

Instytut Fizyki  
Polskiej Akademii Nauk  
w Warszawie

Henryk SZYMCZAK

Szkła spinowe\*

Спиновые стекла

Spin Glasses.

Problemy fizyki szkieł spinowych, a ogólniej – fizyki układów nieuporządkowanych, należą obecnie do centralnych w fizyce ciała stałego [1]. Zainteresowanie układami nieuporządkowanymi, jak się wydaje, jest uwarunkowane dwoma zasadniczymi przyczynami:

1. Gwałtownym rozwojem elektroniki. Rozwój ten stymuluje poszukiwania nowych materiałów o coraz bardziej wyrafinowanych właściwościach. Z tego punktu widzenia szczególnie interesujące są różnego rodzaju materiały amorficzne (półprzewodnikowe, magnetyczne) istniejące dla składów stechiometrycznych nie mających często swoich odpowiedników w układach krystalicznych. Niektóre magnetyczne stopy amorficzne znalazły już zastosowanie w elektronice (np. szkła metaliczne, tzn. stopy metali grupy żelaza – metaloid lub cienkie warstwy amorficzne – ziemia rzadka, metal grupy żelaza).

2. Wewnętrzna logiką rozwoju fizyki. Patrząc na rozwój fizyki widzimy, że początkowo uwaga badaczy koncentrowała się na idealnych gazach, następnie na idealnych kryształach, a wreszcie, po wyczerpaniu obiektów idealnych, skoncentrowała się na układach nieuporządkowanych.

Po to, by dokładniej wyjaśnić pojęcie „szkła spinowe”, wyjdziemy z analogii, jaka istnieje między uporządkowaniem magnetycznym a uporządkowaniem atomowym. Trzem zasadniczym stanom skupienia: gazy, cieczy, ciała stałe, odpowiadają w układach spinowych odpowiednio: rozcieńczony paramagnetyki, skoncentrowane paramagnetyki i ferromagnetyki. Traktując fazę amorficzną jako zamrożoną ciecz dochodzimy do określenia „szkła spinowego” jako zamrożonego układu paramagnetycznego (z tym, że może to być zarówno zamrożony rozcieńczony paramagnetyk, jak i paramagnetyk skoncentro-

\* Opracowanie referatu wygłoszonego na XXVII Zjeździe Fizyków Polskich w Lublinie w 1981 r.

wany). Można więc uważać szkła spinowe (zwane również szklami magnetycznymi) za materiał modelowy, służący do zrozumienia zjawisk fizycznych zachodzących w układach nieuporządkowanych. Modelowość ta wynika m. in. z faktu, iż układy magnetyczne, a więc i szkła spinowe, są lepiej określone (z punktu widzenia teoretycznego) i mogą być badane przy użyciu większej liczby technik eksperymentalnych niż układy atomowe.

Problematyce szkieł spinowych poświęcono wiele artykułów przeglądowych [2–10], dlatego ograniczymy się tu jedynie do elementarnego zaprezentowania głównych problemów i pojęć powstałych w tej nowej dziedzinie fizyki.

Wyrażenie „szkła spinowe” (lub „szkła magnetyczne”) wprowadzili do literatury niezależnie B. A. Coles i P. W. Anderson (szczegóły w [8]) dla opisanie dziwnych właściwości magnetycznych stopów rozcieńczonych AuCo (tzn. stopu zawierającego niewielkie ilości kobaltu rozcieńczonego w złocie). Obecnie wyrażenie „szkła spinowe” obejmuje znacznie szerszą niż początkowo przypuszczano grupę materiałów. Rozcieńczone stopy magnetyczne należą do tzw. „klasycznych” szkieł spinowych.

Przez wyrażenie „szkła spinowe” rozumiemy stopy rozcieńczone, w których momenty magnetyczne są zamrożone w sposób przypadkowy poniżej wyraźnie określonej temperatury zamrażania spinów  $T_f$ . W układach tych nie występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu, a jedynie „przejście” do stanu zamrożenia spinów. Matematycznie definicja ta może być zapisana następująco:

$$\begin{aligned} \overline{\langle S_i \rangle} &= 0 & \text{dla } T > T_f \\ \overline{|\langle S_i \rangle|} &\neq 0 & \text{dla } T < T_f \quad (\text{ale } \overline{\langle S_i \rangle} = 0 \text{ dla dowolnych temperatur}) \\ \overline{\langle S_i \rangle \langle S_j \rangle} &\rightarrow 0 & \text{gdy } |\overline{R_i} - \overline{R_j}| \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (1)$$

W (1) nawias (...) oznacza średnią termodynamiczną, zaś  $\overline{\dots}$  oznacza uśrednienie konfiguracyjne.

