

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Мистонов Александр Андреевич

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ
СВОЙСТВ ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ
СТРУКТУР МЕТОДАМИ МАЛОУГЛОВОЙ ДИФРАКЦИИ
НЕЙТРОНОВ И СКВИД-МАГНИТОМЕТРИИ

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Григорьев С. В.

Санкт-Петербург 2013

Оглавление

Введение	7
1 Опалоподобные структуры и магнитная фрустрация	18
1.1 Опалоподобные структуры: синтез и оптические свойства	19
1.1.1 Методы синтеза прямых опалоподобных наноструктур	23
1.1.1.1 Естественная седиментация	24
1.1.1.2 Упорядочение микросфер под давлением	25
1.1.1.3 Метод вертикального осаждения	26
1.1.1.4 Электрофорез	27
1.1.2 Шаблонные методы создания инвертированных опалоподобных наноструктур (ИОПС)	29
1.1.2.1 Золь-гель метод	29
1.1.2.2 Полимеризация органических прекурсоров	30
1.1.2.3 Осаждение солей и химическая конверсия.	30
1.1.2.4 Осаждение наночастиц с последующим спеканием.	31
1.1.2.5 Электрохимическое осаждение.	32
1.1.3 Оптическая спектроскопия прямых опалоподобных наноструктур	35
1.2 Магнитные свойства опалоподобных структур: литературные данные	41

1.3	Фruстрированные магнитные системы	43
1.3.1	Фruстрированные решётки	45
1.3.2	Основное состояние фruстрированной системы	47
1.3.3	Спиновый лёд	49
1.3.4	Геометрически фruстрированные наносистемы	52
2	Аттестация опалоподобных наноструктур	55
2.1	Синтез опалоподобных структур	55
2.2	Сканирующая электронная микроскопия опалоподобных кристаллов	56
2.2.1	Опалоподобные кристаллы-температы	57
2.2.2	ИОПС на основе никеля	59
2.2.3	ИОПС на основе кобальта	61
2.3	Рентгенофазовый анализ инвертированных опалоподобных структур	62
2.3.1	ИОПС на основе никеля	63
2.3.2	ИОПС на основе кобальта	66
2.4	Аттестация трёхмерной структуры прямых и инвертированных опалоподобных кристаллов	68
2.4.1	Опалоподобные кристаллы-температы	69
2.4.2	ИОПС на основе никеля	73
2.4.3	ИОПС на основе кобальта	75
2.5	Выводы	79
3	Исследование магнитных свойств Ni и Co инвертированных опалоподобных структур методом СКВИД-магнитометрии	81

3.1	Экспериментальная установка СКВИД и условия эксперимента	81
3.2	Кривые перемагничивания	83
3.3	Скачки намагниченности	84
3.4	Угловые зависимости коэрцитивной силы	87
3.5	Ограничение применимости СКВИД-магнитометрии при ис- следовании ИОПС	89
3.6	Выводы	90
4	Исследование магнитных свойств инвертированной опало- подобной структуры на основе никеля методом малоугло- вой дифракции поляризованных нейтронов	92
4.1	Рассеяние поляризованных нейтронов	92
4.2	Экспериментальная установка и условия эксперимента . . .	99
4.3	Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов от ИОПС на основе Ni	101
4.3.1	Карты интенсивности рассеяния	101
4.3.2	Анализ угловой азимутальной зависимости интенсив- ности рассеяния поляризованных нейтронов	102
4.3.3	Анализ зависимости интенсивности рассеяния поля- ризованных нейтронов от магнитного поля: интерфе- ренционное рассеяние	104
4.3.4	Анализ зависимости интенсивности рассеяния поля- ризованных нейтронов от магнитного поля: магнитное рассеяние	105
4.4	Выводы	109

5 Исследование магнитных свойств инвертированной опало- подобной структуры на основе кобальта методом малоугло- вой дифракции поляризованных нейтронов	111
5.1 Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов от ИОПС на основе Со: постановка эксперимента	111
5.2 Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов от ИОПС на основе Со: намагничивание в полях до 200 мТл . .	112
5.2.1 Карты интенсивности рассеяния	112
5.2.2 Анализ угловой азимутальной зависимости интенсив- ности рассеяния поляризованных нейтронов	113
5.2.3 Анализ зависимости интенсивности рассеяния поля- ризованных нейтронов от величины вектора рассеяния	116
5.2.4 Анализ зависимости интенсивности рассеяния поля- ризованных нейтронов от магнитного поля: интерфе- ренционное и магнитное рассеяние	120
5.3 Малоугловая дифракция неполяризованных нейтронов от ИОПС на основе Со: намагничивание в полях до 1.2 Тл . .	126
5.3.1 Карты интенсивности рассеяния	126
5.3.2 Анализ зависимости интенсивности рассеяния неполя- ризованных нейтронов от магнитного поля: магнитное рассеяние	128
5.4 Выводы	130
6 Пространственное распределение намагниченности в ин- вертированной опалоподобной структуре	133

6.1 Построение модели распределения локальной намагниченности в ИОПС	134
6.1.1 Векторы локальной намагниченности, как векторы изинговского типа	134
6.1.2 «Правило льда» в ИОПС	135
6.1.3 Приложение магнитного поля и фрустрация	135
6.2 Магнитная энергия ИОПС и намагниченность единичного элемента	136
6.3 Процесс намагничивания ИОПС, описанный в рамках построенной модели	137
6.4 Средняя намагниченность инвертированной опалоподобной структуры	143
6.5 Интенсивность магнитного рассеяния	145
6.6 Выводы	149
Основные результаты и выводы	151
Литература	157

Введение

Актуальность темы. История магнетизма насчитывает уже не одну тысячу лет. «Чудесные» свойства магнитного железняка использовали в Древнем Китае, Индии и Греции. С тех пор природа магнитных явлений притягивает внимание естествоиспытателей всего мира. И хотя к настоящему моменту в этой области уже выполнена колоссальная экспериментальная и теоретическая работа, сделано множество открытий и изучен целый ряд удивительных явлений, таких как сила Лоренца, эффект Фарадея, закон Ампера, эффект Мейснера и другие, осталось ещё много нерешённых задач. Отдельное место среди них занимают исследования сложных магнитных структур как природного, так и искусственного происхождения, таких, как спиновые жидкости, геликоидальные магнетики и фрустрированные магнетики.

Опалоподобные структуры (ОПС), являющиеся искусственным аналогом природного полудрагоценного камня — опала, в настоящее время широко применяются в различных областях науки и техники благодаря своим уникальным оптическим свойствам. Эти свойства обусловлены пространственной структурой опалов, которая представляет собой плотнейшую упаковку сферических микрочастиц. Опалоподобные структуры в виде плёнки площадью порядка нескольких квадратных сантиметров и толщиной до 20 микрон получают путём самоорганизации микрочастиц в гексагональные плотноупакованные слои, толщиной в половину микро-

на (диаметр частиц). Если затем пространство между частицами заполнить каким-нибудь материалом, а исходные сферические частицы удалить, то получится так называемая инвертированная опалоподобная структура (ИОПС). Естественно, что её пространственная структура совпадает со структурой полостей исходного опала. В зависимости от типа заполнителя можно получать самые разнообразные физические свойства — оптические, пьезоэлектрические, тепловые, магнитные и прочие, которые зависят не только от свойств материала-заполнителя, но и от периодичности опалоподобной структуры.

Ферромагнитные инвертированные опалоподобные структуры представляют собой трёхмерный метаматериал — ферромагнитную сетку на нопроволок со сложным, неоднородным распределением намагниченности внутри этой сетки. Трудность создания качественных инвертированных опалоподобных структур из ферромагнитного материала приводит к тому, что число научных групп, занимающихся их исследованием крайне мало. При исследовании их магнитных свойств необходимо использовать не только интегральные методы стандартной магнитометрии, но и методы нейтронографии. Однако, изучение магнитной структуры с периодом в 500 нм возможно лишь на пределе разрешения самых современных установок малоугловой дифракции. Поэтому, магнитные свойства этихnanoструктур к настоящему моменту изучены недостаточно. При этом, исследование ферромагнитных ИОПС представляет интерес как с точки зрения их практического применения в качестве магнитооптических сенсоров, магнитных кантилеверов и других магнитных устройств, так и с точки зрения развития теории фruстирированного магнетизма и её адаптации к nanoструктурам.

Целью настоящей диссертационной работы является изучение магнитных свойств инвертированных опалоподобных наноструктур на основе никеля и кобальта, а также определение зависимости этих свойств от пространственной структуры ИОПС, типа материала-заполнителя и влияния внешнего магнитного поля.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие основные задачи:

1. Аттестовать структуру инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля и кобальта методами сканирующей электронной микроскопии и ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения.
2. Аттестовать фазовый состав и структуру материалов-заполнителей методом широкоугольной дифракции синхротронного излучения.
3. Изучить влияние магнитожёсткости/магнитомягкости материала-заполнителя, пространственной анизотропии инвертированной опалоподобной структуры и двумерной анизотропии плёнки на магнитные свойства образцов инвертированных опалоподобных кристаллов методом магнитометрии с применением сверхпроводящего квантового интерференционного магнетометра (СКВИД-магнитометрии).
4. Исследовать зависимость поведения средней намагниченности инвертированных опалоподобных структур на основе никеля и кобальта от магнитного поля при различных углах между направлением вектора напряжённости внешнего магнитного поля и плоскостью образца для образцов различной толщины. Основываясь на полученных резуль-

татах, определить механизмы перемагничивания, реализующиеся в таких объектах.

5. Провести исследование поведения магнитной структуры во внешнем магнитном поле в ферромагнитных инвертированных опалоподобных наноструктурах на основе никеля и кобальта методом малоугловой дифракции поляризованных нейтронов.
6. На основе полученных данных построить модель распределения намагниченности внутри никелевых и кобальтовых инвертированных опалоподобных структур при различных значениях величины и направления вектора напряжённости внешнего магнитного поля.

Научная новизна. Основные результаты исследования ферромагнитных инвертированных опалоподобных структур на основе никеля и кобальта, получены впервые и включают следующее:

1. Впервые достоверно определена структура ИОПС на основе Ni и Co, а также атомная структура материалов-заполнителей методами ультрамалоугловой и широкоугольной дифракции синхротронного излучения.
2. Впервые проведено детальное исследование кривых перемагничивания инвертированных опалоподобных кристаллов на основе Ni и Co для углов между направлением вектора напряжённости внешнего магнитного поля и плоскостью образца от 0° до 90° методом СКВИД-магнитометрии.
3. Впервые проведены измерения магнитной структуры ИОПС на ос-

нове Ni и Co методом малоугловой дифракции поляризованных нейтронов.

4. На основании данных малоугловой дифракции поляризованных нейтронов предложена новая модель для описания распределения локальной намагниченности в инвертированном опалоподобном кристалле на различных этапах процесса намагничивания.

Научная и практическая ценность. Результаты работы представляют несомненный интерес для развития теории фruстрированного магнетизма трёхмерных пространственноупорядоченных наноструктурированных магнитных систем. Представленные в работе исследования являются основой комплексной методики изучения магнитных наносистем со сложной пространственной геометрией.

На основе полученных результатов расширен круг применения магнитных инвертированных опалоподобных наноструктур в различных областях науки, техники, приборостроения, медицины и других.

Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в учебном процессе в качестве частей лекционных курсов или практических работ, в частности, по методам исследования магнитных свойств наноструктур и фрустрированному магнетизму.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Аттестована кристаллографическая структура и определена степень дефектности плёнок инвертированных опалоподобных структур (ИОПС) на основе никеля и кобальта методом ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения. Установлено, что в образцах

доминирует ГЦК структура с большим количеством двойников и периодом решётки 650 ± 10 нм.

2. Измерены кривые перемагничивания ИОПС на основе Ni и Co для плёнок различной толщины с приложением магнитного поля под разными углами к плоскости плёнки образца ИОПС. Показано наличие 2 разных механизмов перемагничивания плёнок ИОПС, характерных для приложения поля к направлению, близкому к нормали и в плоскости плёнки образца, независимо от материала плёнки и от её толщины.
3. Впервые измерены карты интенсивности малоугловой дифракции поляризованных нейтронов от ИОПС на основе Ni и Co в широком диапазоне величин магнитного поля, приложенного в направлениях $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$ и $[\bar{1}10]$ ГЦК структуры ИОПС.
4. Установлено, что магнитная система ИОПС распадается на домены с размером меньшим постоянной решетки ИОПС, т.е. полностью разупорядочивается при $H = H_c$, но совпадает с пространственной структурой ИОПС, когда приложено сильное магнитное поле. При этом, базовый элемент ИОПС разбивается на несколько доменов — по числу перемычек, соединяющих кубы и тетраэдры базового элемента, а вектор локальной намагниченности перемычки направлен вдоль одной из 4 осей типа $\langle 111 \rangle$. С приложением магнитного поля возникает 4 магнитных подсистемы перемычек, каждая из которых перемагничивается при своём собственном магнитном поле H_{ci} .
5. Построена модель распределения намагниченности в ферромагнит-

ных инвертированных опалоподобных структурах, принимающая в рассмотрение аналог «правила льда» для магнитных систем, согласно которому количество магнитных моментов входящих в куб или тетраэдр должно равняться количеству исходящих из него магнитных моментов.

6. Показано, что такая модель приводит в возникновению составляющей намагниченности, перпендикулярной приложеному магнитному полю. Расчёт магнитного сечения рассеяния нейтронов, выполненный на основе этой модели, находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Апробация работы. Результаты и положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и школах:

1. XLII Зимняя школа Петербургского института ядерной физики (Санкт-Петербург, Россия, 2008 г.);
2. Ежегодная летняя школа-конференция Института Пауля-Шерера (Цуоц, Швейцария, 2008 г.);
3. Международное совещание по рассеянию поляризованных нейтронов в конденсированных веществах PNCMI-2008 (Токай, Япония, 2008 г.);
4. XX Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС-2008 (Гатчина, 2008 г.);
5. Зимняя молодёжная школа-конференция WSNMR-2008 (Санкт-Петербург, Россия, 2008 г.);

6. XLIII Зимняя школа Петербургского института ядерной физики (Санкт-Петербург, Россия, 2009 г.);
7. XIV Международная конференция по малоугловому рассеянию SAS-2009 (Оксфорд, Великобритания, 2009 г.);
8. Международная конференция по магнетизму ICM-2009 (Карлсруэ, Германия, 2009 г.);
9. XLIV Зимняя школа Петербургского института ядерной физики (Санкт-Петербург, Россия, 2010 г.);
10. Международное совещание по рассеянию поляризованных нейтронов в конденсированных веществах PNCMI-2010 (Дельфт, Нидерланды, 2010 г.);
11. XXI Совещание по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС-2010 (Москва, 2010 г.);
12. XLV Зимняя школа Петербургского института ядерной физики (Санкт-Петербург, Россия, 2011 г.);
13. 5-ая европейская конференция по нейtronному рассеянию (Прага, Чехия, 2011 г.);
14. Ежегодная международная конференция «Дни дифракции» (Санкт-Петербург, 2011 г.);
15. XXII Международный конгресс и генеральная ассамблея международного кристаллографического союза (Мадрид, Испания, 2011 г.)

16. Международная тихоокеанская конференция IQEC/CLEO-2011 (Сидней, Австралия, 2011 г.)
17. Синхротронный и нейтронный бельгийско-голландский семинар (Амстердам, Нидерланды, 2011 г.)
18. XLVI Зимняя школа Петербургского института ядерной физики (Санкт-Петербург, Россия, 2012 г.);
19. Совещание «Опалоподобные структуры»-2012 (Санкт-Петербург, 2012 г.);
20. Международное совещание по рассеянию поляризованных нейtronов в конденсированных веществах PNCMI-2012 (Париж, Франция, 2012 г.);
21. XXII Совещание по использованию рассеяния нейtronов в исследованиях конденсированного состояния РНИКС-2012 (Санкт-Петербург, 2012 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

1. S.V. Grigoriev, K.S. Napolskii, N.A. Grigoryeva, A.V. Vasilieva, A.A. Mistonov, A.S. Sinitskii, H. Eckerlebe, D.Yu. Chernyshov, A.V. Petukhov, D.V. Belov, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu. D. Tretyakov, Phys. Rev. B, 79, 2009, 045123
2. В.В. Абрамова, А.С. Синицкий, Н.А. Григорьева, С.В. Григорьев, Д.В. Белов, А.В. Петухов, А.А. Мистонов, А.В. Васильева, Ю.Д. Третьяков, ЖЭТФ, т. 136, вып.1(7), с.1-7, 2009

3. A.A. Eliseev, D.F. Gorozhankin, K.S. Napolskii, A.V. Petukhov, N.A. Sapoletova, A.V. Vasilieva, N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, D.V. Belov, W.G. Bowman, K.O. Kvashnina, D.Yu. Chernyshov, A.A. Bosak, S.V. Grigoriev, JETP Letters, v. 90, 4, p. 297-303, 2009
4. K.S. Napolskii, N.A. Sapoletova, D.F. Gorozhankin, A.A. Eliseev, A.V. Petukhov, D.V. Byelov, A.A. Mistonov, N.A. Grigoryeva, W.G. Bouwman, K.O. Kvashnina, A.A. Snigirev, D.Yu. Chernyshov, A.V. Vassilieva, S.V. Grigoriev, Langmuir, v. 26(4), pp. 2346-2351, 2010
5. A.B. Васильева, С.В. Григорьев, Н.А. Григорьева, А.А. Мистонов, К.С. Напольский, Н.А. Саполетова, А.В. Петухов, Д.В. Белов, А.А. Елисеев, Д.Ю. Чернышов, А.И. Окороков, Физика твердого тела, т. 52, вып. 5, с. 1017-1020, 2010
6. S.V. Grigoriev, K.S. Napolskii, N.A. Grigoryeva, A.V. Vasilieva, A.A. Mistonov, D.Yu. Chernyshov, A.V. Petukhov, D.V. Belov, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, A.S. Sinitskii, and H. Eckerlebe, J. of Phys.: Confer.Ser., v.247, 012029 – 012035 (2010).
7. Н.А. Саполетова, Н.А. Мартынова, К.С. Напольский, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Д.И. Петухов, С.Е. Кушнир, А.В. Васильева, С.В. Григорьев, Н.А. Григорьева, А.А. Мистонов, Д.В. Белов, Ю.Д. Третьяков, Физика твердого тела, 2011, т. 53, вып.6, 1064-1068.
8. N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, K.S. Napolskii, N.A. Sapoletova, A.A. Eliseev, A.V. Vasilieva, W. Bouwman, D.V. Byelov, A.V. Petukhov, D.Yu. Chernyshov, H. Eckerlebe, S.V. Grigoriev, Physical Review B, 84,

2011, 064405(13).

9. А.К. Самусев, И.С. Синев, К.Б. Самусев, М.В. Рыбин, А.А. Мистонов, Н.А. Григорьева, С.В. Григорьев, А.В. Петухов, Д.В. Белов, Е.Ю. Трофимова, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев, М.Ф. Лимонов, Физика твердого тела, 2012, т. 54, вып. 10, 1946
10. M. Kostylev, A.A. Stashkevich, Y. Roussigne, N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, D. Menzel, N.A. Sapoletova, K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, S.V. Grigoriev, S.N. Samarin, Phys.Rev.B v. 86, 184431(2012)

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы из 129 наименований. Работа изложена на 174 страницах и содержит 51 рисунок и 1 таблицу.

1. Опалоподобные структуры и магнитная фрустрация

Благодаря быстрому прогрессу технологий, позволяющих создавать искусственные структуры и материалы с характерными размерами от 1 нанометра до нескольких микрометров, стремительно развивается новое направление синтеза и исследования метаматериалов. Метаматериалы представляют собой системы, состоящие из искусственно созданных элементов, упорядочение которых в пространстве определяет свойства метаматериала.

Например, искусственные опалоподобные структуры представляют собой массив плотноупакованных микрочастиц сферической формы. Будучи искусственным аналогом природного полудрагоценного камня — опала, состоящего из плотноупакованных микросфер оксида кремния SiO_2 , они обладают схожими физическими свойствами. В частности, оптическими. Опалоподобные структуры являются фотонными кристаллами (ФК) — пространственно-периодически упорядоченными структурами, диэлектрическая проницаемость которых модулируется с периодом, сравнимым с длиной волны света. Такие структуры обладают оптической запрещённой зоной, возникновение которой является следствием брэгговского отражения электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости [1, 2].

Период модуляции диэлектрической проницаемости определяет энергетическое положение запрещённых зон (длину волны отражаемого излучения), тогда как ширина запрещённых зон определяется контрастом ди-

электрических проницаемостей.

Повышенный интерес к фотонным кристаллам обусловлен возможностью их использования в качестве основы для создания высокоэффективных светоизлучающих элементов [3], низкогороговых лазеров [4], волноводов нового типа [5], сверхбыстрых оптических переключателей [6, 7] и других перспективных устройств. Однако практическое применение ФК ограничивается отсутствием универсальных и доступных методов их синтеза. В течение последних 10 лет учёными различных стран делаются серьёзные усилия для изготовления фотонных кристаллов с оптическим контрастом и структурой, удовлетворяющих достижению полной фотонной запрещённой зоны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [8–14].

1.1. Опалоподобные структуры: синтез и оптические свойства

Искусственные опалоподобные структуры создаются методами, основанными на самосборке монодисперсных сферических коллоидных частиц. Эти методы считаются весьма перспективными, поскольку не требуют сложного и дорогостоящего оборудования для химического синтеза и не имеют фундаментальных ограничений ни на линейные размеры образцов, ни на количество кристаллов, производимых за один синтез. Однако при самосборке коллоидных частиц принципиально невозможно избежать образования структурных дефектов, которые, в свою очередь, приводят к деградации оптических свойств фотонных кристаллов [15–17].

В качестве коллоидных частиц используют микросферы аморфного диоксида кремния (SiO_2), полистирола ($(-\text{C}_8\text{H}_8-)_n$), полиметилметакрилата ($(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-)_n\text{COOCCH}_3$) и другие. В представленной работе исследова-

лись образцы, синтезированные из полистирола.

Структура опалов представляет собой плотнейшую шаровую упаковку (ПШУ), сформированную из полистирола или оксида кремния. Известно, что объём, приходящийся на долю пустот, в идеальной ПШУ составляет 26%. Однако, синтетические опалы характеризуются меньшей пористостью, так как при спекании сферических частиц происходит их размягчение и деформация в точках соприкосновения сфер. При этом, они сохраняют открытую пористость ПШУ, что позволяет заполнять такие структуры различными материалами. В синтетических опалах сферические частицы оксида кремния образуют высокоупорядоченные гексагональные плотноупакованные (ГПУ) слои, перпендикулярно направлению оси роста кристалла (рис. 1.1).

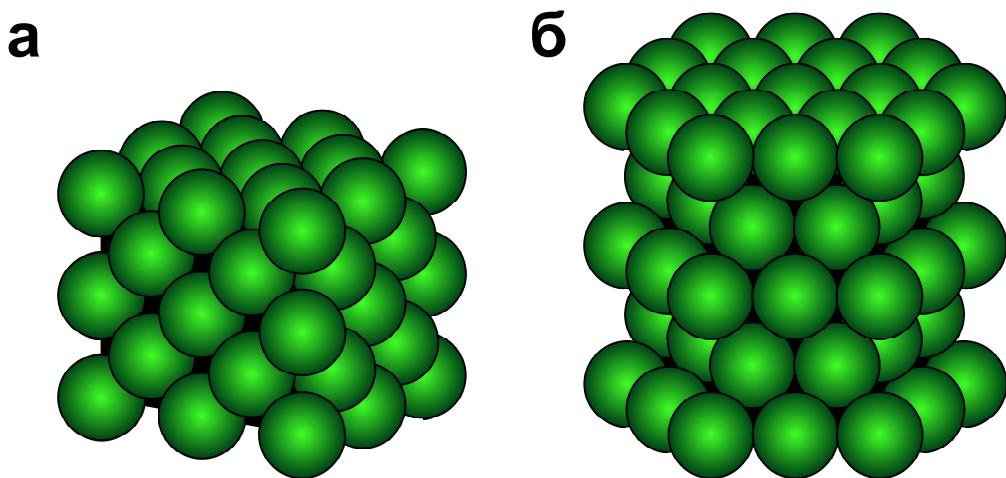


Рис. 1.1. Гранецентрированная кубическая структура (а) и гексагональная плотноупакованная структура (б), образованные сферическими частицами

В случае трехмерной плотной упаковки возможны различные положения слоев: периодическое чередование слоев в последовательности АВ-САВС..., соответствующее гранецентрированной кубической (ГЦК) ре-

шётке ГЦК (рис. 1.1а) и последовательность АВАВАВ..., формирующая гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру (рис. 1.1б) по аналогии с ГЦК и ГПУ структурой элементарной ячейки в кристаллографии, только в случае опалоподобного кристалла вместо атомов рассматриваются шары диаметром 400-600 нм.

Точный расчет электростатических взаимодействий однородных по размеру сфер полистирола показывает, что наиболее стабильной является трёхслойная плотнейшая шаровая упаковка (АВСАВС...), представляющая собой гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. При этом, разница в энергиях формирования ГЦК структуры и плотнейшей гексагональной упаковки (ГПУ) составляет всего 3%.

Ввиду значительной роли тепловых флюктуаций в процессе роста образца синтетического опала, последовательность двумерных гексагональноупорядоченных слоёв различного типа (A, B, C) во многом подчиняется вероятностному закону. Поэтому, может образовываться плотноупакованная структура с произвольным порядком следования гексагональных слоёв вдоль оси роста образца, например, АВАСВАСА... — случайная гексагональная плотноупакованная структура (СГПУ) [18, 19]. Такое нарушение может быть связано со многими факторами: полидисперсностью коллоидных частиц по размерам (что связано с выбором инициатора полимеризации), выбором способа осаждения микросфер — естественная седimentация или осаждение на подложку, подготовкой подложек, температурными режимами на разных стадиях синтеза, типом растворителя и другими.

Благодаря случайной упаковке слоёв в направлении оси роста в реальной кристаллической структуре опалов периодичность ростовых плос-

костей (111), перпендикулярных направлению оси роста, отличается от периодичности трёх других систем плоскостей ГЦК решетки ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$) и ($11\bar{1}$).

Кроме непосредственного использования в качестве фотонных кристаллов, опалоподобные структуры могут также служить матрицей для синтеза новых наноструктурированных объектов. Для этого пустоты опалоподобных структур заполняют другими материалами, например, полимерами [20–22], жидкостями [23–25], неорганическими оксидами [24–29], углеродом [30], полупроводниками [31–34], сверхпроводниками [35–37], металлами [38–43], после чего матрица исходного материала может быть удалена, если это необходимо. Так создаются инвертированные опалоподобные структуры (ИОПС), пространственная геометрия и химический состав которых определяются размером коллоидных частиц и типом прекурсора, соответственно. Применение ИОПС, при этом, оказывается гораздо шире, чем просто управление светом (оптические сенсоры [44], волноводы [5] и прочие). Инвертированные опалоподобные кристаллы могут использоваться как теплоотводы паразитного действия термоэмиссионных токов [45], в обыкновенном световом поле для увеличения эффективности и получения усовершенствованных термофотогальванических устройств [46], как пьезоэлектрические датчики, солнечные батареи, светоизлучатели, коротковолновые эмиттеры [47], газовые сенсоры [48] и так далее.

Как правило, исходную матрицу (именуемую «прямой» опалоподобной структурой) удаляют химическими или термическими способами, при этом периодичность и симметрия структуры получившихся инвертированных образцов наследуется от первоначального опалоподобного кристалла-

темплата и не претерпевает значительных изменений.

1.1.1. Методы синтеза прямых опалоподобных наноструктур

Технологический процесс выращивания синтетических опалоподобных структур можно разделить на несколько стадий. На первом этапе проводится синтез монодисперсной (разброс размера частиц D составляет $\approx 5\%$) суспензии сферических частиц из оксида кремния, полистирола, полиметилметакрилата или другого материала.

Суспензии силикатных монодисперсных микросфер получают из смеси, содержащей тетраэтоксисилан (TEOS) и этанол добавлением при комнатной температуре в смесь, содержащую гидроксид аммония и этанол [49]. Далее проводится выдерживание этой смеси при помешивании при 25°C в течение 16 часов. Затем полученную суспензию фильтруют и промывают до тех пор, пока pH фильтрата не станет нейтральным. Размер получаемых микросфер зависит как от концентрации тетраэтоксисилана, так и от концентрации аммония и составляет от 60 до 2200 нм.

Внутренняя структура таких частиц является фрактальной, т.е. частицы SiO_2 состоят из плотноупакованных сфер диаметром в несколько десятков нанометров, которые в свою очередь образованы ПГК кремния включающими 10-100 атомов.

Монодисперсные микросфера со стандартным отклонением меньше 5% на основе полистирола получают, как правило, полимеризацией стирола в присутствии персульфата калия как инициатора при 70°C в течение суток [50]. Варьируя соотношение стирол:вода возможно получать полистирольные микросфера диаметром от 200 до 700 нм. Далее полученную

сусpenзию центрифугируют, промывают водой и растворяют в воде под действием ультразвука.

Также получают коллоидные кристаллы на основе полиметилметакрилата. Размер полиметилметакрилатных микросфер можно варьировать от 200 до 700 нм [11]. Он зависит от состава реакционной смеси и температуры синтеза. Синтез микросфер проводится из водного раствора метилметакрилата в инертной атмосфере (N_2) с последующим добавлением при температуре $70^{\circ}C(70\text{-}80^{\circ}C)$ 2-метил пропионового амидина как инициатора реакции полимеризации метилметакрилата [9]. По прошествии 30 минут после добавления инициатора температура реакции стабилизируется и поддерживается на этом значении ($70\text{-}80^{\circ}C$) в течение 2-х часов. После окончания реакции реакционная смесь охлаждается до комнатной температуры в атмосфере азота в течение 3-4 часов.

1.1.1.1. Естественная седиментация

Самым простым способом создания опалоподобной структуры является метод седиментации, в котором микросфераы, осаждаясь под действием гравитации, самоорганизуются в плотноупакованную структуру. Сусpenзию сферических микрочастиц помещают в высокий неплотно закрытый цилиндр. С течением времени одновременно происходят два процесса — осаждения микросфер под действием силы тяжести и испарение растворителя. По мере выпаривания растворителя сферы укладываются в плотную шаровую упаковку. При этом, процесс синтеза может продолжаться несколько месяцев. В работе [8] таким методом были получены фотонные кристаллы на основе полистирольных микросфер. Осаждение было про-

ведено при комнатной температуре. В качестве растворителя выступала вода. Толщину получаемой пленки фотонного кристалла можно варьировать, изменяя концентрацию суспензии микросфер.

Этим же методом были получены фотонные кристаллы на основе полиметилметакрилатных микросфер в работе [9]. В стакан горизонтально помещали стеклянную подложку и затем заливали 50 мл водного раствора суспензии полиметилметакрилатных микросфер и оставляли выпариваться в течение 3-5 недель.

1.1.1.2. Упорядочение микросфер под давлением

Другим методом получения опалоподобных кристаллов на основе самоорганизующихся структур является упорядочение микросфер под давлением [10]. Схема, использовавшаяся для осаждения микросфер на подложку показана на рис. 1.2.

При синтезе используется ячейка состоящая из трех слоёв: нижняя подложка, фоторезистивная рамка с каналами и верхняя подложка. Водная суспензия полистирольных микросфер различного диаметра впрыскивается в капилляр и контролируемо с потоком азота проталкивается в каналы нижней подложки. Под действием ультразвука частицы собираются в плотнейшую шаровую упаковку. После чего ячейка выдерживается при $T=65^{\circ}\text{C}$ в течение четырех часов для полного выпаривания растворителя. Затем верхняя подложка удаляется. Меняя скорость потока азота можно варьировать скорость упаковки микросфер. Так же, как и при других способах упаковки микросфер, изменяя концентрацию полистирольных микросфер можно изменять толщину пленки опалоподобного кристалла.

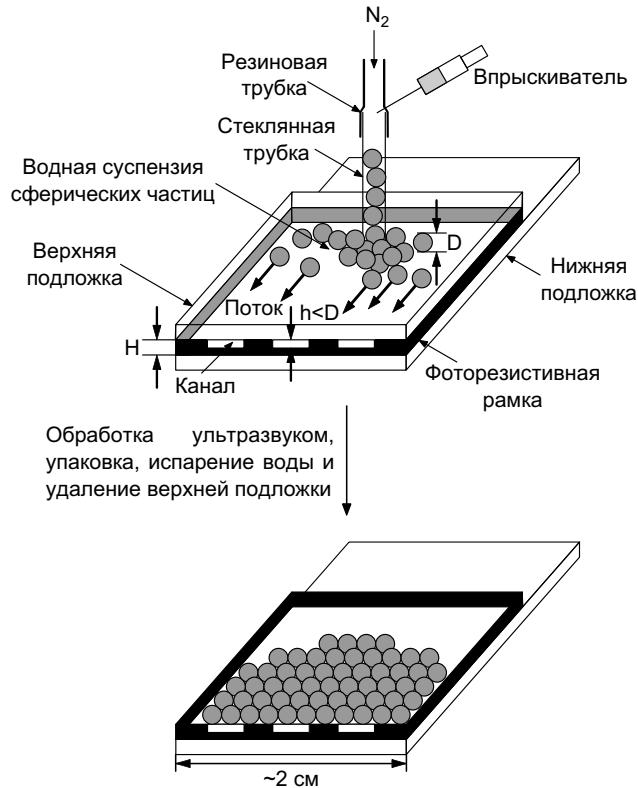


Рис. 1.2. Схема синтеза опалоподобной структуры при упорядочении микросфер под давлением [10].

1.1.1.3. Метод вертикального осаждения

Одним из самых распространенных методов получения фотонных опалоподобных кристаллов на основе самоорганизующихся структур является метод вертикального осаждения. Подложку погружают вертикально в ёмкость с суспензией микросфер (полистирольных, полиметилметакрилатных или из SiO_2). Ёмкость помещают в сушильный шкаф при температуре от 50° до 70°C [12]. В процессе испарения растворителя на подложке в месте раздела двух фаз — суспензия/воздух под действием капиллярных сил происходит образование плотнейшей шаровой упаковки микросфер. В качестве растворителей часто выступают вода, этанол или смесь этанол-вода различного соотношения [51]. От типа растворителя и от величины и ста-

бильности температуры, использующейся при вертикальном осаждении, зависит качество структуры плёнки получаемого опала (рис. 1.3).

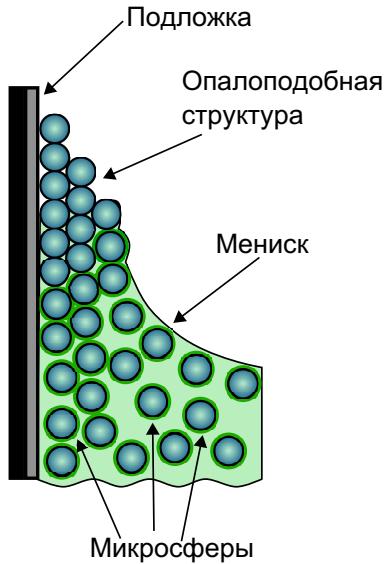


Рис. 1.3. Схема синтеза опалоподобной структуры методом вертикального осаждения.

Такой метод позволяет производить плёнки, кристаллографическая ось [111] которых направлена перпендикулярно подложке, а направление движения мениска водной суспензии соответствует оси $[20\bar{2}]$ в терминах ГЦК-структуры. Таким образом, уже на стадии синтеза плёнок можно легко определить основные кристаллографические направления в получившемся образце.

1.1.1.4. Электрофорез

Для получения инвертированных опалоподобных кристаллов электрохимическим методом требуется осадить пленку опалоподобного кристалла (темплата) на проводящую подложку. Осаджение микросфер на проводящую подложку проводят методом электрофореза, используя тот

факт, что коллоидные частицы имеют небольшой отрицательный заряд на поверхности, например, из-за присутствия сульфо-групп [13]. Осаждение проводят в двухэлектродной цилиндрической стеклянной ячейке. В качестве вертикального анода (или катода) используется подложка, на которую осаждаются сферы. Это может быть стеклянная или слюдяная пластина толщиной 200 мкм с нанесённым на неё полупроводящим слоем из окиси олова и индия ($10\% \text{ SnO}_2 + 90\% \text{ In}_2\text{O}_3$) — ITO, либо кристалл кремния толщиной 400 мкм с напылённым проводящим слоем золота толщиной около 20 нм.

В качестве электрода сравнения используется платиновая пластина. Расстояния между электродами составляет 0.5 см. Электроды располагаются строго параллельно друг другу для более высокой однородности электрического поля. Электрофоретическое осаждение проводится из аммиачно-водно-этанольного раствора микросфер с фиксированной концентрацией микросфер. При осаждении тщательно подбирается знак и величина прикладываемого к подложке потенциала, что позволяет получить плёнки бездефектных прямых опалоподобных структур на площади порядка $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. После осаждения подложки с осажденными микросферами высушиваются в эксикаторе в течение 1 дня [52].

1.1.2. Шаблонные методы создания инвертированных опалоподобных наноструктур (ИОПС)

1.1.2.1. Золь-гель метод

Одним из методов получения инвертированных опалоподобных структур является золь-гель метод [53]. В качестве прекурсоров для получения инвертированных опалоподобных кристаллов выступают алкоксиды и алкоксид/металлические ацетатные смеси. Прекурсоры используются либо непосредственно, либо разбавляются в спирте. Прекурсоры могут быть прегидролизованы перед фильтрацией или гидролизованы непосредственно при осаждении. Металлический алкоксид накапывают на микросферах, находящихся на вакуумном фильтре, затем пленку высушивают и прокаливают для удаления темплаты. Схема получения ИОПС приведена на рис.1.4.

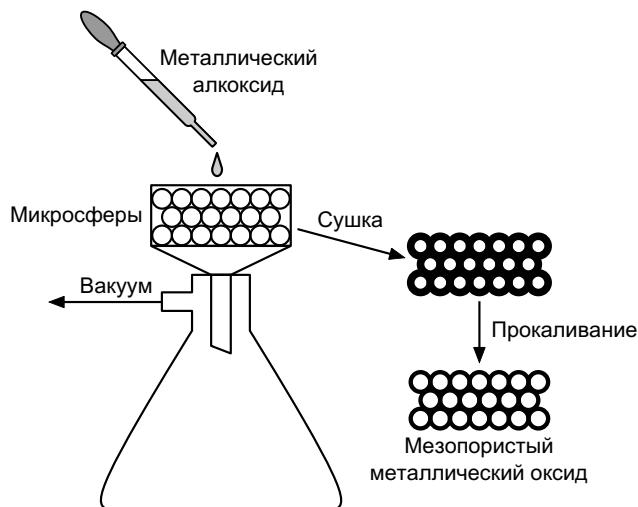


Рис. 1.4. Схема синтеза инвертированных опалоподобных структур золь-гель методом [26].

Данным методом получают инвертированные опалоподобные кри-

сталлы на основе оксидов: кремния [26, 27, 54], титана [38, 54, 55], циркония [54], алюминия [38, 54, 56], вольфрама, железа и сурьмы [54, 56].

1.1.2.2. Полимеризация органических прекурсоров

Полимеризация органических прекурсоров позволяет получить мезопористые/макропористые полимеры на основе матриц, состоящих из SiO_2 . В процессе синтеза пустоты между микросферами заполняют жидким мономером, который полимеризуется и (или) «сшивается» под действием температурной обработки, ультрафиолетового (УФ) облучения или катализатора. Затем темплат удаляют. Таким методом получают полидивенилбензольные, полиэтиленгликоль диметокрилатные, полиуретановые, полиакрилат-метакрилатные, полиметилметакрилатные, полиметилакрилатные, полистирольные инвертированные опалоподобные структуры [20, 21, 57–61]. Механические и физические свойства пористых материалов зависят от условий синтеза и природы материала. Например, полидивенилбензольная реплика оказывалась более жесткой, в то время, как полиэтиленгликоль диметокрилатный реплика – более гибкой.

1.1.2.3. Осаждение солей и химическая конверсия.

Этот метод менее чувствителен к атмосферной влажности и позволяет получать упорядоченные структуры для таких составов, которые затруднительно получить золь-гель методом. Например, в работе [55] инвертированные опалоподобные кристаллы на основе NaCl были получены из насыщенного раствора соли. Осаждение металлических солей (ацетатов, оксалатов, оксидов) в полимерный пористый темплат и последующая хими-

ческая конверсия позволяют направленно получать макропористые оксиды металлов, металлы и карбонаты металлов. При получении металлических оксидов, отожжённый полистирольный или полиметилметакрилатный темплат помещают в соответствующий раствор соли. Если соль металла имеет низкую температуру плавления (например, водные металлические ацетаты), то их превращают в оксалаты металлов обработкой щавелевой кислотой. Так, после отжига в окислительной атмосфере получают оксиды или карбонаты металлов (Co_3O_4 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Mn_2O_3 , NiO , ZnO , CaCO_3), а в инертной атмосфере – металлы (Ni, Co) [31].

1.1.2.4. Осаждение наночастиц с последующим спеканием.

