

3 Elektronische Struktur

3.1 Allgemeine Konzepte

Reines Bor und viele ikosaedrische Borverbindungen zeichnen sich durch ungewöhnliche elektronische Eigenschaften aus:

- Halbleiterverhalten trotz ungerader Valenzelektronenzahl (einziger Halbleiter in der 3. Hauptgruppe),
- Hopping-Leitung vom p-Typ (Löcher-hopping) als dominierender Leitungsmechanismus, selbst in reinen einkristallinen Bormodifikationen und allen ikosaedrischen Verbindungen,
- Eine hohe Dichte an intrinsischen Zuständen in der verbotenen Zone im hochreinen β -rhomboedrischem Bor als auch im Borkarbid und YB_{66} ist wahrscheinlich Ursache für den bis zu hohen Temperaturen hin ungewöhnlich großen Seebeck-Koeffizienten.

Aus Mangel an fundierten theoretischen *ab initio* Berechnungen über die elektronische Struktur des Bors und der ikosaedrischen Borverbindungen wurden in den letzten 30 Jahren für die Erklärung der elektronischen Eigenschaften verschiedene Modelle und Konzepte entwickelt:

- Das „amorphous concept“ [45] baut auf experimentell erwiesenen Ähnlichkeiten der elektrischen Eigenschaften zu denen amorpher Halbleiter auf und versucht, einen direkten Zusammenhang zwischen Elementarzellegröße und amorphen Eigenschaften herzustellen. Das wesentliche Argument dieses Konzeptes besagt, daß bei einer hinreichenden Größe der Elementarzelle das Überlappintegral der Atomorbitale über die Periodizitätslänge verschwindet und damit die Voraussetzung für die Ausbildung von Blochwellen nicht mehr gegeben ist. Das Konzept versagt aber bereits bei Borkarbid, das trotz einer relativ kleinen Elementarzelle (15 Atome) sich zum Teil „amorpher“ verhält als β -rhomboedrisches Bor mit 105 Atomen pro Elementarzelle.
- Das „Bipolaronen Modell“ [46, 47,] postuliert eine hohe temperaturunabhängige Konzentration kleiner Bipolaronen ($\approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), die für den Ladungstransport im Borkarbid verantwortlich gemacht werden und macht indirekte Aussagen über die Energiebandstruktur wie zum Beispiel einen Bandabstand von $> 6 \text{ eV}$. Es wurde für Borkarbid entwickelt, sollte sich aber auch auf andere ikosaedrische Borverbindungen und Modifikationen übertragen lassen. Auch wenn die Bildung von kleinen Polaronen nicht generell ausgeschlossen werden kann, bleibt zweifelhaft, ob sie wirklich für die Erklärung der Transporteigenschaften nötig sind. Abgesehen davon stehen einige Vorhersagen dieses Modells im krassen Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen [48, 49, 50] (siehe Kapitel 9).
- Das „Halbleiterkonzept“ betont im Gegensatz zum „amorphous concept“ die signifikanten Unterschiede zwischen kristallinem und amorphem Bor (z.B. Phononenspektrum, Interbandabsorption und Gitterstruktur) und postuliert eine elektronische Struktur ähnlich der eines klassischen Halbleiters, die gewöhnliche Bandleitung mit freien Ladungsträgern erlaubt [51, 52]. Den B_{12} -Ikosaedern wird durch ihre besondere Symmetrie eine Schlüsselrolle in der elektronischen Bandstruktur zugeschrieben.

Die Berechnung der Energiebandstruktur ist bei allen Bormodifikationen und borreichen Verbindungen durch die große Anzahl an Atomen pro Elementarzelle äußerst schwierig.

Neben dem Versuch einer vollständigen Berechnung der $E(k)$ -Abhängigkeit wurden daher oft auch Clusterberechnungen durchgeführt, bei der nur ein B_{12} -Ikosaeder oder eine Struktureinheit und deren Umgebung als Cluster behandelt wird und die Zustandsdichte als Funktion der Energie bestimmt wird. Es wird angenommen, daß die Ergebnisse auf den gesamten Kristall übertragbar sind.

Im folgenden wird kurz der aktuelle Wissensstand über die elektronische Struktur der hier untersuchten ikosaedrischen Bormodifikationen und -verbindungen zusammengefaßt. Einige kritische Anmerkungen und Querbeziehungen werden gegeben. Da der B_{12} -Ikosaeder ein grundlegendes Strukturelement in den meisten Bormodifikationen ist, erwartet man von ihm auch einen wesentlichen Einfluß auf die elektronische Struktur. Daher sei zunächst auf die elektronischen Eigenschaften des isolierten B_{12} -Ikosaeders näher eingegangen.

3.2 Bindungen und elektronische Struktur des B_{12} -Ikosaeders

In der Natur existieren keine freien B_{12} -oder $B_{12}H_{12}$ -Moleküle, da sie chemisch instabil sind, so daß nur theoretische Untersuchungen am B_{12} -Molekül möglich sind. Allein die Tatsache, daß seit über 40 Jahren zahlreiche Arbeiten über die Bindungsverhältnisse, Stabilität und elektronischen Eigenschaften des B_{12} -Ikosaeders veröffentlicht wurden [53, 54, 55, 56, 57, 46, 47, 7, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65], zeigt, daß der B_{12} -Ikosaeder keine triviale Atomanordnung darstellt. Das Boratom besitzt drei Valenzelektronen in der Konfiguration $2s^2 2p^1$, denen bei Hybridisierung 4 freie Valenzen $2s 2p_x 2p_y 2p_z$ zur Verfügung stehen. In ikosaedrischen Verbindungen beobachtet man aber meistens eine sechsfache Koordination: 5 nächste Nachbarn innerhalb des Ikosaeders und eine Bindung zu einem externen Atom.

Ein Zugang zu den Bindungsverhältnissen im B_{12} -Ikosaeder ergibt sich durch die Berechnung der Molekülorbitale [53, 54, 55, 64]. Für einen regulären Ikosaeder findet man 23 antibindende und 13 bindende Orbitale innerhalb des Ikosaeders sowie 12 nach außen gerichtete sp -Hybridorbitale, die starke Bindungen zu anderen Atomen erlauben. Die nach außen gerichteten, nicht abgesättigten Orbitale liegen energetisch höher als die intraikosaedrischen bindenden Orbitale, so daß bei einer Auffüllung der Zustände mit den 36 Valenzelektronen der 12 Boratome alle innerikosaedrischen bindenden Orbitale gefüllt sind und für die 12 nach außen gerichteten Orbitale 10 Elektronen übrig bleiben. Der berechnete energetische Abstand zwischen dem letzten teilweise besetzten Orbital und dem ersten unbesetzten liegt bei etwa 1,0...1,6 eV [54, 55, 64].

Franz et al. [7] haben erstmals auf den Einfluß des Jahn-Teller-Effektes aufmerksam gemacht, der eine Verzerrung des B_{12} -Ikosaeders mit einer entsprechenden Symmetrierniedrigung und Aufspaltung der Energieniveaus bewirkt. Dadurch wird das teilweise besetzte Orbital in ein vollständig besetztes und ein unbesetztes Orbital aufgeteilt. Numerische Simulationen der Stabilität eines B_{12} -Ikosaeders zeigen, daß unter der Vorgabe der Beibehaltung einer geschlossenen Molekülgestalt der freie B_{12} -Ikosaeder in eine D_{2d} -Symmetrie relaxiert [61]. Auch dieser Zustand bleibt durch nicht abgesättigte nach außen gerichtete Bindungen („dangling bonds“) energetisch ungünstig. Erst der Übergang zu einer offenen Molekülgestalt mit niedriger Symmetrie, bei der keine unabgesättigten Bindungen auftreten, ergibt ein globales Energieminimum für eine Konfiguration aus 12 Boratomen [61].

Die Untersuchung des freien B_{12} -Ikosaeders ist jedoch ungeeignet, um Rückschlüsse auf die Eigenschaften eines B_{12} -Ikosaeders in der Kristallstruktur zu bekommen, da seine nach außen gerichteten Bindungen im Kristallverband weitgehend kovalent abgesättigt sind. Geeigneter ist daher die Untersuchung eines hypothetischen $B_{12}H_{12}$ -Moleküls. Durch die Absättigung der freien Bindungen mit Wasserstoffatomen kommt es zu einer Absenkung der

energetischen Lage der nach außen gerichteten Orbitale. Die zwei noch fehlenden Elektronen werden aus den innerikosaedrigen Orbitalen in die nach außen gerichteten Orbitale transferiert. Dadurch bleibt das oberste bindende innerikosaedrische Orbital nur partiell besetzt. Der Jahn-Teller-Effekt bewirkt wiederum eine Aufspaltung der Energieniveaus und damit die Trennung des einst partiell besetzten Orbitals in ein voll besetztes und ein unbesetztes Orbital.

