

黄铁矿晶体制备研究

杨大勇, 黄 菲, 寇大明, 李 康, 皮茂强, 王岳松

东北大学 资源与土木工程学院, 沈阳 110004

摘 要:本文介绍了目前黄铁矿晶体和薄膜的主要制备方法、制备条件参数及其产品特点,以及模拟天然黄铁矿生长的实验方法、条件参数和实验结果。指出应加强合成黄铁矿晶体生长理论研究,根据纳米线阵列、纳米晶线黄铁矿的优异物理、机械性能、天然黄铁矿晶须的矿物学特征和晶须材料的优越性能,认为今后黄铁矿晶须的应用有广阔的前景,合成黄铁矿研究工作值得关注。

关 键 词:黄铁矿;人工制备;黄铁矿晶须

中图分类号:P578.2⁺92 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2009)02-0195-06

The Progress of Pyrite Fabrication Research

YANG Da-yong, HUANG Fei, KOU Da-ming, LI Kang, PI Mao-qiang, WANG Yue-song

Northeastern University, Resources and Civil Engineering College, Shengyang 110004, China

Abstract: Pyrite has been an important subject in the research field of mineralogy. The research of pyrite is especially flourishing since pyrite was found to have outstanding performance on photoelectric conversion and can be used to as solar cell material recently. The natural pyrite cannot meet the requirements due to impurities and defects; artificial fabrication of pure, non-defective pyrite becomes an effective way to solve this problem. This paper reviewed the main preparation methods, method parameters, and the product features of artificial Pyrite crystal and thin film. Summarized the current research situations, this paper proposed that the crystal growth theory in artificial fabrication of Pyrite should be strengthened in the future. To take advantage of the excellent physical and mechanical properties of Pyrite whiskers and nanowire array and the superior mineralogical characteristics of natural Pyrite whisker, the author expected more attention to be paid on the preparation of Pyrite whisker, and thought the application of Pyrite whisker must has a vast potential for future development.

Key words: Pyrite; artificial fabrication; Pyrite whiskers

黄铁矿是自然界分布十分广泛的一种硫化物矿物,对地质环境和成矿条件有标识意义,因而一直是矿物学领域的重要研究对象。前人对黄铁矿的成因矿物学和找矿矿物学进行过较深入的研究,在晶体形态、成分特点、晶体结构特征、物理性质等方面获得了丰富的成果。近年来,黄铁矿的应用研究有了许多进展。陈光远、李胜荣等对胶东乳山黄铁矿的形态、化学成分、热电性做了深入研究,获得了黄铁矿在金矿床找矿的系列成果^[1~4];鲁安怀等研究发

现黄铁矿对废水中 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 及 Tl^{+} 的去除率达 96%~99%,处理效果良好^[5~7];卢龙等发现其氧化表面次生色在环境评价与治理方面有指示意义^[8,9]。

Ennaoui 和 Ferrer 等人^[10,11]发现 FeS_2 (黄铁矿)具有合适的禁带宽度 ($E_g \approx 0.95 \text{ eV}$) 和较高的光吸收系数 ($\lambda \leq 700 \text{ nm}$, 吸收系数 $a \geq 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$),与已有的半导体材料相比,是一种具潜在应用价值的光伏转换材料,是制造太阳能电池的

收稿日期:2008-04-24 收到,06-03 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40872045);内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室(南京大学)开放基金项目(12-06-03);地质过程与矿产资源国家重点实验室(中国地质大学)开放课题(GPMR200906)

第一作者简介:(1982—),男,硕士研究生,矿物学专业。E-mail: ydy1120@163.com.

通讯作者:黄菲。E-mail: huangfei@mail.neu.edu.cn.

优秀备选材料和制备 LiAl-FeS_2 、 Li-FeS_2 、 Li-B/FeS_2 热电池的关键材料;用黄铁矿制作成极薄的太阳能薄膜电池,可减少材料消耗,从而降低太阳能电池的生产成本,适合于宇航飞行器的光电装置;其相关技术的研究已成为 21 世纪军工和航天领域的重点。

天然黄铁矿虽然分布广泛、储量大,但杂质含量高,类质同象取代普遍,晶形不同,电子导型多样(n 型、p 型、np 型),因而造成电池性能不稳定,不能满足要求^[12]。因此,通过人工合成高纯度、纳米级的 FeS_2 ,人工控制晶形、电子导型和物相成为目前黄铁矿制备中须解决的关键问题和研究热点。

