



“十一五”上海重点图书
材料科学与工程研究生教学用书

现代薄膜材料与技术

蔡 珣 石玉龙 周 建 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”上海重点图书
材料科学与工程研究生教学用书

现代薄膜材料与技术

蔡 珣 石玉龙 周 建 主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

现代薄膜材料与技术/蔡珣,石玉龙,周建主编.
—上海:华东理工大学出版社,2007.9

(材料科学与工程研究生教学用书)

ISBN 978-7-5628-2129-8

I. 现... II. ①蔡...②石...③周... III. 薄膜技术-研究生-教材 IV. TQ320.72

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 115876 号

“十一五”上海重点图书

材料科学与工程研究生教学用书

现代薄膜材料与技术

主 编/蔡 珣 石玉龙 周 建

策划编辑/胡 景

责任编辑/周 颖

责任校对/金慧娟 徐 群

封面设计/王晓迪

出版发行/华东理工大学出版社

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部)

传真:(021)64252707

网址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷/常熟华顺印刷有限公司

开 本/787 mm×1092 mm 1/16

印 张/25

字 数/569 千字

版 次/2007 年 9 月第 1 版

印 次/2007 年 9 月第 1 次

印 数/1-4 050 册

书 号/ISBN 978-7-5628-2129-8/TB·18

定 价/42.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

内 容 提 要

本书在阐述有关薄膜的物理化学基础理论以及真空和低温等离子体技术的相关知识的基础上,重点介绍了功能薄膜、超硬薄膜等一些新型薄膜材料,各种薄膜材料的制备方法和表面改性技术,并给出了薄膜材料的表征评价方法。内容包含了编者多年来的教学和科研成果,也反映了国内外该领域的最新科技成果。

本书不仅可作为材料、冶金、化工、凝聚态物理专业的高年级本科生和研究生教材,也可供从事薄膜材料和表面工程研究的科技人员参考。

材料科学与工程研究生教学用书

近代材料科学与技术进展	陈 文 主编
材料 X 射线衍射与电子显微分析	姜传海 主编
表面化学分析	黄惠忠 主编
材料表面与界面	胡福增 主编
材料合成与制备	崔春翔 主编
材料热力学与动力学	金学军 主编
材料结构与性能	黄维刚 主编
材料加工工程	李廷举 主编
材料物理进展	田晓慧 主编
材料化学进展	薛冬峰 主编
现代腐蚀科学与防护技术	梁成浩 主编
先进复合材料	倪礼忠 主编
现代陶瓷材料及技术	曲远方 主编
现代薄膜材料与技术	蔡 珣 主编
高聚物结构与性能	董炎明 主编
聚合物分子设计及制备方法	陈晓农 主编
高分子材料流变学	金日光 主编
聚合物加工原理及进展	金日光 主编
聚合物反应原理及进展	韩哲文 主编
功能高分子材料	王国建 主编
高分子凝聚态物理及其进展	吴其晔 主编

序

材料是人类历史和社会发展的标志,其研发和应用水平是一个国家科技进步和综合国力的重要体现。20世纪70年代人们把材料、信息和能源誉为当代文明的三大支柱。80年代又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志,并列入了我国“863”高技术研究发展计划。新材料技术是当代高新技术的重要组成部分,同时也是高新技术发展的基础。

人类对材料的使用始于远古的石器时代,而对材料进行系统的研究则始于19世纪中叶。随着物理、化学及其相关学科理论体系的形成,以及X射线衍射、电子衍射和电子显微术等技术的出现极大地促进了材料科学的发展:在种类上,由传统的金属和陶瓷材料派生出高分子、混凝土以及复合材料;在性能方面,也由结构向功能、智能以及结构、功能和智能复合的方向发展;在结构层次方面,也从宏观进入微观的纳米尺度。

在科学技术高速发展的今天,材料科学与工程学科有以下几个突出的特点:首先,广义上更多的学科交融。涉及物理、化学、冶金、化工、机械、电子、生物和环境等众多学科领域;第二,发展速度快。电子、航空航天等高科技领域对材料日益苛刻的需求,以及工艺手段的逐步改进有力地推动了材料科学的发展;第三,材料的种类向多元化,性能向复合化、集成化方向发展。