Die von Fujimori et al. [65] berechnete Gesamtenergiefläche eines $B_{12}H_{12}$ -Moleküls zeigt, daß durch den Jahn-Teller-Effekt Relaxationen in die D_{2h} -, D_{3d} - und D_{5d} -Symmetrien energetisch möglich sind. Dabei ist die D_{2h} -Symmetrie energetisch am günstigsten und die D_{5d} -Symmetrie am ungünstigsten. Für die D_{3d} -Symmetrie ergeben sich neben einer stabilen Verzerrung auch zwei metastabile Verzerrungszustände. Der Abstand zwischen oberstem besetzten und unterstem unbesetzten Zustand eines $B_{12}H_{12}$ -Moleküls in der D_{3d} -Symmetrie wurde erstmals von Howard et al. [47] nach der PRDDO-Methode (partial retention of diatomic differential overlap) zu 6 eV berechnet. Fujimori et al. [65] hingegen berechneten den Energieunterschied zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand eines $B_{12}H_{12}$ -Moleküls nach der sehr zuverlässigen CI-Methode (configuration interaction) und fanden einen Energieabstand von 1,5 eV für den stabilen Verzerrungszustand und jeweils 0,9 eV bzw. 1,8 eV für die metastabilen Verzerrungszustände in der D_{3d} -Symmetrie. Abgesehen von der Tatsache, daß Howard et al. möglicherweise nicht den vollständig relaxierten Grundzustand des Moleküls gefunden hatten, da sie bei der Suche nach dem relaxierten Grundzustand nur eine gleichförmige Bewegung der Atome zuließen und ihre berechnete Gesamtenergie 1,6 eV über der von Fujimori et al. berechnete Gesamtenergie liegt, ist meßtechnisch ohnehin nur die Differenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand erfaßbar. Für den Vergleich mit Meßergebnissen sollte daher den Berechnungen von Fujimori et al. die höhere Zuverlässigkeit eingeräumt werden.

3.3 Elektronische Struktur ikosaedrischer Bormodifikationen

3.3.1 Bindung und Bandstruktur des α -rhomboedrischen Bors und Borkarbid

Da die Elementarzelle des α -rhomboedrischen Bors aus einem B_{12} -Ikosaeder besteht (siehe Kapitel 2.2), erwartet man Ähnlichkeiten zu den im vorangegangenen Kapitel behandelten Eigenschaften eines B_{12} -Moleküls. Im Gegensatz zu dem behandelten $B_{12}H_{12}$ -Molekül sind die äußeren Bindungsverhältnisse für den B_{12} -Ikosaeder im α -rhomboedrischen Bor nicht gleichartig für alle Atome des Ikosaeders. Die polaren Atome bilden starke Zweizentrenbindungen zu den polaren Atomen der benachbarten Ikosaeder aus, während zwischen den äquatorialen Atomen der benachbarten Ikosaeder nur eine schwache Dreizentrenbindung besteht (Abb. 3.1). Die insgesamt 36 Valenzelektronen des B_{12} -Ikosaeders füllen die 13 bindenden innerikosaedrischen Molekülorbitale des B_{12} -Ikosaeders, und jeweils ein Elektron geht an die starken Zweizentrenbindungen der polaren Atome. Die verbleibenden 4 Elektronen stehen den 6 äquatorialen Atomen für eine schwache Dreizentrenbindung zur Verfügung. Die schwachen Dreizentrenbindungen liegen energetisch am höchsten und bestimmen daher wesentlich die Valenzbandstruktur nahe der Bandkante.

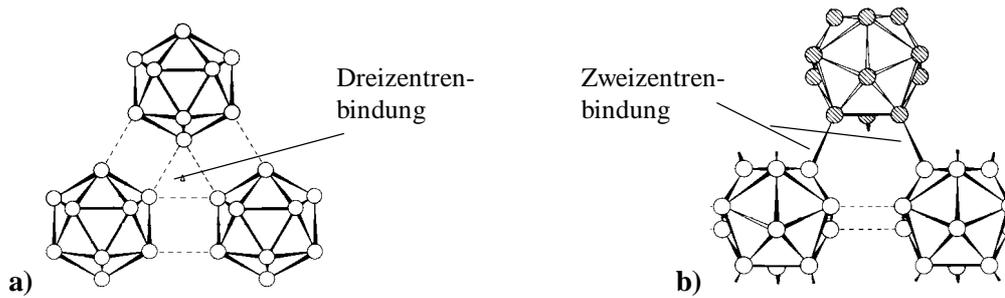


Abb. 3.1: a) Lage der B_{12} -Ikosaeder im α -rhomboedrischen Bor in der x - y -Ebene mit Dreizentrenbindung zwischen den äquatorialen Atomen, b) Lage der B_{12} -Ikosaeder in der y - z -Ebene mit Zweizentrenbindung zwischen den polaren Atomen [39].

Die erste Berechnung der Bandstruktur des α -rhomboedrischen Bors von Perrot [66] nach der MTO-Methode (muffin-tin orbitals) ergab 18 voll besetzte Bänder, die durch einen Bandabstand von 2,88 eV von unbesetzten Bändern getrennt werden. Das Maximum des Valenzbandes lag bei diesen Berechnungen bei Γ und das Minimum des Leitungsbandes bei B (Abb. 3.2). Für die Berechnungen wurde ein regulärer Ikosaeder angenommen.

Bullet [55, 67, 68, 69, 70] findet ebenfalls durch eine Berechnung nach der Non-empirical Atom Orbital Approach Methode einen indirekten Bandübergang von 1,7 eV mit dem Maximum des Valenzbandes bei Γ . Die Lage des Minimums des Leitungsbandes in der Brillouinzone wird nicht angegeben.

Schöttke [71] präsentierte eine Bandstrukturberechnung nach der Pseudopotentialmethode, bei der das Pseudopotential darauf abgestimmt wurde, daß sich der experimentell verifizierte Bandabstand von 2 eV einstellte. Auch diese Berechnung zeigte einen indirekten Bandübergang, jedoch findet Schöttke das Maximum des Valenzbandes bei Z und das Minimum des Leitungsbandes bei Γ (Abb. 3.3).

Solov'ev et al. [56] berücksichtigten erstmals die verzerrte Symmetrie des realen Ikosaeders im α -rhomboedrischen Bor, führten aber nur eine Molekülorbitalberechnung am B_{12} -Ikosaeder durch. Sie fanden ein halb gefülltes bindendes Orbital und einen Abstand zum nächst höheren leeren Orbital von 0,9 eV. Die Berechnung enthält jedoch den grundlegenden Fehler, daß die nach außen gerichteten Bindungen des Ikosaeders nicht als gesättigt

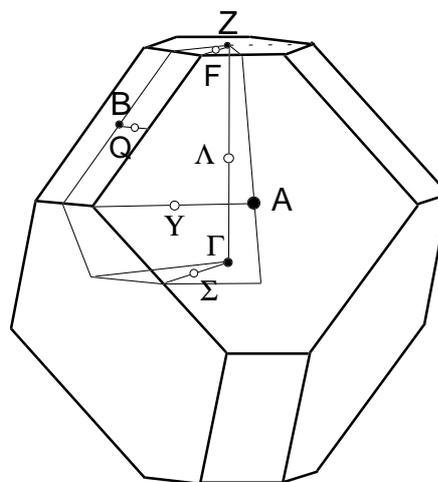


Abb. 3.2: Brillouinzone eines rhomboedrischen Gitters mit der üblichen Bezeichnungen wichtiger Symmetriepunkte (schwarze Kreise) und -linien (weiße Kreise).

