

Kapitel 8

Korrelationen zwischen strukturellen und elektronischen Eigenschaften in dünnen Manganitfilmen

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse der Magnetisierung und des elektrischen Widerstands der untersuchten Filme als Funktion der Proben­temperatur vorgestellt und ihr Kurvenverlauf mit den Resultaten aus der Struktur­bestimmung (siehe Kapitel 7) verglichen. Um den Einfluss der Probendicke und der Verspannung der Filme zu ermitteln, werden im ersten Abschnitt — als Referenz zu den Filmeigenschaften — die elektronischen und strukturellen Phasenübergänge der Volumen­kristalle mit gleicher Zusammensetzung zusammengefasst.

8.1 Übergangstemperaturen der Manganit - Volumen­kristalle

Alle untersuchten Proben haben eine Sr-Konzentration von 10% und größer, so dass für Volumen­kristalle mit entsprechender Zusammensetzung in allen Fällen ein Metall-Isolator-Übergang bei der Curie-Temperatur T_c zu beobachten ist.

Der elektronische Phasenübergang von Manganit-Volumen­kristallen der Zusammensetzung $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ liegt bei ungefähr $T_c \approx 130\text{K}$. Die gewählte Sr-Dotierung von $x=0.10$ liegt genau an einem „verbotenen“ Bereich des Phasendiagramms, so dass bei Temperaturen unterhalb von 200K das Material eine Phasenseparation zu niedrigeren und zu höherer Sr-Dotierungen vornimmt. Zu kleinerer Sr-Dotierung als $x=0.10$ ist das Manganit unterhalb des Phasenübergangs bei $T=130\text{K}$ antiferromagnetisch-isolierend (CAF-Phase), zu größerer Sr-Dotierung ist es dagegen ferromagnetisch-metallisch.¹ Auf der Seite zu größerer

¹Beim Vergleich der Manganit-Volumen­kristallen mit den Manganit-Filmen wird von einer leicht größeren als 10% Sr-Dotierung ausgegangen, so dass man die Filme mit der ferromagnetisch-metallischen Phase

Zusammensetzung	elektronischer Phasenübergang T_c (Curie-Temperatur)	Übergang zur Ladungsordnung T_{CO}	struktureller Phasenübergang T_{OR} (orthorh. - rhomboedr.)
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	130 K	110 K	580 K
$\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$	180 K	140 K	450 K
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	215 K (285 K)	—	—
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$	250 K	150 K	—

Tabelle 8.1: Elektronische und strukturelle Phasenübergangstemperaturen der Manganit-Volumenkristalle mit gleicher Zusammensetzung wie die untersuchten Filme. Zusätzlich zum unterdotierten $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Volumenkristall wurden zum Vergleich auch die elektronischen Phasenübergangstemperaturen vom $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Volumenkristall angegeben, welcher die gleiche Mn^{4+} -Konzentration aufweist, aber nicht La-unterdotiert ist. Für die strukturellen Eigenschaften der $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme konnte aufgrund der Leerstellen an den A-Kationenplätzen kein Vergleich mit dem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Phasendiagramm gezogen werden.

Sr-Dotierung ($x > 0.10$) folgt bereits bei $T_{CO} = 110\text{K}$ ein weiterer Übergang in die Orbital-Polaron-geordneten Phase, bei welcher sich zwar die Magnetisierung kaum ändert, jedoch der Volumen kristall unterhalb dieser Temperatur isolierende Transporteigenschaften ($d\rho/dT < 0$) besitzt.

Die Manganit-Volumenkristalle mit einer Zusammensetzung von $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ werden unterhalb von $T_c = 180\text{K}$ ferromagnetisch-metallisch. Auch sie haben einen weiteren Übergang bei $T_{CO} = 140\text{K}$, bei welchem die Kristalle wegen der Orbital-Polaron-Ordnung isolatorähnliche Transporteigenschaften zeigen ($d\rho/dT < 0$).

Über die Eigenschaften vom $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Volumenkristall existieren lediglich von einer polykristallinen Probe Informationen über die Magnetisierung, die Leitfähigkeit, sowie bei Raumtemperatur über die Struktur. Es wurden zwei Curie-Temperaturen bei $T_c \approx 215\text{K}$ und bei $T_c \approx 285\text{K}$ gefunden. Informationen zu einem Übergang in die Orbital-Polaron-geordnete Phase oder einen strukturellen Phasenübergang sind nicht vorhanden.

Da viele Modelle zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften und der Transporteigenschaften hauptsächlich die Konzentrationen von Mn^{3+} und Mn^{4+} und weniger die La/Sr-Konzentration benötigen, wird zum Vergleich für die unterdotierte Manganitprobe $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ die elektronischen Phasenübergänge des Volumen kristalls mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ angegeben, welche die äquivalente 16%- Mn^{4+} -Konzentration wie das unterdotierte Manganit besitzt. Für diese Konzentration findet man einen Phasenübergang in die ferromagnetische-metallische Phase bei $T_c = 250\text{K}$, welcher zwischen den beiden Curie-Temperaturen der unterdotierten Probe liegt. Der Übergang in die Orbital-Polaron-geordnete, isolierende Phase liegt bei $T_{CO} = 150\text{K}$.

Eine strukturelle Änderung von der orthorhombischen in die rhomboedrischen Phase vergleicht.

findet man im $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ - Volumenkristalls bei bei einer Temperatur $T_{\text{OR}}=580\text{K}$, wohingegen sie beim $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Volumenkristall bei $T_{\text{OR}}=450\text{K}$ liegt.

Beim $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Volumenkristall liegen dagegen keine Daten über strukturelle Phasenübergänge vor — seine Struktur ist bei Raumtemperatur rhomboedrisch (polykristalline Probe). Dagegen kann der $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ -Volumenkristall bezüglich den Struktureigenschaften nicht als Ersatz für den La-unterdotierten Volumenkristall dienen, weil strukturelle Änderungen wegen der 2% Löcher an den A-Kationenplätzen zu erwarten sind.

8.2 Ergebnisse für die Film-Magnetisierung

Die Messergebnisse zur Magnetisierung, welche hier vorgestellt werden, stammen aus unterschiedlichen Quellen: Die 10% Sr-dotierten $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme wurden von Razavi et al. [10], die Lanthan-unterdotierten Proben ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) von Z.-H. Wang [20] gemessen. Ergänzend zu diesen Daten wurde im Rahmen dieser Arbeit bei zwei Filmen mit der Zusammensetzung $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ die temperaturabhängige Magnetisierung bestimmt.

Da die Größe des magnetischen Moments in der ferromagnetischen Phase nicht nur eine Funktion des angelegten externen Magnetfelds ist, sondern auch von der Vorgeschichte der Probe abhängt, werden in der Regel zwei temperaturabhängige Kurven gemessen. Im ersten Fall wird die Probe mit dem später angelegten externen Magnetfeld gekühlt (field cooling), im anderen Fall ohne externes Feld gekühlt (zero field cooling), bevor mit steigender Temperatur die Magnetisierungskurve gemessen wird. Bei Kühlung ohne externes Magnetfeld fehlt unterhalb der Curie-Temperatur eine globale Vorzugsrichtung, so dass die spontane Magnetisierung sich in Domänen mit unterschiedlichen Magnetisierungsrichtungen aufspalten, so dass die über die gesamte Probe gemittelte Magnetisierung geringer ist als mit angelegtem Feld. Man kann anhand der Temperatur, unterhalb welcher die beiden Kurven voneinander abweichen, die benötigte Aktivierungsenergie für die Filme abschätzen, um die Elektronenspins parallel auszurichten.

Alle Magnetisierungs-Kurven der Manganit-Filme zeigen zu niedrigeren Temperaturen eine ferromagnetische Phase. Viele der Proben zeigen zwei Phasenübergänge in der Magnetisierungskurve, welche im Folgenden als Curie-Temperaturen $T_{C,1}$ und $T_{C,2}$ bezeichnet

Zusammensetzung	nominelle Filmdicke	Magnetisierung (μ_B pro Mn-Ion) M_1	Curie- Temperatur $T_{C,1}$	Magnetisierung (μ_B pro Mn-Ion) M_2	Curie- Temperatur $T_{C,2}$
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	26 nm	100%	210 K	—	—
$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	195 nm	100%	140 K	$\approx 5\%$	300 K
$\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$	10 nm	$2.03 \mu_B$	215 K	—	—
$\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$	360 nm	$1.73 \mu_B$	130 K	$0.152 \mu_B$	320 K
$\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$	Einkristall	$3.7 \mu_B$	180 K	—	—
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	10 nm	$2.12 \mu_B$	260 K	—	—
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	25 nm	$2.23 \mu_B$	215 K	$0.017 \mu_B$	310 K
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	50 nm	$2.53 \mu_B$	235 K	$0.022 \mu_B$	315 K
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	75 nm	$2.42 \mu_B$	225 K	$0.027 \mu_B$	320 K
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	250 nm	$1.74 \mu_B$	210 K	$0.045 \mu_B$	300 K
$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	Polykristall	100%	215 K	$\approx 10\%$	285 K

Tabelle 8.2: Überblick über die in der Magnetisierungskurve gefundenen Curie-Temperaturen sowie die maximale Magnetisierung (in μ_B pro Mangan-Ion) in der jeweiligen Phase von allen untersuchten Manganitfilmen und den zugehörigen Volumenkristalle gleicher Zusammensetzung.

werden.

Eine ähnliche Verhalten der Magnetisierung mit zwei verschiedenen Curie-Temperaturen wurde schon beim polykristallinen, La-unterdotierten $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ gefunden (siehe Kapitel 2.5). Die beiden Curie-Punkte wurden in jener Veröffentlichung [12] in der Weise interpretiert, dass die polykristalline Probe nicht homogen, sondern in zwei Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung aufgespalten war.

Bei den untersuchten Manganit-Proben findet man bei den dickeren Filmen ($D \geq 25\text{nm}$) immer zwei Curie-Temperaturen, wohingegen bei den dünneren Filmen nur eine Curie-Temperatur beobachtet wurde. Die höhere Curie-Temperatur $T_{C,2}$ liegt bei den untersuchten Proben immer in einem engen Temperaturbereich zwischen $300\text{K} \leq T_{C,2} \leq 320\text{K}$, die niedrigere schwankt, je nach Probe, zwischen $130\text{K} < T_{C,1} < 235\text{K}$. Auffallend ist auch, dass die maximale Magnetisierung der ferromagnetischen Phase zu höheren Temperaturen (d.h. im Temperaturbereich $T_{C,1} < T < T_{C,2}$) im Vergleich zur Sättigungsmagnetisierung (zu tiefen Temperaturen, d.h. $T \approx 0$) mit zunehmender Filmdicke immer größer wird (siehe Tabelle 8.2). Liegt sie bei den dünneren $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ - Filmen ($25\text{nm} \leq D \leq 75\text{nm}$) bei 0.8%-1.1% des Wertes der Sättigungsmagnetisierung, findet man bei den dickeren Filme ($D \geq 195\text{nm}$) für sie Größen zwischen 2.5%-9% des Maximalwertes.

Aufgrund der eindeutigen Dickenabhängigkeit der maximale Magnetisierung im Temperaturbereich $T_{C,1} < T < T_{C,2}$ der ferromagnetischen Phase und aufgrund der guten kristallinen Qualität der untersuchten Proben ist davon auszugehen, dass — zumindest bei den Filmen — die zwei verschiedenen Curie-Temperaturen nicht von zwei Bereichen des Filmes mit unterschiedlicher Stöchiometrie stammen, sondern dass es eher eine intrinsische Eigenschaft der dickeren, verzerrten (und verspannten) Filme mit homogener Stöchiometrie ist.

In Absolutwerten findet man für die Sättigungsmagnetisierung, ausgedrückt in Bohr-Magnetonen pro Mangan-Kation, für die dünneren Filme ($D \leq 75\text{nm}$) Werte um $2\mu_B$ - $2.5\mu_B$, für die dickeren Filme ($D \geq 195\text{nm}$) mit ca. $1.7\mu_B$ etwas niedrigere Werte. Im Vergleich zum $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Einkristall haben sie ungefähr nur den halben Wert von dessen Sättigungsmagnetisierung, für welche $3.7\mu_B$ gefunden wurde.²

Bei den **$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$** -Filmen findet man die niedrigere Curie-Temperatur $T_{C,1}$ nahezu unabhängig von der Filmdicke bei Temperaturen zwischen $210\text{K} \leq T_{C,1} \leq 235\text{K}$. Dies entspricht in etwa der Curie-Temperatur ($T_{C,1} = 215\text{K}$), welche man für den Volumenkristall gleicher Stöchiometrie gefunden hat. Lediglich der 10nm Film LSM_F7, welcher nur eine Curie-Temperatur hat, besitzt mit $T_{C,1} = 260\text{K}$ einen deutlich höheren Curie-Punkt.

Die Magnetisierungskurven ähneln für letzterem 10nm Film und für den 250nm Film unterhalb der Curie-Temperatur $T_{C,1}$ dem typischen Lehrbuch-Profil, welches knapp unter-

²Für die restlichen Volumenkristalle (und bei den 26nm und 195nm dicken Filmen mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) waren die Magnetisierungskurven nur in Relativ-Skalen angegeben.

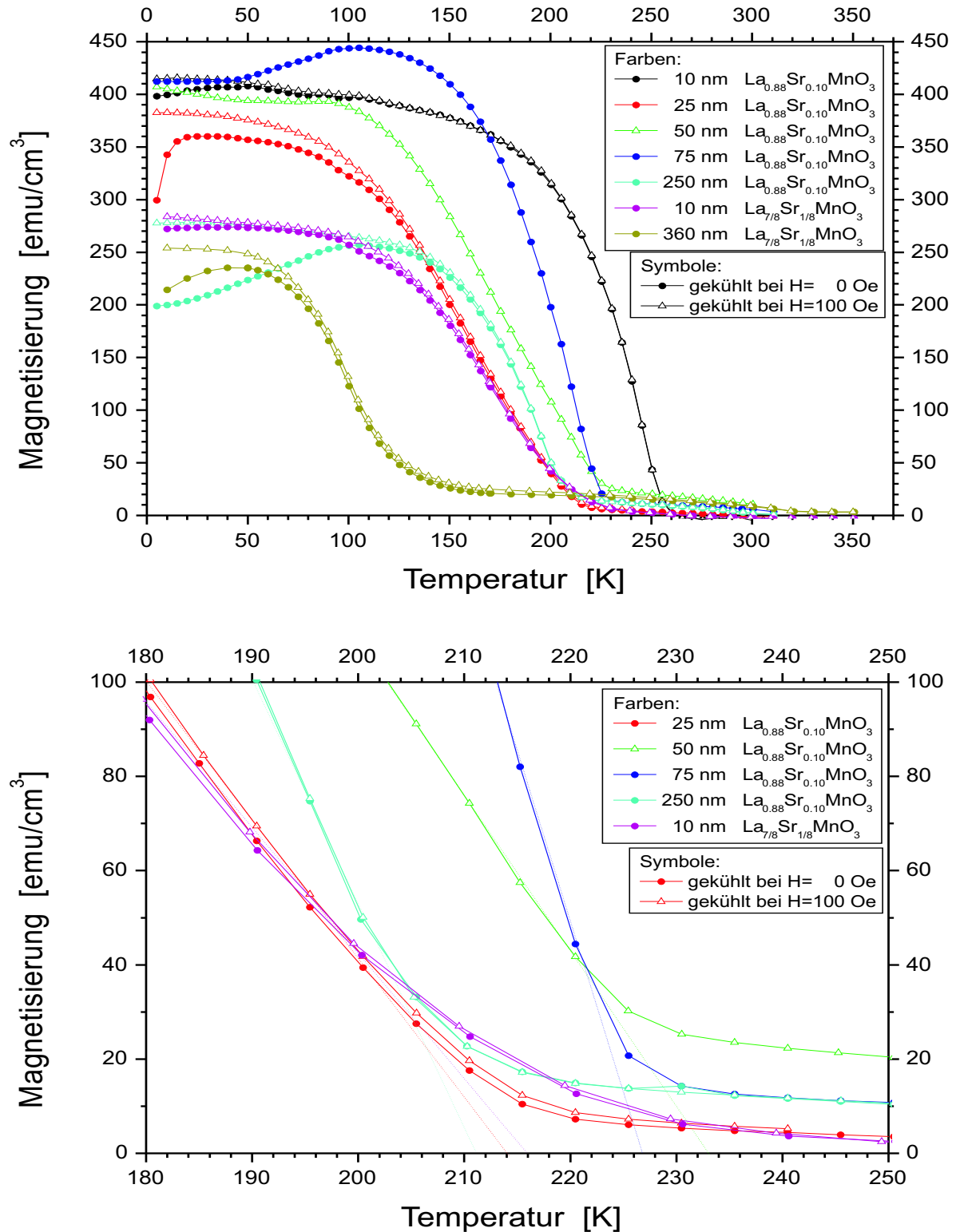


Abbildung 8.1: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm, 25nm, 50nm, 75nm und 250nm bzw. der $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm und 360nm. Das untere Bild ist eine Detailansicht vom oberen in der Nähe der Curie-Temperatur $T_{C,1}$. Die Magnetisierungskurven wurden in den Moden *zero-field-cooling* und *field-cooling* bei einem extern angelegten Magnetfeld von 100Oe gemessen.

halb von T_c den Kurvenverlauf $M=M_s \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^n\right)$ ($n=1.5-2$) hat. Bei den anderen drei Filmen verläuft der Anstieg der Magnetisierung direkt unterhalb des Curiepunktes für die ersten $\Delta T=70\text{K}$ (75nm) bzw. $\Delta T=100\text{K}$ (25nm, 50nm) nahezu linear.

