

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Дубицкий Илья Семенович

**Поведение локальной намагниченности в ферромагнитных
инвертированных опалах в магнитном поле: микромагнитное
моделирование и эксперимент**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2018 г.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете

Научный руководитель: **Сыромятников Арсений Владиславович**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры Ядерно-физических методов исследования Санкт-Петербургского государственного университета

Официальные
оппоненты: **Дмитриенко Владимир Евгеньевич**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Отдела теоретических исследований Института кристаллографии им. А. В. Шубникова “Федерального научно-исследовательского центра” «Кристаллография и фотоника» РАН

Сутурин Сергей Михайлович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник отделения физики твердого тела, лаборатории спектроскопии твердого тела Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ведущая организация **Объединённый институт ядерных исследований, г. Дубна**

Защита состоится «__» _____ 2018 г. в ____:00 на заседании диссертационного совета Д 212.232.33 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на базе Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., д. 1, малый конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9. Диссертация и автореферат диссертации размещены на сайте <https://disser.spbu.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., д. 1, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.232.33 А.М. Поляничко.

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г

Ученый секретарь Совета Д 212.232.33,

кандидат физ.-мат. наук, доцент .

А.М. Поляничко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Быстрое развитие технологий синтеза упорядоченных магнитных наноструктур и методов их исследования привело к существенному росту интереса к таким объектам. В частности, в последние годы появилась возможность создания наносистем с наперед заданными геометрическими свойствами. Такие системы могут быть использованы в медицине [1], устройствах записи и передачи информации [2], а также для изучения фундаментальных физических моделей. Так, например, искусственные спиновые льды изначально создавались в попытке копирования свойств атомных спиновых льдов со структурой пирохлора [3]. Впоследствии богатый арсенал методов изготовления и аттестации наноструктур позволил получить системы, демонстрирующие неожиданные физические свойства и не имеющие природных аналогов.

Однако подавляющее большинство изучаемых в настоящий момент магнитных наноструктур представляет собой двумерные системы. В самое последнее время были успешно синтезированы наночастицы сложной формы и трехмерные упорядоченные массивы наноэлементов [4]. Не вызывает сомнений, что дальнейшее развитие исследований в области наномagnetизма будет связано именно с трехмерными системами. Однако методики изучения магнитных свойств таких систем в настоящий момент разработаны слабо. Не существует какой-либо одной экспериментальной техники, позволяющей однозначно определить распределение намагниченности в трехмерных массивах наночастиц. Теоретическое изучение магнитных конфигураций, реализующихся в трехмерных магнитных наноструктурах, также только начинает развиваться. Для корректной идентификации магнитного состояния необходимо применять несколько взаимодополняющих экспериментальных техник, например, поверхностно-чувствительные методы, интегральные магнитометрические методики и малоугловое рассеяние нейтронов. Каждый из этих методов позволяет получить некоторую косвенную информацию о магнитном упорядочении. В этой связи становится очевидна необходимость построения микромагнитной модели исследуемой структуры. Параметры данной модели могут быть скорректированы в соответствии с результатами экспериментов. В свою очередь, микромагнитные расчеты позволяют провести интерпретацию всех экспериментов в рамках единой модели распределения намагниченности. Данная работа посвящена реализации такой программы в одной из первых известных трехмерных магнитных наноструктур – инвертированном опале, выполненном из ферромагнитного материала (никеля или кобальта).

Инвертированные опалы получают заполнением пустот между микросферами, образующими ГЦК решетку, ферромагнитным металлом с последующим удалением самих сфер. Магнитное упорядочение в подобных системах представляет значительный интерес. Так, на основании результатов экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов была сформулирована гипотеза о принадлежности инвертированных опалов к классу искусственных трехмерных спиновых льдов [5]. В настоящий момент неизвестны трехмерные магнитные

наноструктуры, являющиеся искусственными спиновыми льдами. В связи с этим доказательство принадлежности инвертированных опалов к данному семейству соединений и выявление их магнитных свойств с помощью микромагнитного моделирования представляет собой актуальную задачу.

Целью работы является исследование магнитной структуры инвертированных опалов, выполненных из никеля и кобальта, с помощью совместного применения микромагнитного моделирования и экспериментальных методов.

Объектами исследования были выбраны инвертированные опалы, выполненные из никеля и кобальта и характеризующиеся гранецентрированной кубической структурой с постоянной решетки порядка 700 нм.

В соответствии с целью исследования были сформулированы следующие **задачи**:

1. Определить пространственное строение элементарной ячейки инвертированных опалов и его зависимость от степени деформации сфер, из которых был изготовлен исходный опал.
2. Вычислить распределение локальной намагниченности в элементарной ячейке инвертированных опалов в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля.
3. На основе полученных результатов определить пределы применимости правила спинового льда в инвертированных опалах, выполненных из никеля или кобальта, в зависимости от степени деформации сфер, образующих первичный коллоидный кристалл.
4. Показать возможность изучения структуры инвертированных опалов с помощью малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользящей геометрии. Провести аттестацию качества поверхности инвертированных опалов этим методом для дальнейшего изучения магнитных свойств данных систем с помощью поверхностно-чувствительных методов.
5. При помощи микромагнитного моделирования распределения намагниченности описать экспериментальные данные, полученные методами SQUID-магнитометрии, малоугловой дифракции нейтронов и магнитно-силовой микроскопии.

