

辉锑锡铅矿表面的 STM 研究*

马瞭生 赵小平 施倪承

(中国地质大学, 北京 100083)

主题词 扫描隧道显微镜 辉锑锡铅矿 表面结构 调制结构 微形貌

提 要 本文利用扫描隧道显微镜(STM)对辉锑锡铅矿 {100}解理面的表面结构特征进行了研究,得到了清晰的原子级分辨率图像,并观察到辉锑锡铅矿结构中因两种基本构造层不匹配而导致的调制波结构及超结构长周期现象。同时还观测研究了辉锑锡铅矿的表面微形貌特征。

1 引言

辉锑锡铅矿($Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$)是复合层状结构的复杂硫盐矿物,其晶体结构由两种结构层所组成。辉锑锡铅矿晶体结构沿[010]方向投影的原子排列细节是由该方向的透射电镜的高分辨图象结合模拟计算而揭示的^[1]。图1为其晶体结构沿b轴的投影,结构是由假四方对称的方铅矿结构层(t层)和假六方对称的二硫化锡结构层(h层)以htthtt……形式

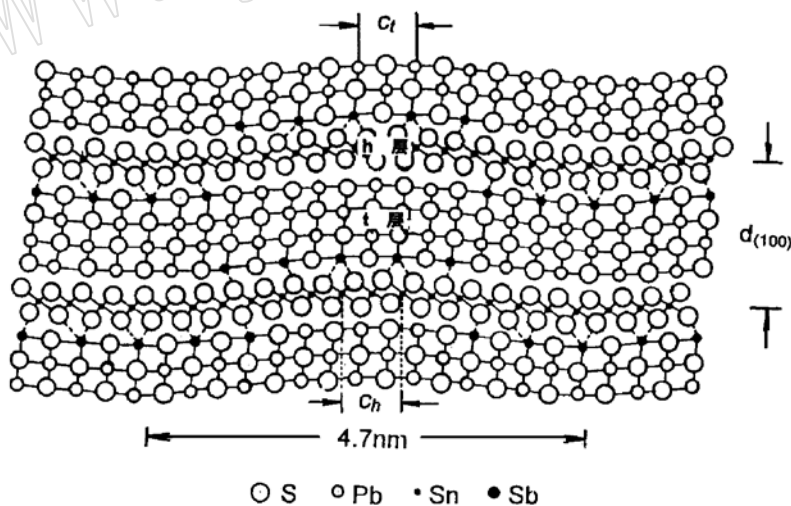


图1 辉锑锡铅矿晶体结构模型沿[010]方向的投影(汪苏,1992)

Fig.1 Projection of franckeite along [010]

* 国家计委国土司资助第三十届国际地质大会项目
本文于1997年4月24日收到,6月16日改回。

沿[100]方向有序堆垛而成。两种结构层的晶胞参数为：

h层： $a = 1.73\text{nm}$ ， $b = 0.368\text{nm}$ ， $c = 0.632\text{nm}$ ， $\alpha = 91^\circ$ ， $\beta = 96^\circ$ ， $\gamma = 88^\circ$

t层： $a = 1.73\text{nm}$ ， $b = 0.584\text{nm}$ ， $c = 0.590\text{nm}$ ， $\alpha = 91^\circ$ ， $\beta = 95^\circ$ ， $\gamma = 88^\circ$

由于t层与h层之间格子参数的不匹配，两种结构层之间的错配形成了复合层沿c轴方向的无公度调制正弦波，调制波的周期为4.7nm。杨勇的研究表明，沿b方向还存在7.01nm的超结构^[2]。由于扫描隧道显微镜可实时地得到实空间表面的三维图像，可用于具有周期性或非周期物质表面结构的研究，作者认为利用STM技术能有效地揭示辉锑锡铅矿的表面结构特征。