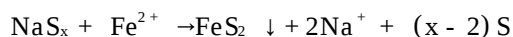
本文主要介绍了当前黄铁矿制备和模拟实验研究的一些方法,着重介绍其不同的反应物、制备条件参数以及生成物特点,提出今后黄铁矿制备值得关注的问题。

1 黄铁矿晶体的制备

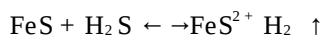
(1) 溶液热合成法:包括水热法和溶剂热法。水热法是在特制的密闭反应容器(高压釜)里,用溶液为反应介质,通过对反应容器加热,创造一个高温、高压条件,使通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶。溶剂热反应是水热反应的发展,与水热反应的不同之处在于所使用的溶剂为有机溶剂而不是水。与其他制备方法相比,其显著特点是反应条件非常温和,温度低,合成物纯度高,产物的分散性较好,且物相的形成、粒径大小和形态易于控制。

郑毓锋课题组在黄铁矿制备和性能方面做了深入的研究,主要应用溶液热合成法,得到的样品既有复合纳米晶又有黄铁矿微粉、纳米晶。在其一系列实验中,对黄铁矿的反应机理、生长动力学、反应时间、温度、PH 值、表面活性剂等做了详尽的分析,并对所得的产物做了光学、电学性能测试、分析。

pH 值是控制晶粒形貌和粒度的重要参数,控制溶液的酸碱度,可在一定范围内调控 FeS_2 晶粒的粒度^[13]。吴容等^[14]在乙二胺四乙酸(EDTA)辅助法中利用反应:



克服了黄铁矿副产物白铁矿(marcasite,黄铁矿的同质多相变体,其禁带宽度 E_g 较窄,约为 0.34 eV,不能进行实用的光电转换过程)的干扰,利用晶种使 FeS_2 由不确定型转变为 n 型。同时在微粉水热合成实验中支持了 Taylor^[15]的反应机理,认为 FeS_2 转化过程中是 H_2S 在起作用, H_2S 是氧化剂。



臧金鑫等^[16]采用 FeSO_4 、硫脲 $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2, \text{CS} \cdot (\text{NH}_2)_2]$ 作为 Fe 源与 S 源,乙二醇做溶剂。实验所获得的最终产物是 FeS 、 Fe_3S_4 与 FeS_2 的混合物, FeS_2 颗粒直径约为 40 nm。

Qian Xuefeng 等^[17]通过 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2S_3 做反应物,在容积为 120 ml 聚四氟乙烯做内衬的高压釜中混合,然后装乙二胺到整个容积的 75%。高压釜在 130 °C 下保持 8~12 h,接着冷却到室温。收集到的黑色沉淀物,经处理后得到一维 FeS_2 纳米晶线,直径约 20~50 nm,长度约 1000 nm。

在容积为 110 mL 聚四氟乙烯做内衬的不锈钢容器中放入适量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 或 FeCl_3 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和摩尔比例 1:4 的硫脲,再加入乙二胺到容积的 80%。30 min 后,将密闭的容器置入恒温炉,12 h 后冷却到室温。将沉积物经处理后得到黑色粉末被认为是具有一维纳米结构的立方体黄铁矿。元素分析显示所有的样品中都缺硫,S/Fe 为 1.9~1.93。但所有的硫缺乏纳米结构合成物,经 XRD 研究均确定为纯黄铁矿相,直径为 40~250 nm,长为 500 nm~10 μm ^[18]。

溶液热合成产物中出现的特殊形态的一维纳米晶线黄铁矿由于晶体结构完整,内部缺陷较少,有极好的机械和物理化学性能,本身就是优良的新型复合材料补强增韧剂,这方面的研究对黄铁矿光电池的应用可能会产生深远的影响。

(2) 其他方法:朱建平^[19]将硫酸亚铁与硫代硫酸钠,按分子比 1:4(即 72 g 比 300 g)置入反应器,加纯水 100 mL 和氧化铁 10 g,严格密封后加热,温度 200 °C 左右,压力 10~30 kg/cm²,连续加热 30~35 h 后,冷却取出处理所得产物主体为黄铁矿型 FeS_2 。他认为反应中的主反应为: $\text{FeSO}_4 + 4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{FeS}_2 \downarrow + 8\text{S} \downarrow + 4\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

陈章其^[20]直接采用 FeS 和 S 经热化学反应合成 FeS_2 。将装有分析纯 FeS 和 S 粉末的石英真空管放入两温区扩散炉中,在 FeS 和 S 区域的温度分别为 650 °C 和 400 °C 时,经 130 h 的热化学反应,合成了淡黄色的多晶二硫化铁。但也出现未反应的磁黄铁矿(Fe_{1-x}S),没有出现白铁矿。

