

特约专栏

# 金属纳米多层膜力学性能研究进展

朱晓莹<sup>1</sup>, 潘峰<sup>2</sup>

(1. 装甲兵工程学院装备再制造工程系, 北京 100072)

(2. 清华大学材料科学与工程系 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 新型功能材料及器件向小型化, 集成化和复合化发展的趋势, 使得尺寸在纳米尺度的层状材料和柔性多层器件在使用过程中的服役行为成为其发展的关键科学问题。本文结合作者近几年对 Ag/M 系列和 Cu/M 系列多层膜力学性能的研究工作, 对金属纳米多层膜的微结构特征及其对力学性能的影响进行了回顾和总结, 主要包括多层膜的晶粒形貌对其强化机制和塑性变形行为的影响, 组元强度错配对多层膜硬化行为的影响, 界面结构与其强度极值的关系、不对称界面结构引起的异常弹性模量增强和多层膜的室温蠕变机制及界面结构对蠕变性能的影响等几个方面, 并对多层膜的力学性能研究进行了展望。

**关键词:** 纳米多层膜; 界面结构; 力学性能; 塑性变形; 纳米压痕

中图分类号: TB31 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)10-0001-13

## Progress in Research on the Mechanical Properties of Nanoscale Metallic Multilayers

ZHU Xiaoying<sup>1</sup>, PAN Feng<sup>2</sup>

(1. Department of Equipment Remanufacture Engineering, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

(2. Laboratory of Advanced Materials, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The tendency of new functional materials and devices to being miniature, integrated and laminated makes the mechanical behavior of those materials in nano scale a key scientific issue for the development of the multilayers and devices. Recent researches and developments on the mechanical properties of nanoscale metallic multilayers were summarized and introduced in this article based on our own works on Ag/M and Cu/M multilayers, including issues related to the influence of grain morphology on strengthening mechanisms and plastic deformation behavior, the effects of strength mismatch of component elements on hardness enhancement, the correlation between interfacial structure and strength maximum value, abnormal modulus enhancement caused by asymmetrical interfacial structure, room temperature creep mechanisms and the influence of the interfacial structure on the creep behavior. Meanwhile, the future research on metallic multilayers was also discussed.

**Key words:** nanoscale multilayer; interfacial structure; mechanical property; plastic deformation; nanoindentation

### 1 前言

近年来, 纳米多层膜材料以其独特的结构和优异的性能受到人们极大关注, 各种不同人工结构和功能的多层膜材料不断被发明和发现, 成为高新材料技术的发展方向<sup>[1-3]</sup>。相关材料与器件, 特别是众多柔性多层器件在使用过程中的服役行为成为其发展的关键科学问题。

多层膜是一种典型的人工结构材料, 由两种或两种以上不同材料相互交替形成, 每相邻两层形成一个调制

周期, 简称周期, 用  $\Lambda$  表示。当周期在纳米尺度时, 这种多层结构薄膜被称为纳米多层膜。纳米多层膜通常表现出许多异于单层膜的新奇性能, 例如两种强度只有几十 MPa 的金属, 复合形成纳米多层膜后, 金属多层膜的强度值最大可能达到几个 GPa, 是其理论强度 ( $E/30$ , 其中  $E$  为杨氏模量) 的二分之一或者三分之一<sup>[4]</sup>。在许多金属纳米多层膜体系中, 都观察到了硬度增强效应或超模量效应<sup>[5-10]</sup>。此外, 金属纳米多层膜还具有光学、磁学和电学上的新奇性能。这使得多层膜在硬质耐磨镀层、X 射线光学、薄膜磁记录、微机电系统和自持高强度金属箔等方面有着广泛的应用前景。金属多层膜由于其结构的可调性, 还可以作为其他类型复合材料的结构模型, 研究层状复合材料、双相材料和纳米复合材料的

收稿日期: 2011-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(50871060, 50772055); 国家高新技术研究计划(2007AA03Z426)

通信作者: 潘峰, 男, 1963年生, 教授, 博士生导师

塑性变形行为。基于以上理论研究和应用前景两方面的原因, 纳米多层膜的力学性能一直是当前材料研究中一个重要而活跃的领域。

多层膜的周期结构一直被认为是决定多层膜力学性能的关键因素<sup>[11-12]</sup>。大量实验结果表明, 在一定周期尺度范围内, 多层膜的强度(或硬度)不仅高于多层膜的强度平均值, 而且随周期的减小而增大, 表现出明显的强化效应。研究者在大量实验的基础上建立了一些解释超硬效应的模型, 比如弹性模量错配模型、共格应力模型、位错层内滑移模型、结构差异强化模型以及超模量效应模型等<sup>[11, 13-17]</sup>, 并在一定范围内对多层膜的塑性变形机制和强化规律给出了合理的解释。但至今为止, 并没有一种普适的模型可以解释大部分的实验现象, 而且多层膜在不同周期尺度范围内的增强规律并不相同, 这说明影响硬度增强的因素不是单一的, 对于不同的体系或尺度可能有不同的主导因素。此外, 由于实际制备的多层膜大多为多晶结构, 其组元膜层的组织结构和性能, 包括晶粒形貌、晶体结构、晶粒大小和取向及组元膜层的屈服强度等也会对多层膜的力学性能和塑性变形特征产生重要的影响<sup>[18]</sup>。

另一方面, 当多层膜的周期降低到约为几个纳米的临界值  $\Lambda_h$  时(部分学者认为  $\Lambda_h = 10$  nm), 多层膜的强度不再随周期的减小而增大, 而是达到饱和。分子动力学理论模拟显示, 此时界面结构是决定多层膜塑性变形行为的主导因素。Hoagland 等人<sup>[19]</sup>利用分子动力学原子模拟分析了 5 种不同金属/金属多层膜体系(fcc/fcc 的 Cu/Ni、Cu/Ag 和 fcc/bcc 的 Cu/Nb、Cu/Cr 及 Cu/304SS)的强化机制, 发现当 fcc/fcc 结构的 Cu/Ni 多层膜形成共格界面时, 由于滑移系在界面处连续, 位错穿越此类界面所受阻力主要来自于共格应力。相反, 对 fcc/bcc 结构的 Cu/Nb 多层膜来说, 由于滑移系在界面上不连续, 界面本身成为位错滑移的主要阻碍。位错穿越此类界面所受阻力与界面的剪切强度、位错和界面的相互作用以及位错核在界面上的扩展运动有关。

目前, 关于界面结构对多层膜力学性能和塑性变形机理的影响, 还主要是通过分子动力学原子模拟从理论上进行探讨, 相关的实验研究开展得较少。这一方面是因为周期为几个 nm 时, 位错穿越界面的塑性变形机制很复杂, 涉及到界面结构、位错与界面的相互作用、位错在界面上的运动方式等方面, 分子动力学原子模拟的方法很适合探讨纳米尺度下单个位错的运动机制。另一方面, 则是因为当多层膜的厚度较大时(通常超过 500 nm 以上), 要制备出符合实验要求的界面结构, 如完全共格界面, 仍有一定难度。

近几年来, 我们利用超高真空电子束蒸发镀膜工艺

和磁控溅射镀膜工艺制备了 Cu/M 系列和 Ag/M 系列金属纳米多层膜, 利用纳米压痕技术, 探讨了多层膜的微结构, 包括组元膜层组织结构和界面结构, 与其力学性能的关系。本文结合作者近几年的研究工作, 回顾和总结了目前多层膜力学性能研究领域的最新进展, 主要包括多层膜组元晶粒形貌对其强化机制和塑性变形行为的影响, 组元强度错配对多层膜硬化行为的影响, 界面结构与其强度极值的关系、不对称界面结构引起的异常弹性模量增强和多层膜的室温蠕变性能等几个方面。

## 2 多层膜的结构特征

### 2.1 晶粒形貌特征

我们利用超高真空电子束蒸发镀膜工艺(本底真空优于  $5 \times 10^{-5}$  Pa)制备了 Cu/Ni、Cu/Co、Cu/Nb、Cu/W、Ag/Ni 和 Ag/Fe 多层膜<sup>[20-25]</sup>, 利用磁控溅射镀膜工艺(本底真空优于  $4 \times 10^{-4}$  Pa)制备了 Ag/Co、Ag/Cu 和 Ag/W<sup>[26-29]</sup>多层膜。一般来说, 制备工艺对多层膜结构有较大影响, 与磁控溅射镀膜工艺相比, 超高真空电子束蒸发工艺更容易制备得到晶粒细小、界面结构良好的多层膜。此外, 多层膜组元之间表面能和晶格常数的关系是决定多层膜晶粒形貌的关键因素, 其中, 表面能往往起决定性作用。当组元表面能差异较小时, 多层膜能形成密排面相互平行的织构; 在此基础上, 如果组元原子半径比满足一定条件, 多层膜能在界面处外延生长, 形成超晶格结构。Bauer 等人<sup>[30]</sup>从理论上计算了 fcc/bcc 结构多层膜形成超晶格结构所需条件, 发现当组元满足表面能错配比  $\Gamma_{A/B} = 2 |(\gamma_A - \gamma_B) / (\gamma_A + \gamma_B)| < 0.5$ , 原子半径比  $r_{A/B} = b/a \leq 1.00$  或  $\geq 1.15$  时, 多层膜能沿密排面上的一定方向外延生长, 形成具有连续柱状晶形貌的超晶格结构; 反之, 则多层膜倾向于形成密排面相互平行的层状结构。

