

03

Диэлектрическая спектроскопия кристаллов легированных силленитов

© А.В. Ильинский¹, Р. Кастро², Л.А. Набиуллина³, Е.Б. Шадрин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт Петербург, Россия

² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт Петербург, Россия

³ Пожарно-спасательный колледж и Центр подготовки спасателей,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shadr.solid@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2024 г.

В окончательной редакции 29 мая 2024 г.

Принята к публикации 18 июня 2024 г.

В частотном диапазоне 10^{-2} – 10^8 Hz при температуре 300 K исследованы диэлектрические спектры нелегированных и легированных Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Mo высокоомных ($\rho > 10^{10}$ Ohm·m) кристаллов силленитов ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$). Показано, что обнаруженные особенности спектров обусловлены откликом массива свободных электронов, темновая концентрация которых определяется наличием примесей донорного или акцепторного типа. Приведены результаты расчета диэлектрических спектров в рамках теории Дебая, а также в рамках усложненной теории с применением функции $G(\tau)$ распределения чисел релаксаторов по временам их релаксации. Оценены времена релаксации отклика на воздействие зондирующего электрического поля и показано, что они определяются временами максвелловской релаксации для электронов. Определены параметры функции $G(\tau)$. Показано, что существенная вариация времен релаксации для различных примесей обусловлена, помимо различия концентраций электронов, зависимостью дрейфовой подвижности электронов от параметров ловушек, в присутствии которых происходит перенос заряда.

Ключевые слова: диэлектрические спектры, тангенс угла диэлектрических потерь, распределение Дебая, перенос заряда, кристаллы силленитов, максвелловское время релаксации.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58597.141

1. Введение

Кристаллы силленитов являются оксидами вида $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$) и относятся к пространственной группе I23. Важными особенностями силленитов являются: низкая темновая электропроводность, высокая фоточувствительность в видимом спектральном диапазоне и отсутствие центра инверсии, что приводит к наличию в этих кристаллах ярких фоторефрактивных эффектов. Подобного рода эффекты обуславливают возможность оптической записи и обработки информации в устройствах на базе кристаллов силленитов [1,2].

Так, кристаллы силленитов находят широкое применение в качестве управляемых оптических транспарантов, а также в прикладных лазерных технологиях при создании адаптивных голографических интерферометров, физические параметры которых определяются встречным взаимодействием электромагнитных волн видимого диапазона. Главная область применения данного типа интерферометров относится к процедуре бесконтактного контроля деформаций и дефектоскопии металлических конструкций при производстве силовых агрегатов для строительства мостов, а также в крупногабаритном машиностроении [3]. Кроме того, силлениты используются в голографических камерах в качестве динамического

носителя оптической записи [4]. Такая камера работает в импульсном режиме и используется для анализа вибраций конструируемых объектов. Помимо производственных целей, подобного рода камера используется в космических исследованиях (при построении космических телескопов). Фоторефрактивные кристаллы, будучи адаптивными многоазовыми носителями информации, на порядки увеличивают, благодаря наличию голографической камеры, диапазон измерения параметров внешних воздействий по сравнению с другими оптическими интерференционными системами. Кроме того, кристаллы BSO незаменимы в голографических приборах кратного диагностического инструментария для мониторинга явлений текучести на борту космических объектов типа международной космической станции [5,6].

Следует подчеркнуть, что в кристаллах силленитов практически все фоторефрактивные эффекты обусловлены процессами переноса заряда внутри кристалла либо под действием градиента концентрации свободных носителей тока (электронов), формируемого неоднородным освещением, либо в результате наложения внешнего электрического поля. Достаточно информативными методами исследования процессов переноса заряда в кристаллах силленитов являются методы, использующие линейный электрооптический эффект Поккельса [7].

Кроме того, действенным методом изучения процессов переноса заряда в кристаллах оказывается метод диэлектрической спектроскопии [8–10]. Суть его заключается в измерении частотной зависимости комплексного тока при $I^*(\omega)$ приложении к образцу внешнего эталонного переменного напряжения $U_0(\omega)$. В последнее время метод диэлектрической спектроскопии приобрел популярность благодаря разработке и созданию промышленных диэлектрических спектрометров, обладающих высокой чувствительностью и оснащенных компьютерами с современными программными пакетами обработки экспериментальных данных.

Целью настоящей работы является исследование методами диэлектрической спектроскопии процессов переноса заряда темновыми носителями тока как в нелегированных, так и в легированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO). Дело в том, что легирование кристаллов различными химическими элементами не только изменяет концентрацию основных носителей заряда, но и варьирует соотношение концентраций глубоких и мелких ловушек [11], на которых происходит „залипание“ носителей тока в процессе их дрейфа. Это означает, что легирование влияет также на дрейфовую подвижность носителей заряда. Указанные обстоятельства приводят к изменению характеристик процесса экранирования внешнего электрического поля, что, как показано в настоящей работе, ярко проявляется в диэлектрических спектрах (ДС).