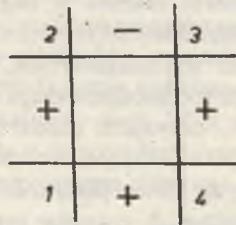
O ile pierwsze równanie w (1) nie wymaga żadnych komentarzy (jest to zwykłe określenie stanu paramagnetycznego), o tyle następne równania muszą być skomentowane, gdyż różnią się istotnie od tego, z czym spotykamy się w tradycyjnych układach magnetycznych. Równanie drugie mówi o przypadkowym, ale statycznym, zamrażaniu spinów, a następne równanie demonstruje brak uporządkowania dalekiego zasięgu, chociaż nie wyklucza istnienia bliskiego porządku. Definicja ta opracowana dla „klasycznych” szkieł spinowych, może być często stosowana również do innych układów. Należy tu jednak zachować ostrożność. Istnieją np. szkła spinowe, które dla  $T > T_f$  nie są paramagnetykami, a ferromagnetykami lub antyferromagnetykami. Należy oczekiwać, że przejście do badania nowych obiektów fizycznych, jakimi są układy nieuporządkowane, wymagać będzie opracowania nowego aparatu teoretycznego. Wiadomo, że sukcesy fizyki ciała stałego, a właściwie fizyki kryształów, związane były z pełnym wykorzystaniem symetrii układu, opisywanej metodami teorii grup. Szczególną rolę odegrało tu słynne twierdzenie Blocha. Dla tradycyjnych metod fizyki ciała stałego brak periodyczności sieci jest prawdziwą katastrofą. Nic więc dziwnego, że eksperymenty z układami nieuporządkowanymi stymulowały poszukiwania nowych narzędzi teoretycznych, służących do badania układów pozbawionych symetrii translacyjnej. Opiszemy tu krótko dwa nowe pojęcia: perkolacji i frustracji, używane przy analizie tego typu obiektów.

Wyrażenie „procesy perkolacyjne” wprowadził do fizyki Hammersley [14]. Przez teorię perkolacji (popularne wprowadzenie do teorii perkolacji i jej zastosowań przedstawiono w pracach [15, 16]) rozumie się najczęściej teorię opisującą zjawiska typu propagacji cieczy w porowatym ośrodku. Oczywiście, przeciekanie cieczy przez ośrodek porowaty (lub przez filtr) podane zostało tu jedynie jako przykład. Równie dobrze możemy mówić o rozprzestrzenianiu się informacji wśród ludzi (teoria „plotki”), wędrówce w labiryncie, uporządkowaniu spinowym w układach rozcieńczonych magnetycznie, przewodnictwie domieszkowym w półprzewodnikach itp. Rozważając sieć regularnych kanałów oznaczmy przez  $q$  – prawdopodobieństwo zablokowania (dla przepływu cieczy) węzła sieci. Podstawowym problemem teorii perkolacji jest obliczenie prawdopodobieństwa  $P(p)$  (gdzie  $p = 1 - q$ ) tego, że ciecz rozchodząca się z określonego źródła dotrze do wszystkich węzłów. Oczywiście, funkcja  $P(p)$  ma charakter progowy. Prawdopodobieństwo  $p = p_c$ , przy którym funkcja  $P(p)$  staje się większa od zera, nazywamy prawdopodobieństwem krytycznym (lub progiem perkolacji).

Pojęcie frustracji wprowadził do teorii szkieł spinowych Toulouse [17]. Pojęcie to można najprościej wyjaśnić na przykładzie 2-wymiarowej sieci kwadratowej, w czterech węzłach której znajdują się cztery isingowskie spiny (1, 2, 3, 4) sprzężone oddziaływaniem wymiennym między najbliższymi sąsiadami (ryc. 1). Łatwo zauważyć, że nie istnieje zadowolający sposób ustawienia spinów w węzłach sieci tak, aby między każdą parą najbliższych sąsiadów spełnione zostały warunki narzucone charakterem oddziaływań wymiennych. Element frustracji wprowadza tu antyferromagnetyczne oddziaływanie wymienne między jonami 2 i 3. Efekt frustracji mierzony jest funkcją frustracji określoną na zadanym konturze  $c$ :

$$\Phi = \prod_{(c)} \text{sign}(J_{ij}) \quad (2)$$

gdzie  $\text{sign}(J_{ij}) = +1$  dla oddziaływań ferromagnetycznych oraz  $\text{sign}(J_{ij}) = -1$  dla oddziaływań antyferromagnetycznych. Efekty frustracji występują, gdy  $\Phi = -1$ .