Для уменьшения стягивания и образования трещин в процессе удаления темплата при получении инвертированных опалоподобных кристаллов используют метод осаждения наночастиц с последующим спеканием. Даный метод состоит из нескольких стадий. На первой стадии получают наночастицы того вещества, из которого планируют в дальнейшем получать инвертированный опалоподобный кристалл. На второй стадии проводят соосаждение этих наночастиц и микросфер темплата, в процессе которого наночастицы заполняют пустоты ПШУ микросфер. Затем полученную пленку отжигают для спекания наночастиц и удаляют темплат. Схема синтеза инвертированных опалоподобных кристаллов показана на рис. 1.5.

В работе [38] таким методом был получен инвертированный опалоподобный кристалл на основе CdSe. Наночастицы CdSe медленно фильтровались в пустоты ПШУ между микросферами опала в течение 1-2 месяцев. Далее полученная пленка была отожжена при 6500°C и темплат (SiO_2) уда-

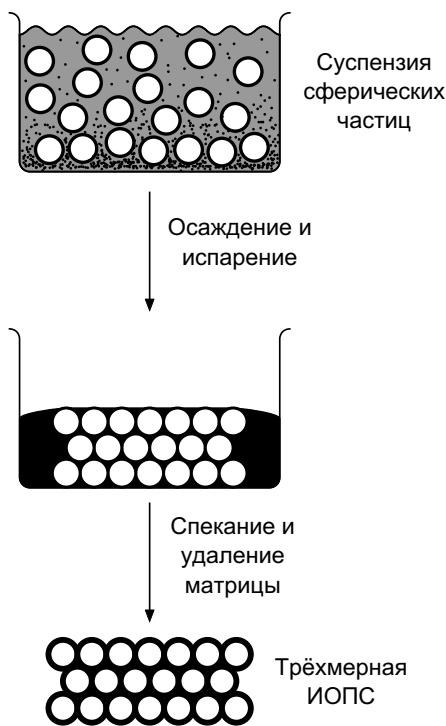


Рис. 1.5. Схема синтеза ИОПС методом осаждения наночастиц с последующим спеканием [62].

лен плавиковой кислотой. Этим методом также получали ИОПС на основе золота [32, 62, 63].

1.1.2.5. Электрохимическое осаждение.

Электрохимические методы позволяют получать макропористые металлы, сплавы, полупроводники и проводящие полимеры. Для получения инвертированных опалоподобных кристаллов данным методом требуется, чтобы темплат (полистирольные микросфера, полиметилметакрилатные микросфера, микросфера опалов) изначально был получен на проводящей подложке (ITO, стекло с напыленной пленкой золота). Схема синтеза ИОПС таким методом представлена на рис. 1.6. При осаждении, в качестве катода используется плёнка опалоподобного кристалла на проводящей

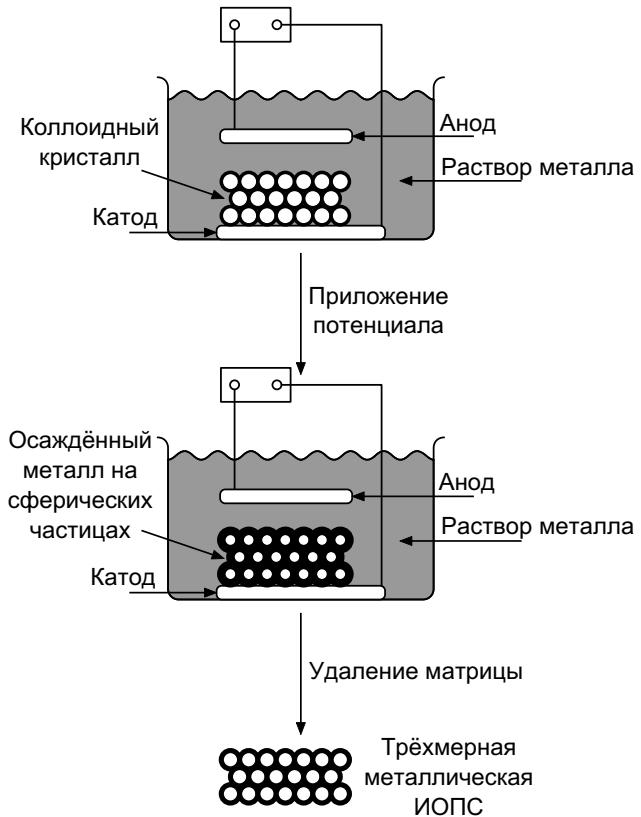


Рис. 1.6. Схема синтеза ИОПС методом электрохимического осаждения [64]

подложке, а в качестве вспомогательного электрода — платиновая проволока. Электрохимическое осаждение, как правило, проводят в гальваниостатическом или потенциостатическом режимах. Данный метод позволяет контролировать однородность и степень заполнения пустот опалоподобной матрицы.

Методом электрохимического осаждения могут быть получены инвертированные фотонные кристаллы на основе: CdS (из DMF или DMSO и CdCl₂), CdS (из CdS и Na₂S₂O₃), CdSe (из CdSO₄, H₂SO₄, SeO₂) [65]. Инвертированный фотонный кристалл на основе ZnO также может быть получен электрохимически [66]. Осаждение золота проводят из раствора HAuCl₄ в потенциостатическом режиме [41]. Макропористый сплав SnCo в работе [64] получают в гальванической ванне, содержащей SnCl₂, CoCl₂ и

$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$.

Основными достоинствами использования метода электрокристаллизации для заполнения пор матрицы требуемым веществом являются:

- универсальность и возможность получения широкого спектра материалов;
- возможность контроля количества внедренного вещества на основе закона Фарадея, и расчёта толщины пленки по хроноамперограммам [22];
- возможность контролируемого создания структур с различной морфологией с помощью изменения потенциала осаждения;
- отсутствие деформаций и разрушения структуры матрицы в процессе ее заполнения;
- полнота заполнения пор внедряемым материалом, чего не удается достичь при использовании методов пропитки пор с последующей химической модификацией.

Вообще говоря, создание металлических магнитных инвертированных опалоподобных структур является довольно сложной технологической задачей, требующей очень точного подбора параметров синтеза. По этой причине, количество научных групп, умеющих создавать такие объекты крайне мало, и, как следствие, исследование свойств магнитных ИОПС является актуальной и перспективной задачей.

1.1.3. Оптическая спектроскопия прямых опалоподобных наноструктур

Как уже упоминалось, фотонные кристаллы, в том числе и опалоподобные, обладают уникальными оптическими свойствами. Для количественной характеристики оптических свойств, полученные плёнки опалоподобных фотонных кристаллов исследовались с помощью оптической спектроскопии поглощения в ультрафиолетовом-видимом-инфракрасном диапазонах — длины волн от 300 до 1500 нм [68]. Спектр пропускания для случая нормального падения света на образец приведён на рисунке 1.7. Отчётливо видна фотонная запрещённая зона приблизительно при $\lambda \sim 1020$ нм с шириной $\Delta\lambda = 90$ нм и глубиной порядка 25%. Небольшие осцилляции, так называемые осцилляции Фабри-Перро, наблюдаемые в длинноволновой области (отмечены стрелками) связаны с интерференцией лучей отражённых от нижней и верхней поверхностей плёнки. Наличие таких осцилляций в спектре пропускания свидетельствует о том, что толщина изучаемой плёнки одинакова по крайней мере на площади облучаемой области (примерно 10 мм^2).

По расположению фотонных запрещённых зон можно рассчитать периодичность структуры, зная коэффициенты преломления 2-х сред образующих фотонный кристалл. Например, оценим диаметр полистерольных микросфер, учитывая, что запрещённая зона наблюдается на длине волны $\lambda=1007$ нм. Для начала необходимо оценить эффективный коэффициент преломления среды:

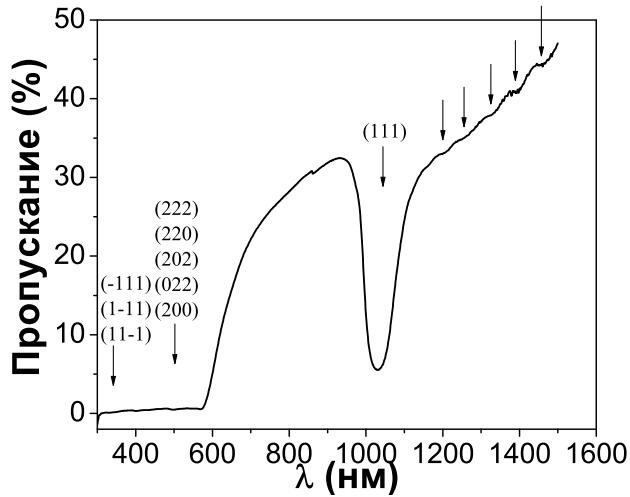


Рис. 1.7. Спектр пропускания плёнки фотонного кристалла в направлении [111] (падение света на образец под прямым углом). Стрелками в длинноволновой области ($\lambda > 1200$ нм) обозначены осцилляции Фабри-Перро [68]

$$n_{eff} = n_{PC}f_{PC} + n_{возд}(1 - f_{PC}), \quad (1.1)$$

где показатель преломления полистирола $n_{PC} \approx 1.5$, показатель преломления воздуха $n_{возд} \approx 1$, а f_{PC} — объёмная доля пространства, занимаемая полистиролом. В случае плотнейшей шаровой упаковки микросфераы занимают 74% пространства, а пустоты между ними — 26%, следовательно $f_{PC}=0.74$. Подставляя в уравнение 1.1 числовые значения получаем $n_{eff}=1.37$. Следует помнить, что фотонная запрещённая зона возникает из-за многократного отражения света внутри кристалла, а следовательно, при наблюдении запрещённой зоны в спектре пропускания должны выполняться брэгговские условия. Закон Брэгга-Вульфа для исследуемой системы при нормальном падении излучения на образец с учётом эффективного показателя преломления среды записывается в следующем виде:

$$2d_{hkl}n_{eff}\cos\theta_{hkl} = m\lambda, \quad (1.2)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние между семейством плоскостей, описывающими соответствующими индексами Миллера, n_{eff} — эффективный показатель преломления среды, θ_{hkl} — угол между падающим излучением и нормалью к соответствующей плоскости в кристалле, m — порядок отражения, а λ — длина волны падающего света.

Очевидно, что для фотонных кристаллов с гранецентрированной кубической структурой для описания стоп-зон в энергетическом спектре необходимо рассмотреть семейства плоскостей 111, 200 и 220. Сначала рассмотрим плоскость (111), параллельную плоскости изучаемой пленки. Соответственно, направление проникновения света будет вдоль [111]. Диаметр микросфер D связан с межплоскостным расстоянием семейства плоскостей (111) соотношением $D=\sqrt{(3/2)}\cdot d_{111}$. Учитывая, что $\theta_{111}=0$ (угол между нормалью к плоскости (111) и направлением падающего пучка), а $m=1$ (первый порядок отражения) исходя из формулы 1.2, можно получить значение $D=450$ нм. Теперь, зная диаметр, можно вычислить положения других запрещённых зон. Минимум второго порядка ($k=2$) для семейства плоскостей (111) можно ожидать при 504 нм. Отметим, что отражения второго порядка от плоскостей (111) могут быть рассмотрены как отражение первого порядка от плоскостей (222). Для семейства плоскостей ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$) и ($11\bar{1}$) мы имеем такое же межплоскостное расстояние $d_{111} = \sqrt{(2/3)}\cdot D$, но $\theta=70.5^\circ$, что соответствует первому порядку дифракции при $\lambda=336$ нм. В случае плоскостей 200, $\theta_{200}=54.7^\circ$ и $d_{200} = D/\sqrt{2}$, что соответствует первому порядку отражения при $\lambda=504$ нм. И наконец, для плоскостей (220),

(202) и (022) $d_{220}=D/2$ и $\theta_{220}=35.3^\circ$, что соответствует первому порядку дифракции при $\lambda=504$ нм.

Рассчитанные позиции дифракционных максимумов и соответственно минимумов приходятся на экспериментально наблюдаемую запрещённую зону для плоскостей типа (111) в спектре пропускания, а также на область длин волн менее 600 нм, характеризующуюся низкой интенсивностью (рис. 1.7). Таким образом, достаточно простые вычисления позволяют на качественном уровне интерпретировать спектры пропускания света через плёнки фотонных кристаллов. Для количественного описания необходимо проводить более детальные расчеты, так как вклад каждого семейства плоскостей зависит от структурного фактора рассеяния и, следовательно, не равнозначен.

Как отмечалось ранее, минимумы пропускания при λ равной 336 нм и 504 нм являются следствием дифракции света на различных семействах плоскостей в плёнке фотонного кристалла. При изменении угла падения света на образец, минимумы, положения которых ранее совпадали, разделяются. Именно из-за такого изменения позиций минимумов пропускания (максимумов отражения) в видимой области оптического спектра наблюдается иризация образцов — «игра света» всеми цветами радуги.

Анализ угловой зависимости минимумов пропускания при 336 нм и 504 нм, а также их расщепления проблематичен из-за их малой интенсивности. В связи с этим, изменение позиции дифракционного максимума рассмотрим на примере первой стоп-зоны при $\lambda=1007$ нм. На рисунке 1.8 приведены спектры пропускания при различных углах падения света на образец.

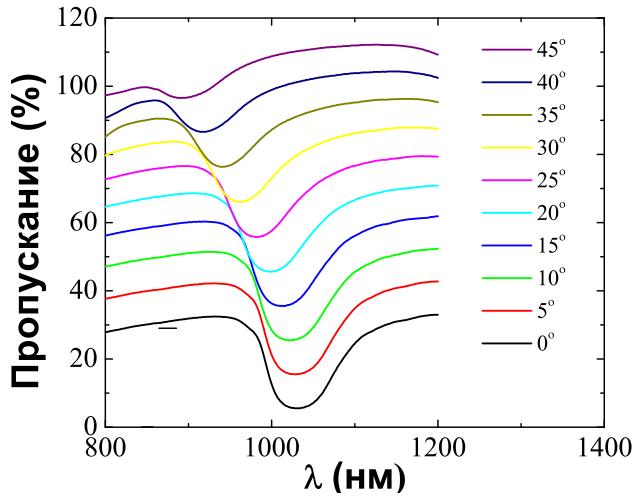


Рис. 1.8. Положение первой стоп-зоны в оптическом спектре пропускания фотонного кристалла в зависимости от угла падения света θ [68]

Отчетливо видно, что стоп-зона смещается в коротковолновую часть спектра и меняет свою глубину с 25% до 3% при изменении угла падения света от 0° до 45° . Наблюдаемую зависимость можно объяснить с помощью модифицированного закона Брэгга-Вульфа, учитывающего преломление света при прохождении через границу раздела воздух/плёнка фотонного кристалла с эффективным коэффициентом преломления $n_{eff}=1.37$. Модифицированный закон Брэгга-Вульфа для отражения от плоскости (111) записывается в следующем виде:

$$\lambda = 2d_{111} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta_{111}}, \quad (1.3)$$

где d_{111} — межплоскостное расстояние между плоскостями (111), n_{eff} — эффективный показатель преломления среды, θ_{111} — угол между падающим излучением и нормалью к плоскости (111) в кристалле, λ — длина волны. Согласно уравнению 1.3, экспериментально наблюдаемый сдвиг положения стоп-зоны в зависимости от угла падения света на образец может

быть использован для определения эффективного показателя преломления (n_{eff}), а также межплоскостного расстояния и диаметра частиц соответственно.

Данные характеристики изучаемой системы легко находятся из линеаризации зависимости λ^2 от $\sin^2\theta$, так как тангенс угла наклона прямой будет равен $-4d_{111}^2$, в то время как свободный член равен $4d_{111}^2 \cdot n_{eff}^2$ (выр. 1.3). Найденный таким образом n_{eff} равен 1.37, что в точности совпадает с теоретически рассчитанным значением. Кроме того, диаметр микросфер, определенный из тангенса угла наклона прямой составляет 447 нм, что хорошо согласуется с данными о диаметре сферических частиц используемых в процессе синтеза опалоподобного кристалла — 450 нм.

Таким образом, основы дифракционной теории позволяют не только интерпретировать оптические спектры пропускания, но и с достаточно высокой точностью оценить периодичность изучаемой структуры, диаметр частиц, составляющих фотонный кристалл, а также эффективный показатель преломления материала. При этом, для характеризации беспорядка структуры и определения её дефектности эффективнее использовать другие методики исследования, в частности, метод ультрамалоуглового рассеяния синхротронного излучения, позволяющий определять тип упорядочения (ГЦК или ГПУ), периодичность, размер частиц, степень разупорядочения и так далее. Такое комплексное изучение плёнок фотонных кристаллов, состоящих из оксидных и/или полимерных монодисперсных микросфер, необходимо для их дальнейшего использования в качестве матриц при синтезе композитных материалов и инвертированных структур, а также более глубокого понимания свойств материалов, полученных на их основе.

Следует заметить, что описанные выше оптические свойства присущи только исходным опалоподобным кристаллам. При заполнении пустот металлическими никелем или кобальтом эти свойства пропадают из-за быстрого затухания оптического излучения в металле. Однако, поскольку никель и кобальт являются ферромагнетиками, инвертированные опалоподобные кристаллы обладают магнитными свойствами, которые определяются не только свойствами материала-заполнителя, но и пространственной геометрией инвертированной опалоподобной структуры. В следующем параграфе приведён обзор современных исследований магнитных свойств ИОПС.

1.2. Магнитные свойства опалоподобных структур: литературные данные

Необычные магнитные свойства трёхмерных опалоподобных структур были впервые обнаружены для массива Со гранул, размером 3–4 нм, покрытых слоем оксида кобальта СоO [69]. Авторы связали смещение петель гистерезиса в экспериментах по измерению магнитного момента образца в зависимости от величины приложенного магнитного поля, с обменным сдвигом, возникшим из-за антиферромагнитного слоя СоO. А немонотонная температурная зависимость коэрцитивной силы была приписана спин-стекольному состоянию кобальтовых наночастиц ниже критической температуры.

Исследования инвертированных опалоподобных структур на основе Ni, Fe, и их сплавов показали значительное увеличение коэрцитивной силы и поля насыщения пористых материалов по сравнению с обычной плён-

кой [43, 70–73]. Причём коэрцитивная сила и поле насыщения таких ИОПС возрастает с увеличением диаметра сферических полостей от 100 до 200 нм при одинаковой толщине образцов, а затем падает при дальнейшем увеличении диаметра полостей до 1000 нм. Авторы интерпретируют такой пик коэрцитивной силы переключением поведения намагниченности от много-доменного к однодоменному режиму [72, 73].

При заполнении опаловой матрицы свинцом получали ИОПС со сверхпроводящими свойствами. При исследовании сверхпроводимости таких систем наблюдается небольшое повышение температуры перехода в сверхпроводящее состояние по сравнению с объёмным свинцом, в то время как верхнее критическое поле увеличивается в четыре раза [37]. При этом было показано, что критическое поле и температура перехода в сверхпроводящее состояние тоже зависит от размеров частиц.

Получение магнитных инвертированных опалоподобных структур из продукта пиролиза полиферроценилсилана приводит к синтезу в порах матрицы оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [74] демонстрировали ферромагнитные свойства, характерные для магнитомягкого материала, без каких-либо особенностей в кривых перемагничивания. Также не было обнаружено никаких особенностей при исследовании магнитных свойств ИОПС на основе железо-иттриевых гранатов ($\text{Bi}_{0.5}\text{Y}_{2.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), порфирина железа (FeTPPS) и магнетита (Fe_3O_4) [75–77] по сравнению с перечисленными материалами в объёмном состоянии.

Частицы магнитного оксида $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [78], осаждённого в ИОПС показали независящее от температуры высокое отрицательное магнитосопротивление, которое было объяснено спин-поляризованным туннел-

лированием на границах осаждённых гранул.

Как уже отмечалось в параграфе 1.1, малое число исследований магнитных свойств инвертированных опалоподобных структур связано с трудностями их синтеза. Основной проблемой, при этом, оказывается малая степень заполнения пустот кристалла-темплата ферромагнитным материалом. Однако, пространственная структура инвертированных опалов, характеризующаяся трёхмерным порядком и анизотропией, а, также, нанометровые размеры упорядоченных в структуре частиц обещают наличие сложного распределения вектора намагниченности в таких объектах, появления фruстрации или нетипичного поведения полевой и температурной зависимостей намагниченности. Описание явления магнитной фрустрации и возможных её проявлений в упорядоченных структурах представлено в следующем параграфе.

1.3. Фрустрированные магнитные системы

В физике «фрустрация» означает невозможность минимизировать энергию всех имеющихся в системе взаимодействий. Термин «фрустрация» в физике магнетизма впервые был использован Джерардом Тулузом в 1977 при описании структур с изинговскими спинами [79–81].

Различают два класса объектов, где наблюдается фрустрация — спиновые стёкла и геометрически фрустрированные магнетики [82]. Спиновые стёкла представляют собой магнитные сплавы (например, CuMn, AgMn или AuFe), в которых в немагнитные материалы включены магнитные примеси с относительной концентрацией магнитных ионов от 10^{-3} до 10^{-1} [83].

Например, в сплаве CuMn атомы марганца занимают произвольные

кристаллографические позиции в решётке меди и связаны друг с другом осциллирующим взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуя-Иосиды (РККИ) [84]. Знак этого взаимодействия зависит от расстояния и меняется с периодом, определяемым длиной волны Ферми. Всё вместе — нерегулярность распределения Mn при замещении атомов Cu и переменный знак РККИ-взаимодействия приводят к фruстриации спинов. Иллюстрация такой фruстриации показана на рис. 1.9.

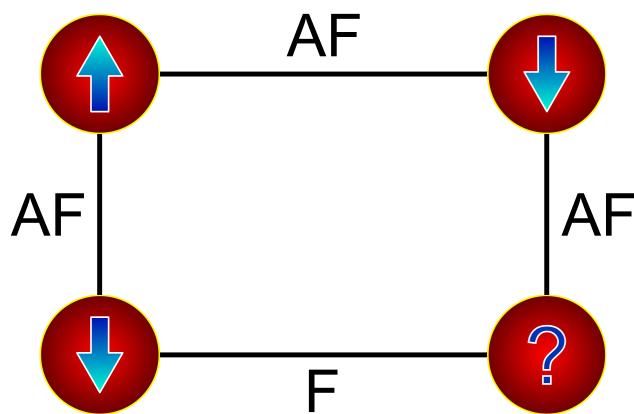


Рис. 1.9. Пример магнитной фruстриации в спиновом стекле. Наличие одновременного ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействия приводит к невозможности минимизировать энергию системы в одном состоянии

В отличие от спиновых стёкол, где магнитные атомы расположены в пространстве произвольно, в геометрически фruстрированных магнетиках, атомы строго упорядочены, однако пространственная геометрия структуры приводит к фruстриации. Простейшим примером геометрически фruстрированного магнетика, является тройка изинговских спинов, расположенных в двумерной треугольной ячейке (рис.1.10) и связанных друг с другом антиферромагнитным обменным взаимодействием. Впервые такие системы

были рассмотрены Ваннье в 1950 году [85].

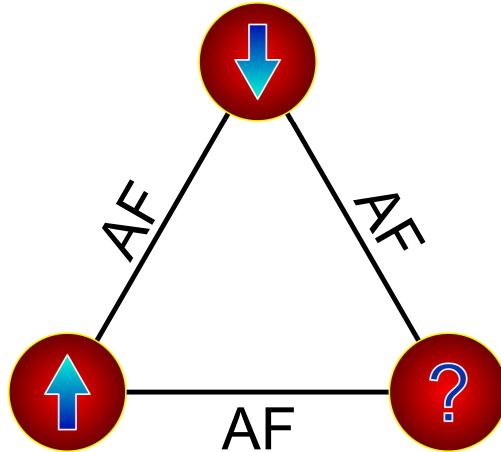


Рис. 1.10. Пример геометрически фрустрированной системы — треугольная ячейка со спинами, связанными антиферромагнитным обменным взаимодействием

В этом случае, два спина возможно расположить антипараллельно друг другу, чтобы минимизировать энергию их антиферромагнитного взаимодействия. Однако третий спин не может быть антипараллельным каждому из первых двух спинов одновременно. Таким образом, минимизировать энергию всех трёх взаимодействий невозможно, а значит, невозможно однозначно привести всю систему в низшее энергетическое состояние. Далее речь пойдёт только о геометрически фрустрированных магнетиках.

1.3.1. Фрустрированные решётки

На рис. 1.11 представлены основные типы решёток, на которых возможно построение геометрически фрустрированной системы. Треугольная решётка (рис. 1.11а) является простейшим бесконечным двумерным расширением треугольной ячейки (рис. 1.10). В трёхмерном случае аналогом геометрически фрустрированной треугольной ячейки является тетраэдр, в

котором уже два спина из четырёх, расположенных в вершинах не могут быть одновременно антипараллельны всем остальным. Трёхмерным аналогом треугольной решётки является гранецентрированная кубическая структура, пространственная группа Fm3 (рис. 1.11б). При этом, треугольная решётка представляет собой набор треугольников с общими сторонами, а ГЦК-структура — набор тетраэдров с обобществлёнными рёбрами (рис. 1.11в).

Двумерная решётка Кагоме (рис. 1.11б) отличается от треугольной (рис. 1.11а) тем, что у составляющих её треугольников обобщены только вершины, а рёбра являются независимыми. Трёхмерный аналог решётки Кагоме — решётка пирохлора или шпинели (кубическая сингония, пространственная группа Fd3m), построенная из тетраэдров с общими вершинами (рис. 1.11г).

Различие между обобществлением рёбер или вершин становится важным при переходе от спинов, характеризующихся одним выделенным направлением (изинговских) к плоскостным (x-y) или полностью изотропным (гайзенберовским) спинам. Например, для x-y спинов на треугольной решётке, существует уникальное (с точностью до тривиального поворота) основное состояние, так называемое, « 120° -состояние», характеризуемое тремя подрешётками с ферромагнитным упорядочением, с суммарными магнитными моментами, расположенными друг к другу под углом 120° [86], которого не может возникнуть в решётке Кагоме. В последнем случае такое состояние является бесконечно вырожденным.

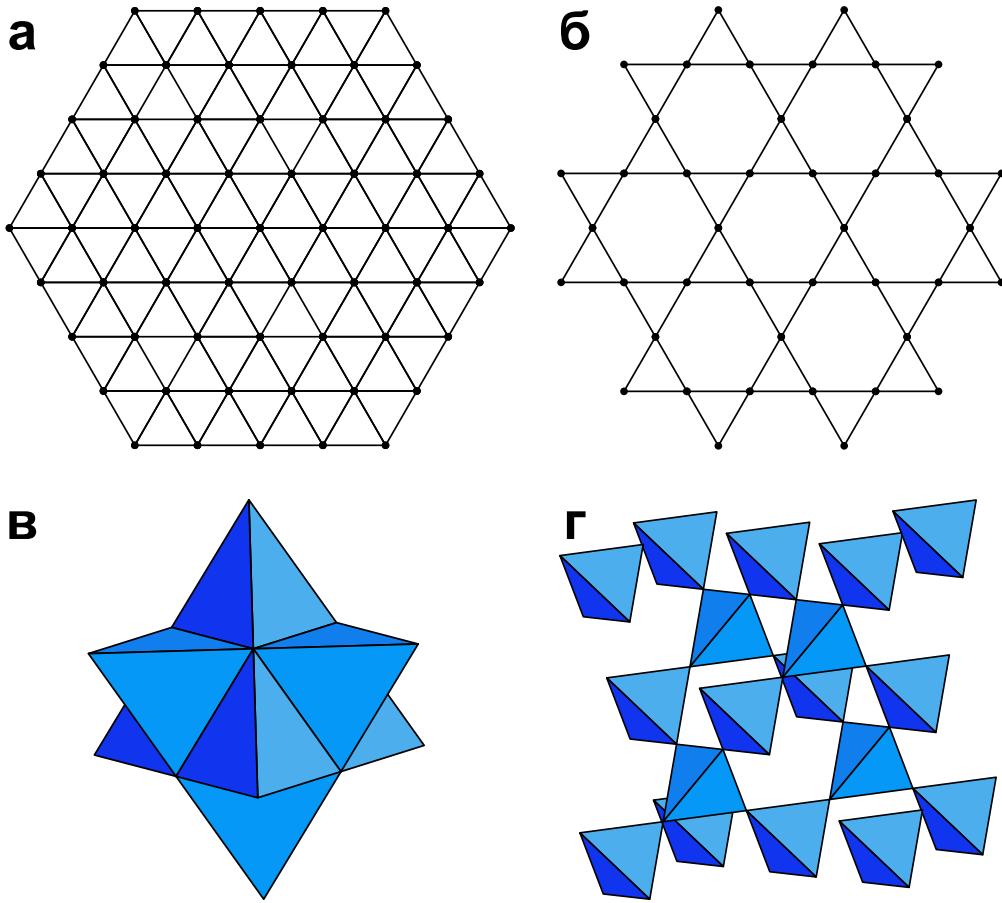


Рис. 1.11. Основные типы решёток, на которых возможно построение фruстрированной системы — треугольная (а), решётка Кагоме (б), гранецентрированная кубическая структура (в) и решётка пирохлора (г). Кружками отмечены позиции взаимодействующих элементов (спинов), линиями — связи между этими элементами

1.3.2. Основное состояние фрустрированной системы

Отличительным признаком фрустрированной магнитной системы является сильная вырожденность основного состояния. Рассмотрим спины в модели Изинга. Они имеют только две дискретные ориентации: вдоль или против какого-то выделенного направления. Изинговские спины не могут отклоняться от своих направлений даже на малые величины. Следователь-

но, число основных состояний системы Γ легко можно подсчитать, и оно может быть использовано для вычисления остаточной энтропии S_0 системы через соотношение Больцмана $S_0/k_B = \ln\Gamma$.

В 1935 году Лайнус Полинг оценил остаточную энтропию водного льда [87]. Описание Полинга для низкотемпературного упорядочения протонов в кристаллическом льде стало первым описанием геометрической фruстрации.

В обычном водном льде ионы кислорода располагаются строго периодично, в то время, как водорода — нет. При атмосферном давлении, лёд образует гексагональную структуру, сохраняющую расстояние H-O, характерное для молекулы воды. Однако, это расстояние гораздо меньше, чем половина расстояния между ионами кислорода. Таким образом, каждый протон может занимать одну из двух позиций: близко или далеко от конкретного кислорода (рис. 1.12). Так называемое «правило льда» гласит, что вокруг каждого кислорода есть два водорода, которые находятся близко, как в молекуле H_2O , и два — гораздо дальше.

Поскольку только 6 (из 16 возможных) конфигураций удовлетворяют этому правилу, можно провести оценку энтропии, приходящейся на один протон.

Так как на каждый ион кислорода приходится два протона, то в структуре льда, содержащей N атомов водорода, $N/2$ ионов кислорода. Полинг оценил количество основных состояний, как $\Gamma = (6/16)^{N/2}2^N$, и, значит, энтропия, приходящаяся на один протон $S_0/k_B N = (1/N)\ln\Gamma = 1/2\ln(3/2)$, а на одну молекулу, соответственно $\ln(3/2) = 3.4$ Дж/моль·К, что означает наличие основного состояния с высокой степенью вырожде-

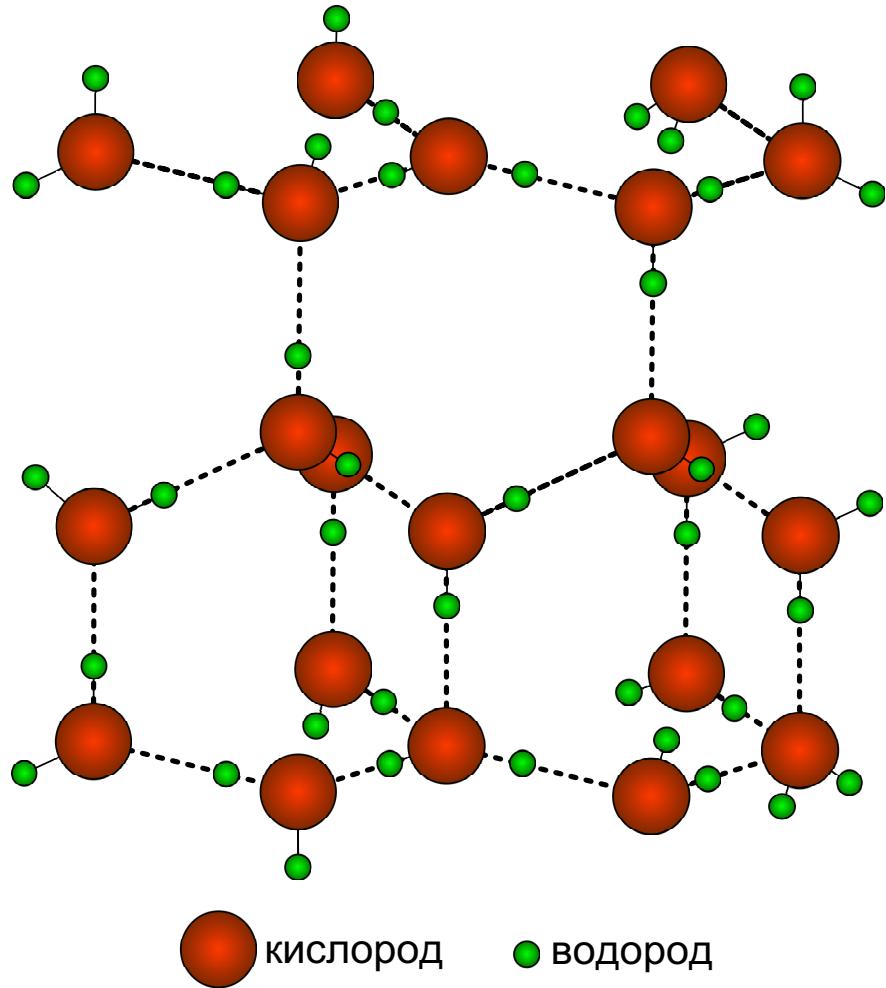


Рис. 1.12. Структура водного льда

ния и ненулевой энтропией при нулевой температуре. Другими словами, вещество не может быть абсолютно заморожено, так как образующая его структура не имеет единственного состояния с минимальной энергией, то есть имеется некоторое движение на молекулярном уровне даже при абсолютном нуле и даже без вливания энергии.

1.3.3. Спиновый лёд

Как же возможно наблюдать это вырождение основного состояния и конечную энтропию S_0 ? Поскольку энтропия при высоких температурах эквивалентна энтропии свободных спинов, $S_f = Nk_B \ln 2$, то достаточ-

но измерить энтропию ΔS , которая покидает систему при охлаждении до температур, при которых достигаются основные состояния. При этих температурах, $S_0 = S_f - \Delta S$ [88].

Эта остаточная энтропия может быть найдена явно для спинового льда — ферромагнетика, чьи спиновые состояния при низких температурах похожи на конфигурации ионов водорода в водном льде [89]. Марк Харрис и Стив Брамвелл открыли первый спиновый лёд в 1997 году — титанат голмия ($\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), который представляет собой фрустрированный изинговский магнетик на решётке пирохлора [90]. Подобие пирохлорного спинового льда водному льду проявляется при отождествлении центров тетраэдров пирохлора с позициями ионов кислорода. При этом спины, получаются как бы расположенными в середине связи между двумя соседними ионами кислорода. Оси изинговских спинов в точности соответствуют направлениям этих связей, и каждый спин направлен в сторону кислорода, ближайшего к протону, находящемуся на этой связи.

В решётке пирохлора существует 2^N возможных состояний — каждый из N изинговских спинов может быть ориентирован только в одном из двух противоположных направлений. Как и в водном льде, только 6 из 16 возможных состояний можно назвать основными — когда спины направлены так, что два «смотрят» внутрь и два — вне тетраэдра, так как в этом случае их сумма, то есть намагниченность ячейки равняется нулю. Таким образом, энтропия основного состояния пирохлорного спинового льда должна получаться такой же, как и в обычном водном льде.

Рамирез с коллегами проверили это предположение, измерив удельную теплоёмкость титаната диспрозия $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ — изинговского пирохло-

ра, похожего на $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [91]. И, действительно, значение для энтропии согласовывалось с величиной, полученной Полингом в пределах нескольких процентов. При отсутствии какого-либо структурного беспорядка в кристалле, ненулевая энтропия свидетельствует, о том, что спиновый лёд есть новая разновидность состояния магнитной системы. Ввиду этого факта, физики стали искать, создавать и изучать всё новые и новые структуры, обладающие свойствами спинового льда.

Естественно, что большое внимание уделено поведению спиновых льдов во внешнем магнитном поле. Из-за огромного магнитного момента ионов Ho^{3+} и Dy^{3+} даже сравнительно маленькое по величине магнитное поле, может вызвать заметный эффект. В частности, особый интерес представляет такое явление как пиннинг или фиксация спинов достаточно сильным полем в одной [92–94], двух [95], трёх [95, 96] или даже четырёх [97] узлах примитивной тетраэдрической ячейки, в зависимости от направления поля. Это приводит к интересному коллективному поведению спинов, такому как возникновение дальнего порядка [95, 96], топологическим переходам Кастелейна [93, 97], состояниям плато намагниченности [92, 93] и переходам типа газ-жидкость в системе магнитных квазимонополей [92].

Другим интересным объектом исследования являются металлические спиновые льды. Например, в металлическом $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ наблюдаются Кондо-подобные эффекты с логарифмическим возрастанием сопротивления и магнитной восприимчивости при низких температурах [98, 99]. Можно ожидать, что магнитный момент иона Pr^{3+} в $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ должен хорошо описываться изинговской моделью спина, однако физика Кондо-явлений для таких систем ещё недостаточно развита. Более того, наивно было бы ожи-

дать, что доминирующее в металлическом $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ взаимодействие Pr^{3+} — Pr^{3+} является взаимодействием РККИ-типа. В отличие от экспериментальных наблюдений, моделирование методом Монте-Карло системы спинов, направленных вдоль кристаллографических осей типа $\langle 111 \rangle$, связанных РККИ-взаимодействием, обнаружило переход к дальнему порядку в системе при температурах близких к температуре Кюри-Вейса [100]. Получается, что до сих пор не ясно, как же магнитная фruстрация влияет на экзотические транспортные и термодинамические свойства $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$.

В 2009 году было показано, что в спиновых льдах могут наблюдаться независимые магнитные квазимонополи, свойства которых схожи с гипотетическими магнитными монополями, предсказанных Дираком [101]. Несмотря на то, что квазимонополи не являются реальными монополями, о которых писал Дирак, они сами по себе представляют большой научный интерес.

1.3.4. Геометрически фрустрированные наносистемы

Не так давно внимание исследователей было привлечено к структурам, в которых геометрическая фрустрация проявляется на масштабе, с характерными размерами несколько сотен нанометров. В отдельных случаях поведение такой системы может наблюдаться напрямую с использованием микроскопических методов.

Естественно, что при изучении какого-либо явления или класса явлений лучше всего работать с объектами, для которых некоторые свойства известны или заданы заранее. Для реализации данного экспериментального подхода в последние два десятилетия активно развиваются методики

создания метаматериалов. Метаматериалы — это структуры, представляющие собой набор элементов с заданными физическими свойствами. Исследование метаматериалов позволяет, во-первых, сделать исследуемое явление наиболее удобным для наблюдения, а, во-вторых, установить корреляцию между исследуемыми и заданными при синтезе свойствами.

Новое и активно развивающееся направление в современной физике твёрдого тела — изучение фрустрированного магнетизма в метаматериалах. К настоящему моменту множество систем самых различных конфигураций было создано для прямого наблюдения фruстрации (в основном микроскопическими методами) и изучения зависимости упорядочения магнитных моментов в системе от различных факторов, таких как размер элементов, расстояние между ними, их формы и пространственной структуры всей системы.

Метаматериалы-аналоги изинговского антиферромагнетика были созданы на основе сверхпроводящих колец [102], π -петель [103] или коллоидных частиц [104]. Проведённые исследования магнитной системы этих метаматериалов показали сходства и отличия таких систем по характеру взаимодействия элементов, по разновидностям состояний системы и другим, по сравнению с естественными и модельными геометрически фрустрированными магнетиками.

Двумерные аналоги систем, распределение намагниченности в которых определяется «правилом льда» с заменой спин-спиновых взаимодействий диполь-дипольными, представляют собой массивы ферромагнитных «островков», осаждённых на немагнитных подложках [105, 106]. Авторы показали, что в зависимости от расстояний между «островками», а зна-

чит и от силы диполь-дипольного взаимодействия зависит упорядочение магнитной системы. Оказалось, что чем сильнее магнитные моменты связаны между собой, тем больше они подчиняются «правилу льда» во всей системе.

Таким образом, изучение фрустрированного магнетизма в упорядоченных структурах активно развивается в двух направлениях: исследование трёхмерных систем с периодичностью порядка размера элементарной ячейки (единицы ангстрем) и исследование двумерных систем с периодичностью порядка десятков и сотен нанометров.

Ферромагнитные инвертированные опалоподобные кристаллы в таком контексте оказываются трёхмерными метаматериалами — аналогами пространственно упорядоченных систем, в которых распределение намагниченности обусловлено «правилом льда». При этом, они являются наноструктурированными объектами, пространственное распределение намагниченности в которых на масштабах десятков и сотен нанометров можно исследовать микроскопическими методами (поверхность), методом СКВИД-магнитометрии и методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов.

