

用扫描隧道显微镜研究铁陨石 和铁质宇宙尘球粒的亚微米和纳米结构^①

周 瑶 琪^②

石油大学(华东)油气资源与环境地质研究所 山东东营 257062

柴之芳 徐英庭

中国科学院高能物理研究所 北京 100080

王大文 白春礼

中国科学院化学研究所 北京 100080

摘要 运用扫描隧道显微镜(STM)观测了一颗深海铁质宇宙尘球粒的亚微米和纳米结构,并与一块宁波(NA)铁陨石的线切割碎片的表面结构进行了对比。通过分形几何学的定量研究,发现亚微米尺度铁陨石碎片和铁质宇宙尘的表面结构存在自相似性,但铁质宇宙尘与铁陨石线切割碎片的表面分维特征却明显不同,前者分维D值约为2.3,后者D值为2.6~2.7。这与它们的热力学过程的差异有关。

关键词 铁质宇宙尘 扫描隧道显微镜(STM) 亚微米-纳米结构 分维

自1983年Binning和Rohrer^[1]开创用扫描隧道显微镜(STM)研究物质表面结构的新方法以来,STM已迅速应用到不同的研究领域。在亚微米和纳米尺度的表面结构的研究上,STM已经显示了其强大的生命力^[2]。

然而,至目前为止,宇宙尘和陨石的表面结构研究方法仍局限于扫描电子显微镜,还未见有用STM研究宇宙尘和陨石表面结构的正式报道。为了解消融型宇宙尘在其大气消融过程中所产生的亚微米和纳米表面结构,我们选取了一颗深海铁质宇宙尘球粒(M0-6)和一块NA型铁陨石(宁波)的线切割碎片,用STM作了对比性研究,并尝试用Mandelbrot所开创的分形几何学方法对所获得的不同尺度STM图像进行了计算和探讨。

1 实验

本实验所用的扫描隧道显微镜为中科院化学所自行研制的CSTM-9100 STM系统。其一般原理是,当一金属针尖充分接近导电样品表面时(间距约为10 nm),在样品与针尖间加一偏压,将会有隧道电流产生,它对针尖与样品的间距非常敏感。在使用压电器件扫描样品的同时,用反馈电路调节针尖的位置以保持隧道电流不变。这时针尖的位置变化就可反映导电样品表面的形貌。

因为铁质宇宙尘和线切割的铁陨石碎片均为导电样品,因此,其样品的制作过程相对比较简单。线切割所产生的铁陨石碎片(选取5 mm×5 mm的平整样品)直接固定于样品台上即可进行STM观察。然而M0-6铁质宇宙尘球粒,其直径仅200 μm左右,难以直接进行STM观察。所以宇宙尘样品的制备是选取1个5 mm×5 mm×1 mm的银片,用小型油压机将宇宙尘球粒直接压入银片(铁质宇宙尘硬度大于金属银),然后连同银片一起

① 国家自然科学基金资助课题(项目号:59402012)。

② 周瑶琪 男,教授(博导),通讯联系人。目前研究方向为层序地层和盆地动力学。

固定于样品台上即可。

STM 观测是在大气中进行的,所用针尖为 $w(\text{Pt})$ 是 0.9 的 Pt-Ir 丝经机械切割办法制成。实验中所加偏压为 14~40 mV,隧道电流为 0.86 nA。

2 亚微米尺度表面结构

通过 STM 观测到了宇宙尘球粒和铁陨石线切割碎片表面从 0.9~0.001 μm 不同尺度的结构图像,并运用分形几何学^①的方法^[2~12]对这些图像进行了定量处理。发现在化学和矿物成分非常相似的铁质宇宙尘和铁陨石碎片之间,由于它们的表面结构形成过程的质的差异性,使得它们在亚微米和纳米尺度的表面结构上明显不同,表现在分维值上和表面图像学特征的大小分布上存在显著的差异性。然而,在同一样品不同尺度的表面上,却存在自相似性。

图 1~4 以及图 14 分别示出了 M0-6 铁质宇宙尘从 0.9 μm 到 0.15 μm 不同亚微米尺度的 STM 表面图像。其表面结构大体上

可分为下列类型:

