

Kapitel 3

Oktaedrische Verkippung von Perowskiten

Die magnetischen und die elektronischen Eigenschaften der Manganite sind extrem von den Bindungsabständen von Mn-O und von den Bindungswinkeln der Mn-O-Mn abhängig. So hat der Mn-O-Bindungsabstand Einfluss auf die Besetzung der Mn e_g -Orbitale und der Mn-O-Mn-Bindungswinkel Einfluss auf die Elektronen-Leitfähigkeit. Die Bindungswinkel und -längen können durch Verzerrung oder durch Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder verändert werden. Daher ist eine Strukturbestimmung zur Ermittlung der Transport- und magnetischen Eigenschaften der Manganite zwingend notwendig. Sie wird am einfachsten mit Hilfe von Streumethoden gemessen. Da Verkippungen der (starr angenommenen) Sauerstoff-Oktaeder deutlich geringere Aktivierungsenergien als Verzerrungen der Mn-O-Bindungs-längen (d.h. Jahn-Teller-Verzerrung oder B-Kationen-Verschiebung) benötigen, beobachtet man in den Strukturmessungen der Manganite vor allem die Änderungen der Oktaederverkippung.

In der Arbeit von Glazer [15, 54] und später Woodward [55, 56] werden daher in erster Näherung die Oktaeder-Verzerrungen vernachlässigt und nur die möglichen Perowskitstrukturen (Raumgruppen) berechnet, welche ausschliesslich durch Oktaederverkippungen (und auch durch A-Kation-Verschiebung) aus dem idealen, kubischen Aristotyp-Perowskiten zu erzielen sind.

In den folgenden Abschnitten werden die Auswirkungen der Oktaederverkippungen auf die Struktur sowie die Rolle des A-Kations erklärt. In den darauffolgenden Abschnitten werden die beiden am häufigsten im $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Volumenkristall vorkommenden Strukturen sowie zwei dazu ähnliche, aber niedersymmetrischere Strukturen beschrieben, welche beim Wachstum von epitaktischen Manganit-Filmen erwartet werden.

3.1 Auswirkung der oktaedrischen Verkipfung

Betrachtet man eine lineare Kette aus starren Sauerstoff-Oktaedern, dann müssen bei einer Verkipfung eines Oktaeders um eine Achse senkrecht zur Kette die beiden nächstbenachbarten Oktaeder wegen der gemeinsamen Anionen um den gleichen Betrag in die entgegengesetzte Richtung verkippt werden (siehe Abbildung 3.1). Deren Nachbarn müssen aus den selben Gründen wieder wie der Ausgangsoktaeder verkippt sein und so weiter. Durch die Verkipfung verkürzt sich der Abstand zwischen zwei benachbarten B-Kationen (Mn).

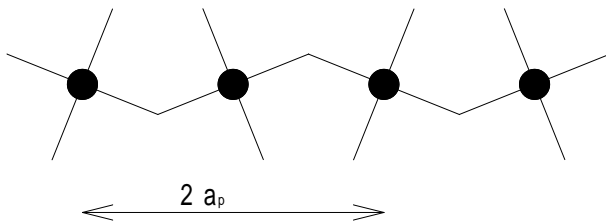


Abbildung 3.1: Skizze zur Erklärung des verringerten Abstands zwischen den Sauerstoff-Oktaedern bei Verkipfung derselben um eine Achse senkrecht zur Papierebene. Die schwarzen Kreise stellen die B-Kationen im Inneren des Oktaeders dar, die Linien sind die Achsen des Oktaeders.

Wird ein Oktaeder stattdessen um eine Achse parallel zur Kette geneigt, so bleiben die beiden die Oktaeder verbindenden Sauerstoff-Atome weiterhin auf der Achse der linearen Kette. Die beiden benachbarten Oktaeder werden nicht von der Verkipfung beeinflusst. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Oktaedern bleibt so groß wie im unverkippten Fall.

Da die Drehungen um unterschiedliche Achsen nicht kommutierbar sind, hängt die resultierende Oktaederverkipfung von der Reihenfolge der Drehungen ab. Bei kleinen Drehwinkeln ($< 15^\circ$) unterscheiden sich die resultierenden Positionen jedoch nur geringfügig.

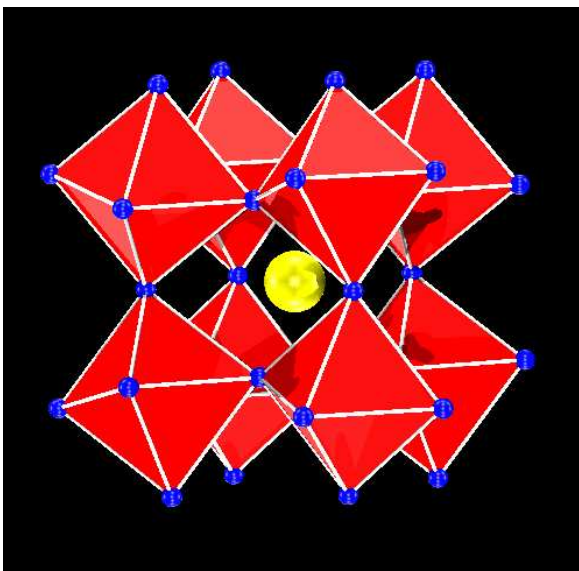


Abbildung 3.2: Perowskit ABO_3 mit verkippten Sauerstoff-Oktaedern. Die Anionen (Sauerstoff) sitzen an den Eckpunkten des Oktaeders, das A-Kation (Lanthan/Strontium) ist die gelbe Kugel, das B-Kation (Mangan) sitzt im Inneren des Oktaeders.

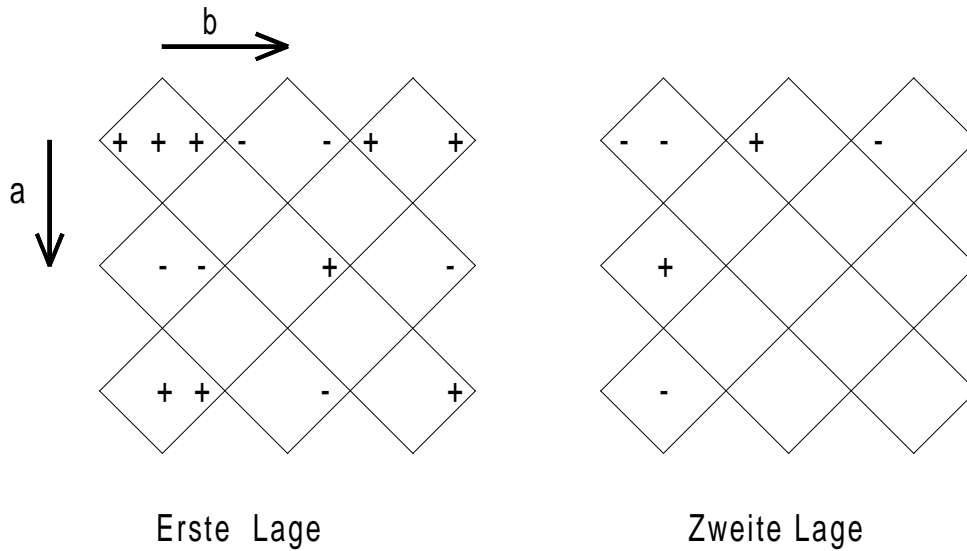


Abbildung 3.3: Schematisches Diagramm der Verkipfungen der Sauerstoff-Oktaeder von zwei benachbarten Lagen. Die + und - Zeichen indizieren die relative Richtung der betragsmäßig gleich großen Oktaederverkipfung um die pseudo-kubischen a-, b-, c-Achsen, falls ein Oktaeder (links oben) mit beliebigen Winkeln um die drei Oktaederachsen verkippt wird. Offen gelassene Felder stellen die möglichen Freiheiten dar und variieren je nach Raumgruppe. [54]

Glazer [15, 54] hat daher kleine Drehungen als voneinander entkoppelt und kommutierbar approximiert. Bei Drehungen α , β , γ um die drei Oktaederachsen (kubische Achsen) reduzieren sich die Abstände zwischen den Oktaedern von ξ im unverkippten Fall näherungsweise zu:

$$\begin{aligned}
 a_p &= \xi \cos \beta \cos \gamma & (3.1) \\
 b_p &= \xi \cos \alpha \cos \gamma \\
 c_p &= \xi \cos \alpha \cos \beta
 \end{aligned}$$

falls α , β und γ die Drehwinkel der Oktaeder um die kubischen [100]-, [010]-, [001]-Achsen sind.

Zur Diskussion der Verkippungsarten und den möglichen Freiheitsgraden hat Glazer [54] mit einem schematischen Diagramm (siehe Abbildung 3.3) die zwangsläufigen Verkipfungen der benachbarten Oktaeder skizziert, falls ein Oktaeder mit beliebigen Verkipfungswinkeln um die drei Oktaederachsen gedreht wird. Wie im eindimensionalen Fall führt eine Verkipfung um eine der kubischen Achsen bei den nächstbenachbarten Oktaedern entlang der beiden anderen Richtungen zu einer dem Betrag nach gleich großen, aber in entgegengesetzter Richtung gedrehten Verkipfung. Bei den nächstbenachbarten Oktaedern in Richtung der Drehachse kann im Allgemeinen über den Drehwinkel keine Aussage getroffen werden,

jedoch gilt meistens, dass der Drehwinkel den gleichen Betrag wie der Ausgangsoktaeder hat. Aufgrund der Verkipfungen der Sauerstoff-Oktaeder verdoppeln sich - im Vergleich zur unverkippten Struktur - (meistens) die Kantenlängen der primitiven Einheitszelle.¹

Die in Abbildung 3.3 gezeigten Symbole beschreiben die Vorzeichen der Drehwinkel, in die sich die anderen Oktaeder entlang der drei Oktaederachsen (kubischen Achsen) drehen müssen, wenn der Ausgangsoktaeder (in Abb. 3.3: links oben, erste Lage) beliebig mit positivem Drehwinkel verkippt (+ + +) wurde. Die Symbole in (+ + +) entsprechen in gleicher Reihenfolge den Drehungen um die kubischen [100]-, [010]- bzw. [010]- Achsen, wobei nur die Drehrichtungen (Vorzeichen) angegeben werden, weil die Beträge der Drehwinkel bei allen Oktaedern den gleichen Wert haben. Die offen gehaltenen Plätze sind durch die Vorgabe des ersten Oktaeders nicht definiert und werden je nach Raumgruppe in unterschiedliche Richtungen gedreht.

Glazer unterscheidet die möglichen Verkipfungstypen (d.h. Raumgruppen) mit einer einfachen Schreibsymbolik: Der Typ der gesamten, verkippten Struktur wird durch Symbole wie z.B. $a^+b^+c^+$ angegeben. Die Buchstaben stehen für die Drehwinkel der Sauerstoff-Oktaeder α , β und γ in den drei verschiedenen pseudo-kubischen Richtungen. Der Betrag der Drehwinkel spielt für die Bestimmung der Raumgruppen keine Rolle, außer für den Fall, dass zwei (oder drei) Winkel gleich groß sind. In diesem Fall werden die selben Buchstaben verwendet. Die hochgestellten Vorzeichen (+,-,0) nach den Buchstaben geben an, ob die nächstbenachbarten Oktaeder in Richtung der Drehachse in gleicher (+) oder in entgegengesetzter (-) Richtung wie der Ausgangsoktaeder verkippt sind. Steht stattdessen eine (0), so werden alle Oktaeder nicht um diese Achse verkippt.

Glazer hat aus den Geometrien der Oktaeder-Verkipfungen folgende Eigenschaften der Einheitszelle geschlussfolgert:

- (1) Sind die Verkipfungen von zwei oder mehr Achsen gleich groß, so sind die pseudo-kubischen Achsen entsprechend gleich lang, z.B. $a^+a^+a^+$ führt zu $a_{pc} = b_{pc} = c_{pc}$.
- (2) Sind zwei oder mehr hochgestellte Symbole positiv (+) oder Null (0), so stehen die pseudo-kubischen Achsen orthogonal zueinander.
- (3) Sind genau zwei hochgestellte Symbole negativ (-), so verlaufen die entsprechenden pseudo-kubischen Achsen nicht orthogonal zueinander, aber beide sind orthogonal zu der dritten Achse.
- (4) Sind alle drei hochgestellten Symbole negativ (-), so stehen alle pseudo-kubischen Achsen nicht orthogonal zueinander.

Da die Oktaederverkipfung zur Verdoppelung der Einheitszelle führt, gibt es bei Streuexperimenten neben den „kubischen“ *Bragg-Reflexen* auf ganzzahligen, pseudo-kubischen (HKL)-Positionen weitere Bragg-Reflexe auf halbzahligen, pseudo-kubischen (HKL)-Positio-

¹Die Freiheitsgrade erlauben auch größere Periodizitäten, wie eine Vervierfachung der Einheitszelle in einer Richtung. Diese Fälle sind allerdings in den Arbeiten von Glazer und Woodward nicht berücksichtigt.

nen. Glazer fand heraus, dass zwei verschiedene Klassen von Reflexen entstehen, je nachdem ob sich die Oktaederverkippung vom Typ „in Phase“ (+) oder vom Typ „in Antiphase“ (-) befindet:

Die (+)-Verkippungen führen zu Bragg-Reflexen an seitenzentrierten Positionen (Halb, Halb,Ganz), die (-)-Verkippungen zu Reflexen an raumzentrierten Positionen (Halb,Halb, Halb).

Explizit kann es Glazer auf folgende Regeln zurückführen:

a^+ führt zu Reflexen (Ganz,Halb,Halb) mit $K \neq L$, z.B. (0, 0.5, 1.5), (0, 1.5, 0.5)

b^+ führt zu Reflexen (Halb,Ganz,Halb) mit $H \neq L$, z.B. (0.5, 0, 1.5), (1.5, 0, 0.5)

c^+ führt zu Reflexen (Halb,Halb,Ganz) mit $H \neq K$, z.B. (0.5, 1.5, 0), (1.5, 0.5, 0)

a^- führt zu Reflexen (Halb,Halb,Halb) mit $K \neq L$, z.B. (0.5, 1.5, 0.5), (0.5, 0.5, 1.5)

b^- führt zu Reflexen (Halb,Halb,Halb) mit $H \neq L$, z.B. (0.5, 0.5, 1.5), (1.5, 0.5, 0.5)

c^- führt zu Reflexen (Halb,Halb,Halb) mit $H \neq K$, z.B. (0.5, 1.5, 0.5), (1.5, 0.5, 0.5)

Für die Intensitäten der Bragg-Reflexe an flächenzentrierten und raumzentrierten Positionen (bei pseudo-kubischer Notation) gelten näherungsweise folgende Abhängigkeiten:

$$\begin{aligned} I(a^+) &\propto (K i^{2L} - L i^{2K})^2 \alpha^2 \\ I(b^+) &\propto (-L i^{2H} + H i^{2L})^2 \beta^2 \\ I(c^+) &\propto (H i^{2K} - K i^{2H})^2 \gamma^2 \\ I(a^-, b^-, c^-) &\propto [(K i^{2L} - L i^{2K})\alpha \pm (-L i^{2H} + H i^{2L})\beta \pm (H i^{2K} - K i^{2H})\gamma]^2 \end{aligned}$$

Dabei ist i die imaginäre Zahl, und das \pm -Vorzeichen hängt von der Wahl des Koordinatensprungs ab. H,K und L sind Miller-Indizes für das pseudo-kubische, reziproke Koordinatensystem und α , β , γ sind die Verkippungswinkel um die kubische [100]-, [010]- bzw. [001]-Achse. Der Reflex an der raumzentrierten Position existiert, wenn mindestens eine der drei Bedingungen, a^- , b^- oder c^- , erfüllt ist. Zur Berechnung seiner Intensität muss man für die nicht erfüllten Bedingungen die entsprechenden Winkel α , β oder γ auf Null setzen.

Im Anhang D werden die von Glazer bzw. Woodward vorgestellten Raumgruppen für Perowskite im Überblick gezeigt, und im sich daran anschließenden Abschnitt werden die zu beobachtenden Bragg-Reflexe der Raumgruppen dargestellt.

Woodward [55] hat nachgeprüft, ob bei den von Glazer vorgestellten Perowskit-Raumgruppen die Sauerstoff-Oktaeder unverzerrt bleiben können. Es stellte sich heraus, dass für die Verkippungssysteme (4) $a^+b^+c^-$, (5) $a^+a^+c^-$, (6) $a^+b^+b^-$, (7) $a^+a^+a^-$, (17) $a^0b^+c^-$ und (18) $a^0b^+b^-$ schwache Verzerrungen der Sauerstoff-Oktaeder nötig sind, damit alle Anionen an den Eckpunkten beider benachbarter Oktaeder sitzen können, wobei die benötigten Verzerrungen bei den Verkippungstypen (17) und (18) kleiner als bei den Verkippungstypen (4) bis (7) sind. Des Weiteren hatte Woodward vorgeschlagen, dass für die Verkippungstypen

(5) und (7) die Raumgruppe $P4_2/nmc$ geeigneter als die von Glazer vorgeschlagen $Pmmn$ -Raumgruppe sei.

Der größte Beitrag zur Strukturveränderung kommt zwar von den Oktaederverkipfungen, weil mit wenig Energieaufwand die Ionen weit von ihren Positionen der kubischen Symmetrie verschoben werden können. Jedoch kann man die anderen Beiträge wie Verzerrungen nicht immer vernachlässigen, da der Atomformfaktor von den A- und B-Kationen im Vergleich zu dem des Sauerstoffs groß ist. So erzielen Änderungen der Mn-O Bindungslängen beim kooperativen Jahn-Teller-Effekt bei den Manganiten ähnlich starke Überstrukturreflexbeiträge wie die Sauerstoff-Oktaederverkipfungen.²

Des Weiteren können die Verzerrungsbeiträge die Gittersymmetrien verändern, so dass weitere Überstrukturreflexe zu beobachten sind. Daher können die gemessenen Strukturen aufgrund von Verzerrungen und Kationenverschiebung andere Reflexe und Auswahlregeln haben als die im Anhang D aufgeführten Raumgruppen, welche nur Oktaederverkipfungen berücksichtigen. Trotz allem stellen die in diesem Kapitel vorgestellten Raumgruppen eine gute Näherung der gemessenen Kristallstrukturen dar.

²Große Amplituden der Kationenverschiebungen können bei den Manganit-Volumenkristallen ausgeschlossen werden, denn sie würden zu ferro- bzw. antiferroelektrischen Eigenschaften des Kristalls führen. Jedoch wurde in keiner der Veröffentlichungen von Ferro- oder Antiferroelektrizität in Manganiten berichtet.

3.2 Einfluss des A-Kations auf die Oktaederverkippung

Im vorigen Abschnitt wurde nur diskutiert, welche Verkippungstypen bei einem Array aus starren Oktaedern möglich sind und welche Überstrukturreflexe bei Röntgenstreuexperimenten zu beobachten sind. Dabei blieb die Frage offen, inwieweit die A- und B-Kationen die Oktaederverkippungen beeinflussen.

Bereits 1926 hat Goldschmidt diese Fragestellung untersucht und ist zu dem Ergebnis gekommen, dass die Materialsysteme versuchen, die Koordinationszahl des A-Kations mit den Anionen zu maximieren. In Abhängigkeit der Ionenradien R_A , R_B und R_O — dabei wurden die Ionen als harte Kugeln betrachtet — errechnete er für sie die dichtesten Kugelpackungen. Er fand dabei eine geometrische Größe, den Toleranzfaktor t , welcher den Strukturtyp bestimmt:

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

Im Bereich zwischen $0.78 < t < 1.05$ gehören die ABO_3 - Verbindungen zur Familie der Perowskite. [57, 58]

Woodward [56] griff die Fragestellung über den Einfluss der A- und B-Kationenradien auf die Struktur wieder auf und setzte die Arbeit von Goldschmidt und Glazer im Toleranzfaktor-Bereich der Perowskite fort. Zur Bestimmung des Verkippungstyps hat er in Abhängigkeit der Kationen- und Anionengröße hierzu die energetische Stabilität der von Glazer vorgestellten Raumgruppen untersucht. Insbesondere die Wechselwirkung des A-Kations mit den benachbarten Sauerstoff-Anionen war bestimmend für die Stabilität der Kristallstruktur, weil in Näherung von starren, unverzerrten Sauerstoff-Oktaedern ausgingen wurde, so dass sich die B-O-Bindungsabstände bei Oktaederverkippungen nicht ändern.

Bei der Betrachtung der das A-Kation umgebenden Anionen unterschied er die Raumgruppen in solche, bei denen alle A-Kationenplätze kristallographisch äquivalent sind, und solche, bei denen es unterschiedliche A-Kationenplätze gibt. Laut Woodward haben sieben der Verkippungssysteme, nämlich $a^0a^0a^0$ ($Pm\bar{3}m$), $a^0a^0c^-$ ($I4/mcm$), $a^0a^0c^+$ ($P4/mbm$), $a^0b^-b^-$ ($Imma$), $a^-a^-a^-$ ($R\bar{3}c$), $a^+a^-a^-$ ($Pnma$), $a^+b^-b^-$ ($Pnma$), äquivalente A-Kationenpositionen.

