

大连市人民政府资助出版

纳米表面工程 及力学

© 周霞 朱祎国 杨春秋 编著

NAMI BIAOMIAN GONGCHENG JI LIXUE



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

大连市人民政府资助出版

纳米表面工程及力学

Nano Surface Engineering & Mechanics

周 霞 朱祎国 杨春秋 编著



机械工业出版社

本书系统地介绍了纳米表面工程及其相关力学问题,属于新型表面纳米结构材料与力学等学科交叉领域的书籍。全书共分8章。在纳米表面工程方面,内容涉及表面工程、纳米材料的制备技术与结构特性、纳米表面工程内涵及表面纳米化技术的基本原理、表面纳米结构材料的制备方法 & 结构特征和功能特性尤其是力学特性。在与纳米表面工程相关的力学问题方面,内容涉及纳米薄膜/涂层材料微结构表征、纳米结构表层材料的力学行为及其强化理论、纳米实验力学、纳米表面工程与失效分析及控制、纳米材料设计及其纳米力学性能计算基础等内容。此外,书中还全面地介绍了当前纳米表面工程及其相关力学问题具有实用价值的研究成果,这对于设计开发力学性能优异的新型表面纳米结构材料、推动纳米科技在表面工程乃至再制造工程中的应用具有重要意义。

本书可作为高等学校力学、材料类专业研究生的教材和高年级本科生的参考书,同时也可供相关专业科研、教学和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米表面工程及力学/周霞,朱伟国,杨春秋编著. —北京:机械工业出版社, 2012. 10

大连市人民政府资助出版

ISBN 978 - 7 - 111 - 36954 - 7

I. ①纳… II. ①周…②朱…③杨… III. ①纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 257135 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:赵志鹏 责任编辑:赵志鹏 邹云鹏

责任校对:刘志文 封面设计:张 静

责任印制:刘 岚

北京圣夫亚美印刷有限公司印刷

2012 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 16.25 印张 · 335 千字

0001—1500 册

标准书号:ISBN 978 - 7 - 111 - 36954 - 7

定价:39.80 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线:010 - 88361066 机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010 - 68326294 机工官博:weibo.com/cmp1952

010 - 88379203 金书网:www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网:www.cmpedu.com

本书由

大连市人民政府资助出版

**The published book is sponsored
by the Dalian Municipal Government**

前 言

2000 年才提出的“纳米表面工程”的概念,是指将纳米材料和纳米技术与传统表面工程相结合,通过表面纳米化技术或手段,改变固体材料表面的形态、成分、结构等,从而赋予表面全新功能的系统工程。在纳米表面工程中,传统意义上的基体主要起载体作用,而组装、构筑或固化在表面上的分子有序膜、纳米结构、纳米薄膜或涂层等是实现其功能或性能的主体。由于材料在超高温、超低温、超高载或疲劳腐蚀环境等特殊条件下服役的情况越来越多,而纳米材料在力、电、声、光、热、磁方面表现出与宏观材料不同的优良特性,因此传统材料表面纳米化显得特别重要。纳米结构薄膜或涂层可望在耐高温抗氧化、减摩自润滑、超硬耐磨、导电和电磁屏蔽、生物及智能材料等众多领域获得广泛的应用,其应用前景不可估量。物理学家对原子尺度的薄膜和有序纳米阵列生长动力学,化学家和材料科学家对微/纳米结构薄膜材料的制备及应用,力学科学家对纳米薄膜的小尺度力学行为等,都极为关注,相关研究与开发工作甚为活跃,重大突破层出不穷,成为近年来凝聚态物理、材料科学及微/纳米力学领域十分重要的前沿方向。

随着人类对纳米科技将成为 21 世纪主导技术的认识加深,人们越来越迫切地需要了解和掌握纳米科学技术的基本知识和发展趋势,为我国在社会、经济、科学技术等全方位实现跨越式发展奠定坚实基础。纳米表面工程及其相关微/纳米力学问题的探索是纳米科学技术的一个重要方面。我国科学家在纳米表面工程、微/纳米力学等相关研究领域也开展了比较深入、系统的研究,并取得了一系列的突破性进展,但无论是从事纳米表面工程研究与开发工作的科技工作者和企业家,还是对微/纳米力学及应用有兴趣的学者、大学生和研究生等各类人士,都急需对纳米表面工程及其中的力学问题有一个比较深入的了解。为了全面分析已经取得的大量成果,正确把握纳米表面工程及其中最基本的微/纳米力学研究的未来发展方向,促进和开拓纳米材料独特性能在表面工程中的实际应用,出版一本全面论述纳米表面工程及相关微/纳米力学的高质量专著是非常必要的。

