

Научная статья
 УДК 55, 537.226.1, 537.311
 DOI: 10.2109/2227-9245-2023-29-4-19-24

Особенности отклика природного пирита на импульсное электрическое воздействие

Николай Петрович Степанов¹, Геннадий Иванович Грабко²

^{1,2}Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия

¹np-stepanov@mail.ru, ²gigrabko@gmail.com

Информация о статье:

Статья поступила
 в редакцию 01.09.2023

Одобрена после
 рецензирования 09.11.2023

Принята к публикации
 13.11.2023

Ключевые слова:

природный пирит, импульс,
 электрическое поле,
 полярность импульсов,
 временные зависимости,
 удельное сопротивление,
 удельная проводимость,
 термогенератор,
 физические
 свойства пирита,
 термоэлектрическая
 эффективность

Как известно, одной из существенных экологических проблем, сопровождающих промышленную добычу золота, являются отвалы из сопутствующих пород золотоносных руд, в частности, пирита FeS_2 . В небольших количествах FeS_2 используется для изготовления серной кислоты, которая в свою очередь применяется в химической промышленности. Данный процесс также сопровождается появлением невостробованной остаточной породы – пиритового огарка. Всё это оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Одним из путей решения данной проблемы может стать использование пирита и пиритового огарка в термоэлектрическом материаловедении. В связи с необходимостью поиска новых материалов для нужд термоэлектричества в последнее время внимание исследователей, работающих в этой области, привлекают сульфидные минералы и структуры на их основе. Они широко распространены в природе и, в частности, на месторождениях Забайкальского края; являются объектом промышленной добычи; общедоступны. Объектом исследования в данной работе является один из самых распространённых представителей этого класса веществ – природный пирит. Предмет исследования становятся деполяризационно-релаксационные свойства пирита – отклик на одиночный электрический импульс. Цель исследования. Проанализировать особенности изменения удельного сопротивления и состояния электронной системы FeS_2 , подвергающегося воздействию электрического поля. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: собрать установку для снятия временных зависимостей удельного сопротивления и удельной проводимости композитных структур на основе природного пирита; определить временные зависимости удельного сопротивления и удельной проводимости исследуемых составов; проанализировать полученные результаты с точки зрения теоретических представлений о релаксационных процессах под влиянием внешних факторов воздействия – циклических электрических импульсов; дать оценку практической значимости наблюдаемых эффектов и применимости их в области создания генераторов, преобразующих тепловую энергию в электрическую.

Благодарность Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20055, <https://rscf.ru/project/22-22-20055>, при финансовой поддержке правительства Забайкальского края.

Original article

Features of the Natural Pyrite Response to Electrical Action Impulse

Nikolai P. Stepanov¹, Gennady I. Grabko²

^{1,2}Transbaikal State University, Chita, Russia

¹np-stepanov@mail.ru, ²pathnutii@mail.ru

Information about the article:

Received 1 September, 2023

Approved after review
 9 November, 2023

Accepted for publication
 13 November, 2023

As you know, one of the significant environmental problems accompanying industrial gold mining is dumps made of associated rocks of gold-bearing ores, in particular, pyrite FeS_2 . FeS_2 is used in small quantities to make sulfuric acid, which in turn is used in the chemical industry. This process is also accompanied by the appearance of unclaimed residual rock – pyrite cinder. All of this has an adverse impact on the environment. One of the ways to solve this problem may be the use of pyrite and pyrite cinder in thermoelectric materials science. In connection with the need to search for new materials for the needs of thermoelectricity, the attention of research-

Keywords:

Natural pyrite, pulse, electric field, Pulse Polarity, time dependencies, resistivity, conductivity, thermo generator, physical properties of pyrite, thermoelectric efficiency

ers working in this field has recently been attracted by sulfide minerals and structures based on them. They are widely distributed in nature and, in particular, in the fields of the Transbaikal Territory; are the object of industrial mining; As a result, they are quite cheap. The object of the research is one of the most common representatives of this class of substances – natural pyrite. The subject of the research is the depolarization and relaxation properties of pyrite. The aim of the study is to analyze the features of the change in the resistivity of FeS₂ minerals after the end of exposure to single pulses. To achieve this goal, it is necessary to solve the following tasks: to assemble a device for removing the temporal dependencies of resistivity and specific conductivity of composite structures based on natural pyrite; to determine the time dependencies of resistivity and conductivity of the studied compositions; to analyze the results obtained from the point of view of theoretical ideas about relaxation processes under the influence of external factors of influence; cyclic electrical impulses; to assess the practical significance of the observed effects and their applicability in the field of creating generators that convert thermal energy into electrical energy.