Ryc. 1. Wyjaśnienie pojęcia frustracji za pomocą 2-wymiarowej sieci kwadratowej; znak + opisuje oddziaływania ferromagnetyczne, znak – antyferromagnetyczne



Rozpatrzone efekty perkolacji i frustracji przejawiają swoje istnienie zwłaszcza w „nieklasycznych” szklach spinowych. Znamy już ponad 500 różnych układów, które posiadają cechy charakterystyczne dla szkieł spinowych [8], chociaż często różnią się znacznie od klasycznych szkieł spinowych. W dalszej części artykułu podamy przykłady różnego rodzaju szkieł spinowych.

1. Klasyczne szkła spinowe typu CuMn, AuFe, AuCo, PdFe itd. Dla wystąpienia efektów charakterystycznych dla szkieł spinowych powinny być spełnione dwa podstawowe warunki: a) niska temperatura Kondo (poniżej 1 K), tak aby uniknąć zjawisk charakterystycznych dla efektów Kondo, b) dobra rozpuszczalność domieszki magnetycznej w matrycy niemagnetycznej (do 10% at) umożliwiająca homogenizację stopu, a więc zmniejszająca prawdopodobieństwo klasteryzacji lub wytrącania się nowej fazy.

2. Amorfizowane stopy i związki międzymetaliczne. Amorfizację przeprowadza się najczęściej metodą rozpylania katodowego. Jako przykład można podać  $GdAl_2$ , będący w postaci krystalicznej ferromagnetykiem z temperaturą Curie  $T_c = 170$  K, natomiast w postaci amorficznej – szkłem spinowym, którego temperatura zamarzania spinów  $T_f = 16$  K [11]. Podobnie dla  $YFe_2$   $T_c = 540$  K, a  $T_f = 58$  K [12]. Do tej grupy materiałów zaliczyć również należy szkła metaliczne, które dla pewnych składów mogą wykazywać właściwości charakterystyczne dla szkieł spinowych [13].

3. Układy, w których stan szkła spinowego wynika z efektów frustracji. W ten sposób tłumaczy się właśnie istnienie fazy szkła spinowego w mieszanych kryształach  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  dla  $0,25 \leq x \leq 0,35$  [18],  $Hg_{1-x}Mn_xSe$  dla  $0,17 \leq x \leq 0,35$  [19] i  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  dla  $0,17 \leq x \leq 0,6$  [20]. W  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  dla koncentracji  $0,6 < x < 0,7$  występuje uporządkowanie antyferromagnetyczne. We wszystkich omawianych związkach oddziaływania wymienne o charakterze antyferromagnetycznym występują jedynie pomiędzy najbliższymi sąsiadami, co prowadzi bezpośrednio do efektów frustracyjnych. Ciekawe, że próg perkolacji dla wszystkich rozpatrywanych struktur wynosi  $x_c = 0,17$ . Oznacza to, że w tym przypadku warunkiem istnienia fazy szkła spinowego jest powstanie nieskończonych (lub bardzo dużych) klastrów. Powstawanie fazy szkła spinowego w wyniku działania efektów frustracyjnych zaobserwowano w szklach  $CoO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  [21]. Wszystkie omawiane dotychczas w tym punkcie materiały są izolatorami. Efekty frustracyjne można jednak obserwować również w stopach. Z tego punktu widzenia szczególnie interesujący jest stop PdMn. Dla koncentracji atomów manganu  $c < 3\%$  w stopie tym przeważają oddziaływania ferromagnetyczne, prowadzące do powstawania gigantycznego momentu magnetycznego zlokalizowanego na atomach manganu (7,8 magnetonów Bohra na 1 atom manganu; oczywiście chodzi tu o moment magnetyczny domieszki + moment indukowany w najbliższym otoczeniu domieszki). Podwyższenie koncentracji atomów manganu powyżej 5% zwiększa znacznie prawdopodobieństwo wystąpienia par atomów Mn jako najbliższych sąsiadów związanych oddziaływaniem wymiennym typu antyferromagnetycznego. Istnienie jednocześnie oddziaływań ferromagnetycznych (dalekiego zasięgu) i antyferromagnetycznych (bliskiego zasięgu) prowadzi do efektów frustracyjnych, a w rezultacie do powstawania fazy szkła spinowego. Najciekawsze efekty występują dla koncentracji atomów Mn  $3\% < c < 5\%$ . Obserwuje się wtedy współistnienie fazy szkła spinowego i fazy ferromagnetycznej. Przy obniżaniu tempe-

