

Температурные зависимости коэффициента термоэдс, удельного сопротивления и теплопроводности электронного и дырочного пирита FeS_2 в интервале 293–400 К

© Н.П. Степанов^{1,4}, С.А. Немов^{1,2}, И.В. Свешников¹, Г.И. Грабко¹, А.Н. Власов¹,
А.В. Лесков¹, А.А. Калашников³, Л.Э. Степанова^{1,4}

¹ Забайкальский государственный университет,
672036 Чита, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Забайкальский институт железнодорожного транспорта,
672040 Чита, Россия

⁴ Забайкальский институт предпринимательства,
672000 Чита, Россия

E-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2021 г.

Принята к публикации 22 апреля 2021 г.

Исследованы температурные зависимости термоэдс, удельной электропроводности и удельной теплопроводности образцов природного пирита FeS_2 , с электронным и дырочным типом проводимости в интервале температур 293–400 К. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с результатами предыдущих исследований электрических свойств этого минерала, установленных в ходе геофизических исследований. На основе результатов выполненных измерений, а также с учетом известных данных о температурном поведении термоэдс и удельной электропроводности пирита в диапазоне 300–700 К выполнены оценки его термоэлектрической эффективности.

Ключевые слова: пирит, термоэдс, удельная электропроводность, удельная теплопроводность, термоэлектрическая эффективность.

DOI: 10.21883/FTP.2021.09.51303.9667

1. Введение

На мировом рынке растет спрос на термоэлектрические материалы и преобразователи энергии промышленного и бытового назначения. В связи с этим в настоящее время ведутся работы по созданию термоэлектрических материалов, сочетающих в себе комплекс свойств. Такие материалы должны быть химически устойчивы, способны работать на воздухе при повышенных температурах, дешевы, недефицитны и нетоксичны. Особую актуальность в последнее время приобрел поиск недорогих, в том числе и природных полупроводниковых материалов, которые можно было бы использовать в качестве термоэлектрических преобразователей энергии. Поэтому представляется целесообразным провести исследования и выполнить оценки возможности применения в термоэлектрическом материаловедении сульфидных минералов, широко встречающихся в природе. Отметим, что сульфиды, среди которых преобладают бинарные соединения серы с железом, никелем, медью, кобальтом, свинцом, такие, например, как CoS_2 , NiS_2 , $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{S}_2$, RuS_2 , $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{S}_2$, — это одна из важнейших групп рудных минералов, содержащих большую часть мировых запасов цветных металлов. В связи с этим они являются объектом добычи в промышленных масштабах. Свойства сульфидов достаточно подробно изучены,

имеется литература, с различных сторон освещающая их характеристики [1–7]. В ходе анализа возможности применения тех ли иных сульфидов в термоэлектрическом материаловедении необходимо учитывать, что термоэлектрическая эффективность вещества — Z определяется выражением вида

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa, \quad (1)$$

в которое входит величина термоэдс — α , удельная электропроводность — σ и удельная теплопроводность материала — κ . Причем произведение $\alpha^2 \cdot \sigma$, характеризующее так называемый коэффициент мощности, дает определенный критерий отбора минералов для возможности их применения в качестве преобразователей тепловой энергии в электрическую. Как следует из выражения (1), предпочтительными являются минералы с высокими значениями термоэдс и удельной электропроводности и низкими значениями удельной теплопроводности. Так, на рис. 1 приведены температурные зависимости термоэдс ряда минералов, взятые из работы [3], которые дают наглядное представление о потенциале использования того или иного минерала в термоэлектрическом материаловедении. Отметим, что, несмотря на то что термоэдс входит в коэффициент мощности как квадрат величины, существенное значение

