РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И НОВАЯ ФИЗИКА

RARE EARTH METALS AND NEW PHYSICS

А.Трошин¹, к.ф.-м.н., А.Борухович², д.ф.-м.н. / info@eltech.com

A.Troshin¹, Ph.D., A.Borukhovich², D.Sc.

Рассматривая развитие научно-исследовательских работ по физике и химии редкоземельных элементов и их соединений с неметаллами, прослеживается становление новых направлений исследований в физике твердого тела: магнитных полупроводников, слабой сверхпроводимости, сильно коррелированных систем и, наконец, спинтроники. Эти разделы твердотельной науки во-многом определяют современное развитие микроэлектроники и высокотехнологичных промышленных технологий в материаловедении 20-го столетия.

Examining the development of scientific research in physics and chemistry of rare earth elements and their compounds with nonmetals, one can observe the emergence of new research areas in solid-state physics, i.e. magnetic semiconductors, weak superconductivity, strongly correlated systems and, finally, spintronics. These spheres of solid-state physics largely define the contemporary development of microelectronics and high-tech industry in the 21st century's material science.

Редкоземельные металлы (РЗМ) включают 14 элементов периодической таблицы с 57 по 71 номер от лантана (La) до лютеция (Lu), называемых также лантаноидами. По своему электронно-зонному строению они подобны и отличаются только заполняемостью 4f-орбиталей электронами: $4f^1 \rightarrow 4f^{14}$ согласно квантово-механическому принципу Паули. Особенностью структуры и симметрии этих орбиталей является то, что из внутренних электронных состояний атомов они вытесняются s- и p-связывающими электронными орбитами в зону металлообразующих свободных 5d-электронных состояний, формируя характерные для РЗМ 4f-5d – электронный обмен и свойства. В чистом виде РЗМ не нашли достаточно широкого применения, однако их небольшие добавки существенно отражаются на механических, термических и других физических свойствах сплавов с переходными металлами, которые приобретают твердость, износоустойчивость, жаропрочность, делаются тугоплавкими и пр. Сплавы самария с кобальтом, в частности, фазы SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, впервые синтезированные в 70-х годах прошлого века, обладали рекордными магнитоэнергетическими параметрами и до настоящего времени остаются основой промышленного производства постоянных (жестких) магнитов. Только в конце 1990-х годов по этому параметру их обошел сплав

с другим РЗМ – неодимом (Nd-Fe-B), промышленная технология которого до сих пор продолжает совершенствоваться.

В нормальных условиях РЗМ свойственно устойчивое трехвалентное состояние R^{3+} , в котором они используются в качестве добавок для придания цветовых оттенков оптическим материалам, светоизлучающим покрытиям, стеклам. И только достаточно узкому кругу специалистов известна способность некоторых "срединных" представителей ряда РЗМ – самария, европия и гольмия – к двухвалентному состоянию R^{2+} с халькогенами – O, S, Se, Te. Причем, если Sm и Eu способны быть двухвалентными только внутри структуры какого-либо твердого раствора, то Eu образует с этими неметаллами самостоятельную достаточно химически устойчивую двухвалентную фазу, ставшую родоначальницей эпохи "магнитных полупроводников".

Так получилось, что поколение физиков, пришедшее в твердотельную науку в 60-е годы прошлого столетия и воспитанное на приоритетности трех "классических" принципов "НЕ" (1 – не совместимы сверхпроводимость и ферромагнетизм; 2 – ферромагнетизм присущ только металлам и их сплавам; 3 – магнетизм способен наблюдаться только в трехмерных структурах), нашло в себе силы критически пересмотреть сложившиеся установки, опира-

¹ ЗАО "ЭлТех СПб" / Eltech SPb JSC

² Российский государственный профессионально-педагогический университет (РГППУ), Екатеринбург / Russian State Vocational Pedagogical University (RSVPU), Yekaterinburg

ясь на открытые в эти годы эффекты, в основном, имеющие квантовую природу. В первую очередь, это относится к туннельному эффекту Джозефсона (1961 год) – прохождению куперовской пары между двумя сверхпроводниками, разделенными диэлектрическим барьером, открытие которого положило начало бурному развитию работ по слабой сверхпроводимости и практическому созданию устройств квантовой криоэлектроники – сквидов.

