

jedoch der Einfluß der Extrapolation gering bleibt. Dieses Beispiel rechtfertigt die Annahme, daß der Einfluß der Extrapolation auf das Ergebnis der Kramers-Kronig-Transformation nur gering ist und insbesondere kein qualitativer Fehler entsteht, solange man sich bei der Interpretation auf den gemessenen Frequenzbereich beschränkt.

## 9.6 Modellanpassung an die gemessene optische Leitfähigkeit

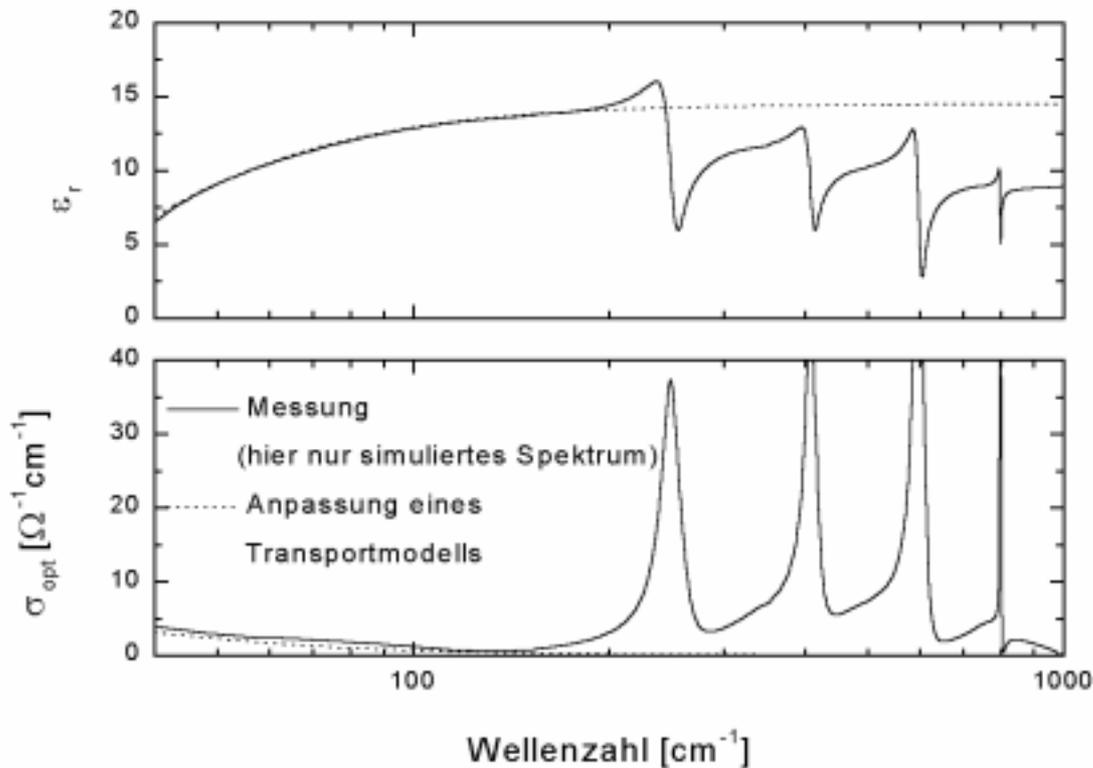
### 9.6.1 Vorbemerkungen

In den folgenden Kapiteln sind die aus den Reflexionsspektren berechneten optischen Leitfähigkeiten und der Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion dargestellt. Soweit es möglich war, wurden die Modelle der dynamischen Leitfähigkeit aus Kapitel 9.3 an die Spektren angepaßt und in die Abbildungen mit aufgenommen.

Da die optische Leitfähigkeit im untersuchten Frequenzbereich nicht nur von der dynamischen Leitfähigkeit der Ladungsträger, sondern auch von Phononenresonanzen und elektronischen Übergängen aus Störstellen überlagert ist, ist die Wahl der richtigen Modellanpassung nicht immer eindeutig. Folgende Grundsätze wurden für die Modellanpassung eingehalten:

- Die Anpassung der Transportmodelle an die Spektren wurde vorrangig am niederenergetischen Ende der Spektren durchgeführt. In diesem Spektralbereich können sowohl Einflüsse von Phononen als auch von elektronischen Übergängen aus Störstellen weitgehend ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wirken sich in diesem Bereich Fehler der Kramers-Kronig-Transformation durch eine unzweckmäßige Extrapolation der Spektren zu hohen Energien hin nur geringfügig aus.
- Die Modelle werden simultan sowohl an die gemessene optische Leitfähigkeit als auch an den ermittelten Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion angepaßt. In Zweifelsfällen wird gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 9.5 die Anpassung an die optische Leitfähigkeit vorgezogen.
- Es wird angenommen, daß sich die Beiträge der Ladungsträger und Gitterschwingungen (sowie weiterer elektronischer Prozesse) zur verallgemeinerten dielektrischen Funktion und der optischen Leitfähigkeit additiv überlagern.
- Für die vergleichende Darstellung zwischen Modell und Meßspektrum wurde der nach den Modellen berechnete Beitrag der Ladungsträger zum Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion um eine additive (frequenzunabhängige) Konstante  $\epsilon_L$  vergrößert. Diese additive Konstante erfaßt summarisch alle weiteren hochfrequenten phononischen und elektronischen Beiträge zum Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion und erlaubt damit einen besseren Vergleich zwischen Modellrechnung und Messung. Diese Konstante ist jedoch kein Anpaßparameter im Sinne des Modells.
- Es gibt keine negative Leitfähigkeit, folglich liegt die Modellkurve für die Leitfähigkeit immer unter der Meßkurve (ausgenommen kleine Fluktuationen, die durch Meßunsicherheiten verursacht werden).

Anhand eines fiktiven Spektrums (Abb. 9.27) wird die Modellanpassung an die gemessenen Spektren beispielhaft erläutert. Dieses Spektrum ist das auf der Basis der Drude-Lorentz-Theorie simulierte Spektrum eines Festkörpers mit 4 fiktiven Dispersionsoszillatoren und



**Abb. 9.27:** Prinzip einer Modellanpassung an ein Spektrum des Realteils der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  und der optischen Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{opt}}$ ; Details siehe Text

einem geringen Beitrag delocalisierter Ladungsträger. Es bietet den Vorteil, daß im Gegensatz zu einem realen Probenspektrum alle das Spektrum bestimmenden Komponenten genau bekannt sind.

Die Drude-Gleichung (als gewähltes Transportmodell) wird am langwelligen Ende an das Spektrum des Realteils der verallgemeinerten dielektrischen Funktion angepaßt (siehe Abb. 9.27 oben). Oberhalb  $200 \text{ cm}^{-1}$  treten Dispersionsoszillatoren auf (Gitterschwingungen), von denen jeder den Realteil der dielektrischen Funktion zu hohen Frequenzen hin um ein  $\Delta\epsilon$  (Oszillatorstärke) verringert. Da die Dispersionsoszillatoren im Transportmodell nicht enthalten sind, tritt zu hohen Frequenzen hin eine zunehmende Abweichung zwischen Modellkurven und tatsächlichem Spektrum auf. Dies führt zu einer zunehmenden Abweichung zwischen Modellkurve und tatsächlichem Spektrum und ist bei der Einschätzung der folgenden Anpassungen zu beachten.

Auch das Spektrum der optischen Leitfähigkeit ist oberhalb  $200 \text{ cm}^{-1}$  stark von den Dispersionsoszillatoren beeinflusst (siehe Abb. 9.27 unten). Sie liefern einen zusätzlichen Beitrag zur optischen Leitfähigkeit. Die Modellkurve muß hier stets unterhalb des Spektrums verlaufen, da es keine negativen Beiträge zur optischen Leitfähigkeit gibt. Unterhalb der Phononenfrequenzen wird die optische Leitfähigkeit nahezu ausschließlich durch die dynamische Leitfähigkeit der Probe geprägt.

Wie bereits in der Einleitung (Kapitel 9.1) erwähnt wurde, wird für die dynamische

Leitfähigkeit eine Superposition zweier Transportmechanismen (Hopping-Leitung lokalisierter Ladungsträger und Bandleitung delocalisierter Ladungsträger) erwartet. Folglich wird auch eine entsprechende Superposition der Transportmodelle für die Beschreibung der optischen Leitfähigkeit angesetzt:

$$\text{Gl. 9.44} \quad \sigma_{opt}^{Modell}(\omega) = \sigma_{Drude}^{Modell}(\omega) + \sigma_{Hopping}^{Modell}(\omega),$$

wobei hier  $\sigma_{Hopping}$  allgemein für eines der vorgestellten Hopping-Modelle steht.

Um die Zahl der variierbaren Parameter der Modelle zu reduzieren, wurden folgende Einschränkungen gemacht:

- Der Drude-Term in Gl. 9.44 wurde nur berücksichtigt, wenn der Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion am langwelligen Ende des Spektrums zu kleineren Wellenzahlen hin abnimmt (Dieses Verhalten kann durch keines der Hopping-Modelle beschrieben werden.). Anderenfalls wurde der Drude-Term als vernachlässigbar angenommen.
- Für die erweiterte Drude-Gleichung (Kap. 9.3.5) wurde durch Vorversuche festgestellt, daß die Relaxationszeit  $\tau$  bzw. die Streufrequenz  $\omega_r = 1/\tau$  sich nur geringfügig mit der Temperatur und dem Material ändert. Diese Größe wurde daher geeignet gewählt, aber anschließend konstant gehalten – also nicht als variabler Anpaß-Parameter verwendet. Nur die Plasmafrequenz  $\omega_p$  und das Produkt  $(k_F v_F)$  wurden für die Anpassung variiert. Da bei diesem Modell der Beitrag zum Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion numerisch über ein Kramers-Kronig-Integral berechnet werden mußte, wurde dieses Modell nur an die optische Leitfähigkeit angepaßt und der Realteil der dielektrischen Funktion zur Kontrolle im Anschluß berechnet.
- Für das Potentialfluktuationsmodell (Kap. 9.3.4) wurden ebenfalls nach Vorversuchen die Parameter  $\alpha = 0,5$  und  $g = 3$  gesetzt und bei den Modellanpassungen nicht weiter variiert. Die Größe  $\epsilon_L$  ist der Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion des Materials und kann direkt aus den Meßwerten übernommen werden. Als Anpaß-Parameter bleiben das Verhältnis  $B = \Gamma/k_B T$  und die Größe  $\sigma_{00}$ .
- Das Hopping-Modell (Kap. 9.3.3, Gl. 9.34) besitzt zwei variable Parameter: Die Relaxationszeit  $\tau_0$  wird aus der höchsten optischen Phononenfrequenz des Materials berechnet:  $\tau_0 = 1/\omega_{Phonon}$ . Als einziger freier Anpaß-Parameter bleibt  $\sigma_{\infty}$ .