Das temperaturabhängige Magnetisierungsprofil der Filme zwischen 25nm und 75nm Dicke kann man eigentlich nur durch eine Verteilung von Curie-Punkten erklären. Da der strukturellen Phasenübergang dieser beiden Filme einen ähnlich breiten Übergangsbereich von $\Delta T=100\text{K}$ wie der lineare Anstieg der Magnetisierung hat, ist davon auszugehen, dass durch den Gradienten der strukturellen Verzerrung (sich ändernder Zwillingwinkel, periodische Zwillingdomänenanordnung) auch die Curie-Temperatur mit geändert wird, welches das Magnetisierungsprofil qualitativ erklären würde.

Im Vergleich dazu: Bei den strukturellen Messungen wurde gerade bei den dünneren Filmen mit Dicken $D \leq 100\text{nm}$ ein eher verspanntes Gitter mit kohärenten und periodisch angeordneten Zwillingdomänen mit Verzerrungen beobachtet, welches mit dem Abstand zur Substratgrenzfläche graduell relaxiert (Das wurde in den Streubildern durch die Verteilung der Zwillingwinkel bei den stark verbreiterten Zwillingsspeaks deutlich.). Hingegen bei den dickeren Filmen sind im Mittel die Verzerrungsenergien mit darunterliegenden Filmlagen klein (relaxiert), man beobachtet keine periodische Anordnungen der Zwillingdomänen und keine Variationen des Zwillingwinkels. *Daher liefert das Profil der Magnetisierungskurve ein Abbild der Verteilung von den strukturellen Verspannungen des Films.*

Beim 10nm Film wäre wegen der Gitterfehlpassung zwischen Film und Substrat ebenfalls ein durch Gitterverspannung induziertes, verändertes Magnetisierungsprofil zu erwarten. Man beobachtet aber eine typische Magnetisierungskurve, wo lediglich deren Curie-Punkt im Vergleich zum Volumenkristall zu höherer Temperatur verschoben ist. Möglicherweise ist der Film aber dünn genug, dass es energetisch günstiger ist, anstelle einer mit Abstand zur Grenzfläche allmählich relaxiertes Gitter stattdessen eine nahezu durch die gesamte Filmdicke pseudomorphe und homogen verspannte Filmstruktur zu haben.³

Bei den Proben mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ und $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ haben die dünnen Filme (26nm bzw. 10nm) mit $T_c \approx 210\text{K}$ — ebenfalls wie der La-unterdotierte 10nm Film ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) — nur einen Curie-Punkt, welcher ebenfalls zu höherer Temperatur liegt als beim Volumenkristall (bzw. bei den dickeren Filmen).⁴ Die Magnetisierungskurve des 10nm Films C4_LSM6 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$) steigt direkt unterhalb der Curie-Temperatur einem im Temperaturbereich $\Delta T=70\text{K}$ linear an und ähnelt eher denjenigen des 25nm bzw. des 75nm Films (mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$), welches wahr-

³In entsprechenden Röntgenstreubildern (siehe Abbildung 7.2) wurden nur sehr schwache Satellitenpeaks (und keine Zwillingsspeaks) gefunden, so dass man daraus ebenfalls auf eine nur geringfügig relaxierte Filmstruktur schließen muss.

⁴Allerdings könnten die Knickstelle (bei $T=100\text{K}$) im Magnetisierungsprofil des 26nm Films ($\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) auf eine zweite, kleinere Curie-Temperatur hindeuten.

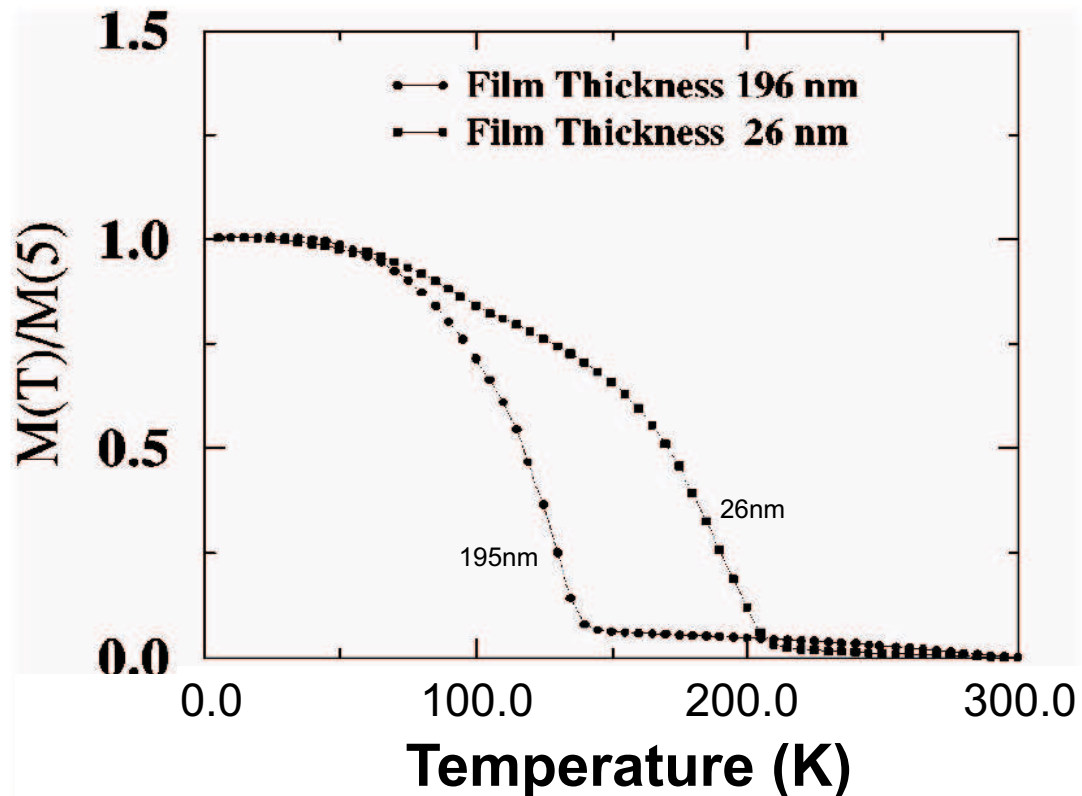


Abbildung 8.2: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit der Dicke 26nm und 195nm. Die Magnetisierungskurven wurden bei einem extern angelegten Magnetfeld von 1000e gemessen (*field cooling*) [10].

scheinlich durch einen Verzerrungsgradienten der Filmstruktur verursacht wird.

Die 195nm und 360nm dicken Filme (mit der Zusammensetzung $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ bzw. $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$) haben jeweils zwei Curie-Punkte. Die tiefergelegene Curie-Temperatur des 195nm Films liegt mit $T_{C,1} \approx 140\text{K}$ in der Nähe des Curie-Punkte der entsprechenden Volumenkristalle, die des 360nm Films ist dafür mit $T_c \approx 130\text{K}$ weit unterhalb desjenigen des Volumenkristalls. Gleichfalls beobachtet man eine zweite Curie-Temperatur $T_{C,2}$ bei einer Temperatur von 300K bzw. 320K, unterhalb derer (knapp oberhalb $T_{C,1}$) man eine maximale Magnetisierung mit einem Wert von ca. 5% bzw. 9% der Sättigungsmagnetisierung (bei $T \approx 0\text{K}$) misst.

8.3 Ergebnisse für die Film-Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit aller Manganit-Filme wurde von F. S. Razavi mit der Vier-Punkt-Methode gemessen, deren prinzipieller Aufbau in Abbildung 8.3 skizziert ist. Von den gemessenen Widerständen kann man direkt auf die spezifischen Widerstände der Filme zurückschließen, weil das SrTiO₃-Substrat als guter Isolator einen deutlich höheren spezifischen Widerstand als der Film aufweist, so dass keinen nennenswerten Beitrag zur Leitfähigkeit leistet.

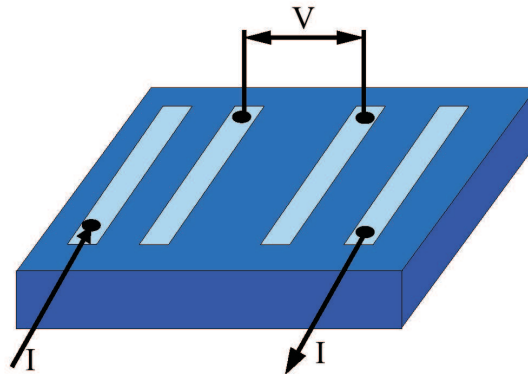


Abbildung 8.3: Skizze zum Messaufbau des elektrischen Widerstandes der Manganit-Filme. [64]

Bei allen gemessenen Filmen findet man direkte Korrelationen der Leitfähigkeit mit der Magnetisierung. Unterhalb der Curie-Temperatur wechselt die Leitfähigkeit von isolierendem Transportverhalten ($d\rho/dT < 0$) zu metallischem Transport ($d\rho/dT > 0$).^{5, 6}

Eine Ausnahme bildet der 195nm dicke Film LSM_F18 ($\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$), welcher zwar auch unterhalb der Curie-Temperatur $T_{C,1} = 130\text{K}$ von ein Isolator ($d\rho/dT < 0$) bleibt, jedoch kann man direkt unterhalb von $T_{C,1}$ eine kleinere Abnahme der Steigung $|d\rho/dT|$ beobachten. Das heisst, der Film etwas „metallischer“ wird. Das Vorzeichen von $d\rho/dT$ kann sich nicht ändern, weil wahrscheinlich das Temperaturintervall zum nächsten Phasenübergang bei $T \approx 90\text{K}$ zu gering ist (siehe Abbildung 4.3).

Es ist zu beobachten, dass fast alle dünneren Filmen ($D < 100\text{nm}$) bei tiefen Temperaturen einen geringen Widerstand ρ haben — eine Ausnahme bildet der gemessenen 50nm Film C4_LSM5 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$) (siehe Figur 8.5(rechtes Bild)), bei welchem nur wenig Messdaten von seiner Struktur vorliegen und von welchem bekannt ist, dass dessen Substrat einen sehr schlechten Mosaik hat — jedoch beobachten man bei vielen dieser Filme, dass

⁵Gewisse Temperaturdifferenzen der Phasenübergangsbereiche in Magnetisierungs- und Leitfähigkeitsmessung kann aufgrund einer etwas unterschiedlichen Temperatureichung entstanden sein.

⁶Sind bei den Filmen zwei Curie-Temperaturen gemessen worden, so ist diejenige mit der größeren Magnetisierungsänderung gemeint, welche zu niedrigeren Temperaturen liegt ($T_{C,1}$).

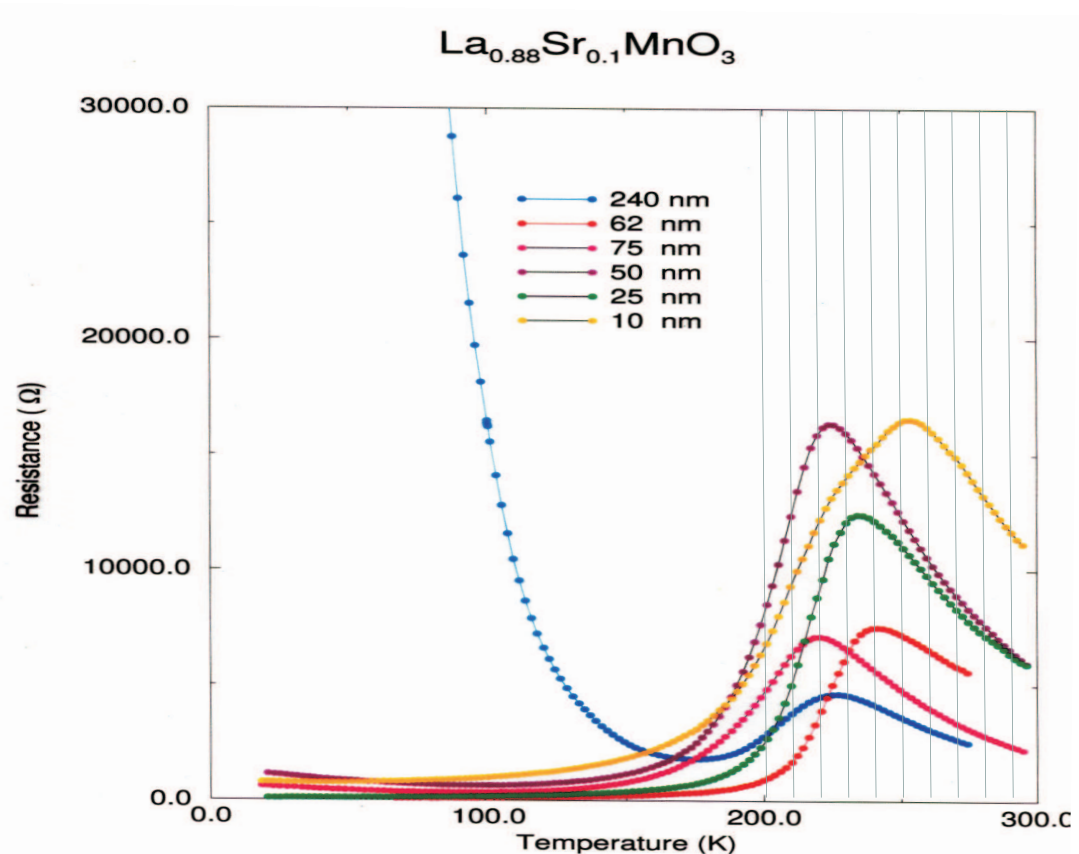


Abbildung 8.4: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm, 25nm, 50nm, 62nm, 75nm und 250nm. [19]

bei sehr kleinen Temperaturen ($T < 100\text{K}$) die Steigung $d\rho/dT < 0$ negativ ist (insbesondere beim 10nm Film C4_LSM6 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$), aber auch beim 50nm Film LSM_F5 und 75nm Film LSM_F4 (beide $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$)).⁷

Der 250nm dicke Film LSM_F3 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) in Abbildung 8.4 hat gemäß den Transportmessungen seinen Isolator-Metall-Übergang bei $T_{\text{MI}} = 225\text{K}$. Sein Transportverhalten ändert in der ferromagnetischen Phase unterhalb von $T_{\text{CO}} \approx 170\text{K}$ wieder zum Isolator.

Die (meisten) dünneren Filme sind aufgrund der mit dem Substrat verspannten Filmstruktur in der ferromagnetischen Phase metallisch. Die Ausrichtung der besetzten Mn e_g -Orbital wird durch das Substrates beeinflusst, welches zur Folge hat, dass sich anders als in den Volumenkristallen entsprechender Konzentration keine bis wenige geordnete Orbital-Polaronen um die Löcher (Mn^{4+} -Ionen) bilden, welche den Ladungstransport hemmen würde.

Ähnlich den Volumenkristallen beobachtet man dagegen für die dickeren Filme ($D > 150\text{nm}$) und tiefen Temperaturen eine ferromagnetisch-isolierende Phase, welche mit Hilfe der Orbital-

⁷Die dickeren Filme mit der Zusammensetzung $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ wurden nicht gemessen, weil bereits der Widerstand des 50nm Films bei tiefen Temperaturen so groß wurde, dass er außerhalb des möglichen Messbereichs lief.

