

Инвертированные магнитные фотонные кристаллы: исследование методом рассеяния поляризованных нейтронов

С. В. Григорьев¹⁾, К. С. Напольский⁺, Н. А. Григорьева*, А. А. Елисеев⁺, А. В. Лукашин⁺, Ю. Д. Третьяков⁺,
Х. Эккерлебе[∇]

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

⁺Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет, 199164 Санкт-Петербург, Россия

[∇] GKSS Research Centre, D-21502 Geesthacht, Germany

Поступила в редакцию 22 октября 2007 г.

После переработки 6 ноября 2007 г.

Настоящая работа посвящена изучению структуры и магнитных свойств никелевых инвертированных фотонных кристаллов методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. В зависимости интенсивности малоуглового рассеяния наблюдаются дифракционные максимумы вплоть до 4 порядка отражений, соответствующие рассеянию на высокоупорядоченной структуре исследуемых образцов. Проанализировано 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.

PACS: 61.12.Ex, 61.43.Nv

Введение. Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы, структура которых характеризуется строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Вследствие брэгговской дифракции электромагнитных волн на границах раздела сред с разной диэлектрической проницаемостью в энергетическом спектре таких материалов возникает фотонная запрещенная зона (ФЗЗ) [1, 2]. Будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, ФК не пропускают свет с длиной волны, попадающей в ФЗЗ. По этой причине фотонные кристаллы часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников, а значит, могут являться основой создания оптических фильтров, сверхбыстрых переключателей, усилителей, высокоэффективных излучателей и других оптоэлектронных устройств нового поколения [3, 4].

Существование фотонных запрещенных зон было показано Яблоновичем в работе [1], где для получения трехмерно-периодической решетки в диэлектрике высверливали цилиндрические отверстия таким образом, чтобы их сеть в объеме материала форми-

ровала гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку пустот. В настоящее время широко распространены литографические методы получения ФК [5], а также их самосборка из монодисперсных коллоидных частиц [6–9].

Формирование трехмерных коллоидных кристаллов является уникальным методом, сочетающим в себе низкую себестоимость и возможность контролируемым образом варьировать периодичность ФК, изменяя размер коллоидных частиц. Структуру таких кристаллов можно представить в виде плотнейшей шаровой упаковки (ПШУ). Теоретические расчеты показывают, что наиболее стабильной является 3-слойная ПШУ, представляющая собой ГЦК структуру. Однако в случае большого количества слоев зачастую их чередование происходит в произвольном порядке [10, 11]. Нарушение последовательности чередования (... ABCABC ...) слоев, представляющих собой 2D гексагональную упаковку микросфер, по видимому, происходит из-за полидисперсности коллоидных частиц по размерам. Следует помнить, что разница в энергиях ГЦК (3-слойная ПШУ) и случайной гексагональной плотнейшей упаковки (СГПУ) невелика, в связи с чем даже небольшие отклонения частиц по размерам (обычно 5–10%) от средней вели-

¹⁾e-mail: grigor@pnpi.spb.ru

чины могут приводить к образованию дефектов упаковки и/или нарушению чередования слоев.

В настоящее время существует масса работ по получению синтетических ФК на основе микросфер из полистирола [8], полиметилметакрилата [9] и SiO_2 [6, 7]. Это связано с простотой получения монодисперсных сферических частиц субмикронного размера из вышеперечисленных материалов путем полимеризации или гидролиза соответствующих прекурсоров. Для получения структур с большим контрастом диэлектрических проницаемостей, а также создания ФК с комбинированными оптическими, магнитными, электрохромными, пьезоэлектрическими и другими свойствами достаточно распространен подход, связанный с получением инвертированных фотонных кристаллов (ИФК). ИФК получают заполнением пустот синтетических ФК требуемым веществом с последующим удалением сферических частиц, выступающих в качестве матрицы. При этом периодичность и симметрия структуры кристалла остается прежней, а материал, из которого состоит ИФК, может быть практически любым. Структура ИФК, полностью повторяя форму полостей в ПШУ коллоидных частиц, представляет собой сетку взаимосвязанных островков (узлов) с псевдотетраэдрической и октаэдрической формой.