Научная новизна

1. Впервые проведено микромагнитное моделирование распределения намагниченности в элементарной ячейке ферромагнитного инвертированного опала. Показано, что переемычки, связывающие тетраэдрические и октаэдрические участки инвертированного опала, появляются в результате деформации микросфер,

образующих исходный опал. Впервые с помощью численного моделирования установлено выполнение правила спинового льда в инвертированном опале.

2. Впервые проведена теоретическая интерпретация данных малоуглового рассеяния нейтронов на инвертированных опалах с помощью вычисления магнитного фактора элементарной ячейки.
3. Вычислена перпендикулярная внешнему магнитному полю компонента намагниченности, возникающая при приложении поля вдоль направления $[1\bar{2}1]$ ГЦК структуры инвертированного опала.
4. Впервые осуществлено исследование поверхности инвертированных опалов методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользящей геометрии. Определена зависимость качества поверхности от толщины образцов.
5. Впервые проведено исследование распределения намагниченности на поверхности инвертированных опалов на основе никеля с помощью магнитно-силовой микроскопии. Наблюдаемый фазовый контраст сопоставлен с результатами микромагнитных вычислений.

Научная и практическая значимость

С помощью методов микромагнитного моделирования достоверно показано, что инвертированные опалы, выполненные из никеля и кобальта, относятся к классу трехмерных искусственных спиновых льдов. В настоящий момент неизвестны другие трехмерные наноструктуры, проявляющие аналогичные свойства. Изучение магнитных свойств инвертированных опалов вносит существенный вклад в физику фрустрированных систем. Разработанные методы анализа и интерпретации данных малоуглового рассеяния нейтронов и магнитно-силовой микроскопии с помощью микромагнитного моделирования применимы и для исследования других трехмерных ферромагнитных наносистем.

Результаты изучения магнитных свойств инвертированных опалов могут быть востребованы при разработке фильтров спиновых волн.

Положения, выносимые на защиту:

1. Перемычки, связывающие тетраэдрические и октаэдрические участки инвертированного опала, образуются вследствие деформации микросфер, составляющих исходный коллоидный кристалл. Размеры и форма перемычек определяются величиной данной деформации. Перемычки однородно намагничены в широком диапазоне значений внешнего магнитного поля, однако в случае слабой

(2%) или сильной (10%) деформации в них могут возникать неоднородные магнитные состояния.

2. С помощью микромагнитного моделирования установлено, что в случае приложения магнитного поля вдоль направления $[111]$ ГЦК структуры инвертированных опалов, выполненных из никеля и кобальта, правило спинового льда выполняется в полях, не превосходящих величины поля, соответствующего точке пересечений ветвей петли гистерезиса. Магнитная энергия тетраэдрических элементов инвертированного опала в малых полях оказывается минимальной при реализации конфигурации намагниченности, описываемой правилом спинового льда. Установлено, что правило льда выполняется в наибольшем интервале значений внешнего магнитного поля при деформации микросфер исходного коллоидного кристалла равной 2% и 4% для инвертированных опалов, выполненных из никеля и кобальта соответственно.
3. Посредством микромагнитного моделирования показано, что при приложении магнитного поля вдоль направления $[\bar{1}21]$ ГЦК структуры инвертированного опала в системе возникает компонента намагниченности перпендикулярная полю. Величина этой компоненты не превышает 0.3 намагниченности насыщения. Максимальное значение перпендикулярной компоненты достигается при деформации микросфер исходного опала, составляющей 4%.
4. Вычисление магнитного форм-фактора инвертированных опалов на основе кобальта позволило объяснить наблюдаемые в экспериментах по малоугловой дифракции нейтронов зависимости интенсивности рассеяния от величины внешнего магнитного поля. Установлено соответствие между характерными точками кривых зависимости брэгговских максимумов от внешнего поля и магнитным состоянием инвертированного опала.
5. С помощью техники малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользящей геометрии установлено, что поверхность инвертированных опалов толщиной вплоть до четырех монослоев представляет собой гексагональную монокристаллическую решетку и показано, что качество поверхности инвертированных опалов быстро деградирует с ростом толщины. Средний размер области когерентного рассеяния поверхности инвертированных опалов составляет 6 мкм. Результаты исследования магнитных свойств поверхности инвертированных опалов с помощью магнитно-силовой микроскопии, были интерпретированы в рамках микромагнитной модели. Показано, что наблюдаемый фазовый контраст описывается с помощью модели спинового льда.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов определяется согласием численных расчетов и экспериментальных данных,

использованием современного оборудования при проведении экспериментов, применением широко-известных в научном сообществе программ для выполнения расчетов, воспроизводимостью и внутренней согласованностью результатов.

Основные результаты были представлены на следующих российских и международных конференциях: Workshop "GISAXS2013" (Гамбург, Германия, 2013), The 13th Surface X-ray and Neutron Scattering conference (Гамбург, Германия, 2014), РНСИ-КС-2014 (Санкт-Петербург, 2014), 10th International Symposium on Hysteresis Modeling and Micromagnetics (Яссы, Румыния, 2015), Workshop MANA 2016 (Вена, Австрия, 2016), 11th International Symposium on Hysteresis Modeling and Micromagnetics (Барселона, Испания, 2017), Moscow International Symposium on Magnetism (Москва, 2017); 48-й, 49-й, 50-й, 51-й и 52-й школах ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2014-2018); Рабочих совещаниях по малоугловому рассеянию и рефлектометрии нейтронов МУРомец 2015-2017 (Санкт-Петербург, 2015-2017).

