

Strukturelle Relaxation
von epitaktischen, dünnen
La/Sr-Manganitfilmen
in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr.rer.nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

ULRICH MANFRED GEBHARDT

aus Heilbronn am Neckar

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Dosch

Mitberichter: Prof. Dr. B. Keimer

Eingereicht: 3. 6. 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 1. 2006

Institut für Theoretische und Angewandte Physik
der Universität Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

English summary	vii
1 Einleitung	1
2 CMR - Materialien	7
2.1 Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften	8
2.1.1 Kristallfeldaufspaltung	9
2.1.2 Jahn-Teller-Verzerrung	11
2.1.3 Orbitalordnung	12
2.2 Leitfähigkeit	16
2.2.1 Mott-Hubbard-Isolator	16
2.2.2 Ladungstransfer-Isolator	18
2.3 Magnetismus	21
2.3.1 Hubbard-Modell im Heisenberg-Bild	21
2.3.2 Superaustausch	22
2.3.3 Doppelaustausch	26
2.3.4 Elektron-Phonon-Kopplung	28
2.4 Orbital-Polaron-Ordnung	30
2.5 Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	33
3 Oktaedrische Verkipfung von Perowskiten	43
3.1 Auswirkung der oktaedrischen Verkipfung	44
3.2 Einfluss des A-Kations auf die Oktaederverkipfung	49
3.3 Raumgruppen von Sr-dotierten Lanthan-Manganiten	52
3.3.1 Orthorhombische Pnma- (bzw. Pbnm-) Struktur	52
3.3.2 Rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur	59
3.3.3 Monokline $P2_1/m$ -Struktur	65
3.3.4 Triklone $F\bar{1}$ -Struktur	69

4	Dünne Manganitfilme	73
4.1	Wachstumstypen von dünnen Filmen	73
4.2	Wachstum der Manganitfilme	75
4.2.1	Struktur des Strontium-Titanats	75
4.2.2	Gitterfehlpassung und Kompensation der Manganitfilme	76
4.3	Bisherige Veröffentlichungen zu strukturellen und elektronischen Eigenschaften	80
5	Modulierte und verzwilligte Strukturen	89
5.1	Verzwilligte Struktur	90
5.1.1	Permutationszwillinge	95
5.1.2	Permutationszwillinge mit zwei pseudo-kubischen Achsen parallel zur kubischen Referenz	99
5.1.3	Permutationszwillinge mit einer pseudo-kubischen Achse parallel zur kubischen Referenz	107
5.2	Modulierte Strukturen	117
5.2.1	Intensitätsberechnung	119
5.2.2	Sinusförmige Modulation des Gitters	121
5.2.3	Modulierte Struktur durch periodische Domänenanordnung von Per- mutationszwillingen	124
5.3	Statistisch verteilte Zwillingsdomänengröße	132
5.3.1	Matrix-Methode	132
5.3.2	Zwillingsmodell für Volumenkristalle: konstante Wahrscheinlichkeit λ des Domänenwechsels	134
5.3.3	Zwillingsmodell für dünne Filme: Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit λ vom Referenzgitter	139
5.3.4	Vergleich mit der eindimensionalen Domänen-Matrix-Methode	159
6	Experimentelle Details	163
6.1	Probenherstellung	163
6.2	Röntgenstreuungsmessungen	166
6.2.1	Röntgenquellen am Max-Planck-Institut in Stuttgart	166
6.2.2	Synchrotron-Quellen	168
6.2.3	Experimente am Synchrotron	169
6.2.4	Korrekturfaktoren	173
6.3	Messung der magnetischen Momente mit dem SQUID-Magnetometer	175

7	Experimentelle Resultate	177
7.1	Überblick der Filmstrukturen	177
7.1.1	Dünne Filme ($D < 50\text{nm}$)	182
7.1.2	Filme der Dicke ($50\text{nm} \leq D \leq 150\text{nm}$)	186
7.1.3	Dicke Filme ($D > 150\text{nm}$)	191
7.1.4	Übersicht der Modellparameter	193
7.1.5	Schema der typischen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Filmstruktur bei Raumtemperatur	201
7.2	Struktur des 25nm Films	203
7.2.1	Struktur bei Raumtemperatur	203
7.2.2	Struktur des 25nm Films bei $T=110\text{K}$	238
7.2.3	Temperaturabhängige Strukturmessungen	242
7.3	Struktur des 75nm Films	250
7.3.1	Struktur bei $T=150\text{K}$	250
7.3.2	Temperaturabhängige Strukturmessungen	258
7.3.3	Struktur bei Raumtemperatur	264
7.4	Struktur des 360nm Films	269
7.5	Temperaturabhängige Strukturen von weiteren dünnen Filmen	278
7.5.1	Struktur des 10nm Films C4_LSM6	278
7.5.2	Struktur des 10nm Films LSM_F7	278
7.6	Überblick über die Strukturergebnisse der detaillierter untersuchten Filme	282
8	Korrelationen zwischen Struktur, Magnetisierung und Leitfähigkeit	283
8.1	Übergangstemperaturen der Manganit - Volumenkristalle	283
8.2	Ergebnisse für die Film-Magnetisierung	286
8.3	Ergebnisse für die Film-Leitfähigkeit	291
8.4	Korrelationen zwischen Magnetisierung und Struktur	294
9	Zusammenfassung	301
9.1	Strukturelle Eigenschaften	301
9.1.1	Allgemeine Charakteristika der Filmstruktur	301
9.1.2	Statistische Methode zur Berechnung der Intensitätsverteilungen von nahezu periodischen Zwillingsdomänenanordnungen	305
9.1.3	Untersuchung der Struktur von Manganitfilmen verschiedener Dicken bei Raumtemperatur	308
9.1.4	Untersuchung der Struktur von Manganitfilmen verschiedener Dicken bei tiefen Temperaturen	311
9.1.5	Temperaturabhängige Strukturuntersuchung der Filme	312
9.2	Korrelation von strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Manganitfilme	314

9.2.1	Magnetisierung	314
9.2.2	Leitfähigkeit	314
9.2.3	Korrelationen	315
9.3	Ausblick	317
A	Begriffsdefinitionen	321
B	Abkürzungen	325
C	Baumpfaddiagramme	327
D	Raumgruppen von Perowskitstrukturen	333
D.1	Atompositionen im Raumgitter	334
E	Überstrukturreflexe des 25nm Films <i>LSM_F6</i> bei Raumtemperatur	383
F	Filmübersicht	393
	Abbildungsverzeichnis	395
	Tabellenverzeichnis	407
	Literaturverzeichnis	409

English summary

Introduction and Motivation

The magnetoresistance, i.e., the change of resistivity induced by an external magnetic field, is a phenomena which can be observed in all metals and semiconductors. In the special case of the transition metal oxides one observes a drastic decrease of the resistance, when applying an external magnetic field on transition metal oxides — but only at a specific temperature range. The resistivity drop is mainly caused by spin-dependent scattering processes of the electrons from the conduction band. It is important that these electrons have a *d*-orbital character from the transition metals.

The large magnetoresistance of manganites is known since 1969, when Searle and Wang [1] observed a large drop in resistivity around the Curie temperature of $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ crystals under a magnetic field. The theoretical work of this phenomena is based on the double-exchange mechanism proposed earlier by Zener [2–5].

In the 1990's there was a renewed interest in the ‘colossal’ magnetoresistance of manganites. One of the reasons for this interest came from the industry, because they needed high-sensitive magnetic sensors for the read heads of magnetic memory devices, which are electronically readable. The other reason came from the fundamental research, because there have been observed insulator-metal-transitions and structural transitions, which are induced by magnetic fields [6, 7]. Additionnally, the intensive research of high-temperature superconductors (cuprates) also helped: Exploiting knowledge from this field, the experience in growing single crystals or thin films as well as the theoretical expertise of strong-correlated electron systems (and their electric and magnetic properties) could be used to explore further the manganites’ properties.

As an outcome of these efforts one learned to tune electronic properties of the manganites, like electron hopping or band filling of the manganite, by choosing the appropriate material parameters, i.e., the chemical composition. One can control the metal-insulator-transition and the magnetic interaction (para-, ferro- or antiferro-magnetism) with electron hopping or with band filling via the kinetic energy of its electrons from the conduction band – aside from other influences, like pressure, temperature or external magnetic field.

More detailed measurements showed that the double-exchange interaction alone cannot sufficiently explain all physical properties of hole-doped bulk manganites. Millis [8,9] descri-

bed that localizing effects of the electron-lattice-interaction play a crucial role for the Curie temperature T_c and for the colossal magnetoresistance of rare-earth manganites. He pointed out that, in particular, biaxial distortions around the manganese lift the degenerate energy levels of the of the Mn e_g -levels, resulting in localized e_g -electrons. The strained-induced localization of e_g -electrons changes the manganite's properties. Origins of biaxial distortions could be the Jahn-Teller-distortion or the strain to the substrate of epitaxially grown films.

The structure not only influence the transport properties of the manganites via biaxial distortions, but also via tilts of the oxygen octahedras. When altering the angle between the d-p-orbitals along the line Mn-O-Mn by tilting the oxygen octahedras, the electron hopping, and consequently the electron conductivity, can also change. Therefore, for a better understanding of the electronic properties it is very useful to perform a detailed crystallographic analysis of the manganites. By means of x-ray diffraction the structural origins of different Bragg reflections can be obtained — even effects like orbital-ordering or charge-ordering, which can be determined by the induced lattice distortions.

Concerning the structural properties of *thin films*, the influences of both the substrate and the film-growth kinetics play a role in addition to internal parameters, such as doping degree, ions radii or Jahn-Teller distortions, which are important for *bulk materials*. Therefore, the variations of possible structures of thin films (and possible influences on electronic properties) are larger than in bulk manganites.

In epitaxial thin film manganites, the strain misfit also affects the biaxial distortion caused by the microscopic clamping of the film to the substrate. The significance of structural changes on the electronic properties can be easily observed when studying several thin film manganites, which differ only in thickness. Their transport properties change as a consequence of the strain misfit: A striking example hereof is found in the paper of Razavi et al. [10], that studied thin manganite films grown epitaxially on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates (i.e., $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$). The authors observed a metallic transport behaviour ($d\rho/dT > 0$) at low temperature, if the manganite film has thickness less than $D \leq 50\text{nm}$. The thick films have instead the expected insulating bulk behaviour ($d\rho/dT < 0$) at low temperature [10].

Objective

This work aims to structurally characterize Razavi's manganite films (denoted as LSMO) on a $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate, featuring the compositions $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ or $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ and a thickness varying between 10nm and 360nm, by x-ray diffraction in dependence of the film thickness and of the sample temperature. These structural results have to be compared with data from TEM measurements as well as from magnetization and transport measurements, to determine the correlation between structural and electronical properties of the manganite films.

Sample growth and experimental setup

The manganite films have been grown on a $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate using pulsed laser deposition. During the deposition the substrate was heated to 760°C while the oxygen pressure was kept at $p_{\text{O}_2}=0.4\text{mbar}$. The film layers were created by bombarding a pulsed KrF- excimer laser with a repetition rate of 5Hz on a rotating target composed of pure oxides (La_2O_3 , MnO_2 , SrO) with the appropriate composition. Subsequent in-situ 1bar oxygen annealing at 900°C for 1h leads to a homogenous oxygen stoichiometry throughout the film.

X-ray diffraction is non-destructive technique which allows a structural investigations of the films. The x-ray diffraction is very sensitive to determine long-ranged or short-ranged periodicities in the electron distribution (with a wavelength in the range between 1\AA and 10^2nm), but the signal is averaged over the whole part of the sample which is penetrated by the x-ray beam. With this method one can easily measure periodic lattices, but also modifications of the crystal symmetry such as strain-induced distortions, etc. Since this results very often to weak diffraction signals, strong x-ray sources, such as synchrotron radiation sources, are needed for the measurement of the manganite thin films.

The synchrotron x-ray diffraction studies have been carried out at beamline X22A of the National Synchrotron Light Source (Brookhaven National Laboratory, USA) and at the wiggler beamline W1 at HASYLAB (DESY, Hamburg). The samples were measured in vertical 4-circle geometry (Phi-fixed mode) using a 10keV x-ray beam, or alternatively 6keV . Additional x-ray experiments have been performed at a rotating anode (Cu-K_{α_1} , 'Siemens-Anlage') and at a standard sealed x-ray tube (Cu-K_{α} , 'großer Vierkreiser') of Dosch's department at the Max-Planck-Institut for metals research. In order to protect the film surface from chemical reactions, during synchrotron experiments the samples were surrounded by He gas, which was confined by a Be-dome of 0.5mm thickness. For experiments which require a sample temperature below room temperature, the sample and the containment were mounted on the cold finger of a closed-cycle He-cryostat which itself was mounted on a standard Eulerian cradle. The sample temperature can be tuned by an Ohmic heater sitting on the tip of the cold finger. A second and larger Be-can encloses the sample, in order to maintain the vacuum around the cold finger needed for reduction of heat convection losses of the cryostat.

Additionally, temperature-dependent measurements of the magnetic moment of the films have been performed on some chosen samples using a SQUID magnetometer. The SQUID magnetometer measures the total magnetic moment of the whole sample. We determined the average magnetic properties of the manganite film by subtracting the diamagnetic signal of the SrTiO_3 substrate from the total magnetic moment. The latter was obtained by an extra reference measurement of the pure SrTiO_3 substrate.

Results

In this thesis a systematic x-ray study of the strain relaxation behaviour of the LSMO films on SrTiO₃(001) (STO) substrates has been performed. It was found that the strained films exhibit an intriguing strain accommodation scenario: they first develop periodic one-dimensional twinning modulation waves which progressively develop into twin domain pattern as the film thickness increases.

At room temperature (RT), the film-substrate lattice mismatch $\epsilon = (a_{LSMO} - a_{STO}) / a_{STO}$ extends from -0.45% (La_{0.88}Sr_{0.10}MnO₃) to +0.95% (La_{0.90}Sr_{0.10}MnO₃) and +0.23% (La_{7/8}Sr_{1/8}MnO₃) [11–14]. However, the film intensity profiles did not depend on the chosen Sr doping, but largely on the film thickness. The lattice miscut angle is found $\alpha < 0.35^\circ$ for all investigated samples and the azimuthal miscut direction covers the whole range $-90^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$ with respect to the cubic [100]-/[010]-direction. Although bulk LSMO has a lower symmetry¹ than STO (cubic Pm $\bar{3}$ m symmetry), the average structure of all investigated LSMO films is pseudomorphic with respect to the STO substrate, leading at RT to a triclinic distortion of F $\bar{1}$ symmetry for the thinner films (D<150nm) and to a monoclinic distortion (P2₁/m symmetry) for the thicker films (D>190nm) [15].

Manganite films can be grown epitaxially on perovskite substrates even for large lattice misfits. A principal reason for this is that a perovskite may also use tilting of oxygen octahedra for strain accommodation at relatively low energy costs — in contrast to conventional film material, which can adjust its lattice parameters to the substrate by stretching or compressing its bond length and thereby paying a high energy penalty. Additionally, manganite single crystals are naturally microtwinning indicating a low energy cost for the domain boundaries [16].

Although the manganite films display lower symmetries, the following notation is written in cubic coordinates, specified as x , y and z in real space and as H , K and L in reciprocal space corresponding to the (pseudo-cubic) Miller indices, which are denoted as H' , K' and L' . Latters are marked the same as the close-by STO Bragg reflection, therefore film Bragg reflections with half-index numbers are also allowed. The reciprocal lattice units (denoted as *r.l.u.*) are based on the STO substrate at RT ($a_{STO}=3.905\text{\AA}$).

Intensity distribution of one-dimensional twinning waves

The film Bragg reflection (0,0,L') in specular direction are found at 1% larger L-values as corresponding substrate reflection implying a pseudo-cubic lattice constant of approximately $c_{LSMO} \approx 3.87\text{\AA}$. Starting from its \vec{Q} -position on the substrate's crystal truncation rod (CTR), the film Bragg reflection displays at RT an interesting intensity distribution with several peak maxima in the H-direction and qualitatively the same intensity distribution

¹Bulk LSMO with Sr doping $\delta=0.10$ and $\delta=0.125$ has at RT orthorhombic (Pbnm), the polycrystalline La-deficient LSMO rhombohedral (R $\bar{3}$ c) symmetry.

in the K-direction, if the film has a triclinic symmetry ($D < 150\text{nm}$). In other directions no further peak maxima have been found aside from the CTR.

For films with triclinic symmetry the key observations are as follows:²

The *thin film scenario* ($D < 50\text{nm}$) is dominated by satellite peaks which emerge with a constant in-plane momentum transfer ΔH implying a periodic height modulation $z(x)$ with a periodicity $2d$ ($z(x) = z(x + 2d)$). The observed increase of the FWHM of the satellite peaks with $|H|$ discloses that this in-plane modulation is short-ranged.

The *thick film scenario* ($D > 50\text{nm}$) is dominated by twin peaks whose lateral H-position increases with L' -value. These twin peaks originate from individual twin domains with (001) lattice planes tilted by an angle Φ_z ($\text{slope}_z = \tan\Phi_z$) with respect to the surface.

Notice that both structural motifs, modulation structure from periodic twinning and laterally coherent tilt domains, have the same origin: tilted lattice planes. The thin film scenario is found as well for the thicker films, if the Miller index L' is small ($L' = 1$), and the thick film scenario is found for the thinner films, if the Miller index L' is large.

Also note, that one observes satellite peaks, whenever a laterally correlated superstructure is present. Satellite peaks and twin peaks are simultaneously observed, especially well in the thick film. This is a strong indication that a one-dimensionally modulated structure of coherently connected twin domains is formed (observed up to $D < 150\text{nm}$). In the thin film scenario the intensity distribution of the twin peaks are hidden under the satellite peaks and are only ‘visible’ in a quantitative analysis.

The cubic STO favors [100] and [010] oriented arrays of twin domains equally as observed. Other satellite peaks as required for a two-dimensional modulation have not been found (at any film Bragg reflection). The central maximum ($H = 0$) originates from several contributions: the CTR of the STO substrate, from the film modulation structure and from contributions of domains which lead to the intensity distribution in the K-direction.

A continuous increase of the twin angle and of the size and the size distribution of the twin domains occur as the film thickness increases. For example, the action of the continuous increment of the twin angle can be directly seen, when comparing the same scans (of the same reflection) from films of different thickness (e.g., 25nm and 75nm films): In the thick film limit the large twin angle displaces the twin domain intensity well outside the satellite peaks. Due to smaller twin angle in the thin film limit the twin domain intensities are weak, but become visible at large L' underneath the 2^{nd} order satellite peaks.

If the film Bragg reflection is not in specular direction, then the film intensity is distributed in the H-L-plane and K-L-plane around the substrate’s CTR. Peak maxima — satellite peaks and twin peaks — are observed at two different L' -values in the H-L-plane (K-L-plane),

²The following statements refer to the intensity distribution in the H-direction. But they are also valid for the intensity distribution in the K-direction, if H, x are exchanged by K, y.

if the K'- (H'-) Miller index is non-zero. Like in the case of the specular Bragg reflection (0,0,L'), satellite peaks (with the same in-plane momentum transfer ΔH) and twin peaks of an arbitrary film reflection (H',K',L') are simultaneously observed. Since the twin peaks of an arbitrary (H',K',L') reflection have different L- and different $|H - H'|$ - ($|K - K'|$ -) positions than the (0,0,L') film reflection (with same index L'), which is a consequence of the triclinic film symmetry, additional parameters, $slope_y$ and $sepL$, have to be introduced which are defined in reciprocal space by the angle between twin peak and central peak of the in-plane (H',0,0) Bragg reflection ($slope_y = \tan \Phi_y$) and by the L-separation of the peaks.

The pseudo-cubic unit cells of the both twin individuals are oriented in such way, that they can be connected coherently together to a chain. Their common interfacial plane of a pair of twin individuals (twin plane) is a lattice plane of both individuals oriented either parallel to the (100)- or to the (010)-plane. One of the pseudo-cubic unit cell axes is oriented in the [1, 0, 0]- (or [0, 1, 0]-) direction and parallel to the twin plane and a second pseudo-cubic unit cell axis is also lying parallel to the twin plane. Therefore, the third pseudo-cubic unit cell axis is oriented roughly in the other in-plane direction, but differs from the [0, 1, 0]- (or [1, 0, 0]-) direction due to the triclinic symmetry of the film. The orientation of the pseudo-cubic cell axes in real space and the related ones in reciprocal space of one twin individual is shown in table 1, applying its parameters a_{pc} , c_{pc} , $slope_z$, $slope_x$ and $sepL$. Other twin individuals are obtained by mirroring at the (100)- and/or (010)-plane (or by exchanging x-, H- coordinates with y-, K-coordinates).

Pseudo-cubic lattice vectors

of the reciprocal space	of the real space
$\vec{a}_{pc}^* = \left(\frac{1}{a_{pc}}, 0, 0 \right)$	$\vec{a}_{pc} = a_{pc} \left(1, -slope_y + slope_z \cdot sepL, -slope_z \right)$
$\vec{b}_{pc}^* = \left(\frac{slope_y}{a_{pc}}, \frac{1}{a_{pc}}, \frac{sepL}{a_{pc}} \right)$	$\vec{b}_{pc} = a_{pc} \left(0, 1, 0 \right)$
$\vec{c}_{pc}^* = \left(\frac{slope_z}{c_{pc}}, 0, \frac{1}{c_{pc}} \right)$	$\vec{c}_{pc} = c_{pc} \left(0, -sepL, 1 \right)$

Table 1: Lattice vectors in real space and in reciprocal space of the triclinic (pseudo-cubic) unit cell which is needed for an array coherently connected twin domains oriented in [100] direction using the parameters $slope_y$, $slope_z$ und $sepL$. The other unit cell needed for the same array can be obtained by mirroring at the (100) plane. Since the average film is pseudomorphic on the STO(001) substrate, then in addition the relation $a_{pc} = a_{STO}$ holds.

The structure of much thicker films ($D > 190\text{nm}$) also consists of twin domains, however, with no evidence of a periodic arrangement (no satellite peaks). These average film structure is also pseudomorphic, but the symmetry of the individual twins is at RT (and below) monoclinic. Therefore, in specular direction the film Bragg reflections (0,0,L') have only one peak maximum on the CTR of the substrate. The other film Bragg reflections have twin

peaks which are distributed at a specific L-value in H- and in K-direction around the CTR.

The orientation of the pseudo-cubic unit cells resembles the triclinic ones, except for the requirements for monoclinic symmetry: $slope_z=0$ and $sepL=0$. In table 2 there are shown the pseudo-cubic cell axes in real space and the related ones in reciprocal space of one twin individual. Other twin individuals can be obtained by mirroring at the (100)-plane (or by exchanging x-, H- coordinates with y-, K-coordinates).

Pseudo-cubic lattice vectors of the reciprocal space of the real space

$$\begin{aligned}
 \vec{a}_{pc}^* &= \left(\frac{1}{a_{pc}}, \quad 0, \quad 0 \right) & \vec{a}_{pc} &= a_{pc} (1, \quad -slope_y, \quad 0) \\
 \vec{b}_{pc}^* &= \left(\frac{slope_y}{a_{pc}}, \quad \frac{1}{a_{pc}}, \quad 0 \right) & \vec{b}_{pc} &= a_{pc} (0, \quad 1, \quad 0) \\
 \vec{c}_{pc}^* &= \left(0, \quad 0, \quad \frac{1}{c_{pc}} \right) & \vec{c}_{pc} &= c_{pc} (0, \quad 0, \quad 1)
 \end{aligned}$$

Table 2: Lattice vectors in real space and in reciprocal space of the monoclinic (pseudo-cubic) unit cell which is needed for an array coherently connected twin domains oriented in [100] direction using the parameter $slope_y$. The other unit cell needed for the same array can be obtained by mirroring at the (100) plane. Since the average film is pseudomorphic on the STO(001) substrate, then in addition the relation $a_{pc}=a_{STO}$ holds.

The parameters $slope_y$, $slope_z$ and $sepL$ represent only mean values. Since the films have a strain gradient in direction the surface normal, in reality the values for these parameters are distributed around the mean value. Because of the larger strain gradient in thinner films, their parameter distribution is more spread out. This was observed by film Bragg reflection with large Miller indices H',K',L', which had very flat and broad twin peaks (in H-direction with large ΔH) because of the distribution of the twin angles $slope_y$ and $slope_z$.

Calculation scheme

For a quantitative microscopic modeling of these strain relaxation phenomena a statistical matrix description has been developed, which is closely connected with a model conceived for the description of surface facetting. [17] In our case of a 1D periodic arrangement of twin domains in x-direction, the film structure can be described by the two types (\uparrow , \downarrow) of domains from a twin pair. Along z (film normal) they exhibit a distribution of twin angles $slope_z$ and $slope_y$ (and of $sepL$) and domain sizes described by the average value L_0 and the standard deviation ΔL . For simplicity, all these structural quantities are assumed to be constant. The calculation algorithm is simplified further by assuming only one electron per unit cell.³

In a simple model, the manganite films can be considered as a linear chain of pseudo-cubic unit cells in the x-direction. The region observed by x-rax diffraction is considered as

³The equations can be easily extended to one atom per unit cell by multiplying the resulting intensity equation with the absolut-square of the atomic form factor.

large enough for obtaining an ensemble average with all possible chain configurations in their appropriate probabilities. Starting point for the calculation is the conditional probability $\lambda_{n,\uparrow}$ (or $\lambda_{n,\downarrow}$) of a domain change which depends on the domain type (\uparrow, \downarrow) and on its strain energy (the index n describes the spatial deviation of the in-plane cell position with respect to the substrate lattice). To fit our experimental results, we used the form $\lambda_{n,\uparrow} = e^{\frac{n-A}{\sigma}}$ ($\lambda_{n,\downarrow} = e^{\frac{-n-A}{\sigma}}$), where A ($-A$) is the allowed maximum unit deviation from the average lattice.⁴

The observed x-ray intensity distribution (in H-direction) I_{Nmax} is given by the sum over a rather straightforward correlation function $\langle F_0 F_m^* \rangle$ of two m -th neighboured unit cells

$$I_{Nmax} = \sum_{m=-Nmax}^{Nmax} (Nmax - |m|) \langle F_0 F_m^* \rangle e^{i2\pi H m}$$

where $Nmax$ is the total number of pseudo-cubic unit cells in the chain. The correlation function can be cast into the form

$$\langle F_0 F_m^* \rangle = \sum_{j=-2A}^{2A} prob(m, j) e^{i2\pi (K slope_y + L slope_z) j}$$

with $prob(m, j)$ the probability, that the m -th neighboured unit cells are deviated by j in-plane cell positions with respect to each other, and with the associated phase factor represented by the complex exponential function.

In order to obtain the probability $prob(m, j)$, one has to add up all joint probabilities, which satisfy both variables m and j . Since the model is simplified to one electron per unit cell, one does not need to discriminate the domain types for the initial and final cell, respectively, and can sum up all terms into $prob(m, j)$. The joint probability, that the initial unit cell is deviated by n in-plane cell positions with respect to the substrate lattice and the other m -th neighboured unit cell is deviated by $n+j$ in-plane cell positions, can be calculated as a product of the probability $P_{n,\uparrow}$ (or $P_{n,\downarrow}$), to find the initial unit cell at deviation n , and the conditional probability that the m -th neighboured unit cell is at deviation position $n+j$ if the initial unit cell is at deviation n . The latter will be described by a matrix $\mathbf{M}_m = (\mathbf{M}_1)^m$, which contains all possible conditional probabilities between the m -th neighboured unit cells.

The probability $P_{n,\uparrow}$ (or $P_{n,\downarrow}$) can be evaluated based on the conditional probability $\lambda_{n,\uparrow}$ (or $\lambda_{n,\downarrow}$) by using detailed balance. The values for $P_{n,\uparrow}$ are ($n < A$):

$$P_{n,\uparrow} = \frac{\prod_{j=n}^{A-1} \frac{1-\lambda_{j,\downarrow}}{1-\lambda_{j,\uparrow}}}{2 \left(1 + \sum_{k=-A}^{A-1} \prod_{j=k}^{A-1} \frac{1-\lambda_{j,\downarrow}}{1-\lambda_{j,\uparrow}} \right)}$$

and ($n=A$):

$$P_{A,\uparrow} = \frac{1}{2 \left(1 + \sum_{k=-A}^{A-1} \prod_{j=k}^{A-1} \frac{1-\lambda_{j,\downarrow}}{1-\lambda_{j,\uparrow}} \right)}$$

⁴The spatial deviation of the unit cells n from its equilibrium point reads $\Delta \vec{r}_n = n a_{STO} (\hat{y} slope_y + \hat{z} slope_z)$ with $n = -A, \dots, A$.

The values for $P_{n,\downarrow}$ can be obtained with $P_{n,\uparrow}=P_{n-1,\downarrow}$.

All possible conditional probabilities between the nearest-neighbouring unit cells are denoted by matrix \mathbf{M}_1 . Its columns (rows) are subdivided describing the possible domain type of the initial unit cell (its nearest-neighbouring unit cell), resulting to 4 different submatrices:

$$\mathbf{M}_1 = \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{1\uparrow\uparrow} & \mathbf{M}_{1\uparrow\downarrow} \\ \mathbf{M}_{1\downarrow\uparrow} & \mathbf{M}_{1\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}$$

The columns (and the rows) of each submatrix describe the deviation position of the initial unit cell (its nearest-neighbouring unit cell).⁵ The elements of the submatrices read as (using the Kronecker δ -function):

$$\begin{aligned} (\mathbf{M}_{1\uparrow\uparrow})(m, n) &= \delta_{m,n+1} (1 - \lambda_{n,\uparrow}) \\ (\mathbf{M}_{1\downarrow\uparrow})(m, n) &= \delta_{m,n-1} \lambda_{n,\uparrow} \\ (\mathbf{M}_{1\downarrow\downarrow})(m, n) &= \delta_{m,n-1} (1 - \lambda_{n,\downarrow}) \\ (\mathbf{M}_{1\uparrow\downarrow})(m, n) &= \delta_{m,n+1} \lambda_{n,\downarrow} \end{aligned}$$

The probability $\text{prob}(m,j)$ can be calculated with ($j>0$)

$$\text{prob}(m, j) = \sum_{k=-A}^{A-j} ((M_{m\uparrow\uparrow}(k+j, k) + M_{m\downarrow\uparrow}(k+j, k)) P_{k,\uparrow} + (M_{m\uparrow\downarrow}(k+j, k) + M_{m\downarrow\downarrow}(k+j, k)) P_{k,\downarrow})$$

or with ($j\leq 0$)

$$\text{prob}(m, j) = \sum_{k=-A-j}^A ((M_{m\uparrow\uparrow}(k+j, k) + M_{m\downarrow\uparrow}(k+j, k)) P_{k,\uparrow} + (M_{m\uparrow\downarrow}(k+j, k) + M_{m\downarrow\downarrow}(k+j, k)) P_{k,\downarrow})$$

The relevant parameters describing the film structure versus film thickness are the average twin angles slope_y , slope_z (and $\text{sep}L$), the average size L_0 of the evolving domains and its standard deviation ΔL . While slope_y and slope_z directly enter the formalism in the equation for the correlation function, $L_0 = \frac{\langle L^1 \rangle}{\langle L^0 \rangle}$ and $\Delta L = \frac{\sqrt{\langle L^2 \rangle - \langle L^1 \rangle^2}}{\langle L^0 \rangle}$ are non-linearly related with A and σ and obtained from the momenta of the domain length distribution L

$$\langle L^i \rangle = \sum_{j=-Nmax}^{Nmax-1} (P_{j,\downarrow} \lambda_{j,\downarrow} \lambda_{j+1,\uparrow}) + \sum_{j=-Nmax}^{Nmax-2} \sum_{k=j+2}^{Nmax} \left(P_{j,\downarrow} \lambda_{j,\downarrow} \lambda_{k,\uparrow} (k-j)^i \prod_{l=j+1}^{k-1} (1 - \lambda_{l,\uparrow}) \right)$$

hereby using the symmetry relation $\lambda_{n,\uparrow} = \lambda_{-n,\downarrow}$.

⁵The variables m, n in the brackets of the expression $\mathbf{M}_{1\uparrow\uparrow}(m,n)$ are the row index and the column index. The first row on the top (first column on the left) of the submatrix is denoted by index $m=A$ ($n=A$). The index decreases towards the bottom (right). The last row on the bottom (last column on the right) has the index $m=-A$ ($n=-A$). The other other submatrices are denoted identically.

Strain relaxation of manganite films

The fits obtained by the stochastic equation with the matrix model describe all salient features, found in the measured intensity distribution, in a self-consistent and quantitative way. Applying the model on the Bragg reflection $(0,0,L')$ in specular direction (at room temperature) of all investigated films, the obtained final results for L_0 , ΔL , $slope_z$ show a rather interesting systematic dependence upon the film thickness D : The mean twin domain length L_0 increases linearly from $20u.c.$ for very thin films to $45u.c.$ for $110nm$ thick films, while the standard deviation ΔL remains always about $1/3$ of L_0 . The mean twin angle $slope_z$ (Φ_z) is close to zero for very thin films, but it increases monotonically with film thickness, until it saturates at $slope_z=0.0095$ ($\Phi_z \approx 0.5^\circ$) for films larger than $90nm$, which is most interestingly close to the single crystal twin angle of 0.6° for LSMO($\delta=0.10$). Since the twin angle dispersion $\frac{\Delta\Phi_z}{\Delta D}$ (or equivalently $\frac{\Delta slope_z}{\Delta D}$) as well as the number of domains (i.e. the inverse of the domain length) is highest for small film thicknesses, we conclude that films are strained strongest close to the STO interface. The observed saturation of the average twin angle with film thickness indicates that the strain relaxes, as one moves away from the substrate. The constant increase of the domain size shows that the films are not completely relaxed at the free surface.

Obviously, the MnO_6 octahedral tilt system alone cannot accommodate the strain well enough. Instead, the low energy barrier for twin domain formation offers a new route for epitaxial strain minimization: the coherent periodic twin domain modulation.

The other parameters, $slope_y$ and $sepL$, are not accessible by the Bragg reflections in specular direction. Further Bragg reflections are needed to determine $slope_y$ and $sepL$. Since a detailed crystallographic analysis is very time-consuming, complete data sets exist only for two selected samples: the (La-deficient) $25nm$ and $75nm$ films. Interestingly, both films have nearly the same values for $slope_y \approx 0.010$ and $sepL \approx 0.008$. But a systematic dependence of these parameters upon the film thickness is unknown.

Since the thicker films ($D \geq 195nm$) are monoclinic, the Bragg reflections in specular direction have only one peak maximum on the CTR of the substrate. A study of the strain relaxation mechanism is not possible with these peaks, but other Bragg reflections (with non-zero Miller indices H' or K') are splitted into several twin peaks ($360nm$: $slope_y=0.008$). However, no satellite peaks were observed indicating a rather relaxed structure. In H- and K-direction on the wings of the specular $(0,0,L')$ Bragg reflections there were found (in logarithmic scale) indications for tiny twin peaks which suggests that a small fraction (minority domains) of the sample is triclinic. It was assumed that these domains are found at more strained areas close to the substrate-interface, which would be in agreement to the results of the thinner films.

Temperature dependence of the manganite film structure and its correlations to conductivity and magnetism

The structure of some selected samples (25nm, 75nm and 360nm film) were investigated temperature-dependent ($10\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$). If the temperature is lowered, the 360nm film remains monoclinic, while the other two films change their symmetry from the triclinic ($F\bar{1}$ at high temperatures, related to $R\bar{3}c$) to monoclinic ($P2_1/m$ at low temperatures, related to $Pbnm$). This triclinic-monoclinic phase transition affects in turn strongly the octahedral MnO_6 tilt system [15] and, therefore, establishes a strong correlation between octahedral tilts and twin modulation waves.

The structural phase transition is broadened because of the strain gradient along z . A temperature region $\Delta T \approx 100\text{K}$ (25nm: 100K-220K, 75nm: 170K-270K) was found, where both phases co-exist: We have observed, that the satellite/twin peaks of the $(0,0,L')$ Bragg reflection (nearly) disappear below 100K (25nm) or below 170K (75nm), but the ‘monoclinic’ reflection $(1,-1,3.5)$ appears already below 220K (25nm) or 270K (75nm). It can be deduced from all the films with different thickness that more strained regions of the film close to the substrate interface are triclinic, while the more relaxed areas close to the free surface are monoclinic. When decreasing the temperature (and crossing the structural phase transition) the border between monoclinic and triclinic areas shifts towards the substrate interface, but even at $T=10\text{K}$ some areas close to the interface are still triclinic. This can be evidenced by small remnants of satellite peaks of specular film Bragg reflection $(0,0,L')$ (25nm film) at $T=10\text{K}$.

The triclinic-monoclinic phase transition is shifted to a higher temperature, if the film is thicker. This tendency was also found for two other films which were examined only briefly: the phase transitions of the 10nm film (C4_LSM6) are found at 100K-200K - and of the 10nm film (LSM_F7) below 290K (the ‘pure’ monoclinic phase has not been observed). In case of the 360nm film the structural phase transition has to be above 300K, the film is always monoclinic within the measured temperatures.

Interestingly, we have found additional weak peak maximas at ‘forbidden’ positions (e.g. at $(0,0.5,4)$), if the films is thicker (LSM_F4 (75nm), C4_LSM1 (360nm)) and if the temperature is set below $T < 210\text{K}$. There exist also a broad ‘temperature transition region’ between $120\text{K} < T < 210\text{K}$, where the intensity of this peak gradually increases with decreasing temperature. The peak position is shifted to smaller L -value and the peak width is extensively broadened in direction of the half integer Miller index, when compared with the other, ordinary structural reflection, but multiple peaks including satellite peaks or twin peaks have not been observed. We attributed these peaks as signatures of an orbital-polaron lattice [18].

One finds in conjunction with this newly discovered structural phase transition (of the **thinner films** ($D \leq 75\text{nm}$)) a broadened metal-insulator phase transition around 230K

[10, 19]. SQUID measurements on the same samples show a para-/ferromagnetic transition, which is also broadened between 110K and 215K [20].⁶

The **thick films** ($D \geq 195\text{nm}$) also has a para-/ferromagnetic transition (195nm (LSM_F3): $T_{C,1} = 210\text{K}$, 360nm (C4_LSM1): $T_{C,1} = 130\text{K}$) which is correlated to the insulator-metal phase transition. But additionally, a second, metal-insulator transition can be found at a lower temperature (e.g. 195nm (LSM_F3): 190K), which can be attributed to the formation of an orbital-polaron lattice. Since no structural transition is found below $T = 300\text{K}$ for the **thick films** ($D \geq 195\text{nm}$), no correlations to the magnetization and transport curves is visible. But in thick films there exist a correlation between the ferromagnetic-insulating phase and the appearance of the peaks (e.g. (0,0.5,4), found below 210K. Therefore, these peaks were assigned as ‘orbital-polaron peaks’.

In order to understand the observed correlation between structure and transport, no simple model could be proposed which satisfyingly all effects found:

Since especially thin, but not thick films are metals at low temperatures, one could guess that the more strained regions close to the interface with the substrate could be responsible for the high conductivity. Due to the clamping to the substrate the angle along Mn-O-Mn is small (substrate’s octahedras are not tilted). Therefore, the probability of electron hopping and the electron transport could be larger. However, the regions close to the interface are of triclinic symmetry (even at low temperature) which are found at higher temperature to be insulating. When lowering the temperature from high to a temperature below the structural phase transition, most of the former triclinic film will be monoclinic. However, the electron transport increases with decreasing temperature.

When considering in a simplified picture the change of the shape of the pseudo-cubic unit cell and of the octahedral tilt during the structural phase transition (from triclinic to monoclinic symmetry) and assuming that the size of the cubic STO unit cell does not change significantly, then a reduction of slope_z could be compensated by, e.g., the increase of an octahedral tilt. But this in turn would lead to an increase of the angle along Mn-O-Mn and to an increase of the resistivity in contradiction to the experiment.

This implies that the structural degrees of freedom in manganite films cannot be discussed independently from Mn spin and charge state and orbital degrees of freedom.

⁶The films, larger than 10nm, have a 2nd Curie-temperature around 300K-320K where the magnetic moment is only 1% ($D > 195\text{nm}$: 10%) of the value at $T = 10\text{K}$. But no correlation to the structural and to the transport properties could be found.

Kapitel 1

Einleitung

Motivation

Der Magnetowiderstand, d.h. die durch ein äußeres Magnetfeld induzierte Widerstandsänderung, ist ein Phänomen, welches (mehr oder weniger stark) in allen Metallen und Halbleitern beobachtet wird [21]. Der im speziellen Fall der Übergangsmetalloxide beobachtete Magnetowiderstand, welcher bei bestimmten Temperaturen bei Anlegen eines magnetischen Feldes zu einem enormen Abfall des Widerstands führt, entsteht durch spinabhängige Streuprozesse der Leitungselektronen. Dabei ist wichtig, dass die dafür maßgeblichen lokalen Spins und Leitungselektronen der Übergangsmetallatome d-Orbital-Charakter haben.

Die großen Magnetowiderstände bei den Manganiten sind schon seit langer Zeit bekannt. Bereits 1969 wurde von einer besonders großen Abhängigkeit des Widerstandes vom angelegten Magnetfeld bei $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ -Kristallen in der Nähe der Curie-Temperatur berichtet [1]. Die Theorien für diesen Effekt — sie beinhalten im Wesentlichen den Doppelaustausch-Mechanismus — wurden schon einige Jahre zuvor aufgestellt [2–5].

Der „kolossale“ Magnetowiderstand der Manganiten erweckte in den 90er Jahren neues Interesse, als einerseits magnetfeldinduzierte Isolator-Metall- [6] und Gitterstruktur-Übergänge [7] beobachtet und andererseits hochempfindliche, elektrisch-lesbare Magnetfeldsensoren für Leseköpfe von magnetischen Speichern in der Industrie benötigt wurden. Dabei halfen die intensive Forschung an den von Bednorz und Müller [22] entdeckten Hochtemperatur-Supraleitern in Kupferoxid-Verbindungen („Kuprate“) und die daraus gewonnenen Erfahrungen bei der Probenherstellung von Einkristallen und dünnen Filmen oder beim theoretischen Verständnis von den elektrischen und magnetischen Eigenschaften in stark-korrelierten Elektronensystemen. Als wertvolle Erkenntnis aus der Hochtemperatursupraleiter-Forschung übernahm man, dass die Kontrolle der Materialparameter erheblich auf die Elektronen-Transferwechselwirkung (*hopping*) und die Bandfüllung Einfluss hat, welche im Wesentlichen durch die chemische Zusammensetzung der Perowskite, die sogenannte „Ladungsdotierung“, kontrolliert wird. Hopping und Bandfüllung steuern (neben den Einflüssen von Druck, Tem-

peratur und äußerem Magnetfeld) über die kinetische Energie der Leitungselektronen sowohl den Metall-Isolator-Übergang als auch die magnetische Wechselwirkung (Para-, Ferro- bzw. Antiferromagnetismus). Die grundlegenden elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Manganite werden in Kapitel 2 besprochen.

Detailliertere Messergebnisse zeigten, dass die Wechselwirkung der Mangan e_g -Elektronen (Doppelaustausch) allein nicht genügte, um bei dotierten Manganit-Volumenkristallen deren physikalische Eigenschaften zu erklären. Millis [8, 9] beschrieb in seinen Veröffentlichungen, dass der lokalisierende Effekt der Elektron-Gitter-Wechselwirkung eine entscheidende Rolle auf die Curie-Temperatur (T_c) und den kolossalen Magnetowiderstand von Seltenen-Erd-Manganiten hat. Millis betonte, dass insbesondere biaxiale Verzerrungen um die Mangan-Ionen die Entartung des Mn e_g -Niveau aufheben können, und so die Besetzung deren e_g -Elektronen lokalisiert. Über die verzerrungsinduzierte Lokalisierung der e_g -Elektronen werden die physikalischen Eigenschaften der Manganite verändert. Als mögliche Ursachen solcher biaxialer Verzerrung nannte Millis bei Manganit-Volumenkristallen den Jahn-Teller-Effekt und bei epitaktisch gewachsenen Manganit-Filmen die Verspannung zum Substrat aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen Film- und Substrat-Gitter wegen ihrer unterschiedlichen Gitterkonstanten oder ihrer unterschiedlichen Struktur.

Die Struktur wirkt sich nicht nur via biaxiale Verzerrung auf die elektronischen Eigenschaften der Manganite aus. Auch die Verkipfung der Sauerstoff-Oktaeder beeinflusst den Ladungstransport, weil sich dadurch der Winkel zwischen den d-p-Orbitalen in der Verbindungslinie Mn-O-Mn ändert und infolgedessen die Hopping-Wahrscheinlichkeit der Elektronen. Ebenso sind Orbital- und Ladungsordnung mit der Struktur gekoppelt, so dass deren Ordnungsprozess mit Hilfe von Röntgenstreu-Untersuchung an denjenigen Bragg-Reflexen, die Ladungsordnung- bzw. Orbitalordnung-sensitiv sind, bestimmt werden kann.

Während Obiges bereits für einkristalline Proben notwendig ist, wird die Strukturaufklärung bei dünnen, epitaktisch gewachsenen Filmen um so wichtiger, da neben den internen Einflüssen wie Dotierung, Ionengröße oder Jahn-Teller-Verzerrung zusätzlich das benachbarte Substrat, auf dem der Film gewachsen wurde, und die Kinetik des Filmwachstums eine Rolle spielen. Daher sind die Variationsmöglichkeiten der Struktur (und somit ihre Auswirkungen auf das elektronische Verhalten) deutlich vielfältiger als bei einem Einkristall. So sind bei Filmen die Parameter, welche Einfluss auf die biaxiale Verzerrung haben, neben der Gitterfehlpassung zwischen Substrat- und Filmgitterkonstante z.B. auch das Relaxationsprofil der verzerrten Struktur als Funktion vom Abstand zur Grenzfläche von Bedeutung. Dies entspricht bei makroskopischen Messgrößen ihrer Abhängigkeit von der Filmdicke.

Als Beispiel der dickenabhängigen, elektronischen Eigenschaften fanden Razavi et al. bei $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ - bzw. $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ - Filmen¹ nur bei

¹Diese Proben stammen aus dem selben Stück wie die in dieser Arbeit gemessenen Filme und sind

dünnen Filmen ($\leq 75\text{nm}$) einen Metall-Isolator-Übergang bei der Curie-Temperatur, während bei dicken Filmen ($> 200\text{nm}$) ein solcher Übergang nur beim unterdotierten Film beobachtet wurde [10].

Um die von der Dicke abhängigen, makroskopischen Größen wie Transport und Magnetisierung zu verstehen, ist eine detaillierte Strukturaufklärung durchzuführen. Neben der hochauflösenden Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), welche auf einem lokal begrenzten Bereich die einzelnen Atome und mittels der Diffraktions-Kontrast-Messung auch unterschiedliche Domärentypen im Realraum abbilden kann, bietet sich die nicht-resonante Röntgenstreuung (XRD) als eine dazu ergänzende Methode an, um die Atomstruktur zu messen. Ihre Stärke ist, Periodizitäten in der Atomanordnung (reziproker Raum) zu beobachten. Im Gegensatz zur TEM erstrecken sich die bei der Röntgenstreuung gleichzeitig beobachteten Gebiete der Probe parallel zur Oberfläche in der Größenordnung von Millimetern und senkrecht zur Oberfläche typischerweise (bei einer verwendeten Röntgenstrahl-Energie von 8-10 keV) mit einer Eindringtiefe von ein paar Mikrometern.² Dies hat zur Folge, dass bei Röntgenstreuungsmessungen über viele Domänen gemittelt wird. Andererseits kann die Röntgenstreuung wegen der im Vergleich zur TEM guten Winkel- und Energieauflösung den reziproken Raum detaillierter messen. Ferner kann sie wegen der schwächeren Wechselwirkung mit den Elektronen in der Regel Mehrfachstreuung vernachlässigen (kinematische Theorie) und einfacher quantitative Aussagen erzielen.

Thema der Arbeit

Die Aufgabe dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der Röntgenstreuung die Struktur von dünnen Strontium-niederdotierten Lanthan-Manganitfilmen, welche auf einem $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrat epitaktisch gewachsen sind, in Abhängigkeit von der Schichtdicke zu bestimmen, ihre Temperaturabhängigkeit zu untersuchen und die mit XRD-Messungen erzielten Ergebnisse mit den TEM-Messungen, den Magnetisierungs- und den Transportmessungen zu vergleichen.

Inhaltsübersicht

In Kapitel 3 werden die aufgrund der Verkippung des Sauerstoff-Oktaeders möglichen Raumgruppen von ABO_3 -Perowskite und ihre Auswirkungen auf die erlaubten und verbotenen Bragg-Reflexe diskutiert. Insbesondere werden die Raumgruppen Pbnm und $\text{R}\bar{3}\text{c}$, welche bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen vorkommen, sowie Raumgruppen mit ähnlichen Bragg-Reflexen detaillierter betrachtet.³

identisch in ihren Eigenschaften.

²Bei XRD-Messungen unter streifendem Ein- bzw. Ausfall beträgt die effektive Eindringtiefe nur wenige Nanometer.

³Im Anhang D wird für alle Perowskit-Raumgruppen, welche allein durch Verkippung unverzerrter Sauerstoff-Oktaeder erzielt werden können, die Positionen ihrer Atome in der Einheitszelle, der Strukturfaktor und die erwarteten Bragg-Reflexe einer Domäne bzw. für die Pbnm - und $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -ähnlichen Raumgruppen die Bragg-Reflexe aller denkbaren Domänen berechnet.

Kapitel 4 beschreibt die grundlegenden Eigenschaften von dünnen, epitaktischen Manganit-Filmen. Insbesondere werden die veröffentlichten Resultate der Magnetisierungs-, Leitfähigkeits- und Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen von denjenigen Proben analysiert, welche in dieser Arbeit mit Röntgendiffraktion studiert wurden [10, 20, 23, 24].

Kapitel 5 beschreibt die grundlegenden Überlegungen für die zu modellierende Filmstruktur, welche anhand der Röntgenstreu- und den TEM-Ergebnissen entworfen wurde. Der erste Abschnitt diskutiert für alle denkbaren Domänen die Positionen der Zwillingspeaks im Röntgenstreubild einer orthorhombischen bzw. rhomboedrischen Raumgruppe, falls eine pseudo-kubische Achse der Filmeinheit zelle entlang einer kubischen in-plane-Achse des SrTiO₃-Substrats verläuft.⁴

Im zweiten Abschnitt wird die Auswirkung der periodischen Domänenanordnung, welche man auf TEM Diffraktions-Kontrastbildern beobachten konnte, auf die Intensitätsverteilung bei Röntgenstreuungsmessungen diskutiert. Verschiedene Anordnungen werden betrachtet: Zuerst (a) eine streng-periodische, sinusförmige Modulation des Gitters bzw. (b) eine streng-periodische Domänenanordnung von Permutationszwillingen, deren Intensitätsverteilung analytisch beschrieben werden kann. Anschließend wird die Periodizitätsbedingung gelockert und mit Hilfe von statistischen Berechnungen (Matrix-Methode) die Röntgenstreuintensitätsverteilung einer fast-periodischen Domänenanordnung von Permutationszwillingen bestimmt und ihre Abhängigkeiten von den verschiedenen Modellparametern diskutiert. Letzteres Modell läßt sich nur numerisch berechnen. Bei ihm wurde aus Gründen der Rechenzeit nur von einer linearen Kette aus Einheitszellen mit jeweils einem Atom pro pseudo-kubischer Einheitszelle ausgegangen.

Informationen zur Probenherstellung, zum Messaufbau und zu den verwendeten Quellen für die Röntgenstreuexperimente, sowie zum Messaufbau für die Messung vom magnetischen Moment, welche letztere für ein paar Proben ergänzend zu den bereits in Veröffentlichungen existierenden Ergebnisse durchgeführt wurde, finden sich in Kapitel 6.

Die Ergebnisse der Röntgenstreuungsmessungen findet man in Kapitel 7. Aufgrund der Vielzahl der Proben war es aus Zeitgründen nicht möglich, alle detailliert zu untersuchen. Daher konzentriert sich die Untersuchung im Wesentlichen auf drei unterschiedliche Filme. Um einschätzen zu können, ob die restlichen Filme eine ähnliche Struktur haben, wurden bei allen Filmen die Bragg-Reflexe entlang der Oberflächennormalen (out-of-plane) gemessen. Für einige der Filme wurde die Intensitätsverteilung der gemessenen out-of-plane-Reflexe mit der berechneten Intensität anhand des in Kapitel 5 eingeführten Modells angepasst.

Die drei Filme, deren Struktur bei Raumtemperatur und bei niedrigeren Temperaturen

⁴Diese Überlegungen lassen sich auf monokline und trikline Raumgruppen erweitern.

intensiver betrachtet bzw. deren Reflexe temperaturabhängig untersucht wurden, sind (a) ein 25 nm, (b) ein 75 nm und (c) ein 360 nm dicker LaSrMnO-Film. Sie wurden ausgewählt, weil ihre Reflexe senkrecht zur Oberfläche am deutlichsten (a) die periodische Strukturordnung (dünne Filme), (b) die verzwilligte Struktur (Filme mittlerer Dicke) und (c) weder Periodizitäten noch Verzwilligung (dicke Filme) zeigen.

Zur Ergänzung der Messdaten werden in einem letzten Abschnitt die Temperaturabhängigkeiten von ein paar weiteren Filmen (10 nm bzw. 16 nm) hinzugefügt.

Kapitel 8 vergleicht die mit Röntgenstreuung gemessenen temperaturabhängigen Intensitätsverteilungen von diversen Bragg-Reflexe mit den Ergebnissen der Leitfähigkeits- und Magnetisierungsmessung von dünnen Manganitfilmen und diskutiert die Ursachen der beobachteten Korrelationen zwischen den strukturellen und elektronischen Eigenschaften.

Kapitel 9 fasst die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und liefert eine Reihe von Vorschlägen für weiterführende Untersuchungen.

Kapitel 2

CMR - Materialien

Die in dieser Arbeit untersuchten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - Filme gehören zu der Substanzklasse der Erdalkali-Element dotierten Seltenen-Erd-Manganiten. Sie zeichnen sich durch einen außerordentlich hohen Magnetowiderstand aus, den man bei den Manganiten als „kollosalen Magnetowiderstand“ (Collosal MagnetoResistance) bezeichnet. Die extreme Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom äußeren Magnetfeld weist auf einen Zusammenhang zwischen der Spinordnung in teilweise besetzten Schalen und der Beweglichkeit der Ladungsträger hin.

Der Magnetowiderstand $\rho_{\text{MR}}(H)$ ist definiert als der Quotient aus der Änderung des spezifischen Widerstandes bei Anlegen eines externen Magnetfeldes H über den spezifischen

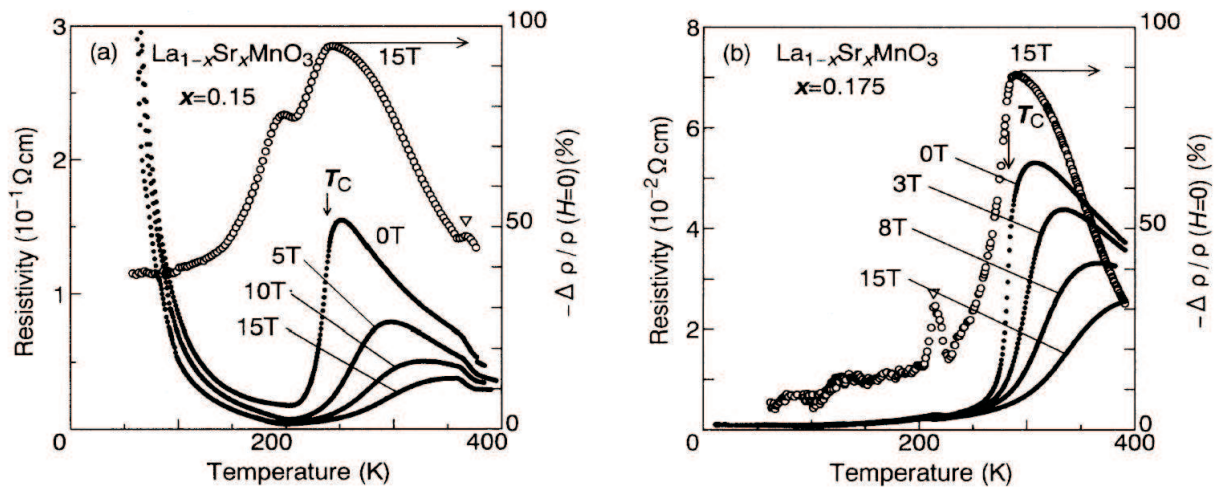


Abbildung 2.1: Temperaturabhängiger Widerstand der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristalle bei verschiedenen Magnetfeldern: (a) $x = 0.15$ und (b) $x = 0.175$. Die offenen Kreise repräsentieren die Amplitude des negativen Magnetowiderstandes ($\rho_{\text{MR}}(H)$) bei einem extern angelegtem Magnetfeld von $H = 15 \text{ T}$. [13]

Widerstand im Nullfeld: ¹

$$\rho_{MR}(H) = \frac{\rho(H \neq 0) - \rho(H = 0)}{\rho(H = 0)} \quad (2.1)$$

Bei den Manganiten ist der Magnetowiderstand negativ (d.h. die Leitfähigkeit nimmt bei einem extern angelegtem Magnetfeld zu) und erreicht große Absolutwerte (z.B. erreicht $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ den Wert $\rho_{MR} = -99.9\%$), falls die Temperaturen in der Nähe des Metall-Isolator-Überganges der Materialien liegen. Deswegen werden die Manganite auch als CMR-Materialien bezeichnet.

In diesem Kapitel sollen die elektronischen Eigenschaften und die physikalischen Gründe des großen Magnetowiderstandes für Manganit-Volumenkristalle beschrieben werden. Dazu wird in den folgenden Unterabschnitten zuerst kurz auf die elektronischen Niveaus, dann auf die Leitfähigkeit und schließlich auf den Magnetismus der Manganite eingegangen. Dabei werden die mit Erdalkali-Elementen dotierten Seltenen-Erd-Manganite mit den undotierten Manganiten in ihren Eigenschaften verglichen. Im abschließenden Abschnitt wird das Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - Volumenkristallen, dem Materialsystem der in dieser Arbeit untersuchten Filme, beschrieben.

2.1 Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften

Die in dieser Arbeit untersuchten Manganite liegen in der Perowskit-Struktur vor. Die Struktur einer Einheitszelle des „idealen“ Perowskiten (Aristotyp) ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

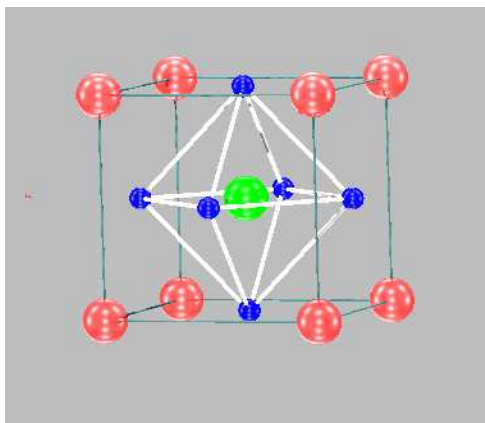


Abbildung 2.2: Kubische Einheitszelle eines Aristotyp-Perowskiten. An den Eckpunkten der Einheitszelle sitzt das A-Kation (rot), im Zentrum der Einheitszelle das B-Kation (grün), umgeben von Sauerstoff-Anionen (blau) in oktaedrischer Anordnung.

Die ABO_3 - Perowskit-Struktur besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk von an den Eckpunkten verbundenen BO_6 -Oktaedern und einem interstitiellen A-Kation. An den

¹Bei manchen Veröffentlichungen wird der Magnetowiderstand anders definiert. So kann die Änderung des spezifischen Widerstandes auf den spezifischen Widerstand im externen Magnetfeld anstatt im Nullfeld bezogen sein. Häufig wird auch der Magnetowiderstand mit dem umgekehrten Vorzeichen definiert.

Eckpunkten der Oktaeder sitzen die Sauerstoff-Anionen (O^{2-}) und in deren Zentrum (B-Kation) die Mangan-Ionen. Die Position des A-Kations wird üblicherweise mit Seltenen-Erd- oder Erdalkali-Ionen besetzt.

Die elektronischen Eigenschaften des Perowskit-Kristalls können durch Substitution der Kationen oder durch Änderung der Sauerstoff-Stöchiometrie kontrolliert werden. Dabei wird zugleich auch die Struktur des idealen Perowskiten zu niedersymmetrischen Strukturen (Heterotyp) durch Verzerrungen der Bindungslängen des Oktaeders und/oder durch kooperatives Rotieren (Verkippen) der Oktaeder modifiziert.

Die Option, die Größe solcher Verzerrungen durch Dotierungen zu ändern, ermöglicht es, Korrelationen zwischen strukturellen und elektronischen Freiheitsgraden der Manganite zu untersuchen. Im Falle der CMR-Oxide wird oft die Perowskit-Struktur durch den kombinierten Einfluss von Kationengröße (Toleranzfaktor) und elektronischer Instabilität (kooperative Jahn-Teller-Effekt) stark verzerrt (detailliertere Struktureigenschaften: siehe Kapitel 3).

2.1.1 Kristallfeldaufspaltung

Zum Verständnis der Jahn-Teller-Verzerrung muss auf deren elektronische Eigenschaften eingegangen werden:

Obwohl die Wechselwirkungen zwischen den Atomen im Kristall eher einer Mischform zwischen ionischer und kovalenter Bindung entsprechen, werden in einem vereinfachten Modell die Elemente als Ionen beschrieben. Im undotierten $LaMnO_3$ sind die Sauerstoff-Ionen zweifach negativ (O^{2-}) geladen, das Lanthan und das Mangan sind beide dreiwertig positiv ionisiert (La^{3+} , Mn^{3+}). Bis auf das Mangan haben alle anderen Elemente abgeschlossene Elektronenschalen und spielen bei der folgenden Betrachtung keine entscheidende Rolle.

Das Mn^{3+} -Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^4$. Die fünf möglichen d-Orbitale (siehe Abbildung 2.3) sind bei einem einzelnen freien Mangan-Ion energetisch entartet. Befindet sich das Mangan-Ion in einem Kristall, so wird die Entartung durch das Kristallfeld aufgehoben. In der einfachsten Annahme entsteht das Kristallfeld um das im Zentrum des Sauerstoff-Oktaeders sitzende Mangan-Ion durch eine elektrostatische Wechselwirkung mit den benachbarten Sauerstoff-Ionen. Die Energieniveaus von den Orbitalen $d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$ mit den „Orbitalkeulen“ in Richtung der benachbarten Sauerstoff-Ionen, d.h. mit großer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Nähe der Sauerstoff-Ionen, werden wegen der elektrostatischen Abstoßung höher angehoben als die drei d-Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} , deren „Orbitalkeulen“ in anderen Richtungen orientiert sind.

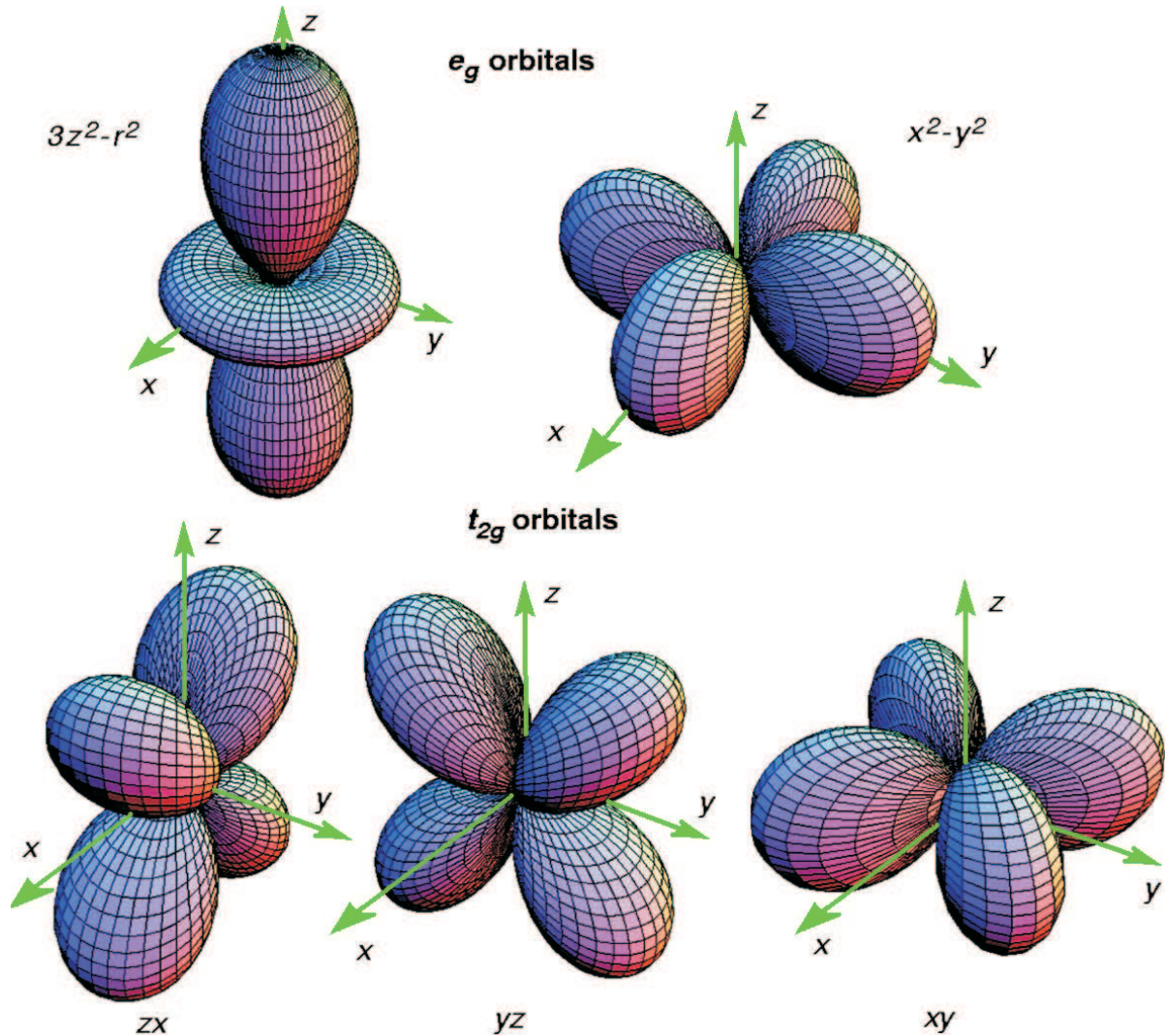


Abbildung 2.3: Form und Ausrichtung der 3d-Orbitale. Die Elektronen in den drei t_{2g} - Orbitalen d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} haben eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit entlang den Flächendiagonalen, während die Elektronen der beiden e_g - Orbitale $d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$ hauptsächlich entlang der z- bzw. x- und y- Achse zu finden sind. [25]

Die exakte Aufhebung der Entartung hängt im Detail von der Symmetrie des Kristallfelds um das Mangan-Ion ab (siehe Abbildung 2.4). Die bei sphärischer Symmetrie fünffach entarteten d-Orbitale spalten sich bei kubischer Symmetrie in zwei Energie-Niveaus auf: in ein zweifach entartetes e_g -Niveau mit den Orbitalen $d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$ und in ein energetisch niedriger liegendes, dreifach entartetes t_{2g} -Niveau mit den Orbitalen d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} .

Bei tetragonaler Symmetrie hebt sich die Entartung der Orbitale weiter auf: Nimmt man an, dass in c-Richtung der Abstand zum nächsten Sauerstoff-Ion größer ist als in a-Richtung, so haben Orbitale, deren hauptsächliche Elektronenverteilung entlang der c-Achse liegt, eine niedrigere elektrostatische Abstoßung mit dem benachbarten Sauerstoff, als wenn sie entlang der a-Richtung liegen würden. Entsprechend hat das $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital ein niedrigeres Energieniveau als das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital, außerdem liegt das d_{xy} -Orbital auf einem höheren Energieniveau als die d_{xz} - bzw. d_{yz} -Orbitale, welche energetisch entartet sind.

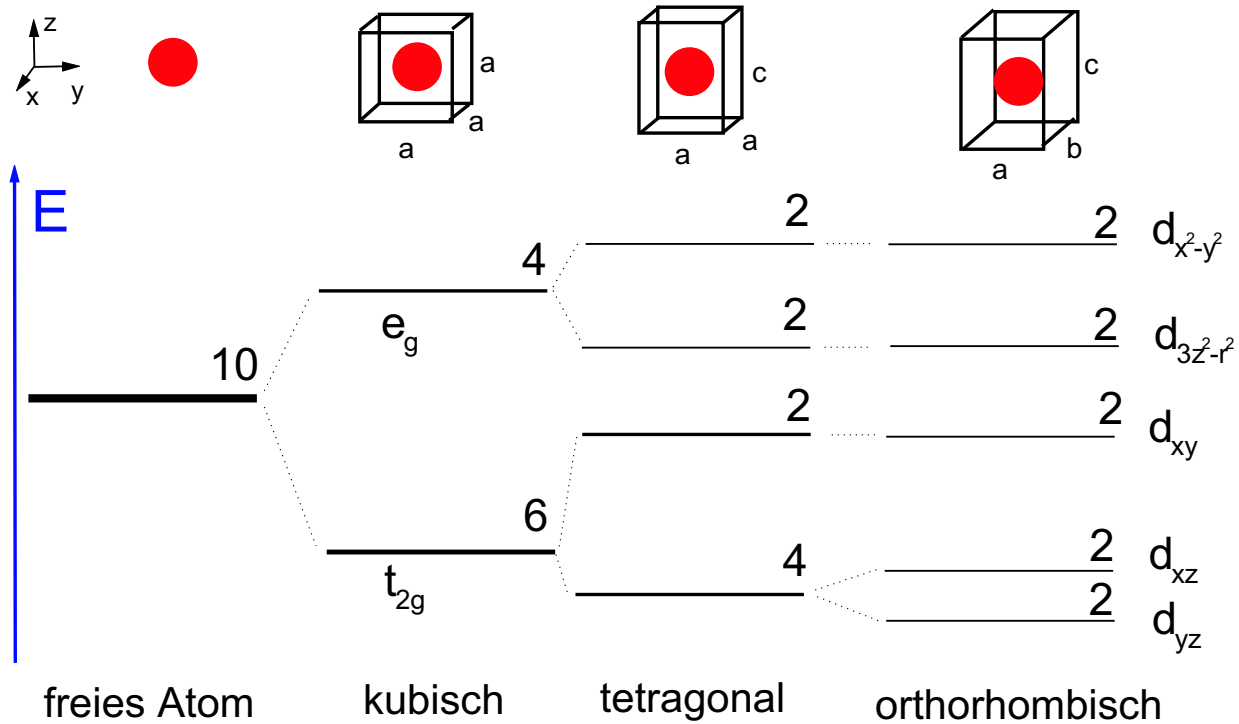


Abbildung 2.4: Aufspaltung der 3d-Orbitale im Falle kubischer, tetragonaler und orthorhombischer Symmetrie des Kristallfeldes

Letztere Entartung wird aufgehoben, falls sich das Kristallfeld um das Mangan-Ion auf orthorhombische Symmetrie weiter reduziert. Die Aufspaltung der Mn 3d-Energieniveaus sieht entsprechend der Abbildung 2.4 aus, falls die Abstände zu den benachbarten Sauerstoff-Ionen folgender Relation genügen: $c > b > a$.²

2.1.2 Jahn-Teller-Verzerrung

Ausgehend von der kubischen Mn-Kristallfeldsymmetrie des Aristotyp-Perowskiten bilden die vier 3d-Elektronen des Mn^{3+} nach den Hundschen Regeln (wegen der starken Spin-Spin-Wechselwirkung) eine Hochspin-Elektronenkonfiguration 5E_g mit drei ungepaarten Elektronen im t_{2g} -Niveau und einem einzelnen Elektron im e_g -Niveau. Solch ein Zustand mit einem einzelnen Elektron in einem mehrfach-entarteten Orbital ist aber instabil gegenüber Verzerrungen, welche die Orbital-Entartung aufheben können. Falls eine solche symmetrierniedrigende, lokale Verzerrung stattfindet, dann besetzt das einzelne e_g -Elektron das energetisch niedrigere der beiden e_g -Energieniveaus, welches im Allgemeinen energetisch günstiger als der unverzerrte Ausgangszustand ist (siehe Abbildung 2.4). Auf diese Weise gewinnt das Gesamtsystem an Energie und stabilisiert die Verzerrung. Diese Verzerrung, welche nur wegen eines instabilen, entarteten Elektronengrundzustandes entsteht, nennt man Jahn-

²Dabei wird angenommen, dass a in Richtung der x-Achse (im tetragonalen Fall auch entlang der y-Achse), b in Richtung der y-Achse und c in Richtung der z-Achse verläuft.

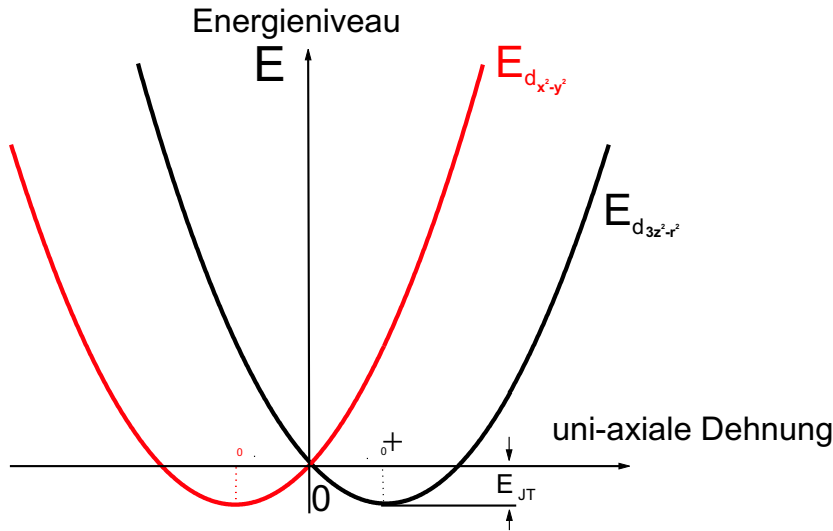


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Energieniveaus des $d_{3z^2-r^2}$ - (schwarz) bzw. des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals (rot) in Abhängigkeit von einer uniaxialen Deformation δ . E_{JT} bezeichnet die Energieerniedrigung durch den Jahn-Teller-Effekt.

Teller-Verzerrung.

Kugel und Khomski [26] beschrieben die Stabilisierung des Jahn-Teller-verzerrten Oktaeders mittels zweier Energiebeiträge: einer Zunahme von elastischer Verzerrungsenergie, die quadratisch proportional zur symmetriebrechenden Deformation δ von dem unverzerrten Oktaeder ist, sowie einem Term, der die Änderung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem e_g -Orbital und den Elektronen der benachbarten Sauerstoff-Ionen wiedergibt und welcher bei kleinen Verzerrungen in erster Näherung linear proportional zur Deformation δ ist.³ Die Energieniveaus des $d_{3z^2-r^2}$ - bzw. des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals liegen in Abhängigkeit von der Deformation δ bei:

$$E(\delta) = \frac{C}{2}\delta^2 \mp g\delta \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet Parameter C die elastische Konstante und g den Wechselwirkungsparameter, welcher den Zusammenhang zwischen Gitterverzerrung und Coulomb-Wechselwirkung herstellt. Entsprechend der Abbildung 2.5 wird bei einer Dehnung des Oktaeders in c -Richtung und gleichzeitiger Stauchung der a - und b -Achsen die Besetzung des $d_{3z^2-r^2}$ -Orbitals (wegen der elektrostatischen Abstoßung) vom einzelnen e_g -Elektron bevorzugt, während im umgekehrten Fall einer Stauchung der c -Achse und Dehnung der a - und b -Achsen das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital auf einem energetisch niedrigeren Niveau liegt und bevorzugt vom e_g -Elektron besetzt wird. Das minimale Energieniveau der beiden e_g -Orbitale liegt bei $E_{JT} = -\frac{g^2}{2C}$ für eine Deformation von $\delta_0 = \pm\frac{g}{C}$.

2.1.3 Orbitalordnung

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Jahn-Teller-Verzerrung und die Elektronenbesetzung der Orbitale eines Mn^{3+} -Ions in einem Kristallfeld beschrieben. Dabei wurde eine uniaxia-

³Die Deformation δ wird in reduzierten Koordinaten angegeben (Amplitude der vibronischen Moden). Positive δ -Werte entsprechen einer uniaxialen Dehnung des Oktaeders und negative Werte einer uniaxialen Stauchung.

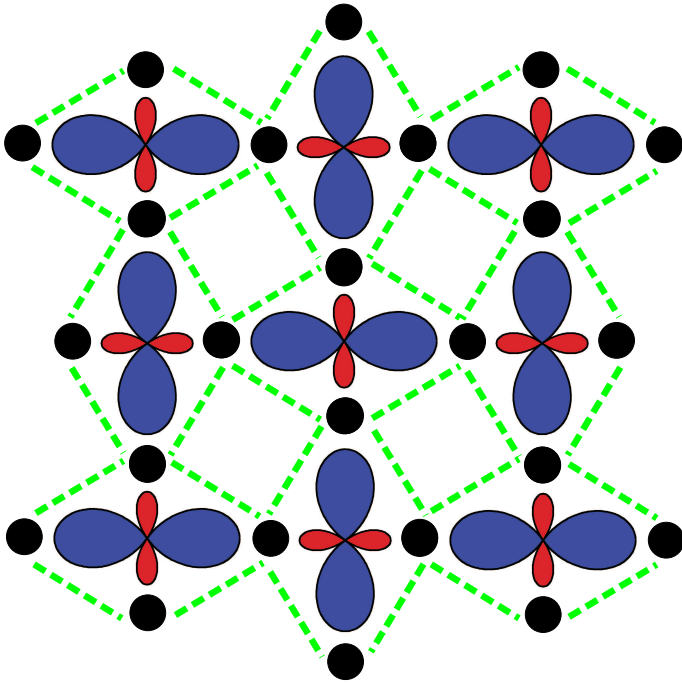


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der kooperativen, tetragonalen Jahn-Teller-Verzerrung (uniaxial elongiert) von LaMnO_3 in der orthorhombischen a-b-Ebene (Pbnm-Struktur) mit den energetisch bevorzugt besetzten e_g -Orbitalen (Orbitalordnung). Auf die Darstellung der Oktaederverkippungen wurde verzichtet.

le Deformation entlang der z-Achse angenommen. Jedoch ist es genauso möglich, dass die uniaxiale Deformation entlang der x- oder y-Achse verläuft bzw. die Deformation nicht uniaxial ist. Entsprechend sind die Eigenzustände der Deformationen statt einer der beiden e_g -Orbitale ($d_{3z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$) eine Linearkombination von diesen.⁴

Bei der bisherigen Diskussion wurde nur ein Mangan-Ion in einem Kristallfeld betrachtet. Um eine Jahn-Teller-Verzerrung beobachten zu können, benötigt man eine regelmäßige Anordnung von Jahn-Teller-verzerrten Sauerstoff-Oktaedern. Daher ist es wichtig zu wissen, wie sich die Nachbarzellen bei einer verzerrten Einheitszelle verhalten. Einführende Überlegungen werden in den folgenden Kapiteln dargestellt. Jedoch um die resultierende Verzerrungsstruktur vorherzusagen, ist eine vollständige Elektronenband-Berechnung mit allen Wechselwirkungsbeiträgen notwendig.

Bei einer langreichweitigen, periodischen Anordnung der Jahn-Teller-Verzerrung spricht man von der *kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung*. Entsprechend der Deformation ordnen sich die energetisch bevorzugt besetzten e_g -Orbitale der Mangan-Ionen (elektronischer Grundzustand) mit der gleichen Periodizität an. Man spricht in diesem Fall von der *Orbitalordnung*.

Die Orbitalordnung ist mit konventioneller, nicht-resonanter Röntgenstreuung schwer zu messen, da die Umverteilung einer einzelnen e_g -Elektronendichte durch die große Mehrheit der nicht-betroffenen Elektronen maskiert wird. Dagegen ist die resonante Röntgenstreuung, welche die Diffraktion mit der Spektroskopie kombiniert, eine sehr mächtige Methode, um Orbitalordnungsphänomene zu beobachten. Eine deutlich stärkere Sensitivität bezüglich der

⁴Man kann z.B. den Eigenzustand der uniaxialen Dehnung in x-Richtung, welches weiter unten als das $d_{3x^2-r^2}$ -Orbital beschrieben wird, durch die Linearkombination $\frac{1}{2}(-d_{3z^2-r^2} + 3d_{x^2-y^2})$ erhalten.

Orbitalordnung findet man an manchen Bragg-Reflexen, falls resonant an der Mn K-Kante gemessen wird. Ursache dafür ist die anomale Dispersionskorrektur $\Delta f = f' + if''$ ⁵ des Atomformfaktors f :

Bei einer Aufspaltung der Mn-Energieniveaus aufgrund des Kristallfelds oder aufgrund des Jahn-Teller-Effekts (siehe Abbildung 2.4) unterscheiden sich die Anregungswahrscheinlichkeiten und anomalen Atomfaktoren f' bzw. f'' deutlich, falls sich die Röntgenstrahlenergie nahe der Absorptionskante (K_{Mn}) gewählt wird. Es ist daher möglich, selektiv Substrukturen, z.B. nur bestimmte Atomplätze, zu untersuchen. [27]

Über die Energieaufspaltung des Mangan $4p$ -Zustands kann bei resonanter Röntgenstreuung an der Mn K-Kante die Orbitalordnung bestimmt werden, obgleich eigentlich die betreffenden Elektronenniveaus die Mn $3d$ -Orbitale sind. Jedoch sind der Ursprung der Aufspaltung und die exakte Verknüpfung zwischen Orbitalordnung und Mn $4p$ -Aufspaltung umstritten. Es existieren zwei konkurrierende Prozesse:

Einerseits können die $3d$ -Niveaus vom Mangan und deren Besetzung *direkt* aus der Aufspaltung der Mn $4p$ -Niveaus geschlossen werden, weil beide Orbitale über die *intra-atomare Coulomb-Wechselwirkung* miteinander gekoppelt sind.

Andererseits ist die Jahn-Teller-Verzerrung mit der Besetzung des einen e_g -Orbitals vom Mangan verknüpft. Dies beeinflusst die Hybridisierung zwischen den Mangan $4p$ - und den Sauerstoff $2p$ -Niveaus. Die *inter-atomare Coulomb-Wechselwirkung* zwischen Mangan und Sauerstoff führt dazu, dass die Mn $4p$ -Niveaus erniedrigt werden, falls deren Orbitalkeulen in Richtung weiter entfernten Sauerstoffe orientiert sind (*indirekter Nachweis der Orbitalordnung*).

Laut Rechnungen von Benfatto et al. [28] soll die Auslenkung der Sauerstoff-Ionen aufgrund des Jahn-Teller-Effektes einen um zwei Größenordnung größeren Einfluss auf die Aufspaltung der $4p$ -Elektronen haben als die Besetzung der $3d$ -Niveaus. Da jedoch bei der

⁵Die anomale Dispersionskorrektur Δf (für ein Atom) wird mit Hilfe der 2. Ordnung Störungstheorie berechnet. Dabei werden nur diejenigen Terme des zwei-Photonen-Prozesses berücksichtigt, bei welcher ein Photon absorbiert und ein Photon emittiert wird. Das absorbierte Photon regt ein Elektron des Atoms von einem besetzten, energetisch tiefergelegenen Niveau in ein unbesetztes (und energetisch höhergelegenes) Zwischenniveau an, beim Emissionsprozess fällt das angeregte Elektron wieder in das Ausgangsniveau zurück. Die 2. Ordnung Störungsrechnung berücksichtigt alle Übergangsterme, obwohl die Energiedifferenz zwischen dem Ausgangs- und dem Zwischenniveau nicht der Photonenenergie entsprechen müssen. Jedoch tragen nur diejenigen Terme wesentlich zu Δf bei, bei welchen die Energiedifferenz ungefähr den Wert der Photonenenergie entspricht. Des Weiteren haben die Matrix-Elemente (und damit die Beiträge zu Δf) nur dann einen vernachlässigbaren Wert, falls die Absorption bzw. die Emission ein Dipol-Übergang darstellt, die Orbitalfunktionen des Ausgangs- und Zwischenzustands einen signifikanten Überlapp haben, und falls die beide Zustandsdichten (von Ausgangs- und Zwischenzustand) groß sind. Normalerweise werden daher diejenigen Übergangsterme mit Zwischenzuständen auf ungebundenen Levels nicht berücksichtigt, da deren Zustandsdichte und der Orbitalfunktions-Überlapp beide sehr klein sind. Wählt man eine Photonenenergie in der Nähe der Mn K-Kante, so trägt nur der Übergang, welcher ein Elektron vom Mn $1s$ -Ausgangszustand in eines der Mn $4p$ -Niveaus anregt, wesentlich zur anomalen Dispersionskorrektur Δf bei.

Strukturanalyse mit Hilfe der resonante Röntgenstreuung beides (Verzerrung (*indirekt*) und Elektronendichte (*direkt*)) ununterscheidbar gemessen wird, können die beiden Begriffe, *Orbitalordnung* und *kooperative Jahn-Teller-Verzerrung*, für die gleiche Beobachtung verwendet werden.

Da die anomale Dispersionskorrektur Δf einen tensoriellen Charakter hat, wird diese Eigenschaft bei der experimentellen Bestimmung der Orbitalordnung ausgenutzt, indem die Strukturanalyse mit resonanter Röntgenstreuung polarisationsaufgelöst und azimuthalabhängig durchgeführt wird. Bevorzugt werden solche Bragg-Reflexe untersucht, welche in der nicht-orbitalgeordneten Phase verboten sind.

Orbitalordnung in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen hat man beim undotierten LaMnO_3 sowie bei schwach Sr-dotierten Proben gefunden.

Beim undotierten LaMnO_3 beobachtet man resonante Signale vor allem bei Temperaturen unterhalb des strukturellen Phasenübergangs 1. Ordnung von $T_{JT} \approx 740\text{K}$, man findet sie aber auch oberhalb von T_c ($740\text{K} < T < 1000\text{K}$), allerdings mit deutlich geringerer Intensität. Anhand der Datenanalyse von Murakami et al. [29] wurde beim verbotenen (003) Bragg-Reflex (orthorhombische Notation) eine zweizählige Symmetrie bei voller Azimuthaldrehung beobachtet und daraus eine Jahn-Teller-verzerrte Struktur ermittelt, bei der in der orthorhombischen a-b-Ebene die benachbarten Sauerstoff-Oktaeder abwechselnd in die x- oder y-Richtung elongiert sind (siehe Abbildung 2.6). Das e_g -Elektron des Mangans besetzt abwechselnd $d_{3x^2-r^2}$ - und $d_{3y^2-r^2}$ -Orbitale, welche wegen der geringeren elektrostatischen Abstoßung mit den Sauerstoff-Anionen energetisch am günstigsten sind.

2.2 Leitfähigkeit

Die Metall-Isolator-Übergänge sind für das Verständnis der Manganiteigenschaften wichtig. Bei den teilweise gefüllten Mangan 3d-Bändern würde man bei den einfacheren Modellen immer ein metallisches Transportverhalten erwarten, weil die Modelle meistens von nur schwach miteinander wechselwirkenden Elektronen ausgehen.

Mott konnte aber zeigen, dass man einen Übergang vom Metall zum Isolator bei halbgefüllten Valenzbändern beobachten kann, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen untereinander mit zunehmender Stärke berücksichtigt. Die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander verursacht eine Unterdrückung ihrer Beweglichkeit, was im Bild des Bändermodells einem Aufspalten des obersten, teilweise besetzten Bandes in ein vollständig besetztes und in ein unbesetztes Teilband entspricht.

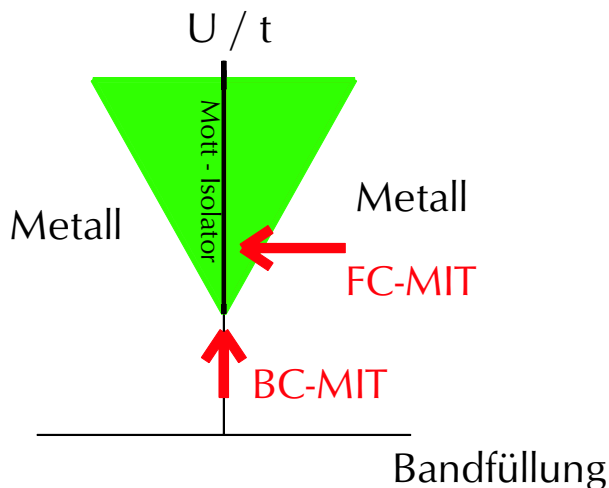


Abbildung 2.7: Metall-Isolator-Phasendiagramm basierend auf dem Hubbard-Modell in Abhängigkeit von der Energie-Bandbreite U/t (d.h. Quotienten aus e^-e^- -Wechselwirkung über Hoppingrate) und der Bandfüllung n . Die grün schattierte Fläche wäre im Hubbard-Modell eigentlich metallisch. Aber unter dem starken Einfluss des Metall-Isolator-Übergangs werden Ladungsträger durch äußere Kräfte wie Elektron-Phononen-Kopplung lokalisiert. Auf zwei Wegen kann der Metall-Isolator-Übergang kontrolliert werden: durch Bandfüllung (FC-MIT) oder durch Änderung der Energie-Bandbreite (BC-MIT) [30].

Die beiden folgenden Modelle sind Beispiele des *Mott-Isolators*, wobei beim *Mott-Hubbard-Modell* nur ein teilweise gefülltes Band (e_g -Band von den Mn 3d-Elektronen) im Modell berücksichtigt wird, während im *Ladungstransfer-Modell* die Sauerstoff 2p-Elektronen beim Transport mit zu berücksichtigen sind.⁶

2.2.1 Mott-Hubbard-Isolator

Mott beschrieb den Übergang eines halbgefüllten Bandes vom leitenden zum isolierenden Zustand mit Hilfe des Hubbard-Modells [31]. Das Hubbard-Modell betrachtet nur Elektronen in **einem** Band (d.h. nur ein Orbital), Multibandeffekte, die zur orbitalen Entartung führen, werden vernachlässigt, und der Hamilton-Operator wird in Form der zweiten Quantisierung geschrieben. Trotz des simplen Ansatzes erklärt das Hubbard-Modell viele physikalische Phänomene wie Metall-Isolator-Übergänge, Ferro- und Antiferromagnetismus oder

⁶Bei beiden vorgestellten Modellen, dem Mott-Hubbard-Modell und dem Ladungstransfer-Modell, wird die isolierende Phase als Mott-Isolator oder als Mott-isolierende Phase bezeichnet.

Supraleitung.

Der Hamilton-Operator des Hubbard-Modells besteht aus zwei Termen, die die quantenmechanische Bewegung der Elektronen in einem Festkörper (\mathcal{H}_t) und die nichtlineare repulsive Wechselwirkung der Elektronen untereinander (\mathcal{H}_U) beschreiben. [32–34]

$$\mathcal{H}_H = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U \quad (2.3)$$

Der kinetische Operator \mathcal{H}_t (Hopping-Term) beschreibt die Bewegung eines Elektrons von der Position j (mit Spin σ') zur Position i (mit Spin σ), deren Wahrscheinlichkeit t von dem Überlapp der beiden Wellenfunktionen (Wannier-Orbitale) $\phi_{i\sigma}$, $\phi_{j\sigma'}$ abhängt.⁷

$$\mathcal{H}_t = -t \sum_{\langle ij \rangle} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma'} \quad (2.4)$$

$$= - \sum_{\langle ij \rangle} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma'} \left(\int d\vec{r} \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \frac{1}{2m} \Delta \phi_{j\sigma'}(\vec{r}) \right) \quad (2.5)$$

Der zweite Operator beschreibt die Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen. Obwohl die Coulomb-Abstoßung ($U > 0$) langreichweitig ist, berücksichtigt dieses Modell mit der Wechselwirkung von zwei Elektronen am selben Gitterplatz (und mit unterschiedlichem Spin) nur den stärksten Beitrag.⁸

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (2.6)$$

$$= \sum_i n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \left(\int d\vec{r} d\vec{r}' \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \phi_{i\sigma}(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_{i-\sigma}^*(\vec{r}') \phi_{i-\sigma}(\vec{r}') \right) \quad (2.7)$$

Das Transportverhalten des zur Hälfte gefüllten Bandes wird durch die relative Größe der beiden Integrale t und U bestimmt. Ist $U \ll t$, so findet fast keine Wechselwirkung der Elektronen untereinander statt, und die Elektronen verhalten sich wie freie Teilchen. Das untersuchte System hat in diesem Fall ein metallisches Transportverhalten. Ist $U \gg t$, so verursacht die Abstoßung U der beiden Elektronen im gleichen Orbital eine Aufspaltung des Bandes und das untersuchte System wird isolierend (siehe Abbildung 2.8).

Dieses vereinfachte Modell ist im strengen Sinne nur gültig, wenn man s-Orbitale wie bei den Wasserstoff-Atomen hat. Wird das Modell mit d-Orbitalen angewandt, so muss implizit angenommen werden, dass die orbitale Entartung durch ein starkes Kristallfeld aufgehoben ist. Wird das Mott-Hubbard-Modell bei den Manganiten angewandt, so wird auch angenommen, dass die p-Bänder des Sauerstoffs entweder energetisch weit entfernt vom d-Band sind

⁷Das Hopping wird mathematisch durch Vernichten eines Elektrons am Ort j und Erzeugen eines Elektrons i beschrieben. $d_{i\sigma}^\dagger$ ist der Erzeugungsoperator und $d_{j\sigma'}$ der Vernichtungsoperator.

⁸Der Teilchenzahloperator der Elektronen $n_{i\sigma} = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$ kann nur die Werte 0 und 1 annehmen. Das heißt, der zweite Operator \mathcal{H}_U ist nur ungleich Null, wenn der Gitterplatz mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt ist.

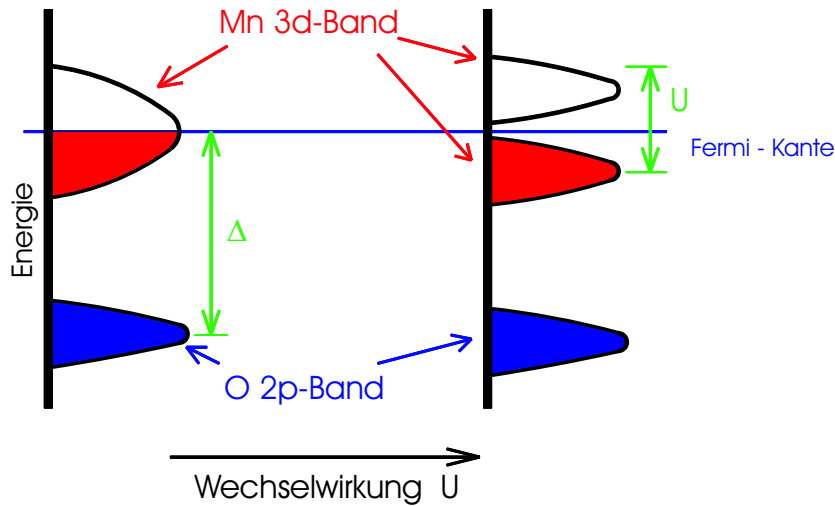


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Energieniveaus des Mott-Hubbard-Isolators. Die mit eingezeichneten p-Bänder des Sauerstoffs liegen energetisch zu weit von der Fermi-Kante entfernt, um einen wesentlichen Einfluss auf den Metall-Isolator-Übergang zu haben. Sie werden daher im Mott-Hubbard-Modell nicht berücksichtigt. [30]

oder so stark mit diesem hybridisiert sind, dass niederenergetische Anregungen nur durch ein Band beschrieben werden können.

Obwohl das Mott-Hubbard-Modell sowohl den Mott-isolierenden Zustand als auch einen Metall-Isolator-Übergang beschreiben kann, muss man komplexere und realistischere Faktoren einführen, um weitere Phänomene erklären zu können. So ist es zusätzlich notwendig, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung \mathcal{H}_U zwischen zumindest benachbarten Atomen zu berücksichtigen, um einen Ladungsordnungs-Effekt beschreiben zu können [30].

2.2.2 Ladungstransfer-Isolator

Während bei leichten Übergangsmetallverbindungen das Energieniveau des 2p-Bandes des Sauerstoffs weit entfernt von den 3d-Bändern des Übergangsmetalls ist, nimmt der Abstand zwischen den Bändern von Sc zu Cu ab. Dies liegt daran, dass mit der Änderung der Ordnungszahl des Übergangsmetalls die positive Kernladung zunimmt, welches das chemische Potential der d-Elektronen absenkt und somit die 3d-Energieniveaus denen der 2p-Bänder des Sauerstoffs annähert. Liegen die 2p-Orbitale des Sauerstoffs auf ähnlichem Energieniveau wie die 3d-Orbitale des Mangans, so muss die Wechselwirkung zwischen 2p- und 3d-Band (Hybridisierung der Orbitale) berücksichtigt werden, welches zum Ladungstransfer-Modell (d-p Modell) führt:

Der Hamilton-Operator hat hier die Form:

$$\mathcal{H}_{dp} = \mathcal{H}_{dp t} + \mathcal{H}_{dp U} + \mathcal{H}_{dp V} \quad (2.8)$$

Die Terme $\mathcal{H}_{dp t}$ und $\mathcal{H}_{dp U}$ sind in ihrer Bedeutung den Termen \mathcal{H}_t und \mathcal{H}_U des Mott-Hubbard-Modells ähnlich, jedoch werden zusätzlich die unterschiedlich hohen Energieniveaus sowie die unterschiedlich starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung der beiden Or-

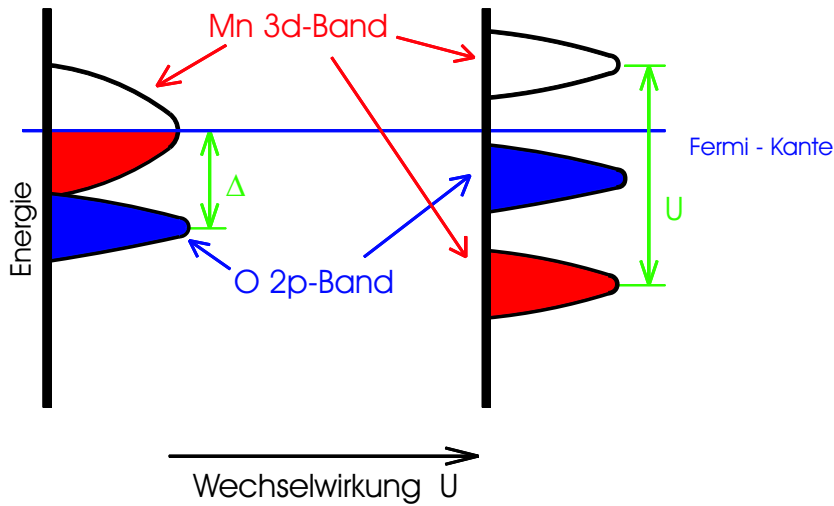


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Energieniveaus des Ladungstransfer-Isolators. [30]

bitalbänder mitberücksichtigt.⁹ Der dritte Term \mathcal{H}_{dpV} beschreibt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zwischen dem Elektron vom Mangan-Ion (3d-Band) mit dem Elektron vom benachbarten Sauerstoff-Ion (2p-Band).

Von entscheidender Bedeutung bei diesem Modell ist die Energiedifferenz zwischen den 2p- und den 3d-Niveaus $\Delta = |\epsilon_d - \epsilon_p|$:

Ist die Energiedifferenz deutlich größer als die e^-e^- -Wechselwirkung der d-Orbitale ($\Delta \gg U_{dd}$), so liegen die Sauerstoff 2p-Orbitale auf einem deutlich niedrigeren Energieniveau als die Mangan 3d-Bänder und haben fast keinen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Manganiten. Man erhält in diesem Fall einen Isolator vom Mott-Hubbard-Typ. Seine Bandlücke in der Mott-isolierenden Phase wird hauptsächlich durch die Coulomb-Wechselwirkung U_{dd} zwischen den 3d-Orbitalen der benachbarten Mangan-Ionen bestimmt (siehe Abbildung 2.8).

Im anderen Fall, wenn $U_{dd} \gg \Delta$ ist, kommt es zu einer Aufspaltung des Mn 3d-Bandes, die größer als der Abstand des (hybridisierten) O 2p-Bands zur Fermi-Kante ist. Dies führt dazu, dass bei halbgefülltem Mn 3d-Band das O 2p-Band zum oberst besetzten Valenz-Band wird. Dieser Typ Isolator wird als Ladungstransfer-Isolator bezeichnet [35].

Der Charakter der niederenergetischen Ladungsanregungen ändert sich vom 3d-Typ im Mott-Hubbard-Modell zu einem stark hybridisierten 2p-3d-Typ im Ladungstransfer-Modell. Ansonsten zeigen beide Modelle bei niederenergetischen Anregungen — zumindest in der

⁹Die einzelnen Terme des Hamilton-Operators des d-p Modells sehen folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{dpt} &= - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{pd} \left(d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + p_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \right) + \epsilon_d \sum_i n_{di} + \epsilon_p \sum_j n_{pj} \\ \mathcal{H}_{dpU} &= U_{dd} \sum_i n_{di\uparrow} n_{di\downarrow} + U_{pp} \sum_i n_{pi\uparrow} n_{pi\downarrow} \\ \mathcal{H}_{dpV} &= V_{pd} \sum_{\langle ij \rangle} n_{pi} n_{dj}\end{aligned}$$

Mott-isolierenden Phase — ähnliche Charakteristiken und können jeweils durch ein Heisenberg-Modell beschrieben werden (siehe Fußnote 10). In der metallischen Phase erwartet man ebenfalls ein ähnliches Verhalten, falls eine starke Hybridisierung der 3d- und 2p-Ligandenbänder zu weit auseinanderliegenden, bindenden, nicht bindenden und antibindenden Bändern führt und das Fermi-Niveau in der Nähe von einem dieser Bänder liegt. Jedoch wird diskutiert, dass einige niederenergetische Anregungen beim Ladungstransfer-Modell zu einem Verhalten führen, welches sich vom Mott-Hubbard-Modell unterscheidet [30, 36, 37].

Niederenergetische Anregungen in der Mott-isolierenden Phase von Übergangsmetall-Verbindungen werden geleitet durch die Kramers-Anderson Superaustausch-Wechselwirkung [38, 39], bei welchem nur kollektive Anregungen von Spinfreiheitsgraden möglich sind. Mit Hilfe einer 2. Ordnung Störungsrechnung nach t/U beim Mott-Hubbard-Modell bzw. einer 4. Ordnung Störungsrechnung nach t_{pd}/Δ und t_{pd}/U_{dd} beim Ladungstransfermodell (d-p-Modell) können bei halb-gefüllten Bändern die Hamilton-Operatoren in das Spin-1/2 Heisenberg-Bild transformiert werden.¹⁰ Obwohl das d-p-Modell eher für Verbindungen mit schwereren Übergangsmetallionen wie Cu konzipiert wurde, kann es auch bei (undotierten) Manganiten angewandt werden, da durch die Jahn-Teller-Aufspaltung und die Hundsche Kopplung der 3d-Elektronen die Austauschwechselwirkung hauptsächlich nur über eines der beiden e_g -Orbitale vom Übergangsmetallionen bestimmt wird (siehe Kapitel 2.3.2).

¹⁰ Der Kopplungsparameter J des Heisenbergmodells errechnet sich durch Störungsrechnung im Mott-Hubbard-Modell zu [30]:

$$J = \frac{4 t^2}{U}$$

und im d-p - Modell zu:

$$J = \frac{8 t_{pd}^4}{(\Delta + V_{pd})^2 (\Delta + U_{pp})} + \frac{4 t_{pd}^4}{(\Delta + V_{pd})^2 U_{dd}}$$

2.3 Magnetismus

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Metall-Isolator-Übergang für Übergangsmetall-Verbindungen im Bild von Elektronenbändern für den Fall des Mott-Hubbard-Modells und des d-p-Modells beschrieben. Im folgenden Kapitel soll eine äquivalente, aber anschaulichere Beschreibung der Elektronenwechselwirkung mit Hilfe ihrer Elektronenspinorientierung beschrieben werden. Auch hier wird zuerst die Wechselwirkung von nur einer Atomsorte betrachtet (Hubbard-Modell), bevor die Wechselwirkung mit den Liganden mitberücksichtigt wird (Superaustausch). Die Modelle werden im Spin-1/2 Heisenberg-Bild beschrieben, welche sich mittels Störungsrechnung aus den im vorigen Kapitel beschriebenen Modellen ergeben.

2.3.1 Hubbard-Modell im Heisenberg-Bild

Eine Annäherung des Superaustausch-Problems mit Hilfe der Elektronenspins wurde von Anderson [39] vorgeschlagen, da es einige grundlegende Konzepte der Austauschwechselwirkung von magnetischen Isolatoren gut beschreibt. Der effektive Austausch-Hamiltonian hat in der Heisenberg-Form folgende Form:

$$\mathcal{H}_{ex} = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.9)$$

$$J_{ij} = \frac{4 t^2}{U} \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet der Ausdruck $\langle ij \rangle$ die Summation über nur die nächsten Nachbarn, und der Kopplungsparameter J_{ij} ermittelt sich mit Hilfe der Störungsrechnung 2. Ordnung des Mott-Hubbard-Modells im Grenzfall starker intra-atomarer Wechselwirkung $t \ll U$. Der Grundzustand des halbgefüllten Hubbard-Modells ist antiferromagnetisch, falls die besetzten Orbitale von benachbarten Atomen sich überlappen, d.h. der Hopping-Term \mathcal{H}_t ungleich Null ist. Zwei Faktoren tragen zum Kopplungsparameter bei:

- (1) der Energiegewinn des Systems, welcher durch virtuelle Elektronenübergänge zwischen zwei Atomzentren entsteht und welcher vom effektiven Übergangintegral t bestimmt wird, und
- (2) die Coulomb-Abstoßung von Elektronen U am gleichen Zentrum.

Das Pauli-Verbot erlaubt keine zwei Elektronen mit dem gleichen Spin am gleichen Zentrum. Daher sind im Fall paralleler Spin-Ausrichtung Sprünge zwischen benachbarten Atomen verboten, während sie bei antiparalleler Ausrichtung erlaubt sind und zu einem Energiegewinn von $-\frac{2t^2}{U}$ führen (siehe Abbildung 2.10). Aus diesem Grund wird der antiferromagnetische Zustand energetisch bevorzugt.

Die meisten Isolatoren, die ein Übergangsmetall enthalten, sind antiferromagnetisch. Dabei spielt es kaum eine Rolle, ob sich ein Sauerstoff-Ion zwischen den Übergangsmetallionen

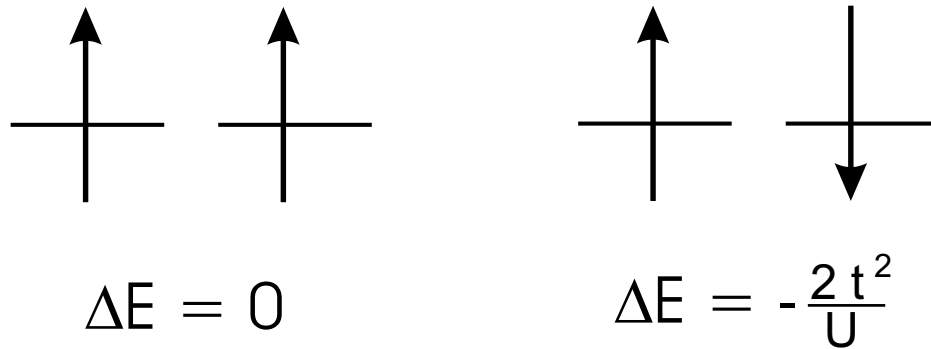


Abbildung 2.10: Energieschema für das Hubbard-Modell. Gezeigt ist hier der Energiegewinn durch virtuelle Übergänge eines Elektrons mit einem benachbarten Zentrum, welches auch ein Elektron besitzt. Die antiparallele Elektronenspin-Orientierung wird dabei energetisch bevorzugt.

befindet oder nicht. Im Falle einer starken Hybridisierung der 3d-Orbitale mit dem 2p-Band des Sauerstoffs wird eine Verbindung zwischen den Metallionen hergestellt (Superaustausch), ohne dass das Bild des virtuellen Hoppings ungültig wird.

Für reale Materialien ist es allerdings notwendig, auch die Präsenz anderer Energieniveaus und die tatsächliche Symmetrie der entsprechenden Wellenfunktionen (Diese Symmetrie bestimmt sich aus dem Überlappintegral t) mitzuberücksichtigen, um den Superaustausch zu bestimmen.

2.3.2 Superaustausch

Der Superaustausch ist ein virtueller Elektronen-Austausch zwischen den e_g -Elektronen von benachbarten Metall-Ionen über ihre Sauerstoff-Liganden. Der Superaustausch kann, je nach Orientierung seiner besetzten e_g -Orbitale, eine antiferromagnetische oder ferromagnetische Kopplung haben.

Als Vereinfachung wird im Folgenden angenommen, dass die energetische Entartung der e_g -Orbitale aufgehoben ist und dass entweder bei uniaxialer Dehnung der Liganden-Oktaeder das $3d_{3z^2-r^2}$ - oder bei uniaxialer Stauchung das $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital die Eigenfunktion des energetisch günstigeren e_g -Orbitals sein soll. Eigenfunktionen, welche aus einer Linearkombination der beiden e_g -Orbitale (bei bipolarer Stauchung oder Dehnung) bestehen, sollen in dieser Vereinfachung nicht betrachtet werden. Des Weiteren soll angenommen werden, dass nur diejenige e_g -Eigenfunktion mit der $2p_z$ -Wellenfunktion des Sauerstoffs überlappt, dessen „Orbitalkeulen“ in Richtung der Verbindungslinie mit dem Sauerstoff-Anion orientiert sind. Der Überlapp der anderen Mn e_g -Eigenfunktion mit dem Sauerstoff-Orbital $2p_z$ soll dagegen vernachlässigt werden.

In Abbildung 2.11 sind bei zwei benachbarten Mangan-Ionen die langen Keulen ihrer halbbesetzten $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale entlang der Verbindungslinie orientiert und überlappen bei-

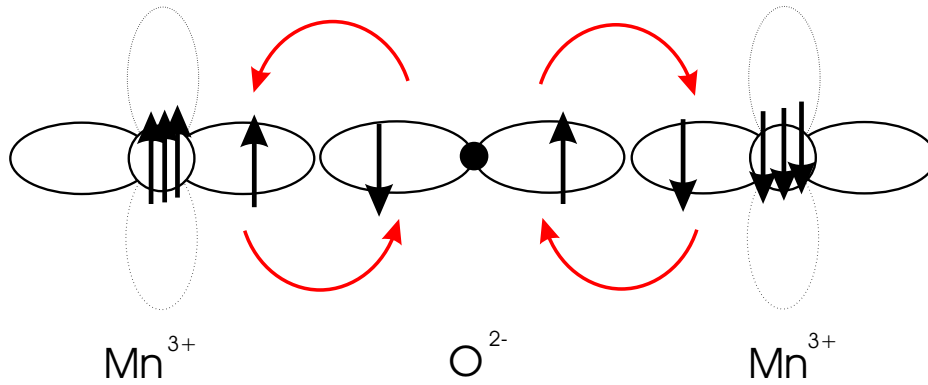


Abbildung 2.11: Antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Mn^{3+} -Ionen mit besetzten, überlappenden Orbitalen (Superaustausch). Die O $2p_z$ -Elektronen haben entgegengesetzten Spin und sind beide antiparallel zu den Elektronen-Spins der überlappenden e_g -Orbitalen.

de mit dem $2p_z$ -Sauerstoff-Orbital, welches entlang ihrer Verbindungslinie orientiert ist.¹¹ Die Mn $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitale liegen senkrecht zu der Verbindungslinie und überlappen daher mit den Sauerstoff-Orbitalen kaum, ebenso kann man im Vergleich zum großen Überlapp des $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitals mit dem Sauerstoff-Orbital die Beiträge der t_{2g} -Orbitale in erster Näherung vernachlässigen. Wegen der starken Hundschens-Kopplung sind die Spins der t_{2g} -Elektronen des Mn^{3+} parallel zum Spin des e_g -Elektrons angeordnet.

Der energetisch günstigere Zustand ist, wenn - wie beim Hubbard-Modell - die Elektronenspins von teilweise gefüllten Orbitalen virtuelle Austauschprozesse machen können. Austauschprozesse sind aufgrund der Hundschens Regel nur möglich, wenn die beiden Spins antiparallel orientiert sind.

Wegen des voll besetzten O $2p_z$ -Orbitals und des Pauli-Verbots muss bei einem Austausch des Elektrons des Mn $3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit dem benachbarten Sauerstoff-Elektron gleichzeitig auch das andere Sauerstoff-Elektron des O $2p_z$ -Orbitals einen Austauschprozess mit einem anderen überlappenden Orbital durchführen. In diesem Fall ist es ein Austausch mit dem Elektron des $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital des anderen Mangan-Ions. Dies führt hier (bei halbgefüllten, sich überlappenden Orbitalen) zu einer energetischen Bevorzugung der antiferromagnetischen Kopplung der Mangan-Ionen.

Ist von den sich in Verbindungslinie liegenden (überlappenden) Mn e_g -Orbitalen nur eines mit einem Elektron besetzt (z.B. die bei dem kooperativ Jahn-Teller-verzerrten LaMnO_3 in der a-b-Ebene in Abbildung 2.6), so sind die beiden Mangan-Ionen ferromagnetisch gekoppelt (siehe Abbildung 2.12). Nach Goodenough kann es folgendermaßen erklärt werden [40]:

Die Bindung des Sauerstoffs mit dem Mangan, dessen e_g -Orbital in Verbindungslinie mit einem Elektron besetzt ist, ist ionisch. Damit virtuelle Austausch-Prozesse der Elektronen von Mangan und Sauerstoff stattfinden, müssen die Spins der beiden beteiligten

¹¹Die Knotenebenen der beiden anderen Sauerstoff $2p$ -Orbitale verlaufen entlang der Mn-Mn-Verbindungslinie, so dass die Orbitale beim Superaustausch nicht berücksichtigt werden müssen.

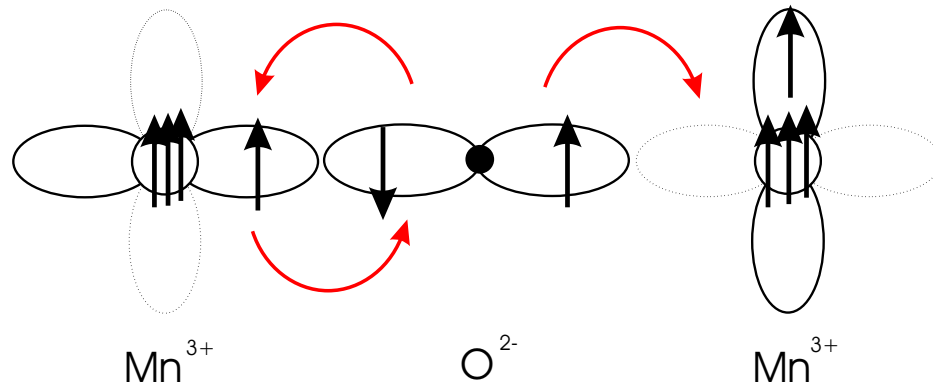


Abbildung 2.12: Ferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Mn^{3+} -Ionen durch Superaustausch, wobei von den sich überlappenden e_g -Orbitalen nur eines mit einem Elektron besetzt ist.

Elektronen (Mn 3d, O $2p_z$ -Elektron) antiparallel zueinander ausgerichtet sein. Wegen der Pauli-Verbotsregel ist der Spin des zweiten Sauerstoff $2p_z$ -Elektrons parallel zum Mangan e_g -Elektron (links in Abb. 2.12).

Dagegen ist die Bindung des $2p_z$ -Sauerstoff-Orbitals mit dem Mangan, dessen e_g -Orbital in Verbindungsrichtung kein Elektron hat, semikovalent. Durch die virtuellen Austauschprozesse richtet das zweite Elektron des Sauerstoff $2p_z$ -Orbitals seinen Spin parallel zum Spin der t_{2g} -Orbitale des beteiligten Mangans als Folge der Hundschen Kopplung aus.

Folglich hat man eine parallele Spin-Ausrichtung der beiden Mangan-Ionen. Obwohl das Bild dem der Doppelaustausch-Wechselwirkung ähnelt, gibt es hier keinen echten Ladungsaustausch, weil im Falle einer Ladungsumverteilung zu $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{4+}$ die Coulomb-Abstoßung zu groß würde.

