

---

# Optische Eigenschaften in hochleitfähigen Perowskiten

---

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
Genehmigte Dissertation von Mahdad Mohammadi Farshkhoooni aus Trier, Deutschland  
Tag der Einreichung: 27. Juli 2023, Tag der Prüfung: 17. November 2023

1. Gutachten: Prof. Dr. Lambert Alff  
2. Gutachten: Prof. Dr. Sascha Preu  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, 2023



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften  
Fachgebiet Dünne Schichten

Optische Eigenschaften in hochleitfähigen Perowskiten

Genehmigte Dissertation von Mahdad Mohammadi Farshkhooni

Tag der Einreichung: 27. Juli 2023

Tag der Prüfung: 17. November 2023

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, 2023

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-264114

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/26411>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

---

## Erklärungen laut Promotionsordnung

### § 8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

### § 8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

### § 9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

### § 9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 27. Juli 2023

---

M. Mohammadi Farshkhooni



---

# Zusammenfassung

---

Die Suche nach Werkstoffen mit gleichzeitig hoher optischer Transparenz und niedrigen Schichtwiderständen ist seit der verbreiteten Verwendung von transparenten, leitfähigen Materialien (TCM) in der Elektronik ein wichtiges Forschungsfeld geworden. Beispiele für den Einsatz von TCMs finden sich in der Unterhaltungselektronik und Informationstechnologie wie in Computerbildschirmen, Smartphones und Flachbildfernsehern, aber auch in Solarzellen und in energiesparenden Technologien wie elektrochromen Fenstern und Beschichtungen zum Schutz vor Wärmeeinstrahlung. Zum einen wird nach neuen Werkstoffen mit potentiell verbesserten Eigenschaften geforscht, da die etablierten TCMs wie Indiumzinnoxid (ITO), wie dotierte Halbleiter im Allgemeinen, im Laufe der Zeit bis nahe ihrer theoretischen Grenzen optimiert worden sind. Zum anderen werden Indium-freie TCMs benötigt, da das Vorkommen des Elementes in der Erdkruste selten ist, vergleichbar mit dem Vorkommen von Silber. In Verbindung mit dem stetigen Bedarfsanstieg führte das zu Preisspitzen und -schwankungen in den vergangenen Jahren, welche seit dem Eintritt der Flüssigkristallanzeigen (LCDs) in den Massenmarkt signifikant zugenommen haben. Des Weiteren konzentriert sich der Hauptanteil der Indiumproduktion auf einige wenige Länder, weswegen Indium auch eine geopolitische Bedeutung zukommt und von der EU als kritisches Element eingestuft wird. Die Entwicklung von Alternativen mit verbesserten optischen und elektrischen Eigenschaften ohne den Einsatz von kritischen Elementen besitzt deshalb eine hohe technologische und wirtschaftliche Relevanz.

Die Materialklasse der hochleitfähigen Perowskite, mit ihren bekanntesten Vertretern  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_3$  und  $\text{SrNbO}_3$ , erfuhr im letzten Jahrzehnt einen kontinuierlichen Anstieg an Aufmerksamkeit. Einer der Gründe liegt in ihrer optischen Transparenz in weiten Teilen des sichtbaren Spektrums, gepaart mit einer außergewöhnlich hohen elektrischen Leitfähigkeit. Das macht sie zu geeigneten Kandidaten für den Einsatz als transparente Elektroden und in der Plasmonik. Das Transparenzfenster, welches als Spektralbereich zwischen Plasmafrequenz  $\omega_p$  und optischer Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  definiert werden kann, umfasst für diese Materialien bislang allerdings nicht das gesamte sichtbare Spektrum. Stattdessen ist es entweder zu höheren ( $\text{SrMoO}_3$  und  $\text{SrNbO}_3$ ) oder niedrigeren Energien ( $\text{SrVO}_3$ ) verschoben. Der Anpassung und Optimierung der optischen Eigenschaften in hochleitfähigen Perowskiten kommt deshalb eine zentrale Bedeutung zu, um sie für die Anwendung zu erschließen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation lassen sich in drei Hauptkategorien einteilen. Der erste Abschnitt befasst sich mit der Rolle des entstehenden Plasmas während der gepulsten Laserabscheidung von hochleitfähigen Perowskiten aus einem höher oxidierten Target mit kationenstöchiometrischer Zusammensetzung. Die aus der systematischen Veränderung der Depositionsparameter gemachten Beobachtungen wurden genutzt, um eine Vielzahl von Verbindungen in der genutzten Anlage schnell zu optimieren und Faustregeln für die Optimierung weiterer Verbindungen der selben Materialklasse zu formulieren. Außerdem wurde der Einfluss von Zwischenschichten zwischen Substrat und funktionaler Schicht auf das Wachstumsverhalten

---

untersucht. Es wurde festgestellt, dass Schichten mit hoher Kristallqualität auf Zwischenschichten synthetisiert werden konnten, unabhängig von den Oxidationszuständen, so lange eine ausreichende Stufendichte auf der Oberfläche gewährleistet wurde.

Im zweiten Abschnitt wird von der Synthese und Charakterisierung von Mischkristallen aus hochleitfähigen Perowskiten und die Auswirkung der Stöchiometrie auf ihre funktionalen Eigenschaften berichtet. Der Fokus liegt dabei auf der Evaluierung für den Einsatz als transparente Elektrode. Als Modell wurde das  $3d_1 - 4d_2$ -Mischsystem  $\text{SrVO}_3 - \text{SrMoO}_3$  erstmalig in Form von epitaktischen Dünnschichten abgeschieden und charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die optischen Eigenschaften in der Mischreihe durch Anpassung der *B*-Kationenstöchiometrie graduell verändern lassen, ohne dabei die elektrische Leitfähigkeit zu kompromittieren. Ein Optimum wurde für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  bei einer Zusammensetzung von  $x = 0,5$  gefunden. Die Transmission übersteigt bei dieser Zusammensetzung den Wert von 84 % über das gesamte sichtbare Spektrum für eine Schichtdicke von 20 nm. Dabei liegt der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur mit  $\rho = 32 \mu\Omega\text{cm}$  ( $R_s = 12 \Omega\text{sq}^{-1}$ ) im Bereich der besten leitfähigen Oxide, die aus der Literatur bekannt sind.

Weiterhin wurde der Einfluss von epitaktischer Verspannung auf die optischen Eigenschaften von hochleitfähigen Perowskiten am Beispiel von  $\text{SrMoO}_3$  untersucht. Ziel war es hierbei, die Plasmafrequenzenergie  $E(\omega_p)$  durch geeignete Verzerrung der Kristallstruktur hin zu niedrigeren Energien zu verschieben, um die optische Transparenz im Sichtbaren zu erhöhen. Die spezifischen Widerstände zeigten sich unempfindlich gegen die epitaktische Verspannung und lagen für moderate Verzerrungen im Bereich von  $\rho(300\text{ K}) = 26,2 - 29,1 \mu\Omega\text{cm}$ . Für die Plasmafrequenzenergie wurde ein grober Trend in Abhängigkeit zur Fehlpassung festgestellt. Dabei zeigten  $\text{SrMoO}_3$ -Schichten mit epitaktischer Zugspannung niedrigere Plasmafrequenzenergien als solche mit epitaktischem Kompressionsdruck. Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften zeigten auffällige Effekte für große Fehlpassungen zwischen Schicht und Substrat, welche sich durch ein Zusammenspiel aus Kristallfeldaufspaltung und Elektronenkorrelationseffekten erklären lassen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das Materialsystem der hochleitfähigen Perowskite eine Vielzahl an Möglichkeiten bietet, um die funktionalen Eigenschaften auf Basis der Ausgangskomponenten  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$  für die technologische Anwendung als transparente Elektrode oder in der Plasmonik zu optimieren. Dadurch besitzt die Materialklasse ein hohes Potential, in Zukunft eine Alternative zu etablierten TCMs auf Basis von unkritischen Elementen darzustellen.

---

# Abstract

---

The search for materials with simultaneous high optical transparency and low sheet resistance has become an important research field since the widespread use of transparent conductive materials (TCMs) in electronics. Examples of the use of TCMs can be found in consumer electronics and information technology, such as computer monitors, smartphones and flat-panel TVs, as well as in solar cells and energy-saving technologies such as electrochromic windows and thermal radiation protection coatings. On the one hand, research is being conducted on new materials with potentially improved properties, as established TCMs such as indium tin oxide (ITO), like doped semiconductors in general, have been optimized to near their theoretical limits over time. On the other hand, indium-free TCMs are needed because the abundance of the element in the earth's crust is low, comparable to silver. Combined with the continuous increase in demand, this has led to price spikes and fluctuations in recent years, which have increased significantly since liquid crystal displays (LCDs) entered the mass market. Furthermore, the main share of indium production is concentrated in a few countries, which is why indium is also of geopolitical importance and classified as a critical element by the EU. The development of alternatives with improved optical and electrical properties without the use of critical elements therefore has a high technological and economic relevance.

The material class of highly conducting perovskites, with their best-known representatives  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_3$  and  $\text{SrNbO}_3$ , has experienced a continuous increase in interest over the last decade. One of the reason lies in their optical transparency in large parts of the visible spectrum, combined with an exceptionally high electrical conductivity. This makes them suitable candidates for application as transparent electrodes and in plasmonics. However, the transparency window, which can be defined as the spectral range between plasma frequency  $\omega_p$  and optical transition energy  $E_g^{\text{Opt}}$ , does not cover the entire visible spectrum for these materials so far. Instead, it is shifted either to higher ( $\text{SrMoO}_3$  and  $\text{SrNbO}_3$ ) or lower energies ( $\text{SrVO}_3$ ). Tailoring and optimizing the optical properties in highly conducting perovskites is therefore of key importance to access them for applications.

The results of this thesis can be divided into three main categories. The first section addresses the role of the evolving plasma during pulsed laser deposition of highly conducting perovskites from a higher oxidized target with cation stoichiometric composition. Observations made from the systematic variation of deposition parameters were used to rapidly optimize a variety of compounds in the facility used and to formulate rules for the optimization of other compounds of the same material class. In addition, the influence of buffer layers between substrate and functional layer on the growth behavior was investigated. It was found that high-quality films could be deposited on buffer layers irrespective of the oxidation state, as long as a sufficient step density on the surface was provided.

In the second section, the synthesis and characterization of solid solutions of highly conducting

---

perovskites and the effect of the stoichiometry on their functional properties is reported. The focus is put on the evaluation for the application as a transparent electrode. As a model, the  $3d_1 - 4d_2$  mixed system  $\text{SrVO}_3 - \text{SrMoO}_3$  has been deposited and characterized for the first time in form of epitaxial thin films. The results show that the optical properties in the mixing series can be gradually changed by adjusting the  $B$  cation stoichiometry without compromising the electrical conductivity. An optimum was found for  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  at a composition of  $x = 0.5$ . The transmittance for this composition exceeds 84% over the entire visible spectrum for a film thickness of 20 nm, with a room temperature resistivity of  $\rho = 32 \mu\Omega\text{cm}$  ( $R_s = 12 \Omega\text{sq}^{-1}$ ), which is within the range of the best conducting oxides known in literature.

Furthermore, the influence of epitaxial strain on the optical properties of highly conducting perovskites was investigated using the example of  $\text{SrMoO}_3$ . The aim here was to shift the plasma frequency energy  $E(\omega_p)$  towards lower energies by suitable distortion of the crystal structure in order to increase the optical transparency in the visible. The resistivity values were found to be insensitive to the epitaxial strain ranging from  $\rho(300 \text{ K}) = 26,2 - 29,1 \mu\Omega\text{cm}$  for moderate distortions. A rough trend was found for the plasma frequency energy dependent on the substrate mismatch.  $\text{SrMoO}_3$  films with epitaxial tensile strain showed lower plasma frequency energies than those with epitaxial compressive strain. Electrical transport measurements revealed noticeable effects for large mismatches between the layer and substrate, which can be explained by an interplay between crystal field splitting and electron correlation effects.

In summary, it was shown that the material class of highly conducting perovskites offers a variety of possibilities to optimize the functional properties for technological application as transparent electrodes or in plasmonics based on the starting components  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  and  $\text{SrMoO}_3$ . Thus, the materials have a high potential to become an alternative to established TCMs based on non-critical elements in the future.



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Kristallstruktur und Modifikationen der Perowskite . . . . .	5
2.2	Bandstruktur von Perowskiten . . . . .	6
2.3	Renormalisierung der effektiven Masse . . . . .	9
2.4	Grundlagen des Dünnschichtwachstums . . . . .	11
2.5	Spezifischer Widerstand und Schichtwiderstand . . . . .	13
2.6	Licht . . . . .	13
2.7	Fresnelsche Formeln . . . . .	14
2.8	Optische Absorption in Festkörpern . . . . .	15
2.9	Reflexion in leitfähigen Materialien . . . . .	17
2.10	Dielektrische Funktion . . . . .	18
2.11	Drude-Lorentz-Modell . . . . .	19
2.12	Transparente, leitfähige Materialien (TCM) . . . . .	20
2.12.1	TCMs auf Basis von Halbleitern . . . . .	20
2.12.2	Weitere transparente, leitfähige Materialklassen . . . . .	21
2.12.3	Hochleitfähige Perowskite als TCMs . . . . .	23
2.13	Gütezahl ( <i>Figure of Merit</i> ) für transparente, leitfähige Materialien . . . . .	23
2.14	Auswahl der Elemente . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>29</b>
3.1	Gepulste Laserabscheidung . . . . .	29
3.2	Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) . . . . .	30
3.3	Röntgenbeugungs- und reflektionsmethoden . . . . .	33
3.3.1	Röntgenreflektometrie . . . . .	35
3.3.2	$\theta$ - $2\theta$ -Messung . . . . .	37
3.3.3	Rockingkurven . . . . .	38
3.3.4	Reciprocal Space Maps . . . . .	39
3.4	Spektrophotometrie . . . . .	39
3.4.1	Tauc Analyse . . . . .	41
3.4.2	Plasmonenanregung . . . . .	42
3.4.3	Kramers-Kronig-bedingte Modellierung der Reflektionsspektren . . . . .	42
3.5	Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften . . . . .	44
3.5.1	Bestimmung der Transporteigenschaften mittels Hall-Messungen . . . . .	45
3.6	Substrate . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Auswertung und Diskussion</b>	<b>49</b>
4.1	Optimierung des Wachstums . . . . .	49
4.1.1	Räumliche Ausdehnung der Plasma Plume . . . . .	51



4.1.2	Einsatz von Zwischenschichten für die Schichtdeposition . . . . .	56
4.2	B-Kationenmischungen von V und Mo in $\text{SrBO}_3$ . . . . .	58
4.2.1	Depositionsparameter . . . . .	61
4.2.2	Struktureigenschaften . . . . .	63
4.2.3	Elektrische Eigenschaften . . . . .	64
4.2.4	Optische Eigenschaften . . . . .	67
4.2.5	Simulation der optischen Leitfähigkeit und der Plasmafrequenz . . . . .	72
4.2.6	Spannungsinduzierter Metall-Isolator-Übergang in $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ . . . . .	77
4.3	Strain-Serie von $\text{SrMoO}_3$ . . . . .	83
4.3.1	Struktureigenschaften . . . . .	84
4.3.2	Elektrische Eigenschaften . . . . .	86
4.3.3	Optische Eigenschaften . . . . .	90
4.3.4	Aufhebung der Orbitalentartung in epitaktisch verspanntem $\text{SrMoO}_3$ . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>97</b>
	<b>Anhang</b>	<b>I</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XII</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XX</b>
	<b>Liste der Publikationen und wissenschaftlichen Beiträge</b>	<b>XXXVII</b>

# 1 Einleitung

Transparenz und elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern sind zwei physikalische Eigenschaften, welche üblicherweise antagonistisch zueinander stehen. Für eine hohe elektrische Leitfähigkeit werden hohe Werte für Ladungsträgerdichte und -mobilität im Material benötigt, während niedrige Werte für eine hohe Transmission notwendig sind. Deshalb sind alle metallischen Elemente des Periodensystems opak und besitzen einen metallischen Glanz, während Dielektrika in der Regel farblos und als Einkristalle optisch transparent sind. Dennoch existieren einige Werkstoffe, welche beide Eigenschaften in sich vereinen. Diese werden als transparente, leitfähige Oxide (engl. *transparent conducting oxides*, TCO) oder allgemeiner als transparente, leitfähige Materialien (*transparent conducting materials*, TCM) bezeichnet. Die am besten untersuchte und in der Technologie am häufigsten eingesetzte Materialklasse unter den TCMs sind dotierte Halbleiter wie Indiumzinnoxid (ITO).

Die Entwicklung eines neuen TCMs erfolgte üblicherweise auf der Basis eines transparenten Isolators oder Halbleiters mit einer Bandlücke außerhalb des sichtbaren Lichtspektrums ( $E_g > 3,1$  eV). In diesem werden durch Elektronen- oder Lochdotierung freie Ladungsträger – und damit elektrische Leitfähigkeit – herbeigeführt.<sup>[1]</sup> Mit dieser Vorgehensweise wurde eine Vielzahl von transparenten, leitfähigen Materialien identifiziert. Üblicherweise kommen Oxide von Übergangsmetallen wie Kupfer oder Kadmium, oder Post-Übergangsmetalle wie Indium oder Zinn zum Einsatz. Die Dotierung in diesen Verbindungen führt zu Ladungsträgern im s-Band, was in besonders hohen Ladungsträgermobilitäten resultiert und die im Vergleich zu Metallen reduzierte Ladungsträgerdichte kompensiert.

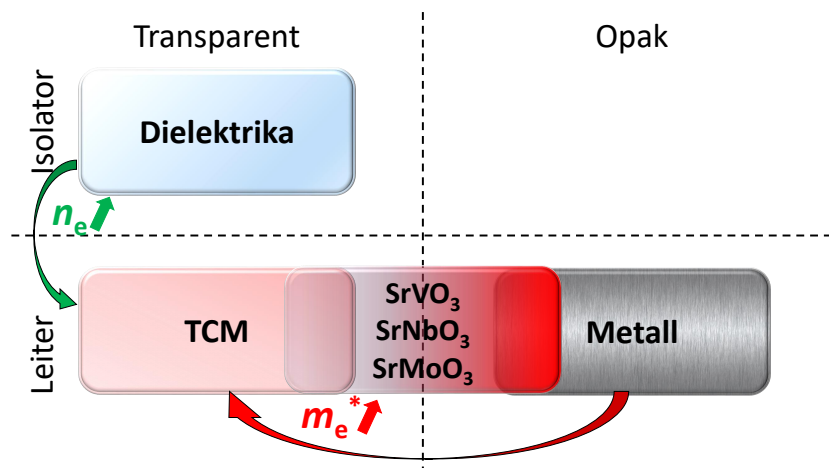


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Strategien zur Synthese neuer transparenter, leitfähiger Materialien. Schaubild nach Vorbild der Arbeit von Zhang et al.,<sup>[1]</sup> neu entworfen und modifiziert.

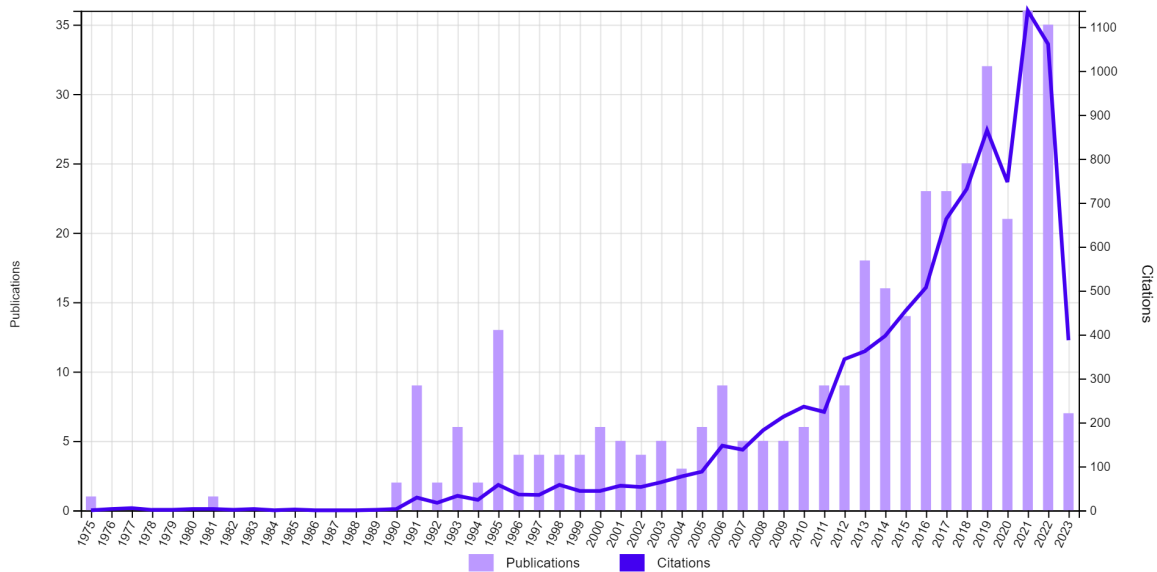


Abbildung 1.2: Citation Report der Paper-Suchmaschine *Web of Science™* von *Clarivate™* mit den Themen-Suchbegriffen „SrVO3“ or „SrMoO3“ or „SrNbO3“ and „Transparency“, Zeitraum 1975-2023.<sup>[8]</sup>

Alternativ dazu kann auch optische Transparenz in intrinsischen, das heißt undotierten, metallisch leitfähigen Materialien auftreten. Eine solche Materialklasse bilden die hochleitfähigen Perowskite der frühen Übergangsmetalle mit Vanadium, Niob und Molybdän als *B*-Kation. Bei hochleitfähigen Perowskiten handelt es sich um Stoffe, welche „intrinsisch“, das heißt stöchiometrisch und undotiert, metallisch leitfähig sind. Somit sind sie abzugrenzen von beispielsweise Bariumstannat  $\text{BaSnO}_3$ , einem Halbleiter in Perowskitstruktur, welcher durch Dotierung ebenfalls leitfähig wird und optische Transparenz aufweist.<sup>[2]</sup> Diese Materialien weisen hohe Ladungsträgerdichten  $n_e > 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  auf. Gleichzeitig unterdrückt eine erhöhte effektive Masse die Reflexion durch freie Ladungsträger, weshalb es zur Ausbildung von optischer Transparenz in weiten Teilen des sichtbaren Spektrums kommt.

Die ersten Berichte zu den optischen Eigenschaften von metallisch leitfähigen Perowskiten finden sich bereits sehr früh. So wurden die elektrischen und optischen Eigenschaften von  $\text{SrVO}_3$  bereits 1975 von Patrick Dougier *et al.* beschrieben.<sup>[3]</sup> Auch  $\text{SrMoO}_3$  wurde bereits in den Jahren 1999 und 2000 in den Arbeiten von Mizoguchi *et al.* als transparentes, leitfähiges Oxid identifiziert und untersucht.<sup>[4, 5]</sup> Es dauerte jedoch bis zum Jahre 2016, bis hochleitfähige Perowskite (hier als korrelierte Metalle, engl. *correlated metals* bezeichnet) durch die Arbeit von Zhang *et al.*<sup>[6]</sup> als neue Materialklasse für den potentiellen Einsatz als transparente Elektroden in der Forschung be- und erkannt wurde, was sich durch die stetig wachsende Anzahl an Publikationen auf dem Gebiet ausdrückt (siehe Abbildung 1.2). Auch die Arbeitsgruppe, in der die vorliegende Dissertation angefertigt wurde, arbeitete parallel und unabhängig an den optischen Eigenschaften der Materialklasse. Die Ergebnisse zu den optischen Eigenschaften von  $\text{SrMoO}_3$  wurden in der Arbeit von Radetinac *et al.* nahezu zeitgleich veröffentlicht.<sup>[7]</sup>

Transparente, leitfähige Materialien finden heutzutage in Form von Dünnschichten Einsatz

---

in einer Vielzahl von technologischen Anwendungen, hauptsächlich als transparente Elektrode. In Flüssigkristallbildschirmen (LCDs) werden sie als Front-Elektrode des Bildschirms benötigt. Kapazitive Touchscreens, wie sie in Smartphones, Tablets, Spielkonsolen, aber auch vermehrt in Bedienungspanelen von Automobilen, Aufzügen und sonstigen Maschinen verwendet werden, verwenden transparente Elektroden als Berührungssensor auf der Oberfläche des Bildschirms. Weitere Einsatzmöglichkeiten finden sich in OLEDs (*organic light-emitting diodes*) und Solarzellen. Außerdem werden TCMs als Beschichtung von elektrochromen oder *smarten* Fensterscheiben und als Heizelement für beispielsweise Cockpits von Flugzeugen genutzt. Durch die fortschreitende Digitalisierung und die wachsende Bedeutung der erneuerbaren Energien vervielfachte sich der Bedarf an TCMs und wird in den kommenden Jahren voraussichtlich kontinuierlich weiter wachsen.<sup>[9]</sup>

Das am häufigsten genutzte Material für die Anwendung als transparente Elektrode ist indiumdotiertes Zinnoxid (ITO). Weitere dotierte Halbleiter kommen ebenfalls zum Einsatz, besitzen allerdings häufig schlechtere Eigenschaften. Da Indium in der Erdkruste kein häufiges Element ist mit einem Vorkommen vergleichbar mit dem von Silber, führte dies in der Vergangenheit zu starken Preissteigerungen und -schwankungen.<sup>[10, 11]</sup> Da der Großteil von Indium in nur wenigen Ländern gewonnen wird, ist es von der Europäischen Union als strategisches und kritisches Element klassifiziert.<sup>[12]</sup> Dieser Umstand, in Verbindung damit, dass ITO in den letzten Jahrzehnten bis an die theoretisch erreichbaren Grenzen optimiert wurde, begründet die Motivation für die Suche nach Alternativen, welche eine bessere Performanz als ITO aufweisen und im Idealfall ohne den Einsatz von kritischen Elementen auskommen.

Da die optische Transmission der hochleitfähigen Perowskite in Teilen des sichtbaren Spektrum aufgrund von einer unzureichenden optischer Bandlücke  $E_g^{\text{Opt}}$  ( $\text{SrVO}_3$ ) oder einer zu hohen Plasmafrequenzenergie  $E(\omega_p)$  ( $\text{SrNbO}_3$ ,  $\text{SrMoO}_3$ ) reduziert ist, ist die Anpassung dieser beiden Parameter eine Schlüsselfrage, um sie für den Einsatz als transparente Elektrode zu optimieren. Durch die Anpassung darf sich der spezifische Widerstand  $\rho$  nicht erhöhen, da andernfalls eine der großen Stärken dieses Materialsystems verloren geht. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb zwei Mechanismen zur Beeinflussung der optischen Eigenschaften unter Beibehaltung der hohen Leitfähigkeit untersucht. Zum einen wurden hochleitfähige Mischkristalle aus den Verbindungen  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$  synthetisiert. Die Studie hatte zum Ziel, die jeweils verminderte Transmission der Ausgangsverbindungen in Teilen des optischen Spektrums auszugleichen, ohne dabei die elektrische Leitfähigkeit zu verringern (Abschnitt 4.2). Zum anderen wurden Verzerrungen der Kristallstruktur von  $\text{SrMoO}_3$  mittels epitaktischer Verspannung auf Dünnschichten unterschiedlicher Fehlpassungen realisiert. Auf diese Weise wurde darauf abgezielt, eine moderate Erhöhung der effektiven Ladungsträgermasse durch die Veränderung des Abstandes zwischen Molybdän- und Sauerstoffionen zu erreichen und so die Plasmafrequenz zu manipulieren (Abschnitt 4.3). Alle Proben dieser Arbeit wurden mittels gepulster Laserabscheidung epitaktisch abgeschieden, um eine hohe Kristallqualität zu gewährleisten und Effekte von extrinsischen Faktoren wie Defekte und Korngrenzen zu minimieren. Zusätzlich wurde gezeigt, wie sich die Depositionsparameter, insbesondere hinsichtlich der Ausbildung der Plasma-Plume während der Abscheidung, auf die Schichtqualitäten auswirken und auf die Besonderheiten bei der Abscheidung von Perowskiten mit teilreduziertem B-Kation aus einem Target mit höher oxidiertem Phase eingegangen (Abschnitt 4.1).



---

## 2 Grundlagen

---

### 2.1 Kristallstruktur und Modifikationen der Perowskite

Die perowskitische Kristallstruktur leitet sich aus dem Mineral Calciumtitanat,  $\text{CaTiO}_3$  ab, welches erstmalig im Jahr 1839 von Gustav Rose beschrieben und nach dem russischen Mineralogen Lew Perowski benannt wurde. Obwohl  $\text{CaTiO}_3$  in der orthorhombischen Struktur kristallisiert, wird im Allgemeinen die kubische Form als „ideale“ Perowskitstruktur angesehen. Bei der orthorhombischen Modifikation handelt es sich demnach um eine verzerrte Struktur aufgrund des zu geringen Ionenradius des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions. Heutzutage sind eine Vielzahl von Verbindungen bekannt, welche in einer der perowskitischen Strukturen kristallisieren. Durch die Vielseitigkeit ihrer Eigenschaften, je nach Wahl der Kationen, und der Ähnlichkeit der Kristallstrukturen, eignen sie sich in besonderem Maße für die epitaktische Abscheidung und die Herstellung von Mikrostrukturen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften. So wurden beispielsweise in den Arbeiten von A. Radetinač<sup>[13]</sup> und A. Mani<sup>[14]</sup> gezeigt, dass für epitaktische,  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -basierte Varaktoren mit  $\text{SrMoO}_3$  als Bodenelektrode hohe Performanzen und niedrige Spannungen erreicht werden können.

#### Goldschmidt Toleranzfaktor und Glazer-Notation

Aus geometrischen Betrachtungen können Vorhersagen gemacht werden, in welcher Modifikation eine perowskitische Verbindung mit der Summenformel  $\text{ABO}_3$  kristallisiert,  $A$  und  $B$  bezeichnen hierbei zwei Kationen. Auf Basis der Ionenradien nach Shannon berechnet sich der Goldschmidt'sche Toleranzfaktor  $t$  durch:<sup>[15]</sup>

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

mit den Ionenradien des  $A$ -, beziehungsweise  $B$ -Kations  $r_A$  und  $r_B$  und des Sauerstoffanions  $r_O$ . Bei einem Toleranzfaktor von  $0,9 - 1$  kristallisiert die Verbindung in der unverzerrten, kubischen Struktur. Für  $t > 1$  ist die Oktaederlücke, die innerhalb des  $\text{BO}_6$ -Koordinationsoktaeders entsteht, zu klein für das  $A$ -Kation, um in der kubischen Modifikation zu kristallisieren. Stattdessen findet eine tetragonale oder hexagonale Verzerrung des Gitters statt. Für  $t < 0,9$  verhält es sich umgekehrt – das  $A$ -Kation kann die Lücke nicht vollständig ausfüllen und die Struktur kristallisiert orthorhombisch oder rhomboedrisch. Verbindungen, deren Toleranzfaktor deutlich kleiner als 1 ist, können nicht mehr in der Perowskitstruktur kristallisieren und bilden sich stattdessen zum Beispiel in der Illmenitstruktur ( $\text{FeTiO}_3$ ) aus.

In unverzerrten, kubischen Perowskiten sind die Koordinationsoktaeder unverwinkelt zueinander ausgerichtet, das heißt der Winkel der Bindung  $B - O - B$  beträgt  $180^\circ$ . Bei verzerrten Perowskiten verkippen die Koordinationsoktaeder zueinander, wodurch die Symmetrie reduziert

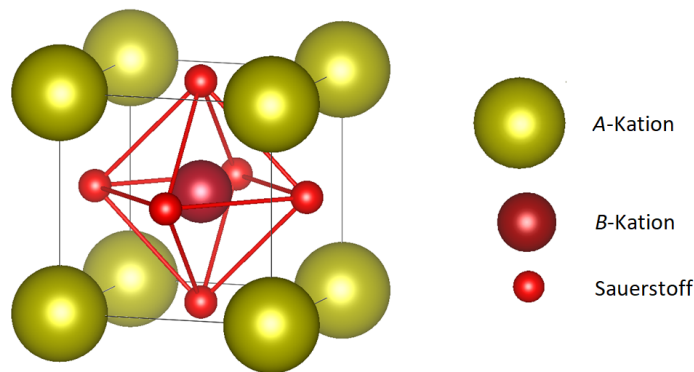


Abbildung 2.1: Darstellung der Einheitszelle eines Kristalls in der kubischen Perowskitstruktur.<sup>[16]</sup>

wird und die Struktur eine neue Raumgruppe annimmt. Es existieren 15 verschiedene Möglichkeiten für die Oktaederverkippung, welche durch die Glazernotation klassifiziert werden.<sup>[17]</sup> Die Notation besteht aus drei Buchstaben, welche die Gitterkonstanten in den orthogonalen Raumachsen darstellen, und jeweils einem Index, der die Rotation der Koordinationsoktaeder um die entsprechenden Kristallorientierung ([100], [010], [001]) kennzeichnet. + bezeichnet dabei eine Rotation von aufeinander folgenden Monolagen in die gleiche Richtung, während - eine für jede Lage abwechselnde Rotation in die jeweils entgegengesetzte Richtung markiert.

Für einige Verbindungen kann die Kristallstruktur durch Temperatur- oder Druckänderungen in weitere Modifikationen überführt werden. So vollzieht beispielsweise das bei Raumtemperatur kubische Perowskit  $\text{SrMoO}_3$  ( $Pm\bar{3}m$ ,  $a^0b^0c^0$ ) einen Phasenübergang bei 250 K zu einer tetragonalen Einheitszelle ( $I4/mcm$ ,  $a^0a^0c^-$ ) und einen weiteren bei 150 K in die orthorhombische Modifikation ( $Imma$ ,  $a^-a^-c^0$ ). Durch die Phasenübergänge können sich die makroskopischen Eigenschaften der Struktur teilweise erheblich verändern. Das bei Raumtemperatur tetragonale, ferroelektrische  $\text{BaTiO}_3$  vollzieht bei  $T = 120^\circ\text{C}$  einen Phasenübergang in die kubische Modifikation; dabei verliert es seine Ferroelektrizität und wird stattdessen paraelektrisch.<sup>[18]</sup>

## 2.2 Bandstruktur von Perowskiten

Perowskite sind Metalloxide; als solche bilden sie Bindungen mit stark ionischem Charakter aus, wodurch es durch Austausch von Elektronen zur Ausprägung von positiven Ladungen in den Metallkationen und negativen Ladungen in den Sauerstoffanionen kommt. Im Kristall führt dies zu elektrostatischen Wechselwirkungen, welche die Zustände im Gitter im Vergleich zu ungebundenen Ionen im Vakuum energetisch anheben oder absenken (siehe Abbildung 2.2).

Des Weiteren führt die Anisotropie der p- und d-Orbitale zu einer Aufhebung ihrer Entartung im Kristall, der sogenannten Kristallfeldaufspaltung. Durch die oktaedrische Anordnung der  $\text{BO}_6$ -Koordinationspolyeder werden die beiden 2p-Orbitale, welche senkrecht zu den B–O-Achsen orientiert liegen energetisch angehoben ( $p_\perp$ ), während das p-Orbital parallel zur B–O-Achse



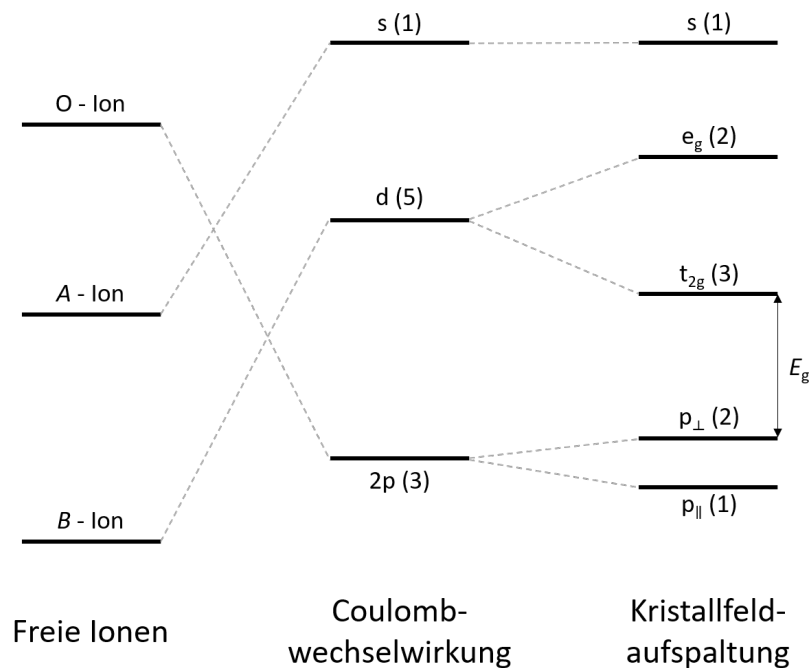


Abbildung 2.2: Energetische Lage der Zustände für freie Ionen, beeinflusst durch Coulomb im Kristall (Madelung-Konstante) und die Kristallfeldaufspaltung der Zustände. Die Anzahl der Orbitale ist in Klammern angegeben. Abbildung adaptiert aus [1]p. 8]Wolfram2006, angepasst.

energetisch abgesenkt wird ( $p_{\parallel}$ ). Analog werden die beiden d-Orbitale, welche parallel zu den B–O-Achsen liegen ( $d_{z^2}$  und  $d_{x^2 - y^2}$ , genannt  $e_g$ -Orbitale) energetisch angehoben, während die drei d-Orbitale, deren Orientierung zwischen den Bindungsachsen liegt ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , genannt  $t_{2g}$ -Orbitale), energetisch abgesenkt werden. Aus diesen Orbitalzuständen bilden sich im Festkörper die Bänder aus, welche im Folgenden als 2p-Band,  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Band bezeichnet werden.

Die Überlappung von d- und p-Orbitalen führt zur Hybridisierung, was zu einem Anteil an kovalenter Bindung führt. Die p-d-Hybridisierung ermöglicht eine Delokalisierung der Elektronen im Leitungsband, da der Übergang eines Elektrons von einem B-Kation zum nächsten nur über das verbindende Sauerstoff-Ion möglich ist. Der kovalente Anteil der Bindung modifiziert die Bandlücke der Verbindung erheblich; für  $\text{SrTiO}_3$  reduziert sich die berechnete Übergangsenergie von  $\text{O } 2p \rightarrow \text{Ti } 3d t_{2g}$  mit der Tight-Binding-Methode von zirka 15 eV auf 3–4 eV bei Einbeziehung der Überlappintegrale zusätzlich zur Ionisierungs- und Madelungsenergie im Kristall.<sup>[19]</sup>

Eine vereinfachte Darstellung der allgemeinen Bandstruktur von oxidischen, kubischen Perowskiten mit einem B-Kation aus den frühen Übergangsmetallen ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben. Für Perowskite der späteren Übergangsmetalle können sich abweichende Strukturen ergeben. So kann es durch die Verschiebung des Sauerstoffbandes relativ zu den d-Bändern zu einer energetischen Positionierung des  $\text{O}_{2p}$ -Bandes zwischen die d-Bänder kommen, beispielsweise durch einen Ladungstransfer zwischen Anion und B-Kation.<sup>[20]</sup> Dieser Effekt schließt zunächst die fundamentale Bandlücke  $E_g$  und bewirkt schließlich eine Überlappung der Sauerstoff-

und  $B$ -Kationenbänder. Auch Korrelationseffekte, strukturelle Veränderungen und Jahn-Teller-Verzerrungen können die Bandstruktur maßgeblich beeinflussen.

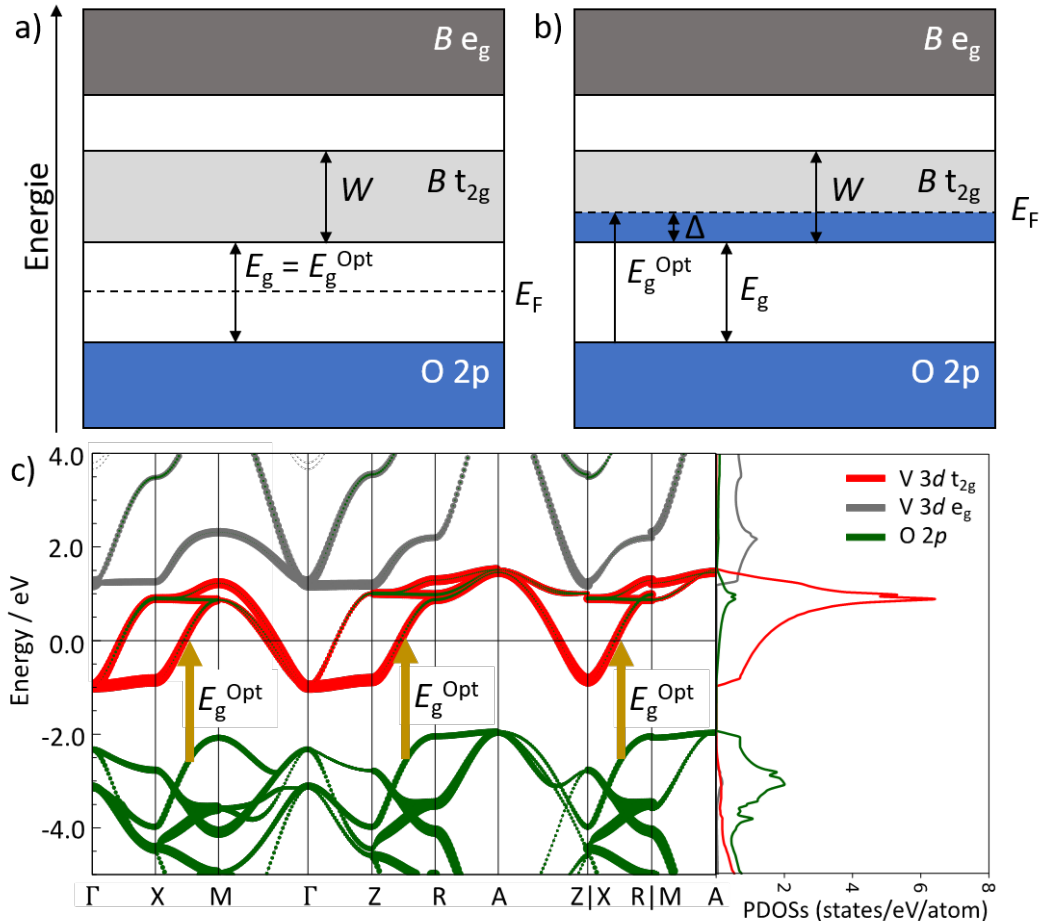


Abbildung 2.3: Darstellung der Bandstrukturen in einem kubischen Perowskit mit frühem  $B$ -Übergangsmetallkation. a) Schematische Darstellung der Lage der Bänder einer (band-)isolierenden Verbindung (zum Beispiel  $SrTiO_3$ ). b) Schematische Darstellung eines leitfähigen Perowskites mit teilgefülltem Leitungsband, beispielsweise  $SrVO_3$ . c) Mittels DFT berechnete Bandstruktur eines kubischen Perowskites, hier  $SrVO_3$ , mit eingezeichneten optischen Übergangsenergien  $E_g^{Opt}$ . Die Bandstruktur wurde aus [21] übernommen.

Für metallisch leitfähige Perowskite liegt das Fermi-niveau in einem der beiden  $d$ -Bänder, abhängig vom Befüllungsgrad, sprich der Anzahl der Valenzelektronen des  $B$ -Kationen. Die Perowskite aus der vorliegenden Arbeit besitzen allesamt  $B$ -Kationen aus den frühen Übergangsmetallen (Titan- und Chromgruppe), wodurch sich für den  $4^+$ -Oxidationszustand die Elektronenkonfiguration  $nd^1$  (Titangruppe) oder  $nd^2$  (Chromgruppe) ergibt. Das Fermi-niveau liegt somit im energetisch tieferen der beiden  $d$ -Bänder ( $t_{2g}$ -Band).

---

## 2.3 Renormalisierung der effektiven Masse

Die effektive Masse eines Elektrons  $m_e^*$  ist ein Konzept der Festkörperphysik, welches aus der semiklassischen Bewegungsgleichung folgt. Durch die Veränderung der Umgebung aufgrund der Interaktion des Elektrons bei Bewegung durch den Kristall, im Vergleich zu einem ruhenden Elektron im Vakuum, verändert sich die „scheinbare“ Masse des Elektrons. Im einfachsten Fall können weitere Interaktionen, beispielsweise zwischen den Elektronen oder mit Gitterschwingungen (Phononen), vernachlässigt werden. Die effektive Masse wird dann nur durch die Bandstruktur des Materials beeinflusst, im folgenden als  $m_e^{\text{band}}$  bezeichnet.  $m_e^{\text{band}}$  ist dabei richtungsabhängig und definiert durch den Tensor:

$$\left(\frac{1}{m_e^{\text{band}}}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\delta^2 E(k)}{\delta k_i \delta k_j} \quad (2.2)$$

Für isotrope Festkörper vereinfacht sich Gleichung 2.2 zu:

$$m_e^{\text{band}} = \hbar^2 \left(\frac{\delta^2 E(k)}{\delta k^2}\right)^{-1} \quad (2.3)$$

Die effektive Masse wird also durch die zweite Ableitung, das heißt die Krümmung der Dispersionsrelation  $E(k)$ , bestimmt. Diese wiederum ist proportional zu der Banddispersion  $W$ , in dem sich das Elektron befindet; eine Verringerung der Banddispersion unter Beibehaltung der Anzahl an Zuständen erhöht die Krümmung und umgekehrt. Deshalb führt eine Reduzierung der Bandweite nach Gleichung 2.2 beziehungsweise Gleichung 2.3 zu einer Erhöhung der effektiven Masse  $m_{\text{band}}^*$  der Elektronen im Band.

Zusätzlich zu der aus der Bandstruktur folgenden effektiven Masse können, wie bereits angedeutet, verschiedene Mechanismen zu einer Veränderung der effektiven Masse bezogen auf die Band-effektive Masse  $m_e^{\text{band}}$  führen. Man spricht in dem Fall von einer Renormalisierung der effektiven Masse. Für Übergangsmetalloxide, bei denen das Leitungsband in der Regel durch die d-Orbitale des Kations gebildet werden, können diese Effekte nicht vernachlässigt werden, da sie maßgeblichen Einfluss auf die effektive Masse, und somit auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Materialien nehmen. Drei dieser Effekte werden im Folgenden kurz erläutert.

### Elektronenkorrelation und Hubbard Modell

Die Leitungsbänder von Übergangsmetalloxiden besitzen typischerweise geringe Bandweiten und hohe Zustandsdichten. Dadurch kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den delokalisierten Elektronen, welche sich durch Coulomb-Wechselwirkungen voneinander abstoßen und ihre effektive Masse erhöhen. Diese Elektron-Elektron Wechselwirkungen führen im Extremfall zur vollständigen Lokalisierung der Elektronen, wenn das Verhältnis von Coulomb-Abstoßung  $U$  zur Banddispersion  $W$  einen kritischen Wert überschreitet.<sup>[22]</sup> Obwohl das Material ein teilgefülltes Leitungsband besitzen sollte, zeigt es experimentell isolierende Eigenschaften. Nach dem Hubbard-Modell ist der Grund hierfür die Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei Subbänder, einem vollständig gefüllten unteren Hubbard-Band (engl. *Lower Hubbard Band*, *LHB*) und einem leeren oberen Hubbard-Band (*Upper Hubbard Band*, *UHB*). Diese sind durch eine Bandlücke voneinander getrennt. Das Fermi-niveau befindet sich folglich innerhalb dieser Bandlücke; man

---

spricht in diesem Fall von einem Mott-Isolator. Für moderate Coulomb-Abstoßungen im Verhältnis zur Banddispersion, nahe, jedoch unterhalb von  $U_c$ , bleibt die Delokalisierung der Elektronen beibehalten, sie besitzen jedoch eine erhöhte effektive Masse. Die Elektronenkorrelationen führen unter anderen zur Ausbildung von inkohärenten Bändern bei gleichzeitiger Reduzierung des kohärenten Teils, was als abgeschwächte Form der Hubbard-Bänder interpretiert werden kann. Häufig zeigen diese Verbindungen zwar metallische ( $d\sigma/dT < 0$ ), aber niedrige Leitfähigkeiten mit für Fermi-Flüssigkeiten unüblicher Temperaturabhängigkeit ( $\sigma^{-1} \not\propto T^2$ ). Dieser Fall wird als korreliertes Metall bezeichnet, für stärkere Korrelationseffekte auch „schlechtes“ Metall (engl. *bad metal*).

### Hund'sche Kopplung

Ein weiterer Mechanismus zur Steigerung der effektiven Masse, der auch in hochleitfähigen Perowskiten von Bedeutung ist, ist die Hund'sche Kopplung  $J$  (engl. *Hund's coupling*). Einige Materialien wie die Eisenpniktide, aber auch beispielsweise  $\text{SrRuO}_3$ , weisen signifikante Elektronenkorrelationen auf obwohl sie weit von einem Mott-Übergang entfernt liegen ( $U \ll W$ ).<sup>[23]</sup> Ursache sind intra-atomare Elektronen-Wechselwirkungen in den entarteten d-Orbitalen mit einer nicht-vollständigen Befüllung ( $< 6$  Elektronen für die  $t_{2g}$ -Zustände bei kubischen Perowskiten). Die Hund'sche Kopplung äußert sich unterschiedlich je nach Befüllungsgrad. Bei Halbbefüllung ( $d^3$  beziehungsweise  $t_{2g}^3$ ) reduziert sie den kritischen Wert für den Mott-Übergang,  $U_c$  erheblich, sodass das System näher an einem Mott-Übergang liegt oder darüber hinausgeht, was zur Erhöhung der effektiven Masse bis hin zur Elektronenlokalisierung und zu isolierenden Eigenschaften führt.<sup>[23]</sup> Für ein einzelnes Elektron,  $t_{2g}^1$  (oder ein einzelnes Loch,  $t_{2g}^5$ ) wird  $U_c$  jedoch erhöht, wodurch Korrelationseffekte reduziert werden. So wurde beispielsweise mittels LDA + DMFT (engl. *local density approximation + dynamical mean field theory*) gezeigt, dass  $\text{SrVO}_3$  viel näher an einem Metall-Isolator-Übergang liegen würde, wenn die Hund'sche Kopplung vernachlässigt wird ( $J = 0$ ).<sup>[24]</sup> Für zwei Ladungsträger (Elektronen oder Löcher,  $t_{2g}^2$  oder  $t_{2g}^4$ ) zeigen sich zwei gegensätzliche Effekte; einerseits wird durch die Hund'sche Kopplung  $J$  reduziert, andererseits wird die Zustandsdichte, genauer das spektrale Gewicht der Quasipartikel  $Z$  (engl. *quasiparticle spectral weight*) ebenfalls reduziert, was die effektive Masse erhöht, da  $Z^{-1} = m_e^*/m_e^{\text{band}}$ .<sup>[23]</sup> Aufgrund der starken Abhängigkeit von  $Z$  zu  $U/W$  besitzt  $\text{SrMoO}_3$  dennoch eine sehr hohe Leitfähigkeit aufgrund der räumlichen Ausdehnung der 4d-Orbitale, was einhergeht mit einer großen Banddispersion  $W$ .<sup>[25]</sup> Anders verhält es sich für das 3d-Analog  $\text{SrCrO}_3$ , welches starke Korrelationseffekte aufweist.<sup>[26]</sup>

### Elektron-Phonon Interaktion

Neben Elektronenkorrelationen können auch Elektron-Phonon-Interaktionen zu einer Steigerung der effektiven Masse von Elektronen führen. In einem leitfähigen Material kann ein Phonon durch die Streuung eines Elektrons bei gleichzeitiger Photonenabsorption entstehen (Holstein Prozess), was die effektive Masse des Elektrons erhöht.<sup>[27]</sup> Eine weitere Form der Elektron-Phonon-Interaktion entsteht durch die Bewegung des negativ geladenen Elektrons durch den ionischen Kristall, wodurch aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen Gitterverzerrungen hervorgerufen werden. Die dadurch gebildeten Phononen ordnen sich um das Elektron an und bewegen sich mit dem Elektron durch den Kristall. Das durch die Elektron-Phonon-Interaktion gebildete Quasipartikel wird „Polaron“ genannt und besitzt eine erhöhte effektive Masse  $m^*$ . Für  $\text{SrVO}_3$  wurde beispielsweise gezeigt, dass der temperaturabhängige spezifische Widerstand durch das Polaron-Modell besser beschrieben werden kann als durch das Fermi-Flüssigkeiten-

---

Modell.<sup>[28]</sup>

Wie stark die vorausgegangenen Effekte in hochleitfähigen Perowskiten jeweils zu der Veränderung der effektiven Masse beitragen und wie sie die elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials beeinflussen ist Gegenstand der aktuellen Forschung.<sup>[28–33]</sup> Die Untersuchung und Synthese weiterer metallisch leitfähiger Übergangsmetalloxide mit signifikanter Renormalisierung der effektiven Masse kann für das Verständnis dessen Ursprungs einen wichtigen Beitrag liefern.

## 2.4 Grundlagen des Dünnschichtwachstums

Eine Dünnschicht ist ein Material mit einer Dicke von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern auf einem Trägermaterial, dem Substrat. Die Synthese erfolgt dabei, je nach Beschichtungsmethode, durch die Auftragung des Materials aus einer oder mehreren Materialquellen, beispielsweise in Form von Targets (physikalische Gasphasenabscheidung, PVD) oder Prekursoren (in der chemischen Gasphasenabscheidung, CVD).

Materialien können in Dünnschichtform teilweise erhebliche Unterschiede in ihren Eigenschaften im Vergleich zum Material in Volumenform aufweisen. Dies kann zum einen durch die reduzierte Dimensionalität auftreten, wodurch Grenz- und Oberflächeneffekte stärker zum Tragen kommen, aber auch durch eine veränderte Kristallstruktur oder Kristallinität.

Die Kristallinität eines Materials lässt sich grob in folgende Kategorien einordnen:

- Bei *amorphen* Strukturen gibt es keine Fernordnung im Festkörper, das heißt, es existiert keine Translationssymmetrie in der Struktur. Folglich besitzt die Schicht auch keine Korngrenzen und die Eigenschaften des Materials sind *isotrop*, also richtungsunabhängig. Aufgrund der fehlenden Fernordnung werden amorphe Materialien auch als „eingefrorene Flüssigkeiten“ bezeichnet.
- *Polykristalline* Materialien bestehen aus einer Vielzahl von Körnern (einkristallinen Bereichen, Kristallite), welche durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Die Kristallorientierungen sind dabei statistisch verteilt, weshalb sie, trotz lokaler Anisotropie, makroskopisch gesehen isotrop sind.
- Ein Sonderfall von polykristallinen Materialien sind solche mit einer Textur. Bei texturierten Materialien existieren weiterhin Körner und Korngrenzen, jedoch lassen sich eine oder mehrere Vorzugsrichtungen bezüglich der Kristallorientierung feststellen.
- Ein Einkristall besteht, wie der Name vermuten lässt, aus einem einzelnen Kristall und zeichnet sich deshalb durch die Abwesenheit von Korngrenzen aus. Die makroskopischen Eigenschaften des Materials sind folglich anisotrop und abhängig von der Kristallorientierung des Stoffes.

Für Dünnschichten lassen sich weitere Unterscheidungen bezogen auf die Kristallstruktur machen:

- Auf einkristallinen Substraten können *epitaktische* Dünnschichten abgeschieden werden. Epitaxie bedeutet, dass es eine definierte Beziehung zwischen der Kristallorientierung von Substrat und Dünnschicht gibt. Folglich sind auch epitaktische Dünnschichten einkristallin. Man unterscheidet bei der Abscheidung von epitaktischen Schichten zwischen *Homoepitaxie* (bei Dünnschicht und Substrat handelt es sich um dieselbe Verbindung) und *Heteroepitaxie* (Substrat und Dünnschicht unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung). Der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten von Schicht und Substrat wird als *Fehlpassung* bezeichnet.
- Für den Fall, dass die Gitterkonstanten von Substrat und Dünnschicht ähnliche Werte besitzen und sich die Kristallsysteme ähneln, können Dünnschichten unter Umständen epitaktisch verspannt abgeschieden werden. Bei epitaktischer Verspannung übernimmt die Schicht die Gitterkonstanten und Winkel zwischen den Achsen vom Substrat, was zu erheblich unterschiedlichen Eigenschaften führen kann im Vergleich zum Material in Volumenform. So lässt sich zum Beispiel mit Hilfe von Stauchung des Gitters in der Ebene (engl. *compressive strain*) Ferroelektrizität in  $\text{SrTiO}_3$  induzieren.<sup>[34]</sup> Nicht-verspannte, epitaktische Schichten werden dagegen als *relaxiert* bezeichnet, die Gitterkonstanten sind identisch zu denen des Materials in Volumenform, sofern keine prozessbedingten Defekte wie Punktdefekte oder Off-Stöchiometrien im Material vorliegen. An der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat bilden sich deshalb Liniendefekte aus um die Fehlpassung zu kompensieren.

Des Weiteren können auch Mischformen in der Kristallinität von Volumenmaterialien und Dünnschichten auftreten. Teilkristalline Materialien beispielsweise besitzen kristalline und amorphe Bereiche, während teilrelaxierte Schichten in Grenzflächennähe einen epitaktischen Teil aufweisen, ab einer bestimmten Schichtdicke  $d_c$  jedoch relaxieren. Diese Schichtdicke wird als *kritische Schichtdicke* bezeichnet.

Das Schichtwachstum kann in verschiedenen Moden erfolgen. Maßgeblich dafür, in welchem Modus das Schichtwachstum erfolgt, sind die Oberflächenenergie der Schicht  $\gamma_F$ , des Substrates  $\gamma_S$  und die Grenzflächenenergie  $\gamma_{FS}$ . Dabei gilt das Prinzip der Energieminimierung, der Wachstumsmodus ergibt sich deshalb aus dem Verhältnis dieser Größen zueinander:

- Für den Fall  $\gamma_{FS} > \gamma_F + \gamma_S$  strebt das System eine Minimierung der Grenzfläche zwischen Substrat und Film an. Man spricht in diesem Fall vom *Vollmer-Weber-Modus*. Das eintreffende Material bildet auf dem Substrat viele Nuklei, welche in Clustern wachsen und „Inseln“ ausbilden; deshalb wird dieses Wachstum auch als Insel- oder Volumenwachstum bezeichnet.
- Falls  $\gamma_{FS} < \gamma_F + \gamma_S$ , so bevorzugt das System eine homogene Benetzung des Substrates um die Grenzfläche zwischen Film und Substrat zu maximieren. Ankommendes Material diffundiert bevorzugt an bestehende Nuklei, bzw. Stufen der sich ausbildenden Monolage, und vergrößert diese. Die Schicht wächst so Lage für Lage (engl. *layer by layer*), was als *Frank-van der Merde-Wachstum* bezeichnet wird.
- Eine Mischform der vorangegangenen Wachstumsmodi stellt der *Stranski-Krastanow* Modus dar. In diesem Fall ist die Oberflächenenergie der Grenzfläche  $\gamma_{FS}$  kleiner als die Summe der Oberflächenenergien  $\gamma_F$  und  $\gamma_S$ , ähnlich zum Frank-van der Merde Modus. Nach vollständiger Benetzung der Substratoberfläche geht das Wachstum jedoch allmählich in das Inselwachstum über.

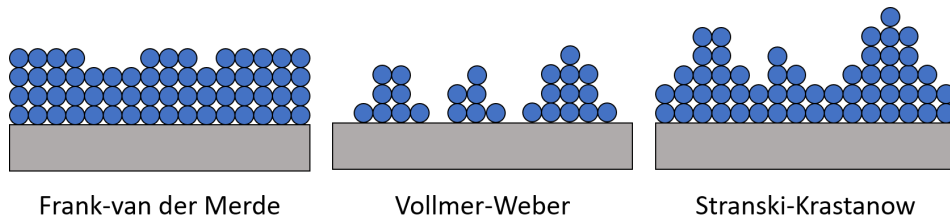


Abbildung 2.4: Übersicht über die verschiedenen Wachstumsmodi in schematischer Darstellung.

## 2.5 Spezifischer Widerstand und Schichtwiderstand

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist ein Maß dafür, wie gut ein Material elektrischen Strom leiten kann, ihr Kehrwert wird als *spezifischer Widerstand*  $\rho$  bezeichnet.  $\sigma$  und  $\rho$  sind *intrinsische* Materialgrößen, das heißt sie sind unabhängig von der Probengeometrie. Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand berechnen sich aus der Ladungsträgerdichte  $n_e$  und -mobilität  $\mu$  im Material, für isotrope Materialien und einer einzelnen Ladungsträgerart (Elektronenleiter oder Lochleiter) gilt:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = n_e \cdot \mu \cdot e \quad (2.4)$$

wobei  $e$  die elektrische Ladung des Elektrons ist.

Ist der spezifische Widerstand eines Materials bekannt, lässt sich der elektrische Widerstand  $R$  einer dreidimensionalen Probe mit bekannten Dimensionen aus diesem durch das Produkt von  $\rho$  und dem Verhältnis aus Probenquerschnitt (senkrecht zur Stromflussrichtung) und -länge berechnen. Für Dünnschichten mit einer Dicke  $d$ , bei der der Strom innerhalb der Schichtebene fließt, wird in der Regel der Schichtwiderstand  $R_s$  angegeben. Dieser berechnet sich durch:

$$R_s = \frac{\rho}{d} \quad (2.5)$$

Der Schichtwiderstand ist somit im Gegensatz zum elektrischen Widerstand unabhängig vom Abstand der Kontakte zueinander. Sowohl der elektrische Widerstand, als auch der Schichtwiderstand, besitzen formell die Einheit  $\Omega$  (Ohm), zur Unterscheidung wird für Schichtwiderstände deshalb die Einheit  $\Omega/\square$  oder  $\Omega/\text{sq.}$  (engl. *Ohm per square*) genutzt, um die unterschiedliche Stromflussrichtung zu verdeutlichen. Insbesondere für den Einsatz als transparentes Elektrodenmaterial ist der Schichtwiderstand in Verbindung mit der Transmission eine wichtige Größe (siehe Abschnitt 2.13).

## 2.6 Licht

Licht ist eine elektromagnetische Welle. Im genaueren Sinne wird Licht als der Teil des elektromagnetischen Spektrums bezeichnet, welcher vom menschlichen Auge erfasst werden kann (und angrenzende Bereiche). Das sichtbare Spektrum liegt ungefähr im Bereich von 380–700 nm

(1,77 – 3,26 eV) und wird durch das ultraviolette (UV, 100 – 380 nm) und das infrarote Spektrum (IR, 700 nm – 1 mm) begrenzt, wobei die Grenzen nicht scharf definiert sind. Diese drei Bereiche des elektromagnetischen Spektrums werden zusammengefasst als *optische Strahlung* bezeichnet. Eine Übersicht des sichtbaren Spektrums ist in Abbildung 2.5 wiedergegeben.

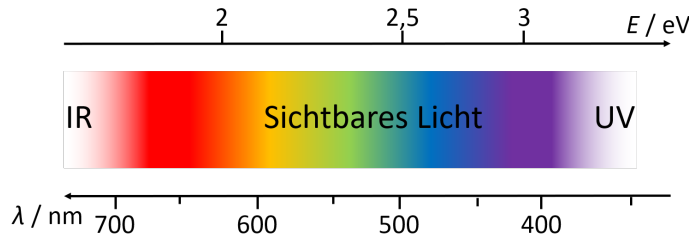


Abbildung 2.5: Sichtbares Licht

Elektromagnetische Wellen sind Transversalwellen, welche im Gegensatz zu Longitudinalwellen kein Ausbreitungsmedium benötigen. Bei Transversalwellen stehen die Schwingungsebenen, in diesem Fall die des elektrischen  $\vec{E}$  und des magnetischen Feldvektors  $\vec{B}$  senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, also zum Wellenvektor  $\vec{k}$ .

Natürliches Licht weist keine Orientierung hinsichtlich der Schwingungsebene auf, was bedeutet, dass der elektrische Feldvektor in alle Raumrichtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung gleich verteilt ist. Wenn das elektrische Feld für alle Lichtwellen in der gleichen Ebene schwingt, spricht man von *linear polarisiertem Licht*. Trifft linear polarisiertes Licht nun im schrägen Einfall auf eine Grenzfläche, beispielsweise die Oberfläche eines Festkörpers, spricht man je nach Orientierung der Schwingungsebene von s-polarisiertem (senkrecht zur Einfallsebene) oder p-polarisiertem Licht (parallel zur Einfallsebene). Die Einfallsebene ist hierbei die Ebene, welche von Wellenvektor und Normale der Grenzfläche aufgespannt wird.

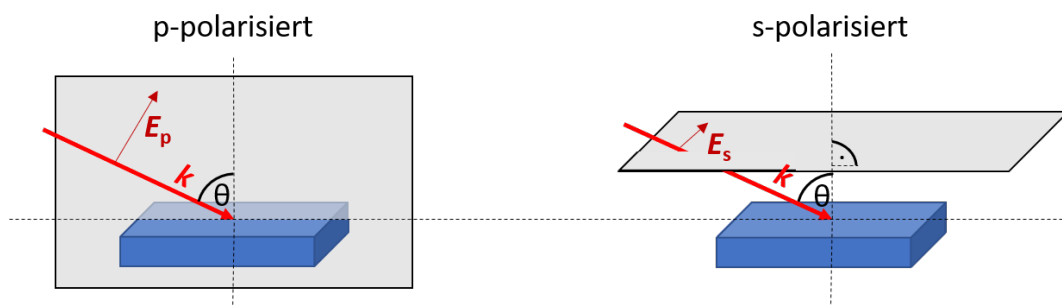


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des elektrischen Feldvektors und seiner Schwingungsebenen für linear polarisiertes Licht unter schrägem Einfall auf die Oberfläche einer Probe.