2. Методика эксперимента

Исследованные в работе образцы представляли собой тонкие (порядка 1 мм) прозрачные кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ светло-желтого цвета, синтезированные методом Чохральского. Легирование кристаллов было выполнено в процессе их синтеза следующими примесями: Co, Cu, Al, Fe, Mo, Mn, Ni.

Для исследованных кристаллов при комнатной температуре ($T = 293$ К) на спектрометре „Concept-81“ (Novocontrol Technologies GmbH) в широком интервале частот ($f = 10^{-2} - 10^6$ Hz) были получены ДС образцов силленитов при отсутствии освещения светом. А именно, были получены частотные зависимости составляющих комплексного электрического импеданса исследуемых образцов. Перед измерениями кристаллы выдерживались в темноте в течение 1 h.

Конкретно в процессе исследований фиксировались действительная и мнимая части комплексного импеданса ячейки с изучаемым образцом

$$Z^*(\omega) = \frac{U_0}{I^*(\omega)}.$$

На базе полученной информации были определены частотные спектры комплексной диэлектрической про-

ницаемости

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0},$$

где $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}$ — емкость ячейки, не содержащей образца.

Полученные таким образом спектры были преобразованы в спектры тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(\omega) = \varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$, а также путем исключения частоты ω как параметра они были перестроены в виде функции $\varepsilon''(\varepsilon')$, определяемой как диаграмма Коула–Коула. Такие функции, не обладая какой-либо дополнительной информацией об образце, делают более наглядными важные особенности регистрируемых ДС.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(f)$ нелегированных и легированных одной или одновременно двумя примесями образцов BSO, полученные при комнатной температуре. Практически на всех этих зависимостях наблюдается один максимум, расположенный в области частот $f = 10^{-2} - 10^6$ Hz. Абсолютная величина тангенса угла диэлектрических потерь весьма мала: $\text{tg } \delta(f) \ll 1$, указывая на значительное превышение токами смещения токов дрейфа свободных носителей заряда, что с определенностью подтверждает факт наличия очень низкой темновой проводимости исследуемых кристаллов. Кроме того, принципиально важно то, что частотные положения максимумов ДС для различных легирующих примесей отличаются от положения максимума для нелегированного кристалла BSO. Так для примесей Ni, Cu, Mn и Fe они расположены в области более высоких частот, для остальных примесей (Mo, Co) — в области более низких частот по отношению к нелегированному BSO. Интересно, что при одновременном легировании двумя примесями (Al и Co) в ДС наблюдаются два слабых максимума на частотной зависимости $\text{tg } \delta(f) \approx 0.001$, причем эти особенности весьма широки, то есть занимают чрезвычайно протяженный спектральный диапазон: $10^{-2} < f < 10^8$ Hz.

На рис. 2, помимо функций $\text{tg } \delta(f)$, в качестве дополнительного примера пунктирными кривыми представлены частотные зависимости вещественной $\varepsilon'(f)$ и мнимой $\varepsilon''(f)$ частей диэлектрической проницаемости, а также диаграмма Коула–Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ для образцов, легированных никелем (пунктирные кривые). Здесь на кривой $\varepsilon''(f)$ наблюдается один максимум, причем его частотное положение строго коррелирует с частотным положением ступеньки на кривой $\varepsilon'(f)$. Диаграмма $\varepsilon''(\varepsilon')$ представляет собой существенно искаженную полуокружность, а именно, „высота“ полуокружности ($\varepsilon'' = 0.02$) значительно меньше ее „радиуса“ ($[\varepsilon'(f=0) - \varepsilon'(f=\infty)]/2 = 0.04$).

