

## ПРОБЛЕМИ КОРИШЋЕЊА ГВОЖЂЕ ПИРИТА КАО ПОЛУПРОВОДНИКА ЗА СОЛАРНЕ ПАНЕЛЕ

Бранислав Сантрач<sup>1</sup>, Татјана Божовић<sup>2</sup>,

**Резиме:** Кроз историју, сунце се користило као извор енергије, а зрачење његове енергије користило се за пасивно грејање. У савремено доба су се појавили сунчани колектори који претварају сунчеву енергију директно у електричну енергију. Сунчани колектори су углавном од силицијума, а проблем ових колектора је релативно висока цена производње силицијумских елемената, њихова мала ефикасност (до 20% обично), губљење ефикасности са порастом температуре и сл [1]. Најновијим истраживањима показало се да је гвожђе пирит ( $\text{FeS}_2$ ) материјал који би заменио силицијум у соларним колекторима. Гвожђе пирит има теоријску могућност апсорпције сунчеве енергије до 90%. Ова врста панела се израђује наносом гвожђе пирита помоћу спреја или четком као фарба, на површине које би затим биле сунчеви колектори. Импликације овог приступа у енергетици су велике, јефтиније су, а користи се обновљив извор енергије којим се значајно смањује загађење животне средине.

**Кључне речи:** соларни панели, гвожђе пирит, силицијум, полупроводници

## PROBLEMS OF USING PYRITE IRON AS A SUBCONDUCTOR FOR SOLAR PANELS

**Abstract:** Iron pyrite is coming back to the industrial world. Recent research results shows a some surprising characteristic of the material. It can, theoretically, absorb up to 90% of a sun radiation. Coupled with the low obtaining cost, up to 50 times cheaper than silicon, it can replace the silicon absorption modules, as a sun to voltage elements. However, due to some conductive inversion layer on the surface, the generated voltage is just 0,2V. This finding is in line with experiments and show clear dependence of electrical transport properties on the surface to bulk ratio on this material.

**Key words:** solar panels, iron pyrite, silicon, semiconductos

### 1. УВОД

да недостатака који су знатно утицали на цену енергије из тог извора. То су релативно ниска ефикасност, цена, термо-механичке особине и сл. У том смислу се тражила замена за силицијум као апсорбер сунчевог зрачења и извор електричне струје и напона. Један од таквих материјала је гвожђе пирит (iron pyrite) са хемијском формулом  $\text{FeS}_2$  (iron (II) disulfide). У једном од облика, у коме се појављује у природи, он је у кристалном облику. Још важнија особина је да се у природном облику он појављује као N - тип полупрводника. У овом раду су приказане могуће примене овог материјала у електротехници и његови недостатци у тој примени.

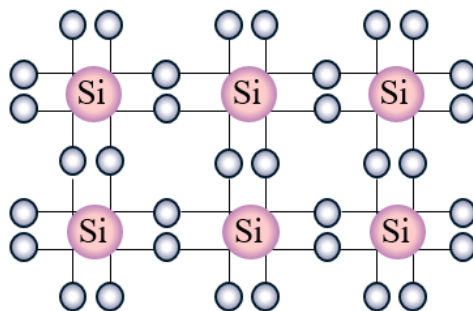
Досадашња истраживања дају јасне индикације да би корисне карактеристике гвожђе пирита, могле од њега да начине значајну замену за силицијум у неким областима електротехнике, где због својих електро-механичких особина, значајно надмашује постојећа решења у садашњем стању технике.

<sup>1</sup> проф. струк. студија, Висока техничка школа струковних студија у Новом Саду, [santrac@vtsns.edu.rs](mailto:santrac@vtsns.edu.rs)

<sup>2</sup> наставник вештина, Висока техничка школа струковних студија у Новом Саду, [bozovic@vtsns.edu.rs](mailto:bozovic@vtsns.edu.rs)