Личный вклад. Лично автором проведены все микромагнитные расчеты распределения намагниченности в инвертированных опалах, выполнены эксперименты по магнитно-силовой микроскопии. Проведена обработка данных и моделирование экспериментов по малоугловому рассеянию синхротронного излучения в скользящей геометрии. Автор принимал участие в экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов и синхротронного излучения. Участвовал в обсуждении результатов на всех этапах работы. Внес существенный вклад в написание текста статей.

Публикации. По результатам работы было опубликовано 5 статей в журналах, индексирующихся в международных базах Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 153 страницы с 56 рисунками. Список литературы содержит 293 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обсуждается актуальность работы, формулируется цель исследований и основные задачи. Обосновывается новизна полученных результатов. Приводятся положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы. Описывается структура диссертации.

В первой главе приведен краткий обзор последних достижений в области исследования статических магнитных конфигураций, реализующихся в наночастицах различной формы и размера, и представлены основные результаты, полученные при изучении свойств искусственных спиновых льдов. Приведены примеры известных в настоящий момент трехмерных магнитных наноструктур. Показана необходимость совместного применения различных экспериментальных техник и моделирования для восстановления распределения

намагниченности в подобных структурах. Описана история исследований инвертированных опалов (ИО), выполненных из различных материалов.

Вторая глава содержит описание экспериментальных установок и методов, использованных в работе. Изложена процедура синтеза ИО, введено понятие монослоя ИО. Обсуждаются методы SQUID магнитометрии, малоуглового рассеяние нейтронов (SANS) и синхротронного излучения в обычной (SAXS) и скользящей (GISAXS) геометриях. Описан процесс получения изображений фазового контраста при помощи магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Представлено основное уравнение микромагнетизма - уравнение Ландау-Лифшица-Гильберта (ЛЛГ). Указаны пределы его применимости. Уравнение ЛЛГ решалось методом конечных элементов в элементарной ячейке ИО. Линейный размер элементарной ячейки был выбран исходя из данных SAXS и составил примерно 700 нм. В соответствии с результатами широкоугольной дифракции синхротронного излучения при решении уравнения ЛЛГ были использованы магнитные параметры ГЦК никеля и ГПУ кобальта.

В третьей главе представлены результаты вычислений распределения намагниченности в ИО, выполненных из кобальта и никеля. Вследствие деформации (спекания) микросфер исходного коллоидного кристалла октаэдрические и тетраэдрические участки ГЦК структуры после инвертирования (осаждения материала-заполнителя в пустоты между микросферами) оказываются соединенными сравнительно тонкими удлинёнными контактами-перемычками (рис. 1). В дальнейшем для краткости будем называть данные участки соответственно квазикубами и квазитетраэдрами. Перемычки ориентированы вдоль направлений типа $\langle 111 \rangle$ ГЦК структуры. Каждый квазитетраэдр имеет четыре контакта, посредством которых он связан с соседними квазикубами (рис. 1(в)). Квазитетраэдры геометрически схожи с тетраэдрами, образующими магнитную структуру атомных спиновых льдов [6]. Форма элементарной ячейки ИО и геометрические параметры перемычек сильно зависят от величины деформации (спекания) микросфер исходного коллоидного кристалла. Степень спекания можно определить как величину $k - 1$, выраженную в процентах, причем $k := r' / r$, где r' - радиус микросферы и r - половина расстояния между центрами ближайших микросфер, из которых был образован исходный коллоидный кристалл. На рис. 1(а, г) показаны элементарные ячейки ИО в случае степени спекания, составляющей 2% и 10% соответственно. Можно видеть, что перемычки удлиняются и становятся более тонкими с ростом степени спекания. Длина перемычек приблизительно равна диаметру окружности, представляющей собой пересечение двух соседних сфер исходного коллоидного кристалла. При отсутствии деформации микросфер перемычки не образуются. В случае 2% степени спекания длина контактов составляет 85 нм (при $r = 250$ нм). При возрастании степени спекания до 10% длина перемычек увеличивается до 190 нм. Степень спекания может быть задана в процессе синтеза образцов. Величина спекания образцов ИО, исследованных экспериментально, составляет 2%.

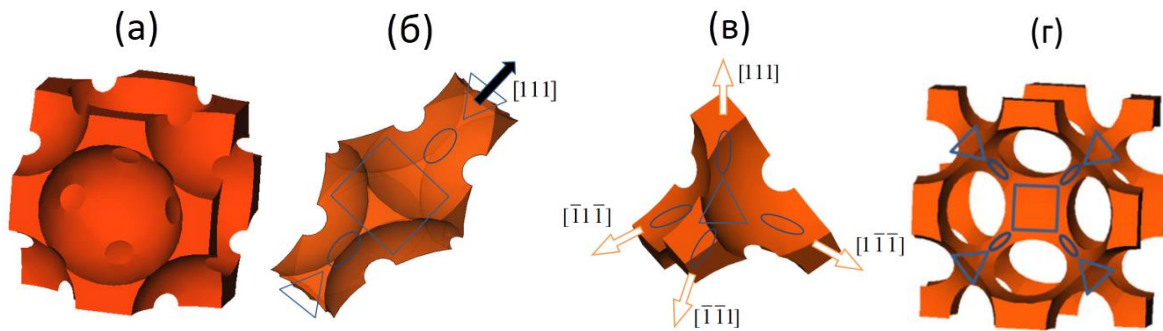


Рис. 1. Элементарная (а) и примитивная ячейки ИО (б), квазитетраэдр (в) (степень спекания составляет 2%). Элементарная ячейка в случае степени спекания равной 10% (г). Квадратом и треугольниками отмечены соответственно квазикуб и квазитетраэдры, эллипс обозначает перемычку между ними.

