

1 Einleitung

Das Element Bor der III-Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente gehört zu den wenigen Elementhalbleitern mit ungerader Valenzelektronenzahl. Neben dem reinen Element Bor gibt es zahlreiche borreiche Verbindungen mit Metallen und den Elementen C, O, P, Si, von denen viele ebenfalls halbleitend sind. Die elektronischen Eigenschaften des Bors und der halbleitenden borreichen Verbindungen unterscheiden sich deutlich von denen der klassischen Elementhalbleiter der IV-Hauptgruppe des Periodensystems und den technisch weit verbreiteten Verbindungshalbleitern:

- Reines Bor ist bis zu hohen Temperaturen hin ein p-Leiter und zeigt eine hohe Dichte an elektronischen Zuständen in der verbotenen Zone.
- Trotz eines Bandabstandes von $\approx 1,5$ eV setzt intrinsisches Verhalten erst bei sehr hohen Temperaturen ein ($> 700 \dots 2000$ K).
- Hopping-Leitung ist bis ≈ 500 K der dominierende Ladungstransportmechanismus.
- Der Seebeck-Effekt des Borkarbid und des vanadiumdotierten β -rhomboedrischen Bors ist groß und steigt zu hohen Temperaturen hin monoton an.

Besonders die guten thermoelektrischen Eigenschaften zusammen mit einer hohen chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität haben Bor und borreichen Verbindungen zu einem großen technischen Interesse im Bereich der Sensorik unter Extrembedingungen und der thermoelektrischen Energieumwandlung in der Kfz-Technik verholfen. Im physikalischen Sinn ist aber Bor trotz einer seit über 30 Jahren andauernden Grundlagenforschung nur wenig verstanden. Ein tieferes physikalisches Verständnis würde helfen, die technisch wertvollen Eigenschaften des Bors und der borreichen Verbindungen gezielt zu verbessern.

Nicht nur die elektronischen Eigenschaften, sondern auch die Kristallstruktur des Bors und der borreichen Verbindungen ist ungewöhnlich und sehr kompliziert. Die Größe der Elementarzelle reicht im einfachsten Fall von 12 Atomen pro Elementarzelle beim α -rhomboedrischen Bor bis hin zu ≈ 1600 Atomen pro Elementarzelle bei den Verbindungen der Strukturgruppe des YB_{66} . Ein wesentliches Strukturelement im reinen Bor und den meisten borreichen Verbindungen ist der B_{12} -Ikosaeder, der infolge des Jahn-Teller-Effektes nur verzerrt im Kristallverband auftritt.

Es ist immer wieder versucht worden, einen Zusammenhang zwischen der außergewöhnlichen Kristallstruktur und den außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften herzustellen. Das in den 70er Jahren erarbeitete „Amorphous Concept“, das die Besonderheiten der elektronischen Eigenschaften durch die extreme Größe der Elementarzelle zu erklären versuchte, ist gescheitert. Die Annahme hingegen, daß der B_{12} -Ikosaeder und der durch seine Symmetrie hervorgerufene Jahn-Teller-Effekt einen wesentlichen Einfluß auf die elektronische Struktur haben, hat sich bis heute weitgehend bestätigt.

Die Erklärung des Halbleitercharakters ikosaedrischer Bormodifikationen und -verbindungen durch den Jahn-Teller-Effekt der B_{12} -Ikosaeder, der eine Separation zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen bewirkt, ist jedoch aus heutiger Sicht kaum noch haltbar. Neuere Bandstrukturberechnungen, die die reale Jahn-Teller-Verzerrung der B_{12} -Ikosaeder berücksichtigen, ergeben für das β -rhomboedrische Bor und Borkarbid nur unvollständig gefüllte Valenzbänder und lassen somit auf metallisches Verhalten schließen. Dies zeigt, daß die elektronischen Eigenschaften der B_{12} -Ikosaeder nicht uneingeschränkt auf die elektronischen Eigenschaften des gesamten Kristalls übertragen werden können. Zugleich ergibt sich damit aber ein neuer Erklärungsrückstand für den experimentell verifizierten Halbleitercharakter. Alle bisherigen Überlegungen basieren auf der Annahme einer perfekten

Kristallstruktur.