ratury przechodzimy od fazy paramagnetycznej do fazy ferromagnetycznej, a następnie do fazy szkła spinowego [22].

4. Układy, w których występuje „współzawodnictwo” oddziaływań typu ferromagnetycznego i antyferromagnetycznego. Typowym przedstawicielem tej grupy materiałów jest izolator  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  ([22, 24]; patrz również artykuł przeglądowy [25]). W stanie nierozcieńczonym ( $\text{EuS}$ ) związek ten jest ferromagnetykiem z temperaturą Curie  $T_c = 16,6$  K i pozostaje ferromagnetykiem w zakresie koncentracji  $0,51 < x \leq 1$ . Oddziaływania wymienne z najbliższymi sąsiadami mają charakter ferromagnetyczny (całka wymiany  $J_{NN} = +0,224$  K), a z następnymi sąsiadami – antyferromagnetyczny ( $J_{NNN} = -0,110$  K). Porównywalna amplituda całek wymiany  $J_{NN}$  i  $J_{NNN}$  prowadzi do efektów frustracyjnych i do powstania w zakresie  $0,13 < x < 0,51$  fazy szkła spinowego. Obszar  $0,51 < x < 0,65$  jest obszarem współistnienia fazy szkła spinowego i fazy ferromagnetycznej, co widać wyraźnie z pomiarów dyfrakcji neutronów i podatności magnetycznej w słabych polach. Próg perkolacji dla rozpatrywanej struktury wynosi  $x_c = 0,13$ , pokrywa się więc z dolną granicą istnienia „frustracyjnych” szkieł spinowych. Zwrot „frustracyjne” szkła spinowe został użyty świadomie. Badania przeprowadzone dla koncentracji  $x < 0,13$  w zakresie temperatur od 7 mK do 4 K wykazały istnienie efektów charakterystycznych dla fazy szkła spinowego [26] związanych z istnieniem niewielkich grup atomów. Grupy te (superparamagnetyczne klastry), których struktura zdefiniowana jest silnymi oddziaływaniami wymiennymi, zaś dynamika – słabymi oddziaływaniami dipolowymi, oddziałują między sobą na drodze długozasięgowych oddziaływań dipol – dipol. W ten sposób są one przykładem dipolowych szkieł spinowych z temperaturą zamarzania spinów  $T_f \approx 10$  mK.

5. Egzotyczne układy, takie jak np. rozcieńczone niemagnetyczne układy opisywane za pomocą formalizmu pseudospinu (ferroelektryki [27], półprzewodniki, np.  $\text{CdS}$  domieszkowany  $\text{In}$  [28] i inne). Do tej grupy materiałów zaliczyć należy  $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$  w fazie przewodzącej z lokalnym momentem związanym z przypadkowo rozrzuconymi jonami wanadu [29] oraz półprzewodzące brązy wanadowe  $\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , gdzie  $0,33 \leq x \leq 0,38$  [30, 31].

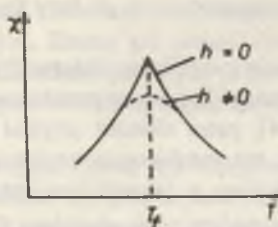
Interesującą grupą związków, szczególnie z punktu widzenia magnetyzmu i nadprzewodnictwa, są fazy Chevrela, np.  $\text{MeMo}_6$  ( $\text{S}$  lub  $\text{Se}$ )<sub>8</sub>, gdzie  $\text{Me}$  – metal lub kombinacja metali, z których jeden może być metalem magnetycznym np.  $\text{Me} = \text{Sn}_{1-x}\text{Eu}_x$ . Pomiar efektu Mössbauera w tej grupie materiałów wskazały na występowanie fazy szkła spinowego poniżej temperatury przejścia w stan nadprzewodzący [32].