“材料科学与工程”系列丛书具有“新、齐、强”的特点:“新”,就是反映了最新的科技发展成果和态势;“齐”,就是涵盖了材料科学与工程学科各个领域,便于读者选择使用;“强”,就是整合了各院校相关学科及师资力量资源优势,保证了整套丛书的质量和水平。在编写过程中,充分考虑了不同教育阶段内容的有机衔接,并根据研究生的教学要求进行相应的拓展和提升,在保持知识系统性的前提下,力求理论叙述深入浅出,保证丛书的科学性、原创性、先进性和实用性。对高等学校材料学、材料加工工程、材料物理与化学等专业的研究生,以及从事新材料研究和开发的科技工作者具有重要的应用和参考价值。

中国工程院院士



前 言

随着我国国民经济和科学技术的迅速发展,作为材料学、冶金学、物理学和电子学等多学科交叉而发展起来的薄膜材料及其技术正愈来愈受到人们的重视。因为从使用的角度来看,多数工作往往通过与表面的摩擦、磨损、腐蚀等现象而导致最后的失效或破坏的,如刀具和工模具的磨损、疲劳断裂,化工容器和管道的腐蚀、氧化锈蚀等;至于多数电子、光学器件,也往往建立在充分利用发生在表面或近表面的物理效应的基础上。特别是随着微电子和信息产业近年来的飞速发展,薄膜无疑已担当了微电子器件、大规模集成电路的主角,薄膜材料与技术愈发显示出其重要性和突出地位;何况,薄膜材料和材料表面改性层具有明显不同于块状材料的晶体结构和特性。特别是可通过某些特殊的薄膜制备手段获取常规方法无法获得的材料,如纳米多层膜、梯度膜、非晶态合金膜等,从而使其具有常规材料所不具备的奇异特性,如极高的硬度、优异的耐蚀性和磁性,优良的光电特性和巨磁阻效应等。因此,薄膜材料与技术现今已渗透到国民经济和科学技术的各个领域,并成为近年来材料科学与工程的重要研究发展方向之一。

为了适应薄膜材料与技术飞速发展的需要,并反映该领域最新的科技成果和态势,我们在多年教学、科学实践的基础上,参阅了国内外的有关文献资料,编写了本书。在简要地阐述有关薄膜的物理化学基础理论以及真空和低温等离子体技术的相关知识的基础上,重点介绍了功能薄膜、超硬薄膜等一些新型薄膜材料的结构、性能、作用机理以及用途等;分析了各种薄膜制备手段和材料表面改性技术的特点、原理和适用范围。最后,本书还扼要介绍了一些表面分析测试技术和特殊手段。

全书共分5章,其中第1、5章由蔡珣编写,第2章由周建编写,第3章由石玉龙编写,第4章由石玉龙和闫凤英编写,最后由蔡珣统稿。为了便于学习参考,每章后均附有思考题,书后附有主题索引(中英文对照)和元素的晶体结构等有关数据。本书编写大纲承蒙中国工程院院士孙晋良审定,在此表示感谢。

本书可作为高等院校材料物理与化学、材料学和材料加工工程等专业的研究生教材,也可供冶金、化工、凝聚态物理等相关专业的师生和从事有关薄膜材料和表面工程研究的科技工作人员参考。

薄膜材料及其技术是多学科的交叉,由于作者水平有限,再加上时间仓促,不妥和谬误之处在所难免,敬请批评指正!

编 者

2006年6月于上海

目 录

1 表面薄膜与真空物理基础	1
1.1 表面物理化学基础	1
1.1.1 表面晶体学	2
1.1.2 表面能与表面张力	9
1.1.3 表面吸附和氧化	10
1.1.4 表面的润湿	12
1.1.5 表面扩散	14
1.1.6 表面电子态	17
1.2 真空技术基础	21
1.2.1 真空与压强	21
1.2.2 气体分子间的碰撞及平均自由程	23
1.2.3 气体与表面的作用	24
1.2.4 气体在真空容器中的流动	25
1.2.5 真空技术基本方程	26
1.2.6 真空的获取	27
1.2.7 真空的测量	30
1.3 低温等离子体基础	33
1.3.1 低压气体放电原理	33
1.3.2 低温等离子体的特征	39
1.4 薄膜形核与生长	42
1.4.1 形核	42
1.4.2 生长过程	45
思考题	46
参考文献	46
2 功能薄膜材料	48
2.1 光电薄膜	48
2.1.1 单晶硅薄膜	49
2.1.2 多晶硅薄膜	53

