного мультиплета иона  $\text{Sm}^{+3}$  с различными поляризациями со спектральным разрешением 3 и 2  $\text{см}^{-1}$  при температуре 10 К. На вставке показана схема экспериментально наблюдаемых переходов. Как видно на рис. 6(а), в низкочастотной области спектра наблюдаются две линии, соответствующие переходам с энергиями  $9,9 \text{ см}^{-1}$  (геометрия рассеяния  $Y(ZY)X$ ) и  $16,0 \text{ см}^{-1}$  (геометрия рассеяния  $Y(XY)X$ ). В спектрах с XY-, XX-, YY-компонентами тензора рассеяния при низких температурах наблюдается интенсивная линия, соответствующая переходу с энергией  $140,8 \text{ см}^{-1}$  из основного состояния на первый возбужденный уровень. Кроме того, с низкочастотной сторо-

ны от этой линии (рис. 6(а)) наблюдаются еще две слабые линии ( $125,5$  и  $130,9 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующие термоактивированным переходам с возбуждений  $9,9$  и  $16,0 \text{ см}^{-1}$  на уровень  $140,8 \text{ см}^{-1}$  (схема переходов на вставке рис. 6(а)).

Температурная эволюция спектров рассеяния в области электронных переходов приведена на рис. 6(б). По мере повышения температуры интенсивность термоактивированных переходов увеличивается, по энергии они приближаются к переходу из основного состояния. Выше  $T_N$  наблюдается уже одна линия ( $135,1 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующая переходу из основного состояния на первый возбужденный уровень в парамагнитной фазе. Для следующего возбужденного состояния в области  $220 \text{ см}^{-1}$  при низких температурах также можно выделить один термоактивированный переход (рис. 6(б)), температурная эволюция аналогична описанной выше. При этом, как видно на рисунке, наблюдается сильное электрон-фононное взаимодействие между электронным переходом  $225,6 \text{ см}^{-1}$  и фононной модой  $237,0 \text{ см}^{-1}$ . При понижении температуры и смещении электронного перехода в область более высоких энергий за счет расщепления основного состояния обменным полем ниже  $T_N$  происходит усиление электрон-фононного взаимо-