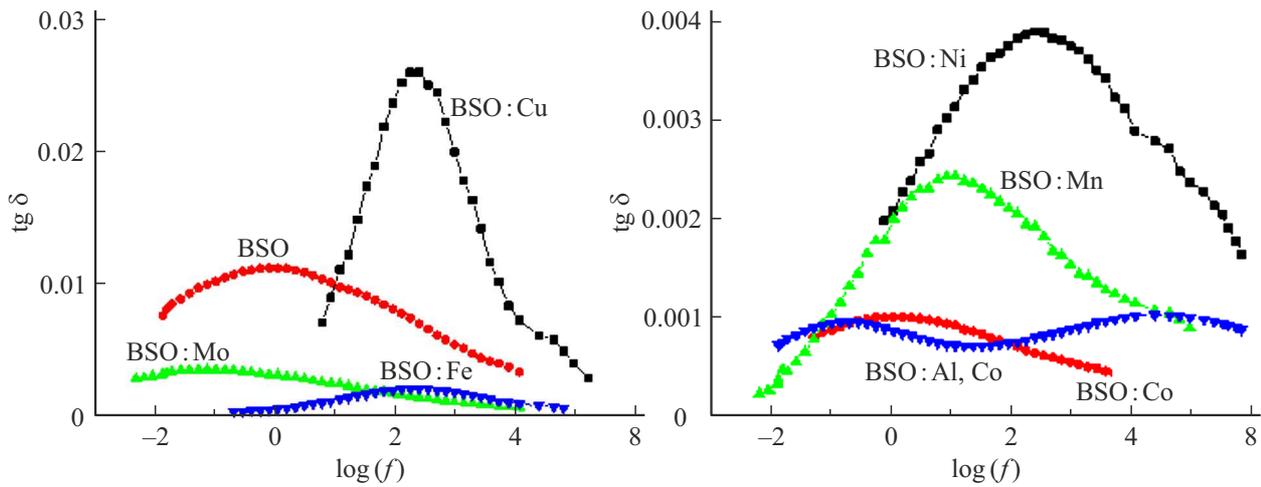


Рис. 1. Частотные зависимости $\text{tg } \delta(f)$ для образцов кристаллов силленитов, легированных примесью меди, молибдена, железа, никеля, марганца, кобальта и двумя примесями алюминия и кобальта при комнатной температуре.

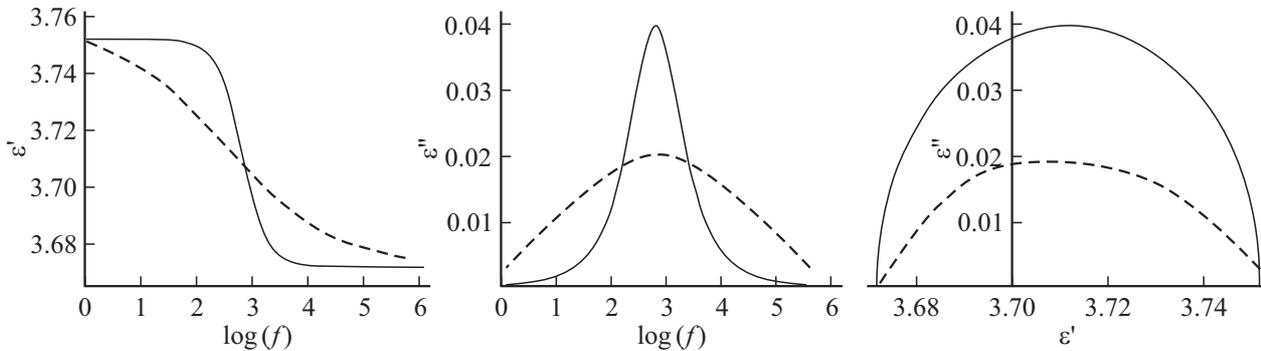


Рис. 2. Полученные при комнатной температуре частотные зависимости $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ и диаграмма Коула–Коула для образцов кристаллов силленитов, легированных примесью никеля. Штриховые кривые — результат измерения. Сплошные кривые построены по формуле (1) и совмещены по оси абсцисс таким образом, чтобы дебаевская частота $f = 1/(2\pi\tau_D)$ совпадала с частотным положением f_{max} экспериментально зафиксированного максимума $\epsilon''(f)$: $\tau_D = 1.6 \cdot 10^{-4}$ s.

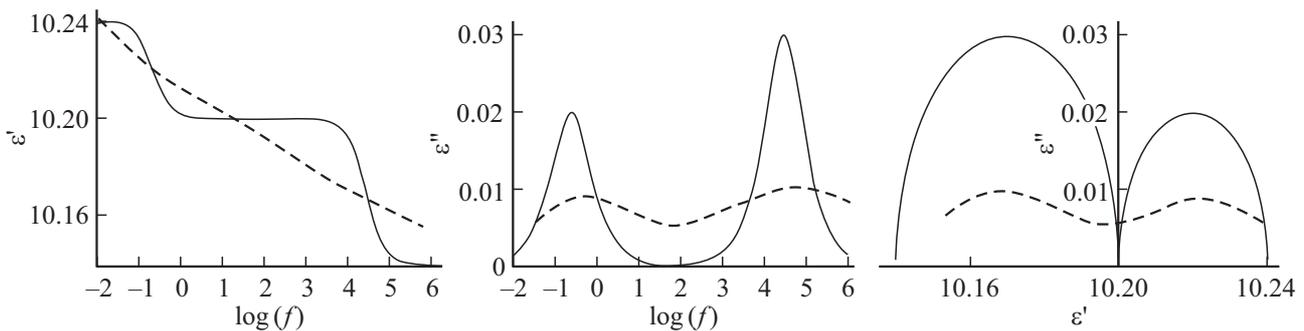


Рис. 3. Частотные зависимости $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ и диаграмма Коула–Коула для образцов кристаллов силленитов, легированных примесью кобальта и алюминия. Штриховые кривые — результат эксперимента. Сплошные кривые построены по формуле (2) и совмещены по оси абсцисс таким образом, чтобы дебаевские частоты $f_1 = 1/(2\pi\tau_{D1})$ и $f_2 = 1/(2\pi\tau_{D2})$ совпадали с частотными положениями $f_{\text{max}1} = 10^5$ Hz и $f_{\text{max}2} = 0.3$ Hz экспериментально зафиксированных максимумов $\epsilon''(f)$.