2.1.3	非晶硅薄膜	57
2.1.4	化合物半导体薄膜	61
2.2	磁性薄膜	62
2.2.1	磁光薄膜	62
2.2.2	磁阻薄膜	65
2.2.3	巨磁阻薄膜材料	68
2.3	智能薄膜材料	80
2.3.1	形状记忆合金薄膜材料	81
2.3.2	生物智能薄膜	84
2.4	分离膜及膜材料	99
2.4.1	膜分离的基本原理	99
2.4.2	膜分离技术的特点	101
2.4.3	膜分离过程	102
2.4.4	分离膜材料	106
2.4.5	分离膜分类	111
2.5	纳米薄膜材料	112
2.5.1	纳米功能薄膜的性能	113
2.5.2	几种典型的纳米功能薄膜	114
2.5.3	Si基纳米薄膜与器件	118
2.5.4	纳米多层薄膜与涂层材料	125
2.5.5	其他纳米薄膜材料制备、特性及应用	133
	思考题	143
	参考文献	143
3	超硬薄膜材料	145
3.1	金刚石薄膜	145
3.1.1	金刚石的结构和特点	146
3.1.2	金刚石的性质及应用	147
3.1.3	金刚石膜的表征	150
3.1.4	低压合成金刚石的机理	151
3.1.5	低压沉积金刚石的方法与装置	154
3.1.6	金刚石涂层刀具	160
3.2	类金刚石薄膜	163
3.2.1	类金刚石的相结构与表征	164
3.2.2	类金刚石膜的性能	165
3.2.3	DLC膜的应用	168

3.2.4	DLC 膜的制备方法	171
3.3	立方氮化硼薄膜	171
3.3.1	氮化硼的结构和性质	172
3.3.2	氮化硼的相图	174
3.3.3	立方氮化硼的表征	175
3.3.4	立方氮化硼的性质和应用	176
3.3.5	立方氮化硼的制备方法	178
3.4	CN _x 膜	181
3.4.1	β -C ₃ N ₄ 的晶体结构	181
3.4.2	CN _x 膜的性能	184
3.4.3	CN _x 膜的结构分析与表征	186
3.4.4	CN _x 的制备方法	188
3.4.5	CN _x 薄膜的应用	189
3.5	其他硬质膜	191
3.5.1	概述	191
3.5.2	氮化物薄膜	194
3.5.3	碳化物薄膜	197
3.5.4	氧化物薄膜	200
3.5.5	复合膜	201
	思考题	207
	参考文献	208
4	薄膜制备与材料表面改性技术	212
4.1	化学和电化学转化	212
4.1.1	化学转化	212
4.1.2	电化学转化	217
4.2	气相沉积	228
4.2.1	物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)	229
4.2.2	化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition, CVD)	264
4.3	高能束表面改性技术	293
4.3.1	激光束表面处理	293
4.3.2	电子束表面处理	303
4.3.3	离子注入表面改性	307
4.4	复合制备技术	313
4.4.1	离子束辅助沉积技术	314
4.4.2	离子团束沉积(ICBD)	325

4.4.3 激光复合表面处理技术	328
4.4.4 等离子喷涂与激光技术复合	329
思考题	331
参考文献	332
5 薄膜材料的表征与评价	334
5.1 膜厚的测量与监控	334
5.1.1 轮廓仪法	335
5.1.2 光的干涉法	336
5.1.3 断面直接观察法	336
5.1.4 椭圆偏振法	337
5.1.5 磁性法	337
5.1.6 涡流法	338
5.1.7 微量天平法	338
5.1.8 石英晶体振荡法	339
5.2 表面成分、组织结构分析	340
5.2.1 表面成分分析	341
5.2.2 组织、形貌观察分析	347
5.2.3 表面结构分析	352
5.3 物理和化学性能测试	355
5.3.1 耐热性能测试	356
5.3.2 绝缘性能测试	356
5.3.3 孔隙度的检测	357
5.3.4 耐腐蚀性能测试	358
5.4 力学性能的测试	358
5.4.1 超显微硬度(UMH)测试	359
5.4.2 纳米压入法	363
5.4.3 界面结合强度的测试	365
5.4.4 摩擦磨损试验	368
5.4.5 内应力的测量	369
思考题	371
参考文献	372
主题索引	374
附录	379