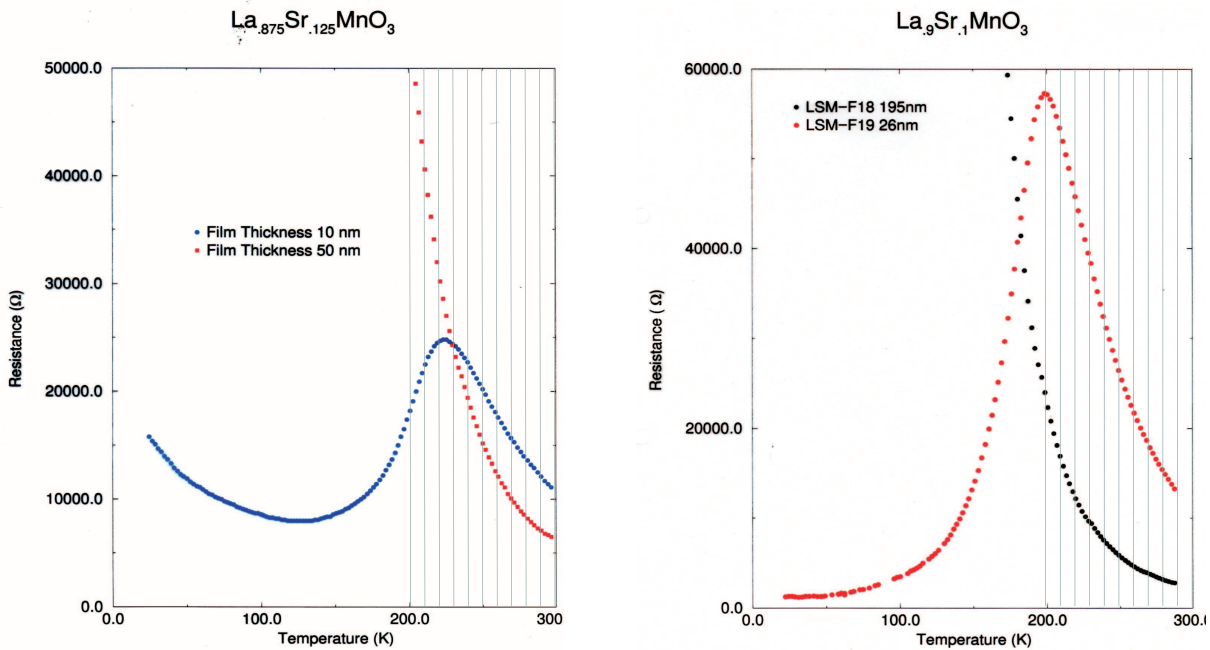


Abbildung 8.5: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm und 50nm (linkes Bild), bzw. der $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 26nm und 195nm (rechtes Bild). [19]

Polaronen-Ordnung erklärt werden könnte. Diese Filme sind im Gegensatz zu den dünneren Filmen wenig verspannt und weisen auch keine langwellig-periodischen Überstrukturen auf, so dass die besetzten Mn e_g -Orbitale ohne größeren Energieaufwand geordnete Orbital-Polaronen bilden können.

Es ist anzunehmen, dass die dünnen Filmen mit der geringen, negativer Steigung im Widerstand $d\rho/dT < 0$ zu tiefen Temperaturen ebenfalls Bereiche mit geordneten Orbital-Polaronen besitzen:

Von den zwei in ihrer Struktur detaillierter untersuchten Filme, LSM_F4 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$, 75nm) und LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$, 25nm), bei welchen eine Transportmessung existiert, wurde nur beim 75nm Film LSM_F4 die Überstrukturereflexe vom Typ (Halb,Ganz,Ganz) bzw. (Ganz,Halb,Ganz) bei tiefen Temperaturen gemessen, deren Entstehen man - entsprechend den Volumenkristallen - der Bildung einer Orbital-Polaron-Ordnung zuordnen kann. Beim 25nm Film LSM_F6 sind keine Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe gefunden worden, welches den Ergebnisse aus der Leitfähigkeitsmessung entspricht, da $d\rho/dT < 0$ im Temperaturbereich $0 < T < T_{C,1}$ bleibt.

Es ist daher davon auszugehen, dass die *embryonal vorkommenden* geordneten Orbital-Polaronen des 75nm Films eine geringfügige Widerstandszunahme mit abnehmender Temperatur verursachen, und man kann annehmen, dass bei den anderen dünnen Filmen mit $d\rho/dT < 0$ bei tiefen Temperaturen, C4.LSM6 und LSM_F5, ebenfalls Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe zu finden sind.

8.4 Korrelationen zwischen Magnetisierung und Struktur

In den Abbildungen 8.6 und 8.7 werden von den $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filmen mit den Dicken 25nm (LSM_F6) bzw. 75nm (LSM_F4) temperaturabhängig die integrierten Peak-Intensitäten mit der Magnetisierung verglichen. Man erkennt, dass in beiden Filmen der strukturelle Phasenübergang direkt mit der Magnetisierung korreliert ist. Die integrierten Intensitäten der monoklinen Bragg-Reflexe (1,-1,3.5) bzw. (-1,0,3.5) der 25nm und 75nm Filme verlaufen parallel mit der Magnetisierungskurve und haben außerdem das gleiche Temperaturprofil.

Da bei dem Übergang von trikliner zu monokliner Struktur aufgrund der Gitterverspannungen mit dem Substrat der Temperaturbereich des Phasenübergangs beider Filme um $\Delta T=100\text{K}$ verbreitert ist, ergibt sich die Vermutung (siehe Kapitel 8.2), dass der Beginn der spontanen Magnetisierung ($T_{c,1}$) von der Gitterverspannung abhängt. Dagegen erscheint der beim 75nm Film gefundene (0,0.5,4)-Orbital-Polaron-Ordnungsreflex erst unterhalb von $T=210\text{K}$ und ist wahrscheinlich nicht direkt mit der Magnetisierungskurve korreliert, jedoch wurde bei diesem Film zu tiefen Temperaturen eine geringfügige Widerstandszunahme mit abnehmenden Temperaturen gefunden, welche auf einen geringen, hemmenden Einfluss der eher embryonisch verteilten Orbital-Polaronen auf den Elektronentransport hinweist.⁸

Ein ähnliche Korrelation zwischen strukturellem Phasenübergang und Magnetisierung wie beim 25nm Film LSM_F6 und 75nm Film LSM_F4 findet man beim 10nm dicken Film C4.LSM6 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$). Bei dieser Probe ist der Curie-Punkt ebenfalls bei $T_c=210\text{K}$ und hat ebenfalls eine durch die Verzerrungsstruktur eine verbreiterte Magnetisierungskurve ($120\text{K}<T<210\text{K}$), während der strukturelle Phasenübergang ungefähr im Temperaturbereich zwischen 70K und 200K liegt (siehe Abbildung 8.8).⁹

Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Filmen beobachtet beim 10nm Film LSM_F7 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) keine so offensichtliche Korrelation (siehe Abbildung 8.9). Unterhalb von $T_{C,1}=260\text{K}$ beobachtet man eine spontane Magnetisierung, jedoch man findet keinen gut definierten Übergangstemperaturbereich für eine Strukturänderung: Die integrierte Intensität des Zentralpeaks vom (0,0,5)-Bragg-Reflexes wird zwar für den gesamten, gemessenen Temperaturbereich mit abnehmender Temperatur immer größer, aber eine obere und untere Grenztemperatur, in dessen Intervall der strukturelle Phasenübergang stattfinden sollte,

⁸Da bei den temperaturabhängigen Messungen des Orbital-Polaron-Ordnungsreflexes nur per Makrozentriert und - aus Zeitgründen - nur eine Iteration zur Peakzentrierung gemacht wurde, ist es möglich, dass mit Zunahme der Temperatur der Peak „verloren“ wurde. Aus diesem Grund kann eine Korrelation des Orbital-Polaron-Ordnungsreflex mit den elektronischen Eigenschaften nicht ausgeschlossen werden und müsste in weitergehenden Experimenten verifiziert werden.

⁹Aufgrund des Durchbrennens eines Heizdrahtes während des Experimentes konnte die temperaturabhängige Messreihe nicht komplettiert werden. Daher sind die Temperaturübergänge nur sehr ungenau bekannt.

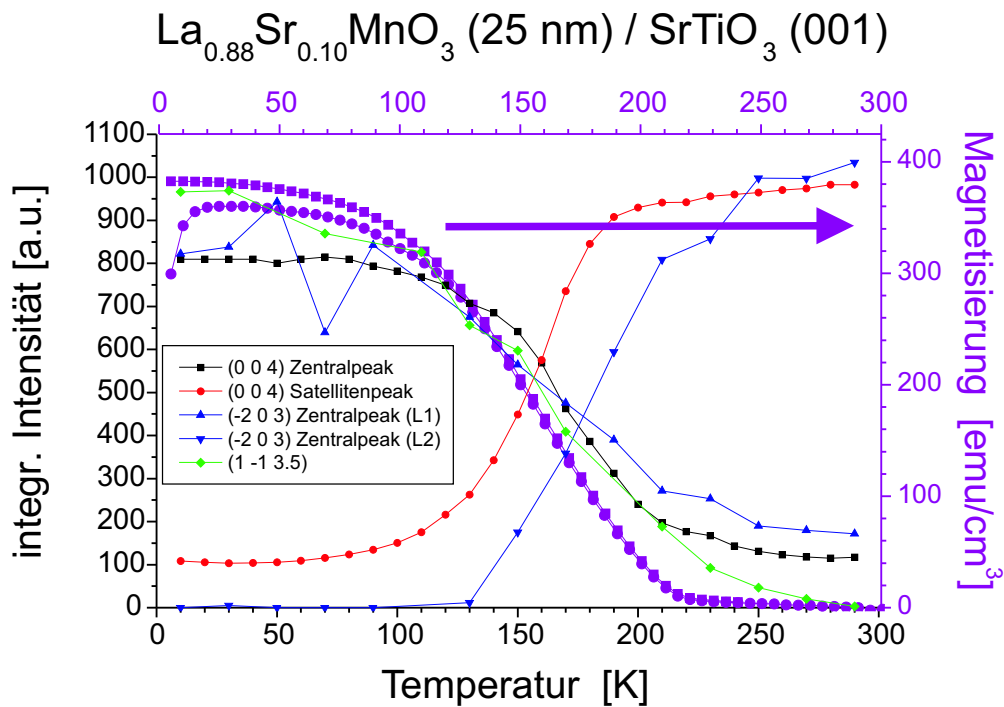


Abbildung 8.6: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität von Zentral- und Satellitenpeak 1. Ordnung des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes, von den beiden Zentralpeaks des (-2,0,3)-Film-Bragg-Reflexes und von dem Zentralpeak des monoklinen (-1,1,3.5)-Überstrukturefflexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (field-cooled und zero-field-cooled) des 25nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Films LSM_F6.

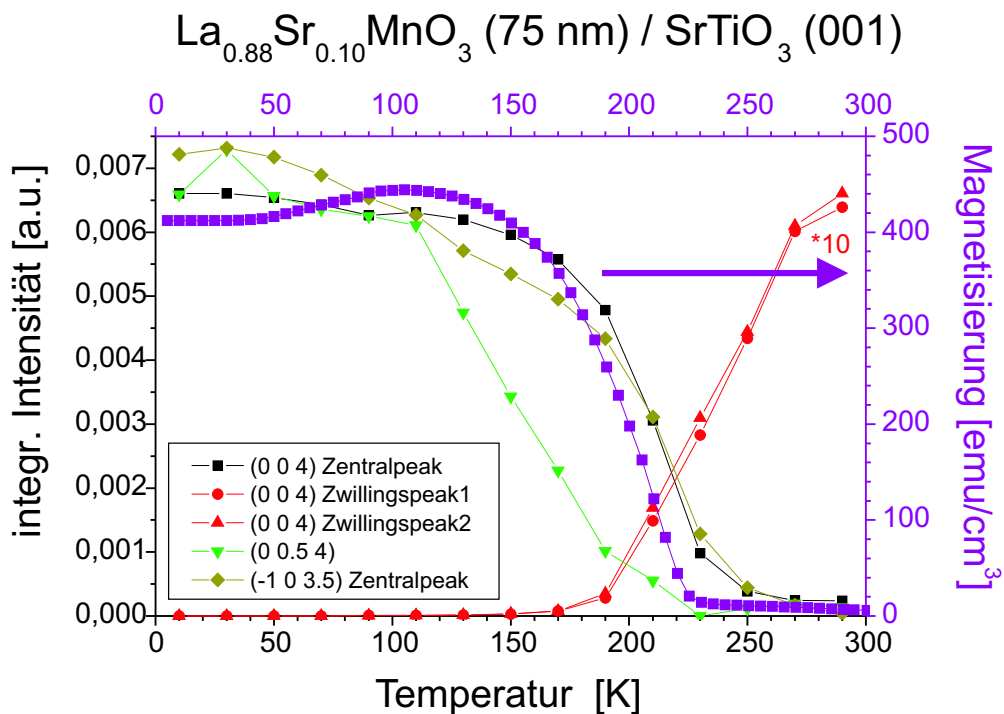


Abbildung 8.7: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität vom Zentral- und Satellitenpeak 1. Ordnung des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes, des Zentralpeaks des monoklinen (-1,0,3.5)-Überstrukturefflexes und des (0,0,5,4)-Orbital-Polaron-Ordnungsreflexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (zero-field-cooled) des 75nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Films LSM_F4.

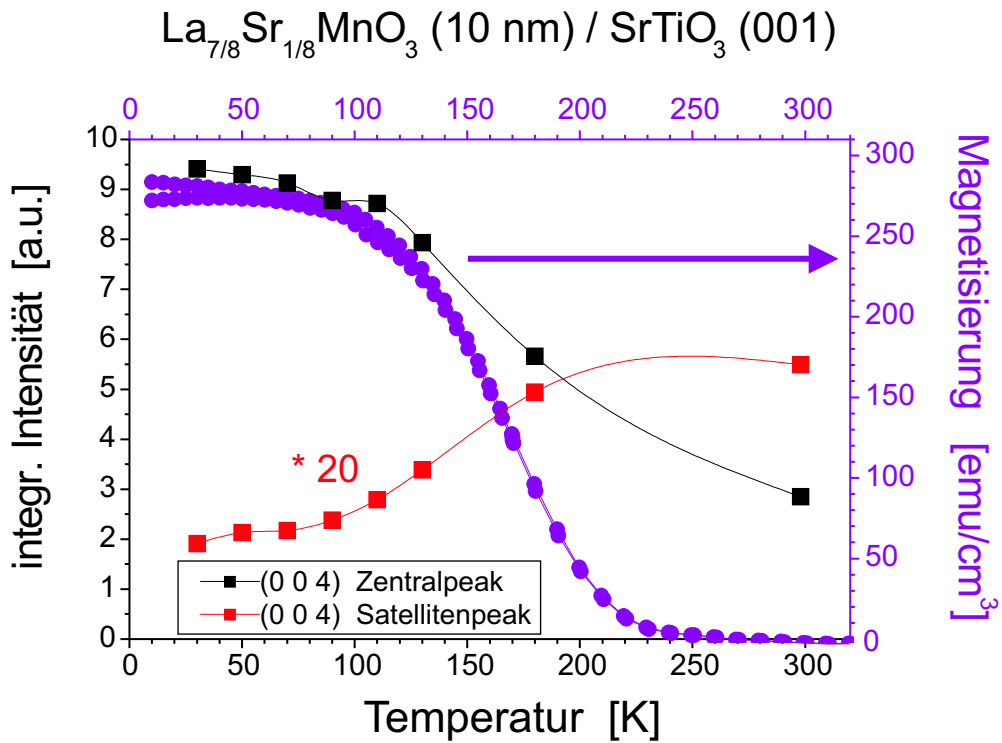


Abbildung 8.8: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität von Zentral- und Satellitenpeak des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (field-cooled und zero-field-cooled) des 10nm $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Films C4_LSM6.

