

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.71'21:539.25

ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Al_2Au :
СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2019 г. Е. Г. Волкова^а, *, Ю. В. Князев^а, Б. Д. Антонов^б, А. Ю. Волков^а

^аИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

*e-mail: volkova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

После доработки 04.06.2019 г.

Принята к публикации 04.06.2019 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура покрытия на основе интерметаллида Al_2Au . Показано, что покрытие после напыления находится в аморфном состоянии. Отжиг покрытия при $500^\circ C$ в течение 15 мин вызывает начальные стадии кристаллизации. В отожженном покрытии фиксируется сохранившаяся аморфная структура и зерна размером 30–100 нм образовавшегося интерметаллида Al_2Au . Кроме этого, в покрытии после отжига зафиксировано небольшое количество интерметаллидной фазы $AlAu$. Измерены оптические характеристики отожженного образца; проведено сравнение с литературными данными по структуре и оптическим свойствам покрытий, полученных различными методами.

Ключевые слова: интерметаллид, покрытие, микроструктура, электронная микроскопия, оптические свойства

DOI: 10.1134/S0015323019110159

1. ВВЕДЕНИЕ

С момента своего открытия в 1892 г. и до сегодняшних дней интерметаллид Al_2Au привлекает к себе внимание исследователей [1–4]. С одной стороны, необычный ярко-фиолетовый цвет вызывает интерес у ювелиров, но практическое применение интерметаллида Al_2Au в этой области затруднено его высокой твердостью и хрупкостью – свойствами, которые присущи всем интерметаллидам. С другой стороны, этот интерметаллид также называют “фиолетовой чумой”, когда он формируется в местах контакта алюминиевых проводов с золотыми покрытиями лапок микросхем и приводит к разрыву электрической цепи вследствие хрупкого разрушения.

Значительный интерес также представляют покрытия на основе интерметаллида Al_2Au , которые можно использовать как спектрально селективные оптические фильтры, электроды, прекурсоры и т.д. [4]. Покрытия на основе Al_2Au в основном получают методом магнетронного послойного распыления алюминия и золота в вакууме [5, 6]. Образование фаз в таком материале зависит от толщины слоев Au и Al. Очевидно, что такая технология требует подбора условий получения покрытия нужного состава. Дополнительные сложности вызывает наличие окисной пленки на поверхности алюми-

ния, что затрудняет попадание в нужный состав и привносит в композицию частицы Al_2O_3 .

Ранее нами был разработан способ получения тонкодисперсного порошка интерметаллида Al_2Au методом механосинтеза (МС) в шаровых мельницах [7–9]. Затем полученный порошок был спрессован в таблетки и проведено напыление интерметаллида на стеклянную поверхность. Аналогичный подход был использован ранее в работе [10] для получения покрытий на основе интерметаллида Ni_3Ti . Получение золото-алюминиевого покрытия методом напыления Al_2Au -порошка ранее не применяли, структура и свойства такого покрытия не известны.

Целью данного исследования является изучение микроструктуры и оптических свойств золото-алюминиевого покрытия, полученного по разработанной авторами методике.

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Способ получения тонкодисперсного порошка интерметаллида Al_2Au подробно изложен в работе [7]. Напыление золото-алюминиевого покрытия проводили на поверхность кварцевого стекла методом испарения в вакууме компакта, спрессованного из интерметаллидного порошка.

