

9.7 Diskussion der Ergebnisse

9.7.1 Borkarbid

Für die Interpretation der gemessenen optischen Leitfähigkeit wird zunächst auf der Basis aller bekannten experimentellen und theoretischen Ergebnisse erstmals ein prinzipielles Energiebandschema entwickelt, welches auch den zu erwartenden Einfluß der Strukturstörungen mit berücksichtigt (Abb. 9.42).

Eine wichtige Basis eines solchen Energiebandschemas sind zunächst die Ergebnisse optischer Untersuchungen. Experimentell findet man am Borkarbid eine Serie von indirekt erlaubten Bandübergängen, von denen der Bandübergang bei $\approx 2,1$ eV dem theoretisch berechneten Bandabstand von $\approx 2,5$ eV am nächsten liegt (vergleiche die ausführlichen Darstellungen im Kapitel 3.3.1). Darüber hinaus konnte für diesen Übergang ein freies Exziton nachgewiesen werden (siehe Kapitel 6.3). Folglich wird angenommen, daß Borkarbid einen indirekten Bandabstand von $\approx 2,1$ eV hat.

Alle Absorptionsprozesse unterhalb 2,1 eV werden dann lokalisierten Störzuständen zugeordnet, wobei die ursprünglich als *indirekt erlaubt* charakterisierten Übergänge als *nicht direkte* Übergänge interpretiert werden. Dies ist zwanglos möglich, da beide Prozesse gleiches spektrales Verhalten zeigen und daher experimentell nicht zu unterscheiden sind (vergleiche die Diskussion am β -rh. Bor im Kapitel 8.2). Im Energiebandschema sind diese Übergangsenergien sämtlich relativ zur oberen Valenzbandkante eingetragen. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Absorptionsprozesse, zumindest teilweise, auch optischen Übergängen zwischen den Störniveaus entsprechen. Das Schema wäre dann entsprechend zu korrigieren.

Wie im Kapitel 3.4.2 gezeigt wurde, sind beträchtliche Einflüsse der Strukturstörungen des Borkarbid auf die elektronische Struktur zu erwarten. Nach dem im Kapitel 3.4.2 vorgeschlagenen Konzept sind die Fehlbesetzungen von Bor- und Kohlenstoffplätzen mit der Bildung von Donator- und Akzeptorzuständen verbunden. Da die Konzentration dieser Fehlbesetzungen hoch ist (etwa 0,5 Fehlbesetzungen pro Elementarzelle), resultiert eine sehr hohe Dichte an Donator- und Akzeptorzuständen. Man erwartet folglich, daß Borkarbid sich wie ein hochdotierter, aber stark kompensierter Halbleiter verhält.

Es wird angenommen, daß die Akzeptor- und Donatorzustände flache Störstellen sind. Es spielt dabei eine untergeordnete Rolle, ob der Austausch eines C-Atoms durch ein B-Atom (bzw. umgekehrt) in der 3-atomigen Kette oder im Ikosaeder erfolgt, denn Berechnungen der Zustandsdichte zeigen [163], daß beide Strukturelemente nahe der Bandkante etwa gleichartig zur Gesamtzustandsdichte beitragen. In den Spektren der dynamischen Leitfähigkeit des Borkarbid (Kapitel 9.6.2) wurde bei etwa 60...70 meV eine Störstellenabsorption gefunden. Sie wird als eine optische Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in unbesetzte Akzeptorzustände interpretiert. Das entsprechende Niveau ist im Energiebandschema markiert.

Vakanzen in der Borkarbidstruktur (kettenfreie Elementarzellen bzw. unbesetzte B3-Position; siehe Kapitel 2.2) bewirken die Ausbildung weiterer, meist tief in der Bandlücke liegender Störniveaus. Sie werden für die zahlreichen Absorptionsprozesse unterhalb der Interbandabsorption von $\approx 2,1$ eV verantwortlich gemacht. Da diese Zustände prinzipiell Elektronen aufnehmen können, also als Akzeptoren wirken, besteht im Borkarbid ein Überschuß an akzeptorähnlichen Zuständen. Es ist folglich p-Leitung zu erwarten, in völliger Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Überlegungen im Kapitel 3.4.2 ergaben für $B_{13}C_2$ 0,6 Akzeptorzustände pro

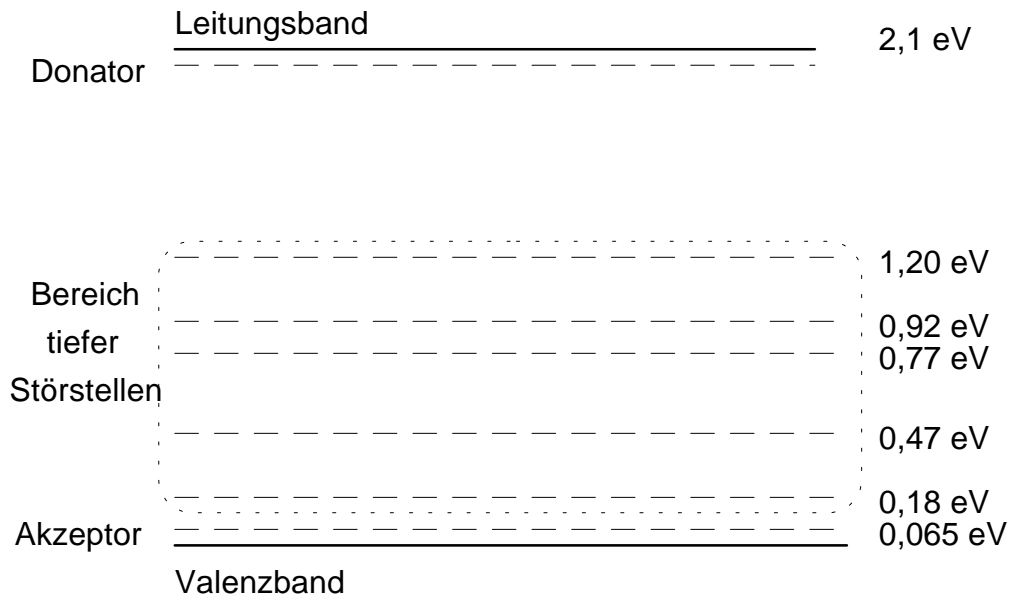


Abb. 9.42: Vorläufiges Energiebandschema für Borkarbid; Energieangaben beziehen sich auf Valenzbandoberkante, die Akzeptor-Energie wurde in dieser Arbeit ermittelt, die anderen Energien wurden aus Absorptionsspektren des $B_{4,3}C$ [80] entnommen. Der Donatorzustand wird postuliert, ist aber nicht nachgewiesen (siehe auch Text).

Elementarzelle, denen 0,57 Donatorzustände pro Elementarzelle gegenüberstehen. Nimmt man an, daß das Elektronendefizit von 0,4 Elektronen pro Elementarzelle im Valenzband vollständig durch die 0,2 Vakanzen pro Elementarzelle (kettenfreie Elementarzellen) und der damit verbundenen Reduzierung an Valenzbandzuständen aufgehoben wird, so sind die Akzeptorzustände zu 95% durch die Donatorzustände kompensiert (also besetzt). Die 5% freien Akzeptorzustände ermöglichen eine Hoppingleitung zwischen besetzten und unbesetzten Akzeptorzuständen. Eine stärkere Kompensation (und damit geringere Dichte an Hoppingzentren) wäre jedoch zumindest bei tiefen Temperaturen denkbar, da die tiefen Störniveaus, die durch Vakanzen gebildet werden, mit hoher Wahrscheinlichkeit auch Ladungsträger abgeben können, die die Akzeptorzustände nahe der Valenzbandkante weiter auffüllen.

