稀土正铁氧体单晶的超快光磁研究进展

武安华*, 王博, 赵向阳, 满沛文, 谢涛, 徐晓东, 苏良碧

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

* E-mail: wuanhua@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2017-05-22; 接受日期: 2017-08-10; 网络出版日期: 2017-09-20

国家自然科学基金(批准号: 51372257, 51572275)和上海市科委国际合作(批准号: 14520710400)资助项目

摘要 正交钙钛矿结构 ReFeO_3 系列稀土正铁氧体材料是一类在近红外波段透明的铁磁材料, 近年来关于 ReFeO_3 的超快自旋重取向及其相干控制的研究时有报道. 自旋重取向以及超快磁相变, 不仅具有重要的学术价值, 同时必将加速超快光磁效应在自旋电子器件中的应用. 随着THz技术的不断发展, 基于 ReFeO_3 晶体的交换相互作用的超快光学调控, 对磁学的基础研究具有重要的意义. 本文结合笔者最近几年的研究工作以及国内外 ReFeO_3 晶体的超快光磁的研究情况, 介绍 ReFeO_3 晶体超快光磁的研究进展, 并对将来该类晶体的生长和光磁研究进行了展望.

关键词 稀土正铁氧体, 超快光磁, 自旋重取向

1 引言

作为一种重要的磁功能材料, 正交钙钛矿结构 ReFeO_3 (Re为稀土元素)稀土铁氧体材料从20世纪50年代开始被中外学者系统研究. ReFeO_3 正铁氧体(orthoferrite)为畸变的钙钛矿结构, 作为非共线的反铁磁体, 具有独特的磁性能, 如自旋重取向相变、各种磁相互作用共存、磁激发等^[1,2]. 同时, 该系列材料还具有优异的磁光特性, 在快速磁光开关、磁光传感器等器件^[3,4]开发上, 显示出巨大的应用潜力, 受到国内外物理学家和材料学家的广泛关注.

近年来, 由于稀土铁氧体中激光诱导超快自旋重取向和多铁、磁电材料的发现, 使稀土铁氧体成为凝聚态和材料物理中研究的热点^[5-11]. 其中, 最受青睐的研究对象是 YFeO_3 晶体. 随着材料制备技术的发展, 对该类材料的研究不再局限于化学结构较为简单

的 YFeO_3 和 GdFeO_3 等(Y和Gd的4f层电子分别为全充满和半充满), 其他 ReFeO_3 晶体, 如 ErFeO_3 、 TmFeO_3 、 DyFeO_3 等也得到广泛关注^[8-11]. 通过对这些材料物理性能的系统研究, 提升了人们对于 ReFeO_3 材料相关的基础和应用基础研究的广泛兴趣, 其应用前景令人期待. 该类体系所表现出的许多奇异物理现象, 以及由此引发的诸多课题将可能导致物理学和材料学基础研究的重大进展. *Nature*上曾先后报道了关于 ReFeO_3 晶体超快光磁的研究动态^[5-7], 本文结合笔者最近几年的研究工作以及国内外 ReFeO_3 晶体的生长及超快光磁的研究情况, 介绍了 ReFeO_3 晶体超快光磁的研究进展.

2 ReFeO_3 晶体

2.1 晶体结构

钙钛矿型复合稀土过渡金属氧化物 ReMO_3 (Re为

引用格式: 武安华, 王博, 赵向阳, 等. 稀土正铁氧体单晶的超快光磁研究进展. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 1177-1188
Wu A H, Wang B, Zhao X Y, et al. Investigation on ultrafast opto-magnetism in rare earth orthoferrites single crystals (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 1177-1188, doi: [10.1360/N092017-00074](https://doi.org/10.1360/N092017-00074)

稀土元素, M为过渡金属元素)是一类具有独特结构和性能的固体材料, 它具有气敏、巨磁电阻和催化活性等特性^[12-15]. 近年来, 基于 ReFeO_3 晶体的超快光磁的一系列重要发现, 使其受到物理学家和材料学家的高度关注, 研究内容也在不断深入.

ReFeO_3 为畸变的钙钛矿结构, 属于正交晶系, 空间群为Pbnm, 每个晶胞有4个单胞. 每个单胞中有四个等价的铁离子(Fe^{3+}), Fe^{3+} 与氧离子(O^{2+})相互作用形成 FeO_6 八面体, 这些八面体通过共顶角连接形成三维网络结构, 而稀土离子则填充于八面体形成的空隙里. 但是由于结构畸变, Fe-O-Fe之间的键角小于理想的 180° , 存在一个大约 10 mrad 的夹角, 图1给出了 ReFeO_3 晶胞构型图^[16]. 对于Re原子, 由于构型畸变显著, 导致其配位数由理想钙钛矿结构中的12减少到8.

