



专题：太赫兹自旋光电子

高通量制备的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 晶体中反铁磁自旋模式和晶体场跃迁的太赫兹光谱*方雨青¹⁾ 金钻明^{1)2)4)†} 陈海洋²⁾ 阮舜逸²⁾ 李炬赓²⁾
曹世勋²⁾ 彭滢¹⁾ 马国宏^{2)3)‡} 朱亦鸣^{1)4)††}¹⁾ (上海理工大学, 太赫兹技术创新研究院, 上海市现代光学系统重点实验室, 光学仪器与系统教育部工程中心, 太赫兹光谱与影像技术协同创新中心, 上海 200093)²⁾ (上海大学理学院, 上海 200444)³⁾ (上海科技大学-上海光机所超强超快联合实验室, 上海 201210)⁴⁾ (同济大学上海智能科学与技术研究院, 上海 200092)

(2020 年 5 月 15 日收到; 2020 年 6 月 13 日收到修改稿)

太赫兹辐射已经成为研究稀土铁氧化物 (RFeO_3) 的远红外响应和电子自旋特性的有效手段. 本文研究了高通量制备的稀土共掺杂 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶在零磁场下的反铁磁自旋模式 (qAFM) 和稀土离子的晶体场跃迁. 利用透射型太赫兹时域光谱, 实验测得 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 和 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶的 qAFM 共振频率位于 PrFeO_3 单晶和 SmFeO_3 单晶的 qAFM 共振频率 (分别为 0.57 和 0.42 THz) 的连线上. $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 的 qAFM 模式频率随 Sm^{3+} 离子掺杂浓度的增大而增大. 实验结果表明, $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 在 160 K 左右发生温度诱导的自旋重取向相变. 当晶体温度低于 80 K, 晶体场效应导致 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 的吸收谱在 0.5 THz 附近出现宽带吸收峰. 目前的研究结果表明, 太赫兹光谱数据有助于检测高通量制备稀土铁氧体的晶体质量和稀土元素含量, 并将提高稀土掺杂对材料物性调控的分析能力.

关键词: 太赫兹时域光谱, 反铁磁, 稀土铁氧体, 自旋共振**PACS:** 95.85.Gn, 78.47.J, 75.50.Ee, 76.50.+g**DOI:** 10.7498/aps.69.20200732

1 引言

在磁有序材料中, 反铁磁材料具有抗外磁场干扰、无杂散磁场、本征频率高等特点^[1,2]. 稀土正铁氧体是指含有稀土元素的铁氧化物, 其分子式为

RFeO_3 (其中 R 为稀土离子或 Y 离子), 是一种具有独特磁性、磁光和磁电相互作用的反铁磁绝缘体. RFeO_3 具有扭曲的钙钛矿结构, 可以用空间群 $D_{2h}^{16}-pbnm$ 描述. RFeO_3 表现出丰富的自旋动力学和磁子输运特性, 成为凝聚态物理重要的研究对象^[3-6]. 一般来讲, RFeO_3 中的三价铁离子形成两

* 国家自然科学基金 (批准号: 61975110, 11674213, 61735010, 11604202)、111 项目 (批准号: D18014)、上海市科委国际联合实验室项目 (批准号: 17590750300)、上海市科委重点项目 (批准号: YDZX20193100004960)、上海市青年科技启明星计划 (批准号: 18QA1401700)、上海市教育委员会和上海市教育发展基金会“晨光计划” (批准号: 16CG45) 和上海高校青年东方学者计划 (批准号: QD2015020) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: physics_jzm@usst.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: ymzhu@usst.edu.cn

个 G 型反铁磁耦合的亚晶格, 其磁矩分别表示成 S_1 与 S_2 . 由于 Dzyaloshinskii-Moriya(DM) 相互作用导致 S_1 和 S_2 之间轻微倾斜, 从而产生宏观铁磁矩 $M = S_1 + S_2$, G 型反铁磁矩 $L = S_1 - S_2$, 且 $|L| \gg |M|$ 在奈尔温度以下, 当反铁磁矩 L 沿着晶体 a 轴, 铁磁矩 M 沿着晶体 c 轴时, 定义此时 $RFeO_3$ 的磁结构为 Γ_4 相. $RFeO_3$ 中的两种磁性离子提供了 Fe^{3+} - Fe^{3+} , Fe^{3+} - R^{3+} 以及 R^{3+} - R^{3+} 三种磁性交换相互作用. 其中 Fe^{3+} - Fe^{3+} 相互作用最强, 决定了在约 650 K 的奈尔温度 (材料的反铁磁性变成顺磁性的温度, 即热能大到足以破坏材料内部的微观反铁磁有序) 以下, Fe^{3+} 离子的自旋为反铁磁有序, 且磁矩的共振频率延伸到了 THz 波段. 另外, Fe^{3+} - R^{3+} 的交换相互作用会导致磁各向异性, 从而产生由温度、磁场引起的自旋重取向现象 [7-9]. 值得注意的是, 发生于 10 K 以下的 R^{3+} - R^{3+} 相互作用对稀土离子的长程有序起作用.

