

天然 FeS_2 (黄铁矿)的红外光谱研究

毛念新 黄叶肖 陆 卫 叶红娟 沈学础

中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083

胡志宏 罗安湘

南京大学地球科学系, 南京 210008

1992年11月30日收到

主要报道天然 FeS_2 黄铁矿, (以下称 $\text{FeS}_2(\text{P})$) 的室温、低温的远红外反射光谱和透射光谱, 并对其光谱结构及物理起源作了较详细的讨论. 通过我们的研究发现: 室温反射光谱低频端等离子体反射边和样品中所含的 PbS (方铅矿) 杂质存在密切的联系. 我们以 $\text{FeS}_2(\text{P})$ 矿物单晶和 PbS 矿物单晶的反射光谱作为基谱对不同样品的实验结果进行了复合, 所得出的 x 值不仅可以反映 PbS 杂质的含量, 而且间接地与贵金属元素 Au 等存在较好的正相关性. 这对于研究矿物的成因等有一定实际意义.

PACC: 9160; 7890; 6320

一、引 言

天然 $\text{FeS}_2(\text{P})$ 是一种半导体材料. 自50年代傅里叶变换红外光谱仪问世以来, 国内外陆续有人研究其红外光谱特性^[1-11]. 特别是近年来日本等国的学者发现其很大的实用性, 如作为太阳能电池材料等^[3, 10, 13], 并在人工制备上取得了突破性进展. 理论方面的深入研究已在国外得到普遍重视, 但在国内这方面的研究尚少^[12].

作为自然界中的 $\text{FeS}_2(\text{P})$, 由于其生长的物理化学环境受诸多地质因素(如构造活动、火山岩浆活动、热液变质作用等)的影响, 不同的样品在化学组成、晶型及结构特点上都存在差异, 因而许多学者的研究结果不尽一致^[1, 4, 7, 9-11].

然而作为矿物, 其物理性质尤其是红外光谱性质用于成因等方面的研究在国内外为数不多, 应该得到重视. 近年有人通过研究 $\text{FeS}_2(\text{P})$ 的热电势和导电类型的统计规律用于指导金矿的成矿预测取得有意义的结果^[14]. 本文除研究 $\text{FeS}_2(\text{P})$ 矿物的晶格振动光谱外, 还通过研究其反射光谱中低频反射边的物理起源, 导出了它与样品中团簇相 PbS 杂质含量的关系, 并发现与 Au 含量有间接的正相关性, 或许有一定的实际意义.

二、 $\text{FeS}_2(\text{P})$ 的结晶学特征

1. 结构特点 $\text{FeS}_2(\text{P})$ 属立方晶系, NaCl 型的离子晶体, 如图1所示, 为 fcc 格子, 阴离子为 $[\text{S}_2]^{2-}$ 的双硫基团, 占据阳离子 Fe^{2+} 的八面体空隙中, 其双硫的轴向为 (111) 按一定的取向交互配置, 所以其对称点群为 $T_h^h(Pa_3)$. 它具有两个对称反演中心, 一个是以

Fe²⁺ 为中心,另一个是以双硫基团[S₂]⁻²⁻ 轴中心为中心,所以有两个格子划分法. 由于双硫基团的交互配置,FeS₂(P)没有解理,而裂理较多. 晶格常数 $a_0 = 5.418 \text{ \AA}$, $d_{s-s} = 2.177 - 2.3 \text{ \AA}$. 每个原胞中共12个原子.

样品在显微镜下观察,主要呈立方或五角十二面体晶形,裂理发育,有时零星充填一些共生矿物,如 SiO₂ 等.

2. 样品的化学组成 本文选择了6个具有代表性的样品,其部分杂质含量可见表1.(表1中的参数 x 的物理意义将在后面讨论.)表1中的 Au, Pb, Cu 等杂质含量存在相对的正相关性,见图8(a), (c), (d)所示,将在第四节讨论它们与 x 值的关系.