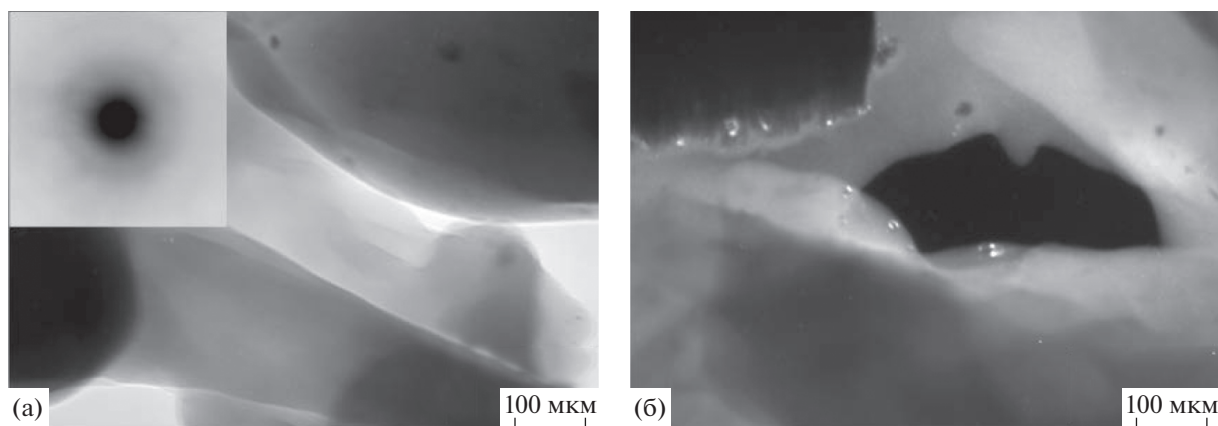


Рис. 1. Структура напыленного покрытия; а – светлопольное изображение и картина микродифракции, б – темнопольное изображение.

Структура такого компакта на разных стадиях обработки была подробно рассмотрена нами в работе [8]. Толщина полученных покрытий составляла 1 мкм. Отжиги образцов проводили в атмосфере He при температуре 500°C в течение 15 мин.

Структуру покрытий изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX (далее – ПЭМ-исследование). Для этого от стеклянной подложки отделяли напыленную пленку, которую помещали на медную сетку. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре DMAX 2200 фирмы Rigaku методом непрерывной съемки со скоростью $4^\circ/\text{мин}$. Излучение CuK_α было монохроматизировано графитовым монокристаллом.

Оптические свойства отожженного покрытия исследованы поляриметрическим методом, который основан на анализе параметров эллиптичности света, отраженного от зеркальной поверхности образца.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Сразу после напыления покрытие имеет темно-серый цвет с металлическим блеском. Аналогичное явление было описано ранее в работах, посвященных исследованию оптических свойств покрытий на основе Al_2Au [5, 6]. Предполагается, что серый цвет покрытий вызван недостаточно высокой степенью кристаллизации [5].

Проведенное ПЭМ-исследование позволило установить, что структура полученного нами покрытия является аморфной (рис. 1). На светлопольном и темнопольном снимках присутствует характерный для аморфного состояния контраст, картина микродифракции содержит диффузные кольца. На темнопольном снимке видны отдельные светящиеся нанокристаллы интерметаллида в аморфной матрице.

На втором этапе исследований стеклянную пластинку с золото-алюминиевым покрытием отжигали при температуре 500°C в течение 15 мин. На рис. 2 показана структура отожженного покрытия. При отжиге в образце идут процессы кристаллизации, в результате чего формируются зерна интерметаллида. Хорошо видно, что степень кристаллизации материала различна в разных участках структуры. Например, микроструктура на рис. 2а практически однородна, размер зерна составляет ~ 30 нм. Картина микродифракции с этого участка – кольцевая (см. вставку на рис. 2а). Однако внутри колец присутствуют отдельные сильные рефлексы, что свидетельствует о наличии в структуре более крупных зерен. Действительно, на темнопольном снимке в рефлексах фазы Al_2Au в области первого кольца кроме мелких зерен светятся достаточно крупные кристаллиты размером ~ 100 нм (рис. 2б).

На рис. 2в, 2г показано отдельное зерно интерметаллида. Форма этого зерна неправильная, внутри наблюдается неравномерный контраст, что свидетельствует о сильных искажениях. Картина микродифракции с этого зерна – точечная (см. вставку на рис. 2в). Проведенным исследованием установлено, что процессы кристаллизации в покрытии далеко не завершены. Действительно, некоторые участки покрытия после отжига остаются в аморфном состоянии (рис. 2д).

Рентгенофазовый анализ образца (рис. 3) выявил преимущественное наличие в нем интерметаллида Al_2Au . Кроме того, зафиксировано присутствие небольшого количества интерметаллидной фазы AlAu . Анализ уширения рентгеновских пиков, показал, что размер областей когерентного рассеяния равен 110 ± 1 нм, а величина микронапряжений составляет $0.27 \pm 0.01\%$.