目前纳米表面工程发展较快的领域有两个:一个是功能纳米薄膜和多层膜的制备,它使薄膜的力学、电学、磁学及光学性能等成倍提高;另一个领域是将金属或非金属的纳米级颗粒应用到各种传统、常用的表面工程技术中。由于纳米表面工程是一个综合、交叉、系统的新兴学科,可以说其研究与应用目前还处于初级阶段,在纳米表面工程技术的基本原理、纳米结构表层的制备方法 & 表面研究等方面还有待进行深入研究。表面研究的内容一般分为表面结构形态的观察和表面性质的测量。在传统的表面结构层的研究中,表面结构形态的观察在微观尺度上进行,而许多表面性质,如表面力学性质的测量却是在宏观范围内进行,因此

难以准确揭示表面层结构与其表面性质的内在联系。为了适应目前国内纳米结构表层材料结构及力学行为研究的需要,作者根据几年来的教学体会和科研工作经验,参考了国内外大量文献资料,主要以纳米结构表层材料的制备、微观结构表征与微/纳米力学性能测试、纳米结构与力学性能优化设计及典型应用为主线编写了此书。本书不仅系统讲述了纳米表面工程的原理与技术,还用较多的篇幅介绍了纳米结构表层材料的力学行为及典型应用,旨在体现纳米表面工程作为系统工程的理念。希望本书为我国纳米科技工程实用化的科学研究与技术进步贡献一份力量。

主编周霞自担任大连理工大学工程力学系生物与纳米力学实验室主任以来,与研究室的其他同志一直致力于纳米薄膜/涂层制备、微观结构表征、宏微观力学性能及应用等方面的研究与开发,并取得了有意义的结果,受到国内外同行的关注。在此基础上,编著者参阅大量国内外相关科技文献与资料,总结国内外最新科研进展,充分融入编著者多年在科研工作中取得的成果和积累,探索性地编写了这本关于纳米表面工程及力学的交叉学科专著。全书共分8章。第1章简要介绍了表面工程的定义与内涵及与表面工程相关的一些基本概念,在简要介绍固体表面特性及表面层(包括改性层和涂层)结构特点的基础上,依次向读者讲述了表面工程的核心——最新表面工程技术及其系统设计方法、表面工程所涉及的表面层表征测试及其界面力学性能分析方法等,最后介绍了表面工程的应用与发展动向且阐述了其与纳米表面工程的关系。第2章侧重讲述了纳米表面工程及其基本的力学问题。在明确纳米科技及其给传统的表面工程的发展带来一系列变化等内容的基础上,理解纳米表面工程是为适应上述变化而建立起来的新学科,它具有特定的内涵、特点以及力学问题,主要内容包括:纳米科技的内涵及与表面工程相关的研究进展,如纳米改性层和涂镀层及薄膜的设计、合成等,纳米表面工程的有关基本概念与内涵,纳米材料尤其是低维纳米材料的制备与表面修饰,几种最新实用的表面纳米化技术原理与应用以及纳米表面工程中的力学问题。第3章介绍了纳米表面改性层及纳米薄膜/涂覆层的结构及其表征。在介绍了三种典型的纳米表面及涂覆层即金属材料表面纳米化涂层、纳米薄膜、纳米复合涂(镀)层结构特征的基础上,讲述了X射线衍射技术、电子显微技术、探针显微技术及拉曼光谱物相分析技术等四种基本表征技术的原理、结构表征方法及适用范围,最后总结了纳米表面及涂覆层结构表征的内容、相应的表征方法及应用实例。第4章主要介绍了薄膜生长过程及其内应力的演化。提出了薄膜生长过程新模型,在新模型中考虑了薄膜生长过程中原子的三个动力学过程:原子沉积、原子扩散及原子脱附,并且认为这三个过程是相互独立的。在此基础上,本章还对薄膜初期生长过程及其影响因素、整个薄膜生长的三维蒙特卡罗模拟以及膜生长过程中的内应力演化等进行了系统的介绍。第5章主要介绍了纳米表面及涂覆层的宏微观力学性能及其强化机理。讲述了金属表面纳米改性层、纳米薄膜、纳米复合涂覆层的力学性能及其强化机理,还着重介绍了超硬纳米薄膜具有超高硬度和超高模量的致硬机理。第6章介绍了表面及涂覆层纳米力学性能的实

验表征。内容主要涉及实验纳米力学,重点介绍纳米压痕和划痕技术及其测试过程中力学现象的分析、微/纳米力学性能的测试及其在纳米表面工程中的应用实例。第7章以接触疲劳失效情况为例,介绍了作者在纳米表面工程与失效分析及控制关系方面的研究成果,即根据材料表面失效机理,通过对工程构件所受应力和失效关系的分析,采用纳米表面工程技术制备微/纳米涂层,以显著改善材料表面宏观力学性能。第8章结合纳米材料设计、多尺度计算模拟与理论分析研究结果以及实例分析,重点介绍了纳米涂层/薄膜微观结构优化控制理论基础、研究方法以及制备工艺力学问题,从而达到纳米涂层/薄膜性能可控的目的。这对于纳米结构涂层的设计、制备工艺、微观结构及性能之间关系的理解具有重要指导意义。