1 表面薄膜与真空物理基础

薄膜是指尺度在某个一维方向远远小于其他二维方向、厚度可从纳米级到微米级的材料。它是不同于通常的气态、液态、固态和等离子态的一种新的凝聚态物质,可为气相、液相和固相,或是它们的组合。它亦可以是均相的或非均相的,对称的或非对称的,中性的或荷电的。但是,本书中我们只关注在固体表面(基片或衬底)上镀一层与基材不同的薄膜材料,或是利用固体本身生成与基体不同的材料,简而言之,即基片上的固态薄膜。固态薄膜在基片上的沉积过程包括原子或分子在基片表面上的凝聚、形核和长大过程。这里不仅有固态薄膜本身的问题,还存在薄膜、界面和基底材料之间相互作用、相互影响的问题,涉及在基片上发生的化学反应或物理变化;况且,由于薄膜有巨大的表面积,很容易受环境气氛和基片状况的影响,而且绝大多数薄膜材料的制备都是在真空或者在较低的气压下进行的,在不少情况下,还要利用电磁场、低温等离子体等技术。所以,现代薄膜材料与技术是材料学、表面科学、物理学、化学、真空技术和低温等离子体等多学科的交叉。为此,本章有必要先介绍有关薄膜与表面以及真空技术等相关知识。

1.1 表面物理化学基础

固体是一种重要的物质结构形态,通常分晶态和非晶态两大类。相是指系统中具有同一凝聚状态,同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。在一定温度和压力条件下,两个不同相之间的交界面称为界面,如固-固、固-液、固-气界面。也就是说,表面、界面是由一个相过渡到另一相的过渡区域。固体材料通常有三种界面:

(1) 表面——固体材料与气体或液体间的分界面,它具有与固体内部不同的独特的物理和化学特性;

(2) 晶界(或亚晶界)——多晶材料中,成分、结构相同而取向不同的晶粒(或亚晶)之间的界面;

(3) 相界——固体材料中成分、结构不同的两相之间的界面。

而对于固体材料与气体的界面,又有清洁表面和实际表面之分。所谓清洁表面是指不存在任何污染的化学纯表面,系经过诸如轰击、高温脱附、超高真空条件下的解理、蒸发薄膜、化学反应、场致蒸发、分子束外延等特殊处理后,保持在 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ Pa 超高真空

下,外来污染少到不能用一般表面分析方法探测的表面。实际表面是指暴露于大气环境中的固体表面,或经切割、研磨、抛光、清洗等加工处理,保持在常温、常压或低真空或高温下的表面。

以表面和界面为研究对象的表面科学是表面工程技术的理论基础,下面介绍有关的表面理化知识。

1.1.1 表面晶体学

按照原子或分子在空间排列的特征可将固态物质分为晶体和非晶体两大类。晶体中的原子在空间呈有规则的周期重复排列;而非晶体的原子则是无规则排列的。这里主要以晶体物质来介绍表面结构。

1.1.1.1 二维晶格点阵

根据理想晶体的三维空间点阵,若不考虑晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响,忽略表面上原子的热运动和扩散现象以及表面外界环境的作用,可认为晶体的解

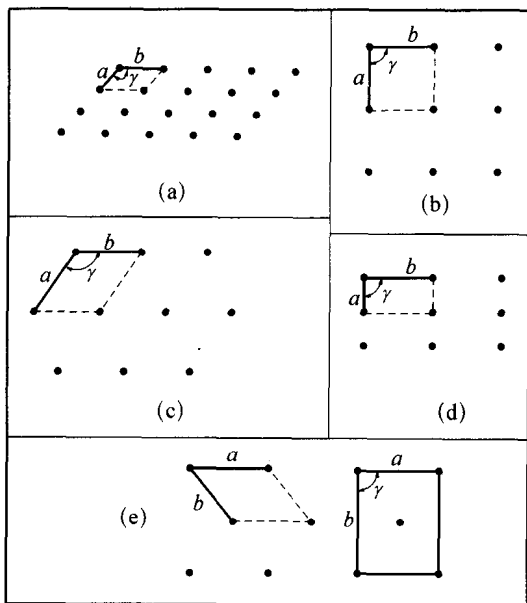


图 1.1 5 种二维布拉菲格子

- (a) 斜方 $a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$; (b) 正方 $a = b, \gamma = 90^\circ$;
- (c) 六角 $a = b, \gamma = 120^\circ$; (d) 长方 $a \neq b, \gamma = 90^\circ$;
- (e) 有心长方 $a \neq b, \gamma = 90^\circ$

