

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461.2023.03.001

# 稀土正铁氧体晶体的太赫兹光学调控研究

武安华<sup>1,2\*</sup>, 赵向阳<sup>1,2</sup>, 尚加敏<sup>1,2</sup>, 申慧<sup>3</sup>, 苏良碧<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 201899;  
2 中国科学院大学材料科学与光电工程中心, 北京 100049;  
3 上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 201418)

**摘要:** 正交钙钛矿结构 $\text{RFeO}_3$ 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, 关于 $\text{RFeO}_3$ 的超快自旋重取向及其相干控制的研究近年来成为相关领域的研究热点。由于固态材料的磁化振子和电子自旋共振能谱等基本性质的“元激发”能量均在太赫兹能量范围内, 得益于太赫兹技术的发展, 近年来利用太赫兹超快光学调控 $\text{RFeO}_3$ 晶体中不同离子间的交换相互作用、磁各向异性自旋-声子耦合等也取得了一系列突破, 对磁学的基础研究具有重要意义。结合笔者近几年的研究进展, 总结了国内外 $\text{RFeO}_3$ 晶体太赫兹光学调控研究情况, 并对该类晶体的超快光磁研究进行了展望。

**关键词:** 激光物理; 太赫兹; 光学调控; 稀土正铁氧体

中图分类号: O441.4 文献标识码: A 文章编号: 1007-5461(2023)03-00293-08

## Terahertz optical modulation research of rare-earth ferrite crystals

WU Anhua<sup>1,2\*</sup>, ZHAO Xiangyang<sup>1,2</sup>, SHANG Jiamin<sup>1,2</sup>, SHEN Hui<sup>3</sup>, SU Liangbi<sup>1,2</sup>

(1 State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China;

2 Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3 School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:**  $\text{RFeO}_3$  with orthogonal perovskite structure is a class of transparent ferromagnetic materials in the near-infrared wave band, and research on the ultrafast spin reorientation transition of  $\text{RFeO}_3$  and its coherence control has become a hot topic in related fields in recent years. As the excitation energy of the basic properties of materials such as magnon and electron spin resonance is within the terahertz energy range, a series of breakthroughs have been made in the terahertz ultrafast optical regulation of  $\text{RFeO}_3$  crystals due to the rapid development of THz technology in recent years, which is of great significance to the basic research of magnetism. Combined with the author's research work in recent years, the progress

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFB3602503), 国家自然科学基金 (52272014, U2130124), 上海市科学技术委员会国际合作项目 (21520711300, 20520750200)

作者简介: 武安华 (1969 -), 河南人, 博士, 研究员, 主要从事稀土铁氧体生长和超快光磁调控方面的研究。E-mail: wuanhua@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2022-09-30; 修改日期: 2022-12-02

\*通信作者。

of terahertz optical regulation of  $\text{RFeO}_3$  crystals at home and abroad has been reviewed in this paper and the future ultrafast photomagnetic research of  $\text{RFeO}_3$  crystals are also prospected.

**Key words:** laser physics; terahertz; optical modulation; rare-earth ferrite

## 0 引言

作为一种重要的磁功能材料, 稀土正铁氧体  $\text{RFeO}_3$  属于畸变正交钙钛矿结构, 空间群为  $Pbnm$ , Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用使键角产生了约 10 mrad 的倾斜, 从而使  $\text{RFeO}_3$  具有倾角反铁磁结构, 呈现弱铁磁性, 因此其具有在常规体系很少出现的复杂磁特性<sup>[1-3]</sup>。近年来, 研究人员在  $\text{RFeO}_3$  体系中使用飞秒激光脉冲实现了纯光学非热的自旋控制并诱导出超快自旋重取向, 利用太赫兹驱动的各向异性场可以更进一步实现非线性的自旋控制, 同时  $\text{RFeO}_3$  体系中离子和晶格的相互作用赋予了它丰富的奇异物理性质, 从而使其成为凝聚态和材料物理中研究多铁性、光-磁-电耦合和调控的理想介质晶体<sup>[4-9]</sup>。系统地研究  $\text{RFeO}_3$  体系中这些物理性能的调控以及机理对未来基于自旋的器件和光磁存储等应用领域有重要的意义。

