

СПИНОВЫЕ СТЕКЛА

Г. А. ПЕТРАКОВСКИЙ

Красноярский государственный университет

SPIN GLASSES

G. A. PETRAKOVSKII

The introduction into the physics of special magnets, spin glasses, is presented, along with the up-to-date understanding of spin glass. The crucial experimental data regarding the physical properties of spin glasses are described. The theory and computer simulation of spin glasses are outlined.

Даны введение в физику специфических магнетиков – спиновых стекол и современное понятие о спиновом стекле. Приведены наиболее важные экспериментальные данные по исследованию физических свойств стекол. Уделено также внимание теории и численному моделированию спиновых стекол.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Среди многих типов магнитоупорядоченных веществ [1] особое место принадлежит так называемым спиновым стеклам. Термин этот был введен английским физиком Коулсом примерно 25 лет тому назад. Обоснованием этого термина служит тот факт, что ориентация элементарных магнитных моментов атомов спинового стекла в области температур ниже некоторой величины T_f (индекс от англ. freezing – замерзание) не имеет никакой пространственной периодичности. Она меняется в пространстве случайным образом подобно тому, как случайно расположены атомы в обычном стекле. В отличие от парамагнетиков, где элементарные магнитные моменты флуктуируют во времени, спиновые стекла характеризуются наличием “замороженных” магнитных моментов. Это означает, что атомные магнитные моменты имеют ненулевые средние (по времени) векторные величины. Последнее подтверждают исследования эффекта Мёссбауэра, которые показывают наличие эффективных магнитных полей, действующих на магнитные атомы. Другими словами, картину стационарного распределения атомных магнитных моментов в спиновом стекле можно представить как мгновенную фотографию магнитных моментов парамагнетика. Многочисленные исследования, проведенные к настоящему времени, свидетельствуют, что универсальной причиной возникновения состояния спинового стекла является сочетание атомного беспорядка и конкуренции обменных взаимодействий. Следовательно, изучение состояния спинового стекла – часть общей проблемы изучения атомно-неупорядоченных магнетиков, то есть веществ, в которых атомный беспорядок есть следствие случайного распределения атомов различного сорта (химический беспорядок) или неупорядоченного расположения в пространстве атомов одного сорта (стеклообразное или аморфное состояние).

Физика атомно-неупорядоченных систем развивается в последние два десятилетия очень бурно, что связано с самой логикой развития фундаментальных и прикладных исследований в физике твердого тела. Действительно, современная физика твердого тела – это преимущественно физика кристаллов. Наличие

правильной кристаллической решетки позволило создать изящный математический аппарат теории. Естественно стремление к построению физики более сложных систем типа аморфных тел и полимеров. Из общих соображений мы вправе ожидать, что отсутствие атомного порядка может привести к важным и нетривиальным последствиям. Перспективы технических применений связаны с возможностью создания качественно новых веществ, что ярко иллюстрируется, например, созданием уникальных по магнитным характеристикам аморфных магнетиков [2].

Накопленный к настоящему времени богатый экспериментальный материал показывает, что спиновое стекло — новое магнитное состояние вещества с особыми свойствами. Во многом это обусловлено невыполнением в этой уникальной системе принципа эргодичности, лежащего в основе статистической механики. Невыполнение указанного принципа означает несоответствие результатов усреднения физических параметров системы по времени и ансамблю.

АТОМНЫЙ ПОРЯДОК И БЕСПОРЯДОК

Идеальная степень пространственного порядка наблюдается в совершенном кристалле. Он представляет совокупность очень большого числа идентичных атомов или молекул, упакованных регулярным образом в объеме кристалла. Математическая суть дела сводится к инвариантности системы относительно операции переноса или трансляции в решетке кристалла: физические свойства в некоторой точке пространства \mathbf{r} точно воспроизводятся в любой другой точке, координаты которой удовлетворяют условию

$$\mathbf{r} + \mathbf{l} = \mathbf{r} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3.$$

Здесь $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — три некопланарных вектора, характеризующих кристалл, а l_1, l_2, l_3 — целые числа. Наличие беспорядка всегда нарушает трансляционную инвариантность. Простейший тип беспорядка реализуется в твердом растворе замещения. В идеальном кристалле можно заменить атом элемента А на атом другого элемента В без существенного искажения кристаллической решетки. Если при этом узлы, в которых происходит замещение атомов А атомами В, сами по себе не образуют регулярной решетки, то мы имеем пример беспорядка замещения. В противоположном случае возникает так называемая сверхрешетка.

