

## 10 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, den Einfluß von Strukturstörungen auf die optischen und elektronischen Eigenschaften von ikosaedrischen Bormodifikationen und -verbindungen herauszufinden. Die Ergebnisse der Arbeit können wie folgt zusammengefaßt werden:

Eine Analyse der aktuellen Kristallstrukturdaten und aktueller Bandstrukturberechnungen ikosaedrischer Bormodifikationen und -verbindungen ergab, daß eine eindeutige Korrelation zwischen Defektkonzentration im Kristall und dem für einen defektfreien Kristall errechneten Elektronendefizit im Valenzband besteht. Eine grobe quantitative Abschätzung zeigte, daß die vorhandene Defektkonzentration ausreicht, um das berechnete Elektronendefizit im Valenzband zu kompensieren. Die experimentell gefundene Konzentration von elektronischen Zuständen in der verbotenen Zone ist von vergleichbarer Größenordnung wie die Konzentration der Kristallstrukturdefekte. Aus diesen Erkenntnissen wurden folgende Grundannahmen postuliert:

1. Die hohe Dichte an intrinsischen Energiezuständen in der verbotenen Zone ikosaedrischer Bormodifikationen und -verbindungen wird vorrangig durch Strukturdefekte hervorgerufen.
2. Der Halbleitercharakter des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors und Borkarbid entsteht dadurch, daß das Elektronendefizit im Valenzband eines störungsfreien Kristalls durch Strukturstörungen und die damit verbundene Ausbildung lokalisierter elektronischer Zustände in der verbotenen Zone kompensiert wird.
3. Die intrinsischen Strukturdefekte haben einen elektronischen Ursprung. Die Defekte ermöglichen eine Kompensation des Elektronendefizits im Valenzband und bringen den Kristall damit in eine energetisch günstigere Konfiguration.

Für Punkt 1 der postulierten Grundannahmen sind in dieser Arbeit experimentelle Beweise erbracht worden (siehe unten). Die Fundierung der Punkte 2 und 3 erfordert eine detaillierte Berechnung der elektronischen Eigenschaften bekannter Strukturdefekte. Derartige theoretische Untersuchungen liegen bisher nicht vor.

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit umfaßten die Aufnahme von Lumineszenzspektren, die Messung des Zeitverhaltens der Photoleitfähigkeit des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors und die Analyse der dielektrischen Funktion und dynamischen Leitfähigkeit des Borkarbid und des metalldotierten  $\beta$ -rhomboedrischen Bors im fernen Infrarotbereich mit Hilfe bekannter Transportmodelle.

Die erstmals systematisch durchgeführte Untersuchung der Photolumineszenz von Bor und ikosaedrischen borreichen Verbindungen ergab folgende wesentliche Ergebnisse:

- Im  $\beta$ -rhomboedrischen Bor führt die zu  $\approx 25\%$  unbesetzte reguläre Gitterposition B13 zur Ausbildung eines elektronischen Niveaus in der verbotenen Zone, das maßgeblich für die beobachtete Photolumineszenz verantwortlich ist. Damit wird Punkt 1 der oben postulierten Grundannahmen experimentell bestätigt.
- Für Borkarbid konnte die Existenz eines freien Exzitons nachgewiesen werden. Aus der Bindungsenergie des Exzitons wurde die effektive Masse der Elektronen und Löcher zu  $m^* \approx 10m_0$  abgeschätzt. Dieser Wert steht im Einklang mit Abschätzungen anderer Autoren aus Bandstrukturberechnungen und mit den Ergebnissen der Untersuchung der dynamischen Leitfähigkeit in dieser Arbeit (siehe unten).
- Eine Metalldotierung des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors wirkt lumineszenzlöschend.