Задача проверки гипотезы о принадлежности ИО к классу искусственных трехмерных спиновых льдов состоит из двух основных этапов. Во-первых, необходимо определить являются ли перемычки однородно-намагниченными (изинговскими). Во-вторых, требуется установить пределы справедливости правила спинового льда в квазитетраэдрах. В случае выполнения правила спинового льда магнитные моменты в двух перемычках каждого квазитетраэдра направлены внутрь него, а в двух других наружу (состояние 2-in-2-out). Аналогичное правило описывает магнитную структуру атомных спиновых льдов. Выгодность конфигурации 2-in-2-out для минимизации зеемановской энергии квазитетраэдров зависит от направления внешнего магнитного поля. Например, при приложении поля вдоль кристаллографического направления $[100]$ конфигурация 2-in-2-out минимизирует зеемановскую энергию в каждом квазитетраэдре (в предположении изинговского характера магнитных моментов в перемычках). Напротив, данная конфигурация невыгодна для зеемановской энергии при подаче внешнего поля вдоль оси $[111]$. В этом случае минимум зеемановской энергии доставляют конфигурации 3-in-1-out (магнитные моменты в трех перемычках направлены внутрь квазитетраэдра, а в четвертой перемычке наружу) или 3-out-1-in. В результате, в больших полях, приложенных вдоль направления $[111]$, правило спинового льда должно нарушаться. Однако оно может восстановиться при уменьшении величины поля. Таким образом, данное направление приложения поля наилучшим образом подходит для оценки пределов применимости правила спинового льда в ИО.

На рис.2(а) представлено распределение намагниченности в элементарной ячейке ИО на основе никеля в состоянии остаточной намагниченности (оси координат здесь соответствуют трансляциям ГЦК структуры). Можно видеть, что в квазикубе присутствует вихрь. Вихрь наблюдается во всем диапазоне полей между точками схождения ветвей кривой гистерезиса. Распределения намагниченности в квазикубе крайне неоднородно и его вклад в общую намагниченность элементарной ячейки мал.

В то же время результаты микромагнитных расчетов свидетельствуют об однородности распределения намагниченности в перемычках в широком диапазоне значений внешнего поля. Зависимости намагниченности (проекции средней намагниченности на соответствующие оси $\langle 111 \rangle$, рис. 1(в)) перемычек от величины внешнего поля для типичного квазитетраэдра элементарной ячейки показаны на рис.2(б). В больших полях (состояния (а) и (d) на рис. 2(б)) правило льда нарушается. Однако оно реализуется во всех квазитетраэдрах при уменьшении величины поля (состояния (b) и (c) на рис. 2(б)). Установлено, что при переходе в данные