## 2.7 Fresnelsche Formeln

Die *Fresnel'schen Formeln* gehen auf den Wissenschaftler Augustin Jean Fresnel zurück, welcher die Zusammenhänge zwischen den optischen Konstanten  $n$  und  $k$  und den Reflexions- und



Transmissionskoeffizienten  $r_s$ ,  $r_p$ ,  $t_s$  und  $t_p$  beschrieben hat. Die Fresnel'schen Formeln lassen sich direkt aus den Maxwell Gleichungen ableiten, wie zum Beispiel in dem Werk von Olaf Stenzel beschrieben.<sup>[35]</sup> Der komplexe Brechungsindex  $N$  ist definiert durch:

$$N = n - ik \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnet  $n$  den Realanteil des Brechungsindex und  $k$  den Extinktionskoeffizienten. Für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten von Licht, welches aus einem Medium mit dem Brechungsindex  $N_1$  kommt und auf die Grenzfläche mit einem Medium mit dem Brechungsindex  $N_2$  trifft, gilt:

$$r_p = \frac{N_2 \cos(\phi) - N_1 \cos(\psi)}{N_2 \cos(\phi) + N_1 \cos(\psi)} \quad (2.7)$$

$$r_s = \frac{N_1 \cos(\phi) - N_2 \cos(\psi)}{N_1 \cos(\phi) + N_2 \cos(\psi)} \quad (2.8)$$

$$t_p = \frac{2N_1 \cos(\phi)}{N_2 \cos(\phi) + N_1 \cos(\psi)} \quad (2.9)$$

$$t_s = \frac{2N_1 \cos(\phi)}{N_1 \cos(\phi) + N_2 \cos(\psi)} \quad (2.10)$$

$r_s$ ,  $r_p$ ,  $t_s$  und  $t_p$  sind hier die Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten für s-, beziehungsweise p-polarisiertes Licht.  $\phi$  und  $\psi$  beschreiben die Winkel des einfallenden, bzw. gebrochenen Lichts (bezogen auf die Normale der Grenzfläche). Mit Hilfe des Snellius'schen Gesetzes lässt sich der Brechungswinkel  $\psi$ , welcher üblicherweise schwierig zu bestimmen ist, ersetzen:

$$N_1 \sin(\phi) = N_2 \sin(\psi) \quad (2.11)$$

Die gemessene Reflexion  $R$  und Transmission  $T$  enthalten jedoch im Gegensatz zu den entsprechenden Koeffizienten keine Information über die Amplitude der Welle. Die Intensitäten von  $T$  und  $R$  stehen zu ihren Koeffizienten in folgender Beziehung:

$$R = |r|^2 \quad (2.12)$$

$$T = \left| \frac{N_2 \cos(\psi)}{N_1 \cos(\phi)} \right| |t|^2 \quad (2.13)$$

Für den Fall, dass das eintreffende Licht senkrecht zur Probe steht, das heißt  $\theta = 0^\circ$ , gilt:

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.14)$$

## 2.8 Optische Absorption in Festkörpern

Die optische Absorption in Festkörpern ist stark abhängig von der Bandstruktur des Materials. Existieren (erlaubte) Bandübergänge zwischen einem besetzten und unbesetzten Zustand, kann

---

das Elektron von einem Photon mit der Energie  $E_g^{\text{Opt}}$  auf den unbesetzten Zustand angeregt werden. Da das Photon einen deutlich geringeren Impuls als das Elektron aufweist, kann dabei keine Impulsänderung des Elektrons ohne zusätzliche Einwirkung eines Phonons stattfinden. Die Anregung findet deshalb unter Beibehaltung des Impulsvektors  $\vec{k}$  statt (siehe auch Abbildung 2.3).

### Laporte Regel

Nicht jeder Übergang zwischen Zuständen, beziehungsweise Bändern, ist erlaubt. Es existieren Auswahlregeln, mit welchen bestimmt werden kann, ob ein elektronischer Übergang stattfindet. Für die Materialsysteme in dieser Arbeit ist insbesondere die Laporte Regel (Orbitalregel) wichtig. Diese besagt, dass der Übergang eines Elektrons in zentrosymmetrischen Systemen nur erlaubt ist, wenn die Änderung der Nebenquantenzahl  $-1$  oder  $+1$  beträgt ( $\Delta l = \pm 1$ ). Deshalb sind in den leitfähigen Perowskiten  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$  üblicherweise nur Übergänge zwischen dem 2p-Band des Sauerstoffs und dem  $t_{2g}$ -Band des B-Kations erlaubt. d-d Übergänge wie zwischen  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Band des B-Kations sind aufgrund des vorhandenen Inversionszentrums verboten ( $\Delta l = 0$ ). Ebenso sind Übergänge zwischen dem  $t_{2g}$ -Band und dem 5s-Band von Strontium verboten, da in diesem Fall  $\Delta l = 2$  gilt. Die Auswahlregeln können jedoch abgeschwächt werden, indem beispielsweise die Symmetrie des Oktaeders gestört wird wie im Falle von Jahn-Teller-Verzerrungen. Deshalb können auch „verbotene“ Übergänge bei realen Kristallen auftreten, wenn auch mit reduzierter Wahrscheinlichkeit, was sich durch eine erhöhte Absorption bei der entsprechenden Photonenenergie äußert.

### Lambert-Beersches Gesetz

Bei der Transmission von Licht durch ein absorbierendes Medium fällt die Intensität  $I/I_0$  exponentiell mit der Weglänge  $d$  ab. Das Lambert-Beersche Gesetz, ursprünglich für gelöste Stoffe formuliert, setzt die Stoffkonzentration in Zusammenhang mit dem Extinktionskoeffizienten und wird in der analytischen Chemie zur Bestimmung des einen Wertes bei Kenntnis des anderen verwendet. In der Optik lässt sich das Lambert-Beersche Gesetz für Festkörper unter Verwendung des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  formulieren:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d) \quad (2.15)$$

Der Absorptionskoeffizient steht dabei mit dem Extinktionskoeffizienten, welcher dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $k$  entspricht, in folgender Beziehung:

$$\alpha = 2k \frac{\omega}{c_0}. \quad (2.16)$$

Für die Transmission von Licht durch dünne Schichten entspricht die Weglänge der Schichtdicke des Materials. Das Lambert-Beersche Gesetz eignet sich jedoch nur bedingt zur genauen Bestimmung von  $\alpha$  beziehungsweise  $k$  aus einer Transmissionsmessung, da (Mehrfach-)Reflexionen an Ober- und Grenzflächen und die daraus folgende Ausbildung von stehenden elektromagnetischen Wellen im Material vernachlässigt werden, welche erhebliche Auswirkungen auf die gemessene Transmission haben.<sup>[36, 37]</sup> Es existieren verschiedene empirische Formeln in der Literatur, um den Absorptionskoeffizienten in der Berechnung durch das Einbeziehen der gemessenen Oberflächenreflexion des Filmes zu korrigieren. In der Bachelorthesis von Katrin

Walter, welche im Laufe dieser Promotionsarbeit betreut wurde, wurden diese Methoden für die Berechnung der optischen Übergangsenergie aus Transmissions- und Reflexionsdaten unter anderem von SrMoO<sub>3</sub> angewendet und miteinander verglichen.<sup>[38]</sup> Noch genauere Resultate lassen sich zum Beispiel durch die Transfer-Matrix-Methode erzielen,<sup>[39, 40]</sup> welche allerdings aufwändig durchzuführen ist. Folglich besitzen die ausschließlich aus der Transmission berechneten Absorptionskoeffizienten und die daraus mit der Tauc Analyse bestimmten optischen Übergangsenergien (siehe Unterkapitel 3.4.1) nur eine beschränkte quantitative Aussagekraft. Dennoch lassen sich die Ergebnisse für die Beobachtung von qualitativen Trends innerhalb einer Versuchsreihe nutzen.

## 2.9 Reflexion in leitfähigen Materialien

Neben Absorption durch Interbandübergänge ist die Transparenz von leitfähigen Materialien unterhalb einer bestimmten Frequenz durch die Reflexion aufgrund von freien Ladungsträgern begrenzt, der Plasmafrequenz  $\omega_p$ . Ursprünglich wurde die Plasmafrequenz im Rahmen der Drude-Theorie beschrieben, welche die freien Elektronen im Material als ideales Gas betrachtet. Verbesserungen des Modells, zunächst durch Arnold Sommerfeld in der Drude-Sommerfeld-Theorie, später durch Enrico Fermi und Lew Landau (Fermi-Flüssigkeiten-Theorie), führten zu der Berücksichtigung des Fermionencharakters der Elektronen und einer Renormalisierung der effektiven Masse  $m_e^*$  (Abschnitt 2.3). Die Plasmafrequenz berechnet sich wie folgt:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon m_e^*}} \quad (2.17)$$

$$\mu = \frac{e \cdot \tau_s}{m_e^*} \quad (2.18)$$

Dabei steht  $\tau_s$  für die mittlere Zeit des Elektrons zwischen zwei Streueignissen und der Permittivität  $\epsilon$ . Die Plasmafrequenz beschreibt die Kreisfrequenz, bei der die delokalisierten Elektronen kollektiv angeregt werden; die zugehörige Energie wird im Folgenden Plasmafrequenzenergie  $E(\omega_p)$  genannt. Das Quasipartikel, welches diese kollektive Oszillation beschreibt, wird als Plasmon bezeichnet. Unterhalb der Plasmafrequenz kommt es zum steilen Anstieg der Reflexion, weshalb die Transmission entsprechend reduziert wird.

Innerhalb der Drude-Sommerfeld-Theorie kann eine optische Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  definiert werden, welche die Verallgemeinerung der elektrischen Leitfähigkeit für optische Frequenzen darstellt. Für den Grenzfall  $\omega \rightarrow 0$  entspricht ihr Realteil der elektrischen Leitfähigkeit bei Gleichstrom.<sup>1</sup> Ähnlich wie die dielektrische Funktion (siehe Abschnitt 2.10) ist diese komplexwertig und wie folgt definiert:<sup>[27]</sup>

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_{DC}}{1 - i\omega\tau} \quad (2.19)$$

mit den realen und imaginären Teilen  $\sigma'$  beziehungsweise  $\sigma''$ :

$$\sigma'(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.20)$$

<sup>1</sup>Dies gilt nur für kubische Materialsysteme, für nicht-kubische Systeme muss die optische Leitfähigkeit als Tensor behandelt werden.<sup>[41]</sup>

$$\sigma''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.21)$$

Für den Grenzfall  $\omega = 0$  (Leitfähigkeit bei Gleichstrom) gilt dann:

$$\sigma(\omega = 0) = \sigma_{\text{DC}} = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi} = \frac{N e^2 \tau}{m^*} \quad (2.22)$$

## 2.10 Dielektrische Funktion

Der nachfolgende Abschnitt zur dielektrischen Funktion und der optischen Leitfähigkeit wurde auf Basis der Ausführungen in den Werken von Charles Kittel<sup>[42]</sup> und Siegfried Hunklinger<sup>[43]</sup> verfasst.

Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  eines Materials, auch Permittivität genannt, ist eine Kenngröße für dessen Polarisierbarkeit bei Anlegen eines elektrischen Feldes. Handelt es sich um ein elektrisches Wechselfeld, beispielsweise einer elektromagnetischen Welle, ist die Permittivität frequenzabhängig und wird komplexwertig:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (2.23)$$

Die Real- und Imaginärteile  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  lassen sich dabei zu den optischen Eigenschaften bei Vernachlässigung von Dämpfung in folgende Beziehungen setzen:

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.24)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.25)$$

$\epsilon_0$  bezeichnet dabei die Permittivität des Vakuums, welche eine Naturkonstante ist.

Aus Gleichung 2.24 wird ersichtlich, dass  $\epsilon' = 0$  für  $\omega = \omega_p$  gilt, sodass die Plasmafrequenz eine Nullstelle für den Realteil der dielektrischen Funktion markiert und  $\epsilon'$  das Vorzeichen wechselt. Für  $\epsilon' < 0$  wird die elektromagnetische Welle reflektiert. Deshalb sind klassische Metalle, deren Plasmafrequenz üblicherweise im UV-Bereich liegt, opak und besitzen einen charakteristischen, metallischen Glanz. Für  $\epsilon' > 0$  kommt es hingegen zur Penetration des Materials durch das einfallende Licht. Bei gleichzeitiger Abwesenheit von starken Absorptionsphänomenen, beispielsweise Interbandübergängen, führt dies zur Transmission des Lichtes, das Material wird in diesem Frequenzbereich optisch transparent.

Der komplexe Brechungsindex  $N$ , beziehungsweise dessen Real- und Imaginärteile  $n$  und  $k$  (Gleichung 2.6), steht über folgende Gleichungen in Zusammenhang mit der dielektrischen Funktion:

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (2.26)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (2.27)$$

Durch Bestimmung der optischen Konstanten lässt sich somit die dielektrische Funktion berechnen und umgekehrt.

Der reale und imaginäre Teil der komplexen dielektrischen Funktion sind des Weiteren nicht unabhängig, sondern stehen durch die Kramers-Kronig-Beziehungen in Abhängigkeit zueinander.

$$\epsilon'(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.28)$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(x) - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.29)$$

wobei  $\mathcal{P}$  für den Cauchyschen Hauptwert des Intergrals steht.

## 2.11 Drude-Lorentz-Modell

Die Schwingung eines gebundenen Elektrons im Festkörper bei Anregung durch das elektrische Feld des einstrahlenden Lichts kann als harmonischer Oszillator beschrieben werden. Aus dieser Betrachtung lässt sich das Lorentz-Modell herleiten, eine detaillierte Herleitung findet sich in der Literatur, beispielsweise in dem Werk von Hans-Jörg Kull.<sup>[44]</sup> Das Lorentz-Modell wird mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.30)$$

Dabei steht  $\omega_0$  für die Eigenfrequenz des Oszillators, die einem Energieübergang entspricht,  $\omega_p$  beschreibt die Plasmafrequenz des Oszillators und  $\gamma$  die Linienbreite ( $\gamma = \tau^{-1}$  mit der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustands  $\tau$ ). Die komplexwertige dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  lässt sich in ihren Realteil  $\epsilon'(\omega)$  und Imaginärteil  $\epsilon''(\omega)$  zerlegen:

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (2.31)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (2.32)$$

Des Weiteren wird das Verhalten der freien Elektronen durch einen einzelnen Drude-Oszillator beschrieben, der einen Grenzfall des Lorentz-Oszillators darstellt ( $\omega_0 = 0$ ):

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (2.33)$$

Das Oszillatormodell für die frequenzabhängige dielektrische Funktion von leitfähigen Materialien (Drude-Lorentz-Oszillator) bildet sich, unter der Annahme, dass alle Oszillatoren unabhängige Schwingungen ausführen, durch Aufsummierung von Gleichung 2.33 und aller

---

$N-1$  Lorentz-Oszillatoren (Gleichung 2.30):

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_1^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_1} + \sum_{k=2}^N \frac{f_k \omega_{p,k}^2}{\omega_{0,k}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_k} \quad (2.34)$$

$f_k$  sind dabei die Bruchteile der Oszillatoren mit der Eigenfrequenz  $\omega_k$  von der Summe an Oszillatoren  $\sum_k f_k = 1$ .

## 2.12 Transparente, leitfähige Materialien (TCM)

Als transparentes, leitfähiges Material (*transparent conducting material, TCM*) wird ein Stoff bezeichnet, welcher als Dünnschicht bei gegebener Schichtdicke gleichzeitig eine hohe Transmission von Licht des UV-VIS-NIR Spektrums zulässt und einen ausreichend niedrigen Schichtwiderstand aufweist. Je nach Anwendungsfall gibt es verschiedene Anforderungen hinsichtlich der elektrischen und optischen Eigenschaften der TCMs. So können beispielsweise besonders hohe oder niedrige Transmissionen für bestimmte Bereiche des elektromagnetischen Spektrums erforderlich sein (zum Beispiel UV-Transparenz für die Anwendung in UV-LEDs), aber auch Mindest- oder Höchstwerte für die Austrittsarbeit der Materialien wie zum Beispiel für den Einsatz in Solarzellen. Somit existiert nicht das eine perfekte transparente, leitfähige Material. Eine große Auswahl an Materialsystemen mit den verschiedensten Eigenschaften ist demnach erstrebenswert. Im Folgenden werden die bekanntesten Materialsysteme für die Anwendung als transparente Elektroden kurz vorgestellt und hierbei auf ihre Besonderheiten eingegangen.

### 2.12.1 TCMs auf Basis von Halbleitern

Die ersten synthetisierten Materialien, welche gleichzeitig optische Transparenz und elektrische Leitfähigkeit aufwiesen, waren dotierte Halbleitermaterialien. So wird Karl Bädeker die Entdeckung von transparenten, leitfähigen Materialien zugeschrieben, welcher mittels Kathodenzerstäubung Dünnschichten aus Kupferiodid (CuI) herstellte und ihre „merkwürdige[n] Eigenschaften“ erwähnte. Das CuI beschrieb er als „farblose[n] Körper“, deren Schichten „eine gute elektrische Leitfähigkeit zeigen“.<sup>[45]</sup>

Heutzutage werden für die meisten TCM-Anwendungen n-dotierte, degenerierte Halbleiter verwendet.<sup>[46]</sup> Als Ausgangsmaterial dienen die Oxide von Post-Übergangsmetallen. Obwohl die Materialien als Halbleiter bezeichnet werden, sind sie im undotierten Zustand elektrisch isolierend und weisen eine große fundamentale Bandlücke auf, wodurch kein sichtbares Licht absorbiert wird. Das Kation besitzt dabei eine  $(n-1)d^{10}ns^0$  Konfiguration, was bedeutet, dass das s-Orbital nicht besetzt ist. In der elektronischen Bandstruktur bilden diese s-Orbitale das Leitungsband, während das Valenzband durch die 2p-Orbitale der Sauerstoff-Anionen entsteht. Durch geeignete Dotierung werden Zustände in die Bandlücke nahe der Leitungsbandkante eingebracht, welche leicht Elektronen in das Leitungsband abgeben können. Da die s-Orbitale groß und ungerichtet sind, weist das Leitungsband eine große Banddispersion und die Elektronen darin eine besonders niedrige effektive Masse  $m_e^*$  und somit hohe Mobilität auf.<sup>[47, 48]</sup>

---

Durch die hohe Mobilität der Elektronen sind, im Verhältnis zu klassischen Metallen, geringere Ladungsträgerdichten notwendig, um niedrige Schichtwiderstände  $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$  zu erreichen. Die Plasmafrequenz, welche proportional zu  $n_e/m_e^*$  ist, liegt dadurch im infraroten Spektrum und reduziert die Transmission von sichtbarem Licht nicht.

Dotierte Halbleiter sind die häufigsten verwendeten Materialien für die Anwendung als transparente Elektroden, da sie niedrige Schichtwiderstände mit hoher optischer Transparenz vereinen. Bekannte Vertreter sind fluordotiertes Zinnoxid (FTO), aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) und Indiumzinnoxid (ITO), welche bis heute marktdominierend und am vielseitigsten einsetzbar sind aufgrund der chemischen Stabilität gegen Feuchtigkeit, der guten Prozessierbarkeit durch chemisches Ätzen und der Möglichkeit, Dünnschichten bei niedrigen Temperaturen abzuscheiden.<sup>[49]</sup> Die Leitfähigkeit lässt sich jedoch nicht beliebig erhöhen – Kompensation durch das Ausbilden von ionischen Defekten (engl. *self-compensation*) limitiert die Dotierbarkeit von Halbleitern, weshalb andere Materialsysteme für eine weitere Verbesserung notwendig werden. Durch das verhältnismäßig geringe Vorkommen von Indium in der Erdkruste und dem stetig wachsenden Bedarf unterlag der Preis von Indium in den letzten 30 Jahren starken Schwankungen.<sup>[10, 11]</sup> Des Weiteren wird Indium von der EU als kritisches Material eingestuft,<sup>[12]</sup> weshalb die Forschung an transparenten, leitfähigen Materialien mit ähnlichen oder sogar besseren Eigenschaften in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen hat.<sup>[49]</sup>

## 2.12.2 Weitere transparente, leitfähige Materialklassen

Im folgenden Abschnitt werden weitere Materialien vorgestellt, welche je nach Einsatzgebiet potentiell als transparente Elektroden verwendet werden oder in Zukunft verwendet werden können. Für das Verständnis der vorliegenden Arbeit sind sie von zweitrangiger Bedeutung, zur Einordnung werden sie allerdings kurz vorgestellt und ihre Stärken und Schwächen umrissen.

### Klassische Metalle als TCMs

Eine alternative Materialklasse für die Herstellung von transparenten Elektroden sind Schichten aus klassischen Metallen. Obwohl Metalle aufgrund der hohen Plasmafrequenz im sichtbaren Spektrum opak sind, können sie als transparente Elektroden hergestellt werden indem sie entweder in nanostrukturierter Form, zum Beispiel als Nanodrähte und -fasern (eng. *nanowires and nanofibers*), Metallgitter (*metal grid*), oder als (ultra-)dünne Schichten mit wenigen Nanometern Dicke hergestellt werden. Die hohe Leitfähigkeit der Metalle wird jedoch durch die reduzierten Dimension des Materials verringert. Wenn die Ausdehnung des Leiters in eine Dimension die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger unterschreitet, führt das zu Streuung an Grenz- und Oberfläche, was den Widerstand der Elektrode erhöht. Dieser Effekt wird in der Fuchs-Sondheimer-Theorie beschrieben.<sup>[50, 51]</sup> Diese mittlere freie Weglänge, welche proportional zur Mobilität der Elektronen ist, ist bei Metallen besonders hoch und beträgt beispielsweise für Silber 53,3 nm.<sup>[52]</sup>

Ein großer Vorteil von metallbasierten TCMs im Gegensatz zu oxidischen TCMs ist die Biegebarkeit der hergestellten Elektroden aufgrund der Duktilität von Metallen und dem losen Netzwerk der Nanodrähte. Dies ermöglicht beispielsweise die Anwendung in flexiblen Displays. Außerdem wird für die Deposition der Nanodrähte kein Vakuum benötigt, was die Herstellung vereinfacht

---

und Kosten reduziert. Dem entgegen steht, dass Silber als Material ähnlich teuer ist wie Indium und die Prozessparameter noch nicht so kontrollierbar sind wie für das ITO, welches im Laufe der Jahrzehnte bis an seine physikalischen Grenzen optimiert wurde.

### Polymere

Einige Polymere bieten eine weitere Alternative für die Anwendung als transparente Elektrode. Aufgrund von konjugierten  $\pi$ -Bindungen sind beispielsweise dotierte Polyaniline, Polystyrole, Polypyrrole und Polythiophene elektrisch leitfähig. Insbesondere PEDOT:PSS wird für die Beschichtung von flexiblen Substratfolien wie PET eingesetzt.<sup>[53–55]</sup>

Polymere lassen sich im Gegensatz zu den meisten anderen vorgestellten Materialklassen großflächig und kostengünstig abscheiden, beispielsweise durch Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) oder durch Druckverfahren, ohne den Einsatz von Vakuum oder hohen Temperaturen. Die Leitfähigkeit der ersten PEDOT:PSS-Schichten lag im Bereich von 1 – 10 S/cm, was drei Größenordnungen unter der von dotierten Halbleiteroxiden liegt. Allerdings lässt sich die Leitfähigkeit durch Nachbearbeitung und die Zugabe von Additiven während der Herstellung steigern, wodurch Werte in der Größenordnung von kommerziellem ITO ( $> 10^3$  S/cm) erreicht werden können. Insbesondere für hochleitfähige Polymerschichten leidet die Transparenz allerdings unter der Verbesserung der elektrischen Eigenschaften. Ein weiteres Problem stellt die Anfälligkeit für Degradierung durch Umwelteinflüsse wie Feuchtigkeit oder UV-Strahlung dar. Trotzdem sind transparente, leitfähige Polymere, insbesondere PEDOT:PSS, aufgrund ihrer Wirtschaftlichkeit und guten Skalierbarkeit der Herstellungsprozesse vielversprechende Materialien für die Beschichtung von flexiblen Trägermaterialien und für den Einsatz in die flexibler Elektronik wie organische LEDs und Solarzellen. Teilweise finden sie bereits heutzutage kommerzielle Anwendung.<sup>[53, 54]</sup>

### Graphen und CNT

Seit den Arbeiten von Konstantin Novoselov, André Geim *et al.*<sup>[56]</sup> und dem damit verbundenen Physik-Nobelpreis in 2010 ist das Interesse an Graphen und verwandten Materialsysteme aufgrund der Vielseitigkeit und der einzigartigen Kombination an Materialeigenschaften rasant gestiegen. Ähnlich wie Polymere sind Graphen und Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT, engl. *carbon nanotubes*) aufgrund der mechanischen Flexibilität, des günstigen Rohstoffpreises und der skalierbaren Synthesemethoden interessante Kandidaten für die wirtschaftliche Produktion von großflächigen Beschichtungen als transparente Elektrode. Aufgrund von sehr hohen Ladungsträgermobilitäten  $\sim 10.000 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ <sup>[56, 57]</sup> können die Materialien bereits bei niedrigen Ladungsträgerdichten eine gute Leitfähigkeit bei gleichzeitig niedriger Plasmalfrequenzenergie (Gleichung 2.17) besitzen. Durch Dotierung lässt sich die Leitfähigkeit weiter verbessern.<sup>[58]</sup>

Obwohl für Graphen mit einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren auf PET ein Schichtwiderstand von 30  $\Omega/\text{Sq.}$  bei 90 % Transmission erreicht werden konnte,<sup>[59]</sup> sind die elektrischen und optischen Eigenschaften von CNT und Graphen in der Regel denen von ITO unterlegen.<sup>[60]</sup> Die Synthese stellt die größte Herausforderung für diese Materialklasse dar, da zum einen Defekte und Kontaktwiderstände zwischen den CNT zu einer erheblichen Steigerung des Schichtwiderstandes führen. Andererseits ist die gezielte Herstellung, beispielsweise von CNTs mit definierter Länge, Durchmesser und Modifikation, schwierig zu realisieren. Auch die Langzeitstabilität der Dotiermittel ist begrenzt, weshalb die praktische Anwendung von Graphen- und CNT-basierten



---

transparenten Elektroden weiterer Entwicklung und Optimierung bedarf.

### Heterostrukturen

Um die individuellen Nachteile auszugleichen, können Heterostrukturen aus verschiedenen Materialklassen synthetisiert werden. Ein bekanntes und gut untersuchtes Beispiel ist die Heterostruktur ITO/Ag/ITO, bei der eine dünne Schicht Silber zwischen zwei ITO-Schichten abgeschieden wird. Hierbei erhöht die Silberschicht zum einen die Leitfähigkeit der gesamten Elektrode bei verhältnismäßig geringerer Auswirkung auf die Transparenz der Schicht. Zum anderen erhöht sie die mechanische Flexibilität der Elektrode, da Rissbildungen durch die duktile Zwischenschicht reduziert werden. Weitere Strukturen, die für die Anwendung als transparente Elektrode untersucht werden, sind Heterostrukturen aus ITO und Polymerschichten oder Polymeren und Kohlenstoff-Nanoröhrchen.

### 2.12.3 Hochleitfähige Perowskite als TCMs

Als neueste Materialklasse unter den bisher genannten wurden hochleitfähige Perowskite als transparente, leitfähige Materialien identifiziert. Charakteristisch für diese Werkstoffe ist ein teilgefülltes Leitungsband, welches sich hauptsächlich aus den d-Orbitalen, genauer den  $t_{2g}$ -Orbitalen des B-Kations bildet. Durch den energetischen Abstand zum Valenzband, welches aus den 2p-Orbitalen resultiert, entsteht eine Bandlücke. Die optische Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  setzt sich zusammen aus dieser *fundamentalen* Bandlücke  $E_g$  und der Bandbefüllung  $\Delta$ , welche der Energiedifferenz zwischen Leitungsbandminimum und Fermi-niveau entspricht (siehe *Moss-Burstein-Shift*<sup>[61, 62]</sup>). Diese ist groß genug, dass die Absorption von sichtbarem Licht oder weiten Teilen davon nicht stattfinden kann. Gleichzeitig besitzen die Ladungsträger im Vergleich zu Halbleitern eine höhere effektive Masse (siehe Abschnitt 2.3). Bezogen auf die Plasmafrequenz kompensiert das die um Größenordnungen höhere Ladungsträgerdichte und  $\omega_p$  liegt im niedrigfrequenten sichtbaren oder im infraroten Spektrum, was zu optischer Transparenz in diesen Materialien führen kann.

Die am meisten untersuchten Materialien hinsichtlich ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften sind die kubischen Perowskite Strontiumvanadat  $\text{SrVO}_3$  und Strontiummolybdat  $\text{SrMoO}_3$ , und das orthorhombisch verzerrte Strontiumniobat  $\text{SrNbO}_3$ , aber auch die A-kationssubstituierten Verbindungen  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaMoO}_3$ ,  $\text{CaNbO}_3$  und  $\text{BaNbO}_3$  wurden als Dünnschichten synthetisiert und charakterisiert.  $\text{BaVO}_3$  und  $\text{BaMoO}_3$  sind in der Literatur bisher lediglich als Pulver bekannt.<sup>[63–66]</sup> In Tabelle 2.1 sind einige ausgewählte, für TCMs relevante elektrische und optische Eigenschaften aufgeführt..

## 2.13 Gütezahl (*Figure of Merit*) für transparente, leitfähige Materialien

Die optische Transmission  $T$  und der elektrische Schichtwiderstand  $R_s$  sind beide abhängig von der Schichtdicke des Materials  $d$ , werden jedoch durch die Veränderung der Schichtdicke gegenteilig beeinflusst. Während für die Minimierung des Schichtwiderstandes möglichst dicke Schichten benötigt werden, führt eine Verringerung der Dicke zu höheren Transmissionen. Um transparente, leitfähige Materialien hinsichtlich ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften vergleichbar zu machen, wurden verschiedene Gütezahlen (engl. *figure of merit*) entwickelt.

Tabelle 2.1: Literaturwerte für die strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften der Verbindungen  $ABO_3$  ( $A = \text{Ca, Sr, Ba, B} = \text{V, Nb, Mo}$ ). Die aufgeführten Werte stammen aus verschiedenen Quellen und geben jeweils den exaktesten, besten, höchsten oder niedrigsten gefundenen Wert an, weshalb die Daten nicht zwangsläufig kohärent sind (beispielsweise  $\rho$  und  $n_e$  beziehungsweise  $\mu$ )

	$a_{300\text{K}}$ / Å	$\rho$ / $\mu\Omega\text{cm}$	$n_e$ / $10^{22}\text{ cm}^{-3}$	$\mu$ / $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$	$E_g^{\text{Opt}}$ / eV	$\omega_p$ / eV	Ref.
CaVO <sub>3</sub>	3,77*	38,4	2,4	6,77	~3,3	1,29	[6]
SrVO <sub>3</sub>	3,84	25	2,26	9,67	~3,3	1,33	[6, 67, 68]
BaVO <sub>3</sub>	3,94	$6,8 \cdot 10^6$	-	-	-	-	[64]
CaMoO <sub>3</sub>	3,90*	67	2,4	3,51	4,25	1,3	[69, 70]
SrMoO <sub>3</sub>	3,976	< 20 (5,1)	4,04	4,88	4,34	2,12	[21, 70–73]
BaMoO <sub>3</sub>	4,05	50	-	-	~5	1,7 o. 2.0	[4, 63, 65]
CaNbO <sub>3</sub>	~3,95*	224	1,34	2,08	~4	1,85	[74]
SrNbO <sub>3</sub>	4,03*	28,5	1,47	14,9	4,8	1,9	[75–78]
BaNbO <sub>3</sub>	4,09*	1552	0,82	0,5	~4	1,74	[74, 79]

\* = Pseudokubisch, - = nicht bestimmt

Für SrMoO<sub>3</sub> ist der spezifische Widerstand für Einkristalle in Klammern wiedergegeben

Die erste Gütezahl wurde 1972 von Fraser und Cook veröffentlicht:<sup>[80]</sup>

$$\phi_{\text{TC}}^{\text{FC}} = \frac{T}{R_s} \quad (2.35)$$

Es lässt sich allerdings zeigen, dass die Gütezahl von Fraser und Cook ihren maximalen Wert für eine Transmission von  $T = 37\%$  annimmt,<sup>[81]</sup> was für die meisten Anwendungen als transparente Elektrode zu gering ist. Deshalb wurden weitere Gütezahlen definiert, die einer hohen Transmission eine stärkere Gewichtung geben. Eine solche Gütezahl, welche gleichzeitig die gängigste für transparente Elektroden darstellt, ist die Haacke Gütezahl  $\phi_{\text{TC}}^{\text{H}}$ :<sup>[81]</sup>

$$\phi_{\text{TC}}^{\text{H}} = \frac{T^x}{R_s} \quad (2.36)$$

Der Exponent  $x$  ist abhängig davon, bei welchen Transmissionswerten eine maximale Gütezahl erreicht werden soll. Üblicherweise wird dabei  $x = 10$  gewählt, was zu einem maximalen  $\phi_{\text{TC}}^{\text{H}}$  bei 90 % Transmission führt und für die meisten Anwendungen genügt. Für  $x = 20$  (100) würde  $\phi_{\text{TC}}^{\text{H}}$  entsprechend bei 95 % (99 %) ein Maximum besitzen.

Obwohl die Haacke Gütezahl bereits eine gute Grundlage für die Vergleichbarkeit der Performanz von transparenten, leitfähigen Materialien liefert, besitzt sie einige Schwächen, die es zu beachten gilt. Zum einen wird sie für die Transmission bei einer bestimmten Wellenlänge oder einem bestimmten Wellenlängenbereich berechnet. Haacke selbst wählte hierbei  $\lambda = 550\text{ nm}$ , da das menschliche Auge bei dieser Wellenlänge die höchste Empfindlichkeit zeigt. Allerdings

---

werden auf diese Weise reduzierte Transmissionen bei anderen Wellenlängen mit reduzierter Transmission durch Absorption oder Reflexion nicht berücksichtigt. Auch die Verwendung von durchschnittlichen Transmissionswerten für den jeweiligen Einsatzbereich (beispielsweise das gesamte sichtbare Spektrum) löst dieses Problem nicht vollständig, weshalb für einen sinnvollen Vergleich idealerweise  $\phi_{\text{TC}}^{\text{H}}$  bei mehreren Wellenlängen innerhalb des relevanten Spektrums verwendet werden sollten.

Die vorausgegangenen Definitionen beziehen sich auf die dickenabhängigen Eigenschaften  $R_s$  und  $T$ . Eine weitere Definition, welche unabhängig von der Elektrodengeometrie durch intrinsische Materialeigenschaften wiedergegeben und gelegentlich in der Literatur verwendet wird,<sup>[82–84]</sup> ist die Definition von Dressel und Grüner:<sup>[27]</sup>

$$\phi_{\text{TC}} = \frac{\sigma_{\text{DC}}}{\sigma_{\text{Opt}}} \quad (2.37)$$

$\sigma_{\text{DC}}$  beschreibt hierbei die Gleichstromleitfähigkeit,  $\sigma_{\text{Opt}}$  die optische Leitfähigkeit des Materials. Diese Definition ist allerdings hinsichtlich ihres Nutzens auf dünne, gleichmäßige Schichten beschränkt und liefert beispielsweise für Nanostrukturen hohe Werte für Elektroden, die aufgrund niedriger Transmissionswerte keine praktische Anwendung besitzen.<sup>[85, 86]</sup>

## 2.14 Auswahl der Elemente

Wichtig für die gleichzeitige optische Transparenz und hohe elektrische Leitfähigkeit ist die Balance zwischen Korrelationseffekten und Ladungsträgerdichte im Material. Um elektrische Leitfähigkeit zu ermöglichen, darf das  $B$ -Kation nicht im volloxydierten Zustand vorliegen (beispielsweise 5+ für die Titangruppe, 6+ für die Chromgruppe), sodass das  $d$ -Band teilbefüllt ist. Gleichzeitig muss die effektive Masse der Leitungselektronen moderat bleiben, damit einerseits die Plasmafrequenz nicht zu niedrig ausfällt aufgrund von  $\hbar\omega \sim \sqrt{(n_e/m^*)}$  – andererseits aber auch keine zu ausgeprägten Korrelationseffekte auftreten, was die Leitfähigkeit erheblich reduziert bis hin zu isolierenden Eigenschaften wie in Mott-Isolatoren.

Dreiwertige Kationen (in der Regel seltene Erden) werden nicht berücksichtigt, da diese in Perowskiten üblicherweise, mit Ausnahme von  $\text{LaNiO}_3$  und  $\text{LaCuO}_3$ ,<sup>[87]</sup> Mott- oder Charge-Transfer-Isolatoren ausbilden.<sup>[88]</sup> Die Teilsubstitution des Erdalkalimetallkations durch ein Lanthanoid könnte die optischen Eigenschaften positiv beeinflussen unter Beibehaltung der hohen Leitfähigkeit, hierbei wären insbesondere die  $d^1$ -Verbindungen  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrNbO}_3$  interessante Ausgangsverbindungen, da  $\text{SrMoO}_3$  durch die  $d^2$  elektronische Konfiguration des  $B$ -Kations bereits zwei der drei  $t_{2g}$ -Orbitale besetzt; ein drittes Elektron würde zu einer Halb-Befüllung des  $t_{2g}$ -Bandes führen, was zur Reduzierung der Leitfähigkeit aufgrund von Hund'scher Kopplung führt.<sup>[23]</sup>

Für oxidische Materialien mit zweiwertigem  $A$ -Kation kommen folgende Kationen nicht in Frage für den Einsatz in hochleitfähigen Perowskitverbindungen als transparente, leitfähige Materialien:

- Aufgrund des  $2^+$ -Oxidationszustands des  $A$ -Kations muss das  $B$ -Kation im  $4^+$ -Zustand vorliegen, da die Sauerstoffanionen insgesamt eine Wertigkeit von  $-6$  besitzen. Das schließt

---

die Elemente der Scandiumgruppe aus, da diese keinen stabilen 4+-Zustand aufweisen können.

- Aufgrund der benötigten Erhöhung der effektiven Masse der Leitungselektronen (Abschnitt 2.3) kommen keine Elemente der Haupt- und Nebengruppen in Frage.
- Auch die Elemente der Lanthanoide und Actinoide eignen sich nicht, da diese in der Regel im 3<sup>+</sup>-Zustand oxidieren.
- Die Elemente der Titangruppe besitzen im 4<sup>+</sup>-Zustand keine Elektronen im d-Orbital ( $nd^0$ ), weshalb sie elektrisch isolierend sind.
- Die Elemente der Kupfer- und Zinkgruppe bilden üblicherweise Oxidationszustände von +1 und +2 aus, da für diese Elemente eine vollständige Befüllung des d-Orbitales energetisch stabiler ist. Deshalb nehmen diese Elemente als Kationen eine  $s^0d^{10}$  oder  $s^1d^{10}$ -Konfiguration an.
- Mit steigender Ordnungszahl des B-Kations nimmt die fundamentale Bandlücke zwischen  $O\ 2p \rightarrow B\ t_{2g}$  in den 3d-Übergangsmetalloxiden stetig ab,<sup>[89]</sup> wodurch sich die Absorption von Photonen hin zu niedrigeren Energien verschiebt. So zeigen bereits die Vanadat-Perowskite optische Übergangsenergien unterhalb von 3,25 eV (Grenze UV – VIS).<sup>[6]</sup> für kubisches  $SrCrO_3$  existieren in der Literatur laut aktueller Kenntnis keine experimentellen Daten über die optischen Eigenschaften, jedoch ist die fundamentale Bandlücke in theoretischen Berechnungen der Bandstruktur bereits nahezu geschlossen,<sup>[90]</sup> weshalb lediglich aufgrund der Bandbefüllung im  $t_{2g}$  Band noch eine moderate optische Übergangsenergie auftreten sollte. Für die Berechnungen von Qian *et al.* beträgt sie zirka 1,8 eV.<sup>[90]</sup>
- Für die 4d-Übergangsmetalloxide lässt sich für die Perowskite  $SrMoO_3$ ,  $SrRuO_3$  und  $SrRhO_3$  eine ähnliche Verringerung der optischen Übergangsenergie beobachten, für  $SrRuO_3$  beträgt sie 3,0 eV, für  $SrRhO_3$  2,6 eV,<sup>[89]</sup> was unterhalb der Grenze von sichtbarem zu UV-Licht liegt. Dennoch könnte  $SrRuO_3$  bei reiner Betrachtung von  $E_g^{Opt}$  und  $\omega_p$  aufgrund der niedrigen Plasmafrequenzenergie von zirka 1,24 eV Transparenz in weiten Teilen des sichtbaren Spektrums aufweisen. Allerdings fällt die optische Leitfähigkeit im niedrigerenergetischen Spektrum, wo sie durch die Interaktion mit den delokalisierten Ladungsträgern im Leitungsband dominiert wird, deutlich langsamer ab ( $\sigma(\omega) \propto 1/\omega^{-1/2}$ ) als für konventionelle Fermi-Flüssigkeiten ( $\sigma(\omega) \propto 1/\omega^2$ ).<sup>[91, 92]</sup> Der Grund für das abweichende Verhalten bei Raumtemperatur trotz Fermi-Flüssigkeit-Grundzustand liegt in der Hund'schen Kopplung im Material.<sup>[93, 94]</sup> Dadurch bleibt die optische Leitfähigkeit im sichtbaren Spektrum erhöht, was zu einer erheblichen Reduzierung der Transmission führt.
- Für die 5d-Übergangsmetalloxide sind nur wenige Verbindungen bekannt, welche in der Perowskitstruktur kristallisieren. Quecksilber- Gold- und Platinoxide bilden keine bekannten Perowskitstrukturen.<sup>2</sup>  $SrIrO_3$  zeigt aufgrund einer hohen Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei Subbänder mit unterschiedlichem Gesamtdrehimpuls  $J_{eff, 1/2}$  und  $J_{eff, 3/2}$ .<sup>[97, 98]</sup> Aufgrund der reduzierten Bandweiten besitzen

---

<sup>2</sup>Für Gold sind allerdings Doppel- und Antiperowskitverbindungen bekannt,<sup>[95]</sup> während mit  $CaPtO_3$  eine Hochdruck-Phase in der post-perowskitischen Struktur synthetisiert werden konnte.<sup>[96]</sup> Diese finden hier keine weitere Berücksichtigung.

die Leitungselektronen in  $\text{SrIrO}_3$  eine ungewöhnlich hohe effektive Masse, weshalb die Leitfähigkeit stark reduziert ist.<sup>[99]</sup> Die Bandaufspaltung führt ebenfalls dazu, dass die optische Transmission durch zusätzliche Übergänge nach der Laporte Regel reduziert wird. Für  $\text{CaIrO}_3$  wird die Bandaufspaltung weiter verstärkt, wodurch das Material semimetall-ähnliche Eigenschaften erhält.<sup>[99]</sup>

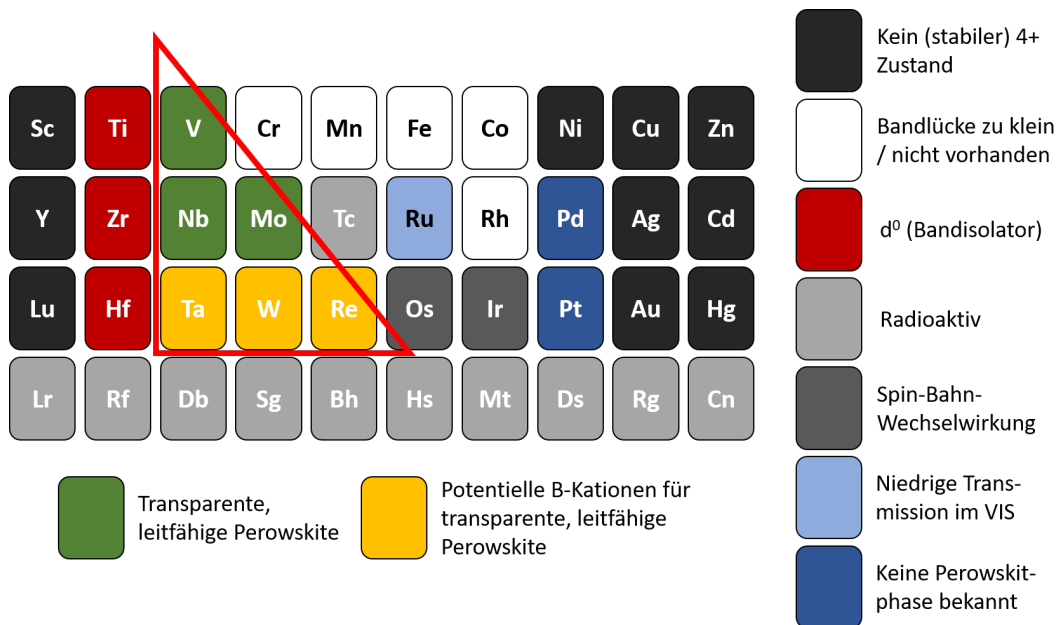


Abbildung 2.7: Überblick über das Periodensystem der Übergangsmetalle mit Farbcodierung, wie sich das jeweilige Element als B-Kation eignet oder nicht eignet für den Einsatz in transparenten, hochleitfähigen Perowskiten mit zweiwertigem A-Kation.

Nach dieser Betrachtung verbleiben insgesamt einige wenige Elemente, welche in Perowskiten grundsätzlich gleichzeitig optische Transparenz und intrinsisch, das heißt im stöchiometrischen und undotierten Zustand, metallische Leitfähigkeit ausbilden oder ausbilden könnten. Die Vanadat- Niobat- und Molybdatperowskite, insbesondere mit Strontium als A-Kation, sind in der Literatur am besten untersucht und dienen in dieser Arbeit als Ausgangspunkte für die Untersuchung und Modifikation der optischen und elektrischen Eigenschaften von hochleitfähigen Perowskiten. Von  $\text{SrTaO}_3$  wurde erst kürzlich über die erfolgreiche Synthese in Dünnschichtform berichtet,<sup>[100]</sup> über die optischen Eigenschaften sind nur Simulationen bekannt, welche ähnliche optische Eigenschaften wie  $\text{SrNbO}_3$  vorhersagen.<sup>[101, 102]</sup> Für Wolfram und Rhenium wurde bisher von keinen perowskitischen Verbindungen mit zweiwertigem Kation berichtet, trotz stabilem  $4^+$ -Zustand im Binäroxid. Allerdings existieren mit  $A_x\text{WO}_3$  ( $A = \text{K}, \text{Na}; 0,3 < x < 1$ ) und  $\text{ReO}_3$  metallisch leitfähige Verbindungen, welche in perowskit-ähnlichen Strukturen kristallisieren. Aufgrund der berechneten Bandstrukturen und experimentell bestimmten dielektrischen Funktionen könnten diese Verbindungen ausreichend hohe optische Übergangsenergien besitzen, um ein transparentes Fenster im sichtbaren Spektrum aufzuweisen. Diese Verbindungen wurden bereits in der Arbeit von Mizoguchi *et al.* als potentielle transparente, leitfähige Perowskite erwähnt, allerdings nicht weiter untersucht.<sup>[5]</sup> Die Wolframbronze  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ist für  $x > 0,3$  metallisch leitfähig; die Plasmafrequenzenergie verschiebt sich mit steigendem  $x$  hin zu höheren

---

Werten zwischen 1,95 eV ( $x = 0,52$ ) und 2,23 eV ( $x = 0,85$ ).<sup>[103]</sup> Das Maximum von  $\epsilon''$ , was der optischen Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  zugeordnet wird, liegt dabei für alle Zusammensetzungen oberhalb von 4 eV.<sup>[104]</sup> DFT-Berechnungen zeigen allerdings eine Verschiebung des O 2p-Bandes für steigenden Natriumgehalt hin zu niedrigeren Energien relativ zum Fermi-niveau.<sup>[105]</sup> Die Substitution von Na durch K verschiebt die Plasmafrequenzenergie zu niedrigeren Energien, wie anhand von Elektronenenergieverlustspektroskopie für  $x = 0,63 - 0,65$  gezeigt wurde.<sup>[106]</sup>

Für  $\text{ReO}_3$ -Einkristalle wurde ein spezifischer Widerstand bei Gleichstrom von  $\rho = 8,95 \mu\Omega\text{cm}$  gemessen,<sup>[107, 108]</sup> (Dünnschichten:  $\rho = 40 \mu\Omega\text{cm}$ <sup>[109]</sup>) was das Material zu einem der am besten leitfähigen Oxide in der Literatur macht. Die optischen Eigenschaften von  $\text{ReO}_3$  sind nicht vollständig berichtet. Für  $\text{ReO}_3$  Nanopartikel wurde eine Oberflächenplasmonenenergie von 2,18 eV berichtet, was nicht zwangsläufig mit der Plasmafrequenzenergie gleichzusetzen ist. Die Reflexionsspektren an dünnen Schichten weisen allerdings auf einen Wert in diesem Energiebereich hin.<sup>[110]</sup> Die optische Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  wurde nicht quantitativ bestimmt, jedoch zeigt  $\text{ReO}_3$  optische Transparenz im Bereich von  $2,36 < E_p < 2,61$  eV.<sup>[109]</sup> Eine (Teil-)Besetzung der A-Positionen im Gitter durch beispielsweise einfach geladene Alkalimetallkationen könnte die optische Übergangsenergie möglicherweise durch eine höheren Befüllung des Re 5d  $t_{2g}$ -Bandes und Expansion der Einheitszelle steigern. Außerdem ließe sich so, unter der Annahme, dass kein Phasenübergang stattfindet, die Bandweite des Leitungsbandes reduzieren, was die Plasmafrequenz  $\omega_p$  verschiebt. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die Veröffentlichung einer solchen Studie allerdings nicht bekannt.

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Gepulste Laserabscheidung

Die epitaktischen Dünnschichtproben, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, wurden mittels gepulster Laserabscheidung (engl. *Pulsed Laser Deposition*, PLD) hergestellt. Die verwendete Anlage basiert auf der PLD500 von DCA Instruments und wurde für die Anforderungen der Arbeitsgruppe durch zusätzliche Komponenten erweitert und individualisiert. Eine Abbildung und schematische Zeichnung der Anlage ist in Abbildung 3.1 wiedergegeben.

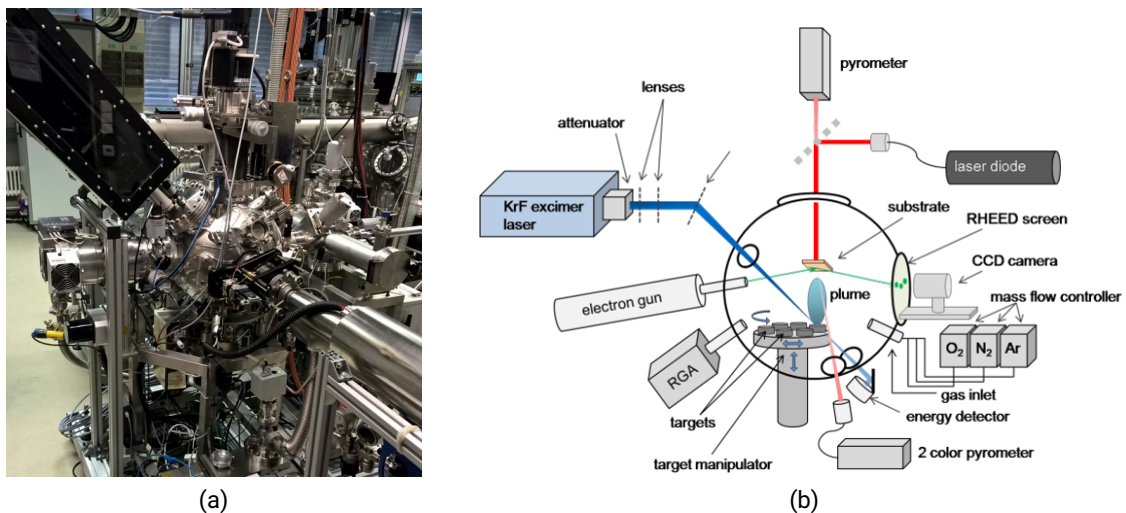


Abbildung 3.1: (a) Depositionsanlage, welche in dieser Arbeit verwendet wurde und (b) schematische Darstellung der Komponenten.<sup>[13]</sup>

Die Depositionsanlage setzt sich im Wesentlichen aus folgenden Teilen zusammen:

- Die Depositionskammer, welche mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe kontinuierlich auf einen Basisdruck von  $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  Torr gepumpt wird (Ultrahochvakuum, UHV).
- Ein KrF-Excimer Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm von Coherent Laser (Compex 205). Der Laserpuls wird mit Hilfe von mehreren optischen Linsen und Blenden hinsichtlich Form und Größe angepasst. Zusätzlich kann die Energie mit Hilfe eines Attenuators flexibel reguliert werden.
- Ein Targetmanipulator mit integrierter Sweep- und Rotationsfunktion zur Gewährleistung eines homogenen Abtrags durch den Excimer Laser und sechs Targetpositionen für schnelle Targetwechsel *in-situ* zur Realisierung von Heterostrukturen.

- 
- Ein Substratmanipulator zur Einstellung der Substratposition in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Position. Der Substratmanipulator kann bei Bedarf automatisch rotiert werden um beispielsweise eine homogenere Beschichtung zu erreichen.
  - Ein Halbleiter-Heizlaser, welcher den Substratheizer rückseitig bestrahlt und aufheizt. In Kombination mit einem Pyrometer wird so die Temperatur des Substrats eingestellt.
  - Ein Gaseinlass mit Zuleitungen verschiedener Gasleitungen, um Kammerdruck und Gastyp einzustellen. Zur Verfügung stehen die gängigen Prozessgase  $O_2$ ,  $N_2$  und Ar, es lassen sich durch einen Gasflaschenanschluss weitere Gase wie Formiergas ( $Ar + H_2$ ) verwenden.

Des Weiteren ist die Anlage ausgestattet mit einem Reflection High Energy Diffraction System (RHEED) von Staib Instruments, welches die *in-situ* Charakterisierung der Probenoberfläche und die Kontrolle des Dünnschichtwachstums ermöglicht (siehe auch Abschnitt 3.2). Das RHEED besteht aus einer 50 kV Elektronenquelle, welche in streifendem Einfall auf die Probenoberfläche gerichtet wird, und einem Phosphorbildschirm am entgegengesetzten Ende der Probenkammer.

Für die Abscheidung einer Schicht wird ein Substrat mit Silberleitpaste auf einem Substrathalterplättchen befestigt. Die Silberleitpaste ist vakuum- und temperaturbeständig und gewährleistet den Wärmeaustausch zwischen Substrat und -halter. Nach kurzem Ausheizen auf einer Heizplatte bei ca. 130 °C wird der Substrathalter anschließend über eine Ladeschleuse in die Depositionskammer transferiert und auf die Depositionsposition gefahren. Anschließend wird der Substrathalter über den Heizlaser rückseitig bestrahlt und auf die gewünschte Prozesstemperatur geheizt. Im letzten Vorbereitungsschritt wird das Prozessgas mit dem eingestellten Gasfluss eingelassen und der gewünschte Druck über die Gate Valve an der Turbomolekularpumpe eingestellt. Die Deposition findet somit nicht in einer stationären Atmosphäre, sondern unter ständigem Gasfluss in der Kammer statt, was einem Ansteigen des Sauerstoffpartialdrucks – und damit einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts – während der Abscheidung entgegenwirkt. Für die Deposition selbst wird eine vorher festgelegte Anzahl an Laserpulsen mit einer bestimmten Frequenz auf das Target geschossen, welches während des Prozesses kontinuierlich rotiert und „gesweept“ wird, um einen homogenen Abtrag der Targetoberfläche zu gewährleisten. Alternativ kann, bei ausreichend ausgeprägten Intensitätsoszillationen im RHEED, die Deposition nach Erreichen der gewünschten Anzahl an Monolagen beendet werden. Auf diese Weise ist eine Kontrolle der Schichtdicke in der Größenordnung von Einheitszellen realisierbar, wodurch besonders genau definierte Schichtdicken abgeschieden werden können.

### 3.2 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) ist eine Charakterisierungsmethode, welche in Depositionsanlagen für epitaktische Beschichtungen integriert werden kann. Der Messaufbau besteht aus einer Elektronenquelle und einem Phosphorbildschirm (mit anschließender CCD Kamera), welche unter anderem in Abbildung 3.1 b) abgebildet sind.

Grundprinzip von RHEED ist die Beugung von hochenergetischen Elektronen, typischerweise im Bereich von 10-50 keV, bei sehr geringem Einfallswinkel (typischerweise  $\theta < 0,1-5^\circ$ ), wodurch die Elektronen ausschließlich mit den obersten Monolagen der Probe (ca. 1-2 nm) interagieren. Das macht RHEED zu einer sehr oberflächensensitiven Messmethode. Das Beugungsmuster,



welches auf dem Phosphorbildschirm entsteht, enthält Informationen über die Kristallstruktur und die Schichtmorphologie. Eine schematische Darstellung der Ewaldkonstruktion ist in Abbildung 3.2 wiedergegeben.

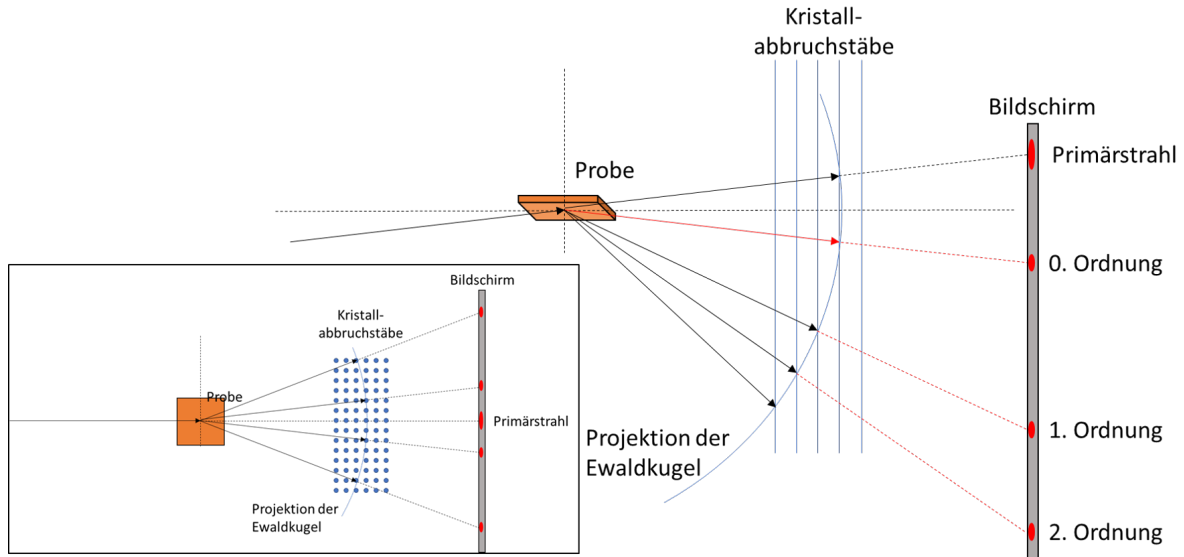


Abbildung 3.2: Ewaldkonstruktion und Beugungsgeometrie im RHEED aus der seitlichen Ansicht. Im Einschub ist die Ewaldkonstruktion in Draufsicht wiedergegeben.

Mit Hilfe der relativistischen Energie-Impuls Beziehung  $E = \sqrt{E_0^2 + (c \cdot p)^2}$ , der de-Broglie Wellenlänge  $\lambda_{\text{de Broglie}} = h/p$ , der Äquivalenz von Masse  $m$  und Energie  $E = mc^2$  und der Beziehung von Beschleunigungsspannung  $U_B$  zur kinetischen Energie der Elektronen  $E_{\text{kin}} = e \cdot U_B$  lässt sich der Betrag des Wellenvektors  $|\vec{k}|$  mit Hilfe von Gleichung 3.1 berechnen.

$$|\vec{k}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e \cdot U_B \cdot e + \frac{(U_B \cdot e)^2}{c^2}} \quad (3.1)$$

Für eine Beschleunigungsspannung  $U_B = 50 \text{ kV}$ , wie in allen RHEED-Messungen in dieser Arbeit verwendet, resultiert demnach  $\lambda_{\text{de Broglie}} = 5,34 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ , oder  $|\vec{k}| = 1,18 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Durch die Größe der Ewaldkugel und der Geometrie des Messaufbaus werden nur einige wenige Kristallabbruchstäbe geschnitten, was zu einer Auffächerung der Reflexe und dem typischen Beugungsmuster führt, wie in Abbildung 3.3 sichtbar.

Je nach Oberflächenmorphologie kommt es zu verschiedenen Arten von RHEED Beugungsmustern. Die gängigsten Typen sind in Abbildung 3.3 wiedergegeben und im Folgenden kurz erläutert.

- a) Die Abbildung zeigt das RHEED Muster eines unbeschichteten, polierten Substrates, hier  $\text{GdScO}_3$  (110). Die glatte Oberfläche führt zu klar erkennbaren Beugungsreflexen, welche in einem Kreisabschnitt angeordnet sind und die Schnittpunkte der Ewaldkugel mit den Kristallabbruchstäben darstellen. Zusätzlich lassen sich leichte Streifen erkennen, welche durch den *Miscut*, also die Winkelabweichung der Kristalloberfläche von der tatsächlichen

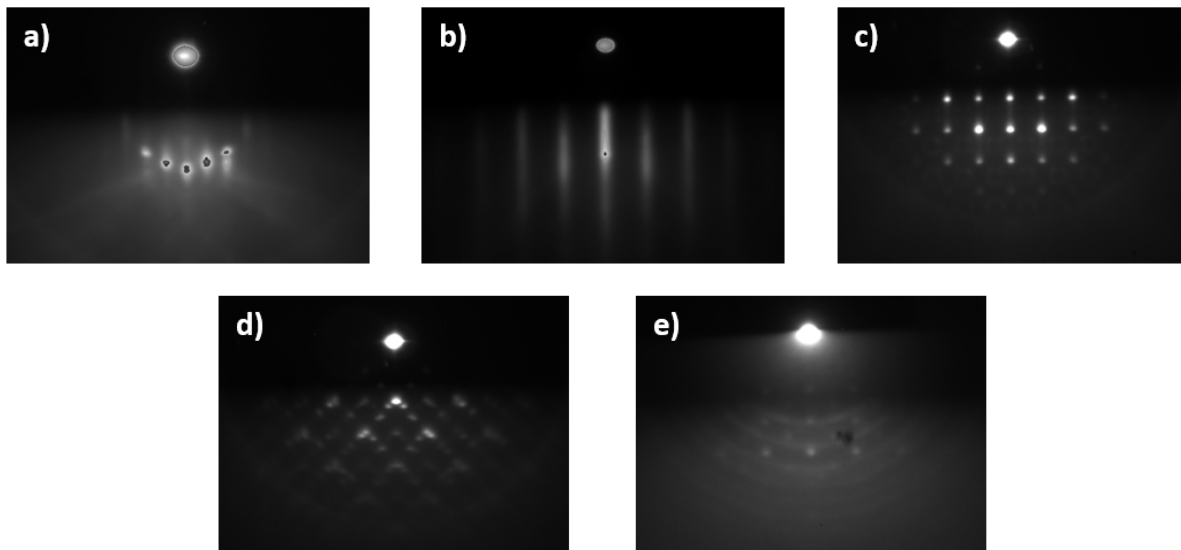


Abbildung 3.3: Verschiedene RHEED Muster, die sich im Laufe einer Deposition ausbilden können. a) Atomar glatte, einkristalline Oberfläche mit niedriger Stufendichte. b) Einkristalline Oberfläche mit geringer Rauigkeit und hoher Stufendichte an der Schichtoberfläche. c) Einkristalline Schicht mit hoher Oberflächenrauigkeit. d) Muster einer Überstruktur, welche zu zusätzlichen Beugungsreflexen im RHEED führt. e) Texturierte Oberfläche mit einem Beugungsmuster, das aus einer Kombination von Laue-Kreisen (Polykristallinität) und einem Beugungsmuster bei hoher Oberflächenrauigkeit besteht.

(110)-Ebene, zustande kommen. Dadurch existieren auch im unbeschichteten Substrat bereits Terrassen beziehungsweise Stufen, welche zu dem beobachteten Streifenmuster führen.

- b) Das streifenförmige Muster in Abbildung 3.3 b) stammt aus einer Oberfläche mit hoher Stufendichte bei gleichzeitig niedriger Oberflächenrauigkeit, wie sie sich bei zweidimensionalem Lage-für-Lage-Wachstum der Schicht ausbildet.
- c) Durch eine hohe Oberflächenrauigkeit, beziehungsweise ein ausgeprägtes Inselwachstum, wird die Quasi-Zweidimensionalität der Oberfläche zerstört, wodurch es zu einer stärkeren Volumeninteraktion mit dem Material kommt. Dies führt zu der Ausbildung eines Reflexmusters abhängig von der Kristallstruktur, ähnlich wie bei der niedrigerenergetischen Beugung von Elektronen (engl *low-energy electron diffraction*, LEED). Dieses Beugungsmuster entsteht im Vollmer-Weber-Wachstum und bei fortschreitender Deposition im Stranski-Krastanow-Modus.
- d) Das Muster in Abbildung 3.3 d) ist ein Sonderfall von c), bei dem sich an der Oberfläche eine Überstruktur, beispielsweise durch Rekonstruktion, ausgebildet hat.
- e) Das Beugungsmuster in e) zeigt die Überlagerung von zwei Mustern, eines durch eine hohe Oberflächenrauigkeit (Punkte, siehe c)), das andere aufgrund der Polykristallinität der Oberfläche (Kreise). Das Material wächst deshalb mutmaßlich polykristallin mit einer hohen Texturierung auf dem Substrat.

---

Die Thermodynamik und Kinetik der Abscheidung bestimmt die Art des Schichtwachstums (siehe Abschnitt 2.4). Die verschiedenen RHEED Muster lassen Rückschlüsse auf die Art des Wachstumsmodus zu:

- Amorphe Oberfläche: Aufgrund der fehlenden Fernordnung existiert kein Beugungsmuster.
- Polykristalline Oberfläche: Die Schichtnukleation beginnt an vielen Stellen auf der Substratoberfläche gleichzeitig bei statistischer Verteilung der Orientierung der Kristallite. Die Morphologie ist außerdem üblicherweise geprägt von einer relativ hohen Rauigkeit. Dadurch ist die Beugungsbedingung in der Ewaldkonstruktion an jedem Punkt der Ewaldkugel erfüllt. Es kommt zur Ausbildung von Laue Kreisen (engl. *Laue circles*) wie in Abbildung 3.3 e). Texturiertes Wachstum kann als Spezialfall des polykristallinen Wachstums verstanden werden, bei dem es durch die Vorzugsrichtung zur teilweisen Ausbildung von Beugungsmustern kommt.
- Frank-van der Merde-Wachstum: Im Frank-van der Merde-Modus wächst die Schicht Lage für Lage auf dem Substrat. Ankommende Materie lagert sich an bestehenden Stufen an und führt das Wachstum der obersten Monolage fort. Für diesen Wachstumsmodus wird deshalb eine hohe Oberflächenmobilität benötigt. Im Extremfall wächst die nächste Monolage erst nach vollständigem Abschluss der vorherigen, wodurch es zum regelmäßigen Verschwinden aller Stufen an der Oberfläche kommt, gefolgt von der Ausbildung neuer Stufen als Nuklationspunkt für die nächste Monolage. In diesem Falle würde das RHEED Muster kontinuierlich zwischen denen aus Abbildung 3.3 a) und b) oszillieren. In realen Abscheidungen findet die Nukleation neuer Monolagen auch auf noch nicht vollständig abgeschlossenen Monolagen statt, weshalb die Intensität des Streifenmusters variiert, allerdings nicht vollständig verschwindet. Durch zeitabhängige Messung des Intensitätsverlaufs lässt sich bei diesem Wachstumsmodus deshalb die Schichtdicke überwachen und kontrollieren, wodurch die Abscheidung von monolagenpräzisen Schichtdicken ermöglicht wird.
- Vollmer-Weber Wachstum: Durch die hohe Oberflächenrauigkeit kommt es verstärkt zur Volumenbeugung, was zu einer Abwesenheit der Kristallabbruchstäbe führt. Dadurch kommt es zu Beugungsmustern wie in Abbildung 3.3 oder, im Falle der Ausbildung von Überstrukturen wie in Abbildung 3.3 d).
- Stranski-Krastanow Wachstum: Das Stranski-Krastanow Wachstum ist eine Mischform aus den beiden vorangehenden Wachstumsmodi. Nach initialem Lage-für-Lage Wachstum geht das System sukzessive in ein dreidimensionales Wachstum über. Das RHEED-Muster bildet sich deshalb zu Beginn wie in Abbildung 3.3 b) aus und geht im Verlauf der Deposition in ein Muster wie in Abbildung 3.3 c) oder d) über.