Другим типом неупорядоченной системы являются вещества, в которых расположение атомов не соответствует упорядоченной решетке. Таковы, например, аморфные вещества и жидкости.

Важным следствием атомного беспорядка неупорядоченных систем является наличие случайно изменяющихся парных взаимодействий атомов. Например,

обменные взаимодействия, определяющие взаимную ориентацию магнитных моментов взаимодействующих атомов [1], будут случайно изменяться от одной пары атомов к другой паре как в результате химического беспорядка, так и в результате флуктуации расстояния между атомами и их геометрической конфигурации. Задача нахождения магнитной структуры такой неупорядоченной системы становится чрезвычайно сложной.

КОНКУРЕНЦИЯ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ФРУСТРАЦИЯ

Мы ограничимся рассмотрением лишь таких магнитных систем, в которых основным типом взаимодействия является обменное. Как известно (см., например, [1]), обменное взаимодействие имеет электростатическое происхождение. Квантово-механическое рассмотрение многоэлектронной системы показывает, что ее энергия существенно зависит от спинового (магнитного) состояния. Из-за определенной симметрии по отношению к перестановке электронов, которой должна обладать электронная система (принцип Паули), возникает эффективное взаимодействие, зависящее от взаимной ориентации их собственных магнитных моментов. Это и есть обменное взаимодействие. В зависимости от электронной структуры взаимодействующих атомов (ионов) обменное взаимодействие может быть ферромагнитным или антиферромагнитным. В первом случае оно приводит к параллельному выстраиванию элементарных магнитных моментов атомов. Во втором случае энергетически более выгодно антипараллельное выстраивание моментов. Обменное взаимодействие может происходить и непосредственно между парой магнитных атомов (прямое обменное взаимодействие), и через посредство промежуточных атомов или электронов проводимости (косвенное обменное взаимодействие). Это приводит к тому, что величина и вид обменного взаимодействия могут сильно зависеть от расстояния между взаимодействующими атомами, вида промежуточного иона и геометрии взаимного расположения атомов.

Энергия обменного взаимодействия системы магнитных атомов в общем случае может быть записана в виде

$$H = - \sum J_{ij} \mathbf{M}_i \mathbf{M}_j,$$

где суммирование ведется по индексам i и j , i и j — номера взаимодействующих магнитных атомов, $\mathbf{M}_i, \mathbf{M}_j$ — их магнитные моменты, обусловленные, как правило, наличием у атома отличного от нуля спина. В такой записи ферромагнитному взаимодействию атомов i и j соответствует $J_{ij} > 0$, антиферромагнитному — $J_{ij} < 0$.

В простейшем случае так называемого изинговского обменного взаимодействия каждый из взаимодействующих магнитных моментов может принимать лишь две возможные ориентации: вверх или вниз. В этом случае энергия магнитной системы записывается в виде

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} M_i^z M_j^z.$$

Обычно считается, что параметр обменного взаимодействия J_{ij} отличен от нуля только для ближайших магнитных атомов. Минимальному значению энергии H соответствует определенная конфигурация магнитных моментов магнетика, так называемое основное состояние. Именно оно характеризует устойчивое равновесное состояние вещества. Очевидно, что в простейших случаях только положительных или только отрицательных величин J_{ij} магнитные моменты атомов будут соответственно упорядочиваться ферромагнитно или антиферромагнитно. В более сложных случаях, например в сплавах, величины J_{ij} могут различаться по знаку для разных пар атомов. При этом не всегда геометрия расположения магнитных атомов позволяет ориентировать их магнитные моменты так, чтобы энергия каждой связи $i-j$ была минимальной. Это можно видеть на примере четырех магнитных моментов. При указанных на рис. 1 знаках обменного взаимодействия взаимная ориентация магнитных моментов одной из пар (в данном случае моментов 1 и 2) является невыгодной, как бы мы ни ориентировали моменты.