① 环状隆起(例如图 2,图 14 No. 15),环的直径约 20~45 nm,环的宽度约为 3~5 nm。

② 新月状隆起(例如图 2,图 14 No. 14)。新月形隆起区域面积约为 170~340 nm^2 。

③ 线状隆起(例如图 3,图 4,图 14 No. 8、7、14 和 15),线状隆起往往呈曲线状、弧状,线长约为 10~90 nm,线宽约为 0.8~6 nm。

④ 丘状隆起(例如图 1~4,图 14 No. 8、9、7 和 14 等)。丘状隆起区域面积均为 150~450 nm^2 。

⑤ 另外,在 STM 二维平面图像上,常可见一些电讯号较弱的细碎的发亮区域,据分析可能为导电性较差的玻璃结构物质分布区,其分布面积从 5~ $\chi \cdot 10^4 \text{ nm}^2$ 不等。图 14 No. 8 示出了大面积的玻璃物质分布状况。玻璃物质在铁质宇宙尘中的分布是极不均匀的。

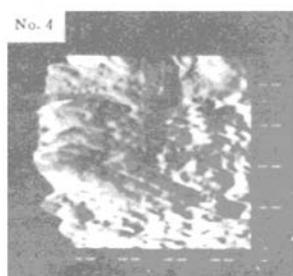


图 1 M0-6 深海铁质宇宙尘亚微米尺度 STM 表面图像

No. 3 为三维 STM 图像;No. 4 为二维平面图像。 $X \times Y = 950 \text{ nm} \times 950 \text{ nm}$, 表面维数 $D = 2.39$ 。

^① 分形几何学简介见附录。

在上述5种图像学特征中,以③、④、⑤类是最为常见的。尤以丘状隆起结构最为普遍,按照Mandelbrot的箱状计数方案计算的铁质宇宙尘表面结构分维数 D 值为2.30~2.39,平均为2.36。由此看来,尽管M0-6铁质宇宙尘表面不同位置的结构特征存在一定

的差异性,但其分维数数值却是相似的。这意味着大气消融过程对宇宙尘表面结构的形成提供了大体一致的热力学环境。这在图5所示的M0-6铁质宇宙尘亚微米尺度表面隆起结构分布图上也有相应的反映。

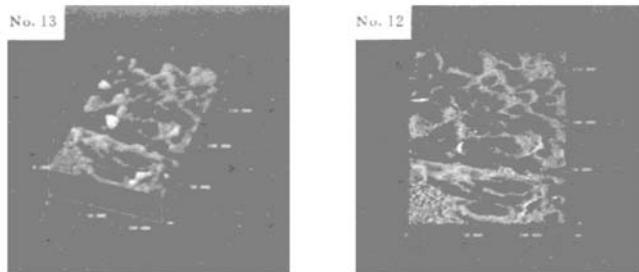


图2 M0-6深海铁质宇宙尘亚微米尺度STM表面图像

No. 13为三维STM像;No. 12为它的二维平面像。 $X \times Y = 134 \text{ nm} \times 166 \text{ nm}$, 表面特征维数 $D = 2.37$ 。
具有环状和新月状的隆起结构,平面图上细碎的发亮区域可能为玻璃物质分布区。

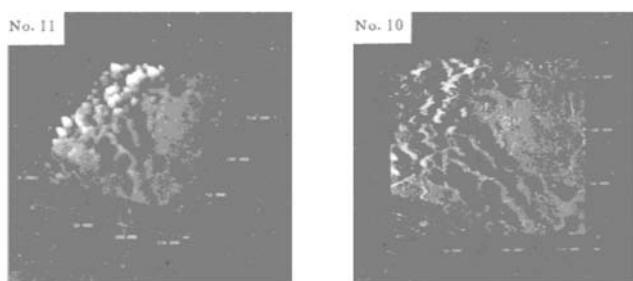


图3 M0-6铁质宇宙尘亚微米尺度STM表面图像

No. 11为三维STM像;No. 10则为它的二维平面像。 $X \times Y = 169 \text{ nm} \times 159 \text{ nm}$, 表面特征维数 $D = 2.30$ 。
具有线状和丘状隆起结构,平面图上细碎的发亮区域可能为导电性较差的玻璃分布区。