In den Spektren treten auch elektronische Übergänge aus Störstellen auf. In Spektren, in denen diese Übergänge sehr stark sind, wurden sie ebenfalls mit einem Modell angepaßt, um zu demonstrieren, daß die Differenz zwischen dynamischem Leitfähigkeitsmodell und Meßspektrum durch Störstellenübergänge erklärt werden kann. Die Störstellenübergänge sind jedoch nur in den Spektren der optischen Leitfähigkeit angepaßt worden. Der Beitrag der Störstellenübergänge zum Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion wurde nicht berechnet.

Als Modell für die Störstellenabsorption erwies sich, wie bei früheren Untersuchungen der optischen Absorptionsspektren borreicher Festkörper, die Theorie von Lucovsky [161] als besonders geeignet. Nach dieser Theorie ist der Beitrag zur dynamischen Leitfähigkeit durch Störstellenabsorption durch die Beziehung:

**Gl. 9.45** 
$$\operatorname{Re}(\sigma(\omega)) \propto N \sqrt{E_i} \frac{(\hbar\omega - E_i)^{3/2}}{(\hbar\omega)^3}$$

gegeben. Dabei bedeutet  $N$  die Dichte der besetzten Störzentren und  $E_i$  deren Ionisierungsenergie. Dieses Modell beruht auf der Annahme einer starken Lokalisation des Elektrons an der Störstelle und beschreibt die Anregung des Elektrons in einen ausgedehnten Bandzustand, wobei ein parabolischer Bandverlauf angenommen wird. Dieses Modell wurde auch erfolgreich für die Beschreibung tiefer Störstellen in klassischen Halbleitern wie Silizium oder Germanium eingesetzt.

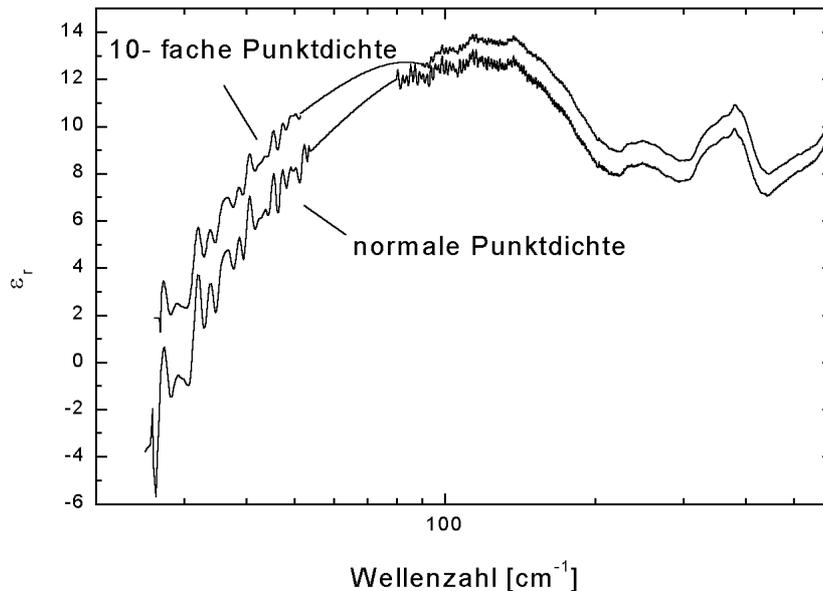
### 9.6.2 Borkarbid

In den Abb. 9.29 bis Abb. 9.33 sind die optische Leitfähigkeit und der Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion des Borkarbid für jeweils drei Temperaturen dargestellt. Die Modellanpassungen wurden, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, durchgeführt und sind in die Abbildungen mit eingetragen. Die Modellparameter sind im Anschluß in den Tab. 9.1 bis Tab. 9.4 zusammengefaßt.

Aus den Modellparametern der erweiterten Drude-Gleichung (siehe Kapitel 9.3.5) wurde die freie Weglänge zwischen elastischen Stößen  $\Lambda$  über die Beziehung:

**Gl. 9.46** 
$$\Lambda = \frac{(k_F v_F) \tau}{k_F}$$

ermittelt, wobei  $k_F$  größenordnungsmäßig über die Gitterkonstanten des Borkarbid zu  $k_F \approx 3,14 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt wurde (Tab. 9.1). Die sehr kleinen Werte von  $\Lambda (< 2 \text{ \AA})$  zeigen eine sehr starke Lokalisation der Ladungsträger an. Durch die erweiterte Drude -Gleichung



**Abb. 9.28:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechneter Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion von  $B_{6,3}C$  bei 450K für zwei unterschiedliche Punktdichten in der numerischen Integration

wird hier folglich im wesentlichen eine Hopping-Leitung beschrieben.

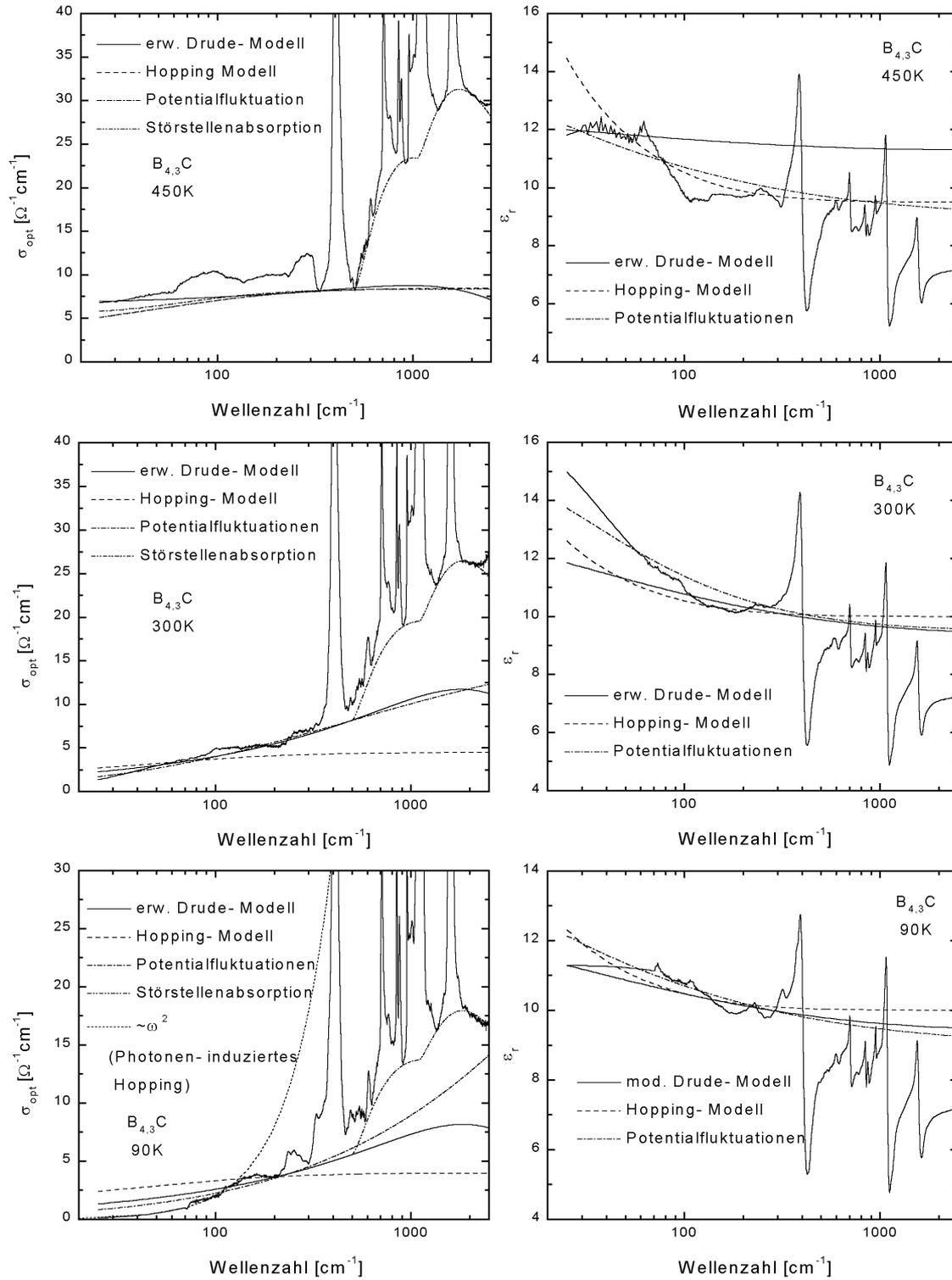
Aus der Plasmafrequenz wurde unter der Annahme, daß die effektive Masse der Ladungsträger der freien Elektronenmasse entspricht, die Ladungsträgerkonzentration berechnet (Gl. 9.31) und jeweils in der Tab. 9.1 bzw. Tab. 9.2 mit aufgenommen.

B<sub>6,3</sub>C und B<sub>7,91</sub>C zeigten bei den höheren Temperaturen (300K und 450K) einen signifikanten Beitrag delokalierter Ladungsträger, denn eine zufriedenstellende Beschreibung der Spektren war nur unter Annahme der Superposition eines Drude-Terms und eines Hopping-Terms gemäß Gl. 9.44 möglich. Als Hopping-Term wurde das Hopping-Modell von Butcher und Morys (Gl. 9.34) gewählt. Um auszuschließen, daß das charakteristische Verhalten des Realteils der verallgemeinerten dielektrischen Funktion bei kleinen Wellenzahlen, welches schließlich als Beweis für die Existenz der delokalisierten Ladungsträger betrachtet wird, kein numerischer Fehler der Kramers-Kronig-Transformation ist (vergleiche Abb. 9.25), wurde die numerische Integration auch mit 10-facher Punktdichte durchgeführt. Wie aus der Abb. 9.28 zu erkennen ist, ergibt sich auch bei dieser beträchtlich höheren Punktdichte der gleiche qualitative Verlauf.