Также в 1961 году был открыт ферромагнетизм классического полупроводника на основе РЗМ – монооксида европия (EuO), и начались эра магнитных полупроводников и практическое обоснование гейзенберговского магнетизма. Чуть позже (1967 г.) нобелевским лауреатом Л.Эсаки и др. был осуществлен классический вариант одночастичного туннелирования электронов между двумя нормальными металлами, разделенными прослойкой из магнитного диэлектрика EuS и EuTe. Фактически, это было первым наблюдением спин-поляризованного туннельного тока, протекающего в таком контакте, поскольку названные барьерные прослойки при

Трошин Алексей Валерьевич,
генеральный директор
ЗАО "ЭлТех СПб", к.ф.-м.н.
*Alexey Troshin, CEO at Eltech SPb,
Ph.D.*

Борухович Арнольд Самуилович,
профессор кафедры физико-математических дисциплин РГППУ,
д.ф.-м.н.

*Arnold Borukhovich, Professor of
the Department of physical and
mathematical sciences, RSVPU,
D.Sc.*

Rare earth metals (REM) include 14 elements of the Periodic Table from 57 to 71 – from lanthanum (La) to lutetium (Lu), that are also called lanthanides. They resemble in their electronic band structure and differ only in the electron occupancy of the 4f orbitals: 4f1→4f14 according to Pauli quantum-mechanical principle. The specifics of the structure and symmetry of these orbitals is that they are expelled from the internal electronic states of atoms by s- and p-binding electron orbits into the metal forming free 5d-electron bands, thus resulting in 4f-5d electron exchanges and providing properties typical for REMs. Pure REMs are not widely used, but when they are added in small quantities, they significantly improve mechanical, thermal and other physical properties of alloys with transition metals, which become harder, more wear resistant, heat resistant, refractory, etc. Alloys of samarium and cobalt,

in particular, at the phase of SmCo5 and Sm₂Co₁₇, first synthesized in the 1970s, had the highest magnetic energy parameters, and they still form the basis for industrial production of permanent (hard) magnets. Only in the late 1990s, they were beaten in this parameter by alloys with other REMs – neodymium (Nd-Fe-B), the industrial technology of which is still under development.

Under normal conditions, REMs are characterized by a stable trivalent state of R³⁺, in which they are used as additives to impart color shades to optical materials, light-emitting coatings, panes etc. Only a narrow circle of specialists know the capacity of some of the "middle" types of REMs – earth samarium, europium and holmium – to come to a bivalent condition of R²⁺ with chalcogens – O, S, Se, Te. Moreover, while Sm and Ho are able to be bivalent only within the structure of some solid solution, Eu forms a self-sufficient chemically

stable divalent phase with these non-metals, which became the forerunner of the "magnetic semiconductors" era.

It so happened that a generation of physicists who developed the solid-state physics in the 1960s, and believed in the priority the three "classical" NOT principles (1 – superconductivity and ferromagnetism are not compatible; 2 – ferromagnetism is a characteristic of only metals and their alloys; 3 – magnetism can be observed only in 3D structures), were courageous enough to review their current assumptions, taking into consideration the effects discovered in those years, mostly having a quantum nature. Primarily, it refers to Josephson tunneling effect (1961) – moving of Cooper pair between two superconductors separated by a dielectric barrier, which is a discovery that marked the start of the rapid development of weak superconductivity research and practical

гелиевых температурах обладают спонтанной намагниченностью и служат спиновым фильтром для носителей тока разной спиновой ориентации. Об этом свидетельствовала заметная разность проводимостей при прямом и обратном напряжениях смещения на контактах. Правда, дальнейшее развитие данного направления в физике твердого тела не было столь успешным, как первого, так как в этот период наблюдался подъем исследований в области полупроводниковой микроэлектроники, основанной на Si-технологиях. Если транзисторные устройства на кремнии работали в нормальных условиях при комнатной температуре, то все на то время созданные магнитные полупроводники были либо криогенными материалами, либо их температуры Кюри, в лучшем случае, соответствовали области температур жидкого азота. Поэтому они представляли, в основном, теоретический интерес как модельные объекты для исследований.

Ввиду отсутствия видимых технических приложений, данное направление твердотельной науки не раз переживало падение интереса со стороны практиков. Первый случился в начале 1970-х годов, когда попытка группы сотрудников ИФП АН СССР осуществить джозефсоновское туннелирование сквозь ферромагнитный барьер (правда, он был выполнен из Fe толщиной всего 0,05 нм) оказалась безуспешной. Этот результат только подтверждал сложившиеся к тому времени в физической науке представления об антагонистичности

и невозможности сосуществования сверхпроводимости и ферромагнетизма, в том числе, в контактных системах.