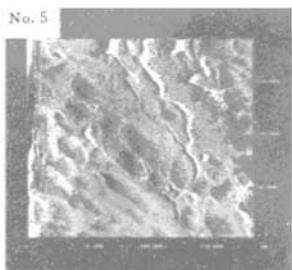
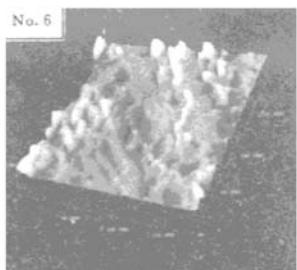
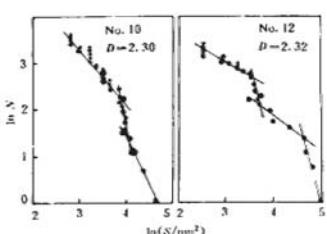


图4 M0-6 铁质宇宙尘亚微米尺度 STM 表面图像

No. 6 为三维 STM 像, No. 5 则为它的二维平面像。 $X \times Y = 190 \text{ nm} \times 190 \text{ nm}$, 表面特征维数 $D = 2.35$ 。具有线状和丘状隆起结构, 细碎的发光区域可能为玻璃物质分布区。

图5 表面隆起结构投影面积
和累积数量的自然对数相关性

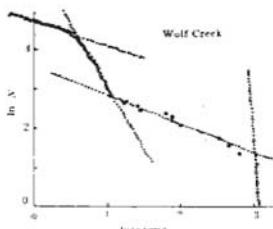
No. 10 和 No. 12 的 STM 像参见图 3 和图 2。由左至右线段的斜率分别是:(No. 10) 1.25, 4.75, 2.08; (No. 12) 0.58, 3.60, 0.79, 3.40。

尽管 No. 10 和 No. 12 STM 像存在明显的差异, 但隆起区域投影面积大小与数量的相关性却是相似的, 呈多线段分布的形式。与维数相关的线段斜率从 0.58 变化到 4.75。分维数是各线段的斜率的综合体现。不同线段可能分别代表了大气消融过程不同的热力学阶段。

一种非常相似的多线段分布模式在

Wolf Creek 铁陨石的大气层破碎后的碎片分布图中也有发现^[10](图 6)。除了粗颗粒部分之外, 其它 3 线段的斜率与铁质宇宙尘 No. 12 的 STM 结构分布(图 5)是极为相似的。这可能是大气消融作用在更为宏观尺度上的体现。

铁陨石激光线切割碎片表面的亚微米尺度结构与铁质宇宙尘有明显的区别(见图 7、8 和图 15)。

图6 铁陨石大气破碎碎片半径
与累积数量的对数相关性
线段斜率由左至右分别为 0.55, 3.00, 0.78 和 13.68^[10]。

宁波铁陨石线切割碎片亚微米尺度最显著的特征是具有胞状结构,与铁质宇宙尘所具有的环状、线状和丘状结构明显不同,并且在铁质宇宙尘中常见的玻璃物质在铁陨石线切割碎片中没有发现。只在亚微米-纳米尺度上,偶尔可见呈串珠状分布的丘状隆起(图9 No. 17)。有趣的是,胞体大小分布在不同尺

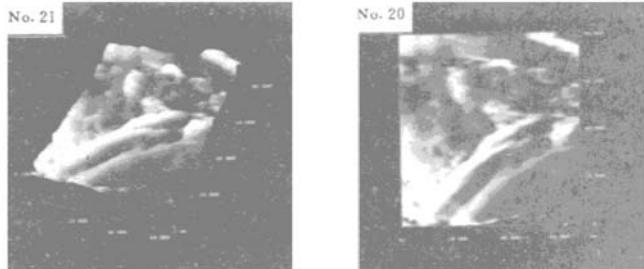


图7 宁波铁陨石线切割碎片亚微米-纳米尺度 STM 图像
三维 No. 21 和二维平面像 No. 20。 $X \times Y = 70 \text{ nm} \times 82 \text{ nm}, D = 2.74$ 。