На рис. 3 обращает на себя внимание, что фон имеет очень широкий, растянутый максимум в

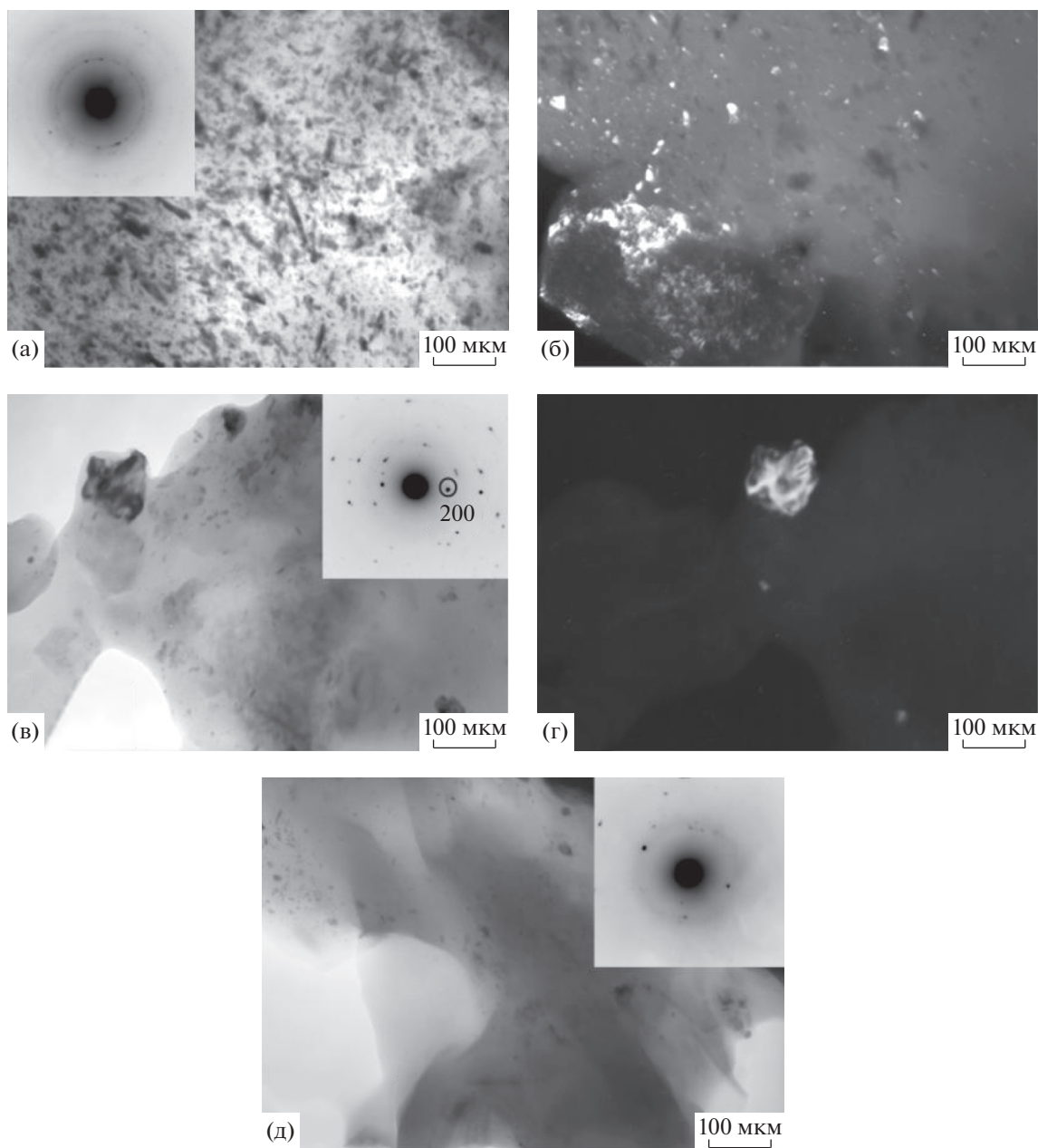


Рис. 2. Структура покрытия после отжига $500^{\circ}C$, 15 мин; а, в, д – светлопольные изображения и картины микродифракции, б, г – темнопольные изображения.