张辉等^[21]将阳极氧化铝模板(AAO)技术与硫化工艺结合,在氧化铝模板上制备了 Fe 纳米线,在真空中用升华硫粉进一步硫化得到 FeS_2 纳米线阵列。用纳米线阵列取代传统的多孔或者纳米晶可以

解决传统电池的电子传输瓶颈,可望大幅度降低通过多相界面导致的复合,从而提高太阳能电池的转化效率。

2 薄膜制备黄铁矿晶体

(1) Fe 膜热硫化法:该方法是在一定规格的基片上镀铁膜,然后在硫氛围内硫化成 FeS_2 薄膜的工艺方法。反应式为: $\text{Fe} + 2\text{S} \rightleftharpoons \text{FeS}_2$ 。

通过热蒸发,在玻璃基底上制备膜厚约为 120 nm 的纯铁膜,在真空玻璃管中加入适量的硫粉,置入纯铁膜,在不同的温度和时间硫化,得到 FeS_2 薄膜^[22]。在低温下制备薄膜,其化学成分接近理想化学计量比,但晶粒尺寸较小,微观应力较高,薄膜的性能欠佳;高温下薄膜的化学成分又偏离化学计量较大,同样不利于薄膜的光电性能。此种方法制备的薄膜为 n 型半导体。

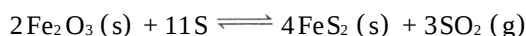
此外,刘艳辉等^[23]研究了薄膜生长基底对 FeS_2 晶体取向的影响;陈旭波等^[24]研究了 Fe 膜硫化合成不同厚度的 FeS_2 薄膜组织结构与电学性能;吴新坤等^[25]研究了 FeS_2 薄膜成分的与 Fe 膜硫化温度的关系;钟南保等^[26]研究了硫化温度对两步法制备 FeS_2 薄膜性能的影响。

(2) 金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法: Chatzitheodorou 等^[27]用 IPC 和 S 作为反应先驱体在常压下制备 FeS_2 薄膜。Thomas^[28]用低压 MOCVD 法在 Si、GaP 和 ZnS 衬底上制备 FeS_2 薄膜。实验中用 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{S}_2$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 分别作为所需的硫源和铁源。沉积温度 450 ~ 500 °C 时能制得立方晶系的 FeS_2 ,而没有斜方晶系的白铁矿,温度接近 500 °C 时能制得符合标准化学计量的 FeS_2 。

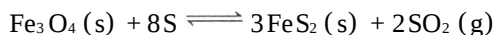
Takahashi 等^[29]在常压下以 FeCl_3 和 CH_3CSN_2 为原材料在玻璃衬底上制备 S/Fe 原子比值稍小于 2 的 FeS_2 薄膜。实验发现,500 °C 是合适的实验温度,所制得的薄膜是立方晶系;除黄铁矿外没有其他晶相。

(3) 铁的氧化物薄膜热硫化法:该方法和硫化铁膜法类似,不同的是硫化的是铁的氧化物薄膜。

在用其他方法制备硫化铁晶体或薄膜时,可能有少量 FeS 相或偏离理想化学计量比。由 Fe-O-S 的三元相图^[30]可知,直接硫化 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 ,就不必穿过 FeS 相区,化学反应式($t = 350$ °C)为:



$$\Delta G = -179 \text{ J/mol},$$



$$\Delta G = -136 \text{ J/mol}.$$

用此方法可以制备 FeS_2 薄膜。首先制备铁的氧化物薄膜,然后用硫蒸气硫化。硫化温度为 350 °C,时间为 0.5 ~ 2 h。薄膜表面出现其他相物质^[30]。

将高纯原料 Fe_2O_3 粉末加入丙二醇混匀成胶体,制成薄膜,将氧化铁膜与高纯硫粉封装于普通玻璃管中。封装前将管抽真空至 1.3×10^{-3} Pa,装入的硫粉使玻璃管内的硫化压力为 100 kPa,温度 673 K 时热硫化 50 h 制成薄膜 FeS_2 样品^[31]。他们指出,随着薄膜厚度的增加,薄膜晶粒逐渐长大并趋于完整,样品的电性能得到改善。

将先驱体 Fe_3O_4 薄膜通过 400 °C 下的热硫 20 h 后退火,使之在不同硫压下转变成为多晶 FeS_2 薄膜。研究表明,5 ~ 80 kPa 的不同硫化压力下, Fe_3O_4 薄膜均能转变为 FeS_2 薄膜^[32]。用溅射 Fe 和电沉积 Fe_3O_4 先驱体,同样的硫化过程可制备出 FeS_2 薄膜。还有人研究了不同先驱体对硫化过程和 FeS_2 薄膜性能的影响^[33]。

