科 学 通 报
第 38 卷 第 17 期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1993 年 9 月

方解石表面的原子力显微镜研究*

廖立兵 马喆生 施倪承
(中国地质大学X光实验室，北京 100083)

关键词 原子力显微镜(AFM)、表面、解理面、微形貌、应力

原子力显微镜 (Atomic force microscope，简称 AFM) 是 1985 年 Binnig 等人发明的新型表面分析仪器[1]，它和扫描隧道显微镜 (Scanning tunneling microscope，简称 STM)都是当今唯一能在正空间直接观察物质表面结构并具有原子级分辨率的仪器，但与 STM 不同的是，原子力显微镜不仅能观察导电物质的表面，而且能观察不导电物质的表面，因而具有更为广阔的应用范围．由于大多数矿物为绝缘体，因此 AFM 对于矿物学的研究有着特殊的意义．AFM 用于矿物学研究大约始于 1990 年，目前已见有关于石盐[2]、长石[3,4]、伊利石和蒙脱石[5]、赤铁矿[6]、石英[7]、一些贝壳和 $CaCO_3$，$SrCO_3$ 粉末[8]等的研究成果报道．以上成果表明，AFM 不仅可用于大颗粒样品表面的研究，而且可用于粉末样品的观察，这进一步表明 AFM 是矿物学研究的有力工具．我们在对一些半导体矿物表面进行了 STM 研究之后，又用原子力显微镜对绝缘体矿物方解石进行了观察．

方解石 ($CaCO_3$) 是地球上分布最广的矿物之一，具有各种不同的成因类型，尤其是作为很多热液型金属矿床的脉石矿物，它直接参加了矿床的形成和富集．此外，它还是化工、冶金、建筑等工业的重要原料．因此仔细研究方解石的表面对了解方解石与成矿溶液间的作用，探讨矿床的地质成因，解释不同方解石的性质差异等，都有着重要的意义．

1 样品与实验

方解石样品取自中国地质大学(北京)博物馆，无色、透明(也称冰洲石)，发育完好的三组 $(10\bar{1}4)$解理．三方晶系，$a_0 = 4.99$ Å，$c_0 = 17.06$ Å，$Z = 6$[9]．实验在解理面上进行．

实验用仪器为中国科学院化学研究所研制的 CSTM-9000 型隧道电流检测型 AFM，其横向和纵向分辨率分别为 1.3 Å 和 0.05 Å，工作原理见参考文献[10]．由于隧道电流型 AFM 微悬臂的制作和安装都很困难，很难得到高分辨率的图象．为此我们在微悬臂的制作方面进行了一些探索，采用直径 0.5mm 的钨丝作为材料，在 1.8mol/L 的 NaOH 溶液中用大约 5V 的交流电经两步电化学腐蚀得到(即先用稍低电压腐蚀，待微悬臂具一定的粗细后，适当加大电压，钨丝迅速缩短时立即提起)．经多次实验证明，采用这种方法可以获得质量既高又稳定的微悬臂(弹性系数和共振频率大约分别为 2.3N/m 和 6.8kHz)，为我们实验的成功打下了良好的基础．

1992-12-05 收稿，1993-05-20 收修改稿．
* 国家自然科学基金资助项目．

2 结果与讨论

图 1 是方解石($10\bar{1}4$)解理面的微形貌图,范围约为 600 Å × 600 Å. 由图 1 可见,虽然从较宏观上看,方解石解理面极其平整,但在纳米级的微观尺度上并不如此,可见到一些明显的突起和一些较规则的波状起伏. 图 2 则是更大比例尺的形貌象,范围约为 150 Å × 180 Å,可以清楚地看到图的中央有一些大小不等的隆起,原子行列在这些隆起的两侧发生了不同程度的扭曲. 我们认为这种现象与剥开解理面的力作用过程有关,因为方解石的硬度只有摩氏三级,机械剥离解理面形成的局部不均一应力场有可能会造成解理面的局部变形,使原子行列在局部发生弯曲. 这种形变的大小和方向应该直接对应着应力场的大小和方向,因此我们认为通过研究方解石的表面结构(未经人为施加的力作用过的表面)有可能在原子级的水平上为讨论一些矿床形成的构造环境提供证据,这是目前任何其它手段所不能的.