Более сложный вид имеют ДС образца, легированного двумя типами примеси. На рис. 3 представлены частотные зависимости $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ и диаграмма Коула–Коула $\epsilon''(\epsilon')$ для образца BSO, легированного

одновременно кобальтом и алюминием (пунктирные кривые). Для данного образца в спектре мнимой части $\epsilon''(f)$ отчетливо наблюдаются два широких максимума, причем две широкие ступеньки на графике функции

действительной $\epsilon'(f)$ „сливаются“ в один пологий спуск, тогда как на диаграмме Коула–Коула $\epsilon''(\epsilon')$ отчетливо наблюдаются две сильно искаженные полуокружности. Хорошо известно [12,13], что легирование BSO алюминием приводит к заметному просветлению кристалла, сопровождаемому изменением цвета кристалла от светло-желтого до практически прозрачного состояния в видимой части спектра при одновременном многократном увеличении (как минимум на порядок) его электрического сопротивления. Этот факт коррелирует с тем обстоятельством, что массив свободных электронов при их малой концентрации не способен эффективно экранировать внешнее зондирующее электрическое поле. А именно, эксперимент дает значение $\epsilon''(f) \approx 0.01$, притом, что высоты обеих ступенек функции $\epsilon'(f)$ настолько малы, что $\text{tg } \delta(f) \approx 0.001$, то есть в этом случае реально $\text{tg } \delta(f) \ll 1$.

4. Результаты расчета

Экспериментальные особенности ДС качественно описываются формулой Дебая [14,15]:

$$\epsilon^* \omega = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + i\omega\tau_D]}, \quad (1)$$

где ω — циклическая частота, τ_D — время релаксации, i — мнимая единица. $\Delta\epsilon = \epsilon'_\infty - \epsilon'_0$.

Наличие одного максимума для мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$, одной ступеньки для вещественной части $\epsilon'(f)$ и единственной полуокружности $\epsilon''(\epsilon')$ на диаграмме Коула–Коула говорит о присутствии одного отдельного типа релаксаторов. Заметим, что на существование одного отдельным типа релаксаторов, как мы это понимаем, указывает возможность выделения в ДС (согласно критерию Релея) одного отдельного максимума мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(f)$.

Построенные в соответствии с формулой (1) спектры $\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon/[1 + (\omega\tau)^2]$, $\epsilon'' = \Delta\epsilon \cdot \tau/[1 + (\omega\tau)^2]$, а также диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$, приведены в логарифмическом масштабе на рис. 2. Параметры формулы (1) подобраны таким образом, что построенные расчетные кривые соответствуют экспериментальным кривым рис. 2; в частности, дебаевская частота $f = 1/(2\pi\tau_D)$ совпадает с частотным положением $f_{\text{max}} = 10^3$ Hz максимума $\epsilon''(f)$. Сравнение графиков показывает, что теория Дебая качественно описывает форму ДС.

Для адекватного описания результатов измерений, представленных на рис. 3, выражение (1) необходимо, согласно нашему мнению, преобразовать в выражение (2), которое учитывает суперпозицию двух типов релаксационных процессов с временами релаксации соответственно τ_{D1} и τ_{D2} :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_1}{[1 + (i\omega\tau_{D1})]} + \frac{\Delta\epsilon_2}{[1 + (i\omega\tau_{D2})]}. \quad (2)$$

Кривые $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ и $\epsilon''(\epsilon')$, построенные в соответствии с выражением (2), приведены на рис. 3. Они также адекватно, но лишь качественно, описывают экспериментальные результаты рис. 3.

Тем не менее, при внимательном рассмотрении экспериментальных результатов рис. 2 и рис. 3 можно заметить, что максимумы и ступеньки на экспериментальных кривых вдвое шире, чем на расчетных кривых, а измеренные КК-диаграммы не имеют вида правильных полуокружностей. А именно, „высоты“ полуокружностей экспериментальных КК-диаграмм меньше половины их „ширин“.

Придание более точного (количественного) соответствия результатов расчета экспериментальным данным может быть выполнено введением в рассмотрение функции $G(\tau)$, имеющей физический смысл плотности распределения релаксаторов по временам релаксации для каждого отдельно взятого типа релаксаторов. В этом случае выражение для частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости (формула (1)) будет иметь вид

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau. \quad (3)$$

Укажем попутно, что выражения (1) и (3) оказываются тождественными в том случае, если $G(\tau)$ представляет собой δ -функцию (фильтрующее свойство δ -функции Дирака [16]).

В нашем случае, когда имеют место особенности ДС, многократно превышающие по ширине распределение Дебая, функция $G(\tau)$ оказывается намного шире типичного представления δ -функции, обычно используемой при анализе экспериментальных данных. Она оказывается даже существенно шире функции распределения Дебая. С другой стороны сравнительно узкий по частоте контур функции $\epsilon''(f)$ в выражении Дебая, стоящий под интегралом (3), способен, в свою очередь, играть роль фильтрующей функции [17].

