09

Модификация электронных свойств кристалла $B_{12}SiO_{20}$ при его легировании Fe и Mo

© А.В. Ильинский[1], Р.А. Кастро[2], А.А. Кононов[2], Л.А. Набиуллина[3], Е.Б. Шадрин[1,¶]

[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 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 29 ноября 2025 г.
Принята к публикации 17 января 2026 г.

Выполнен сравнительный анализ электронных свойств кристаллов BSO:Fe и BSO:Mo. Показано, что легирование обеими примесями сопровождается протеканием в кристаллах BSO двух взаимно конкурирующих процессов, один из которых подавляет темновую проводимость, тогда как другой действует в противоположном направлении. Установлено, что процесс, подавляющий темновую проводимость, является следствием компрессии кристаллических ячеек, окружающих ячейку, содержащую примесный ион. В то же время процесс, сужающий запрещенную зону и соответственно увеличивающий темновую проводимость, обусловлен воздействием потенциала изоэлектронной примеси на энергетику кристалла, которое приводит к снятию вырождения зоны проводимости в Г-точке зоны Бриллюэна. При этом соотношение вкладов обоих процессов в модификацию электронно-оптических свойств различно для BSO:Fe и BSO:Mo, определяясь соотношением ионных радиусов замещающего и замещаемого ионов.

Ключевые слова: кристаллы силленитов, легирование, диэлектрические спектры, перенос заряда, максвелловское время релаксации.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62595.337-25

1. Введение

В настоящее время кристаллы группы силленитов находят широкое применение в оптических технологиях и применяются, например, для бесконтактного контроля деформаций и дефектоскопии несущих конструкций в автомобильной индустрии, машиностроении и авиастроении [1]. Однако данные кристаллы интересны, кроме того, с фундаментальной точки зрения. Они обладают фоторефрактивным эффектом: уникальным сочетанием оптических и электрических свойств, позволяющим в реальном времени регистрировать и обрабатывать оптические изображения, в том числе голографические, а также эффективно модулировать световые потоки. Кроме того, в кристаллах BSO обнаружено интересное явление: стратификация объемного заряда, возникающая в процессе экранирования кристаллом внешнего электрического поля [2]. В основе явления стратификации лежит такое уникальное явление, как генерация волн пространственной перезарядки ловушек, теоретически предсказанное Р. Сурисом, Р. Казариновым и Б. Фуксом в 1972 году [3]. В кристаллах BSO волны пространственной перезарядки были подробно исследованы в работах [4–6]. К настоящему времени накоплен обширный материал по оптическим, электрооптическим и фотопроводящим свойствам силленитов, в том числе в силленитах, легированных различными примесями.

В процессе указанных исследований показано, что оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов со структурой силленита в значительной степени определяются дефектными центрами, уровни энергии которых расположены в запрещенной зоне [7]. Причина возникновения подобного рода дефектных центров в [8] связывается с фоновыми примесями, а также с нарушениями структуры или стехиометрии, возникающими в кристаллах силленитов в результате отжига на воздухе или в вакууме, что приводит к появлению „плеча“ поглощения в диапазоне $\lambda = (380-500)$ nm. В настоящее время высказывается мнение, согласно которому вклад в образование „плеча“ в значительной мере обусловлен фундаментальными свойствами силленитов, не связанными с формированием каких бы то ни было дефектов. А именно, речь идет о влиянии высокой концентрации в кристалле BSO неподеленных электронных пар, обусловленных гибридизацией ионов кислорода, присутствующих в каждой кристаллической ячейке в количестве 20 единиц. При этом вклад в формирование „плеча“ в спектре поглощения, связанный с донорными свойствами стехиометрических дефектов [9], также имеет место.

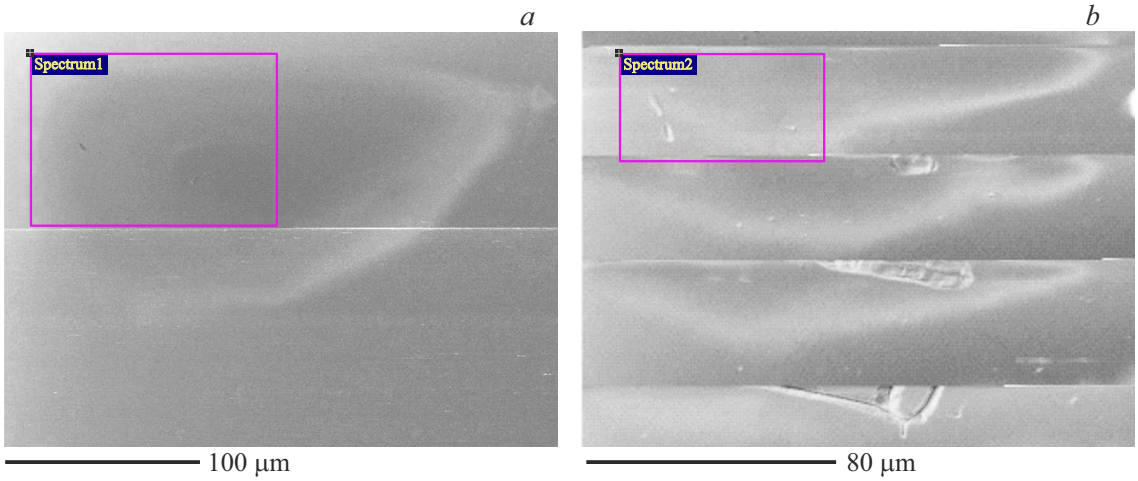

Рис. 1. Сканы поверхности нелегированного (a) и легированного примесью молибдена (b) кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$

Следует подчеркнуть, что, несмотря на достижения в области изучения физических свойств легированных силленитов, достижения в области диэлектрической спектроскопии соединений группы силленитов носят ограниченный характер: природа и параметры электронных релаксаторов изучены недостаточно, причем все существующие модельные представления в данной области носят ограниченный характер. В то же время методы диэлектрической спектроскопии при современном уровне развития ее элементной базы способны дать обширный пакет новых фундаментальных сведений по многим направлениям физики твердого тела, в том числе и по физике силленитов.

В связи со сказанным целью настоящей работы явилось выявление методом диэлектрической спектроскопии особенностей процессов переноса заряда в кристаллах силленитов, легированных примесью железа и молибдена, а также сравнительный анализ воздействия такого легирования на электронные свойства силленитов.

2. Методика эксперимента

Объектом исследования являлись образцы силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$, выращенные методом Чохральского и легированные ионами железа (Fe) и молибдена (Mo). Образцы были изготовлены в виде дисков диаметром 20.0 mm и толщиной 1.0 mm.