2 实验结果与分析

实验仪器为中科院化学所研制的CSTM-9000型扫描隧道显微镜，针尖材料采用直径为0.5mm的铂铱丝。样品产自广西大厂长坡锡矿床。晶体多为沿{100}发育成的薄板状、片状，且经常发生弯曲，集合体为片状、致密块状和放射状。灰黑色，条纹浅灰色，金属光泽，不透明，{100}解理极完全，硬度1—2，略具延展性，有弱导电性。实验采用辉锑锡铅矿光滑平整的新鲜{100}解理面，其原子可能为t层或h层的原子排列，如图2所示。实验在室温下进行，采用恒流慢扫描和恒高快扫描模式。

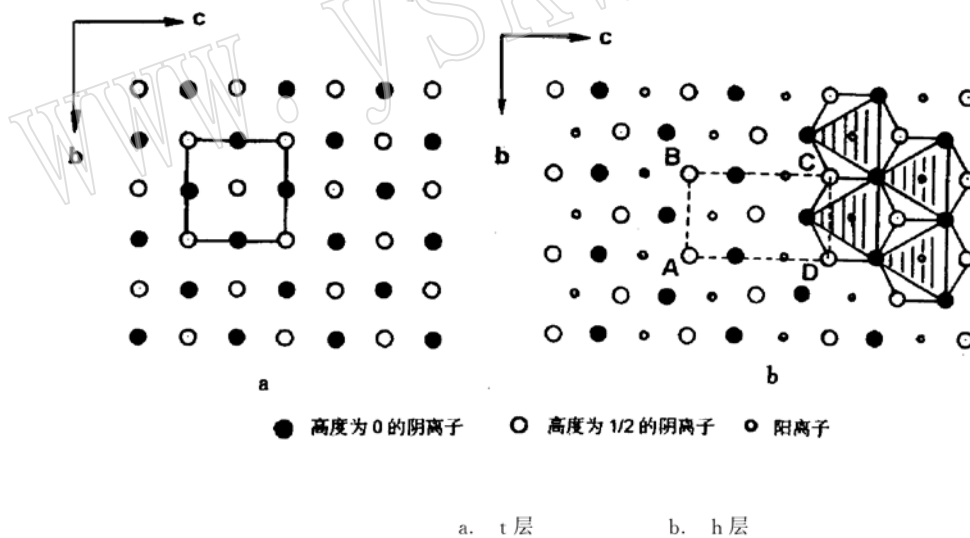


图2 辉锑锡铅矿结构在(100)面上的投影

Fig.2 Projection of franckeite structure along (100)

高质量图像的获取受许多因素的影响，以偏压最为重要。因此，在实验中对偏压条件进行了探索。首先，在正偏压下得到了原子级分辨率的图像(图3a)，图像清晰地显示出原子的排列。连续改变偏压，在负偏压下得到了图像3b。对比图3a、3b，可见正、负偏压下获得的图像信噪比强度一致，图像清晰度相当，从而说明获得辉锑锡铅矿原子级分辨率图像的偏压条件局限性不大。实验证明，在+60mV—60mV范围内都可得到较好图像。