### 3.3 Röntgenbeugungs- und reflektionsmethoden

Röntgendiffraktometrie und -reflektometrie sind weit verbreitete, zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden der Materialwissenschaft. Die Grundlagen der Röntgenbeugung an kristallinen Substanzen werden in den Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 beschrieben. Für die Charakterisierung der Proben wurde in dieser Arbeit das SmartLab<sup>®</sup> von Rigaku verwendet. Ein schematischer

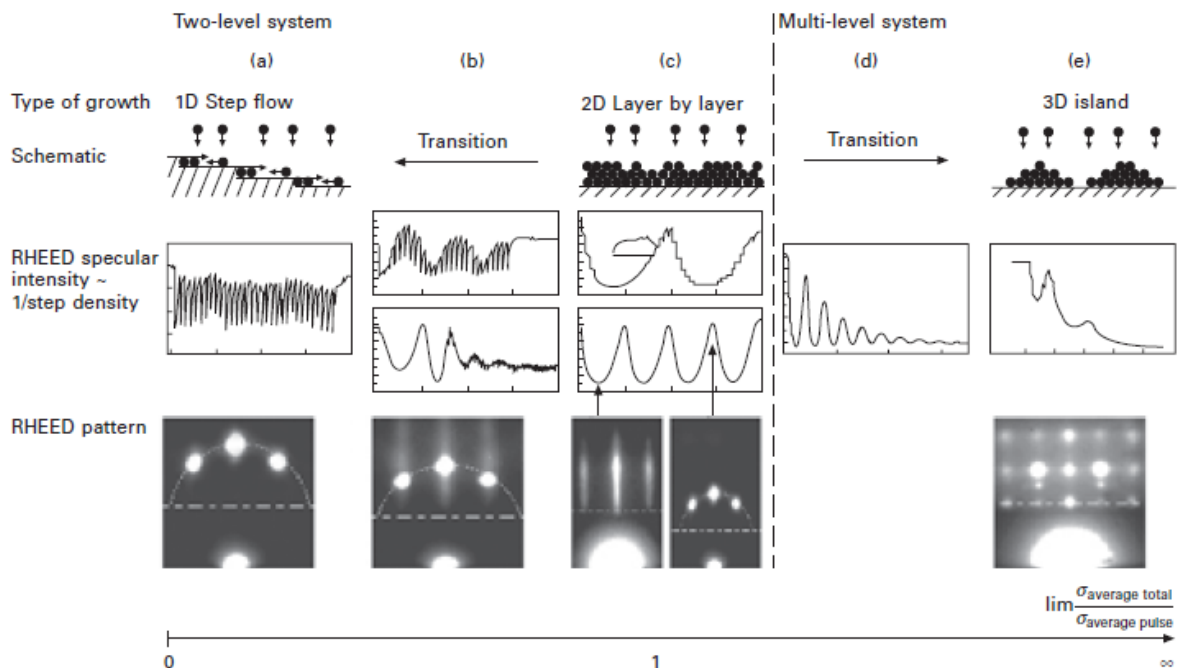


Abbildung 3.4: Wachstumsmoden von Dünnschichten, zeitliche Veränderung der Intensität des Specular Spots und typische Ausprägung des RHEED Musters für (a) Step-Flow-Wachstum (b) den Übergang von Step-flow- zu zweidimensionalem Frank-van der Merde-Wachstum, (c) zweidimensionales Lage-für-Lage-Wachstum (d) den Übergang von zwei- zu dreidimensionalem Wachstum wie beim Stranski-Krastanow-Wachstum, (e) Vollmer-Weber-Wachstum. Die Abbildung wurde aus dem Werk von Gertjan Koster und Guus Rijnders entnommen und bearbeitet.<sup>[111, 112]</sup>

Aufbau der Messgeometrie ist in Abbildung 3.5 wiedergegeben.

Durch den modularen Aufbau der Optiken ergibt sich eine Vielzahl an Möglichkeiten für die Durchführung der Messung. Die Proben in dieser Arbeit wurden allesamt mit Kupfer  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung in der Parallelstrahl- und Reflektionsgeometrie charakterisiert. Zur Parallelisierung und Monochromatisierung wurden primärseitig ein Göbelspiegel und ein 2-bounce Germanium Monochromator verwendet. Durch weitere (Soller-)Slits wurden Divergenz und Dimension des Röntgenstrahls reduziert. Als Detektor kamen entweder ein Szintillationszähler zum Einsatz oder ein Silikonstreifendetektor, Modell D/teX Ultra 250 von Rigaku. Der verwendete Goniometertisch ist motorisiert und kann zur Ausrichtung der Probe in  $z$ -Achse bewegt und in  $x$ - und  $y$ -Richtung verkippt werden. Dadurch wird es möglich, den Probenkristall sowohl aus der Ebene (engl. *out-of-plane*), wie auch in der Ebene (engl. *in-plane*) auszurichten, was insbesondere für sogenannte *Phi-Scans* und *reciprocal space maps* notwendig ist.

Das verwendete Diffraktometer besitzt insgesamt vier Kreise, wie in Abbildung 3.5 wiedergegeben. Die Winkel  $\omega$  und  $\theta$  liegen in der von Primär- und Sekundärstrahl aufgespannten Ebene.  $\theta$  beschreibt den Winkel zwischen Primärstrahl und ausgerichteter, kristallografischer Ebene der Probe,  $\omega$  die Verkipfung der Probe dazu, wobei  $\theta$ - und  $\omega$ -Kreis in der gleichen Ebene liegen.

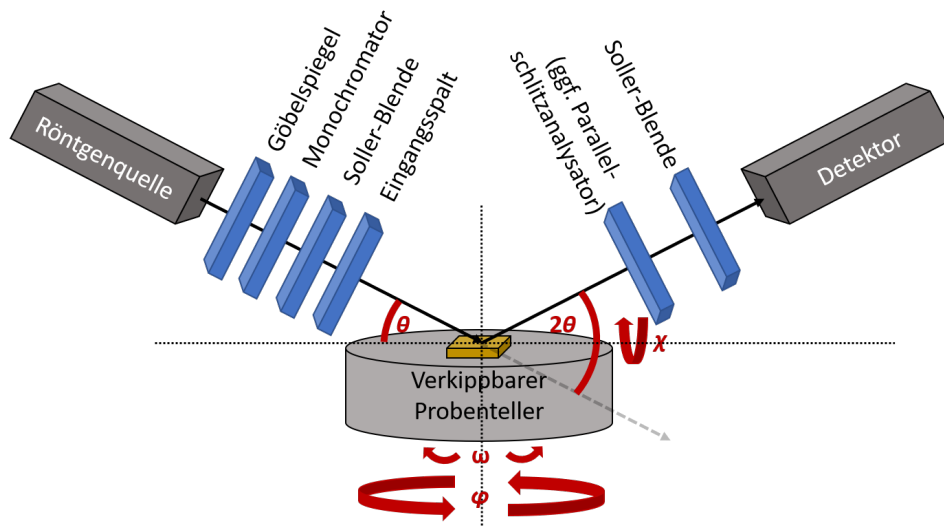


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der verwendeten Messgeometrie im Rigaku SmartLab®

Der  $\chi$ -Kreis steht senkrecht zum  $\omega$ - und  $\theta$ -Kreis und beschreibt die Verkippung der Norm aus jenen Kreisen heraus. Der vierte Kreis, der  $\phi$ -Kreis, steht ebenfalls senkrecht zu den vorherigen Kreisen und parallel zum Probenteller des Goniometers. Er beschreibt somit die Rotation der Probe um ihre eigene Achse.

Die durchgeführten Messmethoden am Rigaku SmartLab werden im Folgenden kurz erläutert.

### 3.3.1 Röntgenreflektometrie

Für Dünnschichten geringer Dicke, welche eine geringe Ober- und Grenzflächenrauigkeit aufweisen, kann die Röntgenreflektometrie (*X-ray reflectometry*, XRR) als Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden. Wie aus dem Namen bereits hervorgeht, werden bei dieser Methode keine Beugungsphänomene gemessen. Stattdessen wird Röntgenstrahlung bei geringen Einfallswinkeln – üblicherweise im Bereich von 0 bis zu  $6 - 8^\circ$  – auf die zu vermessende Probe gestrahlt und die Strahlungsintensität bei identischem Ausfallwinkel detektiert. Durch Interferenzen, die durch Mehrfachreflektion zwischen Ober- und Grenzfläche der Dünnschicht entstehen, bilden sich im Reflexionsdiagramm ausgeprägte Maxima aus, welche als *Kiessig Oszillationen* (engl. *Kiessig fringes*) bezeichnet werden (siehe Abbildung 3.6). Aus dem Abstand der Maxima oder Minima zueinander lässt sich die Schichtdicke der Probe mittels Gleichung 3.2 bestimmen.

$$\sin^2 \theta_m = \frac{\lambda^2}{4d^2} m^2 + \theta_c^2 \quad (3.2)$$

$m$  bezeichnet hierbei einen Parameter, welcher die Ordnung  $n$  der Oszillation für den Winkel  $\theta_m$  beinhaltet. Für die Berechnung der Schichtdicke  $d$  über die Oszillationsmaxima beträgt  $m = n + 1/2$ , für Minima  $m = n$ .  $\lambda$  bezeichnet die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung.

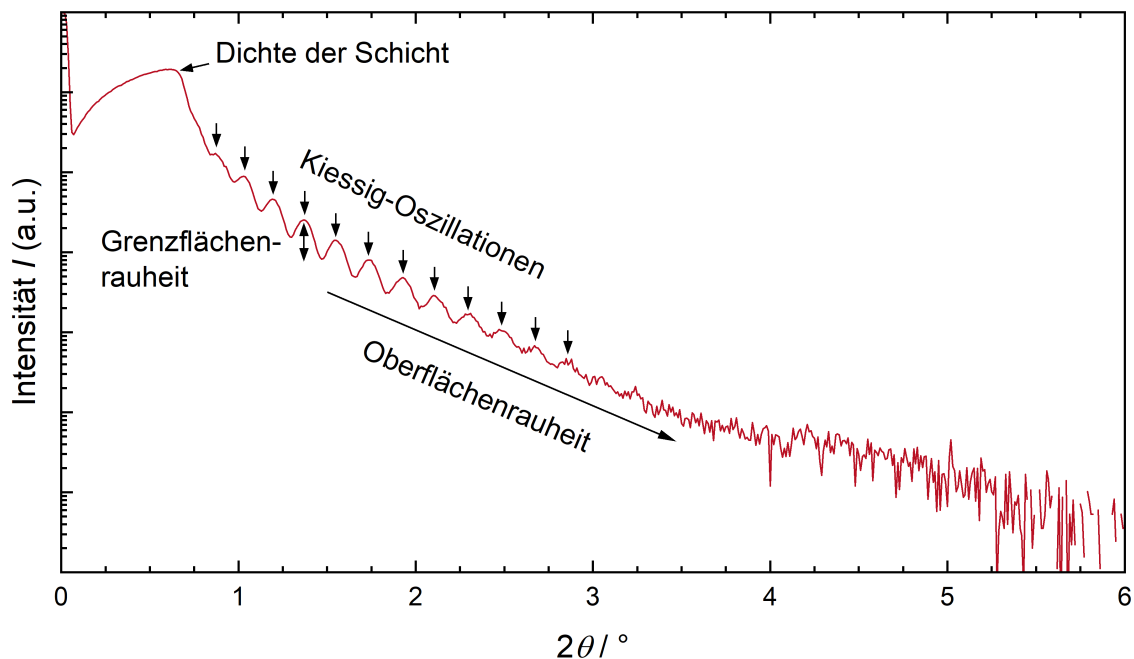


Abbildung 3.6: Beispiel einer Röntgenreflektometriemessung, hier einer 40 nm dicken Schicht  $\text{SrMoO}_3$  auf  $\text{GdScO}_3$  mit 5 Einheitszellen  $\text{SrTiO}_3$  Pufferschicht, mit Darstellung der Einflüsse der Schichteigenschaften auf die Merkmale der Messung.

lung (in dieser Arbeit  $\text{Cu } K_\alpha$ ,  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ),  $\theta_c$  den kritischen Winkel, unterhalb dessen Totalreflexion an der Oberfläche stattfindet. Aus der Steigung der Funktion  $\theta^2 (m^2)$ , beziehungsweise der linearen Regressionslinie der Messpunkte, lässt sich die Schichtdicke berechnen. Der  $y$ -Achsenabschnitt markiert das Quadrat des kritischen Winkels  $\theta_c$ .

Alternativ kann das Reflektogramm zur Bestimmung der Schichtparameter mit einem berechneten Reflektogramm an die Messkurve angepasst werden. In dieser Arbeit wurde dazu die Software RRefSimW verwendet. Das Fitten der Messung ist aufwändiger, allerdings können durch die Methode weitere Informationen über die Schicht gewonnen werden. Dazu gehören die Oberflächenrauheit, welche mit steigender Rauheit zu einer Zunahme der Steigung des Reflektogramms führt und die Grenzflächenrauheit, die für geringere Rauheiten die Amplitude der Kiessig-Oszillationen erhöht. Da die Schichten in dieser Arbeit aufgrund des zweidimensionalen Lagenwachstums allerdings ohnehin eine geringe Grenz- und Oberflächenrauheit auswiesen, wie durch RHEED Messungen bestätigt, war die Bestimmung dieser Eigenschaften von nachrangigem Interesse. Weiterhin lässt sich über das Fitten der Messung die Schichtdicke der Pufferschicht bestimmen beziehungsweise bestätigen, welche aufgrund der geringen Dicke als ausgedehnte Erhebung im Reflektogramm sichtbar ist und keine ausgeprägten Oszillationen ausbildet.

Da die Strahlung in der Röntgenreflektometrie nicht an den Netzebenen gebeugt wird, können auch Schichten mit geringerer Kristallqualität bis hin zu amorphen Schichten analysiert werden, sofern Grenz- und Oberfläche eine ausreichend glatte Oberflächenmorphologie aufweisen. Ebenfalls lassen sich die Dicken von sehr dünnen Schichten charakterisieren, welche

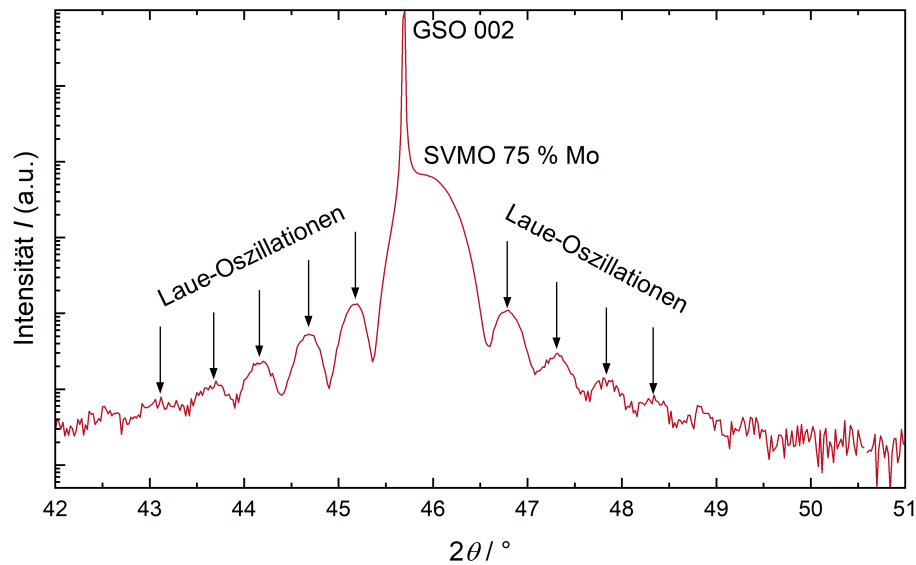


Abbildung 3.7: Beispiel einer hochaufgelösten Röntgendiffraktometriemessung, hier einer 20 nm dicken Schicht  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,75$  auf  $\text{GdScO}_3$  mit 5 Einheitszellen Zwischenschicht. Die Pfeile markieren die Laue-Oszillationen, welche aufgrund der reduzierten Dimension der Schicht in z-Richtung entstehen.

mit der Diffraktometrie aufgrund der geringen Schichtdicke nur wenige oder überhaupt keine Laue-Oszillationen mehr ausbilden. Da sich der Ursprung der Kiessig Oszillationen von denen der Laue-Oszillationen unterscheidet, können beide Methoden unterschiedliche Schichtdicken liefern. Die Ergebnisse sind deshalb komplementär, eine sinnvolle Interpretation ist notwendig für die korrekte Analyse der Ergebnisse.

### 3.3.2 $\theta$ -2 $\theta$ -Messung

Die  $\theta$ -2 $\theta$ -Messung ist die gängigste und am häufigsten durchgeführte Messung in der Röntgenbeugung. Hierzu werden die Winkel  $\omega$ ,  $\phi$  und  $\chi$  festgehalten und der Winkel  $\theta$  variiert. Gleichzeitig wird der Detektor symmetrisch um den Winkel  $2\theta$  relativ zum Primärstrahl bewegt. Wann immer die Beugungsbedingung erfüllt ist, entsteht ein Beugungsreflex. Das entstandene Diffraktogramm enthält somit alle Beugungsreflexe jener Netzebenen, die in der ausgerichteten Ebene des Diffraktogramms liegen. Dies entspricht in Pulver- und polykristallinen Proben sämtlichen Netzebenen des Kristalls, da die Kristallite statistisch verteilt in alle Raumrichtungen auftreten. Bei einer Probe, die ein hohes Maß an Texturierung aufweist oder einkristallin ist, kann nur eine reduzierte Anzahl an Reflexen auftreten; im Falle von Einkristallen ausschließlich von einer Netzebenenschar. Die  $\theta$ -2 $\theta$ -Messung kann als eindimensionaler Linienscan des reziproken Raumes verstanden werden.

Wenn die Probe in einer Dimension nicht als quasi-unendlich angenommen werden kann, wie es in Dünnschichten der Fall ist, findet eine Verbreiterung des Reflexes statt. Diese wird durch die Scherrer-Gleichung beschrieben:

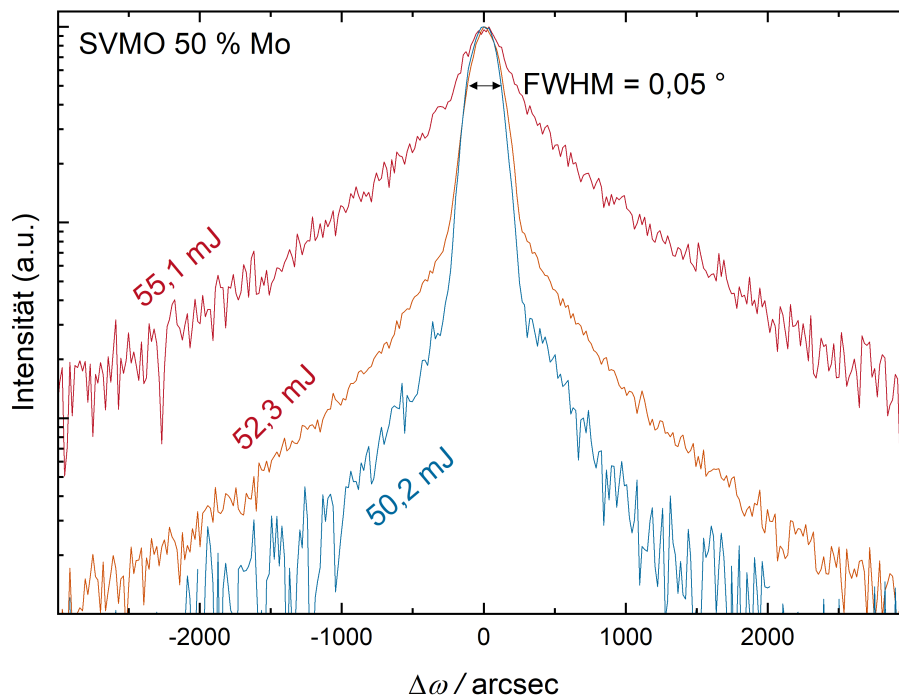


Abbildung 3.8: Beispiel einer Reihe von Rockingkurvenmessungen, hier aus einer Studie zur Optimierung der Laserenergie von  $\text{SrV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ .

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta_0)} \quad (3.3)$$

Bei einer Dünnschicht mit ausgeprägter Kohärenz und geringer Defektdichte können sich zusätzlich zur Reflexverbreiterung weitere Maxima links und rechts vom Schichtreflex ausbilden. Diese Maxima werden Laue-Oszillationen genannt und entstehen durch die reduzierte Ausdehnung des Kristalls senkrecht zur Netzebenenschar, was einhergeht mit einer unvollständigen Interferenz. Aus den Maxima der Laue-Oszillationen im Diffraktogramm lässt sich die Dicke des kohärenten Anteils der Schicht bestimmen:

$$d_{\text{Laue}} = \frac{\lambda}{2(\sin\theta_n - \sin\theta_{n-1})} \quad (3.4)$$

Für die Bestimmung wurde die Schichtdicke für jedes Paar an erkennbaren, benachbarten Oszillationsmaxima mit Hilfe von Gleichung 3.4 berechnet und anschließend der Mittelwert aller erhaltenen Werte gebildet.

### 3.3.3 Rockingkurven

Rockingkurven (aus dem Englischen *to rock* – schaukeln, wiegen) sind eine Analysemethode der Diffraktometrie, mit denen die Mosaizität des Kristalls bestimmt werden kann. Hierzu wird das Diffraktometer so eingestellt, dass die Beugungsbedingung erfüllt wird, d.h. auf einen



---

Reflex im  $\theta$ - $2\theta$ -Diffraktogramm. Anschließend wird der  $\omega$ -Winkel um den Bereich des Reflexes gescannt, während der Winkel  $\theta$  konstant gehalten wird. Für einen perfekten Einkristall (und ein Diffraktometer mit unendlich hoher Auflösung) wäre die Rockingkurve eine Linie mit Halbwertsbreite 0 – sobald der Winkel  $\omega$  inkrementell verändert wird, ist die Beugungsbedingung nicht mehr erfüllt. In einer realen Messung fällt die Intensität jedoch in einer Kurve ab, welche mit steigender Mosaizität immer breiter wird. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich durch Defekte Bereiche im Kristall ausbilden, welche keine eigenen Kristallite darstellen, jedoch leichte Abweichungen der Netzebenenorientierung aufweisen können. Diese Kristallbereiche führen zu einer Verbreiterung der Rockingkurve, was durch die Halbwertsbreite der Kurve (engl. *Full Width at Half Maximum*, FWHM) quantifiziert wird. Zu beachten ist, dass insbesondere epitaktisch verspannte Schichten mehrere übereinanderliegende Rockingskurven aufweisen können wie beispielsweise in Abbildung 3.8 wiedergegeben. In dieser Probenserie besitzen die beiden Schichten, welche mit einer Laserenergie von  $E = 50,2$  und  $52,3$  mJ abgeschlossen wurden, eine identische FWHM von  $0,05^\circ$ , was dem Auflösungslimit des Diffraktometers entspricht. Es ist jedoch insbesondere in der logarithmischen Auftragung ersichtlich, dass die Rockingkurve einen zweiten Anteil besitzt, welcher für  $E = 52,3$  mJ deutlich breiter ausfällt als für  $50,2$  mJ. Die beste Schichtqualität wurde in dieser Reihe somit für  $E = 50,2$  mJ erreicht.

### 3.3.4 Reciprocal Space Maps

Im Gegensatz zu den vorherigen Röntgenbeugungsmethoden ist die *Reciprocal Space Map* (RSM) eine zweidimensionale Messung des reziproken Raums. Sie besteht aus einer Schar von  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen, welche jeweils um ein Inkrement  $\Delta\omega$  verschoben sind. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, werden RSMs üblicherweise an Reflexen durchgeführt, welche sowohl eine *out-of-plane* als auch eine *in-plane* Komponente aufweisen. Auf diese Weise lassen sich anhand der relativen Lage von Film- und Substratpeak Informationen gewinnen über die Verspannung der Dünnschicht in der Ebene. Des Weiteren lassen sich durch die Position des Reflexes im reziproken Raum Aussagen über die Gitterkonstanten in und außerhalb der Ebene treffen, welche Rückschluss auf die Qualität und Defektbehaftung der Dünnschicht ermöglichen. Für eine vollständige Analyse der Probe werden in der Regel mindestens zwei RSMs mit senkrechten *in-plane* Beiträgen benötigt um eine Verzerrung der Schichtstruktur zu evaluieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden die RSM Messungen am 103-Reflex der Schicht durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der naheliegendste Substratreflex ebenfalls in der Messung enthalten war. Für die Substrate mit kubischer Kristallstruktur, LSAT und  $\text{SrTiO}_3$ , entsprach das ebenfalls dem 103-Reflex, für die orthorhombischen Skandate dem 332-Reflex.

## 3.4 Spektrophotometrie

Die Bestimmung der optischen Spektren wurde in der vorliegenden Arbeit mit einem Cary 7000 Spektrophotometer von Agilent durchgeführt, welches optische Spektren im Bereich von 175 - 3300 nm mit unpolarisiertem (depolarisiertem) oder linear polarisiertem Licht durchführen kann. Das Cary 7000 besitzt ein optional verwendbares Zubehör, das Universal Measurement Accessory (UMA), dessen Probenhalter und Detektorarm motorisiert und drehbar sind. Mit

dem UMA lassen sich konsekutive Messsequenzen bei frei wählbaren Winkeln für Detektor und Probe einstellen, sodass beispielsweise Transmissions- und Reflexionsmessung durchgeführt werden können ohne die Messgeometrie zwischen den Messungen umzubauen. Neben der einfacheren Handhabung wird die Qualität der erhaltenen Spektren aussagekräftiger, da gewährleistet ist, dass die gemessene Probenoberfläche nicht durch einen Umbau verändert wird.

Ein schematischer Aufbau des Cary 7000 + UMA ist in Abbildung 3.9 wiedergegeben.

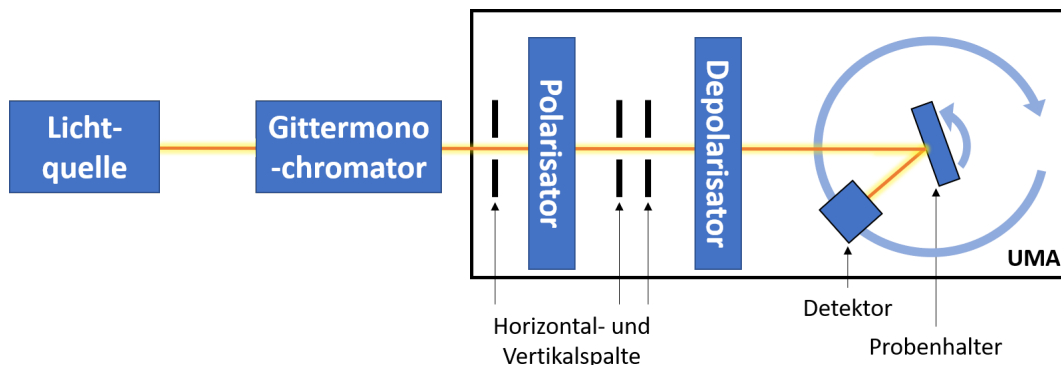


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des Cary7000. Für die Messung kann durch manuellen Umbau gewählt werden, ob polarisiertes Licht durch den Einsatz eines Polarisator verwendet wird, oder ob unpolarisiertes (depolarisiertes) Licht durch den Ausbau des Polarisators und Einsatz des Depolarisators verwendet wird.

Als Lichtquelle dienen eine Wolfram-Halogenlampe im NIR und VIS, für das UV-Spektrum unterhalb von  $\lambda = 320$  nm wird eine Deuteriumlampe verwendet. Die Monochromatisierung des Lichts erfolgt mit Hilfe von zwei optischen Gittern (Littrow-Spiegel), welches bei  $\lambda = 720$  nm, dem Übergang vom IR- zum VIS-Bereich, gewechselt wird. Anschließend wird durch einen automatisch einstellbaren Schlitz der spektrale Bereich für die Messung ausgewählt (spectral bandwidth, SBW).

Die SBW ist für die wellenlängenabhängige Auflösung der Messung verantwortlich. Je kleiner die SBW gewählt wird, desto höher ist die Auflösung. Gleichzeitig verringert sich jedoch die horizontale Ausbreitung des Lichtflecks, wodurch die Intensität abnimmt und sich das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis verschlechtert. Die Auflösung der Messung ist immer dann kritisch, wenn Maxima bzw. Minima mit besonders kleiner Halbwertsbreite im Bereich von wenigen Nanometern auftreten, wie zum Beispiel in Transmissionsspektren von Bandpassfiltern. Bei den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Spektren werden solche Merkmale im Spektrum nicht erwartet, wodurch sich die Einstellung der SBW hauptsächlich an der Probengröße orientiert.

Danach werden die vertikale Ausbreitung des Lichtflecks und die zulässige Divergenz durch weitere optische Schlitze, welche manuell getauscht werden, eingestellt. Ebenfalls wird das Licht vor Auftreffen auf die Probe wahlweise durch einen Auto-Polarisator polarisiert, oder durch einen Depolarisator depolarisiert. Die eingangsseitige Depolarisation ist notwendig, da der Monochromator das Licht teilweise polarisieren kann, was bei optisch aktiven Materialien zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen kann.

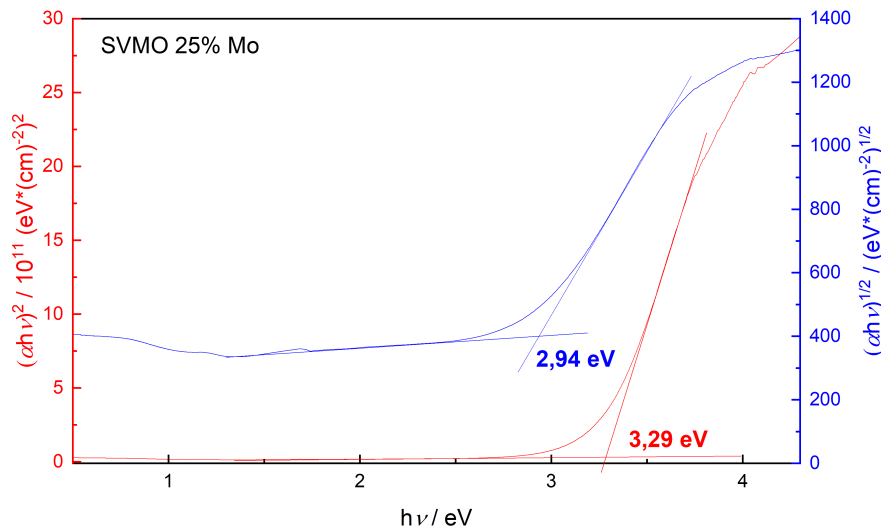


Abbildung 3.10: Beispiel einer Tauc Analyse, hier aus der Transmissionsmessung einer 20 nm dicken Schicht  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,25$ . Für  $r = 0,5$  (rot) ergibt sich nach Extrapolation des linearen Bereiches eine direkte Bandlücke von  $E_G^{\text{dir}} = 3,29 \text{ eV}$ , für  $r = 2$  (blau) eine indirekte Bandlücke von  $E_G^{\text{indir}} = 2,94 \text{ eV}$ .

Schlussendlich trifft das Licht in die Probenkammer ein und auf die Probe. Im Detektorarm des UMA ist ein Silizium-Photodetektor für die Messung im ultravioletten und sichtbaren Spektrum, und ein InGaAs-Detektor für die Messung im Infraroten eingebaut. Der Wechsel zwischen den Detektoren erfolgt standardmäßig bei  $\lambda = 1050 \text{ nm}$ .

### 3.4.1 Tauc Analyse

Mit Hilfe der Tauc Analyse kann aus den gemessenen optischen Spektren die optische Übergangsenergie eines Materials bestimmt werden. In isolierenden und undotierten halbleitenden Materialien entspricht die optische Übergangsenergie der elektrischen (fundamentalen) Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. In entarteten Halbleitern ist die optische Übergangsenergie größer als die elektrische Bandlücke in Folge der Verschiebung des Fermi-Niveaus in das Leitungsband (*Moss-Burstein-Shift*).<sup>[61, 62]</sup>

Die Tauc Analyse wurde erstmals 1968 von Jan Tauc beschrieben.<sup>[113]</sup> Obwohl ursprünglich für die Bestimmung der optischen Bandlücke von amorphen Halbleitern beschrieben, findet die Methode heute in angepasster Form ebenfalls Anwendung für die Charakterisierung von kristallinen Materialien. Hierzu wird in einem Plot der Term  $(\alpha h\nu)^{1/r}$  über die Photonenenergie  $E_P = h\nu$  aufgetragen mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , der Frequenz des Lichts  $\nu$  und dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ . Der Koeffizient  $r$  wird abhängig von der Art des zu bestimmenden Bandübergangs gewählt, für die Bestimmung des direkten (erlaubten) Übergangs gilt  $r = 1/2$ , für den indirekten (erlaubten) Übergang  $r = 2$ . Für die Bestimmung der Bandlücke wird anschließend der lineare Anteil des Tauc Plots extrapoliert. Der Schnittpunkt mit der  $x$ -Achse beziehungsweise mit der Extrapolation der Grundlinie ergibt die Bandlücke des Materials.

### 3.4.2 Plasmonenanregung

Für die Bestimmung der Plasmafrequenz  $\omega_p$  existieren verschiedene Methoden, welche üblicherweise die Modellierung oder Extrapolation von Messdaten beinhalten, wie in der Ellipsometrie, der Kramers-Kronig Analyse oder der Drude-Lorentz-Modellierung von Reflexionsspektren. Für Materialien, welche eine Plasmafrequenz bei geringeren Energien als der optischen Übergangsenergie aufweisen, wie im Falle von transparenten, leitfähigen Materialien, kann die Plasmafrequenz jedoch direkt durch die Anregung von Volumenplasmonen mittels p-polarisiertem Licht bei schrägem Einfall bestimmt werden. Grundlage dieser Methode ist die Arbeit von Abelès,<sup>[114]</sup> welche von Mirjolet *et al.* aufgegriffen wurde.<sup>[76]</sup> Die Arbeiten zeigen, dass p-polarisiertes Licht als Transversalwelle Plasmonen im Material bei optischen Frequenzen anregen kann, obwohl es sich bei letzterem um eine Longitudinalwelle handelt. Die Anregung kommt dabei durch die senkrecht zur Oberfläche des Materials stehende Komponente des elektrischen Feldes  $E_z$  zustande, was zu einem Minimum im Transmissionsspektrum führt. Für s-polarisiertes Licht und Licht mit senkrechtem Einfall kann dieses Minimum nicht beobachtet werden, da der elektrische Feldvektor des Lichtes keine Komponente in  $z$ -Richtung aufweist (siehe Abbildung 3.11).

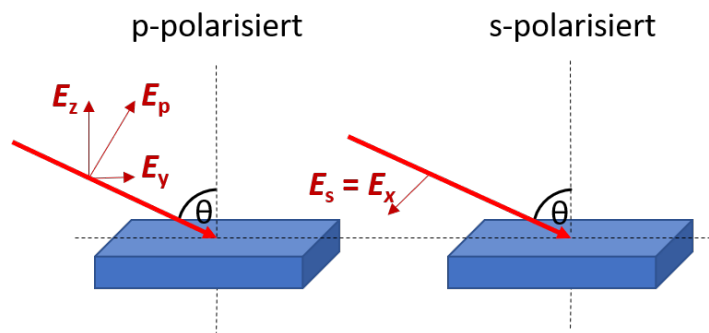


Abbildung 3.11: Veranschaulichung der Richtungskomponenten des elektrischen Feldes für p-polarisiertes und s-polarisiertes Licht

### 3.4.3 Kramers-Kronig-bedingte Modellierung der Reflexionsspektren

Für die Analyse der Reflexionsdaten wurde die Software RefFit verwendet. Diese ermöglicht das Fitten von optischen Spektren mit Lorentz- bzw. Drude-Lorentz-Oszillatoren unter Berücksichtigung der Kramers-Kronig-Beziehungen. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der Software ist in der Arbeit von Kuzmenko wiedergegeben.<sup>[115]</sup>

Die Software bietet die Möglichkeit, frequenzabhängige optische Spektren wie beispielsweise Reflexionsspektren oder Daten aus Ellipsometriemessungen von Proben zu analysieren, deren optischen Eigenschaften durch die Fresnelgleichungen (siehe Abschnitt 2.7) und somit durch die komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  bestimmt werden. Die Analyse erfolgt hierbei durch Modellierung der dielektrischen Funktion, standardmäßig werden hierfür Drude-Lorentz-Oszillatoren verwendet (Abschnitt 2.11), allerdings können auch andere Oszillatormodelle ausgewählt werden wie zum Beispiel für Nicht-Fermiflüssigkeiten oder spezielle Materialsysteme wie quasi-zweidimensionale Kuprate.<sup>[116]</sup> Weiterhin können extrinsische Faktoren, die die gemessenen Spektren beeinflussen, berücksichtigt werden wie der Einfallswinkel, die Probendicke und die Geometrie der Probe. In dieser Arbeit wurde das Modell „Dünne Schicht auf (semi-)

unendlichem Substratkristall“ verwendet. Neben der Oberflächenreflexion der Schicht kommt es an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat zu zusätzlichen (Mehrfach)-Reflexionen, welche zu dem gemessenen Spektrum beitragen und in dem gewählten Modell berücksichtigt werden. Falls das Substrat doppelseitig poliert ist, muss die Reflexion an der Rückseite des Substrats zusätzlich in Betracht gezogen werden. Da in Abschnitt 4.3 jedoch einseitig polierte Substrate verwendet wurden, kann an der unpolierten Oberfläche diffuse Streuung des Lichts angenommen werden, weshalb die Rückseite keine gerichtete Reflexion zum gemessenen Spektrum beiträgt.

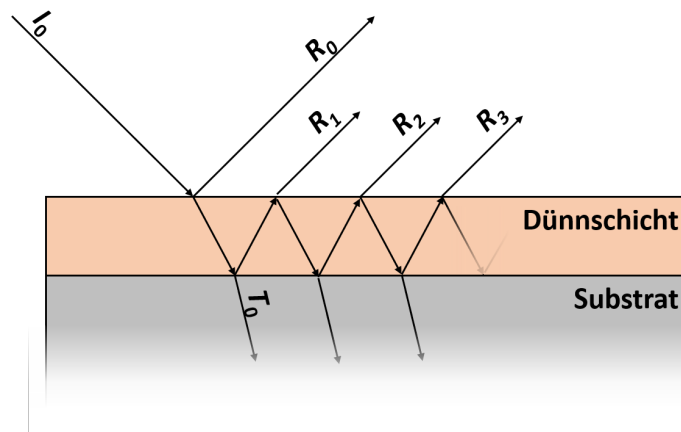


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Mehrfachreflexion an einer Probe bestehend aus Dünnschicht und Substrat ohne Einbeziehung von gerichteter Reflexion an der Rückseite des Substrats.

Zusätzlich zu den Oszillatoren innerhalb des gemessenen Spektrums müssen die Beiträge der dielektrischen Funktion, die außerhalb des Messbereiches liegen, miteinbezogen werden. Die Reflexion für Frequenzen unterhalb des gemessenen Spektrums wird maßgeblich durch den Drude-Oszillator bestimmt. Für höhere Frequenzen können weitere Übergänge existieren, welche zur dielektrischen Funktion im gemessenen Spektrum beitragen. Diese Beiträge liefern, sofern sie weit genug entfernt liegen, nur noch einen konstanten Wert zur dielektrischen Funktion im gemessenen Bereich, dieser Wert wird mit  $\epsilon_\infty$  beschrieben. Basierend auf Gleichung 2.34 ergibt sich daraus für das Modell:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_1^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_1} + \sum_{k=2}^N \frac{f_k \omega_{p,k}^2}{\omega_{0,k}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_k} \quad (3.5)$$

Neben der Möglichkeit zur Modellierung nach Gleichung 3.5 bietet die Software die Option, eine modellunabhängige Analyse des Reflektionsspektrums durchzuführen, was als *Kramers-Kronig constrained variational dielectric function* (KK-VDF) bezeichnet wird. Hierzu wird ein Set an Frequenzen  $\omega_k$  definiert, welche sich über den gemessenen Bereich  $[\omega_{\min}, \omega_{\max}]$  verteilen. Anstelle von Drude-Lorentz-Oszillatoren wird nun für  $\epsilon''$  ein Set an Dreiecksfunktionen folgender Form definiert:

$$\epsilon_k'' = \begin{cases} (\omega - \omega_{k-1})/(\omega_k - \omega_{k-1}) & \omega_{k-1} < \omega \leq \omega_k \\ (\omega_{k+1} - \omega)/(\omega_{k+1} - \omega_k) & \omega_k < \omega < \omega_{k+1} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.6)$$

Der zugehörige Realteil  $\epsilon_k'$  wird durch Anwendung der Kramers-Kronig Transformation gebildet (Gleichung 2.28)

$$\epsilon_k' = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{g(\omega, \omega_{k-1})}{\omega_k - \omega_{k-1}} - \frac{(\omega_{k+1} - \omega_{k-1})g(\omega, \omega_k)}{(\omega_k - \omega_{k-1})(\omega_{k+1} - \omega_k)} + \frac{g(\omega, \omega_{k+1})}{\omega_{k+1} - \omega_k} \right] \quad (3.7)$$

mit der Funktion

$$g(x, y) := (x + y) \ln|x + y| + (x - y) \ln|x - y| \quad (3.8)$$

Die vollständigen dielektrischen Funktionen werden nun durch lineare Superposition gebildet.

$$\epsilon_{\text{var}}(\omega) = \sum_{k=1}^N A_k \epsilon_k(\omega) \quad (3.9)$$

Dabei sind  $A_i \geq 0$  frei anpassbare Parameter, welche an den Rändern  $A_1 = A_N$  den Wert 0 annehmen. Da  $\epsilon_{\text{var}} = 0$  für Frequenzen außerhalb von  $[\omega_{\text{min}}, \omega_{\text{max}}]$  ist, liefert diese Methode ohne weitere Informationen fehlerhafte Ergebnisse. Deshalb wird das Reflexionsspektrum zunächst mit Hilfe von einigen Drude-Lorentz Oszillatoren grob angefitet und anschließend mittels KK-VDF verfeinert. Weitere Details zu der Analysemethode sind im Handbuch der Software und in der Arbeit von Kuzmenko wiedergegeben.<sup>[115, 117]</sup>

### 3.5 Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften

Für die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften, genauer des spezifischen Widerstandes und der Transporteigenschaften (Ladungsträgerdichte und -mobilität) für Gleichstrom, wurde in der vorliegenden Arbeit ein Setup aus einem *7001 Switch System*, einer *6221 DC and AC current source* und einem *2182a Nanovoltmeter* (alle Keithley Instruments) verwendet. Zusätzlich kamen, je nach Verfügbarkeit, entweder ein SQUID (*superconducting quantum interference device*) von Quantum Design oder ein Oxford Kryostat zur Einstellung der Temperatur und gegebenenfalls des magnetischen Feldes zum Einsatz. Ein Schema des Messaufbaus im Oxford Kryostaten ist in Abbildung 3.13 wiedergegeben.

Um Kontaktwiderstände zu reduzieren wurden die Proben vor der Messung mit Goldkontakten in einem Sputtercoater der Firma Quorum beschichtet. Als Kontaktgeometrie wurde die van-der-Pauw Geometrie gewählt (Abbildung 3.13 b)), wodurch optische Messungen auch nach Kontaktierung möglich blieben. Nach Beschichtung der Kontakte wurden die Proben in einen Messstab geklemmt und in den Kryostaten eingeführt. Für die Messung des spezifischen Widerstandes wurde dann an zwei benachbarten Elektroden einer Kante (beispielsweise A und B) ein Strom von 10  $\mu\text{A}$  angelegt und die Spannung zwischen den gegenüberliegenden Elektroden (C und D) gemessen. Der spezifische Widerstand berechnet sich anschließend durch:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d \cdot U_{\text{CD}}/I_{\text{AB}}}{\ln(2)} \quad (3.10)$$

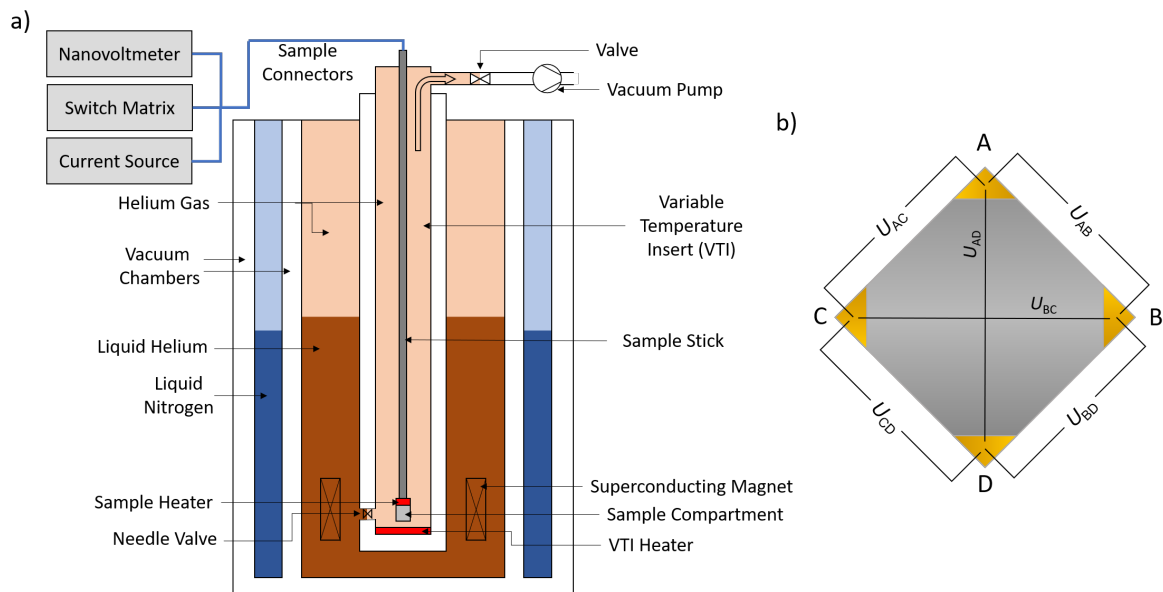


Abbildung 3.13: a) Schematische Darstellung des Oxford-Kryostaten, welcher hauptsächlich in dieser Arbeit verwendet wurde. b) Darstellung der van-der-Pauw-Kontaktgeometrie und gemessene Spannungen.

Die Messung wurde jeweils für alle Elektrodenkombinationen entlang der Kanten in beide Stromflussrichtungen wiederholt und der Mittelwert aus allen acht Messungen gebildet.

### 3.5.1 Bestimmung der Transporteigenschaften mittels Hall-Messungen

Für eine elektrisch leitfähige Dünnschicht mit der Dicke  $d$  kommt es bei Anlegen eines Magnetfeldes mit der magnetischen Flussdichte  $B$  senkrecht zum Stromfluss  $I$  aufgrund der Lorentzkraft zur Ablenkung der Ladungsträger. Die elektrische Spannung, die in Folge dessen auftritt, wird als Hall-Spannung  $U_H$  bezeichnet. Aus der gemessenen Hall-Spannung kann die Hall-Konstante  $A_H$  berechnet werden (Gleichung 3.11), aus der wiederum mit der Elementarladung  $e$  die Ladungsträgerdichte  $n_e$  bestimmt werden kann (Gleichung 3.12).

$$U_H = A_H \frac{I \cdot B}{d} \Leftrightarrow A_H = U_H \frac{I \cdot B}{d} \quad (3.11)$$

$$A_H = \frac{1}{n_e \cdot e} \Leftrightarrow n_e = \frac{1}{A_H \cdot e} \quad (3.12)$$

Mittels Gleichung 2.4 wurde auf diese Weise ebenfalls die Ladungsträgermobilität im Material berechnet.

In der van-der-Pauw-Geometrie wird die Hall-Messung durch das Anlegen des Stroms an zwei diagonal gegenüberliegenden Kontakten realisiert (zum Beispiel A und D, Abbildung 3.13 b)); die Hall-Spannung wird anschließend bei angelegtem Magnetfeld senkrecht zur Oberfläche

an den beiden anderen Kontakten (B und C) gemessen. Die Messung wird insgesamt vier Mal entlang beider Probendiagonalen für beide Stromflussrichtungen wiederholt und aus dem Mittelwert die Transporteigenschaften  $n_e$  und  $\mu$  bestimmt.

### 3.6 Substrate

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Substrate für die Abscheidung gewählt, welche unterschiedliche Gitterkonstanten und damit Fehlpassungen zu den abgeschiedenen Schichten aufweisen. Die Fehlpassung zwischen Substrat und Schicht wird wie folgt berechnet:

$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{Schicht}}}{a_{\text{Schicht}}} \cdot 100 \% \quad (3.13)$$

Bei vollständiger epitaktischer Verspannung entspricht die Fehlpassung somit der Dehnung beziehungsweise Kontraktion in der Ebene  $\varepsilon$ . Für eine Stauchung des Gitters in der Ebene in Folge von Kompressionsdruck besitzt  $\varepsilon$  ein negatives Vorzeichen, für Streckung beziehungsweise Zugspannung ein positives. Als Konsequenz der epitaktischen Verspannung dehnt sich der Kristall aufgrund der Querkontraktion in Richtung der  $c$ -Achse aus ( $\varepsilon < 0$ ) oder zieht sich zusammen ( $\varepsilon > 0$ ).

Üblicherweise wird das Substrat so gewählt, dass die Fehlpassung zu der zu synthetisierenden Schicht möglichst klein ausfällt. Allerdings können weitere Bedingungen an das Substrat die Auswahl beeinflussen wie die magnetische Suszeptibilität oder die optische Transparenz, welche für die Durchführung von Transmissionsmessungen benötigt wird. Weiterhin kann die Fehlpassung zur Schicht auch bewusst variiert werden, um den Einfluss der Gitterverspannung auf die Eigenschaften des Materials zu untersuchen.

Folgende einkristalline Substrate wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

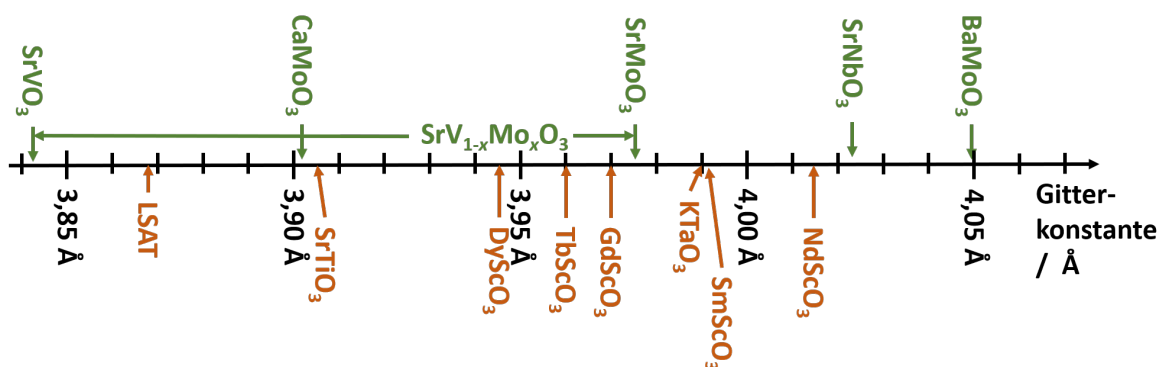


Abbildung 3.14: (Pseudokubische)Gitterkonstanten der Substrat- (braun) und Schichtmaterialien (grün), die im Rahmen dieser Thesis verwendet wurden.



- LSAT (100): Das Material  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)$  ist ein Mischkristall in der kubischen Perowskitstruktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 3,868 \text{ \AA}$ . Ursprünglich wurde LSAT als Substrat für die epitaktische Abscheidung von Hochtemperatursupraleitern wie dem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  entwickelt, allerdings wird es mittlerweile für eine Vielzahl von Materialsystemen verwendet. Das Material besitzt eine große Bandlücke (indirekt: 4,72 eV, direkt: 5,7 eV)<sup>[118]</sup>, und ist größtenteils transparent im Sichtbaren und nahem Infraroten, wobei die Farbe des Kristalls gelegentlich einen Gelbstich aufweist. Durch Ausheizen kann die Färbung des Kristalls zunehmen, wodurch er für optische Messungen ungeeignet wird.
- $\text{SrTiO}_3$  (100) :  $\text{SrTiO}_3$  ist eines der am häufigsten verwendeten Substratmaterialien für die epitaktische Schichtabscheidung. Das diamagnetische Material kristallisiert in der kubischen Perowskitstruktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 3,905 \text{ \AA}$ .  $\text{SrTiO}_3$  ist ein Bandisolator mit einer indirekten Bandlücke von  $E_g^{\text{Opt}} = 3,25 \text{ eV}$  (direkte Bandlücke: 3,75 eV).<sup>[119]</sup> Das Material weist eine hohe und durchgehende optische Transmission im infraroten und sichtbaren Spektrum aus, durch die Größe der Bandlücke ist das Material allerdings nicht UV-transparent, weshalb es sich nicht, beziehungsweise nur bedingt, für die Charakterisierung von Schichten mit hoher optischer Übergangsenergie eignet.
- Skandate: Die Skandatsubstrate  $\text{LnScO}_3$  mit  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$  bilden eine Reihe von perowskitischen Substraten mit unterschiedlichen Gitterkonstanten. Im Gegensatz zu beispielsweise  $\text{SrTiO}_3$  kristallisieren diese Skandate in der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur, wobei sich entlang der  $[110]$ -Richtung eine pseudokubische Gitterkonstante  $a^* = \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{2}$  definieren lässt (siehe Abbildung 3.15). Für die genannten Lanthanoiden  $\text{Ln}$  variiert die pseudokubische Gitterkonstante zwischen  $3,94 \text{ \AA} < a^* < 4,02 \text{ \AA}$ . Alle Skandatsubstrate, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, wurden in der (110)-Ebene parallel zur Substratoberfläche orientiert verwendet. Eine genaue Übersicht der Gitterkonstanten ist in Abbildung 3.14 und Tabelle 3.1 wiedergegeben. Die meisten Skandate besitzen Absorptionsbanden im sichtbaren Spektrum, weshalb sie sich nicht für Transmissionsmessungen eignen. Die Ausnahme stellt  $\text{GdScO}_3$  dar, welches im infraroten, sichtbaren und nahem UV-Spektrum optisch transparent ist mit einer Bandlücke von etwa 5,8 eV.<sup>[120]</sup>

Eine Übersicht über ausgewählte Eigenschaften der Substrate ist zusätzlich nochmals in Tabelle 3.1 aufgeführt.

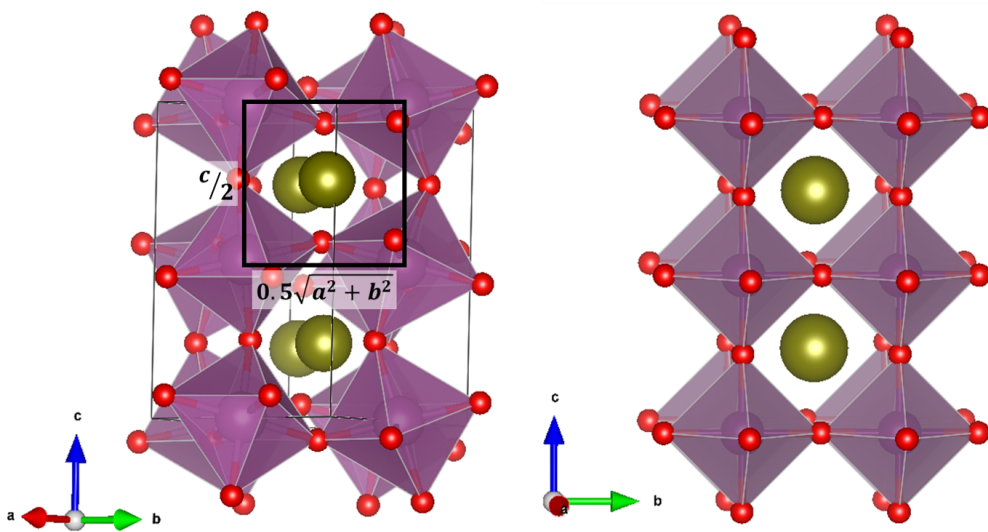


Abbildung 3.15: Links: Schematische Darstellung der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ) mit eingezeichneten pseudokubischen Gitterkonstanten. Rechts: Analoge, unverzerrte Perowskitstruktur.

Tabelle 3.1: Überblick über die strukturellen und optischen Eigenschaften der Substrate, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Material	Raumgruppe	$a$ /Å	$b$ /Å	$c$ /Å	$0,5\sqrt{a^2 + b^2}$ /Å	$c/2$ /Å	Transparenz in VIS	$E_g$ /eV
LSAT	$Pm\bar{3}m$	3,868					(ja)	4,72
SrTiO <sub>3</sub>	$Pm\bar{3}m$	3,905					ja	3,25
DyScO <sub>3</sub>	Pnma	5,440	5,717	7,903	3,946	3,952	nein	5,73, 5,95
TbScO <sub>3</sub>	Pnma	5,466	5,731	7,917	3,960	3,959	nein	5,61
GdScO <sub>3</sub>	Pnma	5,480	5,746	7,932	3,97	3,966	ja	6,12
KTaO <sub>3</sub>	$Pm\bar{3}m$	3,98					ja	3,6
SmScO <sub>3</sub>	Pnma	5,527	5,758	7,965	3,991	3,983	nein	5,55
NdScO <sub>3</sub>	Pnma	5,575	5,776	8,003	4,014	4,002	nein	5,52

---

## 4 Auswertung und Diskussion

---

### 4.1 Optimierung des Wachstums

Die vielen Freiheitsgrade der gepulsten Laserabscheidung bedingen eine sorgfältige Optimierung und Kontrolle der Depositionsparameter, um reproduzierbar hochqualitative Schichten zu erhalten. Die einstellbaren Parameter beinhalten:

- **Laser**
  - Laserenergie  $E$
  - Laserenergiedichte (Energie pro Fläche)  $E_D$
  - Größe des Laserspots auf dem Target  $A_s$
  - Pulsfrequenz des Lasers  $f$
- **Substrat**
  - Substrattemperatur  $T$
  - Substratposition in  $x$ - und  $y$ -Richtung
  - Substrat – Target Abstand (S-T)
- **Prozessgas**
  - Art des Prozessgases
  - Kammerdruck  $p$
  - Gasfluss  $\eta$

Diese Auflistung ist dabei nicht vollständig. Weitere Parameter, welche einen erheblichen Einfluss auf die Schichtqualität haben können, allerdings bei der Optimierung üblicherweise nicht berücksichtigt werden, sind beispielsweise die Homogenität der Laserenergie, die Pulsdauer des Excimer Lasers, der Basisdruck und die Restgaszusammensetzung der Kammer. Der Satz an Parametern, welcher zu hohen Schichtqualitäten führt, variiert deshalb zwischen den Depositionsanlagen und unter Umständen auch in derselben Anlage bei Austausch zentraler Komponenten wie dem Excimer Laser, weshalb Literaturangaben in der Regel nicht zu den gewünschten Ergebnissen führen und eine individuelle Optimierung für jedes Materialsystem an jeder Anlage vorgenommen werden muss.

Durch die Fülle an einstellbaren Depositionsparametern stellt die Optimierung ein multidimensionales Problem dar und umfasst den Hauptteil der experimentellen Tätigkeiten in dieser Arbeit. Für die Materialien wurden mehrere, teilweise deutlich unterschiedliche Parametersätze gefunden, die zu guten Schichtqualitäten führten. Dies hängt damit zusammen, dass die meisten Depositionsparameter mehrere Aspekte des Schichtwachstums beeinflussen und somit auch

jeder physikalische Prozess durch verschiedene Parameter verändert wird. Beispielsweise wird in der Literatur beschrieben, dass die Kationenstöchiometrie sowohl durch die Laserenergie,<sup>[121]</sup> Laserenergiedichte,<sup>[122]</sup> Pulsfrequenz,<sup>[123]</sup> Substrattemperatur<sup>[124]</sup> und durch das Prozessgas in der Kammer<sup>[125]</sup> beeinflusst wird. Andersherum verändert die Laserenergie das Diffusionsverhalten durch die kinetische Energie des ablatierten Materials und die Kationenstöchiometrie durch präferierte Ablation. Außerdem kommt es für sehr hohe Laserenergien zu „resputtering“ auf der Substratoberfläche, was zur Ausbildung von Defekten und Veränderungen der Stöchiometrie führt. Beispiele für unterschiedliche Parametersätze, welche in vergleichbar guten Schichtqualitäten und niedrigen spezifischen Widerständen resultieren, sind am Beispiel der epitaktischen Abscheidung von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Die Depositionsparameter sind zusätzlich in Tabelle 4.1 aufgeführt.

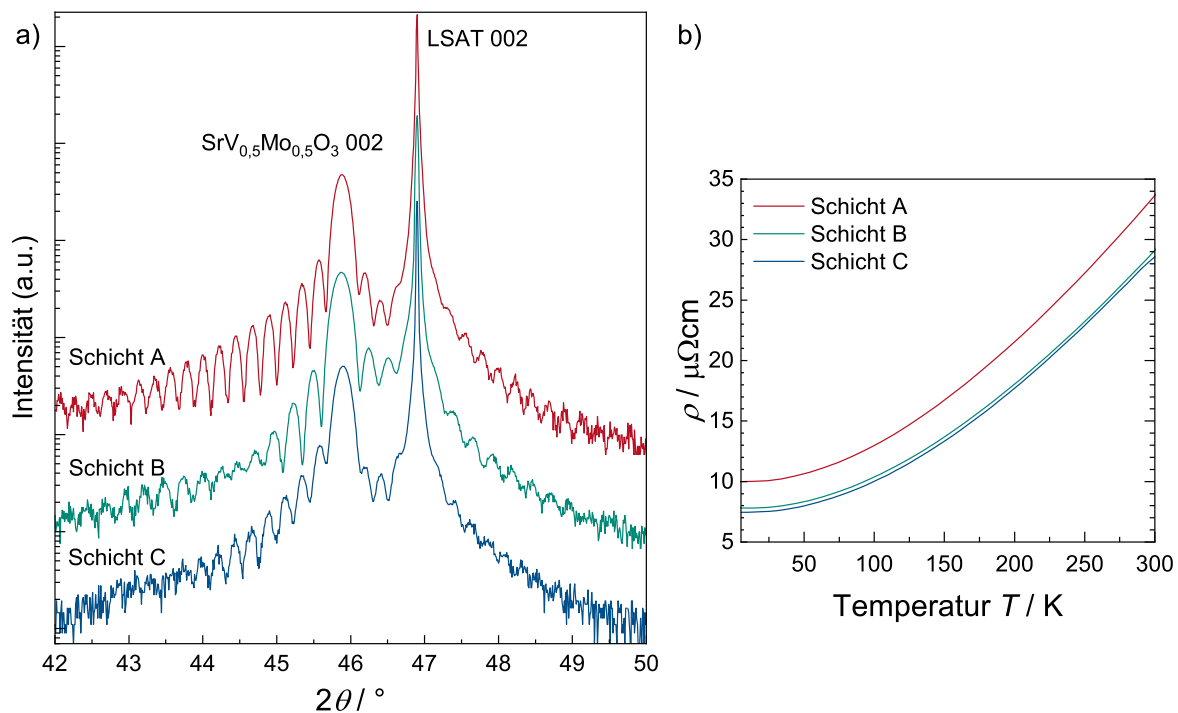


Abbildung 4.1: a)  $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$ , abgeschieden durch drei verschiedene Depositionsparameter, wobei Schicht A im Vergleich zu den restlichen Schichten mit besonders niedrigem Kammerdruck und Laserenergie, Schicht B mit besonders hoher Laserenergie und Schicht C mit besonders großer Spotgröße abgeschieden wurde. b) Temperaturabhängige Messungen des spezifischen Widerstandes  $\rho$ .

Die regelmäßige Wartung der Anlage und Veränderungen im Laufe der Zeit wie beispielsweise der Sauerstoffanteil im Restgas machten eine kontinuierliche Nachoptimierung notwendig. Es wurde jedoch ein robuster Satz an Parametern gefunden, welcher für eine Vielzahl an Verbindungen aus der Gruppe der hochleitfähigen Perowskite gute Ergebnisse erzielte und nur eine geringfügige, materialspezifische Anpassung der Prozessparameter erforderte. Einige wichtige Erkenntnisse werden im Folgenden kurz beschrieben:

Tabelle 4.1: Übersicht der verwendeten Depositionsparameter aus den Schichten in Abbildung 4.1.

	$E / \text{mJ}$	$A_s / \text{cm}^2$	$E_D / \text{Jcm}^{-2}$	$f / \text{Hz}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p_{\text{Ar}} / \text{mTorr}$	$\nu / \text{sccm}$	S-T / mm
Schicht A	40	5,79	0,72	4	750	105	20	40
Schicht B	50,3	2,99	1,75	4	750	75	15	40
Schicht C	11,7	2,35	0,52	4	700	1	5	42

#### 4.1.1 Räumliche Ausdehnung der Plasma Plume

Für einen korrekten Transfer der Stöchiometrie von Target zur Substratoberfläche und den Erhalt von qualitativ hochwertigen Dünnschichten ist die Kinetik der Plasma-Plume von signifikanter Bedeutung in der gepulsten Laserabscheidung. Während diese von einer Vielzahl an Faktoren abhängt, wird im Folgenden der Einfluss der Laserspotgröße, des Kammerdrucks sowie der Position des Substrats relativ zur Plasma-Plume auf die Qualität der Schichtabscheidung von hochleitfähigen Perowskiten näher betrachtet.