Im dritten möglichen Fall haben keines der beiden Mangan-Ionen in Verbindungsrichtung ein halb besetztes e_g -Orbital. Hier überwiegt der Überlapp der beiden t_{2g} -Orbitale mit dem dazwischenliegenden Sauerstoff $2p$ -Orbital, so dass man wie im ersten Beispiel eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Mangan-Ionen erhält.

Die obige Darstellung läßt sich mit den empirischen Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln zusammenfassen:

- (1) Falls sich halbgefüllte Orbitale von benachbarten Zentren überlappen, ist der Austausch antiferromagnetisch und vergleichsweise stark
- (2) Falls sich ein leeres und ein halbgefülltes Orbital überlappen, ist der Austausch ferromagnetisch und um einen Faktor $\frac{J_H}{U}$, d.h. beinahe um eine Ordnung schwächer als die antiferromagnetische Wechselwirkung.

Die Regeln gelten im strengen Sinn nur bei nicht-entarteten Grundzuständen und bei nicht zueinander verkippten Sauerstoff-Oktaedern. Bei Entartung können sie nicht mehr die Natur des Austausches bestimmen, weder Größe noch Vorzeichen der Austauschwech-

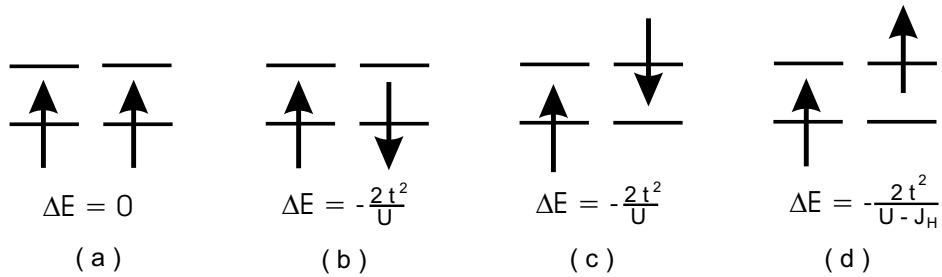


Abbildung 2.13: Superaustausch im Fall von ursprünglich zweifach-entarteten e_g -Orbitalen. Es wird hier die Energieänderung (unter Berücksichtigung der intra-atomaren Hunds-Kopplung) gezeigt, je nachdem, welche Orbitale die e_g -Elektronen besetzen. Die zwei Linien rechts und links entsprechen den beiden e_g -Orbitalen von zwei benachbarten Mangan-Ionen. t und U sind die beiden Parameter des Mott-Hubbard-Operators und J_H ist der Hundsche Kopplungsparameter zwischen e_g - und t_{2g} -Elektronen. Die antiferromagnetische Spinanordnung ((a),(b)) wird energetisch bevorzugt, falls sich die beiden halbgefüllten Orbitale überlappen. Bei einem Überlapp von halbgefülltem und leerem Orbital wird die ferromagnetische Kopplung ((c),(d)) energetisch bevorzugt [26].

selwirkung. Letztere hängt dann von der Füllung der Orbitale ab. Bei Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder bringen ursprünglich sich nicht überlappende Orbitale Beiträge zum Elektronentransport.

LaMnO₃

Das LaMnO₃ ist ein prominentes Beispiel, bei dem der Superaustausch die physikalischen Eigenschaften des Materials erklärt. Die Gitterstruktur der Jahn-Teller-verzerrten Phase und die Orientierung des besetzten e_g -Orbitals ist prinzipiell in Abbildung 2.6 dargestellt, wobei die gezeigte Fläche in der orthorhombischen a-b-Ebene liegt. Die lange orthorhombische c-Achse ist senkrecht zur gezeigten Fläche. Entlang ihres Verlaufs haben alle Jahn-Teller-verzerrten Sauerstoff-Oktaeder und die besetzten e_g -Orbitale die gleiche Orientierung.

Wegen des kooperativen Jahn-Teller-Effekts sind die magnetischen Wechselwirkungen stark anisotrop: Innerhalb der a-b-Ebene beobachtet man ferromagnetische Wechselwirkung. Die Parallelstellung der Spins wird bevorzugt, weil ein besetztes mit einem unbesetzten e_g -Orbital des benachbarten Mangan-Ions überlappt. Eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Mangan-Ionen tritt entlang der c-Achse auf, weil hier unbesetzte e_g -Orbitale aufeinander zeigen, so dass die Überlappung der t_{2g} -Orbitale dominiert.

Die Oktaeder-Verkippung erschwert eine genauere Beschreibung des Magnetismus und der Leitfähigkeit, da ursprünglich zueinander orthogonale und nicht miteinander wechselwirkende Orbitale durch die unterschiedliche Oktaederorientierung zusätzlich bei der Berechnung elektronischer Eigenschaften berücksichtigt werden müssen.

2.3.3 Doppelaustausch

Die mit zweiwertigem Strontium dotierten Lanthan-Manganite sind bei Dotierungen x zwischen $x = 0.17$ und $x = 0.50$ ferromagnetische Metalle. Eine Erklärung hat Zener [2] mit dem Modell des Doppelaustauschs bereits 1951 gegeben:

Der Ladungstransport findet zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} -Ionen statt. Das e_g -Elektron des Mn^{3+} -Ion wechselt zum $2p_z$ -Orbital des Sauerstoffs und simultan wechselt das Sauerstoff $2p_z$ -Elektron mit dem gleichen Spin auf das Mn^{4+} -Ion (siehe Abbildung 2.14).

Der Doppelaustausch ist im Gegensatz zum Superaustausch ein Prozess mit tatsächlichem Ladungsaustausch. Wegen der starken Hund-Kopplung wird davon ausgegangen, dass der Ladungstransport nur dann stattfindet, wenn beiden benachbarten Mangan-Ionen eine parallele Spinorientierung haben, so dass eine gute Leitfähigkeit der Manganite mit der parallelen Spinorientierung von Mn^{3+} und Mn^{4+} -Ionen (Ferromagnetizität) verknüpft ist.

Weil die Hund-Kopplung ($|J_H| \rightarrow \infty$) beim Doppelaustausch-Modell die bestimmende Größe ist, genügt es im Wesentlichen, den dafür nötigen Hamilton-Operator auf Hopping-Term \mathcal{H}_t und der Hundschen Wechselwirkung \mathcal{H}_{Hund} zu beschränken.

$$\mathcal{H}_{Hund} = -J_H \sum_{i\alpha\beta a} \vec{S}_i \cdot d_{i\alpha\alpha}^\dagger \vec{\sigma}_{\alpha\beta} d_{i\alpha\beta} \quad (2.11)$$

Der Hundsche Wechselwirkung-Term besteht aus dem Skalarprodukt des Spins \vec{S}_i des e_g -Elektrons des i -ten Mangan-Ions mit dem Gesamtspin der t_{2g} -Elektronen $\vec{\sigma}$ des gleichen Ions und der Kopplungskonstante J_H .

Nach dem Doppelaustausch-Modell hängt die effektive Hoppingwahrscheinlichkeit t_{eff} vom Winkel Θ zwischen den Spins der beiden benachbarten Mangan-Ionen ab und ist in der klassischen Näherung eine reelle Zahl [41]:

$$t_{eff} \approx t \cos \frac{\Theta}{2}$$

Oberhalb der Curie-Temperatur sind die Elektronenspins in beliebiger Richtung orientiert, so dass ein Ladungstransport nur bei zufällig parallel ausgerichteten, benachbarten Spins stattfindet. Die mittlere, effektive Hopping-Rate ist dann $\langle t_{eff} \rangle = 2t/3$. Bei tiefen Temperaturen, im ferromagnetischen Zustand, sind die Elektronenspins parallel angeordnet. Die mittlere, effektive Hoppingrate kann dann maximal $\langle t_{eff} \rangle = t$ betragen.

Die Zunahme der effektiven Hoppingrate beim Übergang von der para- zur ferromagnetischen Phase führt zwar zu einer verbesserten Leitfähigkeit der Manganite in der ferromagnetischen Phase. Jedoch ist die Änderung von $\langle t_{eff} \rangle$ zu gering, um den beobachteten, drastischen Unterschied von isolierendem zu metallischem Transportverhalten beim paraferromagnetischen Phasenübergang erklären zu können.

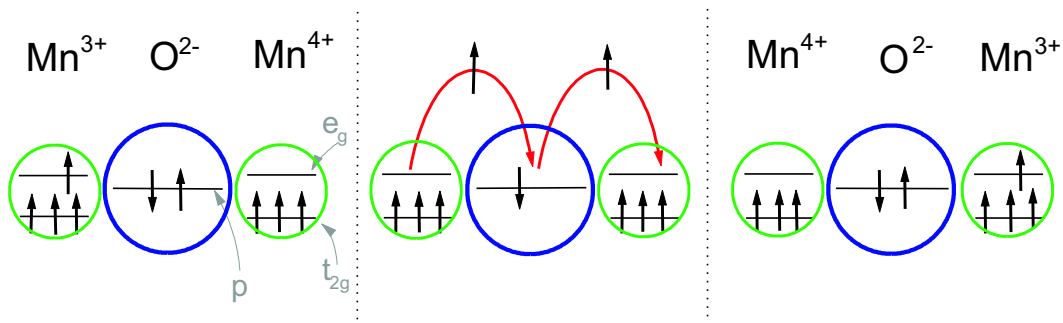


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Doppelaustausches. Verantwortlich für die ferromagnetische Wechselwirkung ist das gleichzeitige Hüpfen eines Spins vom Mn^{3+} zum $2p_z$ -Niveau des Sauerstoffs und vom Sauerstoff in das leere e_g -Niveau des Mn^{4+} -Ions.

Jedoch betrachtet die klassische Näherung der effektiven Hoppingwahrscheinlichkeit nur ein zwei-Positionen-Problem und vernachlässigt Sequenzen von Elektronenhopping, welche einen geschlossenen Kreis bilden. Bei der quantenmechanischen Darstellung ist die effektive Hopping-Amplitude t_{eff} eine komplexe Zahl, so dass es wegen der Interferenz-Effekte beim Hüpfen in geschlossenen Schleifen (Berry-Phasenproblem) zu einer Lokalisierung der Ladungsträger kommt [42]. Genauso modifizieren lokale Potentialfluktuationen und Verzerrungen, verursacht durch die unterschiedliche Radien der eingebrachten Dotierungionen, die effektive Hoppingwahrscheinlichkeit [43]. Berücksichtigt man alle diese Beiträge, treten enorme Unterschiede der Leitfähigkeit ober- bzw. unterhalb des Curie-Punktes auf.

Der Doppelaustausch erklärt auch den negativen Magnetowiderstand in der Nähe der Curie-Temperatur T_c : Ein externes Magnetfeld zwingt zusätzlich die Elektronenspins zu paralleler Ausrichtung. Die Curie-Temperatur, oberhalb der die parallele Ausrichtung der Spins zerstört wird, erhöht sich daher unter Einfluß des äußeren Magnetfeldes, und entsprechend verschiebt sich näherungsweise die Temperaturkurve der Hoppingwahrscheinlichkeit und damit auch die der elektrischen Leitfähigkeit zu höheren Temperaturen. Dies hat zur Folge, dass insbesondere in der Nähe der Übergangstemperatur T_c sich der spezifische Widerstand besonders stark mit dem Anlegen des externen Magnetfeldes ändert. Wegen des großen Magnetowiderstandes bei der Curie-Temperatur werden die Manganite als *CMR - Materialien* bezeichnet.

Probleme des Doppelaustausch-Modells

Ob das Doppelaustausch-Modell wirklich die Transporteigenschaften von dotierten Manganiten beschreibt, wird von einigen Autoren in Frage gestellt. Sie schlagen stattdessen vor, dass die ferromagnetischen, metallischen Eigenschaften der Manganite mit dem Superaustausch-Modell beschrieben werden sollten und dass der große magnetoresistive Effekt eher aufgrund des intergranularen Transfers von spinpolarisierten Ladungsträgern und der Unterdrückung der magnetischen Inhomogenitäten durch ein äußeres magnetisches Feld nahe

T_c herrühre. [44, 45]

Sie begründen ihre Behauptungen durch Untersuchungen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-\frac{x}{2}}\text{Nb}_{\frac{x}{2}}\text{O}_3$ -Pulverproben, welche bei tiefen Temperaturen wie beim $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ebenfalls bei Sr-Dotierungen zwischen $0.2 \leq x \leq 0.4$ ferromagnetisch sind, deren Mangan-Ione jedoch wegen der gleichzeitiger Nb-Dotierung für jede Dotierung x im Mittel $3+$ -ionisiert sind. Daher müsse anstelle des Doppelaustausch-Modells das Superaustausch-Modell verwendet werden, bei welchem man je nach Besetzung der e_g -Orbitale eine antiferromagnetische oder ferromagnetische Kopplung erhalten kann.

Beobachtungen bei Neutronenexperimenten scheinen zwar die These von der granulareren, inhomogenen Probenzusammensetzung unterstützen [46]: Ein schwaches, ferromagnetisches Signal wird in niedrig Strontium-dotierten ($x < 0.15$) Manganiten gefunden, obwohl bei Proben dieser Konzentration in Experimenten auch Reflexe von antiferromagnetischer Kopplung beobachtet wurden. Ursprünglich wurde dies durch eine antiferromagnetische, isolierende Phase erklärt, wobei die Spins zueinander leicht verkippt sind (canted insulator CI), so dass eine resultierende ferromagnetische Komponente beobachtbar ist (siehe Phasendiagramm in Abbildung 2.17). Allodi et al. [47] konnten aber anhand von NMR-Messungen an ^{55}Mn -Isotopen keine Verkipnungen der Spins erkennen und folgerten daraus, dass die ferromagnetische Komponente eher durch Phasenseparation mit ferromagnetischen Inseln und einer antiferromagnetischen Umgebung entstanden ist. Allerdings können die Beobachtungen in diesem Bereich des Phasendiagramms genausogut durch eine orbitale Polaronenphase erklärt werden.

Es ist sehr zweifelhaft, dass die oben erwähnten Nb- und Sr-dotierten Pulverproben von Troyanchuk — trotz ähnlicher Abhängigkeit der Magnetisierung mit der Sr-Konzentration — mit dem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ verglichen werden kann. Das Niobium liefert zwar keinen direkten Beitrag zur Magnetisierung, jedoch wirkt es auf die umgebenden Mangan-Ionen wie eine Verunreinigung der Probe und ändert so die Probeneigenschaften.¹² Daher können die Ergebnisse von den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-\frac{x}{2}}\text{Nb}_{\frac{x}{2}}\text{O}_3$ -Pulverproben nicht als Ungültigkeitsbeweis des Doppelaustausch-Modells gelten.

2.3.4 Elektron-Phonon-Kopplung

Die Verknüpfung von Ferromagnetismus mit hoher Leitfähigkeit gilt üblicherweise als Erklärung für das Erscheinen des kolossalen Magnetowiderstandes. Jedoch kann das Doppelaustausch-Modell keine quantitativ korrekten Werte erzielen.

¹²Die $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-\frac{x}{2}}\text{Nb}_{\frac{x}{2}}\text{O}_3$ -Proben waren für alle Dotierungen x und alle Temperaturen ein Isolator, während $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei tiefen Temperaturen und Dotierungen $0.2 < x < 0.5$ ein Metall ist.

Millis et al. konnten zeigen [8, 9], dass mit dem Doppelaustausch-Modell weder Größe noch Temperaturverlauf noch Dotierungsabhängigkeit des CMR-Effektes korrekt berechnen lassen. Sie schlugen daher vor, die Kopplung zwischen den Elektronen und dem Gitter bei der Bandstruktur-Berechnung mitzubersichtigen, um den experimentell gemessenen, größeren Magnetowiderstand zu erklären.

Die Idee ihres Modells ist, dass oberhalb der Curie-Temperatur T_c die Löcher (d.h. Mn^{4+}) in den $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Kristallen mit $x \approx 0.2$ als inverse, lokalisierte Jahn-Teller-Verzerrungen nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Bei der Curie-Temperatur setzt dann mit dem Ferromagnetismus der Doppelaustausch ein, und durch die Wechselwirkung mit dem Gitter wird zusätzlich die Lokalisierung der Ladungsträger aufgebrochen. Dadurch wird die experimentell gemessene, größere Leitfähigkeitszunahme erklärt.

Der zur Berechnung verwendete Hamiltonian berücksichtigt neben Hopping-Term \mathcal{H}_t , Eigenzustände der berücksichtigten Bänder \mathcal{H}_n und der Hundschen Kopplung \mathcal{H}_{Hund} zusätzlich zwei weitere Terme: ¹³

$$\mathcal{H}_{Ion} = g \sum_{i a b \alpha} \mathbf{Q}_i \cdot c_{i a \alpha}^\dagger \vec{\tau}^{a b} c_{i b \alpha} + \frac{k}{2} \sum_i \mathbf{Q}_i \cdot \mathbf{Q}_i \quad (2.12)$$

Dabei ist $\vec{\tau} = (\tau^z, \tau^x)$ ein Vektor von Pauli-Matrizen, welcher im Orbitalraum agiert. \mathbf{Q}_i repräsentiert die biaxialen Verzerrungen des Sauerstoff-Oktaeders um das i -te Mangan-Kation. Das Skalarprodukt $\vec{\tau} \cdot \mathbf{Q}_i$ beschreibt die Elektron-Phonon-Kopplung aufgrund der biaxialen Verzerrungen. Der zweite Term berücksichtigt die dazu benötigte Verzerrungsenergie, wobei die verwendete Konstante k die Phonon-Steifigkeit ist.

In ihren Simulationen fanden Millis et al. heraus, dass insbesondere die Curie-Temperatur T_c stark mit der biaxialen Verzerrung des Gitters variiert, weil dadurch die bei kubischer Umgebung zweifache Entartung der $Mn e_g$ -Niveaus aufgehoben wird.¹⁴ Zwei mögliche Quellen von biaxialen Verzerrungen seien (bei Volumenkristallen) die Jahn-Teller-Verzerrung und bei epitaktischen Filmen die Strukturverzerrungen aufgrund von Gitterfehlanspassung mit dem Substrat.

Aufgrund letzterer These studierten wir in dieser Arbeit die strukturellen Eigenschaften von Manganitfilmen in Abhängigkeit von der Dicke, um sie mit den elektronischen Eigenschaften wie Transport und Magnetisierung zu vergleichen.

¹³Der Hamiltonian $\mathcal{H}_n = \mu \sum_{i a \alpha} c_{i a \alpha}^\dagger c_{i a \alpha}$ wird nur verwendet, wenn mehrere Elektronenbänder mit unterschiedlichen Energieniveaus bei der Berechnung berücksichtigt werden müssen.

¹⁴Jedoch haben Experimente gezeigt, dass auch isotrope Verzerrungen, etwa durch Anlegen äußeren Drucks oder Substitution des Sauerstoff mit Isotop ^{18}O , einen großen Einfluss auf den Phasenübergang in die ferromagnetisch-metallische Phase hat. [43]

2.4 Orbital-Polaron-Ordnung

Auf einer qualitativen Ebene kann der CMR-Effekt anhand des Doppelaustausch-Modells verstanden werden. Der Doppelaustausch-Mechanismus bezieht sich dabei nur auf die Spin-Ladungs-Wechselwirkung und beinhaltet, dass parallele Spin-Orientierung und Ladungswanderung äquivalent sind. Es wurde in Kapitel 2.3.4 gezeigt, dass mit dem Doppelaustausch alleine nicht quantitativ der CMR-Effekt beschrieben werden kann.

Noch deutlicher scheitert das reine Spin-Ladungs-Szenario bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit einer Sr-Dotierung in der Nähe von $x = 1/8$. Der offensichtliche Widerspruch zwischen Doppelaustausch und ferromagnetisch-isolierenden Eigenschaften zeigt, dass weitere Freiheitsgrade, nämlich das Gitter und die Orbitale, nötig sind, um die Physik der Manganit-Materialien zu verstehen.

Mit Hilfe von polarisationsaufgelösten, resonanten Röntgenstreuungsmessungen in der Nähe der Mn K-Kante beobachteten J. Geck et al. [27] beim $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ zu tiefen Temperaturen komplexe Strukturmodulationen mit Ordnungen des Gitters und der e_g -Orbitale, woraus die Bildung eines Orbital-Polaron-Gitters (trikline Struktur) mit einer $2a_{pc} \cdot 4b_{pc} \cdot 4c_{pc}$ großen Einheitszelle bestimmt und die ferromagnetisch-isolierende Phase erklärt werden konnte. Bei der verwendeten Röntgenstrahlenergie konnten neben der auftretenden strukturellen Verzerrungen auch die möglichen Ladungs- oder Orbitalordnungen gemessen wer-

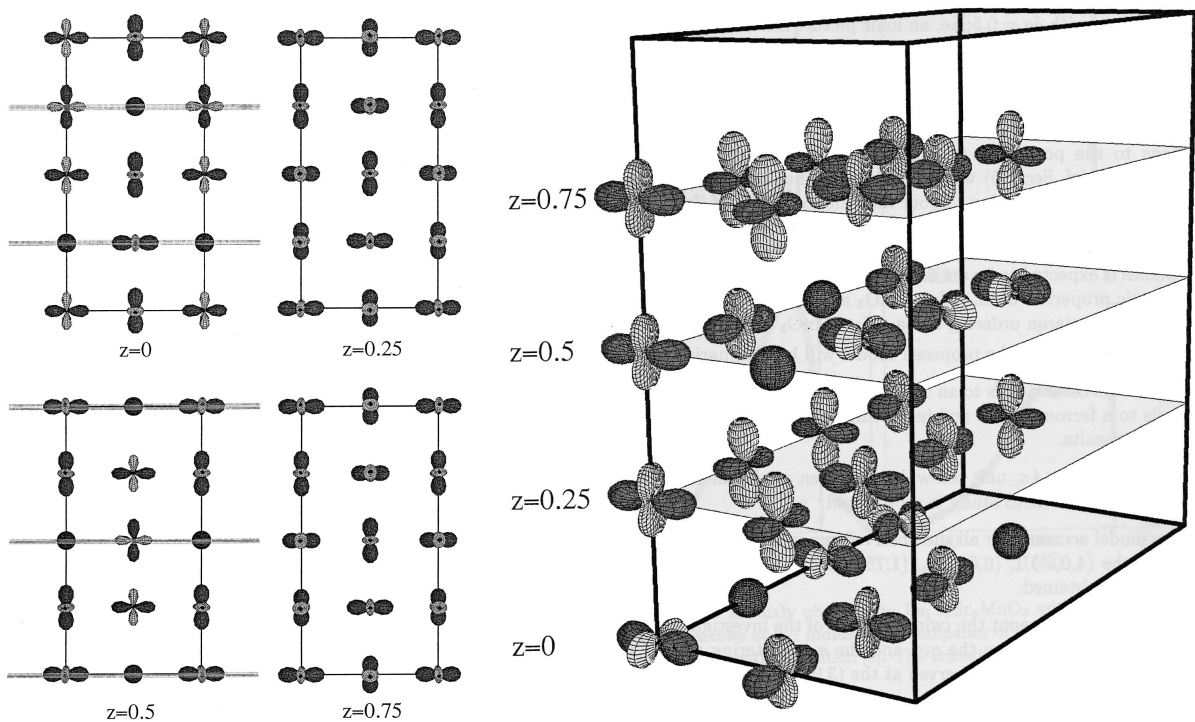


Abbildung 2.15: Modell der Orbital-Polaron-Ordnung vom $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Einkristall in der ferromagnetisch-isolierenden Phase nach Geck. Die dicken Linien indizieren die $2a_{pc} \cdot 4b_{pc} \cdot 4c_{pc}$ -Superzelle. [27]

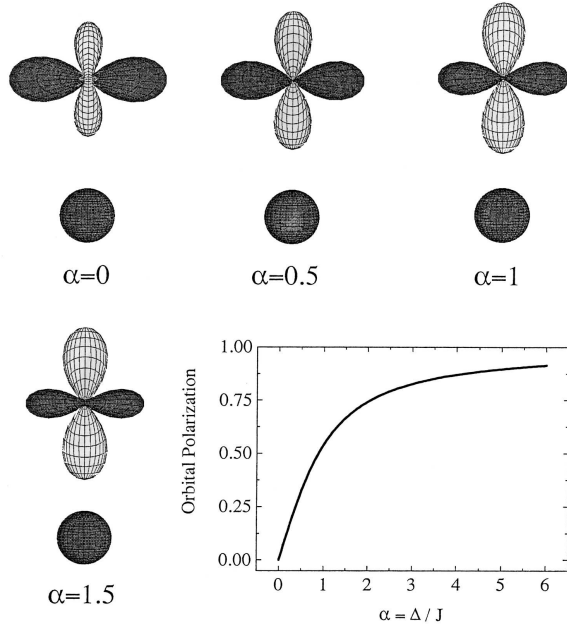


Abbildung 2.16: Skizze zur orbitalen Polarisierung des e_g -Elektrons vom Mn^{3+} -Ion in der Nähe eines Mn^{4+} -Ions in Abhängigkeit von α , welche in Abbildung 2.15 verwendet wird. Mit zunehmendem α ändert sich der orbitale Zustand von $(|3z^2 - r^2\rangle \pm |x^2 - y^2\rangle) / \sqrt{2}$ zu $|3z^2 - r^2\rangle$. Die Kurve in Abbildung rechts unten zeigt die orbitale Polarisierung als Funktion von α . [27]

den (siehe Kapitel 2.1.3) unter Ausnutzung der tensoriellen Charakteristiken der anomalen Dispersionskorrektur Δf vom Atomformfaktor f (z.B. mit Hilfe von azimuthalabhängigen Messungen).

Geck's Strukturmodell mit der gefundenen $2a_{pc} \cdot 4b_{pc} \cdot 4c_{pc}$ -Superzelle kann die Daten gut erklären: In erster Näherung wurde dabei eine strenge Lokalisierung der dotierten Löcher — im Idealfall Mn^{4+} -Kationen — eine leicht triklin verzerrte Struktur angenommen, jedoch in Realität findet man anstelle der Mn^{4+} -Kationen eine geringere positive Ladung ($3.5 + \delta q$, $\delta q < 0.5$).

Die Einheitszelle hat zwei löcherreiche ($z=0, z=1/2$) und zwei löcherarme ($z=1/4, z=3/4$) Ebenen (siehe Abbildung 2.15). Die löcherarmen Ebenen haben eine Antiferro-Orbitalordnung, welche durch die Superaustausch-Wechselwirkung und durch die Elektronen-Gitter-Wechselwirkung stabilisiert wird. Diese Wechselwirkung wird durch die Kopplungskonstante J charakterisiert. Die Löcher bewirken aufgrund von Gitterverzerrungen Coulomb- und Doppelaustausch-Wechselwirkungen, welche mit der Kopplungskonstante Δ beschrieben wurde.

Durch J und Δ kann die orbitale Besetzung des Mn^{3+} -Ionen in Nachbarschaft eines Mn^{4+} -Ions bestimmt werden. Man kann diese Wechselwirkungsterme mit einem Hamiltonian folgender Form beschreiben, wobei angenommen wurde, dass die Wechselwirkung (zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+}) parallel zur c -Richtung orientiert ist.

$$H_{OP} = -(J\sigma^x + \Delta\sigma^y) \quad (2.13)$$

Die Wechselwirkung J etabliert eine nahezu vollständige Antiferro-Orbitalordnung (ähnlich $LaMnO_3$), wohingegen Δ diese Antiferro-Orbitalordnung modifiziert. Δ führt zu einer Orbitalpolarisation der den Löcher benachbarten Mn-Ionen in Richtung der Verbindungslinie,

welche zusammen das Orbital-Polaron bilden. Für $\Delta/J=1$ wurde entsprechende Ladungs-Orbitalordnung der Supereinheitszelle gefunden (siehe Abbildung 2.15), welche die gemessenen Intensitäten richtig wiedergibt.

Die Orbital-Polaronen sind stark ferromagnetische Objekte, welche zu einer starken Abnahme der Bandbreite des Ladungsträgerbandes führen. Ein genauerer Blick auf das Orbital-Polaron-Gitter zeigt, dass immer ein nicht-verschwindender Überlapp zwischen einem leerem und einem besetzten e_g -Orbital zu finden ist, welches zu einer ferromagnetischen Austausch-Wechselwirkung führt. Dies zeigt, dass die Orbital-Polaronen-Ordnung zu einem ferromagnetischen und isolierenden Gitter führt.

Im Strukturmodell für die in Orbital-Polaron-geordneten Phase (siehe Abbildung 2.4) beobachtet man Ladungstreifen (graue Linien), welche eine Periodizität von zwei pseudokubischen Einheitszellen (in der a_{pc} -Richtung) haben. Es ist möglich, dass dies der Grund ist, dass es ähnlich dem Peierls-Effekt zu der ferromagnetisch-isolierenden Phase führt.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass der am Orbital-Polaron-lokalisierte Doppelaustausch zur Stabilisierung der ferromagnetisch-isolierenden Phase beiträgt. Ladungsinduzierte Fluktuationen der Orbitale führen dagegen zu einer Destabilisierung der Orbital-Polaron-geordneten Phase und eventuell zu einem Übergang in die ungeordnete Phase.

2.5 Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Das ladungsdotierte $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ gilt als dasjenige Materialsystem, bei welchem man am besten das Doppelaustausch-Modell anwenden kann. Wegen dessen großer Ein-Elektron-Bandbreite wird sein Elektronentransport weniger stark von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung oder von den Coulomb-Korrelationseffekten beeinträchtigt als andere Materialsysteme [48]. Jedoch wird bei sehr kleinen Strontium-Dotierungen auch für die Sr-dotierten Manganite der Elektronentransport sehr stark von den Elektron-Elektron-Korrelationen oder vom kollektiven Jahn-Teller-Effekt beeinflusst, so dass in diesen Fällen das Superaustausch-Modell statt des Doppelaustausch-Modells den Transportmechanismus korrekter beschreibt.

Zur Beschreibung der Eigenschaften von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ - Volumenkristallen dienen folgende Abbildungen: Die Abbildung 2.17 zeigt das Phasendiagramm bis zu Strontium-Dotierungen von $x=0.35$ und für Temperaturen unterhalb von $T=400\text{K}$, wobei darauf die Grenzen der strukturellen und elektronischen Phasen skizziert sind. Die strukturellen Phasen bis zu Temperaturen von $T=1200\text{K}$ (und Dotierungen $x=0.2$) findet man in Abbildung 2.18. Die Temperaturabhängigkeiten des spezifische Widerstandes und der Magnetisierung für verschiedene Dotierungen werden in den Abbildungen 2.19 und 2.20 gezeigt.

Das undotierte, volumenkristalline LaMnO_3 ist bei allen Temperaturen ein Mott-Isolator. Oberhalb von $T > 1000\text{K}$ hat es eine rhomboedrische Struktur ($R\bar{3}c$). Die Verkippungswinkel der Sauerstoff-Oktaeder sind jedoch klein und nehmen mit höheren Temperaturen ab, so dass die Struktur sehr der kubischen ähnelt. Zwischen $740\text{K} < T < 1000\text{K}$ sind die Gitterkonstanten der pseudo-kubischen Einheitszelle ebenfalls sehr ähnlich der kubischen Struktur, jedoch hat die Struktur, welche häufig als O - Phase bezeichnet wird, eine orthorhombische Symmetrie ($Pbnm$). Unterhalb von $T_{JT}=740\text{K}$ findet ein struktureller Phasenübergang 1. Ordnung in die Jahn-Teller-verzerrte Phase statt. Sie wird in der Literatur als O' - oder JT -Phase bezeichnet. Die Raumgruppe bleibt die orthorhombische $Pbnm$ -Struktur, jedoch ist in der O' -Phase die Orthorhombizität deutlich größer.¹⁵ Die große Differenz der orthorhombischen Gitterkonstanten wird aufgrund einer langreichweitigen, statischen, kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung verursacht. Oberhalb von T_{JT} sind die Mn-O - Bindungen zwar ebenfalls Jahn-Teller-verzerrt, aber die Verzerrung ist nicht mehr statisch sondern fluktuiert mit der Zeit, so dass im zeitlichen Mittel einer Messung eine der kubischen ähnliche Struktur und eine kleine Orthorhombizität OR beobachtet wird.

Einen elektronischen Phasenübergang von der paramagnetischen Phase zur A-Typ antiferromagnetischen Phase findet man bei der Néel-Temperatur von $T_N \approx 130\text{K}$. Die Kopp-

¹⁵Die Orthorhombizität OR mit Hilfe der orthorhombischen Gitterkonstanten $a = |\vec{r}_A|$ und $b = |\vec{r}_B|$ definiert:

$$OR = \frac{b - a}{b + a}$$

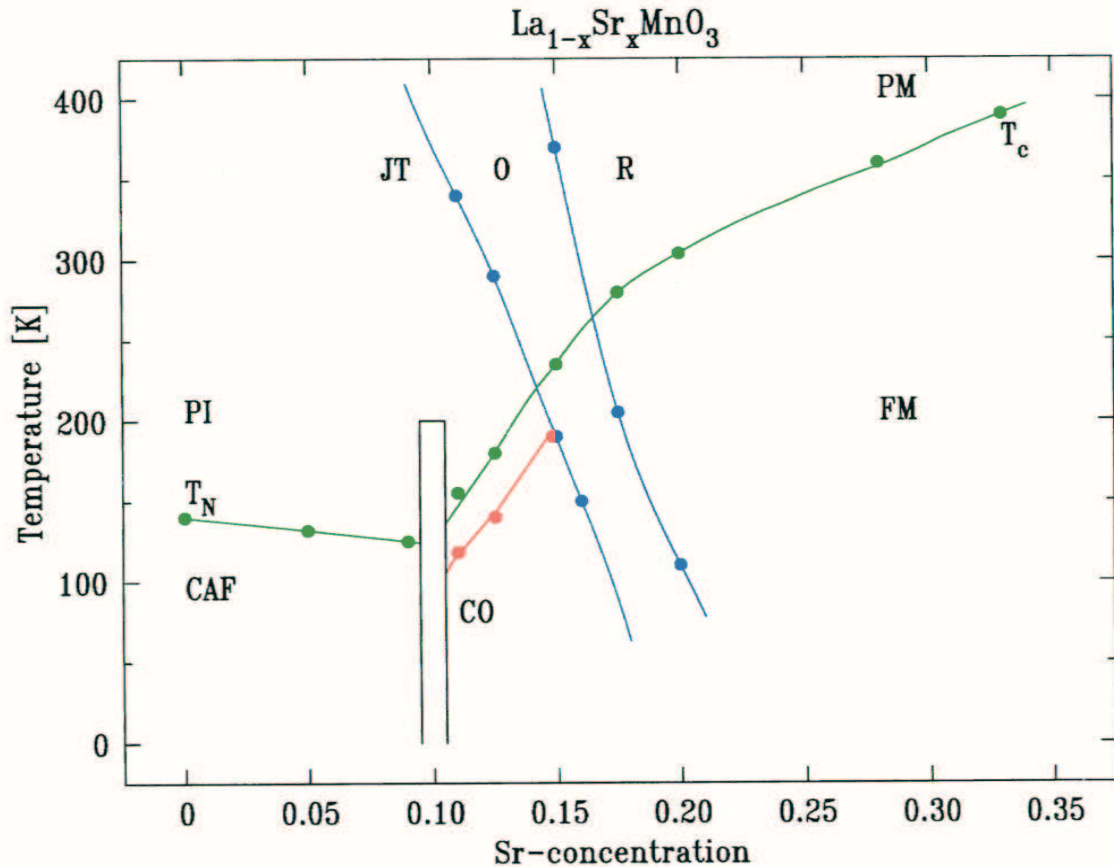


Abbildung 2.17: Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit den strukturellen und elektronischen Phasen nach A. H. Moudden et al. [49]. Die Abkürzungen bedeuten: CAF (verkippter antiferromagnetischer Isolator), PI (paramagnetischer Isolator), FM (ferromagnetisches Metall), PM (paramagnetisches Metall), CO (ladungsgeordnet), JT (Jahn-Teller-verzerrt), R (rhomboedrisch), O (orthorhombisch)

lung der Mn- e_g Elektronenspins ist Folge der Superaustausch-Wechselwirkung von den Mn e_g -Orbitalen: Innerhalb der orthorhombischen a-b-Ebene sind die $3d_{3z^2-r^2}$ -Orbitale aufgrund der kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung antiferro-geordnet (siehe Abbildung 2.6).

Die Grenze zwischen rhomboedrischer R- und orthorhombischer O-Phase nimmt (von $T \approx 1010\text{K}$ bei $x=0$ [51] zu $T \approx 100\text{K}$ bei $x=0.2$) nahezu linear mit der Sr-Dotierung ab. Ebenso beobachtet man eine nahezu lineare Sr-Dotierungsabhängigkeit der Übergangstemperatur T_{CO} zwischen der O-Phase und der Jahn-Teller-verzerrten O'-Phase (von $T \approx 750\text{K}$ bei $x=0$ zu $T \approx 100\text{K}$ bei $x=0.175$). Bei Dotierungen $x > 0.2$ beobachtet man bei allen Temperaturen nur noch die rhomboedrische Phase (R).¹⁶

¹⁶Cox et al. [52] haben bei Pulvermessungen von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ weitere strukturelle Phasen gefunden: Bei Sr-Konzentrationen zwischen $0.11 < x < 0.125$ ist die Kristallsymmetrie unterhalb des Übergangs zur ferromagnetischen, isolierenden (ladungsgeordneten) Phase ($T_{\text{CO}} \approx 130\text{K}$) triklin, und bei Temperaturen oberhalb bis zur Jahn-Teller-Phasenübergangstemperatur T_{JT} monoklin.

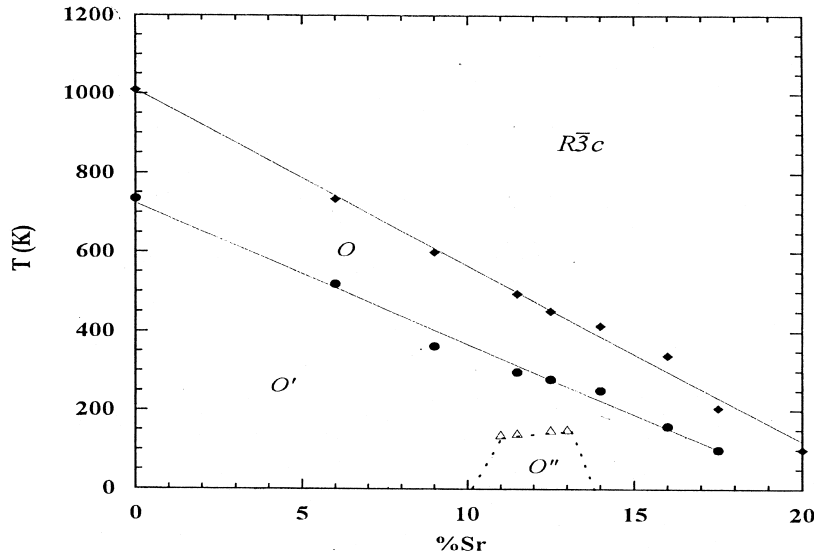


Abbildung 2.18: Strukturelles Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nach Pinsard et al. [50]

Die mit zunehmender Sr-Dotierung (und daher mit zunehmender Konzentration der Mn^{4+} -Ionen) größer werdende Bevorzugung der rhomboedrischen Struktur vor der orthorhombischen wird neben den sterischen Gründen vor allem aufgrund des Wechsels des Elektronen-Transportmechanismus vom Superaustausch zum Doppelaustausch verursacht. Da beim Doppelaustausch mit dem Elektronentransport sich gleichzeitig auch der Ionsationsgrad der beteiligten Mangan-Ionen ändert, ist die mittlere Verweildauer in einem Ladungszustand bei gutem Transport sehr kurz. Da nur das Kristallfeld vom Mn^{3+} einen Jahn-Teller-verzerrten Zustand energetisch begünstigt (welches die orthorhombische Pbnm -Struktur stabilisieren würde), nicht aber Mn^{4+} -Ionen, verhindern bei hoher Sr-Dotierung die umgebenden Mangan-Ionen und die hohe Hopping-Rate den Aufbau von Jahn-Teller-verzerrten Strukturen und begünstigen die Bildung einer rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Struktur.

Die strukturellen Phasentransformationen des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristalls haben allerdings nur einen geringfügigen, direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften: Am Übergang von der rhomboedrischen zur orthorhombischen Phase beobachtet man nur einen geringfügigen Anstieg des spezifischen Widerstandes (siehe Abbildung 2.19).

Bei niedrigen Sr-Dotierungen ($x < 0.1$) findet man bei tiefen Temperaturen eine antiferromagnetische Phase. Die Néel-Temperatur bleibt für diese Dotierungen nahezu konstant bei ca. $T_N \approx 130\text{K}$. Der spezifische Widerstand dieser Volumenkristalle hat wie im undotierten Fall im gesamten Temperaturbereich einen isolierenden Charakter ($d\rho/dT < 0$). Bei Neutronenstreuexperimenten der schwach Sr-dotierten Manganite wurde allerdings unterhalb der Néel-Temperatur ebenfalls ein schwaches, ferromagnetisches Signal gefunden [46], so dass man die Manganite in diesem Bereich des Phasendiagramms als antiferromagnetische Isolatoren bezeichnet, deren antiferromagnetisch orientierte Spins leicht zueinander verkippt sind (canted insulator CI). Allerdings wurde diese Interpretation der Spinanordnung von Allodi et al. [47] anhand von NMR-Messungen an ^{55}Mn -Isotopen widerlegt. Er konnte in seinen

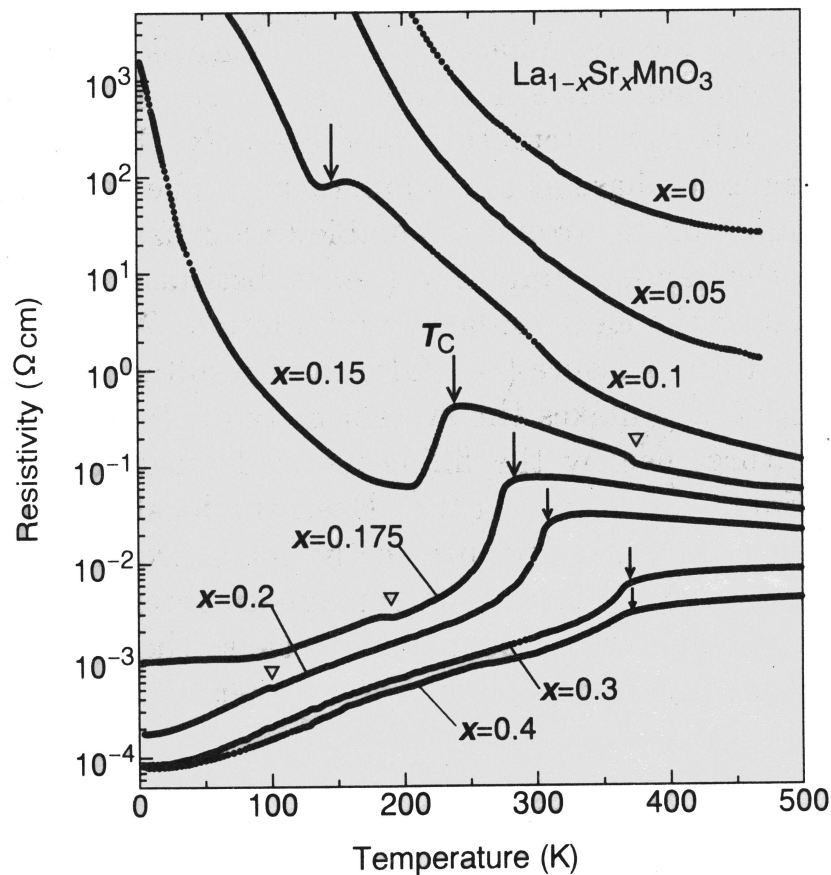


Abbildung 2.19: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen. Pfeile kennzeichnen die Curie-Temperatur. Anomalien, die durch offene Dreiecke gekennzeichnet sind, erscheinen aufgrund des strukturellen Phasenüberganges von der rhomboedrischen zur orthorhombischen Struktur. [13]

Messungen keine Spinverkipplungen erkennen, und folgerte daraus, dass die Probe in mehrere Phasen (ferromagnetischer Inseln in einer antiferromagnetischen Umgebung) aufgeteilt sein muss.

Bei höheren Sr-Dotierungen ($x > 0.1$) hat das $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ bei tiefen Temperaturen stattdessen eine ferromagnetische Phase. Die Übergangstemperatur T_c steigt rapide mit der Sr-Dotierung an. Während sie bei Sr-Dotierungen von $x = 0.1$ bei $T_c \approx 150\text{K}$ zu finden ist, liegt sie bei Sr-Dotierungen $x = 1/3$ mit $T_c \approx 370\text{K}$ über der Raumtemperatur (siehe Abbildung 2.17). Bei der Sr-Dotierung von $x \approx 0.17$ und der Temperatur $T \approx 270\text{K}$ kreuzt im Phasendiagramm der elektronische Phasenübergang (para-ferromagnetisch) mit dem strukturellen Phasenübergang (rhomboedrisch-orthorhombisch). Bei dieser Dotierung sind struktureller und magnetischer Übergang direkt miteinander gekoppelt und führen zu einem magneto-strukturellen Übergang, bei welchem sich die Kristallstruktur beim Anlegen eines externen Magnetfeldes ändert [7, 53].

Die schwach Sr-dotierten $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.1$), deren Mangan-Spins sich bei tiefen

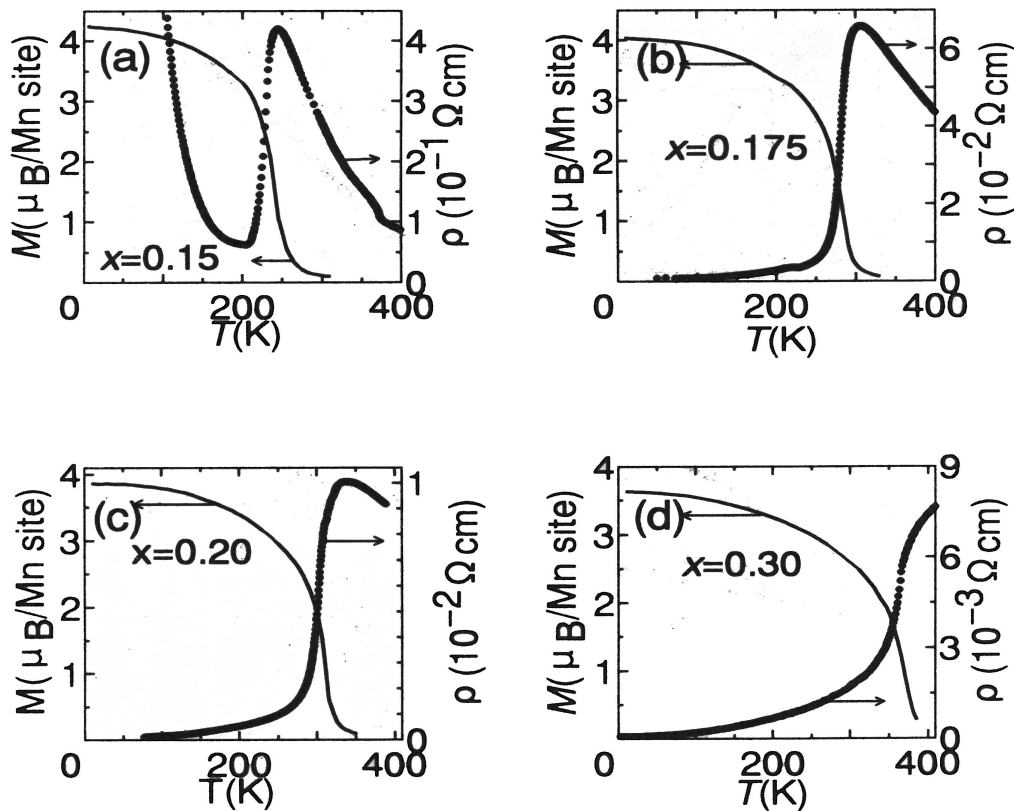


Abbildung 2.20: Korrelationen zwischen den Temperaturabhängigkeiten des Widerstandes und des magnetischen Momentes von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen; (a) $x = 0.15$, (b) $x = 0.175$, (c) $x = 0.20$, (d) $x = 0.30$. Alle gezeigten Kurven wurden bei einem Magnetfeld von 0.5T gemessen. [13]

Temperaturen antiferromagnetisch ordnen, sind für den ganzen Temperaturbereich Isolatoren.¹⁷ Bei Sr-Dotierungen über $x > 0.1$ sind die Manganite bei tiefen Temperaturen stattdessen ferromagnetisch. Entsprechend dem Modell des Doppelaustausches ändert sich parallel mit den Spineigenschaften die Leitfähigkeit des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ an der Curie-Temperatur. Das isolierende Temperaturverhalten in der paramagnetischen Phase wird in der ferromagnetischen Phase metallisch (siehe Abbildung 2.20).¹⁸

Während erwartungsgemäß die Leitfähigkeit mit zunehmender Dotierung besser wird und bei tiefen Temperaturen ($T < 200\text{K}$) die Temperaturabhängigkeit der metallischen Leitfähigkeit bei den stark Sr-dotierten Manganiten am stärksten ausgeprägt ist, findet man bei Sr-Dotierungen zwischen $0.15 < x < 0.20$ die größten Werte für $d\rho/dT$ in der Nähe des Curie-Punktes (siehe Abbildung 2.19). Entsprechend sind bei diesen Konzentrationen auch die größten negativen Magnetowiderstände zu finden (Maximalwert: $\rho_{\text{MR}} = -0.95$ bei $x = 0.15$ und $T = 240\text{K}$).

¹⁷Man spricht bei positivem Vorzeichen der Ableitung des spezifischen Widerstandes nach der Temperatur von einem Metall und bei negativem Vorzeichen von einem Isolator.

¹⁸Bei größeren Sr-Dotierungen ($x \geq 0.25$) ist allerdings der Transport vom $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ auch in der paramagnetischen Phase metallisch ($d\rho/dT > 0$).

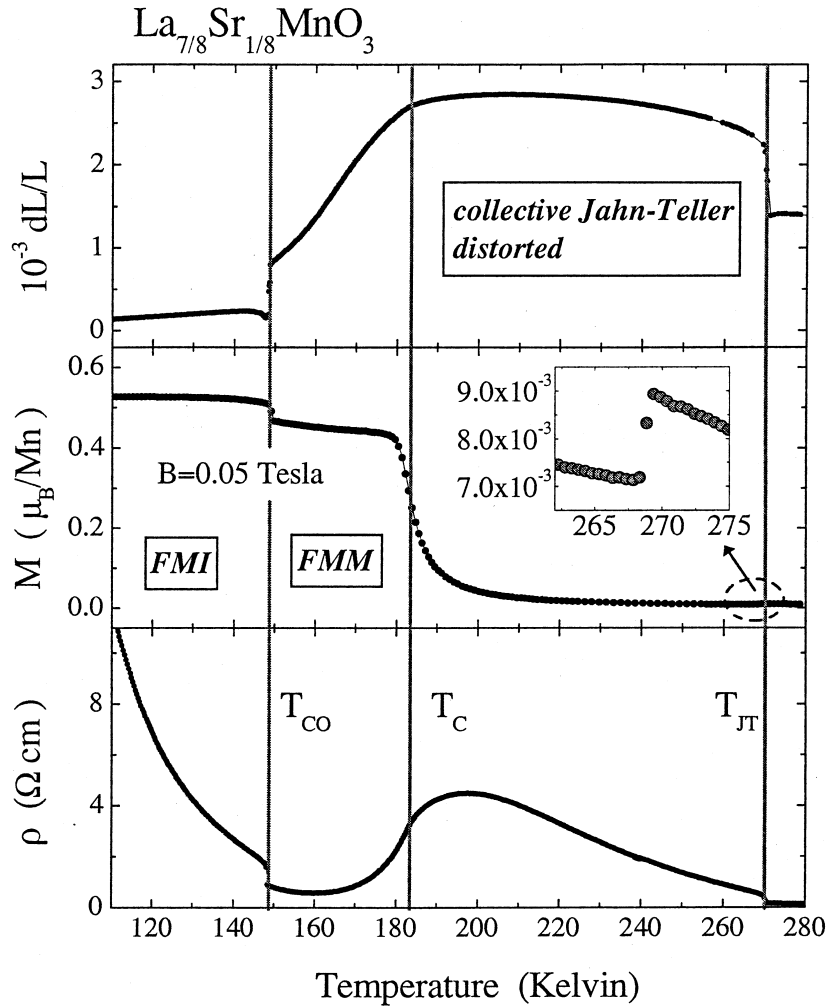


Abbildung 2.21: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von relative Längenausdehnung der makroskopische Probe dL/L (oben), der Magnetisierung (Mitte) und dem elektrischen Widerstand (unten) des $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ -Einkristalls [27]

Unterhalb der Curie-Temperatur zwischen $100\text{K} < T_{CO} < 190\text{K}$ (je nach Dotierung) findet man für Sr-Dotierungen zwischen $0.10 < x < 0.17$ einen weiteren Phasenübergang. In der Phase unterhalb des Übergangs sind die Doppelaustausch-Ladungsträger (Mn^{3+}) lokalisiert. Diese können aber noch die ferromagnetische Wechselwirkung mit ihren benachbarten Plätzen ausüben. Entsprechend ist diese Phase ferromagnetisch-isolierend. Man bezeichnet sie als ladungsgeordnete oder orbital-polaronengeordnete Phase (siehe Kapitel 2.4). In den Abbildungen 2.20 und 2.21 findet man diese Phase für die Dotierungen $x=0.15$ bzw. $x=0.125$ zu tiefen Temperaturen. Der spezifische Widerstand, welcher unterhalb der Curie-Temperatur zunächst abnimmt, steigt unterhalb der Ladungsordnungstemperatur T_{CO} plötzlich wieder stark an. Beim Übergang zur ladungsgeordneten Phase werden auch strukturelle Änderungen (siehe Abbildung 2.22) beobachtet. So berichten Cox et al. [52] für den untersuchten Bereich der Sr-Dotierungen zwischen $0.11 < x < 0.125$ von einer mit

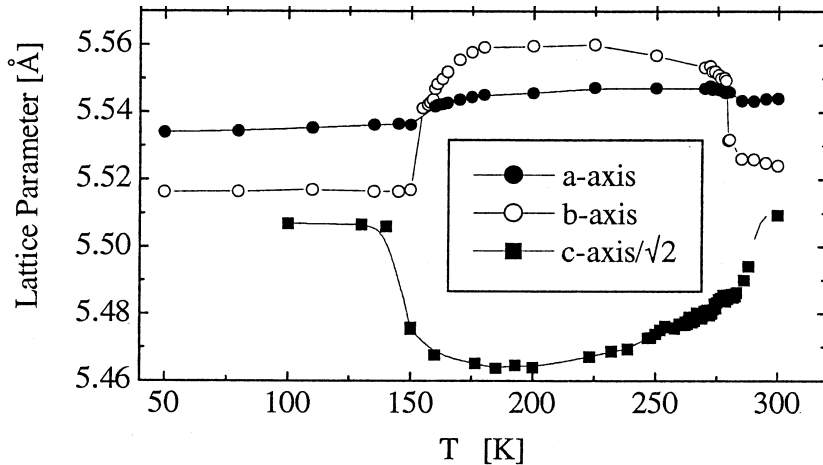


Abbildung 2.22: Temperaturabhängigkeit der orthorhombischen Gitterkonstanten (Pbnm-Struktur) von einem $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Einkristall [27]

der Orbital-Polaron-Ordnung parallel verlaufenden strukturellen Transformation von einer monoklinen oberhalb des Orbital-Polaron-Ordnungsübergangs zu einer triklinen Struktur im orbital-polaron geordneten Zustand.

Strukturelle und elektronische Eigenschaften bei La-Unterdotierung

Die im vorigen Kapitel beschriebenen strukturellen und elektronischen Eigenschaften gelten im strengen Sinne bei vollständig besetzten Gitterplätzen des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Kameli et al. [12] untersuchten jedoch, welchen Einfluss La-Leerstellen auf die Struktur, Leitfähigkeit und magnetisches Moment nehmen. Dazu wurden gesinterte $\text{La}_{0.90-x}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Pulverproben mit La-Leerstellenkonzentrationen im Bereich $0.01 \leq x \leq 0.05$ untersucht. Wegen des dominanten Einflusses des Mn-Ionisationsgrades auf die elektronischen Eigenschaften, wurden bei den unterdotierten $\text{La}_{0.90-x}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Proben ähnliche Magnetisierungs- und Widerstandskurven wie bei den $\text{La}_{0.90-3x}\text{Sr}_{0.10+3x}\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen erwartet, die Auswirkungen der Leerstellen auf die Struktur war jedoch völlig unbekannt.

Man beobachtet jedoch bei allen Proben von Kameli et al. zwei Übergangstemperaturen (Curie-Temperaturen) sowohl in der Widerstands- als auch in der Leitfähigkeitsmessung:

Abgesehen von $\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ liegt die höhere von den beiden immer zwischen 285K und 300K, welches bei leerstellenfreien Proben einer Sr-Konzentration $x=0.19-0.20$ entspräche. Die niedrigere dagegen ist im Bereich zwischen 215K und 250K. Dies entspräche bei leerstellenfreien Volumen kristallen einer Sr-Konzentration $x=0.15-0.16$ (siehe Abbildungen 2.23 und 2.24 und Tabelle 2.1). Die Proben unterscheiden sich - anhand der Magnetisierungsmessung - im Wesentlichen nur in der relativen Stärke der beiden Übergänge: mit zunehmender Leerstellenkonzentration wird die Magnetisierung in der Phase zwischen den beiden Übergängen stärker. Die Leitfähigkeit der Proben ändert sich in erster Linie bei der Temperatur des höheren Curie-Punktes von isolierendem ($d\rho/dT < 0$) zu metal-

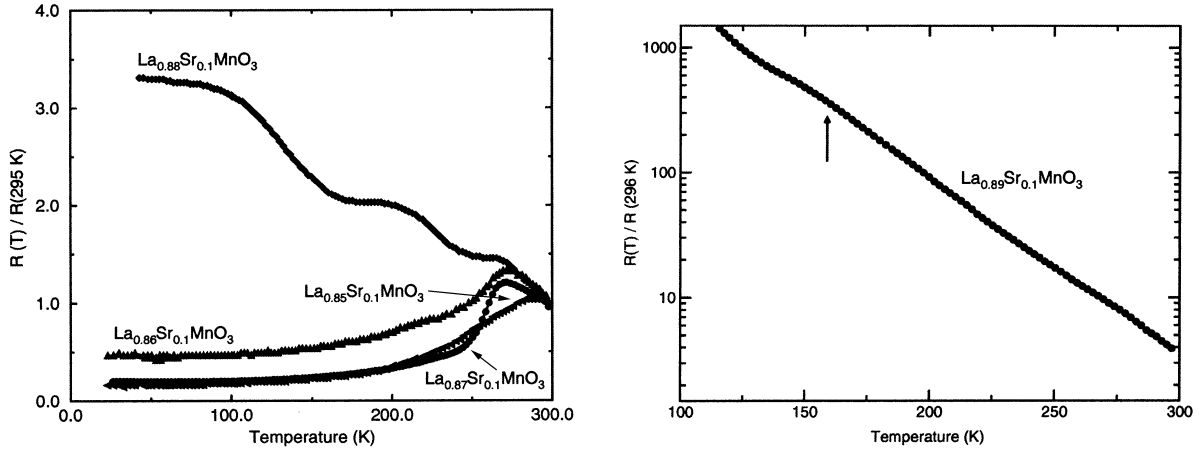


Abbildung 2.23: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von La-unterdotierten $La_{0.90-x}Sr_{0.10}MnO_3$ -Pulverproben ($x=0.01, \dots, 0.05$) [12]

lischem ($d\rho/dT > 0$) Transportverhalten, bzw. man erkennt zumindest Tendenzen (beim $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$) zu solchem Verhalten (siehe Abbildung 2.23).

Eine Ausnahme bei den La-unterdotierten Proben stellt $La_{0.89}Sr_{0.10}MnO_3$ dar. Zu erkennen ist hauptsächlich nur die Curie-Temperatur bei 180K in der Magnetisierungskurve. Dagegen sind die Phasenübergänge in den Leitfähigkeitskurven fast nicht zu beobachten ($d\rho/dT < 0$). Die kaum unterdotierte Pulver-Probe ähnelt - abgesehen von der höheren Curie-Temperatur - dem Verhalten von $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3$.

Zusammen- setzung	Erster Übergang [K]	Zweiter Übergang [K]	Sättigungs- temperatur [K]
$La_{0.89}Sr_{0.10}MnO_3$	180	108	60
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	286	216	136
$La_{0.87}Sr_{0.10}MnO_3$	289	248	198
$La_{0.86}Sr_{0.10}MnO_3$	294	251	200
$La_{0.85}Sr_{0.10}MnO_3$	298	235	185

Tabelle 2.1: Phasenübergangstemperaturen (Curie-Temperaturen) der La-unterdotierten $La_{0.90-x}Sr_{0.10}MnO_3$ -Pulverproben, welche anhand der Magnetisierungskurven bestimmt wurden. [12]

Bei allen unterdotierten $La_{0.90-x}Sr_{0.10}MnO_3$ -Proben finden Kameli et al. mittels Pulver-Diffraktionsmessungen bei Raumtemperatur eine Phase mit rhomboedrischer Struktur, deren Gitterparameter nicht von der Leerstellenkonzentration abhängt. Bei drei der Proben ($x=0.02, 0.03, 0.04$) wird zusätzlich eine orthorhombische (O')-Struktur beobachtet.¹⁹

¹⁹Des Weiteren werden bei manchen der Proben Reflexe gefunden, welche geringe Spuren von MnO_2O_3 - bzw. von monoklinen $La_4Sr_3O_9$ -Kristalliten stammen.

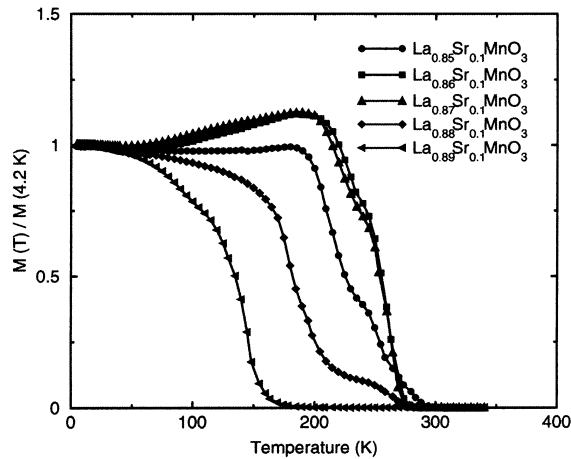


Abbildung 2.24: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von La-unterdotierten $\text{La}_{0.90-x}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Pulverproben ($x=0.01, \dots, 0.05$) [12]

Man erklärt sich das Verhalten der unterdotierten Manganite damit, dass die Probe in Bereiche mit zwei unterschiedlichen Phasen aufgespalten ist. Die gemischte Phase (orthorhombische und rhomboedrische Struktur) wird als Ursache für die zwei gefundenen Curie-Punkte angesehen. Bei zwei der Proben ($x=0.01, 0.05$) wurde die orthorhombische Phase nicht gefunden, obwohl auch dort zwei Curie-Punkte zu finden sind. Man erklärt sich dies damit, dass bei ihnen die Konzentration einer Phase für eine Bestimmung zu gering ist.

Ein ähnliches Verhalten der Magnetisierungskurven, d.h. zwei Curie-Punkte, wird auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Manganit-Filmen gefunden.

Kapitel 3

Oktaedrische Verkippung von Perowskiten

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

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

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

3.1 Auswirkung der oktaedrischen Verkipfung

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

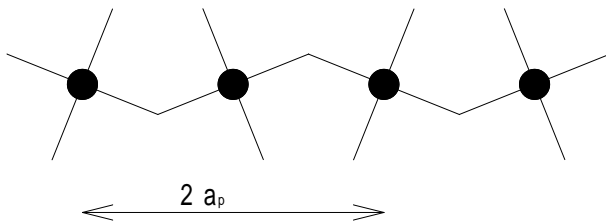


Abbildung 3.1: Skizze zur Erklärung des verringerten Abstands zwischen den Sauerstoff-Oktaedern bei Verkipfung derselben um eine Achse senkrecht zur Papierebene. Die schwarzen Kreise stellen die B-Kationen im Inneren des Oktaeders dar, die Linien sind die Achsen des Oktaeders.

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

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

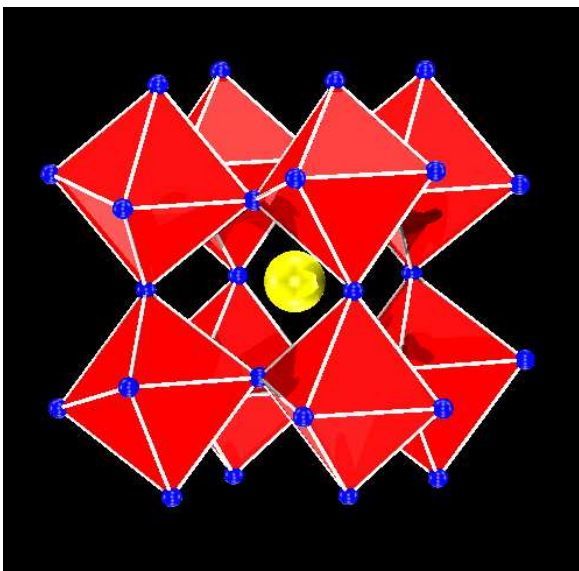


Abbildung 3.2: Perowskit ABO_3 mit verkippten Sauerstoff-Oktaedern. Die Anionen (Sauerstoff) sitzen an den Eckpunkten des Oktaeders, das A-Kation (Lanthan/Strontium) ist die gelbe Kugel, das B-Kation (Mangan) sitzt im Inneren des Oktaeders.

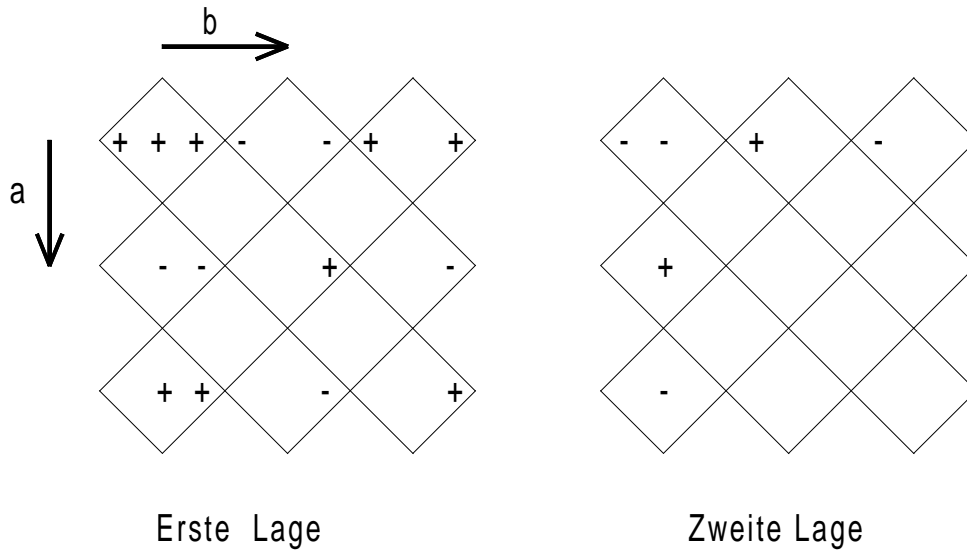


Abbildung 3.3: Schematisches Diagramm der Verkipfungen der Sauerstoff-Oktaeder von zwei benachbarten Lagen. Die + und - Zeichen indizieren die relative Richtung der betragsmäßig gleich großen Oktaederverkipfung um die pseudo-kubischen a-, b-, c- Achsen, falls ein Oktaeder (links oben) mit beliebigen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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Explizit kann es Glazer auf folgende Regeln zurückführen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2 Einfluss des A-Kations auf die Oktaederverkippung

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

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

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

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

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

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

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

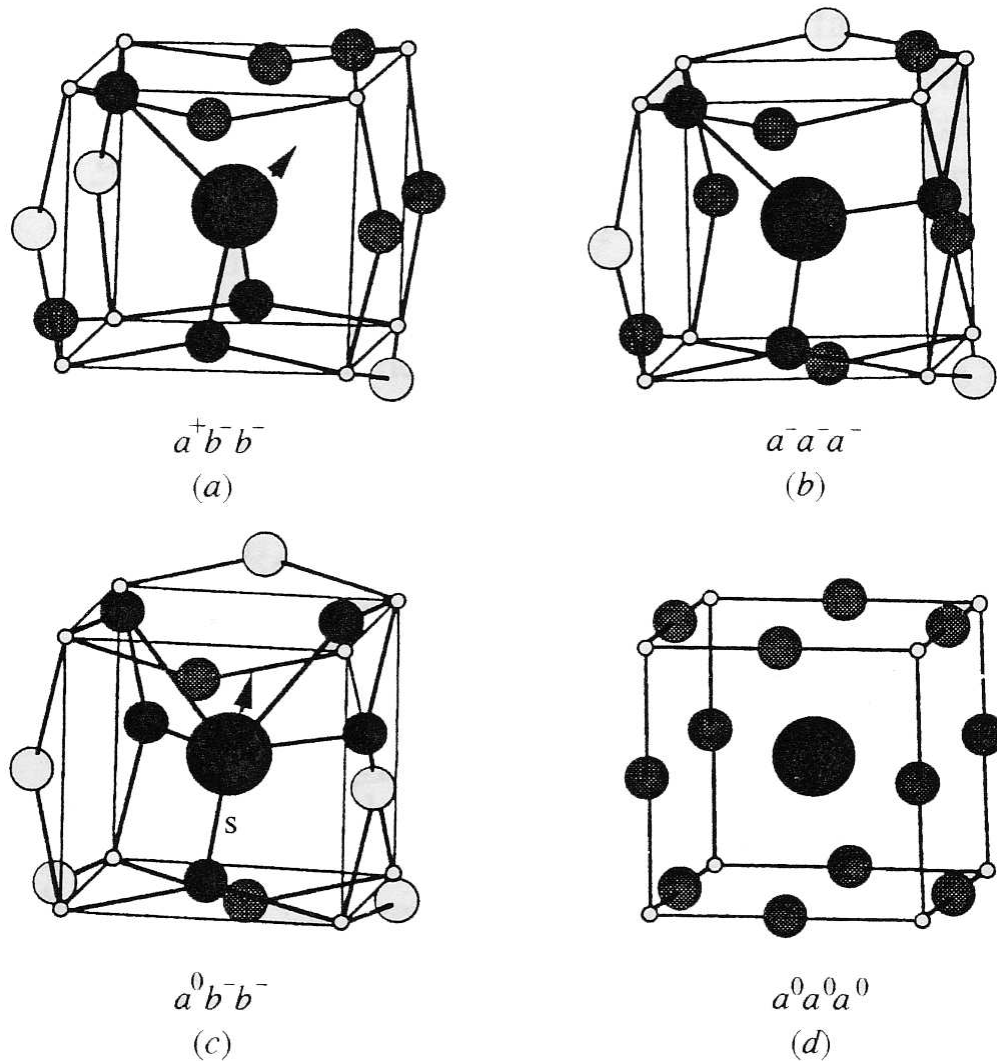


Abbildung 3.4: Positionen der dem A-Kation umgebenden Anionen bei einem Perowskiten (a) Pnma-, (b) $R\bar{3}c$ -, (c) Imma- und (d) $Pm\bar{3}m$ -Symmetrie [56].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

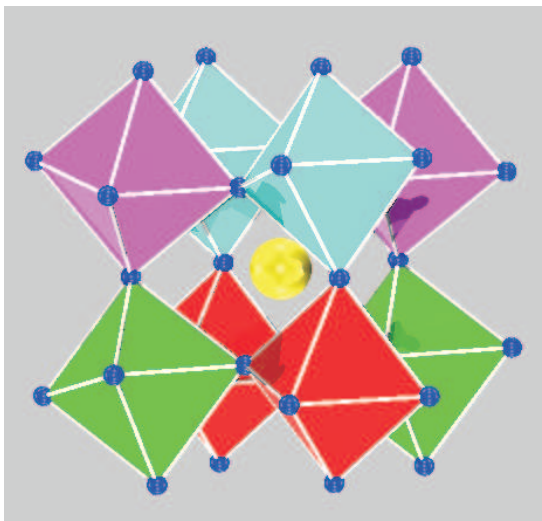


Abbildung 3.5: Dreidimensionale Darstellung der $Pbnm$ -Struktur. Die Sauerstoff-Oktaeder, die das Mangan-Ion umgeben, sind entsprechend ihrer Verkipfung unterschiedlich eingefärbt.

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

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

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

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

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

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

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

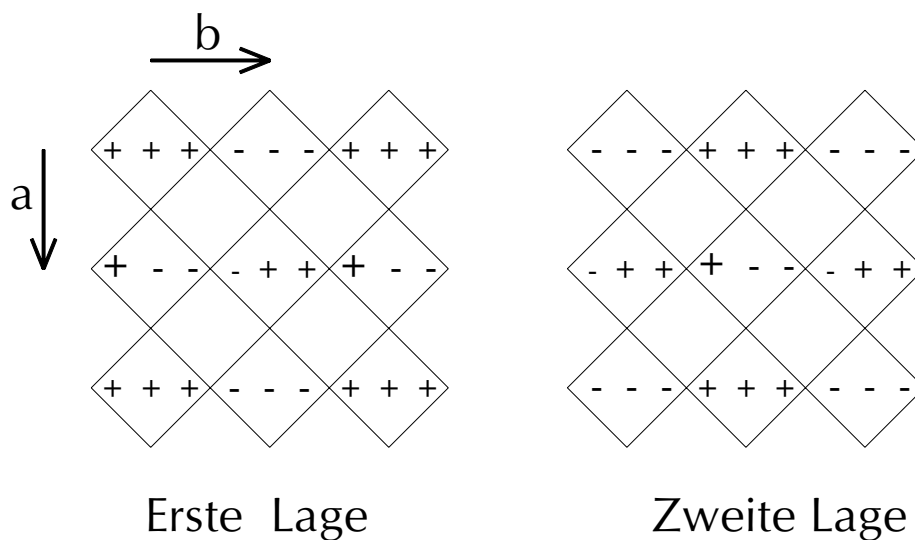


Abbildung 3.6: Schematisches Diagramm der Verkippungen der Sauerstoff-Oktaeder bei Pnma-Symmetrie. Die c-Richtung ist senkrecht zu der Bildebene. Die Abhängigkeiten der Struktur in dieser Richtung sind durch die beiden Lagen skizziert, welche in abwechselnder Folge auftreten.

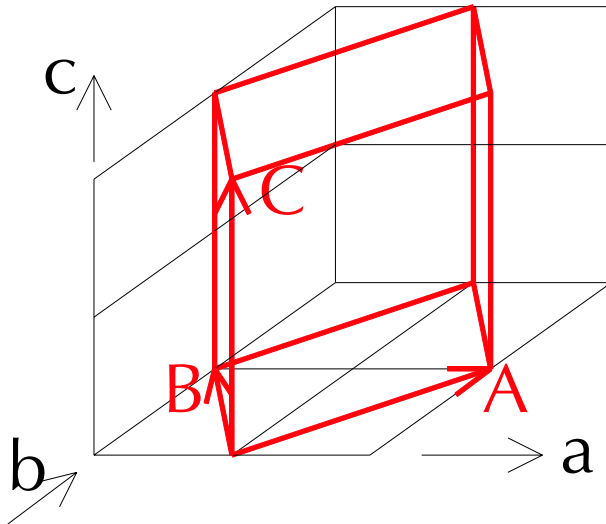


Abbildung 3.7: Realraum-Skizze der orthorhombischen Einheitszelle (Achsen A, B, C) der Pbnm-Raumgruppe im Gitter des pseudo-kubischen Referenzsystem (Achsen a, b, c).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

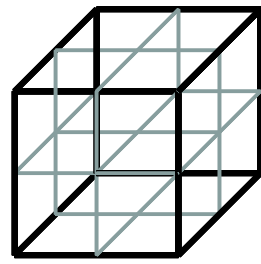
Abbildung 3.8 zeigt dazu im reziproken Raum die erlaubten Bragg-Reflexe für mehrere Domänen, wobei die Miller-Indizes in pseudo-kubischen (H,K,L)-Koordinaten angegeben werden, und Tabelle 3.2 zeigt diejenigen pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen, bei welchen entsprechend der Auswahlregeln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

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

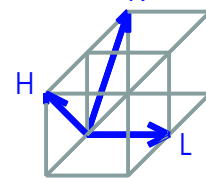
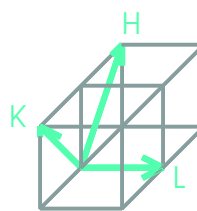
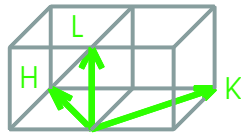
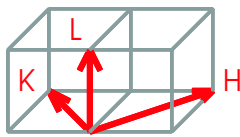
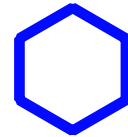
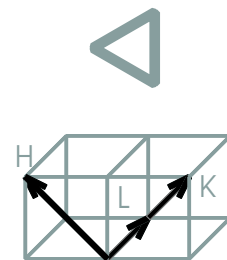
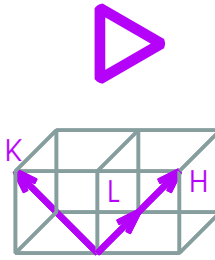
Tabelle 3.2: Übersicht der pseudo-kubischen (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen, welche für alle 6 Domänen der Pbnm-Raumgruppe verboten sind. Dabei sind m,n ganze Zahlen ($m, n \in Z$).

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

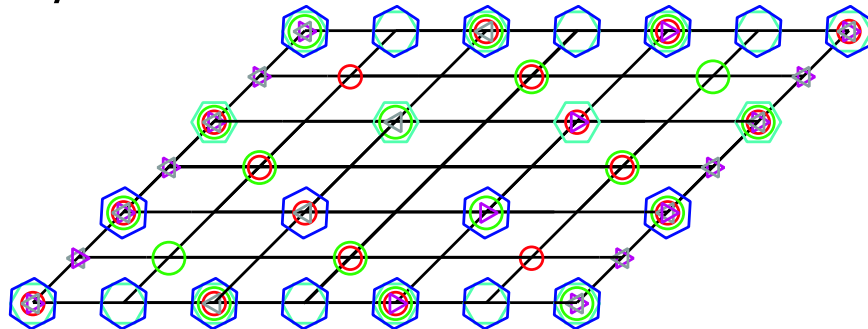
⁴Die *verbotenen* (H_{pc}, K_{pc}, L_{pc}) -Positionen sind geeignet, Phänomene mit schwachen Intensitäten wie Orbitalordnung mit resonanter Röntgenstreuung zu erkunden.



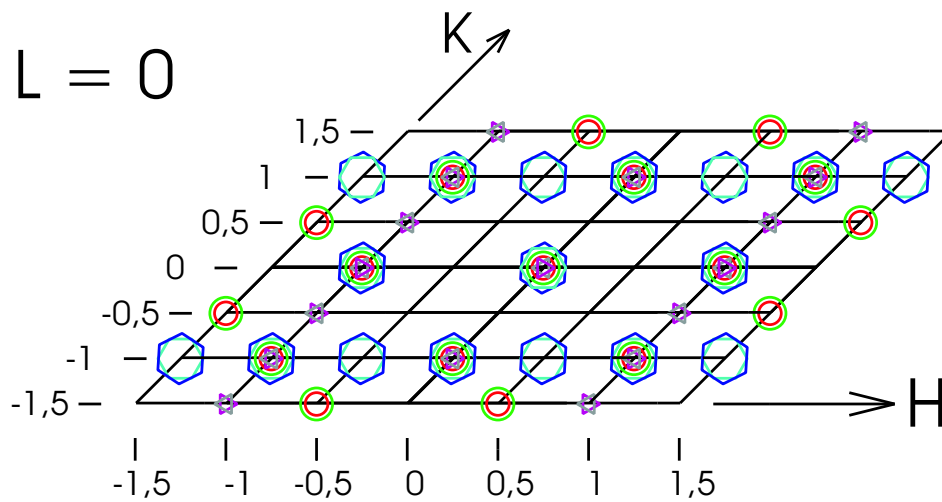
cubic unit cell



$$L = 0,5$$



$$L = 0$$



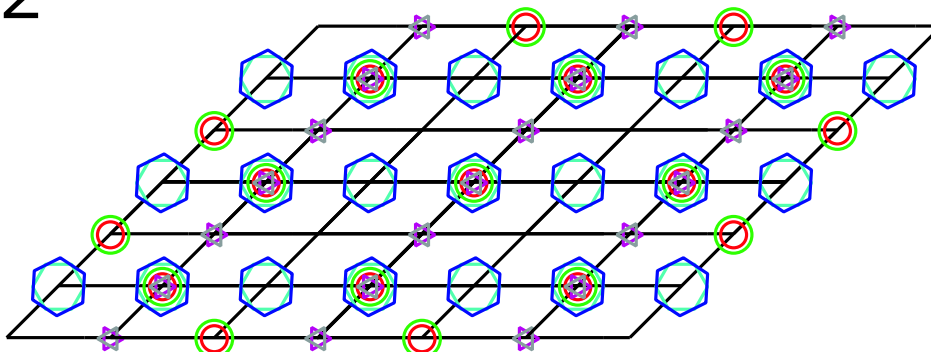
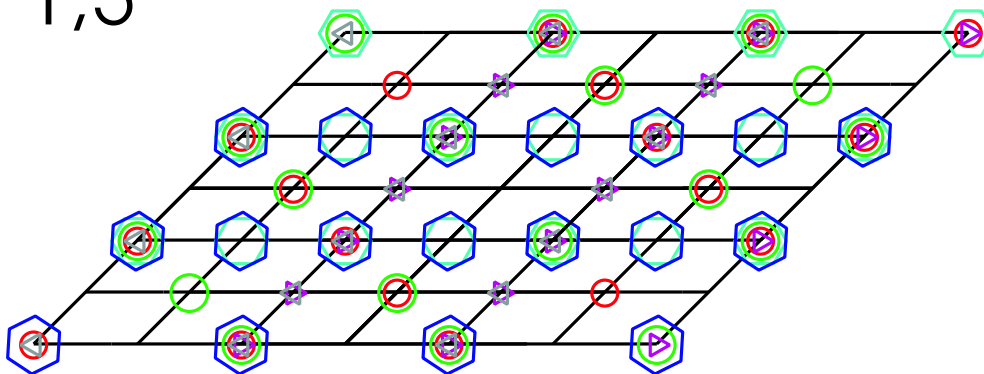
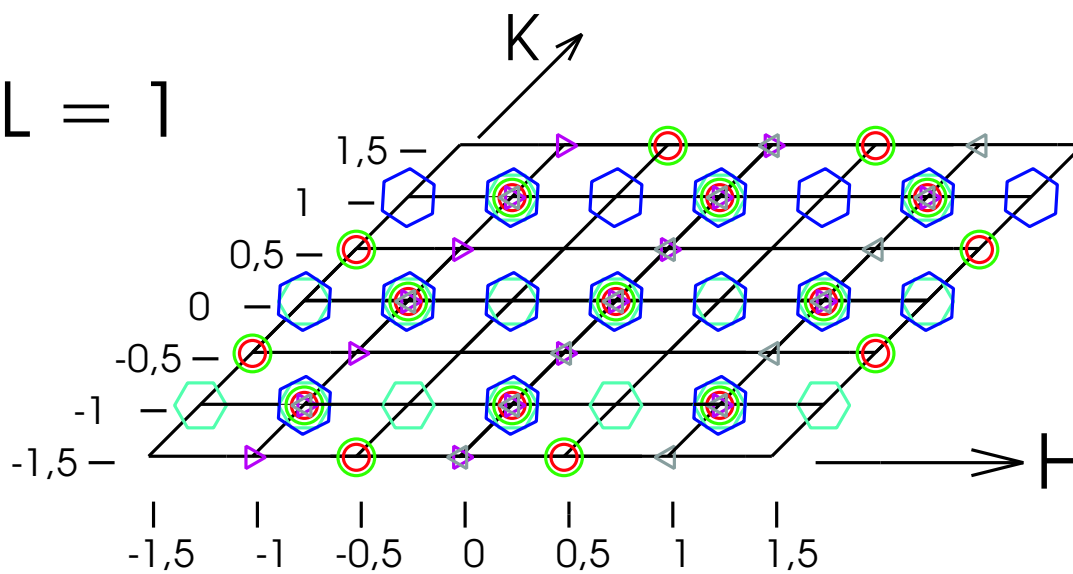
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

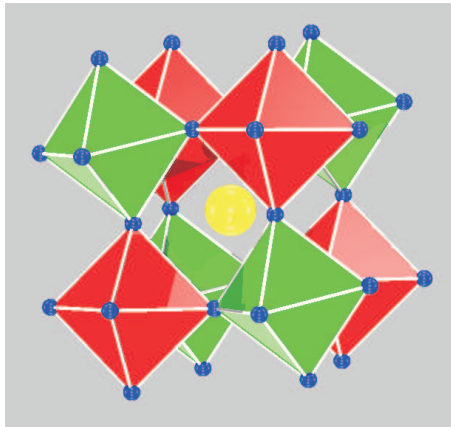


Abbildung 3.9: Dreidimensionale Darstellung der $R\bar{3}c$ -Struktur. Die Sauerstoff-Oktaeder, welche das Mangan-Ion umgeben, sind entsprechend ihrer Verkipprichtung unterschiedlich eingefärbt.

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

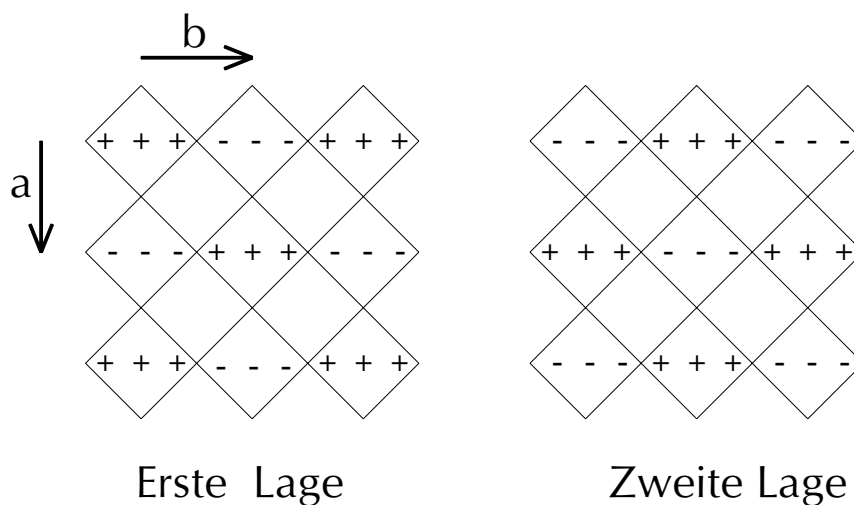


Abbildung 3.10: Schematisches Diagramm der Verkipprungen der Sauerstoff-Oktaeder bei $R\bar{3}c$ -Symmetrie.

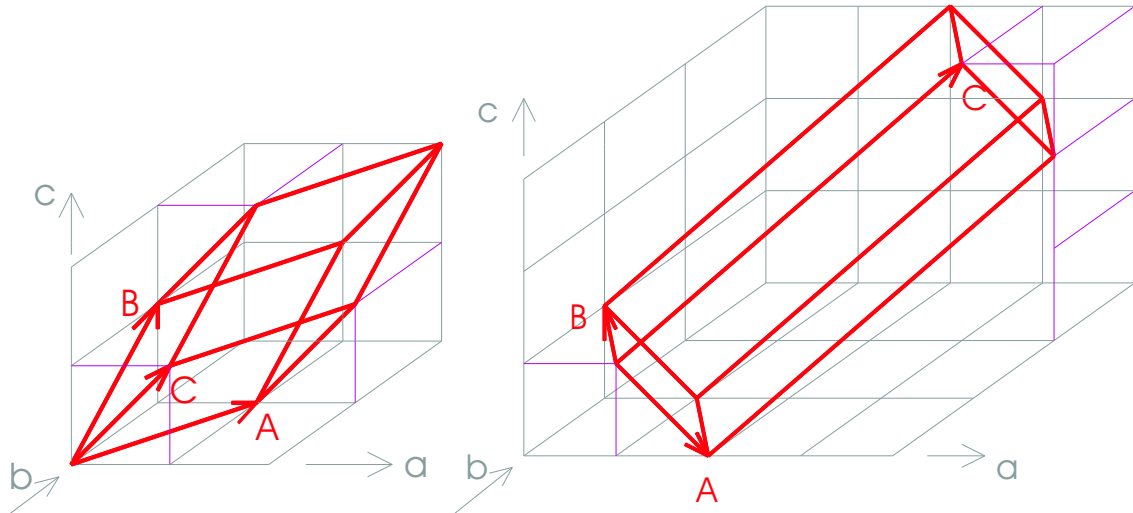


Abbildung 3.11: Realraum-Skizze von der rhomboedrischen und der hexagonalen Einheitszelle (Achsen A, B, C) der $R\bar{3}c$ -Raumgruppe im Gitter des pseudo-kubischen Referenzsystems (Achsen a, b, c).

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

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

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

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

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

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

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

während für die Achsen der hexagonalen Einheitszelle gilt:

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

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

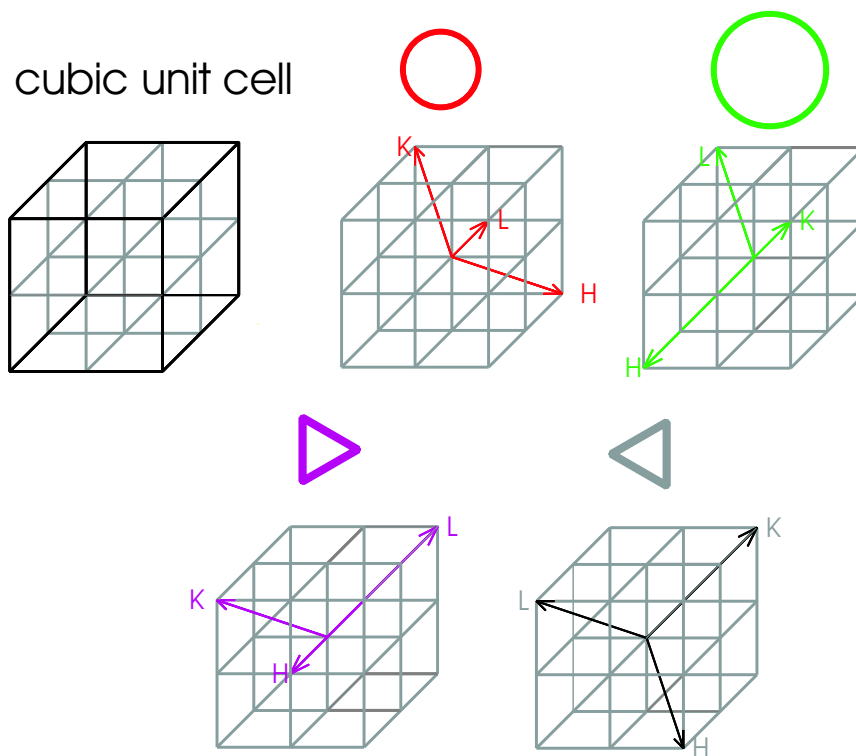
	kubische Koordinaten			rhomboedrische Koordinaten			hexagonale Koordinaten		
	\vec{a}_{pc}	\vec{b}_{pc}	\vec{c}_{pc}	\vec{A}_R	\vec{B}_R	\vec{C}_R	\vec{A}_H	\vec{B}_H	\vec{C}_H
\vec{a}_{pc}	1	0	0	1/2	-1/2	1/2	1/3	-1/3	1/6
\vec{b}_{pc}	0	1	0	1/2	1/2	-1/2	1/3	2/3	-1/6
\vec{c}_{pc}	0	0	1	-1/2	1/2	1/2	-2/3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

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

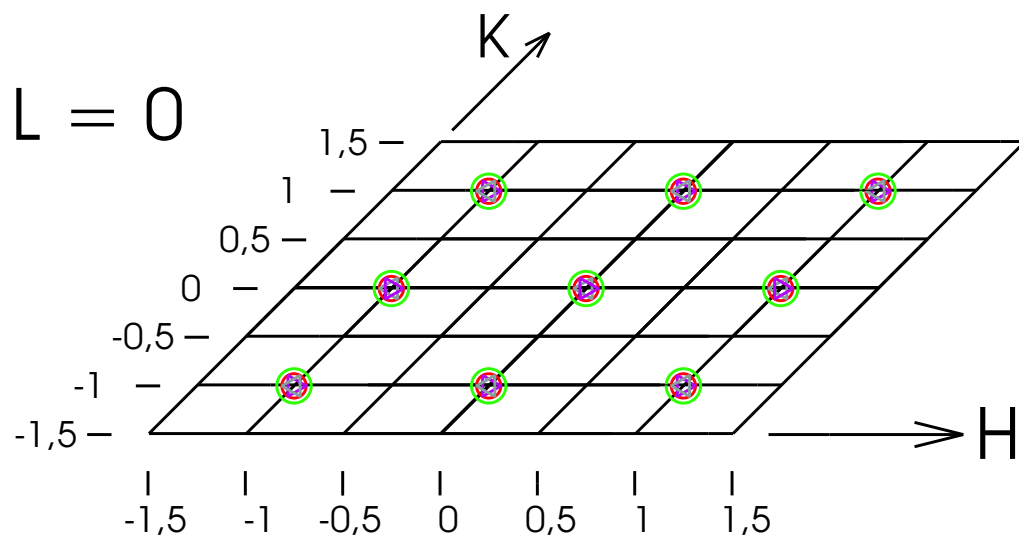
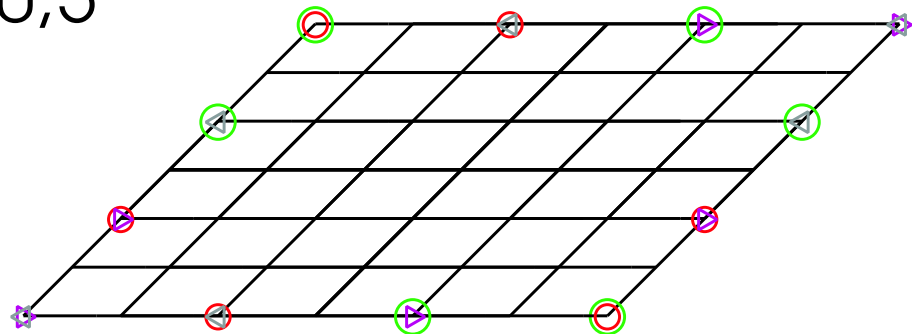
	kubische Koordinaten			rhomboedrische Koordinaten			hexagonale Koordinaten		
	\vec{A}_{pc}^*	\vec{B}_{pc}^*	\vec{C}_{pc}^*	\vec{A}_R^*	\vec{B}_R^*	\vec{C}_R^*	\vec{A}_H^*	\vec{B}_H^*	\vec{C}_H^*
\vec{A}_{pc}^*	1	0	0	1	0	1	1	-1	2
\vec{B}_{pc}^*	0	1	0	1	1	0	0	1	2
\vec{C}_{pc}^*	0	0	1	0	1	1	-1	0	2
\vec{A}_R^*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

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

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



$$L = 0,5$$



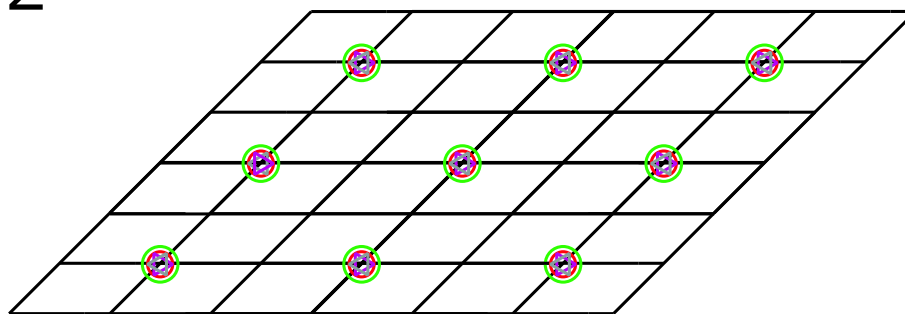
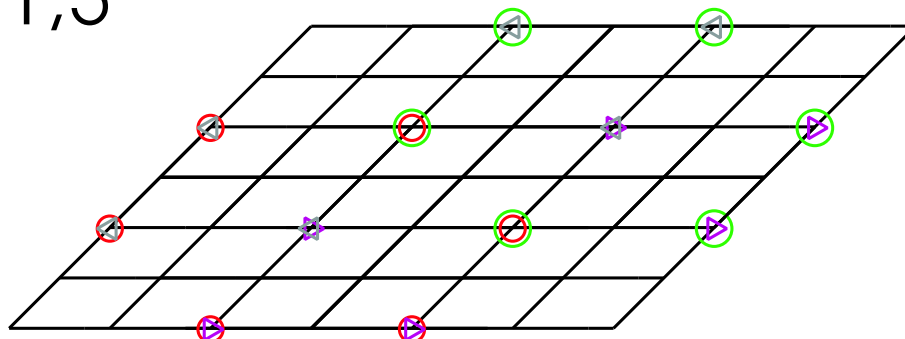
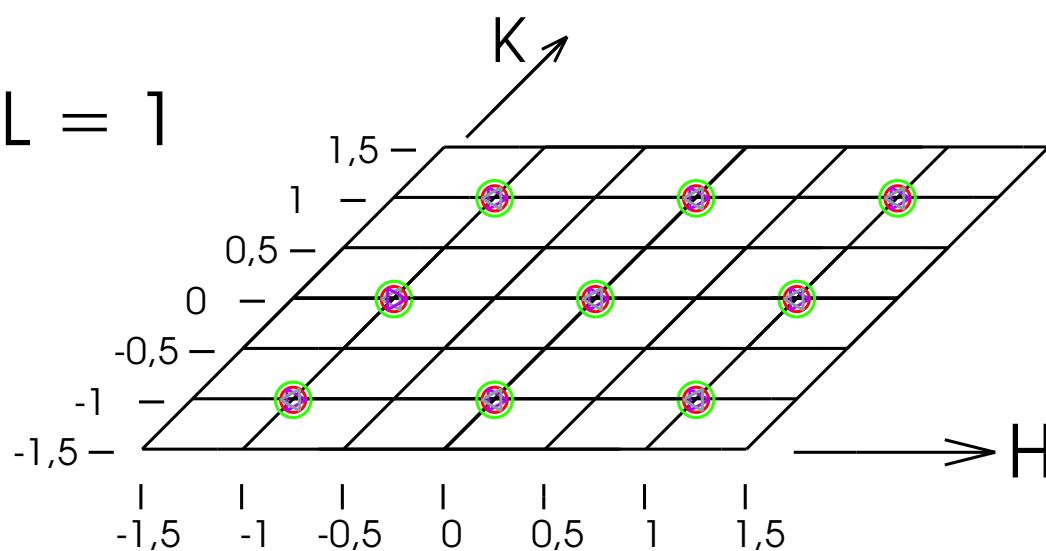
$L = 2$  $L = 1,5$  $L = 1$ 

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

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

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

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

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

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

In der hexagonalen Einheitszelle besetzten die Ionen folgende Positionen:⁹

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

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

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

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

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

3.3.3 Monokline $P2_1/m$ -Struktur



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

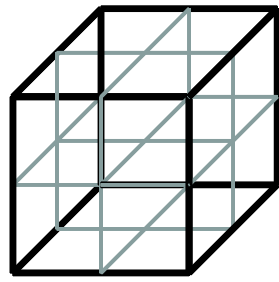
Die monokline $P2_1/m$ -Struktur ist vom Oktaederverkippungstyp $a^+b^-c^-$ und ähnelt der orthorhombischen Raumgruppe $Pbnm$. Die monokline Einheitszelle hat wie die orthorhombische Einheitszelle folgende Dimensionen:

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

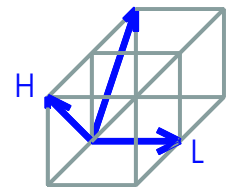
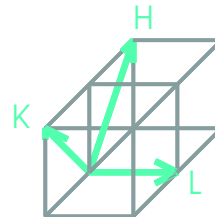
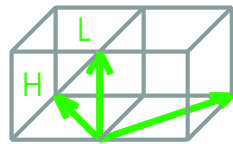
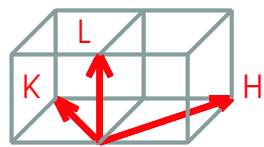
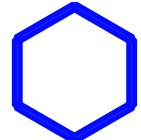
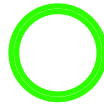
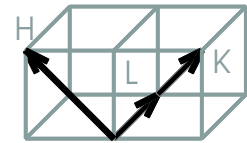
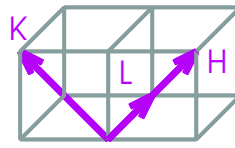
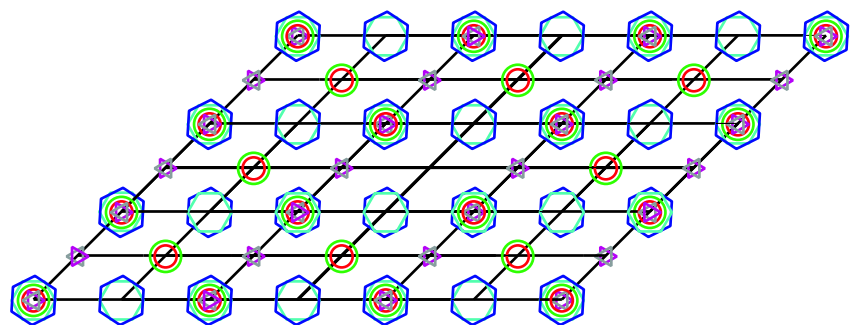
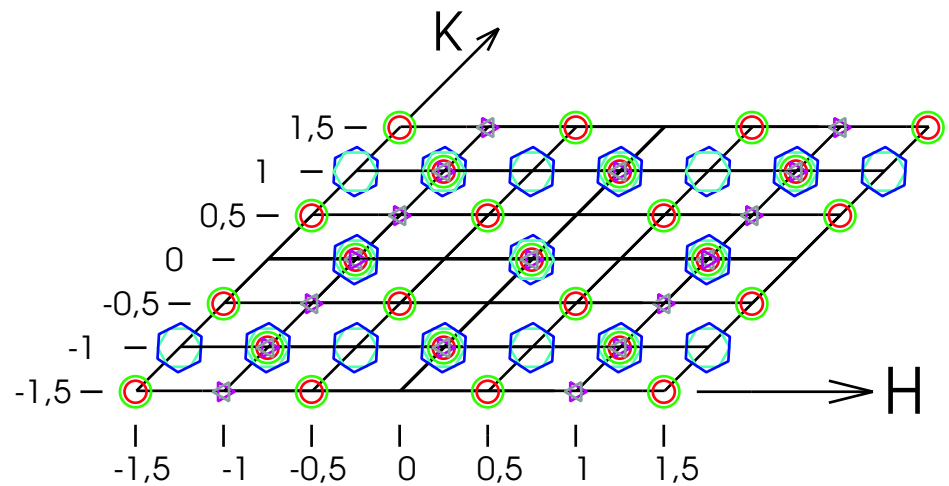
Sie hat auch vier verschiedene Typen von verkipperten Sauerstoff-Oktaedern (siehe Abbildung 3.13) und transformiert sich von pseudo-kubischer zu monokliner Einheitszelle analog der $Pbnm$ -Raumgruppe:

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

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



cubic unit cell


 $L = 0,5$

 $L = 0$


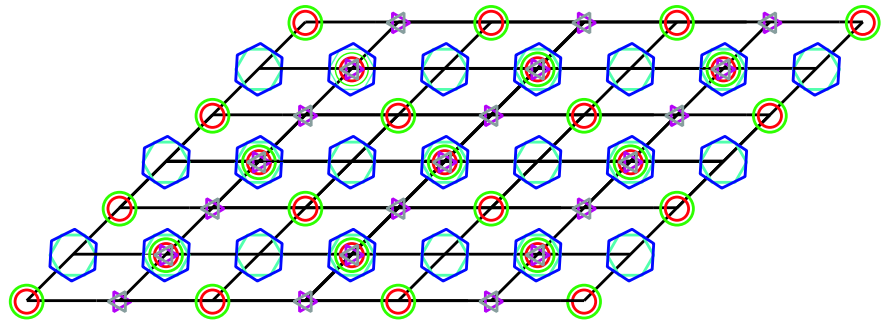
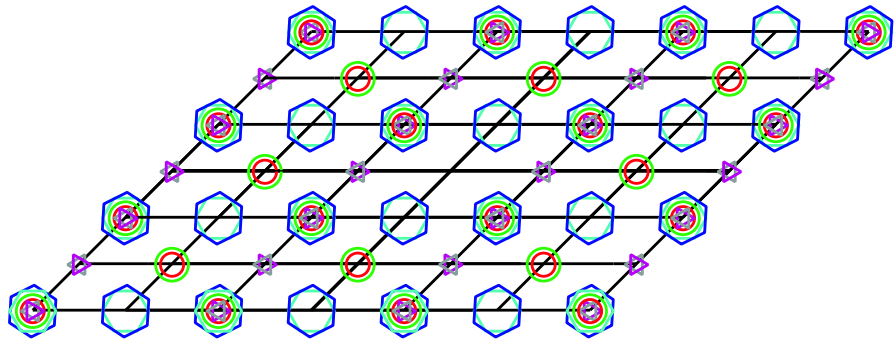
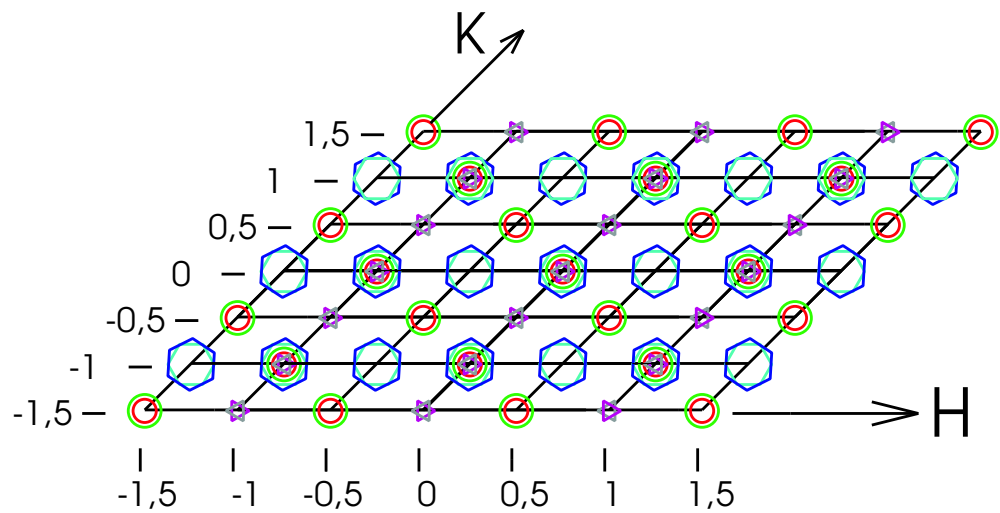
$L = 2$  $L = 1,5$  $L = 1$ 

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

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

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

sich von Symmetriepositionen zu verschieben:¹¹

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

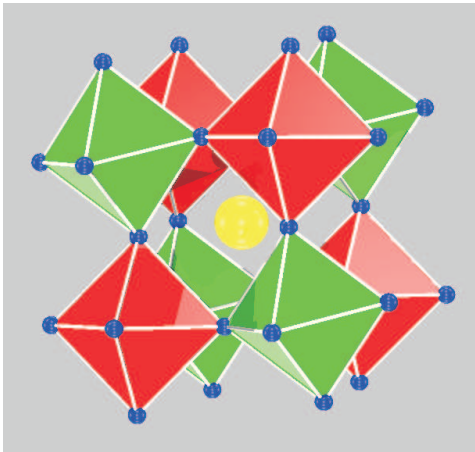


Abbildung 3.15: Dreidimensionale Darstellung der $F\bar{1}$ -Struktur. Die Sauerstoff-Oktaeder, die das Mangan-Ion umgeben, sind entsprechend ihrer Verkippung unterschiedlich eingefärbt.

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

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

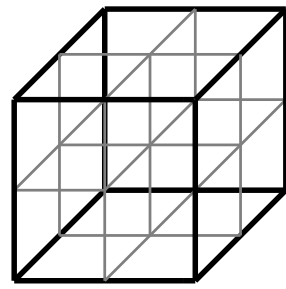
$$B_T \approx 2 a_{pc}$$

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

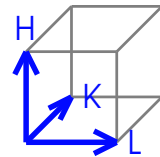
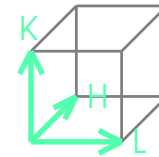
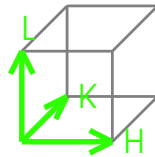
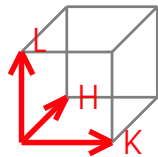
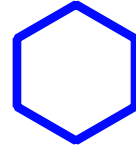
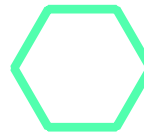
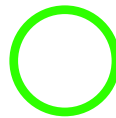
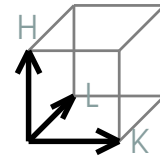
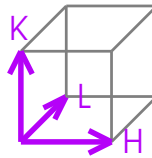
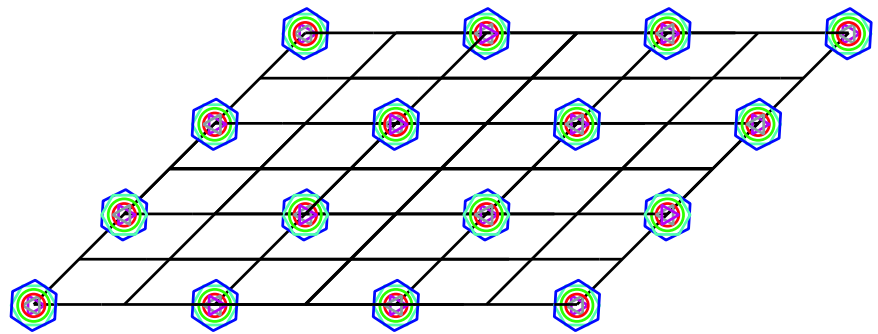
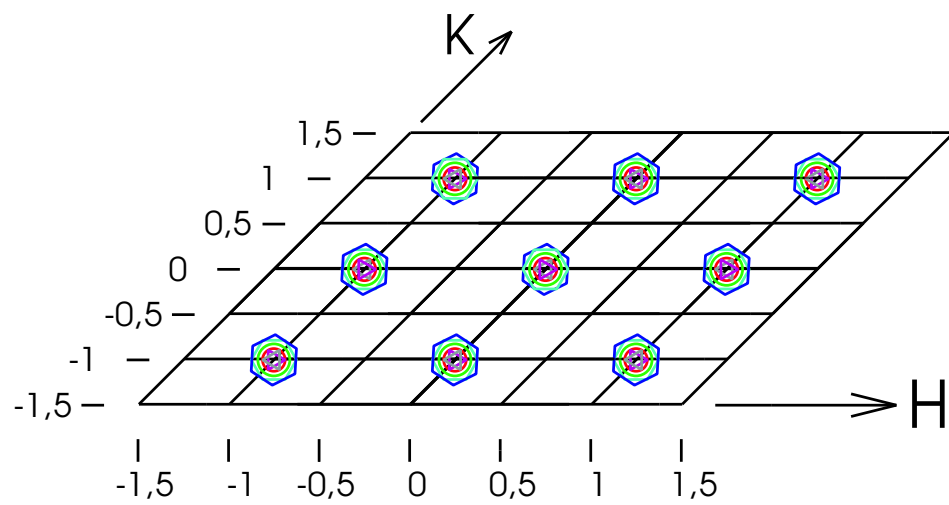
Für die Koordinatentransformation gilt:

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

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



cubic unit cell


 $L = 0,5$

 $L = 0$


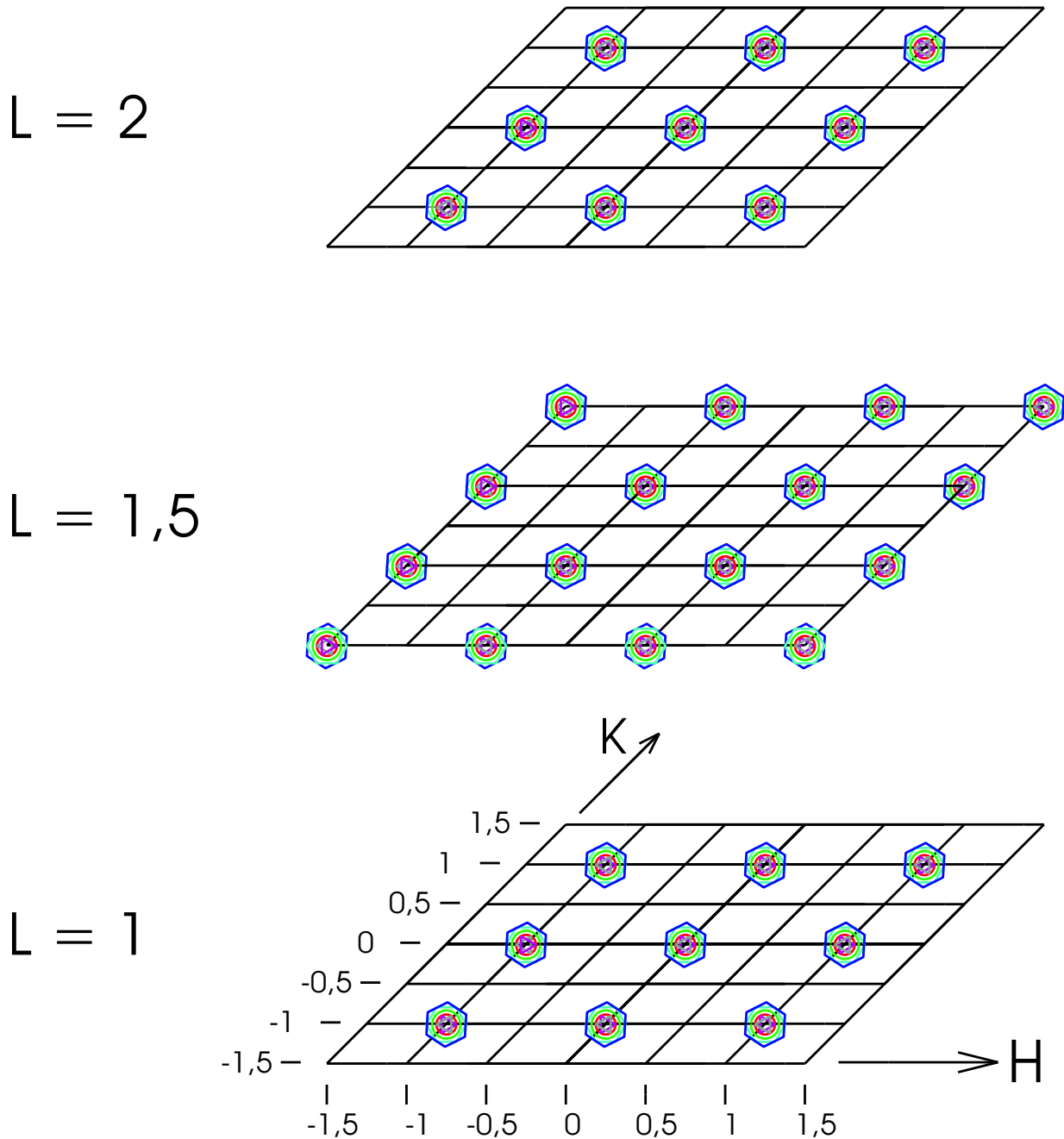


Abbildung 3.16: Bragg-Reflexe der 6 möglichen Domänen des Volumenkristalls mit $F\bar{1}$ -Symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten). (H,K,L) sind in pseudo-kubischen reziproken Gittereinheiten [*r.l.u.*] angegeben, wobei die reziproke kubische Einheitszelle oben-links (schwarz) gezeigt ist.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Kapitel 4

Dünne Manganitfilme

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

4.1 Wachstumstypen von dünnen Filmen

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

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

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

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

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

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

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

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

4.2 Wachstum der Manganitfilme

4.2.1 Struktur des Strontium-Titanats

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

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

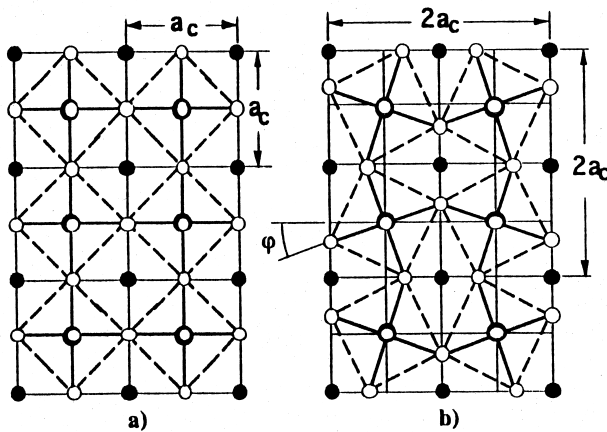


Abbildung 4.1: Die Struktur des $SrTiO_3$ in (a) kubischer und in (b) tetragonaler Phase. [63]

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

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

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

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

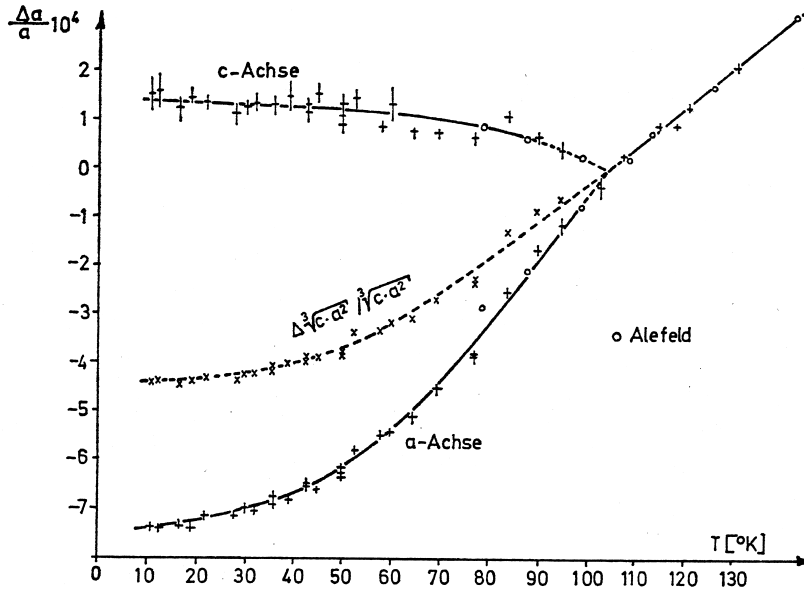


Abbildung 4.2: Die Gitterparameteränderung von $SrTiO_3$. [14]

4.2.2 Gitterfehlanpassung und Kompensation der Manganitfilme

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Razavi et al. (2000)

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

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

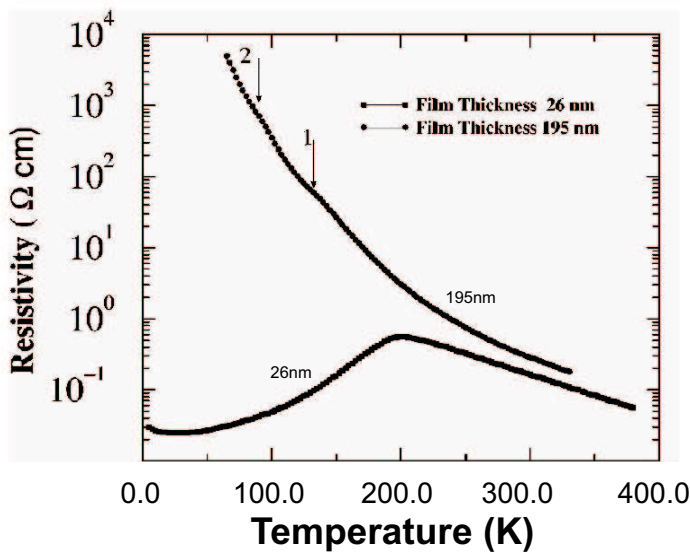


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für zwei La_{0.90}Sr_{0.10}MnO₃/SrTiO₃(001) - Filme mit Dicken von 26nm (untere Kurve) bzw. 195nm (obere Kurve). Pfeil 1 kennzeichnet den ferromagnetischen Übergang, Pfeil 2 kennzeichnet den Beginn der antiferromagnetischen Phase mit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

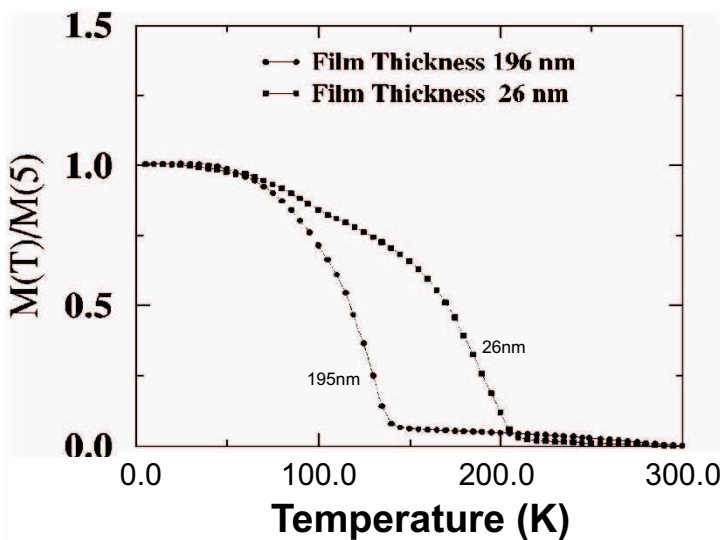


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit der normierten Magnetisierung für zwei La_{0.90}Sr_{0.10}MnO₃/SrTiO₃(001) - Filme mit Dicken von 26nm bzw. 195nm [10].