Структурные особенности образцов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а именно, на сканирующем электронном микроскопе марки Carl Zeiss EVO 40. Высокое разрешение прибора позволяло использовать при исследованиях поверхности как режим прямого облучения электронами, так и режим обратного электронного рассеяния. Металлические диафрагмы, отсекающие паразитные потоки рассеянных электронов, позволяли получать высококачественные

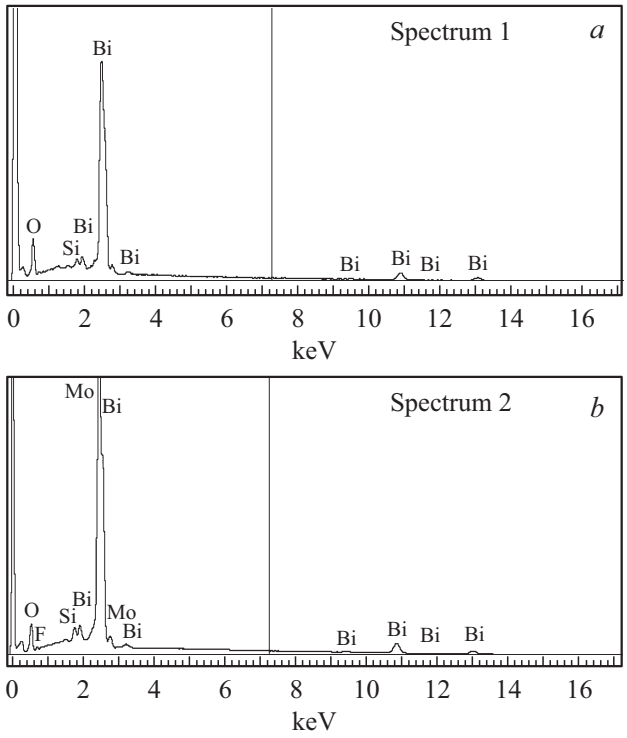

Рис. 2. СЭМ спектры нелегированного (a) и легированного примесью молибдена (b) кристаллов силленитов

изображения поверхности диэлектриков в условиях низкого вакуума. Кроме того, данный микроскоп позволял провести анализ электронных дифракционных картин, химический микроанализ, топографию распределения элементов по поверхности, а также выполнить вариации распределения химического фазового состава по поверхности образцов.

Для определения топографии химического состава образцов кристаллов силленитов были выбраны произвольные точки на поверхности (рис. 1, 2). На атомарных

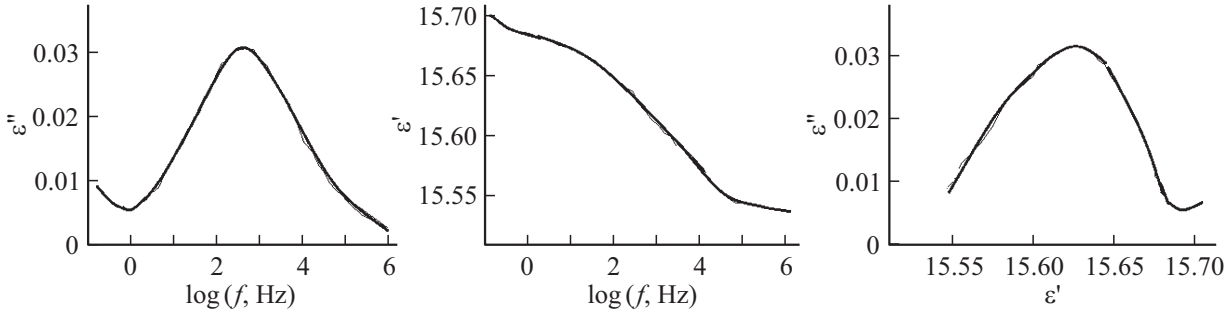

Рис. 3. Частотные зависимости мнимой $\varepsilon''(f)$ и вещественной $\varepsilon'(f)$ компонент комплексной диэлектрической проницаемости ε^* и диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ для кристалла BSO : Fe.

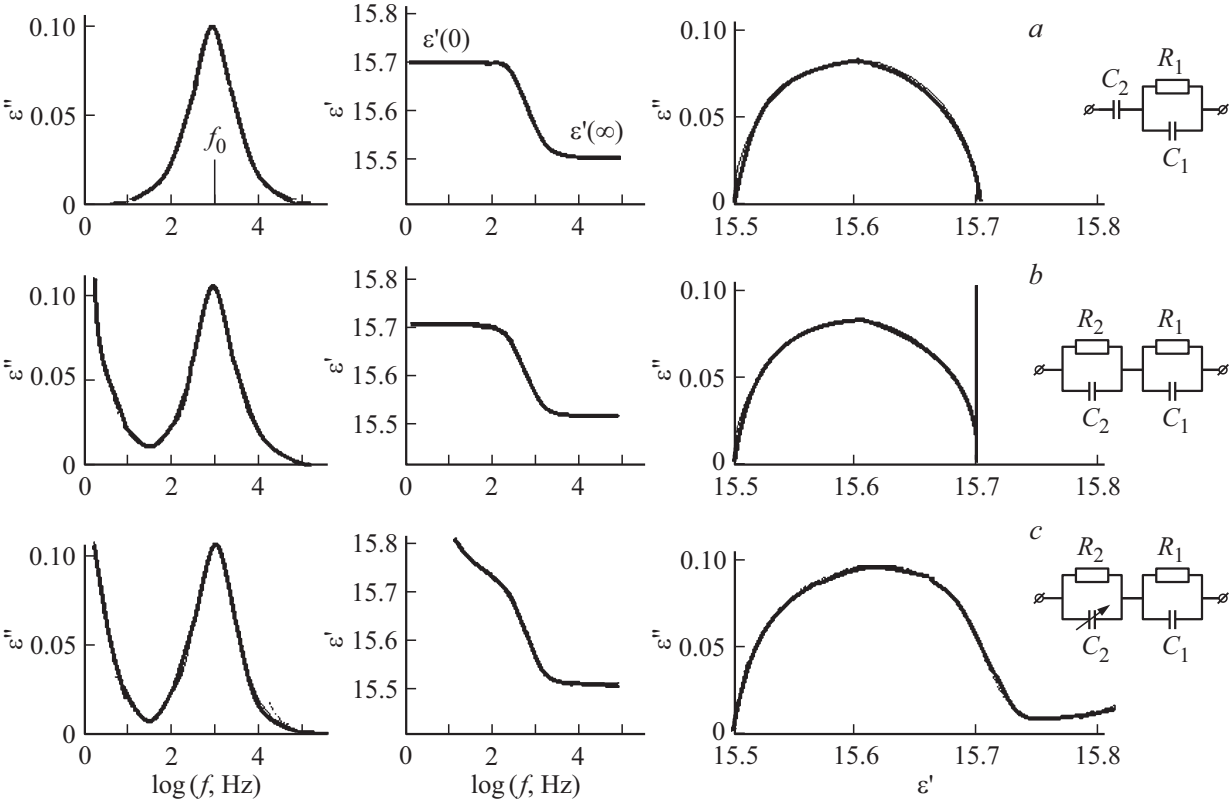

Рис. 4. Результаты расчетов ДС согласно последовательно усложняющимся эквивалентным схемам: частотных зависимостей мнимой $\varepsilon''(f)$ и вещественной $\varepsilon'(f)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости ε^*, а также диаграмм Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$. $R_1 = 5 \cdot 10^3\,\Omega$, $R_2 = 1 \cdot 10^{12}\,\Omega$, $C_1 = 1200\,\text{pF}$, $C_2 = 15.7\,\text{pF}$. Для рис. 4, *c*: $C_2(f) = 15.7 + 1 \cdot f^{-0.5}\,\text{pF}$.