2. Аттестация опалоподобных наноструктур

2.1. Синтез опалоподобных структур

Все исследованные образцы были изготовлены на Факультете наук о материалах Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Образцы опалоподобных структур на проводящей и полупроводящей подложках, на основе которых были созданы никелевые и кобальтовые инвертированные опалоподобные кристаллы, исследуемые в данной работе, получали методом вертикального осаждения полистирольных микросфер диаметром 540 ± 10 нм из водной суспензии при температуре 60° [14]. Площадь получаемых образцов была порядка 10×10 мм 2 .

В качестве проводящей подложки использовали полированную пластинку монокристаллического кремния толщиной около 1 мм с напылённым слоем золота (10 нм). В качестве полупроводящей подложки использовали пластину стекла (500 мкм) с нанесённым на неё слоем полупроводника n-типа из окиси олова и индия ($10\% \text{ SnO}_2 + 90\% \text{ In}_2\text{O}_3$) толщиной 10 нм — ITO.

Электрохимическая кристаллизация никеля или кобальта в поры между сферами проводилась при комнатной температуре. Трёхмерные инвертированные опалоподобные кристаллы на основе Ni получают из раствора, содержащего $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 и NH_4Cl [40], а образцы на основе

Со — из раствора CoCl_2 и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [67]. Для получения инвертированной опалоподобной структуры на основе никеля или кобальта полистерольные микросфера растворялись в толуоле в течении трёх часов.

2.2. Сканирующая электронная микроскопия опалоподобных кристаллов

Как было отмечено в предыдущей главе, метод сканирующей микроскопии широко используется для аттестации различных наноструктурированных объектов, в частности прямых и инвертированных опалоподобных структур. Он позволяет определить следующие структурные параметры исследуемого образца:

- периодичность структуры;
- размеры наночастиц;
- толщину прямого или инвертированного опалоподобного кристалла (количество осажденных слоев);
- области структурного упорядочения и разупорядочения (дефекты структуры) на поверхности образца.

Аттестацию микроструктуры опалоподобных кристаллов, использовавшихся в качестве кристалла-темплата для получения ИОПС, проводили на растровом электронном микроскопе с полевой эмиссией Zeiss Leo Supra 50VP при ускоряющем напряжении электронной пушки 5 - 20 кВ и увеличениях от $\times 500$ до $\times 500000$. На поверхность образцов перед их исследованием наносили слой углерода с помощью термического напыления на

установке Edwards Scancoat. Аттестацию микроструктуры самих инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля и кобальта проводили в междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» Санкт-Петербургского государственного университета с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP при ускоряющем напряжении 1 - 200 кВ с пространственным разрешением 1.3 - 5 нм. Ток пучка находился в диапазоне 70 - 200 пА со стабильностью лучше 0.2%/час. Давление в камере образца составляло $2 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-7}$ торр. Изображения получали с помощью детектора вторичных электронов Эверхарта-Тонрили.

2.2.1. Опалоподобные кристаллы-температы

На рисунке 2.1 представлены микрофотографии опалоподобного кристалла на основе полистирольных микросфер, полученных методом вертикального осаждения на проводящую подложку.

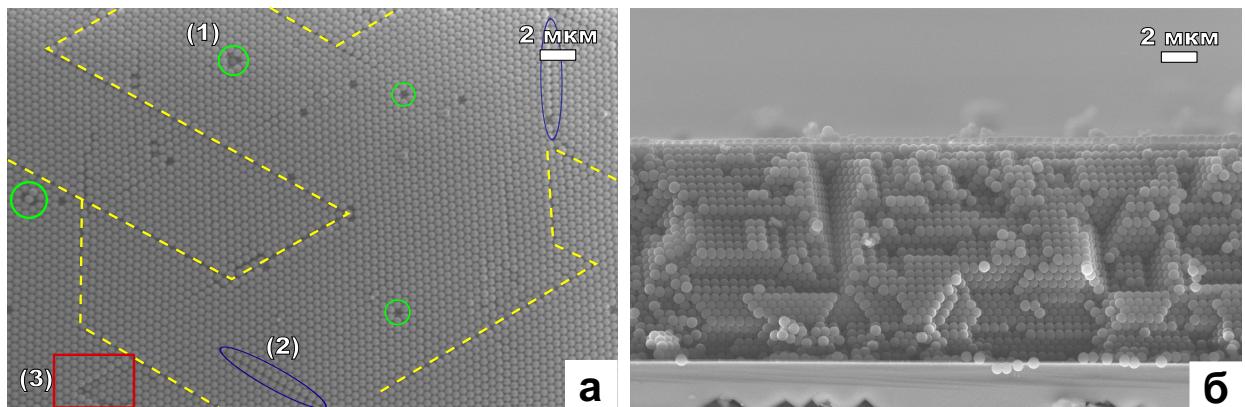


Рис. 2.1. Микрофотографии поверхности (а) и скола (б) полистирольных опалоподобных структур, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

По данным сканирующей электронной микроскопии было установлено

но, что для прямых опалоподобных кристаллов, используемых в качестве матриц-темплатов при создании инвертированных опалоподобных структур, размер микросфер составлял 520 ± 10 нм, соответственно, периодичность двумерной гексагональной плотнейшей упаковки сфер также равна 520 ± 10 нм.

Наблюдаемый верхний плотноупакованный слой сферических мицрочастиц образца может соответствовать либо плоскости (111) гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки, где слои чередуются в порядке ABCABC..., либо плоскости (0001) гексагональной плотнейшей упаковки (ГПУ) с чередованием слоев ABABAB..., либо внешней поверхности упаковки, образованной произвольным чередованием плотноупакованных слоев (случайная гексагональная плотнейшая упаковка (СГПУ)).

На рис. 2.1 а пунктирыми линиями отмечены границы областей упорядочения — структурных доменов. Типичные размеры таких доменов составляют $25 - 500$ мкм 2 , хотя некоторые домены могут быть и более 2500 мкм 2 . Как уже упоминалось в разделе 1.1, в процессе синтеза опалоподобных структур путём самоорганизации частиц принципиально невозможно избежать дефектов. В первую очередь это связано с полидисперсностью сферических частиц по размерам, а также с условиями синтеза, такими как температура, концентрация частиц, тип растворителя. На рис. 2.1 а отмечены различные типы дефектов — точечные (1), когда сфера либо отсутствует, либо появляется лишняя, линейные (2), представляющие собой одномерные сбивки гексагональной упаковки слоя и плоскостные (3), когда нарушается чередование плоскостей или проявляется двойникованная структура.

Толщину образца (количество слоёв) возможно подсчитать по микрофотографии скола образца (рис. 2.1 б). Видно, что она равна 30 слоям. При этом, отметим, что толщина образца в направлении движения мениска может быть различной, так как в методе вертикальной депозиции на нижней части подложки осаждается больше микрочастиц. Поэтому во всех экспериментах, приведённых в данной диссертации всегда выбиралась та область образца, в которой толщина оставалась постоянной.

2.2.2. ИОПС на основе никеля

На рисунке 2.2 представлены микрофотографии инвертированного опалоподобного кристалла на основе никеля.

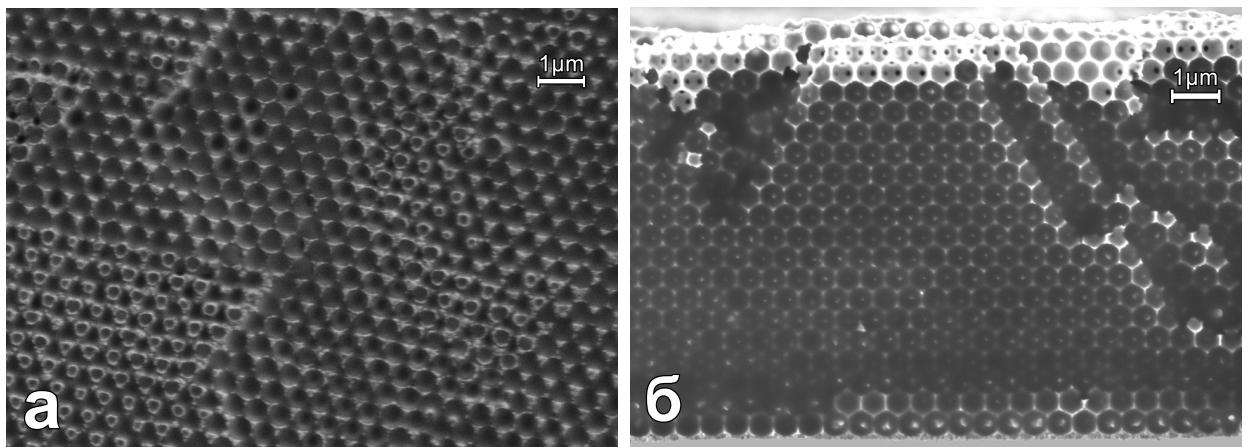


Рис. 2.2. Микрофотографии поверхности (а) и скола (б) инвертированных опалоподобных структур на основе никеля, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Из рисунка видно, что размер пустот, образовавшихся при удалении сфер, составляет 460 ± 10 нм, что меньше размера полистерольных микрочастиц матрицы-температа. Это обстоятельство связано с тем, что при электрохимическом осаждении материала внедрения (параграф ??) мик-

росферы сжимаются под воздействием осаждённого металла и, соответственно, размер сферических полостей уменьшается.

Полученные инвертированные опалоподобные кристаллы повторяют структуру темплата и наследуют все имеющиеся дефекты матрицы. Кроме того, в процессе электроосаждения и последующего химического или термического удаления микросфер возможно образование новых дефектов. Однако, хорошо отработанная технология синтеза позволяет получать образцы как прямых, так и инвертированных опалоподобных структур с небольшим количеством дефектов.

Толщина исследованных инвертированных опалоподобных структур предварительно оценивалась в процессе синтеза по зависимостям величины плотности тока от времени синтеза (хроноамперограммам) [22]. Количество заполненных металлом слоёв соответствует номеру минимума в такой зависимости.

Данные полученные методом сканирующей электронной микроскопии, например, рис. 2.2 б, хорошо согласуются с этими оценками. В дальнейшем, толщина образцов, выраженная в количестве плотноупакованных гексагональных слоёв будет обозначаться индексом « x » в названии образца — Ni_x и Co_x . Сканирующая электронная микроскопия показала, что инвертированные опалоподобные образцы на основе никеля имеют толщину $x = 3.5, 7, 8, 17, 26$ слоёв. Величина «3.5» означает, что кристаллиты никеля были осаждены до уровня половины диаметра микросфер четвёртого слоя.

2.2.3. ИОПС на основе кобальта

Результаты исследования инвертированного опалоподобного кристалла на основе кобальта методов сканирующей электронной микроскопии представлены на рисунке 2.3.

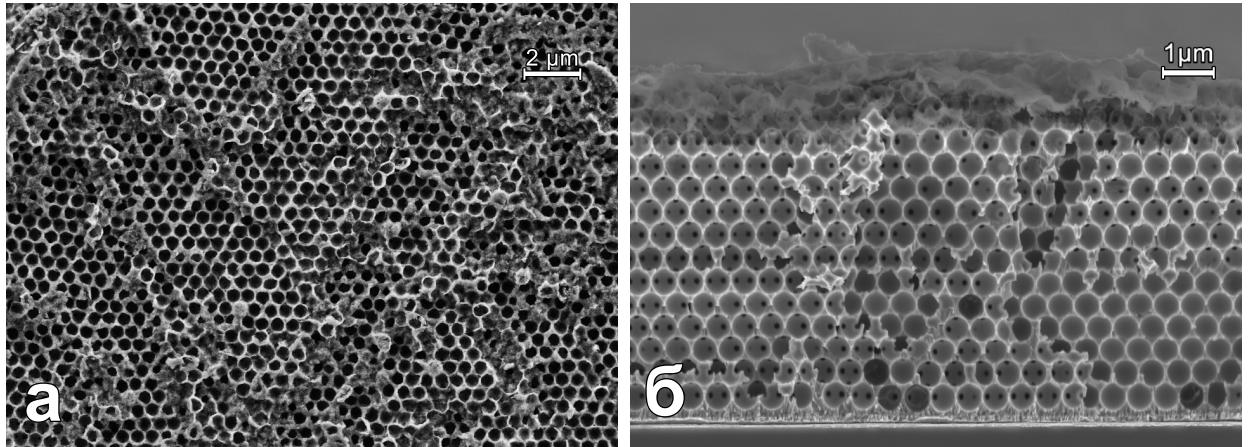


Рис. 2.3. Микрофотографии поверхности (а) и скола (б) инвертированных опалоподобных структур на основе кобальта, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Установлено, что размер пустот, образовавшихся при удалении сфер, составляет 460 ± 10 нм, что так же, как и в случае с никелем обусловлено сжатием полистерольных микросфер в процессе инвертирования. На рис. 2.3 а видно, что поверхность образца не является ровной, что связано с «прорастанием» кобальтовых кристаллитов в ходе электроосаждения на некоторых участках образца. Однако, при этом, всё же заметно, что степень упорядочения поверхности образца довольно высокая.

Толщины инвертированных опалоподобных кристаллов на основе кобальта так же были оценены по хроноамперограммам. Они хорошо соответствуют данным СЭМ (рис. 2.3 б), которая показала, что инвертированные опалоподобные образцы на основе кобальта имеют толщину $x = 3.5, 7, 11$

слоёв.

Таким образом, очевидно, что с помощью метода сканирующей электронной микроскопии можно получить информацию об упорядочении поверхности образца, но не его объёма. Можно было бы ожидать, что об объёмном упорядочении можно судить по микрофотографии скола. Однако, если рассмотреть типичное изображение скола, например, инвертированных опалоподобных кристаллов (рис. 2.2 б и рис. 2.3 б), можно видеть, что число слоёв легко поддаётся счёту, но при этом определить их упорядочение не представляется возможным. Это обстоятельство особенно значимо при работе с трёхмерными наноструктурами, где важна структура не только на поверхности, но во всём объёме образца.

2.3. Рентгенофазовый анализ инвертированных опалоподобных структур

Рентгенофазовый анализ инвертированных фотонных кристаллов на основе никеля и кобальта осуществляли на Швейцарско-норвежской линии BM01A Европейского источника синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция) (рис. 2.4).

В ходе эксперимента синхротронное излучение высокой интенсивности (1), испускаемое потоком релятивистских электронов, отклоняемых магнитным полем, проходит через первичные щели (2) для увеличения длины когерентности. Затем оно попадает на коллимирующее вогнутое зеркало с Rh покрытием (3) и двукристалльный кремниевый монохроматор (4), выделяющий излучение с длиной волны 0.72 Å. После чего фокусируясь вторым вогнутым зеркалом (5) и проходя через вторичные щели (6),

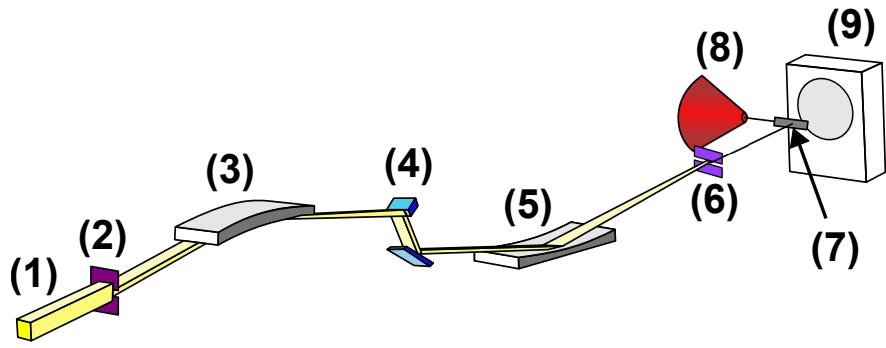


Рис. 2.4. Схема экспериментальной установки широкогоугольного рассеяния BM01 «SNBL»

пучок рассеивается на образце (7), закреплённом на одноосевой гониометрической головке (8), засвечивая область размером порядка 0.5×0.5 мм² и попадает на двухкоординатный детектор Mar 345 (9), диаметром 345 мм и разрядностью 17 бит. Расходимость пучка при этом равна 2 мрад. В ходе исследования были получены типичные картины широкогоугольной дифракции — системы концентрических колец, которые впоследствии были проинтегрированы по азимутальному углу.

2.3.1. ИОПС на основе никеля

Полученные результаты для инвертированного опалоподобного кристалла на основе никеля представлены на Рис. 2.5.

Позиции рефлексов соответствуют гранецентрированной кубической структуре никеля с постоянной решётки $a_0 = 3.52$ Å. Интенсивности дифракционных пиков, нормированные на интенсивность пика (111) представлены на вставке на Рис. 2.5. Относительные интенсивности произвольно ориентированных кристаллитов никелевого порошка показаны на том же рисунке для сравнения. Как видно, для некоторых ориентаций инверти-

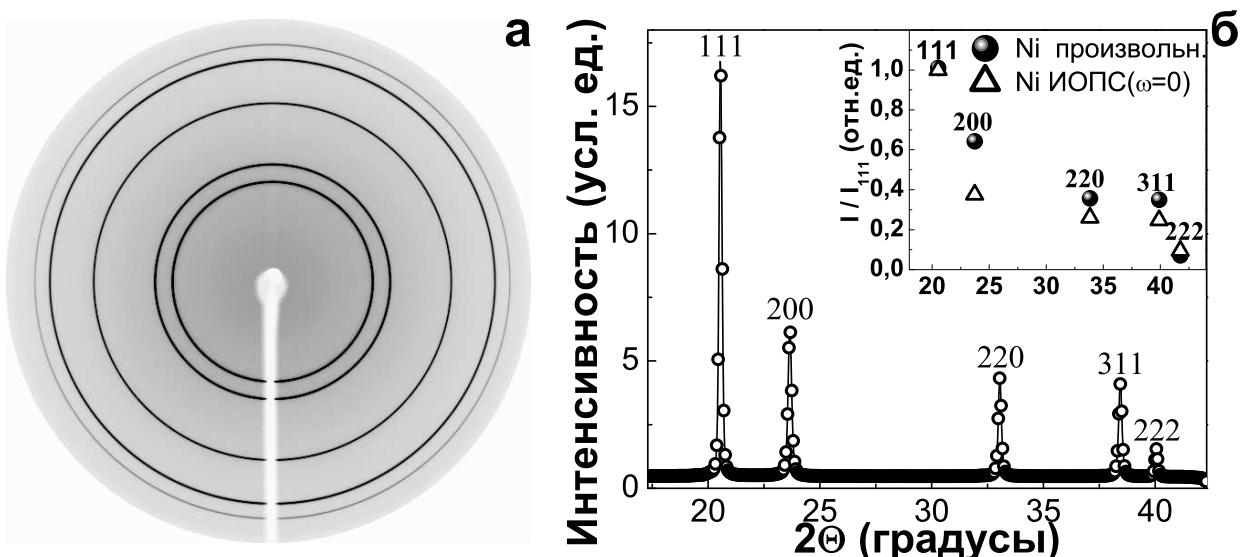


Рис. 2.5. Результаты рентгенофазового анализа инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля: типичная картина широкоугольной дифракции (а) и зависимость интенсивности от угла рассеяния (б)

рованного опалоподобного кристалла интенсивности рассеяния на плоскостях (200), (220) и (311) ниже, чем для соответствующих пиков порошкового образца с произвольной ориентацией частиц. Это отклонение демонстрирует наличие текстуры в кристаллической структуре никеля. В частности, рефлексы от плоскостей (200) очевидно недостаточно интенсивны для данной ориентации. Таким образом, никелевые кристаллиты с ГЦК-структурой произвольно ориентированы в плоскости образца, однако существует некоторые плоскости инвертированного опалоподобного кристалла, обладающие текстурой.

Интенсивности рефлексов 111 и 200 в зависимости от угла поворота образца ω представлены на рисунке 2.6.

Они показывают распределение ориентаций атомарных плоскостей (111) и (200) никелевых кристаллитов относительно кристаллографических направлений структуры инвертированного опалоподобного кристал-

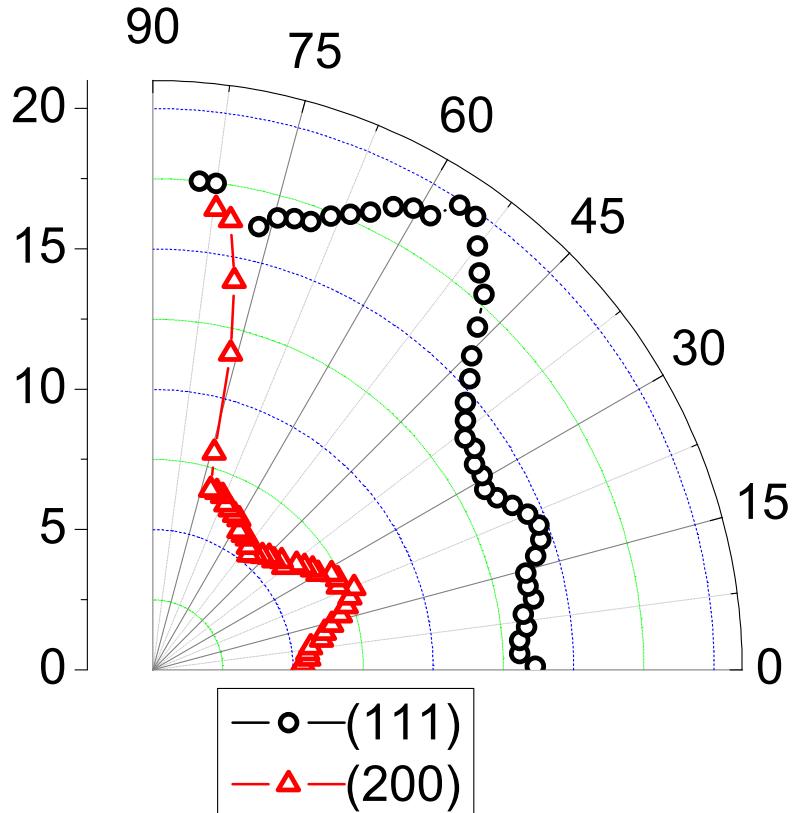


Рис. 2.6. Зависимости интенсивности рассеяния синхротронного излучения кристаллическими плоскостями никеля (111) и (200) от угла поворота образца

ла. Здесь ось с $\omega = 0^\circ$ соответствует направлению нормали к плоскости образца (ось [111] инвертированной опалоподобной структуры), а ось с $\omega = 90^\circ$ лежит в плоскости плёнки. Видно, что кривая для плоскостей (111) имеет два максимума при $\omega \approx 55^\circ$ и $\omega \approx 20^\circ$. Максимумы кривой для (200) наблюдаются при $\omega \approx 90^\circ$ и $\omega \approx 20^\circ$. Наиболее выраженные максимумы при 90° для плоскостей (200) и при 55° для плоскостей (111) очевидно взаимосвязаны. Они происходят от одних никелевых кристаллитов, которые расположены гранями параллельно плоскости ИОПС. Менее яркие максимумы при 20° как для плоскостей (111), так и для плоскостей

(200) показывают, что есть кристаллиты, которые в равной степени ориентируются вдоль направления, параллельного оси $\langle 111 \rangle$ инвертированного опала, которая составляет 20° с плоскостью образца. Из соотношения интегральных интенсивностей пиков для произвольно ориентированных кристаллитов, и для кристаллитов с выделенным направлением, можно заключить, что в рассматриваемом инвертированном опалоподобном кристалле большинство кристаллитов имеют случайную ориентацию, но до 10% от этого числа ориентированы так, что их плоскости (200), параллельны поверхности образца.

2.3.2. ИОПС на основе кобальта

Данные рентгенофазового анализа для ИОПС на основе кобальта приведены на рис. 2.7.

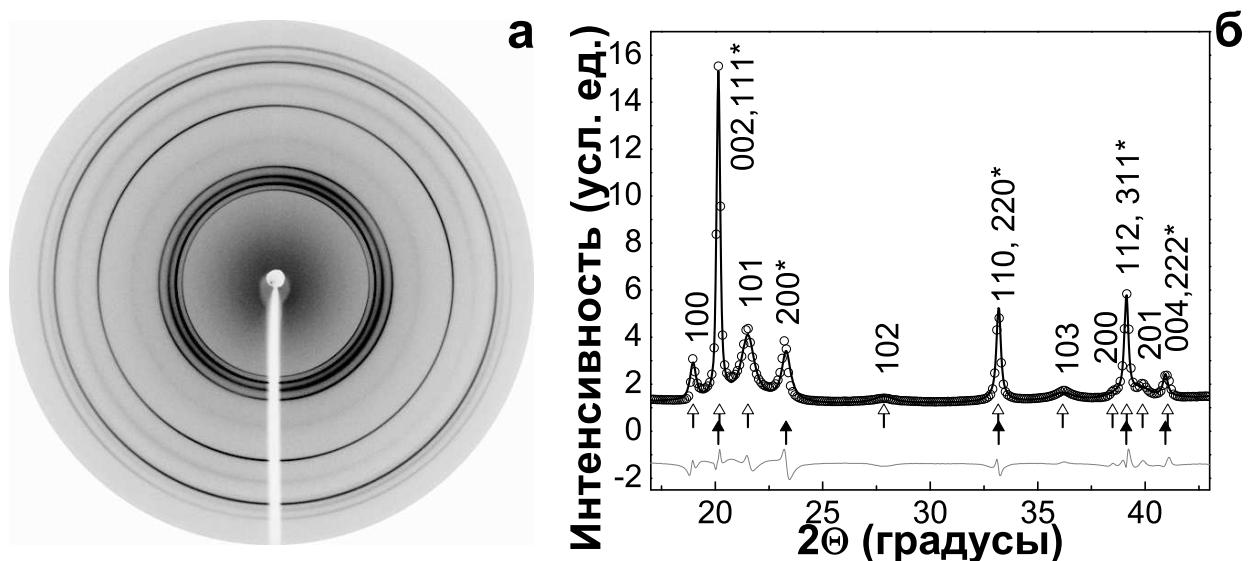


Рис. 2.7. Результаты рентгенофазового анализа инвертированных опалоподобных кристаллов на основе кобальта: типичная картина широкоугольной дифракции (а) и зависимость интенсивности от угла рассеяния (б)

Интенсивности и позиции пиков хорошо описываются суперпозицией

гексагональной плотноупакованной (ГПУ) и ГЦК атомными структурами кобальта с постоянными решётки $a_0 = 3.55 \text{ \AA}$ (для ГЦК), и $a_0 = 2.51 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.07 \text{ \AA}$ (для ГПУ). На рисунке 2.7 б, индексы рефлексов, относящихся к ГЦК структуре, отмечены звездочкой, а сами пики чёрными стрелочками. Соответственно, индексы Миллера без звёздочек и белые стрелочки относятся к рефлексам ГПУ структуры. Соотношение фаз ГЦК и ГПУ структур составляет: 5% к 95%. Причем, это соотношение сохраняется для образцов различной толщины. Из кривой разности экспериментальной и теоретической дифракционных кривых (серая линия на рис. 2.7) видно также, что в отличие от никеля, позиции дифракционных пиков незначительно смешены относительно теоретических значений. Это говорит о том, что в ИОПС на основе кобальта присутствует загрязнение, определить которое довольно сложно на фоне основного спектра.

Таким образом, методом широкоугольной дифракции синхротронного излучения было показано, что в пустоты матрицы темплага были осаждены ферромагнитные материалы — никель и кобальт. Поскольку, гранецентрированная кубическая структура никеля является изотропной и для намагниченности нет выделенного направления, то так же, как и сам никель, ИОПС на его основе должны быть магнитномягкими материалами. В отличие от ГЦК, гексагональная плотноупакованная структура, преимущественная для кобальта, анизотропна и при намагничивании, влияние на поведение намагниченности будет оказывать наличие выделенного направления — ось **c**. Поэтому кобальтовые ИОПС должны быть магнитножёсткими.

2.4. Аттестация трёхмерной структуры прямых и инвертированных опалоподобных кристаллов

Пространственная структура исследуемых образцов определялась методом ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения, являющимся мощным инструментом для структурной диагностики нанокристаллов с периодичностью порядка нескольких десятков и сотен нанометров [18, 19, 107–109]. Эксперименты по ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения были проведены на голландско-бельгийской линии BM26 «DUBBLE» (рис. 2.8) Европейского Центра Синхротронных Исследований (ESRF), Гренобль, Франция.

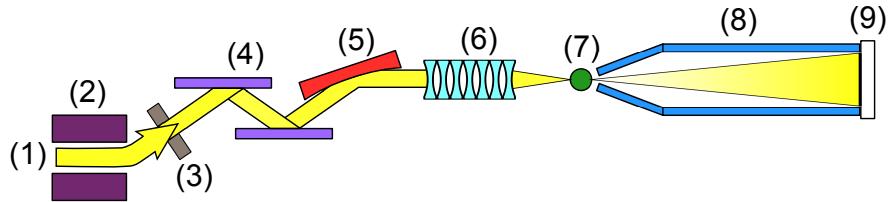


Рис. 2.8. Схема установки ультрамалоуглового рассеяния BM26 «DUBBLE»

Пучок релятивистских электронов (1), движущийся в синхротронном кольце диаметром 270 м, проходя через поворотный магнит (2) испускает синхротронное излучение высокой интенсивности (до $2 \cdot 10^{11}$ фотонов/ мм^2 в секунду), которое для увеличения длины когерентности проходит через щель (3), размером $30 \text{ мкм} \times 30 \text{ мкм}$. Монохроматор (4) — система кремниевых зеркал, «вырезает» пучок с длиной волны $\lambda = 0.097 \text{ нм}$ ($\Delta\lambda/\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$), который затем попадает на коллимирующее вогнутое зеркало (5). Через фокусирующую систему бериллиевых линз (6), установленную перед коллайдером (8), излучение попадает на образец (9).

ленных прямо перед образцом излучение падает на образец (7), закреплённый на гониометрической головке. Область засветки образца составляет $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$. Рассеянное на образце синхротронное излучение через вакуумированную трубу длиной 8 метров (8) попадает на двухмерный CCD-детектор (9) «Photonic Science» с разрешением 4008×2671 пикселей и размером пикселя 22 мкм^2 . Принципиальным отличием данной установки от стандартных, реализующих измерения в малоугловой геометрии, является использование набора бериллиевых линз. Угловое разрешение порядка 10 мкрад, которое достигается в пучке, сфокусированном на детекторе с помощью линз, позволяет изучать структуры с периодичностью несколько сотен нанометров [110–113]. Времена измерения одной дифракционной картины составляли от 0.1 с до 5 с.

На рис. 2.9 приведена схема узла образца с обозначением возможных направлений движения. Немаловажным является использование гониометрической головки, которая позволяет перемещать образец вдоль трёх взаимоперпендикулярных направлений — X, Y и Z и поворачивать образец на углы ψ от -10° до 10° (вокруг X), φ от -15° до 15° (вокруг Y) и ω от -90° до 90° (вокруг Z).

Это позволило выставить плоскость образца строго перпендикулярно пучку и провести измерения угловой зависимости интенсивности рассеяния синхротронного излучения с точностью угла поворота в 1° .

2.4.1. Опалоподобные кристаллы-темплаты

Исходя из технологии синтеза предполагалось, что полученные опалоподобные кристаллы обладают преимущественно ГЦК-структурой, ось

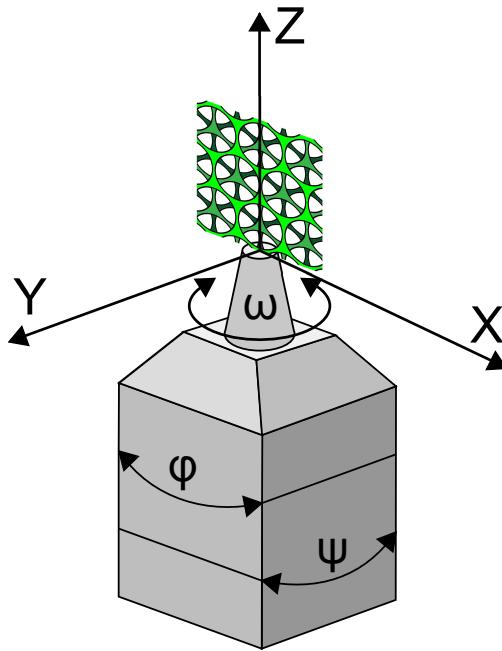


Рис. 2.9. Схема узла образца с обозначением возможных направлений движения и вращения

[111] которой направлена перпендикулярно плоскости образца. В этом случае направление роста опалоподобной матрицы (направление движения мениска) должно соответствовать кристаллографической оси [20 $\bar{2}$]. При этом, если вращать образец вокруг этой оси, то для ГЦК структуры должны наблюдаться характерные дифракционные картины при значениях $\omega = 0^\circ$ (пучок вдоль оси [111]), $\omega = +19.2^\circ$ (пучок вдоль оси [121]), $\omega = -35.3^\circ$ (пучок вдоль оси [101]) и $\omega = +54.7^\circ$ (пучок вдоль оси [010]). Для ГПУ структуры характерные картины дифракции должны наблюдаться при углах поворота образца $\omega = 0^\circ$, $\omega = \pm 27.9^\circ$, $\omega = \pm 46.7^\circ$. Поэтому все исследованные образцы вращались вокруг вертикальной оси в диапазоне углов $\omega \in [-65^\circ \div +65^\circ]$ с шагом в 1° . Такой диапазон обусловлен также тем, что при больших углах поворота образец ориентируется практически вдоль пучка, и дифракционные картины искажаются из-за краевых эффектов и

влияния толщины образца.

На рис. 2.10 показаны двумерные картины дифракции, полученные в эксперименте по ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения на опалоподобном кристалле-темплате, который в дальнейшем был использован для осаждения никеля и кобальта инвертированных.

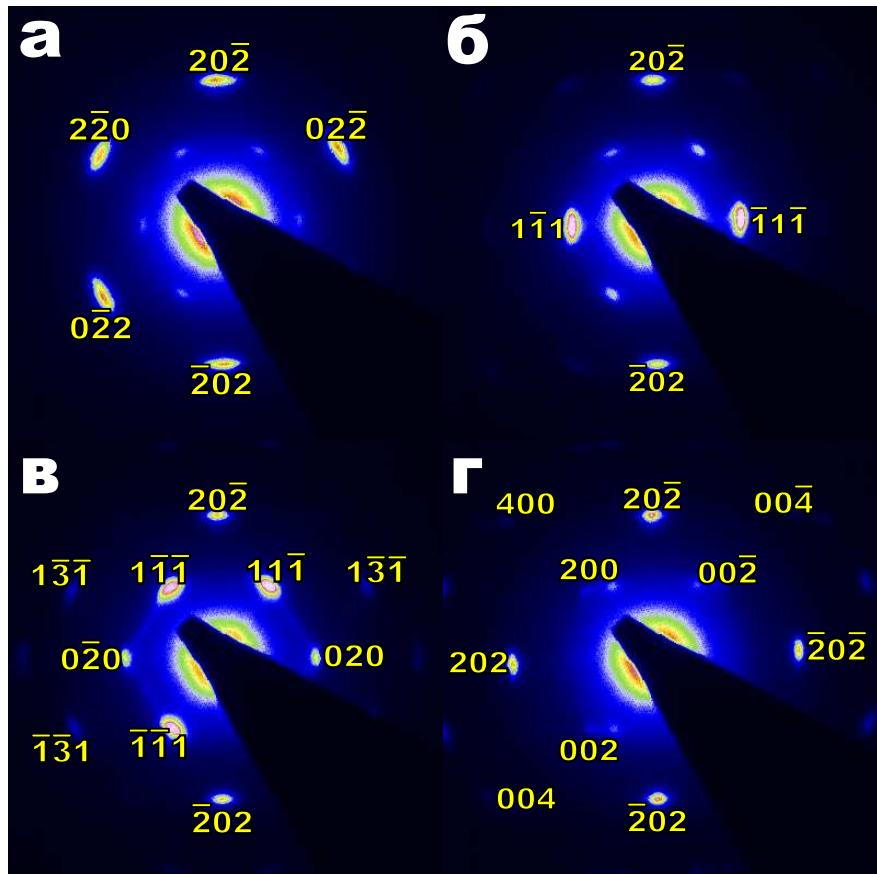


Рис. 2.10. Карты дифракции синхротронного излучения на опалоподобной структуре при $\omega = 0^\circ$ (а), $\omega = +19.2^\circ$ (б), $\omega = -35.3^\circ$ (в) и $\omega = +54.7^\circ$ (г)

На рис. 2.10 а хорошо различимы Брэгговские пики, расположенные гексагонально, что подтверждает наличие гексагонального упорядочения в плоскости перпендикулярной пучку. Поскольку данные сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что структурные домены имеют размер порядка 25–500 мкм², то есть гораздо меньше области за-

светки образца синхротронным пучком, можно предположить, что пучок одновременно захватывал несколько доменов. Но так как на дифракционной картине наблюдаются чёткие рефлексы, можно считать, что все эти домены не сильно разориентированы и могут рассматриваться как части большой практически однодоменной области [114].

Практически все наблюдаемые рефлексы были проиндексированы в предположении ГЦК упорядочения опалоподобного кристалла с постоянной решётки 740 ± 10 нм. Однако видно, что существуют также дополнительные рефлексы, которые не могут быть проиндексированы в соответствии с этой моделью. Их источником является конечная толщина образца или нарушение в чередовании гексагональных плотноупакованных слоёв А, В и С в направлении перпендикулярном подложке. То есть, наличие этих пиков свидетельствует о наличии в образце СГПУ-структурь.

Более детальный анализ разупорядочения в структуре опала можно сделать изучая ширину Брэгговских рефлексов в азимутальном и радиальном направлениях. В частности, уширение рефлексов в азимутальном направлении, как было описано выше, свидетельствует о разориентации структурных доменов в плоскости перпендикулярной пучку (мозаичность). Уширение в радиальном направлении указывает на нарушение периодичности рассеивающих плоскостей. Размытие интенсивности брэгговских рефлексов в зависимости от угла вращения образца ω говорит о разориентации структурных доменов в объёме образца.

Полученный в результате набор дифракционных карт однозначно подтверждает гранецентрированную кубическую структуру опала с наличием плоскостей двойникования. Детальный анализ данных ультрамалоуг-

лового рассеяния синхротронного излучения будет предложен в следующих параграфах.

2.4.2. ИОПС на основе никеля

На рис. 2.11 показаны двумерные картины дифракции, полученные в эксперименте по ультрамалоугловому рассеянию синхротронного излучения на инвертированном опалоподобном кристалле на основе никеля.

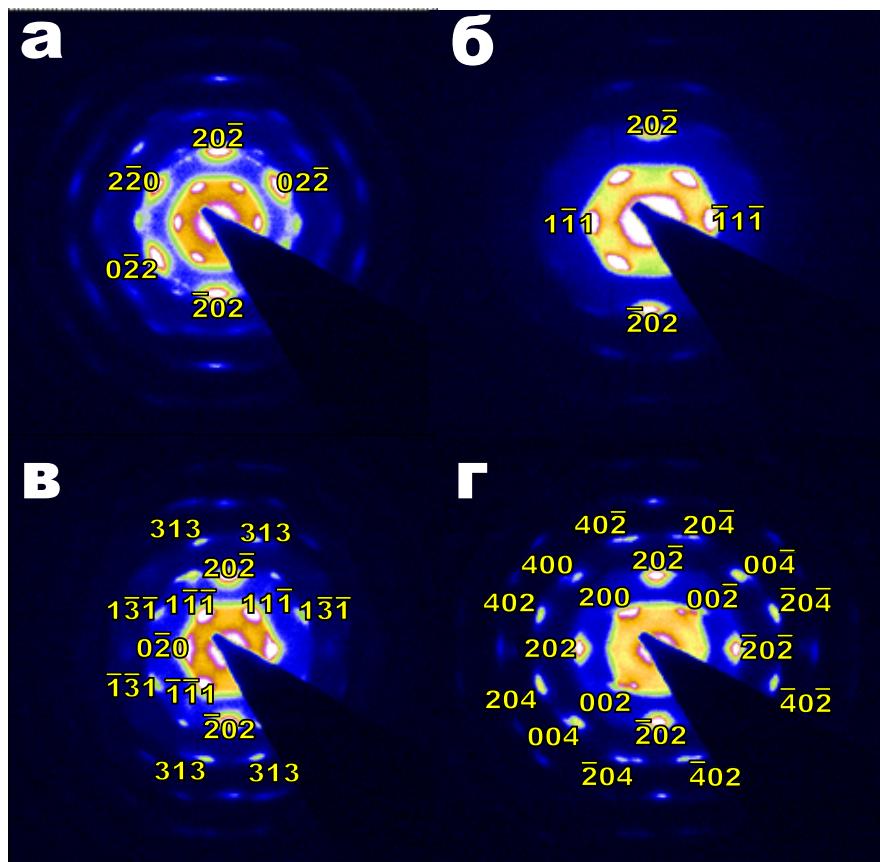


Рис. 2.11. Карты дифракции синхротронного излучения на никелевой опалоподобной структуре при $\omega = 0^\circ$ (а), $\omega = +19.2^\circ$ (б), $\omega = -35.3^\circ$ (в) и $\omega = +54.7^\circ$ (г)

Гексагональное упорядочение Брэгговских пиков на рис. 2.11 а доказывает наличие гексагонального упорядочения внутри плоскостей, па-

раллельных поверхности. Большинство рефлексов могут быть описаны в предположении гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры с постоянной решётки 650 ± 10 нм. Этим рефлексам приписаны индексы Миллера hkl , соответствующие ГЦК структуре. Как и в случае с опалоподобным кристаллом-темплатом, на двумерных картах также видны дополнительные рефлексы, которые обусловлены конечной толщиной образца или случайным чередованием слоёв А, В и С вдоль направления, перпендикулярного плоскости образца.