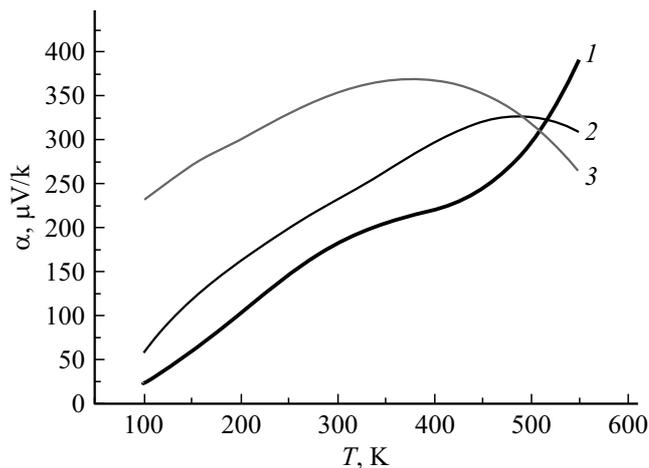


Рис. 1. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры для пирита FeS_2 (1), халькопирита CuFeS_2 (2), борнита Cu_3FeS_4 (3) [1].

имеет электропроводность минерала, которая может различаться на несколько порядков величины. В связи с этим, ориентируясь на данные о величине удельной электропроводности минералов, приведенных в работе [2], был сделан выбор для исследования термоэлектрической эффективности в пользу пирита FeS_2 , который, с одной стороны, как видно из рис. 1, отличается лучшими значениями термоэдс в области высоких температур, а с другой — имеет сравнительно высокую, по отношению, например, к халькопириту и борниту, электропроводность. При этом учитывалось, что пирит является самым распространенным среди сульфидов. Кроме этого, отметим, что существует пирит электронного и дырочного типа проводимости. Это также важно учитывать при создании термоэлектрических элементов и модулей на их основе.

2. Основные характеристики пирита FeS_2

Повышенный интерес к пириту со стороны исследователей обусловлен еще и тем, что он представляет собой модельный объект для анализа структуры и физических свойств родственных материалов и, в частности, сульфидов на основе d -элементов VIII группы подгруппы железа, обладающих кубической сингонией, пространственной группой T_h^6 . Межатомные расстояния в пирите имеют следующие значения: $\text{Fe-S} = 2.26 \text{ \AA}$; $\text{S-S} = 2.18$; $\text{Fe-Fe} = 3.81 \text{ \AA}$ [1]. Структура пирита может рассматриваться как структура галита (NaCl), в которой анионные позиции заняты молекулами S_2 . Согласно результатам работы [1], в которой была предложена ионная модель пирита $\text{Fe}_{2+}(\text{S}_2)^{2-}$, полианион $(\text{S}_2)^{2-}$ обладает целиком заполненными $3p$ π -орбиталями и пустой антисвязывающей $3p$ σ -орбиталью. Однако, поскольку взаимодействие между железом и серой достаточно

сильно для того, чтобы обеспечить низкоспиновую конфигурацию ионов Fe_{2+} , оно, вероятно, приводит и к некоторой ковалентности связи. На это указывает и размер межъядерного расстояния между атомами железа и серы (2.26 \AA), которое значительно меньше суммы соответствующих ионных радиусов (2.60 \AA). Ширина запрещенной зоны в пирите, по данным различных источников [2,3,5,7], колеблется в пределах от 0.77 до 1.2 эВ. Резкий максимум в спектре фотопроводимости природного пирита при 77 K наблюдается при ~ 0.9 эВ. Как показывают исследования по изучению эффекта Холла и термоэдс, пирит может обладать как дырочной, так и электронной проводимостью [2,5].

