

05.2;07.2

Температурные зависимости электрических характеристик природного пирита FeS_2 p -типа проводимости в интервале 295–635 К

© Н.П. Степанов, Г.И. Грабко

Забайкальский государственный университет, Чита, Россия
E-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 августа 2022 г.

В окончательной редакции 11 октября 2022 г.

Принято к публикации 13 октября 2022 г.

Представлены результаты исследования образцов природного пирита FeS_2 с дырочным типом проводимости. Установлены закономерности изменения их электрических свойств с ростом температуры в режиме равномерного нагревания до 635 К. Результаты анализируются в рамках представлений о зависимости интенсивности диффузии носителей заряда от температуры и собственных характеристик материала.

Ключевые слова: пирит, неравномерное распределение примеси, температурные зависимости электропроводности, термоэдс, диффузионный ток, дрейфовый ток.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.23.53948.19347

В настоящее время все более актуальным становится поиск недорогих полупроводниковых материалов, которые можно использовать для создания преобразователей тепловой энергии в электрическую. В связи с этим наше внимание было акцентировано на сульфидных минералах, которые, с одной стороны, являются полупроводниковыми материалами с достаточно высокими значениями коэффициента термоэдс α_T [1], а с другой — часто встречаются в природе и относительно дешевы. Одним из наиболее распространенных сульфидов является пирит, который представляет собой бинарное соединение серы с железом с различными примесями, сочетание которых характеризует то или иное его природное месторождение. В связи с широкой распространенностью сульфидов, в частности FeS_2 , их свойства довольно подробно изучены. Обзор результатов предыдущих работ, связанных с пиритом, сделан в [1]. Так, известно, что природный FeS_2 в зависимости от месторождения встречается в двух модификациях: n - и p -типа проводимости. При этом коэффициент термоэдс α_T данных материалов обратно пропорционален концентрации свободных носителей заряда (СНЗ). С другой стороны, имеются противоречащие последнему утверждению данные, свидетельствующие о значительном возрастании α_T пирита в области высоких температур [1]. В ходе предварительного изучения образцов природного дырочного пирита методом горячего зонда нами было установлено, что величина коэффициента α_T в различных точках на их поверхности варьируется в пределах от +50 до +350 $\mu\text{V}/\text{K}$. Это может быть следствием неоднородности материала, например изменения концентрации атомов примеси акцепторного типа. Отметим, что исследованию неравномерно легированных полупроводниковых материалов в настоящее время уделяется повышенное внимание, в том числе и благодаря наблюдению явлений, описанных в работах [2–4]. Изучение таких систем в последнее

время осуществляется также с целью повышения эффективности преобразователей энергии [5]. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование электрофизических свойств природного пирита в диапазоне температур от 295 до 635 К, которое позволило бы оценить перспективы его использования в качестве термоэлектрического материала в области температур, значительно меньших 540°C (813 К), выше которых возможно термическое разложение пирита на сульфид железа (FeS) и элементарную серу (S).

Изучались образцы природного FeS_2 из двух месторождений Забайкальского края, для одного из которых характерно доминирование образцов n -, а для другого — p -типа проводимости. В ходе предварительных исследований было установлено, что пирит p -типа является механически прочным. Горячий зонд во всех точках образца заряжается отрицательно, величина коэффициента α_T при температуре 295 К варьируется в зависимости от местоположения точки приложения горячего зонда к поверхности образца в пределах от 50 до 350 $\mu\text{V}/\text{K}$. При этом удельное сопротивление образцов p -типа проводимости при температуре 295 К составляет $\rho = 1.4 \cdot 10 \Omega \cdot \text{m}$, что выгодно отличает их от образцов с доминированием зон n -типа проводимости, для которых наблюдаются на порядок бóльшие значения. При температуре 295 К коэффициент α_T варьируется для них в пределах от -180 до $+70 \mu\text{V}/\text{K}$. Из этого следует, что этот пирит нуждается в предварительной сортировке по типу проводимости.

В связи с изложенным выше в настоящей работе были исследованы образцы пирита p -типа проводимости, предварительное изучение которых показывает, что они содержат примесь только одного типа, неравномерно распределенную по объему.