Для доказательства того, что ГЦК структура является преобладающей, дифракционные карты были получены в разных точках образца и при различных взаимных ориентациях образца и пучка излучения, то есть при различных углах поворота ω вокруг оси $[20\bar{2}]$ (от $\omega = -60^\circ$ до $\omega = +60^\circ$ с шагом 1°).

Ориентационные зависимости интенсивностей рефлексов 202 , $2\bar{2}0$, и $1\bar{1}1$ приведены на рис. 2.12.

Интенсивность рефлексов $2\bar{2}0$ максимальна при $\omega = 0$. Максимумы рефлексов $1\bar{1}1$ и 202 наблюдаются при $\omega = \pm 19.5^\circ$ и при $\omega = \pm 54.7^\circ$, соответственно. Мозаичность структуры, пропорциональная ширине этих рефлексов составляет порядка 10 градусов. Интересно, что максимумы почти одинаковой интенсивности были получены для положительных и отрицательных значений ω . Это связано с двойникованностью ГЦК структуры, то есть наличием доменов с упорядочением типа $\dots ABCABC\dots$ и $\dots ACBACB\dots$ [115, 116]. Соотношение между количеством этих доменов оказалось равным 4:5.

Полученные данные подтверждают предположение о наследова-

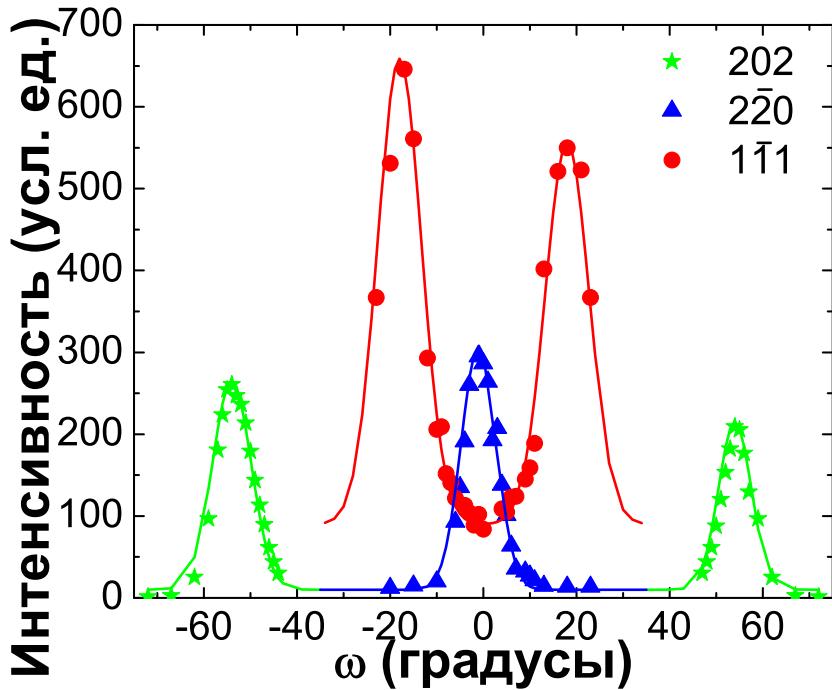


Рис. 2.12. Зависимости интенсивности рефлексов (202) , $(2\bar{2}0)$, $(1\bar{1}1)$ от угла ω для инвертированной опалоподобной структуры на основе Ni

нии никелевым инвертированным опалоподобным кристаллом структуры кристалла-темплата. Следует заметить, что возможно также появление новых областей разупорядочения в процессе инвертирования.

2.4.3. ИОПС на основе кобальта

Карты а, б, в, г на рис. 2.13 показывают дифракционные картины сечений обратной решётки ГЦК-структуры инвертированного опалоподобного кристалла на основе кобальта плоскостями (111) , (121) , (101) и (010) соответственно.

Как и в никеле, большинство Брэгговских пиков соответствуют ГЦК-структуре (проиндексированные рефлексы) с постоянной решётки 650 ± 10 нм. При этом так же наблюдаются дополнительные рефлексы.

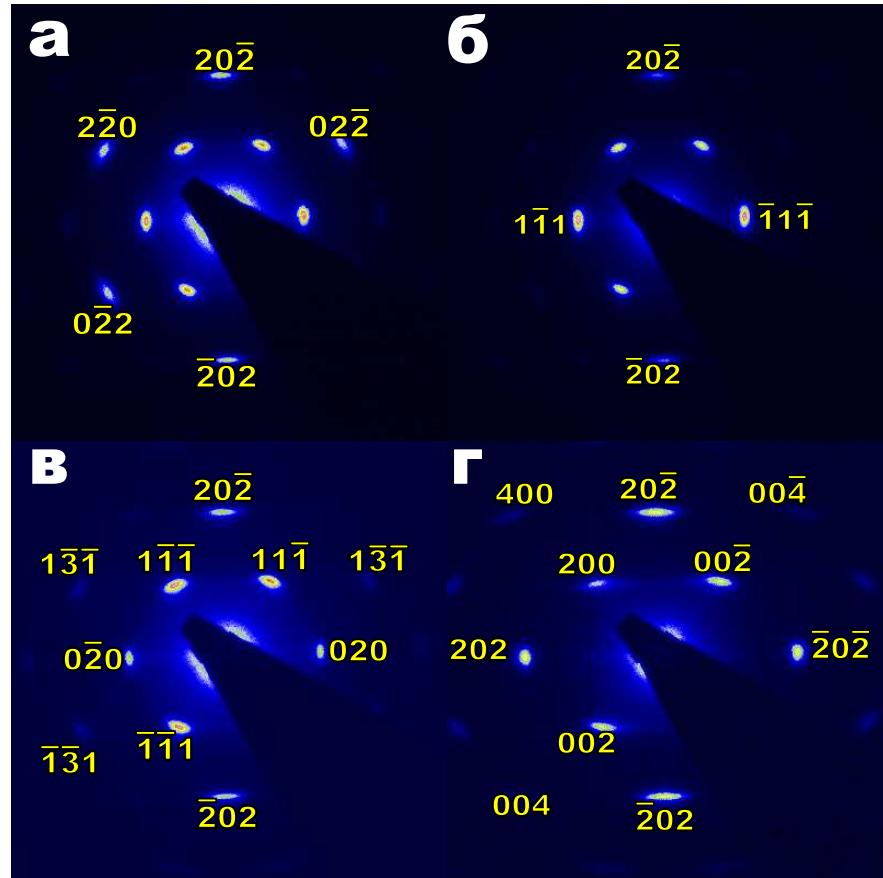


Рис. 2.13. Карты дифракции синхротронного излучения на кобальтовой опалоподобной структуре при $\omega = 0^\circ$ (а), $\omega = +19.2^\circ$ (б), $\omega = -35.3^\circ$ (в) и $\omega = +54.7^\circ$ (г)

Ориентационные зависимости интенсивностей рефлексов $1\bar{1}1$, 202 , $2\bar{2}0$ и $\bar{1}\bar{1}1$, показаны на рис. 2.14.

Ширина на полувысоте брэгговских пиков составляет порядка $15^\circ - 20^\circ$, что доказывает сильное ориентационное разупорядочение в объёме кристалла. Более того, для рефлекса $[1\bar{1}1]$ дополнительное уширение может возникать из-за наличия нарушения упорядочения плотноупакованных слоёв вдоль направления $[111]$. Наличие симметричных максимумов при $\omega = \pm 19^\circ$ и $\pm 55^\circ$ доказывает существование в инвертированном опалоподобном кобальтовом кристалле плоскостей двойникования.

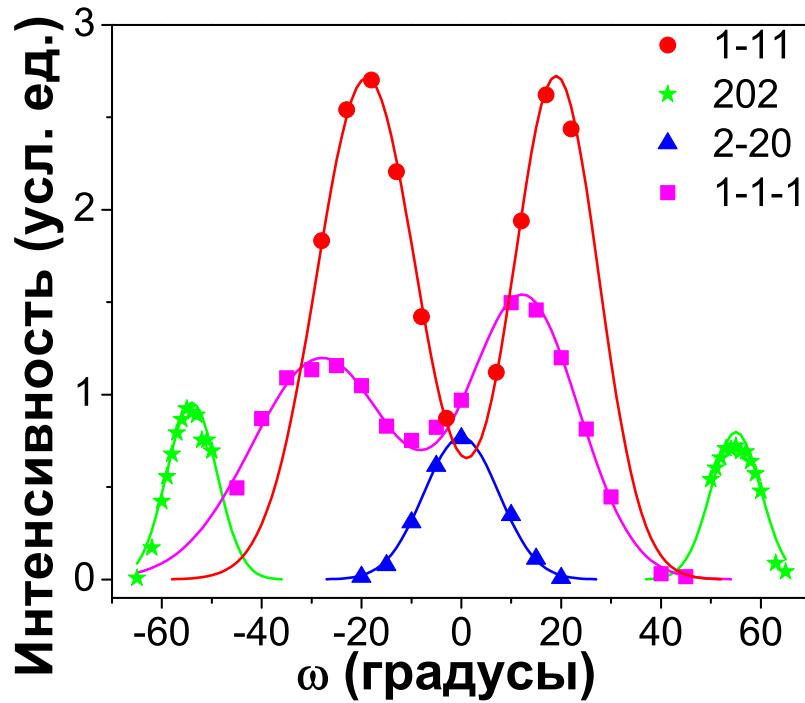


Рис. 2.14. Зависимости интенсивности рефлексов $[1\bar{1}1]$, $[202]$, $[2\bar{2}0]$ и $[\bar{1}11]$ от угла ω для инвертированной опалоподобной структуры на основе Со

Так же как и Ni ИОПС, Со ИОПС наследует структуру кристаллата темпата, но по сравнению с матрицей и Ni ИОПС, имеет большее количество дефектов, что проявляется в более сильном уширении максимумов в ω -зависимости. Вероятно, большое количество дефектов связано с анизотропией атомарной кристаллографической структуры осаждаемого кобальта, которая приводит к деформации исходной опалоподобной матрицы в процессе электрохимического осаждения в пустоты.

Можно заключить, однако, что согласно полученным экспериментальным данным, метод электрохимического осаждения действительно позволяет повторить структуру искусственного опала, и создать инвертированную опалоподобную структуру на основе кобальта, упорядоченную в двойникованную ГЦК-структуре с постоянной решётки порядка

650 ± 10 нм, с наличием элементов случайного гексагонального упорядочения слоёв А, В и С вдоль направления [111].

Основываясь на результатах исследований методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения можно заключить, что кристаллографическая структура инвертированных опалоподобных кристаллов построена из единичных элементов, состоящих из трёх частей: квазитетраэдр, квазикуб и ещё один квазитетраэдр. Эти части представляют собой заполненные металлом полости исходной опаловой матрицы — октаэдрической (квазикуб) и тетраэдрической (квазитетраэдр). Они соединены вершинами перемычками вдоль четырёх осей типа $\langle 111 \rangle$. Границ этих кубов и тетраэдров вогнуты, так как были сформированы поверхностями сферическими частицами. Если расположить такие элементы в узлах ГЦК-решётки, то получится в точности инвертированная опалоподобная структура. В дальнейшем для простоты изложения и описания, приставка «квази» опускается, а вместо реального элемента, рассматривается его идеализация с плоскими, а не вогнутыми гранями. На рис. 2.15 представлены общий вид такого элемента и его проекция на плоскость (111) — плоскость образца. Кроме того, показано схематическое изображение одного слоя ИОПС.

Для ИОПС с периодичностью структуры 650 нм можно оценить, что такой элемент состоит из «тела» размером 200^3 мм³. Аналогичные расчёты для тетраэдра дают значение для величины «тела» — 110^3 мм³, а длина соединительной перемычки-«ножки» составляет 140 нм.

Следует заметить, что без знания пространственной структуры инвертированного опалоподобного кристалла, невозможно понять как намагниченность распределяется в ИОПС. Таким образом, исследования магнит-

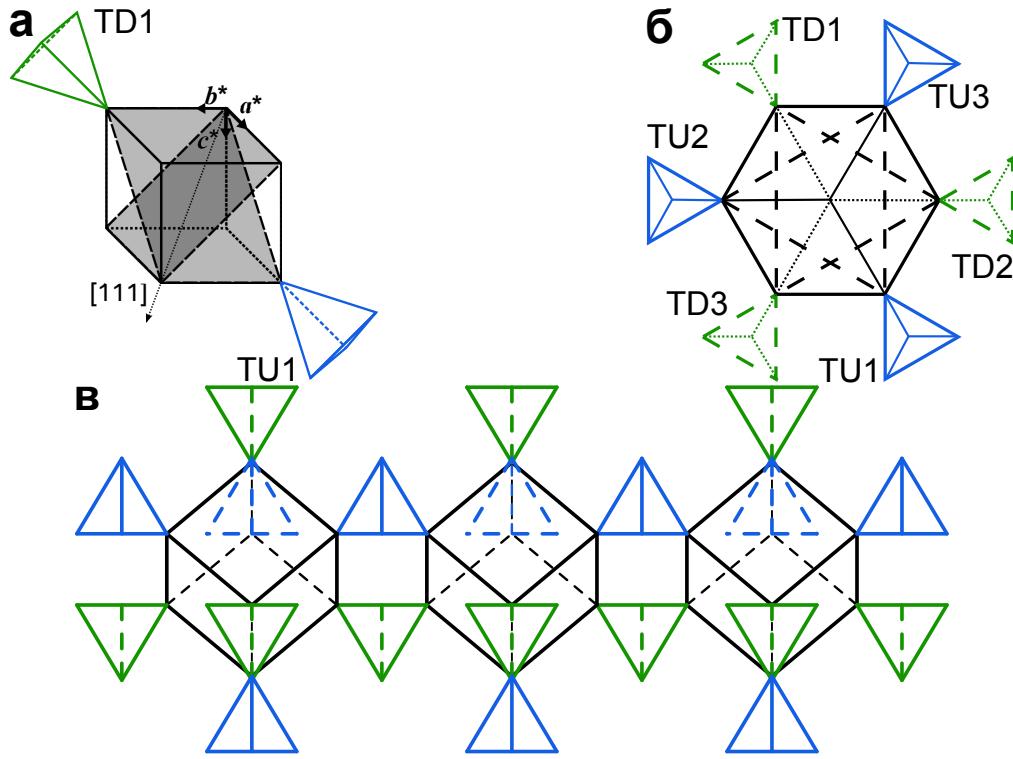


Рис. 2.15. Вид трёхмерного идеализированного единичного элемента (а) и его проекции на плоскость (111) с присоединёнными тетраэдрами от четырёх соседних элементов (б). Вид одного слоя ИОПС сбоку (в). Более подробное описание представлено в тексте

ной структуры следует проводить только опираясь на данные исследований пространственной структуры ИОПС.

2.5. Выводы

В результате аттестации образцов полистерольных опалоподобных структур и инвертированных опалоподобных структур на основе никеля и кобальта было получено следующее:

1. По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что диаметр полистерольных сферических частиц прямой опалоподобной структуры темплата составляет 520 ± 10 нм, в то время как размер

сферических полостей в ИОПС на основе никеля и кобальта лишь 460 ± 10 нм. Показано наличие точечных, одномерных и двумерных дефектов.

2. Определена толщина x (число гексагональных слоёв) полученных ИОПС. Для никеля $x = 3.5, 7, 8, 17, 26$ слоёв, а для кобальта $x = 3.5, 7, 11$ слоёв.
3. Методом широкоугольной дифракции синхротронного излучения показано, что в ИОПС на основе никеля осаждён кристаллический никель в ГЦК-фазе, а в ИОПС на основе кобальта осаждено 95% ГПУ-фазы кристаллического кобальта и 5% ГЦК-фазы. При этом, в обоих случаях основу ИОПС составляет материал-ферромагнетик.
4. Эксперименты по ультрамалоугловому рассеянию синхротронного излучения показали, что и полистерольные ОПС, и ферромагнитные ИОПС обладают преимущественно ГЦК-упорядочением с периодичностью структуры 740 ± 10 нм и 650 ± 10 нм, соответственно, что хорошо согласуется с данными СЭМ. При этом, наблюдается наличие дефектов, таких как сбивка упорядочения гексагональных слоёв вдоль направления [111], незначительная разориентация структурных доменов и плоскости двойникования. Кроме того, кобальтовые ИОПС более разупорядочены, что, вероятно, связано с анизотропией кристаллической структуры осаждённого кобальта.

3. Исследование магнитных свойств Ni и Co инвертированных опалоподобных структур методом СКВИД-магнитометрии

Сложная пространственная геометрия инвертированных опалоподобных структур, описанная в предыдущей главе, обладает анизотропией, и должна приводить к сложному распределению намагниченности внутри материала, а значит, и к его необычным магнитным свойствам. При этом следует учитывать, что исследуемые в работе образцы представляют собой тонкие плёнки из материалов с различной атомарной структурой. Таким образом, магнитное поведение ферромагнитных ИОПС определяется влиянием таких факторов, как трёхмерная анизотропия ИОПС, двумерная анизотропия плёнки и анизотропия кристаллической структуры материала-заполнителя. Чтобы иметь возможность выделить влияние этих факторов, при исследовании магнитных свойств необходимо использовать весьма точный магнитометрический метод, каким является СКВИД-магнитометрия.

3.1. Экспериментальная установка СКВИД и условия эксперимента

Эксперименты по СКВИД-магнитометрии проводились на магнитометре Quantum Design MPMS-5S, который расположен в Институте физики конденсированного состояния Технического университета города Бра-

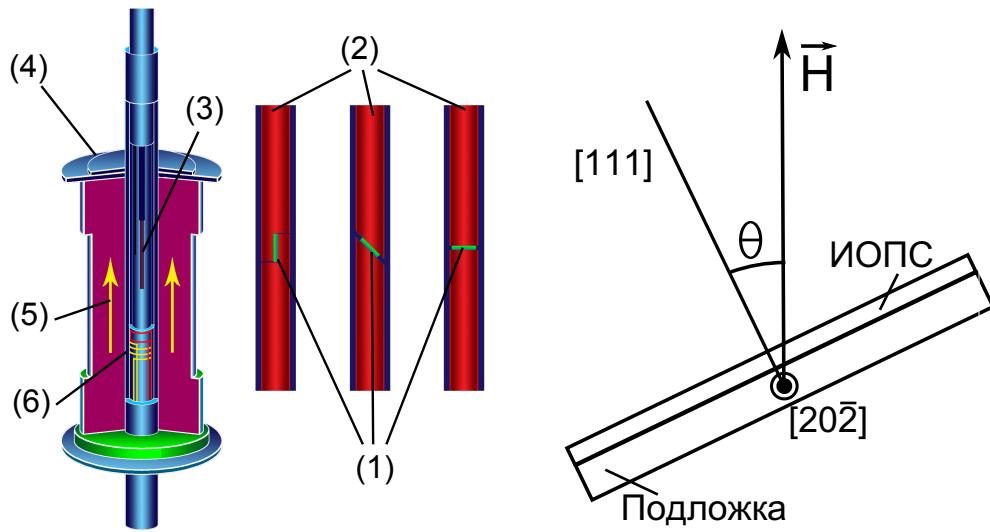


Рис. 3.1. Схема СКВИД-магнитометра (а) и геометрия эксперимента с направлением внешнего магнитного поля \mathbf{H} и осями $[111]$, $[20\bar{2}]$ (б)

уншвайга (Германия). Вид установки и схема эксперимента приведены на рис. 3.1. Плёнки инвертированных опалоподобных структур на основе никеля или кобальта размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$ (1) фиксировались на специальных держателях (2), позволяющих менять угол наклона образца θ относительно направления вектора напряжённости магнитного поля. Угол θ изменялся от 0° (направление вектора поля совпадает с нормалью к плоскости образца) до 90° (магнитное поле лежит в плоскости образца) — рис. 3.1б. При этом образцы ориентировались на держателе так, чтобы ось вращения плёнки совпадала с кристаллографической осью $[20\bar{2}]$. Затем держатель образца устанавливался в магнетометр (4) — сверхпроводящий квантовый интерферометр, охлаждаемый жидким гелием. Величина магнитного поля (5) менялась от -5 Тл до 5 Тл и по создаваемому напряжению в приёмных катушках (6) определялась величина намагниченности образца.

Таким образом были получены кривые перемагничивания в диапазоне углов от $\theta = 0^\circ$ до $\theta = 90^\circ$, с шагом в 5° (рис. 3.1). Данная геометрия, когда образец вращался вокруг кристаллографической оси $[20\bar{2}]$ инвертированного опалоподобного кристалла, позволяла определять корреляцию между величиной намагниченности образца и кристаллографической структурой инвертированного опала, описанной в предыдущем параграфе. А также, влияние анизотропии плёнки на процесс перемагничивания образцов. Все измерения проводились при температуре $T = 300$ К.

3.2. Кривые перемагничивания

Примеры кривых перемагничивания представлены на рис. 3.2 для инвертированного опалоподобного кристалла на основе никеля Ni_{26} (а) и кобальта Co_{11} (б). Вставки на рис. 3.2 ((а) и (б)) показывают эти кривые во всём диапазоне измеренных полей (± 5 Тл). Из рисунков видно, что кривые, полученные для различных углов θ отличаются друг от друга. Поле насыщения для образца Ni_{26} соответствует величине $H_s = 1$ Тл для всех углов, в то время как для Co_{11} эта величина составляет $H_s = 2.5$ Тл. Однако следует заметить, что при некоторых углах ($\theta = 20^\circ$) поле насыщения H_s превосходит величину в 5 Тл.

Плёночная анизотропия приводит к заметному размагничивающему эффекту, который может быть оценён путём перенормировки магнитного поля внутри плёнки образца с использованием следующего выражения [117]:

$$\mathbf{B}_{int} = \mathbf{B}_{ext} - 4\pi \hat{N}\mathbf{M}, \quad (3.1)$$

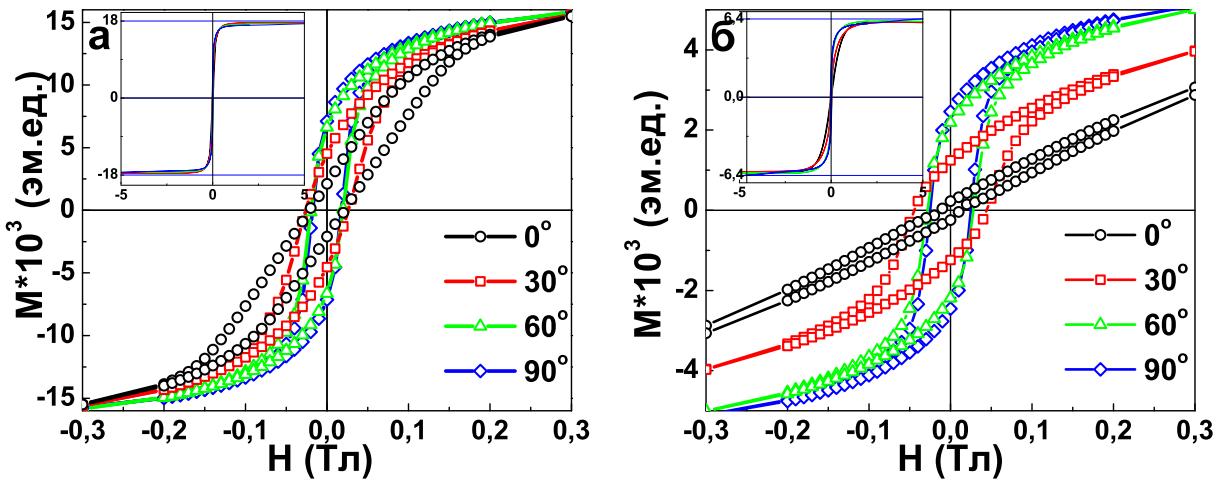


Рис. 3.2. Кривые перемагничивания для инвертированных опалоподобных кристаллов Ni_{26} (а) и Co_{11} (б) в зависимости от угла θ

где \hat{N} — размагничивающий фактор. Так как инвертированные опалоподобные структуры представляют собой тонкие плёнки толщиной от 2 до 14 мкм и площадью 5000×5000 мкм², размагничивающий фактор близок к 1, когда магнитное поле перпендикулярно плоскости образца ($\theta = 0^\circ$) и почти равен 0, когда поле лежит в плоскости образца ($\theta = 90^\circ$). Размагничивающий фактор меняется от 1 до 0 при увеличении угла θ , что приводит к наблюдаемым изменениям формы кривых перемагничивания в зависимости от θ .

3.3. Скачки намагниченности

Кривые намагниченности в диапазоне полей от -100 до 100 мТл и при углах θ меньших 20° представлены на рис. 3.3 для Ni_x ИОПС и на рис. 3.4 для Co_x ИОПС.

На рис. 3.4 хорошо видны скачки намагниченности ИОПС на основе кобальта вблизи значений поля близких к коэрцитивной силе. В то же вре-

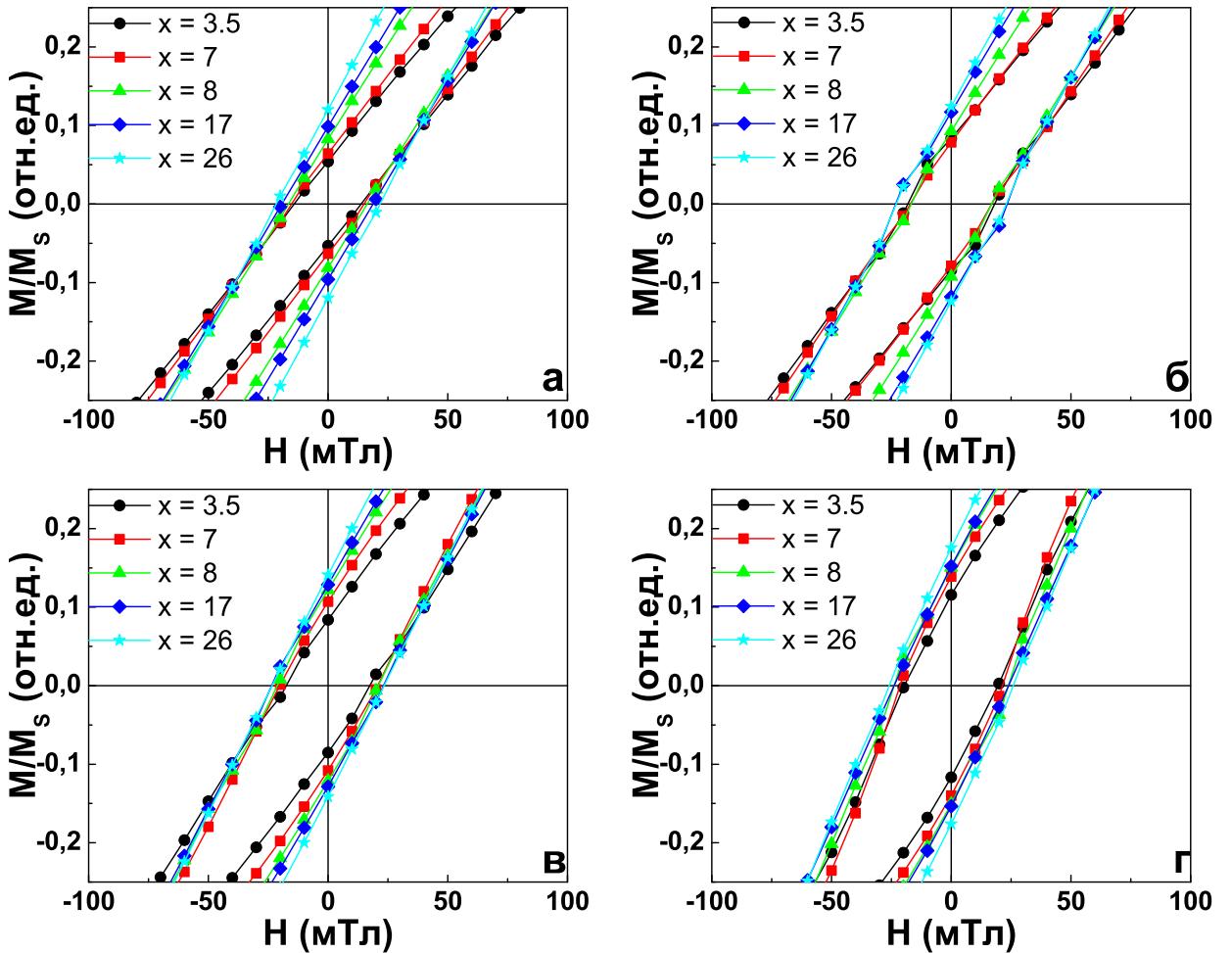


Рис. 3.3. Кривые перемагничивания для Ni_x инвертированных опалоподобных структур различной толщины ($x=3.5, 7, 8, 17$ и 26 слоёв) при $\theta = 0^\circ$ (а), 5° (б), 10° (в), 15° (г)

мя, на рис. 3.3 скачков намагниченности для Ni_x ИОПС не наблюдается, что даёт основание полагать, что это зависит только от свойств материала и не связано с наличием инвертированной опалоподобной структуры. Поэтому, наблюдаемые скачки намагниченности в кобальтовой ИОПС связаны с магнитожёсткостью и/или анизотропией атомарной кристаллической структуры материала внедрения — кобальта. В свою очередь, никель, имеющий высокосимметричную ГЦК структуру является магнитомягким материалом с изотропными магнитными свойствами. Тот факт, что скачки

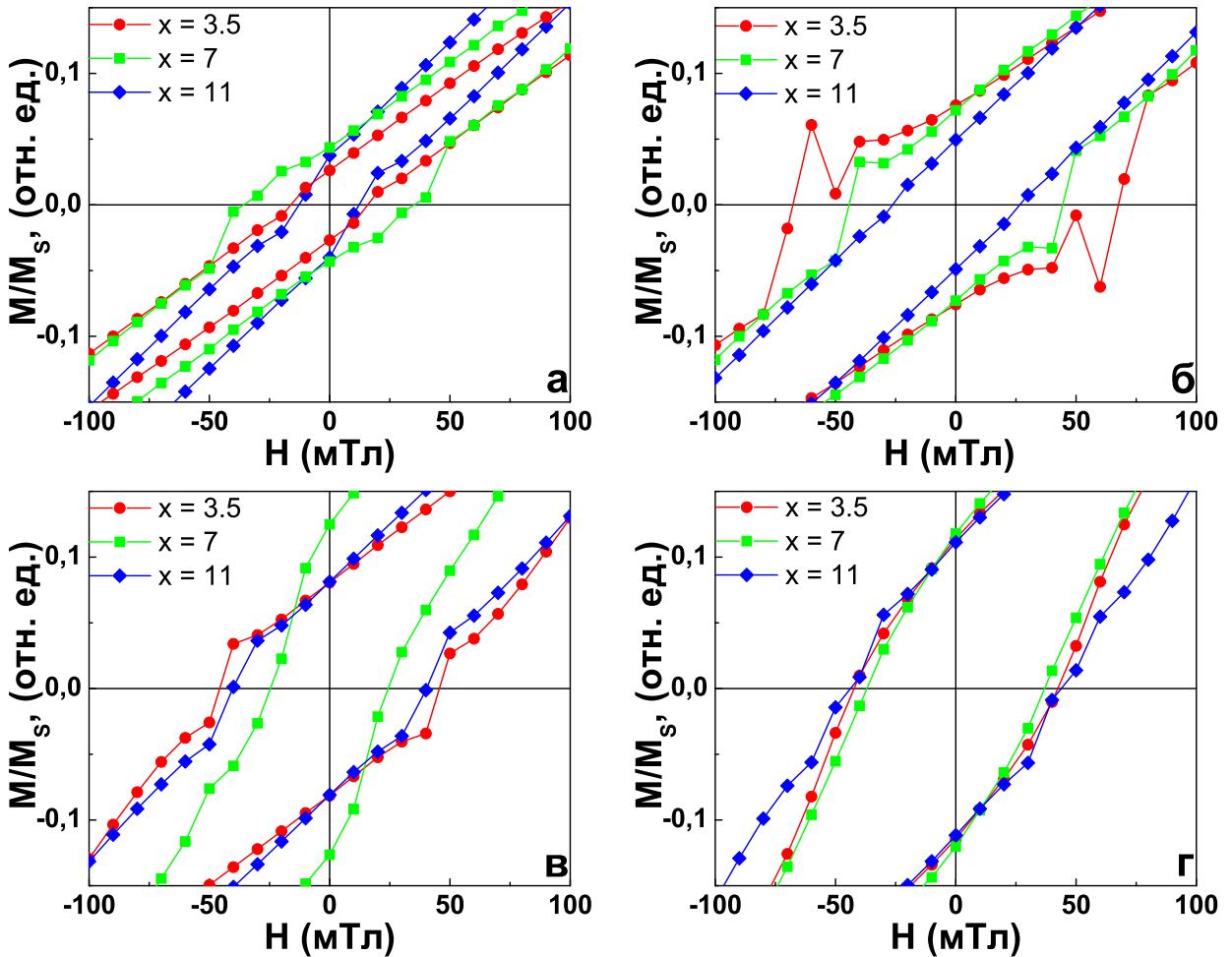


Рис. 3.4. Кривые перемагничивания для Co_x инвертированных опалоподобных структур различной толщины ($x=3.5, 7, 11$ слоёв) at $\theta = 0^\circ$ (а), 5° (б), 10° (в), 15° (г)

кривых перемагничивания в низкополевой области исчезают с увеличением толщины образца или при его вращении вероятнее всего связан с процессом синтеза образцов. Первые кристаллиты кобальта осаждаются на подложку таким образом, что ось **c** ГПУ структуры Со ориентируется перпендикулярно подложке. То есть, существует выделенное направление — кристаллографическая анизотропия атомной структуры. Увеличение толщины образца приводит к появлению большого числа кристаллитов Со, кристаллические оси которых направлены произвольно относительно подложки,

так как пространство для их роста ограничено полистирольными микросферами с большим радиусом кривизны. Таким образом, выделенное направление магнитной анизотропии (перпендикулярное плоскости образца) деградирует. В соответствии с такой моделью синтеза кобальтовых ИОПС, можно заключить, что намагниченность тонкой Co_x плёнки ИОПС (толщина составляет всего несколько слоёв) направлена вдоль оси **c** атомарной ГПУ структуры кобальта, то есть перпендикулярно плоскости плёнки. Переориентация намагниченности в этом случае требует большей энергии, чем в изотропном случае (как в Ni_x ИОПС с кубической структурой никеля) и может происходить скачками. С ростом толщины, количество кристаллитов кобальта с различной ориентацией кристаллографических осей возрастает, что приводит к меньшей анизотропии и, как следствие, к более плавному поведению намагниченности. Следует отметить, что с увеличением угла θ скачки кривой намагниченности в малых полях также пропадают (рис. 3.4), что связано с преобладающим влиянием анизотропии плёнки по сравнению с магнитной анизотропией материала заполнения.

3.4. Угловые зависимости коэрцитивной силы

Угловые зависимости коэрцитивной силы $H_c(\theta)$ для инвертированных опалоподобных структур на основе никеля и кобальта разной толщины представлены на рис. 3.5. Из рисунка видно, что при увеличении толщины образца величина коэрцитивной силы H_c возрастает и в никелевом ИОПС, и в кобальтовом ИОПС. При этом, форма угловых зависимостей H_c для всех толщин и Ni, и Co схожа. При малых значениях угла θ наблюдается быстрый рост величины H_c до максимума при некотором критическом

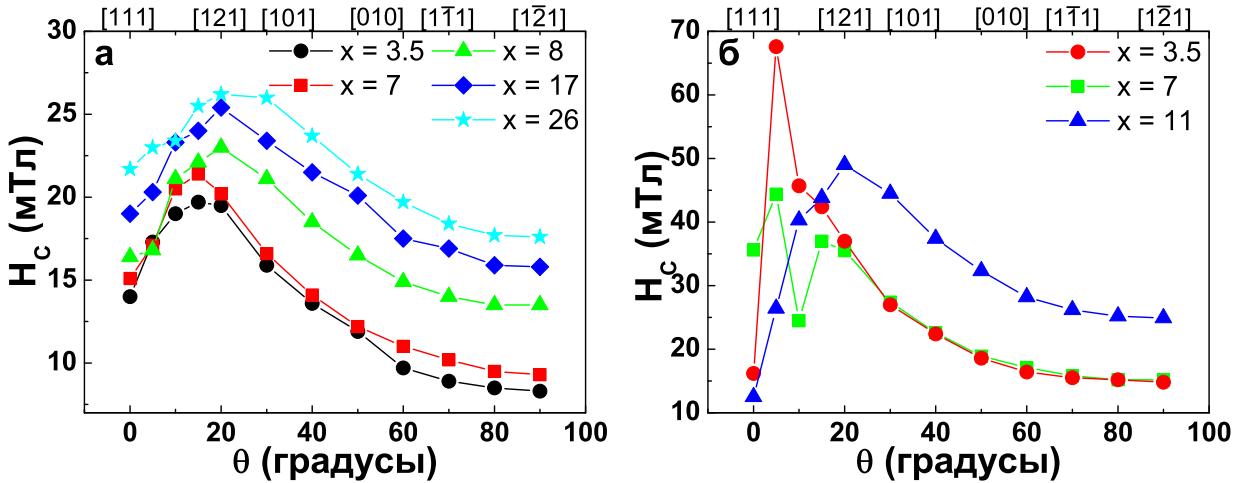


Рис. 3.5. Угловые зависимости коэрцитивной силы Ni (а) и Co (б) инвертированных опалоподобных структур различной толщины

угле θ_c , а затем, при $\theta > \theta_c$ происходит медленное уменьшение значений коэрцитивного поля до некоторой постоянной величины при $\theta > 60^\circ$. Острые пики, наблюдаемые для кобальтовых образцов (рис. 3.5б) связаны со скачками намагниченности, которые обсуждались выше. Значение угла θ_c меняется от 10° до 25° с ростом толщины образцов. Стоит отметить также, что кривые для образцов толщиной $x = 3.5$ слоёв и $x = 7$ слоёв практически одинаковые, причём, как для Ni, так и для Co инвертированных опалоподобных структур.

Поведение H_c , представленное на рис. 3.5 уже наблюдалось в опалоподобных структурах [43]. Схожие зависимости были также получены для различных наноструктурированных систем, состоящих изnanoобъектов, обладающих цилиндрической симметрией [118–121]. Такая форма кривой позволяет с уверенностью утверждать, что в инвертированных опалоподобных кристаллах перемагничивание происходит по двум механизмам. Проведя аналогию с вышеупомянутыми системами, можно предположить, что в диапазоне углов от 0 до $\theta_c \sim 20^\circ$ перемагничивание происходит за

счёт когерентного поворота магнитных моментов [122], а от θ_c до 90° — за счёт механизма завихрения локальной намагниченности внутри базового элемента структуры — механизма «кёрлинга» [123]. При этом, скорее всего наличие такой угловой зависимости $H_c(\theta)$ не является следствием специфической анизотропии инвертированной опалоподобной структуры, а оказывается общей особенностью магнитных наноструктурированных систем.

3.5. Ограничение применимости СКВИД-магнитометрии при исследовании ИОПС

Как было сказано выше, направления кристаллографических осей [111] и $[20\bar{2}]$ ИОПС легко определяются исходя из технологии синтеза образцов. Таким образом, в экспериментах по СКВИД-магнитометрии направление вектора напряжённости магнитного поля относительно кристаллографических осей ИОПС можно было легко контролировать. На рис. 3.5 сверху обозначены различные принципиальные направления ИОПС: ось [111] при $\theta = 0^\circ$, ось [121] при $\theta = 19^\circ$, ось [101] при $\theta = 35^\circ$, ось [010] при $\theta = 55^\circ$, ось $[\bar{1}\bar{1}1]$ при $\theta = 71^\circ$ и ось $[\bar{1}\bar{2}1]$ при $\theta = 90^\circ$. Можно было ожидать, что ориентационная зависимость H_c , представленная на рис. 3.5 будет иметь более сложный характер, связанный со структурой инвертированных опалов. Однако, из данных ультрамалоуглового рассеяния синхротронного излучения известно, что ИОПС имеют плоскости двойникования, поэтому направление магнитного поля совпадает с принципиальными направлениями только для одного двойника, а для другого — нет. Вклады в намагниченность образца от каждого двойника различны и в СКВИД-измерениях они суммируются, так как эта методика исследова-

ния является интегральной. Поэтому довольно сложно, если вообще возможно, выделить магнитные свойства, обусловленные сложной пространственной структурой инвертированного опалоподобного кристалла методом СКВИД-магнитометрии. Тем не менее, коэрцитивная сила H_c возрастает с толщиной образца (количеством слоёв x), что доказывает увеличение взаимодействия между слоями при возрастании x . Наличие зависимости поведения коэрцитивной силы от толщины, очевидно, связано с наличием инвертированной опалоподобной структуры. Ясно, также, что два механизма перемагничивания, обнаруженные как в никелевых, так и в кобальтовых образцах, то есть независимо от материала, коррелируют сnanoструктурой (ИОПС).