太赫兹波是频率在 0.1~10 THz 范围内的电磁波, 它介于微波和远红外之间。1 THz ( $10^{12}$  Hz) 对应的波长为 300  $\mu\text{m}$ , 相应的波数为 33.3  $\text{cm}^{-1}$ , 具有 4.1 meV 的能量。太赫兹电磁波辐射能量处于 0.4~40 meV 区间, 这一能量范围刚好对应于固体材料中激发诸如等离子体、声子、磁化振子和电子自旋共振能谱所需要的能量, 而等离子体、声子等往往决定着材料的基本性质, 因此这些激发也被称作“元激发”。本世纪初, Nature 上先后报道了  $\text{RFeO}_3$  晶体激光诱导超快自旋重取向<sup>[4-6]</sup>, 近年来随着太赫兹技术的不断发展, 其能量低、对电子自旋干扰很小的特点使它广泛用于反铁磁体的自旋动力学研究, 太赫兹能有效地激发反铁磁体中的自旋共振模式并且在皮秒量级的时间尺度上实现磁矢量的超快翻转, 目前太赫兹波诱导的自旋进动相干控制逐渐成为研究的重要方向。

本文总结了国内外  $\text{RFeO}_3$  晶体太赫兹光学调控的研究情况, 并结合本课题组近几年的研究进展, 对该类晶体的超快光磁研究进行了展望。

## 1 光学调控研究

### 1.1 光学调控: 从超快激光到太赫兹

在  $\text{RFeO}_3$  中铁离子与氧离子会形成  $\text{FeO}_6$  八面体结构, 然后通过共顶角的方式, 不同的  $\text{FeO}_6$  八面体相互连接从而形成三维网络结构, 在这些三维网络结构的空隙中, 由稀土离子填充在内。但是在 DM 相互作用的影响下, Fe-O-Fe 之间的键角不是理想的 180°, 而是存在一个 10 mrad 左右的倾角, 这会使晶格结构产生畸变形成独特的倾角反铁磁结构, 使得结构中呈现出弱铁磁性, 对外表现出宏观磁化。同时稀土离子的 4f 电子与铁离子的 3d 电子之间会产生不同的磁矩, 这些磁矩的相互作用使得稀土铁氧体体系中存在三种磁耦合方式 ( $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}\text{-R}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}\text{-R}^{3+}$ ), 表现出很强的光磁耦合特性。利用这一特性, 基于稀土正铁氧体的超快光磁研究取得了一系列成果, 包括激光诱导下的超快自旋重取向和利用逆法拉第效应产生的有效磁场实现对自旋波的调控, 这些奇异物理性质使  $\text{RFeO}_3$  成为凝聚态和材料物理中的研究热点<sup>[10]</sup>。

2004 年, Kimel 等<sup>[4]</sup>利用  $\text{TmFeO}_3$  单晶中的线性光双折射效应, 成功地利用超短激光脉冲诱导并观测到了

飞秒尺度下的超快自旋重取向现象。随后,该小组进一步提出了逆法拉第效应,即圆极化的电磁波可以诱导产生静磁场,在此基础上Kimel等<sup>[5]</sup>利用圆偏振飞秒激光脉冲产生的磁场脉冲在 $\text{DyFeO}_3$ 及 $\text{HoFeO}_3$ 单晶片上实现纯光学非热激发的超快自旋相干控制,观察到了百GHz的反铁磁共振模式,这种光脉冲相当于高达5T的200fs磁场脉冲。这种光磁相互作用是瞬时的,其读取时间为皮秒级,对应理论能量为 $10^{-19}\text{J}$ ,这一发现为超快光磁效应在自旋电子器件中的应用开辟了更为广阔的应用前景。此后,研究人员就 $\text{RFeO}_3$ 单晶的超快光磁存储器件开展了系统研究,提出了超快存储器件的雏形<sup>[11]</sup>。不过以上光磁调控都是通过超快激光实现的,当激光脉冲照射在材料上时,必然伴随着一定程度“热”的产生,而热效应又会对电子动力学过程产生影响。但是在自旋动力学的超快激发和调控中,更希望在“非热”的环境下实现纯光学的激发,从而避免任何形式的热可能对研究产生的影响。

自旋波的量子取代电子作为信息载体需要材料能够产生尽可能高的频率和尽可能短的波长,而稀土铁氧体作为反铁磁体能够承载太赫兹频率的自旋波,因此被视为信息传递最快和耗散最小的未来平台。由于DM相互作用,正交晶系 $\text{RFeO}_3$ 具有倾角反铁磁结构,奈尔温度 $T_N$ 通常高达620~750K,不同离子之间的相互作用使 $\text{RFeO}_3$ 具有很强的交换作用和磁各向异性,它的本征磁偶极跃迁频率在太赫兹波段。利用太赫兹脉冲,不仅能够观察到反铁磁 $\text{RFeO}_3$ 中铁磁模式(FM)和反铁磁模式(AFM)等磁共振模式的激发,同时也能够观测到在太赫兹电场和太赫兹磁场驱动下时间分辨的自旋动力学行为。另外,太赫兹脉冲能够在固有能量尺度上对材料中的自旋相互作用进行调控,因此是一种极佳的纯光学的超快光磁调控方法。利用太赫兹脉冲对材料中的自旋进行激发和相干控制,能够有效地避免与材料的作用过程中热的产生,从而使自旋动力学发生在极短的时间尺度上,实现超快调控。太赫兹波段在电磁波谱中的位置如图1所示。

