

DZELZS (FE) PLĀNU KĀRTIŅU STRUKTŪRU ANALĪZE

Abstract

A structure provides a lot of physical properties of thin films, that's why the analysis of the structure nowadays occupies an important place of material science. The most popular structure analysis method is X-ray diffractometry. The reason of method popularity is the widest range of obtained information about sample structure, phase content analysis and no limitation in sample size, quality and physical properties.

Fe thin film structure analysis results are given in this paper. Samples were obtained by vacuum magnetron sputtering method on glass substrate in the same physical conditions, such a temperature, magnetic field strength and etc. Amount of thin film were aligned perpendicular to magnetic field, but some of specimen were obtained in non-perpendicular magnetic field. Samples were annealed in 500°C 1h.

Structure analysis was performed using X-ray diffraction system RIGAKU Smart Lab.

Software used for Experiment data analysis was *Integral Intensity Calculation* for $\theta/2\theta$ scan. During the research crystalline lattice parameter and grain size were calculated.

Atslēgas vārdi: *Plānās kārtiņas, struktūra, atkvēlināšana, oksīds, rentgenogramma, RIGAKU Smart Lab.*

Ievads

Mūsdienās plānu kārtiņu struktūras analīze kļuva ļoti populāra, attīstoties mikroelektronikai un eksperimentālai tehnikai. Kā zināms, plāno kārtiņu fizikālās īpašības atšķiras no masīvo paraugu īpašībām, jo kļūst ievērojami virsmas efekti. Ļoti svarīgi ir zināt pētāmā materiāla struktūru, jo no tās ir atkarīga virkne parauga fizikālo īpašību (Бранон 2004, 22-27).

Viena no populārākām plānu kārtiņu iegūšanas metodēm ir magnetrona uzputināšanas metode, kuras gadījumā parauga uzputināšana notiek magnētiskajā laukā.

Viens no joprojām atklātiem jautājumiem ir magnētiskā lauka ietekme uz metālisku kārtiņu struktūras veidošanos un tekstūras evolūciju.

Daži autori uzskata, ka primārai struktūras ietekmēšanai ir nepieciešams magnētiskais lauks ≈ 30 T (Krause 2006), tomēr ir publikācijas, kuras parāda, ka magnētiskais lauks spēj rādīt sekundārus efektus kārtiņas struktūras evolūcijā, piemēram, atšķirīgu no 0T lauka gadījumā daļiņu orientāciju sadalījumu (Gaucherand 2004) vai biaksiālās tekstūras evolūciju magnētiskajā laukā (Matsushima 2003).

Ekspimenta metodika

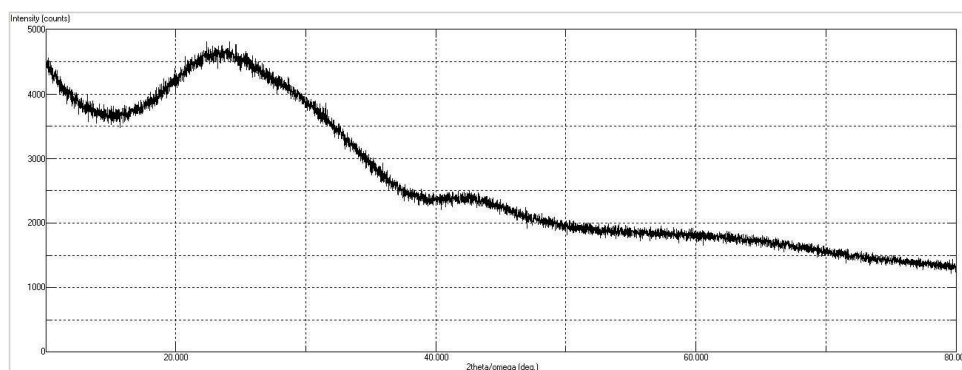
Tika izpētīta virkne Fe paraugu, kuri ir iegūti atšķirīgas formas turētājos : daļa no paraugiem tika novietota perpendikulāri iekārtas magnētiskajam laukam, bet daļa $\approx 30^\circ$ leņķī. Tātad, ja magnētiskais lauks ietekmē kārtiņas tekstūru, paraugu pola figūrām jāatšķiras (Matsushima 2003).

.Visi paraugi tika uzputināti pie vienādiem fizikāliem parametriem. Pirmajā gadījumā paraugu uzputināšanas laiks bija 20 min, bet otrajā- 30 min.