2.2 ReFeO_3 晶体磁结构和自旋重取向

图2给出了 ReFeO_3 的晶体结构和铁亚晶格磁矩结构. 稀土元素的磁矩来自4f电子, 表现为顺磁态; 铁的磁矩来自3d电子. 这个体系的磁性关联从强到弱依次为Fe-Fe, Fe-Re, Re-Re. 本质上是反铁磁, 但是由于结构的低对称性, 表现出弱的铁磁性.

ReFeO_3 系列材料中很重要的一个磁现象是自旋

重取向^[17,18]. 图2形象地说明了从高温到低温整个磁转变过程. 在居里温度以上整体表现为顺磁态; 降温到 $600\sim 700 \text{ K}$ (稀土元素不同, 居里温度也相应变化), Fe-Fe磁性关联最强, 虽然是反铁磁排列但表现为弱铁磁态. 继续降温到 T_2 会经历一个自旋重取向过程, 即净磁矩方向发生偏转的过程, 一般来说净磁化方向从高温的c轴方向转向a轴方向, 这是一个二级相变过程.

图1 (网络版彩图) ReFeO_3 的晶胞构型

Spin-reorientation phase transitions in ReFeO_3

图2 (网络版彩图) ReFeO_3 中磁相变随温度的变化

2.3 ReFeO₃晶体的生长

从20世纪五六十年代开始, 诸多生长技术开始应用于ReFeO₃单晶的生长研究, 如提拉法^[19]、助溶剂法^[20]、水热法^[21, 22]、坩埚下降法^[23]和光学浮区法^[24-28]等. ReFeO₃晶体是Re₂O₃-Fe₂O₃体系中的高温相化合物, 熔点约1700℃. 由于ReFeO₃熔体表面张力大, 定向生长十分困难, 例如提拉法生长YFeO₃晶体, 熔体沿着坩埚壁溢出, 并且晶体形状极不规则. 因此ReFeO₃晶体长期以来主要采用助熔剂法生长^[20], 其中使用最多的是含PbO基复合助熔剂. 采用PbO助熔剂法生长ReFeO₃晶体, 不仅晶体的尺寸很小, 而且极易出现ReOF和PbFe₁₂O₁₉等包裹相. 水热法和助熔剂法相似, 生长周期长, 所得晶体质量不高, 并且溶剂离子易进入晶体成为杂质离子^[22]. 因为Pt坩埚与晶体熔点极为接近, 生长梯度过小, 密闭环境不利于Fe元素保持+3价, 所以坩埚下降法获得的晶锭为多晶^[23]. 1971年, Fairholm等人用光学浮区法生长出ReFeO₃晶体, 他们用这种方法成功制备了YFeO₃晶体, 并对晶体定向, 得出该晶体有沿(001)方向择优生长的趋势^[24]. 之后通过研究人员对生长工艺的改进调整, 已经可以生长出质量较好、缺陷较少的稀土正铁氧体单晶^[25-28].

ReFeO₃晶体的生长研究已经持续了数十年, 但是由于ReFeO₃熔体的表面张力特别大, 以及Fe元素的价

态变化等原因, 以传统的提拉法或者坩埚下降法生长大尺寸的晶体仍是一个不小的技术挑战. 通过浮区法得到的单晶一般质量较好, 少气泡、开裂、包裹体、孪晶等缺陷. 因此, 光学浮区法生长的ReFeO₃晶体可以满足现阶段科学研究的需求. 同时光学浮区法的研究证明, ReFeO₃化合物一致熔融或接近一致熔融, 可以用熔体法直接生长获得大尺寸晶体.

3 ReFeO₃晶体的超快光磁研究

3.1 ReFeO₃晶体的超快光磁现象

近年来飞秒脉冲激光和太赫兹波的发展, 使我们能够观察和研究更短时间尺度的物理现象. 2004年, Kimel等人首次使用超短激光脉冲诱导反铁磁TmFeO₃单晶超快自旋重取向^[5], 如图3所示. TmFeO₃单晶样品 $z(c)$ 方向的偏振光, 其折射率沿 x 轴和 y 轴方向是不同的, Δn_{xy} 表示双折射率. 在TmFeO₃中, $\Delta n_{xy}(\Gamma_2) \neq \Delta n_{xy}(\Gamma_4)$, 因此, 双折射可充当直接测量反铁磁矢量 $\mathbf{G}$ 的手段. 在时间分辨线性磁双折射的帮助下, 能够检测到随后的自旋重取向. 超快自旋重取向相变的发生是由于激光吸收的热效应引起的, 即通过自旋-晶格相互作用导致TmFeO₃中铁离子自旋的重取向. 一般铁磁体的自旋重取向需要几百皮秒, 而这种反铁磁体只需几皮秒就可以实现完全重取向.