## 2. СОЛАРНИ ПАНЕЛИ – КРИСТАЛНА СТРУКТУРА

Структура полупроводника је у виду кристалне решетке у чијим се чворовима налазе атоми или молекули повезани валентним везама (Слика 1). Најпознатији полупроводници су силицијум (Si), германијум (Ge) и галијум-арсенид [2]. Енергетски нивои атома силицијума су такви да на собној температури поједини електрони добију довољну енергију да напусте валентну и пређу у проводну зону. Самим тим јавља се упражњено место у валентној вези, које се назива шупљина. Шупљина се у електричном смислу понаша као позитивно наелектрисање. Обзиром на начин настајања електрона и шупљина, њихове међусобне концентрације у хемијски чистом полупроводнику су једнаке. Допирање четворовалентних полупроводника ради се додавањем примесе, чија је валенца за један мања (-1) или за један већа од четири (+1). Ако је валенца примесе за један већа (петовалентна) од валенце полупроводника, примеса се назива још и донор. Ако је валенца примесе за један мања (тровалентна) од валенце полупроводника, примеса се назива још и акцептор.



Слика 1. Кристална решетка силицијума

Донори и акцептори не морају бити полупроводници, већ могу бити и метали. Битно је да им је валенца за један већа или за један мања од четири. Додавање примесе у траговима, већ у односу 1:106, значајно повећава проводност полупроводника. Акцепторске примесе су тровалентне. Атом примесе има један електрон мање у валентној зони од атома силицијума. Ово има за последицу да у кристалној решетки, атом примесе који је заузео место атома силицијума са околним атомима може да оствари три валентне везе, док један електрон из валентне зоне неког од атома силицијума из окружења остаје неповезан. Неповезани електрон из атома силицијума који се налази у окружењу акцепторског атома привлачи један електрон из проводне зоне, остављајући у проводној зони шупљину.

## 3. ОПШТЕ ОСОБИНЕ ГВОЖЂЕ ПИРИТА

Гвожђе пирит као кристал има карактеристични хемијски састав и строго уређену атомску структуру. Он је један од најраспрострањенијих минерала који настају природним (геолошким) процесима у седиментним наслагама, метаморфним стенама итд. У кристалима је најчешће у облику коцке и октаедра. Настаје у природи, хемијским реакцијама између гвожђа и сумпора, при чему настаје гвожђе (II) дисулфид хемијске формуле  $\text{FeS}_2$ .

Минерал пирита има метални сјај златножуте боје, због чега се често назива „лажно злато“ због сличности са златом (слика 2). Међутим, може да буде непрозиран и да има зеленоцрн одсјај. У зависности од минерала у окружењу, може бити и сиве, црне боје (слика 3) [3].



Слика 2. Кристална форма пирита, златне боје



Слика 3. Кристална форма пирита, бронзане боје

Име пирит је настало од грчке речи „пиритес“ (πυριτης), што значи ватра. Наиме, пирит под дејством механичке силе са предметом од челика или кварца одаје од себе варнице (ватру) па отуда и назив.

### 3.1. Електричне особине пирита

Минерал пирит се у природи може наћи у форми полупроводника N-типа кристала. Тада је његов енергетски процеп око 0,95 eV. Полупроводне особине, пирит добија од примеса сумпора. Он може врло лако да буде изолатор, а затим врло брзо уз мало енергије, да постане добар проводник. Та енергија може доћи од неког електричног поља, светла и др. Баш ова особина пирит чини врло занимљивим за даља изучавања и његову примену у техници.

### 3.2. Пирит као соларна ћелија

Експерименти су показали да пирит апсорбује 100 пута више светлости од садашњег главног конкурента силицијума. Танак слој пирита, дебљине само 0,1  $\mu\text{m}$ , теоретски апсорбује готово 90% сунчевог зрачења, док дебљи системи на бази силицијума сакупљају мање од 20% (слика 4) [4]. Силицијум, иако је други по заступљености елемент у Земљиној кори, његова производња је скупа. Трошкови вађења су око 1,7 долара по килограму што је више од 50 пута од пирита. Будући да је за сакупљање сунчеве светлости потребан само врло танак слој пирита, суспензије сићушних кристала пирита, могу се помешати у растварачу и распршити на плоче попут боје. Тренутно се у свету одвијају значајна истраживања синтезе пиритних кристала и филмова различитих састава како би се добио колектор сунчеве енергије [4-10].