Diese grobe quantitative Abschätzung ergibt für die Dichte der lokalisierten Ladungsträger, die an der Hoppingleitung teilnehmen können, eine Größenordnung von $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Da die ermittelte Spindichte der paramagnetischen Zentren im Borkarbid mit $\approx 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zumindest in gleicher Größenordnung liegt (siehe Kapitel 3.3.1), liegt die Vermutung nahe, daß die noch freien Akzeptorzustände als paramagnetische Zentren wirken könnten. Bei höheren Temperaturen werden Elektronen aus den besetzten Akzeptorzuständen in die unbesetzten, tiefer in der Bandlücke liegenden Störzentren angeregt, so daß eine thermisch aktivierte Zunahme an Hoppingzentren auftritt. Zugleich wäre eine entsprechende Zunahme der paramagnetischen Spindichte zu erwarten.

Aus dem Energieschema liest man einen Abstand zwischen den Akzeptorzuständen und dem nächst freien Niveau von etwa 120 meV ab, der als Aktivierungsenergie für die Dichte der Hoppingzentren und der Spindichte wirksam werden sollte.

Zur Überprüfung ist in Abb. 9.43 die gemessene Spindichte von $B_{4,3}C$ gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Wenn die Temperaturabhängigkeit der Spindichte, wie erwartet, mit der Dichte an unbesetzten Akzeptorzuständen zusammenhängt, so sollte sie sich

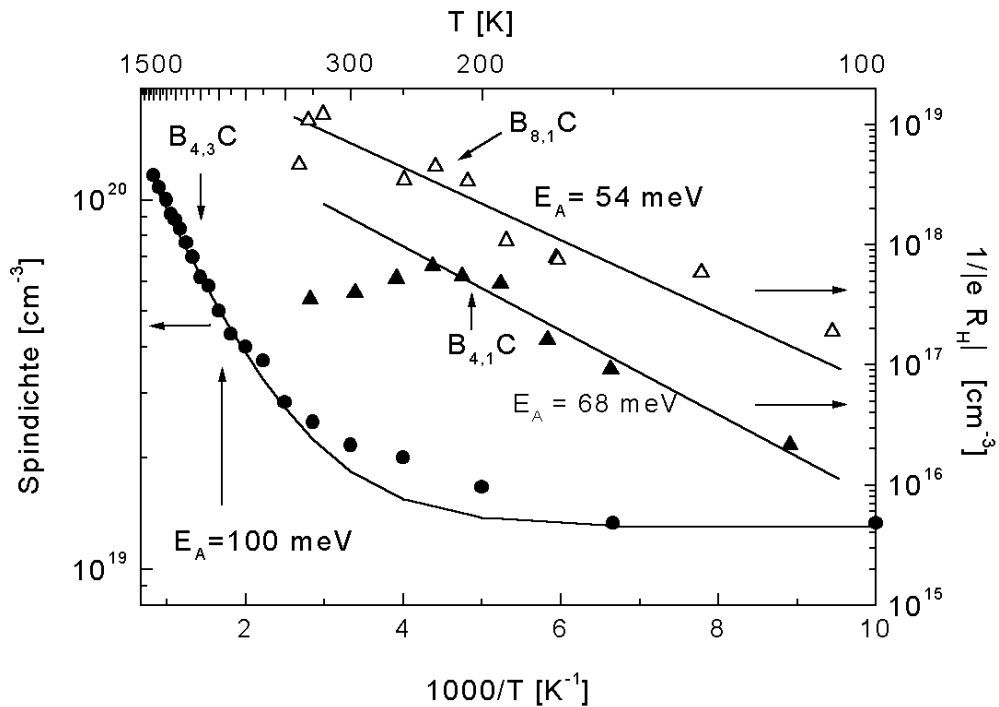


Abb. 9.43: Spindichte des $B_{4,3}C$ [82] mit Modellanpassung und Hall-Ladungsträgerkonzentration von $B_{4,1}C$ und $B_{8,3}C$ [164] gegenüber der reziproken Temperatur

über die Beziehung:

$$\text{Gl. 9.47} \quad n_{\text{Spin}} = (N_0 - n_0) + n_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

(N_0 : Gesamtdichte der Akzeptorzustände, n_0 : Dichte der besetzten Akzeptorzustände, E_A : Aktivierungsenergie – Energetischer Abstand zum nächst freien Energieniveau)

annähernd beschreiben lassen. Wie die Abb. 9.43 zeigt, ist eine entsprechende Anpassung der Gl. 9.47 an die Meßwerte gut möglich. Als Aktivierungsenergie ergibt sich $E_A \approx 100$ meV in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem energetischen Abstand zum nächstfreien Niveau von ≈ 120 meV im Energiebandschema. Für die Dichte der freien Akzeptorzustände bei tiefen Temperaturen erhält man aus der Modellanpassung: $(N_0 - n_0) = 1,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und für die Dichte der bei tiefen Temperaturen besetzten Akzeptorzustände: $n_0 = 2,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Dies entspricht einem Kompensationsgrad für die Akzeptorzustände von ≈ 95 %. Eine Kompensation dieser Größe ist auf anderem Wege oben auch für $B_{6,3}C$ aus der bekannten Dichte der Störstellen abgeschätzt worden.

Die freien Akzeptorzustände erlauben eine thermische Generation von Löchern im Valenzband, wobei hierfür eine Aktivierungsenergie von 60...70 meV zu erwarten ist. Die an $B_{4,1}C$ und $B_{8,3}C$ aus Hall-Messungen abgeleitete Ladungsträgerkonzentration zeigt im Temperaturbereich 100...400 K eine Aktivierungsenergie von 54...68 meV (siehe Abb. 9.43). Der Hall-Effekt, der im wesentlichen von den höher beweglichen delokalisierten Ladungsträgern getragen wird, spiegelt damit genau das aus dem Energiebandschema