В ходе исследования проводились измерения температурных зависимостей напряжения $U(T)$, фиксирую-

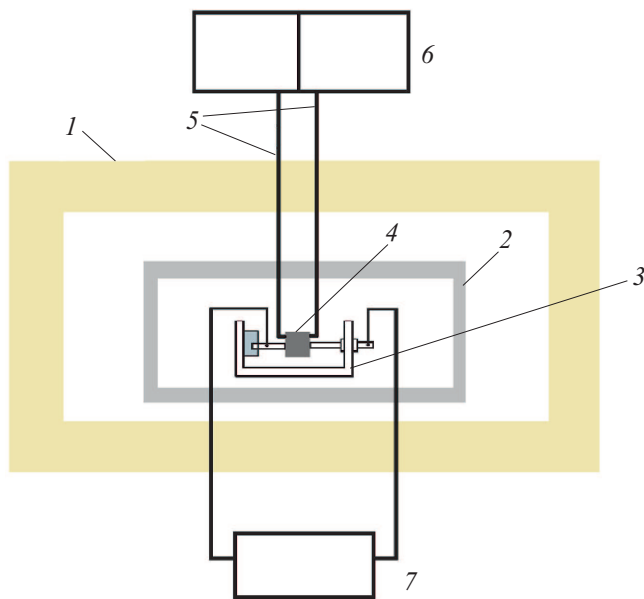


Рис. 1. Конструкция измерительной ячейки для исследования электрофизических характеристик образцов пирита и ее расположение в зоне нагрева муфельной печи ПМ 8. 1 — муфельная печь ПМ 8, 2 — контейнер, 3 — измерительная ячейка, 4 — исследуемый образец, 5 — термопары, 6 — мультиметры DT 9205A, 7 — милливольтметр двухканальный АКТАКОМ АМВ 1084.

щегося на поверхности образца пирита, и удельного сопротивления $\rho(T)$ в интервале от 295 до 635 К. Схема установки для проведения измерений представлена на рис. 1. Для равномерного нагрева образца использовалась муфельная печь ПМ 8 (обозначена цифрой 1 на рис. 1), обладающая значительной массой керамики, из которой изготовлена камера для размещения нагреваемого материала. Для обеспечения отсутствия перепада температур в точках контакта образца с зондами в камеру муфельной печи помещался металлический контейнер 2, выполняющий роль экрана и обеспечивающий нивелирование влияния конвекционных потоков. В центре контейнера размещалась измерительная ячейка 3. Между электродами ячейки прижимным болтом крепился исследуемый образец 4. Температура образца в точках контакта с электродами контролировалась при помощи термопар 5, которые были выведены на два мультиметра DT 9205A (6 на рис. 1). Сигнал с образца подавался на милливольтметр двухканальный АКТАКОМ АМВ 1084 (7 на рис. 1).

На рис. 2 приведена температурная зависимость напряжения $U(T)$, фиксирующегося на образце. Видно, что в диапазоне температур от 295 до 395 К наблюдается рост U , после чего начинается его уменьшение до нуля при температуре 593 К, а затем напряжение меняет полярность и увеличивается по модулю. При этом как на стадии роста напряжения, так и на стадии уменьшения имеются участки, на которых величина dU/dT изменяет

свое значение. Так, линейный рост напряжения в диапазоне от 295 до 345 К сменяется участком роста с меньшей скоростью до температуры 395 К. Как следует из рис. 3, удельное сопротивление в диапазоне температур от 295 до 395 К также имеет два участка (медленного и быстрого изменения), что позволяет констатировать факт наличия корреляции в поведении $U(T)$ и $\rho(T)$. Эта взаимосвязь прослеживается и при более высоких температурах. Ее наличие свидетельствует о влиянии трансформации состояния электронной системы на эффект возникновения напряжения на гранях равномерно нагреваемого образца. Поскольку уменьшение удельного сопротивления с ростом температуры в полупроводниковом материале сопровождается изменением концен-