Bei Materialien vom Typ ABO_3 beobachtet man, dass von diesen sieben Verkippungssystemen hauptsächlich die orthorhombische $Pnma$ -Struktur, gefolgt von der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ - und der kubischen $Pm\bar{3}m$ -Struktur gefunden werden. Verkippungssysteme mit nicht-äquivalenten A-Kationenplätzen beobachtet man insbesondere dann, wenn mindestens zwei A-Kationen verschiedener Größe und/oder verschiedener Bindungspräferenzen vorhanden sind. Jedoch hängt ihr Auftreten von der relativen Häufigkeit der verschiedenen A-Kationentypen ab.

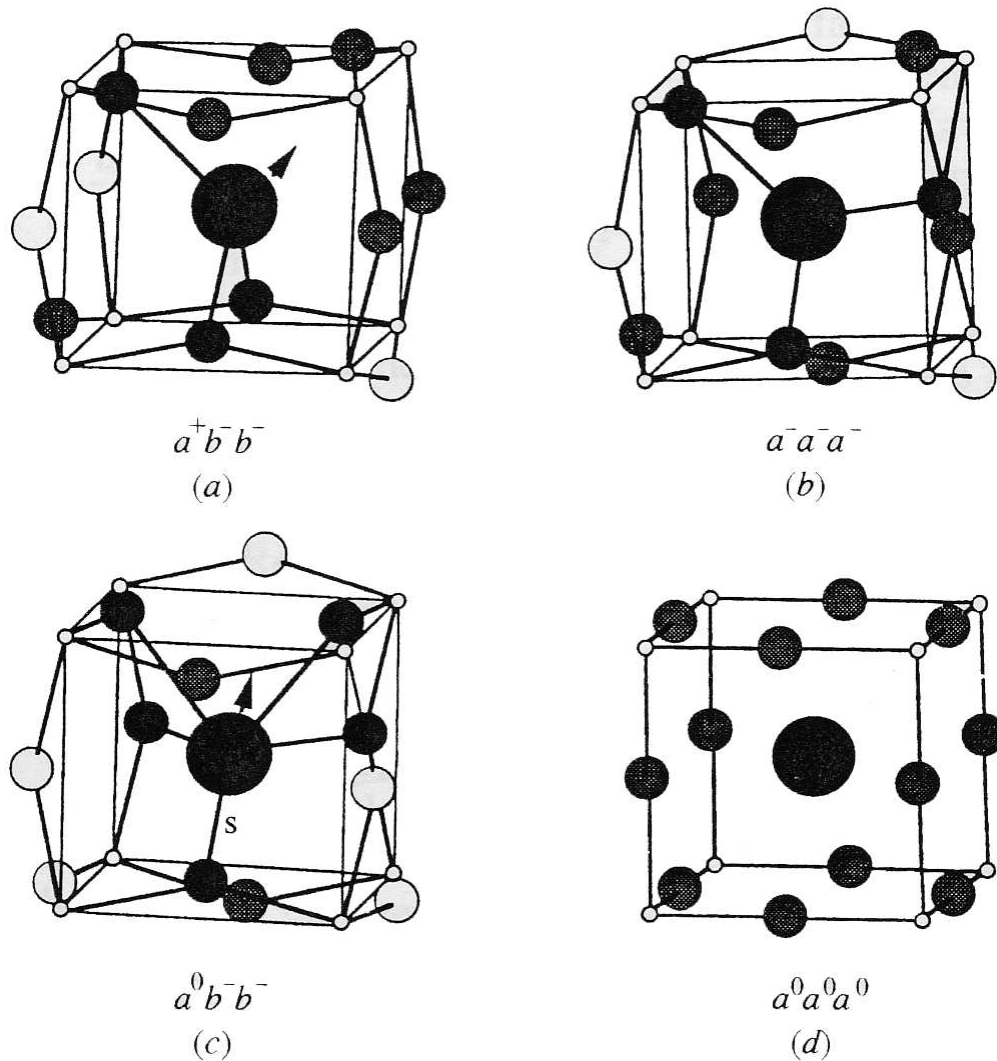


Abbildung 3.4: Positionen der dem A-Kation umgebenden Anionen bei einem Perowskiten (a) Pnma-, (b) $R\bar{3}c$ -, (c) Imma- und (d) $Pm\bar{3}m$ -Symmetrie [56].

Die Wechselwirkung zwischen dem A-Kation mit den benachbarten Anionen hat sowohl einen ionischen als auch einen kovalenten Charakter. Dafür existiert aber keine geeignete Rechenmethode, um die energetisch bevorzugte Struktur zu bestimmen [56]. Deshalb wurden für beide Grenzfälle, kovalenter bzw. ionischer Bindung, die Wechselwirkungsenergien der Raumgruppen mit äquivalenten A-Kationenplätzen berechnet, um die Stabilität der Kristallstruktur zu bestimmen, wobei bei der Wahl der Potentiale und der Bindungslänge Werte von einigen spezifischen Materialien wie $YAlO_3$ verwendet wurden.

Während im ionischen Bild unter Vernachlässigung der kovalenten Eigenschaften im Modell nur Coulomb-Wechselwirkung (Madelung) und Pauli-Abstoßung berücksichtigt werden, spielt im kovalenten Bild die lokale Umgebung der A-Kationen, d.h. die Koordination der nächstbenachbarten Sauerstoff-Anionen eine Rolle. So findet man z.B. beim rhom-

boedrischen Perowskiten ($R\bar{3}c$) eine trigonal-planare Koordination der nächsten Sauerstoff-Anionen, während die Koordination des orthorhombischen Perowskiten ($Pnma$) tetraedisch ist (siehe Abbildung 3.4).

Es stellte sich in beiden Grenzfällen heraus, dass bei großen Verkippungswinkeln die orthorhombische $Pnma$ ($a^+b^-b^-$)-Raumgruppe die energetisch günstigste Struktur ist, da sie die höchste Zahl an A-Kation-Anion-Wechselwirkungen hat.

Die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Raumgruppe ($a^-a^-a^-$) hat bei kleinem Verkippungswinkel eine geringfügig niedrigere Madelung-Energie als die $Pnma$ -Struktur. Wird der Verkippungswinkel größer, hebt die Ion-Ion-Abstoßung diesen energetischen Vorteil wieder auf.

Die ideal kubische $a^0a^0a^0$ -Struktur ist nur bei übergroßen A-Kationen oder bei π -Bindungen zwischen B-Kation und Anion stabil.

Bezüglich dieser drei häufigst vorkommenden Raumgruppen kann daher auch der von Goldschmidt eingeführte Toleranzfaktor t als Richtschnur zur Strukturbestimmung verwendet werden:

Ist $t > 1$, so finden die übergroßen A-Kationen in der $Pm\bar{3}m$ -Struktur ($a^0a^0a^0$) die geringste Ion-Ion-Abstoßung.

Bei einem Toleranzfaktor zwischen $0.975 < t < 1.01$ ist der Verkippungswinkel der Sauerstoff-Oktaeder und damit die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Anionen relativ klein, so dass die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur ($a^-a^-a^-$) bevorzugt wird.

Bei kleinem Toleranzfaktor $0.78 < t < 0.975$, d.h. bei großem Verkippungswinkel wird die orthorhombische $Pnma$ -Struktur ($a^+b^-b^-$) bevorzugt, da ihre tetraedische Anordnung und der relativ große Abstand der benachbarten Anionen um das A-Kation weniger abstoßende Wechselwirkung verursacht als die trigonal-planare Anordnung bei der rhomboedrischen Struktur.

Bei den dotierten Manganiten wie z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bestimmen allerdings nicht nur Ionenradien von den A-Kationen wie Lanthan (1.16 Å) und Strontium (1.26 Å) die Struktur, sondern auch die mit der Dotierung eingebrachten Löcher im Mangan. So hat das Mn^{4+} (0.53 Å) einen um 18% kleineren Ionenradius als das Mn^{3+} (0.645 Å), jedoch behält es weiterhin die sechsfache Koordination mit den benachbarten Sauerstoffen [59]. Verwendet man zur Berechnung des Goldschmidt-Faktors für dotierte Manganite einen mittleren A- bzw. B-Kationenradius, so findet man nur im Bereich zwischen $0.85 < t < 0.91$ eine stabile Perowskit-Struktur [60]. Aus diesem Grund ist die Herstellung von einphasigen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen mit $x > 0.6$ nicht möglich ist, während $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristalle für alle Dotierungen x existieren.³

³Die Ionenradien sind bei Sauerstoff $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$ und bei Calcium $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99 \text{ \AA}$.

3.3 Raumgruppen von Strontium-dotierten Lanthan-Manganiten in Volumenkristallen und in Filmen

Bei den von Glazer vorgestellten Raumgruppen für Perowskite beobachtet man in den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen vor allem die orthorhombische $Pnma$ - und die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur. Eine monokline $P2_1/c$ -Struktur und eine triklinen $P\bar{1}$ -Struktur kommt bei den Manganit-Volumenkristallen zwar ebenfalls vor, jedoch ist die monokline Struktur Jahn-Teller-verzerrt, und die triklinen Einheitszelle besitzt eine 4-fach größere Länge als die pseudo-kubische. Beide sind daher nicht in der Tabelle der unverzerrten Oktaederverkipfungen von Glazer enthalten und werden in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

Dagegen wurden in dieser Arbeit bei den dünnen Filmen Strukturen beobachtet, die denen des Einkristalls ähnlich sind, aber wegen des Substrat-Einflusses zu niedriger Symmetrie (monokline bzw. triklinen Raumgruppe) verzerrt werden.

Deshalb wird in den folgenden Abschnitten die orthorhombische $Pnma$ - und die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur des Volumenkristalls, sowie die monokline $P2_1/m$ - und triklinen $F\bar{1}$ -Struktur der Filme genauer betrachtet:

3.3.1 Orthorhombische $Pnma$ - (bzw. $Pbnm$ -) Struktur

Die $Pnma$ -Struktur hat entsprechend der Glazer-Notation, die in den vorigen Abschnitten beschrieben wurde, eine Oktaeder-Rotation vom Typ $a^+b^-b^-$, wobei die Rotationswinkel a und b um die pseudo-kubischen x-, y- und z-Achsen auch alle gleich groß sein können.

Die Richtung der a^+ -Drehung ist die lange Achse der orthorhombischen Einheitszelle. Dies ist in Abbildung 3.6 gut zu erkennen. Ist der Ausgangsoktaeder $+++$ verkippt, so taucht in der a-Richtung (a^+ -Drehung) sowie in der a-b- bzw. a-c-Diagonalen die $+++$ -

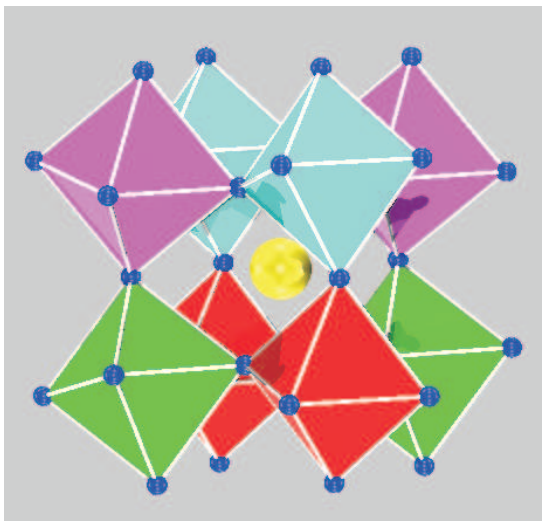


Abbildung 3.5: Dreidimensionale Darstellung der $Pbnm$ -Struktur. Die Sauerstoff-Oktaeder, die das Mangan-Ion umgeben, sind entsprechend ihrer Verkipfung unterschiedlich eingefärbt.

Verkipfung nur beim übernächsten Oktaeder wieder auf. Dagegen findet man die + + + - Verkipfung in der b-c-Diagonalen bei jedem Oktaeder wieder. Entsprechend sind die beiden kurzen Achsen der oktaedrischen Pnma-Raumgruppe entlang den beiden b-c-Diagonalrichtungen, die lange Achse entlang der a-Richtung orientiert.

Üblicher als die Konvention von Glazer ist die Hermann-Mauguin-Nomenklatur für die Raumgruppen [61]. Dabei sind für diese Struktur zwei äquivalente Definitionen geläufig, welche sich nur in der Benennung ihrer Achsen unterscheiden:

Wenn die lange Achse der orthorhombischen Einheitszelle entlang der b-Richtung verläuft, bezeichnet man die Raumgruppe als Pnma (in vollständiger Schreibweise: $P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$), ist die lange Achse die c-Richtung, so bezeichnet man sie als Pbnm.

Zur Umwandlung der orthorhombischen Raumgruppe von Pnma zu Pbnm müssen im Real- und im reziproken Raum die Achsen $\vec{A}_O, \vec{B}_O, \vec{C}_O$ bzw. $\vec{A}_O^*, \vec{B}_O^*, \vec{C}_O^*$ und die Koordinaten x_O, y_O, z_O bzw. H_O, K_O, L_O zyklisch vertauscht werden:

$$\begin{aligned} Pnma &\implies Pbnm \\ x_O, H_O &\implies y_O, K_O \\ y_O, K_O &\implies z_O, L_O \\ z_O, L_O &\implies x_O, H_O \end{aligned}$$

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Definition der Pbnm-Struktur verwendet.

Abbildung 3.7 zeigt Größe und Orientierung der orthorhombischen Einheitszelle im Ver-

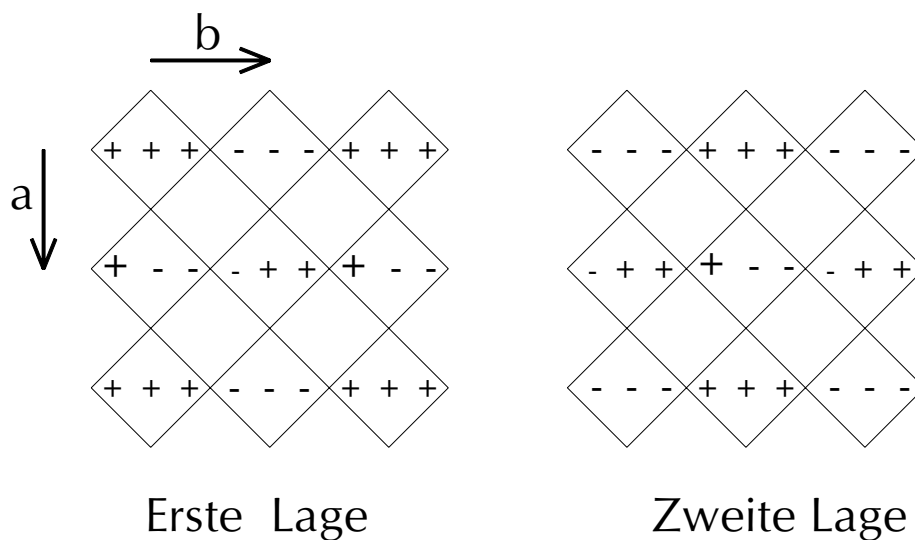


Abbildung 3.6: Schematisches Diagramm der Verkippungen der Sauerstoff-Oktaeder bei Pnma-Symmetrie. Die c-Richtung ist senkrecht zu der Bildebene. Die Abhängigkeiten der Struktur in dieser Richtung sind durch die beiden Lagen skizziert, welche in abwechselnder Folge auftreten.

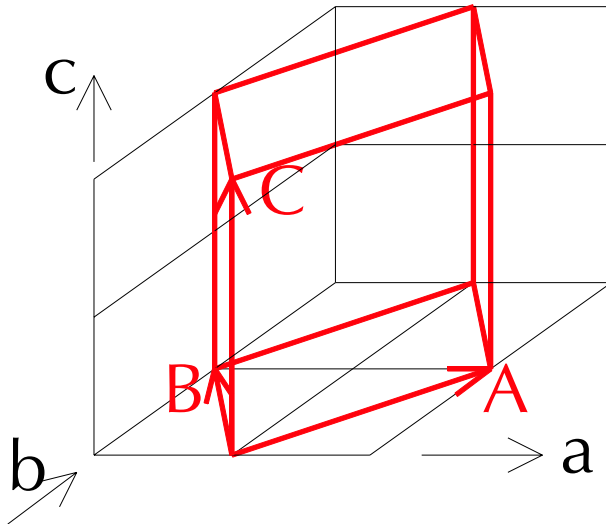


Abbildung 3.7: Realraum-Skizze der orthorhombischen Einheitszelle (Achsen A, B, C) der Pbnm-Raumgruppe im Gitter des pseudo-kubischen Referenzsystem (Achsen a, b, c).

gleich zur pseudo-kubischen Einheitszelle. Dabei gilt für ihre Achsenlängen näherungsweise:

$$\begin{aligned} A_O &\approx \sqrt{2} a_{pc} \\ B_O &\approx \sqrt{2} a_{pc} \\ C_O &\approx 2 a_{pc} \end{aligned}$$

Die Transformation der orthorhombischen Achsen (der Pbnm-Struktur) in eine pseudo-kubische Basis kann man mit einer Matrix \mathbf{T} beschreiben. Ihr Zustandekommen läßt sich anhand der Abbildung 3.7 bestimmen:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_O \\ \vec{B}_O \\ \vec{C}_O \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc} \\ \vec{b}_{pc} \\ \vec{c}_{pc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc} \\ \vec{b}_{pc} \\ \vec{c}_{pc} \end{pmatrix}$$

Für die Transformation von orthorhombischen Koordinaten zu pseudo-kubischen Koordinaten gilt aufgrund der Beziehung eines beliebigen Ortsvektors \vec{x} ,

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix}^t \cdot \begin{pmatrix} \vec{A}_O \\ \vec{B}_O \\ \vec{C}_O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{pc} \\ y_{pc} \\ z_{pc} \end{pmatrix}^t \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc} \\ \vec{b}_{pc} \\ \vec{c}_{pc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{pc} \\ y_{pc} \\ z_{pc} \end{pmatrix}^t \mathbf{T}^{-1} \mathbf{T} \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc} \\ \vec{b}_{pc} \\ \vec{c}_{pc} \end{pmatrix}$$

so dass die orthorhombischen Koordinaten folgendermaßen von den pseudo-kubischen abhängen:

$$\begin{pmatrix} x_O \\ y_O \\ z_O \end{pmatrix} = \mathbf{T}^{-1,t} \begin{pmatrix} x_{pc} \\ y_{pc} \\ z_{pc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{pc} \\ y_{pc} \\ z_{pc} \end{pmatrix}$$

Entsprechend gilt bei der Transformation zwischen orthorhombischen und pseudo-kubischen Systemen für die Achsen im reziproken Raum:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_O^* \\ \vec{B}_O^* \\ \vec{C}_O^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc}^* \\ \vec{b}_{pc}^* \\ \vec{c}_{pc}^* \end{pmatrix}$$

	\vec{A}_O	\vec{B}_O	\vec{C}_O	(H_O, K_O, L_O)	(H_{pc}, K_{pc}, L_{pc})
1	$\vec{a}_{pc} + \vec{b}_{pc}$	$-\vec{a}_{pc} + \vec{b}_{pc}$	$2 \vec{c}_{pc}$	$(H_{pc} + K_{pc}, -H_{pc} + K_{pc}, 2 L_{pc})$	$(\frac{H_O - K_O}{2}, \frac{H_O + K_O}{2}, \frac{L_O}{2})$
2	$-\vec{a}_{pc} + \vec{b}_{pc}$	$-\vec{a}_{pc} - \vec{b}_{pc}$	$2 \vec{c}_{pc}$	$(-H_{pc} + K_{pc}, -H_{pc} - K_{pc}, 2 L_{pc})$	$(\frac{-H_O - K_O}{2}, \frac{H_O - K_O}{2}, \frac{L_O}{2})$
3	$\vec{b}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$-\vec{b}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$2 \vec{a}_{pc}$	$(K_{pc} + L_{pc}, -K_{pc} + L_{pc}, 2 H_{pc})$	$(\frac{L_O}{2}, \frac{H_O - K_O}{2}, \frac{H_O + K_O}{2})$
4	$-\vec{b}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$-\vec{b}_{pc} - \vec{c}_{pc}$	$2 \vec{a}_{pc}$	$(-K_{pc} + L_{pc}, -K_{pc} - L_{pc}, 2 H_{pc})$	$(\frac{L_O}{2}, \frac{-H_O - K_O}{2}, \frac{H_O - K_O}{2})$
5	$-\vec{a}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$\vec{a}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$2 \vec{b}_{pc}$	$(-H_{pc} + L_{pc}, H_{pc} + L_{pc}, 2 K_{pc})$	$(\frac{-H_O + K_O}{2}, \frac{L_O}{2}, \frac{H_O + K_O}{2})$
6	$-\vec{a}_{pc} - \vec{c}_{pc}$	$-\vec{a}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$2 \vec{b}_{pc}$	$(-H_{pc} - L_{pc}, -H_{pc} + L_{pc}, 2 K_{pc})$	$(\frac{-H_O - K_O}{2}, \frac{L_O}{2}, \frac{-H_O + K_O}{2})$

Tabelle 3.1: Mögliche Domänen der orthorhombischen Pbnm-Struktur in einer kubischen Umgebung und die sich daraus ergebenden orthorhombischen Reflexe in der Nähe der pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Position bzw. die möglichen pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen bei vorgegebenen orthorhombischen (H_O, K_O, L_O) -Werten.

und für ihre Miller-Indizes (H, K, L):

$$\begin{pmatrix} H_O \\ K_O \\ L_O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_{pc} \\ K_{pc} \\ L_{pc} \end{pmatrix}$$

Im Volumenkristall mit der Pbnm-Raumgruppe sind sechs verschiedene Domänen denkbar, welche Gitterreflexe bei ähnlichen \vec{Q} -Positionen haben. In allen diesen Domänen verlaufen die lange (orthorhombische C_O -) Achse entlang einer der pseudo-kubischen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen und die orthorhombischen A_O - und B_O -Achsen entlang einer der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. In Tabelle 3.1 sind die Richtungen der (orthorhombischen) Einheitsvektoren der Domänen in pseudo-kubischen Koordinaten sowie die Umrechnung von orthorhombischen zu pseudo-kubischen Miller-Indizes und umgekehrt aufgeführt.