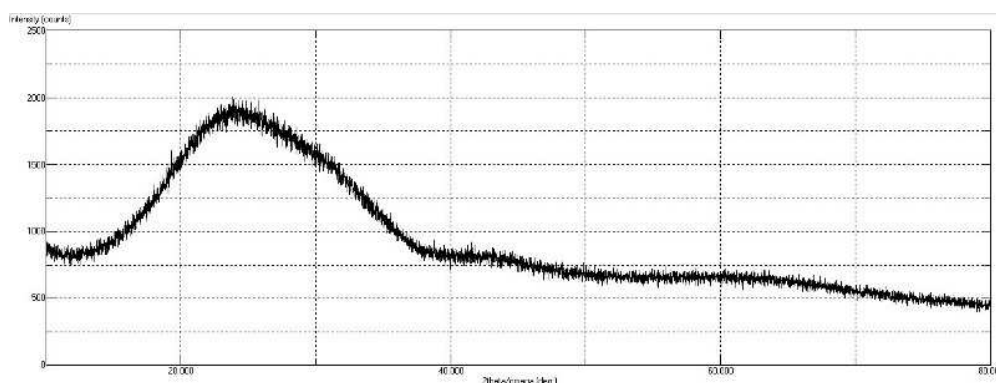
Paraugu struktūras analīze tika veikta, izmantojot difraktometru RIGAKU Smart Lab. Starpplakņu attālums un FWHM tika noteikts, izmantojot programmu *Integral Intensity Calculation*, režģa parametri tika noteikti, izmantojot kvadrātisko formu pierakstus atbilstošām singonijām (Горелик 1970: 74), graudu izmēri ir noteikti, izmantojot Seļakova-Šerera formulu (Scott)

Rezultāti un diskusija

20 min putinātu kārtiņu rentgenogrammas sk. 1. un 2. attēlos



Attēls 1. perpendikulāri novietotas Fe kārtiņas rentgenogramma (uzputināšanas laiks 20 min)



Attēls 2. Leņķī novietotas Fe kārtiņas rentgenogramma (uzputināšanas laiks 20 min)

Kā redzams, abas kārtiņas ir amorfas.

Pēc tam abas kārtiņas tika atkvēlinātas 1h pie 500° C gaisā.

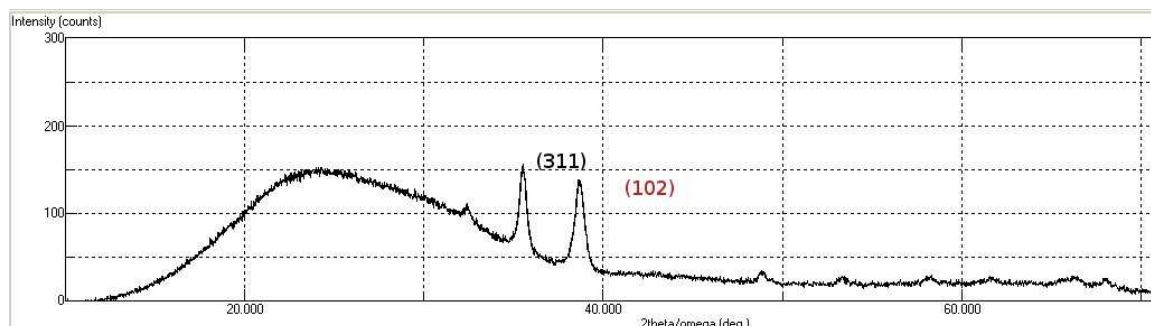
Atkvēlinot dzelzi gaisā, ir iespējami trīs oksīdu veidi (Железо. www.chem100.ru):

1. Fe (II), FeO. Krāsa: melna. Dabā sastopams kā materiāls vustīts, kurš pieder pie kubiskās singonijas ar režģa parametru $a=4,357\text{Å}$. Laboratorijas apstākļos veidojas, atkvēlinot dzelzi mitrā gaisā pie $T>570^{\circ}\text{C}$;
2. Fe (III), Fe₂O₃. Krāsa: brūngani sarkanā, violeti melnā. Dabā sastopams kā minerāls hematīts, kurš pieder pie trigonālās singonijas, režģa parametri $a=5,0317\text{Å}$, $c=13,737\text{Å}$, $a:c=1:2,73$. Laboratorijas apstākļos veidojas mitrā gaisā pie istabas temperatūras rūsas veidā (Fe₂O₃ * nH₂O), vai atkvēlinot dzelzi sausā gaisā pie $T>200^{\circ}$ plānās oksīda kārtiņas veidā, kura pasargā dzelzi no turpmākās korozijas.