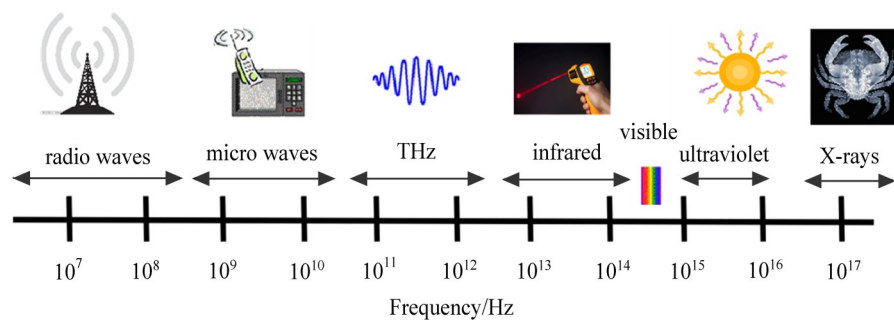


图1 太赫兹波段在电磁波谱中的位置

Fig.1 Position of THz waves in the frequency spectrum

太赫兹光谱在磁化振子、电子自旋共振能谱方面的优势表明其在光磁调控方面具备应用潜力。2010年,Yamaguchi等<sup>[12]</sup>利用太赫兹辐射有选择性地激发了 $\text{YFeO}_3$ 单晶的准铁磁和准反铁磁模式,并且进一步实现了对二者的相干控制,使得稀土正铁氧体单晶的超快光磁调控进入到太赫兹时代。他们将太赫兹时域谱技术(THz-TDS)应用于磁有序材料 $\text{YFeO}_3$ 单晶的自旋相干调控。该研究中,磁有序材料 $\text{YFeO}_3$ 单晶被两束太赫兹波激发,其中一束作为泵浦光,当泵浦的太赫兹波作用于 $\text{YFeO}_3$ 单晶时,太赫兹波的磁场分量 $H_{\text{THz}}$ 相当于作用在晶体上的亚皮秒超短磁脉冲。图2(a)中,当一个半周期磁场作用在该材料上时,磁矩在 $y$ - $z$ 平面内发生倾斜,开始围绕 $z$ 方向的有效磁场自旋进动。图2(b)是 $\text{YFeO}_3$ 单晶中成角的反铁磁磁矩分布,总的净磁矩沿着 $c$ 轴方向。

作为一种电磁波辐射,太赫兹波包含太赫兹电场分量和太赫兹磁场分量两部分,太赫兹波与磁有序材料

作用的本质是电场和磁场分别与材料中磁子、声子发生耦合作用。太赫兹脉冲的磁场分量能够诱导自旋进动,这个过程会产生和磁化矢量进动具有相同频率的圆偏振电磁波,这个电磁波是由旋转的磁偶极子辐射出来的,自由感应衰减(FID)信号也在这个过程中产生。使用两束太赫兹脉冲作为泵浦源激发  $\text{RFeO}_3$  中的磁共振模式,通过控制两束太赫兹脉冲的入射时间间隔可以实现对铁磁和反铁磁两种磁共振模式的相干控制。在  $\text{YFeO}_3$  中,以磁共振弛豫时间 ( $T_{\text{YF}}$ ) 作为参考时间,当两束太赫兹脉冲间隔为  $3.5 T_{\text{YF}}$  时只有反铁磁模式存在,而  $6.5 T_{\text{YF}}$  时  $\text{YFeO}_3$  则只有铁磁模式被激发。该实验巧妙地利用双太赫兹脉冲的入射时间间隔在  $\text{YFeO}_3$  中实现了对两种磁共振模式的选择性激发,虽然两束太赫兹脉冲都是低能量的弱太赫兹脉冲,但是却有效地将太赫兹能量转移到  $\text{Fe}^{3+}$  离子自旋体系中并激发磁偶极子的跃迁,从而实现自旋进动的相干控制。同时该研究组利用太赫兹时域光谱成功标定了  $\text{ErFeO}_3$  的自旋重取向相变过程<sup>[13]</sup>,并在零磁场和极低磁场下揭示了  $\text{Dy}_{0.7}\text{Er}_{0.3}\text{FeO}_3$  晶体的自旋重取向相变<sup>[14]</sup>。这些工作表明除超强激光外,太赫兹波是对稀土正铁氧体进行超快光磁调控的又一主要手段。