малых углах. Именно таким образом выглядит рентгеновская дифракция от аморфной фазы (т.н. рентгеноаморфное состояние). Исходя из результатов ПЭМ-исследований, вполне можно ожидать появления отражения от аморфной матрицы, оставшейся в исследуемом покрытии после отжига. Однако съемку дифрактограммы покрытия производили вместе со стеклянной подложкой. Учитывая толщину покрытия (1 мкм), можно предположить, что на дифрактограмме также имеется вклад отражений от стекла. Для решения этого вопроса мы провели рентгеновскую

съемку одной подложки (без покрытия). Рентгеновская дифракция, полученная от стеклянной подложки, представляет собой широкий максимум, растянутый до $2\theta \approx 40^{\circ}$, все особенности которого полностью повторяют фон на рис. 3. Таким образом, проведенные эксперименты не позволили нам выяснить природу аморфной фазы, выявленной на рентгеновской дифракции (рис. 3).

Как известно, отжиг интерметаллида Al_2Au в температурном интервале $300-500^{\circ}C$ позволяет получить пурпурную окраску различной интенсивности [4–6]. Уже в ранних исследованиях бы-

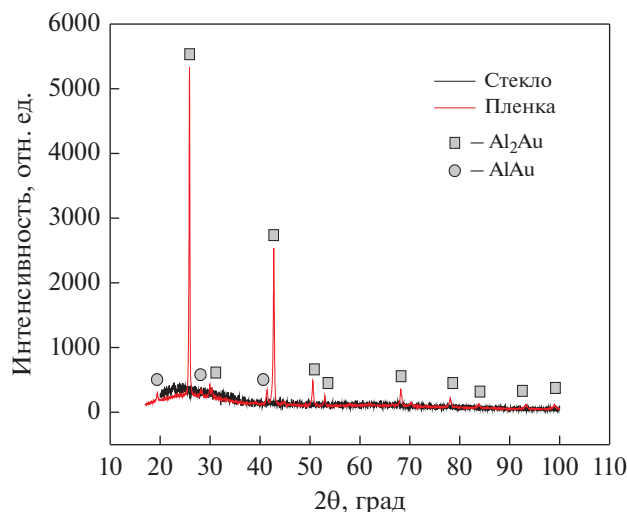


Рис. 3. Дифрактограмма, полученная с покрытия после отжига 500°C, 15 мин.

ло отмечено необычное свойство интерметаллида Al₂Au, заключающееся в том, что желтое золото и серебристый алюминий при сплавлении могут образовывать соединение, имеющее пурпурный цвет. К настоящему времени установлено, что природа такой окраски связана с особенностями электронной структуры данного соединения. В расчетах [11, 12] определены участки зонного спектра, где разрешены фотоиндуцированные межзонные переходы между занятыми и свободными электронными состояниями. Энергетический диапазон, в котором возможны подобные переходы, сопровождающиеся интенсивным поглощением света, довольно узок: E'' 2–2.6 эВ (длины волн $\lambda = 0.48$ –0.62 мкм) и охватывает желтый и зеленый интервалы видимой области спектра. Высокие значения коэффициента поглощения в указанном диапазоне в сочетании с сильным отражением в других частях спектра объясняют пурпурный цвет интерметаллида Al₂Au.

На рис. 4 представлены результаты измерений оптических характеристик полученного нами покрытия после отжига. Отчетливо выраженный минимум в отражательной способности $R(\lambda)$ (вставка) соответствует избирательному поглощению света в видимой области спектра (желтый и зеленый цвет). Отметим, что положение данного минимума на шкале длин волн хорошо соответствует значениям, указанным в работе [6] для пленочного образца Al₂Au. В процитированной работе интерметаллидную пленку получали методом магнетронного распыления в вакууме порошков золота и алюминия. Оптические свойства полученного нами покрытия сравнимы с характеристиками тонкопленочного образца в работе [6] после отжига 2 мин при 350°C.

