

自然金{110}晶面微形貌的 STM 观察*



廖立兵 马晓霞 马哲生 施倪承

(中国地质大学(北京)材料系,北京 100083)

白春礼

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

【摘要】 自然金常呈不规则柱状或团块状产出,规则晶体少见,因此关于自然金晶体的晶面形貌研究资料不多。作者用扫描隧道显微镜对自然金菱形十二面体晶面进行观察,获得金(Au){110}晶面一系列微形貌图像,并从晶体生长和晶体结构的角度讨论了各种微形貌现象的成因。

【关键词】 扫描隧道显微镜 微形貌 生长螺旋 生长台阶

0 引言

金是少数已发现存在有表面重构现象的金属之一,因此各种条件下的金表面结构成为近年来较活跃的研究课题。X射线衍射^[1]、低能电子衍射、高分辨透射电镜等是这方面研究的常用手段^[2],扫描隧道显微镜的诞生则为这方面的研究提供了更为便利的实验条件。许多金表面的STM研究成果已陆续在各种刊物上发表^[3-11],但几乎所有已发表的研究结果都是在真空或溶液下获得,研究的样品也大都是人工制备的金膜,少数为人工切割的金晶体某一方向的切面。在大气条件下,对自然金晶面进行STM研究的结果尚未见报道。因此作者在大气条件下用扫描隧道显微镜对自然金晶面进行了观察,并分别在原子级和纳米级的尺度上获得了一系列

收稿日期,1994-12-07

*第30届国际地质大会资助项目 ••国家“八·五”重点攻关项目

第一作者简介:廖立兵 32岁 教授(矿物学博士) 矿物学专业 研究方向:晶体结构及晶体化学

自然金晶面的原子结构图象和微形貌象。关于自然金晶面的原子结构研究结果将另文发表,本文只讨论自然金面的微形貌象特征及其成因。

1 实验样品及实验条件

本次实验所用样品为产于河南某金矿的自然金单晶体,菱形十二面体形状,晶体大小约为 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。实验是在菱形十二面体晶面,即(110)面上进行。实验用仪器为中国科学院化学研究所研制的CSTM-9000型扫描隧道显微镜。扫描隧道显微镜的工作原理和仪器组成见文献[13]。PtIr针尖,恒流模式扫描。

由于自然金具有很好的导电能力,样品的制备非常简单,用导电胶将样品直接粘在样品座上即可。实验是在常温、大气下进行。

2 实验结果与讨论

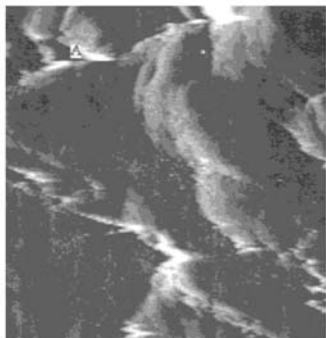
首先对样品表面进行了大范围扫描(CSTM-9000型扫描隧道显微镜的最大扫描范围为 $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$,因此每幅图象的扫描范围不大于 $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}$)。在样品表面多处获得的图象表明,金(110)晶面在纳米级水平上是极为凹凸不平的,可见到很多大小不等的洼坑和突起。各种形状的螺旋生长阶梯随处可见。螺旋生长阶梯大多为圆形或圆滑的不规则形状,但局部可见到多角形生长螺旋,如照片1所示。从晶体生长学角度,晶面生长螺旋的形状与很多



照片1 自然金(110)晶面的STM形貌图,PtIr针尖,恒流模式扫描, $V_b=31\text{ mV}$, $I_t=1\text{ nA}$

Photo 1 STM image of (110) crystal face of natural Au crystal, PtIr tip constant current mode $V_b=31\text{ mV}$, $I_t=1\text{ nA}$

因素有关,例如表面的粗糙度(roughness)、阶梯转折点的密度(step kink density)、结晶的母相物态(气相或液相等)、结晶温度、固-液作用强度、含杂质情况、晶面对称和结构的复杂程度等。一般而言,粗糙、结构简单、阶梯转折点密度大,不含杂质和结构缺陷、溶解度大,高温下由液相结晶的表面易形成圆形生长螺旋,但以上诸因素对生长螺旋形态的影响程度是不同的,比如结晶温度就不如固-液相间的作用强度的影响程度大^[12,16]。实验结果表明,多角螺旋只在金(110)晶面的局部出现,占主导地位的是圆形和不规则形状生长纹。根据样品的这一形貌特点,结合晶体生长的有关规律,我们认为,用于本实验研究的自然金晶体是在相对较高温下由液相结晶形成且表面粗糙,自然金晶体属等大球的立方紧密堆积结构,这种简单的结构特点也有利于形成大的阶梯转折点密度,从而形成圆形的生长螺旋。自然金晶面局部出现多角形生长螺旋的原因可能与自然金晶体局部含有杂质和存在结构缺陷有关。照片1显示的一级螺旋阶梯间距约为 $700\text{ nm}-800\text{ nm}$,照片1还显示出大的阶梯实际上由次一级阶梯构成,次一级阶梯