Wszystkie przedstawione materiały mają kilka charakterystycznych właściwości, które w istotny sposób odróżniają je od zwykłych materiałów magnetycznych:

1. Brak uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu (potwierdzone badaniami dyfrakcji neutronów).

2. Istnienie uporządkowania bliskiego zasięgu (potwierdzają to pomiary niskokątowego rozpraszania neutronów).

3. Ostry pik podatności magnetycznej  $\chi$  mierzonej w słabych polach magnetycznych ( $h \rightarrow 0$ ). Pik występuje dla  $T = T_f$ . Dla  $T > T_f$  podatność  $\chi(T)$  zmienia się z temperaturą zgodnie z prawem Curie lub Curie-Weissa. Pomiar podatności  $\chi$  przeprowadzone w funkcji rosnącej amplitudy pola zmiennego  $h$  prowadzą do zaokrąglenia maksimum podatności (ryc. 2).



Ryc. 2. Pomiary podatności  $\chi$  przeprowadzone w funkcji rosnącej amplitudy pola zmiennego  $h$

4. Brak osobliwości w cieple właściwym w pobliżu  $T = T_f$ .

5. Pojawianie się osobliwości (lub niepojawianie) w pobliżu temperatury zamarzania spinów przy pomiarach określonej wielkości fizycznej zależy od rodzaju eksperymentu. I tak, osobliwość występuje przy pomiarach podatności, efektu Mössbauera, pozostałości magnetycznej, efektu Halla, precesji  $\mu^*$ . Osobliwość nie występuje lub jest słaba przy następujących pomiarach: ciepło właściwe, tłumienie i prędkość ultradźwięków, EPR, NMR, oporność właściwa.

6. Dla  $T < T_f$  występuje zjawisko histerezy. W pewnych przypadkach pętla histerezy może być asymetryczna.

7. W fazie szkła spinowego występują wyraźnie efekty relaksacyjne o skali czasowej od części sekundy do godzin.

Z przeprowadzonego przeglądu najważniejszych faktów doświadczalnych, charakterystycznych dla szkieł spinowych, wynika kluczowa rola temperatury zamarzania spinów w większości z opisywanych eksperymentów. Głównym problemem dla teorii szkieł spinowych jest zrozumienie, co się dzieje w okolicy temperatury  $T_f$ , a szczególnie, czy występuje tu przejście fazowe w tradycyjnym sensie tego słowa. Pierwszą próbę zrozumienia natury przejścia w pobliżu  $T_f$  podjęli Edwards i Anderson [33]. Wprowadzili oni parametr, który można interpretować jako parametr uporządkowania dla badanego układu. Wychodząc z założenia, że w fazie szkła spinowego nie istnieje uporządkowanie w przestrzeni, wprowadzili oni parametr  $q$ , opisujący daleki porządek w czasie:

$$q = \lim_{t' \rightarrow \infty} \overline{\langle S_i(t=0) S_i(t=t') \rangle} \quad (3)$$

W fazie paramagnetycznej  $q = 0$ , a w temperaturze  $T_f$   $q$  zmienia się skokowo do wartości skończonej. Zauważmy, że w obecności pola magnetycznego  $q$  ma zawsze wartość skończoną – stąd rozmycie przejścia przy  $T = T_f$  i  $h \neq 0$ . Wychodząc z powyższych sformułowań i zakładając istnienie stabilnego stanu podstawowego spinów domieszek, w którym każdy indywidualny spin ma pewien lokalny kierunek (choćby kierunki spinów rozrzucone są przypadkowo), Edwards i Anderson [33] udowodnili, że podatność magnetyczna układu ma ostre maksimum (ale zależność podatności od temperatury jest bardziej asymetryczna niż w eksperymencie). Na podstawie zależności ciepła właściwego od temp., wyni-



kającej z teorii [33], można wnioskować, że przejście fazowe do fazy szklta spinowego ma charakter przejścia fazowego III rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta [34].

