

学校编码: 10384
学号: 20720081150611

分类号_____ 密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

硬质纳米多层膜的制备与性能研究

Investigation on preparation and properties of the
nanomultilayer hard coatings

张魁

指导教师姓名: 陈远志 副教授

彭栋梁 教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 年 月

论文答辩日期: 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

多元过渡族金属氮化物涂层由于具有较高的硬度、良好的抗氧化性及优异的耐摩擦性能，在机械制造、航空航天、汽车等领域被作为刀具、核心机械部件等的防护材料而得到广泛的应用。现代工业的飞速发展对硬质涂层的综合性能要求日趋提高，硬质涂层开发相应地逐渐趋于多元、多层、复合方向发展。由两种材料交替沉积而成的纳米多层膜能够优化各组合单层膜的性能，从而使得纳米多层膜的综合性能与单层膜相比得到显著提高。通过单层材料的选择能够制备出独特性能的纳米多层膜，因此纳米多层膜成为了一种具有广泛应用前景的材料。

本文首先通过反应磁控溅射制备了 CrSiN 单层膜，并对其微结构和综合性能进行了分析研究。在此基础上制备了异结构 TiAlSiN/Si₃N₄ 和 CrAlSiN/Si₃N₄ 纳米多层膜及同结构 TiCrAlN/TiAlN 纳米多层膜。研究了调制单层厚度对纳米多层膜的微观结构、显微硬度、膜基结合力和摩擦性能的影响，考察了 TiAlSiN/Si₃N₄、CrAlSiN/Si₃N₄ 及 TiCrAlN/TiAlN 纳米多层膜高温氧化后的微结构的变化，并分析了其抗氧化性能。具体的工作及结论如下：

(1) 采用多靶磁控溅射方法制备 CrSiN 单层膜，研究了氮气流量比对涂层微观结构和力学性能的影响。不同氮气流量比下的 CrSiN 单层膜都呈现单一的面心立方结构且具有明显的 (200) 择优取向，在氮气流量为 25% 时，CrSiN 单层膜具有最大的硬度。

(2) 采用多靶磁控溅射制备的异结构 TiAlSiN/Si₃N₄、CrAlSiN/Si₃N₄ 纳米多层膜的微观结构和综合性能显著依赖于调制单层的厚度，尤其是 Si₃N₄ 层的厚度。Si₃N₄ 能够打断 TiAlSiN 单层及 CrAlSiN 单层的连续柱状生长，使得纳米多层膜的结构得到优化。通过磁控溅射制备的不同 TiAlN 单层厚度下的同结构 TiCrAlN/TiAlN 纳米多层膜微观结构和综合性能也与 TiAlN 单层厚度密切相关。

(3) 对所制备的纳米多层膜在空气中小于等于 800℃ 高温氧化后，除表面的轻微氧化外，其微观结构没有发生明显的变化，仍具有氧化前纳米多层膜的调制优化结构，纳米多层膜表现出良好的高温抗氧化性能。

关键词： 纳米多层膜；力学性能；磁控溅射；抗氧化性能

Abstract

Ternary transition metal nitride coatings have been extensively used as hard protective and wear resistant coatings for cutting tools and critical components in mechanical, aerospace and automotive industries due to their attractive properties such as high hardness good, oxidation resistance and excellent wear resistance. With the advancement of machining techniques, there is an increasing demand of hard protective coating with better comprehensive properties. Therefore, great efforts have been made to investigate the coatings with multiple phases or multilayer structures. Compared to the individual single layer coatings, it was found that multilayer coatings, made of alternation of two individual layers with different crystalline structures or, alternatively, crystalline or amorphous can combine the properties of the constituent materials and exhibit superior properties, such as enhanced hardness, good wear resistance and high temperature stability. The multilayer coatings with unique properties can be obtained by the constituent of monolayer material, consequently, they appear as promising coatings.

