

УДК 536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ПИРИТА FeS<sub>2</sub>  
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 50–300 К

© 2013 г. П. А. Попов, П. П. Федоров\*, С. В. Кузнецов

Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского

\* Института общей физики РАН, Москва

E-mail: ppf@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 24.01.2012 г.

Методом стационарного продольного теплового потока в интервале температур 50–300 К исследована теплопроводность двух монокристаллических образцов пирита FeS<sub>2</sub>. Низкая электропроводность кристаллов с малым содержанием примесей обусловила идентичность экспериментально определенной теплопроводности решеточной. Определена температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов.

DOI: 10.7868/S0023476113020227

Пирит FeS<sub>2</sub> (серный колчедан, железный колчедан) – широко распространенный в земной коре минерал [1]. Его кристаллы имеют кубическую решетку (пр. гр. Pa3), которая относится к одному из основных структурных типов [2]. Каких-либо сведений о теплопроводности пирита не обнаружено. Поскольку кристаллическая структура этого соединения является в определенном смысле модельной, сведения о поведении его теплопроводности представляют не только практический, но и теоретический интерес.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование температурной зависимости теплопроводности монокристаллических образцов пирита.

Исследовались два образца. Образец 1 был вырезан из крупного обломка кристалла золотистого цвета неизвестного происхождения. Образец 2 – из кристалла серовато-желтого цвета из Березовского месторождения (Средний Урал). Размеры исследованных образцов – 4 × 4 × 35 мм. При механической обработке происходило самовоспламенение пыли.

Исследование примесного химического состава образцов проведено рентгенофлуоресцентным методом на приборе СУР-01 Реном. В образце 1 выявлено замещение 0.12 мас. % основных ионов Fe<sup>2+</sup> ионами Sr<sup>2+</sup>. Были замечены также не определяемые количественно (суммарно не более 0.01 мас. % по отношению к Fe) следы Sb, Sn, Ag. В образце 2 выявлено наличие 0.31, 0.15 и 0.05 мас. % Cu, Sr и Pb соответственно по отношению к Fe.

Экспериментальное определение теплопроводности в интервале температур 50–300 К осуществлялось абсолютным стационарным мето-

дом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерения диэлектрических кристаллов описаны в [3, 4]. Единственное отличие применяемой методики измерений от описанной ранее было вызвано низкой электропроводностью пирита и заключалось в отсутствии омического контакта между измерительными термопарами и токопроводящим образцом. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превосходила 5%.

Результаты измерения теплопроводности представлены на рис. 1 в виде графиков температурной зависимости  $k(T)$ . Видно, что значения теплопроводности двух образцов существенно различаются, особенно в области низких температур. Значения образца 1 во всем исследованном температурном интервале выше, чем у образца 2.

При комнатной температуре  $T = 300$  К значение экспериментальной теплопроводности образца 1 составило  $47.8 \pm 2.4$  Вт/(м К), что является нормальным для полупроводниковых монокристаллов. Температурная зависимость его теплопроводности в области  $T = 300$  К с высокой точностью аппроксимируется функцией  $k(T) \sim T^{-1}$ , которая является классической для диэлектрических монокристаллов с достаточно совершенной структурой. При понижении температуры до 50 К зависимость  $k(T)$  усиливается немного, незначительно превосходя  $k(T) \sim T^{-2}$ . Значение экспериментальной теплопроводности  $k$  образца 1 при  $T = 50$  К составляет  $900 \pm 45$  Вт/(м К), т.е. превосходит  $k$  при комнатной температуре менее чем в 20 раз. Это может свидетельствовать о наличии в монокристалле точечных дефектов, являющихся центрами фононного рассеяния. Хотя явных признаков выхода кривой на низкотемпературный

