

О корреляции непертурбативных флуктуаций стеклообразующих жидкостей и магнитных стекол

А. С. Бакай

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: bakai@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 5 февраля 2002 г.

Вопреки сложившимся представлениям об однородности и изотропии стеклообразующих жидкостей и стекол в этих состояниях обнаружены заметные структурные и композиционные неоднородности. Рассмотрена природа неоднородностей в стеклообразующих жидкостях и стеклах и их влияние на свойства магнитных стекол. Гетерофазные флуктуации (ГФФ), являющиеся непертурбативными возмущениями, могут играть важную роль в термодинамике стеклообразующих жидкостей, более того, при определенных условиях жидкость имеет критическую точку. Рассмотрены неоднородности жидкого и стеклообразного состояний, порождаемые ГФФ. Для ГФФ получены уравнения Гинзбурга–Ландау. В качестве параметра порядка выбрана доля некристаллических твердотельных кластеров в жидкости. Корреляционный радиус параметра порядка является характеристическим мезоскопическим масштабом неоднородностей. Мезоскопический композиционный и топологический беспорядок стекла выливается в беспорядок его спиновой системы. Используя известные подходы, с учетом мезоскопических неоднородностей исследованы фазовые переходы в спиновой системе. Показано, что коррелированные домены, происходящие от коррелированных неоднородностей жидкости, существенно изменяют восприимчивость и релаксационные свойства парамагнитного состояния. Рассмотрена фазовая диаграмма магнитного стекла. Обсуждаются некоторые экспериментальные данные.

Всупереч уявленям, що склалися про однорідність та ізотропію склоутворюючих рідин і стекол, в цих станах виявлено помітні структурні і композиційні неоднорідності. Розглянуто природу неоднорідностей в склоутворюючих рідинах і стеклах та їх вплив на властивості магнітних стекол. Гетерофазні флуктуації (ГФФ), що є непертурбативними збуреннями, можуть відігравати важливу роль в термодинаміці склоутворюючих рідин, більш того, за певних умов рідина має критичну точку. Розглянуто неоднорідності рідкого та склоподібного станів, які породжені ГФФ. Для ГФФ одержано рівняння Гінзбурга–Ландау. За параметр порядку обрано частку некристалічних твердотільних кластерів у рідині. Кореляційний радіус параметра порядку є характеристичним мезоскопічним масштабом неоднорідностей. Мезоскопічний композиційний і топологічний безлад скла виливається в безлад його спінової системи. Використовуючи відомі підходи, з урахуванням мезоскопічних неоднорідностей досліджено фазові переходи спінової системи. Показано, що корельовані домени, що походять від корельованих неоднорідностей рідини, істотно змінюють сприйнятливості і релаксаційні властивості парамагнітного стану. Розглянуто фазову діаграму магнітного скла. Обговорюються деякі експериментальні дані.

PACS: 61.20.Lc, 64.60.Fr, 64.70.Pf, **75.40.–s**

Введение

Топологический и композиционный беспорядок стекол, содержащих магнитоактивные атомы, порождает беспорядок спиновой системы. Поэтому теория магнетизма стекол составляет раздел теории спиновых систем с замороженным беспорядком. Вследствие того, что магнитные взаимо-

действия сравнительно слабые, они оказывают лишь незначительное влияние на процесс образования стекла. Поэтому задача о магнетизме стекол сводится к двум последовательно решаемым подзадачам. Вначале надо решить задачу об образовании стекла из жидкого состояния. Поскольку стекло наследует строение стеклообразующей

жидкости, необходима теория строения жидкости в переохлажденном состоянии. Из нее должна вытекать теория перехода жидкость–стекло и описание структуры стекла. Зная структуру стекла, можно приступить к решению второй задачи — описанию его магнитных свойств. Ясно, что изложенная программа весьма трудна. По существу речь идет о теории фазовых переходов и фазовых превращений (с нарушением эргодичности) в существенно неравновесных и неупорядоченных системах. Цель настоящей работы заключается в описании общего подхода к решению задач и полученных на этом пути результатов. Начнем с описания термодинамики и структуры переохлажденных жидкостей (разд. 1), переходя к свойствам беспорядка в стеклах. Теоретической основой рассмотрения служат уравнения Гинзбурга–Ландау для гетерофазных флуктуаций, обобщающие предложенные ранее уравнения приближения среднего поля [1–3]. Затем, используя известные подходы [4], рассмотрим, как проявляется замороженный беспорядок стекла в фазовых переходах спиновой системы (разд. 2). Показано, что обнаруживается общность подходов в описании стеклующихся жидкостей и стекол, с одной стороны, и разупорядоченных спиновых стекол, с другой. Наиболее существенным является то, что в обоих случаях определяющую роль играют гетерофазные флуктуации (ГФФ), являющиеся непертурбативными возмущениями систем с множественными состояниями.

Обсуждение некоторых экспериментальных данных приведено в разд. 3.

1. Гетерофазные флуктуации в стеклообразующих жидкостях

Многочисленные экспериментальные данные послужили основой для гипотез о том, что гетерофазные флуктуации (в виде кристаллических и особенно некристаллических твердотельных зародышей) играют определяющую роль в свойствах стеклообразующих жидкостей и в процессе превращения жидкость–стекло. Гетерофазные флуктуации непертурбативны по своей природе: основное состояние системы, обладающее минимальной энергией, оказывается неоднородным. До последнего времени теория ГФФ и кинетических процессов с их участием основывалась на капельном подходе [2,3,5,6]. В его основе лежит предположение, что ГФФ существуют в виде компактных и не взаимодействующих (изолированных друг от друга) зародышей. В капельном подходе вычислен вклад ГФФ в свободную энергию вблизи линии равновесия фаз [5,7], описана кинетика

эволюции зародышей и построена теория зародышеобразования и фазовых превращений [8,9]. Дополненный положением об исключенном объеме капельный подход составляет теорию фазовых превращений Колмогорова [10]. Капельные модели неприменимы при описании термодинамики гетерофазной системы, когда объемная доля новой фазы превышает примерно 0,15 и взаимодействием между «каплями» нельзя пренебречь [3]. Для состояний с большей объемной долей ГФФ предложена модель взаимно протекающих гетерофазных кластеров [3,11]. В этих работах в приближении среднего поля (приближение Ван дер Ваальса) получен критерий существования в закритической области мезоскопически гетерофазных состояний, в которых две фазы сосуществуют в виде бесконечных взаимно протекающих кластеров. Описание корреляционных свойств ГФФ можно получить в рамках теории типа Гинзбурга–Ландау. Ниже приведен краткий вывод уравнений Гинзбурга–Ландау для классического поля флуктуаций.