稀土元素掺杂可以有效改变 $RFeO_3$ 的物理特性, Sm^{3+} 离子的浓度可以连续调控 $Sm_xDy_{1-x}FeO_3$ 单晶中的本征自旋模式和自旋重取向 (spin reorientation transition, SRT) 温区 [10]. 通过 Y^{3+} 离子掺杂的 $ErFeO_3$ 单晶系列样品证实 Fe^{3+} 离子和 Er^{3+} 离子耦合率与稀土离子 Er^{3+} 浓度的依赖关系满足迪克模型 [11]. 一般而言, 系统研究稀土掺杂对 $RFeO_3$ 单晶的影响, 需要制备若干不同组分的单晶样品, 这不仅耗时, 且成本高. 高通量实验是指在短时间周期内, 通过一次实验合成完整的多组分材料体系, 即将传统材料研究中顺序迭代方法改为并行处理, 通过量变使材料研究效率发生质变, 从而全面获得材料的数据. 相对于薄膜材料的生长, 由于高通量制备块体单晶生长过程中精准控制实验条件难度大, 相关的报道还相对较少 [12]. 高通量制备 $RFeO_3$ 样品的磁学性能研究处于起步阶段, 还没有合适的研究手段对高通量制备反铁磁单晶的自旋共振、稀土离子的电子跃迁和 Fe^{3+} - R^{3+} 相互作用等进行原位检测.

太赫兹 (terahertz, THz) 电磁辐射, 一般指 0.1—10.0 THz, 波长范围在 30—3000 μm 范围内的电磁波. THz 脉冲具有 meV 量级的光子能量, 可用于探测甚至控制许多半导体材料中的低能元激发, 如声子、激子等 [13,14]. 最近, 太赫兹光谱也广泛应用于磁有序材料的研究 [15-18]. THz 辐射提供了一种全新的方式诱导铁磁金属中的超快退磁 [19,20]. 不同

于红外飞秒激光诱导退磁所产生的电子温度高于 1000 K, THz 驱动的超快退磁过程主要取决于特有的电子散射过程 [21]. 最新报道表明, 强 THz 磁场脉冲可以在铁磁金属中诱导相干进动 (coherent precession) 并实现自旋弹道反转 (ballistic spin switching) [22]. 除了能实现超快退磁, THz 脉冲的磁场分量与磁有序介质的磁化矢量相互作用产生的 Zeeman 转矩可以激发特定的自旋波模式和电磁振子 [23,24]. THz 脉冲的磁场分量 (H_{THz}) 能有效激发 $RFeO_3$ 的准铁磁模式 (qFM) ($H_{THz} \perp M$) 和准反铁磁模式 (qAFM) ($H_{THz} \parallel M$) 自旋波, qFM 模式表现为宏观磁化强度 M 的进动, 而 qAFM 模式对应 M 的伸缩振动 [25-30]. 强 THz 脉冲的电场分量可以突然改变电子的轨道状态, 导致磁各向异性的突变, 从而以较大幅度触发磁振子振荡 [31]. THz 时域光谱 (THz-TDS) 已经成为研究 $RFeO_3$ 磁化子动力学的有效手段.

在之前对高通量制备的 $Sm_{0.7}Pr_{0.3}FeO_3$ 单晶样品各向异性磁学性能的研究基础上, 本文通过太赫兹时域光谱研究了高通量制备的 $Sm_xPr_{1-x}FeO_3$ 单晶样品的 qAFM 模式共振频率与 Sm 元素掺杂含量的关系. 通过研究不同 Sm_xPr_{1-x} 掺杂晶体在低温下的 THz 透射光谱数据, 实验发现 $Sm_{0.4}Pr_{0.6}FeO_3$ 晶体发生了自旋重取向跃迁, 重取向温区在 160 K 附近. 当样品温度低于 80 K 时, 在 $Sm_{0.2}Pr_{0.8}FeO_3$ 单晶中发现, 0.5 THz 附近出现明显的 Pr^{3+} 离子吸收光谱特征. 改变 Sm_xPr_{1-x} 的比例, 在 $Sm_{0.4}Pr_{0.6}FeO_3$ 晶体中未发现 Pr^{3+} 离子的吸收光谱特征. 实验结果表明, 利用 THz 光谱技术可以原位检测高通量方法制备的 $RFeO_3$ 晶体棒中稀土掺杂浓度调控的自旋共振、稀土离子电子跃迁等物理过程.