3. Jauktais oksīds Fe (II, III), Fe_3O_4 . Krāsa: melna. Dabā sastopams kā minerāls magnetīts, kurš pieder pie kubiskās singonijas ar režģa parametru $a=8,391\text{Å}$.

Laboratorijas apstākļos iegūstams, atkvēlinot dzelzi mitrā gaisā pie $T<570^\circ\text{C}$

Kārtnu rentgenogrammas pēc atkvēlināšanas ir parādītas 3. un 4. attēlos:



Attēls 3. Perpendikulāri novietotas un 1h atkvēlinātas pie 500°C kārtnu rentgenogramma. Uzputināšanas laiks 20 min. Ar melno krāsu ir parādīti Fe_3O_4 pīķi, ar sarkano- Fe_2O_3 pīķi

Tabulā 1 ir apkopoti rentgenogrammas (att.3) analīzes rezultāti

Tabula 1

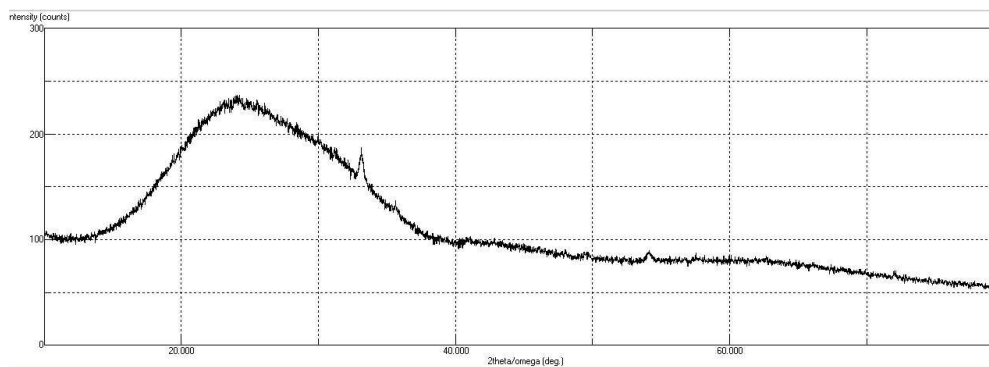
	(311)	(102)
Peak	$35,461^\circ$	$38,595^\circ$
d-value	$2,529\text{Å}$	$2,331\text{Å}$
FWHM	0,904 count	1,646 count.
Režģa parametri	$8,388\text{Å}$	-
Graudu izmērs	119Å	67Å

Redzams, ka amorfā fona intensitāte ir samazinājusies ≈ 10 reizes.

Pirmais pīķis pieder saliktam dzelzs oksīdam Fe_3O_4 , dabā sastopams kā minerāls magnetīts, kurš pieder pie kubiskās singonijas. Režģa parametri atbilst datubāzēs *MINCRYST* un *Webmineral* norādītam vērtībām ar precizitāti $\delta \approx 0,035\%$.

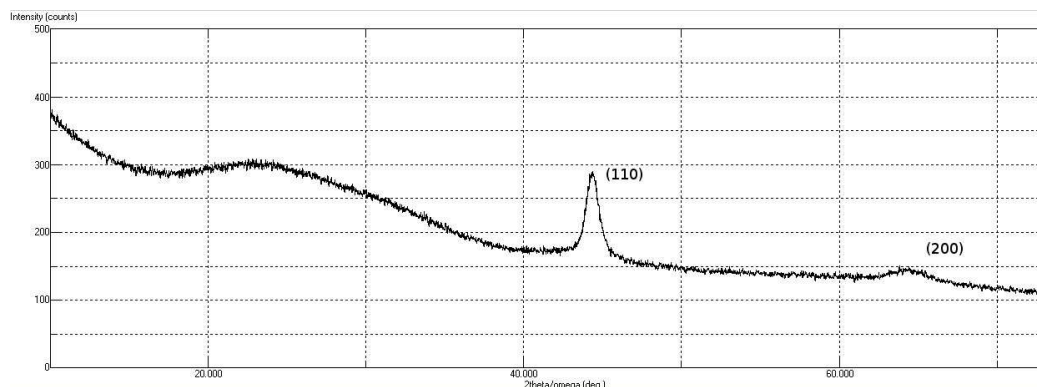
Otrais pīķis pieder Fe_2O_3 , kas dabā ir sastopams kā materiāls hematīts, kurš pieder pie trigonālās singonijas un kura elementārā šūna ir heksagonāla prizma. Tā kā tāda režģa parametru noteikšanai jāzina informācija par vismaz diviem pīķiem (jārisina sistēma no divām kvadrātiskām formām) režģa parametru a noteikt nevar.