图3 (网络版彩图)TmFeO₃单晶的折射率随温度的变化关系^[5]

2005年, 该小组又利用逆法拉第效应, 采用圆偏振飞秒激光脉冲在弱铁磁性 DyFeO_3 单晶片上实现超快自旋相干控制^[6], 如图4所示. 逆法拉第效应不要求吸收, 是一个类似于拉曼连续光散射的过程. 该组的一个重要结果就是光的磁化效应是无热的, 并且只有飞秒的间隔, 可以认为该过程是瞬态的. 这是一种纯光学而非热激发的超快自旋相干控制方法, 开辟了超快激光在磁设备中的应用前景. 紧接着在2009年, 该小组^[29]提出了基于惯性力学的理论模型, 认为反铁磁中的激光诱导的超快自旋重取向是由于瞬时激发产生的惯性驱动引起的, 所以其响应时间比铁磁体更短, 合理解释了反铁磁体中光磁效应的本质.

3.2 ReFeO_3 晶体的超快光磁的物理机制

2012年, Johan de Jong等人^[30]研究了超快激光激发 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 的时间分辨磁光图, 基于单一圆极化飞秒激光脉冲的螺旋方向可以产生皮秒时间尺度的磁畴. 图5是样品温度为90 K时不同时间间隔的磁光图, 磁光图中黑色区域表示 M_z 方向朝下, 白色区域表示 M_z 方向朝上, 而负延迟时间($t < 0$)的灰色区域表示 M_z 为零. 当作用在样品上的飞秒激光脉冲是左手圆极化 σ^- 时, 磁畴 M_z 方向在几皮秒之后朝下, 当作用在样品上的飞秒激光脉冲是右手圆极化 σ^+ 时, 磁畴 M_z 方向在几皮秒之后朝上, 当作用在样品上的飞秒激光脉冲换为线极化脉冲 π 时, 产生多重磁畴态. 对样品进行不同温度相同测试后, 发现只有在样品温度低于 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 的

图4 (网络版彩图)圆偏振飞秒激光脉冲激发的自旋进动^[6]

图5 (网络版彩图)90 K时不同时间间隔的磁光图^[30]

自旋重取向温度98 K以下时, 能够观察到磁畴方向的变化, 在高温时只是 M_z 绝对值的变化. 他们又进一步研究了温度和激光泵浦脉冲能量对磁畴方向的影响, 如图6所示. 当激光泵浦脉冲能量控制为4.3 μJ 时, 随着温度的升高磁畴磁化方向反向; 而当样品温度控制为19 K时, 随着激光泵浦脉冲能量的增大磁畴磁化方向也反向. 实验表明, 可以通过圆极化飞秒激光脉冲极化方向、样品温度和激光泵浦脉冲能量在稀土正铁氧体 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 上产生方向相反的磁畴. 图7是右手圆极化 σ^+ 飞秒激光脉冲激发 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 的自旋重取向方向与样品温度和激光泵浦脉冲能量的相图.

这一现象是飞秒激光的双重效应造成的: (1) 瞬

图6 (网络版彩图)温度和脉冲能量对磁畴方向的影响^[30]

图7 (网络版彩图)自旋方向与样品温度和脉冲能量的相图^[30]

时激发低振幅的相干自旋进动; (2) 激发 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 的自旋重取向相转变。在平衡态, 当温度低于 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 的自旋重取向温度时, 磁化沿着 x 轴方向热力学势最小。通过飞秒激光脉冲受激拉曼散射激发自旋进动^[6,30-32]。自旋进动的振幅一般小于 10° , 而且磁化的起始相依赖于极化脉冲的螺旋性。同时, 吸收的激光激发 Fe^{3+} 离子3d电子, 产生大量寿命在几百飞秒的非平衡声子。这些非平衡声子与稀土离子相互作用, 重新衍生出稀土离子4f电子的基态次能级。当稀土离子4f电子的有效温度 T_{eff} 增大到 $\text{Sm}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{FeO}_3$ 的自旋重取向温度98 K时, 磁化沿着 x 轴方向变得不利, 而新的热力学势最小值磁化沿着 z 轴方向正在形成。当稀土离子4f电子的有效温度 T_{eff} 继续增大, 磁化将沿着最近的 z 轴方向, 如图8所示。

3.3 太赫兹波谱在 ReFeO_3 晶体光磁研究中的应用

基于电磁辐射和物质相互作用孕育的各种光谱学技术使很多物质内部的有效信息能够被观察到。比如, 分子的振动和转动特性、物质结构、电子的能级跃迁等。太赫兹波段介于微波和远红外之间, 频率范围从0.1 THz到10 THz, 如图9所示。数值上, $1 \text{ THz} (=10^{12} \text{ Hz})$

图8 (网络版彩图)激光诱导自旋重取向机制^[30]