照片2 自然金(110)晶面的STM图像,PtIr针尖,恒流模式扫描,Vb=36 mV,It=1 nA

Photo 2 STM image of Au(110) crystal face, PtIr tip constant current mode Vb=36 mV, It=1 nA 1.5 μm × 1.5 μm

集中于上一级阶梯的边缘部位。这一特征说明,金晶面的生长螺旋是一种束合螺旋(bunching spiral),即在晶体生长过程中,由于杂质等因素的影响,某一阶梯的生长速度变慢,该阶梯与后一阶梯的间距逐渐变小,最后扭合成粗的阶梯。由于物质供应变得相对不足,扭合后的阶梯的前进速度变得更慢,结果是更多的阶梯扭合在一起,形成更厚的阶梯,使整个金晶面凹凸不平。过去虽曾有学者认为金晶面的生长螺旋可能是束合螺旋,但一直未能在更微观的水平上直接观察。

照片1中的二级螺旋在照片2中表现得更为清楚(照片2扫描范围为1.5 μm × 1.5 μm)。照片2显示出了自然金表面更加复杂的形貌。照片2中的螺旋生长纹基本为圆滑的曲线,但有凹凸现象。生长螺旋的凹凸可以是晶体生长过程中形成,也可以是后期的溶蚀作用造成,多数情况下这两种作用造成的凹凸现象不可区分。

但照片2左上方A处可见螺旋线被洼坑切割而不连续的现象,推测此洼坑为溶蚀作用造成,因此实验样品的金晶体表面发生过溶蚀作用。照片2上测量的二级阶梯间距约为150 nm。照片3是范围为40 nm × 40 nm的形貌图,显示出了间距约为7 nm—8 nm的三级阶梯和间距更小的四级阶梯(由于阶梯高度很小而表现得很不清晰)。此外,照片3至少显示了两组方向不同的生长螺旋,一组螺旋的中心位于图的右上方,另一组螺旋的中心位于图的右下方(或右下方图外),说明样品晶面的生长具有多中心的特点,不同的生长中心各自都有自己的生长螺旋,在螺旋形成的初期阶段它们各自生长,但在向外生长扩散中会逐渐扭合在一起,形成厚的生长层,复盖着整个晶面。

照片4显示了一系列的圆形隆起。照片4的扫描范围约为100 nm × 100 nm,因此隆起的直径约为15 nm。这种小丘的形成既难以用螺旋生长机制解释也难以用表面溶蚀解释。作者认为这一现象与晶面的微吸附生长机制有关。曾有学者提出,在热水溶液中,多数晶体是由吸附在溶液附近运动着的一定大小的微粒生长的,而且认为金晶体表面上的厚生长层可能就是在渗流热卤水溶液中,由这种生长机制形成^[12]。因此,照片4中的小丘可能是自然金晶面吸附的微粒或者被吸附的微粒经过一定阶段生长后所形成。推测这些小丘将逐渐长大并连成一片,形成厚的束合生长层。根据以上解释,照片4可作为微粒吸附生长机制的一个实验证据。微粒吸附生长应形成厚的生长层,照片1,2,3都已清楚地显示在金晶面除了厚生长层外还有很多次级薄生长层,说明微粒吸附生长机制不是金晶面的主要生长机制,因此自然金的生长是一种多机制作用的过程。

WWW.STM.COM.CN

WWW.STM.COM.CN



照片3 自然金{110}晶面的STM图像.PtIr 针尖恒流模式扫描,Vb=55 mV,It=1.7 nA 40 nm×40 nm

Photo 3 STM topography of Au{110} surface,PtIr tip constant current mode Vb=55 mV,It=1.7 nA 40 nm×40 nm