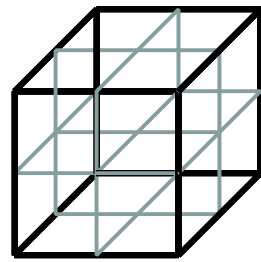
Abbildung 3.8 zeigt dazu im reziproken Raum die erlaubten Bragg-Reflexe für mehrere Domänen, wobei die Miller-Indizes in pseudo-kubischen (H,K,L)-Koordinaten angegeben werden, und Tabelle 3.2 zeigt diejenigen pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen, bei welchen entsprechend der Auswahlregeln der Pbnm-Raumgruppe für keine der Domänen die Bragg-Reflexe erlaubt sind.⁴

(H_{pc}, K_{pc}, L_{pc})	(H_{pc}, K_{pc}, L_{pc})	(H_{pc}, K_{pc}, L_{pc})
$(m+0.5, 0, 0)$	$(n, m+0.5, m+0.5)$	$(n, -m-0.5, m+0.5)$
$(0, m+0.5, 0)$	$(m+0.5, n, m+0.5)$	$(-m-0.5, n, m+0.5)$
$(0, 0, m+0.5)$	$(m+0.5, m+0.5, n)$	$(m+0.5, -m-0.5, n)$

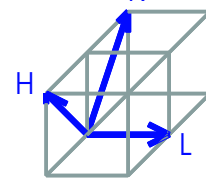
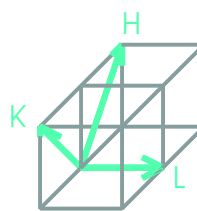
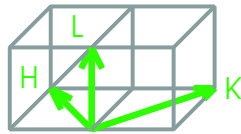
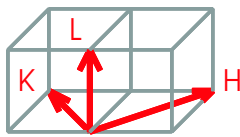
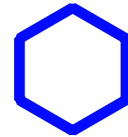
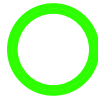
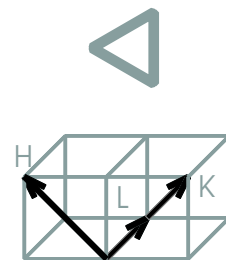
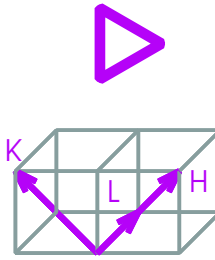
Tabelle 3.2: Übersicht der pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen, welche für alle 6 Domänen der Pbnm-Raumgruppe verboten sind. Dabei sind m,n ganze Zahlen ($m, n \in Z$).

Um zu bestimmen, welche Bragg-Reflexe der Raumgruppe miteinander äquivalent sind, d.h. welche Reflexe Beiträge der gleichen Ionensorten haben, muss die Basis von der Einheitszelle betrachtet werden:

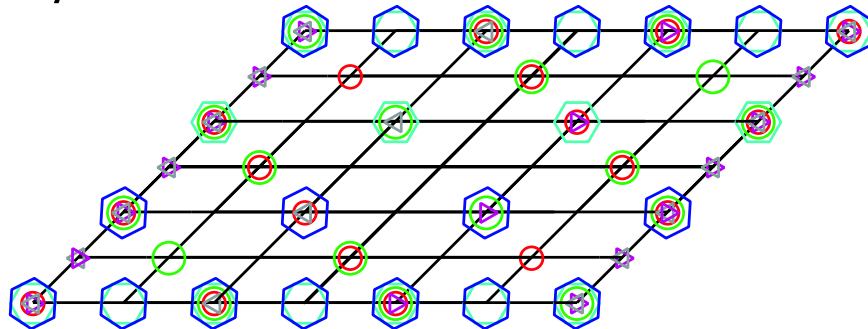
⁴Die *verbotenen* (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen sind geeignet, Phänomene mit schwachen Intensitäten wie Orbitalordnung mit resonanter Röntgenstreuung zu erkunden.



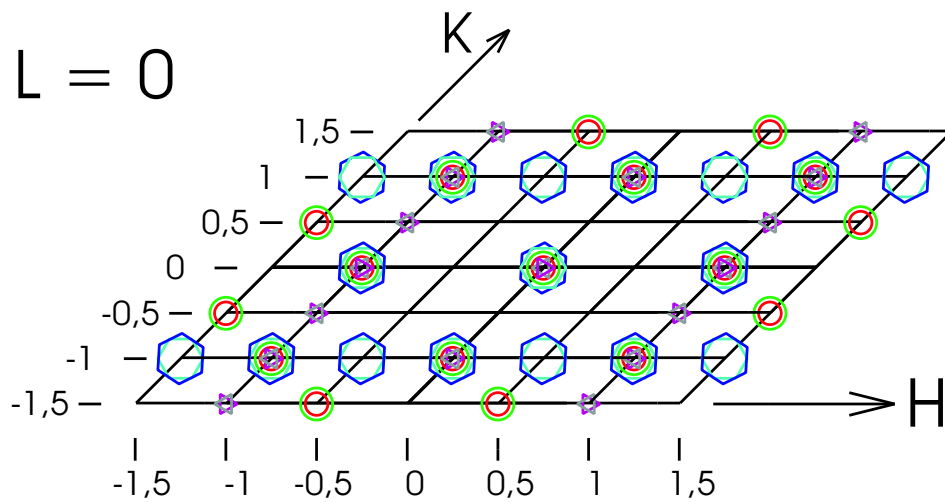
cubic unit cell



$$L = 0,5$$



$$L = 0$$



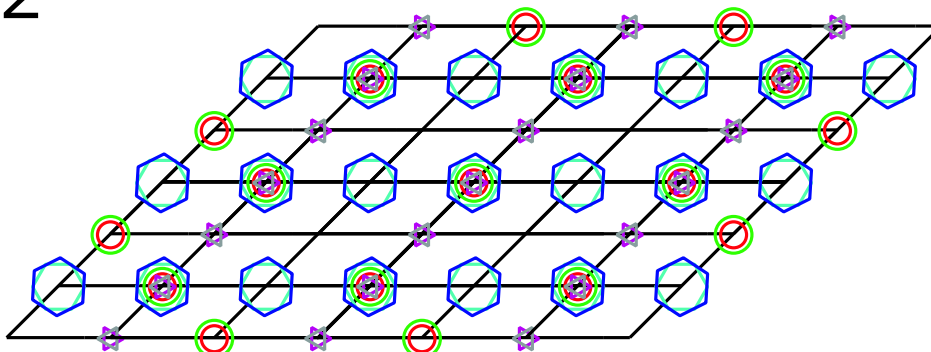
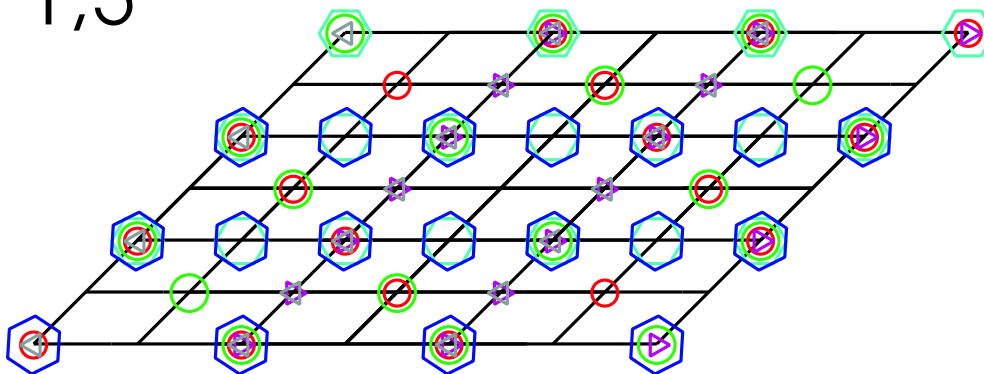
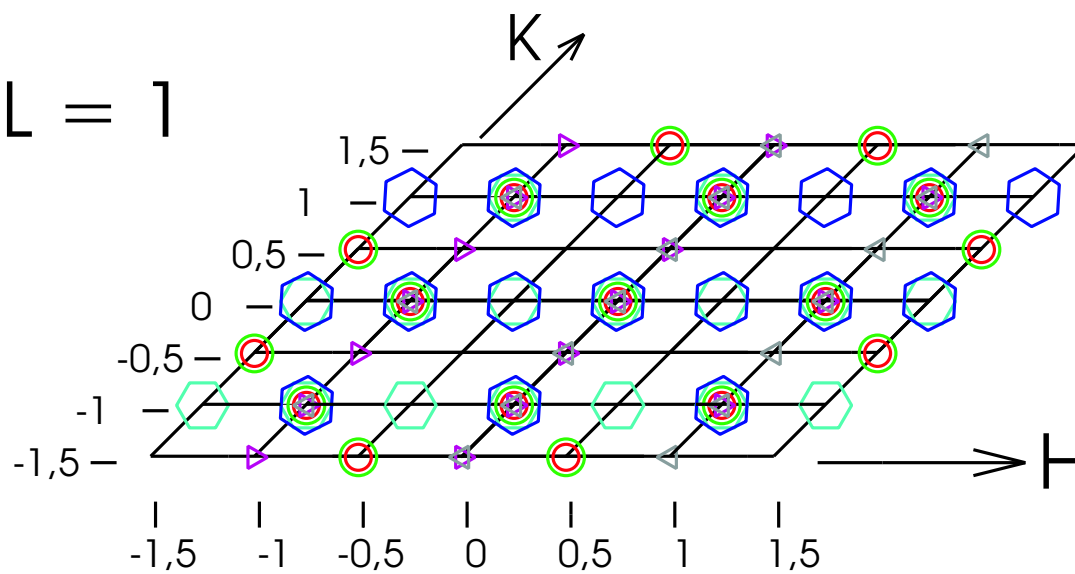
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


Abbildung 3.8: Bragg-Reflexe der 6 möglichen Domänen im Volumenkristall mit $Pbmm$ -symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten). (H,K,L) sind in pseudo-kubischen, reziproken Gittereinheiten [*r.l.u.*] angegeben, wobei eine reziproke, kubische Einheitszelle oben-links (schwarz) gezeigt ist.

Sind $\vec{A}_O, \vec{B}_O, \vec{C}_O$ die Achsen der orthorhombischen Einheitszelle für die Pbnm-Struktur und werden die Ionen-Positionen in Einheiten dieser Achsen geschrieben, so findet man Ionen an folgenden Koordinaten:^{5, 6}:

$$\begin{aligned} Mn & : (1/2, 0, 0) \\ La/Sr & : (z, x, 1/4) \\ O & : (1/2 + a, b, 1/4) \\ O & : (1/4 + f, 1/4 + g, h) \end{aligned}$$

Die Parameter ($|a|, |b|, |f|, |g|, |h|, |x|, |z| \ll 1$) sind die Freiheiten der Ionenpositionen innerhalb der Raumgruppensymmetrie. Sie stellen die Differenzen der Atompositionen zwischen orthorhombischer Pbnm - und kubischer $Pm\bar{3}m$ - Struktur dar und sind daher deutlich kleiner als eins.

Alle Bragg-Reflexe dieser Raumgruppe können aus den Atompositionen und der Raumgruppensymmetrie bestimmt werden. Einen Überblick der Reflexe findet man im Anhang D.

Während die Reflexe (m, n, p) ($m, n, p \in Z$) — sie werden in der weiteren Arbeit *kubische Reflexe* genannt — Beiträge sowohl von Mangan-Ionen als auch von Lanthan/Strontium- und von Sauerstoff-Ionen haben, findet man bei den übrigen Reflexen — im Folgenden als *Überstruktur-Reflexe* bezeichnet — nur Beiträge von Lanthan/Strontium und Sauerstoff, aber keine von Mangan⁷.

Von den Überstruktur-Reflexen werden die Reflexe vom Typ $(m + 0.5, n + 0.5, p)$ bzw. vom Typ $(m, n, p + 0.5)$ als *orthorhombische Überstrukturreflexe* bezeichnet, weil sie in der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Struktur nicht vorkommen, während die Überstrukturreflexe vom Typ $(m + 0.5, n + 0.5, p + 0.5)$ in beiden Raumgruppen vorhanden sind.

⁵Dabei werden die restlichen Ionen mit Hilfe der Pbnm-Symmetrie bestimmt.

⁶Bei der Pbnm-Raumgruppe hat ein beliebiger Punkt (x, y, z) durch Symmetrioperationen (maximal) sieben weitere äquivalente Punkte an folgenden Positionen (in Einheiten der Achsen von der orthorhombischen Einheitszelle)

(x, y, z)	$(x, y, 1/2-z)$	$(1/2-x, 1/2+y, z)$	$(1/2-x, 1/2+y, 1/2-z)$
$(1/2+x, 1/2-y, 1/2+z)$	$(1/2+x, 1/2-y, -z)$	$(-x, -y, 1/2+z)$	$(-x, -y, -z)$

⁷Die Reflexe sind in pseudo-kubische reziproke Gittereinheiten geschrieben. Es wird hier angenommen, dass die orthorhombische C_O -Achse in die pseudo-kubische $[001]$ -Richtung zeigt.

3.3.2 Rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur

Die Perowskit-Struktur der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Raumgruppe hat laut Glazer eine Oktaeder-Rotation vom Typ $a^-a^-a^-$. Da die Rotationen um die drei kubischen Richtungen alle gleich groß sind, haben die Achsenlängen und die Winkel von der pseudo-kubischen Einheitszelle alle die gleiche Größe.

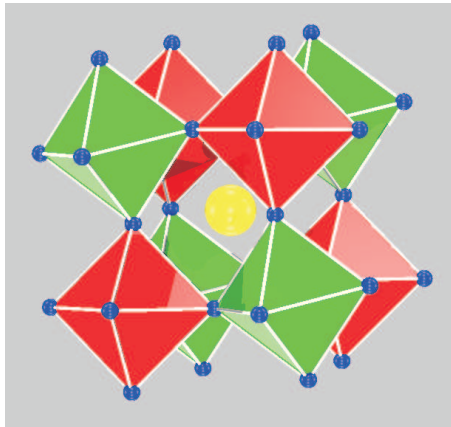


Abbildung 3.9: Dreidimensionale Darstellung der $R\bar{3}c$ -Struktur. Die Sauerstoff-Oktaeder, welche das Mangan-Ion umgeben, sind entsprechend ihrer Verkippungsrichtung unterschiedlich eingefärbt.

In Abbildung 3.10 ist ein Schema der Rotationen um die drei kubischen Achsen für die verschiedenen Sauerstoff-Oktaeder skizziert und in Abbildung 3.9 als dreidimensionale Grafik dargestellt, wobei in letzterer für jeden Rotationstyp die Sauerstoff-Oktaeder mit einer eigenen Farbe gezeichnet wurden. Man erkennt sowohl in Abbildung 3.9 als auch in Abbildung 3.10, dass bei der rhomboedrischen Raumgruppe die gleichen Oktaederrotationen (gleiche Struktur) entlang der Flächendiagonalen (des kubischen Referenzsystems) zu finden sind. Entsprechend liegen die Achsen \vec{A}_R , \vec{B}_R , \vec{C}_R der rhomboedrischen Einheitszelle entlang dieser Richtungen.

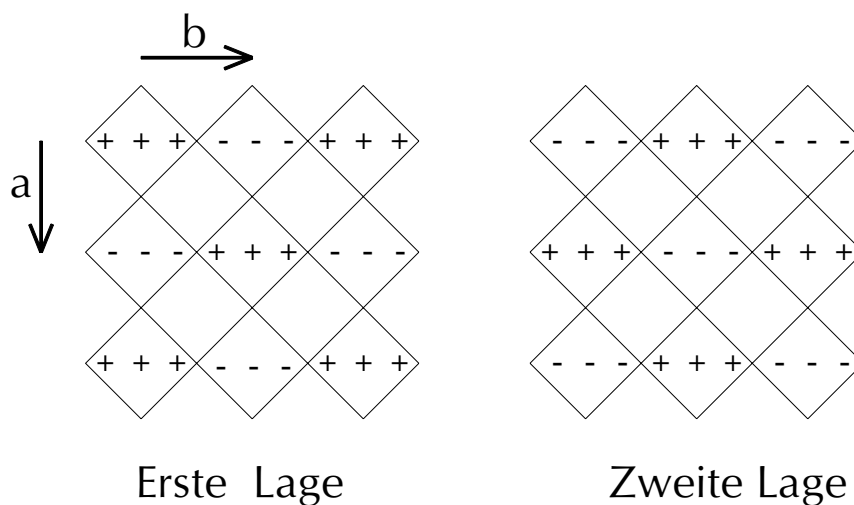


Abbildung 3.10: Schematisches Diagramm der Verkippungen der Sauerstoff-Oktaeder bei $R\bar{3}c$ -Symmetrie.

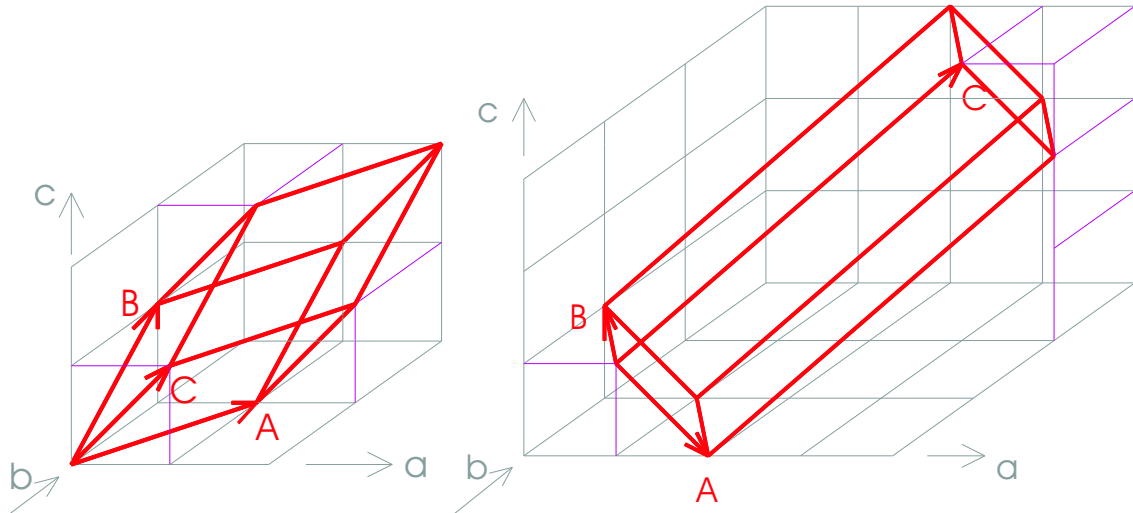


Abbildung 3.11: Realraum-Skizze von der rhomboedrischen und der hexagonalen Einheitszelle (Achsen A, B, C) der $R\bar{3}c$ -Raumgruppe im Gitter des pseudo-kubischen Referenzsystems (Achsen a, b, c).