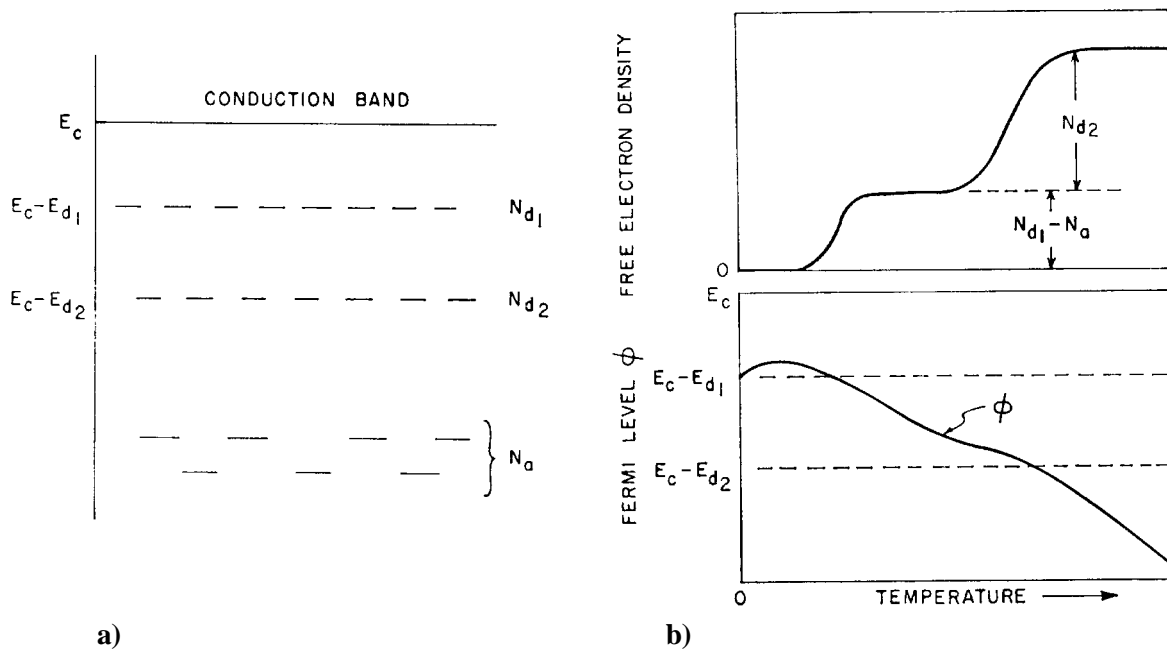


Abb. 9.44: a) Energieniveauschema eines kompensierten Halbleiters mit zwei unterschiedlichen Donatorniveaus b) Numerisch berechnete Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband (oben) und Lage der Fermi-Energie (unten) gegen die Temperatur für das Energieniveauschema aus a); Abbildung aus [166] entnommen

erwartete Verhalten für die Löcherkonzentration im Valenzband wider.

Bei noch höheren Temperaturen werden die tiefer in der Bandlücke liegenden Energieniveaus entsprechend als Akzeptoren wirken. Die thermische Aktivierungsenergie für die Löcherkonzentration im Valenzband wird folglich mit steigender Temperatur eine Folge von wachsenden Aktivierungsenergien durchlaufen. Als Beispiel zeigt die Abb. 9.44 die numerisch berechnete Ladungsträgerkonzentration für das Modell eines kompensierten Halbleiters mit zwei unterschiedlichen Donatorniveaus. Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit am Borkarbid bestätigen deutlich eine entsprechende stufenförmige Zunahme der Leitfähigkeit mit wachsender Aktivierungsenergie (Abb. 9.45 und [165]). Bei einem Vergleich zwischen den experimentell gefundenen Aktivierungsenergien und den aus dem Energiebandschema (Abb. 9.42) zu erwartenden Energien ist zu berücksichtigen, daß gemäß den Modellrechnungen (Abb. 9.44) die Fermi-Energie etwas oberhalb des Donatorzustandes (bzw. etwas unterhalb eines Akzeptorzustandes) gebunden („gepinnt“) wird. Die beobachtete Aktivierungsenergie fällt daher im allgemeinen etwas niedriger aus als die experimentell bestimmte optische Übergangsenergie aus dem Valenzband in die unbesetzten Zustände. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Borkarbid ergibt sich damit zwanglos aus dem vorgeschlagenem Energiebandschema. Wood [168] interpretierte hingegen die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Rahmen eines Bipolaronenmodells, das auf der Annahme einer perfekten Kristallstruktur basiert und die hohe intrinsische Defektkonzentration vernachlässigt.

Die in dieser Arbeit gemessene optische Leitfähigkeit und der Realteil der dielektrischen Funktion lassen sich zwanglos im vorgeschlagenen Energiebandschema erklären und unterstützen es damit zugleich. Die Analyse der optischen Leitfähigkeit und des Realteils der dielektrischen Funktion ergab, daß der Transportmechanismus eine Überlagerung aus

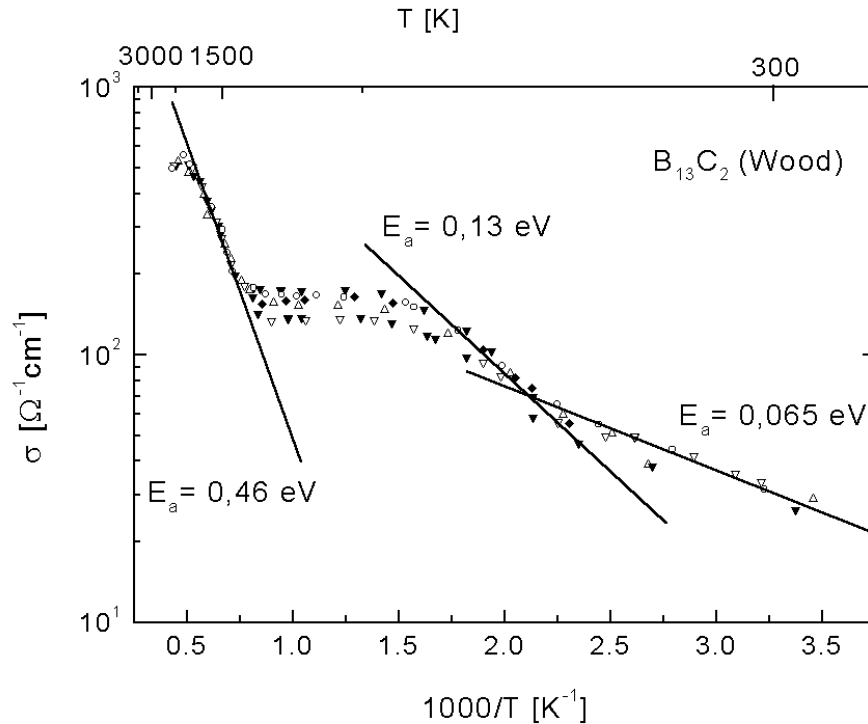


Abb. 9.45: Elektrische Leitfähigkeit von $B_{13}C_2$ gegen die reziproke Temperatur (unterschiedliche Datenpunkte entsprechen unterschiedlichen Meßreihen an der gleichen Probe) nach Wood [168]

Hopping-Leitung lokalisierter Ladungsträger und Bandleitung delocalisierter Ladungsträger ist. Die Hopping-Leitung ist offenbar der dominierende Transportmechanismus. Dabei können keine näheren Aussagen über die Art des Hopping-Prozesses gemacht werden, da, wie bereits im Kapitel 9.3.3 erwähnt, die verschiedenen Hopping-Prozesse zu sehr ähnlichen spektralen Abhängigkeiten der dynamischen Leitfähigkeit führen. Die dominierende Rolle der Hoppingleitung am Ladungstransport steht im Einklang mit dem Energiebandschema, das Hoppingleitung in den stark besetzten Akzeptorzuständen erwarten läßt.

Qualitativ erkennt man aus den Anpaßparametern der erweiterten Drude-Gleichung (Tab. 9.1) eine thermisch aktivierte Zunahme der Dichte von Ladungsträgern, die am Hopping-Prozeß teilnehmen. Dies war, wie bereits diskutiert, nach dem Energiebandschema zu erwarten. Quantitativ streuen die aus nur zwei verschiedenen Temperaturen ermittelten Aktivierungsenergien stark im Bereich von ≈ 45 meV bis 190 meV. Im Mittel bestätigt sich damit aber auch quantitativ die erwartete Aktivierungsenergie von ≈ 120 meV für die Dichte der an der Hopping-Leitung teilnehmenden Ladungsträger.