我们利用 XRD 分析了 Cu/M 系列和 Ag/M 系列多层膜的结构。XRD 图谱显示, 利用电子束蒸镀和磁控溅射工艺制备的多层膜, 都形成了密排面平行于膜面的织构。利用 TEM 或 SEM 进一步观察多层膜的截面形貌, 发现满足超晶格结构形成条件的 Cu/Ni、Cu/Co 和 Cu/Nb 多层膜形成了连续的柱状晶结构。图 1a 是周期为 3.5 nm 的 Cu/Ni 多层膜的 TEM 截面明场像, 可以看到, Cu/Ni 多层膜以柱状晶的方式生长, 柱状晶贯穿整个薄膜厚度, 且柱状晶的宽度远大于单层膜厚( $\Lambda/2$ )。由于 Cu, Ni 晶体结构相同, 晶格常数接近, Cu/Ni 多层膜在界面处能外延生长。图 1a 中的插入图为 Cu/Ni 多层膜相应的 SAED 花样及指标化,  $\text{Cu}\{111\} // \text{Ni}\{111\}$  的外延生长关系导致 SAED 花样中 Cu 和 Ni 的衍射斑点完全重合。对 Cu/Co 多层膜来说, 由于 Co 层受到 Cu 层模板

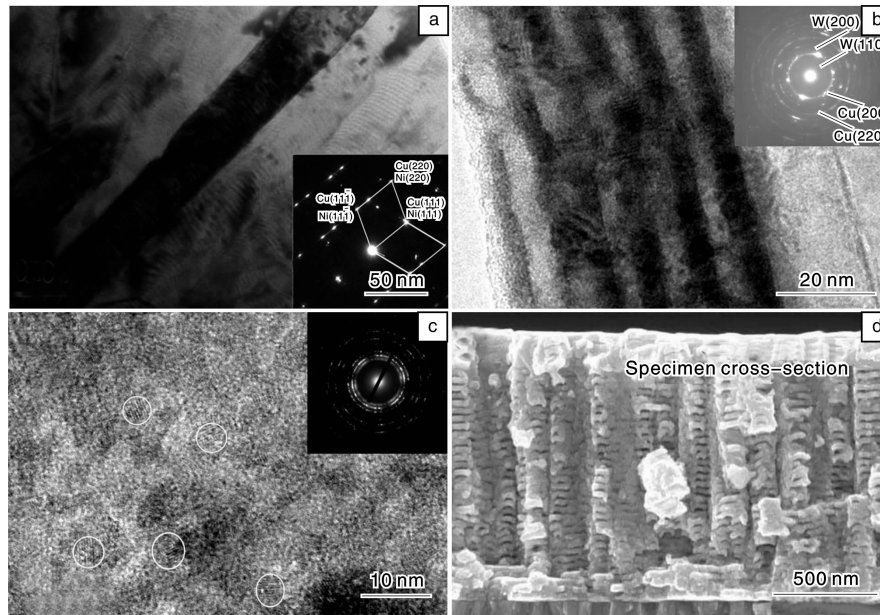


图 1 多层膜的不同晶粒形貌(插入图为多层膜的 SAED 花样): (a) Cu/Ni 多层膜( $\Lambda = 3.5$  nm), (b) Cu/W 多层膜( $\Lambda = 8$  nm), (c) Ag/Cu 多层膜( $\Lambda = 10$  nm), (d) Ag/W 多层膜( $\Lambda = 30$  nm)

Fig. 1 Grain morphology of Cu/Ni multilayer with  $\Lambda = 3.5$  nm (a), Cu/W multilayer with  $\Lambda = 8$  nm (b), Ag/Co multilayer with  $\Lambda = 10$  nm (c), and Ag/W multilayer with  $\Lambda = 30$  nm (d) (the inserted figures are corresponding to SAED patterns)

效应的影响,也以 fcc 结构生长,因此 Cu/Co 多层膜也形成了与 Cu/Ni 多层膜类似的超晶格结构。

对于 Ag/Cu、Ag/Co、Ag/Ni、Ag/Fe、Cu/W 多层膜来说,由于组元之间不满足超晶格形成条件,多层膜只能形成密排面平行于膜面的连续层状结构。当层内的晶粒尺寸远大于单层厚度时(通常为单层厚度的 8~10 倍),多层膜可视为在单层内以柱状晶的方式生长,但柱状晶在界面处不连续。Ag/Ni、Ag/Fe、Cu/W 多层膜均形成了这种层内柱状晶的连续层状结构。图 1b 是周期为 8 nm 的 Cu/W 多层膜的 TEM 明场像。其中,衬度较暗的 W 层和衬度较亮的 Cu 层形成了连续的明暗相间的层状结构,层内的柱状晶晶界在界面处并不连续,在多层膜内没有观察到贯穿薄膜厚度的柱状晶。图 1b 中的插入图是 Cu/W 多层膜的 SAED 花样及指标化,其中 Cu、W 都具有各自的衍射环,说明 Cu 层和 W 层都以多晶的结构生长,Cu/W 之间没有形成特定的外延关系。当层内的晶粒尺寸与单层厚度相近时,多层膜可视为以等轴晶的方式生长。Ag/Co 和 Ag/Cu 多层膜形成了这种层内等轴晶的连续层状结构。图 1c 是周期为 10 nm 的 Ag/Cu 多层膜的平面 TEM 高分辨像,插入图为相应的 SAED 花样。在 SAED 花样中可以清楚看到 Ag 和 Cu 的衍射环,说明多层膜为多晶结构,Ag、Cu 之间没有形成外延关系。图 1c 中以小原圈标出了一些可以分辨的晶粒的晶格像,其大小约为 5 nm,与单层厚度相等。大周期 Ag/Cu 多层膜的面内晶粒尺寸也与其单层厚度相近。

图 1d 是周期为 30 nm 的 Ag/W 多层膜的 SEM 截面像。与上述讨论的多层膜不同的是,Ag/W 多层膜在小周期并没有形成连续的层状结构,而是呈现出一种多孔结构,所形成的孔洞垂直于膜面而且贯穿整个膜层。Ag、W 之间较大的表面能错配比( $\Gamma_{W/Ag} = 0.908$ )是多层膜在小周期形成这种层状多孔结构的主要原因。因为 Ag、W 之间的表面能错配较大,多层膜的单层在初始阶段以岛状模式生长<sup>[31]</sup>。当单层厚度较小时,Ag 或 W 的岛状生长不能形成连续的层状结构;而在随后另一种元素的沉积过程中,阴影效应导致另一种元素不能填充岛间空隙,Ag/W 多层膜最终形成柱状多孔结构。当单层厚度较大时,Ag 或 W 以岛状生长也能形成连续的单层结构,因此,大周期的 Ag/W 多层膜能形成连续的层状结构。

从以上讨论可以看出,组元之间表面能和晶格常数的差异导致 Ag/M 和 Cu/M 系列多层膜形成了 4 种不同的晶粒形貌:以 Cu/Ni、Cu/Co、Cu/Nb 为代表的具有连续柱状晶形貌的超晶格结构,以 Ag/Ni、Ag/Fe、Cu/W 为代表的具有层内柱状晶形貌的连续层状结构,以 Ag/Cu、Ag/Co 为代表的具有层内等轴晶的连续层状结构以及以小周期 Ag/W 为代表的层状多孔结构。

## 2.2 界面结构特征

组元结构的差异还会导致多层膜形成不同的界面结构。例如,具有超晶格结构的 Cu/Ni、Cu/Co 和 Cu/Nb 多层膜在界面处都具有一定的外延生长关系,其中,由

于 Cu 与 Ni, Co 具有相同的晶体结构、晶格常数接近, 在周期小于某一临界周期  $\Lambda_c$  时, 多层膜能形成完全共格界面, 而当周期大于  $\Lambda_c$  时, 多层膜不能保持完全共格的界面结构, 而形成半共格界面<sup>[32]</sup>。图 2a 是周期为 3.5 nm 的 Cu/Ni 多层膜的 TEM 截面高分辨像。可以清楚看到, Cu 层和 Ni 层之间形成了完全共格的界面或孪晶界面, 这说明由晶格常数失配引起的共格应力基本保持, 没有被释放。相反, Cu, Nb 晶体结构的差异导致超晶格结构的 Cu/Nb 多层膜在界面处只能形成一个方向上的外延关系。XRD 极图测试证实 Cu/Nb 多层膜在小周期一般具有 Kurdjumov-Sachs 的外延关系<sup>[33]</sup>, 此时, 界面上存在着近 11% 的晶格错配, KS 方向上会形成半共格关系并生成错配位错以协调弹性变形, 而其他方向则为非共格关系。也就是说, Cu/Nb 多层膜更倾向于具有非共格界面特征。图 2b 是周期为 5 nm 的 Cu/Nb 多层膜的 TEM 截面高分辨像, 其中, Cu/Nb 界面表现出非

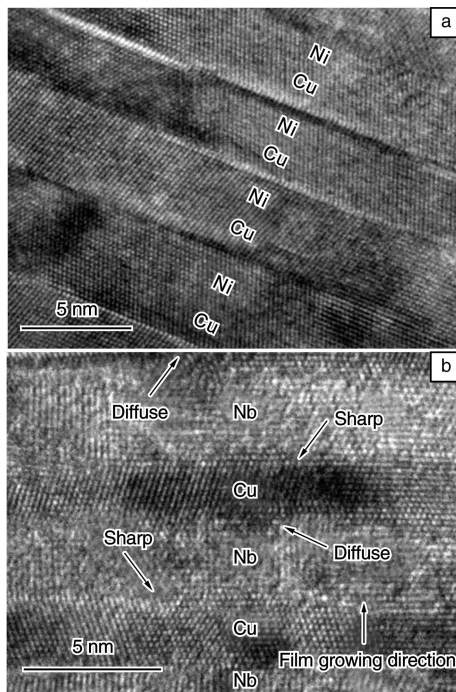


图 2 多层膜截面的 HRTEM 像: (a) Cu/Ni 多层膜 ( $\Lambda = 3.5 \text{ nm}$ ), (b) Cu/Nb 多层膜 ( $\Lambda = 5 \text{ nm}$ )