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

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

Lebedev et al. (2001)

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

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

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

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

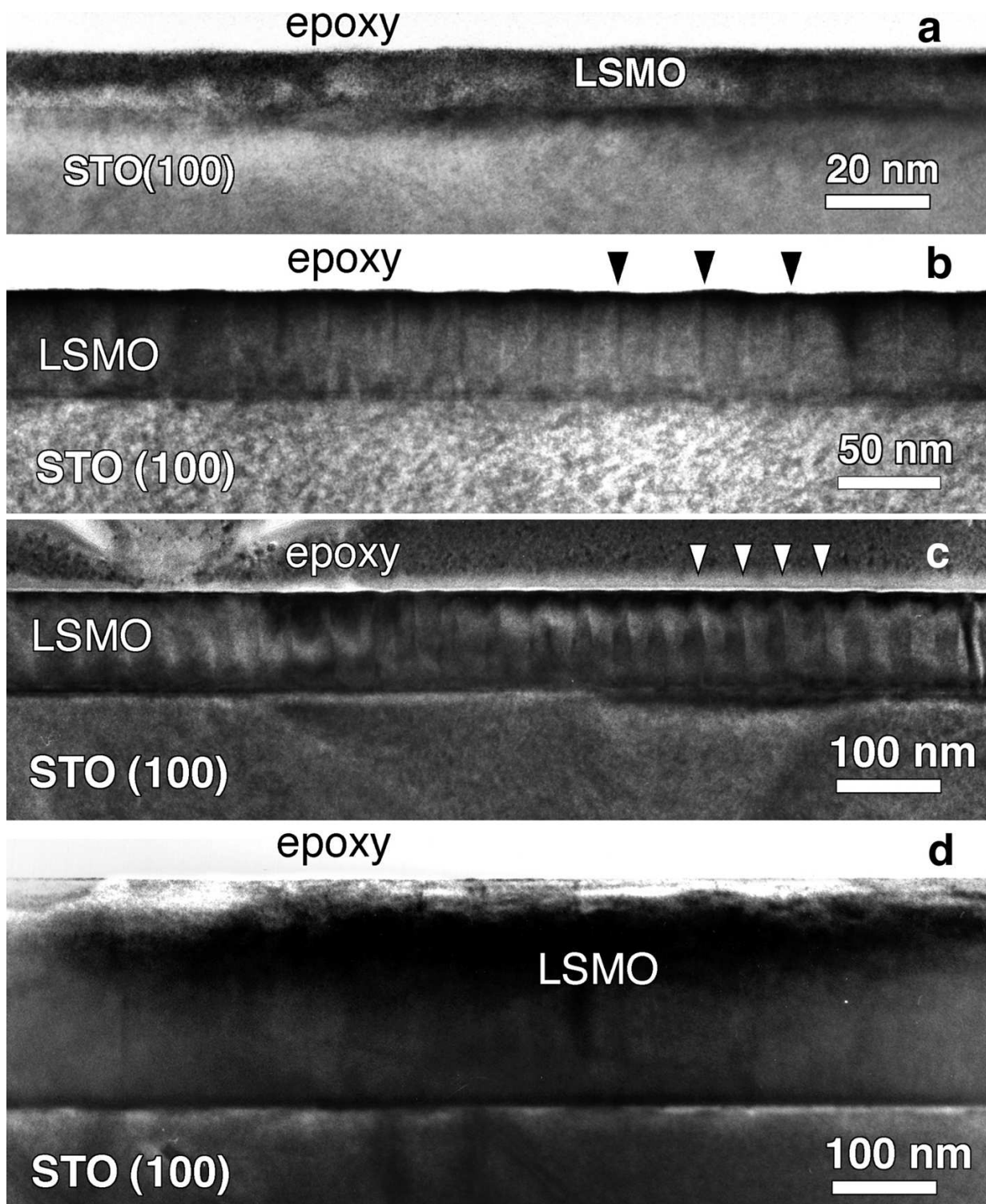


Abbildung 4.5: Mehrstrahl-Diffraktionskontrast-TEM Bilder entlang einer kubischen Zone des SrTiO_3 von $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ - Filmen verschiedener Dicke auf einem SrTiO_3 (001) - Substrat. Die Dicken der Filme sind ungefähr (a) 9nm, (b) 50nm, (c) 100nm und (d) 220nm [23].

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

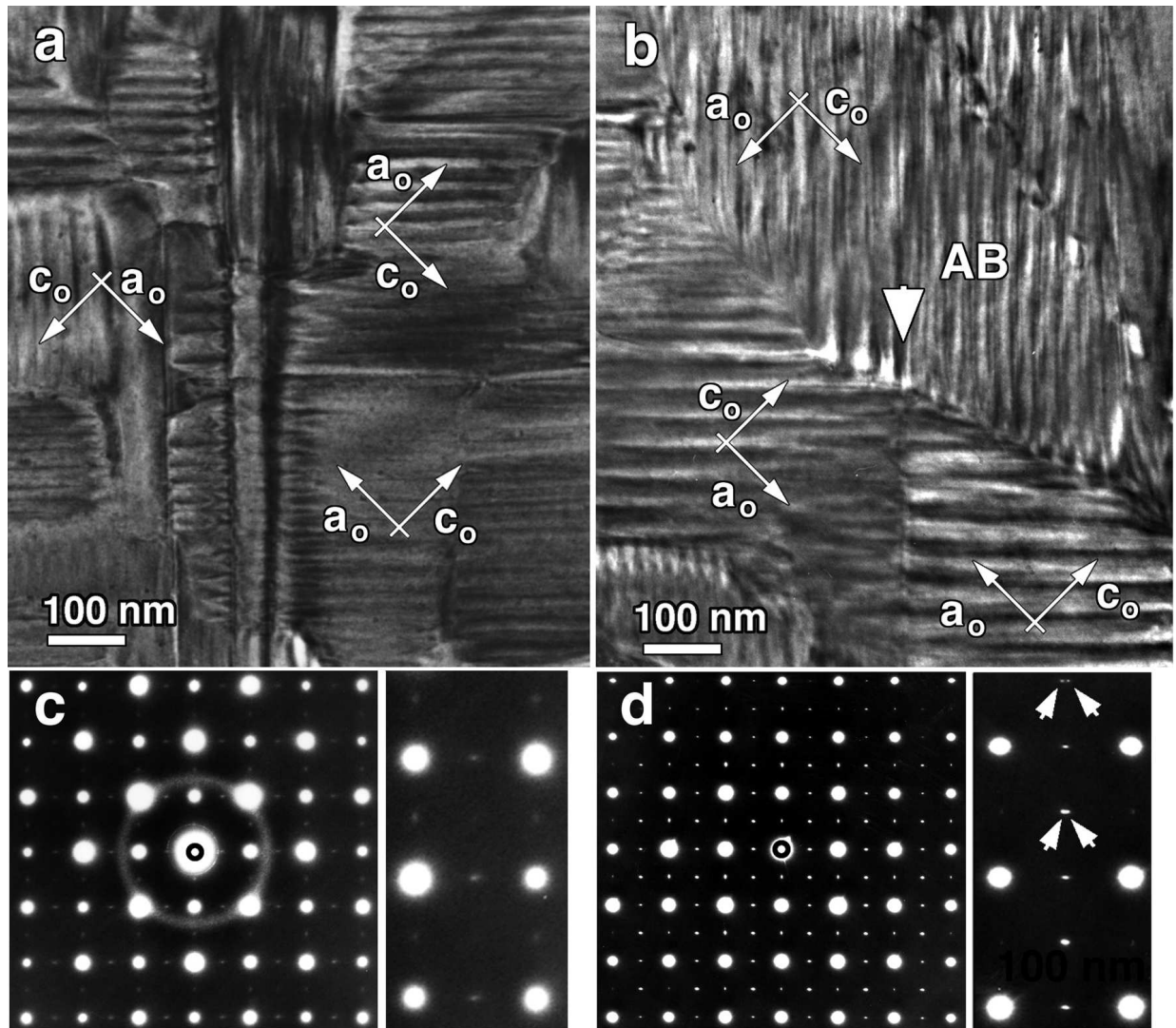


Abbildung 4.6: Mehrfachstrahl-Diffraktionskontrast-TEM Bilder von Filmoberflächen von $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ / SrTiO_3 - Proben mit der Dicke (a) 50nm und (b) 100nm. Es entstehen Makrodomänen von periodisch-angeordneten, kleinen Zwillingsdomänen [23]. c_o und a_o sind die kurzen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

Wang et al. (2002)

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

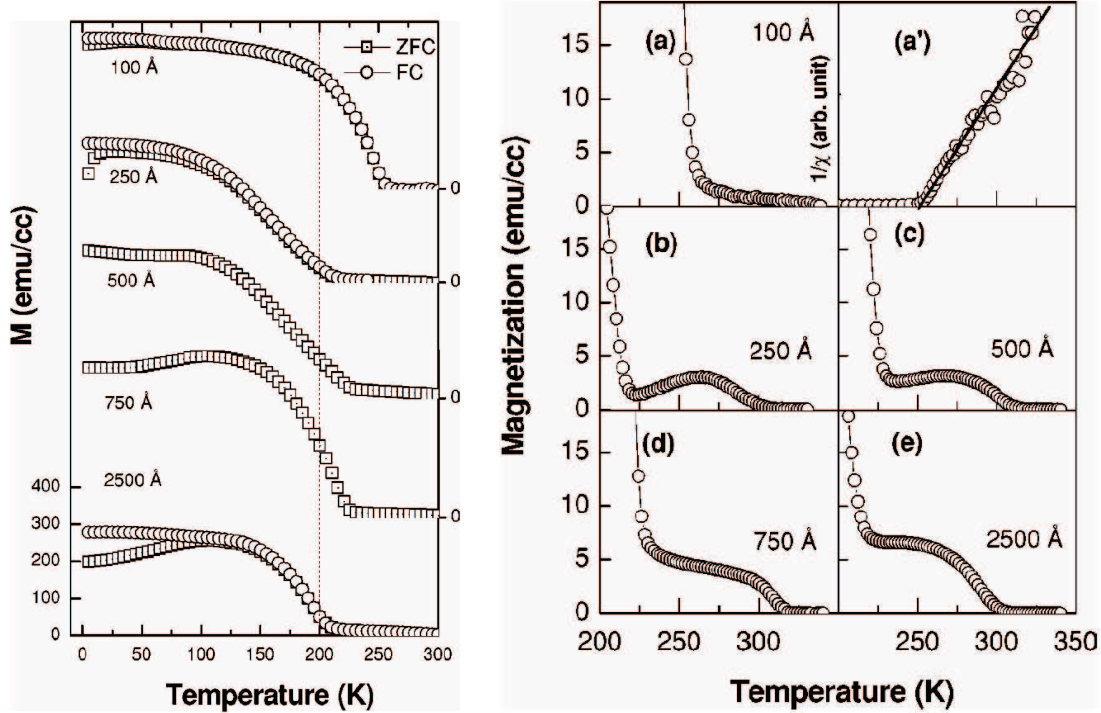


Abbildung 4.7: Magnetisierungskurven von $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ - Filme mit nominellen Dicken von 10nm, 25nm, 50nm, 75nm und 250nm. Links: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei angelegtem in-plane Magnetfeld von 100 Oe. Rechts: Temperaturabhängigkeit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

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

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

Vigliante et al. (2001)

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

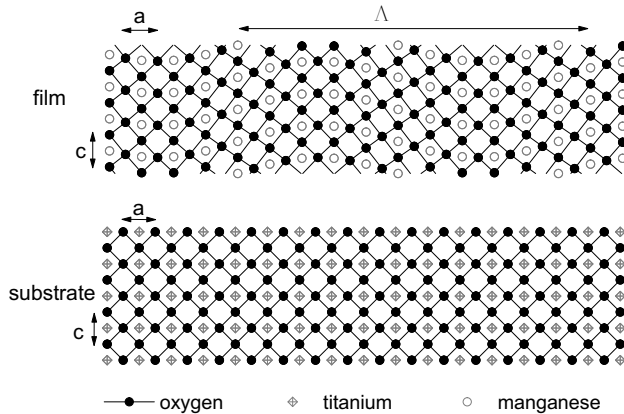


Abbildung 4.8: Symbolisches Realraum-Modell für die Filmstruktur, welche die Überstruktur-Zelle des dünnen Films darstellt. [24]

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

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

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

Aufgrund der weiterführenden Strukturuntersuchungen, welche in dieser Arbeit vorge-

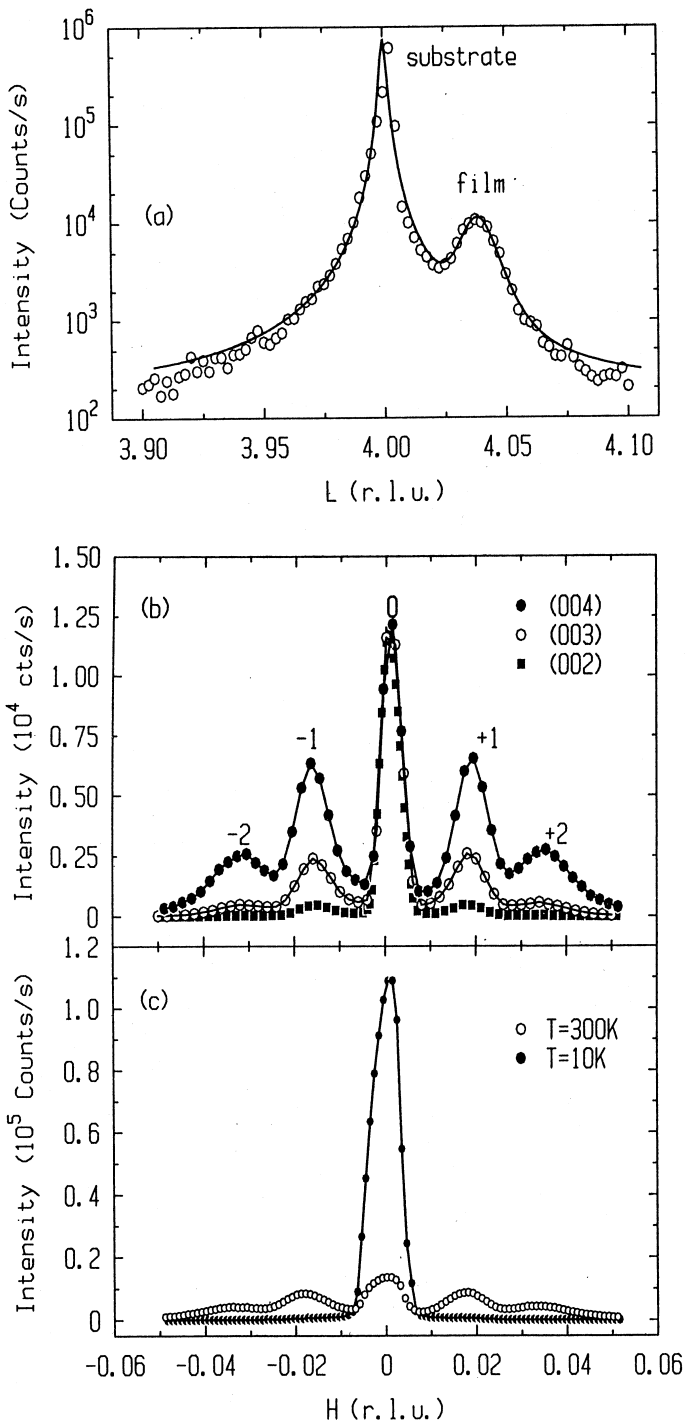


Abbildung 4.9: (a) Longitudinal-Scan des 250\AA $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ - Films nahe des $(0,0,4)$ -Substrat Bragg-Reflexes. (b) Transversal-Scans an den Film Bragg-Reflexen $(0,0,2)$, $(0,0,3)$, $(0,0,4)$ bei Raumtemperatur, welche alle Überstruktureffekte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

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

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

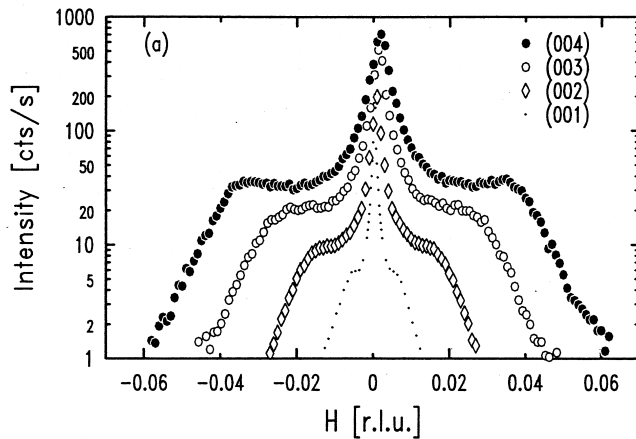


Abbildung 4.10: Transversaler-Scan des dicken angeblich 330nm, aber in Wirklichkeit 195nm dicken $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ Films an den (0,0,1) (0,0,2) (0,0,3) (0,0,4)-Bragg- Reflexen, welche einen breiten Seitenpeak zeigen, welcher linear mit dem Impuls-Übertrag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

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

Kapitel 5

Modulierte und verzwilligte Strukturen

Die gemessenen Intensitätsverteilungen der Manganit-Filme lassen auf periodisch modulierte oder auf verzwilligte Strukturen schließen. Allerdings gibt es auch Bragg-Reflexe, deren Intensitätsverteilungen zwischen beiden Extremfällen liegen. Im Folgenden wird ein Modell entwickelt, welches die in dieser Arbeit beobachteten Intensitätsverteilungen beschreiben kann. Es zeigte sich, dass die (bei Raumtemperatur) kubische Struktur des Substrats Einfluss auf die Filmstruktur hat: Man findet in den dünnen Manganit-Filmen Anordnungen von Zwillingsdomänen, welche sich entlang einer Kette nahezu periodisch aneinanderreihen, so dass im Mittel die pseudo-kubischen, in-plane [100]- und [010]-Achsen parallel zu den entsprechenden kubischen Substratachsen verlaufen. Diese Filmstruktur wird im Folgenden als „*modulierte Permutationszwillingsstruktur*“ bezeichnet.

In diesem Kapitel wird schrittweise ein Modell zur Beschreibung der in den Messungen beobachteten Intensitätsverteilungen eingeführt:

- Nach der Einführung von verschiedenen Begriffsdefinitionen über die Verzwilligung werden für mehrere Gittersymmetrien und bei vorgegebener Zellorientierung alle denkbaren Zwillingsindividuen sowie die Positionen ihrer Bragg-Reflexe bestimmt. Bei Letzteren wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Peakverteilung der Domänen gezeigt, welche man tatsächlich auch bei den experimentellen Untersuchungen gefunden hat. Von den unzähligen denkbaren Orientierungen der Einheitszelle von den Zwillingsindividuen werden nur diejenigen gezeigt, welche auch später mit den experimentellen Resultaten übereinstimmen.

- Im Abschnitt 5.2 wird der Einfluss der strukturellen Modulationen auf das Streubild diskutiert. Dazu wird die Streuintensität für die einfachsten Fälle, einer langwelligen und sinusförmigen Modulation der Atompositionen mit geringer Amplitude bzw. einer streng periodischen Anordnung von gleich großen Zwillingsdomänen, berechnet. Der Einfluss einer endlichen Korrelationslänge von der periodischen Domänenanordnung auf Höhe und Breite der Satellitenpeaks wird anhand des Beispiels einer nahgeordneten linearen Atomkette

diskutiert.

- Im Abschnitt 5.3 werden die zu erwartenden Streubilder von einer linearen Kette aus periodisch angeordneten Permutationszwillingsdomänen diskutiert, wobei in diesem Fall angenommen wird, dass die Länge der Zwillingsdomänen statistisch um einen Mittelwert L_0 variiert. In zwei Modellen wird das Intensitätsprofil mit Hilfe der sogenannten *Matrix-Methode* berechnet. Das erste Modell simuliert eine Anordnung von Zwillingsdomänen im Volumenkristall, während das zweite Modell die Zwillingsdomänenanordnung in einem dünnen Film beschreibt, bei dem das Substrat Einfluss auf die Domänenlängeverteilung hat. Für beide Modelle wird der Einfluss der verwendeten Parameter auf die Intensitätsverteilung diskutiert.

- Im abschließenden Abschnitt 5.3.4 wird eine weitere Methode zur Berechnung der Intensitätsprofile, das eindimensionale Domänen-Matrix-Modell von S. Pflanz et al. [65], kurz beschrieben und ihre Handhabung im Vergleich zu den Modellen der Matrix-Methode diskutiert.

5.1 Verzwilligte Struktur

Ein Zwilling ist ein Festkörper, „der aus zwei Einkristallen (*Zwillingsindividuen*) derselben Kristallart besteht, welche in einer bestimmten relativen Orientierung zueinander stehen. Es gibt dabei mindestens zwei, eine Netzebene aufspannende Gittergeraden des einen Individuums, zu denen im anderen Individuum die entsprechenden Gittergeraden parallel oder antiparallel liegen.

Sind alle einander entsprechenden Gittergeraden der beiden Individuen parallel, so spricht man von einer *Parallelverwachsung*. Sind Einkristalle in drei oder mehr verschiedenen Orientierungen verwachsen, so spricht man von *Drillingen* oder *Viellingen*.¹ Eine *polysynthetische Verzwilligung* liegt vor, wenn in relativ kurzen Abständen verschieden orientierte Zwillingsindividuen aufeinander folgen.

Zur Charakterisierung einer Zwillingsbildung gibt man eine Punktsymmetrieoperation an, das *Zwillingsgesetz*, welches ein Zwillingsindividuum in die Orientierung eines benachbarten Individuums überführt.

Zwillinge können beim Wachstum von Kristallen (*Wachstumswillinge*) oder in polykristallinen Materialien, besonders in Metallen, bei mechanischer Beanspruchung (*Deformationsswillinge*) entstehen. Bei den Wachstumswillingen unterscheidet man *Berührungswillinge*, wenn sie eine Ebene gemeinsam haben, und *Durchdringungswillinge*, wenn sie sich gegenseitig durchdringen.“ [66]

¹Der Begriff *Zwilling* wird in dieser Arbeit so ausgelegt, dass auch bei mehr als zwei verschiedenen Orientierungen der Einheitszellen von „Zwillingen“ geredet wird.

Ursachen dieser Bildung von Wachstumswillingen können sein:

(1) Umwandlung einer höhersymmetrischen Modifikation in eine verwandte niedersymmetrische. Da es in Bezug auf die Ausgangsmodifikation mindestens zwei symmetrieäquivalente Orientierungen der niedersymmetrischen Modifikation gibt, entstehen Zwillinge, wenn die Umwandlung gleichzeitig von mehreren Keimen aus erfolgt.

(2) Aufbau der Kristallstruktur aus geometrisch definierten Schichten derart, dass es partielle Deckoperationen gibt, die jeweils eine Schicht mit einer anderen Schicht oder mit sich selbst zur Deckung bringen, jedoch nicht Deckoperation der ganzen Struktur sind. Dann können zwei Zwillinge so verwachsen sein, dass eine ihnen gemeinsame Grenzschicht sowohl dem Kristallbau des einen als auch dem des anderen Individuums entspricht.

Genügt die Geometrie der Atomanordnung den unter Punkt (2) gegebenen Bedingungen, so gibt es für jede Schicht mindestens zwei verschiedene Lagen, von denen jede zusammen mit der unmittelbar vorangegangenen Schicht einem anderen Zwillingeindividuum entspricht. Sind diese verschiedenen Lagen zueinander translationsäquivalent, dann können sich Schichten bei mechanischer Belastung durch Scherkräfte so gegeneinander verschieben, dass aus einem Einkristall ein Zwilling entsteht.² [66]

Klassifizierung der Zwillinge nach Friedel

Eine häufig verwendete Klassifizierung der Verzwillingung wurde von Friedel (1926) [67, 68] eingeführt. Er ordnet die Zwillinge anhand der beiden Kriterien, *Meroedrie*³ und *Schiefe*, vier verschiedene Gruppen zu:

(1) meroedrische Verzwillingung:

Bei diesem Verzwillingungstyp sind alle Gitterebenen beider Zwillingeindividuen parallel zueinander orientiert. Daher muss die Gittersymmetrie kubisch sein, und die Verzwillingung erfolgt nur in der Basis der Gitterstruktur. Aufgrund der parallelen Gitterebenen beider Zwillingeindividuen findet man im reziproken Raum die Bragg-Reflexe von beiden Zwillingeindividuen an der gleichen Position.

(2) retikuläre meroedrische Verzwillingung:

Die Gitter der Zwillingeindividuen dieses Verzwillingungstypes sind (im allgemeinen) nicht parallel orientiert, aber es existiert ein für beide Zwillingeindividuen gemeinsames Übergitter (*Koinzidenzgitter*), welches man ohne Störungen über die Domänengrenze fortsetzen

²Dies ist die Erklärung für die Entstehung von Deformationszwillingen von Metallen mit kubisch dichter Kugelpackung.

³Die höchstsymmetrische Punktgruppe bzw. Kristallklasse eines Kristallsystems wird *holoedrisch* bezeichnet. Alle übrigen Punktgruppen bzw. Kristallklassen sind Untergruppen der entsprechenden holoedrischen und werden als *meroedrisch* bezeichnet.

kann. Ähnlich wie beim vorigen Fall unterscheiden sich die Zwillingsindividuen in der *Basis* des Übergitters. Zu diesem Zwillingstyp gehören hauptsächlich Kristalle mit kubischer Symmetrie, jedoch sind auch niederdimensionalere Gitter möglich, wenn die Kristallachsen und -winkel spezielle Werte einnehmen (siehe Abbildung 5.1b).

Der Ausdruck *retikuläre meroedrische Verzwilligung* wird verwendet, weil das Koinzidenzgitter mehr Symmetrieelemente besitzt als jeweils die Gitter der beiden Zwillingsindividuen. Allerdings haben letztere dafür andere Symmetrieelemente, welche vom Koinzidenzgitter nicht geteilt werden.

Bei diesem Zwillingstyp sind wegen des gemeinsamen Überstrukturgitters die Bragg-Reflexe beider Zwillingsindividuen an der gleichen \vec{Q} -Position. Da sich jedoch die Symmetrie der Individuen vom Überstrukturgitter unterscheidet, sind an vielen Bragg-Reflexpositionen des Koinzidenzgitters nur ein (oder kein) Individuum vertreten (Auswahlregeln).

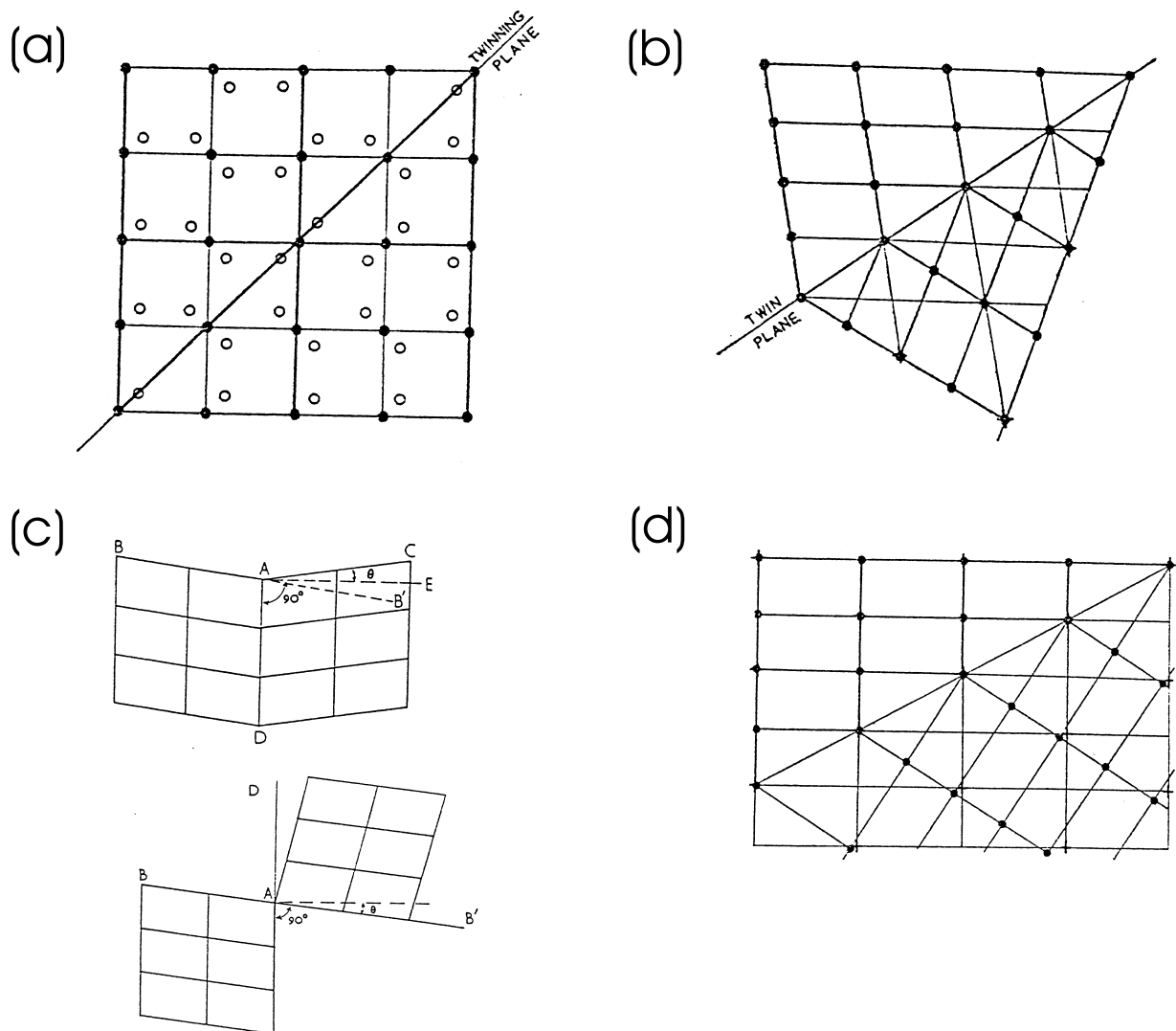


Abbildung 5.1: Die Verzwilligungstypen nach Friedel: (a) meroedrische Verzwilligung, (b) retikuläre meroedrische Verzwilligung, (c) pseudo-meroedrische Verzwilligung, (d) retikuläre pseudo-meroedrische Verzwilligung [68]

(3) pseudo-meroedrische Verzwillingung:

Dieser Verzwillingungstyp ist eine Erweiterung zur Definition von der meroedrischen Verzwillingung. In diesem Fall sind alle Gitterebenen von einem Individuum anstatt parallel nur *nahezu parallel* zu den Gitterebenen seines Zwillings.

Anstatt dass die Gitter der Zwillingsindividuen zusätzliche Symmetrieelemente haben, welche ihre gesamte Struktur (incl. Basis) nicht besitzt, haben die Gitter jedes der Individuen nur zusätzliche *pseudo-symmetrische* Symmetrieelemente.

Man findet empirisch, dass alle Zwillinge dieses Types entweder durch eine Zwillingsebene parallel zu einer Gitterebene, welche *beinahe* eine Symmetrieebene des Gitters des Individuums ist, oder durch eine Zwillingssachse parallel zu einer Gitterreihe, welche *beinahe* eine Symmetrieachse von der Kristallstruktur des Individuums ist, beschrieben werden kann. Diese beiden Typen werden oft als Spiegel- oder Rotationszwillinge unterschieden.

Der Winkel $\angle CAB'$ (in Abbildung 5.1c (oben)) ist gewöhnlich das Maß für die Pseudo-Symmetrie. Der halbe Winkel $\angle CAE$ wird als die *Schiefe* des Zwillings bezeichnet.⁴ Dieser Winkel überschreitet selten 5° und ist typischerweise $1^\circ - 2^\circ$ groß.

Die Bragg-Reflexe von den verschiedenen Zwillingsindividuen überlappen bei der pseudo-meroedrischen Verzwillingung nur teilweise, liegen aber immer bei kleinen $|\vec{Q}|$ -Werten dicht beieinander.

(4) retikuläre pseudo-meroedrische Verzwillingung:

Dieser Zwillingstyp steht im gleichen Verhältnis zur pseudo-meroedrischen Verzwillingung wie die retikuläre meroedrische zur strengen, meroedrischen Verzwillingung. Bei der retikulären pseudo-meroedrischen Verzwillingung ist ein kleines Übergitter des Zwillingsindividuum zum Übergitter des anderen Individuum pseudo-meroedrisch verzwillingt. Punkte des einen Übergitters, wenn man sie in die andere Domäne ausdehnt, stimmen näherungsweise überein mit den Punkten des Übergitters des anderen Zwillingsindividuum. Wie im Fall der pseudo-meroedrischen Verzwillingung nimmt die Abweichung der Gitterpunkte mit dem Abstand zur gemeinsamen Grenzfläche zu.

Die ersten beiden Zwillingstypen nach Friedel sind immer sogenannte „*kohärente Zwillinge*“. Die gemeinsame Grenzfläche zwischen den beiden Zwillingsindividuen ist gleichzeitig eine niedrig-indizierte Netzebene beider Individuen. Die anderen beiden Zwillingstypen gehören ebenfalls zu den kohärenten Verzwillingungen, falls die Zwillingsebene bzw. Zwillingssachse eine Gitterebene bzw. Gitterreihe der beiden Individuen ist, ansonsten ordnet man die beiden pseudo-meroedrischen Verzwillingungstypen den *nicht-kohärenten Zwillingen* zu.

⁴Im Folgenden wird die Schiefe meistens als *Zwillingswinkel* Φ bezeichnet, bzw. es wird häufig nur der Tangens von der Schiefe angegeben, für welchen die Variable „*slope*“ verwendet wird.

Mechanische Zwillinge (nach Cahn)

Cahn [69] hat eine alternative Klassifizierung der Zwillinge geliefert, welche allerdings nur für die Deformationszwillinge anwendbar ist:

Die Deformationsverzwilligung wird immer durch eine makroskopisch homogene Scherung verursacht, bei welchem das Kristallgitter zunehmend von seiner Ausgangsform in die seines Zwillings verzerrt wird, wenn Scherkräfte anliegen. Die individuellen Atome in der Struktur müssen im Allgemeinen zusätzliche, kleine Verschiebungen zu der Scherbewegung ausführen, um die gespiegelte Kristallstruktur im gescherten Kristallgitter zu erhalten.

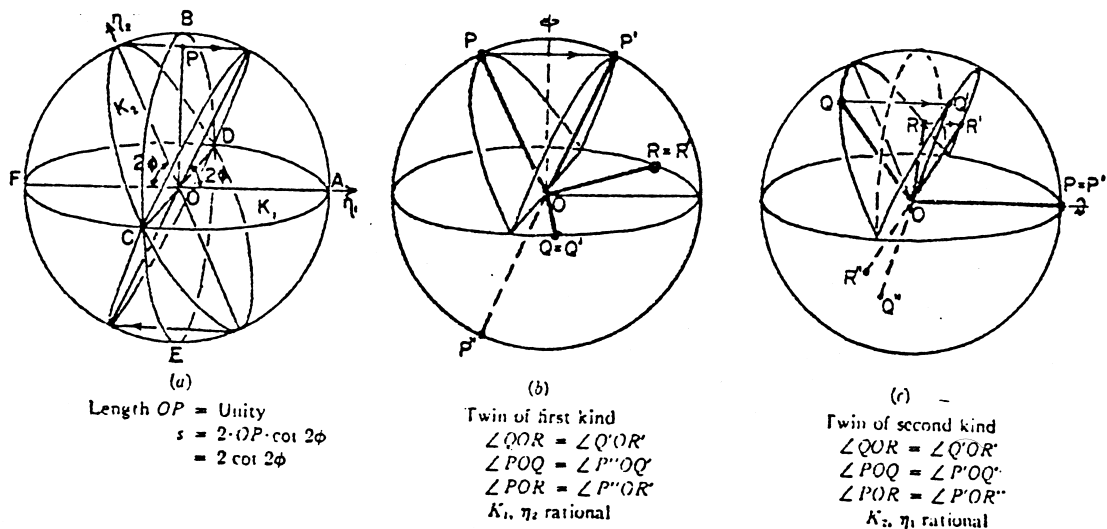


Abbildung 5.2: Die Elemente einer mechanischen Verzwilligung [69]

Abbildung 5.2a stellt eine Kugel dar, welche aus einem Einkristall ausgeschnitten ist. Die Ebene K_1 wird als *Gleitebene* bezeichnet. Jeder Punkt oberhalb von K_1 verschiebt sich parallel zur Gleitrichtung η_1 , wobei die Verschiebungslänge linear proportional zum Abstand von der Ebene K_1 ist. Die Ebene $(ABFE)$ parallel zu η_1 und senkrecht zur Ebene K_1 wird als *Scherebene* bezeichnet. Die Ebene K_2 ist neben der Ebene K_1 die einzigste Großkreisfläche, welche nach der Scherung kreisförmig (formerhaltend) bleibt. Die Linie in Richtung η_2 erhält man aus der Schnittgeraden von Scherebene und Ebene K_2 .

Man kann auf zwei Wegen eine Basis aus drei linear unabhängigen Gitterlinien-Reihen (Gittervektoren) wählen, welche nach der Scherung weiterhin die gleiche Periodizität und den gleichen Winkel zueinander haben, d.h. dem *Verzwilligungskriterium* genügen.

Verzwilligung der ersten Art:

Der Großkreis K_1 ist parallel zu einer Gitterebene (mit OQ und OR parallel zu zwei beliebig gewählten Gitterreihen), und η_2 ist ($= OP$) parallel zu einer Gitterreihe (siehe Abbildung 5.2b). Da alle drei Gitterreihen auf den beiden formerhaltenden Großkreisen K_1 und K_2 liegen, ändern sich die Längen der drei Gitterreihen nach der Scherung nicht. Die Winkel

zwischen den Gitterreihen OP und OQ bzw. OP und OR ändern sich nach der Scherung ebenfalls nicht. Um dies zu erkennen, muss man allerdings, statt in Richtung OP' , den Winkel von OQ' bzw. OR' mit der entgegengesetzten Richtung OP'' betrachten. Bei der Verzwillingung erster Art brauchen die beiden anderen Größen aus Abbildung 5.2a, K_2 und η_1 , nicht parallel zu irgendwelchen Gitterelementen liegen, sondern können auf einer beliebigen Ebene bzw. Geraden sein, welche z.B. irrationale Indizes hat.

Bei der Verzwillingung erster Art ist die gemeinsame Grenzfläche K_1 (Zwillings Ebene) eine Gitterebene von beiden Zwillingindividuen (Parallelverwachsung). Daher gehört dieser Verzwillingungstyp zu den *kohärenten Zwillingen*.

Verzwillingung der zweiten Art:

Hier ist der Großkreis K_2 parallel zu einer Gitterebene (mit OQ und OR parallel zu zwei beliebig gewählten Gitterreihen) und die Gleitrichtung η_1 (= OP) parallel zu einer Gitterreihe (siehe Abbildung 5.2c). Durch entsprechende Argumente wie bei der Verzwillingung der ersten Art bleiben auch in diesem Fall Längen und Winkel nach der Scherung gleich groß. Die beiden anderen Größen, K_1 und η_2 können beliebig zum Kristallgitter orientiert sein.

Bei der Verzwillingung zweiter Art liegt i.a. anstatt einer Netzebene nur eine Gitterreihe (in Scherrichtung) in der den beiden Zwillingindividuen gemeinsamen Grenzfläche K_1 . Daher gehört dieser Verzwillingungstyp (i.a.) zu den *nicht-kohärenten Zwillingen*.

Hat aber der Kristall eine hohe Symmetrie, so findet man häufig, dass K_1 , K_2 , η_1 und η_2 alle parallel zu Gitterelementen liegen. Solche einen Zwillingstyp nennt man *Verbindungszwilling*. Sie sind bei Metallen üblich, jedoch findet man sie bei Mineralien eher selten.

5.1.1 Permutationszwillinge

Die in dieser Arbeit gefundenen Verzwillingungen werden in Analogie zu vielen anderen Veröffentlichungen *Permutationszwillinge* genannt.

Der Name „*Permutationszwilling*“ kommt daher, weil das andere Zwillingindividuum durch Vertauschen (Permutieren) der Achsen der Einheitszelle vom ersten Individuum gebildet wird. Die Abbildung 5.3 zeigt die Einheitszellen eines (orthorhombischen) Permutationszwillingpaares. Die beiden Zwillingindividuen sind näherungsweise ineinander überzuführen, indem man die orthorhombischen a- und b- Achsen miteinander vertauscht. Die exakte Symmetrieoperation ist allerdings eine Spiegelung entlang der orthorhombischen (110)-Ebene.

Zwillingpaare werden Permutationszwillinge genannt, wenn - wie in Abbildung 5.3 - niedrig-indizierte Netzebenen von den beiden Zwillingindividuen einander berühren (Berührungszwilling) oder aber wenn sie einen kleinen Winkel zueinander bilden, so dass eine

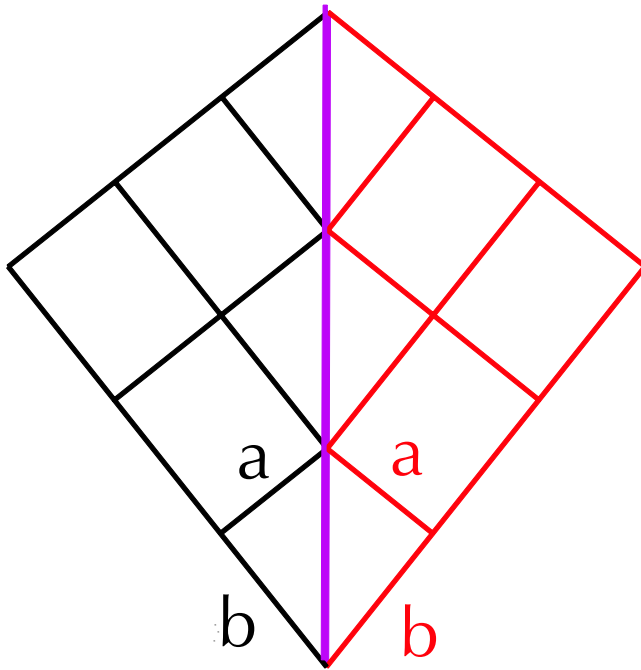


Abbildung 5.3: Einheitszellen von orthorhombischen Permutationszwillingen. Zu sehen ist die Ebene, welche durch die orthorhombischen a - und b -Achsen aufgespannt wird. Die orthorhombische c -Achse steht senkrecht zur Papierebene. Durch Spiegeln an der (110) -Ebene (pink) wird das Ausgangsgitter in das Zwillingsgitter überführt.

Kleinwinkelkorngrenze entsteht (Durchdringungszwilling). Sie könnten so orientiert sein, dass die Einheitszelle des (niedersymmetrischen) Zwillingsindividuums bei Anwendung aller N Punktgruppen-Operationen des höhersymmetrischen Gitters nur zu (maximal) $N/2$ verschiedenen Zwillings-Individuen führt oder - bei einer *beliebigen* Orientierung der Einheitszelle - stattdessen zu N verschiedenen Zwillings-Individuen. Meist haben Einheitszellen der Individuen nicht beliebige Orientierungen, sondern man findet gemeinsame Achsen oder Netzebenen (Berührungszwilling) mit der höhersymmetrischen Modifikation bzw. mit dem anderen Zwillingsindividuum.

Die Definition des *Permutationszwillings* ist im Gegensatz zu den vorigen Klassifizierung über Verzwilligungen sehr unpräzise, da nur Aussagen über die Achsen bzw. Winkel der Einheitszellen von den beiden Zwillingsindividuen, jedoch nicht über die exakte Orientierung zueinander gemacht werden. Meistens wird der Begriff *Permutationszwilling* bei den Wachstumszwillingen verwendet, welche durch Umwandlung einer höhersymmetrischen Modifikation in eine verwandte, niedersymmetrische entstehen.

Der *in dieser Arbeit verwendete Begriff der Permutationsverzwilligung* impliziert allerdings nur die Berührungszwillinge, bei denen sich die Domänen beider Zwillingsindividuen kohärent aneinander anschließen können (siehe Abbildung 5.3). Abbildung 5.4 verdeutlicht den kohärenten Anschluss der beiden orthorhombischen Zwillingsindividuen: Die dazugehörigen pseudo-kubischen Einheitszellen (blaue Rauten) beider Domänen berühren sich an der pink-gefärbten Spiegelebene (orthorhombische (110) -Ebene). Die orthorhombischen und pseudo-kubischen c -Achsen beider Domänen sind in dieser Projektion nicht

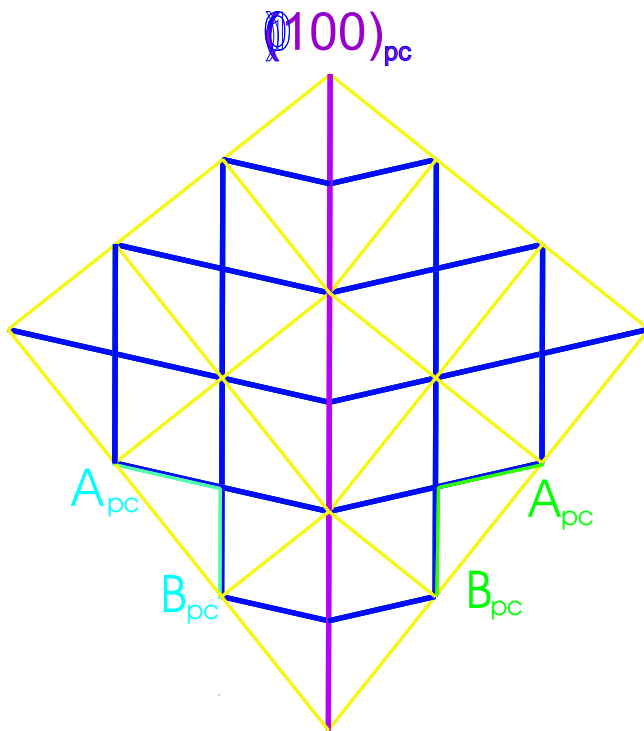


Abbildung 5.4: Orthorhombische (gelb) und die dazugehörigen pseudo-kubischen Einheitszellen (blau) von zueinander gespiegelten Permutationszwillingsindividuen

dargestellt. Sie stehen jeweils senkrecht zur Papierebene in den Abbildungen 5.3 und 5.4.⁵

Entsprechend den Klassifizierungen in Abschnitt 5.1 sind die *Permutationszwillinge* also Wachstumswillinge, welche aufgrund von Umwandlungen aus einer höhersymmetrischen Modifikation in eine verwandte niedersymmetrische entstanden sind. Weil die gemeinsame Grenzfläche der beiden Zwillingsindividuen gleichzeitig eine Netzebene beider Individuen ist, zählt man die Zwillinge zu den Parallelverwachsungen (Berührungszwillinge). Nach den Definitionen von Friedel ordnet man den in dieser Arbeit verwendete Begriff der Permutationsverzwillingung zum pseudo-meroedrischen Verzwillingungstyp.

Im Bild von Cahn's mechanischer Verzwillingung entspricht die Permutationsverzwillingung der Scherung vom Typ *Verzwillingung erster Art*, falls man die beiden Zwillingsindividuen einer Parallelverwachsung betrachtet. Falls zwischen Zwillingsindividuen-Paare keine gemeinsamen Zellwände aber gemeinsame Netzebenen vorliegen, entsprechen sie nach Cahn der *Verzwillingung zweiter Art*. Des Weiteren gibt es Punktgruppenoperationen (Drehungen, Drehspiegelungen) die ein Zwillingsindividuum in ein anderes überführen, welche nicht durch Scherungen (Cahn) beschrieben werden können. Man spricht in letzterem Fall häufig von *orthogonaler Verzwillingung* (z.B. bei den YBCO-Einkristallen [70]), weil zwei oder drei der Zellachsen der Zwillingseinheitszelle näherungsweise 90° zu denjenigen der Ausgangszelle orientiert sind.

⁵Im Falle der orthorhombischen ($Pbnm$ -)Struktur in Abbildung 5.3 sind die orthorhombischen Zellachsen a und b beide mit ungefähr $\sqrt{2}$ -mal die Länge der pseudo-kubischen Achsen nahezu gleich groß. Die dritte orthorhombische (c -) Achse ist dagegen 2-mal so lang wie die dazu entsprechende pseudo-kubische c -Achse.

Zwillingsdomänengrenzen

Die Domänengrenze zwischen den beiden Zwillingsindividuen wird in den Abbildungen 5.3 und 5.4 als abrupter Übergang (mit scharfer Grenzfläche) dargestellt. Jedoch wurde in den beiden Skizzen die interne Struktur (Basis) von der Einheitszelle nicht abgebildet. Falls man jedoch die Atome und ihre Bindungen in der Einheitszelle betrachtet (vgl. Abbildung 2.2 der pseudo-kubischen Einheitszelle), so müssten die Winkel $\angle \text{Mn-O-Mn}$ von den kovalenten Bindungen, welche die Domänengrenze durchqueren, stark verzerrt werden. Daher ist diejenige Situation wahrscheinlicher, bei der die Domänengrenze (Winkeländerung) zwischen den beiden Zwillingsindividuen über mehrere Zellen verbreitert ist, damit die für die Verzerrung der Bindungswinkel benötigte Energie minimiert ist. Die Verbreiterung der Domänenwände wird in den folgenden Modellrechnungen zwar vernachlässigt und kann auch in den Röntgenstreuungsmessungen sehr schlecht beobachtet werden, muss aber bei der Diskussion der Daten als mögliches Resultat mitberücksichtigt werden.

Permutationsverzwilligung bei dünnen Filmen

Im Gegensatz zum Einkristall muss sich die Zwillingsstruktur des Films nicht unbedingt an seiner höhersymmetrischen Modifikation orientieren. Als Referenz - dies gilt insbesondere für die dünneren Filme - kann, bei epitaktischem Filmwachstum, ebenfalls das 2-dimensionale Gitter auf der Substratgrenzfläche dienen. An welcher Referenz sich der Film tatsächlich orientiert, hängt jedoch von den Details beim Filmwachstumsprozess und von der Filmdicke ab.

Im Falle der untersuchten Manganit-Filme auf $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrateinkristallen orientieren sich die verzwilligten Filmstrukturen an der $(0,0,1)$ -Grenzfläche des kubischen SrTiO_3 -Substrats: Man erkennt dies, weil zum einen die Filmstruktur im Mittel pseudomorph auf das kubische Substrat wächst, zum anderen nur diejenigen Zwillingsindividuen zu finden sind, bei welchen die pseudo-kubische c-Achse der Filmeinheitszelle nicht in der Grenzflächenebene liegt.

Zwar hat die höhersymmetrische Modifikation des Manganits ebenfalls kubische Symmetrie. Würde sich aber der Film daran orientieren, so wäre aufgrund der leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten ein im Mittel pseudomorphes Filmwachstum eher unwahrscheinlich. Des Weiteren würden Domänen von allen äquivalenten Zwillingsindividuen existieren, so dass anstelle der gefundenen 4 ((1a) - (2b) in Tabelle 5.1) bzw. 8 ((1a) - (2d) in Tabelle 5.3) Zwillingsdomänen alle 12 bzw. 24 in den Tabellen aufgeführte Domänen vorzufinden sein müssten (siehe Kapitel 7).

In den folgenden beiden Unterabschnitten werden die Orientierungen der Einheitszelle sowie deren Bragg-Reflex-Positionen der Zwillingsindividuen für die Fälle diskutiert, bei der zwei (bei tetragonalen, orthorhombischer oder monokliner Filmstruktur) oder eine (bei rhomboedrischer, monokliner oder trikliner Filmstruktur) der Achsen der pseudo-kubischen

Filmeinheit zelle parallel zu den kubischen Achsen des Referenzsystems (Substrat, höher-symmetrische Modifikation) verlaufen.⁶

5.1.2 Permutationszwillinge mit zwei pseudo-kubischen Achsen parallel zur kubischen Referenz

Zwillingsdomänen mit monokliner, orthorhombischer oder tetragonaler⁷ Symmetrie können so orientiert werden, dass zwei ihrer pseudo-kubischen Zellachsen parallel zu den kubischen Achsen des $SrTiO_3$ -Substrats-Einheit zelle verlaufen, während die dritte pseudo-kubische Achse in der Ebene liegt, welche von zwei kubischen Achsen aufgespannt wird.

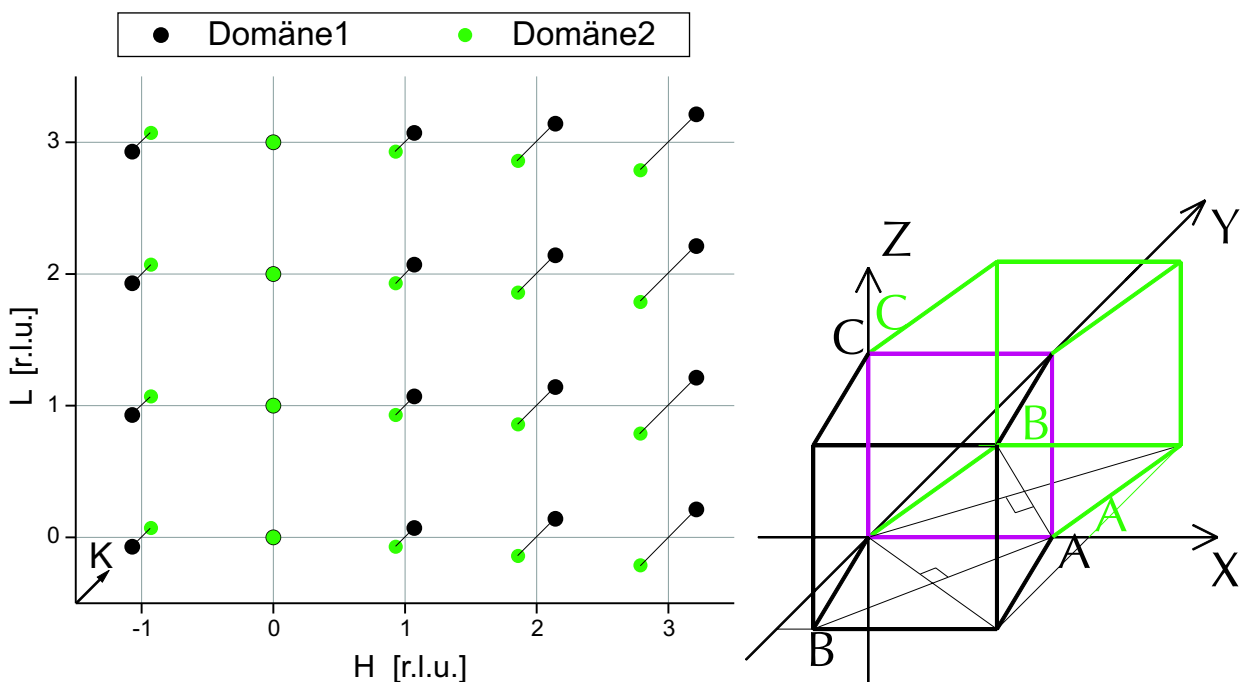


Abbildung 5.5: Mapped der Streureflexe sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen (Achsen: A,B,C) von zwei orthorhombischen Permutationszwillingen, deren Zwillings ebene (pink) von den kubischen x- und z-Achsen aufgespannt wird. Die Mapped der Reflexe im reziproken Raum ist als Projektion auf die H-L-Ebene bei ganzzahligen K-Werten gedacht. Positionsabweichungen der Reflexe in K-Richtung werden durch Hilfslinien, in diagonaler Richtung ausgehend vom reziproken Gitterstab bei ganzzahligen H-Werten dargestellt (Anm.: In dieser Abbildung liegen die Film-Bragg-Reflexe bei ganzzahligen L-Positionen.). Die Hilfslinien im Realraumbild liegen in der x-y-Ebene und zeigen die Projektionen zu den Achsen oder die beiden Diagonalen in der pseudo-kubischen A-B-Ebene.

Ist die Grenzfläche des Substrats zum Film die kubische (0,0,1)-Ebene, so findet man Zwillingsdomänen, bei denen eine pseudo-kubische Achse parallel zur $[1, 0, 0]$ - oder paral-

⁶Es wird dabei angenommen, dass sich die (pseudo-)kubischen Volumen kristall-Gitterkonstanten von Film und Substrat nur geringfügig unterscheiden, so dass ein epitaktisches, im Mittel pseudomorphes Wachstum des Films auf dem Substrat möglich ist.

⁷Dabei müssen in den beiden letzten Fällen zwei Achsen von der Einheitszelle entlang der Flächendiagonalen der pseudo-kubischen Einheitszelle verlaufen und unterschiedlich lang sein (vgl. Abb.5.4).

lel zur $[0, 1, 0]$ -Richtung, und eine weitere pseudo-kubische Achse in Normalenrichtung der Grenz- bzw. Oberfläche ($[0, 0, 1]$ -Richtung) orientiert ist. Dies entspricht den Zwillingsdomänen (1a)-(2b) in Tabelle 5.1. Gemäß der Tabelle sind weitere Zwillingsdomänen denkbar, jedoch wäre für die in dieser Arbeit untersuchten Proben die Gitterfehlanspassung von der pseudo-kubischen c -Achse des Films zu groß, als dass diese Achse in der Grenzfläche hätte liegen können.

Abbildung 5.5 zeigt (im reziproken Raum) die pseudo-kubischen Bragg-Reflexe von einem Zwillingsindividuenpaar (links) sowie die Orientierung ihrer pseudo-kubischen Einheitszellen im Realraum (rechts). Spannen im Realraum x und y die Grenzflächenebene zum Substrat auf⁸ und ist z in Richtung Grenz- bzw. Oberflächennormale orientiert, so liegen im reziproken Raum die H - und K -Achsen in den in-plane-Richtungen und die L -Achse in der out-of-plane Richtung.⁹

Die A - und C -Achsen von pseudo-kubischen Einheitszellen der beiden Zwillingsindividuen sind parallel zur x - bzw. z -Achse orientiert, dagegen liegt die B -Achse parallel zur Grenzflächenebene, welche von den x - und y -Achsen aufgespannt wird. Die Spiegelebene (Zwillingslebene) zwischen den beiden Zwillingsindividuen ist die x - z -Ebene, welche auch zwei der pseudo-kubischen Achsen beider Domänen beinhaltet.

Im reziproken Raum spalten sich die Bragg-Reflexe der beiden Zwillingsindividuen in K -Richtung auf, wenn ihre Indizes von Null verschiedene H' -Komponenten haben.¹⁰ Die K -Aufspaltung hängt linear vom $|H'|$ -Wert ab, hat aber keine Abhängigkeiten von den anderen beiden Indizes. In Abbildung 5.5 wurde eine beliebige (ganzzahlige) K -Ebene von (pseudo-kubischen) Bragg-Reflexe ohne spezifische Angabe des K' -Wertes gezeigt, weil die Aufspaltung der Peaks für alle (ganzzahligen) K' -Werte gleich aussieht.¹¹

⁸Die y - bzw. K -Achsen verlaufen diagonal nach hinten.

⁹Bragg-Reflexe auf der L -Achse (out-of-plane-Richtung) entsprechen im Realraum Ebenen, deren Normale parallel zur Grenz-/Oberflächennormale orientiert sind. Bragg-Reflexe in der H - K -Ebene (in-plane-Richtungen) entsprechen im Realraum Ebenen, deren *Normale* parallel zur Grenz-/Oberfläche orientiert sind.

¹⁰Die Peakpositionen im reziproken Raum werden mit H , K und L (in [r.l.u.] des $SrTiO_3$ -Substrats) bezeichnet, die dazugehörigen pseudo-kubischen Miller-Indizes werden H' , K' und L' genannt.

¹¹In diesem Kapitel wird in der gesamten Diskussion über der Peak-Positionierung und Intensitätsverteilung die Betrachtung der Überstrukturreflexe (mit z.T. halbzahligen, pseudo-kubischen Miller-Indizes) vernachlässigt, weil nur von pseudo-kubischen Einheitszellen ausgegangen wird und die Basis der Einheitszelle nicht mitberücksichtigt wird.

Die Überstrukturreflexe entstehen in erster Linie als Folge der Verkipfung von den Sauerstoff-Oktaedern und der daraus resultierenden Verdopplung der primitiven Einheitszelle. Für sie beobachtet man identische Aufspaltungen der Zwillingspeaks wie bei den „kubischen“ Bragg-Reflexe (mit ganzzahligen, pseudo-kubischen Miller Indizes), aber die Intensitäten der Überstrukturreflexe sind i.a. wegen der sehr unterschiedlich großen Strukturaktoren der Zwillingspeaks sehr asymmetrisch verteilt, bzw. bei manchen der Überstrukturreflexe sind die Zwillingspeaks aufgrund von den Auswahlregeln verboten (siehe Anhang D).

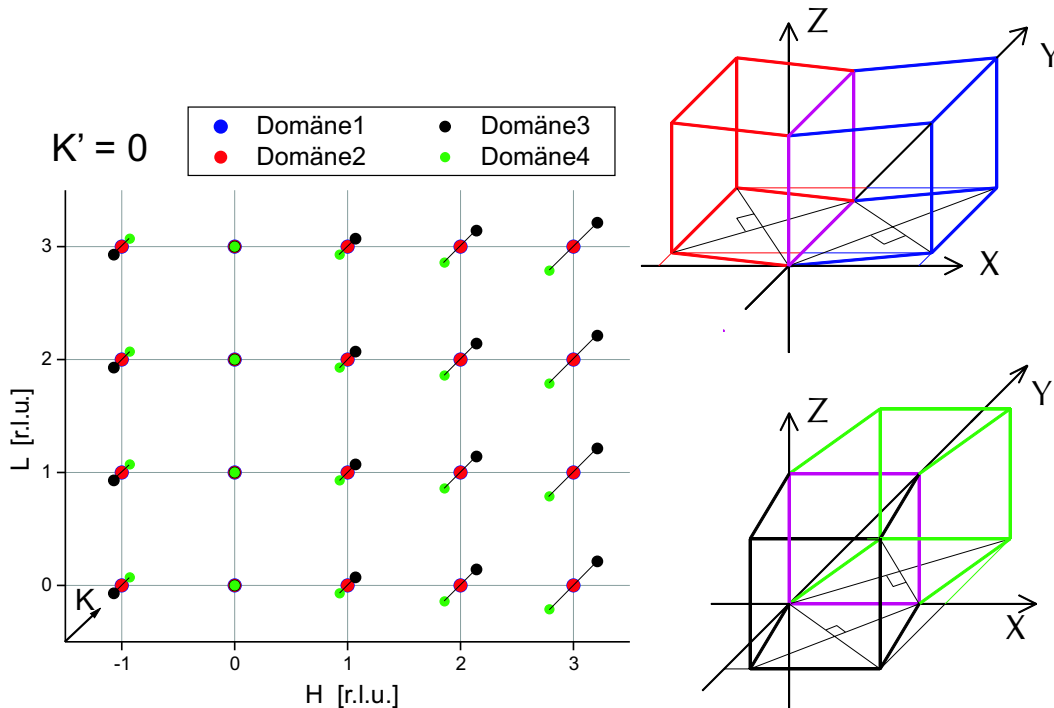


Abbildung 5.6: HKL-Mappe der Streureflexe mit $K'=0$ sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von vier orthorhombischen Zwillingen, deren gemeinsame Ebene (pink) von den kubischen x - und z - bzw. y - und z -Achsen aufgespannt wird. (Anm.: In dieser Abbildung liegen die Film-Bragg-Reflexe bei ganzzahligen L -Positionen.)

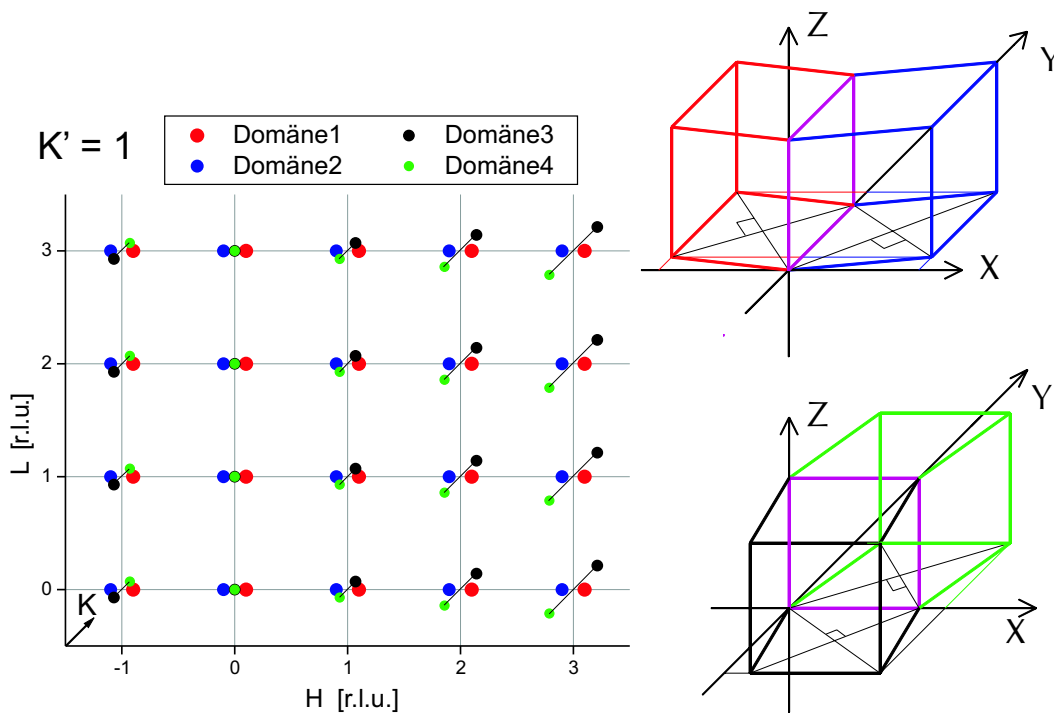


Abbildung 5.7: HKL-Mappe der Streureflexe mit $K'=1$ sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von vier orthorhombischen Zwillingen, deren gemeinsame Ebene (pink) von den kubischen x - und z - bzw. y - und z -Achsen aufgespannt wird (Anm.: In dieser Abbildung liegen die Film-Bragg-Reflexe bei ganzzahligen L -Positionen.)

Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen zusätzlich die pseudo-kubischen Einheitszellen sowie ihre Peaks von einem weiteren Zwillingsindividuenpaar, welches man durch eine 90° -Drehung um die z-Achse aus dem vorher gezeigten Individuenpaar erhält.

Die Spiegelebene (=Zwillingslebene) ist für dieses Zwillingsindividuenpaar die (1,0,0)-Ebene. Den Eigenschaften des anderen Domänenpaars entsprechend spalten sich die Bragg-Reflexe dieser Individuen (=Zwillingspeaks) linear mit dem $|H'|$ -Index (in pseudo-kubischer Indizierung) in K-Richtung auf. Die beiden Abbildungen zeigen im reziproken Raum die vier Bragg-Reflexe von Zwillingsindividuen für die Ebenen, bei denen der Miller-Index $K'=0$ oder $K'=1$ ist.

Man findet an jedem pseudo-kubischen Reflex mit der Indizierung (H', K', L') an vier verschiedenen \vec{Q} -Positionen in der H-K-Ebene Zwillingspeaks, falls $H' \neq 0$ und $K' \neq 0$ sind. Ist entweder $H' = 0$ (und $K' \neq 0$) oder $K' = 0$ (und $H' \neq 0$), fallen die Peakpositionen eines Permutationszwillingspaars aufeinander, so dass drei Peakmaxima auf einer Linie parallel zur H- oder K-Achse zu finden sind. Für Reflexe auf dem spekulären, reziproken Gitterstab ($H' = K' = 0$) gibt es keine Peakaufspaltung.

Weitere Permutationsdomänenpaare wären theoretisch denkbar: Anstelle der Spiegelebene (0,1,0) oder (1,0,0) könnte auch die Domänengrenze eine (0,0,1)-Spiegelebene sein. Desweiteren könnte bei pseudo-kubischen Zellachsen entlang den kubischen x- und z-Achsen die dritte Zellachse statt in der x-y-Ebene auch in der y-z-Ebene und bei beiden anderen Spiegelebenen in der x-z- bzw. x-y-Ebene liegen. Im Ganzen könnten sechs verschiedene Permutationszwillingspaare existieren (siehe Tabelle 5.1), allerdings wurden aufgrund der Gitterfehlانpassung der c-Achse in den Manganit-Filmen nur die zwei oben beschriebenen Paare gefunden.

Zwillingswinkel Φ

Die *Schiefe*, d.h. der Zwillingswinkel Φ , kann für die Permutationszwillinge mit orthorhombischer Symmetrie (bzw. falls $\alpha \neq 90^\circ$ mit monokliner Symmetrie, siehe Abbildung 5.8) aus den orthorhombischen (monoklinen) Achsen berechnet werden, wenn die Zwillingsindividuen so orientiert sind, dass jeweils zwei der pseudo-kubischen Achsen parallel zu den Achsen der höhersymmetrischen (kubischen) Modifikation liegen.

Abbildung 5.8 skizziert die Achsen der orthorhombischen (monoklinen) und der dazugehörigen pseudo-kubischen Einheitszelle eines Zwillingsindividuums. Die dritte (c- bzw. C_{pc} -)Achse steht für beide Systeme senkrecht zur Papierebene. Die Strecken p , q und B_{pc} liegen in der Zwillingslebene und sind parallel zu einer Achse der kubischen Modifikation. Die Strecke h liegt senkrecht zur Zwillingslebene und ist daher ebenfalls parallel zu einer

1a	$(A_{pc} \sin \Phi, A_{pc} \cos \Phi, 0)$	$(B_{pc}, 0, 0)$	$(0, 0, C_{pc})$
1b	$(A_{pc} \sin \Phi, -A_{pc} \cos \Phi, 0)$	$(B_{pc}, 0, 0)$	$(0, 0, C_{pc})$
2a	$(A_{pc} \cos \Phi, A_{pc} \sin \Phi, 0)$	$(0, B_{pc}, 0)$	$(0, 0, C_{pc})$
2b	$(-A_{pc} \cos \Phi, A_{pc} \sin \Phi, 0)$	$(0, B_{pc}, 0)$	$(0, 0, C_{pc})$
3a	$(0, A_{pc} \cos \Phi, A_{pc} \sin \Phi)$	$(0, 0, B_{pc})$	$(C_{pc}, 0, 0)$
3b	$(0, -A_{pc} \cos \Phi, A_{pc} \sin \Phi)$	$(0, 0, B_{pc})$	$(C_{pc}, 0, 0)$
4a	$(A_{pc} \cos \Phi, 0, A_{pc} \sin \Phi)$	$(0, 0, B_{pc})$	$(0, C_{pc}, 0)$
4b	$(-A_{pc} \cos \Phi, 0, A_{pc} \sin \Phi)$	$(0, 0, B_{pc})$	$(0, C_{pc}, 0)$
5a	$(A_{pc} \sin \Phi, 0, A_{pc} \cos \Phi)$	$(B_{pc}, 0, 0)$	$(0, C_{pc}, 0)$
5b	$(A_{pc} \sin \Phi, 0, -A_{pc} \cos \Phi)$	$(B_{pc}, 0, 0)$	$(0, C_{pc}, 0)$
6a	$(0, A_{pc} \sin \Phi, A_{pc} \cos \Phi)$	$(0, B_{pc}, 0)$	$(C_{pc}, 0, 0)$
6b	$(0, A_{pc} \sin \Phi, -A_{pc} \cos \Phi)$	$(0, B_{pc}, 0)$	$(C_{pc}, 0, 0)$

Tabelle 5.1: Übersicht über die möglichen Domänen von Permutationszwillingen bei tetragonaler, orthorhombischer oder monokliner Symmetrie (und ihren drei pseudo-kubischen Zellachsen), falls zwei der Achsen parallel den Achsen des kubischen Referenzsystems angeordnet sind. Bei orthorhombischer Symmetrie sind die ersten beiden pseudo-kubischen Zellachsen ($A_{pc} = B_{pc}$) gleich lang, bei tetragonaler Symmetrie haben alle pseudo-kubischen Achsen gleiche Länge ($A_{pc} = B_{pc} = C_{pc}$).

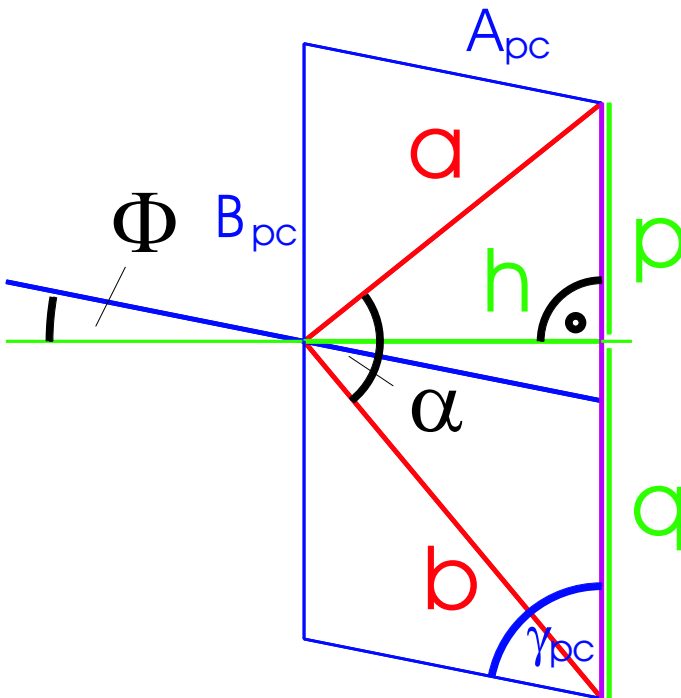


Abbildung 5.8: Skizze zur Berechnung des Zwillingswinkels Φ aus den Achsen a, b bei monokliner (orthorhombischer) Symmetrie.

kubischen Achse. Der Winkel Φ beschreibt die Verkippung der pseudo-kubischen A_{pc} -Achse zu h , wobei bei orthorhombischer bzw. monokliner Symmetrie sowohl A_{pc} als auch h in der Papierebene liegen. Da die anderen beiden pseudo-kubischen Achsen B_{pc}, C_{pc} beide parallel zu den Achsen der kubischen Referenz orientiert sind, beschreibt Φ gleichzeitig auch den halben Winkel der K-Aufspaltung von den $(H', 0, 0)$ -Bragg-Reflexen der beiden Zwillingsindividuen und wird daher auch *Zwillingswinkel* bzw. *Schiefe* genannt.

Der Zwillingswinkel Φ kann aus Abbildung 5.8 mit Hilfe des Cosinus-Satzes mittels folgenden Relationen zwischen p , q , h und den Parametern a , b , α bestimmt werden:

$$(p + q)^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cos \alpha \quad (5.1)$$

$$a^2 = p^2 + h^2 \quad (5.2)$$

$$b^2 = q^2 + h^2 \quad (5.3)$$

Löst man die Gleichungen nach p , q und h auf, so ergibt sich:

$$p = \frac{a^2 - ab \cos \alpha}{\sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \alpha}} \quad (5.4)$$

$$q = \frac{b^2 - ab \cos \alpha}{\sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \alpha}} \quad (5.5)$$

$$h = \frac{ab \sin \alpha}{\sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \alpha}} \quad (5.6)$$

Für die Schiefe (Zwillingswinkel Φ) gilt folgende Gleichung

$$\tan \Phi = \frac{q - p}{2h} \quad (5.7)$$

so dass man bei Einsetzen der Ergebnisse für p , q und h folgende Abhängigkeit für Φ erhält:

$$\Phi = \arctan \left(\frac{b^2 - a^2}{2ab \sin \alpha} \right) \quad (5.8)$$

Im Falle der orthorhombischen $Pbnm$ - (oder tetragonalen) Symmetrie ist $\alpha = 90^\circ$, so dass sich die Gleichung 5.8 vereinfacht zu:

$$\Phi = \arctan \left(\frac{b^2 - a^2}{2ab} \right) \quad (5.9)$$

Sucht man stattdessen den Zwillingswinkel Φ im pseudo-kubischen Koordinatensystem, so kann man ihn direkt aus dem Winkel γ_{pc} der pseudo-kubischen Einheitszelle erhalten:

$$\Phi = 90^\circ - \gamma_{pc} \quad (5.10)$$

In Tabelle 5.2 wird die pseudo-kubische Einheitszelle eines Individuums im Realraum und im reziproken Raum mit dem Parameter $slope_y$ angegeben, welcher in Kapitel 5.3.3 bei der Berechnung der Intensitätsverteilungen bei monokliner Symmetrie verwendet wird. Des Weiteren wird der Zwillingswinkel Φ , der halbe Winkel zwischen \vec{A}_{pc} von der Ausgangsdomäne und seines an der (0,1,0)-Ebene gespiegelten Zwillings, gezeigt.

Pseudo-kubische Gittervektoren

des reziproken Raums

\vec{A}_{pc}^*	$(\frac{1}{B_{pc}} , \quad 0 , \quad 0)$
\vec{B}_{pc}^*	$(\frac{slope_y}{B_{pc}} , \quad \frac{1}{B_{pc}} , \quad 0)$
\vec{C}_{pc}^*	$(0 , \quad 0 , \quad \frac{1}{C_{pc}})$

des Realraums

\vec{A}_{pc}	$B_{pc} (1 , \quad -slope_y , \quad 0)$
\vec{B}_{pc}	$B_{pc} (0 , \quad 1 , \quad 0)$
\vec{C}_{pc}	$C_{pc} (0 , \quad 0 , \quad 1)$

Zwillingswinkel Φ

$$\cos \frac{\Phi}{2} = \frac{1 - (slope_y)^2}{1 + (slope_y)^2}$$

Tabelle 5.2: Gittervektoren des Realraums und reziproken Raums der monoklinen Einheitszelle bei pseudomorphem Filmwachstum, sowie die Formel ihres Zwillingswinkels zum anderen Zwillingsindividuum bei Verwendung der Parameter $slope_y$.

Bedingungen für pseudomorphes Filmwachstum

Damit ein Film im Mittel pseudomorph wachsen kann, müssen für die verzwillingten Strukturen mit zwei pseudo-kubischen Achsen parallel zur kubischen Referenz (d.h. monokline, orthorhombische oder tetragonale Einheitszellen) folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$(p + q) = 2 a_{STO} \tag{5.11}$$

$$h = a_{STO} \tag{5.12}$$

Dabei beziehen sich die Variablen p, q, h auf die Strecken in Abbildung 5.8, und a_{STO} soll die Gitterkonstante von der Einheitszelle des $SrTiO_3$ -Substrats sein.

Die beiden Gleichungen besagen lediglich, dass bei im Mittel pseudomorphem Filmwachstum die pseudo-kubische Achse B_{pc} , welche parallel zur Achse des Substrats ist, die Länge von der Substratachse a_{STO} haben muss, während für A_{pc} gelten muss, dass ihre Komponente senkrecht zu B_{pc} die Länge der Substratachse a_{STO} hat.

Aufgrund dieser beiden Bedingungen kann die Frage, ob ein im Mittel pseudomorphes Filmwachstum (auf ein kubisches Substrat) bei orthorhombischer Symmetrie möglich ist, anhand einfacher Argumente verneint werden:

Bei orthorhombischer Symmetrie ($\alpha = 90^\circ$) bilden die pseudo-kubischen Achsen A_{pc} und B_{pc} eine Raute (siehe Abbildung 5.4). Da die Kanten einer Raute alle gleich lang sind, wäre $A_{pc} = B_{pc}$, so dass nur eine Lösung ($\gamma_{pc} = 90^\circ$) existieren würde. Jedoch in diesem Fall ist die Filmsymmetrie nicht orthorhombisch, sondern kubisch (bzw. tetragonal). Daher ist ein im Mittel pseudomorphes Filmwachstum auf ein kubisches Substrat nur bei monokliner

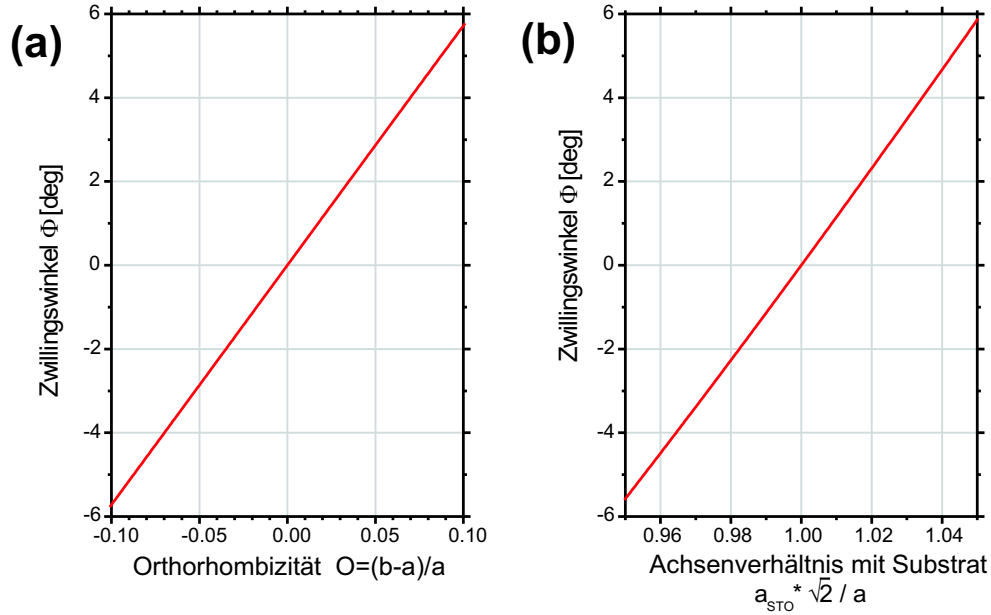


Abbildung 5.9: Bestimmung des Zwillingswinkels Φ in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis $a_{STO} / (\sqrt{2}a)$ bzw. von der Orthorhombizität O , falls von pseudomorphem Filmwachstum auf einem kubischen Substrat ausgegangen wird und die orthorhombische c -Achse in Richtung der Oberflächennormale orientiert ist.

Filmsymmetrie möglich.

Obwohl eine monokline Symmetrie im Phasendiagramm von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Volumenkristallen kaum vorkommt, stellt sie sich bei dünnen Filmen aufgrund von Verspannungen mit dem $SrTiO_3$ -Substrat ein. Allerdings ist die monokline Filmstruktur nichts anderes als eine leicht verzerrte, orthorhombische $Pbnm$ -Struktur, d.h. bis auf spezielle Auswahlregeln hat die monokline Struktur die gleichen Überstrukturreflexe. Geht man davon aus, dass Kationen-Verschiebungen und Oktaeder-Verzerrungen zu vernachlässigen sind, so kann man die monokline Filmstruktur mit der von Glazer bestimmten $P2_1/m$ -Raumgruppe beschreiben (siehe Kapitel 3.3.3), bei welcher die Raumgruppe allein durch die Verkippungen des Sauerstoff-Oktaeders bestimmt wird.

Die Bedingungen für pseudomorphes Filmwachstum bei monokliner Symmetrie werden aus den Gleichungen (5.11) und (5.12) und mit Hilfe der Gleichungen (5.4), (5.5) und (5.6) in Abhängigkeit der monoklinen Diagonalachsen a, b und dem Winkel α ausgedrückt. Obiger Ausdruck ergibt sich dann zu:

$$\frac{ab \sin \alpha}{\sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cos \alpha}} = a_{STO} \quad (5.13)$$

$$\frac{\sqrt{b^2 + a^2 - 2ab \cos \alpha}}{ab \sin \alpha} = 2 a_{STO} \quad (5.14)$$

Verwendet man für die Orthorhombizität O folgende Definition, das ist die relativen

Längendifferenz der beiden Diagonalachsen,

$$O = \frac{b-a}{a} \quad (5.15)$$

so erhält man nach einigem Umformen für die Winkel Φ , α und dem Quotienten a_{STO}/a folgende Ausdrücke in Abhängigkeit von O :¹²

$$\Phi = \arctan \left(\frac{2O^2 + 4O}{2 + 2O + O^2 + \sqrt{4 + 8O - 4O^3 - O^4}} \right) \quad (5.16)$$

$$\alpha = \arcsin \left(\frac{2 + 2O + O^2 + \sqrt{4 + 8O - 4O^3 - O^4}}{4(1 + O)} \right) \quad (5.17)$$

$$\frac{a_{STO} \sqrt{2}}{a} = \frac{1}{2} \sqrt{2 + 2O + O^2 + \sqrt{4 + 8O - 4O^3 - O^4}} \quad (5.18)$$

$$(5.19)$$

Die Gleichungen sind bei kleinem Zwillingswinkel Φ in Näherung linear von O bzw. von $\frac{a_{STO} \sqrt{2}}{a}$ abhängig (siehe Abbildung 5.9). Zu beachten ist, dass bei den Bedingungsgleichungen für die Pseudomorphizität nur *ein* Parameter (O , a_{STO}/a oder α) frei wählbar ist. Die restlichen Parameter werden über die Gleichungen (5.16) - (5.18) bestimmt.

Der Abbildung 5.9 kann man entnehmen, dass schon geringe Differenzen O der monoklinen Achsenlängen zu einem relativ großen Zwillingswinkel Φ führen: so findet man bei einer relativen Differenz von $O = 2\%$ der monoklinen Achsen bereits eine Schiefe von ungefähr $\Phi = 1^\circ$.

Die Bedingungen für die Pseudomorphizität der mittleren Filmstruktur sind einfacher auszudrücken, falls man pseudo-kubische Achsen und Winkel (A_{pc} , B_{pc} und γ_{pc}) verwendet. Aus den Gleichungen (5.11) und (5.12) erhält man nun:

$$a_{STO} = B_{pc} \quad (5.20)$$

$$a_{STO} = A_{pc} \sin \gamma_{pc} \quad (5.21)$$

5.1.3 Permutationszwillinge mit einer pseudo-kubischen Achse parallel zur kubischen Referenz

Hat die Einheitszelle keine 90° Winkel wie im Falle rhomboedrischer oder trikliner Symmetrie, so kann maximal nur eine pseudo-kubische Zellachse parallel zu einer kubischen Achse orientiert sein.

Man beobachtet bei den gemessenen Manganitfilmen mit dieser Symmetrie, dass eine der pseudo-kubischen Zellachsen parallel zu einer kubischen in-plane (x-) Achse orientiert ist, sowie eine zweite Zellachse in der Ebene liegt, welche von dieser kubischen in-plane und der kubischen out-of-plane Achse aufgespannt wird (d.h. x-z-Ebene, siehe Abbildung 5.10). Die

¹²Die üblichere Definition für die Orthorhombizität ist eigentlich $O = \frac{b-a}{b+a}$.

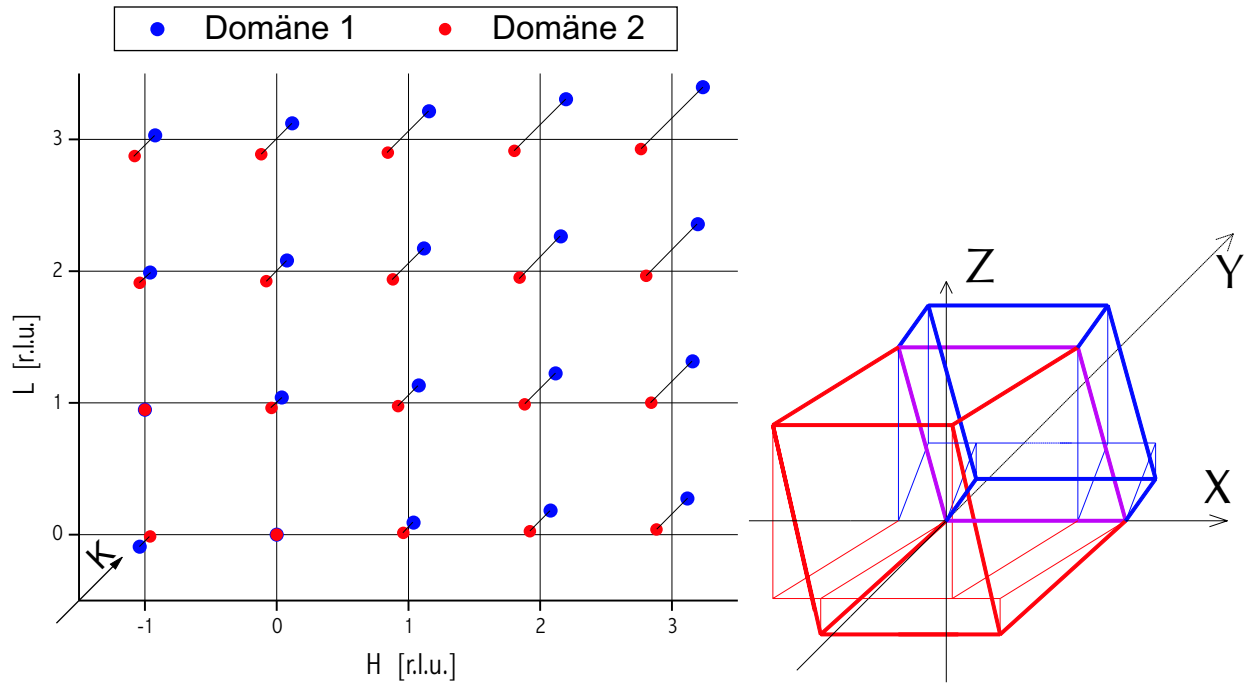


Abbildung 5.10: Mappe der Streureflexe sowie die dazugehörigen pseudo-kubischen Einheitszellen im Realraum von zwei rhomboedrischen Permutationszwillingen, deren gemeinsame Zwillingsebene (pink) in der y-z-Ebene liegt.

Die Mappe der Reflexe im reziproken Raum ist als Projektion auf eine H-L-Ebene bei ganzzahligen K-Werten gedacht. Positionsabweichungen der Reflexe aus dieser Ebene in K-Richtung werden durch Hilfslinien, ausgehend vom Gitterstab bei ganzzahligen H-Werten, in diagonaler Richtung (K-Richtung) dargestellt.

Die Hilfslinien im Realraumbild liegen entweder in der x-y-Ebene und stellen Projektionen der Kanten von der Einheitszelle auf die x-y-Ebene dar, oder es sind Verbindungslinien (in z-Richtung) von den Eckpunkten der pseudo-kubischen Einheitszelle zum projizierten Punkt in der x-y-Ebene.

die dritte Zellachse wird von den Winkeln der Einheitszelle bestimmt und liegt daher i.a. in keiner besonders symmetrischen Richtung.

Die Ebene, die durch die ersten beiden Zellachsen (a und c) aufgespannt wird, ist parallel zur x-z-Ebene orientiert. Entsprechend liegen die korrespondierenden $(0, K', 0)$ -Reflexe auf der K-Achse des kubischen, reziproken Referenzgitters.

Die anderen beiden Ebenen, welche von den Zellachsen aufgespannt werden, sind allerdings nicht parallel zu den x-y- bzw. y-z-Ebenen. Folglich liegen die $(0, 0, L')$ -Reflexe nicht auf der L-Achse des kubischen, reziproken Referenzgitters, sondern haben zusätzlich eine Komponente in K-Richtung. Die $(H', 0, 0)$ -Reflexe weisen dagegen Komponenten in K- und in L-Richtung auf. Abbildung 5.10 zeigen die *kubischen* Bragg-Reflexe des rhomboedrischen Gitters und seines Zwillings für eine beliebige pseudo-kubische, ganzzahlige K-Ebene. Den Zwillings erhält man durch Spiegeln der pseudo-kubischen Einheitszelle an der x-z-Ebene. Dadurch haben die Bragg-Reflexpositionen des Zwillings bezüglich den Reflexen der Ausgangszelle zwar die gleichen Werte für ihre H- und L-Komponenten, aber bei der K-Komponente

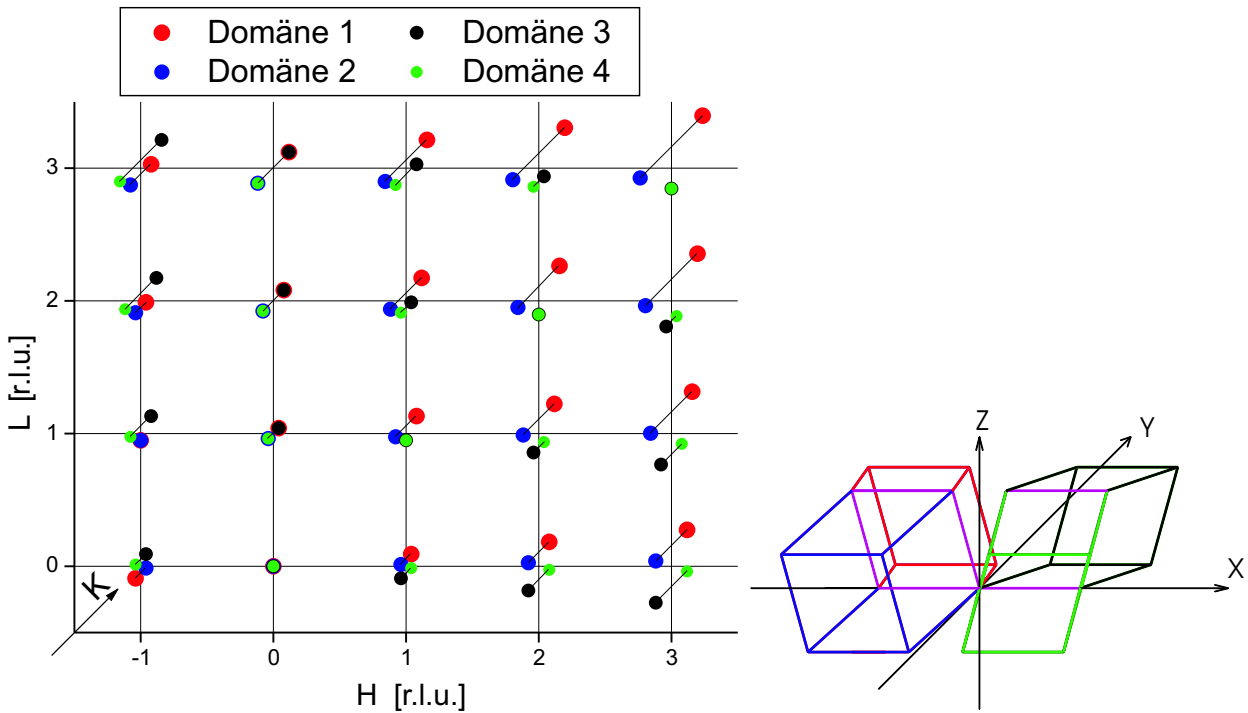


Abbildung 5.11: Mappe der Streureflexe sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von vier rhomboedrischen Permutationszwillingen, deren gemeinsame Ebene (pink) von den kubischen y - und z -Achsen aufgespannt wird.

der Reflexe dreht sich beim Zwillings das Vorzeichen um.

Weil die c -Achse beider Zwillingsdomänen nicht parallel zur z -Achse orientiert ist, sondern auch eine x -Komponente hat, kann neben dem schon beschriebenen Zwillingsindividuenpaar ein weiteres Domänenpaar mit gleicher Wahrscheinlichkeit vorhanden sein, welches man durch Spiegeln an der y - z -Ebene aus dem vorherigen erhält. Entsprechend findet man die Positionen der Bragg-Reflexe der neuen beiden Domänen aus denen der beiden alten Individuen, indem man das Vorzeichen ihrer H -Komponenten ändert, während man die Werte von den K - und L -Komponenten beibehält. Abbildung 5.11 zeigt die Bragg-Reflexpositionen der vier Zwillingsindividuen.

Die Zwillingspeaks der vier Individuen spannen bei jedem (pseudo-kubischen) (H', K', L') -Reflex ein Trapez in der K - L -Ebene des reziproken Raumes auf. In Abbildung 5.11 wird die längere Grundlinie des Trapezes von den Zwillingspeaks mit dem größeren L -Wert gebildet. Dies ist Folge der gewählten Winkel für die pseudo-kubische Einheitszelle:

Es wurde in der Abbildung von einer pseudo-kubischen Einheitszelle mit trikliner (rhomboedrischer) Symmetrie ausgegangen, welche zwei Ecken hat, bei der alle Winkel zwischen den (pseudo-kubischen) Zellachsen größer als 90° sind. Würde man eine pseudo-kubische Einheitszelle haben, bei welcher bei zwei der Ecken alle Winkel zwischen den Zellachsen

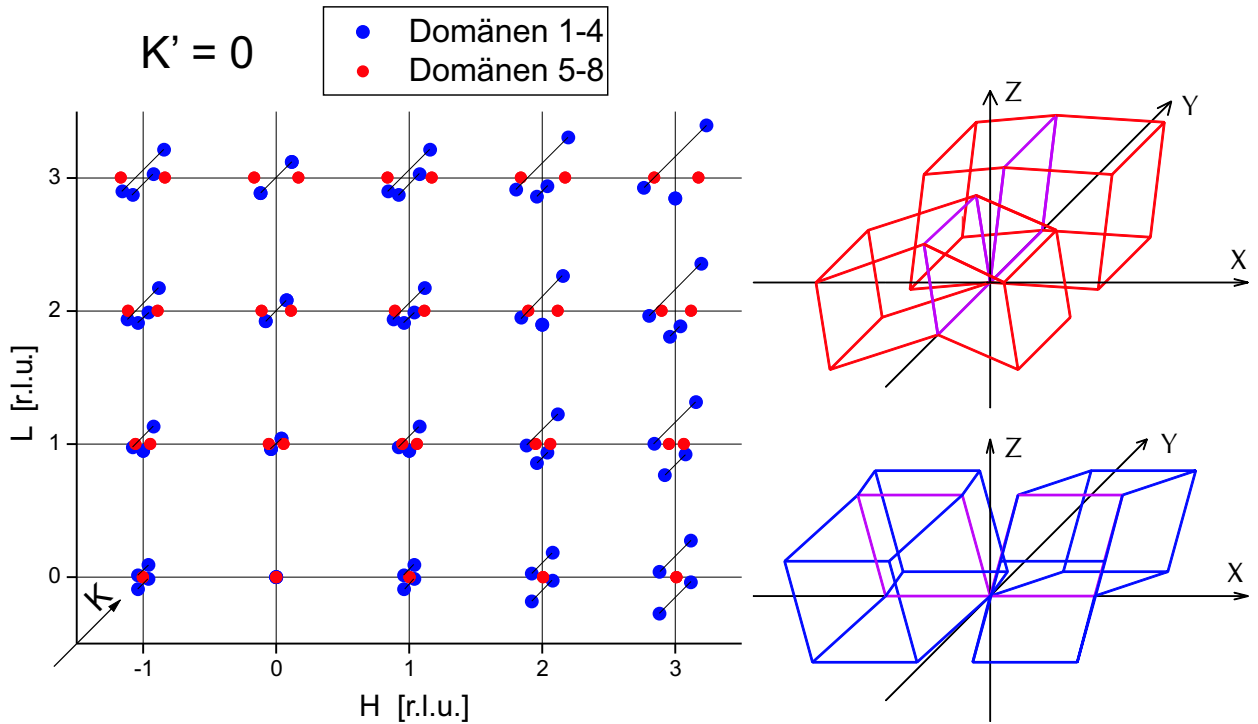


Abbildung 5.12: HKL-Mappe der Streureflexe mit $K'=0$ sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von acht rhomboedrischen Permutationszwillingen, deren gemeinsame Ebene (pink) von den kubischen y- und z- bzw. x- und z-Achsen aufgespannt wird.

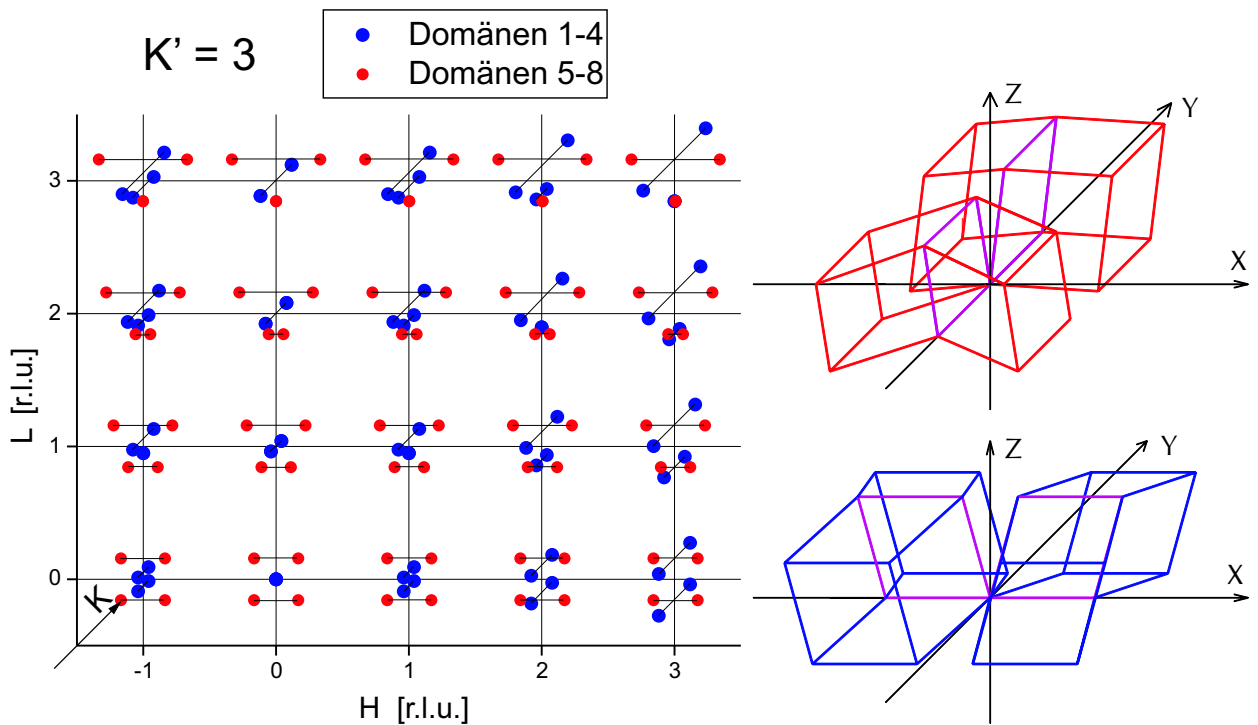


Abbildung 5.13: HKL-Mappe der Streureflexe mit $K'=3$ sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von acht rhomboedrischen Permutationszwillingen, deren gemeinsame Ebene (pink) von den kubischen y- und z- bzw. x- und z-Achsen aufgespannt wird.

kleiner als 90° wären, würden die vier Zwillingspeaks immer noch ein Trapez aufspannen, aber die längere Grundlinie des Trapezes läge bei kleinerem L-Wert.¹³

Weitere vier Zwillingsindividuen findet man - genauso wie bei den Permutationszwillingen mit zwei pseudo-kubischen Achsen parallel zu kubischen Achsen - wenn man die vier beschriebenen Individuen um 90° an der kubischen z-Achse (Achse der höhersymmetrischen Modifikation) dreht. In den Abbildungen 5.12 und 5.13 sind für die K-Ebenen $K'=0$ und $K'=3$ die daraus resultierenden Zwillingspeak-Positionen dargestellt.

Weitere Zwillingsindividuen wären durch Anwendung der Punktgruppenoperationen denkbar — Tabelle 5.3 beschreibt die Orientierungen der pseudo-kubischen Achsen aller möglichen Individuen bei trikliner Struktur — jedoch führen, wie oben beschrieben, Gitterfehlanspassungen zwischen Substrat und den dünnen Filmen dazu, dass bei den untersuchten Manganitfilmen von den 24 möglichen Zwillingsindividuen (hauptsächlich) nur die 8 obig beschriebenen ((1a) - (2d)) beobachtet werden.

Zwillingswinkel

Bei rhomboedrischer bzw. trikliner Symmetrie sind zwei pseudo-kubische Zellachsen im Realraum und im reziproken Raum zu den kubischen Referenzachsen verkippt, so dass man in diesem Fall nicht nur von *einem* Zwillingswinkel sprechen kann, sondern bei der Peakaufspaltung additiv oder subtraktiv Beiträge von *zwei* „Zwillingswinkeln“ berücksichtigen muss.

Für die pseudo-kubischen Zellachsen im reziproken Raum des Zwillingsindividuums (1a) (siehe Tabelle 5.3) erhält man:¹⁴

$$\begin{aligned}\vec{a}_{pc}^* &= \left(\frac{1}{a}, \frac{1}{a} \cdot \frac{\cos \beta \cos \alpha - \cos \gamma}{\sin \beta \sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}, -\frac{1}{a} \cdot \frac{\cos \beta}{\sin \beta} \right) \\ \vec{b}_{pc}^* &= \left(0, \frac{1}{b} \cdot \frac{\sin \beta}{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}, 0 \right) \\ \vec{c}_{pc}^* &= \left(0, \frac{1}{c} \cdot \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}, \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{\sin \beta} \right)\end{aligned}$$

wobei die Koordinaten in einem kartesischen System dargestellt wurden. Bei Winkeln α, β, γ nahe bei 90° sind die reziproken Gittervektoren \vec{a}_{pc}^* bzw. \vec{c}_{pc}^* nahezu in Richtung der x- bzw.

¹³Beachte, dass es bei Parallelepipeden mit Kantenwinkeln ungleich 90° immer zwei Ecken gibt, bei welchen entweder alle Winkel größer als 90° oder alle Winkel kleiner als 90° sind. Die längere Trapezgrundlinie (größerer oder kleinerer L-Wert) ist unabhängig von der Symmetrie (rhomboedrisch, triklin) des Gitters, sondern hängt nur von den oben beschriebenen Winkeln der Einheitszelle ab. Jedoch hängt natürlich die exakte Bemaßung des Trapezes von allen Längen und Winkeln der Einheitszelle ab.

¹⁴In Analogie kann man die Zwillingswinkel der anderen Individuen errechnen.

1a	(a , 0 , 0)	$(b \cos \gamma , b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta})$	(c cos β , 0 , c sin β)
1b	(a , 0 , 0)	$(b \cos \gamma , -b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta})$	(c cos β , 0 , c sin β)
1c	(-a , 0 , 0)	$(-b \cos \gamma , b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta})$	(-c cos β , 0 , c sin β)
1d	(-a , 0 , 0)	$(-b \cos \gamma , -b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta})$	(-c cos β , 0 , c sin β)
2a	(0 , a , 0)	$(b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \cos \gamma , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta})$	(0 , c cos β , c sin β)
2b	(0 , a , 0)	$(-b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \cos \gamma , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta})$	(0 , c cos β , c sin β)
2c	(0 , -a , 0)	$(b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , -b \cos \gamma , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta})$	(0 , -c cos β , c sin β)
2d	(0 , -a , 0)	$(-b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , -b \cos \gamma , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta})$	(0 , -c cos β , c sin β)
3a	(0 , a , 0)	$(b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , b \cos \gamma , b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta})$	(c sin β , c cos β , 0)
3b	(0 , a , 0)	$(b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , b \cos \gamma , -b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta})$	(c sin β , c cos β , 0)
3c	(0 , -a , 0)	$(b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , -b \cos \gamma , b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta})$	(c sin β , -c cos β , 0)
3d	(0 , -a , 0)	$(b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , -b \cos \gamma , -b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta})$	(c sin β , -c cos β , 0)
4a	(0 , 0 , a)	$(b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \cos \gamma)$	(c sin β , 0 , c cos β)
4b	(0 , 0 , a)	$(b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , -b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \cos \gamma)$	(c sin β , 0 , c cos β)
4c	(0 , 0 , -a)	$(b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , -b \cos \gamma)$	(c sin β , 0 , -c cos β)
4d	(0 , 0 , -a)	$(b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , -b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , -b \cos \gamma)$	(c sin β , 0 , -c cos β)
5a	(0 , 0 , a)	$(b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , b \cos \gamma)$	(0 , c sin β , c cos β)
5b	(0 , 0 , a)	$(-b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , b \cos \gamma)$	(0 , c sin β , c cos β)
5c	(0 , 0 , -a)	$(b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , -b \cos \gamma)$	(0 , c sin β , -c cos β)
5d	(0 , 0 , -a)	$(-b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , -b \cos \gamma)$	(0 , c sin β , -c cos β)
6a	(a , 0 , 0)	$(b \cos \gamma , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta})$	(c cos β , c sin β , 0)
6b	(a , 0 , 0)	$(b \cos \gamma , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , -b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta})$	(c cos β , c sin β , 0)
6c	(-a , 0 , 0)	$(-b \cos \gamma , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta})$	(-c cos β , c sin β , 0)
6d	(-a , 0 , 0)	$(-b \cos \gamma , b \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \beta} , -b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta})$	(-c cos β , c sin β , 0)

Tabelle 5.3: Übersicht über die möglichen Domänen von Permutationszwillingen bei rhomboedrischer bzw. trikliner Struktur, falls sie bezüglich einer kubischen Referenz angeordnet sind. Bei rhomboedrischer Symmetrie sind die drei Zellachsen a,b,c sowie die drei Winkel α, β, γ der pseudo-kubischen Einheitszellen alle gleich groß.

z-Achse orientiert, der Gittervektor \vec{b}_{pc}^* dagegen liegt exakt in Richtung der y-Achse.

In Abbildung 5.11 entspricht die rote Einheitszelle ($\alpha, \beta, \gamma > 90^\circ$) dem Zwillingsindividuum (1a) von Tabelle 5.3 (blau = (1b), schwarz = (1c), grün = (1d)). Dieses ist mit dem Individuum (1b) parallel verwachsen (kohärente Verzwilligung). Entsprechend besteht eine

Parallelverwachsung ebenfalls zwischen den Individuen (1c) und (1d), (2a) und (2b) bzw. (2c) und (2d).

Die Aufspaltung zwischen den Bragg-Reflexe der beiden Individuen (1a) und (1b) (bzw. (1c) und (1d)) ist in der K-Richtung. Desweiteren gibt es mit der in-plane Komponenten H' eine L-Verschiebung zwischen den Zwillingspeaks der beiden Individuenpaare ((1a), (1b)) und ((1c), (1d)).