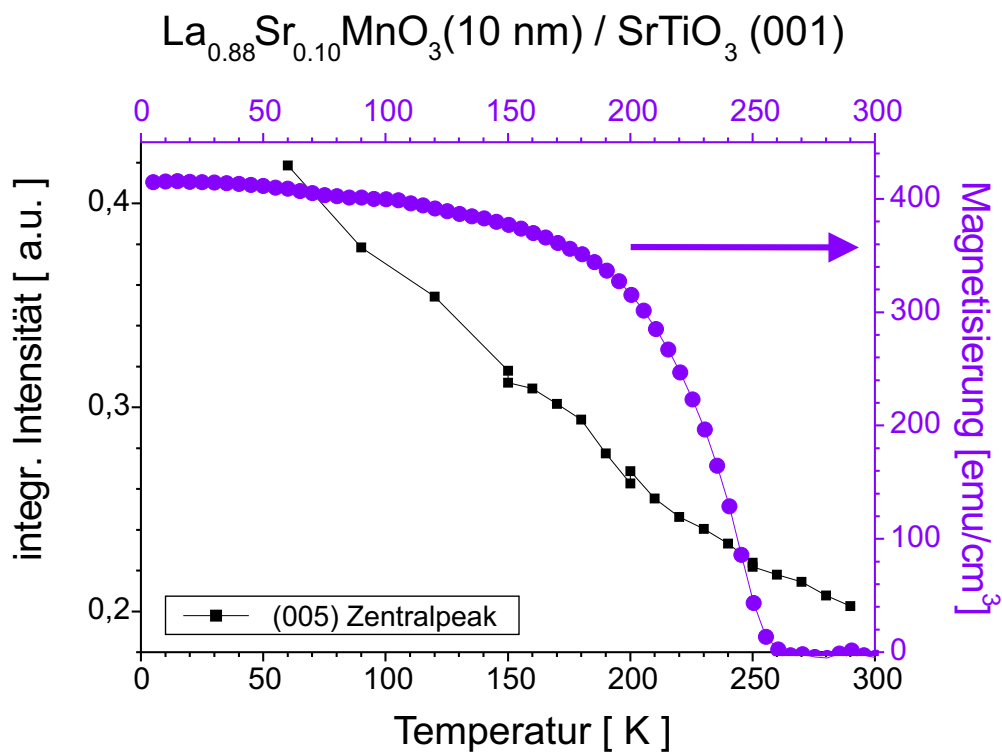


Abbildung 8.9: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität vom Zentralpeak des (0,0,5)-Film-Bragg-Reflexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (field-cooled) des 10nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.90}\text{MnO}_3$ -Films LSM_F7.

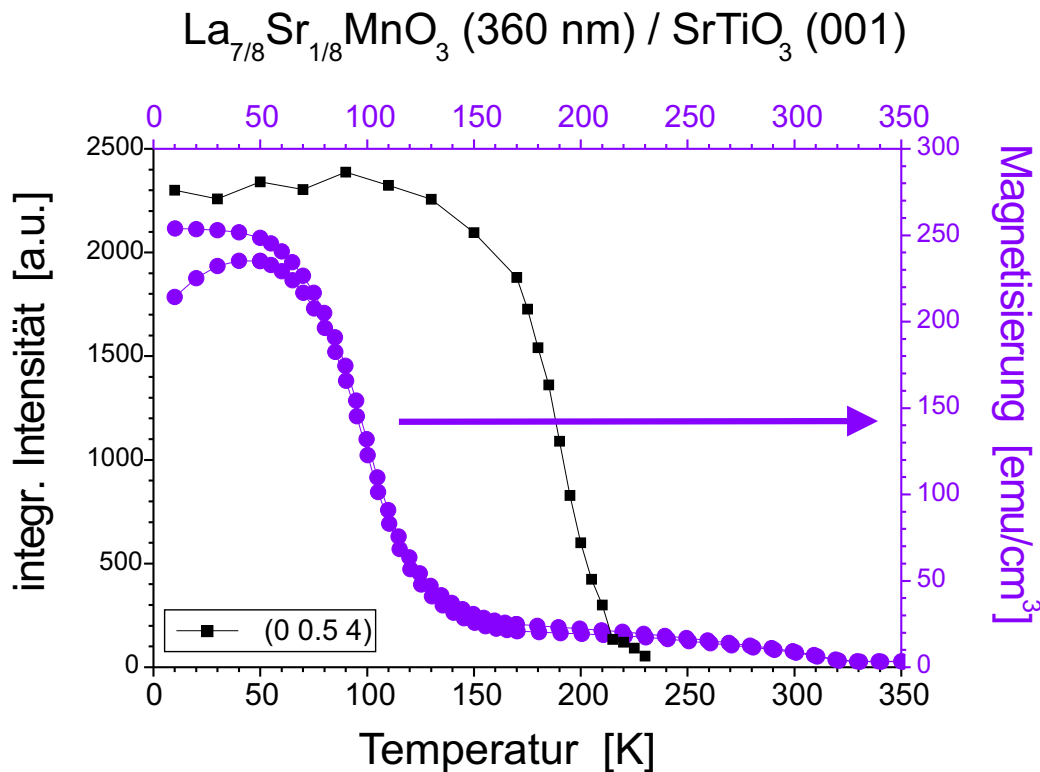


Abbildung 8.10: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität vom (0,0,5,4)-Orbital-Polaron-Ordnungsreflex, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung des 360nm $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Films C4_LSM1.

konnten beide nicht gefunden werden. Ebenso kann man anhand des Satellitenpeaks 1. Ordnung keine Aussage zum Temperaturbereich fdes strukturellen Phasenübergang treffen. Die integrierte Intensität des Satellitenpeaks ist fast über den gesamten gemessenen Temperaturbereich konstant und lediglich unterhalb der Temperatur $T=120\text{K}$ findet man eine signifikante Intensitätsabnahme.

Man muss allerdings bedenken, dass beim 10nm Film LSM_F7 nur ganz schwache Satellitenpeaks zu finden sind und dass dessen Struktur laut TEM-Messungen nahezu pseudomorph (in der gesamten Filmdicke) auf dem Substrat liegt. In Analogie zu einer fast homogenen Filmstruktur erhält man — im Gegensatz zu den etwas dickeren Filmen 25nm und 75nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.90}\text{MnO}_3$ — ein typisches Magnetisierungsprofil der Form (in der Nähe der Curie-Temperatur) $M=M_s \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{T_{C,1}}\right)^n\right)$ ($n=1.5-2$) mit allerdings einer im Vergleich zum Volumenkristall zu höherer Temperatur verschobenen Curie-Temperatur $T_{C,1}$.

Während bei allen untersuchten dünneren Manganitfilmen eine eindeutige Korrelation zwischen Struktur und para-/ferromagnetischem Phasenübergang zu beobachten ist, beobachtet man beim 360nm dicken $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Film anhand der kubischen und monoklinen Überstrukturefflexe keine offensichtliche Korrelation (paralleles Temperaturverhalten), da für $T<300\text{K}$ kein struktureller Phasenübergang stattfindet. Jedoch werden unterhalb von $T=210\text{K}$ sehr schwache Überstrukturefflexe vom Typ (Ganz, Halb, Ganz) und

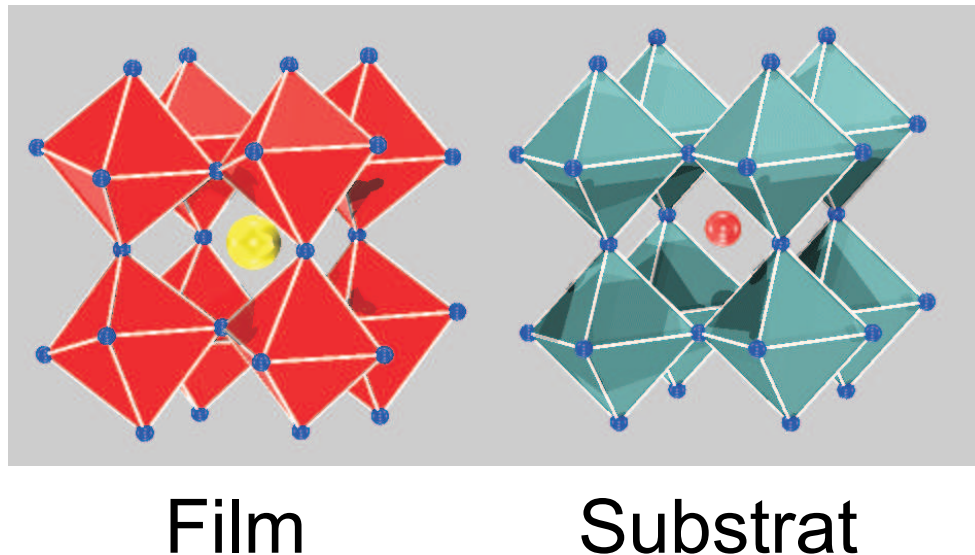


Abbildung 8.11: Vergleich zwischen der Manganit-Filmstruktur und der Struktur des SrTiO_3 -Substrates (bei Raumtemperatur).

(Halb,Ganz,Ganz) beobachtet, welche von geringfügig strukturellen Verzerrungen aufgrund einer Orbital-Polaron-Ordnung stammen. Die beiden Curie-Temperaturen (siehe Abbildung 8.10), eine bei $T_{C,1} \approx 130\text{K}$, sowie eine zweite bei ungefähr $T_{C,2} \approx 320\text{K}$, sind zwar bei anderen Temperaturen als der Temperaturbeginn ($T=210\text{K}$) des Überstrukturefflexes $(0,0.5,4)$ zu finden. Aber — in Analogie zu der Orbital-Polaron-geordneten Phase in den Volumenkristallen — muss die durch die Orbital-Polaron-Ordnung leicht verzerrte Filmstruktur mit der Leitfähigkeit gekoppelt sein.

Dass die Korrelation zwischen Struktur und Magnetismus eher bei dünnen Filmen, aber nicht so sehr beim dicken Film zu beobachten ist, hängt mit den Verzerrungen der Filmstruktur aufgrund der etwas unterschiedlichen Substratstruktur zusammen. Während die Sauerstoff-Oktaeder im Volumenkristall und auch im relaxierten Film zueinander verkippt sind, hat das kubische SrTiO_3 -Substrat unverkippte Oktaeder. Da der Film epitaktisch auf das Substrat wächst, wird die Filmstruktur verzerrt, und die an den Ecken miteinander verbundenen Sauerstoff-Oktaeder des Films müssen mit dem Abstand zur Grenzfläche einen zunehmend größeren Verkipfungswinkel einnehmen. In der Nähe der Grenzfläche sind die Sauerstoff-Oktaederverkipfungen klein, und der Winkel zwischen den kovalenten Bindungen Mn-O-Mn beträgt nahezu 180° . Entsprechend der Bandstrukturberechnung ist der kinetische Term (Hopping-Wahrscheinlichkeit) der e_g -Elektronen besonders groß, falls der Bindungswinkel nahe bei 180° liegt, denn die Orbitale überlappen sich miteinander. Daher beobachtet man im Fall nahezu unverkippter Sauerstoff-Oktaeder bei den dotierten Manganiten eine hohe Leitfähigkeit und auch eine Verschiebung des Curie-Punktes zu einer höheren Temperatur.

Zusammensetzung	nominelle Filmdicke	Struktur	Magnetisierung	Leitfähigkeit
		T_{OR} (monoklin - triklin)	$T_{C,1}$ (paramagn. - ferromagn.)	T_{MI} (isolierend - leitend)
La _{0.90} Sr _{0.10} MnO ₃	26 nm	???	210 K	200 K
La _{0.90} Sr _{0.10} MnO ₃	195 nm	???	140 K	(130 K)
La _{0.90} Sr _{0.10} MnO ₃	Volumenkristall	580 K	130 K	130 K
La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	10 nm	(230 K ??)	215 K	225 K
La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	50 nm	???	???	(< 200 K ???)
La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	360 nm	(> 300 K ??)	130 K	???
La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	Volumenkristall	450 K	180 K	180 K
La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃	10 nm	(280 K ??)	260 K	255 K
La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃	25 nm	200 K	215 K	235 K
La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃	50 nm	???	235 K	225 K
La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃	75 nm	260 K	225 K	220 K
La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃	250 nm	???	210 K	225 K
La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃	Volumenkristall	???	(250 K)	(250 K)

Tabelle 8.3: Übersicht der gemessenen elektronischen und strukturellen Phasenübergangstemperaturen der Manganit-Filme, wobei nur die obere Grenztemperatur des strukturellen Übergangsbereichs zwischen monokliner und trikliner Phase angegeben wurde, für entsprechende Volumenkristalle ist der Übergang zwischen orthorhombischer und rhomboedrischer Struktur gemeint. Die angegebenen Werte für die (tiefere) Curie-Temperatur $T_{C,1}$ und die Temperatur des Metall-Isolator-Übergangs T_{MI} haben eine Ungenauigkeit von $\pm 5K$, die strukturellen Phasenübergänge eine Unsicherheit von $\pm 20K$. Als Vergleich sind in der Tabelle die Übergangstemperaturen der Volumenkristalle mit gleicher Zusammensetzung angegeben. Die Fragezeichen ??? kennzeichnen, dass die entsprechende Phasenübergangstemperaturen nicht bekannt waren bzw. im gemessenen Bereich nicht gefunden wurden, die Fragezeichen ?? bei den 10nm Filmen La_{7/8}Sr_{1/8}MnO₃ und La_{0.88}Sr_{0.10}MnO₃ weisen darauf hin, dass die Temperatur nur ein Schätzwert ist, weil der exakte Wert für die obere Grenztemperatur des strukturellen Phasenübergangs nicht bekannt ist, und die eingeklammerten Werte in der Zeile des Volumenkristalls „La_{0.88}Sr_{0.10}MnO₃“ stammen in Wirklichkeit vom Volumenkristall mit der Zusammensetzung La_{0.84}Sr_{0.16}MnO₃, welcher eine identische Mn⁴⁺-Konzentration hat.

Da der relative Anteil der Filmlagen mit fast unverkippten Sauerstoff-Oktaedern bei den dünnen Filmen groß ist, beobachtet man bei ihnen ein metallisches Transportverhalten und eine erhöhte Curie-Temperatur, während bei den dicken Filmen die Sauerstoff-Oktaeder stärker verkippt werden, was eher zu unverschobenen Curie-Temperaturen und einem Transportverhalten führt, welches dem Volumenkristall ähnelt.

Eine Korrelation der Magnetisierung mit der Struktur bei den dünnen Filmen kann man beobachten, weil bei Änderung der Filmstruktur (beim strukturellen Phasenübergang) es auch zu einer veränderten Oktaederverkipfung führt, was den Elektronentransport beeinflusst. Da der strukturelle Phasenübergang aufgrund des Gradienten der Gitterverzerrung über einen großen Temperaturbereich verbreitert ist, findet man sein Abbild auch bei der Magnetisierung. Allerdings muss anhand dieser Überlegung der strukturelle Phasenübergang nicht unbedingt bei gleicher Temperatur wie der magnetische Phasenübergang sein. Möglicherweise liegt diese Parallelität daran, dass im Volumenkristall-Phasendiagramm mit ähnlicher Zusammensetzung ($x=0.17$) sowohl der strukturellen als auch der elektronischen

Phasenübergang bei der Temperatur ($T \approx 260\text{K}$) stattfindet. Dies müsste allerdings mit Filmen anderer Zusammensetzung überprüft werden.

Bei den dicken Filmen findet man keine sichtbare Korrelation zwischen Struktur und Magnetismus, weil die Filmstruktur fast über die gesamte Filmstärke bestmöglichst relaxiert ist. Eine gewisse Verspannung des Films aufgrund des pseudomorphen Wachstums — diese kann nicht groß sein, weil ansonsten der Film nicht über so große Dicken homogen hätte wachsen können — könnte zu einem lediglich leicht verschobenen Curie-Punkt führen. Jedoch beobachtet man eine gewisse Korrelation zwischen Struktur und Leitfähigkeit anhand der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Thema der Arbeit

In dieser Arbeit wurde die Struktur von dünnen Strontium-niederdotierten Lanthan-Manganitfilmen, welche epitaktisch auf einem $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrat gewachsen wurden, in Abhängigkeit der Schichtdicke mit Hilfe von Röntgenstreuung (XRD) bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der mit XRD gefundenen Strukturen konnte mit den Magnetisierungs- und Transportmessungen korreliert werden.