理面是理想晶体表面。理想晶体表面的原子排列具有二维的周期结构,可用二维点阵加上结构单元来描述。二维点阵是点在平面上按某一规则的周期排列,且围绕每一点的周围环境完全相同。可以证明二维晶体只可能有 5 种不同的二维布拉菲点阵,属于斜方、长方、正方、六方四大晶系。如图 1.1 所示。

二维晶格的周期性可用平移、旋转和镜面反映对称操作外,还存在镜像滑移群。同样可以证明二维晶体只有 9 种点群和 17 种二维空间群,如表 1.1 所示。注意,这里所说的“空间”仅是对二维点阵对称性抽象的空间表达,而不是几何上的三维空间。二维空间群全面地概括了二维晶体的所有对称性。

表 1.1 二维点阵、点群和空间群

点阵符号	点 群	空间群符号		空间群的符号
		全 符	短 符	
斜方 P	1	P_1	P_1	1
	2	P_{211}	P_2	2
长方 P 有心长方 C	1m	P_{1m1}	P_m	3
		P_{1g1}	P_g	4
		C_{1m1}	C_m	5
	2mm	P_{2mm}	P_{mm}	6
		P_{2mg}	P_{mg}	7
		P_{2gg}	P_{gg}	8
		C_{2mm}	C_{mm}	9
正方 P	4	P_4	P_4	10
	4mm	P_{4mm}	P_{4m}	11
		P_{4gm}	P_{4g}	12
六方 P	3	P_3	P_3	13
	6	P_{3m1}	P_{3m1}	14
		P_{31m}	P_{31m}	15
		P_6	P_6	16
	6mm	P_{6mm}	P_{6m}	17

二维晶格中排列在一直线上的格点组成晶列, 这样二维晶格可看成由任意一组平行晶列所构成。若在二维晶格的平面取一坐标系, 其坐标轴与基矢 \vec{a} , \vec{b} 平行, 坐标轴上的单位长度分别为 a 和 b , 而某一晶列在 a 轴和 b 轴上的截距分别为 t 和 s , 则

$$\frac{1}{t} : \frac{1}{s} = h : k \quad (1.1)$$

式中, (h, k) 为一组互质的整数, 称为晶列指数, 表示晶列的方向。

于是, 每一组 (h, k) 表示一组互相平行的晶列系, 而相邻晶列之间的距离 d 可由该组晶列的指数求得。

$$(1) \text{ 正方点阵: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \quad (1.2)$$

$$(2) \text{ 长方点阵: } \frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 \quad (1.3)$$

$$(3) \text{ 六方点阵: } \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) \quad (1.4)$$

$$(4) \text{ 斜方点阵: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \alpha} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \alpha} + \frac{2hk \cos \alpha}{ab \sin^2 \alpha} \quad (1.5)$$

1.1.1.2 表面晶体结构

由于晶体表面原子和体内原子周围环境不同,体内的对称性在表面上被破坏了,因而表面的电荷分布、势能分布、电子能态等均发生了变化,且暴露在晶体表面外侧的原子排列面无固体原子的键合,形成了附加的表面能。同时,由于受力情况的变化,表面原子相对于体内的平衡位置不再是稳定的,会有位移。从热力学角度来看,表面原子的排列总是趋于能量最低的稳定态。这种稳定态,一是靠自行调整,发生表面弛豫或重构;二是依靠表面的成分偏析和表面对外来原子或分子的吸附以及这两者的相互作用而趋向稳定。因此,晶体表面的成分和结构与体内是不同的,大约要经 4~6 个原子层后才与晶体内部基本一致。图 1.2 为各种清洁表面结构的示意图。另外,晶体表面原子的排列与呈现在表面上的晶面有关,因为晶面指数不同的晶面上原子排列、位向和晶面间距不同。