Beschreibt man die K-Aufspaltung in reziproken Gittereinheiten [*r.l.u.*] eines kubischen Referenzsystems, wobei die reziproke Gittereinheit der Länge der x-Komponente des Vektors \vec{a}_{pc}^* entspricht, d.h. $1 \text{ r.l.u.} = (\vec{a}_{pc}^*)_x$, so gilt für die K-Aufspaltung zwischen den Zwillingspeaks:

$$2 \Delta K = 2 \left| H' \text{ slope}_y \pm L' \text{ slope}_z \frac{(\vec{c}_{pc}^*)_z}{(\vec{a}_{pc}^*)_x} \right| \quad (5.22)$$

Dabei sind (H' , K' , L') die pseudo-kubischen Indizes des Bragg-Reflexes der Zwillingsdomänen, slope_y bzw. slope_z sind der Tangens vom Verkippungswinkel in y-Richtung der reziproken Gittervektoren \vec{a}_{pc}^* bzw. \vec{c}_{pc}^* bezüglich den kartesischen Achsen x bzw. z:

$$\text{slope}_y = \tan \Phi_y = \frac{(\vec{a}_{pc}^*)_y}{(\vec{a}_{pc}^*)_x} \quad (5.23)$$

$$\text{slope}_z = \tan \Phi_z = \frac{(\vec{c}_{pc}^*)_y}{(\vec{c}_{pc}^*)_z} \quad (5.24)$$

Drückt man die „Zwillingswinkel“ slope_y und slope_z in den Winkeln der pseudo-kubischen Einheitszelle aus, so erhält man:

$$\text{slope}_y = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \beta \sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}} \quad (5.25)$$

$$\text{slope}_z = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2(\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}} \quad (5.26)$$

Für die K-Aufspaltung in Gleichung (5.22) wurde zusätzlich noch ein Faktor $\frac{(\vec{c}_{pc}^*)_z}{(\vec{a}_{pc}^*)_x}$ benötigt, da die Projektionen der drei reziproken Gittervektoren ($(\vec{a}_{pc}^*)_x$, $(\vec{b}_{pc}^*)_y$, $(\vec{c}_{pc}^*)_z$) in Richtung der kartesischen Achsen (x,y bzw. z) nicht gleich lang sind.

Je nach Individuenpaar werden die beiden Beiträge in Gleichung (5.22) addiert oder subtrahiert (\pm): Für das Individuenpaar ((1a), (1b)) gilt das „+“ -Zeichen, für das Individuenpaar ((1c), (1d)) das „-“ -Zeichen.

Die Aufspaltung in L-Richtung (in [*r.l.u.*]) zwischen den beiden Individuenpaaren ((1a), (1b)) und ((1c), (1d)) hängt linear vom pseudo-kubischen Miller-Index H' ab

$$2 \Delta L = 2 | H' \text{ sep} L | \quad (5.27)$$

wobei $sepL$ der Tangens vom Verkipfungswinkel in z-Richtung des reziproken Gittervektoren \vec{a}_{pc}^* zur kartesischen Achse x ist. In Winkeln der pseudo-kubischen Einheitszelle entspricht dies gerade dem negativen Wert vom Kotangens β :

$$sepL = \frac{(\vec{a}_{pc}^*)_z}{(\vec{a}_{pc}^*)_x} = \frac{-\cos \beta}{\sin \beta} \quad (5.28)$$

Bestimmt man umgekehrt die Winkel α , β und γ der pseudo-kubischen Einheitszelle von den Zwillingsindividuen aus den Peakaufspaltungen, so erhält man:

$$\cos \alpha = \frac{1 + sepL^2}{\left(1 - \frac{sepL \, slope_y}{slope_z}\right) \sqrt{1 - 2 \, sepL \frac{slope_y}{slope_z} + \frac{1+(1+sepL^2) \, slope_x^2}{slope_z^2}}} \quad (5.29)$$

$$\cos \beta = \frac{-sepL}{\sqrt{1 + sepL^2}} \quad (5.30)$$

$$\cos \gamma = \frac{(1 + sepL^2)^{1.5} \left(\frac{slope_y}{slope_z} - \frac{sepL}{1+sepL^2}\right)}{\left(1 - \frac{sepL \, slope_y}{slope_z}\right)^2 \sqrt{1 - 2 \, sepL \frac{slope_y}{slope_z} + \frac{1+(1+sepL^2) \, slope_y^2}{slope_z^2}}} \quad (5.31)$$

Entsprechende Gleichungen erhält man für die Individuenpaare ((2a) - (2d)), falls man x und H' mit y und K' vertauscht.

In Tabelle 5.4 wird die pseudo-kubische Einheitszelle eines Individuums in Realraum und reziproken Raum mit den Parametern $sepL$, $slope_z$ und $slope_y$ angegeben, welche in Kapitel 5.3.3 bei der Berechnung der Intensitätsverteilungen bei trikliner Symmetrie verwendet werden. Des Weiteren wird der Zwillingswinkel Φ , der halbe Winkel zwischen \vec{b}_{pc} von der gezeigten Domäne und seines an der (0,1,0)-Ebene gespiegelten Zwillings, gezeigt.

Bedingungen für pseudomorphes Filmwachstum

Damit die Filmstruktur im Mittel pseudomorph auf ein kubisches Substrat wächst, muss für die pseudo-kubischen Zellachsen der Zwillingsindividuen ((1a) - (1d)) gelten, dass die x-Komponente von der a-Achse und die y-Komponente von der b-Achse gleich lang wie die Achsenlänge A_{STO} des Substrats sind, d.h. sie müssen folgenden Gleichungen genügen:

$$A_{STO} = a \quad (5.32)$$

$$A_{STO} = b \frac{\sqrt{\sin^2 \alpha + \sin^2 \beta + \sin^2 \gamma + 2 (\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - 1)}}{\sin \beta} \quad (5.33)$$

Für die Zwillingsindividuen ((2a) - (2d)) ist die notwendige Bedingung für ein pseudomorphes Filmwachstum entsprechend, dass die y-Komponente von der \vec{a}_{pc} -Achse sowie die

Pseudo-kubische Gittervektoren

des reziproken Raums		des Realraums	
\vec{a}_{pc}^*	$(\frac{1}{a} , \frac{slope_y}{a} , \frac{sepL}{a})$	\vec{a}_{pc}	$a (1 , 0 , 0)$
\vec{b}_{pc}^*	$(0 , \frac{1}{a} , 0)$	\vec{b}_{pc}	$a (-slope_y + slope_z \cdot sepL , 1 , -slope_z)$
\vec{c}_{pc}^*	$(0 , \frac{slope_z}{c} , \frac{1}{c})$	\vec{c}_{pc}	$c (-sepL , 0 , 1)$

Zwillingswinkel Φ

$$\cos \frac{\Phi}{2} = \frac{1 - (slope_z)^2 - (slope_z \cdot sepL - slope_y)^2}{1 + (slope_z)^2 + (slope_z \cdot sepL - slope_y)^2}$$

Tabelle 5.4: Gittervektoren des Realraums und reziproken Raums der triklinen Einheitszelle bei pseudomorphem Filmwachstum, sowie die Formel ihres Zwillingswinkels zum anderen Zwillingsindividuum bei Verwendung der Parameter $slope_y$, $slope_z$ und $sepL$.

x-Komponente von der \vec{b}_{pc} -Achse gleich lang wie A_{STO} ist. Diese Bedingungen führen gleichfalls zu den oben genannten Gleichungen.

Die anderen 16 Zwillingsindividuen ((3a) - (6d)) benötigen für ein im Mittel pseudomorphes Filmwachstum, anstatt eine von den beiden obigen Gleichungen die Bedingung, dass

$$A_{STO} = c \sin \beta \tag{5.34}$$

gültig sein muss. Diese Zwillingsindividuen wurden - im Gegensatz zu den Individuen ((1a)-(2d)) - bei keinem der untersuchten Filme (mit rhomboedrischer bzw. trikliner Symmetrie) gefunden, so dass anzunehmen ist, dass die pseudo-kubische c-Achse bei allen Filmen zu klein ist, um Gleichung 5.34 erfüllen zu können. Im Folgenden werden die letzteren 16 Zwillingsindividuen nicht weiter berücksichtigt.

Mit einer *rhomboedrischen Symmetrie* ist bei der gegebenen Zellachsenorientierung kein pseudomorphes Filmwachstum zu erwarten:

Die pseudo-kubischen Achsen der Einheitszelle mit rhomboedrischer Symmetrie haben alle die gleiche Länge ($a = b = c$) und die gleichen Winkel zwischen den Achsen ($\alpha = \beta = \gamma$). Da eine der Achsen (a-Achse) parallel zur kubischen Referenzachse orientiert ist, müsste die zweite pseudo-kubische Achse (\vec{b}_{pc} -Achse) ebenfalls parallel zur einer anderen kubischen Referenzachse orientiert sein, damit im Mittel pseudo-kubisches Wachstum möglich ist. Das heisst, sie ist senkrecht zur ersten pseudo-kubischen Achse orientiert, jedoch für $\alpha = 90^\circ$ hat man eine kubische Symmetrie.

Man kann diesen Widerspruch auch direkt aus den Gleichungen (5.32) und (5.33) erhalten: Bei pseudomorphem Wachstum einer rhomboedrigen Filmeinheit zelle muss für die Winkel gelten:

$$1 = \frac{\sqrt{3 \sin^2 \alpha + 2 (\cos^3 \alpha - 1)}}{\sin \alpha}$$

Jedoch hat diese Gleichung nur Lösungen für Winkel $\alpha = 0^\circ$ (unphysikalisch) oder $\alpha = 90^\circ$. Jedoch letztere Lösung entspricht der kubischen Einheitszelle.

5.2 Modulierte Strukturen

Beobachtet man in den Streubildern einer einkristallinen Substanz bei den Streureflexen (Bragg-Reflexen) neben den Hauptmaxima (fast immer) weitere Maxima, welche sich immer im konstanten Abstand $\Delta\vec{q}$ zu ersteren befinden, so bezeichnet man die Nebenmaxima als *Satelliten-Peaks*. Die Satelliten-Peaks findet man bei periodisch modulierten Strukturen (d.h. Elektronendichteverteilungen), wobei die Periodizität der Elektronendichteverteilung entweder durch Auslenkung von einigen oder allen Gitteratomen aus der Gleichgewichtspolition oder durch Austausch einiger Atome mit anderen Elementen erzielt werden kann.

Zentral- und Satellitenpeaks

Die Größe und Richtung des Wellenvektors der Modulation kann anhand des Differenzvektors zwischen dem *Zentralpeak* und dem benachbarten Satellitenpeak bestimmt werden. Da dieser im Vergleich zum Abstand des benachbarten Bragg-Reflex klein ist, bedeutet es, dass die Periodenlänge der Modulation deutlich größer als die Länge der darunter liegenden Einheitszelle ist. Oft sind mehr als ein Satellitenpeak pro Wellenvektorrichtung zu beobachten. Entsprechend des Abstandes des Satellitenpeaks zum zentralen Peak ¹⁵, welcher n-mal des Modulationswellenvektors ist, spricht man vom *Satellitenpeak n-ter Ordnung*.

Dimension der Modulation

Theoretisch können in einem Kristall (mathematisch mittels einer Fourier-Transformation der Elektronendichte-Verteilung) nahezu unendlich viele Modulationswellenvektoren gleichzeitig auftreten.¹⁶ In der Regel geht man aber innerhalb eines Einkristalls nur von maximal drei, im Vergleich zur Größe der Einheitszelle, langwelligen Modulationen aus, welche in (drei) linear unabhängige Richtungen verlaufen. Die *Dimension der Modulation* entspricht der Anzahl der linear unabhängigen Modulationswellenvektoren in einem Einkristall (Domäne). Im reziproken Raum beobachtet man in der Nähe des (zentralen) Bragg-Reflex (von einer Domäne) ein Geflecht aus Satellitenpeaks, welche - entsprechend der Modulationsdimension - entweder auf einer Linie (1D), in einer Ebene (2D) oder in einem dreidimensionalen Netzwerk (3D) um den zentralen Peak liegen.

Findet man in einer Messung Satellitenpeaks in verschiedenen Richtungen um einen Zentralpeak, so gilt es zu unterscheiden, ob sie von einer (oder wenigen) Domäne(n) einer höherdimensionalen Modulation oder ob sie von mehreren Domänen mit einer niedrigeren Modulationsdimension stammen. Dies kann man (meistens) unterscheiden, wenn man mehr als eine Ordnung von Satellitenpeaks beobachten kann. In Abbildung 5.14 werden schema-

¹⁵Der Zentralpeak ist häufig das Hauptmaxima des untersuchten Reflexes. Es gibt aber auch Fälle, bei denen ein Satellitenpeak das intensivste Maxima ist.

¹⁶Die endliche Größe des Kristalls limitiert natürlich die Anzahl der Möglichkeiten.

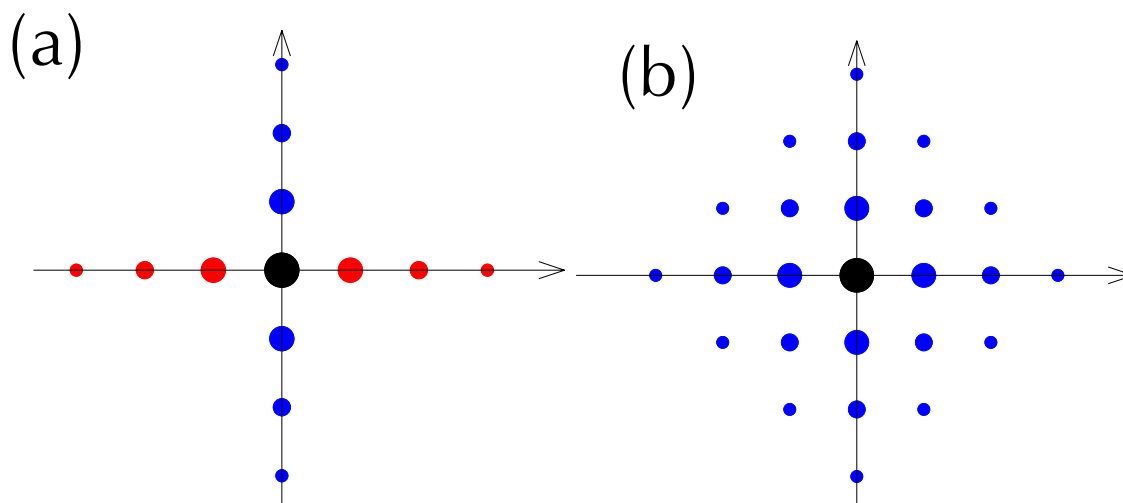


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der Satellitenpeaks im reziproken Raum bei (a) mehreren Domänen einer eindimensionalen Modulation und (b) einer Domäne einer zweidimensionalen Modulation. Die Größe der Kreise soll schematisch die Intensität der Reflexe darstellen, welche abnimmt je weiter der Satellit vom Zentralpeak entfernt ist, bis es nicht mehr detektierbar ist.

tisch in einer Ebene des reziproken Raums (a) die Satellitenpeaks von zwei Domänen einer eindimensionalen Modulation und (b) die Satellitenpeaks einer zweidimensionalen Modulation (eine Domäne) skizziert. Während im ersteren Fall die Satellitenpeaks nur auf einem Strahlenbündel von Geraden liegen, deren gemeinsamer Punkt der zentrale Peak (schwarzer Kreis) ist, bilden die Maxima im zweiten Fall ein zweidimensionales Netz von Satellitenpeaks.

Modulationsamplitude

Die langwellige, periodische Elektronendichtemodulation kann durch eine Änderung der Elektronenzahl, wie z.B. durch Änderung der Atomsorte bzw. Einbau/Weglassen von Atomen, oder durch eine Translation der Elektronenverteilung, d.h. eine periodische Verschiebung der Atome, erzielt werden. Die beiden Fälle unterscheiden sich — für den Fall einer streng-periodischen, eindimensionalen Modulation — im Streubild dadurch, dass im ersteren Fall alle Bragg-Reflexe Satellitenpeaks haben. Stammt die Modulation von einer periodischen Verschiebung von Atomen aus ihrer Gleichgewichtsposition, so hängt die Peakintensität der Satelliten vom Skalarprodukt aus Streuvektor und *Modulationsamplitude* (maximaler Verschiebungsvektor) ab.

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Satellitenpeaks stammen alle von einer periodischen Verschiebung der gesamten Einheitszelle.

5.2.1 Intensitätsberechnung

Zur Beschreibung der sich neben den Zentralpeaks des Films befindlichen Seitenpeaks wird die Streuintensität bei den folgenden Berechnungen analog der Ansätze zur Berechnung diffuser Streuung mittels Korrelationsfunktionen ausgedrückt. Dazu wird zunächst der Ausdruck für die Streuintensität in eine Form gebracht, in der die Intensität direkt von der Korrelationsfunktion abhängt. [71]

In den Modellen wird die Mehrfach- oder inelastische Streuung vernachlässigt, so dass die kinematische Streutheorie für die Intensitätsberechnung genügt. Desweiteren werden auch Absorptionseffekte nicht berücksichtigt, weil die Rechnungen nur eine Streuung an dünnen Filmen modellieren.

Der Strukturfaktor F_n der Einheitszelle n, deren Ursprung am Ende des Translationsvektors \vec{t}_n liegt, wird wie folgt beschrieben:

$$F_n = \sum_j f_{nj} e^{-i2\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}_{nj}} \quad (5.35)$$

Die Summe erstreckt sich über alle Atome der Einheitszelle. Der Vektor \vec{Q} im Exponenten ist der Streuvektor, f_{nj} der Atomformfaktor des Atoms j (in der Einheitszelle n). Die Vektoren \vec{r}_{nj} verbinden jedes der Atome mit dem Ursprung der Einheitszelle und werden wie folgt in Komponenten x_{nj} , y_{nj} , z_{nj} in Richtung der primitiven Einheitsvektoren zerlegt:

$$\vec{r}_{nj} = x_{nj} \vec{a} + y_{nj} \vec{b} + z_{nj} \vec{c} \quad (5.36)$$

Die Streuamplitude ergibt sich durch phasenrichtiges Addieren der Strukturfaktoren von allen N_{max} Einheitszellen zu:

$$A = \sum_n F_n e^{-i2\pi\vec{Q}\cdot\vec{t}_n} \quad (5.37)$$

Die Intensität ergibt sich aus dem Absolutquadrat der Streuamplitude.

$$I_{Nmax} = \sum_n \sum_{n'} F_n F_{n'}^* e^{-i2\pi\vec{Q}\cdot(\vec{t}_n - \vec{t}_{n'})} \quad (5.38)$$

Durch Zusammenfassung aller Terme mit der gleichen Differenz der Translationsvektoren $\vec{t}_m = \vec{t}_{n'} - \vec{t}_n$, die expliziter auch als $\vec{t}_m = m_a \vec{a} + m_b \vec{b} + m_c \vec{c}$ geschrieben werden können, wobei für m_a und entsprechend für m_b und m_c gilt: $m_a = n'_a - n_a$, können die Summen folgendermaßen dargestellt werden:

$$I_{Nmax} = \sum_m \left(\sum_n F_n F_{n+m}^* \right) e^{i2\pi\vec{Q}\cdot\vec{t}_m} \quad (5.39)$$

Die innere Summe dieser Gleichung berücksichtigt sowohl die Größe und Gestalt des Kristallits als auch die Unordnung, falls der Strukturfaktor von n abhängt ($F_n \neq F$). Wenn

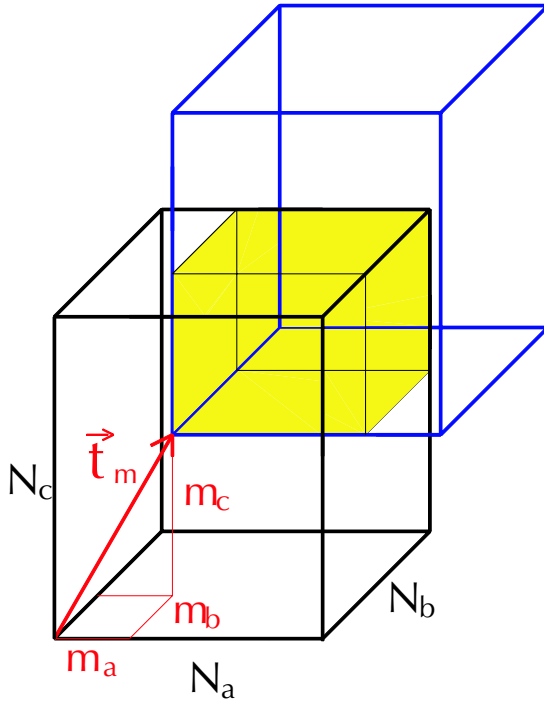


Abbildung 5.15: Überlappvolumen (gelb) eines parallelepiped-förmigen Kristalliten mit dem gleichen, aber um den Translationsvektor \vec{t}_m verschobenen Körper. Die Zahl der Einheitszellen im Überlappvolumen ergeben den Vorfaktor K_m . Die Beschriftungen entlang den Kanten des Epipeds stellen (entsprechend der Gleichung (5.41)) die Anzahl der Einheitszellen in diesen Richtungen dar.

man davon ausgeht, dass die Unordnung makroskopisch homogen im Volumen des Kristalls und nicht nur in bestimmten Bereichen (z.B. an der Oberfläche) verteilt ist, dann ist die innere Summe unabhängig vom Index n und kann durch den gemittelten Wert $\langle F_0 F_m^* \rangle$, der Korrelationsfunktion, ersetzt werden.

$$\sum_n F_n F_{n+m}^* = K_m \langle F_0 F_m^* \rangle \quad (5.40)$$

Der Vorfaktor K_m beschreibt die Anzahl der Terme (Einheitszellen) in der Summe, die mit der Vektordifferenz \vec{t}_m zu einer anderen Einheitszelle im Kristall korreliert sind. Oder anders ausgedrückt: dieser Faktor ist proportional zu dem Überlappvolumen V_m , dem Überlapp des Kristallits mit einem um den Translationsvektor \vec{t}_m verschobenen Kristallits gleicher Form (siehe Abbildung 5.15). Der gesamte Ausdruck für K_m besteht aus dem Quotienten des Überlappvolumens über dem Volumen der gewählten Einheitszelle $V_E = \frac{V}{N_{max}}$: $K_m = \frac{N_{max} V_m}{V}$

Hat der Kristallit die Form eines Parallelepipeds, so kann der Faktor K_m analytisch durch folgende Gleichung

$$K_m = (N_a - |m_a|)(N_b - |m_b|)(N_c - |m_c|) = (N_{max} - |m|) \quad (5.41)$$

geschrieben werden. Hierbei ist N_{max} die Zahl der Einheitszellen, welche in ein Produkt ($N_{max} = N_a N_b N_c$) aus der Zahl der Einheitszellen N_i entlang der drei verschiedenen Kantenrichtungen des Parallelepipeds zerlegt werden kann. Der letzte Term in der Gleichung (5.41) soll symbolisch das Dreifachprodukt wiedergeben, wobei man das Schreiben der Indizes a, b, c auslässt.

Falls die Gleichung (5.41) verwendet wird, so lautet die Streuintensität als Funktion von Korrelationsfunktionen $\langle F_0 F_m^* \rangle$ folgendermaßen:

$$I_{Nmax} = \sum_m (Nmax - |m|) \langle F_0 F_m^* \rangle e^{i2\pi \vec{Q} \cdot \vec{r}_m} \quad (5.42)$$

In den nachfolgenden Abschnitten wird zur Berechnung der Streuintensitäten die Gleichung (5.42) anstatt von Gleichung (5.38) verwendet, wenn die Strukturen mit statistischen Rechenmethoden beschrieben werden.

5.2.2 Sinusförmige Modulation des Gitters

Im Falle von einer streng-periodischen, sinusförmigen Strukturmodulation kann die Streuintensität der Satellitenreflexe mit Hilfe von Besselfunktionen beschrieben werden. Um die prinzipiellen Eigenschaften der Streubilder von modulierten Strukturen zu beschreiben, wurde der Einfachheit halber von einer 1-dimensional modulierten Struktur mit nur einem Atom pro Einheitszelle (mit Atomformfaktor f) ausgegangen, wobei der Wellenvektor der Modulation entlang der $[1, 0, 0]$ -Richtung (\vec{a} -Richtung) verläuft. Ausführlichere Diskussionen über sinusförmige Strukturmodulationen findet man im Buch von James [72] und in der Habilitationssarbeit von Korekawa [73].

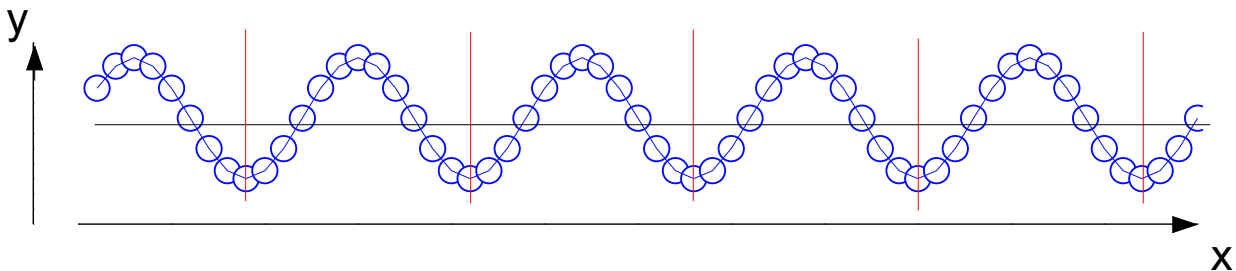


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung einer sinusförmig modulierten Struktur (lineare Kette).

Hat die Strukturmodulation eine Wellenlänge von M Einheitszellen und eine Amplitude $\vec{\xi}$, wobei letztere in beliebige Richtung orientiert sein kann, so gilt für die Streuamplitude A folgende Abhängigkeit:¹⁷

$$A = f \sum_{o,p} \sum_m e^{i2\pi \vec{Q} \cdot (m\vec{a} + o\vec{b} + p\vec{c} + \vec{\xi} \cos(2\pi m/M))} \quad (5.43)$$

Mit Hilfe der Entwicklung des Cosinus im Exponenten in eine Reihe aus Besselfunktionen

$$e^{i\nu \cos x} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n(\nu) \cos(n x) \quad (5.44)$$

¹⁷Auf eine mögliche Phasenverschiebung der Modulation wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Formeln verzichtet.

kann die Gleichung 5.43 für die Streuamplitude folgendermaßen beschrieben werden:¹⁸

$$A = \frac{f}{2} \sum_{o,p} e^{i2\pi \vec{Q} \cdot (o\vec{b} + p\vec{c})} \sum_m e^{i2\pi m \vec{Q} \cdot \vec{a}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n \left(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{\xi} \right) \left(e^{i2\pi n m/M} + e^{-i2\pi n m/M} \right) \quad (5.45)$$

Die Intensität ist dann:

$$I = \frac{|f|^2}{4} \sum_{o,o',p,p',m,m'} e^{i2\pi \vec{Q} \cdot ((o-o')\vec{b} + (p-p')\vec{c} + (m-m')\vec{a})} \sum_{n,n'=-\infty}^{\infty} i^{n-n'} J_n \left(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{\xi} \right) J_{n'} \left(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{\xi} \right) \cdot \left[e^{i2\pi \frac{n m - n' m'}{M}} + e^{-i2\pi \frac{n m - n' m'}{M}} + e^{i2\pi \frac{n m + n' m'}{M}} + e^{-i2\pi \frac{n m + n' m'}{M}} \right] \quad (5.46)$$

Man kann die Gleichung (5.46) vereinfachen:

Bei einem unendlich großen, streng periodischen Kristall ist die Intensität an der Position \vec{Q}_0 nur ungleich Null, falls das Argument der komplexen Exponentialfunktion für alle m der unendlichen Summe ein ganzzahliges Vielfaches von $i 2\pi$ ist. Verwendet man in Näherung den Ausdruck $g(h)$ für einen endlich großen Kristalliten¹⁹,

$$g(h) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} e^{i 2\pi h m} \right) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(h - m) \quad (5.47)$$

nimmt man an, das die Periodenlänge M eine irrationale Zahl ist²⁰, und nutzt man folgende Symmetrieregeln für die Besselfunktion erster Gattung aus,

$$\begin{aligned} J_n(x) &= (-1)^n J_n(-x) \\ J_n(x) &= (-1)^n J_{-n}(x) \end{aligned}$$

so ergibt sich für die Intensität:

$$I \approx \frac{|f|^2}{2} \sum_{o,p,m} \sum_{n=-\infty}^{\infty} K_{m,o,p} \left| J_n \left(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{\xi} \right) \right|^2 e^{i2\pi \vec{Q} \cdot (o\vec{b} + p\vec{c})} \left(e^{i2\pi m \left(\vec{Q} \cdot \vec{a} + \frac{n m}{M} \right)} + e^{i2\pi m \left(\vec{Q} \cdot \vec{a} - \frac{n m}{M} \right)} \right) \quad (5.48)$$

Die Intensitätsgleichung kann mit Hilfe der Gleichung 5.47 weiter vereinfacht werden, so dass man näherungsweise erhält:

$$I \approx \frac{N m a x^2 |f|^2}{2} \sum_{o,p,m,n=-\infty}^{\infty} \left| J_n \left(2\pi \vec{Q} \cdot \vec{\xi} \right) \right|^2 \delta \left(o - \vec{Q} \cdot \vec{b} \right) \delta \left(p - \vec{Q} \cdot \vec{c} \right) \cdot \left(\delta \left(m - \vec{Q} \cdot \vec{a} - \frac{n}{M} \right) + \delta \left(m - \vec{Q} \cdot \vec{a} + \frac{n}{M} \right) \right)$$

¹⁸Intensitätsverluste des einfallenden Strahls durch Absorption oder Streuung werden für dieses Beispiel genauso vernachlässigt wie Mehrfachstreuung. Desweiteren wird von einem unendlich ausgedehnten Kristall ausgegangen, so dass die zu beobachtenden Intensitätsreflexe Delta-Peaks sind.

¹⁹In dieser Näherung wird die Restintensität durch Flanken von im \vec{Q} -Raum weit entfernten Bragg-Reflexen vernachlässigt, welche bei endlich großen Kristalliten normalerweise einen Wert ungleich Null hat.

²⁰Eine irrationale Zahl für M wird gewählt, damit an den Zentral- und Satellitenpeaks die Intensität von *nur einem* Bragg-Reflex stammt. Wäre M rational, so ergäben sich zur Gesamtintensität des Zentral-/Satellitenpeaks mehrere (aber meistens kleine) Intensitätsbeiträge von Bragg-Reflexen, welche vom Peak ausgehend in Richtung des Modulationswellenvektors liegen.

Intensitätsmaxima findet man an folgenden $\vec{Q}_{0,n}$ -Positionen (in [r.l.u.] mit $n, H', K', L' \in Z$):²¹

$$\vec{Q}_{0;n} = \left(H' - \frac{n}{M}, K', L' \right) \quad (5.49)$$

Dabei wird die \vec{Q} -Position (H', K', L') (mit $n=0$) als *Zentralpeak* bezeichnet. Sie bestimmt die Bragg-Reflex-Intensität der über den Kristalliten gemittelten Struktur. Aufgrund der langreichweitigen, sinusförmigen Überstruktur findet man in der Nähe des Zentralpeaks (in K-Richtung) die sogenannten *Satellitenpeaks* $|n|$ -ter Ordnung. Die integrierte Intensität des Zentralpeaks bzw. der Satellitenpeaks n -ter Ordnung ist proportional zum Quadrat der Besselfunktion n -ter Ordnung, wobei dessen Argument vom Skalarprodukt aus Streuvektor $\vec{Q}_{0;n}$ und Modulationsamplitude $\vec{\xi}$ abhängt:

$$n = 0 : \quad I(\vec{Q}_{0;0}) = N \max^2 |f|^2 \left| J_0 \left(2\pi \vec{Q}_{0;0} \cdot \vec{\xi} \right) \right|^2 \quad (5.50)$$

$$n \neq 0 : \quad I(\vec{Q}_{0;n}) = \frac{N \max^2 |f|^2}{2} \left| J_n \left(2\pi \vec{Q}_{0;n} \cdot \vec{\xi} \right) \right|^2 \quad (5.51)$$

Sind die Argumente der Besselfunktionen n -ter Ordnung klein gewählt, so kann die Besselfunktion $J_n(\nu)$ mit einem Polynom $\nu^{|n|}$ approximiert werden

$$J_n(\nu) \approx \frac{\nu^{|n|}}{2^{|n|} |n|!} \quad (5.52)$$

so dass die integrierte Intensität der Satellitenpeaks n -ter Ordnung näherungsweise proportional zur $2 \cdot |n|$ -ten Potenz von $\left| \vec{Q}_{0;n} \cdot \vec{\xi} \right|$ ist:

$$n = 0 : \quad I(\vec{Q}_{0;0}) \approx N \max^2 |f|^2 \quad (5.53)$$

$$n \neq 0 : \quad I(\vec{Q}_{0;n}) \approx \frac{N \max^2 |f|^2}{2 |n|!^2} \left(\pi \left| \vec{Q}_{0;n} \cdot \vec{\xi} \right| \right)^{2n} \quad (5.54)$$

Die Entwicklung der langwelligen, sinusförmigen Strukturmodulation in eine Besselfunktionsreihe hat den Nachteil, dass die Intensität der Satellitenpeaks nur so einfach zu berechnen ist, solange die Modulation nur aus einer Fourierkomponente besteht. Besteht die Strukturmodulation aus mehreren (F verschiedenen) Fourierkomponenten, so erhält man entsprechend Gleichung 5.44 für jede der Komponenten eine unendliche Summe aus Besselfunktionen, welche miteinander multipliziert werden müssen. Zur Intensität der Satellitenpeaks (n -ter Ordnung) tragen dann unendlich viele Beiträge bei, d.h. man muss das Produkt von $F - 1$ unendlich langen Summen von Besselfunktionen berechnen, welches bereits bei wenigen Fourierkomponenten nicht mehr numerisch durchführbar ist.

Ein anderer Ansatz zur Berechnung von Strukturmodulationen wird im folgenden Abschnitt verfolgt.

²¹Die für die \vec{Q} -Position verwendeten reziproken Gittereinheiten [r.l.u.] beziehen sich auf eine nicht-modulierte Filmstruktur mit den Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} . Die Bragg-Reflexe des unmodulierten Gitters (= Zentralpeak) haben demnach ganzzahlige Werte (H,K,L) für die \vec{Q} -Position.

5.2.3 Modulierte Struktur durch periodische Domänenanordnung von Permutationszwillingen

Hier wird die Intensität einer periodischen Struktur mit Hilfe von Korrelationsfunktionen berechnet, deren Formel in Kapitel 5.2.1 hergeleitet wurde. Als eine der einfachsten Strukturen bei der Berechnung von Korrelationsfunktionen wurde eine periodische Anordnung von zwei zueinander verkippten Ebenen gewählt (siehe Abbildung 5.17), wobei die verkippten Ebenen den beiden Zwillingindividuen des Permutationszwillings entsprechen. Wie bei der sinusförmigen Strukturmodulation wird nur von einem Atom (mit Atomformfaktor f) pro Einheitszelle ausgegangen.

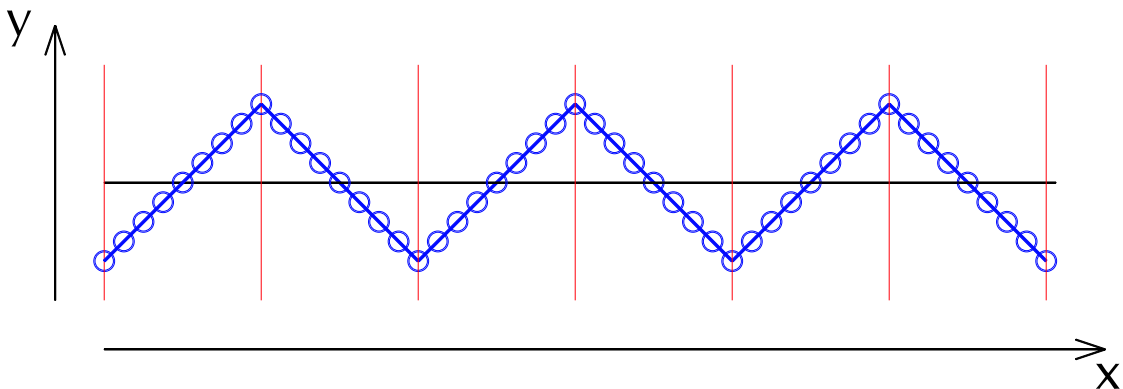


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung einer periodischen Struktur von zwei zueinander gespiegelten Zwillingdomänen.

Die Domänen der beiden Zwillingindividuen sind im Modell immer jeweils exakt $2A$ Einheitszellen lang, und der Tangens des Verkippfungswinkels (Zwillingswinkels) zwischen der pseudo-kubischen Achse der Zwillingdomänen und der kubischen x -Achse wird als Parameter *slope* bezeichnet. Im Gegensatz zur sinusförmigen Modulation wird in diesem Beispiel von einer endlichen Gesamtzahl von N_{max} Zellen im betrachteten Gesamtsystem ausgegangen, so dass diesmal ein zusätzlicher Faktor aufgrund des Überlappvolumens (siehe Gleichung 5.42) zur Streuintensität beiträgt.

Bei der Berechnung der Korrelationsfunktion müssen alle möglichen Konfigurationen mit entsprechender statistischer Gewichtung berücksichtigt werden. Im Falle der streng-periodischen Domänenanordnung genügt es, dafür nur die Korrelationsfunktionen $\langle F_0 F_m^* \rangle$ mit $|m| \leq 2A$ zu bestimmen, denn die restlichen Korrelationsfunktionen kann man mit Hilfe der Symmetrierelationen ermitteln:

$$\langle F_0 F_m^* \rangle = \langle F_0 F_{4A-m}^* \rangle = \langle F_0 F_{m+4A}^* \rangle \quad (5.55)$$

Bei Berücksichtigung aller $4A$ unterschiedlichen Ausgangspunkte, welche alle gleich häufig vorkommen, kann die Korrelationsfunktion für m -Werte $0 \leq |m| \leq 2A$ folgendermaßen

beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \langle F_0 F_m^* \rangle &= \frac{|f|^2}{4A} (2A - 1 - |m|) \left(e^{i2\pi Q_y \text{slope } |m|} + e^{-i2\pi Q_y \text{slope } |m|} \right) \\ &+ f^2 \sum_{n=0}^{|m|} 2 e^{i2\pi Q_y \text{slope } (2n-|m|)} \end{aligned} \quad (5.56)$$

Die Korrelationsfunktion kann zu folgender Gleichung vereinfacht werden.

$$\langle F_0 F_m^* \rangle = \frac{|f|^2}{2A} \left(\frac{\sin(2\pi Q_y \text{slope } (|m| + 1))}{\sin(2\pi Q_y \text{slope})} + (2A - 1 - |m|) \cos(2\pi Q_y \text{slope } |m|) \right) \quad (5.57)$$

Die Streuintensität errechnet entsprechend Gleichung 5.42 aus der gewichteten Summe der verschiedenen Korrelationsfunktionen. Mit Hilfe der Symmetrierelationen und unter Verwendung des Parameters N_{per} , welcher die Anzahl der Periodizitäten im betrachteten System ist²²

$$\begin{aligned} N_{Per} &= \left\lceil \frac{Nmax}{4A} \right\rceil \\ \Delta N &= Nmax - 4A N_{Per} \end{aligned} \quad (5.58)$$

erhält man für die Intensität folgende analytische Lösung:

$$\begin{aligned} I = |f|^2 &\left(\sum_{n_i=0}^{N_{per}-1} \sum_{m=0}^{2A} \frac{1}{A} \left[(Nmax - (4A n_i + m)) \cos(2\pi Q_x (4A n_i + m)) + \right. \right. \\ &\left. \left. (Nmax - 4A - (4A n_i - m)) \cos(2\pi Q_x (4A(n_i + 1) - m)) \right] \right. \\ &\left. \left(\frac{\sin(2\pi Q_y \text{slope } (m + 1))}{\sin(2\pi Q_y \text{slope})} + (2A - 1 - m) \cos(2\pi Q_y \text{slope } m) \right) \right. \\ &- \sum_{n_i=1}^{N_{per}} 2 (Nmax - 4A n_i) \cos(2\pi Q_x n_i 4A) \\ &+ \frac{Nmax - 2A - 4A n_i}{A} \cos(2\pi Q_y \text{slope}) \\ &\cdot \frac{\sin(2\pi Q_y \text{slope } 2A)}{\sin(2\pi Q_y \text{slope})} \cos(2\pi Q_x (n_i 4A + 2A)) \\ &\left. - Nmax + Rest \right) \end{aligned} \quad (5.59)$$

²²Die eckige Klammer in der Gleichung (5.59) besagt, dass das Argument in der Klammer auf die nächstliegende, ganze Zahl abgerundet wird.

Dabei ist der *Rest*-Term für $0 < \Delta N \leq 2A$:

$$Rest = \sum_{m=1}^{\Delta N} \frac{\Delta N - m}{A} \cos(2\pi Q_x (4A N_{per} + m)) \left(\frac{\sin(2\pi Q_y slope (m+1))}{\sin(2\pi Q_y slope)} + (2A - 1 - m) \cos(2\pi Q_y slope m) \right) \quad (5.60)$$

und für $2A < \Delta N < 4A$:

$$Rest = \sum_{m=1}^{2A-1} \frac{\Delta N - m}{A} \cos(2\pi Q_x (4A N_{per} + m)) \left(\frac{\sin(2\pi Q_y slope (m+1))}{\sin(2\pi Q_y slope)} + (2A - 1 - m) \cos(2\pi Q_y slope m) \right) \quad (5.61)$$

$$+ \sum_{m=4A-\Delta N}^{2A} \frac{\Delta N - (4A - m)}{A} \cos(2\pi Q_x (4A(N_{per} + 1) - m)) \left(\frac{\sin(2\pi Q_y slope (m+1))}{\sin(2\pi Q_y slope)} + (2A - 1 - m) \cos(2\pi Q_y slope m) \right)$$

Die Summen in Gleichung 5.60 könnten entsprechend den Entwicklungen für die geometrische Reihe und ihren Ableitungen vermieden werden, jedoch ist die resultierende Formel deutlich länger und komplizierter, so dass auf diese Umformung verzichtet wurde. Die daraus berechneten Intensitätsverteilungen sind in Abbildung 5.18 für verschiedene Bragg-Reflexe bei variierender Systemgröße N_{max} dargestellt.²³

Man beobachtet bei Systemgrößen N_{max} kleiner als die Periodizitätslänge $4A$ nur die breiten Zwillingspeaks der beiden Domänen, jedoch keine Modulationspeaks. Bei größeren Werten N_{max} sind die Modulationspeaks in Abständen von $\Delta q_x = \frac{1}{4A}$ [r.l.u.] zu finden, wobei deren Breite durch den reziproken Wert der Systemgröße N_{max} bestimmt wird. Obwohl die Zwillingspeaks in den Abbildungen 5.18(b) und (c) nicht mehr direkt zu erkennen sind, bestimmen sie jedoch die Höhe der Modulationspeaks, denn die Intensitätsfunktionen der Zwillingspeaks ergeben eine Einhüllende der Höhe der Modulationspeaks. Dies ist insbesondere in Abbildung 5.18(b) gut zu erkennen.

Aufgrund der im Modell sich nicht variierenden Periodenlänge haben alle Satellitenpeaks — gleichgültig welcher Ordnung — die gleiche Halbwertsbreite wie der Zentralpeak. Des Weiteren beobachtet man entlang der Transversal-Scans Laue-Oszillationen zwischen den Satellitenpeaks.²⁴ Würde aber die Periodenlänge der Strukturmodulation um einen Mittelwert variieren, so nähme aufgrund fehlender Fernordnung die Halbwertsbreite mit der Ordnung der Satellitenpeaks zu. Die Verbreiterung der Satellitenpeaks ist ein analoges Phänomen wie die Bragg-Reflexverbreiterung eines 1-dimensional verzerrten Gitters, welches eine

²³Die beiden anderen Parameter A und $slope$ haben in allen Kurven immer den gleichen Wert.

²⁴In Abbildung 5.18(c) sind die Anzahl der Perioden ($N_{per} = 50$) schon so viel, dass die Laue-Oszillationen nur noch als Einhüllende in der logarithmischen Skala zu erkennen sind.

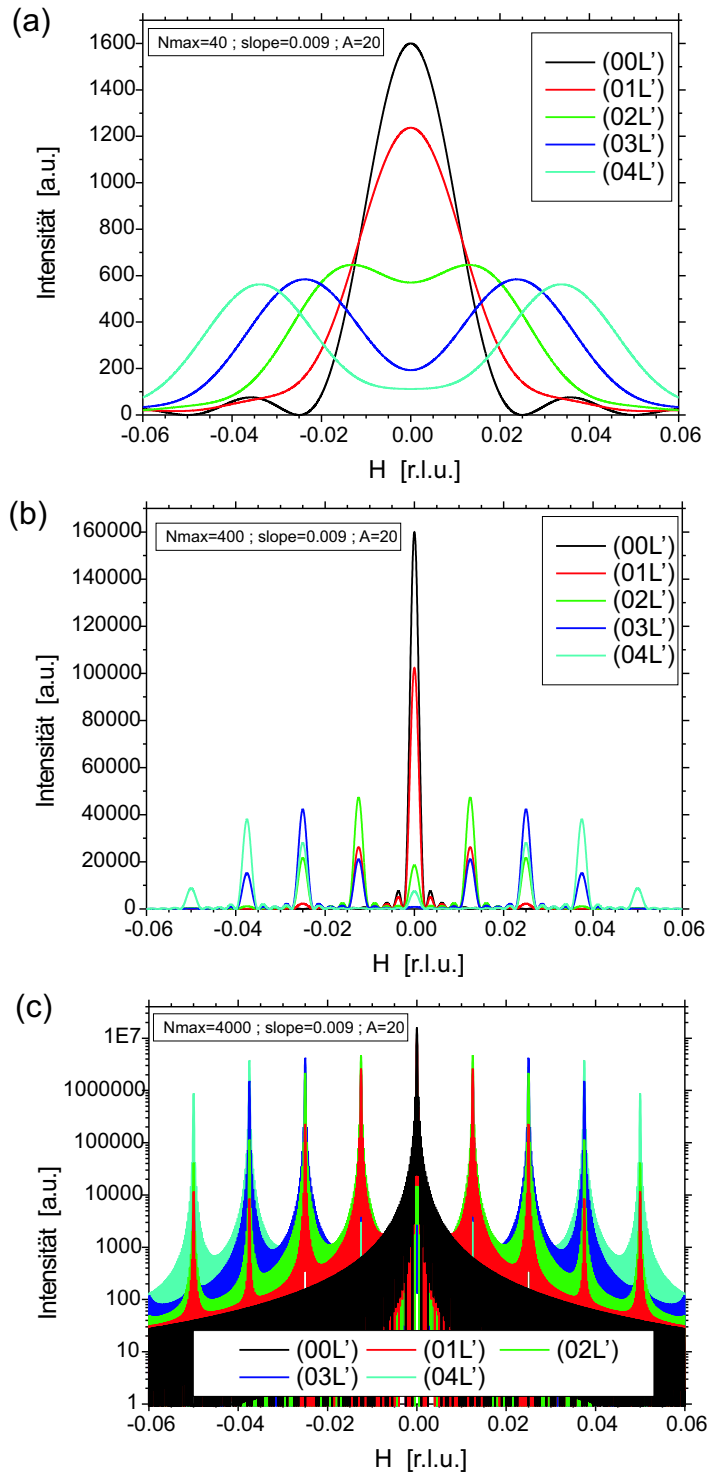


Abbildung 5.18: Abhängigkeit der Streuintensität von der Systemgröße N_{\max} der streng periodischen Struktur von zwei zueinander gespiegelten Zwillingsdomänen, wobei beide Zwillingsdomänen immer exakt $2A$ Einheitszellen lang sind. In den drei Abbildungen wurden Systemgrößen mit (a) $N_{\max}=40$, (b) $N_{\max}=400$ und (c) $N_{\max}=4000$ Einheitszellen gewählt, die weiteren Parameter $A = 20$ und $slope = 0.009$ sind bei allen drei Abbildungen gleich.

Nahordnung jedoch keine Fernordnung besitzt.

Da Letztere anschaulicher dargestellt werden kann, wird im folgenden Abschnitt — entsprechend den Erklärungen von Guinier (Seite 297 ff) [74] — die Herleitung der Bragg-Reflex-Verbreiterung beschrieben.

Peakverbreiterungen der Satellitenpeaks

Das Modell einer linearen Atomkette, welche keine langreichweitige Ordnung hat, beschreibt nahezu äquivalent die quasi-periodische, nahgeordnete Zwillingsdomänenanordnung: Der Abstand zwischen benachbarten Atomen x_n im Atomkettenmodell entspricht der Länge einer Zwillingsdomäne. Die Bragg-Peaks (Maxima) und ihre Verbreiterungen in Abbildung 5.20 finden ihr Äquivalent bei den Satellitenpeaks und deren Verbreiterungen im quasi-periodisch angeordneten Zwillingsdomänenmodell.

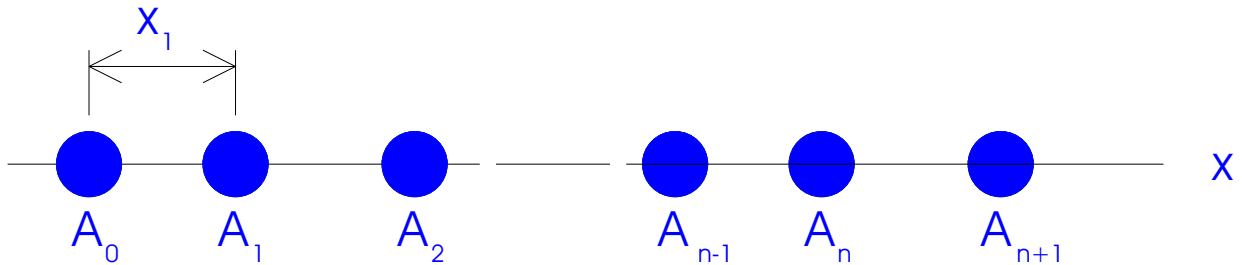


Abbildung 5.19: Skizze einer linearen Atomkette, welche als Beispiel zur Erklärung der Peakverbreiterungen bei nur kurzreichweitig periodischen Strukturen dient. Der Abstand zwischen den Atomen schwankt statistisch um den Mittelwert $\langle x \rangle = a$.

Im Atomkettenmodell liegen die Atome auf einer Linie (1D-Gitter). Der Abstand zwischen zwei benachbarten Atomen ist im Mittel $\langle x \rangle = a$, wobei der Abstand zwischen Atom n und $n - 1$ nicht vom Abstand zwischen Atom n und $n + 1$ abhängt (d.h. keine Fernordnung existiert). Ist $h(x)$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Abstandes zweier nächstbenachbarter Atome, so kann man die Wahrscheinlichkeit des Abstandes vom n -ten benachbarten Atom $h_n(x)$ durch eine $n-1$ -fache Faltung von $h(x)$ erhalten:

$$h_n(x) = h(x) * h(x) * h(x) * \dots * h(x)$$

wobei der mittlere Abstand vom n -ten Nachbarn $\langle x_n \rangle = n \cdot a$ ist. Die dazugehörige Standardabweichung nimmt ebenfalls linear mit n zu. Die Abstands-Korrelationsfunktion $z(x)$ (1-dimensionale Pattersonfunktion) erhält man aus der Summe der Wahrscheinlichkeitsverteilungen aller Nachbarn (in Bezug zu einem beliebig gewählten Atom):

$$z(x) = \delta(x) + \sum_{n=1}^{\infty} h_n(x) + \sum_{n=1}^{\infty} h_n(-x) \quad (5.62)$$

Nimmt man für die Abstandsverteilung zum nächsten Nachbarn eine Gauss-Verteilung mit Mittelwert a und Standardabweichung Δ an, so sind Maxima in der Korrelationsfunktion nur

bei kleinen Abständen x zu erkennen, während bei großen Abständen — aufgrund der mit n zunehmend breiteren Wahrscheinlichkeitsverteilung — die Wahrscheinlichkeit, ein Atom zu finden, einen konstanten Wert annimmt (siehe Abbildung 5.20a).

Ist die Fourier-Transformierte von $h(x)$

$$H(s) = \int h(x) \exp(i2\pi sx) dx \quad (5.63)$$

so erhält man entsprechend dem Faltungstheorem für die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion $Z(s)$:

$$Z(s) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} H(s)^m + \sum_{m=1}^{\infty} [H^*(s)]^m \quad (5.64)$$

Da für das Integral $\int h(x) dx = 1$ gilt, kann man ihre Fouriertransformierte, eine komplexe Zahl, folgendermaßen darstellen: $H(s) = \rho e^{i2\pi u}$, dabei gilt $\rho, u \in \mathbb{R}$, $\rho < 1$. Die Fouriertransformation der Korrelationsfunktion kann damit vereinfacht werden zu:

$$Z(s) = \frac{1 - \rho^2}{1 + \rho^2 - 2\rho \cos(2\pi u)} \quad (5.65)$$

Bei einer Gauss-Verteilung (oder in erster Näherung für eine andere Verteilung) für die Abstandswahrscheinlichkeit $h(x)$ erhält man für ihre Fourier-Transformierte $H(s)$:

$$H(s) = \exp(-2\pi^2 s^2 \Delta^2) \exp(i2\pi sa)$$

Für die Funktion $Z(s)$ gilt deshalb:

$$Z(s) = \frac{1 - \exp(-4\pi^2 s^2 \Delta^2)}{1 + \exp(-4\pi^2 s^2 \Delta^2) - 2 \exp(-2\pi^2 s^2 \Delta^2) \cos(2\pi sa)} \quad (5.66)$$

Falls $n\Delta/a$ nicht zu groß ist, können die Maximas von $Z(s)$ gut voneinander getrennt werden, und man beobachtet für das n -te Maximum eine Peakhöhe Z von $Z(n/a) \approx \frac{1}{\pi^2 \left(\frac{n\Delta}{a}\right)^2}$ und eine Peakbreite Δs von $\Delta s \approx \frac{\pi^2}{a} \left(\frac{n\Delta}{a}\right)^2$ (siehe Abbildung 5.20b).

Wie oben erwähnt, haben die Resultate der 1-dimensionalen, verzerrten Kette ohne langreichweitige Periodizität ihr Analogon bei der 1-dimensional modulierten Struktur. Die mittlere Periodenlänge und ihre Standardabweichung der modulierten Struktur entspricht dem mittleren Abstand und dessen Standardabweichung zum benachbarten Atom. Die n -ten Bragg-Peaks in der Streufunktion $Z(s)$ entsprechen den Satellitenpeaks n -ter Ordnung bei der modulierten Struktur. Die Halbwertsbreite der Satellitenpeaks nimmt in beiden Fällen näherungsweise (bei kleinen n) quadratisch mit der Ordnung n zu.

Jedoch im Gegensatz zur linearen Kette hat man im quasi-periodischen Zwillingdomänenmodell keine konstante Intensität bei großen $|s|$ -Werten. Stattdessen findet man nur Intensität in der Nähe der zur erwartenden Zwillingpeaks (Bragg-Reflexe der Zwillingdomänen).

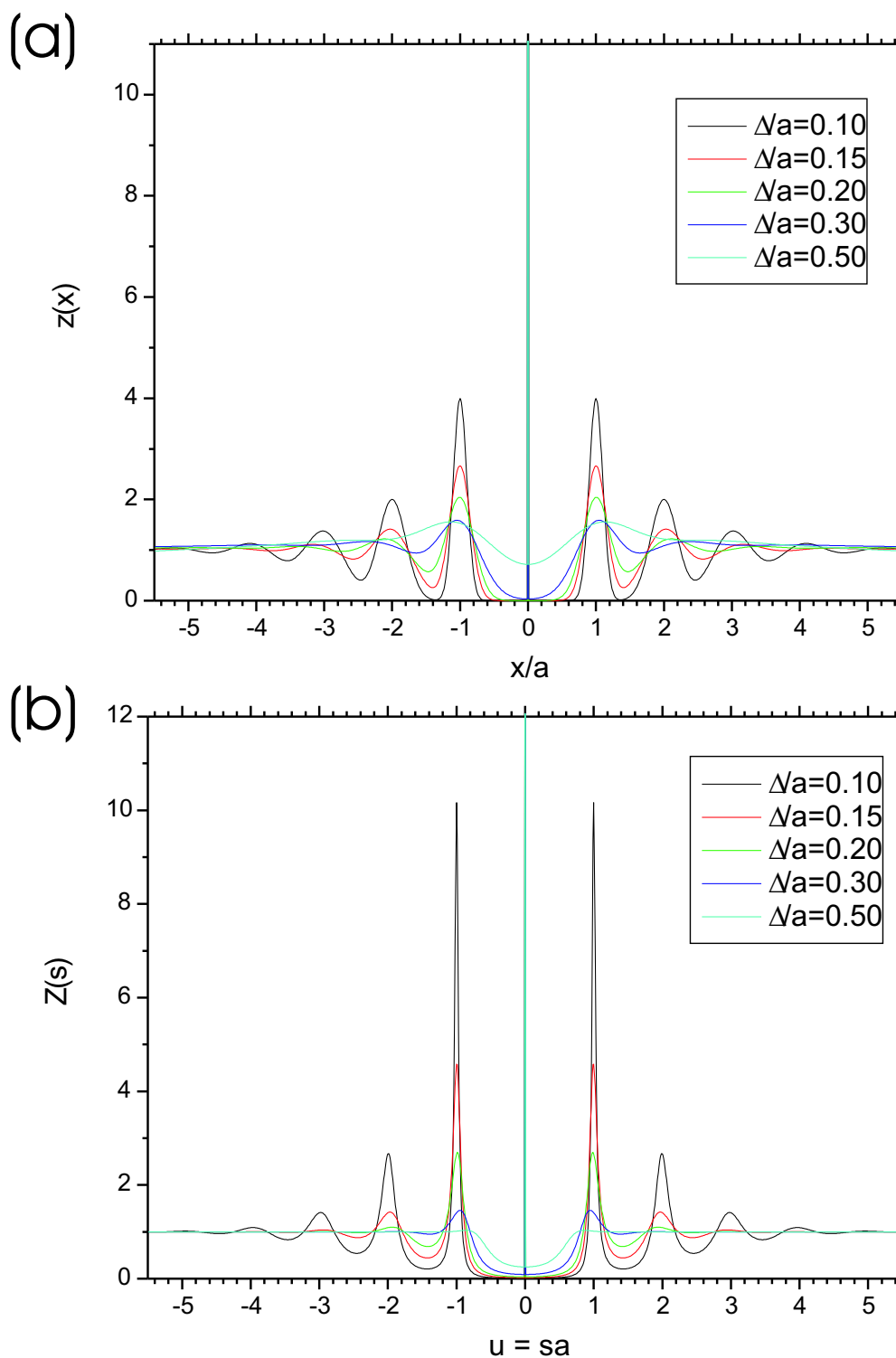


Abbildung 5.20: Korrelationsfunktion $z(x)$ zweier benachbarter Atome sowie ihre Fourier-Transformation $Z(s)$ einer linearen, verzerrten Kette ohne langreichweitige Periodizität

In Näherung ergibt sich die Gesamtintensität in diesem Fall als Produkt aus der Fourier-Transformation der 1D-Pattersonfunktion $Z(s)$ (der quasi-periodischen Anordnung von Zwillingsdomänen) und aus der Summe der beiden Fourier-Transformationen von den Patterson-Funktionen der beiden mittleren Zwillingsindividuen (vgl. Kapitel 5.3.3 und Kapitel 7).

Eine Eigenschaft, welche man ebenfalls aus den Ergebnissen des Modells in Kapitel 5.3.3 erhält, findet man bereits beim Modell einer nahgeordneten, linearen Kette: die Abnahme der Abstände zwischen den Satellitenpeaks bzw. Bragg-Reflexe (im Fall der linearen Kette) mit zunehmender Standardabweichung Δs (bei konstantem Mittelwert $\langle x \rangle = a$).

Den Grund kann man in Abbildung 5.20a erkennen: Da bei der Abstandswahrscheinlichkeit zum n -ten Nachbarn $h_n(x)$ neben dem Mittelwert $\langle x_n \rangle$ auch die Standardabweichung Δ_n linear mit n zunimmt, haben die Maxima der Korrelationsfunktion $z(x)$ zu größeren $|x|$ ein stärker verbreitertes, benachbartes Maximum als zu kleineren $|x|$. Haben die Wahrscheinlichkeiten $h_n(x)$ eine so große Verbreiterung, dass sich ihre Kurven in $z(x)$ überlappen (aber $h_n(x)$ in $z(x)$ immer noch als Maximum erkennbar ist), so führt die asymmetrische Verbreiterung der Nachbarn von $h_n(x)$ mit zunehmender Standardabweichung Δ zu größeren Abständen zwischen den Maxima in $z(x)$. Entsprechend erhält man für die Fouriertransformierte von $z(x)$, $Z(s)$, kleinere Abstände zwischen den Maxima im Streubild der linearen Atomkette (bzw. zwischen den Satellitenpeaks im quasi-periodischen Zwillingsdomänenmodell).

5.3 Statistisch verteilte Zwillingsdomänenengröße

5.3.1 Matrix-Methode

Will man Intensitätsverteilungen von Zwillingsdomänenanordnungen simulieren, bei denen die Halbwertsbreiten der Satellitenpeaks größer als die des Zentralpeaks sind, so muss die Korrelationslänge einer periodischen Domänenanordnung kleiner als die für die Berechnung verwendete Systemgröße N_{max} sein. Dazu dürfen die Zwillingsdomänen nicht alle gleich lang sein, sondern ihre Länge muss statistisch verteilt um einen Mittelwert variieren. Wie im vorigen Beispiel wechseln sich auch hier die Domänen der beiden Zwillingsindividuen ab. Bei der Berechnung der Streuintensitäten kann man allerdings hier nicht mehr die Korrelationsfunktion aus *einer* vorgegebenen Struktur berechnen, sondern man muss den statistischen Einfluss der sich zufällig variierenden Domänenlängen berücksichtigen. Bei der Berechnung der Korrelationsfunktion müssen daher alle möglichen Konfigurationen - statistisch gewichtet - erfasst werden.

Die Vorgehensweise der folgenden Korrelationsfunktionsberechnung entspricht der sogenannten Matrix-Methode, die Jagodzinski [75–77] bereits 1949 für 1-dimensionale Domänenanordnungen entwickelt hatte.

Die Grundidee bei der Matrix-Methode ist, dass Defekte (hier: die Domänenwände) in einer linearen Kette aus Atomzellen unabhängig voneinander auftreten (Markov-Prozess). Man betrachtet bei dieser Methode, ausgehend von der Konfiguration der augenblicklich betrachteten Zelle, alle Möglichkeiten für die benachbarte Zelle, und dann, ausgehend von der benachbarten Zelle, alle Möglichkeiten der übernächsten Zelle usw., bis man alle Zellen entlang der Kette studiert hat. Der Konfigurationszustand der benachbarten Zelle hängt bei einem Markov-Prozess nur vom Zustand der augenblicklich betrachteten Zelle, nicht aber von den anderen, vorher betrachteten Zellen ab. Bei der Berechnung der Streuintensitäten wird die Korrelation des Konfigurationszustandes m der Ausgangszelle mit der Konfiguration n der l -benachbarten Zelle benötigt. In mathematischen Begriffen sucht man die gemeinsame Wahrscheinlichkeit $P(m, n, l)$, damit zwei Zellen die beiden Konfigurationen einnehmen. Diese gemeinsame Wahrscheinlichkeit erhält man aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeit des Konfigurationszustandes P_m der Ausgangszelle und der Übergangswahrscheinlichkeit $p_{mn}(l)$, um von dem Konfigurationszustand m dieser Zelle zum Konfigurationszustand n der l -benachbarten Zelle zu gelangen.²⁵

$$P(m, n, l) = P_m p_{mn}(l) = P_n p_{nm}(-l) = P(n, m, -l) \quad (5.67)$$

Für alle Übergangswahrscheinlichkeiten und Wahrscheinlichkeiten der Konfigurationszustände gelten die Vollständigkeitsbedingungen:

$$\sum_m p_{mn}(l) = 1 \quad \sum_n P_n = 1 \quad (5.68)$$

²⁵Die Übergangswahrscheinlichkeit wird auch bedingte Wahrscheinlichkeit genannt.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten zu weiter entfernten l -ten Nachbarn kann bei der 1-dimensionalen Domänenanordnung durch eine mehrfache Multiplikation der Übergangswahrscheinlichkeiten zu den nächsten Nachbarn berechnet werden, wobei alle möglichen Wege zum l -ten Nachbarn berücksichtigt werden müssen.

$$p_{mn}(l) = (p^l)_{mn} = (p \dots p)_{mn} = \sum_{k_1} \dots \sum_{k_{l-1}} p_{mk_1} p_{k_1 k_2} \dots p_{k_{l-1} n} \quad (5.69)$$

Im Grenzfall einer Übergangswahrscheinlichkeit mit der gleichen Zelle ($l = 0$) erhält man eine Kronecker-Deltafunktion, da nur eine Konfiguration an der gleichen Position existieren kann. Im Grenzfall von unendlich weit voneinander entfernten Zellen sind die Konfigurationen beider Zellen voneinander unabhängig, so dass die gemeinsame Wahrscheinlichkeit das Produkt der Wahrscheinlichkeiten des Konfigurationszustandes beider Zellen ist.

$$p_{mn}(0) = \delta_{mn}$$

$$\lim_{l \rightarrow \infty} P(m, n, l) = \lim_{l \rightarrow \infty} P_m p_{mn}(l) = P_m P_n$$

Die Wahrscheinlichkeiten aller Konfigurationen einer Zelle fasst man zu einem Vektor und die Übergangswahrscheinlichkeiten zu Matrizen zusammen, wovon sich der Name *Matrix-Methode* herleitet. Mit der Gleichung (5.69) berechnet man daher durch Matrix-Multiplikationen die Übergangswahrscheinlichkeits-Matrizen. Die Korrelationsfunktion, welche man zur Intensitätsberechnung benötigt, ist dann:

$$\langle F_0 F_l^* \rangle = \sum_m \sum_n P_m p_{mn}(l) F_m F_n^* \quad (5.70)$$

Um die Intensität zu berechnen, wurden in den Veröffentlichungen von Pflanz [17, 65] alle Korrelationsfunktionen, bis l gleich unendlich mitgenommen. Dazu wurden die Eigenwerte und Eigenvektoren der Übergangswahrscheinlichkeits-Matrix zum nächsten Nachbarn ($l = 1$) berechnet. Die Eigenwerte des l -ten Nachbarn erhielt man, indem die Eigenwerte des nächsten Nachbarn mit l potenziert wurden, dabei blieben die Eigenvektoren für alle Nachbarn gleich. Der Vorfaktor $Nmax - |l|$ bei der Intensitätsformel wurde unter der Näherung einer unendlich großen Systemgröße zu $Nmax$ approximiert, so dass die Eigenwerte aller Korrelationsfunktionen in eine unendlich lange geometrische Reihe zusammengefasst werden konnten.

Auf diese Weise konnte Pflanz die Streuintensität in eine analytische Formel schreiben. Jedoch überschätzt diese Approximation - neben den Problemen bei der Berechnung von Eigenwerten und -vektoren einer sehr großen Matrix - bei der in Realität endlichen Systemgröße die Häufigkeit der Korrelationen von weit entfernten Zellen. Daher wird bei den Modellen in dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.3.2 und 5.3.3) stattdessen von einer endlich großen Anzahl $Nmax$ von pseudo-kubischen Zellen im betrachteten System ausgegangen. Durch diese Maßnahme erhält man in den Intensitätsverteilungen zwar einen störenden Einfluss

durch die Laue-Oszillationen, kann aber diese Oszillationen durch Faltung mit einer breiteren Auflösungsfunktion oder durch Annahme einer Verteilung der Systemgröße eliminieren.²⁶

5.3.2 Zwillingsmodell für Volumenkristalle: konstante Wahrscheinlichkeit λ des Domänenwechsels

Bei einer konstanten Übergangswahrscheinlichkeit λ ($0 < \lambda < 1$) kann jede y-Position²⁷ gleichermaßen als Ausgangspunkt einer neuen Domäne verwendet werden. Man kann daraus die Wahrscheinlichkeit $p(L)$, dass eine Domäne die Länge L besitzt, errechnen:

$$p(L) = \lambda \cdot (1 - \lambda)^{L-1} \quad (5.71)$$

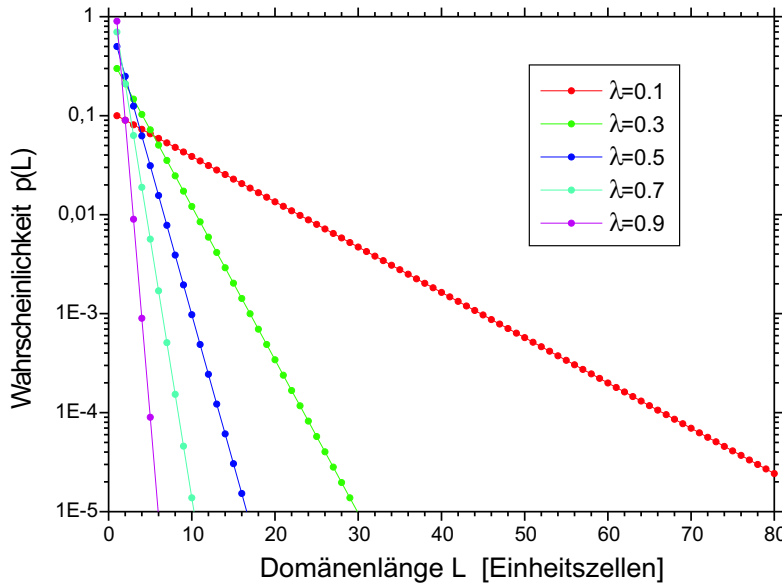


Abbildung 5.21: Domänengrößenverteilung für verschiedene konstante Wahrscheinlichkeiten des Domänenwechsels λ .

Die Wahrscheinlichkeit $p(L)$ ist unabhängig von λ immer wie eine geometrische Reihe verteilt. Mittelwert L_0 und Varianz L^2 der Domänengröße berechnen sich bei diesem Ansatz zu:

$$L_0 = \langle L^1 \rangle = \sum_{L=1}^{\infty} L p(L) = \lambda \sum_{L=0}^{\infty} L (1 - \lambda)^{L-1} = \frac{1}{\lambda} \quad (5.72)$$

$$\langle L^2 \rangle = \sum_{L=1}^{\infty} L^2 p(L) = \lambda \sum_{L=0}^{\infty} L^2 (1 - \lambda)^{L-1} = \frac{2 - \lambda}{\lambda^2} \quad (5.73)$$

Somit ist die Standardabweichung ΔL

$$\Delta L = \sqrt{\langle L^2 \rangle - \langle L \rangle^2} = \frac{\sqrt{1 - \lambda}}{\lambda} \quad (5.74)$$

²⁶Letzteres erfordert allerdings einen extrem großen Rechenaufwand.

²⁷Entsprechend den Abbildungen 5.17, 5.26 oder C.2 können die y-Positionen nur diskrete Werte haben.

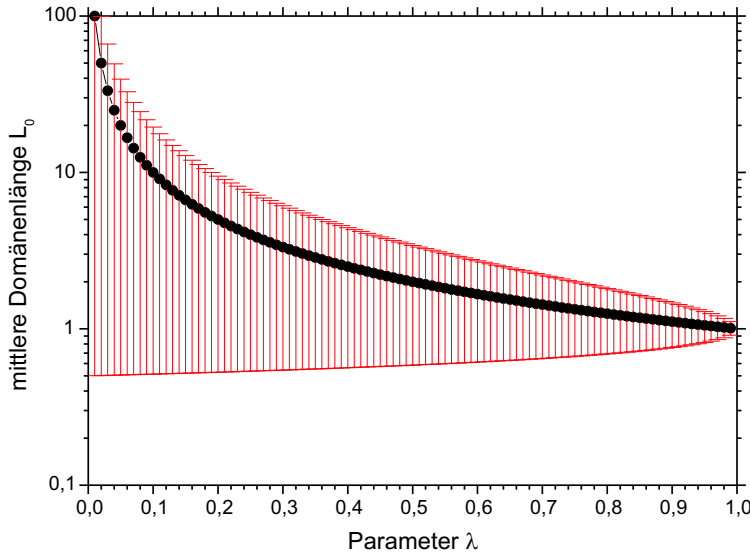


Abbildung 5.22: Logarithmische Darstellung der mittleren Domänengröße L_0 (schwarz) und deren Standardabweichung ΔL (als Fehlerbalken in rot) in Abhängigkeit der (konstanten) Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels λ .

für alle λ kleiner als der Mittelwert L_0 . Sie nimmt den Wert Null bei $\lambda = 1$ an, was nichts anderes bedeutet als, dass alle Domänen die Größe von genau einer Einheitszelle haben. Für kleine λ nähert sich die Standardabweichung asymptotisch dem Mittelwert L_0 an. Allerdings divergieren dann beide Funktionen gegen unendlich.

Zur Berechnung der Korrelationsfunktion $\langle F_0 F_m^* \rangle$ wurden für Einheitszellen, die nahe beieinander liegen (m klein), alle möglichen Fälle der y -Position-Differenzen y_m und deren Wahrscheinlichkeiten per Baumpfaddiagramme berechnet. Es wird vereinfachend angenommen, dass die Einheitszelle nur aus einem Atom (Elektron) besteht, wobei auch der Atomformfaktor nicht in die Formel für die Korrelationsfunktion aufgenommen ist.²⁸ Mit Hilfe dieser Ergebnisse konnte die Korrelationsfunktion in eine geschlossene Formel zusammengefasst werden (siehe Anhang C).²⁹

$$\langle F_0 F_m^* \rangle = (1 - \lambda)^{|m|} \cos(2\pi Q_y \text{slope } |m|) \quad (5.75)$$

$$+ \sum_{n=0}^{|m|} \frac{1}{2} \left(e^{i2\pi Q_y \text{slope } (|m|-2n)} + e^{-i2\pi Q_y \text{slope } (|m|-2n)} \right) \cdot \left(\sum_{o=0}^m \binom{|m|-n}{|m|-n-\lfloor \frac{o}{2} \rfloor} \binom{n-1}{n-\lfloor \frac{o+1}{2} \rfloor} (1-\lambda)^{|m|-o} \lambda^o \right) \quad (5.76)$$

Dabei ist die Formel so zu verstehen, dass nur über diejenigen Terme summiert wird, deren Binomialkoeffizienten definiert sind. Damit errechnet sich die Intensität mit Hilfe von

²⁸Mit geringfügigen Änderungen könnte man die Gleichungen für Korrelationsfunktion und Intensitätsverteilung erweitern, welche den Atomformfaktor bzw. Strukturfaktor beinhalten. Es wurde darauf verzichtet, da nur Intensitätsprofile in einem kleinen \vec{Q} -Bereich betrachtet wird und weil der Atomform- bzw. Strukturfaktor eine sich nur langsam mit \vec{Q} veränderte Funktion ist.

²⁹Die eckige Klammer in den Gleichungen (5.76) und (5.77) besagt, dass das Argument in der Klammer auf die nächstliegende, ganze Zahl abgerundet wird.

Gleichung 5.42 zu:

$$I = Nmax + \sum_{m=1}^{Nmax} (Nmax - |m|) 2 \cos(2\pi Q_x m) \cdot \left((1 - \lambda)^m \cos(2\pi Q_y \text{slope } m) + \sum_{n=0}^m \cos\left(2\pi Q_y \text{slope } (m - 2n)\right) \cdot \left(\sum_{o=0}^m \binom{m-n}{m-n-\lfloor \frac{o}{2} \rfloor} \binom{n-1}{n-\lfloor \frac{o+1}{2} \rfloor} (1 - \lambda)^{m-o} \lambda^o \right) \right) \quad (5.77)$$

Durch die konstante Übergangswahrscheinlichkeit λ liegt das berechnete Gitter beliebig zu einem darunter gedachten, kubischen Referenzgitter, so dass in diesem Modell eine Gitterverspannung des berechneten Films zu einem gedachten Substrat überhaupt nicht berücksichtigt wurde. Jedoch kann in diesem Fall die Korrelationsfunktion analytisch geschrieben werden.

Im folgenden Beispiel in Kapitel 5.3.3 werden die Gitterverzerrungen zu einem darunter liegenden Substrat berücksichtigt, indem die Übergangswahrscheinlichkeit λ als eine Funktion von der Positionsabweichung der Filmeinheit zelle zu einer gedachten Ideallinie (Substratgitter) gewählt wird.

Abhängigkeiten der simulierten Streubilder von den Parametern

Das Zwillingsmodell für Volumenkristalle hängt nur von drei unabhängigen Parametern ab, von denen die Systemgröße $Nmax$ kaum einen Einfluss auf das Streubild hat. Im Folgenden werden die Abhängigkeiten der anderen beiden Parameter untersucht - die Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels λ (und somit der Domänenverteilung) und der Tangens des Verkipfungswinkels $slope$. In den Abbildungen 5.23 werden bei den Parametern von $Nmax = 400$ Zellen und $slope = 0.005$ die Intensitätsverteilung um die (H', K', L') -Reflexe (mit $K'=0, \dots, 4$) in Abhängigkeit des Parameterwertes λ ((a) 0.01, (b) 0.1) verglichen.³⁰

Dabei sind die gewählten H' - und L' -Werte der Bragg-Reflexe völlig willkürlich, da sie in diesem 1-dimensionalen Modell die Intensitätsverteilungen nicht beeinflussen. Da bei den $(H', 0, L')$ -Reflexen (mit $K'=0$) die y -Abweichungen der Zellpositionen nicht gesehen werden können, erhält man das Streubild einer regelmäßigen Anordnung von $Nmax=400$ pseudokubischen Zellen, d.h. man sieht Laue-Oszillationen, deren Minima bei der Intensität $I=0$ liegen. Für die anderen K' -Werte findet man in Abbildung 5.23a Zwillingspeaks entsprechend der Beschreibung von Kapitel 5.1, d.h. der Abstand der Zwillingspeaks zu $H=0$ nimmt linear mit K' zu, deren Intensität ist vom Streuvektor \vec{Q} unabhängig (bei einem Elektron pro Einheitszelle) und es gibt keinen zentralen Peak. Mit größerem λ (kleinere mittlere Domänen-

³⁰In den Abbildungen 5.23 und 5.24 entsprechen die H -Koordinate der Variablen Q_x und die K -Koordinate der Variablen Q_y aus Gleichung (5.77).

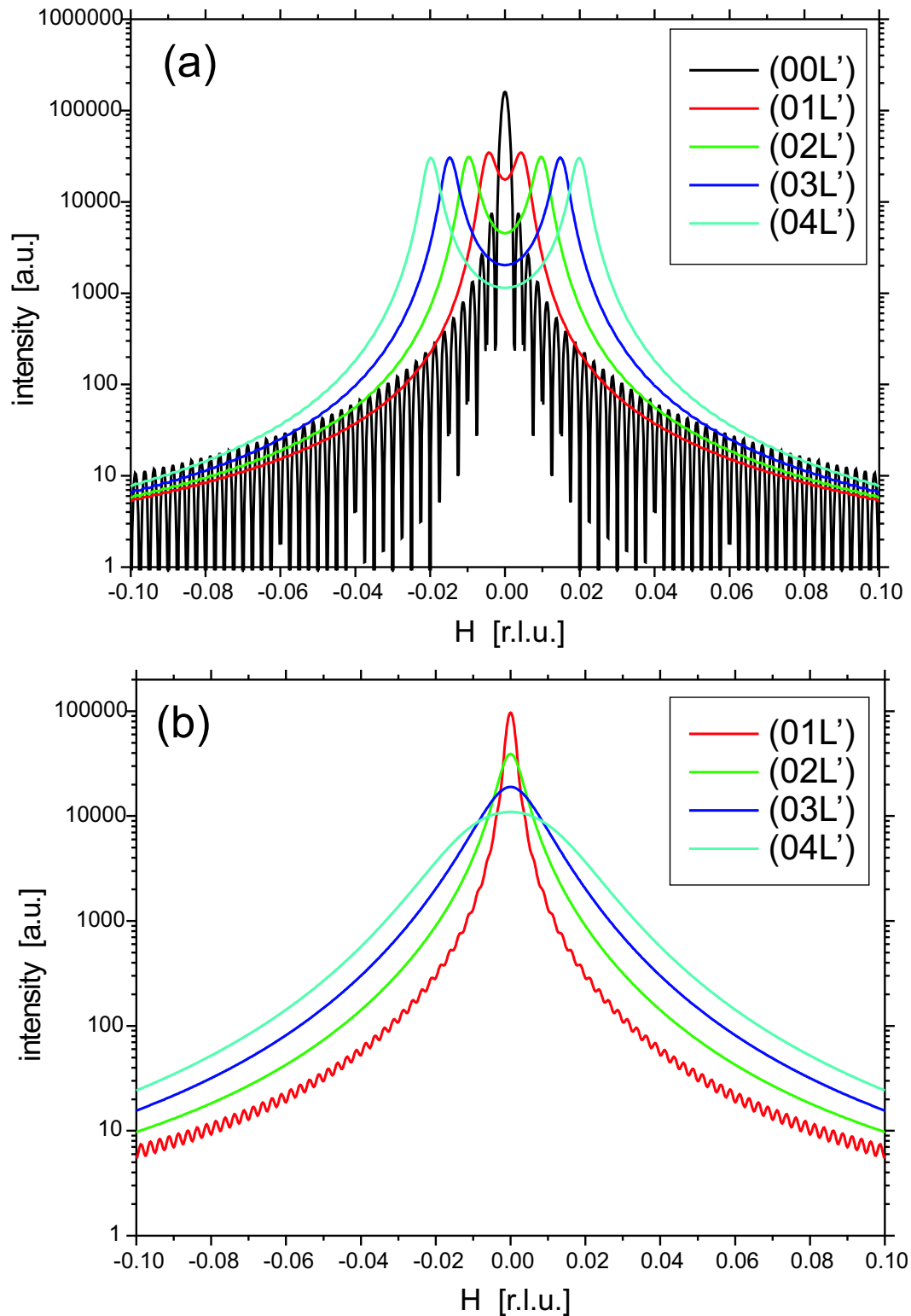


Abbildung 5.23: Simulierte Intensitätsprofile um die $(0, K', L')$ -Reflexen ($K' = 0, \dots, 4$) bei gewählten Parametern $N_{\max} = 400$, $\text{slope} = 0.005$ und mit λ von (a) 0.01, (b) 0.1.

größe) werden die Peakbreiten zunehmend größer bis die beiden Peaks zu einem zentralen verschmelzen. Ab $\lambda = 0.1$ beobachtet man, dass die Halbwertsbreiten mit K' zu- und die

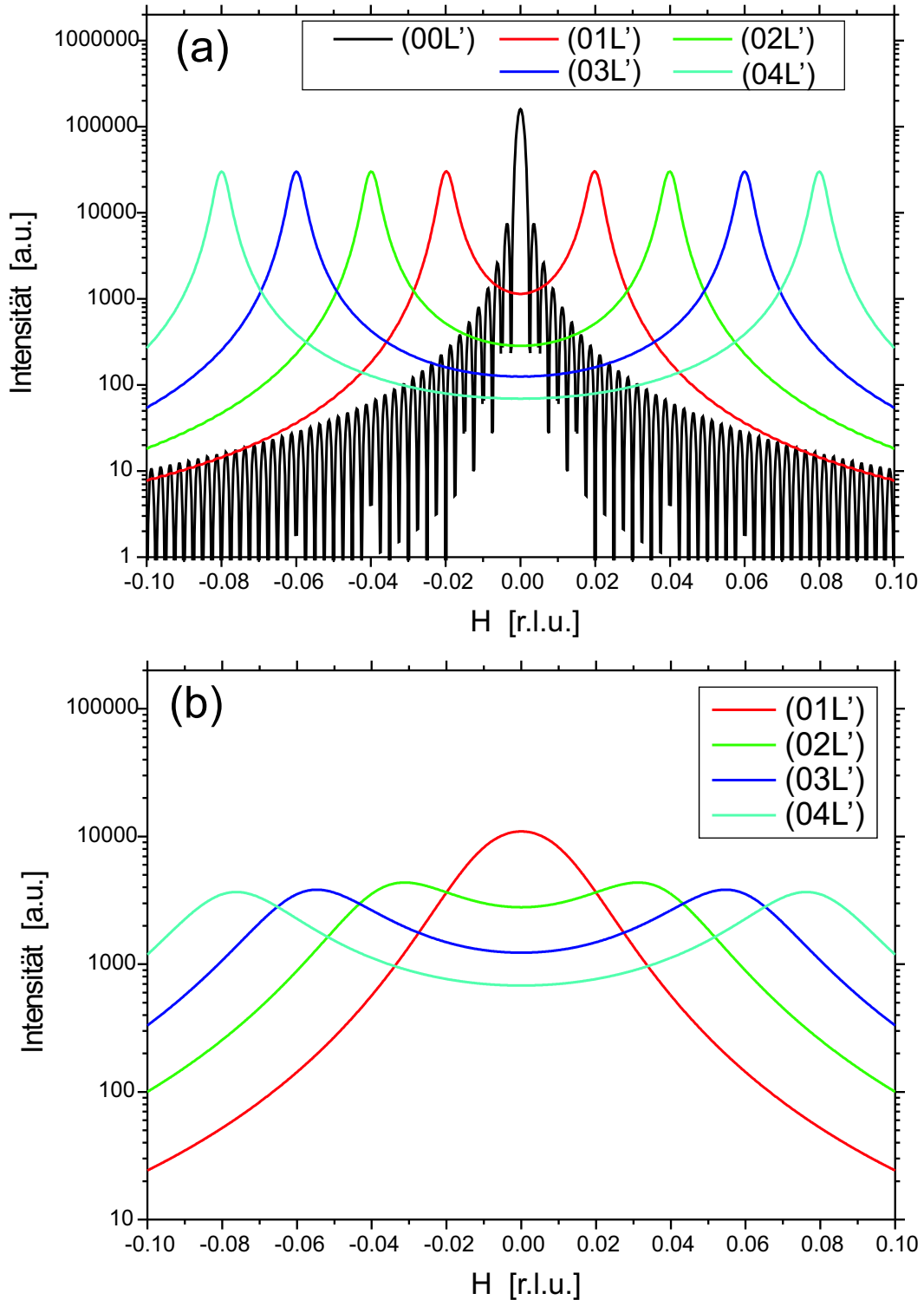


Abbildung 5.24: Simulierte Intensitätsprofile um die $(0, K', L')$ -Reflexen ($K'=0, \dots, 4$) bei gewählten Parametern $N=400$, $\text{slope}=0.02$ und mit λ von (a) 0.01, (b) 0.1.

Intensitäten der Peaks entsprechend abnehmen. Bei kleinen K -Werten entstehen schwache Laue-Oszillationen der endlichen, konstanten Systemgröße N_{max} . Würde man einen realen Kristallit betrachten, so wäre das System größenverteilt, so dass man diese Oszillationen

normalerweise nicht beobachten würde. Bei großen λ -Werten nähern sich die Intensitätsverteilungen immer mehr den Streuprofilen von unverzwilligte Strukturen an. Es wird nur ein zentraler Peak beobachtet, dessen Halbwertsbreite sich mit K' kaum verändert, während die Laue-Oszillationen deutlicher werden. Im Realraum entspricht dies für den Grenzfall $\lambda = 1$ einem periodischen Array aus sich abwechselnden Aufwärts- und Abwärtsdomänen, deren Länge jeweils genau eine Einheitszelle beträgt.

Bei einem größeren Verkipfungswinkel ($slope=0.02$) sind die entsprechenden Zwillingpeaks (bei gleichem K' -Wert) weiter voneinander getrennt. In Abhängigkeit des λ -Parameters beobachtet man die Zwillingpeaks schon bei größeren Werten. Sie ändern ihre Position mit kleinerem λ nicht mehr, sondern verschmälern nur noch ihre Halbwertsbreite. Ansonsten sind die für $slope = 0.005$ beobachteten Abhängigkeiten auch hier erkennbar, nur dass sie bei größeren λ -Werten auftreten. In keinem der simulierten Kurven konnten jedoch Satellitenpeaks (Peaks, die bei jedem Reflex einen konstanten Abstand Δq zum Zentralpeak haben.), die von der Periodizität der Domänen stammen, erzielt werden. Man kann dieses Modell bei kleinen λ -Werten für den Fall von zueinander nicht-korrelierten, großen Zwillingdomänen anwenden. Jedoch wird für Streubilder von fast periodischen Zwillingdomänen ein verbessertes Modell benötigt, bei dem man die Übergangswahrscheinlichkeit λ nicht konstant belässt.

5.3.3 Zwillingmodell für dünne Filme: Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit λ vom Referenzgitter

Im Gegensatz zum vorigen Modell wird die Übergangswahrscheinlichkeit λ als Funktion von der Abweichung zur Ideallinie (z.B Substratgitter) beschrieben. Die y -Abweichung zu dieser Ideallinie wird durch ganzzahlige Positionen n ausgedrückt, wobei die Position $n=0$ der Ideallinie entspricht (siehe Abbildung 5.25 und 5.26). Die tatsächliche y -Position erhält man, indem der ganzzahlige Wert n mit dem Tangens des Winkels der pseudo-kubischen Achse zur kubischen Achse, der Faktor $slope$, multipliziert wird.

Um eine Korrelation in endlicher Zeit berechnen zu können, wurde die Möglichkeit der y -Abweichung begrenzt: $-A \leq n \leq A$. An den Positionen $n = A$ bzw. $n = -A$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Domäne endet, eins, falls die Richtung der Domäne positiv (\uparrow) bzw. negativ (\downarrow) ist. Es wurde als mögliche Wahrscheinlichkeitsfunktion für λ eine Exponentialfunktion gewählt, so dass bei positiver Richtung die Wahrscheinlichkeit des Domänenendes bei Positionen n in der Nähe von A groß, bei negativen n jedoch klein, aber nicht gleich Null ist. Der Kehrwert vom zweiten Parameter, σ , faktorisiert das Argument der Exponentialfunktion und beeinflusst, ob die Wahrscheinlichkeit des Domänenendes abrupt ab einer

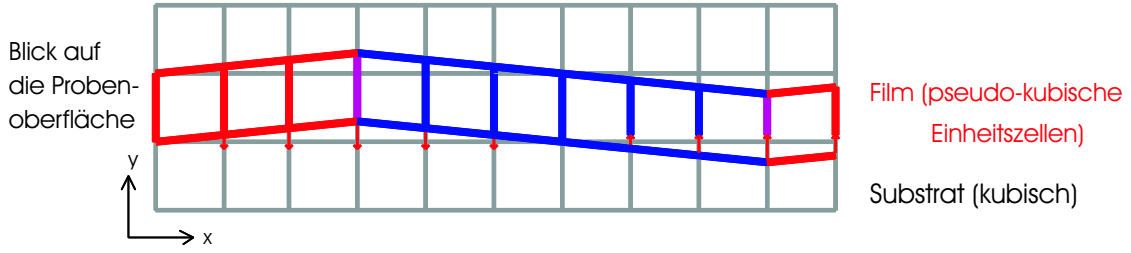


Abbildung 5.25: Schematische Darstellung einer linearen Kette von pseudo-kubischen Einheitszellen des Films auf einem kubischen Substrat (Blick auf die Filmoberfläche). Eine Achse der pseudo-kubischen Einheitszelle ist zur kubischen Achse verkippt. Verspannungen (Pfeile) des Films mit dem Substrat bevorzugen bei größer werdendem Abstand zwischen den beiden Einheitszellen mit zunehmender Wahrscheinlichkeit einen Wechsel zur (gespiegelten) Zwillingstruktur des Films, so dass im Mittel beide Achsen entlang den kubischen Achsen verlaufen und der Film epitaktisch wachsen kann.

Auslenkungsposition n groß wird oder ob sie langsam mit n zunimmt.

$$\begin{aligned}\lambda_{n,\uparrow} &= e^{\frac{n-A}{\sigma}} \\ \lambda_{n,\downarrow} &= e^{\frac{-n-A}{\sigma}}\end{aligned}\quad (5.78)$$

Zur Berechnung der Korrelationsfunktion ist es notwendig,

- (1) die bedingte Wahrscheinlichkeit, von der Auslenkungsposition n_1 zur m Einheitszellen weiter entfernten Auslenkungsposition n_2 zu gelangen, sowie
- (2) die Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsposition n_1 zu kennen.

Letzteres muss aus den vorgegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten λ berechnet werden. Dazu wird folgendermaßen vorgegangen:

Würde man die Wahrscheinlichkeiten der Auslenkungspositionen n an der Stelle $x-1$ für die auf- und absteigende Domäne kennen, so könnten an der Stelle x die Wahrscheinlichkeiten der Auslenkungspositionen n für die auf- bzw. absteigende Domäne mit Hilfe von λ berechnet werden (siehe Abbildung 5.26(rechts)):

$$P_{n,\uparrow}(x) = P_{n-1,\uparrow}(x-1)(1 - \lambda_{n-1,\uparrow}) + P_{n-1,\downarrow}(x-1)\lambda_{n-1,\downarrow}\quad (5.79)$$

$$P_{n,\downarrow}(x) = P_{n+1,\downarrow}(x-1)(1 - \lambda_{n+1,\downarrow}) + P_{n+1,\uparrow}(x-1)\lambda_{n+1,\uparrow}\quad (5.80)$$

Im speziellen Fall bei $n=A$ erhält man

$$\begin{aligned}P_{A,\uparrow}(x) &= P_{A-1,\uparrow}(x)(1 - \lambda_{A-1,\uparrow}) + P_{A-1,\downarrow}(x-1)\lambda_{A-1,\downarrow} \\ P_{A,\downarrow}(x) &= 0\end{aligned}$$

denn $P_{A+1,\uparrow}(x-1) = P_{A+1,\downarrow}(x-1) \equiv 0$ für alle x . Für $n=-A$ gilt analog $P_{-A,\uparrow}(x) = 0$. Desweiteren wurde die Funktion $\lambda_{n\uparrow(\downarrow)}$ mit folgender Randbedingung definiert: $\lambda_{A,\uparrow} = 1$, so dass sich die Beziehung $P_{A-1,\downarrow}(x) = P_{A,\uparrow}(x-1)$ ergibt (Entsprechend gelten auch $\lambda_{-A,\downarrow} = 1$

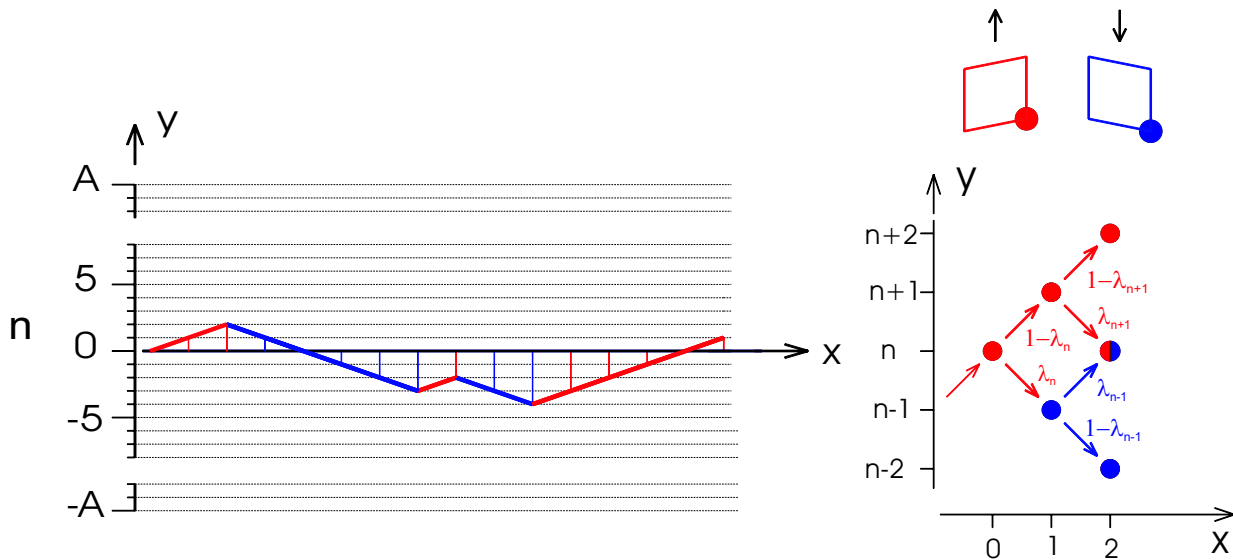


Abbildung 5.26: Anschauliche Darstellung der Berechnungsmethode, mit dessen Hilfe man die Korrelationsfunktion erhält.

Links ist eine mögliche Anordnung von Domänen (mit der Farbe rot und blau skizziert) dargestellt. Dabei entspricht die Länge einer pseudo-kubischen Einheitszelle dem x-Abstand zweier vertikaler Striche. In der y-Achse ist die Auslenkungsposition n , d.h. die y-Abweichung der Filmeinheitszelle zur Substrat-Referenz, dargestellt.

Rechts ist ein Baumpfad-Diagramm dargestellt, mit dessen Hilfe man - ausgehend von einer Einheitszelle in der Auslenkungsposition n in der roten Domäne - die Wahrscheinlichkeit einer Einheitszelle mit der Höhenposition m in übernächst benachbarter Position berechnen kann. Dazu müssen entlang jeden Weges zwischen Ausgangs- und Endpunkt die im Bild gezeichneten Faktoren (Übergangswahrscheinlichkeiten) multipliziert werden, und deren Ergebnisse über alle möglichen Wege addiert werden.

und $P_{-A+1,\uparrow}(x) = P_{-A,\downarrow}(x - 1)$.

Zur Berechnung der mittleren Wahrscheinlichkeit der Auslenkungsposition n geht man von einer Wahrscheinlichkeitsverteilung aus, die sich nach Anwenden des obigen Gleichungssystems nicht ändert, also von x unabhängig ist. Ausgehend von $n=A$ kann man mit Hilfe des Gleichungssystems die Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von $P_{A,\uparrow}$ schreiben:

$n = A :$

$$P_{A,\downarrow} = 0$$

$n = A-1 :$

$$P_{A-1,\downarrow} = P_{A,\uparrow}$$

$$P_{A-1,\uparrow} = \frac{1 - \lambda_{A-1,\downarrow}}{1 - \lambda_{A-1,\uparrow}} P_{A,\uparrow}$$

$n = A-2 :$

$$P_{A-2,\downarrow} = \frac{1 - \lambda_{A-1,\downarrow}}{1 - \lambda_{A-1,\uparrow}} P_{A,\uparrow} = P_{A-1,\uparrow}$$

usw...

Allgemein muss man mit vollständiger Induktion zeigen, dass folgende Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned} P_{n-1,\downarrow} &= P_{n,\uparrow} \\ P_{n-1,\downarrow} &= P_{n,\downarrow} \frac{1 - \lambda_{n,\downarrow}}{1 - \lambda_{n,\uparrow}} \end{aligned} \quad (5.81)$$

Setzt man voraus, dass die Gleichungen

$$\begin{aligned} P_{n,\downarrow} &= P_{n+1,\uparrow} \\ P_{n,\downarrow} &= P_{n+1,\downarrow} \frac{1 - \lambda_{n+1,\downarrow}}{1 - \lambda_{n+1,\uparrow}} \end{aligned}$$

gelten, so kann man mit deren Hilfe aus Gleichung 5.79 die Funktion $P_{n,\uparrow}$ mit $P_{n,\downarrow}$ in Beziehung setzen.

$$\begin{aligned} P_{n,\uparrow} &= \frac{P_{n+1,\uparrow} - P_{n,\downarrow} \lambda_{n,\downarrow}}{1 - \lambda_{n,\uparrow}} \\ &= \frac{1 - \lambda_{n,\downarrow}}{1 - \lambda_{n,\uparrow}} P_{n,\downarrow} \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis wird in Gleichung 5.80 eingesetzt

$$\begin{aligned} P_{n-1,\downarrow} &= P_{n,\downarrow} (1 - \lambda_{n,\downarrow}) + P_{n,\uparrow} \lambda_{n,\uparrow} \\ &= \left((1 - \lambda_{n,\downarrow}) + \frac{(1 - \lambda_{n,\downarrow}) \lambda_{n,\uparrow}}{1 - \lambda_{n,\uparrow}} \right) P_{n,\downarrow} \\ &= \frac{1 - \lambda_{n,\downarrow}}{1 - \lambda_{n,\uparrow}} P_{n,\downarrow} \\ &= P_{n,\uparrow} \end{aligned}$$

und man erhält beide gesuchten Gleichungen. Mit der Normierungsbedingung, dass die gesamte Wahrscheinlichkeit gleich Eins ist, ergibt sich für die mittlere Wahrscheinlichkeit, dass die Einheitszelle sich auf einer Auslenkungsposition n und in einer aufsteigenden Domäne befindet (für $n < A$):

$$P_{n,\uparrow} = \frac{\prod_{j=n}^{A-1} \frac{1 - \lambda_{j,\downarrow}}{1 - \lambda_{j,\uparrow}}}{2 \left(1 + \sum_{k=-A}^{A-1} \prod_{j=k}^{A-1} \frac{1 - \lambda_{j,\downarrow}}{1 - \lambda_{j,\uparrow}} \right)} \quad (5.82)$$

bzw. für $n=A$:

$$P_{A,\uparrow} = \frac{1}{2 \left(1 + \sum_{k=-A}^{A-1} \prod_{j=k}^{A-1} \frac{1 - \lambda_{j,\downarrow}}{1 - \lambda_{j,\uparrow}} \right)} \quad (5.83)$$

Mit Hilfe der Gleichung 5.81 erhält man entsprechende mittlere Wahrscheinlichkeiten der Auslenkungspositionen n für die absteigende Domäne \downarrow .

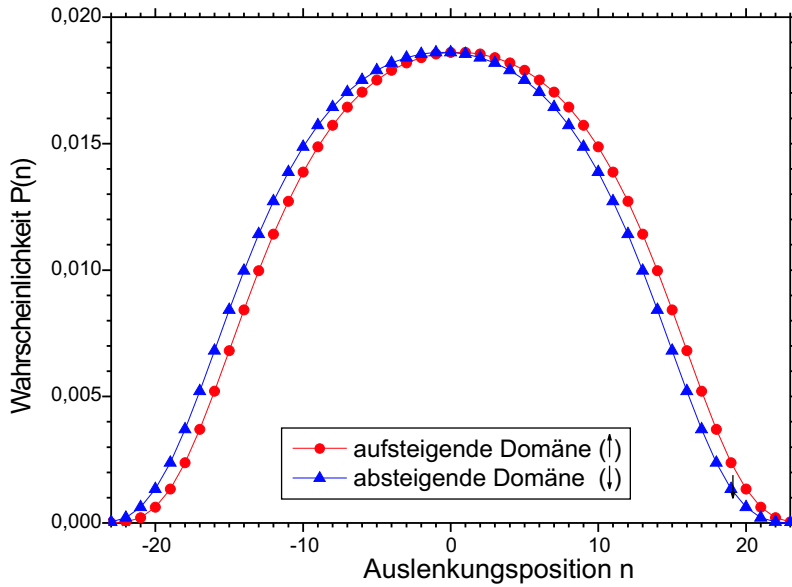


Abbildung 5.27: Mittlere Verteilung einer Auslenkungsposition für die aufsteigende (↑) und für die absteigende (↓) Domäne. Beide Wahrscheinlichkeitsverteilungen haben gleiche Form und sind nur um eine Einheit zueinander verschoben.

Der zweite Faktor für die Korrelationsfunktion — die bedingte Wahrscheinlichkeit, bei einem Abstand von m Einheitszellen von der Auslenkungsposition n_1 zur Auslenkungsposition n_2 zu gelangen — muss mit Hilfe einer Übergangsmatrix M_m berechnet werden, deren Elemente aus den Funktionen $\lambda_{j,i}$ bestehen. Diese Matrix wird aus vier Teilmatrizen ($M_m \uparrow\uparrow$, $M_m \uparrow\downarrow$, $M_m \downarrow\uparrow$, $M_m \downarrow\downarrow$) zusammengesetzt, wobei bei der Indizierung der Teilmatrizen der hintere Pfeil den Domänentyp der Ausgangszelle kennzeichnet und der vordere Pfeil den Domänentyp nach weiteren m Einheitszellen. Die Unterteilung der Matrix in Teilmatrizen (Gleichung (5.84)) entspricht der Beschreibung in Kapitel 5.3.2, bei der die Übergangswahrscheinlichkeit angegeben wurde, mit der man vom Domänentyp \uparrow zum Domänentyp \downarrow gelangt. Allerdings hängt die Wahrscheinlichkeit des Domänentypwechsels λ in diesem Fall von der Auslenkungsposition n ab, so dass man anstatt Skalare nun Matrizen verwenden muss.³¹

$$M_m = \begin{pmatrix} M_m \uparrow\uparrow & M_m \uparrow\downarrow \\ M_m \downarrow\uparrow & M_m \downarrow\downarrow \end{pmatrix} \quad (5.84)$$

Die Matrizen für größere m -Werte lassen sich aus Matrizen mit kleinen m -Werten mittels Matrixmultiplikation berechnen. Allgemein gilt: $M_m = M_n M_{m-n}$. So erhält man z.B. folgendermaßen die Matrix M_m aus M_1 - Matrizen:

$$M_m = (M_1)^m \quad (5.85)$$

Die verwendeten Teilmatrizen $M_1 \uparrow\uparrow$, $M_1 \uparrow\downarrow$, $M_1 \downarrow\uparrow$, $M_1 \downarrow\downarrow$ sind jeweils $(2A + 1) \cdot (2A + 1)$ groß.

Aus den Matrixelementen ist die Übergangswahrscheinlichkeit zu entnehmen, mit der man von der Auslenkungsposition n_1 zur Auslenkungsposition n_2 gelangt, wobei die Ma-

³¹Man kann diese Methode weiter verallgemeinern auf n Domänentypen. Die Übergangsmatrix besteht dann aus $n \cdot n$ Teilmatrizen (wie oben angegeben). Allerdings wird die Bestimmung der mittleren Wahrscheinlichkeit einer Auslenkungsposition und Domänentyp wesentlich komplizierter.

trixspalten alle möglichen Ausgangs-Auslenkungspositionen und die Matrixzeilen alle finalen Auslenkungspositionen beinhalten. Die Elemente der Teilmatrizen von der Übergangsmatrix M_1 haben größtenteils den Wert Null. Lediglich entlang einer der Nebendiagonalen, welche zur Hauptdiagonalen benachbart sind, hat sie Werte ungleich Null, denn die Auslenkungsposition n ändert sich pro Einheitszelle nur um eine Einheit.

$$M_{1 \uparrow \uparrow} = \begin{pmatrix} 0 & 1 - \lambda_{A-1, \uparrow} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \lambda_{A-2, \uparrow} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 - \lambda_{-A+1, \uparrow} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 - \lambda_{-A, \uparrow} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.86)$$

$$M_{1 \uparrow \downarrow} = \begin{pmatrix} 0 & \lambda_{A-1, \downarrow} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{A-2, \downarrow} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \lambda_{-A+1, \downarrow} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.87)$$

$$M_{1 \downarrow \uparrow} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{A-1, \uparrow} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_{-A+2, \uparrow} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \lambda_{-A+1, \uparrow} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.88)$$

$$M_{1 \downarrow \downarrow} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 - \lambda_{A, \downarrow} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \lambda_{A-1, \downarrow} & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 - \lambda_{-A+2, \downarrow} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 - \lambda_{-A+1, \downarrow} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.89)$$

Die Wahrscheinlichkeit $\text{prob}(m, j)$, dass zwei Zellen im Abstand von m Einheitszellen die Differenz der Auslenkungsposition von j haben, ist bei $j > 0$ ³²

$$\text{prob}(m, j) = \sum_{k=-A}^{A-j} ((M_{m \uparrow \uparrow}(k+j, k) + M_{m \downarrow \uparrow}(k+j, k)) P_{k, \uparrow} + (M_{m \uparrow \downarrow}(k+j, k) + M_{m \downarrow \downarrow}(k+j, k)) P_{k, \downarrow}) \quad (5.90)$$

und bei $j \leq 0$

$$\text{prob}(m, j) = \sum_{k=-A-j}^A ((M_{m \uparrow \uparrow}(k+j, k) + M_{m \downarrow \uparrow}(k+j, k)) P_{k, \uparrow} + (M_{m \uparrow \downarrow}(k+j, k) + M_{m \downarrow \downarrow}(k+j, k)) P_{k, \downarrow}) \quad (5.91)$$

Die Korrelationsfunktion $\langle F_0 F_m^* \rangle$ berechnet sich mit Hilfe der Wahrscheinlichkeit $\text{prob}(m, j)$

³²Das Matrixelement $M_{m \uparrow \downarrow}(k, j)$ bezeichnet die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass die Ausgangszelle den Domänentyp \downarrow und die Auslenkungsposition j (Spaltenindex) und dass die finale, m -te benachbarte Einheitszelle den Domänentyp \uparrow und die Auslenkungsposition k (Zeilenindex) haben. Zeilen- und Spaltenindex laufen von $+A$ (oben bzw. links) bis $-A$ (unten bzw. rechts).

im Falle einer orthorhombischen/monoklinen Verzwilligung zu:³³

$$\langle F_0 F_m^* \rangle = \sum_{j=-2A}^{2A} \text{prob}(m, j) e^{i2\pi Q_y \text{ slope } j} \quad (5.92)$$

wobei Q_x, Q_y die Komponenten des Streuvektors in Richtung des Arrays und in Richtung der Verzerrung der pseudo-kubischen Einheitszelle sind, und *slope* den Tangens des Zwillingswinkels (Winkel zwischen pseudo-kubischen x-Achse und kubischen x-Achse) bezeichnet.

Daraus lässt sich nach Gleichung (5.42) die Intensitätsverteilung $I(\vec{Q})$ berechnen.

$$\begin{aligned} I(\vec{Q}) = & N + \sum_{m=1}^N 2(N-m) \left[\cos(2\pi Q_x m) \left(\sum_{j=-A}^A \text{prob}(m, j) \cos(2\pi Q_y \text{ slope } j) \right) \right. \\ & \left. - \sin(2\pi Q_x m) \left(\sum_{j=-A}^A \text{prob}(m, j) \sin(2\pi Q_y \text{ slope } j) \right) \right] \end{aligned} \quad (5.93)$$

Abhängigkeiten der simulierten Streubilder von den Parametern

Im Gegensatz zum vorigen Modell (mit konstanter Übergangswahrscheinlichkeit λ) verfügt dieses Modell einen Parameter mehr zur Modellanpassung. Anstelle von λ , welches nun abhängig von der Auslenkungsposition y_N und dem Domäentyp ist, werden die Parameter A und σ verwendet. Jedoch sind diese Parameter mit eher beobachtbaren Größen wie mittlere Domänengröße L_0 und deren Standardabweichung ΔL , welche mit dem Abstand und der Halbwertsbreite von den Satellitenpeaks korreliert sind, nur nichtlinear verknüpft. Letztere werden aus den Momenten der Domänenlängenverteilung berechnet:

$$\begin{aligned} L_0 &= \frac{\langle L^1 \rangle}{\langle L^0 \rangle} \\ \Delta L &= \frac{\sqrt{\langle L^2 \rangle - \langle L^1 \rangle^2}}{\langle L^0 \rangle} \end{aligned}$$

mit dem i -ten Moment der Domänenlängenverteilung³⁴ (in Einheiten der pseudo-kubischen Einheitszelle)

$$\langle L^i \rangle = \sum_{j=-Nmax}^{Nmax-1} (P_{j,\downarrow} \lambda_{j,\downarrow} \lambda_{j+1,\uparrow}) + \sum_{j=-Nmax}^{Nmax-2} \sum_{k=j+2}^{Nmax} \left(P_{j,\downarrow} \lambda_{j,\downarrow} \lambda_{k,\uparrow} (k-j)^i \prod_{l=j+1}^{k-1} (1 - \lambda_{l,\uparrow}) \right)$$

³³Es wird vereinfachend angenommen, dass die Einheitszelle nur aus einem Atom (Elektron) besteht, wobei auch der Atomformfaktor nicht in die Formel für die Korrelationsfunktion aufgenommen ist. Mit geringfügigen Änderungen könnte man die Gleichungen für Korrelationsfunktion und Intensitätsverteilung erweitern, welche den Atomformfaktor bzw. Strukturfaktor beinhalten. Es wurde darauf verzichtet, da nur Intensitätsprofile in einem kleinen \vec{Q} -Bereich betrachtet wird und weil der Atomform- bzw. Strukturfaktor eine sich nur langsam mit \vec{Q} veränderte Funktion ist.

³⁴Dabei werden die Symmetriebeziehungen $\lambda_{i,\uparrow} = \lambda_{-i,\downarrow}$ und $P_{i,\uparrow} = P_{-i,\downarrow}$ ausgenutzt.

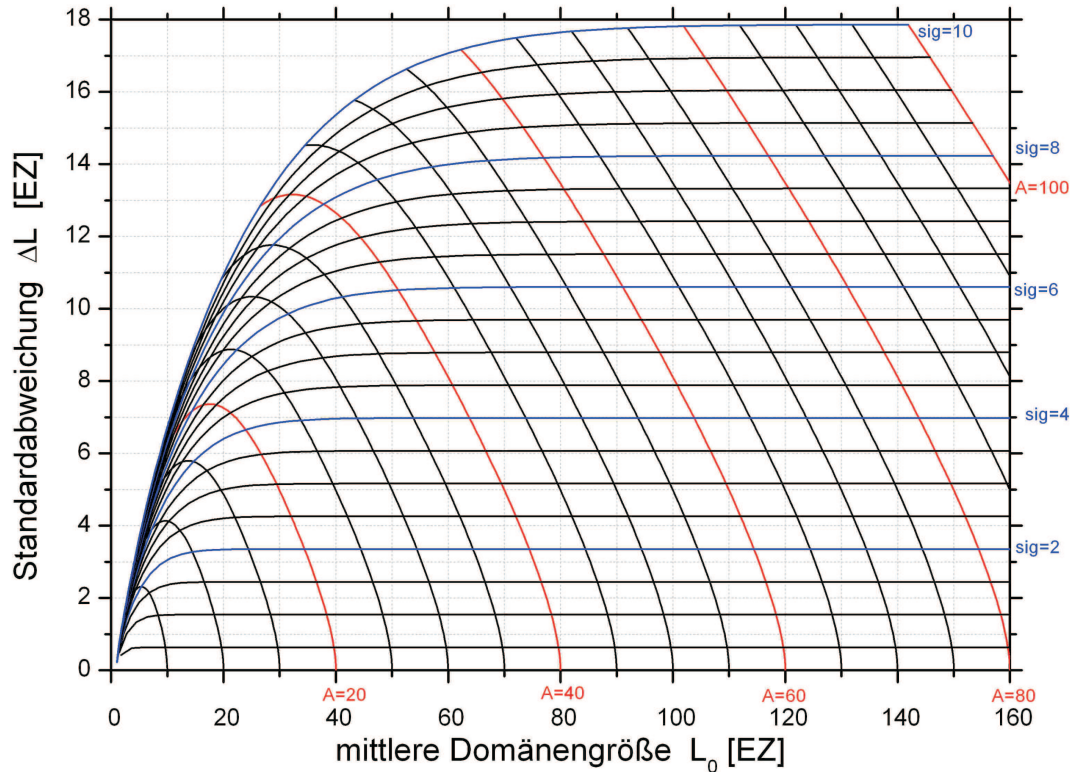


Abbildung 5.28: Mappe, die den Zusammenhang zwischen den Parametern A , $sig (=σ)$ und den Parametern L_0 , $ΔL$ darstellt. Gezeichnet sind die Kurven mit konstantem sig oder konstantem A im L_0 - $ΔL$ -Parameterraum.

In der Abbildung 5.28 wird eine Mappe dargestellt, die die Abhängigkeit der Parameter A , $sig (=σ)$ von L_0 , $ΔL$ zeigt.

Wie im vorigen Modell werden die Parametereinflüsse auf das berechnete Streubild diskutiert. Für feste Parameter $L_0=25$ EZ (pseudo-kubische Einheitszellen) und $slope=0.009$ wird der Parameter $ΔL$ variiert. Gewählt wurden exemplarisch für $ΔL$ die Werte 3.1, 5.8, 10.0, 13.9, 17.9 (in EZ).