In den folgenden Abschnitten werden die Hauptergebnisse zu folgenden Fragestellungen dieser Arbeit zusammengefasst:

- (1) Die Grundideen zur Beschreibung der im Mittel pseudomorph auf dem $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrat wachsenden Manganit-Filmstruktur, welche bei den untersuchten Proben beobachtet wurde
- (2) Eine statistische Rechenmethode zur Beschreibung der beobachteten Intensitätsverteilung
- (3) Die Struktureigenschaften der Filme bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit ihrer Filmstärke
- (4) Die Temperaturabhängigkeit der Filmstrukturen
- (5) Die Korrelationen zwischen den temperaturabhängigen Änderungen von Struktur und Magnetisierung bzw. Leitfähigkeit.

9.1 Strukturelle Eigenschaften

9.1.1 Allgemeine Charakteristika der Filmstruktur

Bei allen auf einem $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrat gewachsenen Manganit-Filmen, welche in dieser Arbeit gemessen wurden, findet man in der Filmstruktur Verzwillingung (Permutationszwillinge). Bei den dünneren Manganit-Filmen ($D < 150\text{nm}$) sind die Domänen der Permutationszwillinge entlang einer Linie parallel zur kubischen $[1, 0, 0]$ - oder $[0, 1, 0]$ -Richtung

(in-plane-Richtungen) nahezu periodisch angeordnet, während bei den dickeren Filmen eine periodische Anordnung der Zwillingsdomänen nicht nachgewiesen werden konnte.

In den Röntgenstreubildern beobachtet man bei einer periodischen Anordnung der Zwillingsdomänen für die Intensitätsverteilungen aller Film-Bragg-Reflexe Peakmaxima, welche entlang einer Linie (kubische H- oder K-Achse) im immer gleichen, konstanten Abstand voneinander separiert sind. Die Peakmaxima werden als *Zentralpeaks* bezeichnet, wenn sie auf dem reziproken Gitterstab des SrTiO_3 -Substrates liegen, bzw. als *Satellitenpeak n-ter Ordnung* benannt, wenn es — vom Zentralpeak aus gesehen — das n-te benachbarte, äquidistant liegende Peakmaximum ist. Desgleichen findet man entlang dieser Linie oft auch zusätzlich — oder stattdessen — breitere Peakmaxima, deren Abstand zum reziproken Gitterstab des Substrates in Abhängigkeit vom gewählten Bragg-Reflex unterschiedlich groß ist. Sie können als Bragg-Reflexe der individuellen Zwillingsdomänen (*Zwillingspeaks*) identifiziert werden. Je nach Probe und Bragg-Reflex findet man mit unterschiedlicher Peakhöhe entweder Zentral- bzw. Satellitenpeaks oder Zwillingspeaks, oder aber beides.

Während die Symmetrien von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen entweder orthorhombisch (Pbnm-Struktur) oder rhomboedrisch ($R\bar{3}c$ -Struktur) sind, haben die Zwillingsdomänen der Filme aufgrund von Verzerrungen eine niedrigere, d.h. monokline ($P2_1/m$ -Struktur) bzw. triklin ($F\bar{1}$ -Struktur) Struktur, welche aber bezüglich ihrer Oktaederverkippungen und der beobachtbaren Überstrukturreflexen der Pbnm- bzw. $R\bar{3}c$ -Struktur ähneln. Der Grund für die Symmetrieänderung bei den Filmen ist eine Folge des im Mittel pseudomorphen Filmwachstums auf das kubische $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrat. Es wurden in den Filmen mit monokliner Symmetrie zwei verschiedene Orientierungen bzw. in den Filmen mit trikliner Symmetrie vier verschiedene Orientierungen von Zwillingsindividuenpaaren gefunden. Aufgrund ihrer bezüglich des Substratgitters und -grenzfläche äquivalenten Symmetrie könnten alle Zwillingsindividuenpaare mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorkommen, jedoch fand man in den Proben eine etwas unterschiedliche Häufigkeit.

Die Zwillingsindividuen sind so orientiert, dass sich jeweils zwei von ihnen kohärent miteinander anschließen können, allerdings nur entlang einer Richtung. Das bedeutet, dass sie eine gemeinsame Grenzfläche (*Zwillingssebene*) haben, welche parallel zur kubischen (100)- oder (010)-Ebene und senkrecht zur Substratgrenzfläche ((001)-Ebene) orientiert ist, und dass sie zusätzlich eine gemeinsame in in-plane-Richtung orientierte, pseudo-kubische Zellachse haben, welche parallel zu einer in der in-plane-Richtung orientierten, kubischen Substrat-Zellachsen (d.h. $[1, 0, 0]$ - oder $[0, 1, 0]$ -Achse) verläuft. Eine zweite, gemeinsame, pseudo-kubische Zellachse liegt für beide Zwillingsindividuen ebenfalls in der Zwillingssebene. Die dritte, ungefähr in eine in-plane-Richtung orientierte, pseudo-kubische Zellachse weicht aufgrund der geringeren Symmetrie des Films von der in-plane Substrat-Zellachse ab, welche in ähnliche Richtung orientiert ist.

Der Winkel zwischen der dritten pseudo-kubischen Filmachse zur Substratachse wird bei

monokliner Filmstruktur als *Zwillingswinkel* Φ ($\tan \Phi = \text{slope}_y$) bezeichnet, welcher in der Grenzflächenebene mit dem Substrat ((001)-Ebene) liegt. Bei trikliner Filmstruktur hat diese pseudo-kubische Filmachse zusätzlich eine Komponente senkrecht zur Grenzfläche. Im Gegensatz zur monoklinen Symmetrie hat man in diesem Fall bezüglich des Zwillingswinkels keine einfache Äquivalenz zwischen Realraum und reziproken Raum. Aus praktischen Gründen werden daher anstatt eines Zwillingswinkels die drei Freiheitsgrade mit den im reziproken Raum definierten Parametern slope_y , slope_L und slope_z angegeben. Sie stellen den Grad der Abweichungen der Bragg-Reflexe von der triklinen Einheitszelle bezüglich denen einer kubischen Referenz dar.

Die Ausbildung von nahezu periodischen Zwillingsdomänenanordnungen im Film kann qualitativ als eine mögliche Struktur angesehen, bei welcher das verspannte Filmgitter, als Folge des epitaktischen Wachstums auf dem kubischen SrTiO_3 -Substrat, seine dazu benötigte elastische Energie minimiert. Im Wesentlichen kann man dies in **drei Beiträge** trennen, welche die nahezu periodische Anordnung von Zwillingsdomänen kontrollieren:¹

Einerseits ist der Manganit-Film bestrebt, die Struktur seines Volumenkristalls zu erreichen, welche in der Regel eine niedrigere Symmetrie als das kubische Substrat hat. Andererseits verhindern die Verspannungen der Manganit-Einheitszelle mit den benachbarten Filmplatten, dass der Film vollständig in die Volumenkristallstruktur relaxieren kann. Diese beiden Energiebeiträge führen dazu, dass der Film Zwillingsdomänen bildet, wobei die Zwillingswinkel an der Substratgrenzfläche Null sind und mit zunehmendem Abstand von letzteren zunehmen müssen:

Ausgehend vom kubischen, unverzerrten Substrat ohne Gitterfehlorientierung ist die energetisch günstigste Struktur des Films, wenn sie (bei geringer Gitterfehlpassung) im Mittel pseudomorph und ohne Versetzungen auf das Substrat wächst. Das Bestreben des Films, eine dem Volumenkristall ähnliche, aber gleichzeitig im Mittel zum Substrat pseudomorphe Struktur zu erreichen, führt dazu, dass eine pseudo-kubische Filmachse in in-plane Richtung parallel zur $[1, 0, 0]$ - (bzw. $[0, 1, 0]$ -) Substratachse liegt und gleich lang wie sie ist, während die zweite ungefähr in in-plane Richtung orientierte, pseudo-kubische Filmachse um den Zwillingswinkel Φ zur $[0, 1, 0]$ - (bzw. $[1, 0, 0]$ -) Substratachse leicht verkippt ist, aber die Komponente in Richtung dieser Substratachse die Länge der Substratgitterkonstante haben muss.

Die Länge der pseudo-kubischen Filmgitterkonstanten kann wegen der Perowskit-Struktur ohne großen Energieaufwand geändert werden, indem die in erster Näherung starr angenommene Sauerstoff-Oktaeder verkippt werden. Anstatt von Bindungslängen müssen nur die Winkel zwischen den zwei kovalenten Mn-O-Bindungen am Ort des Sauerstoff ($\angle \text{Mn-O-Mn}$) geändert werden. Dies ermöglicht, bei ausreichend Freiheiten in der Sauerstoff-Oktaederverkipfung, eine einfache Anpassung einer pseudo-kubischen Filmgitterkonstante

¹Die folgende Beschreibung geht von einer monoklinen Filmeinheitszelle aus. Sie ist aber genauso gültig im triklinen Fall.

auf die Länge des Substratgitters, sowie der zweiten Gitterkonstante auf die Länge des Substrats in Projektionsrichtung, ohne weitere Verzerrungen vornehmen zu müssen. Mit solch einem Gitter ist dann eine im Mittel pseudomorphe Filmstruktur möglich. Die Drehung des Sauerstoff-Oktaeders um eine pseudo-kubische Achse führt im allgemeinen zu einer gleichzeitigen Änderung fast aller Winkel und Längen der pseudo-kubischen Einheitszelle, so dass aus den Positionen der Bragg-Reflexe der Zwillingsdomäne nur mit Schwierigkeiten auf die Oktaederverkippung zurückgeschlossen werden kann.

Aufgrund den Randbedingungen eines pseudomorphen Filmwachstums auf einem kubischen Substrats und der Verspannung einer Filmlage mit seinen Nachbarn, beobachtet man einen mit dem Abstand zur Substratgrenzfläche immer größer werdenden Zwillingswinkel Φ (*slope_y*). Der Zwillingswinkel Φ erreicht einen Maximalwert, wenn die Filmstruktur unter Beibehaltung der Pseudomorphizität mit dem Substrat seiner Volumenkristallstruktur am nächsten kommt.

Eine Änderung des Zwillingswinkels Φ mit der Filmlage hat zur Folge, dass die Zellposition von derjenigen der darunter liegenden Lage abweicht. Dieser Unterschied wird um so größer, je mehr Einheitszellen einer Zwillingsdomäne angehören. Die Verspannung der Einheitszelle mit der benachbarten Lage verhindert, dass die Position der Einheitszellen von derjenigen der darunter- oder darüberliegenden Schicht zu weit voneinander abweichen und fördert daher einen Wechsel zum anderen Zwillingsindividuum, mit welchem man die Abweichung der Zellposition zur darunterliegenden Lage wieder verringern kann. Die Gitterverspannungen bei sich änderndem Zwillingswinkel Φ führen dazu, dass die Zwillingsdomänen eine endliche Länge haben und dass die Einheitszellen beider Zwillingsindividuen gleich häufig vorkommen.

Ein dritter Term berücksichtigt die interne Struktur der pseudo-kubischen Filmeinheitszelle und führt dazu, dass aufgrund von Gitterverspannungen ein Domänenwechsel vermieden wird. Es erfordert nämlich ebenfalls eine elastische Energie, um an einer Zwillingsdomänengrenze den Winkel zwischen den zwei kovalenten $Mn-O$ -Bindungen am Sauerstoff zu verändern. Dieser Term konkurriert hauptsächlich zu dem oben beschriebenen Verspannungsterm (mit den benachbarten Lagen) und führt bei Dominanz des dritten Terms im Mittel zu großen Zwillingsdomänen, welche aber nicht unbedingt periodisch angeordnet sein müssen, während im umgekehrten Fall die mittlere Domänenlänge zwar kürzer ist, dafür aber die Zwillingsdomänen um so periodischer angeordnet sind.

Während bei den untersuchten Proben die entsprechende Lanthan-Strontium-Manganit-Volumenkristalle größere Gitterkonstanten als das Substrat haben, so dass beim im Mittel pseudomorphen, epitaktischen Filmwachstum eine Kompression der in-plane Gitterkonstanten durch eine Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder nötig wird, kann man ebenso Perowskitgitter auch dehnen — i.a. durch eine Verringerung der Verkippungswinkel des Sauerstoff-Oktaeders. Daher kann das nahezu periodische Zwillingsdomänenmodell auch im Fall einer Dilatation von Gitterkonstanten angewandt werden.

Die Freiheitsgrade der möglichen Oktaederverkippungen der entsprechender Raumgruppen limitieren die Anpassung der Gitterlängen. Es ist daher davon auszugehen, dass dies der Grund ist, warum bei den meisten untersuchten Filmen mit monokliner Symmetrie keine Domänen, bei welchen die lange c-Achse in einer in-plane-Richtung orientiert ist, gefunden wurden. Lediglich bei den dickeren Filmen fand man solche Orientierungen als selten vorkommende Minoritätsdomänen.

9.1.2 Statistische Methode zur Berechnung der Intensitätsverteilungen von nahezu periodischen Zwillingsdomänenanordnungen

Zum Verständnis der bei den Filmen beobachtete Intensitätsverteilung der Bragg-Reflexe wurde eine Mappe des reziproken Raumes erstellt, in welcher die Positionen der zu erwartenden Zwillingspeaks aller beobachteten Individuen eingetragen wurde. Diese unterschiedliche Zwillingsindividuen treten im Film an lateral unterschiedlichen Bereichen (im Realraum) auf, sofern sie nicht zum gleichen, kohärent angeschlossenen Zwillingsindividuenpaar angehören.

Im Folgenden wird zur Berechnung der Intensitätsverteilung nur die Domänen von einem Zwillingsindividuenpaar mit einer gemeinsamen Zwillingsebene und mit zwei gemeinsamen, pseudo-kubischen Zellachsen betrachtet. Für die anderen Zwillingsindividuenpaare kann auf analoger Weise vorgegangen werden, um die Gesamtintensitätsverteilung der Bragg-Reflexe zu erhalten. Es ist allerdings bei den gemessenen Proben unnötig, neue Rechnungen auszuführen, da aus Symmetriegründen die gleichen Parameter wie beim ersten Zwillingsindividuenpaar verwendet werden können, so dass direkt aus den Resultaten der ersteren die Intensitätsverteilungen der anderen übernommen werden können.

Zur Bestimmung der Intensitätsverteilung von kohärenten Zwillingsdomänenanordnungen in einem Röntgenstrahl-Streubild wurde mit Hilfe der sogenannten *Matrix-Methode* statistisch alle möglichen Konfigurationen von Domänenanordnungen entlang der Richtung des Modulationswellenvektors (kubische $[1, 0, 0]$ - oder $[0, 1, 0]$ -Richtung) berücksichtigt.

Um das Problem in endlicher Zeit lösen zu können, wurde in einer ersten Näherung nur eine lineare Kette von Zwillingsdomänen betrachtet und verlangt, dass sich der Film in den Richtungen senkrecht dazu analog verhält, d.h. dass die Anordnung der Zwillingsdomänen und ihr Zwillingswinkel im ganzen Film homogen angenommen wird. Des Weiteren wurde bei der Berechnung die interne Filmstruktur vernachlässigt und stattdessen angenommen, dass nur ein Elektron pro pseudo-kubischer Einheitszelle vorhanden ist. Mit dieser Vereinfachung unterschlägt man zwar bei der Intensitätsberechnung alle Überstrukturpeaks der monoklinen bzw. triklinen Raumgruppe, doch kann man die Intensitätsverteilung in der Nähe der kubischen Bragg-Reflexe gut reproduzieren, weil in diesem Fall die vernachlässigten Strukturfaktoren von den Bragg-Reflexen der beiden Zwillingsindividuen ähnlich große Wer-

te haben, wenn eines ihrer Indizes das Vorzeichen ändert (d.h., z.B. $\frac{|F(H',K',L')|-|F(-H',K',L')|}{|F(H',K',L')|}$ klein).

Als Parameter wurden bei den Rechnungen die Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels λ sowie bei monokliner Filmsymmetrie der Zwillingswinkel Φ_y ($\tan \Phi_y = slope_y$) benötigt.² Für λ wurden zwei Fälle betrachtet:

(1) λ ist eine Konstante, d.h. die Verspannungen mit den benachbarten Lagen spielen bei der Bildung der Zwillingsdomänenanordnung keine Rolle. Dies entspricht in etwa der Situation der Verzwilligung im Volumenkristall. Die Längenverteilung der Zwillingsdomänen ist in diesem Fall eine geometrische Reihe. Die mittlere Domänenlänge hängt von ihrer Standardabweichung ab, wobei für alle Parameter λ die Standardabweichung größer als ihr Mittelwert ist. Man findet daher bei den berechneten Intensitätsverteilungen nur Zwillingspeaks aber nie Satellitenpeaks, weil die Zwillingsdomänenanordnung für keinen Parameter λ periodisch wird.