Следует отметить, что совершенство структуры ФК является ключевым параметром, так как только более совершенные из них могут обладать полной запрещенной зоной и применяться для создания оптических устройств. Для исследования структуры фотонных кристаллов зачастую применяют только сканирующую электронную микроскопию, а получаемая информация характеризует лишь локальный участок образца. В то время как применение дифракционных методов [10–12] позволяет судить о структуре ФК на макро масштабе.

В настоящей работе рассмотрены особенности получения инвертированных фотонных кристаллов методом электрохимической кристаллизации на примере электроосаждения Ni в пустоты ПШУ, состоящей из полистирольных микросфер. Методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов изучена структура и магнитные свойства никелевого ИФК.

1. Эксперимент. 1.1. Синтез образцов. Синтез никелевых ИФК проводили темплатным методом с использованием пленки ФК из полистирольных микросфер в качестве шаблона. Монодисперсные микросферы диаметром 450 нм со стандартным отклонением меньше 5% на основе полистирола получали полимеризацией стирола в присутствии персульфата калия как инициатора [13]. Стирол был многократ-

но промыт в делительной воронке 0.1 М раствором NaOH и затем дистиллированной водой. Реакционную смесь, содержащую стирол, персульфат калия и дистиллированную воду в мольном соотношении $1\text{C}_8\text{H}_8 : 0.003\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 : 58\text{H}_2\text{O}$, термостатировали в течение 24 ч при температуре 70 °С и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Полученную суспензию центрифугировали, а затем осадок белого цвета диспергировали в дистиллированной воде под действием ультразвукового излучения. Пленку ФК на проводящей подложке получали методом вертикального осаждения микросфер из водной суспензии при температуре 60 °С [14]. В качестве подложки использовали пластинку меди, механически отполированную до зеркального блеска. Электрокристаллизацию никеля проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата Solartron 1287. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод, соединенный с ячейкой с помощью капилляра Луггина. Для контролируемого заполнения пустот в пленке синтетического ФК металлом электроосаждение никеля осуществляли в потенциостатическом режиме при потенциале –0.85 В относительно Ag/AgCl электрода сравнения из электролита следующего состава: 0.1М NiCl_2 , 0.6М NiSO_4 , 0.1М H_3BO_3 и 4М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Для получения никелевого ФК с инвертированной структурой полистирольные микросферы растворяли в толуоле в течение 3 ч.

Оптические свойства шаблона изучали методом спектроскопии поглощения в УФ-видимом-ИК диапазонах от 300 до 1500 нм при нормальном угле падения света на образец. Фотонная запрещенная зона, характеризующаяся резким падением пропускания, наблюдается при $\lambda = 1020$ нм с шириной $\Delta\lambda = 100$ нм и глубиной порядка 80%. Измерение спектров пропускания никелевого ИФК не проводилось из-за сильного поглощения, однако данные сканирующей электронной микроскопии показывают полное сохранение структуры ФК при инвертировании.

1.2. Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов. Сечение малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов на периодической магнитной структуре с большим периодом может быть представлено в виде трех слагаемых: $\Sigma_{\text{tot}} = \Sigma_n + \Sigma_m + \Sigma_i$, где Σ_n и Σ_m являются сечениями ядерного и магнитного рассеяния, соответственно, которые не зависят от поляризации нейтронов \mathbf{P} , а Σ_i описывает ядерно-магнитную интерференцию и пропорционально \mathbf{P} . Каждое из слагаемых рассеяния, обусловленное дифракцией на периодической структуре, пропор-

сы были проиндексированы в гексагональной сингонии, с соответствующими волновыми векторами \mathbf{q}_{hk} (рис.1). Формула для расчета межплоскостных расстояний имеет вид

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2}, \quad (5)$$

где h и k – координаты узлов обратной решетки, a – параметр ячейки. Гексагональная упаковка шаров в плоскостях, параллельных подложке, также подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии [17].