Fig. 2 Cross-sectional HRTEM images of Cu/Ni multilayer with  $\Lambda = 3.5 \text{ nm}$  (a) and Cu/Nb multilayer with  $\Lambda = 5 \text{ nm}$  (b)

共格界面的特点。值得注意的是, 由于 Cu, Nb 熔点相差很大, 组元之间扩散能力的差异会引起薄膜生长过程中的动力学粗糙化, 导致多层膜形成不对称的界面结构。从图 2b 中可以看出, Cu 沉积到 Nb 层上形成的界面较为粗糙, 而 Nb 沉积到 Cu 层上形成的界面较为平整。我们在 Cu/W 多层膜中也观察到了这种不对称的界面结构。分析发现, 组元之间较大的熔点差异, 是形成

这种不对称界面结构的主要原因。由于低熔点 Cu 的扩散能力远远大于高熔点的 Nb 或 W, 在室温下沉积 Cu/Nb 或 Cu/W 多层膜时, 扩散能力强的 Cu 沉积后容易形成平整的表面, 而扩散能力弱的 Nb 或 W 沉积后则容易形成粗糙的表面。当 Cu 沉积到粗糙的 Nb 或 W 表面上时, Cu 将填补 Nb 或 W 表面上的空隙, 导致原子半径较小的 Cu 固溶到原子半径较大的 Nb 或 W 晶格内; 相反, Nb 或 W 沉积到平整的 Cu 表面上时, 则不容易出现这种填补现象。这种不对称的界面结构对多层膜的弹性模量有较大影响。

以上, 我们主要从晶粒形貌和界面结构两个方面分析和总结了 Ag/M 系列和 Cu/M 系列多层膜的结构特征。多层膜微结构的差异对其力学性能及塑性变形行为有着重要影响, 下面, 我们将从多层膜的硬度、弹性模量和室温蠕变性能 3 个方面分别进行讨论。

### 3 力学性能

#### 3.1 硬度

##### 3.1.1 晶粒形貌对多层膜强化机理及塑性变形行为的影响

图 3 为 Ag/M 和 Cu/M 系列多层膜的硬度随周期 ( $\Lambda$ ) 的变化关系。可以看出, 除 Ag/W 外, 多层膜的硬度均随周期的减小而增大, 表现出硬化效应。进一步分析多层膜的硬度随周期的变化关系, 我们发现, 具有不同晶粒形貌的多层膜表现出不同的强化机理。

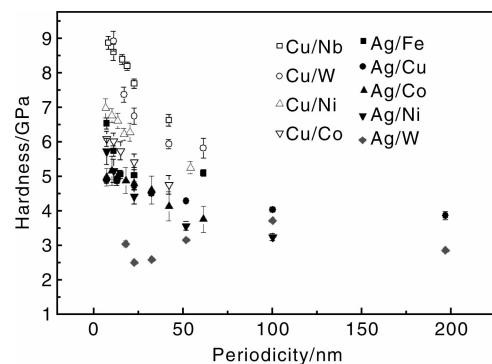


图 3 多层膜的硬度随周期的变化关系

Fig. 3 Variations in the hardness with periodicity for all the multilayer systems

具有连续层状结构的多层膜, 如 Ag/Ni, Ag/Fe, Cu/W, Ag/Cu, Ag/Co 等, 由于界面和晶界都会对位错运动提供阻碍, 引起位错塞积, 多层膜的强度机制与细晶强化类似, 其强度 (按  $\sigma \approx H/2.7$  估算) 随周期的变化规律符合类 Hall-Petch 关系<sup>[8]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 + k/\Lambda^n \quad (1)$$

式中,  $\sigma_0$  是周期极大时多层膜的强度值, 通常认为等于多层膜强度平均值  $\sigma_{\text{ROM}}$ 。k 和 n 为拟合常数, k 值代

表位错穿越晶界的难易程度,  $n$  值则与多层膜的塑性变形机制有关。如果多层膜的强化效应与多晶材料的细晶强化机制一致, 则  $n = 0.5$ 。从拟合结构来看, Ag/Ni、Ag/Fe、Cu/W、Ag/Cu 和 Ag/Co 多层膜得到的  $n$  值在 0.20 ~ 1 之间变动, 这说明影响多层膜硬度增强的因素并不是单一的, 可能有多个因素在共同起作用。其中, Cu/W、Ag/Fe 多层膜的  $n$  值约为 1, 比 Hall-Petch 关系中的  $n = 0.5$  要大得多。这说明和细晶强化机制相比, Cu/W、Ag/Fe 多层膜的强度表现出对周期更强的依赖性。Lehoczky 等人<sup>[13-14]</sup>认为, 如果组元之间弹性模量的差异较大, 弹性模量错配引起的位错镜像力将增大周期对多层膜硬度的影响, 使得多层膜的硬度值和周期成反比。Cu/W 和 Ag/Fe 多层膜的  $n$  值和 1 接近, 这表明 Cu、W 之间及 Ag、Fe 之间较大的弹性模量错配对多层膜的强化行为有较大影响。

此外, 晶粒形貌对多层膜的塑性变形行为也有明显影响。当周期降低到某个临界值以下时, 具有层内等轴晶形貌的 Ag/Cu 和 Ag/Co 多层膜的硬度值不再随周期减小而增大, 而是达到饱和或下降, 类 Hall-Petch 关系失效。同时在多层膜的纳米压痕周围还能观察到剪切带的出现。图 4 是利用 SEM 观察到的多层膜的典型压痕形貌。图 4a 是周期为 4 nm 的 Ag/Cu 多层膜的压痕形貌, 在压痕附近出现了呈现多层形态的稠密的剪切带。剪切带的出现说明多层膜的塑性变形过程是不均匀和不稳定的。这些现象表明, Ag/Cu 和 Ag/Co 多层膜的塑性变形机制在小周期时发生了转变。当等轴晶的晶粒尺寸

减小到某一临界尺寸以下时, 晶粒内的位错难以通过位错塞积形成足够大的应力集中, 而晶界却具有较好的可动性。在纳米压入过程中, 压痕下方大量的等轴晶晶粒可以通过界面位置的细微调整形成一致的协同界面, 并最终通过许多晶粒协同一致发生界面滑移 (Cooperative Grain Boundary Sliding, CGBS) 来实现塑性变形过程。也就是说, 在小周期时, 多层膜的塑性变形机制, 由位错运动模式转变成了晶界运动模式。由于协同界面滑移过程涉及到大量晶粒的一致运动, 需要一定的孕育时间来形成协同滑移界面, 因此, 这会导致塑性变形过程的不稳定和不均匀。

相反, 在实验所研究的周期范围内, 具有层内柱状晶形貌的 Ag/Ni、Ag/Fe、Cu/W 多层膜的硬度始终随周期的减小而增大, 与类 Hall-Petch 关系一致, 没有出现硬度拐点。观察这类多层膜的纳米压痕形貌, 在实验所研究的周期范围内, 也没有发现剪切带的形成。图 4b 是周期为 8 nm 的 Cu/W 多层膜的压痕形貌, 可以看到, 压痕附近区域变形均匀, 没有形成剪切带。这一方面是因为当层内柱状晶宽度远大于单层厚度时, 位错会局域在单层内滑移, 这种运动方式有利于变形过程中的加工硬化, 使得塑性变形过程较为均匀和稳定。另一方面, 由于层内柱状晶在界面处并不连续, 而柱状晶晶界又不易于滑动, 因此, 即使在小周期也很难通过柱状晶的微调形成协同界面, 实现协同界面滑移。也就是说, 具有层内柱状晶形貌的多层膜, 在小周期的塑性变形机制仍为位错运动机制, 并没有转变为晶界运动模型。

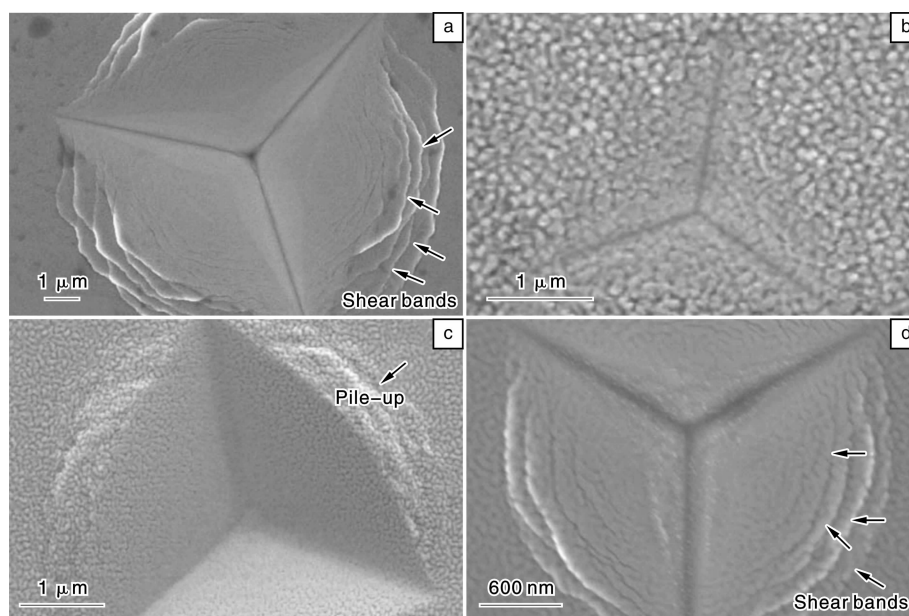


图 4 多层膜压痕形貌的 SEM 像: (a) Ag/Cu ( $\lambda = 4$  nm), (b) Cu/W ( $\lambda = 8$  nm), (c) Cu/Co ( $\lambda = 4$  nm), (d) Cu/Nb ( $\lambda = 5$  nm)