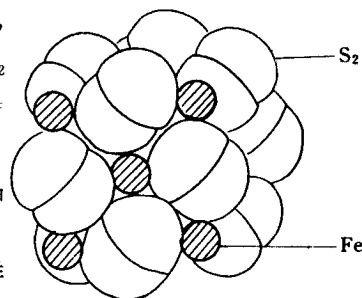


图1 FeS₂(P)的晶体结构

表1 FeS₂(P)样品的部分杂质含量表

样品号	Pb(%)	Au(ppm)	Cu(ppm)	x
1. 10-25	0.077	2.40	5328	10
2. 10-15	0.1547	30.00	478	24
3. 9-11	0.2286	59.40	2192	25
4. 9-6	0.5431	100.00	1365	32
5. 10-19	0.6199	130.00	5352	33
6. 3-4	1.93	69.96	6732	38

三、实验与结果

反射样品从矿石中选取最大可能表面加以机械切割、抛光而成. 透射样品则以 KBr 或 CsI 为基质取浓度为(3—5)%的压片方法制成. 实验采用 Nicolet-SX200V 型傅里叶变换红外光谱仪. 反射测量以金镜作为100%的反射率参照,室温入射角为30°;低温采用液氮制冷,样品安置在可变温杜瓦瓶冷端,入射角为12°. 透射的低温采用液氮制冷至78K. 所得的实验谱图见图2至图5所示. 所观察到的各声子模峰值频率见表2,表2还列出文献报道的理论和实验数据.

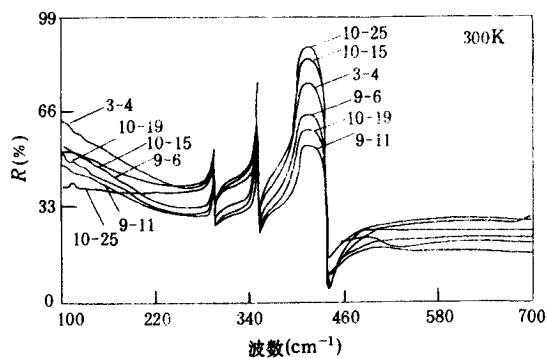


图2 FeS₂(P)不同样品室温反射光谱

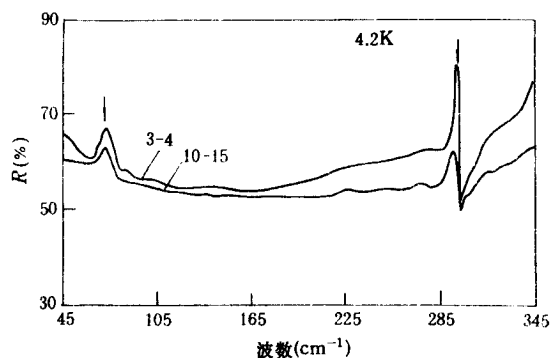
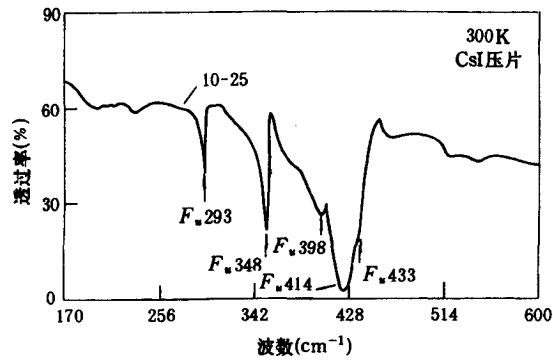
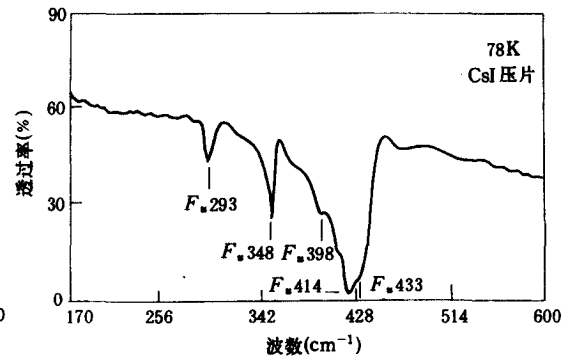


图3 FeS₂(P)样品的低温反射光谱

图4 FeS₂(P)样品的室温透射光谱图5 FeS₂(P)样品的低温(78K)透射光谱表2 FeS₂(P)样品各声子模峰值频率表

反 射 [△]	透 射 [△]	理 论 [*]	反 射 ^{**}
293	293	259	293
348	348	341.7	348
?	398	400.8	402
416	414	413.5	415
?	433	422.8	?