(4) 其他方法及相关研究:制备 FeS_2 薄膜的其他方法有溅射法、蒸镀法、电沉积法、喷雾法和溶胶凝胶法等,这些方法各有所长,也都取得了较好的效果。

彭鹏等^[34]研究了制备工艺、薄膜厚度、掺杂元素对 FeS_2 光电薄膜特性的影响;井源源等^[35]探讨了硫化参数、掺杂对薄膜电学性能的影响和 FeS_2 薄膜的传导机制;黄伟等^[36]研究了制备方法、硫化工艺、掺杂对薄膜的电学性能的影响和 FeS_2 薄膜的电传导机制。

3 天然黄铁矿的模拟实验

溶液热合成法往往需要加入有机物质作为溶剂、螯合剂和保护剂等,而黄铁矿薄膜的制备工艺要求又较高。黄铁矿能形成于各种不同的地质条件下。因此,从天然黄铁矿的地质条件考虑黄铁矿太阳能电池的制备工作方法和实验条件参数,不失为一个良好的思路。模拟天然黄铁矿形成的实验成果主要有:

以 $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ 和 $\text{FeS}_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$ 系统为基础,温度 300、350 °C,压力 0.015 ~ 0.1540 GPa,用化学溶解法,约 45 天得到晶体大小为 1.5 ~ 80 μm 的立方体 {100} 及由立方体 {100} 与八面体 {111} 聚形的黄铁矿^[37]。

以 NH_4Cl 溶液为传输媒介,时间 6 h 到一个月,在 250 ~ 500 °C 研究了温度与过饱和度对热液生长黄铁矿晶体形态的影响,得到针状、立方体、五角

十二面体和偏方面体等晶形的黄铁矿^[38]。

以 200 ~ 450 °C, 压力 500×10^5 Pa, 介质溶液为 H_2O 、KCl、NaCl, 高压釜内加热 24 h, 迅速淬火后得到立方体、五角十二面体、八面体黄铁矿和其他矿物的组合产物。200 ~ 300 °C 时的产物均为黄铁矿。粒度为 $0.001 \sim 0.003 \text{ mm}$ ^[39]。在同样的温度、压力条件下(压力以 500×10^5 Pa 为主), 介质溶液以 0.5 ~ 1 mol NaCl 为主, 经 48 h 得到五角十二面体、八面体、立方体和粒度 $5 \sim 150 \text{ }\mu\text{m}$ 的黄铁矿^[40]。

对 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{H}_2\text{S}$ 反应体系的模拟实验是在高压釜中 25 ~ 250 °C、常压约 3 MPa、18 ~ 52 h 进行的: 用硫化氢气体与氧化铁粉末反应, 生成以 FeS_2 为主的含铁多硫混合物^[41]。他们还初步探讨了黄铁矿的反应机理, 指出 110 ~ 250 °C 时的反应为: $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$ 。

黄菲等一些学者^[42~44]在山西耿庄金矿发现了 FeS_2 晶须, 并系统研究了其矿物学特征, 探讨了成因。指出这些须晶是浅成、低温条件下由幔岩岩浆期后热液与大气水热液经沸腾和混合作用的产物, 与同种晶体相比, 具低温和低饱和度特征。

4 展 望

由于黄铁矿具良好的光电性能和环境适宜性, 被认为是一种有潜力的太阳能电池材料。但是, 目前的合成研究尚属粗浅。妨碍黄铁矿实际应用的主要原因是光电转换效率过低。Ennaoui 等将单晶 FeS_2 用作光电化学电池的光电极, 光电流的量子效率达 90 % 以上, 但光电转换效率仅 1 %。对 FeS_2 (I^-/I) 电解液的光电化学电池的研究表明, 其光电转换效率虽有提高, 但亦仅达 2.8 %, 远低于其理论值 (15 % ~ 20 %)。提高转换效率是当务之急。

关于黄铁矿的制备, 尚需加强下列工作:

(1) 深入研究生长机制和结晶学理论。前人工作中从合成、实用、方便角度出发, 分别用不同的反应方程式、生长机制做出解释, 但未能很好解释其生长条件与晶形、电子导型、生长缺陷的相互关系。研究其特征、形成条件和生长机制、晶体生长理论之间的关系, 是制备高纯度黄铁矿, 提高转换效率的基础。