In this paper, CrSiN monolayer coatings have been prepared by reactive magnetron sputtering to investigate the microstructure and the comprehensive properties of it. Based on the investigation of CrSiN monolayer coatings, the non-isostructural multilayers of TiAlSiN/Si₃N₄, CrAlSiN/Si₃N₄ and isostructural multilayer coatings of TiCrAlN/TiAlN are prepared. The effects of monolayer thickness on the microstructure, microhardness, adhesion force and tribological performance of multilayer coatings were explored. The air-oxidation behavior of multilayer coatings is also studied in this paper. The main contents and results are summarized as follows:

(1) The CrSiN monolayer coatings are prepared by RF-DC magnetron sputtering. The effects N₂ flow rate ($R(N_2)$) on the crystal structure, surface topography and mechanical properties of CrSiN monolayer coatings were studied by

XRD、SEM and nanoindenter. All the deposited coatings indicated a cubic single phase with preferred (200) orientation, and CrSiN monolayer showed a maximum hardness with the R (N₂) of 25%

(2) The microstructure and comprehensive properties of non-isostructural multilayer coatings for TiAlSiN/Si₃N₄, CrAlSiN/Si₃N₄ are directly bound up with monolayer thickness, especially with the Si₃N₄ monolayer thickness. The comprehensive properties of non-isostructural multilayers show significant changes with the change of Si₃N₄ monolayer thickness. The columnar grain growth of TiAlSiN and CrAlSiN was confined by the Si₃N₄ layer and this led to a grain refinement in multilayer coatings, resulting in the refined structure of multilayer coatings. The microstructure and comprehensive properties of TiCrAlN/TiAlN isostructural multilayer coatings with different TiAlN monolayer thickness are also directly bound up with the monolayer thickness.

(3) The microstructure of the prepared multilayer coatings has no obvious change after oxidation in the atmosphere ($\leq 800^{\circ}\text{C}$), indicating that the multilayer coatings displayed good oxidation resistance.

Keywords: multilayer coatings; mechanical properties; magnetron co-sputtering; oxidation resistance

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 硬质涂层的研究背景	1
1.2 纳米多层膜超硬涂层简介	2
1.2.1 纳米多层膜的结构.....	2
1.2.2 纳米多层的分类.....	4
1.3 纳米多层膜的制备技术.....	6
1.3.1 物理气相沉积.....	6
1.3.2 化学气相沉积技术.....	8
1.4 纳米多层膜致硬机理	9
1.5 本研究的意义及内容	11
参 考 文 献.....	12
第二章 实验设备及实验方法	19
2.1 实验设备及原理	19
2.2 实验材料	21
2.3 纳米多层膜样品的制备	22
2.4 纳米多层膜的分析测试方法	22
2.4.1 X 射线衍射 (XRD).....	22
2.4.2 台阶仪测膜厚.....	23
2.4.3 扫描电子显微分析.....	24
2.4.4 透射电子显微镜与扫描透射电子显微镜分析.....	24
2.4.5 电子探针显微分析.....	25
2.4.6 X 射线光电子能谱仪.....	25
2.4.7 力学性能测试.....	25
参 考 文 献.....	28

第三章 TiAlSiN/Si₃N₄ 纳米多层膜的制备及性能分析	29
3.1 引言	29
3.2 实验过程	29
3.3 实验结果与分析	31
3.3.1 不同 Si ₃ N ₄ 单层厚度下纳米多层膜微结构分析	31
3.3.2 不同 Si ₃ N ₄ 单层厚度下纳米多层膜力学性能分析	37
3.3.3 不同 TiAlSiN 厚度下纳米多层膜的微结构分析	40
3.3.4 不同 TiAlSiN 厚度下纳米多层膜纳米多层膜的力学性能分析	42
3.3.5 不同膜层总厚度下纳米多层膜的微结构分析	45
3.3.6 纳米多层膜的抗氧化性能分析	48
3.4 本章小结	52
参 考 文 献	54
第四章 CrAlSiN/Si₃N₄ 纳米多层膜的制备及性能分析	58
4.1 引言	58
4.2 CrSiN 单层膜与 CrAlSiN/Si ₃ N ₄ 纳米多层膜的制备	58
4.3 实验结果分析	60
4.3.1 CrSiN 单层膜的微结构及力学性能分析	60
4.3.2 CrAlSiN/Si ₃ N ₄ 纳米多层膜的微结构及力学性能析	62
4.3.3 CrAlSiN/S ₃ N ₄ 纳米多层膜的力学性能析	65
4.3.4 CrAlSiN/Si ₃ N ₄ 纳米多层膜的高温抗氧化性能分析	67
4.4 本章小结	70
参 考 文 献	72
第五章 TiCrAlN/TiAlN 的制备与性能分析	74
5.1 引言	74
5.2 实验过程	74
5.3 结果与讨论	75
5.3.1 微结构分析	75
5.3.2 力学性能分析	77
5.3.3 高温抗氧化性能分析	77