##### Einfluss der Spotgröße auf das Schichtwachstum

Die Spotgröße, definiert als die Fläche, auf dem der eingestrahlte Laser auf das Target trifft, beeinflusst das Interaktionsvolumen zwischen Laser und Targetmaterial auf der Oberfläche. Durch Vergrößerung der Spotgröße wird, bei konstanter Energiedichte, mehr Material aus der Targetoberfläche ablatiert, was zu einer höheren Wachstumsrate führt. Zusätzlich wird der Öffnungswinkel der Plasma-Plume verringert, was in einer Reduzierung der räumlichen Ausdehnung der Plume resultiert. Für kleine Spotgrößen erhöht sich somit die Interaktion mit dem Prozessgas in der Kammer, was zu stärkerer Streuung des Materials beim Transport von Target zu Substrat führt. Insbesondere leichtere Elemente, für Metalloxide häufig Sauerstoff, sind hiervon am Stärksten betroffen. Deshalb lässt sich die Sauerstoffvolatilität des Prozesses, und somit die Reduktion bei Transport von Target zu Substrat, über die Spotgröße einstellen. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit für die Deposition von reduzierten Perowskiten aus Targets mit höher oxidierten Phasen genutzt.

In Abbildung 4.2 a) sind die Röntgendiffraktogramme von drei  $\text{SrVO}_3$ -Schichten wiedergegeben, welche mit unterschiedlichen Spotgrößen abgeschieden wurden. Die Energiedichte wurde dabei konstant bei einem Wert von  $E_D = 0,33 \text{ Jcm}^{-2}$  gehalten, weshalb die Energie des Lasers angepasst wurde. Eine Erhöhung der Energie bei konstanter Spotgröße ( $A_s = 2,99 \text{ cm}^2$ ) führte zu keiner Verbesserung der Schichtqualität (siehe Abbildung A1, Anhang). Die Verschiebung des 002-Schichtreflexes, welcher auf eine Expansion der Einheitszelle hinweist, wird hier hauptsächlich mit dem Sauerstoffanteil in der Schicht assoziiert, was für eine Vielzahl von Perowskiten beobachtet wird.<sup>[127-129]</sup> Kationen-Offstöchiometrie führt zwar ebenfalls zu einer Vergrößerung der Gitterkonstante in  $\text{SrVO}_3$ , allerdings in deutlich geringerem Ausmaße und begleitet von einer erheblichen Verschlechterung der Kristallqualität. Für epitaktische Filme von  $\text{SrVO}_3$  führt die Off-Stöchiometrie zum Verlust der Laue-Oszillationen.<sup>[130]</sup> Die Daten stammen aus einer frühen Optimierungsstudie dieser Arbeit, weswegen die Depositionsparameter erheblich von denen der im weiteren Verlauf genutzten abweichen. Der größte Unterschied liegt in der Positionierung des Substrates relativ zur maximalen Ausdehnung der Plasma-Plume. Aufgrund der niedrigen

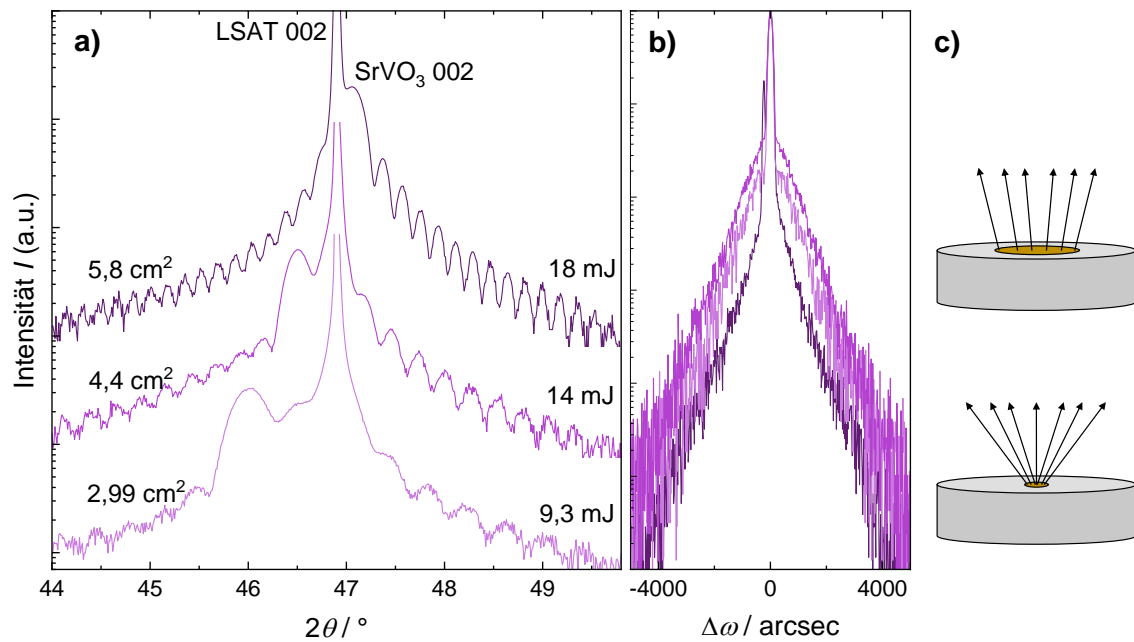


Abbildung 4.2: a)  $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex von SrVO<sub>3</sub> auf LSAT bei einer konstanten Laserenergiedichte von  $E_D = 0,33 \text{ Jcm}^{-2}$ . b) Rocking-Kurven der 002-Schichtreflexe aus a). c) Schematische Darstellung des Plasma-Öffnungswinkels für große (oben) und kleine (unten) Spotgrößen. Die Abbildung wurde adaptiert aus <sup>[126]</sup>.

Laserenergien ist der Stopping-Abstand, welcher als die maximale Ausdehnung der primären Plasma-Plume definiert ist, <sup>[131]</sup> deutlich geringer als der Abstand zwischen Substrat und Target. Deshalb wird der Materialtransport in der Nähe der Substratoberfläche stark von der Streuung des Materials mit dem Argongas in der Kammer beeinflusst. <sup>[132, 133]</sup> Im folgenden Abschnitt wird die Interaktion zwischen dem Gas in der Kammer und der Plasma-Plume detaillierter behandelt.

### Einfluss des Kammerdrucks auf das Schichtwachstum

Einige der Parameter sind nur in einem begrenzten Maße aufgrund des Aufbaus der Depositionsanlage einstellbar. So lässt sich der Abstand zwischen Substrat und Target nur in einem sehr geringen Maße verändern, da die Höhe des Targets durch den Laser fest vorgegeben ist, während die  $z$ -Position des Substrates durch den RHEED-Aufbau limitiert ist. Deshalb wurden die Depositionsparameter so gewählt, dass die Spitze der Plasma-Plume bei einem Abstand von 39 mm zwischen Substrat und Target in der Nähe der Substratoberfläche abschließt. Somit blieb die Substratposition während der Deposition weiterhin mit RHEED kompatibel. Für den Laserspot wurde mit der Linse am Lasereintrittsfenster der Kammer die kleinste in der Anlage erreichbare Größe von  $A_S = 2,99 \text{ cm}^2$  eingestellt. Die Energie wurde auf 50,2 mJ festgelegt, was einer Energiedichte von  $1,75 \text{ Jcm}^{-2}$  entspricht. Dadurch erhielt die Plasma-Plume eine ausreichend große räumliche Ausdehnung in  $z$ -Achse. Anschließend wurde der Druck in der Kammer zwischen 1 – 120 mTorr variiert; die Drücke liegen innerhalb des Übergangsbereiches zwischen der vakuum-artigen ( $< 10^{-3} \text{ mBar}$ ) und diffusions-artigen ( $> 1 \text{ mBar}$ ) Ausdehnung

der Plume.<sup>[134]</sup> Zusätzlich wurde die Plume bei einem Druck von  $p = 10^{-5}$  mTorr beobachtet, was dem Basisdruck der Kammer entspricht. Mit einer herkömmlichen Handykamera wurden Aufnahmen von der entstehenden Plume bei Beschuss mit dem Laser gemacht. Die Pulsfrequenz wurde dabei auf  $f = 20$  Hz eingestellt, um sicherzustellen, dass mindestens ein vollständiger Puls-Plasma-Zyklus innerhalb der Belichtungszeit der Kamera fällt. Die erhaltenen Bilder wurden als maximale Expansion der Plume interpretiert. Auch wenn sich auf diese Weise keine zeitaufgelösten Informationen gewinnen lassen wie zum Beispiel in der Arbeit von Amoroso *et al.*,<sup>[134]</sup> konnten die Erkenntnisse zur Schichtoptimierung genutzt werden.

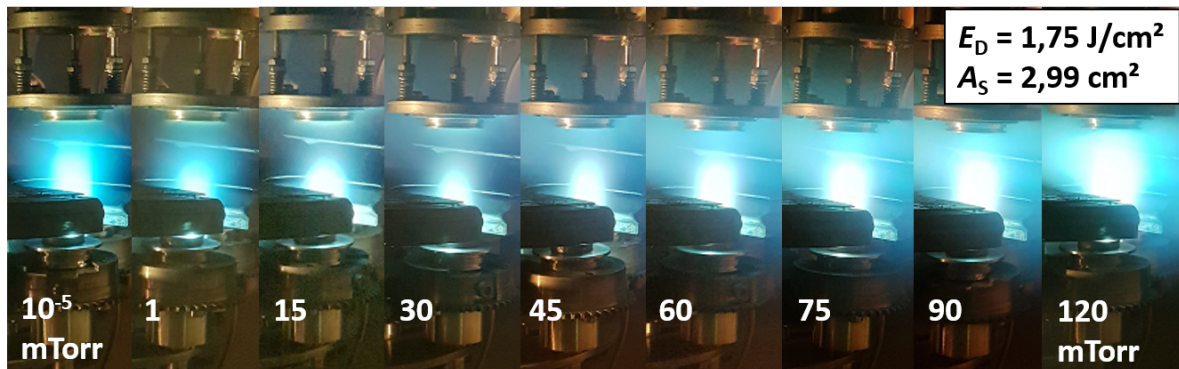


Abbildung 4.3: Ausdehnung der Plasma Plume für verschiedene Kammerdrücke bei konstanter Energiedichte  $E_D$  und Laserspotgröße  $A_S$ . Die Primär-Plume ist scharf abgegrenzt und gut sichtbar, die Sekundär-Plume ist als diffuses Leuchten erkennbar.

Aus Abbildung 4.3 lässt sich erkennen, dass sich das Plasma in zwei Komponenten einteilen lässt: Die Primär-Plume, welche eine elliptische Form annimmt, eine starke Ausrichtung senkrecht zur Targetoberfläche besitzt und scharf abgrenzbar ist, und die Sekundär-Plume, welche diffus in der Kammer leuchtet und eine deutlich größere und ungerichtete Expansion aufweist. In Abbildung A2 im Anhang sind die Komponenten nochmals deutlicher dargestellt. Diese Aufteilung ist bereits seit der Entwicklung der gepulsten Laserabscheidung bekannt<sup>[135]</sup> und in der Literatur gut untersucht. Innerhalb der Primär-Plume findet ein stöchiometrischer Transfer des Targetmaterials statt;<sup>[135]</sup> die Sekundär-Plume kann hingegen erhebliche Off-Stöchiometrien aufweisen. Durch Anpassung der Depositionsparameter können allerdings auch durch die Sekundär-Plume Schichten mit stöchiometrischer Zusammensetzung und außergewöhnlich guten Eigenschaften erreicht werden, wie in den veröffentlichten Studien dieser Arbeitsgruppe in einer Vielzahl von Publikationen am Beispiel von  $\text{SrMoO}_3$  gezeigt wurde.<sup>[7, 136-138]</sup>

Ausgehend vom Vakuum nimmt die laterale Ausdehnung der Plume mit steigendem Argon-Druck zunächst ab, bis sie ab  $p > 45$  mTorr wieder ansteigt. Gleichzeitig nimmt die Ausdehnung in  $z$ -Achse ab, bevor sie ab einem Druck von  $p > 30$  mTorr wieder zunimmt. Dieses druckabhängige Verhalten der Plume wird in der Literatur für verschiedene Materialsysteme beschrieben.<sup>[134, 139, 140]</sup> Die Sekundär-Plume vergrößert sich dabei kontinuierlich für steigende Drücke. Für einen Druck von 75 mTorr Argon entspricht der Abstand zwischen Substrat und Target für gegebene Energiedichte und Spotgröße ungefähr der maximalen Ausdehnung der Primär-Plume. Dies ist für einen stöchiometrischen Transfer notwendig.<sup>[135]</sup> Gleichzeitig ist die kinetische Energie am Ende der Primär-Plume so weit abgesenkt, dass die Entstehung von De-

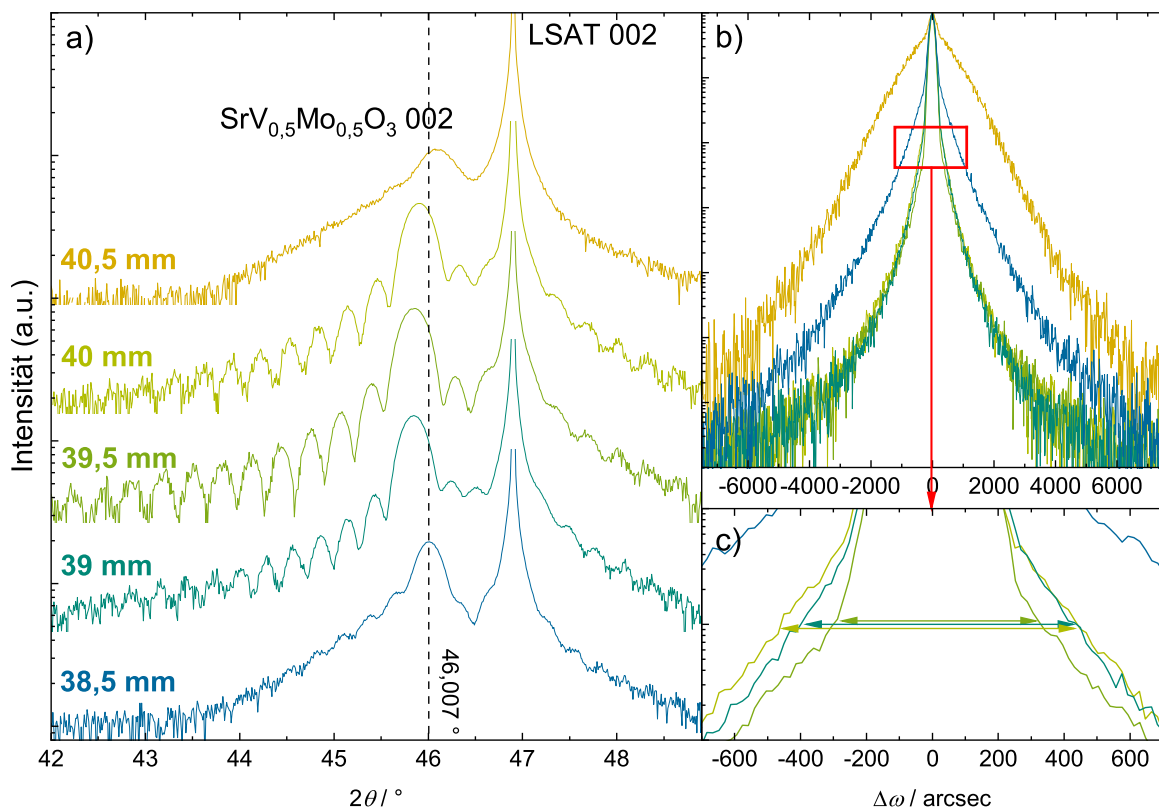


Abbildung 4.4: a)  $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme in der Nähe des 002-Reflexes der  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ -Schichten mit  $x = 0,5$  für unterschiedliche Substrat-Target-Abstände. b) Zugehörige Rocking-Kurven der 002-Schichtreflexe. c) Vergrößerter Bereich, um die geringfügige Erhöhung der Mosaizität für S-T = 39 und 40 mm zu verdeutlichen

fekten an der Schichtoberfläche und Resputtering reduziert ist. Auf Basis dieser Beobachtungen konnte die Schicht, in diesem Fall einem Mischkristall  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$ , mit nur wenigen Anpassungsschritten in kurzer Zeit optimiert werden. Die Mischkristallreihe  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  wird in Abschnitt 4.2 ausführlich behandelt. Interessanterweise führen die gleichen Parameter mit leichten Anpassungen für alle weiteren  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ -Mischkristalle aus dieser Arbeit sowie für  $\text{SrMoO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrNbO}_3$  (siehe hierzu auch Abbildung A7 im Anhang) ebenfalls zu guten Ergebnissen.

### Optimierung des Substratposition in der Kammer

Im Anschluss wurde eine Serie von Schichten mit unterschiedlichen Substrat-Target-Abständen abgeschlossen, um die korrekte Höhe für eine optimale Schichtqualität zu erhalten. Die Höhe wurde dabei in 0,5 mm-Schritten variiert, bis die Schichtqualität erheblich nachließ. Die Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex und die dazugehörigen Rockingkurven sind in Abbildung 4.4 wiedergegeben.

Die Schicht, welche bei einem Substrat-Target-Abstand von 40 mm abgeschlossen wurde, weist den größten  $2\theta$ -Wert, abgesehen von der Schicht bei 38,5 mm, und somit die kleinste



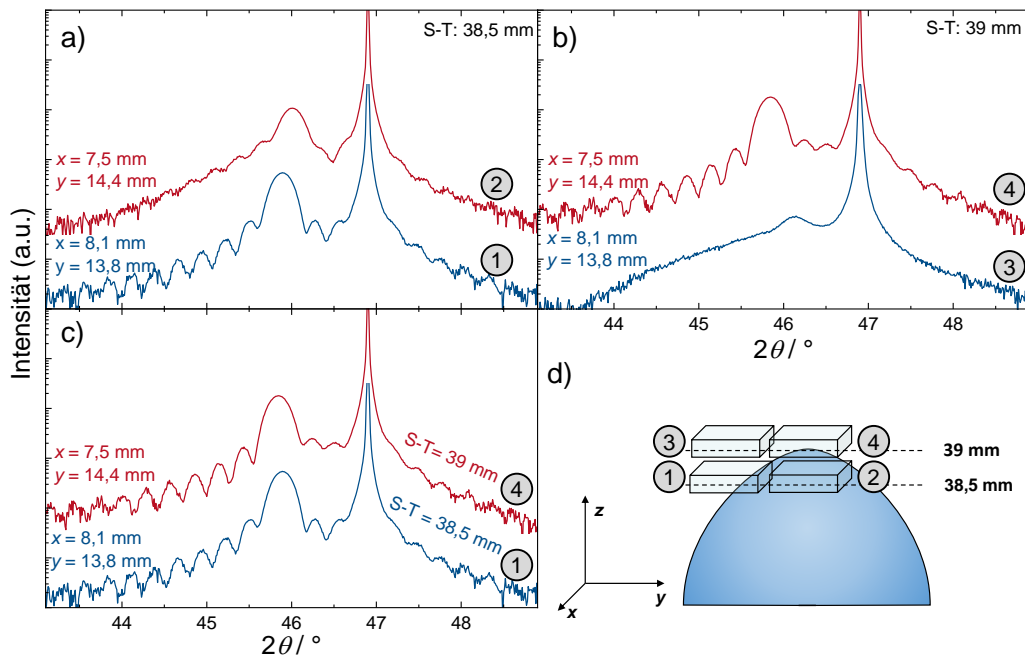


Abbildung 4.5:  $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme der Schichten für unterschiedliche  $x,y$ -Positionen bei einem Substrat-Target-Abstand von a) 38,5 mm und b) 39 mm. c) Vergleich der Schichten mit optimiertem S-T für die jeweilige  $x,y$ -Position aus a) und b). d) Schematische Darstellung der Schichtpositionen relativ zur Primär-Plume während der Abscheidung.

Gitterkonstante außerhalb der Ebene auf. Dies wird in der Regel mit einer Reduzierung der Defektdichte assoziiert. Allerdings zeigt die Schicht für 39,5 mm stärkere Laue-Oszillationen und eine geringste Halbwertsbreite der Rockingkurve, was auf eine verbesserte Mosaizität hindeutet. Für kleinere Abstände nimmt die Schichtqualität graduell ab, während sie für einen Abstand von 40,5 mm schlagartig zusammenbricht. Es wird deshalb angenommen, dass dieser Abstand ungefähr der maximalen Ausdehnung der Primär-Plume bei den gegebenen Parametern entspricht. Zusätzlich wurde die erwartete Reflexposition für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  bei  $2\theta = 46,007^\circ$  markiert. Die Berechnung erfolgte aus der Bestimmung der Querkontraktion bei epitaktischer Verspannung eines defektfreien Einkristalls mit Hilfe der Poisson-Zahl  $\nu$ . Dabei wurde ein für Perowskite typischer Wert von 0,3 angenommen, da keine entsprechenden Literaturwerte bekannt sind. Die Gitterkonstante bei epitaktischer Verspannung außerhalb der Ebene berechnet sich durch:

$$c = \left(1 - \frac{2\nu}{1 - \nu} f\right) a_{\text{Schicht}} \quad (4.1)$$

$a_{\text{Schicht}}$  bezeichnet hierbei die Gitterkonstante des Schichtmaterials im unverzerrten Zustand. Da ebenfalls keine Daten der Gitterkonstanten von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  in Volumenform vorliegen, beispielsweise als Pulver oder Einkristall, wurde durch Anwendung der Vegard'schen Regel eine Gitterkonstante von  $a = 3,908 \text{ \AA}$  angenommen. Es sei angemerkt, dass die Schicht, welche bei einem Abstand von 38,5 mm abgeschieden wurde, zwar die berechnete, ideale Reflexposition aufweist. Allerdings wird bereits aus der Rockingkurve und der Ausprägung der Laueoszillatio-

---

nen deutlich, dass die Kristallqualität vermindert ist. RSM-Messungen der Schicht (Abbildung A3, im Anhang) bestätigt, dass die Schicht keine vollständige epitaktische Verspannung aufweist. Stattdessen teilt sich der Schichtreflex in einen epitaktisch verspannten und einen teilrelaxierten Reflex auf.

Abbildung 4.5 verdeutlicht die Bedeutung der Positionierung des Substrates in  $x$ - $y$ -Richtung. Je nach  $x$ , $y$ -Positionierung des Substrates führen unterschiedliche Substrat-Target-Abstände zu verbesserten Schichtqualitäten, wie aus den Röntgendiffraktogrammen ersichtlich wird. Befindet sich das Substrat über der Primär-Plumespitze, entspricht der optimale Substrat-Target-Abstand ungefähr der Ausdehnung der Primär-Plume in  $z$ -Richtung (Schicht 4). Für niedrigere Abstände reduziert sich die Schichtqualität (Schicht 2), wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Für eine  $x$ , $y$ -Position des Substrates, die von der Position der Primär-Plumespitze abweicht, reduziert sich der optimale Substrat-Target-Abstand (Schicht 1). Behält man einen höheren Abstand bei, reduziert sich die Schichtqualität erheblich (Schicht 3). Die Beobachtungen werden damit erklärt, dass ein stöchiometrischer oder nahezu stöchiometrischer Transfer von Target zu Substrat mit ausreichend kinetischer Energie der ankommenden Materie entlang der Grenze der Primär-Plume erhalten wird, wobei die Position nicht exakt der Spitze der Primär-Plume entsprechen muss. Beim Vergleich der besten Schichten 1 und 4 fällt allerdings auf, dass, obwohl Schicht 1 eine kleinere Gitterkonstante in  $c$ -Achse aufweist, Schicht 4 eine niedrigere Mosaizität besitzt (vergleiche Rocking Kurve, Abbildung A4, Anhang), weshalb beide Schichten ähnliche spezifische Widerstände von  $\rho = 39 - 40 \mu\Omega\text{cm}$  bei  $T = 300 \text{ K}$  zeigen.

#### 4.1.2 Einsatz von Zwischenschichten für die Schichtdeposition

Zwischenschichten, welche vor Deposition der eigentlichen funktionalen Schicht auf dem Substrat abgeschieden werden, können überall dort eingesetzt werden, wo die direkte Abscheidung aufgrund von Faktoren wie der Kristallstruktur oder Oberflächenmorphologie nicht oder nur mit Einbußen bei der Kristallqualität möglich ist. Die Zwischenschicht soll also zur Verbesserung des Wachstumsverhaltens, und damit zu verbesserten Eigenschaften, der Dünnschicht führen, ohne diese durch eine chemische Reaktion zu verändern oder die Charakterisierung wie die Messung des spezifischen Widerstandes durch eigene elektrische Leitfähigkeit zu verfälschen.

Da insbesondere das Initialwachstum für das epitaktische Wachstum – und somit eine defekt-reduzierte Schichtqualität – von hoher Bedeutung ist, nimmt die Zwischenschicht in den Studien dieser Arbeit eine wichtige Rolle ein. Es wurde deshalb untersucht, wie sich dünne, epitaktisch verspannte Zwischenschichten unterschiedlicher Zusammensetzung auf das Wachstum des hochleitfähigen Perowskits mit optimierten Depositionsparametern auswirkt. Hierzu wurde auf drei LSAT Substraten  $\text{Sr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  abgeschieden, jeweils einmal mit 5 Einheitszellen (EZ)  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$ -Zwischenschicht (entspricht zirka 1,9 nm) und ein mal direkt auf das unbeschichtete Substrat. Die Dicke wurde dabei *in-situ* mittels RHEED kontrolliert. Die Depositionsparameter für die Zwischenschichten sind in Tabelle A1 im Anhang wiedergegeben.

Aus den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 4.6 a) wird ersichtlich, dass sowohl die Schicht auf  $\text{SrTiO}_3$ , wie auch auf  $\text{LaAlO}_3$  eine deutlich höhere Kristallqualität aufweist im Vergleich zu der Probe ohne Zwischenschicht, verdeutlicht durch ausgeprägte Laue-Oszillationen. Dennoch zeigt der 002-Schichtreflex auch beim direkten Wachstum einige Oszillationen. Die Oxidationszustände der Zwischenschicht scheinen dabei eine untergeordnete Rolle zu spielen,

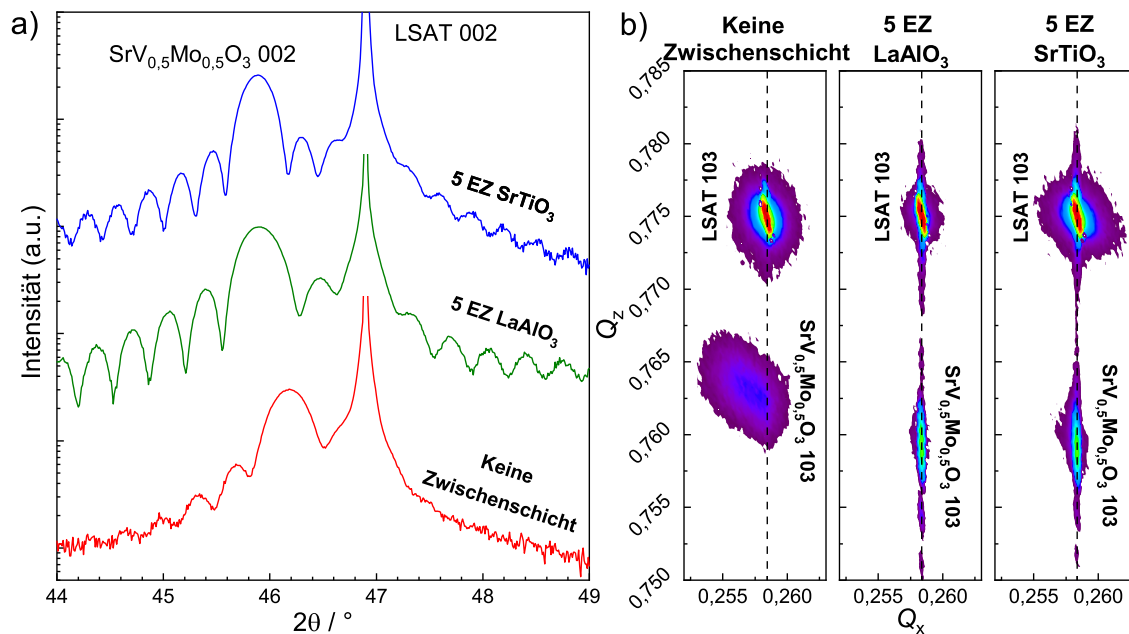


Abbildung 4.6: a)  $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme für drei Schichten auf LSAT, welche ohne Zwischenschicht und mit einer 5 Einheitszellen (EZ, entspricht zirka 1,9 nm) dicken, epitaktischen Zwischenschicht aus LaAlO<sub>3</sub> beziehungsweise SrTiO<sub>3</sub> abgeschieden wurden. b) RSM-Messungen der Schichten. Für die Proben, welche mit Zwischenschicht abgeschieden wurden, fällt die Gitterkonstante von Schicht und Substrat in der Ebene zusammen, was auf vollständige Verspannung hinweist. Die Probe ohne Zwischenschicht weist demnach eine teilrelaxierte Struktur auf.

da die Ergebnisse für La<sup>3+</sup>Al<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> und für Sr<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup>O<sub>3</sub> vergleichbar sind, was im Gegensatz zu Aussagen in der Literatur steht.<sup>[136, 141, 142]</sup> Es wird deshalb angenommen, dass die Kinetik durch die Erhöhung der Stufendichte an der Oberfläche beim Initialwachstum der SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Schicht eine wichtigere Rolle spielt als die Thermodynamik der Oxidationszustände von Schicht und Substrat. Die Stufen an der Oberfläche dienen als Nukleationsstellen für das Schichtwachstum. Die Stufendichte spiegelt sich in der Ausbildung von streifenförmigen Mustern im RHEED wieder (siehe Abbildung 4.7). RSM-Messungen zeigen, dass die Probe ohne Zwischenschicht keine vollständige epitaktische Verspannung auf dem Substrat besitzt. Dennoch weist sie eine hohe Texturierung auf. Aus der Reflexposition ergibt sich eine Gitterkonstante von zirka 3,88 Å in der Ebene und 3,93 Å entlang der *c*-Achse. Somit liegt die Schicht teilrelaxiert und damit tetragonal verzerrt vor. Es fällt auf, dass SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> mit SrTiO<sub>3</sub>-Zwischenschicht trotz identischer Pulszahl von 1.000 Pulsen eine geringfügig höhere Schichtdicke (32,3 nm) als mit LaAlO<sub>3</sub> besitzt ( $d = 28,2$  nm), was an einem verbesserten Adsorptionsverhalten von SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> zu Beginn der Deposition auf der Oberfläche von SrTiO<sub>3</sub> liegen könnte. RHEED-Messungen zeigen, wie alle drei Schichten nach 1.000 Pulsen ein streifenförmiges Muster aufweisen, was auf eine hohe Oberflächenqualität mit hoher Stufendichte und niedriger Rauheit hinweist. Aus dem zeitlichen Verlauf der Intensität ergibt sich jedoch, dass nur die Proben mit Zwischenschicht Wachstumsoszillationen zeigen, wie sie im Frank-van der Merde Wachstumsmodus auftreten. Dabei bilden sich stärkere Wachstumsoszillationen für die Probe mit SrTiO<sub>3</sub>-Zwischenschicht als für jene mit LaAlO<sub>3</sub> aus.

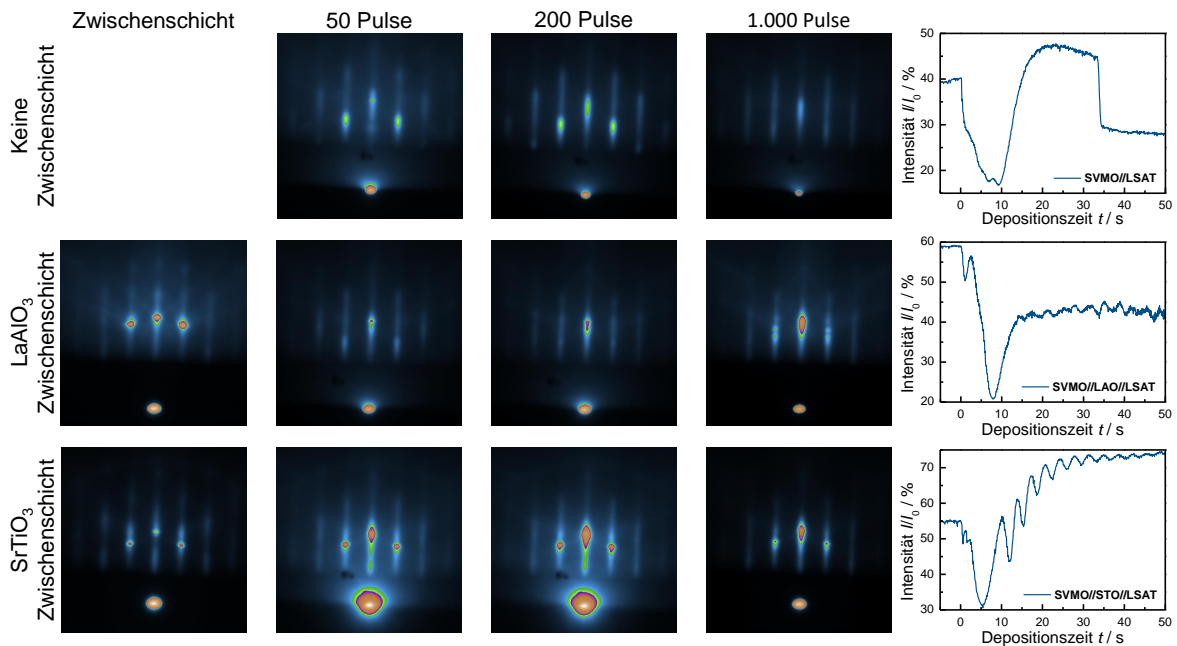


Abbildung 4.7: RHEED Aufnahmen des SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-Schichtwachstums mit  $x = 0,5$  vor Beginn der Deposition (Oberfläche der Zwischenschicht) bei 50, 200 und 1.000 Pulsen (Ende der Deposition). Zusätzlich der zeitliche Verlauf der Intensität für die ersten 200 Pulse (50 Sekunden) wiedergegeben. Der Intensitätssprung für die Deposition ohne Zwischenschicht bei 33 Sekunden resultiert aus einer Anpassung der RHEED-Intensität.

Der spezifische Widerstand dieser Schichten lag bei  $\rho(300\text{ K}) = 25,3\ \mu\Omega\text{cm}$  ( $26,8\ \mu\Omega\text{cm}$ ) für die Probe mit LaAlO<sub>3</sub>-Zwischenschicht (SrTiO<sub>3</sub>-Zwischenschicht), für die direkte Abscheidung auf dem Substrat betrug sie  $\rho(300\text{ K}) = 30,7\ \mu\Omega\text{cm}$ . Der temperaturabhängige Verlauf des spezifischen Widerstandes für die Probe mit SrTiO<sub>3</sub>-Zwischenschicht ist in Abbildung A5 im Anhang wiedergegeben. Obwohl sich sowohl LaAlO<sub>3</sub> als auch SrTiO<sub>3</sub> für den Einsatz als Zwischenschicht eignen, wurde standardmäßig letzteres verwendet, da die 001- und 002-Reflexe von LaAlO<sub>3</sub> aufgrund des höheren Strukturfaktors im Röntgendiffraktogramm als breite Reflexe im Bereich der Schichtreflexe von SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> erkennbar waren (siehe Abbildung A6 im Anhang).

## 4.2 B-Kationenmischungen von V und Mo in SrBO<sub>3</sub>

Die nachfolgende Studie wurde in Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet *Theory of Materials Materials, TMM* durchgeführt, weite Teile wurden dabei im Laufe der Promotionstätigkeit publiziert.<sup>[21]</sup>

Wie bereits in Unterabschnitt 2.12.3 aufgeführt, ist die Materialklasse der hochleitfähigen Perowskite ein potentieller Kandidat für die Anwendung als transparente Elektrode oder in der Plasmonik aufgrund der intrinsisch, das heißt undotierten, hohen Leitfähigkeit. Folglich resultieren niedrige Schichtwiderstände bei bereits geringen Schichtdicken. Die elektrischen

---

Eigenschaften gehen dabei einher mit einer hohen optischen Transparenz für weite Teile des sichtbaren Lichts. Die Transmission reduziert sich jedoch für bestimmte Teile des elektromagnetischen Spektrums aufgrund von Absorptions- und/oder Reflexionsphänomenen, welche aus der energetischen Position der optischen Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  und der Plasmafrequenzenergie  $E(\omega_p)$  resultieren. Für die Anwendung ist es deshalb wünschenswert, diese optischen Eigenschaften anpassen zu können, um im Idealfall ein maßgeschneidertes Transparenzfenster für den gewünschten Anwendungsfall zu erhalten ohne die Leitfähigkeit negativ zu beeinflussen.

In der Literatur wird von verschiedenen Ansätzen berichtet, um die optischen Eigenschaften im Material zu verändern oder zu verbessern. Beispielsweise wurde die Kristallstruktur von  $\text{SrVO}_3$  mittels epitaktischer Gitterverspannung auf einkristallinen Substraten manipuliert, um auf diese Weise die Banddispersion des Leitungsbands, und damit die Elektronenkorrelation, zu beeinflussen, was Auswirkungen auf die effektive Masse  $m_e^*$  und damit die Plasmafrequenz  $\omega_p$  hat.<sup>[143, 144]</sup> Der Einfluss der epitaktischen Gitterverspannung auf die optischen Eigenschaften wurde ebenfalls mit Hilfe von Computersimulationen untersucht.<sup>[145]</sup> In der Arbeit von Boileau *et al.*<sup>[143]</sup> wurde gezeigt, dass sich das Reflexionsminimum, welches als Maß für die Plasmafrequenz herangezogen wurde, mit steigender Zugspannung in der Ebene durch den Wechsel des Substrates von LSAT auf  $\text{SrTiO}_3$  hin zu höheren Wellenlängen verschob. Es benötigt allerdings weitere Datenpunkte, beispielsweise durch das Wachstum auf  $\text{NdGaO}_3$  oder  $\text{DyScO}_3$ , um einen Trend zu bestätigen. Des Weiteren ist die Bestimmung der Plasmafrequenz durch das Minimum des Reflexionsspektrums aufgrund von Substratbeiträgen fehlerbehaftet, wie in<sup>[144]</sup> erwähnt. Für das Wachstum auf  $\text{LaAlO}_3$  wechselt die epitaktische Verspannung in der Ebene von Zugspannung auf Kompressionsdruck, wodurch sich die Kristallfeldaufspaltung im Material verändert. Deshalb eignet sich die Schicht auf diesem Substrat nur bedingt für den Vergleich mit den Schichten auf LSAT und  $\text{SrTiO}_3$ . In der Arbeit von Mirjolet *et al.*<sup>[144]</sup> wird von einer nur sehr schwachen Änderung der Plasmafrequenzenergie ( $\Delta \approx 0,03 \text{ eV}$ ) bei Veränderung der epitaktischen Verspannung für gleichbleibenden Sauerstoffpartialdruck während der Deposition ( $p(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ) berichtet. Da die Schichten jedoch keine hohe Kristallqualität und mutmaßlich eine hohe Defektdichte aufweisen, was sich an der Abwesenheit von Laueoszillationen und einer Vergrößerung der Einheitszelle widerspiegelt, bleibt offen, wie stark der Einfluss der Verspannung auf die Verschiebung der Plasmafrequenz tatsächlich ist. In Abschnitt 4.3 wurden deshalb die optischen Eigenschaften von epitaktisch verspannten, hochleitfähigen Perowskiten am Beispiel von  $\text{SrMoO}_3$  untersucht.

Ein weiterer Ansatz zur Anpassung der optischen Eigenschaften ist das Wachstum von offstöchiometrischen Schichten. In der Arbeit von Roth *et al.* wird von einer Verbesserung der Transmission von strontiumdefizitärem Strontiumniobat im sichtbaren Spektrum durch Unterdrückung des optischen Übergangs  $E_F \rightarrow e_g$  berichtet.<sup>[146]</sup> Der spezifische Widerstand der gesputterten, epitaktisch und relaxierten, defizitären  $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$  Schichten auf LSAT liegt allerdings im Bereich von  $300 \mu\Omega\text{cm}$  und somit eine Größenordnung über stöchiometrischem  $\text{SrNbO}_3$ <sup>[77, 78]</sup>, was für die Anwendung als transparente Elektrode unvorteilhaft ist. Asmara *et al.*<sup>[147]</sup> berichten von einer Verschiebung der gescreenten Plasmafrequenz von Strontiumniobat-Schichten bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks ( $\Delta \approx 0,14 \text{ eV}$ ), was mit der Reduzierung der Ladungsträgerdichte aufgrund von Oxidation begründet wird, begleitet von einem Anstieg des spezifischen Widerstandes um eine Größenordnung.

Die (Teil-)Substitution von Ionen in hochleitfähigen Perowskiten ist der bisher am häufigsten

---

gewählte Ansatz zur Veränderung der optischen Eigenschaften. So wurde in der Arbeit von Oka *et al.*<sup>[148]</sup> Sauerstoff in  $\text{SrNbO}_3$  durch Stickstoff teilsubstituiert ( $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ), was für geringe Stickstoffkonzentrationen ( $x_{\text{SN(O,N)}} = 0,07$ ) zu einer Reduktion des Absorptionskoeffizienten im niedrigenergetischen Spektrum (rot beziehungsweise NIR) führte. Gleichzeitig stieg allerdings der spezifische Widerstand von 28,4 auf 95,3  $\mu\Omega\text{cm}$  an.<sup>[148]</sup> Es wurde ebenfalls über die Synthese von  $\text{SrMoO}_{3-x}\text{N}_x$  berichtet.<sup>[149]</sup> Allerdings sind die Stickstoffkonzentrationen hoch ( $x = 1$ ), wodurch das Material halbleitend wird. Außerdem wurden bisher keine optischen Eigenschaften von Stickstoff-dotierten  $\text{SrMoO}_3$ -Schichten untersucht. Die dreifache Wertigkeit der Stickstoffionen führt zu einer Reduktion der Ladungsträgerdichte, was zu dem Verlust der Leitfähigkeit führt. Um das zu vermeiden, könnte eine Teilsubstitution in geringen Konzentrationen mit zweiwertigen ( $\text{S}^{2-}$ ) oder einwertigen ( $\text{F}^-$  oder  $\text{Cl}^-$ ) Anionen zur Manipulation der optischen Eigenschaften bei ähnlich hohen elektrischen Leitfähigkeiten führen, was in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht weiter untersucht wurde.

A-Kationensubstitutionen stellen die am meisten untersuchte Klasse an hochleitfähigen Perowskiten dar. Insbesondere  $(\text{Ca,Sr})\text{VO}_3$  stellt ein Modellsystem für Mischsysteme von hochleitfähigen Perowskiten dar, für welche Elektronenkorrelationseffekte bei unveränderter Ladungsträgerdichte über die Stöchiometrie eingestellt werden können.<sup>[150-152]</sup> Da die optische Transmission in Vanadaten jedoch hauptsächlich im hochenergetischen Spektrum durch den Übergang  $\text{O } 2p \rightarrow E_F$  reduziert wird, welcher sowohl für  $\text{CaVO}_3$  wie auch  $\text{SrVO}_3$  im sichtbaren Spektrum liegt,<sup>[6]</sup> eignet sich dieses Mischsystem nicht zur Verbesserung der optischen Transparenz in diesem Energiebereich. Auch in  $(\text{Y,Ca})\text{VO}_3$  erhöht sich die Elektronenkorrelation mit steigendem  $\text{Y}^{3+}$ -Anteil, was für 50 % Yttrium zu einem Metall-Halbleiter-Übergang führt, Mischungen mit höherem Yttriumanteil weisen Lochleitung auf.<sup>[153]</sup> Für 20 % Yttrium wird in der Arbeit von Kasuya *et al.*<sup>[153]</sup> interessanterweise von einer Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien bei gleichzeitiger Verringerung des spezifischen Widerstandes berichtet. Auch die Mischsysteme  $(\text{La,Sr})\text{VO}_3$  und  $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$  werden bei hohen Lanthankonzentrationen zu Lochleitern, was aufgrund der hohen effektiven Masse der Löcher zu erhöhten Schichtwiderständen führt, sie für die potentielle Anwendung zum Beispiel in Solarzellen allerdings besonders interessant macht.<sup>[154, 155]</sup> Für Molybdate sind bislang zwei Arbeiten von Hopper *et al.*<sup>[156, 157]</sup> über Mischkristalle mit A-Kationensubstitution bekannt, beide berichten allerdings über außergewöhnlich niedrige Absorptionsenergien im Bereich von 2,2 - 2,07 eV im Vergleich zu bisherigen Arbeiten, welche für die Molybdate Absorptionsenergien im ultravioletten Spektrum angeben.

Über die optischen Eigenschaften von metallisch leitfähigen Perowskiten mit Mischungen des B-Kations wurde bislang wenig berichtet. Es existieren Studien zu  $\text{SrTi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  (STVO), was einem  $d^0 - d^1$  Mischsystem entspricht. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigendem Titangehalt ab, was aufgrund der sinkenden Ladungsträgerdichte zu erwarten ist. Hinzu kommt, dass die Mischungen für  $x < 0,7$  einen Metall-Isolator-Übergang bei tiefen Temperaturen aufweisen und für  $x < 0,5$  halbleitend werden.<sup>[158, 159]</sup> Die optischen Eigenschaften wurden bisher lediglich in Computersimulationen untersucht,<sup>[160]</sup> wo die Substitution von  $\text{V}^{4+}$  durch  $\text{Ti}^{4+}$  zu keiner Verschiebung der Absorptionskante führte. Allerdings reduzierte dies den Absorptionskoeffizienten im Bereich der optischen Übergangsenergie von  $\text{SrVO}_3$  und führte folglich einer verbesserten Transmission des sichtbaren Lichtes führt.

Für ideale, defektfreie Materialien würde man für Mischkristalle eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes im Vergleich zu ihren Ausgangskomponenten erwarten aufgrund der

zusätzlichen Streuzentren für Elektronen, was die Ladungsträgermobilität reduziert. In Dünnschichten ist der spezifische Widerstand im Vergleich zu defektfreien Einkristallen allerdings bereits aufgrund von Punktdefekten erhöht, welche durch prozessbedingte Sauerstoffleerstellen und leichte Kationen-Offstöchiometrien entstehen.<sup>[71]</sup> Während der spezifische Widerstand z.B. für SrMoO<sub>3</sub> zu Demonstanzzwecken hin zu Werten nahe dem von Einkristallen optimiert werden kann ( $\rho = 19 \mu\Omega\text{cm}$  in Dünnschichten im Vergleich zu  $5.1 \mu\Omega\text{cm}$  für Einkristalle<sup>[73]</sup>), spielt die Wahl des B-Kations zwischen Vanadium, Niob und Molybdän für die elektrische Leitfähigkeit in der Anwendung eine untergeordnete Rolle, da alle drei Kationen aufgrund ihrer d<sup>1</sup> beziehungsweise d<sup>2</sup> elektronischen Konfiguration zu vergleichbaren spezifischen Widerständen führen. Das unterscheidet sie von Mischsystemen mit d<sup>0</sup> Kationen wie dem Ti<sup>4+</sup>. Die optischen Eigenschaften sollten von den Punktdefekten nicht maßgeblich beeinflusst werden, solange eine ausreichend hohe Kristallqualität gewährleistet werden kann<sup>[6, 7, 76, 144, 161]</sup>. Deshalb wird auch für die Mischkristalle aus V – Nb, V – Mo und Nb – Mo eine ähnlich hohe Leitfähigkeit wie für die Ausgangsmaterialien erwartet.

Für die Studie wurde das Mischsystem SrVO<sub>3</sub> – SrMoO<sub>3</sub> aus folgenden Gründen gewählt:

- Das System V – Nb ist ein 3d<sup>1</sup> – 4d<sup>1</sup> Mischsystem mit jeweils einem Elektron pro Formeleinheit. Die Ladungsträgerdichte bleibt deshalb ähnlich und die Elektronenkorrelation reduziert sich von Vanadium zu Niob. Es wird mit steigendem Niob-Anteil eine Verschiebung der Absorptionskante hin zu höheren Energien erwartet aufgrund der energetischen Position der 4d- im Vergleich zu den 3d-Orbitalen.
- Das System Nb – Mo hingegen ist ein 4d<sup>1</sup> – 4d<sup>2</sup> Mischsystem, bei dem sich die Elektronenkorrelation nicht deutlich verändert. Die Bandbefüllung erhöht sich von einem auf zwei Elektronen pro Formeleinheit.
- Das Mischsystem V – Mo ist eine 3d<sup>1</sup> – 4d<sup>2</sup> Mischung, wodurch sowohl Elektronenkorrelation, Ladungsträgerdichte wie auch Leitungsbandposition mit Hilfe der Stöchiometrie simultan verändert werden können, um die elektrischen und optischen Eigenschaften zu verändern.
- Des Weiteren besitzt SrVO<sub>3</sub> eine Plasmafrequenz  $\omega_p$  im infraroten Spektrum und eine optische Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  im Sichtbaren, während sich SrMoO<sub>3</sub> entgegengesetzt verhält und  $E_g^{\text{Opt}}$  im ultravioletten,  $\omega_p$  allerdings im sichtbaren Spektrum liegt. Deshalb ist das Mischsystem V – Mo vielversprechend für die Anpassung von  $E_g^{\text{Opt}}$  und  $\omega_p$  so, dass ein transparentes Fenster im gesamten sichtbaren Spektrum entsteht.

#### 4.2.1 Depositionsparameter

Für die Abscheidung der SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Mischkristallreihe wurden für alle Verbindungen ähnliche Depositionsparameter gewählt, um zu gewährleisten, dass die Änderung der elektrischen und optischen Eigenschaften hauptsächlich durch die Kationenstöchiometrie getrieben sind. In Tabelle 4.2 sind die Depositionsparameter der Schichten wiedergegeben, welche in dieser Studie untersucht wurden:

Als Substrate kamen für die Studie Einkristalle von (100)-orientiertem (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0,3</sub>(Sr<sub>2</sub>TaAlO<sub>6</sub>)<sub>0,7</sub> (LSAT) mit einer Gitterkonstante von  $a = 3,868 \text{ \AA}$  und (110)-orientiertem GdScO<sub>3</sub> (GSO) mit

Tabelle 4.2: Depositionsparameter, die für die Abscheidung der  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ -Schichten verwendet wurden.

Mo-%	$E$ / mJ	$A_s$ / $\text{cm}^2$	$E_D$ / $\text{Jcm}^{-2}$	$T_{\text{Sub}}$ / $^\circ\text{C}$	$p$ / mTorr	$\eta$ / sccm	S-T / mm	Pulszahl
0 %	50,3	2,99	1,75	750	90	15	39,5	819
25 %	50,3	2,99	1,75	750	90	15	39,5	773
50 %	50,3	2,99	1,75	750	75	15	39,5	668
75 %	50,3	2,99	1,75	720	90	15	39,5	675
100 %	50,3	2,99	1,75	700	75	15	39,5	698

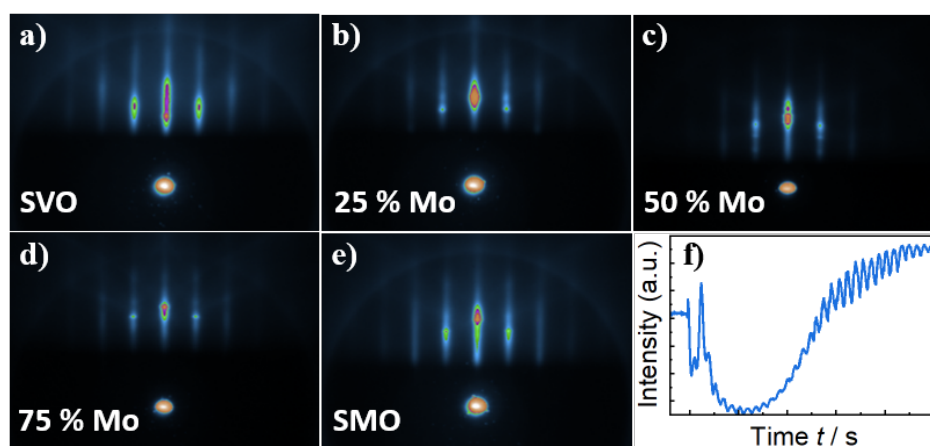


Abbildung 4.8: a) – e) RHEED-Muster der Schichten aus der Studie nach Abschluss der Deposition. Alle Schichten weisen ein ausgeprägtes Streifenmuster auf, was auf zweidimensionales Lage-für-Lage-Wachstum mit hoher Stufendichte an der Oberfläche hinweist. f) Beispiel des zeitlichen Verlaufs der RHEED-Intensität, hier für  $\text{SrV}_{0,25}\text{Mo}_{0,75}\text{O}_3$ . Eine Oszillation entspricht dabei einer abgeschlossenen Einheitszelle.

einer pseudokubischen Gitterkonstante von  $a = 3,970 \text{ \AA}$  in  $[110]$ -Richtung zum Einsatz. Alle Substrate besaßen eine Größe von  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . Die Substrate wurden so gewählt, dass die Fehlpassung so gering wie möglich ausfällt, um die bestmögliche Probenqualität und geringe Defektdichten zu erhalten (LSAT für  $x = 0, 0,25, 0,5$  und GSO für  $x = 0,75, 1$ ). Auf allen Substraten wurden zunächst dünne  $\text{SrTiO}_3$ -Zwischenschichten für ein verbessertes Wachstum der funktionalen Schicht abgeschieden, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Anschließend wurden 20 nm dicke  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  Schichten eingestellt, die Anzahl der Pulse zum Erhalt der gewünschten Schichtdicke wurde vorher durch Kalibrierungsproben berechnet. Außerdem wurde das Schichtwachstum *in-situ* mittels RHEED kontrolliert.



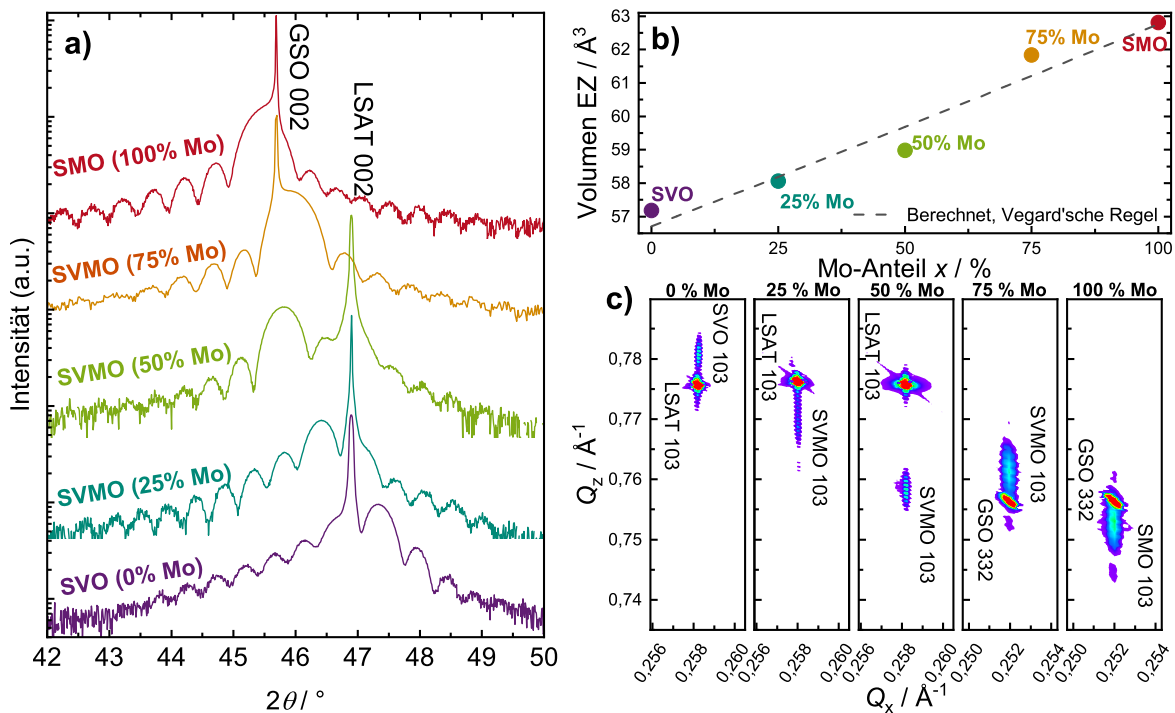


Abbildung 4.9: Röntgendiffraktogramme der Mischkristallreihe  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0$  ( $\text{SrVO}_3$ ), 0.25, 0.5, 0.75, 1 ( $\text{SrMoO}_3$ ). a)  $\theta/2\theta$ -Messungen in der Nähe der 002 Schichtreflexe. b) Volumen der Einheitszellen, welche aus den Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  (*in-plane* Gitterkonstanten) des Substrates und der  $c$ -Gitterkonstante (*out-of-plane* Gitterkonstante) der Schicht berechnet wurde. Die  $c$ -Gitterkonstante der Schicht wurde aus der Position des Schichtreflexes in a) bestimmt. c) RSM-Messungen in der Umgebung des 103 Schichtreflexes.

#### 4.2.2 Struktureigenschaften

In Abbildung 4.9 a) sind die Röntgendiffraktogramme um die 002 Reflexe von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  und 1 aufgeführt. Zusätzlich ist das  $\theta/2\theta$ -Diffraktogramm im Bereich von  $15^\circ < 2\theta < 110^\circ$  in Abbildung A8 im Anhang wiedergegeben. Es treten ausschließlich Substratreflexe und die 00 $l$  Reflexe von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  im Diffraktogramm auf, weshalb die Schichten als phasenrein, vollständig gemischt ohne Phasenseparierung und vollständig in 00 $l$  Richtung orientiert betrachtet werden können. Aus den Intensitätsmaxima der Laue-Oszillationen lässt sich eine Schichtdicke von  $20 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$  bestimmen. Mit steigender Molybdänkonzentration kann eine Verschiebung des Schichtreflexes hin zu kleineren  $2\theta$  Werten beobachtet werden, was einer Vergrößerung der Einheitszelle in  $c$ -Achse entspricht. Der Grund hierfür liegt in der Größe des  $\text{Mo}^{4+}$ -Kations, welches einen größeren Ionenradius als das  $\text{V}^{4+}$ -Ion aufweist. Alle Schichten weisen eine vollständige epitaktische Verspannung zum Substrat auf und übernehmen dessen Gitterkonstanten in der Ebene, was durch RSM-Messungen bestätigt wird (Abbildung 4.9 c)). Berechnet man das Volumen der Einheitszellen über die Gitterkonstanten der Substrate und den Netzebenenabstand in Richtung der  $c$ -Achse, zeigt sich eine gute Übereinstimmung zu den Werten, welche aus der Anwendung der Vegardschen Regel erwartet werden können (siehe Abbildung 4.9 b)).

Die Schichten mit  $x = 0, 0,25$  und  $0,5$  wurden auf LSAT abgeschieden. Für  $x = 0,75$  ist die Fehlpassung zu groß, weshalb der Film keine epitaktische Verpannung aufweist und stattdessen relaxiert wächst, verbunden mit einer erhöhten Defektdichte. Dies wird ersichtlich aus der geringeren Ausprägung der Laue Oszillationen und der Verbreiterung der Rocking Kurve, welche in Abbildung 4.10 a) beziehungsweise b) wiedergegeben sind. Die RSM-Messung in Abbildung 4.10 c) verdeutlicht nochmals, dass die Schicht keine vollständige Verspannung in der Ebene aufweist, weshalb die  $Q_x$ -Werte für Substrat- und Schichtreflex voneinander abweichen.

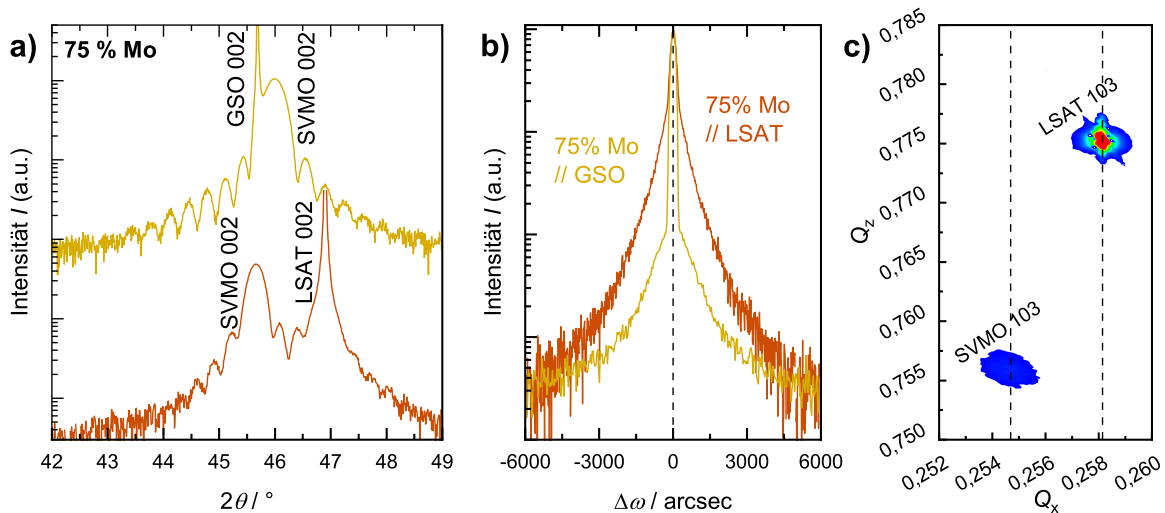


Abbildung 4.10: a) Vergleich der Diffraktogramme von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  Schichten mit  $x = 0,75$ , abgeschieden auf  $\text{GdScO}_3$  (helles braun) und LSAT (dunkleres braun). Die Schichten wurden mit 1000 Laserpulsen abgeschieden und weisen daher eine größere Dicke auf (29 nm auf  $\text{GdScO}_3$ , 31,4 nm auf LSAT) als die, welche in Abbildung 4.9 und Abbildung A8 (siehe Anhang) dargestellt sind. b) Rocking Kurven der beiden Schichten am 002 Reflex der jeweiligen Schicht. c) RSM-Messung in der Umgebung des 103 Schichtreflexes für  $x = 0,75$  auf LSAT.

### 4.2.3 Elektrische Eigenschaften

In Abbildung 4.11 sind die temperaturabhängigen, spezifischen Widerstände im Temperaturbereich von 4 – 300 K wiedergegeben. Alle Proben weisen einen positiven Temperaturkoeffizienten und somit metallische Leitfähigkeit auf. Der spezifische Widerstand von  $\text{SrVO}_3$  ( $\text{SrMoO}_3$ ) beträgt  $49 \mu\Omega\text{cm}$  ( $32 \mu\Omega$ ). Die Werte für die Mischkristalle liegen zwischen denen der Ausgangsverbindungen, somit weisen alle Verbindungen eine sehr hohe Leitfähigkeit auf. Die *residual resistivity ratio* (RRR), welche aus dem Verhältnis der spezifischen Widerstände bei Raum- und Tieftemperatur bestimmt wird, variiert zwischen 2,57 ( $\text{SrMoO}_3$ ) und 4,29 ( $x = 0,75$ ), was gute Werte für PLD-Schichten dieser Materialklasse sind und nochmals die Kristallqualität hervorhebt.

In Abbildung 4.12 a) sind zusätzlich nochmals die spezifischen Widerstände der Verbindungen über die Molybdänkonzentration aufgetragen. Hierbei fällt auf, dass der Wert für  $x = 0,5$  nicht

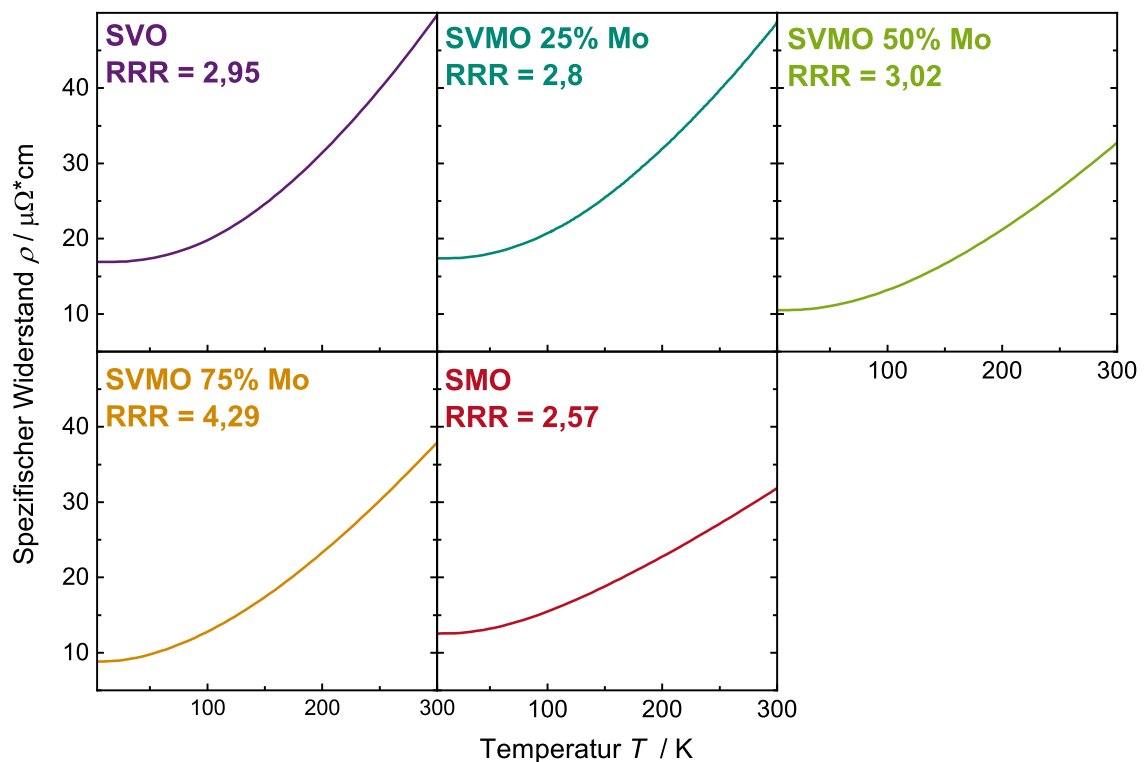


Abbildung 4.11: Temperaturabhängige Messungen der spezifischen Widerstände für die Mischkristallreihe  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  zwischen 300 - 4 K.

im ansonsten relativ linear verlaufenden Trend liegt, sondern niedriger ausfällt. Bei Betrachtung der Transporteigenschaften in Abbildung 4.12 b) wird deutlich, dass der Grund in einem Maximum der Mobilität für  $x = 0,5$  liegt, während die Mobilitäten der restlichen Verbindungen relativ ähnlich ausfallen.

Die ähnlichen Werte sind ein Hinweis darauf, dass prozessbedingte Punktdefekte einen größeren Einfluss auf die Mobilität der Mischkristalle haben als die Stöchiometrie selbst. Das Maximum für  $x = 0,5$  ist allerdings unerwartet, über den Ursprung kann lediglich gemutmaßt werden. Ein möglicher Einfluss könnte die Kompression der Kristallstruktur in der Ebene aufgrund von epitaktischen Gitterverspannung sein, welche durch Erhöhung der Leitungsbanddispersion zu einem Anstieg der Ladungsträgermobilität führen kann. Diese nimmt für  $x = 0,5$  den höchsten Wert der Reihe an, da die Abscheidung für  $x = 0,75$  auf  $\text{GdScO}_3$  durchgeführt wurde (siehe Abschnitt Struktureigenschaften). Auch die Ausbildung einer Überstruktur, bei der sich die B-Kationen abwechselnd anordnen (engl. *rock salt ordering*) wurde zunächst vermutet. Bei einer solchen Überstruktur bilden sich zusätzliche Reflexe in [111]-Richtung aus (sogenannte Überstrukturreflexe), welche sich mit einem Diffraktometer messen lassen. Allerdings konnten in dieser Arbeit keine Überstrukturreflexe für  $\text{SrV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$  nachgewiesen werden, wie aus den Röntgendiffraktogrammen in [111]-Richtung hervorgeht (Abbildung A9 im Anhang).