(2) 进一步提高太阳能转换效率。目前, 制备的黄铁矿太阳能转换效率仅 3 % 左右, 与其理论转换效率 (15 % ~ 20 %) 还有相当大的差距。改进现有的工艺或探索新工艺来制备高纯度、符合理想化学计量比的黄铁矿材料, 深入研究黄铁矿的缺陷(如晶界、点缺陷、位错、堆垛层错等)对其能带结构和光电

性能的影响。

晶须(泛指长径比 $L/d > 10$ 的呈纤维状具有一维优势发育的单晶)的原子排列结构高度有序, 几乎没有多晶材料中存在的缺陷。十分完整的晶体结构使其力学强度甚佳(接近理论值), 显示出优良的物理化学性能和优异的机械性能。

黄铁矿晶须有可能成为光电转换性能、机械性能极为优异的太阳能电池材料, 应用前景广泛。

参考文献 (References):

- [1] 陈光远, 孙岱生, 张立, 臧维生, 王健, 鲁安怀. 黄铁矿成因形态学[J]. 现代地质, 1987(1): 60 - 76.
Chen Guangyuan, Sun Daisheng, Zhang Li, Zang Weisheng, Wang Jian, Lu Anhuai. Morphogenesis of pyrite[J]. Geoscience, 1987, (1): 60 - 76. (in Chinese with English abstract)
- [2] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 胶东乳山金矿黄铁矿形态研究[J]. 地质找矿论丛, 1994, (1): 79 - 86.
Li Shengrong, Chen Guangyuan, Shao Wei, Sun Daisheng. Study on morphology of pyrite from Rushan gold mines, Jiaodong region[J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 1994, 1: 79 - 86. (in Chinese with English abstract)
- [3] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 胶东乳山金青顶金矿区黄铁矿化学成分研究[J]. 黄金科学技术, 1994, (2): 7 - 12.
Li Shengrong, Chen Guangyuan, Shao Wei, Sun Daisheng. Chemic component of pyrite from the jingqingding gold deposit in the Jiaodong regin[J]. Gold Science and Technology, 1994, 2(6): 7 - 12. (in Chinese with English abstract)
- [4] 李胜荣, 陈光远, 邵伟, 孙岱生. 胶东乳山金矿青顶矿区黄铁矿热电性研究[J]. 有色金属矿产与勘查, 1994, (3): 302 - 307.
Li Shengrong, Chen Guangyuan, Shao Wei, Sun Daisheng. Thermoelecty of pyrite from the Jingqingding gold deposit in the Jiaodong regin[J]. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 1994, 3(5): 302 - 307. (in Chinese with English abstract)
- [5] 石俊仙, 鲁安怀, 卢晓英. 自然状态与加热改性的黄铁矿处理含铬(VI)废水的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, (18): 226 - 229.
Shi Junxian, Lu Anhuai, Lu Xiaoying. Experiments on Treatment of Cr(VI)-containing waste water by natural and modified pyrite[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1999, 18(4): 226 - 229. (in Chinese with English abstract)
- [6] 陈永亨, 张平, 梁敏华, 齐剑英, 刘娟. 黄铁矿对重金属的环境净化属性探讨[J]. 广州大学学报(自然科学版) 2007, (6): 23 - 25.
Chen Yongheng, Zhang Ping, Liang Minhua, Qi Jianying, Liu Juan. Research on cleaning characteristic of pyrite[J]. Journal of Guangzhou University (Nutral Science Edition), 2007, 6(4): 23 - 25. (in Chinese with English abstract)