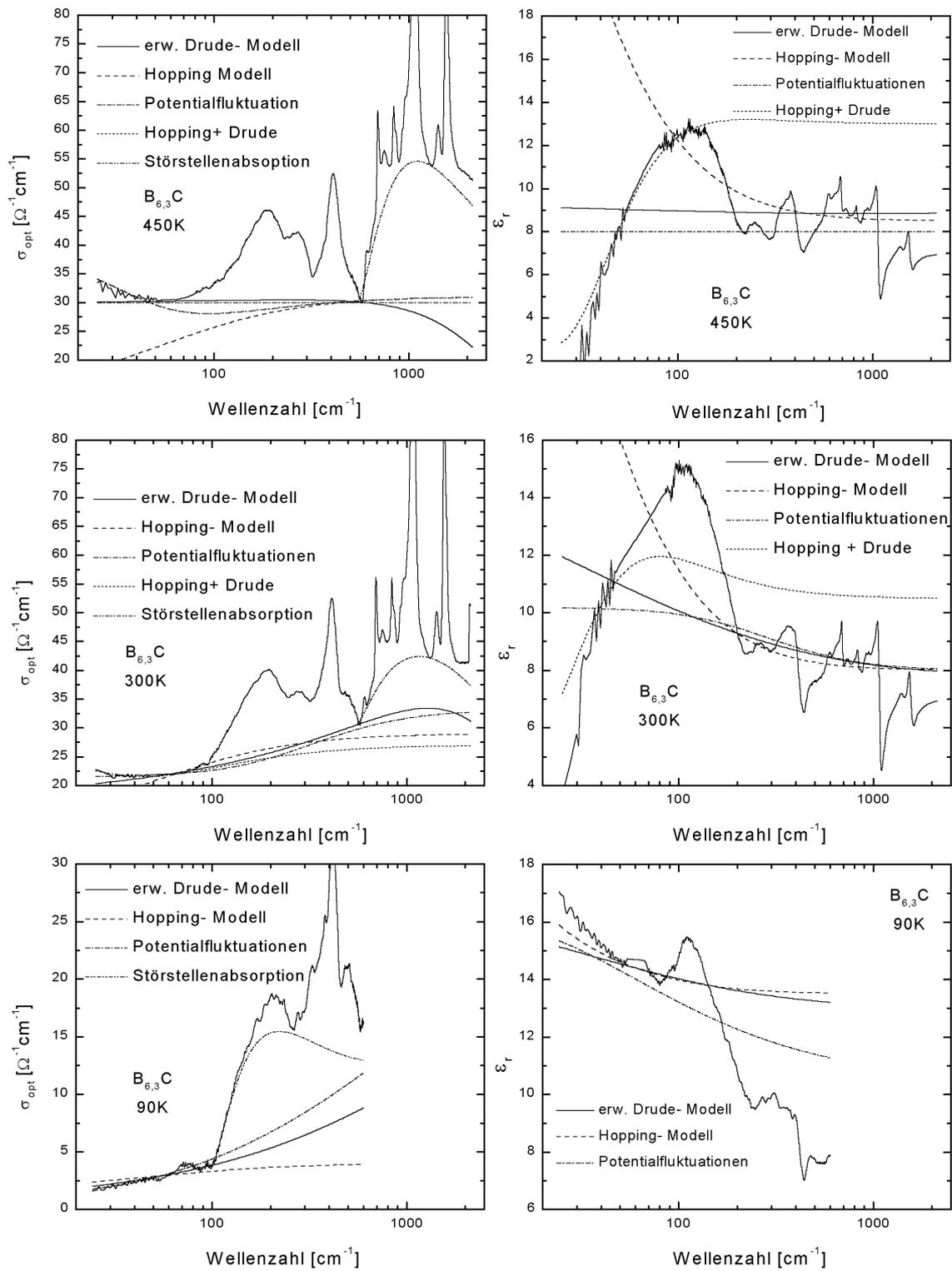
In den Spektren des B<sub>4,3</sub>C und B<sub>10,37</sub>C findet man bei 90 K eine  $\omega^2$ -Abhängigkeit der optischen Leitfähigkeit. Dies kann als photoneninduziertes Hopping interpretiert werden.

Alle Spektren des Borkarbid zeigen starke Störstellenabsorptionen. Die genaue Modell-Anpassung ist eingeschränkt, da die Störstellenabsorptionen stark von Phononen überlagert sind. Die aus den Anpassungen ermittelten Ionisierungsenergien und Dichten besetzter Zustände sind in der Tab. 9.4 zusammengestellt.

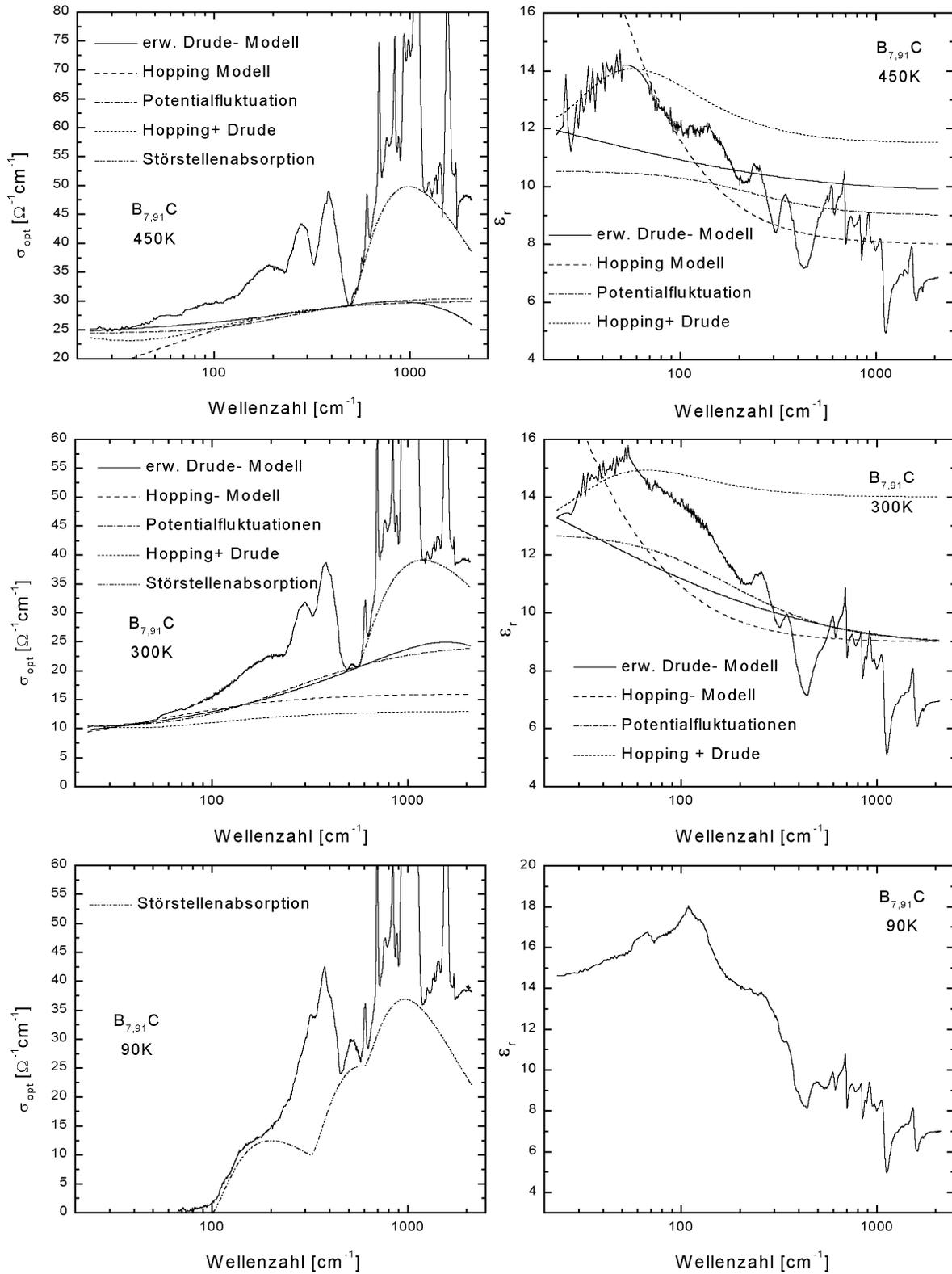
Die Probenqualität der Al-dotierten Borkarbid-Proben erwies sich als unzureichend. Wie bereits bei den Reflexionsspektren zu erkennen war, besteht kein monotoner Zusammenhang zwischen Erscheinungsbild des Spektrums und Aluminiumkonzentration. Messungen des Seebeck-Koeffizienten [36] bestätigen die relativ starke Streuung der Probeneigenschaften. Auch die Strukturanalyse ergab einen relativ hohen Anteil an weiteren, zum Teil unbestimmten Phasen in den Proben. Auf eine quantitative Auswertung der Reflexionsspektren, wie bei den Borkarbid-Spektren wurde daher verzichtet. Qualitativ kann jedoch aus den Spektren geschlossen werden, daß sich die optische Leitfähigkeit durch die Al-Dotierung verringert.



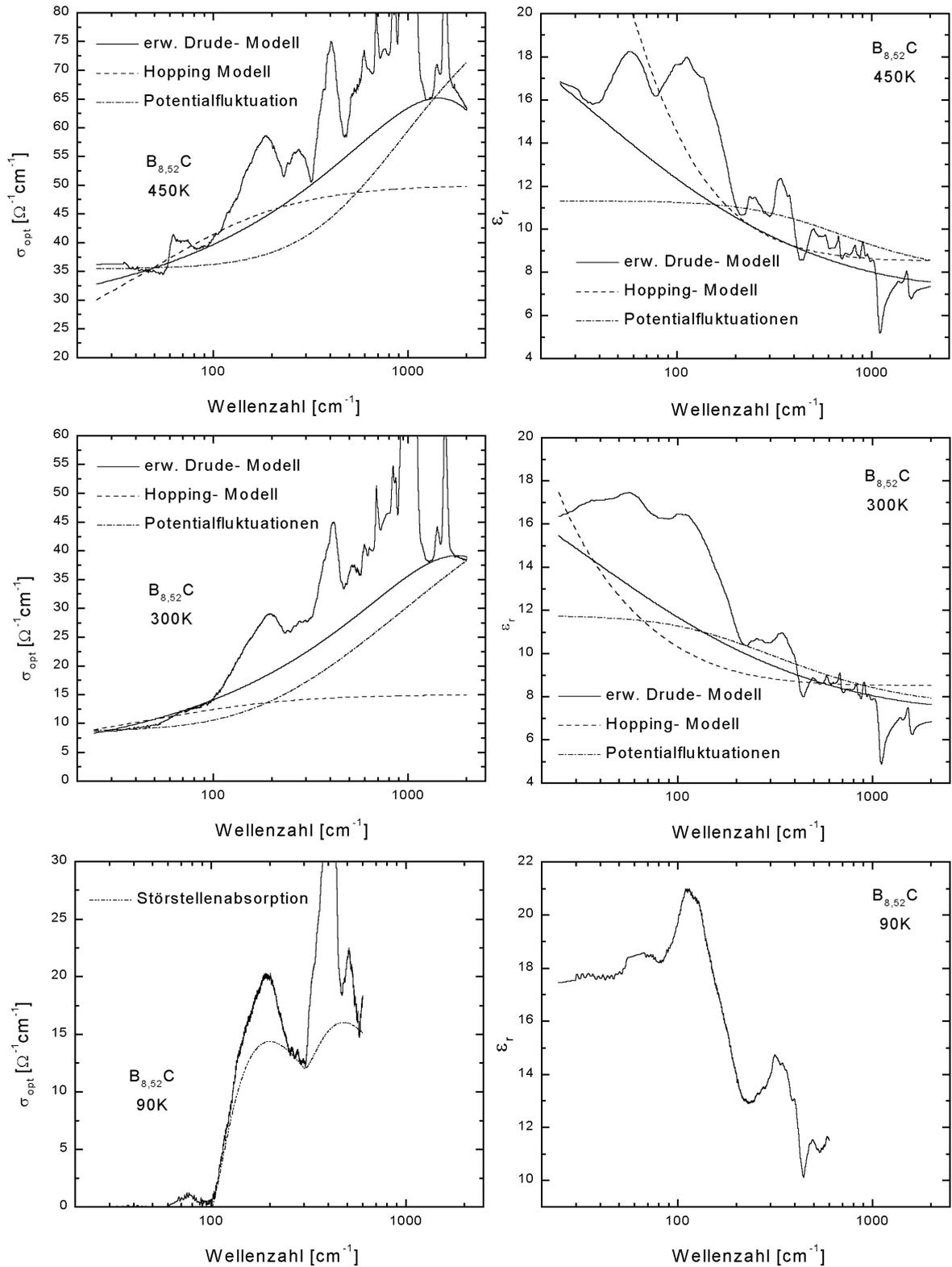
**Abb. 9.29:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $B_{4.3}C$  bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.1 bis Tab. 9.4)



