

# Optische Eigenschaften von Gruppe-III Sesquioxiden und deren Legierungen

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

### doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigt durch die Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

von:	M.Sc. Elias K	luth		
geb. am:	02.08.1996	in:	Hannover	
Gutachter:	Prof. Dr. Mai	tin F	eneberg	
	Prof. Dr. Hei	dema	rie Schmidt	
eingereicht am:	23.02.2024			
verteidigt am:	21.10.2024			

## Bisherige wissenschaftliche Veröffentlichungen

- E. Kluth, M. Wieneke, J. Bläsing, H. Witte, K. Lange, A. Dadgar, R. Goldhahn und M. Feneberg, *The impurity size-effect and phonon deformation potentials in wurtzite GaN*, Semiconductor Science and Technology **35**, No. 09, 095033 (2020).
- [2] A. Papadogianni, C. Wouters, R. Schewski, J. Feldl, J. Lähnemann, T. Nagata, E. Kluth, M. Feneberg, R. Goldhahn, M. Ramsteiner, M. Albrecht und O. Bierwagen, *Molecular beam epitaxy of single-crystalline bixbyite*  $(In_{1-x}Ga_x)_2O_3$  films ( $x \le 0.18$ ): *Structural properties and consequences of compositional inhomogeneity*, Physical Review Materials **6**, 033604 (2022).
- [3] V. Lorenz, P. Liebing, M. Müller, L. Hilfert, M. Feneberg, E. Kluth, M. Kühling, M. Buchner, R. Goldhahn und F. Edelmann, *Small Compound - Big Colors: Synthesis and Structural Investigation of Brightly Colored Alkaline Earth Metal 1,3-Dimethylviolurates*, Dalton Transactions 51, 7975 (2022).
- [4] T. Henksmeier, J. Schulz, E. Kluth, M. Feneberg, R. Goldhahn, A. Sanchez, M. Voigt, G. Grundmeier und D. Reuter, *Remote Epitaxy of In<sub>x</sub>Ga*<sub>1-x</sub>*As(001) on Graphene Covered GaAs(001) Substrates*, Journal of Crystal Growth **593**, 126756 (2022).
- [5] L. Ratcliff, T. Oshima, F. Nippert, B. Janzen, E. Kluth, R. Goldhahn, M. Feneberg,
  P. Mazzolini, O. Bierwagen, C. Wouters, M. Nofal, M. Albrecht, J. Swallow, L. Jones,
  P. Thakur, T.-L. Lee, C. Kalha, C. Schlueter, T. Veal, J. Varley, M. Wagner und
  A. Regoutz, *Tackling Disorder in γ-Ga*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Advanced Materials **34**, 2204217 (2022).

- [6] R. Cuscó, T. Yamaguchi, E. Kluth, R. Goldhahn und M. Feneberg, *Optical properties of corundum-structured In*<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Applied Physics Letters **121**, 062106 (2022).
- K. Egbo, E. Luna, J. Lähnemann, G. Hoffmann, A. Trampert, J. Grümbel, E. Kluth,
   M. Feneberg, R. Goldhahn und O. Bierwagen, *Epitaxial synthesis of unintentionallydoped p-type SnO (001) via suboxide molecular beam epitaxy*,
   Journal of Applied Physics 133, 045701 (2023).
- [8] E. Kluth, M. Fay, C. Parmenter, J. Roberts, E. Smith, C. Stoppiello, F. Massabuau, R. Goldhahn und M. Feneberg, *Redshift and amplitude increase in the dielectric function of corundum-like*  $\alpha$ -(*Ti*<sub>x</sub>*Ga*<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub>, Applied Physics Letters **122**, 092101 (2023).
- S. Wang, P. Liebing, M. Feneberg, F. Sroor, F. Engelhardt, L. Hilfert, S. Busse, E. Kluth,
   R. Goldhahn und F. Edelmann, *Synthesis and Structural Characterization of Divalent Transition Metal Alkynylamidinate Complexes*,
   European Journal of Inorganic Chemistry **2023**, e202300027 (2023).
- [10] E. Kluth, A. Bhuiyan, L. Meng, J. Bläsing, H. Zhao, A. Strittmatter, R. Goldhahn und
   M. Feneberg, *Determination of anisotropic optical properties of MOCVD grown m-plane* α-(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys, Japanese Journal of Applied Physics 62, 051001 (2023).

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Die Dielektrische Funktion	15
	2.1. Phononen und Plasmonen	17
	2.2. Band-zu-Band Übergänge und Exzitonen	23
	2.3. Vielteilcheneffekte	29
3	Mischkristallsysteme	35
4	Experimentelle Untersuchungsmethoden	39
	4.1. Spektroskopische Ellipsometrie	39
	4.1.1. Labor-Ellipsometer	42
	4.1.2. Datenanalyse und Auswertung	44
	4.2. Hochauflösende Raman-Spektroskopie	48
5	Gruppe-III Sesquioxide	51
	5.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60
	5.2. Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64
	5.2.1. $\gamma$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65
	5.2.2. $\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67
	5.3. In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71
	5.3.1. $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71
	5.3.2. bcc- $In_2O_3$	78
6	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Legierungen	81
	6.1. $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81
	6.2. $(In_xGa_{1-x})_2O_3$	93
	6.2.1. bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$	93
	6.2.2. $\kappa$ -(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97
	6.3. $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102

7	Zusammenfassung	111
8	Anhang I - La:BaSnO <sub>3</sub>	115
9	Anhang II - Verschiedenes	121
	9.1. Physikalische Konstanten	.121
	9.2. Phononendispersionsrelationen	.122
	9.3. Raman-Tensoren und Auswahlregeln der Korund-Struktur	.123
	9.4. Modellparameter der IR Dielektrischen Funktion im $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.124
	9.5. Ramanspektroskopie an einer bcc-In $_2O_3$ Volumenprobe	.125
	9.6. Gitterparameter und Phononen im $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.126
	9.7. Modellanpassungen an die UV Dielektrische Funktion von $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.128
	9.8. $\Psi \& \Delta$ aus der UV-Ellipsometrie an bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ bei $\Phi=50^\circ \& 70^\circ \ldots \ldots \ldots$	.129
	9.9. $\alpha$ -Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zustandsdichte	.130
	9.10. Dielektrische Funktionen verschiedener Perowskit-Oxide	.131
	9.11. XPS-Weitbereichsscans von $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.135

### Literatur

# Abbildungsverzeichnis

1. ]	Eine Vielzahl von Anwendungen auf der Grundlage von Oxid-Halbleitern	11
2. ]	Bandlücke abhängig vom Gitterparameter für Korund-Metalloxide und weitere Halbleiter $\ldots$ .	12
3. 3	Schwingungsmoden einer eindimensionalen Atomkette	17
4.	Dielektrische Funktion im infraroten Spektralbereich	21
5.	Imaginärteil der Dielektrischen Funktion nach dem Elliott-Modell	26
<b>6.</b> ]	Dielektrische Funktion nach dem Shokhovets-Modell	28
7. '	Vielteilcheneffekte in einer parabolischen Bandstruktur	30
8. '	Vielteilcheneffekteinfluss auf $\Delta E_{ m LV}$ bei parabolischer Bandstruktur	32
9. '	Vielteilcheneffekteinfluss auf $\Delta E_{ m LV}$ bei nicht-parabolischer Bandstruktur $\ldots \ldots \ldots \ldots$	33
10.	Schematische Darstellung des Grundprinzips der Ellipsometrie	39
11.	Schichtmodell mit Vielfachreflexionen und -transmissionen	41
12.	Schematischer Strahlengang der beiden verwendeten Labor-Ellipsometer	43
13.	Die beiden verwendeten Labor-Ellipsometer $IR$ -VASE <sup>®</sup> und $VASE^{®}$	43
14.	Koordinatensystemrotation für verschiedene Euler-Winkel	47
15.	Schematisches Raman-Spektrum	49
16.	Schematischer Strahlengang des Raman-Spektrometers	50
17.	Elementarzelle und erste Brillouin-Zone der Korund-Kristallstruktur	52
18.	Hexagonale Zelle	53
19.	Bandstrukturen von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55
20.	IR- und UV-Dielektrische Funktion für $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56
21.	Polarisierte Raman-Spektren an $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58
22.	$\Psi$ & $\Delta$ im IR-Bereich für einen <i>m</i> -plane $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Wafer	60
23.	Ordentliche und außerordentliche IR-Dielektrische Funktion für $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61
24.	Raman-Spektren von <i>c</i> - und <i>m</i> -plane $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63
25.	Kristallstrukturen der 6 Phasen des Ga $_2O_3$	64
26.	Anzahl der pro Jahr veröffentlichen Publikationen über $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65
27.	$\Psi$ & $\Delta$ im UV-Bereich für $\gamma\text{-}\text{Ga}_2\text{O}_3$	66
28.	UV-Dielektrische Funktion für $\gamma$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67

29.	$Ψ & Δ$ im UV-Bereich für $\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> θ	39
30.	UV-Dielektrische Funktion für $\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	'0
31.	Ψ & Δ im IR sowie UV Bereich für $α$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7	'2
32.	IR Dielektrische Funktion von $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Modellanpassung	'4
33.	UV Dielektrische Funktion von $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Modellanpassung	'6
34.	IR Dielektrische Funktion des bcc-In $_2O_3$	78
35.	IR Dielektrische Funktion der bcc – $/\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe M0319	'9
36.	Gitterparameter <i>a</i> , <i>m</i> und <i>c</i> abhängig von <i>x</i> für $\alpha$ -(Al <sub><i>x</i></sub> Ga <sub>1-<i>x</i></sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33
37.	Ψ & Δ im IR-Bereich für <i>m</i> -plane $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34
38.	Anisotrope IR-Dielektrische Funktion für <i>m</i> -plane $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35
39.	Wellenzahlen der IR-Phononenmoden für $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36
40.	Ψ & Δ im UV-Bereich für <i>m</i> -plane $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37
41.	Anisotrope UV-Dielektrische Funktion für <i>m</i> -plane $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8	38
42.	Anisotropes dielektrisches Limit $\varepsilon_{\infty}$ von $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39
43.	Γ-Punkt Übergangsenergien $E_{\text{LV}}$ für α-(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	)1
44.	$\Psi \& \Delta$ und die UV-Dielektrischen Funktionen für bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$	)4
45.	Elliott-Fit von $\varepsilon_2$ sowie Übergangsenergien im bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$	96
46.	Ψ & Δ im UV-Bereich für $\kappa$ -(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	)8
47.	UV-Dielektrische Funktionen & Elliott-Fit von $\varepsilon_2$ im $\kappa$ -(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
48.	Übergangsenergien $E_{\text{IV}}$ für $\kappa$ -(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	)0
49.	Ψ & Δ im UV-Bereich für $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	)3
50.	TEM Querschnittsansicht der $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Probe mit x=0.053	)4
51.	UV-Dielektrische Funktionen für $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	)6
52.	Elliott-Fit von $\varepsilon_2$ sowie Übergangsenergien im $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	)7
53.	XPS-Valenzbandspektren von $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	)8
54.	Kristallstruktur und Bandstruktur des Perowskit-Oxides $BaSnO_3 \dots \dots$	5
55.	$\Psi$ & $\Delta$ im IR sowie UV Bereich für La:BaSnO <sub>3</sub>	7
56.	IR- und UV- Dielektrische Funktion der untersuchten La:BaSnO <sub>3</sub> Proben	.8
57.	Plasmafrequenzen $\omega_P$ und Übergangsenergien $E_{LV}$ für <i>n</i> -dotiertes La:BaSnO <sub>3</sub> 11	9
58.	Phononendispersions relation und PDOS von $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22

59.	Phononendispersions relation von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
60.	$Raman-Spektrum\ einer\ bcc-In_2O_3\ Volumenprobe\ \ldots 125$
61.	$\varepsilon_1$ im VIS-UV Bereich von $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit Shokhovets-Modellanpassung
62.	Modellanpassung der UV-Dielektrischen Funktion von $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 128
63.	$\Psi$ & $\Delta$ für bcc- $(In_x Ga_{1-x})_2 O_3$ bei 50° & 70° Einfallswinkel $\Phi$
64.	$\alpha$ -Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zustandsdichte
65.	$UV \ Dielektrische \ Funktion \ für \ Ba_2 ScNbO_6: Mg \ \& \ (Nd,Sr) (Al,Ta)O_3 \ \ldots \ \ldots \ .131$
66.	UV Dielektrische Funktionen für (Nd,La) (Lu,Sc) $O_3$
67.	$IR \ Dielektrische \ Funktion \ für \ Ba_2 ScNbO_6: Mg \& (Nd, Sr) (Al, Ta)O_3. \ldots \ldots \ldots \ldots$
68.	IR Dielektrische Funktionen für (Nd,La)(Lu,Sc)O <sub>3</sub> 133
69.	$Polarisiertes Raman-Spektrum \ f"ur \ Ba_2 ScNbO_6: Mg \& (Nd,Sr) (Al,Ta) O_3 \dots \dots$
70.	Polarisiertes Raman-Spektrum für (Nd,La)(Lu,Sc)O <sub>3</sub> 134
71.	XPS-Weitbereichsscans von $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

# Tabellenverzeichnis

1.	Euler-Winkel für verschiedene Kristallstrukturen und Probenorientierungen 46
2.	Auswahl von Materialparametern für verschiedene Korund-Metalloxide 53
3.	Optisch aktive Phononenmoden für $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4.	Eigenschaften der untersuchten $\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proben
5.	Eigenschaften der untersuchten $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proben
6.	Effektive Elektronenmasse & direkte Bandlücke von $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7.	Al-Gehalt und Schichtdicke der $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proben
8.	In-Gehalt und Schichtdicke der bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ Proben
9.	In-Gehalt und Schichtdicke der $\kappa$ -(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proben
10	. Ti-Gehalt und Schichtdicke der $\alpha$ -(Ti <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proben
11	. Ladungsträgerdichte und Schichtdicken der La: BaSnO $_3$ Proben
12	. Fundamentale physikalische Konstanten, festgelegt durch das CODATA
13	Auswahlregeln der Raman-aktiven Phononenmoden in der Korund-Struktur
14	. Modellparameter der IR Dielektrischen Funktion im $\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für alle Proben
15	. Gitterparameter <i>a</i> , <i>m</i> & <i>c</i> und FWHMs für $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16	. Wellenzahlen der IR aktiven Phononenmoden im $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

#### Einleitung 1

Oxid-Halbleiter gelten als vielversprechende Schlüsselmaterialien der Zukunft, insbesondere transparente Oxid-Halbleiter mit großer Bandlücke (>3.3 eV). Sie finden Verwendung in den unterschiedlichsten Bereichen der Elektronik, von Displays und Niedrigemissionsglas über Dünnfilmtransistoren und der Hochleistungselektronik bis hin zur flexiblen Elektronik (Abb. 1) [1–3]. Die transparenten leitenden und halbleitenden Oxide haben sich in den vergangenen Jahren zu den mit am meisten erforschten Materialien entwickelt [4].

Diese sogenannten TCOs (transparente leitfähige Oxide, engl.: transparent conducting oxides) vereinen dabei Transparenz und hohe elektronische Leitfähigkeit. Das erste TCO wurde mit In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO, engl.: *indium tin* oxide) bereits 1954 von Rupprecht [5] beschrieben. Es folgten weitere, wie SnO<sub>2</sub> und ZnO. Ein Meilenstein war unter anderem die Entdeckung des ersten p-Typ TCO mit CuAlO 1997 durch Kawazoe et al. [6]. Dies brachte besonders die Entwicklung optoelektronischer pn-Bauelemente wie ultravioletter (UV) Leuchtdioden (LED, engl.: *light emmitting diode*) stark voran [7].

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mehr Aufmerksamkeit,



Innerhalb der Oxid-Halbleiter erhalten in Abbildung 1: Eine Vielzahl von Anwendungen und neuen Technologien auf der Grundlage von Oxidjüngster Zeit die Gruppe-III Sesquioxide wie Halbleitern mit großer Bandlücke. Bearbeitet nach [1]<sup>1</sup>.

unter anderem aufgrund ihrer Verwendbarkeit in der Leistungselektronik in Form von MeSFETs (Metall-Halbleiter-Feldeffekt-Transistor, engl.: metal semiconductor field effect tran-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Reprinted from J. Shi *et al.*, Advanced Materials **33**, 2006230 (2021) with the permission of John Wiley and Sons Inc. © 2021 Wiley-VCH GmbH.

*sistor*) [8, 9], MOSFETs (Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekt-Transistor, engl.: *metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*) [10, 11] oder Schottky-Dioden [8, 9, 12].

Die Sesquioxide sind bekannt als Polymorphe mit bis zu sechs verschiedenen Kristallstrukturen innerhalb eines Materials [13–16]. In Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind die stabilen Kristallstrukturen, die monokline  $\beta$ -Phase bzw. die kubische Bixbyit-Phase sicherlich bereits am besten untersucht [4]. Besonders interessant ist jedoch auch die trigonale Korund  $\alpha$ -Phase. Dies ist die stabile Phase des dritten wichtigen Gruppe-III Sesquioxids Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir). Neben der Möglichkeit bei  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Saphir als vergleichsweise kostengünstiges Substrat verwenden zu können [17, 18], eröffnet die  $\alpha$ -Phase auch besonders gut die Möglichkeit zu Legierung, da viele weitere Metall- und Übergangsmetall-Sesquioxide wie Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ebenfalls in der Korund-Phase vorkommen [19–21].



**Abbildung 2:** Fundamentale direkte Bandlücke  $E_{G,dir}$  in Abhängigkeit des Gitterparameters *a* für  $\alpha$ -Al-,  $\alpha$ -Ga-,  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot), weitere Korund-strukturierte Metalloxide (schwarz) sowie Rutil-Dioxide (grün) und eine Auswahl weiterer Halbleiter (blau). c-GaN beschreibt die kubische Phase des GaN (engl.: *cubic*). Im Fall von anisotropen Materialien wird nur die ordentliche Bandlücke dargestellt. Ein Regenbogen markiert den sichtbaren Spektralbereich. [19–55]

Wie bei den Gruppe-III Nitriden ermöglicht die Legierung innerhalb der Gruppe-III Sesquioxide die Einstellung der Bandlücke über einen großen Spektralbereich. Die Gruppe-III Sesquioxide haben dabei allerdings durchweg eine höhere Bandlücke als ihre korrespondierenden Nitride (Abb. 2). Auch ist die Gitterfehlanpassungen bei Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Legierungen mit Übergangsmetallen wie Ti, Fe oder Cr sehr gering (Abb. 2).

Für eine erfolgreiche Nutzung von Oxid-Halbleitern in Bauelementen, besonders solchen der Optoelektronik, ist ein umfassendes Verständnis der optischen Eigenschaften entscheidend. Diese umfassen das Absorptions- und Dispersionsverhalten wie den Absorptionskoeffizienten und den Brechungsindex. Sie werden unter anderem bestimmt durch die optischen Phononen, die Bandlücke, den Einfluss freier Ladungsträger und damit die effektive Masse von Elektronen und Löchern.

Beschrieben und bestimmt werden können die optischen Eigenschaften durch die komplexwertige Dielektrische Funktion eines Materials. Diese wird mithilfe der spektroskopischen Ellipsometrie ermittelt. Hierbei handelt es sich um eine kontakt- und zerstörungsfreie Messmethode, bei der die Polarisationsveränderung von Licht durch das untersuchte Material gemessen wird. Da nicht immer alle optischen Phononenmoden eines Materials mithilfe von Ellipsometrie ermittelt werden können, ergänzt die Raman-Spektroskopie die Ellipsometrie sehr gut. Mit ihr werden Raman-aktive Phononenmoden über inelastische Lichtstreuung ermittelt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zunächst die physikalischen Grundlagen der Dielektrischen Funktion (Kap. 2), Gesetzmäßigkeiten in Mischkristallsystemen (Kap. 3) sowie die durchgeführten Experimente spektroskopische Ellipsometrie und hochauflösende Raman-Spektroskopie (Kap. 4) erklärt. Im Folgenden werden die optische Eigenschaften der Korund  $\alpha$ -Phase in Gruppe-III Sesquioxiden im IR & sichtbar-UV Spektralbereich untersucht und analysiert (Kap. 5). Besonders das bislang von allen dreien am spärlichsten erforschte  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> steht dabei im Fokus. Zusätzlich werden auch die Eigenschaften anderer Kristallphasen des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ermittelt. Darauf aufbauend werden dann die ternären Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Legierungen (Kap. 6)  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bcc-(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht.

Dabei ermöglicht die *m*-plane Orientierung der verwendeten Proben des  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Untersuchung des Einflusses der Anisotropie in der uniaxialen Korund-Kristallstruktur in diesem Legierungssystem. Im  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann der Einfluss der, in Übergangsmetallen wie Ti auftretenden, d-Valenzorbitale auf die Dielektrische Funktion ermittelt werden. Insgesamt wird somit eine umfangreiche Untersuchung der optischen Eigenschaften der Gruppe-III Sesquioxide und zugehöriger Legierungen im besonderen in der Korund-Struktur geliefert. Besonders für  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und das bislang so gut wie gar nicht erforschte  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können so wertvolle neue Erkenntnisse gewonnen werden. Dies erweitert das Verständnis der Oxid-Halbleiter als wichtige Schlüsselmaterialien der Zukunft und hilft den Weg zu ihrer erfolgreichen Anwendung in der modernen Elektronik zu ebnen.

## 2 Die Dielektrische Funktion

Die Dielektrische Funktion (DF)  $\varepsilon$  stellt die lineare optische Antwort eines Materials auf eine einfallende elektromagnetische Welle dar. Dies ist eine Energie- ( $\hbar\omega$ ) bzw. Wellenzahl- ( $\omega$ ) abhängige komplexwertige ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ) Größe. Definiert ist die DF hierbei über den Zusammenhang zwischen der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$  und der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$ :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_{\text{Ges}} \tag{2.1}$$

mit  $\vec{P}_{Ges}$  als der Gesamtpolarisation und  $\varepsilon_0$  der elektrischen Feldkonstanten (s. Tab. 12). Allgemein ist die DF ein Element im dielektrischen Tensor:

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$
(2.2)

Ist nun das betrachtete Materialsystem beispielsweise orthorhombisch, d.h. alle Gitterparameter sind unterschiedlich groß ( $a \neq b \neq c$ ), aber alle Winkel der Einheitszelle betragen  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ , so lässt sich der Tensor auf einen Diagonaltensor vereinfachen:

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$
(2.3)

Dies vereinfacht sich weiter in Materialsystemen, in welchen lediglich eine Anisotropieachse in der Kristallstruktur existiert, wie in tetragonalem Rutil ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ) oder trigonalem Korund ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ ,  $\gamma = 120^{\circ}$ ):

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}$$
(2.4)

15

wobei hier  $\varepsilon_{\perp}$  und  $\varepsilon_{\parallel}$  die ordentliche bzw. die außerordentliche DF darstellt, bei denen der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  senkrecht bzw. parallel zur Anisotropieachse ( $\vec{c}$ -Achse) liegt. Für den Fall einer kubischen (a = b = c,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ) Kristallstruktur, sind schließlich alle Diagonalelemente in Gl. (2.4) gleich und der dielektrische Tensor vereinfacht sich zu einem Skalar. [56–58]

Real und Imaginärteil der DF stehen hierbei über die Kramers-Kronig-Relation [59, 60] miteinander in Verbindung:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \mathscr{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \, \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$
(2.5)

$$\varepsilon_{2}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \cdot \mathscr{P} \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{1}(\omega') \,\omega}{\omega'^{2} - \omega^{2}} d\omega'$$
(2.6)

Dabei bezeichnet  $\mathscr{P}$  den Cauchy Hauptwert des Integrals [61].

Außerdem besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der DF und dem komplexwertigen Brechungsindex  $N = n + i\kappa$ . Es gilt  $\varepsilon = N^2$  [56]. Hiermit lassen sich Dispersion, also reeller Brechungsindex *n*, und Extinktionskoeffizient  $\kappa$  aus der DF wie folgt berechnen:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right)}$$
(2.7)

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)}.$$
(2.8)

Zusätzlich lässt sich unter der Annahme einer eindimensionalen ebenen Welle  $(E(z, t) = E_0 e^{i(kz-\omega t)}$  mit Amplitude  $E_0$  Ausbreitungsrichtung z, Wellenvektor k und Zeit t) mithilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes [62, 63] für die Intensität von Licht I bzw.  $I_0$ 

$$I(z) = I_0 \ e^{-\alpha z} \tag{2.9}$$

ein Zusammenhang zum Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  herstellen:

$$\alpha = \frac{\omega}{c_0} \frac{\varepsilon_2}{n} \tag{2.10}$$

mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  (s. Tab. 12).

Sofern der reelle Brechungsindex  $n \approx \text{const.}$ , lässt sich demzufolge die Absorption  $\alpha$  aus dem Imaginärteil der DF bestimmen. Genauso lässt sich aus dem Realteil der DF die Dispersion nangeben sofern gilt  $\varepsilon_2 \approx 0$ .

### 2.1 Phononen und Plasmonen



**Abbildung 3:** Schwingungsmoden einer eindimensionalen Atomkette mit Gitterparameter *a*. Dargestellt sind die transversal akustische (TA), die longitudinal akustische (LA), die transversal optische (TO) und die longitudinal optische (LO) Schwingungsmode. Bearbeitet nach  $[64]^2$ .

In kristallinen Materialien können Gitteratome periodische Schwingungen ausführen. Die Quantisierung dieser Gitterschwingungen (Schwingungsquanten) eines Festkörpers in Form bosonischer Quasiteilchen nennt man Phononen. Es handelt sich um ein Teilchenmodell zur Beschreibung der kollektiven Anregung der Gitterschwingungen. Phononen können auch als zeitliche Defekte im Kristallgitter verstanden werden, im Gegensatz zu den räumlichen Defekten (Fehlstellen).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Reprinted from M. Grundmann, Mechanical properties, in *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications* (Springer International Publishing, Cham, 2016) S. 111–151. Reproduced with permission from Springer Nature.

Es kann grundsätzlich zwischen vier verschiedenen Phononentypen unterschieden werden, dargestellt in Abb. 3. In jedem dreidimensionalen Kristall mit *N* Atomen pro Einheitszelle gibt es 3 akustische Phononenmoden, eine longitudinale (LA) und zwei transversale (TA). Diese werden auch als Schallquanten bezeichnet. In akustischen Phononen schwingen die Atome gleichsinnig. Zum anderen gibt es die 3N-3 optischen Phononen. Hier schwingen die Atome gegensinnig. Auch hier wird zwischen den longitudinalen (LO) und den transversalen (TO) unterschieden. Eine wichtige Funktion zur Charakterisierung von Phononen ist die Phononendispersionsrelation, die Betrachtung der Phononenresonanzfrequenz  $\omega(k)$  abhängig vom Wellenvektor *k* des Phonons.

Phononen, bei denen sich das elektrische Dipolmoment der Einheitszelle des Kristalls im Verlauf einer Schwingung ändert, nennt man infrarot-aktiv (IR-aktiv), sie lassen sich demzufolge mit IR-Strahlung anregen und messen. Phononen, in welchen sich die Polarisierbarkeit, also die Elektronenhülle im Verlauf einer Schwingung verändert, werden als Raman-aktiv bezeichnet, sie können über inelastische Lichtstreuung mittels des sogenannten Raman-Effekts nachgewiesen werden, mehr dazu in Kap. 4.2. Phononen können hierbei sowohl Raman- als auch IR-aktiv sein oder auch keins von beiden. [64–67]

Um zu beschreiben, wie IR-aktive Phononen im Rahmen eines semi-klassischen Ansatzes auf eine einfallende EM-Welle (im IR-Spektralbereich) reagieren, kann die folgende Differentialgleichung (DGL) aufgestellt werden [58]:

$$m\frac{d^{2}\vec{x}(t)}{dt^{2}} + m\gamma_{\rm TO}\frac{d\vec{x}(t)}{dt} + m\omega_{\rm TO}^{2}\vec{x}(t) = e\vec{E}(t)$$
(2.11)

mit *m* als eine den Phononen zugeordnete Masse,  $\vec{x}(t)$  als Auslenkung der Gitteratome aus der Ruhelage,  $\frac{d}{dt}$  als Zeitableitung,  $\gamma_{\text{TO}}$  als Dämpfung,  $\omega_{\text{TO}}$  als Phononenresonanzfrequenz bzw. -wellenzahl und *e* als Elementarladung (s. Tab. 12).

Dies beschreibt die Phononen als Schwingung eines gedämpften harmonischen Oszillators unter Anregung mit einem elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$ , es handelt sich also um eine erzwungene Schwingung. Aufgrund der Tatsache, dass Licht eine Transversalwelle ist, werden nur TO Phononen betrachtet. Als Ansatz zur Lösung dient:

$$\vec{x}(t) = \vec{x_0} e^{-i\omega t} \tag{2.12}$$

mit  $\vec{x_0}$  als Amplitude. Ableiten und Einsetzen von Gl. (2.12) in Gl. (2.11) und Umstellen nach  $\vec{x}(t)$  liefert:

$$\vec{x}(t) = \frac{eE(t)}{m\left(\omega_{\rm TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\rm TO}\omega\right)}.$$
(2.13)

Ziel ist nun daraus die DF der IR-aktiven Phononen zu bestimmen. Hierfür wird zunächst die in Gl. (2.1) eingeführte Gesamtpolarisation  $\vec{P}_{Ges}$  betrachtet. Diese setzt sich zum einen aus der Hintergrundpolarisation  $\vec{P}_{HG} = \chi_{\infty} \varepsilon_0 \vec{E}(t)$  und zum anderen aus der durch das Phonon erzeugten Polarisation  $\vec{P} = Ne\vec{x}$ , die die Auslenkung des Oszillators aus der Ruhelage enthält zusammen [58]:

$$\vec{P}_{\text{Ges}} = \vec{P}_{\text{HG}} + \vec{P} = \chi_{\infty} \varepsilon_0 \vec{E}(t) + N e \vec{x}(t).$$
(2.14)

Hierbei ist *N* ein Maß für die Anzahl an Phononen im betrachteten Volumenelement *V* und  $\chi_{\infty}$  die elektrische Suszeptibilität des Hintergrunds von Beiträgen höherer Energie ( $\omega \to \infty$ ), wie z.B. Interbandübergängen im sichtbar-ultravioletten (UV) Spektralbereich.  $\chi_{\infty}$  wird im IR Bereich näherungsweise als konstant angenommen. Unter Einsetzen von Gl. (2.13) in Gl. (2.14) folgt

$$\vec{P}_{\text{Ges}} = \chi_{\infty} \varepsilon_0 \vec{E}(t) + \frac{N e^2 \vec{E}(t)}{m \left(\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\text{TO}}\omega\right)}.$$
(2.15)

Dies wird nun in Gl. (2.1) eingesetzt, umgestellt nach  $\varepsilon$  folgt

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{\infty} + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m \left(\omega_{\rm TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\rm TO}\omega\right)}$$
(2.16)

Es werden nun noch zur weiteren Vereinfachung die statische Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{\rm S} = \varepsilon(\omega \to 0) = 1 + \chi_{\infty} + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_{\rm TO}^2}$ , das dielektrische Limit  $\varepsilon_{\infty} = 1 + \chi_{\infty}$  und die Oszillatorstärke  $S = \varepsilon_{\rm S} - \varepsilon_{\infty}$  eingeführt. Damit ergibt sich als DF der Phononen schließlich:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{S\omega_{\rm TO}}{\omega_{\rm TO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{\rm TO}\omega}$$
(2.17)

Diese Herleitung und die resultierende Gleichung für  $\varepsilon(\omega)$  wird Summen-Ansatz genannt, aufgrund der Summe zwischen  $\varepsilon_{\infty}$  und dem hinteren Term. Alternativ gibt es noch den sogenannten Produkt-Ansatz.

In Abb. 4 sind Real- und Imaginärteil der DF der Phononen im Bereich um  $\omega_{TO}$  gestrichelt dargestellt. Zumeist, besonders in nicht kubischen Kristallstrukturen und ternären Materialsystemen, existieren mehrere TO Phononenmoden pro Einheitszelle, was die DF entsprechend erweitert:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{l=1}^{k} \frac{S_{l}\omega_{\mathrm{TO},l}}{\omega_{\mathrm{TO},l}^{2} - \omega^{2} - i\gamma_{\mathrm{TO},l}\omega}, \qquad l, k \in \mathbb{N}.$$
(2.18)

Neben den Phononen koppeln auch freie Ladungsträger mit einfallenden elektromagnetischen Wellen. Auch hier kommt es zu einer Schwingung, in diesem Fall einer der Ladungsträgerdichte. Das zugehörige bosonische Quasiteilchen der Quantisierung dieser Dichteschwingungen wird als Plasmon bezeichnet. [68]

Um dessen Einfluss auf die DF im IR-Bereich zu betrachten wird analog zu Gl. (2.11) die Bewegungsgleichung der Elektronen (oder analog Löcher) aufgestellt [65]:

$$m_{\rm e}^* \frac{d^2 \vec{x}(t)}{dt^2} + m_{\rm e}^* \gamma_{\rm P} \frac{d \vec{x}(t)}{dt} = e \vec{E}(t)$$
(2.19)

mit  $m_e^*$  als effektiver Elektronenmasse, üblicherweise als Anteil der Elektronen-Ruhemasse  $m_e$  (s. Tab. 12) angegeben, und  $\gamma_P$  als zugehöriger Dämpfung. Diese DGL ist von der Form her identisch zu Gl. (2.11) mit dem Unterschied, dass kein Rückstellterm proportional zu  $\vec{x}(t)$  vorhanden ist, da es sich um freie Ladungsträger handelt, und im Gegensatz zu Gitteratomen keine rücktreibende Kraft vorliegt. Als Ansatz zur Lösung dient auch hier Gl. (2.12), es folgt:

$$\vec{x}(t) = \frac{e\vec{E}(t)}{m_{\rm e}^* \left(-\omega^2 - i\gamma_{\rm P}\omega\right)}.$$
(2.20)

Analog zu Gl. (2.14) wird nun auch hier die Polarisation der Ladungsträger (LT) mit der Ladungsträgerdichte *n* betrachtet:

$$\vec{P}_{\rm LT} = n e \vec{x}(t) = \frac{n e^2 \vec{E}(t)}{m_{\rm e}^* \left(-\omega^2 - i \gamma_{\rm P} \omega\right)}.$$
(2.21)

Damit folgt nun die neue Gesamtpolarisation als  $\vec{P}_{Ges} = \vec{P}_{HG} + \vec{P} + \vec{P}_{LT}$ , woraus sich, wieder unter Einsetzen in Gl. (2.1), die IR-DF der Phononen und Plasmonen ergibt zu:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{l=1}^{k} \frac{S_{l}\omega_{\text{TO},l}}{\omega_{\text{TO},l}^{2} - \omega^{2} - i\gamma_{\text{TO},l}\omega} - \frac{\omega_{\text{P}}^{2}}{\omega^{2} + i\gamma_{\text{P}}\omega}, \qquad l, k \in \mathbb{N}.$$
(2.22)

mit der Plasmafrequenz  $\omega_{\rm P}$  als:

$$\omega_{\rm P}^2 = \frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m_e^*}.$$
 (2.23)

Der hintere plasmonische Term der IR-DF wird als Drude-Term [69] bezeichnet. Abb. 4 zeigt Real- und Imaginärteil der IR-DF mit Phononen- sowie Plasmonenbeitrag (durchgezogen).



### Wellenzahl, $\omega$

**Abbildung 4:** Darstellung des Real- ( $\varepsilon_1$ , blau) und Imaginärteils ( $\varepsilon_2$ , rot) einer Dielektrischen Funktion im infraroten Spektralbereich, in der Nähe der Resonanzfrequenz bzw. -wellenzahl ( $\omega_{TO}$ ) der transversal optischen (TO) Phononenmode, ohne (gestrichelt) und mit (durchgezogen) Plasmonenbeitrag (Plasmafrequenz,  $\omega_P$  und Plasmaverbreiterung,  $\gamma_P$ ). Zusätzlich ist die Nulllinie der Ordinate (schwarz, durchgezogen), die Position von  $\omega_{TO}$  (schwarz, gestrichelt) und das dielektrische Limit  $\varepsilon_{\infty}$  (blau, gepunktet) eingezeichnet. Eingetragen sind außerdem die Amplitude *S* und Verbreiterung  $\gamma_{TO}$  der Phononenmode.

Aus der DF kann überdies die Verlust-Funktion  $\Omega(\omega)$  gebildet werden als [70, 71]:

$$\Omega(\omega) = \Im \mathfrak{m}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$
(2.24)

Die Verlust-Funktion hat ihr Maximum in der Nähe der zweiten Nullstelle (Null-Durchgang vom negativen zum positiven Bereich) des Realteils der IR-DF, da an diesem Punkt  $\varepsilon_1 = 0$  &  $\varepsilon_2 \approx 0$  gilt, was  $\Omega(\omega)$  entsprechend Gl. (2.24) maximiert. Allerdings sind nur bei Vernachlässigung der Verbreiterung  $\gamma_{TO}$  das Maximum in  $\Omega$  und die zweite Nullstelle in  $\varepsilon_1$  tatsächlich völlig identisch. Relevant ist die Verlust-Funktion, da bei ihrem Maximum die Resonanzfrequenz der zur TO-Mode zugehörigen LO-Mode liegt [71], sofern keine freien Ladungsträger vorliegen, sprich  $\omega_P \approx 0$ . Mit Drude-Term (Gl. (2.22)) verschiebt sich die zweite Nullstelle in der DF abhängig von der Plasmafrequenz und ebenso das Maximum der Verlust-Funktion. Außerdem kommt eine weitere Nullstelle und ein zugehöriges  $\Omega$ -Maximum unterhalb der TO-Resonanzfrequenz hinzu. Anschaulich kommt es hierbei zu einem Koppeln der freien Ladungsträger an die LO-Phononen, so dass Longitudinale-Phononen-Plasmonen-Kopplungen (LPP<sub>±</sub>) entstehen, deren Resonanzfrequenzen  $\omega_{LPP_\pm}$  nun nicht mehr der LO-Phononenmode entsprechen. Eine weitgehende Betrachtung zu den LPPs und deren Verhältnis zur Raman-Spektroskopie findet sich bei [72] und [73].