5.4 本章小结	79
参 考 文 献	81
第六章 全文结论	82
致 谢	84
攻读硕士期间发表的论文	85

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Research background of hard coatings	1
1.2 Superhard multilayer coatings	2
1.2.1 structure of multilayer coatings	2
1.2.2 category of multilayer coatings.....	4
1.3 Preparation technologies of multilayer coatings	6
1.3.1 Physical vapor deposition technology	6
1.3.2 Chemical vapor deposition technology.....	8
1.4 Strengthening mechanisms of multilayer coatings	9
1.5 Research Significance and Major Contents	11
References	12
Chapter II Experimental equipments and Analytical methods	19
2.1 Experimental equipment and principle	19
2.2 Experimental materials	21
2.3 Preparation of multilayer coatings	22
2.4 Analysis and test method of multilayer coatings	22
2.4.1 X-ray diffraction analysis (XRD)	22
2.4.2 Surface profiler for thickness test	23
2.4.3 Scanning electron microscope analysis	24
2.4.4 TEM and STEM analysis.....	24
2.4.5 Electron probe microanalysis.....	25
2.4.6 XPS analysis	25
2.4.7 Mechanical properties testing	25
References	28
Chapter III Preparation and properties of TiAlSiN/Si₃N₄ coatings ... 29	
3.1 Introduction	29
3.2 Experimental details	29
3.3 Results and discussion	31
3.3.1 Microstructure of TiAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings with different Si ₃ N ₄ thicknesses	31
3.3.2 Mechanical properties of TiAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings with different	

Si ₃ N ₄ thicknesses	37
3.3.3 Microstructure of TiAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings with different TiAlSiN thicknesses	40
3.3.4 Mechanical properties of TiAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings with different TiAlSiN thicknesses.....	42
3.3.5 Microstructure of TiAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings with different total thicknesses	45
3.3.6 oxidation resistance of TiAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings.....	48
3.4 Conclusions	52
References	54
Chapter IV Preparation and properties of CrAlSiN/Si₃N₄ coatings ..	58
4.1 Introduction	58
4.2 Experimental details.....	58
4.3 Results and discussion.....	60
4.3.1 Microstructure and mechanical properties CrSiN monolayer coatings	60
4.3.2 Microstructure of CrAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings	62
4.3.3 Mechanical properties CrAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings.....	65
4.3.4 oxidation resistance of CrAlSiN/Si ₃ N ₄ multilayer coatings	67
4.4 Conclusions	70
References	72
Chapter V Preparation and properties of TiCrAlN/TiAlN coatings .	74
5.1 Introduction	74
5.2 Experimental details.....	74
5.3 Results and discussion.....	75
5.3.1 Microstructure of TiCrAlN/TiAlN multilayer coatings.....	75
5.3.2 Mechanical properties of TiCrAlN/TiAlN multilayer coatings.....	77
5.3.3 oxidation resistance of TiCrAlN/TiAlN multilayer coatings.....	77
5.4 Conclusions	79
References	81
Chapter Vi Summary.....	82
Acknowledgements	84
Publications	85