Gemäß der Gleichung (5.78) wurde für die Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels $λ$ eine exponentielle Abhängigkeit von der Auslenkungsposition gewählt. Die Abbildung 5.29 zeigt in logarithmischer Darstellung die Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels für die aufsteigende ($↑$) Domäne in Abhängigkeit von der Auslenkungsposition n . Mit Hilfe von Gleichung (5.82) kann daraus die Verteilung der Auslenkungspositionen errechnet werden (siehe Abbildung 5.27). Für die beiden Domärentypen (aufsteigende ($↑$) bzw. absteigende ($↓$) Domäne) sind sie sowohl in sich spiegelsymmetrisch, als auch zueinander spiegelsymmetrisch (um die Auslenkungsposition $n=0$) verteilt, da die Übergangswahrscheinlichkeiten folgende Symmetriebeziehung haben: $λ_{n,↑} = λ_{-n,↓}$. In Abbildung 5.30 wurde die Auslenkungspositions-Verteilung beider Domärentypen in einer Kurve zusammengefasst. Die verschiedenen Verteilungen unterscheiden sich nur in ihren Standardabweichungen $ΔL$

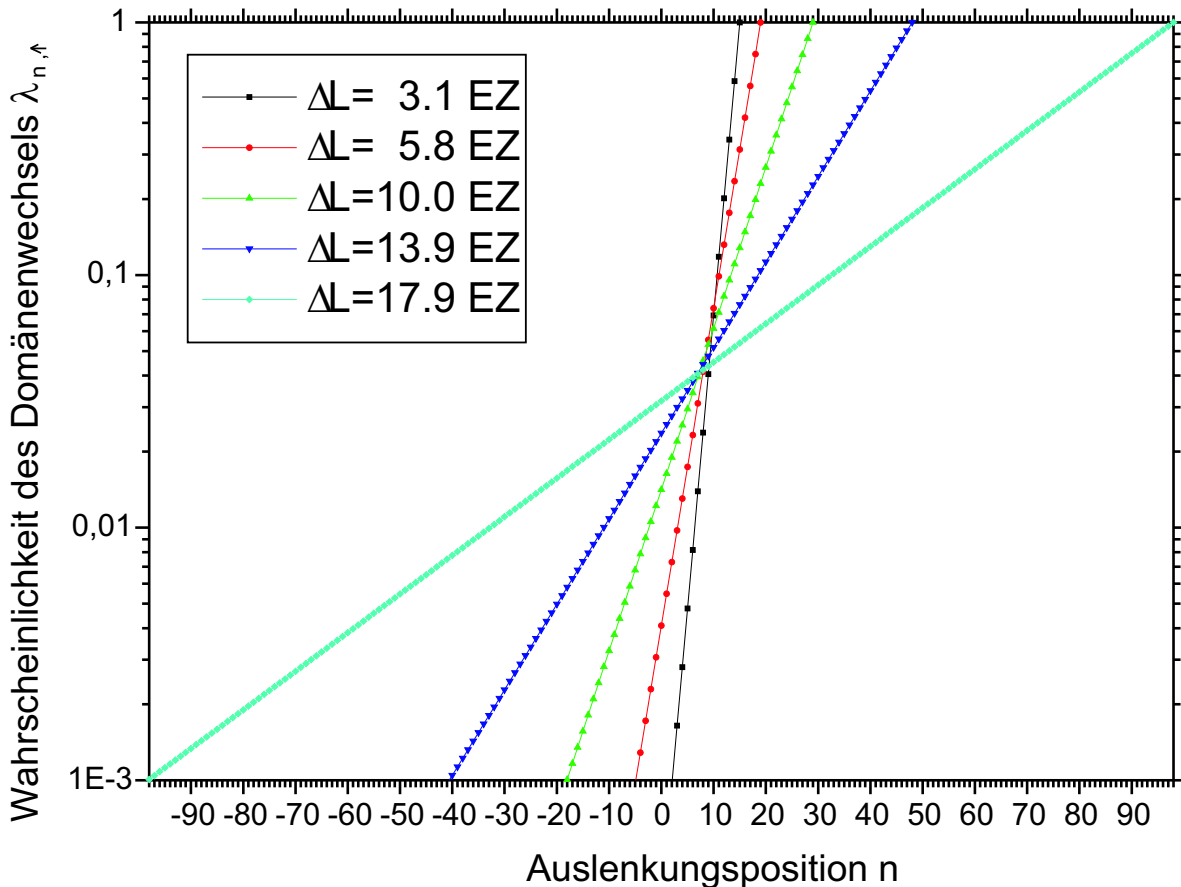


Abbildung 5.29: Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels der aufsteigenden Domäne \uparrow in Abhängigkeit von der Auslenkungsposition n (in logarithmischer Darstellung) bei einer mittleren Domänenlänge $L_0 = 25EZ$ und verschiedenen Werten ΔL . Als Wahrscheinlichkeitsfunktion wurde eine Exponentialfunktion gewählt.

bei konstanter mittlerer Domänenlänge L_0 . Während bei kleinen Standardabweichungen die Auslenkungspositions-Verteilung eher wie eine abgerundete Rechtecksfunktion aussieht, da der Domänenwechsel fast nur bei den Auslenkungspositionen um A (bzw. $-A$) stattfindet, ändert sich bei großen Standardabweichungen die Verteilung zu einer Gauss-Kurve, da der Domänenwechsel an jeder beliebigen Auslenkungsposition stattfinden kann.

Aus der Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels λ kann auch die Domänengrößenverteilung berechnet werden. In Abbildung 5.31 ist sie für die mittlere Domänenlänge $L_0 = 25EZ$ und für verschiedene Standardabweichungen ΔL gezeigt. Wegen der gewählten Exponentialfunktionen für die Übergangswahrscheinlichkeit λ hat die Domänenlängenverteilung für alle möglichen Parameter nur ein Maximum und ähnelt bei kleinen Standardabweichungen einer abgeschnittenen Poisson-Verteilung, bzw. bei großen Standardabweichung einer exponentiell abnehmenden Reihe. Ist die Standardabweichung kleiner als $\Delta L \leq 14EZ$, so ist die häufigst wahrscheinliche Domänenlänge L_{max} näherungsweise auch die mittlere Domänenlänge von $L_0 = 25EZ$. Bei einer (in Relation zum Mittelwert) etwas größeren Standardabweichung ΔL verschiebt sich das Maximum sehr schnell zu $L_{max} = 1EZ$.

Betrachtet man für kleine bzw. große Standardabweichungen die gemeinsame Wahr-

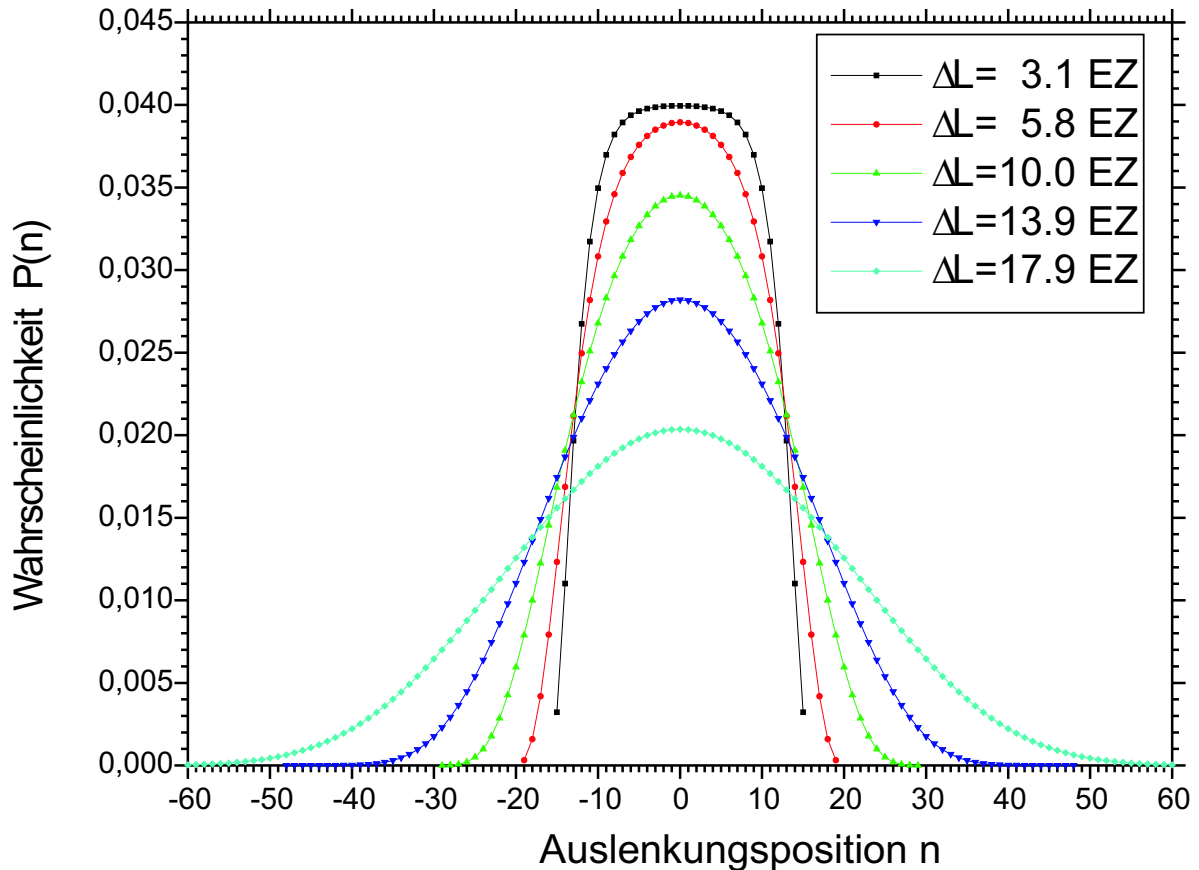


Abbildung 5.30: Mittlere Verteilung der Auslenkungsposition bei einer mittleren Domänenlänge $L_0 = 25 \text{ EZ}$ und verschiedenen Werten ΔL .

scheinlichkeit, bei welcher eine Zwillingsdomäne bei einer Auslenkungsposition N_1 beginnt und bei einer Auslenkungsposition N_2 endet (Abbildung 5.32), so befindet sich für kleine Standardabweichungen die maximale Wahrscheinlichkeit an zwei Positionen (links-oben und rechts-unten), wo man sie auch bei einer mittleren Wahrscheinlichkeit von $L_0 = 25 \text{ EZ}$ erwartet hätte. Im Gegensatz dazu ist bei großer Standardabweichung die maximale Wahrscheinlichkeit in der Mitte der Grafik, d.h. bei einer geringen Abweichungen der initialen und finalen Auslenkungsposition von der Ideallinie. Dafür ist dieses Maximum sehr breit. Fern von diesem Maximum (an den Rändern der Grafik) nimmt die Wahrscheinlichkeit rapide ab.

Die Diffraktionsbilder (H-Scans) von $(0, K', L')$ -Reflexen für verschiedene K' -Werte (Bragg-Reflexe mit anderen H' - und L' -Werten ergeben die gleichen Intensitätsverteilungen) sind in den Abbildungen 5.33 und 5.34 in Abhängigkeit von den verschiedenen Werten von ΔL ($L_0 = 25 \text{ EZ}$, $\text{slope} = 0.009$) dargestellt.³⁵

Beim $(0, 1, L')$ -Reflex erhält man aus den Simulationen neben dem Zentralpeak ($H=0$ r.l.u.) mindestens die 1. Ordnung der Satellitenpeaks. Bei $\Delta L=3.1$ r.l.u. sind sogar 5 Ordnun-

³⁵In den Abbildungen 5.33 bis 5.39 entsprechen die H-Koordinate der Variablen Q_x und die K-Koordinate der Variablen Q_y aus Gleichung (5.93).

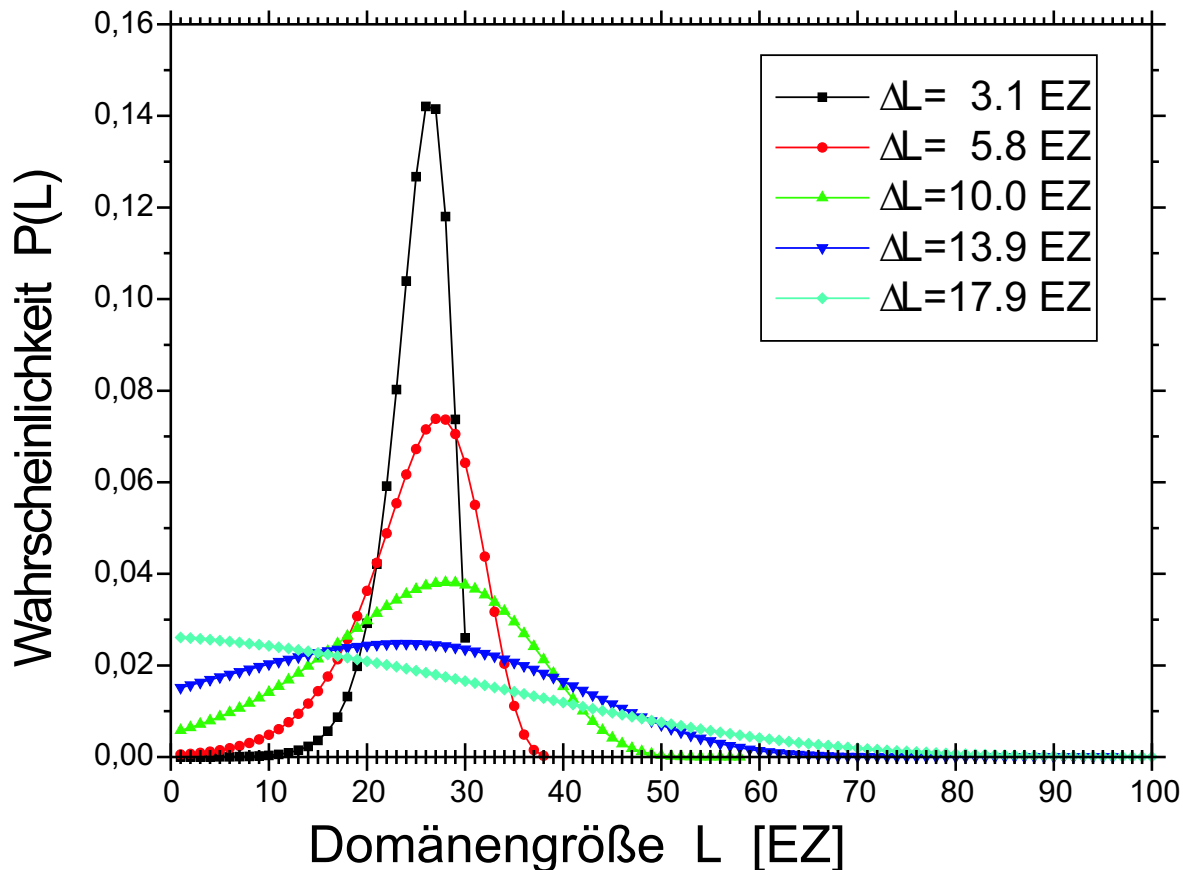


Abbildung 5.31: Domänengrößenverteilung bei einer mittleren Domänenlänge $L_0 = 25 \text{ EZ}$ und verschiedenen Werten ΔL .

gen an Satellitenpeaks zu erkennen, wobei mit jeder höheren Ordnung der Peak sich in H-Richtung verbreitert und an Intensität abnimmt. Mit größerer Standardabweichung verschwinden zunehmend die Satellitenpeaks höherer Ordnung und verbreitert sich der Satellitenpeak 1. Ordnung. Desweiteren wandert die Position des Satellitenpeaks 1. Ordnung mit größer werdendem ΔL zum Zentralpeak. Zum Vergleich: bei einer streng periodischen Domänenanordnung ($\Delta L=0 \text{ EZ}$) würde man den Satellitenpeak 1. Ordnung bei einem Abstand $\Delta H = 0.02 r.l.u.$ zum Zentralpeak erwarten. Dies entspricht dem inversen Wert der Periodenlänge von 50 Einheitszellen, die von den beiden Domärentypen gebildet wird.

Anhand des $(0,1,L')$ -Reflexes kann man nicht beurteilen, ob mit zunehmender Standardabweichung der Satellitenpeak 1. Ordnung zur Zentralpeakposition oder zu der Zwillingssposition konvergiert, denn letztere würde bei diesem Reflex bei $|H| = 0.009 r.l.u.$ liegen.³⁶ Daher wurden Bragg-Reflexe mit größerem K' -Index studiert, bei welchen sich die Position des Zwillingsspeaks bei größeren $|H|$ -Werten befinden. So findet man den Zwillingsspeak beim $(0,4,L')$ -Reflex im Abstand von $\Delta H = 0.036 r.l.u.$ zum Zentralpeak. Aber auch für diesen

³⁶Bei einer Standardabweichung von $\Delta L = 17.9 \text{ EZ}$ sind die beiden Satellitenpeaks des $(0,1,L')$ -Reflexes schon so stark verbreitert, dass sie nicht voneinander zu separieren sind.

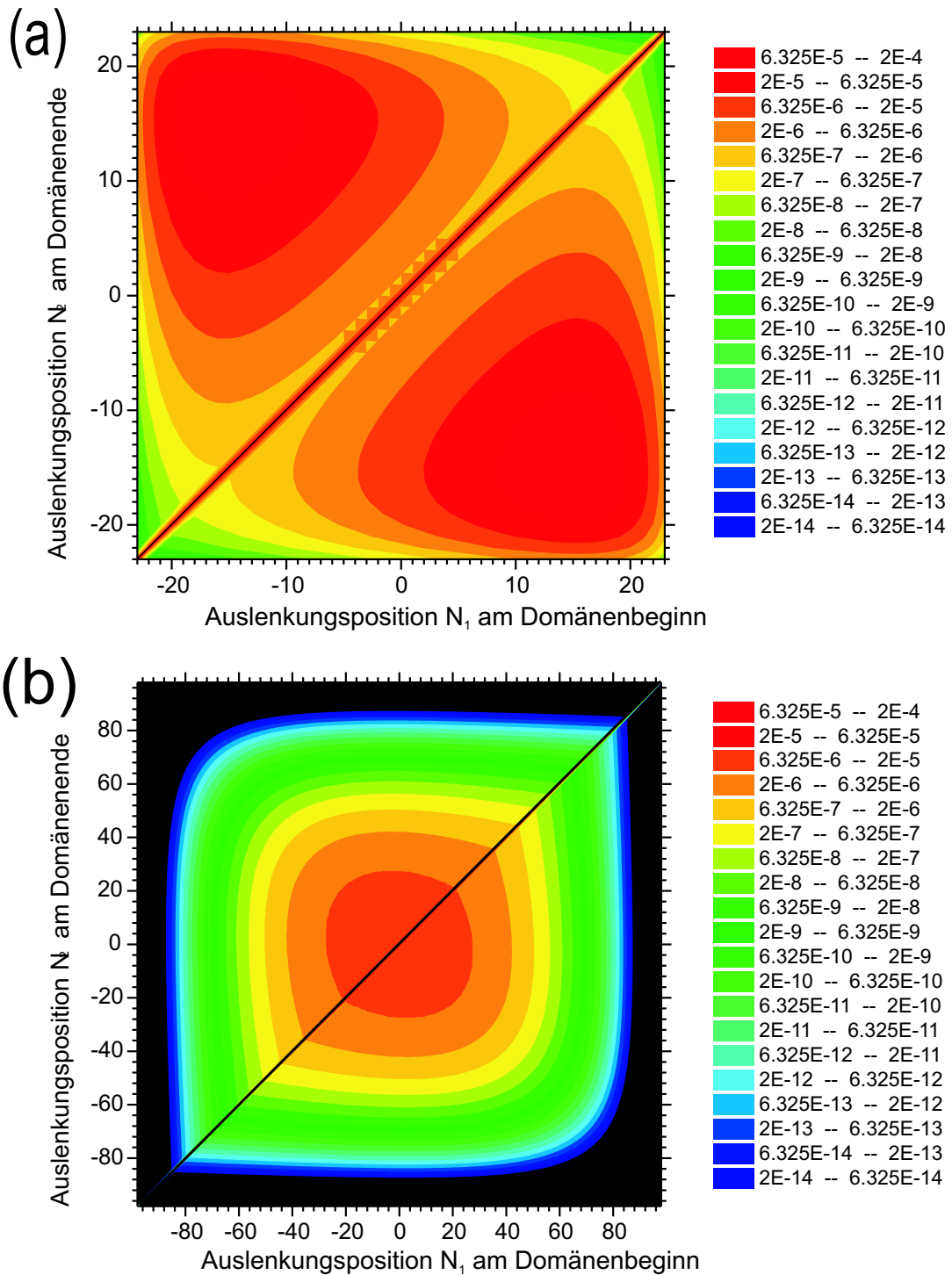


Abbildung 5.32: Zweidimensionale Darstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilung, dass eine Domäne bei der Höhenposition N_1 beginnt und bei Höhenposition N_2 endet bei einer mittleren Domänenlänge $L_0 = 25 EZ$ und einer Standardabweichung (a) $\Delta L = 7.9 EZ$ und (b) $\Delta L = 17.9 EZ$. Die Diagonallinie in beiden Abbildungen separiert die Verteilung der aufsteigenden und der absteigenden Domäne.

Reflex wandern die Positionen der Satellitenpeaks 1. Ordnung mit zunehmender Standardabweichung ΔL zum Zentralpeak, und weg vom Zwillingspeak.

Eine generelle Abhängigkeit des Abstandes des Satelliten 1. Ordnung zum Zentralpeak Δq

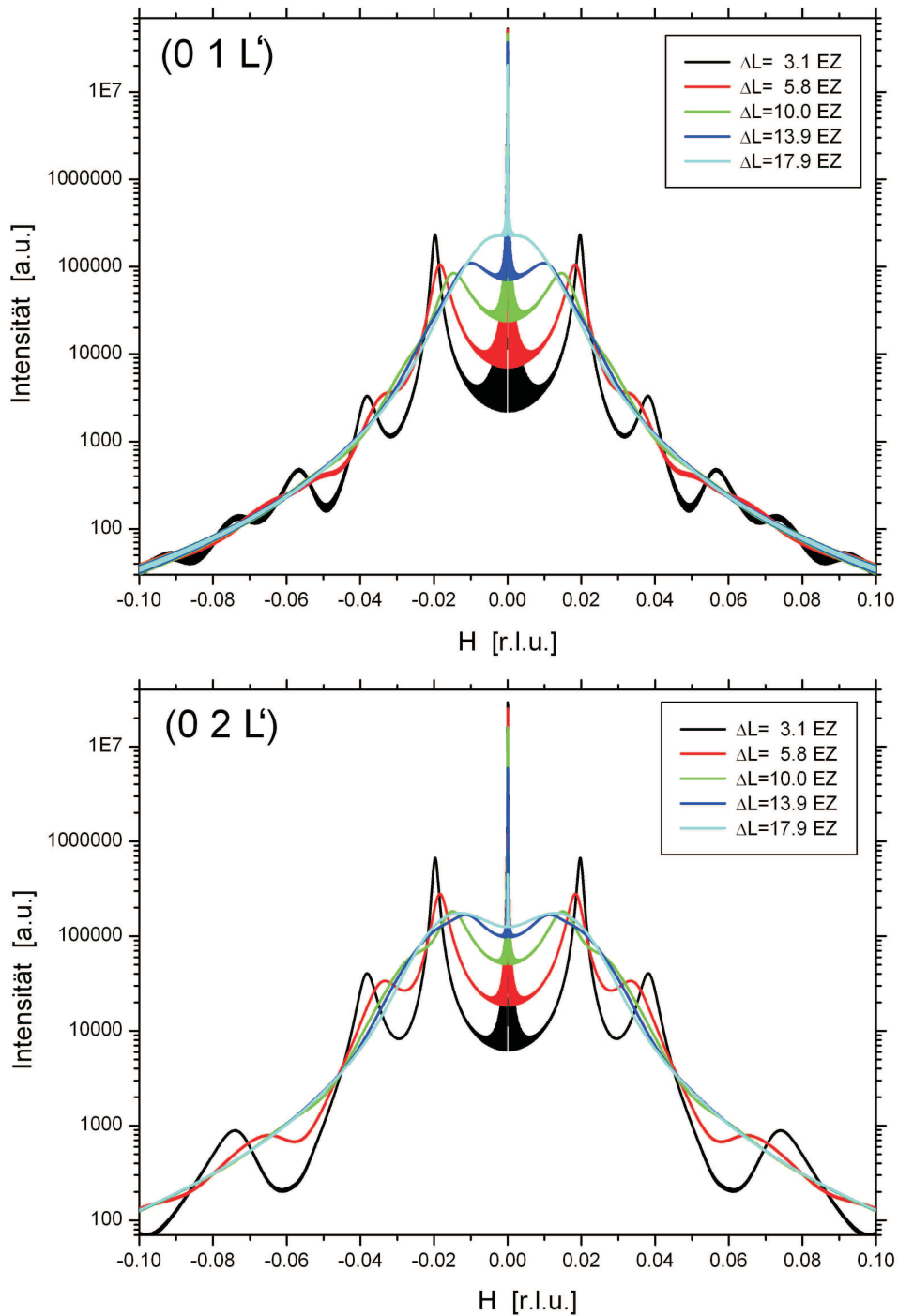


Abbildung 5.33: Streuintensität der $(0,1,L')$ und $(0,2,L')$ -Reflexe, aufgetragen über die H-Komponente des Streuvektors. Die mittlere Domänenlänge und der Tangens des Verkippungswinkels sind $L_0 = 25 \text{ EZ}$ bzw. $\text{slope} = 0.009$. Variiert wurde die Standardabweichung ΔL .

von den Parametern Mittelwert L_0 und Standardabweichung ΔL bei Verwendung der Exponentialfunktion für die Übergangswahrscheinlichkeit $\lambda_{n,\uparrow(l)}$ — es wurden die H-Position des Satellitenpeaks 1. Ordnung vom $(0,1,L')$ -Reflex verwendet — findet man in Abbildung 5.35. Mit Hilfe der an die Datenpunkte angepassten Parabel können mit den aus den Messdaten gefundenen Satellitenpositionen der Mittelwert und die Standardabweichungen bestimmt

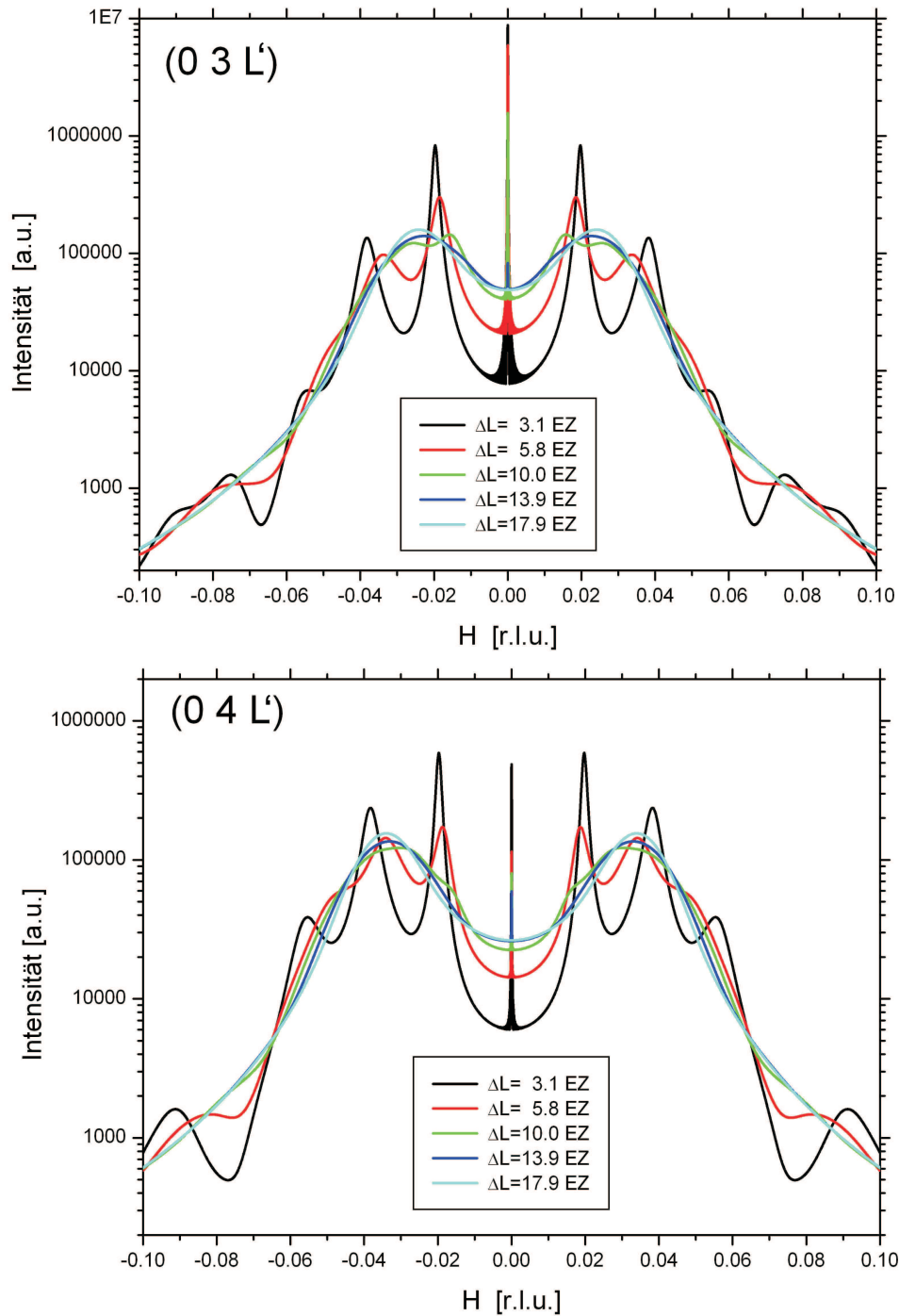


Abbildung 5.34: Streuintensität der $(0,3,L')$ - und $(0,4,L')$ -Reflexe, aufgetragen über die H-Komponente des Streuvektors. Die mittlere Domänenlänge und der Tangens des Verkipfungswinkels sind $L_0 = 25\text{ EZ}$ bzw. $\text{slope} = 0.009$. Variiert wurde die Standardabweichung ΔL .

werden. Die Verringerung des Abstandes des Satellitenpeaks 1. Ordnung zum Zentralpeak mit zunehmender Standardabweichung ΔL ist eine Folge, dass die quasi-periodische Zwillingsdomänenanordnung nur naheordnet ist, aber keine Fernordnung hat. (siehe Kapitel 5.2.3). Mit zunehmender Miller Index K' wird die Intensität der Satellitenpeaks im Vergleich zum Zwillingspeak immer schwächer. Beim $(0,4,L')$ -Reflex in Abbildung 5.34 beo-

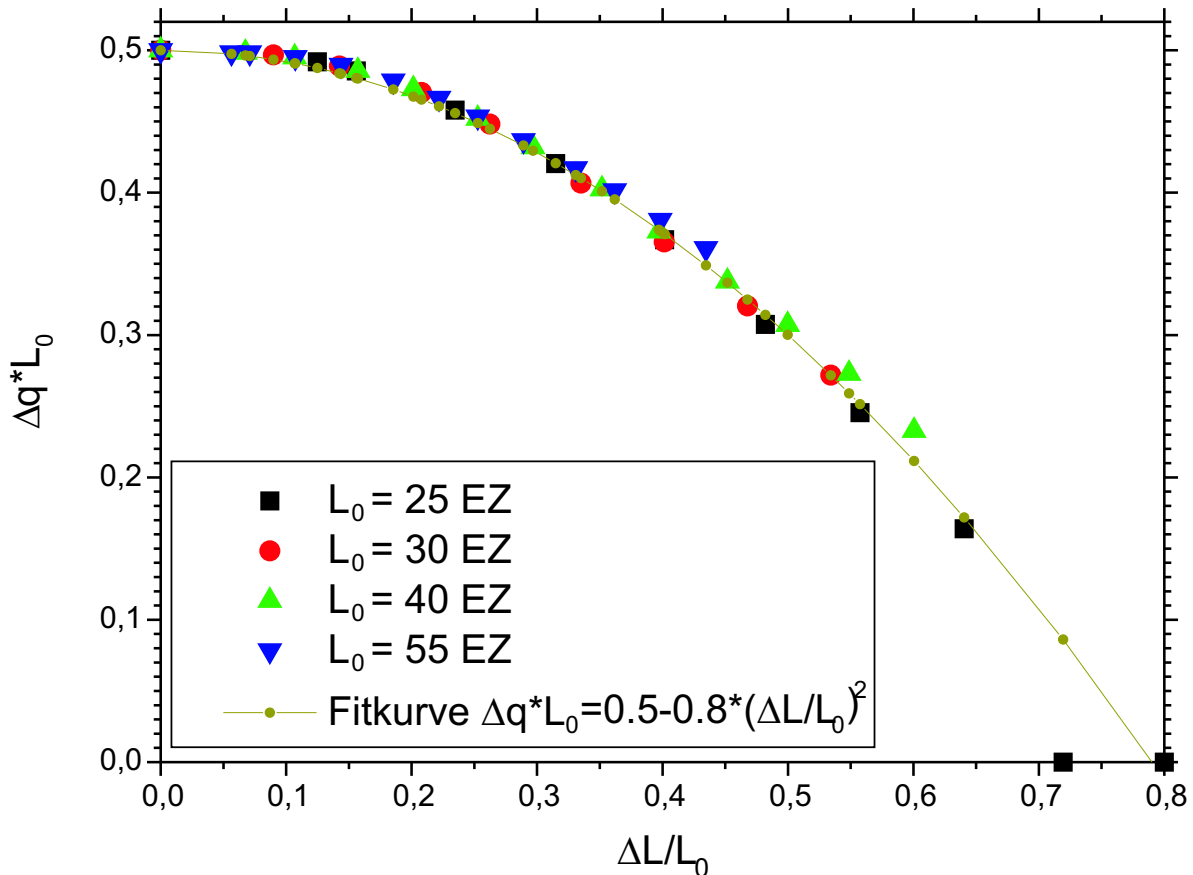


Abbildung 5.35: Abhängigkeit des Abstandes des 1. Satellitenpeaks zum Zentralpeak Δq (des $(0,1,L')$ -Reflexes) von der mittleren Domänenlänge L_0 und ihrer Standardabweichung ΔL . In der Auftragung $\Delta q \cdot L_0$ über $\frac{\Delta L}{L_0}$ können die simulierten Datenpunkte in einer Parabelfunktion angefitet werden.

bachtet man für große Standardabweichungen $\Delta L = 13,9EZ$ bzw. $17,9EZ$ im wesentlichen nur die beiden breiten Zwillingsspeaks, sowie nur einen sehr schwachen Zentralpeak. Für $\Delta L = 10,0EZ$ beobachtet man bei diesem Reflex auf den Zwillingsspeaks schwache Satellitenpeaks, bei noch kleineren Standardabweichungen sind die Satellitenpeaks (inklusive Zentralpeak) dominant. Bei allen simulierten Intensitätsprofilen beobachtet man insbesondere starke Satellitenpeaks, falls sie in der Nähe der Position des Zwillingsspeaks sich befinden (d.h. insbesondere bei Bragg-Reflexen mit kleinem K' -Index).

Während um den Zentralpeak große Laue-Oszillationen aufgrund der endlichen und konstanten Systemgröße N_{\max} bei der Simulation entstehen³⁷, sind sie bei den Satelliten- und Zwillingsspeaks vernachlässigbar klein. Nur beim $(0,1,L')$ -Reflex und bei kleinen Intensitäten (bei größeren $|H|$ -Werten) in der logarithmischen Intensitätsskala sind in der Relation stärkere Laue-Oszillationen erkennbar. Desweiteren beobachtet man in den aus den Simulationen ermittelten Intensitätsprofilen, dass der Abstand der Satellitenpeaks höherer

³⁷Man sieht bei den Kurven in den Abbildungen 5.33, 5.34 bzw. 5.37 nur die Einhüllende der Laue-Oszillationen.

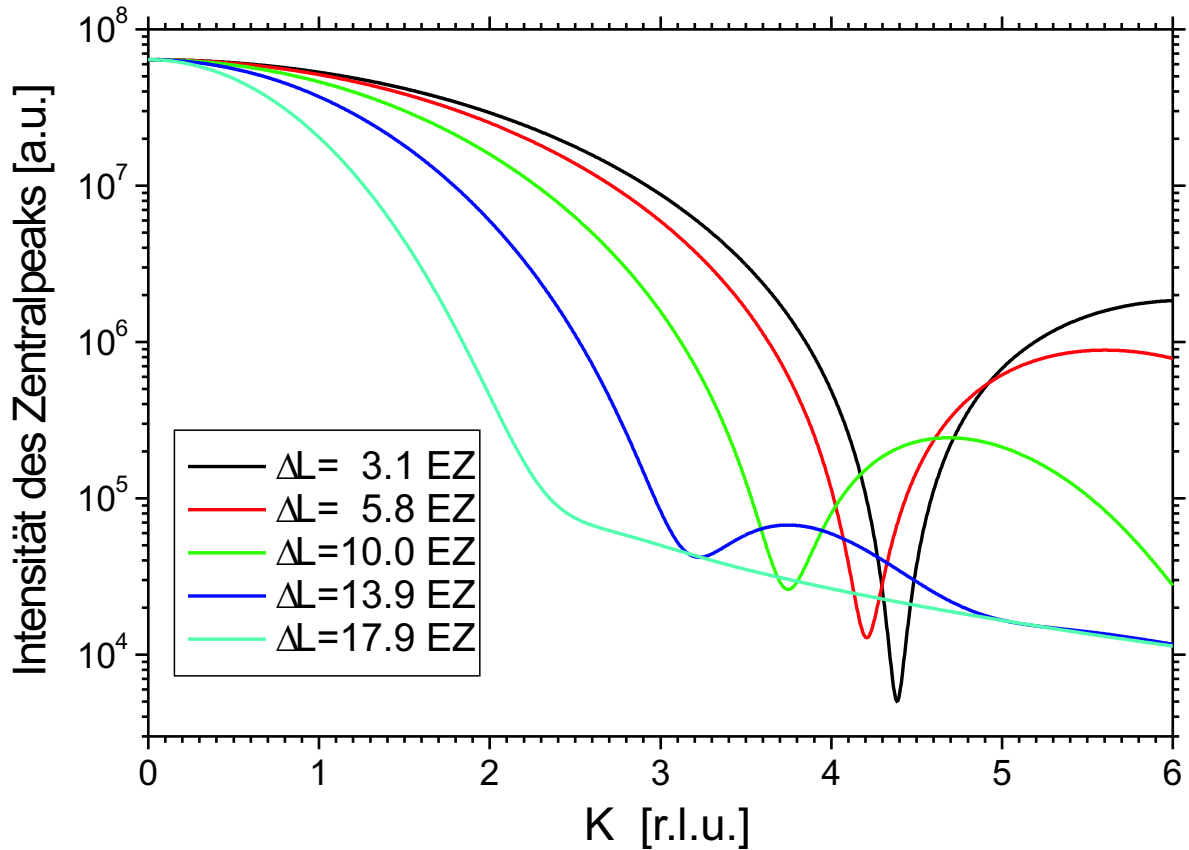


Abbildung 5.36: Intensitätsverteilung des Zentralpeaks, aufgetragen über die K-Komponente für verschiedene Standardabweichungen ΔL . Die mittlere Domänenlänge und der Tangens des Verkippungswinkels sind $L_0 = 25EZ$ bzw. $slope = 0.009$.

Ordnung zum Zentralpeak nicht ein ganzzahliges Vielfaches des Abstands des Satellitenpeaks erster Ordnung zum Zentralpeak ist, sondern (in Übereinstimmung mit den Messergebnissen) in kleinerem Abstand liegt, welches Letztere eine Folge der kurzreichweitigen Modulation ist (vgl. in Kapitel 5.2.3 zu „Peakverbreiterungen der Satellitenpeak“). Oft verursachen die konkurrierenden Einflüsse der Zwillinge und der Periodizität eine Art destruktive Interferenz, so dass sich aus den Simulationen ergab, dass für manche Ordnungen keine Satellitenpeaks beobachtet wurden, obwohl bei größeren Ordnungen Satellitenpeaks wieder vorhanden waren (siehe Abbildung 5.34: $(0,4,L')$ -Reflex, $\Delta L = 3.1EZ$).

Entlang der K-Achse auf der \vec{Q} -Position des Zentralpeaks kann zwar nicht Verkippung oder Größe der Zwillingsdomänen detektiert werden, aber dafür die Verteilung von den y-Positionen der Einheitszellen (entlang der Kette). Besteht (wie bei der Simulation) die Einheitszelle nur aus einem Elektron und ist die Domäne in y-Richtung nur eine Einheitszelle breit, so erhält man entlang der K-Achse die Fourier-Transformierte die Auslenkungsverteilung $P(n)$ der Einheitszellen. So sind die Intensitätsprofile in Abbildung 5.36 die Fourier-Transformierte der Profile von Abbildung 5.30. Berücksichtigt man in einem etwas realistischeren Modell die interne Struktur der Einheitszelle und eine Breite von mehreren

(N) Einheitszellen, so muss man bei der Intensitätsberechnung zusätzlich zu dem Profil aus Abbildung 5.36 den Strukturfaktor und den Faktor $\frac{\sin(Nx)^2}{\sin(x)^2}$ multiplizieren.

Abbildung 5.37 zeigt nochmals für die drei verschiedenen Parameter ΔL und die festen Parameter $L_0 = 25EZ$ bzw. $slope = 0.009$ die Intensitätsprofile der $(0, K', L')$ -Reflexe ($K' = 1, \dots, 4$):

Bei $\Delta L = 17.9EZ$ sind nur die Zwillingspeaks und bei kleinen K' -Werten der Zentralpeak zu beobachten. Ihre Intensitätsverläufe ähneln (bis auf dem $(0, 1, L')$ -Reflex) dem Profil von zwei zueinander unkorrelierten Zwillingsdomänen, da kein Zentralpeak zu beobachten ist und die Höhe und die Breite der Zwillingspeaks nicht mehr vom K' -Wert abhängen. Im Gegensatz dazu sind bei $\Delta L = 3.1EZ$ bei allen gezeigten Reflexe im wesentlichen die Satellitenpeaks der periodischen Zwillingsanordnung zu erkennen, jedoch ist anhand ihrer Peakgröße auch die Position der Zwillingspeaks darunter zu erahnen. Außerhalb des \vec{Q} -Bereichs der Zwillingspeaks fehlen einige Ordnungen der Satellitenpeaks. Bei den $(0, K', L')$ -Reflexen mit den Parametern $\Delta L = 10.0EZ$ und $slope = 0.009$ beobachtet man überwiegend Satellitenpeaks, falls die $|K'|$ -Werten klein sind (hier: $(0, 1, L')$ -Reflex), aber bei großen $|K'|$ -Werten (hier: $(0, 3, L')$ -, $(0, 4, L')$ -Reflexe) überwiegend Zwillingspeaks.

Eine Änderung des Tangens des Verkipfungswinkels $slope$ ändert nicht nur die Position des Zwillingspeaks, sondern auch den Übergang im reziproken Raum, ab welchem anstatt vor allem Satellitenpeaks nun Zwillingspeaks zu sehen sind. In Abbildung 5.38 wird für die ansonsten gleichen Simulationsparameter der Einfluss des Tangens des Verkipfungswinkels $slope$ auf die Intensitätsverteilung studiert: Bei kleinen Werten von $slope$ sind im H-Scan auch bei größeren K' -Werten der (H', K', L') -Reflexe nur Satellitenpeaks zu sehen. Man beobachtet, dass bei (H', K', L') -Reflexen mit zunehmenden $|K'|$ -Index die Intensität der H-Satellitenpeaks höherer Ordnung im Vergleich zu demjenigen 1. Ordnung zunehmen. Bei großen $slope$ -Werten findet man die Zwillingspeaks bei den (H', K', L') -Reflexen ab $K' = 1$, da durch ihren großen Abstand zum Zentralpeak $|\Delta H|$ die Zwillingspeaks schon an Positionen von Satellitenpeaks höherer Ordnung wären. Jedoch sind die Satellitenpeaks höherer Ordnung zu stark verbreitert um aufgelöst beobachtet werden zu können. Da die Parameter $slope$ und Q_y in der Gleichung 5.92 nur als gemeinsames Produkt im Exponenten zu finden sind, erhält man die gleichen Intensitätsprofile, wenn in Abbildung 5.38 der eine Parameter verdoppelt und der andere halbiert wird. Das heißt, man könnte den Einfluss des Parameters $slope$ auch mit Hilfe von Intensitätsverteilungen verschiedener Bragg-Reflexe, aber eines Parametersatzes studieren.

Um festzustellen, ob die Intensitätsprofile von der Systemgröße N_{max} unabhängig sind, wurden diese für verschiedene Bragg-Reflexe bei ansonsten konstanten Modellparametern variiert (siehe Abbildung 5.39). Man kann erkennen, dass schon ab $N_{max} = 100$, d.h. bei im Mittel zwei Periodenlängen, die prominentesten Strukturen der Intensitätsverteilung er-

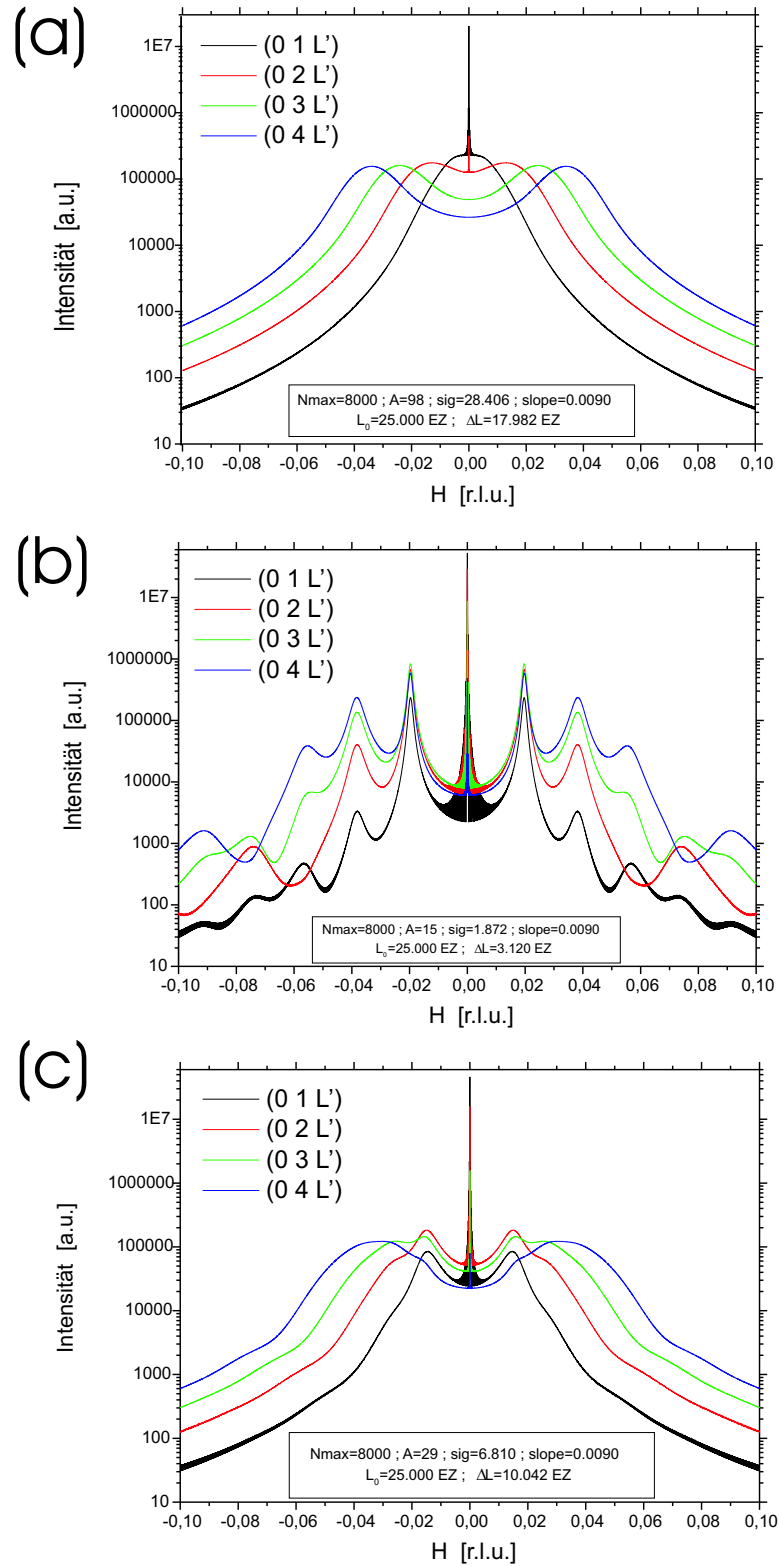


Abbildung 5.37: Streuintensität der $(0,1,L')$, $(0,2,L')$, $(0,3,L')$ und $(0,4,L')$ - Reflexe, aufgetragen über die H-Komponente des Streuvektors. Die mittlere Domänenlänge und der Tangens des Verkippungswinkels sind $L_0 = 25EZ$ bzw. $slope = 0.009$. Die Standardabweichung ist (a) $\Delta L = 17.9EZ$, (b) $\Delta L = 3.1EZ$ und (c) $\Delta L = 10.0EZ$.

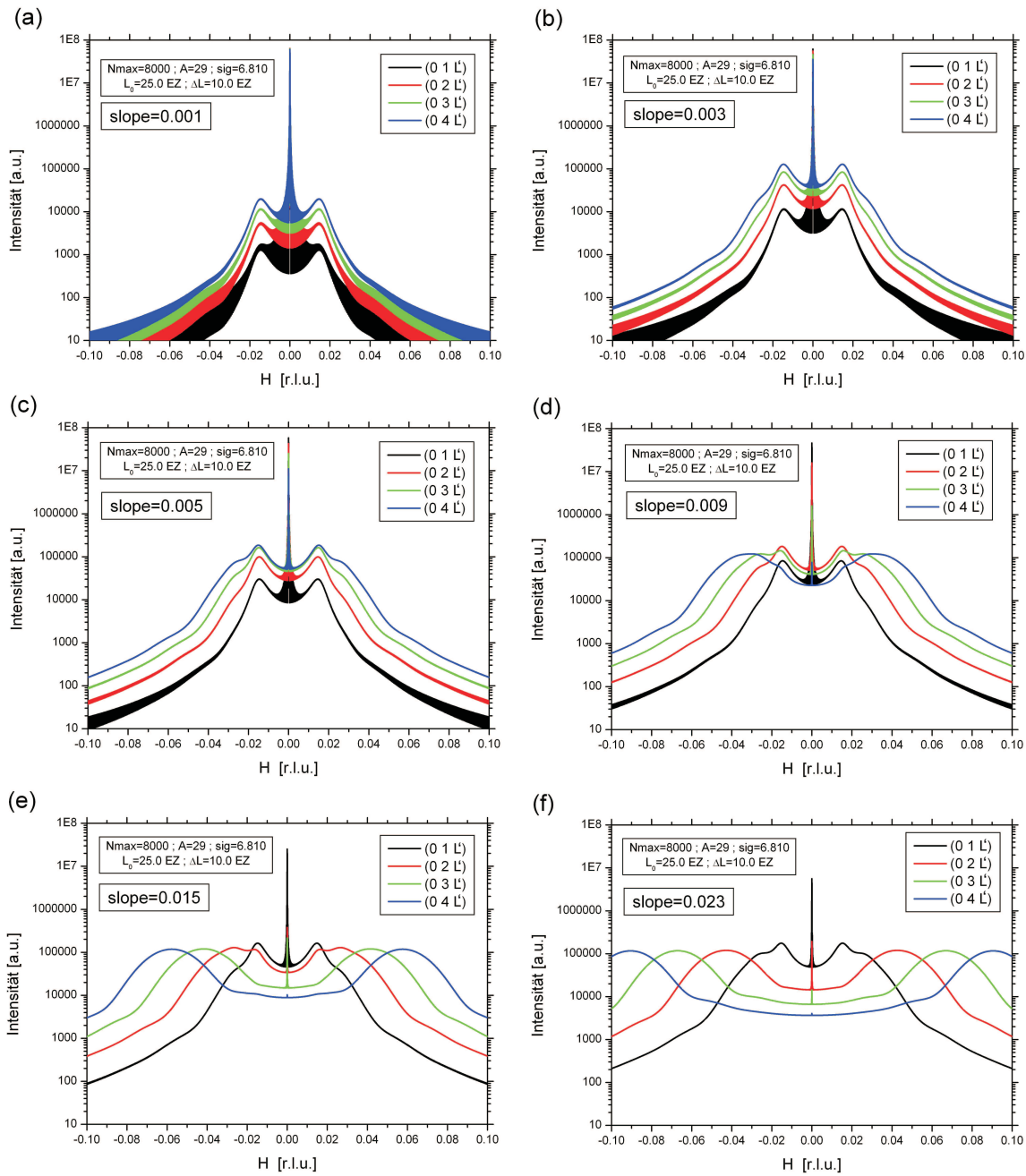


Abbildung 5.38: Vergleich der Intensitätsprofile bei verschiedenen Verkippungswinkeln $slope =$ (a) 0.001, (b) 0.003, (c) 0.005, (d) 0.009, (e) 0.015 und (f) 0.023.

kennbar sind. Ab $N_{max}=1000$ sind auch feine Konturen des Profils zu sehen, welche sich auch bei noch größeren Systemgrößen nicht mehr ändern. Die Profile der Satelliten- und der Zwillingspeaks ändern sich ab $N_{max}=1000$ nicht mehr und auch ihre Intensitätsmaxima nehmen nur linear mit N_{max} zu. Das bedeutet, dass die Korrelationslängen der Satellitenpeaks deutlich kleiner als $N_{max}=1000$ Einheitszellen sind.³⁸ Im Gegensatz dazu nimmt das Intensitätsmaximum des Zentralpeaks proportional zu N_{max}^2 zu und seine Halbwertsbreite

³⁸Die Verbreiterung des Zwillingspeaks errechnet sich aus der Fourier-Transformierten der Längenverteilung der Zwillingsdomäne.

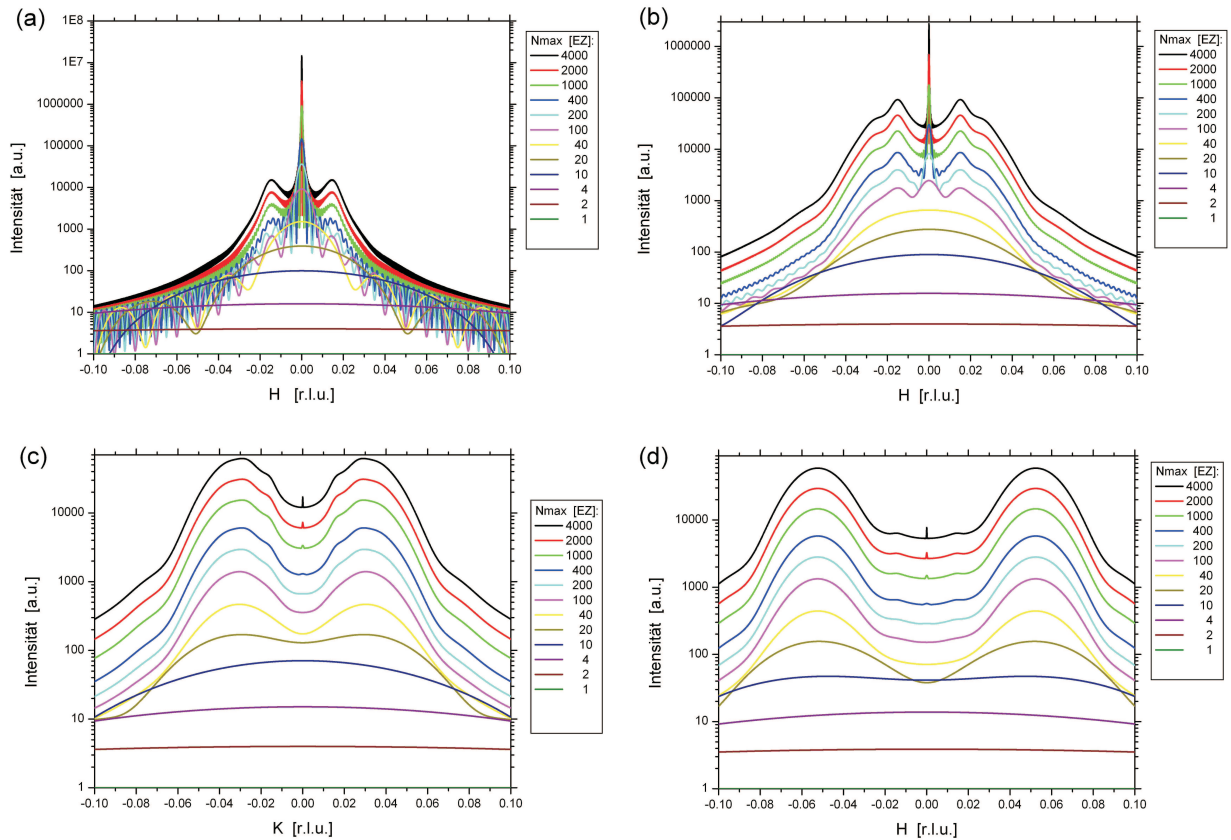


Abbildung 5.39: Vergleich der Intensitätsprofile bei verschiedenen Systemgrößen N_{\max} für den Reflex (a) $(0,1,L')$, (b) $(0,4,L')$, (c) $(0,7,L')$, (d) $(0,11,L')$. Bei allen Kurven wurden die gleiche mittlere Domänenlänge $L_0 = 25 \text{ EZ}$, die gleiche Standardabweichung $\Delta L = 10.0 \text{ EZ}$ und der gleiche Tangens des Verkippungswinkels $\text{slope} = 0.005$ gewählt.

proportional zu $1/N_{\max}$ ab, da hier die Peakbreite nicht von den Domänenverteilungen, sondern von der Systemgröße abhängt.

Bei allen modellierten Streubildern sollte man im Auge behalten, dass die Intensitätsverteilungen lediglich von den drei Parametern L_0 , ΔL und slope bestimmt werden, ihre Profile aber zusätzlich von der Übergangswahrscheinlichkeitsfunktion λ abhängt. Diese kann auch eine andere Verteilung als die angenommene Exponentialfunktion haben, so dass die Intensitätsprofile anders aussehen können.

Des Weiteren spielt der Einfluss des Strukturfaktors eine Rolle. Zwar ist der Strukturfaktor im reziproken Raum eine sehr glatte Funktion, d.h. sie ändert sich bei kleinen Änderungen von \vec{Q} kaum, aber aufgrund der Oktaederverkippung ist die kleinste Einheitszelle entlang der Zellachsen meist doppelt so lang wie die pseudo-kubische Einheitszelle. Das bedeutet, dass wenn man die Zellstruktur mit berücksichtigt, man abwechselnd zwei unterschiedliche pseudo-kubische Einheitszellen für jeden Domäentyp betrachten muss. Bei manchen Reflexen sind asymmetrische hohe Peakintensitäten um den Zentralpeak denkbar.

Modell bei rhomboedriscen bzw. triklinen Raumgruppen

Das im vorigen Kapitel beschriebene Modell ist für Permutationszwillinge von tetragonalen, orthorhombischen und monoklinen Strukturen gültig. In jenem Fall ist es wegen der mindestens zwei rechten Winkel möglich, die pseudo-kubische B-Achse entlang der kubischen y-Achse und die pseudo-kubische A-Achse in die x-y-Ebene zu legen, so dass nur ein Verkippsparameter *slope* bestimmt werden muss. Bei rhomboedriscen und triklinen Strukturen hat die pseudo-kubische A-Achse Komponenten sowohl in y- als auch z-Richtung, so dass in Analogie zu obigen Modellen die Parameter *slope_y* und *slope_z* benötigt werden, wobei gilt:

$$\begin{aligned} slope_y &= \frac{A_y}{A_x} \\ slope_z &= \frac{A_z}{A_x} \end{aligned}$$

Daraus lässt sich entsprechend Gleichung 5.92 die Korrelationsfunktion zu

$$\langle F_0 F_m^* \rangle = \sum_{j=-2A}^{2A} prob(m, j) e^{i2\pi(Q_y slope_y + Q_z slope_z) j} \quad (5.94)$$

berechnen. Für die Streuintensität erhält man dann:

$$\begin{aligned} I(\vec{Q}) &= Nmax + \sum_{m=1}^{Nmax} 2(Nmax - m) \\ &\cdot \left[\cos(2\pi Q_x m) \left(\sum_{j=-A}^A prob(m, j) \cos(2\pi(Q_y slope_y + Q_z slope_z) j) \right) \right. \\ &\quad \left. - \sin(2\pi Q_x m) \left(\sum_{j=-A}^A prob(m, j) \sin(2\pi(Q_y slope_y + Q_z slope_z) j) \right) \right] \end{aligned} \quad (5.95)$$

Man erhält bei entsprechender Parameterwahl die gleichen Intensitätsprofile wie bei orthorhombischer/monokliner Symmetrie, denn die Gleichungen 5.93 und 5.96 sind identisch, wenn der Ausdruck *slope Q_y* bei orthorhombisch/monokliner Symmetrie durch den Ausdruck *Q_y slope_y + Q_z slope_z* bei rhomboedriscen/triklinen Symmetrie ersetzt wird.

5.3.4 Vergleich mit der eindimensionalen Domänen-Matrix-Methode

Im von S. Pflanz eingeführten Modell [17, 65] werden im Gegensatz zur Matrix-Methode nicht mehr die einzelnen Zellen, sondern die Domänen betrachtet, deren statistische Verteilung man vorgibt. Die Domänen lassen sich in verschiedene Typen einteilen, wobei jeder Domäentyp eine eigene Größenverteilungs-Funktion hat. Analog zur Matrix-Methode, bei

der für die Kette aus Einheitszellen das Markov-Prinzip gültig ist, hat man bei der Domänen-Matrix-Methode eine verallgemeinerte Markov-Kette aus Domänen.

Bei der Berechnung der Intensitätsverteilung verwendete Pflanz mit p_α eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die verschiedenen Domäentypen α und für jeden Domäentyp eine Domänengrößenverteilung $\nu_\alpha(w)$, dabei ist w die Länge der Domäne. Die Domänengrößenverteilungen können als Parameter vorgegeben werden, während die Domäentyp-Wahrscheinlichkeit durch ihre Übergangswahrscheinlichkeiten $p_{\alpha\alpha'}$ bestimmt werden muss. Die Intensität wird dann folgendermaßen berechnet:

$$I(k) = \sum_{l_x} \sum_{\alpha\alpha'} p_\alpha p_{\alpha'}^{l_x} \sum_{w_\alpha w_{\alpha'}} [\nu_\alpha(\omega_\alpha) \nu_{\alpha'}(\omega_{\alpha'}) \cdot F_\alpha^{\omega_\alpha}(k) F_{\alpha'}^{*\omega_{\alpha'}}(k)] \cdot \Phi(\alpha, \alpha', \omega_\alpha, \omega_{\alpha'}, l_x, k)$$

Zu beachten ist insbesondere, dass $F_{\alpha'}^{*\omega_{\alpha'}}(k)$ hier der größenabhängige Domänen-Strukturfaktor und $\Phi(\alpha, \alpha', \omega_\alpha, \omega_{\alpha'}, l_x, k)$ ein Domänen-Domänen-Abstandsterm ist. Letzterer bestimmt die Phasendifferenz zwischen zwei Domänen vom Typ α bzw. α' im Abstand von l_x Domänen und ist eine Funktion aller zwischen 1 und l_x liegenden Domänen. Im Gegensatz zur Matrix-Methode ist hier eine Diagonalisierung der Übergangswahrscheinlichkeitsmatrizen nicht möglich, da einerseits über die l_x -Domänen summiert wird, andererseits der Domänen-Domänen-Abstandsterm rekursiv von l_x abhängt. Deswegen muss der Term $\Phi(\alpha, \alpha', \omega_\alpha, \omega_{\alpha'}, l)$ mit folgender Rekursionsformel berechnet werden:

$$\Phi(\alpha, \alpha', \omega_\alpha, \omega_{\alpha'}, l) = \sum_{\beta} \frac{p_{\alpha\beta}^{l-1} p_{\beta\alpha'}}{p_{\alpha\alpha'}^l} \sum_{\omega_\beta} \frac{\nu_\beta(\omega_\beta)}{e^{ik\omega_\beta\alpha\beta}} \cdot \Phi(\alpha, \beta, \omega_\alpha, \omega_\beta, l-1)$$

Mit der Gitterkonstanten a_α berechnet sich die Anfangsbedingung für die Rekursionsformel folgendermaßen:

$$\Phi(\alpha, \alpha', \omega_\alpha, \omega_{\alpha'}, 1) = e^{-ik\omega_\alpha a_\alpha}$$

Die Domänenmatrix-Methode hat den Vorteil, dass man direkt aus der Größenverteilung der Domänen das Intensitätsprofil bestimmen kann, während bei der Intensitätsberechnung mit der Matrix-Methode die Übergangswahrscheinlichkeit der Ausgangspunkt ist.

Allerdings kann das Intensitätsprofil im Gegensatz zur Matrix-Methode nur numerisch berechnet werden, da die Gleichung rekursiv gelöst wird. Außerdem wurde bei obigen Gleichungen (nach Pflanz) das Überlappvolumen für alle Korrelationsfunktionen konstant gelassen, so dass bei den Berechnungen langreichweitige Korrelationen zu stark gewichtet sind. Desweiteren können mit der Domänen-Matrix-Methode keine Intensitätsverteilungen von positionsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden, wie dies mit Hilfe der Matrix-Methode für die Verzwilligung dünner Filme möglich ist.

Daher könnte man mit Hilfe der Domänen-Matrix-Methode nur Intensitätsverteilungen einer quasiperiodischen Zwillingsdomänenanordnung berechnen, wenn die Domänenlängen

wie im ersten Zwillingsmodell (für Volumenkristalle) nicht von der Position der Zellen/Domänen abhängen (siehe Kapitel 5.3.2). Existieren nicht-vernachlässigbare Spannungsenergien mit einem Bezugsgitter (Substrat), dann hängen Domänenlängen bzw. Übergangswahrscheinlichkeiten von der Position ab, so dass die Idee, anstatt die einzelnen Zellen die gesamten Domänen als Einheit zu betrachten, die Berechnung der Intensitätsverteilungen erheblich komplizierter macht. Daher ist die Domänen-Matrix-Methode zur Intensitätsberechnung bei Verzwilligung in dünnen Filmen (siehe Kapitel 5.3.3) völlig ungeeignet.

Kapitel 6

Experimentelle Details

In diesem Kapitel werden die Probenherstellung für die in dieser Arbeit verwendeten Filme und der experimentelle Aufbau von den Messmethoden vorgestellt, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, namentlich der Aufbau zur Röntgen-Diffraktion und das SQUID-Magnetometer. Desweiteren werden Korrekturfaktoren bei der Intensitätsberechnung bezüglich der Streugeometrie und Auflösung diskutiert.

Für eine detailliertere Beschreibung der *Pulsed Laser Deposition (PLD)* referieren wir die Quellen [78–81]. Weiterführende Informationen zur Synchrotron-Strahlung findet man in den Büchern [82–84], sowie eine Einführung zur Messung der Magnetisierung kann man in [85] nachschlagen. Alle Experimente — bis auf die Messungen der in-plane Bragg-Reflexe des 25 nm Films — wurden mit einem 4-Kreis-Diffraktometer gemessen. Letztere wurden unter streifendem Einfall mit einem 6-Kreis-Diffraktometer im z-Achsen-Modus gemessen. Die Transformationen zwischen Winkel und reziproken Streuvektoren \vec{Q} für 4-Kreis- bzw. 6-Kreis-Diffraktometer findet man in [86,87] und die Korrekturfaktoren bei der Bestimmung der integrierten Intensität in [82].

6.1 Probenherstellung

Die Proben wurden von F. S. Razavi (Brock-University, St. Catherines, Ontario, Kanada) in der Technologie-Abteilung des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung (Stuttgart) mittels der gepulsten Laser-Deposition (PLD) hergestellt:

Als Substrat wurden kommerziell erhältliche SrTiO₃(001)-Einkristalle (Firma CRYSTEC) mit einer Größe von 10x10x1 mm³ verwendet, welche mit der Verneuille-Methode gewachsen wurden. Die Einkristalle haben eine Gitterfehlorientierung kleiner als 0.1° zur Oberfläche.¹ Die beobachteten Mosaikbreiten von einzelnen Kristalliten des Substrates sind kleiner als die erreichte Auflösung von 0.006°. Allerdings zeigte sich, je nach beobachtetem Gebiet des

¹Jedoch gab es auch Abweichungen zu größeren Gitterfehlorientierungen als die nominell angegeben 0.1°.

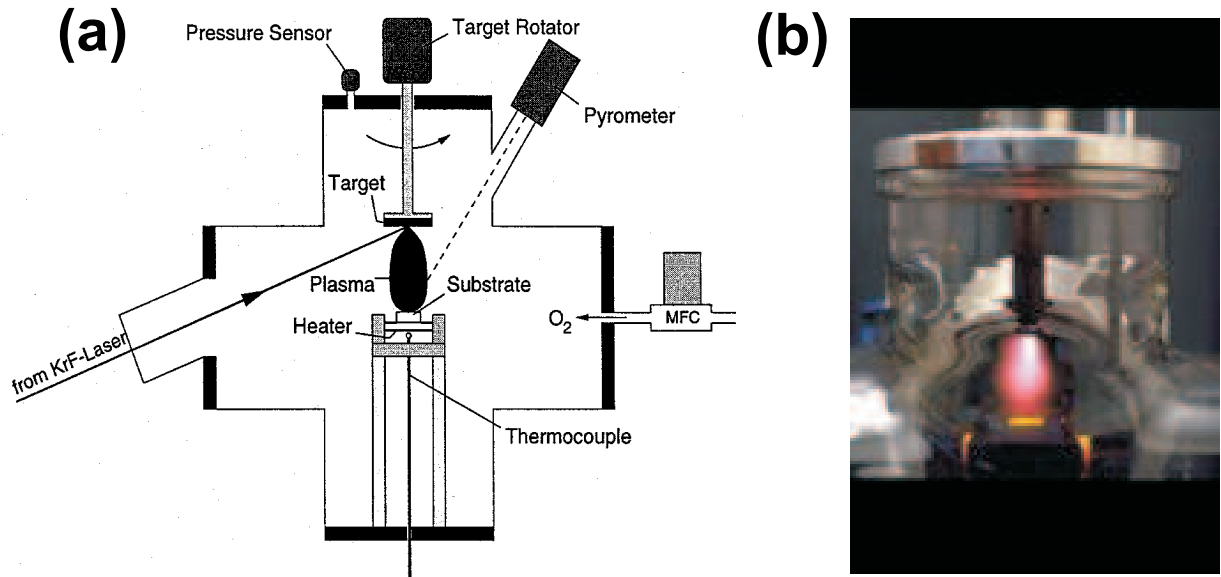


Abbildung 6.1: (a) Schematischer Aufbau und (b) Fotoaufnahme (während des Probenwachstum) der Wachstumskammer der Technologie-Abteilung des MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, zur Herstellung der Manganit-Filme [88].

Substrates, eine inhomogen verteilte Streuung der Kristallitorientierung von typischerweise $0.02^\circ - 0.04^\circ$.

Zur Herstellung der Lanthan-Strontium-Manganit-Filme wurde zuerst ein Target der gewünschten, homogen verteilten Elementzusammensetzung (La, Mn, Sr) gesintert, wobei die Targetelemente aus hochreinen ($> 99.99\%$) Oxiden gewonnen werden (MnO_2 , La_2O_3 , SrO). Der Film wurde auf dem Substrat mittels gepulster Laser-Deposition gewachsen. Dabei wurde das Substrat auf 760°C erwärmt. Bei einem Sauerstoff-Druck von $p_{\text{O}_2} = 0.4\text{ mbar}$ wurde ein gepulster Strahl des KrF-Lasers mit der Wiederholungsfrequenz von 5 Hz auf das rotierende Target gelenkt. Das entstehende Plasma aus den Targetelementen deponiert sich auf dem Substrat. Nach der Deposition des Films wurde die Probe eine Stunde lang bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$ und einer Substrattemperatur von 900°C getempert, so dass sich der Manganit-Film epitaktisch und kristallin auf dem Substrat anordnen konnte.

Die Proben wurden in 4 Teile mit jeweils einer $4.5\text{ mm} \times 4.5\text{ mm}$ Fläche gesägt. Davon standen dieser Untersuchung jeweils eins von jeder Filmdicke zur Verfügung. Die restlichen Teilstücke wurden zu anderen Untersuchungen wie Leitfähigkeitsmessung oder TEM-Bilder verwendet, die andere Gruppen bearbeiteten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Filme wurden mit drei verschiedenen Lanthan- und Strontium- Konzentrationen hergestellt, welche in Tabelle 6.1 aufgeführt sind. Die unterstöchiometrische Lanthan-Konzentration der ersten fünf Proben führt wegen der La-

Probenname	Zusammensetzung	Filmdicke
LSM_ F3	$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	240 nm
LSM_ F4	$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	75 nm
LSM_ F5	$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	50 nm
LSM_ F6	$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	25 nm
LSM_ F7	$\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	10 nm
LSM_ F18	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	195 nm
LSM_ F19	$\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	26 nm
C4_ LSM1	$\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	360 nm
C4_ LSM2	$\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	150 nm
C4_ LSM3	$\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	100 nm
C4_ LSM4	$\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	100 nm
C4_ LSM5	$\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	50 nm
C4_ LSM6	$\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$	10 nm

Tabelle 6.1: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Proben. Die nominellen Filmdicken (mit Ausnahme der Proben LSM_F18 und LSM_F19) wurden anhand der Zahl der Laser-Pulse beim Filmwachstum bestimmt. Sie unterscheiden sich zum Teil aber deutlich von den Ergebnissen der Röntgendiffraktion. Die Filmdicken der Proben LSM_F18 und LSM_F19 wurden mit Hilfe von TEM-Bildern ermittelt.

dungsneutralität des Films zu einem Mangan mit einem Anteil von 16% im 4-wertigen Zustand. Vergleiche der elektronischen Film-Eigenschaften müssen daher mit einem $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristall gezogen werden, bei welchem die Strontiumkonzentration bei 16% liegt.² Dagegen können die strukturelle Eigenschaften der unterdotierten Filme nur bedingt mit $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen verglichen werden, da die 2% Leerstellen an der Position der A-Kationen zu anderen Strukturen führen können.

²Allerdings ändert sich die Mn^{4+} -Konzentration gleichfalls mit der Sauerstoff-Konzentration. Letztere kann jedoch nur mit großen Unsicherheiten durch Messmethoden wie z.B. HERDA bestimmt werden.

6.2 Röntgenstremessungen

Der Synchrotronstrahl wird durch seine *Brilliance* und seiner *Helligkeit* (Brightness) charakterisiert. Diese sind folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \text{Brilliance} &= \frac{\text{Zahl der Photonen pro Sekunde}}{\text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1\% \text{ spektrale Bandbreite}} \\ \text{Brightness} &= \frac{\text{Zahl der Photonen pro Sekunde}}{\text{mrad}^2 \cdot \text{mA}^2 \cdot 0.1\% \text{ spektrale Bandbreite}} \end{aligned}$$

Die *mA* beziehen sich auf den Elektronen-/Positronenstrom im Speicherring. In den Messdiagrammen in Kapitel 7 wird für die Ordinate meistens die Bezeichnung *Intensität* verwendet, welche ursprünglich als die Anzahl der im Detektor auftreffenden Photonen pro Sekunde und pro Quadratmillimeter definiert ist. Eine korrektere Ordinaten-Bezeichnung bei den Messdiagrammen wäre jedoch die *Detektorzählrate*, welche die Zahl der auf dem Detektor auftreffende Photonen pro Sekunde angibt. Da innerhalb einer Messreihe die Öffnungen der Detektorblenden nicht verändert wurden, kann der Begriff *Intensität* äquivalent zur *Detektorzählrate* verwendet werden, weil Intensität und Zählrate direkt miteinander proportional sind.

Die meisten Röntgenstreuexperimente wurden an der National Synchrotron Light Source (NSLS) am Brookhaven National Laboratory, U.S.A., sowie am Hamburger Synchrotron Labor (HASYLAB), Deutschland, durchgeführt. Jedoch wurden die Proben zuvor an den hauseigenen Steh- bzw. Drehanoden-Röntgenanlagen grob charakterisiert.

Das NSLS ist ein Synchrotron zweiter Generation, welches mit einer Elektronenenergie von 2.8 GeV betrieben wird. Der maximale Ringstrom ist ca. 280 mA, und die mittlere Lebensdauer der Elektronen im Ring beträgt ca. 20 Stunden. Die Röntgenstreu-Experimente wurden an der Beamline X22A gemacht. Das HASYLAB hat ebenfalls ein Synchrotron zweiter Generation, dessen 4.45 GeV Positronenspeicherring DORIS einen Positronenstrom von bis zu 120 mA erreichen kann. Die Experimente wurden an der Wiggler-Beamline W1 durchgeführt.

6.2.1 Röntgenquellen am Max-Planck-Institut in Stuttgart

Die hauseigenen Röntgenanlagen wurden verwendet, um die Proben vor den eigentlichen Messungen grob zu charakterisieren. Es wurden hauptsächlich die Gitterfehlorientierung („Miscut“), die Reflektivität sowie stärkere Film-Bragg-Reflexe gemessen. Jedoch für eine detaillierte Strukturauflösung war der erreichbare Photonenfluss zu klein. Die verwendeten Anlagen waren:

1. „**Großer Vierkreiser**“: Die Röntgenanlage (Siemens) hat eine Cu-Stehnode, welche mit maximal 1.2 kW Leistung betrieben wurde. Sie hat — im Gegensatz zu den anderen

beschriebenen Aufbauten — keinen Monochromator, stattdessen wurde die stärkste Linie aus dem charakteristischen Spektrum, die Cu- K_α - Linie ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), zum Messen verwendet und die Intensität der nächststärkeren Cu K_β -Linie mit Hilfe einer Ni-Folie um mehrere Größenordnungen abgeschwächt. Zur Verbesserung der Winkelauflösung wird der Primärstrahl vor der Probe mit einem 0.3 mm dünnen und 20 cm langen Rohr kollimiert. Gemessen wurde auf einem großen Huber-4-Kreis-Diffraktometer (mit vollem Euler-Kreis). Mit dieser Anlage wurden Testexperimente wie Messungen von in-plane Bragg-Reflexen unter streifendem Einfall oder temperaturabhängige Messungen von Bragg-Reflexen durchgeführt.³

2. „**Siemens-Anlage**“: Diese Anlage hat eine Cu-Drehanode (Siemens), deren Generatorleistung je nach Kathodeneneinstellung (Normal- oder Feinfokus) maximal entweder 18 kW oder 6 kW erreichen kann. Zum Messen wurde die Cu- $K_{\alpha 1}$ - Strahlung ($\lambda = 1.54055 \text{ \AA}$) verwendet. Im Laufe dieser Arbeit wurde der optische Aufbau dieser Anlage mehrmals verändert: so bestand die Optik anfangs nur aus einem Ge-Monochromator, danach wurde zur Erhöhung des verwendbaren Photonenflusses vor dem Monochromator ein Multilayer aus Ni und C Schichten verwendet (Göbel-Spiegel), der den divergenten Röntgenstrahl parallelisiert. Später wurde der Ge-Monochromator durch einen einfachen Si-Channelcut ersetzt. Das Diffraktometer war ein Huber-6-Kreiser. Es bestand anfangs (bei der ersten Messserie) statt eines vollen Euler-Kreises (χ -Kreis) aus χ - und Φ -Wiegen („Huber-Tisch“), deren Winkel nur $\pm 15^\circ$ um 90° bewegt werden konnten, sowie zusätzlich aus einem weiteren, auf dem Huber-Tisch montierten, vollen Φ -Kreis. Bei späteren Messungen wurde der Huber-Tisch durch einen offenen Euler-Kreis (χ -Kreis) ersetzt (auf dem der Phi-Kreis fest eingebaut war), welchen man um 120° drehen konnte.

Mit der „Siemens-Anlage“ wurden die meisten Proben vor den Synchrotron-Messungen charakterisiert. Es wurden die Intensitätsverteilungen der Film-Bragg-Reflexe, sowie die Reflektivität und Gitterfehlorientierung der meisten Filme gemessen.⁴ Insbesondere die Bragg-Reflexe entlang des spekulären, reziproken Gitterstabs wurden von mehreren Filmen bei verwendetem Göbelspiegel und Ge-Monochromator detailliert gemessen. Von den Messergebnissen wurden in dieser Arbeit von einigen Proben die Intensitätsverteilungen von Film-Bragg-Reflexen in spekulärer Richtung gezeigt.

3. Die **Röntgenanlage der MBE-Gruppe** des MPIs für Festkörperforschung, Stuttgart, wurde von BRUKER aufgebaut. Für die Röntgenstreuung wurde die Cu- $K_{\alpha 1}$ - Strahlung verwendet, welche durch eine Cu-Stehanode mit 1.6 kW Leistung erzeugt wurde.

³Aufgrund der geringen Strahlintensität und der schlechten Winkel- und Energie-Auflösung konnten keine Ergebnisse dieser Experimente verwendet werden und wurden daher alle noch einmal am Synchrotron wiederholt.

⁴Bei den beiden Letzteren wurde in der Strahloptik nur der Göbel-Spiegel, aber nicht der Monochromator verwendet.

Die Optik bestand aus einem Göbel-Spiegel, sowie aus einem doppelten Ge-Channelcut zur Monochromatisierung des Strahls. Gemessen wurde mit einem 4-Kreis-Diffraktometer (mit einem halben χ -Kreis) die Mosaizität und die Gitterfehlorientierung von den SrTiO_3 -Substraten, sowie von einigen LSMO-Filmen.

6.2.2 Synchrotron-Quellen

X22A Beamline am NSLS in Brookhaven

Die Beamline X22A am NSLS ist für kristallographische Untersuchungen von Einkristallen oder dünnen Filmen ausgelegt. Da die Optik der Beamline aus einem Spiegel und nur **einem** Monochromatorkristall besteht, sind Experimente nur bei Photonenenergien um 10 keV möglich. Einen hohen Photonenfluss am Probenort erhält man trotz des Ablenkmagneten aufgrund der vertikalen Fokussierung am Platin-beschichteten Spiegel und der sagitalen Fokussierung des Si(111) - Monochromators. Das Diffraktometer ist aufgebaut in der 4-Kreis-Geometrie und kann kleinere Probenumgebungen wie einen mobilen Kryostaten tragen. Es wurden an dieser Beamline die meisten Strukturuntersuchungen der Manganit-Filme vorgenommen, wie z.B. die temperaturabhängige Strukturuntersuchungen der 25 nm bzw. 75 nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme und des 360 nm $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Films.

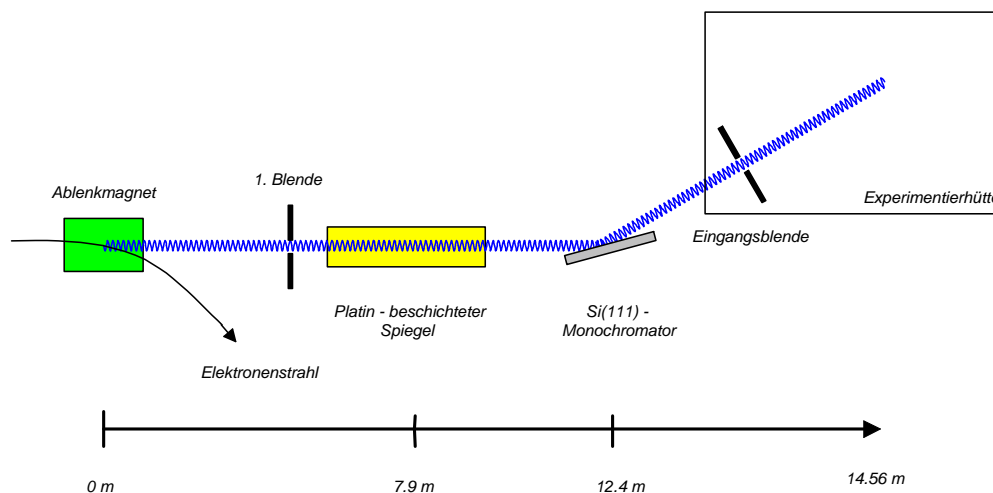


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau der X22A-Beamline am NSLS (Aufsicht)

W1 Beamline am HASYLAB in Hamburg

Die Beamline W1 am HASYLAB ist eine Multizweck-Beamline. Das Diffraktometer kann als 4-Kreiser und als 6-Kreiser verwendet werden und eignet sich für Reflektivitätsmessung und für Streuung unter streifendem Einfall sowohl in vertikaler als auch horizontaler Geometrie sowie zur Messung beliebiger Bragg-Reflexe. Man kann es aber auch zur polarisationsabhängigen Analyse von resonant gestreuten Signalen verwenden. Die Experimente wurden dort bei einer Photonenenergie von 8 keV bzw. 10 keV in vertikaler Streugeometrie

durchgeführt. Daher musste der Einfluss des Polarisationsfaktors bei der Datenanalyse nicht berücksichtigt werden. Für Streuexperimente von in-plane Reflexen ($E=8$ keV) wurde das Diffraktometer zu einem 6-Kreiser umgebaut (dabei war die Probennormale horizontal orientiert). Für die temperaturabhängige Messungen der Röntgenstreureflexe mit out-of-plane \vec{Q} -Komponenten ($E=10$ keV) wurde ein 4-Kreis-Diffraktometer verwendet. An dieser Beamline wurden Messungen unter streifendem Einfall und temperaturabhängige Messungen am 25 nm dünnen $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Film, sowie Strukturuntersuchungen bei Raumtemperatur des 75 nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Films durchgeführt.

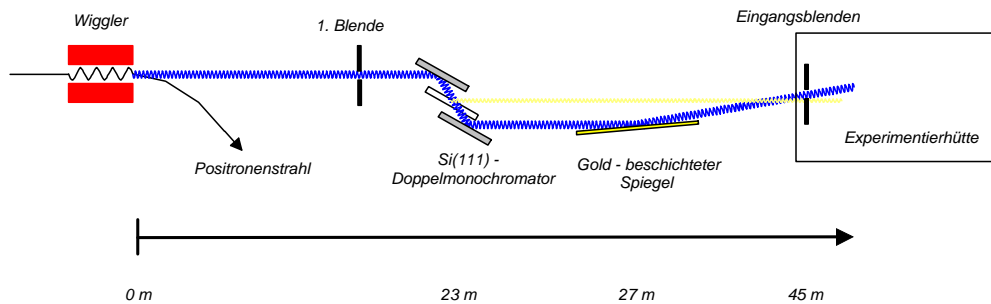


Abbildung 6.3: Schematischer Aufbau der W1-Beamline am HASYLAB (Seitenansicht)

Abbildung 6.3 zeigt den schematischen Aufbau der Beamline W1. Der weiße Synchrotronstrahl vom Wiggler wird mit Hilfe eines Doppelmonochromators aus Si(111)-Einkristallen monochromatisiert. Eine Energieauflösung von $\Delta E/E = 2.2 \cdot 10^{-4}$ wird erreicht. Der monochromatische Strahl wurde über einen Gold-beschichteten toroidalen Spiegel unter flachem Einfallswinkel nach oben reflektiert und dabei fokussiert. Durch den Spiegel werden die höher harmonischen Photonenenergien, welcher der Monochromator ausfiltert, unterdrückt. Dies (wie auch bei der X22A-Beamline) wurde zusätzlich elektronisch unterstützt, indem man mittels Einstellung des Energiefensters am Energiediskriminator die Detektorpulse von Röntgenstrahlung falscher Energie (d.h. Pulshöhen) unterdrückte.

6.2.3 Experimente am Synchrotron

Die Experimente an den Synchrotron-Beschleunigern wurden entweder bei Raumtemperatur oder bei tieferen Temperaturen durchgeführt.

Aufbau für Messungen bei Raumtemperatur

Für die Messungen bei Raumtemperatur genügte es, die Probe auf einem Goniometerkopf (mit Leitsilber) zu befestigen, welcher direkt an den innersten Drehkreis (Φ) montiert werden konnte. Im Gegensatz zu den Experimenten an den Dreh- und Stehanoden-Anlagen wurden an den Synchrotron-Beamlines die Proben mit einer chemisch-inerten Edelgas-Atmosphäre umgeben. Dies war notwendig, weil man während der ersten Experimente beobachtete, dass

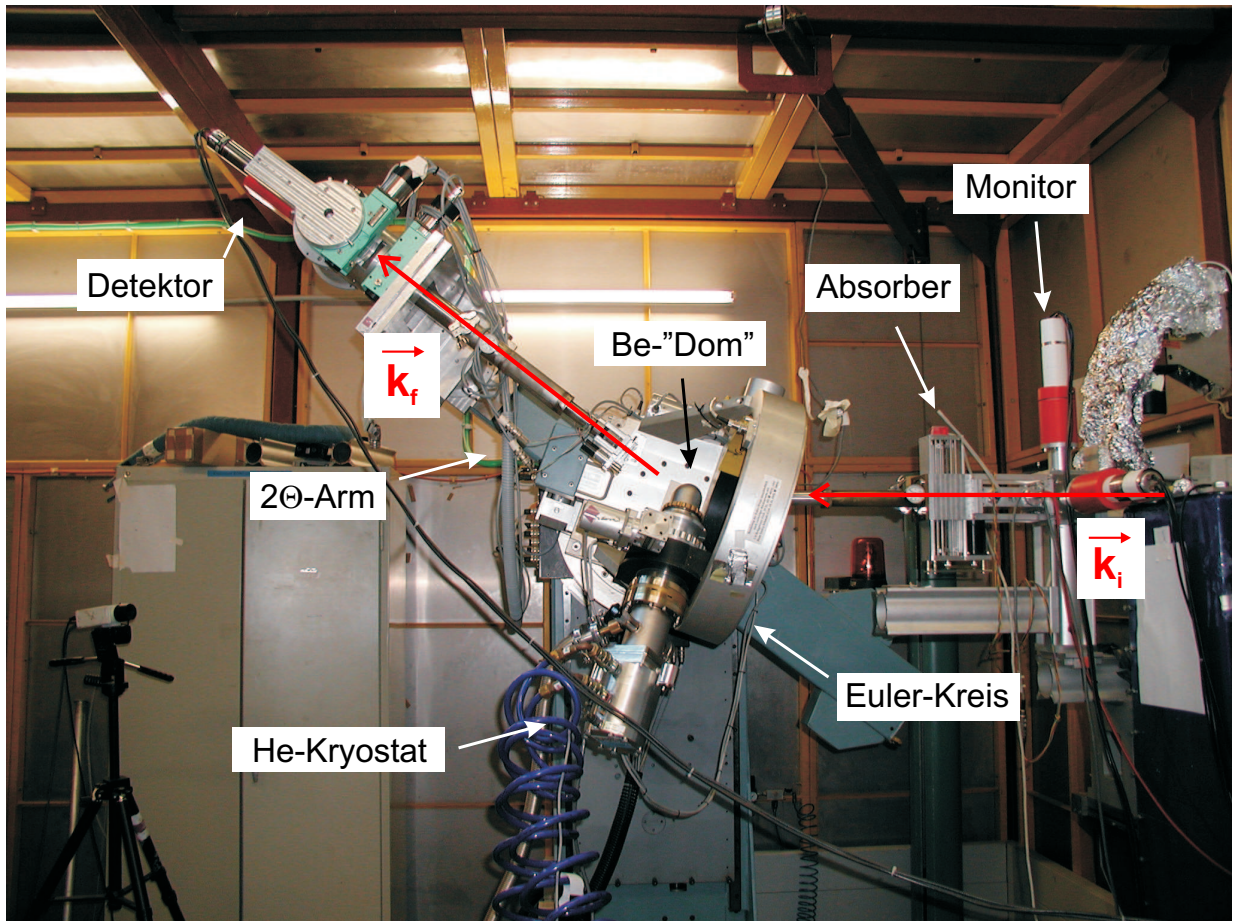


Abbildung 6.4: Fotoaufnahme des experimentellen Aufbaus an der W1-Beamline am HASYLAB

sich bei Messungen an Luft nach längerer Bestrahlung (einige Tage) die Manganit-Filme an den Stellen verfärbten, an denen der Synchrotronstrahl auf die Probe traf. Anzunehmen ist, dass die Synchrotronstrahlung aus der umgebenden Luft die darin enthaltenden Sauerstoff- und Kohlenwasserstoff-Moleküle kurzzeitig ionisiert hatte, so dass die Ionen mit der Proben-Oberfläche reagieren konnten. Verwendet wurden die Elemente Helium für das inerte Gas und Beryllium für dessen Behälter, weil sie aufgrund der geringen Kernladungszahl nur geringfügig streuen und absorbieren, und so das eigentliche Experiment nicht stören.

Aufbau für Messungen bei tiefen Temperaturen

Für Messungen bei tieferen Temperaturen wurde die Probenumgebung ebenfalls zum Schutz der Probenoberfläche vor chemischen Reaktionen entweder mit einer He-Atmosphäre umgeben (am HASYLAB) oder evakuiert (am NSLS). Zur Probenkühlung wurde ein mobiler He-Kryostat (Displex) verwendet, welcher am innersten Drehkreis befestigt werden konnte. Im Detail unterschieden sich zwar die beiden am HASYLAB bzw. NSLS verwendeten Kryostat-Modelle, jedoch ist das Funktionsprinzip bei beiden gleich.

Der mobile He-Kryostat

Beschrieben wird der Kryostat HC-2D-1 von der Firma APD Cryogenics:

Der He-Kryostat besteht aus zwei räumlich voneinander getrennten Komponenten, einem auf das Diffraktometer montierten He-Expander und einem neben dem Diffraktometer stehenden He-Kompressor. Die beiden Komponenten sind mit Helium-dichten Schläuchen miteinander verbunden. Die Kühlung funktioniert gemäß des Gifford-McMahon Kühlzyklus, wobei die He-Gasexpansion in zwei Stufen erfolgt. Theoretisch könnte man mit dieser Methode bis unterhalb der Verflüssigungstemperatur des Heliums von 4.2 K abkühlen, jedoch konnte wegen der Wärmeleitungs- und Abstrahlungsverluste und wegen des verwendeten Materials des Wärmetauschers nur eine minimale Temperatur von 10 K realisiert werden.

Gekühlt wird ein Ende eines langen, schlecht thermisch leitenden Edelstahl-Stabes, welcher sich im Expander befindet. Am Probenende des Stabes befindet sich ein ohmsches Heizelement und ein Thermoelement, mit welchem die Temperatur dieses Endes reguliert werden kann. Mit Hilfe eines gut thermisch leitenden, kleinen Goniometers oder Probenhalters kann die Probe an das erwärmte Stabende montiert werden. Zur Reduzierung der Kühlverluste wird die Umgebung von Stab und Probe evakuiert, wobei zur Vermeidung von Streu- und Absorptionsverlusten bei den Röntgenstreuemessungen in Probennähe ein Beryllium-Dom verwendet wird. Ein zweiter, kleinerer Beryllium-Dom bzw. Beryllium-Zylinder, dessen Inneres bei den Messungen am NSLS ebenfalls evakuiert war, diente der Reduktion von Wärmeabstrahlung. Bei den Messungen am HASYLAB war das Innere des kleineren Be-Zylinders mit Helium-Gas gefüllt, um eine homogene Temperatur auf der Probe zu erreichen.

Die Probentemperatur wurde im PID-Modus zwischen Temperaturen von $T=10$ K und $T=300$ K geregelt. Die damit verbundene thermische Längenausdehnung des Stabes und die daraus folgende Positionsverschiebung der Probenoberfläche aus dem Drehzentrum der Diffraktometer-Kreise konnte mit Hilfe einer manuellen Translation des Expanders bezüglich des Φ -Kreises korrigiert werden.

Bei allen Experimenten war die Oberflächennormale parallel zur Φ -Achse orientiert, wodurch die Einfallrichtung zur Probe für alle Punkte im reziproken Raum (nahezu) frei wählbar blieb. Dies ermöglichte die größtmögliche Erkundung des reziproken Raumes.

6-Kreis-Diffraktometer

Der geometrische Aufbau des 6-Kreis-Diffraktometers in der Nullstellung (d.h. alle Winkel sind gleich Null) ist in Abbildung 6.5 skizziert. Mit diesem Diffraktometer wurden die in-plane Bragg-Reflexe des 25 nm Manganit-Films unter streifendem Einfall gemessen. Da für den 6-Kreis-Modus keine geeignete Software vorhanden war, mussten die in-plane \vec{Q} -

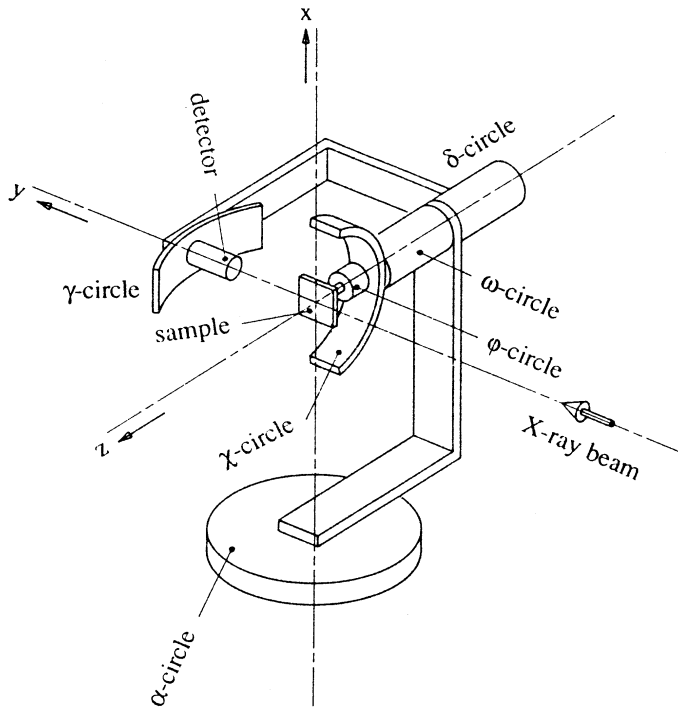


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung des 6-Kreis-Diffraktometers [87]

Positionen im 4-Kreis-Modus bestimmt werden. Zusätzlich wurden die (kleinen) Ein- und Ausfallswinkel des Synchrotronstrahls zur Probe mit den Motoren α und γ gesteuert, wobei Letztere symmetrisch gewählt werden mussten, damit die in-plane \vec{Q} -Position sich nicht änderte.

Da bei den in-plane Messungen die Probennormale in horizontaler Richtung (z -Richtung, siehe Abbildung 6.5) lag, war aufgrund der breiten horizontalen Strahldivergenz der Wiggler-Beamline W1 die Auflösung in Richtung der reziproken Gitterstäbe schlecht, während wegen der geringen vertikalen Strahldivergenz in den in-plane Richtungen eine hohe \vec{Q} -Auflösung erreicht werden konnte.

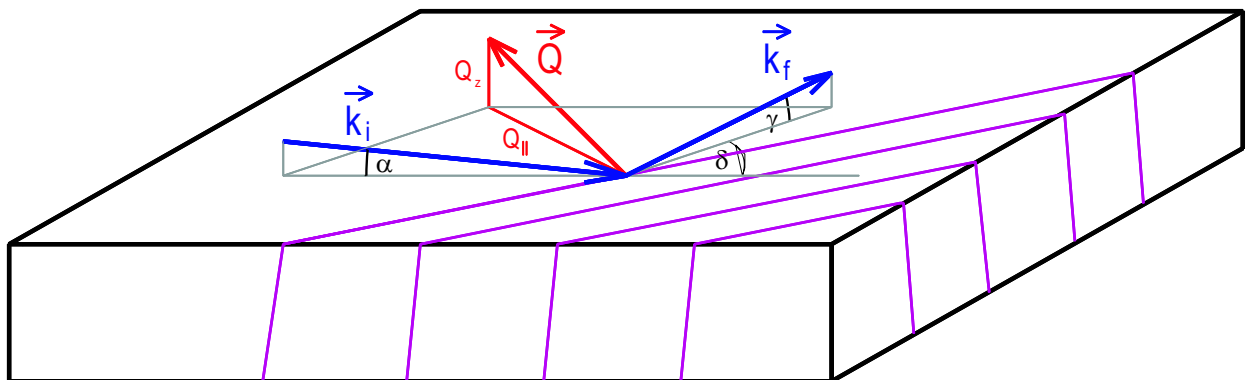


Abbildung 6.6: Darstellung der Streugeometrie unter streifendem Einfall. Gezeigt sind einfallender und gestreuter Röntgenstrahl \vec{k}_i und \vec{k}_f , sowie der Streuvektor \vec{Q} , welcher senkrecht zu den mit violetter Farbe skizzierten Netzebenen steht. Der Einfallswinkel α , der Ausfallswinkel γ und der Winkel δ entsprechen den Kreisen des 6-Kreis-Diffraktometers, falls im z -Achsen-Modus gemessen wird.

4-Kreis-Diffraktometer

Die Geometrie bei den Experimenten mit den 4-Kreis-Diffraktometern erschließt sich ebenfalls aus Abbildung 6.5. Allerdings muss man sich die Kreise γ und α fortdenken. Gemessen wurden verschiedene Bragg-Reflexe der Manganit-Filme, wobei der reziproke Raum im $\text{Phi} = \text{const}$ -Modus des SPEC-Programms von *Certified Scientific Software* erschlossen wurde [86, 89].

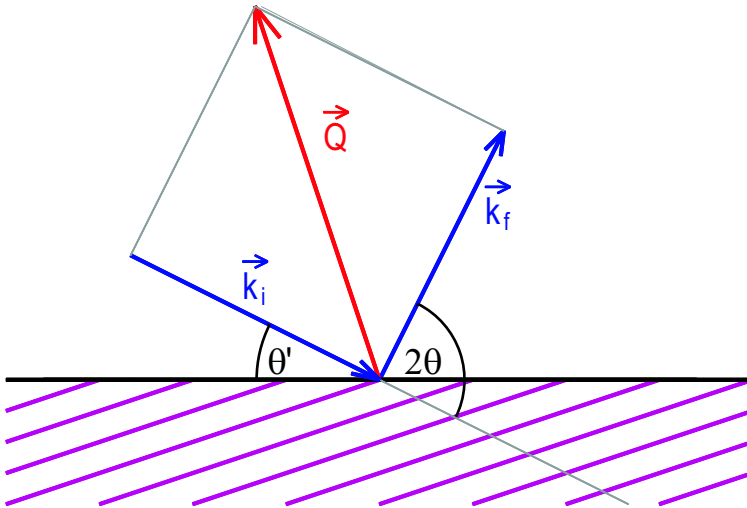


Abbildung 6.7: Darstellung der Streuebene bei einer 4-Kreis-Geometrie ($\chi = 90^\circ$). Gezeigt sind einfallender und gestreuter Röntgenstrahl \vec{k}_i und \vec{k}_f , sowie der Streuvektor \vec{Q} , welcher senkrecht zu den mit violetter Farbe skizzierten Netzebenen steht.

6.2.4 Korrekturfaktoren

Bei der Analyse von Röntgenstreuendaten müssten normalerweise mehrere Korrekturfaktoren mit einbezogen werden, um Intensitäten, welche am gleichen Punkt des reziproken Raums aber mit unterschiedlicher Streugeometrien gemessen werden, miteinander vergleichen zu können. Die üblichen Korrekturfaktoren berücksichtigen:

- (1) die Änderung des Polarisationsgrades der Photonen in Abhängigkeit vom Streuwinkel
- (2) die Änderung der Absorption bzw. Extinktion des Röntgenstrahls pro Eindringtiefe in die Probe in Abhängigkeit vom Einfallswinkel
- (3) die Änderung des Auflösungsvolumens in Abhängigkeit vom Streuwinkel aufgrund der Divergenz des einfallenden und gestreuten Strahls. Im Sonderfall breiter, flacher Intensitätsverteilungen ($\frac{dI}{d|\vec{Q}|}$ klein) wird bei der Berechnung der integrierten Intensität die Änderung des Auflösungsvolumens mit dem Lorentz-Faktor ($L(\theta) \sim \frac{\cos\theta}{\sin\theta}$) korrigiert.
- (4) den Anteil des einfallenden Röntgenstrahls, welcher auf die Probe auftrifft. Diese Korrektur muss nur bei kleinen Einfallswinkeln bzw. kleinen Probendimensionen berücksichtigt werden.

Diese Korrekturfaktoren können in dieser Arbeit vernachlässigt werden, weil das Ziel dieser Arbeit nicht die Bestimmung absoluter Intensitäten ist, sondern die Erklärung beo-

bachteter Intensitätsprofile. Entlang der gemessenen Linienscans und der gemessenen 2-dimensionalen Mappen können die benötigten Korrekturen näherungsweise als ein konstanter Faktor angenommen werden, weil der gemessene Scanbereich im reziproken Raum sehr klein ist ($|\Delta\vec{Q}| \ll |\vec{Q}|$). Die Intensitätsprofile innerhalb der Scans sind durch die Nichtberücksichtigung der Korrekturen nur vernachlässigbar verfälscht.

Beim Vergleich zwischen den verschiedenen Linien- und 2D-Scans sind nur die Intensitätsprofile, aber nicht die Absolutintensitäten von Interesse, weil in den Modellberechnungen die interne Struktur der pseudo-kubischen Filmeinheit zelle nicht berücksichtigt wurde, so dass die berechnete Absolutintensität nicht mit der korrigierten, gemessenen Intensität übereinstimmen kann. Beim Vergleich der Intensitätsprofile werden daher die gemessenen und die berechneten Intensitäten in „*beliebigen Einheiten*“ (*a.u.*) angegeben.

6.3 Messung der magnetischen Momente mit dem SQUID-Magnetometer

Zu den Messungen der Magnetisierung im Rahmen dieser Arbeit wurde das SQUID-Magnetometer QD-MPMS7 von der Firma *Quantum Design* [90] verwendet. Es erlaubt, eine Hochpräzisionsmessung von kleinsten magnetischen Momenten ($\leq 10^{-5} \text{ emu}$, in einer neueren Version für dünne Filme bis zu $\leq 10^{-8} \text{ emu}$) feld- (bis zu $H=7 \text{ T}$) und temperaturabhängig ($T=2 \text{ K} - 400 \text{ K}$) durchzuführen.

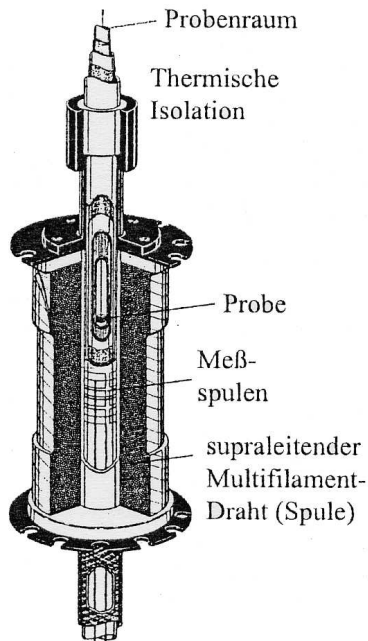


Abbildung 6.8: Schematischer Aufriss der Messanordnung des SQUID-Magnetometers QD-MPMS-7 nach [91]: die konzentrische Anordnung von Probenraum, thermischer Isolation, den Messspulen und der Hochfeldspule (Multifilamentdraht).

Der prinzipielle Aufbau des Magnetometers ist in Abbildung 6.8 dargestellt:

Der Probenraum befindet sich in einem Helium-Kryostaten und ist thermisch-isoliert zu den umgebenden, ebenfalls mit Helium gekühlten Spulen. Die Probe kann elektrisch bis zu einer Temperatur von 400 K geheizt werden. Während der Messung des magnetischen Moments wird die Probe durch die zwei Messspulen bewegt, welche außerhalb des Probenraums, aber in der Mitte der Hochfeld-Magnetspule liegen. Die Änderung des magnetischen Flusses durch das Streufeld der Probe induziert eine Änderung des Spulenstroms.

Das Prinzip der empfindlichen Messung von Magnetfeldern beruht auf dem AC-Josephson-Effekt: Die supraleitenden Messspulen sind durch supraleitende Drähte an das SQUID gekoppelt. Das SQUID ist aus einer Nb-Dünnschichttechnologie aufgebaut und bildet mit den Spulen einen supraleitenden Stromkreis, in dem eine Mikrobrücke den AC-Josephson-Tunnelkontakt darstellt. Die Änderung des Spulenstroms führt zu einer Änderung der Ausgangsspannung und wird in einer komplexen Auswertung in magnetische Momente umgerechnet, die bei korrekter Kalibrierung direkt proportional zum magnetischen Moment der Probe sind.

Kapitel 7

Experimentelle Resultate

In diesem Kapitel werden für die untersuchten Filme die strukturellen Messergebnisse anhand der Röntgenstreuendaten diskutiert. Der erste Abschnitt beschreibt dazu für alle Filme die Intensitätsverteilungen der Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung sowie einfachere Strukturdaten — soweit vorhanden — wie Gitterfehlorientierung, Filmdicke oder Mosaizität, welche alle bei Raumtemperatur gemessen wurden. Es stellte sich aufgrund der beobachteten Intensitätsverteilungen heraus, dass die Filme unabhängig von der verwendeten Zusammensetzung, aber abhängig von ihrer Dicke grob in drei verschiedene Filmtypen eingeteilt werden können. Für jeden Typ wurde dazu exemplarisch eine Probe bei verschiedenen Temperaturen detaillierter in seiner Struktur untersucht. Die Strukturen dieser drei Filme (LSM_F6: 25nm, LSM_F4: 75nm, C4_LSM1: 360nm) werden in den darauffolgenden Abschnitten diskutiert.

7.1 Überblick der Filmstrukturen

Die untersuchten Lanthan-Strontium-Manganitfilme, welche eine Dicke zwischen 10nm und 360nm besitzen, wurden alle auf einem kubischen SrTiO_3 -Einkristall mit einer (001)-Oberflächenorientierung aufgewachsen. Die Gitterfehlorientierung der meisten Substrat-Proben war kleiner als $< 0.1^\circ$.¹ Daher konnte man bei jeder der Proben auf dem spekulären, reziproken Gitterstab alle $(0,0,L')$ -Reflexe des Substrates und des Films beobachten.²

Die Indizierung der Bragg-Reflexe der Filme wird im Folgenden in pseudo-kubischen Koordinaten angegeben und entspricht dem Index des in der Nähe befindlichen Substrat-Bragg-Reflexes. Die exakte Position der Peaks wird in reziproken Gittereinheiten (r.l.u.) angegeben, wobei als Referenz die kubische Gitterkonstante des SrTiO_3 -Substrates ($a=3.905\text{\AA}$

¹Einige Proben hatten allerdings eine Gitterfehlorientierung bis zu 0.35° .

²Zur besseren Unterscheidung werden ab Kapitel 7 die Miller-Indizes mit H' , K' und L' und die (pseudo-kubischen) Koordinaten im reziproken Raum mit H , K und L bezeichnet. Außerdem werden die Miller-Indizes (it Ausnahme der Oberflächenorientierung) durch Kommas voneinander getrennt, weil aufgrund der pseudo-kubischen Schreibweise hauch halbzahlige Indizes möglich sind.

bei $T=300\text{K}$) verwendet wurde, so dass (bei Raumtemperatur) $1\text{r.l.u.}=1.609\text{\AA}^{-1}$ entspricht.

Man findet auf dem spekulären reziproken Gitterstab die Filmpeaks bei einem um ca. 1% (allerdings beim Film LSM_F3 nur 0.4%) größeren L-Wert als die entsprechenden Substrat-Reflexe. Die pseudo-kubische Gitterkonstante in Richtung zur Oberflächennormale hat daher einen Wert von ungefähr 3.865\AA (LSM_F3: 3.89\AA). In den in-plane-Richtungen scheinen die pseudo-kubischen Gitterkonstanten aller Filme mit denjenigen des Substrats übereinzustimmen. Es wurden bei allen Messungen bis auf eine Ausnahme (siehe Kapitel 7.3) keine Abweichung der mittleren in-plane Position des Films zum Substrat gefunden.

Laue-Oszillationen wurden bei allen Proben gefunden, deren Filmdicke kleiner als 150nm ist. Kiessig-Oszillationen fand man dagegen nur bei Proben unterhalb von 100nm Filmdicke.³ Bis zur Grenze der beobachteten Kiessig-Oszillationen bei 86nm Filmdicke wurde eine gute Übereinstimmung der kohärenten Dicke (Laue-Oszillationen) mit der Filmdicke gefunden, d.h. die Ausdehnung von Kristallitdomänen verläuft von der Oberfläche bis zur Grenzfläche.

Die Halbwertsbreite des Film-Mosaiks (beim $(0,0,2)$ -Reflex: Zentralpeak) variiert bei den meisten Proben zwischen 0.03° und 0.05° . Allerdings beobachtet man bei einer sehr guten experimentellen Auflösung, dass viele der Proben keine homogen verteilte Mosaizität, sondern mehrere Peakmaxima aufweisen. Dies ist eine Folge der verwendeten SrTiO_3 -Substratkristalle, welche ebenfalls nicht monokristallin sind, sondern aus mehreren, großen Kristalliten mit leicht zueinander verkippten Netzebenen bestehen. Diese Inhomogenität des Substrats spiegelt sich bei den Filmen wieder. Um die störenden Mosaikpeaks zu vermeiden (und auch um möglichst viel integrierte Intensität zu erlangen) wurde die experimentelle Auflösung so gewählt, dass sie ungefähr der Breite der Mosaikverteilung (der Filme) entspricht.⁴

Bei einem gleichen L-Wert wie der zentrale Filmpeak, welcher auf dem spekulären, reziproken Gitterstab liegt, findet man von dort aus in der H- ($[1, 0, 0]$ -) oder in der K- ($[0, 1, 0]$ -)Richtung weitere Peak-Maxima, welche sich symmetrisch um den zentralen Filmpeak anordnen (siehe Abbildung 7.19). Bei den dünneren Filmen entspricht die beobachtete Peakverteilung genau derjenigen der in Abbildung 5.14(a) dargestellten Satellitenpeaks für zwei orthogonal zueinander orientierte Domänen von 1-dimensional periodisch modulierten

³Allerdings waren die Laue-Oszillationen bei Filmen dicker als 100nm sehr schwach.

⁴Gleichfalls beobachtet man bei den dünneren Filmen eine deutliche Mosaikverbreiterung ihrer Bragg-Reflexe, falls die Proben unterhalb von ca. $T=105\text{K}$ gekühlt werden. Bei dieser Temperatur erfolgt ein Phasenübergang des SrTiO_3 -Substrat in eine tetragonale Struktur. Die alleinigen beobachteten Auswirkungen des Substrat-Phasenübergangs auf die Filme war eine Mosaik-Verbreiterung der Bragg-Reflexe, welche vollständig reversibel wieder abnahmen, wenn man die Temperatur wieder erhöhte. Detailliertere Strukturuntersuchungen in den Film-Tiefemperaturphasen wurde daher wegen der Peak-Verbreiterungen bei Temperaturen oberhalb des Substrat-Phasenüberganges vorgenommen.

Film (Name)	nomin. Dicke	Filmdicke (Reflektivität)	kohärente Dicke (Laue-Oszill.)	c-Gitterkonstante (pseudo-kubisch)	Gitterfehlorientierung	Miscutrichtung ($^{\circ}$ zu $[1, 0, 0]$)
LSM_F3	240 nm	—	—	$3.890 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.0274^{\circ} \pm 0.0028^{\circ}$	$68.7^{\circ} \pm 6.3^{\circ}$
LSM_F4	75 nm	$88.8 \text{ nm} \pm 4.0 \text{ nm}$	$85.8 \text{ nm} \pm 7.0 \text{ nm}$	$3.875 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.0180^{\circ} \pm 0.0029^{\circ}$	$41.6^{\circ} \pm 9.1^{\circ}$
LSM_F5	50 nm	$56.4 \text{ nm} \pm 5.6 \text{ nm}$	$51.5 \text{ nm} \pm 4.6 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.0907^{\circ} \pm 0.0005^{\circ}$	$-62.9^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$
LSM_F6	25 nm	$25.9 \text{ nm} \pm 1.7 \text{ nm}$	$26.1 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.1497^{\circ} \pm 0.0065^{\circ}$	$31.8^{\circ} \pm 2.6^{\circ}$
LSM_F7	10 nm	$11.5 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$	$11.5 \text{ nm} \pm 0.7 \text{ nm}$	$3.875 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.051^{\circ} \pm 0.001^{\circ}$	$-16.9^{\circ} \pm 1.4^{\circ}$
LSM_F18	195 nm	—	—	$3.870 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
LSM_F19	26 nm	***	$23.4 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
C4_LSM1	360 nm	—	—	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.1687^{\circ} \pm 0.0073^{\circ}$	$59.8^{\circ} \pm 2.6^{\circ}$
C4_LSM2	150 nm	***	$128.2 \text{ nm} \pm 19.4 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
C4_LSM3	100 nm	***	$97.6 \text{ nm} \pm 13.4 \text{ nm}$	$3.880 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
C4_LSM4	100 nm	—	$109.5 \text{ nm} \pm 17.3 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.3464^{\circ} \pm 0.0050^{\circ}$	$26.9^{\circ} \pm 0.8^{\circ}$
C4_LSM5	50 nm	***	$48.8 \text{ nm} \pm 5.0 \text{ nm}$	$3.860 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
C4_LSM6	10 nm	***	$16.4 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***

Tabelle 7.1: Überblick über Filmdicke, kohärente Dicke und Gitterfehlorientierung der gemessenen Manganit-Filme. Die mit — gekennzeichneten Tabellenelemente konnten wegen der großen Filmdicke nicht bestimmt werden. Die mit *** gekennzeichneten Elemente wurden nicht gemessen.