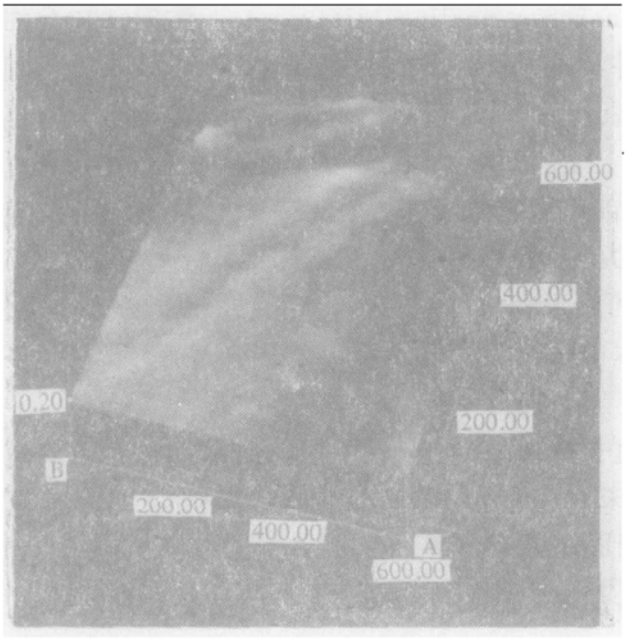


图 1 方解石($10\bar{1}4$)解理面的微形貌
范围约为 600 Å, × 600 Å

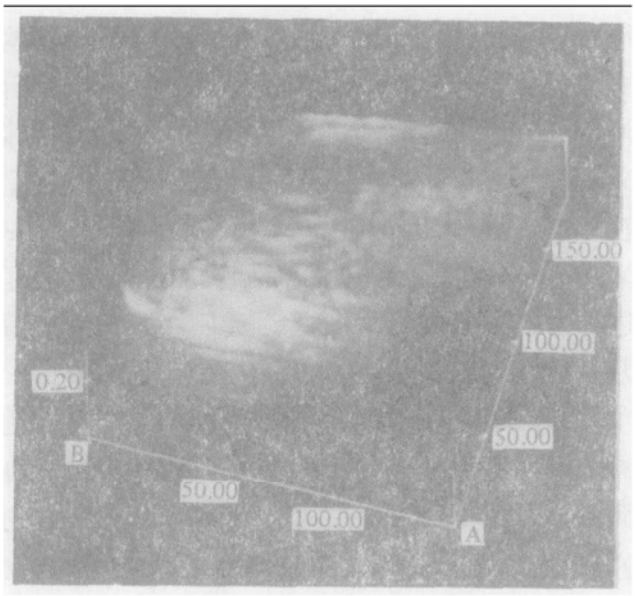


图 2 方解石($10\bar{1}4$)解理面的微形貌
范围约为 150 Å, × 180 Å

图 3 是方解石解理面原子级分辨率的图象. 方解石的晶体结构如图 4 所示,图 4 表示了方解石晶体结构两种菱面体晶胞的关系. 如果将 $[CO_3]^{2-}$ 作为一个结构基元,它实际上是一个沿三次轴压扁的 NaCl 结构(钝菱面体晶胞),不同基元交替排列,如果 Ca^{2+} 分布于菱形四边形的角顶和中心,$[CO_3]^{2-}$ 则分布于菱形四边形的棱中心,菱形四边形的边长为 6.41 Å. 从测量的原子间距分析(测量的原子间距为 6 Å 左右),我们只观察到了解理面上的一种基元.根据 Friedbacher 等人[8]对粉末状 $CaCO_3$(001) 面的研究结果,他们认为观察到的是 Ca 原子. 但 $[CO_3]^{2-}$ 实际上是一个三角形配位,C—O 平面与解理面斜交而与三次轴垂直,$[CO_3]^{2-}$ 中的 O 原子比位于 ($10\bar{1}4$) 面上的 Ca 和 C 原子高出 0.5 Å 到 1.2 Å 左右(取决于 $[CO_3]^{2-}$ 的方向). 因此图 3 显示的很可能是($10\bar{1}4$)面的 O 原子或$[CO_3]$原子团,图中 ABCD 是我们标出的平面单胞位置.