Fig. 4 SEM images of indents on Ag/Cu multilayer with  $\lambda = 4$  nm (a), Cu/W multilayer with  $\lambda = 8$  nm (b), Cu/Co multilayer with  $\lambda = 4$  nm (c), and the Cu/Nb multilayer with  $\lambda = 5$  nm (d)

另一方面,对于具有超晶格结构的 Cu/Ni、Cu/Co 和 Cu/Nb 多层膜来说,由于柱状晶的宽度远大于周期,周期是决定多层膜塑性变形行为的唯一特征尺寸<sup>[34]</sup>,多层膜的塑性变形机制为单个位错在层内滑移机制 (Confined Layer Slip, CLS)。位错在层内连续滑移所需最小应力(由  $\sigma_{cls} \approx H/2.7$  估算)可表示为<sup>[11]</sup>:

$$\sigma_{cls} = M \frac{Gb}{8\pi h'} \left( \frac{4-\nu}{1-\nu} \right) \left[ \ln \frac{ah'}{b} \right] - f + \frac{Gb}{(1-\nu)\lambda} \quad (2)$$

式中,  $M$  是泰勒常数 3.1,  $G$  是剪切模量,  $b$  是位错的柏氏矢量,  $\alpha$  是表征位错芯部区域的常数,  $h'$  为单层膜厚在平行于滑移面方向的距离,  $\nu$  是泊松比,  $f$  是界面弹性变形造成的界面应力,  $\lambda$  是界面上不滑移位错之间的距离。从 CLS 模型的拟合结果来看, Cu/Ni、Cu/Co、Cu/Nb 多层膜都存在临界周期  $\Lambda_h$ , 当周期小于  $\Lambda_h$  时,虽然多层膜的硬度仍随周期减小而增大,但硬度值小于 CLS 模型拟合值,CLS 模型失效。观察多层膜的压痕形貌,发现 Cu/Ni、Cu/Co 多层膜即使在小周期,其压痕附近也没有出现剪切带,而 Cu/Nb 多层膜在周期小于  $\Lambda_h$  时,其压痕附近却能观察到剪切带的形成。图 4c 和 4d 分别是 Cu/Co ( $\Lambda = 4$  nm) 和 Cu/Nb ( $\Lambda = 5$  nm) 多层膜的压痕形貌图。可以看到, Cu/Co 多层膜的压痕周围虽然出现了凸起现象(这与 Cu/Co 多层膜的  $H/E$  值较小,加工硬化能力较低有关),但压痕附近并没有形成典型的剪切带形貌。相反, Cu/Nb 多层膜的压痕附近却能观察到密度较大的多层结构的剪切带。这说明,一方面,具有超晶格结构的多层膜在临界周期以下发生了塑性变形机制的转变,由位错层内滑移模式转变成了位错穿越界面模式。另一方面,界面结构对位错穿越界面的运动有较大影响。由于 Cu/Ni 和 Cu/Co 多层膜在小周期具有完全共格界面,滑移系在界面处连续,当外加应力能克服界面对位错运动的阻碍时,位错即能从共格界面的一边连续滑移到另一边,不会因为塑性变形过程的不连续或不稳定出现剪切带。相反, Cu/Nb 多层膜的滑移系在 fcc/bcc 非共格界面处却并不连续。原子模拟显示, Cu 层或 Nb 层内的位错被吸引到界面上后,能通过攀移的方式在界面上扩展和调整,并最终形成适合另一滑移系的滑移位错<sup>[35-36]</sup>,这一过程会导致界面上突然的剪切变形,形成剪切带。实际上,对具有超晶格结构的多层膜来说,当周期降低到  $\Lambda_h$  以下时,单个位错在层内滑移所需最小应力超过了位错穿越界面所需最小应力,多层膜的强度值不再依赖于周期,而是与界面对位错运动的阻碍能力有关。也就是说,界面结构是决定多层膜强度最大值的主要因素。关于界面结构对多层膜强度最大值的影响,我们将在 3.1.3 中进一步讨论。

与其它多层膜体系不同, Ag/W 多层膜的硬度不仅没有随周期减小而增大,反而在周期小于 100 nm 后明显的降低,表现出了软化现象。Ag/W 多层膜硬度值的降低与其在小周期形成的多孔层状结构有关。然而,虽然 Ag/W 多层膜在大周期 ( $\Lambda \geq 100$  nm) 形成了连续的层状结构,但多层膜的硬度值仍远远小于其混合平均值  $H_0 = (H_{Ag} + H_W)/2 \approx 13.6$  GPa,没有表现出多层膜的硬度增强效应。Ag/W 多层膜的这种软化现象与其组元之间较大的强度错配有关。

### 3.1.2 组元强度错配对多层膜硬度增强的影响

Koehler-Lehoczy 模型认为<sup>[13-14, 37]</sup>,位错从剪切模量较低的组元移动到剪切模量较高的组元时,剪切模量差异引起的位错镜像力导致位错需要在更大的外力作用下才能运动。也就是说,组元的弹性模量差异越大,多层膜的硬度增强就越大。但一般来说,组元弹性模量差异较大时,其屈服强度的差异也会较大。层状结构组元屈服强度的差异所引起塑性变形的不稳定性<sup>[38]</sup>,导致塑性变形局域在强度低的膜层中,并影响层状复合结构的强度。表 1 为 Ag/ $M$  和 Cu/ $M$  系列多层膜弹性模量和硬度的错配情况。其中,将组元  $M$  与 Ag 或 Cu(表中用  $x$  表示)的弹性模量比值和硬度比值作为衡量弹性模量错配和强度错配的指标,将多层膜的硬度最大值  $H_{max}$  和其硬度混合平均值  $H_0 = (H_x + H_M)/2$  的比值作为衡量硬度增强的指标。

表 1 多层膜组元间弹性模量和强度错配情况

Table 1 The elasticity mismatch and plasticity mismatch between the component elements in the multilayer systems

Systems	$E_M/E_x$	$H_M/H_x$	$H_{max}/H_0$
Ag/Cu	1.48	2.39	1.70
Ag/Co	1.90	4.0	1.23
Ag/Ni	2.43	4.14	1.60
Ag/Fe	2.2	5.32	1.51
Ag/W	3.79	16.0	0.25
Cu/Nb	0.9	1.95	2.1
Cu/Ni	1.65	2.45	1.89
Cu/Co	1.58	2.5	1.6
Cu/W	3.3	5.77	1.25

从表中可见,我们所研究的多层膜体系组元强度错配  $H_M/H_x$  分布范围很广,在 1.95 ~ 16.0 之间变化。图 5 显示了多层膜硬度增强 ( $H_{max}/H_0$ ) 与组元强度错配 ( $H_M/H_x$ ) 的关系。可以看出,多层膜的硬度增强效应随组元强度错配减小明显增大。

其中, Cu/Nb 多层膜组元的强度差异最小,  $H_{Nb}/H_{Cu}$

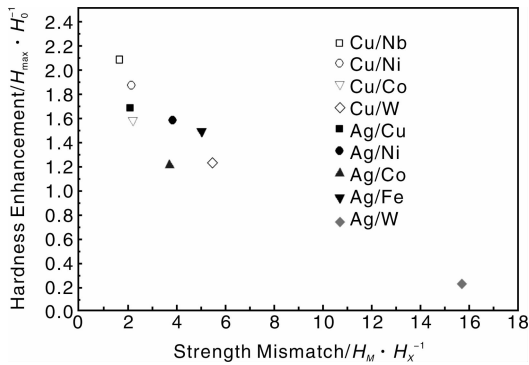


图5 多层膜的硬度增强与其组元强度错配的关系

Fig. 5 Correlation between hardness enhancement in multilayer systems and strength mismatch of component elements

仅为 1.95，而硬度增强效应最明显，硬度最大值是其平均值的 2.1 倍。相反，Ag/W 多层膜组元的强度差异最大， $H_W/H_{Ag}$  高达 16，而硬度最大值仅为混合平均值的 25%，接近于纯 Ag 膜的硬度。其它多层膜体系也表现出同样的变化规律。

多层膜组元强度错配对硬度增强的影响与层状结构材料在压入变形时的塑性变形局域化有关。当多层膜组元之间强度差异很大时，压入过程中的塑性变形将发生在强度低的 Ag 层或 Cu 层中，而强度高的  $M$  层仅发生弹性弯曲即可达到应变协调的要求，此时， $M$  层弹性弯曲所需要的应力非常小。对于压痕受力条件，可以通过边界约束的圆板受均布载荷  $P$  来模拟  $M$  层的弯曲，其挠度  $w(r)$  可以通过(3)式计算<sup>[39]</sup>：

$$w(r) = \frac{P(a^2 - r^2)^2}{64D} \quad (3)$$

式中， $a$  为圆板半径，也即压痕的半径； $r$  为距离圆心的距离； $D = Et^3/12(1-\nu)$  (其中  $E$  为弹性模量， $t$  为板厚度， $\nu$  为泊松比)。以周期为 200 nm 的 Ag/W 多层膜为例，当 Ag 层发生塑性变形时，100 nm 厚度的 W 层发生弹性弯曲  $w(0) = 100$  nm 所需要的载荷  $P$  仅为几个 Pa 量级(当然，考虑到实际情况的复杂性，此结果仅仅是一种估计)，这比 W 层发生塑性屈服所需应力要小得多。因此，当组元强度错配较大时，塑性变形将局域在屈服强度低的组元膜层内发生，使得多层膜硬度增强效应弱化。当组元强度错配很大时，甚至会引起多层膜的软化现象。这一规律是我们在设计高强度多层膜或复合材料时必须考虑的基本原则之一。