спектрах обнаруживается появление атомов молибдена на поверхности образцов (рис. 3, 4). В таблицах 1, 2 приводятся данные о процентном содержании химических элементов в образцах кристаллов силленитов до и после легирования.

Измерения диэлектрических спектров (ДС) образцов проводились на спектрометре „Concept-41“ (ЦКП диэлектрической спектроскопии НИИ физики). Измерительная система состояла из частотного анализатора импеданса ANB, криостата с измерительной ячейкой, системы термостатирования, системы автоматического сбора данных и сосуда Дьюара с системой подачи газообразного азота. Анализатор импеданса включал генератор переменного напряжения, полаваемого на образец, и анализатор тока, измерявшего как численное значение амплитуды синусоидального тока, так и сдвиг по фазе колебаний тока относительно колебаний напряжения генератора. При этом на образец с задающего генератора подавалось переменное напряжение с амплитудой $U(t) = 1\,\text{V}$, и проводились измерения параметров тока $I(t)$, протекающего через образец. По разности фаз между колебаниями тока и напряжения рассчитывались спектры комплексного импеданса образца, по которым определялись значения вещественной и мнимой

Таблица 1. Элементный состав нелегированных образцов кристаллов силленитов $Bi_{12}SiO_{20}$

Элемент	Относительная концентрация	Относительная интенсивность сигнала электронного потока	Весовой %	Относительная погрешность (%)	Атомный %
O	0.70	0.7127	56.87	1.08	92.59
Si	0.03	0.6382	2.54	0.25	2.35
Bi	0.54	0.7632	40.59	1.08	5.06
Итоги			100		

Таблица 2. Элементный состав образцов кристаллов силленитов $Bi_{12}SiO_{20}$, легированных примесью молибдена

Элемент	Относительная концентрация	Относительная интенсивность сигнала электронного потока	Весовой %	Относительная погрешность (%)	Атомный %
O	8.85	0.6398	41.98	0.34	76.53
F	0.41	0.1460	8.62	0.42	13.04
Si	0.74	0.6402	3.53	0.06	3.66
Mo	0.28	0.8209	1.03	0.22	0.51
Bi	11.59	0.7851	44.83	0.35	6.26
Итоги			100		

компонент комплексной диэлектрической проницаемости [10,11].

3. Результаты эксперимента и их анализ

Для выявления особенностей процессов переноса заряда исследование ДС (частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости) в легированных образцах кристаллов силленитов $Bi_{12}SiO_{20}$: Fe,Mo (BSO : Fe,Mo) проводилось в интервале частот $f = 10^{-2} \cdot 10^4$ Hz.

На рис. 3 представлены частотные зависимости мнимой $\varepsilon''(f)$ и вещественной $\varepsilon''(f)$ компонент комплексной диэлектрической проницаемости ε^* и, кроме того, диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ образца BSO : Fe.

Функция частотной зависимости $\varepsilon''(f)$ демонстрирует широкий максимум на частоте 10^3 Hz, его частотное положение приходится на середину ступеньки вещественной части $\varepsilon'(f)$, а диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ представляет собой сильно искаженную полуокружность. Кроме указанных элементов диэлектрических спектров наблюдались дополнительные спектральные особенности на низких частотах в виде монотонного подъема $\varepsilon''(f)$ и $\varepsilon'(f)$ в направлении нулевых частот и, как следствие, непрерывный рост численных значений функции $\varepsilon''(\varepsilon')$ на диаграмме Коул-Коула для больших значений ε' (а именно, для „нулевых“ частот).

Полученные результаты в первом приближении описываются в рамках одноконтурной модели, представленной вставкой на рис. 4, *a*.

Здесь R_1 — сопротивление кристаллического образца, C_1 — его емкость, а C_2 — емкость тонкого приэлектродного слоя кристаллической пластины. Реперные точки на рис. 4 соответствуют: $\varepsilon'(0) = C_2/C_0$, $C_1 \cdot C_2/[(C_1 + C_2)C_0]$, $f_0 = 1/(2\pi R_1 C_1)$, где C_0 — емкость свободной от образца ячейки диэлектрического спектрометра.

Согласно данной модели, частотное положение максимума мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $f_0 = 1/(2\pi R_1 C_1,) = 1/(2\pi\tau_{\mathrm{M}})$ определяется временем максвелловской релаксации $\tau_{\mathrm{M}} = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$, где σ — удельная проводимость кристалла. Для BSO : Fe частоте $f_0 = 10^3$ Hz соответствует $\tau_{\mathrm{M}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$ s и $\sigma = 10^{-6}\,\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$. Таким образом, примесь Fe делает образец силленита не столь высокоомным, как нелегированные образцы или образцы, легированные другими примесями (Mo, Al и др.). Отметим также, что в одноконтурной модельной электрической схеме высота ступеньки $\varepsilon'(f)$ и высота максимума $\varepsilon''(f)$ существенно больше, чем экспериментальные величины, т. е. экспериментальная полуокружность сильно „приплюснута“. Следует отметить, что простейшая модельная электрическая схема образца не описывает низкочастотных особенностей ДС. Оказалось, что для описания ДС, включающих данные особенности, следует ввести в эквивалентную схему дополнительное сопротивление R_2,

учитывающее возможность протекания сквозного тока между кристаллом и металлическим электродом (см. схему на вставке рис. 4, *b*). На рис. 4, *b* представлен результат расчета ДС для такой модернизированной схемы.

Здесь в низкочастотной области спектра $\varepsilon''(f)$ уже возникает соответствующий ненулевой сигнал, а на диаграмме $\varepsilon''(\varepsilon')$ появляется практически вертикальная прямая для нулевой частоты. Такой расчет лучше соответствует эксперименту, но он не объясняет увеличения $\varepsilon'(f)$ при $f \to 0$ и существенного отклонения $\varepsilon''(\varepsilon')$ от вертикали при значениях ε', больших C_2/C_0. Для решения данной проблемы в литературе принято включать в эквивалентную схему элемент Варбурга, использование которого означает отказ от линейных эквивалентных схем. В нашем случае имеет смысл введение частотной зависимости емкости в виде $C_2(f) = A + B \cdot f^{-0.5}$. На рис. 4, *c* представлен результат расчета по электрической схеме, показанной на вставке 4, *c*, который выполнен с учетом зависимости величины электроемкости $C_2(f)$ от частоты.

Переходя к обсуждению результатов, заметим прежде всего, что экспериментально измеренные особенности ДС намного шире полученных в результате расчета по предложенным эквивалентным схемам. Это отчетливо проявляется в „приплюснутой“ форме полуокружности на диаграмме Коул-Коула. Естественным объяснением данного факта является то утверждение, что в кристалле имеет место не один тип релаксаторов, но присутствует целый набор релаксаторов, распределенный по численным значениям времен релаксации. Реальный образец кристалла силленита характеризуется набором значений максвелловского времени релаксации, распределенных в широком временном интервале, что связано с разбросом значений удельной проводимости кристалла $\sigma = e\mu n$, где e — заряд электрона, μ — его дрейфовая подвижность, n — концентрация равновесных электронов. Следствием данного факта и является уширение экспериментальных особенностей ДС по сравнению с расчетными, что обусловлено разбросом численных значений подвижности электронов, определяемым их дрейфом в условиях захвата ловушками различного типа.