对应的波数为 33.3 cm^{-1} , 波长为 $300 \mu\text{m}$, 能量为 4.1 meV 。对于频率范围0.1~10 THz的太赫兹电磁波辐射, 相应的能量范围在0.4~40 meV。固体中许多决定材料基本性质的“元激发”的能量均在该能量范围内, 如等离子体、声子、磁化振子、超导能隙和电子自旋共振能谱等。

2010年, Yamaguchi等人^[33]利用太赫兹磁场研究了反铁磁体 YFeO_3 中两类磁共振模式的激发: 共振频率为0.299 THz的准铁磁模式和共振频率为0.527 THz的准反铁磁模式。当两束太赫兹脉冲时间间隔是3.5倍铁磁共振弛豫时间时, 只有反铁磁模式存在而铁磁共振模式消失; 而当太赫兹脉冲时间间隔是6.5倍反铁磁共

图9 (网络版彩图)太赫兹波段在电磁波谱中的位置

图 10 (网络版彩图) (a) YFeO₃晶体的太赫兹时域谱; (b) 18~48 ps 的傅里叶转换结果^[33]

振弛豫时间时, 只有铁磁模式存在而反铁磁共振模式消失, 如图9所示. 该实验证明太赫兹波激发了YFeO₃单晶中磁偶极子的跃迁, 将能量直接转移到Fe³⁺离子自旋体系中. 用弱THz双脉冲实现了YFeO₃单晶中自旋进动的相干控制. 通过控制脉冲的时间间隔实现了反铁磁模式AFM与铁磁模式FM的选择性激发.

上海大学理学院马国宏研究小组利用太赫兹时域谱技术(THz-TDS)研究了稀土正铁氧体的磁共振模式. 图11是透过YFeO₃单晶后, THz电场振荡部分的三维轨迹图. 测试时将THz偏振片插入探测器的前面和样品的后面, 偏振片设置成与水平方向成+45°和-45°. A_H 与 A_V 是THz电场的水平与竖直分量. 图11中可以发现垂直投影分量比水平投影分量的振幅大, 表明所产生的THz辐射是椭圆偏振的, 而非严格意义上的圆偏振^[34]. 2013年金钻明等^[35]利用单THz脉冲对YFeO₃铁磁和反铁磁共振模式相干控制. 如图12在不同方位角 θ 的情况下, THz波透过YFeO₃晶体后时域谱上的电场分量, θ 定义为THz的偏振方向与晶体结晶学 b 轴间的夹角. YFeO₃晶体的双折射效应会导致THz脉冲沿着晶体的 b 轴和 a 轴存在时间延迟. 当 $\theta=45^\circ$ 时, THz脉冲经历最大的各向异性, 其主脉冲几乎分成两个部分. 进而该研究组^[36-38]又利用太赫兹时域谱技术对其他组分的ReFeO₃的铁磁和反铁磁共振模式进行选择激发. 当 $\theta=0^\circ$ 时只能激发ReFeO₃的反铁磁共振模式, 当 $\theta=90^\circ$ 时只能激发ReFeO₃的铁磁共振模式, 而在中间角度

图 11 (网络版彩图)透过YFeO₃单晶的THz电场振荡部分的三维轨迹图^[34]

$0^\circ < \theta < 90^\circ$ 区域, ReFeO₃的铁磁和反铁磁共振模式都可以被激发. 铁磁和反铁磁共振振幅随旋转角度 θ 的变化关系为

$$A_{FM} = A_{FM}^0 \sin^2(2\pi\theta / 360), \quad (1)$$

$$A_{AFM} = A_{AFM}^0 \cos^2(2\pi\theta / 360), \quad (2)$$

其中 A_{FM}^0 是 $\theta=90^\circ$ 时铁磁共振振幅, A_{AFM}^0 是 $\theta=0^\circ$ 时铁磁共振振幅.

利用太赫兹时域光谱, 能够同时观察到磁共振激发和自旋进动的时间分辨动力学过程. 太赫兹时域谱与电子自旋是直接的、无热量交换的相互作用, 最终

图 12 (网络版彩图)(a) 当 $\theta=0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 时, 透过YFeO₃样品后THz波的电场强度; (b) 振荡部分的放大, 其时域区间为10~35 ps范围内的THz电场^[35]

图 13 TmFeO₃和ErFeO₃的傅里叶转换结果^[39]

实现自旋重取向; 而飞秒激光对于电子自旋的激发和控制, 有可能会加热电子, 从而引起体系温度改变, 磁各向异性改变.