图3a、3b及图4是扫描范围为2.5nm×2.5nm时所得到的STM图像(三幅图的区别

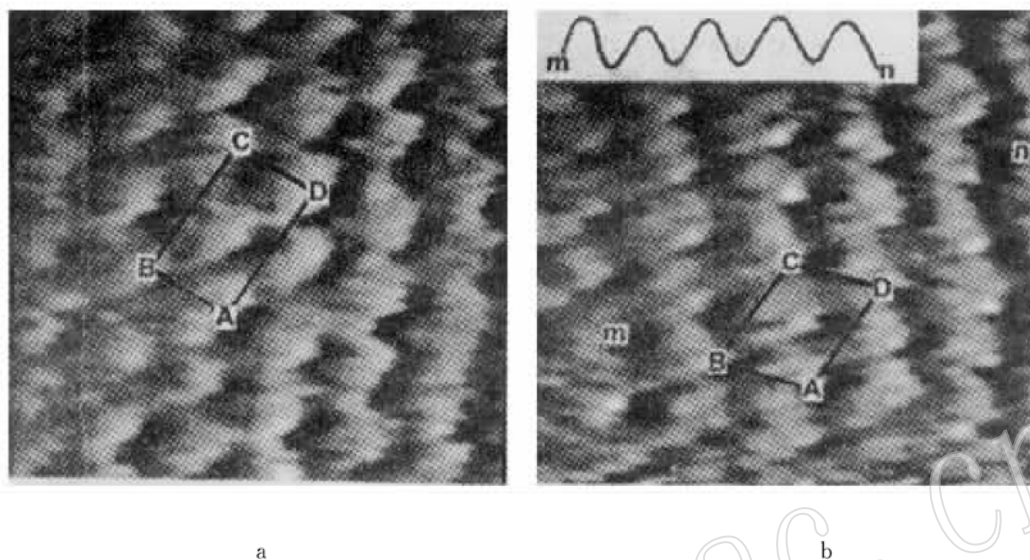


图 3 辉锑锡铅矿 {100}解理面的 STM 图像

Fig.3 STM image of the {100} cleavage surface of frambite

a. $V_b = 28.5\text{mV}$, $I_{\text{ref}} = 1.18\text{nA}$ 恒高扫描模式 $AB = 0.355\text{nm}$, $AD = 0.621\text{nm}$
 b. $V_b = -26.1\text{mV}$, $I_{\text{ref}} = 1.17\text{nA}$ 恒高扫描模式 $AB = 0.382\text{nm}$, $AD = 0.615\text{nm}$

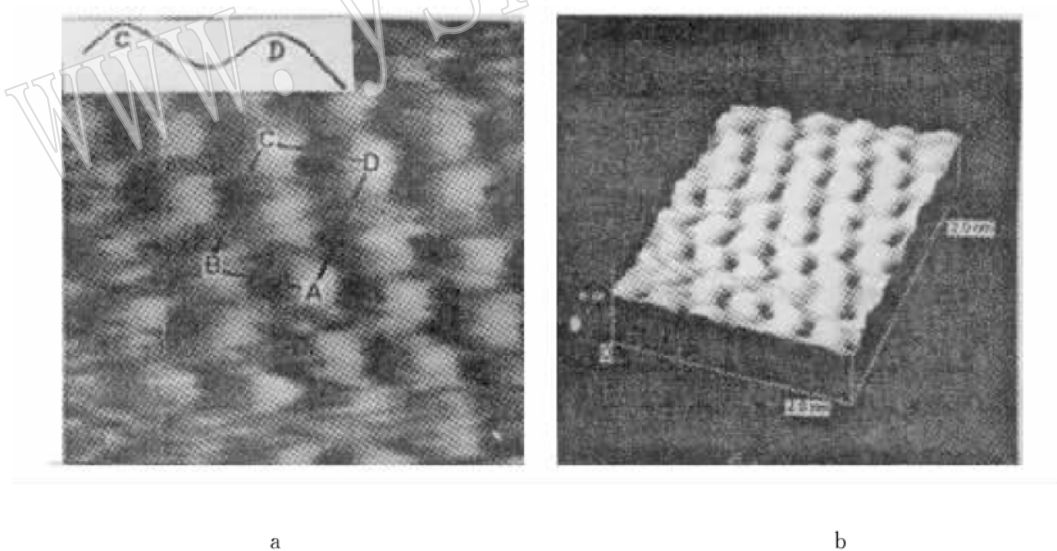


图 4a 辉锑锡铅矿 {100}解理面的 STM 图像

Fig.4a STM image of the {100} cleavage surface of frambite

$V_b = 24.8\text{mV}$, $I_{\text{ref}} = 1.2\text{nA}$ 恒高扫描模式

图 4b 图 4a 的简三维图像

Fig.4b Simple three-dimensional image of Fig. 4a
 $AB = 0.365\text{nm}$, $AD = 0.615\text{nm}$