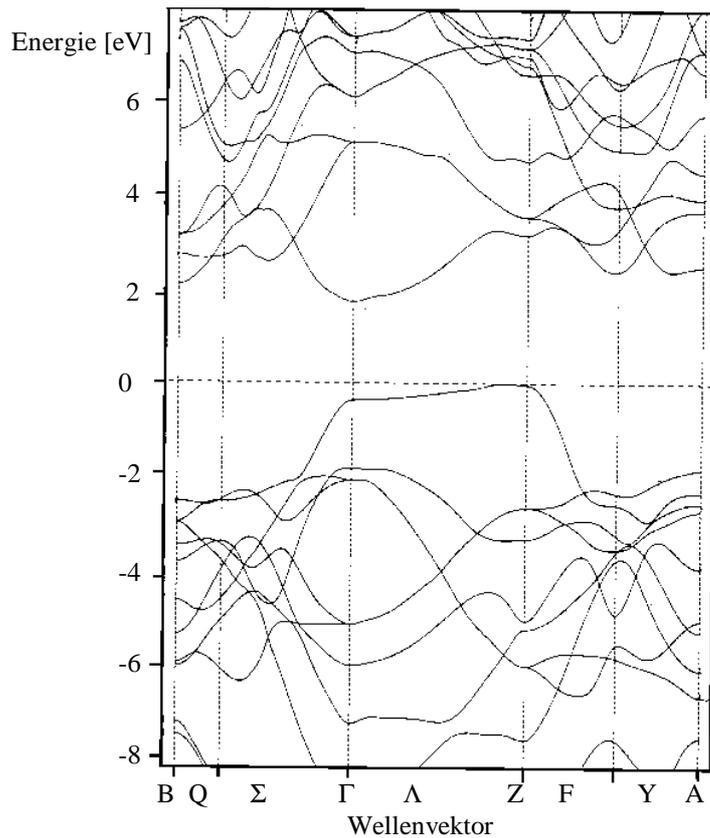


Abb. 3.3: Energiebandstruktur des α -rhomboedrischen Bors, berechnet nach der Pseudopotentialmethode [71].

angenommen wurden, so daß die realen Bindungsverhältnisse im α -rhomboedrischen Bor nicht erfaßt wurden.

Armstrong et al. [72] führten eine LCAO-Berechnung auf der Basis der vollständigen Kristallstrukturdaten durch, berücksichtigten damit also auch die Verzerrung des Ikosaeders. Sie fanden einen indirekten Bandabstand von 2,4 eV mit einem Maximum des Valenzbandes bei Z und einem Minimum des Leitungsbandes auf der Symmetrielinie Γ -Z (Λ). Dieses Ergebnis ist nahe an den Ergebnissen von Schöttke. Eine Cluster-Modell-Berechnung von Armstrong et al. bestätigt die Tatsache, daß die Valenzbandstruktur nahe der Bandkante durch die Dreizentrenbindung der äquatorialen Boratome bestimmt wird. Darüber hinaus konnten Armstrong et al. zeigen, daß Valenz- und Leitungsband nahe der Bandkante fast vollständig aus p-Orbitalen hervorgehen. Dies bedeutet, daß der optische Bandübergang indirekt und optisch verboten ist.

Eine erste *ab initio*-Berechnung nach der PW-Methode (plane wave) wurde von Lee et al. [60] präsentiert. In Übereinstimmung zu Schöttke und Armstrong finden auch sie einen indirekten Bandübergang von Z nach Γ mit 1,43 eV und einen direkten Bandübergang bei Γ mit 1,78 eV. Die Autoren machen darauf aufmerksam, daß die verwendete Berechnungsmethode auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie häufig zu kleine Werte für den Bandabstand liefert.

Shirai et al. [64] präsentierten eine weitere Cluster-Berechnung für einen B_{12} -Ikosaeder im α -rhomboedrischen Bor, bei der sie sehr sorgfältig die realen Bindungsverhältnisse in der Ikosaederumgebung berücksichtigten. Sie finden einen Bandabstand von etwa 2 eV und

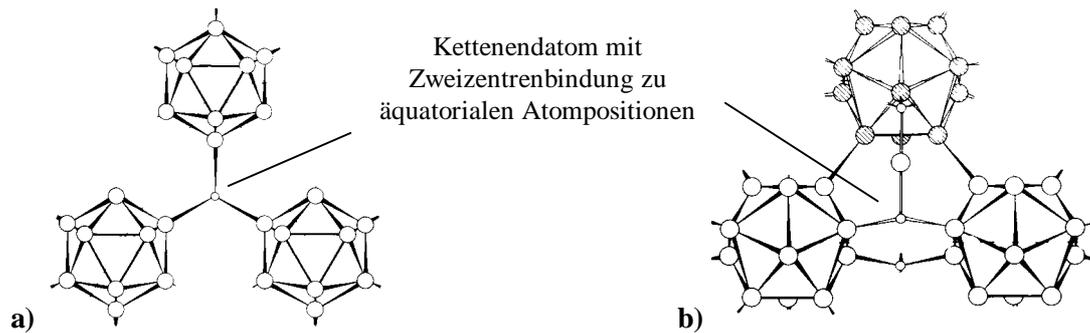


Abb. 3.4: Lage der B_{12} -Ikosaeder in der x - y -Ebene (a) und y - z -Ebene (b) im Borkarbid mit Zweizentrenbindung zwischen äquatorialen Atompositionen und dem Kettenendatom [39]. Vergleiche auch Abb. 3.1.

konnten durch eine Vergleichsberechnung eines freien B_{12} -Moleküls zeigen, daß im Bereich der Bandlücke sich die energetischen Niveaus im α -rhomboedrischen Bor stark von denen eines B_{12} -Moleküls unterscheiden.

Abgesehen von geringfügigen Abweichungen bestätigen alle Bandstrukturberechnungen am α -rhomboedrischen Bor im Bereich der Bandlücke einen stark anisotropen Bandverlauf mit sehr flachen Bändern, was auf eine hohe effektive Masse und damit geringe Beweglichkeit der Ladungsträger schließen läßt. Da bisher nur sehr kleine Kristallite aus α -rhomboedrischem Bor erzeugt werden konnten, liegen experimentell nur wenige Ergebnisse über optische und elektronische Eigenschaften vor. Die Größe des Bandabstandes wird in Übereinstimmung mit den Bandstrukturberechnungen mit etwa 2eV angegeben [73, 74]. Die Art des optischen Bandübergangs konnte im Gegensatz zu den Berechnungen als direkt erlaubt charakterisiert werden. Ein weiterer Übergang bei $\approx 1,6$ eV ist noch nicht eindeutig charakterisiert. Es könnte ebenfalls ein direkt erlaubter Bandübergang sein, aber auch eine Störstellenabsorption kann nicht ausgeschlossen werden. Ein Einfluß von Exzitonen auf das Absorptionsspektrum wurde nicht untersucht. Die für gewöhnliche Bandleitung nur geringe Hall-Beweglichkeit von $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [75] steht im Einklang mit der theoretisch ermittelten großen effektiven Masse der Ladungsträger.

Im Borkarbid kommt es zur Ausbildung von C–B–C und C–B–B Ketten neben kettenfreien Elementarzellen und zur Bildung von $B_{11}C$ -Ikosaedern (siehe Kap.2.2). Die Endatome der dreiatomigen Kette ersetzen die schwachen Dreizentrenbindungen des α -rhomboedrischen Bors durch starke Zweizentrenbindungen zwischen den äquatorialen Atomen der Ikosaeder und den Endatomen der Kette (Abb. 3.4). Dies ist der Grund für die wesentliche Strukturstabilisierung gegenüber dem α -rhomboedrischen Bor. Da in Bandstrukturberechnungen Strukturstörungen nur schwer zu berücksichtigen sind, basieren alle bisher durchgeführten Bandstrukturberechnungen für Borkarbid auf idealisierten, nicht der Realität entsprechenden Annahmen über die Struktur und müssen daher vorsichtig interpretiert werden.

Bullet [55] berechnete die elektronische Zustandsdichte für ein hypothetisches B_4C und fand einen direkten Bandübergang von 3,8 eV. Er nahm für die Berechnung eine Struktur der Form $B_{12}(CCC)$ an, das heißt eine C–C–C Kette innerhalb der Elementarzelle, die jedoch nicht beobachtet wird (vergl. Kap. 2.2).

Armstrong et al. [76] präsentierten eine LCAO-Berechnung für $B_{13}C_2$. Sie nahmen die Idealstruktur $B_{12}(CBC)$ an und legten Daten aus Kristallstrukturuntersuchungen für die Atom-

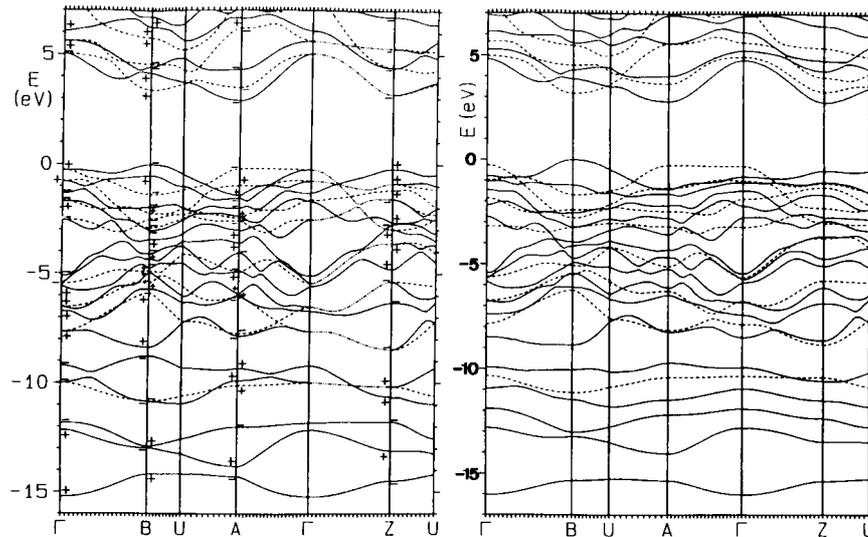


Abb. 3.5: Energiebandstruktur von $B_{13}C_2$ (a) und B_4C (b) aus ab initio-Berechnungen mit selbst-konsistenter Pseudopotentialmethode bestimmt [78].

positionen zugrunde. Sie fanden einen indirekten Bandabstand von etwa 4 eV zwischen einem Maximum des Valenzbandes bei B und einem Minimum des Leitungsbandes bei A. Die 47 Valenzelektronen verteilen sich auf 48 Valenzbänder, so daß das oberste Valenzband nur partiell besetzt ist und metallisches Verhalten erwartet wird.