3.4 基于ReFeO₃晶体交换相互作用的超快光学调控

Mikhaylovskiy等人^[39]研究了激光诱导TmFeO₃和ErFeO₃的太赫兹发射谱. 实验过程中除了探测到TmFeO₃和ErFeO₃在~0.1–0.15 THz范围内的准铁磁共振和~0.75–0.8 THz范围内的准反铁磁共振模式, 还探测到~0.3–0.35 THz范围内的共振, 如图12所示. 通过研究该共振模式振幅和相位随温度、外加磁场的关系, 发现该共振具有Fe³⁺离子自旋共振的所有特征. TmFeO₃和ErFeO₃中很少量的Fe³⁺离子占据稀土离子位

置, 作为一种缺陷引起Fe³⁺离子⁶A₁能级的劈裂, 这一新的共振模式就是这些能级跃迁造成的.

Mikhaylovskiy等人^[40,41]在2015年研究了超快光学操纵铁氧化合物的自旋交换作用. 他们系统研究了温度、磁化方向、单晶结晶学方向和激光脉冲强度等因素对THz辐射振幅的影响, 发现这些因素对稀土铁酸盐的THz辐射振幅影响很小. ReFeO₃中Fe³⁺离子自旋之间存在对称的交换作用和反对称的Dzyaloshinsky-Moriya交换作用, 其哈密顿量分别为

$$\hat{H}_{ex} = \sum_{ij} J(\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j), \quad (3)$$

$$\hat{H}_{DM} = \sum_{ij} D(\hat{S}_i \times \hat{S}_j), \quad (4)$$

其中 J 和 D 分别为对称和反对称交换作用系数. ReFeO₃

中 Fe^{3+} 离子自旋的很小的倾斜($\sim 0.5-1^\circ$)就是因为反对称的Dzyaloshinsky-Moriya交换作用的存在, 而该倾斜值的大小取决于 Fe^{3+} 离子自旋之间反对称与对称交换作用系数的比值 D/J . 超快光学扰动 Fe^{3+} 离子自旋交换系数可以改变 D/J 比值, 进而激发反铁磁共振模式. 该共振模式对应于 Fe^{3+} 离子自旋倾角的变化, 即 Fe^{3+} 离子的净磁矩大小发生变化而方向不发生改变. TmFeO_3 在自旋重取向温度范围80~90 K, 弱铁磁磁矩由 z 方向转向 x 方向. 如图14中(b)图所示, 当温度为40 K时, 反铁磁共振时域谱(粉色曲线)的第一个峰的电场值为正值, 即 x 方向磁矩分量增大. 对温度为60 K的时域谱(蓝色曲线)进行分离, 得到反铁磁共振时域谱(红色曲线)和铁磁共振时域谱(绿色曲线), 可以看到铁磁共振时域谱的第一个峰的电场值为负值, 即 x 方向磁矩分量减小. 基于此实验结果, Mikhaylovskiy等人认为超快光学激发反铁磁共振模式的最根本原因是 Fe^{3+} 离子自旋交换系数 D/J 比的增大.

4 $\text{Sm}_x(\text{R})_{1-x}\text{FeO}_3$ 晶体的研究探索

近十年来, 基于 ReFeO_3 晶体的超快光磁研究取得了丰硕的研究成果; 但是这些基于稀土铁氧体单晶材料的研究成果, 都是在低温下获得. 室温下的自旋重取向以及超快磁相变, 不仅具有重要的学术价值, 同时必将加速超快光磁效应在自旋电子器件中的应用. 在众多稀土正铁氧体化合物中, SmFeO_3 在室温依然表

现出优异的物理性能^[42,43], 其他 ReFeO_3 的自旋重取向温度都远低于室温; 但是还没有 SmFeO_3 单晶在自旋重取向、超快磁相变方面的研究报道. 为了提高 SmFeO_3 单晶超快自旋取向等光磁性能, 通过选择其他稀土元素掺杂和复合 SmFeO_3 晶体, 可以集成其他稀土铁氧体单晶的高法拉第旋转及 SmFeO_3 单晶良好的室温物理特性.

在众多稀土离子中, Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 具有大的有效玻尔磁子数, 因而具有优异的磁光性能, 本文以 $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{FeO}_3$ 和 $\text{Dy}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 为例, 介绍复合稀土正铁氧体单晶的研究概况. 赵伟尧等^[44]系统研究了 $\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x}\text{FeO}_3$ 正铁氧体的自旋重取向相转变, 如图15所示. 当Sm的含量 $x \geq 0.2$ 时, $\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x}\text{FeO}_3$ 的自旋重取向温度随Sm含量的增加而线性增加. 稀土正铁氧体 ReFeO_3 中 Fe^{3+} - R^{3+} 磁交换作用决定其自旋重取向相转变温度, SmFeO_3 较其他稀土正铁氧体有最高自旋重取向相转变温度(480 K), 是因为 SmFeO_3 的 Fe^{3+} - Re^{3+} 磁交换作用比其他稀土正铁氧体大. $\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x}\text{FeO}_3$ 的自旋重取向温度随着稀土Dy含量的增加而线性减小, 是因为稀土Dy的掺入减小了 $\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x}\text{FeO}_3$ 的 Fe^{3+} - Re^{3+} 磁交换作用.