Как показано в [3,11], свободную энергию Гиббса, приходящуюся на одну молекулу гетерофазной жидкости, в приближении среднего поля можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mu(P, T) = n_s \mu_s(P, T) + (1 - n_s) \mu_f(P, T) + n_s (1 - n_s) \times \\ \times \mu_{\text{int}}(P, T) + \frac{k_B T}{k_0} [n_s \ln n_s + (1 - n_s) \ln (1 - n_s)] . \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь n_s — доля молекул, принадлежащих твердотельным кластерам; μ_s, μ_f и μ_{int} — химические потенциалы молекул в твердотельном и жидком кластерах и в межфазном слое соответственно; k_0 — параметр ассоциативности, равный примерно числу молекул в наименьшем зародыше и k_B — постоянная Больцмана. (Величина n_s является параметром порядка.) Отметим, что μ_s и μ_f — химические потенциалы «чистых» фаз при $n_s = 1$ и $n_s = 0$ соответственно.

Линия равновесия фаз определяется уравнением

$$\mu_s(P, T) = \mu_f(P, T) \quad (2)$$

Разрешая это уравнение относительно температуры, найдем температуру равновесия фаз $T_e(P)$ при давлении P . Можно показать, что модель (1) изоморфна модели Ван дер Ваальса для системы газ–жидкость, а линия (2) аналогична критической изохоре.

Как показано в [2,3], положение критической точки на линии равновесия фаз определяется уравнением

$$\mu_{\text{int}}(P,T) = 2T_e/k_0 \quad (3)$$

и в области, где

$$0 < \mu_{\text{int}} \leq 2T_e/k_0 \quad (4)$$

при $0,15 < n_s < 0,85$ сосуществуют бесконечные, взаимно протекающие твердотельный и жидкий кластеры.

При $\mu_{\text{int}} > 2T_e/k_0$ на линии сосуществования фаз (2) имеет место фазовый переход I рода. При обходе критической точки через область (4) происходит непрерывное превращение жидкой фазы в некристаллическую твердотельную фазу. Подчеркнем, что гетерофазная на мезоскопических масштабах жидкость является однофазной и эргодичной (с химическим потенциалом (1)) на макроскопических масштабах.

Чтобы получить выражение для поля флуктуаций параметра порядка, введем новый параметр $\alpha(P,T)$ при помощи соотношения

$$\alpha(P,T) = n_s(P,T) - 1/2 \quad (5)$$

В удобстве замены (5) нетрудно убедиться, замечая, что на линии равновесия фаз равновесное значение n_s (обеспечивающие минимум свободной энергии (1)) равно $1/2$.

Считая $\alpha(P,T)$ переменной, зависящей от пространственной координаты, и раскладывая (1) до членов четвертого порядка по α , получаем следующее выражение для свободной энергии:

$$G(P,T) = v^{-1} \int [a(\nabla\alpha)^2 + b\alpha^2 + c\alpha^4 - h\alpha] dx, \quad (6)$$

где учтен вклад в энергию градиента параметра порядка (v — удельный объем.) Стандартное рассмотрение показывает, что

$$a \approx a_0 r_0^2 (\Delta\rho/\rho)^2 \bar{\varphi}. \quad (7)$$

Здесь a_0 — константа порядка единицы; r_0 — характерный радиус действия межмолекулярных сил ($r_0^3 \approx k_0$); $\bar{\varphi}$ — средняя энергия связи на молекулу; ρ — средняя плотность и

$$\Delta\rho = \rho_s - \rho_f \quad (8)$$

— разность плотности в твердотельном и жидком кластерах.

Выражения для остальных коэффициентов в (6) следуют непосредственно из (1):

$$b = 2k_0^{-1}T_c - \Delta\mu_{\text{int}} \cong 2k_0^{-1}T_c - \Delta\mu_{\text{int}}(T_e); \quad (9)$$

$$c = 2k_0^{-1}T_e/3; \quad (10)$$

$$h = \mu_s - \mu_f \cong (s_f - s_s)(T - T_c). \quad (11)$$

Здесь s_f и s_s — энтропия на одну молекулу жидкой и твердотельной фракций.

Существенно, что «внешнее поле» h в выражении для свободной энергии (6) зависит от температуры и обращается в нуль на линии равновесия фаз. Результаты анализа термодинамических свойств стеклообразующей жидкости со свободной энергией (6), полученные с использованием известных подходов в теории критических явлений (см. например [4,12]), будут опубликованы в дальнейшем. Здесь же приведем лишь выражение для корреляционного радиуса R_c , являющегося важным пространственным масштабом в критической области:

$$R_c \approx |b/a|^{-\nu}, \quad h \ll h_c(b); \quad (12)$$

$$R_c \approx |h|^{-\mu}, \quad h \gg h_c(b),$$

где

$$h_c(b) = b(b/c)^{1/2}. \quad (13)$$

Несмотря на то, что надежные измерения термодинамических величин проведены лишь для сравнительно небольшого числа переохлажденных стеклообразующих жидкостей, можно с уверенностью утверждать, что большинство из них не испытывает фазовых переходов первого или второго рода при стекловании, а температура их стеклования T_g обычно лежит заметно ниже (на 50–80 К) температуры T_e . При понижении температуры все эти жидкости испытывают непрерывное фазовое превращение в стекло, причем стеклование наступает, когда параметр n_s приближается к единице (более подробно см. [3,13]).