An den besonders leitfähigen Proben $B_{6,3}C$ und $B_{7,91}C$ konnte auch die Existenz der delocalisierten Ladungsträger nachgewiesen werden. Dies ist eine entscheidende Bestätigung für das vorgeschlagene Energiebandschema. Aus den Messungen bei 300K und 450K läßt sich für die Konzentration an delocalisierten Ladungsträgern grob eine Aktivierungsenergie von 60...70 meV abschätzen. Dies steht gut im Einklang mit der beobachteten Störstellenabsorption bei 60...70 meV, die einem optischen Übergang von Elektronen aus dem Valenzband in unbesetzte Akzeptorzustände an der Valenzbandkante zugeordnet wurde und deckt sich gut mit der am $B_{4,1}C$ und $B_{8,3}C$ aus Hall-Messungen abgeleiteten Aktivierungsenergie für die Ladungsträgerdichte von 54...68 meV (Abb. 9.43).

Aus der folgenden quantenstatistischen Abschätzung soll nun der Kompensationsgrad der Akzeptorzustände ermittelt werden. Dies liefert Hinweise, ob neben der bekannten Dichte an Donator- und Akzeptorzuständen weitere Störniveaus existieren, die dann durch Vakanzen in der Struktur verursacht sein müssen.

Die Berechnungen werden anhand der Daten für B_{6,5}C durchgeführt. Ausgehend vom eingangs vorgestellten Energiebandschema wird das Modell eines kompensierten Halbleiters zugrunde gelegt (siehe auch die Überlegungen im Kapitel 3.4.2.). Es wurden zwei alternative Berechnungen durchgeführt.

In der ersten Berechnung wurden keine Vakanzen auf den B3-Positionen angenommen. Dies wäre dann der Fall, wenn entgegen den experimentellen Ergebnissen sämtliche Elementarzellen dreiatomige Ketten enthalten würden. Die 0,57 Donatorzustände pro Elementarzelle müssen daher zunächst den Elektronendefizit von 0,4 Elektronen pro Elementarzelle im Valenzband aufheben, so daß nur noch 0,17 Donatoren pro Elementarzelle zur teilweisen Kompensation der 0,6 Akzeptorzustände pro Elementarzelle zu Verfügung stehen. Die Kompensation ist also relativ gering.

Für die zweite Berechnung wurde hingegen angenommen, daß eine Fehlstelle auf der B3-Position (kettenfreie Elementarzelle) zwei Zustände in der verbotenen Zone erzeugt, die dann als Valenzbandzustände verloren gehen. Die 0,2 Fehlstellen pro Elementarzelle würden damit die Valenzbandzustände um $2 \cdot 0,2 = 0,4$ Zustände pro Elementarzelle reduzieren und den Elektronenmangel im Valenzband aufheben. Damit stehen alle 0,57 Donatorzustände pro Elementarzelle zur Kompensation der 0,6 Akzeptorzustände pro Elementarzelle zur Verfügung. Die Kompensation der Akzeptorzustände wäre in diesem Fall deutlich stärker.

Die Löcherdichte p im Valenzband ergibt sich aus dem Modell eines kompensierten Halbleiters zu:

$$\text{Gl. 9.48} \quad p = \frac{2(N_A - N_D)}{1 + \frac{N_D}{N_V} \exp(\epsilon_A) + \sqrt{1 + \frac{N_D^2}{N_V^2} \exp(2\epsilon_A) + 4 \frac{N_A - \frac{1}{2} N_D}{N_V} \exp(\epsilon_A)}}$$

(für Details der Rechnung siehe z.B. [166]) mit den Abkürzungen:

$$\epsilon_A = \frac{E_A}{k_B T}$$

Gl. 9.49

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

E_A bezeichnet den energetischen Abstand des Akzeptorniveaus von der Valenzbandkante, m_p^* entspricht der effektiven Löchermasse und N_A und N_D bezeichnen die entsprechende Akzeptoren- bzw. Donatorenkonzentration. Für die Modellrechnung wurde die effektive Löchermasse gleich der Masse des freien Elektrons gesetzt und für E_A wurde $E_A = 65$ meV angenommen. Die Konzentrationen der Donator- und Akzeptorzustände ergibt sich aus den eingangs erwähnten Zahlen zu $N_A \approx 3,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und $N_D \approx 9,66 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (ohne Vakanzen – ein Teil der Donatoren kompensiert den Elektronenmangel im Valenzband) bzw. $N_D \approx 3,23 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (mit Vakanzen).

Die Abb. 9.46 zeigt die nach diesen Modellen berechnete Konzentration an Löchern im Valenzband in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur. Das Modell, das keine Vakanzen berücksichtigt, ergibt eine etwa 50-fach höhere Löcherkonzentration als die aus den Spektren ermittelte. Dem gegenüber zeigt das Modell, das Vakanzen berücksichtigt, eine gute

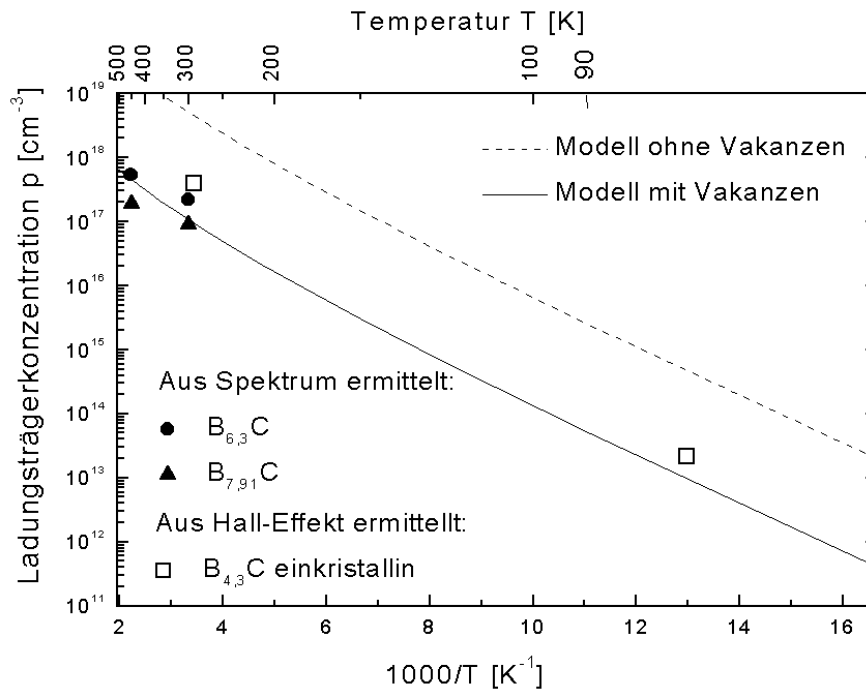


Abb. 9.46: Löcherkonzentration im Valenzband gegenüber der reziproken Temperatur nach zwei alternativen Modellrechnungen (siehe Text) im Vergleich zu Ergebnissen aus den optischen Spektren des $B_{6,3}C$ und $B_{7,91}C$ (diese Arbeit) und dem Hall-Effekt am einkristallinen $B_{4,3}C$ [167].

quantitative Übereinstimmung mit den spektroskopischen Ergebnissen und mit den Ladungsträgerkonzentrationen, die in klassischer Berechnungsweise aus Hall-Effekt und Leitfähigkeitsuntersuchungen an einkristallinem $B_{4,3}C$ gewonnen wurden [167]. Diese Ergebnisse beweisen, daß Fehlstellen im Borkarbid vorhanden sein müssen, und sie stehen im Einklang mit den bereits von Werheit et al. aus der Schwingungsspektroskopie abgeleiteten Annahme von kettenfreien Elementarzellen (siehe Kapitel 2.2). Der Vergleich zwischen den Modellrechnungen und den aus den optischen Spektren ermittelten Werten ist weitgehend unabhängig von der Wahl der effektiven Masse m^* , da diese bei der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration aus der Plasmafrequenz und in Gl. 9.49 mit nahezu gleicher Potenz eingeht und ihr Einfluß damit weitgehend eliminiert wird. Eine veränderte effektive Masse bewirkt in Abb. 9.46 lediglich eine vertikale Verschiebung der Modellkurven und der aus den optischen Spektren ermittelten Ladungsträgerkonzentration in nahezu gleichem Maße.