## 2.2 Band-zu-Band Übergänge und Exzitonen

Damit es sich bei einem Material um einen Halbleiter handelt, muss dieses (mindestens) bei einer Temperatur T = 0 K eine von null verschiedene fundamentale Bandlücke  $E_G$  (energetische Differenz zwischen der Valenzbandober- und der Leitungsbandunterkante) haben. Die zugrunde gelegte Bandstruktur beschreibt dabei die elektronische Struktur des Halbleiters in Form der Dispersionsrelation E(k) (E- Energie, k - Wellenvektor,  $\hbar k$  - Impuls) der Elektronen. Wird ein Halbleiter mit Licht oberhalb der Bandlücke angeregt, und ist diese direkt ( $\Delta k = 0$ ), wird das Photon absorbiert, wodurch ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angehoben wird, wo es ein Loch zurück lässt. Ist die Bandlücke indirekt ( $\Delta k \neq 0$ ), so ist die Beteiligung eines Phonons zur k-Erhaltung nötig. Abgesehen von den in Kap. 2.1 diskutierten Phononen und Plasmonen bestimmen diese sogenannten Band-zu-Band-Übergänge das Absorptionsverhalten und damit die DF (hauptsächlich im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich) eines Halbleiters maßgeblich. [58, 74]

Da keine Übergänge stattfinden können, wenn in der Bandstruktur keine Zustände für Elektronen oder Löcher bei der entsprechenden Energie existieren, kann der Imaginärteil der DF (der mit dem Absorptionskoeffizienten nach Gl. (2.10) zusammenhängt) als erster Ansatz aus der kombinierten Zustandsdichte  $D_{LV}(E)$  wie folgt bestimmt werden [58]:

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{2\pi e}{m_{\rm e}\omega}\right)^2 |P_{\rm IV}|^2 D_{\rm IV}(E) \tag{2.25}$$

mit P<sub>LV</sub> als dem Matrixübergangselement des Impulsoperators.

Jedoch berücksichtigt dieser Ansatz nicht die Coulomb-Wechselwirkung, die zwischen dem ins Leitungsband angehobenen Elektron und dem zugehörigen Loch im Valenzband auftritt. Elektron und Loch bilden ein gemeinsames neues bosonisches Quasiteilchen, das Exziton, dessen Einfluss auf die DF berücksichtigt werden muss. Es wird dabei unterschieden zwischen stärker gebundenen Exzitonen, mit einer Ausdehnung kleiner der Gitterkonstante, den Frenkel Exzitonen, [75] und schwächer gebundenen Exzitonen, deren Ausdehnung deutlich größer ist als die Gitterkonstante. Der Einfluss dieser Wannier-Mott Exzitonen [76, 77] auf die DF wird im folgenden nach einem Modell von Elliott [78] behandelt:

Ist die Coulomb-Wechselwirkung [79] zwischen Elektron und Loch schwach genug, sodass die effektive Massen-Näherung verwendet werden kann, so können Elektron und Loch mittels Bloch-Wellenfunktionen [80] beschrieben werden. Das Exziton wird dann als Linearkombination beider Wellenfunktionen beschrieben:

$$\Psi(\vec{r}_{\rm e}, \vec{r}_{\rm h}) = \sum_{\vec{k}_{\rm e}, \vec{k}_{\rm h}} C(\vec{k}_{\rm e}, \vec{k}_{\rm h}) \Psi_{\vec{k}_{\rm e}}(\vec{r}_{\rm e}) \Psi_{\vec{k}_{\rm h}}(\vec{r}_{\rm h})$$
(2.26)

mit der Wellenfunktion des Exzitons  $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ , dem Faktor der Linearkombination  $C(\vec{k}_e, \vec{k}_h)$ und den Wellenfunktionen für Elektron und Loch  $\Psi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_e) \otimes \Psi_{\vec{k}_h}(\vec{r}_h)$ .  $\vec{r}_e$  und  $\vec{r}_h$  sind die Gittervektoren von Elektron bzw. Loch und  $\vec{k}_e \otimes \vec{k}_h$  die zugehörigen Wellenvektoren.

Aufgrund der Lokalisierung bzgl. des Massenschwerpunktes ist es besser Wannier-Funktionen  $a_{\vec{R}}(\vec{r})$  zu verwenden, welche Fourier-transformierte der Bloch-Wellenfunktion sind [76]. Es folgt:

$$\Psi(\vec{r}_{\rm e},\vec{r}_{\rm h}) = \sum_{\vec{R}_{\rm e},\vec{R}_{\rm h}} \Phi(\vec{R}_{\rm e},\vec{R}_{\rm h}) a_{\vec{R}_{\rm e}}(\vec{r}_{\rm e}) a_{\vec{R}_{\rm h}}(\vec{r}_{\rm h})$$
(2.27)

 $\Phi(\vec{R}_{e}, \vec{R}_{h})$  ist dabei die einhüllende Funktion des Exzitons mit den zugehörigen Gittervektoren  $\vec{R}_{e}$  und  $\vec{R}_{h}$ . Damit ergibt sich als (zeitunabhängige) Schrödingergleichung [81] der Einhüllenden:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}^*}\Delta_{\vec{R}_{\rm e}} - \frac{\hbar^2}{2m_{\rm h}^*}\Delta_{\vec{R}_{\rm h}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{\rm S}\varepsilon_0|\vec{R}_{\rm e} - \vec{R}_{\rm h}|}\right)\Phi(\vec{R}_{\rm e},\vec{R}_{\rm h}) = E\Phi(\vec{R}_{\rm e},\vec{R}_{\rm h})$$
(2.28)

Es ist hierbei  $\Delta_{\vec{R}}$  der Laplace-Operator zum zugehörigen Gittervektor,  $m_{\rm h}^*$  die effektive Lochmasse, *E* beschreibt die Energieeigenwerte und  $\hbar$  das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum (s. Tab. 12).

An dieser Stelle ist die Einführung von Relativ- und Schwerpunktskoordinaten sinnvoll. Es ergibt sich die Schwerpunktskoordinate  $\vec{R} = (m_e^* \vec{R}_e + m_h^* \vec{R}_h)/M^*$  und die Relativkoordinate  $\vec{r} = \vec{R}_e - \vec{R}_h$  mit  $M^* = m_e^* + m_h^*$  als Gesamtmasse und der reduzierten Masse  $\mu^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ .

Dies lässt einen Separationsansatz für Gl. (2.28) der Form:  $\Phi(\vec{R}, \vec{r}) = \xi(\vec{R})\phi(\vec{r})$  zu. Für die Schwerpunktsbewegung, ergibt sich:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M^*}\right)\Delta_{\vec{R}}\xi(\vec{R}) = E_{\vec{R}}\xi(\vec{R})$$
(2.29)

Da dies der Schrödingergleichung eines freien Teilchens entspricht, folgen die entsprechenden Energieeigenwerte:  $E_{\vec{R}}(\vec{K}) = (E_{\rm G}+)\frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M^*}$  mit dem Impuls des Massenschwerpunktes  $\hbar \vec{K}$ . Für die Relativbewegung ergibt sich:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu^*}\Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{\rm S}\varepsilon_0|\vec{r}|}\right)\phi(\vec{r}) = E_{\vec{r}}\phi(\vec{r})$$
(2.30)

Dies entspricht der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms, mit dem Loch als Äquivalent zum Atomkern, und wird entsprechend über den üblichen Ansatz mittels Laguerre-Polynomen und Kugelflächenfunktionen gelöst [82]. Für die gebundenen Energieeigenwerte mit E < 0 folgt:  $E_{\bar{t}}(n) = -\frac{R_y^*}{n^2}$  mit der Hauptquantenzahl  $n \in \mathbb{N}$  und  $R_y^* = \frac{\mu^*}{m_e \varepsilon_S^2} R_y$  als der effektiven Rydbergenergie und  $R_y$  als der Rydbergenergie des Wasserstoffatoms (s. Tab. 12). Für die Kontinuumszustände des Exzitons mit E > 0 ergibt sich  $E_{\bar{t}} = -\frac{R_y^*}{(i\gamma)^2}$  mit  $\gamma = \sqrt{R_y^*/(\hbar\omega - E_G)}$ . Auf die DF haben die Exzitonen in zweifacher Hinsicht Einfluss. Es kommt zum einen zu zusätz-lichen Zuständen in der Zustandsdichte unterhalb der fundamentalen Bandlücke bei den Exzitonenenergieeigenwerten, wobei der energetisch niedrigste Zustand (n = 1) genau um die effektive Rydbergenergie unterhalb der Bandlücke liegt. Zum anderen haben die Kontinuumszustände Einfluss auf die DF oberhalb der Bandlücke, dies wird durch den sogenannten Sommerfeldfaktor (SF) [78, 83] beschrieben:

$$SF = 2\pi \sqrt{R_y^*} \frac{1}{\sqrt{(\hbar\omega - E_G)}} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{2\pi \sqrt{R_y^*}}{\sqrt{\hbar\omega - E_G}}\right)}$$
(2.31)

Insgesamt ergibt sich daraus für  $\varepsilon_2$  (bei 3D Wurzel-förmiger Zustandsdichte [84]  $D_{LV}(E)$ ) :

$$\varepsilon_{2} = \underbrace{\frac{2\pi e^{2} (2\mu^{*})^{3/2} |P_{\mathrm{LV}}|^{2}}{2\pi \varepsilon_{0} \hbar m_{\mathrm{e}}}}_{C} \sqrt{R_{\mathrm{y}}^{*}} \frac{1}{(\hbar\omega)^{2}} \left( \sum_{n} \frac{2}{n^{3}} \delta(\hbar\omega - E_{\mathrm{G}} + E_{n}) + \frac{\Theta(\hbar\omega - E_{\mathrm{G}})}{1 - \exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{R_{\mathrm{y}}^{*}}}{\sqrt{|\hbar\omega - E_{\mathrm{G}}|}}\right)} \right)$$
(2.32)

mit  $\delta(x)$  als Delta-Dirac-Funktion [85],  $E_n$  als Energie des Exzitons im *n*-ten gebundenen Zustand und  $\Theta$  als stufenförmige Heaviside-Funktion [86, 87].

Als letztes wird nun noch eine spektrale Verbreiterung berücksichtigt, über Faltung mit einer entsprechenden Spektralfunktion, hier eine Gauß'sche Glockenkurve [88]:

$$y(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Gamma} \exp\left(\frac{-x^2}{\Gamma^2}\right)$$
(2.33)

mit der Verbreiterung  $\Gamma$ . Damit ergibt sich insgesamt:

$$\varepsilon_{2} = C \sqrt{R_{y}^{*}} \frac{1}{(\hbar\omega)^{2}} \left( \sum_{n} \frac{2R_{y}^{*}}{\sqrt{\pi}\Gamma n^{3}} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - E_{G} + E_{n})^{2}}{\Gamma^{2}}\right) + \frac{1}{2} \frac{1 + \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_{G}}{\Gamma}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{R_{y}^{*}}}{\sqrt{|\hbar\omega - E_{G}|}}\right)} \right)$$
(2.34)

erf ist dabei die stufenförmige Fehlerfunktion (engl.: *error function*). Dargestellt ist der entstehende Verlauf für  $\varepsilon_2$  in Abb. 5.



Energie, E

**Abbildung 5:** Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der Dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Energie  $E = \hbar \omega$ , im energetischen Bereich um den fundamentalen Band-zu-Band Übergang, nach dem Elliott-Modell [78] aus Gl. (2.34), für n = 1.

Der zugehörige Realteil kann in diesem Fall nicht über eine Kramers-Kronig (KK) Transformation (s. Gl. (2.5)) ermittelt werden, da Gl. (2.34) nicht analytisch KK-transformierbar ist. Alternativ kann im betrachteten Spektralbereich eine numerische KK-Transformation erfolgen oder eine der Linienform von Gl. (2.34) ähnliche sogenannte PSEMI-Funktion verwendet werden, welche wiederum KK-transformierbar ist (mehr dazu in Kap. 4.1). Für den Spektralbereich unterhalb des fundamentalen Band-zu-Band-Übergangs, in dem  $\varepsilon_2 \approx 0$  gilt, kann alternativ ein Ansatz nach Shokhovets *et al.* [89] verwendet werden, um  $\varepsilon_1$  zu beschreiben: Als Ansatz (s. Abb. 6a) wird für  $\varepsilon_2$  der Beitrag der gebundenen Exzitonen und des fundamentalen Band-zu-Band Übergangs (hier bei  $E_0$ ) durch eine Heaviside-Funktion mit Amplitude  $A_0$  von  $E_0$  bis  $E_1$  dargestellt. Der Beitrag aller höher-energetischen optischen Übergänge wird durch eine Delta-Dirac-Funktion mit Amplitude  $A_1$  bei  $E_1$  beschrieben:

$$\varepsilon_2(\hbar\omega) = A_0 \Theta(\hbar\omega - E_0) + A_1 \delta(\hbar\omega - E_1) - A_0 \Theta(\hbar\omega - E_1).$$
(2.35)

Eine KK-Transformation (Gl. (2.5)) ergibt nun für  $\varepsilon_1$ :

$$\varepsilon_1(\hbar\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \left( \frac{A_0}{2} \ln \left| \frac{E_1^2 - (\hbar\omega)^2}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \right| + \frac{A_1 E_1}{E_1^2 - (\hbar\omega)^2} \right)$$
(2.36)

dargestellt in Abb. 6b. Daraus kann das dielektrische Limit  $\varepsilon_{\infty}$  berechnet werden als:

$$\varepsilon_{\infty} = \lim_{\hbar\omega \to 0} \varepsilon_1(\hbar\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \left( A_0 \ln \left| \frac{E_1}{E_0} \right| + \frac{A_1}{E_1} \right)$$
(2.37)

Es ist zu beachten, dass das Modell nur in einem Spektralbereich oberhalb der in Kap. 2.1 beschriebenen Beiträge von Phononen und Plasmonen verwendet werden kann, da das Modell eine Annäherung des Realteils an das konstante  $\varepsilon_{\infty}$  zu niedrigen Energien hin unterstellt. Gerade bei hohen Ladungsträgerdichten, wenn der Drude-Term  $\varepsilon_1 \& \varepsilon_2$  auch in der Nähe von  $E_0$  beeinflusst, ist das Modell daher nicht gültig. Außerdem stellt  $E_0$  eine obere Grenze des Modells dar, da der Realteil hier, wie auch bei  $E_1$ , eine Polstelle aufweist.



(a) Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der Dielektrischen Funktion nach dem Modell von Shokhovets *et al.* [89], Gl. (2.35). (b) Realteil  $\varepsilon_1$  der Dielektrischen Funktion nach dem Modell von Shokhovets *et al.* [89], Gl. (2.36).

**Abbildung 6:** Real-  $\varepsilon_1$  und Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der Dielektrischen Funktion nach dem Modell von Shokhovets *et al.* [89] (Gln. (2.35) & (2.36)) in Abhängigkeit von der Energie  $E = \hbar \omega$ , mit dem dielektrischen Limit  $\varepsilon_{\infty}$  nach Gl. (2.37).  $A_0$  ist die Amplitude am fundamentalen Band-zu-Band-Übergang (bei Energie  $E_0$ ),  $A_1$  die der Delta-Funktion bei  $E_1$ , die höher-energetische optische Übergänge beschreibt.

## 2.3 Vielteilcheneffekte

Freie Ladungsträger beeinflussen, wie in Kap. 2.1 gezeigt, die DF im IR-Spektralbereich in Form des plasmonischen Beitrages. Darüber hinaus haben diese jedoch auch Einfluss auf die Bandstruktur und das Absorptionsverhalten und damit auf die DF im Bereich der Interbandübergänge (s. Kap. 2.2) (sichtbarer und UV-Spektralbereich). Diese sogenannten Vielteilcheneffekte werden im folgenden näher betrachtet. Es werden die beiden wichtigsten Effekte, die Bandkantenrenormierung (BGR, engl.: *band gap renormalization*) und der Burstein-Moss-Effekt (BMS, engl.: *Burstein-Moss shift*) für den Fall freier Elektronen diskutiert.

Beim BMS [90, 91] handelt es sich um den Effekt der Bandfüllung. Dafür müssen so viele freie Ladungsträger im Material sein, dass die Fermi-Energie  $E_{\rm F}$  [92] sich im Leitungsband befindet. Der Punkt ab dem die Absorption einsetzt, also durch ein eintreffendes Photon ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband gehoben wird verschiebt sich dadurch. Er liegt nun nicht mehr an der (direkten) Bandlücke (am  $\Gamma$ -Punkt)  $E_{\rm G}$ , sondern bei der höheren Übergangsenergie  $E_{\rm LV}$  (LV: Leitungs-Valenz-Band), siehe Abb. 7. Alle energetisch darunter liegenden Zustände im Leitungsband sind bereits durch die freien Elektronen besetzt. Der zugehörige *k*-Vektor ist der Fermi-Vektor  $k_{\rm F}$ . Hierbei ist zu beachten, dass, wenn die Absorption erst ab  $k_{\rm F}$  einsetzt, dies nicht nur einen Leitungsbandeffekt ( $\Delta E_{\rm LB}$ ), sondern auch einen Valenzbandeffekt ( $\Delta E_{\rm VB}$ ) hat, da die Energie des Valenzbandes bei  $k_{\rm F}$  ebenfalls von der am  $\Gamma$ -Punkt abweicht und die eintreffenden Photonen keinen nennenswerten Eigenimpuls besitzen und daher als senkrecht im E(k)-Diagramm betrachtet werden können. Es ergibt sich für  $E_{\rm LV} = E_{\rm G} + \Delta E_{\rm LB}(k_{\rm F}) + \Delta E_{\rm VB}(k_{\rm F})$ . Um  $k_{\rm F}$  zu erhalten, wird zunächst die Ladungsträgerdichte *n* abhängig von der Zustandsdichte D(E) und Fermi-Verteilung  $f_{\rm e}(E)$  betrachtet [93]:

$$n = \int_{0}^{\infty} D(E) f_{\rm e}(E) dE \qquad (2.38)$$



Wellenvektor, k

**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Vielteilcheneffekte Bandkantenrenormierung und Burstein-Moss-Effekt in einer parabolischen Bandstruktur. Die Bandkantenrenormierung, die zur renormierten Bandlücke  $E_{ren}$  führt, ist vereinfacht nur für das Leitungsband (LB, grün) dargestellt. Bandfüllung (pink) führt zu einem erhöhten Fermi-Vektor ( $k_F$ ), sodass insgesamt die Übergangsenergie  $E_{LV}$  entsteht, die sich aus Leitungsband-Beitrag ( $\Delta E_{LB}$ ) sowie Valenzband (VB, blau)-Beitrag ( $\Delta E_{VB}$ ) zusammensetzt. E = 0 & k = 0 sind schwarz gestrichelt markiert.

Für ein hoch entartetes Material bei Raumtemperatur (~295K) kann  $f_e(E)$  als Stufenfunktion approximiert werden, womit unter Einsetzen von D(E) für einen dreidimensionalen Halbleiter [84] folgt:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{\rm e}^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{E_{\rm F}} \sqrt{E} \, dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{\rm e}^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} E_{\rm F}^{\frac{3}{2}} \tag{2.39}$$

Mit der Fermi-Energie  $E_{\rm F} = \frac{\hbar^2 k_{\rm F}^2}{2m_{\rm e}^*}$  ergibt sich  $k_{\rm F}(n) = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ . Unter der Annahme, dass Leitungsund Valenzband parabolisch sind [56]:

$$E_L(k) = E_{\rm G} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\rm e}^*} \qquad E_V(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\rm h}^*}, \qquad (2.40)$$

30

und mit der Kenntnis von  $m_{\rm e}^*$  und  $m_{\rm h}^*$  lässt sich damit  $E_{\rm LV}(n)$  bestimmen.

Bei der BGR handelt es sich hingegen um eine Verringerung der Bandlücke (s. Abb. 7), bedingt durch Austausch-Wechselwirkung der freien Ladungsträger zum einen untereinander (Elektron-Elektron Wechselwirkung,  $\Delta E_{ee}$ ) und zum anderen mit den ionischen (Donator) Atomrümpfen (Elektron-Ion-Wechselwirkung,  $\Delta E_{ei}$ ). Die sogenannte renormierte Bandlücke folgt dann als  $E_{ren} = E_G - \Delta E_{ee} - \Delta E_{ei}$  [94].  $\Delta E_{ee}$  und  $\Delta E_{ei}$  lassen sich dabei wie folgt nähern[95]:

$$\Delta E_{\rm ee}(n) = \frac{e^2 k_{\rm F}}{2\pi^2 \varepsilon_0 \varepsilon_{\rm S}} + \frac{e^2 k_{\rm TF}}{8\pi \varepsilon_0 \varepsilon_{\rm S}} \left[ 1 - \frac{4}{\pi} \arctan\left(\frac{k_{\rm F}}{k_{\rm TF}}\right) \right], \qquad (2.41)$$

$$\Delta E_{\rm ei}(n) = \frac{e^2 n}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\rm S} a_{\rm B}^* k_{\rm TF}^3} \tag{2.42}$$

Die Ladungsträgerdichte-Abhängigkeit entsteht dabei zum einen über den bereits zuvor eingeführten Fermi-Vektor  $k_{\rm F}(n) = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ , zum anderen über den Thomas-Fermi-Abschirmvektor  $k_{\rm TF} = \sqrt{\frac{4k_{\rm F}}{\pi a_{\rm B}^*}}$ . Dabei ist  $a_{\rm B}^* = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\rm S}\hbar^2}{m_{\rm e}^*e^2}$  der effektive Bohr-Radius [95].

Insgesamt ergibt sich die Übergangsenergie  $E_{\text{LV}}$  unter Beachtung von sowohl der BGR als auch dem BMS:

$$E_{\rm LV} = E_{\rm ren} + \Delta E_{\rm LB} + \Delta E_{\rm VB} = E_{\rm G} - \Delta E_{\rm ee} - \Delta E_{\rm ei} + \Delta E_{\rm LB} + \Delta E_{\rm VB}$$
(2.43)

Da die BGR  $E_{\rm LV}$  verringert, während der BMS sie vergrößert, handelt es sich um gegenläufige Effekte. In Abb. 8 ist dies schematisch dargestellt. Bei geringeren Ladungsträgerdichten,  $(n \approx 10^{17} - 10^{18} {\rm cm}^{-3})$  ist der BMS vergleichsweise schwach und der BGR dominant. Bei hohen Ladungsträgerdichten  $(n \approx 10^{20} {\rm cm}^{-3})$  überwiegt jedoch der BMS und  $E_{\rm LV}$  steigt kontinuierlich.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Übergangsenergieänderung ( $\Delta E_{LV}$ , rot) durch die Vielteilcheneffekte Bandkantenrenormierung (BGR, grün) und Burstein-Moss-Effekt (BMS, blau) bei parabolischer Bandstruktur. Die angegebenen Werte der *n*-Achse sollen eine ungefähre Vorstellung der Größenordnung geben. Energie E = 0 ist schwarz gestrichelt eingezeichnet.

Die bisherige Diskussion der Vielteilcheneffekte betrachtete ausschließlich parabolische Bänder, mit einer konstanten effektiven Masse  $m_e^*$ . Für eine akkurate Beschreibung der Bandstruktur in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes ist es jedoch für viele Materialien erforderlich, die Nicht-Parabolizität der Bänder zu berücksichtigen, was zu ladungsträgerdichteabhängigen effektiven Massen führt und sich ebenfalls auf  $E_{\text{LV}}(n)$  auswirkt. Dies soll nun für ein einfaches empirisches Modell nach Pisarkiewicz *et al.* [96] für ein nicht-parabolisches Leitungsband gezeigt werden. Dabei wird für die Leitungsbanddispersion angesetzt:

$$E + CE^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\rm e,0}^*} \tag{2.44}$$

Hierbei ist  $m_{e,0}^*$  die effektive Masse am Leitungsbandminimum (LBM) und *C* der empirisch zu bestimmende Nicht-Parabolizitätsparameter. Für den BMS ergibt sich der Einfluss auf  $\Delta E_{LB}$  aus Einsetzen von  $k_F(n) = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$  in Gl. (2.44) und Lösen für *E*. Es folgt:

$$\Delta E_{\rm LB} = -\frac{1}{2C} + \sqrt{\frac{1}{4C^2} + \frac{\hbar^2}{2Cm_{\rm e,0}^*} \left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}}}$$
(2.45)

Die ableitbare ladungsträgerdichteabhängige effektive Masse  $m_{\rm e}^*(n)$  wird nun nicht über die Bandkrümmung  $\left(m_{\rm e}^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)^{-1}\right)$  [97] definiert, sondern als Transportmasse [96, 98–101]:

$$m_{\rm e}^*(k) = \hbar^2 k \left(\frac{\partial E}{\partial k}\right)^{-1}$$
(2.46)

Mit  $k_{\rm F}$  folgt damit für  $m_{\rm e}^*(n)$ :

$$m_{\rm e}^*(n) = m_{\rm e,0}^* \sqrt{1 + 2C \frac{\hbar^2}{m_{\rm e,0}^*} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}$$
(2.47)

Dies wird im effektiven Bohr-Radius  $a_{\rm B}^* = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{\rm S}\hbar^2}{m_{\rm e}^*(n)e^2}$  verwendet, der zur Bestimmung der BGR dient. Insgesamt liefert wieder Gl. (2.43) die Übergangsenergie  $E_{\rm LV}$ . Dargestellt ist dies in Abb. 9.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Übergangsenergieänderung ( $\Delta E_{LV}$ ) durch Vielteilcheneffekte bei parabolischer (rot) und nicht-parabolischer (blau) Bandstruktur. Die angegeben Werte der *n*-Achse sollen eine ungefähre Vorstellung der Größenordnung geben. Energie E = 0 ist schwarz gestrichelt eingezeichnet.

## 3 Mischkristallsysteme

Wie bereits in Kap. 2.2 diskutiert, hängt die DF maßgeblich von der kombinierten Zustandsdichte ab, diese wiederum von der Bandstruktur, und die Bandstruktur von der Kristallstruktur des betrachteten Materials. Daher sollen an dieser Stelle die relevanten Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung von Veränderungen der Gitterparameter des Kristalls durch Verzerrungen sowie Legierungen eingeführt werden. Verzerrungen  $\epsilon$  sind Veränderungen der realen Gitterparameter a,b,c im Vergleich zum idealen unverzerrten Gitterparameter  $a_0$   $b_0$   $c_0$  [102]:

$$\epsilon_{xx} = \frac{a - a_0}{a_0} \qquad \epsilon_{yy} = \frac{b - b_0}{b_0} \qquad \epsilon_{zz} = \frac{c - c_0}{c_0}.$$
 (3.1)

Diese entstehen unter anderem während des Herstellungsprozesses durch Gitterfehlanpassung, wenn Gitterparameter von Substrat und Schicht z.B. in einer Dünnfilmprobe nicht exakt zueinander passen. Auch der Einfluss von Drücken oder Verbiegungen auf das Material führt zu Verzerrungen [103]. Der Zusammenhang der Verzerrung zur Verspannung  $\sigma$  folgt aus dem mikroskopischen Hooke'schen Gesetz [104] mithilfe des Elastizitätstensors  $\overline{C}$ :

$$\sigma = \bar{\bar{C}} \epsilon \tag{3.2}$$

Dabei können der Elastizitätstensor [102] sowie  $\sigma \& e$  allgemein (d.h. für trikline Kristallsysteme) in Voigt Notation [105] wie folgt angegeben werden:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ 2\epsilon_{yz} \\ 2\epsilon_{xy} \end{pmatrix}$$
(3.3)

Je nach Symmetrie der betrachteten Kristallstruktur vereinfacht sich  $\bar{\bar{C}}$  teilweise noch deut-

lich, so hat er beispielsweise für trigonale Kristallsysteme (unter anderem Korund) die Form [105]:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & C_{66} \end{pmatrix}$$

$$(3.4)$$

wobei  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ . Für z.B. hexagonale Kristallsysteme vereinfacht sich dies dann weiter, da dann  $C_{14} = 0$  ist.

Kristallverzerrungen wirken sich dabei auch auf die Resonanzfrequenz der Phononenmoden des Kristalls aus. Der Zusammenhang zwischen Verzerrung oder Verspannung und der Veränderung der Resonanzfrequenz  $\Delta \omega$  wird über die Phononen-Deformationspotentiale, die in Störungstheorie erster Ordnung einen linearen Zusammenhang liefern, beschrieben. Diese Zusammenhänge sind stark von der betrachteten Kristallstruktur abhängig und werden beispielsweise in den Ref. [106], [107] und [108] für die kubische Diamant-, die hexagonale Wurtzit-, und die trigonale Korund-Struktur näher beschreiben.

Wird ein binärer Kristall (AC) legiert, sodass daraus ein ternäres Mischkristallsystem ( $A_xB_{1-x}C$ ) wird, und haben die beiden binären Ränder (AC, BC) des Legierungssystems dieselbe Kristallstruktur, sodass diese mit ansteigendem Legierungsgehalt (*x*) erhalten bleibt, so lassen sich die Gitterparameter der Legierung mithilfe der Gitterparameter der binären Kristalle mittels des Vegard'schen Gesetztes als linearer Zusammenhang beschreiben [109]:

$$a_{A_x B_{1-x} C} = x a_{AC} + (1-x) a_{BC}$$
(3.5)

Diese Veränderung der Gitterparameter beeinflusst entsprechend ebenfalls die Phononen-
resonanzfrequenzen. Materialabhängig lässt sich wie bei den Gitterparametern teilweise ein lineares Verhalten  $\omega(x)$  beobachten, teilweise kommt es zur Aufspaltung und es entsteht ein (unter Umständen nichtlineares) 2-Phononen-Verhalten mit A-artigen und B-artigen Phononenmoden [64].

Auf die Bandstruktur eines Halbleiters wirkt sich Legierung in der Form aus, dass es zu einem parabolischen Verhalten der Bandlücke mit Legierungsgehalt *x* kommt, einer sogenannten Durchbiegung (engl.: *bowing*) beschrieben mithilfe des empirischen Bowing-Parameters *b* [84]:

$$E_{A_x B_{1-x}C}(x) = (1-x)E_{BC} + xE_{AC} - bx(1-x).$$
(3.6)

Ist einer der binären Ränder des ternären Systems ein indirekter Halbleiter, der andere jedoch nicht, so kommt es zu einem "Knick" in  $E_G(x)$  sodass eine durchgängige Beschreibung mittels Gl. (3.6) nicht mehr möglich ist.

Über eine Verschiebung der Absorptionskante (der Stufe in  $\varepsilon_2$  bei  $E_G$  bzw.  $E_{LV}$ ) nach Gl. (3.6) hinaus, ist bei der DF in Mischkristallsystemen ein vom Legierungsgehalt abhängiges Ansteigen der Verbreiterung ( $\Gamma$ ) dieser zu beobachten. Dies kann abhängig von Bandlücke und Legierungsgehalt wie folgt beschrieben werden [110]:

$$\Gamma = 2.36 \frac{\partial E_{A_x B_{1-x} C}(x)}{\partial x} \sqrt{\frac{x(1-x)}{c_c V_{ex}}}$$
(3.7)

wobei  $c_c$  die Konzentration der Kationen und  $V_{ex}$  das Exzitonen Volumen ist.

# 4 Experimentelle Untersuchungsmethoden

Die unterschiedlichen im Rahmen dieser Arbeit behandelten Materialien wurden mithilfe von zwei verschiedenen optischen Messmethoden untersucht. Es werden im Folgenden die grundsätzlichen Prinzipien und Effekte, die diesen Untersuchungsmethoden zu Grunde liegen, die experimentellen Aufbauten und Instrumente sowie die Auswertung und Analyse der Messdaten erklärt.

## 4.1 Spektroskopische Ellipsometrie

Eine Methode, die in Kap. 2 diskutierte DF experimentell zu bestimmen, ist die spektroskopische Ellipsometrie. Das Grundprinzip dieses Messverfahrens ist in Abb. 10 dargestellt. Eine polarisierte elektromagnetische Welle trifft auf Materie (einfallend, e), dabei verändert sich der Polarisationszustand. Der Polarisationszustand der reflektierten (r) Welle wird dabei zum einen über die Phasenverschiebung  $\Delta$  zwischen den elektrischen Feldvektoren  $\vec{E}$  senkrecht (s) und parallel (p) zur Einfallsebene und zum anderen über die Änderung des Amplitudenverhältnisses  $\Psi$  selbiger beschrieben.



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung des Grundprinzips der Ellipsometrie. Ein einfallender (e) Lichtstrahl bestehend aus den elektrischen Feldvektoren  $\vec{E}$  in senkrechter (s, blau) und paralleler (p, rot) Polarisation mit dem Amplitudenverhältnis  $\chi$  fällt unter dem Einfallswinkel  $\Phi$  auf die zu untersuchende Probe. Der reflektierte Lichtstrahl (r) weist eine Phasenverschiebung  $\Delta$  und eine Änderung des Amplitudenverhältnisses  $\Psi$  zwischen  $\vec{E}_{r,s}$  und  $\vec{E}_{r,p}$  auf. Bearbeitet nach [111].

Der einfallende Lichtstrahl kann ebenfalls als Superposition aus  $\vec{E}_{e,s}$  und  $\vec{E}_{e,p}$  beschrieben werden, womit sein Polarisationszustand  $\chi$  sich aus den zugehörigen Amplituden  $E_{e,s}$  und  $E_{e,p}$  ergibt als tan ( $\chi$ ) =  $\frac{|E_{e,s}|}{|E_{e,p}|}$ . Der Zusammenhang zu den Amplituden des reflektierten Lichtes ergibt sich mittels der Fresnelkoeffizienten  $r_s$  und  $r_p$  [112, 113]:

$$E_{\mathbf{r},\mathbf{s}} = r_{\mathbf{s}} \cdot E_{\mathbf{e},\mathbf{s}} = |r_{\mathbf{s}}| \cdot e^{i\delta_{\mathbf{s}}} \cdot E_{\mathbf{e},\mathbf{s}},$$

$$E_{\mathbf{r},\mathbf{p}} = r_{\mathbf{p}} \cdot E_{\mathbf{e},\mathbf{p}} = |r_{\mathbf{p}}| \cdot e^{i\delta_{\mathbf{p}}} \cdot E_{\mathbf{e},\mathbf{p}},$$
(4.1)

mit den jeweiligen Phasenlagen  $\delta_s$  und  $\delta_p$ . Die Fresnelkoeffizienten lassen sich für nichtmagnetische Materialien ( $\mu_r \approx 1$ ) aus den (komplexen) Brechungsindizes  $N_1 \& N_2$  sowie Einfalls- ( $\Phi$ ) und Brechungswinkel ( $\Phi_{br}$ ) an der betrachteten Grenzfläche (Luft  $\leftrightarrow$  Material) bestimmen als:

$$r_{\rm s} = \frac{N_1 \cos{(\Phi)} - N_2 \cos{(\Phi_{\rm br})}}{N_1 \cos{(\Phi)} + N_2 \cos{(\Phi_{\rm br})}} \qquad r_{\rm p} = \frac{N_2 \cos{(\Phi)} - N_1 \cos{(\Phi_{\rm br})}}{N_2 \cos{(\Phi)} + N_1 \cos{(\Phi_{\rm br})}} \tag{4.2}$$

Das Verhältnis  $\rho$  aus den Fresnelkoeffizienten lässt sich mit Gl. (4.1) bestimmen als:

$$\rho = \frac{r_{\rm p}}{r_{\rm s}} = \frac{\left|r_{\rm p}\right| \cdot e^{i\delta_{\rm p}}}{\left|r_{\rm s}\right| \cdot e^{i\delta_{\rm s}}} = \frac{\left|E_{\rm r,p}\right| \cdot \left|E_{\rm e,s}\right|}{\left|E_{\rm e,p}\right| \cdot \left|E_{\rm r,s}\right|} e^{i(\delta_{\rm p}-\delta_{\rm s})} = \frac{\left|E_{\rm r,p}\right|}{\left|E_{\rm r,s}\right|} \cdot \tan\left(\chi\right) \cdot e^{i(\delta_{\rm p}-\delta_{\rm s})} = \tan\left(\Psi\right) \cdot e^{i\Delta}$$
(4.3)

wobei im letzten Schritt die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$  definiert wurden als  $\tan(\Psi) = \frac{|E_{r,p}|}{|E_{r,s}|} \cdot \tan(\chi) \& \Delta = \delta_p - \delta_s$ . Mithilfe  $\rho$  und  $\Phi$  kann nun die Pseudo-Dielektrische Funktion (Pseudo-DF)  $\langle \varepsilon \rangle$  berechnet werden als [58]:

$$\langle \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon_1 \rangle + i \langle \varepsilon_2 \rangle = \sin^2(\Phi) \cdot \left( 1 + \tan^2(\Phi) \cdot \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right)$$
(4.4)

Diese Pseudo-DF ist die DF der untersuchten Probe und wäre für ein halb-unendliches Material ohne jegliche Rauigkeit identisch mit der tatsächlichen DF. Zumeist liegen die untersuchten Materialien jedoch in einem Schichtsystem in Form von Dünnfilmproben auf einem Substrat vor. Auch eine Oberflächenrauigkeit ist immer vorhanden. Daher muss die tatsächliche DF über einen mehrstufiges Auswertungsverfahren unter Nutzung von Multischichtmodellen aus  $\Psi \& \Delta$  bzw.  $\langle \varepsilon_1 \rangle \& \langle \varepsilon_2 \rangle$  gewonnen werden (mehr dazu in Kap. 4.1.2).

Durch das Vorliegen mehrerer, teilweise sehr dünner Schichten (nm bis µm Bereich) kommt es außerdem zu einem zusätzlichen Effekt, den Fabry–Pérot-Oszillationen [114].



**Abbildung 11:** Darstellung eines Drei-Schichtmodells (Luft  $\leftrightarrow$  Schicht  $\leftrightarrow$  halb-unendliches Substrat) und der durch einen einfallenden Strahl (e) entstehenden Vielfachreflexionen und -transmissionen von reflektierten ( $r_{1-5}$ ) und transmittierten ( $t_{1-4}$ ) Strahlen. Durch Interferenz der Strahlen  $r_{1-5}$  entstehen die in der Ellipsometrie gemessenen Fabry–Pérot-Oszillationen.