在于扫描区域的不同)。由于 X 方向和 Y 方向扫描的非正交性及样品热漂移等因素的影响,图像有些变形(实验结果表明,扫描范围越小,图像变形越严重),但显示原子是按假六方

排布,原子排列齐整。所以,所观测的辉锑锡铅矿解理面的表层原子应为 h 层原子。根据图 2b 辉锑锡铅矿结构在(100)面的投影,在 STM 图上选定的重复单位为带心的矩形 ABCD,其边长如图所示。图像中原子的相对辉度一致,从剖面线图可见原子的高度也一致,故认为图中原子为同种原子(Sn 或 S)

图 5 为不同针尖、不同扫描区域、扫描范围为 $5.0\text{nm} \times 5.0\text{nm}$ 时的 STM 图像,测得矩形 ABCD 单位边长 $AB=0.362\text{nm}$ 、 $AD=0.628\text{nm}$,图像的相对辉度和剖面线特征与图 3a、3b 及图 4 相似。四幅图中矩形 ABCD 的参数平均为 $AB=0.366\text{nm}$, $AD=0.620\text{nm}$,数值与 h 格子参数 $b=0.368\text{nm}$ 、 $c=0.632\text{nm}$ 近似,而与 t 层格子参数 $b=0.584\text{nm}$, $c=0.590\text{nm}$ 相差甚远。从而进一步证明了所观测的辉锑锡铅矿解理面的表层原子为 h 层原子,并且层面为同种原子分布。

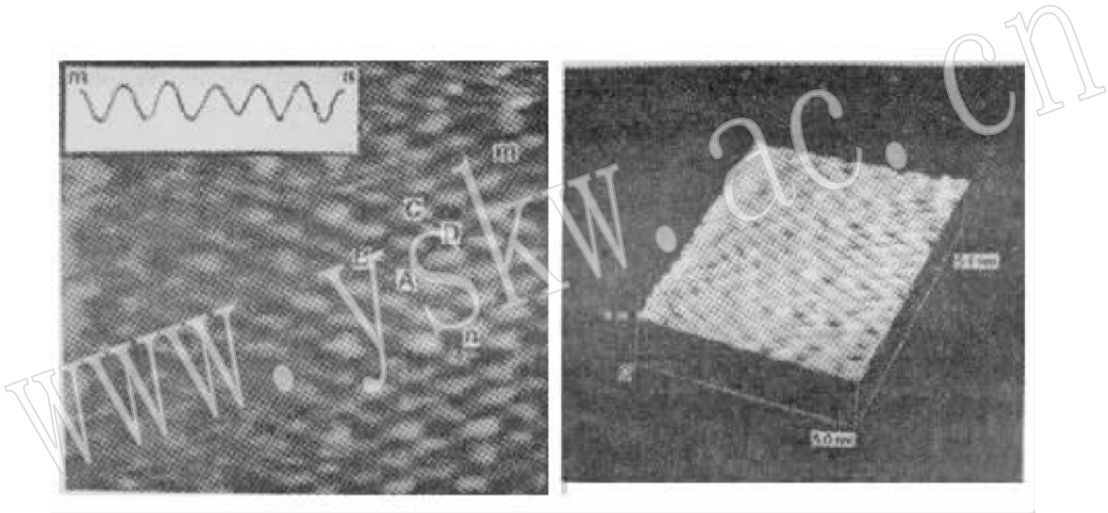


图 5a 辉锑锡铅矿 {100}解理面的 STM 图像

Fig. 5a STM image of the {100} cleavage surface of franckeite

$V_b = -10.0\text{mV}$, $I_{\text{ref}} = 1.10\text{nA}$, 恒高扫描模式

图 5b 图 5a 的简三维图像

Fig. 5b Simple three-dimensional image of Fig. 5a
 $AB=0.362\text{nm}$, $AD=0.628\text{nm}$