(2) $\lambda = \lambda_{N,Typ}$ hängt vom Zwillingsindividuum *Typ*, d.h. \uparrow oder \downarrow , sowie von der Abweichung N der Filmeinheit zelle zu einer Referenz ab, welche durch die Position der kubischen Substrateinheit zelle gegeben ist. Dieser Fall beschreibt die Verzwilligung von Filmen aufgrund einer verspannten Struktur mit dem Substrat, d.h. Verspannungen mit den benachbarten Filmlagen spielen hier eine Rolle. Man findet in diesem Fall — in Abhängigkeit von den Parametern und Reflexen — Zwillingspeaks und/oder Zentral/Satellitenpeaks. Da sich die beide Zwillingsindividuen diese Paare äquivalent verhalten, gilt für die Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels die Symmetrieregeln $\lambda_{N,\uparrow} = \lambda_{-N,\downarrow}$.

Die Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels $\lambda_{N,Typ}$ ist eine bedingte Wahrscheinlichkeit, bei welcher die nächst-benachbarter Einheitszelle entlang der Kette vom anderen Zwillingsindividuumstyp ist und im Abstand $N \pm 1$ (je nach Zwillingsindividuum) zur Referenz liegt, falls die Ausgangs-Einheitszelle des Zwillingsindividuumstyp *Typ* (d.h., \uparrow oder \downarrow) war und im Abstand N lag. N wird als ganze Zahl indiziert und beschreibt die benötigte Anzahl an pseudo-kubischen Einheitszellen vom anderen Zwillingsindividuum, damit die Einheitszelle wieder direkt über der Substrateferenz liegt. Die physikalischen Größen für die Abweichungen der Filmeinheit zelle zum Substrat in den Projektionsrichtungen senkrecht zum Modulationswellenvektor sind linear proportional zu N .

Der Name *Matrix-Methode* stammt daher, weil die Übergangswahrscheinlichkeiten $\lambda_{N,Typ}$ zur nächst-benachbarten oder weiter entfernten Einheitszelle in einer Matrix zusammengefasst werden kann, bei welcher (in diesem Fall) in den Spalten der Matrix alle möglichen Abstände und Typen der Ausgangs-Einheitszelle und in den Zeilen diejenigen der benachbarten Einheitszelle stehen.

Für $\lambda_{N,Typ}$ wurde eine Funktion gewählt, bei welcher die Wahrscheinlichkeit des Domänen-

²Bei trikliner Symmetrie werden statt $slope_y$ die Parameter $slope_y$, $slope_z$ und $sepL$ verwendet.

wechsels exponentiell mit dem Abstand der Filmeinheit zelle von der Substratreferenz zunimmt, d.h. $\lambda_{N,\uparrow} = \exp((N - A)/\sigma)$. Andere Funktionen für $\lambda_{N,\uparrow}$ sind genauso denkbar, um eine Verspannung des Films mit dem Substrat oder benachbarten Filmlagen zu simulieren, sofern immer gilt, dass $\lambda_{N,\uparrow}$ mit zunehmenden N größer wird. Aus den verwendeten Parametern A und σ kann mittels einer nichtlinearen Transformation die Domänenlängenverteilung mit den Parametern mittlerer Domänenlänge L_0 und deren Standardabweichung ΔL von der Zwillingsdomäne bestimmt werden.

Ausgehend von der Übergangswahrscheinlichkeit $\lambda_{N,Typ}$ kann die Gesamtwahrscheinlichkeit $P_{N,Typ}$, dass die Filmeinheit zelle vom Zwillingsindividuum Typ ist und im Abstand N zur Referenz liegt, berechnet werden. Dies erhält man, indem man aus dem Gleichungssystem, welche $\lambda_{N,Typ}$ und $P_{N,Typ}(x)$ — der zusätzliche Index x beschreibt die Nummer der Filmeinheit zelle entlang der Kette — verknüpft, eine von x unabhängige Lösung für $P_{N,Typ}(x) = P_{N,Typ}$ findet. Diese Lösung wird in der statistischen Physik als *detailed balance* bezeichnet. Mit der Kenntnis von $P_{N,Typ}$ und $\lambda_{N,Typ}$ kann man die gemeinsame Wahrscheinlichkeit berechnen, dass die m -te benachbarte Einheitszelle im Abstand N'' zur Referenz liegt und vom Domäentyp Typ'' ist und die Ausgangs-Einheitszelle im Abstand N' zur Referenz liegt und vom Domäentyp Typ' ist. Kennt man für alle Abstände m zwischen zwei Einheitszellen entlang der Linie alle Möglichkeiten N', N'', Typ', Typ'' , kann man bei Kenntnis des Zwillingswinkel $slope_y$ (bzw. $slope_y, slope_z$ bei trikliner Symmetrie) daraus die Korrelationsfunktion und die Intensitätsverteilung berechnen.

Aus Gründen der Berechenbarkeit wurde für die Anzahl der Einheitszellen entlang der linearen Kette zwar eine endliche Größe ($N_{max}=8000$) verwendet. Sie wurde aber groß genug gewählt, dass sie auf das Profil der Intensitätsverteilung (abgesehen des mit N_{max} proportionalen Skalierungsfaktors) im Bereich der beobachtbaren Satelliten- und Zwillingspeaks keinen Einfluss hat. Das Profil (Peakmaxima und Peakbreite) des Zentralpeaks ändert sich immer mit der Wahl von N_{max} , jedoch findet man für dessen integrierte Intensität ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zur Gesamtzahl der Einheitszellen N_{max} .

Eine ausgiebigere Untersuchung der Parametereinflüsse erbrachte für die berechneten Intensitätsverteilungen folgende Systematiken:

Bei einer exponentiell gewählten Übergangswahrscheinlichkeit erhält eine um das Maximum asymmetrisch verteilte Domänenlängenverteilung. Die häufigste Domänenlänge ist bei nicht zu großen Quotienten $\Delta L/L_0 < 0.5$ näherungsweise ihren Mittelwert ($L_{MAX} \approx L_0$). Bei größeren Quotienten wandert das Maximum zu kleineren Werten, bis bei $\Delta L/L_0 > 0.8$ die häufigste Domänenlänge nur aus einer Einheitszelle besteht. Entsprechend kann man in den Intensitätsverteilungen mit kleinen $\Delta L/L_0$ -Quotienten bei manchen Bragg-Reflexen (mit kleine \vec{Q}) Zentral- und Satellitenpeaks beobachten, während bei großen $\Delta L/L_0$ -Quotienten für alle \vec{Q} -Werte nur Zwillingspeaks zu finden sind.

Die Intensitätsverteilung des Films entlang der Richtung eines Modulationswellenvektors hat nur in der Nähe der zu erwartenden Bragg-Reflexe der Zwillingsdomänen ausge-

prägte Intensitätsmaxima. Die Halbwertsbreite der Satellitenpeaks nimmt näherungsweise quadratisch mit ihrer Ordnung zu. Daher beobachtet man Satellitenpeaks nur bei denjenigen Film-Bragg-Reflexe, bei denen die zugehörigen Zwillingspeaks dicht an der Position des Zentralpeaks (Satellitenpeaks 0. Ordnung) liegen würden oder bei denen die Satellitenpeaks weit voneinander separiert sind. Liegen die Zwillingspeaks dagegen fern vom reziproken Gitterstab, sieht man anstatt von Zentral- und Satellitenpeaks nur Zwillingspeaks.

Die Intensitätsverteilung aller individuellen Zwillingsdomänen in einer kohärent und nahezu periodisch angeordneten Reihe bilden, wenn sie nicht miteinander korreliert angenommen werden, in Näherung eine Einhüllende der resultierenden Intensitätsverteilung, deren markanteste Profile durch die schmalen Satellitenpeaks charakterisiert sind.

Die integrierte Intensität an der Position des Zentralpeaks des Modells kann i.a. nicht korrekt die tatsächliche Intensität wiedergeben, weil Beiträge durch weitere Zwillingsindividuenpaare des Films, durch den reziproken Gitterstabes des Substrates und sowie Interferenzen zwischen Film und Substrat bei der Berechnung ignoriert wurden. Eine Variation des Zwillingswinkels - wie im Ausgangsmodell angenommen - wurde in der Rechnung ebenfalls nicht berücksichtigt. Sie würde hauptsächlich zu einer Verbreiterung der Zwillingspeaks bzw. der Flanken von der Intensitätsverteilung führen, wohingegen die Halbwertsbreiten von Zentral- und Satellitenpeaks unverändert bleiben würden.

Eine kohärente Anordnung von Zwillingsdomänen mit variabler Domänenlänge hat Ähnlichkeiten mit einer kurzreichweitig geordneten, linearen Atomkette: Sowohl die mit der Ordnung linear zunehmenden Halbwertsbreite der Satellitenpeaks als auch die Abnahme der Abstände zwischen den Satellitenpeaks Δq mit zunehmender Standardabweichung ΔL (und konstantem Mittelwert L_0) findet man ebenfalls in einer 1-dimensionalen linearen Atomkette wieder. Das bedeutet, dass die kohärente Anordnung von Zwillingsdomänen mit variabler Länge eine kurzreichweitige Ordnung hat, dessen Maxima im Streubild die Satellitenpeaks sind.

9.1.3 Untersuchung der Struktur von Manganitfilmen verschiedener Dicken bei Raumtemperatur

Bei den Raumtemperatur-Röntgenstreuungsmessungen der Film-Bragg-Reflex in spekulärer Richtung wurde keine nennenswerte Abhängigkeit der Filmstruktur von den zur Verfügung stehenden Zusammensetzungen ($La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3$, $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$, $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$) gefunden, jedoch hing die beobachtete Intensitätsverteilung extrem von der Filmstärke ab.

Alle untersuchten Filme unter 150nm hatten bei Raumtemperatur eine triklinen Struktur (ähnlich der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Struktur), während bei den dickeren Filme eine monokline Struktur (ähnlich der orthorhombischen $Pbnm$ -Struktur) gefunden wurde. Die Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung der dünneren, triklinen Filme hatten Satellitenpeaks, welche

in einem für alle Bragg-Reflexe im konstanten Abstand Δq in H- und K-Richtung zum Zentralpeak liegen. Dieser Abstand war bei den dünneren Filmen, mit maximal $\Delta q=0.02$ r.l.u., relativ groß, nahm aber mit zunehmender Filmdicke ab. Man beobachtete bei den etwas dickeren Filmen stattdessen bei großen \vec{Q} -Werten vor allem die Zwillingsspeaks. Der Winkel Φ_z (Winkel zwischen Zwillingsspeak und der zentraler Filmpeak $slope_z = \tan \Phi_z$) überschritt bei den dicken Filmen nicht den Wert von $\Phi_z \approx 0.5^\circ$. Diesen Wert wurde bereits bei Filmen mit 75nm Dicke erreicht.

Alle triklinen Filme ($D < 150$ nm) konnten mit dem Modell der nahezu periodischen Zwillingssdomänenanordnung beschrieben werden. Anhand der daraus ermittelten Parameter fand man, dass der mittlere Zwillingswinkel bei den 10nm Filmen bereits $\Phi_z \approx 0.2^\circ$ groß ist und dass mit zunehmender Filmdicke der mittlere Zwillingswinkel größer wird. Des Weiteren beobachtete man eine Zunahme der mittleren Domänenlänge L_0 sowie eine Zunahme des Quotienten $\Delta L/L_0$ mit der Filmdicke.

Eine detailliertere Strukturuntersuchung bei Raumtemperatur wurde für den 25nm Film LSM_F6 und den 75nm Film LSM_F4 durchgeführt, welche exemplarisch aus einer Serie von Filmen ausgewählt wurden, bei welchen man einerseits vorwiegend Satellitenpeaks andererseits vorwiegend Zwillingsspeaks beobachtet.

In beiden Fällen wurde eine triklone $F\bar{1}$ -Symmetrie gefunden, und das Modell der quasi-periodischen Zwillingssdomänenanordnung konnte die Intensitätsverteilungen der *kubischen* Reflexe erklären. Neben den *kubischen* Bragg-Reflexen, d.h. Bragg-Reflexe, welche auch bei kubischer $Pm\bar{3}m$ -Struktur existieren, wurden nur Überstruktureflexe mit rein halbzahligen, pseudo-kubischen Miller-Indizes (Typ (Halb, Halb, Halb)) gefunden, wobei sich die Intensität bei allen Reflexen in mehreren Peakmaxima (Zentralpeaks, Satellitenpeaks und Zwillingsspeaks) aufspaltete. Die gesamte Intensitätsverteilung der Bragg-Reflexe konnte sehr gut mit dem Modell einer triklinen Permutationsverzwilligung von mehreren Zwillingssindividuen beschrieben werden.

Der Zentralpeak des Film-Bragg-Reflexes liegt auf dem reziproken Gitterstab des entsprechenden Substrat-Bragg-Reflexes, die Satelliten- und Zwillingsspeaks befinden sich - von ihm ausgehend - in der H-L-Ebene bzw. in der K-L-Ebene bei jeweils maximal zwei verschiedenen L-Werten. Ein Schema für die Positionierung entsprechender Zwillingsspeaks wurde dazu bei der Modellvorstellung angegeben.

Eine entsprechende Positionierung der Satelliten- und Zwillingsspeaks beobachtet man auch bei den Überstruktureflexen. Im Unterschied zu den kubischen Bragg-Reflexe sind ihre Intensitäten in der H-L- bzw K-L-Ebene jedoch sehr asymmetrisch um dem Zentralpeak verteilt, welches sich ebenfalls mit obigem Modell erklären ließe, würde man die interne Struktur der Einheitszelle berücksichtigen.

In allen Filmen mit Satellitenpeaks verliefen die Modulationswellenvektoren entlang der kubischen H- oder K-Richtung. Die dazugehörigen Modulationsamplituden waren dabei immer in transversaler Richtung zu den Modulationswellenvektoren (senkrecht und parallel zur

Substratgrenzfläche), aber nie in longitudinaler Richtung orientiert. Letzteres war dadurch erkennbar, dass entlang der H- (bzw. K-)-Scans der $(H',0,0)$ - (bzw. $(0,K',0)$ -)-Reflexe ($H',K' \in Z$) keine Satellitenpeaks zu finden waren, bzw. bei beliebigen kubischen Bragg-Reflexen (H',K',L') ($H',K',L' \in Z$) mit gleichem H' - und L' - (oder K' - und L' -) Index aber variablen K' - (H' -) Index entlang des K- (H-)Scans die gleiche Intensitätsverteilung gab. Dies wurde im Modell dadurch berücksichtigt, indem man von einer Modulations von *Zwillingsdomänen* ausging, deren Einheitszellen nicht verzerrt sind.

Die noch dickeren Filme ($D > 200\text{nm}$) waren ebenfalls verzwilligt und im Mittel pseudomorph auf das Substrat gewachsen, jedoch war ihre Struktur monoklin ($P2_1/m$), ähnlich der orthorhombischen Pbnm-Symmetrie. Bei (fast) allen beobachteten Zwillingsdomänen war die lange Achse der monoklinen Einheitszelle senkrecht zur Substratgrenzfläche orientiert. Die Verzwilligung findet - wie bei den triklinen Filmen - ebenfalls durch Spiegelung der beiden kurzen monoklinen Achsen an der kubischen (100)- bzw. (010)-Ebene statt, wobei beide Paare von Zwillingsindividuen ungefähr gleich häufig vorkamen. Im Gegensatz zu den dünneren Filme war aber keine Periodizität der Domänenanordnung erkennbar (z.B. durch Auffinden von Satellitenpeaks).

Man unterscheidet — wie bei den triklinen Filmen — die Bragg-Reflexe der monoklinen Symmetriegruppe in *kubische* Bragg-Reflexe und Überstrukturreflexe, wobei in diesem Fall zusätzliche, monokline Überstrukturreflexe vom Typ (Halb, Halb, Ganz) und (Ganz, Ganz, Halb) zu finden sind, welche bei der triklinen Symmetrie nicht vorkommen. Bei diesen dicken, monoklinen Filmen gab es bei allen untersuchten Reflexen nur Zwillingspeaks, aber keine Zentral- oder Satellitenpeak. Im Unterschied zu den triklinen Filmen liegen die Zwillingspeaks gleicher Bragg-Reflexe vom reziproken Gitterstab ausgehend in H- und in K-Richtung alle beim gleichen L-Wert.