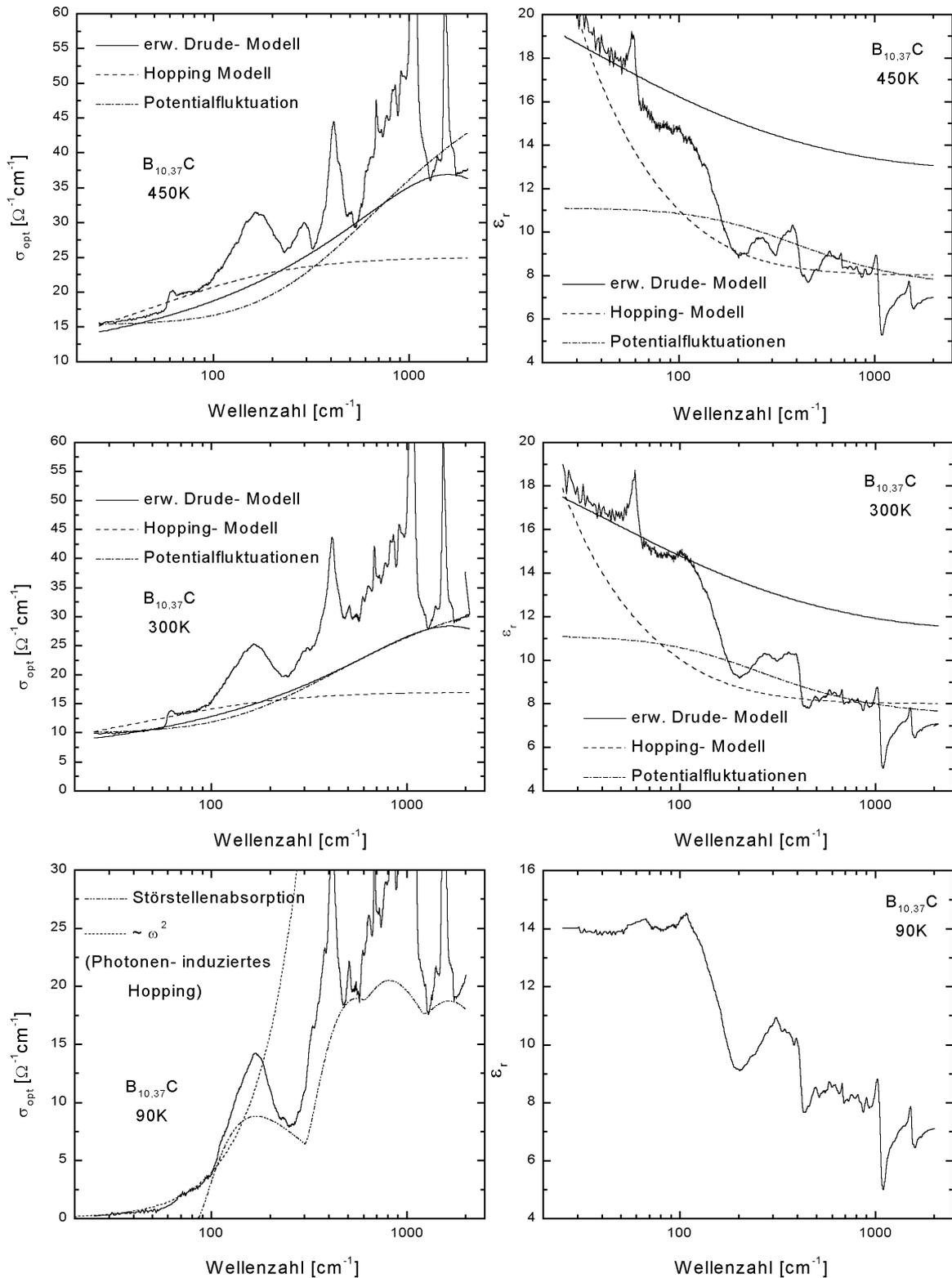
**Abb. 9.30:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $B_{6,3}C$  bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.1 bis Tab. 9.4)



**Abb. 9.31:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  von  $B_{7,91}C$  bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.1 bis Tab. 9.4)



**Abb. 9.32:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $B_{8.52}C$  bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.1 bis Tab. 9.4)



**Abb. 9.33:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{opt}}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $B_{10,73}C$  bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.1 bis Tab. 9.4)

**Tab. 9.1:** Modellparameter des erweiterten Drude-Modells (Gl. 9.38) für Borkarbid aus der Modellanpassung an die Spektren ermittelt sowie die daraus abgeleitete Ladungsträgerkonzentration  $n$  und freie elastische Weglänge  $\Lambda$ . Für Details siehe Text. Fester Parameter:  $\omega_\tau = 3200 \text{ cm}^{-1}$

Temperatur [K]	Modellparameter				abgeleitete Größen	
	$\omega_p$		$1/(k_F \cdot v_F)^2$		$n \text{ [cm}^{-3}\text{]}$	$\Lambda \text{ [Å]}$
	[cm <sup>-1</sup> ]	[s <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>2</sup> ]	[s <sup>2</sup> ]		
<b>B<sub>4,3</sub>C</b>						
90	120	$2,26 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-28}$	$1,6 \cdot 10^{17}$	0,30
300	320	$6,03 \cdot 10^{13}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$5,92 \cdot 10^{-29}$	$1,14 \cdot 10^{18}$	0,69
450	1110	$2,09 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-30}$	$1,37 \cdot 10^{19}$	4,45
<b>B<sub>6,3</sub>C</b>						
90	205	$1,88 \cdot 10^{13}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-28}$	$4,68 \cdot 10^{17}$	0,43
300	1825	$3,44 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,10 \cdot 10^{-30}$	$3,71 \cdot 10^{19}$	3,00
450	2395	$4,51 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1,41 \cdot 10^{-31}$	$6,38 \cdot 10^{19}$	14,07
<b>B<sub>7,91</sub>C</b>						
90	–	–	–	–	–	–
300	1150	$2,17 \cdot 10^{14}$	$2,81 \cdot 10^{-7}$	$7,92 \cdot 10^{-30}$	$1,47 \cdot 10^{19}$	1,88
450	2120	$4,00 \cdot 10^{14}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-30}$	$5,00 \cdot 10^{19}$	4,97
<b>B<sub>8,52</sub>C</b>						
90	–	–	–	–	–	–
300	710	$1,34 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,94 \cdot 10^{-29}$	$5,61 \cdot 10^{18}$	0,84
450	2230	$4,20 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$4,79 \cdot 10^{-30}$	$5,59 \cdot 10^{19}$	2,41
<b>B<sub>10,37</sub>C</b>						
90	–	–	–	–	–	–
300	1010	$1,90 \cdot 10^{14}$	$4,52 \cdot 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-29}$	$1,14 \cdot 10^{19}$	1,48
450	1360	$2,56 \cdot 10^{14}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$	$8,51 \cdot 10^{-30}$	$2,06 \cdot 10^{19}$	1,81

**Tab. 9.2:** Modellparameter des Hopping-Modells (Gl. 9.34) und linear superpositionierten Hopping-Drude-Modells (Gl. 9.28 und Gl. 9.34) für Borkarbid aus der Modellanpassung an die Spektren ermittelt sowie die daraus abgeleitete Konzentration an delokalisierten Ladungsträgern  $n$  und deren Anteil an der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_0$ . Für Details siehe Text. Fester Parameter: Relaxationszeit im Hopping-Modell  $1/\tau_0 = 1600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tau_0 = 3,01 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ )

Temperatur [K]	Hopping-Modell	Hopping + Drude-Modell			abgeleitete Größen	
	$\sigma_\infty [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\sigma_\infty [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\omega_p [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_\tau [\text{cm}^{-1}]$	$n [\text{cm}^{-3}]$	$\sigma_0 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$
<b>B<sub>4,3</sub>C</b>						
90	4	–	–	–	–	–
300	4,5	–	–	–	–	–
450	8,5	–	–	–	–	–
<b>B<sub>6,3</sub>C</b>						
90	4	–	–	–	–	–
300	27	2700	140	20	$2,18 \cdot 10^{17}$	16,3
450	31	3100	220	33	$5,39 \cdot 10^{17}$	24,4
<b>B<sub>7,91</sub>C</b>						
90	–	–	–	–	–	–
300	16	1300	90	20	$9,02 \cdot 10^{16}$	6,7
450	30	3000	130	20	$1,88 \cdot 10^{17}$	14,1
<b>B<sub>8,52</sub>C</b>						
90	–	–	–	–	–	–
300	15	–	–	–	–	–
450	50	–	–	–	–	–
<b>B<sub>10,37</sub>C</b>						
90	–	–	–	–	–	–
300	17	–	–	–	–	–
450	25	–	–	–	–	–

**Tab. 9.3:** Modellparameter des Potentialfluktuationsmodells (Gl. 9.35, Gl. 9.36) für Borkarbid aus der Modellanpassung an die Spektren ermittelt sowie die daraus abgeleitete Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_0$  und statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{st}$ . Für Details siehe Text. Feste Parameter:  $\alpha = 0,5$ ;  $g = 3$

Temperatur [K]	Modellparameter		abgeleitete Größen	
	$\sigma_{00}$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\Gamma/k_B T$	$\sigma_0$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon_{st}$
<b>B<sub>4,3</sub>C</b>				
90	0,25	5	0,08	16
300	1,7	3	0,83	16
450	6,5	1	5,42	12
<b>B<sub>6,3</sub>C</b>				
90	2,5	3,3	1,14	14
300	25,8	1	21,53	10
450	30,0	0	30,00	9
<b>B<sub>7,91</sub>C</b>				
90	–	–	–	–
300	14	1,5	10,12	13
450	27	0,7	24,39	11
<b>B<sub>8,52</sub>C</b>				
90	–	–	–	–
300	15	2,3	8,69	12
450	49	1,5	35,43	11
<b>B<sub>10,37</sub>C</b>				
90	0,2	8	0,04	13
300	15	1,8	9,96	11
450	23	1,8	15,27	11

**Tab. 9.4:** Modellparameter des Lucovsky-Modells für Störstellenabsorption (Gl. 9.45) für Borkarbid; aus der Modellanpassung an die Spektren ermittelt.