Фильтрующее действие функции Дебая сводится к воспроизведению формы графического представления функции $G(\tau)$, причем особенностью данного представления является направление оси абсцисс, обратное по отношению к изначальному направлению. Причина возникновения данной особенности процесса фильтрации заключена в использовании логарифмического масштаба представления функции $G(\tau)$ и необходимости перехода под знаком интеграла (3) от частотной шкалы к шкале временной: $\omega = 1/\tau$, а $\log(\tau) = -\log(\omega)$.

Такое нетривиальное свойство процесса фильтрации позволяет применить в качестве вводимой под интеграл (5) функции $G(\tau)$ функцию зависимости от времени мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\tau)$, которая сконструирована на базе экспериментально полученной функции $\epsilon''(f)$. Процесс конструирования предельно прост и сводится к замене переменной f на переменную τ ($f = 1/2\pi\tau$).

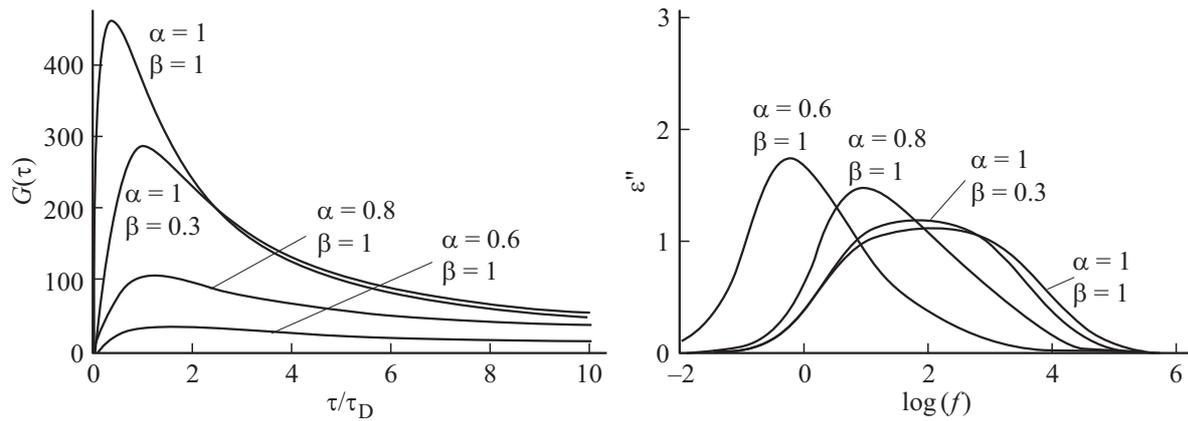


Рис. 4. Функция $G(\tau)$ — формула (5) с заменой ω на $1/\tau$ и результат расчета $\varepsilon''(f)$ по формуле (3) для разных значений параметров α и β . $\tau_D = 2.3 \cdot 10^{-4}$ s.

С физической точки зрения подобный способ вполне оправдан, поскольку действительная часть диэлектрической проницаемости несет в себе, как известно, информацию о суммарном электрическом поле, формирующемся после воздействия на образец внешнего зондирующего поля, тогда как мнимая часть диэлектрической проницаемости содержит информацию о скорости реакции (то есть о процессе релаксации) исследуемой системы на воздействие зондирующего электрического поля.

Если экспериментальные особенности ДС аппроксимировать формулой [18]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau D)^\alpha]^\beta}, \quad (4)$$

то для функции $\varepsilon''(\omega)$, вычисляя степень комплексного числа и заменяя ω на $1/\tau$, получаем на основе (4) после выделения главной ветви многозначного логарифма следующее выражение:

$$\varepsilon''(\tau) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)r^{-\beta/2} \sin\beta\theta, \quad (5)$$

где

$$r = \left[1 + (\tau_D/\tau)^\alpha \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right) \right]^2 + \left[(\tau_D/\tau)^\alpha \cos\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right) \right]^2,$$

$$\Theta = \arctg \left[\frac{(\tau_D/\tau)^\alpha \cos\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)}{1 + (\tau_D/\tau)^\alpha \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)} \right].$$

На рис. 4 в качестве примера функции $G(\tau)$ взято выражение (5) для разных значений параметров α и β , а также приведены результаты расчета с этой функцией для $\varepsilon''(f)$ по формуле (3). Наилучшее совпадение расчета по формуле (3) с экспериментальными данными требует уточнения параметров α и β функции $\varepsilon''(\tau) = G(\tau)$ в выражении (5). Программный пакет диэлектрического

Значение релаксационных параметров, предоставленные компьютером диэлектрического спектрометра при анализе экспериментальных диэлектрических спектров образцов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Me}$

Образец	Tau-Max [s]	Alpha	Beta
BSO нелегир.	$3.96 \cdot 10^{-2}$	0.45	0.43
BSO:Ni	$2.33 \cdot 10^{-4}$	0.29	0.98
BSO:Mn	$9.19 \cdot 10^{-3}$	0.51	0.32
BSO:Co	$1.44 \cdot 10^{-1}$	0.39	0.41
BSO:Cu	$4.28 \cdot 10^{-4}$	0.65	0.81
BSO:Mo	2.16	0.26	0.94
BSO:Fe	$3.81 \cdot 10^{-4}$	0.49	0.98

спектрометра, следуя описанному алгоритму, выдает в результате подгонки расчета к эксперименту оптимальные значения параметров (см. таблицу), а также массив данных, которые позволяют построить графики функции $G(\tau)$ как в линейном, так и в логарифмическом масштабах для каждого варианта ДС (рис. 1).