Durch die verschiedenen Schichten kommt es an den entsprechenden Grenzflächen zu Vielfachreflexionen (s. Abb. 11,  $r_{1-5}$ ) im Transparenzbereich. Die einzelnen Teilstrahlen haben unterschiedliche optische Weglängen sowie Phasenlagen. Bei  $z\lambda$  Gangunterschied, mit  $z \in \mathbb{Z}$ und  $\lambda$  als Wellenlänge, kommt es zu konstruktiver Interferenz, bei  $\left(z + \frac{1}{2}\right)\lambda$  zu destruktiver. Daraus ergeben sich schichtdickenabhängige Oszillationen in den Messdaten  $\Psi \& \Delta$ , die bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen. Dies eröffnet außerdem die Möglichkeit der Schichtdickenbestimmung von Dünnfilmen mittels Ellipsometrie.

Sofern ein nicht-isotropes Material untersucht wird, müssen die in den Gln. (4.1) - (4.4) beschriebenen Zusammenhänge verallgemeinert werden. Es gibt in anisotropen Materialien dann nicht nur die Fresnelkoeffizienten  $r_p = r_{pp}$  und  $r_s = r_{ss}$  sondern darüber hinaus die gemischten Komponenten  $r_{ps}$  und  $r_{sp}$ . Diese vier bilden die Jones-Matrix. Der Zusammenhang zwischen einfallendem und reflektiertem Licht wird dann durch den Jones-Formalismus [115] beschrieben:

$$\begin{pmatrix} E_{\rm r,p} \\ E_{\rm r,s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{\rm pp} & r_{\rm sp} \\ r_{\rm ps} & r_{\rm ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\rm e,p} \\ E_{\rm e,s} \end{pmatrix}$$
(4.5)

 $\rho$  ergibt sich dann als

$$\rho = \frac{\frac{r_{\rm pp}}{r_{\rm ss}} + \frac{r_{\rm sp}}{r_{\rm ss}} \chi^{-1}}{1 + \frac{r_{\rm ps}}{r_{\rm pp}} \frac{r_{\rm pp}}{r_{\rm ss}} \chi} , \qquad (4.6)$$

wobei dann gilt

$$\frac{r_{\rm pp}}{r_{\rm ss}} = \tan(\Psi_{\rm pp}) \cdot e^{i\Delta_{\rm pp}} \qquad \frac{r_{\rm ps}}{r_{\rm pp}} = \tan(\Psi_{\rm ps}) \cdot e^{i\Delta_{\rm ps}} \qquad \frac{r_{\rm sp}}{r_{\rm ss}} = \tan(\Psi_{\rm sp}) \cdot e^{i\Delta_{\rm sp}} \quad . \tag{4.7}$$

Gl. (4.4) gilt analog. In der sogenannten generalisierten Ellipsometrie werden zur Untersuchung anisotroper Materialien auch die Nebendiagonalelemente in der Jones-Matrix mitgemessen. Sofern die optischen Achsen einer nicht depolarisierenden anisotropen Probe bei der Messung parallel oder senkrecht zur Normalen der Probenoberfläche und der Einfallsebene sind, sind die Nebendiagonalelemente null, was dazu führt, dass generalisierte und gewöhnliche Ellipsometrie identisch sind. Dennoch ist eine Messung der Nebendiagonalelemente sinnvoll, um beispielsweise imperfekte Probenorientierung auf dem Ellipsometer berücksichtigen zu können, die zu einer Abweichung von null der Nebendiagonalelemente führen können.

### 4.1.1 Labor-Ellipsometer

Es wurden zwei verschiedene Ellipsometer mit unterschiedlichen Spektralbereichen verwendet. Im fernen bis nahen IR wurde ein Woollam *IR-Vase*<sup>®</sup> (engl.: *infrared variable-angle spectroscopic ellipsometer*) mit einem Spektralbereich von 300-8000 cm<sup>-1</sup> (0.037-0.99 eV) verwendet. Als Lichtquelle dient ein 20 W Globar-Strahler, dessen Licht durch ein Fourier-Transformations-Interferometer und einen Polarisator unter dem variabel einstellbaren Einfallswinkel Ф ( $25^{\circ}-90^{\circ}$ ) die Probe trifft. Das reflektierte Licht durchläuft vor dem Detektor einen rotierenden Kompensator, der ermöglicht, dass  $\Psi \& \Delta \text{ von } 0^{\circ}$  bis 90° bzw. 360° exakt messbar sind.



**Abbildung 12:** Schematischer Strahlengang der beiden verwendeten Labor-Ellipsometer im fernen & nahen infraroten (IRSE) und nah-infrarot-sichtbar-ultravioletten (UVSE) Spektralbereich. Der Lichtstrahl (grün) trifft unter dem Einfallswinkel  $\Phi$  auf die Probe.



**Abbildung 13:** Die beiden verwendeten Labor-Ellipsometer *IR-VASE*<sup>®</sup> und *VASE*<sup>®</sup> von *J.A. Woollam Co., Inc.* im infraroten (a) und nah-infrarot-sichtbar-ultravioletten (b) Spektralbereich.

Der Strahlengang ist in Abb. 12 dargestellt. Das Ellipsometer ist in Abb. 13a gezeigt. Die verwendete Auflösung liegt bei 4 cm<sup>-1</sup>. Im nahen IR, sichtbaren und UV (NIR-VIS-UV, kurz nur UV) wurde ein Woollam *VASE*<sup>®</sup> mit einem Spektralbereich von 0.5-6.6 eV und einer Hochdruck-Xe-Lampe genutzt. (Die beiden Ellipsometer überlagern sich also zwischen 0.5 eV und 1 eV). Hier durchläuft das Licht einen Gitter-Monochromator (< 1.48 eV: 1200 g/mm, > 1.48 eV: 2400 g/mm, Eingangsspalt: 500 µm), einen Polarisator und einen Auto-Retarder, der dafür Sorge trägt, dass das Licht möglichst zirkular polarisiert ist, was für die korrekte Bestimmung von  $\Delta$  hilfreich ist. Anschließend trifft es unter einstellbarem  $\Phi$  (15°-90°) auf die Probe. Das reflektierte Licht durchläuft einen rotierenden Analysator, bevor es auf den Detektor trifft. Die Schrittweite liegt bei 10 meV, die mittlere Auflösung bei 13 meV. Auch dieser Strahlengang ist in Abb. 12 dargestellt. Das Ellipsometer ist in Abb. 13b gezeigt.

Bei Messung isotroper (kubischer) oder anisotroper Materialien mit einer optischen Achse (z.B. trigonalen, tetragonalen oder hexagonalen Kristallstrukturen) senkrecht zur Probenoberfläche erfolgt eine Messung bei beliebiger Orientierung der Probe. Bei anisotropen Materialien mit der optischen Achse nicht senkrecht zur Probenoberfläche sondern z.B. parallel oder Materialien mit mehreren optischen Achsen (z.B. orthorhombischen, monoklinen oder triklinen Kristallstrukturen) ist es erforderlich, entweder eine Probe mehrfach mit verschiedenen Probenorientierungen zu messen oder mehrere Proben mit unterschiedlicher Kristallorientierung relativ zur Probenoberfläche zu messen, um die vollständige optische Antwort und somit auch den gesamten dielektrischen Tensor des Materials ermitteln zu können. Dabei müssen wenigstens so viele Messungen durchgeführt werden, wie der dielektrische Tensor unabhängige Elemente hat.

### 4.1.2 Datenanalyse und Auswertung

Die durch Messung ermittelten  $\Psi$  &  $\Delta$  werden in einem mehrstufigen Verfahren ausgewertet, um die DF zu ermitteln. Hierfür wird ein Schichtmodell verwendet, das die DF der Probe modelliert, für Dünnfilmproben typischerweise aus wenigstens drei Schichten bestehend. Zu unterst befindet sich eine Substratschicht, deren DF bereits bekannt ist, aus Messungen an einem Substratwafer, Literaturdaten oder der mit dem verwendeten Programm (*WVASE32*<sup>®</sup>) einhergehenden Datenbank. Die oberste Schicht bildet die Rauigkeit der untersuchten Probe ab, hier wird eine sogenannte Bruggeman EMA-Schicht (engl.: *effective medium approximation*) verwendet [117] bei der die DF der darunterliegenden Schicht mit Leerraum (engl.: *void*) in einem einstellbaren Verhältnis gemischt wird. (In der IR-Ellipsometrie kann aufgrund der großen Wellenlänge im Vergleich zur Dicke der Rauigkeit häufig auf die Rauigkeitsschicht verzichtet werden.) Dazwischen liegt die Schicht von eigentlichem Interesse. In der IR-Ellipsometrie (IRSE) wird hier ein Modell nach Gl. (2.22) verwendet. In der UV-Ellipsometrie (UVSE) erfolgt eine Modellierung der DF mithilfe sogenannter PSEMI-Oszillatoren (engl.: parameterized semiconductor oscillator function). Diese beschreiben den Imaginärteil der DF an M0-M3 kritischen Punkten auf Basis von Herzinger-Johs Funktionen, bestehend aus Polynomen endlicher Ordnung in geeigneter Reihenfolge [118, 119]. Über eine KK-Transformation (Gl. (2.5)) folgt der Realteil. Ein M0 kritischer Punkt ist in der Bandstrukur ein Punkt, an dem alle kombinierten Bänder positiv sind [58], z.B. der Punkt der fundamentalen Bandlücke in (3D) direkten Halbleitern. Je höher die Zahl (M0-M3), desto höher die Zahl negativer kombinierter Bänder. Zusätzlich wird der Rauigkeit und der Schicht von Interesse eine Schichtdicke als Startwert zugewiesen. Aus diesem kombinierten Modell für die DF werden die zugehörigen  $\Psi \& \Delta$  berechnet und mit den Messdaten verglichen. Die Parameter des Modells werden dann unter Nutzung eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus [120–122] so angepasst, dass der mittlere quadratische Fehler zwischen Messdaten und Modell minimal ist. Das Ergebnis wird anschließend als Startpunkt für einen Punkt-für-Punkt-Fit (pfp-Fit) genutzt. Dabei werden die Werte der DF der Schicht von Interesse für jede Energie (bzw. Wellenlänge) bis zur bestmöglichen Übereinstimmung mit den Messdaten (nach selbigem Algorithmus) variiert. Die daraus folgende pfp-DF als Ergebnis muss aufgrund des vorangegangenen pfp-Fits (anders als das Startmodell) nicht mehr KK-konsistent sein. Die pfp-DF ist die experimentell ermittelte DF des untersuchten Materials. Diese wird nun weiter aufgewertet, um daraus entsprechende Materialparameter zu erhalten. Im IR erfolgt eine Modellanpassung an die pfp-DF mithilfe von Gl. (2.22), im UV-Bereich wird entweder das in Kap. 2.2 beschriebene Elliott-Modell in der Nähe der Absorptionskante verwendet oder es werden, um z.B. auch eine Modellierung des Realteils zu ermöglichen, die bereits eingeführten PSEMI-Oszillatoren verwendet, welche der Linienform des Elliott-Modell angepasst werden. Im Bereich unter der Absorptionskante kann das Modell von Shokhovets (Gl. (2.36)) genutzt werden.

Ist das untersuchte Material (oder das Substrat) anisotrop, so werden die verschiedenen DFs im Modell mithilfe einer Biaxialschicht miteinander kombiniert. Hierfür ist es erforderlich, (besonders bei Mehrfachmessung zur Ermittlung aller Komponenten im dielektrischen Tensor) im Modell anzugeben, wie die Probe während der Messung relativ zur Einfallsebene (POI, engl.: *plane of incidence*) orientiert war, da dies Einfluss auf die Frage hat, wie die verschiedenen DFs des Materials sich auf die gemessenen  $\Psi \& \Delta$  auswirken. Das genutzte WVASE32<sup>®</sup> Programm geht standardmäßig davon aus, das die Kristallorientierung (001) in die Probenebene, (100) parallel zur POI und (010) senkrecht zur POI ist. Das Koordinatensystem ist  $x \parallel (001), y \parallel (010) \& z \parallel (001)$ . Weicht die Probenorientierung davon ab, so wird dies ausgedrückt durch die Euler-Winkel  $\Phi$ ,  $\Theta \& \Psi$ . Dabei beschreibt  $\Phi$  eine Rotation um die *z*-Achse, was zu neuen x'- & y'-Achsen führt.  $\Theta$  ist eine Rotation um die x'-Achse wodurch neue y''- und z''-Achsen entstehen.  $\Psi$  schließlich ist eine Rotation um die neue z''-Achse. Die Reihenfolge  $\Phi \rightarrow$  $\Theta \rightarrow \Psi$  ist dabei relevant. Ist beispielsweise  $\Phi=90^\circ$ , so ist die x'-Achse, um die die  $\Theta$ -Rotation erfolgt, jene, die zuvor die *y*-Achse war [122]. In Tab. 1 ist angeben, wie die Euler-Winkel in Abhängigkeit der Kristallstruktur und der Orientierung der Probe während der Messung zu wählen sind, für alle Kristallstrukturen mit dielektrischem Diagonaltensor.

<b>Tabelle 1:</b> Euler-Winkel $\Phi$ , $\Theta \& \Psi$ für verschiedene Kristallstrukturen und Probenorientierungen während der
Ellipsometrie-Messung für das Auswertungsprogramm WVASE32®. POI bezeichnet die Einfallsebene (engl.: pla-
ne of incidence) und PE die Probenebene, (nicht die Ebenennormale). Ist die Zeile leer gelassen, so gelten wei-
terhin die Euler-Winkel der darüber liegenden Zeile.

⊥ zu PE	∥ zu POI	0 optische Achsen	1 optische Achse	2 optische Achsen
		(kubisch)	(hexagonal, tetragonal,	(orthorhombisch)
			trigonal)	
(001)	(100)	$\Phi=0^{\circ}, \Theta=0^{\circ}, \Psi=0^{\circ}$	$\Phi=0^{\circ}$ , $\Theta=0^{\circ}$ , $\Psi=0^{\circ}$	$\Phi=0^{\circ}$ , $\Theta=0^{\circ}$ , $\Psi=0^{\circ}$
	(010)			$\Phi$ =90°, $\Theta$ =0°, $\Psi$ =0°
(010)	(001)		$\Phi=90^{\circ}$ , $\Theta=90^{\circ}$ , $\Psi=0^{\circ}$	$\Phi$ =90°, $\Theta$ =90°, $\Psi$ =0°
	(100)		$\Phi=0^{\circ}$ , $\Theta=90^{\circ}$ , $\Psi=0^{\circ}$	$\Phi$ =0°, $\Theta$ =90°, $\Psi$ =0°
(100)	(001)		$\Phi$ =90°, $\Theta$ =90°, $\Psi$ =0°	$\Phi$ =90°, $\Theta$ =90°, $\Psi$ =90°
	(010)		$\Phi=0^{\circ}$ , $\Theta=90^{\circ}$ , $\Psi=0^{\circ}$	$\Phi$ =0°, $\Theta$ =90°, $\Psi$ =90°

Zusätzlich zeigt Abb. 14 beispielhaft, wie der Übergang von  $\Phi=0^{\circ}$ ,  $\Theta=0^{\circ}$ ,  $\Psi=0^{\circ}$  in  $\Phi=0^{\circ}$ ,  $\Theta=90^{\circ}$ ,  $\Psi=0^{\circ}$  und  $\Phi=90^{\circ}$ ,  $\Theta=90^{\circ}$ ,  $\Psi=0^{\circ}$  über Rotation des Koordinatensystems vollführt wird. Dies sind die drei für diese Arbeit relevanten Orientierungen.  $\Phi=0^{\circ}$ ,  $\Theta=0^{\circ}$ ,  $\Psi=0^{\circ}$  entspricht dabei z.B. in einer uniaxialen Kristallstruktur wie hexagonal oder trigonal einer Probe mit *c*-plane (*c*||[0001]) Orientierung (s. auch Abb. 18).  $\Phi=0^{\circ}$ ,  $\Theta=90^{\circ}$ ,  $\Psi=0^{\circ}$  und  $\Phi=90^{\circ}$ ,  $\Theta=90^{\circ}$ ,  $\Psi=0^{\circ}$  entsprächen dann einer *m*-plane (*m*||[1100]) oder *a*-plane (*a*||[1120]) orientierten Probe, die bei zweifacher Messung einmal um 90° um die Flächennormale gedreht wird.



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung des Modell-Koordinatensystems des Ellipsometrie-Auswertungsprogramms *WVASE32*<sup>®</sup> mit Probenebene (PE) und Einfallsebene (POI, engl.: *plane of incidence*) und die Rotation dessen für unterschiedliche beispielhafte Euler-Winkel  $\Phi$ ,  $\Theta \otimes \Psi$ . Die Darstellung links ist Zeile eins in Tab. 1 zugehörig, die Darstellung rechts unten Zeile drei und rechts oben Zeile vier.  $\bar{x}, \bar{y} \otimes \bar{z}$  bezeichnen die negativen Richtungen von *x*, *y* & *z*.

## 4.2 Hochauflösende Raman-Spektroskopie

Die Fresnel'schen Gleichungen (s. Kap. 4.1) beschreiben als Licht-Materie-Wechselwirkungen die Transmission und Reflexion. Außerdem kommt es zur Absorption und damit einhergehender Anregung von z.B. Elektronen in Leitungszustände oder Resonanzschwingungen im Material. Darüber hinaus gibt es Streuprozesse, elastische sowie inelastische, an räumlichen (Fehlstellen) und zeitlichen (Phononen) Defekten in der Kristallstruktur. Die inelastische Streuung von Licht an Phononen im Material ist die Raman-Streuung [123], die elastische Streuung wird als Rayleigh-Streuung [124–126] bezeichnet. Bei der Raman-Streuung überträgt ein einfallendes (L) Photon einen Teil seines Impulses  $\vec{k}_{\rm L}$  sowie seiner Energie  $\hbar\omega_{\rm L}$  auf ein dadurch erzeugtes Phonon (Stokes-Streuung) und wird zum gestreuten (S) Photon (mit Impuls  $\vec{k}_{\rm S}$  und Energie  $\hbar\omega_{\rm S}$ ), oder das bereits erzeugte Phonon überträgt seinerseits Impuls  $\vec{q}$  und Energie  $\hbar\Omega$  auf das Photon und wird dadurch vernichtet (Anti-Stokes-Streuung):

$$\vec{k}_{\rm L} = \vec{k}_{\rm S} \pm \vec{q} + \vec{G} \qquad \hbar\omega_{\rm L} = \hbar\omega_{\rm S} \pm \hbar\Omega \qquad (4.8)$$

 $\vec{G}$  ist hierbei ein beliebiger reziproker Gittervektor.

Dieser Effekt wird in der Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von Phononen nutzbar gemacht, indem mittels Laserstrahlung Phononen erzeugt oder vernichtet werden, und anschließend das energetisch verminderte oder erhöhte rückgestreute Licht spektroskopiert wird. Bei der Raman-Streuung 1. Ordnung werden hierbei nur optische Phononen in der Nähe des Γ-Punktes erzeugt oder vernichtet. Die optische Streuung von akustischen Phononen wird als Brillouin-Streuung [127] bezeichnet. Eine schematische Darstellung eines Raman-Spektrums ist in Abb. 15 gezeigt. [66, 128]

Die Intensität *I* eines Raman-Spektrums wird hierbei bestimmt über den Raman-Tensor  $\overline{R}$ , so, dass  $I \sim \left| e_{\rm L} \,\overline{R} \, e_{\rm S} \right|^2$ . Dabei ist  $e_{\rm L}$  und  $e_{\rm S}$  die Polarisation von einfallender (L) und gestreuter (S) Strahlung, woraus sich die Raman-Auswahlregeln ableiten lassen [66]. Eine vereinfachte Schreibweise der in einer polarisierten Raman-Spektroskopie verwendeten Messkonfiguration ist die Porto-Notation [129].



**Abbildung 15:** Schematisches Raman-Spektrum mit den beiden Seitenbändern, der Stokes- und der Anti-Stokes-Streuung, sowie der Rayleigh-Streuung dazwischen. Die Intensität des gestreuten Lichtes ist aufgetragen über die Energie  $E = \hbar \omega$ .  $\hbar \omega_L$  ist die Energie der einfallenden Photonen,  $\hbar \Omega$  die der Phononen.

Sie hat die Form a(b, c)d mit a und d als Einfalls- und Streuungsrichtung des Lichtes und b und c als der verwendeten Ausrichtung von Polarisator und Analysator.

Aufbau und Strahlengang des verwendeten Raman-Spektrometers sind schematisch in Abb. 16 dargestellt. Es wird ein 100 mW starker Nd:YAG-Festkörperlaser (Cobolt Samba<sup>™</sup> 100mW) mit 532 nm Wellenlänge verwendet (1). Dessen Strahl wird zunächst durch einen Polarisator (2) und anschließend durch variabel einstellbare Neutraldichte-Filter (3) geleitet. Dann wird dieser über ein Mikroskop (BX51 Olympus Systemmikroskop) mithilfe eines ×10, ×50 oder ×100 Objektives auf die Probe fokussiert (4). Das von der Probe rückgestreute Licht durchläuft anschließend einen Kantenfilter (5), der Anti-Stokes- und Rayleigh-gestreutes Licht absorbiert, um dann weitergeleitet zu werden über den Analysator (6) in den Gittermonochromator (Spektrometer TriVista® 777) mit 600 g/mm, 1800 g/mm und 2400 g/mm Gitter (7). Dieser Dreifach-Monochromator bietet die Möglichkeit der Nutzung von vorgeschalteten Monochromatoren in additivem oder substraktivem Modus, z.B. zur Unterdrückung des Rayleigh-Signals. Da dies hier bereits mit dem Kantenfilter geschieht, wird im Einfach-Monochromator-Modus gemessen.



**Abbildung 16:** Schematischer Strahlengang des Raman-Spektrometers [130], mit Laser (1), Polarisator (2), Neutraldichte-Filtern (3), Mikroskop (4), Kantenfilter (5), Analysator (6), Gitter-Monochromator (7) und Detektor (8).

Der Dreifach-Monochromator-Modus käme beispielsweise bei Messung der Anti-Stokes-Seite der Raman-Streuung zur Anwendung, da dann der Kantenfilter nicht verwendet werden kann. Der Monochromator-Eintrittspalt ist einstellbar zwischen 1  $\mu$ m - 12 mm, die Standardeinstellung liegt bei 100  $\mu$ m. Im letzten Schritt trifft das am Gitter gebeugte Licht auf den Detektor, eine Peltier-gekühlte (-70 °C) CCD-Kamera (CCD: ladungsgekoppeltes Bauelement, engl.: *charge-coupled device*) mit einer Auflösung von 2048×512 Pixel (8).

Gemessene Raman-Spektren wurden ausgewertet über eine Linenformanpassung unter Nutzung einer Lorentz-Cauchy Verteilung [131–133] der Form:

$$f(\omega) = \frac{A}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2}$$
(4.9)

Dies ermöglicht die Bestimmung von Verbreiterung  $\gamma$ , Resonanzfrequenz bzw. -wellenzahl  $\omega_0$ und Amplitude *A* der Raman-aktiven Phononen. *A* ist dabei abhängig von Fokussierung, Eingangsspalt und Messzeit und daher nur bedingt für unterschiedliche Messungen vergleichbar.

# 5 Gruppe-III Sesquioxide

Die Elemente der dritten (III) Hauptgruppe des Periodensystems (B, Al, Ga, In, Tl, Nh) treten in Verbindung mit Sauerstoff stabil, in Form der sogenannten Sesquioxide (lat. Eineinhalbfachoxide, III<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auf. Zusätzlich existieren die hier nicht behandelten meta-stabilen Oxidationsstufen (IIIO)<sub>x</sub> und (III<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>. Im Rahmen dieser Arbeit werden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> behandelt. Es handelt sich bei allen um Polymorphe, d.h. sie existieren in verschiedenen Kristallstrukturen, einer stabilen sowie materialabhängig bis zu fünf weiteren metastabilen. Nur die trigonale, rhomboedrische Korund-Struktur ( $R\bar{3}c$ ) ( $\alpha$ -Phase) kommt in allen dreien vor, im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabil, in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> & In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> meta-stabil. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt stabil in der kubischen Bixbyit-Phase ( $Ia\bar{3}$ ), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der monoklinen  $\beta$ -Phase (C2/m) vor. [13–16]

Anwendung finden diese Materialien, durch Bandlücken im UV-Bereich von 3.8 eV (Bixbyit-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dipol-erlaubte Bandlücke, fundamentale bei 2.9 eV) [134, 135] bis 9.2 eV ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [23], vor allem in der Leistungselektronik wie MeSFETs (Metall-Halbleiter-Feldeffekt-Transistor, engl.: *metal semiconductor field effect transistor*) [8, 9], MOSFETs (Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekt-Transistor, engl.: *metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*) [10, 11], Schottky-Dioden [8, 9, 12] oder Dünnfilmtransistoren [136, 137] sowie solaren Bauelementen wie Solarzellen [138–140], solar-blinden UV-Photodetektoren [14, 141, 142], Mikrowellen- und RF-Anwendungen (Hochfrequenz, engl.: *radio frequency*) [143]. Speziell Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> findet häufig in Keramikanwendungen [144–146] und als Substrat Verwendung.

Darüber hinaus eröffnet die Legierung dieser Materialien miteinander oder mit anderem die Möglichkeit der Bandlückeneinstellung (engl.: *band gap engineering*). Drauf wird in Kap. 6 weiter eingegangen. Im Folgenden sollen die Eigenschaften dieser drei Materialien in der Korund  $\alpha$ -Phase diskutiert und miteinander verglichen werden. Die anderen Kristallphasen werden z.T. in den Kap. 5.1 - 5.3 weiter vertieft.

Vorteile der Korund-Phase gegenüber den anderen Kristallphasen der  $III_2O_3$  sind unter anderem, dass sie als Teil des trigonalen Kristallsystems mit einer Anisotropieachse (uniaxial) symmetrischer als einige der anderen Phasen (besonders im Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ist, sowie für In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $Ga_2O_3$  die Möglichkeit eröffnet Saphir als kostengünstiges Substrat mit kleiner Gitterfehlanpassung zu verwenden [17, 18].

Abb. 17a zeigt die Elementarzelle der Korund-Struktur ( $R\bar{3}c$ ). Die zugehörige erste Brillouin-Zone der rhomboedrischen Elementarzelle ist in Abb. 17b dargestellt. Bei der ionischen (salzartigen) Bindung, zwischen den M<sup>3+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen sind in der Korund-Struktur die M<sup>3+</sup>-Ionen isostrukturell an den oktaedrischen Stellen angeordnet [147], d.h. sie haben eine Koordinationszahl von 6, die O<sup>2-</sup>-Ionen entsprechend von 4 (anders als z.B. im monoklinen  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wo die Ga<sup>3+</sup>-Ionen zur Hälfte eine Koordinationszahl von 6 (oktaedrisch) und zur Hälfte von 4 (tetraedrisch) haben). Das trigonale Kristallsystem beschreibt allgemein die Menge aller Punktgruppen mit dreizähliger Dreh- oder Drehinversionsachse. Das rhomboedrische Gittersystem, als Teil des trigonalen, zu dem die Korund-Struktur gehört, entspricht dabei einem Kubus, der entlang der Raumdiagonalen gestaucht oder gestreckt wurde (a = b = c,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ). Es lässt sich darüber hinaus in eine hexagonale Zelle einfügen ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ), wodurch die Richtungen und Ebenen in den hexagonalen 4er-Miller-Indizes (hkil) [148] angegeben werden können.



(a) Elementarzelle von Korund-strukturierten Metalloxiden mit dem Metall in Grau und dem Sauerstoff in rot $[4]^3.$ 



(b) Erste Brillouin-Zone der rhomboedrischen Elementarzelle mit den ausgezeichneten Punkten  $\Gamma$ , Z, F und L sowie den reziproken Gitterachsen  $g_{1-3}$  [149]<sup>4</sup>.

**Abbildung 17:** Elementarzelle der Korund-Kristallstruktur ( $R\bar{3}c$ ) (a) sowie erste Brillouin-Zone der rhomboedrischen Elementarzelle (b).

Eine Darstellung der hexagonalen Zelle mit den wichtigsten Richtungen und Ebenen ist in Abb. 18 gezeigt. Tab. 2 listet einen Vergleich einiger Materialparameter im Vergleich zu weiteren Materialien selbiger Kristallstruktur.



Abbildung 18: Hexagonale Zelle mit a- (gelb), m- (violett), r- (grün) und c-Ebene (orange) (engl.: plane).

Die in Tab. 2 aufgelisteten Korund-strukturierten Übergangsmetalloxide Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> & Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aber auch Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind aufgrund ihrer natürlichen *p*-Leitfähigkeit für technologische Anwendungen interessant [35, 150–152], da besonders *p*-Dotierung sich in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bislang als schwierig gestaltet. Neben ihren im Vergleich zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> & Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutlich kleineren Bandlücken zeigen sie auch eine geringe Gitterfehlanpassung zu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. auch Abb. 2), was den Grundstein für erfolgreiche Legierung legt. Korund-strukturiertes (Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird in Kap. 6.3 weiter behandelt. Auch die Legierungen (Cr<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ir<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Rh<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie (Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden bereits erfolgreich in der Korund-Struktur hergestellt [153–156]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> & (Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften Möglichkeiten zur Anwendung in der Spintronik sowie magnetischen Speichermedien [157–159].

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Reprinted from J. A. Spencer *et al.*, Applied Physics Reviews **9**, 011315 (2022) with the permission of AIP Publishing.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Reprinted from Publication R. Santos *et al.*, Chemical Physics Letters **637**, 172 (2015). Copyright 2015, with permission from Elsevier.

**Tabelle 2:** Die Materialparameter Dichte  $\rho$ , Gitterparameter *a* & *c*, indirekte (ind) sowie direkte (dir) Bandlücke  $E_{\rm G}$  ( $\perp$  /||), effektive Elektronenmasse am  $\Gamma$ -Punkt  $m_{\rm e}^*(\Gamma)/m_{\rm e}$  ( $\perp$  /||), statische Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{\rm S}$  ( $\perp$  /||) und dielektrisches Limit  $\varepsilon_{\infty}$  ( $\perp$  /||) für verschiedene Korund-strukturierte ( $R\bar{3}c$ ) Metalloxide ( $\alpha$ -M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). [19, 20, 22–32, 48, 149, 160–173]

	$Al_2O_3$	$Ga_2O_3$	$In_2O_3$	$Ti_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Cr_2O_3$	Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	3.98	6.48	6.94	4.52	5.07	4.90	-
<i>a</i> (Å)	4.7577	4.9825	5.487	5.158	5.0356	4.9591	4.998
<i>c</i> (Å)	12.9907	13.433	14.51	13.611	13.7489	13.599	13.539
$E_{\rm G,ind}$ (eV	V) 8.83	5.39	2.57	-	1.82	3.31	2.53
$E_{ m G,dir}$ (eV	7) 9.25/9.2	5.62/5.58	3.38/-	0.1	2.18	3.9	3.0
$m_{\rm e}^*(\Gamma)/n$	<i>i</i> e 0.4/0.4	0.253/0.262	0.22/0.23	-	5.8	2.1	-
$\varepsilon_{\rm S}$	9.4/11.6	12.1/18.0	9.7/15.3	45.8/44.1	26.4/17.8	10.3/11.9	-
$\mathcal{E}_{\infty}$	3.077/3.072	3.75/3.64	3.9/-	31.2/27.7	7.87/7.57	5.73/5.97	~5

Abb. 19 zeigt die Bandstrukturen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Außerdem wird die Phononendispersionsrelation für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Das LBM liegt den Bandstrukturberechnungen zufolge für alle drei Materialien am  $\Gamma$ -Punkt. Das Valenzbandmaximum (VBM) weicht jedoch (meist) davon ab, die Materialien haben also eine indirekte Bandlücke. Beim  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führen die meisten Kalkulationen von Santos *et al.* [149] wie PBE (Abb. 19a), HSE06 und andere auf eine direkte Bandlücke, die den Autoren zufolge beste Berechnung sX-LDA, die auch mit 8.83 eV die am besten zu experimentellen Ergebnissen (9.2 eV [23]) passende Bandlücke liefert, hat jedoch das VBM zwischen  $\Gamma$ - und F-Punkt. Der Unterschied ist mit ~10 meV allerdings nur gering. Im  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führen die in Abb.19b gezeigten HSE+G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> Berechnungen [165] auf eine indirekte Bandlücke, die mit 5.625 eV sehr gut zu experimentellen Ergebnissen passt. Beim  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schließlich, ist das VBM bei LDA und LDA+U Berechnungen zwischen  $\Gamma$ und L-Punkt, ~40 meV tiefer als am  $\Gamma$ -Punkt. HSE03 Berechnungen zufolge liegt es jedoch am  $\Gamma$ -Punkt. Die ermittelte Bandlücke aus HSE03+G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> Berechnungen von 3.26 eV passt gut zu den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit (3.38 eV, s. Kap. 5.3.1).



(a) Bandstruktur  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet mit GGA-PBE. Bearbeitet nach [149]<sup>5</sup>.



(c) Bandstruktur von  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet mit HSE03 (schwarz), HSE03+G<sub>0</sub>W<sub>0</sub> (rote Punkte) und HSE03+ $\Delta$  (rot gestrichelt). Bearbeitet nach [168]<sup>7</sup>.



(b) Bandstruktur und DOS (schwarz=summe, rot=s- grün=pblau=d-Orbitale) von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet mit HSE+G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>. Bearbeitet nach [165]<sup>6</sup>.



(d) Phononendispersionsrelation von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. IR-aktive TO Phononenmoden sind grün, LO-Moden rot, Raman-aktive Moden gelb und nicht optisch anregbare Moden (stille Moden) blau gefärbt. Bearbeitet nach [174]<sup>8</sup>.

**Abbildung 19:** Bandstrukturen (und für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zustandsdichte (DOS, engl.: *density of states*)) von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a),  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c). In (d) wird die Phononendispersionsrelation von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Die für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> finden sich im Anhang (Kap 9.2, S. 122).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Reprinted from Publication R. Santos *et al.*, Chemical Physics Letters **637**, 172 (2015). Copyright 2015, with permission from Elsevier.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Reprinted with permission from J. Furthmüller & F. Bechstedt, Phys. Rev. B **93**, 115204 (2016). Copyright 2023 by the American Physical Society.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Reprinted with permission from F. Fuchs & F. Bechstedt, Phys. Rev. B **77**, 155107 (2008). Copyright 2023 by the American Physical Society.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Reprinted from A. Sharma & U. Singisetti, Applied Physics Letters **118**, 032101 (2021) with the permission of AIP Publishing.

IR- und UV-DFs der drei Materialien (z.T. im Rahmen dieser Arbeit ermittelt, und in Kap. 5.1 & 5.3 detaillierter erklärt) werden in Abb. 20 verglichen. Aus  $\varepsilon_2$  der UV-DFs (Abb. 20b) ist ein Abfall der Energie der Absorptionskante (und des zugehörigen Maximums in  $\varepsilon_1$ ) mit steigender Atommasse des Metalls zu beobachten. Ebenso verhält es sich mit höher-energetischen kritischen Punkten in der Bandstruktur die die DF bis 30 eV (Abb. 20c) bestimmen.



(a)  $\varepsilon_2$  (normiert) der IR-DFs für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Feneberg *et al.* [175]) und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vertikal gegeneinander verschoben.

(b)  $\varepsilon_1 \& \varepsilon_2$  der UV-DFs für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Harman *et al.* [23]),  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kracht *et al.* [25]) und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



(c)  $\varepsilon_1 \& \varepsilon_2$  der ordentlichen UV-DF bis 30 eV für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Harman *et al.* [23]) und  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Feneberg *et al.* [176]) ergänzt um eine theoretische Berechnung der UV-DF von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf BSE-Level von Furthmüller *et al.* [165] (schwarz).

**Abbildung 20:** Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der ordentlichen ( $\perp$ ) und außerordentlichen (||) Dielektrischen Funktion (DF) im infraroten (IR) (a) sowie Real- und Imaginärteil  $\varepsilon_1 \& \varepsilon_2$  im sichtbar-ultravioletten (UV) Spektralbereich (b) für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Probe: M1130, s. Kap. 5.3). Außerdem gezeigt ist die ordentliche UV-DF bis 30 eV für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit theoretischer Berechnung für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c). Artefakte aus dem Substrat sind mit einem Stern (\*) markiert.

Wie in Kap. 2.1 beschrieben können aus den IR-DFs (Abb. 20a) die IR-aktiven optischen Phononenmoden ermittelt werden. Wie bereits in Abb. 19d dargestellt, existieren in der Korund-Kristallstruktur 18 optische Phononenmoden [177]:

$$\Gamma_{\text{opt.}} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \tag{5.1}$$

Davon sind die  $2A_{2u} + 4E_u$  IR-aktiv, die  $2A_{1g} + 5E_g$  sind Raman-aktiv. Die  $2A_{1u} + 3A_{2g}$  sind stille Moden. Die Raman-Tensoren der Raman-aktiven Moden sind hierbei [177]:

$$\bar{\bar{R}}(A_{1g}(z)) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \qquad \bar{\bar{R}}(E_g(z)) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad (5.2)$$

Ergebnisse der Raman-Spektroskopie finden sich in Abb. 21.

Aus den Raman-Tensoren (Gl. (5.2)) lässt sich folgern, dass in Rückstreugeometrie, entlang der *z*-Richtung (*z*||*c*), die  $A_{1g}$  Moden nur in paralleler die  $E_g$  Moden in gekreuzter sowie in paralleler Polarisation erlaubt sind. Für Messungen entlang der *x*-Richtung (*x*||*a*) wie in Abb. 21 folgen die Auswahlregeln durch entsprechende Rotation der Tensoren (s. Anhang, Kap. 9.3, S. 123). Es ergibt sich, dass in  $x(y, y)\bar{x}$   $A_{1g}$  und  $E_g$ , in  $x(y, z)\bar{x}$  nur die  $E_g$  Moden erlaubt sind (s. auch Tab. 13 im Anhang in Kap. 9.3). Diese Auswahlregeln werden, bis auf geringfügige und irrelevante Unstimmigkeiten, in Abb. 21 erfüllt. So sind z.B. teilweise auch  $A_{1g}$ Moden in gekreuzter Polarisation aktiv, jedoch mit deutlich schwächerer relativer Intensität. Dies kann z.B. auf Imperfektionen in der Kristallstruktur der verwendeten Proben zurückzuführen sein.

