

自旋玻璃的实验和理论综述

姚 凯 伦
(华中工学院)

材料的磁性可以许多形式(如铁磁性、顺磁性、反铁磁性、逆磁性等)存在。至今,还没有一个统一的理论能解释物质的各种磁性,也不能认为人们对磁性的各种形式都已了解清楚。人们对磁性的认识仍在不断发展之中。

1972年, V. Cannella 和 J. A. Mydosh^[1]首先在 $Au_{1-x}Fe_x$ ($x < 15\%$) 中观察到自旋玻璃现象。自旋玻璃内部自旋的分布与玻璃中原子的分布类似,因而得此名。自旋玻璃的主要特征是:(1)没有自发磁化;(2)磁化率和温度关系曲线在 T_f (冻结温度)处出现拐点;(3)比热和温度关系的曲线只有一个有一定宽度的极大值,没有拐点。

目前研究的具有自旋玻璃性质的材料有几类,研究得比较多的是 $AuFe$, $AuCr$, $CuMn$ 和 $AgMn$ 等过渡金属性的自旋玻璃。这些材料中, Au 和 Cu 等作为主格子, Fe 和 Mn 等具有 3d 电子的离子混乱取代了主格子中一些离子的位置。第二类是含稀土原子的三元化合物如 $(La_{1-x}Gd_x)Al_2$ 和 $(Gd_xCe_{1-x})Ru_2$ 等。这里的磁性杂质具有 4f 电子,它们起的作用和 3d 电子类似,都具有局域自旋。在这类材料中,超导电性可以和自旋玻璃态共存。第三类是稀释磁性半导体如 $Cd_{1-x}Mn_xSe$, $Hg_{1-x}Mn_xTe$ 和 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ 等,在低温下也具有自旋玻璃现象。第四类是绝缘性的自旋玻璃,如 $(Eu_xSr_{1-x})S$ 等。此外,无定形和高度无序的材料如 $Gd_{1-x}Al_x$ 等将是一个令人感兴趣的研究领域。最后,固态氢,作为一种无序合金,也发现有自旋玻璃行为。

一、交流磁化率

Cannella 和 Mydosh^[1] 用高灵敏度的声频

(150Hz) 互感电桥测量了 $AuFe$ 合金的交流磁化率,发现在某一温度 T_f 处,磁化率出现一个类似于拐点的峰值(见图1)。当加外场后,磁化率的拐点变得圆滑些。 T_f 与杂质浓度有关,当杂质浓度 $c < 1at. \%$ 时, T_f 与浓度成正比;当杂质浓度 $> 1at. \%$ 时, T_f 与 $c^{\frac{1}{2}}$ 成正比。当温度低于 T_f 时,杂质自旋冻结于混乱方向上,温度接近绝对零度, χ_M 为有限值 $\chi_M(0)$ 。测量表明,当杂质浓度在 0.1—5at. % 时, $\chi_M(0)$ 和 $\chi_M(T_f)$ 的比值约为 0.6。温度高于 T_f 时,磁化率将遵从居里-外斯定律。根据交流磁化率存在拐点的实验现象,早期的理论认为,这标志着热力学意义上的相变。最近的理论研究认为,自旋玻璃是一种热力学的亚稳态,相应于系统自由能曲面上的一个极值点。这些亚稳态被自由能位垒所隔开,从一个亚稳态进入另一个亚稳态的弛豫时间相当长,所以实验中不容易观察到自旋玻璃的亚稳态特性。从这个意义上

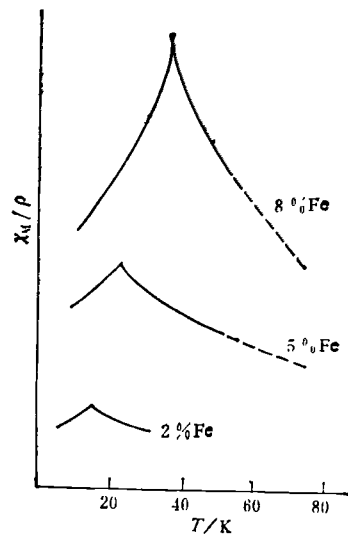


图 1 $AuFe$ 合金的低场磁化率
(图中 ρ 为密度 K 为绝对温度)