2 高通量单晶制备与 THz 时域光谱

考虑到晶体生长过程中结构的连续性, 设计了一种可以一次实验过程中生长具有多种成分 $Sm_xPr_{1-x}FeO_3$ 单晶的方法 [12]. 首先以高纯度 Sm_2O_3 (99.99%), Pr_2O_3 (99.9%) 和 Fe_2O_3 (99.99%) 粉末为原料, 通过固相反应法 (在 1350 $^{\circ}C$ 下烧结 1000 min) 得到目标化合物 $Sm_xPr_{1-x}FeO_3$. 可以先确定一种成分的质量, 再按照其化学比例配制其他成分的质量. 将三种原料粉末混合均匀后放入箱式炉中烧结. 随后将烧结物重新研磨成多晶粉末, 并用 XRD

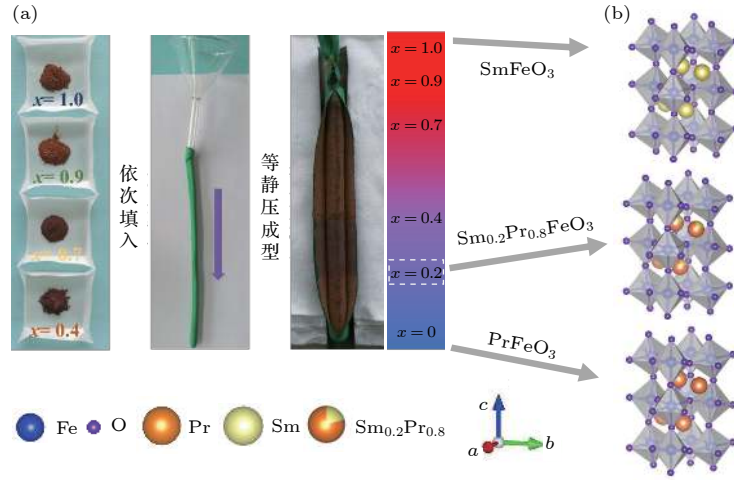


图 1 (a) 高通量制备准连续成分单晶 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 示意图; (b) SmFeO_3 , PrFeO_3 和 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶的晶体结构图

Fig. 1. (a) Experimental schematic of quasi-continuous phase formation in the high-throughput grown $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ ($x = 0, 0.4, 0.7, 0.9, 1.0$); (b) the crystallography structure of the single crystal SmFeO_3 , PrFeO_3 , and $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$.

衍射谱确定该多晶粉末的成分. 依次将 $x = 0.4, 0.7, 0.9, 1.0$ 的粉末填入圆柱形球囊中, 每一组分长度约 15 mm. 在 1350 °C 下烧结 1000 min 制成多晶料棒. 然后使用四镜光学浮区炉, 在流动的空气 (3—4 L/min) 中以约 2 mm/h 的速度生长单晶. 最后以 PrFeO_3 单晶作为籽晶, 通过光学浮区法, 生长具有准连续成分的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶. 在生长的始末, 由于晶格结构的相似性, 晶体保持与籽晶 PrFeO_3 相同的晶向排列. 熔区内不同组分在上下棒反向旋转下会均匀混合, 使得连接处成分连续变化, 相邻成分之间的边界变得模糊, 晶体成分逐渐从 PrFeO_3 变成 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$, 最终为 SmFeO_3 单晶. 图 1(a) 所示为 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶棒. 沿着生长方向不同位置的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶均具有良好的结晶质量, 各相邻成分之间的晶格失配小, 生长得到的单晶通过 X 射线衍射光谱和能谱仪确定其成分 [12,32–35]. 图 1(b) 为 SmFeO_3 , PrFeO_3 和 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶的晶体结构. 选取 b 切 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 和 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 晶体薄片 (前后表面平行) 用于 THz 光谱测试, 样品厚度分别是 1.859 mm 和 1.425 mm. 目前切割得到的晶体形状并不十分规则, $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 和 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶的横向尺寸最大处分别为 5.038 mm 和 4.170 mm.

图 2(a) 为透射式太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 示意图, 使用的激光脉冲来自于锁模钛宝石激光器 (Mai Tai HP-1020, Spectra-Physics). 脉冲持续时间为 100 fs, 中心波长 800 nm, 重复频率为

80 MHz 的飞秒激光脉冲用于产生和探测 THz 脉冲. 其中, THz 辐射源和探测器都为偶极型低温生长的 GaAs 光电导天线. THz 辐射为垂直于光电导天线方向的线偏振脉冲, 有效频率范围约为 0.1—2.0 THz. THz 波垂直入射到样品, 样品置于液氮低温恒温器 (温度范围为 40—300 K) 中, 在测量过程中样品未施加任何静磁场. 在 THz-TDS 实验装置内冲入氮气以减少空气中水汽对 THz 传播光束的影响, 实验环境湿度约为 8%. 实验中, 样品的晶轴 a, b, c 与实验室笛卡尔坐标系 x, y, z 相对应, THz 脉冲的波矢量沿 b 轴传播.