О близости системы к критической точке говорит значение параметра

$$\tau = b/T_e. \quad (14)$$

Отсутствие ярко выраженных особенностей в поведении термодинамических величин стеклующихся жидкостей выше T_g свидетельствует о том,

что для них этот параметр не мал, например, $\tau \approx 10^{-1}$.

Чтобы получить приблизительные оценки остальных коэффициентов, положим $T_e = 500$ К; $\Delta\rho/\rho = 0,05$; $k_0 = 5$; $\bar{\phi} = 2eV$ и $s_f - s_s = 1$. В результате из (13) найдем, что $h_c \approx 10^{-1}T_e$. При $(T_e - T_g)/T_e \approx 10^{-1}$, как видно из (9)–(11), выполняется условие

$$h(T_g) \leq h_c. \quad (15)$$

Поэтому оценкой (12) в виде

$$R_c \approx |b/a|^{-\nu} \approx A r_0 \quad (16)$$

можно пользоваться при $T > T_g$. Здесь коэффициент $A \leq 10$. Поскольку величина r_0 сравнима с размерами молекул, при выбранных численных значениях параметров корреляционный радиус имеет величину до нескольких нанометров.

Размеры твердотельных кластеров вблизи T_g определяются кинетикой и временем их роста. Характерные размеры твердотельных зародышей при $T < T_e$ больше или сравнимы с R_c (т.е. нанометровые). При понижении температуры твердотельные кластеры растут, однако ввиду замедления процессов структурной релаксации вблизи T_g система не может избавиться от межкластерных границ. По этой причине стекла наследуют поликластерную структуру с характерными размерами кластеров $r_{cl} \sim 10R_c$. При выбранных выше значениях r_{cl} составляет ~ 10 нм.

Видно, что r_{cl} генетически связан с R_c . Обе эти величины характеризуют масштабы структурных и композиционных неоднородностей стекол.

Как показали результаты исследований структуры металлических стекол при помощи ионно-полевой микроскопии с атомным разрешением [11,14,15], все изученные стекла (типов металл – металл и металл – металлоид) обладают структурными и композиционными неоднородностями с указанными выше масштабами. Обнаружены атомно узкие межкластерные границы с размерами кластеров ~ 10 нм и композиционные неоднородности нанометровой величины, достигающие 10%. Атомы малого радиуса (например, атомы бора в стекле типа Fe–B), по-видимому, часто сегрегируют в околосрединных слоях.

Можно утверждать, что представления об однородном микроскопическом строении и распределении компонентов в стеклах (они возможны при $R_c \rightarrow r_0$ и $r_{cl} \rightarrow \infty$) сильно упрощены и, по-видимому, неприменимы к подавляющему большинству стекол. Описание и анализ магнитных свойств стекол следует проводить с учетом рас-

смотренных выше структурных и композиционных неоднородностей.

2. Спиновое упорядочение в стеклообразных магнетиках

Фазовые переходы и критические явления хорошо изучены для случая однородных и слабнеоднородных кристаллических магнетиков [12]. В настоящее время достигнуто существенное продвижение в понимании природы спин-стекольного состояния и переходов парамагнетик–спиновое стекло в системах с однородным замороженным беспорядком [16,17]. Магнитоактивные стекла, как видно из проведенного выше рассмотрения, представляют собой спиновые системы с неоднородным замороженным беспорядком. Характер фазовых переходов и критических явлений в таких системах можно рассмотреть, воспользовавшись подходами, развитыми в теории критических явлений в спиновых системах с беспорядком (см. [4] и цитированную там литературу). Особый интерес при этом вызывает поведение системы вблизи точки перехода парамагнетик–ферромагнетик (ПФ-переход), поскольку здесь порождаемые неоднородным беспорядком непертурбативные флуктуации параметра порядка играют определяющую роль как в флуктуациях параметра порядка, так и в строении фазовой диаграммы. Это состояние спиновой системы выше температуры ПФ-перехода представляет собой фазу Гриффитса [18,19]. Как будет показано ниже, область существования и свойства такого состояния в стеклах определяются наследованным из жидкой фазы замороженным беспорядком.

Нас будет в основном интересовать ПФ-переход, когда существен только один параметр порядка – среднее значение магнитного момента ϕ . Поэтому можно воспользоваться приближением среднего поля (модель Изинга) и представить свободную энергию в следующем виде:

$$F = \int \left[\frac{J}{2} (\nabla\phi(x))^2 + (T - J)\phi^2(x) + \frac{1}{4}g\phi^4(x) - h\phi(x) \right] d^3x, \quad (17)$$

где

$$g = T/3; \quad (18)$$

J – величина спин-спиновых взаимодействий; h – внешнее магнитное поле. Среднее расстояние между атомами положено равным единице.

Вмороженный беспорядок проявляется в том, что коэффициенты в выражении для плотности свободной энергии являются случайными функциями, причем из-за композиционных и топологических неоднородностей их корреляционные свойства зависят не только от разностей координат.