Inne podejście do problemu szkieł spinowych zeprezentowali Tholence i Tournier [25]. Autorzy ci zakładają, że podatność magnetyczną układu w fazie szklta spinowego rozdzielić można na dwie części:

$$\chi(T) = \chi_{\text{odw}}(T) + \chi_{\text{nieodw}}(T) \quad (4)$$

Część odwracalna podatności  $\chi_{\text{odw}}(T)$  związana jest z momentami magnetycznymi, które pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego są w stanie wykonywać odwracalne obroty. Część nieodwracalna podatności  $\chi_{\text{nieodw}}(T)$  związana jest z momentami magnetycznymi, których obroty są „blokowane” przez lokalne pole anizotropii tak, że nie są one w stanie wykonywać swobodnych obrotów w kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. Takie zachowanie się momentów magnetycznych łatwo wyjaśnić zakładając istnienie w układzie cząstek superparamagnetycznych. Cząstka taka, znajdując się w polu anizotropii  $H_a$ , relaksuje z czasem relaksacji  $\tau$ :

$$\tau = 1/f_0 \cdot \exp(M \cdot H_a/2kT) \quad (5)$$

gdzie  $M$  – moment magnetyczny cząstki superparamagnetycznej,  $f_0$  – pewna charakterystyczna częstotliwość (zależna od pola anizotropii). Z (5) wynika, że  $\tau$  zależy bardzo silnie od temperatury. Załóżmy, że stała czasowa pomiaru, który przeprowadzamy, wynosi  $\tau_m$  (w pomiarach parametrów makroskopowych  $\tau_m$  jest duże, co najmniej kilka sekund). Jeżeli  $\tau > \tau_m$ , cząstki superparamagnetyczne będą wykonywały obroty w polu magnetycznym tak jak cząstki swobodne. W ten sposób z (5) możemy wyznaczyć „temperaturę blokowania”  $T_b$ , powyżej której cząstki paramagnetyczne zachowują się jak cząstki swobodne, a poniżej której są zablokowane:

$$2kT_b = MH_a/\ln(\tau_m f_0) \quad (6)$$

Z (6) wynika, że każda cząstka ma własną, indywidualną temperaturę blokowania  $T_b$  (wynika to z rozrzutu  $M$  i  $H_a$  w szklach spinowych). W rozpatrywanym modelu  $T_f$  jest temperaturą, w której duża liczba cząstek superparamagnetycznych zaczyna być blokowana. Oczywiście, kształt zależności  $\chi(T)$  w pobliżu  $T = T_f$  zależy silnie od rozkładu wielkości  $T_b$ ,  $H_a$  i  $M$ . Podstawową zaletą wszystkich teorii opartych na pojęciach superparamagnetyzmu jest możliwość naturalnego wyjaśnienia procesów czasowych i relaksacyjnych istniejących w szklach spinowych. Można również stosunkowo prosto opisać procesy magnesowania (pętlę histerezy) w tych układach.

Silną metodą badania wszelkich układów nieuporządkowanych jest symulacja komputerowa. W przypadku szkieł spinowych symulacje komputerowe [36] stosunkowo dobrze odtwarzają wyniki doświadczalne, łącznie z procesami czasowymi i relaksacją. Z obliczeń tych wynika istnienie w okolicy  $T = T_f$  określonych osobliwości w zależności podatności magnetycznej od temperatury. Nie udało się jednak dotychczas uzyskać na tej drodze odpowiedzi na pytanie o naturę przejścia w stan szklta spinowego.

Drugim ważnym problemem w fizyce szkieł spinowych, obok wyjaśnienia natury efektu „zamarzania” spinów, jest określenie wpływu koncentracji spinów w matrycy niemagnetycznej na właściwości magnetyczne układu. Dlasze rozważania ograniczymy do klasycznych szkieł spinowych, gdyż w innych układach sytuacja nie jest dostatecznie wyjaśniona. Rozpocznemy opis tego zagadnienia od przypadku bardzo małych koncentracji domieszek (tzn. takich, że oddziaływania domieszka-domieszka mogą być zanedbane). W wyniku antyferromagnetycznego oddziaływania elektronów przewodnictwa ze zlokalizowanymi elektronami  $d$  (lub  $f$ ) domieszki w układzie mogą wystąpić zjawiska określane ogólnie jako efekt Kondo: minimum oporu oraz przejście domieszki magnetycznej w temperaturze  $T_K$  (temperatura Kondo) w stan niemagnetyczny. Zwiększając koncentrację domieszek  $c$  dochodzimy do sytuacji, gdy oddziaływanie wzajemne domieszek staje się czynnikiem znaczącym. Oddziaływanie to ma charakter oddziaływania wymiennego poprzez elektrony przewodnictwa i jest określone całką wymiany (oddziaływanie RKKY) o następującej postaci:

$$J(r) \sim [\sin(2k_F r)/(2k_F r)^4 - \cos(2k_F r)/(2k_F r)^3] \quad (7)$$

gdzie:  $r$  – odległość między domieszkami,  $k_F$  – moment Fermiego.