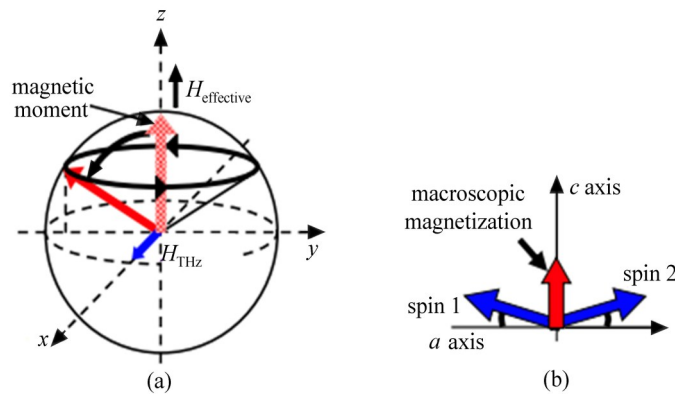


图2 (a) 磁矩的动力学过程,由于沿  $x$  轴的脉冲磁场作用(蓝色箭头),磁矩在  $y$ - $z$  平面内发生倾斜并沿着  $z$  轴进动; (b)  $\text{YFeO}_3$  单晶中成角的反铁磁矩<sup>[12]</sup>

Fig. 2 (a) Illustration showing the dynamics of magnetic moment. The magnetic moment is tilted within  $y$ - $z$  plane by the impulsive magnetic field along  $x$  axis (blue arrow), and begins precession motion around  $z$  axis; (b) Ordering of  $\text{Fe}^{3+}$  magnetic moments in  $\text{YFeO}_3$ <sup>[12]</sup>

## 1.2 稀土正铁氧体晶体的太赫兹脉冲激发自旋共振

基于稀土正铁氧体磁光晶体的超快光磁研究最初由荷兰内梅亨大学的 Kimel 研究组提出,主要借助飞秒超快激光完成。2013年起,该研究团队开始借助太赫兹开展稀土正铁氧体晶体的超快光磁研究,这些工作综合考虑了温度、磁化方向、单晶结晶学方向和激光脉冲强度等因素,全面系统地研究了它们对太赫兹辐射振幅的影响。 $\text{RFeO}_3$  中  $\text{Fe}^{3+}$  离子自旋之间存在对称的交换作用和反对称的 DM 交换作用,这些交换作用可以通过太赫兹超快光学操控<sup>[15-17]</sup>。近十年来,以  $\text{RFeO}_3$  晶体作为介质,在超快光磁研究和自旋的相干调控方面已经取得了一系列亮眼的研究成果,也展现了  $\text{RFeO}_3$  晶体在自旋电子器件和光磁存储等领域诱人的应用潜力,但是这些成果大都在低温下获得,而在日常的应用场景中则需要在室温下实现超快磁相变。在  $\text{RFeO}_3$  体系中,  $\text{SmFeO}_3$  具有出色的器件特性,是应用的关注焦点。它在室温下依然能够表现出优异的物理性能<sup>[18,19]</sup>,其自旋重取向温度高达  $450\sim 480\text{ K}$ ,而其他  $\text{RFeO}_3$  的自旋重取向温度均远低于室温。选择其他稀土元素与  $\text{SmFeO}_3$  形成复合稀土正铁氧体,有望使新的复合晶体在拥有  $\text{SmFeO}_3$  单晶独特的室温物理特性的



同时,也保持其他稀土离子(如 $Dy^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ )的高法拉第旋转优点。基于以上思路,本课题组成功制备了一系列 $R_xSm_{1-x}FeO_3$ 复合稀土铁氧体单晶<sup>[20-23]</sup>,证明通过对晶体进行组分设计可以优化超快光磁性能,在室温条件下实现了超快磁相变。同时基于这些复合稀土正铁氧体单晶,本课题组和上海大学马国宏等团队合作开展了太赫兹脉冲激发自旋共振方面的研究工作<sup>[24-27]</sup>。