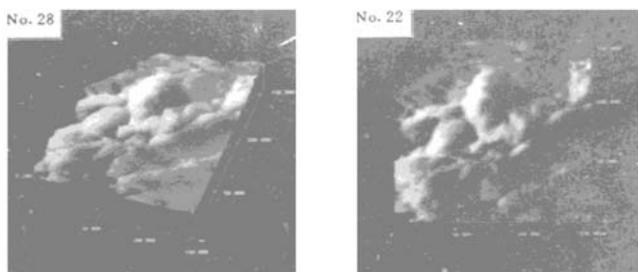


图8 宁波铁陨石线切割碎片亚微米尺度 STM 图像
三维 No. 28 和二维平面像 No. 22。 $X \times Y = 153 \text{ nm} \times 155 \text{ nm}, D = 2.72$ 。

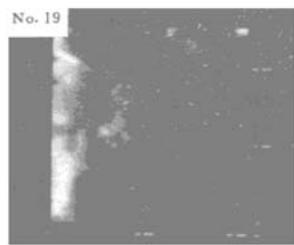
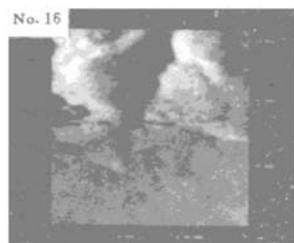
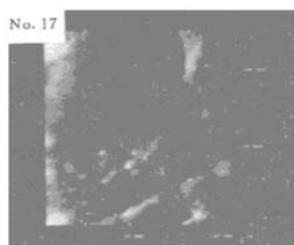


图9 铁陨石表面 STM 二维平面像

No. 17: $X \times Y = 112 \text{ nm} \times 126 \text{ nm}, D = 2.36$,

表面具有丘状隆起，并呈串珠状分布。

No. 16: $X \times Y = 57 \text{ nm} \times 63 \text{ nm}, D = 2.31$,表面具有胞状结构，胞体大小为 $300 \sim 600 \text{ nm}^2$ ，胞体与胞体之间为暗色的深沟状结构。

图像下方大面积平坦区域。

No. 19: $X \times Y = 76 \text{ nm} \times 85 \text{ nm}, D = 2.52$,

表面具有明显的胞状结构。

胞体大小分布均匀，一般为 $100 \sim 300 \text{ nm}^2$ 。

— 6 —

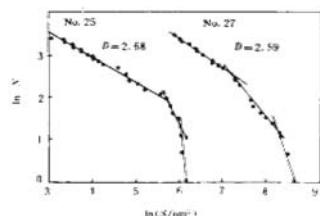


图10 铁陨石表面胞状结构投影面积

和累积数量的自然对数相关图

No. 25 和 No. 27 的 STM 三维像和相应尺度参见图 15。

由左至右，线段的斜率分别是：No. 25 为

0.61, 2.20, 10.0; No. 27 为 0.72, 1.27, 3.00。

铁陨石线切割碎片表面胞体由大到小呈三段式分布(图 10)，并且斜率也相应地由大到小。这种分布模式与图像的尺度大小无关(在亚微米尺度范围内)。这显然与图 5 所示的铁质宇宙尘的结构分布模式不同。对这种结构差异性的一种可能解释是：M0-6 铁质宇宙尘在大气消融作用末期的冷凝速度很快，甚至可能有淬火过程，而激光线切割过程对铁陨石碎片表面熔融层的冷凝是在大气环境下缓慢进行的。这种冷凝过程的差异性对亚微米结构的形成是关键性的。

一种非常相似的胞状连通结构在金星赤道的大气层中也有发现(图 11^[12])，这种结构主要发现于低纬度地区的下午，以 60~70 km 的云层高度最为常见。胞体连通结构对炎热的金星大气云层而言是一种常见的结构。有趣的是，胞体的水平规模达 250~1000 km，而在铁陨石线切割碎片的表面，胞体的水平规模仅 5~80 nm。对这种胞状结构形成的热力学过程进行深入研究看来是很有必要的。

3 纳米尺度表面结构

当 STM 图像尺寸缩小到 40 nm 以下的

尺度时,M0-6 铁质宇宙尘和宁波铁陨石线切割碎片的表面结构都发生了十分明显的变化,整体看来,纳米尺度相对亚微米尺度的图像要平整得多,对宁波铁陨石的线切割碎片更是如此(图 9),尽管如此,少数情况下,M0-6 铁质宇宙尘纳米尺度 STM 图像仍显示了一种特有的团状或颗粒状凸起结构,并可见斑状分布的玻璃相区。