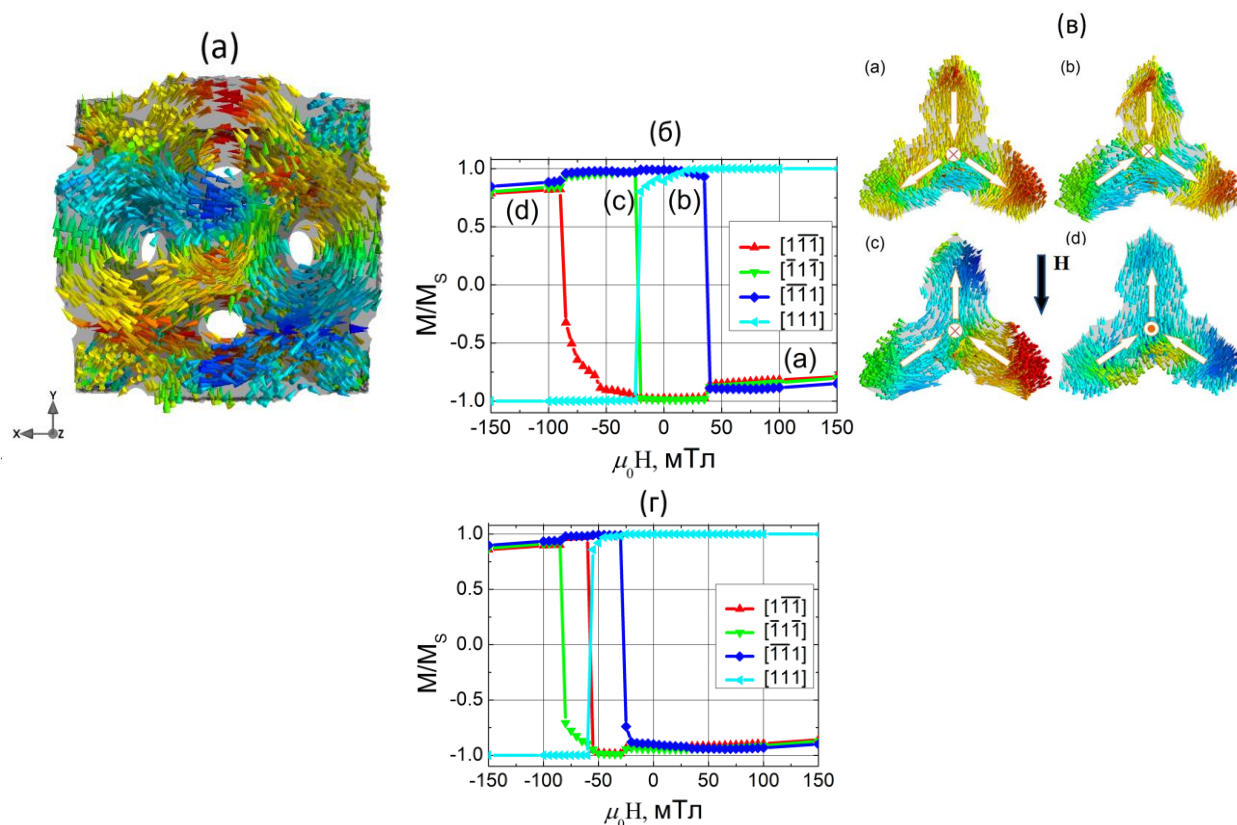


Рис. 2. Распределение намагниченности в элементарной ячейке ИО на основе никеля в состоянии остаточной намагниченности (а). Проекции намагниченности перемычек типичного квазитетраэдра на соответствующие направления типа $\langle 111 \rangle$ для ИО на основе никеля, имеющих степень спекания 2% (б) и 6% (г). Буквами (а), (b), (c), (d) обозначены конфигурации, соответствующие изображениям (а)-(d) на рис. (в). Поле убывает.

состояния общая магнитная энергия квазитетраэдров резко уменьшается. Возрастание величины спекания и соответственно анизотропии формы перемычек приводит к сужению диапазона полей, в котором квазитетраэдры находятся в 2-in-2-out состояниях, вследствие увеличения энергетического барьера, который необходимо преодолеть для перемагничивания перемычки (рис. 2(г)). Анизотропия формы перемычек, выполненных из кобальта, меньше, чем у контактов на основе никеля. Правило льда перестает выполняться для степеней спекания, больших 8% и 6% для ИО на основе кобальта и никеля соответственно. В случае ИО, выполненных из кобальта и имеющих степень спекания, равную 2%, возможно перемагничивание перемычек с образованием магнитного вихря. Однако вихрь существует в узком диапазоне полей (менее 20

мТл). Увеличение величины спекания до 4% позволяет устранить возникновение вихрей в перемычках. Оптимальная с точки зрения выполнения правила спинового льда степень спекания составляет 2% и 4% для ИО, выполненных из никеля и кобальта соответственно.

Установлено, что в случае приложения внешнего магнитного поля вдоль направления $[\bar{1}21]$ ГЦК структуры магнитные моменты в перемычках перпендикулярных полю (направление $[111]$) располагаются одинаковым образом вследствие выполнения правила спинового льда в системе. Была рассчитана величина, появляющейся в системе компоненты намагниченности (рис.3(a)). Максимальное значение данной компоненты достигается в случае величины спекания равной 4%. Увеличение степени спекания приводит к подавлению перпендикулярной компоненты намагниченности вследствие нарушения правила спинового льда в квазитетраэдрах.

В четвертой главе проведено сопоставление результатов микромагнитных расчетов и экспериментальных данных, полученных при помощи SQUID магнитометрии и SANS. Были использованы модели, позволяющие учесть размагничивающее поле, связанное с формой образцов. Образцы представляли собой тонкие пленки. Расчеты были проведены для двух важнейших направлений приложения поля – $[111]$ и $[\bar{1}21]$. В качестве примера на рис.3(б) представлены вычисленные и измеренные кривые гистерезиса для ИО на основе кобальта. Было получено количественно согласие между экспериментальными и расчетными данными.

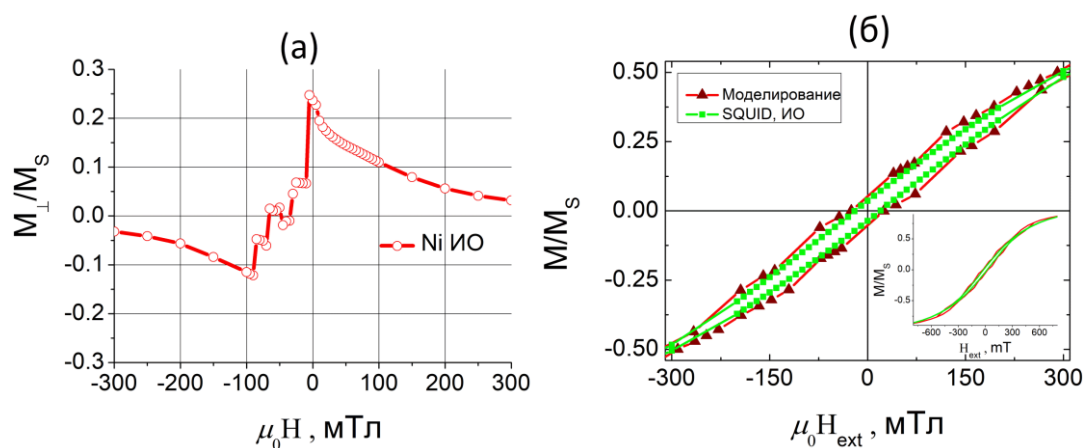


Рис. 3. Зависимость компоненты намагниченности перпендикулярной внешнему полю от величины магнитного поля, приложенного вдоль $[\bar{1}21]$ для ИО на основе никеля (а) (поле убывает). Экспериментальные и расчетные петли гистерезиса для ИО на основе кобальта (б) (поле приложено вдоль $[111]$).

Для моделирования SANS был вычислен Фурье-образ распределения намагниченности $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ в элементарной ячейке: $\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{q}) = \int_{\text{unit cell}} \mathbf{M}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ (рис.4(б)). Сопоставление рассчитанных и измеренных зависимостей интенсивности брэгговских магнитных рефлексов от величины поля позволило определить состояние образцов в характерных полях. Так, например, точка С на рис.4(в, г) соответствует максимальному значению перпендикулярной полю компоненты намагниченности. При переходе из состояния С в D данная компонента претерпевает существенное уменьшение. В состоянии А система полностью размагничена. Расчеты и эксперименты были проведены для трех направлений приложения внешнего поля: $[100]$, $[\bar{1}21]$ и $[111]$.