在外加磁场作用下,铁磁材料会吸收电磁波,这种现象称为铁磁共振,其根本原因是外加磁场使铁磁材料中的塞曼能级出现劈裂。在低磁场下,常规铁磁材料的铁磁共振频率处于射频和微波波段,但是由于反铁磁材料本身具有很强的交换相互作用和磁晶各向异性,即使在不施加外加磁场的情况下,很大一部分反铁磁材料的本征磁偶极跃迁的频率依旧处于太赫兹波段<sup>[28-30]</sup>。宏观上,瞬态太赫兹光磁场( $H_{THz}$ )的方向正交于材料的宏观磁矢量 $M$ ,因此,必将产生一个作用于 $M$ 的瞬态塞曼转矩,可表示为

$$T = \gamma M \times H_{THz},$$

式中: $\gamma$ 为旋磁常数。在瞬态转矩 $T$ 的作用下,磁化矢量 $M$ 会偏离其平衡位置。随后瞬态磁场 $H_{THz}$ 消失,此时磁化矢量 $M$ 会以Larmor频率围绕材料的有效磁场进动,最终弛豫到平衡位置。

本课题组利用THz-TDS研究了不同温度 $Sm_{0.5}Tb_{0.5}FeO_3$ 和 $Sm_{0.4}Er_{0.6}FeO_3$ 晶体的太赫兹波对反铁磁模式和铁磁模式的激发<sup>[25,26]</sup>。通过磁温曲线测试发现 $Sm_{0.5}Tb_{0.5}FeO_3$ 和 $Sm_{0.4}Er_{0.6}FeO_3$ 分别在150~250 K和170~210 K发生铁离子自旋重取向转变( $\Gamma_2$ - $\Gamma_{24}$ - $\Gamma_4$ )。可以观察到复合稀土铁氧体晶体磁共振模式的振幅和频率在自旋重取向温度附近发生变化,而且转变温度与磁化测试结果吻合,表明太赫兹波与电子自旋之间可以直接地、非热地相互作用激发反铁磁模式,其中 $Sm_{0.4}Er_{0.6}FeO_3$ 晶体的太赫兹激发图谱和磁温曲线如图3所示<sup>[23]</sup>。这种太赫兹脉冲在稀土正铁氧体单晶片上实现了纯光学而非热激发的超快自旋相干控制,这种光磁相互作用是瞬时的,揭示了太赫兹自旋电子器件在实际应用中的巨大潜力。

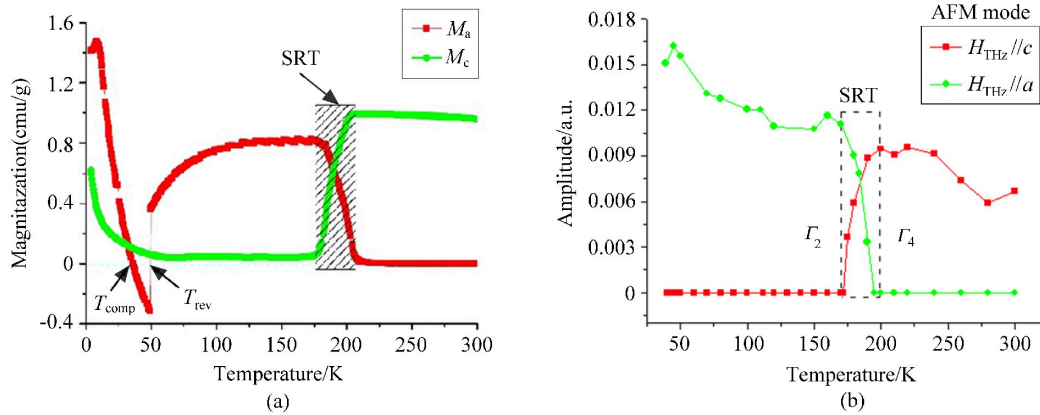


图3 (a) 沿  $a$  轴和  $c$  轴  $Sm_{0.4}Er_{0.6}FeO_3$  单晶在外场  $H=100$  Oe 的磁化温度依赖性<sup>[26]</sup>; (b) 反铁磁谐振幅度和频率的温度依赖性<sup>[26]</sup>

Fig.3 (a) Magnetization temperature dependence of  $Sm_{0.4}Er_{0.6}FeO_3$  single crystal in the applied field  $H=100$  Oe along the  $a$ -axis and  $c$ -axis<sup>[26]</sup>; (b) Temperature dependence of resonance amplitude and frequency<sup>[26]</sup>