△本文的实验结果. * 文献[5]的实验结果. ** 文献[1]的实验结果.

室温实验表明:反射光谱出现3个明显的反射峰,峰值波数为293,348,416cm⁻¹左右,不同的样品在小于220cm⁻¹的低频端有不同的反射线型.低频的两个反射峰比较窄,而位于高频端的反射峰较宽,半宽达45—50cm⁻¹.透射光谱中则出现有明显的4个吸收峰,且在433cm⁻¹附近有一吸收肩胛,其相应吸收峰频率分别位于293,348,398,414,433cm⁻¹.

低温实验表明:反射光谱的低频端的反射率发生相对下降,并在71cm⁻¹附近出现了一个新的反射峰.位于(室温)293cm⁻¹的反射峰发生了向高频方向的位移.透射光谱中位于433cm⁻¹附近的肩胛表现得更明显,并且各吸收峰均发生了向高频方向的不同程度的频移.可以认为该肩胛对应于一个光学声子模.

四、原理与讨论

1. 群论分析 由于FeS₂(P)的原胞中共有12个原子,根据3N-3定则,共有33个简正振动模式,其相应的不可约表示为

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_g + E_g + 3F_g + 2(A_u + E_u) + 6F_u,$$

其中 A_g, E_g, F_g 为偶宇称类非红外活性的, A_u, E_u 为静态非红外活性的, $6F_u$ 中去除一个纯平动的声学声子模,所以红外活性的光学声子模共5个,这与我们的透射实验结果相符合.依次定为: $F_u 293, F_u 348, F_u 398, F_u 414, F_u 433$.物理上不难指认, $F_u 414$ 由于最大的吸收强度,其振动模式是对应于 $\text{Fe}^{2+}-[\text{S}_2]^{2-}$ 的伸缩振动,有大的振动等效电荷,其余的则对应于不同形式的弯曲振动,强度相对较小.

2. 反射光谱与透射光谱的比较 可以看到反射光谱由于灵敏度较低,加上各声子模

的介电叠加效应,使得我们仅观察到3个反射带,即 F_u293, F_u348, F_u414 , 而透射光谱中对应的 F_u398, F_u433 , 似乎被湮没在 F_u414 的反射带中. 可以用经典洛仑兹振子的模型加以解释.

FeS₂(P)光学声子晶格振动是典型的多振子情形,各振子的能量仅相差十几至几十个波数,因此各振子间的介电叠加效应变得不可忽略^[20]. 反射谱正是各单振子反射带特征的组合. F_u293, F_u348, F_u414 由于靠得不很近,相互间的介电常数叠加贡献主要来自于实部,在高频方向提供负值,低频方向提供正值的贡献

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{S_i(\omega_i^2 - \omega^2)\omega_i^2}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_i^2},$$

使得 F_u293, F_u348 的反射带 TO-LO 分裂变小,反射峰变弱,而 F_u414 由于受负的实部介电常数的贡献,反射带变强,TO-LO 分裂变大.