Die rhomboedrische Einheitszelle hat ebenfalls gleich lange Achsen und gleich große Winkel. Die Transformation von pseudo-kubischen zu rhomboedrischen Achsen lautet:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_R \\ \vec{B}_R \\ \vec{C}_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc} \\ \vec{b}_{pc} \\ \vec{c}_{pc} \end{pmatrix}$$

Anstatt der rhomboedrischen Einheitszelle wird häufig die größere hexagonale Zelle verwendet, weil sich aufgrund ihrer 120° - bzw 90° -Winkel die Atompositionen in kartesischen Koordinaten einfacher bestimmen lassen. Die Koordinatentransformation für die Zellachsen der rhomboedrischen zur hexagonalen Zelle lautet folgendermaßen:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_H \\ \vec{B}_H \\ \vec{C}_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{A}_R \\ \vec{B}_R \\ \vec{C}_R \end{pmatrix}$$

Die Orientierung der rhomboedrischen bzw. hexagonalen Einheitszelle zum pseudo-kubischen Referenzsystem wurde in Abbildung 3.11 dargestellt.

Die Achsenlängen der rhomboedrischen Einheitszelle haben näherungsweise ein Länge von:⁸

$$A_R = B_R = C_R \approx \sqrt{2} a_{pc}$$

während für die Achsen der hexagonalen Einheitszelle gilt:

$$A_H = B_H \approx \sqrt{2} a_{pc} \quad C_H \approx 2\sqrt{3} a_{pc}$$

⁸Das Volumen der rhomboedrischen Einheitszelle V_R berechnet sich zu $V_R = A_R^3 \sqrt{1 - 3(\cos \alpha_R)^2 + 2(\cos \alpha_R)^3}$, wobei $A_R = B_R = C_R$ die Länge der rhomboedrischen Achsen und α_R der Winkel zwischen den rhomboedrischen Achsen ist.

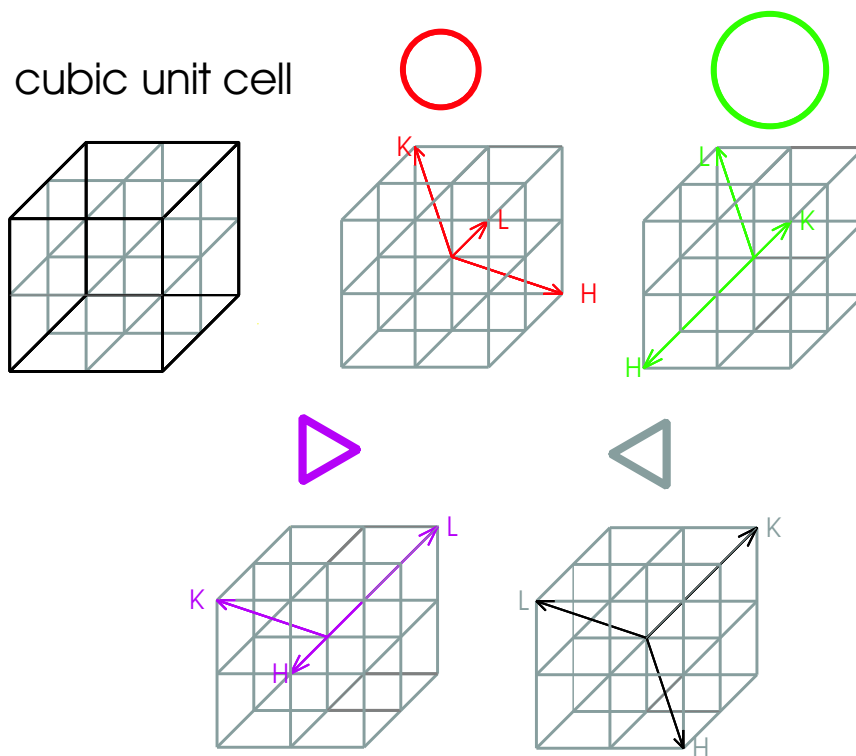
	kubische Koordinaten			rhomboedrische Koordinaten			hexagonale Koordinaten		
	\vec{a}_{pc}	\vec{b}_{pc}	\vec{c}_{pc}	\vec{A}_R	\vec{B}_R	\vec{C}_R	\vec{A}_H	\vec{B}_H	\vec{C}_H
\vec{a}_{pc}	1	0	0	1/2	-1/2	1/2	1/3	-1/3	1/6
\vec{b}_{pc}	0	1	0	1/2	1/2	-1/2	1/3	2/3	-1/6
\vec{c}_{pc}	0	0	1	-1/2	1/2	1/2	-2/3	-1/3	1/6
\vec{A}_R	1	1	0	1	0	0	2/3	1/3	1/3
\vec{B}_R	0	1	1	0	1	0	-1/3	1/3	1/3
\vec{C}_R	1	0	1	0	0	1	-1/3	-2/3	1/3
\vec{A}_H	1	0	-1	1	-1	0	1	0	0
\vec{B}_H	-1	1	0	0	1	-1	0	1	0
\vec{C}_H	2	2	2	1	1	1	0	0	1

	kubische Koordinaten			rhomboedrische Koordinaten			hexagonale Koordinaten		
	x_{pc}	y_{pc}	z_{pc}	x_R	y_R	z_R	x_H	y_H	z_H
x_{pc}	1	0	0	1	0	1	1	-1	2
y_{pc}	0	1	0	1	1	0	0	1	2
z_{pc}	0	0	1	0	1	1	-1	0	2
x_R	1/2	1/2	-1/2	1	0	0	1	0	1
x_R	-1/2	1/2	1/2	0	1	0	-1	1	1
x_R	1/2	-1/2	1/2	0	0	1	0	-1	1
x_H	1/3	1/3	-2/3	2/3	-1/3	-1/3	1	0	0
x_H	-1/3	2/3	-1/3	1/3	1/3	-2/3	0	1	0
x_H	1/6	-1/6	1/6	1/3	1/3	1/3	0	0	1

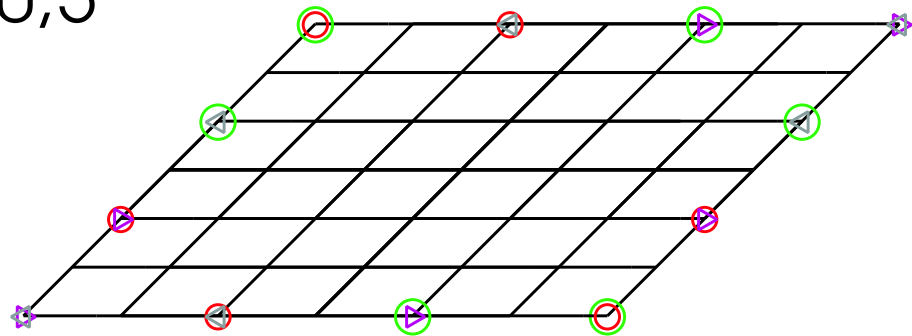
	kubische Koordinaten			rhomboedrische Koordinaten			hexagonale Koordinaten		
	\vec{A}_{pc}^*	\vec{B}_{pc}^*	\vec{C}_{pc}^*	\vec{A}_R^*	\vec{B}_R^*	\vec{C}_R^*	\vec{A}_H^*	\vec{B}_H^*	\vec{C}_H^*
\vec{A}_{pc}^*	1	0	0	1	0	1	1	-1	2
\vec{B}_{pc}^*	0	1	0	1	1	0	0	1	2
\vec{C}_{pc}^*	0	0	1	0	1	1	-1	0	2
\vec{A}_R^*	1/2	1/2	-1/2	1	0	0	1	0	1
\vec{B}_R^*	-1/2	1/2	1/2	0	1	0	-1	1	1
\vec{C}_R^*	1/2	-1/2	1/2	0	0	1	0	-1	1
\vec{A}_H^*	1/3	1/3	-2/3	2/3	-1/3	-1/3	1	0	0
\vec{B}_H^*	1/3	2/3	-1/3	1/3	1/3	-2/3	0	1	0
\vec{C}_H^*	1/6	-1/6	1/6	1/3	1/3	1/3	0	0	1

	kubische Koordinaten			rhomboedrische Koordinaten			hexagonale Koordinaten		
	H_{pc}	K_{pc}	L_{pc}	H_R	K_R	L_R	H_H	K_H	L_H
H_{pc}	1	0	0	1/2	-1/2	1/2	1/3	-1/3	1/6
K_{pc}	0	1	0	1/2	1/2	-1/2	1/3	2/3	1/6
L_{pc}	0	0	1	-1/2	1/2	1/2	-2/3	-1/3	1/6
H_R	1	1	0	1	0	0	2/3	1/3	1/3
K_R	0	1	1	0	1	0	-1/3	1/3	1/3
L_R	1	0	1	0	0	1	-1/3	-2/3	1/3
H_H	1	0	-1	1	-1	0	1	0	0
K_H	-1	1	0	0	1	-1	0	1	0
L_H	2	2	2	1	1	1	0	0	1

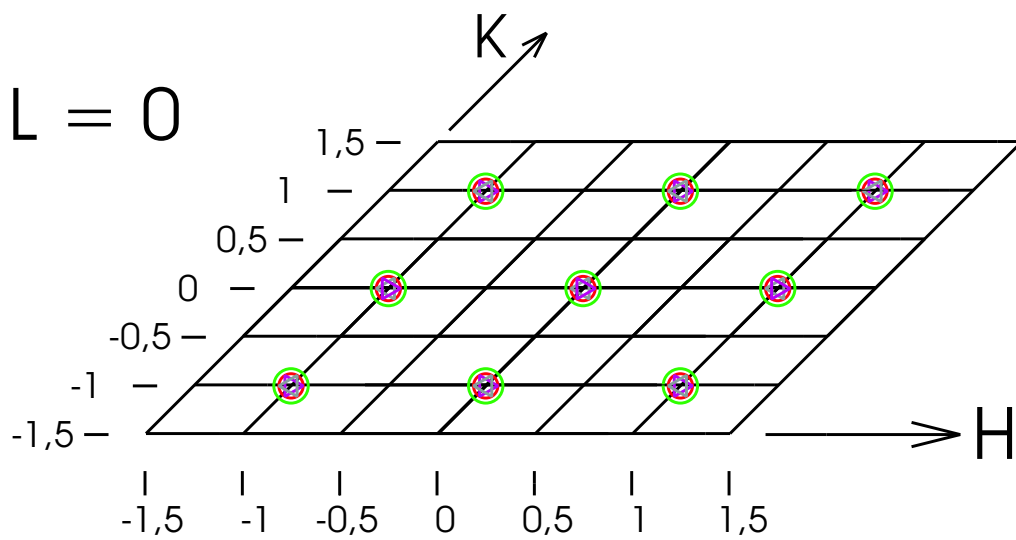
Tabelle 3.3: Koordinatentransformationen für die Einheitsvektoren und die Koordinaten im Realraum und im reziproken Raum zwischen pseudo-kubischer, rhomboedrischer und hexagonaler Darstellung



$$L = 0,5$$



$$L = 0$$



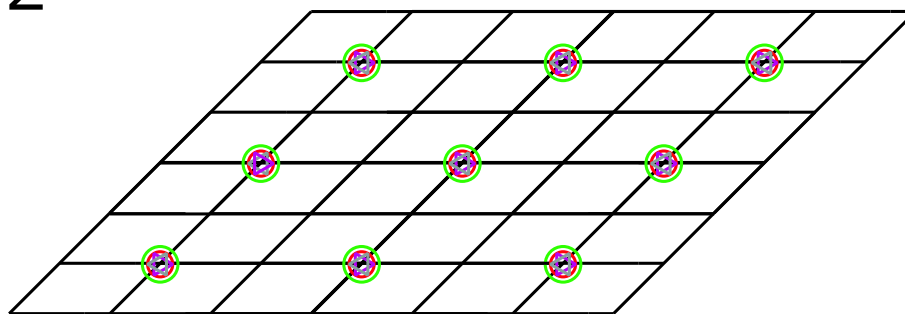
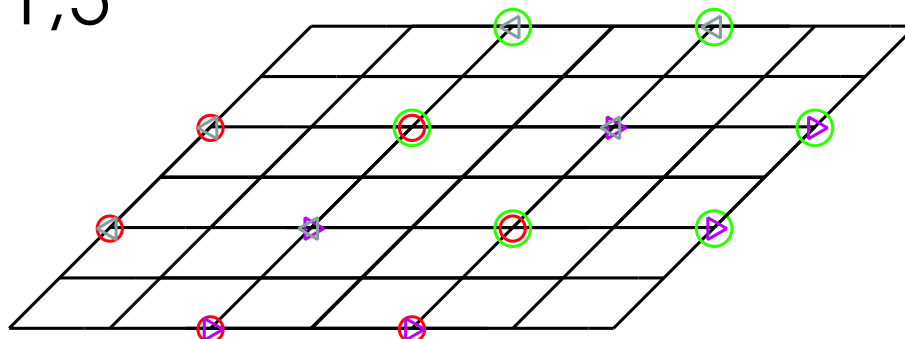
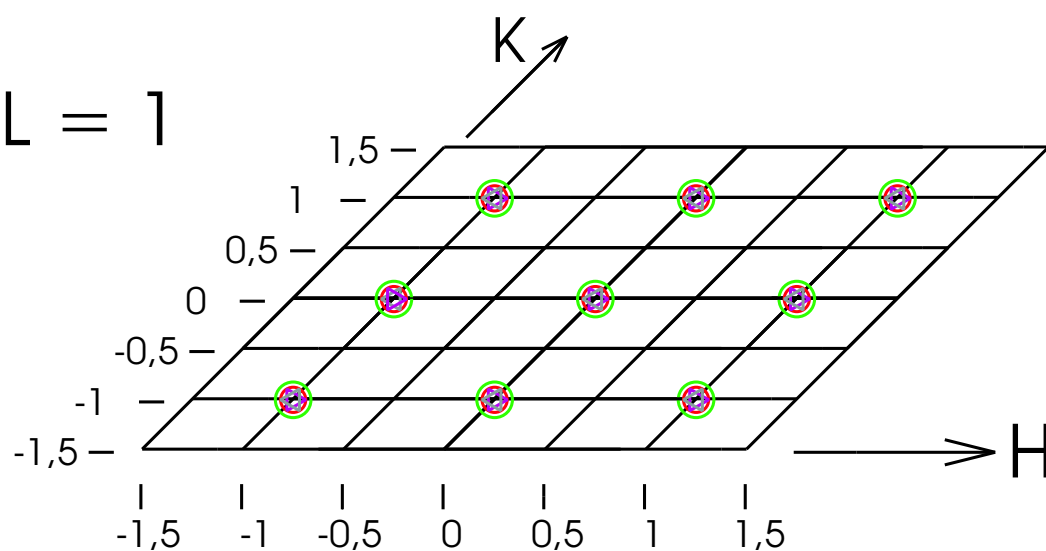
$L = 2$  $L = 1,5$  $L = 1$ 

Abbildung 3.12: Bragg-Reflexe der 4 möglichen Domänen im Volumenkristall mit $R\bar{3}c$ -Symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten). (H,K,L) sind in pseudo-kubischen reziproken Gittereinheiten [*r.l.u.*] angegeben, wobei die Größe einer reziproken, kubischen Einheitszelle oben-links (schwarz) dargestellt ist.

Der Winkel zwischen der hexagonalen \vec{A}_H - und \vec{B}_H -Achse ist als 120° Winkel definiert. In Tabelle 3.3 werden die Koordinatentransformationen für die Einheitsvektoren und deren Koordinaten im Realraum und im reziproken Raum zwischen pseudo-kubischer, rhomboedrischer und hexagonaler Darstellung skizziert.

Die rhomboedrischen Achsen (im reziproken Raum) und die ungefähre Position der Bragg-Reflexe der vier im Volumenkristall möglichen Domänen sind in Abbildung 3.12 gezeigt. Dabei wurde angenommen, dass die rhomboedrischen Achsen entlang den pseudo-kubischen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientiert sind. Erlaubt sind neben den *kubischen Reflexen* (m, n, p) nur die Überstrukturreflexe vom Typ $(m+0.5, n+0.5, p+0.5)$, wobei die Miller-Indizes in pseudo-kubischer Notation geschrieben sind $(m, n, p \in \mathbb{Z})$.

Allerdings gelten für die Überstrukturreflexe Auswahlregeln: Verläuft die dreizählige Symmetrie-Achse (hexagonale C-Achse) entlang der pseudo-kubischen $[111]$ -Richtung, so sind die folgenden pseudo-kubischen Reflexe verboten $(m, n \in \mathbb{Z})$: $(m+0.5, m+0.5, n+0.5)$, $(m+0.5, n+0.5, m+0.5)$, $(n+0.5, m+0.5, m+0.5)$

Berücksichtigt man die 4 möglichen Domänen im Volumenkristall, so findet man bei der Raumgruppe $R\bar{3}c$ in der Nähe folgender pseudo-kubischer Reflexe keine Intensität $(m \in \mathbb{Z})$:

$(m+0.5, m+0.5, m+0.5)$	$(m+0.5, -m-0.5, m+0.5)$
$(-m-0.5, m+0.5, m+0.5)$	$(-m-0.5, -m-0.5, m+0.5)$

In der hexagonalen Einheitszelle besetzten die Ionen folgende Positionen:⁹

$$Mn : (0, 0, 0) \quad La/Sr : (0, 0, 1/4) \quad O : (1/2 + x, 0, 1/4)$$

Die anderen Ionen-Positionen werden durch die Symmetriebeziehungen der $R\bar{3}c$ -Raumgruppe bestimmt.¹⁰

⁹Die (H,K,L)-Positionen sind in Einheiten der hexagonalen Achsenlängen \vec{A}_H , \vec{B}_H und \vec{C}_H angegeben.

¹⁰Ein beliebiger Punkt (x,y,z) hat äquivalente Punkte an den Positionen. Allerdings sitzen die Ionen auf Symmetriepunkten, so dass sich die Zahl der Punkte auf 6 bzw. 18 verringert.

(x,y,z)	$(y,x,-z+1/2)$	$(x+2/3,y+1/3,z+1/3)$
$(-y,x-y,z)$	$(x-y,-y,-z+1/2)$	$(-y+2/3,x-y+1/3,z+1/3)$
$(-x+y,-x,z)$	$(-x,-x+y,-z+1/2)$	$(-x+y+2/3,-x+1/3,z+1/3)$
$(-x,-y,-z)$	$(-y,-x,z+1/2)$	$(-x+2/3,-y+1/3,-z+1/3)$
$(y,-x+y,-z)$	$(-x+y,y,z+1/2)$	$(y+2/3,-x+y+1/3,-z+1/3)$
$(x-y,x,-z)$	$(x,x-y,z+1/2)$	$(x-y+2/3,x+1/3,-z+1/3)$
$(y+2/3,x+1/3,-z+5/6)$	$(x+1/3,y+2/3,z+2/3)$	$(y+1/3,x+2/3,-z+1/6)$
$(x-y+2/3,-y+1/3,-z+5/6)$	$(-y+1/3,x-y+2/3,z+2/3)$	$(x-y+1/3,-y+2/3,-z+1/6)$
$(-x+2/3,-x+y+1/3,-z+5/6)$	$(-x+y+1/3,-x+2/3,z+2/3)$	$(-x+1/3,-x+y+2/3,-z+1/6)$
$(-y+2/3,-x+1/3,z+5/6)$	$(-x+1/3,-y+2/3,-z+2/3)$	$(-y+1/3,-x+2/3,z+1/6)$
$(-x+y+2/3,y+1/3,z+5/6)$	$(y+1/3,-x+y+2/3,-z+2/3)$	$(-x+y+1/3,y+2/3,z+1/6)$
$(x+2/3,x-y+1/3,z+5/6)$	$(x-y+1/3,x+2/3,-z+2/3)$	$(x+1/3,x-y+2/3,z+1/6)$

3.3.3 Monokline $P2_1/m$ -Struktur



Abbildung 3.13: Dreidimensionale Darstellung der $P2_1/m$ -Struktur. Die Sauerstoff-Oktaeder, die das Mangan-Ion umgeben, sind entsprechend ihrer Verkippung unterschiedlich eingefärbt.