Связи, соединяющие магнитные моменты, взаимная ориентация которых не соответствует знаку их обменной связи, называются фрустрированными. Наличие фрустрированных связей – важная особенность неупорядоченных магнитных систем. Она приводит к расщеплению основного состояния на очень большое, экспоненциально растущее с увеличением числа маг-

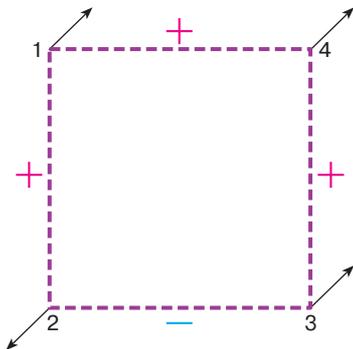


Рис. 1. Фрустрированный квадрат. Знаками + и – показаны соответственно ферромагнитные и антиферромагнитные обменные связи

нитных атомов в системе число низколежащих по энергии состояний.

Более сложный характер магнитного состояния спиновой системы с беспорядочно распределенными обменными взаимодействиями можно иллюстрировать на примере численного моделирования магнитного состояния простой решеточной трехмерной модели Изинга. Выбирая функцию распределения ρ параметра обмена J_{ij} в виде

$$\rho(J_{ij}) = v \cdot \delta(J_{ij} - K) + (1 - v) \cdot \delta(J_{ij} - J),$$

где v – концентрация антиферромагнитных обменных связей K , $(1 - v)$ – концентрация ферромагнитных обменных связей J , $\delta = 1$ для равного нулю аргумента, в остальных случаях $\delta = 0$, показывает, что фазовая диаграмма магнитного состояния в координатах v, λ ($\lambda = K/J$) имеет вид, приведенный на рис. 2.

Имеются три области магнитного состояния: ферромагнитная (ФМ), антиферромагнитная (АФ) и спин-стекольная (СС). Ферромагнитная область характеризуется наличием преимущественного направления элементарных магнитных моментов. В этом случае среднее значение момента на узле отлично от нуля и система обладает ненулевым суммарным магнитным моментом в конечной области температур.

Антиферромагнитная область соответствует возможности разбить всю систему на две подрешетки, в каждой из которых также отлично от нуля среднее значение момента на узле. Однако из-за антипараллельной ориентации магнитных моментов этих подрешеток суммарный магнитный момент всей системы в отличие от ферромагнитного случая равен нулю.

Наконец, спин-стекольная область характеризуется невозможностью выделения правильных подрешеток, то есть в ней имеет место полная стохастичность

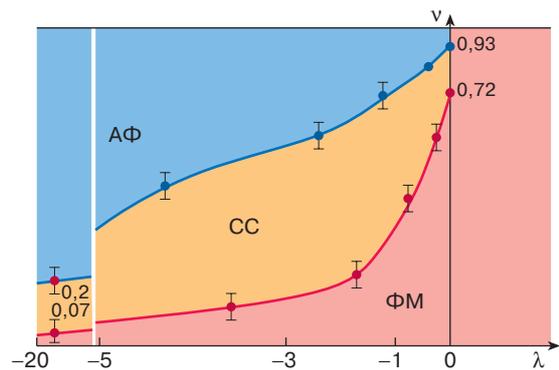


Рис. 2. Фазовая диаграмма магнитного состояния кубического магнетика со стохастически перемешанными обменными связями K и J ($\lambda = K/J$) на плоскости (λ, v) , v – концентрация обменных связей K

пространственной ориентации магнитных моментов атомов. Очевидно, что суммарный магнитный момент магнетика в спин-стекольном состоянии равен нулю. Во всех трех случаях в области температур ниже некоторого критического значения T_c термодинамические средние (средние по времени) значения магнитных моментов атомов в отличие от их средних по ансамблю неравны нулю. Этот факт свидетельствует о неэргодичности системы.