笔者课题组成功制备了多种组成的 $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{FeO}_3$ 晶体, 并利用PPMS测试了 $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x=0.3, 0.5, 0.8$)晶体的磁温曲线, 发现其自旋重取向表现出一些新特征^[27,28,45,46]. 图16(a)是零场冷却(ZFC)测试的 $\text{Sm}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{FeO}_3$ 的 a 和 c 切样品的磁温曲线, 从图中我们可以清晰地发现, 在20~50 K温度范围发生了一个磁转

图14 (网络版彩图)超快光学激发 TmFeO_3 铁磁和反铁磁共振机理^[40]

图 15 (网络版彩图) $\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x}\text{FeO}_3$ 的磁温曲线^[44]

图 16 (网络版彩图) $\text{Sm}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{FeO}_3$ 晶体 a 和 c 方向的磁温曲线(a)及 a 切样品不同外磁场冷却磁温曲线(b)^[46]

变, 该磁转变就是铁离子自旋重取向相转变, 即弱铁磁矢量 F 在重取向温度以上平行于 c 轴, 而在重取向温度以下平行于 a 轴, 在自旋重取向温度范围内由 c 轴沿着 a - c 面旋转到 a 轴. 图 16(b) 是 a 切样品外磁场 100 Oe 零场冷却和外磁场 100 Oe 和 500 Oe 场冷却的磁化测试结果. 对比 100 Oe 零场冷却和 100 Oe 场冷却测试结果可知, 零场冷却和场冷却对 $\text{Sm}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{FeO}_3$ 的自旋重取向温度范围和磁化强度没有影响. 对比 100 Oe 和 500 Oe 场冷却测试结果, 我们看到低温磁化强度明显增大, 这是因为顺磁性排列稀土离子磁矩随着外加磁场的增加而增加. 而且从图中我们也发现自旋重取向温度随着外加磁场的增加向低温方向移动.

结合我们以前的工作和别人的工作, 得到的 $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{FeO}_3$ 材料体系的自旋重取向温度随 x 的变化关系如图 17 所示^[46]. T_1 为自旋重取向起始温度, T_2 为自旋重取向结束温度. 从图中可以看出, 当 x 取值大于 0.5 时, $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{FeO}_3$ 材料的自旋重取向温度与 x 近似线性变化. 对于富 Tb ($x < 0.5$) 的 $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{FeO}_3$ 材料, Tb 则对自旋重取向温度起决定作用, 其自旋重取向温度迅速下降.

图 17 (网络版彩图) $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{FeO}_3$ 材料体系的自旋重取向温度随 x 的变化关系^[46]

$\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{FeO}_3$ 材料体系和 $\text{Sm}_x\text{Dy}_{1-x}\text{FeO}_3$ 材料体系的自旋重取向温度随稀土 Sm 含量 x 的变化说明, 该材料中稀土成分对其产生的有效场有很大的影响. 进而通过材料设计调控材料的自旋重取向温度, 可为寻找具有合适自旋重取向温度的材料提供理论指导.

5 结论及展望

ReFeO₃晶体的激光诱导超快自旋重取向, 以及由此引发的诸多课题将可能导致物理学和材料学基础研究的重大进展. 超快光磁存储的实现, 也必然引发信息领域的技术革命. 从物理学的角度而言, 超快激光从时间分辨的测试工具到广泛应用的光电产品; 室温物体的磁学性能需要进一步研究. 这些都决定了超快光磁存储从概念到应用还有很多科学和技术问题需要解决. 从材料角度而言, 复合稀土正铁氧体材料的晶体生长及相关性能的研究, 可通过材料组分的设计, 优化其超快光磁和非线性磁光性能, 实现室温下的

超快磁相变, 推动稀土铁氧体材料在新型光磁器件应用开发方面的研究工作. 大尺寸ReFeO₃晶体的生长, 以及高质量ReFeO₃薄膜的制备, 将是材料科学家的挑战性课题.

从远古时代起, 磁的独特性质就一直吸引着人们的关注, 但是直到100多年前, 人们还很难理解磁的起源. 随着量子力学的发展和电子本征磁矩-自旋的发现, 对磁的本性的理解才实现真正突破. 基于高质量ReFeO₃晶体制备和THz等超快光磁测试技术的发展, 对揭示磁性的物理本征具有重要的科学价值. 这也是未来ReFeO₃晶体的一个重要研究方向.

