

9 FIR-Spektren und dynamische Leitfähigkeit ikosaedrischer Bormodifikationen

9.1 Einleitung

Nach dem oben entwickelten verbesserten Energiebandschema des β -rhomboedrischen Bors erwartet man, daß ein Ladungstransport sowohl durch Hopping-Leitung lokalisierter Ladungsträger als auch durch Bandleitung delocalisierter Ladungsträger in den Bändern (Valenz- und Leitungsband) möglich ist. Dies gilt auch für Borkarbid, dem man eine ähnliche Bandstruktur zuschreibt. Während der Hopping-Charakter der elektrischen Leitfähigkeit sowohl für Borkarbid als auch für β -rhomboedrisches Bor seit langem nachgewiesen ist, ist die Existenz der delocalisierten Ladungsträger bis heute umstritten. Der bisher stärkste Beweis für die Existenz von delocalisierten Ladungsträgern ergibt sich aus dem Verhalten des Reflexionsvermögens im fernen Infrarot (FIR)-Bereich.

Die Reflexionsspektren des metalldotierten β -rhomboedrischen Bors [105], des Borkarbids [137] und der Lösungen der Strukturgruppe des YB_{66} [92] zeigen im FIR-Bereich einen zu kleinen Wellenzahlen hin stark zunehmenden Reflexionskoeffizienten, der streng mit der Gleichstromleitfähigkeit der Proben korreliert ist und deshalb bisher als Plasmakante stark gedämpfter freier, d.h. delocalisierter Ladungsträger interpretiert wurde. Diese Plasmakante wurde als der stärkste experimentelle Beweis für die Existenz freier delocalisierter Ladungsträger in ikosaedrischen Bormodifikationen und -verbindungen angesehen.

Untersuchungen an elektrisch gut leitenden Chalkonidgläsern, Kupraten [138] und Polymeren [139] ergaben jedoch, daß Hopping-Leitung einer hinreichend hohen Konzentration von lokalisierten Ladungsträgern ebenfalls ein plasmakantenähnliches Verhalten im Reflexionsspektrum bewirkt. Da auch in den ikosaedrischen Bormodifikationen und -verbindungen eine hohe Konzentration an lokalisierten Ladungsträgern auftritt, erwies sich eine detaillierte Analyse der Reflexionsspektren im FIR-Bereich als notwendig.

Aus den gemessenen Reflexionsspektren wurden der Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion und die optische Leitfähigkeit durch Kramers-Kronig-Analyse ermittelt. Alle bisher bekannten und in Frage kommenden Transportmodelle wurden an die experimentellen Daten angepaßt. Diese Verfahrensweise erwies sich als wirksames Werkzeug zur Separation beider grundlegenden Transportmechanismen: Hopping-Leitung lokalisierter Ladungsträger und Bandleitung delocalisierter Ladungsträger.

Als Ergebnis der Analyse wird gezeigt, daß im Borkarbid und im metalldotierten β -rhomboedrischen Bor grundsätzlich eine Superposition von Hopping-Leitung lokalisierter Ladungsträger und Bandleitung delocalisierter Ladungsträger auftritt. Der Anteil der delocalisierten Ladungsträger ist jedoch gering und kann bei Veränderung der experimentellen Bedingungen oder der chemischen Zusammensetzung die experimentelle Nachweisgrenze unterschreiten.

Zusammen mit Störstellenabsorptionen, die sich als Resonanzen im Spektrum der optischen Leitfähigkeit zeigen, konnten aus den IR-Spektren weitere Erkenntnisse über den Einfluß von Strukturstörungen auf die Energiebandstruktur gewonnen werden.

9.2 Grundlagen der Elektrodynamik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen elektrodynamischer Eigenschaften skizziert, die für

die Auswertung der Spektren erforderlich sind. Neben einer grundlegenden Begriffsdefinition wird gezeigt, wie mit Hilfe der Kramers-Kronig-Analyse aus einem Reflexionsspektrum auf die verallgemeinerte dielektrische Funktion und die optische Leitfähigkeit geschlossen werden kann. Für tiefere Betrachtungen wird auf entsprechende Lehrbücher der Elektrodynamik und Festkörperoptik verwiesen (z.B. [140], [141], [142], [143], [144]).