3 实验结果与分析

首先测量了室温下 THz 波透过 b 切 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶和 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶后的 THz 时域波形图, 如图 2(b),(c) 所示. THz 时域波形由两个部分组成, THz 波的主脉冲和指数衰减的振荡部分. THz 波的主脉冲信号在时域谱上的位置不同主要是由于样品的厚度不同造成的. 已有的研究表明振荡部分为磁共振模式的自由感应衰减 (free induction decay, FID) 信号, 其振幅正比于 THz 波段内磁偶极跃迁的强度. 图 2(b),(c) 的插图分别为振荡部分对应的频谱, 共振峰分别出现在 0.45 和 0.48 THz. 实验中, 入射 THz 脉冲的磁场分量 $\mathbf{H}_{\text{THz}}$ 与样品的宏观磁化强度 $\mathbf{M}$ (c 轴) 平行. 因此, 这两个共振峰分别对应激发了高通量制备的 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 和 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶的 qAFM ($\mathbf{L}_a, \mathbf{L}_b$ 和 $\mathbf{M}_c$

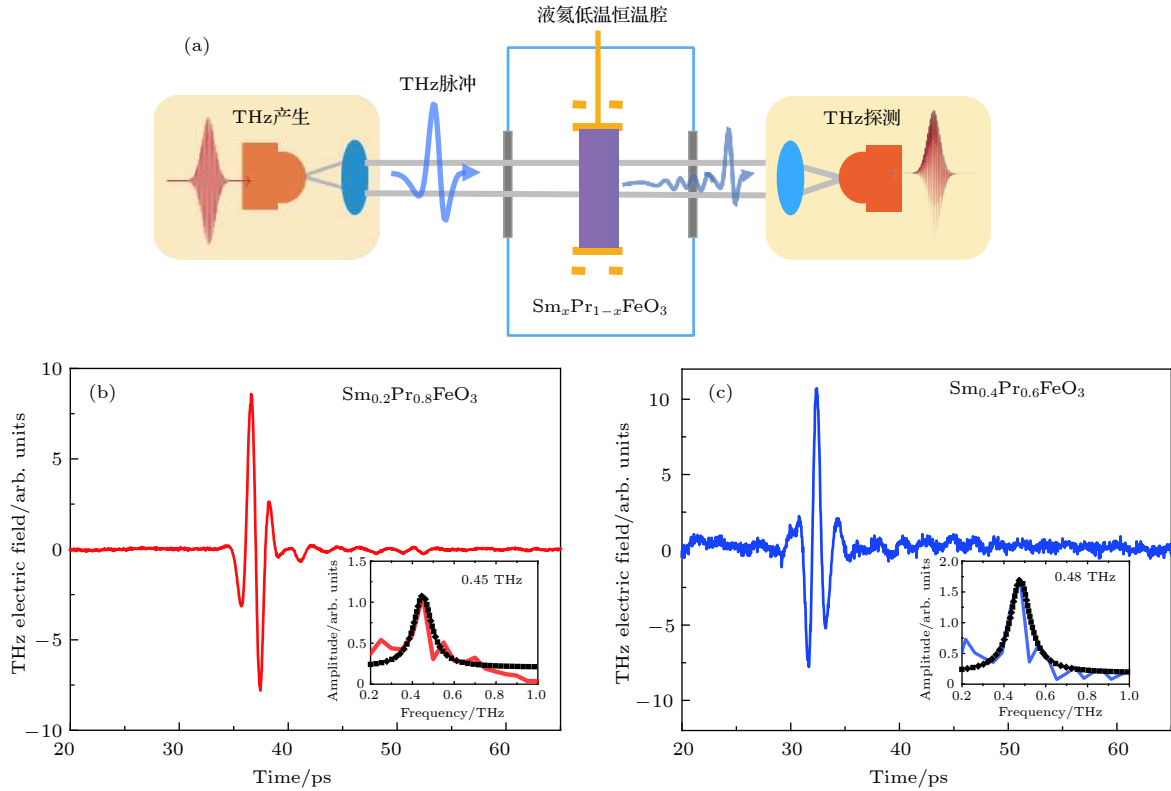


图 2 (a) THz-TDS 实验装置示意图; (b) b 切 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶 (红色); (c) $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶 (蓝色) 300 K 时的太赫兹时域透射谱, 此时 H_{THz}/c ; 插图分别表示振荡部分 (40–60 ps) 的傅里叶变换光谱及其洛伦兹拟合 (虚线)

Fig. 2. (a) Experimental setup diagram of THz-TDS. The THz time-domain waveforms transmitted through the b -cut (b) $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ and (c) $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ crystal at 300 K and the insets indicate the spectrum of oscillating parts obtained by Fourier transform of the waveform, which is fitted with a Lorentzian contour (dotted line).

振荡) 模式, 如图 3 插图所示. 实验结果表明, 随着 Sm^{3+} 离子比例的增大, 高通量制备的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶的 qAFM 共振频率增大. 这与先前用常规光学浮区法制备的 SmDyFeO_3 单晶的实验结果一致 [36].