Strukturen, während bei den dickeren Filmen vor allem Zwillingspeaks auftreten. Die Intensität ist bei allen Filmen in den Domänen in H- und K- Richtung ungefähr gleich hoch und gleich verteilt, so dass es im Folgenden genügt, nur die Domäne in K-Richtung zu betrachten.

Zwei Grenzfälle der quasi-periodischen Zwillingsdomänenanordnung

Für die Intensitätsverteilung der Filme sind einige Gemeinsamkeiten augenfällig und können mit Hilfe des in Kapitel 5.3.3 eingeführten Modells erklärt werden. Dazu wurde in Abbildung 7.1 schematisch die zu erwartenden Intensitätsverteilungen der K-Scans von $(0,0,L')$ -Reflexen für zwei Grenzfälle von quasi-periodischen Zwillingsdomänenanordnungen (trikliner Strukturen) dargestellt:

In dem einem Fall sind die Satellitenpeaks weit voneinander separiert und ist der Zwillingswinkel ($slope_z$) klein, in dem anderen Grenzfall hat man einen großen Zwillingswinkel ($slope_z$) und dicht beieinander liegende Satellitenpeaks.⁵

Abbildung 7.1 skizziert die Positionen des Zentralpeaks und der Satellitenpeaks durch vertikale Linien. Zusätzlich werden noch Ellipsen verwendet, deren Breite in horizontaler (H-) Richtung die Peakbreite in dieser (H-)Richtung, und deren Höhe (! nicht die Fläche!) die integrierte Intensität dieser Satellitenpeaks skizzieren soll. Die \vec{Q} -Positionen der Zwillingsindividuen werden durch die beiden vom Γ -Punkt ($(0,0,0)$ -Reflex) ausgehenden, schräg verlaufenden Linien dargestellt. Die reziproken Gittereinheiten [r.l.u.] in der Achsenbeschriftung beziehen sich wie bei den anderen Betrachtungen auf das kubische Gitter des SrTiO_3 -Substrates.

Die Halbwertsbreite der Zentralpeaks wird in den numerischen Berechnungen durch

⁵Der Parameter $slope_z$ wurde in Kapitel 5.3.3 folgendermaßen eingeführt: $slope_z = \tan \Phi_z$, wobei Φ_z der Winkel zwischen den auf die (kubische) x-z-Ebene projizierten Film- und Substrat-Zellachse ist.

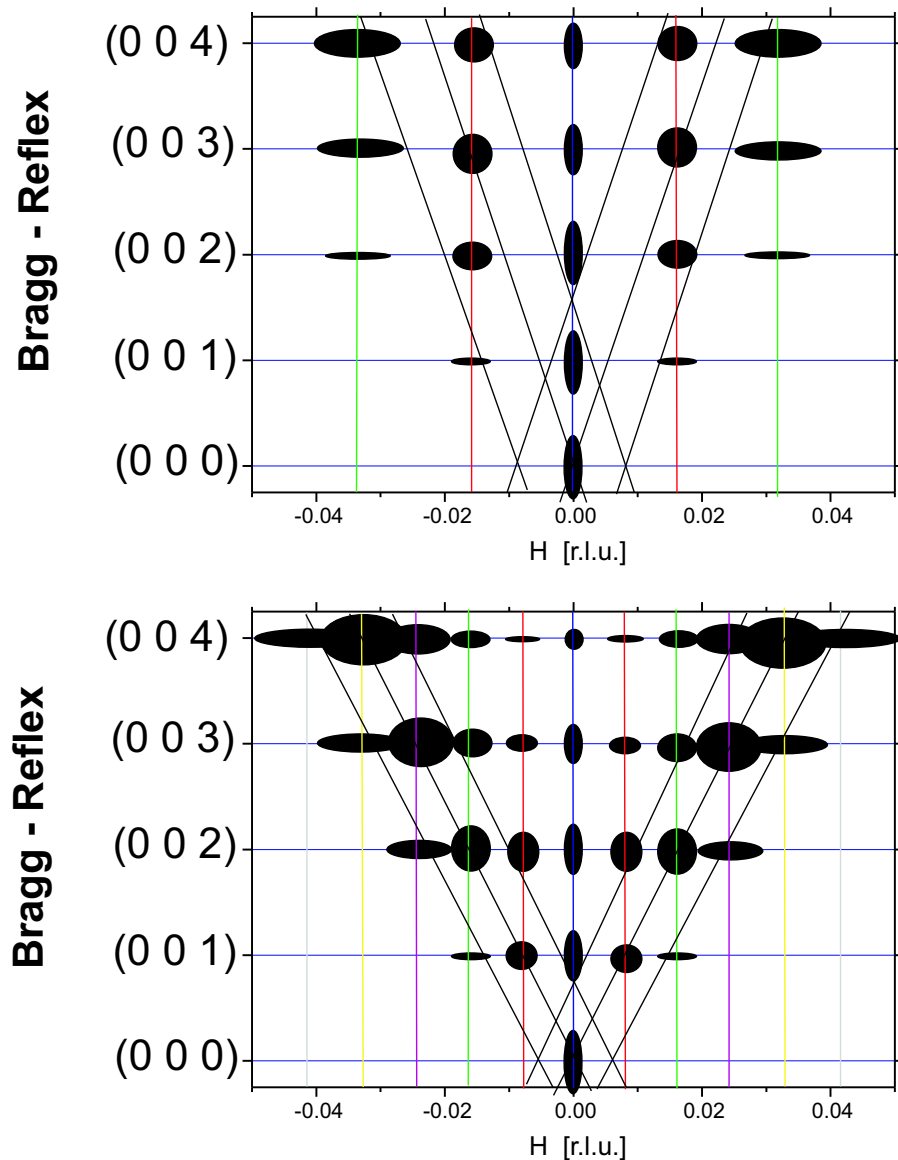


Abbildung 7.1: Schematische Skizzen der Intensitätsverteilung der möglichen Satelliten- bzw. Zwillingspeaks für zwei unterschiedliche Grenzfälle. Skizze oben: bei kleinem Zwillingswinkel weit voneinander separierte Satellitenpeaks, Skizze unten: bei großem Zwillingswinkel dicht beieinander liegende Satellitenpeaks.

die Fouriertransformierte der angenommenen Kristallitgröße N_{\max} bestimmt. Die Größen: Filmmosaizität und geometrische Auflösungsfunktion des verwendeten Setups bestimmen im Experiment vor allem die Verbreiterungen des Zentralpeaks. Diese Beiträge werden im Modell durch eine Faltungsfunktion (Gauss-Kurve) berücksichtigt, wobei in Näherung für alle Reflexe die gleiche Halbwertsbreite für die Faltungsfunktion angenommen wurde. Die Breite der Satellitenpeaks wird hauptsächlich vom Grad der Periodizität der Zwillingsdomänen festgelegt und hat wegen der geringeren Korrelationslänge einen größeren Wert als die Halbwertsbreite des Zentralpeaks. Die operative Auflösungsfunktion und die Mosaizität haben im Vergleich hier deutlich kleinere Werte und bestimmen daher nicht die Peakbreite der Satellitenpeaks. Man beobachtet, dass die Halbwertsbreite der Satellitenpeaks sich näh-

rungsweise quadratisch mit dem Betragswert der Ordnung der Satelliten vergrößert, so dass bei großen Ordnungen (oft schon ab der 2. Ordnung) die Satellitenpeaks daher zu stark verbreitert sind, um von ihren Nachbarn separiert werden zu können. Man erkennt stattdessen die darunter liegenden Zwillingspeaks.

Entsprechend den simulierten Intensitäten findet man auch bei den Experimenten nur bei denjenigen Zentral-/Satellitenpeaks eine hohe integrierte Intensität, welche in der Nähe eines (zu erwartenden) Zwillingspeaks liegen. Die integrierte Intensität von weiter entfernten Zentral-/Satellitenpeaks nimmt mit deren Abstand zum nächsten Zwillingspeak ab.

Das obere Bild von Abbildung 7.1 beschreibt periodische Zwillingsdomänenanordnungen für den Fall, bei dem in den Streubildern vorwiegend Satellitenpeaks beobachtet werden: Hier sind die Satellitenpeaks weit voneinander separiert und kaum verbreitert, und der Zwillingswinkel Φ_z ($slope_z$) hat einen relativ kleinen Wert. Das bedeutet: Hier treten viele, streng periodische Zwillingsdomänenpaare auf, deren Domänenlängen wenige Einheitszellen umfassen und deren Netzebenen nur leicht zu den kubischen Ebenen verkippt sind. Die Satellitenpeaks erkennt man deutlich vor allem bei eher kleinen K' - (im triklinen bzw. rhomboedrischen Fall bei kleinen $|K' \pm L'|$ -) Werten.⁶ Aufgrund der geringen Größe der mittleren Domänenlänge und des Zwillingswinkels weicht die Filmstruktur nur geringfügig von der zugrunde liegenden, als starr angenommenen kubischen Substrat-Struktur ab.⁷

Die Zwillingspeaks (siehe unteres Bild von Abbildung 7.1) können vor allem gut beobachtet werden, falls die Satellitenpeaks dicht beieinander liegen und eine starke Verbreiterung aufweisen, sowie der Zwillingswinkel und der $|K'|$ - (im triklinen Fall der $|K' \pm L'|$ -) Wert der Miller-Indizes groß sind. Dies entspricht einer nicht sonderlich periodischen Zwillingsdomänenanordnung mit stark zur kubischen Referenz verkippten Netzebenen.

Wegen der geringen Separation der Satellitenpeaks voneinander könnte man auf im Mittel große Zwillingsdomänen schließen. Jedoch wurde bei der Entwicklung des Zwillingsmodells in Kapitel 5.3.3 gezeigt, dass mit zunehmender Standardabweichung der Domänenlänge ΔL — trotz des konstanten Mittelwerts L_0 — der Abstand zwischen den Satellitenpeaks (sep) abnimmt. Dass die mittlere Domänenlänge mit der Formel $L_0 = 1/(2 \cdot sep)$ berechnet werden kann, gilt nur im Grenzfall bei verschwindender Standardabweichung ΔL . Mit

⁶Jedoch sind bei einem zu kleinem $|K'|$ - (bzw. $|K' \pm L'|$ -)Wert oder bei einem zu kleinem Verkippfungswinkel der Netzebenen ($slope_z$) die Satelliten kaum zu erkennen, da ihre Intensität sehr schwach wird.

⁷Im Modell der periodisch-modulierten Zwillingsdomänenanordnung wird statistisch die Abweichung der Filmeinheitszelle von der kubischen Referenz beschrieben. Allerdings wird bei den Berechnungen nur von einem Satz von Parametern ausgegangen, der überall im Film gültig ist. Ortsabhängigkeiten (insbesondere in Richtung Oberflächennormale) sind nicht berücksichtigt. Die simulierten Satellitenpeaks beschreiben daher eine mittlere Periodizität der kohärenten Domänenanordnung und die Zwillingspeaks die mittlere Netzebenenorientierung der Zwillingsindividuen.

zunehmender Standardabweichung ΔL wird bei konstanter Separation der Satellitenpeaks die mittlere Domänenlänge L_0 größer.

Die Zwillingspeaks in den berechneten Intensitätsverteilungen ändern im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen ihre (integrierte) Intensitäten und ihre (in-plane) Halbwertsbreite nicht, wenn man sie zu Bragg-Reflexen mit größeren Miller-Indizes hin verfolgt (d.h. bei den $(0,0,L')$ -Reflexen zu größeren L' -Werten). Im Experiment jedoch beobachtet man eine starke Zunahme der Halbwertsbreite der Zwillingspeaks, wenn sich die Indizes der Bragg-Reflexe vergrößern, bis die Form der Zwillingspeaks bei großen \tilde{Q} -Werten einem breiten, flachen Plateau (Mesa-Form) ähnelt. Dies ist Folge des mit zunehmendem Abstand zur Substrat-Grenzfläche größer werdenden Zwillingswinkels. So findet man bei Bragg-Reflexe mit hohen Indizes anhand der in-plane Intensitätsverteilung ein Abbild der Zwillingswinkelverteilung. Die beobachteten, relativ flachen Plateaus der Zwillingspeaks weisen in manchen Filmen (z.B. 25nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) auf eine näherungsweise lineare Zunahme des Zwillingswinkels Φ_z hin.

Die beiden in Abbildung 7.1 skizzierten Intensitätsverteilungen treten nur bei bestimmten Filmdicken auf: So beobachtet man das obere Beispiel (von Abbildung 7.1) nur bei den dünnen Manganitfilmen mit Dicken unter 50nm, während das untere Bild (von Abbildung 7.1) den Filmen mit Dicken zwischen 50nm und 150nm entspricht.

Im Folgenden werden für alle Filme die in K-Richtung gemessenen Transversalscans der $(0,0,L')$ -Reflexe analysiert und im Fall von starken Satelliten- bzw. Zwillingspeaks die Intensitätsverteilung anhand einer groben Abschätzung mit dem Modell für periodische Zwillingsdomänenanordnungen aus Kapitel 5.3.3 verglichen und daraus die Modellparameter ermittelt. Die Anpassung der numerisch berechneten Intensitätsverteilungen an das Experiment folgte „per Auge“, weil die Rechenzeit eines einzelnen Scans oft mehrere Stunden dauerte, so dass eine numerische Fitroutine aus zeitlichen Gründen nicht durchführbar war.

7.1.1 Dünne Filme ($D < 50\text{nm}$)

Bei den dünneren Filmen ($D < 50\text{nm}$) beobachtet man entlang der H- und K-Scans der $(0,0,L')$ -Film-Bragg-Reflexe meist schwache Satellitenpeaks 1. Ordnung, welche in einem vergleichsweise großen Abstand ($\text{sep} = 0.016\text{r.l.u.} - 0.020\text{r.l.u.}$) vom Zentralpeak separiert sind. Falls der Messuntergrund klein genug ist oder die Satellitenpeaks groß genug sind, beobachtet man in ungefähr doppeltem Abstand ($\text{sep} = 0.032\text{r.l.u.} - 0.040\text{r.l.u.}$) die Satellitenpeaks 2. Ordnung.

Beim Vergleich der numerisch berechneten Intensitäten (aus Kapitel 5.3.3) mit den experimentellen Messkurven kann man die Positionen und zum Teil auch die Intensitäten der Satellitenpeaks gut reproduzieren. Jedoch konnte eine Übereinstimmung des Intensitätspro-

films nur bei denjenigen Filmen beobachtet werden, deren Satelliten eine deutlich größere Intensität als der Untergrund haben.⁸ Als Ursache für die geringe Intensität der Satellitenpeaks ist der geringe Verkippungswinkel $slope_z$ und die geringe Filmdicke D anzusehen. Filme mit einer geringen Dicke D weisen einerseits nur wenige Streubeiträge auf, besitzen andererseits Peaks, welche senkrecht zur Oberfläche (L-Richtung) proportional zu $1/D$ verbreitert sind, was zu einer weiteren Intensitätsabnahme führt. Bei kleinen Zwillingswinkeln (und kleinen \vec{Q} -Werten) findet man den Großteil der gestreuten Intensität im Zentralpeak, aber nur einen geringen Beitrag in den Satelliten. Da bei vielen der dünnen Filme das Intensitätsprofil nicht gemessen werden konnte, wurden die zu ermittelnden Modellparameter $slope_z$, L_0 und ΔL nur mit großen Unsicherheiten bestimmt.

In der Intensität des Zentralpeaks konnte dagegen keine Übereinstimmung beim Vergleich zwischen Modellberechnung und experimenteller Messung gefunden werden. Grund für die mangelhafte Übereinstimmung ist, dass zusätzlich zu den vom Modell berücksichtigten Termen weitere Beiträge wie die vom Substrat und von anderen Domänen zu dessen Intensität hinzukommen. Neben den Zwillingsdomänen des Films, welche in K-Richtung periodisch angeordnet sind, tragen zum Zentralpeak auch die Zwillingsdomänen mit einer periodischen Anordnung in H-Richtung bei. Des Weiteren addieren sich (insbesondere bei kleinen L' -Werte) noch die Beiträge des reziproken Gitterstabs des naheliegenden Substrat-Bragg-Reflexes sowie Streubeiträge der Interferenz-Funktion zwischen Film und Substrat hinzu.

Anders als beim Zentralpeak genügt es bei den Satelliten- und Zwillingspeaks, nur die Intensitätsverteilung aus der periodischen Domänenanordnung (in K-Richtung) des Films zu betrachten, weil das Substrat selber keine Satelliten- und Zwillingspeaks ausbildet, so dass kein reziproker Gitterstab des Substrats die \vec{Q} -Position dieser Peaks kreuzt.⁹

Der zentrale Filmpeak des 10nm dünnen Films (LSM_F7) liegt bei einem um 0.8% größeren L-Wert als der Substratpeak. In Abbildung 7.2 sind die Transversalscans (K-Scans) bei der L-Position der Film-Bragg-Pefflexe gezeigt. Zu sehen sind nur die erste (aber nicht die zweite) Ordnung Satellitenpeaks im Abstand von 0.020r.l.u. vom Zentralpeak. Sie heben sich nur wenig vom (diffusen) Untergrund ab. Aufgrund der geringen Filmdicke konnte erst beim (0,0,5)-Reflex der spekuläre Film-Bragg-Reflex vom Substratpeak getrennt werden. Der Zentralpeak des (0,0,2)-Film-Reflexes liegt dagegen noch in der Flanke des Substrat-Reflexes, so dass dessen Intensität im Transversalscan um mehrere Größenordnung überhöht ist.

⁸Der Untergrund wird abgesehen von messtechnischen Beiträgen wie elektronisches Rauschen des Vor- und Hauptverstärkers hauptsächlich von der thermisch-diffusen Streuung des Substrats und der Luftstreuung verursacht.

⁹Es wurde bei den numerischen Intensitätsberechnungen auf eine Faltung mit einer Auflösungsfunktion verzichtet, da die Höhe des Zentralpeaks auch nach der Faltung nicht korrekt wäre, während die Intensitäten und Breiten der Satelliten- und Zwillingspeaks durch die Faltung kaum verändert würden.

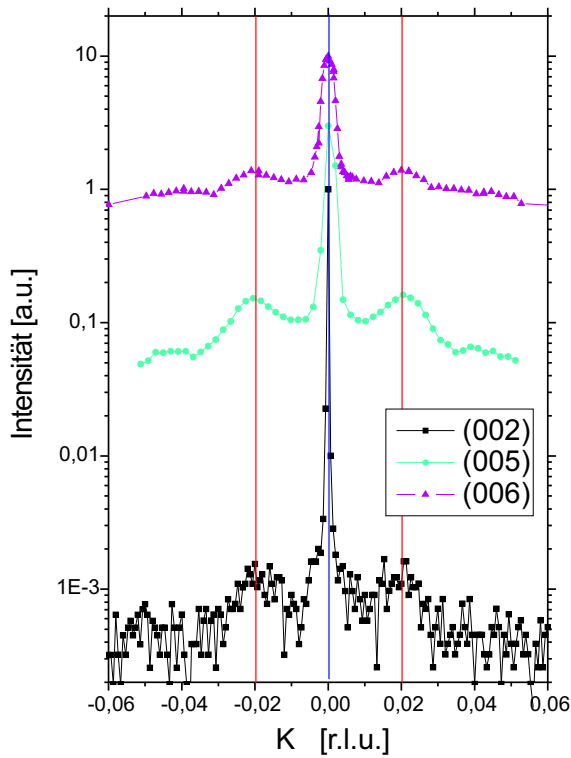


Abbildung 7.2: Bild der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=2,5,6$) des 10nm Films LSM.F7 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(10\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Da bei allen Scans kein Satellitenpeak 2. Ordnung beobachtet wurde, konnte keine Modellanpassung bei diesem Film vorgenommen werden.

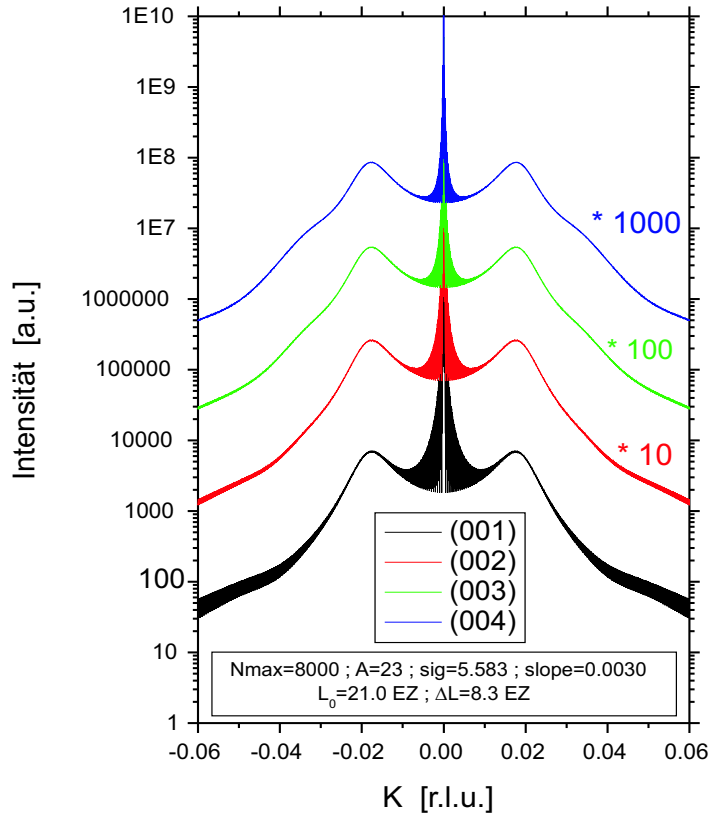
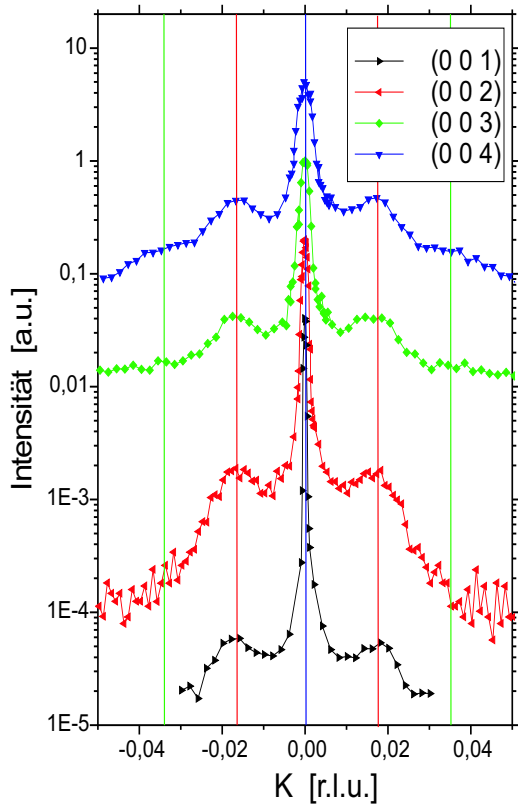


Abbildung 7.3: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 10nm Films C4.LSM6 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(10\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

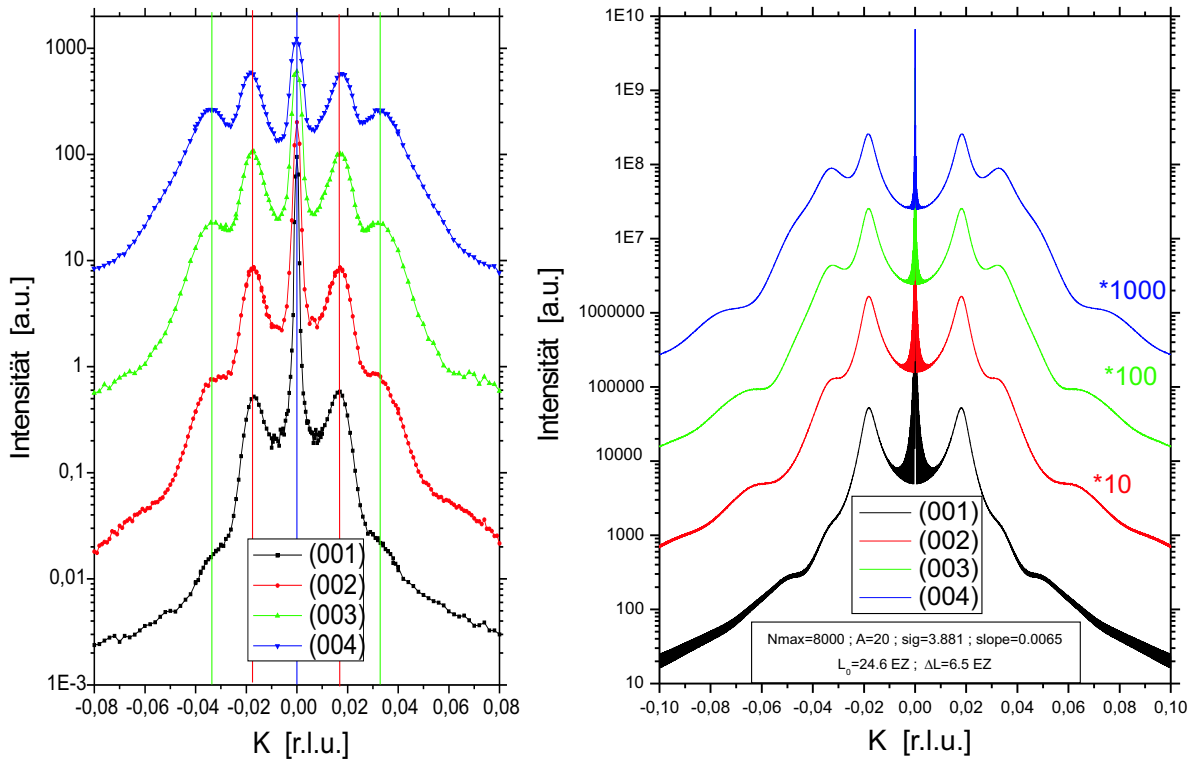


Abbildung 7.4: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1, \dots, 4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

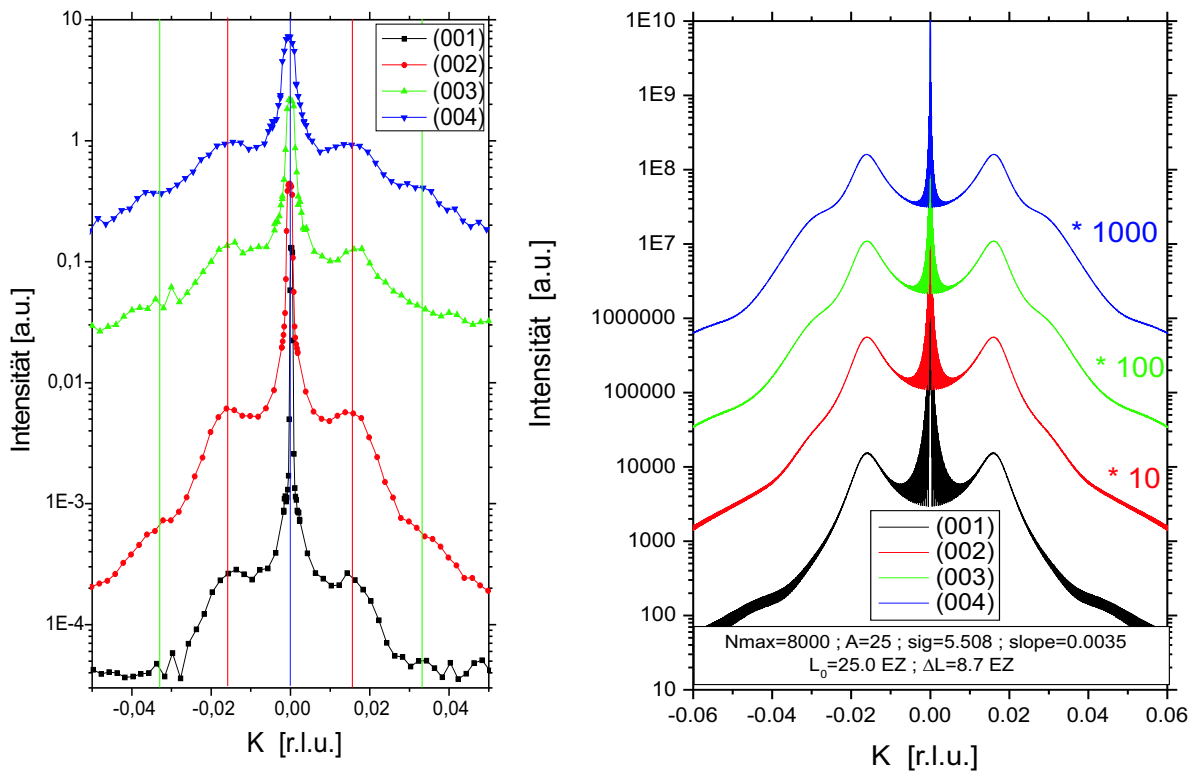


Abbildung 7.5: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1, \dots, 4$) des 26nm Films LSM_F19 ($\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(26\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

Im Gegensatz zum LSM_F7 - Film sind die Intensitäten von geringfügig dickeren Filmen C4_LSM6, LSM_F6 und LSM_F19 deutlich stärker als der Untergrund. Allerdings ist die relative Intensitätszunahme der Satellitenpeaks keine alleinige Funktion der Filmdicke D , sondern es gibt bei den Proben statistische Schwankungen, welche durch geringfügige Variationen beim Wachstumsprozess oder in der Dotierung begründet sein können.¹⁰ Die deutliche Zunahme der Satellitenpeak-Intensität der etwas dickeren Filme wird durch die Ergebnisse der Diffraktionskontrast-TEM-Messungen bestätigt [23]. Periodische Zwillingstrukturen findet man erst ab einem Abstand von ca. 10nm zur Substratgrenzfläche.¹¹

7.1.2 Filme der Dicke ($50\text{nm} \leq D \leq 150\text{nm}$)

Während man bei den spekulären Bragg-Reflexen von Filmen, welche dünner als 50nm sind, ausschließlich Zentral- und Satellitenpeak beobachtet, findet man bei Filmdicken zwischen 50nm und 150nm zusätzlich auch Zwillingpeaks. Deren Position wird durch die im Vergleich zum Substrat leicht verkippten (001)- Gitterebenen bestimmt. Die Zwillingpeaks sind insbesondere bei den dickeren Filmen und bei großen L' -Werten zu beobachten. In Abhängigkeit von der Filmdicke D findet man eine Zunahme des mittleren Zwillingwinkels $slope_z$, bis er bei einer (nominellen) Filmdicke von 75nm einen Maximalwert von $slope_z=0.0090$ ($\Phi_z=0.5^\circ$) erreicht, welcher auch von dickeren Filmen nicht überschritten wird.

Die Satellitenpeaks dieser Filme sind vor allem bei (0,0, L')-Bragg-Reflexen mit kleinen L' -Werten gut zu erkennen, aber man findet sie auch bei den anderen Reflexen, bei welchen die Zwillingpeaks dominant sind. Mit zunehmender Filmdicke nimmt der Abstand sep der Satellitenpeaks zum Zentralpeak ab, was entweder durch eine größere mittlere Periodenlängen der sich kohärent anschließenden Zwillingdomänen und/oder durch eine im Verhältnis zur mittleren Domänenlänge größeren Varianz der Domänengrößen erklärt werden kann. Bei der Modellanpassung ergaben die ermittelten Parameter, dass sowohl die mittlere Domänenlänge L_0 als auch deren Standardabweichung (in Relation zum Mittelwert) $\Delta L/L_0$ mit zunehmender Dicke größer werden.

¹⁰Eine Funktion der Satellitenintensität von der Mn^{4+} - oder Sr^{2+} -Konzentration war allerdings nicht zu erkennen: Der 10nm-Film LSM_F7 zeigt nur schwache Satellitenpeaks, während schon der 25nm dicke Film (LSM_F6) gleicher Dotierung sehr starke Satellitenpeaks besitzt. Der ebenso dicke Film LSM_F19 (26nm) hat dagegen Satellitenpeaks, deren Intensität nur wenig stärker als die des LSM_F7-Films und vergleichbar mit dem 10nm Film C4_LSM6 sind.

¹¹Vom Film LSM_F7 wurde der (0,0,2)-Reflex an der X22A-Beamline (April 1999) und die (0,0,5)- und (0,0,6)-Reflexe an der X22C-Beamline (Oktober 2000) gemessen. Die Reflexe der Filme C4_LSM6 und LSM_F19 wurden an der institutseigenen Röntgenanlage (*Siemensanlage*) (März 2000) und die Reflexe des LSM_F6-Films an der X22A-Beamline (November 2001) gemessen.

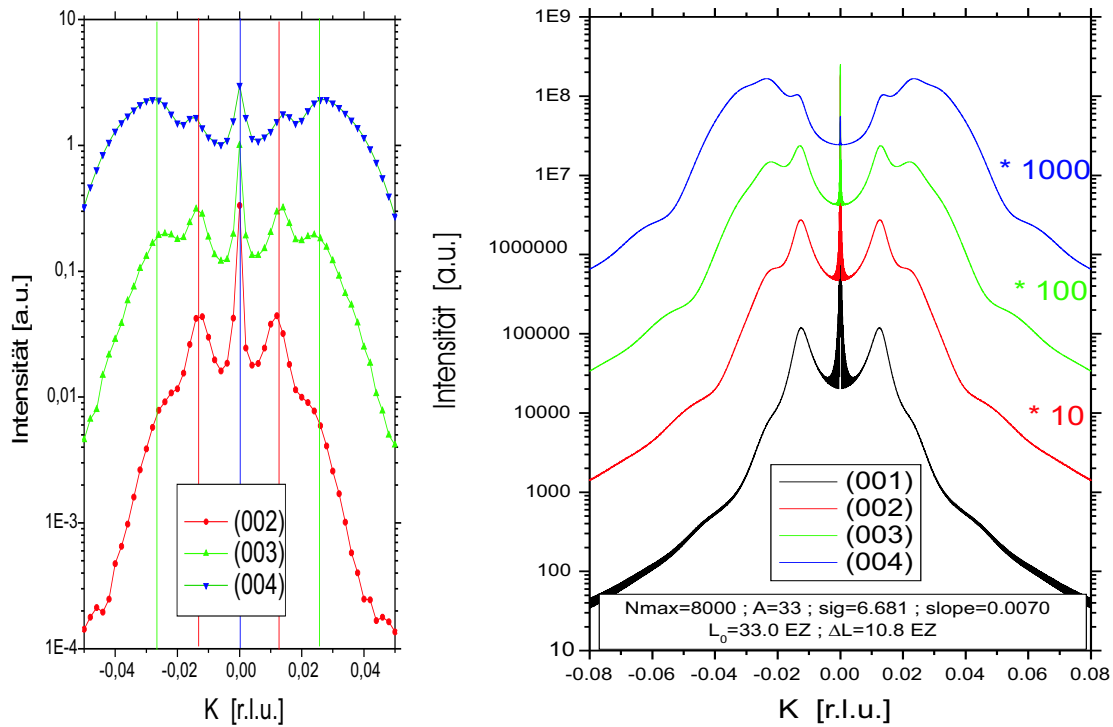


Abbildung 7.6: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 50nm Films LSM.F5 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(50\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

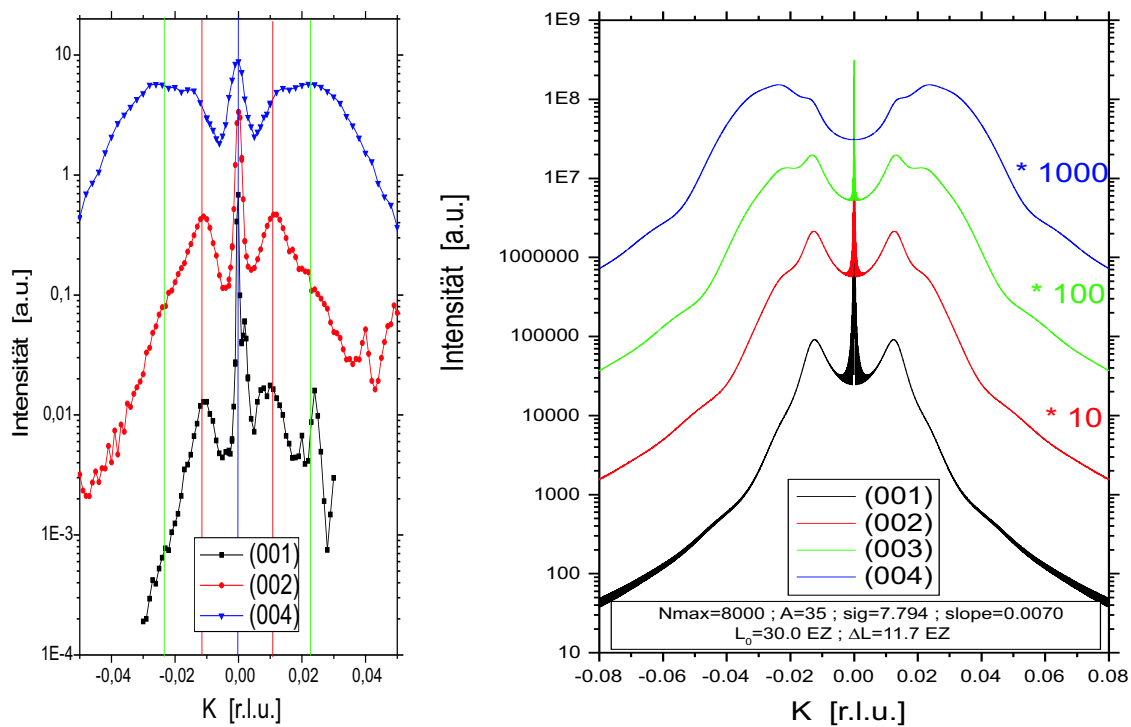


Abbildung 7.7: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,2,4$) des 50nm Films C4.LSM5 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(50\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

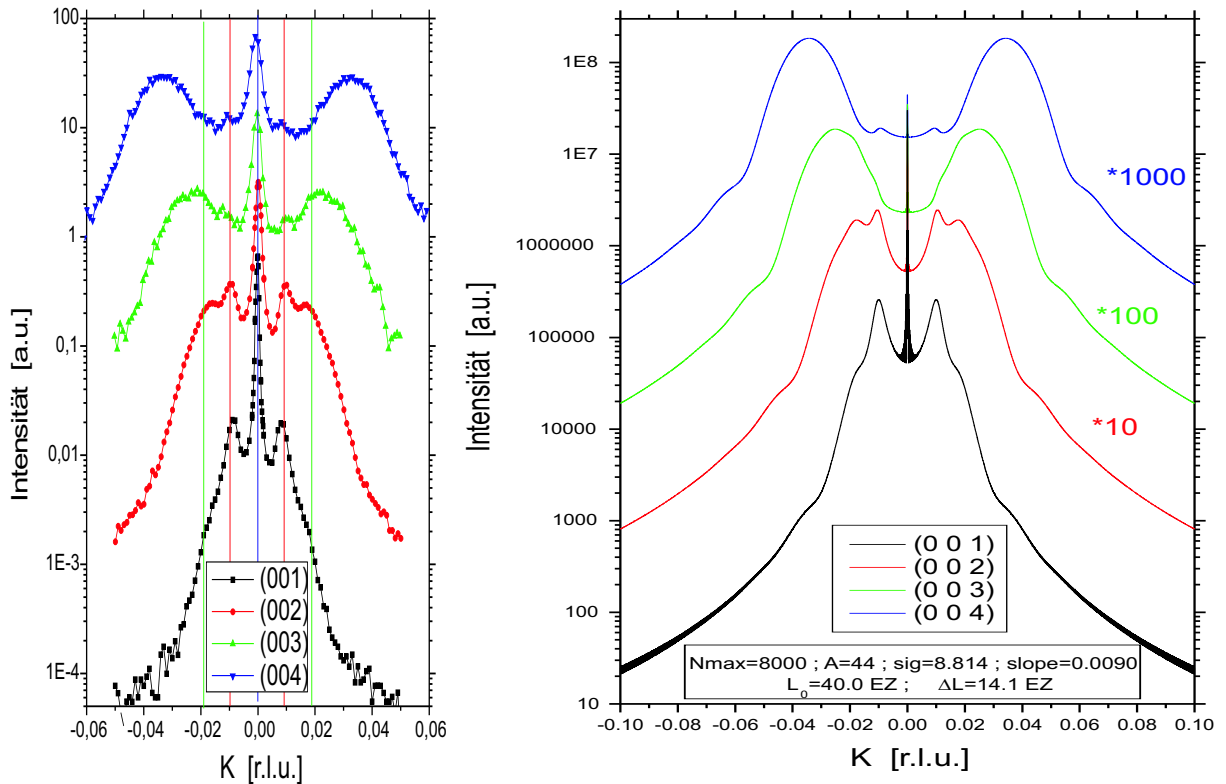


Abbildung 7.8: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 75nm Films LSM_F4 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(75\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

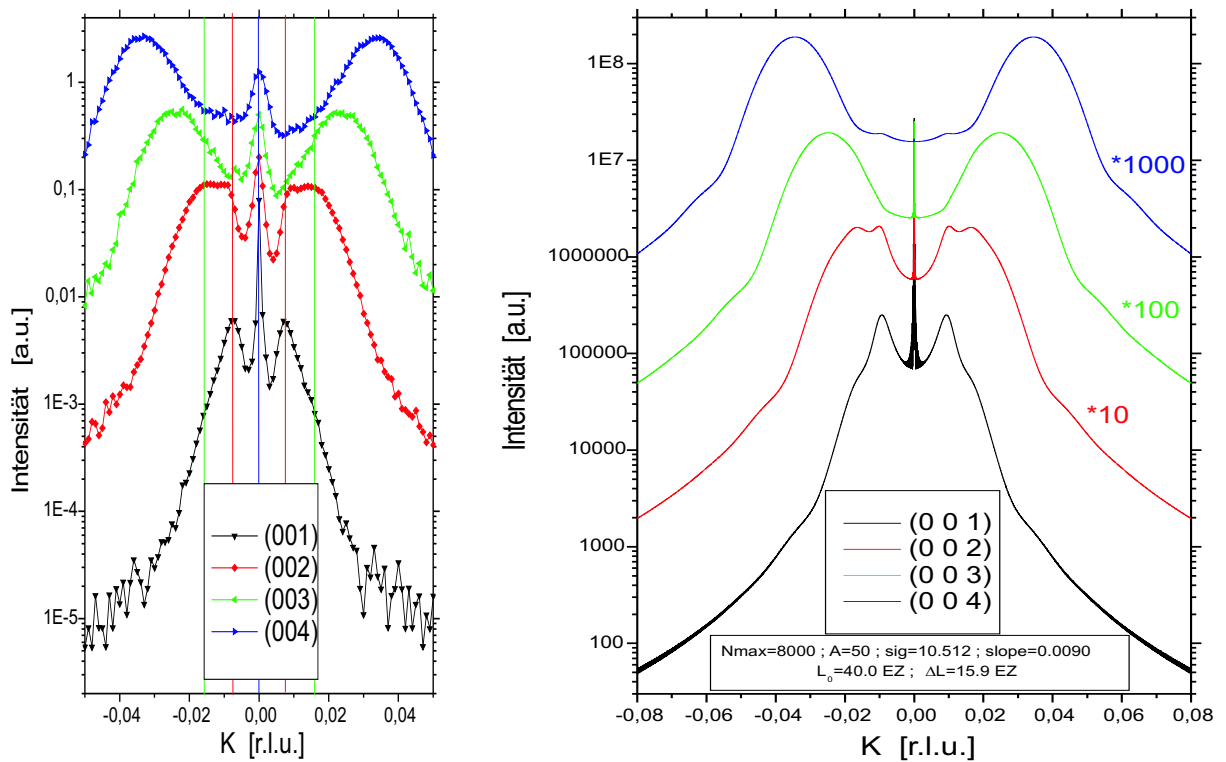


Abbildung 7.9: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 100nm Films C4_LSM4 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(100\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

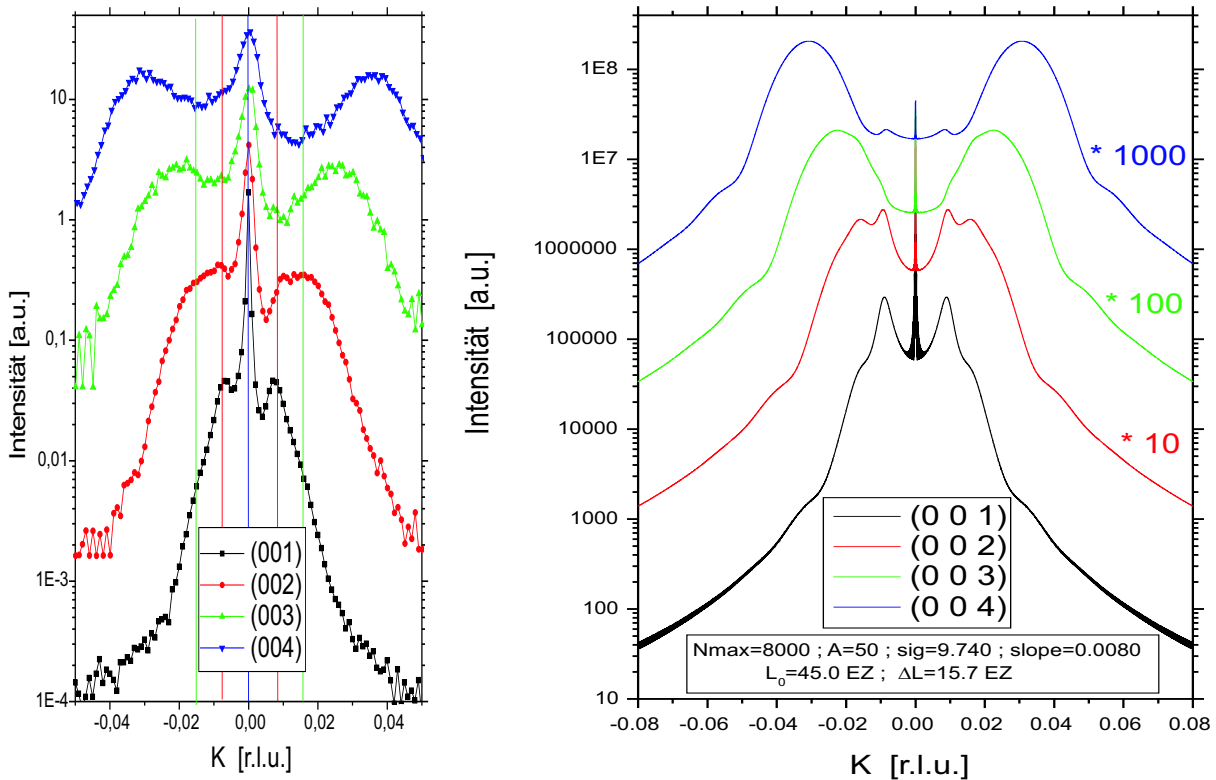


Abbildung 7.10: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 100nm Films C4LSM3 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(100\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

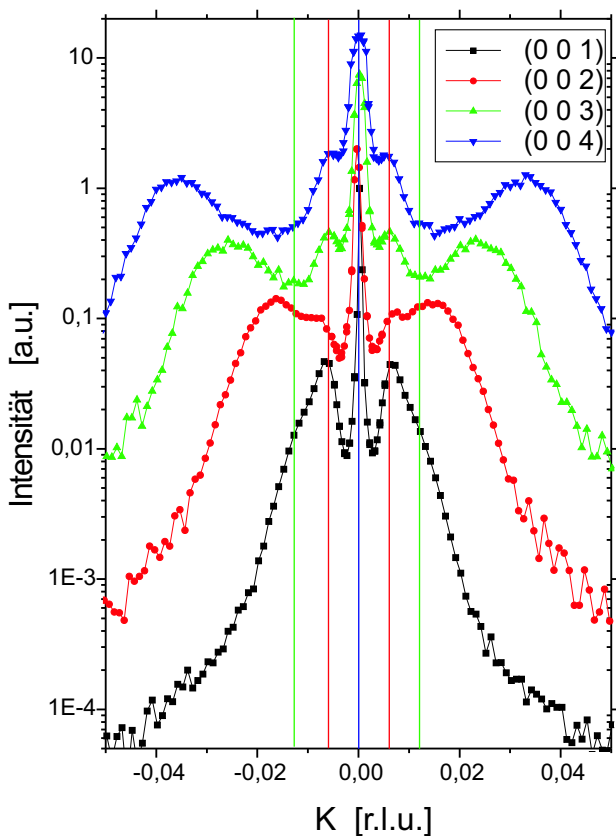


Abbildung 7.11: Abbildung der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 150nm Films C4LSM2 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(150\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Bei diesem Film beobachtet man sowohl starke Zwillingspeaks als auch starke Satellitenpeaks dicht am Zentralpeak. Solch eine Intensitätsverteilung kann man mit Hilfe des Modells nur dann anpassen, wenn man von zwei voneinander unabhängigen Domämentypen ausgeht (Der Zwillingswinkel slope_z ist bei einem Parametersatz groß, beim anderen klein.). Es wurde hier auf eine Modellanpassung verzichtet, weil vier Transversalscans nicht ausreichen, um eindeutig die beiden Parametersätze zu bestimmen.

Die numerisch berechneten Intensitätsverteilungen der Filme mit einer Dicke zwischen $50\text{nm} < D < 150\text{nm}$ stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Kurven überein, da hier die gemessenen Intensitäten der Satelliten- und Zwillingspeaks deutlich größer als der Untergrund sind. Geringfügige Abweichung an den Flanken der Zwillingspeaks sind darauf zurückzuführen, dass bei den Berechnungen nur ein konstanter, für den gesamten Film gültiger Zwillingswinkel slope_z angenommen wurde, was nicht ganz der Realität entspricht. Bereits bei der Erklärung des Modells, warum sich eine periodische Anordnung von Zwillingsdomänen einstellt, wurde ein sich mit dem Abstand zur Substrat-Grenzfläche ändernder Zwillingswinkel benötigt.

Einige im Modell nicht auffindbare Peaks bei Film C4_LSM5 und die asymmetrische Intensitätsverteilung in Film C4_LSM3 können wahrscheinlich mit vom Substrat ausgehenden Streaks (Monochromator- oder „Analysator“-Streaks) erklärt werden, welche z.B. ebenfalls in Abbildung 7.35 gefunden wurden, könnten aber auch eine Folge des Miscuts sein. Die Intensitätsverteilung des Films C4_LSM2 weist sowohl starke Zwillingspeaks auf, als auch starke, im geringen Abstand zum Zentralpeak sich befindende Satellitenpeaks, wozu man zur Modellanpassung zwei Parametersätze der periodische Zwillingsdomänenanordnung benötigt hätte. Wegen eventueller Ambivalenzen wurde auf einen Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung mit dem Modell verzichtet.

Den dünnen und den mitteldicken Filmen ist trotz der etwas unterschiedlichen Filmzusammensetzung gemeinsam, dass überhaupt Satelliten- und Zwillingspeaks bei Bragg-Reflexen in spekulärer Richtung zu beobachten sind. Dies ist nur möglich, wenn die Filmstruktur entweder rhomboedrisch oder triklin (oder monoklin¹²) ist. Einige Filme (siehe auch Kapitel 7.2 und 7.3) wurden exemplarisch ausgewählt, um die Gittersymmetrie anhand weiterer Reflexe zu bestimmen. Bei Raumtemperatur fand man nur Reflexe mit pseudo-kubisch ganzzahligen (z.B. (1,2,3)) oder rein halbzahligen (z.B. (1.5,2.5,3.5)) Indizes.

Entsprechende Reflexe treten auch bei der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Raumgruppe auf, welche man bei Raumtemperatur bei den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen ab einer Sr-Konzentration von $x=0.17$ findet. Bei allen Filmen ist allerdings die pseudo-kubische c-Gitterkonstante (in Richtung Oberflächennormalen) deutlich kleiner als die pseudo-kubischen in-plane Gitterkonstanten, so dass das Bravais-Gitter nicht mehr rhomboedrisch sein kann, sondern zu einer niedersymmetrischen Struktur (monoklin, triklin) verzerrt wurde.

In Kapitel 3.3 und im Anhang D wurden die möglichen Raumgruppen von Perowskiten mit verkippten, aber nicht verzerrten Sauerstoff-Oktaedern und die bei den Raumgruppen zu beobachtenden Bragg-Reflexe beschrieben. Als eine mögliche Raumgruppe, welche ähnli-

¹²Im Gegensatz zu anderen Kapiteln, wie Kapitel 7.1.3, 3.3.3, 5.1.2 oder 7.2.2, muss in diesem Fall in der in-plane Ebene ein 90° -Winkel liegen.

che Bragg-Reflexe wie die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur aufweist, findet man bei monokliner Symmetrie die $I2/m$ - und $I2/a$ -Struktur, sowie bei trikliner Symmetrie die $F\bar{1}$ -Struktur. Es stellt sich anhand der Zwillingspeak-Positionen heraus, dass alle diese Filme bei Raumtemperatur die triklone Struktur haben.¹³

7.1.3 Dicke Filme ($D > 150\text{nm}$)

Bei den dicken Filmen ($D > 150\text{nm}$) findet man für die Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung ($(0,0,L')$ -Reflexe) neben den Zentralpeaks - abgesehen von evtl. sehr schwachen Zwillingspeaks - keine weiteren Peaks. Haben die Bragg-Reflexe in-plane Komponenten, so sind intensive Zwillingspeaks zu beobachten (siehe Kapitel 7.4).

Satellitenpeaks wurden in den dicken Filmen nicht gefunden. Allerdings waren sie gemäß den Modellrechnungen nicht zu erwarten gewesen, weil mit zunehmender Filmdicke die Zwillingsdomänen sehr groß werden und zusätzlich nicht sonderlich periodisch angeordnet sind. Die Struktur der gemessenen Filme ist der orthorhombischen $Pbnm$ -Raumgruppe ähnlich¹⁴, da neben den „kubischen“ Reflexen (Ganz,Ganz,Ganz) und den Überstrukturreflexen vom Typ (Halb,Halb,Halb) zusätzlich die „orthorhombischen“ (Ganz,Ganz,Halb) (z.B. $(-1,0,3.5)$) und (Halb,Halb,Ganz) (z.B. $(-1.5,0.5,3)$) gefunden wurden. Alle gefundenen Reflexe sind dabei in verschiedene Zwillingspeaks aufgespalten. Aufgrund des pseudomorphen Wachstums auf das Substrat sind die Struktur der Filme in eine monokline Symmetrie verzerrt. Es wird angenommen, dass die Filmstrukturen die Raumgruppe $P2_1/m$ haben (siehe Anhang D). Diese Raumgruppe hat — bis auf ein paar durch Auswahlregeln verbotene Positionen — die gleichen Reflexe wie die orthorhombische $Pbnm$ -Symmetrie.

Bei den meisten (Majoritäts-)Domänen der dicken Filme liegt die lange, monokline c-Achse in Richtung der Oberflächennormale und die monoklinen a- und b-Achsen parallel zur Substrat-Film-Grenzfläche. Jedoch weisen die im logarithmischen Maßstab beobachteten Zwillingspeaks darauf hin, dass es auch zu einem geringen Anteil Domänen gibt, bei denen die lange (c-) Achse parallel zu einer kubischen in-plane $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Substratachse verläuft, während sich die orthorhombischen a- und b-Achsen in der Ebene befinden, die von der Oberflächennormalen und kubischen in-plane $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Substratachse aufgespannt werden. Der Zwillingswinkel der Minoritätsdomänen ist mit $\text{slope}_z \approx 0.0090$ ($\Phi_z = 0.5^\circ$) genauso groß

¹³Die Reflexe des Films LSM_F5 wurden an der X22A-Beamline (April 1999), die Reflexe der Filme C4_LSM5, LSM_F4, C4_LSM4, C4_LSM3 und C4_LSM2 wurden an der institutseigenen Röntgenanlage (*Siemensanlage*) (Februar 2000 bzw März 2000) gemessen.

Die K-Scans des Films C4_LSM5 haben bei den Reflexen $(0,0,1)$ bzw. $(0,0,2)$ an der Stelle $K=0.02\text{r.l.u.}$ bzw. $K=0.04\text{r.l.u.}$ nicht erwartete Peaks. Sie stammen von Streaks des SrTiO_3 -Substrats, dessen Mosaik bei diesem Film sehr schlecht ist.

¹⁴Detailliert wurde allerdings nur der Film C4_LSM1 gemessen.

wie die maximalen Zwillingswinkel der dickeren, triklinen Filme.¹⁵

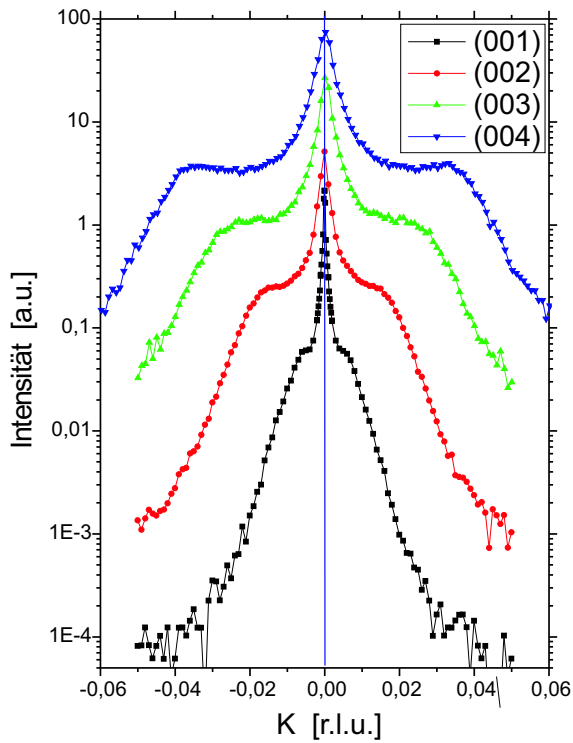


Abbildung 7.12: Abbildung der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 195nm Films LSM_F18 ($\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(195\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

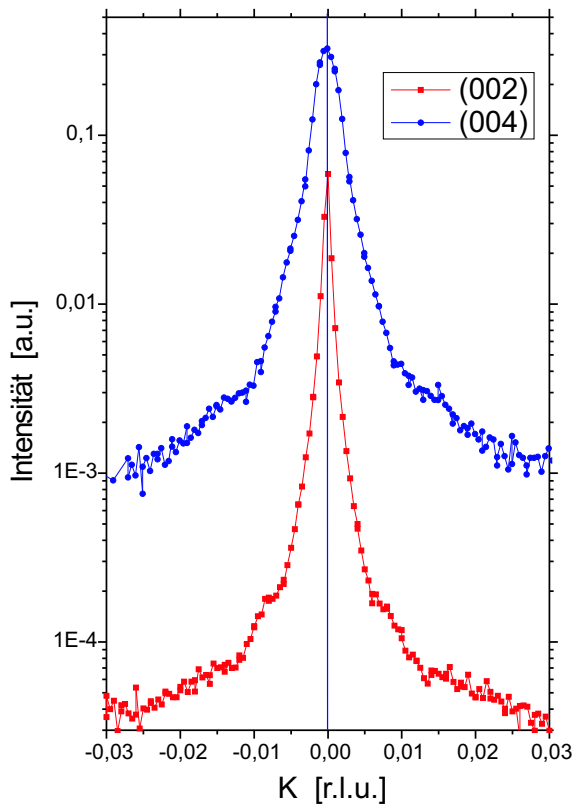


Abbildung 7.13: Abbildung der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=2,4$) des 240nm Films LSM_F3 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(240\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

¹⁵Die Reflexe der Filme LSM_F18 und C4_LSM1 wurden an der institutseigenen Röntgenanlage (*Siemens-anlage*) (Februar 2000) gemessen, die Reflexe des Films LSM_F3 an der X22A-Beamline (April 1999).

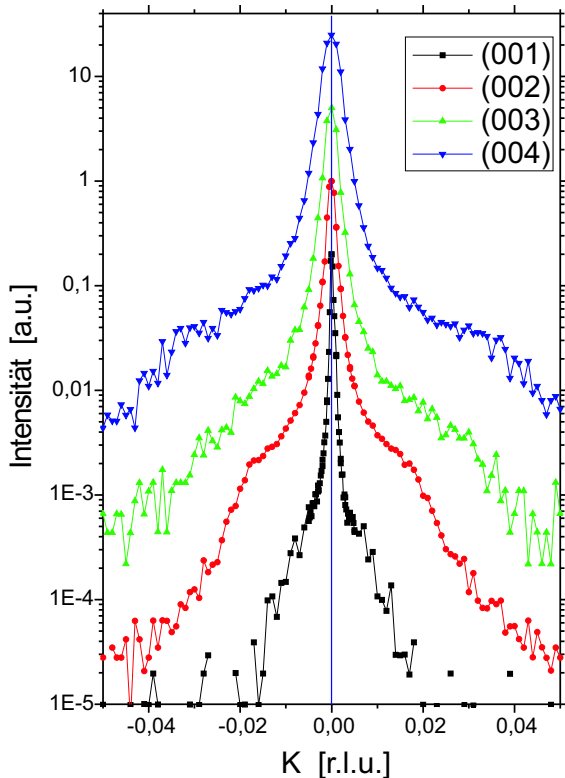


Abbildung 7.14: Abbildung der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 360nm Films C4.LSM1 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(360\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

7.1.4 Übersicht der Modellparameter

Beim Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Filme lässt sich Folgendes beobachten:

(1) Eine Änderung der Sr-Dotierung hat keinen sonderlich großen Einfluss auf das Intensitätsprofil der Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung. Allerdings ist die Variation der Sr-Dotierung bei diesen Filmen sehr gering, und es ist zu erwarten, dass sich bei einer deutlich unterschiedlichen Film-Zusammensetzung (z.B. $x=0.20$ statt $x=0.10$) zugleich die Volumenkristall-Symmetrie und damit auch die Gitterkonstanten und die Intensitätsprofile der Filme ändern werden.

(2) Entscheidender für die Intensitätsverteilung ist die Dicke der Filme: Zu beobachten ist, dass der maximale Verkippungswinkel der pseudo-kubischen Zellachse $slope_z$ (Zwillingswinkel), welcher bei den dicken Filmen ($D > 75\text{nm}$) mit ungefähr $\Phi_z \approx 0.50^\circ$ ($slope_z \approx 0.0090$) den Maximalwert erreicht. Dünnere Filme haben einen geringeren (mittleren) Zwillingswinkel. Allerdings konnte bei den Filmen mit geringer Dicke ($D < 20\text{nm}$) kein mittlerer Zwillingswinkel angegeben werden, weil man bei ihnen keine Satellitenpeaks 2. oder höherer Ordnung bzw. keine Zwillingspeaks messen konnte. So bleibt nur eine grobe Abschätzung, dass der Zwillingswinkel bei diesen Filmen geringer als $\Phi_z < 0.20^\circ$ ($slope_z \approx 0.0035$) ist.

Entlang der spekulären Richtung kann die Verzwilligung der Bragg-Reflexe nur beobachtet werden, wenn die Gittersymmetrie wie bei den dünneren Filmen ($D < 200\text{nm}$) triklin

Film (Name)	nomin. Dicke	L_0 in [EZ]	ΔL in [EZ]	A	sig	slope _z
LSM_F3	240 nm	—	—	—	—	—
LSM_F4	75 nm	40.0	14.07	44	8.814	0.0090
LSM_F5	50 nm	33.0	10.85	33	6.681	0.0070
LSM_F6	25 nm	24.6	6.52	20	3.88	0.0065
LSM_F7	10 nm	—	—	—	—	< 0.0030
LSM_F18	195 nm	—	—	—	—	0.0085 *
LSM_F19	26 nm	25.0	8.68	25	5.508	0.0035
C4_LSM1	360 nm	—	—	—	—	0.0080 *
C4_LSM2	150 nm	—	—	—	—	0.0085 **
C4_LSM3	100 nm	45.0	15.66	50	9.739	0.0080
C4_LSM4	100 nm	40.0	15.88	50	10.512	0.0090
C4_LSM5	50 nm	30.0	11.747	35	7.794	0.0070
C4_LSM6	10 nm	21.0	8.26	23	5.583	0.0030

Tabelle 7.2: Übersicht über die verwendeten Modellparameter zur Anpassung der numerischen Berechnungen an die gemessenen spekulären Reflexe. Die Zwillingswinkel $slope_z$ der mit (*) gekennzeichneten, dickeren Filme stammen von den Minoritätsdomänen, bei denen die lange, monokline Zellachse parallel zur Grenzfläche liegt. Beim mit 150nm Film C4_LSM2 (**) wurde nur der größere der beiden Zwillingswinkel angegeben.

(rhomboedrisch) ist, oder wenn sie monoklin (orthorhombisch) ist und sich die lange Zellachse in der in-plane Richtung orientiert. Bei den drei dicken, monoklinen Filmen (C4_LSM1, LSM_F3 und LSM_F18) wurde bei Raumtemperatur im Wesentlichen (Majoritätsdomänen) nur ein Zentralpeak auf dem reziproken Gitterstab beobachtet (Zwillingswinkel $slope_z=0$). Eine Aufspaltung in verschiedene Zwillingspeaks konnte nur beobachtet werden, wenn die Bragg-Reflexe von Null verschiedene in-plane Komponenten haben.

Bei den spekulären Bragg-Reflexen der dicken Filme weisen die gefundenen Intensitätsplateaus an den \vec{Q} -Positionen der Zwillingspeaks darauf hin, dass es in den dicken Filmen auch monokline Minoritätsdomänen mit parallel zur Grenzfläche verlaufenden, langen c-Achsen gibt.

Übersicht der verwendeten Modellparameter

Beim Vergleich der Modellparameter für die verschiedenen Filme beobachtet man, dass der Mittelwert und auch die Standardabweichung der Zwillingsdomänenlänge mit größer werdender Filmdicke zunehmen, wobei der Zuwachs der Standardabweichung größer ist als der des Mittelwerts. Während bei dünnen Filmen ($D \leq 25\text{nm}$) die Länge einer Zwillingsdomäne im Mittel etwa 25 pseudo-kubische Einheitszellen (EZ) lang ist, nimmt ihre mittlere Länge beim 100nm Film auf 45EZ zu, wohingegen sich beim selben Vergleich die Standardab-

weichung von $6.5EZ$ auf $15.7EZ$ vergrößert. Für die noch dickeren Filme kann leider die mittlere Domänenlänge nicht mehr bestimmt werden, weil im Intensitätsprofil keine Satellitenpeaks zu beobachten sind.

Zu beobachten ist, dass alle Filme, bei welchen Mittelwert L_0 und Standardabweichung ΔL bestimmt werden konnte, ungefähr einen ähnlichen Quotienten $\frac{\Delta L}{L_0} \approx 1/3$ hatten. Bei Quotienten mit einem deutlich größeren Wert findet man in den Modellen von Kapitel 5.3.3 bei keinem der Bragg-Reflexe Satellitenpeaks, so dass ΔL und L_0 nicht bestimmbar sind. Bei Quotienten mit einem kleineren Wert (kleinerer Standardabweichung) wären theoretisch diese Parameter aus dem Modell einfach zu bestimmen, jedoch haben bei den gemessenen Filme die Kandidaten gleichzeitig einen kleinen Zwillingwinkel sowie eine geringe Dicke. Als Folge ist die Intensität der Satellitenpeaks 2. Ordnung schwächer als der Untergrund.

Einschränkungen und Verbesserungen des Modells

Betont werden muss, dass die numerische Berechnung der Domänenverteilung nur eine erste Approximation der Filmstruktur ist. Eine naive Interpretation aus den Modellparametern wäre, dass die unterste Filmeinheit zelle, wie beim 75nm dicken Film, im Mittel um $\Delta z \approx 20\%EZ$ in die oberste Substrateinheit zelle eindringen bzw. sich von der Grenzfläche entfernen würde ($\Delta z = \pm 0.5A \cdot slope_z \approx 0.20EZ$). Diese Aussage ist physikalisch unsinnig, weil in diesem Fall die Ion-Ion-Wechselwirkung divergieren würde. Die maximal möglichen Bindungslängenänderungen sind deutlich kleiner. Die bei den Berechnungen verwendete Hypothese, dass sich die berechneten Zwillingdomänen überall im Film gleich verhalten, wurde nur wegen der langen Rechenzeit für die Intensitätsprofile angenommen, sie ist allerdings nur dann richtig, wenn der Film nur eine Einheitszellenlage dick wäre.

Realistischer werden die Bindungslängenänderungen beschrieben, wenn man, anstatt von einer starren, überall gleich-verhaltende Filmstruktur auszugehen, die Wechselwirkungen mit den benachbarten Filmeinheit zellen (d.h. zumindest die nächsten Nachbarzellen in der gleichen und in den beiden benachbarten Lagen), sowie die Randbedingung, die starren, kubischen Substrateinheit zellen, auf denen der Film pseudomorph gewachsen ist, zu berücksichtigen. Deswegen müssen *weitere Punkte* betrachtet werden, mit welchen man das Modells der periodischen Zwillingdomänenanordnung begründen (bzw. beschreiben) kann:

(1) Ohne die Randbedingungen (z.B. zusätzliche Wechselwirkungen (Verzerrungen) aufgrund des Substrateinflusses) wäre der energetisch niedrigste Zustand für die Manganite die (relaxierte) Volumenkristallstruktur. Deswegen hat der Film das „Bestreben“, diese Struktur zu erreichen. Da die Volumenkristallstruktur der Manganite — im Vergleich zu einer kubischen Referenz — verkippte, pseudo-kubischen Zellachsen hat, führt eine partielle Relaxation aus der verspannten, kubischen bzw. tetragonalen Filmstrukturen ebenfalls zu leicht

verkippten, pseudo-kubischen Achsen.

(2) Die strukturelle Relaxation erfolgt graduell mit Abstand zur Substratgrenzfläche, so dass die pseudo-kubischen Einheitszellen (insbesondere die in-plane pseudo-kubischen Achsen) von unterschiedlichen Filmlagen (unterschiedlichem Abstand zur Grenzfläche) verschiedene Form (insbesondere verschiedene Zwillingswinkel) haben. Wenn die (in-plane-)Achsen von Einheitszellen verschiedener Lagen leicht unterschiedliche Orientierungen (oder Längen) haben, haben die Zwillingsdomänen in Richtung dieser Zellachsen aufgrund der Verzerrungsenergie nur eine limitierte Größe. Da die in z -Richtung benachbarten Einheitszellen mit zunehmender Domänengrößen in ihrer Position immer weiter voneinander abweichen, nimmt die Verzerrungsenergie pro Einheitszelle (meistens ab einer kritischen Länge) mit zunehmender Domänengröße zu.

Durch Bildung des anderen Zwillingsindividuum kann der Positionsabstand zwischen den in z -Richtung benachbarten Einheitszellen (und damit die Verzerrungsenergie pro Einheitszelle) wieder verringert werden. Daher haben die Größe der Zwillingsdomänen und die Änderung des Zwillingswinkel pro pseudo-kubische (mit Abstand zur Grenzfläche) ein Limit.

(3) Die kovalenten Bindungen innerhalb und zwischen den Einheitszellen versuchen, möglichst nicht ihre Bindungswinkel und -längen zu ändern. Daher werden Domänengrenzen vermieden, solange der zusätzliche Energieaufwand zur Bildung einer Domänengrenze größer ist als die Verzerrungsenergie aus Punkt (2). Daher sind Strukturen mit kleinen Zwillingsdomänen und vielen Domänengrenzen ebenso energetisch ungünstig, stattdessen werden eher gleich (große) Zwillingsdomänen mit nahezu periodischer Domänenanordnung energetisch bevorzugt.

Bei den numerischen Modellberechnungen wurden die drei Hypothesen stark vereinfacht, indem nur eine Filmlage berechnet und ihre Abweichung zum starren, kubischen Substratgitter berücksichtigt wurde. Weitere Filmlagen sollen sich äquivalent zur ersten Lage verhalten. Diese Vereinfachung ignoriert, dass die Relaxation nicht abrupt, sondern nur graduell mit dem Abstand zur Substratgrenzfläche erfolgt.¹⁶

Die genaue Abhängigkeit des Zwillingswinkels $slope_z$ vom Abstand zur Grenzfläche ist nicht bekannt, jedoch kann in zweiter Näherung aus den Modellparametern abgeschätzt werden, inwieweit eine Filmeinheit zelle bezüglich der darunterliegenden Lage abweicht. Bei den Film-Bragg-Reflexen in spekulärer Richtung erhält man von der Abweichung die

¹⁶Dass trotz der Vereinfachungen (d.h. konstanter Zwillingswinkel $slope_z$) die berechneten Intensitätsverteilungen den gemessenen sehr ähneln, liegt daran, dass die \tilde{Q} -Position der Satellitenpeaks und ihre Halbwertsbreite nicht vom Zwillingswinkel abhängen und dass die maximalen Zwillingswinkel sehr klein sind ($slope_z < 0.01$). Eine detailliertere Analyse der Messungen zeigt auch Verbreiterungen der Zwillingspeaks aufgrund des nicht-konstanten Zwillingswinkels (z.B. siehe die Intensitätsverteilung bei $L=3.051$ r.l.u. im $(-3,0,3)$ -Bragg-Reflex vom 25nm Film in den Abbildungen 7.22 und 7.26).

Komponente Δz senkrecht zur Oberfläche. Für die Abschätzung können zwei verschiedene Annahmen getroffen werden:

(1) Man nimmt an, dass der Zwillingswinkel $slope_z$ linear mit dem Abstand zur Grenzfläche zunimmt und dass die sonstigen Parameterwerte unabhängig vom Abstand zur Grenzfläche sind. Diese Abschätzung führt automatisch dazu, dass der Zwillingswinkel an der Oberfläche doppelt so groß wie der gemessene Mittelwert ist. Diese Annahme widerspricht der Beobachtung, dass es einen maximalen Zwillingswinkel von $slope_z \approx 0.0090$ bei den dicken Filmen gibt. Im Extremfall erhält man mit diesem Modell — wie beim 75nm Film — einen maximalen Zwillingswinkel an der Oberfläche, welcher doppelt so groß wie die größten gemessenen Winkel ist. Dieses Modell hat aber den Vorteil, dass keine weiteren Voraussetzungen wie z.B. eine Zwillingswinkelverteilung, welche sich für alle Filme äquivalent verhält, benötigt werden.

(2) Bei der zweiten Annahme geht man davon aus, dass das Profil des Zwillingswinkels $slope_z$ (in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche) bei allen Filmen äquivalent ist, so dass man alle Filme zur Bestimmung des Zwillingswinkel-Profiles verwendet kann.¹⁷ Diese Abschätzung berücksichtigt, dass sich der Zwillingswinkel dem Maximalwert asymptotisch annähert, allerdings muss hier von einer bestimmten Kurvenform ausgegangen werden. Desweiteren werden- wie im vorigen Fall - zur Bestimmung von Δz innerhalb des Filmes konstante Parameterwerte L_0 und ΔL angenommen.

Erste Abschätzung: Lineare Zunahme von $slope_z$

Als Kurvenverlauf für den Zwillingswinkel $slope_z$ wird eine mit Abstand z zur Substratgrenzfläche größer werdende Ursprungsgerade (mit einer zu bestimmenden Konstanten K) angenommen,

$$slope_z(z) = K \cdot z \quad (7.1)$$

wobei $z = 0$ die Grenzflächenebene ist. Man muss zusätzlich noch die Annahme treffen, dass der „per Auge“ gefittete Zwillingswinkel $slope_z$ -Wert dem über alle Filmlagen linear gemittelten Zwillingswinkel äquivalent ist. Im Folgenden wird der gefittete $slope_z$ -Wert als $\langle slope_z \rangle$ bezeichnet. Man erhält für den Zwillingswinkel $slope_z(z)$

$$slope_z(z) = 2 \langle slope_z \rangle \cdot \frac{z}{D} \quad (7.2)$$

wobei die Filmdicke D verwendet wurde.

Gemäß dieser Abschätzung hat der an der Filmoberfläche befindliche maximale Zwillingswinkel $slope_z$ immer genau den doppelten Wert des im Mittel gemessenen Zwillingswinkels

¹⁷Eine Abhängigkeit des (maximalen) Zwillingswinkels von der La- bzw. Sr-Dotierung der Filme wäre eigentlich zu erwarten. Da aber fast keine Unterschiede gemessen wurden und nur wenige Filme zur Anpassung vorhanden sind, werden die Proben mit La-Unterdotierung und die 12.5%-Sr-dotierten Proben zur Anpassung des $slope_z(z)$ -Profils verwendet.

Name der Probe	gemessene Filmdicke [Å]	Δz [Å]	$\frac{\Delta z}{c_{pc}}$ [%]
LSM_F4	85.8	0.0064	0.16
LSM_F5	51.5	0.0068	0.18
LSM_F6	26.1	0.0093	0.24
LSM_F19	23.4	0.0056	0.15
C4_LSM3	97.6	0.0056	0.14
C4_LSM4	109.5	0.0050	0.13
C4_LSM5	48.8	0.00645	0.17
C4_LSM6	16.4	0.0058	0.15

Tabelle 7.3: Abschätzung der mittleren Abweichung der Dicke (d.h. in c_{pc} -Richtung) der Filmeinheit zelle Δz an den Domänengrenzen einer in-plane periodisch angeordneten Zwillingdomänenstruktur, wenn von einem mit dem Abstand zur Substrat-Grenzfläche linear zunehmenden Zwillingwinkel ausgegangen wird.

$\langle slope_z \rangle$. Dieses Resultat widerspricht den Ergebnissen aus Messungen der dicken Filme, bei welchen man einen maximalen Zwillingwinkel $slope_z \approx 0.0090$ beobachtet.

Für eine grobe Abschätzung von $\Delta z(z)$ ist die Annahme einer linearen Zunahme von $slope_z$ jedoch gut geeignet. Sie ist in diesem Fall unabhängig vom Grenzflächenabstand. Geht man bei der Domänenlänge von dessen Mittelwert L_0 aus, so findet man die maximale Abweichung $\Delta z(z)$ an der Grenze zwischen den Zwillingdomänen mit folgendem Wert;

$$\begin{aligned} \Delta z(z) &= (slope_z(z) - slope_z(z - c_{pc})) \cdot \frac{L_0}{2} \\ &= \frac{\langle slope_z \rangle \cdot c_{pc} \cdot L_0}{D} \end{aligned}$$

Je nach Probe erhält man Werte für Δz , welche zwischen 0.0050Å und 0.0093Å liegen (siehe Tabelle 7.3). In Relation zur Dicke der pseudo-kubischen Filmeinheit zelle entspricht dies Abweichungen zwischen 0.13% und 0.24% der Länge der Filmeinheit zelle in Normalenrichtung. Die Verzerrungen des Films an den Domänengrenzen sind zwar nicht klein — und unter Berücksichtigung der statistischen Schwankungen der Zwillingdomänenlänge kann diese Abweichung auch größer sein — aber es sind Abweichungen, welche durch eine Längenänderung einer kovalenten Bindung bewerkstelligt werden kann. Des Weiteren kann der Film auch durch Verkipfung seiner Sauerstoff-Oktaeder die Größe seiner Einheitszelle ändern.

Erstaunlicherweise hängt der Wert von Δz nicht von der Filmdicke ab. Zwar suggeriert der bei den dicken Filmen beobachtete maximale Zwillingwinkel, dass die in der Abschätzung angenommene lineare Zunahme des Zwillingwinkels zu etwas zu großen Werten führen würde. Jedoch wird dies durch die zunehmende Filmdicke und die zunehmende mittlere Zwillingdomänenlänge kompensiert.

Der Film LSM_F6, bei welchem man am einfachsten Satellitenpeaks beobachten kann - d.h., man findet eine hohe Intensität der Satellitenpeaks und einen großen Abstand zwischen ihnen - hat den höchsten Wert für Δz . Dies erklärt sich vor allem dadurch, dass der mittlere Zwillingswinkel mit $\langle slope_z \rangle = 0.0065$ für diesen dünnen Film einen im Vergleich dazu großen Wert annimmt.

Zweite Abschätzung: Asymptotische Näherung von $slope_z$ zum Maximalwert

In der zweiten Abschätzung für $slope_z$ wird berücksichtigt, dass es einen maximal möglichen Zwillingswinkel $slope_z = 0.0095$ (bei dicke Filme) gibt. Als Kurvenverlauf für den Zwillingswinkel $slope_z$ wird für dessen Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche z eine Exponentialfunktion angenommen und soll für alle Filme äquivalent verlaufen.

$$slope_z(z) = S_{max} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \right) \quad (7.3)$$

Dabei ist $z = 0$ die Grenzflächenebene zwischen Film und Substrat. Des Weiteren soll — wie in der obigen Abschätzung — gelten, dass der Wert des angepassten Zwillingswinkels $slope_z$ aus der Tabelle 7.2 dem über alle Filmlagen linear gemittelten Zwillingswinkel $\langle slope_z \rangle$ äquivalent ist. In diesem Fall können die Parameter des exponentiellen $slope_z(z)$ -Profils aus den angepassten Werten, jetzt als $\langle slope_z \rangle$ bezeichnet, bestimmt werden.

$$\langle slope_z \rangle = S_{max} \cdot \left(1 - \frac{z_0}{D} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{D}{z_0}\right) \right) \right) \quad (7.4)$$

Der Wert D in dieser Formel ist die Filmdicke. Als Fitwerte erhält man $S_{max} \approx 0.0095$ und $z_0 \approx 131 \text{Å}$ (siehe Abbildung 7.15). Vergleicht man in z -Richtung benachbarte Filmeinheitenzellen (d.h. von benachbarten Filmlagen) und geht man von einem streng-periodischen Array aus Zwillingsdomänen aus ($\Delta L = 0$), so variiert der Abstand der Zellzentren (in z -Richtung) um den Mittelwert c_{pc} . Die maximale Abweichung Δz (in z -Richtung) vom Mittelwert c_{pc} findet man an den Domänengrenzen, für welche folgende Gleichung gilt:

$$\begin{aligned} \Delta z(z) &= (slope_z(z) - slope_z(z - c_{pc})) \cdot \frac{L_0}{2} \\ &= \frac{L_0 \cdot S_{max}}{2} \left(\exp\left(-\frac{z - c_{pc}}{z_0}\right) - \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \right) \end{aligned}$$

Dabei ist c_{pc} die mittlere, pseudo-kubische Gitterkonstante in Normalenrichtung. Geht man von einer Gitterkonstante von $c_{pc} = 3.87 \text{Å}$ und einer mittleren Domänenlänge von $L_0 = 40 \text{EZ}$ (des 75nm Films LSM_F4) aus, so erhielte man an der Grenzfläche ($z = 0 \text{Å}$) einen maximalen Wert von $\Delta z = 0.022 \text{Å}$, dagegen wäre beim 10nm Film C4_LSM6 mit einer mittleren Domänenlänge von $L_0 = 21 \text{EZ}$ und einer Gitterkonstanten von $c_{pc} = 3.865 \text{Å}$ dieser Wert nur $\Delta z = 0.011 \text{Å}$. Dies entspricht einer relativen Längenänderung $\Delta z / c_{pc}$ von 0.57% bzw. 0.28%.

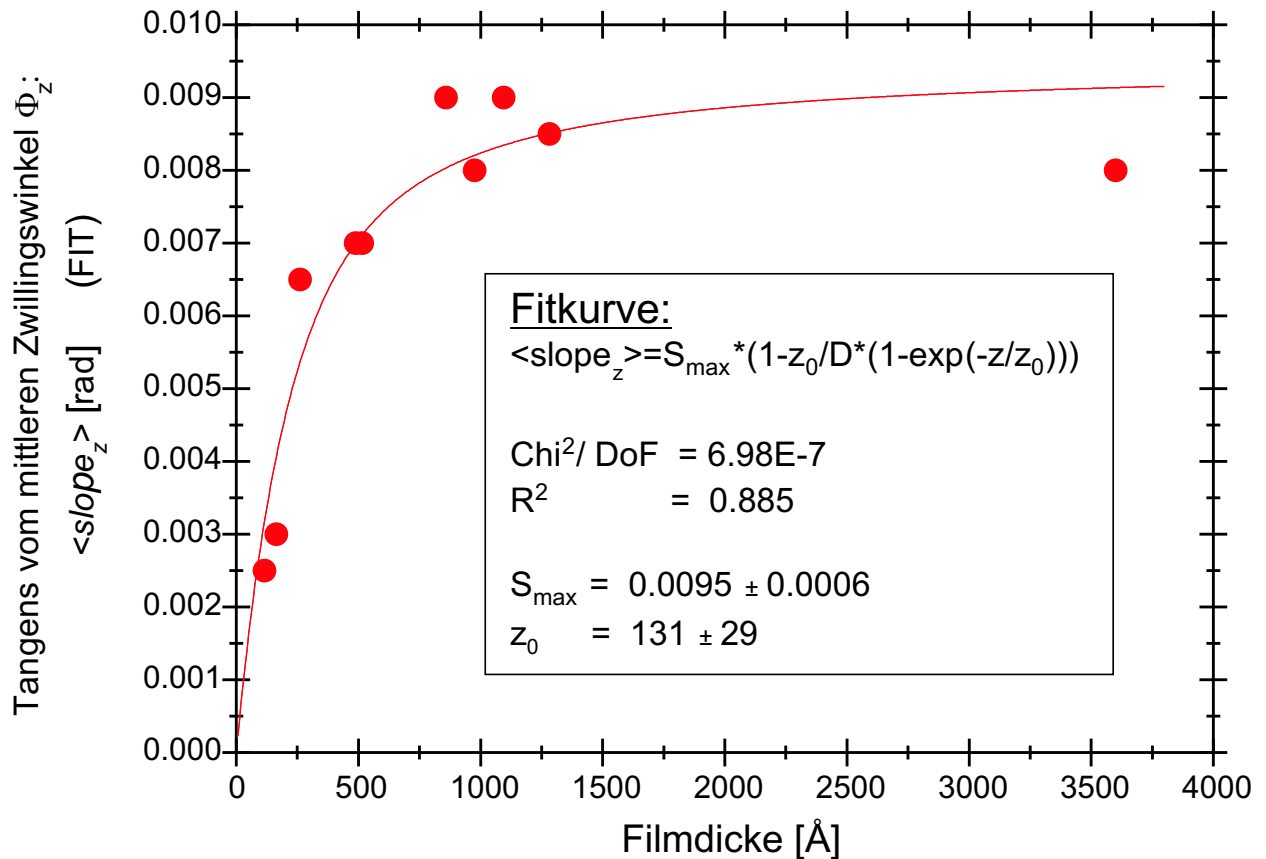


Abbildung 7.15: Abschätzung des Profils des Zwillingswinkel $slope_z$ senkrecht zur Grenzfläche anhand der mittleren Zwillingswinkel von Proben verschiedener Filmstärke

Diese Ergebnisse sind ebenfalls nur ungefähre Schätzwerte, da in dem zweiten Modell eine völlige Äquivalenz aller Filme vorausgesetzt wurde, welche aber nicht bestimmt wurde und alleine wegen der deutlich unterschiedlicher mittleren Domänenlängen L_0 nicht erreicht werden kann.

Zwar ergeben beide Abschätzungen zwar deutlich voneinander unterschiedliche Werte für Δz , aber in beiden Fällen sind diese klein, wenn sie mit der Länge der Einheitszelle verglichen werden. Bei nicht-verschwindender Standardabweichung ΔL können zwar wesentlich größere Werte für $\Delta z(0)$ auftreten. Trotz allem werden sie nicht so groß, dass sie physikalisch unsinnig sind. Damit ist gemeint, dass entsprechend den Ergebnissen beider Abschätzungen selbst die maximal denkbare Größenänderung der Einheitszelle durch eine geringe Längenänderung der kovalenten Mn-O-Bindung und/oder durch eine leichte Verkipfung der Sauerstoff-Oktaeder bewerkstelligt werden kann.

7.1.5 Schema der typischen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Filmstruktur bei Raumtemperatur

Anhand der in Abhängigkeit der Filmdicke beobachteten Intensitätsverteilungen der Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung und der am Anfang des Kapitels beschriebenen Grenzfälle der beobachteten Verteilungen, sowie mit Hilfe der aus der Transmissionselektronen-Mikroskopie gewonnenen Informationen lässt auf folgende Filmstruktur bei Raumtemperatur schlussfolgern:¹⁸

Abgesehen von den dicken Filmen ($D > 150\text{nm}$), welche stattdessen eine monokline Struktur haben, bestehen die Filmstrukturen aller Proben im Wesentlichen aus periodischen Anordnungen von Zwillingsdomänen mit trikliner Symmetrie der Einheitszellen. Die Filme unterscheiden sich nur in den Parametern Zwillingswinkel und Domänenlängenverteilung (Mittelwert, Standardabweichung). Die untersuchten Manganit-Filme haben in Abhängigkeit vom Grenzflächenabstand typischerweise folgende Struktur:

Das SrTiO_3 -Substrat bleibt (laut TEM-Aufnahmen und Röntgendiffraktion) in seiner kubischen Struktur bis zu seiner Grenzfläche unverzerrt. Die Verspannungen durch die Gitterfehlanspassung des Films wirken sich nicht auf die Substrat-Struktur aus.

Es ist dagegen nicht geklärt, ob die ersten Lagen des Films mit der noch genau gleichen in-plane Gitterkonstanten wie das Substrat verspannt wachsen oder ob die Gitterfehlanspassung bereits in der ersten Filmlage zu der periodischen Zwillingsdomänenanordnung führt mit einem kleinen — aber mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche immer größer werden — Zwillingswinkel slope_z . Bei den TEM-Diffraktions-Kontrastbildern des 10nm Films wurden zwar keine Zwillingsdomänenanordnungen gefunden, bei den Röntgenstreuungsmessungen des gleichen Films wurden jedoch schwache Satellitenpeaks beobachtet. Es könnte sein, dass aufgrund des kleinen Zwillingswinkel slope_z die Zwillingspeaks im TEM-Diffraktions-Kontrastbild nicht hinreichend voneinander separiert werden konnten. Möglich ist aber auch, dass nur ein geringer Bereich des Films (in der Nähe der Oberfläche) verzwillingt ist.

Da mit zunehmender Filmdicke der Proben die Satellitenpeaks bzw. Zwillingspeaks immer deutlicher zu erkennen sind, wobei bei letzteren der mittlere Zwillingswinkel Φ_z mit zunehmender Filmdicke stetig größer wird, muss auch der Zwillingswinkel $\Phi_z(z)$ der Film-domänen mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche zunehmen. Allerdings findet man

¹⁸Es wird angenommen, dass sich bei den dickeren Filmen die Atomlagen in der Nähe der Grenzfläche so verhalten wie die dünneren Filme. Diese Annahme ist nicht ganz korrekt, da bei den dünnen Filmen die Lage an der Oberfläche relaxieren kann, während eine entsprechende Lage im dicken Film wegen der darüberliegenden Lage eine andere Probenumgebung hat. Jedoch ändert in erster Näherung diese Vereinfachung das Ergebnis qualitativ nicht wesentlich.

einen maximalen (mittleren) Zwillingswinkel $\Phi_z \approx 0.5^\circ$ ($slope_z \approx 0.0095$), welcher auch von den dickeren Filmen ($D > 75\text{nm}$) nicht überschritten wird.

Die relativ strenge Periodizität der Zwillingsstruktur in den dünneren Filme, d.h. der tieferen Lagen, wird mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche aufgeweicht. Der mit zunehmender Dicke größer werdende Mittelwert und die ebenfalls größer werdende Standardabweichung der Zwillingsdomänenlänge folgen aus den abnehmenden Gitterverspannungen bei Filmlagen fern der Grenzfläche, da dort der Film bereits eine ähnliche Struktur wie der Volumenkristall mit entsprechender Zusammensetzung erreicht hat.

Da man bei den noch dickeren Filmen ($D > 200\text{nm}$) in spekulärer Richtung (im Wesentlichen) aufgrund ihrer monoklinen Symmetrie nur den Zentralpeak beobachtet, können anhand dieser Reflexe keine Rückschlüsse auf die Verzwillung in Abhängigkeit vom Grenzflächenabstand gezogen werden.

7.2 Struktur des 25nm Films

7.2.1 Struktur bei Raumtemperatur

Out-of-plane Reflexe

Entlang des spekulären, reziproken Gitterstabes liegen die Bragg-Reflexe des 25nm Manganit-Films (LSM_F6) bei Raumtemperatur bei einem 1% größeren L-Wert als die des $SrTiO_3$ -Substrates. Ihre L-Positionen wurden in Abbildung 7.16 durch eine rote, vertikale Linie gekennzeichnet. Das entspricht einer pseudo-kubischen Gitterkonstante des Films von 3.865\AA in Richtung der Oberflächennormalen.¹⁹

Während die Peakbreite der Substrat-Reflexe in L-Richtung hauptsächlich durch die Auflösungsverbreiterung aufgrund der $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ ($1\text{mm} \times 1\text{mm}$) offenen Detektor- und $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ ($1\text{mm} \times 0.7\text{mm}$) offenen Eingangsblenden bestimmt wurden²⁰, ist die geringe Filmdicke die Hauptursache der Verbreiterung der Filmpeaks in L-Richtung.²¹ Die kohärente Filmdicke D kann, abgesehen von der Verbreiterung der Peakmaxima, auch aus dem Abstand der Minima der Laue-Oszillationen bestimmt werden, wobei man bei Letzterem im Gegensatz zur Peakverbreiterung den Vorteil hat, die Ergebnisse nicht mit der Auflösungsfunktion entfalten zu müssen. Aus den Laue-Oszillationen bestimmt man für den Film LSM_F6 eine Dicke von $26.1 \pm 1.9\text{nm}$.

Benachbart zu den Peaks, die auf dem spekulären, reziproken Gitterstab des $SrTiO_3$ -Substrates liegen und welche auch Zentralpeaks genannt werden, beobachtet man bei gleichem L-Wert zu beiden Seiten in $[1, 0, 0]$ - und $[0, 1, 0]$ -Richtung weitere Intensitätsmaxima.

¹⁹Das (bei Raumtemperatur) kubische Gitter des Strontium-Titanat-Substrats wurde als Grundlage für die reziproken Gittereinheiten (r.l.u.) verwendet. Daher sind deren (H,K,L)-Werte immer ganzzahlig. Die Gitterkonstante des kubischen $SrTiO_3$ -Substrates beträgt $c_{STO} = 3.905\text{\AA}$, daher entspricht eine reziproke Gittereinheit dem Wert $1\text{r.l.u.} = \frac{2\pi}{c_{STO}} = 1.609\text{\AA}^{-1}$. Das kubische Referenzsystem wurde auch unterhalb des Phasenüberganges für die Reflex-Indizierung beibehalten. Bei Abweichung der Miller-Indizes aufgrund einer etwas fehlerhaften Orientierungsmatrix wurden die (H,K,L)-Werte verschoben, so dass der in der Nähe liegende Substrat-Reflex auf ganzzahligen Indizes liegt. Weitere Korrekturfehler können wegen der Nähe der gemessenen (H,K,L)-Werte zum Stützpunkt (Substrat-Reflex) vernachlässigt werden.

²⁰Die Öffnung der Blenden sind in *horizontal* x *vertikal* angegeben. Die ersten Werte beziehen sich auf das Experiment vom November 2001, die Werte in den Klammern auf das Experiment vom April 2002, welche beide an der X22A-Beamline des NSLS vorgenommen wurden und (fast) alle Messdaten des 25nm Films bei Raumtemperatur beinhalten, die nicht unter streifendem Einfall gemessen wurden.

²¹Die Öffnungen der Eingangsblenden wurden so gewählt, dass möglichst der gesamte einfallende Strahl zur Messung verwendet wird, während die Einstellung der Detektorblenden anhand des Zentralpeaks des (0,0,3)-Film-Bragg-Reflexes mit dem Ziel optimiert wurde, möglichst die gesamte Streuintensität des (0,0,3)-Zentralpeaks einzufangen, ohne dabei den gemessenen Peak zu verbreitern. Jedoch führen die Blendeneinstellungen doch zu einer gewissen Verbreiterung der zentralen Filmpeaks in χ -Richtung (H-Scan). Dies ist insbesondere im Vergleich der H- und K-Scans (d.h. *chi*- und *theta*-Scan) der (0,0,L')-Reflexe klar zu erkennen (siehe Abbildungen 7.17 und 7.18).

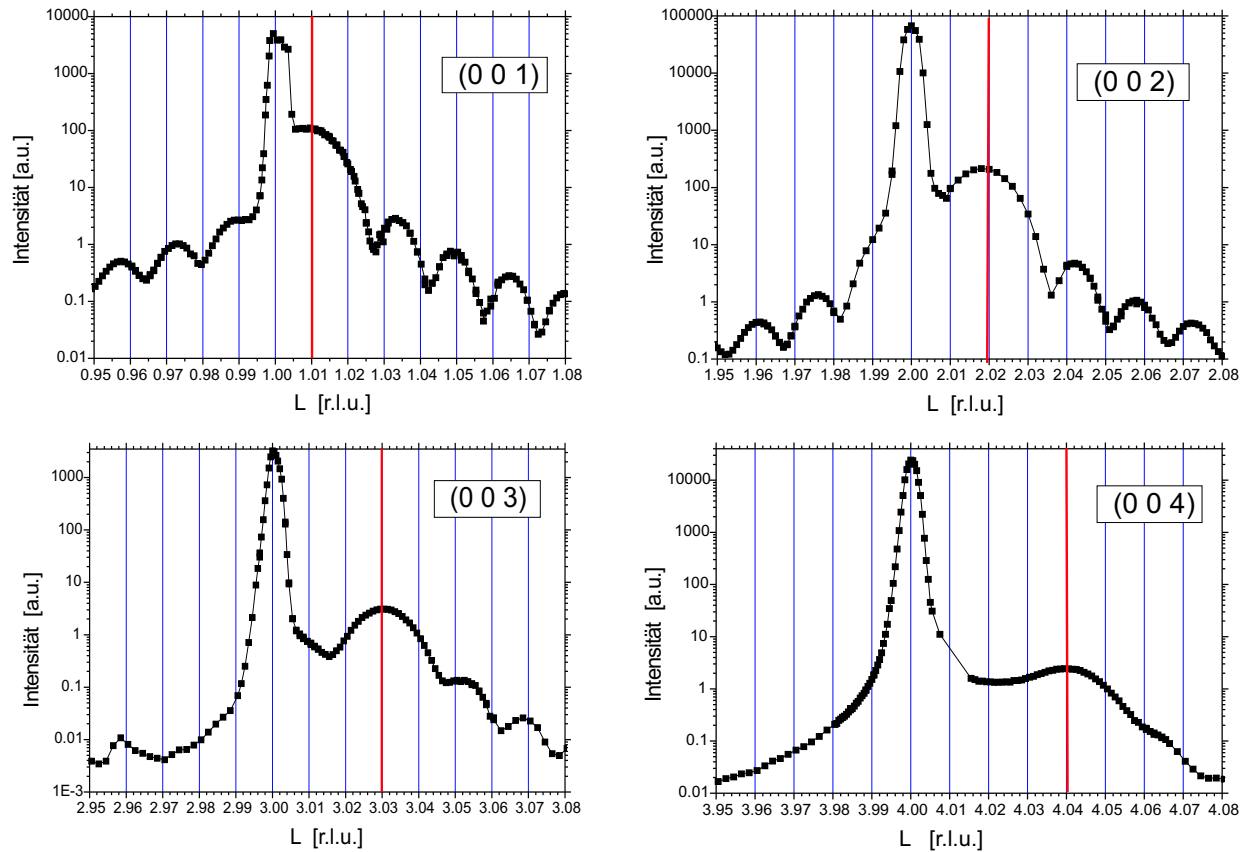


Abbildung 7.16: Streuintensitätsmessungen entlang des spekulären, reziproken Gitterstabes ($H = K = 0.000 r.l.u.$) in der Nähe der $(0,0,L')$ -Bragg-Reflexe ($L'=1,\dots,4$) des 25 nm-Filmes (Zentralpeak) und des Substrats. Die starken Peaks bei ganzzahligen L -Werten sind die Substrat-Reflexe und die breiteren Maxima beim L -Wert $L=1.010$, 2.020 , 3.030 bzw. 4.040 (in $r.l.u.$). stammen vom Manganit-Film.

Wegen deren konstantem, von L' unabhängigem Abstand zum Zentralpeak von $\Delta H, \Delta K = 0.017 r.l.u.$ (rote Linie) bzw. von deren doppeltem Wert (grüne Linie) werden sie entsprechend Kapitel 5.3.3 als Satellitenpeaks 1. bzw. 2. Ordnung bezeichnet. Die Peaks stammen von einer (im Vergleich zur Gitterkonstanten) langwelligen, periodischen Strukturmodulation (Elektronendichtemodulation).

Die Dimensionalität der Strukturmodulation kann man anhand der zweidimensionalen Mappe in der H - K -Ebene auf Höhe des $(0,0,4)$ -Film-Reflexes ($L=4.040 r.l.u.$) in Abbildung 7.19 erkennen. Ausgehend vom Zentralpeak ($H=K=0 r.l.u.$) findet man nur Satellitenpeaks entlang der $[1, 0, 0]$ - oder $[0, 1, 0]$ -Richtung, jedoch keine in den Diagonalrichtungen. Dies schließt eine zwei- oder dreidimensionale Strukturmodulation aus.²² Man muss daher von mindestens zwei Domänen mit einer eindimensionalen Strukturmodulation ausgehen, bei denen der Modulationswellenvektor entlang der $[1, 0, 0]$ - bzw. $[0, 1, 0]$ -Richtung verläuft und deren Modulationsamplitudenvektor eine Komponente in Richtung der Oberflächennorma-

²²Es wurden ebenso keine Evidenzen für Satellitenpeaks mit anderen L -Werten in der Nähe der $(0,0,L')$ -Reflexe gefunden.

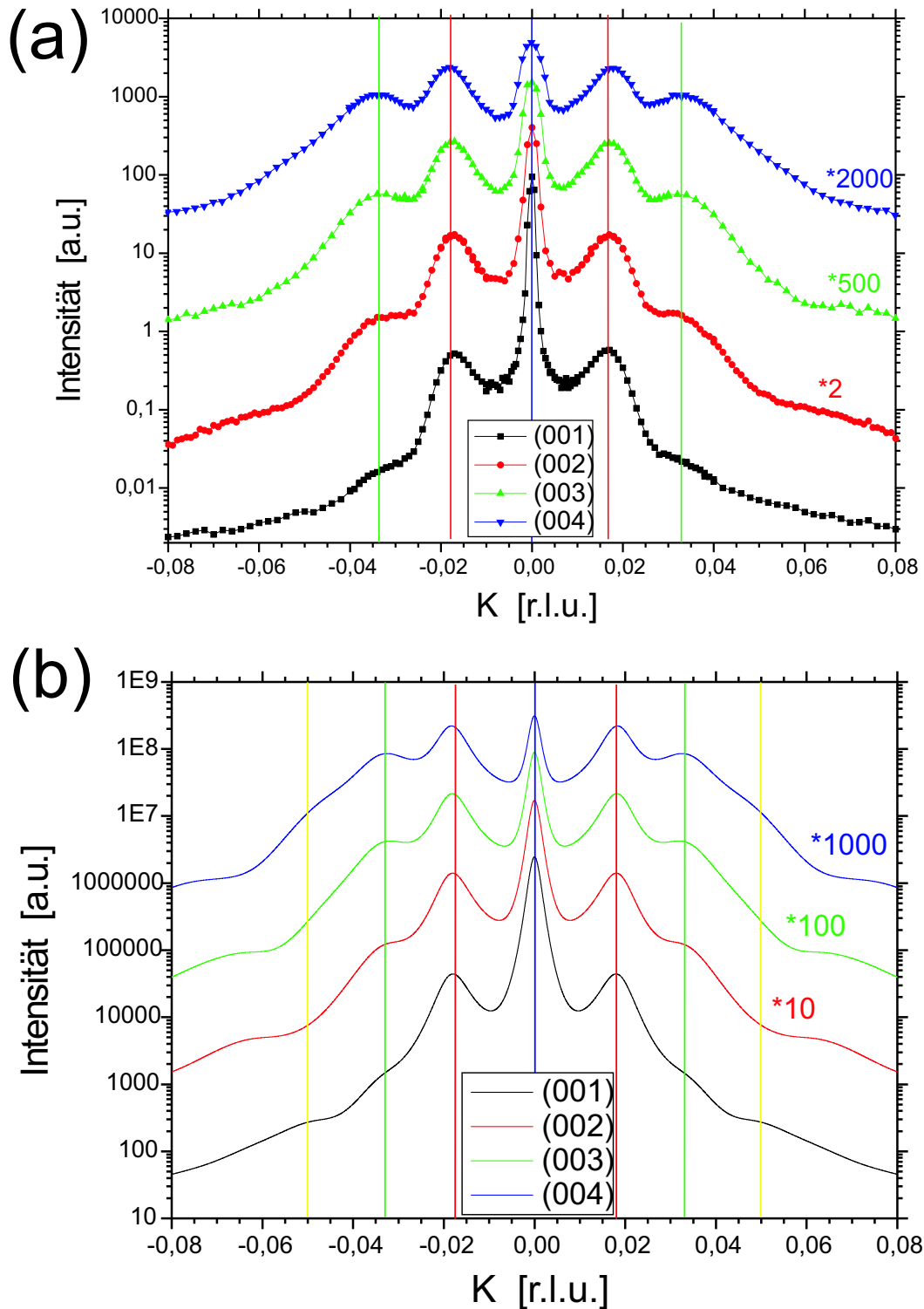


Abbildung 7.17: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) modellierten Transversalscans (K -Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K -Scans wurden an den Positionen $H=0.000$ r.l.u. (für alle Reflexe) und $L=1.010, 2.020, 3.030$ bzw. 4.040 (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(0,0,1)$, ..., $(0,0,4)$ gemessen. Die verwendeten Parameter für das Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung sind in Tabelle 7.2 angegeben.

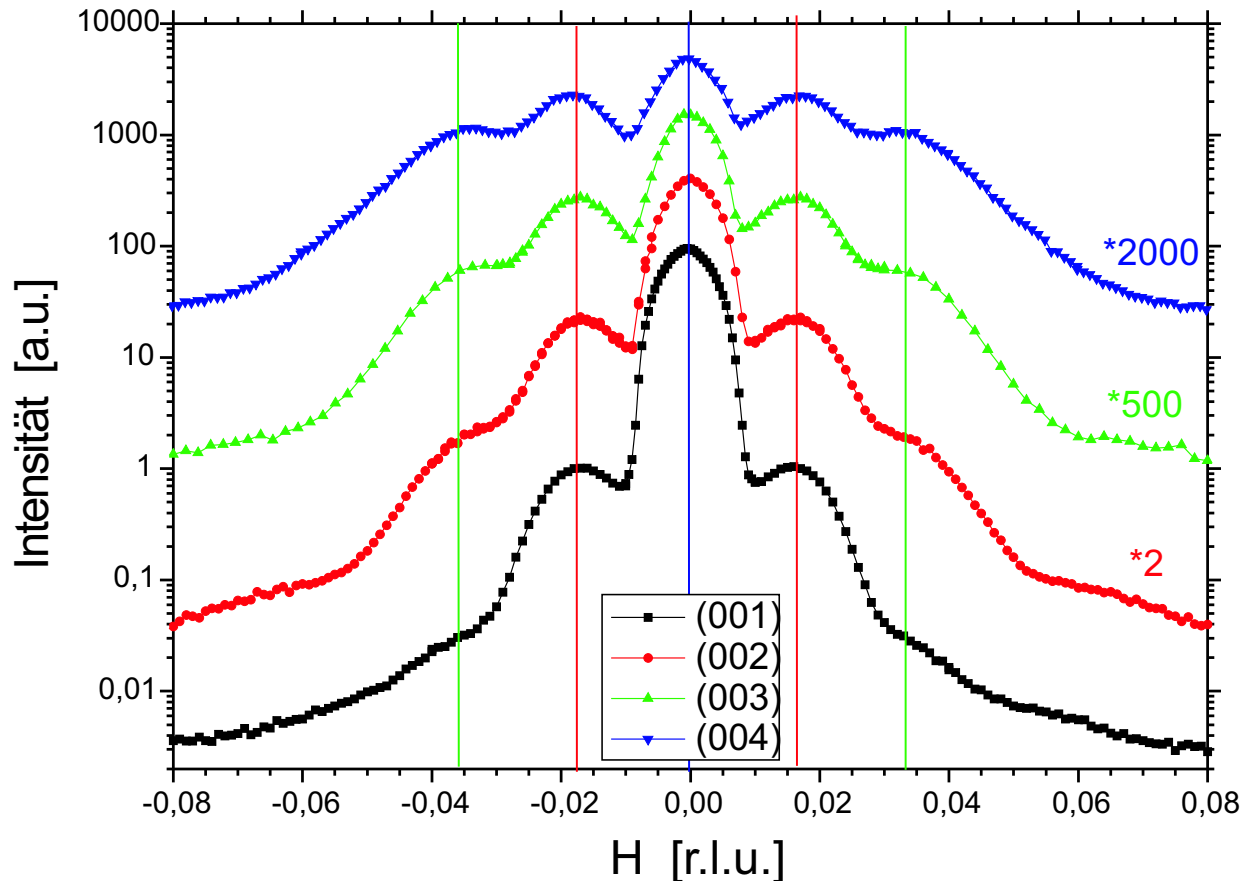


Abbildung 7.18: Transversalscans (H-Scans) an den $(0,0,L_0)$ -Bragg-Reflexen ($L'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die H-Scans wurden an den Positionen $K=0.000$ r.l.u. (für alle Reflexe) und $L=1.010, 2.020, 3.030$ bzw. 4.040 (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(0,0,1), \dots, (0,0,4)$ gemessen.

len (z-Richtung) hat.

Vier spekuläre Bragg-Reflexe sind zu wenig Information, um Ursache und Aussehen der Strukturmodulation klären zu können. Wegen des experimentellen Setups und der verwendeten Wellenlängen war es nicht möglich, weitere Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung zu messen. Deshalb wurde durch Studium von Film-Reflexen mit in-plane-Komponenten und durch Vergleiche mit out-of-plane Reflexen von Filmen anderer Dicke die mittlere Filmstruktur ermittelt (siehe Kapitel 7.1).

Da zumindest die Filme LSM_F3 bis LSM_F7 die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Substrat SrTiO_3 mit der Orientierung $(0,0,1)$ haben, sowie unter gleichen Bedingungen gewachsen wurden, und sich allein in ihrer Filmdicke voneinander unterscheiden, kann man davon ausgehen, dass der prinzipielle Strukturaufbau dieser Filme — zumindest bei Filmen ähnlicher Dicke — einander entsprechen. Während beim 10nm-Film nur Modulation-Peaks erster Ordnung beobachtet wurden, findet man beim 50nm- und insbesondere beim 75nm-

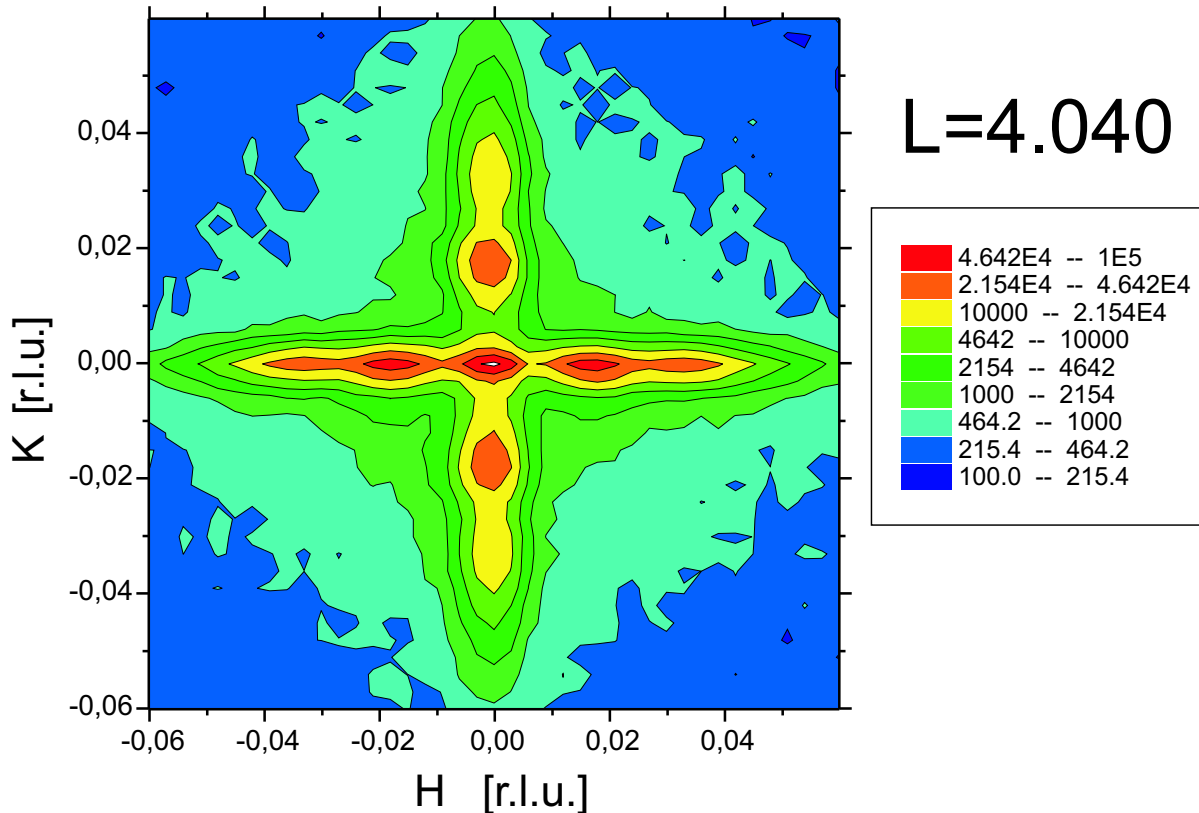


Abbildung 7.19: Intensitätsverteilung in der H-K-Ebene des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes ($L=4.040$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6.

Film Anzeichen der Zwillingspeaks, so dass man beim 25nm-Film neben den Satellitenpeaks auch Zwillingspeaks erwarten kann. Diese Vermutung wird durch die Reflexe mit in-plane Komponenten bestätigt (siehe folgende Abschnitte).

Entsprechend dem im Vorgriff zu diesen Beobachtungen bereits im Kapitel 5.3.3 vorgestellten Modell findet man bei diesem Film eine fast-periodische Anordnung von Zwillingsdomänen. Diese führt bei den out-of-plane Reflexen mit kleinen L' -Werten hauptsächlich zu Satellitenpeaks zu den Zentralpeaks und bei größeren L -Werten aufgrund der zur kubischen Referenz verkippten Gitterebenen der Zwillings-Domänen zu Zwillingspeaks (Seitenpeaks). Bei einer Anpassung der Parameter des Modells zu den Messdaten erhält man (siehe Kapitel 7.1) in der out-of-plane Richtung für den 25nm Film LSM_F6 die Parameter $L_0 = 24.6EZ$, $\Delta L = 6.52EZ$, $slope_z = 0.0065$ ($A=20$, $sig=3.88$, $\Phi_z = 0.37^\circ$).

Beim Vergleich der Streuintensitätsprofile (siehe Abbildung 7.17) findet man gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und dem Modell insbesondere in der Nähe der Satellitenpeaks 1. und 2. Ordnung. Abweichungen sind insbesondere beim Zentralpeak und an den Flanken der Satellitenpeaks 2. Ordnung bzw. der Zwillingspeaks festzustellen. Für die Abweichungen gibt es mehrere Gründe:

Einerseits führt die Art und Weise der numerischen Berechnung der Intensitätsprofile zu starken Laue-Oszillationen in der Nähe des Zentralpeaks (in K-Richtung), denn die Ränder des bei der Berechnung betrachteten Systems wurden scharf gewählt (festes und endliches $Nmax$). Andererseits muss man beim gemessenen Zentralpeak berücksichtigen, dass zwei Domäentypen mit Modulationswellenvektoren in $[1, 0, 0]$ - und $[0, 1, 0]$ -Richtung zu der Streuintensität beitragen. Zusätzlich gibt es Beiträge durch den reziproken Gitterstab des Substrates, sowie durch kohärente Interferenzen des Substrates mit dem Film.