На рис.2а показаны зависимости интенсивности нейтронного рассеяния от переданного импульса $I(q)$ при разных направлениях вектора рассеяния $\mathbf{q} \parallel \langle 10 \rangle$ и $\mathbf{q} \parallel \langle 11 \rangle$. Положение наблюдаемых рефлексов в q -пространстве соответствует гексагональному упорядочению с $a = 460 \pm 10$ нм. Следует отметить, что наличие максимумов при $q_{11} = 0.027$ на кривой зависимости для $\mathbf{q} \parallel \langle 10 \rangle$ (а также при $q_{10} = 0.016$ на кривой для $\mathbf{q} \parallel \langle 11 \rangle$) связано с размытием рефлексов, определяемым в данном случае разрешением установки. Также интересно отметить относительную слабость рефлексов $\{10\}$ при $q_{10} = 0.016 \pm 0.001$ нм⁻¹ по отношению к рефлексам $\{11\}$ при $q_{11} = 0.027 \pm 0.001$ нм⁻¹. Такое отношение интенсивностей рефлексов не обуславливается формфактором $F(q)$ (1), который, наоборот, предсказывает пятикратное превышение интенсивности рефлекса I_{10} над интенсивностью I_{11} , а связано со специфическим распределением интенсивности рассеяния в обратном пространстве. Как показано в работах [10, 11], фурье-образ коллоидного ФК может состоять из брэгговских точек и уширенных рефлексов – брэгговских линий. В нашем случае интенсивность отражений $\{10\}$ размыта вдоль линий, параллельных оси с гексагональной структурой, в то время как интенсивности отражений $\{11\}$ сконцентрированы в пятнах. Структурные исследования методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения, которые остались за рамками данной статьи, показали, что подобное распределение интенсивностей в фурье-пространстве указывает на то, что фотонный кристалл упорядочивается в структуру, близкую к ГЦК, и далек от СГПУ.

Для правильного учета магнитного и интерференционного рассеяния необходимо провести анализ интенсивностей в зависимости от α , где α – угол между направлением вектора рассеяния \mathbf{q} и вектором напряженности магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{P}_0$ (см. рис.1). На рис.3а представлена зависимость интенсивности полного $I(q_{11}, \alpha)$ сечения нейтронного рассеяния от угла α для намагниченного образца ($H = 200$ мТл). Вид-