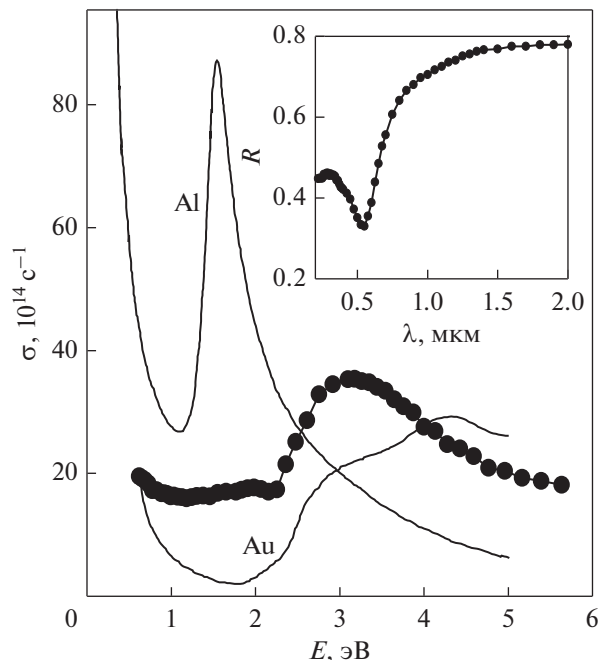


Рис. 4. Зависимость отражательной способности (вставка) и оптической проводимости образца Al₂Au. Для сравнения приведены оптические проводимости для алюминия и золота.

На рис. 4 также приводится дисперсионная зависимость оптической проводимости $\sigma(E)$ — наиболее чувствительного спектрального параметра, характеризующего частотную зависимость и интенсивность возбуждения электронов под действием световой волны. Для сравнения приведены соответствующие характеристики для Al и Au, показывающие, что кривая $\sigma(E)$ исследуемого соединения существенно отличается от подобных зависимостей, полученных для чистых металлов. Следует обратить внимание на различную форму и локализацию полос поглощения света, природа которых обусловлена межзонными электронными переходами. Если в Al и Au такие полосы расположены в различных энергетических областях, то в соединении Al₂Au соответствующий максимум поглощения занимает промежуточное положение.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследования мы постоянно наблюдали изменение цвета интерметаллида Al₂Au под влиянием тех или иных воздействий. Действительно, таблетки, скомпактированные из порошка этого интерметаллида, имели темный, почти черный цвет [7]. Напыление этого компакта на подложку привело к получению темно-серого покрытия [13]. Однако отжиги как компакта, так и покрытия в температурном интервале 300–500°C при-

водят к изменению их цвета до пурпурного; интенсивность окраски зависит от температурно-временных условий обработки [6, 13].

На зависимость цвета интерметаллида Al_2Au от условий получения и температуры обработки неоднократно обращали внимание различные исследователи [1, 5, 6]. Установлено, что цвет интерметаллида определяется степенью кристаллизации материала, количеством дефектов различной природы и наличием других фаз. В работе [6] был проведен интересный эксперимент по облучению интерметаллического покрытия Al_2Au ионным пучком. Показано, что с увеличением количества вакансий (вызванных бомбардировкой пучком ионов) цвет покрытия изменялся с пурпурного на темно-серый. Однако последующий отжиг, приводящий к уменьшению дефектности структуры, вызывал восстановление пурпурной окраски. Более того, установлена обратимость эффекта: при чередовании облучение-отжиг наблюдается обратимое изменение цвета интерметаллида.

В целом, описанные выше явления весьма напоминают эффекты, природа которых в настоящее время активно исследуется в рамках нового направления в физике под названием стрейнтроника (straintronics) [14, 15]. Это область физики, в которой изучаются изменения физических свойств материалов за счет деформаций, возникающих под действием различных управляемых внешних факторов. Как правило, в рамках этого направления речь идет об изучении магнитооптических свойств магнетиков в поляризованном и естественном свете при приложении статических или динамических магнитных и/или электрических полей [16].