- [7] 贺永强,周红艳,兰叶青. 黄铁矿对六价铬还原作用的研究[J]. 南京农业大学学报, 2007, 30(1): 116 - 119.
He Yongqiang, Zhou Hongyan, Lan Yeqing. Study on the reduction of Cr^{6+} by pyrite[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2007, 30(1): 116 - 119. (in Chinese with English abstract)
- [8] Schaufuss A G, Nesbitt H W, Kartiol. Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite[J]. Surface Science, 1998, 411: 321 - 328.
- [9] 卢龙,王汝成,薛纪越,陈繁荣,陈俊. 黄铁矿氧化速率的实验研究[J]. 中国科学(D辑), 2005, 35(5): 434 - 440.
Lu Long, Wang Rucheng, Xue Jiyue, Chen Fanrong, Chen Jun. Experiments on pyrite oxidation velocity[J]. Science in China(series D), 2005, 35(5): 434 - 440. (in Chinese with English abstract)
- [10] Ennaoui A, Fiechter S, Goslowsky H, *et al.* Photoactive synthetic polycrystalline pyrite FeS_2 [J]. J Electrochemical Society, 1985, 132(7): 1579 - 1582.
- [11] Ennaoui A, Fiechter S, Pettenkofer Ch, *et al.* Iron disulfide for solar energy conversion[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1993, 29(4): 289 - 370.
- [12] 陆瑞生,隆华庭,刘效疆,胡学儒,苏祖祺,廖青. 二硫化铁晶体结构对电化学性能的影响[J]. 电源技术, 2001, 25(3): 225 - 228.
Lu Ruisheng, Long Huating, Liu Xiaojiang, Hu Xueru, Su Zuqi, Liao Qing. Effects of crystal structures of FeS_2 on its electrochemical characteristics[J]. Power Sources, 2001, 25(3): 225 - 228. (in Chinese with English abstract)
- [13] 陈艳华,郑毓锋,张校刚,孙言飞,董有忠. pH值对溶剂热合成 FeS_2 粉体的影响[J]. 物理化学学报, 2005, 21: 419 - 424.
Chen Yanhua, Zheng Yufeng, Zhang Xiaogang, Sun Yanfei, Dong Youzhong. Effect of pH value on FeS_2 powder synthesized by solvothermal Process[J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2005, 21(4): 419 - 424. (in Chinese with English abstract)
- [14] 吴容,郑毓锋,张校刚,孙言飞,徐金宝. EDTA辅助水热合成 $\text{FeS}_2/\text{NiSe}_2$ 复合纳米晶及其薄膜光电性质[J]. 物理学报, 2004, 53(10): 3493 - 3497.
Wu Rong, Zheng Yufeng, Zhang Xiaogang, Sun Yanfei, Xu Jinbao. EDTA assisted hydrothermal synthesis of $\text{FeS}_2/\text{NiSe}_2$ nonacomposites and the optical and electrical properties of their thin films[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(10): 3493 - 3497. (in Chinese with English abstract)
- [15] Taylor P, Rummery T E, Owen D C. Reactions of iron monosulfide solids with aqueous hydronen sulfide up to 160 [J]. J Inorg Nucl Chem, 1979, 41: 1683 - 1687.
- [16] 臧金鑫,赵高凌,王沛,韩高荣. 溶剂热法制备 FeS_2 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(9): 1075 - 1080.
Zang Jinxin, Zhao Gaoling, Wang Pei, Han Gaorong. Preparation for pyrite by solvothermal method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(9): 1075 - 1080. (in Chinese with English abstract)
- [17] Qian X F, Xie Y, Qi Y T. Solventothermal synthesis and morphological control of nanocrystalline FeS_2 [J]. Materials Letters, 2001, 5(48): 109 - 111.
- [18] Soumitra K, Subhadra Chaudhuri. Solvothermal synthesis of nanocrystalline FeS_2 with different morphologies[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 398: 22 - 26.
- [19] 朱建平. 二硫化铁(黄铁矿)的制备[J]. 化学世界, 1989, 8: 100 - 102.
Zhu Jianping. Preparation of pyrite[J]. Chemistry World, 1989, 8: 100 - 102. (in Chinese)
- [20] 陈章其. 多晶二硫化铁的热化学合成[J]. 太阳能学报, 1996, 17(3): 278 - 281.
Chen Zhangqi. The synthesis of polycrystalline iron disulfide by thermochemical reaction[J]. Acta energiae solaris sinica, 1996, 17(3): 278 - 281. (in Chinese with English abstract)
- [21] 张辉,杨高强,张仁刚,王宝义,魏龙. FeS_2 纳米线的制备及硫化参数对其的影响[J]. 无机材料学报, 2005, 20(6): 1337 - 1342.
Zhang Hui, Yang Gaoqiang, Zhang Rengang, Wang Baoyi, Wei Long. Synthesis of FeS_2 Nanowires and effect of sulfidation parameters on the formation[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(6): 1337 - 1342. (in Chinese with English abstract)
- [22] Heras C de las, Martin de Vidales J L, Ferrer I J, Sanchez C. Structural and microstructural features of pyrite FeS_{2-x} thin films obtained by thermal sulfuration of iron[J]. Journal of Materials Research, 1996, 11(1), 211 - 20.
- [23] 刘艳辉,孟亮,张秀娟. 薄膜生长基底对 FeS_2 晶体取向的影响[J]. 材料研究学报, 2004, 18(4): 373 - 379.
Liu Yanhui, Meng Liang, Zhang Xiujuan. Effect of substrate structures on crystal orientation of the FeS_2 thin films[J]. Chinses Journal of Materials Research, 2004, 18(4): 373 - 379. (in Chinese with English abstract)
- [24] 陈旭波,汪洋,刘艳辉,孟亮. Fe 膜硫化合成不同厚度的 FeS_2 薄膜组织结构与电学性能[J]. 太阳能学报, 2006, 27(12): 1191 - 1195.
Chen Xubo, Wang Yang, Liu Yanhui, Meng Liang. Microstructure and electrical properties of FeS_2 thin films sulfured from the iron films with different thickness[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2006, 27(12): 1191 - 1195. (in Chinese with English abstract)
- [25] 吴新坤,翁臻臻,郑明学,钟南保,程树英. FeS_2 薄膜成分的与 Fe 膜硫化温度的关系[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2006, 34(1): 60 - 63.
Wu Xinkun, Weng Zhenzhen, Zheng Mingxue, Zhong Nanbao, Cheng Shuying. Analysis of the relation of ferrum films sulfidation temperature and the composition of pyrite films[J]. Jonrnal of Fuzhou University(Natural Science Edition), 2006, 34(1): 60 - 63. (in Chinese with English abstract)
- [26] 钟南保,程树英. 硫化温度对两步法制备 FeS_2 薄膜性能的影响[J]. 江西科学, 2006, 24(3): 245 - 248.
Zhong Nanbao, Cheng Shuying. The Effect of sulfuration tanperature on the characteristics of FeS_2 the films prepared by two steps[J]. Jiangxi Science, 2006, 24(3): 245 - 248. (in Chinese with English abstract)