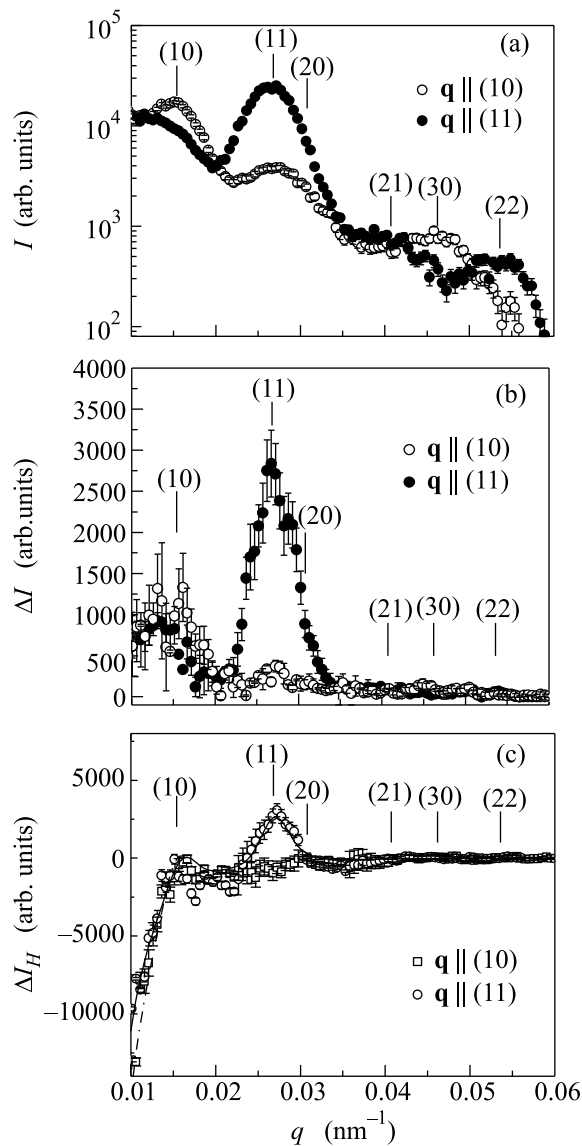


Рис.2. Зависимости интенсивности от переданного импульса (а) полного (ядерного и магнитного) сечения нейтронного рассеяния; (б) интерференционного рассеяния $\Delta I(q)$ и (с) сечения, зависящего от магнитного поля, $I_H(q)$ при $H = 150$ мТл

ны 6 четко выраженных максимумов, расположенных через 60° и соответствующих 6 рефлексам 11. Для анализа интерференционного рассеяния удобно определить “поляризацию” в виде

$$P_s = \frac{\Delta I(q)}{I(q)} = 2\langle \langle \mathbf{P}_0 \rangle \langle \mathbf{m} \rangle_{\perp \mathbf{q}} \rangle \frac{A_m}{A_n} \approx 2P_0 \frac{p_{Ni}}{b_{Ni}} \sin^2 \alpha. \quad (6)$$

Зависимость “поляризации” P_s от α представлена на рис.3б, из которого видно, что P_s хорошо описывается функцией вида $\sin^2 \alpha$ с оценочным значением

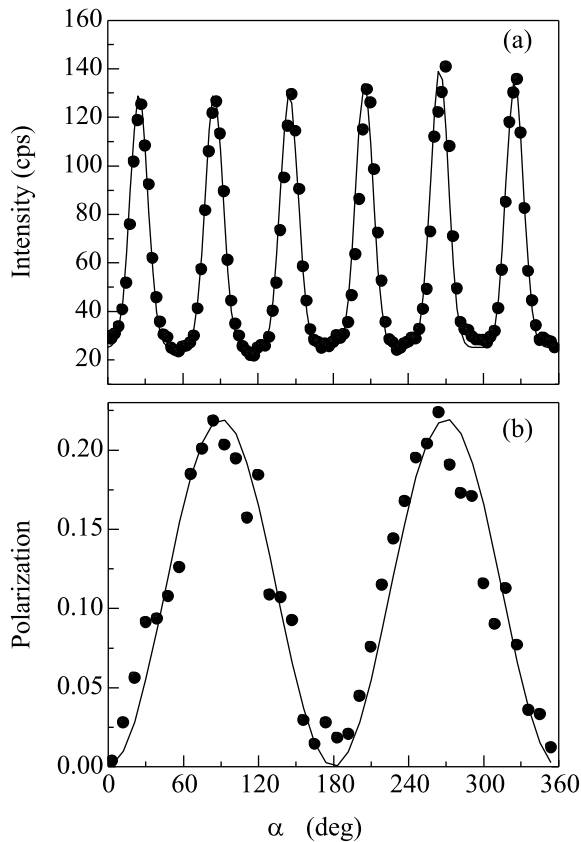


Рис.3. Зависимости: (а) интенсивности рассеяния и (b) “поляризации” от угла α , отсчитанного от вектора напряженности внешнего магнитного поля \mathbf{H} при $|q| = q_{11}$

$p_{Ni}/b_{Ni} \approx 0.12$, что достаточно хорошо согласуется с предсказываемой теорией рассеяния величиной 0.155. Функция вида $\sin^2 \alpha$ свидетельствует о том, что семейство плоскостей 11 одинаково намагничено вдоль направления внешнего магнитного поля.

