

黝锡矿和赤铁矿表面的 STM 研究*

廖立兵 施倪承 马慧生

(中国地质大学,北京100083)

白春礼

(中国科学院化学研究所,北京100080)

关键词 STM、黝锡矿、赤铁矿、解理、裂理

STM 用于矿物表面的研究始于 1988 年。近几年来,经过各国科学家的努力,虽然已将实验条件由真空发展到了大气、常温,从而使 STM 的实际应用向前迈进了一大步。但由于 STM 对样品表面的苛刻要求,迄今为止,STM 在矿物方面的研究对象仅限于石墨、辉钼矿、方铅矿^[1,2]等具有极完好解理的少数矿物。为了拓宽 STM 在矿物学中的应用范围,我们在对辉钼矿、方铅矿进行研究后^[3],又对黝锡矿的不完全解理和赤铁矿的裂理面进行研究,并成功地得到了它们原子级分辨率的图象。

一、样品情况及实验方法

黝锡矿 ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) 采自云南东川,钢灰色,发育{110}、{001}两组不完全解理,断口不平整。赤铁矿 (Fe_2O_3) 采自湖南常宁,铁黑色,无解理,但具{0001}和{10 $\bar{1}$ 1}两组裂理。

实验在中国科学院化学研究所生产的 CSTM-9000 型扫描隧道显微镜 (STM) 上进行,常温、大气条件,恒高模式扫描。尖针直径为 0.25mm 的钨丝,在 1.5mol 的 KOH 溶液中电化学腐蚀得到。

二、实验结果及解释

图 1、2 分别为正和负偏压下得到的黝锡矿表面的 STM 象。无论图 1 或图 2 都达到了原子级分辨率。因为肉眼无法区分黝锡矿的两组解理,而 STM 本身并没有分辨原子种类的能力,因此必须结合黝锡矿的晶体结构才能对图 1、图 2 进行标定和解释。

黝锡矿为黄铜矿型结构,四方晶系, $a_0 = 5.47 \text{ \AA}$, $b_0 = 10.747 \text{ \AA}$ ^[3]。图 3 是黝锡矿结构在 (001) 方向的投影。我们先不区分 Cu, Fe, Sn 原子,因此图上不同种类的球代表不同高度的面网,共有三种。显然三种面网均按四方点阵分布,点阵单胞(图 3 中 a、b、c) 轴长均为 3.87 \AA 。如果图象只显示 Cu, Fe, Sn 中的某一种,那么该种原子仍按四方点阵分布,不过单胞变成了图 3 中的 d、f, 轴长为 5.47 \AA 。S 原子只有 a、b、c 一种分布。S 与 Cu, Fe, Sn 在 (001) 方向不共面。图 4 是黝锡矿 (110) 面网的原子分布,其中如任一种球代表 Cu, Fe, Sn 原子,另一种球则代表 S 原子。如果 Cu, Fe, Sn, S 同时显示,应得到图 4 所示的 STM 象,即在每个晶胞的 (1/4, 1/2) 处有一原子,显然与图 1、2 不符。如果只显示 S 或 Cu, Fe, Sn 原子,那么图象上原子都应按正交点阵分布,单胞轴长为 $a = 3.87 \text{ \AA}$, $b = 5.37 \text{ \AA}$, 即图 4 中的 a、b。如果图象显示