На рис. 5 в качестве примера сопоставлены: экспериментальный спектр $\varepsilon''(f)$ и функция распределения $G(\tau)$ для образца BSO:Al, Co, найденная для данного образца с помощью программного обеспечения диэлектрического спектрометра. Рисунок показывает, что функция $\varepsilon''(f)$ и зеркально развернутая функция $G(\tau)$ практически идентичны в пределах экспериментальных погрешностей (ср. рис. 5, a и рис. 5, b), однако предельно тщательное их сравнение (вставка рис. 5, c) показывает, что, особенности в виде максимумов рассчитанной функции $G(\tau)$ оказываются на 10–12% более узкими, чем соответствующие им экспериментальные особенности ДС.

Таким образом, при поиске структуры функции $G(\tau)$ в качестве этой функции может быть взята функция (4) с подобранными под эксперимент параметрами α , β и с заменой ω на $1/\tau$. При этом только для наиболее широких (по сравнению с полушириной распределения Дебая) особенностей ДС должна быть выполнена серия

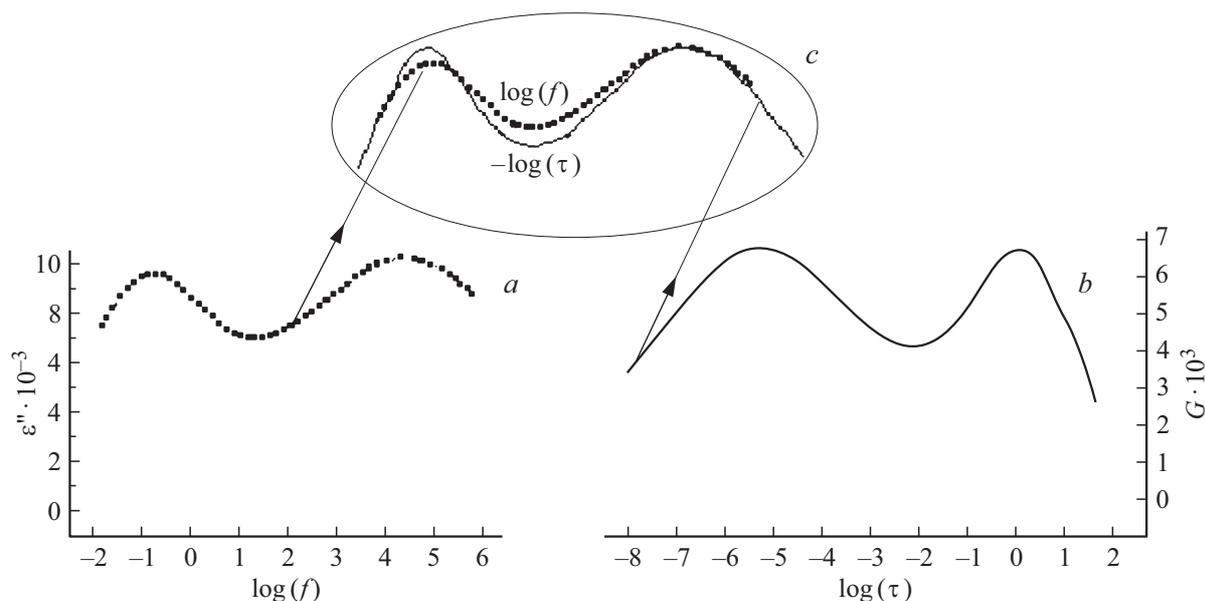


Рис. 5. Полученные при комнатной температуре: частотная зависимость $\varepsilon''(f)$ (a) и функция распределения плотности релаксаторов по временам релаксации $G(\tau)$ (b) для кристаллов BSO, легированных примесью кобальта и алюминия. Сравнение формы кривых $\varepsilon''(f)$ и $G(\tau)$ (в зеркальном отражении) показывает, что максимумы $G(\tau)$ острее и на 10–12% уже, чем максимумы $\varepsilon''(f)$ (вставка c).

расчетов по формуле (3) с уточнением значений подгонных параметров α и β до хорошего согласия расчета с результатами измерений. Функция $G(\tau)$, вводимая указанным путем под интеграл формулы (3) с уточненными при интегрировании значениями параметров α и β может рассматриваться как искомая функция распределения числа релаксаторов по временам релаксации. Полученную таким методом функцию $G(\tau)$ современные диэлектрические спектрометры „позиционируют“ как результат теоретической обработки экспериментальных измерений.