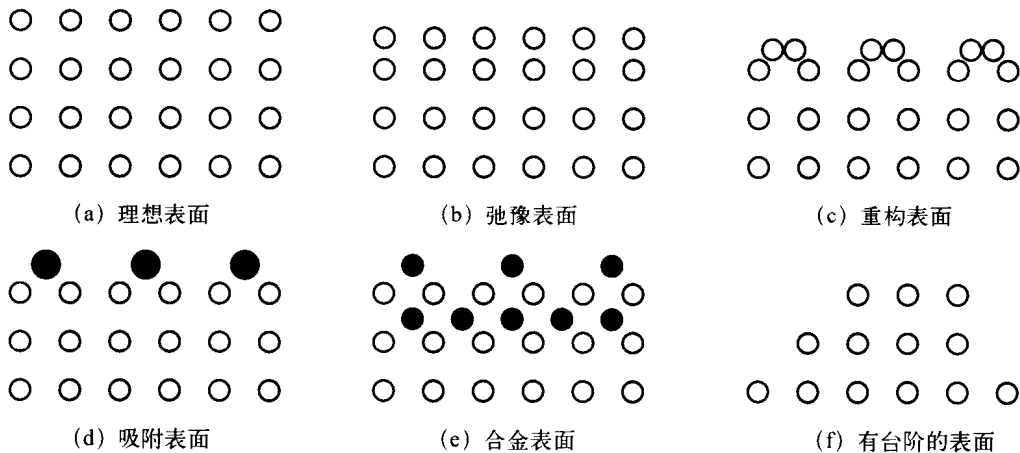


图 1.2 各种表面的示意图

随着科学技术的发展与进步,特殊试验条件下制备的清洁表面,为深入了解表面原子的排列规律和表面微观缺陷,研究表面弛豫、重构、台阶化、偏析、吸附和表面物理化学反应等现象创造了有利条件;并为实现分子束外延(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)提供了可行性。

从图 1.2 得知晶体表面实际上只有几个原子层范围,其成分和结构不同于晶体内部;其次,晶体表面最外一层也不是一个原子级的平整表面,因为这样的熵值较小,自由能较高,因此,清洁表面必然存在多种表面缺陷。

1. 表面台阶结构

20 世纪 20 年代,考塞尔(M. Kossel)和斯春斯基(I. N. Stranski)提出了材料表面微观结

构的物理模型。该模型认为表面微结构主要由平台(Terrace)-台阶(Ledge 或 Step)-扭折(Kink)为特征,所以简称 TLK 模型,如图 1.3 所示。根据表面自由能最小的原则,平台面和台阶一般都为低指数晶面,如(111),(110),(100)等。通常平台面上的原子配位数比体内少,而台阶上原子的配位数又比台面少,扭折处原子的配位数则更少,故这些特殊位置的原子的价键具有不同程度的不饱和性。所以,台阶和扭折容易成为晶体的生长点、优先吸附位置、催化反应活性中心和腐蚀反应起点。由于表面的特殊环境,其原子的活动能力远大于体内,形成点缺陷的激活能又小,故在表面上的热力学平衡的点缺陷浓度远大于体内,最为常见的是吸附原子或偏析原子。所以平台

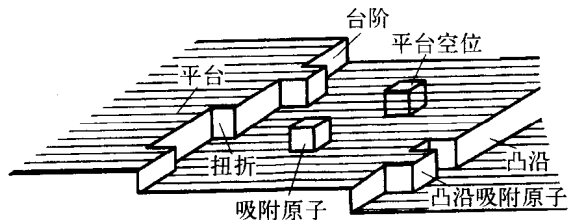


图 1.3 单晶表面的 TLK 模型

面、台阶和扭折处常有吸附原子或分子,台面上还会有原子空位。晶体表面还有一种常见缺陷为位错。根据位错的守恒性,位错只能终止在晶体表面或晶界上,因此,位错往往在表面露头。由于位错造成其周围点阵畸变,位错附近的原子平均能量往往高于其他区域的能量,故易被杂质原子取代。若是螺位错的露头,则会在表面形成一个台阶。

台阶结构可用下式表示

$$R(S) - [m(hkl) \times n(h'k'l')] - [uvw] \quad (1.6)$$

式中, R 为台阶表面的组成元素; (S) 为台阶结构; m 为有 m 个原子晶列的平台宽度; (hkl) 为平台的晶面指数; n 为台阶的原子层高度; $(h'k'l')$ 为台阶侧面的晶面指数; $[uvw]$ 为平台与台阶相交的原子列方向。例如 $\text{Pt}(S) - [6(111) \times (100)] - [011]$ 表示: Pt 为台阶表面组成元素; 平台有 6 个原子列宽; 平台晶面指数为(111); 台阶高度为 1 个原子层; 台阶侧面指数为(100); 平台与台阶相交的晶列方向为[011]。