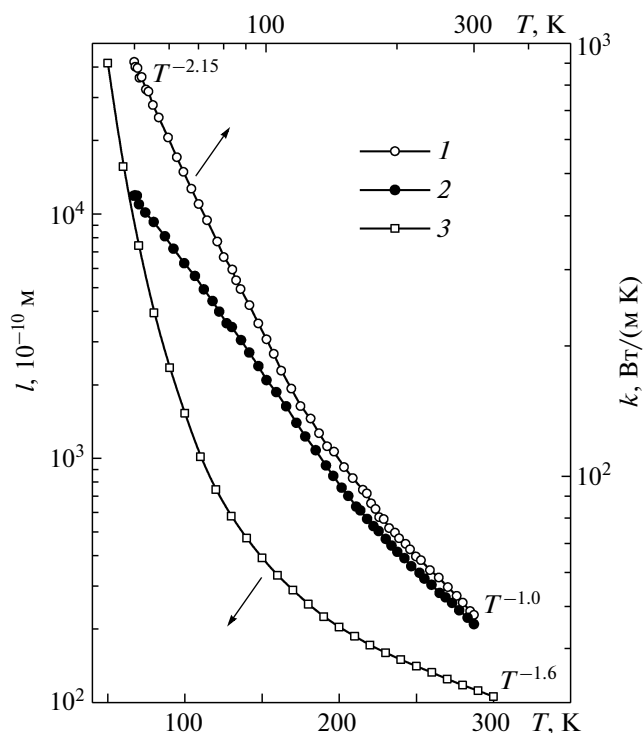


Рис. 1. Температурная зависимость экспериментально определенной теплопроводности монокристаллических образцов 1 и 2 пирита (1 и 2 соответственно) и средней длины свободного пробега фононов (3).

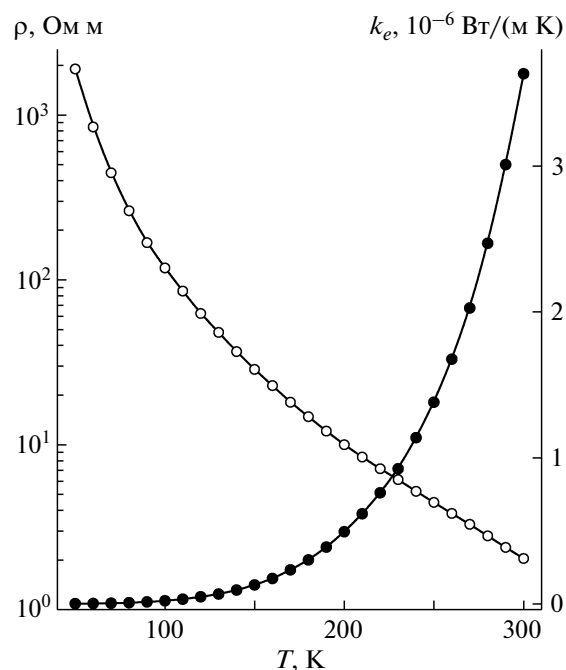


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления  $\rho$  и электронной составляющей теплопроводности  $k_e$  монокристалла пирита.

максимум не наблюдается, имеет место широкий температурный диапазон 50–150 К, в котором значение степени  $n$  для аппроксимирующей функции  $k(T) \sim T^{-n}$  остается близким к  $n = 2$ . В случае малодефектных монокристаллов значение  $n$  в этой области температур обычно значительно варьируется.

Значения теплопроводности образца 2 при  $T = 50$  и  $T = 300$  К составили  $444 \pm 22$  и  $45.5 \pm \pm 2.3$  Вт/(м К) соответственно. Различие в наблюдаемых величинах естественно связать с большей концентрацией примесей в образце 2.

Поскольку кристаллы пирита являются полупроводниковыми, необходимо было выяснить влияние на экспериментально определенную теплопроводность электропроводящих свойств исследованных кристаллов. Измерение электропроводности образца 1 в интервале температур 50–300 К было проведено четырехзондовым методом на использованной при исследовании теплопроводности установке после соответствующего ремонта измерительной ячейки. Размеры исследуемой части образца составляли  $3.4 \times 3.5 \times 24$  мм. Электрический контакт медных электродов с образцом осуществлялся посредством низкотемпературного сплава Розэ. В качестве измерительного прибора применялся двухканальный потенциометр Р363. Значения напряжения на об-

разце изменялись от 2 В при  $T = 50$  К до 0.1 В при  $T = 300$  К. Сила тока соответственно увеличивалась от 3.6 до 7 мА.