本书由大连理工大学周霞副教授主编。在本书的编撰过程中,大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室下属生物与纳米力学实验室的同志参与了编写工作,朱祎国副教授组织了本书第4章的编写,杨春秋在全书内容整理及核对等方面做了许多的工作,吴承伟老师对于本书的撰写提供了宝贵的建议;大连新重表面工程有限公司的曲国辉高工、卜立杰高工等提供了不少资料。此外,我的学生宿德鹏、钱峰、李红彩、唐占飞、高岚、牟睿敏、张仁杰、赵昌美、蹇耕等参与了资料编辑、图表绘制、文字录入等工作。特此表示感谢。

本书由大连市人民政府资助出版。本书相当一部分内容是编著者及其所在生物与纳米力学实验室几年来的研究及教学成果,这些成果是多年来在国家科技部高技术研究发展863计划项目(2006AA11A1A6)、国家科技支撑计划项目(2006BAE04B05-4-1)、国家自然科学基金(11272072)、辽宁省自然科学基金(201102040)、大连市科技创新项目(201015014)以及大连理工大学教学改革基金项目支持下取得的,在此一并表示衷心感谢。还要特别感谢机械工业出版社高水平著作出版基金对本书的资助。

纳米表面工程及其相关微/纳米力学的研究发展十分迅速,新的成果不断涌现,文献资料浩瀚无边,限于编著人员水平,书中难免有疏漏与不妥甚至错误之处,恳请专家和读者批评指正!

大连理工大学运载工程与力学学部工程力学系工业装备结构分析国家重点实验室
大连理工大学工程力学系生物与纳米力学实验室

周霞

2012年9月

目 录

前言

第1章 表面工程概述	1
1.1 表面工程的定义与内涵	1
1.2 固体表面的原子结构及物理化学特性	4
1.3 与表面工程相关的实际表面层的结构与特点	7
1.4 表面技术及其最新进展	9
1.5 表面工程测试分析与界面力学研究方法	16
1.6 表面工程的应用进展及发展动向	23
参考文献	25
第2章 纳米表面工程及其基本力学问题	27
2.1 纳米科技与纳米表面工程	27
2.2 纳米科技及其在纳米表面工程中的研究热点	28
2.3 纳米表面工程基本力学问题	37
2.4 表面纳米化基本原理及应用	38
2.5 纳米表面工程研究及应用现状	61
参考文献	65
第3章 纳米表面及涂覆层的结构及其表征	72
3.1 引言	72
3.2 纳米表面及涂覆层的微观结构	73
3.3 纳米表面及涂覆层的表征技术	90
3.4 纳米表面及涂覆层的微观结构表征研究进展	109
参考文献	112
第4章 纳米薄膜生长过程蒙特卡罗模拟与薄膜残余应力	118
4.1 引言	118
4.2 薄膜生长初期的蒙特卡罗模拟	119
4.3 薄膜生长的三维蒙特卡罗模拟	124
4.4 薄膜残余应力	127
4.5 纳米薄膜模拟存在的问题与发展方向	134
参考文献	135
第5章 纳米表面及涂覆层的力学性能	140
5.1 引言	140
5.2 金属表面自身纳米化改性层的力学性能	141
5.3 超硬纳米薄膜的力学性能	145

5.4 几种典型的纳米复合涂覆层的强化机理	154
参考文献	159
第6章 表面及涂覆层纳米力学性能实验表征	163
6.1 纳米力学概述	163
6.2 纳米压痕力学	164
6.3 纳米划痕力学	172
6.4 纳米压痕和划痕力学在表面工程中的应用	176
参考文献	180
第7章 纳米表面工程与失效分析及控制	184
7.1 固体表面的接触力学与疲劳失效	184
7.2 凸轮/挺柱接触疲劳失效分析及控制实例	197
参考文献	209
第8章 纳米材料设计与力学性能预测及控制	211
8.1 引言	211
8.2 纳米材料的设计与计算方法	213
8.3 纳米晶体材料微细观结构设计及其力学性能预测	222
8.4 耐磨微/纳米结构涂层性能控制实例	234
参考文献	239

第 1 章 表面工程概述

1.1 表面工程的定义与内涵

表面工程属于一门新型的应用科学领域。虽然在表面工程领域的技术研究与应用可以追溯到远古，但表面工程作为一门独立的学科仅有二十几年的历史。表面工程的概念最初由英格兰伯明翰大学教授汤·贝尔（Tom Bell）于 1983 年提出，现已发展成为跨学科的边缘性、综合性、复合性学科，且在各个领域发挥着越来越重要的作用。