Величина взаимодействия J в каждом узле зависит от локального топологического и композиционного упорядочения, т.е. от строения первой координационной сферы. В кластерах локальный порядок является перемежающимся [11,20], что приводит к флуктуациям величины J с характерным пространственным масштабом, близким к межатомному расстоянию. Кроме того, как уже отмечалось, стеклам присущи мезоскопические неоднородности с масштабом от нескольких до десятка (десятков) нм. Из-за значительного различия масштабов беспорядка, случайную величину $J(x)$ можно представить в следующем виде:

$$J(x) = \bar{J}(x) + \tilde{J}(x), \quad (19)$$

где $\tilde{J}(x)$ — случайная величина со средним значением равным нулю и

$$\langle \tilde{J}^2 \rangle = \Delta^2(x). \quad (20)$$

Угловые скобки здесь означают усреднение по ансамблю типов локального упорядочения при фиксированных концентрациях компонентов. Изменение состава и характера локального упорядочения на наномасштабах учитывается зависимостью \bar{J} и Δ^2 от координаты. Заметим еще раз, что такой подход к учету неоднородностей в стеклах оправдан, если корреляционный радиус R_c много больше межатомных расстояний.

Рассмотрим вначале систему с однородным микроскопическим беспорядком, когда \bar{J} и Δ не зависят от x . Функцию распределения значений случайной величины взаимодействия удобно выписать в следующем виде:

$$P(J) = (1 - u)\delta(J - J_0) + u\delta(J + J_0), \quad (21)$$

где

$$u = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1 - (\Delta/J_0)^2}). \quad (22)$$

Нетрудно убедиться, что распределение (21) обладает средним значением

$$\bar{J} = (1 - 2u)J_0 \quad (23)$$

и дисперсией Δ^2 .

Фазовая диаграмма изинговского магнетика с распределением $P(J)$ (21) описана, например, в [4]. Если измерять температуру в единицах J_0 , то уравнение

$$T_c(u) = (1 - 2u) \quad (24)$$

определяет температуру ПФ-перехода в зависимости от u на отрезке $0 \leq u \leq u^*$, где u^* является точкой пересечения кривой (24) с линией Ниши-мори

$$T_N(u) = \frac{2}{\ln\left(\frac{1-u}{u}\right)}. \quad (25)$$

При $u^* < u \leq 1/2$ имеет место переход парамагнитной фазы в спиновое стекло.

Из (24), (25) следует, что $u^* \approx 0.15$ и $\bar{J}(u^*)/\Delta(u^*) \approx 1$, что находится в хорошем согласии с фазовой диаграммой спиновой системы с беспорядком в модели Шеррингтона–Киркпатрика [16]. Считается, что точка $T_c(u^*) = T_N(u^*)$ является мультикритической, в ней в равновесии находятся парамагнитная, ферромагнитная и спин-стекольная фазы.

Переходя к рассмотрению критических явлений в спиновой системе с неоднородным беспорядком, заметим, что упрощенно можно считать величину J_0 постоянной. В этом случае \bar{J} и

$$\Delta = 2[u(1 - u)]^{1/2} \approx 2(u)^{1/2} \quad (26)$$

зависят только от u . В (26) учтено, что $u < u^* \ll 1$. Именно эту величину и будем считать случайной и пространственно неоднородной.

С учетом сказанного, уравнение для равновесного распределения поля $\phi(x)$

$$\frac{\delta F}{\delta \phi} = 0 \quad (27)$$

приобретает следующий вид:

$$(\bar{J} + \tilde{J})\Delta\phi + (T - \bar{J} - \tilde{J})\phi + g\phi^3 = h. \quad (28)$$

Здесь нас будут интересовать в основном эффекты, связанные с унаследованными от жидкого состояния наносмасштабными неоднородностями. Усредняя (28) по мелкомасштабным неоднородностям, получаем

$$\bar{J}(x)\Delta\phi + [T - \bar{J}(x)]\phi + g\phi^3 = h. \quad (29)$$

Выделяя в $\bar{J}(x)$ среднее значение $\langle \bar{J} \rangle$, находим:

$$\bar{J}(x) = \langle \bar{J} \rangle + \delta\bar{J}(x) \equiv T_c + \delta\bar{J}, \quad (30)$$

где $\delta\bar{J}(x)$ — случайная функция со средним значением, равным нулю, и характерным масштабом изменения r_c

$$r_{cl} > r_c \geq R_c. \quad (31)$$

Величина $\delta\bar{J}$ мала по сравнению с $\langle\bar{J}\rangle$ вместе с мезоскопическими флуктуациями композиционного состава, которые, согласно имеющимся оценкам (см. предыдущий раздел), ≤ 0.1 . Этой величиной можно пренебречь в первом слагаемом левой части (28), но не во втором, поскольку нас интересует область температур, близких к T_c , где флуктуации $\delta\bar{J}$ не малы, но могут превышать $T - T_c$. С учетом сказанного представим (28) в следующем виде:

$$\Delta\phi + [\tau + \delta\tau(x)]\phi + g_1\phi^3 = h_1. \quad (32)$$

Здесь

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}; \quad \delta\tau(x) = \frac{\delta\bar{J}(x)}{T_c}; \quad g_1 = g/T_c; \\ h_1 = h/T_c. \quad (33)$$

Будем считать, что величина $\delta\tau(x)$ «крупнозерниста» (условие (31) выполнено) и описывается гауссовым распределением:

$$P(\delta\tau) = p_0 \exp \left\{ - \frac{1}{4\bar{\Delta}^2 r_c^3} \int [\delta\tau(x)]^2 d^3x \right\}, \\ \bar{\Delta}^2 = \langle\delta\bar{J}^2\rangle/T_c^2. \quad (34)$$

Формально уравнения (32)–(34) воспроизводят рассмотренную, например в [4], модель критических явлений в спиновых системах с беспорядком. Существенным отличием, однако, является «крупнозернистость» беспорядка, которая приводит к тому, что при

$$\tau \leq \bar{\Delta} \quad (35)$$

мезоскопический беспорядок играет доминирующую роль в критических явлениях.

Обычно флуктуации концентраций компонентов стекла определяют величину $\delta\bar{J}$. Поэтому для оценок $\delta\bar{J}$ можно воспользоваться приближенным выражением

$$\delta\bar{J} = \sum_i \delta c_i \partial\bar{J}/\partial c_i = \sum_i \delta c_i \partial T_c/\partial c_i, \quad (36)$$

здесь δc_i — отклонение концентрации i -го компонента от среднего значения.