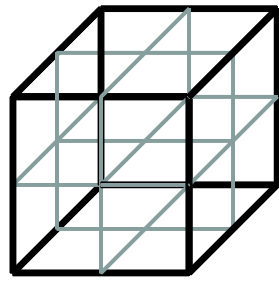
Die monokline $P2_1/m$ -Struktur ist vom Oktaederverkippungstyp $a^+b^-c^-$ und ähnelt der orthorhombischen Raumgruppe $Pbnm$. Die monokline Einheitszelle hat wie die orthorhombische Einheitszelle folgende Dimensionen:

$$\begin{aligned} A_M &\approx \sqrt{2} a_{pc} \\ B_M &\approx \sqrt{2} a_{pc} \\ C_M &\approx 2 a_{pc} \end{aligned}$$

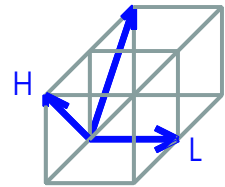
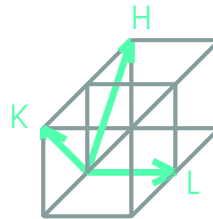
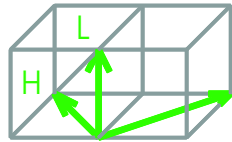
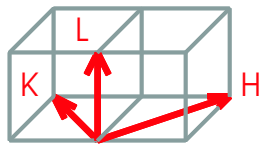
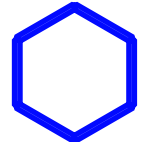
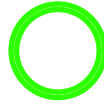
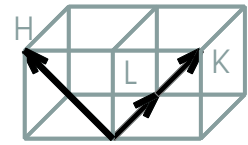
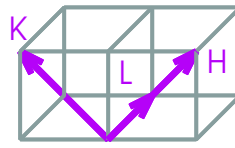
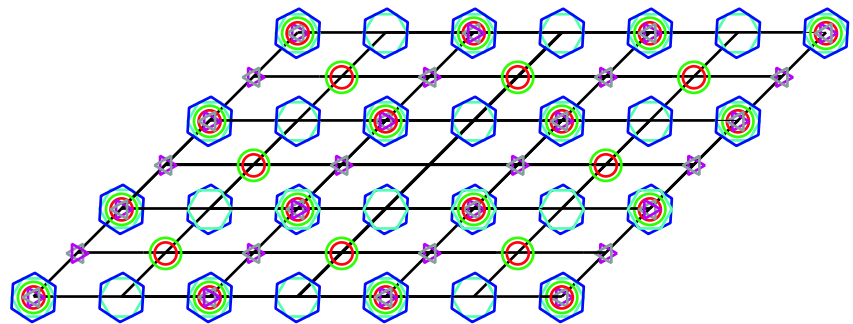
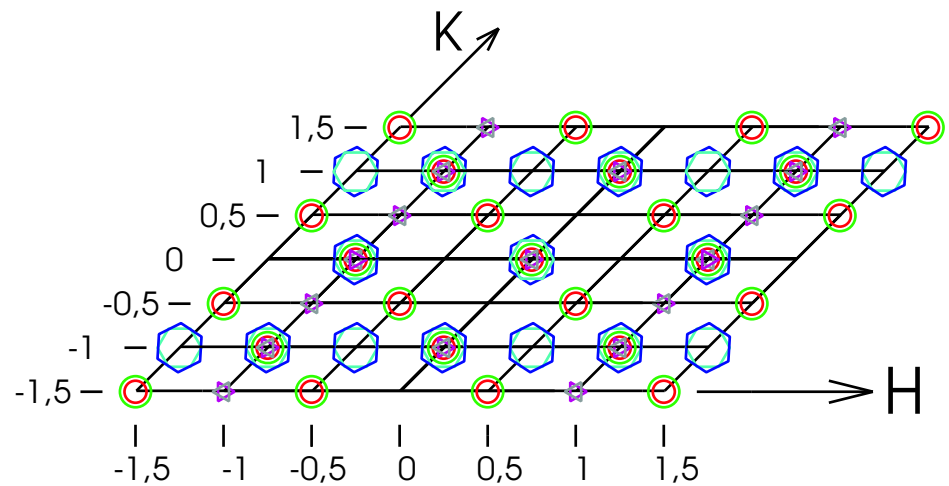
Sie hat auch vier verschiedene Typen von verkipperten Sauerstoff-Oktaedern (siehe Abbildung 3.13) und transformiert sich von pseudo-kubischer zu monokliner Einheitszelle analog der $Pbnm$ -Raumgruppe:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_M \\ \vec{B}_M \\ \vec{C}_M \end{pmatrix} = \mathbf{T} \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc} \\ \vec{b}_{pc} \\ \vec{c}_{pc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc} \\ \vec{b}_{pc} \\ \vec{c}_{pc} \end{pmatrix}$$

Im Gegensatz zur $Pbnm$ -Raumgruppe sind ihre Achsen \vec{A}_M und \vec{B}_M nicht orthogonal zueinander. Ebenso weichen die Positionen ihrer Ionen (in Einheiten der monoklinen Achsen \vec{A}_M , \vec{B}_M und \vec{C}_M) von denen der orthorhombischen Raumgruppe ab und haben mehr Freiheiten,



cubic unit cell


 $L = 0,5$

 $L = 0$


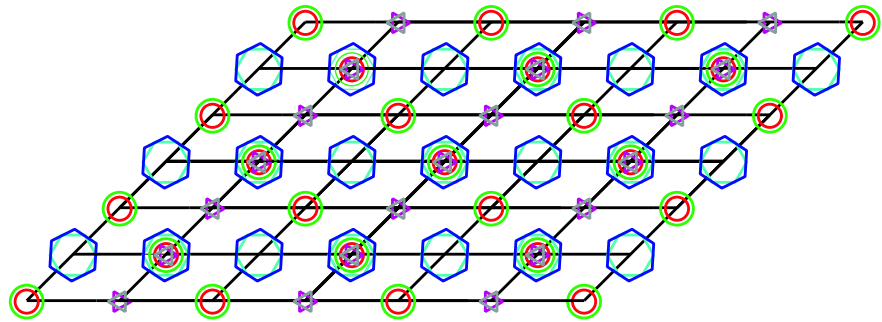
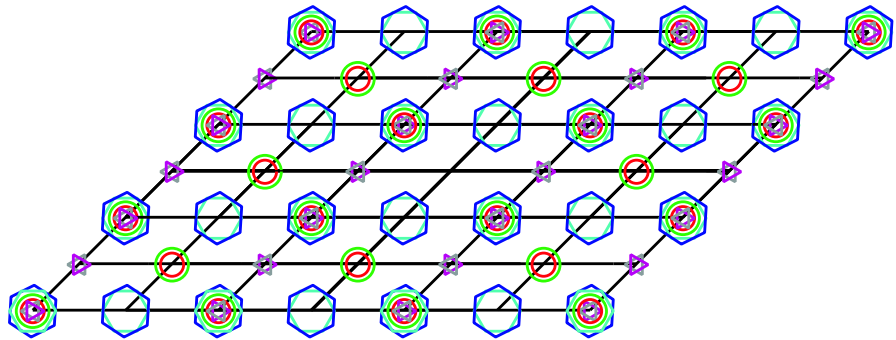
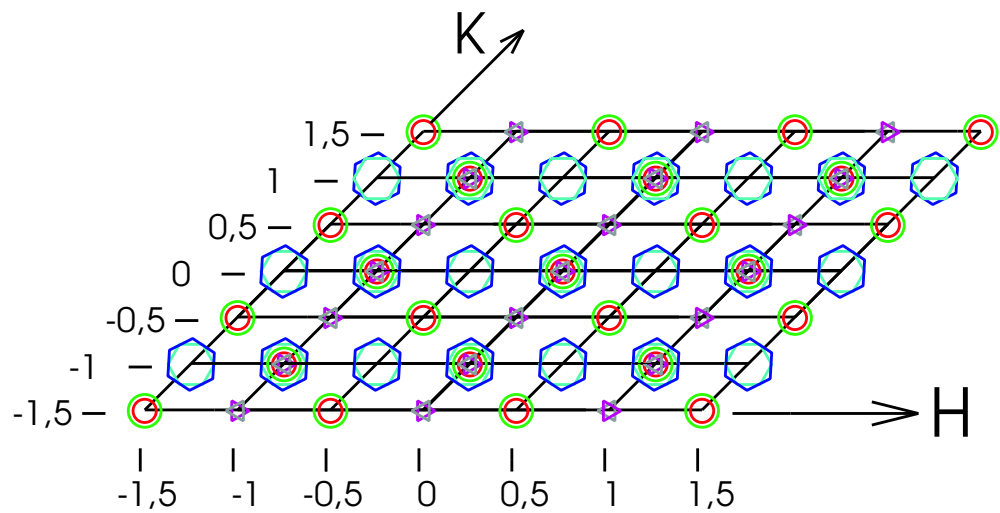
$L = 2$  $L = 1,5$  $L = 1$ 

Abbildung 3.14: Bragg-Reflexe der 6 möglichen Domänen des Volumenkristalls mit $P2_1/m$ -Symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten). (H,K,L) sind in pseudo-kubischen reziproken Gittereinheiten [r.l.u.] angegeben, wobei die reziproke kubische Einheitszelle oben-links (schwarz) gezeigt ist.

	\vec{A}_M	\vec{B}_M	\vec{C}_M	(H_M, K_M, L_M)	(H_{pc}, K_{pc}, L_{pc})
1	$\vec{a}_{pc} + \vec{b}_{pc}$	$-\vec{a}_{pc} + \vec{b}_{pc}$	$2 \vec{c}_{pc}$	$(H_{pc} + K_{pc}, -H_{pc} + K_{pc}, 2 L_{pc})$	$(\frac{H_M - K_M}{2}, \frac{H_M + K_M}{2}, \frac{L_M}{2})$
2	$-\vec{a}_{pc} + \vec{b}_{pc}$	$-\vec{a}_{pc} - \vec{b}_{pc}$	$2 \vec{c}_{pc}$	$(-H_{pc} + K_{pc}, -H_{pc} - K_{pc}, 2 L_{pc})$	$(\frac{-H_M - K_M}{2}, \frac{H_M - K_M}{2}, \frac{L_M}{2})$
3	$\vec{b}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$-\vec{b}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$2 \vec{a}_{pc}$	$(K_{pc} + L_{pc}, -K_{pc} + L_{pc}, 2 H_{pc})$	$(\frac{L_M}{2}, \frac{H_M - K_M}{2}, \frac{H_M + K_M}{2})$
4	$-\vec{b}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$-\vec{b}_{pc} - \vec{c}_{pc}$	$2 \vec{a}_{pc}$	$(-K_{pc} + L_{pc}, -K_{pc} - L_{pc}, 2 H_{pc})$	$(\frac{L_M}{2}, \frac{-H_M - K_M}{2}, \frac{H_M - K_M}{2})$
5	$-\vec{a}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$\vec{a}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$2 \vec{b}_{pc}$	$(-H_{pc} + L_{pc}, H_{pc} + L_{pc}, 2 K_{pc})$	$(\frac{-H_M + K_M}{2}, \frac{L_M}{2}, \frac{H_M + K_M}{2})$
6	$-\vec{a}_{pc} - \vec{c}_{pc}$	$-\vec{a}_{pc} + \vec{c}_{pc}$	$2 \vec{b}_{pc}$	$(-H_{pc} - L_{pc}, -H_{pc} + L_{pc}, 2 K_{pc})$	$(\frac{-H_M - K_M}{2}, \frac{L_M}{2}, \frac{-H_M + K_M}{2})$

Tabelle 3.4: Mögliche Domänen der monoklinen $P2_1/m$ -Struktur in einer kubischen Umgebung und die sich daraus ergebenden monoklinen Reflexe in der Nähe der pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Position, bzw. die möglichen pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen bei vorgegebenen monoklinen (H_M, K_M, L_M) -Werten.

sich von Symmetriepositionen zu verschieben:¹¹

$$\begin{aligned}
 Mn & : (0, 1/2, 0) \\
 & (1/2, 0, 0) \\
 La/Sr & : (z, x, 1/4) \\
 & (1/2 + a, 1/2 + b, 1/4) \\
 O & : (c, 1/2 + d, 1/4) \\
 & (1/2 + e, f, 1/4) \\
 & (1/4 + g, 1/4 + h, i) \\
 & (3/4 + j, 1/4 + k, l)
 \end{aligned}$$

Bei kleinen Oktaederverkipfungen sind die gewählten Parameter klein ($|x|, |z|, |a|, |b|, |c|, |d|, |e|, |f|, |g|, |h|, |i|, |j|, |k|, |l| \ll 1$).

Es gibt bei dieser Raumgruppe im Gegensatz zur orthorhombischen Raumgruppe keine Auswahlregeln — bis auf $(0,0,L)$: $L = 2n \quad n \in Z$ (monokline Notation).

Die folgenden Reflexe sind für alle 6 Domänen der $P2_1/m$ -Raumgruppe (siehe Tabelle 3.4) verboten¹²: $(0,0,n+0.5)$, $(0,n+0.5,0)$, $(n+0.5,0,0)$ ($n \in Z$). Abbildung 3.14 zeigt im Überblick, welche Domänen an den pseudo-kubischen, reziproken (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen Reflexe haben.

¹¹Die Positionen der anderen Ionen findet man anhand der Raumgruppen-Symmetrien. Folgende Positionen sind der (x,y,z) -Positionen bei der Raumgruppe $P2_1/m$ äquivalent:

$$\boxed{(x,y,z) \quad (-x,-y,z+1/2) \quad (-x,-y-z) \quad (x,y,z+1/2)}$$

¹²Berücksichtigt werden nur \vec{Q} -Positionen mit halb- oder ganzzahligen, pseudo-kubischen Miller-Indizes.

3.3.4 Triklone $F\bar{1}$ -Struktur

Die triklone $F\bar{1}$ -Struktur ist die von Glazer vorgestellte Raumgruppe mit niedrigster Symmetrie. Sie ähnelt aber der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Raumgruppe (Glazer hat sie als Raumgruppe mit dem Oktaederverkippungstyp $a^-b^-c^-$ eingeordnet.).

Auch hier gibt es nur zwei Typen von verkipperten Sauerstoff-Oktaedern, die sich im Realraum zu einer flächenzentrierten Struktur anordnen (siehe Abbildung 3.15), so dass im reziproken Raum — zusätzlich zu den *kubischen Reflexen* — nur Überstrukturpeaks vom Typ $(m+0.5, n+0.5, p+0.5)$ ($m, n, p \in \mathbb{Z}$) beobachtet werden. Im Gegensatz zur rhomboedrischen Raumgruppe sind bei der triklinen Raumgruppe die pseudo-kubischen Achsen unterschiedlich lang und die Winkel zwischen den Achsen unterschiedlich groß.

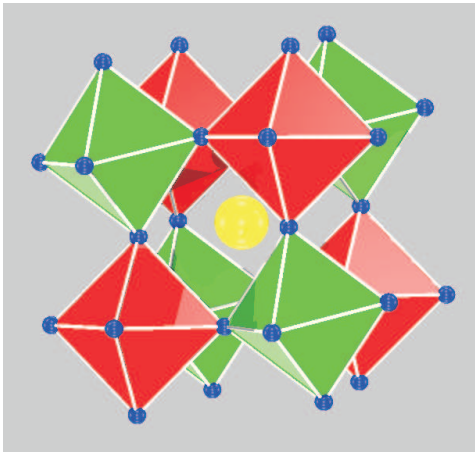


Abbildung 3.15: Dreidimensionale Darstellung der $F\bar{1}$ -Struktur. Die Sauerstoff-Oktaeder, die das Mangan-Ion umgeben, sind entsprechend ihrer Verkippung unterschiedlich eingefärbt.

Als triklone Einheitszelle wird hier eine nach allen drei Richtungen um den Faktor 2 vergrößerte pseudo-kubische Einheitszelle gewählt:

$$A_T \approx 2 a_{pc}$$

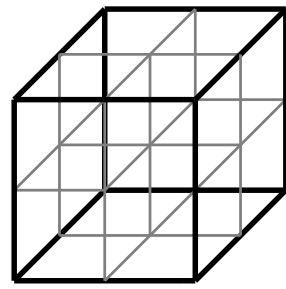
$$B_T \approx 2 a_{pc}$$

$$C_T \approx 2 a_{pc}$$

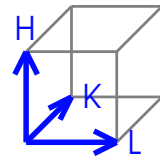
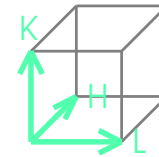
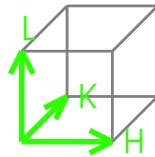
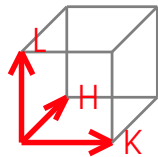
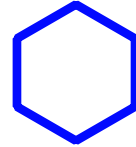
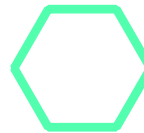
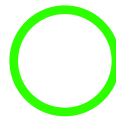
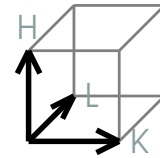
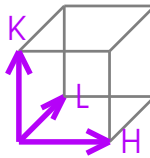
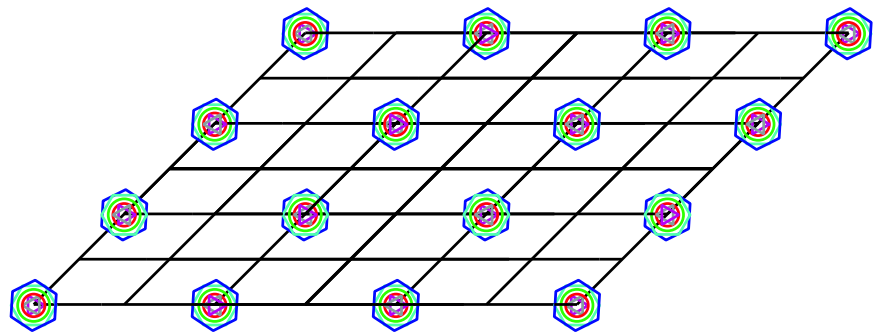
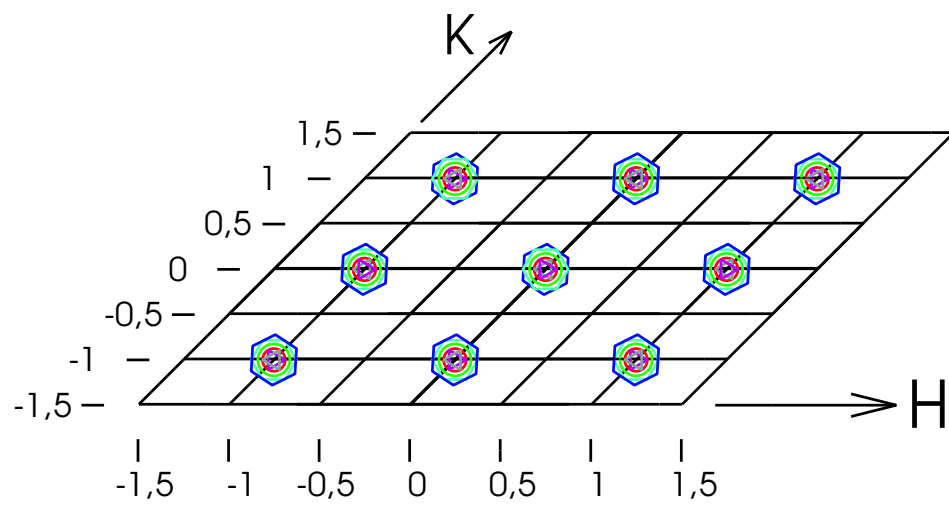
Für die Koordinatentransformation gilt:

$$\begin{pmatrix} \vec{A}_T \\ \vec{B}_T \\ \vec{C}_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{pc} \\ \vec{b}_{pc} \\ \vec{c}_{pc} \end{pmatrix}$$

Wegen der flächenzentrierten Strukturordnung der triklinen Struktur gibt es nur Streureflexe, wenn in pseudo-kubischer Notation H,K,L alle ganzzahlig oder alle halbzahlig (in trikliner Notation: H,K,L alle gerade bzw. alle ungerade) sind. Zusätzliche Auswahlregeln in dieser Raumgruppe gibt es nicht.



cubic unit cell


 $L = 0,5$

 $L = 0$


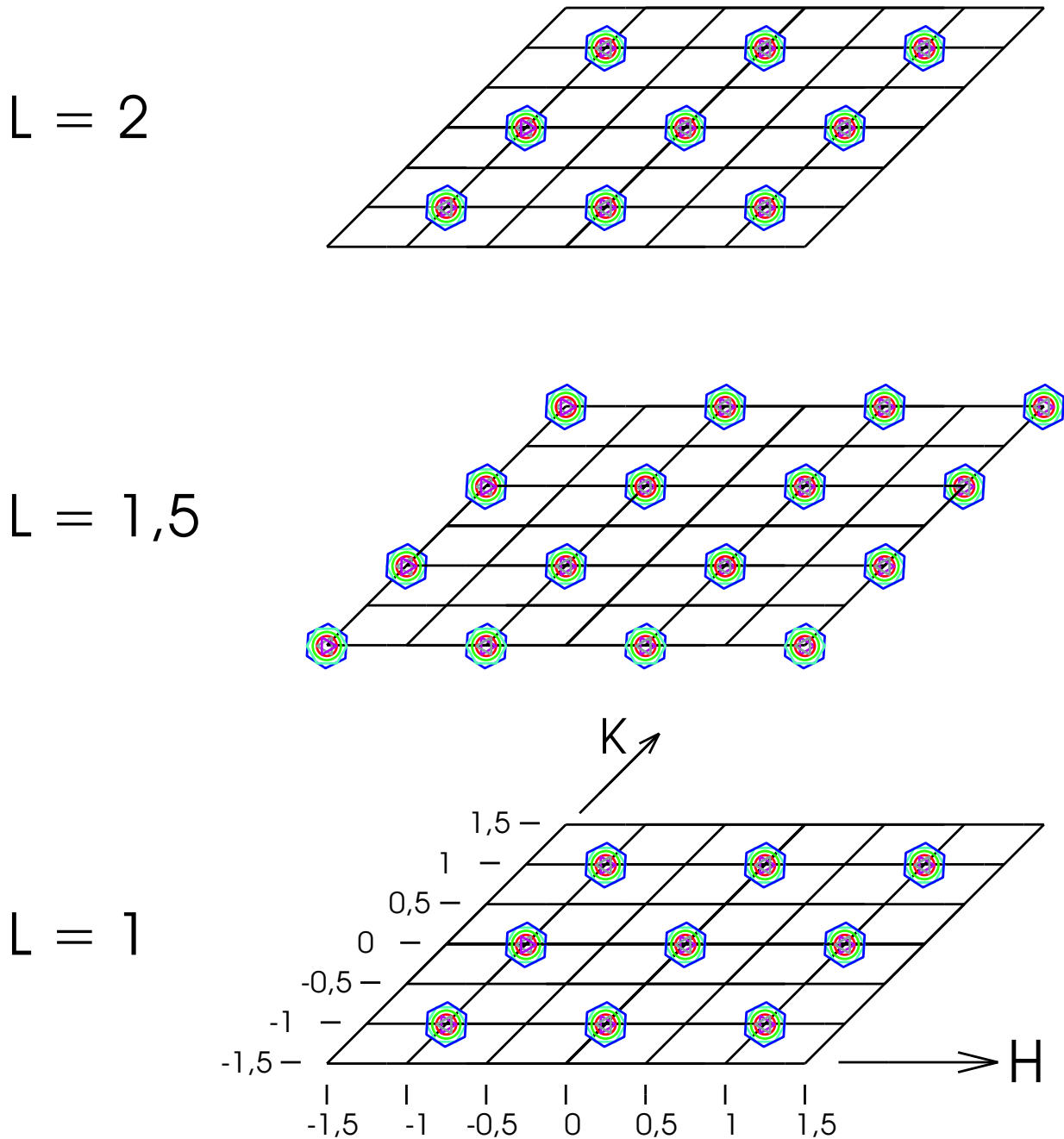


Abbildung 3.16: Bragg-Reflexe der 6 möglichen Domänen des Volumenkristalls mit $F\bar{1}$ -Symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten). (H,K,L) sind in pseudo-kubischen reziproken Gittereinheiten [*r.l.u.*] angegeben, wobei die reziproke kubische Einheitszelle oben-links (schwarz) gezeigt ist.

