

# 黄铁矿表面的扫描隧道显微镜研究\*

廖立兵 马哲生 施倪承

(材料科学系, 北京 100083)

唐跃刚 任德贻

(中国矿业大学北京研究生部, 北京 100083)

**摘要** 为了探讨硫元素在煤中的赋存状态, 对煤中硫元素的主要载体黄铁矿的表面进行了扫描隧道显微镜研究. 在硅油保护下得到了黄铁矿表面高分辨率图象. 根据黄铁矿晶体结构的几何分析, 所观察到的是黄铁矿 {210} 表面的原子分布. 黄铁矿的能带结构资料及前人在这方面的研究均表明, 用扫描隧道显微镜应首先观察到黄铁矿表面的铁原子. 但作者首先观察到的却是黄铁矿表面的硫原子. 此外, 作者根据所获得的实验结果认为, 无论是在 {210} 方向还是在 {100} 和 {101} 方向, 表面层以外的原子对最终成象几乎没有贡献. 这与 Fan 和 Eggleston 等人的分析有所不同.

**关键词** 扫描隧道显微镜 (STM), 表面结构, 晶体.

**中图法分类号** P574

**第一作者简介** 廖立兵, 男, 副教授, 1963年生, 1986年毕业于武汉地质学院北京研究生部, 获硕士学位, 现主要从事矿物晶体结构及晶体化学的教学与研究工作.

## 0 引言

黄铁矿是地壳中的常见矿物, 它不仅产出于各类岩石和矿床中, 而且也是煤中的主要有害矿物之一. 作为对煤的质量有重要影响的硫元素的主要载体, 黄铁矿的研究已越来越被煤田地质学家所重视. 我们工作的主要目的是研究煤中硫元素的赋存状态, 因此煤中的黄铁矿也是我们研究的主要对象之一. 光电子能谱分析表明, 煤中黄铁矿表面的氧化情况很不相同. 为了解释这种差异, 我们必须对黄铁矿的成分和结构进行仔细分析. 氧化主要在矿物的表面进行, 因此黄铁矿表面结构的研究便成为我们本次研究工作的一个重要组成部分. 扫描隧道显微镜是物质表面分析的有力工具, 很多学者的工作已经证明了这一点, 而且 Eggleston 和 Fan 等人<sup>[1~3]</sup>也已在黄铁矿的研究中有过较成功的尝试, 所以我们把扫描隧道显微镜作为观察黄铁矿表面结构的主要工具.

1993年9月6日收稿.

\* 国家自然科学基金资助项目.

## 1 实验及样品

实验所用样品采自湖南耒阳, 为块状集合体. 电子探针分析和光电子能谱分析表明样品成分较纯净, 表面氧化程度相对较为轻微. 为了避免样品氧化, 我们在大气下破碎样品晶体, 并用硅油迅速覆盖新鲜表面, 随即转移到样品台上进行试验. 实验所用仪器为中科院化学所研制的 CSTM-9000 型扫描隧道显微镜、PtIr 针尖 (机械剪切得到), 恒高模式扫描.

## 2 结果和讨论

Fan<sup>[3]</sup>等人曾对黄铁矿的导电性与偏压间的关系进行过研究, 并认为由铁原子组成的表面应用较大的正偏压 (针尖为正) 进行实验, 而由铁原子和硫原子共同组成的表面则可用较小的正偏压或所有负偏压进行观察. 我们分别用正和负偏压对黄铁矿样品进行了实验, 都得到了高分辨率的实验结果.

图1是正偏压下得到的黄铁矿表面的高分辨率结构图象. 图中原子间距分别为:  $AB=0.57\text{nm}$ ,  $BC=0.66\text{nm}$ . 黄铁矿为立方面心结构, 晶胞轴长为 $0.5417\text{nm}$ <sup>[4]</sup>. 从晶体结构几何学角度分析, 图1只显示了铁和硫原子中的一种. 图1中峰的分布与黄铁矿结构中  $\{210\}$  面的铁原子或硫原子的分布最为吻合. 图2是黄铁矿  $\{210\}$  面的原子分布示意图. 图中  $ab=0.54\text{nm}$ ,  $bc=0.66\text{nm}$ . 因此我们认为图1很可能是黄铁矿  $\{210\}$  面只显示一种原子时的结构图象. 图1中晶胞的扭曲主要是由于仪器在 X 和 Y 方向扫描的非正交性造成的, 图1和图2中晶胞轴长的误差也在允许的范围之内.