По существу, при понижении температуры в системе появляются островки (магнитные кластеры), где

$$\overline{(\phi^2)} \sim \bar{\Delta}/g$$

число и размеры которых растут. Островки вступают во взаимодействие, и при некоторой температуре, близкой к T_c , устанавливается дальний порядок в спиновой системе, т.е. происходит ПФ-переход (или переход в состояние спинового стекла). Область, определяемая условием (35), где $\bar{\phi}^2$ отлично от нуля, в конечных областях имеет характерные размеры порядка r_{cl} .

Состояние системы, обладающей описанными выше свойствами, и называется фазой Гриффитса. Характерными свойствами этой фазы являются особенное поведение восприимчивости и временной корреляционной функции [18,19]. Ниже будем следовать приведенному в [19] описанию этих величин с учетом крупнозернистых неоднородностей.

Временная корреляционная функция при широком интервале времен релаксации, как известно, хорошо аппроксимируется законом Кольрауша:

$$C(t) = \langle\phi(t)\rangle \sim \exp \left[- (t/\tau_c)^\alpha \right], \quad (37)$$

где τ_c — характерный масштаб времени релаксации и $\alpha < 1$ — показатель Кольрауша. Как видно, закон Кольрауша при $\alpha \neq 1$ отражает множественность времен релаксации.

Время изменения ориентации момента компактного магнитного островка, где $\delta\tau < 0$, зависит от его размеров,

$$t_c(L) \sim L^3 \bar{\phi}^2. \quad (38)$$

Здесь L — линейный размер кластера (речь идет о трехмерной системе).

Поэтому спектр времен релаксаций определяется функцией распределения кластеров по размерам $P(L)$. В крупнозернистом магнетике

$$P(L) \propto \exp \left[- c(p)(L/r_c)^3 \right]. \quad (39)$$

Здесь p — объемная доля кластеров, в которой $\delta\tau < 0$, и

$$c(p) \propto \ln(1/p). \quad (40)$$

Из (38), (39) следует выражение для спектра времен релаксации [19]

$$\rho(t_c) \propto \int P(L)\delta(t - t_c(L))dL \propto \exp(-ct/r_c^3 \bar{\phi}^2), \quad (41)$$

и долговременная асимптотика корреляционной функции $c(t)$:

$$c(t)|_{t \rightarrow \infty} \propto \int \rho(t_c)t_c^{-1} \exp(-t/t_c) dt_c \propto \exp[-2(ct/r_c^3 \bar{\phi}^2)^{1/2}]. \quad (42)$$

Как видно, в выбранной модели $\alpha = 1/2$. Величина α существенно зависит от вида распределения кластеров по размерам. В частности, при гауссовом распределении

$$P(L) \propto \exp[-(L - \bar{L})^2/2\lambda^2] \quad (43)$$

и при $\bar{L} \gg \lambda$ нетрудно найти, что

$$C(t) \propto \begin{cases} \exp(-t/\bar{t}_c) & \bar{t}_c < t < \tau_c \\ \exp[-(t/\tau_c)^{0.4}] & t > \tau_c \end{cases}, \quad (44)$$

где

$$\bar{t}_c \propto \bar{L}^3 \bar{\phi}^2, \quad \tau_c \propto \left(\frac{\lambda}{\bar{L}}\right)^2 t_c. \quad (45)$$

Следует отметить, что корреляционная функция (44) по виду совпадает с предложенной в [19] парной корреляционной функцией, описывающей релаксацию в стеклюющихся жидкостях и других сложных системах, обладающих широким релаксационным спектром.

Как видно, модель (32), (34), дополненная распределениями (39), (43), дает реалистичные промежуточные и долговременные асимптотики корреляционной функции и разумные оценки показателя Кольрауша α .

Магнитная восприимчивость конечного кластера $\chi(L)$ пропорциональна $t_c(L)$, так что для выяснения поведения этой величины в области существования фазы Гриффитса можно воспользоваться распределением (39). При этом получается, что

$$\chi \propto [c(p)]^{-3}, \quad (46)$$

и, поскольку $c(p)$ при $T \rightarrow T_c$ стремится к нулю (как $\ln p |_{p \rightarrow 1}$), то зависимость χ имеет особенность в критической точке, однако характер этой особенности не универсален (как у систем с одно-

родным беспорядком) и существенно зависит от распределения неоднородностей.

Намагниченные кластеры можно рассматривать как супермагнитные частицы, и при дополнительных предположениях о межкластерных взаимодействиях в критической области можно вычислить магнитную восприимчивость, теплоемкость, релаксационный спектр и т.д. При этом распределение кластеров по размерам (в частности, средний размер кластера) и средняя намагниченность являются определяющими величинами. Такой подход также широко используется при анализе свойств аморфных магнетиков ([21] и цитированные там публикации).

3. Обсуждение

Принято считать, что физика стекол и спиновых систем с беспорядком, несмотря на схожесть ряда свойств, например, множественность структурных состояний, нарушение эргодичности, широкий спектр времен релаксации и наличие среди них чрезвычайно больших, не имеет общей конструктивной основы по той причине, что в переохлажденных жидкостях существует самосогласованный (термодинамически равновесный, хотя и метастабильный) беспорядок, в то время как в спиновых системах беспорядок заморожен, и задача в них сводится к изучению термодинамики и динамики системы стационарного, не зависящего от температуры и давления, беспорядка.

По этой причине, несмотря на большое разнообразие мнений о связи процесса стеклования с фазовыми переходами и критическими явлениями [16], вопрос о природе перехода жидкость–стекло и о наследуемых стеклом структуре и свойствах основывается на эвристических и феноменологических моделях, области применимости которых неясны.