表面工程为表面新型材料的研制、产品的维修与再制造乃至新设备的开发提供了重要的技术基础和保证。作为表面工程核心的表面技术既可作用于金属也可作用于非金属，而且使得各种表面新型材料如复合材料的形成成为可能。表面工程在各个领域得到广泛应用，包括从日用的装饰性油漆和涂料以及浴室的防护性薄膜，到航空航天领域使用的耐高温、耐磨损等特殊功能性薄层。

尽管表面工程学科的发展与应用范围之广、速度之快、影响力之大是人们所始料未及的，但是表面工程的不断发展与完善尚需要在以下三方面致力进行：完善表面工程发展的科学理论基础；明确表面工程的内涵；明确表面工程与其他相关学科之间的区别与联系。因此，如何正确理解表面工程，如何有效学习和研究表面工程学科体系，以及随着表面工程的动态发展如何不断完善表面工程的基础理论等问题需要重点研究。本章的这一节及其他部分将对上述问题进行简要的回顾与解释。

所谓“工程”，在过去只是指一种技能或技巧，而目前则具有几种非常相近的含义，即涉及材料的形状或性能设计及其制备工艺。工程学原本是指建筑防御工事、防御系统要塞及其他要素等技术，后来在 18~19 世纪的欧洲有了军事工程和民用工程之分。现代工程的概念已经演化为各种类型结构的设计与构造，并且因为融入了人类进行理论及应用研究的知识而被拓宽，出现了诸如民用工程、水利工程、海事工程、地质工程、环境工程、化学工程、生物医学工程、基因工程、电子工程、可靠性工程、计算工程、设计工程、通信工程、航空工程、材料加工工程、机械工程、腐蚀及其他类型工程等的明显分支。目前应用广泛的材料工程就是一门涉及材料结构、具有可设计与再生性能新材料的改进与获取研究的技术学科，其目的在于采用经济而又能为社会所接受的生产工艺、加工工艺控制材料的结构、性能和形状以达到使用要求。

由上述解释不难看出，材料工程学不仅研究各种材料包括复合材料的设计和组织结构，也包括材料表面性能的提高或改性等特定问题的研究。基于材料工程

学,表面工程这一概念第一次在20世纪80年代的英国被提出,最初主要涉及焊接及热喷涂方面的内容,随着表面技术和其他相关学科的发展,目前已快速发展成为一门独立的、多学科交叉的体系。近年来已经举行了许多次有关表面工程及相关科学技术领域的国际会议,相关的国际期刊也由最初的“Surface Engineering”季刊增加到多种有影响力的专业期刊(如“Surface and Coatings Technology”“Key Engineering Materials”“Thin Solid Films”“Applied Surface Science”“Surface Engineering and Applied Electrochemistry”等)。此外,表面工程与其他相关学科的交叉渗透还形成了新的边缘学科如纳米表面工程、纳米力学、纳米摩擦学、表面与界面力学等。

广义上讲,凡是涉及材料表面结构改进与性能强化的科学问题,如新型表面材料的优化设计与制备加工、表面结构与性能表征与分析、表面材料的结构与性能优化以及各种表面失效与防护问题等均属于表面工程的范畴。尽管现代表面工程学的定义多种多样,但基本上都涵盖了上述各方面内容。

表面工程,是经表面预处理后,通过表面涂覆、表面改性或多种表面工程技术复合处理,改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状态等,以获得所需要表面性能的系统工程。由于该系统工程是一门正处于发展阶段的新兴学科,应用领域十分广泛,加之它与其他学科的相互渗透、相互影响,使得不同专业领域的学者对它的理解不尽相同,要给出一个统一的定义比较困难。但可以引用我国著名管理学家汪应洛院士在其所著《系统工程理论、方法与应用》中提出的观点来认识这门学科的性质,即系统工程是以研究大规模复杂系统为对象的一门交叉学科。它是把自然科学和社会科学的某些思想、理论、方法、策略和手段等根据总体协调的需要,有机地联系起来,把人们的生产、科研或经济活动有效地组织起来,应用定量分析和定性分析相结合的方法和计算机等技术工具,对系统的构成要素、组织结构、信息交换和反馈控制等功能进行分析、设计、制造和服务,从而达到最优设计、最优控制和最优管理的目的,以便最充分地发挥人力、物力的潜力,通过各种组织管理技术,使局部和整体之间的关系协调配合,以实现系统的综合最优化。可以看出,表面工程学科具有系统工程的特点,它是由多个学科交叉、综合发展起来的新兴学科,以“表面”为研究核心,在有关学科理论的基础上,根据零件表面的失效机制,以应用各种表面工程技术及其复合为特色,逐步形成了与其他学科密切相关的表面工程基础理论^[1]。表面工程的最大优势是能够以多种方法制备出优于本体材料性能的表面功能薄层,赋予零件耐高温、防腐蚀、耐磨损、抗疲劳、防辐射等性能,这层表面材料与制作部件的整体材料相比,厚度薄、面积小,但却承担着工作部件的主要功能,并带来显著的经济效益和社会效益。