第一章 绪论

1.1 硬质涂层的研究背景

硬质涂层是指采用物理或化学的方法在基底的表面沉积厚度为微米量级,且具有较高显微硬度的表面涂层。硬质涂层按其硬度大小可分为两种:一种是维氏硬度小于 40 GPa 的普通硬质涂层;另一种是维氏硬度大于 40GPa 的超硬涂层^[1]。普通硬质涂层种类按化学成分大致分为金属氮化物涂层、金属碳化物涂层、金属氧化物涂层和金属硼化物涂层等。氮化物涂层材料主要是由过渡金属 Ti、Cr、V、Zr 等元素与氮结合而成,如 TiN、CrN、ZrN 等。由于具有硬度高,化学稳定性好,抗氧化等优良性能,氮化物涂层已被广泛应用在工具、模具、装饰,集成电路等行业^[2-4]。超硬薄膜涂层一般可分为一元系化合物、二元系化合物、三元系化合物及多元系的化合物,通常是由 III、IV 和 V 主族元素组成的共价键化合物(碳化物、氮化物等),如金刚石、立方氮化硼(c-BN)、氮化碳(C₃N₄ 和 CN_x)、硼氮碳(BCN)及类金刚石(DLC)等本征超硬薄膜涂层^[5-10]。近年来广泛研究的纳米多层结构膜和纳米晶复合膜的硬度也在超硬薄膜涂层的硬度范围内,并具有优异的综合性能,备受人们的青睐。与单一材料本身相比,纳米多层膜具有极高的硬度、很低的摩擦系数、极强的耐磨和抗蚀性能、良好的热导和高温化学稳定性等优异性能^[11-13]。

在切削刀具表面覆盖一层保护层是提高切削效率,保护刀具涂层延长其切削寿命的有效方法之一。随着现代制造业的进步,难加工材料越来越多,随着切削工艺的发展,特别是高速切削、干切削和微润滑切削等工艺的出现对切削刀具提出了越来越严格的要求。刀具涂层不仅要硬度高,化学稳定性好,抗氧化温度高,而且要具有良好的耐磨性能及较强与基体的结合能力^[14-16]。此时,传统的单组元 TiN、CrN 等涂层材料难以为现代工业技术的要求,为了提高硬质薄膜的综合性能,薄膜向着多元化、多层化方向发展。一种或者多种其他元素被添加到单组元涂层中,形成三元至多元的薄膜涂层材料^[17]。其他元素的引入在不同程度上优化了薄膜的成分、结构,改善了膜层的强度和韧性的匹配,提高了膜层的力学、化学性能,在要求较高的模具及抗高温氧化领域得到了广泛应用。例如在 TiN 添加

50%左右的Al能明显提高其硬度，同时在氧化过程中，由于 Al_2O_3 抗氧化层的出现其抗氧化性也得到改善。此外，Si、Mo、Ni等元素也常用做添加元素来制备三元或多元薄膜材料^[18-20]。三元或多元的涂层材料虽然使涂层性能得到了明显改善，但仍无法满足工业上某些领域的需求。本征超硬薄膜具有良好的性能，但其制备工艺复杂，且热力学稳定性较差，严重限制了此类薄膜的应用，因此具有优异综合性能的涂层材料的研究成为了近年来一个热点。

21世纪被称为纳米科技的世纪，尺寸在纳米数量级的纳米多层膜材料由于具有独特的物理化学特性，与材料表面相关的硬度、抗氧化、耐磨损、耐腐蚀等性质以及其在微电子领域的应用，引起了人们越来越广泛的关注，成为了研究的热点^[21-24]。纳米薄膜材料的性能强烈依赖于晶粒的尺寸、薄膜的微观结构。纳米多层膜因具有比单层膜大得多的硬度，且其抗氧化性，耐磨性能优良，因此是一种理想的新型涂层材料。自Koehler提出异质结超晶格材料的超硬效应后，新型纳米多层膜材料得到了快速的发展^[25]。

1.2 纳米多层膜超硬涂层

1.2.1 纳米多层膜的结构

纳米多层膜，又被称为组分调制合金，一般由两种或者两种以上结构或成分不同的单层材料交替沉积而形成的多层材料，每个单层的厚度都在纳米数量级。纳米多层膜具有人为可控的周期性调制结构，而这种结构可以有效地控制多层膜中的位错和缺陷及其运动，从而获得具有优异综合性能的纳米多层膜。纳米多层膜的结构示意图如图 1.1，对于由 A/B 两种材料沉积而形成的纳米多层膜，在沉积方向上相邻两个单层构成一个基本的重复结构单元，其厚度称为调制周期 (λ)，在一个重复结构单元中，调制层 A 的厚度与调制层 B 的厚度之比称为调制比 R^[26-27]。