Tab. 3 listet die ermittelten Phononenwellenzahlen aller IR- und Raman-aktiven Phononenmoden im Vergleich zu theoretischen Berechnungen und weiteren experimentellen Arbeiten auf. Es zeigt sich insgesamt auch hier ein Abfall der Phononenwellenzahlen sowohl der Raman- als auch der IR-aktiven Phononenmoden mit steigender Atommasse des Metalls von Al  $\rightarrow$  In. Ergebnisse zur außerordentlichen DF des  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existieren bislang nicht, weder im IR noch im UV. Auch ist es nicht möglich die IR-aktive  $E_u(1)$  Mode in  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu messen, da sie unterhalb der unteren Messgrenze von 250 cm<sup>-1</sup> liegt.



**Abbildung 21:** Polarisierte Raman-Spektren an  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ning *et al.* [178]) und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Probe: M1130, s. Kap. 5.3). Polarisatorstellung und Probenorientierung ist in Porto-Notation [129] gegeben wobei z||c & x||a gilt, mit a und c als den Gitterparametern der Korund-Kristallstruktur. Artefakte aus dem Substrat sind mit einem Stern (\*) markiert.

Mode	Aktiv	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			$\alpha$ -In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )								
Quelle:	RA	DA	[179] <sup>T</sup>	[180] <sup>Ex</sup>	[178] <sup>Ex</sup>	[177] <sup>T</sup>	[177] <sup>Ex</sup>	[27] <sup>Ex</sup>	[27] <sup>T</sup>	[181] <sup>Ex</sup>
	IR	DA	[179] <sup>T</sup>	[163] <sup>Ex</sup>	[175] <sup>Ex</sup>	[176] <sup>T</sup>	[166] <sup>Ex</sup>	[27] <sup>DA</sup>	[27] <sup>T</sup>	
$A_{1g}(1)$	RA	417.3	420.6	418	216.9	211	218.2	163.1	161.0	163.2
$A_{1g}(2)$	RA	644.6	654.8	645	571.0	551	569.7	500.6	498.4	502.6
$A_{2u}(1)$	IR	396.0	485.7	397.5	271.3	269	270.8	-	265.2	-
$A_{2u}(2)$	IR	582.7	560.1	582.4	546.6	531	547.1	-	488.8	-
$E_g(1)$	RA	378.8	377.9	378	241.6	233	240.7	177.9	174.3	181.4
$E_g(2)$	RA	430.2	431.6	432	285.5	281	285.3	219.2	219.3	224.0
$E_g(3)$	RA	447.5	518.4	451	327.8	314	328.8	271.5	269.3	270.1
$E_g(4)$	RA	576.7	572.1	578	431.3	426	430.7	384.7	383.6	388.4
$E_g(5)$	RA	749.7	733.2	751	688.3	667	686.7	591.3	585.2	599.1
$E_u(1)$	IR	384.8	383.9	385.5	-	220	221.7	-	170.5	-
$E_u(2)$	IR	439.3	464.7	439.1	333.2	326	334.0	299.5	295.3	-
$E_u(3)$	IR	569.1	543.4	569.0	474.1	462	469.5	432.6	429.9	-
$E_u(4)$	IR	633.5	697.1	633.6	571.7	551	568.5	490.8	483.4	-

**Tabelle 3:** Wellenzahlen der optisch aktiven Phononenmoden (Mode) in der Korund-Kristallstruktur für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Infrarot-aktive Moden werden mit IR, Raman-aktive mit RA bezeichnet. Es werden für jedes Material (soweit vorhanden) Ergebnisse dieser Arbeit (DA, links), theoretische Kalkulationen (T, mitte), sowie weitere experimentelle Arbeiten (Ex, rechts) aufgelistet.

## **5.1 Al**<sub>2</sub>**O**<sub>3</sub>

Neben der stabilen Korund  $\alpha$ -Phase ( $R\bar{3}c$ ) (Abb. 17a) kommt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch in der tetragonalen (möglicherweise auch orthorhombischen ( $P2_12_12_1$ ))  $\delta$ -Phase ( $P\bar{4}m2$ ), der kubischen  $\eta$ -Phase (manchmal auch  $\gamma$ -Phase) ( $Fd\bar{3}m$ ), der orthorhombischen  $\kappa$ -Phase ( $Pna2_1$ ) der hexagonalen  $\chi$ -Phase ( $P6_3/mcm$ ) und der monoklinen  $\theta$ -Phase (C2/m) vor [4]. Einige dieser Kristallstrukturen, die identisch zu denen des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind, sind in Kap. 5.2, Abb. 25 dargestellt. Im Vergleich zur  $\alpha$ -Phase sind diese jedoch nur von geringer Relevanz in technologischen Anwendungen und entsprechend bislang wenig erforscht.



**Abbildung 22:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi_{pp}$  (links) &  $\Delta_{pp}$  (rechts) aus generalisierter Ellipsometrie im Wellenzahlbereich  $\omega$  der IR-aktiven Phononenmoden (350 – 700 cm<sup>-1</sup>) für einen *m*-plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Wafer für 3 Einfallswinkel (rot, blau, grün), mit der *c*-Achse sowohl  $\perp$  (unten) als auch || (oben) zur Einfallsebene, im Vergleich zum Punkt-für-Punkt Fit (pfp-Fit, schwarz gestrichelt).

In Anwendungen wird neben der  $\alpha$ -Phase hauptsächlich noch amorphes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Gate-Oxid (Gatter, engl.: *Gate*) in Transistor-Anwendungen genutzt [4]. Auch Anwendungen als Oxid-Glas mit hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit und Duktilität sind möglich [182].

Eine Herausforderung im  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stellt die sehr große Bandlücke von über 9 eV dar, die z.B. Dotierung bzw. Leitfähigkeit schwierig gestaltet. Auch eine Untersuchung in der UV-Ellipsometrie in der Nähe der Bandlücke im Rahmen dieser Arbeit ist daher nicht möglich (max. Energie UVSE: 6.6 eV). Daher beschränkt sich dieses Kapitel auf eine Betrachtung der optischen Phononenmoden mittels IR-DF und Raman-Spektroskopie.

Abb. 22 zeigt die ellipsometrischen Winkel  $\Psi \& \Delta$  im Wellenzahlbereich  $\omega$  der IR-aktiven Phononenmoden (350 – 700 cm<sup>-1</sup>) für einen *m*-plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Wafer für 3 Einfallswinkel im Vergleich zum pfp-Fit. Dieser verwendet als Startwert das IR-DF-Modell (Gl. (2.18)) mit den IRaktiven Phononenmoden der Korund-Struktur (Gl. (5.1)).



**Abbildung 23:** Ordentliche ( $\varepsilon_{\perp}$ , oben links) und außerordentliche ( $\varepsilon_{\parallel}$ , oben rechts) Punkt-für-Punkt (pfp) infrarote Dielektrische Funktion (IR-DF) für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot, blau) im Vergleich zum parametrischen Modell basierend auf Gl. (2.18) in schwarz gestrichelt. Außerdem ist die zugehörige ordentliche (unten links) sowie außerordentliche (unten rechts) Verlust-Funktion  $\Omega$ , bestimmt nach Gl. (2.24) aus den pfp-Daten (pfp- $\Omega$ , grün), im Vergleich zur ebenso bestimmten Modell-Verlust-Funktion (Modell- $\Omega$ , schwarz gestrichelt), dargestellt.

Daraus folgt in Abb. 23 (oben links und rechts) die anisotrope pfp-DF (auch gezeigt in Abb. 20a), die dann wiederum erneut mit dem IR-DF-Modell (Gl. (2.18)) (schwarz gestrichelt) angepasst wird, wodurch die in Tab. 3 aufgelisteten Wellenzahlen für die Phononenmoden ermittelt wurden.

Darüber hinaus ist die mittels Gl. (2.24) bestimmte anisotrope pfp-Verlust-Funktion  $\Omega$  mit Modell-Vergleich in Abb. 23 (unten links und rechts) dargestellt. Jede in der DF bestimmte TO-Mode verursacht hier ein Maximum im Bereich der hochfrequenten Nullstelle des Realteils  $\varepsilon_1$ , die mit den zugehörigen LO-Moden assoziiert ist (s. Kap. 2.1, S. 22). Die der ordentlichen  $E_u(4) = 633.5$  cm<sup>-1</sup> und der außerordentlichen  $A_{2u}(2) = 582.7$  cm<sup>-1</sup> Mode liegen hier jedoch oberhalb des dargestellten und nicht pfp-ausgewerteten Bereichs.

Es fällt auf, dass für die  $E_u(3) = 629 \text{ cm}^{-1}$  Mode die Intensität des Signals deutlich geringer ist als bei der  $E_u(2) = 481 \text{ cm}^{-1}$ , obgleich beide in der DF (439.3 & 569.1 cm<sup>-1</sup>) eine ähnliche Amplitude haben. Dies ist damit zu begründen, das bei der  $E_u(2) = 569.1 \text{ cm}^{-1}$  Mode keine tatsächliche hochfrequente Nullstelle im Realteil existiert, wie in der DF (Abb. 23, oben links) zu erkennen ist, da hier durch Auftreten der  $E_u(3) = 633.5 \text{ cm}^{-1}$  Mode der Realteil wieder abgesenkt wird, bevor es erneut zu einem Nulldurchgang kommt. Daher kommt es hier nur zu einem Zustand nahe null, die Intensität in  $\Omega$  fällt entsprechend schwächer aus.

Auch fällt auf, dass für die  $E_u(2) = 481 \text{ cm}^{-1}$  und deutlicher noch für die  $A_{2u}(1) = 511 \text{ cm}^{-1}$ Mode die Modell- $\Omega$  und die pfp- $\Omega$  nicht genau zusammenpassen. Dies liegt daran, dass bei diesen Phononenmoden die Modellbeschreibung am zweiten Nulldurchgang der DF etwas unterhalb der pfp-DF verläuft, was in der Modell- $\Omega$  zu einer Abweichung in der Position des Maximums führt. In diesen Fällen wurde der in Abb. 23 (unten) ansonsten aus der Modell- $\Omega$  bestimmte Wert aus numerischer Suche des Maximums der pfp- $\Omega$  ermittelt, da die pfp-Funktionen in der Ellipsometrie immer das eigentliche experimentelle Ergebnis darstellt. Vergleicht man die Maxima-Wellenzahlen der Verlustfunktionen mit früheren Arbeiten, die ebenfalls über Ellipsometrie, allerdings mit anderem Modell-Ansatz (dem Produkt-Ansatz), die zu den TO-Moden zugehörigen LO-Moden bestimmten [163], so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von unter ±1.5 cm<sup>-1</sup> Abweichung (±1.5 cm<sup>-1</sup> ist die maximale Abwei-



**Abbildung 24:** Raman-Spektren von *c*- (blau) und *m*-plane (rot)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zur auf Gl. (4.9) basierenden Linienformanpassung (schwarz gestrichelt). Der Polarisator war während beider Messungen auf 0°, ein Analysator wurde nicht verwendet.

chung der TO-Moden bei Vergleich mit selbiger Quelle, s. Tab. 3).

Die in Tab. 3 dargestellten Ergebnisse aus der Raman-Spektroskopie wurden zum einen aus den in Abb. 21 gezeigten Messungen an einem *a*-plane Wafer, zum anderen aus Messungen an *c*-plane und *m*-plane Wafern, dargestellt in Abb. 24, mit Anpassung nach Gl. (4.9), ermittelt.

## **5.2 Ga**<sub>2</sub>**O**<sub>3</sub>

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verfügt über insgesamt sechs unterschiedlich stark erforschte Kristall-Phasen, dargestellt in Abb. 25. Die mit Abstand am besten untersuchte ist die stabile monokline  $\beta$ -Phase (C2/m). Direkt gefolgt wird diese von der rhomboedrischen Korund  $\alpha$ -Phase  $(R\bar{3}c)$ . Abb. 26 z.B. zeigt, dass sich der zeitliche Verlauf der wissenschaftlichen Publikationen zum Thema  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den letzten Jahren zu einem exponentiellen Anstieg entwickelt hat, sich die Forschung an dieser Kristall-Struktur momentan also intensiviert. Weitere, weniger erforschte Kristall-Phasen sind die kubischen  $\gamma$ -  $(Fd\bar{3}m)$  und  $\delta$ -Phasen  $(Ia\bar{3})$ , die hexagonale  $\epsilon$ -  $(P6_3mc)$ und die orthorhombische  $\kappa$ -Phase  $(Pna2_1)$  [14]. Sowohl die  $\delta$ - als auch die  $\kappa$ -Phase sind hierbei kristallographisch Sub-Gruppen der  $\epsilon$ -Phase [14]. Da die  $\kappa$ -Phase ursprünglich für die  $\epsilon$ -Phase gehalten wurde bzw. erst später klar wurde, dass es sich um unterschiedliche Phasen handelt, werden diese in der Literatur teilweise noch miteinander verwechselt.



(a) Rhomboedrische  $\alpha$ -Phase ( $R\bar{3}c$ )



(d) Kubische  $\delta$ -Phase (*Ia*3)



**(b)** Monokline  $\beta$ -Phase (*C*2/*m*)



(e) Hexagonale  $\epsilon$ -Phase ( $P6_3mc$ )



(c) Kubische  $\gamma$ -Phase ( $Fd\bar{3}m$ )



(f) Orthorhombische  $\kappa$ -Phase (*Pna*2<sub>1</sub>)

**Abbildung 25:** Kristallstrukturen der 6 Phasen ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \kappa$ ) des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [183].

Da optische Eigenschaften zum  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bereits im vorhergehenden Abschnitt (S. 51-59) gezeigt wurden, liegt der Fokus im Folgenden auf den weiteren in dieser Arbeit behandelten Kristallphasen des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der  $\gamma$ - und der  $\kappa$ -Phase.



**Abbildung 26:** Anzahl der pro Jahr veröffentlichen Publikationen zum Thema  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 1960 bis 2023. Gesucht wurde mittels Google Scholar<sup>®</sup> unter den Begriffen " $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", "alpha-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" und "alpha gallium oxide".

#### **5.2.1** $\gamma$ -**Ga**<sub>2</sub>**O**<sub>3</sub>

 $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist eine der unerforschteren Kristallphasen im Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Kristallstruktur ist eine gestörte (engl.: *disordered*) kubische Spinel-Struktur ( $Fd\bar{3}m$ ) mit einem Gitterparameter von *a*=8.2376 Å [184–186]. Die hier zur Ermittlung der UV-DF verwendete Probe besteht aus einer Schicht  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von ca. 120 nm, hergestellt mittels PA-MBE (Plasma assistierter Molekular-strahlepitaxie, engl.: *plasma assisted molecular beam epitaxy*) auf einem (001) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Substrat selbiger Kristallstruktur, was zu einer Gitterfehlfanpassung von ca. 2% führt [187]. Weitergehende Details zur Herstellung der Probe, SXPS, HAXPES (weiche und harte Röntgen Photoelektronen Spektroskopie, engl.: *Soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy*), und PLE (angeregte Photolumineszenz, engl.: *photoluminescence excitation spectroscopy*) Messungen, sowie theoretische Berechnungen zu  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können bei Ratcliff *et al.* [185] gefunden werden.

Abb. 27 zeigt  $\Psi \& \Delta$  für die  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe im Spektralbereich der UVSE von 3-6.5 eV (darunter war keine erfolgreiche Messung/Auswertung möglich) im Vergleich zum pfp-Fit. Ab ca. 4.5 eV zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von pfp-Fit und Messdaten, abgesehen vom  $\Psi$ bei 70°, darunter jedoch kommt es zu sichtbaren Abweichungen. Da diese Abweichungen im Transparenzbereich (s. Abb. 28) des  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegen, ist anzunehmen, dass der Hauptgrund



**Abbildung 27:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  (links) &  $\Delta$  (rechts) im sichtbar-ultravioletten Energiebereich von 3-6.5 eV für  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für 3 Einfallswinkel (rot, blau, grün) im Vergleich zum Punkt-für-Punkt Fit (pfp-Fit, schwarz gestrichelt).

für diese Abweichungen eine imperfekte Beschreibung der Fabry–Pérot-Oszillationen (s. S. 41) ist, was z.B. in Schichtdicken-Inhomogenitäten begründet sein kann. Da es sich hier um eine der ersten  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben überhaupt handelt, ist auch die Kristallqualität noch bei weitem nicht perfekt. Dies erschwert die Auswertung dahingehend, dass die DF, bedingt durch die lokalen Kristall-Inhomogenitäten, an jeder Stelle unterschiedlich wäre, die UVSE Messung aber über eine gewisse Fläche mittelt und nur eine DF ermitteln kann. Aus diesem Grund sowie aufgrund der geringen Schichtdicke waren Messungen mittels IRSE sowie Raman-Spektroskopie nicht erfolgreich, d.h. keine optischen Phononen konnten identifiziert werden.

In Abb. 28 ist die aus der pfp-Anpassung folgende pfp UV-DF dargestellt. Der Imaginärteil des  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt eine stark verbreiterte Absorptionskante mit einer charakteristischen Energie von 5.1 eV, passend zum Maximum im Realteil. Der kleine Beitrag bei ca. 4.6 eV im Imaginär-

teil ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Artefakt aus dem Modellierungsprozess und wird daher nicht weiter beachtet. Das Ergebnis passt zum einen zu PLE-Messungen mit einem Maximum bei ca. 5.17 eV [185], zum anderen zu weiteren Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen, im speziellen zu  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. Kap. 5.2.2) sowie der Mittelung aus den  $\varepsilon_{xx} \& \varepsilon_{yy}$  Tensor Elementen für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [188], für den Imaginärteil ebenfalls in Abb. 28 dargestellt, in grün.



**Abbildung 28:** Punkt-für-Punkt ultraviolette Dielektrische Funktion (DF) für  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot, blau) [185] im Vergleich zum Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der aus  $\varepsilon_{xx}$  und  $\varepsilon_{yy}$  gemittelten DF von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Sturm *et al.* [188] in grün.

#### **5.2.2** *κ*-**Ga**<sub>2</sub>**O**<sub>3</sub>

Eine weitere wenig erforschte Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase ist die orthorhombische  $\kappa$ -Phase (*Pna*2<sub>1</sub>) (mit den Gitterparametern *a* =5.066 Å, *b* =8.700 Å und *c* =9.261 Å [189]). Nachdem ursprünglich nur von dem hexagonalen  $\epsilon$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als fünfter Phase ausgegangen wurde, zeigten Playford *et al.* [186] 2013 als erste, das auch eine orthorhombische Strukturierung existiert. Es wurde von den Autoren allerdings zunächst angenommen, dass es nicht möglich sein würde, diese vollständig von der stabilen  $\beta$ -Phase zu isolieren. Cora *et al.* [190] beschrieben 2017 dann die genaue Beziehung zwischen  $\epsilon$ - und  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Inzwischen können grundsätzlich  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten hergestellt werden, auch wenn diese noch aus in der Ebene gegeneinander verdrehte Domänen von 5-10 nm Größe bestehen, so dass optische Untersuchungen der Anisotropie im Rahmen dieser Arbeit noch nicht möglich sind. Laut Nishinaka *et al.* [191, 192] soll es allerdings 2020 gelungen sein mittels mist-CVD (Nebel-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidung, engl.: *mist chemical vapour deposition*)  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einzel-Domänen-Schichten herzustellen, indem  $\epsilon$ -GaFeO<sub>3</sub> als Substrat verwendet wurde anstatt des sonst üblichen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2023 zeigten Nikolaev *et al.* [193], dass es auch mittels ELOG (laterales epitaktisches Überwachsen, engl.: *epitaxial lateral overgrowth*) Verfahren möglich ist zumindest in einzelnen Bereichen Domän-freies monokristallines  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch HVPE auf Saphir Substrat herzustellen.

Technologisch ist  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor allem aufgrund seiner vorhergesagten hohen spontanen Polarisation interessant, die sogar die von GaN übersteigen soll [194]. Dies eröffnet die Möglichkeit der Bildung eines 2DEGs (zwei dimensionales Elektronengas, engl.: *2 dimensional electron gas*) [195] zur Anwendung beispielsweise in HEMTS (Transistoren mit hoher Elektronenbeweglichkeit, engl.: *high-electron-mobility transistors*) [196].

Im Folgenden wird für drei verschiedene Proben die (isotrope)  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UV-DF diskutiert. Messungen mittels IRSE und Raman-Spektroskopie waren nicht erfolgreich. Zu vermuten ist, dass dies hauptsächlich durch die mangelnde Kristallqualität sowie teilweise zu geringe Schichtdicke bedingt ist. Eine polarisationsabhängige Untersuchung der Raman-aktiven Phononenmoden in  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> findet sich bei Janzen *et al.* [197]. Dies deckt alle optischen Phononenmoden  $\Gamma_{opt} = 29A_1 + 30A_2 + 29B_1 + 29B_2$  ab, da es im  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine nicht Raman-aktiven optischen Moden gibt.

Tabelle 4: Eigenschaften der untersuchten $\kappa$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proben. Die Schichtdicken stammen aus der sichtbar-
ultravioletten Ellipsometrie, die Herstellungsmethode ist entweder mit MBE (Molekularstrahleptaxie, engl.: mo-
<i>lecular beam epitaxy</i> ) oder PLD (Pulsierte Laserabscheidung, engl.: <i>pulsed laser deposition</i> ) bezeichnet.

Probe	Schichtdicke	Methode	Jahr	Weitere Details
	(nm)			
w5804	3700	PLD	2022	[189]
02302081	200	MBE	2023	[198]
01603300	1100	MBE	2017	[199]



**Abbildung 29:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  (links) &  $\Delta$  (rechts) im sichtbar-ultravioletten Spektralbereich für die  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe Nr. w5804 für 3 Einfallswinkel (rot, blau, grün) im Vergleich zum Punkt-für-Punkt Fit (pfp-Fit, schwarz).

Die Eigenschaften der drei verwendeten (001)  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben sind in Tab. 4 zusammengefasst. Alle Proben wurden auf *c*-plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat hergestellt, bei den Proben 01603300 & w5804 wurde Sn eingebaut, um das  $\kappa$ -Wachstum zu unterstützen, bei Probe 02302081 wurde hingegen eine Monolage SnO<sub>2</sub> zwischen Substrat und Schicht verwendet, um die  $\kappa$ -Formation auszulösen [200].

Abb. 29 zeigt  $\Psi$  &  $\Delta$  für die Probe w5804 mit zugehörigem pfp-Fit. Basierend darauf folgt in Abb. 30 die pfp UV-DF für alle drei Proben im Vergleich. Es zeigt sich eine sehr verbreiterte, fast schon lineare Absorptionskante, mit einer Übergangsenergie von 5.57 eV (Probe 02302081, eine genauere Diskussion der Ermittlung dieses Wertes folgt in Kap. 6.2.2 im Zuge der  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Serie). Dies passt zum  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ca. 5.6 eV) und ist etwas höher als im  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ca. 5.1 eV). Die hier beobachtete (eher untypische) Linienform der Absorptionskante findet sich bis auf einen Amplituden Offset auch in Ergebnissen von Osipov *et al.* [201] wieder. Die in Real- und Imaginärteil der DFs der Proben 02302081 (rot) und w5804 (grün) vorhandenen Artefakte bei ca. 1.7 eV, 3.2 eV und 4.5 eV sind zurückzuführen auf imperfekte Modellierungen der Fabry–Pérot-Interferenzen, durch z.B. nicht vollständig erfasste Schichtdicken-Inhomogenitäten.



**Abbildung 30:** Isotrope Punkt-für-Punkt ultraviolette Dielektrische Funktion für alle drei  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben (vgl. Tab. 4).

Es fällt auf, dass für die Probe 01603300 (schwarz) die Linienform von denen der anderen beiden Proben abweicht, die, bis auf einen gewissen Offset in der Amplitude einander sehr ähneln. Da die Probe 01603300 aus dem Jahr 2017 und damit bei weitem die älteste  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe in diesem Set ist, ist davon auszugehen, dass der Grund für diese Abweichung darin besteht, dass  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sich inzwischen mit verbesserter Kristallqualität sowie geringerer Defektdichte usw. herstellen lässt und damit die für Probe 02302081 und w5804 erhaltene Linienform am ehesten der tatsächlichen Linienform von  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht.

### **5.3** In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Wie bereits Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so kommt auch In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in diversen Kristallstrukturen vor. Stabil ist die kubische Bixbyit-Phase, auch bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Ia*3̄). Unter den meta-stabilen Phasen gibt es die Korund  $\alpha$ -Phase (*R*3̄*c*), eine weitere kubische Phase (*I*2<sub>1</sub>3), sowie zwei orthorhombische Phasen (*Pbcn*) & (*Pnma*) [4, 202–204]. Im Folgenden werden zunächst die optischen Eigenschaften der  $\alpha$ - und anschließend der bcc-Phase näher beleuchtet.

#### **5.3.1** $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Wichtige Eigenschaften der in diesem Kapitel diskutierten *c*-plane  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben, hergestellt mittels mist-CVD auf *c*-plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat, werden in Tab. 5 aufgelistet. Weitere Details zur Herstellung können bei Taguchi *et al.* [205] gefunden werden.

In Abb. 31 sind  $\Psi \& \Delta$  im IR- und UV-Bereich für zwei verschiedene  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben mit dem zugehörigen pfp-Fit dargestellt. Aufgrund der in Tab. 5 aufgelisteten Ladungsträgerdichten *n* wird im IR als Modell nicht Gl. (2.18), sondern Gl. (2.22) mit Plasmonenterm verwendet. Es ergeben sich relativ niedrige Plasmafrequenzen von  $\omega_{\rm P} = 750 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ .

Probe	Schichtdicke	n	μ	С	а
	(nm)	$(cm^{-3})$	$\left(\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{Vs}}\right)$	(Å)	(Å)
M1078	465	$2.3 \times 10^{18}$	181	14.4972	5.4876
M0319	594	-	-	-	-
M0745	672	$7.1 \times 10^{18}$	138	-	-
M0741	807	$7.6 \times 10^{18}$	151	-	-
M1081	2206	$8.2 \times 10^{18}$	107	14.4912	5.4880
M1130	4028	$5.3 \times 10^{17}$	255	14.5014	5.4852
Prewitt <i>et al.</i> [162]				14.51	5.487

**Tabelle 5:** Eigenschaften der untersuchten  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben. Die Schichtdicken stammen (probenabhängig) aus der infraroten oder sichtbar-ultravioletten Ellipsometrie. Ladungsträgerdichte *n* und Beweglichkeit  $\mu$  wurden über Hall-Messungen ermittelt. Die Gitterparameter *c* und *a* stammen aus Röntgen-Messungen.



**Abbildung 31:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  (links) &  $\Delta$  (rechts) im infraroten (IR) (a) sowie sichtbarultravioletten (UV) (b) Spektralbereich für  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für 3 Einfallswinkel (rot, blau, grün) im Vergleich zum Punktfür-Punkt Fit (pfp-Fit, schwarz) für die Proben M0745 und M1078.

Aufgrund der hohen Schichtdicke und den schiefen Einfallswinkeln ist es erforderlich die Anisotropie des Materials bei der Auswertung zu beachten, auch wenn aufgrund der Orientierung (*c*-plane) keine außerordentliche pfp-DF ermittelt werden kann. Es wird dementsprechend ein anisotropes Modell als Start für den pbp-Fit verwendet, der nur für die ordentliche DF durchgeführt wird. Im IR zeigt sich keine Verbesserung durch Verwendung einer anisotropen statt der isotropen Auswertung. Im UV ist dies jedoch durchaus notwendig. Als Modell-Ansatz für ordentliche sowie außerordentliche DF des  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird die  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DF [25] ver-
wendet, wobei die charakteristischen Energien entsprechend verringert werden. Nach parametrischem Fit dieses Modells folgt der ordentliche pfp-Fit. Bis auf geringfügige Abweichungen hauptsächlich im  $\Psi$  ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Die zur Adressierung von Oberflächenrauigkeiten verwendete EMA Schicht (s. Kap. 4.1.2) erfüllt in In-enthaltenden Materialien noch einen weiteren Zweck. Genau wie im InN kommt es auch im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Ausbildung einer Elektronen-Anreicherungsschicht (engl.: *electron accumulation layer*), in dem die Ladungsträgerdichte etwa 5-6 mal größer ist als in der restlichen Schicht [206]. Dies kann mithilfe der EMA-Schicht mit beschrieben werden, wie bereits in InN und bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geschehen [207–209], wodurch die ermittelte pfp UV-DF der des  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Ladungsträgerdichte ohne die Elektronen-Anreicherungsschicht entspricht.

In Abb. 32a sind die ordentlichen IR pfp-DFs fast aller betrachteten Proben im Vergleich dargestellt. Einzige Ausnahme ist die Probe M0319, da das IR-Ergebnis deutlich von den anderen Proben abweicht wird es passender im Kap. 5.3.2 diskutiert.

Die Abbildung zeigt, dass die  $E_u(2,3,4)$ -Moden in den verschiedenen untersuchten Proben sehr gut miteinander übereinstimmen. Da die  $E_u(1)$ -Mode bei 170.5 cm<sup>-1</sup> [27] und damit unterhalb von 250 cm<sup>-1</sup>, der unteren Grenze des IR-Ellipsometers, zu erwarten ist, kann diese nicht detektiert werden. In Abb. 32b ist nun, wie bereits in Abb. 23 für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gezeigt, die IR-pfp-DF der Probe M0741 mit der Modell-Funktion nach Gl. (2.22) angepasst worden. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung des Modells mit der pfp-DF in Real- sowie Imaginärteil. Daraus folgen die in der Abbildung aufgelisteten  $\omega_{\text{TO}}$ -Werte der drei gemessenen  $E_u$ -Phononenmoden. Diese Auswertung wurde für die IR pfp-DFs (Abb. 32a) aller fünf Proben durchgeführt. Die ermittelten Ergebnisse für  $\omega_{\text{TO}}$ , sowie für die Verbreiterung  $\gamma_{\text{TO}}$  und die Amplitude *S* sind vollständig im Anhang in Kap. 9.4, Tab. 14 aufgelistet. Die maximale Abweichung im  $\omega_{\text{TO}}$  der Proben untereinander liegt mit 2.9 cm<sup>-1</sup> unterhalb der gewählten spektralen Auflösung bei der Messung von 4 cm<sup>-1</sup>. Wie bereits bei der Diskussion von Abb. 31 erwähnt wird bedingt durch die Ladungsträger im  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Verwendung eines Drude-Terms in der Modellanpassung die Plasmafrequenz bestimmt.



(a) IR pfp-DF der untersuchten  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben. Die angegeben Wellenzahlen im Bild stammen aus Probe M0741, siehe (b).



(b) Modellanpassung (schwarz, gestrichelt) der IR pfp-DF (rot, blau) von Probe M0741 nach Gl. (2.22).

**Abbildung 32:** Ordentliche Infrarot (IR) Punkt-für-Punkt (pfp) Dielektrische Funktion (DF) der fünf untersuchten  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben (a) (s. Tab. 5) sowie die Modellanpassung für Probe M0741 (b). Artefakte aus dem Substrat sind mit einem Stern (\*) markiert. Daraus lässt sich nach Gl. (2.23) die effektive Masse  $m_e^*(n)$  bei der entsprechenden Ladungsträgerdichte *n* bestimmen. Für die Probe M0741 mit  $\omega_P = 1413 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich dabei ein Wert von  $m_e^*(n) = 0.35 m_e$ . Zu beachten ist, dass der in Tab. 5 angegebene Wert von  $n=7.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aufgrund der Elektronen-Anreicherungsschicht korrigiert werden muss. Nach King *et al.* [206] hat die Anreicherungsschicht eine Dicke von ~5 nm (An der Ober- und Unterseite) und eine Oberflächen-Zustandsdichte von ~1.2 × 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>. Dies führt für das 'Volumenmaterial' unterhalb der Anreicherungsschicht auf  $n = 6.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Dies korrigiert die effektive Masse auf  $m_e^*(n) = 0.32 m_e$ . In Tab. 6 ist dieser Wert zusammen mit der aus der Auswertung der UV-DF (s. ab S. 77) erhaltenen Bandlücke in Vergleich zu Werten von Fuchs & Bechstedt [168] auf Basis unterschiedlicher Berechnungen gesetzt.

**Tabelle 6:** Ordentliche effektive Elektronenmasse  $m_e^*/m_e$  & direkte Bandlücke  $E_{G,dir}$  am Γ-Punkt von α-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Basis unterschiedlicher Berechnungen von Fuchs & Bechstedt [168] im Vergleich zu Werten dieser Arbeit an Probe M0741 mit einer (korrigierten) Ladungsträgerdichte von  $6.9 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>.

Quelle	LDA	HSE03	HSE03+ $G_0W_0/\Delta$	Diese Arbeit
$m_{ m e}^*/m_{ m e}$	0.16	0.22	-	0.32
$E_{\rm G,dir}~({\rm eV})$	1.27	2.61	3.26	3.38

Je größer die Bandlücke wird, desto weiter steigt auch erwartungsgemäß die effektive Masse. Es ist daher davon auszugehen, dass für die HSE03+G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>/ $\Delta$  Berechnung, die die beste Bandlücke im Vergleich zum Experiment liefert,  $m_e^*(\Gamma) > 0.22 m_e$  gilt. Aufgrund einer zu geringen *k*-Dichte bei der Berechnung der Bandstruktur ist in dem Fall jedoch kein Wert gegeben. Der hier ermittelte Wert von 0.32  $m_e$  kann als ein oberes Limit der effektiven Masse am  $\Gamma$ -Punkt verstanden werden. King *et al.* [206] verwenden als Grundlage ihrer Berechnungen  $m_e^* = 0.35 m_e$ , den selben Wert wie für bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Abb. 33a zeigt nun die UV pfp-DFs der fünf Proben. Es zeigt sich, dass sich die Absorptionskante im  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich von 3.4 – 3.8 eV befindet, sowie dass  $\varepsilon_{\infty}$  bei  $\approx$  3.9 liegt.

Darüber hinaus fallen vor allem zwei Dinge auf. Erstens: Die oszillationsartigen Artefakte im Transparenzbereich. Diese sind (wie bereits kurz in Kap. 5.2.2 diskutiert) auf eine imperfekte Beschreibung der Fabry-Pérot-Interferenzen durch das dem pfp-Fit vorangestellte Modell zurückzuführen. Da der pfp-Fit eine wellenlängenabhängige numerische Anpassung an die Messdaten vornimmt, ist die Abweichung zwischen diesen und pfp-Fit anschließend zwar auch bei Abweichung des parametrischen Start-Modells gering, da diese Anpassung aber nur durch Variation der Ziel-DF vorgenommen wird, spiegeln sich entsprechende Abweichungen



(b) Imaginärteil  $\varepsilon_2$  der UV pfp-DF der Probe M1130 (blau) im Vergleich zum Modell nach Gl. (2.34) mit zwei Übergängen.

**Abbildung 33:** Ordentliche sichtbar-ultraviolette (UV) Punkt-für-Punkt (pfp) Dielektrische Funktion (DF) der fünf untersuchten  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben (a) (s. Tab. 5) sowie die Modellanpassung für Probe M1130 (b).

hinterher in der pfp-DF wieder. Grund dafür ist hier zum einen die Kristallqualität, die durch die Herstellungsmethode mist-CVD nicht ideal ist, da diese nicht so kristallographisch hochwertige Schichten produziert wie beispielsweise PA-MBE, und zum anderen Schichtdickeninhomogenitäten in den teilweise mehreren  $\mu$ m dicken Schichten. Zweitens: Die ähnlich zu begründenden sichtbaren Unterschiede in der Amplitude von Real- und Imaginärteil nach Einsetzen der Absorption. Hierzu ist zu sagen, dass die Proben M1081 und M1078, die das Maximum und Minimum in dieser Hinsicht bilden, scheinbar eine besonders schlechte Probenqualität aufwiesen und durch besonders raue Oberflächen ausgezeichnet waren, die sich nicht mehr gut mithilfe der genutzten EMA-Schicht beschreiben ließen. Es ist jedoch zu bemerken, dass die gemittelte DF beider Proben eine Amplitude so gut wie identisch jener der M1130 und M0741 aufweist, weshalb davon auszugehen ist, das diese der tatsächlichen Amplitude der DF im  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> am nächsten kommt.

In Abb. 33b wird nun die Absorptionskante im  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> am Bsp. der Probe M1130 genauer analysiert. Es wird das in Kap. 2.2 eingeführte Elliott-Modell (Gl. (2.34)) zur Linienformbeschreibung verwendet. Es zeigt sich, dass für eine akkurate Beschreibung, in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen der Dielektrischen Funktion von Fuchs & Bechstedt [168], zwei Übergänge notwendig sind, deren charakteristische Energien sich bei  $E_1$  = 3.38 eV und  $E_2$  = 3.86 eV befinden. Eine Auswertung der Probe M0741 ergibt identische Werte für *E*<sub>1</sub> & *E*<sub>2</sub>. Zusätzlich ist ein quadratischer Term (pink) nötig, um die geringfügige Absorption ab dem Punkt der fundamentalen indirekten Bandlücke [168] zu beschreiben (hier  $\approx$  3 eV). Durch das In in dem Metalloxid liegt immer eine niedrige, aber dennoch nennenswerte Ladungsträgerdichte von  $5 \times 10^{17}$  -  $8 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> vor. Dies hat zwar noch keinen nennenswerten Vielteilcheneffekteinfluss auf die Absorptionskante (s. Kap 2.3 und [168]), führt aber über die elektrischen Felder der freien Elektronen zu einer Abschirmung der freien Exzitonen, weshalb diskrete exzitonische Übergänge unterhalb der Absorptionskante (wie in Kap. 2.2 eingeführt), anders als im  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [25], hier weder beobachtet noch modelliert werden können. Ergebnisse der Ramanspektroskopie an  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden teils bereits in Abb. 21 gezeigt, für darüber hinausgehende Betrachtungen wird auf Cuscó et al. [27] verwiesen.