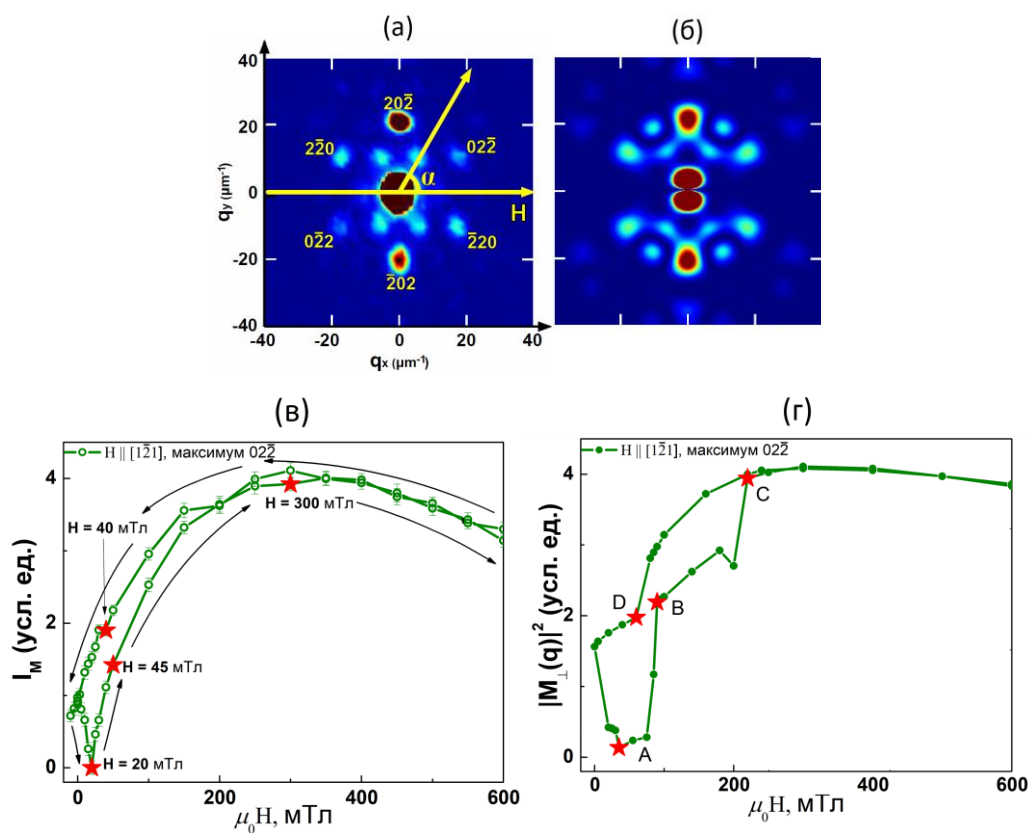


Рис. 4. Экспериментальные (а) и рассчитанные (б) карты интенсивности SANS (поле приложено вдоль $[\bar{1}21]$) в состоянии насыщения для ИО на основе кобальта. Стрелкой показано направление поля. Измеренные (в) и вычисленные (г) зависимости интенсивности дифракционных максимумов \mathbf{q}_{022} от величины поля.

В пятой главе представлены результаты исследований структурных и магнитных свойств ИО при помощи поверхностно-чувствительных методов. Аттестация поверхности была выполнена посредством атомно-силовой микроскопии (АСМ) и GISAXS. Карта интенсивности GISAXS рассеяния состояла из параллельных полос, ориентированных вдоль компоненты q_z вектора рассеяния \mathbf{q} (рис. 5(а)). Для объяснения природы промежуточных слабых максимумов было проведено моделирование GISAXS экспериментов. Установлено, что данные максимумы

связаны с форм-фактором полостей, находящихся на поверхности ИО (рис.5(в)). Рассчитанные и экспериментальные кривые зависимости интенсивности рассеяния от величины q_y приведены на рис.5(б). В случае ИО на основе кобальта промежуточные максимумы практически исчезают вследствие более высокой степени шероховатости поверхности. Небольшой сдвиг между кривыми, полученными для ИО на основе никеля и кобальта, связан с различными периодами данных структур. Выделение вкладов форм-фактора и структурного фактора в картину рассеяния позволило провести анализ структуры поверхности ИО. Было установлено, что поверхность ИО представляет собой монодоменную гексагональную решетку полостей, образованных микросферами исходного коллоидного кристалла. Размер области когерентного рассеяния, определенный при помощи аппроксимации интенсивности в поперечном сечении дифракционной полосы распределением Лоренца, составил 6 ± 1 мкм. GISAXS сигнал не наблюдался от образцов, толщины которых превосходили 4 монослоя микросфер исходного опала, что указывает на деградацию качества поверхности с ростом толщины. Результаты GISAXS и АСМ экспериментов находились в количественном согласии. При помощи комплементарного применения методов SAXS и GISAXS установлена слабая (менее 5%) деформация поверхности относительно объема. Использование техники GISAXS позволило определить наиболее подходящие для дальнейших исследований методом МСМ образцы – ИО на основе никеля толщиной до 4 монослоев.