而当振子的频率靠得很近时,还应考虑介电常数虚部的贡献,在高、低频均提供正值贡献

$$\Delta\epsilon_2 = \frac{S_i\omega_i^2\omega\gamma_i}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_i^2}$$

F_u398 由于从 F_u414 的 ω_{TO} 端靠近,因此使得 F_u414 的 TO 端反射带向低频方向位移,加之 F_u398 的强度较弱,则被包络进去而使得 F_u414 的反射带变宽,而自身没有明显的表现. 对于 F_u433 , 由于从高频端靠近 F_u414 的 ω_{LO} 侧,受其介电常数的叠加影响,虽然强度不大,但表现出较强、较宽的反射带,两者的反射带包络一起,从而使得组合反射带变宽、变强. 以致使 F_u433 不能分辨出来. 所以在反射光谱中观察到的峰值频率位于 416cm^{-1} 的反射带是 F_u398, F_u414, F_u433 , 三者的反射带的组合.

3. 等离子体反射边 室温 FeS₂(P)的反射光谱中低频端的反射行为不同的样品颇有差别. 低温反射实验相对反射率的下降说明这种反射边有明显的温度效应. 在 71cm^{-1} 出现的新反射峰经验证是 PbS 的光学声子模,与 PbS 矿物单晶的室温反射光谱比较,可以看到在低频端似乎均具有相似的反射行为,即在 $\omega < 245\text{cm}^{-1}$ 时反射率随波数的减小而上升,表现出高掺杂或窄禁带半导体中自由载流子集合振荡及弛豫的反射行为. 我们相信:这种反射行为与样品中的 PbS 杂质的含量有关. PbS 以共生杂夹相或团簇相的形式存在于 FeS₂(P)中,这是矿物学上已知的事实. 低温时由于载流子浓度的下降及简并集合运动的减弱,相应的低频端反射率发生相对下降.

此外,1号样品由于最低的 PbS 杂质含量,其室温反射谱低频端的反射率趋于一个常数. 我们以其和 PbS 矿物单晶的室温反射光谱作为基谱(图6),按一定的百分比进复合相加

$$R = R_{\text{FeS}_2(\text{P})} \cdot (1 - x') + R_{\text{PbS}} \cdot x',$$

所得复合谱如图7所示. 与含 PbS 杂质量较多的 FeS₂(P)反射光谱相比较,其光谱结构是符合得很好. 在 $\omega < 245\text{cm}^{-1}$ 的波段, PbS 的贡献是造成样品的反射率上升. 而在 $\omega > 245\text{cm}^{-1}$ 的波段,则提供一个平均效应. 一定程度上 x' 反映了样品中 PbS 杂质的相对含量. 但与实际反射谱比较,可以看到, x' 没有反映样品的表面光洁度(虽然这种影响在远红外波段是小的)、实验误差等方面的影响. 为方便起见,我们从实验谱上确定 x 值:

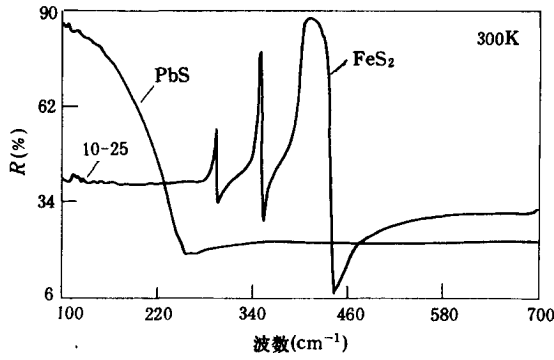
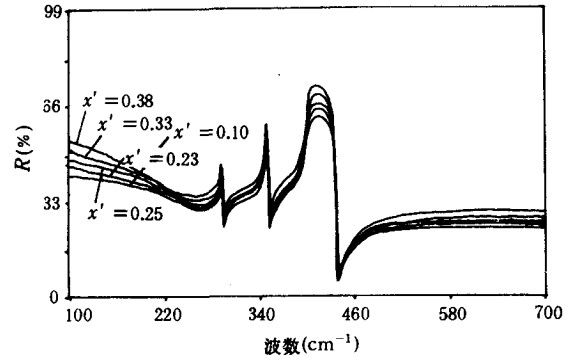