Entlang der spekulären Richtung $(0,0,L')$ sind die Zwillingspeaks aufgrund der Orientierung der langen, monoklinen Achse in Normalenrichtung nicht aufgespalten, sondern liegen alle auf einem Peak, welcher sich auf dem reziproken Gitterstab des Substrates befindet. Bei Bragg-Reflexen mit beliebigen Indizes (H',K',L') findet man eine Aufspaltung der Zwillingspeaks in H- (K-) Richtung, falls der K' - (H' -) Index ungleich Null ist. Als Zwillingswinkel wurde bei den untersuchten Filmen der Winkel $\Phi \approx 0.45^\circ$ gefunden.

Während bei den *kubischen* Reflexen die Intensität aller zum Bragg-Reflex gehörenden Zwillingspeaks ähnlich hoch ist, findet man — wie bei den triklinen Filmen — bei den Überstrukturreflexen (in der Regel wegen unterschiedlich großen Struktur Faktoren bei diesen Reflexen) starke Differenzen an der Intensitätsstärke der Zwillingspeaks.

Bei zwei der drei dickeren Filme ($La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3(360\text{nm})$, $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3(195\text{nm})$) findet man zusätzlich zu den beschriebenen Domänen noch weitere Minoritätsdomänen, welche anhand von schwacher Zwillingspeaks entlang der $(0,0,L')$ -Bragg-Reflexe in H- und K-Richtung aufgespalten waren. Ob die Minoritätsdomänen von einer triklinen oder von ein monoklinen/orthorhombischen Struktur stammen, wobei letztere dann eine lange c-Achse

mit $[1, 0, 0]$ - bzw. $[0, 1, 0]$ - Orientierung haben müssten, muss in zukünftigen Experimenten untersucht werden.

9.1.4 Untersuchung der Struktur von Manganitfilmen verschiedener Dicken bei tiefen Temperaturen

Bei drei Filmen unterschiedlicher Dicke, dem 25nm Film LSM_F6, dem 75nm Film LSM_F4 und dem 360nm Film C4_LSM1, wurde dessen Struktur bei tiefen Temperaturen ($T=150\text{K}$ bzw. $T=110\text{K}$) untersucht. Man fand bei allen drei Filmen eine monokline $P2_1/m$ -Symmetrie.

Während der 360nm dicke Film im Wesentlichen die gleiche Struktur wie bei Raumtemperatur aufwies, d.h. nur Zwillingspeaks aber keine Zentral-/Satellitenpeak besaß, änderte sich die Struktur der dünneren Filme von triklin bei Raumtemperatur zu monoklin bei tiefen Temperatur. Im Vergleich zum dicken Film beobachtete man einige Unterschiede in der monoklinen Struktur:

So beobachtete man bei den dünneren Filme weiterhin Zentral- und Satellitenpeaks, welche die gleiche Separation voneinander wie bei Raumtemperatur hatten, d.h. man fand die gleiche mittlere Domänenlänge L_0 und die gleiche Standardabweichung ΔL . Gemäß der monoklinen Symmetrie sind die zwei weitere Parameter aufgrund der Einheitszelle der Zwillingsdomäne immer Null: $slope_z=0$ und $sepL=0$. Des Weiteren war der Wert für den Parameter $slope_y$ (Zwillingswinkel) bei beiden untersuchten Proben kleiner als der Zwillingswinkel bei trikliner Symmetrie. Die lange, monokline Achse war bei dünnen Filmen — wie bei den dicken Filmen — in Normalenrichtung orientiert.

Neben den strukturellen Reflexen fand man bei den dickeren Filmen, d.h. beim 75nm und 360nm (aber auch beim 195nm und 250nm) Film zu tiefen Temperaturen weitere, sehr wenig intensive Überstruktureflexe mit den pseudo-kubischen Indizes (Halb,Ganz,Ganz) bzw. (Ganz,Halb,Ganz), welche nicht zu den monoklinen Reflexen der gefundenen Domänen gehören. Diese Reflexe haben die Charakteristik, dass ihre \vec{Q} -Positionen nicht zu der Matrix der anderen Domänen gehören, sondern hatten geringe Positionsabweichungen in der L-Richtung und in der Richtung des halbzahligen Indizes. Die gefundenen Überstruktureflexe waren im Gegensatz zu den strukturellen Reflexen nicht in Zwillings- oder Satellitenpeaks aufgespalten, sondern bestanden in der Regel nur aus einem Peak. Des Weiteren waren die Reflexe in der Scan-Richtung des halbzahligen Index stark verbreitert, während entlang der beiden anderen senkrecht stehenden Richtung nur Halbwertsbreiten wie bei den anderen Filmpeaks erreicht wurden.

In Analogie zu den Ergebnissen der $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ -Einkristalle bei tiefen Temperaturen wurde die Ursache für diese Reflexe der Orbital-Polaron-Ordnung zugeschrieben, welche die Leitfähigkeit von ferromagnetischen Manganite hemmt. Aufgrund der geringen Intensität dieser Reflexe, insbesondere beim 75nm Film, und ihrer Abwesenheit bei noch dünneren Fil-

men wurde angenommen, dass die Orbital-Polaron-geordneten Regionen im Gegensatz zum Einkristall nur lokal, embryonal und kurzreichweitig vorkommen, welches die anormale Verbreiterung dieser Reflexe und die geringe Widerstandszunahme (mit tieferen Temperaturen) erklären könnte.

9.1.5 Temperaturabhängige Strukturuntersuchung der Filme

Temperaturabhängig zwischen 10K und 300K wurden exemplarisch einige strukturelle Reflexe (kubische Bragg-Reflexe und Überstruktureflexe) vom 25nm Film LSM_F6, vom 75nm Film LSM_F4 und vom 360nm Film C4_LSM1 gemessen. Ergänzend wurde noch jeweils ein kubischer Bragg-Reflex vom 10nm Film C4_LSM6 und vom 10nm Film LSM_F7 temperaturabhängig untersucht. Des Weiteren wurde noch jeweils ein Orbital-Polaron-Ordnungsreflex von den Proben LSM_F4 (75nm) und C4_LSM1 (360nm) gemessen.

Der dicke Film (C4_LSM1 (360nm)) blieb im gesamten, untersuchten Temperaturbereich im wesentlichen monoklin, und es wurde lediglich eine starke Intensitätsabnahme bei den untersuchten kubischen Bragg-Reflex (0,0,4) und monoklinen Überstruktureflex (-1,0,3.5) beobachtet, welche man durch den Debye-Waller-Faktor erklären konnte.

Strukturelle Phasenübergänge von einer monoklinen Struktur bei tiefen Temperaturen zu einer triklinen Struktur bei hohen Temperatur fand man bei den dünneren Filmen LSM_F6 (25nm), LSM_F4 (75nm) und C4_LSM6 (10nm). Zwischen den beiden strukturellen Phasen existiert ein breiter Übergangsbereich von einer Temperaturbreite von $\Delta T \approx 100\text{K}$, in welchem beide Strukturen gleichzeitig anzutreffen sind. Der Temperaturbereich des Phasenübergangs verschob sich mit abnehmender Filmdicke zu tieferen Temperaturen: während beim 75nm Film der Koexistenzbereich beider Phasen im Bereich 170K-270K liegt, fand man beim 25nm Film LSM_F6 (und auch beim 10nm Film C4_LSM6) einen Temperaturbereich zwischen 100K-200K.

Die gleichzeitige Existenz beider Phasen im Phasenübergangsbereichs konnte anhand des parallelen Vorhandenseins der Satellitenpeaks bzw. der Zwillingsspeaks des spekulären Bragg-Reflexes (0,0,4) und des monoklinen Überstruktureflexes (-1,0,3.5) (bzw. (-1,1,3.5)) durch einen Widerspruchsbeweis nachgewiesen werden.

Da beim 10nm Film LSM_F7 anhand des kubischen (0,0,5)-Bragg-Reflexes nicht eindeutig ein struktureller Übergang zur monoklinen Phase bestimmt werden konnte, und bei den dünneren Filmen LSM_F6 (25nm) und C4_LSM6 (10nm) auch bei tiefen Temperaturen anhand von schwacher Satellitenpeaks der spekulären Bragg-Reflexen Indizien lieferten, bei welchen in wenigen Bereichen des Films immer noch eine triklone Symmetrie existiert, wohingegen im dickeren Film LSM_F4 (75nm) keine solchen Bereiche gefunden wurden, wurde postuliert, dass die triklone Struktur eher in der Nähe der Substratgrenzfläche, während die monokline Struktur eher in Oberflächennähe der Filme zu finden ist.

Es ist davon auszugehen, dass ein geringer Bereich der Filme in der Nähe der Substrat-

grenzfläche aufgrund von Gitterverspannungen auch bei tiefen Temperaturen triklin bleibt, wobei die Anzahl der Filmlagen mit trikliner Struktur sehr gering sein muss, so dass die Intensität an den Satellitenpositionen nur bei den dünneren Filmen zu beobachten war. Bei geringen Gitterverspannungen — wie bei den dicken Filmen oder Bereiche fern von der Substratgrenzfläche — bevorzugen die Manganite eher die monokline Struktur, deren Analogon, die orthorhombische Pbnm-Struktur, bei den Volumenkristallen gleicher Zusammensetzung bei tieferen Temperaturen zu finden ist.

Es wird weiter postuliert, dass die Grenze zwischen monokliner und trikliner Struktur im Mittel parallel zur Substratgrenzfläche verläuft und im Temperaturbereich des strukturellen Phasenübergangs mit abnehmender Temperatur von der Oberfläche zur Grenzfläche sich reversibel verschiebt. Beim dünnen Film LSM_F7 (10nm) sind die für die Gitterverspannungen nötigen Energien klein genug, so dass der Film im gesamten, untersuchten Temperaturbereich die Struktur triklin und homogen bleiben konnte.

Für die Filmstruktur des dünnen LSM_F7 (10nm) Films findet man gute Übereinstimmung mit den XRD-Daten und den mit den Diffraction-Kontrast-TEM-Bilder von Lebedev et al. [23]. Jedoch bezüglich der Grenzfläche zwischen monokliner und trikliner Filmstruktur müssen die Postulate mit weiteren Messungen bei Streuung unter streifenden Einfall detaillierter überprüft werden.

Einen direkten Einfluss der Substratstruktur auf die Gittersymmetrie des Filmes wurde nicht gefunden, jedoch wurde bei den dünnen Filmen ($D < 50\text{nm}$) unterhalb des strukturellen Phasenüberganges des Substrates von kubischer zu tetragonaler Symmetrie (bei ca. 105K) eine spürbare Verbreiterung der Filmpeaks (insbesondere der Zentralpeaks) beobachtet, welche parallel zur Aufspaltung der Substratpeaks verläuft.

Bei den dickeren Filmen (LSM_F4 (75nm), C4_LSM1 (360nm)) wurde der gefundene Orbital-Polaron-Ordnungsreflex (0,0,5,4) in seinem Temperaturverhalten untersucht. Er ist nur bei tiefen Temperaturen zu finden, und verschwindet oberhalb des Übergangsbereichs (75nm Film: $110\text{K} < T < 210\text{K}$), 360nm Film: $130\text{K} < T < 210\text{K}$) vollständig. Das Verschwinden dieses Peaks war nicht direkt mit dem strukturellen Phasenübergang (monoklin-triklin) korreliert, welche bei beiden Proben zu höheren Temperaturen angetroffen wurde.³ Man fand im Temperaturverhalten dieser Reflexe eher Korrelationen mit den Transportmessungsdaten dieser Filme.

³Beim 360nm Film C4_LSM1 wurde nur eine monokline Struktur gefunden. Jedoch in Analogie zu den anderen, untersuchten Proben und dem Phasendiagramms des Volumenkristalls ist zu erwarten, dass oberhalb des untersuchten Temperaturbereichs ein struktureller Phasenübergang von monokliner zu trikliner Struktur stattfinden wird.

Beim 75nm Film ist es nicht ausgeschlossen, dass der Übergangsbereich des Orbital-Polaron-Ordnungsreflexes zu höheren Temperaturen liegen kann, weil zur Zentrierung des Reflexes aus Zeitgründen nur eine Iteration (die gemessenen H-, K- und L-Scans) gemacht wurde.

9.2 Korrelation von strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Manganitfilme

9.2.1 Magnetisierung

Alle untersuchten Manganit-Filme waren bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch. Abgesehen von den dünnen Filmen LSM_F19 (26nm) und C4_LSM6 (10nm), wurden bei allen Manganit-Filmen zwei Phasenübergänge gefunden. Die maximale Magnetisierung von der ferromagnetischen Phase zu tieferen Temperaturen - es wurde bei einem externen Magnetfeld von 50Oe bzw. 100Oe gemessen - ist bei den dünneren Filmen ($10\text{nm} < D < 75\text{nm}$) ungefähr bei $2.0\text{--}2.5\mu_B/\text{Mn-Ion}$, bei den dickeren Filmen dagegen nur ($D \geq 195\text{nm}$) bei $1.7\mu_B/\text{Mn-Ion}$. Die Magnetisierung der ferromagnetischen Phase zu höheren Temperaturen hat nur ein Bruchteil von diesem Wert. Man findet für sie bei den dünneren Filmen ($25\text{nm} \leq D \leq 75\text{nm}$) nur $0.8\%\text{--}1.1\%$ und bei den dickeren Filmen ($D \geq 195\text{nm}$) zwischen $2.5\%\text{--}9\%$ des maximalen Wertes.

Die maximale Magnetisierung erreicht bei den Filmen einen deutlich geringeren Wert als bei entsprechenden Volumenkristalle (z.B. $3.7\mu_B/\text{Mn-Ion}$ für $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Volumenkristall). Die Ursache des geringeren Wertes können Auswirkungen durch die epitaxialen Verspannung mit dem Substrat sein.

Bei den dünneren Filme ($10\text{nm} \leq D \leq 75\text{nm}$), für welche man zwei Curie-Temperaturen gefunden hatte, lag die höhere Curie-Temperatur zwischen $300\text{K}\text{--}320\text{K}$ und die niedrigere bei Temperaturen zwischen $210\text{K}\text{--}235\text{K}$. Bei den dickeren Filme ($D > 200\text{nm}$) findet man entsprechende höhere Curie-Temperatur ebenfalls bei $300\text{K}\text{--}320\text{K}$, die niedrigere hat dagegen andere Werte als beim dünnen Film ($T_{C,1} \approx 130\text{K}$ bzw. $T_{C,1} \approx 210\text{K}$). Bei den dünnen Filmen mit nur einer ferromagnetischen Phase liegt der Curie-Punkt im Temperatur-Bereich zwischen den beiden Curie-Temperaturen dickerer Filme (und gleicher Zusammensetzung).

Die Beobachtung von zwei Curie-Temperaturen wurde bei den Volumenkristallen mit Domänenbereiche der Probe mit unterschiedlicher Zusammensetzung interpretiert. Diese Vermutung konnte bei den Filmen nicht vollständig ausgeschlossen werden. Es könnte aber — aufgrund der Kopplung von Struktur mit elektronischen Eigenschaften — auch mit einer unterschiedlichen epitaxialen Verspannung innerhalb des Filmes gedeutet werden, wobei die Unterschiede der elektronischen Eigenschaften innerhalb des Manganitfilmes insbesondere bei den dicken Filmen ausgeprägt wären.

9.2.2 Leitfähigkeit

Gekoppelt mit dem para-/ferromagnetischen Übergangs der Filme ändert sich die Leitfähigkeit — wie bei den Volumenkristallen gleicher Zusammensetzung — von isolierendem ($d\rho/dT$

<0 bei $T > T_c$) zu metallischem ($d\rho/dT > 0$ bei $T < T_c$) Temperaturverhalten.⁴ Sichtbar war die Kopplung, Magnetismus mit Leitfähigkeit, nur bei der niedrigeren Curie-Temperatur $T_{C,1}$. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass diese Kopplung auch für die höhere Curie-Temperatur $T_{C,2}$ beobachtbar sein würde, hätte man eine größere Häufigkeit von entsprechenden Domänenbereichen (größeres magnetisches Moment).

Zu niedrigeren Temperaturen wurde bei den dickeren, aber auch bei manchen dünneren Filmen (wie z.B. LSM_F3 (240nm), LSM_F4 (75nm) oder C4_LSM6 (10nm)) eine Änderung der Leitfähigkeit in ein isolierendes Temperaturverhalten ($d\rho/dT < 0$) beobachtet. Es wird davon ausgegangen, dass der Ladungstransport — in Analogie zu den Volumenkristallen — durch Bildung von geordneten Orbital-Polaronen gehemmt wird.