Наличие относительно высокой (по сравнению с нелегированными кристаллами) проводимости кристаллов силленитов, легированных железом, говорит о сужении запрещенной зоны кристалла BSO в результате легирования. Это связано с особенностями встраивания атома Fe в кристаллическую решетку BSO. Детальная схема такого встраивания приведена в работе [12]. Ион железа замещает при легировании ион Si^{4+} и имеет, как и Si^{4+}, четыре σ-связи с ионами кислорода. Эти связи образованы в результате гибридизации, структура которой описана в настоящей работе ниже в разделе, посвященном описанию физических свойств кристалла BSO : Fe.

Отметим также, что введение в эквивалентную схему дополнительного сопротивления R_2 в расчетах приводит к появлению на низких частотах дополнительных диэлектрических потерь, обусловленных следующими причинами. А именно, через резисторы R_1 и R_2 течет сквозной дрейфовый электронный ток при $f \to 0$, причем ток смещения через последовательные емкости C_1 и C_2 в данном случае отсутствует. При этом численное значение разности фаз δ между колебаниями тока и приложенного напряжения (угол δ диэлектрических потерь) близко к $\pi/2$ ($\delta \sim 90^\circ$). Такое значение угла δ соответствует практически вертикальной прямой на диаграмме Коул-Коула.

Однако, как уже отмечалось, экспериментальный график функции $\varepsilon''(\varepsilon')$ не содержит вертикальной прямой. Данный факт требует дополнительного усложнения эквивалентной электрической схемы образца. Такое усложнение было осуществлено в настоящей статье включением в расчеты идеологии роста емкости C_2 по мере уменьшения частоты. Данный вариант усложнения схемы оправдан с точки зрения физики протекающих в BSO процессов тем хорошо известным обстоятельством, согласно которому при приложении к кристаллу внешнего постоянного электрического поля в приэлектродной области кристалла со стороны отрицательного электрода образуется положительный объемный заряд, обусловленный дрейфом свободных электронов в сторону положительного электрода. Пространственная протяженность области объемного заряда уменьшается течением времени, а плотность объемного заряда растет. Такое изменение области пространственного заряда соответствует возрастанию приэлектродной электрической емкости системы. Очевидно, что на высоких частотах, периодом колебаний которых меньше τ_M, такой слой образоваться не успевает, тогда как на низких частотах он оказывается тем менее широким и с тем большей плотностью объемного заряда, чем меньше частота приложенного поля. Таким образом, замена постоянной величины C_2 на изменяющуюся с частотной емкость типа $C_2(f) = A + B \cdot (f)^{-0.5}$ позволяет согласовать результаты расчета с данными измерений.

Переходя в результатам исследования легированных кристаллов BSO, заметим, что исследованный в настоящей работе случай легирования силленитов атомами Fe представляет особый интерес [13], поскольку согласуется с данными работы [12] и подтверждает тот факт, что трехвалентные ионы Fe^{3+} занимают тетракоординированные позиции, замещая ионы Si^{4+}, что совпадает также с выводами работы [14]. При этом все ионы кислорода, окружающие в кристаллической ячейке ион Si^{4+}, также являются тетра-координированными [12].

При образовании стандартной σ-связи между кремнием и кислородом ион Si^{4+} находится в состоянии $3s^2(1)3p^2(3)$-гибридизации (в скобках указано количество участвующих в гибридизации орбиталей, верхние индексы показывают количество электронов на них), а ион кислорода находится либо в состоянии $2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)3s^0(1)$-гибридизации, либо в состоя-

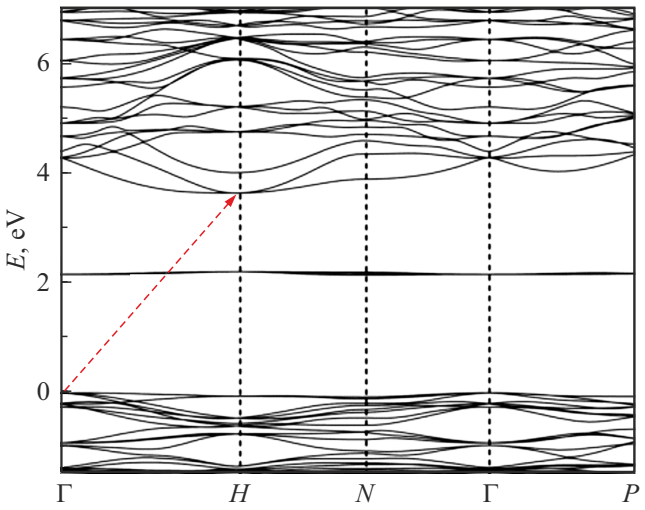

Рис. 5. Структура энергетических зон кристалла $Bi_{12}SiO_{20}$.

нии $2p^4(3)3s^0$ (1)-гибридизации (напомним, что, согласно теории [14], число гибридных орбиталей совпадает с числом атомных орбиталей, участвующих в формировании гибридных орбиталей). В обоих этих состояниях четыре гибридные орбитали иона кислорода содержат по одному электрону каждая и образует четыре стандартные σ-связи: одну с Si^{4+}, три другие — с Bi^{3+}.

Отметим, что, наряду с описанным вариантом гибридизации иона кислорода, в нелегированном кристалле BSO имеются ионы кислорода, гибридизированные в другой форме. А именно, существуют ионы кислорода, которые, формируя по-прежнему четыре гибридные орбитали, находятся в состоянии $2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^2(1)$-гибридизации. В таком варианте гибридизации две из четырех гибридных орбиталей содержат по одному электрону, а две другие — по паре электронов с противоположно направленными спинами. Поскольку ион Si^{4+} образует с ионами кислорода стандартные σ-связи, забирая у него по одному электрону, то две орбитали тетра-координированного иона кислорода, содержащие электронные пары, должны образовывать донорноакцепторные (координационные) связи с соответствующими вакантными орбиталями двух ионов Bi^{3+}. Ионы Bi^{3+}, будучи гепта-координированными, образуют три стандартные σ-связи с ионами O, а также четыре донорно-акцепторные связи с этими ионами. Из сказанного следует, что для создания замкнутой электронной конфигурации необходимо присутствие в решетке силленита трех-координированных ионов кислорода, находящихся в состоянии $2p_x^1(1)2p_y^1(1)2p_z^2(1)2s^2(1)$-гибридизации, которые, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в решетке силленита имеются.