2. 表面弛豫

晶体的三维周期性在表面处突然中断,表面上原子的配位情况、电荷分布发生变化,所受的力场与体内原子不同,表面上的原子就会偏离正常晶格位置发生上、下位移。这种当某一表面形成时,为了降低体系的能量,表面原子位移到一个新的稳定的平衡位置的现象称为表面弛豫。

表面弛豫不仅改变了表面原子层间距,键角同时也发生了变化,但表面原子的最近数目和转动对称性则未变。通常最外层表面的移动距离可以为体相层间距的百分之几到十几。随着深度的增加,很快恢复为正常的层间距。通常所观察到大都是层间距的缩短即负弛豫。例如, Ni 的(100)面的体相面间距是 0.222 nm,而表面第一层与第二层之间面间距为 0.178 nm,收缩 19.8%。但是正弛豫也是存在的,如 $\text{Al}(111)$ 面的体相晶面间距是 0.233 nm,而表面层间距是 0.241 nm,膨胀约为 3.4%。

3. 表面重构

由于表面原子配位数的不足,表面原子会偏离体相外延的晶格位置,沿着表面作横向移

动,在表面二维晶格上找到合适的位置。这种表面原子位置改变称为表面重构(或再构)。这种重构也会影响表面下几个原子层。表面重构与表面悬挂键有关,这种悬挂键是由表面原子价键的不饱和而产生的。当吸附外来原子而使悬挂键饱和时,重构必然发生变化。由于材料的原子之间的键合不同,故表面重构发生概率不同,如半导体和金属的表面重构概率不一样。表面重构是很普遍的现象。

为了描述重构现象,通常以基底晶格作为比较。设基底晶格的周期性由下式表示

$$\mathbf{T} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \quad (1.7)$$

表面晶格的周期性由下式表示

$$\mathbf{T}_s = n'\mathbf{a}_s + m'\mathbf{b}_s \quad (1.8)$$

在最简单的情况下

$$\mathbf{a}_s = p\mathbf{a}, \mathbf{b}_s = q\mathbf{b} \quad (1.9)$$

式中, p, q 为表面晶格基矢 $\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s$ 与基底晶格的基矢 \mathbf{a}, \mathbf{b} 长度之比。表面晶格可表示为

$$R(hkl) - p \times q - D \quad (1.10)$$

式中, R 表示基底材料的元素符号; (hkl) 为基底平面的密勒指数; D 为表面覆盖层或沉积物质的符号。若 D 与 R 相同, D 可略去不写。例如氧吸附在Pt(111)面上,记为Pt(111)-1×1-O,表示为Pt的(111)面吸附的氧原子的表面结构(1×1)。又如25℃时Si在真空中解理的Si(111)面具有(2×1)结构,记为Si(111)-2×1,其中(2×1)表示表面原子的 a 面间距扩大了2倍。这种结构不稳定,在350℃退火后变成Si(111)-7×7结构,即 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 比体内扩大了7倍。

在一般情况下

$$\begin{cases} \mathbf{a}_s = p_1\mathbf{a} + q_1\mathbf{b} \\ \mathbf{b}_s = p_2\mathbf{a} + q_2\mathbf{b} \end{cases} \quad (1.11)$$

若表面晶格的基矢 \mathbf{a}_s 和 \mathbf{b}_s 之间的夹角与基底晶格的基矢 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 之间的夹角相等时,表面结构用下式表示

$$R(hkl) - \frac{|\mathbf{a}_s|}{|\mathbf{a}|} \times \frac{|\mathbf{b}_s|}{|\mathbf{b}|} - \alpha - D \quad (1.12)$$

式中, α 为表面晶格相对于基底晶格所转过的角度。例如Ni(001)- $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - 45^\circ - S$ 表示Ni(001)表面上吸附了S原子,S原子排列的晶格常数为Ni的2倍,而且两种晶格相对旋转了45°。

对于更加复杂的表面结构,可以用一矩阵记号

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_s &= m_{11}\mathbf{a} + m_{12}\mathbf{b} \\ \mathbf{b}_s &= m_{21}\mathbf{a} + m_{22}\mathbf{b} \end{aligned}$$