Oddziaływanie RKKY ma, jak wynika z (7), charakter oscylacyjny, co w powiązaniu z faktem, iż domieszki rozrzucone są w sposób przypadkowy, wprowadza element frustracji do układu i w rezultacie powstanie fazy szkła spinowego. Faza szkła spinowego powstaje dla koncentracji domieszki  $c > c_0$  takiej, że wpływ efektu Kondo na moment magnetyczny jest już do zanedbania (należy pamiętać, że  $T_K$  dla par jest mniejsza od  $T_K$  dla pojedynczych atomów i podobnie  $T_K$  dla trójki atomów związanych oddziaływaniem wymiennym jest mniejsza od  $T_D$  pary jonów itd.). Faza szkła spinowego jest też ograniczona koncentracją  $c_p$ , będącą progiem perkolacji dla rozpatrywanego układu. Dla  $c > c_p$  pojawia się magnetyczne uporządkowanie dalekiego zasięgu, które dla koncentracji bliskich  $c_p$  jest bardzo niejednorodne. Dla koncentracji  $c_0 < c < c_p$  występuje obszar istnienia fazy szkła spinowego, który możemy podzielić na 3 podobszary:

1. Mała koncentracja domieszek ( $c < 0,5\%$ ). W tym obszarze występują relacje skalowania, tzn. większość mierzalnych parametrów układu jest uniwersalną funkcją  $T/c$  oraz  $H/c$  ( $H$  – natężenie pola zewnętrznego). Powstawanie tych relacji zilustrujemy na przykładzie temperatury zamarzania spinów. Relacje te wynikają z postaci oddziaływania RKKY. Amplitudę tego oddziaływania  $J'(r)$  można zapisać w postaci:

$$J'(r) = A/r^3$$

Dla niewielkich koncentracji domieszek średnia odległość między domieszkami wynosi  $r = B(1/c)^{1/3}$ . Dla  $T = T_f$  energia drgań cieplnych jest porównywalna z oddziaływaniami wymiennymi domieszka-domieszka:

$$kT_f = c(AB^{-3})$$

a więc  $T_f \sim c$ .



2. Obszar przejściowy, w którym relacje skalowania nie są spełniane i w którym wzrasta prawdopodobieństwo wymiany bezpośredniej.

3. Obszar dużych koncentracji ( $c \geq 10\%$ ), w którym powstają duże grupy atomów związanych bezpośrednim oddziaływaniem wymiennym. Gdy oddziaływanie to ma charakter ferromagnetyczny, moment magnetyczny takich cząstek może dochodzić do  $10^4$  magnetonów Bohra.

Na zakończenie warto zwrócić uwagę na główne problemy, nad którymi pracuje się obecnie:

1. Natura przejścia w temperaturze  $T_f$ . Jest to problem zasadniczy, nad rozwiązaniem którego koncentrują się liczne prace teoretyczne i doświadczalne.