以上结果表明,发育完好的方解石解理面在原子级、纳米级的水平上并不平坦,这种不平坦可以是力的作用造成,因此从原子级、纳米级水平上研究方解石表面,不仅可以探讨它在成矿过程中与溶液间的作用(很多学者的研究已经证明,物质表面与溶液间作用最剧烈的地方往

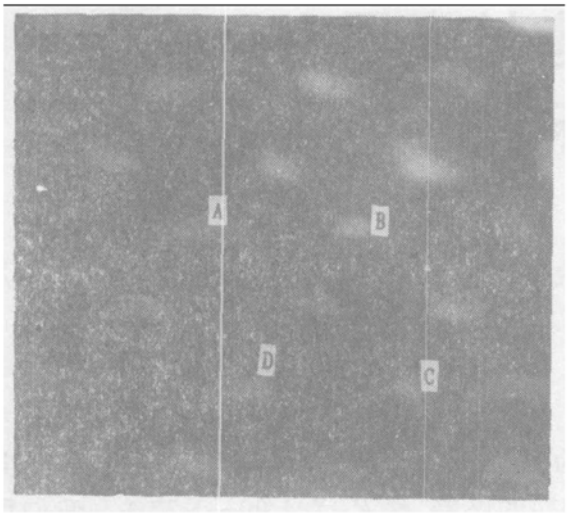


图 3　方解石(10$\bar{1}$4)解理面的原子排布
亮点为O原子或 [CO_3] 原子团

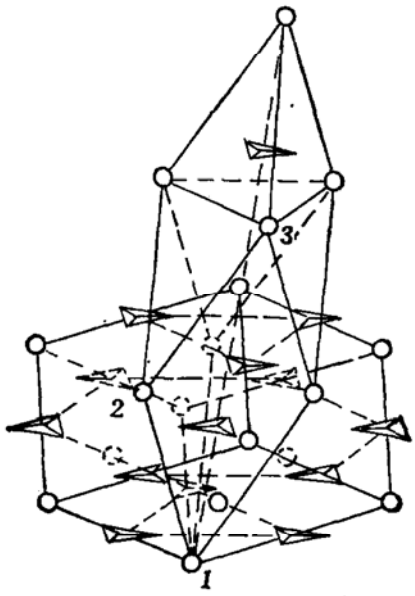


图 4　方解石晶体结构示意图
△为$[CO_3]^{2-}$，○为 Ca^{2+}。 1,2,3
表示锐菱面体晶胞轮廓

往是表面结构和形貌上的不规则处)，而且可以提供构造方面的信息，这是其它任何手段所无法比拟的。随着研究的不断深入，AFM 在这方面的潜力还将不断地被发掘。

参　考　文　献

[1] Binnig, G., Quate, C. F., *Phisical Review Letters*, 1986, **56**(9): 930—933.
[2] Meyer, G., Amer, N. M., *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(21):2100—2101.
[3] Hochella, M. F. Jr., Eggleston, C. M., Elings, V. B. *et al.*, *American Mineralogist*, 1990, **75**:723—730.
[4] Drake, B., Hellmann, R., *American Mineralogist*, 1991, **76**:1773—1776.
[5] Hartman, H., Sposito, G., Yang, A. *et al.*, *Clays and Clay Minerals*, 1990, **38**(4):337—342.
[6] Johnsson, P. A., Eggleston, C. M., Hochella, M. F. Jr., *American Mineralogist*, 1991,**76**:1442—1445.
[7] Gratz, A. J., Manne, S., Hansma, P. K., *Science Reports*, 1991, **251**: 1343—1345.
[8] Friedbacher, G., Hansma, P. K., Ramli, E. *et al.*, *Science Reports*, 1991, **254**:1261—1262.
[9] 武汉地质学院矿物教研室，结晶学与矿物学(下册)，地质出版社，北京，1979.
[10] 白春礼，中国科学院院刊，1990，**4**: 340—343.