Die Ladungsträgerdichte  $n_e$  von  $\text{SrVO}_3$  ( $\text{SrMoO}_3$ ) beträgt  $2,44 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ( $4,04 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ),

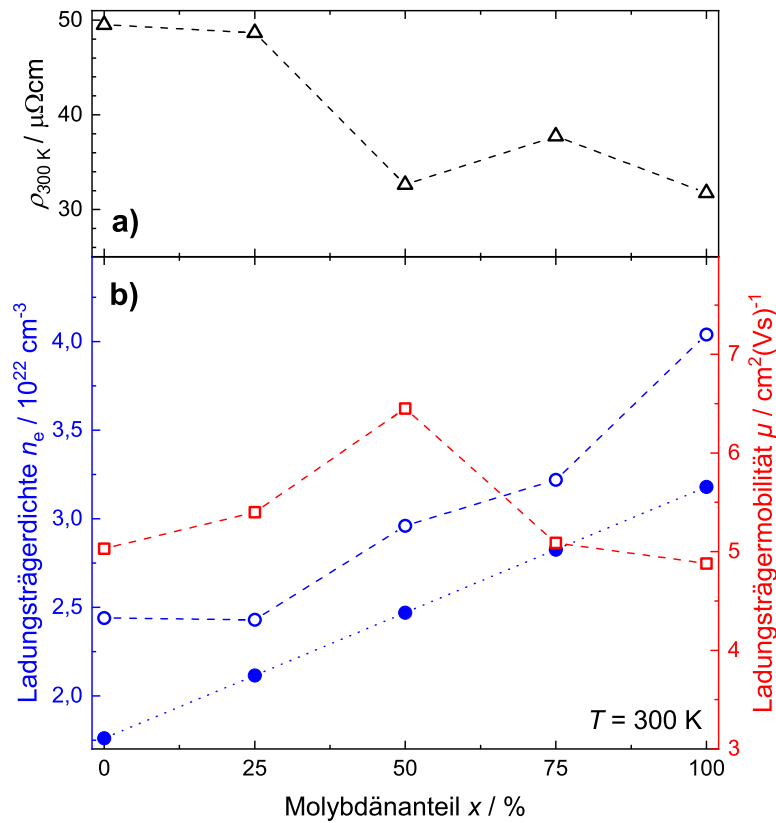


Abbildung 4.12: Elektrische Transporteigenschaften der Mischkristallreihe  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ . a) Spezifische Widerstände bei 300 K. b) Experimentell (offene Kreissymbole) und theoretisch (gefüllte Kreissymbole) bestimmte Ladungsträgerdichten  $n_e$  und Hall Ladungsträgermobilitäten  $\mu$  über dem Molybdänanteil  $x$  bei 300 K. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung des Trends und besitzen keine physikalische Bedeutung.

was vergleichbar ist mit den theoretischen Ladungsträgerdichten  $n_e^{\text{theo}} = 1,76 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$  ( $3,18 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ ).  $n_e^{\text{theo}}$  wird berechnet durch  $n_e^{\text{theo}} = N_e^{\text{FE}}/V_{\text{EZ}}$  mit der Anzahl der ungebundenen Elektronen pro Formeleinheit  $N_e^{\text{FE}}$  und dem Volumen der Einheitszelle  $V_{\text{EZ}}$ . Die Literaturwerte für beide Materialien liegen zwischen  $1,57\text{-}2,6 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$  ( $3,15\text{-}4,1 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ ). [6, 70, 161–163] Mit steigender Molybdänkonzentration steigt auch die Ladungsträgerdichte an, was der steigenden Bandbefüllung durch die doppelte Anzahl an Valenzelektronen des Molybdänkations ( $d^2$ ) im Vergleich zum Vanadiumkation ( $d^1$ ) geschuldet ist. Die experimentell bestimmten Werte bestätigen dabei den erwarteten Trend aus der Betrachtung der theoretischen Ladungsträgerdichte  $n_e^{\text{theo}}$ , auch wenn die experimentellen Werte leicht über jenen liegen. Die erhöhte Ladungsträgerdichte kann als weiterer Indikator für Sauerstoff-Leerstellen interpretiert werden – der Ladungsausgleich findet in dem Fall zum Beispiel über das B-Kation statt, welches einen gemischtvalenten Zustand annimmt und dadurch die Bandbefüllung erhöht.

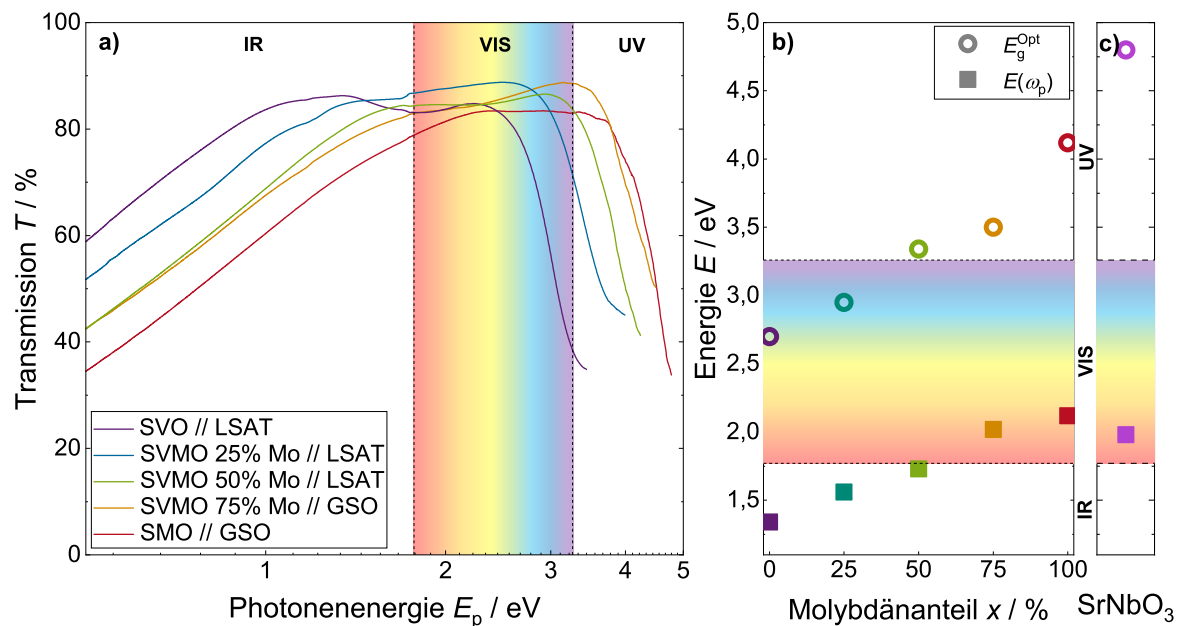


Abbildung 4.13: Optische Eigenschaften der Mischkristallreihe  $SrV_{1-x}Mo_xO_3$ . a) Optische Transmission bei  $6^\circ$  Einfallswinkel des Lichts. b) Überblick der indirekten Übergangsenergien  $E_g^{Opt}$ , welche mit Hilfe der Tauc-Analyse bestimmt wurden, und der gescreenten Plasmafrequenz  $\omega_p$ , welche durch Transmissionsmessungen mit p-polarisiertem Licht bei streifendem Einfall bestimmt wurden. c) Die optische Übergangsenergie und Plasmafrequenz von  $SrNbO_3$  zum Vergleich, die Daten stammen aus der Arbeit von Park *et al.* [78]

#### 4.2.4 Optische Eigenschaften

Die optische Transmission von  $SrV_{1-x}Mo_xO_3$  ist in Abbildung 4.13 a) wiedergegeben. Um den Substratanteil in der Transmissionsmessung zu eliminieren, wurden die Transmissionswerte normalisiert über  $T_{Schicht} = T_{Schicht+Substrat}/T_{Substrat}$ . Die optischen Spektren von  $SrMoO_3$  und  $SrVO_3$  zeigen gute Übereinstimmung mit denen aus vorherigen Berichten in der Literatur. [6, 7, 164] Des Weiteren verschiebt sich das Spektrum, in dem das Material optische Transparenz aufweist, mit steigendem Molybdänanteil hin zu höheren Energiewerten. Diese Verschiebung kann mit der Kombination von zwei parallel auftretenden Effekten erklärt werden – Die Vergrößerung der optischen Übergangsenergie  $E_g^{Opt}$  und der Verschiebung der Plasmafrequenz  $\omega_p$ . Diese Materialeigenschaften limitieren das transparente Fenster im hochenergetischen ( $E_g^{Opt}$ ) beziehungsweise niedrigerenergetischen Bereich ( $\omega_p$ ). Obwohl die epitaktische Gitterverspannung einen Einfluss auf die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials haben könnte, [145] fällt die Fehlpassung in dieser Studie moderat aus (Werte zwischen -1 und 0,7%). Deshalb wird angenommen, dass der Beitrag durch die Gitterverspannung geringer ausfällt als der Einfluss durch die Kationenstöchiometrie.

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften im Detail erläutert.

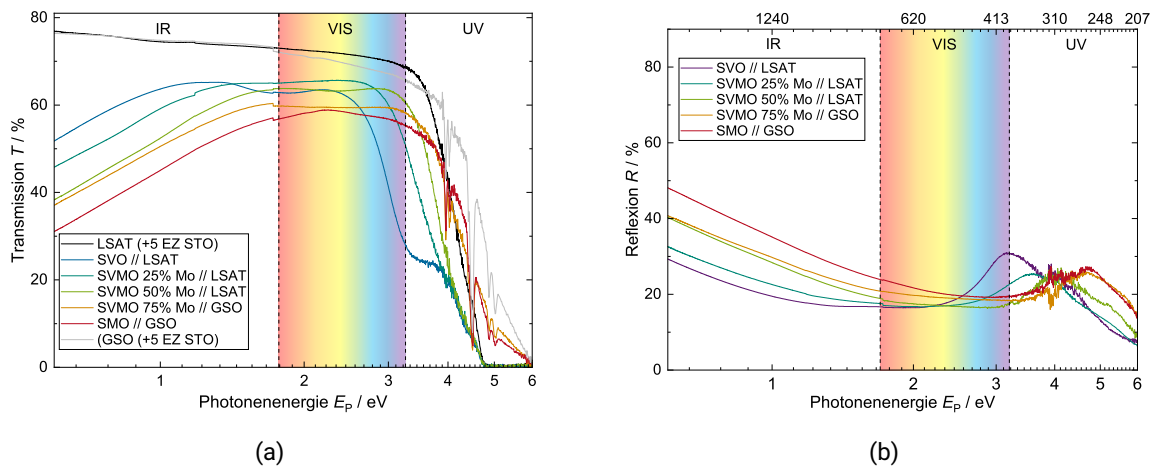


Abbildung 4.14: Gemessene Rohdaten der Proben (Schicht auf Zwischenschicht auf Substrat) in Bereich 0,5 – 6 eV. (a) Transmissions- und (b) Reflexionsspektren.

### Absorptionskante

Die Absorptionsenergie, beziehungsweise die optische Übergangsenergie, beschreibt in hochleitfähigen Perowskiten die Photonenergie, welche notwendig ist um ein Elektron aus dem Valenzband, hier dem Sauerstoff 2p-Band, auf einen Zustand oberhalb des Ferminiveaus anzuregen.  $E_g^{\text{Opt}}$  besteht aus zwei Bestandteilen – der Fundamentalabsorption  $E_g$ , welche der elektrischen Bandlücke des Materials entspricht, und der Bandbefüllung des Leitungsbands  $\Delta$ , welche auch *Moss-Burstein-Verschiebung* genannt wird.<sup>[61, 62]</sup> Die Zustandsenergie der 4d-Orbitale ist größer als die der 3d-Orbitale, was zu einer größeren elektrischen Bandlücke  $E_g$  bei  $\text{SrMoO}_3$  führt verglichen mit  $\text{SrVO}_3$ . Mit steigender Molybdänkonzentration sollte demnach auch die elektrische Bandlücke von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  zunehmen. Hinzu kommt, dass die Bandbefüllung  $\Delta$  bei der Substitution von  $\text{V}^{4+}$  mit einem Elektron im d-Orbital durch  $\text{Mo}^{4+}$  mit zwei Elektronen zunimmt, was zu einer stärkeren Moss-Burstein-Verschiebung führt.

Die optischen Übergangsenergien dieser Studie wurden mit Hilfe der Tauc Analyse durchgeführt (siehe Unterabschnitt 3.4.1). Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  wurde aus den Transmissionsmessungen mittels Gleichung 2.15 berechnet. Die Tauc Graphen sind in Abbildung 4.15 wiedergegeben, die resultierenden, indirekten Übergangsenergien in Abbildung 4.13 b) eingetragen.  $E_g^{\text{Opt}}$  nimmt für die Mischkristalle Werte im Bereich von 2,7 – 4,2 eV an, für  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$  liegen sie in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen der Literatur.<sup>[5, 6, 70, 164]</sup> Die Übergangsenergien zeigen eine näherungsweise lineare Abhängigkeit von der stöchiometrischen Zusammensetzung und somit einen klaren Trend, leichte Abweichungen könnten durch die Wahl des Substrates und der damit zusammenhängenden epitaktischen Verspannung verursacht werden.

### Reflexionskante

Die Reflexionskante wird maßgeblich beeinflusst durch das Verhalten der freien Ladungsträger im leitfähigen Material bei Einstrahlung von Licht. Ein wichtiger Kennwert hierbei ist die Plasmafrequenz  $\omega_p$ . Sie entspricht der Frequenz, bei welcher der Realteil der dielektrischen

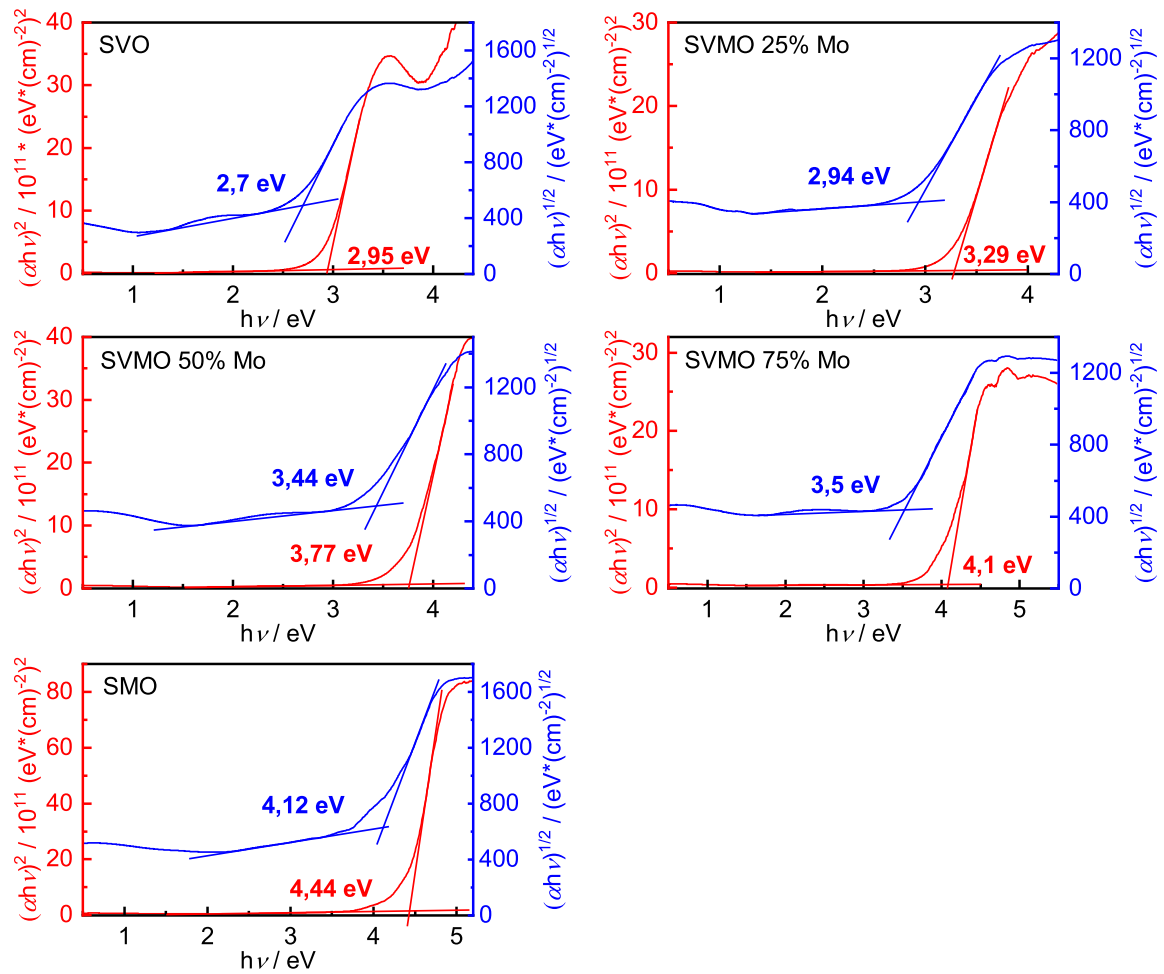


Abbildung 4.15: Tauc Analysen der Mischkristallreihe  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , Bestimmung der direkten (rot) und indirekten (blau) Bandlücke über die lineare Extrapolation von  $(\alpha h\nu)^{1/r}$  mit  $r = 1/2$  für die Bestimmung der direkten, und  $r = 2$  für die Bestimmung der indirekten Bandlücke.

Funktion  $\epsilon'$  eine Nullstelle besitzt.  $\omega_p$  ist abhängig von der Ladungsträgerdichte  $n_e$  und über die effektive Masse  $m_e^*$  mit der Ladungsträgermobilität  $\mu$  verbunden (siehe Gleichung 2.17 und Gleichung 2.18). Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erwähnt, erhöht sich durch die Erhöhung der Molybdänkonzentration  $n_e$ , während  $m^*$  reduziert wird durch die Renormalisierung aufgrund der verringerten Elektronenkorrelation. Dies führt zu der beobachteten Verschiebung von  $\omega_p$  hin zu höheren Frequenzen. Als direkte Konsequenz reduziert sich dadurch die Transmission im infraroten Spektrum, da dies die Reflexionskante systematisch in Richtung höherer Energien verschiebt (siehe Abbildung 4.14 b)).

Zur quantitativen Bestimmung der Plasmafrequenz wurden Transmissionsmessungen mit s- und p-polarisiertem Licht bei schrägem Lichteinfall auf die Probe durchgeführt, wie in der Arbeit von Mirjolet *et al.* kürzlich beschrieben.<sup>[76]</sup> Für die Transmission von p-polarisiertem Licht wurde ein lokales Minimum beobachtet, welches sich für größere Einfallswinkel stärker

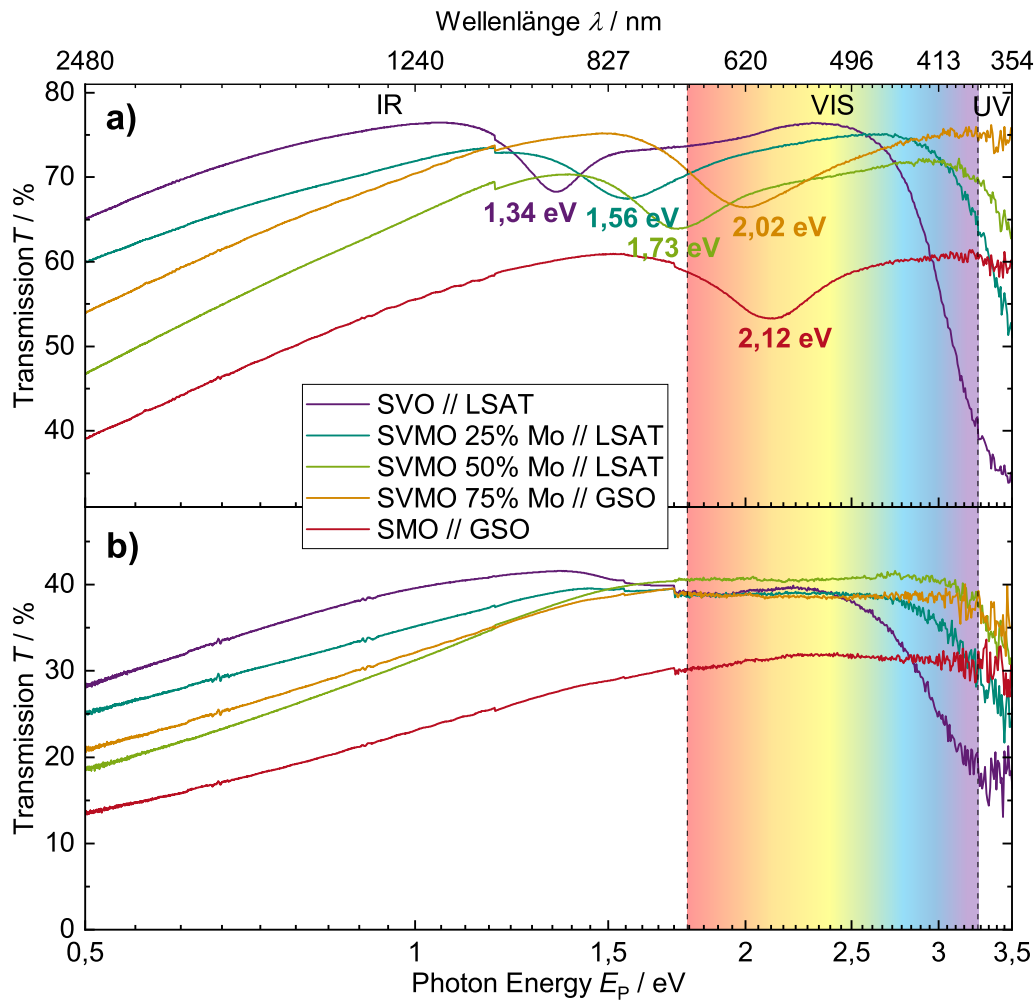


Abbildung 4.16: Transmissionsmessungen für a) p-polarisiertes und b) s-polarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von  $\theta = 55^\circ$ . Aus den lokalen Minima für die Transmission von p-polarisiertem Licht wurde die Plasmafrequenzenergie  $\omega_p$  bestimmt, welcher der Anregungsenergie von Volumenplasmonen entspricht.

ausprägte. Das Minimum folgt aus einem Absorptionsmechanismus, bei dem Volumenplasmonen in der Schicht entstehen; für s-polarisiertes Licht kann im Transmissionsspektrum kein solches Minimum beobachtet werden (siehe Abbildung 4.16). Die Plasmonenanregungsenergie lässt sich gleichsetzen mit der Plasmafrequenz und beträgt für  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$   $\omega_p = 1,34$  eV beziehungsweise  $2,12$  eV. Für  $\text{SrVO}_3$  ist der Wert in guter Übereinstimmung mit der Literatur.<sup>[6, 164]</sup> Für  $\text{SrMoO}_3$  liegt sie geringfügig über den berichteten Plasmafrequenzenergien im Bereich von  $1,73 - 2,03$  eV.<sup>[5, 7, 70]</sup> Die Abweichung wird mit der höheren Kristallqualität in der vorliegenden Studie erklärt, was zu einer höheren Ladungsträgerdichte und reduzierter Streuung an Defekten führt. Für die Mischkristalle verschiebt sich die Plasmafrequenz mit zunehmendem Molybdänanteil hin zu höheren Energien, wie in Abbildung 4.13 b) dargestellt. Zusätzlich lässt sich feststellen, dass der energetische Abstand zwischen  $E_g^{\text{Opt}}$  und  $\omega_p$  mit zunehmendem Molybdänanteil wächst, von zirka  $1,36$  eV für  $\text{SrVO}_3$ , über  $1,61$  eV für  $\text{SrV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$  hin zu  $2$  eV für  $\text{SrMoO}_3$ , was groß genug ist, um das gesamte sichtbare Spektrum abzudecken ( $\approx 1,5$  eV).



Für  $x = 0,5$  lassen sich  $E_g^{\text{Opt}}$  und  $\omega_p$  deshalb so einstellen, dass sie sich an den Rändern des sichtbaren Spektrums befinden und das Material Transmissionswerte von über 80 % zwischen 380 – 700 nm aufweist.

Um den Vergleich mit dem ebenfalls zu dieser Materialklasse gehörenden  $\text{SrNbO}_3$  zu ziehen, sind die optischen Eigenschaften  $E_g^{\text{Opt}}$  und  $\omega_p$  in Abbildung 4.13 c) aufgeführt. Während  $E_g^{\text{Opt}}$  weit im ultravioletten Spektrum liegt, was zu einer sehr guten Transparenz im blauen und angrenzenden ultravioletten Spektrum führt, befindet sich die Plasmafrequenz im sichtbaren Spektrum, was zu einer reduzierten Transmission für niedrige Photonenenergien aufgrund von Reflexion durch freie Ladungsträger führt.

### Qualität als transparente Elektrode für das sichtbare Spektrum

Alle  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ -Verbindungen sind potentielle Kandidaten für die Anwendung als transparente Elektrode, abhängig von den spezifischen Anwendungskriterien. So besitzt der Mischkristall mit  $x = 0,5$  eine optische Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}} = 3,34$  eV und eine Plasmafrequenz = 1,73 eV, welches beide Werte an den Rändern des sichtbaren Spektrums sind. Dies resultiert in einer hohen, gleichmäßigen Transmission im sichtbaren Spektrum. Die Transmissionswerte variieren dabei im sichtbaren Spektrum zwischen  $T = 83,7$ - $86,6$  % mit einer durchschnittlichen Transmission von 84,96 %. Dies übertrifft  $\text{SrVO}_3$  für hohe Photonenenergien (38,5 % für  $E_p = 3,26$  eV) und  $\text{SrMoO}_3$  für niedrige Photonenenergien (78,85 % für  $E_p = 1,77$  eV). Die Berechnung der Haacke-Gütezahl  $\Phi_{TC}$  (engl. *figure of merit*) ist eine gängige Methode, um die Qualität eines Materials für die Anwendung als transparente Elektrode mit anderen Werkstoffen zu vergleichen (Abschnitt 2.13):

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (4.2)$$

Die Gütezahlen für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  sind für Transmissionswerte bei verschiedenen Wellenlängen (Grenze IR-VIS, Mitte VIS, Grenze VIS-IR und durchschnittliche Transmission im VIS) in Abbildung 4.17 über die Molybdänkonzentration aufgetragen. Außerdem sind die aufgetragenen Werte in Tabelle 4.3 wiedergegeben.

Tabelle 4.3: Haacke FOM Werte für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  bei bestimmten Wellenlängen

	$\phi_{TC}$ @ 320 nm / $10^{-3}$	$\phi_{TC}$ @ 550 nm / $10^{-3}$	$\phi_{TC}$ @ 720 nm / $10^{-3}$	$\phi_{TC}$ @ $T_{\text{ave}}$ / $10^{-3}$
$\text{SrVO}_3$	$4,49 \times 10^{-3}$	7,51	6,88	3,34
25 % Mo	1,38	11,06	8,53	9,51
50 % Mo	10,22	11,30	10,89	11,88
75 % Mo	15,55	9,21	7,08	10,36
$\text{SrMoO}_3$	9,69	8,95	4,61	8,49

Für  $x = 0,5$  nimmt die Gütezahl den höchsten Wert für die gemittelte Transmission im sichtbaren Spektrum an und übertrifft somit die Ausgangsmaterialien  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$ . Ein Vergleich mit dem gängigsten Material als transparente Elektrode, ITO, ist schwierig, da die

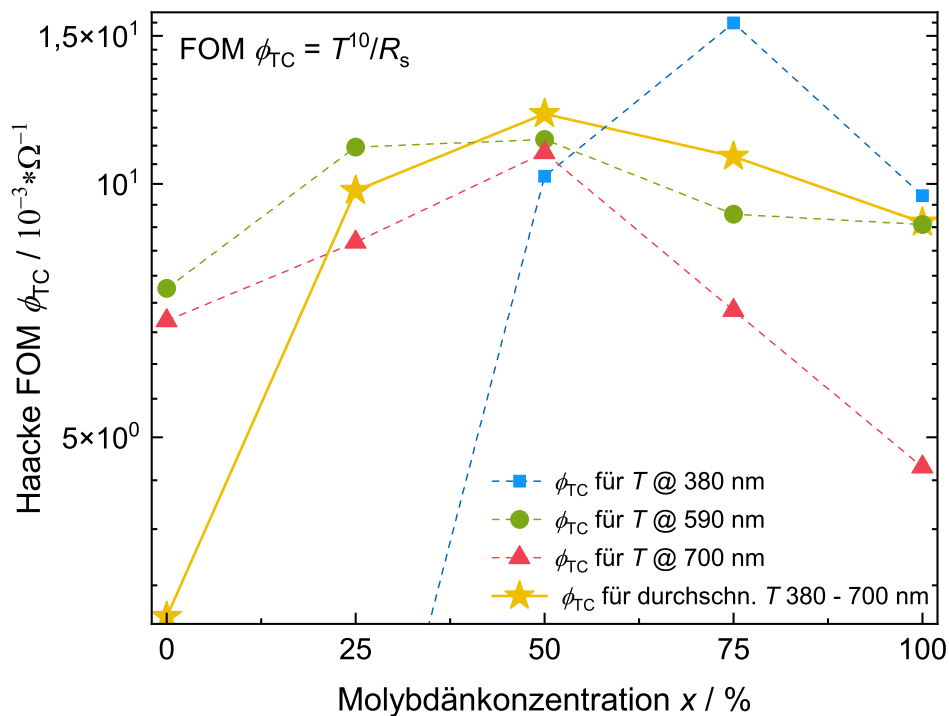


Abbildung 4.17: Haacke FOM der Mischkristallreihe  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  für  $\lambda = 380$  nm (blaue Quadrate), 590 nm (grüne Kreissymbole), 700 nm (rote Dreiecksymbole) und für die durchschnittlichen Transmissionswerte zwischen 380-700 nm (gelbe Sternsymbole). Die Zusammensetzung für  $x = 0,5$  zeigt die am besten ausbalancierten optischen Eigenschaften und eine hohe Transmission über das gesamte sichtbare Spektrum, was durch das Maximum der FOM für die durchschnittliche Transmission verdeutlicht wird.

Schichten üblicherweise auf Glas abgeschieden werden. Da die verwendeten Substrate dieser Arbeit höhere Brechungsindizes aufweisen ( $N_{\text{LSAT}} = 2,02$ ,<sup>[165]</sup>  $N_{\text{GSO}} = 1,93 - 1,98$ , siehe Unterabschnitt 4.3.3) als Glas ( $N_{\text{Glas}} \approx 1,5$ )<sup>[166]</sup>, trägt die Grenzflächenreflexion stärker zum Reflexionsspektrum der Proben bei und reduziert somit die Transmission.  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  besitzt jedoch großes Potential für die Anwendung als transparente Elektrode, insbesondere durch die niedrigen Schichtwiderstände bei bereits geringen Schichtdicken und den verbesserten optischen Eigenschaften im Vergleich mit  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$ .

#### 4.2.5 Simulation der optischen Leitfähigkeit und der Plasmafrequenz

Für ein besseres Verständnis der experimentellen Ergebnisse wurden First-Principle-Berechnungen (engl. *first principle calculations*) mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (engl. *density functional theory, DFT*) und dynamische Molekularfeldtheorie (engl. *dynamical mean field Theory, DMFT*) durchgeführt. Die Berechnungen wurden von Dr. Ruiwen Xie und Niloofar Hadaeghi unter der Leitung von Prof. Dr. Hongbin Zhang<sup>1</sup> durchgeführt.

<sup>1</sup>Theory of Magnetic Materials, Material- und Geowissenschaften, Technische Universität Darmstadt

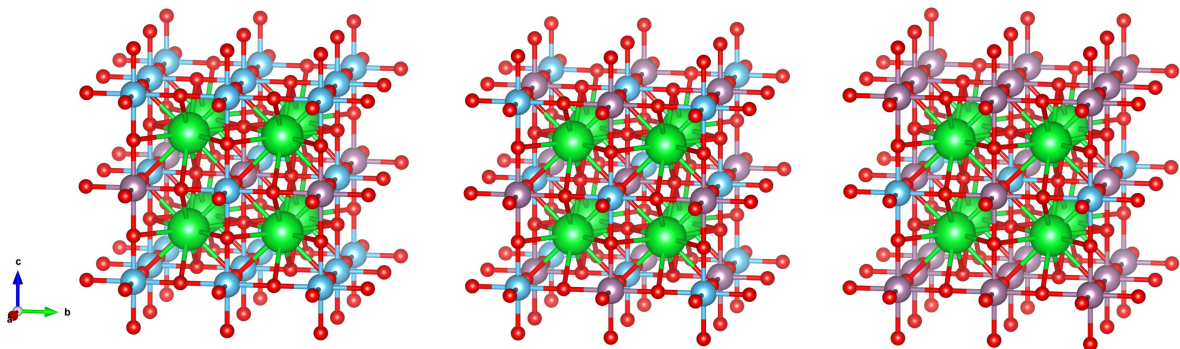


Abbildung 4.18: Darstellung der Kristallstrukturen von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,25$  (links),  $0,5$  (mitig) und  $0,5$  (rechts), wie sie in den DFT-Berechnungen verwendet wurden.

Für die Simulationen wurden die experimentell bestimmten Gitterkonstanten aus Unterabschnitt 4.2.2 verwendet. Die Kristallverzerrung durch die epitaktische Verspannung wurde dabei berücksichtigt. Die DFT-Berechnungen, inklusive der optischen Leitfähigkeit, orbitalaufgelösten Zustandsdichte und Projektion der Bandstruktur der Superzelle auf eine primitive Einheitszelle (*band unfolding*, wurde mittels eines *full-potential local-orbital code* (FPLO) berechnet.<sup>[167, 168]</sup> Die Ausnahme bildete hierbei  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$ , dessen Simulation mit dem VASP code, kombiniert mit PyProcar, durchgeführt wurde.<sup>[169]</sup> Es wurde ein *k-mesh* von  $50 \times 50 \times 50$  verwendet, um die optischen Eigenschaften von  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$  zu konvergieren. Für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,25, 0,5, 0,75$ , welche mit einer  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle simuliert wurden, wurde die *k-mesh* von  $30 \times 30 \times 30$  angenommen. Die Einheitszellen der Superzellen sind in Abbildung 4.18 wiedergegeben. Für weitere Details zu der Methodik der Simulationen, die in der vorliegenden Arbeit präsentiert werden, wird auf <sup>[21]</sup> verwiesen.

Die optischen Leitfähigkeiten von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , welche mit dem FPLO Code berechnet wurden, sind in Abbildung 4.19 a) aufgetragen. Zusätzlich sind die berechneten Bandstrukturen für  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$  in b) und für  $\text{SrV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$  in c) dargestellt. Die Einheitszellen, beziehungsweise Superzellen, welche für  $x = 0,25, 0,5$  und  $0,75$  verwendet wurden, sind in Abbildung 4.18 wiedergegeben.

Die Absorptionskante, welche in der optischen Leitfähigkeit für  $\text{SrVO}_3$  bei zirka 3 eV auftritt, verschiebt sich mit steigender Molybdänkonzentration deutlich hin zu höheren Energien. Dieser Trend entsteht aufgrund einer kontinuierlichen Verschiebung des Bandes, welches aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs (im Folgenden als Valenzband bezeichnet) gebildet wird, zu verringerten Energien relativ zum Fermi-niveau. Dies wird bei Betrachtung der Bandstrukturen in Abbildung 4.19 b) und c) deutlich. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass das *band unfolding*, welches die berechnete Bandstruktur der größeren Superzelle  $\text{SrV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$  auf die Größe einer entsprechenden primitiven Einheitszelle projiziert, zu einem Verlust der Orbitalauflösung führt. Dies rührt daher, dass die Beiträge der einzelnen Orbitale zu den Bändern mit Hilfe der entsprechenden Wannierfunktionen bestimmt werden können. Nur für den Fall, dass die Wannierfunktion ihre Translationssymmetrie nach dem *unfolding* beibehält, bleibt die Auflösung der Zustandsdichte in ihre einzelnen Beiträge aussagekräftig. Dies ist für die vorliegende

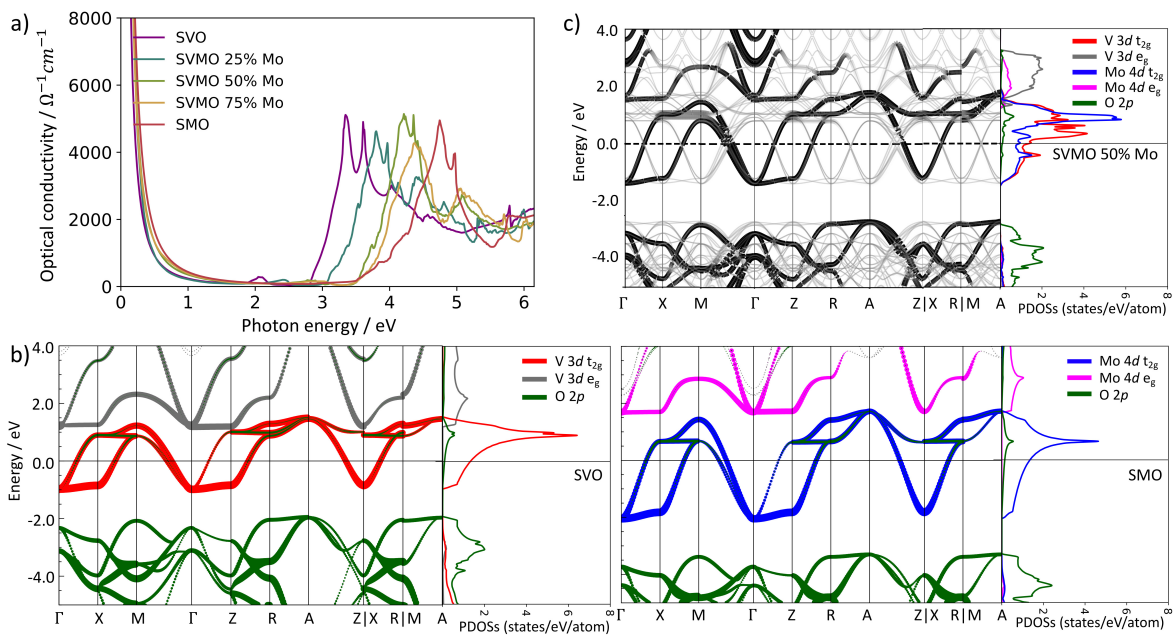


Abbildung 4.19: a) Optische Leitfähigkeiten der Mischkristallreihe  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , berechnet über die Dichtefunktionaltheorie (engl. *density functional theory*, DFT). b) Orbitalaufgelöste Darstellung der Bandstrukturen und partielle Zustandsdichten (PDOS) von  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$ . c) Berechnete Bandstruktur für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$ , in grau sind die Zustände der Superzelle, die für die Berechnung verwendet wurde, eingetragen. Zusätzlich markieren die schwarzen Linien die Bandstruktur nach dem *band unfolding*.

Verbindung allerdings nicht gegeben, da die Translationssymmetrie durch die Mischung von Vanadium und Molybdän nicht mehr vorhanden ist.

Dennoch lassen sich anhand der Bandstrukturen weitere Aussagen treffen. Das Valenzbandmaximum verschiebt sich für die hochleitfähigen Perowskite von -2 eV für  $\text{SrVO}_3$  relativ zum Fermi-niveau, über -2,8 eV für  $x = 0,5$  hin zu -3,3 eV für  $\text{SrMoO}_3$ , was die erwähnte Verschiebung der Absorptionskante erklärt. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Bandstruktur in Abbildung 4.19 c) aus der Berechnung einer Superzelle mit geordneter Struktur hinsichtlich der B-Kationen resultiert. Die Position des Valenzbandmaximums für  $x = 0,5$  verändert sich für die ungeordnete Struktur allerdings nur unwesentlich, wie bei Betrachtung der Bandstruktur in Abbildung 4.20, welche mittels SPR-KKR berechnet wurde,<sup>[170]</sup> deutlich wird.

Des Weiteren nimmt die Banddispersion des Bandes, welches aus den  $t_{2g}$ -Orbitalen der B-Kationen gebildet wird, mit steigendem Molybdänanteil zu, wodurch sich die effektive Masse der freien Elektronen in diesem Band verringert. Die gescreente Plasmfrequenz  $E(\omega_p)$  wurde auf Basis der Simulationsergebnisse berechnet und in Abbildung 4.22 wiedergegeben. Aufgrund der fehlenden Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten fallen die Werte jedoch zu hoch aus. In Materialien mit signifikanter Elektronenkorrelation muss deshalb die Band-effektive Masse  $m_b$ , welche sich aus der Bandstrukturberechnung mittels DFT ergibt, mit einem Faktor

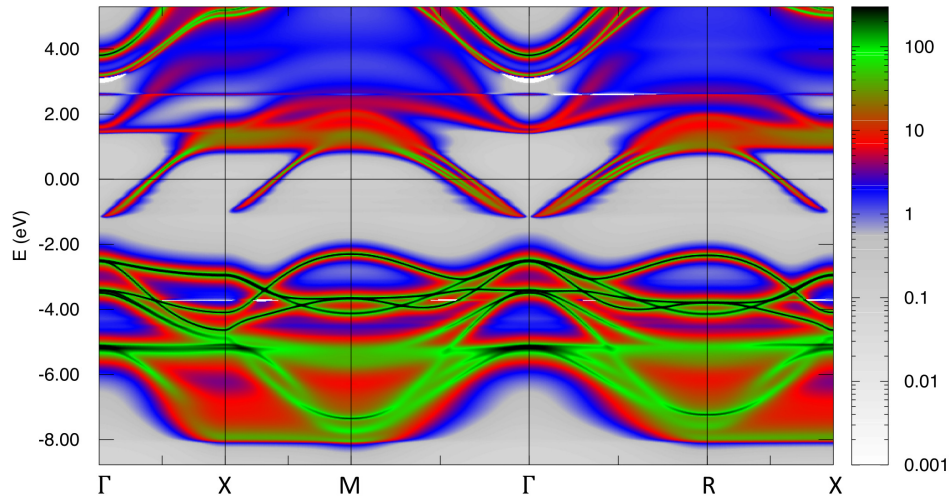


Abbildung 4.20: Berechnete Bandstruktur von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  mittels SPR-KKK.<sup>[170]</sup> Die Molybdändotierung wurde auf Basis der Approximation des kohärenten Potentials simuliert. Der Farbcode kennzeichnet hier die Bandgewichtung.

$1/Z_k$  renormalisiert werden, wobei  $0 < Z_k < 1$  gilt.

$$m^* = \frac{m_b}{Z_k} \quad (4.3)$$

Somit reduziert sich die Plasmafrequenzenergie  $E(\omega_p)$  um den Faktor  $\sqrt{Z_k}$  (siehe Gleichung 2.17). Die Renormalisierung der effektiven Masse  $Z_k = (1 - d\text{Im}\Sigma(i\omega)/d\omega)^{-1}|_{\omega=0}$  wurde mittels DFT+DMFT Berechnungen bestimmt, wobei  $\Sigma(i\omega)$  der Selbstenergie (engl. *self-energy*) auf der Matsubara-Frequenzachse entspricht. Die Werte für  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$  betragen  $Z_k = 0,57$  beziehungsweise  $0,67$ . In der Literatur werden für  $\text{SrVO}_3$  Renormalisierungswerte von  $Z_k = 0,33$ ,<sup>[6]</sup>  $0,55$ <sup>[145]</sup> und  $0,57$ <sup>[29]</sup> angegeben, für  $\text{SrMoO}_3$  wird eine Renormalisierung von  $Z_k = 0,67$ <sup>[29]</sup> angegeben. Die unterschiedlichen Werte sind teilweise auf die jeweilige Berechnungsmethode zurückzuführen. So wird  $Z_k$  in der Arbeit von Zhang *et al.* über  $(\omega_p^{\text{exp}}/\omega_p^{\text{DFT}})^2$  bestimmt. Des Weiteren hat die Verzerrung der Einheitszelle, wie im Falle von epitaktischer Verspannung, einen Einfluss auf  $Z_k$ , wie in der Arbeit von Paul *et al.*<sup>[145]</sup> berichtet.

Wie in Abbildung 4.22 ersichtlich wird, nimmt  $\sqrt{Z_k}$  mit steigender Molybdänkonzentration leicht zu, was zu einer Reduzierung des Renormalisierungsfaktors  $1/Z_k$  führt. Die angepassten Plasmafrequenzen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Unter Berücksichtigung von Gleichung 2.17 und Gleichung 4.3 wird weiterhin ersichtlich, dass die Ladungsträgerdichte  $n_e$  mit steigender Molybdänkonzentration aufgrund der geringen Zunahme von  $\sqrt{Z_k}$  den größeren Einfluss auf die Verschiebung der Plasmafrequenz hat. Dies erweitert die Erkenntnisse beispielsweise aus der Arbeit von Ha *et al.*,<sup>[171]</sup> deren Designprinzipien für die Vergrößerung des Transparenzspektrums in hochleitfähigen Perowskiten allein auf Elektronenkorrelationen beruht.

Das Zusammenspiel zwischen Elektronenkorrelation und Befüllung des Leitungsbandes ist somit maßgeblich verantwortlich für die Verschiebung der Plasmafrequenz in  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ . Auf die optische Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  hat die Elektronenkorrelation jedoch einen vernachlässig-

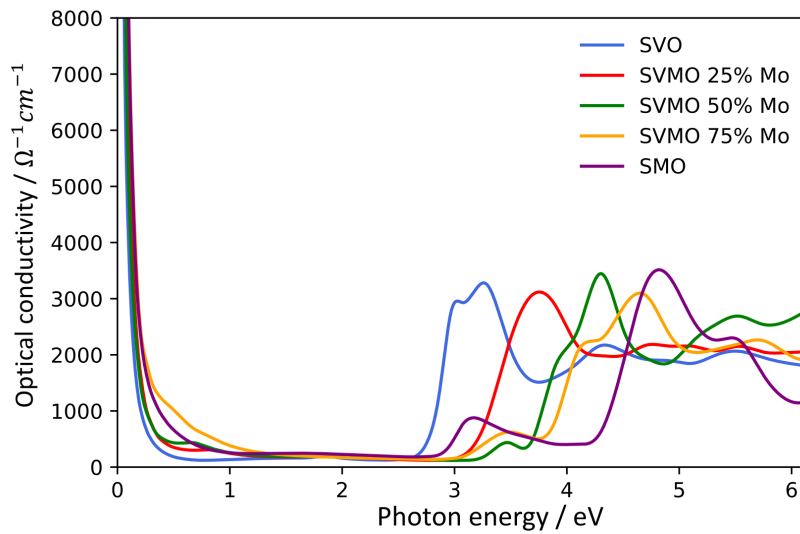


Abbildung 4.21: Optische Leitfähigkeiten von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  und  $1$ , welche mittels DFT + DMFT berechnet wurden.

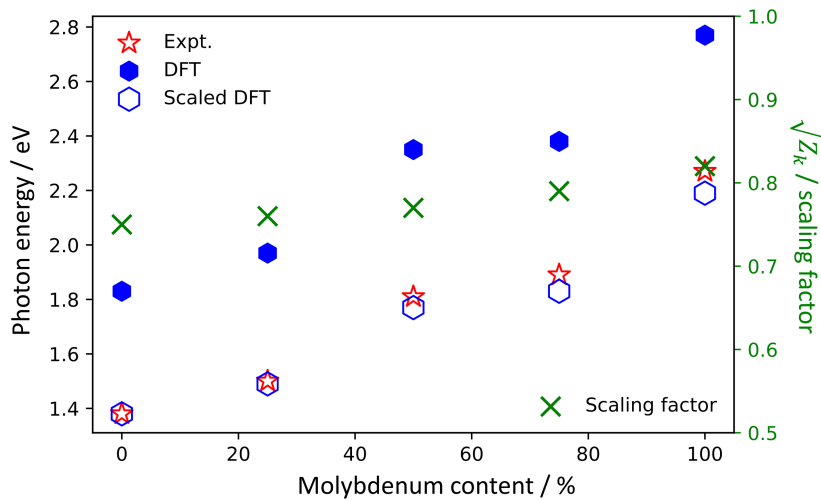


Abbildung 4.22: Mittels DFT berechnete Plasmafrequenz in Abhängigkeit zur Molybdänkonzentration (leere Hexagone), sowie skaliert durch den Renormalisierungsfaktor  $Z_k$ , welcher aus DFT + DMFT Berechnungen bestimmt wurde (gefüllte Hexagone). Die Berechnung erfolgte durch  $\hbar\omega_p = \hbar \left( \sqrt{e^2/\epsilon_0} \cdot \sqrt{Z_k n/m_b^*} \right)$ . Zum Vergleich wurden die experimentell bestimmten Plasmafrequenzenergien aufgetragen (Stern). Zusätzlich sind die berechneten Renormalisierungsfaktoren  $\sqrt{Z_k}$  wiedergegeben (rechte  $y$ -Achse).

baren Effekt, was bei dem Vergleich von Abbildung 4.19 mit den optischen Leitfähigkeiten aus den DFT + DMFT Berechnungen (siehe Abbildung 4.21) nochmals verdeutlicht wird.

#### 4.2.6 Spannungsinduzierter Metall-Isolator-Übergang in $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$

Da sich die Einheitszelle in der  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  Mischkristallreihe mit zunehmendem  $x$  kontinuierlich vergrößert, wurden zwei unterschiedliche Substratarten mit unterschiedlicher Gitterkonstante für die Deposition der Materialien verwendet. Während die Verbindungen für  $x = 0$  und  $0,25$  (reines  $\text{SrVO}_3$  und 25 % Molybdän-Anteil) epitaktisch verspannt auf LSAT (100) abgeschieden werden konnten, musste für  $x = 0,75$  und  $1$  (75 % Molybdänanteil und reines  $\text{SrMoO}_3$ ) aufgrund der größeren Gitterkonstante der Verbindung  $\text{GdScO}_3$  (110) (GSO) gewählt werden, da die Schichten ansonsten relaxiert vorlagen (siehe Abbildung 4.10). Für  $x = 0,5$  konnten allerdings epitaktisch verspannte Schichten auf beiden Substraten synthetisiert werden; die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt. Beide Proben wurden mit identischen Depositionsparametern abgeschieden, welche im vorherigen Abschnitt in Tabelle 4.2 aufgeführt sind.

#### Strukturelle Eigenschaften

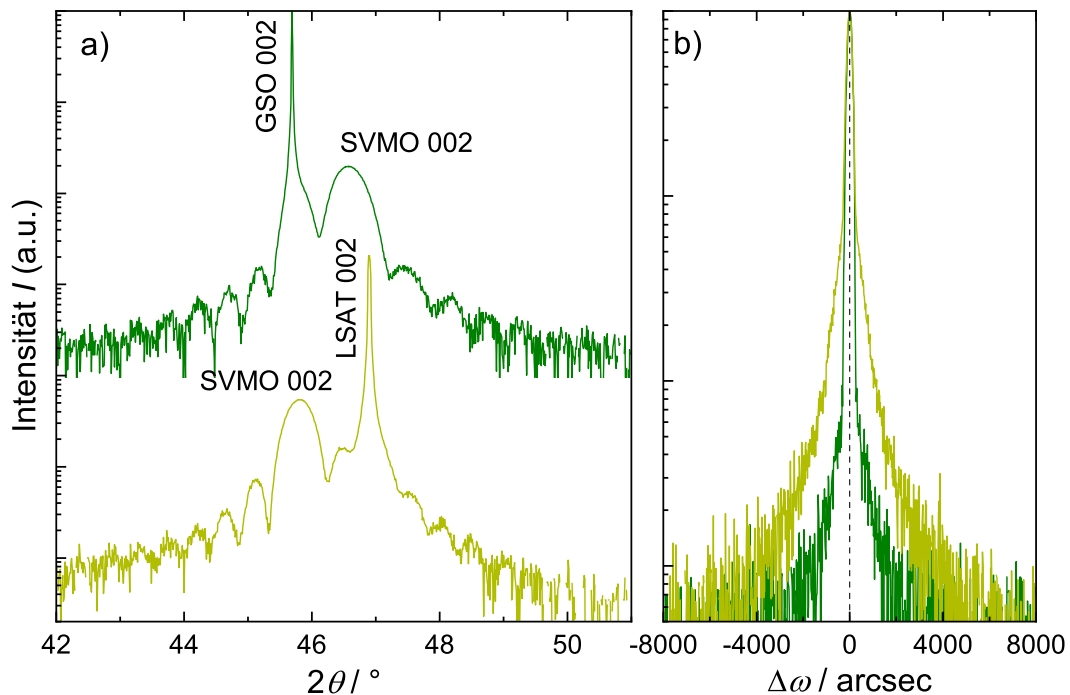


Abbildung 4.23: a)  $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  abgeschieden auf  $\text{GdScO}_3$  und LSAT. b) Rocking Kurven der Schichtreflexe aus a)

Die Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Schichten sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Beide Schichten weisen ausgeprägte Laue-Oszillationen auf, was auf eine hohe Schichtqualität hindeutet. Aus den Intensitätsmaxima der Oszillationen berechnet sich eine Schichtdicke von 21 nm (19,8 nm) für die Schicht auf LSAT ( $\text{GdScO}_3$ ). Zusätzlich verdeutlichen die Rocking

Kurven die geringe Defektdichte und Mosaizität der Schicht, welche für  $\text{GdScO}_3$  eine nochmals reduzierte Halbwertsbreite aufweist. Aufgrund der unterschiedlichen Fehlpassungen der Substrate ( $f = -1\%$  auf LSAT,  $f = 1,6\%$  auf  $\text{GdScO}_3$ ) verschiebt sich der 002-Schichtreflex hin zu niedrigeren Werten. Aus der Position des Reflexes wurde eine Gitterkonstante außerhalb der Ebene von  $c = 3,958 \text{ \AA}$  auf LSAT ( $c = 3,898 \text{ \AA}$  auf  $\text{GdScO}_3$ ) mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung bestimmt. Zur Bestätigung der epitaktischen Verspannung auf  $\text{GdScO}_3$  wurden zusätzlich RSM-Messungen durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.24 wiedergegeben. Die RSM-Messung von SVMO auf LSAT werden in Abbildung 4.9 gezeigt.

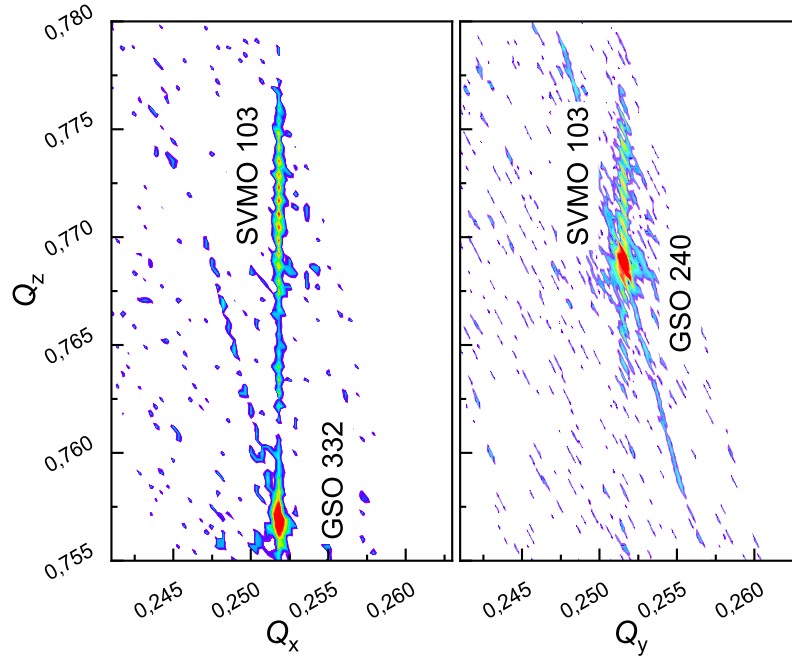


Abbildung 4.24: RSM-Messungen von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x=0,5$  auf  $\text{GdScO}_3$  um den 103-Schichtreflex für  $\phi = 0^\circ$  (links) und  $\phi = 90^\circ$  (rechts).

Aus den RSM-Messungen lässt sich bestätigen, dass die Gitterkonstanten der Schicht in den [100]- und [010]-Richtungen denen der pseudokubischen Einheitszelle von  $\text{GdScO}_3$  entspricht. Das bedeutet auch, dass  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , wie alle epitaktisch verpannten Schichten auf Skandatsubstraten, eine orthorhombische Gitterverzerrung aufweist.  $\text{GdScO}_3$  besitzt die pseudokubischen Gitterkonstanten  $a_{[100],\text{pc}} = 3,970 \text{ \AA}$  und  $b_{[010],\text{pc}} = 3,966 \text{ \AA}$ , diese übertragen sich durch die epitaktische Verspannung auf die Schicht.

Aus den erhaltenen Gitterkonstanten lässt sich die Poissonzahl  $\nu$  mit folgender Gleichung für epitaktisch verpannte Schichten berechnen, welche auch schon in Abschnitt 4.1 verwendet wurde:<sup>[67]</sup>

$$c = \left(1 - \frac{2\nu}{1 - \nu} f\right) a_{\text{Schicht}} \quad (4.4)$$

$a_{\text{Schicht}}$  bezeichnet hierbei die Gitterkonstante des Schichtmaterials im unverzerrten Zustand. Für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  wurde  $a_{\text{Schicht}} = 3,908 \text{ \AA}$  durch Anwendung der Vegard'schen Regel angenommen. Die erhaltene Poissonzahl beträgt  $\nu = 0,39$  für die Schicht auf LSAT und  $0,19$  für



---

die Schicht auf  $\text{GdScO}_3$  bei Verwendung der pseudokubischen Gitterkonstante  $a_{[100],\text{pc}}$  für das Substrat. Aus den voneinander abweichenden Poissonzahlen wird geschlossen, dass weitere Effekte beim Wechsel des Substrates neben der reinen Querkontraktion auftreten. Berechnungen zeigen beispielsweise, dass die Energie für die Ausbildung von Sauerstoffdefekten abhängig von der epitaktischen Verspannung ist und insbesondere durch Streckung der Einheitszelle in der Ebene begünstigt werden kann,<sup>[129, 172]</sup> wodurch sich das Querkontraktionsverhalten ändert. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Phasenumwandlung durch die epitaktische Verspannung induziert wird, was eine Erklärung für die signifikant reduzierte Halbwertsbreite für die Schicht auf  $\text{GdScO}_3$  wäre.

### Elektrische und optische Eigenschaften

Bei der Bestimmung des elektrischen Widerstandes wurde überraschenderweise festgestellt, dass die epitaktische Schicht auf  $\text{GdScO}_3$  isolierend ist. Weder durch Vierpunktmessung, noch durch eine Zweipunktmessung mit einem Multimeter konnte ein elektrischer Widerstand gemessen werden. Im Reflexionsspektrum der Schicht auf  $\text{GdScO}_3$  (Abbildung 4.25 a)) wird außerdem eine starke Verringerung der Intensität im Infraroten beobachtet. Die Reflexionskante wird in leitfähigen Materialien durch freie Ladungsträger verursacht und ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Schicht keine delokalisierten Elektronen aufweist und demnach elektrisch isolierend ist.

Bei Betrachtung des Transmissionsspektrums (Abbildung 4.25 b)) fällt auf, dass es trotz verringerter Reflexion im Infraroten einen ähnlichen Abfall der Intensität zeigt wie die Schicht auf LSAT. Zusätzlich ist die Transmission auch im sichtbaren Spektrum reduziert, wobei dieser Effekt auch auf die unterschiedlichen Brechungsindices der Substrate zurückgeführt werden kann. Unter Vernachlässigung von diffuser Streuung an Ober- und Grenzflächen deutet das auf eine erhöhte Absorption in diesen Energiebereichen hin, was durch das Absorptionsspektrum (Abbildung 4.25 c)) nochmals verdeutlicht wird. Dieses wurde aus den Transmissions- und Reflexionsdaten der jeweiligen Probe mittels  $A = 100\% - T - R$  berechnet. Neben der allgemein erhöhten Absorption bildet sich ein lokales Maximum bei  $E_p = 2,14 \text{ eV}$  aus, welches auf einen weiteren optischen Übergang in der Bandstruktur hindeutet. Tauc-Analysen (Abbildung A10, siehe Anhang) zeigen, dass sich die optische Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$ , welche dem Übergang von  $O\ 2p \rightarrow B\ t_{2g}$  zugeordnet wird, von  $3,44 \text{ eV}$  (SVMO//LSAT) auf  $3,22 \text{ eV}$  (SVMO//GSO) reduziert. Diese Veränderung ist auch qualitativ durch eine geringfügige Verschiebung der Absorptionskante zu beobachten.

Wie in Unterabschnitt 4.2.4 wurden Transmissionmessungen von polarisiertem Licht unter schrägem Einfall ( $\theta = 55^\circ$ ) an der  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ -Schicht mit  $x = 0,5$  auf  $\text{GdScO}_3$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind, zusammen mit den Daten für die Schicht auf LSAT, in Abbildung 4.26 abgebildet. Trotz elektrisch isolierenden Eigenschaften zeigt die Probe ein Minimum für die Transmission von p-polarisiertem Licht bei  $E_p = 1,81 \text{ eV}$ . Für s-polarisiertes Licht tritt das Minimum nicht auf, weshalb es der Anregung von Plasmonen zugeordnet wird.<sup>[76]</sup>

### Ursprung der elektrischen Eigenschaften von $\text{SrV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ auf $\text{GdScO}_3$

Die starke Veränderung der elektrischen und optischen Eigenschaften von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  bei Veränderung der epitaktischen Verspannung sind unerwartet und können zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht vollständig verstanden werden. Dennoch wird im Folgenden ein Ansatz vorgestellt, der die beobachteten Materialeigenschaften erklären soll.

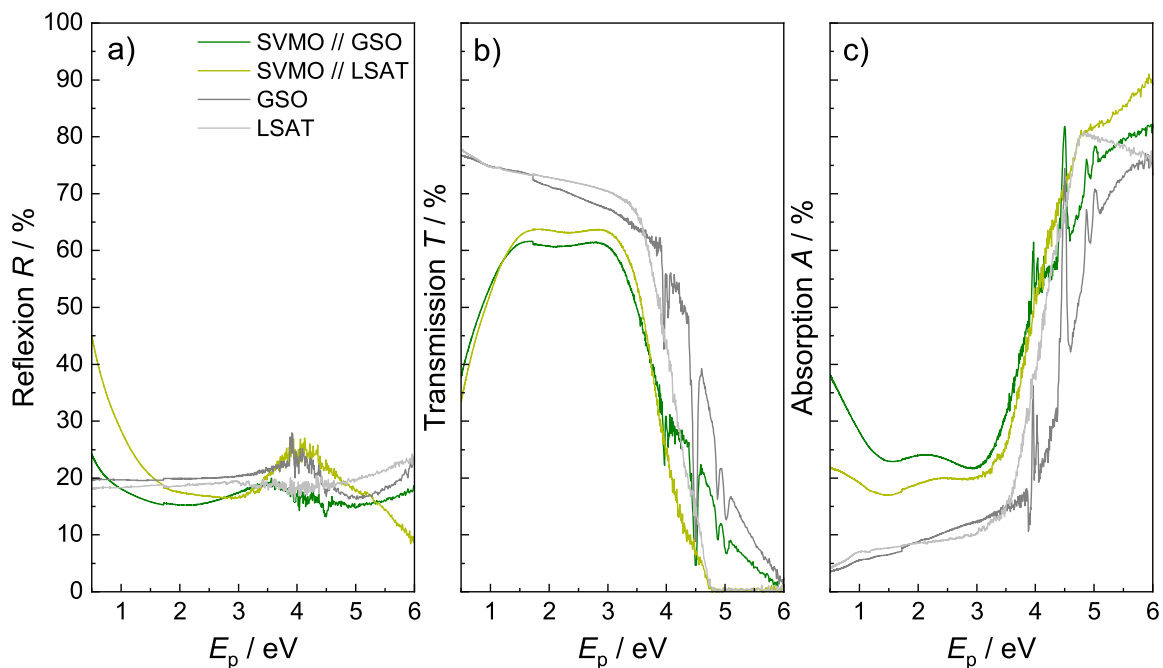


Abbildung 4.25: Optische a) Reflexions-, b) Transmissions- und c) Absorptionsspektren der  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  Schicht (SVMO) mit  $x = 0,5$  auf  $\text{GdScO}_3$  und LSAT bei fast-senkrechter Einstrahlung ( $\theta = 6^\circ$ ) von unpolarisiertem Licht. Die Substratbeiträge wurden zur besseren Vergleichbarkeit nicht herausgerechnet. Zusätzlich werden die optischen Spektren der verwendeten Substrate ohne SVMO-Schicht, allerdings mit 5 Einheitszellen  $\text{SrTiO}_3$ -Zwischenschicht wiedergegeben.

Die grundlegend unterschiedlichen elektrischen und optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von dem gewählten Substrat deuten auf einen Phasenübergang für das Material hin, welcher als Metall-Isolator-Übergang (engl. *metal-insulator-transition*, *MIT*) bezeichnet wird. Metall-Isolator-Übergänge werden auch Mott-Übergänge genannt, wenn sie durch Erhöhung der Coulomb-Abstoßung im Materialsystem jenseits des kritischen Wertes  $U_c$  auftreten, was zu einer vollständigen Lokalisation der Ladungsträger im Kristall führt. In der Literatur sind verschiedene Parameter, die Metall-Isolator-Übergänge hervorrufen, bekannt und untersucht. Beispielsweise kann die Veränderung von Temperatur und/oder Druck (*strain-induced MIT*, *pressure-induced MIT*), der Bandweite des Leitungsbandes aufgrund von Symmetriebrechung, aber auch durch Veränderung der Bandbefüllung in Mischkristallreihen verschiedenwertiger Kationen einen MIT induzieren.<sup>[173]</sup> Im vorliegenden Fall ist der Parameter, welcher den Metall-Isolator-Übergang hervorruft, die epitaktische Gitterverspannung (*strain-induced MIT*).