Die Differenzen zwischen den simulierten und gemessenen Intensitäten an den Flanken der Satellitenpeaks 2. Ordnung bzw. der Zwillingspeaks rühren daher, dass bei der Berechnung von einem homogenen Film ausgegangen wird, bei dem für alle seine Bereiche ein Parametersatz genügt. Jedoch sind lange Zwillingsdomänen mit großen Zwillingswinkeln Φ direkt an der Substrat-Grenzfläche unwahrscheinlich, da dies an der Grenzfläche zu großen Verspannungen führen würde aufgrund sich stark ändernder Bindungslängen. TEM- und Diffraktion-Kontrastbild-Mikroskopie-Messungen von Lebedev et al. [23] konnten auch zeigen, dass die Filme direkt an der Grenzfläche nahezu eine kubische Struktur ähnlich der des Substrats aufweisen und dass die periodische Zwillingsdomänenanordnung nur bei den dickeren Filmen (50nm, 100nm) und erst bei den Abständen zur Grenzfläche zu beobachten ist, welche größer als 10nm sind. Auch bei der Erklärung des Modells von periodischen Zwillingsdomänenanordnungen wurde von strukturellen Verspannungen mit den darunterliegenden Lagen ausgegangen. Verbesserte Modelle zur Berechnung der Intensitätsverteilungen, welche eine Abhängigkeit der Modellparameter vom Abstand zur Grenzfläche berücksichtigen, konnten aufgrund der dazu nötigen, erheblich längeren Rechenzeiten nicht realisiert werden.

Des Weiteren erklärt das Zwillingsmodell auch qualitativ die Abnahme des Kontrastes der Laue-Oszillationen mit zunehmenden Miller Indizes L' in der Nähe der spekulären $(0,0,L')$ -Reflexe (siehe Abbildung 7.16): Da der Großteil der Intensität der $(0,0,L')$ -Reflexe in der Nähe der Zwillingspositionen liegt, nimmt die Intensität an der Position des Zentralpeaks mit zunehmenden L' -Werten ab und mit ihm linear proportional die Intensität der Laue-Oszillation auf dem spekulären reziproken Gitterstab. Weil jedoch der Untergrund vom reziproken Gitterstab des Substrates kaum abnimmt, verschwindet der Kontrast der Laue-Oszillationen.

In-plane Reflexe

Während die Satellitenpeaks der $(0,0,L')$ -Reflexe wegen der Beziehung $I_{Sat. 1.Ord} \propto |\vec{Q} \cdot \vec{u}|^2$ Informationen über die Positionsabweichung \vec{u} (Modulationsamplitude) senkrecht zur Oberflächennormalen liefern, erhält man Auskunft über die anderen Komponenten von \vec{u} , falls der (H',K',L') -Reflex in-plane-Komponenten (d.h. $H',K' \neq 0$) besitzt. Insbesondere aus den

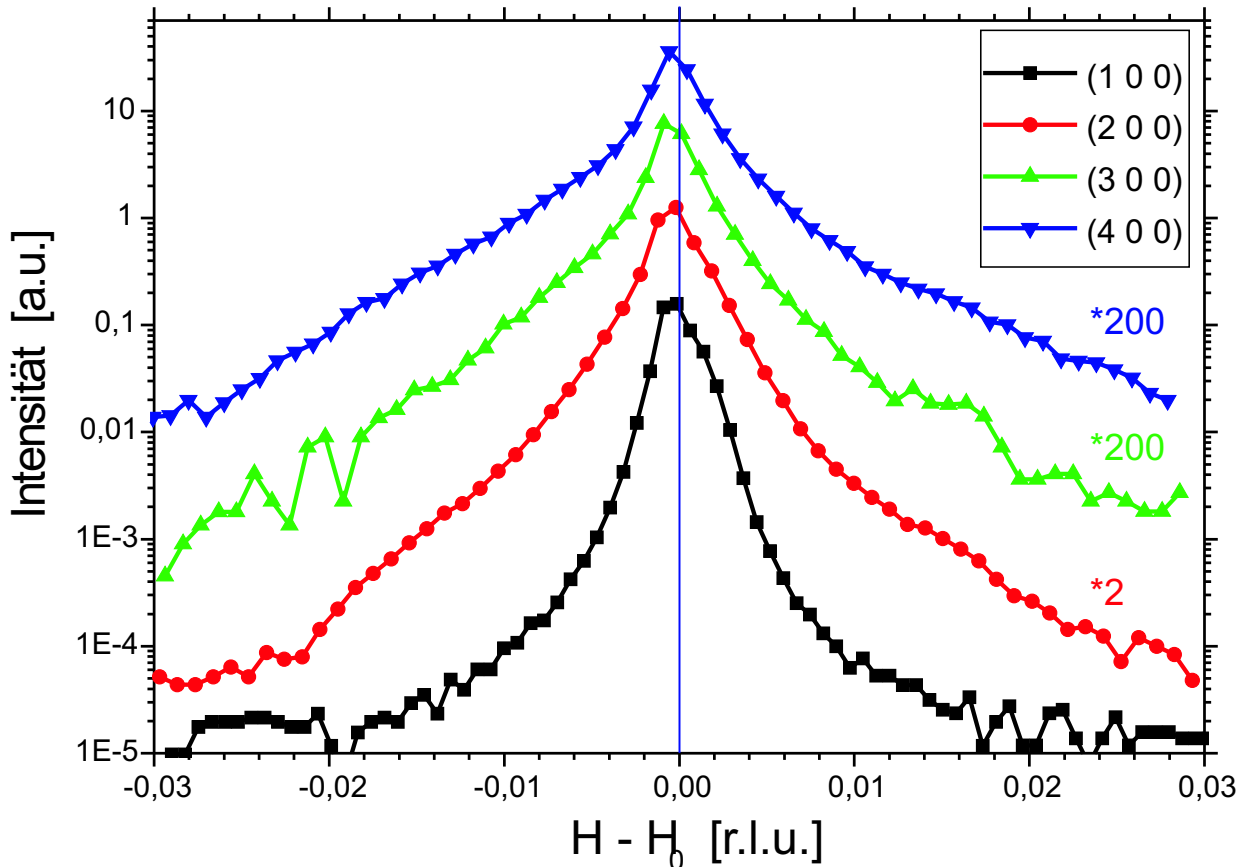


Abbildung 7.20: Longitudinalscans (H-Scans) an den $(H',0,0)$ -Bragg-Positionen ($H'=1,\dots,4$) des 25 nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die H-Scans wurden an der Position $K=0.000\text{r.l.u.}$ (für alle Reflexe) und um die Werte $H=1.000$, 2.000 , 3.000 bzw. 4.000 (in $[\text{r.l.u.}]$) entsprechend den Reflexen $(1,0,0)$, ..., $(4,0,0)$ gemessen.

Reflexen $(H',0,0)$ bzw. $(0,K',0)$ kann man - wegen der fehlenden Beiträge der anderen beiden Komponenten von \vec{Q} - mit Hilfe von H- und K-Scans am einfachsten die Werte der zum Modulationswellenvektor longitudinalen und in-plane transversalen Komponenten von \vec{u} bestimmen.

Aus den zum \vec{Q} -Vektor der $(H',0,0)$ -Reflexe senkrechten in-plane Messungen (K-Scans) kann die transversale in-plane Komponente von \vec{u} bestimmt werden. Bei der Anpassung der Messdaten mit dem Zwillingsmodell (siehe Abbildung 7.21) kann man nur den Parameter slope_y neu gewinnen. Die Parameter L_0 und ΔL (bzw. A und σ) müssen wegen Gleichung (5.96) in beiden Fällen die gleichen Werte annehmen und wurden bereits in den Messungen der Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung bestimmt. Für die Projektion des Zwillingswinkels in in-plane Richtung findet man bei Raumtemperatur den Parameter $\text{slope}_y = 0.0090$ ($\Phi_y = 0.52^\circ$).

Mit Hilfe der H-Scans (siehe Abbildung 7.20) an diesen Reflexen könnte man die Longitudinal-Komponenten bestimmen. Jedoch findet man bei den Messungen keine Evidenzen

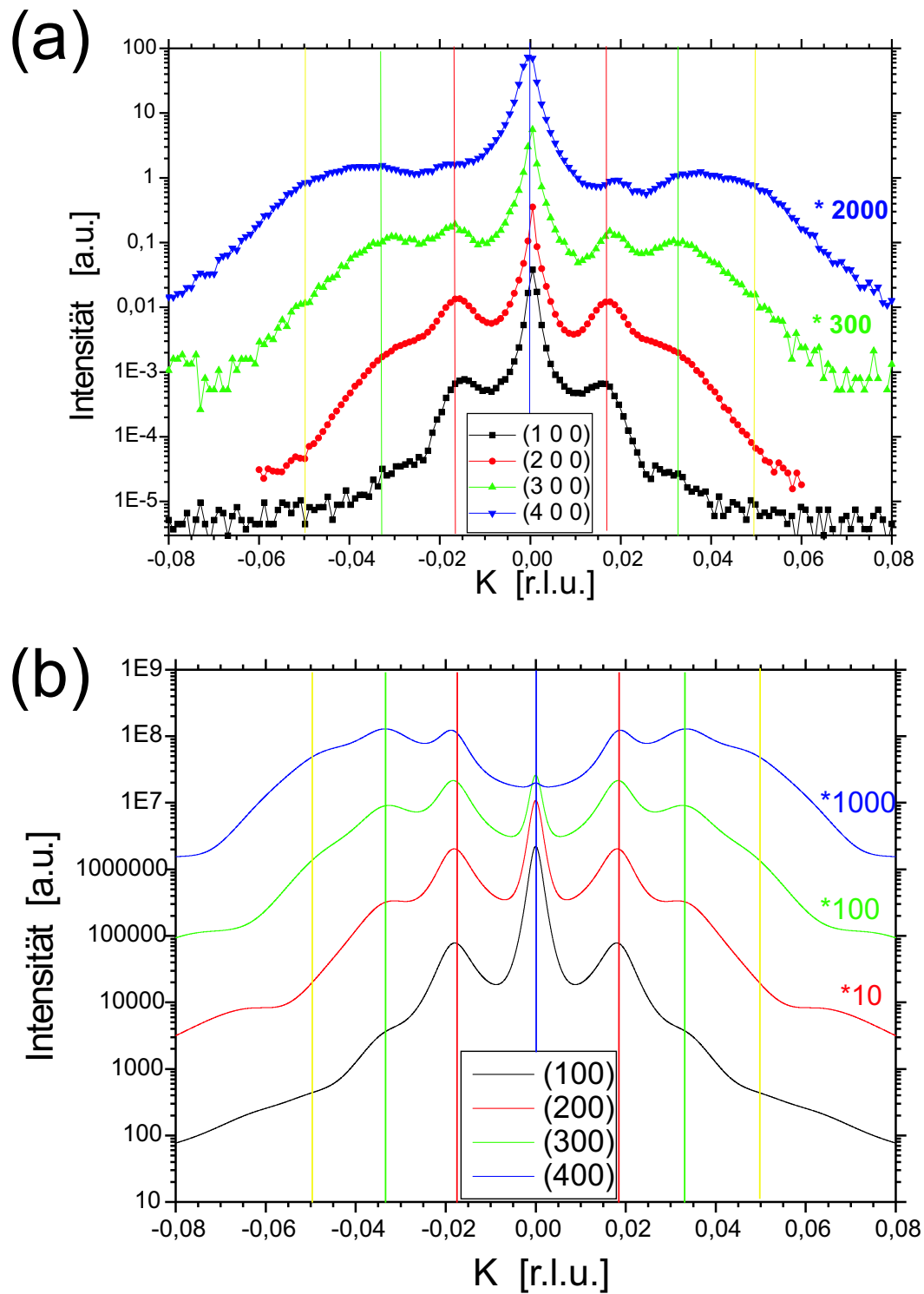


Abbildung 7.21: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den in-plane Bragg-Reflexen $(H',0,0)$ ($H'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=1.000, 2.000, 3.000$ bzw. 4.000 (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(1,0,0), \dots, (4,0,0)$ gemessen. Zur Anpassung der berechneten Kurven an die experimentell bestimmten Kurven wurden (wie bei den übrigen Scans des 25nm Films bei Raumtemperatur) entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parameter ($L_0, \Delta L$), der Parameter $\text{slope}_y=0.0090$ verwendet.

für einen Satellitenpeak. Das bestätigt die Annahme für das in Kapitel 5.3.3 eingeführte Modell, dass die Modulationsamplitude nur transversale Beiträge aufweist.

Für eine quantitative Auswertung der Messergebnisse der in-plane-Reflexe muss man bedenken, dass auf der \vec{Q} -Position des zentralen Filmpeaks zusätzlich auch Beiträge von den Zwillingsdomänen mit anderer Orientierung und von dem Substrat-Reflex hinzukommen, so dass ein Fit des Modells auf die Intensitätsverteilung wegen des Substrat-Reflexes und der Domänen für die Position des Zentralpeaks noch weniger möglich ist als bei den out-of-plane Reflexen $(0,0,L')$. Weitere Probleme für einen Fit der in-plane-Reflexe hätte der bei kleinen Ein- und Ausfallswinkeln stark variierende Transmissionsfaktor machen können. Da aber sowohl innerhalb des gemessenen Scans Ein- und Ausfallswinkel konstant blieben, als auch die im Modell zu erwartenden Satellitenpeak-Positionen wegen der sehr geringen Gitterfehlorientierung alle den gleichen Ein- und Ausfallswinkel haben, kann beim Fit der Einfluss der Transmissionsfunktion vernachlässigt werden, denn sie skaliert bei allen Peaks mit dem gleichen Faktor. Aus Gründen der geringen Intensität bei Messungen unter streifenden Einfall wurden die Ein- und Ausgangsblenden weit geöffnet. Wegen der großen, horizontalen Strahldivergenz der Wiggler-Beamline W1, sowie der notwendigen zusätzlichen Berücksichtigung des Transmissionsfaktors bei kleinen Ein- und Ausfallswinkeln konnten die Peakpositionen der in-plane-Reflexe $(H',0,0)$ bzw. $(0,K',0)$ senkrecht zur Oberfläche (d.h. in L-Richtung) bei diesen Experimenten nicht bestimmt werden, da bei den Scans über einen großen L-Bereich integriert wurde. Entsprechend dem Zwillingsmodell für triklone Gitter in Kapitel 5.1.3 würde man für unterschiedliche Zwillingsdomänenpaar-Typen der Filme unterschiedliche L-Werte erwarten. Diese Information aber kann man bei Betrachtung von mehreren „gemischten“ Reflexen (H',K',L') mit in-plane und out-of-plane Komponenten gewonnen werden.

Gemischte Reflexe (H',K',L')

Um die Achsenlängen und Winkel der reziproken Einheitszelle einer Film-domäne und ihre Orientierung zum Substratgitter zu bestimmen, benötigt man Reflexe, welche Komponenten in in-plane und out-of-plane Richtung haben. Bei den Messungen hatte es sich herausgestellt, dass es notwendig war, zweidimensionale Mappen in der H-L- bzw. K-L-Ebene zu messen, da man ansonsten häufig anstatt Intensitätsmaxima nur scharfe Grate einer Intensitätsverteilung zentriert hatte.

Als beste Vorgehensweise beim Messen der gemischten Reflexe (H',K',L') (H' oder K' , $L' \in \mathbb{Z} \neq 0$) stellte sich Folgendes heraus: Zuerst wurde nach dem entsprechenden Substrat-Reflex gesucht und auf diesen zentriert. Von diesem wurde ein L-Scan entlang dessen reziprokem Gitterstabs durchgeführt. Da der Film im Mittel epitaktisch und pseudomorph auf dem Substrat wächst, findet man auf dem reziproken Gitterstab des Substrats auch den

zentralen Filmpeak. Dieser wurde ebenfalls zentriert und von dort aus wurden die H-L- und K-L-Mappen gemessen.²³ Mappen in der H-K-Ebene waren nicht notwendig, da alle gefundenen Reflexe entweder die gleichen H-Werte oder die gleichen K-Werte wie der Zentralpeak hatten.

Die Abbildungen 7.22, 7.23 und 7.24 zeigen die K-L-Ebenen von verschiedenen $(H',0,L')$ -Reflexen an der H-Position der zentralen Filmpeaks.²⁴ Die schwarzen Bereiche in der Nähe des Substrat-Peaks wurden zum Schutz des verwendeten Detektors ausgespart, da man während des verwendeten Makros zusätzliche Absorber nicht automatisch ein- oder ausfahren konnte. Die erste der drei Abbildungen soll die Abhängigkeit der Reflexe in der K-L-Ebene mit verändertem H' , und die beiden anderen Abbildungen in Abhängigkeit eines sich ändernden L' -Wertes zeigen. Die gezeichneten schwarzen, horizontalen Linien in den 2D-Mappen sollen darstellen, bei welchen L-Werten (aufgrund all dieser Bilder) die Zwillingdomänenpaare zu erwarten sind. Oft ist es aufgrund eines einzelnen Mesh-Scans nicht ersichtlich, dass bei dem gezeichneten L-Wert ein Zwillingdomänenpaar sein soll (weil z.B. der L-Wert zu dicht am Substrat liegt oder weil keine Satelliten- oder Zwillingsspeaks zu sehen sind), aber im Überblick von allen neun K-L-Mesh-Scans und den K-Linienscans der spekulären Reflexe wird der Zusammenhang ersichtlich. Zur Verdeutlichung sind neben den 2D-Mappen in einer Skizze die \vec{Q} -Positionen der Zwillingsspeaks als blaue Kreise skizziert.²⁵ Zur Orientierung sind in der Skizze zusätzlich eine vertikale Achse (L -Achse), die den Verlauf des reziproken Gitterstabes von Substrat und Film-Zentralpeak darstellt, sowie eine lange (K -Achse) und eine kurze horizontale Achse eingezeichnet, welche die L-Positionen des Substrat-Reflexes bzw. die des $(0,0,L')$ -Film-Reflexes beschreiben sollen.

Der L-Position der Satellitenpeaks vom $(0,0,3)$ -Bragg-Reflex liegt bei $L=3.030$ r.l.u.. Bei den anderen $(H',0,3)$ -Bragg-Reflexen spalten sich die L-Positionen der Satelliten- bzw. Zwillingsspeaks in zwei verschiedenen Werten auf, deren Separation linear mit H' zunimmt (siehe Abbildung 7.22), wobei die Peaks mit größerem L-Wert $((-1,0,3): L=3.037$ r.l.u., $(-2,0,3): L=3.044$ r.l.u., $(-3,0,3): L=3.051$ r.l.u.) leichter zu sehen sind, da die zu beobachtenden Satellitenpeaks/Zwillingsspeaks weiter vom Zentralpeak entfernt sind als bei den Peaks mit kleinerem L-Wert $((-1,0,3): L=3.023$ r.l.u., $(-2,0,3): L=3.016$ r.l.u., $(-3,0,3): L=3.009$ r.l.u.). Bei kleinem L-Wert sind die Satelliten häufig nur schwach über den Flanken des Substrat-Reflexes zu erkennen (siehe $(-3,0,3): L=3.009$ r.l.u.) bzw., wie beim $(-2,0,3)$ -Reflex ($L=3.016$ r.l.u.), keine Satellitenreflexe zu sehen. Man findet aber die Positionen anhand des Intensitätsmaxi-

²³Zentrierungen mit Linienscans von der Zentralpeak-Position aus hatten anders als bei den Scans der rein out-of-plane Reflexe nicht automatisch zu den Positionen aller Satelliten- und Zwillingsspeaks geführt.

²⁴Die (H,K,L) -Werte der Scans wurden nach den Messungen so kalibriert, dass der nächst-liegende Substrat-Peak auf ganzzahligen (H,K,L) liegt.

²⁵In den Abbildungen sollen die schwarzen Linien in den Mesh-Scans auf gleicher Höhe wie die blauen Kreise in der Skizze liegen.

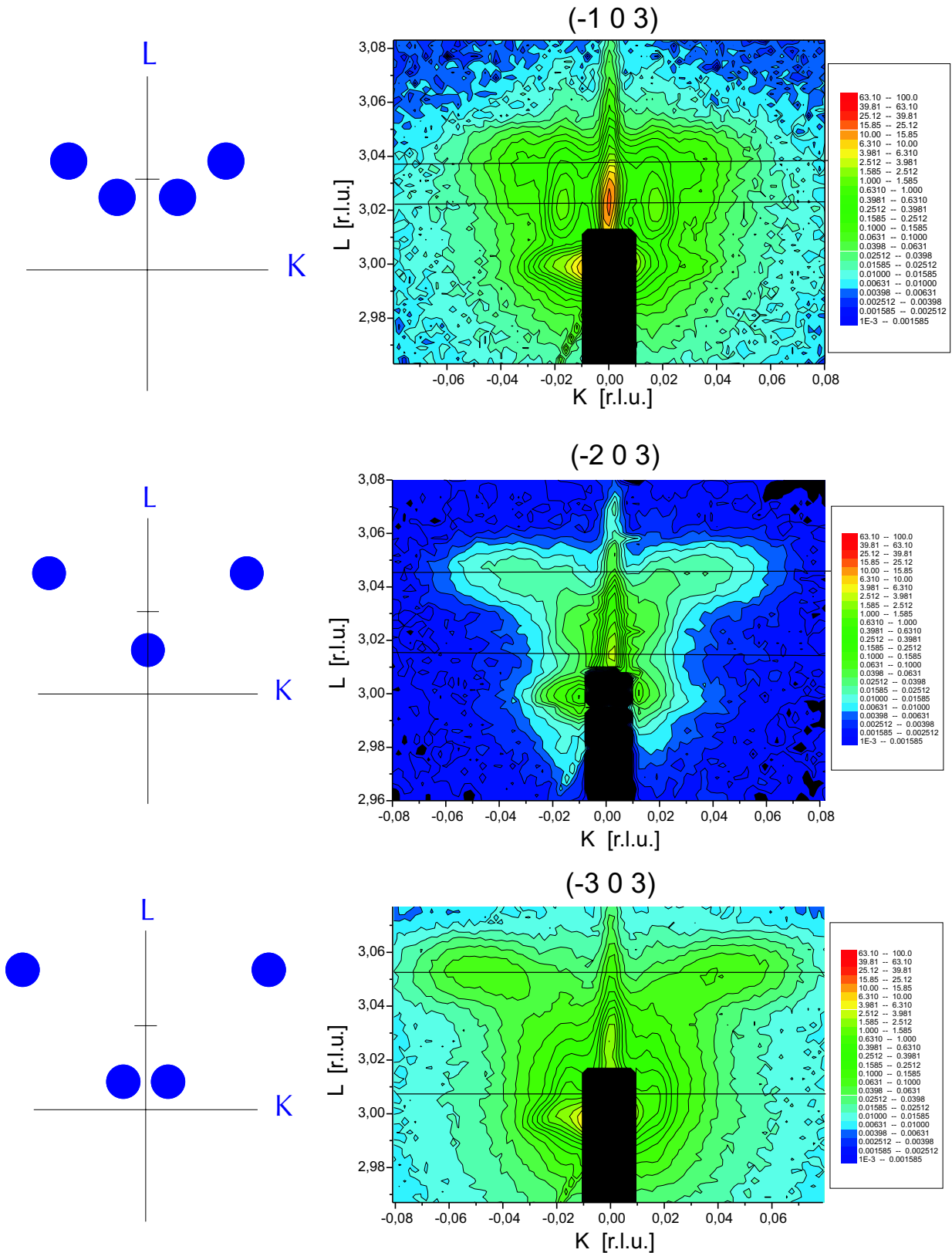


Abbildung 7.22: Intensitätsverteilung in der K - L -Ebene der $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ und $(-3,0,3)$ -Film-Bragg-Reflexe ($H=0.000\text{r.l.u.}$) des 25nm Films LSM_F6

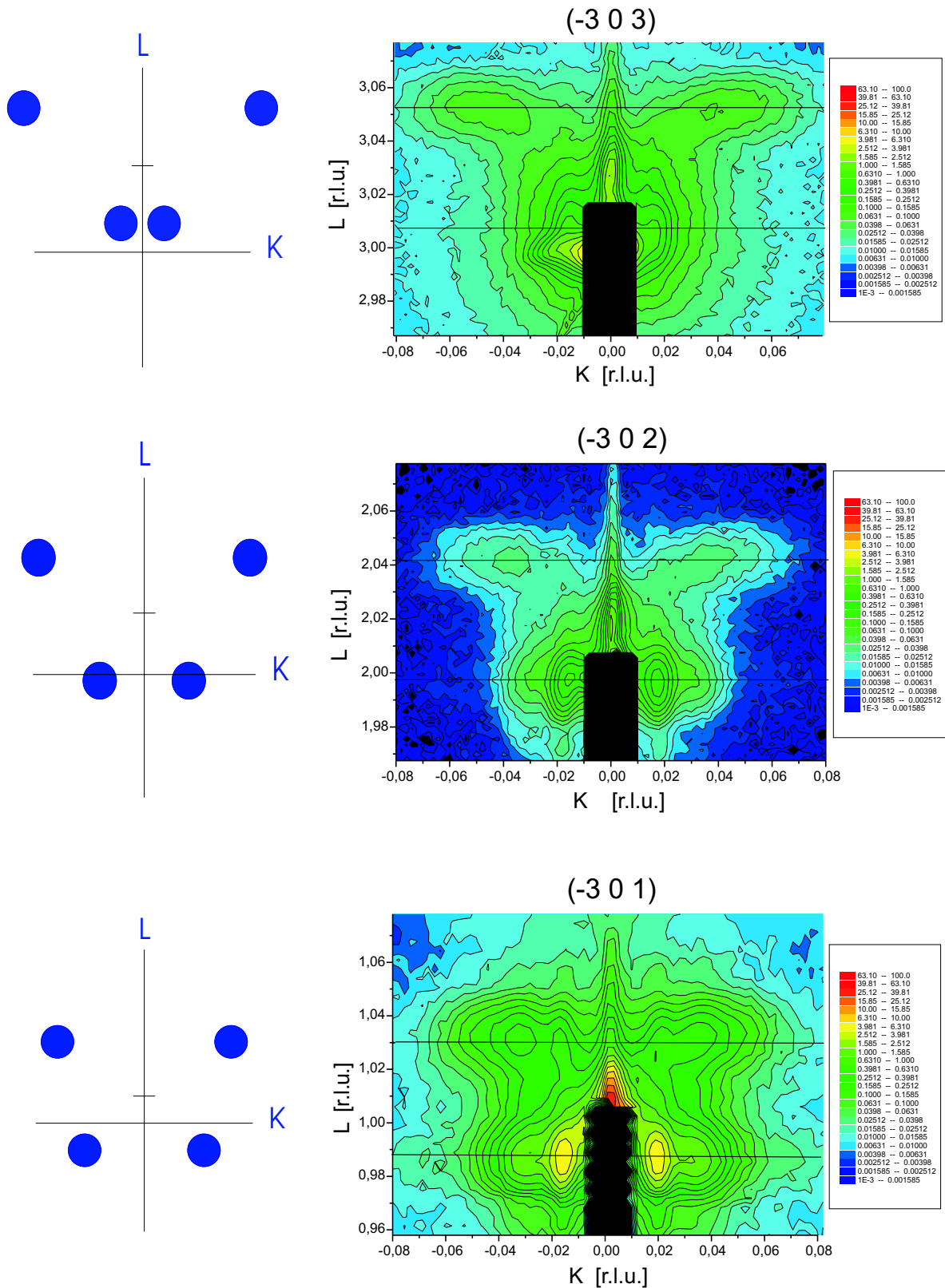


Abbildung 7.23: Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Film-Bragg-Reflexe ($H=0.000r.l.u.$) des 25nm Films LSM_F6

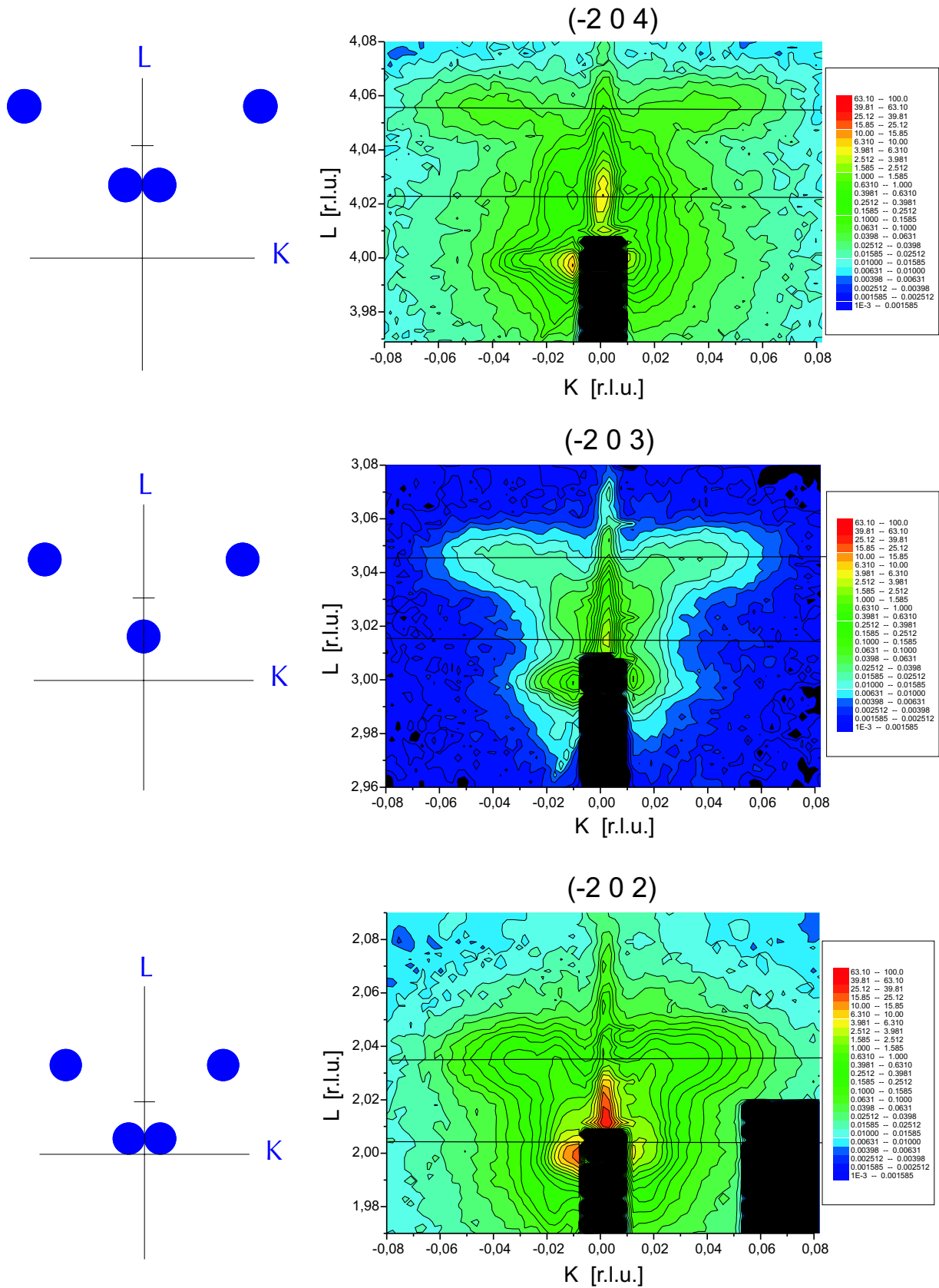


Abbildung 7.24: Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-2,0,4)$, $(-2,0,3)$ und $(-2,0,2)$ -Film-Bragg-Reflexe ($H=0.000$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6

mums des Zentralpeaks. Die Intensitätsverteilung in der Nähe des Substrats ($L=3.000r.l.u.$) stammt von der Mosaik-Verteilung des Substrats. Die vom Substrat ausgehende, diagonal zu kleinerem K und L verlaufende, linienförmige Intensitätsverteilung ist wahrscheinlich der „Analysatorstreak“ [92] aufgrund der relativ offenen Detektorblenden.

Die L' -Abhängigkeit der Satelliten- bzw. Zwillingsspeaks in K -Richtung ist in den Abbildungen 7.24 und 7.23 zu sehen: Der Abstand in L der beiden Zwillingssdomänenpaare bleibt bei variierenden L' -Werten konstant, doch verschieben sie sich mit kleinerem L' -Wert näher zum Substrat hin, so dass ein Domänenpaar kleinere L -Werte haben kann als das Substrat (wie z.B. beim $(-1,0,3)$ -Reflex). Generell kann man für die Domänen in der K - L -Ebene in Abhängigkeit ihrer pseudo-kubischen Miller-Indizes (H',K',L') eine Formel für ihre L -Position angeben: $L = 1.010 \cdot L' \pm 0.007 \cdot H'$. Für die Domänen in der H - L -Ebene gilt die analoge Formel, nur dass man H' mit K' vertauscht. Die fehlende H' -Abhängigkeit von den Zwillingssdomänen in den H - L -Ebenen kann man anhand der Abbildungen 7.31, 7.32 und 7.36 erkennen.

Wie man im Vergleich der beiden Abbildungen 7.29 und ?? beobachten kann, ähneln sich die beiden Intensitätsverteilungen in K -Richtung (bei großem L - und bei kleinem L -Wert) um so mehr, je kleiner der Absolutwert des Miller-Indizes L' ist. Diese Relation lässt sich anhand der Gleichung 5.96 einfach feststellen:

Die Korrelationsfunktion berechnet sich durch Aufsummieren der Korrelationswahrscheinlichkeiten $prob(m, j)$ multipliziert mit dem Phasenfaktor $e^{i2\pi(H' slope_y \pm L' slope_z)j}$, wobei der Absolutwert von $H' slope_y \pm L' slope_z$ dem Abstand des Zwillingsspeaks (in $[r.l.u.]$) vom Zentralpeak (in K -Richtung) entspricht, falls H' und L' die pseudo-kubischen Miller-Indizes sind. Da für die bedingte Wahrscheinlichkeit die Symmetrie-Beziehung $\lambda_{n,\uparrow} = \lambda_{-n,\downarrow}$ gilt, spielt das Vorzeichen des Exponenten im Phasenfaktor keine Rolle. Die Wahl des Vorzeichens für „ \pm “ hängt davon ab, ob damit die Intensitätsverteilung von (H',K',L') bei großem L -Wert bzw. bei kleinem L -Wert, je nach Wahl des Zwillingindividuenpaares, beschrieben werden soll. Der Unterschied zwischen den beiden Phasenfaktoren (d.h. für großem bzw. kleinem L -Wert) und damit der Intensitätsverteilung in K -Richtung ist um so geringer, je kleiner $|L'|$ ist.

Die Tatsache, dass sich bei allen Bragg-Reflexen (H',K',L') ($L' > 0$) die Zwillingsspeak-Position des Domänenpaars mit dem größeren L -Wert weiter vom Zentralpeak entfernt liegt als dasjenige mit kleinerem L -Wert²⁶, liegt an der Form der pseudo-kubischen Einheitszelle: Es gibt einen Eckpunkt der pseudo-kubischen Einheitszelle, an dem **alle** Winkel zwischen den Zellachsen größer als 90° sind. Hätten die pseudo-kubischen Einheitszellen stattdessen

²⁶Eine schematische Übersicht der Zwillingsspeak-Position findet man in Abbildung 5.11, allerdings beziehen sich in jener Abbildung die Einheiten $[r.l.u.]$ nicht auf das kubische Substrat sondern auf das pseudo-kubische Gitter des Films.

einen Eckpunkt mit Zellwinkeln, welche alle kleiner als 90° wären, so lägen die Zwillingspeaks des Domänenpaares mit größerem L-Wert näher am Zentralpeak als die mit kleinerem L-Wert.

Die Abbildungen 7.25-7.30 zeigen einen Vergleich der gemessenen mit dem aus dem Modell berechneten Intensitätsverteilungen. Die Positionen der Satellitenreflexe der 1., 2. oder 3. Ordnung sind bei den gemessenen Scans durch vertikale Balken in roter, grüner oder gelber Farbe gezeichnet. Die Position des Zentralpeaks ist mit einer blauen vertikalen Linie gekennzeichnet.

Dass die (fast-)periodische Strukturmodulation keine zum Modulationswellenvektor longitudinale Amplituden-Komponente hat, wie bei den Messungen unter streifendem Einfall beobachtet. Dies hat zur Folge, dass die Intensitätsverteilung der Satelliten- bzw. Zwillingspeaks entlang der H-Scans der $(H',0,3)$ -Reflexe sich mit H' nicht ändert. Abbildung 7.31 und 7.32 zeigen völlig identische Intensitätsprofile.²⁷ Zur Vollständigkeit werden auch die H-Scans der $(-3,0,L')$ -Reflexe gezeigt (Abbildung 7.33 und 7.34), welche genau das gleiche Profil (bis auf den Zentralpeak) wie die H-Scans der $(0,0,L')$ -Reflexe besitzen (siehe Abbildung 7.18).

Um auszuschließen, dass obige Beobachtungen nur aufgrund hoher Symmetrierichtungen gemacht wurden, sind noch eine Reihe von Reflexen mit ganzzahligen, pseudo-kubischen Indizes ungleich Null (siehe Abbildungen 7.35 und 7.36), sowie zugehöriger reziproker Gitterstab (siehe Abbildung 7.40) betrachtet worden. Auch hier beobachtet man den transversalen Charakter der Modulationsamplitude: Das Aussehen der Zwillings-/Satellitenpeaks der $(H',3,3)$ -Reflexe in der H-L-Ebene ändert sich nicht mit verändertem H' -Wert, und die $(H',3,3)$ -Reflexe in der K-L-Ebene entsprechen den $(H',0,3)$ -Reflexen in der K-L-Ebene. Das heißt, soweit beobachtet, stimmen die Film-Reflexe mit ganzzahligen pseudo-kubischen Indizes im Wesentlichen mit dem Modell überein. Die (von der Substratposition ausgehenden) starken Linien, welche hauptsächlich in den K-L-Mappen zu sehen sind, sind Monochromator- und „Analysatorstreaks“ aufgrund der während der Messung offenen Blenden.²⁸

Reziproke Gitterstäbe

Der Zentralpeak scheint in jedem der Transversalscans vorhanden zu sein, obgleich er in den numerisch berechneten Intensitätsprofilen bei Film-Bragg-Reflexen mit größerem $|H' \pm L'|$

²⁷Der Zentralpeak kann andere Intensitäten haben, da verschiedene Domänen des Films mit Modulationswellenvektoren in H- und K-Richtung, sowie der reziproke Gitterstab des Substrats und Interferenzen des Substrats mit dem Film Beiträge zu dessen Intensität liefern.

²⁸Während die Messungen der $(H',3,3)$ -Reflexe im November 2001 mit offeneren Blenden und (effektiv) ohne Streublende durchgeführt wurden, sind alle anderen bisher vorgestellten Daten (außer den spekulären Reflexen) dieses Films im April 2002 mit geschlosseneren Blenden gemessen. Dies erklärt, warum die Streaks bei diesen Mappen wesentlich stärker sind als bei den vorhergehenden.

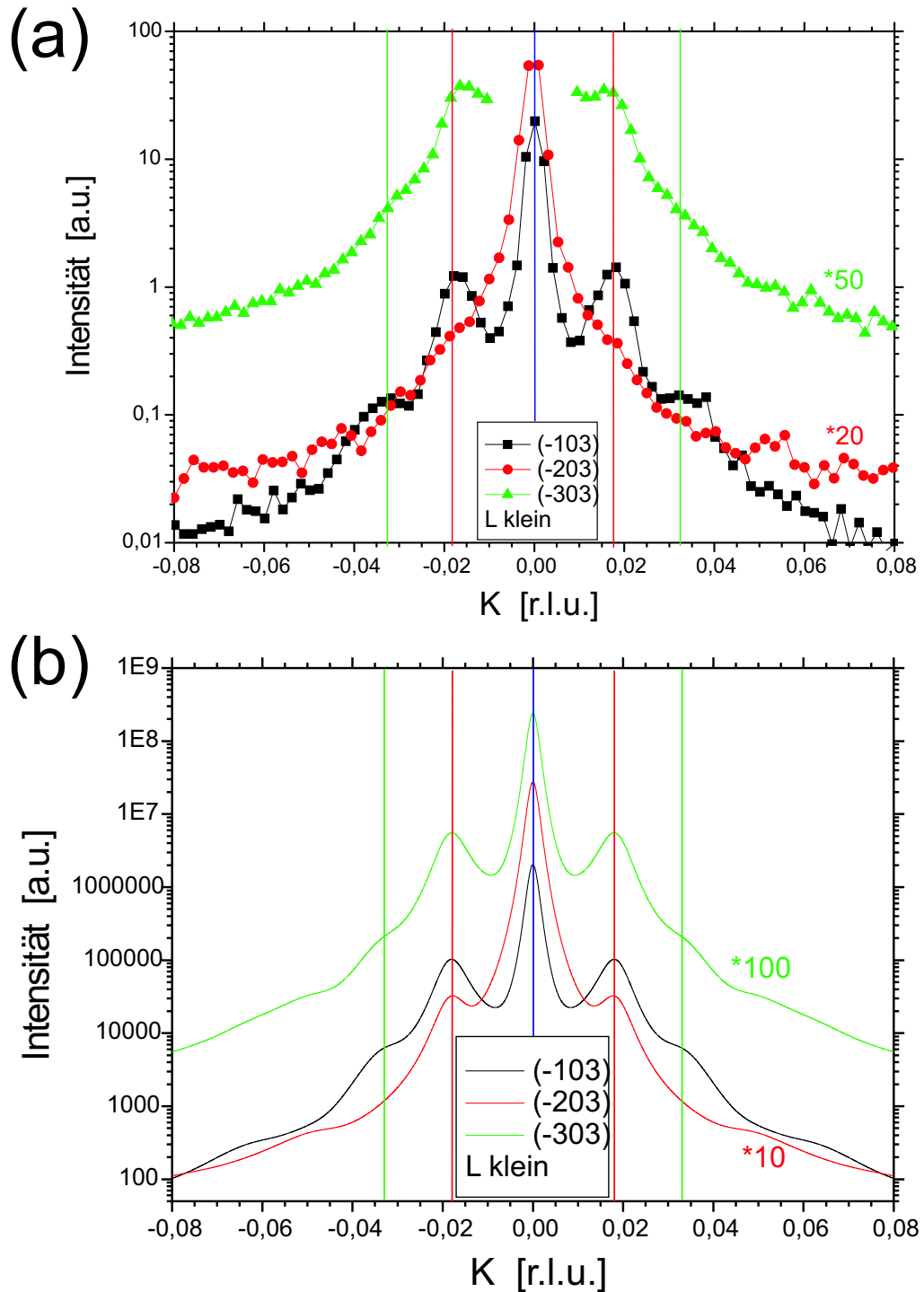


Abbildung 7.25: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(H',0,3)$ ($H'=-1,\dots,-3$) (mit den kleineren L -Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $L=3.023$ und $H=-1.000$, $L=3.015$ und $H=-2.000$, bzw. $L=3.009$ und $H=-3.000$ (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ bzw. $(-3,0,3)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.22 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

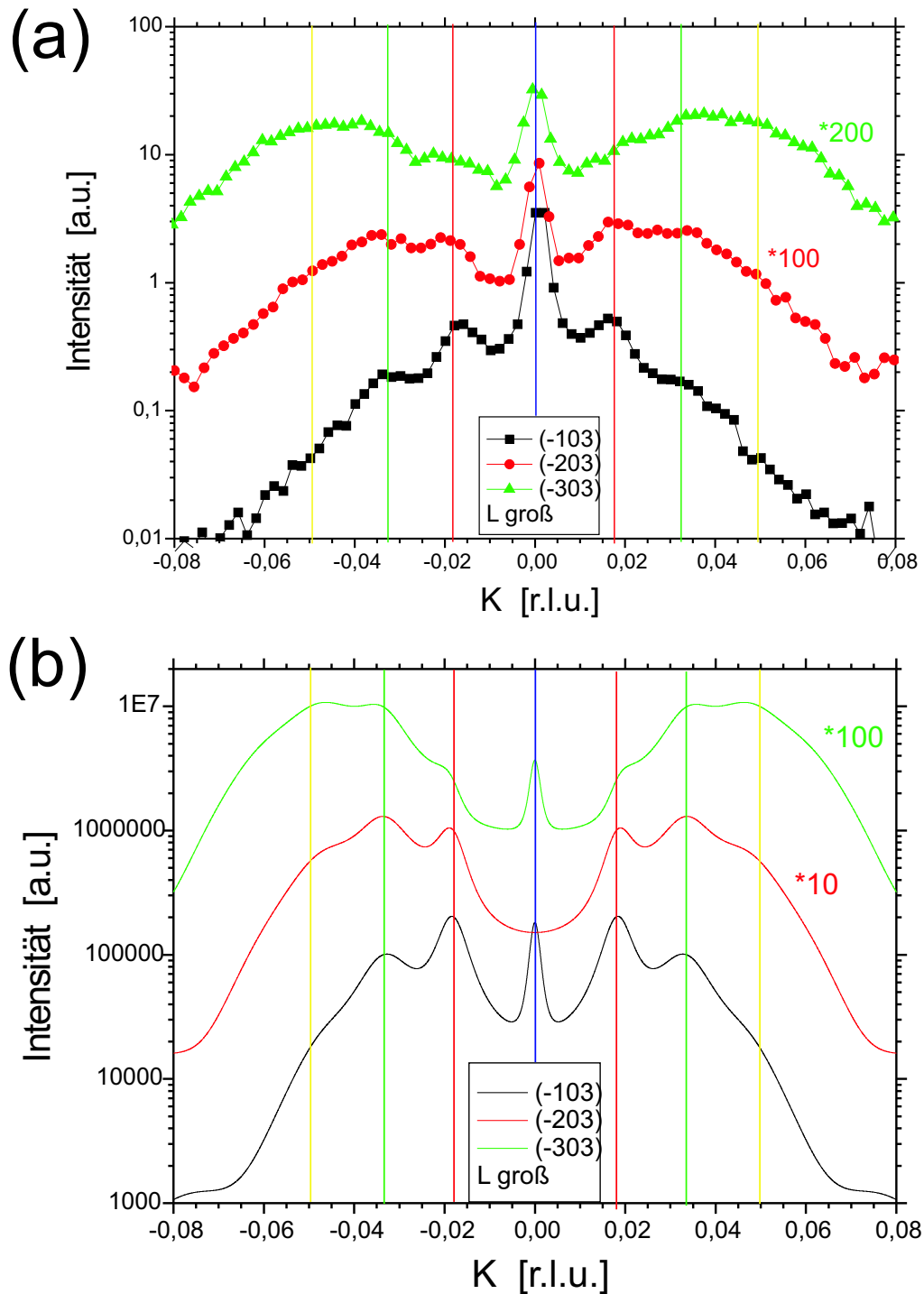


Abbildung 7.26: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(H',0,3)$ ($H'=-1,\dots,-3$) (mit den größeren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $L=3.037$ und $H=-1.000$, $L=3.045$ und $H=-2.000$, bzw. $L=3.051$ und $H=-3.000$ (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ bzw. $(-3,0,3)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.22 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

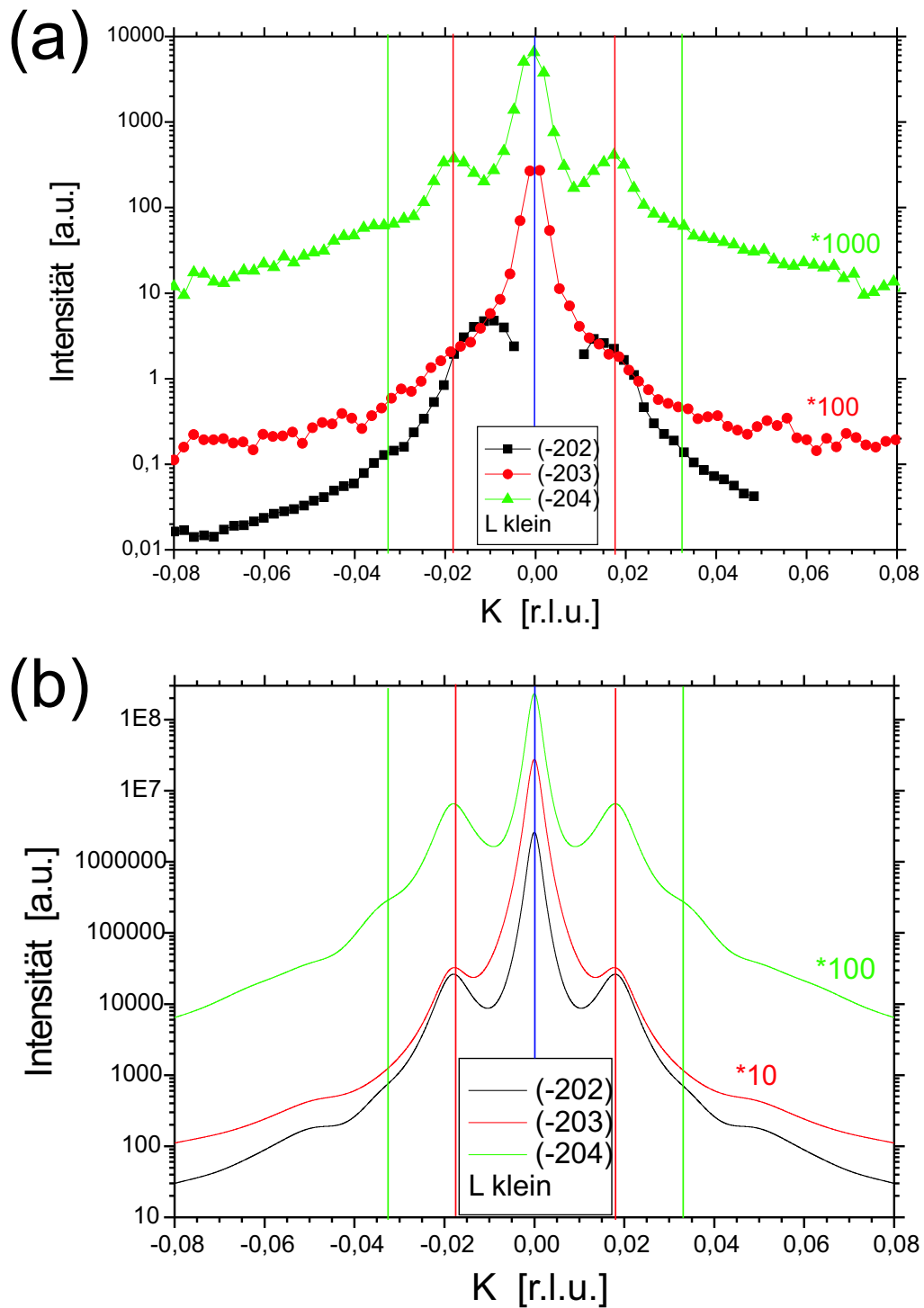


Abbildung 7.27: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(-2,0,L')$ ($L'=2,\dots,4$) (mit den kleineren L -Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=-2.000$ r.l.u. und $L=2.005, 3.015$ bzw. 4.023 (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(-2,0,2)$, $(-2,0,3)$ bzw. $(-2,0,4)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.24 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

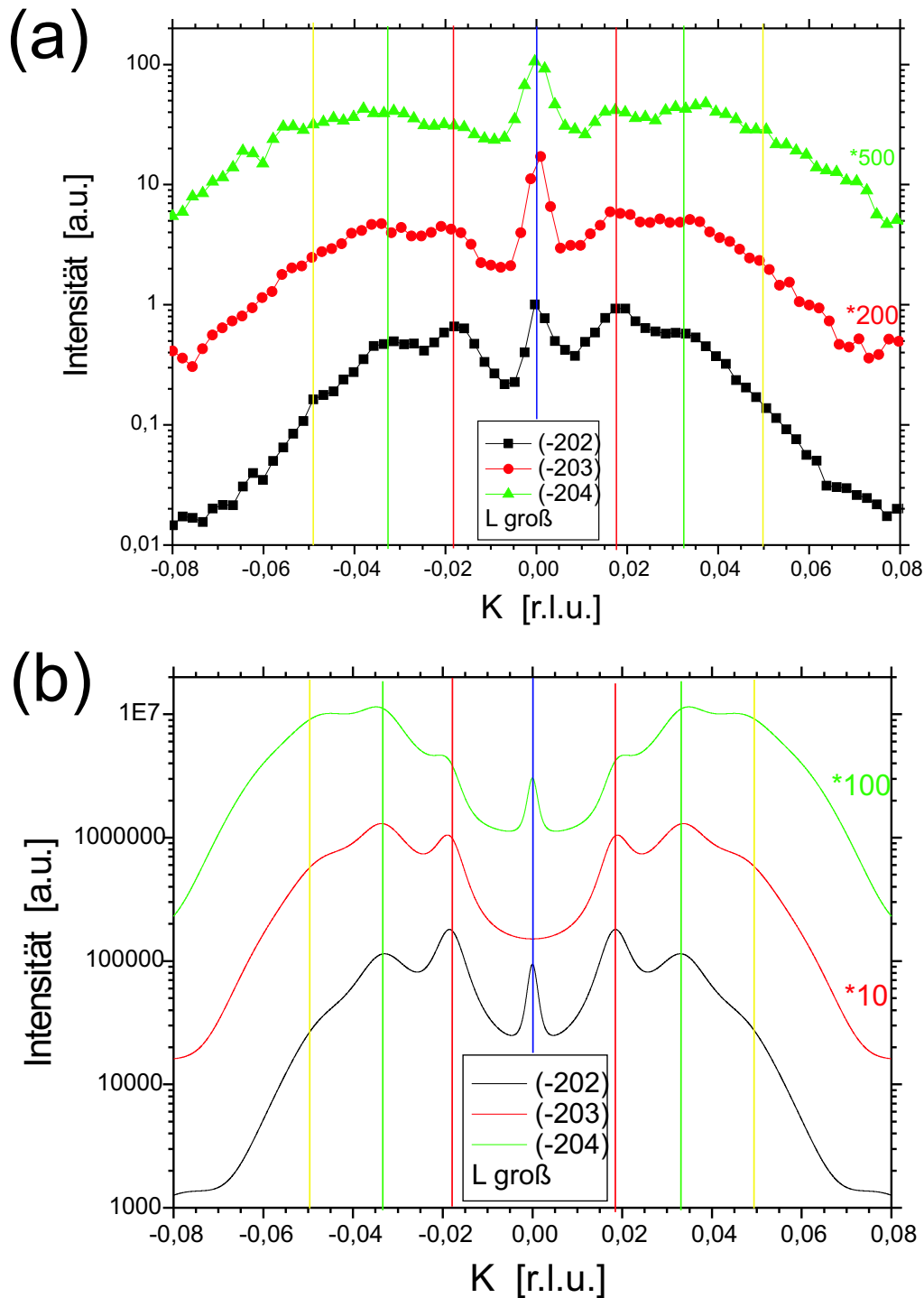


Abbildung 7.28: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(-2,0,L')$ ($L'=2,\dots,4$) (mit den größeren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=-2.000$ r.l.u. und $L=2.035, 3.045$ bzw. 4.054 (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(-2,0,2)$, $(-2,0,3)$ bzw. $(-2,0,4)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.24 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

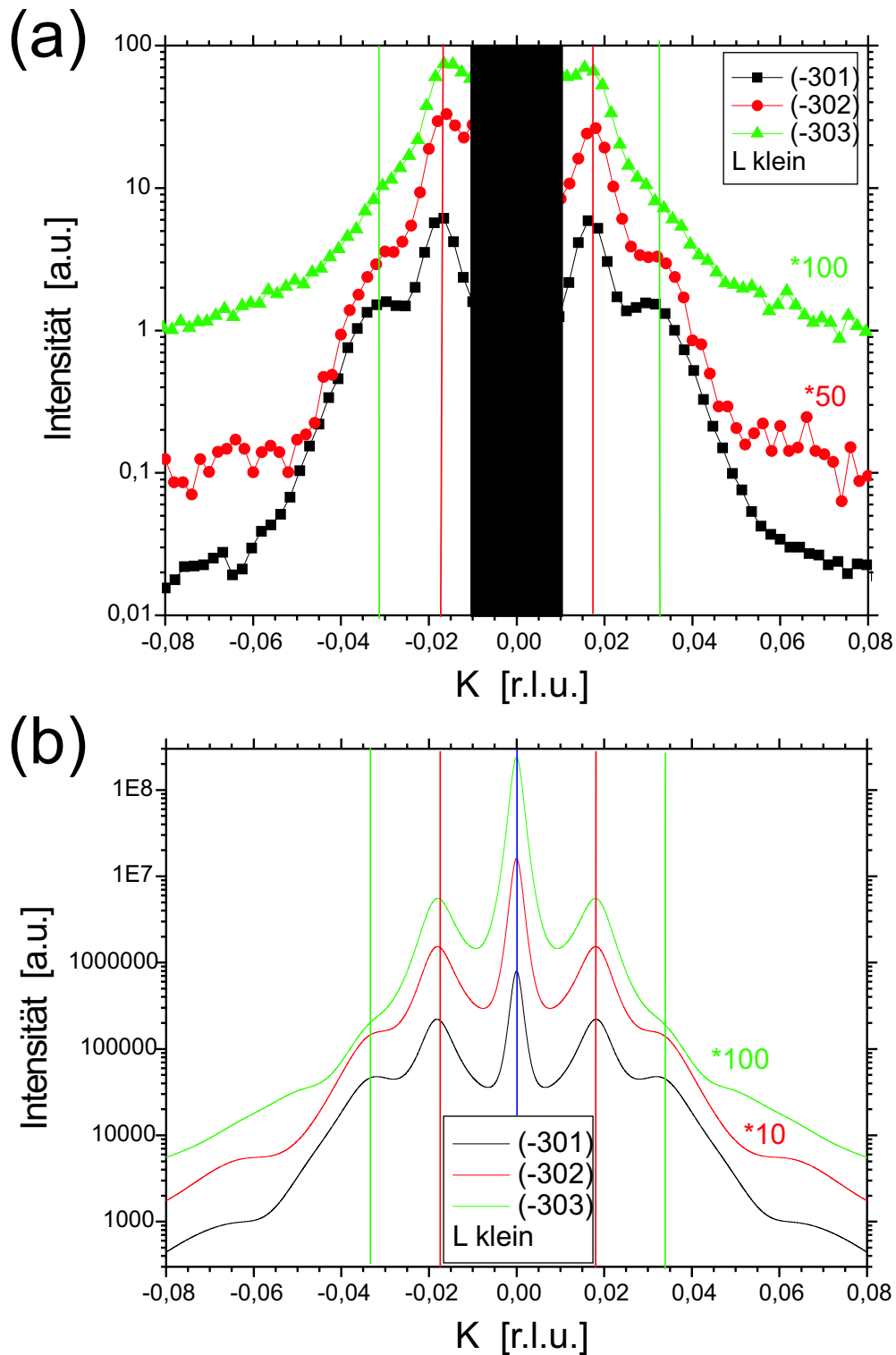


Abbildung 7.29: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(-3,0,L')$ ($L'=1,\dots,3$) (mit den kleineren L -Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=-3.000$ und $L=0.989, 1.996$ bzw. 3.009 (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(-3,0,1)$, $(-3,0,2)$ bzw. $(-3,0,3)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.23 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

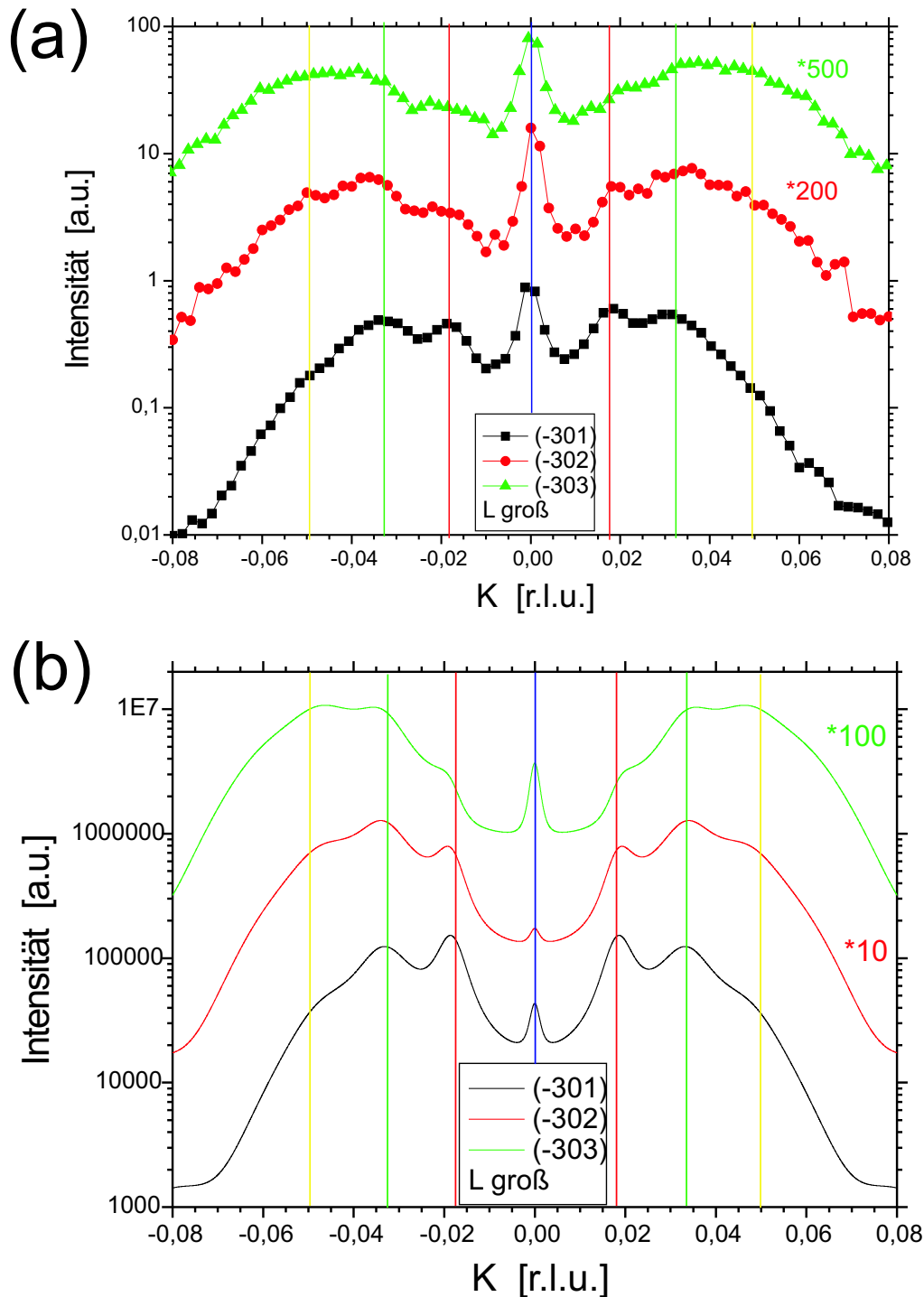


Abbildung 7.30: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(-3,0,L')$ ($L'=1,\dots,3$) (mit den größeren L -Werten) des 25nm Films LSM.F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=-3.000$ und $L=1.030$, 2.042 bzw. 3.051 (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(-3,0,1)$, $(-3,0,2)$ bzw. $(-3,0,3)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.23 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

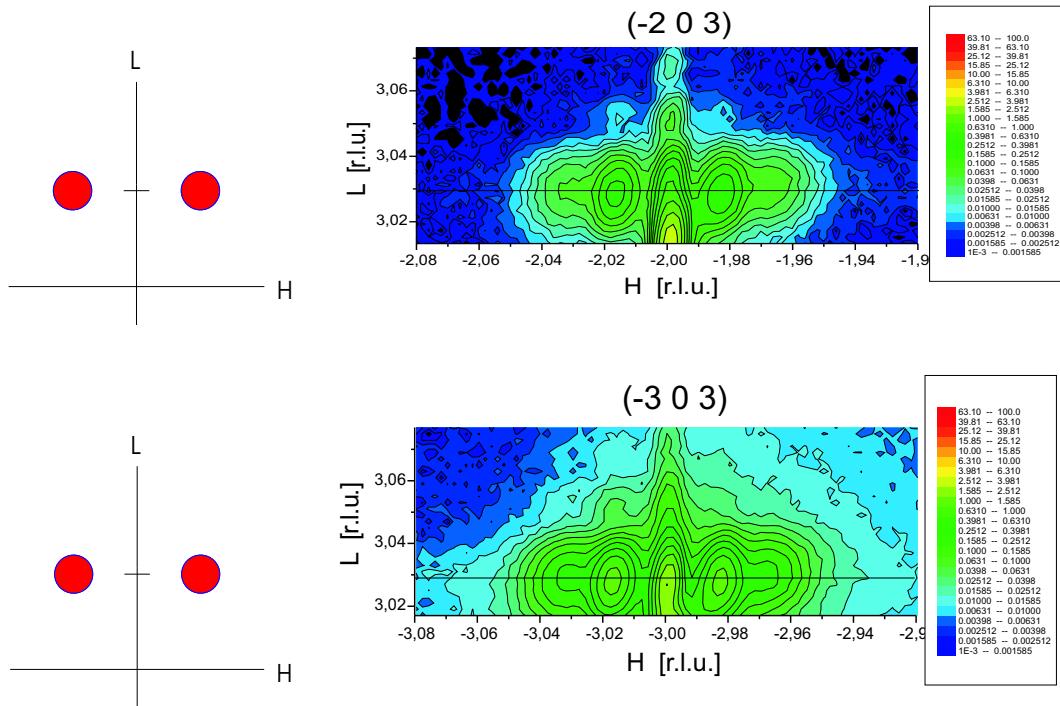


Abbildung 7.31: Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene des $(-2,0,3)$ und des $(-3,0,3)$ -Film-Bragg-Reflexe ($K=0.000$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6

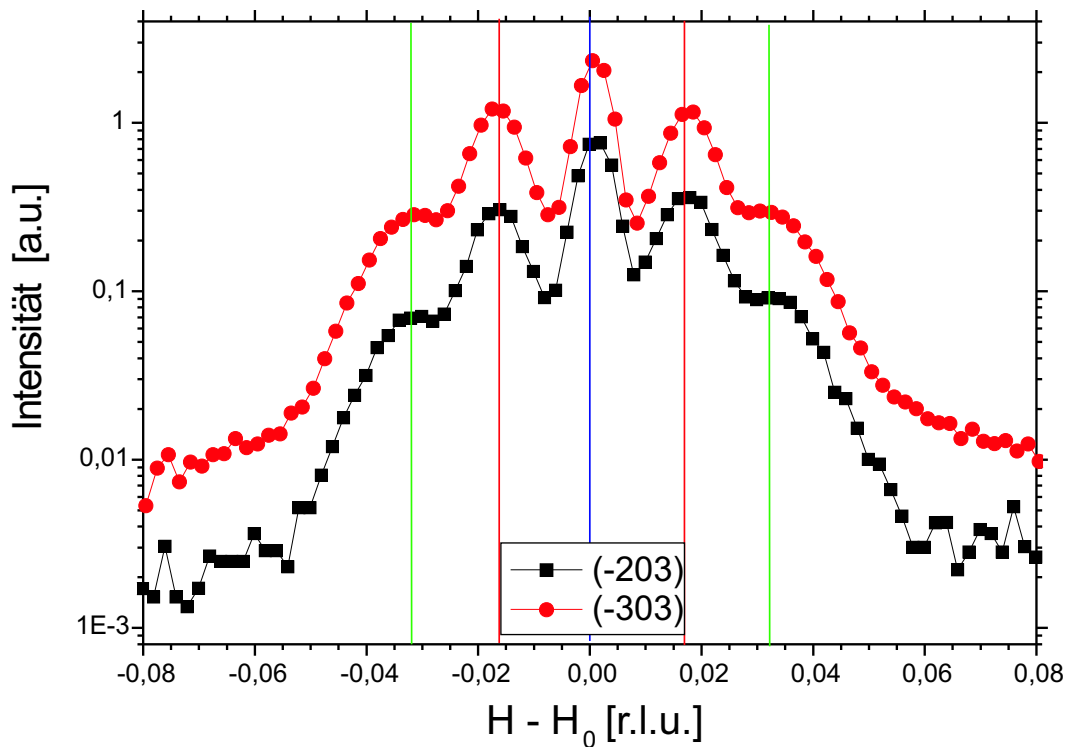


Abbildung 7.32: Transversalscans (H-Scans) an den \bar{Q} -Positionen des $(H',0,3)$ -Film-Bragg-Reflexes ($H'=-2, -3$) ($K=0.000$ r.l.u., $L=3.029$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6, deren Verlauf in Abbildung 7.31 als horizontale, schwarze Linien skizziert sind.

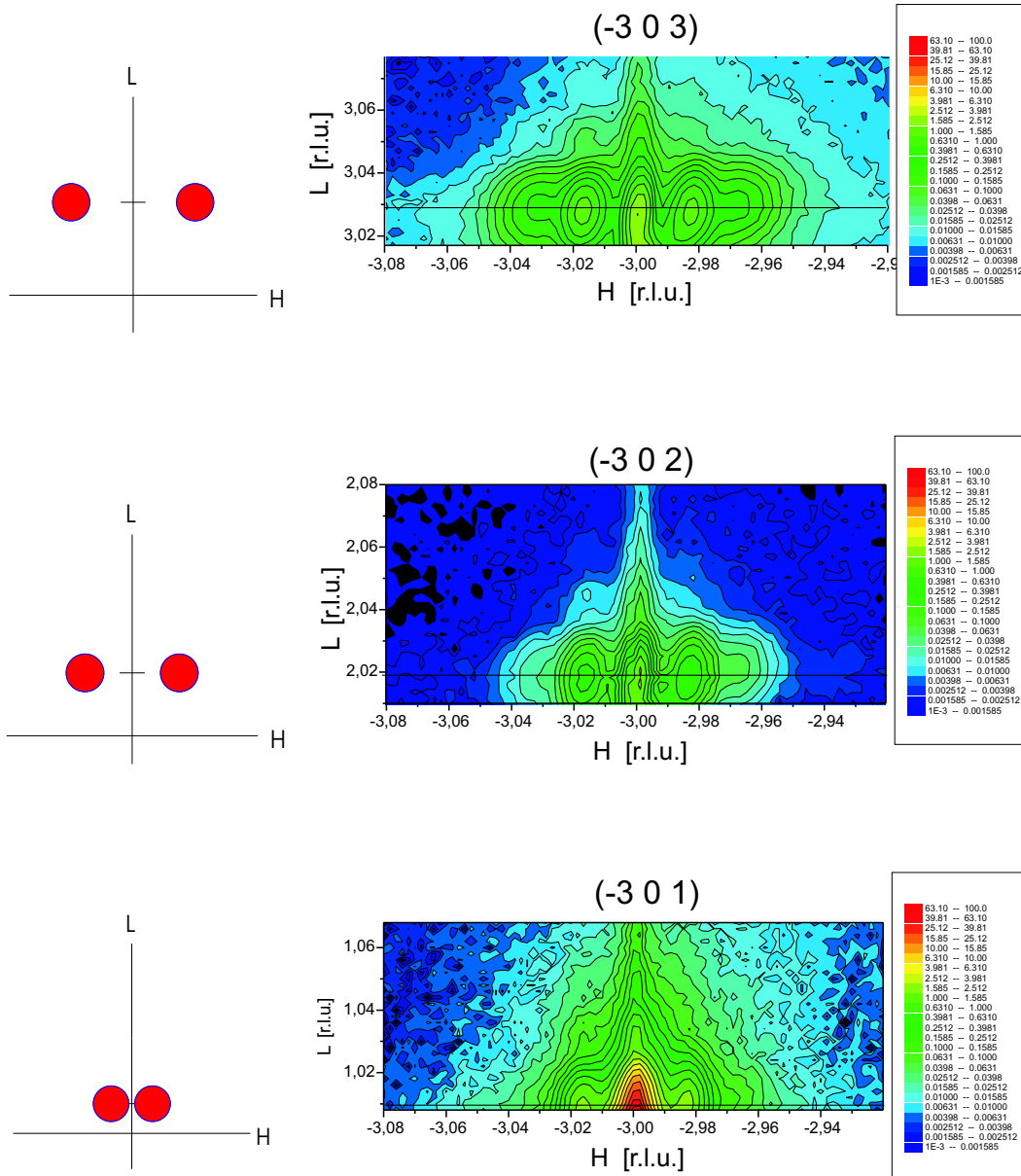


Abbildung 7.33: Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Film-Bragg-Reflexe ($K=0.000\text{r.l.u.}$) des 25nm Films LSM_F6

nicht vorkommt. Durch die Messung entlang des reziproken Gitterstabes des Substrats, auf dem die Zentralpeaks aller Domänen sitzen, kann man die tatsächliche Größe des Zentralpeaks abschätzen.

In den Abbildungen 7.37, 7.38 und 7.39 sind die reziproken Gitterstäbe bei der Variation der Miller-Indizes H' bzw. L' gezeichnet. Die L-Positionen der verschiedenen Filmdomänen sind mit roten, vertikalen Linien skizziert. Die L-Position des Substrats liegt immer auf einem ganzzahligen Wert.

Anhand der roten Linien beobachtet man in Abbildung 7.37, dass sich zwei Domänen-

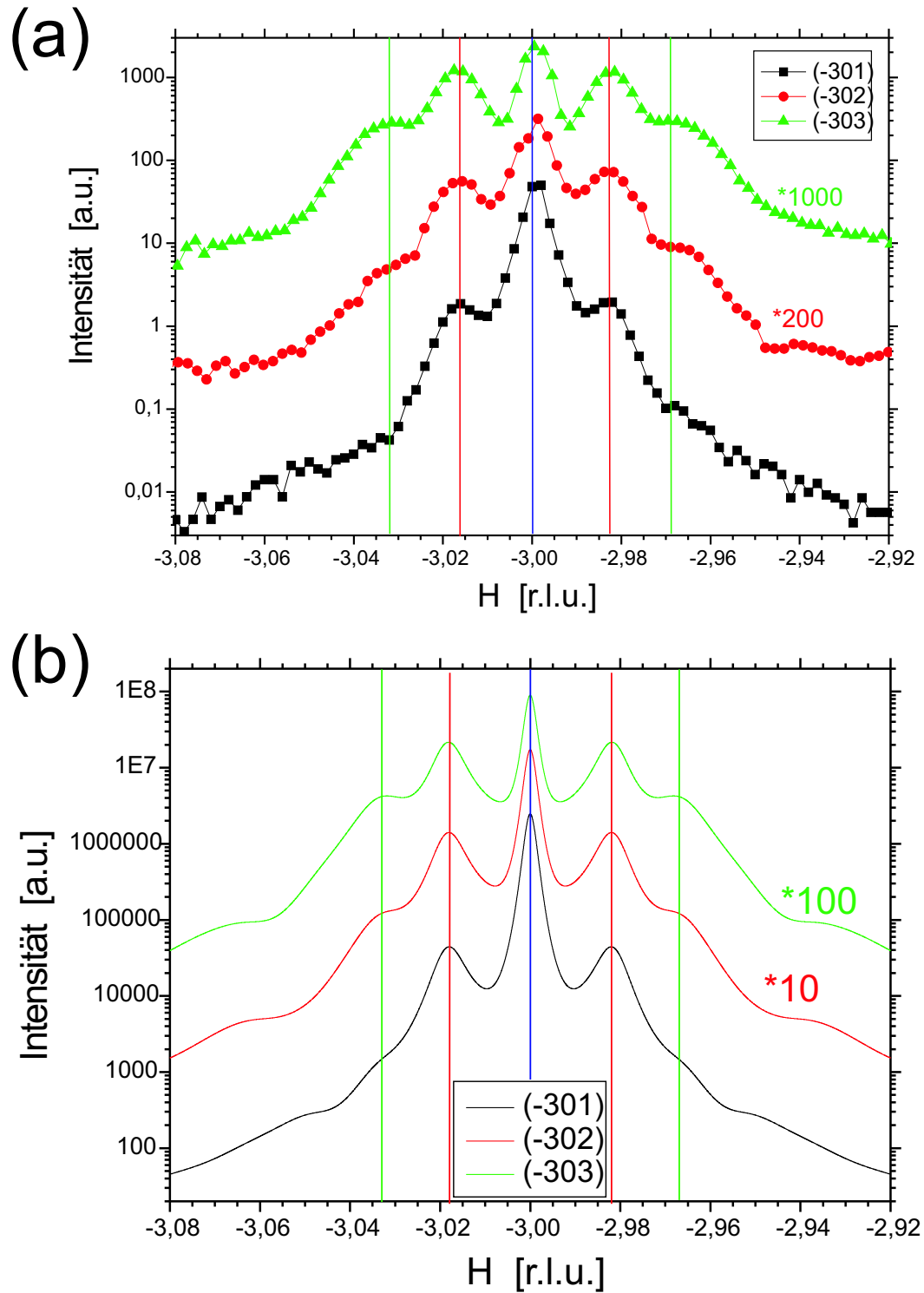


Abbildung 7.34: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (H-Scans) des $(-3,0,L')$ -Film-Bragg-Reflexes ($L'=1,2,3$) des 25nm Films LSM_F6. Die H-Scans wurden an den Positionen $K=-3.00$ r.l.u. (für alle Reflexe) und $L=1.010, 2.018$ bzw. 3.029 (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(-3,0,1), \dots, (-3,0,3)$ gemessen. Der Verlauf der Scans wird in Abbildung 7.33 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

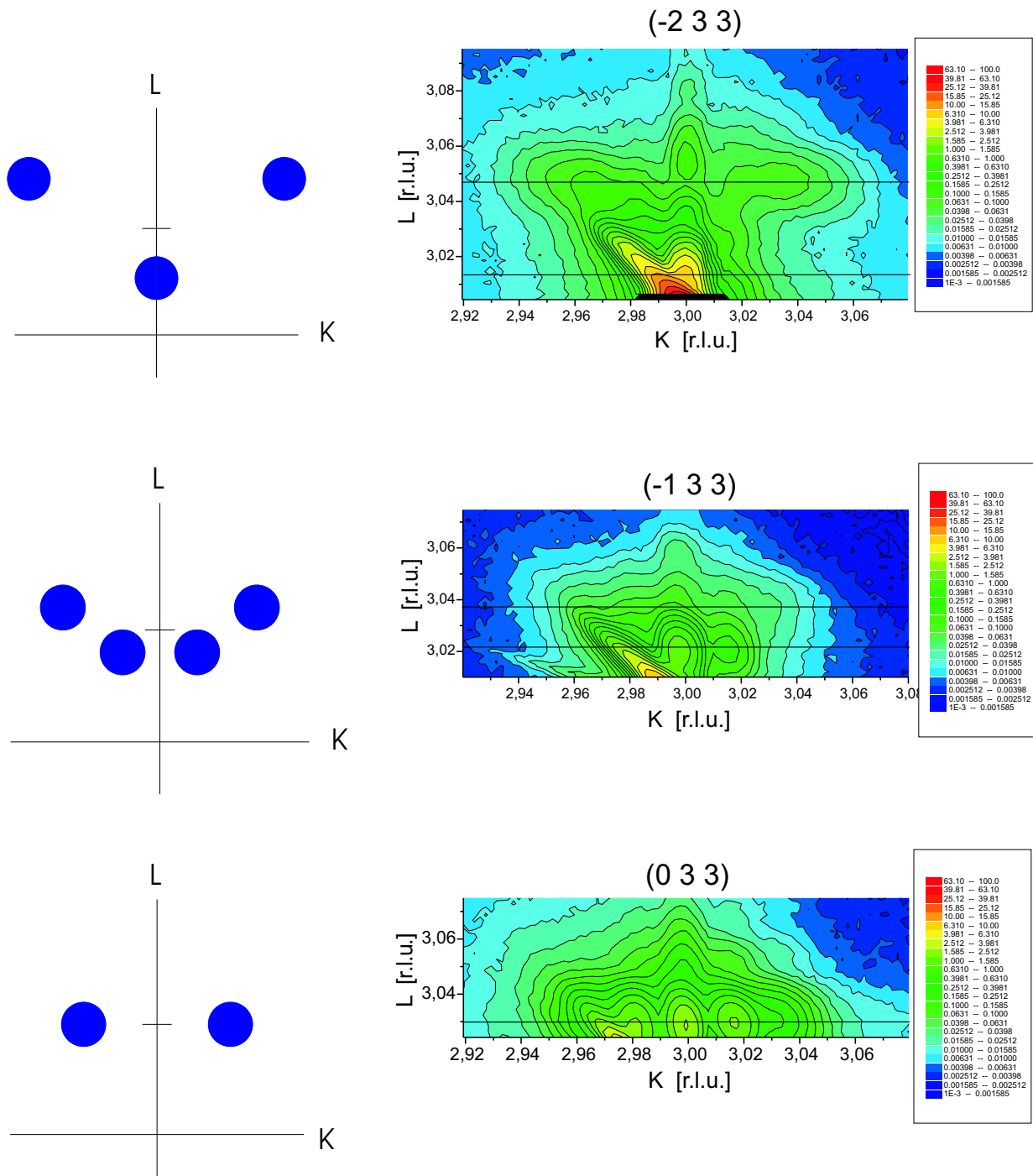


Abbildung 7.35: Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-2,3,3)$, $(-1,3,3)$ und $(0,3,3)$ -Film-Bragg-Reflexes des 25nm Films LSM_F6.

paare mit größer werdendem Betragswert vom Index $|H'|$ immer weiter vom Mittelwert $L=3.030$ r.l.u. entfernen, das eine Paar zu größeren L-Werten, das andere Paar zu kleineren L-Werten. Dabei ist der Zentralpeak der Domänen zu kleinerem L deutlich als Peak zu erkennen, während man die Domäne zu größerem L-Wert anhand der Messung des reziproken Gitterstabes nicht finden würde. Dies entspricht den Ergebnissen aus den numerischen Berechnungen, wo man keinen zentralen Peak erwartet hatte, sobald der Absolutwert von

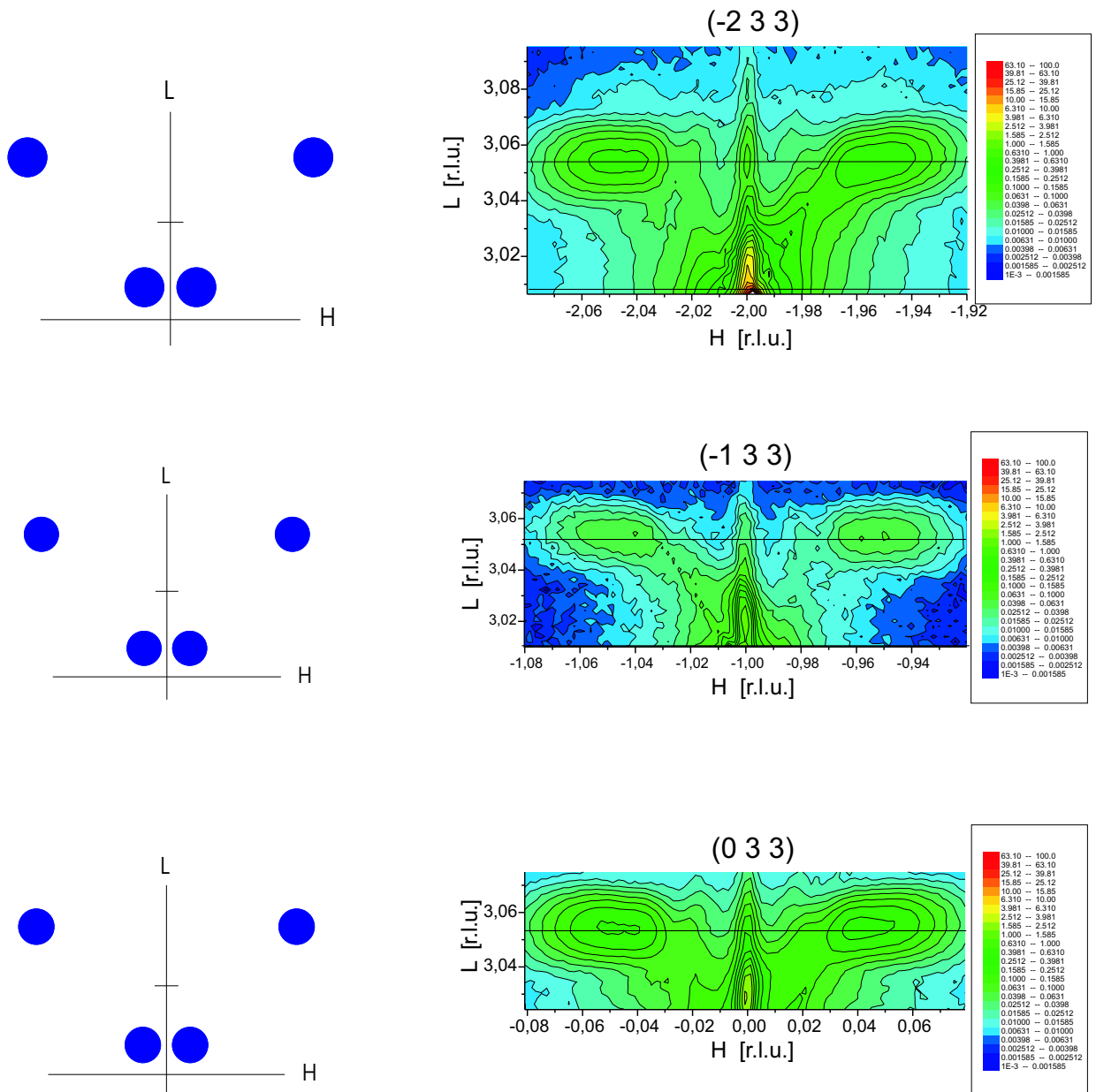


Abbildung 7.36: Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene der (-2,3,3), (-1,3,3) und (0,3,3)-Film-Bragg-Reflexes des 25nm Films LSM_F6.

$H'slope_y \pm L'slope_z$ im Phasenfaktor der Korrelationsfunktion groß ist, während der Zentralpeak bei kleinem Absolutwert vorhanden ist. Die rote Linie bei $L=3.030$ r.l.u. entspricht zwei Domänenpaaren (in der H-L-Ebene), welche für Miller-Index $K'=0$ im reziproken Raum in L-Richtung noch nicht aufgespalten sind. Der Zentralpeak ist für diese beiden Domänenpaare noch zu erkennen, obwohl der Beitrag dazu klein ist.

Innerhalb der Bilder von Abbildungen 7.38 bzw. 7.39 ändert sich die L-Aufspaltung zwischen den Domänen nicht, jedoch verschieben sich die L-Positionen der Domänenpaare relativ zum Substrat, da für die L-Position der Filme gilt: $L = 1.010 \cdot L' + Rest$, wobei unter L' die nominelle pseudo-kubische Indizierung (Miller-Index) des Films zu verstehen

ist und mit *Rest* die Abhängigkeit der L-Position von den „in-plane“-Miller-Indizes gemeint ist, welche schon im vorigen Unterkapitel, „Gemischte Reflexe (H',K',L')“, gezeigt wurde.

Wie in der Abbildung 7.37 beobachtet man auch in den Abbildungen 7.38 und 7.39, dass der Zentralpeak des Domänenpaares mit großem L-Wert im Vergleich zu denen der anderen drei Domänenpaare kaum zu sehen ist. Allerdings verschwinden hier bei kleinen L-Werten einige Zentralpeaks unter die Flanken des deutlich stärkeren Substrat-Reflexes. Bei kleinen L' und großen K' (bzw. H'-Werten) kann es aufgrund der von den in-plane-Miller-Index abhängigen L-Aufspaltung der Domänenpaare dazu führen, dass eine (oder zwei) der vier Domänenpaare Peaks bei kleineren L-Werten hat (haben) als das Substrat mit gleicher Indizierung.

Genauere Aussagen über Filme und Grenzflächen anhand der reziproken Gitterstäbe und deren Laue-Oszillationen zu ermitteln, ist relativ schwierig und benötigt detailliertere Messungen und Analysemethoden als im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurde.²⁹ Tendenziell beobachtet man aber in der Nähe der Bragg-Reflexe eine Asymmetrie bezüglich der Stärke der Laue-Oszillationen bzw. der gemittelten Intensität des reziproken Gitterstabes, welches von einem Gradienten der Gitterkonstanten an der Grenzfläche verursacht sein könnte. Die Höhe der Laue-Oszillationen des reziproken Gitterstab hängt stark mit dem gewählten, benachbarten Bragg-Reflex (H',K',L') ab, denn die unterschiedlichen Beiträge der verschiedenen Domänenpaare tragen entsprechend der Stärke der zentralen Filmpeaks zu der Höhe der Laue-Oszillationen bei. Allerdings können sich ihre Beiträge entsprechend ihrer relativen L-Position zueinander konstruktiv oder destruktiv addieren, so dass bei manchen reziproken Gitterstäben keine und bei manchen hohe Oszillationen zu beobachten sind.

Am einfachsten kann man Aussagen über die Laue-Oszillationen entlang des spekulären reziproken Gitterstabes treffen: Alle Domänenpaare des Films sitzen an der gleichen L-Position, so dass sie sich konstruktiv überlagern. Dort beobachtet man eine Abnahme der Stärke der Laue-Oszillationen, wenn L' der (0,0,L')-Bragg-Reflexe größer wird. Dies kann man mit Hilfe des eingeführten Modells einfach erklären: Die Hauptintensität der Reflexe sitzt in der Nähe der \vec{Q} -Position der Zwillingsspeaks. Diese entfernen sich mit größer werdendem L' immer weiter vom Zentralpeak, so dass dieser immer schwächer wird. Entsprechend der Stärke des Zentralpeaks erhält man mehr oder weniger intensive Laue-Oszillationen, welche durch Rauigkeit des Films an der Oberfläche und an der Grenzfläche zum Substrat abgeschwächt werden, wenn sie sich vom Bragg-Reflex entfernen. Daher sind die Laue-Oszillationen beim (0,0,1)-Reflex sehr stark, während sie beim (0,0,4)-Reflex kaum zu beobachten sind.

Bei der Stärke der Laue-Oszillationen von Bragg-Reflexen mit in-plane Komponenten

²⁹Ein Beispiel, bei welchem extensiv reziproke Gitterstäbe zur Strukturbestimmung verwendet wurde, findet man bei der Doktorarbeit von C.Ern. [93]

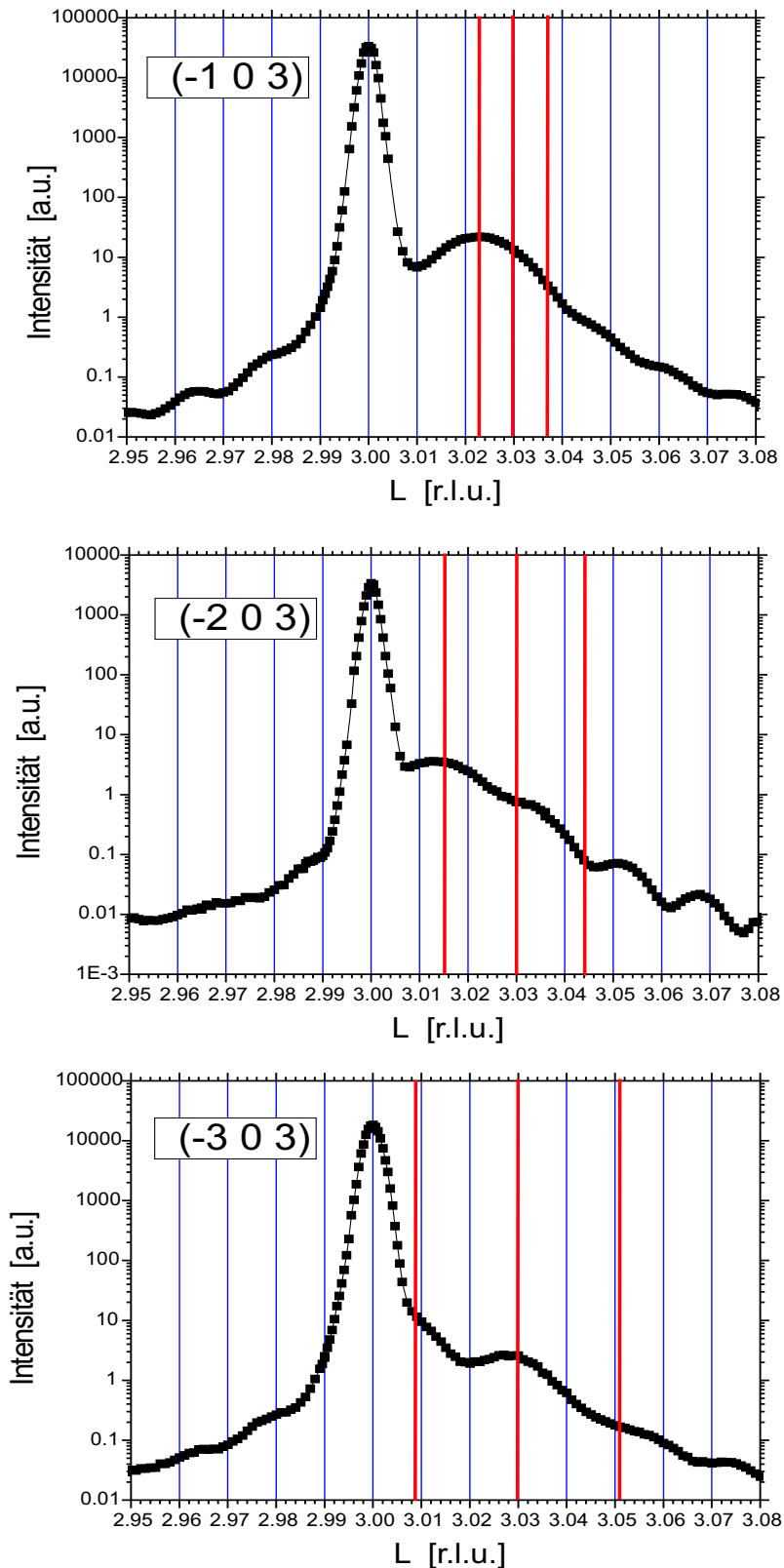


Abbildung 7.37: Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ und $(-3,0,3)$ -Reflexe des 25nm Films LSM.F6. Die L-Positionen der Bragg-Reflexe der verschiedenen Zwillingsdomänen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

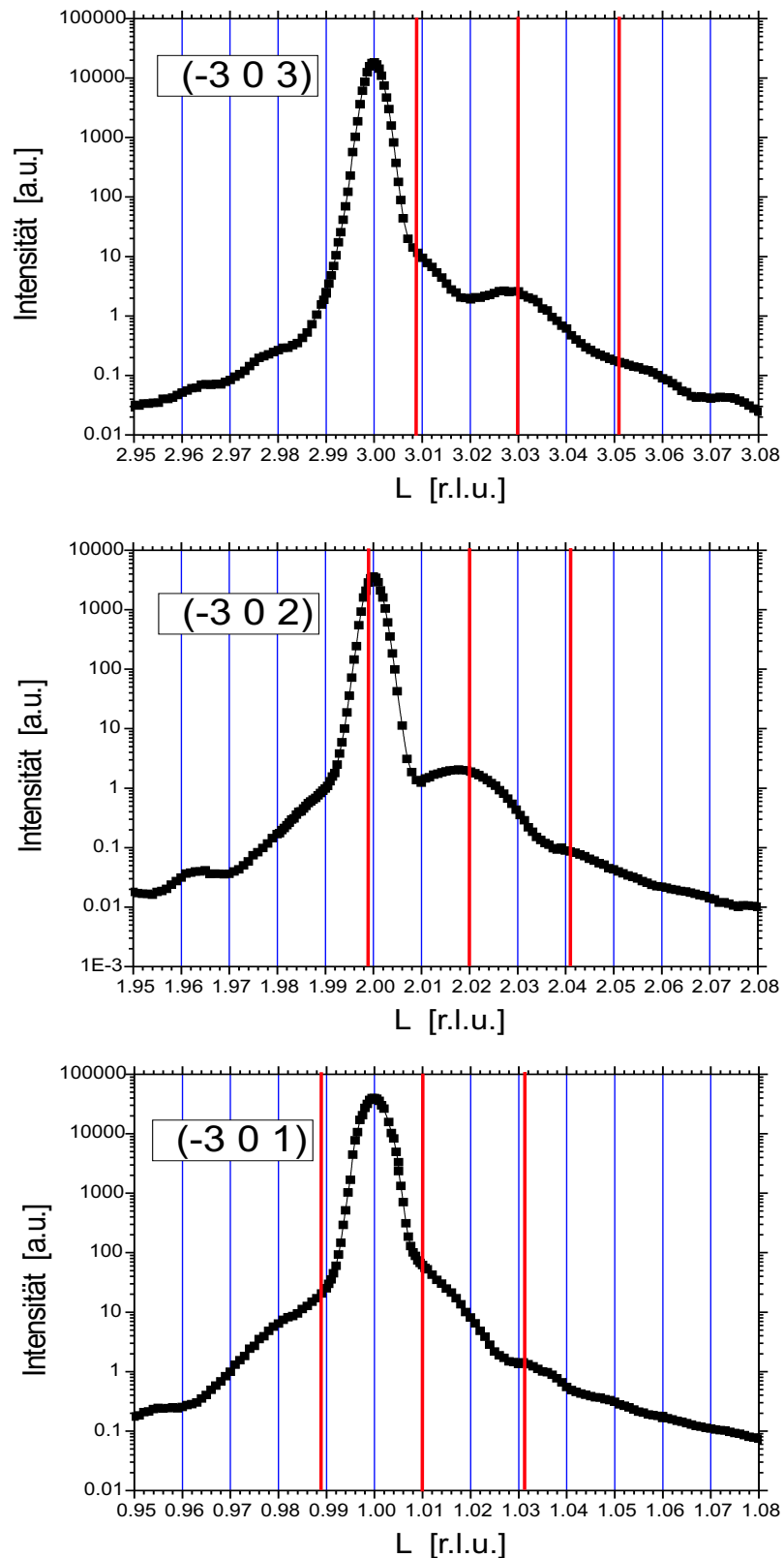


Abbildung 7.38: Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Reflexe des 25nm Films LSM.F6. Die L-Positionen der Bragg-Reflexe der verschiedenen Zwillingsdomänen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

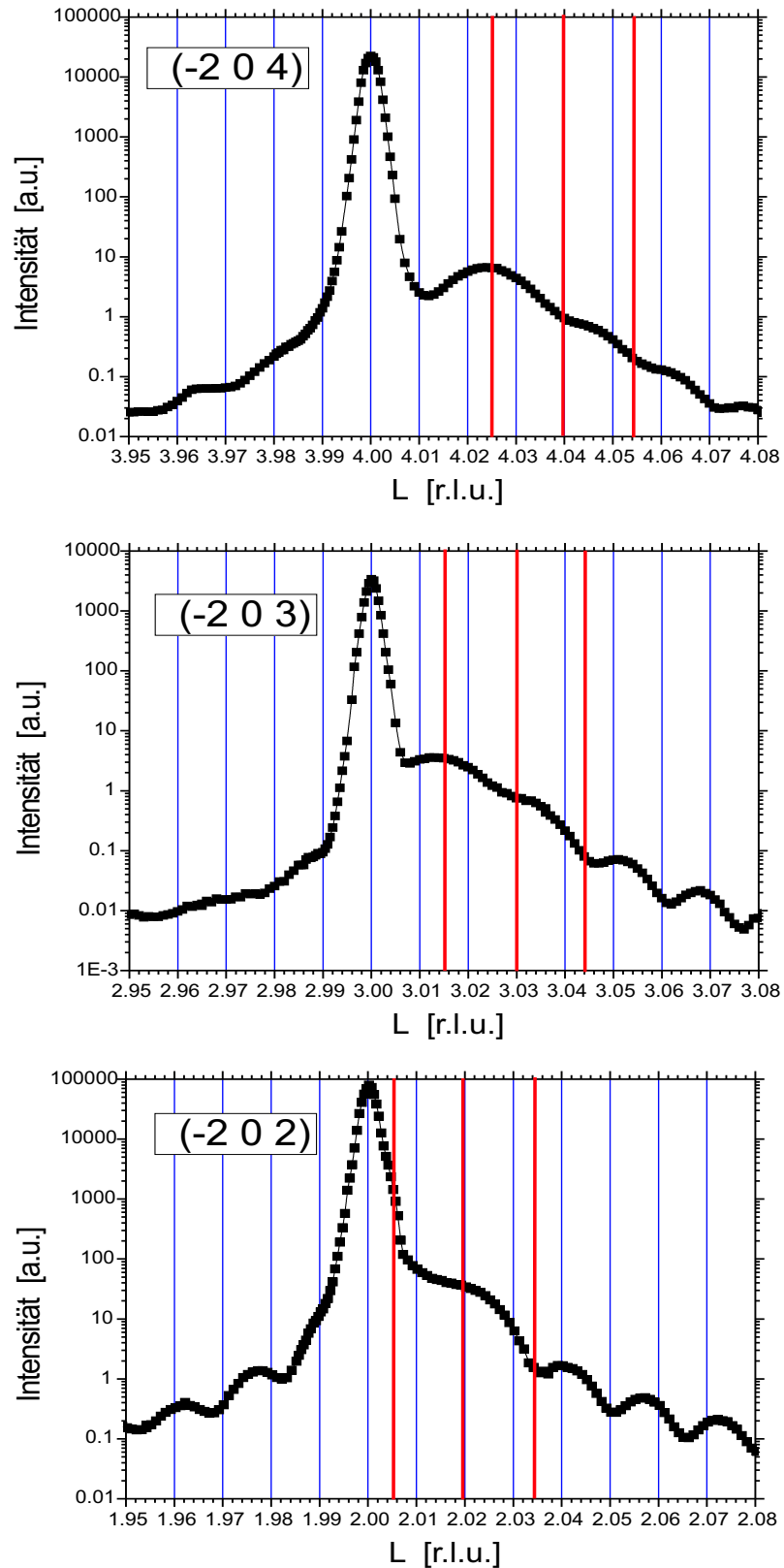


Abbildung 7.39: Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-2,0,4)$, $(-2,0,3)$ und $(-2,0,2)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6. Die L-Positionen der Bragg-Reflexe der verschiedenen Zwillingsdomänen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

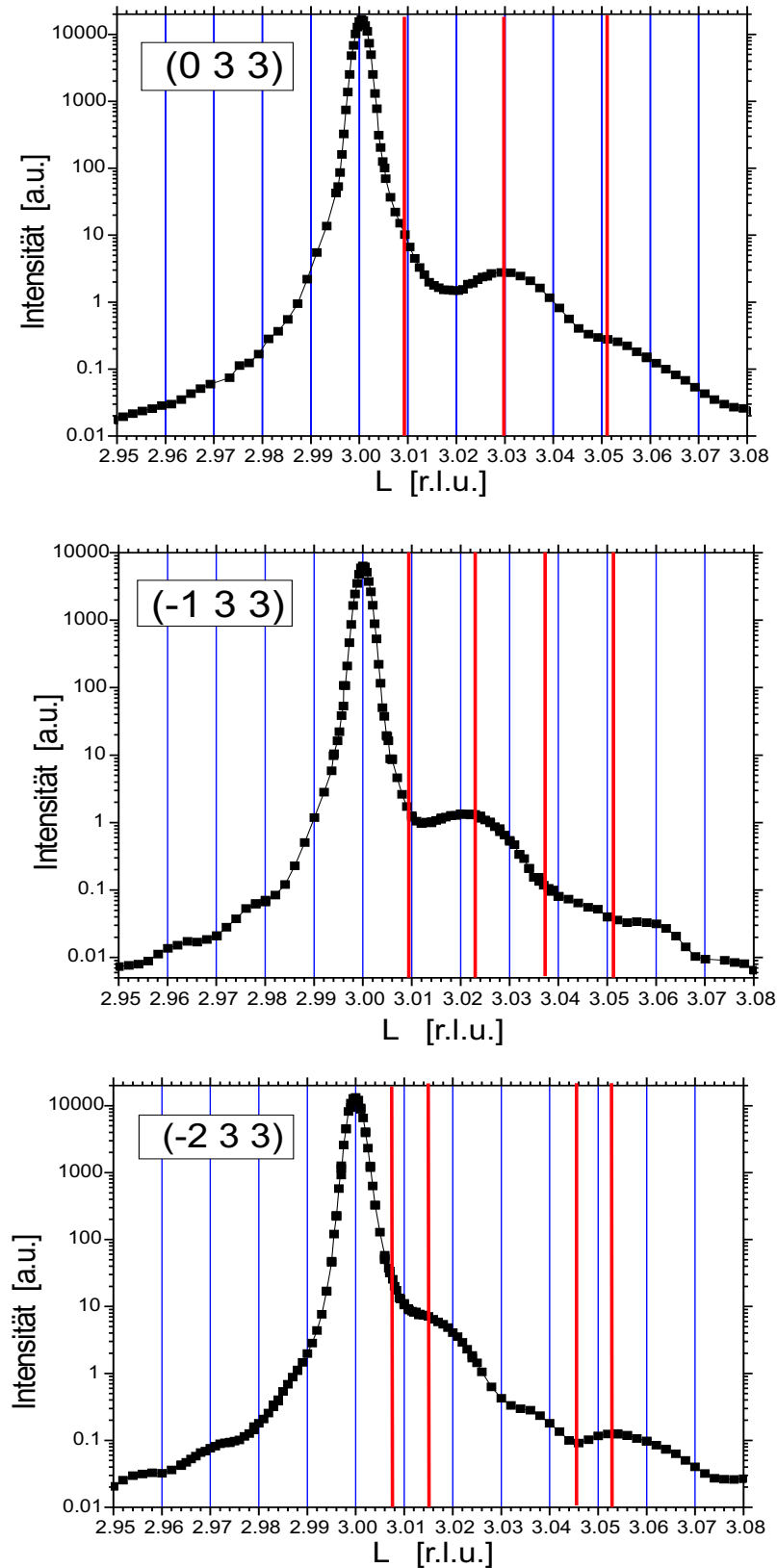


Abbildung 7.40: Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-2,3,3)$, $(-1,3,3)$ und $(0,3,3)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6. Die L-Positionen der Bragg-Reflexe der verschiedenen Zwillingsdomänen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

hängt es im Wesentlichen davon ab, ob sich die Beiträge der verschiedenen Domänenpaare konstruktiv überlagern oder nicht. So führt die L-Separation von $\Delta L = 0.014 r.l.u.$ der Reflexe $(-2,0,L')$ in Abbildung 7.39 zu einer konstruktiven Aufaddierung der einzelnen Domänenpaare zur Laue-Oszillation, weil dieser Abstand mit einer Dicke von ungefähr 260\AA ungefähr der kohärenten Dicke des Films entspricht. Die anderen Reflexe $(-1,0,L')$, $(-3,0,L')$ dagegen führen zu einer für die Laue-Oszillation eher destruktiven Aufaddierung der Domänenpaare, wobei, wie oben erwähnt, die Domäne mit dem größten L-Wert am wenigsten dazu beiträgt.

Relative Häufigkeit der Domänen

Bei den verschiedenen Experimenten hatte man das Problem, für die Probe jeweils die gleiche in-plane Orientierung zu finden, da sie nur gering von der quadratischen Form abweicht. Man konnte nicht sicher wissen, ob eine Spiegelsymmetrie oder eine Drehsymmetrie vorhanden ist oder nicht. Daher wurden äquivalente Film-Reflexe $(-3,0,2)$, $(3,0,2)$, $(0,3,2)$ und $(0,-3,2)$ untersucht.³⁰

Die H-L-Mappen der Bragg-Reflexe $(-3,0,2)$ und $(3,0,2)$, sowie die K-L-Mappen der Bragg-Reflexe $(0,-3,2)$ und $(0,3,2)$ liefern ein äquivalentes Ergebnis der Satellitenpeaks zu dem des $(0,0,2)$ -Reflexes. Auch hier liegen zwei Domänenpaare an derselben L-Position, so dass man mit diesen keine Filmorientierung durchführen kann. Interessanter sind die K-L-Mappen der $(-3,0,2)$ und $(3,0,2)$ -Reflexe, sowie die H-L-Mappen der $(0,3,2)$ - und $(0,-3,2)$ -Reflexe, da hier die Domänenpaare auf unterschiedlichem L-Wert liegen. In Abbildung 7.41 findet man in allen vier Bildern beim großen L-Wert $L = 2.041 r.l.u.$ jeweils ein Domänenpaar, wobei die Intensität bei den Reflexen $(0,3,2)$ und $(-3,0,2)$ relativ stark jedoch bei den anderen beiden Reflexen relativ schwach ist. An der Position des kleinen L-Wertes $L = 1.999 r.l.u.$ kann man nur bei den $(0,-3,2)$ und $(3,0,2)$ -Reflexen eindeutig Satellitenpeaks erkennen. Bei den anderen Reflexen ist die Intensität zu schwach, um in den Substratläufern noch Satellitenpeaks erkennen zu können.³¹ Unser Modell wird bestätigt: Das Domänenpaar mit hoher Intensität, welches beim $(0,3,2)$ -Reflex bei großem L-Wert lag, ist beim $(0,-3,2)$ -Reflex bei kleinem L-Wert anzutreffen. Entsprechendes gilt für die anderen

³⁰Die LSM_F6-Probe wurde bei verschiedenen Messzeiten untersucht. Aufgrund der nahezu quadratischen Probenform konnten die in-plane Richtungen $[1, 0, 0]$ und $[0, 1, 0]$ nicht unterschieden werden, so dass bei den Messzeiten unterschiedliche Orientierungsmatrizen gewählt wurden. Die H- bzw. K-Werte in Abbildung 7.41 sowie ab Abbildung 7.43 entsprechen den $-K$ - bzw. H -Werte bei den Abbildungen 7.16-7.40 und 7.42 sowie bei den Achsen im Anhang E. Daher zeigt der H-L-Meshscan vom $(0,-3,2)$ -Reflexes in Abbildung 7.41 den identischen Bereich des reziproken Raums wie der K-L-Meshscan des $(-3,0,2)$ -Reflexes von Abbildung 7.23. *Ab Kapitel „Relative Häufigkeit der Domänen“ werden die „neuen“ Indizes von den Bildern im Haupttext übernommen.*

³¹Aufgrund eines Programmierfehlers während der Messung fehlt ein Teil der H-L-Mappe von $(-3,0,2)$. Im Vergleich der verschiedenen Mappen wäre zu erwarten, dass man bei dieser Mappe keine Satellitenpeaks auf Höhe der L-Position des Substrat-Reflexes beobachten wird. Diese Vermutung wurde mit einer Kontrollmessung an der Siemens-Anlage bestätigt.

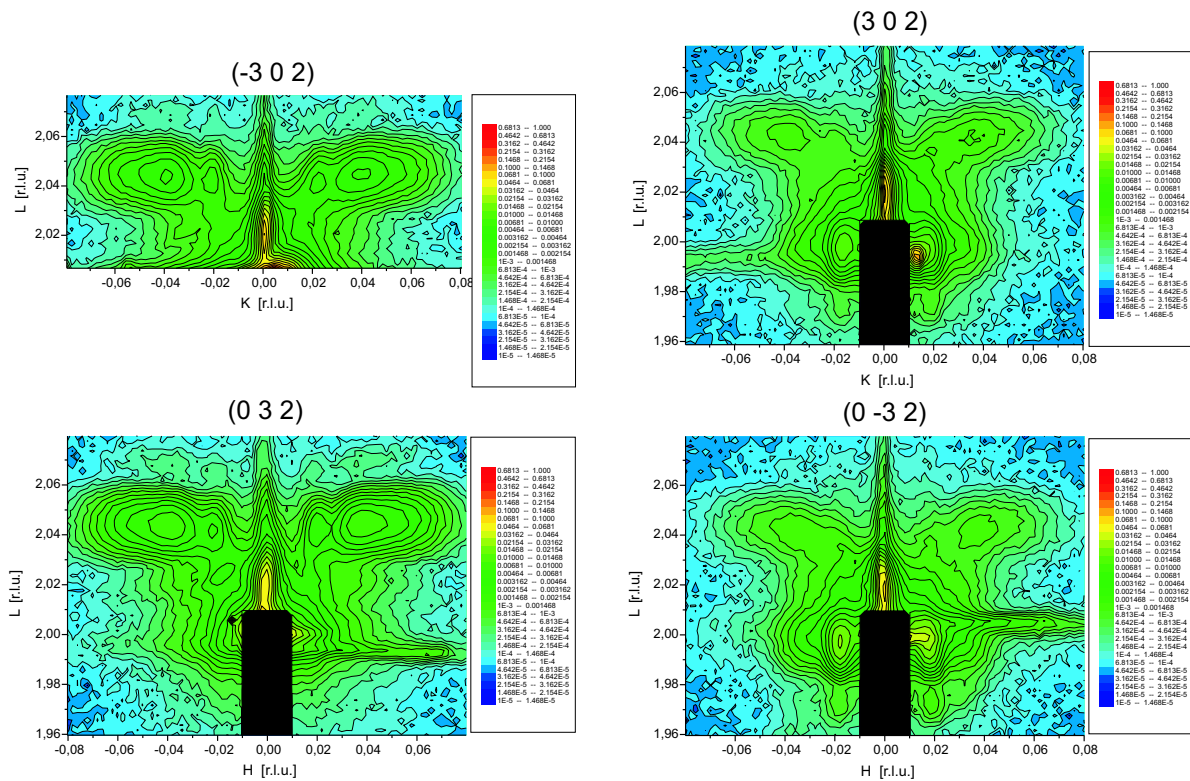


Abbildung 7.41: Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-3,0,2)$ und $(3,0,2)$ -Film-Bragg-Reflexe bzw. in der H-L-Ebene der $(0,3,2)$ und $(0,-3,2)$ -Film-Bragg-Reflexe des 25 nm Films LSM_F6 bei Raumtemperatur.

drei Domänenpaare.

Die vier Domänenpaare kommen mit unterschiedlicher Häufigkeit vor. In Abbildung 7.41 findet man für die Domänenpaare zu großem L-Wert eine relative Häufigkeit von ca. 33% $(-3,0,2)$, 11% $(3,0,2)$, 49% $(0,3,2)$ und 7% $(0,-3,2)$. Es ist anzunehmen, dass die stark unterschiedliche Häufung der Domänenpaare nicht statistisch zufällig aufgetreten ist, sondern eine Folge der Gitterfehlorientierung des Substrats ist.

Korrekturen zum numerisch berechneten Modell

Die bisher beschriebenen vier Zwillingdomänenpaartypen beschreiben die bei Raumtemperatur im Film hauptsächlich vorkommende Strukturen. Mit dem Modell der nahezu periodischen Domänenanordnung für die vier Zwillingdomänenpaartypen lassen sich die meisten Beobachtungen in der Intensitätsverteilung erklären. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass bei den numerischen Simulationen des Modells aus Gründen der Rechenzeit nur eine lineare Kette (eine Filmlage) mit einem fest gewählten Zwillingwinkel gerechnet wurde, entsprechend des Modells der Zwillingwinkel aber von der Substratgrenzfläche ausgehend mit zunehmenden Abstand größer werden sollte.

Die groben Strukturen der Intensitätsverteilung konnten trotz dieser Vereinfachung wi-

dergegeben werden, insbesondere weil die Positionen und Halbwertsbreiten des Zentralpeaks und der Satellitenpeaks für alle gewählten Zwillingswinkel gleich sind. Allerdings findet man bei detaillierterem Betrachten der Intensitätsverteilungen Abweichungen von den berechneten Kurven:

Die Bragg-Reflexe wie $(-2,0,4)$ oder $(-3,0,3)$, welche fern vom Γ -Punkt liegen, haben Zwillingspeaks mit großem Abstand zum reziproken Gittervektor. Die Breite dieser Peaks konnte für keine der Modellparameter simuliert werden. Jedoch würde man diese Verbreiterung erhalten, wenn man eine Verteilung der Zwillingswinkel berücksichtigen würde. Aus gleichen Gründen sind die Flanken der gemessenen Intensitätsverteilungen der meisten Bragg-Reflexe deutlich breiter als die numerisch berechneten.

Minoritätsdomänen

Zusätzlich findet man in den zweidimensionalen Mappen Anhaltspunkte von weiteren, selten vorkommende Strukturen im 25nm Film. Am deutlichsten ist bei der K-L-Mappe des $(-2,0,3)$ -Reflexes zu beobachten, dass beim L-Wert von ca. $L = 3.030r.lu.$ Satellitenpeaks 1. Ordnung auftreten (siehe Abbildung 7.22). An dieser L-Position in der K-L-Ebene sollten bei der triklinen Struktur keine Satellitenpeaks auftreten. Desweiteren kann man die eindeutigen Maxima auch nicht als Ausläufer von Peaks anderer Domänenpaare oder des Substrats interpretieren.

Die L-Position von $L=3.030r.lu.$, welche identisch derjenigen des $(0,0,3)$ -Film-Bragg-Reflexes entspricht, legt den Schluss nahe, dass diese Maxima von monoklin Minoritätsdomänen stammen müssen, welche eigentlich zu tiefen Temperaturen beobachtet werden, aber gemäß der Messung noch bei Raumtemperatur zu finden sind. Bei anderen Bragg-Reflexen hätten sie theoretisch ebenfalls beobachtet werden sollen, jedoch sind an jenen Stellen die Beiträge von den anderen Majoritätsdomänen zu groß, um diese ausfindig zu machen.