#### **5.3.2** bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die kubische Bixbyit-Phase ( $Ia\bar{3}$ ) des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist die stabile Phase des Materials. Es handelt sich um eine raumzentrierte kubische Struktur (Gitterparameter a = 10.1150 Å [210]), daher auch als bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bcc, engl.: *body centered cubic*) bezeichnet, bei der die Einheitszelle über beeindruckende 80 Atome verfügt [210]. Dargestellt wurde diese bereits in Kap. 5.2, Abb. 25d als eine der meta-stabilen Phasen des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\delta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der IR-Ellipsometrie an zwei Proben diskutiert. Zum einen die bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$  Probe B mit x = 0, deren UV-Ergebnisse und Probeneigenschaften zusammen mit den anderen beiden Proben dieser Serie in Kap. 6.2.1 diskutiert werden zu denen IR-Ellipsometrie kein nutzbares Ergebnis lieferte. Zum anderen die bereits in Kap. 5.3.1 angesprochene Probe M0319. Diese ist im Rahmen der anderen in Kap. 5.3.1 diskutierten  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben hergestellt worden. Röntgen-Messungen ergaben jedoch, dass diese in einer Mischphase aus der Korund- und der bcc Bixbyit-Phase vorliegt. Zunächst ist in Abb. 34 die pfp-IR-DF der Probe B mit Modellvergleich dargestellt. Es sind insgesamt 8 IR-aktive TO-Phononenmoden identifizierbar, deren ermittelte Wellenzahlen ebenfalls in Abb. 34 aufgelistet sind.



**Abbildung 34:** Infrarot Punkt-für-Punkt (pfp) Dielektrische Funktion (DF) (rot, blau) der bcc- $In_2O_3$  Probe B (s. Kap 6.2.1) im Vergleich zur Modellanpassung (schwarz, gestrichelt) nach Gl. (2.18). Artefakte aus dem Substrat sind mit einem Stern (\*) markiert.

Gruppentheoretischen Überlegungen folgend gibt es in der Bixbyit-Kristallstruktur ( $Ia\bar{3}$ ) 48 optische Phononenmoden am  $\Gamma$ -Punkt [211]:

$$\Gamma_{\text{opt.}} = 4A_g + 4E_g + 14F_g + 5A_u + 5E_u + 16F_u \tag{5.3}$$

wobei die  $16F_u$ -Moden IR-aktiv sind, die  $4A_g + 4E_g + 14F_g$  Raman-aktiv und die  $5A_u + 5E_u$ stille Moden sind. Bei allen 8 in Abb. 34 detektierten Moden handelt es sich demnach um  $F_u$ -Moden. Die verbleibenden 8 sind voraussichtlich unterhalb von 250 cm<sup>-1</sup> zu finden. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung zu früheren Arbeiten von Feneberg *et al.* [209] und Sobotta *et al.* [211]. Ergebnisse in der Raman-Spektroskopie waren an dieser Probe, bedingt durch die geringe Dicke (186 nm), nicht erfolgreich. Ein Raman-Spektrum einer bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenprobe ist jedoch im Anhang in Kap 9.5, Abb. 60 dargestellt. Als nächstes wird nun in Abb. 35 die pfp-IR-DF der Probe M0319 dargestellt. Es zeigt sich, dass die meisten hier identifizierten Phononenmoden, basierend auf den mittels Modellanpassung ermittelten Wellenzahlen, aufgelistet in der Abbildung, der Bixbyit Kristallstruktur zugehörig sind, wobei alle Moden, die in Probe B identifiziert wurden, auch hier zu finden sind.



**Abbildung 35:** Infrarot Punkt-für-Punkt (pfp) Dielektrische Funktion (DF) (rot, blau) der bcc –  $/\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischphasen Probe M0319 im Vergleich zur Modellanpassung (schwarz, gestrichelt) nach Gl. (2.22). Phononenmoden der Bixbyit-Phase sind mit c, jene der Korund-Phase mit  $\alpha$  gekennzeichnet. Artefakte aus dem Substrat sind mit einem Stern (\*) markiert.

Aus der Korund-Struktur wurde lediglich die  $E_u(3)$ -Mode identifiziert, deren Wert mit ~425 cm<sup>-1</sup> allerdings deutlich gegen den aus den anderen  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben ermittelten Wert von ~433  $\text{cm}^{-1}$  verschoben ist. Auch alle Bixbyit-Moden sind leicht verschoben, jedoch max. um ca. 4.5 cm<sup>-1</sup> und damit nur ca. halb so stark wie die  $E_u(3)$ -Mode. Es stellt sich nun zunächst die Frage, ob es sich tatsächlich um die Korund  $E_u(3)$ -Mode handelt. Es gibt allerdings weder in bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Moden mit ähnlicher Wellenzahl, auch nicht bei Sobotta et al. [211], wo mit 11 noch einmal mehr als die 8 von 16 hier und bei Feneberg et al. [209] indizierten Moden gefunden wurden. Es wäre denkbar, dass es sich um eine der verbleibenden 5 in keiner der Arbeiten gefundenen Bixbyit-Moden handelt. Dies ist aber eher unwahrscheinlich, da unklar wäre, warum diese nicht auch in Probe B gemessen worden wäre, bedenkend, dass dasselbe Messinstrument bei beiden verwendet wurde. Der Grund der starken Verschiebung der  $E_u(3)$ -Mode und der etwas schwächeren Verschiebung der Bixbyit-Moden ist vermutlich die starke Verzerrung der Kristallstruktur durch das Auftreten der Mischphase in der Probe. Zum einen scheint größtenteils eine etwas verzerrte Bixbyit-Struktur vorzuliegen, zum anderen eine weniger ausgeprägte, aber dafür umso mehr verzerrte Korund-Struktur. Diese Verzerrungen in der Kristallstruktur wirken sich, wie in Kap. 3 diskutiert, auf die Wellenzahlen der Phononenmoden über die Phononen-Deformationspotentiale aus. Interessant ist hierbei auch, dass sich die Wellenzahlen der Phononenmoden in der M0319 Probe im Vergleich zu Probe B und den anderen  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben alle konsistent zu niedrigen Wellenzahlen hin verschieben.

# **6 Ga**<sub>2</sub>**O**<sub>3</sub> **Legierungen**

Legierungen von Halbleitern können, wie bereits in Kap. 3 und 5 angesprochen, die Möglichkeit bieten die Gitterparameter sowie die Bandlücke des Halbleiters um ein gewünschtes Maß zu verändern, um beispielsweise Dioden, LEDs, Detektoren, Solarzellen oder ähnliches so zu modifizieren, dass genau das benötigte Licht emittiert oder absorbiert wird. Im folgenden werden verschiedene Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Legierungen betrachtet, die teilweise zu einer Erhöhung ((Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), teilweise zu einer Verringerung ((In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der Bandlücke führen, sodass insgesamt eine Bandbreite von 0.1 (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bis 9.2 eV (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) abgedeckt werden kann. [23, 29]

Die diskutierten Legierungssysteme liegen dabei in unterschiedlichen Kristallstrukturen vor, zum einen in der metastabilen  $\alpha$ -Phase des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zum anderen in der ebenfalls metastabilen  $\kappa$ -Phase sowie in der im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilen Bixbyit bcc-Phase. In den meisten Fällen wird hierbei größtenteils die Ga-reiche Seite des Ternär-Systems betrachtet, außer im Fall des bcc-(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in dem es die In-reiche ist.

### **6.1** $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bei  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  gab es bereits einige Versuche das stabile monokline  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Al zu legieren [212–217]. Dies gestaltet sich aber nach wie vor schwierig, da das monokline  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur wenig erforscht [218] und somit auch schwerer in guter Qualität herzustellen ist als das zunehmend in den Fokus geratende meta-stabile  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Daher bietet es sich an bei  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$  stattdessen auf die stabile  $\alpha$ -Phase des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu setzen. Das Legieren von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Al hat dabei bereits erfolgreich einkristalline Schichten mittels CVD [219], PLD [220] (pulsierte Laserabscheidung, engl.: *pulsed laser deposition*), MBE [221] und MOCVD [222] (metall-organische chemische Gasphasenabscheidung, engl.: *metal organic chemical vapour deposition*) hervorgebracht, besonders bei Herstellung auf *m*-plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substraten [223]. Auch erste Versuche des Dotierens von  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z.B. mit Si wurden unternommen [224]. Hier werden nun eine Reihe von Dünnfilm *m*-plane  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben untersucht, die mittels MOCVD auf *m*-plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat hergestellt wurden. Die *m*-Orientierung ermöglicht hierbei durch zweifache Messung der Proben eine anisotrope Untersuchung in der IR- und UV-Ellipsometrie (s. Kap. 4.1.1) mit vollständiger Ermittlung des dielektrischen Tensors (Gl. (2.4)). Die geringe Schichtdicke von ca. 100 nm führte allerdings dazu, dass Messungen mittels Raman-Spektroskopie keine Resultate erbrachten.

Eine Übersicht über die Legierungsgehalte *x* und die Schichtdicken der untersuchten Proben ist in Tab. 7 aufgelistet, weitergehende Details zur Herstellung finden sich bei Bhuiyan *et al.* [222].

**Tabelle 7:** Al-Gehalt *x* und Schichtdicke der untersuchten  $\alpha$ -(Al<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben. *x* wurde über das Vegard'sche Gesetz (s. Gl. (3.5)) aus den über Röntgenmessungen ermittelten Gitterparametern bestimmt. Die Schichtdicken stammen aus der sichtbar-ultravioletten Ellipsometrie.

x	Schichtdicke				
	(nm)				
0	89				
0.07	101				
0.15	101				
0.26	121				
0.36	119				
0.76	202				

Zusätzlich zur Ellipsometrie wurden hier auch Röntgen-Messungen (XRD, engl.: *X-ray diffraction*) zur Ermittlung der Gitterparameter durchgeführt. Dabei wurden die in der Ebene befindlichen Gitterparameter *a* und *c* durch GIID (In-Ebenen Diffraktometrie unter streifendem Einfall, engl.: *grazing incidence in-plane diffraction*) mit einer Seifert/FPM URD6/GIID ermittelt und der *m*-Gitterparameter über HRXRD (Hochauflösende Röntgendiffraktometrie, engl.: *high-resolution X-ray diffraction*) mittels einer Rigaku SL µHR.

Die Gitterparameter  $m_a = a/\sqrt{4/3}$ , *m* und *c* sind in Abhängigkeit des Al-Gehaltes *x* in Abb. 36 dargestellt. Ergänzend ist mit Literaturwerten für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24] und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22] der Verlauf der Gitterparameter gemäß des Vegard'schen Gesetztes (s. Gl. (3.5)) eingezeichnet.



**Abbildung 36:** Gitterparameter *m* (blau),  $m_a = a/\sqrt{4/3}$  (rot), und *c* (grün) für die verschiedenen Al-Gehalte *x* für alle *m*-plane  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben, ergänzt durch Literaturwerte zu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pulvern von Marezio *et al.* [24], *c*-plane Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Ning *et al.* [178], *m*-plane Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Feneberg *et al.* [175] und *c*-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Leszczynski *et al.* [22] Der Verlauf nach Vegard'schem Gesetz (s. Gl. (3.5)) ist eingezeichnet mit den Werten von Marezio *et al.* [24] und Leszczynski *et al.* [22]. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [22].

Eine vollständige Auflistung der Gitterparameter sowie Halbwertsbreiten (FWHM, engl.: *Full Width at Half Maximum*) aller Proben findet sich im Anhang, Kap. 9.6, Tab. 15. Die ermittelten Gitterparameter für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*x*=0) sind in exzellenter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Bei der Übereinstimmung der gemessenen Gitterparameter mit dem Vegard'schen Gesetz passen die Werte für *m* (blau) am besten, das ist allerdings eine Zwangsläufigkeit, da diese verwendet wurden, um *x* zu bestimmen. Auch die Werte für *m<sub>a</sub>* (rot) stimmen noch sehr gut überein, bei *c* (grün) kommt es zu geringen Abweichungen. Die Abweichungen zwischen *m* und *m<sub>a</sub>* zeigen überdies die Erfüllung des, perfekt nur in hexagonalen Gittern geltenden, Zusammenhanges *m/a* =  $\sqrt{3/4}$ . Insgesamt lässt sich festhalten, dass aufgrund guter Übereinstimmung von *m* und *m<sub>a</sub>* und den nur schwachen Abweichungen aller Gitterparameter vom Vegard'schen Gesetz alle untersuchten Schichten so gut wie vollständig relaxiert sind. Es ist dementsprechend auch nicht zu erwarten, dass in der IR-Ellipsometrie ermittelte Phononenmoden aufgrund von Kristall-Verzerrungen verschoben wären.

Abb. 37 zeigt nun für die *x*=0.07 Probe  $\Psi_{pp}$  (links) und  $\Delta_{pp}$  (rechts) aus generalisierter IR-Ellipsometrie für die *c*-Achse || (oben) als auch  $\perp$  (unten) zur POI im Vergleich zum pfp-Fit.



**Abbildung 37:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi_{pp}$  (links) &  $\Delta_{pp}$  (rechts) aus generalisierter Ellipsometrie im Wellenzahlbereich  $\omega$  der IR-aktiven Phononenmoden (250 – 700 cm<sup>-1</sup>) für *m*-plane  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit *x*=0.07 für 3 Einfallswinkel (rot, blau, grün), mit der *c*-Achse sowohl  $\perp$  (unten) als auch  $\parallel$  (oben) zur Einfallsebene, im Vergleich zum Punkt-für-Punkt Fit (pfp-Fit, schwarz gestrichelt). Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].

Die Nebendiagonalelemente der Messung,  $\Psi_{ps} \& \Delta_{ps}$  sollten bei korrekter Ausrichtung der Probe (*c*-Achse  $\perp$  oder || zu POI) über den gesamten Spektralbereich null sein. Hier wurde jedoch, sowohl in IR- als auch in UV-Messungen, eine geringe, aber dennoch nennenswerte Abweichung der Komponenten von null festgestellt. Es zeigte sich, dass die Abweichung durch das Modell korrekt beschrieben werden konnte, indem der Euler-Winkel  $\Phi$  von 0° bzw. 90° um (probenabhängig) bis zu 21° verändert wurde. Dies führt zur Annahme, dass bei den Proben eine geringe Abweichung zwischen angegebener *c*-Achsen-Orientierung, parallel zu den Probenkanten, und tatsächlicher vorlag. Die durchgeführten Röntgenmessungen konnten dies bestätigen und eine Verdrehung der *c*-Achse gegenüber der Probenkante in ähnlicher Größenordnung nachweisen. Daher wurde bei der Auswertung dieser Proben in IR- und UV-Ellipsometrie zunächst das parametrische Modell an  $\Psi_{pp} \& \Delta_{pp}$  angepasst, dieses dann unter Variation von  $\Phi$  an die Messdaten  $\Psi_{ps} \& \Delta_{ps}$  angepasst und in der folgenden Auswertung (erneute Anpassung an  $\Psi_{pp} \& \Delta_{pp}$  und pfp-Fit) mit den erhaltenen von 0° bzw. 90° abweichenden Werten für  $\Phi$  weitergearbeitet. Diese Ermittlung von  $\Phi$  muss dabei für beide Messungen jeder Probe in IR- und UV-Messung individuell erfolgen, da der Winkel durch das jeweilige Justieren der Probe vor der Messung jedes Mal leicht unterschiedlich sein kann.

Als Ergebnis ergibt sich die hervorragende Übereinstimmung zwischen Messdaten und pfp-Fit in Abb. 37. Daraus folgt die pfp-IR-DF, für selbige Probe dargestellt in Abb. 38, mit der ordentlichen ( $\varepsilon_{\perp}$ ) DF links und der außerordentlichen ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) rechts im Vergleich zur Modellanpassung. Zwei der vier  $E_u$ -Moden können in der ordentlichen Komponente identifiziert werden. Es handelt sich um die  $E_u(2)$ - und  $E_u(3)$ -Mode.



**Abbildung 38:** Ordentliche ( $\varepsilon_{\perp}$ , links) und außerordentliche ( $\varepsilon_{\parallel}$ , rechts) Punkt-für-Punkt (pfp) infrarote Dielektrische Funktion (IR-DF) für *m*-plane  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit *x*=0.07 mit dem Realteil (blau) oben und dem Imaginärteil (rot) unten im Vergleich zum parametrischen Modell basierend auf Gl. (2.18) in schwarz gestrichelt. Artefakte aus dem Substrat sind mit einem Stern (\*) markiert. Die Wellenzahlen der Phononenmoden sind mit vertikalen gepunkteten Linien markiert. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].

Die  $E_u(1)$  ist bei unter 250 cm<sup>-1</sup> zu erwarten [166]. Die  $E_u(4)$  konnte in dieser sowie einigen anderen  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Amplitude nicht identifiziert werden. In der außerordentlichen Komponente können beide  $A_{2u}$ -Moden identifiziert werden. Außerdem fallen einige Artefakte auf, bekannte Signale aus dem Saphir Substrat sind mit einem Stern (\*) markiert. Diese sind als solche zu identifizieren, da sie a) nicht der Linienform eines harmonischen Oszillators entsprechen oder der KK-Relation folgen und b) nicht mit dem Al-Gehalt ihre  $\omega$ -Position verändern, wie die Phononenmoden es tun. Die aus der Linienformanpassung mit dem (schwarz gestrichelten) Modell ermittelten Wellenzahlen der Phononenmoden sind für alle  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben im Anhang, Kap. 9.6, Tab. 16 aufgelistet und in Abb. 39 unterstützt mit einem linearen Trend, basierend auf den



**Abbildung 39:** Wellenzahlen der anisotropen IR aktiven optischen Phononenmoden für (*m*-plane)  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit verschiedenen Al-Gehalten mit den ordentlichen ( $\perp$ ) Moden in rot und den außerordentlichen ( $\parallel$ ) in grün (Kreise) sowie für einen *m*-plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Wafer (Quadrate). Zum Vergleich sind Literaturwerte von Stokey *et al.* [166, 226] für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Schubert *et al.* [163] für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (schwarze Dreiecke) dargestellt. Zudem ist die lineare Verbindung zwischen  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*x*=0) und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*x*=1) eingezeichnet. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].

Werten für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, im Vergleich zu Ergebnissen von Stokey *et al.* [166, 226] & Schubert *et al.* [163] dargestellt. Die Verschiebungen der Wellenzahlen mit Al-Gehalt passen bei den meisten Phononenmoden zu dem eingezeichneten linearen Trend, lediglich die  $E_u(2)$  und  $A_{2u}(1)$ -Moden zeigen etwas deutlichere Abweichungen. Wie bereits an Abb. 36 diskutiert, ist nicht davon auszugehen, dass Kristall-Verzerrungen die Resonanzfrequenzen beeinflussen. Die Verschiebung dieser kann daher zum einen auf die Verringerung der Gitterparameter durch Einbringen des Al und zum anderen auf die Verringerung der Atommasse durch Ersetzen des schwereren Ga durch das leichtere Al zurückgeführt werden.



**Abbildung 40:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi_{pp}$  (links) &  $\Delta_{pp}$  (rechts) aus generalisierter Ellipsometrie im sichtbaren und ultravioletten (UV) Spektralbereich für *m*-plane  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit *x*=0.26 für 3 Einfallswinkel (rot, blau, grün), mit der *c*-Achse sowohl  $\perp$  (unten) als auch  $\parallel$  (oben) zur Einfallsebene, im Vergleich zum Punkt-für-Punkt Fit (pfp-Fit, schwarz gestrichelt). Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].

Bis auf die  $E_u(2)$  und  $E_u(3)$ -Moden, die gewisse Abweichungen zeigen, sind die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit Stokey *et al.* [226]. Dort wird allerdings ein Produkt-Ansatz zur Beschreibung der Linienform der DF verwendet, welcher zwar äquivalente Ergebnisse liefert (wie auch in Kap. 5.1, Abb. 23 für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bereits festgestellt), allerdings über mehr freie Parameter verfügt, weshalb der hier verwendete Summen-Ansatz (Gl. (2.18)) vorgezogen wird. Abb. 40 zeigt  $\Psi_{pp}$  (links) und  $\Delta_{pp}$  (rechts) aus der generalisierten UV-Ellipsometrie am Beispiel der x=0.26 Probe, ebenfalls für die *c*-Achse || (oben) als auch  $\perp$  (unten) zur POI, im Vergleich zum pfp-Fit.

Dieser liefert die in Abb. 41 dargestellten pfp-UV-DFs für alle Proben außer der x=0. Statt dieser ist der Imaginärteil der  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modell-DF von Kracht *et al.* [25] dargestellt. Die zugehörige pfp-DF ist in Abb. 20b gezeigt. Grund dafür ist, dass aus bislang ungeklärten Gründen keine erfolgreiche Auswertung der UV-Messung für die x=0 Probe möglich war, obgleich das



**Abbildung 41:** Ordentliche ( $\varepsilon_{\perp}$ , durchgezogen) und außerordentliche ( $\varepsilon_{\parallel}$ , gestrichelt) Punkt-für-Punkt (pfp) ultraviolette Dielektrische Funktion (DF) für *m*-plane  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ergänzt um den Imaginärteil der Modell-DF von Kracht *et al.* [25] (rot). Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].

Ergebnis selbiger Probe in der IR-Ellipsometrie in guter Übereinstimmung zu Literaturergebnissen war. Daher dient die aufgrund des starken Rauschens der zugehörigen pfp-DF ausgewählte Modell-DF aus Kracht *et al.* [25] hier als Vergleichsmaßstab. Ein möglicher Grund dafür, dass die x=0 Probe sich zwar nicht im IR, aber sehr wohl im UV auswerten ließ, könnte in der (optischen) Rauigkeit liegen. Diese ist in der IR-Ellipsometrie normalerweise nicht weiter relevant, da die Wellenlänge deutlich größer als die Dicke der Oberflächenrauigkeit ist, anders als in der UV-Ellipsometrie. Eine besonders hohe Rauigkeit oder anderweitig stärker absorbierende Rauigkeit o.ä. als bei den anderen Proben könnte dementsprechend hier die Ursache sein.

Abb. 41 zeigt, dass bei steigendem Al-Gehalt die Absorptionskante in  $\varepsilon_2$  sowie das Maximum in  $\varepsilon_1$  zu höheren Energien verschieben. Sie zeigt auch, dass der Unterschied in der Linienform zwischen der ordentlichen (zwei sichtbare Stufen) und außerordentlichen DF (eine Stufe) auch bei steigendem Al-Gehalt besteht. Bei der Probe mit *x*=0.76 ist die Absorptionskante schließlich außerhalb des Messbereiches. Ebenfalls ist ein sukzessives Abnehmen des dielektrischen Limits  $\varepsilon_{\infty}$  mit steigendem Al-Gehalt zu beobachten.



**Abbildung 42:** Anisotropes dielektrisches Limit  $\varepsilon_{\infty}$  von  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\varepsilon_{\infty,\perp}$  in rot,  $\varepsilon_{\infty,\parallel}$  in grün), ergänzt durch die Werte für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Kracht *et al.* [25] (Sterne). Zusätzlich sind zum Vergleich Ergebnisse von Hilfiker *et al.* [227] ( $\varepsilon_{\infty,\perp}$  in schwarz,  $\varepsilon_{\infty,\parallel}$  in grau) mit zugehörigem Bowing-Fit dargestellt. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].

Dies wird in Abb. 42 genauer betrachtet. Hierfür wurde der Realteil der pfp-DFs im Bereich unter der Absorptionskante mit dem Shokhovets-Modell (s. Gl. (2.36)) angepasst, um  $\varepsilon_{\infty}$  nach Gl. (2.37) zu bestimmen (s. Anhang Kap. 9.7, Abb. 61). Dies führt zu dem in Abb. 42 dargestellten Ergebnis. Zum Vergleich sind Ergebnisse und zugehöriger Bowing-Fit von Hilfiker et al. [227] gezeigt. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen und dem Bowing-Verlauf von Hilfiker et al. [227]. Einzig die x=0.07 Probe weicht aufgrund eines imperfekten Shokhovets-Fits (s. Abb. 61), bedingt durch Artefakte im  $\varepsilon_1$  der pfp-DF deutlicher ab. Auch die Reihenfolge der Komponenten ( $\varepsilon_{\infty,\perp}$  immer oberhalb von  $\varepsilon_{\infty,\parallel}$ ) stimmt überein. Nun wird die Al-bedingte Verschiebung der Absorptionskante genauer untersucht. Dafür wird der Real- und Imaginärteil der pfp-DF wie in Kap. 4.1.2 ausgeführt mit einer PSEMI-Modell-Funktion angepasst (s. Anhang Kap. 9.7, Abb. 62). Die erhaltenen Übergangsenergien  $E_{\rm LV}$  sind dabei relativ zu den Werten von Kracht et al. [25] als fixe Parameter für  $\alpha$ - $Ga_2O_3$  ( $E_{LV,\perp} = 5.62$  eV,  $E_{LV,\parallel} = 5.58$  eV). Diese Vorgehensweise wird gewählt, da es aufgrund des Annäherns der Absorptionskante an die Messobergrenze bei 6.6 eV mit steigendem Al schwierig wird einen tatsächlichen Elliott-Fit (s. Gl. (2.34)) durchzuführen, wie es für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Kracht et al. [25] geschah, auch weil an der Messobergrenze die pfp-DF vergleichsweise stark von Rauschen betroffen ist. Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass keine neuen Werte für Exzitonen-Bindungsenergien ermittelt werden, sondern die Richtigkeit der von Kracht et al. [25] ermittelten Werte von 38 meV für  $\perp$  und || unterstellt wird. Ein Vorteil ist die Möglichkeit Real- und Imaginärteil modellieren zu können. Die Γ-Punkt Übergangsenergien korrespondieren dabei jeweils zu den Übergängen  $E_{IV,\perp}$ :  $\Gamma_{1-1} + \Gamma_{1-2}$ ,  $E_{IV,\parallel}$ :  $\Gamma_{1-3}$  nach Hilfiker *et* al. [228].

Der Verlauf der Übergangsenergien mit Al-Gehalt ist mit anisotropem Bowing-Fit (s. Gl. (3.6)) im Vergleich zu Literaturwerten und einer Betrachtung des Unterschiedes zwischen  $E_{\text{LV},\perp}$ und  $E_{\text{LV},\parallel}$  in Abb. 43 dargestellt. Bezüglich der Literaturwerte von Hilfiker *et al.* [218] sei zunächst festgehalten, dass die hier genutzte Referenz für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kracht *et al.* [25] und Hilfiker *et al.* in Bezug auf die Linienform der DF übereinstimmen. Die Analyse dieser führt jedoch zu unterschiedlichen Resultaten. So erhalten Hilfiker *et al.*  $E_{\text{LV},\perp} < E_{\text{LV},\parallel}$ , während

90

Kracht *et al.* mit  $E_{\text{LV},\perp} > E_{\text{LV},\parallel}$  das umgekehrte Ergebnis haben (Abb. 43, unteres Bild). Dies entsteht durch unterschiedliche Ansätze in der Modell-Auswertung der DF, was auch zu deutlich unterschiedlichen Exzitonen-Bindungsenergien führt. Wie schon beschrieben, wird von Kracht *et al.* ein Elliott-Modell (s. Gl. (2.34)) zu Grunde gelegt das auf 38 meV für  $\perp \& \parallel$  führt. Von Hilfiker *et al.* werden anharmonische Lorentz-Oszillatoren verwendet, um die diskreten Exzitonen-Übergänge zu beschreiben.



**Abbildung 43:**  $\Gamma$ -Punkt Übergangsenergien  $E_{\text{LV}}$  (oberes Bild) mit  $E_{\text{LV},\perp}$  in rot und  $E_{\text{LV},\parallel}$  in grün für  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kreise). Mittels Bowing-Fit (s. Gl. (3.6)) wurden die anisotropen Bowing-Parameter *b* bestimmt (durchgezogene Linien). Erweitert wird dies um Literaturwerte von Kracht *et al.* [25] für  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sterne), Harman *et al.* [23] für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dreiecke) sowie Hilfiker *et al.* [218] ( $\perp$  schwarz,  $\parallel$  grau) und Bhuiyan *et al.* [222] (blau) für  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rechtecke) mit deren Bowing-Fits (gepunktete Linien). Im unteren Bild ist der Unterschied zwischen  $E_{\text{IV},\perp}$  und  $E_{\text{IV},\parallel}$  (pinke Kreise) dargestellt, auch hier ergänzt um die Literaturwerte von Kracht *et al.* (pinke Sterne), Harman *et al.* (pinke Dreiecke) und Hilfiker *et al.* (schwarze Rechtecke). Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].

Das hat vor allem den Nachteil, dass es zu negativen Beiträgen in  $\varepsilon_2$ , sprich der Absorption führt. Außerdem führt es auf die sehr unterschiedlichen Bindungsenergien von 10 meV  $(\perp)$ und 180 meV (||). Der anisotrope Bowing-Fit führt auf die Bowing-Parameter  $b_{\perp}$  = 2.1 eV und  $b_{\parallel} = 1.7$  eV. Die Ergebnisse von Hilfiker *et al.* führen auf  $b_{\perp} = 1.31$  eV &  $b_{\parallel} = 1.63$  eV. Es ergibt sich also eine deutliche Abweichung zwischen den ordentlichen Bowing-Parametern  $b_{\perp}$ . Ebenfalls in Abb. 43 gezeigt sind die Ergebnisse der nicht anisotropen Studie von Bhuiyan et al. [222], die mittels XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl.: X-ray photoelectron *spectroscopy*) zustande kamen und zu einem Bowing-Parameter von b = 2.16 eV führen, der gut zu dem hier ermittelten ordentlichen Wert passt. Es fällt überdies auf, dass alle von Bhuiyan et al. ermittelten Energien Rot-verschoben gegenüber den Ellipsometrie-Ergebnissen sind. Das liegt darin begründet, dass über XPS die fundamentale Bandlücke ermittelt wird und nicht der fundamentale  $\Gamma$ -Punkts Übergang, da  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein indirekter Halbleiter ist [165]. Auch  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weist wohl eine indirekte Bandlücke auf [149], und basierend auf diesen Ergebnissen scheint das auch im ternären System weiterhin zu gelten. Anders als von Hilfiker et al. [218] gefolgert, lassen diese Ergebnisse nicht auf einen Wechsel der Natur der Bandlücke von indirekt zu direkt schließen.

### **6.2** $(In_xGa_{1-x})_2O_3$

Bei der Legierung von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit In gäbe es einerseits die Möglichkeit dies mit der stabilen  $\beta$ -Phase (*C*2/*m*) zu versuchen, was allerdings die Schwierigkeit mit sich bringt, dass diese Kristallstruktur im In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht bekannt ist, weder stabil noch meta-stabil, daher ist dies nur umsetzbar bei deutlich überwiegendem Ga-Gehalt [229–231]. Der andere Ansatz wäre, besonders bei In-reichen Legierungen, von der stabilen Bixbyit bcc-Phase des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auszugehen, was zum bcc-(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> führt.

Dies bietet sich jedoch auf der Ga-reichen Seite eher weniger an, da die metastabile bcc-Phase des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\delta$ -Phase) zu den am wenigsten erforschten Phasen des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gehört. Eine Alternative könnte  $\alpha$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sein, da diese meta-stabile Phase in beiden Materialien existiert, doch hierzu ist die Literatur bisher eher spärlich [232], auch bedingt dadurch, dass  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selbst noch sehr unerforscht ist. Etwas, das interessanterweise jedoch in jüngster Zeit mehr Aufmerksamkeit erhält, ist die Legierung der orthorhombischen  $\kappa$ -Phase des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit In [233–236]. Dies gelingt vor allem bei hohem Ga-Anteil, da auch hier das Problem darin besteht, dass es zwar orthorhombische Phasen des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibt (s. Kap. 5.3), jedoch keine, deren Raumgruppe mit  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Pna*2<sub>1</sub>) übereinstimmt. Somit gibt es hier (wie auch bei der  $\beta$ -Phase) keinen In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-seitigen Endpunkt dieses ternären Systems.

Die optischen Eigenschaften der beiden Varianten, In-reiches bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$  und Gareiches  $\kappa$ - $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ , werden in den Kap. 6.2.1 und 6.2.2 nun genauer betrachtet. Es wird sich hierbei auf die Ergebnisse der UV-Ellipsometrie beschränkt, da in beiden Fällen bedingt durch die geringen Schichtdicken der verwendeten Proben (max. ~330 nm) sowie die Kristallqualität weder in der IR-Ellipsometrie noch der Raman-Spektroskopie Ergebnisse erzielt werden konnten.

#### **6.2.1** bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$

Es werden im folgenden drei Bixbyit bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$  Proben untersucht. Diese wurden mittels PLD auf *c*-plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat hergestellt, die Kristallstruktur wurde durch XRD-Messungen bestätigt und der In-Gehalt mit EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl.: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) gemessen. Eine Übersicht über die In-Gehalte sowie Schichtdicken der Proben ist in Tab. 8 aufgelistet. Mehr Details zum Herstellungsprozess sind bei Zhang *et al.* [231] zu finden. Abb. 44 zeigt  $\Psi \& \Delta$  im UV-Bereich im Vergleich zum pfp-Fit (oben links und rechts) für alle drei Proben bei einem Einfallswinkel von 60° sowie die daraus erhaltenen pfp-DFs mit real- (links unten) und Imaginärteil (rechts unten). Leider war es bei allen drei Proben nicht möglich neben der Messung mit 60° Einfallswinkel auch die Messungen unter 50° und 70° Einfallswinkel auszuwerten. Deren Messergebnisse (s. Anhang Kap. 9.8, Abb. 63) ließen sich, abgesehen von der Absorptionskante selbst, an der sich eine gute Übereinstimmung zeigt, weder über das für 60° verwendete Modell noch konsistent mit einem davon abweichenden beschreiben.



**Abbildung 44:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  (links oben) &  $\Delta$  (rechts oben) aus spektroskopischer Ellipsometrie im sichtbaren und ultravioletten (UV) Spektralbereich bei 60° Einfallswinkel im Vergleich zum Punkt-für-Punkt-Fit (pfp-Fit, schwarz gestrichelt) für alle drei bcc-(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben (rot, blau, grün), sowie die daraus erhaltenen pfp-Dielektrischen Funktionen (pfp-DF) mit real- (links unten) und Imaginärteil (rechts unten).

Probe	x	Schichtdicke		
		(nm)		
В	1.0	210		
С	0.9	194		
А	0.7	164		

**Tabelle 8:** In-Gehalt *x* und Schichtdicke der untersuchten  $bcc-(In_xGa_{1-x})_2O_3$  Proben. *x* wurde über EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl.: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), die Schichtdicken mit sichtbar-ultravioletter Ellipsometrie bestimmt.

Es kann nicht abschließend geklärt werden, was der Grund dafür ist, obwohl sicherlich die Kristallqualität der Proben und Schichtdickeninhomogenitäten hierbei eine Rolle spielen. Auch wiederholtes Messen macht keinen Unterschied. Die ermittelten pfp-DFs basieren daher hier nur auf den 60° Messungen. Auch zeigt sich, dass keine perfekte Beschreibung durch den pfp-Fit gelingt, da es nach wie vor zu leichten Abweichungen mit den Messdaten kommt. Auch entstehen unterhalb der Absorptionskante, dort wo das für den pfp-Fit als Grundlage verwendete Modell und auch der pfp-Fit am stärksten von den Messdaten abweichen (~1.4 eV, ~2.1 eV, ~2.7 eV, ~3.2 eV) Artefakte in der pfp-DF. Nichtsdestotrotz ist die pfp-DF des bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Probe B) in sehr guter Übereinstimmung zu früheren Messergebnissen sowie theoretischen Berechnungen [237]. Auch lässt sich an den pfp-DFs erkennen, wie sich der steigende Ga-Gehalt auf Absorptionskante und Linienform der DF auswirkt. Zum einen kommt es zu einer eindeutigen Blau-Verschiebung der Absorptionskante, zum anderen zu einer ansteigenden Verbreiterung an dieser, wie in Kap. 3, Gl. (3.7) für ansteigenden Legierungsgehalt bereits beschrieben. Während bei x=1.0 (rot) & x=0.9 (blau) noch das Auftreten eines diskreten exzitonischen Übergangs aus der Linienform durch einen lokalen Anstieg und wieder Abfall von  $\varepsilon_2$  an der Absorptionskante zu erkennen ist, ist dies bei x=0.7 (grün) nicht mehr der Fall.

Um die Verschiebung der Absorptionskante nun quantitativ zu beschreiben wird eine Linienformanpassung nach Gl. (2.34) durchgeführt, für x=1.0 dargestellt in Abb. 45 (links). Die daraus ermittelte charakteristische Energie  $E_{IV}$  in Abhängigkeit des Ga-Gehalts ist in Abb. 45 (rechts) dargestellt.



**Abbildung 45:** Modellanpassung des Imaginärteils  $\varepsilon_2$  der Punkt-für-Punkt Dielektrischen Funktion (pfp-DF) der Probe mit x=1.0 (B) des bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$  mithilfe des Elliott-Modells nach Gl. (2.34) (links) zur Ermittlung der Dipol-erlaubten charakteristischen Übergangsenergie  $E_{LV}$ . Die Exzitonen-Bindungsenergie (rot) und  $E_{LV}$  (grün) sind mit Pfeilen markiert. Außerdem ist  $E_{LV}$  rechts in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes x für alle Proben dargestellt (rot), im Vergleich zu Ergebnissen von Feldl *et al.* [238] (blau), Papadogianni *et al.* [239] (grün), Yang *et al.* [240] (grau) und Swallow *et al.* [241] (schwarz). Da sowohl Feldl *et al.* als auch Papadogianni *et al.* nur relative Werte für die Veränderung von  $E_{LV}$  mit x angeben, wird als Referenzwert für bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Wert aus x=1.0 verwendet. Außerdem ist der Bowing-Fit von Swallow *et al.* mit einem Bowing-Parameter b=0.36 eV dargestellt (schwarz gestrichelt).