图6 1号样品与PbS矿物单晶的室温反射光谱

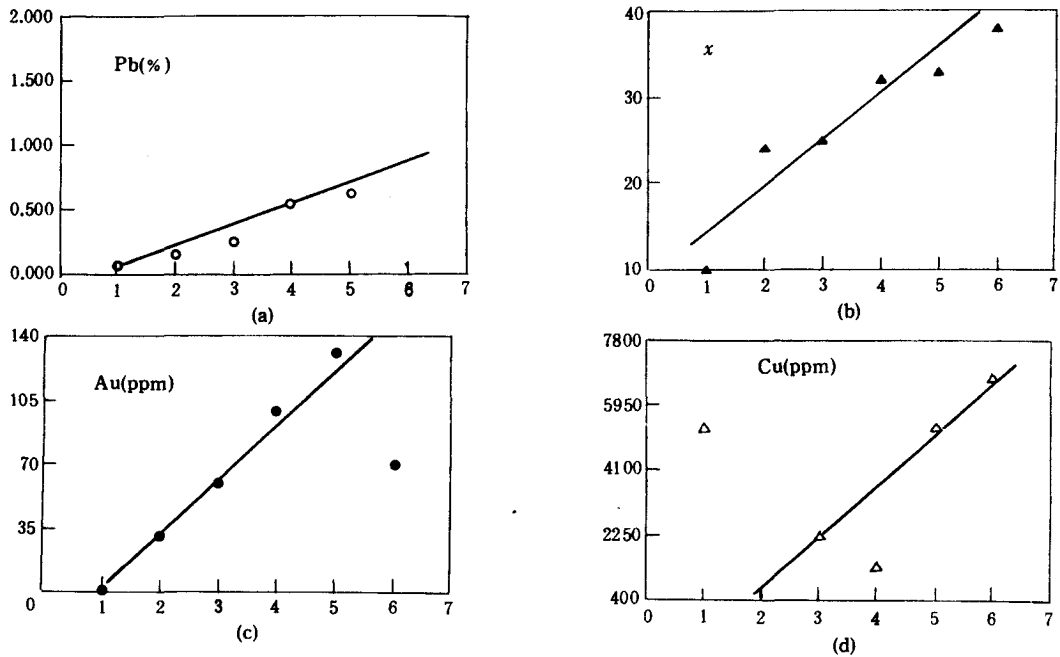
图7 按百分比 x' 相加的复合谱

$$x = R_{100} - R_{700},$$

R_{100} , R_{700} 分别代表不同样品反射光谱中 $100, 700\text{cm}^{-1}$ 波数点的反射率值. 而 x, x' 的物理意义是一致的, 可由下式变换:

$$x = a \cdot b \cdot x',$$

其中 a 为常数 100 , b 为与样品表面光洁平整度等方面的相关量. 利用以上关系, 我们分别获得了6个样品的 x 值, 如表1所示. 并将不同样品的 x 值及 Pb, Au, Cu 的杂质含量作相关图, 如图8所示.

图8 不同样品的 x 值与 Pb, Au, Cu 等杂质的相关性图 横坐标为样号; 纵坐标为含量或 x 值

从图8中不难看出; Pb(PbS)的含量与 x 值的正相关性符合得很好. 1号样品由于其低的 Pb 含量 x 值最小, 6号样品的 Pb 含量最高, 相应的 x 值也最大. 不仅如此, 由于矿物产出区 Pb, Au 的矿化相关性比较明显, 并与 Cu 亦呈正的相关性, 因此 x 值也在一定意义

上表示了 Au, Cu 在样品中的相对含量, 虽然个别样品存在一些偏差(这是由于产出区 Pb, Au 矿化范围不一而造成), 但总体上 x 值仍可以反映 Au, Pb, Cu 的含量趋势. 这对于该区的成因, 预测研究或许有一定的实际意义.

五、结 论

通过对室温和低温的 FeS₂(P) 矿物样品的远红外反射和透射光谱的研究, 获得了其5个红外活性光学声子模的峰值频率. 并结合两方面的特点, 讨论了反射谱的结构和起源. 发现 FeS₂(P) 样品中的共生夹杂相或团簇相的 PbS 引起了其低频端的反射率升高, 其间接地与样品中的 Au, Cu 等杂质含量有密切相关性. 这对于研究该样品产出区的成因及预测, 可能有一定的实际意义.