Der Einfluß eines Mediums auf elektromagnetische Felder wird durch die Materialgleichungen beschrieben. Für eine bestimmte Frequenz ω gilt:

$$\text{Gl. 9.1} \quad \vec{j}(\omega) = \sigma(\omega) \cdot \vec{E}(\omega)$$

$$\text{Gl. 9.2} \quad \vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \cdot \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) \quad \varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$$

$$\text{Gl. 9.3} \quad \vec{B}(\omega) = \mu(\omega) \cdot \mu_0 \vec{H}(\omega) \quad \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$$

Die Materialgrößen σ , ε und μ sind komplex. Die dynamische Leitfähigkeit σ beschreibt den Einfluß freier Ladungsträger, während die dielektrische Funktion ε die Wirkung gebundener Ladungsträger ausdrückt. Im Bereich der Optik gilt für die meisten Stoffe $\mu \approx 1$.

Aus den Maxwell-Gleichungen erhält man für das elektrische Feld einer ebenen harmonischen Welle:

$$\text{Gl. 9.4} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k}(\omega)\vec{r} - \omega t)}$$

Der Betrag des komplexwertigen Wellenvektors k ist durch die Dispersionsbeziehung:

$$\text{Gl. 9.5} \quad k(\omega) = \frac{\omega}{c_0} \cdot n'(\omega)$$

gegeben. c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. n' ist der komplexe Brechungsindex. Er ist über die Materialgrößen durch:

$$\text{Gl. 9.6} \quad n'(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega) + i \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega}} = \sqrt{\eta(\omega)}$$

festgelegt. Dabei ist zu beachten, daß ε und σ ebenfalls komplexe Größen sind. Man nennt η die *verallgemeinerte dielektrische Funktion*. Da die Ausbreitungseigenschaften einer elektromagnetischen Welle im Medium nur von η abhängt, kann bei optischen Untersuchungen auch nur die verallgemeinerte dielektrische Funktion η gemessen werden. In dieser sind jedoch die Wirkungen gebundener und freier Ladungsträger verknüpft:

$$\text{Gl. 9.7} \quad \text{Re}(\eta(\omega)) = \text{Re}(\varepsilon(\omega)) - \frac{\text{Im}(\sigma(\omega))}{\varepsilon_0 \omega},$$

$$\text{Gl. 9.8} \quad \text{Im}(\eta(\omega)) = \text{Im}(\varepsilon(\omega)) + \frac{\text{Re}(\sigma(\omega))}{\varepsilon_0 \omega}$$

Durch diese Verknüpfung kann formell der Imaginärteil der dynamischen Leitfähigkeit σ auch als Realteil einer dielektrischen Funktion ε' aufgefaßt werden:

$$\text{Gl. 9.9} \quad \text{Re}(\varepsilon'(\omega)) = -\frac{\text{Im}(\sigma(\omega))}{\varepsilon_0 \omega},$$

bzw. der Realteil der Leitfähigkeit σ als Imaginärteil einer dielektrischen Funktion ε :

$$\text{Gl. 9.10} \quad \text{Im}(\varepsilon'(\omega)) = \frac{\text{Re}(\sigma(\omega))}{\varepsilon_0 \omega}$$

Die dielektrische Funktion ε und die dynamische Leitfähigkeit σ sind folglich für $\omega \neq 0$ gleichwertige Größen, die nach den Transformationsgleichungen Gl. 9.9 und Gl. 9.10 ineinander umgerechnet werden können.

In Anlehnung an die in der Literatur übliche Nomenklatur wird die Größe $\text{Re}(\eta(\omega))$ mit ε_r bezeichnet. Sie entspricht im wesentlichen dem Realteil der dielektrischen Funktion, beinhaltet aber auch einen Verlustbeitrag von freien Ladungsträgern (Gl. 9.7). Die Größe:

$$\text{Gl. 9.11} \quad \sigma_{opt} = \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \text{Im}(\eta(\omega))$$

wird *optische Leitfähigkeit* genannt. Sie ist im wesentlichen der Realteil der dynamischen Leitfähigkeit, beinhaltet aber auch die dielektrischen Verluste.

