

05.2;07.2;09.1

## Особенности в поведении удельного сопротивления природного пирита $n$ -типа в области температур, предшествующих наступлению собственной проводимости

© Н.П. Степанов, Г.И. Грабко

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

Поступило в Редакцию 12 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 16 апреля 2023 г.

Принято к публикации 20 апреля 2023 г.

Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления в интервале 290–600 К и спектры отражения инфракрасного излучения природного пирита  $n$ -типа проводимости. Установлено, что резкое увеличение удельного сопротивления наблюдается при температурах перехода от примесной к собственной проводимости, достаточных для возбуждения оптических фононов. В спектрах отражения инфракрасного излучения пирита наблюдается серия пиков, обусловленных возбуждением оптических фононов. Полученные результаты рассматриваются с учетом влияния рассеяния носителей заряда на акустических и оптических фононах. Обнаружено влияние пирротина, извлеченного из парамагнитного пирита в ходе магнитной сепарации.

**Ключевые слова:** пирит, удельное сопротивление, оптические фононы.

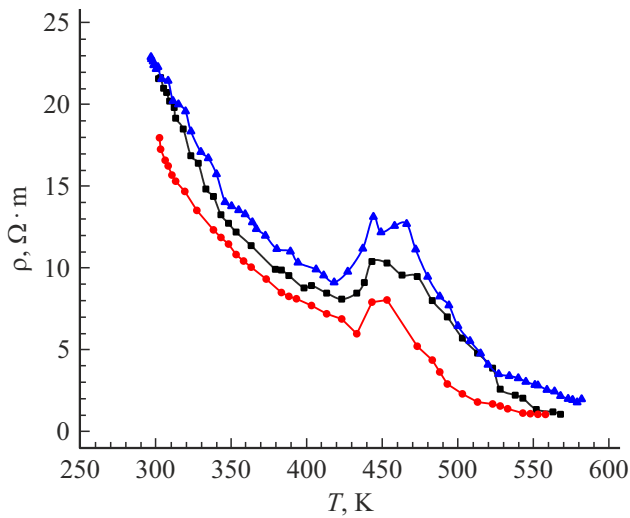
DOI: 10.21883/PJTF.2023.12.55566.19459

Исследование физических свойств пирита ( $\text{FeS}_2$ ) — одного из наиболее распространенных сульфидов — необходимо для изучения возможности его использования в качестве термоэлектрического материала. Коэффициент термоэдс  $\alpha$  пирита при температуре 297 К может достигать значений  $200 \mu\text{V}/\text{K}$  и увеличивается с ростом температуры [1]. Также наблюдается и значительный (на один-два порядка) рост удельной электропроводности при увеличении температуры в области примесной проводимости [2]. Поскольку в природе встречается пирит как электронного, так и дырочного типа проводимости, существуют предпосылки для создания на его основе термоэлектрического элемента. Также известно, что обычно в природном пирите примеси распределены неравномерно [3]. Исследование таких материалов актуально в свете наблюдающегося в настоящее время повышенного интереса к изучению явлений в неравномерно легированных полупроводниках и применению их в электротехнике [4,5]. Однако для того чтобы приблизиться к использованию пирита в полупроводниковом приборостроении, требуется решить ряд технических задач, связанных в первую очередь с очисткой этого минерала от пирротина. Также необходимо разделение пирита с электронным и дырочным типом проводимости. В ходе предыдущих исследований был определен диапазон температур доминирования примесной проводимости, а также температура начала перехода к собственной проводимости, которая для пирита, имеющего ширину запрещенной зоны около 1 eV, составляет примерно 525 К [6]. Таким образом, пирит может претендовать на роль среднетемпературного термоэлектрического материала.

Одной из задач настоящей работы является исследование температурной зависимости удельного сопротивления образцов природного пирита  $n$ -типа, который определялся по знаку коэффициента термоэдс  $\alpha$  методом горячего зонда. При этом наблюдалось варьирование величины коэффициента термоэдс  $\alpha$  как от образца к образцу, так и в пределах одного образца. Для всех образцов исследовалась температурная зависимость удельного сопротивления. Методика и техника эксперимента описаны в работе [6].

Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  трех исследованных образцов природного пирита  $n$ -типа проводимости, свидетельствующие об их полупроводниковой природе, приведены на рис. 1. Видно, что удельное сопротивление резко увеличивается в диапазоне температур 420–450 К. Как следует из рис. 1, особенности в поведении удельного сопротивления наблюдаются в интервале от 420 до 525 К. В пирите этот интервал соответствует температурам, при которых ионизация примесей близка к завершению и начинается переход к собственной проводимости. Таким образом, высока вероятность влияния на наблюдаемое изменение удельного сопротивления релаксационных процессов, обусловленных рассеянием носителей заряда на колебаниях кристаллической решетки.

Однако обращает на себя внимание характер изменения удельного сопротивления. Действительно, оценки показывают, что если исключить изменение концентрации свободных носителей заряда и пренебречь увеличением их эффективной массы в небольшом интервале температур 420–450 К, в котором наблюдается скачок удельного сопротивления, то уменьшение статического



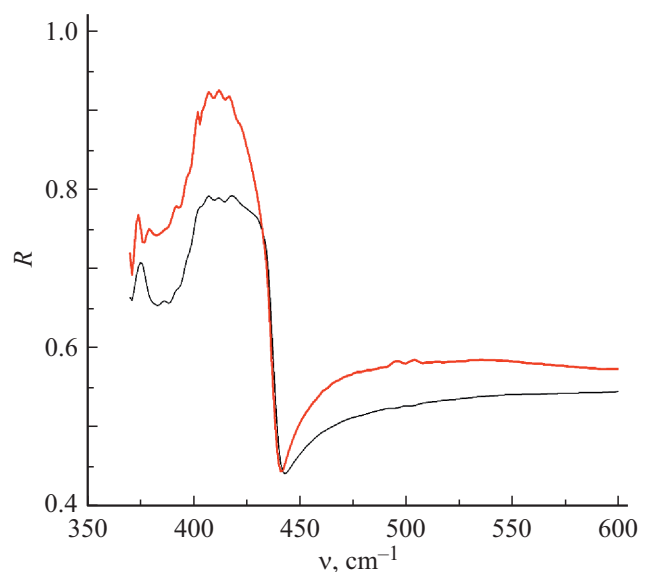
**Рис. 1.** Температурные зависимости удельного сопротивления трех образцов природного пирита *n*-типа проводимости.

времени релаксации за счет усиления рассеяния на акустических колебаниях кристаллической решетки для невырожденных носителей заряда, пропорционального  $T^{-2}$ , способно обеспечить увеличение удельного сопротивления примерно на 15%, в то время как среднее значение, рассчитанное для пяти исследованных образцов, составляет 38%. Поскольку увеличение удельного сопротивления наблюдается в температурной области предполагаемого использования пирита в качестве термоэлектрического материала, актуальным является поиск ответа на вопрос о причинах этого расхождения.

Так как температура, при которой происходит скачок удельного сопротивления, высока, возможно, что он в некоторой степени обусловлен и вкладом рассеяния носителей на оптических фононах. В связи с этим было предпринято исследование, направленное на определение частот и энергий оптических фононов в пирите. Так, на рис. 2 приведены спектральные зависимости коэффициента отражения двух образцов пирита, полученные на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-113V (Bruker) при температуре  $T = 295$  К. Угол падения излучения на образец составлял  $7^\circ$ .

Видно, что в спектрах коэффициента отражения наблюдается серия пиков, положение которых не изменяется от образца к образцу. Структура спектра отражения на рис. 2 может быть интерпретирована как полоса остаточных лучей, обусловленная возбуждением оптических колебаний кристаллической решетки этого минерала [7]. Такая полоса характерна для веществ с долей ионной связи, в элементарной ячейке которых размещается несколько атомов [8]. Обращает на себя внимание то, что энергия спектрального диапазона, в котором наблюдается полоса возбуждения оптических фононов, изменяется от 37 до 54 meV и соответствует значениям энергии тепловых колебаний  $kT$  в интервале температур от 420 до 626 К. Таким образом, резкое