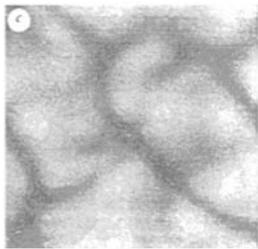


图 11 金星赤道区域大气层
数字模拟产生的三维图像

在广阔的平坦的背景上呈孤岛状分布的颗粒结构可能与 M0-6 铁质宇宙尘磁铁矿中

少量特殊物质有关。这些特殊物质颗粒直径约为 0.5~1.5 nm,极有可能为铁氧化物型或硅氧化物型团簇,它们可能是太阳系极早期星云的凝聚产物(关于这点尚需作更深入研究证实。其飞行时间质谱和有关模拟结果见文献^[17])。

图 12 No. 2 显示了纳米尺度 M0-6 铁质宇宙尘中玻璃相的分布状况。由于玻璃物质的导电性较差,因而电讯号微弱的玻璃物质便能在 STM 照片上显示出来。它们大都呈团状分布。No. 2 STM 像所显示出的玻璃相区面积为 100~200 nm²。

对宁波铁陨石线切割碎片而言,当 STM 像水平尺度小于 100 nm 时,便开始出现大面积的平坦区域(见图 9),此时所出现胞状结构的胞体投影面积仅 100~200 nm²。

当 STM 像水平尺度进一步缩小至 30 nm 以下时(图 13),宁波铁陨石线切割碎片的表面电讯号减弱,图像分辨率降低。尽管如此,仍大体可分辨出团状和颗粒状结构(No. 36)。在纳米水平上,铁和氧原子呈无序排列,但无法辨别 Fe 和 O 原子。进一步改变实验条件以得到清晰的原子图像看来很有必要。

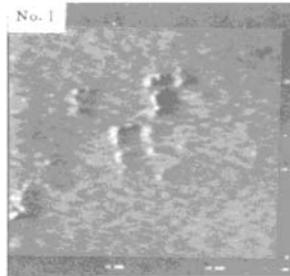
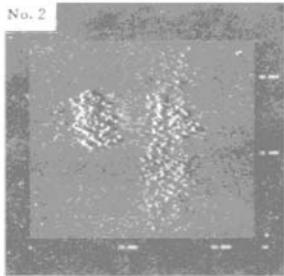


图 12 M0-6 铁质宇宙尘纳米尺度 STM 二维平面图像

No. 1. 呈颗粒状或团状分布的凸起物,颗粒直径 0.5~1.5 nm, X×Y=27 nm×25 nm;
No. 2. 呈斑状分布的玻璃相区。相区面积约 100~200 nm², X×Y=48 nm×48 nm.

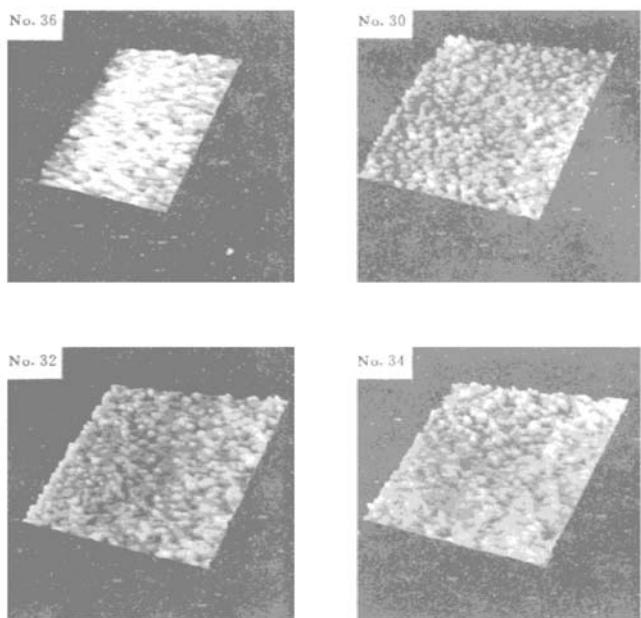


图 13 宁波铁陨石线切割碎片纳米尺度 STM 三维图像
No. 36 $X \times Y = 15.3 \text{ nm} \times 20.2 \text{ nm}$; No. 30 $X \times Y = 9.0 \text{ nm} \times 9.0 \text{ nm}$;
No. 32 $X \times Y = 4.2 \text{ nm} \times 4.2 \text{ nm}$; No. 34 $X \times Y = 2.3 \text{ nm} \times 2.3 \text{ nm}$.