$$R = \lambda_A : \lambda_B \quad (1.1)$$

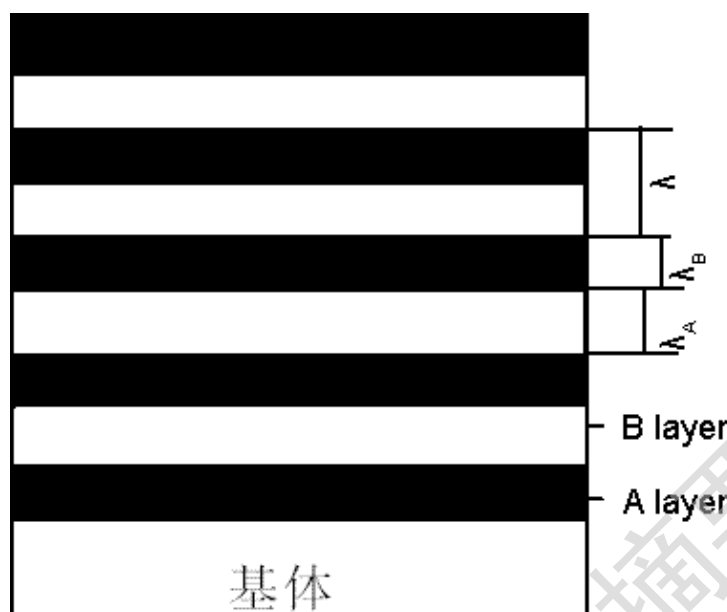


图 1.1 纳米多层膜结构示意图

Fig. 1.1 Schematic drawing of multilayer coating

通过选择组成纳米多层膜的调制单层材料，控制调制周期、调制比等参数，可以制备出具有优异综合性能的纳米多层膜。要实现纳米多层膜独特的物理化学特性，其结构设计还必须符合一定的准则。1970年，Koehler提出了纳米多层膜超硬涂层的设计准则^[25]。

(1) 两调制层材料要具有尽可能相近的晶格参数，这样两调制层材料在周期生长过程中可以实现共格外延生长，而不产生较大的界面应力，使得纳米多层膜具有良好的调制结构。

(2) 两调制层材料要具有尽可能相近的热膨胀系数，这样在温度变化时，调制层之间的热应力较小，不会破坏它们之间的晶格匹配，使得纳米多层膜具有良好的耐高温性能。

(3) 两调制层材料的模量差异尽可能大，也就是两调制层材料的位错能差异尽可能大。

(4) 两调制层材料间的原子键能尽可能大。

(5) 两调制层的厚度必须足够小，从而位错不能在任一单层中滑移或增殖。

Koehler最早基于金属/金属纳米多层膜体系提出的这一准则，但同样该准则也适用于陶瓷纳米多层膜体系。这一准则并不要求两个调制层具有相同的晶体结构，不仅适用于调制层都是晶体的材料的多层膜，也适用于其中一调制层为非晶

体材料的纳米多层膜。

1.2.2 纳米多层的分类

纳米多层膜的分类方法有多种,按其结构可分为两大类,同结构纳米多层膜和异结构纳米多层膜^[28]。同结构纳米多层膜的调制单层材料具有相同的结构,而且调制单层通常具有相同的位错滑移机制,这样位错运动可以穿过纳米多层膜的界面。同结构纳米多层膜的研究主要集中于具有高硬度的过渡金属氮化物如TiN、VN、NbN等^[29-31]。Helmersson等人首先报道了具有高硬度的TiN/VN纳米多层膜,且发现其硬度依赖于调制周期,在调制周期为5.2 nm时硬度取得最大值^[32]。后来Barnett等人对TiN基同结构纳米多层膜进行了系统的研究,并且认为纳米多层膜两组分的弹性模量的差异是氮化物/氮化物多层膜硬度提高的主要原因,而晶格错配度对此类多层膜硬度的增加影响并不显著^[33-35]。

异结构纳米多层膜的调制单层材料结构不同,且位错滑移机制也不相同,不同的位错滑移机制对位错运动将产生阻塞作用,位错难以穿过晶界,要使位错运动则需要的较大的应力。异结构纳米多层膜中两个调制单层之间难以形成共格界面或半共格界面,其中一个组分常以亚稳相的形式与另一组分在界面处形成部分共格关系。异结构纳米多层膜满足共格条件时,也能形成能量较低的共格界面,而这种结构对多层的高温稳定性具有重要意义,然而当异结构纳米多层膜的调制单层晶格错配度较大时,共格界面就难以形成^[36-37]。