- [27] Chatzitheodordou G, Fiechter S, Konenkamp R, Kunst M, Jaegermann W, Tributsch H. Thin photoactive FeS_2 (pyrite) films[J]. Materials Research Bulletin, 1986, 21(12): 1481 - 1487.
- [28] Thomas B, Hopfner C, Ellmer K, *et al.* Growth of FeS_2 (pyrite) thin films on single crystalline substrates by low pressure metalorganic chemical vapor deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 146: 130 - 135.
- [29] Takahashi N Y K, Sawada T K H, Takayuki Nakamura, *et al.* Preparation of pyrite thin films by atmospheric pressure chemical vapor deposition using FeCl_3 and CH_3CSNH_2 [J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10, 2346 - 2348.
- [30] Smestad G, Ennaoui A, Fiechter S, Tributsch H, Hofmann W K, Birkholz M, Kautek W. Photoactive thin film semiconducting iron pyrite prepared by sulfurization of iron oxides [J]. Solar Energy Materials, 1990, 20(3): 149 - 165.
- [31] 徐金宝, 郑毓峰, 李锦, 孙言飞, 吴荣. 丝网印刷 FeS_2 (pyrite) 薄膜的结构及光电性能[J]. 物理学报, 2004, 53(9): 3229 - 3233. Xu Jinbao, Zheng Yufeng, Li Jin, Sun Yanfei, Wu Rong. The structural optical and electrical properties of films prepared by screen print [J]. 2004, 53(9): 3229 - 3233. (in Chinese with English abstract)
- [32] 侯玲, 刘艳辉, 孟亮. 不同硫压下 Fe_3O_4 合成 FeS_2 薄膜的结构及光吸收[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, 40(12): 2037 - 2040. Hou Ling, Liu Yanhui, Meng Liang. Microstructure and optical absorption of FeS_2 films prepared by sulfurizing Fe_3O_4 at different pressures [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2006, 40(12): 2037 - 2040. (in Chinese with English abstract)
- [33] 刘艳辉, 侯玲, 范多旺, 汪洋, 孟亮. Fe 和 Fe_3O_4 硫化制备的 FeS_2 薄膜的性能[J]. 材料研究学报, 2006, 20(3): 300 - 304. Liu Yanhui, Hou Ling, Fan Duowang, Wang Yang, Meng Liang. Properties of the FeS_2 films sulfurized from the precursive Fe and Fe_3O_4 [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(3): 300 - 304. (in Chinese with English abstract)
- [34] 彭鹏, 郝锋, 刘锐琦, 黄朝晖, 房明浩, 刘艳改. FeS_2 光电薄膜的研究现状和趋势[J]. 现代技术陶瓷, 2006, 4: 15 - 18. Peng Peng, Hao Feng, Liu Rueqi, Huang Zhaohui, Fang Minghao, Liu Yangai. Progress and trend of pyrite photoelectric thin films [J]. Modern Ceramic Technology, 2006, 4: 15 - 18. (in Chinese with English abstract)
- [35] 井源源, 刘艳辉, 孟亮. 多晶 FeS_2 薄膜电学性能的研究与进展[J]. 学术文集, 2006, 3(7): 38 - 42. Jing Yuanyuan, Liu Yanhui, Meng Liang. Research and development of electrical properties of polycrystalline FeS_2 thin films [J]. Academic Collection of Article, 2006, 3(7): 38 - 42. (in Chinese with English abstract)