4 结论

① 消融型铁质宇宙尘亚微米尺度表面结构以丘状、线状、环状隆起为主, 分数维 D 值约为 2.3。

② 激光线切割产生的铁陨石碎片亚微米尺度表面结构以胞状结构为主, 具有明显的自相似性, 分数维 D 值 2.6~2.7。

③ 消融型铁质宇宙尘表面亚微米结构投影面积大小的分布具有多段性的斜率跳跃

式变化的分布模式, 而铁陨石线切割碎片的亚微米结构分布则为三段式斜率逐渐变化型模式。反映前者冷凝速度较快, 而后者则相对较慢。

④ 消融型铁质宇宙尘无论是亚微米还是纳米尺度均可见电讯号较弱的玻璃相分布区, 这意味着 M0-6 铁质宇宙尘的形成经历了快速冷凝, 乃至淬火的过程。

⑤ 消融型宇宙尘和铁陨石线切割碎片

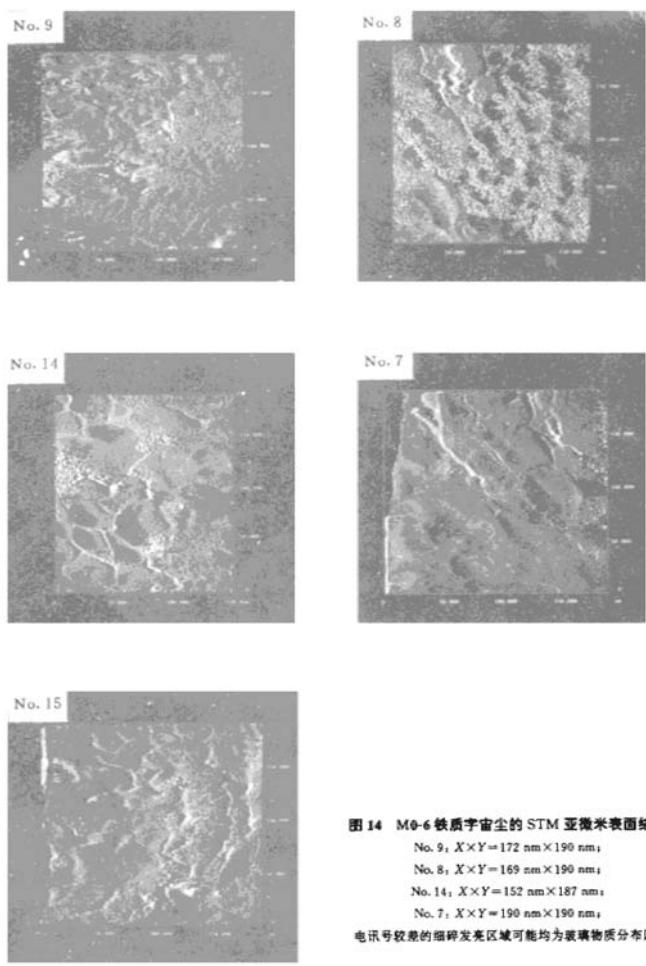


图14 M0-6铁质宇宙尘的STM亚微米表面结构

No. 9, $X \times Y = 172 \text{ nm} \times 190 \text{ nm}$;

No. 8, $X \times Y = 169 \text{ nm} \times 190 \text{ nm}$;

No. 14, $X \times Y = 152 \text{ nm} \times 187 \text{ nm}$;

No. 7, $X \times Y = 190 \text{ nm} \times 190 \text{ nm}$;