Für 90 K sagt dieses Modell eine Löcherkonzentration von $p \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ voraus. Die Plasmakante einer so geringen Ladungsträgerkonzentration liegt weit außerhalb des Meßbereiches und konnte daher auch nicht im FIR-Bereich nachgewiesen werden.

Der Gesamtladungstransport im Borkarbid erfolgt bei Zimmertemperatur offenbar durch eine hohe Konzentration von lokalisierten Ladungsträgern und eine geringe Konzentration von delokalisierten Ladungsträgern. Im folgenden soll diskutiert werden, inwieweit diese Vorstellung auch mit den bekannten Gleichstromtransporteigenschaften im Einklang steht. Schreibt man für die Gesamtleitfähigkeit formell:

$$\text{Gl. 9.50} \quad \sigma = e(n_{delok}\mu_{delok} + n_{lok}\mu_{lok}),$$

(n : Ladungsträgerkonzentration, μ : Beweglichkeit; Index *delok*: delokalisiert, Index *lok*: lokalisiert), so kann der Anteil der Ladungsträger am Ladungstransport abgeschätzt werden. Die Beweglichkeit μ der Ladungsträger ist über die Beziehung:

$$\text{Gl. 9.51} \quad \mu = \frac{e}{m^*} \tau$$

durch die Relaxationszeit τ und die effektive Masse m^* der Ladungsträger festgelegt. Der Ladungstransport durch lokalisierte Ladungsträger wurde durch das Hopping-Modell oder die erweiterte Drude-Gleichung beschrieben. Letztere erfasst den spektralen Verlauf der optischen Leitfähigkeit im allgemeinen besser und erlaubt einen direkten Zugang zu den wichtigen Transportgrößen wie Ladungsträgerkonzentration und Streufrequenz bzw. Relaxationszeit. Im folgenden wird daher von den Modellparametern der erweiterten Drude-Gleichung (Tab. 9.1) für die Charakterisierung der Hopping-Prozesse Gebrauch gemacht.

Die Transportparameter der delokalisierten Ladungsträger hingegen werden aus dem einfachen Drude-Modell (Tab. 9.2) abgeleitet.

Nimmt man zunächst an, daß die effektive Masse der freien Elektronenmasse entspricht, so erhält man mit den Relaxationszeiten aus den Modellanpassungen (Tab. 9.1 und Tab. 9.2) über die Gl. 9.51 für die Beweglichkeit der delokalisierten Ladungsträger $\mu_{delok} \approx 330 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ und für die Beweglichkeit der lokalisierten Ladungsträger $\mu_{lok} \approx 3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. Damit haben die delokalisierten Ladungsträger eine etwa 100-fach höhere Beweglichkeit als die lokalisierten Ladungsträger.

Im Temperaturbereich 300...450 K beträgt für $\text{B}_{6,3}\text{C}$ das Verhältnis der Konzentrationen der delokalisierten Ladungsträger und der lokalisierten Ladungsträger etwa 1:100 (siehe Tab. 9.1 und Tab. 9.2). Damit würden im Temperaturbereich 300...450 K beide Ladungsträgersorten in gleicher Größenordnung zum Ladungstransport beitragen. Wie in der Tab. 9.9 zu erkennen ist, ist der aus den Modellparametern der dynamischen Leitfähigkeit abgeschätzte Gleichstromleitfähigkeitsanteil der delokalisierten Ladungsträger kleiner, aber von gleicher Größenordnung wie die gemessene Gleichstromleitfähigkeit. Die postulierte Überlagerung zweier Transportvorgänge steht damit nicht im Widerspruch zu der gemessenen Gleichstromleitfähigkeit.

Problematisch erweist sich dagegen die Hall-Beweglichkeit. Geht man wieder von der Überlagerung beider Transportvorgänge aus, so ergibt sich die Hall-Beweglichkeit aus:

Tab. 9.9: Vergleich des aus optischen Spektren abgeleiteten Anteils der delokalisierten Ladungsträger an der Gleichstromleitfähigkeit σ_{Drude} (Tab. 9.2) und gemessene Gleichstromleitfähigkeit σ_0 [168]

Probe/Temperatur	$\sigma_{\text{Drude}} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	$\sigma_0 [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$
$\text{B}_{6,3}\text{C} / 300 \text{ K}$	16,3	26
$\text{B}_{6,3}\text{C} / 450 \text{ K}$	24,4	70
$\text{B}_{7,91}\text{C} / 300 \text{ K}$	6,7	30
$\text{B}_{7,91}\text{C} / 450 \text{ K}$	14,1	80

$$\text{Gl. 9.52} \quad \mu_H = \frac{n_{delok} \mu_{delok}^2 + n_{lok} \mu_{lok}^2}{n_{delok} \mu_{delok} + n_{lok} \mu_{lok}}$$

Da die Einzelbeweglichkeiten quadratisch in die Beziehung eingehen, die Konzentrationen aber nur linear, wird die Hall-Beweglichkeit vorrangig von den höher beweglichen Ladungsträgern bestimmt. Aus den Modellparametern für $B_{6,3}C$ bei 300K (Tab. 9.1 und Tab. 9.2) ergibt sich aus Gl. 9.52 eine Hall-Beweglichkeit von $\mu_H \approx 135 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Experimentell findet man im Temperaturbereich 300...450 K am $B_{4,1}C$ aber nur eine Hall-Beweglichkeit von $\mu_H \approx 30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und am $B_{8,3}C$ von $\mu_H \approx 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [164] (Für $B_{6,3}C$ liegen keine Werte von Proben zuverlässiger Qualität vor!). Der Widerspruch kann geklärt werden, wenn für die delokalisierten Ladungsträger eine sehr große effektive Masse von etwa 5...10 m_0 (m_0 : Masse des freien Elektrons) angenommen wird (Hierbei wurde rückwirkend auch eine entsprechende Korrektur der aus der Plasmafrequenz ermittelten Ladungsträgerkonzentration berücksichtigt.). Die delokalisierten Ladungsträger hätten dann trotz einer sehr großen Relaxationszeit von $\tau \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ nur eine geringe Beweglichkeit von: $\mu_{delok} \approx 33...66 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die Annahme einer großen effektiven Masse steht zumindest qualitativ im Einklang mit den theoretischen Bandstrukturberechnungen, die sehr flache Bänder am Bandrand ergeben (vgl. Kapitel 3.3.1) und aus denen die effektive Massen im Borkarbid mit $m^* \approx 10m_0$ abgeschätzt wurde [76]. Die Lumineszenzuntersuchungen am Borkarbid ließen ebenfalls aus der Bindungsenergie des freien Exzitons auf eine effektive Masse von $m^* \approx 10 m_0$ schließen (siehe Kapitel 6.3).