СВОЙСТВА СПИНОВЫХ СТЕКОЛ

Состояние спинового стекла впервые было зафиксировано на сплавах [3]. Типичные спиновые стекла представляют собой разбавленные магнитные сплавы Cu–Mn, Ag–Mn или Au–Fe, в которых магнитные моменты $3d$ -элементов взаимодействуют через дальнедействующее обменное взаимодействие. В металлах такое взаимодействие осуществляется через посредство электронов проводимости. Энергия этого взаимодействия описывается выражением

$$W = V_0(k_F r)^{-3} \cos(2k_F r),$$

где V_0 – некоторая константа вещества, определяемая его электронной структурой, k_F – максимальный импульс электронов проводимости при $T = 0$ К (импульс Ферми), r – расстояние между взаимодействующими атомами магнитной примеси.

Очевидно, энергия W является осциллирующей знакопеременной функцией расстояния r . Это означает, что изменение расстояния между магнитными атомами может привести к изменению знака обменного взаимодействия. Так как магнитные примеси в сплаве распределены хаотично, в системе имеет место случайное распределение величин и знаков обменных взаимодействий, то есть возникают условия для формирования состояния спинового стекла.

Атомный беспорядок и конкуренция обменных взаимодействий могут возникать и в системах без электронов проводимости. Примером такой системы является твердый раствор $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ со структурой пирита. Атомы кобальта занимают узлы гранцентрированной кубической решетки, а пары ионов серы или селена расположены между ионами кобальта. Обменное взаимодействие атомов кобальта через посредство атомов серы оказывается ферромагнитным, в то время как в случае их взаимодействия через посредство атомов селена обмен оказывается антиферромагнитным. Беспорядочное распределение атомов селена и серы в кристаллической решетке и конкуренция обменных взаимодействий приводят к тому, что для составов с $0,12 < x < 0,4$ система находится в состоянии типа спинового стекла. Очевидно, что аморфные магнетики также могут находиться в состоянии спинового стекла из-за

наличия атомного беспорядка и возможной конкуренции обменных взаимодействий [2].

Экспериментальные исследования показали, что все спиновые стекла независимо от их типа характеризуются некоторым специфическим набором свойств [4], отличающих их от других магнетиков.

Магнитная восприимчивость

Отличительной чертой поведения спинового стекла является наличие резкого излома (каспа – от англ. cusp) на температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренной при малых магнитных полях (порядка 1 Э) и низких частотах (порядка сотен герц). На рис. 3 показана такая зависимость для сплава AuFe. Видно, что температура T_f , при которой наблюдается этот излом, возрастает с увеличением в сплаве концентрации железа. Другой важной чертой поведения восприимчивости является ее сильная зависимость от величины магнитного поля, в котором она измеряется. Излом восприимчивости размывается уже в слабых магнитных полях: достаточно приложить поле порядка 100 Э, чтобы излом превратить в размытый максимум. Температура T_f зависит от частоты переменного магнитного поля, в котором восприимчивость измеряется, то есть от времени измерения. Она уменьшается с уменьшением частоты по логарифмическому