由上述表面工程的定义可以看出,现代表面工程已不再局限于零部件在使用前的各种表面成形技术,还应包括在报废前所有与之相关的表面层技术设计、表面层制备、表面层研究与使用及相关现象等科学技术问题,目的是提高零部件表面抗疲劳、耐磨损腐蚀以及其他光、热、电、磁、力学性能等。它既涉及数学、

物理、化学等基础学科知识，又涉及材料科学与工程、机电工程等应用学科的理论与研究方法，因而表面工程现已发展成为横跨多学科的边缘性、综合性、复合性学科。图 1-1 对表面工程的学科体系进行了概括。

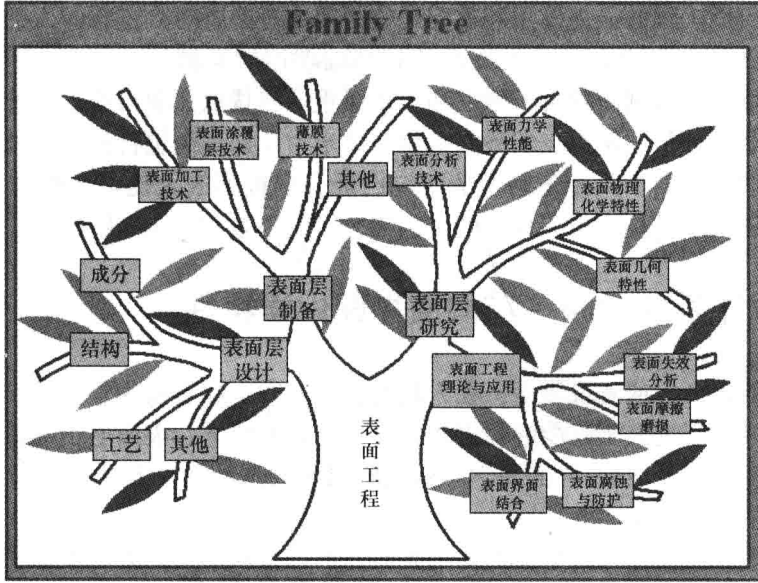


图 1-1 表面工程的学科体系

有关表面工程与各学科的关系可以做如下理解。材料科学与工程是研究有关材料的成分、结构和制造工艺及其性能之间相互关系的知识及这些知识的应用，是一门应用基础科学。其中，材料的成分、结构、制造工艺及性能被认为是材料科学与工程四个基本要素。表面工程是材料科学与工程的一个分支，它是通过各种表面工程技术，改变材料表面的形态、化学成分和组织状态，从而获得所需要的表面性能。因此，表面涂层材料的成分与结构、表面涂层技术、表面涂层性能分析等也构成了表面工程的主要内容，其中涂层或薄膜等表面层技术是表面层设计、性能优化的基础，同时还衍生出薄膜力学等其他学科。表面层的形成方法源于机械制造工程中的表面加工技术及利用各种物理、化学、电磁等手段制备表面层的技术。所制备的表面层性能检测分析常采用表面工程及其他相关学科如摩擦磨损、腐蚀防护、表面与界面力学中使用的方法。表面工程中表面层的设计也是基于数学、材料工程及机械制造等学科知识，以材料强度和表面摩擦、腐蚀等性能为优化指标系统地进行的。

既然表面工程是一门多学科交叉的系统工程，就需要用系统工程的方法学习和研究表面工程学科体系。系统工程方法论是一种将分析对象作为整体系统来考虑，在此基础上进行分析、设计、制造和使用的基本思想方法。系统工程方法论主要的研究对象有：各种系统工程方法的形成和发展、基本特征、应用范围，方法间的相互关系以及如何构建、选择和应用系统方法。体现在表面工程学科的系统学习与研究上面，就是在现有经验基础上，逐步系统地建立各种固体表面问题

的数学模型,明确表面层结构与性能的关系,预测各种表面行为,对表面层进行设计并优化现有表面技术,最终获得具有最优表面性能、最大经济效益的新型涂层材料^[1]。

由于表面工程的显著作用和重要地位,因此有必要对其进行深入的学习与研究。已有许多先进的表面工程技术及其基础理论研究被列入了国家“973”项目、国家重大技术创新项目、国家和省市级重点科技攻关项目等。大连理工大学工业装备结构分析国家重点实验室生物与纳米力学课题组进行的耐磨蚀纳米复合涂层制备技术及其相关力学问题的研究已经分别被列入大连市科学技术基金项目、辽宁省重点科技攻关项目及国家“863”科技攻关计划重大项目。