Bylander und Kleinman [31, 77, 78] führten selbstkonsistente ab initio-Berechnungen für B_4C und $B_{13}C_2$ durch. Für B_4C nahmen sie die Struktur $B_{11}C(CBC)$ an. Für $B_{13}C_2$ wurde hingegen die Struktur $B_{12}(CBC)$ zugrunde gelegt. Sie fanden analog zu Armstrong et al. einen indirekten Bandübergang von B nach A und einen direkten Bandübergang bei A (Abb. 3.5). Der indirekte Bandübergang beträgt im B_4C 2,78 eV und im $B_{13}C_2$ 2,91 eV. Der direkte Bandübergang wurde im B_4C zu 3,05 eV und im $B_{13}C_2$ zu 3,11 eV berechnet. Das Valenzband im B_4C ist voll besetzt, so daß typisches wide-gap Halbleiterverhalten erwartet wird. Im $B_{13}C_2$ hingegen führt die geringere Anzahl an Valenzelektronen zu einer nur partiellen Besetzung des Valenzbandes. An den Punkten B, A, Z und Γ übersteigt das Valenzband das Fermi-niveau. Man erwartet folglich auch nach diesen Berechnungen metallisches Verhalten für $B_{13}C_2$. Wie auch in den früheren Bandstruktur-berechnungen findet man sehr flache Bänder, die auf eine hohe effektive Masse und damit geringe Beweglichkeit der Ladungsträger schließen lassen.

Experimentell findet man im Borkarbid aller Zusammensetzung thermisch aktivierte Hopping-Leitung vom p -Typ mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0,1...0,2 eV, wobei die absolute Leitfähigkeit von $B_{13}C_2$ ca. 10...30 mal größer ist als die des $B_{4,3}C$ [51, 79]. Optische Untersuchungen zeigen zahlreiche Absorptionsprozesse: Eine Absorption bei 0,18 eV wird tiefen Störstellen zugeordnet, die anderen Absorptionsprozesse zeigen das Verhalten eines indirekt erlaubten Bandübergangs mit Bandabständen von 0,62 eV, 1,06 eV, 2,09 eV, 3,07 eV, 3,5 eV, 4,03 eV, 4,77 eV und 5,91 eV [80]. Ein Teil der Übergänge könnte auch als „nicht direkt“ an Stelle von „indirekt“ charakterisiert werden, da beide Übergangsarten gleiches spektrales Verhalten zeigen (vergl. Diskussion in Kapitel 8.2 und 9.7.1). Dies bedeutet, daß zum Teil auch Störbänder die Absorptionsprozesse verursachen könnten.

ESR-Untersuchungen am Borkarbid [81, 33, 82] zeigen im Temperaturbereich 2...20 K eine schmale ESR-Linie mit Lorentz-Form, deren Linienbreite unabhängig vom

Kohlenstoffgehalt ist. Die Spindichte mit etwa $2 \cdot 10^{19}$ Spins/cm³ zeigt ebenfalls keine signifikante Kohlenstoffabhängigkeit. Oberhalb 20 K tritt eine Linienverbreiterung auf, die für Kohlenstoffkonzentrationen kleiner als 18 at.-% durch eine Überlagerung zweier ESR-Linien, einer schmalen und einer breiten, beschrieben werden konnte [81]. Die Linienverbreiterung ist für B₁₃C₂ maximal und für nominelles B₄C minimal. Die Gesamtspindichte bleibt aber im Rahmen der Meßgenauigkeit bis etwa 300 K für alle Kohlenstoffkonzentrationen konstant. Oberhalb 300 K kommt es zu einer Zunahme der Spindichte bis zu knapp 10^{20} Spins/cm³ bei 1200 K (bisher nur an B₄C gemessen) und einem Abfall des g-Wertes von 2,002 auf 2,0005. Emin et al. [82] interpretieren das Verhalten als Überlagerung zweier Prozesse: Die Tieftemperatur-ESR-Linie ordnen sie einer paramagnetischen Störstelle zu, wobei sie konkret eine C–C–C Kette als Störzentrum vermuten [33], während die Hochtemperatur-ESR-Linie mit Ladungsträgern in Verbindung gebracht wird. Emin et al. [82] gehen von einer postulierten Polaronen-Leitung als dominierenden Leitungsmechanismus aus. Sie ermitteln aus ihrem Modell eine temperaturunabhängige Ladungsträgerdichte (Polaronendichte) von 10^{21} cm⁻³. Da dieser Wert im krassen Widerspruch zur beobachteten Spindichte steht, nehmen sie an, daß die Polaronen Bipolaronen mit gegenseitiger Spinkompensation bilden. Die anwachsende Spindichte bei höheren Temperaturen erklären sie durch eine teilweise Dissoziation der Bipolaronen. Die Diskrepanz zwischen Ladungsträgerdichte und Spindichte ist die einzige experimentelle Basis für das Bipolaronenmodell von Emin et al.

3.3.2 Elektronische Struktur des β -rhomboedrigen Bors

Die gegenüber dem α -rhomboedrigen Bor und Borkarbid deutlich größere Elementarzelle des β -rhomboedrigen Bors verhinderte bisher verlässliche Bandstrukturberechnungen. Die Bindungsverhältnisse, zumindest der Eck-Ikosaeder im β -rhomboedrigen Bor sind aber vergleichbar mit denen des hypothetischen B₁₂H₁₂-Moleküls, so daß die elektronische Struktur des B₁₂H₁₂-Moleküls (vergl. Kap.3.2) in erster Näherung auf das β -rhomboedrische Bor übertragen werden kann.

Bullet [55] berechnete nach der non-empirical atomic orbital approach-Methode die Zustandsdichte für β -rhomboedrisches Bor. Er legte Kristallstrukturdaten zugrunde und berücksichtigte damit auch implizit die reale Verzerrung der Ikosaeder durch den Jahn-Teller-Effekt. Seine Berechnungen ergeben 320 Elektronenzustände/Elementarzelle im Valenzband. Die Idealstruktur stellt aber nur $3 \times 105 = 315$ Valenzelektronen/Elementarzelle zur Verfügung, so daß metallisches Verhalten zu erwarten wäre. Der berechnete Abstand des nicht vollständig gefüllten Valenzbandes zum leeren Leitungsband beträgt 2,7 eV. Die Zustandsdichte wurde aber nur durch Integration über zwei Punkte in der Brillouinzone errechnet. Ein kleinerer Bandabstand an anderen Stellen in der Brillouinzone wäre durchaus möglich.