Называя такую структуру „трех-координированной“, мы имеем в виду то, что три гибридные орбитали иона O вступают в стандартные σ-связи с ионами Bi^{3+}, тогда как на четвертой локализуется свободная неподеленная электронная пара, которая не участвует в образовании химической связи. Рентгеновские данные [15] подтверждают это предположение, указывая на наличие не лежащих в одной плоскости валентных связей трех валентного иона кислорода с ионом висмута, как это и должно быть при существовании неподеленной электронной пары на четвертой гибридной орбитали. Отметим, что двух-координированные ионы кислорода в решетке силленита отсутствуют.

В легированном Fe кристалле BSO четырехвалентный ион кремния замещен трехвалентным ионом железа. Ион железа может находиться в состоянии Fe^{3+} с гибридизацией $3d^1(1)4s^2(1)4p_x^0$ (2) или в состоянии с Fe^{3+} гибридизацией $3d_{xy}^1(1)4s^2(1)4p_x^0(1)4d_{xy}^0(1)$. Последний вариант нельзя исключать из соображений общности, хотя он и является маловероятным. В любом случае трех-валентный четырех-координированный ион железа Fe^{3+} имеет одну свободную орбиталь, способную создать донорно-акцепторную (координационную) связь, принимая на нее электронную пару с гибридной орбитали соседнего четырех-координированного иона кислорода, находящегося в состоянии $2s^2(1)2p_x^1(1)2p_z^2(1)2p_y^1(1)$-гибридизации. Очевидно, что этот ион кислорода находится в состоянии с неравномерным распределением электронной плотности по своим гибридным орбиталям (теория допускает такой вариант распределения [16]). Здесь на четыре орбитали приходится шесть электронов, то есть на двух орбиталях фиксированы две электронные пары. Одна из них отдается на свободную орбиталь тетра-координированного Fe^{3+} (см. ниже на рис. 8, *a*), а другая отдается на свободную орбиталь гепта-координированного Bi^{3+}.

Орбитали иона Fe^{3+}, имеющие по одному электрону, получают по одному электрону от ионов кислорода, находящихся в состоянии $2s^2(1)2p_x^1(1)2p_y^1(1)3_s^0(1)$-гибридизации. Такой вариант гибридизации ионов кислорода означает, что орбитали иона Bi^{3+}, с которыми эти ионы кислорода образуют стандартные σ-связи, также делегируют на эти σ-связи по одному электрону.

Из проведенного анализа следует, что ион железа, вводимый при легировании в решетку BSO и замещающий четырех-координированный ион кремния, образует четыре гибридные атомные орбитали аналогично замещаемому им иону кремния. Данный факт свидетельствует о том, что ион железа является изоэлектронным ионом по отношению к иону кремния в $Bi_{12}SiO_{20}$. А это, в свою очередь означает, что для объяснения сужения запрещенной зоны кристалла BSO при его легировании изоэлектронной примесью железа может быть применена теория антипересечения электронных зон, поскольку имеет место необходимое для этого вырождение электронных зон в Г-точке зоны Бриллюэна, представленное на рис. 5 [17].

Согласно данной теории, под влиянием потенциала изоэлектронной примеси происходит снятие вырождения зоны проводимости. Снятие вырождения зоны проводимости сопровождается ее расщеплением на несколько компонент, из которых по крайней мере одна опус-

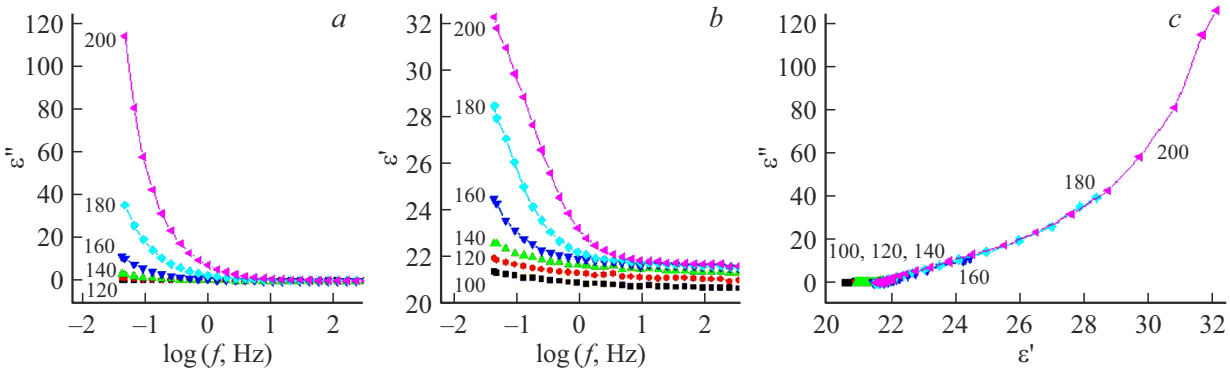

Рис. 6. Частотные зависимости мнимой $\varepsilon''(f)$ и вещественной $\varepsilon'(f)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости ε^* и диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ для кристалла BSO : Mo при температурах 100–200 °C.

кается по энергии по отношению к ее нерасщепленному положению, что приводит к сужению запрещенной зоны E_g [18]. Степень сужения оказывается пропорциональной концентрации примеси, сдвигая положение края фундаментального поглощения в длинноволновую сторону [12].

Одновременно с этим в случае BSO : Fe существует противоположный фактор, проявляющий себя только при малых (до 3 %) концентрациях легирующей примеси Fe. А именно, сравнивая ионные радиусы иона кремния и замещающего его иона железа, убеждаемся в том, что ион железа имеет радиус (0.052 nm), несколько больший, чем замещаемый им ион кремния (0.039 nm). Для информации приведем данные из работы [19]: Al^{4+} 0.035 nm (0.35 Å), Si^{4+} 0.039 nm (0.39 Å), Fe^{4+} 0.052 nm (0.52 Å), Mo^{4+} 0.089 nm (0.89 Å). Отсюда следует, что ион железа при легировании раздвигает, хотя и незначительно, окружающие его ионы кристаллической ячейки, неизбежно подвергая сжатию те кристаллические ячейки, которые окружают ячейку с ионом Fe^{3+}, но при этом иона Fe^{3+} не содержат. А поскольку напряжение сжатия вызывает некоторое расширение запрещенной зоны [20], то край фундаментального поглощения кристалла BSO при его легировании Fe несколько смещается в коротковолновую область спектра. Важно, что концентрация легирующей примеси в данном случае мала (3 %), так что исчезающе мал эффект возмущающего воздействия потенциала примеси, приводящего к расщеплению зоны проводимости в Г-точке, которое сужает E_g при снятии вырождения зоны. Эксперимент подтверждает данный вывод [21]. Обратим внимание на то, что, согласно [21], в длинноволновой области спектра коэффициент оптического поглощения слегка возрастает в результате легирования Fe, что говорит о небольшом влиянии на спектр оптического поглощения еще одного фактора, а именно, фактора генерации при легировании кислородных вакансий с донорными свойствами, несколько увеличивающим коэффициент экстинкции в области „плеча“ оптического поглощения.