如图 3 所示, 实验测得的 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 和 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶的 qAFM 共振频率位于 PrFeO_3 (0.57 THz) 和 SmFeO_3 (0.42 THz) qAFM 共振频率的连线上. 表明 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶的 qAFM 自旋共振频率依赖于 $\text{Sm}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 离子的掺杂比例. 简化的两能级量子跃迁模型可用来描述 RFeO_3 中自旋共振的吸收与辐射. 由于强交换场诱导的精细结构, 产生了基态和激发态 [37]. 基态与激发态之间的能级差 ($\hbar\omega$) 和 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶中的 Sm^{3+} 离子组分 (x) 之间的关联性, 可以表示为一个单调连续函数, $\hbar\omega_{\text{qAFM}}^{\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3} = x\hbar\omega_{\text{qAFM}}^{\text{SmFeO}_3} + (1-x)\hbar\omega_{\text{qAFM}}^{\text{PrFeO}_3}$. 可以通过已知 Sm^{3+} 离子组分得到 qAFM 自旋共振频率. 反之, 可以根据掺杂比例未知的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶 qAFM 的共振频率估算该样品

中 Sm^{3+} 离子的组分. 相比于扫描电子显微镜结合 X 射线能量色散光谱共同分析样品的组分, THz 时域光谱将有效提高样品组分原位检测与分析效率.

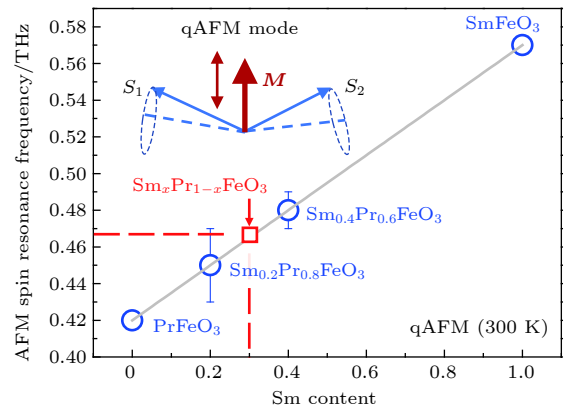


图 3 室温下 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶的 qAFM 自旋共振频率与 Sm^{3+} 离子含量的关系, 其中插图表示 qAFM 模式的振动
Fig. 3. Summarized frequencies of the qAFM resonances at several Sm^{3+} ion contents at room temperature and the insets indicate the vibration of the qAFM.

THz-TDS 不仅能够探测共振频率, 而且可以通过 FID 信号的振幅和频率随温度的依赖关系探测 $R\text{FeO}_3$ 中磁矢量的动态变化^[38,39]. 温度诱导 $R\text{FeO}_3$ 的 SRT 主要来源于温度依赖的 $R^{3+}\text{-Fe}^{3+}(4f\text{-}3d\text{ 电子})$ 相互作用产生的磁晶各向异性. 探测原理基于 $\mathbf{M}$ 和 $\mathbf{H}_{\text{THz}}$ 之间角度的变化. 图 4 为 b 切 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶 qAFM 共振频率及其振幅 (A_{qAFM}) 随温度的变化关系. 实验结果表明, qAFM 共振频率随着温度的降低而降低, 从 300 K 的 0.48 THz 下降到 160 K 的 0.4 THz. 同时, A_{qAFM} 随着温度的降低而减小. 如图 4 中插图所示, 室温下 $R\text{FeO}_3$ 中的 Fe^{3+} 子晶格处于 Γ_4 磁性构型 ($\mathbf{M}$ 沿着 c 轴, $\mathbf{L}$ 沿着 a 轴). 当温度低于 160 K, 高温相 Γ_4 经过中间相 Γ_{24} 变化到低温相 Γ_2 ($\mathbf{L}$ 沿着 c 轴, $\mathbf{M}$ 沿着 a 轴) 发生自旋重取向转变 (宏观磁化矢量 $\mathbf{M}$ 旋转 90°). 由于 $\mathbf{H}_{\text{THz}}$ 在 $\mathbf{M}$ 上的投影分量减小, 因此无法观测到 qAFM 自旋共振. 在本实验中, 并没有在低温下观察到准铁磁 (qFM) 模式. SRT 过程中, 利用电子轨道态和自旋态之间的强耦合, 圆偏振的飞秒激光等非外加磁场实验手段实现磁化取向的调控^[4,40].

除了研究 $R\text{FeO}_3$ 中的 Fe^{3+} 离子系统, THz 光谱技术也可以应用于 R^{3+} 离子在晶体场中的能级劈裂所导致的磁偶极和电偶极跃迁研究^[41]. 图 5(a)

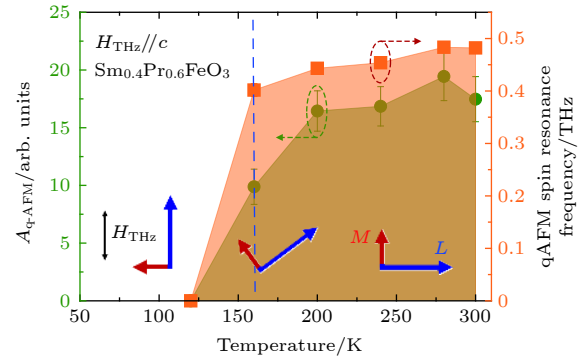


图 4 b 切 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶 qAFM 模式的共振频率和振幅随温度的关系; 插图表示 Fe^{3+} 离子亚晶格的磁结构: 低温相 (Γ_2), 中间相 (Γ_4), 高温相 (Γ_{24})

Fig. 4. The frequencies and amplitudes of the qAFM resonances of b -cut $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ crystal. Inset shows the magnetic structure of $R\text{FeO}_3$ in the low-temperature (Γ_2), intermediate (Γ_4), and high temperature (Γ_{24}) phases.