Sie stellt die niederenergetischste Dipol-erlaubte Bandlücke des Materials am  $\Gamma$ -Punkt dar, da im bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die fundamentale Bandlücke (bei ca. 2.7-2.9 eV) Dipol-verboten ist und daher wie eine indirekte Bandlücke nur schwach zur Absorption beiträgt [134, 135, 206]. Abb. 45 zeigt, dass die Veränderung von  $E_{LV}$  mit *x* im In-reichen Bereich sowohl hier als auch in den dargestellten Literaturergebnissen in guter Näherung mit einem linearen Zusammenhang beschrieben werden kann, bzw. dass der Bowing-Parameter *b* (s. Gl. (3.6)) vergleichsweise gering ist, nach Swallow *et al.* [241] *b*=0.36 eV (im  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> betrug dieser ~2 eV). Bis auf einen konstanten Unterschied zwischen den hier ermittelten Ergebnissen (rot) und den Ergebnissen von Yang *et al.* [240] (grau) und Swallow *et al.* [241] (schwarz) stimmen diese gut miteinander überein. Dass die Werte von Yang *et al.* & Swallow *et al.* durchwegs unterhalb der hier und von Feldl *et al.* [238] (blau) und Papadogianni *et al.* [239] (grün) ermittelten Werte liegen, ist auf die verwendeten Auswertungsmethoden zurückzuführen. In den 'oberen' drei Arbeiten (rot, blau, grün) wurde größtenteils mit spektroskopischer Ellipsometrie und Linienformauswertung der DF gearbeitet, während in den anderen beiden Arbeiten (grau & schwarz) mit Transmissionsmessungen und Tauc-Plots [242, 243] zur Auswertung gearbeitet wurde. Bei einem Tauc-Plot wird  $(\alpha \cdot E)^{1/2}$  oder  $(\alpha)^{1/r}$  über *E* dargestellt (mit  $\alpha$  als Absorptionskoeffizienten, *E* als Energie und  $r \in \mathbb{Q}$ ) und anschließend die 'Bandlücke' über den Schnittpunkt einer an die Messdaten angepassten linearen Funktion mit der Abszisse ermittelt.

Diese Vorgehensweise, die ursprünglich für amorphes Si und Ge entwickelt wurde [243], ist hier problematisch, unter anderem da diese keine exzitonischen Übergänge, weder diskret noch kontinuierlich, mit berücksichtigt und daher dazu neigt mit der ermittelten Übergangsenergie die tatsächliche nennenswert zu unterschätzen. Auch gibt es häufig mehrere Möglichkeiten einen linearen Bereich in einem Tauc-Plot zu identifizieren, was durch die damit einhergehende Willkür relevanten Einfluss auf die Ergebnisse hat. Eine solche Auswertung sollte daher immer nur als grober Richtwert verstanden werden, für eine genauerer Analyse hat sich eine Linienformauswertung der dielektrischen Funktion als präziser erwiesen [244– 247].

#### **6.2.2** $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Aufbauend auf Kap. 5.2.2, das sich bereits mit der DF von  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschäftigte, wird nun die Ga-reiche Seite des orthorhombischen  $\kappa$ -(In<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit In-Gehalten *x* von bis zu 0.161 untersucht. Die hierfür verwendeten Proben wurden mittels MBE auf *c*-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hergestellt [198]. Auf das Substrat folgte zunächst eine Monolage SnO<sub>2</sub> um die  $\kappa$ -Phase zu initiieren. Anschließend folgen ca. 200 nm  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Puffer-Schicht und schließlich 200-300 nm  $\kappa$ -(In<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eine Liste der Proben mit dem jeweiligen In-Gehalt und der Schichtdicke der (In<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht ist in Tab. 9 gegeben.

Abb. 46 zeigt  $\Psi$  und  $\Delta$  im UV-Bereich am Beispiel der *x*=0.121 Probe im Vergleich zum pfp-Fit mit einer exzellenten Übereinstimmung. Abb. 47 (links) zeigt die daraus folgenden pfp-DFs aller Proben im Vergleich. Eine Rotverschiebung auf der Energieachse mit steigendem In-Gehalt (steigender Rot-Verfärbung der Kurven) ist deutlich zu erkennen.



**Tabelle 9:** In-Gehalt *x* und Schichtdicke der untersuchten  $\kappa$ -(In<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben. *x* wurde über Röntgen-Messungen, die Schichtdicken mit sichtbar-ultravioletter Ellipsometrie bestimmt.

**Abbildung 46:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  (links) &  $\Delta$  (rechts) aus spektroskopischer Ellipsometrie im sichtbaren und ultravioletten (UV) Spektralbereich bei 50°, 60° & 70° Einfallswinkel (rot, blau, grün) im Vergleich zum Punkt-für-Punkt-Fit (pfp-Fit, schwarz gestrichelt) für die  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Probe mit x=0.121.

Einzelne Artefakte in Real- und Imaginärteil unterhalb der Absorptionskante können als imperfekte Fabry-Pérot Modellierungen vernachlässigt werden. Um die Verschiebung der Übergangsenergie  $E_{\text{LV}}$  des  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit *x* weiter zu analysieren wird in Abb. 47 (rechts) der Imaginärteil mit einer Modell-Funktion entsprechend dem Elliott-Modell (Gl. (2.34)) angepasst, hier gezeigt am Beispiel der Proben mit *x*=0.079 & *x*=0.158.



**Abbildung 47:** Die Punkt-für-Punkt Dielektrischen Funktionen (pfp-DF), im sichtbar und ultravioletten Spektralbereich, mit Real- und Imaginärteil für alle  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben farbcodiert, so dass steigender In-Gehalt *x* mit steigendem Rot-Anteil der Kurve korrespondiert (links). Außerdem dargestellt ist die Modellanpassung des Imaginärteils  $\varepsilon_2$  der *x*=0.079 & *x*=0.158 Probe mithilfe des Elliott-Modells nach Gl. (2.34) (rechts).

Aufgrund der Linienform der DF in  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> &  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können hier einerseits keine diskreten Exzitonen-Übergänge modelliert werden, da diese in der DF nicht zu identifizieren sind (man vergleiche z.B. mit Abb. 45), zum anderen ist die Verbreiterung der Absorptionskante gegenüber beispielsweise  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder bcc-(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutlich erhöht.

In Abb. 48 sind nun die ermittelten Übergangsenergien  $E_{IV}$  in Abhängigkeit des In-Gehalts im Vergleich zu Literaturergebnissen von Hassa *et al.* [233] & Kneiß *et al.* [234] aufgetragen. Lediglich die x=0.148 Probe fehlt hier, da die beste Anpassung des Elliott-Modells an die pfp-DF bei dieser immer noch deutliche Abweichungen zeigte.

Ausgehend vom  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit  $E_{IV}$ =5.57 eV ist ein deutlicher Abfall von  $E_{IV}$  bis zur x=0.161 Probe von ca 0.5 eV zu beobachten. Im Vergleich zu den Literaturergebnissen fällt zum einen auf, dass diese bei deutlich niedrigeren Energien liegen, für  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei ca. 4.9 eV, und dass zum anderen die Veränderung mit In-Gehalt deutlich schwächer ist. Linear approximiert verändert sich  $E_{IV}$  um ca. 40 meV/% In und damit fast doppelt so stark wie bei Hassa *et al.* (ca. 20 meV/%) und Kneiß *et al.* (ca. 23 meV/%). Der Unterschied im Absolutwert ließe sich z.T. aus der Vorgehensweise bei Messung und Auswertung der Literaturergebnisse begründen. Von Kneiß *et al.* werden Transmissionsmessungen durchgeführt und über einen Tauc-Plot analysiert (s. dazu auch Kap. 6.2.1, S. 97), was typischerweise zu gegenüber Ellipsometrie-Auswertungen rot-verschobenen Ergebnissen führt.



**Abbildung 48:** Übergangsenergien  $E_{\text{LV}}$  für  $\kappa$ - $(\ln_x \text{Ga}_{1-x})_2 \text{O}_3$  (rote Kreise) im Vergleich zu Ergebnissen aus Ellipsometrie von Hassa *et al.* [233] (schwarze Vierecke) und Transmission von Kneiß *et al.* [234] (blaue Dreiecke).

Auch könnte  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> potentiell ein indirekter Halbleiter sein [248], wie wohl auch die  $\alpha$ - [165],  $\beta$ - [249],  $\gamma$ - [165] und  $\delta$ -Phase [165] es sind wenn auch oft nur wenig Unterschied zwischen indirekter und direkter Bandlücke besteht. Dies würde in einer Transmissionsmessung zur Ermittlung der fundamentalen indirekten Bandlücke anstelle des hier bestimmten niedrigsten Dipol-erlaubten direkten Bandübergangs führen.

Von Hassa *et al.* wurde zwar Ellipsometrie verwendet, jedoch wurden lediglich parametrische Modell-Funktionen zur Auswertung der Messdaten genutzt und kein pfp-Fit durchgeführt. Die ermittelten Energien resultieren daher direkt aus den charakteristischen Energien der verwerteten Oszillatoren zur parametrischen Modellanpassung. Als Funktionen wurden dort Gauß-Funktionen summiert, um die Linienform der Messdaten zu beschreiben. Dies führt zu einem Unterschied mit den hier ermittelten Ergebnissen, da eine Gauß-Funktion die charakteristische Energie im Maximum hat, die im Elliott-Modell (Gl. 2.34) für den eigentlichen Band-Übergang verwendete Fehler-Funktion aber im Wendepunkt. Ein anderer Punkt ist, dass das von Hassa et al. verwendete Modell anisotrop uniaxial (s. Gl. (2.4)) ist. Auch wenn dies aufgrund der orthorhombischen Struktur ein grundsätzlich richtiger Ansatz sein kann, ist es in diesem Fall nicht zu empfehlen. Es wurde ein Modell mit zwei aneinander gekoppelten Komponenten ( $\varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\parallel}$ ) verwendet, bei gleichen charakteristischen Energien und Verbreiterungen, sodass durch die Nutzung des anisotropen Modells nur zusätzliche freie Parameter für die Amplituden hinzukommen. Da die Proben (in dieser Arbeit und die von Hassa *et al.*) (001) orientiert sind (d.h. (001)  $\perp$  Probenebene) und die (100) & (010) Richtungen bedingt durch die Rotationsdomänen nicht unterscheidbar sind, ist kein Mehrwert durch Drehung der Probe und erneutes Messen erzielbar. Es wird demzufolge ein Modell mit mehr freien Parametern als nötig auf nicht mehr Messdaten angewandt, ohne dass bereits ein konkreter Ansatz (z.B. aus anders orientierten Proben oder theoretischen Berechnungen) besteht, wie sich die Komponenten ( $\varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\parallel}$ ) voneinander unterschieden. Dies könnte höchstens bei sehr dicken Proben (mehrere  $\mu$ m Schichtdicke) funktionieren, da hier durch den schiefen Lichteinfall auch die außerordentliche Komponente nennenswert Einfluss auf die Messdaten hat. Bei den hier und bei Hassa et al. vorliegenden Dicken von ~180-330 nm ist dies aber sicherlich noch nicht gegeben.

Der Unterschied der In-bedingten Veränderung von  $E_{\rm LV}$  mit x (ca. 40 meV/% In gegenüber ca. 20 meV/% In) ist schwieriger zu interpretieren. Wäre davon auszugehen, dass am binären Endpunkt (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) die Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur zusammenfielen, so würde sich der Unterschied direkt daraus ergeben, dass durch den ~0.5 eV Unterschied im Absolutwert eine größeres  $\Delta E_{\rm LV}$  zwischen x = 0 und x = 1 überwunden werden muss. Da allerdings kein binärer Endpunkt  $\kappa$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existiert, ist dies nicht überprüfbar. Bedingt durch den bereits im  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhandenen Unterschied ist aber nicht davon auszugehen, dass dies der Grund für den Unterschied ist. Es verbleibt daher unklar, wie genau dieser zustande kommt. Hoffentlich kann dies zukünftig durch Proben höherer Kristallqualität, besonders solche ohne Rotationsdomänen und in verschiedenen Orientierungen, die eine vollständig anisotrope Auswertung mit den benötigten drei DFs ( $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$ ,  $\varepsilon_{zz}$ ) zulassen, geklärt werden.

101

## **6.3** $\alpha$ -(**Ti**<sub>*x*</sub>**Ga**<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>**O**<sub>3</sub>

Die beiden vorherigen Kapitel (6.1, 6.2) haben bereits demonstriert, wie die Bandlücke bzw. Absorptionskante von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über Legierung mit Al zu größeren und mit In zu kleineren Werten hin modifizierbar ist. Für die Bandlückeneinstellung von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu kleineren Energien gibt es kaum ein Material mit einem so großen Potential wie Ti, da die Korund-strukturierte Phase des Titanoxids  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur eine sehr kleine Bandlücke von gerade einmal ~0.1 eV hat [19, 29, 150, 250, 251]. Diese Phase des Titanoxid ist jedoch wenig untersucht, da es stabil als tetragonales Rutil-TiO<sub>2</sub> (P4<sub>2</sub>/mnm) auftritt, ergänzt um die beiden metastabilen Phasen Anatas-TiO<sub>2</sub> (tetragonal,  $I4_1/amd$ ) und Brookit-TiO<sub>2</sub> (orthorhombisch, *Pbca*), die ebenfalls keine Sesquioxide sind [252]. Die Untersuchungen zu  $(Ti_xGa_{1-x})_2O_3$  sind daher bislang noch äußerst spärlich. Es gibt zu der Dotierung von  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Ti theoretische und experimentelle Arbeiten [196, 253–255], ebenso zur Dotierung von  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Ti [256] oder der Dotierung von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit verschiedenen anderen Übergangsmetallen wie V, Cr, Fe oder Mn [257]. Zur Untersuchung der Legierung der  $\alpha$ -Phase von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Ti gibt es jedoch bislang keine vergleichbaren Studien, obwohl dies sicherlich eine naheliegende Wahl bei der Legierung von  $Ga_2O_3$  mit Ti ist, da die Korund  $\alpha$ -Phase die einzige des Titanoxids ist, in der das Metall-zu-Sauerstoff-Verhältnis mit Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übereinstimmt.

Hier werden nun *c*-plane  $\alpha$ -(Ti<sub>*x*</sub>Ga<sub>1-*x*</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0  $\leq x \leq$  0.61) Proben im Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften mittels UV Ellipsometrie untersucht. Die Proben wurden mit plasma-unterstützter ALD (Atomlagenabscheidung, engl.: *atomic layer deposition*) auf *c*plane  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat hergestellt, mehr Details bei Barthel *et al.* [258]. Aufgrund der sehr geringen Schichtdicken von unter 30 nm bei allen Proben ist weder die IR-Ellipsometrie noch die Raman-Spektroskopie hier geeignet. Es wurden allerdings ergänzend Messungen mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) und XPS von Kolleg:innen am nmRC der Universität Nottingham durchgeführt, deren Ergebnisse hier mit in die Diskussion der Ellipsometrie-Resultate einfließen werden. Tab. 10 (auf S. 105) listet die untersuchten Proben sowie den aus früheren Untersuchungen [258] mittels RBS (Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie, engl.: *Rutherford backscattering spectrometry*) ermittelten Ti-Gehalt *x* und weitere experimentelle Ergebnisse der Ellipsometrie, TEM- und XPS-Untersuchen auf. Röntgenmessungen ergaben, dass die Proben mit  $x \le 0.053$  eine Korund-Kristallstruktur aufweisen, die weiteren Proben sind amorph, d. h. es konnte kein Röntgensignal in  $\omega - 2\theta$  Scans detektiert werden.

Abb. 49 zeigt  $\Psi$  &  $\Delta$  der UV Ellipsometrie beispielhaft für die  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x=0.037 Probe. Bei der Auswertung mittels Multi-Schicht-Modell und anschließendem pfp-Fit (in schwarz gestrichelt) ist hier zu beachten, dass aufgrund der *c*-Achsen-Orientierung der Proben und der sehr geringen Schichtdicke keine anisotrope Auswertung erfolgte. Es zeigte sich auch, dass dies modellseitig keinen relevanten Unterschied ausmacht, es wird hier also nur die ordentliche DF ermittelt. Dies gilt für die Korund-strukturierten Proben. Bei den amorphen Proben ist nicht von einer Anisotropie auszugehen, die DF stellt hier die vollständige optische Antwort des Materials dar.



**Abbildung 49:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  (links) &  $\Delta$  (rechts) aus spektroskopischer Ellipsometrie im sichtbaren und ultravioletten (UV) Spektralbereich bei 50°, 60° & 70° Einfallswinkel (rot, blau, grün) im Vergleich zum Punkt-für-Punkt-Fit (pfp-Fit, schwarz gestrichelt) für die  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x=0.037 Probe. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [259].

Neben der Ermittlung der DF können in der Ellipsometrie, wie in Kap. 4.1 eingeführt und an vorangegangenen Proben verschiedener Materialien und Schichtdicken gezeigt, durch Modellanpassung der Fabry-Pérot Oszillationen in  $\Psi$  und  $\Delta$  Schichtdicken bestimmt werden. Wie genau diese Schichtdickenbestimmung bei den sehr dünnen Schichten dieser Proben ist, soll nun hier gezeigt werden. Die ermittelten Schichtdicken (*d*) sowie die über EMA-Schichten (s. Kap. 4.1.2) ermittelten optischen Oberflächenrauigkeiten (*r*) und deren Summe (*d* + *r*) sind in Tab. 10 aufgelistet. Zum Vergleich wurden Querschnitts-Hellfeld-TEM-Messungen (Abb. 50) durchgeführt.



**Abbildung 50:** Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (HF-TEM), Bild in Querschnittsansicht von der  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x=0.053 Probe mit Blei-Film (Pt) darüber. Das Inset zeigt dasselbe mit einer Temperatur-Farb-Skalierung und der Darstellung der Hellfeld-Intensität in willkürlichen Einheiten (BF intensity (a.u.), engl.: *bright field intensity (arbitrary units)*) in Abhängigkeit der Position zur Darstellung des Kontrastunterschiedes in verschiedenen Bereichen der Probe. Entnommen aus Kluth *et al.* [259].

Auch hier zeigt sich, anhand Kontrastunterschieden, zum einen der Bereich der  $\alpha$ - $(\text{Ti}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  Schicht (d, rot im Inset) und zum anderen eine Rauigkeit (r, grün im Inset). Diese sind ebenfalls, mit ihrer Summe d + r, in Tab. 10 aufgelistet. Ein Vergleich der Ellipsometrie zu TEM Ergebnissen zeigt, dass die d + r Werte, besonders für die drei Proben mit nachgewiesener Korund-Struktur (x=0; 0.037; 0.053), exzellent übereinstimmen, wenngleich sowohl d als auch r einzeln Abweichungen zwischen Ellipsometrie und TEM zeigen.

**Tabelle 10:** Ti-Gehalt (*x*) sowie Schichtdicke (*d*) und Oberflächenrauigkeit (*r*) der  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben. *x* wurde einerseits über RBS (Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie, engl.: *Rutherford backscattering spectro-metry*), andererseits über XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*) bestimmt. Die Schichtdicken wurden ermittelt aus Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und sichtbarultravioletter spektroskopischer Ellipsometrie (UVSE). Zusätzlich ist die RMS Rauigkeit (quadratischer Mittelwert, engl.: *root mean square*) aus Rasterkraftmikroskopmessungen mit angegeben. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [259].

Probe	x		RMS [258]	r		d		d+r	
			(nm)	(nm)		(nm)		(nm)	
	RBS [258]	XPS		UVSE	TEM	UVSE	TEM	UVSE	TEM
1803	0	0	0.71	4.7	9.9	23.9	18.7	28.6	28.6
1903	0.037	0.067	0.49	5.5	4.6	15.9	16.7	21.4	21.3
1902	0.053	0.045	0.30	5.7	6.8	14.7	13.8	20.4	20.6
1904	0.128	0.093	0.22	5.3	7.1	15.1	14.9	20.4	22.0
1905	0.231	0.170	0.19	6.4	-	12.7	-	19.1	-
1906	0.610	0.483	0.16	8.8	5.7	4.5	13.1	13.3	18.8

Da die in der Ellipsometrie ermittelten Rauigkeit sich zusammensetzt aus tatsächlicher Oberflächenrauigkeit, Oberflächenkontamination, Band-Verbiegungen, etwaigen Elektronenanreicherungen an der Oberfläche o.ä. kann sie sicherlich nicht identisch zur über Kontrastunterschiede ermittelten TEM Rauigkeit sein, was dann entsprechend auch zu Abweichungen in *d* führt. Erstaunlich ist jedoch, dass selbst bei so dünnen Schichten das Gesamtergebnis d + raus Ellipsometrie und TEM so gut übereinstimmen. Dies zeigt, dass die Ellipsometrie als eine nicht-destruktive Messmethode, die keine Präparation erfordert, sehr gut zur Schichtdickenbestimmung selbst dünnster Schichten geeignet ist.

Die aus den pfp-Fits der Messdaten (Abb. 49) gewonnen pfp-DFs sind nun in Abb. 51 dargestellt. Durch ansteigenden Ti-Gehalt kommt es zu einer deutlich sichtbaren Rotverschiebung der Absorptionskante in  $\varepsilon_2$  als auch im zugehörigen Maximum in  $\varepsilon_1$ . Dies ist bedingt durch den gewaltigen Unterschied der Bandlücken beider Materialien von über 5 eV in der Korund-Struktur. Auch in den anderen Phasen ist die Bandlücke von Titanoxid mit Rutil 3.06 eV [52], Anatase 3.4 eV [260] und Brookite 3.27 eV [261] immer noch deutlich unterhalb der  $E_{G,dir,\perp} = 5.62$  eV [25] des  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, daher ist es auch nicht überraschend, dass sich der



**Abbildung 51:** Die Punkt-für-Punkt Dielektrischen Funktionen (pfp-DF) im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich mit Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) für alle  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben bis auf die mit x=0.61. Diese ist links wie rechts im zugehörigen Inset (in schwarz) ergänzt. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [259].

Trend der Rotverschiebung auch nach Übergang der ternären Phase von Korund ins Amorphe weiterhin fortsetzt. Um diese Rotverschiebung nun zu quantifizieren, werden die pfp-DFs mittels Elliott-Modell nach Gl. (2.34) angepasst. Im  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*x*=0) erfolgt dies analog zu der Anpassung in Kracht *et al.* [25] und liefert mit einer Übergangsenergie *E*<sub>LV</sub> von 5.63 eV ein quasi identisches Ergebnis. Für die Ti enthaltenden Proben erfolgt die Anpassung wie in Abb. 52 (links) dargestellt für die *x*=0.128 Probe. Hierbei wird jedoch kein diskreter exzitonischer Beitrag (in Form einer Gauß-Funktion) mit modelliert. Wie in Kap. 3 beschrieben kommt es mit steigendem Ti-Gehalt zu einer starken Verbreiterung der Absorptionskante wodurch sich die Linienform des Imaginärteils nennenswert verändert. Dies lässt keinen sinnvollen Ansatz einen solchen diskreten exzitonischen Beitrag an die pfp-DF anzupassen zu. Dadurch wird hier, ähnlich der Auswertung im  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und anders als beim bcc-(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abb. 45), mit der Übergangsenergie im wesentlichen der Wendepunkt der verbreiterten Stufenfunktion, die die Absorptionskante darstellt, bestimmt.

Dies liefert in Abb. 52 (rechts)  $E_{LV}$  in Abhängigkeit des Ti-Gehalts. Es kommt insgesamt zu einer Rotverschiebung von ~1.4 eV zwischen *x*=0 und *x*=0.61.



**Abbildung 52:** Modellanpassung des Imaginärteils  $\varepsilon_2$  der Punkt-für-Punkt Dielektrischen Funktion (pfp-DF) der  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x=0.128 Probe mithilfe des Elliott-Modells nach Gl. (2.34) (links) zur Ermittlung der charakteristischen Übergangsenergie  $E_{\text{LV}}$ . Außerdem ist  $E_{\text{LV}}$  rechts in Abhängigkeit des Ti-Gehaltes *x* für alle Proben dargestellt (rot), im Vergleich zu Literaturdaten von Kracht *et al.* [25] ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, blau), Tang *et al.* [260] (Anatas-TiO<sub>2</sub>, grün), Mattsson *et al.* [261] (Brookit-TiO<sub>2</sub>, schwarz) und Pascual *et al.* [52] (Rutil-TiO<sub>2</sub>, grau).

Es fällt auf, dass eine Fortsetzung des bestehenden Trends bis zum Titanoxid bei den Bandlücken der drei Phasen des TiO<sub>2</sub> (in grün, schwarz und grau) enden würde und nicht bei den ~0.1 eV des Korund  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dies ist voraussichtlich mit dem Verlust der Korund-Kristallstruktur bei *x* > 0.053 zu begründen, d.h. weitere Proben mit höherem Ti-Gehalt bei weiterhin bestehender Korund-Phase wären erforderlich, um untersuchen zu können, ob dieser Trend sich dann stärker in Richtung des  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bewegen würde.

Ein anderer Aspekt neben der Rotverschiebung, der in Abb. 51 deutlich auffällt, ist, dass die Amplitude der pfp-DFs sowohl in  $\varepsilon_1$  als auch  $\varepsilon_2$  mit steigendem x deutlich ansteigt, in  $\varepsilon_2$ um fast das 12-fache. Dies passt zu den verschiedenen Phasen des TiO<sub>2</sub>, in denen ebenfalls die Amplitude der DF deutlich stärker als im  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist [262–264]. Grundsätzlich ist die DF proportional zur Zustandsdichte (s. Gl. 2.25). Um diesen Amplitudenanstieg zu verstehen ist daher ein Vergleich der Zustandsdichte von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kap. 5, Abb. 19b) und  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Anhang, Kap. 9.9, Abb. 64) sinnvoll. Leitungs- und oberes Valenzband bestehen im  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wo das Leitungsband fast ausschließlich aus Ga 4s- und 4p-Zuständen besteht. Zwischen dem unteren Valenzband (Energie < -4 eV) im  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und dem Valenzband des  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht kaum ein Unterschied, beide bestehen hauptsächlich aus O 2p-Zuständen. Die für Übergangsmetalle charakteristischen, nicht vollständig gefüllten d-Orbitale des Ti sind hier der qualitative Unterschied zwischen den Zustandsdichten und daher verantwortlich für den starken Amplitudenanstieg in der DF. Ähnliches kann auch in anderen Übergangsmetalloxiden beobachtet werden, wie z.B. Ba<sub>2</sub>ScNbO<sub>6</sub>, (Nd,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub>, (Nd,La)(Lu,Sc)O<sub>3</sub> (s. Anhang, Kap. 9.10, Abb. 65 & 66) oder V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34]. Es zeigt sich bei allen, dass die Amplitude der DF an der Absorptionskante nennenswert stärker ausfällt als bei Verbindungen aus den Hauptgruppen wie (Al,In,Ga)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kap. 5, Abb. 20b).

XPS Valenzbandspektren (VBS) für alle sechs  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben sind in Abb. 53 dargestellt. Im Anhang in Kap. 9.11, Abb. 71 sind zusätzlich Weitbereichsscans (WBS) gezeigt. Aus den WBS wurden anhand der Ti 2p- und Ga 3p-Orbital-Signale Werte für den Ti-Gehalt *x* ermittelt und in Tab. 10 aufgelistet, die sinnvoll zu den RBS-Ergebnissen von Barthel *et al.* [258] passen. Lediglich die *x*=0.61 Probe zeigt eine größere Abweichung von über 10%. Die VBS der *x*=0 und *x*=0.61 Probe passen gut zu Literaturergebnissen von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [147] bzw.  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [265]. Der Abfall des Ga-Gehalts ist in den VBS anhand der Signale der Ga 4sund 3d-Orbitale bei ~9 eV und ~4 eV zu beobachten.



**Abbildung 53:** XPS- (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*) Valenzbandspektren von  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgerichtet an den Valenzbändern aus den XPS-Weitbereichsscans (s. Anhang, Kap. 9.11, Abb. 71). Die Intensität ist in Signalen pro Sekunde (cps, engl.: *counts per second*) angegeben. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [259].
Es ist zu beachten, dass die VBS getrennt von den WBS und ohne Ladungsreferenzsignal (wie z.B. dem C 1s Signal) gemessen wurden. Daher werden die VBS Positionen an den Valenzbändern der WBS Messungen orientiert. Dies ist vernünftig, da beide Messungen unter identischen Bedingungen stattfanden. Da der Ladungszustand der Oberfläche nicht bekannt ist, ist Vorsicht geboten, was Aussagen zu Trends in den Positionen der Signale der Valenzbänder betrifft. Da jedoch kein offensichtlicher Trend der Valenzbandkante zu erkennen ist, ist zumindest zu vermuten, dass die aus der Ellipsometrie ermittelte starke Rotverschiebung mit steigendem Ti-Gehalt hier auf eine Erniedrigung des Leitungsbandes und weniger eine Erhöhung des Valenzbandes zurückzuführen ist. Dies passt auch zu den Zustandsdichten (Abb. 19b & 64), in denen maßgeblich im Leitungsband, durch steigenden Ti-Gehalt, Ga 4sund 4p-Zustände durch Ti 3d-Zustände ersetzt werden, während das Valenzband durchweg von O 2p-Zuständen dominiert wird.

# 7 Zusammenfassung

Es wurden die optischen Eigenschaften im infraroten (IR) und sichtbar-ultravioletten (UV) Spektralbereich der Gruppe-III Sesquioxid Halbleiter  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  und  $In_2O_3$  und darauf aufbauend die der  $Ga_2O_3$  Legierungen ( $Al_xGa_{1-x}$ ) $_2O_3$ , ( $In_xGa_{1-x}$ ) $_2O_3$  und ( $Ti_xGa_{1-x}$ ) $_2O_3$  untersucht. Dazu wurden mittels spektroskopischer Ellipsometrie die IR- und UV-Dielektrischen Funktionen (DF) sowie mithilfe von Raman-Spektroskopie auch die Raman-aktiven optischen Phononenmoden bestimmt.

Die tensorielle DF beschreibt hierbei in ihrem Real- und Imaginärteil Dispersions- und Absorptionsverhalten des untersuchten Materials. Eine Auswertung der IR-DF ermöglicht die Bestimmung der IR-aktiven optischen Phononenmoden und liefert Informationen über das Absorptionsverhalten freier Ladungsträger in Form der Plasmafrequenz. Eine Auswertung der UV-DF führt auf Übergangsenergien an kritischen Punkten der Bandstruktur, wie der fundamentalen direkten Bandlücke am  $\Gamma$ -Punkt. Darüber hinaus kann das dielektrische Limit bestimmt werden, dessen Wurzel im Transparenzbereich dem Brechungsindex des Materials entspricht.

In den unterschiedlichen Kristallstrukturen der drei untersuchten Sesquioxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sticht im besonderen die trigonale Korund  $\alpha$ -Phase hervor, da diese als einzige in allen dreien auftritt. Es wurden daher zunächst die IR- und Raman-aktiven optischen Phononenmoden und die fundamentalen Übergangsenergien (~9.2 eV, ~5.6 eV, ~3.4 eV) dieser drei Materialien in der  $\alpha$ -Phase miteinander verglichen und diskutiert. Im Anschluss wurden die bislang kaum erforschten  $\gamma$ - und  $\kappa$ -Phasen des Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht und deren fundamentale Übergangsenergien (~5.1 eV, ~5.6 eV) bestimmt. Anschließend wurde In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der  $\alpha$ -Phase und der stabilen kubischen Bixbyit-Phase (bcc) sowie eine Mischphase beider untersucht.

Der darauf folgende wichtigste Teil dieser Arbeit widmete sich den optischen Eigenschaften verschiedener Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Legierungen, konkret wurden  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bcc-(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht. Da die im  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersuchten

Proben *m*-plane orientiert waren, konnte die volle Anisotropie der DF (d.h. hier die zwei verschiedenen Komponenten ordentlich und außerordentlich) im IR und UV untersucht werden. Es wurde die energetische Verschiebung der IR-aktiven Phononenmoden sowie die Veränderung der dielektrischen Limits und der Übergangsenergien mit Al-Gehalt ermittelt. Für die Übergangsenergien in der ordentlichen ( $\perp$ ) und außerordentlichen ( $\parallel$ ) Komponente wurden Bowing-Parameter von  $b_{\perp}=2.1$  eV und  $b_{\parallel}=1.7$  eV bestimmt. Aus einem Vergleich mit aus XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*) ermittelten Literaturergebnissen wurde gefolgert, dass die im  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indirekte Bandlücke auch im ternären System indirekt bleibt. Des Weiteren fiel bei einem Vergleich des Unterschiedes zwischen den Übergangsenergien der beiden Komponenten ( $E_{IV\perp} - E_{IV\parallel}$ ) auf, dass das Verhalten und die Entwicklung mit steigendem Al-Gehalt von bestehenden Literaturergebnissen abwich. Begründet wurde dies mit unterschiedlichen Auswertungsmethoden, wie den unterschiedlichen Modellansätzen in der Linienformbeschreibung diskreter exzitonischer Beiträge.

Entsprechend wurden auch im bcc- $(In_xGa_{1-x})_2O_3$  und  $\kappa$ - $(In_xGa_{1-x})_2O_3$  aus der UV-DF erhaltene Übergangsenergien in Abhängigkeit des In-Gehaltes in Vergleich zu bestehenden Ergebnissen gestellt, wobei sich in beiden Fällen zeigte, dass hier ermittelte Ergebnisse konstant bei höheren Energien lagen. Dies wurde auf Unterschiede zum einen in den zugrundeliegenden Messmethoden (Ellipsometrie gegenüber Transmissionsmessungen) und zum anderen in der Vorgehensweise bei der Auswertung der Messergebnisse (Linienformanpassung der DF gegenüber Tauc-Plots) zurückgeführt.

Als letztes ternäres Legierungssystem wurde die Legierung aus  $Ga_2O_3$  mit dem Übergangsmetall Ti zu  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht. Es handelte sich hierbei um die erste bekannte Untersuchung der DF in diesem ternären System, wodurch Vergleiche mit bestehenden Ergebnissen hier nicht möglich waren. Da die untersuchten Proben mit ~15-30 nm sehr dünn waren, konnte hier neben der Ermittlung der UV-DFs auch die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung, die UV-Ellipsometrie über die Analyse der im Transparenzbereich auftretenden Fabry-Pérot Oszillationen ebenfalls leisten kann, durch einen Vergleich mit Querschnitts-TEM Messungen (Transmissionselektronenmikroskopie) untersucht werden. Es zeigte sich, dass zwar die bestimmten Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten getrennt voneinander gewisse Abweichungen zwischen TEM und Ellipsometrie zeigten, dass aber die Addition beider zu einer sehr guten Übereinstimmung, auf teilweise bis zu 0.1 nm, zwischen TEM und Ellipsometrie führte, besonders bei den in der  $\alpha$ -Phase befindlichen Proben. Die ermittelten UV-DFs zeigten zum einen eine deutliche Rotverschiebung mit steigendem Ti-Gehalt *x* um ~1.4 eV bis *x*=0.61, zum anderen einen markanten Amplitudenanstieg mit steigendem *x* sowohl im Real- als auch Imaginärteil. Durch eine Betrachtung der die DFs bestimmenden Zustandsdichten von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde deutlich, dass die im Ti und anderen Übergangsmetallen im Leitungsband auftretenden 3d-Orbitale für diesen Amplitudenanstieg verantwortlich sind. Zuletzt wurde mittels XPS-Valenzbandspektren erläutert, dass die beobachtete Rotverschiebung primär auf eine Erniedrigung des Leitungsbandes und weniger eine Erhöhung des Valenzbandes zurückzuführen ist.

Für zukünftige Untersuchungen gilt grundsätzlich für so gut wie alle hier untersuchten Materialien, dass vor allem eine Verbesserung der Kristallqualität erforderlich sein wird. Abgesehen von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden die Gruppe-III Sesquioxide und deren Legierungen, besonders die metastabilen Phasen, erst seit kürzerer Zeit erforscht, weshalb die Herstellung noch nicht in einer Weise entwickelt ist, die mit GaN, GaAs o.ä. vergleichbar wäre, etwas, das sich dementsprechend auch in der DF widerspiegelt. Dies erschwert häufig die Auswertung, führt zu hohen Verbreiterungen in Phononenmoden oder der Absorptionskante sowie Inhomogenitäten innerhalb der Schichtstruktur, die nur bedingt über Modellanpassungen gelöst werden können. Dies macht es auch in vielen hier untersuchten Materialien und Legierungen schwer bis unmöglich den Beitrag diskreter Exzitonen an der Absorptionskante untersuchen zu können, da die hohen Verbreiterungen dazu führen, dass eine derartige Auswertung der Linienform der DF häufig schlicht nicht möglich ist. Beim  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (wie auch beim  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit  $x > \infty$  0.5) besteht konkret das Problem, dass die Bandlücke mit  $\sim$ 9.2 eV so hoch ist, dass die meisten herkömmlichen Ellipsometer dies nicht mehr messen

können. Qualitativ hochwertige Messungen der ordentlichen und außerordentlichen DF beispielsweise mithilfe von Synchrotronstrahlung wären dringend erforderlich. Im  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> könnten nächste Schritte in der inzwischen gelungenen, aber immer noch seltenen Dotierung von  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Untersuchung des Einflusses von Vielteilcheneffekten bestehen. (Da diese im Rahmen der hier behandelten Materialien kaum untersucht werden konnten, findet sich ein Beitrag zu Vielteilcheneffekten an BaSnO<sub>3</sub> im Anhang in Kap. 8 als ein Beispiel für Vielteilcheneinfluss an Halbleiteroxid-Materialien.) Beim In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wäre eine Untersuchung der außerordentlichen DF im  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interessant, wofür Proben mit z.B. *m*-plane oder *a*-plane Orientierung notwendig wären, sowie die Ga-Legierung in dieser Kristallstruktur zu untersuchen. Auch beim  $\kappa$ -(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw.  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wäre eine Aufschlüsselung der DFs in die (drei) verschiedenen Komponenten der orthorhombischen Struktur erstrebenswert, würde allerdings die erfolgreiche Herstellung ohne Rotationsdomänen erfordern, die gerade erst begonnen hat. Zum Schluss wäre es im  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spannend zu untersuchen, in wie weit der ermittelte Trend der Übergangsenergie mit steigendem Ti-Gehalt sich hin zu den Phasen des TiO2 verhalten würde, wenn die untersuchten Proben durchweg die Korund-Struktur beibehielten, und ob eine energetische Verschiebung zum  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgen würde. Genauso wäre auch hier die Anisotropie, sprich Trennung der DF in ordentliche und außerordentliche Komponente ein nächstes Ziel. Neben nicht *c*-plane orientierten Proben würde dies allerdings wohl auch dickere Schichten in der Größenordnung von einigen 100 nm erfordern.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Erforschung der Halbleiter-Sesquioxide und ihrer Legierungen in vielerlei Hinsicht noch am Anfang steht, aber durch zunehmendes Forschungsinteresse auf diesem Gebiet in jüngster Zeit sicherlich spannende Entwicklungen in den kommenden Jahren zu erwarten sind.