Aus Abbildung 4.24 geht hervor, dass die  $\text{SrV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$ -Schicht auf  $\text{GdScO}_3$  vollständig epitaktisch verspannt ist, wodurch das Material in der Grenzflächenebene die Gitterkonstanten des Substrates annimmt und durch die Querkontraktion eine Stauchung in Richtung der  $c$ -Achse erfährt. Da  $\text{GdScO}_3$  eine orthorhombische Struktur besitzt und die Länge der pseudokubischen  $[100]_{pc}$ - und  $[010]_{pc}$ -Richtungen (entspricht  $[110]$ - und  $[001]$  im orthorhombischen) nicht

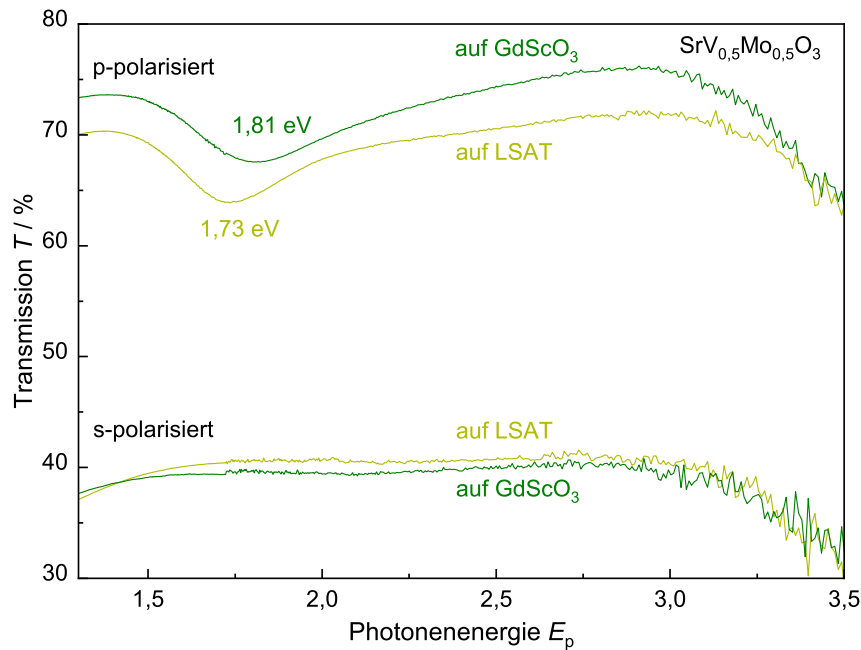


Abbildung 4.26: Transmissionsmessungen von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x=0,5$  auf LSAT und  $\text{GdScO}_3$  für s- und p-polarisiertes Licht unter streifendem Einfall. Der Einfallswinkel beträgt  $\theta = 55^\circ$ .

exakt übereinstimmen ( $\Delta = 0,004 \text{ \AA}$ ), nimmt auch  $\text{SrV}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_3$  eine orthorhombische statt einer tetragonalen Verzerrung an. Allerdings ist der Unterschied für die Gitterkonstanten in die beiden Raumrichtungen gering und wird in dieser Betrachtung deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Wie in Abbildung 4.27 deutlich wird, führt die epitaktische Verspannung und damit einhergehende Verzerrung des Koordinationsoktaeders zu einer Aufspaltung der drei ursprünglich entarteten  $t_{2g}$ -Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xz}$ . Für eine starke Streckung in der Ebene wird das  $d_{xy}$ -Orbital energetisch so stark abgesenkt, dass das Fermi-Niveau (beziehungsweise die Fermi-Fläche) keine Interaktion mehr mit dem kombinierten  $d_{xz}/d_{yz}$ -Band aufweist. Das Band wird deshalb durch ein einziges Orbital gebildet (engl. *single-orbital band*) und kann als eine Art Analog zu den hochtemperatur-supraleitenden  $d^9$  Cupraten angesehen werden, welche ein single-orbital band aus dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital bilden.<sup>[174]</sup> Für ein  $d^1$ -Kation wie  $\text{V}^{4+}$  ist das Band, ähnlich wie für  $d^9$ -Cuprate, mit einem Elektron pro Kation halbgefüllt. Aufgrund der Hund'schen Kopplung geht dies einher mit einer starken Erhöhung der Korrelationseffekte, was zur Lokalisierung der Elektronen an den Vanadiumkationen führt. Das  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  zeigte jedoch bis zu einer Temperatur von  $T = 4 \text{ K}$  keine Anzeichen von (supra-)leitenden Eigenschaften, weswegen es möglicherweise eine antiferromagnetische Grundordnung annimmt.

Bedingung für die Lokalisation ist eine ausreichend starke Streckung der  $B - \text{O}$  Bindung, sodass das  $d_{yz}$ -Band isoliert vorliegt. In der Arbeit von Scлаuzero *et al.*<sup>[175]</sup> wurde für epitaktisch verspanntes  $\text{SrVO}_3$  ein spannungsinduzierter Metall-Isolator-Übergang bei einer Streckung von  $\varepsilon = 4\%$  in der Ebene mittels kombinierter DFT + DMFT Berechnungen ermittelt. Dabei

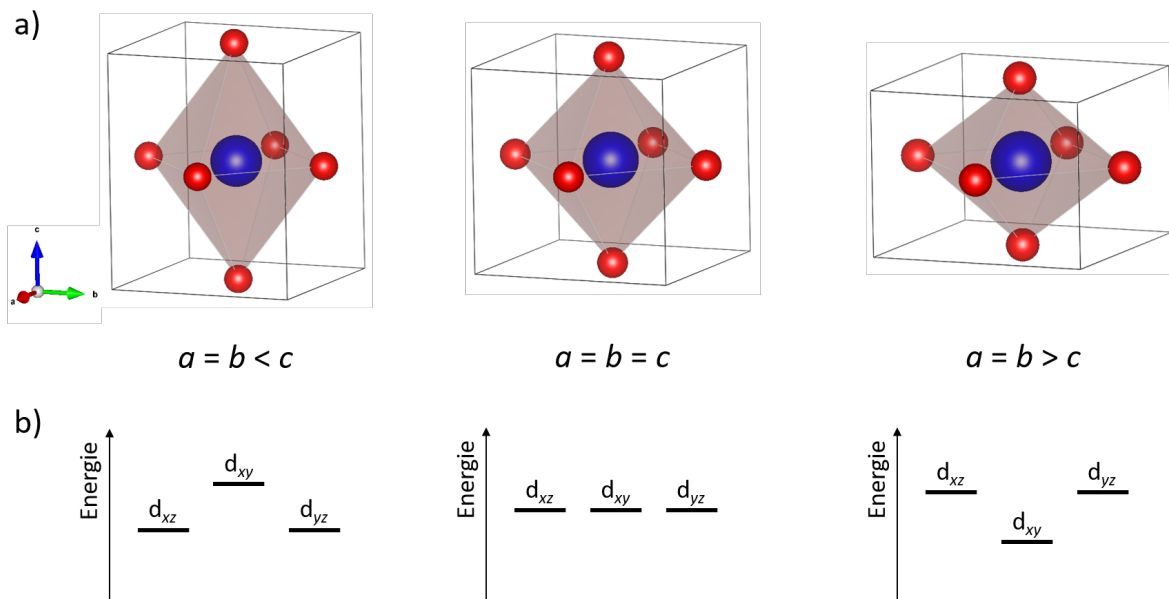


Abbildung 4.27: a) Darstellung der epitaktischen Verzerrung des Koordinationsoktaeders, b) Auswirkungen auf die energetischen Positionen der  $t_{2g}$ -Orbitale. Links: Epitaktische Kompression, Mitte: Unverzerrtes Koordinationsoktaeder, Rechts: Epitaktische Streckung.

kommt es zur Aufspaltung des aus den  $d_{xy}$ -Orbitalen gebildeten Bandes in zwei Hubbard Sub-Bänder, bei denen das niederenergetische Sub-Band vollständig gefüllt ist. Es ergibt sich in den Berechnungen eine Bandlücke zwischen  $d_{xy}$ -Band und dem kombinierten  $d_{xz}/d_{yz}$ -Band. Die Bandlücke beträgt zirka 1,5 eV, allerdings wurde nur die Spektralfunktion wiedergegeben, aus der keine impulsabhängigen Informationen hervorgehen. Es ist deshalb möglich, dass der optische Übergang eine höhere Energie besitzt. Das beobachtete Absorptionsmaximum für  $E_p = 2,14$  eV könnte demnach diesem Übergang zugewiesen werden.

Die Fehlpassung von reinem  $\text{SrVO}_3$  auf  $\text{GdScO}_3$  beträgt  $f = 3,3\%$  (Gleichung 3.13), was nahe der Dehnung liegt, die von Sciauzero *et al.* für isolierendes  $\text{SrVO}_3$  berechnet wurde. Diese Fehlpassung ist allerdings zu groß für die vollständige Verspannung einer  $\text{SrVO}_3$ -Schicht auf  $\text{GdScO}_3$ . Durch die „Einbettung“ in den  $\text{Sr}(\text{V},\text{Mo})\text{O}_3$ -Kristall mit größerer Einheitszelle kann die Struktur jedoch stabil epitaktisch verspannt gewachsen werden, da die Fehlpassung von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  auf  $\text{GdScO}_3$  lediglich 1,6% beträgt. In dieser Arbeit konnten das Material mit 20 nm Schichtdicke ohne Anzeichen von Relaxierung gewachsen werden. Unter Annahme einer homogenen Einheitszelle ohne Verzerrungen, das heißt die Koordinationsoktaeder um Molybdän- und Vanadiumkationen besitzen die gleiche räumliche Ausdehnung, entspricht die V – O Bindungslänge in der Ebene für eine  $\text{Sr}(\text{V},\text{Mo})\text{O}_3$ -Schicht demnach der für eine  $\text{SrVO}_3$  Schicht auf  $\text{GdScO}_3$ , was aufgrund der 50-prozentigen Besetzung durch Vanadiumkationen eine Erklärung für den durch epitaktische Verspannung induzierten Metall-Isolator-Übergang liefert.

Ungeklärt in diesem Ansatz bleibt, wie sich die Molybdänkationen im System verhalten und warum keine Leitfähigkeit aufgrund von Elektronendotierung auftritt ( $\text{Mo } 4d^2$ ). Außerdem zeigt  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit 75% Molybdän auf  $\text{GdScO}_3$  eine hohe metallische Leitfähigkeit, die Ladungs-

---

trägerdichte und -mobilität lässt keine (Teil-)Lokalisierung der Elektronen vermuten. Möglich wäre es deshalb ebenfalls, dass die isolierenden Eigenschaften durch einen Ladungstransfer zwischen den beiden *B*-Kationen hervorgerufen wird,<sup>[20]</sup> wodurch  $V^{3+}$  und  $Mo^{5+}$  oder  $V^{5+}$  und  $Mo^{3+}$  entstehen würden. Es werden weitere Untersuchungen benötigt für das Verständnis des Metall-Isolator-Übergangs in epitaktisch verspanntem  $SrV_{0,5}Mo_{0,5}O_3$ . Neben Simulationen der Bandstruktur mittels DFT + DMFT können experimentelle Methoden wie XAS (engl. *x-ray absorption spectroscopy*) oder EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*), welche allerdings Synchrotronstrahlung benötigen, weiteren Aufschluss geben. ARPES (*angle-resolved photoelectron spectroscopy*) würde durch Untersuchung der Fermifläche in den Materialien ebenfalls weitere Erkenntnisse über die elektronische Struktur in  $SrV_{1-x}Mo_xO_3$  liefern.

### 4.3 Strain-Serie von $SrMoO_3$

Die Plasmafrequenz  $\omega_p$  ist eine der wichtigen intrinsischen Eigenschaften, die das Transparenzspektrum von leitfähigen Materialien beschränken. Aufgrund der Proportionalität  $\omega_p \propto \sqrt{n_e/m^*}$  (Gleichung 2.17) sind die Ladungsträgerdichte  $n_e$  und die effektive Masse  $m^*$  die beiden maßgeblichen Parameter zur Beeinflussung der Reflexionskante des Materials. Letztere wird maßgeblich von zwei Größen beeinflusst: Der Korrelationseffekte im Kristall und der Banddispersion des Leitungsbandes  $W$  (siehe Abschnitt 2.3). Die epitaktische Verspannung ist ein geeignetes Mittel zur Änderung der Bindungslänge zwischen *B*-Kation und Sauerstoffanion in der Ebene, was direkte Auswirkungen auf  $W$  hat. In der Literatur wurde die Verzerrung der Kristallstruktur von hochleitfähigen Perowskiten und ihre Auswirkungen bereits mehrfach experimentell und theoretisch am Beispiel von  $SrVO_3$  untersucht. In der Arbeit von Boileau *et al.*<sup>[143]</sup> wurde das Material auf  $LaAlO_3$ , LSAT und  $SrTiO_3$  abgeschieden und die Plasmafrequenzenergie durch das Minimum im Reflexionsspektrum bestimmt. Diese Methode ist allerdings ungenau aufgrund der Beiträge der Grenzflächenreflexion zwischen Schicht und Substrat.<sup>[144]</sup> Boileau *et al.* berichten von  $E(\omega_p)$  zwischen zirka 2,1 und 2,4 eV, was hohe Werte für  $SrVO_3$  sind. Sowohl auf  $LaAlO_3$  ( $f = -1,3\%$ ), als auch auf  $SrTiO_3$  ( $f = 1,69\%$ ) zeigt  $SrVO_3$  eine erhöhte Plasmafrequenzenergie im Vergleich zu LSAT ( $f = 0,73\%$ ). Im Gegensatz dazu berichten Mirjolet *et al.* von einem deutlich geringeren Einfluss der Fehlpassung mit einer Variation im Bereich von  $1,27\text{ eV} < E(\omega_p) < 1,3\text{ eV}$ , was durch Ellipsometriemessungen bestimmt wurde.<sup>[144]</sup>

Da  $SrMoO_3$  bereits eine besonders hohe optische Übergangsenergie  $E_g^{Opt}$  aufweist, die Plasmafrequenz allerdings im sichtbaren Spektrum liegt, ist eine Verschiebung hin zu höheren Photonenenergien  $E_p$  unter Beibehaltung der hohen Leitfähigkeit wünschenswert für eine Verbesserung der optischen Eigenschaften hinsichtlich der Anwendung als transparente Elektrode. In dieser Studie wurde deshalb erstmalig experimentell untersucht, wie sich die epitaktische Verzerrung von  $SrMoO_3$  auf die optischen Eigenschaften, genauer die Plasmafrequenzenergie  $E(\omega_p)$ , und die elektrischen Eigenschaften des Materials auswirkt. Hierzu wurde eine Serie von  $SrMoO_3$  Schichten mit gleichen Depositionsparametern auf Substrate unterschiedlicher Gitterkonstanten ( $REScO_3$  ( $RE = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy$ ),  $SrTiO_3$ ) abgeschieden und hinsichtlich der für transparenten Elektroden relevanten Materialeigenschaften charakterisiert. Die strukturelle und optische Charakterisierung in der Studie wurden in Zusammenarbeit mit B.Sc. Adrian Ramm im Rahmen seiner Abschlussarbeit durchgeführt. Ein Überblick der verwendeten Substrate und ihrer Gitterkonstanten,<sup>[176]</sup> inklusive der Fehlpassung  $f$ , ist in Tabelle 4.4 wiedergegeben. Da

die Skandate in orthorhombischer Kristallstruktur kristallisieren und ihre pseudokubischen Gitterkonstanten voneinander abweichen ( $a_{pc,[100]} \neq b_{pc,[010]}$ ), ergeben sich unterschiedliche Fehlpassungen in die verschiedenen Raumrichtungen.

Tabelle 4.4: Substrate, welche in dieser Serie verwendet wurden und die entsprechende Gitterkonstante. Hierbei beziehen sich  $a^*$  und  $b^*$  auf die pseudokubische Gitterkonstante in  $[110]_o$ -Richtung  $a_{pc,[100]} = 0,5\sqrt{a^2 + b^2}$  und  $[001]_o$ -Richtung  $b_{pc,[010]} = c/2$  des orthorhombischen Kristalls.

Substrat	SrTiO <sub>3</sub>	DyScO <sub>3</sub>	TbScO <sub>3</sub>	GdScO <sub>3</sub>	SmScO <sub>3</sub>	NdScO <sub>3</sub>
$a^* / \text{Å}$	3,905	3,946*	3,960*	3,970*	3,991*	4,014*
$b^* / \text{Å}$	3,905	3,952*	3,959*	3,966*	3,983*	4,002*
$f_a$	1,79 %	0,73 %	0,38 %	0,13 %	-0,4 %	-0,97 %
$f_b$	1,79 %	0,58 %	0,4 %	0,23 %	-0,2 %	-0,67 %

Die Schichten wurden mit den gleichen Depositionsparametern abgeschieden wie in Tabelle 4.2 für SrMoO<sub>3</sub> wiedergegeben. Da die meisten Substrate der Serie opak sind und optische Transmissionsmessungen daher nicht möglich sind, wurden die Proben mit einseitig polierten Substraten hergestellt. Für jede Substratart wurde die Deposition auf 2 Substraten durchgeführt, jeweils eine Schicht erhielt eine abschließende Schutzschicht (engl. *capping layer*), welche die Oxidation der Oberfläche verhindert. Die Schutzschicht besteht aus drei Einheitszellen SrTiO<sub>3</sub> (zirka 1,2 nm), welche epitaktisch auf die SrMoO<sub>3</sub>-Schicht abgeschieden wurden, die Dicke wurde mittels RHEED *in-situ* kontrolliert. Nach der Schichtabscheidung wurden die Proben im Sputtercoater mit Goldelektroden in der van der Pauw-Geometrie kontaktiert und mittels Röntgendiffraktometrie, -reflektometrie, Transportmessungen im Kryostaten und optischer Spektroskopie charakterisiert.

### 4.3.1 Struktureigenschaften

Die  $\theta/2\theta$ -Messungen der Schichten in der Nähe des 002-Schichtreflexes sind in Abbildung 4.28 wiedergegeben. Bei den Daten handelt es sich um die Proben, welche mit SrTiO<sub>3</sub>-Schutzschicht abgeschieden wurden, die Messungen für die Proben ohne Schutzschicht unterscheiden sich qualitativ nicht und sind im Anhang dargestellt. Alle Schichten weisen ausgeprägte Laue-Oszillationen auf, was auf eine hohe Kristallqualität und niedrige Defektdichte deutet. Die Schichtdicke, welche aus Röntgenreflektometriemessungen bestimmt wurde (siehe Abbildung A11, im Anhang), variiert zwischen 39,9 – 43,2 nm. Die Ausnahme bildet die Probe auf SrTiO<sub>3</sub>, welche eine Schichtdicke von 38,2 nm aufweist. Mit steigender Gitterkonstante des Substrates, was sich durch eine Verschiebung des Substratreflexes hin zu kleineren  $2\theta$ -Werten ausdrückt, reduziert sich die Gitterkonstante von SrMoO<sub>3</sub> in  $c$ -Achsenrichtung kontinuierlich aufgrund der Querkontaktion des Kristalls. Dies deutet bereits auf eine epitaktische Verspannung der Kristalle hin. Zur Bestätigung der Verspannung wurde die Gitterkonstante in der Ebene mittels RSM-Messungen an den Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.29 aufgeführt.

Für die Schichten auf den Skandatsubstraten  $REScO_3$  ( $RE = Nd, Sm, Gd, Dy$ ) besitzen die

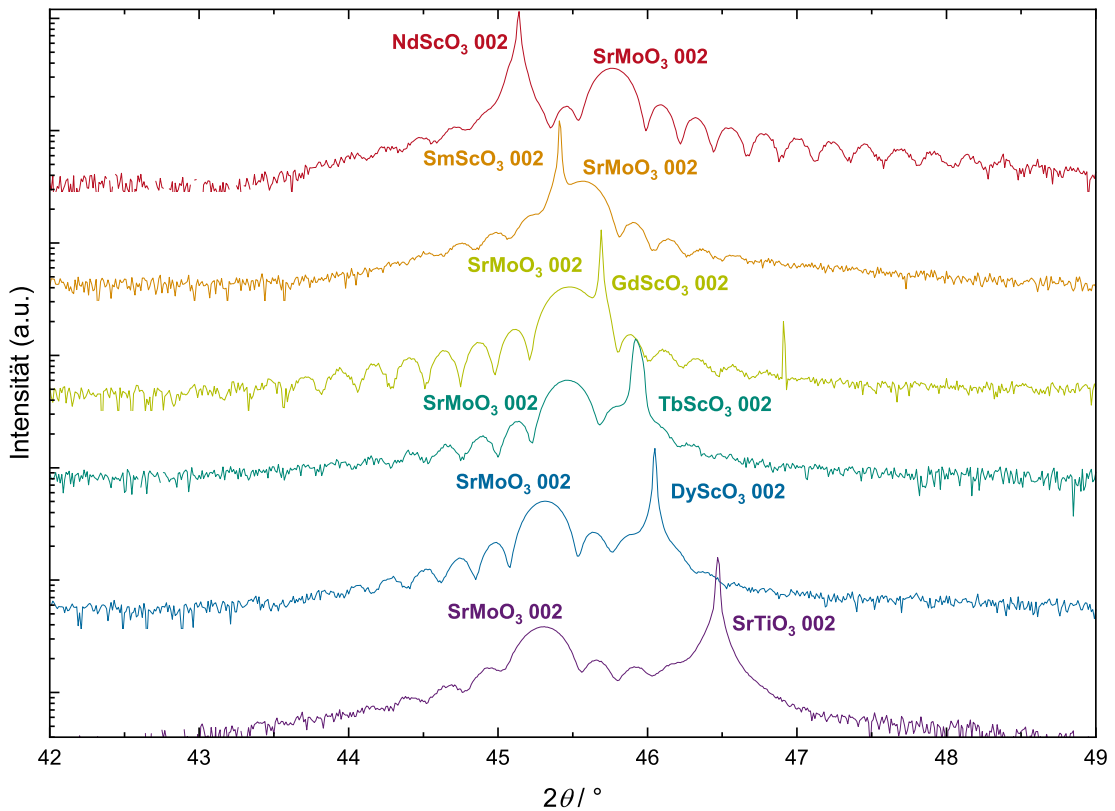


Abbildung 4.28:  $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex für epitaktisch verspanntes  $\text{SrMoO}_3$  auf Substraten unterschiedlicher Fehlpassung.

Reflexe für  $\text{SrMoO}_3$ -Schicht und Substrat den gleichen Wert für  $Q_x$ . Ihre Gitterkonstanten stimmen somit in der Ebene überein und eine vollständige epitaktische Verspannung liegt vor. Lediglich auf  $\text{SrTiO}_3$  konnte  $\text{SrMoO}_3$  nicht vollständig verspannt abgeschieden werden. Die Fehlpassung fällt mit  $f = -1,79\%$  hoch aus, weshalb die Schicht zwar epitaktisch, aber relaxiert vorliegt. Dabei weist die Schicht ein hohes Maß an Orientierung auf, was durch die moderate Halbwertsbreite der Rockingkurve veranschaulicht wird (siehe Abbildung A12). Die Relaxierung ist dabei nicht vollständig, da der Reflex für  $q_x = 0,2526 \text{ \AA}^{-1}$  auftritt, was einer Gitterkonstante von  $a = 3,959 \text{ \AA}$  entspricht und demnach von der Gitterkonstante von unverzerrtem  $\text{SrMoO}_3$  ( $a = 3,976 \text{ \AA}$ ) abweicht. Ebenso ist die Gitterkonstante in  $c$ -Achsenrichtung erhöht (Abbildung 4.28) und beträgt  $c = 4 \text{ \AA}$ , weshalb der Kristall auf  $\text{SrTiO}_3$  tetragonal verzerrt ist.

Tabelle 4.5: Ermittelte Gitterkonstanten der epitaktisch verspannten  $\text{SrMoO}_3$ -Schichten.

Substrat	$\text{SrTiO}_3$	$\text{DyScO}_3$	$\text{TbScO}_3$	$\text{GdScO}_3$	$\text{SmScO}_3$	$\text{NdScO}_3$
$a / \text{ \AA}$	3,959	3,946	3,96	3,97	3,991	4,014
$b / \text{ \AA}$	3,959	3,952	3,959	3,966	3,983	4,002
$c / \text{ \AA}$	4	3,999	3,987	3,986	3,978	3,962

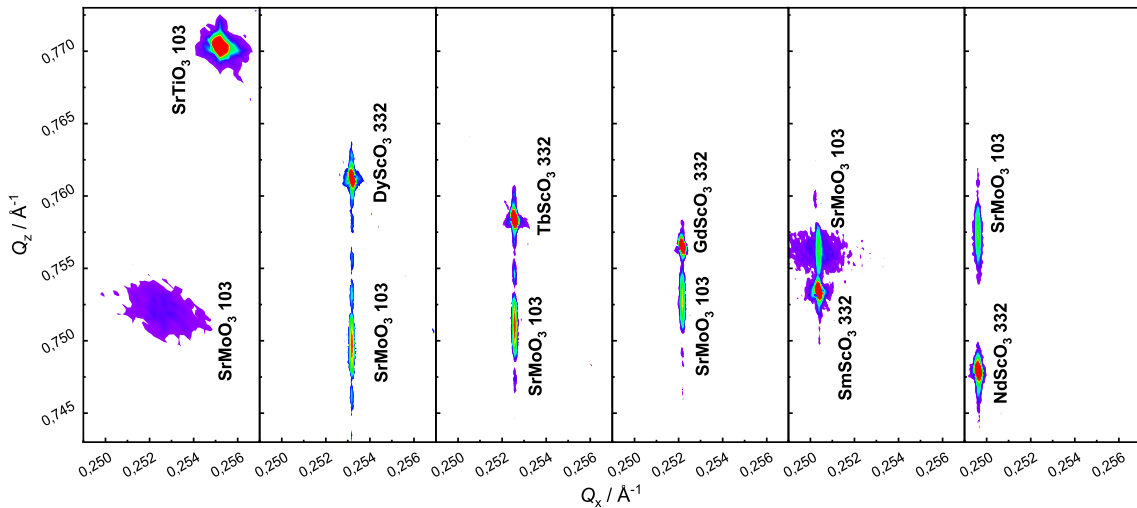


Abbildung 4.29: Messungen des reziproken Raumes (RSM) um den 103-Reflex der Schicht und dem 332-Substratreflex (103-Substrateflex für SrTiO<sub>3</sub>) für die Proben aus dieser Studie.

### 4.3.2 Elektrische Eigenschaften

Abbildung 4.30 zeigt die temperaturabhängigen Messungen des spezifischen Widerstandes im Bereich  $T = 300 - 4$  K. Für die Probe auf NdScO<sub>3</sub> konnte allerdings kein spezifischer Widerstand bestimmt werden, was im folgenden Abschnitt aufgegriffen wird. Mit Ausnahme der Schichten auf NdScO<sub>3</sub> und SrTiO<sub>3</sub> zeigen alle Proben metallische Leitfähigkeit im gesamten Temperaturbereich mit ähnlichen Raumtemperaturwerten im Bereich von  $26,2 - 29,1 \mu\Omega\text{cm}$ , wobei die Schicht auf GdScO<sub>3</sub> den niedrigsten spezifischen Widerstand aufweist. Es ließ sich keine Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Fehlpassung erkennen (siehe auch Abbildung 4.31). Für alle Messkurven mit Ausnahme der Schicht auf SrTiO<sub>3</sub> wurde für tiefe Temperaturen ein Fermi-Flüssigkeiten-Fit ( $\rho = \rho_0 + AT^2$ ) durchgeführt. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.6: Fermi-Flüssigkeiten-Fits der temperaturabhängigen Widerstände

Substrat	DyScO <sub>3</sub>	TbScO <sub>3</sub>	GdScO <sub>3</sub>	SmScO <sub>3</sub>
$\rho_0 / \mu\Omega\text{cm}$	9,595	10,048	9,315	10,88
$A / 10^{-4}$	1,53	2,594	2,617	2,937
$T^* / \text{K}$	33	137	115	102

Es fällt auf, dass der Parameter  $A$  für die Schichten, für die Anpassungen durchgeführt werden konnten, kontinuierlich zunimmt.  $A$  ist ein Maß für die Banddispersion  $W$  und die Korrelationseffekte im Kristall, es gilt  $A \propto W/\Phi$ , wobei  $\Phi$  ein Koeffizient der Streurrate der Ladungsträger ist.<sup>[77, 177]</sup> Da aufgrund des reduzierten Abstandes zwischen Molybdän und Sauerstoff in der Ebene von einer Erhöhung der Banddispersion auszugehen ist, deutet das auf eine Steigerung der Korrelationseffekte mit steigendem Kompressionsdruck hin. Auffällig ist,



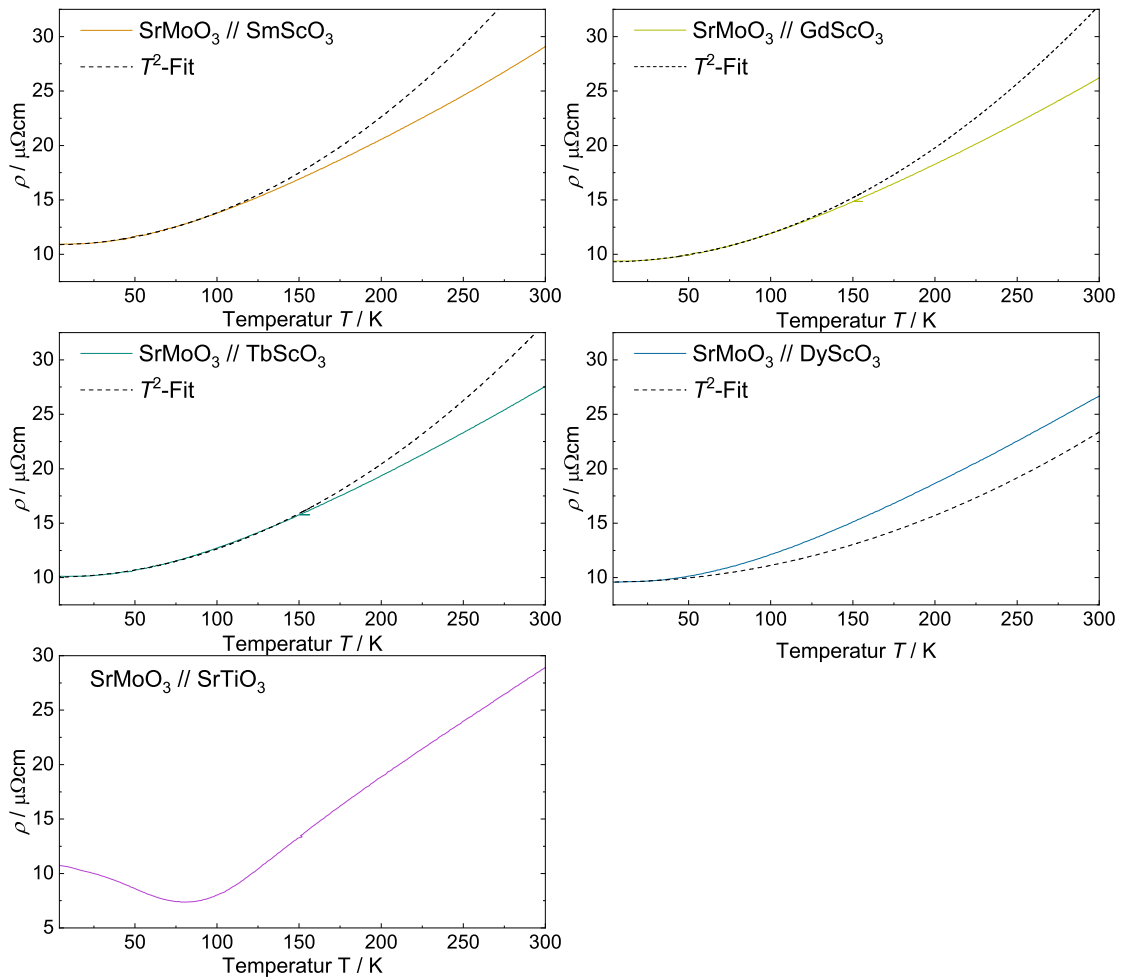


Abbildung 4.30: Temperaturabhängiger Verlauf des spezifischen Widerstandes für die Proben dieser Studie. Zusätzlich wurden Fermi-Flüssigkeiten-Fits durchgeführt, welche als gestrichelte Linie eingetragen sind.

dass der spezifische Widerstand für die Schicht auf DyScO<sub>3</sub> im Gegensatz zu den restlichen Proben der Serie für Temperaturen oberhalb von  $T^*$  Werte über der  $T^2$ -Anpassungskurve aufweist. Die Veränderung der Korrelationseffekte könnte mit der Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Zustände bei Verzerrung der Kristallstruktur zusammenhängen. Die Aufspaltung führt zu einer Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeit für die  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ -Orbitale; für Kompressionsdruck in der Ebene bedeutet das eine Zunahme der Hund'schen Kopplungsenergie  $J$ . Der Ansatz wird in Unterabschnitt 4.3.4 nochmals aufgegriffen.

Zusätzlich wurden mittels Hall-Messungen die Transporteigenschaften bestimmt. Bei Betrachtung von Abbildung 4.31 wird ersichtlich, dass die Ladungsträgerdichte keinen erkennbaren Trend in Abhängigkeit von der Fehlpassung zeigt und bei Raumtemperatur zwischen  $4,06 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (auf SrTiO<sub>3</sub>) und  $4,54 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  (auf GdScO<sub>3</sub>) variiert, was die theoretische Ladungsträgerdichte von unverzerrtem SrMoO<sub>3</sub> (2 Elektronen pro Formeleinheit) von

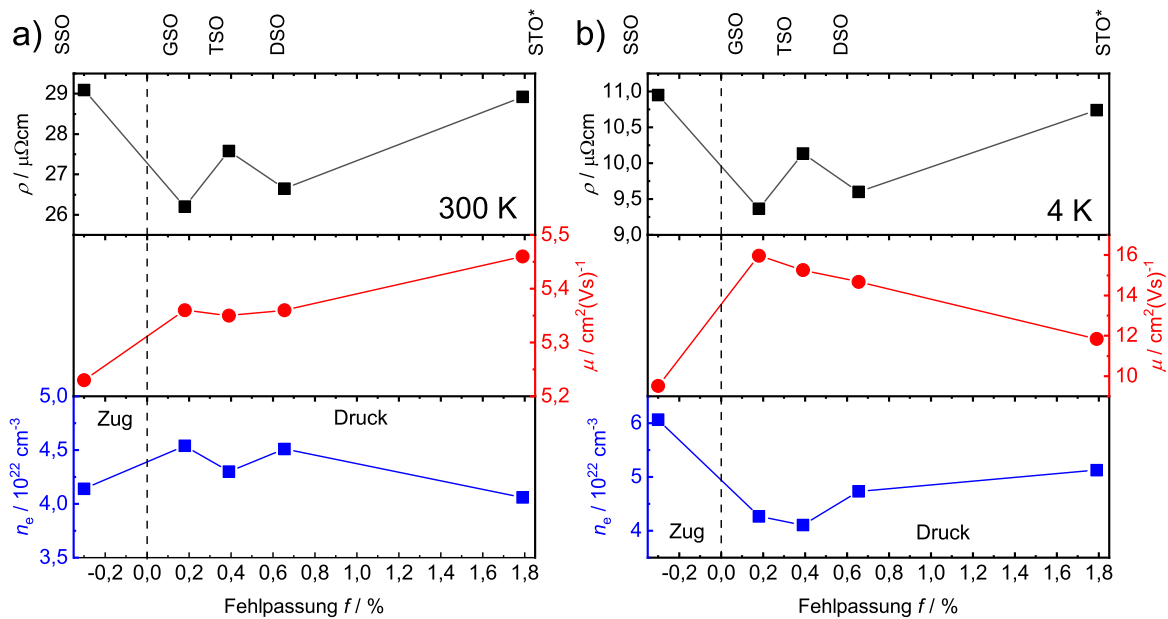


Abbildung 4.31: a) Hall-Transporteigenschaften und spezifischer Widerstand bei 300 K und b) Hall-Transporteigenschaften und spezifischer Widerstand bei 4 K.

$3,18 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  deutlich übersteigt. Grund hierfür sind möglicherweise die Ausbildung von Sauerstoff-Störstellen, was zu einer nominellen Überreduktion der Molybdänkationen und einer zusätzlichen Elektronendotierung führt. Die Ladungsträgermobilität  $\mu$  ist für die Schichten auf  $\text{DyScO}_3$ ,  $\text{TbScO}_3$  und  $\text{GdScO}_3$  nahezu konstant ( $5,35 - 5,36 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ ). Für  $\text{SrMoO}_3$  auf  $\text{SmScO}_3$  fällt sie geringfügig ab. Die Ladungsträgermobilitäten bei 4 K weisen einen deutlicheren Trend auf. Für diesen Temperaturbereich dominiert die Elektron-Elektron-Streuung und die Leitfähigkeit von  $\text{SrMoO}_3$  verhält sich wie eine konventionelle Fermi-Flüssigkeit, was durch die  $T^2$ -Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes verdeutlicht wird. Die höchste Ladungsträgermobilität bei  $T = 4 \text{ K}$  zeigt  $\text{SrMoO}_3$  auf  $\text{GdScO}_3$ , mit dem es auch die geringste Fehlpassung besitzt. Sowohl für stärkere Kompressionsspannungen, wie auch für eine höhere Zugspannung in der Ebene, fällt die Ladungsträgermobilität signifikant ab. Dabei scheint sich die Zugspannung stärker auf die Mobilität auszuwirken.

### Elektrische Eigenschaften von $\text{SrMoO}_3$ auf $\text{SrTiO}_3$

Die Ladungsträgermobilität auf  $\text{SrTiO}_3$  besitzt bei Raumtemperatur den höchsten Wert der Probenreihe ( $5,46 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ ), wobei der Unterschied zu den anderen Proben nicht stark ausgeprägt ist. Dies erscheint überraschend, da das Material aufgrund der Teilrelaxierung eine höhere Defektkonzentration aufweist, was sich negativ auf die Mobilität auswirkt, da die Defekte zusätzliche Streuzentren für die Ladungsträger bilden. Demnach sollte das Material einen höheren elektrischen Widerstand – und somit eine erheblich reduzierte Ladungsträgermobilität im Vergleich zu den übrigen Proben der Serie – zeigen. In der Realität sind die Werte jedoch vergleichbar. Für  $\text{SrMoO}_3$  wird in der Literatur berichtet, dass der spezifische Widerstand nicht stark von Defekten beeinflusst wird, da diese in der Bandstruktur keine Defektzustände nahe des Fermi-Niveaus ausbilden<sup>[161]</sup> oder aufgrund der hohen Elektronendichte stark abgeschirmt

---

werden.<sup>[13]</sup>

Eine weitere, unvorhergesehene Beobachtung ist der Verlauf von  $\rho(T)$ . Nach einem im Vergleich zu den restlichen Proben stark positiven Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes ( $d\rho/dT > 0$ ), wechselt er bei ungefähr  $T = 80$  K das Vorzeichen und steigt nach einem Minimum von  $\rho = 7,4 \mu\Omega\text{cm}$  wieder an. Der Effekt tritt ebenfalls für die Probe ohne SrTiO<sub>3</sub> Schutzschicht auf. Ein solches Verhalten wurde in der Literatur, die temperaturabhängige Messungen des spezifischen Widerstandes an SrMoO<sub>3</sub> auf SrTiO<sub>3</sub> durchgeführt haben, bisher nicht beschrieben. Allerdings lagen die berichteten Werte, mit Ausnahme der Arbeit von Stoner *et al.*,<sup>[70]</sup> bei Raumtemperatur über  $100 \mu\Omega\text{cm}$ <sup>[161, 178]</sup>, was auf hohe Defektkonzentrationen oder Off-Stöchiometrien schließen lässt, die diesen Effekt überlagern.

Es existieren verschiedene Effekte, die einen Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten hervorrufen können. Der Kondo-Effekt tritt bei Metallen auf, welche ferromagnetische Störstellen aufweisen.<sup>[179]</sup> Allerdings konnte in Messungen des magnetischen Momentes für die SrMoO<sub>3</sub>-Schicht auf SrTiO<sub>3</sub> keine Hysterese beobachtet werden. Auch für temperaturinduzierte Metall-Isolator- beziehungsweise Metall-Halbleiter-Übergänge tritt ein Vorzeichenwechsel für  $\rho(T)$  auf. In diesem Fall wäre der spezifische Widerstand in diesem Fall außergewöhnlich niedrig, da das System für einen solchen Übergang bereits eine Elektronenkorrelation nahe  $U_c$  aufweisen muss. Dies würde einhergehen mit einer Steigerung der effektiven Masse und Reduzierung der Ladungsträgermobilität (siehe Abschnitt 2.3). Der Verlauf von  $\rho(T)$  auf DyScO<sub>3</sub> (Abbildung 4.30) könnte jedoch auf beginnende Korrelationseffekte hinweisen, da die Kompression in der Ebene für diese Schicht ähnlich hoch ist ( $\varepsilon = 0,73\%$ ).

Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausbildung von schwacher Anderson-Lokalisierung.<sup>[180]</sup> Diese kann bei metallisch leitfähigen Materialien mit hoher Ladungsträgermobilität und hoher Defektdichte auftreten und bewirkt eine Erhöhung des Widerstandes durch Interferenz der gestreuten Elektronen an Defekten. Bei Anlegen eines Magnetfeldes bricht die Lokalisierung zusammen, was als lokales Extremum für den magnetoresistiven Effekt zu beobachten ist, wie beispielsweise in der Arbeit von Diaz *et al.* gezeigt wird.<sup>[181]</sup> Um eine potentielle schwache Lokalisierung in der Schicht zu untersuchen, wurden elektrische Widerstandsmessungen bei angelegtem Magnetfeld senkrecht zur Stromflussrichtung durchgeführt und so der magnetoresistive Effekt bei verschiedenen Temperaturen an der Probe untersucht.

Die Messungen des magnetoresistiven Effektes weisen ein starkes Rauschen auf, was vermutlich auf den Messaufbau zurückzuführen ist und die Interpretation der Ergebnisse erschwert. Für Temperaturen unterhalb und nahe des Widerstandminimums weist die Schicht einen positiven magnetoresistiven Effekt auf, welcher am stärksten für  $T = 54$  K ausfällt. Für  $T = 154$  K lässt sich im gemessenen Bereich von  $-10 \text{ T} < H < 10 \text{ T}$  kein beziehungsweise nur ein sehr schwacher magnetoresistiver Effekt erkennen. Bei Auftreten von Anderson-Lokalisierung sollte sich für tiefe Temperaturen bei  $0 \text{ T}$  ein lokales Extremum ausbilden. Dies konnte in der Probe jedoch bis zu einer Temperatur von  $T = 4$  K nicht beobachtet werden.

Zusammenfassend gibt es keine Hinweise auf einen Einfluss von Defekten oder magnetische Störstellen auf den spezifischen Widerstand bei tiefen Temperaturen. Deshalb werden Korrelationseffekte als wahrscheinlichste Ursache für das beobachtete Verhalten von SrMoO<sub>3</sub> auf SrTiO<sub>3</sub> angenommen, was in Unterabschnitt 4.3.4 nochmals aufgegriffen wird.

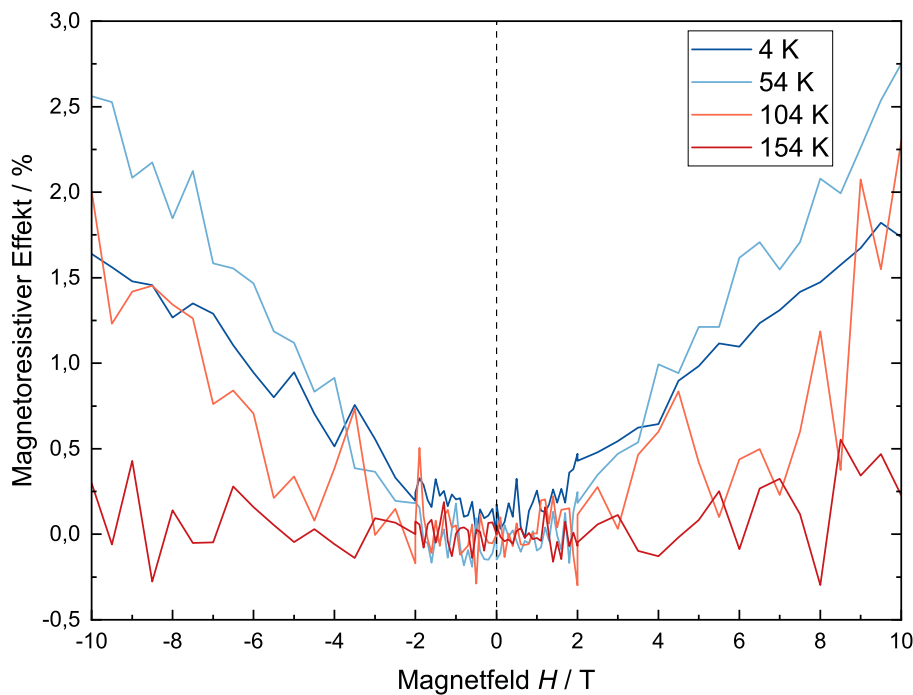


Abbildung 4.32: Messungen des magnetoresistiven Effektes bei Anlegen eines Feldes senkrecht zum Stromfluss an der SrMoO<sub>3</sub>-Schicht auf SrTiO<sub>3</sub>-Substrat.

#### Elektrische Eigenschaften von epitaktisch verspanntem SrMoO<sub>3</sub> auf NdScO<sub>3</sub>

Für die Schichten von SrMoO<sub>3</sub> auf NdScO<sub>3</sub> konnte mit der Vierpunktmessung in van der Pauw-Geometrie kein spezifischer Widerstand bestimmt werden. Im Gegensatz zu der Probe SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> mit  $x = 0,5$  auf GdScO<sub>3</sub> wurde mit Zweipunktmessung allerdings ein Widerstand gemessen. Dabei unterschieden sich die Werte um mehrere Größenordnungen abhängig davon, entlang welcher kristallografischen Richtung die Elektroden angelegt wurden. In der [100]-Richtung der Schicht, welche parallel zur [110]<sub>o</sub>-Richtung des Substrates ist, wurde ein Widerstand von  $R = 38 \text{ k}\Omega$  gemessen; senkrecht dazu, in [010]-Richtung (entspricht [001]-Richtung des Substrates) beträgt der Widerstand  $R = 68 \Omega$ . Diese Anisotropie hängt mutmaßlich mit den unterschiedlichen Werten für die Fehlpassung in diese Raumrichtungen zusammen. Die beiden pseudokubischen Richtungen  $[110]_o = [100]_{pc}$  und  $[001]_o = [010]_{pc}$  weisen unterschiedliche Gitterkonstanten auf ( $a_{[100]_{pc}} = 4,014 \text{ \AA}$ ,  $b_{[010]_{pc}} = 4,002 \text{ \AA}$ ), weshalb auch das epitaktisch verspannte SrMoO<sub>3</sub> unterschiedliche Gitterkonstanten in der Ebene aufweist. Dadurch unterscheiden sich auch die Bindungsabstände zwischen Molybdän- und Sauerstoffkationen in  $a$ - und  $b$ -Richtung, wobei die Richtung mit der größeren Gitterkonstante  $a$  den höheren Widerstand aufweist. Eine vollständige Erklärung für das Auftreten der hohen Anisotropie kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt allerdings nicht gegeben werden.

#### 4.3.3 Optische Eigenschaften

In Abbildung 4.33 sind die Reflexionsspektren für unpolarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von  $\theta = 6^\circ$  (fast-senkrechte Einstrahlung) im Bereich von  $E_p = 0,5 - 6 \text{ eV}$  wiedergegeben.

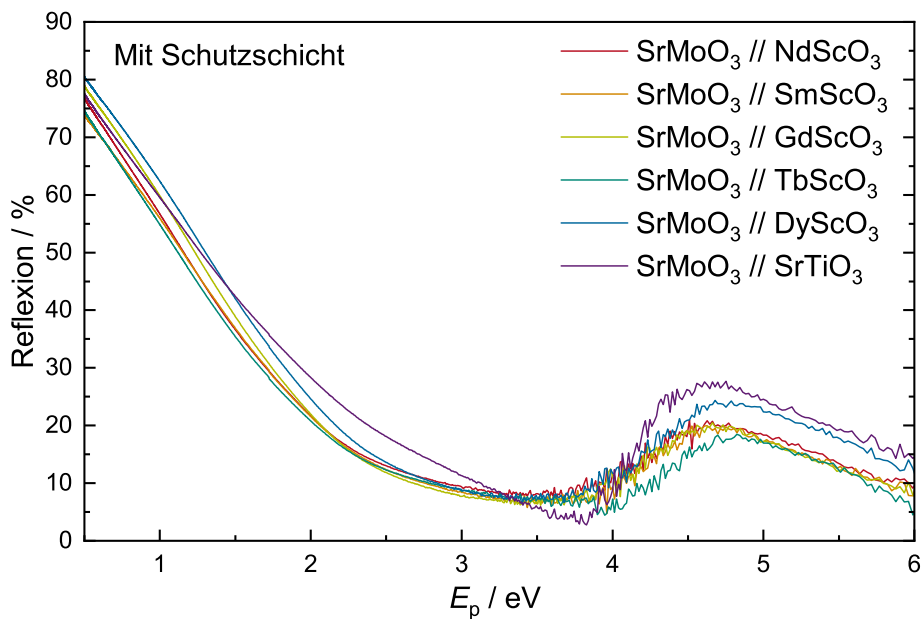


Abbildung 4.33: Reflexionsspektren der epitaktisch verspannten SrMoO<sub>3</sub>-Schichten mit 3 Einheitszellen SrTiO<sub>3</sub>-Schutzschicht im Bereich von 0,5 eV < E<sub>p</sub> < 6 eV.

Da an den opaken Substraten keine Transmissionsmessungen möglich waren, wurde die Plasmafrequenz aus der dielektrischen Funktion bestimmt, welche durch Kramers-Kronig-Transformation mit der Software RefFIT<sup>[115]</sup> aus den Reflexionsspektren gewonnen wurde. Für die Analyse wurde der Frequenzbereich von  $\omega = 4000 - 25.000 \text{ cm}^{-1}$  verwendet ( $E_p \approx 0,5 - 3,1 \text{ eV}$ ), welcher unterhalb der optischen Übergangsenergien der verwendeten Substrate und SrMoO<sub>3</sub> liegt. Der Beitrag der optischen Übergänge zur dielektrischen Funktion kann in diesem Bereich als konstant angenommen werden und wird in Gleichung 2.34 durch den Parameter  $\epsilon_\infty$  berücksichtigt. Aus der erhaltenen dielektrischen Funktion wird anschließend die Nullstelle des Realteils  $\epsilon'$  bestimmt, was mit der gescreenten Plasmafrequenz gleichgesetzt ist.

Obwohl die Kramers-Kronig Transformation durch das *variational dielectric fitting (VDF)* modellunabhängig ist, ist eine Modellierung vor der Parametrisierung des Oszillatornetzes notwendig, um das Reflexionsspektrum außerhalb des Messbereiches möglichst realistisch zu extrapolieren. Für alle Proben wurde das Modell „Schicht auf Substrat“ gewählt, um den Beitrag der Grenzflächenreflexion zu berücksichtigen. Für die Substrate wurde eine konstante dielektrische Funktion mit  $\epsilon_\infty = n^2$  eingestellt. Der Brechungsindex  $n$  wurde aus winkelabhängigen Reflexionsmessungen für p-polarisiertes Licht ermittelt, aus deren Minimum  $n$  berechnet wurde. Als Beispiel sind die Messungen für  $\lambda = 1.000 \text{ nm}$  in Abbildung 4.34 wiedergegeben, die winkelabhängigen Reflexionsspektren für weitere Wellenlängen finden sich im Anhang (Abbildung A13 und Abbildung A14). Für  $\lambda = 1.500 \text{ nm}$  sind einige Messungen aufgrund von geringer Intensität so stark verrauscht, dass keine Bestimmung des Brewsterwinkels möglich war. Die berechneten Brechungsindizes sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Die Schichten wurden mit einem einzelnen Oszillator für den Beitrag der freien Elektronen modelliert. Das Reflexionsspektrum der Schichten konnte allerdings nicht mit einem klassischen

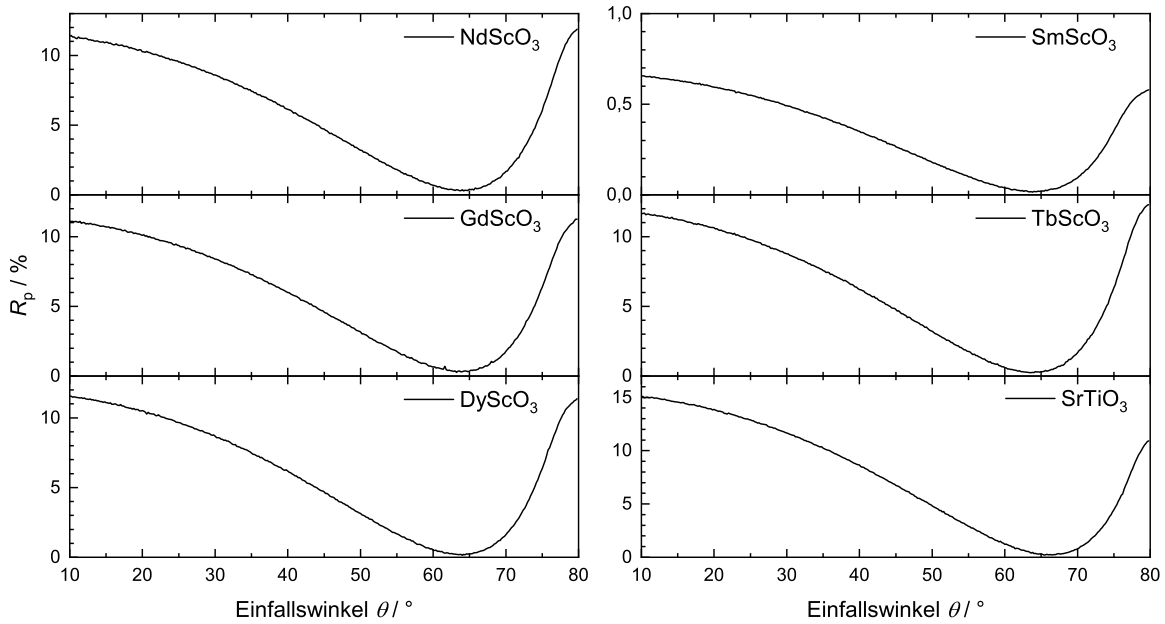


Abbildung 4.34: Messungen der winkelabhängigen Reflexion von p-polarisiertem Licht für  $\lambda = 1.000 \text{ nm}$ . Der Einfallswinkel bezieht sich dabei auf den Winkel zwischen dem Wellenvektor des Lichtes und der Normalen der Oberfläche.

Tabelle 4.7: Ermittelte Brechungsindizes  $n$  der unbeschichteten Substrate durch Bestimmung des Brewsterwinkels für  $\lambda = 500, 1000, 1500 \text{ nm}$ .

$\lambda / \text{nm}$	NdScO <sub>3</sub>	SmScO <sub>3</sub>	GdScO <sub>3</sub>	TbScO <sub>3</sub>	DyScO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>
500	2,01	2,03	1,93	2,05	1,83	2,43
1.000	2,07	2,03	1,98	2,05	2,05	1,84
1.500	2,01	2,03	1,98	-	-	-

Drude-Oszillator angepasst werden. Aus den temperaturabhängigen Messungen des spezifischen Widerstandes wurde bereits ersichtlich, dass sich SrMoO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur nicht wie eine Fermi-Flüssigkeit verhält und deshalb auch die optischen Eigenschaften abweichendes Verhalten zeigen.<sup>[91]</sup> Deshalb wurde für die Modellierung der freien Ladungsträger in SrMoO<sub>3</sub> ein allgemeines Oszillatormodell für Nicht-Fermi-Flüssigkeiten verwendet.<sup>[116, 182]</sup>

$$\epsilon = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_1)^{2\alpha}(\omega + i\gamma_2)^{1-2\alpha}} \quad (4.5)$$

Mit dem Modell für Nicht-Fermi-Flüssigkeiten konnten die Reflexionsspektren mit einem einzigem Oszillator angepasst werden, was für einen allgemeinen Drude-Oszillator nicht möglich war. Der Realteil der nach Anpassung und VDF erhaltenen dielektrischen Funktionen und die Plasmafrequenzenergien sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Außerdem sind die Parameter, die für die Anpassung verwendet wurden, in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Die Werte der auf diese Weise erhaltenen Plasmafrequenzenergien für SrMoO<sub>3</sub> variieren

zwischen  $E(\omega_p) = 2,03$  eV auf SrTiO<sub>3</sub> und  $E(\omega_p) = 1,69$  eV auf SmScO<sub>3</sub> und NdScO<sub>3</sub>. Damit liegen sie etwas niedriger als die Plasmafrequenzenergie, die in Abschnitt 4.2 für SrMoO<sub>3</sub> auf GdScO<sub>3</sub> bestimmt wurde ( $E(\omega_p) = 2,12$  eV). Dennoch sind die Werte vergleichbar mit denen aus der Literatur ( $E(\omega_p) = 1,73 - 2,03$  eV).<sup>[5, 7, 70, 183]</sup> Weiterhin lässt sich ein grober, allerdings kein eindeutiger Trend der Plasmafrequenzenergien in Abhängigkeit von der Gitterkonstante erkennen. Dabei nimmt  $E(\omega_p)$  mit steigender Gitterkonstante in der Ebene zu. Der Trend wird durch die gestrichelten Linien im Diagramm verdeutlicht, welche keine physikalische Bedeutung besitzen. Die Schichten auf TbScO<sub>3</sub> und SrTiO<sub>3</sub> zeigen in dieser Studie ein deutlich abweichendes Verhalten. Während die Abweichung für die Schicht auf SrTiO<sub>3</sub> durch die Relaxierung der Schicht erklärt werden kann, einhergehend mit einer Steigerung der Defektdichte im Material, sind die Gründe für den niedrigen Wert auf TbScO<sub>3</sub> unbekannt. Interessanterweise weist auch die SrMoO<sub>3</sub>-Schicht auf NdScO<sub>3</sub> eine Plasmafrequenzenergie auf, die trotz der ermittelten Anisotropie des elektrischen Widerstandes in den Trend passt. Da  $E(\omega_p)$  mit steigender Banddispersion, welche aus einer Reduzierung der Bindungslänge Mo – O resultiert, abnehmen sollte, wird vermutet, dass die Ergebnisse aus der verwendeten Methode und Messgeometrie stärker von den  $\epsilon_{xx}$  und  $\epsilon_{yy}$ -Komponenten der dielektrischen Funktion beeinflusst werden.  $\epsilon_{xx}$  und  $\epsilon_{yy}$  sind dabei jene Komponenten der tensorwertigen dielektrischen Funktion, die parallel zur [100]- und [010]-Richtung der Schicht und, bei senkrechter Einstrahlung, in der gleichen Ebene wie der Feldvektor des einfallenden Lichtes liegen. Aufgrund der Querkontraktion würde sich für den Wellenvektor in [001]-Richtung durch die Komponente  $\epsilon_{zz}$  mutmaßlich ein entgegengesetzter Trend zeigen. Dadurch käme es bei stärkerem Einfluss von  $\epsilon_{zz}$ , zum Beispiel bei nicht-senkrechter Einstrahlung, zur einer geringeren Verschiebung von  $E(\omega_p)$  bis hin zur vollständigen Kompensation der Effekte.<sup>[145]</sup> Die Ergebnisse bestätigen qualitativ den Trend, der in der Arbeit von Paul und Birol durch Computersimulationen berechnet wurde,<sup>[145]</sup> auch wenn sie insgesamt höhere Plasmafrequenzenergien für SrMoO<sub>3</sub> angeben.

#### 4.3.4 Aufhebung der Orbitalentartung in epitaktisch verspanntem SrMoO<sub>3</sub>

Sowohl die elektrischen, als auch die optischen Charakterisierungen der Probenreihe weisen darauf hin, dass die epitaktische Verspannung der Schichten für hohe Fehlpassungen zu Änderungen der Bandstruktur im Materialsystem führt. Eine Veränderung der Bandstruktur ergibt

Tabelle 4.8: Parameter, die zum Anpassen des Oszillators an die Reflexionskurve von epitaktisch verspanntem SrMoO<sub>3</sub> auf Substraten unterschiedlicher Fehlpassungen verwendet wurden.

Substrat	$\epsilon_\infty$	$\omega_p / \text{cm}^{-1}$	$\gamma_1 / \text{cm}^{-1}$	$\alpha$	$\gamma_2 / \text{cm}^{-1}$
NdScO <sub>3</sub>	1,91	52.216	-263.524	0,145	57.761
SmScO <sub>3</sub>	1,85	32.028	-38.215	0,134	30.948
GdScO <sub>3</sub>	2,30	49.547	-117.871	0,151	50.060
TbScO <sub>3</sub>	1,89	37.531	-63.449	0,139	41.029
DyScO <sub>3</sub>	2,12	46.513	-96.084	0,153	48.953
SrTiO <sub>3</sub>	1,92	77.535	-602.463	0,146	94.290

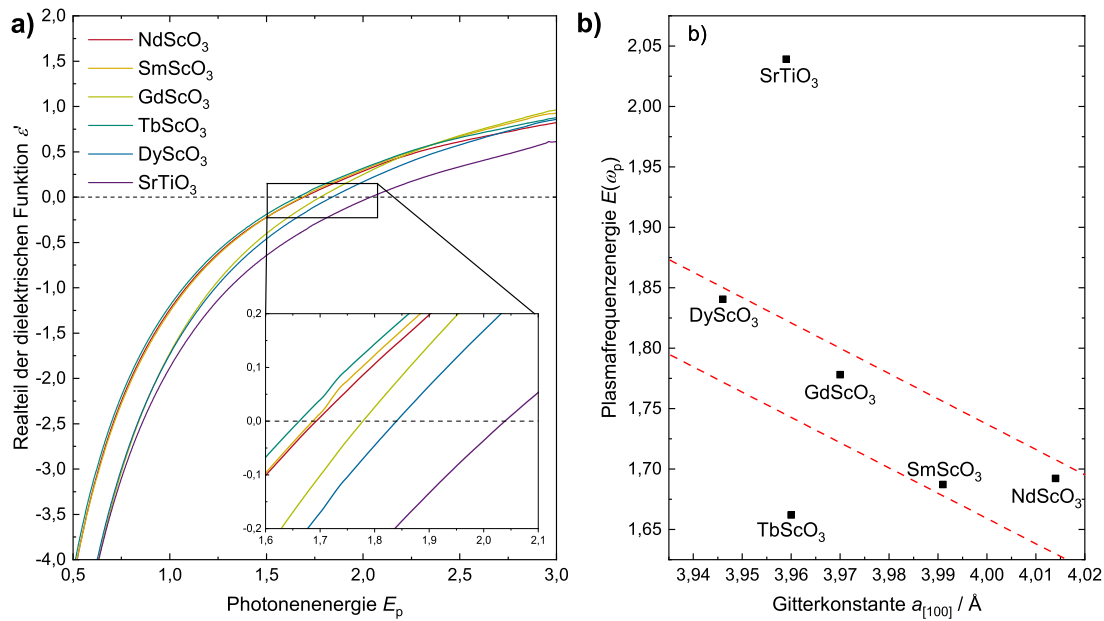


Abbildung 4.35: a) Realteil der dielektrischen Funktionen von SrMoO<sub>3</sub> auf unterschiedlichen Substraten. b) Mittels Kramers-Kronig-bedingter Anpassung der Reflexion bestimmte Plasmafrequenzenergien über der Gitterkonstante der SrMoO<sub>3</sub> Schichten in der Ebene. Für die Darstellung wurde die Gitterkonstante in [110]-Richtung des Substrates gewählt (entspricht [001]<sub>pc</sub>)

sich aus der Orbitalaufspaltung in Folge der epitaktischen Verzerrung des Kristalls. Im unverzerrten Kristall spalten sich die fünf 4d-Orbitale aufgrund des Kristallfeldes in zwei energetisch angehobene ( $d_{x^2 - y^2}$  und  $d_{3z^2}$ ,  $e_g$ -Orbitale) und drei energetisch abgesenkte Zustände ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xy}$ ,  $t_{2g}$ -Orbitale) auf. Die zwei Valenzelektronen des Mo<sup>4+</sup>-Kations in SrMoO<sub>3</sub> besetzen nach den Hund'schen Regeln zwei der drei  $t_{2g}$ -Orbitale jeweils einfach. Aus diesen Zuständen geht im Festkörper das teilgefüllte Leitungsband für SrMoO<sub>3</sub> hervor.

Eine tetragonale Verzerrung des Kristalls, wie sie bei epitaktischer Verspannung auftritt, führt nun zu einer weiteren Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Zustände. Dabei unterscheidet sich die Aufspaltung je nach Vorzeichen der Fehlpassung, das heißt je nachdem, ob der Kristall in der Ebene gestaucht oder gestreckt wird. Für eine Kompression in der Ebene werden die Bindungslängen zwischen Molybdän- und Sauerstoffionen in Richtung der  $a$ - und  $b$ -Achse reduziert, während sie sich in Richtung der  $c$ -Achse aufgrund der Querkontraktion vergrößert. Dadurch kommt es zu einer energetischen Absenkung von  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ , während  $d_{xy}$  energetisch angehoben wird. Für eine Expansion in der Ebene vergrößert sich der Bindungsabstand entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse, weshalb das  $d_{xy}$ -Orbital in diesem Fall energetisch absenkt wird;  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  werden demnach angehoben. In Abbildung 4.36 ist die Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Zustände schematisch dargestellt.