图 6 的扫描范围为 $37\text{nm} \times 37\text{nm}$,可清楚地见到整齐的格状构造, a、b 两图的剖面线形象地展示了构造在 b、c 方向上正弦波状起伏的特征,此构造反映了辉锑锡铅矿表面原子排列在大范围内的周期性。测得该长周期分别为 $AB=6.95\text{nm}$, $AD=4.73\text{nm}$ 。这种正弦波特征是由于辉锑锡铅矿的两个构造层 h 层和 t 层的不匹配引起的,具体可能为在 PbS 层中的 Pb 和 SnS_2 层中的 S 在 PbS 层的两侧表面上交错成键。Sb 在 PbS 层的两侧层面上交错地代换处于与 SnS_2 层的 S 失配的 Pb 而形成的^[1]。图 7 为不同针尖、另一扫描区域、扫描范围为 $74\text{nm} \times 74\text{nm}$ 的图像,同样显示了两个方向的长周期,测得 $AB=7.00\text{nm}$, $AD=4.67\text{nm}$ 。从图 6 与图 7 获得的平均值为 $AB=6.98\text{nm}$, $AD=4.70\text{nm}$ 。以上特征表明在实空间也观测到了辉锑锡铅矿中的正弦调制波(沿 AD 方向)及超结构长周期(沿 AB 方向)。

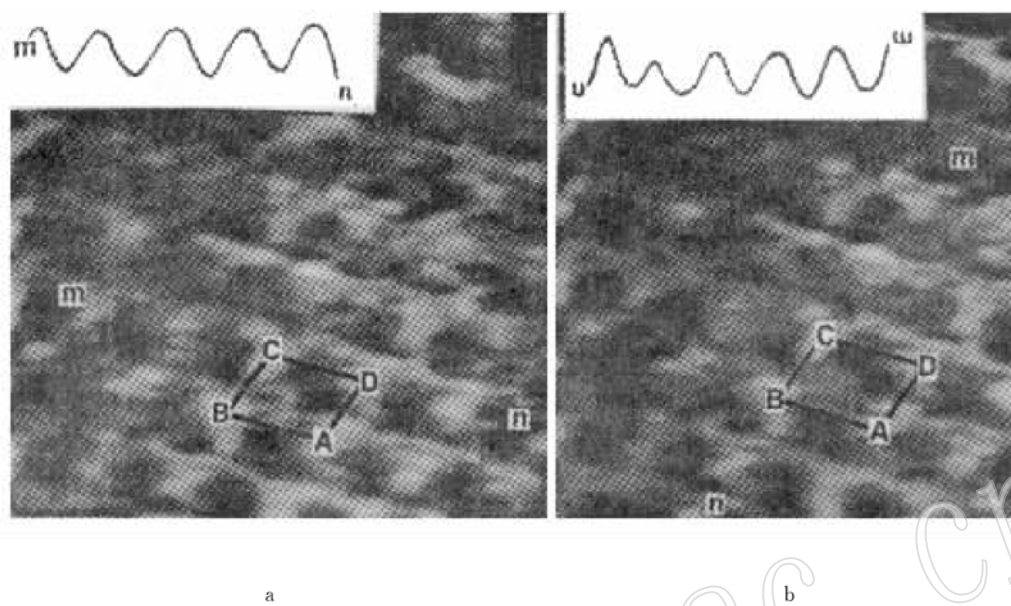


图 6 辉锑锡铅矿 {100}解理面的 STM 图像

Fig.6 STM image of the {100} cleavage surface of frambite
 $V_b = 24.5\text{mV}$, $I_{ref} = 1.20\text{nA}$, 恒高扫描模式, $AB = 6.95\text{nm}$, $AD = 4.73\text{nm}$