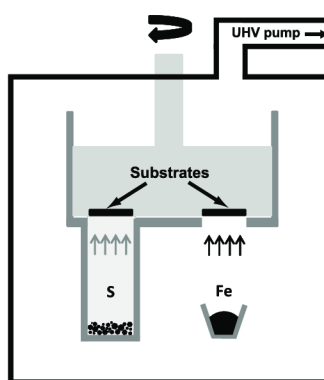


Слика 4. Силицијумски соларни панел, постојеће стање технике

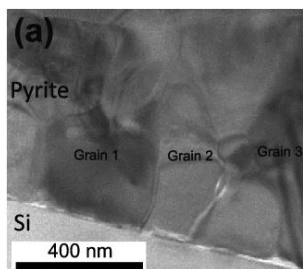
#### 4. ПРОБЛЕМИ ПРИ КОРИШЋЕЊУ ПИРИТА КАО АБСОРБЕРА СУНЧЕВЕ ЕНЕРГИЈЕ

У Америци су на Универзитету МИТ-а проучавана површинска својства пирита како би утврдила да ли би пирит могао наћи значајну употребу у соларним ћелијама. Истраживачи су открили да је површински „енергетски пропусни опсег“ пирита, својство од суштинског значаја за израду соларних ћелија или полупроводничких уређаја, мање од половине енергетског опсега материјала. Истраживања сугеришу да би решавање проблема површинског ниског опсега могло бити кључно за стварање пирита као материјала за соларне ћелије [11]. На слици 4 је приказана тренутна изведба соларне ћелије распрострањене у свету.

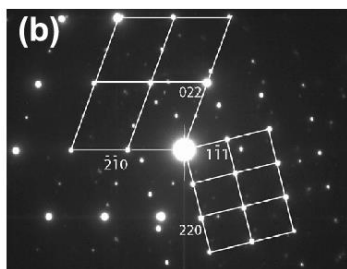
Изненађујуће мали фотонапон који генерише овај материјал ( $< 0,2$  В) је ограничио ефикасност соларних ћелија и спречио њен досадашњи комерцијални развој [6]. О пореклу овога ограничења се расправљало у последњих 30 година и сад се говори о њему. Електрична мерења монокристала високе чистоће показују да постоји танак, проводљив инверзиони слој на површини пирита н-типа. Тунелирање носилаца наелектрисања преко овог инверзионог слоја може резултирати губицима који су одговорни за низак напон пиритних соларних ћелија. Овај резултат је у складу са експериментима приказаним овде који показују јасну зависност од електричних транспортних својстава у односу површине и запремине датог пиритног материјала. Површина богата шупљинама објашњава појаву да је велика већина танких филмова пирита п-типа, без обзира на технику синтезе или композицију. Хемијско нагризање, као и жарење у одређеним атмосферама, може значајно смањити проводљивост инверзионог слоја, а предлажу се даљи третмани за његово уклањање. Овај приступ може довести до соларних ћелија са апсорберима од пирита, које превазилазе ограничење фотонапона од 0,2 еВ. Ако је овај површински слој успешно пасивизиран, читави филмови би вероватно постали н-типа, баш као и појединачни кристали [12]. Тај поступак напаривања и припадајућа апаратура су приказани на слици 5. Изглед напареног филма је приказан на слици 6.



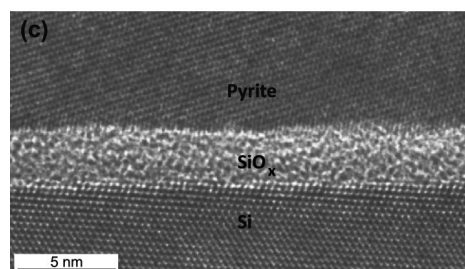
Слика 5. Шематски приказ апаратуре за напаривање пирита (Б)



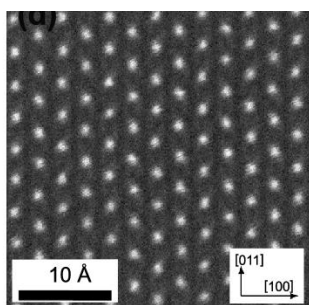
слика зрна пирита од 400 нм узгајаних на Si супстрату на 350 °C и S притиску од 1 мТорр.