In unverzerrtem SrMoO<sub>3</sub> ist die Besetzungswahrscheinlichkeit für alle drei  $t_{2g}$ -Zustände identisch. Durch die Verzerrung und der einhergehenden Aufhebung der Entartung werden energetisch niedrigere Zustände bevorzugt und ihre Besetzungswahrscheinlichkeit steigt. Starke Verzerrungen und/oder hohe Korrelationseffekte verstärken diesen Effekt.<sup>[175]</sup> Im Falle von



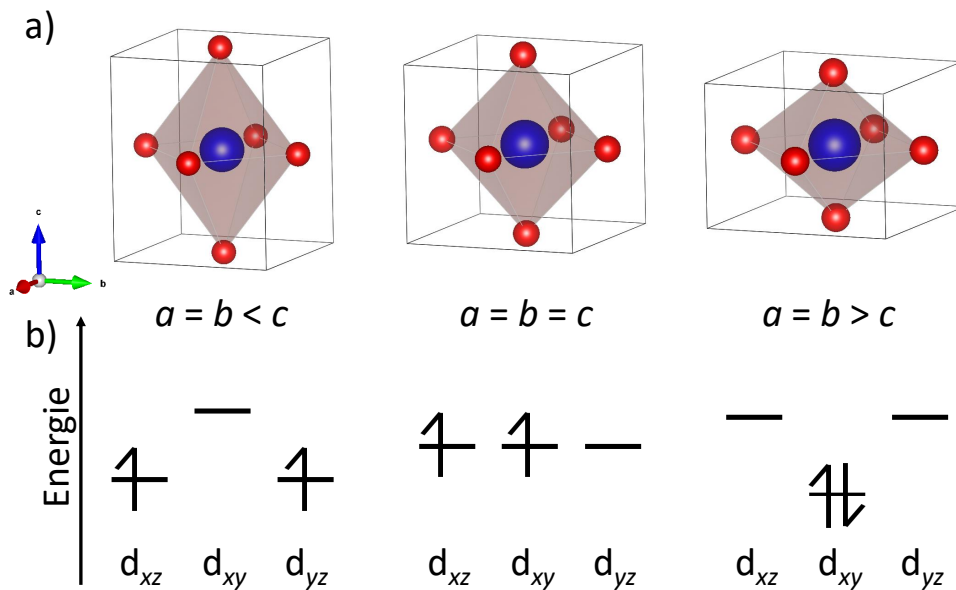


Abbildung 4.36: a) Tetragonale Einheitszelle von  $\text{SrMoO}_3$  für epitaktischen Kompressionsdruck (links) und Zugspannung (rechts) in der Ebene, außerdem die unverzerrte, kubische Kristallstruktur (Mitte). b) Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Zustände aufgrund der Verzerrung des Koordinationsoktaeders und Besetzung durch die zwei Valenzelektronen des Molybdänkations.

epitaktischem Kompressionsdruck werden die  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  jeweils einfach besetzt. Das daraus resultierende, kombinierte  $d_{xz}/d_{yz}$ -Band ist somit halbgefüllt, was aufgrund der Hund'schen Koppelungsenergie  $J$  zu einer signifikanten Erhöhung der Korrelationseffekte führt.<sup>[23, 25]</sup> Bereits in den Anpassungen der  $\rho(T)$ -Kurven konnte eine kontinuierliche Steigerung des Anpassungsparameters  $A$  festgestellt werden, was als Maß für die Korrelationseffekte im Material gewertet wird. Der temperaturabhängige Verlauf des spezifischen Widerstandes von  $\text{SrMoO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3$  kann deshalb als Grenzfall begriffen werden, bei dem ein hohes  $J$  zu beginnenden Lokalisationseffekten bei tiefen Temperaturen führt. Demnach besitzt  $\text{SrMoO}_3$  bei ausreichender tetragonaler Verzerrung durch Kompressionsdruck in der Ebene einen isolierenden Grundzustand in Folge der Hund'schen Koppelungsenergie.

Im Gegensatz dazu führt eine starke Zugspannung in der Ebene zu einer stärkeren Besetzungswahrscheinlichkeit des  $d_{xy}$ -Orbitals, welches bei zweifacher Besetzung durch die Valenzelektronen des Molybdänkations vollständig besetzt ist. Die erhöhte Besetzungswahrscheinlichkeit könnte einen Erklärungsansatz für den hohen elektrischen Widerstand für die Probe auf  $\text{NdScO}_3$  liefern. Da die Schicht nicht vollständig isolierend ist, befindet sich  $\text{SrMoO}_3$  in einem Übergangsbereich zwischen delokalisierten und lokalisierten Elektronen. Für  $\text{SrMoO}_3$  ist bisher nach aktuellem Kenntnisstand keine Literatur über eine spannungsinduzierte Lokalisation der Ladungsträger bekannt. Deshalb wird stattdessen ein Vergleich mit dem  $d^2$ -Analog  $\text{SrCrO}_3$  herangezogen, dessen  $B$ -Kation Chrom der 3d-Übergangsmetallreihe angehört. Für diese Verbindung wurde kürzlich ein spannungsinduzierter Metall-Isolator-Übergang für epitaktisch verspannte Schichten auf Substraten unterschiedlicher Fehlpassung ( $\text{LSAT}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$ ,  $f = 1,2\%$ ,  $2\%$ ,  $3,2\%$ ) gezeigt.<sup>[184]</sup> In der Arbeit von Carta und Ederer wird der Über-

---

gang mit Jahn-Teller-Verzerrungen in Verbindung gebracht, welche durch Zusammenspiel von epitaktischer Verspannung und Elektronenkorrelation  $U$  stabilisiert wird und zu isolierenden Eigenschaften führen kann.<sup>[185]</sup> In der Studie wird von einer Übergangsregion zwischen metallischer und isolierender Phase berichtet, in der  $\text{SrCrO}_3$  eine reduzierte Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-niveaus aufweist. Dieser Zustand wird als „semimetallische“ Phase bezeichnet. Inwiefern die Erkenntnisse auf  $\text{SrMoO}_3$  übertragen werden können, bleibt offen, da die Verbindung aufgrund des 4d-Valenzorbitals geringere Korrelationseffekte aufweist als das Chromat mit einem 3d-Valenzorbital. Des Weiteren ist unklar, wie die hohe Anisotropie des elektrischen Widerstandes für  $\text{SrMoO}_3$  auf  $\text{NdScO}_3$  zu Stande kommt und sich die orthorhombische Verzerrung auf die Kristallfeldaufspaltung und Bandstruktur auswirkt.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

---

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Synthese von hochleitfähigen Perowskiten und der Anpassung der elektrischen und optischen Eigenschaften für die potentielle Anwendung als transparente Elektrode ohne den Einsatz von Indium. Diese zeichnen sich durch niedrige Schichtwiderstände, gepaart mit optischer Transparenz in weiten Teilen des sichtbaren Spektrums aus. Zu Beginn der Arbeit waren jedoch keine Verbindungen aus dieser Materialklasse bekannt, welche eine vollständige Transparenz im sichtbaren Spektrum zeigen, definiert als der Energiebereich zwischen optischer Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  und Plasmafrequenzenergie  $E(\omega_p)$ . Die Frage nach den Möglichkeiten zur Anpassung der optischen Eigenschaften bei gleichzeitigem Erhalt der hohen Leitfähigkeit ist somit eine der Kernprobleme für die zukünftige Anwendung in der Technologie und Hauptmotivation dieser Arbeit.

Die untersuchten Materialien wurden in Form von epitaktischen Dünnschichten auf einkristallinen Substraten hergestellt. Dazu wurde die gepulster Laserabscheidung (PLD, engl. *pulsed laser deposition*) verwendet, da sie sich in besonderem Maße für die Herstellung von Schichten mit mehreren Kationen in der Verbindung eignet. Die Optimierung der Depositionsparameter beinhaltete die systematische Anpassung der Laserenergie und -dichte, Spotgröße, Pulsfrequenz, Substrattemperatur, Kammerdruck, Gasfluss und den Substrat-Target-Abstand. Einige ausgewählte Optimierungsstudien wurden im Bezug auf die Rolle der räumlichen Ausdehnung der Plasma Plume vorgestellt. Dabei wurde festgehalten, dass besonders hohe Schichtqualitäten erreicht werden, wenn die maximale Ausdehnung der Primärplume ungefähr dem Abstand zwischen Substrat- und Targetoberfläche entspricht. Außerdem lässt sich das Reduktionsverhalten durch die Sauerstoffvolatilität des Prozesses kontrollieren, indem die Spotgröße unter Beibehaltung der Laserenergiedichte angepasst wird. Da das Initialwachstum für die Synthese von epitaktisch verspannten Schichten mit geringer Defektdichte von hoher Bedeutung ist, wurde ebenfalls der Einsatz von verschiedenen Zwischenschichten und die Auswirkung auf das Schichtwachstum untersucht. Dabei wurde erkannt, dass die Kinetik an der Substratoberfläche durch die Erhöhung der Stufendichte von stärkerer Bedeutung ist als die Thermodynamik aufgrund der Oxidationszustände im Substrat. Wie anhand von  $\text{LaAlO}_3$  (3+/3+) und  $\text{SrTiO}_3$  (2+/4+) gezeigt wurde, können beide Verbindungen als dünne, epitaktisch verspannte Zwischenschicht eingesetzt werden, um das Schichtwachstum von hochleitfähigen Perowskiten in hohem Maße zu verbessern und Schichten mit niedrigen spezifischen Widerständen zu erhalten.

Um die optischen Eigenschaften hinsichtlich der potentiellen Anwendung als transparente Elektrode zu optimieren, wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig Mischkristalle aus  $\text{SrVO}_3$  und  $\text{SrMoO}_3$  in Dünnschichtform synthetisiert. Diese Ausgangsverbindungen wurden gewählt, da sie beide hohe elektrische Leitfähigkeiten und optische Transparenz in weiten Teilen des sichtbaren Spektrums und den angrenzenden Spektralbereichen aufweisen. Dabei zeigt  $\text{SrMoO}_3$  eine reduzierte Transmission für rotes Licht und ist ansonsten bis in das

---

ultraviolette Spektrum transparent, während SrVO<sub>3</sub> reduzierte Transmission für blaues Licht zeigt, allerdings bis in das infrarote Spektrum transparent für optische Strahlung ist. Bei dem Mischkristall SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> handelt es sich um eine Mischung aus B Kationen mit den elektronischen Konfigurationen der Valenzorbitale 3d<sup>1</sup> – 4d<sup>2</sup>, somit wird durch die Mischung gleichzeitig die räumliche Ausdehnung der Valenzorbitale (3d – 4d) sowie die Bandbefüllung (d<sup>1</sup> – d<sup>2</sup>) verändert. Es wurden für x = 0,25, 0,5 und 0,75 epitaktisch verspannte, vollständig durchmischte Schichten auf Substraten mit passender Gitterkonstante erhalten; zusätzlich wurden SrVO<sub>3</sub> und SrMoO<sub>3</sub> zum Vergleich synthetisiert. Alle Proben dieser Studie wiesen vergleichbare Werte des spezifischen Widerstandes im Bereich von  $\rho = 31,8 - 49,5 \mu\Omega\text{cm}$  auf. Zusätzlich zeigten Hall-Transportmessungen, dass die Ladungsträgerdichte in SrV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> mit steigendem Molybdänanteil zunimmt. In den Transmissionsmessungen wird beobachtet, dass sich das Transparenzfenster der Mischkristalle, welches als Spektralbereich zwischen der optischen Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  und der Plasmafrequenzenergie  $E(\omega_p)$  definiert wird, graduell zwischen denen der Ausgangsverbindungen verschiebt. Für x = 0,5 konnte ein Optimum gefunden werden, bei dem sich sowohl  $E_g^{\text{Opt}}$ , als auch  $E(\omega_p)$  an den Grenzen des sichtbaren Spektrums befinden. Somit konnte für eine 20 nm dicke Schicht mit einem Schichtwiderstand von  $12 \Omega\text{sq}^{-1}$  ( $\rho = 32 \mu\Omega\text{cm}$ ) eine optische Transmission von über 84 % im gesamten sichtbaren Spektrum bestimmt werden. Der Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen und Simulationsberechnungen zeigt, dass die Plasmafrequenzenergie durch ein Zusammenspiel von Korrelationseffekten im Kristall und Bandbefüllung beeinflusst wird, während die optische Übergangsenergie kaum von der Renormalisierung des Leitungsbandes beeinflusst wird und deshalb maßgeblich von der Bandbefüllung und energetischen Lage des Leitungsbandes relativ zum Valenzband abhängt. Abschließend lässt sich sagen, dass die Synthese von Mischkristallen eine vielversprechende Methode für die Anpassung der optischen Eigenschaften von hochleitfähigen Perowskiten darstellt und einen wichtigen Schritt in Richtung der technischen Anwendbarkeit bedeutet.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit untersucht, wie sich der Einfluss von epitaktischer Verspannung auf die elektrischen und optischen Eigenschaften von hochleitfähigen Perowskiten auswirkt. Ziel war es, die Banddispersion des Leitungsbandes mit einer Verzerrung des Koordinationsoktaeders im Material zu verändern, was sich auf  $E(\omega_p)$  auswirkt. Als Modell wurde die Verbindung SrMoO<sub>3</sub> gewählt, da sich deren Plasmafrequenzenergie im sichtbaren Spektrum befindet und weiterer Anpassung bedarf, um sie für den Einsatz als transparente Elektrode zu optimieren. Durch die epitaktische Abscheidung auf Substraten unterschiedlicher Fehlpassung wurden Schichten mit starker tetragonaler beziehungsweise orthorhombischer Verzerrung der Kristallstruktur erhalten und untersucht. Die spezifischen Widerstände der Proben lag im Bereich von  $\rho(300 \text{ K}) = 26,2 - 29,1 \mu\Omega\text{cm}$  und war somit trotz Verzerrungen des Kristalls in der gesamten Probenreihe vergleichbar. Die Auswertung der Reflexionsspektren zeigte, dass sich ein grober Trend hin zu reduzierten Plasmafrequenzenergien mit Zunahme der Gitterkonstante in der Ebene zeigt. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur blieb für moderate Verzerrungen vergleichbar und variierte zwischen  $26,2 - 29,1 \mu\Omega\text{cm}$ , wobei die Schicht auf GdScO<sub>3</sub> mit der geringsten Fehlpassung den niedrigsten Wert besaß. Allerdings zeigen sich Unterschiede des Verlaufs von  $\rho(T)$  bei tiefen Temperaturen, welche mit einer Zunahme der Hund'schen Kopplungsenergie  $J$  erklärt werden.  $E(\omega_p)$  konnte somit effektiv durch die Einstellung der tetragonalen Verzerrung verändert werden. Der technologische Nutzen dieser Methode für transparente Elektroden ist allerdings eingeschränkt, da sie auf der epitaktischen Verspannung beruht, welche auf Glas als amorphes Material nicht ohne Weiteres realisiert werden kann.

---

Zusätzlich sind diese Resultate streng genommen nur für senkrecht einfallendes Licht auf die (001)-Oberfläche des Kristalls gültig, da sich das elektrische Feld in dieser Anordnung in der  $a, b$ -Ebene des Kristalls befindet, wodurch das optische Verhalten des Materials durch  $\epsilon_{xx}$  und  $\epsilon_{yy}$  bestimmt wird. Für andere Kristallorientierungen oder Einfallswinkel beeinflusst zusätzlich  $\epsilon_{zz}$  die Eigenschaften, wodurch die Verschiebung der Plasmafrequenzenergie reduziert oder sogar vollständig aufgehoben wird.

Im Laufe der Arbeit wurden, insbesondere für stark verzerrte Kristallstrukturen, bemerkenswerte Beobachtungen gemacht, welche sich auf den Einfluss von Korrelationseffekten im Material zurückführen lassen. Für den Mischkristall  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x = 0,5$  wurde festgestellt, dass ein spannungsinduzierter Metall-Isolator-Übergang bei Abscheidung auf  $\text{GdScO}_3$  auftritt, welches eine Fehlpassung von  $f = 1,6\%$  aufweist. Diese Fehlpassung ist verhältnismäßig moderat, allerdings liegt für den Teil des Kristalls, bei dem Vanadium die  $B$ -Stelle der Einheitszelle besetzt, eine deutlich höhere Fehlpassung vor ( $f = 3,3\%$  für  $\text{SrVO}_3$  auf  $\text{GdScO}_3$ ). Die Lokalisation der Elektronen erfolgt im Material entweder durch eine starke Aufspaltung der  $t_{2g}$ -Zustände oder durch Ladungstransfer zwischen Molybdän und Vanadium. Auch für  $\text{SrMoO}_3$  zeigen sich mutmaßlich Lokalisationseffekte bei tiefen Temperaturen, allerdings bei starkem epitaktischen Kompressionsdruck. Diese werden damit erklärt, dass die Hund'schen Kopplungsenergie  $J$  durch stärkeren Kompressionsdruck in dem Material zunimmt, was zu einer Steigerung der Korrelationseffekte führt. Im Gegensatz dazu zeigt  $\text{SrMoO}_3$  bei starker Zugspannung auf  $\text{NdScO}_3$  einen anisotropen elektrischen Widerstand, wobei der Wert in  $[010]$ -Richtung um 3 Größenordnungen höher lag als in der  $[010]$ -Richtung. Ursache könnte hier die unterschiedliche Länge der pseudokubischen Gitterkonstanten von  $\text{NdScO}_3$  sein, welche sich durch die Epitaxie auf  $\text{SrMoO}_3$  übertragen. Außerdem kann ein Einfluss von Jahn-Teller-Verzerrungen nicht ausgeschlossen werden.

Die vorliegende Promotionstätigkeit befasste sich damit, Mechanismen zur Optimierung der optischen Eigenschaften bei gleichzeitiger Bewahrung der hohen Leitfähigkeit zu untersuchen und auszunutzen. Dabei wurde insbesondere die  $B$ -Kationenmischung als wirksame Methode identifiziert. Dennoch steht diese Entwicklung erst am Anfang. Weitere Studien sind notwendig, um die Materialklasse zu einer echten Alternative für die etablierten transparenten, leitfähigen Materialien zu entwickeln. Im Folgenden soll ein Ausblick gegeben werden, wie zukünftig an die vorliegende Arbeit angeknüpft werden kann.

### **Ausblick**

Die Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet der hochleitfähigen Perowskite lässt sich auf Basis der Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit in verschiedene Richtungen weiterführen, welche sich in zwei Kategorien einteilen lassen: Zum einen können weitere Untersuchungen durchgeführt werden, die zu einem besseren Verständnis der beobachteten Effekte in der Arbeit beitragen. Zum anderen werden Studien vorgeschlagen, die einen weiteren Schritt in Richtung der technologischen Anwendung von hochleitfähigen Perowskiten machen.

Der Ansatz der  $B$ -Kationenmischung von hochleitfähigen Perowskiten zur Anpassung der optischen Eigenschaften wurde in dieser Arbeit erstmalig vorgestellt. Die Verschiebung der optischen Übergangsenergie  $E_g^{\text{Opt}}$  und Plasmafrequenzenergie in  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  kommen dabei durch die Mischung des  $3d^1$ -Kations  $\text{V}^{4+}$  und des  $4d^2$ -Kations  $\text{Mo}^{4+}$  zustande. Um aufzuschlüsseln, wie stark sich jeweils die energetische Position des Valenzorbitals ( $3d - 4d$ ) und die Anzahl

---

der Valenzelektronen ( $d^1 - d^2$ ) auf die Eigenschaften des Mischkristalls auswirkt, können die Mischkristallsysteme  $\text{SrVO}_3 - \text{SrNbO}_3 (3d^1 - 4d^1)$  und  $\text{SrNbO}_3 - \text{SrMoO}_3 (4d^1 - 4d^2)$  untersucht werden und weitere Erkenntnisse über den Einfluss der Korrelationseffekte und der Bandbefüllung auf die Plasmafrequenzenergie in diesen Materialien liefern.

Zusätzlich zur  $B$ -Kationenmischung können die optischen Eigenschaften durch Veränderung der  $A$ -Kationen beeinflusst werden, indem die Bindungslängen zwischen  $B$ -Kation und Anion variiert werden. Dieser Ansatz ähnelt dem der epitaktischen Verspannung in Abschnitt 4.3 und zielt darauf ab, die Plasmafrequenzenergie unter Beibehaltung der optischen Übergangsenergie und der Leitfähigkeit zu beeinflussen. Allerdings wird die Bindungslänge hier in alle drei Raumrichtungen gleichmäßig verändert, wodurch es zu keiner Anisotropie der dielektrischen Funktion kommt. Bei der (Teil-)Substitution sollte vermieden werden, dass strukturelle Phasenübergänge auftreten, die zu einer Verkipfung der Koordinationsoktaeder führen. Obwohl dies zu einer Verschiebung von  $E(\omega_p)$  führt, wie am Beispiel des orthorhombischen  $\text{CaMoO}_3$  gezeigt,<sup>[70]</sup> wird der Phasenübergang von einer deutlichen Erhöhung des spezifischen Widerstandes begleitet.<sup>[186]</sup> Vorgeschlagen wird hier  $\text{BaMoO}_3$ , welches bei Raumtemperatur kubisch ist und für das vor über 60 Jahren ein spezifischer Widerstand von  $\rho = 50 \mu\Omega\text{cm}$  als gesinterte Keramik berichtet wurde.<sup>[63]</sup> Des Weiteren wird von einer optischen Übergangsenergie von  $E_g^{\text{Opt}} \approx 5 \text{ eV}$  und einer Plasmafrequenzenergie von  $E(\omega_p) = 1,7$  oder  $2 \text{ eV}$  berichtet.<sup>[4]</sup> Laut aktuellem Stand der Kenntnis existieren keine Berichte über die Synthese in Dünnschichtform oder als Einkristall. In Voruntersuchungen zu dieser Arbeit konnten jedoch epitaktische Dünnschichten auf  $\text{KTaO}_3$ -Substraten abgeschieden werden, deren spezifischen Widerstände vergleichbar mit denen von  $\text{SrMoO}_3$  waren und eine leichte Verschiebung der Reflexionskante zeigten.

Für die technologische Anwendung der Materialsysteme ist von besonderer Relevanz, dass sie kostengünstig und möglichst großflächig auf Glas abgeschieden werden können. Dazu ist ein Transfer der Depositionsmethode notwendig, da die gepulste Laserabscheidung lediglich kleine Substratgrößen erlaubt. Möglich wäre der Einsatz von Kathodenzerstäubung, aber auch chemische Gasphasenabscheidungen wie ALD (engl. *atomic layer deposition*) und CVD (*chemical vapor deposition*) sind denkbar. Für die Kathodenzerstäubung werden zwei Synthesewege vorgeschlagen. Zum einen ist die direkte Abscheidung aus kationenstöchiometrischen Targets in  $\text{H}_2/\text{Ar}$ -Atmosphäre möglich, wie für  $\text{SrVO}_3$ , beziehungsweise für  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$  gezeigt wurde.<sup>[187]</sup> Dabei kann Co-Sputtering als effektive Möglichkeit verwendet werden, Mischkristalle mit gewünschter Stöchiometrie abzuscheiden. Alternativ wird vorgeschlagen, amorphe Schichten mit kationen-stöchiometrischer Zusammensetzung bei Raumtemperatur abzuscheiden und in einem anschließenden Schritt in Formiergas zu reduzieren. Dabei muss besonders auf das Wachstum der Kristallite geachtet werden, um eine starke Zunahme der Oberflächenrauheit zu vermeiden.

Die Abscheidung von polykristallinen Schichten auf Quarzglas würde unweigerlich zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstandes führen, wodurch höhere Schichtdicken für vergleichbare Schichtwiderstände notwendig wären. Allerdings besitzt Quarzglas eine niedrigere Brechzahl als die verwendeten Substrate dieser Arbeit. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Grenzflächenreflexion zwischen Schicht und Substrat auf Glas reduziert wird, was vorteilhaft für die Transmission ist und höhere Schichtdicken zulässt.

# Anhang

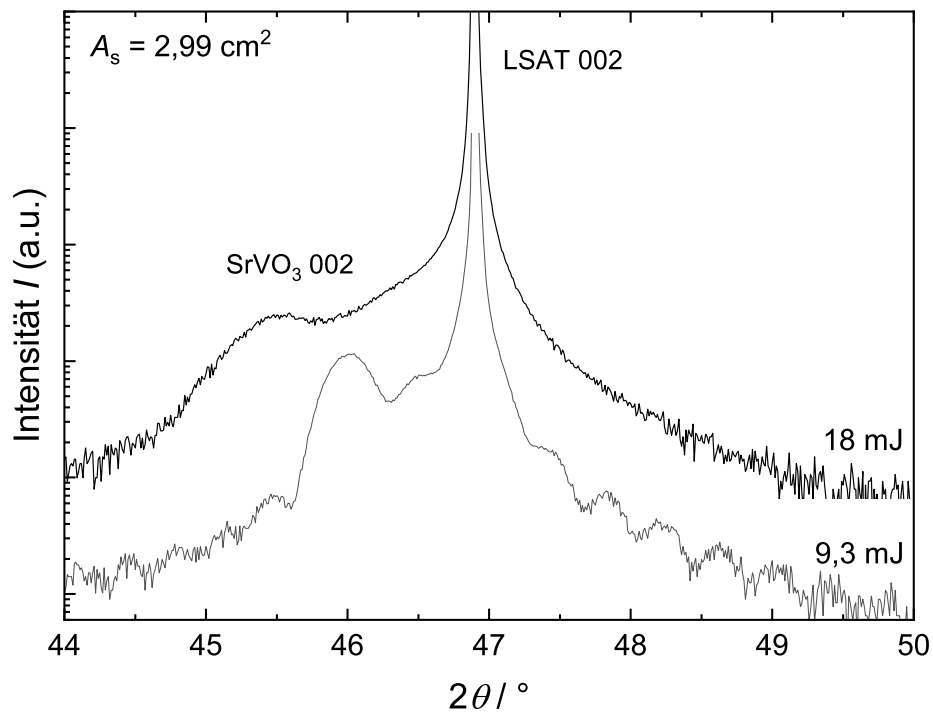


Abbildung A1: a) Röntgendiffraktogramme der SrVO<sub>3</sub>-Schichten auf LSAT mit konstanter Spotgröße und unterschiedlichen Laserenergien, siehe Unterabschnitt 4.1.1

Tabelle A1: Depositionsparameter der Zwischen- und Schutzschichten, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

	$E$ / mJ	$A_s$ <sup>2</sup> / cm	$E_D$ / Jcm <sup>-2</sup>	$f$ / Hz	Pulszahl pro EZ	$T$ / °C	$p_{Ar}$ / mTorr	$\nu$ / sccm	S-T / mm
LaAlO <sub>3</sub>	20	2,99	0,7	2	30	650	-	-	40
SrTiO <sub>3</sub>	20	2,99	0,7	4	21	650	-	-	40

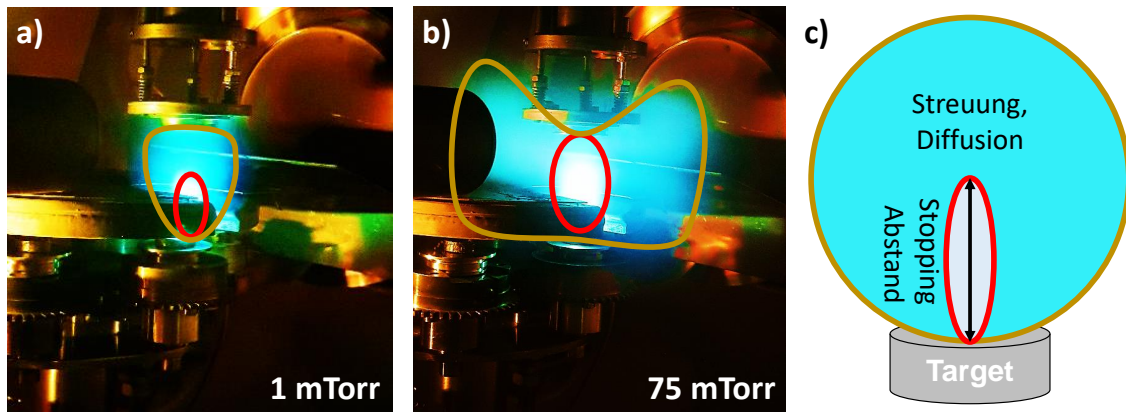


Abbildung A2: Aufnahmen der Plasma-Plume für a) 1 mTorr und b) 75 mTorr Argondruck in der Depositionskammer mit eingezeichneter Primär- (rot) und Sekundärplume (gold). Kontrast und Sättigungswerte wurde in den Bildern stark erhöht, um die Umrisse der Plume zu verdeutlichen. c) Schematische Darstellung der Komponenten in der Plume. Siehe auch Unterabschnitt 4.1.1



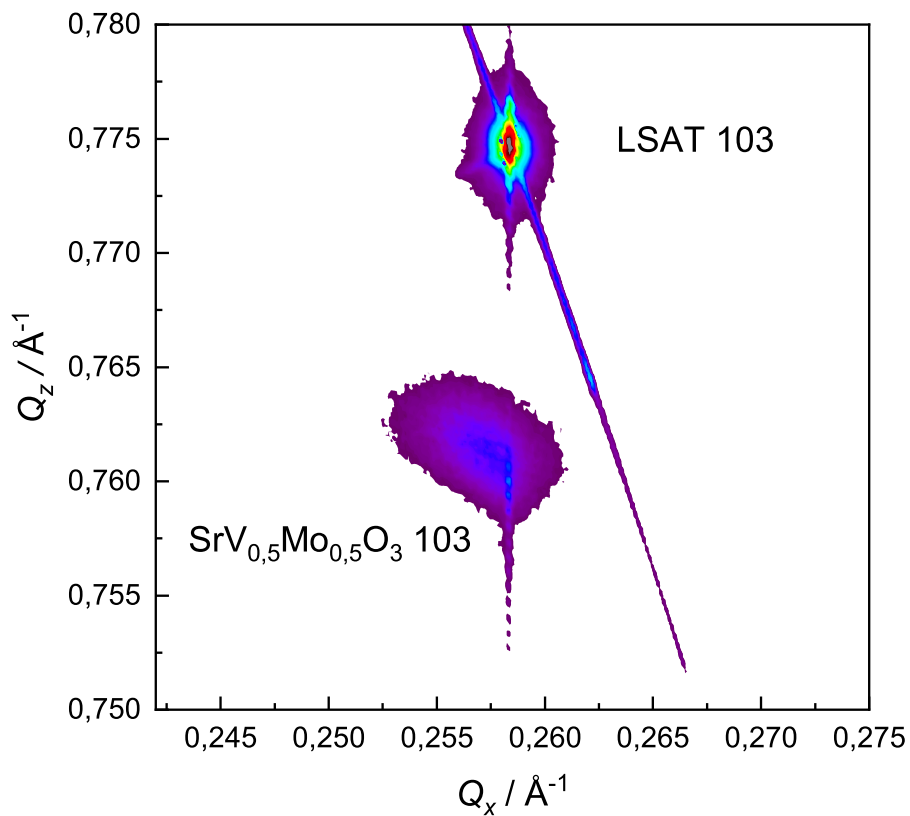


Abbildung A3: *Reciprocal space map* der Schicht aus Abbildung 4.4 mit einem Substrat-Target-Abstand von 38,5 mm. Der 103-Schichtreflex von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  teilt sich deutlich in einen epitaktisch verspannten und einen teilrelaxierten Anteil auf, letzterer weist allerdings mit einer Gitterkonstante von  $a = 3,88 \text{ \AA}$  und  $c = 3,94 \text{ \AA}$  immer noch eine deutliche, tetragonale Verzerrung auf.

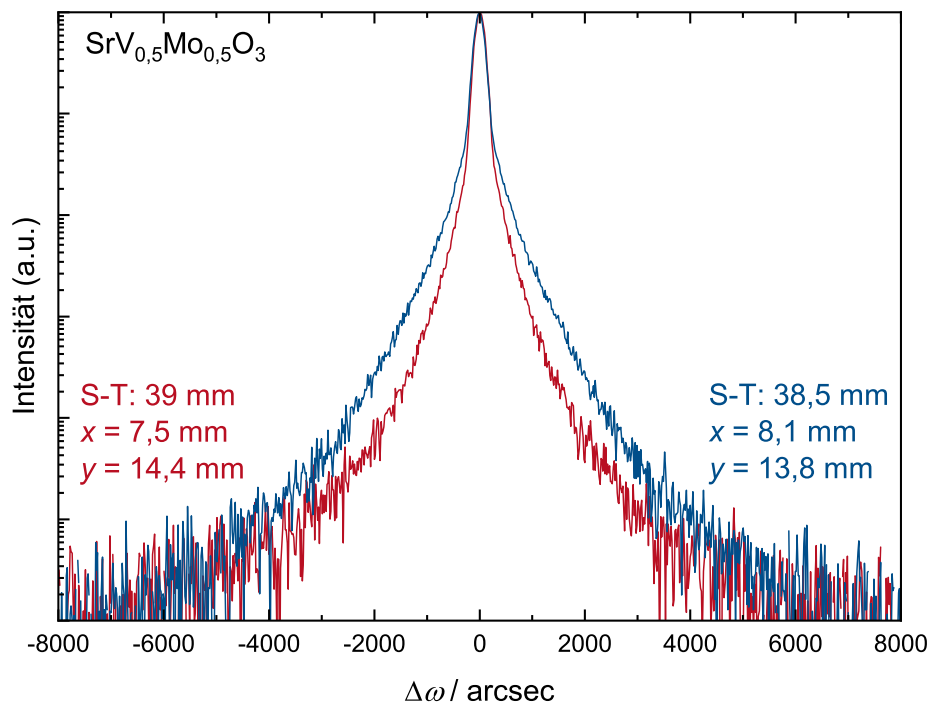


Abbildung A4: Rocking-Kurven der 002-Schichtreflexe von  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  bei unterschiedlichen  $x, y$ -Positionen und Substrat-Target-Abständen (S-T).

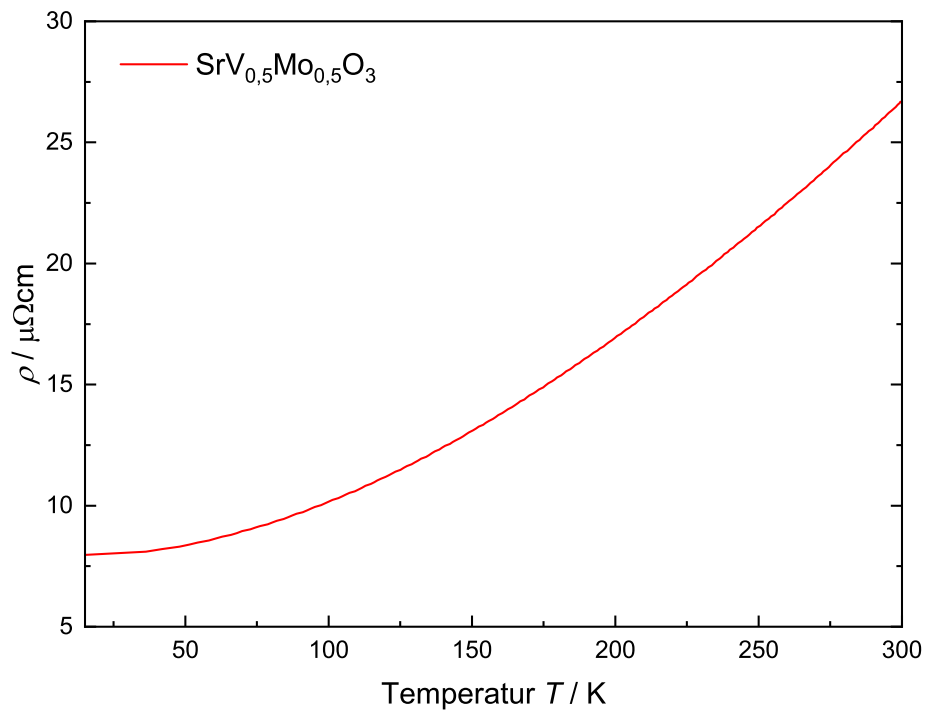


Abbildung A5: Temperaturabhängiger Verlauf des spezifischen Widerstandes für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x=0,5$  auf LSAT mit 5 Einheitszellen  $\text{SrTiO}_3$  als Buffer-Schicht aus Unterabschnitt 4.1.2.

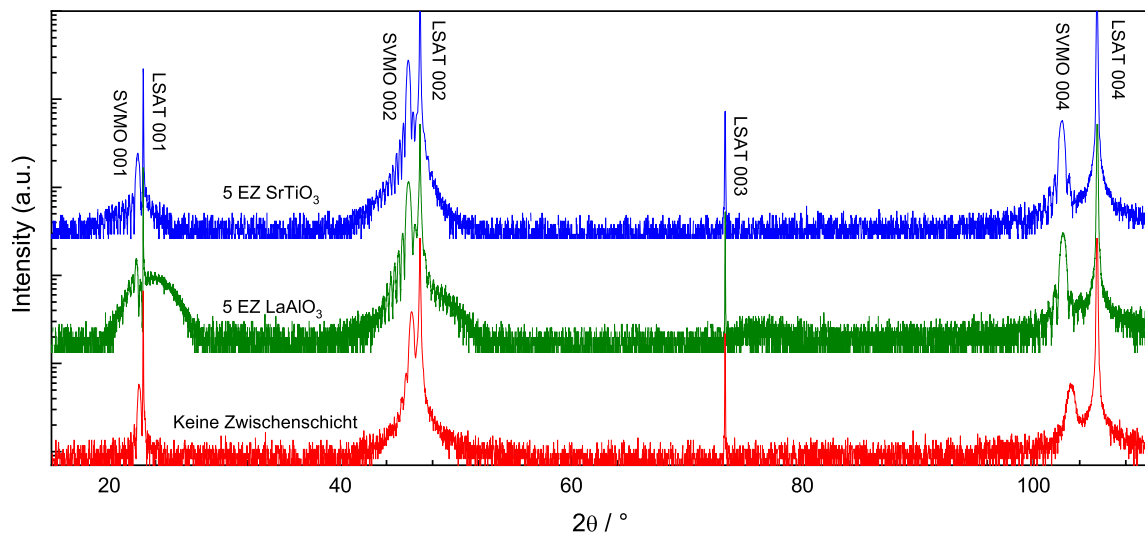


Abbildung A6:  $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme im Bereich  $15^\circ < 2\theta < 110^\circ$  für  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  mit  $x=0,5$  mit unterschiedlichen Zwischenschichten aus Unterabschnitt 4.1.2.

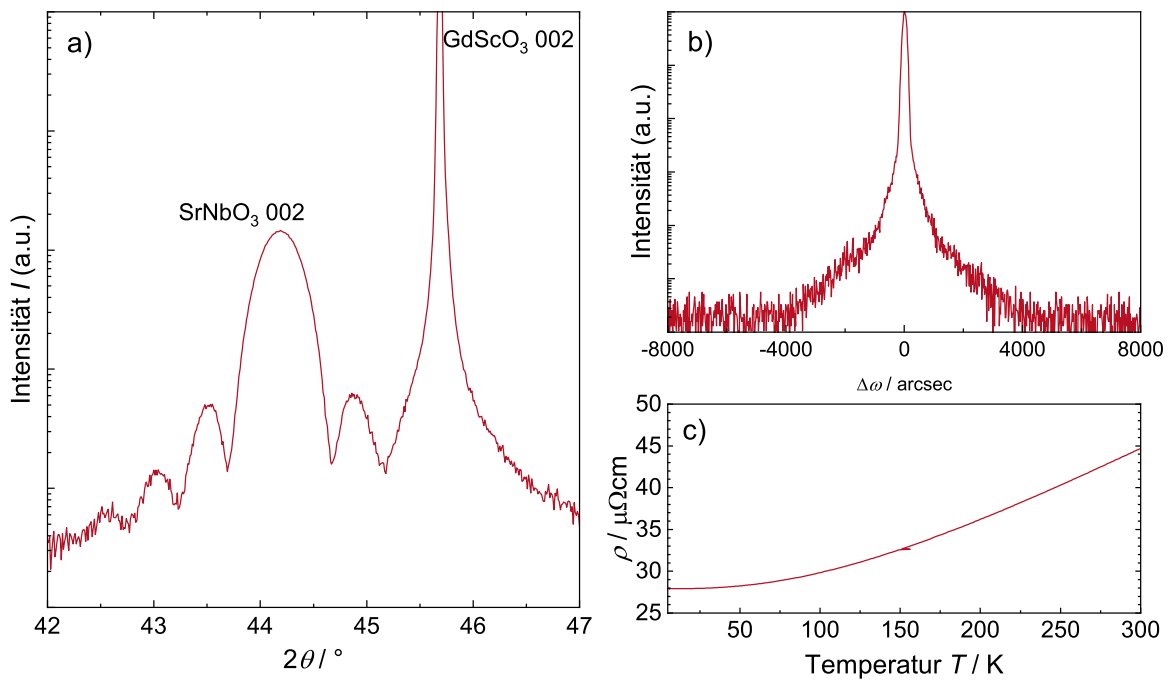


Abbildung A7: a) Röntgendiffraktogramm von SrNbO<sub>3</sub> auf GdScO<sub>3</sub> um den 002-Schichtreflex. b) Rocking-Kurve des 002 Schichtreflexes. c) Temperaturabhängige Messung des spezifischen Widerstandes  $\rho$ . Der Wert bei Raumtemperatur beträgt  $\rho(300 \text{ K}) = 44,7 \mu\Omega\text{cm}$ . Die Schicht wurde mit den Depositionsparametern aus ?? abgeschieden, die Deposition und Charakterisierung wurde von Sirish Chanda im Rahmen seiner studentischen Forschungsarbeit (Advanced Research Lab) durchgeführt.

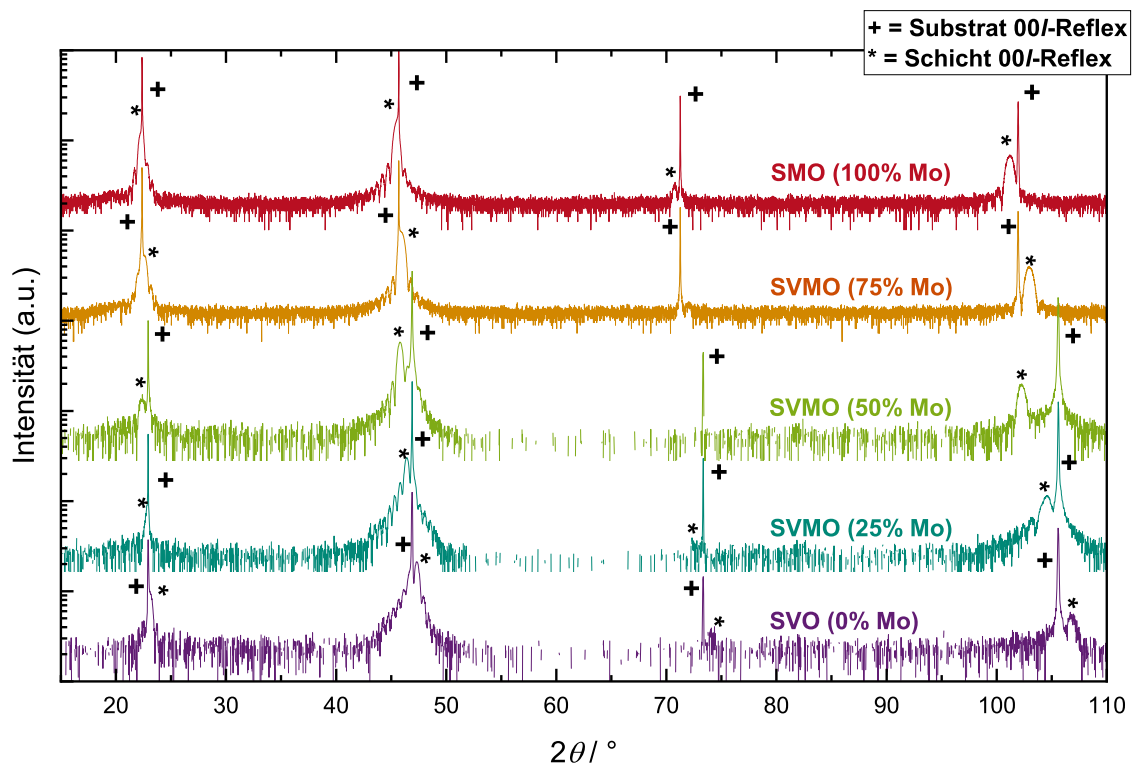


Abbildung A8: Diffraktogramme der Mischkristallreihe  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  für  $15^\circ < 2\theta < 110^\circ$ . (\*) markiert die 00l-Reflexe des Films, (+) die des Substrates. Siehe auch Abschnitt 4.2.

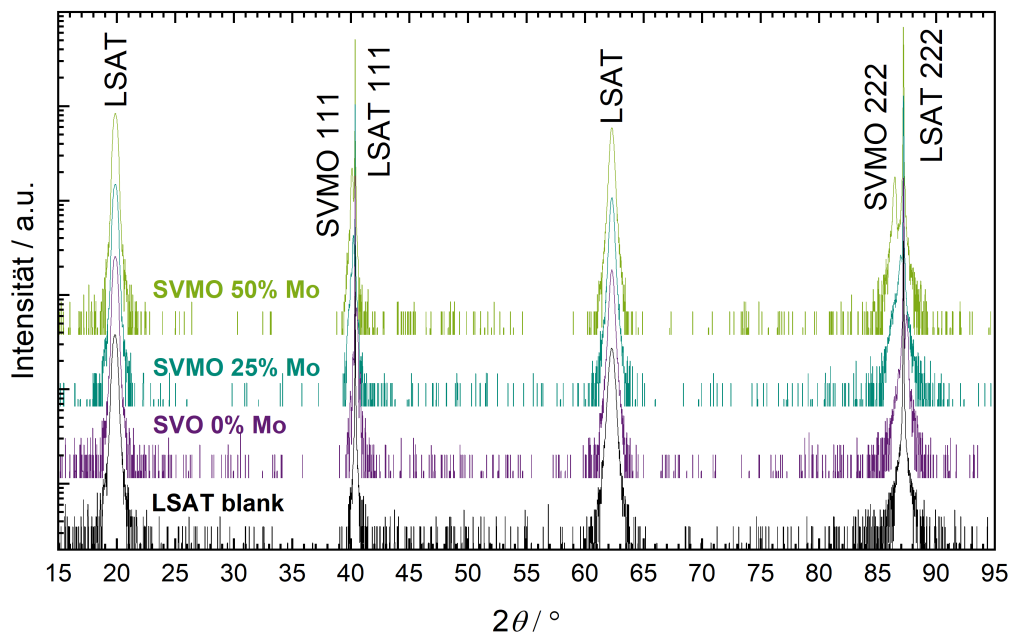


Abbildung A9: Röntgendiffraktogramm in [111]-Richtung der  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ -Schichten, welche auf LSAT abgeschieden wurden. Überstrukturpeaks der Schichten wären im Bereich  $18 - 22^\circ$  und  $60 - 65^\circ$  zu erwarten, allerdings befinden sich in diesen  $2\theta$ -Bereichen ausschließlich Reflexe des Substrats (vgl. schwarze Linie). Siehe auch Unterabschnitt 4.2.3

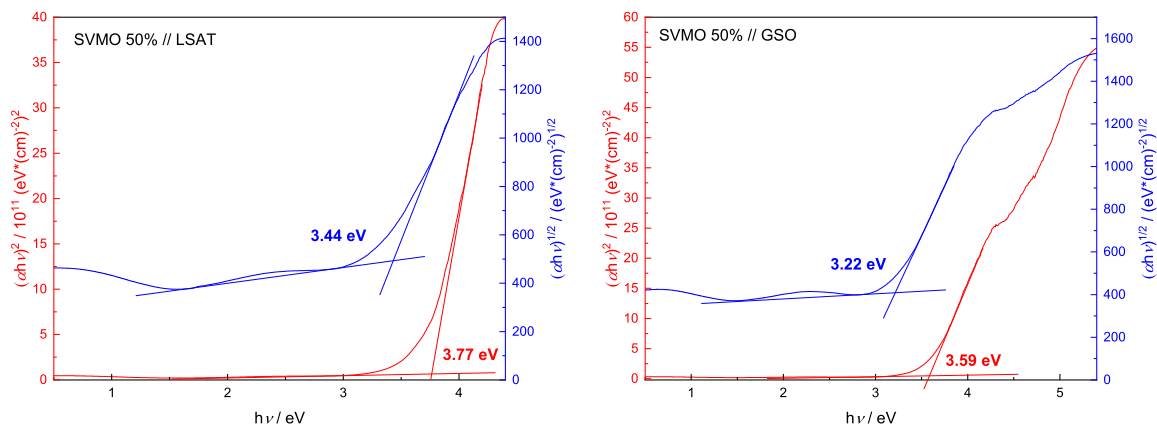


Abbildung A10: Tauc-Analyse der  $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$  Schichten mit  $x = 0,5$  auf LSAT und  $\text{GdScO}_3$  zur Bestimmung der indirekten (blau) und direkten (rot) optischen Bandlücken. Der Absorptionskoeffizient wurde aus den Transmissionsspektren der Schicht mit herausgerechnetem Substratbeitrag ( $T_{\text{Schicht}} = T_{\text{Substrat+Schicht}}/T_{\text{Substrat}}$ ) mittels Gleichung 2.15 berechnet. Vor der Berechnung wurden die Transmissionsspektren mit einem Savitzky-Golay-Filter geglättet zur besseren Identifizierung der linearen Bereiche. Siehe Unterabschnitt 4.2.6.

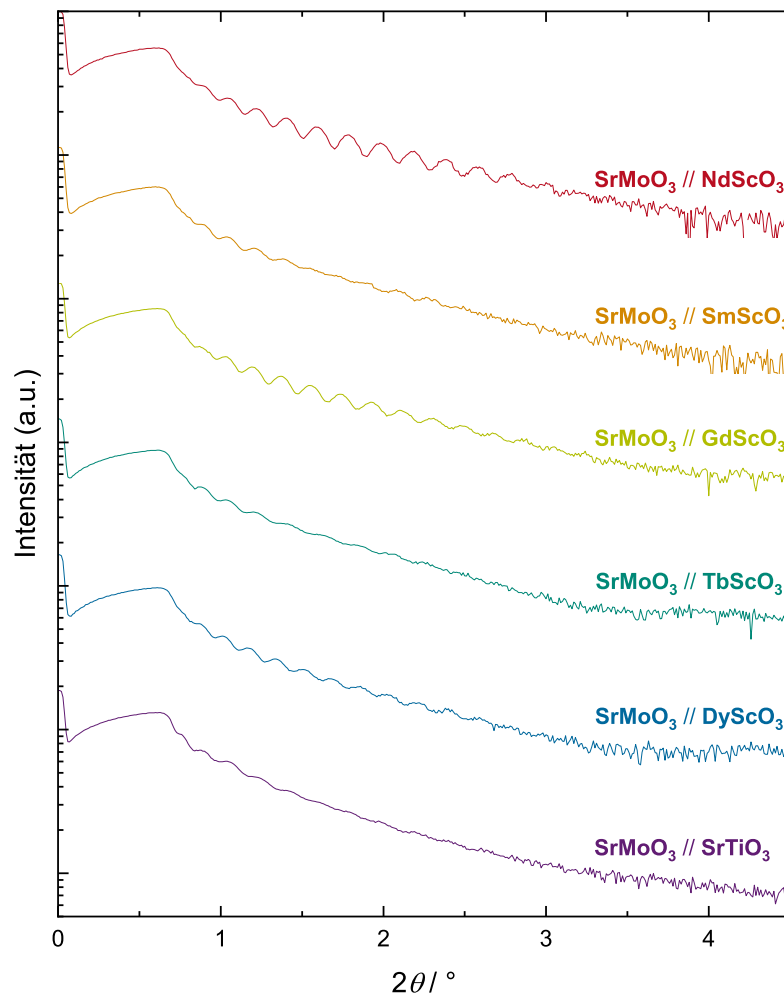


Abbildung A11: Röntgenreflektometrie (XRR) zur Schichtdickenbestimmung an den Proben aus dieser Studie. Siehe auch Unterabschnitt 4.3.1.

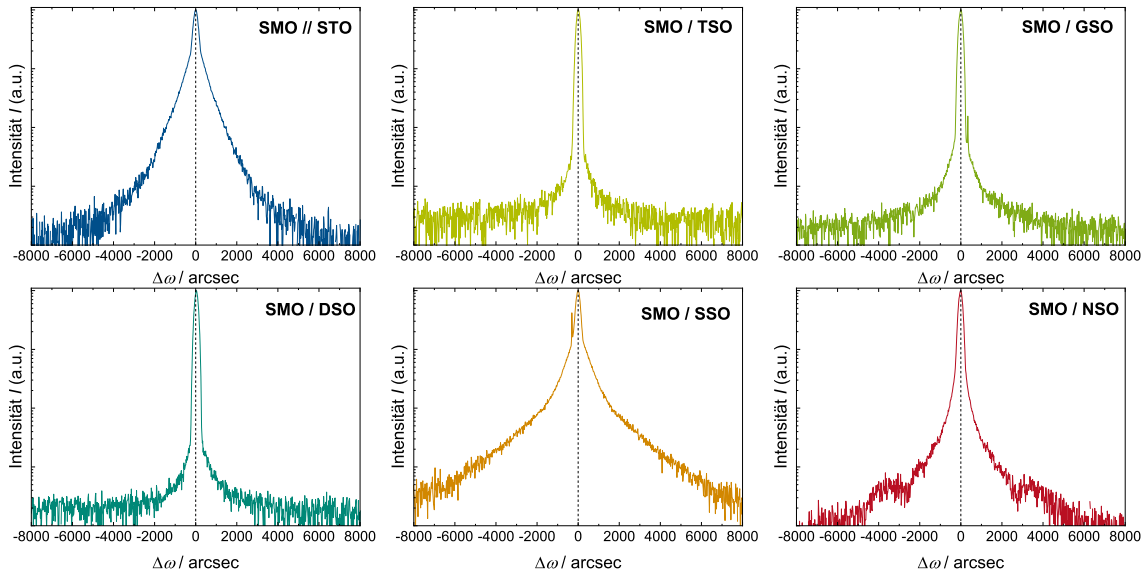


Abbildung A12: Rocking Kurven der Schichtreflexe aus Abbildung 4.28.

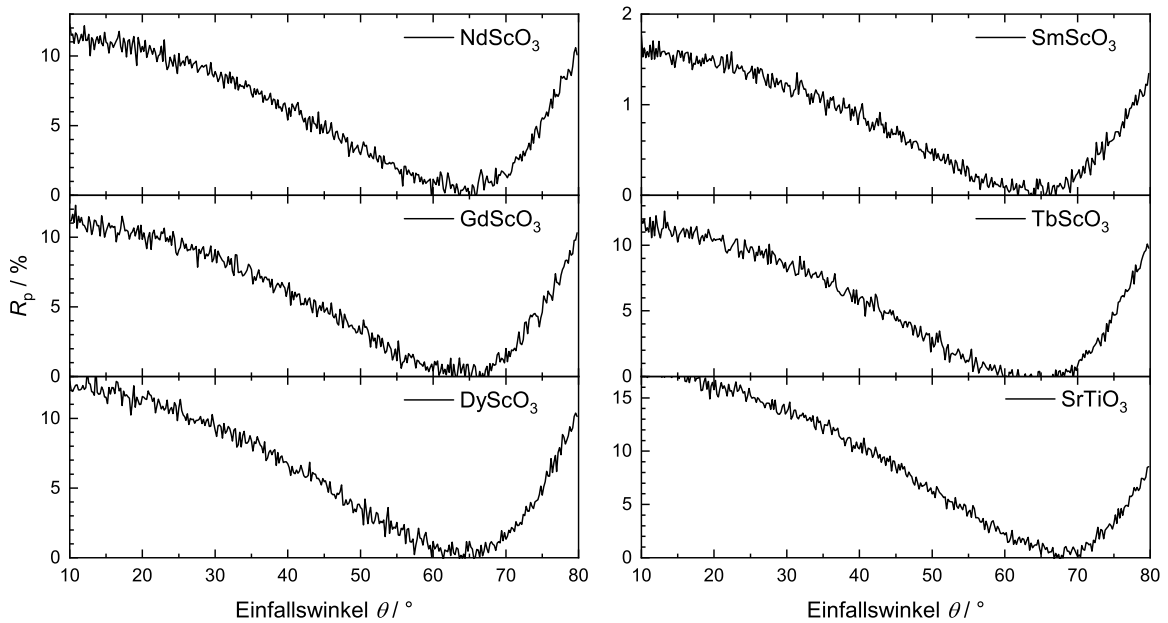


Abbildung A13: Messungen der winkelabhängigen Reflexion von p-polarisiertem Licht für  $\lambda = 500$  nm. Der Einstrahlwinkel bezieht sich dabei auf den Winkel zwischen dem Wellenvektor des Lichtes und der Normalen der Oberfläche. Siehe auch Unterabschnitt 4.3.3.



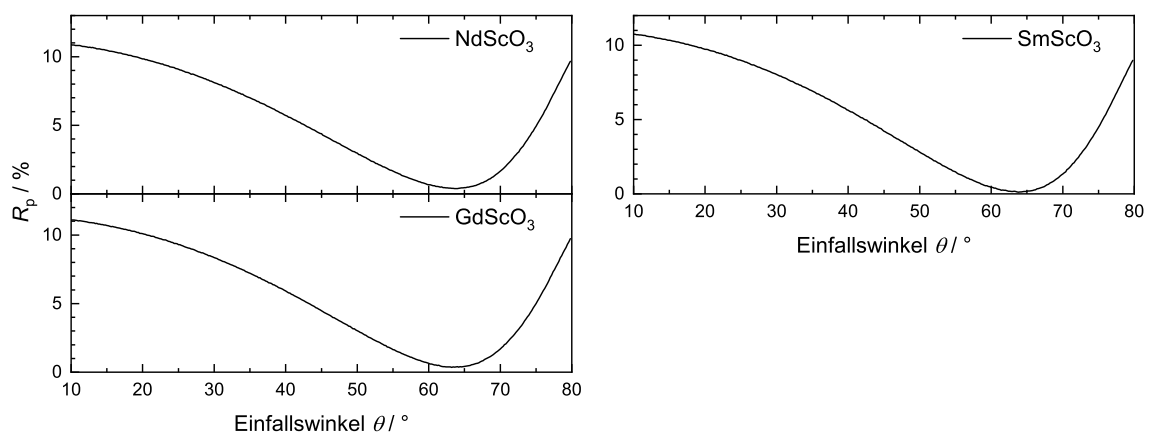


Abbildung A14: Messungen der winkelabhängigen Reflexion von p-polarisiertem Licht für  $\lambda = 1500 \text{ nm}$ . Der Einstrahlwinkel bezieht sich dabei auf den Winkel zwischen dem Wellenvektor des Lichtes und der Normalen der Oberfläche. Für  $\text{TbScO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  konnte kein Reflexionsminimum aufgrund von niedriger Intensität und starkem Rauschen bestimmt werden, weshalb diese Messungen nicht aufgeführt sind. Siehe auch Unterabschnitt 4.3.3.