### 3.1.3 界面结构对多层膜强度最大值的影响

当多层膜的塑性变形模式为位错穿越界面机制时，多层膜的硬度值不再与周期有关，而是由界面结构决定。原子模拟结果显示，对 fcc/fcc 超晶格结构多层膜来说，由于滑移系在共格界面处连续，界面本身对位错

运动的阻碍很小(虽然这并不意味着位错容易穿越界面)，共格应力成为位错穿越共格界面时的主要阻力<sup>[19]</sup>。在小周期能形成完全共格界面，从实验结果来看，具有 fcc/fcc 超晶格结构的 Cu/Ni 和 Cu/Co 多层膜在小周期的强度最大值(利用压入硬度估算)分别为 2.53 GPa 和 2.18 GPa，与理论计算的界面共格应力值基本一致，这说明共格应力的确是决定 fcc/fcc 超晶格结构纳米多层膜强度最大值的关键因素。

相反，对 fcc/bcc 超晶格结构的 Cu/Nb 多层膜来说，由于滑移系在界面处不连续，界面成为位错运动的主要阻碍。Wang 等人利用分子动力学模拟计算了 Cu/Nb 界面的剪切强度<sup>[40]</sup>，并研究了位错与 Cu/Nb 界面的相互作用<sup>[35]</sup>。他们发现，由于 Cu/Nb 界面的剪切强度低，能够在位错应力场的作用下滑动，因此能吸引位错来到并局域在界面处，使得“弱”的界面成为了位错滑移的“强”的阻力。与此同时，虽然滑移系在界面处不连续，位错在室温下却可以通过攀移运动在界面上扩展和调整，并最终穿越界面<sup>[36]</sup>。从原子模拟的结果来看，在 Cu 层或 Nb 层内的混合位错，只有在切应力超过 1.1 GPa 时，才能最终穿越 Cu/Nb 界面，这表示 Cu/Nb 多层膜中可能达到超过 3.4 GPa 的超高强度。由于位错的攀移运动在变形过程中起到了关键作用，应变率或温度会对 Cu/Nb 多层膜的强度值产生较大影响。图 6 是在不同加载应变率下测得的 Cu/Nb 多层膜的硬度值。可以看到，在不同周期下，Cu/Nb 多层膜的硬度值均随应变率的增加而增大。这是因为增大压入应变率能抑制位错在界面处的攀移运动，从而促进多层膜的应变硬化，提高 Cu/Nb 多层膜的强度。当压入应变率为  $2.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  时(压入应变率与加载应变率满足关系： $\dot{\epsilon} = 0.5\dot{P}/P$ )，周期为 5 nm 的 Cu/Nb 多层膜的强度最大值能达到 3.27 GPa，与原子模拟计算的位错穿越 Cu/Nb 非共格界面所需最小应力接近。

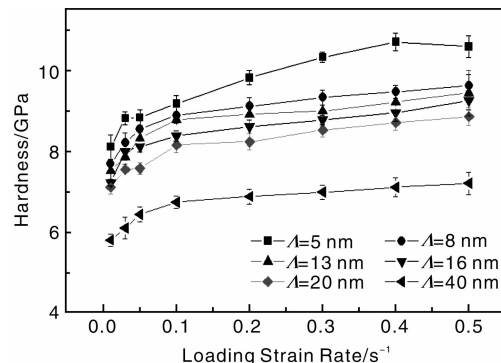


图6 Cu/Nb 多层膜的硬度随加载应变率的增大而增加

Fig. 6 The hardness of the Cu/Nb multilayers increases with the increasing loading strain rate

### 3.2 弹性模量

如果将多层膜视为层状复合材料,按 Voigt 混合规则<sup>[41]</sup>,多层膜的弹性模量可估算为:

$$E_{\text{ROM}} = V_A E_A + V_B E_B \quad (4)$$

其中,  $V$  和  $E$  分别为多层膜 A、B 组元的体积分数和弹性模量。一般认为 Voigt 混合平均值可视为复合材料弹性模量值的上限边界。

对普通材料来说,弹性模量代表了原子间的结合力,完全由内能函数决定,是一个对结构变化不敏感的性能。但对多层膜来说,由于界面体积在多层膜中所占比例不容忽视,界面结构对多层膜的弹性模量有明显影响。如果界面层原子结构较为松散,界面弹性模量会小于层内弹性模量,导致多层膜的弹性模量降低<sup>[28-29]</sup>。相反,如果界面结构变得更加致密,则多层膜的弹性模量将会提高。

#### 3.2.1 制备工艺对多层膜弹性模量的影响

图 7 是 Ag/M 和 Cu/M 系列多层膜的弹性模量随周期的变化关系,图中箭头所指分别为单层膜的弹性模量值(利用超高真空电子束工艺和磁控溅射工艺制备的单层膜的弹性模量略有差异,图中显示的是超高真空电子束工艺制备得到的数值)。总的来说,从提高多层膜

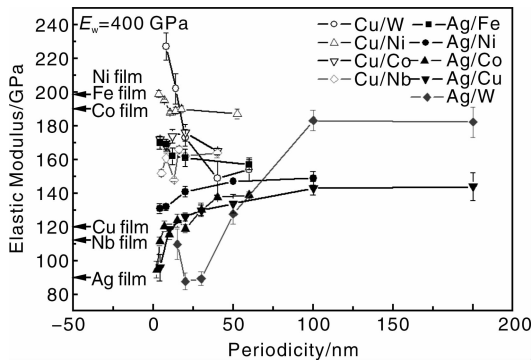


图 7 多层膜的弹性模量随周期的变化

Fig. 7 Variation in the modulus with periodicity for all the multilayer systems

弹性模量的角度来看,利用超高真空电子束蒸发镀膜工艺制备多层膜要优于磁控溅射方法。Cu/Ni、Cu/Co、Cu/Nb 和 Ag/Fe 多层膜的弹性模量均大于其 Voigt 混合规则值,并且不随周期减小而降低。Cu/W 多层膜的弹性模量还随周期的减小出现了明显增大。相反,Ag/Co、Ag/Cu 和 Ag/W 多层膜的弹性模量在小周期均随周期的减小而下降,Ag/W 多层膜的这一趋势尤其明显。这是因为多层膜的弹性模量可视为由界面层弹性模量  $E_{\text{int}}$  和层内弹性模量  $E_0$  共同决定:

$$E = \Lambda \left( \frac{2d}{E_{\text{int}}} + \frac{\Lambda - 2d}{E_0} \right)^{-1} \quad (5)$$

式中,  $d$  为界面层厚度。在超高真空条件下利用电子束蒸发工艺制备多层膜时,外源杂质含量很少,界面上的原子能致密排列,界面的弹性模量并没有降低。而利用磁控溅射工艺制备的多层膜时,界面结构一般较为松散,界面的弹性模量比层内弹性模量要低。因此,随着周期减小,单位体积内的界面增多,多层膜的弹性模量随周期减小而降低。此外,Ag/W 多层膜在小周期形成的多孔层状结构也是引起其弹性模量在小周期显著下降的重要原因。

#### 3.2.2 界面结构对多层膜弹性模量的影响

特别值得注意的是,组元熔点相差很大的 Cu/W 和 Cu/Nb 多层膜都出现了弹性模量的异常增大。其中,Cu/W 多层膜的弹性模量随周期减小持续增大,在实验研究的周期范围内增幅高达 65%,表现出超模量效应。Cu/Nb 多层膜的弹性模量虽然没有随周期减小明显增大,但多层膜的弹性模量值不仅大于 Voigt 混合平均值,并且比单层 Cu 膜或 Nb 膜的弹性模量都大,表现出异常的弹性模量增大。分析表明,Cu/Nb、Cu/W 多层膜的异常弹性模量增大与其特有的不对称界面结构有关。正如我们在前面提到的,由于组元扩散能力的差异,组元熔点相差很大的多层膜会形成低熔点组元原子固溶于高熔点组元晶格内的不对称界面。原子半径较小的 Cu 固溶于原子半径较大的 Nb 或 W 晶格内,使得 Nb 或 W 晶格压缩,原子间距减小,原子结构变得致密,多层膜的弹性模量增大。此外,Cu 对 Nb 或 W 晶格的填充修补作用也会对多层膜的弹性模量增强起到一定作用<sup>[42]</sup>。

### 3.3 室温蠕变性能

近年来,随着新型功能材料及器件向小型化、集成化和复合化发展,多层膜的蠕变行为,尤其是室温蠕变行为,开始引起研究者的关注<sup>[43-45]</sup>。纳米压痕技术的不断发展和完善,为研究多层膜蠕变性能提供了新的方法。我们利用纳米压痕仪,采用恒定载荷法 (CLI) 研究了 Cu/Ni、Cu/Co、Cu/Nb、Ag/Fe 和 Ag/Co 多层膜的室温蠕变行为。图 8 给出了 Cu/Ni、Cu/Co、Cu/Nb 和 Ag/Fe 多层膜的蠕变深度随保载时间的变化规律,图 8a 中的插入图为 CLI 方法测试压入蠕变时的加载-保载-卸载曲线示意图。实验结果显示,界面结构对多层膜的蠕变性能有较大影响。在小周期能形成共格界面的 Cu/Ni 和 Cu/Co 多层膜,其蠕变深度随周期的减小而降低,说明多层膜的蠕变抗力随周期减小而增大;相反,具有非共格界面的 Cu/Nb 和 Ag/Fe 多层膜,其蠕变深度随周期的减小而增大,说明多层膜的蠕变抗力随周期减小而降低。