Leņķī uzputinātas un atkvēlinātas kārtnu rentgenogramma izskatās sekojoši:



Attēls 4. Leņķī novietotas un 1h atkvēlinātas pie 500° C kārtiņas rentgenogramma. Uzputināšanas laiks 20 min

Fona līmeņa intensitāte ir samazinājusies tikpat, ka att. 3 redzamā gadījumā, tomēr labi identificējamu pīķu nav. Šī atziņa liecina par to, ka dotā kārtiņa pēc atkvēlināšanas ir amorfa. Otrajā gadījumā kārtiņu uzputināšanas laiks bija 30 min. Kārtiņu rentgenogrammas ir parādītas 5. un 6. attēlos



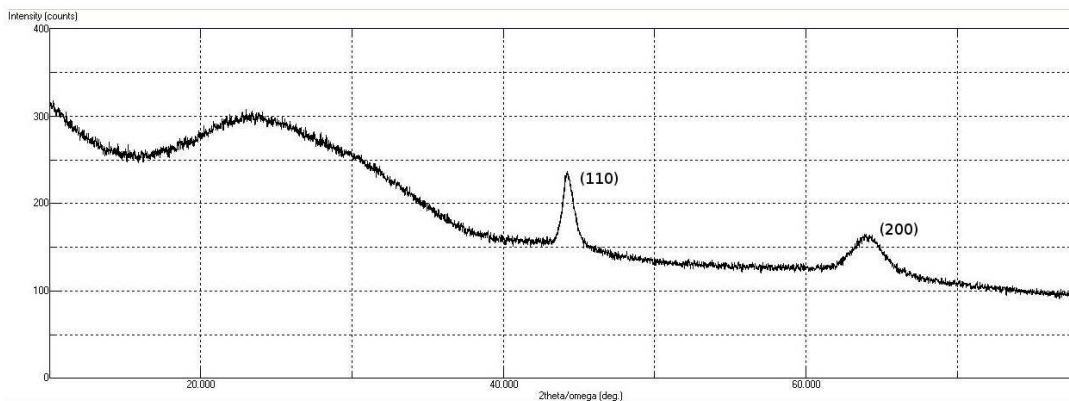
Attēls 5. Perpendikulāri novietotu Fe kārtiņu rentgenogrammas (uzputināšanas laiks 30 min)

Tabulā 2 ir apkopoti rentgenogrammas (att.5) analīzes rezultāti

	(110)	(200)
Peak	44,121°	64,523°
d-value	2,051Å	1,443Å
FWHM	4.233count	6,728count
Režģa parametri	2,9Å	-
Graudu izmēri	30Å	-

Tabula 2

Režģa konstante ir noteikta ar precizitāti $\delta \approx 1\%$.



Attēls 6. Leņķī novietotas Fe kārtiņu rentgenogrammas (uzputināšanas laiks 30 min)

Tabulā 3 ir apkopoti rentgenogrammas (att.6) analīzes rezultāti

Tabula 3

	(110)	(200)
Peak	44,216°	63,903°
d-value	2,047Å	1,456Å
FWHM	1,729 count	6,697count
Režģa parametri	2,89Å	
Graudu izmēri	70 Å	35 Å

Šajā gadījumā režģa parametrs ir noteikts ar precizitāti $\delta \approx 0,82\%$

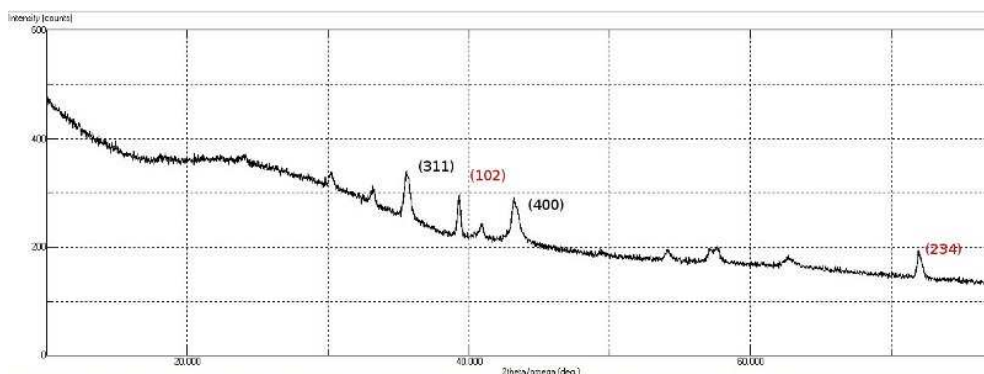
Kā redzams, abos gadījumos paraugi satur divas fāzes kristālitus: (110) un (200).