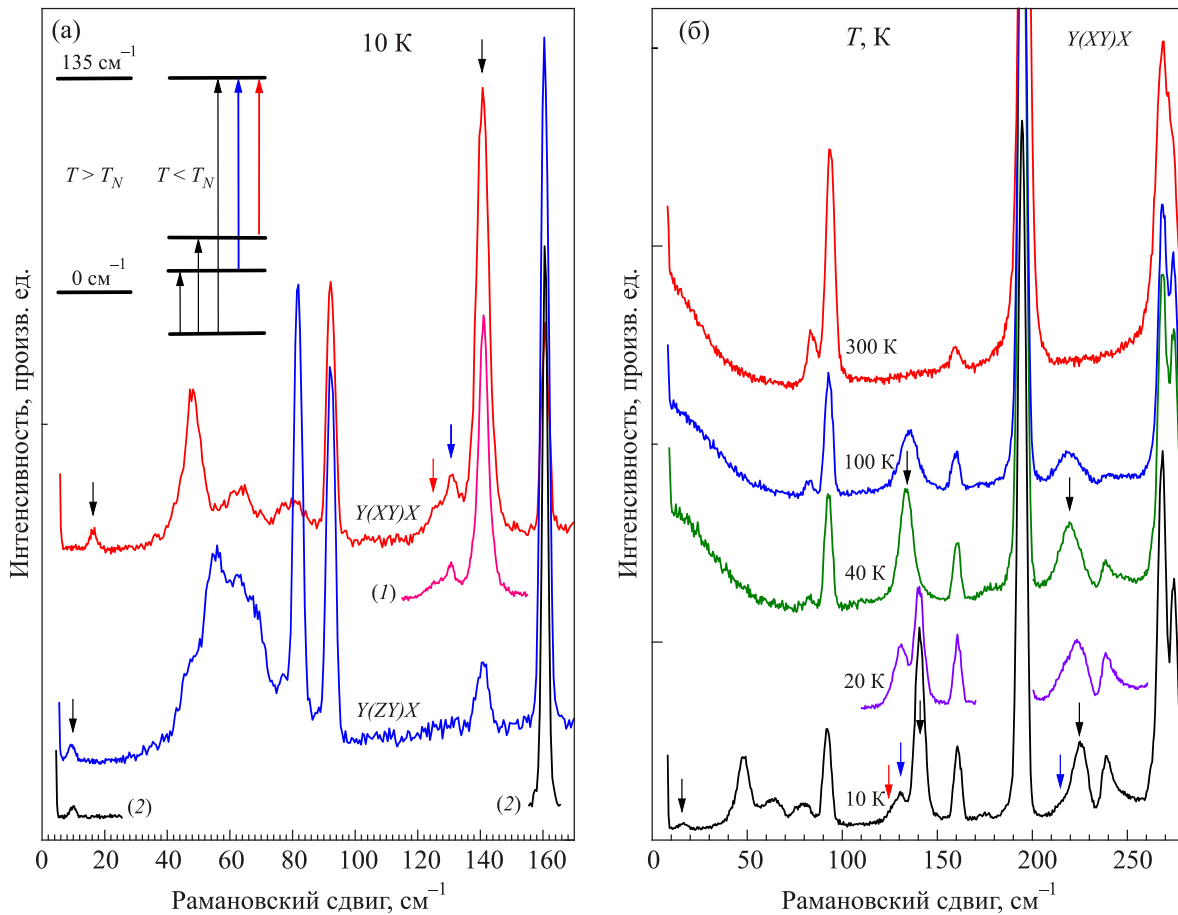


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Рамановские спектры с различными поляризациями в монокристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ : (а) — при температуре 10 К, показана схема наблюдаемых переходов, геометрии рассеяния  $Y(XY)X$  и  $Y(ZY)X$ , спектральное разрешение  $3 \text{ см}^{-1}$  (спектры (1), (2) —  $2 \text{ см}^{-1}$ ); (б) — температурная зависимость спектров в области двухмагнного рассеяния и уровней основного мультиплета иона  $\text{Sm}^{3+}$ , геометрия рассеяния  $Y(XY)X$ , спектральное разрешение  $5 \text{ см}^{-1}$ .

действия и, как следствие, увеличение интенсивности фоновой линии. Контур фоновой линии при этом описывается функцией Фано.

При исследовании спектров поглощения в субмиллиметровой области в  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в магнитоупорядоченном состоянии наблюдалось несколько полос поглощения [10]. При  $h \parallel c$  наблюдаемая мода  $\omega_+^{\text{Sm}}$ ,  $16,6 \text{ см}^{-1}$  связывалась авторами [10] с электронными переходами внутри кramerсовского дублета  $\text{Sm}^{3+}$ . Тот факт, что ее частота превышает величину обменного расщепления дублета  $13,2 \text{ см}^{-1}$ , по мнению авторов [10], обусловлен взаимодействием с низколежащей АФМР модой. При  $h \parallel c$  наблюдались две моды:  $\omega_+ = 12,7 \text{ см}^{-1}$  (только при 4,2 К) и  $\omega_- = 10,8 \text{ см}^{-1}$ . Возникновение этих мод обусловлено связанными колебаниями спинов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Такое разделение мод на редкоземельные и АФМР весьма условно, поскольку здесь реализуются связанные колебания Fe и Sm ионов [10].

В табл. 4 приведены энергии наблюдаемых электронных переходов иона  $\text{Sm}^{3+}$  в кристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при низких температурах в сравнении с литературными данными. Как видно из таблицы, полученные нами данные в области основного состояния не совпадают с резуль-

татами работы [9]. Полученные нами значения энергий низкочастотных переходов с точностью  $0,1 \text{ см}^{-1}$  соответствуют значениям энергий из работы [10] при температуре 9 К. Наблюдение в низкоэнергетической области двух возбуждений с энергиями 9,9 и  $16,0 \text{ см}^{-1}$  подтверждает наличие сильного взаимодействия магнитных подсистем ионов Fe и Sm.