9.2.3 Korrelationen

Bei den dünnen Filmen beobachtet man eine deutliche Korrelation zwischen dem strukturellen Phasenübergang, dem Beginn der Magnetisierungskurve und dem Wechsel zu metallischen Transportverhalten ($d\rho/dT > 0$):

Die Curie-Temperatur $T_{C,1}$ liegt bei den dünnen Filmen C4_LSM6 (10nm), LSM_F6 (25nm) und LSM_F19 (26nm) unabhängig von der Filmzusammensetzung bei $T_c \approx 210\text{K}$. Ab der gleichen Temperatur beginnt bei den untersuchten Filmen (C4_LSM6 (10nm), LSM_F6 (25nm)) auch der strukturelle Phasenübergang von trikliner zu monokliner Struktur.

Parallelen zwischen den strukturellen und elektronischen Eigenschaften findet man auch bei den Filmen LSM_F7 (10nm) und LSM_F4 (75nm): Beim Film LSM_F7 (10nm) wurde zwar der strukturelle Phasenübergang zur monoklinen Symmetrie nicht eindeutig identifiziert, jedoch entspricht das Temperaturverhalten der Intensitäten von Zentral- bzw. Satellitenpeak im Bereich $T < 300\text{K}$ demjenigen von den anderen untersuchten Filmen im Bereich ihres strukturellen Phasenüberganges. Dies korreliert mit der Magnetisierungskurve unterhalb der Curie-Temperatur $T_{C,1} = 260\text{K}$. Beim Film LSM_F4 (75nm) sind ebenfalls Parallelen zwischen strukturellem Phasenübergang (ab 270K) und Magnetisierungskurve (Curie-Temperatur $T_{C,1} = 225\text{K}$) festzustellen, welche beide sehr ähnlich verbreiterte Phasenübergänge haben. Jedoch ähnelt das Temperaturprofil des gefundenen Orbital-Polaron-Ordnungsreflexes ebenfalls (unterhalb von 210K) der Magnetisierungskurve. Im Vergleich mit der Transportmessung kann man beobachten, dass bei tiefen Temperaturen eine leicht ferromagnetisch-isolierende Phase ($d\rho/dT < 0$) übergeht. Jedoch die maßgebliche Kopplung zwischen Magnetisierung und Struktur ist wie bei den dünneren Filmen die verspannte Struktur mit dem Substrat.

Beim dickeren Film C4_LSM1 (360nm), bei welchem im Temperaturbereich unterhalb 300K kein struktureller Phasenübergang gefunden wurde, sind Parallelen zwischen Magnetisierungskurve ($T_{C,1} \approx 130\text{K}$ bzw. $T_{C,2} \approx 300\text{K}$) und Orbital-Polaron-Ordnungsreflex möglich,

⁴Bei manchen Filmen wird anstatt eines metallischen Temperaturverhaltens der Leitfähigkeit nur einen geringfügig größeren Quotienten $d\rho/dT$ beobachtet.

welcher unterhalb von 210K zu messen ist. Zur eindeutigen Bestimmung wäre hierfür eine Leitfähigkeitsmessung nötig, bei welchem man beim Erscheinen dieses Reflexes ein Wechsel zu isolierendem Elektronentransport ($d\rho/dT < 0$) erwarten würde. Jedoch sind für diesen Film keine Daten zur Transportmessung erhältlich.

Zur Korrelation von Struktur und Transport der dünnen Filmen wurde qualitativ folgendes Modell postuliert (welches allerdings nicht alle beobachteten Effekte zufrieden erklären konnte): Wegen des kleineren mittleren Zwillingwinkels der monoklinen Struktur gegenüber der triklinen sind auch die Oktaederverkippungen in dieser strukturellen Phase kleiner, welches zur Folge hat, dass die Wahrscheinlichkeit des Elektronen-Hoppings und des Elektronen-Transportes wegen des geringen Winkels entlang der Mn-O-Mn-Bindung größer sind. Daher findet man bei den dünnen Filmen bei trikliner Symmetrie eher isolierendes, bei monokliner Symmetrie eher metallisches Transportverhalten. Durch diesen Einfluss der Struktur auf den Elektronentransport werden die Curie-Temperaturen in Richtung bzw. zum Beginn des strukturellen Phasenüberganges verschoben. Jedoch haben — im Vergleich zum Volumenkristall — alle dünnen Filme ($D < 100\text{nm}$) eine metallische Leitfähigkeit, was Folge der Verspannung mit dem Substrat ist. Zu tiefen Temperaturen findet man bei ihnen meistens eine ferromagnetisch-metallische Phase.

Die dickeren Filme ($D \geq 195\text{nm}$) haben zu tiefen Temperaturen — ähnlich den Volumenkristallen gleicher Zusammensetzung — aufgrund der Bildung von geordneten Orbital-Polaronen eine ferromagnetisch-isolierende Phase.

9.3 Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass alle untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Filme, unabhängig von der Proben-Temperatur, mehrere Typen von Zwillingsdomänen bilden, deren Strukturen alle denen des entsprechenden Volumenkristalls ähneln und welche sich in Abhängigkeit der Filmdicke mehr oder weniger periodisch in einer Reihe ohne Versetzungen und ohne Kleinwinkel-Korngrenzen anordnen. Als Ursache dieses Filmwachstums wurde die epitaxiale Verspannung aufgrund einer im Vergleich zum SrTiO_3 -Substrat geringfügig unterschiedlichen Fläche der Manganiteinheit zelle in der gemeinsamen Grenzfläche ausgemacht. Die epitaxialen Verspannungen ändern nahe der Grenzfläche die kovalenten Bindungswinkel des Films und beeinflussen auf diese Weise die elektronischen Eigenschaften des Manganits. Aber detailliertere Fragen zum Verspannungsprofil des Films konnten bisher nur sehr vage beantwortet werden. In den folgenden Absätzen werden mögliche zukünftige, weiterführende Untersuchungen vorgeschlagen, mit welchen man die noch offenen Fragen beantworten könnte:

- Eine weitere Methode sind Röntgenstreuexperimente unter streifendem Einfall und mit zu variierendem Einfallswinkel, um, mittels Änderung der effektiven Eindringtiefe, experimentell die Gitterstruktur in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand bestimmen zu können. Allerdings kann die evaneszente Röntgenstreuung nur bei den dünneren Filmen ($D \leq 25\text{nm}$) sinnvoll angewendet werden, da die ausgeprägtesten Strukturänderungen nur nahe der Substrat-Grenzfläche zu erwarten sind. Es ist bei Verwendung der evaneszenten Methode wichtig, eine deutlich intensivere Synchrotronstrahlung als bei den bisherigen Experimenten zu haben, da bereits in den vorangegangenen Messungen unter streifenden Einfallen für die *kubischen* Film-Bragg-Reflexe eine lange Messzeit nötig war, um eine ausreichende Statistik für die Satelliten- und Zwillingspeaks (von dünnen Filmen) zu erhalten. Bei vielen der Überstruktureflexen waren lange Zählzeiten schon unter nicht-streifenden Röntgenstrahl-Bedingungen notwendig, so dass, gleiche Bedingungen vorausgesetzt, unter streifendem Einfall die Überstruktureflexe in den üblicherweise in den Synchrotrons zur Verfügung stehenden Messzeiten nicht detektierbar wären.

- Ein alternativer Zugang zur Bestimmung einer detaillierten tiefenabhängigen Filmstruktur könnte man mittels Röntgenstreuungsmessungen, möglichst unter streifenden Einfall, während des Filmwachstums machen. Dies ist ein technisch schwieriges und zeitlich sehr aufwendiges Experiment, da die Wachstumsbedingungen des Films und seiner Umgebung während des Messexperimentes konstant gehalten werden müssen und zusätzlich die Probe möglichst nach allen Richtungen und in einem großen Winkelbereich frei drehbar sein soll, sowie der Einfall von dem auftreffenden bzw. dem gestreuten Röntgenstrahl in möglichst vielen Richtungen möglich sein soll. Das Filmwachstum muss für solche Experimente entweder sehr langsam sein, so dass man während des Wachstums gleichzeitig die Messungen durchführen

kann, oder alternativ muss der Wachstumsprozess zum Messen der Probe immer wieder unterbrochen werden.

Diese Methode hätte den Vorteil, dass zum einen zur Filmstruktur gleichzeitig der Parameterbereich (Temperatur, Druck, Zusammensetzung) bestimmt werden kann, bei welchem die Manganitfilme unter Ausbildung von periodischen Zwillingsdomänen wachsen, und dass zum anderen auch dickere Filme tiefenabhängig in ihrer Struktur untersucht werden können, falls die Bedingungen des Filmwachstums so eingestellt werden könnten, dass sich beim Wachstum weiterer Schichten die tiefergelegenen Filmlagen in ihrer Struktur nicht mehr ändern.

- Eine ausführlichere Untersuchung der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe (Überstrukturreflexe (pseudo-kubische Notation) vom Typ (Halb,Ganz,Ganz) bzw. (Ganz,Halb,Ganz)), welche man bei den dickeren Filmen zu tiefen Temperaturen gefunden hatte, wäre ebenfalls nötig. Einerseits bräuchte man eine größere Mappe dieser Reflexe (bei allen bisher untersuchten Filmen), um daraus Gitterabstände, evtl. Aufspaltungen der Reflexe im \vec{Q} -Raum oder Korrelationslängen besser bestimmen zu können. Andererseits fehlen temperaturabhängige Studien dieser Art von Reflexen bei den bisher nicht detaillierter untersuchten Proben, um die Korrelation der Orbital-Polaron-Ordnung zum Transport sicherer zu bestimmen. In Analogie zu den Studien der Reflexe in Manganit-Volumenkristallen gleicher Zusammensetzung (siehe J. Geck et al. [27]) würde man auch hier mit einer resonanten, polarisationsabhängigen und azimuthalabhängigen Röntgenstreuungsmessungen bei Energien an der Mangan K-Kante oder an den Lanthan L-Kanten detailliertere Informationen gewinnen.

- Während die bisherigen numerischen Modellrechnungen bereits mit einem Elektron pro Einheitszelle die Intensitätsverteilung der Filme in der Nähe der *kubischen Bragg-Reflexe* schon relativ gut beschreiben können, benötigt man die vollständige Struktur der Einheitszelle, um auch die Intensitätsverteilung von Überstrukturreflexen berechnen zu können, welche sich bei den Experimenten meist als sehr asymmetrisch erwies. Neben einer deutlich längeren Rechenzeit stellen vor allem die Ermittlung der - bei monokliner $P2_1/m$ - bzw. bei trikliner $F\bar{1}$ -Struktur - unbekanntes, zehn bzw. zwölf neuen Parameter aufgrund der Freiheiten in den Atompositionen ein Problem dar.

- Eine weitere wünschenswerte Verbesserung der numerischen Rechnungen wäre, wenn die Modell-Parameter als eine Funktion vom Abstand zur Substratgrenzfläche veränderbar wären ⁵, so dass man in den Intensitätsberechnungen das Verspannungsprofil des Filmes (von allen seinen Domänen), seine Gitter-Parameteränderung in Richtung der Grenzflächennormalen, seine Interferenz mit dem Substrat, sowie die Substratintensität mitberücksichtigen

⁵Erwartet wird entsprechend des Modells eine Zunahme des Zwillingswinkels Φ mit dem Abstand zur Substratgrenzfläche. Desweiteren ist in Grenzflächennormalenrichtung auch eine Änderung Domänenlängenverteilung (d.h. L_0 und ΔL) möglich.

könnte. Es wären dann Modellrechnungen möglich, welche den Verlauf der reziproken Gitterstäbe von Zentral-, Satellitenpeaks und Zwillingspeaks simulieren könnten. Auf diese Weise würden berechnete H-L- oder K-L-Mappen der Film-Reflexe direkt mit den Messergebnissen korrespondieren. Allerdings benötigt man dafür deutlich leistungsfähigere Rechner und bessere, auf Rechengeschwindigkeit optimierte Software-Programme.

- Eine schnellere, dafür aber etwas „unsaubere“ Methode zur Berechnung der Intensitätsverteilung der nahezu periodischen Zwillingsdomänenanordnung erhält man möglicherweise, falls man die Streuintensität einer kurzreichweitig angeordneten, linearen Atomkette (dies entspricht hier die kurzreichweitig angeordneten Zwillingsdomänen) mit dem Streubild der beiden Zwillingsindividuen multipliziert, wobei Letzteres - in diesem Fall sind die beiden Zwillingsindividuen miteinander unkorreliert - aus der Längenverteilung einer Zwillingsdomäne errechnet wird. Wichtig ist dabei, dass der Intensitätsbeitrag aus den individuellen Zwillingsdomänen entsprechend der Position ihres Zwillingspeaks zentriert ist. Die Parameter der beiden Intensitätsbeiträge sind miteinander korreliert, d.h., der Mittelwert und die Standardabweichung haben bei der kurzreichweitig angeordneten, linearen „Atomkette“ den doppelten Wert wie bei den individuellen Zwillingsdomänen, da zwei Zwillingsdomänen für eine Periodenlänge benötigt werden.

Eine Multiplikation im reziproken Raum entspricht einer Faltung im Realraum, welches bedeutet, dass mit dieser vereinfachten Rechnung der Anschluss der Zwillingsdomänen bei einer völlig periodischen, gemittelten Strukturen zwar gewährleistet wäre, aber dass aufgrund der Varianzen Leerstellen oder Doppelbesetzung von Einheitszellen an der Nähe den Domänengrenzen bzw. laterale Verschiebung bei den Domänenanschlüsse entstehen können. Wahrscheinlich haben diese Defekte im Streubild nur Auswirkungen auf Interferenz-Effekte an den Flanken der Satelliten- bzw. Zwillingspeaks, welche man in den gemessenen Intensitätsverteilungen ohnehin nur in Andeutung beobachten konnte. Jedoch sollte zur Überprüfung vorher die Qualität der mit dieser Methode errechneten Intensitätsprofile mit den Intensitätsprofile aus der Matrix-Methode (korrekte Methode) verglichen werden. Erhält man mit der schnelleren Rechenmethode im Wesentlichen äquivalente Profile, wäre es möglich bei gleicher Rechenleistung eine weitere Dimension (d.h. Abhängigkeiten vom Abstand zur Grenzfläche) mitzubersichtigen.

- Abgesehen von den Wachstumsparameter des Films ist auch ungeklärt, bei welchen Strukturunterschiede zwischen Manganit-Film und Substrat eine periodische Zwillingsdomänenanordnung beobachtet werden kann, bei welchen strukturelle und elektronische Eigenschaften korreliert sind, bzw. bei welchen man ein eine signifikante Änderung der magnetischen bzw. elektronischen Eigenschaften findet, wenn man diese mit dem Volumenkristall vergleicht. Es ist z.B. nicht ausgeschlossen, dass die offensichtliche Korrelation zwischen Struktur und Magnetismus bei den untersuchten Filmen nur deshalb vorhanden ist, weil bei geringfügig abweichender Zusammensetzung im Volumenkristall-Manganite

ein Kreuzungspunkt der Phasenübergänge von Struktur und Magnetismus/Leitfähigkeit (Sr: $x=0.17$, $T=260\text{K}$) zu finden ist. Jedoch diese Vermutung kann nur mit weiteren Filmen mit anderer Zusammensetzung geklärt werden. Daher wäre es nötig, eine langwierige, systematische Studie durchzuführen, bei welcher man Gitterfehlerorientierung des Substrats bzw. Gitterfehlpassung zum Substrat variiert bzw. andere Substrate verwendet. Eine Variation der Gitterfehlpassung mittels Änderung der Sr-Konzentration oder Substitution des A-Kations durch andere SeltenenErd- oder Erdalkali-Elemente hat leider zur Folge, dass sich parallel auch die strukturellen und elektronischen Phasenübergänge des entsprechenden Volumenkristalle ändern, so dass die Auswirkung der Gitterfehlpassung nicht eindeutig von den Änderungen der intrinsischen Eigenschaften der Zusammensetzung getrennt werden kann. Besser wäre die Variation der Gitterfehlpassung durch eine Änderung des Substrates, jedoch hat man nur geringe Auswahl zur Verfügung bei welcher die Manganitfilme epitaktisch wachsen.