Исследования магнитных полупроводников продолжались в основном благодаря теоретическим работам Т.Касуйя и Э.Л.Нагаева, предсказавших возможность образования так называемых примесных магнитных состояний – "ферромагнитных квазимолекул" – в легированных магнитных полупроводниках. Как было экспериментально установлено к началу 1980-х годов коллективами американских и советских (российских) исследователей, появление таких квазимолекул в твердых растворах $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{O}$ (R-La, Gd, Ho, Sm) приводило к повышению их температур Кюри до 120–130 К, что вселяло надежды. Тем не менее, к 1985 году исследования магнитных полупроводников на Западе из-за отсутствия их технических приложений практически прекратились. Та же ситуация сложилась и в Советском Союзе, свидетельством чему был опубликованный в специздании отчет о научной командировке в один из исследовательских центров Франции известного советского физика – профессора из Ленинградского физико-технического института АН СССР. Государственное финансирование работ в этом направлении было приостановлено, но прикладные работы, связанные с возможным применением тонкопленочных магнитных полупроводников в устройствах криоэлектроники, все же продолжались: в США – усилиями группы физиков из МТИ

development of quantum cryoelectronic devices, or squids.

Furthermore, the ferromagnetism of classical REM-based semiconductor, europium monoxide (EuO), was discovered in 1961, when the era of magnetic semiconductors and practical realization of Heisenberg's magnetism started. Slightly later (in 1967), Nobel Laureate L. Esaki et al. carried out the classical single-particle electron tunneling between two normal metals separated by a layer of magnetic dielectric of EuS and EuTe . In fact, it was the first observation of spin-polarized

tunnel current flowing in this type of contact because the mentioned barrier layers have spontaneous magnetization at helium temperatures and serve as a spin filter for the current carriers of different spinning directions. This was evidenced by a marked difference in conductance of forward and reverse voltages of contact displacement. However, further development of this area in solid-state physics was not as successful as the first one because this period witnessed the rise of research in the field of semiconductor electronics based on Si-technology.

Although silicon-based transistor devices worked under normal conditions at a room temperature, either all magnetic semiconductors created by the time were made from cryogenic materials, or their Curie temperature, at best, matched the temperatures of liquid nitrogen. Therefore, they were mainly of theoretical interest as models for research.

Due to the lack of apparent technical uses, this area of the solid-state science experienced falling interest from practitioners. This happened first in the early 1970s, when a group of scientists of the

(Кембридж), в СССР – группой из ИХТТ АН СССР (Екатеринбург). В 1982–83 годы они осуществили джозефсоновское туннелирование куперовской пары сквозь барьерную прослойку, выполненную из EuS и EuO соответственно. В этих работах фактически впервые был осуществлен триплетный механизм "куперовского" спаривания электронов, или, говоря в современных терминах, спиновый токоперенос в туннельных сверхпроводящих структурах. Подобные исследования только в последнее десятилетие получили широкое развитие, как и теоретическое обоснование триплетного механизма "куперовского" (парного) спаривания электронов в сверхпроводящих сплавах и структурах, содержащих ферромагнитно упорядоченные области. В те же годы группы сотрудников санкт-петербургского НИИ "Феррит-Домен" и екатеринбургского ИФМ АН СССР начали контактные исследования ферромагнитных полупроводников с немагнитными полупроводниками, во многом предопределившие появление современного направления полупроводниковой магнитоэлектроники – спиновой электроники (спинтроники), развитие которой бурно продолжается и в наше время.

Наконец, крах третьего постулата "НЕ" мы наблюдаем в возможности осуществления магнитного упорядочения, в том числе и ферромагнетизма, в тонких (нанотолщинных) пленках магнитных материалов или в графе-

нах, являющихся, фактически, двумерными системами. Устройства с использованием многих из них, в частности, мультислойные металлические структуры уже находят широкое применение в технике, а магнитоупорядоченные полупроводники должны способствовать развитию нанoeлектроники, как уже существующей, так и спиновой.

Таким образом, открытие ферромагнетизма в монооксиде европия в 1961 году, обладающего к тому же полупроводниковой проводимостью, изменило представление о возможности проявления ферромагнитных свойств только в металлах. Фактически рухнула стройная теория ферромагнетизма, основанная на зонных представлениях и косвенном обменном взаимодействии через носители заряда.

Практически одновременно с EuO, температура Кюри которого $T_K = 69,4$ К, были синтезированы и изучены магнитные характеристики родственных ему монохалькогенидов двухвалентного европия – EuS, EuSe, EuTe. Ферромагнетиком из них оказался только моносulfид ($T_K = 16,5$ К), EuSe обладает метамгнетизмом, а EuTe является типичным антиферромагнетиком, причем все они по своим электрическим параметрам близки к диэлектрикам. Необычность этого ряда монохалькогенидов заключается в том, что ион европия находится в них в наименьшей для редкоземельных металлов степени окис-

Institute for Physical Problems of the USSR Academy of Sciences failed to carry out Josephson tunneling through a ferromagnetic barrier (despite the fact that it was made of Fe with a thickness of only 0.05 nm). This result only confirmed the assumptions existing then in the physical science relating to antagonistic effects and the impossibility of concurrence between superconductivity and ferromagnetism, inter alia, in contact systems.