К наиболее важным характеристикам электронной системы полупроводникового материала относят концентрацию свободных носителей заряда и их подвижность. В литературе имеются данные об электрических измерениях, выполненных на образцах природного пирита [2,3,5,7]. Так, на рис. 2 приведена зависимость величины дифференциальной термоэдс α от холловской концентрации свободных носителей заряда, для образцов природного пирита n - и p -типа, полученная при температуре 293 K , в ходе исследования физических свойств минералов, взятых из различных месторождений Забайкальского края [2]. Как видно из рис. 2, величина термоэдс электронного и дырочного пирита обратно пропорциональна концентрации свободных носителей заряда. Такая закономерность, наблюдающаяся как для металлов, так и для полупроводников, обусловлена физическими особенностями процесса диффузии, интенсивность которой зависит от величины градиента концентрации, значение которого при некоторой температуре тем меньше, чем больше величина концентрации свободных носителей заряда.

Как следует из рис. 2, пирит с дырочным типом проводимости имеет меньший диапазон изменения концен-

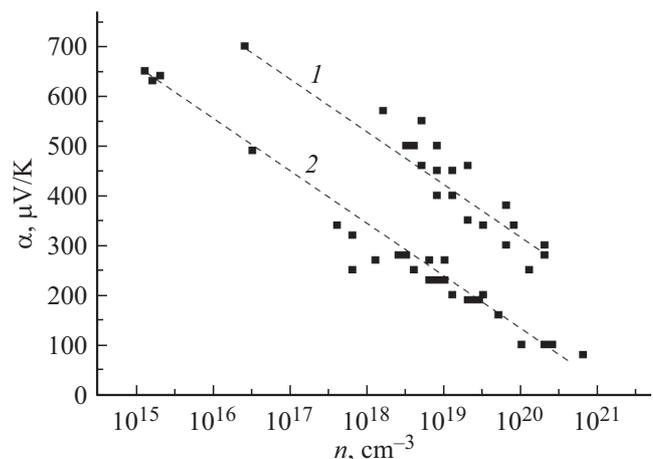


Рис. 2. Зависимости величины термоэдс α пирита с дырочным (1) и электронным типом проводимости (2) от холловской концентрации свободных носителей заряда, полученные при температуре 293 K [2].

трации свободных носителей заряда, при этом средние значения α в образцах электронного пирита составляют ~ 200 и ~ 400 мкВ/К в образцах пирита с дырочной проводимостью. Как следует из рис. 1, на котором представлены данные об исследовании термоэлектрических свойств ряда минералов, коэффициент термоэдс пирита возрастает при увеличении температуры. В диапазоне от 300 до 500 К коэффициент термоэдс пирита оказывается меньше, чем для халькопирита, более редкого сульфида, однако дальнейший рост температуры ведет к его быстрому увеличению.

Из литературных данных известно, что среднее значение удельного сопротивления пирита p -типа примерно на порядок выше, чем для пирита n -типа, что может быть обусловлено рядом факторов, в том числе и различной подвижностью электронов и дырок [3]. Подвижность дырок в пирите при температуре 293°С лежит в пределах $0.5\text{--}3$ см²/В·с. Такие значения подвижности характерны для локализованных носителей с большой эффективной массой $m_p^* > m_0$. Подвижность электронов в пирите изменяется в широких пределах, однако многие значения лежат в интервале $10\text{--}50$ см²/В·с [3]. Данные, приведенные в работе [2], говорят о том, что пирит с электронным типом проводимости имеет больший диапазон изменения концентрации носителей заряда и подвижности. Причем, начиная с концентрации $5 \cdot 10^{17}$ см⁻³, подвижность носителей заряда в пирите равномерно уменьшается при увеличении концентрации, что свидетельствует о преобладающем рассеянии носителей заряда на ионах донорной примеси. Малые значения концентрации свободных носителей заряда, наблюдающиеся в ряде образцов, наиболее вероятно, обусловлены присутствием в минерале одновременно донорной и акцепторной примесей, приводящим к частичной компенсации носителей заряда. Об этом свидетельствуют и низкие значения подвижности в таких образцах, характерные для рассеяния носителей на ионизированной примеси.