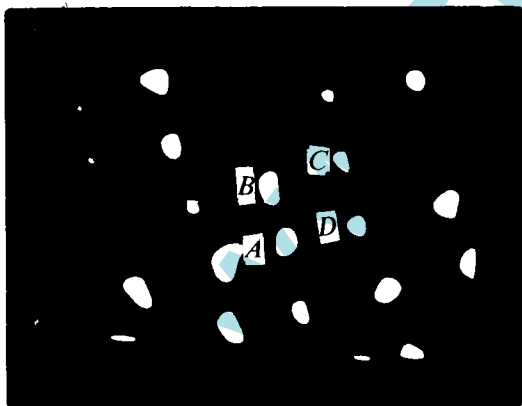


图1 黄铁矿  $\{210\}$  面的 STM 结构图象 (恒高模式扫描,  $V_b=37\text{mV}$ ,  $I_{ref}=0.348\text{nm}$ )

Fig. 1 STM image of pyrite  $\{210\}$  surface (constant height scan mode,  $V_b=37\text{mV}$ ,  $I_{ref}=0.348\text{nm}$ )

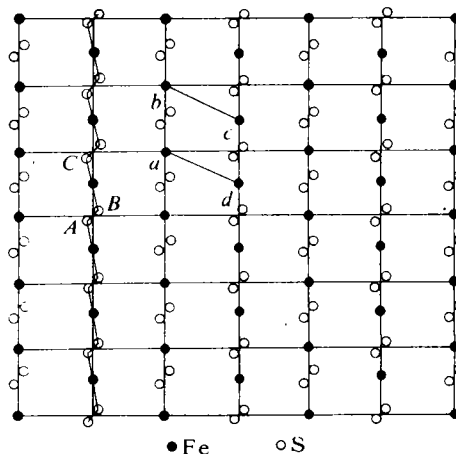


图2 黄铁矿  $\{210\}$  面晶体结构示意图

Fig. 2 The schematic diagram of the crystal structure of pyrite  $\{210\}$  surface

Li<sup>[5]</sup>的研究结果表明, 无论是在正偏压下还是负偏压下都应首先观察到铁原子, 小的正偏

压下更是如此. 因为黄铁矿的能带结构中, 价带顶部最靠近费米能级处的  $t_{2g}$  轨道主要为铁原子的 3d 电子 (85% 的  $t_{2g}$  电荷定域在铁原子处, 只有 4% 的电荷定域在硫原子处, 其余电荷定域在两种原子之间). 导带混杂程度较高, 最低未填充能级  $e_g$  表现出明显的硫原子的 3p 电子混合态, 其电荷的 69% 和 30% 分别定域在铁和硫原子处<sup>[1-3,5]</sup>. 因此 Eggleston 等人<sup>[1,2]</sup> 认为他们观察到的是黄铁矿 {100} 和 {101} 面的铁原子. 从能带结构分析, 图1显示的也可能是黄铁矿 {210} 面的铁原子.