Acknowledgment: The research was funded by Russian Science Foundation grant no. 22-22-20055, <https://rscf.ru/project/22-22-20055/> with financial support by Transbaikal region government.

Введение. Одной из экологических проблем, связанных с промышленной добычей стратегических природных ресурсов, в частности, золота и урана, являются отвалы сопутствующих пород, содержащие такие минералы, как пирит, пиритовый огарок, др. Одним из путей решения данной проблемы может стать использование последних в термоэлектрическом материаловедении, так как в настоящее время продолжает оставаться актуальной задача поиска новых полупроводников для использования в области термоэлектричества. С одной стороны, применение новых полупроводниковых природных материалов может сделать производство термоэлектрических приборов экономически более выгодным, а, с другой стороны, их специфические свойства могут способствовать созданию новой элементной базы электроники.

Актуальность. В последнее время в области экспериментальной физики наблюдается повышенный интерес к изучению термоэлектрических свойств различных полупроводниковых материалов [1–5], пирита [6; 7], моносulfида самария SmS [8; 9], sulfида самария легированного европием Eu [10], SmS нестехиометрического состава [11–13], тонкопленочных слоёв sulfида самария [14], многослойных структур на основе телурида свинца PbTe [15], что обусловлено практической значимостью исследований такого рода. Это связано с постоянно расширяющейся областью применения электроники в различных сферах деятельности человека и, в частности, в термоэлектрическом материаловедении. В свою очередь это требует поиска новых веществ, обладающих определёнными характеристиками, соответствующими тем или иным требованиям. Так, дан-

ные материалы должны удовлетворительно работать в циклических режимах нагревание-остывание, а также поляризация-деполяризация, что характерно для стандартного функционирования термогенераторов. Одними из таких соединений, на основе которых могут быть изготовлены дешёвые и экономичные преобразователи термической энергии в электрическую, являются sulfиды, представляющие собой бинарные соединения серы S с различными металлами.

Объект исследования. Самый распространённый представитель класса sulfидов – пирит FeS₂. В частности, этот минерал встречается на различных месторождениях Забайкальского края. В зависимости от места локализации пирит характеризуется либо *n*-, либо *p*-типом проводимости. Результаты предыдущих исследований природного FeS₂ [6; 7] свидетельствуют о наличии собственного внутреннего поля в объёмных и поверхностных слоях данного полупроводника.

Предмет исследования – деполяризационно-релаксационные свойства пирита, отклик на одиночные электрические импульсы.

Цель исследования. Проанализировать особенности изменения удельного сопротивления и состояния электронной системы FeS₂, подвергающегося воздействию электрического поля.

Задачи исследования: собрать установку для снятия временных зависимостей удельного сопротивления $\rho(t)$ и удельной проводимости $\sigma(t)$ композитных структур на основе природного пирита; определить временные зависимости удельного сопротивления $\rho(t)$ и удельной проводимости $\sigma(t)$ исследуемых составов; проанализировать полученные результаты с точки зрения теоре-

тических представлений о релаксационных процессах под влиянием внешних факторов воздействия – циклических электрических импульсов; дать оценку практической значимости наблюдаемых эффектов и применимости их в области создания генераторов, преобразующих тепловую энергию в электрическую.

Методология и методы исследования. С целью получения однородных образцов, минералы природного пирита предварительно измельчались до частиц с размером не более 500 мкм. Затем методом горячего прессования изготавливались образцы в виде параллелепипедов, к противоположным сторонам которых припрессовывались латунные пластинки толщиной 0,5 мм. В ходе эксперимента измерялись величины минимальных значений удельного сопротивления ρ_{\min} образцов в зависимости от порядка одиночного импульса. Импульсы напряжения подавались на контакты образцов от источника постоянного напряжения. Длительность импульсов составляла $\Delta t_{\text{имп}} \approx 10$ с, величина постоянного напряжения – $U = 100$ В. Сопротивление фиксировалось с помощью мультиметра АКТАКОМ АМВ 1084. Зависимости $\rho(t)$ фиксировались с помощью самописца. После каждого эксперимента образцы выдерживались в короткозамкнутом состоянии в течение времени не менее 1,5 ч.