Derartig große effektive Massen treten beispielsweise auch in den halbleitenden und supraleitenden Kupraten auf (z.B: $Ba_2YCu_3O_7$: 12 m_0 [138]; La_2CuO_4 : 500...1000 m_0 [169]) und werden als Indiz für die Existenz von Polaronen oder Bipolaronen gewertet. Tatsächlich können große Polaronen ein Drude-typisches Verhalten im Spektrum erzeugen [170]. Kleine Polaronen hingegen verhalten sich wie stark lokalisierte Ladungsträger und zeigen beim Ladungstransport typisches Hopping-Verhalten. Eine kohärente Bewegung von kleinen Polaronen, die ebenfalls ein Drude-typisches Verhalten im Spektrum erzeugt, ist nur bei sehr tiefen Temperaturen und in hinreichend störungsfreien Kristallen möglich [170]. Beide Voraussetzungen sind hier nicht erfüllt.

Es kann folglich nicht ausgeschlossen werden, daß die delokalisierten Ladungsträger große Polaronen sind. Das von Emin et al. [171] postulierte „Bipolaronenmodell“ hingegen erklärt den Ladungstransport im Borkarbid durch Hoppingleitung kleiner Bipolaronen. Nach diesem Modell existieren im Borkarbid kleine Bipolaronen mit einer temperaturunabhängigen Konzentration von $\approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, die für den Ladungstransport verantwortlich sind. Dem stehen aber die beobachteten delokalisierten Ladungsträger gegenüber, die nach dem „Bipolaronenmodell“ von Emin et al. praktisch ausgeschlossen sind, da sie mit einer Aktivierungsenergie $>5...6 \text{ eV}$ generiert werden müßten. Ein Ladungstransport durch kleine Bipolaronen, wie von Emin et al. postuliert, wird daher trotz der offenbar großen effektiven Masse der Ladungsträger ausgeschlossen.

Die aus den Reflexionsspektren berechnete dielektrische Funktion ergab zu kleinen Wellenzahlen hin eine deutliche Zunahme des Realteils (ausgenommen die Proben, an denen delokalisierte Ladungsträger nachgewiesen wurden). Interessant wäre daher eine weitere Verfolgung des Realteils der dielektrischen Funktion zu kleineren Frequenzen hin. Leider liegen keine Informationen über den angrenzenden Mikrowellenbereich vor. An einer Scheibe aus technischem Borkarbid (B_4C) konnte aber eine Impedanzanalyse im HF-Bereich bei

Zimmertemperatur durchgeführt werden. Das Ergebnis ist zusammen mit Literaturdaten und den Messungen aus dem optischen Bereich in der Abb. 9.47 dargestellt. Zusätzlich wurden die im optischen Bereich an das Spektrum des $B_{4,3}C$ angepaßten Transportmodelle in den HF-Bereich hinein extrapoliert.

Im Wechselstrombereich erkennt man eine deutliche Zunahme des Realteils der dielektrischen Funktion mit steigender Temperatur. Die bei höheren Temperaturen sehr großen Werte der dielektrischen Funktion können der Hopping-Leitung mit einer sehr hohen Konzentration von lokalisierten Ladungsträgern zugeschrieben werden, denn von amorphen Festkörpern ist bekannt, daß nahe dem Metall-Halbleiterübergang der Realteil der dielektrischen Funktion sehr große Werte annehmen kann („dielektrische Katastrophe“ [172]). Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß im Gegensatz zu den Ferroelektrika infolge der relativ hohen Leitfähigkeit die dielektrische Funktion einen sehr großen Verlustwinkel hat.

Das im optischen Bereich angepaßte Potentialfluktuationsmodell ergibt durch eine Extrapolation in den HF-Bereich nur kleine Werte für den Realteil der dielektrischen Funktion, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Impedanzanalyse. Das Potentialfluktuationsmodell ist folglich, zumindest bei höheren Temperaturen, für die Beschreibung des Transportvorganges im Borkarbid ungeeignet.

Die erweiterte Drude-Gleichung und das Hopping-Modell zeigen in der Extrapolation zu kleineren Frequenzen ein ähnliches Verhalten. Am hochfrequenten Ende des HF-Meßbereiches kommt es zu einer Überlappung zwischen den extrapolierten Modellspektren

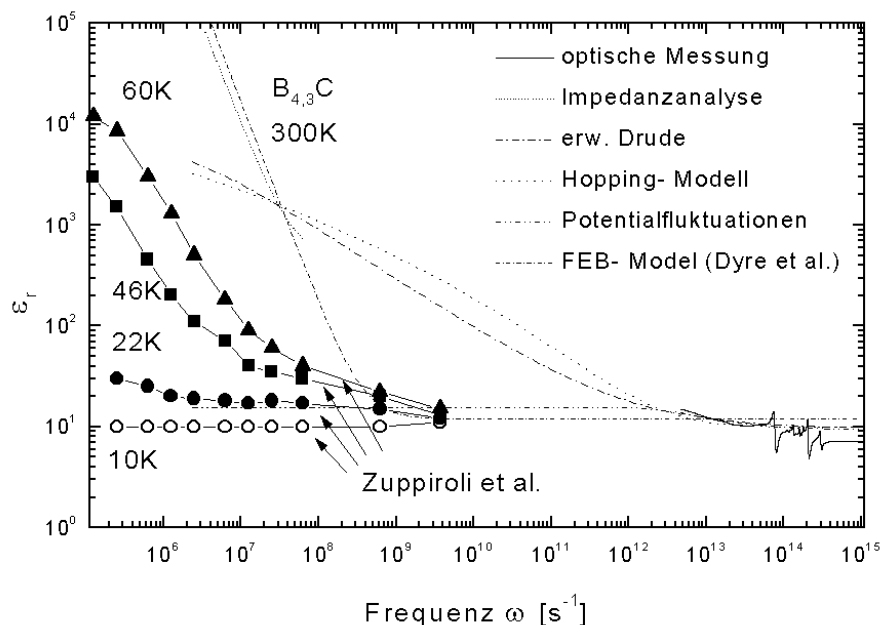


Abb. 9.47: Realteil der dielektrischen Funktion von $B_{4,3}C$ bei 300K im HF-Bereich (aus Impedanzanalyse) und im optischen Bereich (aus Kramers-Kronig-Analyse) im Vergleich zu Ergebnissen bei tiefen Temperaturen von Zuppiroli et al. [173, 174] sowie Extrapolation der im optischen Bereich angepaßten Transportmodelle in den HF-Bereich und Modellanpassung des Freien-Energie-Barriere-(FEB)-Modells von Dyre [153] an die Meßergebnisse der Impedanzanalyse bei 300K.

und den Meßwerten aus der Impedanzanalyse. Die Impedanzanalyse zeigt jedoch einen deutlich stärkeren Anstieg des Realteils der dielektrischen Funktion, als es die extrapolierten Modelle vorhersagen. Hierbei ist anzumerken, daß beide Transportmodelle bei kleinen Frequenzen ihre Gültigkeit verlieren. Das Hopping-Modell basiert auf der *Paar-Näherung* (siehe Kapitel 9.3.3), die bei kleinen Frequenzen ungültig wird, und die erweiterte Drude-Gleichung verliert an Gültigkeit, sobald die inelastische freie Weglänge der Ladungsträger (sie hängt unmittelbar mit der Periodendauer des alternierenden E -Feldes zusammen) größer als der Lokalisationsbereich der Ladungsträger wird (vergl. Kapitel 9.3.5).

Umgekehrt kann der Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktion im HF-Bereich gut durch das *Freie-Energie-Barriere-Modell* von Dyre [153] beschrieben werden, jedoch erlaubt dieses Modell keinen Übergang zu den optischen Frequenzen.