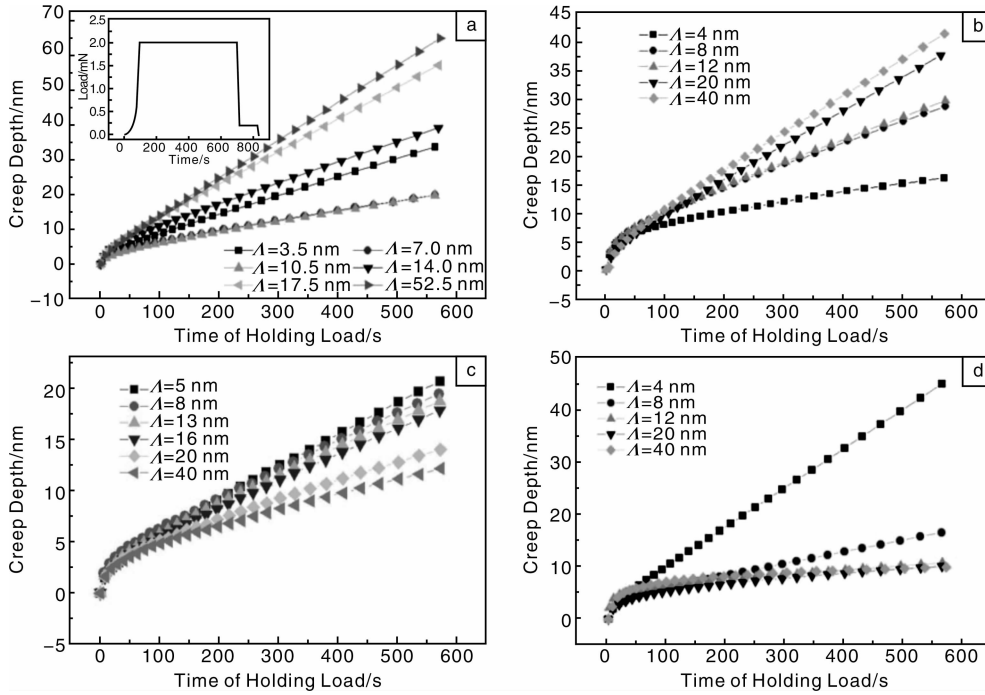


图 8 多层膜的蠕变深度随保载时间的变化(图 a 中插入图为 CLI 方法测量压入蠕变时的加载 - 保载 - 卸载曲线示意图): (a) Cu/Ni, (b) Cu/Co, (c) Cu/Nb, (d) Ag/Fe

Fig. 8 Creep depths as functions of time of Cu/Ni (a), Cu/Co (b), Cu/Nb (c), and Ag/Fe (d) multilayers (The inserted curve shows the load-dwell-unload scheme for a constant-load indentation creep experiment)

稳态蠕变过程中的蠕变应力指数  $n$  是反映蠕变机制的参数之一。Sargent 和 Ashby<sup>[46]</sup> 利用量纲分析方法推导了压入蠕变方程的等效表达式:

$$\ln H(t) = -\frac{1}{n} \ln t + R \quad (6)$$

式中,  $H(t)$  是蠕变过程中压入硬度值随时间的变化函数,  $R$  是一个与温度和材料性能有关的常数。上式说明, 压入蠕变过程中, 硬度和时间的双对数成线性关系, 其斜率由蠕变应力指数  $n$  决定。图 9 是 Cu/Co 和 Cu/Nb 多层膜压入蠕变过程中的硬度和时间的双对数关系。为了避免“瞬时蠕变”阶段变形机制以及惯性的影响<sup>[47]</sup>, 我们只考虑保载 300 s 以后硬度值的变化。从图 9 中可以看出, 在稳态蠕变阶段, Cu/Co 和 Cu/Nb 多层膜的  $\ln H$  和  $\ln t$  的确成线性关系, 压入蠕变方程适用于讨论多层膜的室温蠕变性能。其它多层膜在稳态蠕变中压入硬度随时间的变化也同样符合这一关系。

利用式 (6) 计算得到的 Cu/Ni、Cu/Co、Cu/Nb、Ag/Fe 和 Ag/Co 多层膜的蠕变应力指数  $n$  在 2.20 ~ 31.82 之间变化, 结合多层膜在压入过程中的应力、蠕变率随周期的变化规律, 我们认为, 上述多层膜在室温下的蠕变机制均为位错滑移 - 攀移机制。由于界面结构对热激活的位错攀移运动有较大影响, 界面结构不同的多层膜表现出不同的蠕变性能。图 10 给出了具有共格界

面的 Cu/Ni、Cu/Co 多层膜和具有非共格界面的 Cu/Nb、

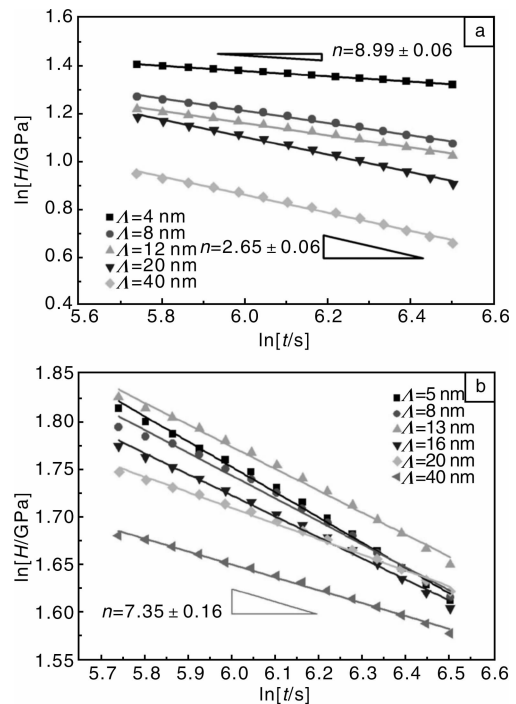


图 9 多层膜压入蠕变过程中硬度 - 时间的双对数关系: (a) Cu/Co 多层膜, (b) Cu/Nb 多层膜

Fig. 9 Hardness-dwell time ln-ln plots for Cu/Co (a) multilayers and Cu/Nb (b) multilayers

Ag/Fe 多层膜的蠕变应力指数  $n$  随周期的变化。其中, Cu/Ni 和 Cu/Co 多层膜的变化规律基本一致: 在大周期时,  $n$  值在 3 左右变化; 当周期降低到某一临界值以下时,  $n$  值突然增大。Cu/Nb 和 Ag/Fe 多层膜的变化规律基本一致:  $n$  值随周期减小持续降低。

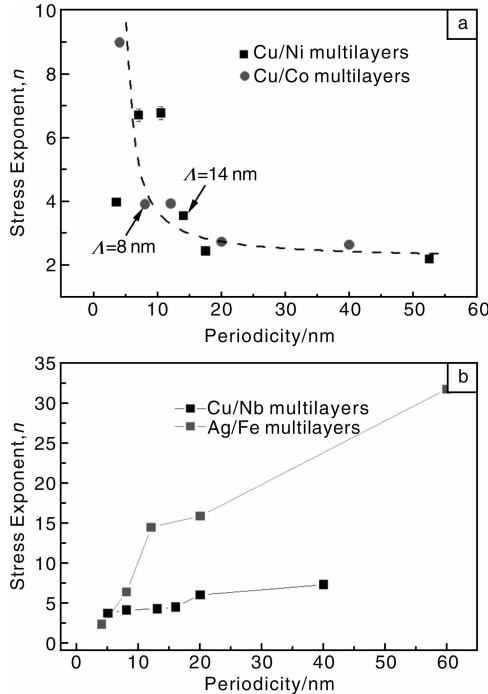


图 10 多层膜的蠕变应力指数随周期的变化: (a) Cu/Ni 和 Cu/Co 多层膜, (b) Cu/Nb 和 Ag/Fe 多层膜  
Fig. 10 Variations in stress exponent with periodicity for Cu/Ni, Cu/Co (a) and Cu/Nb, Ag/Fe (b) multilayers

多层膜的蠕变行为随周期的变化规律与其塑性变形机制有关。对 Cu/Ni 和 Cu/Co 多层膜而言, 在大周期时, 多层膜的塑性变形机制为单个位错在层内滑移机制。位错在切应力的作用下滑移时, 位错环之间的相互作用会在界面上形成不滑移的混合位错<sup>[48-49]</sup>, 如图 11a 所示(不滑移混合位错在图中由“1”标出)。也就是说, 随着剪切应变变量增大  $d\gamma$ , 位错密度将会增加  $d\rho^+$ 。另一方面, 界面有利于空位和原子的吸收和释放, 能为位错攀移提供有效的扩散通道, 使得位错的攀移运动在室温下也能进行。通过 Cu 原子和空位沿界面的扩散, 界面上形成的不滑移混合位错能分解成其柏氏矢量分量与界面垂直的界面位错, 如图 11b 所示(分解后形成的界面位错在图中由“2”, “3”标出)。界面位错能通过攀移的方式在界面上扩展和运动, 使得正、负位错相互反应, 导致位错湮没。这种热激活的位错湮没过程由与时间相关的正、负位错的攀移运动控制, 其速率与正、负位错之间的距离  $s_b$  成反比<sup>[50-51]</sup>。