Kristallstrukturuntersuchungen zeigen eine beachtliche intrinsische Defektkonzentration im reinen Bor (≈ 5 at.-% im β -rhomboedrischen Bor) und vielen borreichen Verbindungen (bis zu 17 at.-% in den Verbindungen der Strukturgruppe des YB_{66}). Diese Strukturdefekte sind nicht die Folge einer unzureichenden Probenpräparation, sondern eine intrinsische Eigenschaft des Materials. Der Einfluß dieser intrinsischen Strukturdefekte auf die elektronische Struktur ist bisher unterschätzt bzw. nicht beachtet worden.

Aufgrund der hohen intrinsischen Strukturdefektkonzentration sind für eine gezielte Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften durch Fremdatome hohe Dotierungskonzentrationen erforderlich ($> 0,1$ at.-%). Die systematischsten Untersuchungen liegen bisher für die Dotierung des β -rhomboedrischen Bors mit Übergangsmetallatomen vor. Aber trotz der Kenntnis über die Änderung der Transporteigenschaften und optischen Eigenschaften des β -rhomboedrischen Bors durch die Metalldotierung ist der Einfluß der Fremdatome auf die Energiebandstruktur des β -rhomboedrischen Bors weitgehend ungeklärt.

Ziel dieser Arbeit ist es, erstmals den Einfluß der intrinsischen Strukturstörungen auf die elektronischen und optischen Eigenschaften von Bor und borreichen ikosaedrischen Verbindungen zu untersuchen und Erkenntnisse über den Einfluß einer extrinsischen Dotierung auf die elektronische Struktur zu gewinnen. Da eine Änderung der Konzentration der intrinsischen Strukturdefekte nicht möglich ist (sie ist für das reine Bor bzw. die jeweilige Borverbindung fest vorgegeben), kann die Änderung optischer und elektronischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der intrinsischen Defektkonzentration nicht ermittelt werden. Für die Erreichung der Zielsetzung wurde in dieser Arbeit daher wie folgt vorgegangen:

Nach einer systematischen Analyse der aktuellen Kristallstrukturdaten und aktueller Bandstrukturberechnungen wird ein einfaches Konzept zur neuen Interpretation des bekannten Energiebandschemas des β -rhomboedrischen Bors und des Borkarbid entwickelt. Dieses Konzept stellt einen Zusammenhang zwischen den intrinsischen Strukturstörungen und bekannten elektronischen Niveaus in der verbotenen Zone her, liefert eine mögliche Erklärung für den Halbleitercharakter des β -rhomboedrischen Bors und Borkarbid und gibt einen Hinweis auf die elektronische Ursache für die hohe Dichte an intrinsischen Strukturdefekten.

Mit der Methode der Photolumineszenzspektroskopie wurde für reines β -rhomboedrisches Bor der experimentelle Beweis für den Zusammenhang zwischen intrinsischen Strukturdefekten und bekannten elektronischen Niveaus in der verbotenen Zone erbracht. Zusammen mit Messungen der Zeitabhängigkeit der Interbandphotoleitung des β -rhomboedrischen Bors und unter Berücksichtigung bekannter Absorptionsspektren im Bereich der Absorptionskante war es möglich, das bekannte Energiebandschema des β -rhomboedrischen Bors wesentlich zu verfeinern.

Das Photolumineszenzverhalten von Bor und borreichen Verbindungen wurde in dieser Arbeit erstmals systematisch untersucht.

Eine Analyse der dielektrischen Funktion des Borkarbid und des metalldotierten β -rhomboedrischen Bors im fernen Infrarotbereich (FIR) mit Hilfe bekannter Transportmodelle ermöglichte erstmals eine quantitative Separation zwischen der Hopping-Leitung lokalisierter Ladungsträger und gewöhnlicher Bandleitung delocalisierter Ladungsträger. Die Auswertung dieser Untersuchung ergab wertvolle Kenntnisse über die Energiebandstruktur des Borkarbid und des metalldotierten β -rhomboedrischen Bors und zeigt den Einfluß intrinsischer und extrinsischer Strukturstörungen auf die elektronische Struktur.