Aus zahlreichen Untersuchungen der Absorptionsspektren, Photoleitungsspektren und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit postulierten Werheit et al. das in Abb. 3.6 dargestellte Energiebandschema für β -rhomboedrisches Bor [83, 84, 62]. Charakteristisch ist das abgespaltene Valenzband und eine Serie intrinsischer Trap-Niveaus mit einem energetischen Abstand zum Leitungsband, der jeweils nahezu ein ganzzahliges Vielfaches von 0,188 eV ist. Das Fermi-Niveau liegt im oberen Valenzband, das offenbar aus lokalisierten Zuständen besteht, da bis 450K nur Hopping-Leitung beobachtet wird. Der Bandübergang aus beiden Valenzbändern wurde als indirekt erlaubt charakterisiert. Dies ergibt einen Widerspruch, da bei einem optischem Übergang aus dem oberen Valenzband, das aus lokalisierten Zuständen besteht, keine Wellenvektorauswahlregeln gelten können. In

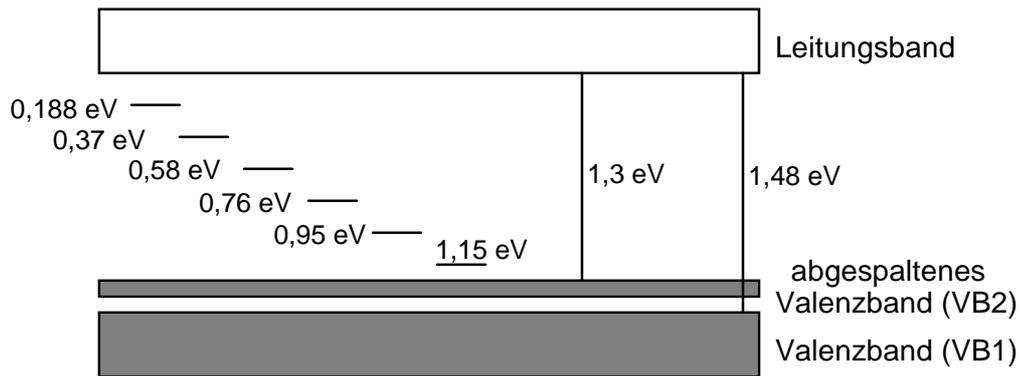


Abb. 3.6: Bisheriges Energiebandschema des β -rhomboedrischen Bors, abgeleitet aus optischen und elektrischen Messungen [83, 84].

Verbindung mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit wurde ein verbessertes Energiebandschema vorgeschlagen, das diesen Widerspruch aufhebt (siehe Kapitel 8).

Franz und Werheit [7] erklären das abgespaltene Valenzband als Folge des Jahn-Teller-Effektes. Die Berechnungen von Fujimori et al. [65] am $B_{12}H_{12}$ -Molekül (vergl. Kap.3.2) zeigen aber, daß der Jahn-Teller-Aufspaltung eine Energiedifferenz von etwa 1,5 eV entspricht, sie wäre daher eher mit dem regulären Bandabstand zu vergleichen. Franz et al. leiteten aus Symmetrieüberlegungen ab, daß die durch die Jahn-Teller-Aufspaltung entstehenden Bänder p-artig sind und daher ein optischer Übergang zwischen ihnen verboten ist. Würde man den regulären Bandabstand der Jahn-Teller-Aufspaltung zuordnen, wäre der reguläre Bandübergang optisch verboten. Dies steht aber im Widerspruch zu der Interpretation der experimentellen Ergebnisse als optisch indirekt-erlaubt. Die theoretische Vorhersage muß aber kritisch betrachtet werden. Die Symmetrieüberlegungen von Franz et al. basieren auf der Annahme, daß das Maximum des Valenzbandes am hochsymmetrischen Γ -Punkt und das Minimum des Leitungsbandes im ebenfalls hochsymmetrischen Z -Punkt in der Brillouinzone liegt, wie es die ersten Bandstrukturberechnungen für das α -rhomboedrische Bor andeuteten. Doch die Bandstruktur des α -rhomboedrischen Bors wird vorrangig durch die Dreizentrenbindung der äquatorialen Boratome und nicht durch die innerikosaedrischen Bindungen bestimmt. Die Bandstrukturberechnungen am Borkarbid, dessen Bindungseigenschaften eher mit denen des β -rhomboedrischen Bors verglichen werden können, zeigen hingegen die Bandextrema an den weniger symmetrischen B - und A -Punkten in der Brillouinzone, die indirekte optische Übergänge erlauben. Ein neuer Ansatz für die Interpretation des abgespaltenen Valenzbandes wird in Kapitel 3.4.2 erarbeitet und in Verbindung mit den experimentellen Ergebnissen im Kapitel 8 diskutiert.

Die Ursache der intrinsischen Trap-Niveaus sehen Werheit et al. [62] in einer speziellen Elektron-Phonon-Kopplung der B_{12} -Eck-Ikosaeder. Es gibt bisher aber keine theoretische Fundierung für dieses Modell. Der Einfluß der beachtlichen intrinsischen Defektkonzentration von knapp 5 at.-% auf die elektronische Struktur wurde in allen bisherigen Überlegungen nicht berücksichtigt.

ESR-Untersuchungen am β -rhomboedrischen Bor [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91] zeigen sechs verschiedene ESR-Linien. Drei (A_1 , A_2 , A_3) haben einen anisotropen g -Faktor von etwa 2,0029 (Mittelwert) und werden dem gleichen paramagnetischen Zentrum zugeordnet. Die Spindichte ist im Bereich von 77K bis 300K temperaturunabhängig und liegt bei etwa $1 \dots 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Diese ESR-Linien zeigen keinen Photoeffekt. Durch die nachweisbare Kristallfeldaufspaltung muß der Gesamtspin ≥ 1 sein. Die Anisotropie der Hyperfeinstruktur

spricht für einen p-artigen Elektronenzustand. Aus der Art der Anisotropie des g-Faktors konnte geschlußfolgert werden, daß das Zentrum in den {1,0,0} Ebenen liegen muß. Von allen heute bekannten Störstellen gilt dies nur für die B16-Position. Die Besetzungsdichte ist jedoch mit etwa $3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ wesentlich höher als die ermittelte Spindichte, so daß möglicherweise auch eine andere, bisher unbekannte Störstelle Ursache für das paramagnetische Zentrum sein könnte oder der überwiegende Teil der B16-Atome nicht paramagnetisch ist (vergleiche Diskussion in Kapitel 3.4.2).

Neben den drei A-Linien findet man zwei relativ breite ESR-Linien (B_1 und B_2) mit einem g-Faktor von etwa 2,0033. Ihr Auftreten ist stark mit der Kohlenstoffkonzentration korreliert, die ihnen zuzuordnende Spindichte von $4 \dots 15 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ im hochreinen β -rhomboedrischen Bor (C-Gehalt $\approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) entspricht aber nicht der Kohlenstoffkonzentration. Die den Linien zugeordnete Spindichte zeigt eine Temperaturabhängigkeit, wobei das Spindichteverhältnis der beiden Linien zueinander sich ändert. Unterhalb 200K ist die Linie B_1 nicht mehr nachweisbar, während sie oberhalb 300K dominierend wird. Bei fester Temperatur (Zimmertemperatur) wächst das Spindichteverhältnis der B-Linien zugunsten der B_1 -Linie nahezu linear mit dem Kohlenstoffgehalt. Die B-Linien zeigen einen deutlichen Photoeffekt. Unter Beleuchtung verhalten sich die Linien wie unter Erwärmung oder Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration. Bei ausreichender Beleuchtung wurden Spindichten der B-Linien bis zu $10^{18} \dots 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet. Die Lorentzform der B-Linien und deren unmittelbare Korrelation mit der Leitfähigkeit sprechen dafür, daß sie durch die Ladungsträger verursacht werden. Eine Anisotropie des g-Faktors bei den B-Linien wird zwar vermutet, konnte aber bisher nicht nachgewiesen werden.

Eine sechste nachgewiesene ESR-Linie erwies sich stark von der Oberflächenpräparation abhängig und kann daher wahrscheinlich Oberflächenstörungen zugeordnet werden.

3.3.3 Energiebandstruktur des YB_{66}

Die rund 1600 Atome pro Elementarzelle des YB_{66} machen zuverlässige Bandstrukturberechnungen derzeit unmöglich. Bullett [70] berechnete für einige Strukturteile die elektronische Zustandsdichte, doch bleibt fraglich, ob die Ergebnisse auf den Gesamtkristall übertragbar sind. Auch experimentell ist die Energiebandstruktur des YB_{66} zu Zeit nur wenig erschlossen. Optische Untersuchungen zeigen Interbandübergänge mit ähnlichen Energien wie sie am β -rhomboedrischen Bor gefunden wurden [92]. Es gibt starke Absorptionsausläufer in den Bereich der verbotenen Zone hinein, die als Urbach-Ausläufer gedeutet werden können, aber auch durch Absorption aus tiefen Störstellen verursacht werden könnten.

3.4 Einfluß von Strukturstörungen auf die elektronischen Eigenschaften

3.4.1 Elektronische Eigenschaften von Punktdefekten

Bei der theoretischen Beschreibung der elektronischen Struktur (Kapitel 3.1, 3.3) ist man bisher von einer perfekten Kristallstruktur ausgegangen. Selbst im „Amorphous Concept“ (Kapitel 3.1) wird eine perfekte Kristallstruktur angenommen und nur die Größe der Elementarzelle als Ursache für besondere elektronische Eigenschaften angesehen. Im Kapitel 2 wurde hingegen gezeigt, daß die ikosaedrischen Bor-Modifikationen und -verbindungen (mit Ausnahme des α -rhomboedrischen Bors) eine hohe Dichte an intrinsischen Punktdefekten besitzen. Im folgenden soll daher kurz skizziert werden, welchen Einfluß Punktdefekte auf die elektronische Struktur eines Festkörpers haben können.