1992-04-13 收稿,1992-06-15 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

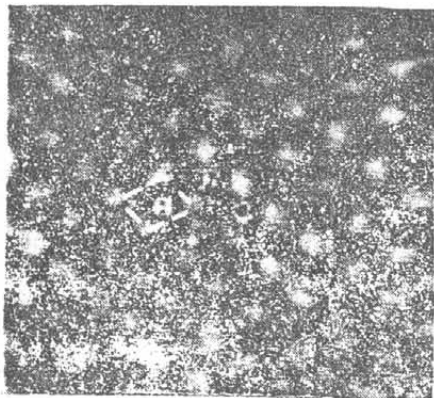


图1 黝锡矿{110}解理面 STM 象
 $V_b = -21\text{mV}$, $I_{ref} = 0.89\text{nA}$

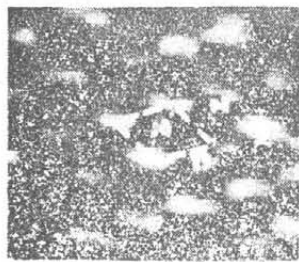


图2 黝锡矿{110}解理面 STM 象
 $V_b = 20\text{mV}$, $I_{ref} = 0.7\text{nA}$

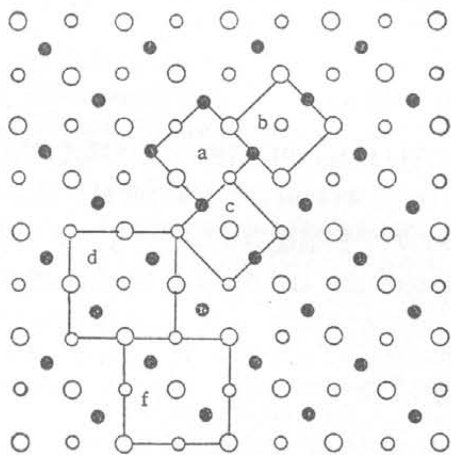


图3 黝锡矿结构在(001)方向的投影
 不同种类的球代表不同高度的原子层

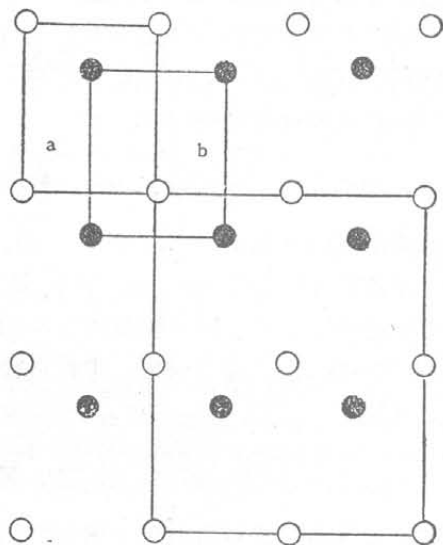


图4 黝锡矿{110}面网的原子分布图
 一种球代表 S, 另一种球代表 Cu, Fe, Sn

的是 Cu, Fe, Sn 中的某一种, 那么原子分布的点阵单胞将成倍增大, 如图 4 中的 C。这将与实际标定的轴长相差太大。我们标定的轴长 $a = 4.1 \text{ \AA}$, $b = 5.3 \text{ \AA}$ (图 1、2 相近), 与 {110} 方向只显示 S 或同时显示 Cu, Fe, Sn 原子时的情况最接近。因此我们认为图 1、2 是黝锡矿 {110} 解理面的原子分布图象。但是我们无法确定显示的是 S 原子还是 Cu, Fe, Sn 原子, 也无法区别图 1 和图 2。图 1、2 中晶胞的扭曲是 STM 在 x, y 方向扫描的非正交性造成。

图 5 是赤铁矿裂理面的 STM 象, 因为赤铁矿有两组裂理, {0001} 和 {10 $\bar{1}$ 1}, 所以需要判断图 5 显示的是哪组裂理面的原子分布。

赤铁矿为刚玉型结构, 三方晶系, $a_0 = 5.039 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.76 \text{ \AA}$, $z = 6$ 。O²⁻ 作六方最紧密堆积, 堆积层垂直于三次轴, Fe³⁺ 充填八面体空隙的 2/3^[3]。由赤铁矿结构可知, 在 {0001} 和 {10 $\bar{1}$ 1} 方向 Fe 与 O 都不共层, 因此图 5 不会同时显示 Fe 和 O 原子。在 {0001} 方向氧原子分布于等边三角形的顶点组成六方网格。当 Fe 充填所有八面体空隙时, Fe 的分布与 O 相同。而

当 $1/3$ 的八面体未被充填时, Fe 的分布相当于 O 层中有 $1/3$ 的原子有规律地缺失, 而且因为共面的 Fe—O 八面体中 Fe 原子间的排斥作用, 使得 Fe 原子并不共层, 半数的 Fe 原子分别更靠近上、下相邻的氧层。因此在 $\{0001\}$ 裂理方向氧和铁原子的分布实际上如图 6 所示^[4]。Fe 原子也分布于等边三角形的顶点上, 但 Fe—Fe 间距是 O—O 间距的 $\sqrt{3}$ 倍。在 $\{10\bar{1}1\}$ 方向, 因为最紧密堆积的 A 层氧与 B 层氧不共层, 因此氧的分布如图 7 所示, 氧分布于等腰三角形的顶点上。以氧半径为 1.4 \AA 计算, 图 6 中氧等边三角形的边长约为 2.8 \AA , 铁等边三角形边长约为 4.9 \AA 。图 7 中氧等腰三角形的腰为 5.4 \AA , 底边约为 4.9 \AA 。 $\{10\bar{1}1\}$ 方向 Fe 的分布应与 O 相似, 但 Fe—Fe 间距应更大。图 5 中实际标定的三角形边长为 4.1 \AA ($= AB$) 和 4.5 \AA 。尽管由于图象的扭曲以及仪器

