

自然金{110}晶面原子结构的STM研究*

廖立兵 马晓霞 马哲生 施倪承 白春礼

(材料系,北京 100083)

(中国科学院化学所,北京 100080)

摘要 用扫描隧道显微镜(STM)研究了自然金晶体{110}晶面的表面原子结构,得到了原子级分辨率的结构图象.测量的原子间距表明,自然金晶体{110}晶面的大部分区域原子排列与体内一致,但个别区域发现原子行列间距加倍现象,认为可能是发生了 1×2 重构的原因.

关键词 扫描隧道显微镜(STM),表面,重构,金.

中图分类号 P572, P585.2

第一作者简介 廖立兵,男,教授,1963年生,1994年毕业于中国地质大学,获矿物学博士学位,现主要从事矿物及矿物材料的结构及性能研究.

金是已被发现存在表面重构的可数几种金属之一.一些学者已分别用X射线衍射、低能电子衍射、高分辨透射电镜、扫描隧道显微镜等对不同环境下的金表面进行过研究,观察到了丰富的表面重构现象并进行了理论上的解释.被研究最多的是金{111}和{110}表面,比如在金{111}面观察到了 $22\times\sqrt{3}$ 重构及与此有关的各种畴结构现象^[1~9],而在金{110}表面则发现了 1×2 , 1×3 ^[9,10]等重构现象.但大多数的以上研究都是在超高真空和各种溶液中进行,研究对象主要是人工合成的金薄膜和人工切割的金晶体某一方向切面.很少有学者在大气下对自然金的晶面进行类似的研究.据作者了解,Emch等(据文献[5])曾在大气下对金的表面进行过STM观察,并认为金的表面重构在气下可以存在.作者以自然金晶体作为研究对象,以扫描隧道显微镜作为研究手段,在纳米和原子级的水平上对大气下的金{110}晶面进行了研究.

1 实验样品及实验仪器

实验用金晶体产于河南某金矿,菱形十二面体状,晶形完好,晶体粒径约为 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$.实验在菱形十二面体的晶面上,即{110}面上进行.实验用

仪器为中科院化学所研制的CSTM-9000型扫描隧道显微镜,关于扫描隧道显微镜的仪器组成和工作原理参阅文献[12,13].实验采用PtIr针尖,恒高级模式扫描,在大气常温下进行.

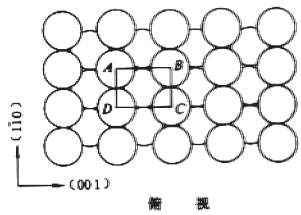
2 实验结果与讨论

金为等大球立方紧密堆积结构,等轴晶系,立方面心格子,即FCC结构.因此金晶体{110}晶面的原子排列应如图1所示,即所谓的 $\text{Au}\{110\}1\times 1$ 结构.

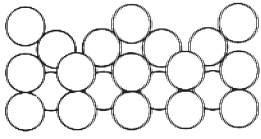
金原子半径为 0.142 nm ,因此图1中的单胞轴长约为 $0.41\text{ nm}\times 0.29\text{ nm}$.可见金{110}晶面 1×1 原子结构可简单描述为由一系列平行 $[\bar{1}10]$ 方向,相距约为 0.41 nm 的原子行列组成.很多学者已分别用不同的方法证实了 $\text{Au}\{110\}$ 晶面存在 1×2 和 1×3 重构.所谓 1×2 和 1×3 重构,即为图1的 1×1 结构在 $[001]$ 方向原子行列间距分别扩大至2倍和3倍.关于 $\text{Au}\{110\}$ 面的重构已提出了很多种理论模型,比较一致的看法是认为 1×2 , 1×3 重构是由 $\text{Au}\{110\}$ 表面平行 $[\bar{1}10]$ 方向的原子行列在 $[001]$ 方向有规律缺失造成,当隔行缺失一个原子行列时形成 1×2 重构,缺失两个原子行列则形成 1×3 重构.由于原子行列的缺失以及表面特殊的物理化学环境,最表层原子和次表层原子存在一定的位移.关于原子位移的方向和位移量,不同学者的研究结果不

1996年2月2日收稿.

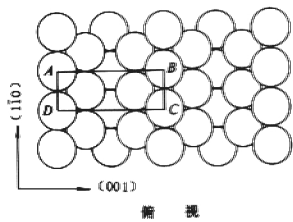
*第30届国际地质大会项目和中国科学院“八·五”重点攻关项目资金资助.