说, 进入自旋玻璃态并不是真正热力学相变。

二、自旋玻璃的比热

自旋玻璃的克分子比热曲线与磁化率曲线明显不同, 它不存在拐点, 只有一段圆滑的极大值范围。Martin^[2] 测量了自旋浓度小于 1% 的 CuMn 和 AuFe 自旋玻璃的克分子比热。图 2 给出了 $c_M/T-T/K$ 曲线。由图可见, $c_M/T-T/K$ 曲线在冻结温度 T_f 附近呈膝盖形状。由热力学知, 曲线下面的面积为系统的熵:

$$S_M = \int_0^T \frac{c_M(T')}{T'} dT'. \quad (1)$$

当温度高于 T_f 时, 熵的增加率显著减小。对于 CuMn 合金, Cu 是非磁性离子, Mn 是磁性离子, 系统每克分子的熵为 $R \ln(2s+1)$, 其中 s 为 Mn 离子的自旋。温度由绝对零度升高至 T_f 时, 自旋玻璃的熵大约不到总系统熵的一半。这说明当温度高于 T_f 时, 系统仍然存在短程磁有序。实验还表明, 当杂质浓度增加时, 比热曲线的膝盖部分变得更宽。

最近, Thomson 和 Thompson^[3] 分析了不同自旋玻璃系统的低温比热和磁化, 得出低温下自旋玻璃的激发与温度成 $T^{3/2}$ 的关系, 与低温下电阻与温度的关系类似。

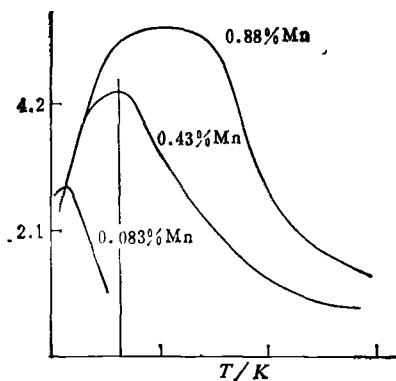


图 2 三种 CuMn 合金的温度 T/K 比热曲线

三、自旋玻璃的不可逆性

如果说, 自旋玻璃磁化率曲线的拐点倾向

于说明发生了热力学相变的话, 那么, 自旋玻璃的剩磁、磁滞及时间效应又从另一侧面说明这不是热力学的稳定态, 具有不可逆特性。

根据外场和冷却条件不同, 自旋玻璃的剩磁可分为两种: 一种为等温剩磁。样品在零场中冷却, 待冷却至温度低于 T_f 后加外场, 再逐步减小外场至零。另一种为热剩磁。样品在外场中冷却至温度低于 T_f , 然后撤去外场, 在零场中测量。等温剩磁记为 IRM, 热剩磁记为 TRM。图 3 为 AuFe 自旋玻璃系统的 IRM 和 TRM。由图可见, IRM 和 TRM 具有相同的饱和磁化, 但饱和磁化所需加的外场不同, 热剩磁饱和磁化需要的外场比等温剩磁饱和磁化所需的外场低。

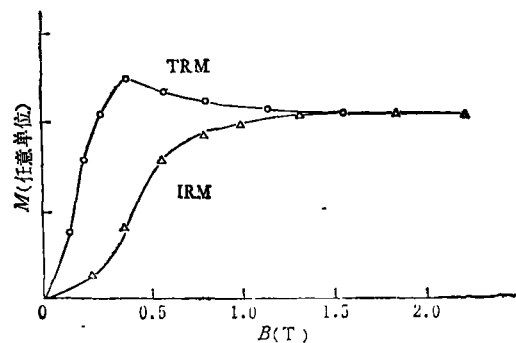


图 3 TRM 和 IRM (AuFe, $T < T_f$)

Tholence 和 Tournier^[4] 指出, 自旋玻璃的总磁化率可分为可逆磁化率和不可逆磁化率。总的磁化率为

$$\chi_{\text{总}} = \chi_{\text{可逆}} + \chi_{\text{不可逆}}. \quad (2)$$

当温度低于 T_f 时, 总磁化率与温度无关。

自旋玻璃的不可逆性还从磁滞回线反映出来。当外场小于 H_c 时, 磁化是可逆的, 没有磁滞回线; 当外场大于 H_c 后, 就有磁滞回线。零场冷却的自旋玻璃的磁滞回线和在外场中冷却的磁滞回线, 由于冷却条件彼此不同, 又有明显差别。