照片4 自然金{110}晶面的STM图像.PtIr 针尖恒流模式扫描,Vb=33 mV,It=1 nA 100 nm×100 nm

Photo 4 STM topography of Au{110} surface,PtIr tip constant current mode Vb=33 mV,It=1 nA 100 nm×100 nm

4 总结

自然金在自然界多呈不规则粒状或团块状产出,规则晶体很少见,因此对自然金晶面微形貌和结构进行研究有重要的意义。作者对自然金{110}晶面进行了STM观察,通过对观察到的微形貌现象进行分析认为,本实验的自然金晶体是在较高温度下由液相结晶形成,晶体表面较粗糙,个别区域可能存在杂质和晶体缺陷,使金晶面生长螺旋具有以圆形或圆滑的不规则形状为主,局部出现多角形生长螺旋的特征。杂质和晶体缺陷还是金晶面束合生长纹形成的原因。样品晶体的生长机制复杂,多中心的螺旋生长机制和微粒吸附生长机制等共同作用,但以螺旋生长机制为主。实验结果还表明,样品{110}晶面曾经历过溶蚀过程。

参考文献

- 1 Marks L D,Heine V. Direct observation of elastic and plastic deformations at Au(111) surfaces. *Physical Review Letters*, 1984; 52(8),656—657
- 2 Robinson I K. Direct determination of the Au(110) reconstructed surface by X-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 1983,50 (15),1 145—1 148
- 3 Binnig G,Robtzer H. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 1983;126,236—244
- 4 Wolf Ch,Chiang S,Wilson R J et al. Determination of atomposition at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning

- tunneling microscopy. *Physical Review B*, 1989; 39(11): 7 988—7 991
- 5 Barth J V, Brune H, Ertl G *et al.* Scanning tunneling microscopy observation on the reconstructed Au(111) surface, atomic structure, long range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Physical Review B*, 1990; 42(15): 9 307—9 318
- 6 Chambliss D D, Wilson R J, Chiang S. Ordered nucleation of Ni and Au islands on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. *J Vac Sci Technol B*, 1990; 9(2): 933—937
- 7 Tao N J, Lindsay S M. Observations of the $22 \times 3^{1/2}$ reconstruction of Au(111) under aqueous solutions using scanning tunneling microscopy. *J Appl Phys*, 1991; 70(9): 5 141—5 143
- 8 Chambliss D D, Wilson R J, Chiang S. Nucleation of ordered Ni island array on Au(111) by surface Lattice Dislocations. *J Vac Sci Technol*, 1991; 66(13): 1 721—1 724
- 9 Gao Xiaoping, Hamelin Antoinette, Weaver Michael J. Atomic Relaxation at Ordered electrode surfaces Probed by Scanning Tunneling Microscopy: Au(111) in aqueous solution compared with Ultrahigh-Vacuum Environments *J Chem Phys*, 1991; 95(9): 6 993—6 996
- 10 Wang Jia, Davenport Alson J, Isaacs Hugh S B *et al.* Surface charge-induced ordering of the Au(111) surface. *Science*, 1992; 255: 1 416—1 418
- 11 Hasegawa Y, Avouris Ph. Manipulation of the reconstruction of the Au(111) surface with the STM. *Science*, 1992; 258: 1 763—1 765
- 12 王文魁. 矿物晶体微形貌学概论. 武汉: 武汉地质学院出版社, 1984
- 13 白春礼. 扫描隧道显微镜及其应用. 上海: 上海科技出版社, 1992
- 14 R A 劳迪斯. 单晶生长. 北京: 科学出版社, 1979

STM MICROTOPOGRAPHY OF Au {110} CRYSTAL FACE*

Liao Libing Ma Xiaoxia Ma Zhesheng Shi Nicheng

(Department of Material Science of China University of Geosciences, Beijing 100083)

Bai Chunli

(Chemical Institute of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The crystal face of a natural Au dodecahedron crystal was observed by using a scanning tunneling microscopy (STM) and a series of STM microtopography images of the {110} crystal face of the sample crystal were obtained. Growth spiral of different shapes and other phenomena on the surface were seen clearly. Analyses of these images based on crystal growth mechanism and crystal structure suggest that the sample crystal was crystallized out from solution under high temperature by multiple mechanisms.

Key words scanning tunneling microscope, microtopography, growth spiral, growth step

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China * * Key project of the eighth national five-years plan
Synopsis of the first author Liao Libing, 32 years old, Professor, Ph D of Mineralogy with Department of material Science of China University of Geosciences. Now he is engaged in research of crystal structure and crystal chemistry.