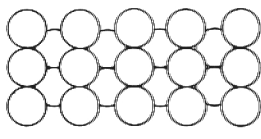
俯 视



侧 视

图 1 Au{110}面 1×1 结构的三维示意图Fig.1 Full three-dimensional model of 1×1 structure of Au{110}

俯 视



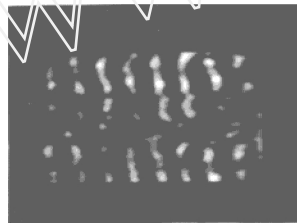
侧 视

图 2 Au{110}面 1×2 重构的三维结构模型,显示了原子行列的缺失和位移Fig.2 Full three-dimensional model of 1×2 reconstruction of Au{110}. The atomic displacements have been showed

尽一致,但几乎所有学者都认为最表层原子的位移主要发生在垂直层的方向,而次表层原子的位移主

要发生在水平方向,如图 2 所示。

图 3 是我们得到的 Au{110}晶面的 STM 图象,显示了一系列平行排列的原子行列。实验表明,在大气条件下,自然金晶面的扫描信号噪音很大。图中原子行列的局部扭曲和错动,以及原子行列本身的起伏主要是由于扫描过程中的信号噪音影响所致。实测的原子行列间距约为 0.4 nm,因此图 3 显示的原子行列是 Au{110}面原子结构中平行 $[1\bar{1}0]$ 方向的原子行列(见图 1)。图 3 中原子在 $[001]$ 方向分辨不开的原因与实验本身和 Au{110}晶面的原子结构特点均有关。由图 1 可知,在 $[1\bar{1}0]$ 方向 Au 原子间距约为 0.29 nm,比 $[001]$ 方向的 0.41 nm 小近 0.12 nm。因此相对而言,在 $[001]$ 方向比在 $[1\bar{1}0]$ 方向更容易分辨出单个原子,但我们在用同一针尖得到了石墨标样原子级分辨率的图象后才对金表面进行实验的,石墨表面的 STM 图象显示的是石墨表面三种碳原子位置 A, B, C 中的 A 位碳, A 位碳原子间距约为 0.246 nm,说明针尖本身的尖度足以分辨出间距 0.29 nm 的金原子。其他学者在真空中的实验结果也已证明,金表面的电子态密度分布有利于检测出单个金原子;因此,图 3 在 $[1\bar{1}0]$ 方向的相对低分辨率主要是实验信号噪音造成的。大的噪音可能与金晶面的强烈起伏不平以及表面杂质和在空气中的吸附等现象有关。图 4 是在同一样品表面得到的 STM 图象,扫描范围约为 $15.0 \text{ nm} \times 15.0 \text{ nm}$ 。图 4 也显示了一系列平行排列的原子行列,原子行列间距为 0.4 nm 左右;但图 4 中的金原子行列并非都处于同一水平上(即不共层),同一原子行列上还存在原子缺失的现象。图 5 为图 4 的局部放大,以上描

图 3 自然金{110}面的 STM 图象,恒高模式扫描。 $V_b = 30 \text{ mV}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$, $AB \approx 0.4 \text{ nm}$ Fig.3 STM image of natural Au{110}, constant height mode, $V_b = 30 \text{ mV}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$, $AB \approx 0.4 \text{ nm}$

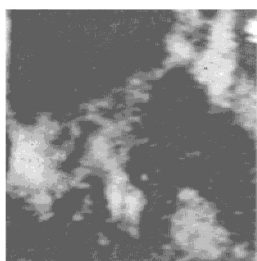


图4 自然金 $\{110\}$ 面的STM图象,恒高模式扫描, $V_b = 30 \text{ mV}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$ 原子行列间距约为 0.4 nm

Fig.4 STM image of natural Au $\{110\}$, constant height mode, $V_b = 30 \text{ mV}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$, inter-atom array distance is 0.4 nm

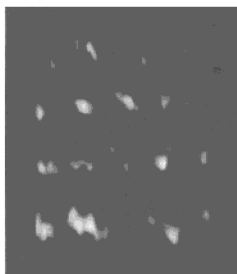


图6 自然金 $\{110\}$ 面原子级分辨率的STM图象,恒高模式扫描, $V_b = 30 \text{ mV}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$, $AB \approx 0.4 \text{ nm}$, $BC \approx 0.3 \text{ nm}$

Fig.6 Atomic-resolution STM image of natural Au $\{110\}$ constant height mode, $V_b = 30 \text{ mV}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$, $AB \approx 0.4 \text{ nm}$, $BC \approx 0.3 \text{ nm}$