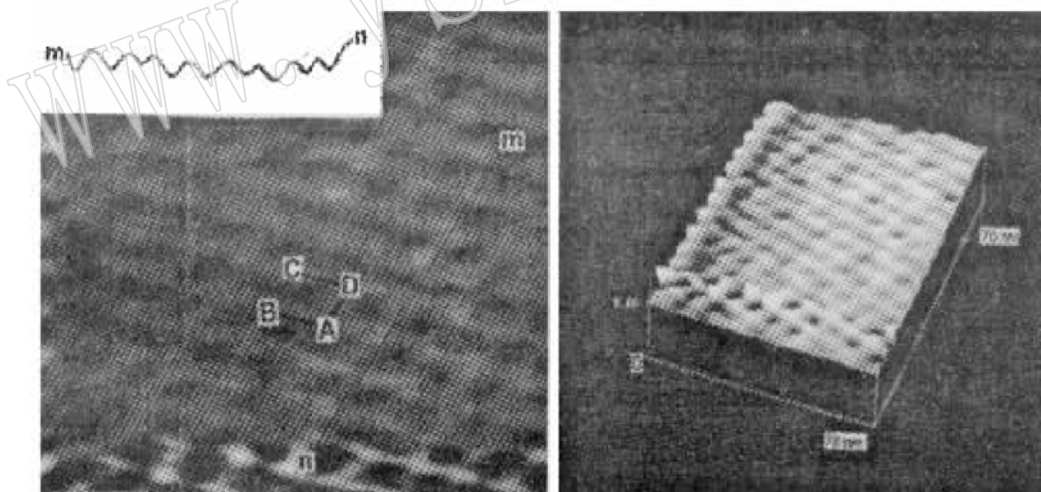


图 7a 辉锑锡铅矿 {100}解理面的 STM 图像

图 7b 图 7a 的简三维图像

Fig.7a STM image of the {100} cleavage surface of frambite

Fig.7b Simple three-dimensional image of Fig.7a

$V_b = 24.1\text{mV}$, $I_{ref} = 1.20\text{nA}$, 恒高扫描模式, $AB = 7.00\text{nm}$, $AD = 4.67\text{nm}$

采用恒流慢扫描模式,对辉锑锡铅矿(图 8)进行观测,获得了辉锑锡铅矿 {100}解理面的表面微形貌图像。其特征是在纳米尺度上起伏不平,各种形状的生长阶梯、生长纹发育。

图9a显示晶面整体的生长方向为AB向,生长纹呈不规则的波折状,各生长纹近于平行,走向呈CD向,纹间距约为18nm。图9b明显为两个生长层,上层(A区)色浅,平坦,下层(B区)色暗,为光滑的互相平行的波状生长纹,纹间距约为17nm。图9c表现为孤岛状(A)生长台阶零星分散在基面上,孤岛横长8.0nm,纵长20.0nm。基面由不规则的次级生长孤岛(B)组成的波状纹构成,纹间距为5.7nm。根据晶体生长机制理论,这些特征是在成矿溶液



图8 辉锑锡铅矿的扫描电镜图像
Fig.8 SEM image of franckeite



图9a 辉锑锡铅矿{100}解理面的STM微形貌图
Fig.9a STM microtopographic image of the {100}cleavage surface of franckeite
 $V_b=4.9\text{mV}$, $I_{\text{ref}}=1.21\text{nA}$,
扫描范围: 185nm×185nm