参考文献

- White R L. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites. *J Appl Phys*, 1969, 40: 1061–1069
- Yamaguchi T. Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. *J Phys Chem Solids*, 1974, 35: 479–500
- Didosyan Y S, Hauser H, Nicolics J, et al. Magneto-optical current sensor by domain wall motion in orthoferrites. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2000, 49: 14–18
- Didosyan Y S, Hauser H, Fiala W, et al. Latching type optical switch. *J Appl Phys*, 2002, 91: 7000–7002
- Kimel A V, Kirilyuk A, Tsvetkov A, et al. Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet TmFeO₃. *Nature*, 2004, 429: 850–853
- Kimel A V, Kirilyuk A, Usachev P A, et al. Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses. *Nature*, 2005, 435: 655–657
- Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, 442: 759–765
- Tsymbal L T, Kamenev V I, Bazaliy Y B, et al. Structural properties of ErFeO₃ in the spin-reorientation region. *Phys Rev B*, 2005, 72: 052413
- Bazaliy Y B, Tsymbal L T, Kakazei G N, et al. Measurements of spin reorientation in Yb₃ and comparison with modified mean-field theory. *Phys Rev B*, 2005, 72: 174403
- Tsymbal L T, Bazaliy Y B, Kakazei G N, et al. Mechanisms of magnetic and temperature hysteresis in Er₃ and TmFeO₃ single crystals. *J Appl Phys*, 2010, 108: 083906–083906
- Park B G, Kim S B, Lee H J, et al. Magnetic properties of the orthoferrites TbFeO₃ and ErFeO₃. *J Korean Phys Soc*, 2008, 53: 758
- Scott J F. Data storage: Multiferroic memories. *Nat Mater*, 2007, 6: 256–257
- Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃. *Phys Rev B*, 2003, 67: 180401
- Hur N, Park S, Sharma P A, et al. Colossal Magnetodielectric Effects in DyMn₂O₅. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 107207
- Katsufuji T, Mori S, Masaki M, et al. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO₃ (R=Y, Yb, and Lu). *Phys Rev B*, 2001, 64: 104419
- Das I, Chanda S, Dutta A, et al. Dielectric relaxation of Y_{1-x}R_xFeO₃ (R=Dy, Er, x=0, 0.5). *J Alloys Compd*, 2013, 571: 56–62
- Bombik A, Leśniewska B, Pacyna A W. Magnetic susceptibility of powder and single-crystal TmFeO₃ orthoferrite. *J Magn Magn Mater*, 2000, 214: 243–250
- Mathur S, Veith M, Rapalaviciute R, et al. Molecule derived synthesis of nanocrystalline YFeO₃ and investigations on its weak ferromagnetic behavior. *Chem Mater*, 2004, 16: 1906–1913
- Daval J, Challete D, Marescha J. Growth of Yttrium Orthoferrite Monocrystals by Czochralski Pulling (in France). In: Laudise R A, Mullin J B, Mutaftschiev B, eds. Proceedings of Third International Conference on Crystal Growth, Marseille, France, J Cryst Growth, 1971, 13: 706–709
- Quon H H, Potvin A J. Effect of volatilization loss in flux crystallization of YFeO₃ OR Y₃FeO₁₂. *J Cryst Growth*, 1971, 10: 124–126
- Kolb E D, Laudise R A. Hydrothermal growth of bubble-domain memory materials. *J Appl Phys*, 1971, 42: 1552–1554
- Kolb E D, Wood D L, Laudise R A. The hydrothermal growth of rare earth orthoferrites. *J Appl Phys*, 1968, 39: 1362–1364
- Blank S L, Shick L K, Nielsen J W. Single crystal growth of yttrium orthoferrite by a seeded bridgman technique. *J Appl Phys*, 1971, 42: 1556–1558