Импульсная зависимость интерференционного вклада в рассеяние $\Delta I(q)$ при $\mathbf{q} \parallel \langle 10 \rangle$ и $\mathbf{q} \parallel \langle 11 \rangle$ и $H = 150$ мТл показана на рис.2б. Наличие максимумов интерференционного рассеяния при q , точно совпадающих с дифракционными максимумами от ядерной структуры, свидетельствует о том, что магнитная и ядерная структуры совпадают. Полевые зависимости интенсивности интерференционного вклада в рефлексы 11 мало отличаются друг от друга, и на рис.4 показана поляризация P_s от H для $q = q_{\bar{2}1}$ в процессе перемагничивания. Как видно из (6), P_s пропорциональна средней намагниченности $\langle \mathbf{m} \rangle$, спроецированной на направление магнитного поля, поскольку $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{H}$. Из рис.4 видно, что $P_s(\sim \langle m \rangle)$ имеет тенденцию к насыщению в полях $H > 50$ мТл и демонстрирует наличие гистерезиса с коэрцитивной силой $H_c \approx 22$ мТл.

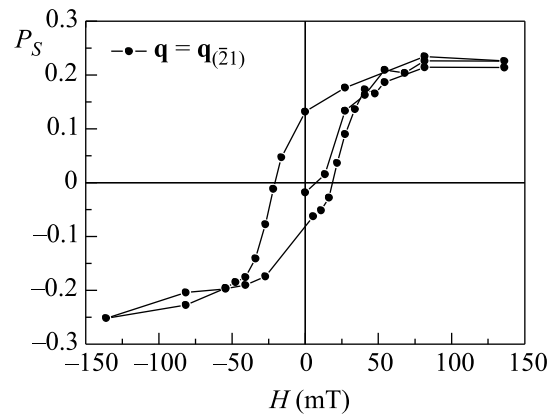


Рис.4. Зависимость поляризации P_s рефлекса типа $(\bar{2}1)$ от напряженности внешнего магнитного поля

Составляющая рассеяния, зависящая от магнитного поля, $I_H(q)$, представлена на рис.2с. Предполагается, что данная зависимость является разностью магнитных сечений образца, находящегося в двух, существенно разных состояниях: близкого к намагниченному (в поле $H = 150$ мТл) и полностью размагниченного при $H = 0$. Главной составляющей магнитного сечения при $H = 150$ мТл является система магнитных рефлексов, описываемых суммой гауссианов с позициями, соответствующими максимумам сечения ядерного рассеяния. Напротив, основной составляющей сечения при $H = 0$ предполагается диффузное рассеяние на доменах, которое описано квадратированным лоренцем $I(q) = A(q^2 + \kappa^2)^{-2}$, при полном отсутствии какого-либо вклада в рефлексы. Аппроксимация экспериментальных данных, согласно этой модели, представлена на рис.2с, а полученные параметры в зависимости от внешнего магнитного поля показаны на рис.5. Следует отметить, что обратный корреляционный радиус κ не зависит от магнитного поля и равен 0.004 нм^{-1} , что соответствует пределу разрешения установки. Амплитуда члена, описывающего рассеяние на доменах, представлена на рис.5а. Она максимальна при $H = 0$ и убывает с ростом напряженности внешнего магнитного поля, исчезая при величине поля $H \approx 80$ мТл.