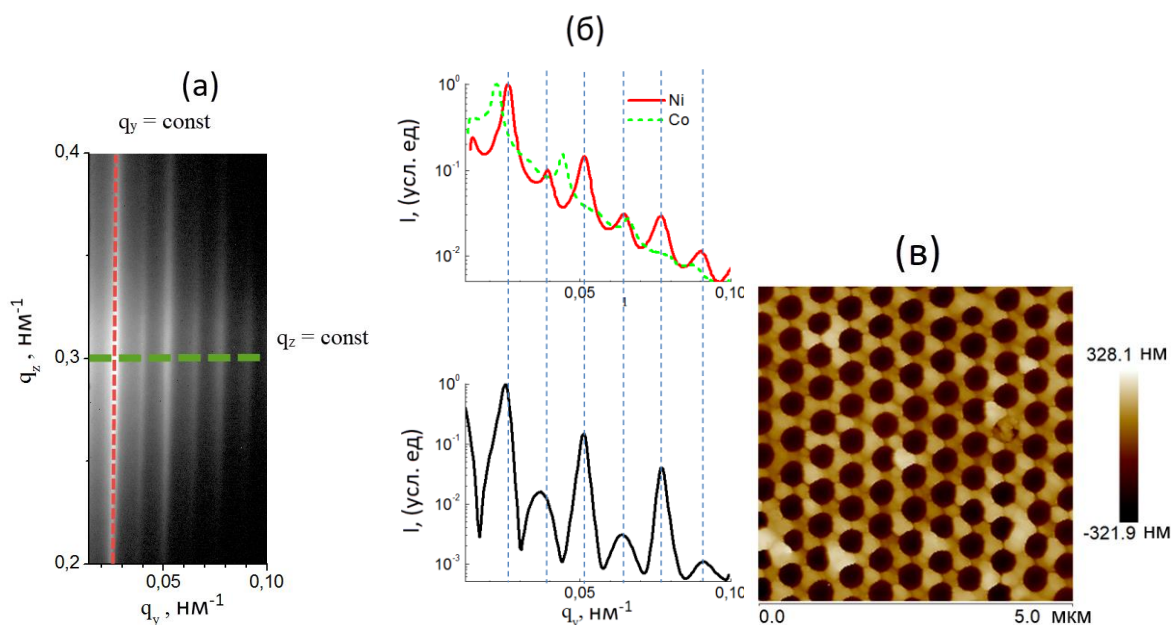


Рис. 5. Картина GISAXS рассеяния на ИО, выполненном из никеля толщиной 0.5 монослоя (а). Экспериментальная (верхний график) и вычисленная (нижний график) зависимость интенсивности рассеяния от компоненты вектора рассеяния q_y (б), АСМ изображение поверхности ИО на основе никеля толщиной 3.5 монослоя (в).

С помощью МСМ были получены изображения фазового контраста для образцов ИО на основе никеля толщиной 3.5 монослоя при различной величине и направлении внешнего магнитного поля. Для интерпретации результатов измерений было проведено микромагнитное моделирование распределения намагниченности в части поверхности ИО, состоящей из квазикуба и трех ближайших к нему квазитетраэдров (рис. 6(а)). На рис.6(б) приведены результаты экспериментов и вычислений в случае приложения поля вдоль направления $[1\bar{2}1]$. На вставке на рис.6(б) показано рассчитанное распределение магнитных моментов в перемичках ИО. Во всех случаях в расчетах было выполнено правило спинового льда. Согласие результатов расчетов и данных моделирования позволяет считать, что и в реальной системе магнитные моменты в перемичках упорядочиваются аналогичным образом.

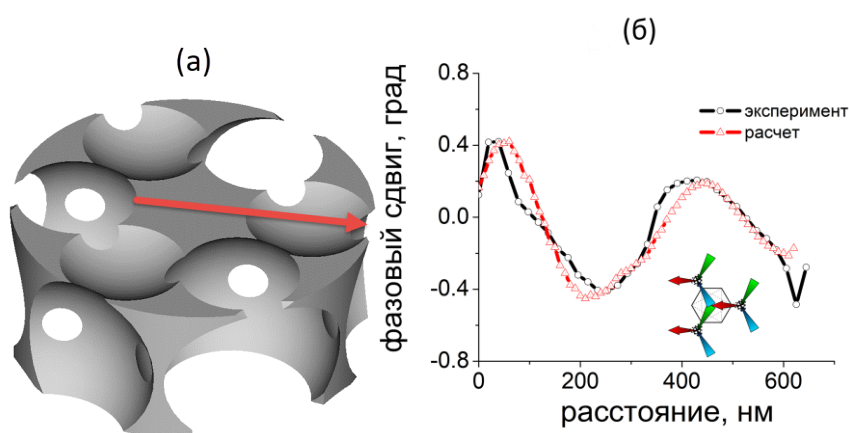


Рис. 6. Модель области поверхности ИО на основе никеля толщиной 3.5 монослоя (а). Измеренные и вычисленные профили фазового контраста вдоль направления $[1\bar{2}1]$ (показано стрелкой на рис.(а)) (б). Величина поля составляет 70 мТл. На вставке на рис.(б) приведено расположение магнитных моментов в перемичках ИО, соответствующее наблюдаемому контрасту.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы:

1. Вследствие деформации (спекания) микросфер исходного коллоидного кристалла в структуре ИО образуются перемички, связывающие между собой октаэдрические (квазикубы) и тетраэдрические (квазитетраэдры) участки ГЦК структуры. Перемички расположены вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ ГЦК структуры. Магнитное поведение ИО существенно определяется магнитным состоянием перемичек. Намагниченность перемичек является однородной в широком диапазоне значений внешнего магнитного поля. В больших полях, приложенных вдоль направления $[111]$ ГЦК структуры ИО, в квазитетраэдрах реализуются конфигурации, нарушающие правило спинового льда. При уменьшении величины поля все квазитетраэдры переходят в состояние 2-in-2-out, описываемое правилом спинового льда. Обменная энергия и энергия размагничивающего поля квазитетраэдров уменьшается при выполнении в них правила спинового льда. С увеличением степени спекания диапазон значений

внешнего магнитного поля, в котором квазитетраэдры находятся в состояниях 2-in-2-out сокращается. Оптимальная с точки зрения выполнения правила спинового льда степень спекания составляет 2% и 4% для ИО, выполненных из никеля и кобальта соответственно.