- 24 Fairholm R J, Gill G P, Marsh A. Magnetic properties of rare earth orthoferrites grown by a floating zone technique, *Mater Res Bull*, 1971, 6: 1131-1140
- 25 Shao M, Cao S, Wang Y, et al. Single crystal growth, magnetic properties and Schottky anomaly of HoFeO_3 orthoferrite. *J Cryst Growth*, 2011, 318: 947-950
- 26 Wang Y, Cao S, Shao M, et al. Growth rate dependence of the NdFeO_3 single crystal grown by float-zone technique. *J Cryst Growth*, 2011, 318: 927-931
- 27 Wang B, Zhao X, Wu A, et al. Single crystal growth and magnetic properties of $\text{Sm}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{FeO}_3$ orthoferrite single crystal. *J Magn Magn Mater*, 2015, 379: 192-195
- 28 Zhao X, Zhang K, Liu X, et al. Spin reorientation transition in $\text{Sm}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{FeO}_3$ orthoferrite single crystal. *AIP Adv*, 2016, 6: 015201
- 29 Kimel A V, Ivanov B A, Pisarev R V, et al. Inertia-driven spin switching in antiferromagnets. *Nat Phys*, 2009, 5: 727-731
- 30 De Jong J A, Razdolski I, Kalashnikova A M, et al. Coherent control of the route of an ultrafast magnetic phase transition via low-amplitude spin precession. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 157601
- 31 Kalashnikova A M, Kimel A V, Pisarev R V, et al. Impulsive excitation of coherent magnons and phonons by subpicosecond laser pulses in the weak ferromagnet FeBO_3 . *Phys Rev B*, 2008, 78: 104301
- 32 Iida R, Satoh T, Shimura T, et al. Spectral dependence of photoinduced spin precession in DyFeO_3 . *Phys Rev B*, 2011, 84: 064402
- 33 Yamaguchi K, Nakajima M, Suemoto T. Coherent control of spin precession motion with impulsive magnetic fields of half-cycle terahertz radiation. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 237201
- 34 Zhou R, Jin Z, Li G, et al. Terahertz magnetic field induced coherent spin precession in YFeO_3 . *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 061102
- 35 Jin Z, Mics Z, Ma G, et al. Single-pulse terahertz coherent control of spin resonance in the canted antiferromagnet YFeO_3 , mediated by dielectric anisotropy. *Phys Rev B*, 2013, 87: 094422
- 36 Song G, Jiang J, Wang X, et al. Selective excitation of spin resonance in orthoferrite PrFeO_3 with impulsive polarized terahertz radiation. *J Appl Phys*, 2013, 114: 243104-243104
- 37 Song G, Jin Z, Lin X, et al. The polarization trajectory of terahertz magnetic dipole radiation in (110)-oriented PrFeO_3 single crystal. *J Appl Phys*, 2014, 115: 163108
- 38 Jiang J, Jin Z, Song G, et al. Dynamical spin reorientation transition in NdFeO_3 single crystal observed with polarized terahertz time domain spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 062403
- 39 Mikhaylovskiy R V, Hendry E, Kruglyak V V, et al. Terahertz emission spectroscopy of laser-induced spin dynamics in TmFeO_3 and ErFeO_3 orthoferrites. *Phys Rev B*, 2014, 90: 184405
- 40 Mikhaylovskiy R V, Hendry E, Secchi A, et al. Ultrafast optical modification of exchange interactions in iron oxides. *Nat Commun*, 2015, 6: 8190
- 41 Mikhaylovskiy R V, Hendry E, Kruglyak V V, et al. Terahertz Spectroscopy of Femtosecond Spin Dynamics in Orthoferrites. In: Bigot J Y, Hübner W, Rasing T, et al., eds. Springer Proceedings in Physics. Switzerland: Springer International Publishing, 2015, 159: 331-333
- 42 Johnson R D, Terada N, Radaelli P G. Comment on "Spin-Canting-Induced Improper Ferroelectricity and Spontaneous Magnetization Reversal in SmFeO_3 ". *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 219701
- 43 Lee J H, Jeong Y K, Park J H, et al. Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in SmFeO_3 . *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 117201
- 44 Zhao W, Cao S, Huang R, et al. Spin reorientation transition in dysprosium-samarium orthoferrite single crystals. *Phys Rev B*, 2015, 91: 104425
- 45 Zhao X Y, Man P W, Xie T, et al. Crystal growth and characterization of the rare-earth orthoferrite $\text{Sm}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{FeO}_3$ single crystal. *J Inorg Mater*, 2016, 31: 1004-1008
- 46 Wu A, Wang B, Zhao X, et al. Crystal growth of $\text{Sm}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{FeO}_3$ and spin reorientation transition in $\text{Sm}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ orthoferrite. *J Magn Magn Mater*, 2017, 426: 721-724

Investigation on ultrafast opto-magnetism in rare earth orthoferrites single crystals

WU AnHua, WANG Bo, ZHAO XiangYang, MAN PeiWen, XIE Tao, XU XiaoDong & SU LiangBi

Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

The ReFeO_3 compounds belong to non-collinear antiferromagnet with unique magnetic properties. A series of outstanding achievement about ultrafast opto-magnetism on rare-earth orthoferrites crystals have been reported since 2004, including ultrafast laser-induced spin reorientation phase transition and its coherent control by a single laser pulse. Ultrafast laser-induced spin reorientation phase transition is expected to have high impact on the development of novel devices based on ultrafast control of magnetic state of matter. As the continuous progress of THz technology, ultrafast optical modification of exchange interactions based on ReFeO_3 single crystal will be significant to fundamental research in magnetism. In this paper, combined our investigation with international investigations on ReFeO_3 crystal growth and ultrafast opto-magnetism, the authors introduce on the progress of ultrafast opto-magnetism in ReFeO_3 crystals. Based on them, we make a perspective on ReFeO_3 crystal growth and application.

rare-earth orthoferrites, ultrafast opto-magnetism, spin-reorientation

doi: 10.1360/N092017-00074