1.2 固体表面的原子结构及物理化学特性

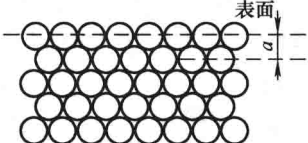
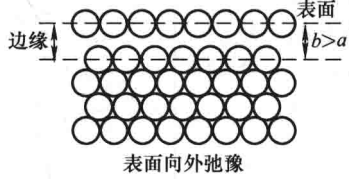
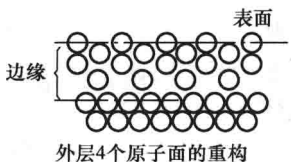
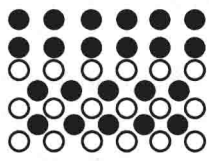
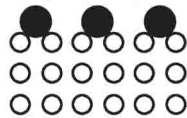
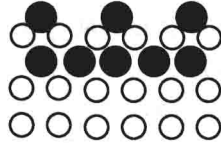
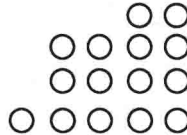
固体的表面、或者说界面,在人们的社会实践中起着极为重要的作用。对固体表面科学的研究,不仅能够促进表面物理、表面化学、表面电子学、表面生物学、表面工程学及表面/界面力学等分支学科的发展,还对整个科学技术的发展具有重要的推动作用。

固体表面即物体与真空或气体的界面,可以指从单一的第一个原子层到几个原子层厚度(0.5~2nm)的表面层,甚至深达几个微米的表面层。固体表面有清洁表面和实际表面之分。本小节主要以晶态物质来介绍清洁固体表面的物理化学特性,而有关实际固体表面则在下一节中叙述。

要想在原子或分子层次上研究固体表面,即研究材料的本征表面特性,一般需要首先保证被研究表面的清洁。同理想表面相比,清洁表面是经过特殊处理(如离子轰击加退火热处理)后,其相组成在超高真空下保持不变的表面,但同固体内部相比,其表面在结构和组成上将会发生改变;而理想表面则是一种理论的结构完整的二维点阵平面,它是一个只反映晶体内部周期性在其表面突然终止的真实表面的最粗糙近似^[2]。

在热力学平衡的条件下,固体表面的化学组成、微观结构(表面区内原子的排列与振动不同于体内正常三维周期排列与振动)及电子结构等均会与固体内部产生明显的差异。这是因为表面原子与体内原子周围环境不同,受力情况也不同,因而体内固有的晶体学对称性进入表层后便遭到破坏。与此相关,表面电荷分布、近邻原子数、电子能态和势分布以及振动频率等,也均有别于体内。这种差异经过4~6层之后,原子的排列与体内已相当接近,因此,这个距离也可以看作实际晶体清洁表面的范围。依热力学的观点,表层原子处于不稳定状态,表面附近的原子排列总是趋于能量最低的稳定状态,达到这种稳定态的方式有两种:一是自行调整,原子排列情况与材料内部明显不同;二是依靠表面成分偏析和表面对外来原子或分子的吸附以及两者之间的相互作用而趋向稳定态,因而使表面组分与材料内部不同。表1-1示出了以上述两种方式达到稳定态的几种清洁表面的原子结构和特点。

表 1-1 几种清洁表面的原子结构和特点

序号	名称	结构示意图	特点
1	理想表面		理想（解理）表面是一种理论的结构完整的二维点阵平面，它是一个只反映晶体内部周期性在其表面突然终止的真实表面的最粗糙近似
2	弛豫		表面最外层原子与第二层原子之间的距离不同于体内原子间距（缩小或增大；也可以是有些原子间距增大，有些减小），而晶胞结构基本不变，这种情况称为弛豫
3	重构		当表面原子排列作了较大幅度的调整，与衬底晶面原子的平移对称性有明显不同时，这种表面结构称为重构。重构包括表面晶面与体内完全不一样的情况（超晶格或超结构）和表面原胞的尺寸大于体内的情况
4	偏析		表面原子是从体内分凝出来的外来原子
5	化学吸附		外来原子（超高真空条件下主要是气体）吸附于表面，形成吸附化学键
6	化合物		外来原子进入表面，并与表面原子键合形成化合物
7	台阶		表面不是原子级的平坦，表面原子可以形成台阶结构

弛豫和重构常常不只限于表面第一层原子，还影响到表面以下的几层乃至十几层。重构使原来表面上的二维周期性发生变化，形成了新的周期结构。重构过程随金属类型不同而异，一般简单金属表面弛豫和重构均较小，贵金属和过渡族金属表面弛豫较大，重构也较复杂。如 Au、Pt 等金属的表面在重构以前表面应力较大，重构可以使表面应力得到松弛，趋于稳定状态。半导体表面的弛豫和重构现象则很普遍。重构的结果可能会引入某些表面缺陷，如表面出现体内不曾有