### 8 Anhang I - La:BaSnO<sub>3</sub>

BaSnO<sub>3</sub> gehört zu den sogenannten Perowskit-Oxiden (so wie auch die in Kap. 9.10 behandelten Perowskit Substrat Kristalle) die der grundsätzlichen Struktur ABO<sub>3</sub> folgen. Durch eine sehr große Bandbreite verschiedener Elemente, die die A- oder B-Position einnehmen können [266], sind mit Perowskit-Oxiden sehr viele wünschenswerte Materialeigenschaften wie Supraleitung, Polarität, Ferroelektrizität, Transparenz, Magnetismus u.ä. erzielbar. Auch die Potentiale bei der Kombination verschiedener Perowskit-Oxide, wie das Entstehen eines 2DEGs an der Grenzfläche, wie dies bei BaSnO<sub>3</sub> / LaInO<sub>3</sub> vermutet wird, sind vielversprechend [267]. BaSnO<sub>3</sub> ist ein kubischer ( $Pm\bar{3}m$ ) indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von  $E_{G,ind} = 3.1$  eV, einer direkten Bandlücke von  $E_{G,dir} = 3.57$  eV [268] und einem Gitterparameter von a = 4.116 Å [269]. Kristall- und Bandstruktur sind in Abb. 54 dargestellt. Hier werden eine Reihe La-dotierter (001) BaSnO<sub>3</sub> Schichten, hergestellt mittels PA-MBE

auf einer  $BaSnO_3$  Pufferschicht, auf einem (001) SrTiO\_3 Substrat [267] mittels IR- und UV-Ellipsometrie im Hinblick auf den Einfluss der freien Ladungsträger und die damit verbundenen Vielteilcheneffekte (s. Kap. 2.3) untersucht.



(a) Kubische Kristallstruktur der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ (b) Bandstruktur von BaSnO3, bei der das Valenzbandmaximum aufvon BaSnO3 mit Ba in grün Sn in grau und O in rot mit0 eV gesetzt ist. Es werden Berechnungen nach HSE06 (schwarz) undzugehörigem Koordinatensystem. $G_0W_0@HSE06$  (gelb) miteinander verglichen.



(Die geringe Schichtdicke lies eine erfolgreiche Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie nicht zu.) Ermittelte Ladungsträgerdichten *n* aus Hall-Effekt-Messungen sowie die Schichtdicken der La-dotierten und der undotierten Pufferschicht der Dünnfilm-Proben sind in Tab. 11 aufgelistet. Darüber hinaus wurde eine (110) BaSnO<sub>3</sub> Volumenprobe untersucht, deren ermittelte IR- und UV-DF als Grundlage für die undotierte BaSnO<sub>3</sub> Pufferschicht im Multi-Schicht-Modell der dotierten Proben diente.

Abb. 55 stellt  $\Psi$  &  $\Delta$  im IR- (a) und UV- (b) Spektralbereich für die La:BaSnO<sub>3</sub> Probe mit  $n = 1.0 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> im Vergleich zum pfp-Fit dar. Aus den sehr gut zu den Messdaten passenden pfp-Fits folgen die in Abb. 56 dargestellten IR- (a) und UV- (b) pfp-DFs im Vergleich zur Anpassung mittels parametrischem Modell zur Ermittlung der Plasmafrequenz  $\omega_P$  nach dem Drude-Modell (s. Gl. (2.22)) im IR- und der Übergangsenergie  $E_{\rm LV}$  nach dem Elliott Modell (s. Gl. (2.34)) im UV-Spektralbereich. Die  $n = 1.5 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>,  $n = 2.2 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> und  $n = 1.9 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> Proben sowie die undotierte Volumenprobe zeigen aufgrund zu geringer Ladungsträgerdichte keinen nennenswerten plasmonischen Beitrag, so dass kein  $\omega_P$  ermittelt werden kann, daher sind diese in Abb. 56a nicht dargestellt.

hen dotierter und undotierter Schicht unterschieden werden, wird nur eine Gesamtdicke angegeber								
	Probe	п	Schichtdicke BaSnO <sub>3</sub>	Schichtdicke La:BaSnO <sub>3</sub>				
		$(cm^{-3})$	(nm)	(nm)				
	m83450	$1.5 \times 10^{18}$	189	-				
	m83399	$2.2 \times 10^{18}$	97	-				
	m83397	$1.9 \times 10^{19}$	94	-				
	m83517	$3.7 \times 10^{19}$	53	203				
	m83380	$6.4 \times 10^{19}$	48	50				
	m83505	$1.0 \times 10^{20}$	39	221				
	m83307	$3.1 \times 10^{20}$	99	162				

52

52

**Tabelle 11:** Ladungsträgerdichte n und Schichtdicken der undotierten BaSnO<sub>3</sub> Pufferschicht sowie der dotierten La:BaSnO<sub>3</sub> Schicht der untersuchten La:BaSnO<sub>3</sub> Proben. n wurde über Hall-Effekt-Messungen, die Schichtdicken mit sichtbar-ultravioletter Ellipsometrie bestimmt. Konnte bei niedrigem n in der Ellipsometrie nicht zwischen dotierter und undotierter Schicht unterschieden werden, wird nur eine Gesamtdicke angegeben.

m83369 6.9×10<sup>20</sup>

Die  $n = 6.4 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> Probe hat zwar eine deutlich höhere Ladungsträgerdichte, ließ sich allerdings im IR-Spektralbereich aus bislang nicht geklärten Gründen nicht erfolgreich mit einem konsistenten Modell beschreiben, sodass auch hier ebenfalls kein  $\omega_{\rm P}$  ermittelt werden kann. Auch werden die IR-pfp-DFs erst ab 1000 cm<sup>-1</sup> dargestellt und mittels Drude-Modell angepasst, da die DFs im darunterliegenden Bereich stark von Rauschen und diversen Artefakten betroffen sind, die eine Auswertung nicht möglich machten.



**Abbildung 55:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  (links) &  $\Delta$  (rechts) im infraroten (IR) (a) sowie sichtbarultravioletten (UV) (b) Spektralbereich für die La:BaSnO<sub>3</sub> Probe mit  $n=1.0\times10^{20}$  cm<sup>-3</sup> für 3 Einfallswinkel (rot, blau, grün) im Vergleich zum Punkt-für-Punkt Fit (pfp-Fit, schwarz).

Dies ist zum Teil sicherlich auch durch eine imperfekte Anpassung des Substrats in diesem Wellenzahlbereich bedingt. Von den vier im BaSnO<sub>3</sub> IR-aktiven Phononenmoden (mit  $T_{1u}$ -Symmetrie) [270–274] konnten in der Volumenprobe zwei mit Wellenzahlen von 268.0 cm<sup>-1</sup> und 622.8 cm<sup>-1</sup> ermittelt werden. Bei der Auswertung der UV-DF wurde das Elliott-Modell ohne direkten Exzitonen-Beitrag verwendet, da die Exzitonen durch die freien Ladungsträger (wie auch im  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) abgeschirmt werden. Der ermittelte Wert für  $E_{LV}$  der Volumenprobe ist mit 3.59 eV in sehr guter Übereinstimmung mit dem einerseits aus der G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>@HSE06 Bandstruktur (Abb. 54b) bestimmten Wert von 3.5 eV und dem andererseits aus EELS (Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl.: *electron energy-loss spectroscopy*) bestimmten Wert von 3.57 eV, von Aggoune *et al.* [268].



**Abbildung 56:** Infrarot (IR) sowie sichtbar ultraviolette (UV) Punkt-für-Punkt (pfp) Dielektrische Funktion (DF) der untersuchten La:BaSnO<sub>3</sub> Proben mit Modellanpassung (schwarz gestrichelt) nach Gl. (2.22) im IR und Gl. (2.34) im UV.

Abb. 57a zeigt die bestimmten  $\omega_{\rm P}$  (rote Punkte) und den theoretischen Verlauf (rote Kurve) nach Gl. (2.23), unter Bestimmung der effektiven Masse  $m_{\rm e}^*(n)$  aus der Ladungsträgerdichte *n* mit Gl. (2.47) auf Basis des Modells nach Pisarkiewicz *et al.* [96] (s. Gl. (2.44)) mit einer nicht-parabolischen Leitungsbandstruktur. Dieser Verlauf wurde unter Variation der effektiven Elektronenmasse am LBM  $m_{\rm e,0}^*$ , hier der Γ-Punkt daher effektive Γ-Punktsmasse  $m_{\rm e}^*(\Gamma)$ , und dem empirischen Nicht-Parabolizitäts-Parameter des Leitungsbandes *C* an die Messdaten angepasst. Daraus folgen Werte von  $m_{\rm e}^*(\Gamma) = 0.28 m_{\rm e} \& C = 0.32 \text{ eV}^{-1}$ . Als Vergleich ist der Verlauf entsprechend den leicht abweichenden Werten von Niedermeier *et al.* [275] mit



(a) Plasmafrequenz  $\omega_{\rm P}$  in Abnangigkeit der Ladungstragerdichte *i* mit Modellanpassung zur Bestimmung von  $m_e^*$  und *C* sowie Literaturvergleich.

(b) Übergangsenergie  $E_{\text{LV}}$  in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte *n*, mit Modellanpassung zur Bestimmung von  $m_{\text{h}}^*$  sowie Literaturvergleich.

**Abbildung 57:** Einfluss von Vielteilcheneffekten auf La:BaSnO<sub>3</sub>. Die Plasmafrequenz  $\omega_P$  (a) und die Übergangsenergie  $E_{LV}$  (b) sind in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte *n* dargestellt. Zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen von  $\omega_P$  und  $E_{LV}$  (rote Punkte) sind Modellanpassungen nach dem nicht-parabolischen Pisarkiewicz-Modell [96] gezeigt (rote und blaue Kurven). Für  $\omega_P(n)$  nach Gl. (2.23) und (2.47), für  $E_{LV}(n)$  nach Gl. (2.43), (2.45) und (2.47). Ergänzt wird dies um Ergebnisse (nach selbigem Modell) von Niedermeier *et al.* [275] (schwarze Kurven).

 $m_{\rm e}^*(\Gamma) = 0.19 \ m_{\rm e} \& C = 0.37 \ {\rm eV}^{-1}$  (schwarze Kurve) eingezeichnet. Abb. 57b zeigt nun die ermittelten Werte für  $E_{\rm LV}$  (rote Punkte) sowie den theoretischen Verlauf (rote Kurve) nach Gl. (2.43) unter Beachtung der Vielteilcheneffekte, Burstein-Moss-Verschiebung und Bandkantenrenormierung (mit  $\varepsilon_{\rm S} = 21$  [275]). Auch hier wird die nicht-parabolische Leitungsband-Dispersionsrelation nach Pisarkiewicz *et al.* [96] (s. Gl. (2.44)) zugrunde gelegt, wobei als Parameter für  $m_{\rm e}^*(\Gamma) \& C$  die aus der Anpassung von  $\omega_{\rm P}$  ermittelten Werte verwendet werden. Zusätzlich kommt ein Beitrag der Burstein-Moss-Verschiebung des Valenzbandes hinzu, das, wie in Kap. 2.3 eingeführt, parabolisch angenähert wird. Die Modell-Funktion (rote Kurve) wird hier unter Variation der effektiven Lochmasse  $m_{\rm h}^*$  im Valenzbandbeitrag (blau gestrichelte Kurve) an die Messdaten angepasst. Es ergibt sich  $m_{\rm h}^* = 1.3 \ m_{\rm e}$ . Verglichen wird dies hier ebenfalls mit der Modell-Funktion mit den Werten für  $m_{\rm e}^*(\Gamma) \& C$  von Niedermeier *et al.* [275] (schwarze Kurve). Diese Kurve verläuft äußerst ähnlich zu der hier ermittelten, weist jedoch den Unterschied auf, dass kein Valenzbandbeitrag in der Burstein-Moss-Verschiebung von Niedermeier *et al.* beachtet wurde, sodass es zu einem sehr ähnlichen Verlauf, aber trotzdem unterschiedlichen Werten für  $m_{e}^{*}(\Gamma) \& C$  kommt. Betrachtet man die Valenzbänder in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes in Abb. 54b, so verläuft das Valenzband geringerer Krümmung, d.h. höherer Lochmasse, auch hh-Band (hh, engl.: *heavy hole*) genannt, von  $\Gamma \to R$  und  $\Gamma \to M$ mit einer (sehr schwach) steigenden Dispersion für steigendes k, also einer positiven Krümmung (wie auch das niederenergetischste Leitungsband um den  $\Gamma$ -Punkt). Dadurch leistet es kaum, bis keinen nennenswerten Valenzbandbeitrag in der Burstein-Moss-Verschiebung. Von  $\Gamma \to X$  jedoch verläuft das hh-Band mit der am  $\Gamma$ -Punkt für Valenzbänder typischen negativen Krümmung. Dasselbe gilt in den betrachteten Bereichen für die am  $\Gamma$ -Punkt mit dem hh-Band entarteten Bänder geringerer Lochmasse, die sogenannten lh-Bänder (lh, engl.: *light hole*). Insgesamt sind alle diese Valenzbänder zu verschiedenen Anteilen, die sich aus der Übergangswahrscheinlichkeit nach Fermis Goldener Regel ergeben, an einem Absorptionsprozess beteiligt. Dementsprechend ergibt sich ein insgesamt sicherlich nicht zu vernachlässigender Valenzbandbeitrag, wenn auch die hh-Bänder  $\Gamma \to R$  und  $\Gamma \to M$  kaum dazu beitragen werden. Die sich ergebende Lochmasse von  $m_{h}^{*}(\Gamma) = 1.3 m_{e}$  stellt dementsprechend auch eine mittlere Lochmasse über alle diese Bänder dar.

# 9 Anhang II - Verschiedenes

## 9.1 Physikalische Konstanten

**Tabelle 12:** Fundamentale physikalische Konstanten festgelegt durch das CODATA (Komitee für Daten für Wissenschaft und Technologie, engl.: *Committee on Data for Science and Technology*) des ISC (Internationaler Wissenschaftsrat, engl.: *International Science Council*) [44].

Größe	Symbol	Wert
Dielektrische Feldkonstante	$\varepsilon_0$	$8.854187817 \times 10^{-12} \ \frac{\text{A s}}{\text{V m}}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c <sub>0</sub>	299792458 $\frac{m}{s}$
Elementarladung	е	$1.6021766208(98) \times 10^{-19} \text{ C}$
Ruhemasse des Elektrons	m <sub>e</sub>	$9.10938356(11) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum	ħ	1.054571800(13) × 10 <sup>-34</sup> J s
Rydbergenergie	Ry	13.605693009(84) eV



#### 9.2 Phononendispersionsrelationen

**Abbildung 58:** Phononendispersionsrelation von  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. IR-aktive Phononenmoden haben ein rotes, Ramanaktive ein grünes und nicht optisch anregbare Moden (stille Moden) ein graues Label. Zusätzlich ist rechts die Phononen-Zustandsdichte (PDOS, engl.: *phonon density of states*) dargestellt, wobei die projizierte Zustandsdichte der In-Atome rot und die der O-Atome blau gefärbt ist. Bearbeitet nach [27].



**Abbildung 59:** Phononendispersionsrelation von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir). Bearbeitet nach [179]<sup>9</sup>. Die Punkte sind experimentelle Daten, ermittelt durch Neutronenstreuung aus [276].

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Reprinted from W. Kappus, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **21**, 325 (1975). Reproduced with permission from Springer Nature.

#### 9.3 Raman-Tensoren und Auswahlregeln der Korund-Struktur

Für Raman-Messungen entlang der *x*-Richtung (x||a) wie in Abb. 21 folgen die Auswahlregeln der Raman aktiven Phononenmoden in der Korund-Kristallstruktur durch entsprechende Rotation der Raman-Tensoren (S. 57, Gl. (5.2)), hier, mit der Drehmatrix in y-Richtung um  $\theta$ =90°:

$$\begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & \sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$
(9.1)

Es ergibt sich:

$$\bar{\bar{R}}(A_{1g}(x)) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & b \\ 0 & a & 0 \\ -a & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \bar{\bar{R}}(E_g(x)) = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ 0 & -c & d \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -d & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & c & d \end{pmatrix}$$
(9.2)

Womit folgt, dass in  $x(y, y)\bar{x} A_{1g}$  und  $E_g$ , in  $x(y, z)\bar{x}$  nur die  $E_g$  Moden erlaubt sind. Analoges gilt für Messungen entlang der *y*-Richtung (y||m). Die vollständige Auflistung der Messkonfigurationen bei  $x(-, -)\bar{x}$ ,  $y(-, -)\bar{y}$  oder  $z(-, -)\bar{z}$  Messung und den zugehörigen erlaubten Phononenmoden ist in Tab. 13 zu finden.

Messkonfiguration	Erlaubte Phononenmoden
$z(x,x)\overline{z}, z(y,y)\overline{z}$	$A_{1g}$ , $E_g$
$z(x, y)\overline{z}, z(y, x)\overline{z}$	$E_g$
$x(y, y)\bar{x}, y(x, x)\bar{y}$	$A_{1g}$ , $E_g$
$x(y,z)\bar{x}, y(x,z)\bar{y}$	$E_g$
$x(z, y)\bar{x}, y(z, x)\bar{y}$	$E_g$
$x(z,z)\bar{x}, y(z,z)\bar{y}$	$E_g$

**Tabelle 13:** Auswahlregeln der Raman-aktiven Phononenmoden in der Korund-Struktur mit den Messkonfigurationen der Raman-Spektroskopie in Porto Notation [129].  $\bar{x}$ ,  $\bar{y} \& \bar{z}$  stehen für Rückstreuung.

### 9.4 Modellparameter der IR Dielektrischen Funktion im $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Alle in Kap. 5.3, Abb. 32a gezeigten ordentlichen IR pfp-DFs wurden mittels Gl. (2.22) angepasst, wie in Abb. 32b beispielhaft dargestellt. Die daraus erhaltenen Modellparameter  $\omega_{TO}$ ,  $\gamma_{TO}$  und *S* sind in Tab. 14 für alle Proben aufgelistet. Die bestmögliche Anpassung des Modells an die pfp-DF gelang bei Probe M0741, daher sind deren Modellparameter erweitert um  $\varepsilon_{\infty}$ von 3.9 und die theoretisch prognostizierte Wellenzahl der  $E_u(1)$ -Mode von 170.5 cm<sup>-1</sup> [27] am besten geeignet um ein vollständiges Modell der ordentlichen IR-DF des  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erstellen.

**Tabelle 14:** Wellenzahlen  $\omega_{TO}$ , Verbreiterungen  $\gamma_{TO}$  und Amplituden *S* der IR aktiven Phononenmoden des Modells der infraroten ordentlichen Dielektrischen Funktion im  $\alpha$ -In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für alle verwendeten Proben. Die Schichtdicken *d* stammen (probenabhängig) aus der infraroten oder sichtbar-ultravioletten Ellipsometrie.

	Probe	M1078	M0745	M0741	M1081	M1130
Mode	<i>d</i> (nm)	465	672	807	2206	4028
$E_u(2)$	$\omega_{\mathrm{TO}} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	297.8	298.8	299.5	300.7	299.4
	$\gamma_{\rm TO}~({\rm cm}^{-1})$	10.1	12.0	11.9	13.7	10.7
	S	2.6	2.6	2.2	2.7	2.6
$E_u(3)$	$\omega_{ m TO}~( m cm^{-1})$	435.5	432.7	432.6	434.5	432.7
	$\gamma_{\rm TO}~({\rm cm}^{-1})$	13.2	14.2	13.9	14.3	10.6
	S	3.3	3.1	2.8	2.7	3.6
$E_u(4)$	$\omega_{\mathrm{TO}} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	490.9	490.5	490.8	490.2	490.8
	$\gamma_{\rm TO}~({\rm cm}^{-1})$	15.2	13.0	12.6	11.2	12.6
	S	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

#### 9.5 Ramanspektroskopie an einer bcc-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenprobe

In dem Raman-Spektrum an einer bcc- $In_2O_3$  Volumenprobe (INO-22\_02) in Abb. 60 konnten 14 der 22 Raman-aktiven Phononenmoden durch Vergleich mit Ergebnissen von Kranert *et al.* [277] identifiziert werden.



**Abbildung 60:** Raman-Spektrum einer bcc- $In_2O_3$  Volumenprobe (INO-22\_02). Der Polarisator war während der Messungen auf 0°, ein Analysator wurde nicht verwendet.

### **9.6** Gitterparameter und Phononen im $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Tabelle 15:** Al-Gehalt *x*, Gitterparameter *a*, *m* & *c* und Halbwertsbreiten FWHM aus Röntgen-Messungen, zusammen mit Schichtdicken *d* aus der sichtbar-ultravioletten Ellipsometrie für alle untersuchten  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben sind aufgelistet, in Kombination mit Literaturwerten zu Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pulvern [24], *c*-plane Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [178], *m*-plane Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [175] und *c*-plane Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]. Da Marezio *et al.* [24], Ning *et al.* [178] und Leszc-zynski *et al.* [22] keine Daten für *m* angeben, wird eine vollständige Relaxation der Proben angenommen und *m* bestimmt aus dem Zusammenhang  $m = a/\sqrt{4/3}$ . Diese Werte sind *kursiv*. Die zugehörige Darstellung findet sich in Kap. 6.1, Abb. 36. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].

x	d	a	m	С	FWHM		
					(3030)	(1120)	(0006)
	nm		Å			arcsec	
0 [24]	-	4.9825	4.3150	13.433	-	-	-
0 [178]	800	4.9882	4.3199	13.4262	-	1430	83
0 [175]	880	4.975	4.314	13.457	1033	1480	1537
0	89	4.9752	4.3119	13.4610	2304	3024	2988
0.07	101	4.9590	4.3005	13.4292	1440	1332	1332
0.15	101	4.9434	4.2822	13.4016	1296	1476	1512
0.26	121	4.9230	4.2615	13.3578	1116	1548	1620
0.36	119	4.9058	4.2450	13.3362	1152	1764	1800
0.76	202	4.8158	4.1676	-	864	1440	-
1 [22]	-	4.7577	4.1203	12.9907	-	-	-

<b>Tabelle 16:</b> Wellenzahlen der transversalen infrarot aktiven optischen Phononenmoden $E_u(\varepsilon_{\perp})$ und $A_{2u}(\varepsilon_{\parallel})$ aus
Infrarot Ellipsometrie für alle untersuchten $\alpha$ -(Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Proben und einen <i>m</i> -plane Saphir Wafer (x=1), in
Kombination mit Literaturwerten zu c-plane Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [176, 178], m-plane Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [166, 175] und c-, a- und m-plane
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [163, 176]. Vorausgesagte, nicht gemessene Literaturwerte sind kursiv. Die zugehörige Darstellung findet
sich in Kap. 6.1, Abb. 39 Bearbeitet nach Kluth <i>et al.</i> [225].

x	$E_u(1)$	$E_u(2)$	$E_u(3)$	$E_u(4)$	$A_{2u}(1)$	$A_{2u}(2)$		
	$\rm cm^{-1}$							
0 [178]	-	333.7	470.8	567.6	-	-		
0 [176]	-	333.4	469.9	562.7	280	544		
0 [166]	221.7	334.0	469.5	568.5	270.8	547.1		
0 [175]	230	333.2	474.1	571.7	271.3	546.6		
0	-	332.4	474.3	-	271.5	545.0		
0.07	-	336.1	486.5	-	274.9	550.2		
0.15	-	341.2	498.2	-	280.0	552.3		
0.26	-	348.5	502.9	-	289.7	556.5		
0.36	-	359.5	506.9	-	296.4	559.4		
0.76	-	417.1	548.6	618.6	378.1	573.7		
1	384.8	439.3	569.1	633.5	396.0	582.7		
1 [163]	385.0	439.1	569.0	633.6	397.5	582.4		
1 [176]	384.8	439.5	569.1	633.4	396.7	582.7		

#### 9.7 Modellanpassungen an die UV Dielektrische Funktion



**Abbildung 61:** Realteil  $\varepsilon_1$  der Punkt-für-Punkt sichtbar-ultravioletten Dielektrischen Funktion von  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gepunktet) gefitted mit einer Modell-Funktion von Shokhovets *et al.* [89] (s. Gl. (2.36) (durchgezogen, gestrichelt) zur Ermittlung des dielektrischen Limits  $\varepsilon_{\infty}$ . Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].



**Abbildung 62:** Modellanpassung (durchgezogen, gestrichelt) von Real- und Imaginärteil der Anisotropen Punktfür-Punkt ultravioletten Dielektrischen Funktion (gepunktet) von  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit *x* zwischen *x*=0.07 und *x*=0.36 zur Ermittlung der  $\Gamma$ -Punkts Übergangsenergien  $E_{IV,\perp,\parallel}$ . Bearbeitet nach Kluth *et al.* [225].



9.8  $\Psi \& \Delta$  aus der UV-Ellipsometrie an bcc-(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei  $\Phi$ =50° & 70°

**Abbildung 63:** Die ellipsometrischen Winkel  $\Psi$  (links) &  $\Delta$  (rechts) aus spektroskopischer Ellipsometrie im sichtbaren und ultravioletten (UV) Spektralbereich bei 50° (rot) & 70° (grün) Einfallswinkel  $\Phi$  für alle drei bcc- $(\ln_x Ga_{1-x})_2 O_3$  Proben (von oben nach unten mit absteigendem In-Gehalt *x*) im Vergleich zu den Modellen (schwarz gestrichelt), die Grundlage für die Punkt-für-Punkt-Fits an die 60° Messungen (s. Kap. 6.2.1, Abb. 44) waren.

#### 9.9 $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zustandsdichte



**Abbildung 64:** Totale und nach Elementen (Ti rot, O grün) getrennte Zustandsdichte (DOS, engl.: *density of states*) des rhomboedrischen Korund  $\alpha$ -Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im oberen Bild. Das untere Bild zeigt die nach Orbitalen getrennten Zustandsdichten der Ti- und O-Ionen. Die jeweiligen Insets oben und unten zeigen den Bereich um die Fermi-Energie *E* = 0 eV (gestrichelte schwarze Linien) vergrößert. Bearbeitet nach [278]<sup>10</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Reprinted from Publication V. Singh und J. Pulikkotil, Journal of Alloys and Compounds **658**, 430 (2016). Copyright 2015, with permission from Elsevier.

#### 9.10 Dielektrische Funktionen verschiedener Perowskit-Oxide

Die Perowskit-strukturierten Substrat-Kristalle Ba<sub>2</sub>ScNbO<sub>6</sub>:Mg (BSN), (Nd,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub> (NSAT) und (Nd,La)(Lu,Sc)O<sub>3</sub> (NLLS) wurden mittels IR-, UV-Ellipsometrie und Raman-Spektroskopie untersucht. Diese neuartigen Kristalle stellen aufgrund geringer Gitterfehlanpassung potentielle Substrat-Kandidaten für BaSnO3 (BSN, NLLS) und GaN (NSAT) dar [279– 281]. Während BSN und NSAT kubische Perowskit Kristalle ( $Pm\bar{3}m$ ) sind, ist NLLS orthorhombisch (Pnma) und hat daher drei verschiedene Elemente im dielektrischen Tensor (s. Gl. (2.3)). Für alle Kristalle lagen Volumenproben vor, für BSN in (100), für NSAT in (001) Orientierung und im Falle des NLLS drei Stück mit (001), (010) und (100) Orientierung, sodass die vollständige Anisotropie der DF ermittelt werden konnte. Im folgenden sind nun zunächst die pfp-UV-DFs der drei Kristalle (Abb. 65 & 66) und anschließend die pfp-IR-DFs (Abb. 67 & 68) sowie Ergebnisse der Raman-Spektroskopie (Abb. 69 & 70) dargestellt.



**Abbildung 65:** Punkt-für-Punkt Dielektrische Funktion im sichtbar und ultravioletten Spektralbereich der Perowskit Substrat-Kristalle Ba<sub>2</sub>ScNbO<sub>6</sub>:Mg (BSN, blau) und (Nd,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub> (NSAT, rot) mit dem Imaginärteil durchgezogen und dem Realteil gestrichelt.



**Abbildung 66:** Punkt-für-Punkt Dielektrische Funktionen  $\varepsilon_{xx}$  (blau),  $\varepsilon_{yy}$  (rot) und  $\varepsilon_{zz}$  (grün) im sichtbar und ultravioletten Spektralbereich des orthorhombischen Perowskit Substrat-Kristalls (Nd,La)(Lu,Sc)O<sub>3</sub> (NLLS). Der Inset zeigt den Bereich von 6 eV bis 6.5 eV vergrößert.



**Abbildung 67:** Infrarot Punkt-für-Punkt Dielektrische Funktion (IR-DF, blau & rot) der Substrat-Kristalle Ba<sub>2</sub>ScNbO<sub>6</sub>:Mg (a) & (Nd,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub> (b) im Vergleich zur Modellanpassung (schwarz, gestrichelt) nach Gl. (2.22). Die Phononenmoden der kubischen Perowskit Struktur ( $Pm\bar{3}m$ ) wurden der  $T_{1u}$  Symmetrie zuge-ordnet [270–274].



**Abbildung 68:** Infrarot Punkt-für-Punkt Dielektrische Funktionen  $\varepsilon_{xx}$  (blau),  $\varepsilon_{yy}$  (rot) und  $\varepsilon_{zz}$  (grün) des orthorhombischen Perowskit Substrat-Kristalls (Nd,La) (Lu,Sc)O<sub>3</sub> (NLLS) im Vergleich zur Modellanpassung (schwarz, gestrichelt) nach Gl. (2.22).



**Abbildung 69:** Polarisiertes Raman-Spektrum der Substrat Kristalle Ba<sub>2</sub>ScNbO<sub>6</sub>:Mg (a) & (Nd,Sr)(Al,Ta)O<sub>3</sub> (b). Die Orientierung von Kristallstruktur und Polarisatoren ist nach Porto Notation angegeben (s. Kap. 4.2), wobei  $x \parallel (100)$  und  $z \parallel (001)$ .



**Abbildung 70:** Polarisiertes Raman-Spektrum des orthorhombischen Perowskit Substrat-Kristalls  $(Nd,La)(Lu,Sc)O_3$  (NLLS). Es wurden drei Probestücke in (001) (a), (010) (b) und (001) (c) Orientierung untersucht. Die Orientierung von Kristallstruktur und Polarisatoren ist nach Porto Notation angegeben (s. Kap. 4.2), wobei  $x \parallel (100)$  und  $z \parallel (001)$ .



9.11 XPS-Weitbereichescans von  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Abbildung 71:** XPS- (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*) Weitbereichsscans von  $\alpha$ -(Ti<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vertikal gegeneinander verschoben. Bearbeitet nach Kluth *et al.* [259].

# Literatur

- J. Shi, J. Zhang, L. Yang, M. Qu, D.-C. Qi, und K. H. L. Zhang, Advanced Materials 33, 2006230 (2021).
- [2] E. Fortunato, P. Barquinha, und R. Martins, Advanced Materials 24, 2945 (2012).
- [3] K. Ellmer, Nature Photonics 6, 809 (2012).
- [4] J. A. Spencer, A. L. Mock, A. G. Jacobs, M. Schubert, Y. Zhang, und M. J. Tadjer, Applied Physics Reviews 9, 011315 (2022).
- [5] G. Rupprecht, Zeitschrift für Physik **139**, 504 (1954).
- [6] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, und H. Hosono, MRS Bulletin 25, 28–36 (2000).
- [7] H. Hosono, Thin Solid Films **515**, 6000 (2007).
- [8] S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary, F. Ren, J. H. Kim, M. J. Tadjer, und M. A. Mastro, Applied Physics Reviews 5, 011301 (2018).
- [9] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitu, A. Kuramata, T. Masui, und S. Yamakoshi, Semiconductor Science and Technology 31, 034001 (2016).
- [10] H. Dong, S. Long, H. Sun, X. Zhao, Q. He, Y. Qin, G. Jian, X. Zhou, Y. Yu, W. Guo, W. Xiong,
  W. Hao, Y. Zhang, H. Xue, X. Xiang, Z. Yu, H. Lv, Q. Liu, und M. Liu, IEEE Electron Device
  Letters 40, 1385 (2019).
- [11] A. J. Green, K. D. Chabak, E. R. Heller, R. C. Fitch, M. Baldini, A. Fiedler, K. Irmscher, G. Wagner, Z. Galazka, S. E. Tetlak, A. Crespo, K. Leedy, und G. H. Jessen, IEEE Electron Device Letters 37, 902 (2016).
- [12] R. Gupta und F. Yakuphanoglu, Microelectronic Engineering 105, 13 (2013).
- [13] B. Arnold, Polymorphism and its amazing effect, in *Rubies and Implants: Aluminium oxide and Its Diverse Facets* (Springer Berlin Heidelberg, 2022) S. 7–8.

- [14] X. Hou, Y. Zou, M. Ding, Y. Qin, Z. Zhang, X. Ma, P. Tan, S. Yu, X. Zhou, X. Zhao, G. Xu, H. Sun, und S. Long, Journal of Physics D: Applied Physics 54, 043001 (2020).
- [15] O. Bierwagen, Semiconductor Science and Technology **30**, 024001 (2015).
- [16] A. Hassa, M. Grundmann, und H. von Wenckstern, Journal of Physics D: Applied Physics 54, 223001 (2021).
- [17] A. M. Abyzov, Refractories and Industrial Ceramics 60, 24 (2019).
- [18] Y. Cheng, Y. Xu, Z. Li, J. Zhang, D. Chen, Q. Feng, S. Xu, H. Zhou, J. Zhang, Y. Hao, und C. Zhang, Journal of Alloys and Compounds 831, 154776 (2020).
- [19] Y. Guo, S. J. Clark, und J. Robertson, Journal of Physics: Condensed Matter 24, 325504 (2012).
- [20] S.-i. Kan, S. Takemoto, K. Kaneko, I. Takahashi, M. Sugimoto, T. Shinohe, und S. Fujita, Applied Physics Letters 113, 212104 (2018).
- [21] J. M. D. Coey, Acta Crystallographica Section B 26, 1876 (1970).
- [22] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, und T. D. Moustakas, Journal of Applied Physics 76, 4909 (1994).
- [23] A. K. Harman, S. Ninomiya, und S. Adachi, Journal of Applied Physics 76, 8032 (1994).
- [24] M. Marezio und J. P. Remeika, The Journal of Chemical Physics 46, 1862 (1967).
- [25] M. Kracht, A. Karg, M. Feneberg, J. Bläsing, J. Schörmann, R. Goldhahn, und M. Eickhoff, Physical Review Applied 10, 024047 (2018).
- [26] C. Y. Wang, Y. Dai, J. Pezoldt, B. Lu, T. Kups, V. Cimalla, und O. Ambacher, Crystal Growth & Design 8, 1257 (2008).
- [27] R. Cuscó, T. Yamaguchi, E. Kluth, R. Goldhahn, und M. Feneberg, Applied Physics Letters 121, 062106 (2022).

- [28] M. G. Vincent, K. Yvon, A. Grüttner, und J. Ashkenazi, Acta Crystallographica Section A 36, 803 (1980).
- [29] L. F. Mattheiss, Journal of Physics: Condensed Matter 8, 5987 (1996).
- [30] M. Mishra und D.-M. Chun, Applied Catalysis A: General 498, 126 (2015).
- [31] M. Al-Kuhaili, M. Saleem, und S. Durrani, Journal of Alloys and Compounds 521, 178 (2012).
- [32] R. K. Di Cerbo und A. U. Seybolt, Journal of the American Ceramic Society 42, 430 (1959).
- [33] Y. Guo, S. J. Clark, und J. Robertson, The Journal of Chemical Physics 140, 054702 (2014).
- [34] M. M. Qazilbash, A. A. Schafgans, K. S. Burch, S. J. Yun, B. G. Chae, B. J. Kim, H. T. Kim, und D. N. Basov, Physical Review B 77, 115121 (2008).
- [35] F. Koffyberg, Journal of Physics and Chemistry of Solids 53, 1285 (1992).
- [36] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, und L. R. Ram-Mohan, Journal of Applied Physics 89, 5815 (2001).
- [37] H. K. Shin, D. J. Lockwood, C. Lacelle, und P. J. Poole, Journal of Applied Physics 88, 6423 (2000).
- [38] M. Feneberg, M. F. Romero, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, B. Neuschl, K. Thonke,M. Bickermann, und R. Goldhahn, Physical Review B 87, 235209 (2013).
- [39] B. Monemar, P. P. Paskov, J. P. Bergman, A. A. Toropov, T. V. Shubina, T. Malinauskas, undA. Usui, physica status solidi (b) 245, 1723 (2008).
- [40] R. Goldhahn, S. Shokhovets, V. Cimalla, L. Spiess, G. Ecke, O. Ambacher, J. Furthmüller,F. Bechstedt, H. Lu, und W. J. Schaff, MRS Proceedings 743, L5.9 (2002).