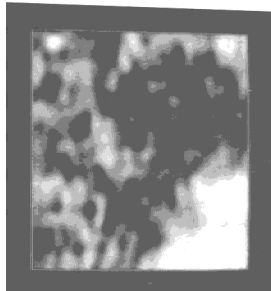


图5 图4的局部放大,显示出原子的随机缺失现象

Fig.5 Image zoomed out from Fig.4 surface atoms are missed randomly

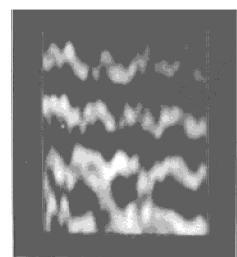


图7 自然金 $\{110\}$ 面的STM图象,恒高模式扫描, $V_b = 30 \text{ mV}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$, $AB \approx 0.8 \text{ nm}$

Fig.7 STM image of natural Au $\{110\}$, constant height mode, $V_b = 30 \text{ mV}$, $I_{set} = 1 \text{ nA}$, $AB \approx 0.8 \text{ nm}$

述的现象在图5中表现得更为清楚。图4、图5表明自然金晶面在原子级的水平上也极度凹凸不平,推测这可能是很难得到自然金晶面真正原子级分辨率图象的主要原因。

图6是在Au $\{110\}$ 面某处获得的原子级分辨率的结构图象,可分辨出单个的金原子,单位晶胞如图上ABCD所示, $AB = 0.4 \text{ nm}$, $BC = 0.3 \text{ nm}$,与体结构单胞非常吻合。图3、图4、图5、图6均表明,自然金 $\{110\}$ 晶面主要为 1×1 结构。

图7是在Au $\{110\}$ 晶面局部得到的结构图象,图象只显示出一个方向的原子行列,但值得注意的是测得的原子行列间距约为 0.8 nm ,根据以上的STM图象分析,图7中原子行列方向应平行 $[110]$;

因此图7显示了Au $\{110\}$ 面原子行列隔行缺失的现象,即 1×2 重构现象,从而证实了R. Emch等认为金表面的重构可以存在于大气条件下的观点,但原子排列周期缺失的现象只在金 $\{110\}$ 表面的局部可以观察到,而且图象质量不高;因此自然金 $\{110\}$ 表面在大气条件下存在 1×2 重构的结论尚需进一步研究证实。

3 结论

通过对自然金晶体 $\{110\}$ 晶面的STM研究,从原子级分辨率水平上观察到了自然金 $\{110\}$ 晶面的

原子结构,发现自然金{110}晶面在原子级水平上极不平坦,原子行列随机缺失以及原子行列内原子的随机缺失现象极为普遍.大量的实验结果表明,常温大气条件下,自然金{110}晶面原子排列基本保持 1×1 结构,但偶尔在个别地方可观察到平行 $[1\bar{1}0]$ 方向原子行列在 $[001]$ 方向的隔行缺失现象,推测存在 1×2 重构.但由于图象噪音大,分辨率低, 1×2 重构现象需要进一步研究证实.

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 Woll Ch, Chiang S, Wilson R J, et al. Determination of atom position at stacking fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 1989, 39 (11): 7 988 ~ 7 991
- 3 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
- 4 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
- 5 Tao N J, Lindsay S M. Observations of the 223 reconstruction of Au(111) under aqueous solutions using scanning tunneling microscopy. *J Appl Phys*, 1991, 70 (9): 5 141 ~ 5 143
- 6 Chambliss D D, Wilson R J, Chiang S. Nucleation of ordered Ni island array on Au(111) by surface-lattice dislocations. *Physical Review Letters*, 1991, 66 (13): 1 721 ~ 1 724
- 7 Gao X P, Antolnette H, Weamelin M 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
- 8 Wang J, Davenport A J, Isaacs H S, et al. Surface charge-induced ordering of the Au(111) surface. *Science*, 1992, 255: 1 416 ~ 1 418
- 9 Hasegawa Y, Avouris Ph. Manipulation of the reconstruction of the Au(111) surface with the STM. *Science*, 1992, 258: 1 763 ~ 1 765
- 10 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
- 11 Moritz W, Wolf, D. Structure determination of reconstructed Au(110) surface. *Surface Science Letters*, 1979, 88: 29 ~ 34
- 12 白春礼. 扫描隧道显微技术及其应用. 上海: 上海科技出版社, 1992. 55 ~ 58
- 13 Binnig G, Rohrer H. Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 1983, 126: 236 ~ 244

SCANNING TUNNELING MICROSCOPY STUDY OF NATURAL Au{110} SURFACE

Liao Libing Ma Xiaoxia Ma Zhesheng Shi Nicheng

(Department of Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Bai Chunli

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

Abstract In this paper, a natural Au{110} surface is studied by STM in air. Atomic-resolution STM images are obtained. The measured inter-atom array distances show that most part of the surface structure of natural Au{110} is consistent with its bulk structure. But atom arrays arranged approximately 0.8 nm apart are occasionally observed. This suggests the existence of reconstruction of natural Au{110} surface in air.

Key words scanning tunneling microscopy(STM), surface, reconstruction, gold.