Perpendikulāri uzputināta parauga gadījumā fāzes (200) ir ļoti vāji izteikta. Paraugu amorfā fona intensitāte aptuveni sakrīt.

Abos gadījumos dominē (110) fāze, tomēr perpendikulāri uzputinātu paraugu gadījumā tās summārais sastāvs (intensitāte) ir lielāka.

Abas kārtiņas tika atkvēlinātas gaisā pie $T=500^{\circ}\text{C}$ 1h.

Atkvēlinātu kārtiņu rentgenogrammas ir parādītas 7. un 8. attēlos.



Attēls 7. Perpendikulāri novietotas un 1h atkvēlinātas pie 500° C kārtiņas rentgenogramma. Uzputināšanas laiks 30 min. Ar melno krāsu ir parādīti Fe₃O₄ pīķi, ar sarkano- Fe₂O₃ pīķi

Tabulā 4 ir apkopoti rentgenogrammas (att.7) analīzes rezultāti.

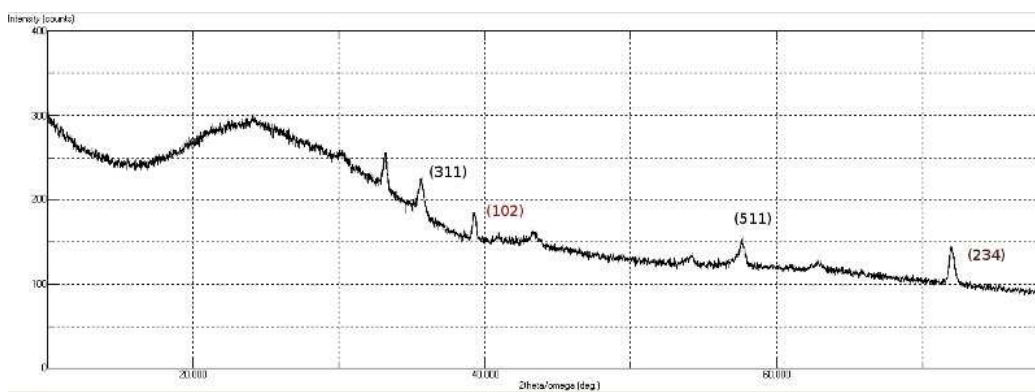
Tabula 4

	(311)	(400)	(102)	(234)
Peak	35,607°	43,289°	39,301°	72,003°
d-value	2,519 Å	2,088Å	2,291Å	1,31Å
FWHM	1,251 count	1,585count	0,758 count	1,097 count
Režģa parametri	a=8,35Å		a=10,6Å, c=4,45Å , a:c=1:2,42	
Graudu izmēri	95Å	77Å	154Å	257Å

Fe₃O₄ : a=8,35Å, δ≈0,5%

Fe₂O₃ pieder pie trigonālās singonijas, elementārā šūna: heksagonālā prizma, a: c = 1:2.73 (MINCRYST).

Atrisinot kvadrātisku formu vienādojumu sistēmu diviem pīķiem mēs iegūstam, ka a=10,6Å, c=4,45Å , a:c=1:2,42 , δ≈10%



Attēls 8. Leņķī novietotas un 1h atkvēlinātas pie 500° C kārtiņas rentgenogramma. Uzputināšanas laiks 30 min. Ar melno krāsu ir parādīti Fe₃O₄ pīķi, ar sarkano- Fe₂O₃ pīķi

Tabulā 5 ir apkopoti rentgenogrammas (att.8) analīzes rezultāti.

Tabula 5

	(511)	(102)	(234)
Peak	57,560°	39,272°	71,987°
d-value	1,600Å	2,292Å	1,311Å
FWHM	2,202 count	1,104 count	0,831count
Režģa parametri	$a= 8,31\text{Å}$	$a=10,61\text{Å}, c=4,44\text{Å}, a:c=1:2,39;$	
Graudu izmēri	77Å	99Å	334Å

Fe_3O_4 : $a= 8,31\text{Å}$, $\delta\approx 0,97\%$

Fe_2O_3 : $a=10,61\text{Å}$, $c=4,44\text{Å}$, $a:c=1:2,39$; $\delta\approx 15\%$.