Разработанность темы. Изучению релаксационных свойств полупроводниковой системы SmS посвящены работы [11; 12]. Полученные экспериментальные данные, связанные с изучением временных зависимостей параметров исследуемых материалов, интерпретировались в рамках модели, согласно которой образцы SmS обладают собственным электрическим полем, что необходимо учитывать при использовании данного полупроводника в термоэлектрическом материаловедении. Подобные свойства, наличие собственного поля, были обнаружены в ходе предварительного изучения пирита [6; 7].

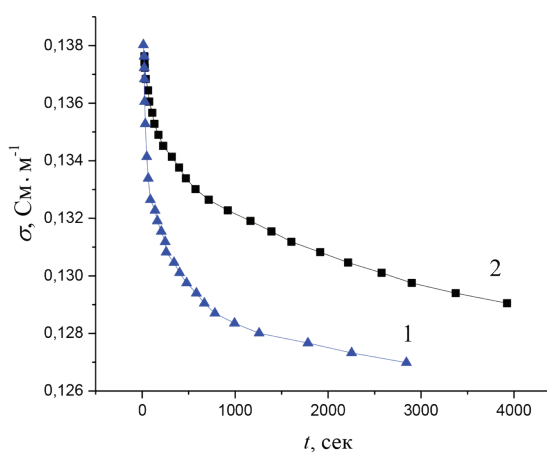
Результаты исследования. В ходе экспериментов, после окончания действия одиночных импульсов постоянного напряжения ($\Delta t_{\text{имп}} \approx 10$ с) фиксировалось резкое уменьшение величины удельного сопротивления ρ исследуемых образцов, длившееся в разных случаях в течение нескольких секунд. Минимальные значения данного параметра приведены в таблице. После чего происходило медленное увеличение ρ .

Зависимость минимальных значений удельного сопротивления ρ_{\min} от порядкового номера импульса / Dependence of the minimum resistivity values ρ_{\min} on the pulse sequence number

№ п/п / no. item	$r, \text{ Ом} \cdot \text{ м} / r, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	№ п/п / no. item	$r, \text{ Ом} \cdot \text{ м} / r, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$
1	3,43	11	3,108
2	3,304	12	3,052
3	3,248	13	3,0352
4	3,22	14	2,898
5	3,255	15	2,982
6	3,178	16	2,912
7	3,192	17	2,884
8	3,136	18	2,964
9	3,164	19	2,964
10	3,15	20	2,968

Как следует из приведённых в таблице данных, наблюдается общая тенденция к уменьшению ρ_{\min} , хотя некоторые случаи характеризуются отклонением от данной закономерности. После восемнадцатого импульса значение исследуемого параметра стабилизировалось на отметке $\rho_{\min} \approx 2,964 - 2,968$ Ом·м.

В отличие от процесса уменьшения удельного сопротивления, длительность восстановления исходного значения этого параметра занимала значительно больше времени ($t > 1$ час). Для анализа долговременной составляющей деполяризационно-релаксационного процесса снимались кривые временной зависимости $\rho(t)$, на основе которых рассчитывались временные зависимости удельной проводимости $\sigma(t)$, представленные на рисунке.



Зависимости $\sigma(t)$, фиксированные после 4-го (1) и 19-го (2) импульсов постоянного напряжения, прикладываемого к образцам / Dependencies $\sigma(t)$ recorded after the 4th (1) and 19th (2) DC pulses applied to the specimens

Как следует из рисунка, величина σ с течением времени уменьшается по экспоненциальному закону

$$\sigma \sim \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

свидетельствующему о релаксационном процессе, происходящем в образцах, сопровождающимся актами рекомбинации свободных носителей заряда (далее – НЗ), которые, скорее всего, осуществляются за счёт ионов примеси, поставляющих НЗ в зону проводимости во время действия напряжения, что и обеспечивает релаксационную электропроводность после окончания действия импульсов. При этом следует отметить факт более быстрого спада первой кривой, снимавшейся после 4-го импульса. Уменьшение проводимости в данном случае от значения $\sigma \approx 0,139 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$ до $0,129 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$ происходит за $\Delta t_1 \approx 8$ мин. В то время как дальнейшее уменьшение до $\sigma \approx 0,127 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$ реализуется за $\Delta t_2 \approx 42$ мин.