Переходя к случаю легирования кристалла $Bi_{12}SiO_{20}$ примесью молибдена укажем, что диэлектрические спектры (ДС) образца BSO : Mo выглядят совершенно иначе. Прежде всего, отметим, что величины сигналов для $\varepsilon''(f)$ и $\varepsilon'(f)$ здесь на два порядка меньше. Причем меньше настолько, что при комнатной температуре зарегистрировать ДС в штатном режиме измерений ($U = 1$ V) не представляется возможным. Регистрация сигналов возможна только при повышенных температурах ($T \geq 100$ °C) образцов (рис. 6).

Рис. 6 показывает, что при низкой температуре ($T \sim 100$ °C) все особенности ДС расположены на предельно низких частотах, практически не входящих в диапазон регистрации диэлектрического спектрометра. Поэтому в настоящей статье результаты измерений приведены для температурного интервала $100 < T \leq 200$ °C. Для этого интервала температур максимум на графике функции $\varepsilon''(f)$ и ступенька на графике функции $\varepsilon'(f)$ лишь частично входят в доступную частотную область измерений. Укажем. что на диаграмме Коула-Коула формируется сильный монотонный рост значений функции $\varepsilon''(\varepsilon')$ в области, соответствующей низким частотам (рис. 6). Причем численные значения функций $\varepsilon''(f)$ и $\varepsilon'(f)$ резко увеличиваются с ростом температуры кристалла, так что на диаграмме Коула-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$ каждая кривая, соответствующая более высокой температуре, является продолжением предыдущих кривых.

Результаты расчетов частотных зависимостей мнимой $\varepsilon''(f)$ и вещественной $\varepsilon'(f)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости ε^* и диаграмм Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$. Здесь $R_1 = 10^9\,\Omega$,

$$R_2 = 1 \cdot 10^{10}\,\Omega, \quad C_1 = 55\,\text{pF}, \quad C_2 = 32\,\text{pF}.$$

Полученные результаты для всех использованных температур описываются в рамках модельной эквивалентной схемы, приведенной на вставке рис. 7 (на данном рисунке представлены результаты расчета лишь для максимальной температуры образца: $T = 200$ °C).

Согласно данной модели, на нулевых частотах (стационарный случай) через образец течет сквозной ток,

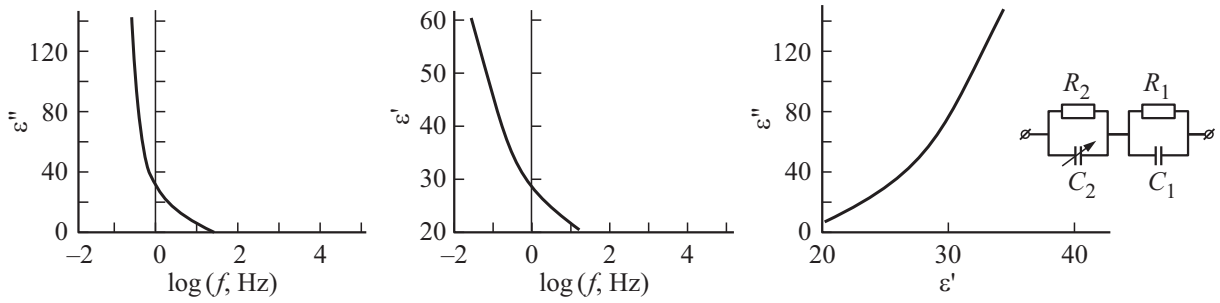

Рис. 7. Результаты расчетов частотных зависимостей мнимой $\varepsilon''(f)$ и вещественной $\varepsilon'(f)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости ε^* и диаграмм Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$. Здесь $R_1 = 10^9\,\Omega$, $R_2 = 1 \cdot 10^{10}\,\Omega$, $C_1 = 55\,\text{pF}$, $C_2 = 32\,\text{pF}$.

протекание которого обеспечивается наличием на эквивалентной схеме резисторов R_1 и R_2. Сказанное означает, что на нулевой частоте по замкнутой цепи происходит перенос заряда электронами проводимости, и имеет место выделение джоулева тепла, сопровождающего потери энергии при их взаимодействии с фононами. В то же время ток смещения через емкости C_1 и C_2 в подобной электрической схеме оказывается отсутствующим, то есть тангенс угла диэлектрических потерь на нулевой частоте в такой упрощенной схеме возрастает практически до бесконечности ($\operatorname{tg}\delta(f) \to 0$ при $f \to 0$), обеспечивая значение разности фаз δ при $f \to 0$, равное $\pi/2$. Однако данный вывод не соответствует результатам эксперимента. В связи с этим для согласования результатов эксперимента и результатов расчетов в эквивалентную схему ведена переменная емкость $C_2(f) = A + B \cdot (f)^{-0.5}$, позволяющая адекватно описать сильный монотонный рост значений функции $\varepsilon''(\varepsilon')$ в области, соответствующей низким частотам $f(\log(f) < -1)$.

Отметим, что для BSO:Mo частоте $10^{-2}\,\text{Hz}$ соответствует $\tau_\text{M} = 16\,\text{s}$ и $\sigma = 10^{-11}\,\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Это означает, что по сравнению с нелегированными образцами BSO или образцами BSO, легированные другими примесями (Fe, Co, Mn), примесь Mo, будучи введенной в образец силленита, приводит, как, например, и примесь Al [22], к расширению запрещенной зоны кристалла BSO:Mo, что делает его весьма высокоомным. Отметим попутно, что данный факт хотя и является ценным для практического использования силленитов, но сильно осложняет исследования протекающих в этих кристаллах процессов переноса заряда.

На эксперименте наблюдается монотонный рост значений функции $\varepsilon''(f)$ с уменьшением частоты зондирующего электрического поля, причем угол диэлектрических потерь δ оказывается значительно меньшим $\pi/2$. Следствием несогласованности результатов расчета по упрощенной эквивалентной электрической схеме с данными эксперимента является необходимость усложнения используемой при расчетах эквивалентной электрической схемы. Таким усложнением может быть, например, использование, как указано выше, идеи роста емкости C_2 по мере уменьшения частоты зондирующего поля. Очевидно, что при $\tau_\text{M} = 16\,\text{s}$ на высоких частотах ($\log(f) \sim 1-5$) слой пространственного образоваться не успевает, так что его ширина определяется длиной дрейфа электронов. В то же время на низких частотах ($\log(f) < -1$) плотность пространенного заряда возрастает, а его ширина уменьшается с уменьшением частоты приложенного зондирующего электрического поля [23]. Таким образом, замена постоянной величины емкости $C_2 = \text{const}$ на функцию $C_2(f)$, соответствующую частотной зависимости емкости типа $C_2(f) = A + B/f$, является оправданной, позволяя согласовать результаты расчета с данными измерений.

Отсутствие при комнатной температуре сигнала ДС, приемлемого для измерений, связано со специфическими свойствами атома молибдена, вводимого в кристаллическую решетку при синтезе кристалла силленита.