5. Обсуждение результатов

Мы полагаем, что в нашем случае значения параметров ДС (частотное положение ступенек $\varepsilon'(f)$, максимумов $\varepsilon''(f)$, вид и положение полукружностей на КК-диаграммах) обусловлены конкретным типом релаксаторов, а именно, релаксационным откликом массива свободных электронов. Характерными временами релаксации в этом случае являются времена максвелловской релаксации $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$, где σ — удельная электропроводность кристаллического вещества.

Для нелегированного BSO в случае свободных электронов время максвелловской релаксации при комнатной температуре составляет величину $\tau_M = 4 \cdot 10^{-2}$ s ($f_{\max} = 1/(2\pi\tau_M) = 4$ Hz см. кривые на рис. 1), в то время как при легировании образцов металлами максвелловское время изменяется на порядки.

Установленные таким образом положения особенностей функций распределения релаксаторов по временам

релаксации (см. рис. 3, 4) на временной шкале интерпретируется нами следующим образом.

Смещение по отношению к нелегированным образцам BSO особенностей ДС в сторону высоких частот при легировании „донорной“ примесью (Mn, Fe, Ni, Cu, Co) объясняется в первую очередь уменьшением электрического сопротивления полупроводника, что возможно только вследствие увеличения концентрации свободных электронов. Это означает, что смещение особенностей ДС в область высоких частот обусловлено резким уменьшением времени максвелловской релаксации в результате легирования. Смещение особенностей остальных спектров в сторону низких частот при легировании „акцепторной“ примесью (Mo), наоборот, связано с увеличением сопротивления полупроводника вследствие уменьшения концентрации свободных электронов, то есть резким увеличением времени максвелловской релаксации.

Однако при одновременном легировании образца двумя типами примеси (Co и Al) наблюдаются две особенности ДС (рис. 3), одна из которых смещена в сторону высоких частот, а вторая — в сторону низких частот. Поскольку удельная электропроводность образца при комнатной температуре имеет только одно (стационарное) значение, то объяснение наличия этих двух особенностей, смещенных в противоположные стороны, оказывается более сложным, чем приведенное выше.

Прежде всего укажем, что формула $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$ представлена в общем виде, и ее вид не следует воспринимать как соотношение постоянных во времени фиксированных значений τ_M и σ . Удельная электропроводность

вещества имеет вид: $\sigma = en\mu$, где e — заряд электрона, n и μ — их концентрация и дрейфовая подвижность соответственно. В нашем случае имеет место зависимость электропроводности от времени: $\sigma(t)$ и, следовательно, $\tau_M(t)$ также являются функциями времени. Действительно, перенос заряда в высокоомных кристаллах силленитов осуществляется свободными электронами в присутствии глубоких и мелких ловушек, в результате чего квазисвободные электроны на некоторое время „залипают“ на этих ловушках. Вследствие наличия ловушек дрейфовая подвижность электронов уменьшается, а сами электроны можно разделить на „быстрые“ и „медленные“. Поэтому удельную проводимость можно представить в виде $\sigma = e\mu_{\text{быстр}}n_{\text{быстр}} + e\mu_{\text{медл}}n_{\text{медл}}$. На малых временах (высоких частотах) массив „быстрых“ электронов экранирует внешнее электрическое поле, но не полностью, если, несмотря на их высокую подвижность $\mu_{\text{быстр}}$, концентрация быстрых электронов невелика: см. высокочастотную ступеньку $\Delta\epsilon'_1 = 0.06$ на рис. 3. На больших временах „медленные“ электроны продолжают процессы переноса заряда и экранирования поля вплоть до вытеснения из образца большей его части (но не полного вытеснения): ступенька $\Delta\epsilon'_2 = 0.04$ хоть и мала, но, тем не менее, различимо присутствует на рис. 3.

Иной возможностью интерпретации двух особенностей ДС кристаллов BSO, легированных Co и Al, является включение в рассмотрение амбиполярной проводимости. Иначе говоря, роль быстрых носителей заряда играют, например, электроны, а роль медленных играют дырки [19].

В реальности, вероятно, имеют место оба случая. А именно, присутствуют два типа электронов и один тип дырок, причем кривизна в К-пространстве валентной зоны, как показывают расчеты, значительно меньше кривизны зоны проводимости. То есть дырки имеют как минимум впятеро большую эффективную массу, чем электроны, то есть заведомо являются „медленными“. Расчеты работы [19] и результаты работы [20] показывают, что эффективные массы обоих типов электронов в кристаллах BSO близки друг к другу, то есть как те, так и другие являются „быстрыми“, хотя одни принадлежат к Г-точке зоны Бриллюэна, являясь „прямыми“. А другие находятся в минимуме, расположенном Н-точке зоны Бриллюэна, являясь „непрямыми“.

Таким образом, в нашем частном случае максвелловское время имеет два численных значения, которые сильно разнесены по своим величинам. Это обстоятельство показывает, что метод диэлектрической спектроскопии позволяет разделить (сепарировать) не только „донорные“ и „акцепторные“ примеси, но и „быстрые“ и „медленные“ электроны при наличии нескольких типов ловушек, которые возникают при одновременном легировании кристалла несколькими типами примесей. Заметная ширина распределения $G(\tau)$ релаксаторов во времени, отличная от распределения, даваемого δ -функцией, свидетельствует, по нашему мнению, о ва-

риациях электропроводности кристалла, что возникает в первую очередь вследствие заметных вариаций подвижности свободных носителей, а не вариаций их концентрации.