Параметры поляризационного процесса, а именно, время действия импульса $\Delta t_0 \approx 10$ с, амплитуда импульсного напряжения $U = 100$ В, сопротивление образца $R_{\min} \approx 230$ Ом позволяют вычислить количество тепла, выделившееся в образце при прохождении по нему импульса тока под воздействием импульса напряжения

$$Q = \Delta U^2 \times \Delta t_0 / R_{\min} \approx 435 \text{ Дж}. \quad (2)$$

Это даёт возможность на основании другого известного соотношения

$$Q = cm(T - T_0) = cm\Delta T, \quad (3)$$

где $c = 1,1 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$ – теплоёмкость пирита, взятая из литературных источников, масса

образца $m = 2,5$ г, T_0 и T – соответственно, начальная температура и температура после прохождения электрического импульса, оценить величину изменения температуры образца $\Delta T \approx 130$ К.

Подстановка полученных значений в (1) с учётом энергии активации примеси $\Delta E \approx 0,116 \text{ эВ}$, рассчитанной в [7] даёт удовлетворительное качественное совпадение с экспериментальными результатами, свидетельствуя об уменьшении количества теплоты при остывании экспериментальных образцов в процессе релаксации с одновременным убыванием величины проводимости от $\sigma \approx 0,139 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$ до $0,129 \text{ см} \cdot \text{м}^{-1}$ происходит за $\Delta t_1 \approx 8$ мин.

Выводы. В ходе экспериментов по изучению особенностей отклика на воздействие одиночных электрических импульсов постоянного напряжения ($\Delta t_{\text{имп}} \approx 10$ с; $U = 100$ В) на экспериментальные образцы на основе природного пирита зафиксировано уменьшение величины минимального удельного сопротивления ρ_{\min} исследуемых материалов при увеличении количества импульсов до значения $\rho_{\min} \approx 2,968 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. При том же режиме внешнего воздействия кривые временной зависимости удельной проводимости $\sigma(t)$ характеризовались уменьшением по экспоненциальному закону $\sigma \sim \exp(-\Delta E/kT)$ и общим ростом значений данного параметра при увеличении количества импульсов. Оценочный расчёт полученного количества теплоты при нагревании образцов при импульсном воздействии электрического поля, совпадает с количеством теплоты, выделяемом при релаксационном процессе.

Список литературы

1. Шелимова Л. Е., Константинов П. П., Карпинский О. Г., Авилов Е. С., Кретова М. А., Земсков В. С. Кристаллическая структура и термоэлектрические свойства смешанослойных халькогенидов гомологического ряда $n\text{GeTe } m\text{Bi}_2\text{Te}_3$ // Перспективные материалы. 2008. № 2. С. 34–36.
2. Лукьянов Л. Н., Кутасов В. А., Константинов П. П. Твердые растворы $n\text{-(Bi, Sb)}_2\text{(Te, Se, S)}_3$ для интервала температур 250–350 К. С. 52–56. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/44781> (дата обращения: 21.09.2023). Текст: электронный.
3. Редько Р. А., Родионов Н. А., Польшин В. И., Зотова О. В. Влияние легирования сплавов висмут-сурьма на термоэлектрическую добротность // Перспективные материалы. 2006. № 3. С. 100–102.
4. Палажченко В. И., Корниенко А. В. Оптимизация состава твердого раствора $\text{Pb}_1\text{-XSnXTe}$ для р-ветви термогенератора // Перспективные материалы: доклады VII Межгос. семинара. 2006. № 3. С. 153–155.
5. Гуриева Е. А., Прокофьев Л. В., Равич Ю. И. Электронномикроскопические и рентгенофазовые исследования монокристаллов висмута, легированного Te и Se // Перспективные материалы: доклады VII Межгос. семинара. 2006. № 3. С. 180–183.
6. Степанов Н. П., Грабко Г. И. Природный пирит n- и р-типа проводимости, как перспективный природный материал для создания преобразователей тепловой энергии в электрическую // Вестник Забайкальского государственного университета. 2022. Т. 28, № 9. С. 25–32.