自旋玻璃的剩磁随时间而衰减, 表现出时间效应。对于 IRM 和 TRM, 剩磁随时间的衰减均可表示为

$$M = M_0 - S \ln t,$$

其中 M_0 是初始剩磁, S 是与场、材料和温度有关的常数。实验发现, 当温度为 $0.6T_f$ 时, IRM 和 TRM 的 S 均为极大值。

四、自旋玻璃的电阻

对于 CuMn 和 AuFe 合金, 如果作为杂质的 Mn 离子及 Fe 离子相当少, 那么这些杂质可以看成是孤立的, 彼此没有相互作用。测量样品的电阻, 可以发现有一个极小值, 这就是所谓 Kondo 效应。当杂质浓度增加时, 杂质的自旋不再能被看成是孤立的, 而是有相互作用, 杂质自旋的相互作用往往通过传导电子进行, 这就是所谓 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用, 其形式为 $J(r) = \cos 2K_F r / (K_F r)^3$ 。其中 r 是自旋间的距离, K_F 为费米波矢。显然, 这种相互作用为振荡型, $J(r)$ 与 r^3 成反比, 且可正可负。这是形成自旋玻璃的基本相互作用之一。

由于 RKKY 相互作用抑制了自旋翻转的散射, 也就是抑制了 Kondo 效应, 自旋玻璃的电阻曲线不再存在极小值, 而是出现了一个较为光滑的极大值, 极大值所对应的温度记为 T_M (见图 4)。如果材料的 Kondo 温度为 T_K , RKKY 相互作用的平均值为 Δ_c , Larsen^[5] 发现, 在 $\Delta_c \gg T_K$ 的极限情况下 (即在自旋玻璃区域内), $T_M \sim \Delta_c \ln(\Delta_c / T_K)$, $T_f \sim \Delta_c$, 即 T_M 并不等于 T_f , $T_M > T_f$ 。所以, 测量自旋玻璃的电阻并不能决定它的冻结温度 T_f 。自旋

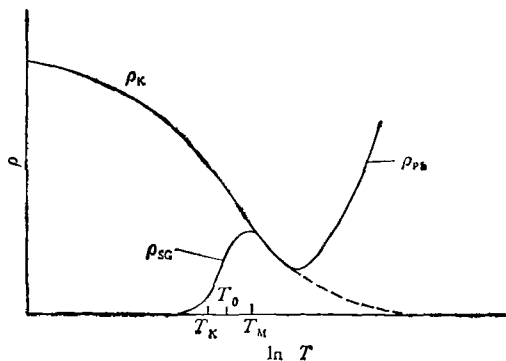


图 4 电阻和温度关系

玻璃的电阻遵从如下规律:

$$\Delta\rho(T, c) = c\Delta\rho_0 + A(c)T^{\frac{3}{2}}, \quad (3)$$

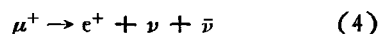
其中系数 $A(c)$ 与杂质浓度有关, $T^{\frac{3}{2}}$ 与自旋玻璃的长波激发相联系。

五、一些微观性质的测量

利用粒子和自旋玻璃的相互作用, 可以测量自旋玻璃的一些微观性质。这方面的实验主要有穆斯堡尔效应、极化 μ 子与自旋玻璃的相互作用和中子散射等。

Violet 等人^[6] 实验上观察到, AuFe 合金由顺磁相进入自旋玻璃相, 它们的穆斯堡尔谱由单峰变为有五个峰。由穆斯堡尔谱所决定的自旋冻结温度 T_f 与由交流磁化率所决定的自旋冻结温度相当接近。Violet 认为这表明存在一个尖锐的相变。对此, 有不同的看法。Murani 的测量^[7] 表明, 虽然对 AuFe 合金, 由穆斯堡尔效应所决定的 T_f 和交流磁化率所决定的 T_f 是一致的, 但对其它自旋玻璃系统如 RhFe 和 CuMn 等, 两者并不一致。由穆斯堡尔谱所得之 T_f 高于由磁化率所得之值, 且由穆斯堡尔效应所得的相变也不是如设想的那么尖锐。

Fiory^[8] 等人将 AuFe 和 CuMn 在外场下降温至 20K, 然后打入 μ 子。在样品内 μ 子衰变为正电子和 ν 介子:



辐射的正电子强度的变化反映了局域磁场的大小。当温度高于 T_f 时, 由于内场涨落的时间尺度远比 μ 子进动时间小, 所以平均来说, μ 子只是绕着外场作整体的进动; 当温度低于 T_f 时, 杂质自旋冻结于混乱的方向上, 由自旋产生的内场不随时间而变化, 于是 μ 子不再作为整体进动, 且各个 μ 子进动情况不一样。所以, 当 $T > T_f$ 时, 正电子的强度分布是稳定的; 当 $T < T_f$ 时, 正电子的强度将随时间衰减。

中子衍射也是研究自旋玻璃的一种重要手段。Murani^[9] 测量了不同波矢 q 值情况下, 小角度中子散射截面与温度的关系。样品为 AuFe, 杂质浓度在 10% 到 13% 之间。实验数