Unter Punktdefekten versteht man jede 0-dimensionale (punktförmige) Abweichung von der sonst streng periodischen Struktur eines Kristalls. Es ergeben sich folglich drei Grundarten für Punktdefekte:

- a) Leerstellen – eine reguläre Gitterposition bleibt unbesetzt,
- b) Zwischengitterbesetzungen – ein Atom befindet sich auf einem Zwischengitterplatz,
- c) Substitutionsstörstellen – ein reguläres Atom wird durch ein nicht-reguläres Atom ersetzt.

Gemäß der in der Halbleiterphysik üblichen Nomenklatur (siehe Yu, Cardona [93]) sind Leerstellen ausschließlich intrinsische Defekte, da keine Fremdatome (Verunreinigungen) beteiligt sind. Eine Zwischengitterbesetzung kann hingegen sowohl intrinsisch sein als auch durch extrinsische Verunreinigungen hervorgerufen werden. Eine Substitutionstörstelle kann ebenfalls extrinsisch durch Verunreinigungen verursacht werden, aber auch intrinsisch durch eine Fehlbesetzung realisiert werden (z.B. A-Atom einer AB-Verbindung auf einer B-Position).

Leerstellen treten in den ikosaedrischen Borverbindungen häufig auf (nur beschränkte Besetzung der B13-Position im β -rhomboedrischen Bor, kettenfreie Elementarzellen im Borkarbid, geringe Besetzungswahrscheinlichkeit der Atompositionen in der B₈₀-Einheit im YB₆₆). Die gleichzeitige Existenz von C–B–B und C–B–C Ketten sowie von B₁₂- und B₁₁C-Ikosaedern im Borkarbid kann formell als Fehlbesetzungen beschrieben werden. Im β -rhomboedrischen Bor findet man auch Zwischengitterbesetzungen (siehe Kap.2). Diese Punktdefekte sind im Sinne der üblichen Nomenklatur intrinsische Defekte, während die Dotierung des β -rhomboedrischen Bors mit Übergangsmetallen als eine extrinsische Zwischengitterbesetzung anzusehen ist.

Da für die Borstrukturen bisher keine theoretischen Untersuchungen über die elektronischen Eigenschaften von Punktdefekten vorliegen, basieren die folgenden Betrachtungen auf den umfangreichen Untersuchungen an den tetraedrisch gebundenen Halbleitern wie Si, Ge, den III-V- und II-VI -Verbindungshalbleitern (Übersichtsartikel: [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99]). Die grundsätzliche Herangehensweise zur theoretischen Beschreibung der elektronischen Wirkung einer Störstelle kann zumindest weitgehend auch auf das Bor übertragen werden, selbst wenn die konkrete Bindungsstruktur im Bor von der der tetraedrisch gebundenen Halbleiter abweicht.

Im Rahmen der Einteilchennäherung wird der Einfluß einer Störstelle auf die elektronische Struktur eines sonst periodischen Kristalls durch die Schrödingergleichung in der Gestalt:

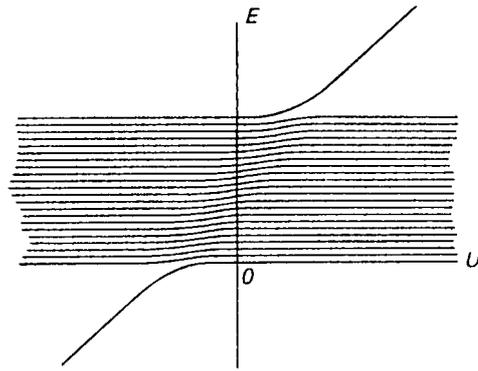


Abb. 3.7: Energieband eines einfachen 3-dimensionalen Potentialmodells (periodisches Potential mit isoliertem Defekt) als Funktion der Abweichung U des Defektpotentials vom ungestörten Potential (nach [100]).

$$\text{Gl. 3.1} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{Gitter}}(\vec{r}) + U(\vec{r}) \right] \psi = E \psi$$

(mit: V_{Gitter} : periodisches Gitterpotential; U : Abweichung des periodischen Potentials durch den Punktdefekt, E : Energie ψ : Elektronenwellenfunktion)

beschrieben. Die Abb. 3.7 zeigt das numerisch berechnete Energiespektrum der Gl. 3.1 für ein Energieband eines einfachen 3-dimensionalen Gitters in Abhängigkeit vom Störpotential U (nach [100], weitere Energiebänder und eventuelle Wechselwirkungen zwischen diesen Bändern wurden nicht berechnet). Für $U = 0$ besteht das Energieband ausschließlich aus Blochwellen. Für $U \neq 0$ spaltet sich hingegen vom Bandrand ein elektronischer Zustand ab. Dieser abgespaltene Zustand ist räumlich um den Punktdefekt lokalisiert und erscheint folglich im k -Raum ausgedehnt. Die anderen elektronischen Zustände bleiben weitgehend unverändert delokalisierte Blochzustände. Das Vorzeichen des Störpotentials U bestimmt, ob der Zustand am oberen oder unteren Bandrand abgespalten wird.

Nach diesem einfachen Bild erwartet man die lokalisierten Störzustände in einem Festkörper nur in der verbotenen Zone. Bei einer Überlagerung mehrerer Bänder, oder wenn ein Band an verschiedenen Stellen des k -Raumes Extremstellen besitzt, kann es zu einer energetischen Überschneidung von lokalisierten Störzuständen und delokalisierten Blochzuständen kommen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den lokalisierten Zuständen wird in einem solchen Fall sehr klein, was nach dem Unschärfe-Prinzip zu einer energetischen Verbreiterung der lokalisierten Störzustände führt (*Resonante Zustände*).

Eine genauere Analyse erfordert ein exaktes Lösen der Gl. 3.1. Dies ist jedoch nur unter Näherungsannahmen möglich. Ist das Störpotential U hinreichend klein, kann es als kleine Störung des periodischen Potentials aufgefaßt werden. Im Rahmen der *effektiven Masse-Näherung* ergibt sich das bekannte *Mottsche Wasserstoffmodell* für flache Störstellen, nachdem die Störzustände durch wasserstoffähnliche Elektronenorbitale um die Störstelle beschrieben werden. Je nach Vorzeichen des Störpotentials kommt es zur Ausbildung eines Zustandes dicht unterhalb des Leitungsbandes (i.a. Donatorzustand) oder dicht oberhalb des Valenzbandes (i.a. Akzeptorzustand). Substitutionsstörstellen können häufig gut durch das Mottsche Wasserstoffmodell beschrieben werden, wenn sich die Valenzelektronenzahl des substituierten Atoms nur um eins von der des regulären Atoms unterscheidet.

Kann diese Näherung nicht durchgeführt werden, da das Störpotential zu groß ist, wird umgekehrt das periodische Gitterpotential als Störung für das Potential U aufgefaßt. Die elektronische Struktur der Störstelle wird dann ähnlich zur Berechnung von Molekülorbitalen aus der unmittelbaren Bindungsumgebung der Störstelle berechnet (*Ligandenfeldtheorie*). In einem einfachen Bild geht man von der Bindungsumgebung der Störstelle aus und nimmt an, daß die bei einer Fehlstelle aufgebrochenen Bindungen der nächsten Nachbarn oder die Atomorbitale des Störatoms mit den Orbitalen der nächsten Nachbaratome sich zu Molekülorbitalen vereinigen. Die Umgebung des Defektes relaxiert in eine energetisch günstige Konfiguration. Bei energetischer Entartung besetzter elektronischer Niveaus durch hohe Symmetrie führt der Jahn-Teller-Effekt zu einer Verzerrung mit entsprechender Symmetrie- und Energieerniedrigung. Die Orbitale der Defektstelle können Elektronen abgeben oder zusätzliche Elektronen aufnehmen und folglich sowohl als Akzeptor als auch als Donator wirken. Die Störstelle nimmt dadurch verschiedene Ionisationsgrade an (z.B. V^{2+} , V^+ , V^0 , V^- , V^{2-}).