电讯号较差的细碎发亮区域可能均为玻璃物质分布区。

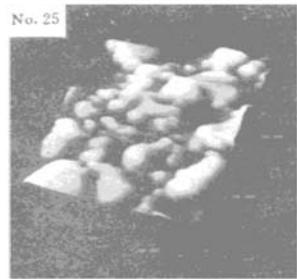
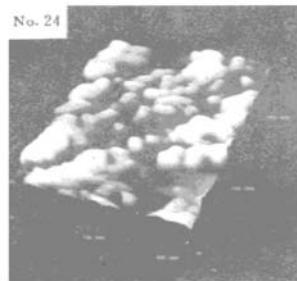
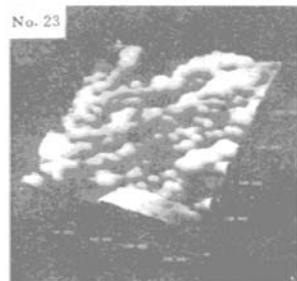
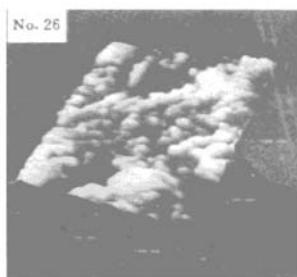
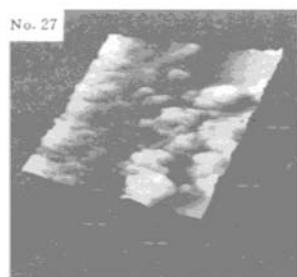


图 15 宁波铁陨石线切割碎片

亚微米尺度 STM 三维像

- No. 27 $X \times Y = 2851 \text{ nm} \times 2851 \text{ nm}, D = 2.59$
No. 26 $X \times Y = 1425 \text{ nm} \times 1425 \text{ nm}, D = 2.64$
No. 23 $X \times Y = 950 \text{ nm} \times 950 \text{ nm}, D = 2.65$
No. 24 $X \times Y = 475 \text{ nm} \times 475 \text{ nm}, D = 2.63$
No. 25 $X \times Y = 285 \text{ nm} \times 285 \text{ nm}, D = 2.68$

的纳米结构均比较平坦,但前者有时可见0.5~1.5 nm大小的颗粒状或团状结构,常呈岛状分布。后者则在小于20 nm尺度上呈现模糊的团状结构。原子结构分辨率较低。

运用STM可以有效地获得宇宙尘球粒亚微米和纳米尺度表面结构的信息。这对了解大气消融过程对宇宙尘表面微结构的影响是十分有益的。为了进一步弄清特定亚微米和纳米结构与相应的大气消融热力学过程的定量关系,观测更多的宇宙尘样品,并与大气消融模拟实验样品进行对比研究将是非常必要的,这也正是本课题将进一步深入开展的工作。

5 附录

分形几何学是美国纽约州IBM公司托马斯·J·沃森研究中心的Benoit B. Mandelbrot于1975年创建的。分形(fractal)意指不具有普通几何图形的整数维(如一维直线或二维平面),而是具有分数维的数学图形。自Mandelbrot的标新之作《自然界的分形几何》于1983年出版后,分形这个概念便迅速深入到数学家、自然科学家甚至外行公众心中。

分形几何学不仅具有数学纯理性的研究价值,而且它还为描绘物体和组织结构形态提供了一种极其简洁的方法。许多自然结构都具有一种潜在的几何规律性,称之为标度不变性或自相似性。如果人们以各种尺度观察这些物质,那么就会反复碰见一些相同的基本成分。这种重复出现的图案便规定了这一结构的分数维。自相似性与现代物理学中的混沌理论有明显的相同之处。混沌理论揭示出,许多现象即便遵循严格的规定性规则,但大体上仍是无法预测的。这与具有自相似性的物体在不同的空间标度上表现出相似的结构模式十分相象。分形与混沌之间存在的

一致性并非偶然。实际上,这种一致性的背后存在着根深蒂固的联系,即分形几何就是混沌几何。

无论其起源或构造方法如何,所有的分形都具有一个重要的特征:可通过一个特征数,即分数维(D)测定其表面不平度、复杂性或卷积度。按照Mandelbrot的观点,分数维可由一种箱式计数方案加以确定。用一个方格网(可以是一维、二维或三维的坐标格)盖住一个复杂的图形,那么其中一些方格将含有该图形的一部分;而另一些方格则将是空的。非空方格的数量(N)取决于这一特定图形和网络密度(E)。对一平面图形而言,假定 N 与 $1/E^{D/2}$ 成正比(网格越小,非空方格越多)。指数 D 即该平面图形的维数。对于象圆之类的平面图形而言,如将网络缩小一半,非空方格的数目将增加4倍(2^2),因为该图形具有的维数为2。对于分形图形来说,非空方格数目将增加一个稍大一点或稍小一点的分数值倍数。对立体图形而言,网格由三维坐标计数,此时, N 与 $1/E^{D/3}$ 呈正比。STM图像的分数维值(D)即按上述原理进行统计计算。