А именно, атом Mo имеет исходную электронную конфигурацию $\text{Kr}[4d^5(5)4f^0(7)5s^1(1)5p^0(3)]$. Замещая при легировании кристалла BSO ион Si^{4+}, атом Mo формирует, в отличие от иона Fe^{3+}, четыре гибридные молекулярные орбитали, содержащие каждая по одному электрону и образующие стандартные σ-связи с ионами кислорода. Здесь, как указано в разделе, посвященном описанию BSO:Fe, ион Si^{4+} до его замещения ионом Mo^{4+}, находится в состоянии $3s^2(1)3p^2(3)$-гибридизации, образуя стандартные σ-связи с ионами кислорода, а ионы кислорода находятся в состоянии $2s^2(1)2p^1(1)2p^1(1)3s^0(1)$-гибридизации. В этих состояниях четыре гибридные орбитали иона кислорода содержат по одному электрону и до легирования образуют четыре стандартные σ-связи: одну с Si^{4+}, а остальные — с ионом Bi^{3+}. В процессе легирования четыре гибридные орбитали иона Mo^{4+} формируются по следующей схеме:

$$4d^1_{z2}(1)4d^1_{xy}(1)4d^1_{x2-y2}(1)5s^1(1)$$

и образуют, как и ион Si^{4+}, четыре стандартные σ-связи с ионами кислорода.

Химические связи тетра-координированного трехвалентного иона Fe^{3+} (a) и тетра-координированного четырехвалентного иона Mo^{4+} (b), введенных в кристаллическую решетку BSO в процессе замещения ими базового иона Si^{4+}. Рисунок демонстрируеттот факт, что

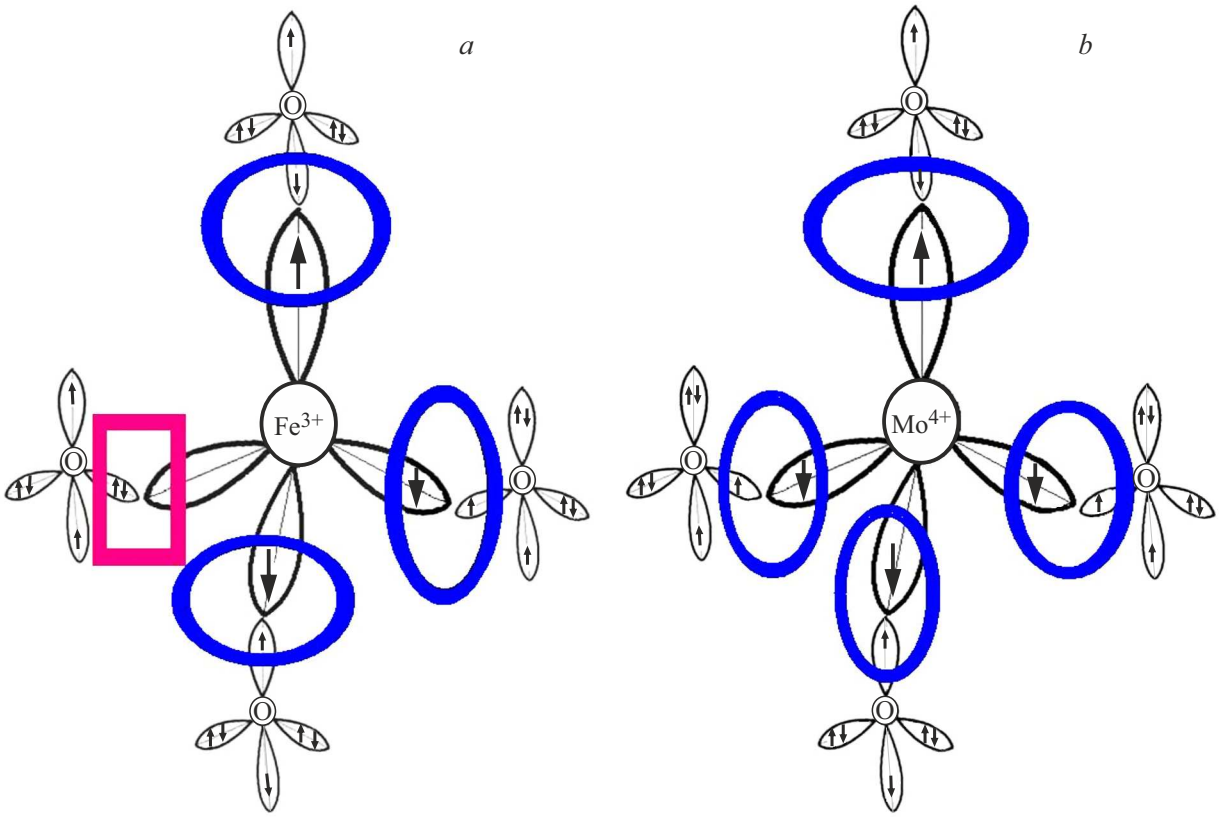

Рис. 8. Химические связи тетра-координированного трехвалентного иона Fe^{3+} (a) и тетра-координированного четырехвалентного иона Mo^{4+} (b), введенных в кристаллическую решетку BSO в процессе замещения ими базового иона Si^{4+}. Рисунок демонстрирует тот факт, что одна из гибридных молекулярных орбиталей иона Fe^{3+} свободна от электронов, что приводит к формированию донорно-акцепторной химической связи данного иона с ионом четырех координированного иона кислорода. Для BSO : Mo^{4+} такой тип связи отсутствует.

одна из гибридных молекулярных орбиталей иона Fe^{3+} свободна от электронов, что приводит к формированию донорно-акцепторной химической связи данного иона с ионом четырех координированного иона кислорода. Для BSO : Mo^{4+} такой тип связи отсутствует.

Рис. 8 показывает, что как ион Fe^{3+}, так и ион Mo^{4+}, являются изоэлектронными по отношению к базовой кристаллической решетке $Bi_{12}SiO_{20}$, несмотря на то, что они имеют разные валентности. Дело в том, что численное значение валентности определяется числом электронов, отдаваемых данным элементом на химическую связь, тогда как изоэлектронность определяется совпадением числа связей замещающего и замещаемого ионов с кристаллической решеткой, что не одно и то же [24]. Факт изоэлектронности позволяет и в случае BSO : Mo использовать теорию антипересечения электронных зон [25] для объяснения результатов воздействия легирующей примеси на электронный спектр легируемого кристалла.

Как указано выше, согласно данной теории, при введении в кристалл изоэлектронной примеси (ИЭП) с резким несоответствием ее физических параметров (радиуса, длин и прочности химических связей) с физическими параметрами легируемого кристалла изменяется его зонная структура из-за локального искажения решетки примесью. Уровни энергии, соответствующие примеси, резонансно взаимодействуют с зоной проводимости, снимая ее вырождение в Г-точке зоны Бриллюэна. При этом образуются новые гибридные состояния, которые формируют две подзоны с минимумами при $k = 0$ [26]. В результате зона проводимости разделяется на верхнюю узкую подзону E^+, образованную сильно локализованными состояниями, и нижнюю более широкую подзону E^-, образованную делокализованными (протяженными) состояниями.