The studies of magnetic semiconductors continued mainly thanks to the theoretical research by T.Kasuya and E.Nagaev, who predicted the possibility of formation of the so-called magnetic impurity

states – "ferromagnetic quasimolecules" – in doped magnetic semiconductors. It was experimentally established in the early 1980s by teams of American and Soviet (Russian) researchers that the emergence of such quasimolecules in solid solutions of $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{O}$ (R-La, Gd, Ho, Sm) resulted in an increase of the Curie temperature to 120–130°K, which inspired hopes. However, by 1985, the studies of magnetic semiconductors in the West practically ceased due to the lack of their technical application. The same situation happened in the Soviet Union, which is confirmed by the special report of a scientific mission to one of the French research centers by a

famous Soviet physicist – Professor of the Leningrad Physical-Technical Institute of the USSR Academy of Sciences. The governmental funding of research in this area was suspended, but applied research related to a possible use of thin-film magnetic semiconductors in cryoelectronic devices continued in the United States by a group of physicists from MIT (Cambridge) and in the Soviet Union by a group of scientists from the Institute of Solid State Chemistry of the USSR Academy of Sciences (Yekaterinburg). In 1982–83, they carried out Josephson tunneling of Cooper pairs through a barrier layer made of EuS and EuO, respectively. In fact, these works first

ления R^{2+} , являющейся аномальной и менее химически устойчивой в нормальных условиях, чем присущая им степень окисления R^{3+} . Это обстоятельство, в свою очередь, породило последующий интерес к синтезу и исследованию свойств соединений редкоземельных и переходных элементов в аномальных степенях окисления (валентностях). В настоящее время данное направление известно, как "физика магнитных (в частности, ферромагнитных) полупроводников" и является одним из наиболее актуальных и широко развиваемых в науке о спиновом токопереносе в твердотельных структурах – полупроводниковой спиновой электронике. Данное направление исследований лежит в основе работы устройств зарождающейся квантовой микроэлектроники – квантового компьютера. Структуры, содержащие монооксид европия с его выдающимися физическими параметрами, в частности, рекордной для ферромагнетиков намагниченностью насыщения (магнитным моментом) $M = 2,4$ Тл

при $T = 4,2$ К, и почти 100%-ной спиновой поляризуемостью носителей заряда, способны играть здесь не последнюю роль.

Достаточно хорошо исследованная картина обменных взаимодействий делает монохалькогениды европия типично гейзенберговскими магнетиками и объектами рассмотрения s-d/d-f-обменной модели С.В.Вонсовского. До сих пор они являются наиболее обсуждаемыми модельными объектами в теории магнетизма и служат "пробным камнем" для проверки новых идей в этой области физики конденсированного состояния, а также для совершенствования методов релятивистских квантовых расчетов их электронно-зонных структур. Важно, что группе отечественных исследователей удалось синтезировать на основе данного монооксида композитный сплав, содержащий в своем составе твердый раствор Eu-Fe-O с $T_K = 480$ К и обладающий ферромагнетизмом и полупроводниковыми свойствами при комнатных температурах. По сте-

implemented the triplet mechanism of Cooper electrons pairing, or, in today's terminology, a spin current transportation in superconducting tunnel structures. This type of research was widely developed only in the last decade, as well as the theoretical proof of a triplet mechanism of Cooper pairing of electrons in superconducting alloys and structures containing ferromagnetic ordered fields. In those same years, a group of scientists from Saint-Petersburg Ferrite Domes Scientific Research Institute and Yekaterinburg Institute of Metal Physics of the USSR Academy of Sciences started the contact studies of ferromagnetic semiconductors with non-magnetic semiconductors, which in many respects predetermined the emergence of the modern area in semiconductor magnetoelectronics – spin electronics (spintronics), which is still rapidly developing.

Finally, we are observing the failure of the third "NOT" postulate

in the possibility of magnetic ordering, including ferromagnetism in thin (nano-thick) films of magnetic materials or graphenes, which are in fact 2D systems. Devices using many of them, in particular, multilayer metallic structures are already widely used in the technological art, and magnetically ordered semiconductors are supposed to contribute to the development of both existing and spin nanoelectronics.