Salīdzinot 7. un 8. attēlos redzamas rentgenogrammas var redzēt, ka abu kārtiņu amorfā fona intensitātes aptuveni sakrīt.

Abos gadījumos ir redzami pīķi gan no Fe_3O_4 , gan no Fe_2O_3 , tomēr dažas fāzes nav vienādi izteiktas: leņķī novietotas kārtiņas gadījumā nav reprezentēta (400) plakne, turpretī kļūst izteikts pīķis, kurš atbilst (511) plaknei.

Tā kā pīķu intensitāte ir neliela, salīdzinot ar fona intensitāti, var teikt, kā abas kārtiņas ir vāji strukturētas.

Ja salīdzināt kārtiņu rentgenogrammas pirms un pēc atkvēlināšanas, var redzēt, ka amorfā fona intensitāte nav izmainījusies, atšķirībā no gadījuma, kad tika atkvēlinātas 20 min putinātas kārtiņas (1.-4. att), tomēr arī šajā gadījumā notiek pilnīga kārtiņas restrukturizācija oksidēšanās procesā.

Salīdzinot 20 min un 30 min uzputinātu un atkvēlinātu kārtiņu rentgenogrammas var secināt, ka perpendikulāri novietotas 20 min putinātas kārtiņas kristalizācijas pakāpe ir lielāka, nekā 30 min putinātas (salīdzinot amorfā fona intensitātes un pīķu intensitāšu attiecību pret fona līmeni).

30 min putinātu kārtiņu rentgenogrammās ir reprezentētas vairākas plaknes, kristāliskā struktūra ir novērojama gan perpendikulāri, gan leņķī novietotām kārtiņām (atšķirībā no 20 min putinātas leņķī novietotas kārtiņas).

Tā kā visu kārtiņu rentgenogrammu pīķu intensitāte nebija liela, pola figūras uzņemt nebija iespējams.

Secinājumi

1. Visas kārtiņas ir vāji strukturētas: pīķu intensitāte ir maza, salīdzinājumā ar amorfā fona intensitāti.
2. Ir novērojamas nelielas struktūras atšķirības perpendikulāri pret magnētisko lauku novietoto kārtiņu un leņķī novietoto kārtiņu gadījumā, tomēr nevar viennozīmīgi apgalvot, ka tās izraisa magnētiskais lauks
3. Lai izpētītu magnētiskā lauka ietekmi uz plānu kārtiņu tekstūras veidošanos,

jāiegūst labi strukturētas atšķirīgas orientācijas pret magnētisko lauku dzelzs kārtiņas un jāuzņem to pola figūras.

Pateicības

Pētījumu atbalstīja ESF projekts „Atbalsts Daugavpils Universitātes maģistra studiju īstenošanai” (vienošanās Nr. 2009/0151/1DP/1.1.2.1.1/09/IPIA/VIAA/012).

Izsaku pateicību Andrejam Ogurcovam par pētījuma paraugu sagatavošanu, Irēnai Mihailovai, Amandim Podiņam un pārējiem G. Liberta IMC darbiniekiem par vērtīgām konsultācijām.

Bibliogrāfija

1. F.Gaucherang, E.Beaugnon (2004).Magnetic texturing in ferromagnetic cobalt alloys. *Physica B* 346-347, Pp. 262- 266
2. Krasovska Marina (2010). *Ni un Zn plānu kārtiņu struktūru pētīšana*. DU 52 starptautiskās konferences rakstu krājums. Daugavpils
3. Krause *et.al.* (2006) A study of nucleation, growth, texture and phase formation of electrodeposited cobalt layers and influence of magnetic fields. *Thin Solid Films* 515, Pp 1694-1700.
4. H. Matsusima *et.al.*(2004) Effects of magnetic fields on iron electrodeposits. *Surface and Coating Technology* 179, Pp 245- 251
5. MINCRYST database. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/> [2011.03.12]
6. Speakman Scott A, Ph.D. *Estimating Crystallite Size Using XRD* <http://prism.mit.edu/xray> [2011.02.10].
7. Webmineral datu bāze: <http://webmineral.com>
8. Д. Бранон, У. Каплан (2004). *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля*. Москва:Техносфера
9. Горелик С.С. , Расторгуев Л.Н. , Скаков Ю.А (1970). *Рентгенографический и электронооптический анализ*. «Металлургия» Москва.
10. Железо. www.chem100.ru/elem.php?n=26