2. Wpływ perkolacji na  $T_f$  (ważne szczególnie dla „nieklasyycznych” szkieł spinowych).

3. Wzbudzenia elementarne w szkiełach spinowych.

4. Mechanizmy „blokowania”.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Ziman J. M.: *Models of disorder*, Cambridge University Press, Cambridge 1979.
2. *Amorphous magnetism*, ed. H. O. Hooper, A. M. de Graaf, Plenum Press, New York 1973.
3. *Amorphous magnetism II*, ed. R. A. Levi, R. Hasegawa, Plenum Press, New York 1977.
4. Mydosh J. A.: *A. I. P. Conference Proceedings* 24, 131 (1975).
5. Mydosh J. A.: *J. Mag. Magn. Mat.* 7, 237 (1978).
6. Murani A. P.: *J. Phys. (Paris)* 39, C6-1517 (1978).
7. Binder K.: *Festkörperprobleme XVII*, ed. J. Treusch, Viewag, Braunschweig 1977.
8. Mydosh J. A., Nieuwenhuys G. J.: *Handbook of Ferromagnetic Materials*, Vol. I, ed. E. P. Wohlfarth, North Holland, Amsterdam 1980.
9. Beck P. A.: *Progress in Materials Science* 23, 1 (1978).
10. Mydosh J. A.: *Liquid and Amorphous Metals*, ed. E. Lüscher, H. Coufal, Sijthoff and Noordhoff, Alphen a/d Rijn 1980.
11. Mizoguchi T., McGuire T. R., Kirkpatrick S., Gambino R. J.: *Phys. Rev. Letters* 38, 89 (1977).
12. Forester D. W., Koon N. C., Schelleng J. H., Rhyne J. J.: *Solid State Communications* 30, 177 (1979).
13. Salamon M. B., Rao K. V., Yeshurun Y.: *J. Appl. Phys.* 52, 1687 (1981).
14. Hammersley J. M.: *Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci.* 53, 642 (1957).
15. Chroboczek J.: *Postępy Fizyki* 28, 553 (1977).
16. Domb C., Stoll E., Schneider T.: *Contemp. Phys.* 21, 577 (1980).
17. Toulouse G.: *Comm. on Phys.* 2, 115 (1977).
18. Nagata S., Galazka R. R., Mullin D. P., Akbarzadeh H., Khattak G. D., Furdyna J. K., Keesom P. H.: *Phys. Rev. B* 22, 3331 (1980).
19. Khattak G. D., Amarasekara C. D., Nagata S., Galazka R. R., Keesom P. H.: *Phys. Rev. B* 23, 3553 (1981).
20. Galazka R. R., Nagata S., Keesom P. H.: *Phys. Rev. B* 22, 3344 (1980).
21. Verhelst R. A., Kline R. W., de Graaf A. M., Hooper H. O.: *Phys. Rev. B* 11, 4427 (1975).
22. Nieuwenhuys G. J., Verbeek B. H., Mydosh J. A.: *J. Appl. Phys.* 50, 1685 (1979).
23. Maletta H., Convert P.: *Phys. Rev. Letters*, 42, 108 (1979).
24. Maletta H.: *J. Appl. Phys.* 50, 7312 (1979).
25. Zinn W. [w:] *Physics of Magnetic Materials*, ed. Z. Kaczkowski, H. K. Lachowicz, Ossol. Wrocław - Warszawa - Kraków - Gdańsk 1981, 84.
26. Eiselt G., Kötzler J., Maletta H., Stauffer D., Binder K.: *Phys. Rev. B* 19, 2664 (1979).

27. Ngai K. L., Reinecke T.: *Phys. Rev. Letters* 38, 74 (1977).
28. Kummer R. B., Walstedt R. E., Geschwind S., Narayanamurti V., Devlin G. E.: *Phys. Rev. Letters* 40, 1098 (1978).
29. Dumas J., Schlenker M. C., Tholence J. L., Tournier R.: *A. I. P. Conf. Proc.* 29, 431 (1976).
30. Pękała M., Polaczek A.: *Phys. Stat. Sol. (a)* 58, 533 (1980).
31. Pękała M., Polaczek A.: *J. Mag. Magn. Mat.* 21, 196 (1980).
32. Boltz J.: *J. Low. Temp. Phys.* 28, 61 (1977).
33. Edwards S. F., Anderson P. W.: *J. Phys. F* 5, 965 (1975).
34. Klamut J., Durczewski K., Sznajd J.: *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Ossol. Wrocław 1979.
35. Tholence J. L., Tournier R.: *J. Phys. (Paris)* 35, C4-229 (1979).
36. Binder K. [w:] *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, Plenum Publishing Corporation, 1980.

### РЕЗЮМЕ

Даны основные характеристики и существенные экспериментальные данные, касающиеся магнитных свойств спиновых стекол. Рассмотрены многие системы, в которых существует фаза спиновых стекол, и объяснено ее существование с точки зрения теории. Коротко представлены две наиболее важные теории спиновых стекол.

### SUMMARY

The basic characteristics of spin glass materials and the experimental facts about their magnetic properties are outlined. A number of different systems are discussed and a connection is made whenever possible with the existing theories of spin glasses. The two current approaches to the theory of spin glasses are briefly reviewed.

Złożono w Redakcji 20 XI 1981 roku.