3.6. Выводы

Исследования магнитных свойств инвертированных опалоподобных структур на основе никеля и кобальта методом СКВИД-магнитометрии показали, что:

1. Двумерная анизотропия плёнки ИОПС приводит к заметному размагничиванию образцов при повороте в плоскости, перпендикулярной направлению вектора напряжённости поля и плоскости образца;
2. Анизотропия атомарной кристаллической структуры кобальта оказывается значимой при небольших толщинах образца ($x = 3.5$), и приводит к неплавному поведению намагниченности в малых полях;
3. Перемагничивание в ИОПС, вероятно, происходит через два механизма — когерентный поворот и «кёрлинг»;

4. Исследования прямого влияния пространственной геометрии ИОПС на магнитные свойства методом СКВИД-магнитометрии практически невозможно из-за интегрирующего характера метода и двойникованности реальных ИОПС.

4. Исследование магнитных свойств инвертированной опалоподобной структуры на основе никеля методом малоугловой дифракции поляризованных нейтронов

В отличие от стандартных магнитометрических методов, метод рассеяния поляризованных нейтронов позволяет получить информацию не только об интегральных магнитных характеристиках образца, но и исследовать его пространственную магнитную структуру. Поэтому он идеально подходит для исследования пространственно-упорядоченных объектов, в которых периодичность магнитной структуры приводит к когерентному нейтронному рассеянию, в частности, ферромагнитных инвертированных опалоподобных структур. В случае ИОПС, период структуры очень большой — порядка 500 нм, что приводит к необходимости использования современных установок малоуглового рассеяния, причём на пределе их разрешения.

4.1. Рассеяние поляризованных нейтронов

Поляризованными нейтронами называется совокупность нейтронов, спины которых имеют преимущественную ориентацию по отношению к какому-либо выделенному направлению в пространстве, обычно направлению магнитного поля. Так как нейtron обладает спином $1/2$, то в магнитном поле H возможны две ориентации его спина: параллельно или антипараллельно H . Нейтронный пучок поляризован, если он содержит раз-

ное количество нейтронов со спинами, ориентированными вдоль ($+P_0$) и против ($-P_0$) поля. Степень поляризации характеризуют величиной

$$P = \frac{I(+P_0) - I(-P_0)}{I(+P_0) + I(-P_0)}, \quad (4.1)$$

где $I(+P_0)$, $I(-P_0)$ — интенсивности рассеяния нейtronного пучка поляризованного вдоль и против вектора напряжённости магнитного поля соответственно [124].

В физике твёрдого тела существует множество методов, позволяющих определить особенности строения того или иного вещества. В частности, это рассмотренные выше оптические методы, рентгеновское рассеяние и электронная микроскопия. Однако нейтроны обладают многочисленными свойствами, которые дают нейtronному рассеянию ряд преимуществ.

Нейtronное излучение является глубоко проникающим вглубь вещества, что позволяет проводить исследования микроскопических свойств, типа микротрещин промышленных объектов. Подобные исследования невозможно выполнить с помощью других методов исследования структуры вещества.

Так как нейтроны являются электрически нейтральными частицами, они взаимодействуют с ядрами атомов, а не с электронными оболочками. Таким образом, сечение рассеяния нейтронов на близких по массе ядрах может существенно отличаться, это даёт возможность «видеть» легкие ядра на фоне тяжелых, эффективно применять метод изотопного замещения, легко различать соседние элементы. Эта особенность является большим преимуществом перед методом рентгеновского рассеяния, в котором излучение рассеивается на электронной оболочке атомов.

Длина волны нейтрона сравнима с межатомными расстояниями, поэтому при рассеянии медленных нейтронов в кристалле возникает обычна дифракционная картина рассеяния, описываемая уравнением Вульфа-Брэгга. Так, возможно исследовать структуру вещества в диапазоне $1 - 10^5 \text{ \AA}$. Нейtron обладает магнитным моментом $m_n = (1.91315 \pm 0.00007)m_{\text{я}}$, (где $m_{\text{я}} = 5.05 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/Гс} — \text{ядерный магнетон}$), что позволяет изучать микроскопическую магнитную структуру вещества и магнитные флюктуации, определяющие его макроскопические параметры.

Если кристалл состоит из немагнитных атомов, то вся дифракционная картина обусловлена ядерным рассеянием нейтронов на атомах, занимающих периодическое положение в пространстве. Если кристалл имеет магнитные атомы, но они не образуют магнитного порядка, то магнитное рассеяние нейтронов будет некогерентным вследствие хаотической ориентации магнитных моментов атомов и когерентная картина, таким образом, опять обусловлена лишь ядерным рассеянием. В том случае, если в кристалле есть ближний или дальний магнитный порядок, магнитное рассеяние нейтронов будет также когерентным, при этом, условия Вульфа-Брэгга для магнитных и ядерных отражений могут отличаться друг от друга и положение когерентных пиков магнитного рассеяния может не совпадать с положением ядерных пиков.

При рассеянии неполяризованных нейтронов, интерференции ядерного и магнитного рассеяний не возникает, поэтому наблюдается простое наложение интенсивностей ядерного и магнитного рассеяний. Для рассеяния поляризованных нейтронов характерна интерференция ядерного и магнитного рассеяний. В физике твёрдого тела поляризованные нейтроны позво-

ляют исследовать конфигурацию неспаренных электронов в магнетиках, измерить магнитные моменты отдельных компонент в сплавах, величину и знак амплитуд магнитного рассеяния. Для этого измеряется изменение поляризации нейтронов при их рассеянии, а также поворот плоскости поляризации в некоторых кристаллах, что значительно облегчает расшифровку сложных магнитных структур.

Рассеяние нейтронов в кристаллах может быть упругим — без обмена энергией с кристаллом, и неупругим — с обменом энергией. Когерентные брэгговские пики обусловлены упругим рассеянием, изучение неупругого рассеяния нейтронов позволяет изучать динамику кристаллов: спектр тепловых колебаний решётки (фононов) и спектр тепловых колебаний магнитной системы (магнонов).

Изучение когерентного рассеяния нейтронов в кристаллах позволяет понять его кристаллохимическую и магнитную структуры [125–128]. Поскольку для решения задач, поставленных в данной работе, было использовано упругое когерентное рассеяние поляризованных нейтронов на монокристаллах (ферромагнетиках), то именно оно и будет рассматриваться в дальнейшем.

Таким образом, полное сечение малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов на магнитной структуре можно описать суммой трёх вкладов $\sum_{tot} = \sum_N + \sum_M + \sum_I$, где \sum_N , \sum_M и \sum_I — ядерный, магнитный и ядерно-магнитный интерференционный вклады, соответственно. Каждое из слагаемых рассеяния, при этом, обусловлено дифракцией на периодической структуре и пропорционально структурному фактору $S(Q)$ — результат рассеяния на структуре и форм-фактору $F(\mathbf{Q})$ — результат рассеяния

на частице, являющейся базовым элементом этой структуры. Важно подчеркнуть, что прямые и инвертированные опалы должны показывать одинаковые картины рассеяния (без учёта магнитных свойств), отличающиеся лишь контрастом, так как обладают одинаковой структурой. А поскольку базовым элементом структуры прямого опала является сфера, то именно сферическому форм-фактору будут пропорциональны вклады в рассеяния поляризованных нейтронов на инвертированной опалоподобной структуре, хотя основу её составляет несферический элемент, подробно описанный в разделе 2.

$$\Sigma_N = |A_n S(Q) F(\mathbf{Q})|^2 \sim I_N(\mathbf{Q}), \quad (4.2)$$

$$\Sigma_M = |A_m \mathbf{m}_{\perp \mathbf{Q}} S(Q) F(\mathbf{Q})|^2 \sim I_M(\mathbf{Q}), \quad (4.3)$$

$$\Sigma_I = 2(P_0 \langle m \rangle_{\perp Q}) A_m A_n |S(Q) F(\mathbf{Q})|^2 \sim I_I(\mathbf{Q}), \quad (4.4)$$

где $\mathbf{m}_{\perp \mathbf{Q}} = \mathbf{m} - (\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}) \mathbf{q}$, \mathbf{m} и \mathbf{q} — единичные вектора намагниченности \mathbf{M} и переданного момента \mathbf{Q} , соответственно, A_n и A_m — амплитуды ядерного и магнитного рассеяния.

Чтобы отделить вклады друг от друга и анализировать каждый независимо, проводятся измерения зависимости интенсивности рассеяния нейтронов от переданного импульса при поляризации нейтронов, направленной параллельно $I(Q, +P_0)$ и антипараллельно $I(Q, -P_0)$ внешнему магнитному полю.

Тогда, полусумма этих интенсивностей

$$I(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2}(I(\mathbf{Q}, +P_0) + I(\mathbf{Q}, -P_0)) \quad (4.5)$$

представляет собой сумму ядерного и магнитного рассеяния и не зависит от поляризации.

Ядерный вклад в интенсивность Брэгговского пика I_N может быть получен, как интенсивность рассеяния для ненамагниченного образца, когда $\langle m \rangle = 0$ при $H = H_c$. В этом случае магнитное когерентное рассеяние исчезает:

$$I_N(\mathbf{Q}) = I(\mathbf{Q}, H_c). \quad (4.6)$$

Чисто магнитный вклад I_M , в свою очередь пропорционален разнице магнитных сечений образца в двух принципиально разных состояниях: полностью намагниченное при каком-то конечном значении поля H и полностью размагниченном, когда $H \sim H_c$:

$$I_M(\mathbf{Q}) = I(\mathbf{Q}, H) - I(\mathbf{Q}, H_c). \quad (4.7)$$

Зависящая от поляризации ядерно-магнитная интерференция имеет следующий вид:

$$I_I(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2}(I(\mathbf{Q}, +P_0) - I(\mathbf{Q}, -P_0)). \quad (4.8)$$

Для анализа интерференционного рассеяния, удобно определить поляризацию вслед за выражением 4.1, в виде:

$$P_s = \frac{\Delta I(Q)}{I(Q)} = 2(\langle \mathbf{P}_0 \rangle \langle \mathbf{m} \rangle_{\perp \mathbf{Q}}) \frac{A_m}{A_n} \approx 2P_0 \frac{p_{Ni}}{b_{Ni}} \sin^2 \varphi \quad (4.9)$$

Как уже было отмечено выше, форм-фактор элементов, образующих инвертированную структуру, идентичен форм-фактору сферической ча-

стицы и может быть записан в виде [129]:

$$F(\mathbf{Q}) = \frac{\sin(QR) - QR\cos(QR)}{(QR)^3}, \quad (4.10)$$

где R — радиус коллоидной частицы и/или радиус полостей в инвертированном опале.

Как видно из выражений 4.2, 4.3 и 4.4, интенсивность различных вкладов определяется амплитудами ядерного $A_n = bN_0$ и магнитного $A_m = pN_0$ рассеяния. Для кобальта и никеля $b_{Co} = 0.25 \cdot 10^{-12}$ см и $b_{Ni} = 1.03 \cdot 10^{-12}$ см — длины когерентного рассеяния ядер, соответственно, а $p_{Co} = 0.47 \cdot 10^{-12}$ см и $p_{Ni} = 0.16 \cdot 10^{-12}$ см — длины когерентного магнитного рассеяния в малоугловом диапазоне, N_0 — количество атомов в единице объёма вещества.

Легко вычислить $((I_M/I_N)_{Ni} = (p_{Ni}/b_{Ni})^2 = 0.024$; $(I_M/I_N)_{Co} = (p_{Co}/b_{Co})^2 = 3.53$), что интенсивность ядерного рассеяния для никеля на два порядка больше, чем магнитного. В то же время, для кобальта всё наоборот и магнитное рассеяние сильно преобладает над ядерным. Если же оценивать поляризацию для никеля, то она может быть гораздо больше: $P_s \approx 0.3$. Принимая во внимание рассеивающий объём образца и высокие требования к разрешению, приводящие к низкой интенсивности пучка, можно понять, что интерференционный вклад может быть получен легко, в то время как чистый магнитный вклад сложно выделить на фоне ядерного.

Кроме описанных выше вкладов в интенсивность Брэгговских пиков следует также учитывать диффузное рассеяние, обусловленное несовершенством инвертированной опалоподобной структуры и некоторой диспер-

сией размеров частиц. Оно возникает также, когда магнитная структура становится полидоменной при $H \approx H_c$. Однако, при дальнейшем рассмотрении пренебрежём диффузным рассеянием от несовершенства структуры и сосредоточим внимание только на интенсивности Брэгговского отражения от крупномасштабной структуры инвертированных опалоподобных кристаллов, так как диффузное рассеяние на его фоне не вносит существенного вклада в интенсивности пиков.

4.2. Экспериментальная установка и условия эксперимента

Эксперименты по малоугловому рассеянию были проведены на установке SANS-2 исследовательского реактора FRG-1 в Геестхахте (Германия). Схема эксперимента представлена на рис. 4.1.

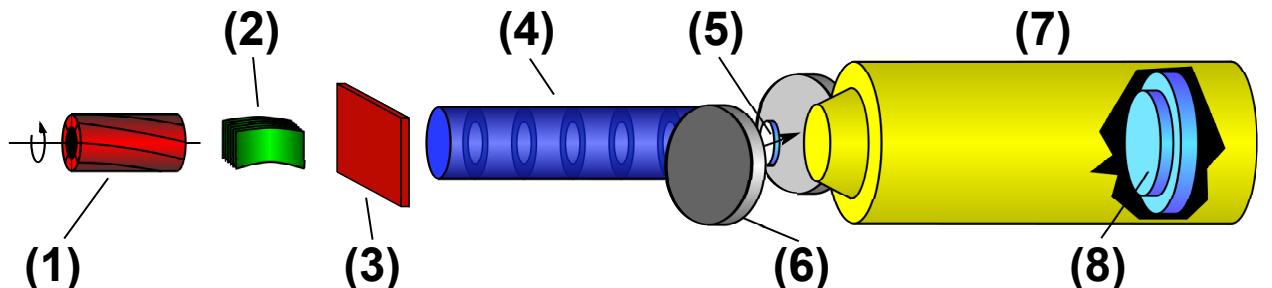


Рис. 4.1. Схема экспериментальной установки малоуглового рассеяния по поляризованных нейтронов SANS-2

Пучок нейтронов, выходящий из реактора сначала попадает на селектор скоростей (1), частота вращения которого определяет скорость проходящих через него нейтронов, а значит и длину волны де Бройля нейтронного излучения, которая в нашем эксперименте была равна $\lambda = 1.2$ нм, немонохроматичность при этом составляла $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$. Далее уже монохроматизированный пучок попадает на кристалл-поляризатор (2), кото-

рый выделяет из всего пучка только ту часть, которая имеет определённое направление спина (параллельное горизонтали). Поляризация пучка в эксперименте была $P_0 = 0.95$. После этого, нейтронное излучение попадает в устройство называемое флиппером (3), имеющее два режима. В случае, если флиппер отключён, то никакого влияния на пучок он не оказывает, и, таким образом в ходе эксперимента измеряется интенсивность рассеяния при «положительном» направлении вектора поляризации $I(Q, +P_0)$. Если флиппер включён, то направление всех спинов нейtronов меняется на противоположное, то есть изменяется знак поляризации и измеряется $I(Q, -P_0)$. После прохождения флиппера, пучок следует сфокусировать на образце, но в отличие от оптического и даже рентгеновского излучения, фокусировка нейтронного пучка слишком сложна, поэтому от пучка нейтронов просто «отсекаются» части в коллимационной трубе (4). Размер падающего пучка получается порядка нескольких квадратных миллиметров, а расходимость составляет $\eta = 1.5$ мрад. Попадая на образец (5), находящийся в поле магнита (6), нейтроны взаимодействуя с ядерной и магнитной структурой, рассеиваются и через вакуумированную трубу (7), длиной 20 м попадают на позиционно-чувствительный детектор (8) с разрешением 256×256 пикселов, размером 2.2×2.2 мм² каждый. Расстояние между образцом и детектором, таким образом, является максимальным для данной установки и составляет 21.5 м, что обеспечивает покрытие диапазона значений вектора рассеяния Q от 0.005 до 0.07 нм⁻¹ с шагом 0.0005 нм⁻¹.

Инвертированные опалоподобные никелевые плёнки размером порядка 1 см² были ориентированы перпендикулярно падающему пучку. В такой позиции плоскость (111) ГЦК-структуры с гексагональной симметрией бы-

ла перпендикулярна волновому вектору пучка. Внешнее магнитное поле H , величиной до 150 мТл прикладывалось перпендикулярно падающему пучку и вдоль кристаллографической оси $[\bar{1}2\bar{1}]$ инвертированного опала, или вдоль оси $[1\bar{1}\bar{1}]$, находящейся под углом 19° к пучку. Вектор поляризации нейтронов был параллелен вектору напряжённости магнитного поля.

4.3. Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов от ИОПС на основе Ni

4.3.1. Карты интенсивности рассеяния

В ходе эксперимента были получены дифракционные карты, на которых отчётливо видно несколько гексагонально расположенных рефлексов. Пример такой карты представлен на рис. 4.2. Точечный вид дифракционной картины свидетельствует об упорядоченности полученной ИОПС на макромасштабе, а именно, на области облучаемой нейтронным пучком (диаметр пучка составлял 5 мм). Были проанализированы несколько вкладов в рассеяние: ядерный, магнитный, зависящий от внешнего магнитного поля, а также ядерно-магнитная интерференция, показывающая корреляцию магнитной и ядерной структур. Показано, что процесс перемагничивания, представленный стандартной кривой гистерезиса, сопровождается для слабых полей как процессом доменообразования, так и когерентным поворотом намагниченности от направления поля к направлениям, обусловленным геометрическими особенностями структуры.

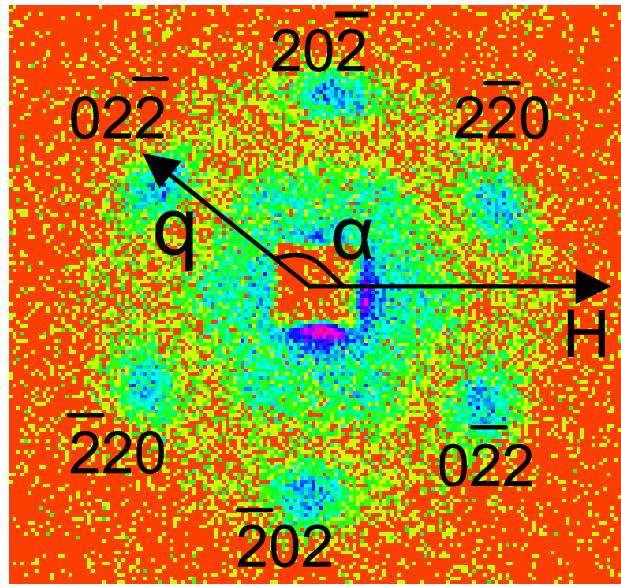


Рис. 4.2. Картина дифракции пучка поляризованных нейтронов на никелевой инвертированной опалоподобной структуре. На рисунке обозначены также направление магнитного поля и азимутальный угол α

4.3.2. Анализ угловой азимутальной зависимости интенсивности рассеяния поляризованных нейтронов

Для более тщательного рассмотрения магнитного и интерференционного рассеяния был проведён анализ интенсивностей рассеяния, как функции азимутального угла α , где α — это угол между направлением вектора рассеяния \mathbf{Q} и горизонталью (рис. 4.2). На рис. 4.3а показана зависимость интенсивности $I(Q, \alpha)$ при $Q = Q_{20\bar{2}}$ от угла α для намагниченного образца ($H = 150$ мТл).

Наблюдаются шесть хорошо разрешённых максимумов, отстоящих друг от друга на 60° ; они соответствуют шести рефлексам типа $20\bar{2}$. На рисунке 4.3 (б и в) показаны α -зависимости поляризации P_s при $Q = Q_{20\bar{2}}$, то есть для семейства рефлексов $20\bar{2}$ при двух направлениях внешнего магнитного поля.

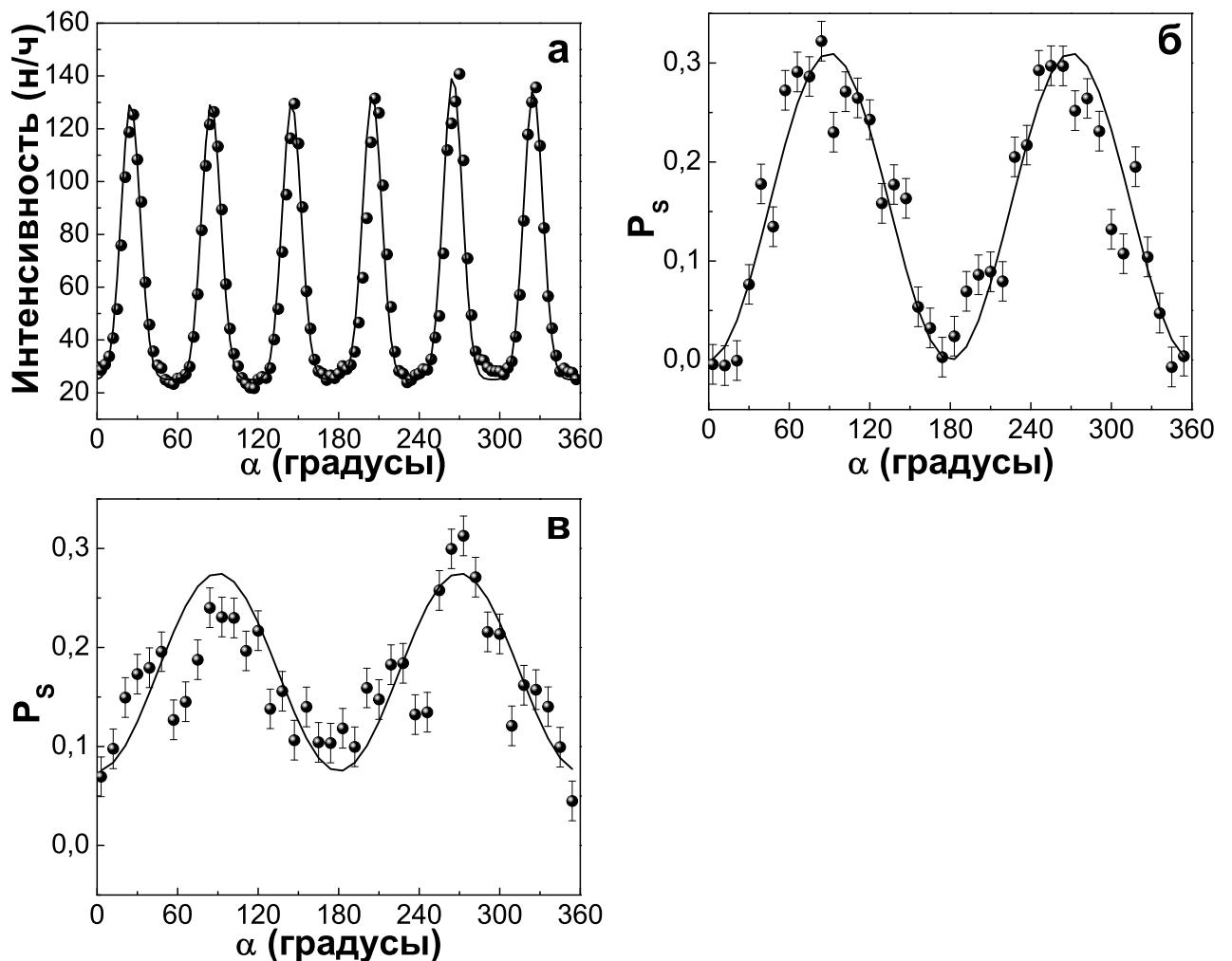


Рис. 4.3. α -зависимости интенсивности нейтронного рассеяния $I(Q)$ для $Q = Q_{20\bar{2}}$ (а) и поляризации P_s для $Q = Q_{20\bar{2}}$ при $H \parallel [\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ (б) и $H \parallel [11\bar{1}]$ (в)

Как можно видеть P_s хорошо описывается функцией вида $\sin^2 \alpha$, при значении $p_{Ni}/b_{Ni} = 0.14$, что согласуется с теоретически предсказанной величиной 0.155. Такой вид функции предполагает, что семейство плоскостей $\{202\}$ было одинаково намагнитено вдоль направления внешнего магнитного поля при $H = 150$ мТл. В случае, когда поле лежит в плоскости образца ($H \parallel [2\bar{4}2]$), поляризация обращается в ноль при $Q \parallel [2\bar{4}2]$. Если же поле направлено вдоль оси $[11\bar{1}]$, то поляризация при $Q \parallel [2\bar{4}2]$ положительна. Изменение поляризации с азимутальным углом α для двух различных

ориентаций магнитного поля может быть объяснено с учётом геометрии эксперимента, т.е. взаимного расположения трёх векторов: напряжённости магнитного поля или направления поляризации ($H \parallel P$), средней намагниченности $\langle m \rangle$ и вектора рассеяния \mathbf{Q} . Наличие поляризации (интерференционное рассеяние) при тех же значениях Q , что и для ядерного рассеяния говорит о совпадении магнитной и ядерной структур.

4.3.3. Анализ зависимости интенсивности рассеяния поляризованных нейтронов от магнитного поля: интерференционное рассеяние

Зависимость поляризации P_s от магнитного поля для $Q \parallel [20\bar{2}]$ показана на рис. 4.4а и рис. 4.4б для поля направленного вдоль $[2\bar{4}2]$ и вдоль $[11\bar{1}]$, соответственно.

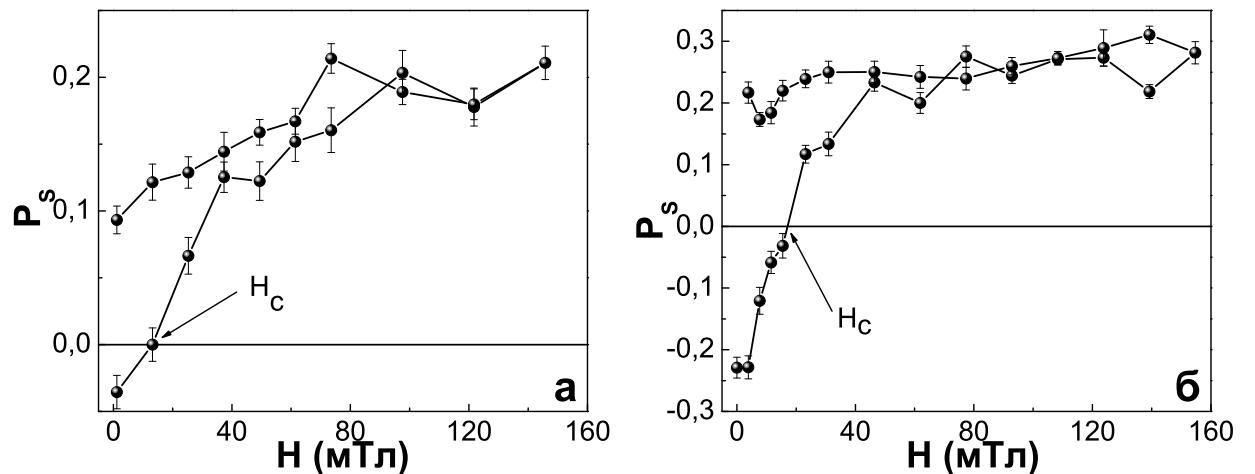


Рис. 4.4. Зависимости поляризации P_s от величины приложенного магнитного поля при $H \parallel [\bar{1}2\bar{1}]$ (а) и $H \parallel [11\bar{1}]$ (б) для $Q \parallel [20\bar{2}]$

Следует заметить, что наблюдаемая поляризация P_s пропорциональна проекции средней намагниченности ($P_s \sim \langle m \rangle$) на направление магнитного поля (выр. 4.9). Как видно из рис. 4.4 насыщение намагниченности

$\langle m \rangle$ наступает при 60 мТл для $H \parallel [2\bar{4}2]$ и при 40 мТл для $H \parallel [11\bar{1}]$. Кривая намагниченности также показывает гистерезисное поведение с коэрцитивной силой $H_c = 15 \pm 2$ мТл для $H \parallel [2\bar{4}2]$ и $H_c = 20 \pm 2$ мТл для $H \parallel [11\bar{1}]$. Остаточная намагниченность $\langle m \rangle$ в два раза выше для $H \parallel [11\bar{1}]$, чем для $H \parallel [2\bar{4}2]$. Таким образом, для $H \parallel [11\bar{1}]$ петля гистерезиса гораздо более «прямоугольна», нежели для $H \parallel [2\bar{4}2]$. Из этого следует, что ось $[11\bar{1}]$ легче для намагничивания по сравнению с осью $[2\bar{4}2]$, что связано с геометрической формой инвертированного опалоподобного кристалла. Полевые зависимости поляризации P_s для других рефлексов типа 202 показали поведение сходное с описанным выше.

4.3.4. Анализ зависимости интенсивности рассеяния поляризованных нейтронов от магнитного поля: магнитное рассеяние

Чисто магнитный вклад в рассеяние $I_H(Q)$ был проанализирован для вектора $Q \parallel [20\bar{2}]$ и $Q \parallel [2\bar{2}0]$. В выр. 4.7 было показано, что магнитное рассеяние $I_H(Q)$ представляет собой разницу сечений рассеяния в двух принципиально различных состояниях: частично намагниченном в некотором поле H и полностью размагниченном при $H = H_c$. Основной составляющей магнитного сечения рассеяния при больших значениях напряжённости магнитного поля является система магнитных рефлексов, описываемая гауссианами с позициями, соответствующими ядерным максимумам. При полях близких к $H = H_c$ основной составляющей является диффузное рассеяние от доменной структуры, которое может быть описано квадрированным лоренцианом при отсутствии вклада в рефлексы. Экспериментальные

данные были обработаны в соответствии с этой моделью. Амплитуда диффузного рассеяния A_D в зависимости от величины поля, представлена на рис. 4.5.

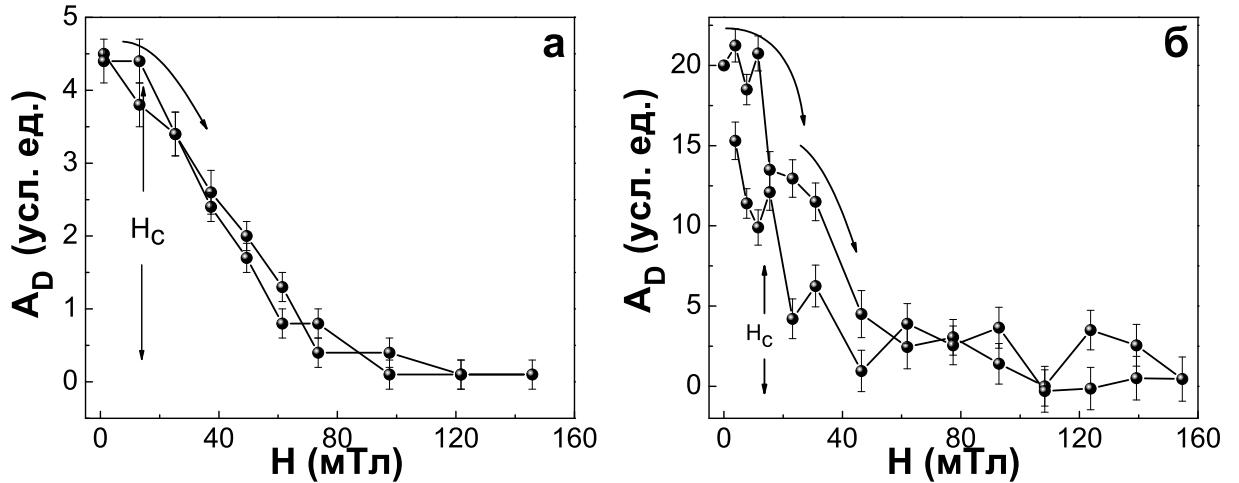


Рис. 4.5. Зависимости амплитуды диффузного рассеяния A_D от величины приложенного магнитного поля при $H \parallel [\bar{1}2\bar{1}]$ (а) и $H \parallel [1\bar{1}\bar{1}]$ (б)

Она максимальна при $H < H_c$ и убывает с ростом поля, пока не достигнет минимального значения при $H = 80$ мТл для $H \parallel [2\bar{4}2]$ и при $H = 40$ мТл для $H \parallel [11\bar{1}]$. Таким образом, домены исчезают при меньших значениях поля H для $H \parallel [11\bar{1}]$, чем для $H \parallel [2\bar{4}2]$, снова демонстрируя, что образец легче намагничивается в направлении $[11\bar{1}]$, чем в направлении $[2\bar{4}2]$.

Все рефлексы типа 202, видимые на рис. 4.2 можно разделить на две подгруппы: рефлексы $20\bar{2}$ и $\bar{2}02$ с углом 90 градусов между векторами Q и H ; и рефлексы $02\bar{2}$, $0\bar{2}2$, $2\bar{2}0$ и $\bar{2}20$ с углом 30 градусов между Q и H . Для улучшения статистики интенсивность этих магнитных рефлексов была усреднена по подгруппе. На рис. 4.6 показана интенсивность рефлекса $20\bar{2}$ как функция приложенного магнитного поля для $H \parallel [2\bar{4}2]$ (а) и для $H \parallel [11\bar{1}]$ (б), соответственно.

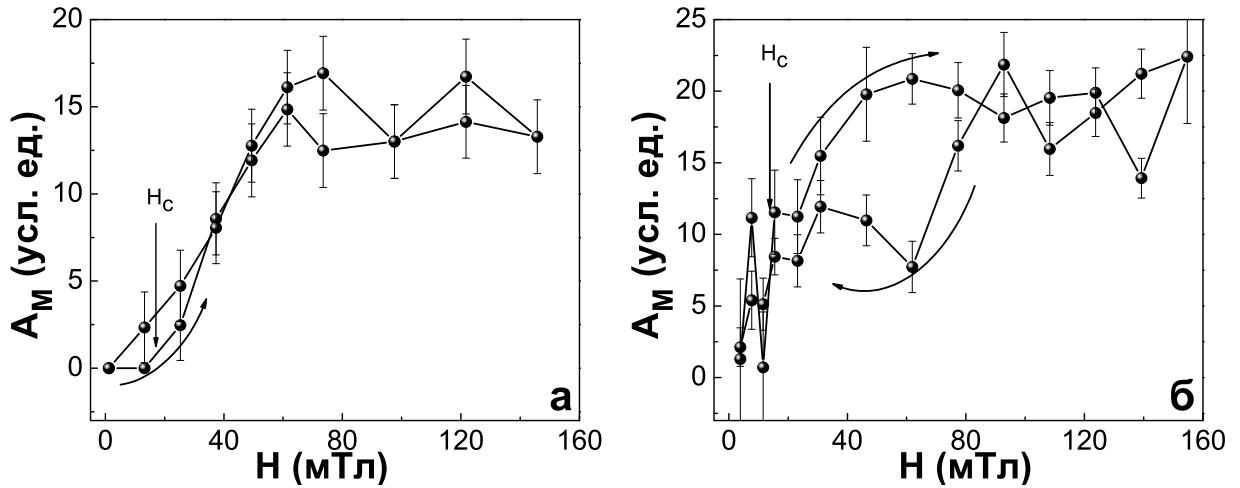


Рис. 4.6. Интенсивность магнитного вклада A_M для рефлекса $20\bar{2}$ как функция приложенного магнитного поля для $H \parallel [2\bar{4}2]$ (а) и для $H \parallel [11\bar{1}]$ (б)

Она обращается в нуль при $H \sim H_c$, и затем возрастает и достигает насыщения при $H = 60$ мТл для $H \parallel [2\bar{4}2]$ и при $H = 40$ мТл для $H \parallel [11\bar{1}]$. Зависимость для $H \parallel [2\bar{4}2]$ не показывает гистерезисного поведения в пределах статистической ошибки, а для $H \parallel [11\bar{1}]$ гистерезис наблюдается в диапазоне полей от 35 мТл до 80 мТл, хотя это может быть связано с недостаточной статистикой магнитного рассеяния.

Интересное поведение интенсивности рассеяния наблюдается для рефлекса $02\bar{2}$. Оно показаны на рис. 4.7 как функция магнитного поля для $H \parallel [2\bar{4}2]$ (а) и для $H \parallel [11\bar{1}]$ (б), соответственно.

Как и в предыдущем случае, интенсивность рассеяния обращается в нуль при H_c и насыщается в больших полях $H > 100$ мТл. С другой стороны, наблюдаются несколько особенностей. Во-первых, для $H \parallel [2\bar{4}2]$ есть две «критических» точки. Первая — при $H_1 = 20$ мТл, ниже этого значения интенсивность нулевая. Это означает, что соответствующие плоскости $(02\bar{2})$ не намагниченны. Выше $H_2 = 60$ мТл интенсивность насыщается, по-

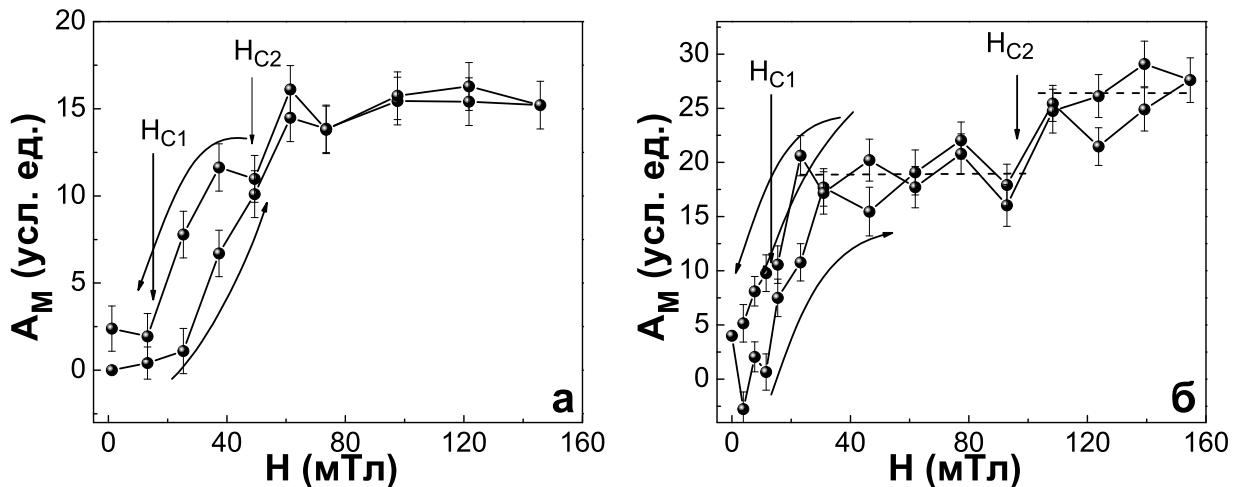


Рис. 4.7. Интенсивность магнитного вклада A_M для рефлекса $02\bar{2}$ как функция приложенного магнитного поля для $H \parallel [2\bar{4}2]$ (а) и для $H \parallel [11\bar{1}]$ (б)

казывая полное выстраивание намагниченности внутри этих плоскостей вдоль направления поля. Во-вторых, существует небольшая петля гистерезиса между двумя критическими полями $H_1 < H < H_2$. Для $H \parallel [11\bar{1}]$ также наблюдается два критических поля. H -зависимость похожа на ступенчатую функцию с $H_1 = 20$ мТл и $H_2 = 90$ мТл. При $H < H_1$ также наблюдается небольшая гистерезисная петля. Такое поведение, вероятнее всего, говорит о поэтапном намагничивании отдельных частей магнитной системы. Под частью магнитной системы понимается система векторов локальной намагниченности, направленных вдоль определённой кристаллографической оси ИОПС, например, $[11\bar{1}]$ (что продиктовано пространственной геометрией структуры). При этом, в «критических» полях происходит полное намагничивание одной из таких частей, то есть выстраивание векторов локальной намагниченности.

4.4. Выводы

1. В ходе исследования было проанализировано три вклада в рассеяние: ядерный, магнитный и ядерно-магнитный интерференционный. Самый значительный из них — ядерный. Он даёт информацию о структуре инвертированного опалоподобного кристалла, которая хорошо согласуется с данными анализа методом ультрамалоугловой дифракции синхротронного излучения;
2. Анализ азимутальных угловых зависимостей интенсивности нейтронного рассеяния показал, что семейство плоскостей (202) было одинаково намагниченено вдоль направления внешнего магнитного поля при $H = 150$ мТл;
3. Поведение интерференционного рассеяния дифракционных пиков даёт картину процесса перемагничивания соответствующих рассеивающих плоскостей. Было показано, что ось $[11\bar{1}]$ легче для намагничивания по сравнению с осью $[2\bar{4}2]$, что связано с геометрической формой инвертированного опалоподобного кристалла;
4. Анализ полевых зависимостей магнитного рассеяния также показал, что намагничивание происходит легче при приложении поля вдоль оси $[11\bar{1}]$, чем при приложении вдоль оси $[2\bar{4}2]$. «Ступенчатость» полевых зависимостей для рефлекса $02\bar{2}$ связана с поэтапным намагничиванием отдельных частей магнитной системы ИОПС.
5. Чистое магнитное рассеяние соответствующих Брэгговских пиков связано со сложным распределением линий магнитного потока в гео-

метрической сети октаэдрических и тетраэдрических частиц, набор которых составляет основу структурного элемента инвертированной опалоподобной структуры. В этом смысле малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов является прямым методом измерения этой сложной магнитной сети, возникающей в процессе намагничивания таких инвертированных опалоподобных структур.