- [41] D. Nilsson, E. Janzén, und A. Kakanakova-Georgieva, Journal of Physics D: Applied Physics 49, 175108 (2016).
- [42] V. Darakchieva, B. Monemar, und A. Usui, Applied Physics Letters 91, 031911 (2007).
- [43] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, und M. S. Shur, Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AIN, InN, BN, SiC, SiGe (John Wiley & Sons, 2001).
- [44] P. J. Mohr, D. B. Newell, und B. N. Taylor, Reviews of Modern Physics 88, 035009 (2016).
- [45] P. Y. Yu und M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [46] M. Feneberg, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, J. Schörmann, T. Schupp, D. J. As, F. Hörich, J. Bläsing, A. Krost, und R. Goldhahn, Physical Review B 85, 155207 (2012).
- [47] L. C. de Carvalho, A. Schleife, und F. Bechstedt, Physical Review B 84, 195105 (2011).
- [48] J. G. Hao, H. H. Gong, X. H. Chen, Y. Xu, F.-F. Ren, S. L. Gu, R. Zhang, Y. D. Zheng, und J. D. Ye, Applied Physics Letters 118, 261601 (2021).
- [49] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. I (Wiley and Sons, 1965).
- [50] M. Feneberg, C. Lidig, M. E. White, M. Y. Tsai, J. S. Speck, O. Bierwagen, Z. Galazka, und R. Goldhahn, APL Materials 7, 022508 (2018).
- [51] W. H. Baur und A. A. Khan, Acta Crystallographica Section B 27, 2133 (1971).
- [52] J. Pascual, J. Camassel, und H. Mathieu, Physical Review B 18, 5606 (1978).
- [53] A. N. Trukhin, T. I. Dyuzheva, L. M. Lityagina, und N. A. Bendeliani, Solid State Communications 131, 1 (2004).
- [54] M. Stapelbroek und B. Evans, Solid State Communications 25, 959 (1978).

- [55] C. J. Howard, T. M. Sabine, und F. Dickson, Acta Crystallographica Section B 47, 462 (1991).
- [56] M. Grundmann, Optical properties, in *The Physics of Semiconductors: An Introducti*on Including Nanophysics and Applications (Springer International Publishing, Cham, 2016) S. 291–341.
- [57] C. Kittel und P. McEuen, Plasmons, polaritons, and polarons, in *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 1953) S. 393–426.
- [58] P. Y. Yu und M. Cardona, Optical properties 1, in *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010) S. 243–343.
- [59] H. Kramers, Atti del Congresso internazionale dei Fisici (Transactions of Volta Centenary Congress) Como. Bd. 2, 545 (1927).
- [60] R. de L. Kronig, Journal of the Optical Society of America. 12, 547 (1926).
- [61] A.-L. Cauchy, Sur un nouveau genre de calcul analogue au calcul infinitésimal, in *Oeuvres complètes: Series 2*, Cambridge Library Collection Mathematics, Vol. 6 (Cambridge University Press, 2009, Erstmalig: 1887) S. 23–37.
- [62] J. H. Lambert, *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae* (Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, 1760).
- [63] A. Beer, Annalen der Physik 162, 78 (1852).
- [64] M. Grundmann, Mechanical properties, in *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications* (Springer International Publishing, Cham, 2016) S. 111–151.
- [65] A. Diebold und T. Hofmann, The interaction of light with solids: An overview of optical characterization, in *Optical and Electrical Properties of Nanoscale Materials* (Springer International Publishing, Cham, 2021) S. 1–60.

- [66] P. Y. Yu und M. Cardona, Optical properties 2, in *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010) S. 345–426.
- [67] A. Pinczuk und E. Burstein, Fundamentals of inelastic light scattering in semiconductors and insulators, in *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts*, editiert von M. Cardona (Springer, Berlin, Heidelberg, 1983) S. 23–78.
- [68] C. F. Klingshirn, Plasmons, magnons and some further elementary excitations, in *Semi-conductor Optics* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2012) S. 273–282.
- [69] P. Drude, Annalen der Physik 306, 566 (1900).
- [70] H. Raether, Volume plasmons, in *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1980) S. 4–13.
- [71] H. Raether, The dielectric function and the loss function of bound electrons, in *Exci*tation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1980) S. 14–22.
- [72] E. Kluth, Hochauflösende Ramanspektroskopie an GaN:Si und GaN:Ge, Bachelorarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Naturwissenschaften, Magdeburg (2018).
- [73] E. Baron, Effekte freier Ladungsträger auf die optischen Eigenschaften von kubischem Galliumnitrid, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Naturwissenschaften (2023).
- [74] P. Y. Yu und M. Cardona, Electronic band structures, in *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010) S. 17–106.
- [75] J. I. Frenkel, Uspekhi Fizicheskikh Nauk 93, 408 (1967).
- [76] G. H. Wannier, Physical Review 52, 191 (1937).

- [77] N. F. Mott, Transactions of the Faraday Society 34, 500 (1938).
- [78] R. J. Elliott, Physical Review 108, 1384 (1957).
- [79] C. A. Coulomb, Histoire de l'Académie Royale des Sciences 569 (1785).
- [80] F. Bloch, Zeitschrift für Physik 52, 555 (1929).
- [81] E. Schrödinger, Annalen der Physik 384, 361 (1926).
- [82] W. Nolting, Zentralpotential, in *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik Methoden und Anwendungen* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2015) S. 99–151.
- [83] C. Tanguy, Physical Review Letters 75, 4090 (1995).
- [84] M. Grundmann, Band structure, in *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications* (Springer International Publishing, Cham, 2016)
   S. 153–201.
- [85] P. A. M. Dirac, Representations of states and observables, in *The Principles of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1930) S. 52–70.
- [86] O. Heaviside, *Electromagnetic Theory Volume 1* (The Electrician, London, 1894-1912).
- [87] O. Heaviside, *Electromagnetic Theory Volume 2* (The Electrician, London, 1894-1912).
- [88] C. F. Gauss, *Theoria motus corporum coelestium in sectionibus conicis solem ambientium* (Perthes et Besser, Hamburg, 1809).
- [89] S. Shokhovets, R. Goldhahn, G. Gobsch, S. Piekh, R. Lantier, A. Rizzi, V. Lebedev, und W. Richter, Journal of Applied Physics 94, 307 (2003).
- [90] T. S. Moss, Proceedings of the Physical Society Section B 67, 775 (1954).
- [91] E. Burstein, Physical Review **93**, 632 (1954).
- [92] E. Fermi, Zeitschrift für Physik **36**, 902 (1926).

- [93] M. Grundmann, Electronic defect states, in *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications* (Springer International Publishing, Cham, 2016) S. 203–253.
- [94] R. Abram, G. Rees, und B. Wilson, Advances in Physics 27, 799 (1978).
- [95] K. F. Berggren und B. E. Sernelius, Physical Review B 24, 1971 (1981).
- [96] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, und E. Leja, Thin Solid Films 174, 217 (1989).
- [97] A. Diebold und T. Hofmann, Introduction to the band structure of solids, in *Optical and Electrical Properties of Nanoscale Materials* (Springer International Publishing, Cham, 2021) S. 61–104.
- [98] L. D. Whalley, J. M. Frost, B. J. Morgan, und A. Walsh, Physical Review B 99, 085207 (2019).
- [99] P. Schley, R. Goldhahn, A. T. Winzer, G. Gobsch, V. Cimalla, O. Ambacher, H. Lu, W. J. Schaff, M. Kurouchi, Y. Nanishi, M. Rakel, C. Cobet, und N. Esser, Physical Review B 75, 205204 (2007).
- [100] W. G. Spitzer und H. Y. Fan, Physical Review 106, 882 (1957).
- [101] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner, und B. Rech, Thin Solid Films 518, 1289 (2009).
- [102] C. Kittel und P. McEuen, Crystal binding and elastic constants, in *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 1953) S. 47–88.
- [103] E. Kluth, Schwingungsmoden von Galliumnitrid unter Verzerrungsvariation, Masterarbeit, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Naturwissenschaften, Magdeburg (2020).
- [104] R. Hooke, *Lectures de potentia restitutiva, or, Of spring: explaining the power of springing bodies* (Printed for John Martyn, London, 1678).
- [105] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik: mit Ausschluß der Kristalloptik (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1966).
- [106] T. Miyatake und G. Pezzotti, Journal of Applied Physics 110, 093511 (2011).
- [107] E. Kluth, M. Wieneke, J. Bläsing, H. Witte, K. Lange, A. Dadgar, R. Goldhahn, und M. Feneberg, Semiconductor Science and Technology 35, 095033 (2020).
- [108] W. Zhu und G. Pezzotti, Journal of Raman Spectroscopy 42, 2015 (2011).
- [109] L. Vegard, Zeitschrift für Physik 5, 17 (1921).
- [110] M. Grundmann, Recombination, in *The Physics of Semiconductors: An Introduction In*cluding Nanophysics and Applications (Springer International Publishing, Cham, 2016)
   S. 343–381.
- [111] M. Feneberg, Persönliche Mitteilung, Datenübermittlung durch E-Mail am 13.06.2022.
- [112] A. J. Fresnel, Annales de Chimie et de Physique, Ser. 2 17, 102 (1821).
- [113] A. J. Fresnel, Mémoire sur la loi des modifications que la réflexion imprime à la lumière polarisée (1823).
- [114] A. Perot und L. Fabry, Bulletin astronomique, Observatoire de Paris 16, 5 (1899).
- [115] R. C. Jones, Journal of the Optical Society of America **31**, 488 (1941).
- [116] Photos copyright J.A. Woollam Company, with permission for limited use in thesis.
- [117] D. A. G. Bruggeman, Annalen der Physik 421, 160 (1937).
- [118] B. Johs, C. Herzinger, J. Dinan, A. Cornfeld, und J. Benson, Thin Solid Films 313-314, 137 (1998).
- [119] C. M. Herzinger und B. D. Johs, Dielectric function parametric model, and method of use, U.S. Patent 5796983 (1998).

- [120] K. Levenberg, Quarterly of Applied Mathematics 2, 164 (1944).
- [121] D. W. Marquardt, Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics 11, 431 (1963).
- [122] *Guide to Using WVASE 32: Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software*, J. A. Woollam Company, Incorporated, Lincoln, USA (2008).
- [123] C. V. Raman und K. S. Krishnan, Nature 121, 501 (1928).
- [124] H. J. Strutt, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 41, 107 (1871).
- [125] H. J. Strutt, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 41, 274 (1871).
- [126] H. J. Strutt, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 41, 447 (1871).
- [127] L. Brillouin, Annales de Physique 9, 88 (1922).
- [128] M. Cardona, Introduction, in *Light Scattering in Solids*, editiert von M. Cardona (Springer, Berlin, Heidelberg, 1975) S. 1–22.
- [129] S. P. S. Porto und R. S. Krishnan, The Journal of Chemical Physics 47, 1009 (1967).
- [130] Software, S&I VistaControl v4, Spectroscopy & Imaging GmbH (2017).
- [131] S. D. Poisson, Connaissance des Temps pour l'an 1824, 273 (1827).
- [132] A. L. Cauchy, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 37, 198 (1853).
- [133] H. Lorentz, Koninklijke Nederlandse Akademie van Weteschappen Proceedings Series B Physical Sciences 18, 134 (1915).

- [134] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. F. J. Piper, A. DeMasi, K. E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. J. Payne, A. Bourlange, und R. G. Egdell, Physical Review Letters 100, 167402 (2008).
- [135] K. Irmscher, M. Naumann, M. Pietsch, Z. Galazka, R. Uecker, T. Schulz, R. Schewski, M. Albrecht, und R. Fornari, physica status solidi (a) 211, 54 (2014).
- [136] Z. Yuan, X. Zhu, X. Wang, X. Cai, B. Zhang, D. Qiu, und H. Wu, Thin Solid Films **519**, 3254 (2011).
- [137] J. S. Lee, Y.-J. Kwack, und W.-S. Choi, ACS Applied Materials & Interfaces 5, 11578 (2013).
- [138] T. Minami, Y. Nishi, und T. Miyata, Applied Physics Express 6, 044101 (2013).
- [139] T. Minami, Y. Nishi, und T. Miyata, Applied Physics Express 8, 022301 (2015).
- [140] J.-H. Kim, H.-J. Seok, H.-J. Seo, T.-Y. Seong, J. H. Heo, S.-H. Lim, K.-J. Ahn, und H.-K. Kim, Nanoscale 10, 20587 (2018).
- [141] X. Chen, F. Ren, S. Gu, und J. Ye, Photonics Research 7, 381 (2019).
- [142] D. Zhang, Z. Du, M. Ma, W. Zheng, S. Liu, und F. Huang, Vacuum 159, 204 (2019).
- [143] A. J. Green, K. D. Chabak, M. Baldini, N. Moser, R. Gilbert, R. C. Fitch, G. Wagner, Z. Galazka, J. Mccandless, A. Crespo, K. Leedy, und G. H. Jessen, IEEE Electron Device Letters 38, 790 (2017).
- [144] G. Vekinis, M. Ashby, und P. Beaumont, Acta Metallurgica et Materialia 38, 1151 (1990).
- [145] F. Komine, M. Tomic, T. Gerds, und J. R. Strub, The Journal of Prosthetic Dentistry 92, 359 (2004).
- [146] C.-W. Chang und C.-P. Kuo, International Journal of Machine Tools and Manufacture 47, 141 (2007).

- [147] J. E. N. Swallow, C. Vorwerk, P. Mazzolini, P. Vogt, O. Bierwagen, A. Karg, M. Eickhoff, J. Schörmann, M. R. Wagner, J. W. Roberts, P. R. Chalker, M. J. Smiles, P. Murgatroyd, S. A. Razek, Z. W. Lebens-Higgins, L. F. J. Piper, L. A. H. Jones, P. K. Thakur, T.-L. Lee, J. B. Varley, J. Furthmüller, C. Draxl, T. D. Veal, und A. Regoutz, Chemistry of Materials 32, 8460 (2020).
- [148] W. H. Miller, A treatise on crystallography (Printed at the Pitt Press, for J. & JJ Deighton, 1839).
- [149] R. Santos, E. Longhinotti, V. Freire, R. Reimberg, und E. Caetano, Chemical Physics Letters **637**, 172 (2015).
- [150] Y. Li, Y. Weng, X. Yin, X. Yu, S. R. S. Kumar, N. Wehbe, H. Wu, H. N. Alshareef, S. J. Pennycook, M. B. H. Breese, J. Chen, S. Dong, und T. Wu, Advanced Functional Materials 28, 1705657 (2018).
- [151] E. Arca, K. Fleischer, und I. V. Shvets, Applied Physics Letters 99, 111910 (2011).
- [152] R. Kawar, P. Chigare, und P. Patil, Applied Surface Science 206, 90 (2003).
- [153] K. Kaneko, T. Nomura, und S. Fujita, physica status solidi c 7, 2467 (2010).
- [154] K. Kaneko, Y. Masuda, S.-i. Kan, I. Takahashi, Y. Kato, T. Shinohe, und S. Fujita, Applied Physics Letters 118, 102104 (2021).
- [155] K. Kaneko, S. Fujita, und T. Hitora, Japanese Journal of Applied Physics 57, 02CB18 (2018).
- [156] K. Kaneko, I. Kakeya, S. Komori, und S. Fujita, Journal of Applied Physics 113, 233901 (2013).
- [157] T. Fujii, M. Kayano, Y. Takada, M. Nakanishi, und J. Takada, Solid State Ionics 172, 289 (2004).

- [158] K. Kaneko, T. Nomura, I. Kakeya, und S. Fujita, Applied Physics Express 2, 075501 (2009).
- [159] E. Paulson und M. Jothibas, Surfaces and Interfaces 26, 101432 (2021).
- [160] P. Auerkari, Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics, VTT Tiedotteita - Meddelanden - Research Notes Nr. 1792 (VTT Technical Research Centre of Finland, Finland, 1996).
- [161] T. V. Perevalov, A. V. Shaposhnikov, V. A. Gritsenko, H. Wong, J. H. Han, und C. W. Kim, JETP Letters 85, 165 (2007).
- [162] C. T. Prewitt, R. D. Shannon, D. B. Rogers, und A. W. Sleight, Inorganic Chemistry 8, 1985 (1969).
- [163] M. Schubert, T. E. Tiwald, und C. M. Herzinger, Physical Review B 61, 8187 (2000).
- [164] J. P. Remeika und M. Marezio, Applied Physics Letters 8, 87 (1966).
- [165] J. Furthmüller und F. Bechstedt, Physical Review B 93, 115204 (2016).
- [166] M. Stokey, R. Korlacki, M. Hilfiker, S. Knight, S. Richter, V. Darakchieva, R. Jinno, Y. Cho,
  H. G. Xing, D. Jena, Y. Oshima, K. Khan, E. Ahmadi, und M. Schubert, Physical Review
  Materials 6, 014601 (2022).
- [167] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, und K. a. Persson, APL Materials 1, 011002 (2013).
- [168] F. Fuchs und F. Bechstedt, Physical Review B 77, 155107 (2008).
- [169] A. Walsh, C. R. A. Catlow, A. A. Sokol, und S. M. Woodley, Chemistry of Materials 21, 4962 (2009).
- [170] G. Lucovsky, R. J. Sladek, und J. W. Allen, Physical Review B 16, 5452 (1977).
- [171] O. Neufeld und M. Caspary Toroker, The Journal of Chemical Physics 144, 164704 (2016).

- [172] R. A. Lunt, A. J. Jackson, und A. Walsh, Chemical Physics Letters 586, 67 (2013).
- [173] X. Cai, S.-H. Wei, P. Deák, C. Franchini, S.-S. Li, und H.-X. Deng, Physical Review B 108, 075137 (2023).
- [174] A. Sharma und U. Singisetti, Applied Physics Letters 118, 032101 (2021).
- [175] M. Feneberg, J. Bläsing, T. Sekiyama, K. Ota, K. Akaiwa, K. Ichino, und R. Goldhahn, Applied Physics Letters 114, 142102 (2019).
- [176] M. Feneberg, J. Nixdorf, M. D. Neumann, N. Esser, L. Artús, R. Cuscó, T. Yamaguchi, undR. Goldhahn, Physical Review Materials 2, 044601 (2018).
- [177] R. Cuscó, N. Domènech-Amador, T. Hatakeyama, T. Yamaguchi, T. Honda, und L. Artús, Journal of Applied Physics 117, 185706 (2015).
- [178] P. Ning, J. Grümbel, J. Bläsing, R. Goldhahn, D.-W. Jeon, und M. Feneberg, Semiconductor Science and Technology 35, 095001 (2020).
- [179] W. Kappus, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 21, 325 (1975).
- [180] Y. Takeda, N. Shibata, und A. Okada, Journal of the Ceramic Society of Japan 108, 888 (2000).
- [181] J. A. Sans, R. Vilaplana, D. Errandonea, V. P. Cuenca-Gotor, B. García-Domene, C. Popescu, F. J. Manjón, A. Singhal, S. N. Achary, D. Martinez-Garcia, J. Pellicer-Porres, P. Rodríguez-Hernández, und A. Muñoz, Nanotechnology 28, 205701 (2017).
- [182] E. J. Frankberg, J. Kalikka, F. G. Ferré, L. Joly-Pottuz, T. Salminen, J. Hintikka, M. Hokka, S. Koneti, T. Douillard, B. L. Saint, P. Kreiml, M. J. Cordill, T. Epicier, D. Stauffer, M. Vanazzi, L. Roiban, J. Akola, F. D. Fonzo, E. Levänen, und K. Masenelli-Varlot, Science 366, 864 (2019).
- [183] Y. Wang, J. Su, Z. Lin, J. Zhang, J. Chang, und Y. Hao, Journal of Materials Chemistry C 10, 13395 (2022).

- [184] M. Zinkevich, F. M. Morales, H. Nitsche, M. Ahrens, M. Rühle, und F. Aldinger, International Journal of Materials Research **95**, 756 (2004).
- [185] L. E. Ratcliff, T. Oshima, F. Nippert, B. M. Janzen, E. Kluth, R. Goldhahn, M. Feneberg, P. Mazzolini, O. Bierwagen, C. Wouters, M. Nofal, M. Albrecht, J. E. N. Swallow, L. A. H. Jones, P. K. Thakur, T.-L. Lee, C. Kalha, C. Schlueter, T. D. Veal, J. B. Varley, M. R. Wagner, und A. Regoutz, Advanced Materials **34**, 2204217 (2022).
- [186] H. Y. Playford, A. C. Hannon, E. R. Barney, und R. I. Walton, Chemistry A European Journal 19, 2803 (2013).
- [187] T. Yamanaka, Y. Takéuchi, und M. Tokonami, Acta Crystallographica Section B 40, 96 (1984).
- [188] C. Sturm, J. Furthmüller, F. Bechstedt, R. Schmidt-Grund, und M. Grundmann, APL Materials 3, 106106 (2015).
- [189] M. Kneiß, A. Hassa, D. Splith, C. Sturm, H. von Wenckstern, T. Schultz, N. Koch, M. Lorenz, und M. Grundmann, APL Materials 7, 022516 (2018).
- [190] I. Cora, F. Mezzadri, F. Boschi, M. Bosi, M. Čaplovičová, G. Calestani, I. Dódony, B. Pécz, und R. Fornari, CrystEngComm 19, 1509 (2017).
- [191] H. Nishinaka, O. Ueda, D. Tahara, Y. Ito, N. Ikenaga, N. Hasuike, und M. Yoshimoto, ACS Omega 5, 29585 (2020).
- [192] H. Nishinaka, O. Ueda, Y. Ito, N. Ikenaga, N. Hasuike, und M. Yoshimoto, Japanese Journal of Applied Physics **61**, 018002 (2021).
- [193] V. I. Nikolaev, A. Y. Polyakov, A. V. Myasoedov, I. S. Pavlov, A. V. Morozov, A. I. Pechnikov, I.-H. Lee, E. B. Yakimov, A. A. Vasilev, M. P. Scheglov, A. I. Kochkova, und S. J. Pearton, ECS Journal of Solid State Science and Technology 12, 115001 (2023).

- [194] P. Ranga, S. B. Cho, R. Mishra, und S. Krishnamoorthy, Applied Physics Express 13, 061009 (2020).
- [195] Y. Wang, J. Cao, H. Song, C. Zhang, Z. Xie, Y. H. Wong, und C. K. Tan, Applied Physics Letters 123, 142103 (2023).
- [196] J. Wang, H. Guo, C.-Z. Zhu, Q. Cai, G.-F. Yang, J.-J. Xue, D.-J. Chen, Y. Tong, B. Liu, H. Lu,R. Zhang, und Y.-D. Zheng, IEEE Electron Device Letters 41, 1052 (2020).
- [197] B. M. Janzen, P. Mazzolini, R. Gillen, V. F. S. Peltason, L. P. Grote, J. Maultzsch, R. Fornari,O. Bierwagen, und M. R. Wagner, Journal of Materials Chemistry C 9, 14175 (2021).
- [198] A. Karg, A. Hinz, S. Figge, M. Schowalter, P. Vogt, A. Rosenauer, und M. Eickhoff, APL Materials 11, 091114 (2023).
- [199] M. Kracht, A. Karg, J. Schörmann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Rohnke, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P. J. Klar, J. Janek, und M. Eickhoff, Physical Review Applied 8, 054002 (2017).
- [200] A. Karg, M. Kracht, P. Vogt, A. Messow, N. Braud, J. Schörmann, M. Rohnke, J. Janek, J. Falta, und M. Eickhoff, Journal of Applied Physics 132, 195304 (2022).
- [201] A. V. Osipov, S. S. Sharofidinov, E. V. Osipova, A. V. Kandakov, A. Y. Ivanov, und S. A. Kukushkin, Coatings 12, 1802 (2022).
- [202] T. de Boer, M. F. Bekheet, A. Gurlo, R. Riedel, und A. Moewes, Physical Review B 93, 155205 (2016).
- [203] A. Walsh und D. O. Scanlon, Physical Review B 88, 161201 (2013).
- [204] M. F. Bekheet, M. R. Schwarz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, P. Kroll, R. Riedel, und A. Gurlo, Angewandte Chemie International Edition 52, 6531 (2013).
- [205] A. Taguchi, S. Takahashi, A. Sekiguchi, K. Kaneko, S. Fujita, T. Onuma, T. Honda, undT. Yamaguchi, physica status solidi (b) 259, 2100414 (2022).

152

- [206] P. D. C. King, T. D. Veal, F. Fuchs, C. Y. Wang, D. J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G. R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R. G. Egdell, F. Bechstedt, und C. F. McConville, Physical Review B 79, 205211 (2009).
- [207] S. Schöche, T. Hofmann, V. Darakchieva, N. Ben Sedrine, X. Wang, A. Yoshikawa, undM. Schubert, Journal of Applied Physics 113, 013502 (2013).
- [208] P. Schley, R. Goldhahn, C. Napierala, G. Gobsch, J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, M. Feneberg, und K. Thonke, Semiconductor Science and Technology 23, 055001 (2008).
- [209] M. Feneberg, J. Nixdorf, C. Lidig, R. Goldhahn, Z. Galazka, O. Bierwagen, und J. S. Speck, Physical Review B 93, 045203 (2016).
- [210] D. R. Hagleitner, M. Menhart, P. Jacobson, S. Blomberg, K. Schulte, E. Lundgren, M. Kubicek, J. Fleig, F. Kubel, C. Puls, A. Limbeck, H. Hutter, L. A. Boatner, M. Schmid, und U. Diebold, Physical Review B 85, 115441 (2012).
- [211] H. Sobotta, H. Neumann, G. Kühn, und V. Riede, Crystal Research and Technology 25, 61 (1990).
- [212] V. G. Hill, R. Roy, und E. F. Osborn, Journal of the American Ceramic Society 35, 135 (1952).
- [213] A. Mauze und J. Speck, Plasma-assisted molecular beam epitaxy 1, in *Gallium Oxide: Materials Properties, Crystal Growth, and Devices*, editiert von M. Higashiwaki und S. Fujita (Springer International Publishing, Cham, 2020) S. 79–93.
- [214] M. Hilfiker, U. Kilic, A. Mock, V. Darakchieva, S. Knight, R. Korlacki, A. Mauze, Y. Zhang,J. Speck, und M. Schubert, Applied Physics Letters 114, 231901 (2019).
- [215] A. F. M. A. U. Bhuiyan, Z. Feng, J. M. Johnson, H.-L. Huang, J. Hwang, und H. Zhao, Crystal Growth & Design 20, 6722 (2020).

- [216] A. F. M. A. U. Bhuiyan, Z. Feng, J. M. Johnson, H.-L. Huang, J. Sarker, M. Zhu, M. R. Karim, B. Mazumder, J. Hwang, und H. Zhao, APL Materials 8, 031104 (2020).
- [217] A. F. M. A. U. Bhuiyan, Z. Feng, J. M. Johnson, H.-L. Huang, J. Hwang, und H. Zhao, Applied Physics Letters 117, 142107 (2020).
- [218] M. Hilfiker, U. Kilic, M. Stokey, R. Jinno, Y. Cho, H. G. Xing, D. Jena, R. Korlacki, und M. Schubert, Applied Physics Letters 121, 052101 (2022).
- [219] G. T. Dang, T. Yasuoka, Y. Tagashira, T. Tadokoro, W. Theiss, und T. Kawaharamura, Applied Physics Letters **113**, 062102 (2018).
- [220] Z. Chen, M. Arita, K. Saito, T. Tanaka, und Q. Guo, AIP Advances 11, 035319 (2021).
- [221] R. Kumaran, T. Tiedje, S. E. Webster, S. Penson, und W. Li, Optics Letters 35, 3793 (2010).
- [222] A. F. M. A. U. Bhuiyan, Z. Feng, H.-L. Huang, L. Meng, J. Hwang, und H. Zhao, APL Materials 9, 101109 (2021).
- [223] R. Jinno, C. S. Chang, T. Onuma, Y. Cho, S.-T. Ho, D. Rowe, M. C. Cao, K. Lee, V. Protasenko, D. G. Schlom, D. A. Muller, H. G. Xing, und D. Jena, Science Advances 7, eabd5891 (2021).
- [224] G. T. Dang, Y. Tagashira, T. Yasuoka, L. Liu, und T. Kawaharamura, AIP Advances **10**, 115019 (2020).
- [225] E. Kluth, A. F. M. A. U. Bhuiyan, L. Meng, J. Bläsing, H. Zhao, A. Strittmatter, R. Goldhahn, und M. Feneberg, Japanese Journal of Applied Physics 62, 051001 (2023).
- [226] M. Stokey, T. Gramer, R. Korlacki, S. Knight, S. Richter, R. Jinno, Y. Cho, H. G. Xing, D. Jena, M. Hilfiker, V. Darakchieva, und M. Schubert, Applied Physics Letters 120, 112202 (2022).
- [227] M. Hilfiker, U. Kilic, M. Stokey, R. Jinno, Y. Cho, H. G. Xing, D. Jena, R. Korlacki, und M. Schubert, Applied Physics Letters 119, 092103 (2021).

154

- [228] M. Hilfiker, R. Korlacki, R. Jinno, Y. Cho, H. G. Xing, D. Jena, U. Kilic, M. Stokey, und M. Schubert, Applied Physics Letters 118, 062103 (2021).
- [229] M. Baldini, D. Gogova, K. Irmscher, M. Schmidbauer, G. Wagner, und R. Fornari, Crystal Research and Technology 49, 552 (2014).
- [230] H. von Wenckstern, D. Splith, M. Purfürst, Z. Zhang, C. Kranert, S. Müller, M. Lorenz, und M. Grundmann, Semiconductor Science and Technology 30, 024005 (2015).
- [231] F. Zhang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, und Q. Guo, Solid State Communications 186, 28 (2014).
- [232] N. Suzuki, K. Kaneko, und S. Fujita, Journal of Crystal Growth 401, 670 (2014).
- [233] A. Hassa, H. von Wenckstern, D. Splith, C. Sturm, M. Kneiß, V. Prozheeva, und M. Grundmann, APL Materials 7, 022525 (2019).
- [234] M. Kneiß, A. Hassa, D. Splith, C. Sturm, H. von Wenckstern, M. Lorenz, und M. Grundmann, APL Materials 7, 101102 (2019).
- [235] S. Seacat, J. L. Lyons, und H. Peelaers, Applied Physics Letters 119, 042104 (2021).
- [236] H. Nishinaka, N. Miyauchi, D. Tahara, S. Morimoto, und M. Yoshimoto, CrystEngComm20, 1882 (2018).
- [237] A. Schleife, M. D. Neumann, N. Esser, Z. Galazka, A. Gottwald, J. Nixdorf, R. Goldhahn, und M. Feneberg, New Journal of Physics 20, 053016 (2018).
- [238] J. Feldl, M. Feneberg, A. Papadogianni, J. Lähnemann, T. Nagata, O. Bierwagen, R. Goldhahn, und M. Ramsteiner, Applied Physics Letters 119, 042101 (2021).
- [239] A. Papadogianni, C. Wouters, R. Schewski, J. Feldl, J. Lähnemann, T. Nagata, E. Kluth, M. Feneberg, R. Goldhahn, M. Ramsteiner, M. Albrecht, und O. Bierwagen, Physical Review Materials 6, 033604 (2022).

- [240] F. Yang, J. Ma, C. Luan, und L. Kong, Applied Surface Science 255, 4401 (2009).
- [241] J. E. N. Swallow, R. G. Palgrave, P. A. E. Murgatroyd, A. Regoutz, M. Lorenz, A. Hassa,
  M. Grundmann, H. von Wenckstern, J. B. Varley, und T. D. Veal, ACS Applied Materials
  & Interfaces 13, 2807 (2021).
- [242] J. Tauc, R. Grigorovici, und A. Vancu, physica status solidi (b) 15, 627 (1966).
- [243] J. Tauc, Materials Research Bulletin 3, 37 (1968).
- [244] A. B. Garg, D. Vie, P. Rodriguez-Hernandez, A. Muñoz, A. Segura, und D. Errandonea, The Journal of Physical Chemistry Letters **14**, 1762 (2023).
- [245] K. Lizárraga, L. A. Enrique-Morán, A. Tejada, M. Piñeiro, P. Llontop, E. Serquen, E. Perez,L. Korte, und J. A. Guerra, Journal of Physics D: Applied Physics 56, 365106 (2023).
- [246] H. Fujiwara, Data Analysis, in *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007) Kap. 5, S. 147–207.
- [247] N. S. Samarasingha, S. Zollner, D. Pal, R. Singh, und S. Chattopadhyay, Journal of Vacuum Science & Technology B **38**, 042201 (2020).
- [248] C. J. Zeman, S. M. Kielar, L. O. Jones, M. A. Mosquera, und G. C. Schatz, Journal of Alloys and Compounds 877, 160227 (2021).
- [249] J. B. Varley, J. R. Weber, A. Janotti, und C. G. Van de Walle, Applied Physics Letters 97, 142106 (2010).
- [250] J. M. Honig, Reviews of Modern Physics 40, 748 (1968).
- [251] J. B. Goodenough, Progress in Solid State Chemistry 5, 145 (1971).
- [252] S.-D. Mo und W. Y. Ching, Physical Review B 51, 13023 (1995).
- [253] Z. Zhang, Z. Ding, X. Guo, Z. Luo, J. Wei, C. Yang, Y. Huang, und Z. Li, Materials Research Express **6**, 105920 (2019).

<sup>156</sup> 

- [254] W. Mu, Z. Jia, G. Cittadino, Y. Yin, C. Luperini, Q. Hu, Y. Li, J. Zhang, M. Tonelli, und X. Tao, Crystal Growth & Design 18, 3037 (2018).
- [255] W. Liu, X. Zhu, J. He, Y. Yang, T. Huang, X. Chen, und R. Zhang, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters 15, 2100411 (2021).
- [256] A. Dakhel, Solid State Sciences 20, 54 (2013).
- [257] B. Peng, M. Yu, K. Sun, L. Yuan, Y. Zhang, S. Yang, L. Dong, und R. Jia, Journal of Applied Physics 134, 225702 (2023).
- [258] A. Barthel, J. Roberts, M. Napari, M. Frentrup, T. Huq, A. Kovács, R. Oliver, P. Chalker, T. Sajavaara, und F. Massabuau, Micromachines 11, 1128 (2020).
- [259] E. Kluth, M. Fay, C. Parmenter, J. Roberts, E. Smith, C. Stoppiello, F. Massabuau, R. Goldhahn, und M. Feneberg, Applied Physics Letters 122, 092101 (2023).
- [260] H. Tang, F. Lévy, H. Berger, und P. E. Schmid, Physical Review B 52, 7771 (1995).
- [261] A. Mattsson und L. Österlund, The Journal of Physical Chemistry C 114, 14121 (2010).
- [262] T. E. Tiwald und M. Schubert, in *Optical Diagnostic Methods for Inorganic Materials II*, Vol. 4103, editiert von L. M. Hanssen, International Society for Optics and Photonics (SPIE, 2000) S. 19 – 29.
- [263] G. E. Jellison, L. A. Boatner, J. D. Budai, B.-S. Jeong, und D. P. Norton, Journal of Applied Physics 93, 9537 (2003).
- [264] M. Landmann, E. Rauls, und W. G. Schmidt, Journal of Physics: Condensed Matter 24, 195503 (2012).
- [265] C. F. Chang, T. C. Koethe, Z. Hu, J. Weinen, S. Agrestini, L. Zhao, J. Gegner, H. Ott, G. Panaccione, H. Wu, M. W. Haverkort, H. Roth, A. C. Komarek, F. Offi, G. Monaco, Y.-F. Liao, K.-D. Tsuei, H.-J. Lin, C. T. Chen, A. Tanaka, und L. H. Tjeng, Physical Review X 8, 021004 (2018).

- [266] J. M. Rondinelli und C. J. Fennie, Advanced Materials 24, 1961 (2012).
- [267] G. Hoffmann, Polarization-discontinuity-doped two-dimensional electron gas in BaSnO<sub>3</sub>/LaInO<sub>3</sub> heterostructures grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät (2023).
- [268] W. Aggoune, A. Eljarrat, D. Nabok, K. Irmscher, M. Zupancic, Z. Galazka, M. Albrecht, C. Koch, und C. Draxl, Communications Materials 3, 12 (2022).
- [269] H. J. Kim, U. Kim, T. H. Kim, J. Kim, H. M. Kim, B.-G. Jeon, W.-J. Lee, H. S. Mun, K. T. Hong, J. Yu, K. Char, und K. H. Kim, Physical Review B 86, 165205 (2012).
- [270] B. Rameshe, R. Murugan, und B. Palanivel, International Journal of Modern Physics B 30, 1550246 (2016).
- [271] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor, und A. Kirov, Bulgarian Chemical Communications 43, 183 (2011).
- [272] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, und H. Wondratschek, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials 221, 15 (2006).
- [273] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, und H. Wondratschek, Acta Crystallographica Section A 62, 115 (2006).
- [274] E. Kroumova, M. Aroyo, J. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, und H. Wondratschek, Phase Transitions 76, 155 (2003).
- [275] C. A. Niedermeier, S. Rhode, K. Ide, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, und M. A. Moram, Physical Review B 95, 161202 (2017).
- [276] H. Bialas und H. J. Stolz, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 21, 319 (1975).

- [277] C. Kranert, R. Schmidt-Grund, und M. Grundmann, physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters 8, 554 (2014).
- [278] V. Singh und J. Pulikkotil, Journal of Alloys and Compounds 658, 430 (2016).
- [279] C. Guguschev, D. Klimm, M. Brützam, T. Gesing, M. Gogolin, H. Paik, A. Dittmar, V. Fratello, und D. Schlom, Journal of Crystal Growth 528, 125263 (2019).
- [280] C. Guguschev, D. Klimm, M. Brützam, T. Gesing, M. Gogolin, H. Paik, T. Markurt, D. Kok,
  A. Kwasniewski, U. Jendritzki, und D. Schlom, Journal of Crystal Growth 536, 125526 (2020).
- [281] M. Ito, K. Shimamura, D. A. Pawlak, und T. Fukuda, Journal of Crystal Growth 235, 277 (2002).