据表明,与波矢有关的磁化率 $\chi(q, T)$ 有几个峰值,峰值位置取决于波矢 q 。对此, Murani 认为,自旋玻璃态存在几个冻结温度,对应应在结构上,自旋玻璃体系可以分为许多不同的自旋集团,各个集团的自旋在不同温度下冻结。但是,进一步的分析又指出,由 $\chi(q, T)$ 的极大值所对应的温度并非与交流磁化率所决定的 T_f 一致。如浓度为 8% 的 CuMn 合金,最低波矢 q 值下的冻结温度为 $(52 \pm 3)\text{K}$,而交流磁化率对应的 T_f 为 $(39 \pm 1)\text{K}$ 。看来,原因在于两种测量中所使用的时间尺度不同。交流磁化率测量中采用的是声频,时间常数为 10^{-2}s ,而中子散射的时间常数为 10^{-11}s 。因此,中子散射测量到的是无相互作用的快中子,一旦自旋形成集团,中子散射便无法检测。另一方面,因为交流磁化率的测量时间相对地说要长得多,因此能对最大的自旋集团作出响应。所以说,交流磁化率的拐点对应于最大自旋集团的冻结,而中子散射反映的是最快自旋的性质。

六、EA 模型、SK 模型和 Parisi 理论

上面几节简要地介绍了关于自旋玻璃的一些主要实验。本节将扼要地介绍在这些实验基础上的理论工作。

自旋玻璃在冻结温度 T_f 以上,磁矩的空间分布是完全混乱的,其热力学平均值 $\langle s_i \rangle_T$ 为零,即 $\langle s_i \rangle_T = 0$,与顺磁态相应。当系统温度降低至冻结温度 T_f 以下时,各个磁矩的取向冻结于空间不同方向上。虽然从自旋玻璃整个系统看,其磁矩在空间的分布仍是混乱的,但每个磁矩的热力学平均值 $\langle s_i \rangle_T$ 不再为零。当然,自旋玻璃的磁矩分布并不存在长程有序,如果对磁矩的热力学平均值作空间平均,那么所得的结果仍为零,即

$$\langle \langle s_i \rangle_T \rangle_{\mathbb{R}} = 0,$$

这里 $\langle \rangle_T$ 表示热力学平均, $\langle \rangle_{\mathbb{R}}$ 表示空间平均。 $\langle \langle s_i \rangle_T \rangle_{\mathbb{R}}$ 便表示对自旋作热力学平均后再对空间作平均。 $\langle \langle s_i \rangle_T^2 \rangle_{\mathbb{R}}$ 表示对自旋作热力学平均后取平方,再对空间求平均。于是,我们

可以按表 1 来定义和区分非晶态磁性材料的顺磁态、铁磁态和自旋玻璃态。

表 1

	$\langle \langle s_i \rangle_T \rangle_{\mathbb{R}}$	$\langle \langle s_i \rangle_T^2 \rangle_{\mathbb{R}}$
顺磁态	0	0
铁磁态	$\neq 0$	$\neq 0$
自旋玻璃态	=0	$\neq 0$

有了自旋玻璃内部磁矩取向的图象后,下一步便是讨论自旋磁矩之间的相互作用。近十年来,物理学家们先后提出了几种自旋玻璃的理论模型,其中比较著名的有 Anderson-Edwards 模型^[10](简称 EA 模型)和 Sherrington-Kirkpatrick 模型(简称 SK 模型)。这两个模型有一个共同的基本假设,就是认为自旋玻璃和铁磁体、反铁磁体不同,自旋和自旋间的相互作用不是固定的常数而是一组随机分布的数值。就是说,第 i 个自旋与第 j 个自旋间的相互作用 J_{ij} 不是固定的参数,而是随 i 和 j 而变化。一般取 J_{ij} 遵从某一分布如高斯分布。

Anderson 和 Edwards 首先提出了一个自旋玻璃的模型。自旋无序地分布在周期性格子上,系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} s_i \cdot s_j, \quad (5)$$

其中求和是对自旋最近邻进行的,相互作用常数满足高斯分布

$$p(J_{ij}) = [(2\pi)^{1/2} J]^{-1} \exp(-J_{ij}^2/2J^2). \quad (6)$$

为了进行计算,他们采用了所谓样品复制法,利用等式

$$\ln x = \lim_{n \rightarrow 0} (x^n - 1)/n. \quad (7)$$

将 x 取为配分函数 z 。对于整数 n , z^n 可以表示为

$$z^n = \prod_{\alpha=1}^n z_{\alpha}, \quad (8)$$

其中 $\alpha = 1, 2, \dots, n$, 代表真实系统的全部的复制品。于是求自由能的平均变为求 z^n 的平均,使计算大为简单。EA 模型的理论计算

表明,比热和磁化率都有拐点,且当 $T \rightarrow 0$ 时,比热和磁化率都趋于有限值.显然,比热出现拐点与实验不符合.但磁化率与温度的关系,尤其对 $T > T_c$,还是与实验符合得较好的,所以EA模型不失为一个有价值的理论模型.