### 1.3 基于稀土正铁氧体磁光晶体的光磁存储研究探索

在揭示太赫兹光磁调控物理机制的同时,基于太赫兹的光磁存储应用研究受到了广泛关注。2016年,Mikhaylovskiy团队在Nature Photonics上发表文章,以 $TmFeO_3$ 磁光晶体为研究对象,展示了一种可以直接使用太赫兹辐射控制磁化的方法<sup>[31]</sup>。如图4所示,强太赫兹脉冲电场分量会引起 $R^{3+}$ 能级轨道占据的变化,导致磁各向异性突变,实现电子自旋波的大幅度相干振荡及自旋的有效调控。强太赫兹辐射可以使铥离子的

电子形式发生转换, 改变铁离子和铥离子的磁性和交换相互作用。这种太赫兹辐射调控的效果接近外部磁场调控效果的 10 倍。该研究设计了一种高效和快速的再磁化技术, 为开发超高速存储器奠定了基础。

2019 年, Mikhaylovskiy 团队基于  $\text{TmFeO}_3$  磁光晶体的光磁存储研究又取得新的进展<sup>[32]</sup>。  $\text{TmFeO}_3$  在太赫兹波段的介电常数  $\epsilon = 22 - 0.26i$ , 通过微纳技术在  $\text{TmFeO}_3$  晶体表面形成如图 5 所示的天线结构, 基于天线增强的太赫兹电场, 利用反铁磁体中电场诱导各向异性变化的特性和金属天线的局部近场增强效应, 直接利用太赫兹光脉冲电场分量驱动自旋状态切换。这项发明采用能耗几乎为零的磁体记录计算机数据, 解决了在低能耗的条件下实现高速数据处理的难题。此研究对  $\text{TmFeO}_3$  磁光晶体施加频率处于远红外波段的太赫兹超短光脉冲(持续时间仅为万亿分之一秒), 通过利用自旋与太赫兹电场之间高效的相互耦合机制来聚焦以及改善光线的电场, 这种最强的局部电场足以在亿万分之一秒内将磁体的磁化强度引导到一个新方向。这个过程每个自旋仅需要一个量子的太赫兹光能量(一个光子), 所以磁体的温度不会增加。此研究定义了未来的存储器件, 有望开发具有最高能量效率和速度的实用型磁存储器。

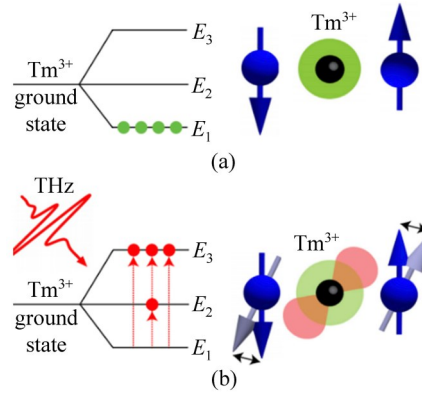


图 4  $\text{TmFeO}_3$  晶体中太赫兹调控磁化示意图<sup>[31]</sup>。(a)  $\text{Tm}^{3+}$  基态能级; (b) 太赫兹脉冲诱导  $\text{Tm}^{3+}$  能级超快跃迁

Fig. 4 Spin control of  $\text{TmFeO}_3$  by a terahertz-induced anisotropy torque<sup>[31]</sup>. (a) The ground state of  $\text{Tm}^{3+}$ ;

(b) Ultrafast transitions between energy levels of  $\text{Tm}^{3+}$  induced by terahertz pulses

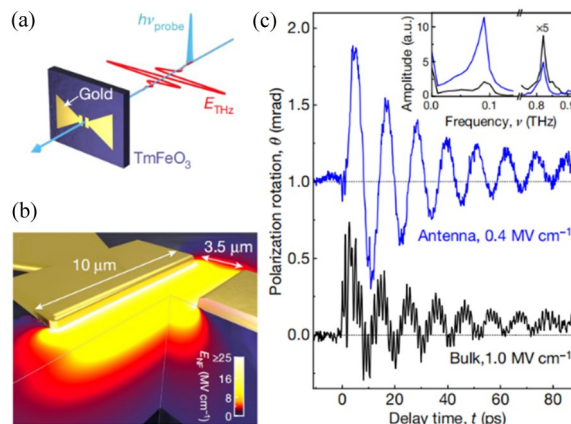


图 5 天线增强太赫兹自旋动力学<sup>[32]</sup>。(a)  $\text{TmFeO}_3$  上的金蝴蝶结形天线示意图; (b) 真实太赫兹入射波形;

(c) 极化旋转信号作为延迟时间  $t$  的函数

Fig. 5 Antenna-enhanced THz spin dynamics<sup>[32]</sup>. (a) Schematic of the gold bowtie antenna on  $\text{TmFeO}_3$ ; (b) Real incident THz waveform; (c) Experimentally detected polarization rotation signal as a function of the delay time  $t$