Thus, the discovery of ferromagnetism in europium monoxide in 1961, which also has semiconductor conductivity, changed the ideas relating to the possibility of ferromagnetic manifestation in metals. In fact, the whole theory of ferromagnetism collapsed being based on band assumptions and indirect exchange interaction via charge carriers.

Almost concurrently with EuO, the Curie temperature of which is $T_C = 69.4^\circ\text{K}$, the scientists synthesized and researched the magnetic

properties of the related monochalcogenides of divalent europium – EuS, EuSe, EuTe. A ferromagnet in them was only monosulfide ($T_C = 16.5$ K); EuSe was a metamagnet, and EuTe was a typical antiferromagnet. All other electrical parameters were close to dielectrics. The strangeness of this monochalcogenide series is that the europium ion is in the oxidation degree of R^{2+} being the lowest in rare earth metals, which is abnormal and less chemically stable under normal conditions than typical oxidation degree of R^{3+} . This, in turn, aroused a subsequent interest for a synthesis and study of compounds from rare-earth and transitional elements at abnormal oxidation states (valences). Currently, this area is known as "physics of magnetic (in particular, ferromagnetic) semiconductors", and it is one of the most important and widely developed in the science of spin current transport in solid-state structures, or semiconductor spin electronics.

пени спиновой поляризации носителей тока (около 60%) этот композит является рекордсменом среди известных сегодня спинтронных материалов. Его применение в устройствах полупроводниковой спиновой электроники несомненно послужит успешному развитию электроники 21 века, как отрасли физики твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лихарев К.К. Введение в динамику джозефсоновских переходов. – М.: Наука, 1985, 320 с.
2. Mattis B.T., Bozorth R.M., Vleck J. H. van // Phys. Rev.Lett. 7. 160 (1961).
3. Esaki L., Stiles P.J., Molnar S. von // Phys.Rev.Lett. 19. 852 (1967).
4. Заварицкий Н.В., Григорьев В.Н. Письма в ЖЭТФ. 14. 112 (1971).
5. Kasuya T., Yanase A. // Rev. Mod. Phys. 40. 684 (1968).
6. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. – М.: Наука, 1979, 432 с.
7. Tedrov P.M., Tkaczyk J.E., Kumar A. // Phys.Rev. Lett. 56. 1746 (1986).
8. Борухович А.С., Бамбуров В.Г., Фомин В.И., Шабуров В.З. А.С. СССР №200279 от 04.11.83; Борухович А.С., Бамбуров В.Г., Швейкин Г.П. А.С. СССР №214081 от 28.01.85; Ефимова Л.В., Борухович А.С. Магнитные примеси в сверхпроводящем туннельном переходе. Деп. ВИНТИ, №7968-В (1985).
9. Яковлев Ю.М., Меркулов А.И. Магнитные полупроводники для устройств функциональной электроники // Обзоры по электронной технике. – М.: Электроника, 1983. Вып. 9. (Материалы).
10. Осипов В.В., Михайлов В.И., Самохвалов А.А. и др. – ФТТ, 31 (9), 37 (1989).
11. Осипов В.В., Морозова Н.А., Кочев И.В. – ФТТ, 33, 2293 (1991).
12. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971, 1032 с.
13. Бамбуров В.Г., Борухович А.С., Каргин Н.И., Трошин А.В. Моноксид европия для спинтроники. – СПб: Лань, 2015, 96 с.

This area of research forms the basis for the emerging quantum electronic devices – quantum computers. Structures that contain europium monoxide with its outstanding physical properties, in particular, the saturation magnetization, which is the highest among ferromagnets (magnetic moment) $M = 2.4 \text{ T}$ at $T = 4.2^\circ\text{K}$, and nearly 100 % spin polarization of charge carriers, can play here an important role.

The well-studied image of exchange interactions makes

monochalcogenides europium related to typical Heisenberg magnets and research objects of S.Vonsovsky's s-d/d-f exchange model. They are still the most debated models in the theory of magnetism and serve as a "touchstone" to test new ideas in this area of condensed-state physics and to improve the methods for relativistic quantum calculations of their electronic band structures. It is important that the group of Russian researchers were able to synthesize a composite alloy on the

basis of this monoxide, containing the solid solution of Eu-Fe-O in its composition with $T_c = 480^\circ\text{K}$, which has ferromagnetism and semiconducting properties at room temperatures. As for the degree of spin polarization of current carriers (around 60%), this composite is a champion among today's well-known spintronic materials. Its use in semiconductor spin electronic devices will undoubtedly contribute to the successful development of the 21st century's electronics as a branch of solid-state physics. ■