Sherrington-Kirkpatrick 的模型^[11]与EA模型有所不同.SK考虑的是伊辛自旋,只能取+1或-1.自旋间的相互作用是无限长程的,系统的哈密顿量为

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} s_i s_j - H \sum_i s_i, \quad (9)$$

其中自旋 $s_i = \pm 1$, ij 表示所有的自旋对, J_{ij} 也遵从高斯分布, H 是外磁场.因为是伊辛自旋,比较易于计算,采用样品复制法和鞍点积分法,原则上可以精确求解SK模型.计算表明,存在着铁磁相和自旋玻璃相,由铁磁相到自旋玻璃相为二级相变.计算还表明,存在由顺磁相到自旋玻璃相和铁磁相的相变,并且也是二级相变.这三个二级相变线交于一点,得到所谓多临界点.在高温区,SK模型相当正确,但在低温区,尤其在温度接近绝对零度时,由此模型会推导出一些非物理的结果.最突出的是,当温度趋近零度时,SK模型的熵为有限的负值,这显然不符合实际情况,因而是错误的.

最近,Parisi^[12]提出了无穷多序参量的理论.该理论反映了自旋玻璃具有许多亚稳态这一主要特征.根据这一理论,自旋玻璃的序参量是两个亚稳态间磁化矢量重叠的几率之几率分布.听起来,似乎难以令人置信,但目前这一理论已被接受,并且被认为是SK模型的一个最佳近似.此外,人们还希望从其它方法例如动力学方法^[13],也能获得这样的结果.因为篇幅关系,本文不拟详述.

七、自旋玻璃的宏观各向异性

近年来,电子自旋共振、核磁共振和转矩等实验显示了自旋玻璃具有宏观各向异性.这是在研究自旋玻璃系统中出现的新问题.

Levy和Fert^[14]注意到当自旋玻璃中掺入

非磁性杂质如Pt和Au等时,各向异性场将大大增强,并提出宏观各向异性来源于微观的Dzyaloshinsky-Moriya相互作用.由于Pt和Au等非磁性离子具有较强的自旋-轨道耦合,自旋玻璃中的传导电子受到散射,因而产生了宏观各向异性.

对于各向异性的性质,开始有人认为是单轴性的,但这种单轴各向异性并不能解释电子自旋共振等实验.最近Halperin^[15]提出三轴模型,即需用相互正交的三根矢量(\hat{n} , $\hat{\beta}$, \hat{q})来描写自旋玻璃系统的运动.其中 \hat{n} 为剩磁方向, $\hat{\beta}$, \hat{q} 为与 \hat{n} 正交并互相垂直的矢量,其选择有一定的任意性.转矩实验证实了小角度范围三轴模型的正确性.不久前,我们对具有弱DM相互作用和强DM相互作用的自旋玻璃系统,分别用计算机计算了宏观各向异性.发现在弱DM作用下系统具有单方向各向异性,各向异性常数与轴无关,与所含杂质成正比,即使对大角度的自旋体系的旋转也是如此.但在较强DM相互作用下,由于存在自旋集团内自旋取向的调整,整个体系不再作均匀一致的转动,因而出现对单方向各向异性的偏离,可用一单轴各向异性项来描写.这一结果与转矩实验一致.

可以相信,对自旋玻璃研究的不断深入,将对非晶态磁性材料的基础研究和应用研究起极大的推动作用.

参 考 文 献

- [1] V. Cannella and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B*, **6**(1972), 4220.
- [2] D. L. Martin, *Phys. Rev. B*, **21** (1980), 1902.
- [3] J. O. Thomson and J. R. Thompson, *J. Phys. F*, **11** (1981), 247.
- [4] J. L. Tholence and R. Tournier, *Physica B*, **86-88** (1977), 873.
- [5] U. Larson, *Phys. Rev B*, **14** (1976), 4356.
- [6] C. E. Violet and R. J. Borg, *Phys. Rev.*, **162** (1967), 608.
- [7] A. P. J. Murani, *Physique C*, **6** (1978), 1517.
- [8] A. T. Fiory, *Amer. Inst. Phys. Conf. Proc.*, **29** (1976), 229.
- [9] A. P. J. Murani, *J. Appl. Phys.*, **49** (1978), (下转第106页)