## 2 总结及展望

随着高质量太赫兹源的获得和太赫兹技术的不断进步, 基于稀土铁氧体晶体  $\text{RFeO}_3$  交换相互作用的超快光学调控和激光诱导超快自旋重取向, 以及由此引发的超快光磁存储必然引发信息领域的技术革命。总结了近年来稀土正铁氧体激光诱导磁相变、自旋共振模式激发、太赫兹脉冲对自旋波超快调控等方面的研究进展, 展示了  $\text{RFeO}_3$  材料体系在光磁领域的应用潜力。传统存储的速度极限和光磁元件集成的困难使研究人员开始考虑光磁记录应用。例如, 实现超导计算机的一个障碍是缺乏具有低耗散水平和在不破坏低温环境的情况下运行的磁存储器, 光磁可以为这种存储器提供一种解决方案。这种基于太赫兹技术的非热光磁调控在推进超快光磁物理机制研究的同时, 也为开发具有最高能量效率和速度的磁存储器奠定了基础, 它可以在有史以来最快的时间尺度上探索磁开关的机制, 并揭示操作自旋电子器件的新机制。不过现在获得高质量、高能量的太赫兹源依然是世界性难题, 基于太赫兹的超快光磁存储也必须借助太赫兹的光电能量转换。因此, 未来的研究可能会集中于将太赫兹光场和强磁场、电场等条件相结合, 实现多物理场下  $\text{RFeO}_3$  晶体的超快光磁调控, 从而推动超高速光磁存储器的应用。现在研究人员相继构建了强磁场和电场下的太赫兹时域光谱平台<sup>[33, 34]</sup>, 这些平台的建立将有力地推动新物理现象的发现, 并促进基于太赫兹光场的超快、低损耗光磁存储的应用研究。

### 参考文献:

- [1] White R L. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites [J]. *Journal of Applied Physics*, 1969, 40(3): 1061-1069.
- [2] Tsybal L T, Bazaliy Y B, Derkachenko V N, *et al.* Magnetic and structural properties of spin-reorientation transitions in orthoferrites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(12): 123919.
- [3] Tsybal L T, Bazaliy Y B, Kakazei G N, *et al.* Mechanisms of magnetic and temperature hysteresis in  $\text{ErFeO}_3$  and  $\text{TmFeO}_3$  single crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(8): 083906.
- [4] Kimel A V, Kirilyuk A, Tsvetkov A, *et al.* Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet  $\text{TmFeO}_3$  [J]. *Nature*, 2004, 429(6994): 850-853.
- [5] Kimel A V, Kirilyuk A, Usachev P A, *et al.* Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses [J]. *Nature*, 2005, 435(7042): 655-657.
- [6] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and magnetoelectric materials [J]. *Nature*, 2006, 442(7104): 759-765.
- [7] Tokunaga Y, Furukawa N, Sakai H, *et al.* Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(7): 558-562.
- [8] Tokunaga Y, Iguchi S, Arima T, *et al.* Magnetic-field-induced ferroelectric state in  $\text{DyFeO}_3$  [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(9): 097205.
- [9] Tokunaga Y, Taguchi Y, Arima T H, *et al.* Electric-field-induced generation and reversal of ferromagnetic moment in ferrites [J]. *Nature Physics*, 2012, 8(11): 838-844.
- [10] Baltz V, Manchon A, Tsoi M, *et al.* Antiferromagnetic spintronics [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2018, 90: 015005.
- [11] Kimel A V. Three rules of design [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(3): 225-226.
- [12] Yamaguchi K, Nakajima M, Suemoto T. Coherent control of spin precession motion with impulsive magnetic fields of half-cycle terahertz radiation [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(23): 237201.
- [13] Yamaguchi K, Kurihara T, Minami Y, *et al.* Terahertz time-domain observation of spin reorientation in orthoferrite  $\text{ErFeO}_3$  through magnetic free induction decay [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(13): 137204.