6. Заключение

Таким образом, благодаря чрезвычайно высокой чувствительности использованной для исследования аппаратуры удается исследовать ДС высокоомных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с их весьма низкой темновой электропроводностью ($\sigma < 10^{-10}$ См/м), причем даже в тех случаях, когда при экранировании внешнего зондирующего электрического поля разность $\Delta\epsilon = \epsilon_\infty - \epsilon_0$ оказывается весьма малой: $\Delta\epsilon = \epsilon_\infty - \epsilon_0 < 0.05$ (рис. 3). То же относится и к тангенсу угла диэлектрических потерь: $\text{tg } \delta < 0.001$ (рис. 1). Проведенный в работе расчет ДС как в рамках теории Дебая, так и в рамках более сложной теории, содержащей аналитическое выражение функции распределения плотности релаксаторов по их временам, позволил показать, что особенности ДС как нелегированных, так и легированных кристаллов BSO обусловлены наличием свободных электронов в низкой, но различной у нелегированных и легированных кристаллов, концентрации. Для всех исследованных образцов определены численные значения времен релаксации отклика образцов на воздействие внешнего электрического поля. Предложен физический механизм связи частотного положения особенностей ДС с характером легирования образцов примесями различных металлов. Показано, что времена релаксации электрического отклика обусловлены временами максвелловской релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$, причем эти времена имеют заметную вариацию вследствие вариации удельной электропроводности $\sigma = e\mu n$ кристаллов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что подобная вариация обусловлена существенной зависимостью дрейфовой подвижности μ электронов от параметров ловушек (концентрации, сечения захвата и энергии активации E_i), в присутствии которых происходит перенос заряда. То есть вариация обусловлена тем, что данные параметры сильно различаются для ловушек различных типов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения России (проект № VRFY-2023-0005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Lemaire, M. Georges. In: Photorefractive Materials and Their Applications 3. Springer Series in Optical Sciences **115**. Springer. N.Y. 223 (2007).
- [2] A.A. Kamshilin, R.V. Romashko, Y.N. Kulchin. J. Appl. Phys. **105**, 3, 1381 (2009).
- [3] А.А. Колегов, Л.А. Кабанова. ФТТ: Сб. матер. XII Рос. науч. студ. конф. Томск 163 (2010).
- [4] Н.В. Никоноров, В.М. Петров. Оптика и спектроскопия **129**, 4, 385 (2021).
- [5] C. Thizy, Y. Stockman, P. Lemaire, Y. Houbrechts, A. Mazzoli, M. Georges, E. Mazy, I. Tychon, D. Doyle, G. Ulbrich. J. Photorefractiv. Effects, Mater. Dev. 707 (2005).
- [6] M. Georges, O. Dupont, I. Zayer, Ph. Lemaire, T. Dewandre. J. Photorefractiv. Effects, Mater. Dev. 456 (2003).
- [7] А.В.Ильинский. Докт. дис. Динамика фотоиндуцированных зарядов и полей в высокоомных кристаллах. Л. (1992). 262 с.
- [8] S.N. Mustafaeva, S.M. Asadov. Int. Workshop on Impedance Spectroscopy (IWIS). Chemnitz, Germany (2022). P. 102. doi: 10.1109/IWIS57888.2022.9975115.
- [9] M.M. Abdullah. Kuwait J. Science **49**, 2, 12 (2022).
- [10] Н.И. Сорокин, В.М. Каневский. ФТТ **65**, 9 1538 (2023).
- [11] P. Prem Kiran. Asian J. Physics **30**, 6, 917 (2021).
- [12] P. Petkova, P. Vasilev. J. Sci. Appl. Res. **5**, 146,(2014).
- [13] M. Isik, S. Delice, H. Nasser, N.M. Gasanly, N.H. Darvishov, V.E. Bagiev. J. Mater. Sci. Semicond. Proc. **120**, 105286 (2020).
- [14] П. Дебай. Избранные труды. Статьи 1909–1965. Наука Л. (1987). 46 с.
- [15] В.С. Вонсовский, М.И. Кацнельсон. Квантовая физика твердого тела. Наука М. (1983). 391 с.
- [16] П. Дирак. УФН **129**, 4, 681 (1979).
- [17] А.В. Ильинский, Е.Б. Шадрин. ФТТ **66**, 5, 708 (2024).
- [18] F. Kremer, A. Schonhals, W. Broadband. Dielectric Spectroscopy. Springer-Verlag (2002). 118 p.
- [19] Ammar Sarem, Talal Khalass. Tishreen Univer. J. Res. Sci. Studies. Basic Sci. Ser. **31**, 1, 189 (2009).
- [20] Y. Hu, D.C. Sinclair. Chem. Mater. **25**, 48 (2013).

Редактор Т.Н. Василевская