给出不同温度下 THz 波透过 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶 (样品信号, E_{sample}) 和室温下未经过样品直接在空气中传播 (参考信号, $E_{\text{reference}}$) 的时域信号. 相比于 300 K 的 THz 透射时域波形, 40 K 的 THz 时域波形不仅振幅发生变化, 且随着温度降低可以发现 THz 脉冲出现相移. 对时域信号进行傅里叶变换, 利用透射的 THz 振幅谱和相位谱, 获得了 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶不同温度下的折射率 (图 5(b)) 和

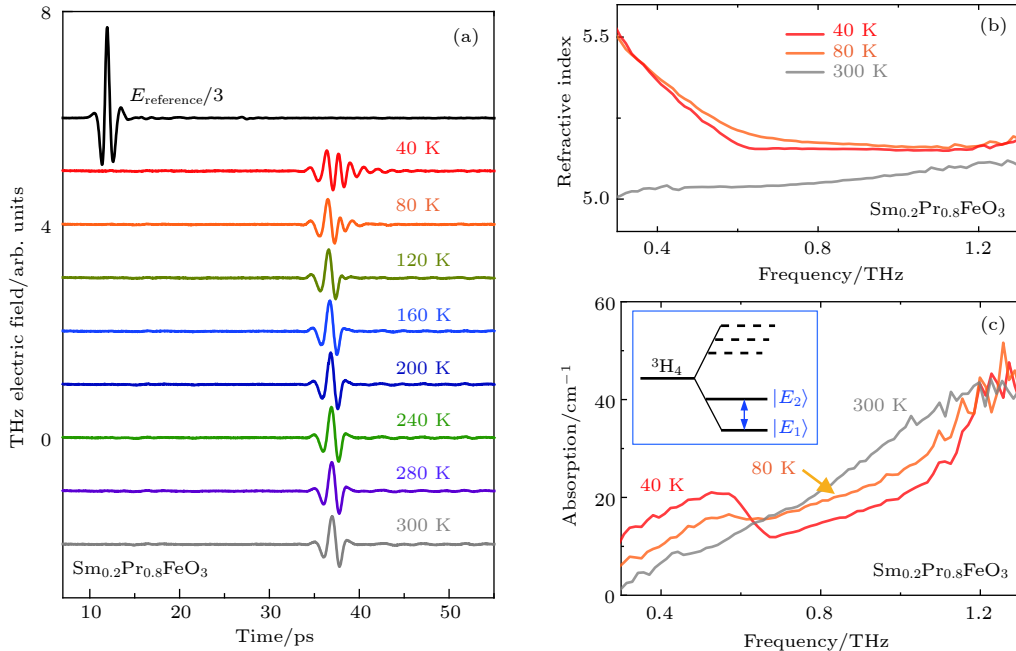


图 5 (a) $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶温度依赖的太赫兹时域谱, 为了表达更为清楚, 不同温度的时域光谱在纵轴方向做了等间距的平移; 40, 80 和 300 K 时 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶的 (b) 折射率和 (c) 吸收系数, 插图为 Pr^{3+} 离子基态在晶体场中能级劈裂示意图

Fig. 5. (a) The temperature dependent THz waveforms transmitted through the $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ single crystal; (b) refractive indices and (c) absorption spectra of $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ at 40, 80, and 300 K. The inset in (c) shows the energy level splitting of Pr^{3+} ion in the ground state crystal field.

吸收系数(图 5(c)). 室温下, $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶在 0.3—1.3 THz 波段内平均折射率为 5.06 ± 0.03 , 小于 PrFeO_3 的 5.46. 实验发现, SmPrFeO_3 晶体的平均折射率随着 Sm^{3+} 离子组分的增大而降低. 如图 5(c) 所示, 当样品温度低于 80 K, 吸收光谱上 0.5 THz 左右出现一个宽带吸收峰. 当温度为 40 K 时, 光谱中的宽带吸收现象更为明显, 此时 THz 脉冲的磁场分量平行于样品的 a 轴. 参考之前的研究结果, 在 ErFeO_3 [11], TmFeO_3 [28] 和 PrFeO_3 [36] 等晶体中发现此类宽带吸收峰来自于稀土离子的晶体场效应. 可以理解为稀土离子和其周围的点电荷分布存在静电相互作用, 晶体场效应打开了磁量子数 m 的能量简并, 晶体场的劈裂能级间跃迁的重叠导致了宽带吸收现象[28,36]. Pr^{3+} 离子的光谱符号为 $^3\text{H}_4$, 自旋量子数 S 为 1, 轨道量子数为 3, 总角动量子数 J 为 4. 由于总角动量子数是整数, Pr^{3+} 离子为非 Kramers 离子. 图 5(c) 的插图为 $^3\text{H}_4$ 的基态多重态能级图, Pr^{3+} 离子在 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 单晶的低对称性晶体场中分裂成了一系列单重态. 因此, 可以将 0.5 THz 附近的吸收峰归因于两个最低单重态 E_1 和 E_2 之间的电子跃迁. 值得注意的是, 随着 Pr^{3+} 离子浓度的降低, $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 单晶就没有发现由晶体场劈裂引起的 Pr^{3+} 离子基态跃迁现象.