Leerstellen sind bekannt für die Bildung tiefer Störstellen in der Bandlücke, aber auch flache Energieniveaus werden an Leerstellen beobachtet. Experimentell findet man beispielsweise, daß Leerstellen im Si je nach Ionsierungsgrad Energieniveaus bei 0,05 eV, 0,13 eV, 0,42 eV und 0,88 eV oberhalb der Valenzbandkante oder im GaAs 0,035 eV und 0,18 eV unterhalb des Leitungsbandes bilden (vergl. [101] u. dortige Zitate)

3.4.2 Neuinterpretation der elektronischen Struktur ikosaedrischer Bormodifikationen

Die ungerade Valenzelektronenzahl des Bors läßt metallisches Verhalten erwarten, ähnlich wie man es bei allen anderen Elementen der 3. Hauptgruppe findet. Tatsächlich ergeben Bandstrukturberechnungen für β -rhomboedrisches Bor und Borkarbid ($B_{13}C_2$) unvollständig gefüllte Valenzbänder (siehe Kap.3.3). Experimentell wird jedoch eindeutig Halbleitercharakter gefunden.

Werheit et al. [7] erklären den Halbleitercharakter über den Jahn-Teller-Effekt der B_{12} -Eck-Ikosaeder, der zu einem abgespaltenen Valenzband führt. Experimentell findet man ein solches Band etwa 0,18 eV oberhalb der Valenzbandkante sowohl im Borkarbid als auch im β -rhomboedrischen Bor. Doch bleiben einige ungeklärte Widersprüche:

- Das abgespaltene Band besteht aus lokalisierten Zuständen – bei einer entsprechenden Jahn-Teller-Verzerrung der Ikosaeder wäre eher die Ausbildung ausgedehnter Blochzustände zu erwarten.
- Die berechnete Jahn-Teller Splitting-Energie ist mit etwa 1,5 eV deutlich größer als der gefundene energetische Abstand zur Valenzbandkante von nur 0,18 eV (vergl. Kap.3.2).
- Die Bandstrukturberechnungen, die ebenfalls metallisches Verhalten ergeben, basieren auf den Kristallstrukturdaten und berücksichtigen somit bereits implizit die reale Jahn-Teller-Verzerrung der Eck-Ikosaeder. Dabei kann ausgeschlossen werden, daß die geringfügige Verschiebung der Atompositionen im realen Ikosaeder gegenüber dem regulären Ikosaeder durch Näherungsverfahren im Verlauf der Berechnung doch vernachlässigt wurden [102]. Die Zahl der Zustände im Valenzband kann im allgemeinen sehr zuverlässig berechnet werden. Das von allen Bandstrukturberechnungen vorhergesagte metallische Verhalten kann daher nicht einfach auf Ungenauigkeiten in der Berechnungsmethode oder den nicht explizit berücksichtigten Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher eine neue Interpretation der Energiebandstruktur vorgeschlagen. Der Jahn-Teller-Effekt der Eck-Ikosaeder, der weiterhin als existent angenommen wird, spiegelt sich im Bandabstand von $\approx 1,5$ eV wider. Dies steht sehr gut im Einklang mit der berechneten Jahn-Teller-Splitting Energie von 1,5 eV [65].

Bei der hohen intrinsischen Defektkonzentration (1-17 at.-%) in den meisten ikosaedrischen Bormodifikationen ist eine vergleichbare Konzentration an Störniveaus in der verbotenen Zone zu erwarten. Das abgespaltene Valenzband wird daher als ein Störband – gebildet durch die intrinsischen Punktdefekte im Kristall – interpretiert. Dies erklärt zwanglos den lokalisierten Charakter der Elektronenzustände im abgespaltenen Valenzband. Die Energiedifferenz zum Valenzband von 0,18 eV entspricht den aus anderen Materialien bekannten Ionisierungsenergien intrinsischer Störniveaus (0,15 eV im Si [95] und 0,18 eV im GaAs [103], siehe Kap.3.4.1). Wie die folgenden groben quantitativen Abschätzungen zeigen, werden durch die Strukturstörungen die ausgedehnten Blochzustände des Valenzbandes vollständig mit Elektronen aufgefüllt. Dies erklärt den beobachteten Halbleitercharakter.

Wie im Kap.3.3.2 erläutert, zeigt ideales β -rhomboedrisches Bor eine Elektronenmangelstruktur, da die 320 Zustände pro Elementarzelle (einschließlich Spinzustände) des Valenzbandes nur mit 315 Valenzelektronen pro Elementarzelle gefüllt sind. Jedes reguläre Boratom liefert 3 Valenzelektronen und erzeugt im Mittel 3 Valenzbandzustände (320 Zustände/105 Atome). Könnte das Gitter nach dem Herauslösen eines regulären Boratoms durch Relaxation die Störung völlig kompensieren, würde sich die elektronische Struktur nicht ändern, da sowohl 3 Valenzelektronen als auch 3 Valenzbandzustände verlorengegangen sind. In Wirklichkeit ist aber eine vollständige Kompensation der Störung durch Relaxation des Gitters um die Störstelle nicht möglich. Daher sei die Umgebung der Störstelle etwas näher betrachtet.

Die Leerstellen auf der B13-Position (häufigste Vakanz im β -rhomboedrischen Bor) besitzen eine 6-fache Koordination. Aus Ermangelung an genauen theoretischen Untersuchungen über die elektronische Struktur der Fehlstellen auf der B13-Position sei angenommen, daß die aufgebrochenen Bindungen der 6 nächsten Nachbaratome 3 bindende und 3 antibindende Orbitale bilden, so daß maximal 6 (bindende) Elektronenzustände in der Bandlücke entstehen könnten. Da jedoch die Nachbaratome der Störstelle ebenfalls eine 6-fache Koordination aufweisen, auf die ihre jeweils 3 Valenzelektronen verteilt werden, wird die Störstelle im neutralen Zustand mit 3 ($6 \times 1/2$) Elektronen besetzt sein. Käme es nun zu einer Relaxation des Gitters, die die Störung völlig kompensieren würde, so wären diese 3 Elektronenzustände „normale“ Valenzbandzustände. Da ein Aufheben der Störung nicht möglich ist, werden die Zustände lokalisiert und gehen als Valenzbandzustände verloren. Dies bedeutet, daß eine Fehlstelle insgesamt dem Valenzband sowohl 6 Elektronen als auch 6 Zustände entzieht, so daß der Elektronenmangel zunächst erhalten bleibt. Dem Defizit von 5 Elektronen/Elementarzelle im Valenzband stehen aber im Mittel 1,53 Leerstellen pro Elementarzelle auf den B13-Positionen mit jeweils 3 Elektronen (im neutralen Zustand) und 3,39 Zwischengitterbesetzungen pro Elementarzelle mit ebenfalls jeweils 3 Valenzelektronen gegenüber. Bei Berücksichtigung eines Fehlers von 2% in den kristallographischen Angaben über die Besetzungswahrscheinlichkeiten ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Elektronenmangel im Valenzband (5 Elektronen/Elementarzelle) und Dichte der Störstellen (4,92 pro Elementarzelle), so daß eine einfache positive Ionisierung der Störstellen den Elektronenmangel im Valenzband kompensiert.

Die verbleibenden zwei Elektronen an den jeweiligen Störstellen können Paare mit entgegengesetztem Spin bilden. Dies würde erklären, weshalb die Störstellen trotz einer

Konzentration von $10^{19} \dots 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ nicht als paramagnetische Zentren nachgewiesen werden können. Die hohe Dichte der Störzustände führt zwangsweise zu einer Aufweitung der einst diskreten Energieniveaus, so daß ein Energieband gebildet wird. Da die Störzustände noch mit zwei Elektronen besetzt sind, liegt das Fermi-Niveau im Störband.

Da die Defektzustände positiv ionisiert sind, existieren genügend freie Zustände, die Hopping-Leitung erlauben. Bei höheren Temperaturen können sie auch als Akzeptoren wirken und thermisch aktivierte p-Leitung (Bandleitung) im Valenzband ermöglichen.

Auf der Basis des hier vorgestellten Konzeptes wird in Verbindung mit den experimentellen Ergebnissen dieser und anderer Arbeiten im Kapitel 8 ein erweitertes Energiebandschema für das β -rhomboedrische Bor vorgeschlagen.

Den Defekten in der Borkarbidstruktur kann eine ähnliche Rolle wie im β -rhomboedrischen Bor zugeschrieben werden. Bandstrukturberechnungen an ungestörten Strukturen (vergleiche Kapitel 3.3.1) ergeben 48 Valenzbandzustände pro Elementarzelle für den Konzentrationsbereich B_4C bis $B_{13}C_2$. Während aber im hypothetischen B_4C auch 48 Valenzelektronen pro Elementarzelle zur Verfügung stehen, sind es im $B_{13}C_2$ nur noch 47. Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt kommt es folglich zu einem Elektronendefizit im Valenzband, welches das Material durch zunehmende Strukturstörungen, insbesondere die statistische Bildung kettenfreier Elementarzellen, zu kompensieren versucht. Eine quantitative Abschätzung, inwieweit die Strukturstörungen den Elektronenmangel im Valenzband kompensieren können, ist durch die nicht endgültig geklärte Defektstruktur im Borkarbid besonders schwierig.