Теорию ГФФ в стеклюющихся жидкостях, как видно, удается сформулировать в рамках подхода Гинзбурга–Ландау. С одной стороны, это позволяет установить конструктивную связь перехода жидкость–стекло с фазовыми переходами и, в частности, с теорией критических явлений. С другой стороны, это обнаруживает связь теории фазовых превращений и фазовых переходов в стеклюющихся жидкостях и спиновых системах с беспорядком. Последние в приближении самосогласованного поля можно описывать в рамках модели Изинга со случайными коэффициентами, которая, как известно, имеет много общего с уравнениями Гинзбурга–Ландау.

Очевидно, что ГФФ в области, описываемой уравнением (4), по своей природе напоминают

компактные кластеры фазы Гриффитса. Принципиальное различие заключается в том, что ГФФ, в отличие от неоднородностей фазы Гриффитса, не «заморожены»: они возникают, перестраиваются и исчезают. Примечательно, что неоднородности стекол, порождаемые гетерофазными флуктуациями жидкости, неизбежно приводят к существованию фазы Гриффитса в спиновой системе. Обратим внимание на то, что масштабные и статистические характеристики ГФФ наследуются фазой Гриффитса спиновой системы (см. (31), (34)). Кроме того, множественность времен релаксации в жидкости и магнитной фазе Гриффитса имеет одни и те же генетические корни — строение ГФФ в жидкости.

Заметим, что проявление микроскопического беспорядка в критических явлениях, в частности в эффектах Гриффитса, существенно отличается от проявлений крупномасштабных неоднородностей. Температурная область существования фазы Гриффитса при микроскопическом беспорядке лежит между T_0 и T_c (T_0 — температура ПФ-перехода в отсутствие беспорядка), однако только сравнительно близко к T_c при

$$\tau \leq \tau_d = \exp(-\text{const}/\Delta^2) = \exp(-\text{const}/4u(1-u)) \quad (44)$$

проявляются спин-стекольные эффекты, порождаемые замороженным микроскопическим беспорядком [4]. Поскольку ПФ-переход происходит при $u < u^* \approx 0.15$, то $\Delta^2 \leq 0.45$, так что микроскопический беспорядок весьма существен только вблизи мультикритической точки, т.е. при $u \approx u^*$. Крупнозернистый беспорядок приводит к заметным эффектам Гриффитса уже при $\tau \sim \bar{\Delta}$. Величина $\bar{\Delta}$ (очевидно, порядка δc_i (см. (39)) может заметно превосходить τ_d на всей линии ПФ-перехода, кроме, возможно, окрестности мультикритической точки. Следовательно, именно крупнозернистый беспорядок играет основную роль в эффектах Гриффитса, в частности в структуре спектра времен релаксации и поведении магнитной восприимчивости.

На рис. 1 приведена схематическая фазовая диаграмма стеклообразного магнетика на плоскости (T, u) . Здесь показаны линии, разграничивающие области стабильности парамагнитной, ферромагнитной и спин-стекольной фаз; линия Нишимори (25), а также изображены линии $T_c^*(u) = T_c \exp[-\text{const}/u(1-u)]$ и $T_{c, \text{meso}}^*(u) = T_c(1 + \bar{\Delta})$. Линия $T_c(u)$ определяет область существенного проявления непертурбативных флуктуаций при мелкомасштабном беспорядке, а вто-

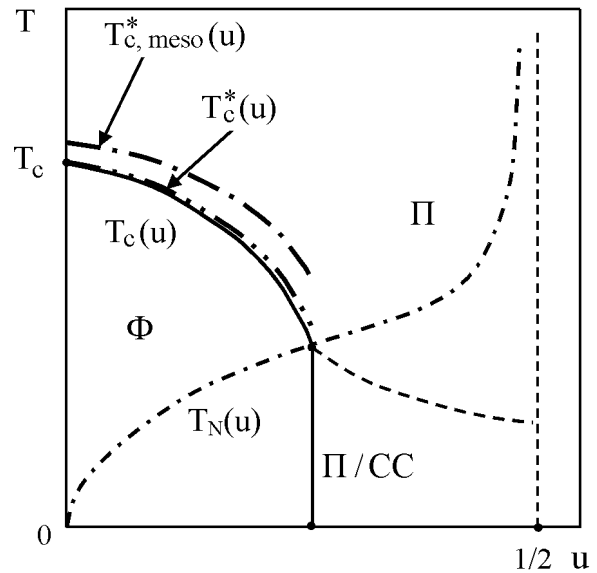


Рис. 1. Фазовая диаграмма стеклообразного магнитного сплава на плоскости (T, u) . Показаны области стабильности: парамагнитной фазы (П); парамагнитной фазы и (или) спинового стекла П/СС; ферромагнитной фазы (Ф); линии ПФ-перехода ($T_c(u)$) и Нишимори ($T_N(u)$). Между линиями $T_c^*(u) = T_c \exp[-\text{const}/u(1-u)]$ и $T_c(u)$ существует область сильных мелкомасштабных непертурбативных флуктуаций при $\bar{\Delta} = 0$, а между линиями $T_c(u)$ и $T_{c, \text{meso}}^*(u) = T_c(1 + \bar{\Delta})$ — область крупнозернистых непертурбативных флуктуаций, порождаемых мезоскопической концентрационной неоднородностью магнитоактивных примесей.

рая $T_{c, \text{meso}}^*(u)$ — при крупнозернистом. Как видно, ширина области, в которой непертурбативные возмущения играют доминирующую роль, существенно зависит от характера распределения магнитоактивных примесей.

В качестве полезного примера спиновой системы с беспорядком в стекле обсудим в свете развитой выше теории свойства магнитоактивных металлических стекол Fe-Zr, довольно детально исследованных в многочисленных экспериментах и широко обсуждавшихся в литературе [21–24].