Проведенные нами ПЭМ-исследования показали, что сразу после напыления покрытие находится в аморфном состоянии. Именно аморфное состояние обуславливает темно-серый цвет покрытия. Отжиг при температуре $500^\circ C$ привел к формированию пурпурного цвета. Значения R в областях красного ($\lambda > 0.62$ мкм), а также синего и фиолетового ($\lambda < 0.48$ мкм) диапазонов остаются высокими (рис. 4), что обеспечивает характерный пурпурный цвет покрытия. В целом, полученный нами результат хорошо соответствует литературным данным. Действительно, зависимость отражательной способности (рис. 4, вставка) хорошо укладывается между аналогичными зависимостями, полученными для осажденной пленки и пленки, отожженной в течение 2 мин при $350^\circ C$ [6].

Электронно-микроскопические исследования отожженного покрытия показали, что процессы кристаллизации в образце не завершены. Кроме мелких кристаллитов, в структуре покрытия присутствуют аморфные участки. Наблюдаемая структура, когда зерна нанокристаллитов начинают расти в аморфной матрице, характерна для начальных стадий кристаллизации. Как уже бы-

ло указано выше, такая структура не позволяет получить интенсивной пурпурной окраски, характерной для исследуемого интерметаллида. Однако формирование нанозерен в аморфной матрице может быть полезно с точки зрения улучшения механических свойств покрытия. Появление нанозерен на начальных стадиях кристаллизации увеличивает прочностные характеристики покрытия, а наличие аморфной составляющей препятствует его охрупчиванию.

Следует отметить, что в процессе отжига в образце растут зерна интерметаллида сложной изрезанной формы. Границы зерен чистые от дислокаций и имеют характерный для рекристаллизованного состояния полосчатый контраст. Внутри отдельных зерен наблюдается неравномерный контраст, что свидетельствует о наличии в них больших искажений (рис. 2в, 2г). Повышенная дефектность структуры отожженного покрытия может быть связана с напряжениями, возникающими в процессе остывания после отжига. Некоторый вклад также может вносить разница в температурных коэффициентах линейного расширения интерметаллидно-го покрытия и стеклянной подложки.

Однако рентгеноструктурные исследования не выявили наличия значительных напряжений в отожженном покрытии. Другой причиной возникновения неравномерного контраста внутри зерен может быть сильно изрезанная форма границ и малый размер зерна интерметаллида. Таким образом, в отожженном покрытии получено структурное состояние с высокой кривизной кристаллической решетки, ориентация кристалла непрерывно меняется вдоль границы. Теоретические оценки, проведенные в работе [17], дают достаточно высокие значения градиентов локальных напряжений вблизи подобных границ.

В нашем случае на окраску покрытия влияет наличие интерметаллида $AlAu$, остатки аморфной фазы и существенный разброс по размеру зерна. Все эти факторы не позволили получить оптические свойства и цвет как, например, в работах [5, 6]. Вероятно, для устранения обнаруженных структурных особенностей необходимо изменить выбранные в работе условия отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование структуры и оптических свойств покрытия, полученного путем напыления на стекло компакта из спрессованного порошка интерметаллида Al_2Au . Используемый подход отличается от общепринятой методики создания интерметаллидной пленки методом магнетронного распыления в вакууме порошков золота и алюминия с последующим диффузионным спеканием слоев. Проведенное исследование показало, что апробированный на-

ми метод приводит к результатам, близким к опубликованным в литературе. На первом этапе, после напыления компакта из спрессованного порошка интерметаллида Al_2Au формируется темно-серое покрытие с аморфной структурой. После отжига в атмосфере He при температуре 500°C в течение 15 мин цвет покрытия меняется на пурпурный. Значения R в областях красного ($\lambda > 0.62$ мкм), а также синего и фиолетового ($\lambda < 0.48$ мкм) диапазонов остаются высокими, что в комплексе обеспечивает характерный пурпурный цвет данного соединения. Как показали проведенные ПЭМ-исследования, отожженное покрытие имеет чрезвычайно разнородную структуру. Выявлено наличие аморфных областей, где не завершились процессы кристаллизации, наблюдаются разные по размеру кристаллиты интерметаллида Al_2Au от 2 до 100 нм, обнаружена высокая дефектность внутренней структуры отдельных зерен, зафиксировано образование небольшого объема интерметаллидной фазы AlAu . Все описанные особенности негативно влияют на цвет отожженного образца. Можно сделать вывод, что для получения более интенсивной пурпурной окраски интерметаллидного Al_2Au -покрытия следует провести продолжительные отжики при пониженной температуре (например, 400°C , 30 мин).