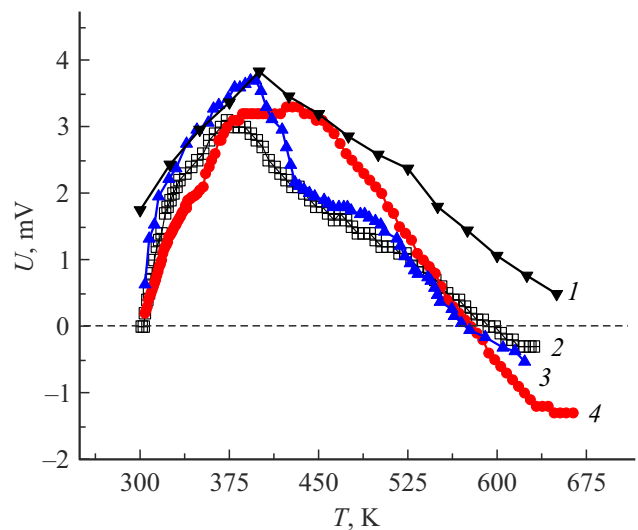


Рис. 2. Температурные зависимости напряжения, фиксирующегося на разных образцах пирита p -типа (кривые 2–4). Кривая 1 — расчет зависимости $U(T, p)$ в соответствии с выражением (2), выполненный по точкам с интервалом в 25 К.

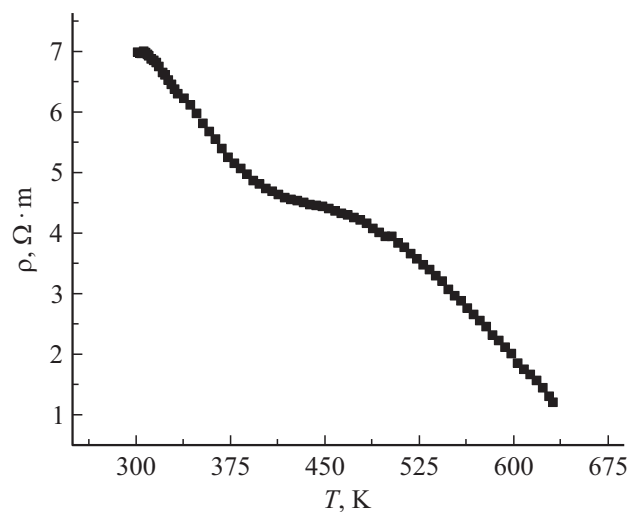


Рис. 3. Температурная зависимость удельного сопротивления образца пирита p -типа, зависимость $U(T, p)$ для которого представлена кривой 2 на рис. 2.

трации СНЗ, можно предположить, что возникновение напряжения на гранях образца обусловлено ее градиентом. В случае исследованного природного пирита градиент концентрации СНЗ может возникнуть вследствие неравномерного распределения примеси акцепторного типа. Тогда увеличение температуры в таком образце создаст перепад концентрации СНЗ, и, как следствие, диффузионный ток, приводящий к установлению внутреннего электрического поля и дрейфового тока, компенсирующего диффузионный:

$$eD_p \text{grad} p = p e \mu E, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, D_p — коэффициент диффузии дырок, μ — подвижность СНЗ, E — величина напряженности внутреннего электрического поля, p — концентрация дырок. Учитывая связь коэффициента диффузии с подвижностью носителей заряда, получим зависимость величины U от температуры, концентрации и градиента концентрации

$$U = Ex = kT \text{grad}(p)x/ep, \quad (2)$$

где x — расстояние между зондами, k — постоянная Больцмана.

Используем выражение (2) для анализа температурной зависимости U , представленной на рис. 2, из которой видно, что рост напряжения на образце в диапазоне температур от 295 до 345 К может быть обусловлен увеличением температуры и градиента концентрации. Далее, как следует из рис. 3, в диапазоне 345–395 К наблюдается уменьшение удельного сопротивления образца, свидетельствующее о росте концентрации дырок. Действительно, оценки показывают, что изменение удельного сопротивления на данном участке уже невозможно объяснить только уменьшением статического времени релаксации СНЗ за счет усиления рассеяния на акустических фононах. Поскольку ширина запрещенной зоны в пирите составляет приблизительно 1 eV [1], увеличение концентрации дырок в диапазоне 345–395 К наиболее вероятно обусловлено активацией носителей с примесных атомов. Из экспериментальных данных о поведении удельного сопротивления в этом температурном диапазоне, представленных на рис. 3, было получено значение энергии активации акцепторной примеси $E_a = 0.116$ eV. Поскольку в соответствии с выражением (2) напряжение на образце обратно пропорционально величине концентрации СНЗ, рост p обуславливает выход напряжения на насыщение в диапазоне 345–395 К (рис. 2). Таким образом, выражение (2) на качественном уровне позволяет описать наблюдающиеся закономерности в поведении $U(T, p)$. Этот вывод подтверждают и результаты расчета теоретической зависимости в соответствии с выражением (2), представленной кривой 1 на рис. 2. При расчетах было учтено, что подвижность носителей заряда с ростом температуры уменьшается вследствие усиления их рассеяния на акустических колебаниях решетки, а величина градиента концентрации