7. Степанов Н. П., Грабко Г. И. Температурные зависимости электрических характеристик природного пирита FeS_2 р-типа проводимости в интервале 295–635 К // Письма в журнал технической физики. 2022. Т. 48, № 23. С. 26–29.
8. Казанин М. М., Каминский В. В., Соловьев С. М. Аномальная термоэдс в моносulfиде самария // Журнал технической физики. 2000. Т. 70, № 5. С. 136–138.
9. Каминский В. В., Соловьев С. М. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS // Физика твердого тела. 2001. Т. 43, № 3. С. 423–426.
10. Каминский В. В., Казанин М. М., Клишин М. М., Соловьев С. М., Голубков А. В. Наблюдение термовольтаического эффекта в структурах на основе сульфида самария // Журнал технической физики. 2011. Т. 81, № 6. С. 150–152.
11. Каминский В. В., Молодых А. М., Полухин И. С., Соловьев С. М., Шуваев К. В. Термовольтаический эффект в SmS при деформации, создаваемой сферическим индентором // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40, № 6. С. 150–152.
12. Егоров В. М., Каминский В. В., Казанин М. М., Соловьев С. М., Голубков А. В. Исследование КПД преобразования тепловой энергии в электрическую за счет термовольтаического эффекта // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41, № 8. С. 50–54.
13. Улашкевич Ю. В., Каминский В. В., Романова М. В., Шаренкова Н. В. Исследование длинноволновых инфракрасных спектров отражения моно- и поликристаллов SmS в области гомогенности // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52, № 2. С. 184–188.
14. Улашкевич Ю. В., Каминский В. В., Соловьев С. М., Шаренкова Н. В. Спектры пленок SmS в дальней и средней ИК областях // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53, № 11. С. 1544–1546.
15. Каминский В. В., Соловьев С. М., Судак Н. М., Залданстанишвили М. И. Обнаружение термовольтаического эффекта в гетероструктуре на основе теллурида свинца // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46, № 1. С. 52–54.

References

1. Shelimova L. E., Konstantinov P. P., Karpinsky O. G., Avilov E. S., Kretova M. A., Zemskov V. S. Crystal structure and thermoelectric properties of mixed-layer chalcogenides of the homologous series $n\text{GeTe}m\text{Bi}_2\text{Te}_3$. *Perspective Materials*, no. 2, pp. 34–36, 2008. (In Rus.).
2. Lukyanov L. N., Kutasov V. A., Konstantinov P. P. Solid solutions of $n\text{-(Bi, Sb)}_2(\text{Te, Se, S})_3$ for the temperature range 250–350 K. P. 52–56. Web. 21.09.2023. <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/44781>. (In Rus.).
3. Redko R. A., Rodionov N. A., Polshin V. I., Zotova O. V. Influence of alloying of bismuth-antimony alloys on thermoelectric Q-factor. *Promising materials*, no. 3, pp. 100–102, 2006. (In Rus.).
4. Palazhchenko V. I., Kornienko A. V. Optimization of the composition of the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ solid solution for the p-branch of the thermogenerator. *Perspective materials: reports of the VII Interstate Seminar*, no. 3, pp. 153–155, 2006. (In Rus.).
5. Gurieva E. A., Prokofiev L. V., Ravich Yu. I. Electron microscopic and X-ray phase studies of single crystals of bismuth doped with Te and Se. *Perspective materials: reports of the VII International seminar*, no. 3, pp. 180–183, 2006. (In Rus.).
6. Stepanov N. P., Grabko G. I. Natural pyrite of n- and p-type is carried out as a promising natural material for the creation of heat energy converters into electrical. *Bulletin of the Transbaikalian State University*, vol. 28, no. 9, pp. 25–32, 2022. (In Rus.).
7. Stepanov N. P., Grabko G. I. Temperature dependences of electrical characteristics of natural pyrite FeS_2 of p-type conductivity in the range of 295–635 K. *Letters to the Journal of Technical Physics*, vol. 48, no. 23, pp. 26–29, 2022. (In Rus.).
8. Kazanin M. M., Kaminsky V. V., Solovyov S. M. Anomalous thermal EMF in samarium monosulfide. *Journal of Technical Physics*, vol. 70, no. 5, pp. 136–138, 2000. (In Rus.).
9. Kaminsky V. V., Soloviev S. M. The emergence of an electromotive force when the valence of samarium ions changes during a phase transition in SmS single crystals. *Solid State Physics*, vol. 43, no. 3, pp. 423–426, 2001. (In Rus.).
10. Kaminsky V. V., Kazanin M. M., Klishin M. M., Soloviev S. M., Golubkov A. V. Observation of the thermovoltic effect in structures based on samarium sulfide. *Journal of Technical Physics*, vol. 81, no. 6, pp. 150–152, 2011. (In Rus.).
11. Kaminsky V. V., Molodykh A. M., Polukhin I. S., Soloviev S. M., Shuvaev K. V. Thermovoltic effect in SmS under deformation created by a spherical indenter. *Letters in ZhTF*, vol. 40, no. 6, pp. 150–152, 2014. (In Rus.).
12. Egorov V. M., Kaminsky V. V., Kazanin M. M., Soloviev S. M., Golubkov A. V. Investigation of the efficiency of converting thermal energy into electrical energy due to the thermovoltic effect. *Letters in ZhTF*, vol. 41, no. 8, pp. 50–54, 2015. (In Rus.).