纳米多层膜按其组成材料可分为陶瓷/陶瓷(氮化物、碳化物、硼化物等)、陶瓷/金属、金属/金属等体系^[28]。尽管此类纳米多层膜的组成材料各异,但他们都呈现出优异的物理化学性质。

(1) 陶瓷/陶瓷

陶瓷材料本身具有较高的硬度,利用过渡金属氮化物陶瓷材料制备纳米多层膜引起了人们广泛的关注。氮化物通常具有熔点高、硬度高、热稳定性好、抗蚀和抗氧化性好等特点,尤其是过渡族金属氮化物,常被用作表面强化材料以提高基体材料的表面性能。陶瓷/陶瓷纳米多层膜被研究最多的是氮化物/氮化物系列。TiN系涂层具有较高的硬度,CrN涂层具有良好的抗氧化能力,因此具有优异性能的纳米多层膜如CrN/TiAlN^[38]、CrN/CrAlN^[39]和TiAlN/TiN^[40]等体系得到了广泛的研究。CrN/TiAlN系纳米多层膜在调制周期较小的时候能够形成良好的超晶

格结构，具有优异的力学性能，且具有良好的抗氧化性能。

调制单层材料对多层膜的性能有显著影响， Si_3N_4 具有高温热稳定性，较低的摩擦系数及抗腐蚀等优异性能被广泛应用于各个领域，因而利用过渡金属氮化物与 Si_3N_4 制备异结构的 nc-MeN/a- Si_3N_4 纳米多层膜是另一个研究的热点^[41-43]。MeN 单层在 Si_3N_4 单层调制作用下连续生长会被打断，纳米多层膜晶粒细小且具有良好的致密性，即纳米多层膜具有调制优化结构。TiN 陶瓷涂层具有高硬度、高耐磨性和高耐腐蚀性，但其抗氧化性能较弱，因而是一种理想的低温涂层材料。为了改善 TiN 陶瓷涂层的综合性能，诸多学者对 TiN/ Si_3N_4 纳米多层膜进行了大量的研究，与单层 TiN 相比，TiN/ Si_3N_4 纳米多层膜的综合性能得到了显著的改善，与基体的结合力显著高于单层 TiN，抗氧化性能也得到明显提高^[44-47]。此时，纳米多层膜的综合性能显著依赖于在 Si_3N_4 调制单层厚度，当其厚度为 0.3nm 纳米左右时，硬度可达到最大值^[48-49]。与 TiN 系涂层相比，CrN 系列涂层韧性好且具有优异的热稳定性及抗氧化性能，也是一种理想的涂层材料，人们对 CrN/ Si_3N_4 系纳米多层膜涂层的结构及其性能也进行了大量的研究。CrN/ Si_3N_4 系纳米多层膜不仅具有良好的机械性能，且多层膜的抗氧化温度高达 1000℃ 左右，且氧化速率低于 CrN 单层膜，显示出优异的抗氧化性能^[50-52]。

(2) 金属/陶瓷体系

金属/陶瓷体系主要包括过渡金属与其氮化物形成的纳米多层膜，在该体系中，金属和氮化物的晶体结构存在较大差异，位错很难通过其界面。过渡金属可以提供良好的延展性而氮化物提供较高的硬度，从而使纳米多层膜具有优异的综合性能，人们对该体系也进行了大量的研究。Cr/CrN 纳米多层膜的硬度远远高于 CrN 单层膜的硬度，且具有良好的抗氧化和耐摩擦性能^[53-54]。此外 Ti/TiN 纳米多层膜体系也有较多的报道，他们都具有优于单层膜的综合性能^[55-56]。

(3) 金属/金属体系

纳米多层膜的超模量效应和超硬效应最早被发现于 Au/Ni 与 Cu/Pd 金属纳米多层膜中，在调制周期较小时，多层膜的硬度和模量出现异常上升。后来研究发现在 Al/Cu、Al/Ag、W/Mo 等金属纳米多层膜中均出现了不同程度的超硬效应和超模量效应，但在 Cu/Au 中却没有发现此效应^[57-58]。可见，纳米多层膜的超硬效应与调制单层材料有关，单层材料的选择决定着纳米多层膜的性能。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库