свободных носителей заряда увеличивается в области примесной проводимости пропорционально множителю $e^{-(E_a/kT)}$.

Как видно из рис. 3, при температурах, больших 395 К, удельное сопротивление с ростом температуры уменьшается с разной скоростью на участках от 425 до 520 К и от 520 до 635 К. Поведение удельного сопротивления в диапазоне от 425 до 520 К можно объяснить завершением ионизации примеси, а на участке от 520 до 635 К — переходом к собственной проводимости. По наклону кривой $\rho(T)$ в области температур 520–635 К была определена энергия активации носителей заряда, которая оказалась равной 1.05 eV, что хорошо согласуется с литературными данными для ширины запрещенной зоны в пирите, которая варьируется в пределах от 0.77 до 1.2 eV [1]. Переход к собственной проводимости и появление свободных электронов, обладающих большей, чем дырки, подвижностью, в объеме образца, в котором имеется электрическое поле, обусловленное неравномерным распределением примеси, приводят к тому, что электроны будут скапливаться в области с пониженной концентрацией акцепторной примеси. Вследствие этого и происходит изменение знака напряжения, фиксирующегося на образце, при температуре, большей 600 К. Отметим, что переход к собственной проводимости при температурах, больших 525 К, является благоприятным фактором для использования пирита в качестве средне-температурного термоэлектрического материала. Кроме того, при создании условий для возникновения термоэдс, т.е. перепада температур на образце природного пирита, учет направления внутреннего поля, обусловленного наличием градиента концентрации примеси, может быть использован для увеличения его термоэлектрической эффективности.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20055 (<https://rscf.ru/project/22-22-20055/>) при финансовой поддержке со стороны Правительства Забайкальского края.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.П. Степанов, С.А. Немов, И.В. Свешников, Г.И. Грабко, А.Н. Власов, А.В. Лесков, А.А. Калашников, Л.Э. Степанова, ФТП, **55** (9), 826 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.09.51303.9667
- [2] В.В. Каминский, М.М. Казанин, А.Н. Клишин, С.М. Соловьев, А.В. Голубков, ЖТФ, **81** (6), 150 (2011). [V.V. Kaminskii, M.M. Kazanin, A.N. Klishin, S.M. Solov'ev, A.V. Golubkov, Tech. Phys., **56** (6), 893 (2011). DOI: 10.1134/S1063784211060107].

- [3] А.С. Саидов, А.Ю. Лейдерман, А.Б. Каршиев, Письма в ЖТФ, **42** (14), 21 (2016). [A.S. Saidov, A.Yu. Leyderman, A.B. Karshiev, Tech. Phys. Lett., **42** (7), 725 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016070270].
- [4] И.А. Пронин, И.А. Аверин, А.С. Божинова, А.Ц. Георгиева, Д.Ц. Димитров, А.А. Карманов, В.А. Мошников, К.И. Папазова, Е.И. Теруков, Н.Д. Якушова, Письма в ЖТФ, **41** (19), 22 (2015). [I.A. Pronin, I.A. Averin, A.S. Bozhinova, A.Ts. Georgieva, D.Ts. Dimitrov, A.A. Karmanov, V.A. Moshnikov, K.I. Papazova, E.I. Terukov, N.D. Yakushova, Tech. Phys. Lett., **41** (10), 930 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015100132].
- [5] J. Yang, A. Banerjee, K. Lord, S. Guha, in *Proc. of the 2nd World Conf. and Exhibition on photovoltaic solar energy conversion* (Vienna, Austria, 1998), p. 387.