Замечательным свойством этого семейства стекол является то, что при изменении концентрации Zr x от 0,12 до 0,07 температура фазового превращения парамагнитной фазы в ферромагнитную изменяется от 255 до 105 К, причем при $x = 0,07$ и $T = 105$ К происходит переход парамагнетик–спиновое стекло.

При $c = 0,1$ температура T_c равна 225 К, а при $c = 0,08$ $T_c = 174$ К. В свете проведенного рассмотрения (см. рис. 1) можно считать, что мультикритическая точка лежит при $c \approx 0,07$. Видно, что функция T_c не является линейной даже в сравнительно узком интервале концентраций Zr,

поэтому при использовании формулы (23) для среднего значения спин-спинового взаимодействия \bar{J} следует учитывать слабую зависимость J_0 от c , если считать, что u пропорционально c .

Для оценки величины $\bar{\Delta}$ в зависимости от концентрации циркония воспользуемся выражением (36), полагая $\delta c/c = 0,1$, что является характерной мерой наномасштабных неоднородностей в металлических стеклах, как установлено в ионно-микроскопических исследованиях [11,14,15]. Производная $\partial T_c/\partial c$ может быть определена из полученных экспериментально и приведенных выше значений $T_c(c)$. В результате найдем, что $\bar{\Delta}(0,07) \approx 0,5$ и $\bar{\Delta}(0,1) \approx 0,11$. Это означает, что эффекты Гриффитса при $c = 0,07$ должны заметно проявляться в температурном интервале шириной 50 К выше T_c и в интервале шириной 25 К при $c = 0,1$.

В [22] развита модель спиновых кластеров применительно к железо-циркониевым аморфным сплавам. Предполагая, что компактные кластеры распределены по объёмам, авторы применяют теорию Нееля, описывающую поведение свойств мелких магнитных частиц, а затем, проводя сравнение с экспериментальными данными устанавливают температурную зависимость параметров кластеров вблизи T_c при различных концентрациях циркония. В результате вблизи T_c размеры кластеров оказываются $\leq 10^4$ атомов на кластер (это соответствует $r_c \approx 3-5$ нм), причем кластерный эффект обнаруживается вплоть до температур на 60 К выше T_c при $c = 0,07$ и на 25 К выше T_c при $c = 0,1$. Как видно, приведенные выше характерные масштабы неоднородностей жидкостей и стёкол хорошо согласуются с полученными в [22] оценками.

При изучении флуктуаций плотности в однокомпонентных молекулярных стеклующихся жидкостях в ряде работ [26–28] было обнаружено наличие крупномасштабных ($\sim 10^2$ нм) корреляций этих флуктуаций. Характерное время появления длинных корреляций (образование кластера Фишера), как было установлено, на много порядков больше, чем характерное время перестройки молекулярных конфигураций (время α -релаксации). В [29] предложена теория крупномасштабных флуктуаций в стеклующихся жидкостях, в соответствии с которой образование кластера Фишера происходит следующим образом. Показано, что ГФФ обладают корреляциями ближнего топологического порядка на масштабах $\sim R_c$, т.е. на расстояниях, сравнимых с корреляционным радиусом параметра порядка. Существует много типов ближнего упорядочения молекул. Количествен-

ной характеристикой множественности типов ближнего порядка ГФФ служит конфигурационная энтропия. Таким образом, коррелированные домены размера $\sim R_c$ различаются по типу ближнего топологического порядка. В [29] показано, что образование коррелированными доменами с однотипным ближним порядком фрактальных агрегатов с большими корреляционными длинами $\sim 10^2 R_c$ энергетически выгодно. Это и приводит к образованию кластера Фишера.

В многокомпонентных металлических стеклообразующих расплавах также возможно образование крупномасштабных кластеров Фишера. Поскольку топологический и композиционный ближний порядки тесно связаны, следует ожидать, что в многокомпонентном расплаве коррелированные домены различаются также и ближним композиционным порядком. Поэтому в многокомпонентной жидкости кластер Фишера состоит из фрактальных агрегатов, образованных такими коррелированными доменами с различным ближним композиционным порядком. При стекловании эти крупномасштабные фрактальные структуры сохраняются, и их наличие может существенно влиять на проводимость и магнитные характеристики стекол. Поскольку магнитные свойства коррелированного домена определяются ближним топологическим и композиционным порядками, магнитное упорядочение должно распространяться на весь фрактальный агрегат, если оно произошло в одном коррелированном домене, так что характер, величина и корреляционный радиус магнитного порядка существенно зависят от корреляционного радиуса кластера Фишера. Кроме того, наличие кластера Фишера в стекле должно приводить к появлению медленных релаксационных мод в парамагнитном состоянии, связанных с изменением ориентации магнитных моментов в тех агрегатах, где произошло магнитное упорядочение.

Вследствие того, что время образования кластера Фишера очень велико по сравнению с характерным временем α -релаксации, его строение и размеры существенно зависят от тепловой предыстории стекла, в частности от времени выдержки расплава в нормальном или переохлажденном состоянии и скорости закалки. При исследовании магнитных свойств сплава Nd-Fe-B-Co-Al в стеклообразном и кристаллическом состояниях в [30], было обнаружено, что при комнатной температуре кристаллические образцы парамагнитны, тогда как сплав в стекловом состоянии является ферромагнетиком, и его магнитные свойства существенно зависят от тепловой предыстории. Магнитная жесткость стекла при медленном ох-

лаждении расплава приблизительно в 30 раз более высокая, чем при быстром охлаждении. Таким образом, в зависимости от скорости охлаждения стеклообразный сплав одного и того же состава может быть как магнитомягким, так и магнито жестким. Авторы полагают, что при медленном охлаждении успевают образоваться кластеры, обуславливающие магнитную жесткость стекла. Данные о структуре этих кластеров пока отсутствуют, что не позволяет их идентифицировать как кластеры Фишера.