感谢陈忠辉、梁洁等同学实验上给予的帮助. 感谢胡灿明博士的有益讨论.

- [1] J. L. Verble, R. F. Walls, *Phys. Rev.*, **182**(1969), 784.
- [2] A. M. Karguppikar, A. G. Vedeshwar, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **109**(1988), 549.
- [3] A. K. Abass, Z. A. Ahmed, R. M. Samuel, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **120**(1990), 247.
- [4] H. Vogt, T. Chattopadhyay, H. J. Stolz, *J. Phys. Chem. Solids*, **44**(1983), 869.
- [5] C. Sourisseau, R. Cavagrato, M. Fouassier, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**(1991), 537.
- [6] A. L. Echarri, C. Sanchez, *Solid. Stat. Commun.*, **15**(1974), 827.
- [7] R. M. Macfarlane, S. Ushioda, K. W. Blazey, *Solid. Stat. Commun.*, **14**(1974), 851.
- [8] S. Ushioda, *Solid. Stat. Commun.*, **10**(1972), 307.
- [9] S. B. Lalvani, A. Weston, J. T. Masden, *J. Material Science*, **25**(1990), 107.
- [10] A. K. Abass, Z. A. Ahmed, R. E. Tahir, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 15.
- [11] M. A. Khan, *J. Phys C: Solid. Stat. Phys.*, **9**(1976), 81.
- [12] 彭世文等, 矿物红外图谱集, 科学出版社, 北京, (1982), 5月.
- [13] A. Ennaoul, H. Tributsch, *Sol. Cell.*, **13**(1984), 117.
- [14] 刘靛娴、肖建树, 地质与勘探, **27**(6)(1991), 35.
- [15] Landolt-Börnstein, ed. K. H. Hellwege. Vol. 3. No. b Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1971).
- [16] S. Jobic, P. Beriard and Ch. R. Romming, *Acta. Chem. Scand.*, **27**(1973), 2791.
- [17] J. L. Verble and F. M. Humphrey, *Solid. Stat. Commun.* **15**(1974), 1963.
- [18] H. A. Lauwers and M. A. Herman, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**(1974), 1619.
- [19] H. A. Lauwers and M. A. Herman, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**(1976), 831.
- [20] 张光寅、蓝国祥, 晶格振动光谱学, 高等教育出版社, (1991), 第292—300页.
- [21] H. D. Lutz, *et al.*, *Z. Naturf.* **36a**(1981), 184.
- [22] H. D. Lutz and G. Waschenbach, *Phys. Chem. Miner.*, **12**(1985), 155.
- [23] E. Anastassakis, C. H. Perry, *J. Chem. Phys.*, **64**(1976), 3604.

FAR-INFRARED SPECTRA OF NATURALLY OCCURRING FeS₂(Pyrite)

MAO NIAN-XIN HUANG YE-XIAO LU WEI YE HONG-JUAN SHEN XUE-CHU

National Laboratory For Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083

HU ZHI-HONG LUO AN-XIANG

Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210008

(Received 30 November 1992)

ABSTRACT

The far-infrared reflectance and transmittance spectra of natural FeS₂(Pyrite) at room and low temperatures are reported in this article. The spectral structure and the physical origin are discussed in detail. Through our research we found that the plasmon reflectance edge at low frequency of room temperature reflectance spectra of FeS₂(Pyrite) samples have a close relation with the natural impurity: PbS(Galena) in samples. We use the reflectance spectra at room temperature of FeS₂(Pyrite) and PbS(Galena) mineral single crystals as basic spectra to reproduce the experimental spectra of different samples in various proportions. The x values we obtained from it not only reflect the relative quantities of PbS(Galena) impurity, but also have positive correlation with the noble metal: Au(Gold) indirectly. This may have some applications in mineral formation research.

PACC: 9160; 7890; 6320