90K		300K		450K	
$E_i$ [meV]	$N$ [rel. Einh.]	$E_i$ [meV]	$N$ [rel. Einh.]	$E_i$ [meV]	$N$ [rel. Einh.]
<b>B<sub>4,3</sub>C</b>					
62	$2,5 \cdot 10^6$	62	$3,5 \cdot 10^6$	62	$6 \cdot 10^6$
136	$5 \cdot 10^6$	136	$8 \cdot 10^6$	130	$1,05 \cdot 10^7$
<b>B<sub>6,3</sub>C</b>					
12,4	$8 \cdot 10^5$	–	–	–	–
nicht gemessen	nicht gemessen	68	$4 \cdot 10^6$	68	$1,05 \cdot 10^7$
<b>B<sub>7,91</sub>C</b>					
12,4	$1 \cdot 10^6$	–	–	–	–
39,7	$5,2 \cdot 10^6$	–	–	–	–
74,4	$9 \cdot 10^6$	68	$6,5 \cdot 10^6$	62	$8 \cdot 10^6$
<b>B<sub>8,52</sub>C</b>					
12,4	$1,15 \cdot 10^6$	–	–	–	–
37,2	$2,2 \cdot 10^6$	–	–	–	–
<b>B<sub>10,37</sub>C</b>					
10,5	$6 \cdot 10^5$				
37,2	$3,8 \cdot 10^6$				
74,4	$3 \cdot 10^6$				
148,8	$7 \cdot 10^6$				

### 9.6.3 Metalldotiertes $\beta$ -rhomboedrisches Bor

In den Abb. 9.35 bis Abb. 9.41 sind die durch Kramers-Kronig Analyse aus den Reflexionsspektren berechnete optische Leitfähigkeit und der Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion zusammen mit Anpassungen der verschiedenen Transportmodelle dargestellt. Die Modellanpassungen wurden wie im Kapitel 9.6.1 beschrieben durchgeführt. Die aus der Anpassung ermittelten Modellparameter sind im Anschluß in den Tab. 9.5 bis Tab. 9.7 zusammengefaßt. Aus den Modellparametern des erweiterten Drude-Modells wurde wieder, wie in Kapitel 9.6.2, die freie Weglänge  $\Lambda$  der Ladungsträger abgeschätzt (Gl. 9.46; mit:  $k_F \approx 1,55 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ) und in Tab. 9.5 mit übernommen.

Aus der Plasmafrequenz wurde unter der Annahme  $m^* = m_0$  die Ladungsträgerdichte

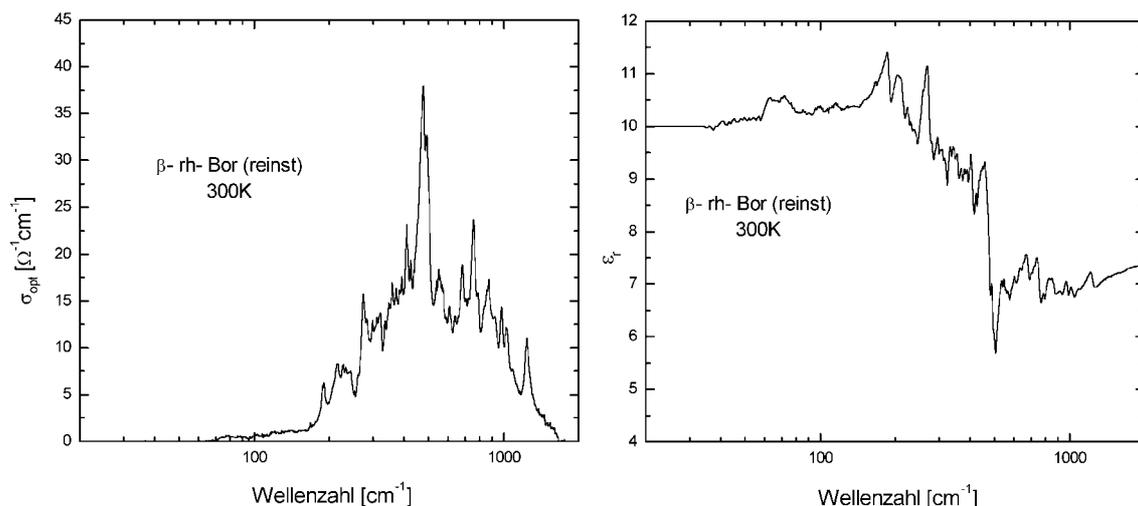
abgeschätzt und ebenfalls in die Tab. 9.5 und Tab. 9.6 aufgenommen.

Auch die Spektren des metalldotierten  $\beta$ -rhomboedrischen Bors zeigen Störstellenabsorptionen, die sich gut mit dem Lucovsky-Modell (Gl. 9.45) beschreiben lassen. Die aus der Anpassung gewonnen Modellparameter sind in der Tab. 9.8 aufgeführt.

Die komplexere Gitterstruktur des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors gegenüber der des Borkarbid führt zu einem wesentlich komplizierteren Phononenspektrum. Gruppentheoretische Berechnungen ergeben für die Idealstruktur des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors 83-IR-aktive Schwingungen [162], von denen bisher 63 spektroskopisch aufgelöst wurden [104]. Dies führt zu einem starken Beitrag der Gitterschwingungen zur optischen Leitfähigkeit im mittleren Infrarotbereich (MIR). In der Abb. 9.34 sind daher die optische Leitfähigkeit und der Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion von reinem  $\beta$ -rhomboedrischen Bor bei 300K dargestellt. Dieses Spektrum soll als Vergleich zu den Spektren des metalldotierten  $\beta$ -rhomboedrischen Bors dienen. Da das Spektrum keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit zeigt, werden alle Strukturen phononischen Prozessen zugeordnet. Auch ein Beitrag von dynamischer Leitfähigkeit zum Spektrum wird ausgeschlossen, da die Gleichstromleitfähigkeit des reinen  $\beta$ -rhomboedrischen Bors bei 300K nur etwa  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  beträgt.

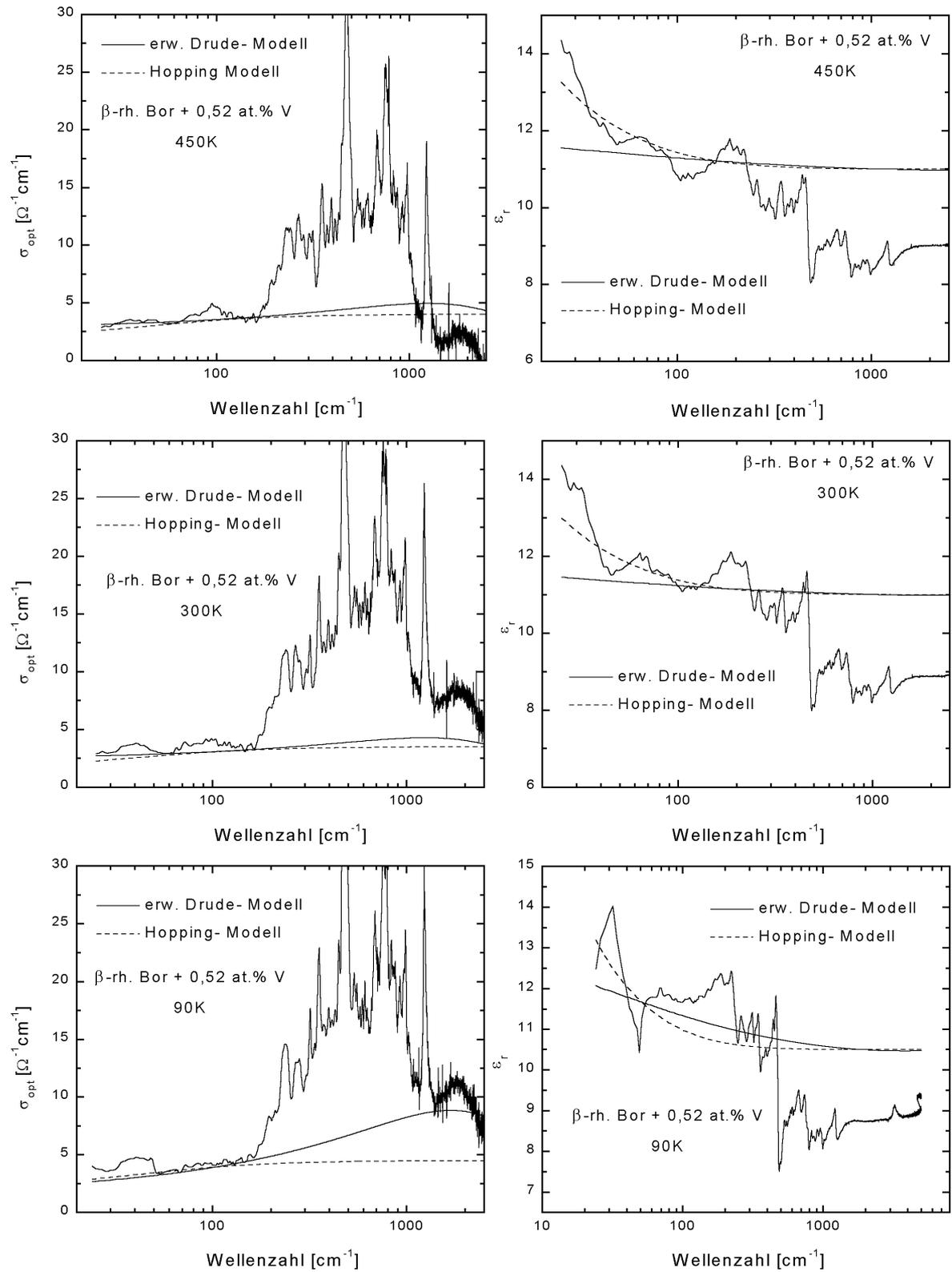
Während die Spektren der optischen Leitfähigkeit des mit Eisen oder Cobalt hochdotierten  $\beta$ -rhomboedrischen Bors (Abb. 9.39 bis Abb. 9.41) die markante Phononenstruktur des reinen  $\beta$ -rhomboedrischen Bors erkennen lassen und nur einen geringen Beitrag der dynamischen Leitfähigkeit zeigen, ergeben sich starke Veränderungen bei einer vergleichbaren Dotierkonzentration von Vanadium (Abb. 9.37 und Abb. 9.38). Das Spektrum des mit Vanadium hochdotierten  $\beta$ -rhomboedrischen Bors wird im wesentlichen durch den Verlauf der dynamischen Leitfähigkeit charakterisiert. Die offenbar hohe Konzentration an Ladungsträgern hat durch ihre abschirmende Wirkung den Einfluß der Gitterschwingungen auf die optische Leitfähigkeit zurückgedrängt.