- [36] 黄伟, 孟亮. FeS_2 薄膜光电性能的研究进展[J]. 太阳能学报, 2001, 22(4): 494 - 499. Huang Wei, Meng Liang. Research and development of photoelectrical characterizations of FeS_2 (pyrite) thin films [J]. Acta endrgiae solaris sinica, 2001, 22(4): 494 - 499. (in Chinese with English abstract)
- [37] D. Babic. 热液作用形成的黄铁矿晶形[J]. 田今译. N. Jb. Miner. Mh. 1982, 12: 551 - 557. D. Babic. Hydrothermal role in the formation of pyrite crystal shape [J]. Translated by Tianjin, N. Jb. Miner. Mh., 1982, 12: 551 - 557. (in Chinese)
- [38] James B. Murowchick H. L. Barnes. 温度和过饱和度对黄铁矿形态的影响[J]. 地质科学译丛, 1989, 1: 9 - 15. James B. Murowchick H. L. Barnes. Temperature and the saturation of the morphology of pyrite [J]. Geological Sciences Version, 1989, 1: 9 - 15. (in Chinese)
- [39] 蔡元吉. 黄铁矿晶体形态模拟实验研究[J]. 中国地质科学院南京地质矿产研究所所刊, 1990, 11(2): 33 - 44. Cai Yuanji. Experimental study of crystal forms of pyrite [J]. Bull. Nanjing Inst. Geol. M. R, Chinese Acad. Geol Sci, 1990, 11(2): 33 - 44. (in Chinese with English abstract)
- [40] 蔡元吉, 周茂. 金矿床黄铁矿晶形特征实验研究[J]. 中国科学(B 辑), 1993, 23(9): 972 - 978. Cai Yuanji, Zhou Mao. Experiments on pyrite crystal shape characteristics of Gold deposits [J]. Science in China (series B), 1993, 23(9): 972 - 987. (in Chinese)
- [41] 岳长涛, 李术元, 丁康乐, 钟宁宁等. 碳酸盐岩系 TSR 系统中铁的硫化物生成模拟实验研究[J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 743 - 749. Yue Changtao, Li Shuyuan, Ding Kangle, ZHONG Ningning. The formation of ferric sulfide in the TSR system for the carbonate rock [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(4): 743 - 749. (in Chinese with English abstract)
- [42] 黄菲, 金成洙, 边为民, 邓江宁, 赵国君. 山西耿庄金矿 FeS_2 -Fe (Ni, Co) S_2 晶须的发现与成因探讨[J]. 矿物学报, 2004, 24(4): 429 - 434. Huang Fei, Jin Chengzhu, Bian Weimin, Deng Jiangning, Zhao Guojun. The discovery and metallogeny of FeS_2 -Fe (Ni, Co) S_2 whiskers of Gengzhuang gold deposit, Shanxi Province [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2004, 24(4): 429 - 434. (in Chinese with English abstract)
- [43] 黄菲, 金成洙, 边为民, 赵爱玲, 姚玉增. 重晶石巨晶中 FeS_2 -Fe (Ni, Co) S_2 晶须微观形貌多样性及研究意义——以山西耿庄金矿为例[J]. 地学前缘, 2005, 12(2). Huang Fei, Jin Chengzhu, Bian Weimin, Zhao Ailing, Yao Yuzeng. Morphology diversity and significance of FeS_2 -Fe (Ni, Co) S_2 whiskers in giant crystal barite—Gengzhuang gold mine in Shanxi Province as an example [J]. Earth Science Frontiers, 2005, 12(2). (in Chinese with English abstract)
- [44] 黄菲, 金成洙, 姚玉增, 彭艳东, 钟辉. 山西耿庄金矿区晶须状 FeS_2 -Fe (Ni, Co) S_2 的显微形态与生长机理分析[J]. 矿物学报, 2006, 26(3): 312 - 316. Huang Fei, Jin Chengzhu, Yao Yuzeng, Peng Yandong, Zhong Hui. Analysis on the microstructure and growing mechanism of FeS_2 -Fe (Ni, Co) S_2 whiskers of Gengzhuang gold deposit, Shanxi Province [J]. Acta Mineralogical Sinica, 2006, 26(3): 312 - 316. (in Chinese with English abstract)