的、由两个或三个表面原子形成的新的共价键，甚至形成同时含有空位、层错、吸附原子等缺陷的新的周期结构。

有关清洁表面动态表面原子状态和结构，从热力学的角度来看，也必然存在着各种类型的表面缺陷，如平台、台阶、扭折、表面吸附、表面空位、位错等。许多单晶体的表面实际上不是原子级的平坦，而是如图 1-2 所示的情形。在平台上可能存在各种点缺陷，包括表面上吸附或偏析的外来杂质原子、表面上的正负离子空位对、空位团簇、杂质空位对等。由于表面能的存在，表面原子的活动能力较体内大，形成点缺陷的能量小，因此表面上的热平衡点缺陷浓度远大于体内。此外，平台上还存在着线缺陷，位错往往要在表面露头，可以将它看作直径为原子尺寸的一根管道，从体内延伸到表面。如果是螺型位错，则在表面形成一个小台阶。晶体材料接触滑动而引起变形的过程中会产生位错台阶即表面滑移带或滑移线，滑移带的移动可能与杂质相交，生成更多的位错。

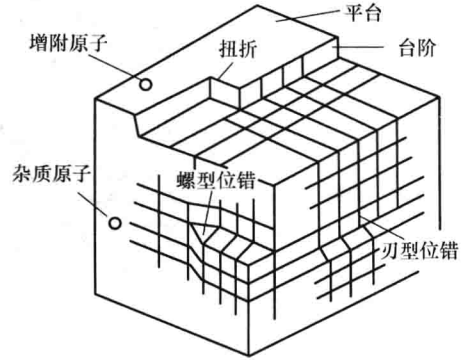


图 1-2 表面结构缺陷模型

表面原子排列的结构特征与表面电子态也是相互关联的。因此，表面电子态能从深层次上反映表面的结构特征。电子态通过电子波函数、能态密度和能谱的构成反映出来。这些参数决定了表面的电子发射和吸收特性、化学活性和催化特性。此时，须从固体的表面电子分布特征来定义表面区域。通常将以固体最外层原子为基准，向外（真空）和向里（基体）各延伸 1.0 ~ 1.5nm 的区域，称为物理意义的表面区域。从体内周期势场到真空中恒定势场的过渡区域的势场，称为表面势。此表面势支配着表面区域中电子的运动。在此势场中求解薛定谔方程，可以求出表面区内的电子能级和波函数等。

固体表面的成分和原子结构对固体材料的生长及其表面特殊的物理化学特性有直接的影响。任何固体材料的生长包括表面化学反应，都是在表面上进行的。所有这些过程的第一步，都是必须将外来物种引导到表面进而沉积在表面上^[3]。这种在表面上将外来物种约束在表面的过程叫做吸附，其中有的只是由范德华力引起的固体表面与被吸附分子之间的吸附（物理吸附）；有的则由表面化学键引起，产生电子交换，且形成表面层分子的重新排列（化学吸附）。除了吸附外，分子与表面碰撞的基本过程还包括：

- 1) 分子在碰撞点失去能量，传递给衬底。
- 2) 在表面迁移进而在其他点失去能量。
- 3) 从衬底获得能量，重新返回气相。
- 4) 转变为化学吸附，要么在过程 1) 中要么在过程 2) 后发生。
- 5) 吸附的分子在表面再迁移或表面重构。

- 6) 化学吸附的物种失去振动能量, 传递给衬底, 引起衬底的温度升高。
- 7) 达到平衡态的化学吸附物种的迁移。
- 8) 从化学吸附态或物理吸附态蒸发; 在表面发生化学反应, 产生新的物种。

由上可见, 固体表面各种缺陷往往是表面活性、吸附及其他表面过程和表面特性的来源, 而固体表面形成物理吸附或化学吸附膜以及化学反应膜对表面工程技术以及薄膜性能有着重要的影响^[4]。表面工程中新发展的功能薄膜材料, 应用中起作用的总是表面附近的有限区域, 表面结构状态及其稳定性直接影响着器件的性能。人们有意识地设计、选用各种表面工程技术来改善器件的性能, 在这方面的理论和应用研究将有着广阔的前途。

1.3 与表面工程相关的实际表面层的结构与特点

实际固体的表面也是两邻接相之间的不均匀区域。由于固体表面原子与内部原子的分布存在很大的差异, 因此二者受到力的作用情况完全不同。表面原子周围有较少的直接近邻原子, 因而同内部原子相比处于较高的能量状态。以固-气界面为例, 作用在表面原子上的这种不均匀力场使其有自发向内部移动的倾向, 加之固体表面存在较大梯度的电压作用, 因而纯固体原子表面具有较高的物理化学活性, 在实际环境中不可避免地要发生吸附, 因而同清洁表面相比, 实际固体表面的组成和结构发生了变化。本节中把发生了这种异种物质吸附的固体表面称为实际固体表面, 而把固体表面层(见图1-3)定义为一层受限于固体真正表面下的材料, 包括该固体实际表面以及从该表面向固体内作微小延伸的部分。同固体“芯”部材料相比, 固体表面层材料的物理、力学以及化学性能都发生了较大的变化。