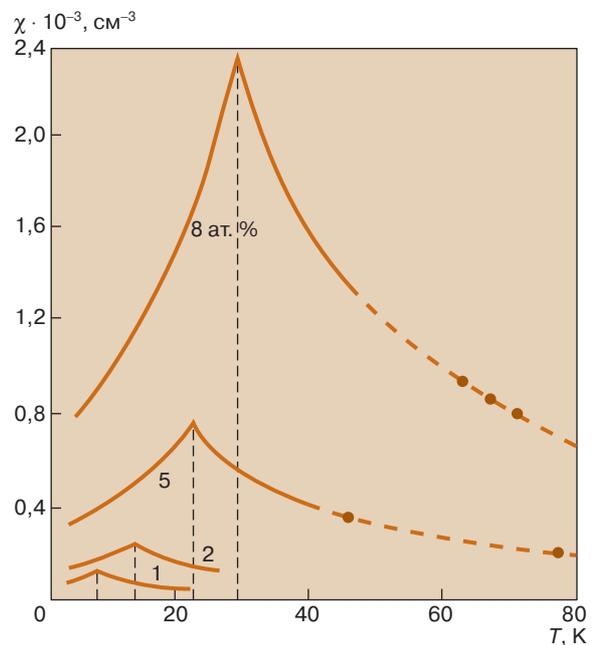


Рис. 3. Низкополевая магнитная восприимчивость $\chi(T)$ сплавов AuFe с концентрацией железа 1, 2, 5 и 8 ат. %

закону вплоть до очень низких частот порядка 0,01 Гц, то есть до макроскопически больших времен порядка минут. И только при еще больших временах наблюдения прекращается изменение T_f . Такое поведение магнитной восприимчивости свидетельствует о медленных процессах установления равновесия в спиновом стекле. Они являются результатом существования там большого числа вырожденных или метастабильных состояний, разделенных энергетическими барьерами. Макроскопически большие времена релаксации возможны при условии, что эти барьеры при достаточно низких температурах практически бесконечно высоки.

Намагниченность

Для спиновых стекол характерно, что магнитный момент, наведенный в спиновом стекле внешним магнитным полем, зависит не только от величины поля, но также от предыстории образца. На рис. 4, а представлена зависимость магнитного момента от температуры в сплаве CuMn в поле 5,9 Э. Величина момента зависит от того, как охлаждался образец. Если сплав с температурой $T_1 > T_f$ охладить до температуры $T_2 < T_f$ и затем приложить магнитное поле, тогда мы придем в точку 3. При нагревании образца происходит движение по кривой 3 → 4 → 5. Если же охлаждать образец в магнитном поле, то магнитный момент движется по кривой 5 → 4 → 6, а при нагревании образца в магнитном поле момент меняется по той же кривой в обратную сторону. Таким образом, при температурах выше T_f процесс намагничивания обратим, ниже — необратим.

Процесс установления магнитного момента при приложении поля к образцу, охлажденному в нулевом поле, или при изменении поля (участок 3–4) состоит из двух этапов. Сначала момент скачком возрастает до некоторого значения M_0 , затем происходит рост со временем t по логарифмическому закону

$$M(T, H, t) = M_0(T, H) + A(T, H) \ln t.$$

Коэффициент A называют коэффициентом магнитного последствия. После выключения поля момент скачком уменьшается на ту же величину, а затем падает медленно по логарифмическому закону. Явление зависимости магнитного момента от времени называют магнитной вязкостью.

Теплоемкость

Принципиально важное значение для понимания свойств спинового стекла имеет вопрос о том, является ли переход при температуре T_f в состояние спинового стекла обычным термодинамическим фазовым переходом, подобным, скажем, фазовому переходу жидкость —