13. Ulashkevich Yu. V., Kaminsky V. V., Romanova M. V., Sharenkova N. V. Investigation of long-wave infrared reflection spectra of mono- and polycrystals of SmS in the field of homogeneity. *Physics and technology of semiconductors*, vol. 52, no. 2, pp. 184–188, 2018. (In Rus.).

14. Ulashkevich Yu. V., Kaminsky V. V., Soloviev S. M., Sharenkova N. V. Spectra of SmS films in the far and middle IR. *Physics and technology of semiconductors*, vol. 53, no. 11, pp. 1544–1546, 2019. (In Rus.).

15. Kaminsky V. V., Soloviev S. M., Sudak N. M., Zaldanstanishvili M. I. Detection of the thermovoltaic effect in a heterostructure based on lead telluride. *Letters in ZhTF*, vol. 46, no. 1, pp. 52–54, 2020. (In Rus.).

Информация об авторах

Степанов Николай Петрович, д-р физ.-мат. наук, профессор, Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия; np-stepanov@mail.ru. Область научных интересов: термоэлектричество, магнитные свойства Bi-Te.

Грабко Геннадий Иванович, канд. физ.-мат. наук, доцент, Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия; gigrabko@gmail.com. Область научных интересов: термоэлектричество, релаксационные свойства неупорядоченных полупроводников.

Information about the authors

Stepanov Nikolai P., doctor of physical and mathematical sciences, professor, Transbaikal State University, Chita, Russia; np-stepanov@mail.ru. Research interests: thermoelectricity, magnet features Bi-Te.

Grabko Gennady I., candidate of physical and mathematical sciences, assistant professor, Transbaikal State University, Chita, Russia; gigrabko@gmail.com. Research interests: thermoelectricity, relaxation features of the non-crystalline semiconductors.

Вклад авторов в статью

Н. П. Степанов – постановка задачи, обсуждение результатов.

Г. И. Грабко – эксперимент, обработка результатов, обсуждение.

The authors' contribution to the article

N. P. Stepanov – statement of the problem, discussion of the results.

G. I. Grabko – experiment, processing of results, discussion.

Для цитирования

Степанов Н. П., Грабко Г. И. Особенности отклика природного пирита на импульсное электрическое воздействие // Вестник Забайкальского государственного университета. 2023. Т. 29, № 4. С. 19–24. DOI: 10.2109/2227-9245-2023-29-4-19-24.

For citation

Stepanov N. P., Grabko G. I. Features of the Natural Pyrite Response to Electrical Action Impulse // Transbaikal State University Journal. 2023. Vol. 29, no. 4. P. 19–24. DOI: 10.2109/2227-9245-2023-29-4-19-24.