Grundsätzlich können bei der Impedanzanalyse im HF-Bereich Kontaktphänomene als Ursache für den offenbar sehr großen Realteil der dielektrischen Funktion nicht ausgeschlossen werden. Als Kontaktphänomene sind dabei Raumladungseffekte an der Grenze zwischen metallischer Elektrode und halbleitendem Probenmaterial zu sehen. Die optischen Messungen sind dagegen als kontaktfreie Messungen von diesen Störeinflüssen frei. Die qualitative Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen im optischen Bereich und im HF-Bereich (Zunahme des Realteils der dielektrischen Funktion mit der Temperatur und abnehmender Frequenz) stützt zumindest qualitativ die Ergebnisse der Impedanzanalyse. Kontaktfreie Messungen im Mikrowellenbereich sind jedoch für eine genauere Aufklärung notwendig.

9.7.2 Metalldotiertes β -rhomboedrisches Bor

Alle untersuchten Proben des mit Vanadium dotierten β -rhomboedrischen Bors sind n-Leiter. In den Spektren der hochdotierten Proben konnte eine geringe Konzentration von delokalisierten Ladungsträgern nachgewiesen werden. Während im Borkarbid die delokalisierten Ladungsträger durch thermische Generation aus einer sehr hohen Dichte an teilweise kompensierten Akzeptorzuständen im Valenzband erklärt werden können, ist die Situation des mit Vanadium hochdotierten β -rhomboedrischen Bors anders. Die Konzentration der delokalisierten Ladungsträger ist nur geringfügig temperaturabhängig, so daß selbst bei 90K noch delokalisierte Ladungsträger im Spektrum gefunden wurden. Aus den ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen läßt sich eine Aktivierungsenergie von ≈ 5 meV abschätzen. Eine thermische Generation der Ladungsträger aus einem Donatorniveau erscheint wenig wahrscheinlich, eher ist eine thermische Generation über eine Beweglichkeitskante denkbar.

Die optische Leitfähigkeit des β -rhomboedrischen Bors mit 3,03 at.-% Vanadium zeigt eine Störstellenabsorption mit einer Ionisierungsenergie von 74 meV, die nur bei höheren Temperaturen beobachtet wird. Möglicherweise tritt diese Absorption auch bei geringeren Vanadium-Konzentrationen auf, sie ist dort aber wegen den stärker ausgeprägten Gitterschwingungen im Spektrum nicht eindeutig identifizierbar. Es erscheint sinnvoll, diese Absorption einem Donatorniveau 74 meV unterhalb der Leitungsbandkante zuzuordnen. Da bei 90K die Absorption nicht mehr auftritt, ist der Zustand offenbar bei dieser Temperatur unbesetzt. Es kann damit weitgehend ausgeschlossen werden, daß die Fermi-Energie nahe der Leitungsbandkante liegt und die nachgewiesenen delokalisierten Ladungsträger sich im Leitungsband befinden. Anscheinend bilden die Vanadiumatome in der verbotenen Zone ein Störband aus, das neben lokalisierten Zuständen auch delokalisierte Elektronenzustände beinhaltet (siehe Skizze in Abb. 9.48).

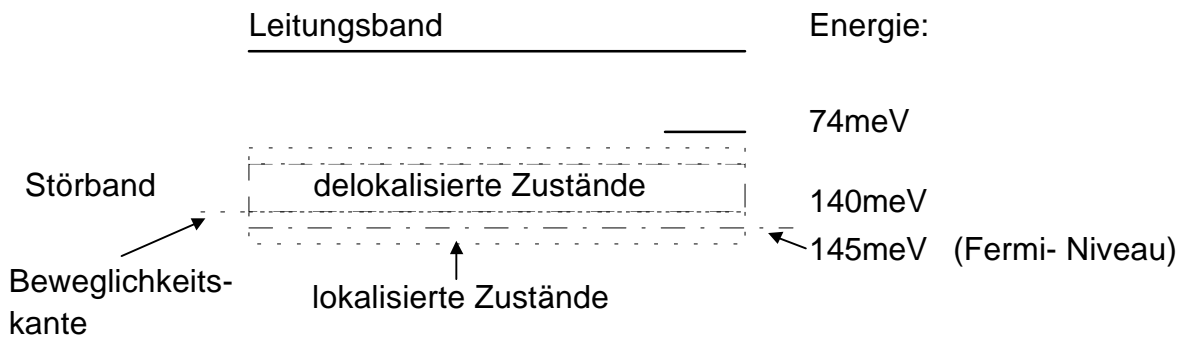


Abb. 9.48: Skizze des postulierten Energieniveauschemas nahe der Leitungsbandkante des mit Vanadium hochdotierten β -rhomboedrischen Bors.

Alle Spektren des vanadiumdotierten β -rhomboedrischen Bors zeigen einen elektronischen Übergang bei ≈ 140 meV, dessen Stärke signifikant mit der Vanadiumkonzentration zunimmt. Im folgenden soll aus der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit beider Absorptionsprozesse durch eine einfache Modellrechnung die Lage der Fermi-Energie abgeschätzt werden (siehe auch Abb. 9.48).

Die Stärke der Absorption bei einem elektronischen Übergang von einem Zustand 1 zu einem Zustand 2 ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit w_{12} . Die Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit wird durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände 1 und 2 bestimmt und ergibt sich zu:

$$\text{Gl. 9.53} \quad w_{12} \propto \underbrace{n_1(1-n_2)}_{\text{Elektronen-anregung}} - \underbrace{n_2(1-n_1)}_{\text{Elektronen-rekombination}} = n_1 - n_2 ; \quad \text{mit : } n_{1,2} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_{1,2} - E_F}{k_B T}\right) + 1}.$$

Für die beiden elektronischen Übergänge wurden für verschiedene Fermi-Energien E_F die Übergangswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet und mit der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsstärke beider elektronischer Übergänge verglichen. Die Abb. 9.49 zeigt das Ergebnis. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt sich für eine Fermi-Energie 145 meV unterhalb der Leitungsbandkante, also 5 meV unterhalb der Zustände, die dem starken Absorptionsprozeß bei ≈ 140 meV zugeordnet wurden. In bezug auf die vorangegangenen Überlegungen wird dieser elektronische Übergang lokalisierten Zuständen nahe der Beweglichkeitskante im Störband zugeordnet. Da die Fermi-Energie offenbar etwa 5 meV unterhalb der Beweglichkeitskante liegt, erklärt sich damit die beobachtete Aktivierungsenergie von 5 meV für die Konzentration der delokalisierten Ladungsträger.

Während Borkarbid in erster Näherung gut durch das Modell eines hochdotierten, aber stark kompensierten Halbleiters beschrieben werden kann, entsprechen die Transporteigenschaften des mit Vanadium hochdotierten β -rhomboedrischen Bors denen eines Halbleiters nahe des Metall-Halbleiterübergangs. Dies gilt auch für die thermoelektrischen Eigenschaften [175].