Температурные зависимости электропроводности пирита, приведенные на рис. 3, позволяют видеть, что встречается электронный природный пирит двух видов, один из которых, имеющий низкую электропроводность при температуре 293°С, отличается полупроводниковым ходом температурной зависимости удельной электропроводности, которая может увеличиться на ~ 2 порядка величины и приблизиться к отметке 1000 См/см в области температур $\sim 400^\circ\text{C}$. Имеется и другая модификация электронного пирита, отличающаяся металлическим типом зависимости удельной электропроводности. В ходе исследований, результаты которых приведены в работах [2,7], было установлено, что пирит, образовавшийся при высоких температурах, обнаруживает металлический характер температурной зависимости удельной электропроводности. Низкотемпературный пирит, образовавшийся в гидротермальных источниках, отличается полупроводниковым типом температурной зависимости проводимости [2].

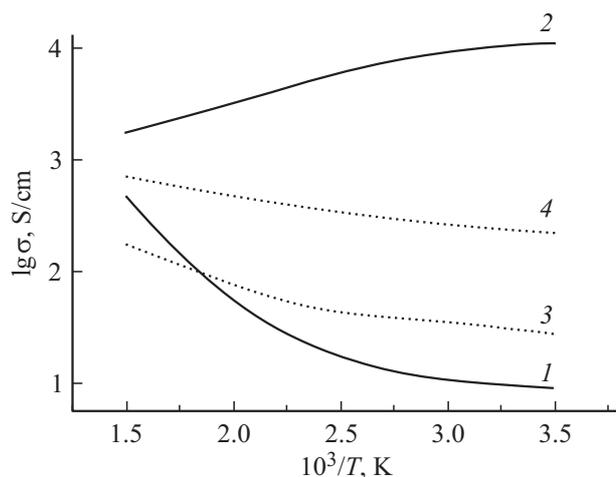


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности σ образцов пирита, взятых из различных месторождений, от температуры: 1, 2 — проводимость n -типа; 3, 4 — проводимость p -типа [2].

Температурные зависимости удельной электропроводности дырочного природного пирита, как видно из рис. 3, имеют только полупроводниковый характер. При этом удельная электропроводность при температуре 400°C также может приближаться к значению 1000 См/см. Как следует из рис. 2, даже при сравнительно высоких для пирита концентрациях свободных носителей заряда, а соответственно и высокой электропроводности, в пирите электронного и дырочного типа проводимости наблюдается отличная от нуля термоэдс. Это позволяет надеяться на то, что при высоких температурах может быть обеспечен приемлемый для практического использования коэффициент термоэлектрической эффективности материала.

В большинстве работ, перечисленных в обзоре, отсутствует информация о теплофизических свойствах природных пиритов. В частности, не имеется данных о теплопроводности образцов, на которых проводились исследования электропроводности и термоэдс. Как следует из выражения (1), без данных о величине теплопроводности невозможно судить и о величине параметра Z , характеризующего термоэлектрическую эффективность материала. Таким образом, измерение величины теплопроводности на тех же образцах, на которых проведено исследование коэффициента термоэдс и удельной электропроводности, являлось одной из приоритетных задач данной работы.

3. Методика и техника эксперимента

Исследование температурных зависимостей удельной электропроводности, термоэдс и теплопроводности трех образцов природного пирита в диапазоне температур от 20 до 120°C было выполнено в лаборатории физики полуметаллов и узкозонных полупроводников Российского государственного педагогического университета,