	\vec{A}_T	\vec{B}_T	\vec{C}_T	(H_T, K_T, L_T)	(H_{pc}, K_{pc}, L_{pc})
1	$2\vec{a}_{pc}$	$2\vec{b}_{pc}$	$2\vec{c}_{pc}$	$(2H_{pc}, 2K_{pc}, 2L_{pc})$	$(\frac{H_T}{2}, \frac{K_T}{2}, \frac{L_T}{2})$
2	$2\vec{a}_{pc}$	$2\vec{c}_{pc}$	$-2\vec{b}_{pc}$	$(2H_{pc}, 2L_{pc}, -2K_{pc})$	$(\frac{H_T}{2}, \frac{-L_T}{2}, \frac{K_T}{2})$
3	$2\vec{b}_{pc}$	$2\vec{c}_{pc}$	$2\vec{a}_{pc}$	$(2K_{pc}, 2L_{pc}, 2H_{pc})$	$(\frac{L_T}{2}, \frac{H_T}{2}, \frac{K_T}{2})$
4	$2\vec{b}_{pc}$	$-2\vec{a}_{pc}$	$2\vec{c}_{pc}$	$(2K_{pc}, -2H_{pc}, 2L_{pc})$	$(\frac{-K_T}{2}, \frac{H_T}{2}, \frac{L_T}{2})$
5	$2\vec{c}_{pc}$	$2\vec{a}_{pc}$	$2\vec{b}_{pc}$	$(2L_{pc}, 2H_{pc}, 2K_{pc})$	$(\frac{K_T}{2}, \frac{L_T}{2}, \frac{H_T}{2})$
6	$2\vec{c}_{pc}$	$2\vec{b}_{pc}$	$-2\vec{a}_{pc}$	$(2L_{pc}, 2K_{pc}, -2H_{pc})$	$(\frac{-L_T}{2}, \frac{K_T}{2}, \frac{H_T}{2})$

Tabelle 3.5: Mögliche Domänen der triklinen $F\bar{1}$ -Struktur in einer kubischen Umgebung und die sich daraus ergebenden triklinen Reflexe in der Nähe der pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Position bzw. die möglichen pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen bei vorgegebenen triklinen (H_T, K_T, L_T) -Werten.

In der triklinen Einheitszelle befinden sich die Ionen an folgenden Positionen:¹³

$$\begin{aligned}
 Mn & : (0, 0, 0) \\
 & (0, 0, 1/2) \\
 La/Sr & : (1/4 + x, 1/4 + y, 1/4 + z) \\
 O & : (1/4 + a, b, c) \\
 & (d, 1/4 + e, f) \\
 & (g, h, 1/f + i)
 \end{aligned}$$

Bis auf das Mangan sitzen die Ionen an beliebigen Positionen. Aber bei kleinen Oktaeder-Verkipfungen sind die Abweichungen von den symmetrischen Positionen gering, so dass die Parameter klein ($|x|, |y|, |z|, |a|, |b|, |c|, |d|, |e|, |f|, |g|, |h|, |i| \ll 1$) sind.¹⁴

Im reziproken Raum tragen alle Ionen zu den kubischen Reflexen bei, während die Überstrukturreflexe nur Beiträge von Lanthan/Strontium und den Sauerstoff-Ionen haben.

Da die triklinen Achsen parallel zu den pseudo-kubischen Achsen verlaufen, sind durch Permutation der Achsen 6 verschiedene Domänen mit $F\bar{1}$ -Symmetrie in Volumenkristallen möglich. Tabelle 3.5 zeigt die Transformationen der Miller-Indizes von pseudo-kubischer zu trikliner Darstellung und umgekehrt.

Wegen fehlender Auswahlregeln sind alle 6 Domänen in allen kubischen Peaks und in allen Überstrukturpeaks vertreten, so dass eine Bestimmung der Domänenbesetzung bei dieser Raumgruppe sehr schwer bestimmbar ist. Abbildung 3.16 zeigt im Überblick, welche Domänen zu beliebigen, pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Reflexen beitragen.

¹³Die (x,y,z) -Positionen sind in Einheiten der triklinen Achsenlängen \vec{A}_T , \vec{B}_T und \vec{C}_T angegeben.

¹⁴Die restlichen Atompositionen erhält man aus der Symmetrie der $F\bar{1}$ -Raumgruppe. So sind zur Position (x,y,z) aufgrund von Symmetrieoperationen auch die folgenden Positionen äquivalent:

(x,y,z)	$(1/2+x, 1/2+y, z)$	$(1/2+x, y, 1/2+z)$	$(x, 1/2+y, 1/2+z)$
$(-x, -y, -z)$	$(1/2-x, 1/2-y, -z)$	$(1/2-x, -y, 1/2-z)$	$(-x, 1/2-y, 1/2-z)$

Kapitel 4

Dünne Manganitfilme

In diesem Kapitel werden zuerst allgemein verschiedene Wachstumstypen von dünnen Filmen beschrieben. Im zweiten Abschnitt wird die Gitterstruktur des SrTiO_3 -Substrats sowie die zu erwartende Gitterfehlanpassung vom $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - Volumenkristall zum Substrat $\text{SrTiO}_3(001)$ diskutiert. Die experimentell beobachtete Struktur der Manganitfilme wird allerdings erst in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben (siehe Kapitel 5 und 7). Der letzte Abschnitt dieses Kapitels präsentiert Publikationsergebnisse von anderen Autoren, welche vor bzw. im Laufe dieser Arbeit veröffentlicht wurden und welche die experimentell bestimmten, strukturellen und elektronischen Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - Filme beschreiben. Unter der Vielzahl von Veröffentlichungen über dünne Manganitfilme wurden diese Artikel ausgewählt, weil die dort verwendeten Proben mit denen in dieser Arbeit gemessenen Filme identisch sind, d.h. es wurden andere Teilstücke von Proben des gleichen Wachstumsprozesses untersucht.

4.1 Wachstumstypen von dünnen Filmen

Das epitaktisch geordnete Wachstum von Filmen auf einem Substrat hängt neben den Parametern Druck, Temperatur oder Aufdampftrate vor allem von den unterschiedlichen Gittersymmetrien und Größen der Einheitszellen des Films bzw. des Substrats ab (*Misfit*), aber genauso spielen die Bindungsverhältnisse des Films bzw. des Substrates, die Gitterfehlorientierung des Substrates sowie die Rauigkeit der Grenzfläche zwischen Film und Substrat eine Rolle.

Als makroskopische Parameter werden dafür häufig die unterschiedlichen Oberflächenspannungen von der Film-Substrat-Grenzfläche, der Film- und der Substrat-Oberfläche verwendet. Sie führen dazu, dass der Film auf unterschiedliche Weise wachsen kann. Man unterscheidet in der Regel zwischen drei verschiedenen Wachstumstypen: dem Schichtwachstum (Frank-van der Merwe), dem Inselwachstum (Vollmer-Weber) und dem zuerst Schicht- dann Inselwachstum (Stransky-Krastanov).

Sind die Unterschiede der Substrat- und Filmgitterkonstanten gering ($< 1\% - 5\%$) und die Bindungsverhältnisse äquivalent, so kann der Film in den ersten Lagen pseudomorph zum Substrat wachsen. Die Filmsymmetrie muss nicht notwendigerweise der Substratsymmetrie entsprechen, jedoch an der gemeinsamen Grenzfläche müssen Zellgröße und Atompositionen miteinander übereinstimmen, um die benötigte Grenzflächenenergie gering zu halten.

Wegen der veränderten Bindungslängen und -winkel in den pseudomorph gewachsenen Filmlagen überwiegt ab einer bestimmten Filmdicke die dazu benötigte Verzerrungsenergie den Energieaufwand zur Bildung von Versetzungen oder Inseln. Weitere Filmlagen können aber durch Einbau von Versetzungen oder als Inseln wachsen. Es ist bei entsprechenden kinetischen Gegebenheiten auch möglich, dass der bereits aufgewachsene Film sich unter Bildung von Versetzungen zu einer energetisch günstigeren Struktur (meist die Struktur des Volumenkristalls) rekristallisiert.

Da sich meistens das Wachstumsverhalten obig beschriebener Filme ab einer bestimmten Schichtdicke ändert, ordnet man sie dem Stransky-Krastanov-Wachstum zu. Bei zu stark voneinander abweichenden Gitterkonstanten zwischen Substrat und Film beobachtet man in der Regel ein Inselwachstum (Vollmer-Weber), welches häufig auch unorientiert wächst. In den seltenen Fällen, bei welchen Substrat- und Filmgitterkonstanten (und Symmetrie) nahezu übereinstimmen, beobachtet man das Lagen-für-Lagen-Wachstum (Frank-van der Merwe).

Neben der oben beschriebenen Bildung von Versetzungen können manche Filme ihre Verzerrungsenergie durch Bildung von Zwillingsdomänen reduzieren:

Bei Perowskitfilmen wird beobachtet, dass es zunächst energetisch günstiger ist, statt Versetzungen periodische Anordnungen von Zwillingsdomänen zu bilden, welche annähernd die Struktur des Volumenkristalls, aber im Mittel die in-plane Gitterkonstanten des Substrates haben. Man spricht bei diesen Zwillingsdomänen von nicht-überlappenden Zwillingsdomänen bzw. (in dieser Arbeit) von Permutationszwillingen, da im Falle orthorhombischer Symmetrie die Zwillings-Einheitszelle durch Vertauschen (Permutieren) zweier Zellachsen gebildet wird. Die Bildung von einer Zwillingsdomänenanordnung wird energetisch bevorzugt, da am Übergang zwischen den beiden Zwillingsdomänen keine Versetzungen oder Kleinwinkel-Korngrenzen eingebaut werden müssen, aber trotzdem näherungsweise die Volumenkristallstruktur gebildet werden kann.¹ In Kapitel 5.1 wird im Detail über die verzwilligten Strukturen von dünnen Filmen (und auch von Volumenkristallen) sowie ihren Einfluss auf das Röntgenstreubild diskutiert.

¹Auch in Volumenkristallen von Perowskiten findet man Permutationszwillinge. Im Unterschied zu dünnen Filmen sind ihre Domänen wegen fehlender Gitterverspannungen nicht periodisch angeordnet.

4.2 Wachstum der Manganitfilme

4.2.1 Struktur des Strontium-Titanats

Die in dieser Arbeit untersuchten Manganitfilme wurden alle auf ein $SrTiO_3$ -Substrat mit einer (001)-Oberflächenorientierung gewachsen.

Der $SrTiO_3$ -Volumenkristall hat bei Raumtemperatur eine kubische Struktur (Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$) mit einer Gitterkonstanten von $a_{STO} = 3.905\text{\AA}$. Das Strontium-Titanat bleibt kubisch, solange die Temperatur überhalb des strukturellen Phasenübergangs von $T_c=105\text{K}$ liegt.² Unterhalb von T_c verkippen die Sauerstoff-Oktaeder, und die Struktur wechselt in eine tetragonale Symmetrie (Raumgruppe: $I4/mcm$) [14, 62].³

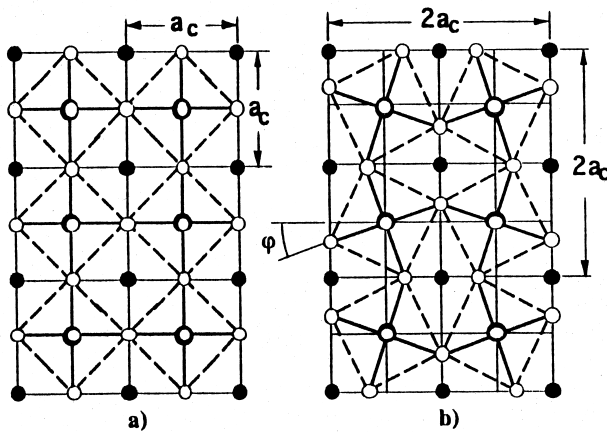


Abbildung 4.1: Die Struktur des $SrTiO_3$ in (a) kubischer und in (b) tetragonaler Phase. [63]

Aufgrund der tetragonalen Symmetrie beobachtet man unterhalb von $T_c=105\text{K}$ bei den kubischen Bragg-Reflexen eine Aufspaltung in zwei (bzw. drei) Maxima, entsprechend dem Quotienten der Gitterparameter c/a (siehe Abbildung 4.2). Des Weiteren findet man in der tetragonalen Phase zusätzliche Bragg-Reflexe an den (Halb, Halb, Halb)-Positionen (pseudokubische Notation). Der lineare Ausdehnungskoeffizient α bei Temperaturen zwischen $T=150\text{K}$ und Raumtemperatur nimmt langsam von $7.7 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ bei $T=150\text{K}$ auf $10.3 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ bei $T=293\text{K}$ zu. Über den gemessenen Temperaturbereich ändert sich die Gitterkonstante des Strontium-Titanats von $a_{STO} \approx 3.905\text{\AA}$ bei Raumtemperatur zu $a_{STO} \approx 3.895\text{\AA}$ bzw. zu $c_{STO} \approx 3.898\text{\AA}$ in der tetragonalen Phase bei $T=10\text{K}$.⁴

²Die Übergangstemperatur kann sich durch Verunreinigung oder Sauerstoff-Fehlstellen um einige Kelvin verschieben.

³Laut Heidemann et al. [14] findet man neben der Verkipfung der Sauerstoff-Oktaeder auch eine geringfügige Verzerrung derselben.

⁴Bei den Röntgenstreuungsmessungen werden die Streulängen auf die reziproken Gittereinheiten des $SrTiO_3$ bezogen. Entsprechend werden die Einheiten in [r.l.u.] angegeben. Bei den temperaturabhängigen Messungen müssten zur exakten Bestimmung der Streulängen der Filme auch die Änderung der $SrTiO_3$ -Gitterkonstanten berücksichtigt werden (maximal: $\Delta a_{STO}/a_{STO} \approx 0.2\%$). Diese exakte Angabe wird i.a. in dieser Arbeit umgangen, indem nur Streulängen des Films bezüglich der $SrTiO_3$ -Referenz angegeben wird.

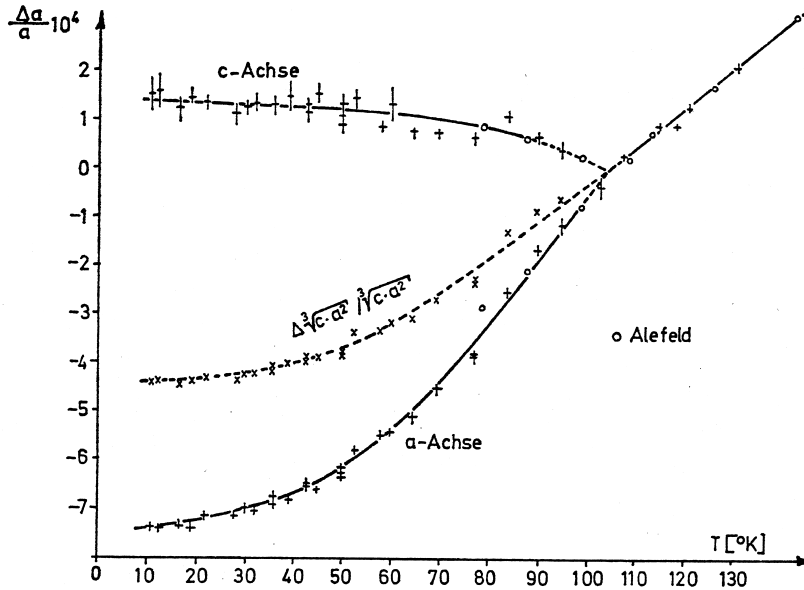


Abbildung 4.2: Die Gitterparameteränderung von $SrTiO_3$. [14]

4.2.2 Gitterfehlanpassung und Kompensation der Manganitfilme

Ein Vergleich der Gitterkonstanten von $SrTiO_3$ - und von den La/Sr-Manganit-Einkristallen bzw. -Pulvern (mit den Zusammensetzungen $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ und $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$) werden in Tabelle 4.1 für drei verschiedene Temperaturen (100K, 200K, 300K) gezeigt, sofern Angaben zu finden sind. Des Weiteren sind daraus die Werte für eine mögliche Gitterfehlanpassung berechnet worden. Verglichen wird dabei entweder die aus dem Zellvolumen berechnete Länge einer pseudo-kubischen Zellachse oder direkt die Zellachsen. Außerdem werden, bei orthorhombischer Pbnm-Symmetrie der Manganit-Einheitszelle die (0,0,1)-Flächen von $SrTiO_3$ und LSMO betrachtet, wobei auch in diesem Fall daraus die Fehlanpassung der Längen der Zellachsen berechnet wird.

Sowohl beim $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3$ als auch beim $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ erhält man eine geringfügig größere pseudo-kubische Einheitszelle als beim $SrTiO_3$, wobei in beiden Fällen die orthorhombischen (Pbnm-Struktur) a- und b-Achsen länger, die orthorhombische c-Achse kürzer sind als entsprechende Achsen des $SrTiO_3$. Dagegen sind beim Vergleich des $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ (rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur) mit dem $SrTiO_3$ alle Zellachsen kürzer.