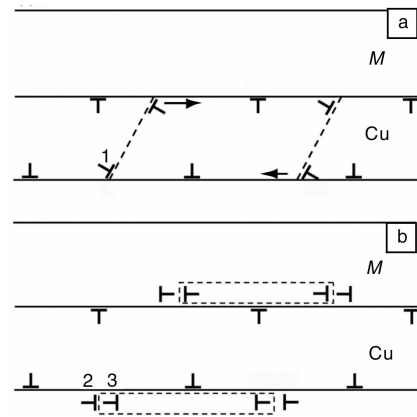


图 11 Cu/M 多层膜的稳态蠕变过程: (a) 位错增殖, (b) 位错湮没(M 代表 Ni 或 Co)

Fig. 11 Schematic diagram for the steady-state creep process in Cu/M multilayers: (a) dislocations propagation and (b) dislocations annihilation (M represents Ni or Cu)

当多层膜达到稳态蠕变时, 位错密度在塑性变形过程中保持不变, 也就意味着上述位错增殖和湮没的过程达到了动态平衡。利用位错在界面处增殖和湮没的动态平衡模型, 我们能得到多层膜的稳态蠕变方程:

$$\dot{\epsilon} \propto \left(\frac{\Lambda}{2}\right)^{2/3} \frac{\nu_{c,b}}{S_b} \sigma^2 \quad (7)$$

式中:  $\nu_{c,b}$  为位错攀移速度, 在室温下可视为常数<sup>[36]</sup>。超晶格结构的 Cu/Ni 和 Cu/Co 多层膜在大周期具有半共格界面, 此时,  $s_b$  约等于错配位错之间的平衡距离  $s_b = \lambda = b/e_m$ , 式中  $b$  为柏氏矢量,  $e_m$  是晶格失配常数。因此, 式(7)可表示为

$$\dot{\epsilon} \propto (\Lambda/2)^{2/3} \sigma^2 \quad (8)$$

(8)式说明, 半共格界面多层膜的稳态蠕变率与应力成指数关系, 其蠕变应力指数  $n = 2$ , 这与 Cu/Ni、Cu/Co 多层膜在大周期时  $n$  值约为 3 基本一致。

当周期减小到某一临界值以下时, Cu/Ni、Cu/Co 多层膜的  $n$  值开始增大, 这可能是由以下两个原因引起的: 第 1、超晶格结构的 Cu/Ni、Cu/Co 多层膜在周期小于某一临界值  $\Lambda_c$  时, 会形成完全共格界面, 此时正、负位错之间的距离  $s_b$  不再等于错配位错之间的平衡距离, 而是倾向于无穷大<sup>[32]</sup>。 $s_b$  增大会导致位错回复率降低, 多层膜蠕变率减小,  $n$  值增大。第 2、上述位错在界面处增殖和湮没模型是建立在单个位错层内滑移的塑性变形机制上的。当周期减小到临界周期  $\Lambda_b$  以下时, 多层膜的塑性变形机制将转变为位错穿越界面模式。此时, 界面上的应力状态将对稳态蠕变行为起决定作用, 共格弹性应变引起的共格应力能有效地阻碍位错穿越界面, 引起材料硬化, 导致  $n$  值增大。

对于具有非共格界面的多层膜来说，由于很难明确表示出正、负位错之间的距离  $s_b$ ，上述模型并不适合用来讨论多层膜的蠕变行为。不过，非共格界面作为原子或空位的源地和尾闾，是位错在室温下攀移时的有效扩散通道。随着周期的减小，非共格界面体积分数增大，位错有效扩散通道增多，攀移运动更容易进行，多层膜的蠕变抗力降低。因此，具有非共格界面的 Cu/Nb 和 Ag/Fe 多层膜的蠕变深度随周期减小而增大，蠕变应力指数随周期减小而降低。我们注意到，Ag/Fe 多层膜的  $n$  值在大周期时远远大于 Cu/Nb 多层膜，而在小周期时则比 Cu/Nb 多层膜要小，这一方面和不同多层膜体系本身的蠕变性能有关，另一方面也和压入蠕变测试时选择的压入深度有关。Ag/Fe 多层膜是加载到 80 nm 后开始保载的，而 Cu/Nb 纳米多层膜则是加载到 100 nm 后开始保载。压入深度较浅时，接触面积中包含的界面分数较小，变形区域内位错扩散通道减少，多层膜会表现出较大的蠕变抗力。这一影响对界面体积分数较小的大周期多层膜尤其明显。此外，Cu/Nb 多层膜在小周期形成的外延关系也有利于提高多层膜的蠕变抗力。和 Ag/Fe 多层膜相比，小周期的 Cu/Nb 多层膜在 KS 方向上形成的半共格关系及错配位错带来的界面压应力都不利于位错在界面上的攀移运动，这使得 Cu/Nb 多层膜蠕变抗力的降幅低于 Ag/Fe 多层膜。

## 4 结 语

纳米级多层膜材料以其独特的结构和优异的性能受到人们的极大关注，成为了高新材料的发展方向之一。周期和界面结构是决定纳米多层膜力学性能的关键因素，而晶粒形貌和取向对多层膜的塑性变形行为也有较大影响。从我们的研究结果来看，具有不同晶粒形貌的多层膜表现出不同的强化机制和塑性变形行为，而多层膜的强度最大值则与其界面结构直接相关。具有共格界面的 Cu/Co、Cu/Ni 多层膜的强度最大值等于其界面共格应力。此外，组元的强度错配对多层膜的硬度增强效应有很大影响，多层膜的硬度增强效应随组元强度错配降低而增大。这主要是因为较大的强度错配会导致塑性变形局域在强度低的组元膜层内，引起多层膜硬度下降。在强度错配很大的 Ag/W 多层膜中甚至出现了软化现象。设计高强度复合层状材料时，需要充分考虑这一规律。由于组元扩散能力的差异，组元熔点相差很大的 Cu/W 和 Cu/Nb 多层膜形成了低熔点 Cu 原子固溶于高熔点 W 或 Nb 晶格内的不对称界面，并最终引起多层膜的弹性模量异常增大。

多层膜在室温下能发生由位错滑移 - 攀移机制控制

的蠕变行为。由于界面结构对热激活的位错攀移运动有较大影响，界面结构不同的多层膜表现出不同的蠕变性能。其中，非共格界面能为位错的攀移运动提供有效的扩散通道，Cu/Nb 和 Ag/Fe 多层膜的蠕变抗力随周期减小而减小。相反，共格界面的形成不利于位错的攀移运动，Cu/Ni 和 Cu/Co 多层膜的蠕变抗力随周期减小而增大。

多层膜的力学性能与其微结构密切相关，掌握周期、界面结构、晶粒形貌等微结构对多层膜塑性变形行为的影响规律，有望实现通过控制多层膜微结构来获得具有不同性能的多层结构材料。目前，对金属纳米多层膜微结构与其强化机理和塑性变形行为的研究还存在很多有待澄清的地方。对多层膜的蠕变、疲劳、断裂等力学性能的探讨也尚处在积累数据的阶段，仍需要做更多细致深入的研究。

## 参考文献 References

- [1] Chu J P, Wang Y C. Sputter-Deposited Cu/Cu(O) Multilayers Exhibiting Enhanced Strength and Tunable Modulus [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(19): 6 371 - 6 378.
- [2] DiBenedetto S A, Facchetti A, Ratner M A, *et al.* Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(14 - 15): 1 407 - 1 433.
- [3] Zhang J Y, Zhang X, Liu G J, *et al.* Dominant Factor Controlling the Fracture Mode in Nanostructured Cu/Cr Multilayer Films [J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2011, 528(6): 2 982 - 2 987.
- [4] Misra A, Kung H, Embury J D. Preface to the Viewpoint Set on: Deformation and Stability of Nanoscale Metallic Multilayers [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50(6): 707 - 710.
- [5] Henein G E, Hilliard J E. Elastic-Modulus in Composition-Modulated Silver-Palladium and Copper-Gold Foils [J]. *Journal of Applied Physics*, 1983, 54(2): 728 - 733.
- [6] Hultman L, Engstrom C, Oden M. Mechanical and Thermal Stability of TiN/NbN Superlattice Thin Films [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 133: 227 - 233.
- [7] Lai W S, Yang M J. Observation of Largely Enhanced Hardness in Nanomultilayers of the Ag-Nb System with Positive Enthalpy of Formation [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18): 181 917.
- [8] Schweitz K O, Chevallier J, Bottiger J, *et al.* Hardness in Ag/Ni, Au/Ni and Cu/Ni Multilayers [J]. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 2001, 81(8): 2 021 - 2 032.
- [9] Tsakalakos T, Hilliard J E. Elastic-Modulus in Composition-Modulated Copper-Nickel Foils [J]. *Journal of Applied Physics*, 1983, 54(2): 734 - 737.