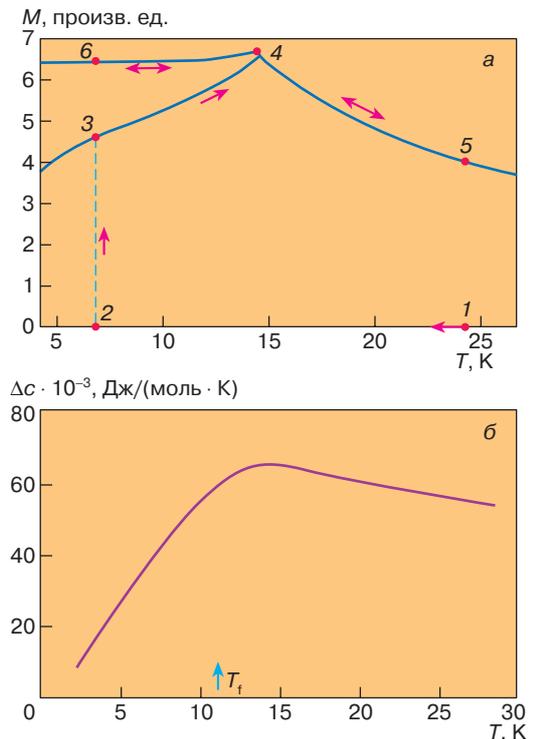


Рис. 4. а – зависимость статической намагниченности M сплава $\text{Cu}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}$ от температуры; б – температурная зависимость магнитной составляющей теплоемкости сплава $\text{Cu}_{0,998}\text{Mn}_{0,012}$. Стрелкой отмечена температура T_f , определенная по излому магнитной восприимчивости

кристалл. Возможно, что состояние спинового стекла — это состояние с резко замедленной спиновой динамикой, то есть состояние типа аморфного вещества, а переход парамагнетик — спиновое стекло подобен переходу жидкости в твердое стеклообразное состояние просто путем увеличения вязкости системы.

Классическим методом изучения этого вопроса является измерение температурной зависимости теплоемкости вещества. Типичный результат измерения магнитной составляющей теплоемкости спинового стекла показан на рис. 4, б. Важнейшие черты этого результата — линейная зависимость магнитной части теплоемкости от температуры в области низких температур и наличие плавного максимума при температуре $T = T_f$. Напомним, что обычным подтверждением термодинамического фазового перехода является не плавный максимум, а резкая особенность теплоемкости. Линейная же зависимость теплоемкости от температуры подтверждает, что основное состояние спинового стекла сильно вырождено.

ТЕОРИЯ

Сочетание конкуренции обменных взаимодействий и стохастичности распределения магнитных атомов делает задачу построения аналитической теории спинового стекла экстремально сложной. Концентрационная зависимость свойств спинового стекла указывает, что оно формируется взаимодействием магнитных атомов. При этом картина распределения магнитных моментов атомов, как это следует из экспериментов по дифракции нейтронов, не обнаруживает дальнего магнитного порядка.

Основы современной теории спиновых стекол [4, 5] были заложены в пионерской работе С. Эдвардса и П. Андерсона [6]. Они рассмотрели решеточную модель обменно связанных магнитных моментов. Различные пары магнитных моментов в этой модели взаимодействуют так, что параметр J_{ij} является случайной функцией. При этом среднее по ансамблю от параметра J_{ij} равно нулю и, следовательно, в магнетике половина пар магнитных моментов случайным образом взаимодействует друг с другом ферромагнитно, а вторая половина – антиферромагнитно. Эдвардс и Андерсон показали, что в такой модели возможен переход магнитной системы в состояние с “замороженными” магнитными моментами. Они предложили характеризовать такое состояние конфигурационным средним квадратом термодинамического среднего магнитного момента на узле. Эту величину принято называть параметром порядка Эдвардса–Андерсона.

Мы ограничимся ниже кратким изложением результатов исследования другой простейшей модели спинового стекла – так называемой изинговской модели Шеррингтона–Киркпатрика [7]. Энергию магнитной системы спинового стекла в этой модели записывают в виде

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j,$$

где i, j – номера магнитных моментов атомов, $\sigma_i = \pm 1$, параметры обменного взаимодействия предполагаются независимыми от расстояния между взаимодействующими атомами, а их величины распределены по гауссовскому закону

$$\rho(J_{ij}) = (2\pi J)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2J^2}\right],$$