Für die Beschreibung von Defekten ist ein Bezug zu einer Idealstruktur erforderlich. Für die Zusammensetzungen B_4C und $B_{13}C_2$ können solche Idealstrukturen konstruiert werden. In bezug auf die Ergebnisse experimenteller und theoretischer Untersuchungen (vergleiche Kapitel 2.2) sei angenommen, daß die Idealstruktur für B_4C die Gestalt $B_{11}C(CBC)$ hat und $B_{13}C_2$ die Idealstruktur $B_{12}(CBC)$ besitzt. Experimentell gefundene Abweichungen von dieser Struktur können dann als Störungen beschrieben werden. Eine Abweichung der Kohlenstoffkonzentration von den ideal-stöchiometrischen Konzentrationen kann ebenfalls im Sinne einer Dotierung als Störung beschrieben werden. Zur Vereinfachung seien im folgenden die Betrachtungen auf die stöchiometrische Zusammensetzung $B_{13}C_2$ beschränkt.

Da Zwischengitterbesetzungen im Borkarbid nach derzeitiger Kenntnis weitgehend ausgeschlossen werden können, muß davon ausgegangen werden, daß die intrinsischen Strukturstörungen einerseits durch Vertauschen von Bor und Kohlenstoffatomen und durch die Bildung von Vakanzen entstehen, die in beträchtlicher Konzentration als kettenfreie Elementarzellen experimentell nachgewiesen sind. Da Bor und Kohlenstoff die gleiche Valenzstruktur nur mit unterschiedlicher Elektronenzahl aufweisen, wird die Substitution von Bor durch Kohlenstoff oder umgekehrt in erster Näherung Donator- oder Akzeptorzustände erzeugen. Man erwartet folglich, daß ein Kohlenstoffatom auf einer regulären Bor-Position die Zahl der Valenzbandzustände nicht ändert (an der unteren Valenzbandkante wird ein besetzter Zustand abgespalten), aber einen Donatorzustand in der Bandlücke erzeugt. Umgekehrt führt die Besetzung einer regulären Kohlenstoff-Position durch ein Bor-Atom zu einem an der oberen Valenzbandkante abgespaltenen Akzeptorzustand. Die Valenzbandzustände werden daher um einen Zustand vermindert. Schließt man zunächst die Bildung von Vakanzen aus, so muß unter Beibehaltung der Stöchiometrie jede $B \rightarrow C$ Substitution auch mit einer $C \rightarrow B$ Substitution verknüpft sein, so daß jede Vertauschung von Kohlenstoff- und Boratomen die Zahl der Valenzbandzustände um eins verringert und einen Donator und einen Akzeptorzustand in der Bandlücke erzeugt.

Würde man $B_{12}(\text{CBC})$ als Idealstruktur für $B_{13}C_2$ annehmen, so erlaubt eine Mischung von 50% $B_{12}(\text{CBC})$ und 50% $B_{11}C(\text{CBB})$ genau eine Kompensation des Elektronendefizites, da 0,5 Umbesetzungen pro Elementarzelle auftreten, die das Elektronendefizit des Valenzbandes auf 0,5 Elektronen pro Elementarzelle verringern, aber umgekehrt 0,5 Donatorzustände pro Elementarzelle erzeugen, die bei ihrer Ionisierung den Elektronenmangel kompensieren können.

Experimentell findet man aber für $B_{6,3}C$ ein Verhältnis der Atomketten $C-B-C:C-B-B$ von 3:1 [17], so daß offenbar andere Strukturstörungen auftreten müssen, um das nicht völlig ausgeglichene Elektronendefizit im Valenzband zu kompensieren. Da Zwischengitterbesetzungen im Borkarbid nicht nachgewiesen werden konnten, kann es sich bei den zusätzlichen Strukturstörungen nur um die Bildung von Fehlstellen handeln, die experimentell als kettenfreie Elementarzellen [17] bzw. Vakanzen auf der B3-Position [32] gefunden wurden.

Nimmt man die für $B_{13}C_2$ experimentell verifizierte Zahl von 0,2 Fehlstellen/Elementarzelle an der B3-Position an und bleibt bei dem experimentell ermittelten Verhältnis der Atomketten $C-B-C:C-B-B$ von 3:1, so müssen (wegen der Erhaltung der Stöchiometrie) 57% der Ikosaeder $B_{11}C$ -Ikosaeder sein und 20% der Elementarzellen $C-B-B$ Ketten beinhalten. Geht man von $B_{12}(\text{CBC})$ als Idealstruktur aus, so entsprechen die $B_{11}C$ -Ikosaeder einer $B \rightarrow C$ Substitution und die $C-B-B$ Ketten einer $C \rightarrow B$ Substitution. In den kettenfreien Elementarzellen werden die Kettenendatome möglicherweise durch B-Atome ersetzt, so daß hier weitere $2 \times 20\%$ $C \rightarrow B$ Substitutionen auftreten. Die insgesamt 0,6 $C \rightarrow B$ Substitutionen pro Elementarzelle erzeugen eine entsprechende Anzahl an Akzeptoren in der Bandlücke und verringern die Valenzbandzustände derart, daß das Elektronendefizit nur noch 0,4 Elektronen pro Elementarzelle beträgt. Dem gegenüber stehen die 0,57 Donatorzustände pro Elementarzelle durch die $B \rightarrow C$ Substitution in den Ikosaedern, die das Elektronendefizit im Valenzband völlig kompensieren können und einen Teil der Akzeptorzustände kompensieren werden. Die in den kettenfreien Elementarzellen wegfallende Bindung zur zentralen B3-Position wird die Zahl der Valenzbandzustände noch weiter reduzieren und damit eine stärkere Kompensation der Akzeptorzustände ermöglichen.

Wie bereits beim β -rhomboedrischen Bor zeigen die vorangegangenen sehr groben quantitativen Abschätzungen, daß grundsätzlich die Strukturstörungen das Elektronendefizit im Valenzband kompensieren können und daß ein Teil der Störniveaus mit Elektronen besetzt bleibt, so daß bei hinreichend tiefen Temperaturen das Fermi-niveau in den Störniveaus liegen wird. Die hohe Dichte an Störzuständen ($10^{19} \dots 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) wird zu einer bandartigen Aufweitung der diskreten Energieniveaus führen und ein Störband bilden. Die große Anzahl an freien Akzeptorzuständen erlaubt Hopping-Leitung in diesem Störband. Da über den gesamten Homogenitätsbereich des Borkarbids die gleiche Art der Störungen auftritt, nur ihre Konzentration sich ändert, erklärt sich zwanglos, daß die für alle Kohlenstoffkonzentrationen des Homogenitätsbereiches beobachtete Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit annähernd die gleiche ist, während sich die Leitfähigkeit um gut einen Faktor 30 ändert.

Das hier für die elektronische Struktur des Borkarbids vorgeschlagene Konzept wird in Verbindung mit den Meßergebnissen dieser Arbeit und anderer Arbeiten im Kapitel 9.7.1 verfeinert und diskutiert.

Im Gegensatz zum Borkarbid ist im α -rhomboedrischen Bor das Valenzband bereits in der Idealstruktur vollständig gefüllt. Intrinsische Strukturstörungen sind am α -rhomboedrischen Bor bisher nicht bekannt. Die Bandlücke des α -rhomboedrischen Bors sollte daher auch weitgehend frei von intrinsischen Niveaus sein.

In den Verbindungen der Strukturgruppe des YB_{66} werden die in hoher Zahl vorhanden

intrinsischen Strukturdefekte eine ähnlich elektronisch ausgleichende Wirkung haben wie im Borkarbid oder im β -rhomboedrischen Bor. Die extrem hohe Störkonzentration von 17 at.-% läßt bereits ein Verhalten ähnlich dem amorpher Halbleiter erwarten, was ja auch experimentell durch die Existenz von Urbachausläufern an den Bandrändern bestätigt wird [92].

Es kann somit angenommen werden, daß die intrinsischen Strukturstörungen in den ikosaedrischen Bormodifikationen zu einer energetisch günstigeren Konfiguration gegenüber einem ungestörten Kristall führen. Diese Vermutung wird dadurch erhärtet, daß die Strukturstörungen nicht mit dem Präparationsverfahren korrelieren, also nicht etwa die Folge unzureichender Probenpräparation sind. Ähnlich dem empirischen Prinzip der Chemie, nach dem Verbindungen vollständig gefüllte Elektronenschalen anstreben, ergibt offenbar ein vollständig gefülltes Valenzband eine energetisch günstigere Konfiguration für den Kristall.