5. Исследование магнитных свойств инвертированной опалоподобной структуры на основе кобальта методом малоугловой дифракции поляризованных нейтронов

К сожалению, в случае с никелевыми ИОПС, магнитное рассеяние слабее ядерного, и статистика полученных результатов не очень высока, поэтому на основании этих результатов можно лишь примерно оценить распределение намагниченности внутри ИОПС. Для получения лучшей статистики магнитного вклада и, соответственно, более детального анализа сложной магнитной структуры ИОПС аналогичные эксперименты были проведены на кобальтовых образцах, где магнитное рассеяние существенно преобладает над ядерным. Подробное описание полученных результатов представлено ниже.

5.1. Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов от ИОПС на основе Со: постановка эксперимента

Эксперименты по малоугловому рассеянию были проведены на установке SANS-2 исследовательского реактора FRG-1 в Геестхахте (Германия). Условия проведения эксперимента аналогичны условиям в эксперименте с никелевыми образцами, за исключением геометрии расположения образцов и величины максимального приложенного поля. Инвертированные опалоподобные плёнки из кобальта размером порядка 1 см^2 были ори-

ентированы перпендикулярно падающему пучку.

Как и в случае с никелем, было исследовано влияние анизотропии ИОПС на поведение вектора намагниченности в ходе процесса намагничивания. Для этого, к кобальтовым инвертированным опалоподобным кристаллам было приложено магнитное поле H , величиной до 200 мТл (эксперимент 1 с поляризованными нейтронами) и до 1.2 Тл (эксперимент 2 с неполяризованными нейтронами) вдоль двух кристаллографических направлений: \mathbf{H} вдоль оси $[\bar{1}2\bar{1}]$ (позиция I) и \mathbf{H} вдоль оси $[\bar{1}10]$ (позиция II). Вектор поляризации нейтронов в эксперименте 1 был направлен параллельно вектору напряжённости магнитного поля. Следует заметить, что рассмотрение в этой главе двух экспериментов необходимо, поскольку в первом случае (при работе с поляризованными нейтронами) возможно проводить поляризационный анализ, а во втором, где не удалось получить высокую поляризацию нейтронного пучка, процесс намагничивания проходил в широком диапазоне магнитных полей.

5.2. Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов от ИОПС на основе Со: намагничивание в полях до 200 мТл

5.2.1. Карты интенсивности рассеяния

На рис. 5.1 представлены полученные картины дифракции — позиция I (рис. 5.1а) и позиция II (рис. 5.1б). Наблюдаемые рефлексы соответствуют нейтронному рассеянию на плоскостях типа 202, что хорошо согласуется с данными ультрамалоугловой рентгеновской дифракции (рис. 2.13а). Как и в случае с ИОПС на основе никеля, из эксперимента видно, что дифрак-

ционные картины имеют точечный вид, что свидетельствует об упорядоченности структуры полученного кристалла на макромасштабе. Отметим сразу, что наблюдаемые рефлексы являются в основном рассеянием на магнитной структуре. Нами были проанализированы несколько вкладов в рассеяние: ядерный, магнитный, зависящий от внешнего магнитного поля, а также ядерно-магнитная интерференция, показывающая корреляцию магнитной и ядерной структур.

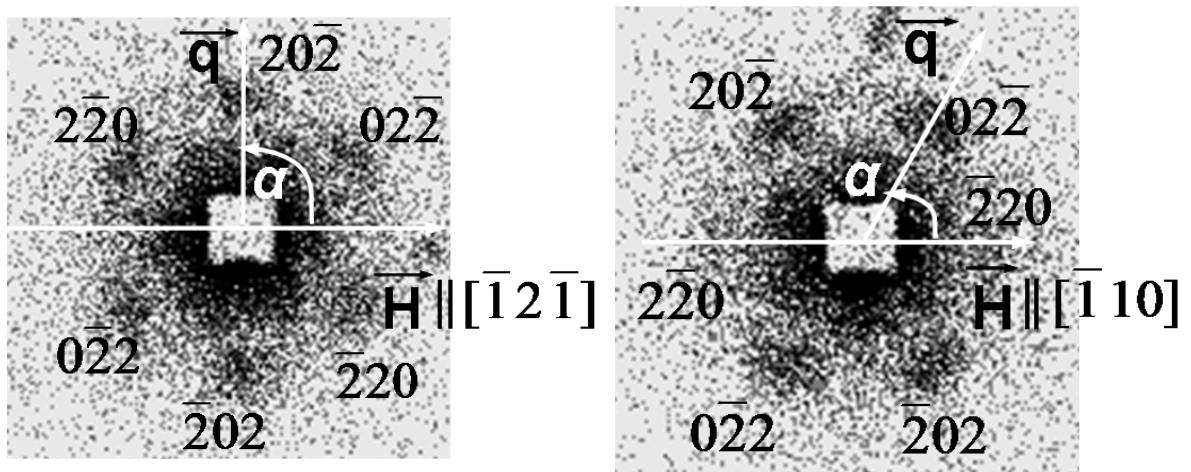


Рис. 5.1. Картинки дифракции нейтронного излучения на образцах кобальтовых инвертированных опалоподобных кристаллов, намагниченных в поле 200 мТл, величиной при $H \parallel [\bar{1}2\bar{1}]$ (а) и при $H \parallel [\bar{1}10]$ (б)

5.2.2. Анализ угловой азимутальной зависимости интенсивности рассеяния поляризованных нейтронов

Как и в случае с никелевой ИОПС, для правильной оценки магнитного $I_M(\mathbf{Q})$ и интерференционного $\Delta I(\mathbf{Q})$ вкладов в нейтронное рассеяние, следует проанализировать их интенсивности, как функции азимутального угла α , где α — угол между направлениями вектора рассеяния \mathbf{Q} и вектора напряжённости внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{P}_0$, которое направлено по

горизонтали (рис. 5.1).

На рисунке 5.2 показана интенсивность $I(Q, \alpha)$ при $Q = 0.024 \text{ нм}^{-1}$ как функция азимутального угла α для образца, намагниченного вдоль $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ (рис. 5.2а) и вдоль $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$ (рис. 5.2в).

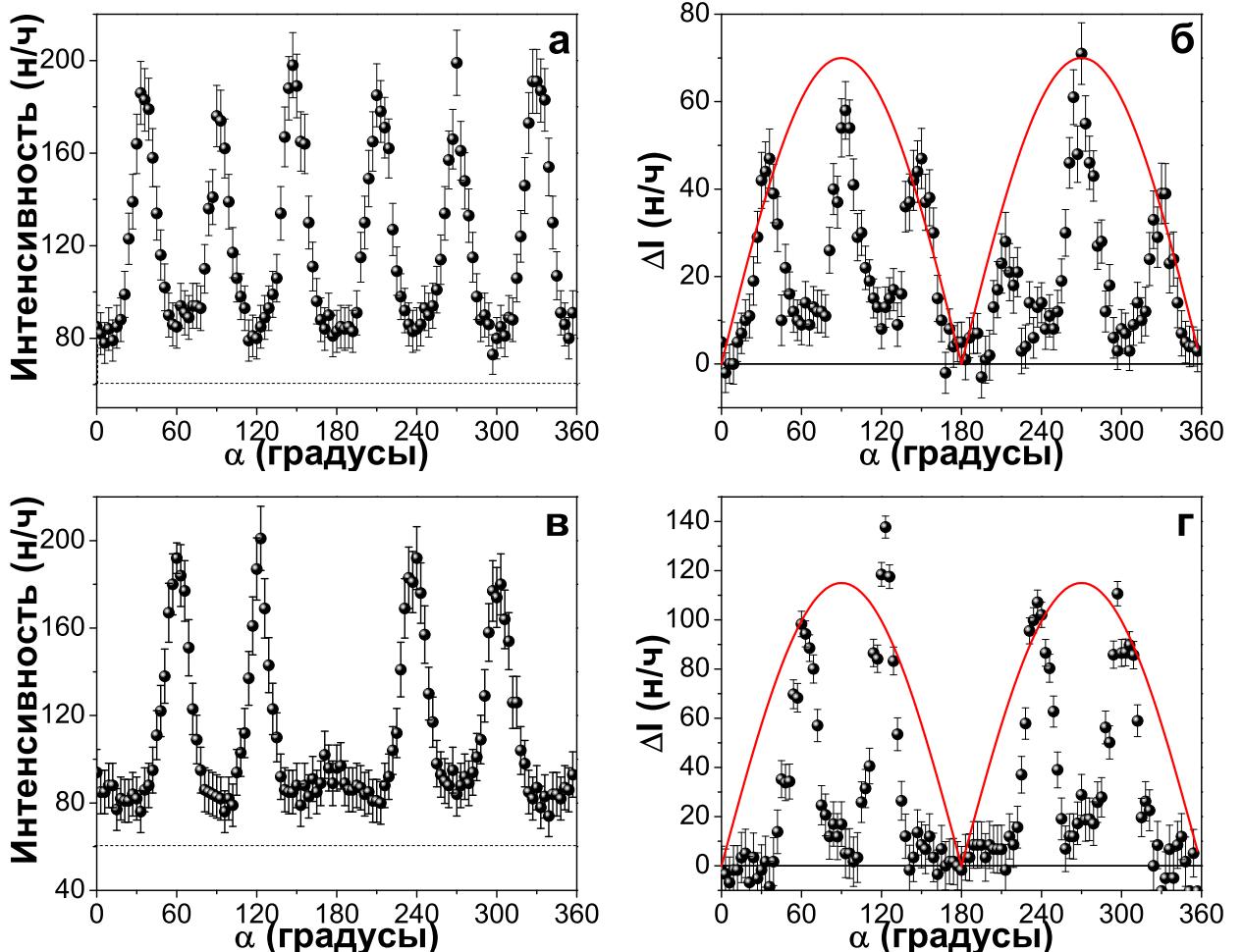


Рис. 5.2. Угловые зависимости интенсивности рассеяния $I(Q, \alpha)$ (а,в) и интерференционного вклада $\Delta I(Q, \alpha)$ (б,г) при $Q = 0.024 \text{ нм}^{-1}$, в случае, когда поле величиной 200 мТл $H \parallel [\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ (а,б) $H \parallel [\bar{1}10]$ (в,г)

В позиции I (рис. 5.2а) наблюдаются шесть хорошо разрешённых максимумов, отстоящих друг от друга на 60° , соответствующих шести рефлексам типа 202. Эти рефлексы видны на рис. 5.1 только для намагниченного образца, что говорит об их магнитном происхождении. Интенсивность, по-

казанная на рис. 5.2а, состоит из трёх вкладов: диффузный фон (I_{bg}), обозначенный пунктирной линией и суммы интенсивностей ядерного и магнитного рассеяния на плоскостях типа 202 с отношением между ядерным и магнитным вкладом примерно 1 к 3 для намагниченного образца. Однаковая интенсивность магнитных рефлексов (независимо от взаимной ориентации векторов \mathbf{H} и \mathbf{Q}) является доказательством того, что направление намагниченности внутри единичного элемента инвертированной опалоподобной структуры не совпадает с направлением вектора напряжённости поля, а определяется структурной анизотропией образца.

Картина рассеяния для позиции II (рис. 5.2в) выглядит похоже, но только на качественном уровне. В частности, интенсивность двух рефлексов $\bar{2}20$ и $2\bar{2}0$ при $\alpha = 0^\circ$ и $\alpha = 180^\circ$, соответственно, становится настолько малой, что они едва заметны. Эти два рефлекса с $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ подавляются магнитным полем, что показывает преобладание магнитного когерентного рассеяния над ядерным для других хорошо видимых рефлексов. Оставшаяся часть интенсивности при $\alpha = 0^\circ$ и $\alpha = 180^\circ$ может быть приписана ядерным Брэгговским рефлексам, наложенным на уровень фона (70 нейтронов/ч).

Угловая зависимость зависящей от поляризации части, $\Delta I(\alpha)$, при Q , соответствующим рефлексам типа 202 представлена на рис. 5.2б и на рис. 5.2г, для двух различных позиций, соответственно. Позиции максимумов совпадают с позициями максимумов не зависящей от поляризации части, показанной на рис. 5.2а и рис. 5.2в. В соответствии с выражениями 4.3 и 4.4, магнитный вклад пропорционален $|\mathbf{m}_{\perp\mathbf{Q}}|^2$, в то время как интерференционный пропорционален $(\mathbf{P}_0 \langle \mathbf{m} \rangle_{\perp\mathbf{Q}})$. Когда образец полностью намаг-

ничен, оба вклада должны описываться зависимостью $\sin^2 \alpha$, что выполняется в позиции II (рис. 5.2г (сплошная линия)) и, очевидно, не выполняется в позиции I (рис. 5.2б). В последнем случае, магнитная интенсивность не зависит от α (рис. 5.2а), в то время как зависимость $|\sin \alpha|$, нанесённая на рис. 5.2б показывает лучшее соответствие, чем теоретически предсказанная кривая. Соотношение интерференционной и полной интенсивностей можно оценить для полностью намагниченного образца при $\alpha = 90^\circ$:

$$\frac{\Sigma_I}{\Sigma_N + \Sigma_M} = 2P_0 \frac{p_{Co} b_{Co}}{p_{Co}^2 + b_{Co}^2} \approx 0.8P_0. \quad (5.1)$$

В позиции I наблюдаемое соотношение $\Delta I/(I - I_{bg}) \approx 0.5$, что немного ниже, чем значение полученное из выражения 5.1. Это может означать, что образец ещё не полностью намагничен. Как будет показано далее, исследуемая система может быть хорошо описана моделью, в которой различные части структуры демонстрируют разную степень магнитного упорядочения с намагченностью, направленной в разные стороны.

5.2.3. Анализ зависимости интенсивности рассеяния поляризованных нейтронов от величины вектора рассеяния

Предварительный анализ, приведённый выше, показывает, что зависящая от поляризации часть рассеяния $\Delta I(Q)$ описывается зависимостью $\sin^2 \alpha$ в позиции II и зависимостью $|\sin \alpha|$ в позиции I. Другими словами, образец не полностью намагничен в позиции I, и лучше намагничен в позиции II при том же значении величины магнитного поля 200 мТл. Для количественного анализа, данные были построены как функция переданного момента Q для конкретных направлений Q вдоль осей типа [20 $\bar{2}$].

Интенсивность была усреднена по угловому сектору с раствором $\Delta\alpha = 10^\circ$.

Рисунок 5.3 показывает пример Q -зависимости нейтронного рассеяния (а) для независящей от поляризации части $I(Q)$ (выр. 4.5), (б) для магнитной части $I_M(Q)$ (выр. 4.7) и (в) для поляризационно зависящей части $\Delta I(Q)$ (выр. 4.8) при $H = 200$ мТл и $\alpha = 90^\circ$ в позиции I.

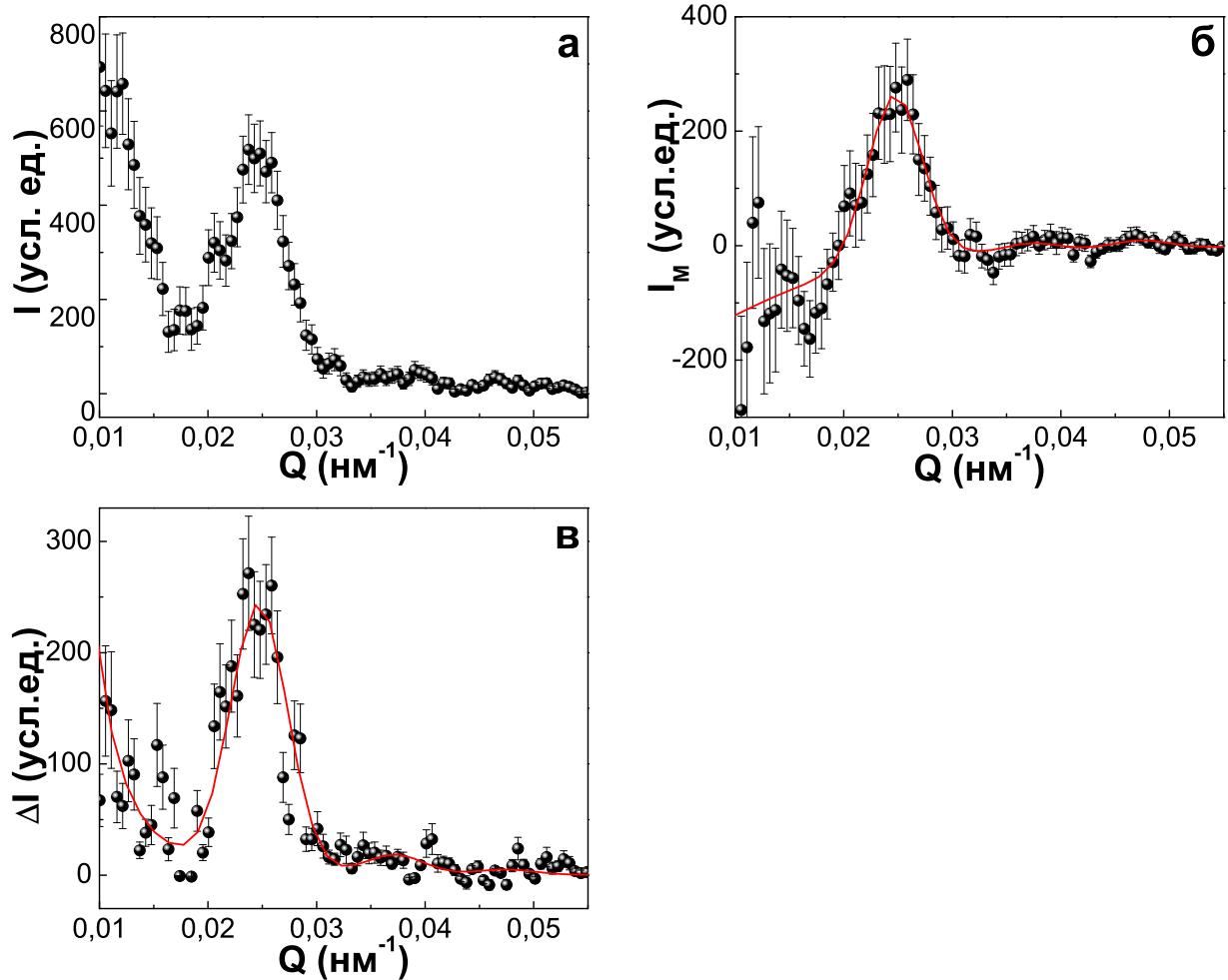


Рис. 5.3. Q -зависимости полной интенсивности $I(Q)$ (а), магнитного $I_M(Q)$ (б) и интерференционного $\Delta I(Q)$ вкладов (в) при $H = 200$ мТл и $\alpha = 90^\circ$ в позиции I

Позиции рефлексов в Q пространстве хорошо соответствуют Брэгговским рефлексам типа $20\bar{2}$ ГЦК структуры с постоянной решётки $a_0 = 640 \pm 10$ нм, что согласуется с данными электронной микроскопии и уль-

трамалоуглового рассеяния синхротронного излучения.

Независящая от поляризации часть интенсивности рассеяния $I(Q)$ (рис. 5.3а) состоит из четырёх вкладов: когерентные ядерный и магнитный вклады и не когерентные (диффузные) ядерный и магнитный вклады. Когерентные вклады проявляются в появлении Брэгговских рефлексов при $Q = 0.024 \text{ нм}^{-1}$. Некогерентные же, в свою очередь, проявляются в возрастании интенсивности рассеяния при малых значениях переданного момента $Q < 0.018 \text{ нм}^{-1}$.

На рис. 5.3б показана интенсивность магнитного рассеяния $I_M(Q)$, полученная с использованием выражения 4.7. В этом выражении компонента $I(Q, m(H))$ даёт когерентное магнитное рассеяние при $H = 200 \text{ мТл}$. Она может быть описана суммой Гауссианов для каждого Брэгговского пика, с позициями, соответствующими ГЦК-структуре. В выражении (4.7) компонента $I(Q, m(H_c))$ при $H = H_c$ представляет диффузное рассеяние от доменной структуры и может быть описано квадрированным Лоренцианом $I(Q) = A_D/(Q^2 + \kappa^2)^2$, где κ — обратная корреляционная длина, не меняющаяся с магнитным полем и равная 0.016 нм^{-1} . Таким образом, интенсивность магнитного рассеяния $I_M(Q)$ не содержит ядерных вкладов и состоит из положительного вклада в магнитные Брэгговские рефлексы и отрицательного вклада в магнитное диффузное рассеяние от магнитных доменов и неоднородностей. Сплошная линия на рис. 5.3б представляет собой результат аппроксимации, дающей амплитуду Брэгговского рефлекса C_M и амплитуду диффузного рассеяния A_D . Полученные параметры показаны на рис. 5.4(б, в), рис. 5.5(б, в), и рис. 5.6(б, в) как функция внешнего магнитного поля для различных типов рефлексов и в разных позициях.

На рис. 5.3в представлен интерференционный вклад для рефлекса той же позиции Q , как и для магнитного и ядерного вкладов. Это означает, что ядерная структура совпадает со магнитной структурой в тех частях инвертированного опалоподобного кристалла, которые более-менее намагничены. Хотя графики на рис. 5.3б и рис. 5.3в довольно похожи, ниже показано, что чистый магнитный и интерференционный вклады дают различную информацию о магнитной структуре. Сплошная линия на рис. 5.3с — результат аппроксимации, которая даёт амплитуду интерференционного вклада в рассеяние C_{INT} при $Q = 0.024 \text{ нм}^{-1}$.

Аналогично обработке данных в экспериментах с никелевой ИОПС все рефлексы типа 202, видимые на рис. 5.1а (позиция I) можно разделить на две подгруппы: рефлексы $20\bar{2}$ и $\bar{2}02$ с углом 90 градусов между векторами **Q** и **H**; и рефлексы $02\bar{2}$, $0\bar{2}2$, $2\bar{2}0$ и $\bar{2}20$ с углом 30 градусов между **Q** и **H**. Затем интенсивность этих магнитных рефлексов усредняли по подгруппе. Такая же процедура была проделана и для позиции II (рис. 5.1б). Дальнейший анализ проводился в терминах параметров, полученных из аппроксимации экспериментальных данных: C_M для интенсивности магнитного Брэгговского рефлекса, C_{INT} для интенсивности интерференционного рассеяния, A_D для интенсивности диффузного рассеяния. Для того, чтобы анализировать абсолютное поведение намагниченности, полученные параметры были нормированы на интенсивность C_N ядерного Брэгговского рефлекса. Нормированные параметры как функция величины приложенного поля для Брэгговских рефлексов $20\bar{2}$ и $02\bar{2}$ в позиции I представлены на рис. 5.4 и рис. 5.5, соответственно и Брэгговского рефлекса $02\bar{2}$ для позиции II на рис. 5.6.

5.2.4. Анализ зависимости интенсивности рассеяния поляризованных нейтронов от магнитного поля: интерференционное и магнитное рассеяние

Как было описано в теории (см. выр. 4.7 и выр. 4.8) и проделано в эксперименте (см. рис. 5.2б и рис. 5.2г), интерференционный и магнитный вклады равны нулю при $\alpha = 0^\circ, 180^\circ$ в полях, близких к полю насыщения ($\langle \mathbf{m} \rangle_{\perp Q}$). Это означает, что дифракционный пик при $\alpha = 0^\circ, 180^\circ$ обусловлен только ядерным вкладом в нейтронное рассеяние и его интенсивность C_N может быть использована для нормировки. Можно оценить, что в идеальном случае полностью намагниченного образца соотношение (C_M/C_N) не может превышать величину $(p_{Co}/b_{Co})^2 = 3.53$, а отношение (C_{INT}/C_N) не может быть больше, чем $2P_0(p_{Co}/b_{Co}) = 3.76P_0 \approx 3.57$. Таким образом, если система однородно намагничена, то соотношения должны для интенсивностей пиков как чисто магнитного, так и интерференционного вкладов должны быть следующими: $I(\alpha = 90^\circ)/I(\alpha = 60^\circ)/I(\alpha = 30^\circ)/I(\alpha = 0^\circ) = 1/0.75/0.25/0$.

Полевые зависимости нормированных интерференционного C_{INT}/C_N , магнитного C_M/C_N и магнитного диффузного A_D вкладов для Брэгговского рефлекса $20\bar{2}$ для позиции I ($\alpha = 90^\circ$) представлены на рис. 5.4. Интерференционный вклад C_{INT}/C_N пропорционален проекции средней намагниченности на направление магнитного поля (\mathbf{mH}) (см. выр. 4.4). Из рис. 5.4а видно, что величина C_{INT}/C_N стремиться к насыщению в магнитных полях $H > 30$ мТл и демонстрирует гистерезисное поведение с коэрцитивной силой $H_c = 17 \pm 3$ мТл, что соответствует

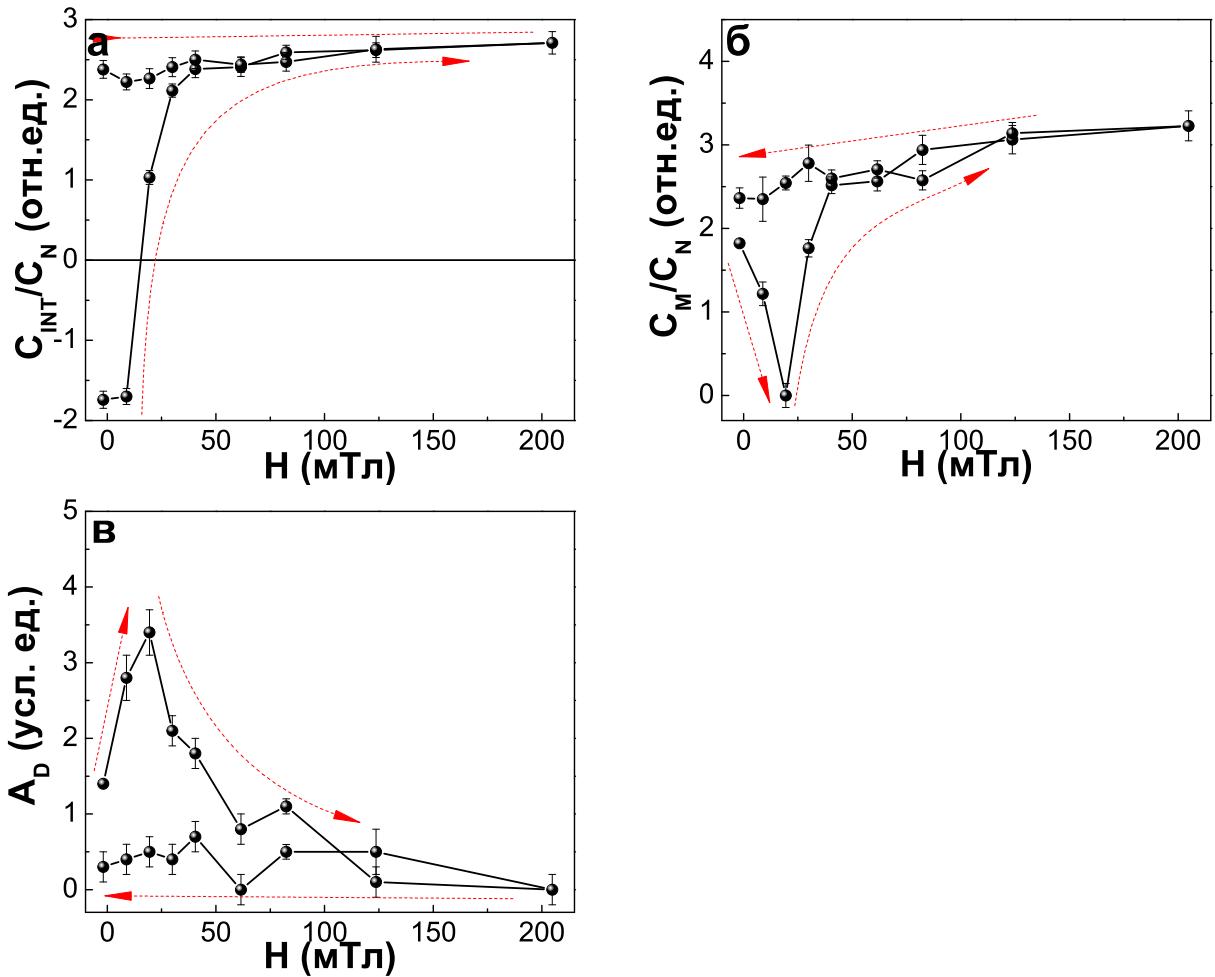


Рис. 5.4. Полевые зависимости интерференционного C_{INT}/C_N (а), магнитного C_M/C_N (б) и диффузного A_D (в) вкладов, нормированных на ядерный вклад, для рефлексов типа $20\bar{2}$ ($\alpha = 90^\circ$) в позиции I.

размагниченному состоянию образца. Эта кривая перемагничивания соответствует кривой, полученной методом СКВИД-магнитометрии в позиции I (рис. 3.2б). Однако, можно видеть, что формы этих кривых отличаются: квадратичность кривой M_R/M_S , полученный из СКВИД-данных составляет 0.36, в то время как она равна 0.66 в соответствии с возможным максимумом для кривой $C_{INT}/C_N = 3.57$ для рефлекса $20\bar{2}$ (рис. 5.4а). Величины коэрцитивного поля также отличаются: 12 мТл в случае СКВИДа и 17 мТл для C_{INT}/C_N . Интересно, что C_{INT}/C_N

достигает 75% от величины насыщения в поле 200 мТл, как и намагниченность в СКВИД-измерениях. Наблюдаемые различия объясняются тем, что СКВИД показывает значение намагниченности, усреднённой по всему Q-пространству, в то время как метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов «выдаёт» значение в хорошо определённой точке Q-пространства.

Чисто магнитный вклад C_M/C_N демонстрирует гистерезисное поведение с минимумом в точке H_c , соответствующей размагниченному состоянию инвертированной опалоподобной структуры (рис. 5.4б). Как гистерезисное поведение, так и минимум в значении магнитного когерентного рассеяния C_M/C_N хорошо согласуются с гистерезисом и максимумом диффузного рассеяния A_D (рис. 5.4в). Это обстоятельство дополнительно показывает достоверность используемой при обработке данных модели, описанной выше. Действительно, максимум диффузного рассеяния соответствует появлению магнитных доменов, в то время как минимум интенсивности магнитного дифракционного пика соответствует распаду когерентности магнитной структуры. Очевидно, что эти два процесса должны быть тесно взаимосвязаны. Так как магнитная структура разрушается при H_c , то нет никакой интерференции между магнитной и ядерной структурами при этой величине магнитного поля. Таким образом, магнитное поведение трёх параметров (C_{INT} , C_M , A_D) является самосогласованным. Кроме того, намагниченность в СКВИД-эксперименте достигает 75% от величины насыщения при величине магнитного поля 200 мТл, при том, что кривая C_M/C_N превышает 90% от максимальной величины 3.53.

Сравнение с данными СКВИД-магнитометрии и с ожидаемыми ве-

личинами нормированных сечений нейтронного рассеяния приводят к выводу, что плоскости $\{202\}$ и магнитная структура в целом, намагниченны неоднородно. Другими словами, направление намагниченности в образце сильно отклоняется от направления вектора напряженности внешнего магнитного поля, но эти отклонения периодичны и определяются осями симметрии инвертированного опалоподобного кристалла.

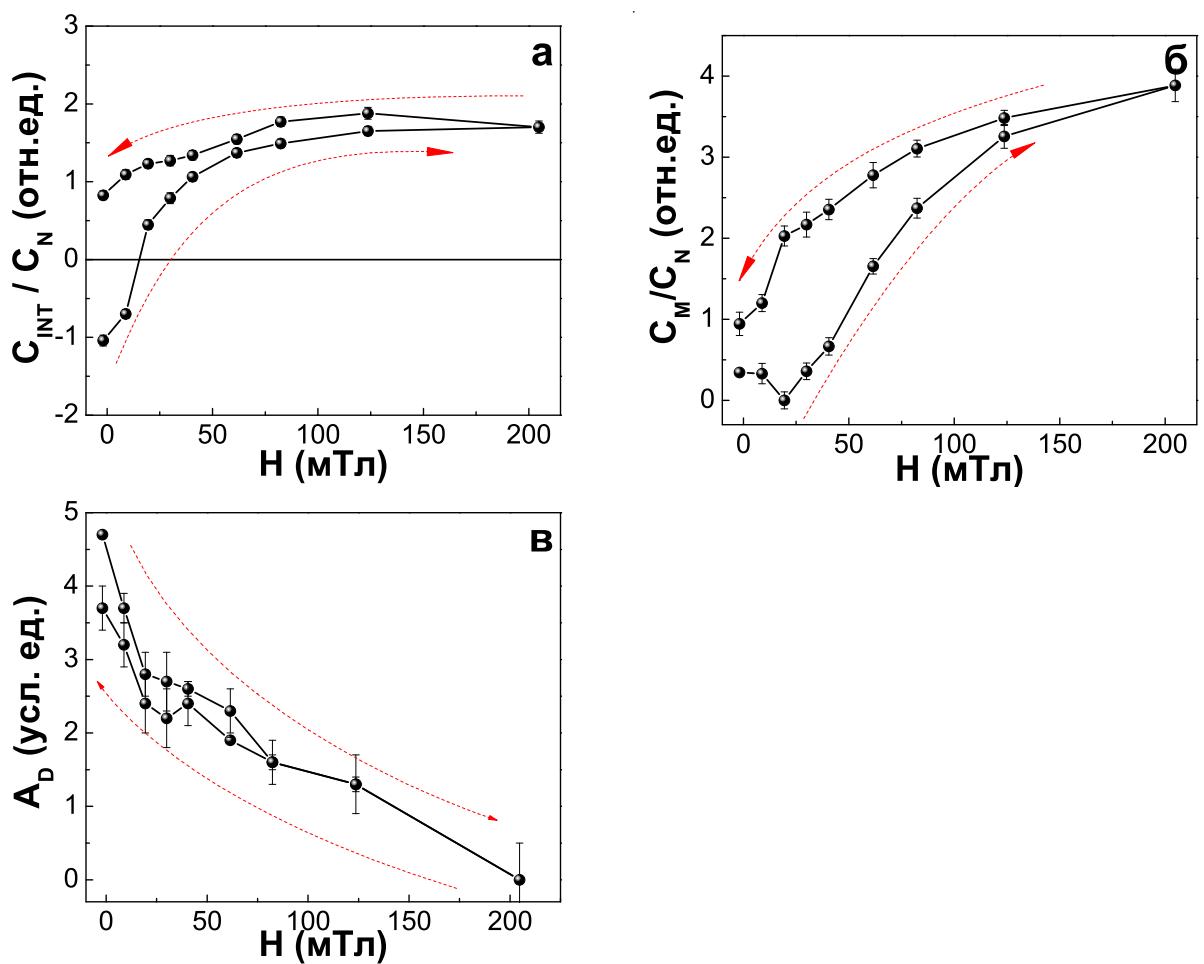


Рис. 5.5. Полевые зависимости интерференционного C_{INT}/C_N (а), магнитного C_M/C_N (б) и диффузного A_D (в) вкладов, нормированных на ядерный вклад, для рефлексов типа $02\bar{2}$ ($\alpha = 30^\circ$) в позиции I.

Такое же распределение намагниченности по образцу в позиции I демонстрирует и рассеяние в Брэгговские рефлексы $02\bar{2}$. Однако, как полевое поведение интенсивностей рассеяния, так и значения, достигаемые в

максимальном поле 200 мТл отличаются. На рис. 5.5 показаны полевые зависимости C_{INT}/C_N , C_M/C_N и A_D для рефлексов типа 022 в позиции I ($\alpha = 30^\circ$). Интерференционный вклад C_{INT}/C_N (рис. 5.5а) стремиться к насыщению в магнитных полях $H > 50$ мТл, хотя показывает гистерезисное поведение во всём измеренном диапазоне магнитных полей вплоть до 200 мТл. Коэрцитивная сила $H_c = 15 \pm 3$ мТл определяет полностью размагниченное состояние. Хотя интерференционная кривая ($C_{INT}/C_N \approx 1.5$) кажется насыщенной и в два раза большей возможного максимального значения ($C_{INT}/C_N \sin^2 \alpha = 3.57/4 = 0.88$ для рефлекса $02\bar{2}$ (рис. 5.5а).

Магнитный вклад C_M/C_N также показывает гистерезисное поведение (рис. 5.5б), но не такое как для рефлекса $20\bar{2}$ (рис. 5.4б). Минимум интенсивности наблюдается во всём диапазоне $H < H_c$, означая размагниченное состояние инвертированной опалоподобной структуры. Интенсивность возрастает с ростом поля, не выходя на насыщение вплоть до 200 мТл. При этом, так же наблюдается корреляции с интенсивностью диффузного рассеяния A_D (рис. 5.5в). Интенсивность диффузного рассеяния достигает максимального значения при $H = 0$ и убывает с ростом величины напряжённости магнитного поля, исчезая при $H \geq 200$ мТл. Насыщение не наблюдается для C_M/C_N и A_D для рефлексов 022 ($\alpha = 30^\circ$). Это означает, что магнитная структура, соответствующая магнитным рефлексам 022 не намагничивается даже при максимальном значении магнитного поля (200 мТл).

Аналогичный анализ был проведён для позиции II (рис. 5.16). На рисунке 5.6 показаны полевые зависимости C_{INT}/C_N , C_M/C_N и A_D для рефлексов типа 022 в позиции II ($\alpha = 60^\circ$). Интерференционный вклад

C_{INT}/C_N (рис. 5.6а) насыщается в полях $H > 30$ мТл, и остаётся в таком состоянии вплоть до уменьшения поля до $H = 0$. Коэрцитивная сила $H_c = 16 \pm 3$ мТл, а квадратичность гистерезисной петли достигает значения 0.75 от максимально возможного значения интенсивности Брэгговского рефлекса в позиции II ($C_{INT}/C_N \sin^2 \alpha = 3.57 \cdot (3/4) = 2.75$).

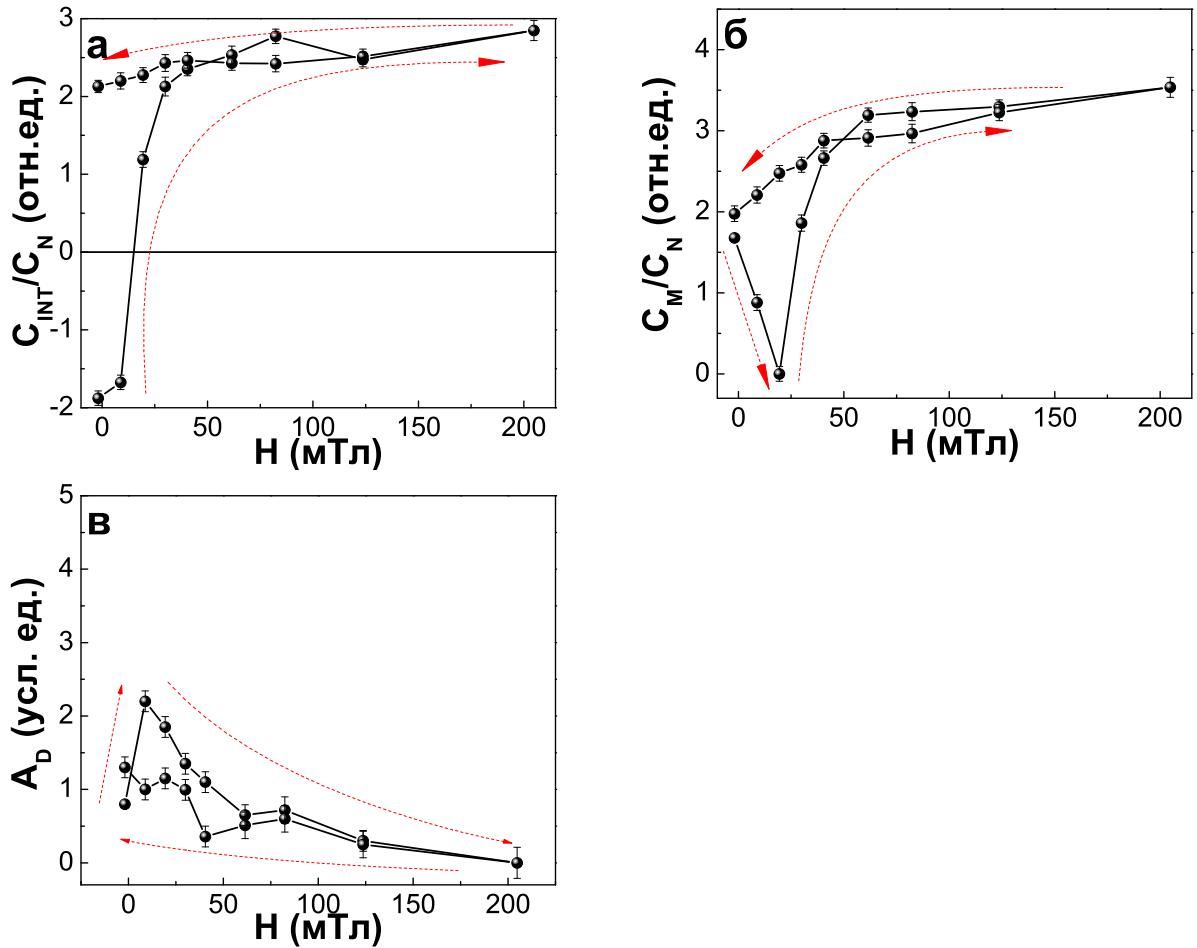


Рис. 5.6. Полевые зависимости интерференционного C_{INT}/C_N (а), магнитного C_M/C_N (б) и диффузного A_D (в) вкладов, нормированных на ядерный вклад, для рефлексов типа $02\bar{2}$ ($\alpha = 60^\circ$) в позиции II.