---

# Abbildungsverzeichnis

---

1.1	Schematische Darstellung der Strategien zur Synthese neuer transparenter, leitfähiger Materialien. Schaubild nach Vorbild der Arbeit von Zhang <i>et al.</i> , <sup>[1]</sup> neu entworfen und modifiziert. . . . .	1
1.2	Citation Report der Paper-Suchmaschine <i>Web of Science</i> <sup>™</sup> von Clarivate <sup>™</sup> mit den Themen-Suchbegriffen „SrVO <sub>3</sub> “ or „SrMoO <sub>3</sub> “ or „SrNbO <sub>3</sub> “ and „Transparency“, Zeitraum 1975 - 2023. <sup>[8]</sup> . . . . .	2
2.1	Darstellung der Einheitszelle eines Kristalls in der kubischen Perowskitstruktur. <sup>[16]</sup>	6
2.2	Energetische Lage der Zustände für freie Ionen, beeinflusst durch Coulomb im Kristall (Madelung-Konstante) und die Kristallfeldaufspaltung der Zustände. Die Anzahl der Orbitale ist in Klammern angegeben. Abbildung adaptiert aus [p. 8]Wolfram2006, angepasst. . . . .	7
2.3	Darstellung der Bandstrukturen in einem kubischen Perowskit mit frühem <i>B</i> -Übergangsmetallkation. a) Schematische Darstellung der Lage der Bänder einer (band-)isolierenden Verbindung (zum Beispiel SrTiO <sub>3</sub> ). b) Schematische Darstellung eines leitfähigen Perowskites mit teilgefülltem Leitungsband, beispielsweise SrVO <sub>3</sub> . c) Mittels DFT berechnete Bandstruktur eines kubischen Perowskites, hier SrVO <sub>3</sub> , mit eingezeichneten optischen Übergangsenergien $E_g^{Opt}$ . Die Bandstruktur wurde aus <sup>[21]</sup> übernommen. . . . .	8
2.4	Übersicht über die verschiedenen Wachstumsmodi in schematischer Darstellung. . . . .	13
2.5	Sichtbares Licht . . . . .	14
2.6	Schematische Darstellung des elektrischen Feldvektors und seiner Schwingungsebenen für linear polarisiertes Licht unter schrägem Einfall auf die Oberfläche einer Probe. . . . .	14
2.7	Überblick über das Periodensystem der Übergangsmetalle mit Farbcodierung, wie sich das jeweilige Element als <i>B</i> -Kation eignet oder nicht eignet für den Einsatz in transparenten, hochleitfähigen Perowskiten mit zweiwertigem <i>A</i> -Kation. . . . .	27
3.1	(a) Depositionsanlage, welche in dieser Arbeit verwendet wurde und (b) schematische Darstellung der Komponenten. <sup>[13]</sup> . . . . .	29
3.2	Ewaldkonstruktion und Beugungsgeometrie im RHEED aus der seitlichen Ansicht. Im Einschub ist die Ewaldkonstruktion in Draufsicht wiedergegeben. . . . .	31
3.3	Verschiedene RHEED Muster, die sich im Laufe einer Deposition ausbilden können. a) Atomar glatte, einkristalline Oberfläche mit niedriger Stufendichte. b) Einkristalline Oberfläche mit geringer Rauigkeit und hoher Stufendichte an der Schichtoberfläche. c) Einkristalline Schicht mit hoher Oberflächenrauigkeit. d) Muster einer Überstruktur, welche zu zusätzlichen Beugungsreflexen im RHEED führt. e) Texturierte Oberfläche mit einem Beugungsmuster, das aus einer Kombination von Laue-Kreisen (Polykristallinität) und einem Beugungsmuster bei hoher Oberflächenrauigkeit besteht. . . . .	32

3.4	Wachstumsmoden von Dünnschichten, zeitliche Veränderung der Intensität des Specular Spots und typische Ausprägung des RHEED Musters für (a) Step-Flow-Wachstum (b) den Übergang von Step-flow- zu zweidimensionalem Frank-van der Merde-Wachstum, (c) zweidimensionales Lage-für-Lage-Wachstum (d) den Übergang von zwei- zu dreidimensionalem Wachstum wie beim Stranski-Krastanow-Wachstum, (e) Vollmer-Weber-Wachstum. Die Abbildung wurde aus dem Werk von Gertjan Koster und Guus Rijnders entnommen und bearbeitet. <sup>[111, 112]</sup> . . .	34
3.5	Schematischer Aufbau der verwendeten Messgeometrie im Rigaku SmartLab® .	35
3.6	Beispiel einer Röntgenreflektometriemessung, hier einer 40 nm dicken Schicht SrMoO <sub>3</sub> auf GdScO <sub>3</sub> mit 5 Einheitszellen SrTiO <sub>3</sub> Pufferschicht, mit Darstellung der Einflüsse der Schichteigenschaften auf die Merkmale der Messung. . . . .	36
3.7	Beispiel einer hochaufgelösten Röntgendiffraktometriemessung, hier einer 20 nm dicken Schicht SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> mit $x = 0,75$ auf GdScO <sub>3</sub> mit 5 Einheitszellen Zwischenschicht. Die Pfeile markieren die Laue-Oszillationen, welche aufgrund der reduzierten Dimension der Schicht in $z$ -Richtung entstehen. . . . .	37
3.8	Beispiel einer Reihe von Rockingkurvenmessungen, hier aus einer Studie zur Optimierung der Laserenergie von SrV <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	38
3.9	Schematischer Aufbau des Cary7000. Für die Messung kann durch manuellen Umbau gewählt werden, ob polarisiertes Licht durch den Einsatz eines Polarisator verwendet wird, oder ob unpolarisiertes (depolarisiertes) Licht durch den Ausbau des Polarisators und Einsatz des Depolarisators verwendet wird. . . . .	40
3.10	Beispiel einer Tauc Analyse, hier aus der Transmissionsmessung einer 20 nm dicken Schicht SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> mit $x = 0,25$ . Für $r = 0,5$ (rot) ergibt sich nach Extrapolation des linearen Bereiches eine direkte Bandlücke von $E_G^{\text{dir}} = 3,29$ eV, für $r = 2$ (blau) eine indirekte Bandlücke von $E_G^{\text{indir}} = 2,94$ eV. . . . .	41
3.11	Veranschaulichung der Richtungskomponenten des elektrischen Feldes für p-polarisiertes und s-polarisiertes Licht . . . . .	42
3.12	Schematische Darstellung der Mehrfachreflexion an einer Probe bestehend aus Dünnschicht und Substrat ohne Einbeziehung von gerichteter Reflexion an der Rückseite des Substrats. . . . .	43
3.13	a) Schematische Darstellung des Oxford-Kryostaten, welcher hauptsächlich in dieser Arbeit verwendet wurde. b) Darstellung der van-der-Pauw-Kontaktgeometrie und gemessene Spannungen. . . . .	45
3.14	(Pseudokubische)Gitterkonstanten der Substrat- (braun) und Schichtmaterialien (grün), die im Rahmen dieser Thesis verwendet wurden. . . . .	46
3.15	Links: Schematische Darstellung der orthorhombisch verzerrten Perowskitstruktur (Raumgruppe Pm $\bar{3}$ m) mit eingezeichneten pseudokubischen Gitterkonstanten. Rechts: Analoge, unverzerrte Perowskitstruktur. . . . .	48
4.1	a) $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex von SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> mit $x = 0,5$ , abgeschieden durch drei verschiedene Depositionsparameter, wobei Schicht A im Vergleich zu den restlichen Schichten mit besonders niedrigem Kammerdruck und Laserenergie, Schicht B mit besonders hoher Laserenergie und Schicht C mit besonders großer Spotgröße abgeschieden wurde. b) Temperaturabhängige Messungen des spezifischen Widerstandes $\rho$ . . . . .	50

4.2	a) $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex von SrVO <sub>3</sub> auf LSAT bei einer konstanten Laserenergiedichte von $E_D = 0,33 \text{ Jcm}^{-2}$ . b) Rocking-Kurven der 002-Schichtreflexe aus a). c) Schematische Darstellung des Plasma-Öffnungswinkels für große (oben) und kleine (unten) Spotgrößen. Die Abbildung wurde adaptiert aus <sup>[126]</sup> . . . . .	52
4.3	Ausdehnung der Plasma Plume für verschiedene Kammerdrücke bei konstanter Energiedichte $E_D$ und Laserspotgröße $A_S$ . Die Primär-Plume ist scharf abgegrenzt und gut sichtbar, die Sekundär-Plume ist als diffuses Leuchten erkennbar. . . .	53
4.4	a) $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme in der Nähe des 002-Reflexes der SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> -Schichten mit $x = 0,5$ für unterschiedliche Substrat-Target-Abstände. b) Zugehörige Rocking-Kurven der 002-Schichtreflexe. c) Vergrößerter Bereich, um die geringfügige Erhöhung der Mosaizität für S-T = 39 und 40 mm zu verdeutlichen	54
4.5	$\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme der Schichten für unterschiedliche $x,y$ -Positionen bei einem Substrat-Target-Abstand von a) 38,5 mm und b) 39 mm. c) Vergleich der Schichten mit optimiertem S-T für die jeweilige $x,y$ -Position aus a) und b). d) Schematische Darstellung der Schichtpositionen relativ zur Primär-Plume während der Abscheidung. . . . .	55
4.6	a) $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme für drei Schichten auf LSAT, welche ohne Zwischenschicht und mit einer 5 Einheitszellen (EZ, entspricht zirka 1,9 nm) dicken, epitaktischen Zwischenschicht aus LaAlO <sub>3</sub> beziehungsweise SrTiO <sub>3</sub> abgeschieden wurden. b) RSM-Messungen der Schichten. Für die Proben, welche mit Zwischenschicht abgeschieden wurden, fällt die Gitterkonstante von Schicht und Substrat in der Ebene zusammen, was auf vollständige Verspannung hinweist. Die Probe ohne Zwischenschicht weist demnach eine teilrelaxierte Struktur auf.	57
4.7	RHEED Aufnahmen des SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> -Schichtwachstums mit $x = 0,5$ vor Beginn der Deposition (Oberfläche der Zwischenschicht) bei 50, 200 und 1.000 Pulsen (Ende der Deposition). Zusätzlich der zeitliche Verlauf der Intensität für die ersten 200 Pulse (50 Sekunden) wiedergegeben. Der Intensitätssprung für die Deposition ohne Zwischenschicht bei 33 Sekunden resultiert aus einer Anpassung der RHEED-Intensität. . . . .	58
4.8	a) – e) RHEED-Muster der Schichten aus der Studie nach Abschluss der Deposition. Alle Schichten weisen ein ausgeprägtes Streifenmuster auf, was auf zweidimensionales Lage-für-Lage-Wachstum mit hoher Stufendichte an der Oberfläche hinweist. f) Beispiel des zeitlichen Verlaufs der RHEED-Intensität, hier für SrV <sub>0,25</sub> Mo <sub>0,75</sub> O <sub>3</sub> . Eine Oszillation entspricht dabei einer abgeschlossenen Einheitszelle. . . . .	62
4.9	Röntgendiffraktogramme der Mischkristallreihe SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> mit $x = 0$ (SrVO <sub>3</sub> ), 0.25, 0.5, 0.75, 1 (SrMoO <sub>3</sub> ). a) $\theta/2\theta$ -Messungen in der Nähe der 002 Schichtreflexe. b) Volumen der Einheitszellen, welche aus den Gitterkonstanten $a$ und $b$ ( <i>in-plane</i> Gitterkonstanten) des Substrates und der $c$ -Gitterkonstante ( <i>out-of-plane</i> Gitterkonstante) der Schicht berechnet wurde. Die $c$ -Gitterkonstante der Schicht wurde aus der Position des Schichtreflexes in a) bestimmt. c) RSM-Messungen in der Umgebung des 103 Schichtreflexes. . . . .	63

4.10 a) Vergleich der Diffraktogramme von SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> Schichten mit $x = 0,75$ , abgeschieden auf GdScO <sub>3</sub> (helles braun) und LSAT (dunkleres braun). Die Schichten wurden mit 1000 Laserpulsen abgeschieden und weisen daher eine größere Dicke auf (29 nm auf GdScO <sub>3</sub> , 31,4 nm auf LSAT) als die, welche in Abbildung 4.9 und Abbildung A8 (siehe Anhang) dargestellt sind. b) Rocking Kurven der beiden Schichten am 002 Reflex der jeweiligen Schicht. c) RSM-Messung in der Umgebung des 103 Schichtreflexes für $x = 0,75$ auf LSAT. . . . .	64
4.11 Temperaturabhängige Messungen der spezifischen Widerstände für die Mischkristallreihe SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> zwischen 300 - 4 K. . . . .	65
4.12 Elektrische Transporteigenschaften der Mischkristallreihe SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . a) Spezifische Widerstände bei 300 K. b) Experimentell (offene Kreissymbole) und theoretisch (gefüllte Kreissymbole) bestimmte Ladungsträgerdichten $n_e$ und Hall Ladungsträgermobilitäten $\mu$ über dem Molybdänanteil $x$ bei 300 K. Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung des Trends und besitzen keine physikalische Bedeutung. . . . .	66
4.13 Optische Eigenschaften der Mischkristallreihe SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> . a) Optische Transmission bei 6° Einfallswinkel des Lichts. b) Überblick der indirekten Übergangsenergien $E_g^{\text{Opt}}$ , welche mit Hilfe der Tauc-Analyse bestimmt wurden, und der gescreenten Plasmafrequenz $\omega_p$ , welche durch Transmissionsmessungen mit p-polarisiertem Licht bei streifendem Einfall bestimmt wurden. c) Die optische Übergangsenergie und Plasmafrequenz von SrNbO <sub>3</sub> zum Vergleich, die Daten stammen aus der Arbeit von Park <i>et al.</i> <sup>[78]</sup> . . . . .	67
4.14 Gemessene Rohdaten der Proben (Schicht auf Zwischenschicht auf Substrat) in Bereich 0,5 – 6 eV. (a) Transmissions- und (b) Reflexionsspektren. . . . .	68
4.15 Tauc Analysen der Mischkristallreihe SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> , Bestimmung der direkten (rot) und indirekten (blau) Bandlücke über die lineare Extrapolation von $(\alpha h\nu)^{1/r}$ mit $r = 1/2$ für die Bestimmung der direkten, und $r = 2$ für die Bestimmung der indirekten Bandlücke. . . . .	69
4.16 Transmissionsmessungen für a) p-polarisiertes und b) s-polarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von $\theta = 55^\circ$ . Aus den lokalen Minima für die Transmission von p-polarisiertem Licht wurde die Plasmafrequenzenergie $\omega_p$ bestimmt, welcher der Anregungsenergie von Volumenplasmonen entspricht. . . . .	70
4.17 Haacke FOM der Mischkristallreihe SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> für $\lambda = 380$ nm (blaue Quadrate), 590 nm (grüne Kreissymbole), 700 nm (rote Dreiecksymbole) und für die durchschnittlichen Transmissionswerte zwischen 380-700 nm (gelbe Sternsymbole). Die Zusammensetzung für $x = 0,5$ zeigt die am besten ausbalancierten optischen Eigenschaften und eine hohe Transmission über das gesamte sichtbare Spektrum, was durch das Maximum der FOM für die durchschnittliche Transmission verdeutlicht wird. . . . .	72
4.18 Darstellung der Kristallstrukturen von SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> mit $x = 0,25$ (links), 0,5 (mittig) und 0,5 (rechts), wie sie in den DFT-Berechnungen verwendet wurden. . . . .	73

4.19 a) Optische Leitfähigkeiten der Mischkristallreihe $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ , berechnet über die Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i> , DFT). b) Orbitalaufgelöste Darstellung der Bandstrukturen und partielle Zustandsdichten (PDOS) von $\text{SrVO}_3$ und $\text{SrMoO}_3$ . c) Berechnete Bandstruktur für $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ mit $x = 0,5$ , in grau sind die Zustände der Superzelle, die für die Berechnung verwendet wurde, eingetragen. Zusätzlich markieren die schwarzen Linien die Bandstruktur nach dem <i>band unfolding</i> . . . . .	74
4.20 Berechnete Bandstruktur von $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ mit $x = 0,5$ mittels SPR-KKK. <sup>[170]</sup> Die Molybdändotierung wurde auf Basis der Approximation des kohärenten Potentials simuliert. Der Farbcode kennzeichnet hier die Bandgewichtung. . . . .	75
4.21 Optische Leitfähigkeiten von $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ mit $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ und $1$ , welche mittels DFT + DMFT berechnet wurden. . . . .	76
4.22 Mittels DFT berechnete Plasmafrequenz in Abhängigkeit zur Molybdänkonzentration (leere Hexagone), sowie skaliert durch den Renormalisierungsfaktor $Z_k$ , welcher aus DFT + DMFT Berechnungen bestimmt wurde (gefüllte Hexagone). Die Berechnung erfolgte durch $\hbar\omega_p = \hbar \left( \sqrt{e^2/\epsilon_0} \cdot \sqrt{Z_k n/m_b^*} \right)$ . Zum Vergleich wurden die experimentell bestimmten Plasmafrequenzenergien aufgetragen (Stern). Zusätzlich sind die berechneten Renormalisierungsfaktoren $\sqrt{Z_k}$ wiedergegeben (rechte $y$ -Achse). . . . .	76
4.23 a) $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex von $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ mit $x = 0,5$ abgeschieden auf $\text{GdScO}_3$ und LSAT. b) Rocking Kurven der Schichtreflexe aus a) . . . . .	77
4.24 RSM-Messungen von $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ mit $x = 0,5$ auf $\text{GdScO}_3$ um den 103-Schichtreflex für $\phi = 0^\circ$ (links) und $\phi = 90^\circ$ (rechts). . . . .	78
4.25 Optische a) Reflexions-, b) Transmissions- und c) Absorptionsspektren der $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ Schicht (SVMO) mit $x = 0,5$ auf $\text{GdScO}_3$ und LSAT bei fast-senkrechter Einstrahlung ( $\theta = 6^\circ$ ) von unpolarisiertem Licht. Die Substratbeiträge wurden zur besseren Vergleichbarkeit nicht herausgerechnet. Zusätzlich werden die optischen Spektren der verwendeten Substrate ohne SVMO-Schicht, allerdings mit 5 Einheitszellen $\text{SrTiO}_3$ -Zwischenschicht wiedergegeben. . . . .	80
4.26 Transmissionsmessungen von $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ mit $x = 0,5$ auf LSAT und $\text{GdScO}_3$ für s- und p-polarisiertes Licht unter streifendem Einfall. Der Einfallswinkel beträgt $\theta = 55^\circ$ . . . . .	81
4.27 a) Darstellung der epitaktischen Verzerrung des Koordinationsoktaeders, b) Auswirkungen auf die energetischen Positionen der $t_{2g}$ -Orbitale. Links: Epitaktische Kompression, Mitte: Unverzerrtes Koordinationsoktaeder, Rechts: Epitaktische Streckung. . . . .	82
4.28 $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme um den 002-Schichtreflex für epitaktisch gespanntes $\text{SrMoO}_3$ auf Substraten unterschiedlicher Fehlpassung. . . . .	85
4.29 Messungen des reziproken Raumes (RSM) um den 103-Reflex der Schicht und dem 332-Substratreflex (103-Substrateflex für $\text{SrTiO}_3$ ) für die Proben aus dieser Studie. . . . .	86
4.30 Temperaturabhängiger Verlauf des spezifischen Widerstandes für die Proben dieser Studie. Zusätzlich wurden Fermi-Flüssigkeiten-Fits durchgeführt, welche als gestrichelte Linie eingetragen sind. . . . .	87

4.31	a) Hall-Transporteigenschaften und spezifischer Widerstand bei 300 K und b) Hall-Transporteigenschaften und spezifischer Widerstand bei 4 K. . . . .	88
4.32	Messungen des magnetoresistiven Effektes bei Anlegen eines Feldes senkrecht zum Stromfluss an der SrMoO <sub>3</sub> -Schicht auf SrTiO <sub>3</sub> -Substrat. . . . .	90
4.33	Reflexionsspektren der epitaktisch verspannten SrMoO <sub>3</sub> -Schichten mit 3 Einheitszellen SrTiO <sub>3</sub> -Schutzschicht im Bereich von 0,5 eV < E <sub>p</sub> < 6 eV. . . . .	91
4.34	Messungen der winkelabhängigen Reflexion von p-polarisiertem Licht für λ = 1.000 nm. Der Einfallswinkel bezieht sich dabei auf den Winkel zwischen dem Wellenvektor des Lichtes und der Normalen der Oberfläche. . . . .	92
4.35	a) Realteil der dielektrischen Funktionen von SrMoO <sub>3</sub> auf unterschiedlichen Substraten. b) Mittels Kramers-Kronig-bedingter Anpassung der Reflexion bestimmte Plasmafrequenzenergien über der Gitterkonstante der SrMoO <sub>3</sub> Schichten in der Ebene. Für die Darstellung wurde die Gitterkonstante in [110]-Richtung des Substrates gewählt (entspricht [001] <sub>pc</sub> ) . . . . .	94
4.36	a) Tetragonale Einheitszelle von SrMoO <sub>3</sub> für epitaktischen Kompressionsdruck (links) und Zugspannung (rechts) in der Ebene, außerdem die unverzerrte, kubische Kristallstruktur (Mitte). b) Aufspaltung der t <sub>2g</sub> -Zustände aufgrund der Verzerrung des Koordinationsoktaeders und Besetzung durch die zwei Valenzelektronen des Molybdänkations. . . . .	95
A1	a) Röntgendiffraktogramme der SrVO <sub>3</sub> -Schichten auf LSAT mit konstanter Spotgröße und unterschiedlichen Laserenergien, siehe Unterabschnitt 4.1.1 . . . . .	I
A2	Aufnahmen der Plasma-Plume für a) 1 mTorr und b) 75 mTorr Argondruck in der Depositionskammer mit eingezeichneter Primär- (rot) und Sekundärplume (gold). Kontrast und Sättigungswerte wurde in den Bildern stark erhöht, um die Umrisse der Plume zu verdeutlichen. c) Schematische Darstellung der Komponenten in der Plume. Siehe auch Unterabschnitt 4.1.1 . . . . .	II
A3	<i>Reciprocal space map</i> der Schicht aus Abbildung 4.4 mit einem Substrat-Target-Abstand von 38,5 mm. Der 103-Schichtreflex von SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> teilt sich deutlich in einen epitaktisch verspannten und einen teilrelaxierten Anteil auf, letzterer weist allerdings mit einer Gitterkonstante von a = 3,88 Å und c = 3,94 Å immer noch eine deutliche, tetragonale Verzerrung auf. . . . .	III
A4	Rocking-Kurven der 002-Schichtreflexe von SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> bei unterschiedlichen x,y-Positionen und Substrat-Target-Abständen (S-T). . . . .	IV
A5	Temperaturabhängiger Verlauf des spezifischen Widerstandes für SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> mit x = 0,5 auf LSAT mit 5 Einheitszellen SrTiO <sub>3</sub> als Buffer-Schicht aus Unterabschnitt 4.1.2. . . . .	V
A6	θ/2θ-Röntgendiffraktogramme im Bereich 15° < 2θ < 110° für SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> mit x = 0,5 mit unterschiedlichen Zwischenschichten aus Unterabschnitt 4.1.2. . . . .	V
A7	a) Röntgendiffraktogramm von SrNbO <sub>3</sub> auf GdScO <sub>3</sub> um den 002-Schichtreflex. b) Rocking-Kurve des 002 Schichtreflexes. c) Temperaturabhängige Messung des spezifischen Widerstandes ρ. Der Wert bei Raumtemperatur beträgt ρ(300 K) = 44,7 μΩcm. Die Schicht wurde mit den Depositionsparametern aus ?? abgeschlossen, die Deposition und Charakterisierung wurde von Sirish Chanda im Rahmen seiner studentischen Forschungsarbeit (Advanced Research Lab) durchgeführt. . . . .	VI
A8	Diffraktogramme der Mischkristallreihe SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> für 15° < 2θ < 110°. (*) markiert die 00l-Reflexe des Films, (+) die des Substrates. Siehe auch Abschnitt 4.2. VII	VII



---

A9	Röntgendiffraktogramm in [111]-Richtung der SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> -Schichten, welche auf LSAT abgeschieden wurden. Überstrukturpeaks der Schichten wären im Bereich 18 - 22° und 60 - 65° zu erwarten, allerdings befinden sich in diesen 2θ-Bereichen ausschließlich Reflexe des Substrats (vgl. schwarze Linie). Siehe auch Unterabschnitt 4.2.3 . . . . .	VIII
A10	Tauc-Analyse der SrV <sub>1-x</sub> Mo <sub>x</sub> O <sub>3</sub> Schichten mit $x = 0,5$ auf LSAT und GdScO <sub>3</sub> zur Bestimmung der indirekten (blau) und direkten (rot) optischen Bandlücken. Der Absorptionskoeffizient wurde aus den Transmissionsspektren der Schicht mit herausgerechnetem Substratbeitrag ( $T_{\text{Schicht}} = T_{\text{Substrat+Schicht}}/T_{\text{Substrat}}$ ) mittels Gleichung 2.15 berechnet. Vor der Berechnung wurden die Transmissionsspektren mit einem Savitzky-Golay-Filter geglättet zur besseren Identifizierung der linearen Bereiche. Siehe Unterabschnitt 4.2.6. . . . .	VIII
A11	Röntgenreflektrometrie (XRR) zur Schichtdickenbestimmung an den Proben aus dieser Studie. Siehe auch Unterabschnitt 4.3.1. . . . .	IX
A12	Rocking Kurven der Schichtreflexe aus Abbildung 4.28. . . . .	X
A13	Messungen der winkelabhängigen Reflexion von p-polarisiertem Licht für $\lambda = 500$ nm. Der Einstrahlwinkel bezieht sich dabei auf den Winkel zwischen dem Wellenvektor des Lichtes und der Normalen der Oberfläche. Siehe auch Unterabschnitt 4.3.3. . . . .	X
A14	Messungen der winkelabhängigen Reflexion von p-polarisiertem Licht für $\lambda = 1500$ nm. Der Einstrahlwinkel bezieht sich dabei auf den Winkel zwischen dem Wellenvektor des Lichtes und der Normalen der Oberfläche. Für TbScO <sub>3</sub> , DyScO <sub>3</sub> und SrTiO <sub>3</sub> konnte kein Reflexionsminimum aufgrund von niedriger Intensität und starkem Rauschen bestimmt werden, weshalb diese Messungen nicht aufgeführt sind. Siehe auch Unterabschnitt 4.3.3. . . . .	XI



---

# Tabellenverzeichnis

---

2.1	Literaturwerte für die strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften der Verbindungen $ABO_3$ ( $A = \text{Ca, Sr, Ba}$ , $B = \text{V, Nb, Mo}$ ). Die aufgeführten Werte stammen aus verschiedenen Quellen und geben jeweils den exaktesten, besten, höchsten oder niedrigsten gefundenen Wert an, weshalb die Daten nicht zwangsläufig kohärent sind (beispielsweise $\rho$ und $n_e$ beziehungsweise $\mu$ ) . . . .	24
3.1	Überblick über die strukturellen und optischen Eigenschaften der Substrate, die in dieser Arbeit verwendet wurden. . . . .	48
4.1	Übersicht der verwendeten Depositionsparameter aus den Schichten in Abbildung 4.1. . . . .	51
4.2	Depositionsparameter, die für die Abscheidung der $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ -Schichten verwendet wurden. . . . .	62
4.3	Haacke FOM Werte für $\text{SrV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ bei bestimmten Wellenlängen . . . . .	71
4.4	Substrate, welche in dieser Serie verwendet wurden und die entsprechende Gitterkonstante. Hierbei beziehen sich $a^*$ und $b^*$ auf die pseudokubische Gitterkonstante in $[110]_o$ -Richtung $a_{\text{pc},[100]} = 0,5\sqrt{a^2 + b^2}$ und $[001]_o$ -Richtung $b_{\text{pc},[010]} = c/2$ des orthorhombischen Kristalls. . . . .	84
4.5	Ermittelte Gitterkonstanten der epitaktisch verspannten $\text{SrMoO}_3$ -Schichten. . .	85
4.6	Fermi-Flüssigkeiten-Fits der temperaturabhängigen Widerstände . . . . .	86
4.7	Ermittelte Brechungsindices $n$ der unbeschichteten Substrate durch Bestimmung des Brewsterwinkels für $\lambda = 500, 1000, 1500$ nm. . . . .	92
4.8	Parameter, die zum Anpassen des Oszillators an die Reflexionskurve von epitaktisch verspanntem $\text{SrMoO}_3$ auf Substraten unterschiedlicher Fehlpassungen verwendet wurden. . . . .	93
A1	Depositionsparameter der Zwischen- und Schutzschichten, die in dieser Arbeit verwendet wurden. . . . .	I



---

## Literatur

---

1. Zhang, X., Zhang, L., Perkins, J. D. & Zunger, A. Intrinsic Transparent Conductors without Doping. *Physical Review Letters* **115**, 176602 (2015).
2. Wang, H., Liu, Q., Chen, F., Gao, G., Wu, W. & Chen, X. Transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: La- and Sb-doped BaSnO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics* **101** (2007).
3. Dougier, P., Fan, J. C. C. & Goodenough, J. B. Study of magnetic, electrical and optical-properties of phases of perovskite structure SrVO<sub>2.90</sub> and SrVO<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* **14**, 247–259 (1975).
4. Mizoguchi, H., Fukumi, K., Kitamura, N., Takeuchi, T., Hayakawa, J., Yamanaka, H., Yanagi, H., Hosono, H. & Kawazoe, H. Electronic structure of polycrystalline AMoO<sub>3</sub> (A = Sr or Ba). *Journal of Applied Physics* **85**, 6502–6505 (1999).
5. Mizoguchi, H., Kitamura, N., Fukumi, K., Mihara, T., Nishii, J., Nakamura, M., Kikuchi, N., Hosono, H. & Kawazoe, H. Optical properties of SrMoO<sub>3</sub> thin film. *Journal of Applied Physics* **87**, 4617–4619 (2000).
6. Zhang, L., Zhou, Y. J., Guo, L., Zhao, W. W., Barnes, A., Zhang, H. T., Eaton, C., Zheng, Y. X., Brahlek, M., Haneef, H. F., Podraza, N. J., Chan, M. H. W., Gopalan, V., Rabe, K. M. & Engel-Herbert, R. Correlated metals as transparent conductors. *Nature Materials* **15**, 204–+ (2016).
7. Radetinac, A., Zimmermann, J., Hoyer, K., Zhang, H., Komissinskiy, P. & Alff, L. Optical properties of single crystalline SrMoO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Applied Physics* **119**, 055302 (2016).
8. *Citation Report der Paper-Suchmaschine Web of Science von Clarivate mit den Themensuchbegriffen SrVO<sub>3</sub> OR SrMoO<sub>3</sub> OR SrNbO<sub>3</sub> AND Transparency, Zeitraum 1975-2023, Zugriff 19.06.2023.* Web Page.
9. Gómez, M., Xu, G., Li, J. & Zeng, X. Securing Indium Utilization for High-Tech and Renewable Energy Industries. *Environmental Science & Technology* **57**, 2611–2624 (2023).
10. *U.S. Geological Survey: Metal prices in the United States through 2010: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5188* (2013).
11. *U.S. Geological Survey, National Minerals Information Center: Indium Statistics and Information, <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/indium-statistics-and-information>, Zugriff 26.07.2023.* Web Page.
12. Blengini, G., El Latunussa, C., Eynard, U., Torres De Matos, C., Wittmer, D., Georgitzikis, K., Pavel, C., Carrara, S., Mancini, L., Unguru, M., Blagoeva, D., Mathieux, F. & Pennington, D. *Studie zur EU-Liste kritischer Rohstoffe (2020) : Abschlussbericht* (Europäische Kommission, Generaldirektion Binnenmarkt, Industrie, Unternehmertum und KMU, 2020).

- 
13. Radetinac, A. *Hochleitfähiges SrMoO<sub>3</sub>: Vom Schichtwachstum zur Anwendungseignung* Thesis (2017).
  14. Mani, A. *Epitaxial ferroelectric all-oxide varactors for application in reconfigurable RF front ends* Thesis (2017).
  15. Shannon, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751–767 (1976).
  16. Momma, K. & Izumi, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography* **41**, 653–658 (2008).
  17. Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B* **28**, 3384–3392 (1972).
  18. Kay, H. Preparation and properties of crystals of barium titanate, BaTiO<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica* **1**, 229–237 (1948).
  19. Kahn, A. & Leyendecker, A. Electronic energy bands in strontium titanate. *Physical Review* **135**, A1321 (1964).
  20. Zaanen, J., Sawatzky, G. A. & Allen, J. W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Physical Review Letters* **55**, 418–421 (1985).
  21. Mohammadi, M., Xie, R. W., Hadaeghi, N., Radetinac, A., Arzumanov, A., Komissinskiy, P., Zhang, H. B. & Alff, L. Tailoring Optical Properties in Transparent Highly Conducting Perovskites by Cationic Substitution. *Advanced Materials* **35**, 2206605 (2023).
  22. Mott, N. F. Metal-Insulator Transition. *Reviews of Modern Physics* **40**, 677–683 (1968).
  23. Georges, A., Medici, L. d. & Mravlje, J. Strong correlations from Hund’s coupling. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **4**, 137–178 (2013).
  24. Werner, P., Gull, E. & Millis, A. J. Metal-insulator phase diagram and orbital selectivity in three-orbital models with rotationally invariant Hund coupling. *Physical Review B* **79**, 115119 (2009).
  25. de’ Medici, L., Mravlje, J. & Georges, A. Janus-Faced Influence of Hund’s Rule Coupling in Strongly Correlated Materials. *Physical Review Letters* **107**, 256401 (2011).
  26. Zhang, K. H. L., Du, Y., Sushko, P. V., Bowden, M. E., Shutthanandan, V., Qiao, L., Cao, G. X., Gai, Z., Sallis, S., Piper, L. F. J. & Chambers, S. A. Electronic and magnetic properties of epitaxial perovskite SrCrO<sub>3</sub>(001). *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 245605 (2015).
  27. Dressel, M. & Grüner, G. *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter* (American Association of Physics Teachers, 2002).
  28. Mirjoleit, M., Rivadulla, F., Marsik, P., Borisov, V., Valenti, R. & Fontcuberta, J. Electron-Phonon Coupling and Electron-Phonon Scattering in SrVO<sub>3</sub>. *Advanced Science* **8**, 12 (2021).
  29. Wadati, H., Mravlje, J., Yoshimatsu, K., Kumigashira, H., Oshima, M., Sugiyama, T., Ikenaga, E., Fujimori, A., Georges, A., Radetinac, A., Takahashi, K. S., Kawasaki, M. & Tokura, Y. Photoemission and DMFT study of electronic correlations in SrMoO<sub>3</sub>: Effects of Hund’s rule coupling and possible plasmonic sideband. *Physical Review B* **90** (2014).

- 
30. Yoshida, T., Kobayashi, M., Yoshimatsu, K., Kumigashira, H. & Fujimori, A. Correlated electronic states of SrVO<sub>3</sub> revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **208**, 11–16 (2016).
  31. Cappelli, E., Hampel, A., Chikina, A., Guedes, E. B., Gatti, G., Hunter, A., Issing, J., Biskup, N., Varela, M., Dreyer, C. E., Tamai, A., Georges, A., Bruno, F. Y., Radovic, M. & Baumberger, F. Electronic structure of the highly conductive perovskite oxide SrMoO<sub>3</sub>. *Physical Review Materials* **6**, 7 (2022).
  32. Bigi, C., Orgiani, P., Slawinska, J., Fujii, J., Irvine, J. T., Picozzi, S., Panaccione, G., Vobornik, I., Rossi, G., Payne, D. & Borgatti, F. Direct insight into the band structure of SrNbO<sub>3</sub>. *Physical Review Materials* **4**, 7 (2020).
  33. Anagha, P., Kinha, M., Khare, A. & Rana, D. S. Precise measurement of correlation parameters driving optical transparency in CaVO<sub>3</sub> thin film by steady state and time resolved terahertz spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **132**, 7 (2022).
  34. Haeni, J. H., Irvin, P., Chang, W., Uecker, R., Reiche, P., Li, Y. L., Choudhury, S., Tian, W., Hawley, M. E., Craigo, B., Tagantsev, A. K., Pan, X. Q., Streiffer, S. K., Chen, L. Q., Kirchoefer, S. W., Levy, J. & Schlom, D. G. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO<sub>3</sub>. *Nature* **430**, 758–761 (2004).
  35. Stenzel, O. *The physics of thin film optical spectra* (Springer, 2015).
  36. Mayerhöfer, T. G., Mutschke, H. & Popp, J. Employing Theories Far beyond Their Limits - The Case of the (Boguer-) Beer-Lambert Law. *ChemPhysChem* **17**, 1948–1955 (2016).
  37. Mayerhöfer, T. G., Mutschke, H. & Popp, J. The Electric Field Standing Wave Effect in Infrared Transmission Spectroscopy. *ChemPhysChem* **18**, 2916–2923 (2017).
  38. Walter, K. *Messung von optischen Eigenschaften leitfähiger Oxidschichten, unveröffentlicht Thesis* (2018).
  39. Abelès, F. Optical Properties of Thin Absorbing Films. *Journal of the Optical Society of America* **47**, 473–482 (1957).
  40. Born, M. & Wolf, E. *Principles of Optics: 60th Anniversary Edition* 7. Aufl. (Cambridge University Press, Cambridge, 2019).
  41. Wooten, F. Optical properties of solids. *American Journal of Physics* **41**, 939–940 (1973).
  42. Kittel, C. in *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2002).
  43. Hunklinger, S. *Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag, 2009).
  44. Kull, H.-J. *Laserphysik* (De Gruyter Oldenbourg, 2015).
  45. Bädeker, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Annalen der Physik* **327**, 749–766 (1907).
  46. Tsur, Y. & Riess, I. Self-compensation in semiconductors. *Physical Review B* **60**, 8138–8146 (1999).
  47. Hosono, H., Kikuchi, N., Ueda, N. & Kawazoe, H. Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conducting amorphous oxides and examples. *Journal of Non-Crystalline Solids* **198-200**, 165–169 (1996).
  48. Hosono, H., Yamashita, Y., Ueda, N., Kawazoe, H. & Shimidzu, K.-i. New amorphous semiconductor: 2CdO\*PbO<sub>x</sub>. *Applied Physics Letters* **68**, 661–663 (1996).

- 
49. Ginley, D. S., Hosono, H. & Paine, D. C. *Handbook of transparent conductors* (Springer Science und Business Media, 2010).
  50. Fuchs, K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **34**, 100–108 (1938).
  51. Sondheimer, E. H. The mean free path of electrons in metals. *Advances in physics* **1**, 1–42 (1952).
  52. Gall, D. Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied Physics* **119** (2016).
  53. Cao, W., Li, J., Chen, H. & Xue, J. Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review. *Journal of Photonics for energy* **4**, 040990–040990 (2014).
  54. Shi, H., Liu, C., Jiang, Q. & Xu, J. Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review. *Advanced Electronic Materials* **1**, 1500017 (2015).
  55. Epurio, H. *Clevios™ - PEDOT:PSS Web Page*.
  56. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
  57. Ponomarenko, L. A., Yang, R., Mohiuddin, T. M., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Zhukov, A. A., Schedin, F., Hill, E. W. & Geim, A. K. Effect of a High- $k$  Environment on Charge Carrier Mobility in Graphene. *Physical Review Letters* **102**, 206603 (2009).
  58. Hecht, D. S., Hu, L. & Irvin, G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. *Advanced Materials* **23**, 1482–1513 (2011).
  59. Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J.-S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Ri Kim, H., Song, Y. I., Kim, Y.-J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J.-H., Hong, B. H. & Iijima, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* **5**, 574–578 (2010).
  60. Woo, Y. S. Transparent conductive electrodes based on graphene-related materials. *Micromachines* **10**, 13 (2018).
  61. Moss, T. S. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proceedings of the Physical Society. Section B* **67**, 775–782 (1954).
  62. Burstein, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Physical Review* **93**, 632–633 (1954).
  63. Brixner, L. H. X-ray study and electrical properties of system  $Ba_xSr_{1-x}O_3$ . *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **14**, 225–230 (1960).
  64. Nishimura, K., Yamada, I., Oka, K., Shimakawa, Y. & Azuma, M. High-pressure synthesis of  $BaVO_3$ : A new cubic perovskite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 710–712 (2014).
  65. Wang, S., Mohammadi, M., Dirba, I., Hofmann, K., Albert, B., Alff, L., Komissinskiy, P. & Molina-Luna, L. Molecular dynamics simulation of crystal structure and heat capacity in perovskite-type molybdates  $SrMoO_3$  and  $BaMoO_3$ . *Computational Materials Science* **197**, 7 (2021).



- 
66. Bakradze, G. & Kuzmin, A. Octahedral Tilting in Homologous Perovskite Series  $\text{CaMoO}_3$ - $\text{SrMoO}_3$ - $\text{BaMoO}_3$  Probed by Temperature-Dependent EXAFS Spectroscopy. *Materials* **15**, 12 (2022).
  67. Moyer, J. A., Eaton, C. & Engel-Herbert, R. Highly Conductive  $\text{SrVO}_3$  as a Bottom Electrode for Functional Perovskite Oxides. *Advanced Materials* **25**, 3578–3582 (2013).
  68. Chamberland, B. L. & Danielson, P. S. Alkaline-earth vanadium (IV) oxides having the  $\text{AVO}_3$  composition. *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 243–247 (1971).
  69. De la Calle, C., Alonso, J. A., Garcia-Hernandez, M. & Pomjakushin, V. Neutron diffraction study and magnetotransport properties of stoichiometric  $\text{CaMoO}_3$  perovskite prepared by a soft-chemistry route. *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 1636–1641 (2006).
  70. Stoner, J. L., Murgatroyd, P. A. E., O’Sullivan, M., Dyer, M. S., Manning, T. D., Claridge, J. B., Rosseinsky, M. J. & Alaria, J. Chemical Control of Correlated Metals as Transparent Conductors. *Advanced Functional Materials* **29**, 7 (2019).
  71. Alff, L., Komissinskiy, P., Radetinac, A., Sirman, T. & Vafae, M. The role of cationic and anionic point defects in pulsed laser deposition of perovskites. *Journal of Physics D-Applied Physics* **47** (2014).
  72. Macquart, R. B., Kennedy, B. J. & Avdeev, M. Neutron diffraction study of phase transitions in perovskite-type strontium molybdate  $\text{SrMoO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* **183**, 250–255 (2010).
  73. Nagai, I., Shirakawa, N., Ikeda, S., Iwasaki, R., Nishimura, H. & Kosaka, M. Highest conductivity oxide  $\text{SrMoO}_3$  grown by a floating-zone method under ultralow oxygen partial pressure. *Applied Physics Letters* **87**, 3 (2005).
  74. Wan, D. Y., Yan, B. X., Chen, J. Q., Wu, S. Y., Hong, J. D., Song, D. S., Zhao, X. X., Chi, X., Zeng, S. W., Huang, Z., Li, C. J., Han, K., Zhou, W. X., Cao, Y., Rusydi, A., Pennycook, S. J., Yan, P., Ariando, Xu, R., Xu, Q. H., Wang, X. R. & Venkatesan, T. New Family of Plasmonic Photocatalysts without Noble Metals. *Chemistry of Materials* **31**, 2320–2327 (2019).
  75. Hannerz, H., Svensson, G., Istomin, S. Y. & D’Yachenko, O. G. Transmission electron microscopy and neutron powder diffraction studies of  $\text{GdFeO}_3$  type  $\text{SrNbO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* **147**, 421–428 (1999).
  76. Mirjolet, M., Kataja, M., Hakala, T. K., Komissinskiy, P., Alff, L., Herranz, G. & Fontcuberta, J. Optical Plasmon Excitation in Transparent Conducting  $\text{SrNbO}_3$  and  $\text{SrVO}_3$  Thin Films. *Advanced Optical Materials* **9**, 9 (2021).
  77. Oka, D., Hirose, Y., Nakao, S., Fukumura, T. & Hasegawa, T. Intrinsic high electrical conductivity of stoichiometric  $\text{SrNbO}_3$  epitaxial thin films. *Physical Review B* **92**, 5 (2015).
  78. Park, Y., Roth, J., Oka, D., Hirose, Y., Hasegawa, T., Paul, A., Pogrebnyakov, A., Gopalan, V., Birol, T. & Engel-Herbert, R.  $\text{SrNbO}_3$  as a transparent conductor in the visible and ultraviolet spectra. *Communications Physics* **3**, 7 (2020).
  79. Casais, M. T., Alonso, J. A., Rasines, I. & Hidalgo, M. A. Preparation, neutron structural study and characterization of  $\text{BaNbO}_3$ : A Pauli-like metallic perovskite. *Materials Research Bulletin* **30**, 201–208 (1995).
  80. Fraser, D. & Cook, H. Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ . *Journal of the Electrochemical Society* **119**, 1368 (1972).

- 
81. Haacke, G. New figure of merit for transparent conductors. *Journal of Applied Physics* **47**, 4086–4089 (1976).
  82. Hu, L., Wu, H. & Cui, Y. Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes. *MRS Bulletin* **36**, 760–765 (2011).
  83. Sepulveda-Mora, S. B. & Cloutier, S. G. Figures of merit for high-performance transparent electrodes using dip-coated silver nanowire networks. *Journal of Nanomaterials* **2012**, 9–9 (2012).
  84. De, S., Higgins, T. M., Lyons, P. E., Doherty, E. M., Nirmalraj, P. N., Blau, W. J., Boland, J. J. & Coleman, J. N. Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios. *ACS nano* **3**, 1767–1774 (2009).
  85. Jacobs, D. A., Catchpole, K. R., Beck, F. J. & White, T. P. A re-evaluation of transparent conductor requirements for thin-film solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 4490–4496 (2016).
  86. De, S., King, P. J., Lyons, P. E., Khan, U. & Coleman, J. N. Size effects and the problem with percolation in nanostructured transparent conductors. *ACS nano* **4**, 7064–7072 (2010).
  87. Zhou, J. S., Marshall, L. G. & Goodenough, J. B. Mass enhancement versus Stoner enhancement in strongly correlated metallic perovskites:  $\text{LaNiO}_3$  and  $\text{LaCuO}_3$ . *Physical Review B* **89**, 245138 (2014).
  88. Fujimori, A. Electronic-structure of metallic oxides - Band gap closure and valence control. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **53**, 1595–1602 (1992).
  89. Lee, Y. S., Lee, J. S., Noh, T. W., Byun, D. Y., Yoo, K. S., Yamaura, K. & Takayama-Muromachi, E. Systematic trends in the electronic structure parameters of the  $4d$  transition-metal oxides  $\text{SrMO}_3$  ( $M = \text{Zr, Mo, Ru, and Rh}$ ). *Physical Review B* **67**, 113101 (2003).
  90. Qian, Y., Wang, G., Li, Z., Jin, C. & Fang, Z. The electronic structure of a weakly correlated antiferromagnetic metal,  $\text{SrCrO}_3$ : first-principles calculations. *New Journal of Physics* **13**, 053002 (2011).
  91. Kostic, P., Okada, Y., Collins, N., Schlesinger, Z., Reiner, J., Klein, L., Kapitulnik, A., Geballe, T. & Beasley, M. Non-Fermi-liquid behavior of  $\text{SrRuO}_3$ : Evidence from infrared conductivity. *Physical Review Letters* **81**, 2498 (1998).
  92. Dodge, J., Weber, C. P., Corson, J., Orenstein, J., Schlesinger, Z., Reiner, J. & Beasley, M. Low-frequency crossover of the fractional power-law conductivity in  $\text{SrRuO}_3$ . *Physical Review Letters* **85**, 4932 (2000).
  93. Werner, P., Gull, E., Troyer, M. & Millis, A. J. Spin Freezing Transition and Non-Fermi-Liquid Self-Energy in a Three-Orbital Model. *Physical Review Letters* **101**, 166405 (2008).
  94. Haule, K. & Kotliar, G. Coherence–incoherence crossover in the normal state of iron oxypnictides and importance of Hund’s rule coupling. *New journal of physics* **11**, 025021 (2009).
  95. Pogue, E. A., Bond, J., Imperato, C., Abraham, J. B. S., Drichko, N. & McQueen, T. M. A Gold(I) Oxide Double Perovskite:  $\text{Ba}_2\text{AuIO}_6$ . *Journal of the American Chemical Society* **143**, 19033–19042 (2021).

- 
96. Ohgushi, K., Matsushita, Y., Miyajima, N., Katsuya, Y., Tanaka, M., Izumi, F., Gotou, H., Ueda, Y. & Yagi, T. CaPtO<sub>3</sub> as a novel post-perovskite oxide. *Physics and Chemistry of Minerals* **35**, 189–195 (2008).
  97. Moon, S., Jin, H., Kim, K. W., Choi, W., Lee, Y., Yu, J., Cao, G., Sumi, A., Funakubo, H. & Bernhard, C. Dimensionality-Controlled Insulator-Metal Transition and Correlated Metallic State in 5d Transition Metal Oxides Sr<sub>n+1</sub>Ir<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> ( $n = 1, 2, \text{ and } \infty$ ). *Physical Review Letters* **101**, 226402 (2008).
  98. Zhang, L., Pang, B., Chen, Y. & Chen, Y. Review of spin-orbit coupled semimetal SrIrO<sub>3</sub> in thin film form. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **43**, 367–391 (2018).
  99. Jang, S., Kim, H., Moon, S., Choi, W., Jeon, B., Yu, J. & Noh, T. The electronic structure of epitaxially stabilized 5d perovskite Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>IrO<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.5, \text{ and } 1$ ) thin films: the role of strong spin-orbit coupling. *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 485602 (2010).
  100. Zhang, J., Pai, Y. Y., Lapano, J., Mazza, A. R., Lee, H. N., Moore, R. G., Lawrie, B. J., Ward, T. Z., Eres, G., Cooper, V. R. & Brahlek, M. Design and Realization of Ohmic and Schottky Interfaces for Oxide Electronics. *Small Science* **2**, 8 (2022).
  101. Ali, Z., Khan, I., Ahmad, I., Khan, M. S. & Asadabadi, S. J. Theoretical studies of the paramagnetic perovskites MTaO<sub>3</sub> ( $M = \text{Ca, Sr and Ba}$ ). *Materials Chemistry and Physics* **162**, 308–315 (2015).
  102. Si, L., Kaufmann, J., Zhong, Z., Tomczak, J. M. & Held, K. Pitfalls and solutions for perovskite transparent conductors. *Physical Review B* **104**, L041112 (2021).
  103. Camagni, P., Manara, A., Campagnoli, G., Gustinetti, A. & Stella, A. Optical properties of metallic sodium tungsten bronzes: Analysis of free- and bound-electron contributions. *Physical Review B* **15**, 4623–4630 (1977).
  104. Owen, J. F., Teegarden, K. & Shanks, H. Optical properties of the sodium-tungsten bronzes and tungsten trioxide. *Physical Review B* **18**, 3827 (1978).
  105. Tegg, L., Cuskelly, D. & Keast, V. J. The sodium tungsten bronzes as plasmonic materials: fabrication, calculation and characterization. *Materials Research Express* **4**, 065703 (2017).
  106. Lynch, D. W., Rosei, R., Weaver, J. H. & Olson, C. G. The optical properties of some alkali metal tungsten bronzes from 0.1 to 38 eV. *Journal of Solid State Chemistry* **8**, 242–252 (1973).
  107. Pearsall, T. P. & Lee, C. A. Electronic transport in ReO<sub>3</sub>: DC conductivity and Hall effect. *Physical Review B* **10**, 2190–2194 (1974).
  108. Ferretti, A., Rogers, D. B. & Goodenough, J. B. The relation of the electrical conductivity in single crystals of rhenium trioxide to the conductivities of Sr<sub>2</sub>MgReO<sub>6</sub> and Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26**, 2007–2011 (1965).
  109. Polyakov, B., Butanovs, E., Ogurcovs, A., Vlassov, S., Zubkins, M., Jonane, I., Cintins, A., Kalinko, A., Kuzmin, A. & Purans, J. Understanding the Conversion Process of Magnetron-Deposited Thin Films of Amorphous ReO<sub>x</sub> to Crystalline ReO<sub>3</sub> upon Thermal Annealing. *Crystal Growth & Design* **20**, 6147–6156 (2020).
  110. Krishna, M. G. & Bhattacharya, A. Growth of rhenium oxide thin films. *Solid state communications* **116**, 637–641 (2000).

- 
111. Koster, G. & Rijnders, G. *In situ characterization of thin film growth* (Elsevier, 2011).
  112. Lippmaa, M., Nakagawa, N., Kawasaki, M., Ohashi, S. & Koinuma, H. Growth mode mapping of SrTiO<sub>3</sub> epitaxy. *Applied Physics Letters* **76**, 2439–2441 (2000).
  113. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin* **3**, 37–46 (1968).
  114. Abelès, F. in *Physics of Thin Films* (Hrsg. Francombe, M. H. & Hoffman, R. W.) 151–204 (Elsevier, 1971).
  115. Kuzmenko, A. B. Kramers-Kronig constrained variational analysis of optical spectra. *Review of Scientific Instruments* **76**, 083108 (2005).
  116. Van der Marel, D. Anisotropy of the optical conductivity of high- $T_c$  cuprates. *Physical Review B* **60**, R765–R768 (1999).
  117. Kuzmenko, A. B. *RefFIT Manual* Unpublished Work.
  118. Barnes, A., Haneef, H., Schlom, D. G. & Podraza, N. J. Optical band gap and infrared phonon modes of (La<sub>0.29</sub>Sr<sub>0.71</sub>)(Al<sub>0.65</sub>Ta<sub>0.36</sub>)O<sub>3</sub> (LSAT) single crystal from infrared to ultraviolet range spectroscopic ellipsometry. *Optical Materials Express* **6**, 3210–3216 (2016).
  119. Van Benthem, K., Elsässer, C. & French, R. H. Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics* **90**, 6156–6164 (2001).
  120. Derks, C., Kuepper, K., Raekers, M., Postnikov, A. V., Uecker, R., Yang, W. L. & Neumann, M. Band-gap variation in RScO<sub>3</sub> (R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, and Dy): X-ray absorption and O K-edge x-ray emission spectroscopies. *Physical Review B* **86**, 155124 (2012).
  121. Ohnishi, T., Lippmaa, M., Yamamoto, T., Meguro, S. & Koinuma, H. Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters* **87**, 241919 (2005).
  122. Jaber, N., Wolfman, J., Daumont, C., Négulescu, B., Ruyter, A., Sauvage, T., Courtois, B., Bouyanfif, H., Longuet, J. L., Autret-Lambert, C. & Gervais, F. Laser fluence and spot size effect on compositional and structural properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films grown by Pulsed Laser Deposition. *Thin Solid Films* **634**, 107–111 (2017).
  123. Schraknepper, H., Bäumer, C., Gunkel, F., Dittmann, R. & De Souza, R. A. Pulsed laser deposition of SrRuO<sub>3</sub> thin-films: The role of the pulse repetition rate. *APL Materials* **4**, 126109 (2016).
  124. Ojeda-G-P, A., Döbeli, M. & Lippert, T. Influence of Plume Properties on Thin Film Composition in Pulsed Laser Deposition. *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1701062 (2018).
  125. Groenen, R., Smit, J., Orsel, K., Vailionis, A., Bastiaens, B., Huijben, M., Boller, K., Rijnders, G. & Koster, G. Research Update: Stoichiometry controlled oxide thin film growth by pulsed laser deposition. *APL Materials* **3**, 070701 (2015).
  126. Shepelin, N. A., Tehrani, Z. P., Ohannessian, N., Schneider, C. W., Pergolesi, D. & Lippert, T. A practical guide to pulsed laser deposition. *Chemical Society Reviews* (2023).
  127. Miyoshi, S., Hong, J.-O., Yashiro, K., Kaimai, A., Nigara, Y., Kawamura, K., Kawada, T. & Mizusaki, J. Lattice expansion upon reduction of perovskite-type LaMnO<sub>3</sub> with oxygen-deficit nonstoichiometry. *Solid State Ionics* **161**, 209–217 (2003).

- 
128. Perez-Casero, R., Perrière, J., Gutierrez-Llorente, A., Defourneau, D., Millon, E., Seiler, W. & Soriano, L. Thin films of oxygen-deficient perovskite phases by pulsed-laser ablation of strontium titanate. *Physical Review B* **75**, 165317 (2007).
  129. Tyunina, M., Pacherova, O., Kocourek, T. & Dejneka, A. Anisotropic chemical expansion due to oxygen vacancies in perovskite films. *Scientific Reports* **11**, 15247 (2021).
  130. Brahlek, M., Zhang, L., Eaton, C., Zhang, H. T. & Engel-Herbert, R. Accessing a growth window for SrVO<sub>3</sub> thin films. *Applied Physics Letters* **107**, 5 (2015).
  131. Arnold, N., Gruber, J. & Heitz, J. Spherical expansion of the vapor plume into ambient gas: an analytical model. *Applied Physics A* **69**, S87–S93 (1999).
  132. Sambri, A., Cristensen, D. V., Trier, F., Chen, Y. Z., Amoruso, S., Pryds, N., Bruzzese, R. & Wang, X. Plasma plume effects on the conductivity of amorphous-LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces grown by pulsed laser deposition in O<sub>2</sub> and Ar. *Applied Physics Letters* **100** (2012).
  133. Sambri, A., Aruta, C., Di Gennaro, E., Wang, X., Scotti di Uccio, U., Miletto Granozio, F. & Amoruso, S. Effects of oxygen background pressure on the stoichiometry of a LaGaO<sub>3</sub> laser ablation plume investigated by time and spectrally resolved two-dimensional imaging. *Journal of Applied Physics* **119** (2016).
  134. Amoruso, S., Sambri, A. & Wang, X. Propagation dynamics of a LaMnO<sub>3</sub> laser ablation plume in an oxygen atmosphere. *Journal of Applied Physics* **100**, 013302 (2006).
  135. Venkatesan, T., Wu, X. D., Inam, A. & Wachtman, J. B. Observation of 2 distinct components during pulsed laser deposition of high-Tc superconducting films. *Applied Physics Letters* **52**, 1193–1195 (1988).
  136. Radetinac, A., Mani, A., Melnyk, S., Nikfalazar, M., Ziegler, J., Zheng, Y., Jakoby, R., Alff, L. & Komissinskiy, P. Highly conducting SrMoO<sub>3</sub> thin films for microwave applications. *J Applied Physics Letters* **105**, 114108 (2014).
  137. Mani, A., Nikfalazar, M., Muench, F., Radetinac, A., Zheng, Y. L., Wiens, A., Melnyk, S., Maune, H., Alff, L., Jakoby, R. & Komissinskiy, P. Wet-chemical etching of SrMoO<sub>3</sub> thin films. *Materials Letters* **184**, 173–176 (2016).
  138. Salg, P., Walk, D., Zeinar, L., Radetinac, A., Molina-Luna, L., Zintler, A., Jakoby, R., Maune, H., Komissinskiy, P. & Alff, L. Atomically interface engineered micrometer-thick SrMoO<sub>3</sub> oxide electrodes for thin-film Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric varactors tunable at low voltages. *APL Materials* **7**, 051107 (2019).
  139. Amoruso, S., Toftmann, B. & Schou, J. Expansion of a laser-produced silver plume in light background gases. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **79**, 1311–1314 (2004).
  140. Tyunina, M., Wittborn, J., Bjormander, C. & Rao, K. V. Thickness distribution in pulsed laser deposited PZT films. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **16**, 2381–2384 (1998).
  141. Kozuka, Y., Seki, H., Fujita, T. C., Chakraverty, S., Yoshimatsu, K., Kumigashira, H., Oshima, M., Bahramy, M. S., Arita, R. & Kawasaki, M. Epitaxially Stabilized EuMoO<sub>3</sub>: A New Itinerant Ferromagnet. *Chemistry of Materials* **24**, 3746–3750 (2012).

- 
142. Takatsu, H., Yamashina, N., Shiga, D., Yukawa, R., Horiba, K., Kumigashira, H., Terashima, T. & Kageyama, H. Molecular beam epitaxy growth of the highly conductive oxide SrMoO<sub>3</sub>. *Journal of Crystal Growth* **543**, 5 (2020).
  143. Boileau, A., Cheikh, A., Fouchet, A., David, A., Labbe, C., Marie, P., Gourbilleau, F. & Luders, U. Tuning of the Optical Properties of the Transparent Conducting Oxide SrVO<sub>3</sub> by Electronic Correlations. *Advanced Optical Materials* **7**, 10 (2019).
  144. Mirjolet, M., Vasili, H. B., Lopez-Conesa, L., Estrad, S., Peir, F., Santiso, J., Sanchez, F., Machado, P., Gargiani, P., Valvidares, M. & Fontcuberta, J. Independent Tuning of Optical Transparency Window and Electrical Properties of Epitaxial SrVO<sub>3</sub> Thin Films by Substrate Mismatch. *Advanced Functional Materials* **29**, 11 (2019).
  145. Paul, A. & Birol, T. Strain tuning of plasma frequency in vanadate, niobate, and molybdate perovskite oxides. *Physical Review Materials* **3**, 085001 (2019).
  146. Roth, J., Paul, A., Goldner, N., Pogrebnyakov, A., Agueda, K., Birol, T., Alem, N. & Engel-Herbert, R. Sputtered Sr<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> as a UV-Transparent Conducting Film. *Acs Applied Materials & Interfaces* **12**, 30520–30529 (2020).
  147. Asmara, T. C., Wan, D. Y., Zhao, Y. L., Majidi, M. A., Nelson, C. T., Scott, M. C., Cai, Y., Yan, B. X., Schmidt, D., Yang, M., Zhu, T., Trevisanutto, P. E., Motapothula, M. R., Feng, Y. P., Breese, M. B. H., Sherburne, M., Asta, M., Minor, A., Venkatesan, T. & Rusydi, A. Tunable and low-loss correlated plasmons in Mott-like insulating oxides. *Nature Communications* **8**, 11 (2017).
  148. Oka, D., Hirose, Y., Kaneko, M., Nakao, S., Fukumura, T., Yamashita, K. & Hasegawa, T. Anion-Substitution-Induced Nonrigid Variation of Band Structure in SrNbO<sub>3-x</sub>N<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) Epitaxial Thin Films. *Acs Applied Materials & Interfaces* **10**, 35008–35015 (2018).
  149. Logvinovich, D., Hejtmanek, J., Knizek, K., Marysko, M., Homazava, N., Tomes, P., Aguiar, R., Ebbinghaus, S. G., Reller, A. & Weidenkaff, A. On the magnetism, thermal- and electrical transport of SrMoO<sub>2</sub>N. *Journal of Applied Physics* **105**, 6 (2009).
  150. Maiti, K., Sarma, D. D., Rozenberg, M. J., Inoue, I. H., Makino, H., Goto, O., Pedio, M. & Cimino, R. Electronic structure of Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>: A tale of two energy scales. *Europhysics Letters* **55**, 246–252 (2001).
  151. Inoue, I. H., Goto, O., Makino, H., Hussey, N. E. & Ishikawa, M. Bandwidth control in a perovskite-type 3d(1)-correlated metal Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>. I. Evolution of the electronic properties and effective mass. *Physical Review B* **58**, 4372–4383 (1998).
  152. Makino, H., Inoue, I. H., Rozenberg, M. J., Hase, I., Aiura, K. & Onari, S. Bandwidth control in a perovskite-type 3d(1)-correlated metal Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub>. II. Optical spectroscopy. *Physical Review B* **58**, 4384–4393 (1998).
  153. Kasuya, M., Tokura, Y., Arima, T., Eisaki, H. & Uchida, S. Optical-Spectra of Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> - Change of Electronic-Structures with Hole Doping in Mott-Hubbard Insulators. *Physical Review B* **47**, 6197–6202 (1993).
  154. Zhang, K. H. L., Du, Y. G., Papadogianni, A., Bierwagen, O., Sallis, S., Piper, L. F. J., Bowden, M. E., Shutthanandan, V., Sushko, P. V. & Chambers, S. A. Perovskite Sr-Doped LaCrO<sub>3</sub> as a New p-Type Transparent Conducting Oxide. *Advanced Materials* **27**, 5191–5195 (2015).

- 
155. Hu, L., Wei, R. H., Yan, J., Wang, D., Tang, X. W., Luo, X., Song, W. H., Dai, J. M., Zhu, X. B., Zhang, C. J. & Sun, Y. P.  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{VO}_3$  Thin Films: A New p-Type Transparent Conducting Oxide with Very High Figure of Merit. *Advanced Electronic Materials* **4**, 6 (2018).
  156. Hopper, H. A., Macphee, D. E. & McLaughlin, A. C. The structure and optical properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* **242**, 248–252 (2016).
  157. Hopper, H. A., Le, J., Cheng, J., Weller, T., Marschall, R., Bloh, J. Z., Macphee, D. E., Folli, A. & McLaughlin, A. C. An investigation of the optical properties and water splitting potential of the coloured metallic perovskites  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MoO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry* **234**, 87–92 (2016).
  158. Hong, K., Kim, S.-H., Heo, Y.-J. & Kwon, Y.-U. Metal–insulator transitions of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  solid solution system. *Solid State Communications* **123**, 305–310 (2002).
  159. Gu, M., Wolf, S. A. & Lu, J. Metal-insulator transition in  $\text{SrTi}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  thin films. *Applied Physics Letters* **103**, 223110 (2013).
  160. Liu, Z. T. Y., Podraza, N. J., Khare, S. V. & Sarin, P. Transparency enhancement for  $\text{SrVO}_3$  by  $\text{SrTiO}_3$  mixing: A first-principles study. *Computational Materials Science* **144**, 139–146 (2018).
  161. Ha, Y. & Lee, S. Oxygen-Vacancy-Endurable Conductors with Enhanced Transparency Using Correlated 4d(2)  $\text{SrMoO}_3$  Thin Films. *Advanced Functional Materials* **30**, 8 (2020).
  162. Regensburger, S., Mohammadi, M., Khawaja, A. A., Radetinac, A., Komissinskiy, P., Alff, L. & Preu, S. Optical Properties of Highly Conductive  $\text{SrMoO}_3$  Oxide Thin Films in the THz Band and Beyond. *Journal of Infrared Millimeter and Terahertz Waves* **41**, 1170–1180 (2020).
  163. Jung, D. H., So, H. S. & Lee, H. Structural and electrical properties of transparent conductor  $\text{SrVO}_3$  thin films grown using radio frequency sputtering deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **37**, 8 (2019).
  164. Mirjolet, M., Sanchez, F. & Fontcuberta, J. High Carrier Mobility, Electrical Conductivity, and Optical Transmittance in Epitaxial  $\text{SrVO}_3$  Thin Films. *Advanced Functional Materials* **29**, 7 (2019).
  165. Hu, B.-Q., Wang, X.-M., Zhou, T., Zhao, Z.-Y., Wu, X. & Chen, X.-L. Transmittance and Refractive Index of the Lanthanum Strontium Aluminium Tantalum Oxide Crystal. *Chinese Physics Letters* **18**, 278 (2001).
  166. Tan, G. L., Lemon, M. F., Jones, D. J. & French, R. H. Optical properties and London dispersion interaction of amorphous and crystalline  $\text{SiO}_2$  determined by vacuum ultraviolet spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. *Physical Review B* **72**, 205117 (2005).
  167. Koepernik, K. & Eschrig, H. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Physical Review B* **59**, 1743–1757 (1999).
  168. Opahle, I., Koepernik, K. & Eschrig, H. Full-potential band-structure calculation of iron pyrite. *Physical Review B* **60**, 14035–14041 (1999).
  169. Herath, U., Tavadze, P., He, X., Bousquet, E., Singh, S., Muñoz, F. & Romero, A. H. PyProcar: A Python library for electronic structure pre/post-processing. *Computer Physics Communications* **251**, 107080 (2020).

- 
170. Ebert, H., Vernes, A. & Banhart, J. Relativistic bandstructure of disordered magnetic alloys. *Solid State Communications* **104**, 243–247 (1997).
  171. Ha, Y., Byun, J., Lee, J. & Lee, S. Design Principles for the Enhanced Transparency Range of Correlated Transparent Conductors. *Laser & Photonics Reviews* **15**, 7 (2021).
  172. Aschauer, U., Pfenninger, R., Selbach, S. M., Grande, T. & Spaldin, N. A. Strain-controlled oxygen vacancy formation and ordering in  $\text{CaMnO}_3$ . *Physical Review B* **88**, 054111 (2013).
  173. Imada, M., Fujimori, A. & Tokura, Y. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics* **70**, 1039–1263 (1998).
  174. Matt, C. E., Sutter, D., Cook, A. M., Sassa, Y., Månsson, M., Tjernberg, O., Das, L., Horio, M., Destraz, D., Fatuzzo, C. G., Hauser, K., Shi, M., Kobayashi, M., Strocov, V. N., Schmitt, T., Dudin, P., Hoesch, M., Pyon, S., Takayama, T., Takagi, H., Lipscombe, O. J., Hayden, S. M., Kurosawa, T., Momono, N., Oda, M., Neupert, T. & Chang, J. Direct observation of orbital hybridisation in a cuprate superconductor. *Nature Communications* **9**, 972 (2018).
  175. Sclauzero, G., Dymkowski, K. & Ederer, C. Tuning the metal-insulator transition in d(1) and d(2) perovskites by epitaxial strain: A first-principles-based study. *Physical Review B* **94**, 11 (2016).
  176. Uecker, R., Velickov, B., Klimm, D., Bertram, R., Bernhagen, M., Rabe, M., Albrecht, M., Fornari, R. & Schlom, D. G. Properties of rare-earth scandate single crystals ( $\text{Re}=\text{Nd-Dy}$ ). *Journal of Crystal Growth* **310**, 2649–2658 (2008).
  177. Hussey, N. E. Non-generality of the Kadowaki-Woods ratio in correlated oxides. *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 1107–1110 (2005).
  178. Wang, H. H., Yang, G. Z., Cui, D. F., Lu, H. B., Zhao, T., Chen, F., Zhou, Y. L., Chen, Z. H., Lan, Y. C., Ding, Y., Chen, L., Chen, X. L. & Liang, J. K. Epitaxial growth and electric characteristics of  $\text{SrMoO}_3$  thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **19**, 930–933 (2001).
  179. Kondo, J. *The Physics of Dilute Magnetic Alloys* (Cambridge University Press, Cambridge, 2012).
  180. Altshuler, B. L., Khmel'nitzkii, D., Larkin, A. I. & Lee, P. A. Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas. *Physical Review B* **22**, 5142–5153 (1980).
  181. Díaz, E., Herrera, G., Oyarzún, S. & Muñoz, R. C. Evidence of weak Anderson localization revealed by the resistivity, transverse magnetoresistance and Hall effect measured on thin Cu films deposited on mica. *Scientific Reports* **11**, 17820 (2021).
  182. Ioffe, L. B. & Millis, A. J. Zone-diagonal-dominated transport in high- $T_c$  cuprates. *Physical Review B* **58**, 11631–11637 (1998).
  183. Wells, M. P., Zou, B., Doiron, B. G., Kilmurray, R., Mihai, A. P., Oulton, R. F. M., Gubeljak, P., Ormandy, K. L., Mallia, G., Harrison, N. M., Cohen, L. F., Maier, S. A., Alford, N. M. & Petrov, P. K. Tunable, Low Optical Loss Strontium Molybdate Thin Films for Plasmonic Applications. *Advanced Optical Materials* **5**, 7 (2017).
  184. Bertino, G., Hsing, H.-C., Gura, A., Chen, X., Sauyet, T., Liu, M., Nam, C.-Y. & Dawber, M. Strain control of the metal-insulator transition in epitaxial  $\text{SrCrO}_3$  thin films, arXiv:2104.02738 (2021).



- 
185. Carta, A. & Ederer, C. Evidence for Jahn-Teller-driven metal-insulator transition in strained SrCrO<sub>3</sub> from first-principles calculations. *Physical Review Materials* **6**, 075004 (2022).
  186. Radetinac, A., Takahashi, K. S., Alff, L., Kawasaki, M. & Tokura, Y. Single-Crystalline CaMoO<sub>3</sub> and SrMoO<sub>3</sub> Films Grown by Pulsed Laser Deposition in a Reductive Atmosphere. *Applied Physics Express* **3**, 3 (2010).
  187. Oh, Y. J., Jung, D. H., Lee, J. J., Nguyen, T. T., Rhyee, J. S. & Lee, H. S. Optical properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1) films grown on LSAT substrates using radio frequency sputtering deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **40**, 6 (2022).



---

# Liste der Publikationen und wissenschaftlichen Beiträge

---

## Peer-Review Journale

**Mohammadi, M.**, Xie, R., Hadaeghi, N., Radetinac, A., Arzumanov, A., Komissinskiy, P., Zhang, H., Alff, L. Tailoring Optical Properties in Transparent Highly Conducting Perovskites by Cationic Substitution. *Advanced Materials* **35**, 2206605 (2023)

Wang, S., **Mohammadi, M.**, Dirba, I., Hofmann, K., Albert, B., Alff, L., Komissinskiy, P., Molina-Luna, L. Molecular dynamics simulation of crystal structure and heat capacity in perovskite-type molybdates SrMoO<sub>3</sub> and BaMoO<sub>3</sub> *Computational Materials Science* **197**, 110609 (2021)

Nandi, U., **Mohammadi, M.**, Lu, H., Norman, J., Gossard, A. C., Alff, L., Preu, S. Material properties and performance of ErAs: In (Al) GaAs photoconductors for 1550 nm laser operation. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **39**, 023407 (2021)

Dirba, I., **Mohammadi, M.**, Rhein, F., Gong, Q., Yi, M., Xu, B.-X. Krispin, M., Gutfleisch, O. Synthesis and magnetic properties of bulk  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>/SrAl<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>O<sub>19</sub> composite magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **518**, 167414 (2021)

Regensburger, S., **Mohammadi, M.**, Khawaja, A. A., Radetinac, A., Komissinskiy, P., Alff, L., Preu, S. Optical Properties of Highly Conductive SrMoO<sub>3</sub> Oxide Thin Films in the THz Band and Beyond, *International Journal of Infrared and Millimeter Waves* **41**, 1170–1180 (2020)

## Patentanmeldungen

A. Radetinac, **M. Mohammadi Farshkhooni**, P. Komissinskiy, L. Alff „Elektrodenmaterial“, Patentnummer DE 10 2020 123 450 A1, eingereicht 08.09.2020

## Konferenzbeiträge

**M. Mohammadi**, R. Xie, N. Hadaeghi, A. Radetinac, A. Arzumanov, P. Komissinskiy, H. Zhang, L. Alff, *Tailoring Optical Properties in Transparent Conducting Perovskites*, 8th International Symposium on Transparent Conductive Materials & 12th International Symposium on

---

Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics, 2022, Poster

P. Komissinskiy, **M. Mohammadi**, P. Salg, Y. Ruan, D. Walk, S. Matic, R. Jakoby, L. Molina-Luna, H. Maune, L. Alff, *Highly conducting oxides as substitution for transparent conducting materials and metal electrodes in microelectronic devices*, International Conference on Resource Chemistry 2021, Poster

**M. Mohammadi**, A. Radetinac, I. Radulov, L. Diop, P. Komissinskiy, L. Alff, Electrical and optical characterization of the correlated metals  $AMoO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ), DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie 2019, Vortrag

### **Betreuung studentischer Arbeiten**

**Adrian Ramm**, *Optimierung der optischen Eigenschaften von  $SrMoO_3$  mittels epitaktischer Gitterverspannungen*, 2023

**Prateeti Hazarika**, *Experiment: Role of strain on SMO: An electrical and XPS study*, 2022

**Elif Alper, Selin Salt**, *Deposition and characterization of thin films*, 2022, Auslandspraktikum

**Sirish Chanda**, *Growing  $SrNbO_3$  epitaxial thin films*, 2021

**Tamara Ecem Korkut**, *Measurement of Optical Properties of  $NaNbO_3$  Thin Film* 2021

**Albina Aslankaya, Onur Tilev, Gizem Kara, Baturay Örnekal**, *Solid State Synthesis and Characterization of Ceramic Targets used for Pulsed Laser Deposition*, 2019, Auslandspraktikum

**Kristian Köhler**, *Thin Film Growth of Strontium Niobate  $SrNbO_3$  on Gadolinium Scandate  $GdScO_3$  via Pulsed Laser Deposition*, 2019

**Kathrin Walter**, *Messung von optischen Eigenschaften leitfähiger Oxidschichten*, 2018