Im Gegensatz zu den Dotierungen mit Vanadium führt eine Dotierung des β -rhomboedrischen Bors mit Cobalt oder Eisen mit vergleichbaren Konzentrationen zu einer wesentlich geringeren Änderung der optischen Leitfähigkeit. Delokalisierte Ladungsträger konnten in diesen Proben nicht nachgewiesen werden. Bei der hohen Dotierungskonzentration

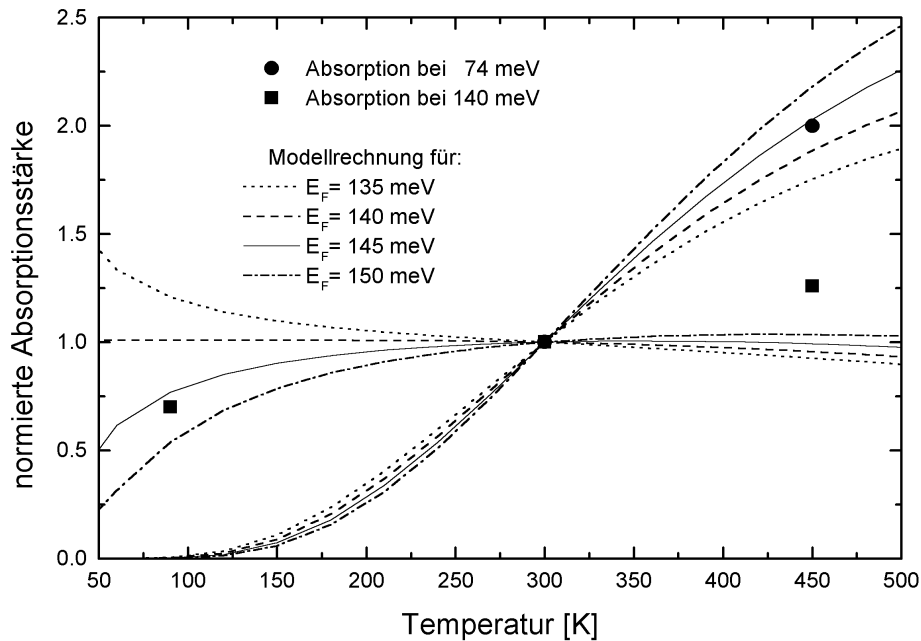


Abb. 9.49: Stärke der Absorption, normiert auf den Wert bei 300K in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei charakteristische Störstellenabsorptionen im VB_{32} und Modellrechnungen für verschiedene Lagen der Fermi-Energie. Alle Energieangaben beziehen sich auf die Leitungsbandunterkante.

ist anzunehmen, daß auch Cobalt und Eisen im β -rhomboedrischen Bor Störbänder bilden. Weshalb in diesen Bändern aber keine delokalisierten Ladungsträger nachweisbarer Konzentrationen auftreten, ist bis heute ungeklärt. Entweder sind alle delokalisierten Zustände im Störband durch die höhere Elektronenzahl des Eisens und Cobalts gegenüber der des Vanadiums bereits besetzt, oder das Störband ist im Sinne eines Hubbard-Isolators aufgespalten.

Alternativ erklären Werheit et al. [176] die elektronischen Eigenschaften des eisen-dotierten β -rhomboedrischen Bors anhand des Energiebandschemas des reinen β -rhomboedrischen Bors. Sie nehmen an, daß das Eisen besetzte Zustände tief in der verbotenen Zone bildet. Absorptionsmessungen in Ausläufern der Absorptionskonstante von eisen-dotiertem β -rhomboedrischen Bor lassen die Existenz von Zuständen tief in der verbotenen Zone vermuten, die den Eisenatomen zuzuordnen sind. Die Bildung von leitungsbandnahen unbesetzten Zuständen kann nicht ausgeschlossen werden.

Aus dem über Mößbauerspektroskopie ermittelten Ionisierungsgrad der Eisenione im β -rhomboedrischen Bor ist bekannt, daß ein Wechsel von p- zur n-Leitung erfolgt, wenn genau 6 Elektronen pro Elementarzelle an die Borstruktur abgegeben werden. Nach den Vorstellungen von Werheit et al. füllen diese 6 Elektronen pro Elementarzelle zwei freie Zustände pro Elementarzelle im abgespaltenen Valenzband und die vier Trapzustände pro Elementarzelle auf. Alle intrinsischen Niveaus wären folglich besetzt. Delokalisierte Ladungsträger können in diesem Modell durch thermische Generation aus dem 1. Trap-Niveau ≈ 188 meV unterhalb des Leitungsbandes in das Leitungsband erzeugt werden. Nimmt man für eine grobe Abschätzung an, daß die vier Trapzustände pro Elementarzelle gleichmäßig auf die

6 möglichen Energieniveaus der Traps aufgeteilt werden, so wäre die Dichte der Trapzustände eines Energieniveaus $N_D \approx 1,6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Analog zur Gl. 9.48 kann dann die Elektronenkonzentration im Leitungsband bei 450K abgeschätzt werden. Eine entsprechende Rechnung ergibt $n \approx 5,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Eine derartige Konzentration an delokalisierten Ladungsträgern wäre im Spektrum nachweisbar, wie die Untersuchungen am vanadiumdotierten β -rhomboedrischen Bor gezeigt haben. Der im Spektrum fehlende Einfluß von delokalisierten Ladungsträgern führt zu folgenden alternativen Schlußfolgerungen:

- Die Dichte des 1. Trap-Niveaus ist deutlich geringer, als in der groben Abschätzung oben angenommen wurde. Nimmt man eine Ladungsträgerkonzentration von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ als untere Nachweisgrenze an (entspricht einer Plasmafrequenz von $\approx 100 \text{ cm}^{-3}$), so dürfte die Trap-Konzentration höchstens $\approx 1 \dots 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ betragen. Im gleichen Maße müßten jedoch tiefer liegende Traps eine höhere Konzentration haben, um die Gesamtzahl der Zustände in der verbotenen Zone zu erhalten. Die Zustandsdichte des 1. Trap zur Zustandsdichte der tiefer liegenden Traps sollte sich folglich etwa wie 1:1000 verhalten. Experimentell sind Verhältnisse zwischen der Zustandsdichte des obersten Trapzustandes und dem am tiefsten liegenden Trap-Zustand von 1:100...500 nachgewiesen worden [84, 177], so daß sich unter Einbezug der experimentellen Meßunsicherheiten hier eine Erklärung ergeben könnte.
- Die Fermi-Energie liegt tiefer in der verbotenen Zone, das 1. Trap-Niveau wäre also nur geringfügig besetzt. Dafür wären aber weitere Zustände in der verbotenen Zone erforderlich, die die entsprechende Elektronenzahl des Eisens aufnehmen. Da die 6 Elektronen/Elementarzelle offenbar nicht am Eisen gebunden sind, wäre die von Werheit et al. angenommene Zahl an freien intrinsischen Zuständen zu gering.
- Die effektive Masse der Ladungsträger im Leitungsband ist sehr groß. Dadurch wäre die Plasmafrequenz trotz einer hohen Ladungsträgerkonzentration relativ klein und eine Plasmaresonanz nicht nachweisbar. Eine grobe Abschätzung verlangt eine effektive Masse von $\approx 10 m_0$ (m_0 : Masse des freien Elektrons). Der gleiche Wert wurde auch für die delokalisierten Ladungsträger im Borkarbid aus der Exzitonenbindungsenergie abgeschätzt (siehe Kapitel 6.3).

Denkbar ist natürlich auch eine Kombination der oben aufgeführten Gründe für den nicht gelungenen Nachweis an delokalisierten Ladungsträgern im eisendotierten β -rhomboedrischen Bor. Für eine Klärung wäre die Kenntnis der Konzentration von besetzten Trapzuständen erforderlich. Absorptionmessungen im Bereich der Absorptionskante oder Photoleitungsspektren an mit Eisen hochdotiertem β -rhomboedrischen Bor könnten helfen, eine genauere Abschätzung über die Besetzungsdichte der Trapzustände zu ermöglichen.