图3是在相同条件下, 在同一样品表面的另一位置 (与图1隔约几纳米) 得到的结构图象, 表现出了明显的锯齿状结构, 说明铁和硫都参与了成象 (如图2中的折线所示). 在 {210} 方向, 最小面网间距约为 0.12nm, 如果第一邻近层中的原子参加成象, 在图3中除折线状链以外应能看到更多的峰, 但实际上图3并没有任何多余的峰显示. 因此我们认为, 表面层以外的原子对成象几乎没有贡献, 所以图2只画出了 {210} 方向同一高度的铁原子和硫原子. 这与 Fan 和 Eggleston 等人的折线有所不同, 他们的折线考虑了第二层原子. 而在 {100} 方向第二原子层与第一原子层的间距达 0.27nm. 图3中的折线由长、短线段相间组成, 铁



图3 黄铁矿 {210} 面的 STM 结构图象 (恒高模式扫描,  $V_b=37\text{mV}$ ,  $I_{\text{ref}}=3.48\text{nA}$ )

Fig. 3 STM image of pyrite {210} surface (constant height scan mode,  $V_b=37\text{mV}$ ,  $I_{\text{ref}}=3.48\text{nA}$ )

原子位于长线段的中心, 而硫原子位于每一线段的两端. 因此图3中线段的两端为硫原子, 长线段 (BC 段) 的中心为铁原子. 可见硫原子比铁原子显示得更为清晰, 而且局部能见到对硫原子 (图3中 AB 位置), 这与能带结构分析的结果不太一致. 我们甚至认为图1显示的为硫而非铁原子. 图3中  $AB=0.25\text{nm}$ ,  $BC=0.45\text{nm}$ , 与图2中的  $AB(0.21\text{nm})$ 、 $BC(0.45\text{nm})$  长度基本吻合 (存在测量误差). 这一现象与 Eggleston 等人显示硫原子时的结果虽有相似之处, 但却不尽相同. 他们的一种解释是局部重造成. 但用局部重构来解释图3似乎不能令人满意, 因为我们在比较大的范围内都观察到了这种现象. 我们认为图3可能与黄铁矿中的某种杂质或表面的吸附有关. 总之, 这一现象有待进一步解释.

### 3 结论

图1、3所显示的黄铁矿 {210} 面的结构图象是继 Eggleston 和 Fan 等人将 STM 用于黄铁矿 {100} 和 {101} 表面研究后的又一结果. 所有这些结果都表明, 黄铁矿的表面极为复杂, 有些现象仅用已知的能带结构资料还无法解释, 因此必须结合其他方面的研究才能正确了解黄铁矿的表面特征.

### 参 考 文 献

- 1 Eggleston C M, Hochella M F Jr. Scanning tunneling microscopy of sulfide surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54:1511~1517
- 2 Eggleston C M, Hochella M F Jr. Scanning tunneling microscopy of pyrite {100} surface structure and step recon-

- struction. *American Mineralogist*, 1992, 77:221~224
- 3 Fan Fu—Ren, Bard A J. Scanning tunneling microscopy and tunneling spectroscopy of n-type iron pyrite (n-FeS<sub>2</sub>) single crystal. *Journal of Physical Chemistry*, 1991, 95:1969~1976
  - 4 王濮, 潘兆鲁, 翁玲宝. 系统矿物学(上). 北京: 地质出版社, 1982. 343~345
  - 5 Li E K, Johnson K F, Eastman D E et al. Localized and bandlike valence-electron states in FeS<sub>2</sub> and NiS<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 1974, 32:470~472

## Scanning Tunneling Microscopy of Pyrite Surface

Liao Libing Ma Zhesheng Shi Nicheng

(*China University of Geosciences, Beijing 100083*)

Tang Yaogang Ren Deyi

(*Beijing Graduated School, China University of Coal Mining and Technology, Beijing 100083*)

### Abstract

In order to understand the existing state of sulphur element in coal, the authors study the surface of pyrite, which is the main carrier of sulphur element in coal, with scanning tunneling microscope (STM). High resolution images of pyrite surface were obtained under oil. Analysis based on pyrite crystal structure reveals that the observed surface is the {210} surface of pyrite. Pyrite band data suggest that Fe atoms on pyrite surface should be displayed easier than S atoms. But S atom on {210} surface of our sample seems to come out more clear than Fe atom. This may be related to the impurities of the sample or the absorption of the surface. Based on the experiment results, the authors believe that atoms of underlayers of the surface make little contribution to imaging both in {210} and {100}, {101} directions.

**Key words** scanning tunneling microscope (STM), surface, crystal.