- [10] Xu J H, Kamiko M, Sawada H, *et al.* Structure, Hardness, and Elastic Modulus of Pd/Ti Nanostructured Multilayer Films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2003, 21(6): 2 584 – 2 589.
- [11] Misra A, Hirth J P, Hoagland R G. Length-Scale-Dependent Deformation Mechanisms in Incoherent Metallic Multilayered Composites[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(18): 4 817 – 4 824.
- [12] Wang J, Misra A. An Overview of Interface-Dominated Deformation Mechanisms in Metallic Multilayers[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2011, 15: 20 – 28.
- [13] Lehoczy S L. Retardation of Dislocation Generation and Motion in Thin-Layered Metal Laminates[J]. *Physical Review Letters*, 1978, 41(26): 1 814 – 1 818.
- [14] Lehoczy S L. Strength Enhancement in Thin-Layered Al-Cu Laminates[J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49(11): 5 479 – 5 485.
- [15] Misra A, Kung H. Deformation Behavior of Nanostructured Metallic Multilayers [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3(4): 217 – 222.
- [16] Daniels B J, Nix W D, Clemens B M. Enhanced Mechanical Hardness in Compositionally Modulated Fe (001)/Pt (001) Epitaxial Thin Films[J]. *Thin Solid Films*, 1994, 253(1/2): 218 – 222.
- [17] Geisler H, Schweitz K O, Chevallier J. Hardness Enhancement and Elastic Modulus Behaviour in Sputtered Ag/Ni Multilayers with Different Modulation Wavelengths[J]. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 1999, 79(2): 485 – 500.
- [18] Wei X X, Song C, Geng K W, *et al.* Local Fe Structure and Ferromagnetism in Fe-Doped ZnO Films[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2006, 18(31): 7 471 – 7 479.
- [19] Hoagland R G, Kurtz R J, Henager C H. Slip Resistance of Interfaces and the Strength of Metallic Multilayer Composites[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50(6): 775 – 779.
- [20] Wen S P, Zong R L, Zeng F, *et al.* Evaluating Modulus and Hardness Enhancement in Evaporated Cu/W Multilayers [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(1): 345 – 351.
- [21] Zhu X Y, Luo J T, Chen G, *et al.* Size Dependence of Creep Behavior in Nanoscale Cu/Co Multilayer Thin Films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 506: 434 – 440.
- [22] Zhu X Y, Liu X Y, Zeng F, *et al.* Microstructure and Nanoindentation Hardness of Ag/Fe Multilayers [J]. *Transactions of Nonferrous Metals of Society of China*, 2010, (20): 110 – 114.
- [23] Zhu X Y, Liu X J, Zong R L. Microstructure and Mechanical Properties of Nanoscale Cu/Ni Multilayers[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2010, 527(4/5): 1 243 – 1 248.
- [24] Zhu X Y, Luo J T, Zeng F, *et al.* Microstructure and Ultrahigh Strength of Nanoscale Cu/Nb Multilayers[J]. *Thin Solid Films*, 2011: 2011, 10. 1016/j. tsf. 2010. 12. 251.
- [25] Wen S P, Zong R L, Zeng F, *et al.* Nanoindentation and Nano-scratch Behaviors of Ag/Ni Multilayers [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 4 558 – 4 562.
- [26] Wen S, Zeng F, Gao Y, *et al.* Indentation Creep Behavior of Nano-scale Ag/Co Multilayers [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55: 187 – 190.
- [27] Wen S P, Zeng F, Gao Y, *et al.* Microstructure and Nanoindentation Investigation of Magnetron Sputtering Ag/Co Multilayers [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 1 262 – 1 266.
- [28] Wen S P, Zong R L, Zeng F, *et al.* Influence of Plasticity Mismatch and Porosity on Mechanical Behavior of Nanoscale Ag/W Multilayers[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2007, 457: 38 – 43.
- [29] Wen S P, Zong R L, Zeng F, *et al.* Nanoindentation Investigation of the Mechanical Behaviors of Nanoscale Ag/Cu Multilayers[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(12): 3 423 – 3 431.
- [30] Bauer E, Vandermerwe J H. Structure and Growth of Crystalline Superlattices - from Monolayer to Superlattice [J]. *Physical Review B*, 1986, 33(6): 3 657 – 3 671.
- [31] Freund L B, Suresh S. *Thin Film Materials*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003.
- [32] Misra A, Hirth J P, Kung H. Single-Dislocation-Based Strengthening Mechanisms in Nanoscale Metallic Multilayers[J]. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 2002, 82(16): 2 935 – 2 951.
- [33] Anderson P M, Bingert J F, Misra A, *et al.* Rolling Textures in Nanoscale Cu/Nb Multilayers[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(20): 6 059 – 6 075.
- [34] Verdier M, Fivel M, Gilles B. Some Investigations on the Effect of Layer Thickness in Multilayer Metal Composites on Mechanical Properties[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3(8): 597 – 601.
- [35] Wang J, Hoagland R G, Hirth J P, *et al.* Atomistic Modeling of the Interaction of Glide Dislocations with “Weak” Interfaces[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(19): 5 685 – 5 693.
- [36] Wang J, Hoagland R G, Misra A. Room-Temperature Dislocation Climb in Metallic Interfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(13): 131 910.
- [37] Koehler J S. Attempt to Design a Strong Solid [J]. *Physical Review B*, 1970, 2(2): 547 – 551.
- [38] Chen I W, Winn E J, Menon M. Application of Deformation Instability to Microstructural Control in Multilayer Ceramic Composites[J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2001, 317: 226 – 235.
- [39] Low P G. *Basic Principles of Plate Theory*[M]. Surrey University Press, 1982.

- [40] Wang J, Hoagland R G, Hirth J P, *et al.* Atomistic Simulations of the Shear Strength and Sliding Mechanisms of Copper-Niobium Interfaces[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(13): 3 109 – 3 119.
- [41] Kim H S, Estrin Y, Bush M B. Plastic Deformation Behaviour of Fine-Grained Materials [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(2): 493 – 504.
- [42] Harms U, Schwarz R B. Anomalous Modulus and Work Function at the Interfaces of Thin Films[J]. *Physical Review B*, 2002, 65: 085 049.
- [43] Lewis A C, van Heerden D, Eberl C, *et al.* Creep Deformation Mechanisms in Fine-Grained Niobium [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(13): 3 044 – 3 052.
- [44] Kang B C, Kim H Y, Kwon O Y, *et al.* Bilayer Thickness Effects on Nanoindentation Behavior of Ag/Ni Multilayers[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(8): 703 – 706.
- [45] Zhu X Y, Liu X J, Zeng F, *et al.* Room Temperature Nanoindentation Creep of Nanoscale Ag/Fe Multilayers [J]. *Materials Letters*, 2010, 64: 53 – 56.
- [46] Sargent P M, Ashby M F. Indentation Creep[J]. *Materials Science and Technology*, 1992, 8(7): 594 – 601.
- [47] Prakash O, Jones D R H. Creep of Metal-Type Organic Compounds 2 Indentation Creep [J]. *Acta Materialia*, 1996, 44(3): 891 – 897.
- [48] Mitlin D, Misra A, Mitchell T E, *et al.* Interface Dislocation Structures at the Onset of Coherency Loss in Nanoscale Ni-Cu Bilayer Films[J]. *Philosophical Magazine*, 2005, 85(28): 3 379 – 3 392.
- [49] Mitlin D, Misra A, Radmilovic V, *et al.* Formation of Misfit Dislocations in Nanoscale Ni-Cu Bilayer Films [J]. *Philosophical Magazine*, 2004, 84(7): 719 – 736.
- [50] Blum W, Zeng X H. A Simple Dislocation Model of Deformation Resistance of Ultrafine-Grained Materials Explaining Hall-Petch Strengthening and Enhanced Strain Rate Sensitivity [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(6): 1 966 – 1 974.
- [51] Huang M, Rivera-Diaz-del-Castillo P E J, Bouaziz O, *et al.* Modelling the Strength of Ultrafine-Grained and Nanocrystalline fcc Metals[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(12): 1 113 – 1 116.

\*\*\*\*\*

## 戈登会议系列——“超导大会”在美国新罕布什尔州召开

2011年6月5~10日,戈登会议系列——“超导大会”于美国新罕布什尔州的水谷度假村顺利召开。戈登会议是美国著名的戈登会议(Gorden Research Conference)组织举办的系列会议,因其高的学术品质被公认为世界首屈一指的学术会议。每年均在生物、化学、物理科学及相关技术等自然科学的研究方面资助并举办大量会议(网站 <http://www.grc.org/>)。戈登会议系列之一的超导大会每2年举办一次,旨在为超导领域的科学家提供一个充分交流思想和学术前沿进展的平台,会议均以报告和讨论的形式举办,重在讨论并鼓励新思想和新发现,会议期间不允许拍照或抄袭。

本届会议主席为美国普林斯顿大学的 Ali Yazdani 教授,共有来自世界各国约 150 名专家参加。与会专家均是活跃于超导基础研究领域的科学家和著名人士。在为期 5 天时间中,科学家们分别报告了超导研究的重要进展,包括氧化物超导体在能隙区域的多种谱学实验结果、氧化物超导体的基态性质、铁基超导体的配对机制和能隙结构、拓扑超导体和重费米子超导体研究、界面超导等。中国大陆中科院物理所丁洪教授和南京大学闻海虎教授分别作了关于铁基超导体能隙结构探测的报告。会议期间代表们讨论热烈,尤其是关于氧化物超导体在正常态是否有类似磁通激发,以及有没有二度对称的新向列电子相的出现。会议效果良好,取得圆满成功。

根据惯例,GRC 超导大会轮流在欧、美、亚 3 个地区举行,会议地点均设置在有 GRC 组织的地方。2013 年戈登会议系列——“超导大会”于瑞士 Les Diablerets 举行,由德国斯图加特马普所的 B. Keimer 教授作为会议主席。2015 年戈登会议系列——“超导大会”于亚洲召开,由闻海虎教授担任会议主席。

(南京大学 闻海虎教授供稿)