4 结 论

本文利用变温的太赫兹时域光谱, 研究了高通量制备的 $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ 单晶样品的 qAFM 模式共振频率与 Sm^{3+} 离子掺杂量成正比. 实验观察到 $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ 晶体在 160 K 附近发生了自旋重取向跃迁现象, 而 $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ 晶体在温度 80 K 附近出现 Pr^{3+} 离子吸收现象. 本工作表明, 太赫兹光谱技术有望实现高通量制备的单晶的原位质量检测与稀土离子浓度分析, 且将大幅提高研究连续成分分布单晶样品物性的效率.

参考文献

- [1] Baltz V, Manchon A, Tsoi M, Moriyama T, Ono T, Tserkovnyak Y 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015005
- [2] Jungwirth T, Marti X, Wadley P, Wunderlich J 2016 *Nat. Nanotech.* **11** 231
- [3] Mikhaylovskiy R V, Hendry E, Secchi A, et al. 2015 *Nat. Commun.* **6** 8190
- [4] Kurihara T, Watanabe H, Nakajima M, Karube S, Oto K, Otani Y, Suemoto T 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 107202

- [5] Baierl S, Hohenleutner M, Kampfrath T, Zvezdin A K, Kimel A V, Huber R, Mikhaylovskiy R V 2016 *Nat. Photon.* **10** 715
- [6] Nova T F, Cartella A, Cantaluppi A, et al. 2017 *Nat. Phys.* **13** 132
- [7] Pierce R D, Wolfe R, Van Uitert L G 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 1241
- [8] Jiang J, Song G, Wang D, Jin Z, Tian Z, Lin X, Han J, Ma G, Cao S, Cheng Z 2016 *J. Phys.: Condens. Matter* **28** 116002
- [9] Yamaguchi K, Kurihara T, Minami Y, Nakajima M, Suemoto T 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 137204
- [10] Liu X, Jin Z, Zhang S, et al. 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 024001
- [11] Li X, Bamba M, Yuan N, et al. 2018 *Science* **361** 794
- [12] Li R, Yuan N, Hu T, Feng Z, Ge J, Wang Y, Zheng H, Xing J, Gu H, Kang B, Zhang J, Ren W, Cao S 2018 *AIP Adv.* **8** 115328
- [13] Tonouchi M 2007 *Nat. Photonics* **1** 97
- [14] Ferguson B, Zhang X C 2002 *Nat. Mater.* **1** 26
- [15] Walowski J, Münzenberg M 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 140901
- [16] Kampfrath T, Tanaka K, Nelson K A 2013 *Nat. Photonics* **7** 680
- [17] Seifert T, Jaiswal S, Martens U, et al. 2016 *Nat. Photonics* **10** 483
- [18] Huisman T J, Mikhaylovskiy R V, Costa J D, et al. 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 455
- [19] Vicario C, Ruchert C, Ardana-Lamas F, Derlet P M, Tudub B, Luning J, Hauri C P 2013 *Nat. Photonics* **7** 720
- [20] Shalaby M, Vicario C, Hauri C P 2016 *New J. Phys.* **1** 18
- [21] Bonetti S, Hoffmann M, Sher M, Chen Z, Yang S, Samant M G, Parkin S S P, Durr H A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **8** 117
- [22] Schlauderer S, Lange C, Baierl S, et al. 2019 *Nature* **569** 7756
- [23] Kampfrath T, Sell A, Klatt G, et al. 2011 *Nat. Photon.* **5** 31
- [24] Jin Z M, Ruan S Y, Li J G, Lin X, Ren W, Cao S X, Ma G H, Yao J Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 167501 (in Chinese) [金钻明, 阮舜逸, 李炬康, 林贤, 任伟, 曹世勋, 马国宏, 姚建铨 2019 物理学报 **68** 167501]
- [25] Yamaguchi K, Nakajima M, Suemoto T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 237201
- [26] Zhou R, Jin Z, Li G, Ma G, Cheng Z, Wang X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 061102
- [27] Jin Z, Mics Z, Ma G, Cheng Z, Bonn M, Turchinovich D 2013 *Phys. Rev. B* **87** 094422
- [28] Zhang K, Xu K, Liu X, Zhang Z, Jin Z, Lin X, Li B, Cao S, Ma G 2016 *Sci. Rep.* **6** 23648
- [29] Song G, Jiang J, Wang X, Jin Z, Lin X, Ma G, Cao S 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 243104
- [30] Song G, Jin Z, Lin X, Jiang J, Wang X, Wu H, Ma G, Cao S 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 163108
- [31] Kubacka T, Johnson J A, Hoffmann M, et al. 2014 *Science* **343** 6177
- [32] Shao M, Cao S, Wang Y, Yuan S, Kang B, Zhang J, Wu A, Xu J 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 947
- [33] Wang X, Cao S, Wang Y, Yuan S, Kang B, Wu A, Zhang J 2013 *J. Cryst. Growth* **362** 216
- [34] Cao Y, Yang Y, Xiang M, Feng Z, Kang B, Zhang J, Ren W, Cao S 2015 *J. Cryst. Growth* **420** 90
- [35] Zhao W, Cao S, Huang R, Cao Y, Xu K, Kang B, Zhang J, Ren W 2015 *Phys. Rev. B* **91** 104425
- [36] Liu X, Xie T, Guo J, et al. 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 022401
- [37] Fu X, Xi X, Bi K, Zhou J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 211108
- [38] Jiang J, Jin Z, Song G, Lin X, Ma G, Cao S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 062403
- [39] Zeng X, Wu L, Xi X, Li B, Zhou J, 2018 *Ceram. Int.* **44** 19054
- [40] Kimel A V, Kirilyuk A, Tsvetkov A, Pisarev R V, Rasing T, 2004 *Nature* **429** 850
- [41] Mikhaylovskiy R V, Huisman T J, Pisarev R V, Rasing T, Kimel A V 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 017205