Beim Wachstum der Manganite auf das $SrTiO_3$ -Substrat mit der (0,0,1)-Oberflächenorientierung versucht der Film den dazu nötigen Energieaufwand, etwa bei Gitterverzerrungen, zu minimieren. Daher wird erwartet, dass die Achsen mit dem geringsten Längenunterschied zu entsprechenden $SrTiO_3$ -Achsen parallel zur gemeinsamen Grenzfläche orientiert sind. Jedoch ist eine direkte Schlussfolgerung der Filmorientierung aus der Tabelle 4.1 nicht zu erhalten, weil:

(1) etwa die von den Verzerrungen günstigsten Kombinationen, wie die orthorhombischen

		300 K	200 K	105 K
$SrTiO_3$	a_{STO}	3.905 Å	3.901 Å	3.897 Å
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	a_{LSMO}^o	5.547 Å		
	b_{LSMO}^o	5.603 Å		
	c_{LSMO}^o	7.736 Å		
	a_{LSMO}^{pc}	3.917 Å		
	$\frac{\Delta a^{pc}}{a_{STO}}$	+0.31%		
	$\frac{\Delta a^o}{a_{STO} \cdot \sqrt{2}}$	+0.44%		
	$\frac{\Delta b^o}{a_{STO} \cdot \sqrt{2}}$	+1.46%		
	$\frac{\Delta c^o}{a_{STO} \cdot 2}$	-0.95%		
	$\frac{\Delta \sqrt{a^o \cdot b^o}}{a_{STO} \cdot \sqrt{2}}$	+0.95%		
$La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$	a_{LSMO}^o	5.545 Å	5.545 Å	5.535 Å
	b_{LSMO}^o	5.525 Å	5.56 Å	5.515 Å
	c_{LSMO}^o	7.79 Å	7.73 Å	7.79 Å
	a_{LSMO}^{pc}	3.908 Å	3.906 Å	3.903 Å
	$\frac{\Delta a^{pc}}{a_{STO}}$	+0.08%	+0.13%	+0.15%
	$\frac{\Delta a^o}{a_{STO} \cdot \sqrt{2}}$	+0.41%	+0.51%	+0.43%
	$\frac{\Delta b^o}{a_{STO} \cdot \sqrt{2}}$	+0.05%	+0.78%	+0.07%
	$\frac{\Delta c^o}{a_{STO} \cdot 2}$	-0.26%	-0.92%	-0.05%
	$\frac{\Delta \sqrt{a^o \cdot b^o}}{a_{STO} \cdot \sqrt{2}}$	+0.23%	+0.65%	+0.25%
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	a_{LSMO}^r	5.470 Å		
	α_{LSMO}^r	60.675°		
	a_{LSMO}^{pc}	3.887 Å		
	$\frac{\Delta a^{pc}}{a_{STO}}$	-0.45%		
	$\frac{\Delta a^r}{a_{STO} \cdot \sqrt{2}}$	-0.95%		

Tabelle 4.1: Überlegungen zur Gitterfehlanspassung des Manganits auf $SrTiO_3$ (001) durch einen Vergleich der Volumenkristallgitterkonstanten des $SrTiO_3$ und des LSMO. Die Gitterkonstanten des $SrTiO_3$ wurden Okazaki et al. [62] und Heidemann et al. [14] entnommen. Die des $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ -Manganits stammen von Urushibara et al. [13], die des $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ von von Geck [27] bzw. die des La-unterdotierten $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ von Kameli et al. [12].

a- und c- (bei $x=0.10$) bzw. die orthorhombischen b- und c-Achsen (bei $x=1/8$) nicht beide in einer $\{0, 0, 1\}$ -Ebene liegen können.⁵

(2) die Manganite - im Gegensatz zu vielen anderen Materialien - als Folge ihrer Perowskitstruktur die Gitterlängen ohne großen Energieaufwand ändern können, indem sie ihren Sauerstoff-Oktaeder verkippen. Eine Vorhersage der Gitterkonstanten ist deshalb sehr schwer, weil sich i.a. durch eine Rotation des Sauerstoff-Oktaeders um eine (pseudo-kubische) Achse alle Gitterlängen und -winkel gleichzeitig ändern.

(3) die Manganit-Filme bei 760°C Substrat-Temperatur mit gepulster Laser-Ablation gewachsen wurden (siehe Kapitel 6.1), wofür zum einen die Kinetik den Wachstumsprozess bestimmt, zum anderen — angenommen bei einem thermodynamischen Gleichgewicht — zur Betrachtung des dazu nötigen, minimalen Energieaufwands die Gitterkonstanten von Film und Substrat bei jener Temperatur verglichen und eventuelle strukturelle Änderungen beim Abkühlen berücksichtigt werden müssten.

Es stellt sich heraus (siehe Kapitel 5 und Kapitel 7), dass bei allen untersuchten Proben die Manganit-Filme epitaktisch und im Mittel pseudomorph auf das $\text{SrTiO}_3(001)$ wachsen. Des Weiteren liegen bei orthorhombischer Symmetrie nur die (orthorhombischen) a- und b-Filmachsen, jedoch (fast) nie die (im Vergleich zum SrTiO_3 kürzere) (orthorhombischen) c-Filmachse in der Substratgrenzfläche, wenn die Manganit-Filme eine der orthorhombischen Pbnm-Raumgruppe ähnliche Struktur haben.⁶

Der Grund für die bevorzugte Orientierung der (orthorhombischen) a- und b- Achsen parallel zur Grenzfläche liegt wahrscheinlich an Punkt (2). Die Anpassung der Gitterlängen an das Substrat wird hauptsächlich durch Verkippen der Sauerstoff-Oktaeder erreicht.⁷ Im Falle dieser Orientierung der Einheitszelle kann bei orthorhombischer Symmetrie die Länge der in-plane orientierten, pseudo-kubischen Achsen der Einheitszelle ohne großen Symmetriebruch angepasst werden. Die Rotation um die orthorhombische c-Achse bewirkt eine ungefähr gleichgroße Längenänderung der beiden in-plane orientierten pseudo-kubischen Achsen, während die Rotation um die orthorhombische b-Achse hauptsächlich zu einer Änderung des eingeschlossenen Winkels dieser beiden pseudo-kubischen Achsen führt.⁸

Bei anderen Orientierungen kann es dagegen vorkommen, dass zur Anpassung der in-plane Gitterlängen weitere Rotationen des Sauerstoff-Oktaeders nötig sind, welches zum

⁵Dies entspricht den $[1, \pm 1, 0]$ - und $[0, 0, 1]$ -Richtungen in pseudo-kubischer Notation.

⁶Aufgrund des (im Mittel) pseudomorphen Filmwachstums verzerrt sich Struktur der Manganitfilme von der orthorhombischen Pbnm- zur monoklinen $P2_1/m$ -Symmetrie.

⁷Durch eine Änderung der Verkippenwinkel des Sauerstoff-Oktaeders kann die Manganit-Einheitszelle im Vergleich zum Volumenkristall komprimiert oder dilatiert werden. Eine Vergrößerung der Einheitszelle ist möglich, da bereits der Volumenkristall verkippte Sauerstoff-Oktaeder besitzt. Im allgemeinen ist die Kompression mit größeren, die Dilatation mit kleineren Verkippenwinkeln des Sauerstoff-Oktaeders verbunden, jedoch ist es wegen der starken Kopplung der Drehungen um die verschiedenen Achsen miteinander auch möglich, dass es bei einem größeren Verkippenwinkel eine Dilatation der Einheitszelle zur Folge hat.

⁸Letzteres steht in Relation zum Zwillingwinkel (siehe Kapitel 5.1.1).

einen die Raumgruppe ändern und zum anderen energetisch ungünstiger sein kann. Allerdings, eine plausible Erklärung für die eindeutig bevorzugte Orientierung der orthorhombischen a- und b-Achsen parallel zur Grenzflächenebene wurde nicht gefunden.

Bei den dünneren Manganit-Filmen wird zudem beobachtet, dass sie die Gitterverspannungen am besten kompensieren können, indem sie ihre Zwillingsdomänen kohärent entlang einer 1-dimensionalen, quasi-periodischen Kette anordnet (Details siehe Kapitel 5), bei dickeren Manganit-Filmen beobachtet man diese Periodizität nicht. Die kohärente, periodische Anordnung von Zwillingsdomänen findet man sowohl bei komprimierten Filmen ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Proben dieser Arbeit) als auch bei dilatierten Filmen ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ -Proben [64]). Die Hauptunterschiede in den strukturellen Eigenschaften zwischen ihnen besteht hauptsächlich in der Größe des Zwillingswinkels, welcher bei den untersuchten, dilatierten Filmen deutlich kleiner ist.

4.3 Bisherige Veröffentlichungen zu strukturellen und elektronischen Eigenschaften der untersuchten, dünnen Manganitfilme

Ausgangspunkt zu dieser Arbeit war eine Veröffentlichung von Razavi et al. [10], in der bei dünnen Manganitfilmen ein unerwarteter Metall-Isolator-Übergang beobachtet wurde. Weitere Artikel zu dünnen Manganit-Filmen auf einem SrTiO_3 -Substrat wurden im Verlauf dieser Arbeit veröffentlicht, welche die gleiche Zusammensetzung haben wie die in dieser Arbeit untersuchten Proben. Wegen zum Teil unterschiedlichen Angaben zu Filmdicke und Filmzusammensetzung war zunächst nicht erkennbar, dass die bei den veröffentlichten Untersuchungen benutzten Proben und in dieser Arbeit gemessenen Proben verschiedene Teilstücke einer größeren Probe des gleichen Wachstumsprozesses waren (bis auf den 100nm Film ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) in [23]).⁹ Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Ergebnisse der anderen Autoren, welche an den Proben mit gleichem Wachstum untersucht hatten, zusammengefasst.

⁹Die Widersprüche bezüglich Probenzusammensetzung und Filmdicke aufgrund von Fehlinformationen bzw. von unterschiedlichen Messmethoden hat bei den verschiedenen Veröffentlichungen folgende Resultate zur Folge (siehe Anhang F):

- In der Veröffentlichung von O. I. Lebedev [23] wurde teilweise von Proben der Konzentration $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ oder von $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ mit der Dicke 9nm, 50nm, 100nm und 220nm gesprochen. Nach Rücksprache mit O. I. Lebedev und H.-U. Habermeier stellte sich heraus, dass die Filme tatsächlich aber eine Zusammensetzung von $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ hatten und dass die Dicken anhand der TEM-Messungen bestimmt wurden. Die Anmerkungen zu den Bildern, welche aus der Arbeit Lebedevs [23] entnommen wurden, sind in den Abbildungen 4.5 und 4.6 auf die tatsächlichen Konzentrationen und Dicken korrigiert. Im Fall der von Lebedev publizierten Ergebnisse entsprechen die Filme den nominellen Dicken von 10nm, 50nm, (nicht bekannt) bzw. 250nm. (In den folgenden Kapiteln wird normalerweise nur die nominelle Schichtdicke der Filme angegeben, welche anhand der Anzahl der Laserpulse beim PLD-Filmwachstum bestimmt wurde.)
- In der Veröffentlichung von A. Vigliante et al. [24] sind ebenfalls die Probenzusammensetzungen falsch angegeben worden. Anstelle der im Artikel beschriebenen Zusammensetzung von $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ hatten die dünnsten vier Filme — hier wurden ihre nominelle Schichtdicken mit 10nm, 25nm, 50nm und 75nm angegeben — die Zusammensetzung $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$. Beim dicksten Film stimmte die angegebene Zusammensetzung von $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$, allerdings war in diesem Fall die angegebene nominelle Schichtdicke von 330nm (welche auf der Probenschachtel stand) falsch, denn sie betrug gemäß der TEM-Messung von Lebedev nur 195nm.
- Im Falle der Veröffentlichung von Z.-H. Wang et al. [20] wurden alle Proben mit der richtigen Zusammensetzung von $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$, aber mit den nominellen Schichtdicken von 10nm, 25nm, 50nm, 75nm und 250nm angegeben. Die ersten vier Filme sind exakt die gleichen wie in der Veröffentlichung von Vigliante et al. [24]. Des Weiteren sind drei der Filme (10nm, 50nm, 250nm) von der gleichen Probe wie bei Lebedev et al. [23], bzw. zwei der Filme (10nm, 250nm) stammen von der gleichen Probe wie bei Razavi et al. [10]. Allerdings wurde bei letzterem für die Filmdicke des dicken Films ein Wert von 240nm anstatt von 250nm angegeben.

Razavi et al. (2000)

Razavi et al. [10] beobachteten in ihren Untersuchungen über dünne Manganit-Filme auf SrTiO₃ (001)-Substraten bei den bereits erwähnten Transport- und Magnetisierungsmessungen einen nicht zu erwartenden Metall-Isolator-Übergang beim ferromagnetischen Phasenübergang.

Es wurden dazu Filme von zwei Zusammensetzungen (La_{0.90}Sr_{0.10}MnO₃, La_{0.88}Sr_{0.10}MnO₃) untersucht. Während die dicken La_{0.90}Sr_{0.10}MnO₃ - Filme (> 50nm), ähnlich wie beim Volumenkristall dieser Zusammensetzung, auch unterhalb von T_c isolierend blieben (dρ/dT < 0), hatten die dünnen Filme in der ferromagnetischen Phase eine metallische Leitfähigkeit (dρ/dT > 0). Des Weiteren wurde beim dünnen Film (26nm) mit T_c ≈ 200 K eine höhere Curie-Temperatur als beim dicken Film (195nm) oder Volumenkristall (T_c ≈ 140K) gefunden (siehe Abb.4.4). Ähnliche Resultate erhielt man auch für die Lanthan-defizitären

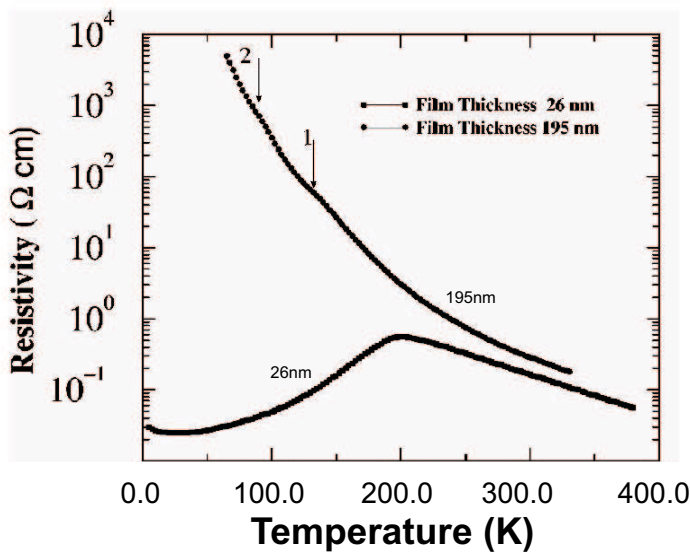


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für zwei La_{0.90}Sr_{0.10}MnO₃/SrTiO₃(001) - Filme mit Dicken von 26nm (untere Kurve) bzw. 195nm (obere Kurve). Pfeil 1 kennzeichnet den ferromagnetischen Übergang, Pfeil 2 kennzeichnet den Beginn der antiferromagnetischen Phase mit verkippten Spins [10].

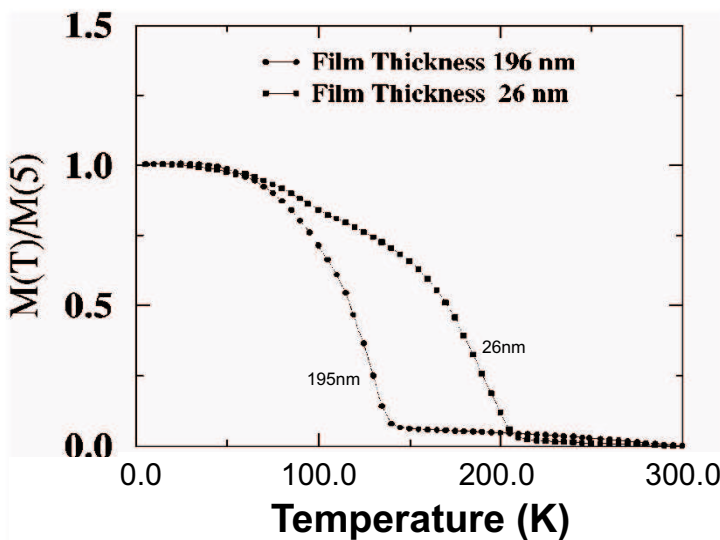


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der normierten Magnetisierung für zwei La_{0.90}Sr_{0.10}MnO₃/SrTiO₃(001) - Filme mit Dicken von 26nm bzw. 195nm [10].

Filme. Die in der Veröffentlichung von Razavi gezeigten Messkurven zum spezifischen Widerstand der unterdotierten Manganitfilme [10] sind in Abbildung 8.4 integriert. Razavi et al. erklärten, dass die beobachteten Anomalien der elektronischen Eigenschaften durch die kompressiven Verspannungen des epitaktisch gewachsenen Film verursacht werden.

Die Manganit-Filme, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, entsprechen zum Teil den in der Veröffentlichung von Razavi et al. beschriebenen Filmen. Sie wurden ebenfalls von Razavi auf einem SrTiO_3 (001)-Substrat unter gleichen Wachstums- und Temperaturbedingungen (zum Teil im gleichen Präparationsprozess) gewachsen, so dass ähnliche Ergebnisse bei ihnen wie bei der Veröffentlichung von Razavi et al. zu erwarten sind.

Lebedev et al. (2001)

Die von Lebedev et al. durchgeführten TEM - Messungen und Diffraktions-Kontrast-TEM-Messungen der $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ / SrTiO_3 (001) - Filme ergaben, dass sich die zu beobachtende Struktur abhängig von der Filmdicke ändert. [23]

Beim dünnen Film (9nm) wurde eine verspannte, aber dafür zum Substrat pseudomorphe Filmstruktur beobachtet. Senkrecht zur Grenzfläche ist die Achsenlänge der pseudokubischen Einheitszelle des Films kleiner als die des Substrats, so dass die Einheitszelle des Films näherungsweise eine tetragonale Symmetrie einnimmt. Lebedev erwähnte auch, dass man die Gitterparameter des LSMO aus jenen der rhomboedrischen Volumenkristall-Phase ableiten kann und dass sie daher bei Raumtemperatur etwas kleiner als die des Substrats sind.

Bei den mittleren Filmen (50nm, 100nm) beobachtete man u.a. eine regelmäßige, nahezu periodische Anordnung von Zwillingsdomänen mit Breiten von 25-30nm (50nm Film) bzw. 50-60nm (100nm Film) pro Domäne, wobei deren Domänenwände senkrecht zur Grenzfläche stehen und sich fast durch die ganze Filmdicke ziehen. Die Struktur der Filme wurde als rhomboedrisch angegeben, da bei der Elektronenstreuung (ED) von Probenquerschnitten die orthorhombischen Überstrukturreflexe nicht gefunden wurden. Bei den TEM- und ED-Messungen, welche die Oberfläche (Aufsicht) des Filmes zeigen, beobachtet man zusätzlich Zellverdoppelungen (orthorhombische c_o -Achse) parallel zur Oberfläche. Allerdings wurde bei der Präparation des Films für die TEM-Messungen der Großteil des Substrats abgeätzt, so dass wahrscheinlich in diesem Fall der Film (mit geringem Substrateinfluss) in die orthorhombische Pbnm-Phase relaxieren konnte, welche auch im Volumenkristall dieser Konzentration zu finden ist.

Beim dicken Film (220nm) ist in den TEM-Messungen keine periodische Zwillingsdomänenanordnung zu erkennen, sondern man beobachtet (anhand der ED-Messungen) eine körnige,

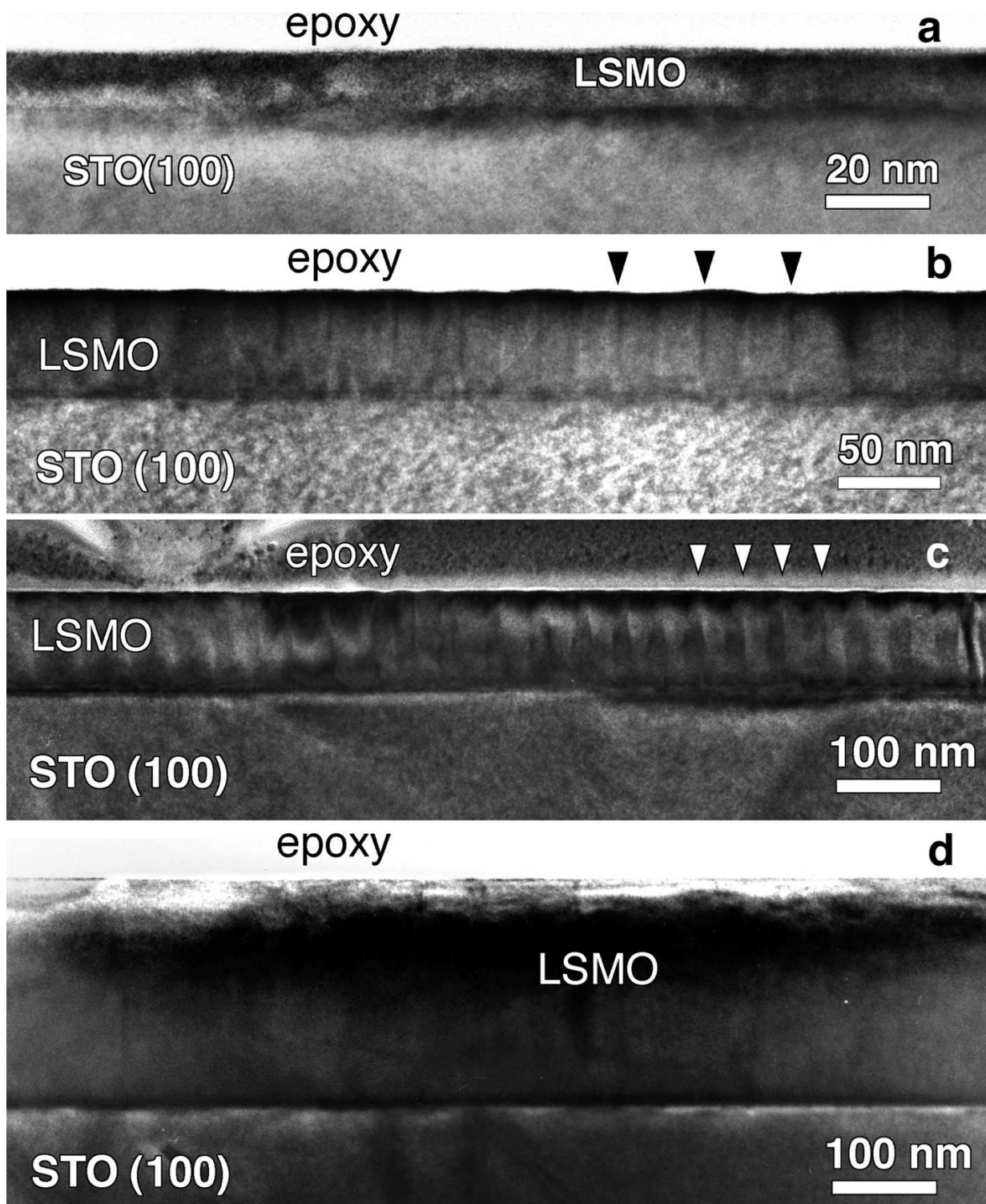


Abbildung 4.5: Mehrstrahl-Diffraktionskontrast-TEM Bilder entlang einer kubischen Zone des SrTiO_3 von $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ - Filmen verschiedener Dicke auf einem SrTiO_3 (001) - Substrat. Die Dicken der Filme sind ungefähr (a) 9nm, (b) 50nm, (c) 100nm und (d) 220nm [23].

orthorhombische Mikrostruktur (Pbnm) mit allen 6 möglichen Domänenorientierungen aus Tabelle 3.1.