致谢: M0-6铁质宇宙尘样品由彭汉昌提供,宁波铁陨石由王道德先生提供。刘永忠提供了宁波铁陨石的线切割碎片样品,王江帮助进行了样品的制备。

6 参考文献

- 1 Binnig G, Rohrer H. Scanning Tunneling Microscopy. *Surface Science*. 1983, 126: 236.
- 2 Tycho Sleator, Robert Tycko. Observation of Individual Organic Molecules at a Crystal Surface with Use of a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*. 1988, 60(14): 1418.
- 3 Mandelbrot B B. *The Fractal Geometry of Nature*. W H Freeman & Co. 1983.
- 4 Peitgen H O, Richter P. *The Beauty of Fractals*. Springer-Verlag. 1986.
- 5 Barnsley M. *Fractals Everywhere*. Academic Press

- Inc. 1988.
- 6 Peitgen H O, Saupe D. *Fractals for the Classroom*. Springer-Verlag, 1989.
- 7 Peitgen H O, Jurgens H, Saupe D, et al. *Fractals: An Animated Discussion with Edward Lorenz and Benoit B. Mandelbrot*. W H Freeman & Co. 1990.
- 8 Bertram Donn. *Gran Formation and Accretion: Initial Stages*. LPSC X VII. 1987, 243.
- 9 Lang B, Franaszczuk K. *Chondrules: Are They Fractals?*. LPSC X II. 1988, 659.
- 10 Lang B, Franaszczuk K. *Fracture Cascade for a Meteorite at Atmospheric Entry: Canyon Diablo, Odessa and Wolf Creek Irons*. LPSC X VIII. 1987, 531.
- 11 Baker I R D, Schubert G. *Cellular Convection in the Atmosphere of Venus*. *Nature*. 1992, 355 (6362): 710.
- 12 Efford N D. *The Relationship between Photometric Roughness and Fractal Dimension*. LPSC X XI. 1990, 319.
- 13 Peitgen H O, Saupe D. *The Science of Fractal Images*. Springer-Verlag, New York. 1988.
- 14 Witten T A, Cates M E. *Tenuous Structures from Disorderly Growth Processes*. *Science*. 1986, 232 (4758): 1607.
- 15 翟鹏济, 吕峰, 唐孝威, 等. 重离子轰击过的MS2表面的扫描隧道显微镜观测. 中国科学(A). 1992(11): 1207.
- 16 廖立兵, 施倪承, 马哲生, 等. 方铅矿和辉钼矿的STM研究. 科学通报. 1991, 36(8): 606.
- 17 周瑶琪, 张南. 太阳原始星云原子团簇的初步研究. 大地构造与成矿学. 1994, 18(1): 85.

(收稿日期:1995-03-10,修回日期:1995-10-20)



Observation of Surface Structure of Iron Cosmic Dust and Iron Meteorite in Submicron and Nanometer Range by the Use of Scanning Tunneling Microscopy

Zhou Yaoqi

(University of Petroleum, Dongying, Shandong, 257062)

Chai Zhifang, Xu Yingting

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Wang Dawen, Bai Chunli

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

Observation into the submicron-nanometer structure for one deep-sea iron cosmic sphere has been done by the use of scanning tunneling microscopy, in comparison with that of a laser-cut fragment of Ningbo iron meteorite. Through quantitative calculation of fractal geometry, self-similarity morphological features in the submicron range were found on the surface of both samples. However, their fractal features were very different, the D -value of the former was about 2.3, and that of the latter was 2.6~2.7. The difference in the surface structure of the two samples is explained by difference in their condensation process.

Key words: iron cosmic dust, scanning tunneling microscopy, fractal, submicron-nanometer structure