Магнитный вклад C_M/C_N демонстрируя гистерезисное поведение (рис. 5.6б) коррелирует с интенсивностью диффузного рассеяния A_D (рис. 5.6с). Насыщение C_M/C_N наблюдается в полях выше $H = 30$ мТл. Это означает, что магнитная структура, обуславливающая интенсивность

Брэгговского рефлекса намагничивается до максимального значения магнитного поля (200 мТл). Интенсивность диффузного рассеяния достигает максимума при $H \approx 10$ мТл и плавно убывает с ростом магнитного поля.

Магнитный и интерференционный вклады не наблюдаются для рефлексов $(\bar{2}20)$ в позиции II, то есть, в случае, когда приложенное поле параллельно вектору рассеяния $\mathbf{Q}_{(\bar{2}20)}$. Такой результат ожидаем, так как и для намагниченного и для ненамагниченного образцов эти вклады должны отсутствовать. В целом, интенсивность магнитных рефлексов показывает неоднородность локальной магнитной структуры, обусловленной анизотропией инвертированной опалоподобной структуры.

5.3. Малоугловая дифракция неполяризованных нейтронов от ИОПС на основе Со: намагничивание в полях до 1.2 Тл

5.3.1. Карты интенсивности рассеяния

Полученные в результате эксперимента картины дифракции для намагниченного образца представлены на рис. 5.7. Видно, что они качественно не отличаются от дифракционных карт, полученных в предыдущем эксперименте. Все Брэгговские пики подписаны индексами Миллера, соответствующими гранецентрированной кубической структуре с постоянной решётки $a_0 = 650 \pm 10$ нм. На рис. 5.7 также отмечены направление магнитного поля и азимутальный угол α .

Как было показано в главе 4, магнитная часть рассеяния нейтронов на кобальте существенно больше ядерной. По этой причине в позиции II (рис. 5.7б) рефлексы $\bar{2}20$ и $2\bar{2}0$ (так же, как и $\bar{4}40$ и $4\bar{4}0$) практически

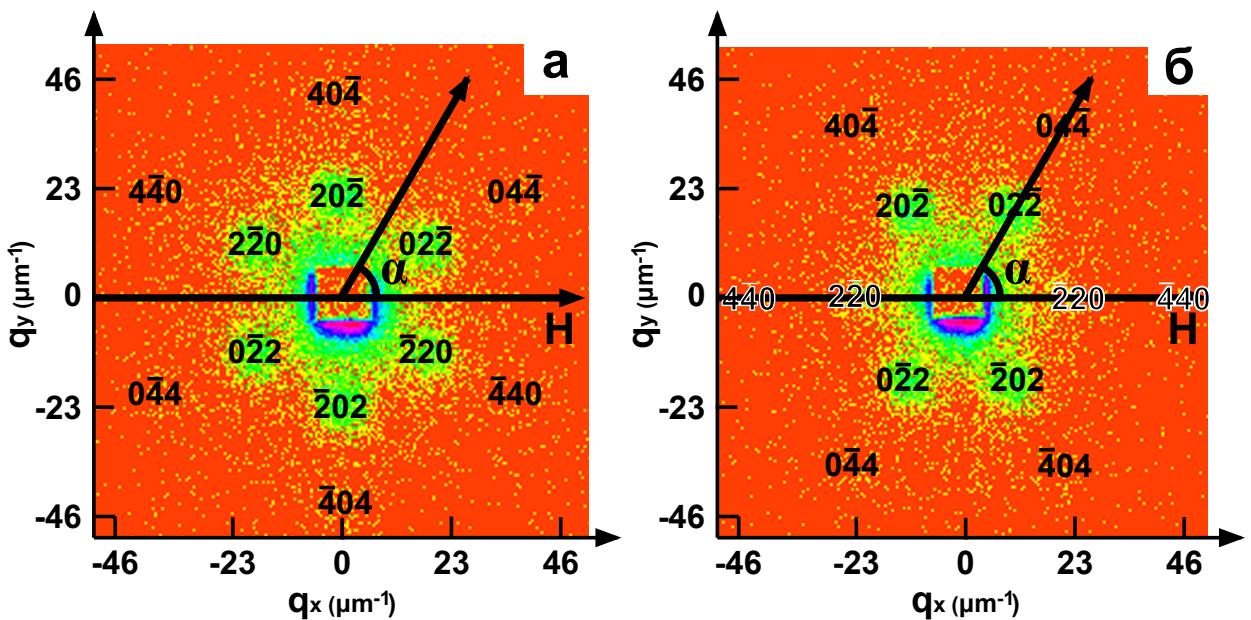


Рис. 5.7. Карты нейтронного рассеяния для Co_{11} инвертированных опало-подобных структур в магнитном поле $H = 294$ мТл, приложенном вдоль оси $[1\bar{2}\bar{1}]$ (а) и в поле $H = 1.2$ Тл, приложенном вдоль оси $[\bar{1}10]$ (б). Индексы Миллера брэгговских пиков соответствуют ГЦК-структуре с постоянной решётки $a_0 = 650 \pm 10$ нм.

не видны (индексы отмечены белой каймой). Дело в том, что магнитный вклад в интенсивность этих рефлексов с $\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$ подавляется магнитным полем, так как $\sum_M \sim \mathbf{m}_{\perp \mathbf{Q}}$ (выр.4.3). А поскольку для кобальта этот вклад в рассеяние является основным, оставшиеся пики, обусловленные только ядерной составляющей, становятся незаметными на фоне других пиков, в которых присутствует магнитный вклад.

5.3.2. Анализ зависимости интенсивности рассеяния неполяризованных нейтронов от магнитного поля: магнитное рассеяние

Обработка экспериментальных данных производилась по тому же алгоритму, что был представлен выше. Интегральная интенсивность магнитных рефлексов была нормирована на интенсивность ядерных рефлексов I_M/I_N . Полевые зависимости соотношения I_M/I_N для ИОПС Co₁₁ при $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ (позиция I) представлены рис. 5.8.

Видно, что данные второго эксперимента хорошо согласуются с результатами первого эксперимента в диапазоне полей до 200 мТл (рис. 5.4 и рис. 5.5). В частности, величина коэрцитивной силы $H_c = 24$ мТл совпадает, как и первое «критическое» поле, соответствующее резкому росту интенсивности магнитного рассеяния — $H_{c1} \sim 40$ мТл. Также, в обоих случаях полевая зависимость интенсивности при $\alpha = 30^\circ$ демонстрирует заметное гистерезисное поведение. Величина поля $H_{c2} = 120$ мТл не может быть чётко определена по данным эксперимента I, однако видно, что интенсивность в соседних с этим значением точках заметно отличается, в то время как на рис. 5.8а и б наблюдаются заметные скачки. Таким образом, можно говорить о воспроизводимости полученных данных. При этом, в диапазоне полей выше 200 мТл (рис. 5.8) можно наблюдать новые особенности. В частности, при $H_{c3} = 300$ мТл кривая интенсивности магнитного рассеяния при $\mathbf{Q}_{20\bar{2}} \perp \mathbf{H}$ (рис. 5.8а) начинает выходить на насыщение, в то время как на аналогичной кривой для $\alpha = 30^\circ$ наблюдается плавный спад интенсивности. Заметим, при этом, что полное насыщение не достигается

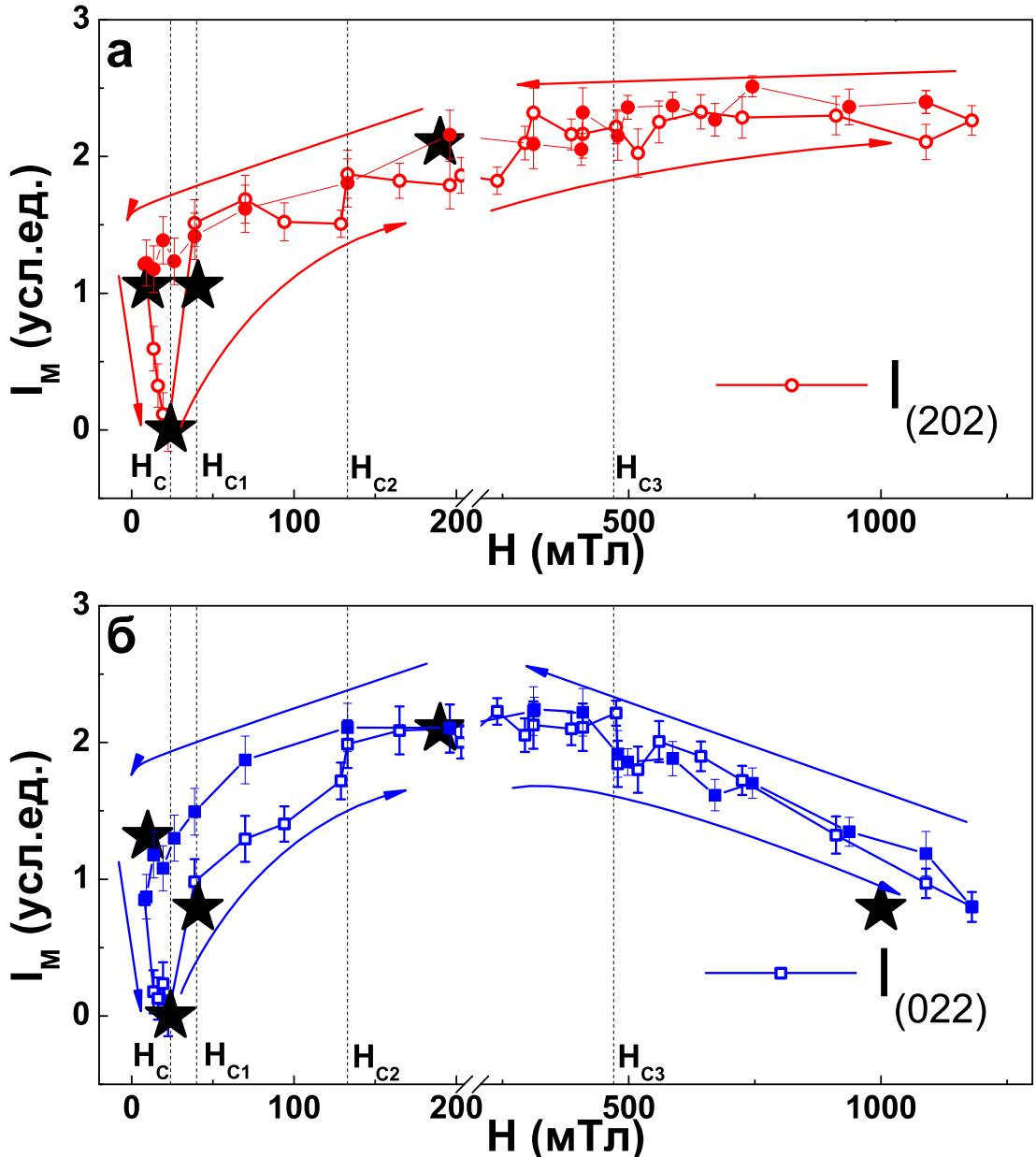


Рис. 5.8. Полевая зависимость интенсивности магнитного вклада, нормированная на интенсивность ядерного вклада для ИОПС Co_{11} , $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}2\bar{1}]$ при $\mathbf{Q}_{20\bar{2}} \perp \mathbf{H}$ (а) и при $\mathbf{Q}_{02\bar{2}}$, расположенным под углом 30° к направлению поля \mathbf{H} (б).

вплоть до поля 1.2 Тл.

Полевая зависимость величины I_M/I_N , при $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}10]$ представлена на рис. 5.9 для системы эквивалентных рефлексов \mathbf{Q}_{022} (позиция II). Заметно, что и в этом случае данные двух экспериментов хорошо согласуются

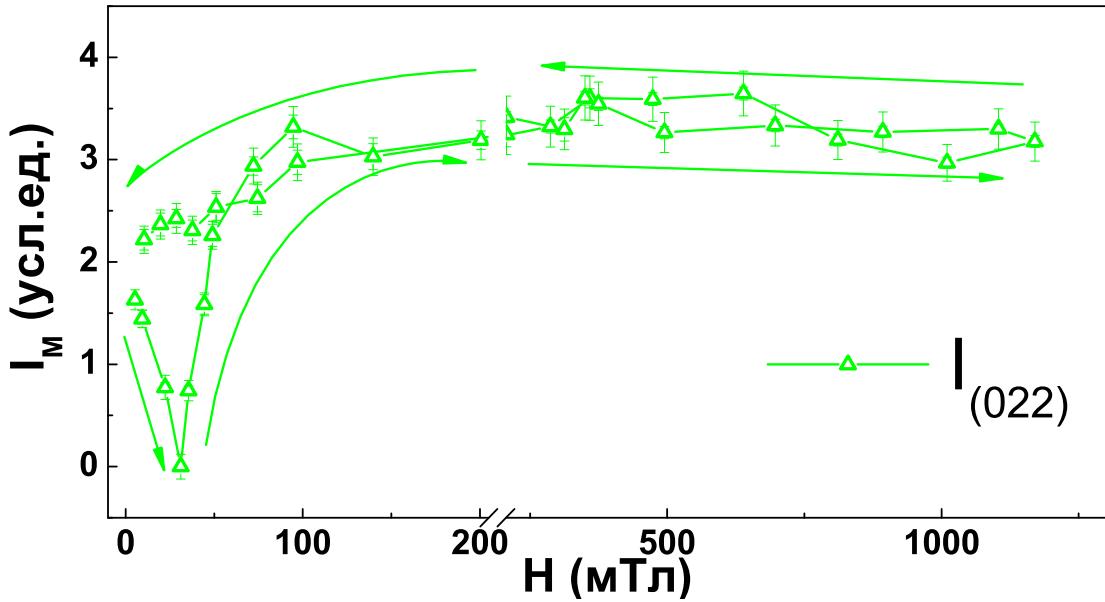


Рис. 5.9. Полевая зависимость интенсивности магнитного вклада, нормированной, на интенсивность ядерного вклада для ИОПС Co_{11} , $\mathbf{H} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ для $\mathbf{Q}_{02\bar{2}}$, расположенным под углом 60° к направлению поля \mathbf{H} .

друг с другом. Видно, что интенсивность магнитного вклада показывает гистерезисное поведение с коэрцитивной силой $H_c = 23$ мТл, соответствующей размагниченному состоянию. Интенсивность достигает максимума при $H_{c1} = 100$ мТл и выходит на насыщение при $H_{c2} = 400$ мТл.

5.4. Выводы

1. Анализ угловых азимутальных зависимостей интенсивности нейтронного рассеяния показал, что в отличие от никелевых ИОПС, плоскости семейства $\{202\}$ кобальтовых ИОПС неоднородно намагничиваются в поле до 200 мТл вдоль оси $[\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$. То есть, направление намагниченности в образце отклоняется от направления вектора внешнего магнитного поля, но эти отклонения периодичны и определяются осьми симметрии инвертированного опалоподобного кристалла;

2. Анализ зависимости интенсивности магнитного рассеяния поляризованных нейтронов от величины поля (эксперимент 1) также показал, что магнитная структура, соответствующая магнитным рефлексам $02\bar{2}$ и $20\bar{2}$ не намагничивается при значении поля 200 мТл. При этом, наблюдается заметный гистерезис при намагничивании и размагничивании образцов;
3. В эксперименте 2 было показано, что полевые зависимости интенсивности магнитного рассеяния в диапазоне полей до 200 мТл хорошо согласуются с аналогичными кривыми, полученными в эксперименте 1, что говорит о воспроизводимости экспериментальных данных;
4. Показано, что полевые зависимости для рефлексов $02\bar{2}$ и $20\bar{2}$ в позиции I демонстрируют несколько «критических» полей, как и в случае с никелевыми ИОПС. В частности, наблюдается несколько точек скачкообразного роста интенсивности магнитного рассеяния. «Ступенчатость» этих зависимостей, вероятнее всего, связана с поэтапным намагничиванием отдельных частей магнитной системы ИОПС;
5. Можно утверждать, что сложное распределение намагниченности, продиктованное пространственной геометрией ИОПС представляет собой суперпозицию магнитных подсистем, которые переходят в намагниченное состояние при различных значениях напряжённости внешнего магнитного поля в процессе намагничивания образца;
6. Сравнение данных о магнитной системе полученных из малоуглового рассеяния нейтронов с результатами СКВИД-магнитометрии показывает различие, обусловленное тем, что СКВИД-магнитометрия

является интегральным методом измерения намагниченности, в то время как метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов «даёт» значение намагниченности в хорошо определённой точке Q -пространства.

6. Пространственное распределение намагниченности в инвертированной опалоподобной структуре

В главе 3 поведение намагниченности в ИОПС было рассмотрено как результат конкуренции нескольких факторов, которые присутствуют в тонких ферромагнитных плёнках с инвертированной опалоподобной структурой — магнитожёсткость материала (или анизотропия его атомарной структуры), двумерная плёночная анизотропия и трёхмерная геометрия инвертированной опалоподобной структуры. Влияние первых двух факторов, как было показано, может быть легко обнаружено и проанализировано методом СКВИД-магнитометрии, в то время как последний — только с помощью малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. В данном разделе будет представлен анализ влияния пространственной геометрии ИОПС на его магнитную структуру и макроскопическую намагниченность. Для проведения такого анализа необходимо интерпретировать экспериментальные данные малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в виде карт распределения векторов локальной намагниченности в инвертированной опалоподобной структуре на различных этапах процесса намагничивания. Для создания таких карт необходимо построить модель, описывающую особенности поведения намагниченности в ИОПС.

6.1. Построение модели распределения локальной намагнченности в ИОПС

В основе созданной модели лежат утверждения, учитывающие характерные особенности намагничивания инвертированных опалоподобных структур. Утверждение первое: векторы локальной намагнченности в ИОПС можно рассматривать как вектора изинговского типа, направленные вдоль осей типа $\langle 111 \rangle$. Утверждение второе: для описания поведения изинговых векторов локальной намагнченности в ИОПС применимо «правило льда». Утверждение третье: приложение магнитного поля снимает фрустрацию, характерную для системы в нулевом магнитном поле. Обоснование этих утверждений приведено ниже.

6.1.1. Векторы локальной намагнченности, как векторы изинговского типа

Как было показано в главе 2 на рис. 2.15 исследуемая структура представляет собой совокупность кубов, соединяющихся друг с другом через тетраэдры. Каждый тетраэдр, при этом, представляет собой четыре вытянутых «ножки», исходящие из четырёх соседних кубов. Намагнченность перетекает из куба в тетраэдр через эти вытянутые «ножки». Если пренебречь магнитокристаллической анизотропией материала, то можно предположить, что анизотропия формы «ножек»-соединителей заставляет их намагнченности выстраиваться вдоль направлений этих ножек, делая их при этом векторами изинговского типа. Этими направлениями являются кристаллографические оси типа $\langle 111 \rangle$ инвертированной опалоподобной

структуры.

6.1.2. «Правило льда» в ИОПС

Тетраэдр можно представить в виде своеобразного «перекрёстка» — места «встречи» четырёх «ножек», выходящих из соседних кубов. Для минимизации энергии магнитного взаимодействия, магнитный поток должен сохраняться в каждом тетраэдре, что означает выполнение так называемого «правила льда», сформулированного для спинового льда [90, 91]: два спина/момента указывают внутрь и два спина/момента вне тетраэдра. Такое же «правило льда» должно быть выполнено и для куба, окружённого восемью тетраэдрами. Таким образом, для инвертированной опалоподобной структуры «правило льда» приобретает более общий вид: количество векторов локальной намагниченности «входящих» в тетраэдр или куб должно быть равно количеству векторов локальной намагниченности «выходящих» из него.

6.1.3. Приложение магнитного поля и фрустрация

В полностью размагниченном состоянии инвертированная опалоподобная структура должна быть внутренне геометрически фрустрированной подобно модели спинового льда, рассмотренного в [90, 91, 105]. Однако, сосредоточимся на рассмотрении ИОПС в магнитном поле, частично снимающем фрустрацию и вырождение энергетических состояний. Приложение магнитного поля делает предпочтительными направления векторов локальной намагниченности с положительными проекциями на направление поля.

6.2. Магнитная энергия ИОПС и намагниченность единичного элемента

Используя такую модель можно оценить как магнитную энергию всей опалоподобной структуры, так и среднюю намагниченность. На рис. 6.1 представлена микрофотография ИОПС и вид единичного элемента, на котором одинаковыми символами обозначены эквивалентные с точки зрения намагниченности вершины. Несмотря на то, что в единичном элементе 14 вершин-«ножек», 12 из них являются общёнными с соседними элементами, то есть, по сути, учтены дважды, а значит, независимых «ножек» — только восемь. Таким образом, единичный элемент магнитной структуры представляет собой совокупность четырёх векторов локальной намагниченности в «нижнем» тетраэдре (обозначенном TD на рис. 6.1) и четырёх — в «верхнем» (обозначенном TU на рис. 6.1).

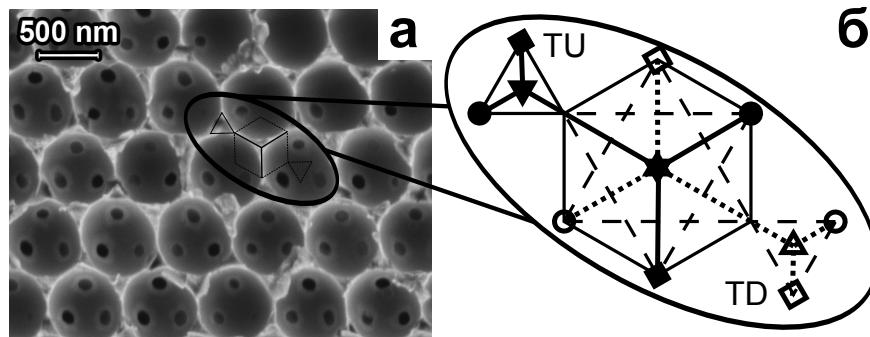


Рис. 6.1. СЭМ-изображение поверхности кобальтовой ИОПС (а) и схематичное изображение единичного элемента (б). Эквивалентные с точки зрения намагниченности точки отмечены одинаковыми символами

Средняя намагниченность представляет собой сумму всех восьми векторов и может быть вычислена как:

$$\mathbf{M} = M_0 \sum_{h,k,l=-1,1} \mathbf{m}_{[hkl]}. \quad (6.1)$$

Тогда магнитная энергия единичного элемента может быть представлена в виде:

$$E = -\mathbf{M}\mathbf{H} + E_{\text{«правило льда»}}. \quad (6.2)$$

Здесь M_0 — магнитный момент одной «ножки», \mathbf{H} — напряжённость магнитного поля, \mathbf{m} — вектор локальной намагниченности. Энергия $E_{\text{«правило льда»}}$ — это энергия магнитного потока внутри единичного элемента. Она минимальна, когда «правило льда» выполняется для обоих тетраэдров. Если три момента указывают внутрь тетраэдра-«перекрёстка», а один из него, или наоборот — три из него, а один внутрь, то это энергетически менее выгодно и энергия $E_{\text{«правило льда»}}$ возрастает. Самая невыгодная с точки зрения энергии ситуация, когда все четыре момента указывают внутрь «перекрёстка» или все четыре — из него.

6.3. Процесс намагничивания ИОПС, описанный в рамках построенной модели

В рамках такой модели был рассмотрен процесс намагничивания инвертированной опалоподобной структуры на разных этапах. Карты распределения намагниченности векторов локальной намагниченности внутри ИОПС на каждой стадии представлены на рис. 6.2 и рис. 6.3 для двух геометрий эксперимента, описанных выше.

Рассмотрим сначала позицию I (рис. 5.7а), когда поле приложено в плоскости плёнки вдоль направления $[\bar{1}2\bar{1}]$. Удобнее рассмотреть один

слой плоскости (111) инвертированного опалоподобного кристалла. Каждый слой соединяется с соседними только посредством «ножек», параллельных оси [111], которая перпендикулярна как плоскости плёнки, так и направлению поля. Векторы локальной намагниченности, рассматриваемые как изинговские магнитные моменты, направленные вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и образующие тем самым четыре магнитные подсистемы, показаны на рис. 6.2 стрелками для куба, соединённого с соседними тетраэдрами. Вектор намагниченности вдоль оси [111], перпендикулярной полю, кажется должен быть вырожденным. Далее будет показано, что это не так, по причине снятия вырождения при выполнении «правила льда».

Для относительно большого поля $H \sim -H_{c2}$ вектора локальной намагниченности, ориентированные вдоль трёх осей ($[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ и $[11\bar{1}]$) и имеют положительные проекции на направление поля. Это состояние с «отрицательной» намагниченностью показано на рис. 6.2а. Если же теперь рассмотреть магнитное состояние тетраэдров-«перекрёстков», можно видеть, что в верхнем тетраэдре (TU) два вектора направлены наружу, и один — внутрь. В соответствии с «правилом льда» четвёртый вектор, перпендикулярный плоскости также должен смотреть внутрь, то есть быть направленным вниз. Если рассмотреть теперь нижний тетраэдр (TD), то ситуация другая — два вектора смотрят внутрь и один наружу. Следуя «правилу льда», четвёртый вектор должен смотреть наружу, то есть быть направленным вниз, так же, как и в верхнем тетраэдре. Таким образом, у всего образца есть перпендикулярная направлению вектора напряжённости магнитного поля, а также плоскости (111), компонента намагниченности, направленная вниз. Другими словами, «отрицательно» намагниченный об-

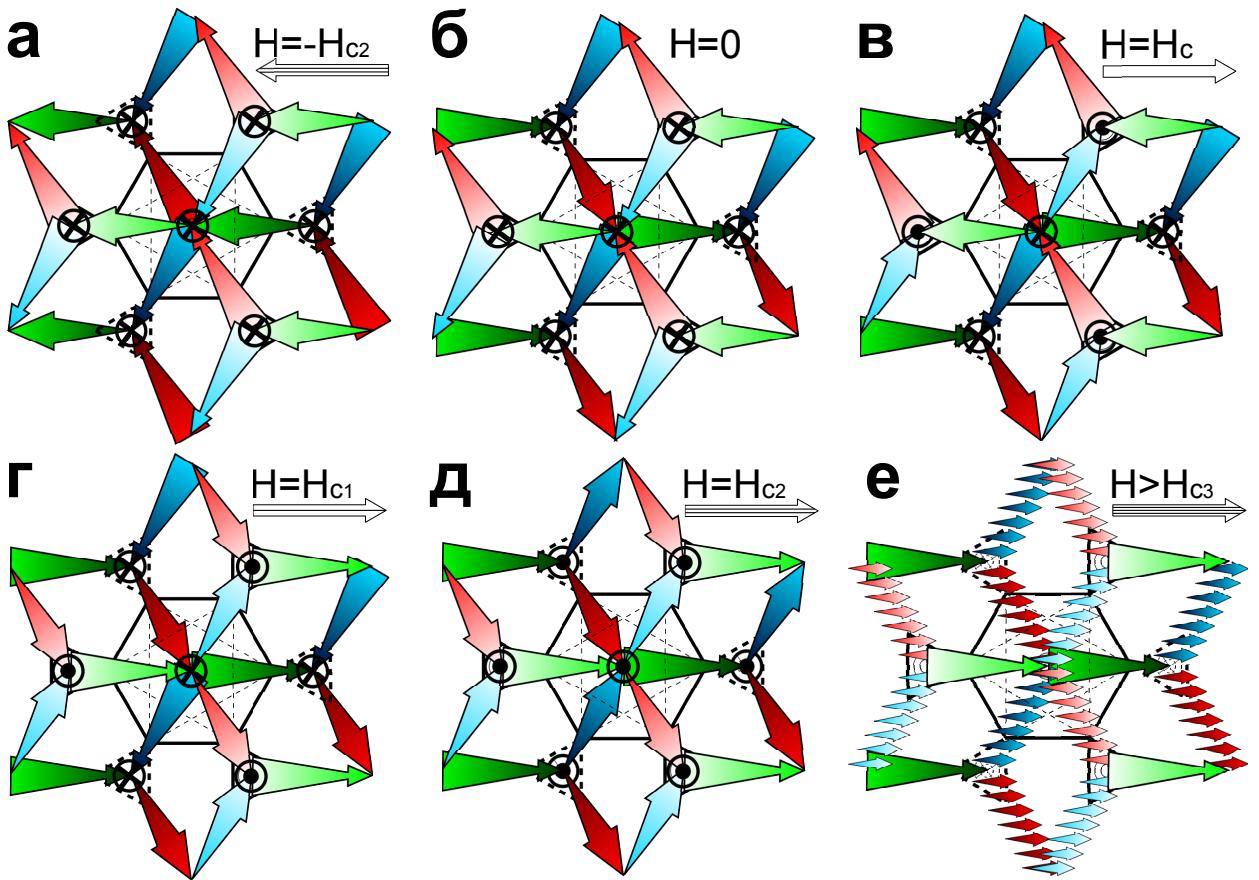


Рис. 6.2. Распределение намагниченности в ИОПС на различных этапах процесса перемагничивания — при $H = -H_{c2}$ (а), при $H = 0$ (б), при $H = H_c$ (в), при $H = H_{c1}$ (г), при $H = H_{c2}$ (д), при $H > H_{c3}$ (е). Изинговские магнитные вектора, направленные вдоль осей типа $\langle 111 \rangle$ показаны стрелками. Синие стрелки — вектора в плоскости (220) , красные стрелки — в плоскости (022) и зелёные стрелки — в плоскости (202) . Те из них, что лежат в более высокой плоскости — светлее.

разец должен иметь дополнительную, перпендикулярную приложенному полю составляющую намагниченности, направленную вниз.

В нулевом магнитном поле образец обладает остаточной намагниченностью (рис. 6.2б). Вектора локальной намагниченности переориентируются так, что некоторые из них приобретают положительные проекции на новое направление поля. Однако, для того, чтобы «правило льда» выпол-

нялось, эти вектора должны переориентироваться попарно. Так, наиболее вероятно, что первыми переориентируются вектор вдоль оси $[1\bar{1}1]$ (так как между этой осью и направлением поля наименьший угол — 19°) вместе с вектором, например, вдоль оси $[11\bar{1}]$. В качестве второго шага переориентируются два оставшихся магнитных момента. При этом, каждая магнитная подсистема с векторами намагниченности вдоль осей $\langle 111 \rangle$ намагничивается в разных критических полях $H_{c(i)}$.

При $H = H_c$ половина векторов уже переориентировалась, и образец становится полностью размагниченным, то есть \mathbf{M} равно нулю (рис. 6.2в). Наиболее вероятно, что процесс переориентации происходит лавинообразно, когда один переворот влечёт за собой следующий и так далее. Перпендикулярная составляющая намагниченности в этом случае также равна нулю, так как четвёртый вектор локальной намагниченности в верхнем тетраэдре (TU) направлен вверх, в то время как в нижнем тетраэдре (TD) он направлен вниз.

В диапазоне $H > H_c$ попарный «переворот» векторов локальной намагниченности продолжается и к $H = H_{c1}$ все векторы вдоль оси $[1\bar{1}1]$ переориентировались (рис. 6.2г). При этом, учитываем, что половина векторов вдоль $[11\bar{1}]$ и $[\bar{1}11]$ «перевернулись» вместе с первым.

При дальнейшем возрастании поля выше значения H_{c1} все векторы вдоль осей $[11\bar{1}]$ и $[\bar{1}11]$ стремятся переориентироваться. Это процесс вновь происходит путём парных «переворотов» вместе с векторами, направленными вдоль оси $[111]$. Он заканчивается при $H = H_{c2}$ (рис. 6.2д). На этой стадии, векторы направлены в противоположность первому этапу перемагничивания. Перпендикулярная составляющая намагниченности направле-

на вверх. Такое состояние образца может быть стабильным в большом диапазоне полей до $H = H_{c3}$, выше которого магнитные моменты стремятся повернуться строго вдоль поля (рис. 6.2e). На этом этапе магнитное поле становится сильнее анизотропии ИОПС. «Правило льда» более не выполняется. Процесс окончательного выстраивания магнитных моментов вдоль поля продолжается довольно долго и заканчивается только при высоких значениях поля $H > 1.2$ Тл.

Рассмотрим теперь позицию II (рис. 5.7б), в которой поле приложено в плоскости плёнки вдоль направления $[\bar{1}10]$. Снова рассмотрим один слой плоскости (111) инвертированного опалоподобного кристалла (рис. 6.3). В этом случае процесс перемагничивания отличается. Только векторы, направленные вдоль осей $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$ стремятся ориентироваться вдоль поля, а другие два, вдоль $[111]$ и $[11\bar{1}]$ — перпендикулярны полю. В этом случае эти два вектора действительно вырождены и даже «правило льда» не может снять это вырождение.

Состояние «отрицательной» намагниченности показано на рис. 6.3а. В этом случае векторы локальной намагниченности имеют положительные проекции на направление «отрицательного» поля и средняя намагниченность \mathbf{M} направлена по полю. Если рассмотреть любой из тетраэдров, то в них один вектор входит, а один — выходит. В соответствии с «правилом льда» третий и четвёртый векторы, перпендикулярные полю тоже должны быть «входящими» и «выходящими», что может быть реализовано различными способами, а значит, состояния этих двух векторов являются вырожденными. Таким образом, у образца есть только компонента намагниченности, направленная вдоль поля и нет перпендикулярной компоненты.

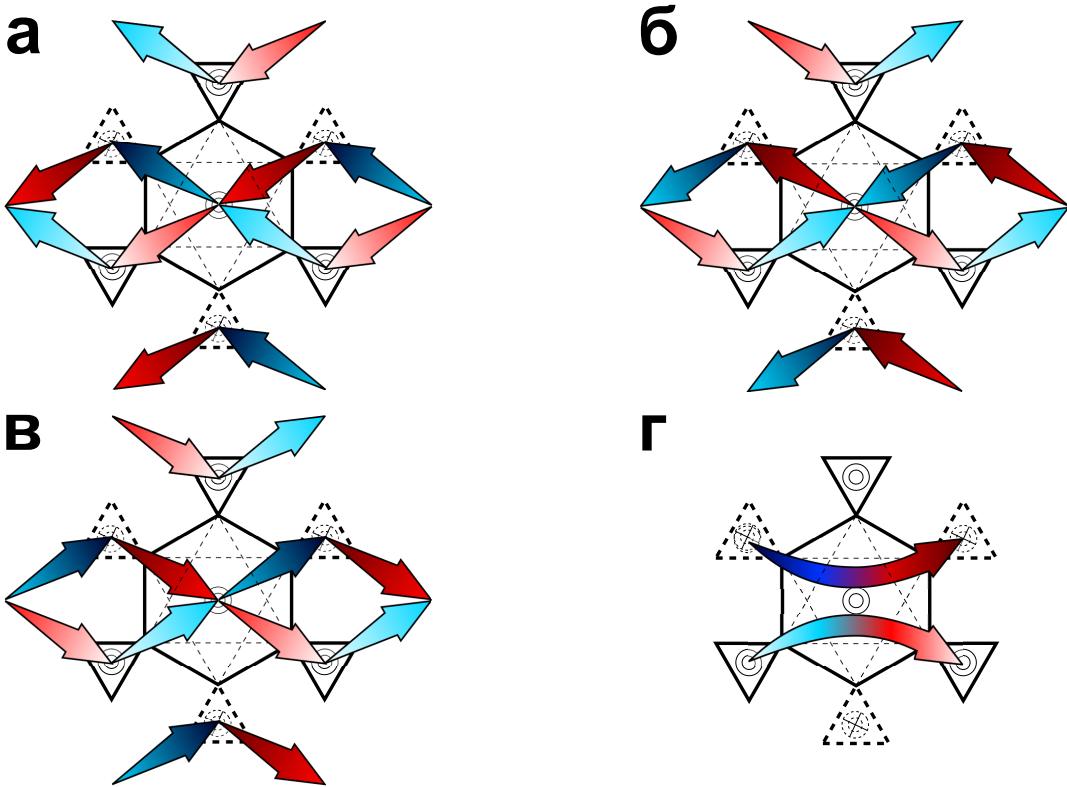


Рис. 6.3. Распределение намагниченности в ИОПС на различных этапах процесса перемагничивания — при $0 < H < H_c$ (а), при $H = H_c$ (б), при $H > H_c$ (в), при $H > H_s$ (г). Синие стрелки — вектора в плоскости (202), красные стрелки — в плоскости (022).

В нулевом поле, система остаточно намагнечена, но так как достаточно малого поля хватает для лавинообразной переориентации векторов намагниченности, это состояние проходит очень быстро и образец быстро переходит к размагниченному состоянию.

В коэрцитивном поле ($H = H_c$), как и в позиции I, все векторы локальной намагниченности делятся на две группы с положительными и отрицательными проекциями на направление поля. Полная намагниченность равна нулю (рис. 6.3б). В диапазоне $H > H_c$ векторы переориентируются парами и при $H = H_{c1}$, практически сразу после H_c все векторы вдоль $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$ уже переориентированы (рис. 6.3в). Дальнейшее увеличение

поля практически не влияет на их направление. Линии намагниченности в этом случае выглядят как плавные волнообразные кривые (рис. 6.3г). Заметим, что, энергетически эта позиция более простая. Это связано с тем, что, во-первых, энергия «правила льда» $E_{\text{правило льда}}$ может быть минимизирована для каждого тетраэдра независимо от направления поля. Во-вторых, энергии взаимодействия двух векторов намагниченности с полем абсолютно одинаковы.

6.4. Средняя намагниченность инвертированной опалоподобной структуры

Средняя намагниченность вдоль направления поля может быть представлена в виде проекции:

$$M_{\parallel} = \mathbf{M}\mathbf{h} \quad (6.3)$$

Однако, как было показано в предыдущем параграфе, из-за энергии «правила льда» возникает перпендикулярная полю и плоскости плёнки компонента намагниченности:

$$M_{\perp} = (\mathbf{M} - M_{\parallel})\mathbf{n}, \quad (6.4)$$

где \mathbf{h} и \mathbf{n} — направления магнитного поля и оси [111].

Обе составляющие намагниченности могут быть рассчитаны с помощью выр. 6.1 и рис. 6.2. Следует учесть при этом, что при расчёте величины намагниченности, необходимо усреднить все возможные конфигурации векторов локальной намагниченности. Например, на этапе переворота вектора вдоль оси $[1\bar{1}1]$, его «напарником» может быть как вектор вдоль оси $[\bar{1}1\bar{1}]$, так и вдоль оси $[1\bar{1}\bar{1}]$. Полученные значения средней величины на-

магнитности на разных стадиях процесса намагничивания в позиции I приведены в таблице 6.1.

Этап	M_{\parallel}	M_{\perp}
1	$-2M_0\mathbf{h}(\cos 19^\circ + 2 \cos 62^\circ)$	$-2M_0\mathbf{n}(1 + \cos 70^\circ)$
2	$-2M_0\mathbf{h}(\cos 62^\circ)$	$-2M_0\mathbf{n}(1 - \cos 70^\circ)$
3	0	0
4	$2M_0\mathbf{h}(\cos 19^\circ + \cos 62^\circ)$	0
5	$2M_0\mathbf{h}(\cos 19^\circ + 2 \cos 62^\circ)$	$2M_0\mathbf{n}(1 + \cos 70^\circ)$
6	$8M_0\mathbf{h}$	0

Таблица 6.1. Значения величин параллельной и перпендикулярной по-лю компонент намагнченности ИОПС на разных этапах процесса намагничивания

В позиции II выражения для компонент намагнченности гораздо бо-лее простые. На первой стадии (рис. 6.3а) $M_{\parallel} = -2M_0\mathbf{h}(\cos 35^\circ)$ и $M_{\perp} = 0$. Естественно, для переориентированного состояния системы (рис. 6.3в) маг-нитная энергия равна $E_h = -2M_0H(\cos 35^\circ)$, а намагнченность $M_{\parallel} = 2M_0\mathbf{h}(\cos 35^\circ)$ и $M_{\perp} = 0$. В коэрцитивном поле обе компоненты обращают-ся в нуль.

Заметим, что значение перпендикулярной компоненты намагнчен-ности сильно зависит от ориентации плёнки в магнитном поле. Указывая вниз, когда поле приложено вдоль осей $[1\bar{2}1]$, $[11\bar{2}]$, $[\bar{2}11]$, она уменьшает-ся до нуля в поле, приложенном вдоль $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}01]$, $[0\bar{1}1]$ и указывает вверх, когда поле вдоль осей $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$. Она меняется по периодическому закону с периодом 120 градусов, определяемому осью симметрии 3-го порядка плоскости (111) структуры инвертированного опа-лоподобного кристалла. Очевидно, что если прикладывать магнитное поле вне плоскости (111), то могут возникать более сложные и интересные эф-

фекты. Например, если приложить поле вдоль оси [111], то, чтобы иметь положительную проекцию на направление поля, в одном тетраэдре (TU) три вектора локальной намагниченности должны будут «входить», а один — «выходить», а в другом (TD) — наоборот. Таким образом, «правило льда» в них будет нарушено.