- [14] Suemoto T, Nakamura K, Kurihara T, *et al.* Magnetization-free measurements of spin orientations in orthoferrites using terahertz time domain spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(4): 042404.
- [15] Mikhaylovskiy R V, Hendry E, Kruglyak V V, *et al.* Terahertz emission spectroscopy of laser-induced spin dynamics in TmFeO<sub>3</sub> and ErFeO<sub>3</sub> orthoferrites [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(18): 184405.
- [16] Mikhaylovskiy R V, Hendry E, Secchi A, *et al.* Ultrafast optical modification of exchange interactions in iron oxides [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8190.
- [17] Wu A H, Wang B, Zhao X Y, *et al.* Investigation on ultrafast opto-magnetism in rare-earth orthoferrites single crystals [J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2017, 47(11): 1177-1188.  
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 [J]. 中国科学: 技术科学, 2017, 47(11): 1177-1188.
- [18] Weber M C, Guennou M, Evans D M, *et al.* Emerging spin-phonon coupling through cross-talk of two magnetic sublattices [J]. *Nature Communications*, 2021, 13: 443.
- [19] Lee J H, Jeong Y K, Park J H, *et al.* Spin-canting-induced improper ferroelectricity and spontaneous magnetization reversal in SmFeO<sub>3</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(11): 117201.
- [20] Wang B, Zhao X Y, Wu A H, *et al.* Single crystal growth and magnetic properties of Sm<sub>0.7</sub>Tb<sub>0.3</sub>FeO<sub>3</sub> orthoferrite single crystal [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 379: 192-195.
- [21] Wu A H, Wang B, Zhao X Y, *et al.* Crystal growth of Sm<sub>0.3</sub>Tb<sub>0.7</sub>FeO<sub>3</sub> and spin reorientation transition in Sm<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> orthoferrite [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 426: 721-724.
- [22] Shen H, Xian Q, Xie T, *et al.* Modulation of magnetic transitions in SmFeO<sub>3</sub> single crystal by Pr<sup>3+</sup> substitution [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 466: 81-86.
- [23] Wu A H, Zhao X Y, Man P W, *et al.* Growth, and magnetic study of Sm<sub>0.4</sub>Er<sub>0.6</sub>FeO<sub>3</sub> single crystal grown by optical floating zone technique [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 486: 169-172.
- [24] Liu X M, Xie T, Guo J J, *et al.* Terahertz magnon and crystal-field transition manipulated by R<sup>3+</sup>-Fe<sup>3+</sup> interaction in Sm<sub>0.5</sub>Pr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(2): 022401.
- [25] Zhao X Y, Zhang K L, Liu X M, *et al.* Spin reorientation transition in Sm<sub>0.5</sub>Tb<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub> orthoferrite single crystal [J]. *AIP Advances*, 2016, 6(1): 015201.
- [26] Zhao X Y, Zhang K L, Xu K, *et al.* Crystal growth and spin reorientation transition in Sm<sub>0.4</sub>Er<sub>0.6</sub>FeO<sub>3</sub> orthoferrite [J]. *Solid State Communications*, 2016, 231/232: 43-47.
- [27] Ren Z, Cheng L, Sergei Guretskii, *et al.* Terahertz spectroscopy study of doping and magnetic field induced effects on spin reorientation in Ho<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> single crystals [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(20): 125-133.  
任壮, 成龙, 谢尔盖·固瑞特斯基, 等. Ho<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> 单晶自旋重取向的掺杂效应与磁控效应的太赫兹光谱 [J]. 物理学报, 2020, 69(20): 125-133.
- [28] Kampfrath T, Sell A, Klatt G, *et al.* Coherent terahertz control of antiferromagnetic spin waves [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(1): 31-34.
- [29] Kono J. Coherent terahertz control [J]. *Nature Photonics*, 2011, 5(1): 5-6.
- [30] Jin Z M, Ruan S Y, Li J G, *et al.* Research progress of coherent control of terahertz spin waves and strong coupling in rare-earth orthoferrites [J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(16): 167501.  
金钻明, 阮舜逸, 李炬赓, 等. 稀土正铁氧体中 THz 自旋波的相干调控与强耦合研究进展 [J]. 物理学报, 2019, 68(16): 167501.
- [31] Baierl S, Hohenleutner M, Kampfrath T, *et al.* Nonlinear spin control by terahertz-driven anisotropy fields [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(11): 715-718.
- [32] Schlauderer S, Lange C, Baierl S, *et al.* Temporal and spectral fingerprints of ultrafast all-coherent spin switching [J]. *Nature*, 2019, 569(7756): 383-387.
- [33] Khusyainov D, Ovcharenko S, Buryakov A, *et al.* Composite multiferroic terahertz emitter: Polarization control via an electric field [J]. *Physical Review Applied*, 2022, 17(4): 044025.
- [34] Baydin A, Makihara T, Peraca N M, *et al.* Time-domain terahertz spectroscopy in high magnetic fields [J]. *Frontiers of Optoelectronics*, 2021, 14(1): 110-129.