Таблица 4. Энергии в  $\text{см}^{-1}$  наблюдаемых электронных переходов иона  $\text{Sm}^{3+}$  в кристалле  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при низких температурах в сравнении с литературными данными

Настоящая работа		[9]		[10]
10 К	40 К	5 К	40 К	4,2 К
9,9	0	13,2	0	10,8
16,0				~12,7
125,5	135,1		135	16,6
130,9				
140,8				
215,7	220,0		220	
225,6				

### Заключение

Впервые проведены исследования рамановского рассеяния в ферроборате самария. Обнаружены все предсказываемые теоретико-групповым анализом  $7A_1 + 19E$  фононные моды для кристалла данной симметрии. Определено значение расщепления между LO и TO компонентами полярных  $E$ -фононов. Используя различные геометрии рассеяния, определены энергии 8 из 12  $A_2$ -мод, запрещенных в рамановском рассеянии.

В области валентного колебания  $\text{BO}_3$  обнаружено несколько дополнительных  $E$ -мод, которые, на наш взгляд, связаны с наличием примесных центров в исследуемых кристаллах. Анализ результатов, приведенных в настоящей работе, и литературных данных указывает, что присутствие примеси, возможно, характерно для целого ряда соединений этого семейства кристаллов, а не является свойством отдельно взятого образца.

При переходе в магнитоупорядоченное состояние обнаружено аномальное поведение интенсивности линии, соответствующей  $A_1$  колебательной моде. Энергии фононных  $A_1$ - и  $E$ -мод в пределах точности измерения, в отличие от кристалла  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [12], не реагируют на магнитный переход. Изменение интенсивности указанной линии отражает изменение кристаллического поля, которое может быть связано с магнитоэлектрическим эффектом при переходе в магнитоупорядоченное состояние.

Показано, что при низкой температуре спектр двухмагнанных возбуждений имеет сложную форму и наблюдается, в отличие от ферроборатов Nd, Gd, Tb, Er, Y, как с недиагональными, так и с диагональными компонентами тензора рассеяния. Это отличие, возможно, связано с особенностями магнитной структуры ферробората Sm, в которой подрешетки Fe и Sm не коллинеарные, а развернуты между собой на угол  $70^\circ$  [7]. Сложная форма двухмагнного спектра отображает особенности в плотности состояний магннных ветвей. Оценка энергии магнонов  $E_m$  на границе зоны Бриллюэна составляет  $\sim 47 \text{ см}^{-1}$ .

Исследована структура основного мультиплета  $^6H_{5/2}$  иона  $\text{Sm}^{+3}$  в парамагнитном и антиферромагнитном состояниях и влияние на него магнитного фазового перехода. Наблюдение в низкоэнергетической области двух возбуждений с энергиями 9,9 и 16,0  $\text{см}^{-1}$  подтверждает наличие сильного взаимодействия магнитных подсистем ионов Fe и Sm.

1. М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, С.С. Кротов, А.К. Звездин, Г.П. Воробьев, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова, *ФНТ* **31**, 1059 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 807 (2005)].
2. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.Н. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, Ф.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных,