6.5. Интенсивность магнитного рассеяния

На основании предложенной модели распределения намагниченности в инвертированной опалоподобной структуре можно произвести вычисления интенсивности магнитной составляющей нейтронного рассеяния, и таким образом интерпретировать экспериментальные данные. Интенсивность магнитного вклада I_M пропорциональна объёму рассеивающего элемента, намагниченного вдоль направления $[hkl]$ ($V_{[hkl]}$), который считается одинаковым для четырёх различных направлений типа $\langle 111 \rangle$. Она пропорциональна также квадрату намагниченности $|\mathbf{m}_{\perp Q}|^2$, спроектированной на плоскость, перпендикулярную вектору рассеяния \mathbf{Q} (выр. 4.7). Введём также коэффициент пропорциональности $a_{1,2,3,4}(H_{c(i)})$, который равен 0, когда подсистема не намагничена и 1, когда намагничена, $H_{c(i)}$ — пороговое поле, когда намагниченность меняется с 0 на 1.

Тогда интенсивность магнитного рассеяния неполяризованных нейтронов в общем виде может быть представлена как:

$$I_M(Q) \sim \sum_i a_i(H_{ci}) m_i^2 \cos^2(\angle \mathbf{m}_{\perp q,i}, \mathbf{m}_i) \quad (6.5)$$

При этом, в позиции I имеем:

$$I_M(20\bar{2}) \sim a_1(H_{c1}) m_{[\bar{1}1\bar{1}]}^2 + a_2(H_{c2}) m_{[111]}^2 +$$

$$+a_3(H_{c3})m_{[1\bar{1}]}^2 \cos^2 55^\circ + a_4(H_{c4})m_{[11\bar{1}]}^2 \cos^2 55^\circ, \quad (6.6)$$

и

$$\begin{aligned} I_M(02\bar{2}) \sim & a_3(H_{c3})m_{[\bar{1}11]}^2 + a_2(H_{c2})m_{[111]}^2 + \\ & + a_1(H_{c1})m_{[11\bar{1}]}^2 \cos^2 55^\circ + a_4(H_{c4})m_{[11\bar{1}]}^2 \cos^2 55^\circ. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Можно видеть, что больший вклад в интенсивность $I_M(20\bar{2})$ даёт подсистема магнитных моментов вдоль направлений $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[111]$, в то время как две другие подсистемы моментов вдоль направлений $[\bar{1}11]$ и $[11\bar{1}]$ дают вклад с коэффициентом $\cos^2 55^\circ \approx 0.328$. Этот факт является прямым следствием выр. 4.7, в случае, когда только перпендикулярная \mathbf{Q} компонента намагниченности даёт вклад в магнитное рассеяние.

Тот факт, что четыре подсистемы магнитных моментов намагничиваются по-разному и могут выйти на насыщение при различных значениях приложенного поля $H_{c(1,2,3,4)}$ можно наблюдать на полевых зависимостях интенсивностей Брэгговских рефлексов $I_M(20\bar{2})$ и $I_M(02\bar{2})$, представленных на рис. 5.8а и 5.8б, соответственно. Можно легко различить 4 критических поля в диапазоне от 0 до 1.2 Тл. Коэрцитивное поле $H_c = 24$ мТл наблюдается в виде минимума интенсивности на обоих кривых $I_M(20\bar{2})(H)$ и $I_M(02\bar{2})(H)$. Первое критическое поле $H_{c1} = 45$ мТл, соответствует быстрому росту интенсивности магнитного рассеяния вследствие лавинообразного процесса переворота векторов локальной намагниченности. Другое критическое поле $H_{c2} = 140$ мТл, где интенсивность $I_M(20\bar{2})$ незначительно, но резко меняется, совпадает с полем, где интенсивность $I_M(02\bar{2})$ достигает максимума и насыщается. Критическое поле $H_{c3} = 400$ мТл соответствует точке, где интенсивность $I_M(20\bar{2})$ снова немного, но резко меняется, в то

время как интенсивность $I_M(02\bar{2})$ начинает плавно убывать. Это убывание $I_M(02\bar{2})$ наблюдается вплоть до максимального измеренного значения поля $H = 1.2$ Тл. Интенсивность $I_M(20\bar{2})$, при этом, не меняется от H_{c3} до 1.2 Тл.

Критические поля H_c , H_{c1} , H_{c2} и H_{c3} легко можно интерпретировать, принимая во внимание рассмотрение, изложенное выше. Поле H_c соответствует состоянию полной размагниченности образца. Возрастание поля, приложенного вдоль оси $[\bar{1}2\bar{1}]$ приводит к быстрой ориентации диполей вдоль оси $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, в то время как диполи, направленные вдоль осей $[\bar{1}11]$ и $[11\bar{1}]$ ещё не сориентированы. Когерентная ориентация этих двух осей происходит только при H_{c2} . В диапазоне полей между H_{c2} и H_{c3} магнитная система не меняется, находясь в минимуме магнитной энергии. Более того, с помощью предложенной модели могут быть построены адекватные кривые полученных экспериментальных полевых зависимостей. Доказательством этому служит совпадение теоретически рассчитанных величин интенсивности (отмечены звёздочками на рис. 5.8) с результатами эксперимента. Однако, следует заметить, что точка соответствующая высоким полям и, фактически, состоянию насыщения не ложится на экспериментальные данные — на рис. 5.8а она оказалась сильно выше экспериментальных данных, а на рис. 5.8б — заметно ниже. Это обстоятельство связано с тем, что в действительности магнитные моменты, на которые разбиваются векторы локальной намагниченности в состоянии близком к насыщению, не полностью выстраиваются вдоль поля. Пространственная геометрия ИОПС, в частности, наличие перпендикулярных полю направлений ($[111]$) приводит к размагничивающему эффекту, который не учитывается в рамках рассматриваемой модели.

В позиции II магнитная интенсивность I_M также может быть рассмотрена с учётом, описанной выше модели.

$$\begin{aligned} I_M(02\bar{2}) \sim & a_1(H_{c1})m_{[\bar{1}11]}^2 + a_2(H_{c2})m_{[111]}^2 + \\ & + a_3(H_{c3})m_{[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]}^2 \cos^2 55^\circ + a_4(H_{c4})m_{[11\bar{1}]}^2 \cos^2 55^\circ, \end{aligned} \quad (6.8)$$

Аналогично позиции I, больший вклад в $I_M(02\bar{2})$ дают подсистемы диполей вдоль осей $[\bar{1}11]$ и $[111]$, а вклады от подсистем вдоль $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[11\bar{1}]$ уменьшаются пропорционально $\cos^2 55^\circ \approx 0.328$, как следствие выр. 4.3). Однако, при рассмотрении процесса намагничивания с возрастанием поля следует учитывать, что два направления ($[\bar{1}11]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$) находятся под углом к полю в 35° , в то время как другие два направления ($[111]$ и $[11\bar{1}]$) перпендикулярны ему. Поэтому, две из четырёх дипольных подсистем намагничиваются при H_{c1} , а два других при H_{c2} . Заметим, что ориентация локальных намагнченностей двух направлений, перпендикулярных полю **Н** является вырожденной. Видно, что наблюдаемая полевая зависимость интенсивности $I_M(02\bar{2})$, представленная на рис. 5.9 соответствует описанию с двумя критическими полями.

Таким образом, теоретическое описание полевого поведения интенсивности магнитного рассеяния нейтронов довольно хорошо описывается в рамках построенной модели распределения намагнченности внутри ИОПС, учитывающей выполнение «правила льда». Кроме того, предложенная модель предсказывает появление перпендикулярной полю компоненты намагнченности при приложении поля вдоль направлений типа $\langle 121 \rangle$ ИОПС. А в случае приложения поля в других направлениях, веро-

ятно возникновение новых интересных эффектов, обусловленных сложной пространственной геометрией инвертированной опалоподобной структуры.

6.6. Выводы

1. Построена феноменологическая модель распределения намагниченности в ферромагнитных инвертированных опалоподобных структурах, учитывающая «правило льда», характерное для трёхмерных фruстрированных магнетиков;
2. Рассмотрен процесс намагничивания инвертированной опалоподобной структуры на основе построенной модели при приложении магнитного поля вдоль кристаллографических осей $[1\bar{2}\bar{1}]$ и $[\bar{1}10]$. Показано, что процесс перемагничивания происходит путём попарных переворотов векторов локальной намагниченности;
3. Вычислено значение средней намагниченности ИОПС с учётом построенной модели. Утверждается, что при приложении поля вдоль кристаллографических осей типа $\langle 121 \rangle$ возникает компонента намагниченности, перпендикулярная вектору напряжённости магнитного поля и плоскости образца;
4. Вычислены значения интенсивности магнитного рассеяния нейтронов на основе построенной модели и показано, что они находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

В целом, следует заключить, что ферромагнитные инвертированные опалоподобные структуры являются интересным и удобным объектом для

исследования магнитных свойств трёхмерных наноструктур со сложной геометрией, позволяют адаптировать теорию фruстрированного магнетизма на наноструктуры, а также могут служить хорошим примером использования методики малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов при исследовании пространственно неоднородного распределения намагниченности в образце.

Основные результаты и выводы

1. Проведена комплексная аттестация кристаллографической структуры инвертированных опалоподобных структур на основе никеля и кобальта, а также материалов-заполнителей методами сканирующей электронной микроскопии, ультрамалоугловой и широкоугольной дифракции синхротронного излучения. Показано, что исследуемые ИОПС обладают преимущественно ГЦК структурой с периодичностью 650 ± 10 нм со значительным двойникованием. Атомарная структура осаждённого никеля является ГЦК-структурой, в то время как кобальт представлен двумя фазами — 95% ГПУ и 5% ГЦК.
2. Получены кривые перемагничивания инвертированных опалоподобных кристаллов на основе никеля толщиной 3.5, 7, 8, 17, 26 гексагональных слоёв и кобальта толщиной 3.5, 7, и 11 слоёв для углов между направлением вектора напряжённости внешнего магнитного поля и плоскостью образца от 0° до 90° . На основе полученных данных определено влияние магнитожёсткости/магнитомягкости материала и двумерной анизотропии плёнки на поведение намагниченности в инвертированных ферромагнитных опалоподобных структурах.
3. Построены угловые зависимости величины коэрцитивной силы инвертированных опалоподобных кристаллов различной толщины. На основании полученных данных установлено наличие двух разных ме-

ханизмов перемагничивания, реализующихся в таких системах, независимо от материала плёнки и от её толщины.

4. Впервые измерены карты интенсивности малоугловой дифракции поляризованных нейтронов от ИОПС на основе Ni и Co и, таким образом, исследовано пространственное распределение намагниченности в ИОПС на основе никеля и кобальта в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля. Точечный вид дифракционной картины, а также наличие отражений дальних порядков свидетельствует об упорядоченности полученной ИОПС на макромасштабе, а именно, на области облучаемой нейтронным пучком (диаметр пучка составлял 5 мм). Получены зависимости двух вкладов в интенсивность малоуглового нейтронного рассеяния — магнитного и интерференционного (ядерно-магнитного) — от величины внешнего магнитного поля, приложенного в плоскости образца вдоль кристаллографических направлений $[\bar{1}2\bar{1}]$ и $[11\bar{1}]$ для никелевой ИОПС и вдоль $[\bar{1}2\bar{1}]$ и $[\bar{1}10]$ для кобальтовой ИОПС.
5. Показано, что семейство плоскостей $\{202\}$ никелевой ИОПС намагничиваются однородно в поле большем чем 150 мТл. При этом, ось $[11\bar{1}]$ легче для намагничивания по сравнению с осью $[2\bar{4}2]$, что связано с геометрической формой инвертированного опалоподобного кристалла;
6. В отличие от никелевых ИОПС, плоскости семейства $\{202\}$ кобальтовых ИОПС неоднородно намагничиваются в поле до 200 мТл вдоль оси $[\bar{1}2\bar{1}]$. То есть, направление намагниченности в образце отклоняется

няется от направления вектора внешнего магнитного поля, но эти отклонения периодичны и определяются осями симметрии инвертированного опалоподобного кристалла;

7. Установлено, что магнитная система ИОПС распадается на домены с размером меньшим постоянной решетки ИОПС, т.е. полностью разупорядочивается при $H = H_c$, но совпадает с пространственной структурой ИОПС, когда приложено сильное магнитное поле. При этом, базовый элемент ИОПС разбивается на несколько доменов — по числу перемычек, соединяющих кубы и тетраэдры базового элемента, а вектор локальной намагниченности перемычки направлен вдоль одной из 4 осей типа $\langle 111 \rangle$. С приложением магнитного поля возникает 4 магнитных подсистемы перемычек, каждая из которых перемагничивается при своём собственном магнитном поле H_{ci} .
8. На основании данных малоуглового рассеяния нейтронов предложена феноменологическая модель распределения вектора намагниченности в ферромагнитных инвертированных опалоподобных структурах, принимающая в рассмотрение аналог «правила льда» для магнитных систем, согласно которому количество магнитных моментов входящих в куб или тетраэдр должно равняться количеству исходящих из него магнитных моментов. Построены картины такого распределения на различных этапах процесса намагничивания при приложении магнитного поля вдоль кристаллографических осей $[\bar{1}2\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$.
9. Показано, что такая модель предсказывает возникновение составляющей намагниченности, перпендикулярной приложенному магнитно-

му полю и плоскости плёнки при приложении поля вдоль осей типа $\langle 121 \rangle$ в плоскости образца. Расчёт магнитного сечения рассеяния нейтронов, выполненный на основе этой модели, находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Благодарности

Автор диссертации благодарит Григорьева Сергея Валентиновича и Григорьеву Наталью Анатольевну за научное руководство, терпение и неоценимую помощь в ходе выполнения настоящей работы.

Автор выражает благодарность Нине Саполетовой, Кириллу Напольскому и Андрею Елисееву за синтез исследованных в диссертационной работе образцов. Автор выражает признательность Голландско-бельгийской линии DUBBLE ESRF, Виму Бауману, Андрею Петухову и Дмитрию Белову за возможность непосредственного участия в экспериментах по ультрамалоугловому рассеянию синхротронного излучения, Швейцарско-норвежским линиям SNBL ESRF (особенно Дмитрию Чернышеву) за возможность проведения экспериментов по широкоугольному рассеянию синхротронного излучения, научно-исследовательскому центру GKSS (особенно Хельмуту Эккерлебе и Андреасу Шрайеру) за предоставленную возможность проведения экспериментов по малоугловому рассеянию поляризованных нейтронов, Междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ (особенно Антону Бондаренко и Владимиру Михайловскому) за проведение сканирующей электронной микроскопии, а также Институту физики конденсированного состояния Технического университета г. Брауншвайга (особенно Дирку Менцелю, Йоахиму Шёнесу и Питеру Лемменсу) за возможность проведения магнитометрических измерений. Кроме того, автор благодарит сотрудников Петербургского инсти-

тута ядерной физики (особенно Вадима Дядькина, Александру и Андрея Чумаковых) за плодотворные обсуждения полученных результатов, своих друзей и жену за участие и моральную поддержку.

Литература

1. *Yablonovitch, E.* Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics / E. Yablonovitch // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — May. — Vol. 58. — Pp. 2059–2062.
2. *John, S.* Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices / S. John // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Jun. — Vol. 58. — Pp. 2486–2489.
3. Refraction-based photonic crystal diode / A. Cicek, M. B. Yucel, O. A. Kaya, B. Ulug // *Opt. Lett.* — 2012. — Jul. — Vol. 37, no. 14. — Pp. 2937–2939.
4. Low-threshold photonic crystal laser / M. Loncar, T. Yoshie, A. Scherer et al. // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Vol. 81, no. 15. — Pp. 2680–2682.
5. *Russell, P.* Photonic crystal fibers / P. Russell // *Science*. — 2003. — Vol. 299, no. 5605. — Pp. 358–362.
6. Ultrafast optical switching of photonic crystals / T. G. Euser, M. Guina, S. Suomalainen et al. // *Lasers and Electro-Optics, 2006 and 2006 Quantum Electronics and Laser Science Conference. CLEO/QELS 2006. Conference on.* — 2006.
7. Nano-ag:polymeric composite material for ultrafast photonic crystal all-

- optical switching / X. Hu, P. Jiang, C. Xin et al. // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 94, no. 3. — P. 031103.
8. Yan, Q. Fabrication of colloidal crystal heterostructures using a horizontal deposition method / Q. Yan, X. Zhao, Z. Zhou // *Journal of Crystal Growth*. — 2006. — Vol. 288, no. 1. — Pp. 205 – 208.
 9. Waterhouse, G. I. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization / G. I. Waterhouse, M. R. Waterland // *Polyhedron*. — 2007. — Vol. 26, no. 2. — Pp. 356 – 368.
 10. Park, S. H. Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters / S. H. Park, Y. Xia // *Langmuir*. — 1999. — Vol. 15, no. 1. — Pp. 266–273.
 11. Bogush, G. Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction / G. Bogush, M. Tracy, C. Zukoski // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1988. — Vol. 104, no. 1. — Pp. 95 – 106.
 12. High-quality colloidal photonic crystals obtained by optimizing growth parameters in a vertical deposition technique / S.-L. Kuai, X.-F. Hu, A. Hache, V.-V. Truong // *Journal of Crystal Growth*. — 2004. — Vol. 267, no. 1-2. — Pp. 317 – 324.
 13. Bohmer. In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition / Bohmer // *Langmuir*. — 1996. — Vol. 12, no. 24. — Pp. 5747–5750.
 14. Плеханов, А. И. Нанокристаллизация монокристаллических пленок опала и пленочных опаловых гетероструктур / А. И. Плеханов,

Д. В. Калинин, В. В. Сердобинцева // *Российские нанотехнологии*. — 2006. — Vol. 1. — Pp. 245–251.

15. *Krauss, T. F.* Photonic crystals in the optical regime - past, present and future / T. F. Krauss, R. M. De La Rue // *Progress in Quantum Electronics*. — 1999. — Vol. 23, no. 2. — Pp. 51 – 96.
16. *Cheng, Z.* Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals / Z. Cheng, W. B. Russel, P. M. Chaikin // *Nature*. — 1999. — Oct. — Vol. 401, no. 6756. — Pp. 893–895.
17. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure calculations / Y. V. Miklyaev, D. C. Meisel, A. Blanco et al. // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 82, no. 8. — Pp. 1284–1286.
18. High-resolution small-angle x-ray diffraction study of long-range order in hard-sphere colloidal crystals / A. V. Petukhov, D. G. A. L. Aarts, I. P. Dolbnya et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Apr. — Vol. 88. — P. 208301.
19. Bragg rods and multiple x-ray scattering in random-stacking colloidal crystals / A. V. Petukhov, I. P. Dolbnya, D. G. A. L. Aarts et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Jan. — Vol. 90. — P. 028304.
20. *Johnson, S. A.* Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates / S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk // *Science*. — 1999. — Vol. 283, no. 5404. — Pp. 963–965.

21. *Jiang, P.* Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids / P. Jiang, K. S. Hwang, D. M. Mitteleman // *Journal of the American Chemical Society*. — 1999. — Vol. 121, no. 50. — Pp. 11630–11637. — and Colvin, V. L. and Bertone, J. F.
22. Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids / T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida // *Chem. Commun.* — 2000. — Pp. 1613–1614.
23. *Busch, K.* Liquid-crystal photonic-band-gap materials: The tunable electromagnetic vacuum / K. Busch, S. John // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Aug. — Vol. 83. — Pp. 967–970.
24. *Yablonovitch, E.* Optics: Liquid versus photonic crystals / E. Yablonovitch // *Nature*. — 1999. — Oct. — Vol. 401, no. 6753. — Pp. 539–541.
25. Conversion of the luminescence of laser dyes in opal matrices to stimulated emission / O. K. Alimov, T. T. Basiev, Y. V. Orlovskii et al. // *Quantum Electronics*. — 2008. — Vol. 38, no. 7. — P. 665.
26. *Holland, B. T.* Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids / B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein // *Science*. — 1998. — Vol. 281, no. 5376. — Pp. 538–540.
27. *Wijnhoven, J. E. G. J.* Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania / J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos // *Science*. — 1998. — Vol. 281, no. 5378. — Pp. 802–804.

28. General synthesis of periodic macroporous solids by templated salt precipitation and chemical conversion / H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland et al. // *Chemistry of Materials*. — 2000. — Vol. 12, no. 4. — Pp. 1134–1141.
29. Chen, F. Preparation of ordered macroporous $\text{sr}_{0.5}\text{sm}_{0.5}\text{coo}_3$ as cathode for solid oxide fuel cells / F. Chen, C. Xia, M. Liu // *Chemistry Letters*. — 2001. — Vol. 30, no. 10. — Pp. 1032–1033.
30. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths / A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal et al. // *Science*. — 1998. — Vol. 282, no. 5390. — Pp. 897–901.
31. Vlasov, Y. A. Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots / Y. A. Vlasov, N. Yao, D. J. Norris // *Advanced Materials*. — 1999. — Vol. 11, no. 2. — Pp. 165–169.
32. Braun, P. V. Microporous materials: Electrochemically grown photonic crystals / P. V. Braun, P. Wiltzius // *Nature*. — 1999. — Dec. — Vol. 402, no. 6762. — Pp. 603–604.
33. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres / A. Blanco, E. Chomski, S. Grabczak et al. // *Nature*. — 2000. — May. — Vol. 405, no. 6785. — Pp. 437–440.
34. Fabrication of macroporous cadmium sulfide with three-dimensional structure by solvothermal synthesis / Z. Lei, J. Li, Y. Ke et al. // *J. Mater. Chem.*. — 2001. — Vol. 11. — Pp. 1778–1780.

35. Superconducting anti-dot arrays from self-assembly template methods / A. A. Zhukov, E. T. Filby, M. A. Ghanem et al. // *Physica C: Superconductivity*. — 2004. — Vol. 404, no. 1-4. — Pp. 455 – 459.
36. Superconductivity in nanostructured lead / A. Lungu, M. Bleiweiss, J. Amirzadeh et al. // *Physica C: Superconductivity*. — 2001. — Vol. 349, no. 1-2. — Pp. 1 – 7.
37. Superconductivity in pb inverse opal / A. E. Aliev, S. B. Lee, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman // *Physica C: Superconductivity*. — 2007. — Vol. 453, no. 1-2. — Pp. 15 – 23.
38. Materials: A class of porous metallic nanostructures / O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler // *Nature*. — 1999. — Oct. — Vol. 401, no. 6753. — Pp. 548–548.
39. A chemical synthesis of periodic macroporous nio and metallic ni / H. Yan, C. F. Blanford, B. T. Holland et al. // *Advanced Materials*. — 1999. — Vol. 11, no. 12. — Pp. 1003–1006.
40. Electrodeposited nickel and gold nanoscale metal meshes with potentially interesting photonic properties / L. Xu, W. L. Zhou, C. Frommen et al. // *Chem. Commun.*. — 2000. — Pp. 997–998.
41. Electrochemical assembly of ordered macropores in gold / J. E. G. J. Wienhoven, S. J. M. Zevenhuizen, M. A. Hendriks et al. // *Advanced Materials*. — 2000. — Vol. 12, no. 12. — Pp. 888–890.
42. Bartlett, P. N. Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates /

- P. N. Bartlett, P. R. Birkin, M. A. Ghanem // *Chem. Commun.* — 2000. — Pp. 1671–1672.
43. Synthesis and magnetic behavior of periodic nickel sphere arrays / L. Xu, L. Tung, L. Spinu et al. // *Advanced Materials*. — 2003. — Vol. 15, no. 18. — Pp. 1562–1564.
44. Magneto-photonic crystal optical sensors with sensitive covers / N. Disanayake, M. Levy, A. Chakravarty et al. // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 99, no. 9. — P. 091112.
45. All-metallic three-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap / J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady et al. // *Nature*. — 2002. — May. — Vol. 417, no. 6884. — Pp. 52–55.
46. *Lin, S. Y.* Three-dimensional photonic-crystal emitter for thermal photovoltaic power generation / S. Y. Lin, J. Moreno, J. G. Fleming // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 83, no. 2. — Pp. 380–382.
47. *Look, D.* Recent advances in zno materials and devices / D. Look // *Materials Science and Engineering: B*. — 2001. — Vol. 80, no. 1-3. — Pp. 383 – 387.
48. Inverse opal structure of sno₂ and sno₂: Zn for gas sensing / C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri et al. // Sensors, 2005 IEEE. — 2005.
49. *Stober, W.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range / W. Stober, A. Fink, E. Bohn // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1968. — Vol. 26, no. 1. — Pp. 62 – 69.

50. Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene latticee / J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill // *Colloid & Polymer Science*. — 1974. — Vol. 252. — Pp. 464–471. — 10.1007/BF01554752.
51. *Li, H.-L.* Solvent effects in colloidal crystal deposition / H.-L. Li, F. Marlow // *Chemistry of Materials*. — 2006. — Vol. 18.
52. *Stein, A.* Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond / A. Stein, R. C. Schrodens // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. — 2001. — Vol. 5, no. 6. — Pp. 553 – 564.
53. Porous silica via colloidal crystallization / O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff // *Nature*. — 1997. — Oct. — Vol. 389, no. 6650. — Pp. 447–448.
54. Synthesis of highly ordered macroporous minerals: Extension of the synthetic method to other metal oxides and organic-inorganic composites / C. Blanford, T. Do, B. Holland, A. Stein // *MRS Online Proceedings Library*. — 1998. — Vol. 549. — Pp. null–null.
55. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites / B. T. Holland, C. F. Blanford, T. Do, A. Stein // *Chemistry of Materials*. — 1999. — Vol. 11, no. 3. — Pp. 795–805.
56. *Richel, A.* Observation of bragg reflection in photonic crystals synthesized from air spheres in a titania matrix / A. Richel, N. P. Johnson,

- D. W. McComb // *Applied Physics Letters*. — 2000. — Vol. 76, no. 14. — Pp. 1816–1818.
57. Gates, B. Fabrication and characterization of porous membranes with highly ordered three-dimensional periodic structures / B. Gates, Y. Yin, Y. Xia // *Chemistry of Materials*. — 1999. — Vol. 11, no. 10. — Pp. 2827–2836.
58. Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals / J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Jul. — Vol. 83. — Pp. 300–303.
59. Deutsch, M. Conjugated-polymer photonic crystals / M. Deutsch, Y. A. Vlasov, D. J. Norris // *Advanced Materials*. — 2000. — Vol. 12, no. 16. — Pp. 1176–1180.
60. Synthesis and photonic bandgap characterization of polymer inverse opals / H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez et al. // *Advanced Materials*. — 2001. — Vol. 13, no. 6. — Pp. 393–396.
61. Turner, M. E. Thin films of macroporous metal oxides / M. E. Turner, T. J. Trentler, V. L. Colvin // *Advanced Materials*. — 2001. — Vol. 13, no. 3. — Pp. 180–183.
62. Assembly of gold nanostructured films templated by colloidal crystals and use in surface-enhanced raman spectroscopy / P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2000. — Vol. 122, no. 39. — Pp. 9554–9555.

63. Structured metallic films for optical and spectroscopic applications via colloidal crystal templating / P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur et al. // *Advanced Materials*. — 2001. — Vol. 13, no. 6. — Pp. 396–400.
64. Creating highly ordered metal, alloy, and semiconductor macrostructures by electrodeposition, ion spraying, and laser spraying / Q. Luo, Z. Liu, L. Li et al. // *Advanced Materials*. — 2001. — Vol. 13, no. 4. — Pp. 286–289.
65. *Braun, P. V.* Electrochemical fabrication of 3d microperiodic porous materials / P. V. Braun, P. Wiltzius // *Advanced Materials*. — 2001. — Vol. 13, no. 7. — Pp. 482–485.
66. Macroporous zno films electrochemically prepared by templating of opal films / T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida // *Chemistry Letters*. — 2001. — Vol. 30, no. 1. — Pp. 38–39.
67. *Sun, Z.* Fabricating colloidal crystals and construction of ordered nanostructures / Z. Sun, B. Yang // *Nanoscale Research Letters*. — 2006. — Vol. 1. — Pp. 46–56.
68. Optical study of photonic crystal films made of polystyrene microspheres / A. S. Sinitskii, P. E. Khokhlov, V. V. Abramova et al. // *Mendeleev Communications*. — 2007. — Vol. 17, no. 1. — Pp. 4 – 6.
69. Exchange bias in macroporous co/coo / I. N. Krivorotov, H. Yan, E. D. Dahlberg, A. Stein // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2001. — Vol. 226-230, Part 2. — Pp. 1800 – 1802.
70. Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using col-

- loidal templates / P. N. Bartlett, M. A. Ghanem, I. S. El Hallag et al. // *J. Mater. Chem.* — 2003. — Vol. 13. — Pp. 2596–2602.
71. Magnetic antidot arrays from self-assembly template methods / A. A. Zhukov, A. V. Goncharov, P. A. J. de Groot et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2003. — Vol. 93, no. 10. — Pp. 7322–7324.
72. Eagleton, T. S. Electrochemical synthesis of 3d ordered ferromagnetic nickel replicas using self-assembled colloidal crystal templates / T. S. Eagleton, P. C. Searson // *Chemistry of Materials*. — 2004. — Vol. 16, no. 24. — Pp. 5027–5032.
73. Fabrication and magnetic properties of ordered macroporous nickel structures / Y. Hao, F. Q. Zhu, C. L. Chien, P. C. Searson // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2007. — Vol. 154, no. 2. — Pp. D65–D69.
74. Replicating the structure of a crosslinked polyferrocenylsilane inverse opal in the form of a magnetic ceramic / J. Galloro, M. Ginzburg, H. Miguez et al. // *Advanced Functional Materials*. — 2002. — Vol. 12, no. 5. — Pp. 382–388.
75. Fabrication of three-dimensional magnetophotonic crystals: Opal thin films filled with bi:yig / R. Fujikawa, A. V. Baryshev, H. Uchida et al. // *Journal of Magnetics*. — 2006. — Vol. 11(3). — Pp. 147–150.
76. Physical studies of porphyrin-infiltrated opal crystals / J. Sabataityte, I. Simkiene, G.-J. Babonas et al. // *Materials Science and Engineering: C*. — 2007. — Vol. 27, no. 5-8. — Pp. 985 – 989.

77. Three-dimensional magnetophotonic crystals based on artificial opals / A. V. Baryshev, T. Kodama, K. Nishimura et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Vol. 95, no. 11. — Pp. 7336–7338.
78. Large magnetoresistance in three dimensionally ordered macroporous perovskite manganites prepared by a colloidal templating method / Y. N. Kim, S. J. Kim, E. K. Lee et al. // *J. Mater. Chem.* — 2004. — Vol. 14. — Pp. 1774–1777.
79. *Toulouse, G.* Theory of frustration effect in spin glasses, i / G. Toulouse // *Commun. Phys. (G.B.)*. — 1977. — Vol. 2. — Pp. 115–119.
80. *Vannimenus, J.* Theory of the frustration effect. ii. ising spins on a square lattice / J. Vannimenus, G. Toulouse // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1977. — Vol. 10, no. 18. — P. L537.
81. *Toulouse, G.* The frustration model / G. Toulouse // Modern Trends in the Theory of Condensed Matter / Ed. by A. Pekalski, J. Przystawa. — Springer Berlin / Heidelberg, 1980. — Vol. 115 of *Lecture Notes in Physics*. — Pp. 195–203.
82. *Ramirez, A. P.* Strongly geometrically frustrated magnets / A. P. Ramirez // *Annual Review of Materials Science*. — 1994. — Vol. 24, no. 1. — Pp. 453–480.
83. *Ford, P. J.* Spin glasses / P. J. Ford // *Contemporary Physics*. — 1982. — Vol. 23, no. 2. — Pp. 141–168.
84. *Binder, K.* Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and

- open questions / K. Binder, A. P. Young // *Rev. Mod. Phys.* — 1986. — Oct. — Vol. 58. — Pp. 801–976.
85. *Wannier, G. H.* Antiferromagnetism. the triangular ising net / G. H. Wannier // *Phys. Rev.* — 1950. — Jul. — Vol. 79. — Pp. 357–364.
86. Discrete-symmetry breaking and novel critical phenomena in an antiferromagnetic planar (xy) model in two dimensions / D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, J. W. Negele, D. P. Landau // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Feb. — Vol. 52. — Pp. 433–436.
87. *Pauling, L.* The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement / L. Pauling // *Journal of the American Chemical Society.* — 1935. — Vol. 57, no. 12. — Pp. 2680–2684.
88. *Moessner, R.* Geometrical frustration / R. Moessner, A. P. Ramirez // *Physics Today.* — 2006. — Vol. 59, no. 2. — Pp. 24–29.
89. *Bramwell, S. T.* Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials / S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras // *Science.* — 2001. — Vol. 294, no. 5546. — Pp. 1495–1501.
90. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $\text{ho}_2\text{ti}_2\text{o}_7$ / M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Sep. — Vol. 79. — Pp. 2554–2557.
91. Zero-point entropy in «spin ice» / A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava et al. // *Nature.* — 1999. — May. — Vol. 399, no. 6734. — Pp. 333–335.
92. *Castelnovo, C.* Magnetic monopoles in spin ice / C. Castelnovo, R. Moess-

- ner, S. L. Sondhi // *Nature*. — 2008. — Jan. — Vol. 451, no. 7174. — Pp. 42–45.
93. *Moessner, R.* Theory of the [111] magnetization plateau in spin ice / R. Moessner, S. L. Sondhi // *Phys. Rev. B*. — 2003. — Aug. — Vol. 68. — P. 064411.
94. Kagome ice state in the dipolar spin ice $\text{dy}_2\text{ti}_2\text{o}_7$ / Y. Tabata, H. Kadokawa, K. Matsuhira et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Dec. — Vol. 97. — P. 257205.
95. *Ruff, J. P. C.* Finite-temperature transitions in dipolar spin ice in a large magnetic field / J. P. C. Ruff, R. G. Melko, M. J. P. Gingras // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Aug. — Vol. 95. — P. 097202.
96. *Higashinaka, R.* Field-induced transition on a triangular plane in the spin-ice compound $\text{dy}_2\text{t}_2\text{o}_7$ / R. Higashinaka, Y. Maeno // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Nov. — Vol. 95. — P. 237208.
97. Three-dimensional kasteleyn transition: Spin ice in a [100] field / L. D. C. Jaubert, J. T. Chalker, P. C. W. Holdsworth, R. Moessner // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Feb. — Vol. 100. — P. 067207.
98. Metallic spin-liquid behavior of the geometrically frustrated kondo lattice $\text{pr}_2\text{ir}_2\text{o}_7$ / S. Nakatsuji, Y. Machida, Y. Maeno et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Mar. — Vol. 96. — P. 087204.
99. Unconventional anomalous hall effect enhanced by a noncoplanar spin texture in the frustrated kondo lattice $\text{pr}_2\text{ir}_2\text{o}_7$ / Y. Machida, S. Nakatsuji, Y. Maeno et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Jan. — Vol. 98. — P. 057203.

100. *Ikeda, A.* Ordering of the pyrochlore ising model with the long-range rkky interaction / A. Ikeda, H. Kawamura // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2008. — Vol. 77, no. 7. — P. 073707.
101. *Gingras, M. J. P.* Observing monopoles in a magnetic analog of ice / M. J. P. Gingras // *Science*. — 2009. — Vol. 326, no. 5951. — Pp. 375–376.
102. Correlations and disorder in arrays of magnetically coupled superconducting rings / D. Davidovic, S. Kumar, D. H. Reich et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Jan. — Vol. 76. — Pp. 815–818.
103. Ordering and manipulation of the magnetic moments in large-scale superconducting π – *looparrays* /H. Hilgenkamp, Ariando, H. – J. H. Smildeet al. // *Nature*. — 2003. — Mar. — Vol.422, no.6927. — Pp. 50 — 53.
104. Geometric frustration in buckled colloidal monolayers / Y. Han, Y. Shokef, A. M. Alsayed et al. // *Nature*. — 2008. — Dec. — Vol. 456, no. 7224. — Pp. 898–903.
105. Artificial «spin ice» in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands / R. F. Wang, C. Nisoli, R. S. Freitas et al. // *Nature*. — 2006. — Jan. — Vol. 439, no. 7074. — Pp. 303–306.
106. Comparing frustrated and unfrustrated clusters of single-domain ferromagnetic islands / J. Li, S. Zhang, J. Bartell et al. // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Oct. — Vol. 82. — P. 134407.
107. X-ray diffraction of photonic colloidal single crystals / W. Vos, M. Megens,

- C. M. van Kats, P. Bosecke // *Langmuir*. — 1997. — Vol. 13. — Pp. 6004–6008.
108. *Versmold, H.* Concentrated colloidal dispersions: On the relation of rheology with small angle x-ray and neutron scattering / H. Versmold, S. Musa, A. Bierbaum // *The Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 116, no. 6. — Pp. 2658–2662.
109. *Wijnhoven, J. E. G. J.* Fabrication and characterization of large macroporous photonic crystals in titania / J. E. G. J. Wijnhoven, L. Bechger, W. L. Vos // *Chemistry of Materials*. — 2001. — Vol. 13, no. 12. — Pp. 4486–4499.
110. A compound refractive lens for focusing high-energy x-rays / A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler // *Nature*. — 1996. — Nov. — Vol. 384, no. 6604. — Pp. 49–51.
111. X-ray high-resolution diffraction using refractive lenses / M. Drakopoulos, A. Snigirev, I. Snigireva, J. Schilling // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 86, no. 1. — P. 014102.
112. Microradian x-ray diffraction in colloidal photonic crystals / A. V. Petukhov, J. H. J. Thijssen, D. C. ’t Hart et al. // *Journal of Applied Crystallography*. — 2006. — Apr. — Vol. 39, no. 2. — Pp. 137–144.
113. Characterization of photonic colloidal single crystals by microradian x-ray diffraction / J. Thijssen, A. Petukhov, D. t. Hart et al. // *Advanced Materials*. — 2006. — Vol. 18, no. 13. — Pp. 1662–1666.

114. Domain mapping of inverse photonic crystals by laser diffraction / A. Sinitskii, V. Abramova, T. Laptinskaya, Y. D. Tretyakov // *Physics Letters A.* — 2007. — Vol. 366, no. 4-5. — Pp. 516 – 522.
115. Ultrasmall-angle x-ray scattering analysis of photonic crystal structure / V. Abramova, A. Sinitskii, N. Grigor'eva et al. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* — 2009. — Vol. 109. — Pp. 29–34. — 10.1134/S1063776109070048.
116. Double stacking faults in convectively assembled crystals of colloidal spheres / J. Hilhorst, V. V. Abramova, A. Sinitskii et al. // *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids.* — 2009. — Vol. 25, no. 17. — Pp. 10408–10412.
117. Kittel, C. On the theory of ferromagnetic resonance absorption / C. Kittel // *Phys. Rev.* — 1948. — Jan. — Vol. 73. — Pp. 155–161.
118. Transition from coherent rotation to curling mode reversal process in ferromagnetic nanowires / S. Goolaup, N. Singh, A. Adeyeye et al. // *Eur. Phys. J. B.* — 2005. — Vol. 44, no. 2. — Pp. 259–264.
119. Experimental evidence for an angular dependent transition of magnetization reversal modes in magnetic nanotubes / O. Albrecht, R. Zierold, S. Allende et al. // *Journal of Applied Physics.* — 2011. — Vol. 109, no. 9. — P. 093910.
120. Magnetic properties of arrays of nanowires: Anisotropy, interactions, and reversal modes / R. Lavin, J. C. Denardin, A. P. Espejo et al. // *Journal of Applied Physics.* — 2010. — Vol. 107, no. 9. — P. 09B504.

121. *Sun, L.* Magnetic anisotropy in prismatic nickel nanowires / L. Sun, P. C. Searson, C. L. Chien // *Applied Physics Letters*. — 2001. — Vol. 79, no. 26. — Pp. 4429–4431.
122. *Stoner, E. C.* A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys / E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. — 1948. — Vol. 240, no. 826. — Pp. 599–642.
123. *Frei, E. H.* Critical size and nucleation field of ideal ferromagnetic particles / E. H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves // *Phys. Rev.* — 1957. — May. — Vol. 106. — Pp. 446–455.
124. *Абов, Ю. Г.* Поляризованные медленные нейтроны / Ю. Г. Абов, А. Д. Гулько, П. А. Крупчицкий. — 1966.
125. *Bacon, G. E.* Neutron diffraction / G. E. Bacon. — Oxford, 1955.
126. *Озеров, Р. П.* Структурная нейтронография / Р. П. Озеров // УФН. — 1951. — Vol. 45. — P. 481.
127. *Озеров, Р. П.* Нейтронографическое Изучение Магнитной Структуры Антиферромагнетиков / Р. П. Озеров // УФН. — 1952. — Т. 47. — С. 445.
128. *Shull C.G., W. E. O.* Solid State Physics / W. E. O. Shull, C.G.; Ed. by F. Seitz, D. Turnbull. — Academic Press, Inc., 1956.
129. *Fink, H.-P.* Structure analysis by small-angle x-ray and neutron scattering. / H.-P. Fink // *Acta Polymerica*. — 1989. — Vol. 40, no. 3. — Pp. 224–224.