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (темы “Структура” № АААА-А18-118020190116-6 и “Давление” № АААА-А18-118020190104-3).

Электронно-микроскопические исследования выполнены в ОЭМ ЦКП ИФМ УрО РАН. Рентгеноструктурный анализ выполнен с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cretu C., Van Der Linden E.* Colored gold alloys // *Gold Techn.* 2000. V. 30. P. 31–40.
2. *Eakins D.E., Bahr D.F., Norton M.G.* An in situ TEM study of phase formation in gold-aluminum couples // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 165–171.
3. *Klotz U.E.* Metallurgy and processing of coloured gold intermetallic – Part I: Properties and surface processing // *Gold Bulletin.* 2010. V. 43. P. 4–10.
4. *Supansomboon S., Down A., Van Der Linden E., Keast V.J., Cortie M.B.* Coating of coloured intermetallic compounds for decorative and technological applications // *Mater. forum.* 2013. V. 37. P. 1–6.
5. *Supansomboon S., Maarooof A., Cortie M.B.* Purple glory: the optical properties and technology of AuAl_2 coatings // *Gold Bulletin.* 2008. V. 41. № 4. P. 296–304.
6. *Furrer A., Seita M., Spolenak R.* The effect of defects in purple AuAl_2 thin films // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 2874–2883.
7. *Волков А.Ю., Уймин М.А., Мысик А.А., Новожинов В.И., Волкова Е.Г., Шеголева Н.Н., Князев Ю.В., Козлов К.А.* Синтез интерметаллида AuAl_2 из наноразмерных порошков золота и алюминия // *Неорг. хим. материалы.* 2011. Т. 47. № 5. С. 528–534.
8. *Волкова Е.Г., Волков А.Ю., Антонов Б.Д.* Структура интерметаллида Al_2Au , полученного методом механосинтеза // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 7. С. 693–702.
9. *Volkov A.Yu., Volkova E.G.* Synthesis and structure of nanoparticles in intermetallic Al_2Au // *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 447. P. 12014–12017.
10. *Редди Н.Ч., Кумар Б.С.А., Рамеш М.Р., Колнад П.Г.* Микроструктура и адгезионная прочность Ni_3Ti -покрытия, полученного методом высокоскоростного кислородного газоплазменного напыления порошка механоактивированного интерметаллида // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 5. С. 487–494.
11. *Gupta A., Sen Gupta R.* Electronic and optical properties of AuAl_2 and PtAl_2 // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1991. V. 168. P. 455–465.
12. *Hsu L.-S., Guo G.-Y., Denlinger J.D., Allen J.W.* Experimental and theoretical study of the electronic structure of AuAl_2 // *J. Phys. Chem. Sol.* 2001. V. 62. P. 1047–1054.
13. *Volkova E.G., Knyazev Yu.V., Kozlov K.A., Antonov B.D., Volkov A.Yu.* Microstructure and optical properties of the Al_2Au intermetallic compound synthesized by ball milling technique // *J. Alloys Compounds.* 2019. (in press).
14. *Устинов А.Б., Колков П.И., Никитин А.А., Калинин Б.А., Фетисов Ю.К., Srinivasan G.* Феррит-сегнетоэлектрические фазовращатели с совместным электрическим и магнитным управлением // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. № 6. С. 75–79.
15. *Сухоруков Ю.П., Бебенин Н.Г., Телегин А.В., Носов А.П.* Магнитооптические свойства ферро- и ферримагнитных шпинелей // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 12. С. 1229–1235.
16. *Сухоруков Ю.П., Телегин А.В., Бебенин Н.Г., Носов А.П., Бессонов В.Д., Бучкевич А.А., Патраков Е.И.* Магнитоотражения и магнитоотрицания в ферримагнитных шпинелях CoFe_2O_4 // *ЖЭТФ.* 2018. Т. 153. Вып. 1. С. 127–136.
17. *Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Коротаев А.Д., Денисов К.И.* Эволюция кривизны кристаллической решетки в металлических материалах на мезо- и наноструктурном уровнях пластической деформации // *Физич. мезомеханика.* 2013. Т. 16. № 3. С. 63–79.