Следует отметить, что интенсивность магнитных рефлексов (10) и $(\bar{1}0)$ на рис.1 должна быть равна нулю, поскольку для них $\mathbf{m} \parallel \mathbf{q}$ и, следовательно, $\mathbf{m}_{\perp \mathbf{q}} = \mathbf{0}$, что и наблюдалось в эксперименте. В то же время другие магнитные рефлексы первого порядка $((01), (0\bar{1}), (\bar{1}1)$ и $(1\bar{1}))$ эквивалентны по отношению к направлению магнитного поля (рис.1). Для этих рефлексов угол между полем \mathbf{H} и вектором \mathbf{q} составляет $\alpha = 60^\circ$. Зависимость усредненной по этим рефлексам интенсивности рассеяния от магнитного

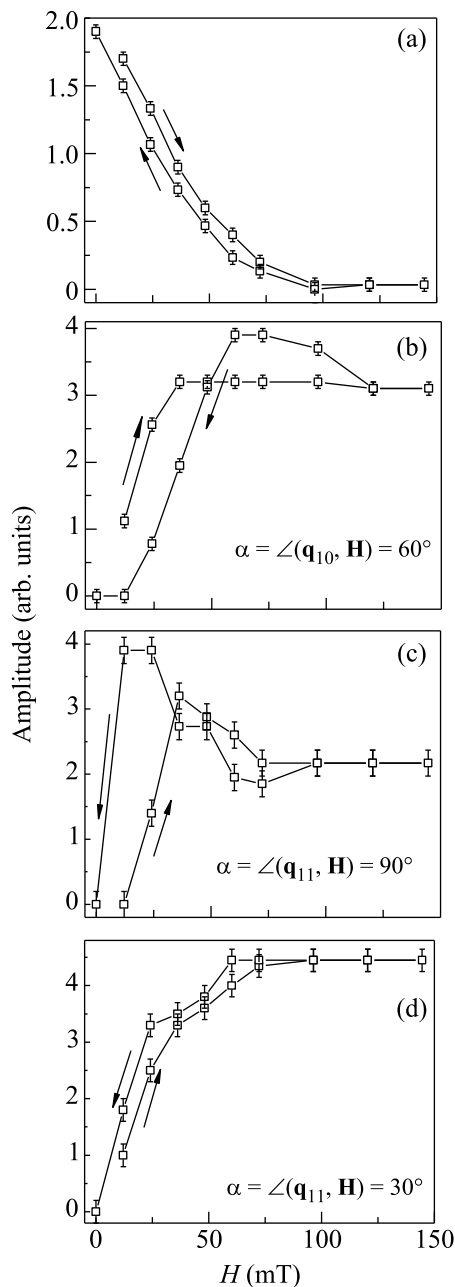


Рис.5. Зависимость от магнитного поля (а) интенсивности малоуглового вклада, (б) интенсивности рефлекса (01) при $\alpha = 60^\circ$, (с) интенсивности рефлекса ($\bar{1}2$) при $\alpha = 90^\circ$, интенсивности рефлекса (11) при $\alpha = 30^\circ$, где α — угол между направлением магнитного поля и вектором переданного импульса соответствующих рефлексов

поля представлена на рис.5б. Магнитные рефлексы второго порядка также разбиваются по отношению к магнитному полю на 2 группы: рефлексы ($\bar{1}2$) и ($\bar{1}\bar{2}$) с углом $\alpha = 90^\circ$; 4 эквивалентных рефлекса ($(\bar{1}\bar{1})$, ($\bar{1}1$), ($2\bar{1}$) и ($2\bar{1}$)) с углом $\alpha = 30^\circ$. Полевые зависимости