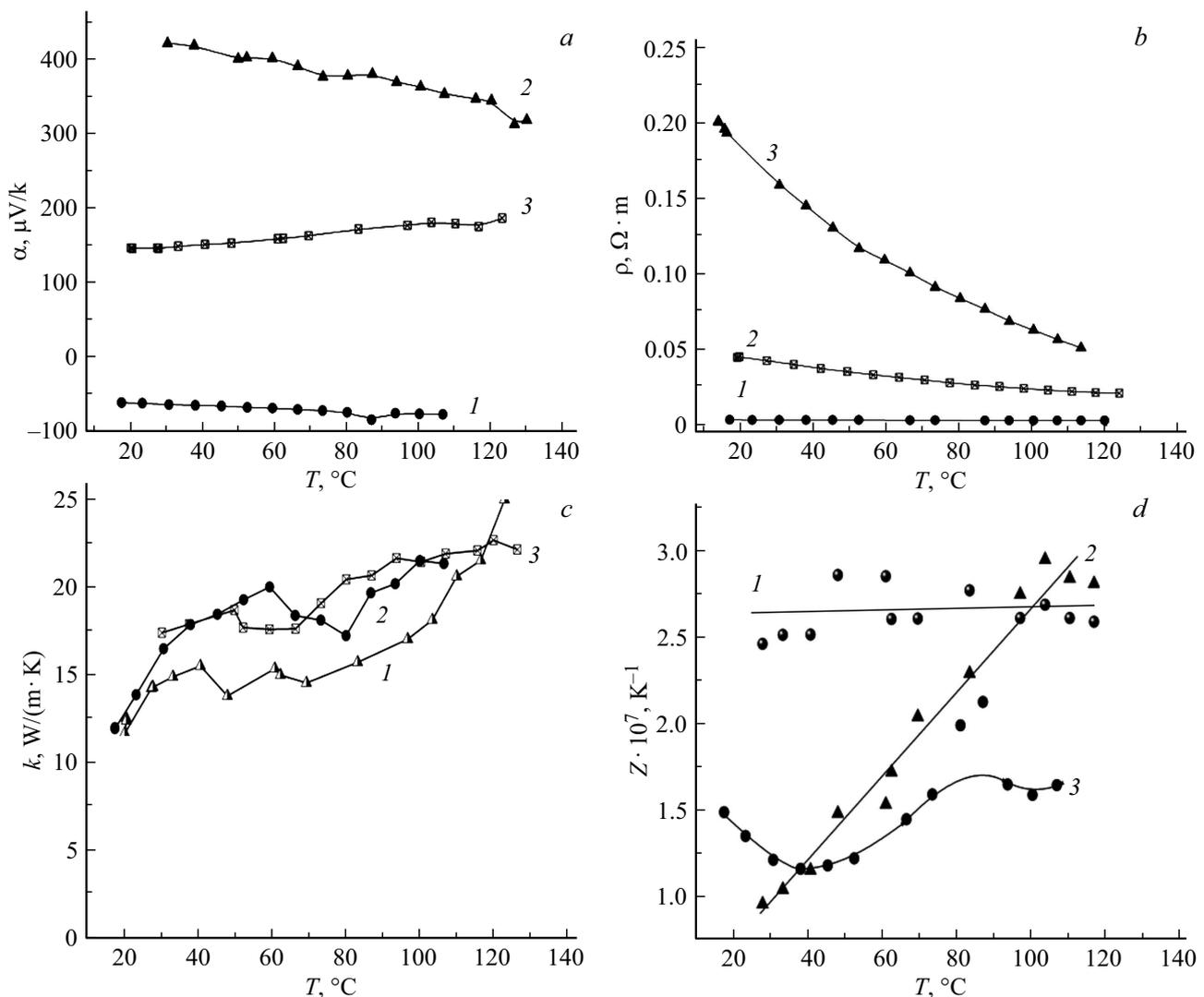


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α (a), удельного сопротивления ρ (b), удельной теплопроводности κ (c) и коэффициента термоэлектрической эффективности Z (d) трех образцов природного пирита.