увеличение удельного сопротивления исследованных образцов, наблюдающееся на рис. 1, происходит внутри этого интервала температур. Следовательно, увеличение удельного сопротивления пирита, наблюдающееся в диапазоне температур 420–450 К, может быть обусловлено усилением рассеяния носителей заряда на оптических фононах. Известно, что наиболее эффективно носители заряда взаимодействуют с продольными оптическими фононами, для которых параметр рассеяния  $r = -1/2$  и время релаксации изменяется в соответствии с выражением  $1/\tau \sim T\varepsilon^{-1/2}$ . Если пренебречь изменением энергии носителей заряда  $\varepsilon$  в небольшом интервале температур 420–450 К, то увеличение интенсивности рассеяния на оптических фононах может обеспечить возрастание удельного сопротивления максимум на 7%. Следовательно, в соответствии с правилом Матиссена суммарный вклад рассеяния на акустических и оптических фононах объясняет увеличение удельного сопротивления примерно на 22%, что в 1.7 раза меньше экспериментально наблюдаемого значения. Таким образом, вероятно, существует некоторый дополнительный механизм, обусловленный спецификой материала, который вносит вклад в увеличение удельного сопротивления. Действительно, изменение удельного сопротивления, аналогичное наблюдаемому на рис. 1, было обнаружено в ходе исследования природного пирротина  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$  [4]. Известно, что в пирротине примерно в той же температурной области, в которой обнаруживаются особенности в поведении удельного сопротивления, наблюдается и быстрый рост намагниченности, обуславливающий его переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, так называемое  $\gamma$ -превращение [9]. В связи с этим было осуществлено дробление природного пирита *n*- и *p*-типа проводимости с последующей сепарацией его



**Рис. 2.** Спектры коэффициента отражения двух образцов природного пирита *n*-типа проводимости при температуре 295 К.

в магнитном поле напряженностью 5 кОе. В результате было обнаружено, что имеющийся в нашем распоряжении природный пирит с дырочным типом проводимости, результаты исследования которого приведены в [6], не содержит магнитоактивных включений. В то же время из пирита с электронным типом проводимости, исследованного в настоящей работе, после дробления на частицы размером не более  $500 \mu\text{m}$  было извлечено примерно 12 wt.% магнитоактивного вещества. Это указывает на необходимость магнитной сепарации пирита с целью извлечения из него пирротина. Действительно, исходя из данных, приведенных в работе [4], можно предположить, что присутствие заметного количества пирротина способно увеличить удельное сопротивление образца в области температур, предшествующих наступлению собственной проводимости пирита, и тем самым уменьшить значение термоэлектрической мощности.

В заключение отметим, что пирит является полупроводником, концентрация свободных носителей заряда в котором может изменяться в широких пределах в зависимости от типа и количества легирующих примесей, а также от температуры. Оценки, выполненные в работе [7], показывают, что в случае содержания в образце пирита большого количества примеси одного типа в нем может наблюдаться высокая концентрация свободных носителей заряда, величина которой будет также увеличиваться с ростом температуры. При этом возможно сближение энергии плазмонов и продольных оптических фононов, ведущее к увеличению интенсивности плазмон-фононного взаимодействия, способного внести вклад в рассеяние носителей заряда в определенном интервале температур.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках 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] А.И. Гинзбург, *Методы минералогических исследований* (Недра, М., 1985).
- [3] Р.Г. Шуй, *Полупроводниковые рудные материалы* (Недра, Л., 1979)
- [4] Ю.В. Улашкевич, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, *ФТП*, **52** (2), 184 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.02.45441.8656 [Yu.V. Ulashkevich, V.V. Kaminskiy, M.V. Romanova, N.V. Sharenkova, *Semiconductors*, **52** (2), 172 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618020227].
- [5] В.В. Каминский, С.М. Соловьёв, Н.М. Судак, М.И. Залдастанишвили, *Письма в ЖТФ*, **46** (1), 52 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.01.48866.17834 [V.V. Kaminskii, S.M. Solov'ev, N.M. Sudak, M.I. Zaldastanishvili, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (1), 47 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020010071].
- [6] Н.П. Степанов, Г.И. Грабко, *Письма в ЖТФ*, **48** (23), 28 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.23.53948.19347 [N.P. Stepanov, G.I. Grabko, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (12), 22 (2022). DOI: 10.21883/TP.L.2022.12.54940.19347].
- [7] Н.П. Степанов, В.М. Тушиков, В.М. Лапушков, *Физика Земли*, № 1, 79 (1994).
- [8] А. Бир, Р. Уиллардсон, *Оптические свойства полупроводников* (Мир, М., 1970).
- [9] В.В. Онуфриенко, *ФТП*, **23** (10), 3198 (1981).