усредненной интенсивности данных рефлексов представлены на рис.5с и d, соответственно. Интенсивности всех магнитных рефлексов на (рис.5б–d) равны нулю при $H = 0$ и насыщаются с ростом поля при полях, больших чем 100 мТл, при этом интенсивности насыщения для различных рефлексов сильно различаются. Обратный по полю ход показывает гистерезисное поведение необычной формы, особенно для интенсивности рефлексов (01) и ($0\bar{1}$) (рис.5б) и для рефлексов типа ($\bar{1}2$) (рис.5с). В то же время гистерезис для рефлекса типа ($1\bar{1}$) (рис.5d) похож на гистерезис намагниченности, полученный из полевой зависимости интерференционного рассеяния (рис.4). По нашему мнению, сложное поведение интенсивностей рассеяния для рефлексов различных типов в зависимости от поля связано с необычным распределением плотности магнитной индукции в ИФК, определяемой сложной геометрической формой единичного базового элемента данной структуры. Например, некоторый рост интенсивности магнитных рефлексов с уменьшением поля на рис.5б и рис.5с объясняется когерентным поворотом вектора намагниченности от положения $\mathbf{m} \parallel \mathbf{H}$ при больших H к положению \mathbf{m} вдоль оси легкого намагничивания при малых H , обусловленному геометрическими особенностями структуры. Таким образом, процесс перемагничивания, представленный стандартной кривой на рис.4, сопровождается в области малых полей как процессом доменообразования, о чем свидетельствует резкое увеличение диффузной составляющей в Σ_m , так и когерентным поворотом намагниченности, соответствующем увеличению магнитной составляющей брэггов в малых полях.

Детальный анализ поведения намагниченности лежит за рамками данной статьи, однако следует отметить, что изменение интенсивности магнитных рефлексов легко интерпретируется в терминах вероятности распределения намагниченности в октаэдрических и тетраэдрических частицах, определенная совокупность которых является базовым элементом структуры ИФК. В этом смысле описанный выше метод исследования магнитных ИФК является прямым способом измерения таких вероятностей.

3. Заключение. В работе исследовался магнитный инвертированный фотонный кристалл на основе Ni методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. Проанализировано несколько вкладов в рассеяние: немагнитный (ядерный); магнитный вклад, зависящий от внешнего магнитного поля, и ядерно-магнитная интерференция, показывающая корреляцию магнитной и ядерной структур. Получена картина процесса намагничивания и показано, что

рассеяние поляризованных нейтронов дает информацию, недоступную стандартным методам магнетометрии.

Работа выполнена в рамках ФЦНТП (грант # 02.513.11.3120 и # 02.513.11.3386). Российские авторы благодарны научному центру GKSS (Германия) за гостеприимство.

1. E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
2. S. John, Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).
3. T. F. Krauss and R. M. De La Rue, Prog. Quant. Electron. **23**, 51 (1999).
4. Z. Cheng, W. B. Russel, and P. M. Chaikin, Nature **401**, 893 (1999).
5. Yu. V. Miklyaev, D. C. Meisel, A. Blanco et al., Appl. Phys. Lett. **82**, 1284 (2003).
6. H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 1148 (1997).
7. A. E. Aliev, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, and E. Yablonovitch, Int. J. Nanoscience **5**, 157 (2006).
8. H.-L. Li and F. Marlow, Chem. Mater. **18**, 1803 (2006).
9. G. H. Bogush, M. A. Tracy, and C. F. Zukoski IV, J. Non-Cryst. Solids **104**, 95 (1988).
10. A. V. Petukhov, D. G. A. L. Aarts, I. P. Dolbnya et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 208301 (2002).
11. A. V. Petukhov, I. P. Dolbnya, D. G. A. L. Aarts et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 028304 (2003).
12. A. S. Sinitskii, V. V. Abramova, T. V. Laptinskaya, and Yu. D. Tretyakov, Phys. Lett. A **366**, 516 (2007).
13. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, Coll. Polym. Sci. **252**, 464 (1974).
14. Su-Lan Kuai, Xing-Fang Hu, Alain Hache, and Vo-Van Truong, J. of Crystal Growth **267**, 317 (2004).
15. L. A. Feigin and D. I. Svergun, *Structure analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York, 1987.
16. G. E. Bacon, *Neutron diffraction*, Oxford, Clarendon Press, 1955.
17. K. S. Napolskii, A. Sinitskii, S. V. Grigoriev et al., Physica B **397**, 23 (2007).