Die Spektren des vanadiumdotierten  $\beta$ -rhomboedrischen Bors konnten nicht durch das Potentialfluktuationsmodell beschrieben werden. Bei höheren Vanadiumkonzentrationen und

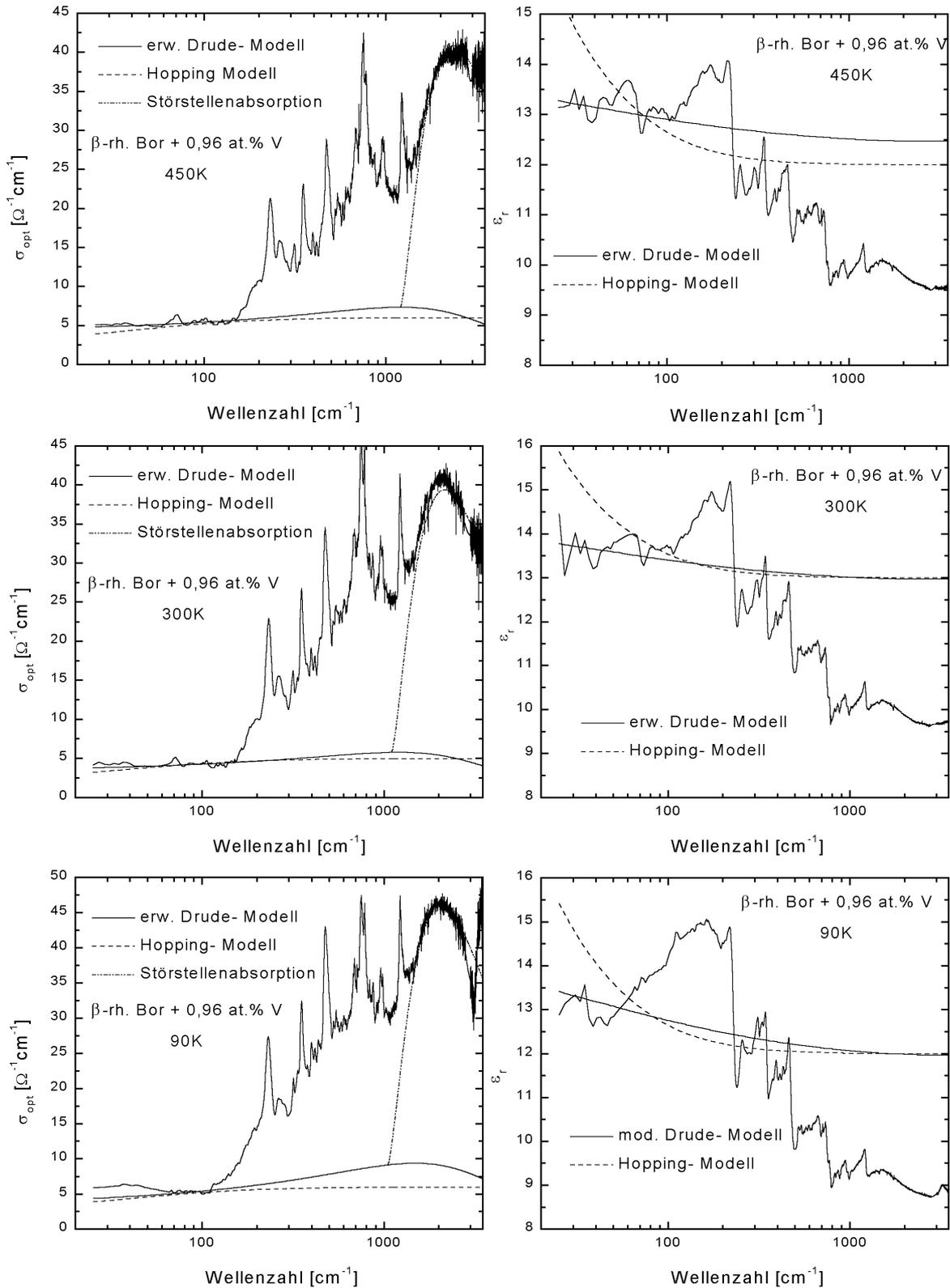


**Abb. 9.34:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{opt}}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor bei 300K

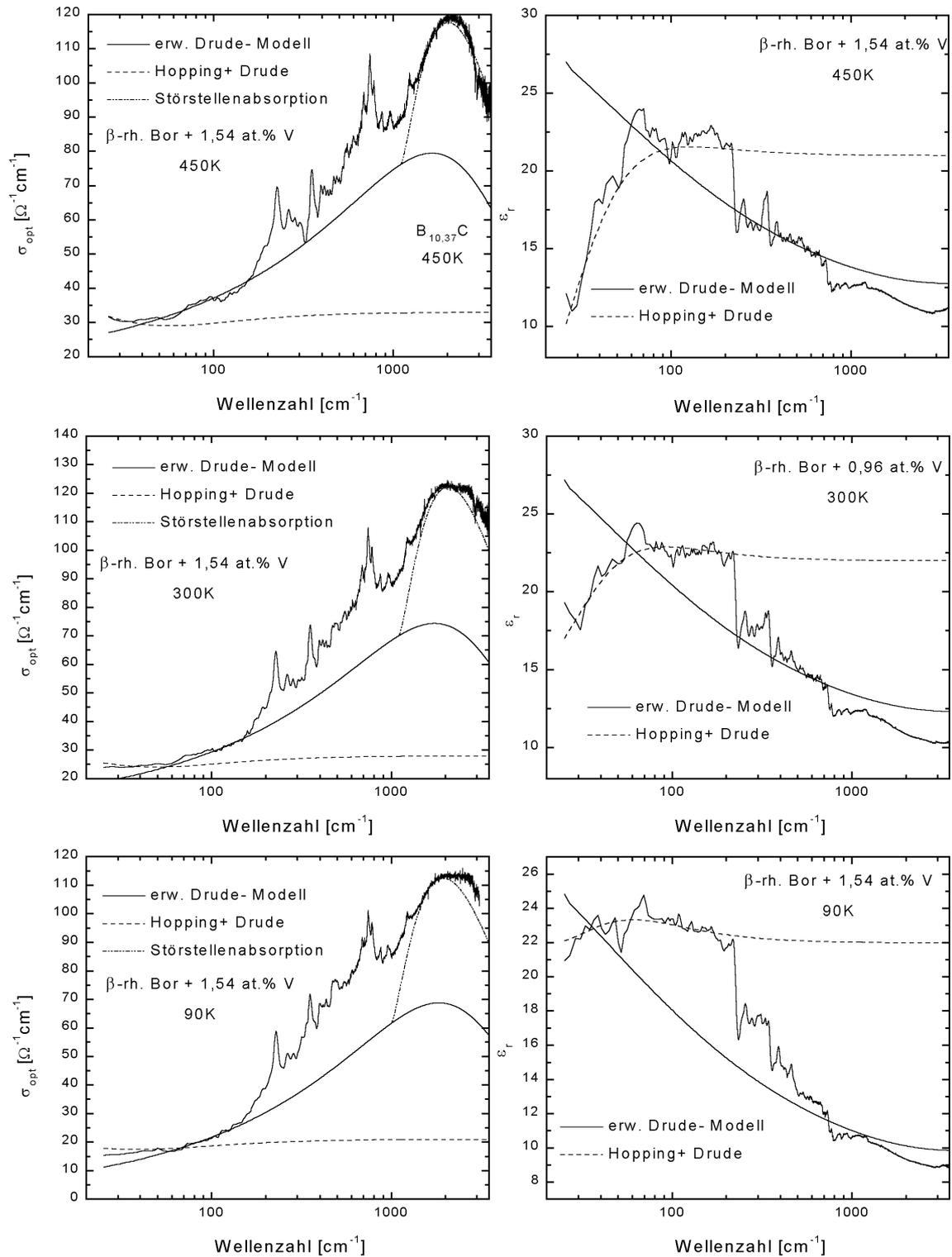
größeren Wellenzahlen ergaben die Anpassungen der erweiterten Drude-Gleichung die befriedigendsten Ergebnisse. Bei kleinen Wellenzahlen ist hingegen ein deutlicher Einfluß delokalierter Ladungsträger erkennbar. Eine Superposition aus der einfachen und der erweiterten Drude-Gleichung wäre daher sicherlich die geeignetste Beschreibungsweise. Da jedoch aus der erweiterten Drude-Gleichung der Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion nur numerisch über ein Kramers-Kronig-Integral berechnet werden kann, ist eine Anpassung dieses Modells zusammen mit der einfachen Drude-Gleichung an die Meßwerte mit einem relativ hohen Rechen- und Zeitaufwand verbunden. Deshalb wurde für kleine Wellenzahlen eine Superposition der einfachen Drude-Gleichung (Gl. 9.28) mit dem Hopping-Modell von Butcher und Morys (Gl. 9.34) angenommen. Dies hat auf die Interpretation der Spektren keinen Einfluß, da sich dieses Modell bei kleinen Wellenzahlen kaum von der erweiterten Drude-Gleichung unterscheidet (siehe Abb. 9.1).



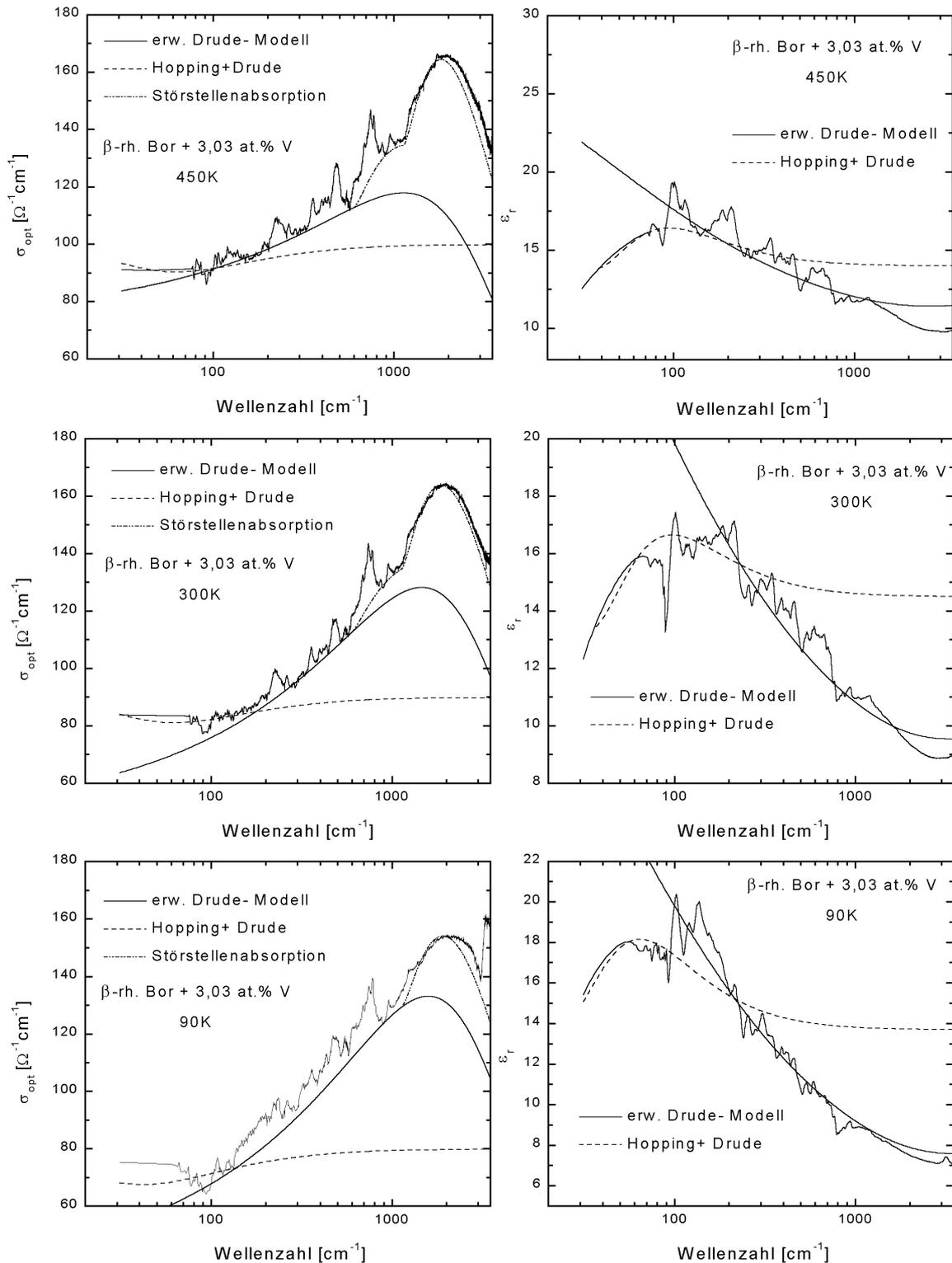
**Abb. 9.35:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor mit 0,52 at.% V bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.5 bis Tab. 9.8)