Результаты расчета температурной зависимости удельного электросопротивления  $\rho(T)$  представлены графически на рис. 2. Видно, что изменение величины  $\rho$  в исследованном температурном интервале составляет 3 порядка. Что касается абсолютного значения  $\rho$ , то оно достаточно высокое для полупроводника.

Знание величины  $\rho$  позволяет оценить электронную составляющую теплопроводности  $k_e$  из закона Видемана–Франца  $k_e = LT/\rho$ . В качестве числа Лоренца взяли  $L = \text{const}(T) = 2.7 \times 10^{-8}$  Вт Ом/К<sup>2</sup>. Результаты расчета температурной зависимости  $k_e(T)$  представлены графически на рис. 2. Видно, что, несмотря на сильный рост  $k_e(T)$  в исследованном температурном интервале, значения  $k_e$  составляют величину порядка  $10^{-6}$  Вт/(м К), ничтожно малую по сравнению с экспериментально определенной теплопроводностью. Последнюю в связи с этим можно считать равной решеточной (фононной) теплопроводности исследованного монокристалла пирита.

Полученные данные по теплопроводности позволяют оценить температурную зависимость средней длины  $l(T)$  свободного пробега фононов

в кристалле из известного дебаевского выражения  $k = Cv/3$ , где  $C$  – теплоемкость единицы объема,  $v$  – средняя скорость распространения фононов (звука). При расчетах использовались calorиметрические экспериментальные данные из [5], в соответствии с которыми теплоемкость составила 2.81 Дж/(моль К) при 50 К и 62.4 Дж/(моль К) при 300 К. В качестве средней скорости звука была принята полученная с учетом данных [6] величина  $v = 5.2$  км/с. Результаты расчета  $k(T)$  представлены на рис. 1 (кривая 3).

Видно, что в области комнатной температуры значение средней длины свободного пробега фононов в кристалле FeS<sub>2</sub> составляет  $10^2$  Å, т.е. почти двадцатикратную величину по отношению к параметру элементарной ячейки этого соединения. Это можно объяснить удаленностью исследованного температурного диапазона от характеристической дебаевской температуры. Последняя, судя по зафиксированному в [7] продолжающемуся при  $T = 800$  К крутому росту теплоемкости, составляет довольно высокую величину.

Определенная экспериментально при комнатной температуре удельная электропроводность образца 2 оказалась только на порядок больше электропроводности образца 1. Очевидно, что и в этом случае электронной составляющей теплопроводности можно пренебречь.

Таким образом, по-видимому, впервые получены экспериментальные данные по теплопроводности монокристаллов пирита. Малое содержание примесей позволяет говорить о решеточном характере экспериментальной теплопроводности. Вели-

чина теплопроводности пирита в области комнатной температуры занимает промежуточное положение между значениями теплопроводности различных полупроводниковых материалов. Она близка к теплопроводности таких соединений, как CdAs<sub>2</sub> (41 Вт/(м К)), GaAs (68 Вт/(м К)) [8].

Авторы выражают благодарность В.В. Щербакову за предоставление образца пирита Березовского месторождения.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РНП 2.1.1/10747 по АВЦ программе Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», темплана БГУ 1.1.11.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М.: КДУ, 2010. 736 с.
2. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
3. *Sirota N.N., Popov P.A., Ivanov I.A.* // Cryst. Res. Technol. 1992. V. 27. № 4. P. 535.
4. *Понов П.А.* Дис. “Теплопроводность лазерных кристаллов со структурой граната в интервале температур 6–300 К” к-та физ.-мат. наук. М., МПГУ, 1993.
5. *Gronvold F., Westrum E.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. № 11. P. 1039.
6. *Prasad S.C., Wooster W.A.* // Acta Cryst. 1956. V. 9. Part 2. P. 169.
7. *Mraw S.C., Naas D.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. № 6. P. 567.
8. Теплопроводность твердых тел: Справочник под ред. Охотина А.С. М.: Энергоатомиздат, 1984. 320 с.