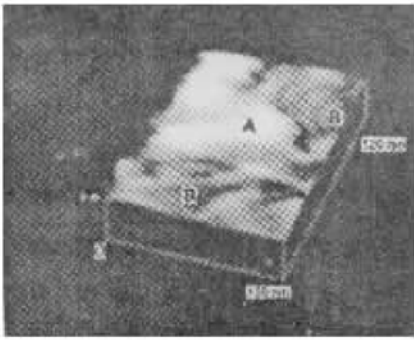


图9b 辉锑锡铅矿{100}解理面的STM微形貌图
Fig.9b STM microtopographic image of the {100} cleavage surface of franckeite
 $V_b=10.0\text{mV}$, $I_{\text{ref}}=1.08\text{nA}$
扫描范围: 125nm×125nm

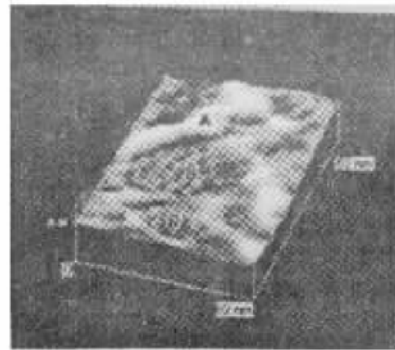


图9c 辉锑锡铅矿{100}面的STM微形貌图
Fig.9c STM microtopographic image of the {100}cleavage surface of franckeite
 $V_b=34.4\text{mV}$, $I_{\text{ref}}=1.21\text{nA}$:
扫描范围: 62.5nm×62.55nm

过饱和度相对较低,物质供应不足的情况下,生长层不能连续覆盖整个晶面而形成的。而孤岛状凸起的出现可能是多个岛状二维核开始生长造成的,也可能是由于作用于生长阶梯的

溶蚀造成的^[3,4]。

样品在大气下存放数日,仍能获得原子级分辨率的图像,说明氧化对实验影响不大。

3 结束语

综合以上实验结果,证明在正、负偏压下均可获得辉锑锡铅矿表面结构的良好 STM 图像,辉锑锡铅矿 {100}解理面的结构为 h 层即假六方 SnS₂层的原子排列。观测到了 h 层沿 c 方向 4.7nm 的无公度调制结构和沿 b 方向 7.1nm 的超结构。根据辉锑锡铅矿的表面微形貌特征,探讨了其形成机制。通过本文工作,说明 STM 是实空间中研究非周期性物质表面结构和微形貌的有力手段。

参 考 文 献

- 1 Wang Su, Ma Zhesheng & Guo Kexin. An electron microscope study of mineral of franckeite. Science in China(Series B), 1992, 35(6).
- 2 杨 勇. 广西大厂几种硫盐矿物的研究. 中国地质大学硕士研究论文, 1994.
- 3 张克从, 张乐蕙著. 晶体生长. 科学出版社, 1981.
- 4 王文魁等. 矿物晶体微形貌概述. 武汉地质学院教材科.

STM Study of Franckeite Surface

Ma Zhesheng, Zhao Xiaoping, Shi Nicheng
(China University of Geosciences, Beijing 100083)

Key words: scanning tunneling microscopy; franckeite; surface structure; modulated structure; microtopography

Abstract

Franckeite ($Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$) is a kind of complex layered sulfide. The structure can be viewed as an alternate stacking of two false tetragonal symmetric t sheets (galena PbS sheets) and one false hexagonal symmetric h sheet (berndtite SnS₂ sheet) along [100]. Two kinds of sheets are packed in order of httht... along a axis. Because the unit cell of t sheets cannot correspond with the unit cell of h sheet and the missed matching between t sheets and h sheets, the incommensurate - sinusoidal modulation waves have formed along c axis.

Using type CSTM - 9000 Scanning Tunneling Microscopy, the authors observed the cleavage face {100} of franckeite and obtained excellent distinct atomic resolution STM image. The lattice parameters $AB=0.366\text{nm}$, $AD=0.620\text{nm}$ indicated h sheet atomic arrangement of the cleavage face. The modulation sinusoidal waves of 4.7nm along c axis and a superstructure long period of 6.98nm along b axis were also observed. Meanwhile, the microtopographic character of franckeite was investigated with STM.