причем параметры распределения – дисперсия обмена J и его среднее значение J_0 – зависят от числа магнитных атомов системы N :

$$J_0 = \frac{K_0}{N}, \quad J = \frac{K}{N^{1/2}}.$$

На основе анализа этой модели Д. Шеррингтон и С. Киркпатрик получили фазовую диаграмму (рис. 5) магнитного состояния на плоскости (температура–параметр K_0). В области параметров, обозначенной цифрой III, существует фаза спинового стекла, для которой параметр Эдвардса–Андерсона неравен нулю. Суммарный же магнитный момент системы в этой фазе равен нулю. На прямой, разделяющей парамагнитную фазу I, где параметр Эдвардса–Андерсона равен нулю, и фазу спинового стекла III, восприимчивость и теплоемкость имеют излом.

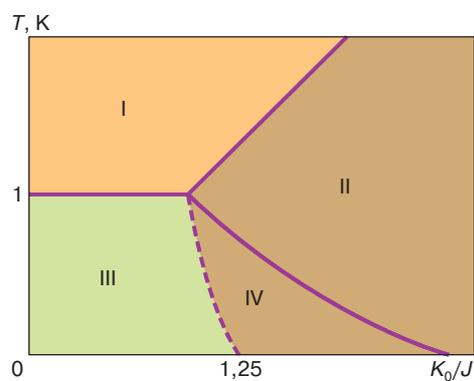


Рис. 5. Фазовая диаграмма магнитного состояния спинового стекла в модели Шеррингтона–Киркпатрика: I – парамагнитная фаза, II, IV – ферромагнитная фаза, III – фаза спинового стекла

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства спинового стекла поняты далеко не полностью. Однако ясно, что спиновые стекла – это системы с вырожденным основным состоянием, причем энергетические барьеры между различными основными состояниями очень сильно растут при понижении температуры, так что система становится практически неэргодичной. Понимание природы магнитного состояния и магнитных свойств спинового стекла важно для развития фундаментальной физики. Кроме того, такое понимание может привести к новым применениям спиновых стекол. Например, имеется аналогия между набором почти вырожденных метастабильных низколежащих состояний охлажденных спиновых стекол и функцией человеческой памяти [8]. Поэтому возможно, что изучение спиновых стекол будет способствовать созданию более совершенных принципов компьютерной памяти [9]. Зависимость магнитного состояния спинового стекла от его магнитной предыстории может

использоваться для создания новых материалов магнитной памяти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмин *Е.В.*, Петраковский *Г.А.*, Завадский *Э.А.* Физика магнитоупорядоченных веществ. Новосибирск: Наука, 1976. 287 с.
2. Петраковский *Г.А.* Аморфные магнетики // Успехи физ. наук. 1981. Т. 134. С. 305–331.
3. Cannella *V.*, Mydosh *J.* Magnetic Ordering in Gold–Iron Alloys // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 4220–4237.
4. Коренблит *И.Я.*, Шендер *Е.Ф.* Спиновые стекла. М.: Знание, 1984. 215 с.
5. Гинзбург *С.Л.* Необратимые явления и неэргодичность спиновых стекол. М.: Наука, 1989. 337 с.
6. Edwards *S.F.*, Anderson *P.W.* Short-Range Ising Model of Spin Glasses // J. Phys. F. 1975. Vol. 5. P. 965–974.
7. Sherrington *D.*, Kirkpatrick *S.* Solvable Model of a Spin-Glass // Phys. Rev. Letters. 1975. Vol. 35. P. 1792–1795.

8. Кинцель *В.* Спиновые стекла как модельные системы для нейронных сетей // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152. С. 123–131.

9. Kruder *M.H.*, Bortz *A.B.* Magnetic Information Technology // Phys. Today. 1984. Vol. 37. P. 20–28.

Рецензент статьи Ю.Г. Рудой

* * *

Герман Антонович Петраковский, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой радиофизики Красноярского государственного университета, зав. лабораторией Института физики СО РАН, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов – физика магнитных явлений, электронная структура магнетиков, радиоспектроскопия. Автор и соавтор более 240 научных работ, в том числе двух монографий.