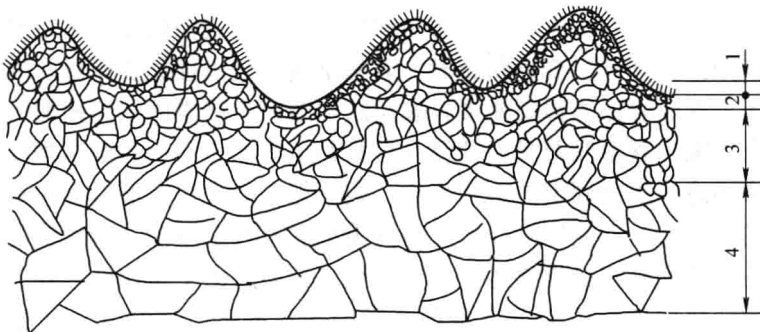


图 1-3 一般固体表面四区域分层模型

1—气体吸附层, $0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$ 2—表面层, 几分之一~几百分之一 μm

3—亚表面层, 层厚取决于表面加工处理类型 4—内层

在材料实际应用过程中, 材料表面^[5]要经过一定加工处理(切割、研磨、抛光等), 材料又可能处在大气(低真空或高温)环境下使用, 而材料本身可能

是单晶、多晶、非晶体。作为一个实际固体表面的例子，图 1-4 给出了多晶金属表面层的实际结构。实际表面中主要关心的是纳米至微米级范围内原子排列所形成表面结构特征及其表面特性。由图 1-4 可以看出，同一般固体表面一样，实际金属晶体表面并非绝对光滑和平整，而是具有一定的粗糙度。除了金属固体表面的几何特性以外，其表面还存在着气体吸附层、氧化层以及硬度很高的加工硬化层。此外，材料表面还具有其他一些物理、力学和化学方面的特性。

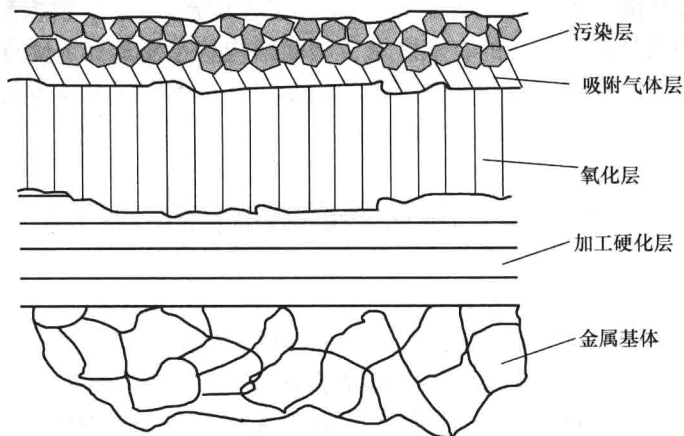


图 1-4 多晶金属表面层的实际结构

实际固体表面物理、力学性能方面的特性主要是指表面硬度、组织、残余应力的分布、弹塑性变形以及由于加工过程中造成的局部加热等影响。不同材料的固体其表面硬度可以有很大的差异，材料的表面硬度和基体内部的硬度也可因不同的材料和表面加工处理方法、热处理工艺以及采用的表面技术等不同而产生较大的差异。在摩擦磨损过程中，特别是在磨料磨损过程中，固体材料的表面硬度以及截面硬度值的分布状态对材料的耐磨性有决定性的影响。

材料的表层组织取决于材料的类型和特征，也与表面强化技术以及加工状态有关。在表面强化和严重变形状态时，表面结构一般由强烈变形层、变形层和原始组织组成。由于表面的强烈变形，表层结构会产生严重的晶格扭曲、位错、晶粒碎化并有可能出现空洞及微裂纹等。在某种组织状态下，表面强烈变形还可能引起相变而造成表面硬度的剧烈变化。表面加工或严重变形过程中表面层会引起相当大的内应力。不同深度处内应力的分布和符号也不同，这种情况有时随着外界条件的变化和时间的推移还会发生变化。表面层由于塑性变形除了造成硬度及内应力的变化以外，还会造成各种各样的微观缺陷，如空穴、间隙原子、位错、微裂纹等。表层及下表层造成的拉应力会削弱材料的强度，并在以后的使用过程中造成零部件损坏和降低使用寿命。

基于实际固体表面的特性及其影响因素，可以采用表面工程中的表面处理技术对表面工程对象，包括工业生产制造出来的具有一定使用功能的各类机械零件和其他结构构件制品（制件），或尚在生产流程中而未竣工的制件（工件），或已发生磨损、腐蚀、疲劳断裂等失效的金属和非金属制件等固体表面进行改性、