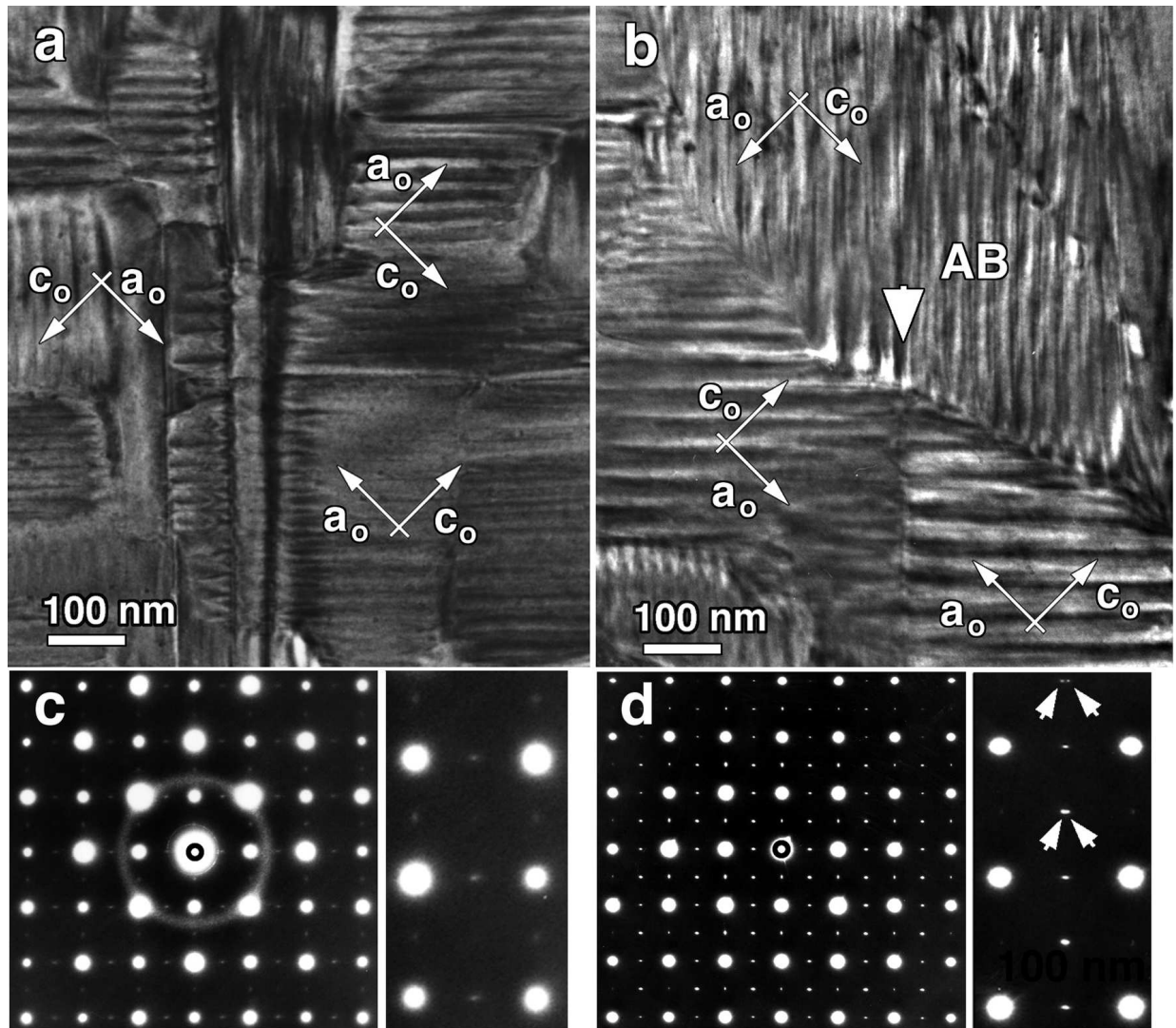


Abbildung 4.6: Mehrfachstrahl-Diffraktionskontrast-TEM Bilder von Filmoberflächen von $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ / SrTiO_3 - Proben mit der Dicke (a) 50nm und (b) 100nm. Es entstehen Makrodomänen von periodisch-angeordneten, kleinen Zwillingsdomänen [23]. c_o und a_o sind die kurzen Achsen der orthorhombischen Einheitszelle von der $Pnma$ - Struktur. Die dazugehörigen ED-Bilder sind im Teilbild (c) (50nm) bzw. Teilbild (d) (100nm) dargestellt. Beachte die Peak-Aufspaltung der höheren Ordnung-Reflexe in (d).

Wang et al. (2002)

Z.-H. Wang et al. haben die Magnetisierung von den $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ - Filmen bei einem angelegten, externen Magnetfeld von 100Oe bzw. 50Oe gemessen und fanden für den 10nm Film eine Curie-Temperatur von $T_c \approx 250\text{K}$, sowie für die dickeren Filme (25nm, 50nm, 75nm, 250nm) eine Curie-Temperatur von $T_{c,1} \approx 200\text{K}$. Die Tatsache, dass nur der dünne Film eine erhöhte Curie-Temperatur hat, weist darauf hin, dass die Verspannung mit dem Substrat erst ab einer Dicke größer als 10nm relaxiert. Die Verbreiterung des ferromagnetischen Übergangs bei den dünnen Filmen beinhaltet eine Verteilung der Austauschwechselwirkungsstärke, welche durch strukturelle Störungen induziert werde.

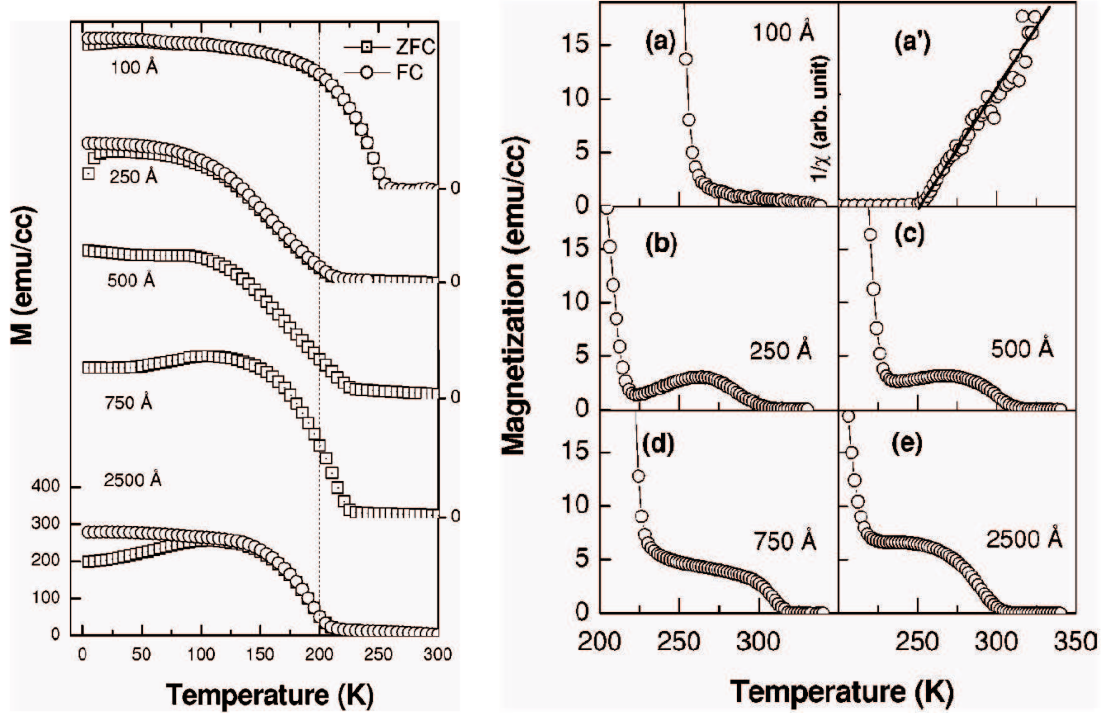


Abbildung 4.7: Magnetisierungskurven von $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ - Filme mit nominellen Dicken von 10nm, 25nm, 50nm, 75nm und 250nm. Links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei angelegtem in-plane Magnetfeld von 100 Oe. Rechts: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung für hohe Temperaturen bei angelegtem in-plane Magnetfeld von 50Oe. (a') zeigt die inverse Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur des 100Å Films.

ZFC: zero-field-cooling, FC: field-cooling [20]

Interessant ist die Beobachtung eines zweiten, schwächeren ferromagnetischen Überganges in den dickeren Filmen, welcher bei $T_{c,2} \approx 300\text{K}$ liegt (siehe Abbildung 4.7 rechts). Während beim 25nm Film die Magnetisierung ein lokales Maximum bei $T=250\text{K}$ hat und knapp oberhalb von $T_{c,1}$ nahezu verschwindet, verbreitert sich das Magnetisierungsmaximum zwischen $T_{c,1} < T < T_{c,2}$ mit zunehmender Filmdicke, so dass bei den dickeren Filmen die Magnetisierung in diesem Temperaturbereich eine schwächere, ferromagnetische *Stufe* oberhalb der ursprünglich zu erwartenden ferromagnetischen Phase bildet. Des Weiteren wurden in Abhängigkeit der Filmdicke Anisotropien der Magnetisierung gefunden. Wang et al. haben die Phasenseparationen und die Anisotropien als Hinweis auf eine graduelle Verspannungsrelaxation gedeutet, die anhand der TEM-Bilder von Lebedev et al. [23] gefunden wurden.

Vigliante et al. (2001)

In der Publikation von Vigliante et al. [24] wurden erste Resultate zur Manganit-Filmstruktur veröffentlicht. Sie dienten als Ausgangspunkt zu den in dieser Arbeit vorgestellten Strukturmodellen. Viele Aspekte zur Filmstruktur wurden schon damals richtig analysiert. Jedoch

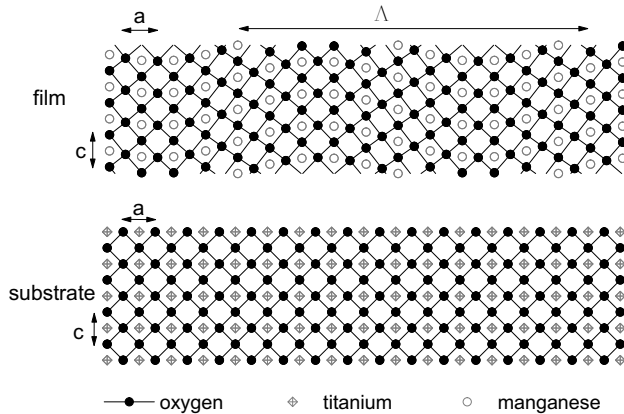


Abbildung 4.8: Symbolisches Realraum-Modell für die Filmstruktur, welche die Überstruktur-Zelle des dünnen Films darstellt. [24]

müssen einige der damaligen Schlussfolgerungen — wie fehlende geordnete Oktaederverkipfung, kohärente Mikroverzwilligung der dicke Filme — unter Berücksichtigung des nun größeren Datenmaterials dieser Arbeit modifiziert bzw. verfeinert werden.

Der dünne Film (25 nm) kompensiert laut der Veröffentlichung seine Gitterfehlانpassung zum Substrat, indem seine Struktur periodisch moduliert wird. Die Strukturmodulation entsteht durch eine langwellige Verschiebung der Atompositionen der Filmeinheit, welche in erster Näherung als sinusförmig angenommen wird (siehe Abbildung 4.8). In den Transversal-Scans der Bragg-Reflexe beobachtet man daher Satellitenreflexe, welche alle bei konstantem Abstand $\Delta H = \pm q_s$ bzw. $\Delta H = \pm 2q_s$ zum auf dem reziproken Gitterstab des Substrats liegenden, zentralen Filmpeak zu finden sind. Im Gegensatz zum Volumenkristall seien beim dünnen Film Oktaederverkipfung und kooperativer Jahn-Teller-Effekt unterdrückt. Die Strukturmodulation soll der Grund für die Anomalien der elektronischen und magnetischen Eigenschaften in den dünnen Filmen sein. Mit dem Beginn des ferromagnetischen Überganges bei $T \approx 200K$ wird wegen des magnetostruktiven Effekts die Amplitude der Strukturmodulation fast unterdrückt und dadurch die Wahrscheinlichkeit des Elektronenhoppings zwischen den Mn-Atomen erhöht.

Der dicke Film (330nm) solle seine Gitterfehlانpassung mittels kohärenter Mikroverzwilligung kompensieren. Bei ihm sollten einige Eigenschaften des Volumenkristalls wie Orthorhombizität oder Ordnung der Oktaederverkipfung des entsprechenden Volumenkristalls zu finden sein, allerdings gibt es auch noch Unterschiede zum Volumenkristall: Beim 330nm dicken Film werde aufgrund der Verspannungen in der paramagnetischen Phase die Ordnung der Oktaederverkipfung unterdrückt, während mit Beginn der ferromagnetischen Phase die Oktaederverkipfungen stabilisiert würden und wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit des Elektronenhoppings zwischen den Mangan-Atomen bekäme der Film einen Isolator.

Aufgrund der weiterführenden Strukturuntersuchungen, welche in dieser Arbeit vorge-

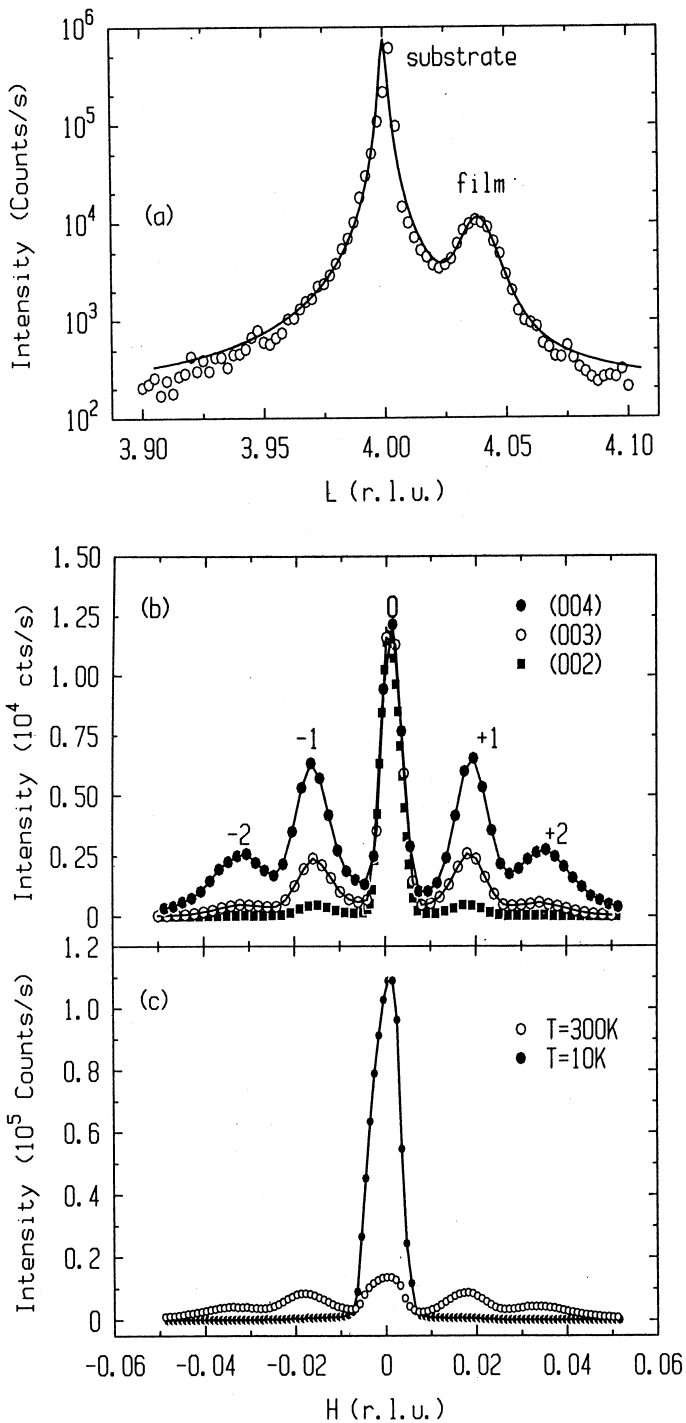


Abbildung 4.9: (a) Longitudinal-Scan des 250\AA $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ - Films nahe des $(0,0,4)$ -Substrat Bragg-Reflexes. (b) Transversal-Scans an den Film Bragg-Reflexen $(0,0,2)$, $(0,0,3)$, $(0,0,4)$ bei Raumtemperatur, welche alle Überstruktureffekte bei einem konstantem Abstand $\pm q_s$ bzw. $\pm 2q_s$ ($q_s = 0.0175\text{\AA}^{-1}$) haben. (c) Transversal-Scans am $(0,0,4)$ Film Bragg-Reflex bei $T=10\text{K}$ und $T=300\text{K}$. [24]

stellt werden, müssen einige der Behauptungen aus jener Veröffentlichung [24] geändert werden. So haben alle Filme bei allen Temperaturen verkippte Sauerstoff-Oktaeder. Des Weiteren beobachtet man die kohärente Mikroverzwilligung vor allem bei den dünnen Filmen, während anhand des Datenmaterials der dicken Filme eher von großen, kohärenten, aber nicht-periodisch angeordneten Zwillingsdomänen auszugehen ist.

Weiterführende, systematische Messungen zu den Manganitfilmen findet man in Kapi-

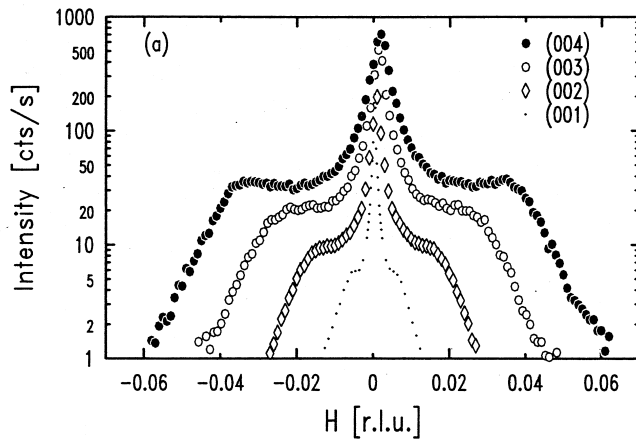


Abbildung 4.10: Transversaler-Scan des dicken angeblich 330nm, aber in Wirklichkeit 195nm dicken $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ Films an den (0,0,1) (0,0,2) (0,0,3) (0,0,4)-Bragg- Reflexen, welche einen breiten Seitenpeak zeigen, welcher linear mit dem Impuls-Übertrag zunimmt. Diese Seitenpeaks zeigen im Gegensatz zu den Satellitenpeaks keine Temperaturabhängigkeit. [24]

tel 7 und die dazu nötigen Strukturmodelle in Kapitel 5. Das Zwillingsmodell, welches man bei den dicken Filmen ($> 200\text{nm}$) beobachtet, wird am Anfang von Kapitel 5.1 erläutert. Die Struktur der dünneren Filme stellt sich als eine periodische Anordnung von Zwillingsdomänen heraus. Die im reziproken Raum zu erwartenden Zwillingspeak-Positionen der verschiedenen Domänen werden ebenfalls in Kapitel 5.1 gezeigt. Die Auswirkungen der Periodizität auf die Intensitätsverteilung wird in Kapitel 5.2 beschrieben, bevor in Kapitel 5.3.3 das Modell vorgestellt wird, welches gleichzeitig sowohl die beobachteten Zwillings- als auch die Satellitenpeaks der dünnen Filmen in ihrer Intensitätsverteilung erklärt.