- И.А. Гудим, В.Л. Темеров, *ФНТ* **36**, 640 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 511 (2010)].
3. А.К. Звездин, Г.Н. Воробьев, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, А.В. Кувардин, Е.А. Попова, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 600 (2006) [*JETP Lett.* **83**, 509 (2006)].
4. A.I. Popov, D.I. Pimenov, and A.R. Zvezdin, *Phys. Rev. B* **87**, 024413 (2013).
5. А.А. Мухин, Г.П. Воробьев, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, А.С. Нарижная, А.М. Кузьменко, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 305 (2011) [*JETP Lett.* **93**, 275 (2011)].
6. Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, И.А. Гудим, *ЖЭТФ* **138**, 226 (2010) [*JETP* **111**, 199 (2010)].
7. C. Ritter, A. Pankratas, I. Gudim, and A. Vorotilov, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 386002 (2012).
8. М.Р. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, Д.А. Ерофеев, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *ЖЭТФ* **145**, 128 (2014) [*JETP* **118**, 111 (2014)].
9. E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, and L.A. Gudim, *Phys. Lett. A* **374**, 1790 (2010).
10. А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кадомцева, Л.Н. Безматерных, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 318 (2011) [*JETP Lett.* **94**, 294 (2011)].
11. D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin and M.N. Popova, *Phys. Rev. B* **74**, 024403 (2006).
12. А.В. Песчанский, А.В. Еременко, В.И. Фомин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *ФНТ* **40**, 219 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 171 (2014)].
13. К.Н. Болдырев, Д.А. Ерофеев, *Оптика и спектроскопия* **116**, 948 (2014) [*Optics and Spectroscopy* **116**, 872 (2014)].
14. I.A. Gudim, E.V. Eremin and V.L. Temerov, *J. Cryst. Growth* **312**, 2427 (2010).
15. А. Пуле, Ж.-П. Матье, *Колебательные спектры и симметрия кристаллов*, Мир, Москва (1973) [H. Poulet et J.-P. Mathieu, *Spectres de Vibration et Symetrie des Cristaux*, Cordon and Breach, Paris (1970)].
16. В.А. Бедарев, М.И. Пашенко, М.И. Кобец, К.Т. Дергачев, В.А. Пашенко, А.Н. Блудов, Е.Н. Хацько, С.Л. Гнатченко, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров, *ФНТ* **39**, 219 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 167 (2013)].
17. M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, and L.N. Bezmaternykh, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 196002 (2012).
18. A.V. Malakhovskii, S.L. Gnatchenko, I.S. Kachur, V.G. Piryatinskaya, A.L. Sukhachev, and V.L. Temerov, *Eur. Phys. J. B* **80**, 1 (2011).
19. S.M. Shapiro and J.D. Axe, *Phys. Rev. B* **6**, 2420 (1972).
20. W. Hayes and R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, J.Wiley and Sons, New York (1978).
21. K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, L.N. Bezmaternykh, and M.N. Popova, *Phys. Rev. B* **90**, 121101 (2014).

## Raman scattering in multiferroic $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

A.V. Peschanskii, V.I. Fomin, and I.A. Gudim

The Raman scattering spectrum in the  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal was studied at frequencies ranged from 3 to  $1500 \text{ cm}^{-1}$  in a temperature range 10–300 K. All of the  $A_1$  and  $E$  phonon modes predicted by the theory group analysis was observed for a given symmetry of the crystal. The values of splitting between LO and TO components of polar phonons  $E$  were detected. It is found that under the magnetic transition the behavior of the intensity of the line corresponding to the  $A_1$  vibrational mode is anomalous. It is shown that at low temperatures the spectrum of two-magnon excitations is complex in shape and it is observed both

with nondiagonal and diagonal components of the scattering tensor. This a complex shape represents the peculiarities in the density of the magnetic branches. It is estimated that the magnon energy at the Brillouin zone boundary  $E_m$  is  $\sim 47 \text{ cm}^{-1}$ . The structure of ground multiplet  ${}^6H_{5/2}$  of a  $\text{Sm}^{+3}$  ion in paramagnetic and antiferromagnetic states and the influence magnetic phase transition on it are investigated. Detected electron-phonon interaction of the electronic excitation of  $225 \text{ cm}^{-1}$ .

PACS: 63.20.–e Phonons in crystal lattice  
78.30.–j Infrared and Raman spectra.

Keywords: ferroborates, magnetic phase transition, spin-phonon coupling, vibrational spectra.