интенсивно взаимодействующей с лабораторией термоэлектрических исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе. При этом использовались методики измерения электропроводности, термоэдс, теплопроводности, основанные на исследовании образцов правильной геометрической формы, подробно описанные в работе [8]. Отметим, что указанные методики выверены в ходе многолетних исследований таких модельных материалов физики твердого тела, как полуметаллы висмут и сурьма.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В ходе экспериментального исследования были получены температурные зависимости термоэдс, удельной электропроводности и теплопроводности, представленные на рис. 4. Из рис. 4, а видно, что образец 1 имеет электронную проводимость, а образцы 2 и 3 —

дырочную. Проанализируем данные, полученные для образца 1, имеющего сравнительно низкое значение коэффициента термоэдс, слабо изменяющегося от -50 до -85 мкВ/К в исследованном интервале температур. В соответствии с данными рис. 2 наблюдаемые для этого образца значения термоэдс должны соответствовать достаточно высокой концентрации свободных электронов, равной $\sim 10^{20}$ см $^{-3}$.

Наиболее вероятно, что относительно высокая концентрация свободных носителей заряда и обеспечивает наименьшее из всех исследованных образцов пирита удельное сопротивление образца 1, при температуре 20°C , которое затем слабо уменьшается с ростом температуры.

Для образца 2, имеющего дырочный тип проводимости, характерен более выраженный полупроводниковый ход температурной зависимости удельного сопротивления, и наблюдаются значения термоэдс, уменьшающиеся

с ростом температуры от 400 до 300 мкВ/К. В соответствии с рис. 2 это указывает на величину концентрации дырок, равную $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Термоэдс образца 3, также отличающегося дырочным типом проводимости, увеличивается с ростом температуры от 150 до 200 мкВ/К. В соответствии с рис. 2 это указывает на то, что концентрация дырок в этом образце равна $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. С ростом температуры концентрация дырок увеличивается, обуславливая тем самым уменьшение удельного сопротивления в ~ 3 раза в интервале температур от 20 до 120°C.

В целом результаты экспериментального исследования температурных зависимостей трех исследованных образцов природного пирита хорошо согласуются как с результатами экспериментальных исследований, отраженными на рис. 2 и 3, так и с общефизическими представлениями, описывающими взаимозависимость температурного поведения удельного сопротивления и термоэдс. Также необходимо отметить, что средние значения величины удельного сопротивления исследованных образцов пирита, как электронного, так и дырочного типа, являются достаточно высокими. Как следует из рис. 3, именно для таких образцов возможно увеличение удельной электропроводности с ростом температуры, что является благоприятным фактором для повышения термоэлектрической эффективности материала, поскольку температуры в 200–300°C являются рабочими для многих тепловых установок, для которых возможно преобразование тепловой энергии в электрическую.

Результаты исследования температурного поведения коэффициента теплопроводности приведены на рис. 4, с, из которого видно, что теплопроводность всех исследованных образцов пирита в диапазоне температур от 20 до 120°C принимает значения от 10 до 25 Вт/(м·К). Это примерно в 10 раз больше, чем у теллурида висмута Bi_2Te_3 , который в настоящее время является основным термоэлектрическим материалом, широко использующимся в промышленном производстве термоэлектрических преобразователей энергии. Как следует из рис. 4, b и c, образец 3, имеющий минимальную удельную электропроводность, отличается и минимальным значением теплопроводности, что указывает на наличие вклада свободных носителей заряда в общую теплопроводность. Теплопроводность всех исследованных образцов пирита немонотонно увеличивается с повышением температуры, при этом для образцов как *n*-, так и *p*-типа происходит замедление роста теплопроводности при температурах 40–80°C, что может быть связано с особенностями электрон-фононного взаимодействия в пирите [9].

Полученные температурные зависимости α , σ и κ позволяют в соответствии с выражением (1) рассчитать термоэлектрическую эффективность пирита, представленную на рис. 4, d, из которого следует, что значения Z оказываются существенно меньше, чем для теллурида висмута. Однако, учитывая, что, как следует из рис. 1, термоэдс пирита увеличивается с ростом температуры

до значений, равных ~ 400 мкВ/К, а удельная электропроводность в области температур 700 К может достигать значений, равных 500 См/см, то при условии, что теплопроводность не превысит значений 30 Вт/м·К, может быть получено $Z = 0.27 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, которое только в ~ 3 раза меньше, чем для Bi_2Te_3 , при сопоставимых температурах [10]. В связи с этим, учитывая широкую распространенность пирита в природе, и, как следствие, его относительную дешевизну, является целесообразным проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, направленных на создание среднетемпературного термоэлектрического материала на его основе.