Подобные явления наблюдались и на других металлических стеклах [31,32].

4. Заключение

Развитая теория ГФФ в стеклующихся жидкостях позволяет проследить за эволюцией их строения при стекловании и установить характеристики замороженного беспорядка спиновой системы стекла. Наиболее красноречивыми проявлениями этого беспорядка являются эффекты Гриффитса в критических явлениях, причем ширина температурного интервала, в котором эти эффекты существенны, определяется в основном крупномасштабными неоднородностями стекла, наследованными от жидкости.

Сходство формализма, используемого при описании ГФФ в жидкостях и критических явлений в спиновых системах с беспорядком, обнаруживает единство физики тех и других явлений.

Ширина области на плоскости (T, u) , где доминируют непертурбативные флуктуации, и релаксационные процессы в этой области существенно зависят от характера распределения концентрационных неоднородностей в стекле, наследованного от жидкого состояния и, следовательно, их изучение может служить средством получения сведений о ГФФ стеклообразующей жидкости.

В рамках развитой теории находят объяснение экспериментальные данные по магнитным свойствам металлических стекол.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке УНТЦ, проект 655.

1. А. С. Бакай, *ФНТ* **20** 469 (1994); там же **20**, 477 (1994).
2. А. С. Бакай, *ФНТ* **22**, 956 (1996).
3. А. С. Бакай, *ФНТ* **24**, 27 (1998).
4. В. С. Доценко, *УФН* **165**, 481 (1995).
5. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **9**, 95 (1939); Ya. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Clarendon, Oxford (1946).
6. М. Е. Фишер, *Physica* **3**, 255 (1967).

7. A. R. Ubbellohde, *Melting and Crystal Structure*, Clarendon, Oxford (1965).
8. M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 227 (1925).
9. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
10. А. Н. Колмогоров, *Изв. АН СССР, сер. мат.* **3**, 355 (1937).
11. A. S. Bakai, *The Polycluster Concept of Amorphous Solids in Glassy Metals III*, H. Beck and H.-J. Guentherodt (eds.), Springer, Heidelberg (1994).
12. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
13. E. W. Fischer and A. S. Bakai, *AIP Conference Proc. Slow Dynamics in Complex Systems* **469**, 325 (1999).
14. A. S. Bakai, V. V. Kul'ko, I. M. Mikhajlovskij, V. B. Rabukhin, and O. A. Velikodnaya, *J. Non-Cryst. Solids* **182**, 135 (1995).
15. А. С. Бакай, Н. Вандерка, М. П. Махт, И. М. Михайловский, Т. И. Мазилова, *Металлофизика и нов. техн.* **20**, 58 (1998).
16. K. Binder and A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 81 (1986).
17. В. С. Доценко, *УФН* **163**, 455 (1993).
18. R. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 17 (1969).
19. A. J. Bray, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 586 (1987).
20. А. С. Бакай, *Поликластерные аморфные тела*, Энергоатомиздат, Москва (1987).
21. K. L. Ngai, *Disorder Effects on Relaxation Processes*, R. Richert and A. Blumen (eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1994) p. 89.
22. L. F. Kiss, T. Kemeney, I. Vincze, and L. Granasy, *J. Magn. Magn. Mater.* **135**, 161 (1994).
23. H. Hiroyoshi and K. Fukamichi, *Phys. Lett.* **85A**, 242 (1981).
24. D. H. Ryan, J. O. Strom-Olsen, R. Provencher, and M. Towensend, *J. Appl. Phys.* **64**, 5787 (1988).
25. D. Kaptas, T. Kemeney, L. F. Kiss, J. Balogh, L. Granasy, and I. Vincze, *Phys. Rev.* **B46**, 6600 (1992).
26. E. W. Fischer, *Physica* **A201**, 183 (1993).
27. A. Patkowski, E. W. Fischer, W. Steffen, H. Glaeser, M. Baumann, T. Ruths, and G. Meier, *Phys. Rev.* **E63**, 061503 (2001).
28. A. Patkowski, Th. Thurn-Albrecht, E. Banachowicz, W. Steffen, T. Narayan, and E. W. Fischer, *Phys. Rev.* **E61**, 6909 (2000).
29. A. S. Bakai, *J. Non-Cryst. Solids* (to be published).
30. L. Q. Xing, J. Eckert, W. Loeser, S. Roth, and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **88**, 3565 (2000).
31. A. Inoue, T. Zhang, A. Takeuchi, and W. Zhang, *Mater. Trans. JIM* **37**, 636 (1996).
32. J. Ding, Y. Li, and X. Z. Wang, *J. Phys.* **D32**, 713 (1999).

On correlation of nonperturbative fluctuations of glass-forming liquids and magnetic glasses

A. S. Bakai

Contrary to the formed ideas of homogeneity and isotropy of glass-forming liquids and glasses, significant structure and composition nanoscale heterogeneities are revealed in these states. The nature of the heterogeneities of glass-forming liquids and glasses and their effect on the properties glassy magnetics are considered. The heterophase fluctuations (HPF), which are nonperturbative fluctuations, play an important role in the thermodynamics of glass-forming liquids, moreover, a critical point does exist in the liquid state upon a special condition. The heterogeneities generated by HPF in the liquid and glassy states are considered. The Ginzburg–Landau equations for the HPF in the

liquid are deduced. The fraction of solid non-crystalline clusters in the liquid is chosen as an order parameter. The correlation radius of the order parameter is a characteristic mesoscopic scale of the heterogeneities. The mesoscopic compositional and topological disorder of the glass results in a disorder of its spin system. With allowance made for the mesoscopic heterogeneities, the phase transitions of the spin system are investigated using the known approaches. It is shown that the correlated domains, resulted from the correlated heterogeneities of the liquid, essentially change susceptibility and relaxation properties of the paramagnetic states. The phase diagram of the glassy magnetic is considered. Some experimental results are discussed.