С помощью микромагнитного моделирования показано, что во внешнем магнитном поле, приложенном вдоль направления $[1\bar{2}1]$ ГЦК структуры ИО, в системе возникает компонента намагниченности перпендикулярная полю. Ее появление является следствием выполнения правила спинового льда. Значение перпендикулярной компоненты не превышает 0.3 величины намагниченности насыщения. Максимальное значение данной компоненты наблюдалось в случае степени спекания, составляющей 4%.

2. Учет размагничивающего поля, связанного с формой образцов, позволил получить количественное согласие между результатами расчетов и данными SQUID магнитометрии. Результаты экспериментов по малоугловому рассеяния нейтронов на ИО, выполненных из кобальта, были объяснены при помощи вычисления Фурье-образа распределения намагниченности в элементарной ячейке ИО. Сравнение экспериментальных данных и расчетов позволило определить магнитное состояние образцов ИО в характерных полях. Все полученные результаты находятся в согласии с моделью спинового льда.
3. С помощью совместного применения методов ACM, GISAXS и SAXS было установлено, что поверхность образцов ИО толщиной до 4 монослоев представляет собой монодоменную гексагональную решетку. Период гексагональной структуры составляет 490 ± 10 нм и 570 ± 10 нм для ИО на основе никеля и кобальта соответственно. С ростом толщины образцов качество их поверхности быстро ухудшается. Размер области когерентного рассеяния для всех образцов составляет 6 ± 1 мкм. Поверхность тонких пленок ИО слабо деформирована относительно объема (менее 5%). В случае применения поверхностно-чувствительных методов для выявления магнитных свойств ИО наиболее достоверные результаты могут быть получены при исследовании ИО на основе никеля толщиной менее 4 монослоев. Измеренный в экспериментах по МСМ фазовый контраст был интерпретирован при помощи микромагнитных вычислений. Полученное количественное согласие между измеренными и вычисленными профилями фазового контраста указывает на реализацию правила спинового льда в образцах ИО.

Список основных публикаций

1. А. А. Мистонов, И. С. Шишкин, И. С. Дубицкий, Н. А. Григорьева, Х. Еккерлебе, С. В. Григорьев, «Правило льда» для ферромагнитной сети наноузлов на

- гранецентрированной кубической решетке. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 147(5), 976-983, (2015)
2. I. S. Shishkin, A. A. Mistonov, I. S. Dubitskiy, N. A. Grigoryeva, D. Menzel, S. V. Grigoriev, Nonlinear geometric scaling of coercivity in a three-dimensional nanoscale analog of spin ice. *Physical Review B*, 94, 064424, (2016)
 3. I. S. Dubitskiy, A. V. Syromyatnikov, N. A. Grigoryeva, A. A. Mistonov, N. A. Sapoletova, S.V.Grigoriev, Spin-ice behavior of three-dimensional inverse opal-like magnetic structures: Micromagnetic simulations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 441, 609-619, (2017)
 4. И. С. Дубицкий, Н. А. Григорьева, А. А. Мистонов, Г. А. Вальковский, Н. А. Саполетова, С. В. Григорьев, Исследование квазидвумерных и квазитрехмерных упорядоченных пористых структур методами малоугловой дифракции в скользящей геометрии. *Физика твердого тела*, 59(12), 2435-2446, (2017)
 5. I. S. Dubitskiy, A. A. Mistonov, N. A. Grigoryeva, S. V. Grigoriev, Dependence of the inverse opal magnetic form-factor on the degree of sintering: Micromagnetic study, *Physica B: Condensed Matter*, doi 10.1016/j.physb.2017.10.093, (2017)

Список литературы

1. B. Shapiro, S. Kulkarni, A. Nacev, S. Muro, P. Y. Stepanov, I. N. Weinberg, Open challenges in magnetic drug targeting. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 7(3), 446-457, (2015)
2. A. V. Chumak, V. I. Vasyuchka, A. A. Serga, B. Hillebrands, Magnon spintronics. *Nature Physics*, 11(6), 453, (2015)
3. C. Nisoli, R. Moessner, P. Schiffer, Colloquium: Artificial spin ice: Designing and imaging magnetic frustration. *Reviews of Modern Physics*, 85(4), 1473, (2013)
4. A. Fernandez-Pacheco, R. Streubel, O. Fruchart, R. Hertel, P. Fischer, R. P. Cowburn, Three-dimensional nanomagnetism. *Nature Communications*, 8, 15756, (2017)
5. A. A. Mistonov, N. A. Grigoryeva, A. V. Chumakova, H. Eckerlebe, N. A. Sapoletova, K. S. Napolskii, A. A. Eliseev, D. Menzel, S. V. Grigoriev, Three-dimensional artificial spin ice in nanostructured Co on an inverse opal-like lattice. *Physical Review B*, 87(22), 220408, (2013)
6. S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras, Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. *Science*, 294, 5546, (2001)