Der komplexe Brechungsindex aus Gl. 9.6 kann in Real- und Imaginärteil aufgeteilt werden:

$$\text{Gl. 9.12} \quad n'(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$$

n entspricht dabei dem reellen optischen Brechungsindex, während κ der Absorptionsindex ist. Der Absorptionsindex ist mit dem Absorptionskoeffizienten α über die Beziehung:

$$\text{Gl. 9.13} \quad \alpha = 2 \frac{\omega}{c_0} \kappa$$

verknüpft.

Bei senkrechtem Einfall auf eine Grenzschicht Vakuum/Medium erhält man für das Amplitudenverhältnis der reflektierten zur einfallenden Welle aus den *Fresnelschen Formeln*:

$$\text{Gl. 9.14} \quad r = \frac{E_r}{E_e} = \frac{(1-n) + i\kappa}{(1+n) + i\kappa}.$$

r wird Amplitudenreflexionskoeffizient genannt. Er ist bei einem absorbierenden Medium komplex und beschreibt damit auch die auftretende Phasenverschiebung zwischen einfallender und reflektierter Welle. Gemessen wird im allgemeinen nur das Intensitätsverhältnis aus reflektierter und eingestrahelter Welle:

$$\text{Gl. 9.15} \quad R = \frac{I_r}{I_e} = \frac{(1-n)^2 + \kappa^2}{(1+n)^2 + \kappa^2}$$

R heißt Reflexionsvermögen.

Die komplexen optischen Größen wie dielektrische Funktion, dynamische Leitfähigkeit, Brechungsindex oder Amplitudenreflexionskoeffizient erfüllen die analytischen Voraussetzungen für eine Kramers-Kronig-Relation. Von fundamentaler Bedeutung ist die Verknüpfung von Real- und Imaginärteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion:

$$\text{Gl. 9.16} \quad \operatorname{Re}(\eta(\omega)) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \operatorname{Im}(\eta(\omega))}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\text{Gl. 9.17} \quad \operatorname{Im}(\eta(\omega)) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Re}(\eta(\omega'))}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Das P vor dem Integralzeichen deutet an, daß die Integrale im Sinne des Hauptwertintegrals zu verstehen sind. Meßtechnisch bedeutungsvoll ist weiterhin die Kramers-Kronig-Beziehung zwischen Real- und Imaginärteil des Amplitudenreflexionskoeffizienten. Aus dem gemessenen Reflexionsspektrum kann somit die Phasenverschiebung berechnet werden. Zu diesem Zweck bildet man den Logarithmus des komplexen Amplitudenreflexionskoeffizienten:

$$\text{Gl. 9.18} \quad \ln r = \frac{1}{2} \ln R(\omega) + i\delta(\omega).$$

Der Phasenwinkel δ kann aus dem gemessenen Reflexionsspektrum R durch folgende Kramers-Kronig-Transformation berechnet werden:

$$\text{Gl. 9.19} \quad \delta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln(R(\omega'))}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

Für die praktische numerische Integration in dieser Arbeit wurde das Integral aus Gl. 9.19 durch partielle Integration in die Gestalt:

$$\text{Gl. 9.20} \quad \delta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\omega' + \omega}{\omega' - \omega} \right| \cdot \frac{d \ln[R(\omega')]}{d\omega'} d\omega'$$

umgeformt. Dieses Integral besitzt wesentlich bessere Konvergenzeigenschaften. Mit Kenntnis des komplexen Amplitudenreflexionskoeffizienten ergibt sich ein Zugang zu allen weiteren optischen Größen:

$$\text{Gl. 9.21} \quad \kappa(\omega) = \frac{2 \cdot \sqrt{R(\omega)} \cdot \sin \delta(\omega)}{1 + R(\omega) - 2 \cdot \sqrt{R(\omega)} \cdot \cos \delta(\omega)}$$

$$\text{Gl. 9.22} \quad n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2 \cdot \sqrt{R(\omega)} \cdot \cos \delta(\omega)}$$

$$\text{Gl. 9.23} \quad \varepsilon_r(\omega) = \operatorname{Re}(\eta(\omega)) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2$$

$$\text{Gl. 9.24} \quad \sigma_{opt}(\omega) = \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot \operatorname{Im}(\eta(\omega)) = 2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \omega \cdot n(\omega) \cdot \kappa(\omega)$$