SPECIAL TOPIC—Terahertz spintronic optoelectronics

Terahertz spectroscopic characterization of spin mode and crystal-field transition in high-throughput grown $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ crystals*

Fang Yu-Qing¹⁾ Jin Zuan-Ming^{1)2)4)†} Chen Hai-Yang²⁾Ruan Shun-Yi²⁾ Li Ju-Geng²⁾ Cao Shi-Xun²⁾Peng Yan¹⁾ Ma Guo-Hong^{2)3)‡} Zhu Yi-Ming^{1)4)††}

1) (Terahertz Technology Innovation Research Institute, Shanghai Key Lab of Modern Optical System, and Engineering Research Center of Optical Instrument and System (Ministry of Education), Terahertz Spectrum and Imaging Cooperative Innovation Center, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2) (Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

3) (STU & SIOM Joint Laboratory for Superintense Lasers and the Applications, Shanghai 201210, China)

4) (Shanghai Institute of Intelligent Science and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 15 May 2020; revised manuscript received 13 June 2020)

Abstract

Terahertz (THz) transient has become an effective method to study the optical and electronic spin characteristics of the rare earth orthoferrites $R\text{FeO}_3$. High-throughput grown crystal sample is sliced at different locations, then the continuously tunable rare earth elements co-doped single crystal $\text{Sm}_x\text{Pr}_{1-x}\text{FeO}_3$ is studied with antiferromagnetic spin mode (qAFM) and crystal field transitions of rare earth ions under zero magnetic fields. Using THz time-domain spectroscopy, the qAFM resonance frequencies of $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ and $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ single crystals are located on the connection line of the qAFM frequencies of PrFeO_3 (0.57 THz) and SmFeO_3 (0.42 THz), therefore the frequency of qAFM increases linearly with doping concentration of Sm^{3+} ion increasing. The $\text{Sm}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeO}_3$ crystal undergoes a temperature-induced spin reorientation phase transition at about 160 K. When the crystal temperature is lower than 80 K, a wide band absorption peak of about 0.5 THz appears in the absorption spectrum of $\text{Sm}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{FeO}_3$ due to the crystal field effect. Our results show that THz spectral data not only allow us to monitor the quality of rare earth orthoferrite crystals prepared by high throughput and analyze the rare earth elements of the sample, but also improve the ability to analyze the physical properties of the co-doped $R\text{FeO}_3$.

Keywords: terahertz time domain spectroscopy, antiferromagnet, rare earth orthoferrites, spin resonance

PACS: 95.85.Gn, 78.47.J, 75.50.Ee, 76.50.+g

DOI: 10.7498/aps.69.20200732

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61975110, 11674213, 61735010, 11604202), the 111 Project (Grant No. D18014), the International Joint Lab Program of the Science and Technology Commission Shanghai Municipality, China (Grant No. 17590750300), the Key Project of the Science and Technology Commission Shanghai Municipality, China (Grant No. YDZX20193100004960), the Shanghai Rising-Star Program of the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 18QA1401700), the Chenguang Project of Shanghai Educational Development Foundation, China (Grant No. 16CG45), and the Young Eastern Scholar Project of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. QD2015020).

† Corresponding author. E-mail: physics_jzm@usst.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ghma@staff.shu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: ymzhu@usst.edu.cn