Что касается причины описанного выше исключительно сильного подавления легированием темновой проводимости кристалла BSO : Mo, то она проясняется, если принять во внимание соотношение ионных радиусов иона Mo^{4+} и замещаемого им иона Si^{4+}. А именно, радиус Si^{4+} равен 0.039 nm, тогда как радиус Mo^{4+} равен 0.089 nm [19]. Поскольку данные радиусы отличаются вдвое, то ион Mo^{4+} занимает в кристаллической ячейке BSO объем в 8 раз больший, чем объем, занимаемый до легирования ионом Si^{4+}. Согласно данным литературы [27,28], как всестороннее, так и одноосное сжатие

кристалла BSO, приводят расширению запрещенной зоны. Данный фактор подавляет проводимость кристалла силленита, что подтверждено экспериментальными результатами настоящей работы.

Расширение энергетической протяженности запрещенной зоны кристаллов BSO при их легирование Mo подтверждается и литературными данными [29]. Одновременно с расширением возникает общее оптическое просветление кристалла. Причина здесь та же, что и причина, обеспечивающая подавление темновой проводимости. А именно, доказано [30], что высокое внешнее давление не только не приводит к появлению в $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO) увеличивающих его проводимость кислородных вакансий, но, наоборот, подавляет их образование при синтезе кристалла под высоким давлением.

4. Заключение

В настоящей работе выполнен сравнительный анализ оптоэлектронных свойств кристаллов BSO : Fe и BSO : Mo. Показано, что легирование обеими примесями сопровождается протеканием двух взаимно конкурирующих процессов, один из которых подавляет темновую проводимость кристаллов, тогда как другой действует в противоположном направлении. При этом соотношение вкладов обоих процессов в модификацию электрооптических свойств кристалла BSO резко различно для случаев легирования Fe и Mo и определяется соотношением ионных радиусов замещающего и замещаемого ионов. Процесс, подавляющий темновую проводимость является следствием компрессии кристаллических ячеек, окружающих ячейку, содержащую примесный ион. Процесс, сужающий запрещенную зону и, соответственно, увеличивающий темновую проводимость, обусловлен резонансным воздействием потенциала изоэлектронной примеси на энергетику кристалла, которое приводит к снятию вырождения зоны проводимости в Г-точке зоны Бриллюэна и вызывает сужение E_g.

Финансирование работы

Выполнение исследования частично поддержано финансированием с внутреннего гранта РГПУ им. А.И. Герцена: проект № 50-ВГ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.А. Колегов, Л.А. Кабанова. В сб.: Физика твердого тела: Сборник материалов XII Российской научной студенческой конференции. ТГУ, Томск (2010). С. 163.
[2] В.Н. Астратов, А.В. Ильинский, В.А.Киселев. ФТТ **26**, *9*, 2843 (1984).
[3] Р.Ф. Казаринов, Р.А. Сурис, Б.И. Фукс. ФТП **6**, *3*, 572 (1972).
[4] В.В. Брыксин, М.П. Петров. ФТТ **42**, *10*, 1809 (2000).
[5] M.P. Petrov, V.V. Bryksin, H. Vogt, F. Rahe, E. Kraetzig. Phys. Rev. B **66**, *8*, 107 (2002).
[6] В.В. Брыксин, П. Кляйнерт, М.П. Петров. ФТТ **46**, *9*, 1566 (2004).
[7] А.С. Акрестина. Автореф. канд. дисс. Томский политехнический институт, Томск (2014).
[8] А.М. Плесовских, С.М. Шандаров, Е.Ю. Агеев. ФТТ **43**, *2*, 242 (2001).
[9] Е.С. Худякова, А.Н. Гребенчуков, М.Г. Кистенева, Ю.Ф. Каргин. Электроника, измерительная техника, радиотехника и связь. Доклады ТУСУРа **2**, *26*, 63 (2012).
[10] Р.А. астро-Арата, Г.И. Грабко, А.А. Кононов, Н.И. Анисимова, М. Крбал, А.В. Колобов. ФТП **55**, *5*, 450, (2021).
[11] Р.А. Кастро, Н.И. Анисимова, А.А. Кононов. ФТП **52**, *8*, 912 (2018).
[12] А.В. Ильинский, В.М. Капралова, Р.А. Кастро, Л.А. Набиуллина, В.М. Стожаров, Е.Б. Шадрин. ФТТ **60**, *9*, 1785 (2018).
[13] B. Briat, V.G. Grachev, G.I. Malovichko, O.F. Schirmer, M. Wöhlecke. In: *Defects in Inorganic Photorefractive Materials and Their Investigations* / P. Gnter, J.-P.Huignard eds. Springer Series in Optical Sciences. V. 114, Springer, N.Y. (2007). P. 9–49.
[14] O.F. Schirmer, H.J. Reyher, M Wöhlecke. In: Insulating Materials for Optoelectronics / F. Agullo-Lopez, ed. World Scientific, Singapore (1995). V. 3. P. 93.
[15] L. Wiehl1, A. Friedrich, E. Haussuh, W. Morgenroth, A. Grzechnik, K. Friese, B. Winkler, K. Refson, V. Milman. J. Phys. Condens. Matter **22**, 505401 (2010).
[16] G.L. Miessler, P.J. Fischer, D.A. Tarr. Inorganic Chemistry. 5th ed. Pearson Education, Boston (2013). 672 p.
[17] D.S. Vavilapalli, A.A. Melvin, F. Bellarmine, R. Mannam, S. Velaga, H.K. Poswal, A. Dixit, M.S. Ramachandra, R.S. Sing. Scientific Reports **10**, 22052 (2020).
[18] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager, E.E. Haller, J.F. Geisz. Phys. Rev. Lett. **82**, *6*, 1221 (1999).
[19] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. Вестн. Моск. Унив. **49**, *6*, 363 (2008).
[20] I. Gorczyca, A. Kamińska, G. Staszczak, R. Czernecki, S.P. Łepkowski, T. Suski, H.P.D. Schenk, M. Glauser, R. Butté, J.-F. Carlin, E. Feltin, N. Grandjean, N.E. Christensen, A. Svane. Phys. Rev. B **81**, 235206 (2010).
[21] P.P. Kiran. Asian J. Phys. **30**, *6*, 917 (2021).
[22] B. Kostova, L. Konstantinov. J. Phys. Conf. Ser. **253**, 012029 (2010).
[23] А.В. Ильинский. Автореф. докт. дисс. ФТИ им. А.Ф. Иоффе. СПб (1992).
[24] Химическая энциклопедия в 5 томах. / Под. ред. И.Л. Кнунянц. Наука, М. (1990). Т. 2.
[25] N.K. Morozova, D.A. Mideros, N.D. Danilevich. *Oxygen in Optic of Compounds II–VI of View of Theory Anticrossing Zones*. LAP, Saarbrucken (2013). 205 p. [in Russian].
[26] J. Wu, W. Walukiewicz, E.E. Haller. Phys. Rev. B **65**, 233210 (2002).
[27] G. Ouyang, C.Q. Sun, W.G. Zhu. J. Phys. Chem. C. **113**, 9516 (2009).
[28] S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. B, **60**, *8*, (1999).
[29] Т.В. Панченко, К.Ю. Стрелец. ФТТ **51**, *2*, 277 (2009).
[30] T. Toyoda, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie. J. Appl. Phys. **61**, *1*, 2065 (1987).

Редактор Ю.Э. Китаев