5. Заключение

В заключение необходимо отметить, что в настоящее время проводятся опытно-конструкторские работы по созданию образцов пирита электронного типа проводимости. Они связаны с синтезом однородных образцов из материала, который отличается наличием посторонних включений, различием коэффициента термоэдс и удельной электропроводности при переходе от одного рудного тела к другому даже в пределах одной партии, взятой в определенной локации месторождения. Установлено, что требуется сочетание определенных значений давления и температуры, а также размеров частиц пирита для того, чтобы получить образец, который имеет приемлемые физические, в том числе и механические свойства.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта 15-2021 ФГБОУ ВО „Забайкальский государственный университет“, выделенного на поддержку научных подразделений Советом по научной и инновационной деятельности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д. Воган, Д. Крейг. *Химия сульфидных материалов* (М., Мир, 1981).
- [2] А.И. Гинзбург. *Методы минералогических исследований*. Справочник (М., Недра, 1985).
- [3] Р.Г. Шуй. *Полупроводниковые рудные материалы* (Л., Недра, 1979).
- [4] И. Костов, Й. Минчева-Стефанова. *Сульфидные минералы* (М., Мир, 1984).
- [5] П.С. Киреев, В.А. Суматохин. Изв. АН СССР. Сер. геол., **6**, 75 (1974).
- [6] В.А. Фаворов, А.С. Гурьевич, Г.А. Горбатов. Изв. АН СССР. Сер. геол., **11**, 72 (1972).
- [7] А.П. Карасев, В.М. Лапушков, В.Г. Романов. Геология и геофизика, **5**, 64 (1972).

- [8] В.М. Грабов, Г.А. Иванов, В.Л. Налетов, В.С. Понарядов, Т.А. Яковлева. ФТТ, **11** (12), 3653 (1969).
- [9] Н.П. Степанов, В.М. Тупиков, В.М. Лапушков. Физика земли, **1**, 79 (1994).
- [10] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. Неорг. матер., **36** (7), 810 (2000).

Редактор Г.А. Оганесян

**TEMPERATURE DEPENDENCES
OF THE THERMAL EMF COEFFICIENT,
RESISTIVITY AND THERMAL
CONDUCTIVITY OF THE ELECTRON
AND HOLE PYRITE FeS₂ IN THE RANGE
OF 293–400 K**

*N.P. Stepanov¹, S.A. Nemov^{1,2}, I.V. Sveshnikov¹,
G.I. Grabko¹, A.N. Vlasov¹, A.V. Leskov¹,
A.A. Kalashnikov³, L.E. Stepanova^{1,4}*

¹ Zabaykalsky State University,
672036 Chita, Russia

² St. Petersburg Polytechnic University,
194021 St. Petersburg, Russia

³ Trans-Baikal Institute of Railway Transport,
672040 Chita, Russia

⁴ Trans-Baikal Institute of Entrepreneurship,
672000 Chita, Russia

Abstract The temperature dependences of the thermal EMF, the specific electrical conductivity, and the specific thermal conductivity of samples of natural pyrite FeS₂, with electronic and hole-type conductivity, are studied in the temperature range of 293–400 K. The data obtained are in good agreement with the results of previous studies of the electrical properties of this mineral, established in the course of geophysical studies. Based on the results of the performed measurements, as well as taking into account the known data on the temperature behavior of the thermo-EMF and the specific electrical conductivity of pyrite in the range of 300–700 K, estimates of its thermoelectric efficiency are made.