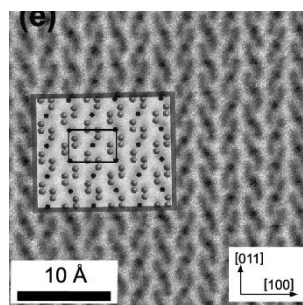
Дифракциони узорак индексирани за два зрна пирита



HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) слика зрна пирита (горе) на интерфејсу са Si супстратом (доле). Слој SiO<sub>x</sub> формиран оксидацијом Si супстрата пре раста пирита.



STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) прстенаста слика тамног поља зрна пирита без дефеката из (a); светле тачке су Fe стубови



STEM прстенаста слика светлог поља истог зрна која показује положаје атома. Уметак је кристалографски модел пројекције структуре пирита, при чему су атоми Fe представљени црним тачкама и S атоми представљени сивим сферама. Ова слика показује да црне тачке и тамносиве карактеристике на експерименталној слици одговарају атомима Fe и S. Црни правоугаоник оцртава јединичну ћелију.

Слика 6. Фотографије направеног пирита [13]

## 5. ЗАКЉУЧАК

Пирит се значајно користио у индустријској револуцији човечанства и у касном средњем веку као и у раном индустријском добу. Најпознатије су примене у накиту, наоружању, металургији, хемијској индустрији.

Развојем технике је примена пирита као извора сумпора и фвожђа значајно ослабила. Једно време се мислило да је корисна примена пирита при крају. Међутим, показало се да није тако. Због својих електричних особина, када се обради на погодан начин, он добија одличне апсорпционе особине светлости које превазилазе постојећа решења као што су соларни панели.

Пирит теоријски може да апсорбује чак до 90% соларне радијације. То заједно са његовом ценом производње, која је неколико десетина пута мања од садашњег најкоришћенијег материјала силицијума, га чини могућим следећим најкоришћенијим материјалом за израду соларних панела и ИС сензора и сл.

Проблем примене пирита као соларног панела је у томе што (без обзира на порекло) танки слојеви пирита створе на својој површини слој богат шупљинама. Тај слој значајно обара напон (број негативних носилаца) генерисан услед дејства сунца по целој запремини материјала. Тако да је напон од 0,2 V уобичајен у таквој конфигурацији.

По свему судећи, ако се покаже да јонизација или термичка обрада површинског слоја материјала пирита смањује негативне површинске ефекте, пирит може заузети централно место у групи материјала од којих се изграђују соларни панели.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Цвекић, В, „Полупроводнички елементи“, Научна књига, Београд, 1989.
- [2] <https://www.thermofisher.com/blog/metals/april-fools-gold-maybe-not/>
- [3] <https://www.americanscientist.org/article/the-many-faces-of-fools-gold>
- [4] <https://news.mit.edu/2013/probing-the-surface-of-pyrite-1001>
- [5] F.W.HerbertabA. Krishnamoorthyab. J.Van Vlieta.Yildizbc, „uantification of electronic band gap and surface states on FeS<sub>2</sub>(100)“ Surface Science, Volume 18, December 2013, Pages 53-61.
- [6] <https://www.solar.com/learn/solar-panel-efficiency/>
- [7] Eric Rustad Young, Dissertation, „rystal Growth and Surface Modification of Pyrite for Use as a Photovoltaic Material“ Portland State University Theses Dissertations and Theses Winter, 2018
- [8] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.2211090222>
- [9] <https://www.newscientist.com/article/mg22730310-500-pyrite-power-can-we-reinvent-fools-gold/>
- [10] Limpinsel, Moritz, Theses and Dissertations, „ron Pyrite Absorbers for Solar Photovoltaic Energy Conversion“ UC Irvine, <https://escholarship.org/content/qt8042w4kd/qt8042w4kd.pdf>
- [11] Patent no. US8093684B2, „ron sulfide semiconductor doped with Mg or Zn, junction devices and photoelectric converter comprising same“ <https://patents.google.com/patent/US8093684B2/en>
- [12] LucaLa Notte, Pietro Cataldi, Luca Ceseracciu, Ilker S.Bayer, Athanassia Athanassiou, Sergio Marras, Enrica Villari, Francesca Brunetti, Andrea Realea, ”Fully-sprayed flexible polymer solar cells with a cellulose-graphene electrode”, Today Energy, Volume 7, March 2018, Pages 105-112
- [13] <https://www.researchgate.net/publication/260979264> Growth of epitaxial pyrite FeS<sub>2</sub> thin films using sequential evaporation