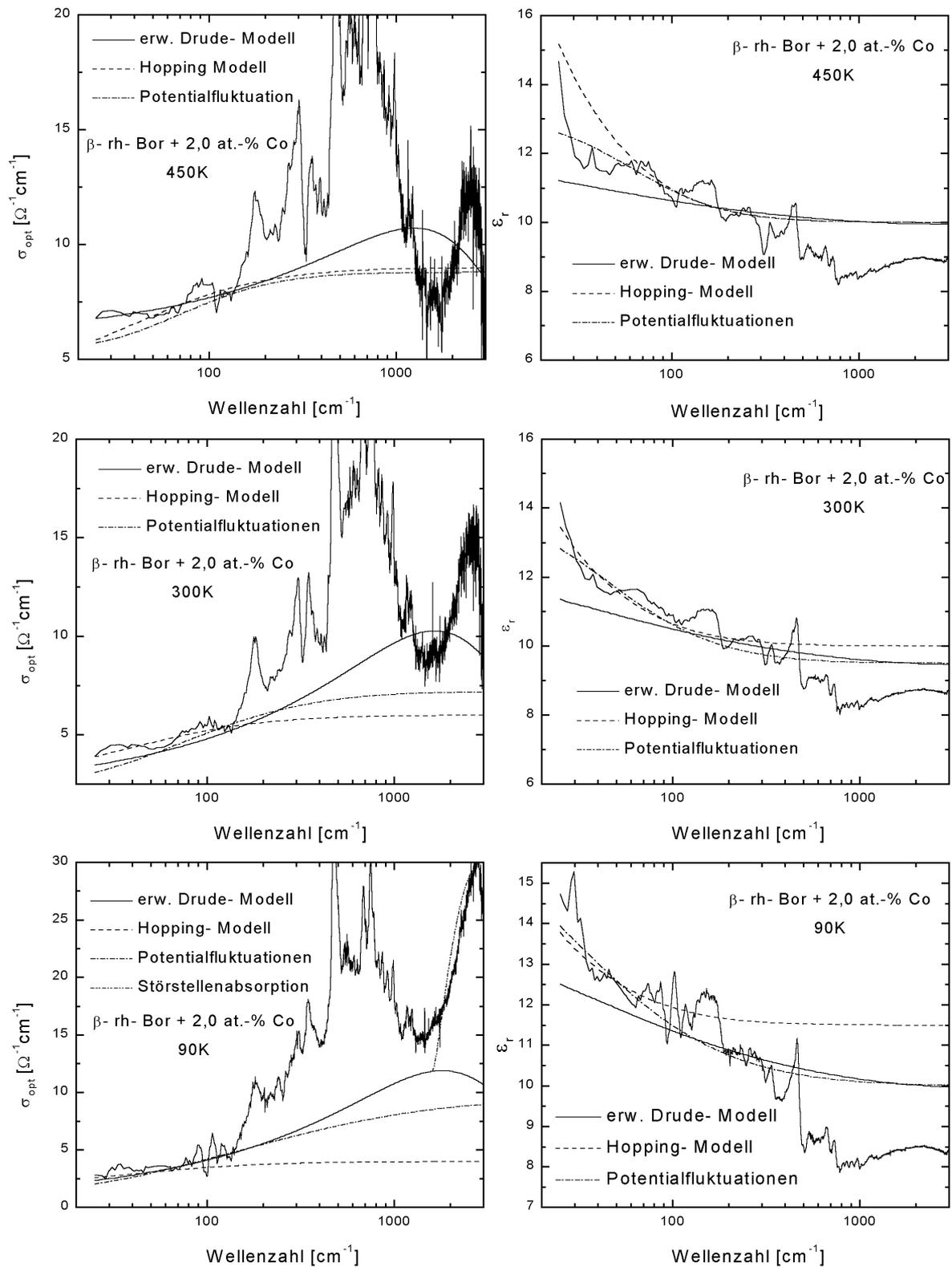
**Abb. 9.36:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor mit 0,96 at.% V bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.5 bis Tab. 9.8)



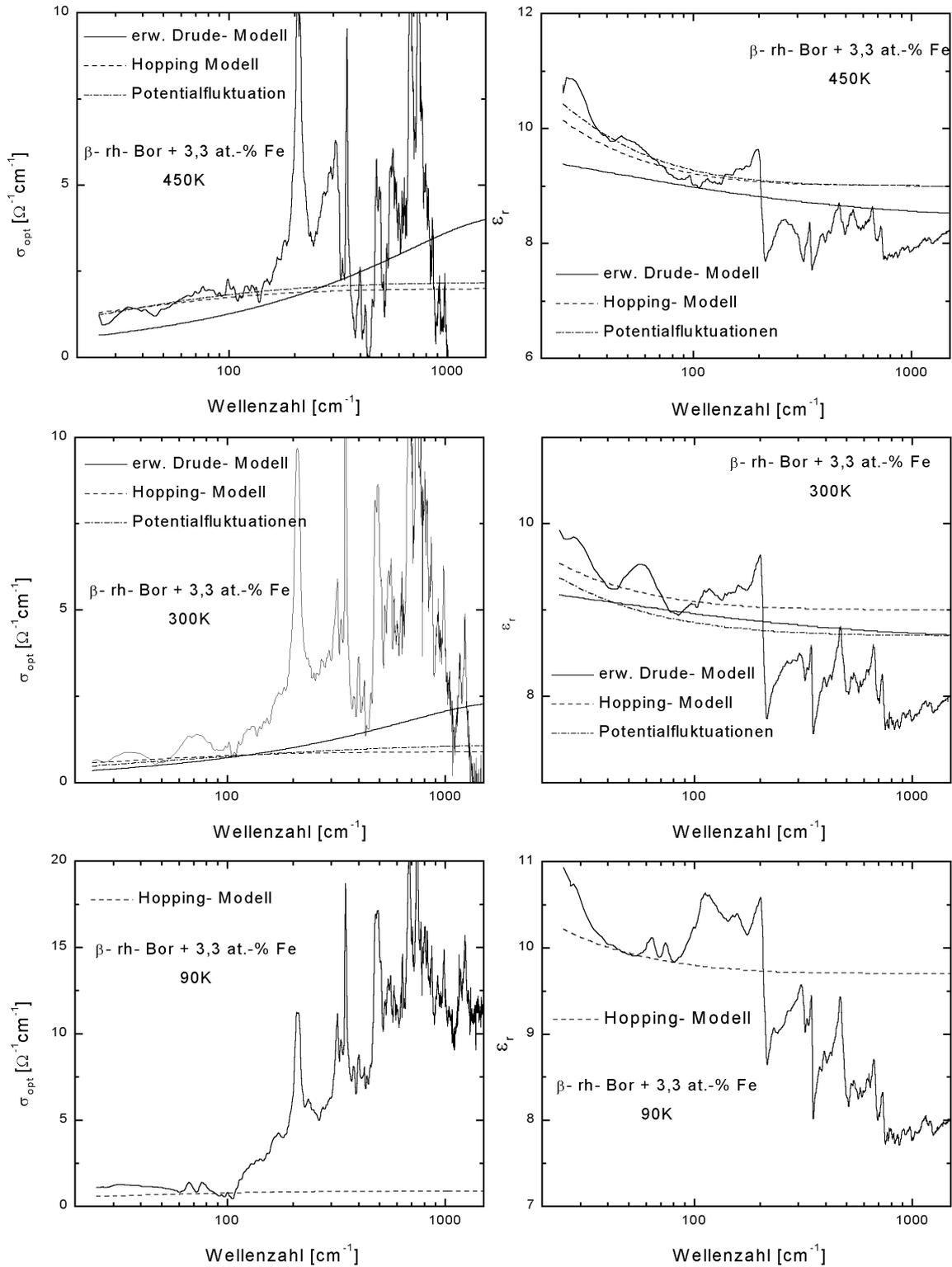
**Abb. 9.37:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor mit 1,54 at.-% V bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.5 bis Tab. 9.8)