Die Lumineszenzuntersuchungen am  $\beta$ -rhomboedrischen Bor erlaubten zusammen mit den Ergebnissen der Photoleitfähigkeit und bekannten Absorptionsspektren in der Absorptionskante eine wesentliche Verbesserung des bisherigen Energiebandschemas des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors, das nun alle bekannten experimentellen Ergebnisse konsistent erklären kann. Zu den wesentlichen neuen Erkenntnissen gehört:

- Das bisher als „abgespaltenes Valenzband“ bezeichnete Energieband in der verbotenen Zone ist ein zweifach aufgespaltenes Störband, das vorrangig durch die zu nur  $\approx 75\%$  besetzte B13-Position gebildet wird. Die elektronischen Zustände in diesem Band sind lokalisiert. Die frühere Annahme, daß dieses Band durch den statischen Jahn-Teller-Effekt der  $B_{12}$ -Eck-Ikosaeder gebildet wird, kann in Verbindungen mit neueren theoretischen Berechnungen der Jahn-Teller-Splitting-Energie eines  $B_{12}H_{12}$ -Moleküls als widerlegt angesehen werden.
- Die bekannten Zustände in der verbotenen Zone unterliegen einer starken Elektron-Phonon-Kopplung, die zu einer entsprechenden Relaxation der Zustände in Abhängigkeit von deren Besetzung führt. Die Größe der Relaxation konnte mit Hilfe der Lumineszenzspektroskopie erstmals bestimmt werden.
- Oberhalb 200 K überwiegt im  $\beta$ -rhomboedrischen Bor die strahlungslose Rekombination. Die Rekombination erfolgt offenbar weitgehend kaskadenartig über die verschiedenen elektronischen Zustände in der verbotenen Zone.

Die Analyse der dielektrischen Funktion und der dynamischen Leitfähigkeit des Borkarbid und des metalldotierten  $\beta$ -rhomboedrischen Bors im fernen Infrarotbereich mit Hilfe bekannter Transportmodelle erbrachte folgende Erkenntnisse:

- Sowohl im Borkarbid als auch im metalldotierten  $\beta$ -rhomboedrischen Bor ist der Ladungstransport bei Zimmertemperatur eine Superposition aus einer Hopping-Leitung lokalisierter Ladungsträger mit einer hohen Dichte ( $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) und einer Bandleitung delokalisierte Ladungsträger geringer Dichte ( $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).
- Im Borkarbid existieren nahe der Valenzbandkante Akzeptorzustände, die zu einem hohen Grad ( $\approx 95\%$ ) kompensiert sind. Der Kompensationsgrad kann quantitativ aus den bekannten Strukturstörungen erklärt werden. Dies bestätigt experimentell den Punkt 1 der obigen Grundannahmen. Die stark kompensierten Akzeptorzustände bilden die Hopping-Zentren für die beobachtete Hopping-Leitung.
- Nach dem bisherigen Erkenntnisstand können die paramagnetischen Zentren im Borkarbid den unbesetzten Akzeptorzuständen zugeschrieben werden
- Die delokalisierten Ladungsträger im Borkarbid sind Löcher im Valenzband. Sie werden thermisch aus den Akzeptorzuständen generiert. Zusammen mit Gleichstromtransporteigenschaften wurde die effektive Masse der Löcher zu  $m^* \approx 10m_0$  abgeschätzt. Dies steht im Einklang mit der aus der Bindungsenergie des freien Exzitons abgeschätzten effektiven Masse (siehe oben) und theoretischen Vorhersagen aus Bandstrukturberechnungen.
- Der Nachweis delokalisierte Ladungsträger im Borkarbid widerlegt das weit verbreitete Bipolaronenmodell von Emin et al., das Hoppingleitung kleiner Bipolaronen für den Ladungstransport im Borkarbid verantwortlich macht.
- In vanadiumdotiertem  $\beta$ -rhomboedrischem Bor erfolgt der Ladungstransport in einem Störband, das durch die Vanadiumatome gebildet wird. Lokalisierte und delokalisierte Ladungsträger sind durch eine Beweglichkeitskante im Störband voneinander getrennt.