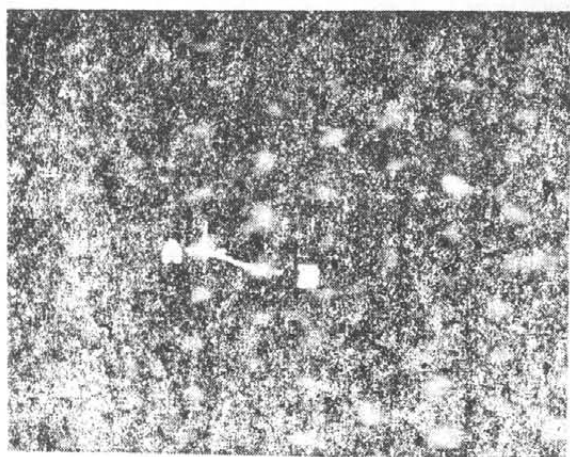


图 5 赤铁矿裂理面的 STM 象
 $V_b = -22 \text{ mV}$, $I_{\text{ref}} = 0.88 \text{ nA}$

本身的误差, 标定的距离不太准确, 但仍可看出显示的不可能是 $\{0001\}$ 方向氧的分布或 $\{10\bar{1}1\}$ 方向铁的分布, 而与 $\{0001\}$ 方向铁的分布和 $\{10\bar{1}1\}$ 方向氧的分布相近。由于样品颗粒细小, 表面条件差以及实验条件所限, 我们没有进行 LEED 等方面的研究, 因此目前无法确定图 5 显示的究竟是哪种原子。

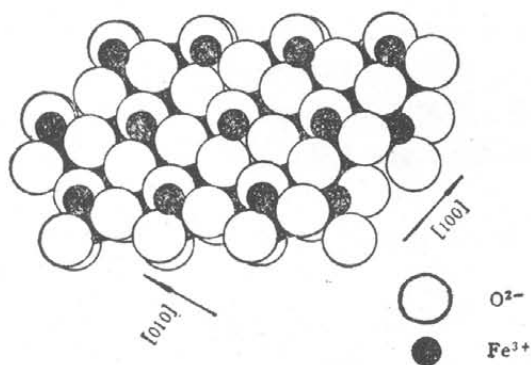


图 6 赤铁矿 $\{0001\}$ 方向铁、氧原子分布图

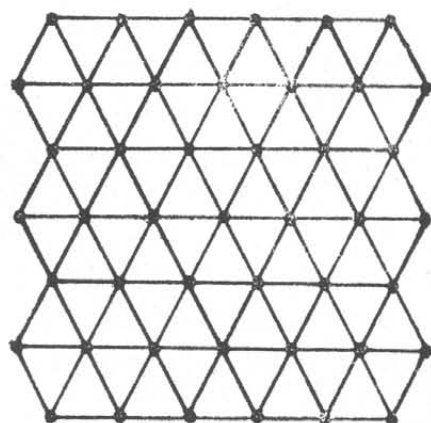


图 7 赤铁矿 $\{10\bar{1}1\}$ 方向氧原子分布图

三、讨 论

黝锡矿表面原子级分辨率的 STM 象为世界上首次获得。而对于赤铁矿, Michael, Eggleston 等人在此之前曾进行过研究^[5,6], 从他们的实验结果看, 正的偏压显示的是 Fe 原子而负的偏压则显示氧原子。按照这一规律, 图 5 应是 $\{10\bar{1}1\}$ 方向氧原子的分布。但根据方铅矿的实验结果, 偏压的大小也会影响显示的原子种类, 而 Michael 和 Eggleston 等人所用

的偏压 (+1100mV 和 -300mV) 与我们所用的偏压 (-22mV) 相差很大。因此图 5 有待于进一步的解释。

此外,我们认为矿物中的杂质对实验应用的偏压以及显示的原子种类有很大的影响,因为杂质的种类和含量可以影响半导体的势垒高度和半导体的类型。

至此,我们已对发育极完全解理(MoS_2)、完全解理 (PbS)、不完全解理 ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) 和裂理 (Fe_2O_3) 的矿物进行了 STM 研究,都得到了原子级分辨率的图象,说明 STM 可用于研究平整度不同的矿物表面。因此,在矿物表面研究中具有广阔的应用前景。

致谢 实验得到了中国科学院化学研究所 STM 研究室全体同志的热情帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 廖立兵、施倪承、马喆生等,科学通报,36(1991),8: 606—608.
- [2] Michael, F. et al., *American Mineralogist*, 74 (1989), 1233—1246.
- [3] 武汉地质学院矿物教研室,结晶学及矿物学(下),地质出版社,1979,29—30, 50—54.
- [4] Blake, R. L. et al., *American Mineralogist*, 51(1966), 123—128.
- [5] Eggleston, C. M. et al., *Geological Society of America Abstracts with Programs*, A292, 1990.
- [6] Johnson, P. A. et al., *American Mineralogist*, 76(1991), 1442—1445.