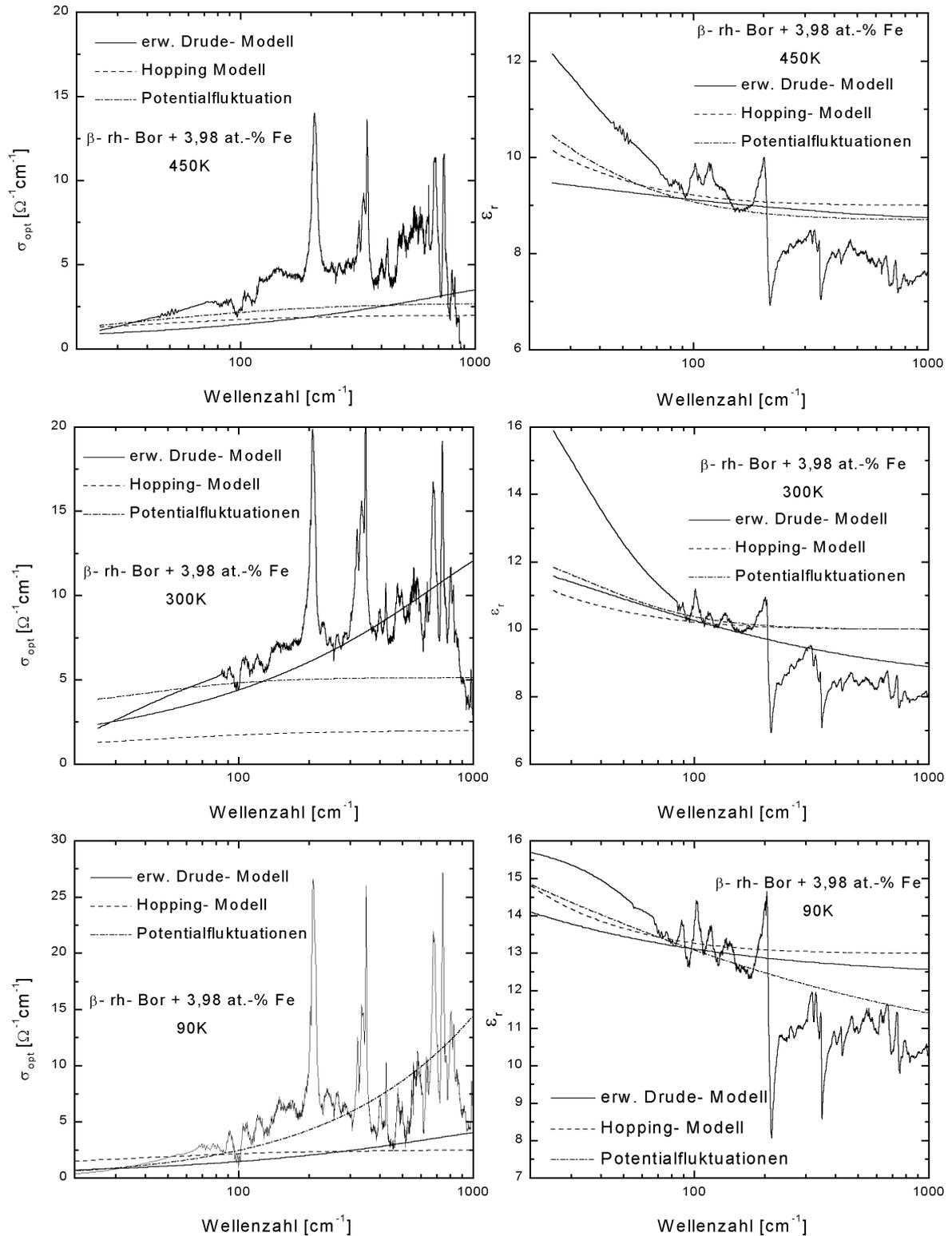
**Abb. 9.38:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor mit 3,03 at.% V bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.5 bis Tab. 9.8)



**Abb. 9.39:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor mit 2,0 at.-% Co bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.5 bis Tab. 9.8)



**Abb. 9.40:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor mit 3,3 at.-% Fe bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.5 bis Tab. 9.8)



**Abb. 9.41:** Durch Kramers-Kronig-Analyse aus dem Reflexionsspektrum berechnete optische Leitfähigkeit  $\sigma_{opt}$  und Realteil der verallgemeinerten dielektrischen Funktion  $\epsilon_r$  von  $\beta$ -rhomboedrischem Bor mit 3,98 at.-% Fe bei 450K, 300K und 90K und verschiedene Modellanpassungen (Modellparameter siehe Tab. 9.5 bis Tab. 9.8)

**Tab. 9.5:** Modellparameter des erweiterten Drude-Modells (Gl. 9.38) für metalldotiertes  $\beta$ -rh. Bor aus der Modellanpassung an die Spektren ermittelt sowie die daraus abgeleitete Ladungsträgerkonzentration  $n$  und freie elastische Weglänge  $\Lambda$ . Fester Parameter:  $\omega_\tau = 3200 \text{ cm}^{-1}$

Temperatur [K]	Modellparameter				abgeleitete Größen	
	$\omega_p$		$1/(k_F \cdot v_F)^2$		$n \text{ [cm}^{-3}\text{]}$	$\Lambda \text{ [\AA]}$
	$\text{[cm}^{-1}\text{]}$	$\text{[s}^{-1}\text{]}$	$\text{[cm}^2\text{]}$	$\text{[s}^2\text{]}$		
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 0,52 at.-% V</b>						
90	540	$1,02 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-29}$	$3,2 \cdot 10^{18}$	2,8
300	670	$1,26 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,82 \cdot 10^{-30}$	$5,0 \cdot 10^{18}$	6,4
450	720	$1,36 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,82 \cdot 10^{-30}$	$5,8 \cdot 10^{18}$	6,4
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 0,96 at.-% V</b>						
90	800	$1,51 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5,64 \cdot 10^{-30}$	$7,1 \cdot 10^{18}$	4,5
300	800	$1,51 \cdot 10^{14}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^{-30}$	$7,1 \cdot 10^{18}$	6,7
450	900	$1,69 \cdot 10^{14}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$2,54 \cdot 10^{-30}$	$9,0 \cdot 10^{18}$	6,7
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 1,54 at.-% V</b>						
90	360	$6,78 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-28}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	0,64
300	1270	$2,39 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$2,25 \cdot 10^{-29}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	2,3
450	1780	$3,35 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-29}$	$3,5 \cdot 10^{19}$	3,2
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,03 at.-% V</b>						
90	2600	$4,90 \cdot 10^{14}$	$2,97 \cdot 10^{-7}$	$8,37 \cdot 10^{-30}$	$7,5 \cdot 10^{19}$	3,7
300	3040	$5,73 \cdot 10^{14}$	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$5,21 \cdot 10^{-30}$	$1,0 \cdot 10^{20}$	4,7
450	3770	$7,10 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$2,11 \cdot 10^{-30}$	$1,6 \cdot 10^{20}$	7,4
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 2,00 at.-% Co</b>						
90	330	$6,22 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5,64 \cdot 10^{-29}$	$1,2 \cdot 10^{18}$	1,4
300	640	$1,20 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-29}$	$4,6 \cdot 10^{18}$	3,1
450	1060	$2,00 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,82 \cdot 10^{-30}$	$1,3 \cdot 10^{18}$	6,4
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,30 at.-% Fe</b>						
90	–	–	–	–	–	–
300	37	$6,97 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$9,02 \cdot 10^{-28}$	$1,5 \cdot 10^{16}$	0,36
450	49	$9,23 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$9,02 \cdot 10^{-28}$	$2,7 \cdot 10^{16}$	0,36
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,98 at.-% Fe</b>						
90	145	$2,73 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-28}$	$2,3 \cdot 10^{17}$	1,0
300	250	$4,71 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-28}$	$7,0 \cdot 10^{17}$	1,0
450	260	$4,90 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,82 \cdot 10^{-29}$	$7,5 \cdot 10^{17}$	2,0

**Tab. 9.6:** Modellparameter des Hopping-Modells (Gl. 9.34) und linear superpositionierten Hopping-Drude-Modells (Gl. 9.28 und Gl. 9.34) für metalldotiertes  $\beta$ -rh. Bor aus der Modellanpassung an die Spektren ermittelt sowie die daraus abgeleitete Konzentration an delokalisierten Ladungsträgern  $n$  und deren Anteil an der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_0$ . Fester Parameter: Relaxationszeit im Hopping-Modell  $1/\tau_0 = 1200 \text{ cm}^{-1}$

Temperatur [K]	Hopping-Modell	Hopping + Drude-Modell			abgeleitete Größen	
	$\sigma_\infty [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\sigma_\infty [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\omega_p [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_\tau [\text{cm}^{-1}]$	$n [\text{cm}^{-3}]$	$\sigma_0 [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 0,52 at.-% V</b>						
90	4,5	–	–	–	–	–
300	3,5	–	–	–	–	–
450	4,0	–	–	–	–	–
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 0,96 at.-% V</b>						
90	6	–	–	–	–	–
300	5	–	–	–	–	–
450	6	–	–	–	–	–
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 1,54 at.-% V</b>						
90	–	21	113	21	$1,4 \cdot 10^{17}$	10,1
300	–	28	150	21	$2,5 \cdot 10^{17}$	17,8
450	–	30	180	21	$3,6 \cdot 10^{17}$	25,7
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,03 at.-% V</b>						
90	–	80	229	23	$5,8 \cdot 10^{17}$	38,0
300	–	90	289	34	$9,3 \cdot 10^{17}$	41
450	–	100	305	33	$1,0 \cdot 10^{18}$	47
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 2,00 at.-% Co</b>						
90	4	–	–	–	–	–
300	6	–	–	–	–	–
450	9	–	–	–	–	–
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,30 at.-% Fe</b>						
90	9	–	–	–	–	–
300	9	–	–	–	–	–
450	20	–	–	–	–	–
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,98 at.-% Fe</b>						
90	2,5	–	–	–	–	–
300	5	–	–	–	–	–
450	2	–	–	–	–	–

**Tab. 9.7:** Modellparameter des Potentialfluktuationsmodells (Gl. 9.35, Gl. 9.36) für metalldotiertes  $\beta$ -rh. Bor aus der Modellanpassung an die Spektren ermittelt sowie die daraus abgeleitete Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_0$  und statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{st}$ . Feste Parameter:  $\alpha = 0,5$ ;  $g = 3$

Temperatur [K]	Modellparameter		abgeleitete Größen	
	$\sigma_{00}$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\Gamma/k_B T$	$\sigma_0$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon_{st}$
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 2,00 at.-% Co</b>				
90	2	2,5	1,1	16
300	3,5	1,7	2,39	14
450	6,5	1,1	5,27	13
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,30 at.-% Fe</b>				
90	–	–	–	–
300	0,12	3	0,06	14
450	0,8	2	0,5	14
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,98 at.-% Fe</b>				
90	0,2	7	0,05	18
300	4	1	3,34	13
450	1	2	0,63	13

**Tab. 9.8:** Modellparameter des Lucovsky-Modells für Störstellenabsorption (Gl. 9.45) für metalldotiertes  $\beta$ -rh. Bor aus der Modellanpassung an die Spektren ermittelt.

90K		300K		450K	
$E_i$ [meV]	$N$ [rel. Einh.]	$E_i$ [meV]	$N$ [rel. Einh.]	$E_i$ [meV]	$N$ [rel. Einh.]
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 0,96 at.-% V</b>					
130	$3,1 \cdot 10^7$	136	$3,0 \cdot 10^7$	149	$3,3 \cdot 10^7$
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 1,54 at.-% V</b>					
124	$3,5 \cdot 10^7$	136	$4,3 \cdot 10^7$	136	$3,5 \cdot 10^7$
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 3,03 at.-% V</b>					
–	–	74	$4 \cdot 10^6$	74	$8 \cdot 10^6$
142	$2,2 \cdot 10^7$	140	$3,0 \cdot 10^7$	140	$3,8 \cdot 10^7$
<b><math>\beta</math>-rh. Bor + 2,00 at.-% Co</b>					
198	$2,5 \cdot 10^7$	–	–	–	–