Überstrukturefflexe

Während die Profile der kubischen Film-Bragg-Reflexe gut mit den Berechnungen des Modells der periodischen Verzwilligung übereinstimmen, gibt es deutliche Differenzen in der Intensitätsverteilung bei den sogenannten Überstrukturefflexen, wovon beim 25nm Film und bei Raumtemperatur nur diejenigen vom Typ (Halb, Halb, Halb) (z.B. $(-0.5, 0.5, 2.5)$) auftreten. Zwar findet man auch bei den Überstrukturefflexen (H', K', L') Satelliten- und Zwillingspeaks an entsprechenden Positionen wie bei den kubischen Reflexen: d.h. gleiche Separation der Satellitenpeaks und entsprechende Winkel der Zwillingspeaks zum reziproken Gitterstab in der gleichen pseudo-kubischen H-L- bzw. K-L-Ebene wie der Zentralpeak und eine Aufspaltung der L-Position der Peaks gemäß der Formel $L = L' \cdot 1.01 \pm K' \cdot 0.007$

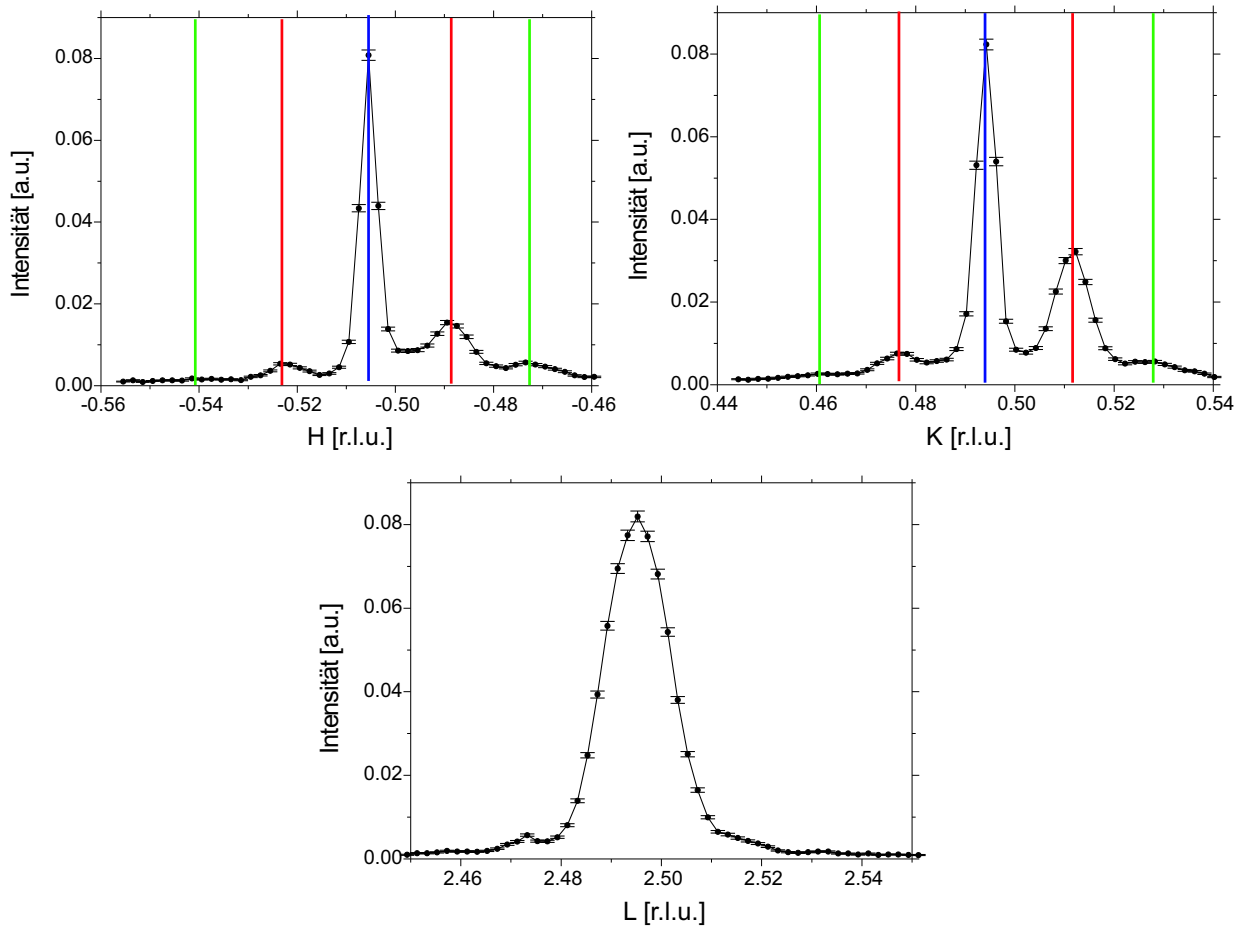


Abbildung 7.42: Intensitätsverteilung in H-, K- und L- Richtung des Zentralpeaks (blau) des $(-0.5, 0.5, 2.5)$ -Überstrukture reflexes des 25nm Films LSM_F6 bei Raumtemperatur. Die (H, K, L) -Positionen wurden nicht nachträglich korrigiert, weil bei den Überstrukture reflexen eine Substrat-Referenz in der Nähe fehlt. Entsprechend der Systematik bei den kubischen Reflexen sollte der Zentralpeak in dieser Abbildung an der (H, K, L) -Position (in r.l.u.): $(-0.50, 0.50, 2.525 \pm 0.002)$ liegen. Die Unsicherheit des L-Wertes liegt an der zu erwartenden L-Aufspaltung der Peakmaxima, welche aber nicht aufgelöst werden konnte.

($L = L' \cdot 1.01 \pm H' \cdot 0.007$), aber deren sehr geringe Intensität — sie liegt nur 1-2 Größenordnungen über dem Untergrund aus elektronischem Rauschen und thermisch diffuser Streuung — ist sehr asymmetrisch um den Zentralpeak verteilt. Grund ist, dass es bei den Überstrukture reflexen sehr wichtig ist, den bisher vernachlässigten Strukturfaktor der Einheitszelle mitzuberücksichtigen, welcher im Gegensatz zu den kubischen Bragg-Reflexen in der Regel sehr stark variiert, wenn $|F(H, K, L)|$ mit $|F(-H, K, L)|$ oder $|F(H, -K, L)|$ verglichen wird (Strukturfaktor der zwei zueinander kohärenten Zwillingsindividuen).

Da während der Experimente die Systematik der Peakpositionen noch nicht erkannt wurde, und bei den Messungen eine Zentrierung aller Maxima angestrebt wurde, aber aus Zeitgründen keine H-L- und K-L-Mappen gemessen wurden, sind weiter entferntere und einige schwächere Peaks, welche an Flanken von stärkeren Maxima liegen, übersehen worden bzw. einige Stellen als Maxima identifiziert worden, welche in Wirklichkeit scharfe Inten-

sitätsgrate darstellten. Eine Mappe über die Positionen dieser gefundenen und zentrierten Peaks der (Halb, Halb, Halb) Reflexe findet man in Anhang E.³²

Entsprechende Systematiken zur Intensitätsverteilung dieser Art von Überstruktureffekte bei trikliner Struktur findet man beim 75nm Film, deren Peaks in H-L- und K-L-Mappen gemessen wurden (siehe Kapitel 7.3.3).

Die Raumgruppe konnte weder anhand dieser Überstruktureffekte noch anhand jener des 75nm Films bestimmt werden, weil aufgrund der geringen Peakintensitäten nicht unterschieden werden konnte, ob die Reflexe verboten oder nur zu schwach waren, um aus dem Untergrund hervortreten zu können. Die Annahme, dass die triklinische Symmetrie der $F\bar{1}$ -Struktur entspricht, erfolgte nur anhand der Informationen über die Peakpositionen und der Annahmen, dass die Sauerstoff-Oktaeder sich nicht verzerren, und der Beobachtung, dass die Filmstruktur im Mittel pseudomorph auf dem Substrat wächst.

7.2.2 Struktur des 25nm Films bei T=110K

Die Symmetrie des 25nm Films LSM_F6 ist bei tiefen Temperaturen — aufgrund der Pseudomorphizitätsbedingung — monoklin, wobei die bei diesen Temperaturen gefundenen Überstruktureffekte sehr denjenigen der orthorhombischen Pbnm-Struktur ähneln. Anhand der von Glazer vorgestellten Raumgruppen für Perowskite mit unverzerrten Sauerstoff-Oktaedern wird angenommen, dass die monokline Filmstruktur die Raumgruppe $P2_1/m$ ist.

Für die Strukturuntersuchung in der Niedertemperaturphase wurde bei einer Temperatur von T=110K gemessen, um unterhalb des Temperaturbereichs des strukturellen Phasenüberganges aber gleichzeitig auch oberhalb des strukturellen Phasenüberganges (kubisch-tetragonal) des SrTiO₃-Substrates zu sein. Messungen unterhalb des Substrat-Phasenüberganges hatten bei den dünnen Manganitfilmen zu starken in-plane-Verbreiterungen der zentralen Filmpeaks geführt, wenn sich die Gitterkonstanten des tetragonalen Substrats zu stark voneinander unterschieden.

Bei den kubischen Bragg-Reflexen des Films mit einer nicht-verschwindenden in-plane Komponente, wie z.B. die (H',0,3)-Bragg-Reflexe (H'=1,2,3), beobachtet man in der dazu orthogonalen in-plane Richtung (K-Scans), Satellitenpeaks, welche mit $\Delta q = 0.017r.l.u.$ im gleichen Abstand wie die bei Raumtemperatur gefundenen Satellitenpeaks voneinander getrennt sind. Anhand der nahezu identischen Verbreiterungen der Satellitenpeaks konnte

³²Des Weiteren wurden vereinzelt sehr intensive Intensitätsmaxima mit geringer Halbwertsbreite an Positionen gefunden, die nicht zu der oben dargestellten Systematik passen. Aufgrund der geringen Größe der Probe von 4.5mm x 4.5mm und den relativ offenen Streublenden wird angenommen, dass dies durch Streuung der Probenränder oder -kanten verursacht wurde.

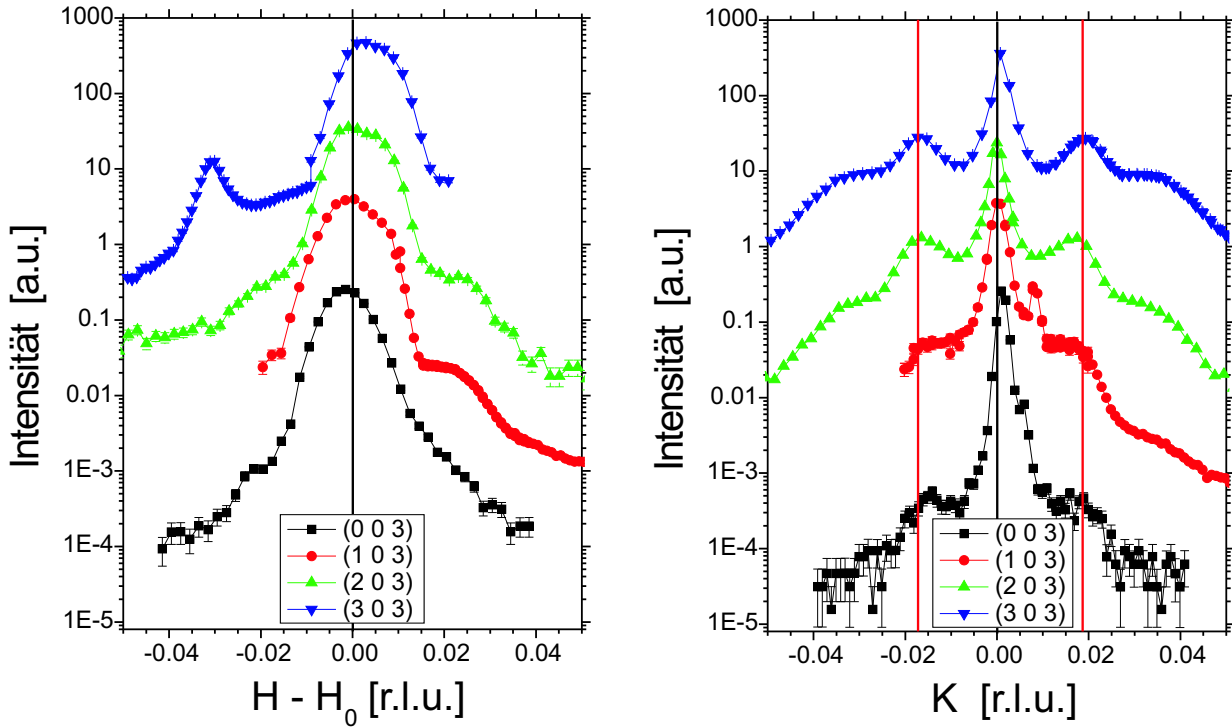


Abbildung 7.43: H- und K- Scans um den Zentralpeak der (0,0,3)-, (1,0,3)-, (2,0,3)- und (3,0,3)-Reflexe des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase bei T=110K.

darauf geschlossen werden, dass sich die Periodizität, d.h. die Domänenlängenverteilung mit Mittelwert L_0 und Standardabweichung ΔL beim strukturellen Phasenübergang des Films nicht ändert. Ein Vergleich zwischen gemessener Intensitätsverteilung und numerisch simuliertem Profil der nahezu periodischen Zwillingsdomänenanordnung für die K-Scans der $(H',0,3)$ -Bragg-Reflexe findet man in den Abbildungen 7.43(rechts) und 7.52.

Die Parameter, welche die Form der pseudo-kubischen Einheitszelle definieren, die Zwillingswinkel $slope_y$, $slope_z$ und $sepL$ ändern sich dagegen. Entsprechend der monoklinen Symmetrie sind $slope_z=0$ und $sepL=0$. Für den Zwillingswinkel $slope_y$ findet man den Wert $slope_y=0.0065$ ($\Phi_y=0.35^\circ$).

Entsprechende Intensitätsverteilungen in H-Richtung mit gleichen Parametern wurden gefunden, wenn der K' -Miller-Index der *kubischen* Bragg-Reflexe $(1,K',3)$ (mit $K'=0,-1,-2$) variiert wird (siehe Abbildung 7.45).

Entgegen den Erwartungen für eine Verzwilligung der monoklinen Struktur mit der langen Achse in Normalenrichtung wurden bei den spekulären Bragg-Reflexen $(0,0,L')$ vom Zentralpeak ausgehend in H- und K-Richtung noch schwache Satellitenpeaks 1. Ordnung gefunden. Gleichfalls fand man entsprechend schwache, vom Zwillingsmodell nicht vorhergesagte Satellitenpeaks bei den H-Scans um den Zentralpeak der $(H',0,3)$ -Film-Reflexe (siehe Abbildung 7.43(a)). Die Intensität dieser Satellitenpeaks verringerte sich auch nicht bei weiterem Temperaturrückgang. Es ist daher davon auszugehen, dass zwar der Großteil des

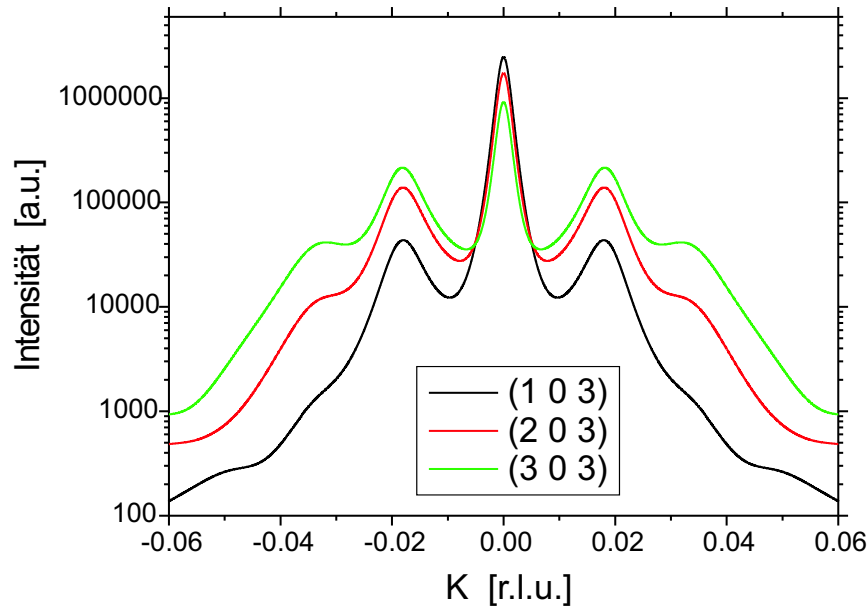


Abbildung 7.44: Berechnete Intensitätsverteilung (K-Richtung) für die Bragg-Reflexe $(H',0,3)$ ($H'=1,2,3$) des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase entsprechend dem Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung. Die im Modell verwendeten Parameter sind $L_0 = 24.6\text{EZ}$, $\Delta L = 6.51\text{EZ}$ und $\text{slope}_y = 0.0065$.

Filmes den strukturellen Phasenübergang von trikliner zu monokliner Struktur vollführt, es aber Bereiche im Film gibt, welche auch bei tiefen Temperaturen eine triklinen Symmetrie haben. Anzunehmen ist, dass diese Bereiche in der Nähe der Grenzflächen liegen, denn man beobachtet bei den dünneren Filmen eine noch geringere Abnahme der Satellitenpeaks im Vergleich zum Zentralpeak, falls man bei tiefen Temperaturen misst (siehe Kapitel 7.5.1 und 7.5.2), während bei den dickeren Filmen überhaupt keine Satellitenpeaks bei den $(0,0,L')$ -Reflexen beobachtet werden (siehe Kapitel 7.3.2 und 7.4).³³

Weitere Peakmaxima in der Nähe des Zentralpeaks wurden bei den K-Scans der $(0,0,3)$, $(1,0,3)$, $(1,-1,3)$ und $(1,-2,3)$ -Reflexe und ein bei dem H-Scan des $(3,0,3)$ -Reflex (bei $H - H' \approx -0.032\text{r.l.u.}$) gefunden, welche ebenfalls nicht bei den berechneten Intensitätsverteilungen vorkommen. Es wird vermutet, dass diese Maxima „Analysator-“ oder Monochromator-Streaks sind, welche vom Substrat-Bragg-Reflex ausgehen, und welche in diesem Fall so intensiv sind, da die Eingangs- und Detektorblenden bei diesen Messungen mit $2\text{mm} \times 1\text{mm}$ bzw. $2\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ ³⁴ relativ weit offen gewählt wurden, um die gemessenen Messsignale (bei optimaler Auflösung) zu maximieren.³⁵

³³Wahrscheinlich sind bei tiefen Temperaturen die Bereiche mit trikliner Struktur (in der Nähe der Grenzfläche) unabhängig von der Filmdicke ungefähr gleich groß. Dadurch sind entsprechend der relativen Anteile von trikliner und monokliner Struktur die Satellitenpeaks (der triklinen Phase) bei den dünnen Filmen sehr deutlich, dagegen bei den dicken Filmen kaum zu erkennen.

³⁴Blendenöffnung: horizontal x vertikal

³⁵Die Messungen des 25nm Films bei $T=110\text{K}$ wurden an der Beamline W1 am HASYLAB durchgeführt.

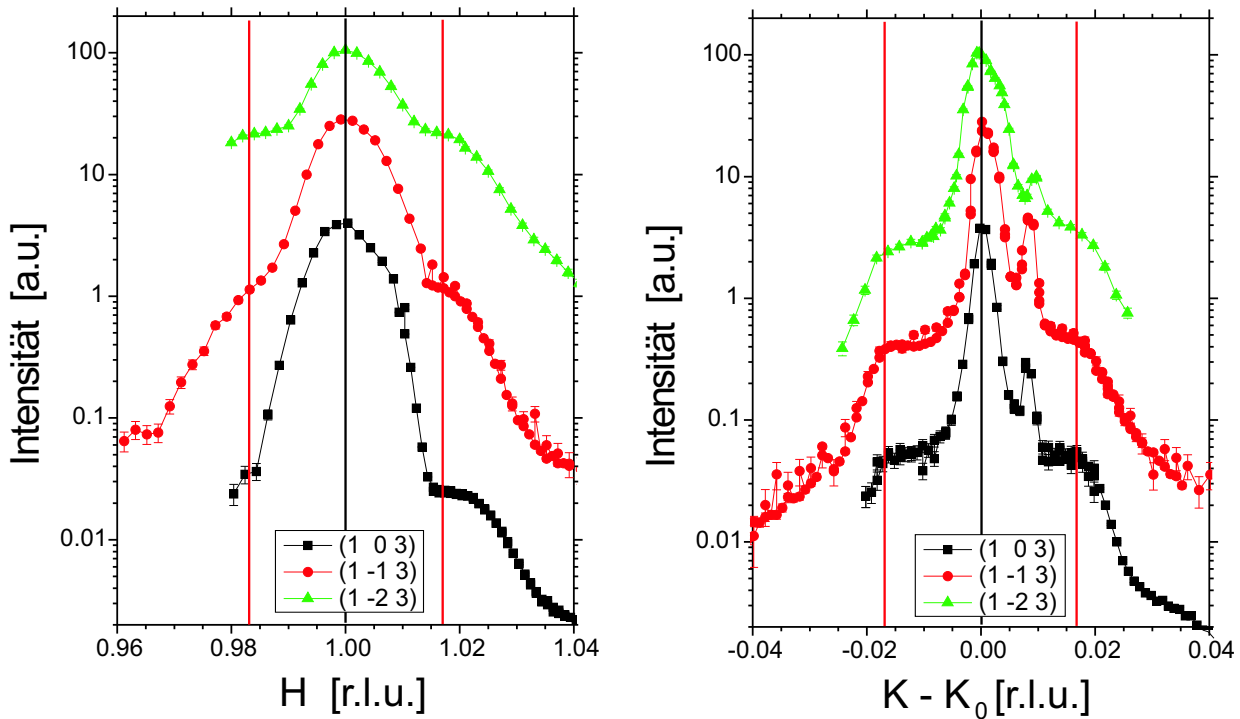


Abbildung 7.45: H- und K- Scans um den Zentralpeak der (1,0,3)-, (1,-1,3)- und (1,-2,3)- Reflexe des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase bei $T=110\text{K}$.

Abgesehen von den *kubischen* Bragg-Reflexen wurden in der monoklinen Phase auch Überstruktureffekte der Typen (Halb, Halb, Halb), (Halb, Halb, Ganz) und (Ganz, Ganz, Halb) gefunden, deren Intensitätsverteilungen gleichfalls in Satelliten- bzw. Zwillingspeaks aufgespalten sind. Allerdings war die gemessene Intensität der Überstruktureffekte sehr gering, so dass die Auswahlregeln der postulierten, monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ nicht überprüft werden konnte.

Im Gegensatz zu den beobachteten, *kubischen* Bragg-Reflexen ist die Intensität der Überstruktureffekte (wie bei Raumtemperatur) asymmetrisch um die Zentralpeaks verteilt. Die Asymmetrie des Intensitätsprofils ist eine Folge des Strukturfaktors der Einheitszelle. Beiträge zu den Überstruktureffekten liefern nur (geringfügig) die Lanthan/Strontium-Kationen und die Sauerstoff-Anionen durch ihre Abweichung von der Position des kubischen Aristotyp-Perowskiten aufgrund der Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder und der resultierenden Auslenkung des A-Kations. Diese sind im Vergleich zu den Beiträgen zu *kubischen* Bragg-Reflexen, wo alle Ionen zum Strukturfaktor beitragen, sehr gering.

Weitere Informationen zu diesen Überstruktureffekten findet man bei den temperaturabhängigen Röntgenstreuungsmessungen im folgenden Kapitel (Kapitel 7.2.3).

7.2.3 Temperaturabhängige Strukturmessungen

Im Temperaturbereich zwischen $100\text{K} < T < 200\text{K}$ findet beim 25nm Film (LSM_F6) ein struktureller Phasenübergang statt. Die bei Raumtemperatur triklin Struktur (ähnlich der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Symmetrie) wechselt zu einer monoklinen Struktur (ähnlich der orthorhombischen $Pbnm$ -Symmetrie). Den strukturellen Phasenübergang beobachtet man insbesondere anhand der Film-Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung ($(0,0,L')$ -Reflexe), bei welchen mit sinkender Temperatur die Intensität der Satellitenpeaks nahezu verschwindet, während gleichzeitig die Intensität des zentralen Peaks deutlich ansteigt. Die \vec{Q} -Position der Peakmaxima der spekulären Film-Bragg-Reflexe ändert sich beim Phasenübergang dagegen nicht.

Abbildung 7.46 zeigt (in logarithmischer Skala) das Intensitätsprofil in K-Richtung des $(0,0,4)$ -Film-Bragg-Reflexe bei $T=290\text{K}$ und bei $T=10\text{K}$, sowie die in K-Richtung integrierten Intensitäten des zentralen Filmpeaks und eines Satellitenpeaks 1. Ordnung. Man kann erkennen, dass der Zentralpeak mit dem Abkühlen auf unter $T=100\text{K}$ um den Faktor 8 größer wird, während der Satellitenpeak 1. Ordnung gleichzeitig um den Faktor 10 kleiner wird. Der Satellitenpeak 2. Ordnung, dessen integrierte Intensität bei Raumtemperatur halb so groß wie die des Satellitenpeaks 1. Ordnung ist, verschwindet bei tiefen Temperaturen im Untergrund.

Bei der zu erwartenden monoklinen Struktur (ähnlich der orthorhombischen) mit einer Verzwilligung in der Grenzflächenebene würde man entsprechend den Modellen der Kapitel 5.1.2 und 5.3.3 annehmen, dass überhaupt keine Satellitenpeaks bei den $(0,0,L')$ -Reflexen zu sehen wären. Der immer noch zu beobachtende Satellitenpeak deutet darauf hin, dass der Phasenübergang von der triklinen zur monoklinen Struktur nicht vollständig in der ganzen Probe stattfindet, sondern dass es Bereiche gibt, die auch bei $T=10\text{K}$ noch triklin bleiben. Aufgrund der Ergebnisse der Diffraktion-Kontrast-TEM-Aufnahmen und der filmdickenabhängigen Strukturuntersuchung bei Raumtemperatur ist anzunehmen, dass sich diese Bereiche hauptsächlich in der Nähe der Substrat-Film-Grenzfläche befinden. Zum Nachweis müssten allerdings bei $T=10\text{K}$ tiefensensitive Strukturuntersuchungen durchgeführt werden (siehe auch Kapitel 7.2.2).

Bei einem *kubischen* Film-Bragg-Reflex mit nicht-verschwindenden in-plane Komponenten - wie z.B. dem $(2,0,3)$ -Reflex - beobachtet man beim Phasenübergang eine Änderung der L-Position der Peakmaxima.³⁶ In Abbildung 7.47(a) ist die erwartete Aufspaltung der

³⁶Die im Text des Kapitels 7.2.3 beschriebenen und in den Abbildungen 7.47 und 7.48 gezeigten L-Positionen haben **um einen Offset von $\Delta L=0.006r.l.u.$ zu kleinen Wert**. Diese Diskrepanz stammt von der verwendeten, etwas ungenauen Orientierungsmatrix während der Messungen und wurde — im Gegensatz zu den vorigen Abbildungen — nicht nachträglich korrigiert. Daher entsprechen die in diesem Unterkapitel beschriebenen L-Werte: $L=3.010r.l.u.$, $L=3.024r.l.u.$ und $L=3.038r.l.u.$ in Wirklichkeit den Werten (aus den vorigen Abschnitten des Kapitels 7): $L=3.016r.l.u.$, $L=3.030r.l.u.$ und $L=3.044r.l.u.$.

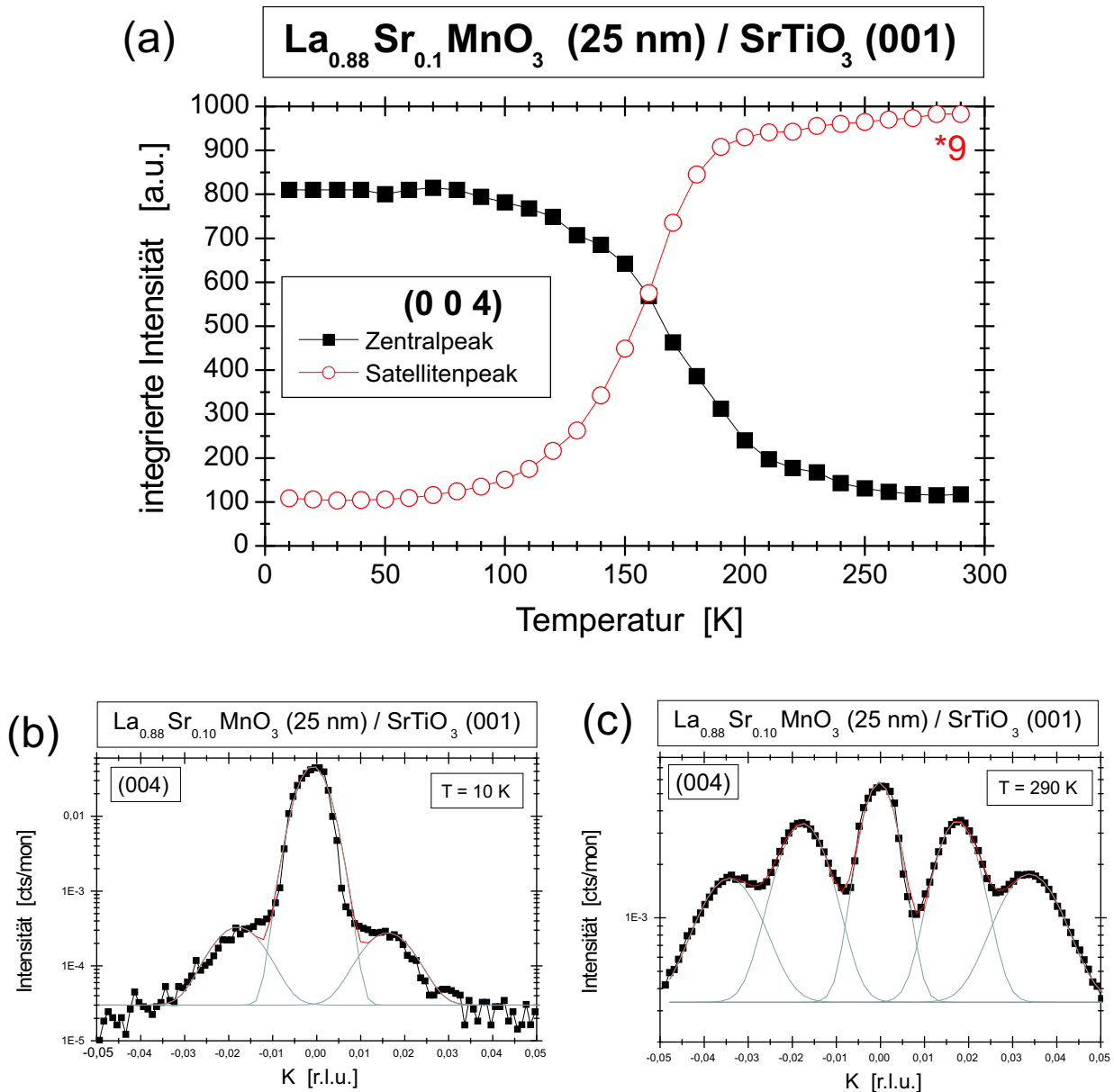


Abbildung 7.46: (a) Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des Zentralpeaks und Satellitenpeaks 1. Ordnung vom (0,0,4)-Bragg-Reflex des 25nm Films LSM_F6. Der Fit zur Bestimmung der integrierten Intensität wurde über dem K-Scan vorgenommen. Intensitätsprofile des K-Scans der (0,0,4)-Bragg-Reflexe bei Temperaturen von (b) $T=10\text{K}$ und (c) $T=290\text{K}$ sind in den beiden darunter liegenden Abbildungen zu sehen.

entsprechenden Zwillingspeaks in der monoklinen und in der triklinen Phase skizziert. Zur Untersuchung der erwarteten L-Aufspaltung wurden die zentralen Filmpeaks dieses Reflexes temperaturabhängig untersucht (siehe Abbildung 7.47). Dazu wurde, ausgehend von der bekannten Peak-Position des stärksten Zentralpeaks bei Raumtemperatur, zuerst in H- und K-Richtung zentriert und entlang des reziproken Gitterstabes (L-Richtung) gemessen. Man beobachtet, dass der bei Raumtemperatur vorhandene Peak bei $L=3.010\text{r.l.u.}$ mit dem Abkühlen verschwindet und der Peak bei $L=3.024\text{r.l.u.}$ dafür deutlich anwächst. Der dritte, bei Raumtemperatur zu erwartende Zentralpeak des Films bei $L=3.038\text{r.l.u.}$ wird dagegen

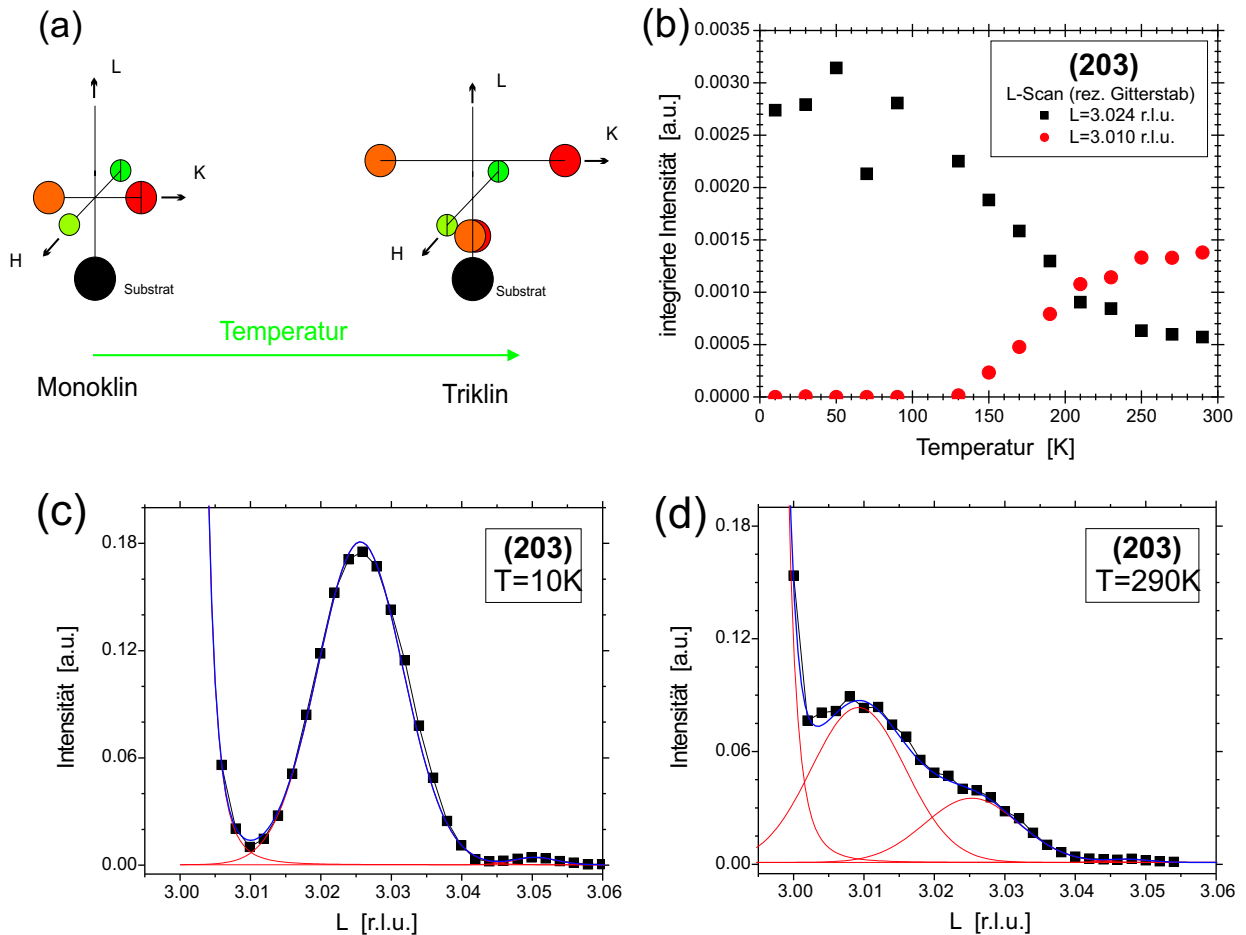


Abbildung 7.47: (a) Skizze der Zwillingspeak-Positionen des (2,0,3)-Bragg-Reflexes in der monoklinen und triklinen Phase, und (b) Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität der Zentralpeaks des (2,0,3)-Bragg-Reflexes bei $L=3.010$ r.l.u. und $L=3.024$ r.l.u. des 25nm Films LSM_F6. Der Fit zur Bestimmung der integrierten Intensität wurde über dem L-Scan vorgenommen, welcher für die Temperaturen (c) $T=10$ K und (d) $T=290$ K in den beiden darunterliegenden Abbildungen zu sehen ist.

nicht beobachtet, weil sich die Intensitätsschwerpunkte von diesen Zwillingsdomänenpaaren bei weiter entfernten $|K|$ -Werten befinden, so dass diese zum Zentralpeak keine nennenswerte Intensität liefern.

Zu betonen ist, dass sich anhand der Fits herausstellte, dass sich der Peak bei $L=3.010$ r.l.u. während des strukturellen Phasenübergangs nicht näher zur Position des $L=3.024$ r.l.u.-Peaks verschiebt. Das bedeutet, dass einzelne Bereiche des Films abrupt von der triklinen zur monoklinen Struktur wechseln müssen, d.h. dass lokal in einzelnen Bereich die Zwillingswinkel der monoklinen Struktur zu den Zwillingswinkel der triklinen Struktur wechseln. Bei einer allmählichen Verschiebung des Zentralpeaks würde die triklone Struktur in die monoklinen Struktur übergehen, indem sich langsam die Winkel der Zellachsen zueinander ändern, d.h., dass sich beim Phasenübergang langsam die Zwillingswinkeln ändern würden.

Eine temperaturabhängige Studie der Satelliten- bzw. Zwillingspeaks des gleichen Bragg-

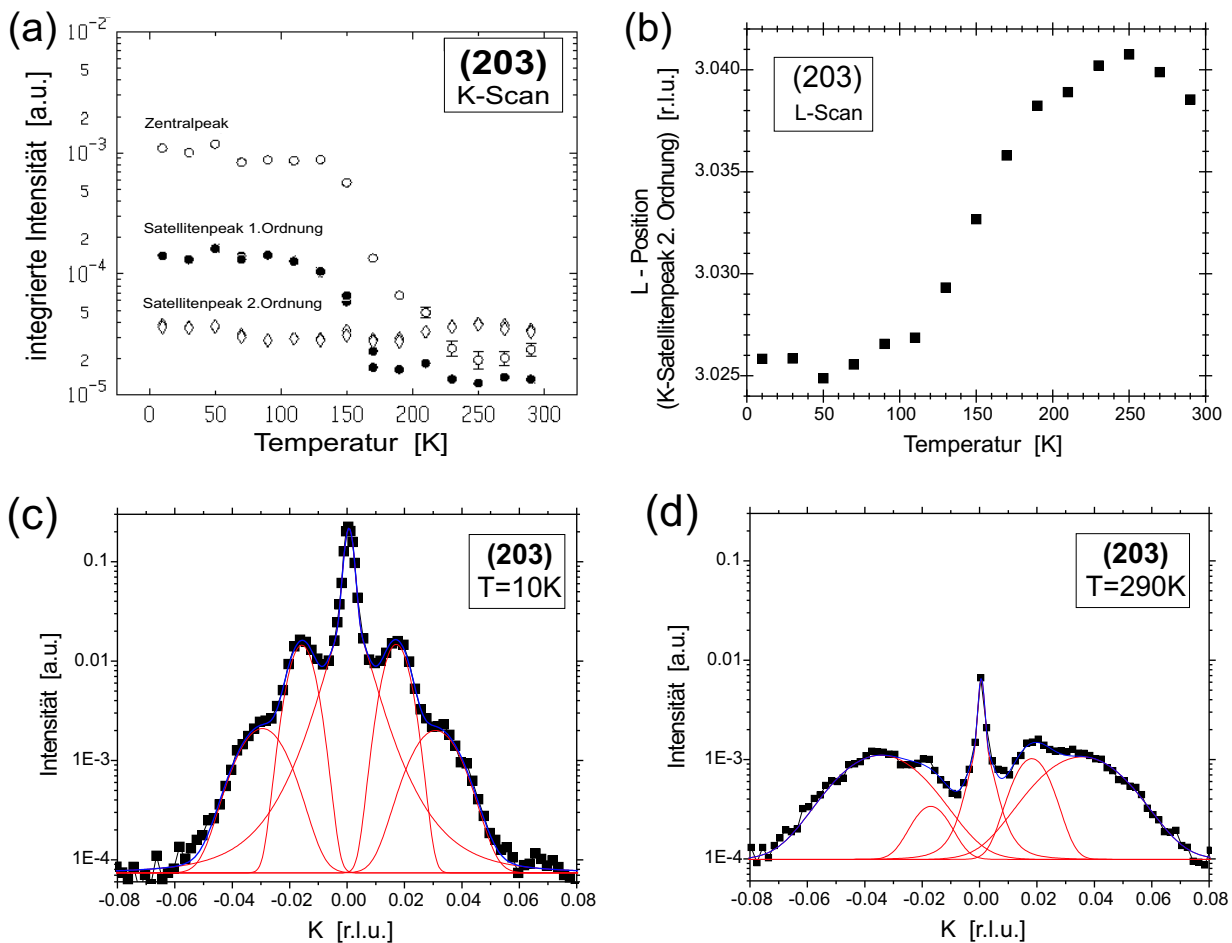


Abbildung 7.48: Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten (aus dem K-Scan) der K-Satellitenpeaks 0., 1. und 2. Ordnung vom (2,0,3)-Bragg-Reflex des 25nm Films LSM_F6. Dabei wurde nur der Satellitenpeak 2. Ordnung zentriert und von dessen Maxima aus ein K-Scan gemessen. In einem weiteren Bild wird die L-Position des Satellitenpeaks 2. Ordnung in Abhängigkeit der Temperatur, sowie die zum Fit verwendeten K-Scans bei $T=10\text{K}$ und $T=290\text{K}$ gezeigt.

Reflexes wurde ebenfalls vorgenommen. Dazu wurden diejenigen Zwillingsdomänenpaare untersucht, von denen man bei Raumtemperatur — ausgehend vom Zentralpeak — in K-Richtung bei großem L-Wert ($L=3.038\text{r.l.u.}$) Peakmaxima beobachten kann. Um eventuelle Überschneidungen mit den anderen Zwillingsdomänenpaare zu vermeiden, deren Satellitenpeaks bei Raumtemperatur in K-Richtung bei $L=3.010\text{r.l.u.}$ liegen, wurde als Ausgangspunkt zur Zentrierung des Peaks (in H- und L-Richtung) ein großer $|K|$ -Wert ($K\approx 0.040\text{r.l.u.}$) gewählt. Diese \vec{Q} -Position liegt zwischen den Satellitenpeaks 2. und 3. Ordnung, bei welchen man für die andere Zwillingsdomänentypen (bei $L=3.010\text{r.l.u.}$) nur eine geringe Peakintensität erwartet wird, so dass man bei der Zentrierung des Peaks in der L-Richtung nur ein Maximum (bei Raumtemperatur bei $L=3.038\text{r.l.u.}$) vorfindet. Die L-Position dieser Zwillings- bzw. Satellitenpeaks wurde zusätzlich zur Intensitätsverteilung in K-Richtung temperaturabhängig gemessen.

Beim Abkühlen zu tieferen Temperaturen, musste der Ausgangspunkt für die Peak-Zentrierung mehrmals zu kleineren $|K|$ -Werten verschoben werden, da sich die Intensitätsschwerpunkte mit dem strukturellen Phasenübergang näher zum reziproken Gitterstab des Substrates verschieben, so dass die Intensität am ursprünglichen Ausgangspunkt kaum über den Untergrundslevel herausragte. Obwohl bei verschiedenen K -Werten an den Flanken der Satellitenpeaks zentriert wurde, sollten die K -Scans den Ergebnissen entsprechen, hätte man immer am gleichen Ort (z.B. Satellitenpeak) zentriert, da sowohl bei trikliner Struktur als auch bei monokliner Struktur die gesamte Intensitätsverteilung eines Zwillingsdomänenpaares bei einem konstanten H - und L -Wert (oder einem konstanten K - und L -Wert) liegt.

Man beobachtet, dass sich der L -Position von 3.038r.l.u. bei trikliner Struktur langsam zum L -Wert $L=3.024$ r.l.u. bei monoklinen Struktur verschiebt. Dabei wurde zwar bei den zur Zentrierung der Satellitenpeaks verwendeten L -Scans immer nur ein Peakmaximum dafür aber eine signifikante Verbreiterung des Maximas im Temperaturbereich des Phasenübergangs beobachtet. Aufgrund der Peakbreiten in L -Richtung wurde zwar ein gewisser Überlapp zwischen den Filmpeaks beider Position gerechnet, jedoch — ähnlich der Abbildung 7.47(d) — wurde bei den L -Scans der Satellitenpeaks eher mit einem Doppelpack (bei $L=3.024$ r.l.u. und bei $L=3.038$ r.l.u.) gerechnet. Stattdessen fand man eine Zunahme der Halbwertsbreite in L -Richtung von $\Delta L=0.016$ r.l.u. oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs auf maximal $\Delta L=0.0225$ r.l.u. während des Phasenübergangs. Diese Tatsache steht aber nicht im Gegensatz zu den temperaturabhängigen Beobachtungen des Zentralpeaks vom (2,0,3)-Reflex (und auch zu den temperaturabhängigen Beobachtungen des monoklinen Überstrukturefflexes (-1,1,3.5)), bei welchen die Fits ergaben, dass sich die L -Positionen der Peakmaxima abrupt von $L=3.010$ r.l.u. zu $L=3.024$ r.l.u. verschieben.³⁷

In Abbildung 7.48(c) und (d) ist die Intensitätsverteilung entlang des K -Scans des (2,0,3)-Reflexes bei einem $L=3.024$ r.l.u. für $T=10$ K (monokline Struktur) und bei $L=3.038$ r.l.u. für $T=290$ K (trikline Struktur) dargestellt. Man beobachtet, dass sich der Intensitätsschwerpunkt (Zwillingspeak-Positionen) bei tiefen Temperaturen in der Nähe des Zentralpeaks befindet, während er bei hohen Temperaturen weiter entfernt, in der Nähe der Satellitenpeaks 2. Ordnung liegt. Entsprechend den Beobachtungen bei $T=110$ K (siehe Kapitel 7.2.2) bleiben beim Satellitenpeak 1. Ordnung der Abstand zum Zentralpeak und seine Halbwertsbreite im gemessenen Temperaturbereich konstant. Dies wurde auch bei einer mit der Temperatur konstant bleibenden Domänenlängenverteilung (L_0 , ΔL) erwartet. Die Verbreiterung des Zentralpeaks bei $T=10$ K ist dagegen ausschließlich eine Folge des Phasenübergangs des SrTiO_3 -Substrates in die tetragonale Struktur.

³⁷Aufgrund der deutlichen Verbreiterung der Halbwertsbreite in L -Richtung während des strukturellen Phasenübergangs steht die kontinuierliche Verschiebung der L -Position der Zwillingspeaks nicht im Widerspruch zu der Annahme, dass sich die Struktur lokal abrupt in die andere Raumgruppe ändert, welche durch die oben erwähnten, anderen Beobachtungen belegt werden.

Die größere Verbreiterung des Satellitenpeaks 2. Ordnung bei $T=290\text{K}$ (als bei $T=10\text{K}$) resultiert aus einem zu stark vereinfachten Fit. In der triklinen Phase wurden die nicht auflösenden Beiträge der Satellitenpeaks 2. Ordnung und 3. Ordnung, welche in diesem Fall nicht zu vernachlässigen sind, unter einen Peak gefittet, während in der monoklinen Phase nur nennenswerte Beiträge vom Satellitenpeak 2. Ordnung zu sehen sind.³⁸ Dementsprechend ist die Aussagekraft für die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten des K-Scans vom (2,0,3)-Reflex sehr gering. Zu sehen ist in erster Linie der Temperaturbereich Phasenübergangs zwischen $T=110\text{K}$ und $T=210\text{K}$.

Die starke Intensitätszunahme des Zentralpeaks und des Satellitenpeaks 1. Ordnung bei Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs rührt weniger von einer veränderten Intensitätsverteilung (Zwillingswinkel), sondern von der Tatsache, dass in der monoklinen Phase zusätzlich das Zwillingsdomänenpaar dazu beiträgt, welches in der triklinen Phase in der K-L-Ebene bei $L=3.010r.l.u.$ liegt.³⁹ Zur Intensität des Zentralpeaks tragen in der monoklinen Phase zusätzlich die beiden Zwillingsdomänenpaartypen bei, deren Intensität in der H-L-Ebene verteilt ist (siehe Skizze in Abbildung 7.47). Die Intensität des Zentralpeaks erhöht sich damit beim Übergang von der triklinen Hochtemperaturphase in die monokline Tieftemperaturphase ungefähr um den Faktor 4 aufgrund der Zunahme an möglichen Streuzentren ($1 \rightarrow 4$ Zwillingsdomänenpaartypen). Im Falle der Satelliten- bzw. der Zwillingspeaks ändert sie sich um den Faktor 2.

Überstruktureflexe des 25nm Films

Des Weiteren wurden der (1.5,0.5,2.5)-Überstruktureflex und der (1,-1,3.5)-Überstruktureflex temperaturabhängig gemessen.

Der (1.5,0.5,2.5)-Überstruktureflex hat, wie die *kubischen* Bragg-Reflexe, Zentral- und Satellitenpeaks, jedoch wegen der kleinen H' -, K' - und L' -Werten findet man keine Zwillingspeaks. Aus Zeitgründen konnte während der Synchrotron-Strahlzeit nicht alle Satelliten- und Zentralpeaks der Reflexe zentriert und temperaturabhängig beobachtet werden. Dies stellte sich bei der Auswertung im nachhinein als wichtig heraus, denn der (1.5,0.5,2.5)-Überstruktureflex, welcher in beiden Phasen zu finden ist, spaltet beim Übergang von der monoklinen zur triklinen Struktur - ähnlich wie beim (-2,0,3)-Bragg-Reflex - seinen Zentralpeak und seine Satellitenpeaks (1. und 2. Ordnung) in vier bzw. zwei Maxima bei verschiedenen L-Werten auf, welche den Reflexen der vier verschiedenen Zwillingsdomänenpaartypen in der triklinen Phase entsprechen. Die Information der Peakmaxima aller Zwillingsdomänenpaartypen

³⁸Entsprechend der Ergebnisse aus dem Modell für periodische Zwillingsdomänenanordnungen beobachtet man bei nicht mehr auflösbaren Satellitenpeaks nur noch den darunterliegenden Zwillingspeak. So kann man sagen, dass bei tiefen Temperaturen der Satellitenpeak 2. Ordnung und bei hohen Temperaturen der Zwillingspeak angefittet wurde.

³⁹Für den Zwillingsdomänenpaartyp in der K-L-Ebene mit $L=3.010r.l.u.$ (trikline Phase) wird nach den Vorhersagen des Modells hauptsächlich ein starker Zentralpeak, aber (fast) keine Satellitenpeaks erwartet.

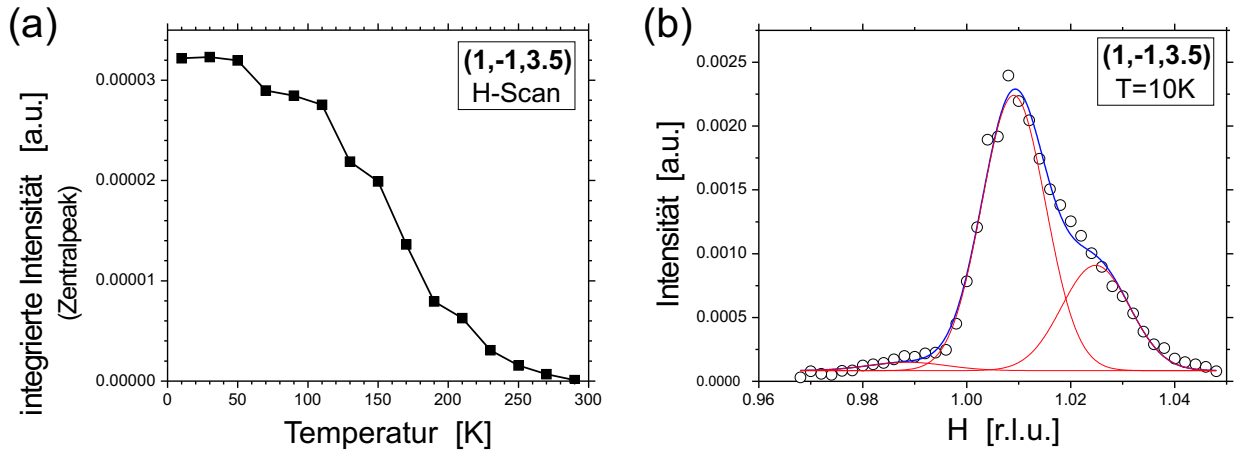


Abbildung 7.49: (a) Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität (Zentralpeak) des (1,-1,3.5)-Reflexes des 25nm Films LSM_F6 und (b) der zum Fit verwendete H-Scan bei T=10K.

wäre aber wichtig, wenn man zusätzliche Information (innere Struktur der Einheitszelle) zu den Gitterkonstanten und Periodizität der Einheitszelle gewinnen möchte.⁴⁰

Im Gegensatz zum (1.5,0.5,2.5)-Überstrukturefflex findet man den (1,-1,3.5)-Überstrukturefflex nur in der monoklinen Phase. Auch dieser Reflex hat neben einem Zentralpeak Satellitenpeaks in H- und K-Richtung, wobei vor allem die Satelliten entlang der H-Richtung eine vergleichsweise hohe Intensität besitzen. Die Intensitätsverteilung ist — wie bei den anderen Überstrukturefflexen des Films — asymmetrisch um den Zentralpeak verteilt (siehe Abbildung 7.49). Das Intensitätsprofil ändert sich — im Gegensatz zum (1.5,0.5,2.5)-Überstrukturefflex — bei Temperaturänderungen nicht, so dass ein gefittetes Profil des H-Scans eines Temperaturwerts als Intensitätsprofil bei der Kurven-Anpassung der H-Scans für die restlichen Temperaturen verwendet werden konnte. (Die im linken Bild von Abbildung 7.49 angegebene integrierte Intensität ist Summe aus den integrierten Intensitäten von Zentral- und Satellitenpeaks 1. Ordnung in H-Richtung.) Man bei dem (1,-1,3.5)-Überstrukturefflex ab T=100K mit zunehmenden Temperatur eine starke Intensitätsabnahme.

Beim Vergleich der integrierten Intensität des (1,-1,3.5)-Reflexes mit denen des Zentralpeaks des (0,0,4)-Reflexes bzw. des Zentralpeaks des (2,0,3)-Reflexes ($L=3.030$ r.l.u.) beobachtet man ähnliche Temperaturverläufe — abgesehen von der Tatsache, dass bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs die Intensität des (1,-1,3.5)-Reflexes statt auf einen endlichen Wert gegen Null geht. Analog zu den beiden anderen Temperaturkurven unterstützt die stetige Intensitätsabnahme des (1,-1,3.5)-Reflexes im gesamten Temperaturbereich des strukturellen Phasenübergangs ($100\text{K} < T < 200\text{K}$) und das Verschwinden des Peaks erst bei $T \approx 200\text{K}$ die Hypothese, dass im Temperaturintervall des Phasenübergangs einzelne

⁴⁰Die einzige neue Information zu diesem Überstrukturefflex war die Beobachtung einer Änderung der Asymmetrie in der Intensitätsverteilung beim strukturellen Phasenübergang. Jedoch wird dies bei einer Änderung der Raumgruppe auch erwartet.

Bereiche des Films abrupt von monokliner zu trikliner Struktur wechseln (und umgekehrt). Das heißt: Die beobachteten Intensitätsverteilungen im Phasenübergangsbereich stammen von zwei verschiedenen, gleichzeitig auftretenden strukturellen Phasen (triklin und monoklin). Es wird angenommen, dass aufgrund des inhomogen verteilten Verspannungsprofils des Films die strukturellen Übergangstemperaturen vom Abstand zur Substratgrenzfläche abhängen. Da bei den Röntgenstreuungsmessungen über die gesamte Probe gemittelt wird, beobachtet man einen über ein breites Temperaturintervall verteilten strukturellen Phasenübergang.

Die alternative Überlegung zum strukturellen Phasenübergang wäre, dass die sich beim Übergang von monokliner zu trikliner Phase die pseudo-kubischen a-b-Ebenen **allmählich** (d.h. kontinuierlich) bezüglich der entsprechenden Substratebenen verkippen. Jedoch diese Annahme führt beim Vergleich der Temperaturabhängigkeit vom Satellitenpeak des (0,0,4)-Reflexes mit dem (1,-1,3.5)-Überstruktureflexes zu Widersprüchen. Würden mit steigender Temperatur die a-b-Ebenen des Films im Übergangstemperaturbereich stetig zunehmend verkippen, so müsste der monokline Überstruktureflex (1,-1,3.5) bereits bei der unteren Phasenübergangsgrenze verschwunden sein, während die Satellitenpeaks des (0,0,4)-Reflexes erst ab dieser Temperatur Werte ungleich Null annehmen können. Denn die Satellitenpeaks sind nur vorhanden, wenn die a-b-Filmebene leicht zur Substrat-Referenz verkippt ist ($slope_z \neq 0$). Da aber beide Intensitäten im Temperaturbereich des Phasenübergangs von Null verschieden sind, kann die alternative Überlegung nicht korrekt sein.

7.3 Struktur des 75nm Films

7.3.1 Struktur bei T=150K

Vom 75nm Film LSM_F4 wurden bei einer Temperatur T=150K einige Reflexe untersucht, um die Struktur der Tieftemperaturphase herauszufinden. Die Temperatur wurde so gewählt, dass sie unterhalb dem Bereich des strukturellen Phasenüberganges des Filmes, aber oberhalb des strukturellen Phasenüberganges des Substrates ($T' \approx 105\text{K}$) liegt.

Die Abbildung 7.50 zeigt ein Skizze zu den untersuchten Reflexe und den gefundenen Peaks bei T=150K. Diejenigen Reflexe, welche nicht untersucht wurden, sind mit einem Fragezeichen notiert. Zu beachten ist, dass an den Reflex-Positionen $(0,0,3.5)$, $(-0.5,0,3.5)$, $(0,0.5,3.5)$, $(-1,0.5,3.5)$, $(-0.5,0.5,4)$ und $(-1.5,0.5,4)$ keine Peaks gefunden wurden. Grund kann sein, dass sie entweder zu schwach sind, um detektiert zu werden, oder dass sie wegen der Auswahlregeln der Raumgruppe verboten sind.

Bei Temperaturen unterhalb des strukturellen Phasenübergangs haben die Film-Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung keine Satelliten- oder Zwillingspeaks (siehe $(0,0,4)$ -Reflex in

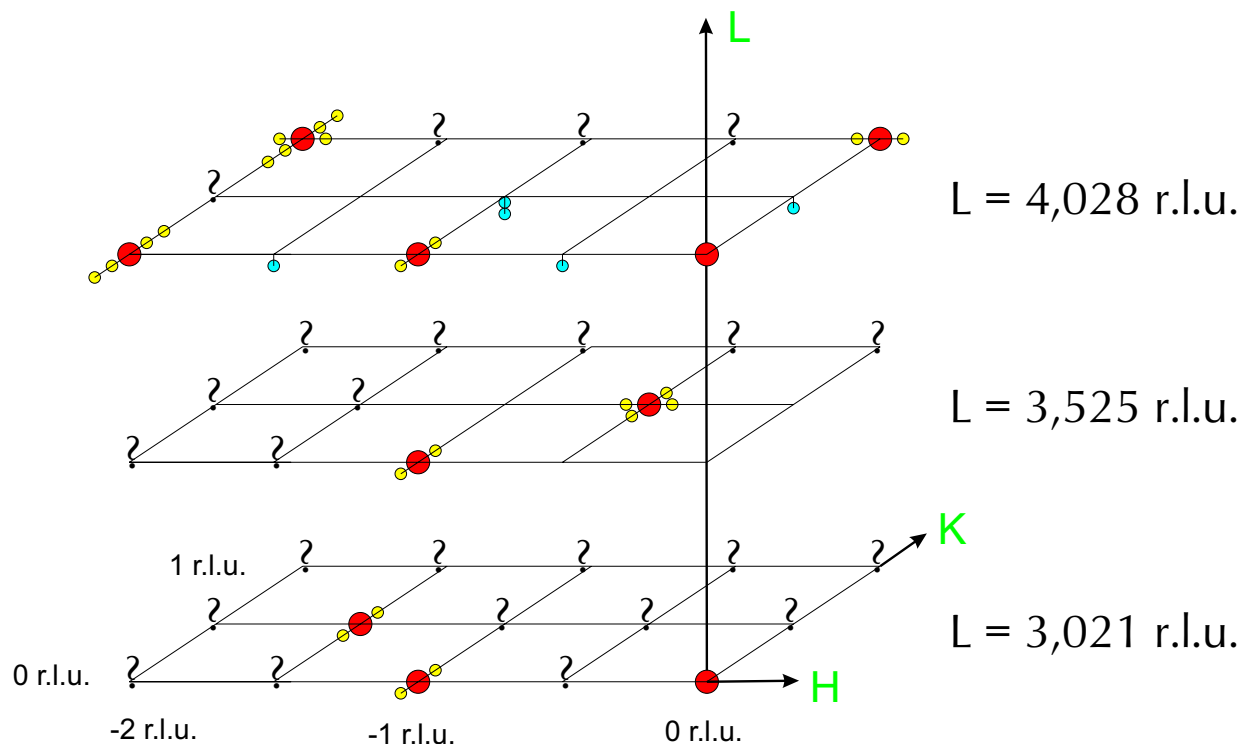


Abbildung 7.50: Skizze der Positionen der gefundenen Peakmaxima des 75nm dicken Films (LSM_F4) bei T=150K. Die Film-Reflexe, welche auf der Skizze nicht untersucht wurden, sind mit einem Fragezeichen (?) gekennzeichnet. Die L-Werte der Filmebenen sind in der Skizze angegeben. Gefundene Peaks mit anderen L-Positionen (blaue Kreise) wurden entsprechend mit vertikalen Verbindungslinien zu den Filmebenen eingezeichnet.

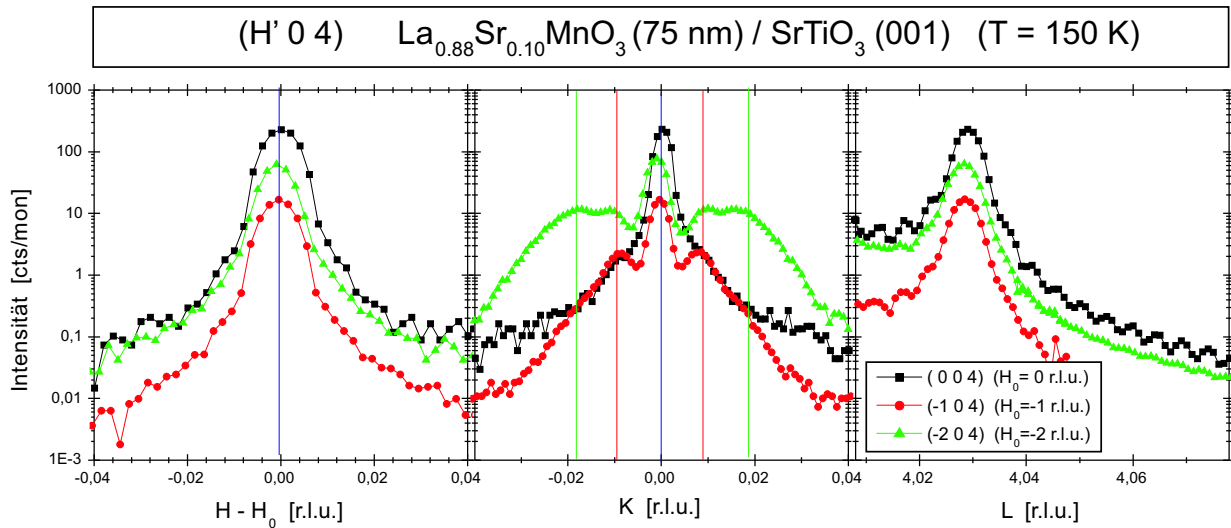


Abbildung 7.51: H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (0,0,4), (-1,0,4) und (-2,0,4)-Reflexe des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150\text{K}$. Die Positionen der zu beobachtenden Zentral- bzw. Satellitenpeaks sind in den H- und K-Scans durch vertikale Linien gekennzeichnet. Zur Darstellung der H-Scans wurden die H-Positionen um einen H_0 -Offset von 0r.l.u., -1r.l.u. bzw. -2r.l.u. subtrahiert.

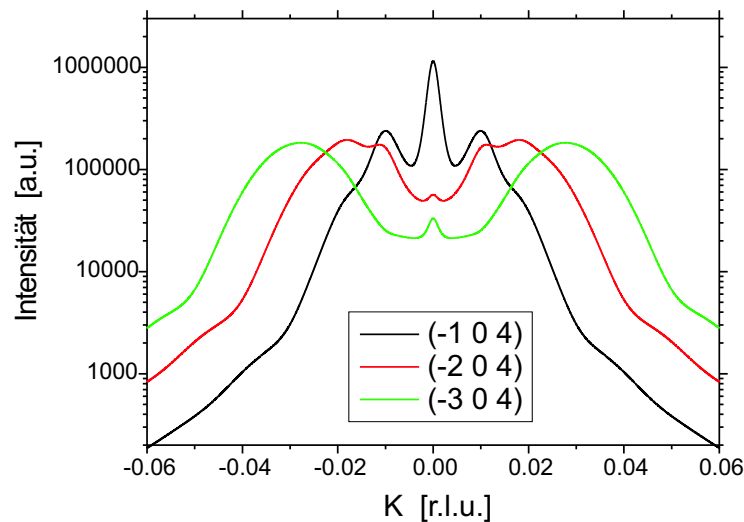


Abbildung 7.52: Berechnete Intensitätsverteilung (K-Richtung) für die Bragg-Reflexe $(H',0,4)$ ($H'=-1,-2,-3$) des 75nm Films in der monoklinen Phase entsprechend dem Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung. Die im Modell verwendeten Parameter sind $L_0=40.00\text{EZ}$, $\Delta L=14.07\text{EZ}$ und $\text{slope}_y=0.0100$.

Abbildung 7.51). Bei Reflexen mit einer nicht verschwindenden in-plane ($|H'|$ -) Komponente (d.h. (-1,0,4) und (-2,0,4)) beobachtet man hingegen in der dazu orthogonalen in-plane (K-) Richtung Satellitenpeaks, deren Intensität und deren Anzahl an zu beobachtenden Ordnungen mit dem Betrag der in-plane Komponente zunehmen. In der in-plane Longitudinalrichtung (d.h. z.B. in H-Richtung des (-1,0,4)-Reflexes) findet man dagegen keine Satellitenpeaks.

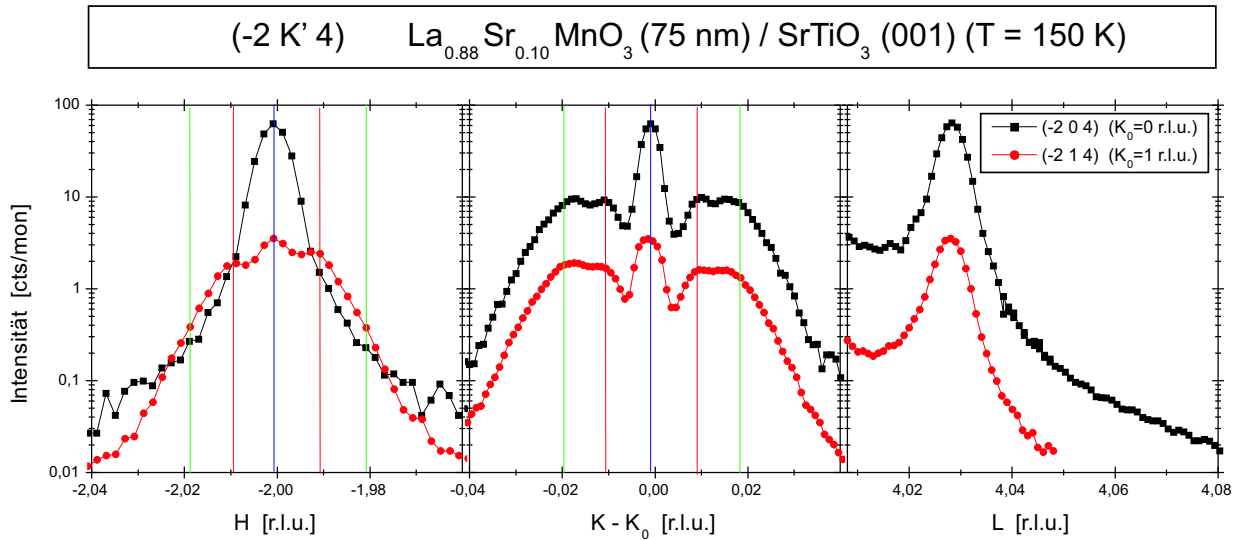


Abbildung 7.53: H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (-2,0,4) und (-2,1,4)-Reflexe des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von T=150K. Die Positionen der zu beobachtenden Zentral- bzw. Satellitenpeaks sind in den H- und K-Scans durch vertikale Linien gekennzeichnet. Zur Darstellung der K-Scans wurden die K-Positionen um einen K_0 -Offset von 0r.l.u. bzw. 1r.l.u. subtrahiert.

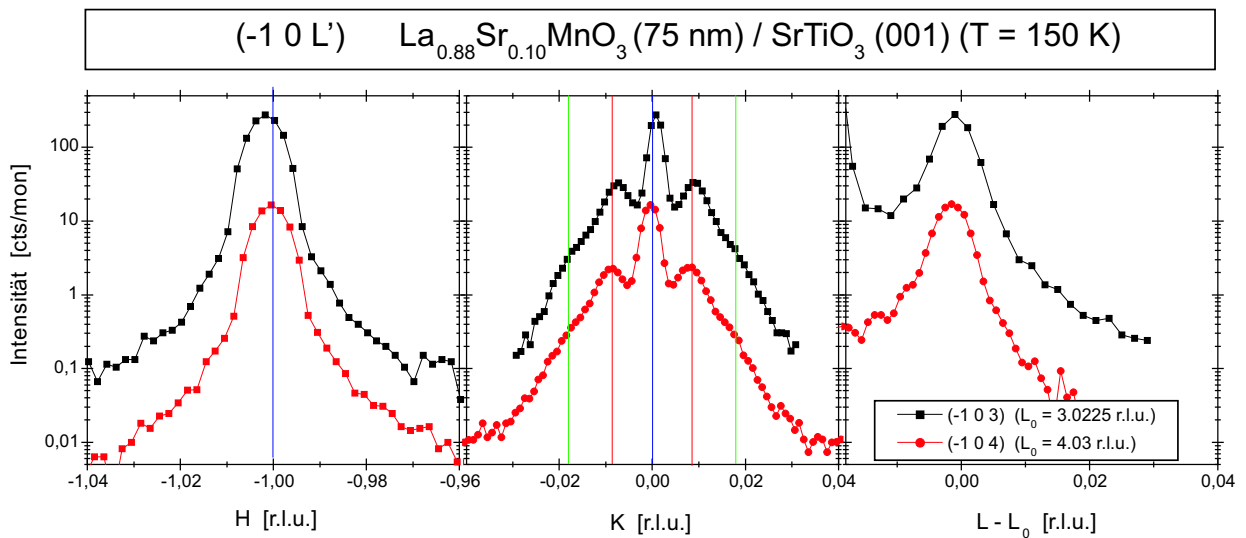


Abbildung 7.54: H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (-1,0,3) und (-1,0,4)-Reflexe des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von T=150K. Die Positionen der zu beobachtenden Zentral- bzw. Satellitenpeaks sind in den H- und K-Scans durch vertikale Linien gekennzeichnet. Zur Darstellung der L-Scans wurden die L-Positionen um einen L_0 -Offset von 3.0225r.l.u. bzw. 4.030r.l.u. subtrahiert.

Sind beide in-plane Miller-Indizes, H' und K' , der Film-Bragg-Reflexe ungleich Null, so findet man Satellitenpeaks, sowohl in den H- als auch den K-Scans (siehe Abbildung 7.53). Vom Index L' zeigt die Filmstruktur bei T=150K dagegen keine Abhängigkeit: In Abbildung 7.54 beobachtet man für die Reflexe (-1,0,3) und (-1,0,4) eine identische Intensitätsverteilung.

Die Filmstruktur des 75nm Films (LSM_F4) bei T=150K ähnelt der monoklinen Struktur des 25nm Films (LSM_F6), welche ebenfalls zu niedrigen Temperaturen (T=110K) ge-

funden wurde. Sie kann ebenfalls mit der kohärenten, (nahezu) periodischen Anordnung von Zwillingsdomänen modelliert werden, wobei in beiden Fällen aufgrund der fehlenden Abhängigkeit vom L'-Index der Intensitätsverteilungen der (H',K',L')-Bragg-Reflexe und aufgrund der Pseudomorphizität des Films seine Gittersymmetrie monoklin sein muss. Der Abstand zwischen den Satellitenpeaks und ihre Halbwertsbreiten ändern sich bei beiden Filmen beim strukturellen Phasenübergang nicht (LSM_F4: $\Delta q=0.009$ r.l.u.), so dass die bei Raumtemperatur bestimmte Zwillingsdomänenverteilung und ihre Parameter L_0 und ΔL auch bei $T=150$ K den gleichen Wert haben. Lediglich der Zwillingswinkel ändert sich beim Übergang in der Tieftemperaturphase. Beim 75nm Film ist für die monokline Struktur der Zwillingswinkel $\Phi_y=0.55^\circ$ ($slope_y=0.0100$) gefunden worden ($slope_z=0$, $sepL=0$).

Besonders hervorzuheben ist das Vorhandensein von Zentralpeak und Satellitenpeaks beim (-2,1,4)-Reflex des 75nm Filmes (in Abbildung 7.53), welche aufgrund der periodischen Anordnung der Zwillingsdomänen entstehen und welche beim dickeren, ebenfalls monoklinen 360nm Film (C4_LSM1) nicht beobachtet wurden. Beim 360nm Film C4_LSM1 fand man stattdessen beim (-2,1,4)-Reflex von dieser gedachten Stelle in positiver wie negativer H- und K-Richtung ausschließlich Zwillingspeaks jedoch keine Satelliten-/Zentralpeaks, weil die Zwillingsdomänen im Großteil des 360nm Films mit den benachbarten Filmlagen keine verspannte Struktur bilden, so dass sie sich nicht periodisch anordnen müssen.

Überstruktureffekte des 75nm Films

Bei $T=150$ K wurden im 75nm Film (LSM_F4) Überstruktureffekte vom Typ (Halb, Halb, Halb) wie z.B. der (-0.5,0.5,3.5)-Reflex gefunden, welche ebenfalls Satellitenpeaks in H- und K-Richtung besitzen (siehe Abbildung 7.55). Diese Reflexe kommen allerdings sowohl in der monoklinen als auch in der triklinen Phase vor.

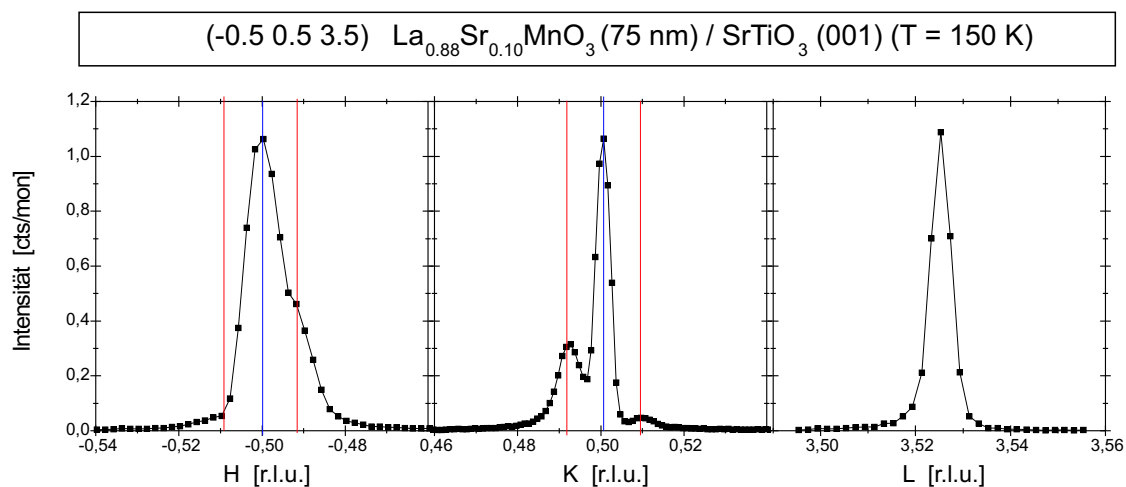


Abbildung 7.55: H-, K- und L-Scans um den zentralen Filmpeak des Überstruktureffektes (-0.5,0.5,3.5) des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150$ K.

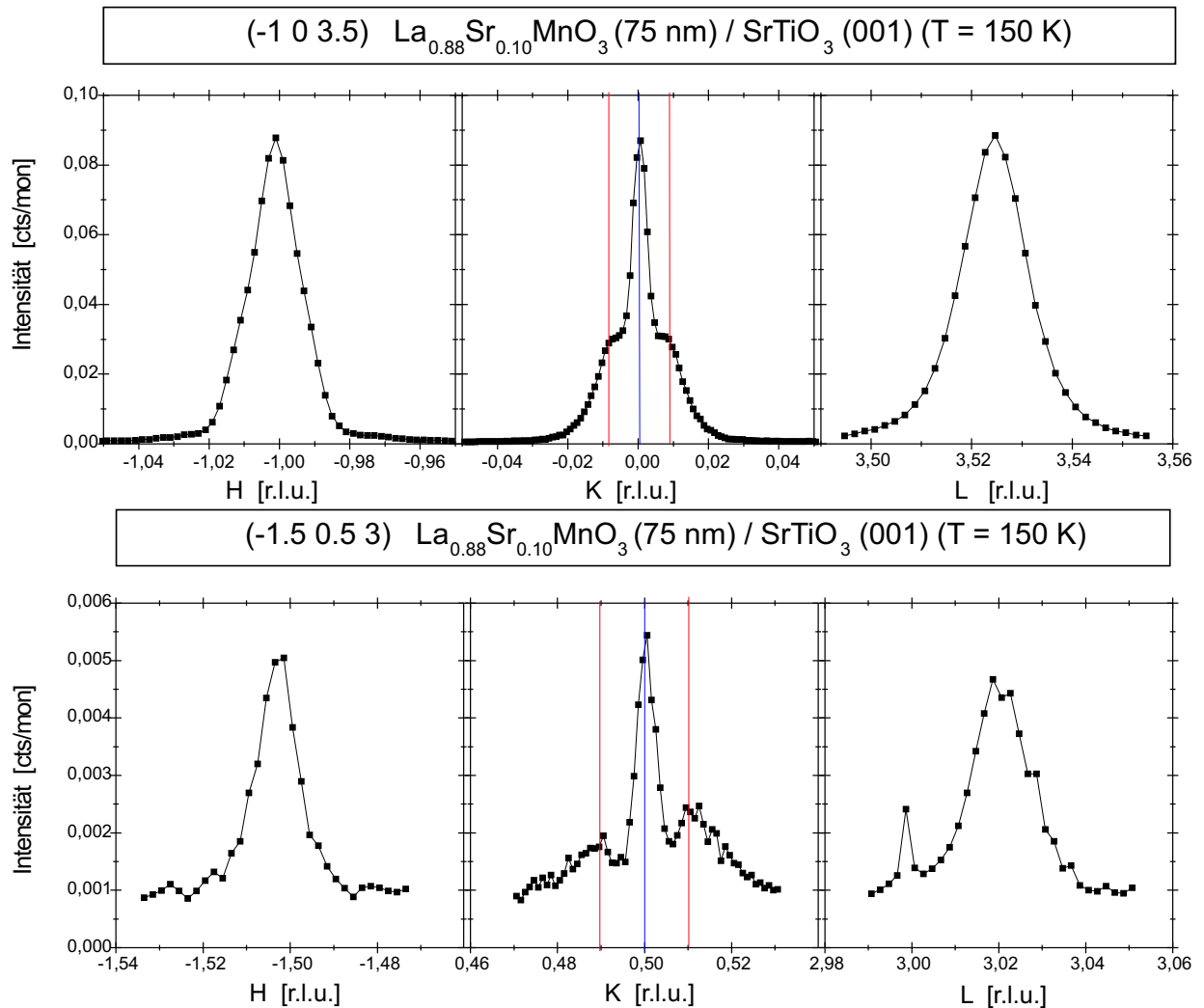


Abbildung 7.56: H-, K- und L-Scans um die zentralen Filmpeaks der monoklinen Überstrukturreflexe $(-1,0,3.5)$ und $(-1.5,0.5,3)$ des 75nm Films LSM.F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150$ K.

Des Weiteren wurden verschiedene Überstrukturreflexe vom Typ (Halb, Halb, Ganz) und (Ganz, Ganz, Halb), wie $(-1.5, 0.5, 3)$ und $(-1, 0, 3.5)$, beobachtet, welche in der Pbnm-ähnlichen monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ zu erwarten sind, jedoch nicht bei trikliner $F\bar{1}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 7.56). Nicht entdeckt wurden jedoch die Reflexe $(-0.5, 0.5, 4)$ und $(-1.5, 0.5, 4)$, wobei ersterer wegen der Auswahlregeln bei orthorhombischer Pbnm-Symmetrie verboten wäre. Ist aber die monokline $P2_1/m$ -Symmetrie gültig, müssten beide Reflexe prinzipiell beobachtbar sein. Es ist jedoch anzunehmen, dass die beiden Überstrukturreflexe eine zu schwache Intensität aufweisen, um beobachtet werden zu können.

Auch beim gemessenen $(-1.5, 0.5, 3)$ -Reflex gibt es Diskrepanzen zu den theoretischen Erwartungen. Neben den gefundenen Satelliten in K-Richtung wurden — wegen des K'-Indexes ungleich Null — auch Satelliten in K-Richtung erwartet. Die Gründe, dass die H-Satelliten nicht gefunden wurden, sind einerseits auf die geringe Intensität und andererseits auf die schlechte Auflösung in H-Richtung zurückzuführen, so dass sie durch die Präsenz des stärkeren Zentralpeaks an dessen Flanken nicht zu beobachten sind.

Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe

Zusätzlich wurden weitere, sehr schwache Peaks an Positionen wie $(0,0.5,4)$, $(-1,0.5,4)$, $(-0.5,0,4)$ oder $(-1.5,0,4)$ gefunden (siehe Abbildung 7.57), an welchen man keine Reflexe erwarten würde, wenn man davon ausginge, dass der Film aus mehreren Zwillingsindividuen mit monokliner $P2_1/m$ -Filmstruktur besteht, bei welchen die monokline, lange Achse von der Einheitszelle immer in Richtung Oberflächennormale orientiert ist.

Die gefundenen Überstrukturereflexe unterscheiden sich von den anderen Überstrukturereflexen des Films, weil ihre \vec{Q} -Positionen nicht in der Systematik der anderen Reflexe passen. So haben drei dieser Peaks ein Maximum beim L-Wert von ungefähr $L \approx 4.016$ r.l.u. anstatt von $L = 4.028$ r.l.u.. Beim $(-1,0.5,4)$ -Reflex findet man entlang der L-Richtung Maximas bei $L = 4.007$ r.l.u. und bei $L = 4.025$ r.l.u..⁴¹ In der K-Richtung befinden sich die Maxima der Reflexe $(0,0.5,4)$ und $(-1,0.5,4)$ bei $K \approx 0.49$ r.l.u. anstatt bei $K = 0.50$ r.l.u., bzw. in H-Richtung findet man für die Reflexen $(-0.5,0,4)$ und $(-1.5,0,4)$ H-Werte von $H \approx -0.495$ r.l.u. bzw. $H \approx -1.495$ r.l.u. anstelle von $H = -0.5$ r.l.u. bzw. $H = -1.5$ r.l.u..⁴² Die Überstrukturereflexe sind nicht aufgespalten in Zentral-, Satelliten- oder Zwillingspeaks. Außerdem beobachtet man bei diesen Peaks eine deutlich vergrößerte Halbwertsbreite entlang derjenigen Richtung, bei welchem ihr pseudo-kubischer Miller-Index halbzahlig sind, während entlang der anderen beiden Richtungen die Peaks im Vergleich zu den Zentralpeaks anderer Film-Reflexe unmerklich verbreitert sind.⁴³

Diese Überstrukturereflexe könnten bei einer monoklinen $P2_1/m$ -Symmetrie erlaubt sein, wenn man annimmt, dass die lange Achse parallel zu einer in-plane $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Richtung verläuft. So kann der $(0,0.5,4)$ -Reflex in entsprechenden monoklinen Koordinaten mit $(\pm 4, \pm 4, 1)_m$ indiziert werden, wenn die lange monokline Achse entlang der $[0, 1, 0]$ -Richtung gewählt wird. Allerdings würde man erwarten, dass man die Peaks insbesondere wegen ihres unterschiedlichen L-Wertes auch bei anderen Reflexpositionen beobachtbar sein müssten, wenn man davon absieht, dass sie eine zu schwache Intensität haben könnten, um unter den Flanken der Substrat- und anderen Filmpeaks sichtbar hervorzutreten.

Zur Beschreibung der Herkunft dieser Peaks gibt es zwei Hypothesen, wobei in beiden Fällen einige Punkte für und wider dieser Annahmen sprechen:

⁴¹Es wurde bei diesem Reflex nur auf das Maximum mit dem Wert $L = 4.025$ r.l.u. zentriert.

⁴²Die Position dieser Peaks könnte etwas zu den angegebenen Werten verschoben sein, da aufgrund fehlender Messzeit (pro Messpunkt wurde 5 Sekunden lang gemessen) bei diesen schwachen Reflexen auf eine vorherige Zentrierung verzichtet wurde, und stattdessen nur mit Hilfe der in Abbildung 7.57 gezeigten H-, K- und L-Scans zentriert wurde. Jedoch weicht das Maximum dieser Peaks mit Sicherheit von dem Schema der anderen Peaks ab, weil diese Position als Startpunkt der Scans gewählt wurde.

⁴³In Abbildung 7.57 wurde zum Vergleich die ungefähre, instrumentale Auflösung (rote Linien) bei diesen Reflexen gezeigt, welche anhand der Halbwertsbreite des $(-1,0,4)$ -Substrat-Reflexes bei gleicher Probenorientierung wie bei den Messungen dieser Überstrukturereflexe bestimmt wurde.

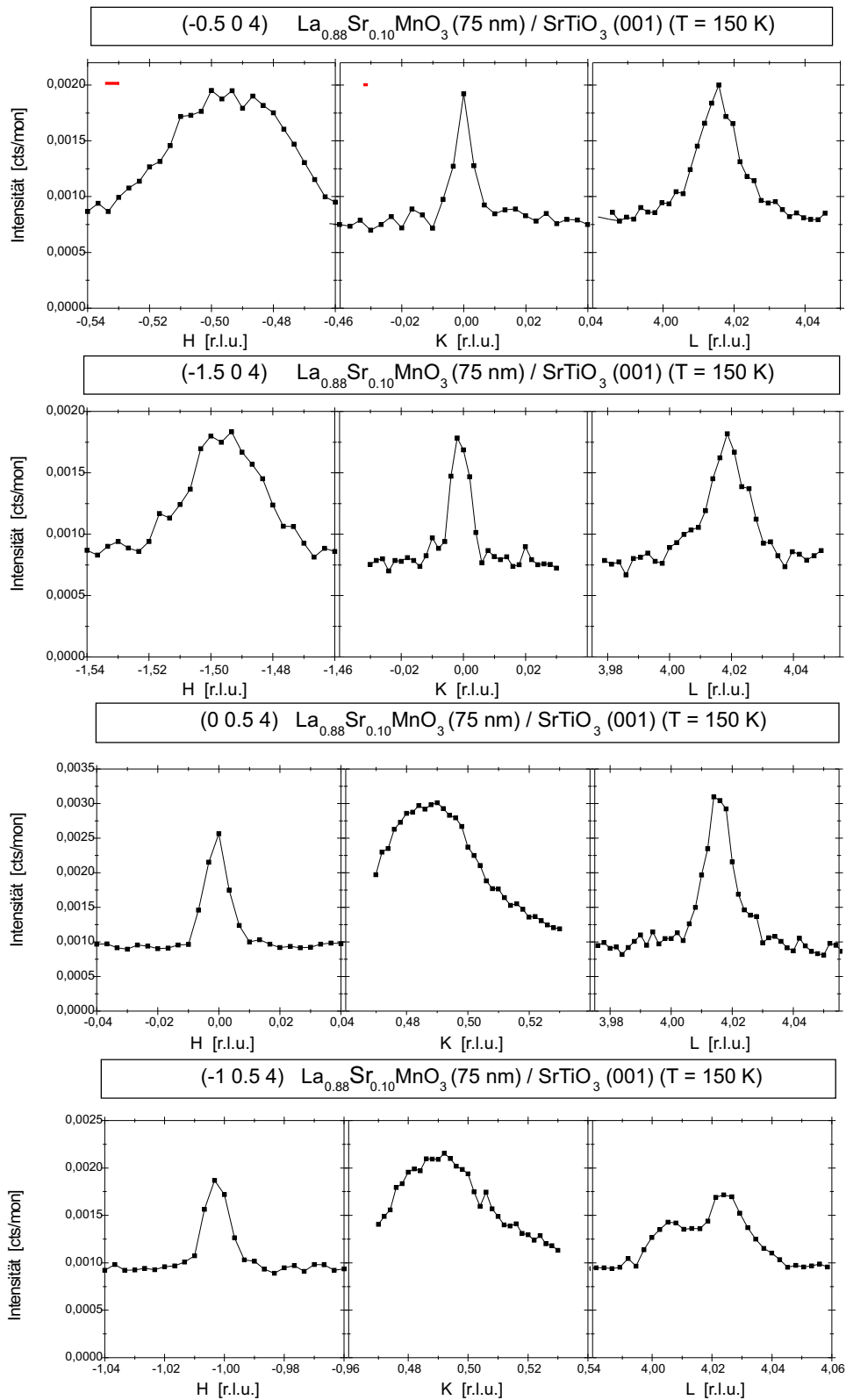


Abbildung 7.57: H-, K- und L-Scans der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe $(-0.5, 0, 4)$, $(0, 0.5, 4)$, $(-1, 0.5, 4)$ und $(-1, 0.5, 4)$ des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150\text{ K}$. Mit roten Linien im H- und K-Scan des $(-0.5, 0, 4)$ -Reflexes ist die instrumentale Auflösung, gemessen am $(-1, 0, 4)$ -Substrat-Reflex, eingezeichnet.

In der **ersten Hypothese** wird angenommen - wie oben erwähnt - dass die Reflexe von weiteren, monoklinen Zwillingindividuen (Minoritätsdomänen) stammen, bei denen die lange monokline Achse in eine der in-plane $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Richtungen orientiert ist.

In diesem Fall könnte eine kohärente, periodische Anordnung von Zwillingdomänen nur entlang der anderen in-plane $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Richtung verlaufen, während entlang der out-of-plane Richtung $[0, 0, 1]$ aufgrund der kleinen Dimension des Films eine periodische Anordnung nicht möglich ist. Allerdings könnten sich die Reflexe von letzterer Domänenorientierung entlang der L-Richtung zu Zwillingsspeaks aufspalten, falls der ganzzahlige in-plane Index des Überstrukturreflexes einen Wert ungleich Null annimmt. Dabei würden deren Domänen nicht kohärent miteinander verbunden sein.

Da bei diesen Reflexen keine Satelliten- und keine Zwillingsspeaks in in-plane Richtung beobachtet wurden, ist ersterer Fall unwahrscheinlich. Da man beim man aber beim $(-1, 0.5, 4)$ -Reflex in L-Richtung eine Aufspaltung in zwei Maxima findet, ist der zweite Fall nicht ausgeschlossen.

Für die Hypothese, dass die Überstrukturreflexe von weitere Zwillingindividuen stammen, sprechen die gefundenen \vec{Q} -Position dieser Reflexe. Sie passen nicht in die Systematik der restlichen Reflexe, d.h. die \vec{Q} -Positionen — insbesondere die Abweichung des L-Wertes — können nicht mit Reflexen mit ganz- oder halbzahligen, pseudo-kubischen Miller-Indizes erreicht werden, wenn man die Einheitszellen der vier bekannten Zwillingindividuen zugrunde legt.

Die große Halbwertsbreite der Reflexe in der in-plane Richtung mit halbzahligen Index deutet bei dieser Hypothese darauf hin, dass die Kohärenzlänge in Richtung der langen c-Achse aufgrund einer großen Gitterfehlانpassung zum Substrat sehr klein sein würde.

Gegen die Hypothese weiterer, monoklinen Zwillingindividuen steht vor allem die Tatsache, dass die gefunden Überstrukturreflexe nur unterhalb 200K zu beobachten sind (siehe Kapitel 7.3.2), aber oberhalb von 200K nicht existieren. Es gibt keine Erklärung dafür, dass Minoritäts-Zwillingdomänen bei höheren Temperaturen verschwinden müssen.

Des Weiteren müsste die Struktur triklin und nicht monoklin sein, wenn man anhand der vier beobachtet Peakpositionen versuchen wollte, die zugrundeliegende Einheitszelle zu rekonstruieren. Nimmt man an, dass die beiden Zwillingindividuenpaare mit der langen Achse in $[1, 0, 0]$ - bzw. $[0, 1, 0]$ -Orientierung die gleiche Struktur haben, so erhält man folgende Achsen der reziproken, pseudo-kubischen Einheitszelle (in [r.l.u.]):

$$\begin{aligned}\vec{a} &= [1, 0, -0.004] \\ \vec{b} &= [0, 1, \pm 0.009] \\ \vec{c} &= [\pm 0.003, 0, 1.004]\end{aligned}$$

Die Achsen der aus den Reflexen ermittelten pseudo-kubischen Einheitszelle sind alle ungleich lang und stehen auch nicht orthogonal zueinander, so dass nur eine triklone Symmetrie in Frage kommt. Die triklone Raumgruppe $F\bar{1}$ hätte nur Reflexe an den Überstrukturpositionen (Halb, Halb, Halb), so blieben nur die triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ oder $P1$ übrig, bei

welchen die Domänen verzerrte Sauerstoff-Oktaeder und/oder verschobene Mn-Kationen hätten.

Die **zweite Hypothese** besagt, dass diese gefundenen Überstruktureffekte — ähnlich wie im Volumenkristall — aufgrund von einer Orbital-Polaron-Ordnung entstanden sind:

Für diese Hypothese der Orbital-Polaron-Ordnung spricht vor allem, dass die Überstruktureffekte ausschließlich bei tiefen Temperaturen unter 200K beobachtet wurden. Des Weiteren würde man wegen der eher kurzreichweitigen Orbital-Polaron-Ordnung auch größere Verbreiterungen dieser Überstruktureffekte erwarten.

Man findet — wegen der Verdopplung der Einheitszelle — Analogien zur Orbital-Polaron-geordneten Gitters des $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ -Volumenkristalls, bei welchem entlang der Richtung der Ladungstreifen die verdoppelte Richtung der triklinen Einheitszelle beobachtet wurde. Sie wurde — entsprechend einer Peierls-Instabilität — als Ursache des Metall-Isolator-Übergangs beim Orbital-Polaron-geordneten Volumenkristall angesehen. Aufgrund der Verdopplung der Filmeinheitszelle wird angenommen, dass es Bereiche gibt, die ebenfalls isolierend sind, aber wegen der starken Verbreiterung des Reflexes in dieser Richtung nur sehr lokal begrenzt sind.

Des Weiteren beobachtet man bei dem Film tatsächlich ein geringfügiges, isolierendes Transportverhalten ($d\rho/dT < 0$) bei tiefen Temperaturen. Dies könnte aufgrund von eher kleinen, embryonalen Bereichen mit Orbital-Polaron-Ordnung stammen, welches aber ansonsten keinen großen Einfluss auf den Großteil des Filmes hat.

Gegen die Orbital-Polaron-Ordnung sprechen die \vec{Q} -Positionen der gefundenen Überstruktureffekte. Man würde bei den Reflexen eine Position erwarten, welche in der Systematik der anderen Reflexe passt. Während wenigstens die in-plane Komponenten wenigstens noch in den Flanken der Überstruktureffekte sich befindet, hat man in der L-Richtung zu große Abweichungen, so dass davon auszugehen ist, dass die Orbital-Polaron-Ordnungseffekte nicht von den hauptsächlich vorkommenden Zwillingseinheiten stammen.

Da beide Hypothesen überzeugende Argumente haben, wird als Konsequenz angenommen, dass die gefundenen Überstruktureffekte von geordneten Orbital-Polaronen stammen, welche aber in selten vorkommenden Domänen liegen müssen. Die starke Verbreiterung entlang der Richtung des halbzahligen Indizes kann aufgrund einer kurzreichweitigen Orbital-Polaron-Ordnung herrühren. Genauso gut können die Domänen selber entlang dieser Richtung sehr klein sein. Zum Beispiel könnten es dünne Domänen, welche zwischen den zwei Domänenanordnung von um 90° zueinander gedrehten Zwillingseinheitenpaare liegen.

7.3.2 Temperaturabhängige Strukturmessungen

Bei der Untersuchung der Filmstruktur in Abhängigkeit von der Proben temperatur wurden folgende Reflexe gewählt: die *kubischen* Bragg-Reflexe (0,0,4) und (-2,1,4), der monokline

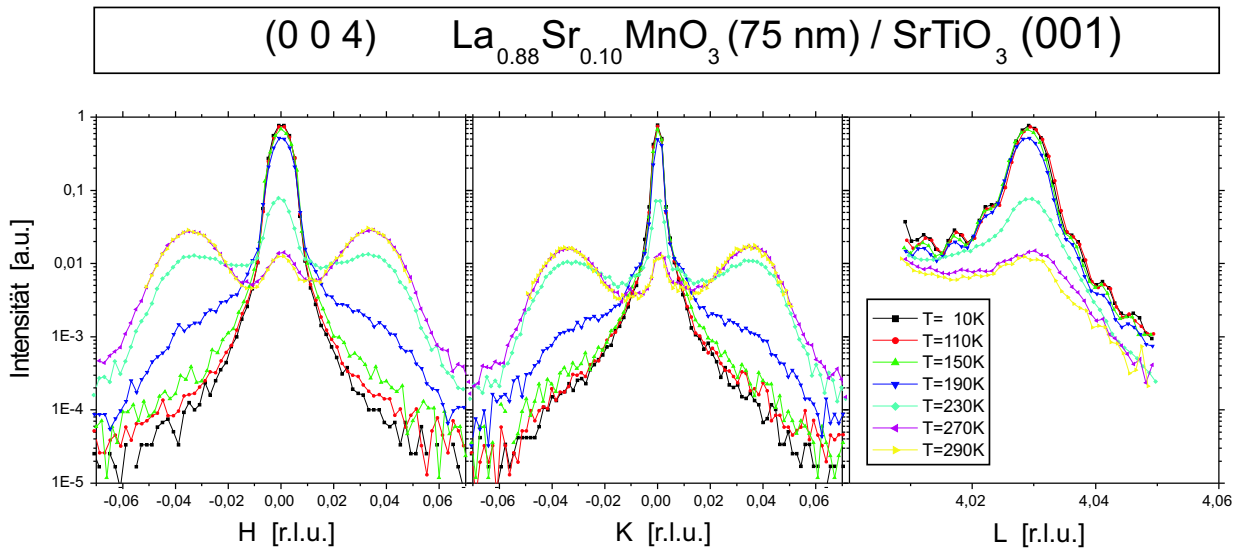


Abbildung 7.58: H-, K- und L-Scans des zentralen Filmpeaks des (0,0,4)-Reflexes des 75nm Films LSM_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K.

Überstrukturefflex $(-1,0,3.5)$ und der Orbital-Polaron-Ordnungsreflex $(0,0.5,4)$.

Beim *kubischen* $(0,0,4)$ -Bragg-Reflex war die Bildung von Zwillingsspeaks beim strukturellen Phasenübergang in Abhängigkeit von der Temperatur von Interesse. Sie wurden bei den Messungen zuvor bei Raumtemperatur gefunden, fehlten aber bei $T=150\text{K}$. Beim Bragg-Reflex $(-2,1,4)$ sollte der Einfluss der in-plane Komponenten untersucht werden. Man erwartete ähnliche \vec{Q} -Abhängigkeiten wie beim 25nm-Film. Daher wurden für die in-plane Miller-Indizes $|H'|$ und $|K'|$ die Werte 1 und 2 gewählt, so dass bereits an einem Peak die Abhängigkeit der in-plane Komponenten bestimmt werden konnte.⁴⁴ Der monokline $(-1,0,3.5)$ -Überstrukturefflex gehört zu einer Gruppe von Reflexen, welche bei monokliner $P2_1/m$ -Symmetrie (ähnlich der $Pbnm$ -Struktur) gefunden werden, aber nicht bei trikliner $F\bar{1}$ -Symmetrie (ähnlich der $R\bar{3}c$ -Struktur) vorkommen. Von Interesse war hauptsächlich die Intensitätsabnahme im Temperaturbereich des strukturellen Phasenübergangs. Der $(0,0.5,4)$ -Reflex wurde als Vertreter für die Orbital-Polaron-Ordnung gewählt. Von Interesse war dabei ebenfalls der Temperaturbereich der Intensitätsabnahme bzw. die Temperatur seines Verschwindens.

Der strukturelle Phasenübergang des 75nm Manganitfilms LSM_F4 findet im Temperaturintervall zwischen 170K und 270K statt (siehe Abbildung 7.62):

Beim spekulären $(0,0,4)$ -Bragg-Reflex verschiebt sich während des strukturellen Phasenübergangs der Schwerpunkt der Intensitätsverteilung vom Zentralpeak bei tiefen Temperaturen zu den Zwillingsspeaks bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs, welche sich im Abstand von $\Delta H=0.035\text{r.l.u.}$ bzw. $\Delta K=0.035\text{r.l.u.}$ vom Zentralpeak befin-

⁴⁴Wegen des Verschwindens des Zentralpeaks des $(-2,1,4)$ -Reflexes bei höheren Temperaturen funktionierte die automatisierte Zentrieroutine der Peaks nicht korrekt. Aus zeitlichen Gründen konnte leider keine Wiederholung dieser Messserie durchgeführt werden.

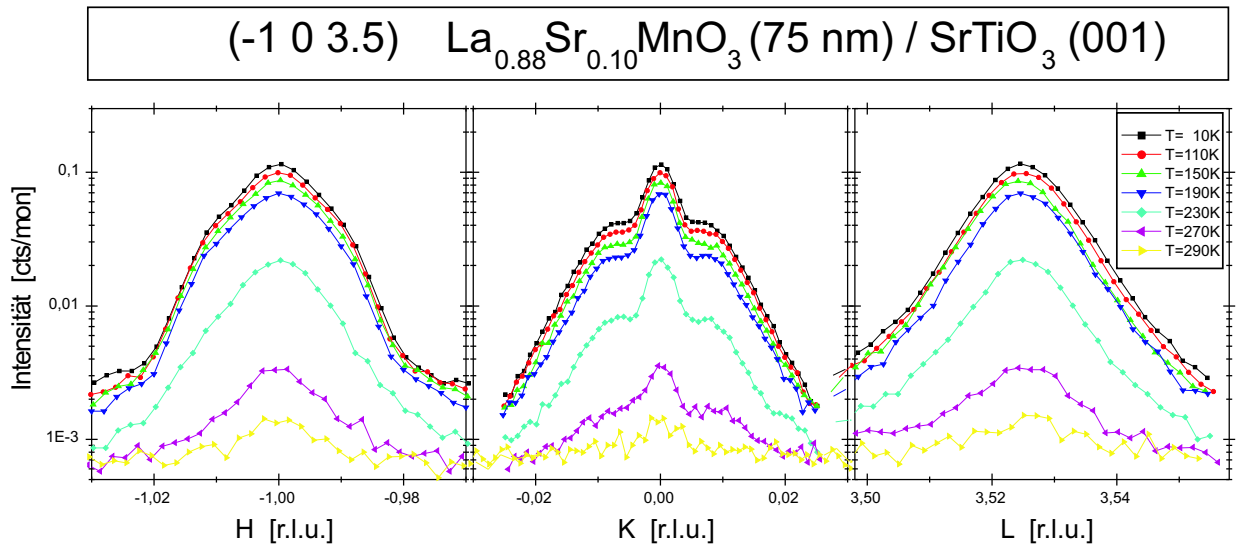


Abbildung 7.59: H-, K- und L-Scans des Zentralpeaks des (-1,0,3.5)-Reflexes des 75nm Films LSM_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K.

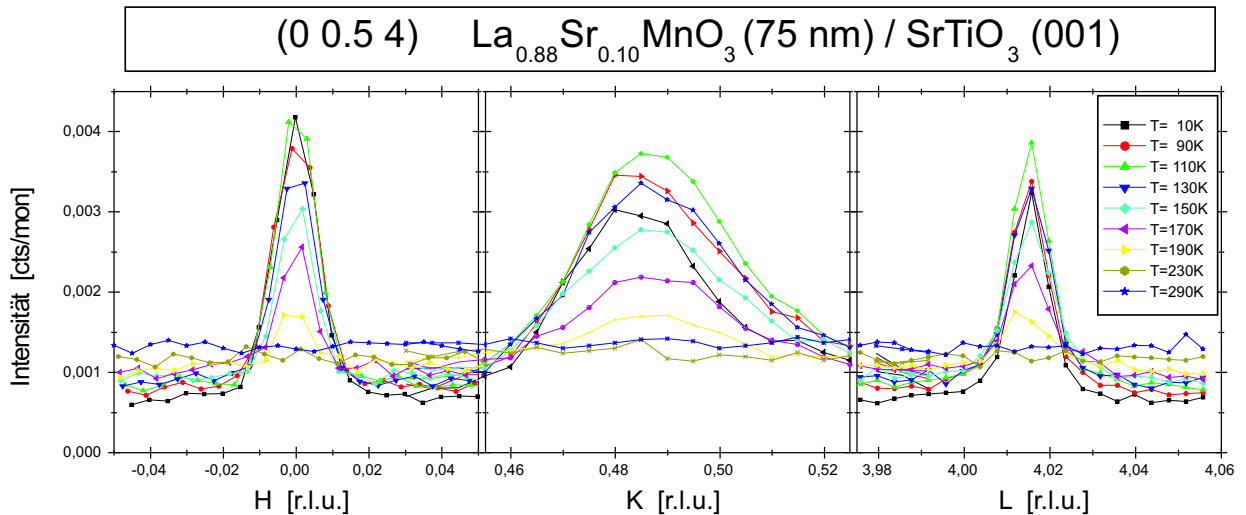


Abbildung 7.60: H-, K- und L-Scans des (0,0.5,4)-Reflexes des 75nm Films LSM_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K. Aufgrund der geringen Intensität und der geringen vorhandenen Messzeit wurden K- und L-Scans zum Zentrieren des Peaks verwendet, so dass ihre Profile nur durch die Flanken des Peaks gehen.

den (siehe Abbildung 7.58). Man erkennt anhand der H- und K-Scans, dass während des Phasenüberganges mit steigender Temperatur die Zwillingsspeaks auf Kosten des Zentralpeaks an Intensität zunehmen, wobei die Positionen der Zwillingsspeaks sich von Beginn an im Abstand $\Delta H = \Delta K = 0.035$ r.l.u. zum Zentralpeak befinden. Dass sich während des Phasenüberganges die Positionen der Zwillingsspeaks nicht verschieben, deren Intensitäten aber trotzdem ändern, deuten auf einen Koexistenzbereich beider struktureller Phasen im strukturellen Phasenübergangsbereich hin. Entsprechendes wurde ebenfalls beim strukturellen Phasenübergang des 25nm Films (LSM_F6) im Temperaturintervall zwischen 100K und 200K beobachtet.

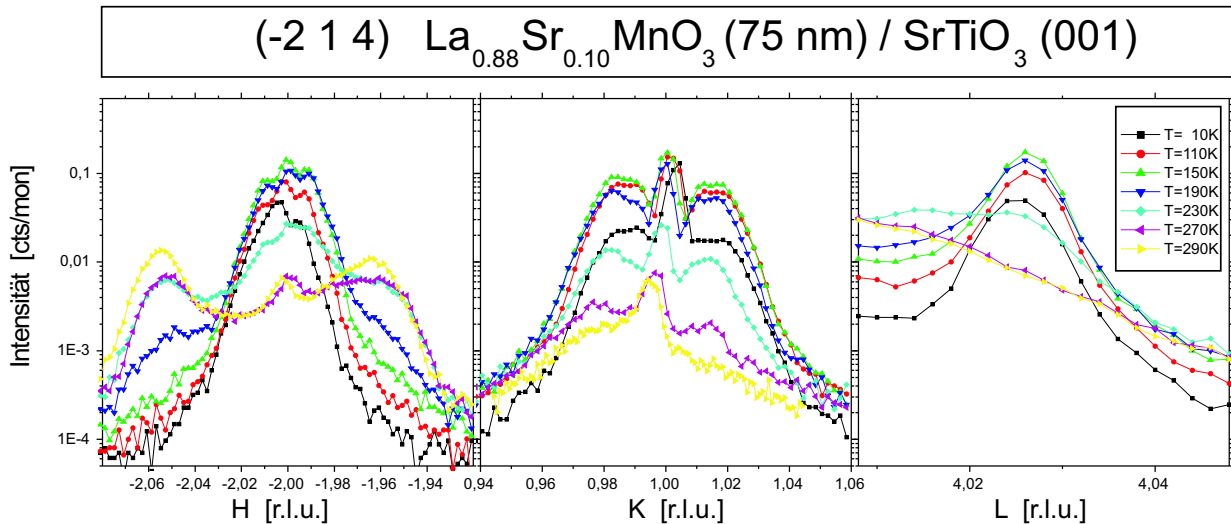


Abbildung 7.61: H-, K- und L-Scans in der Nähe des zentralen Filmpeaks des (-2,1,4)-Reflexes des 75nm Films LSM_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K. Bei diesen Scans wurde nur bei der Temperatur $T=150\text{K}$ zentriert und die resultierenden (H,K,L)-Positionen für die anderen Temperaturen beibehalten.

Durch die Verschiebung des Intensitätsschwerpunktes vom Zentralpeak zu den Zwillingspeaks nehmen mit der Intensitätsverringering des Zentralpeaks auch die Stärke der Laue-Oszillationen auf dem spekulären, reziproken Gitterstab ab (siehe L-Scan in Abbildung 7.58). Zu tiefen Temperaturen (monokline Struktur) beobachtet man daher entlang des L-Scans (reziproker Gitterstab) vor allem die Intensitätsbeiträge des Substrats.

Der monokline Überstrukturreflex (-1,0,3.5), welcher bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs nicht zu finden ist, hat eine Intensitätsverteilung ähnlich den *kubischen* Bragg-Reflexen, welche in Zentralpeak und Satellitenpeaks (1. Ordnung) aufgespalten ist. Man findet bei ihm bereits unterhalb des eigentlichen Phasenübergangsbereich eine Intensitätsabnahme von ca. 30% (bei Vergleich zwischen $T=10\text{K}$ und $T=170\text{K}$). Diese Intensitätsabnahme könnte aufgrund von Gitterschwingungen in der monoklinen Phase verursacht sein (Debye-Waller-Faktor). Im Phasenübergangsbereich ($170\text{K} \leq T \leq 270\text{K}$) nimmt die Intensität dann sehr schnell auf den Wert Null ab (siehe Abbildung 7.62). Das Intensitätsprofil, insbesondere die Peakintensitäten von Zentral- und Satellitenpeak, bleiben dabei im gesamten Temperaturbereich zueinander im gleichen Verhältnis (siehe Abbildung 7.59). Analoges Temperaturverhalten wurde auch beim 25nm Film gefunden (LSM_F6) (*monokliner* Überstrukturreflex (-1,1,3.5)).

Den Orbital-Polaron-Ordnungsreflex (0,0.5,4) findet man ebenfalls nur bei tiefen Temperaturen. Aufgrund der extrem geringen Intensität dieses Reflexes musste pro Messpunkt eine Zeitdauer von mindestens 5 Sekunden (anstatt 1 Sekunde) gezählt werden, um eine ausreichende Statistik zu erhalten. Wegen der geringen, zur Verfügung stehenden Messzeit am Synchrotron wurden daher in diesem Fall keine Peakzentrierung vor dem Aufnehmen

der H-, K- und L-Scans durchgeführt, sondern diese Scans selber zur Zentrierung des Peaks (in der Reihenfolge K-Scan, L-Scans, H-Scan) verwendet. Der H-Scan in Abbildung 7.60 ist somit der einzige Scan, welcher über dem Peakmaximum des (0,0.5,4)-Reflexes verläuft.⁴⁵ Der Temperaturbereich, in welchem dieser Reflex verschwindet, wurde mit $110\text{K} < T < 210\text{K}$ zu niedrigeren Temperaturen als die strukturelle Phasentransformation ($170\text{K} < T < 270\text{K}$, repräsentiert durch die Reflexe (0,0,4) und (-1,0,3.5)) gefunden. Unterhalb von $T=110\text{K}$ bleibt die Intensität näherungsweise konstant. Änderungen von der Halbwertsbreite oder von der Peakposition im Übergangsbereich wurden keine gefunden.

Der Temperatur-Übergangsbereich dieses Reflexes bedarf weiteren Untersuchungen. Unsicherheiten bezüglich Höhe und Position des Peakmaximums und auch der Temperatur seines Verschwindens bestehen, weil die Peakzentrierung nicht vor den eigentlichen Scans durchgeführt wurde und weil die Temperaturmessung aus technischen Gründen (fehlende Messunterstützung) mit einem Makro durchgeführt werden musste.⁴⁶

Wegen der zu dem Zeitpunkt der Messung noch unbekanntem Struktur des 75nm Filmes (und auch des 25nm Filmes) bei Raumtemperatur wurde beim Reflex (-2,1,4) versucht, den Zentralpeak des Filmes zu finden, und von dort aus mit H-, K-, und L-Scans die Satelliten- und Zwillingspeaks temperaturabhängig zu messen. Die Intensitätsverteilung bei $T=150\text{K}$ wurde zuvor schon gefunden. Wie oben erwähnt wurden die temperaturabhängigen Messungen per Makro durchgeführt. Eine Zentrierung mit dem Makro misslang, weil bei Raumtemperatur bei dieser Reflex keinen Zentralpeak (Peakmaximum) hatte (siehe Abbildung 7.61), so dass stattdessen als Notlösung immer der (H,K,L)-Wert (-2.000,1.000,4.026) (in r.l.u.), welcher bei $T=150\text{K}$ die Position des gemessenen Zentralpeaks darstellt, als festen Ausgangspunkt für die H-, K- und L-Scans verwendet wurde. Wegen der thermischen Längenausdehnung des Kupferstabs im Displex bewirkt die feste Winkelvorgabe des Ausgangspunktes, dass sich in Wirklichkeit der Referenzpunkt im \vec{Q} -Raum bei ändernder Temperatur bewegt.

Diese Positionsverschiebungen sind relativ klein, so dass die H-, K-, L-Scans in dem gemessenen Temperaturbereich zwar nicht mehr genau durch das Maximum des Referenzpeaks verlaufen, aber immerhin noch durch dessen Flanke. Man kann daher in den Messungen qualitativ die Veränderung der Intensitätsverteilung mit der Temperatur beobachten kann, aber

⁴⁵Da bei diesem Reflex nicht mehrere Zentrier-Iterationen durchgeführt wurden, ist nicht auszuschließen, dass man sich beim letzten Scan immer noch auf der Flanke des Peaks befindet.

⁴⁶Wegen der thermischen Längenausdehnung des Kupferstabs im Displex verschiebt sich nämlich die Probe bei Temperaturänderungen aus dem Drehzentrum des Diffraktometers, so dass die tatsächlichen Streuwinkel (bei relativ offenen Blenden) und damit auch die echten (H,K,L)-Werte nicht mehr mit den nominellen Winkeln und (H,K,L)-Werten übereinstimmen. Die Verschiebung der Probenposition hätte vermieden werden können, wenn für jeden Temperaturpunkt nachjustiert worden wäre. Leider gab es für diese Justage keine geeignete Motorsteuerung, um sie automatisieren zu können, sondern hätte per Hand nachjustiert werden müssen. Als Notlösung für dieses Problem wurde deshalb für diese Messungen die Probenposition in der Mitte (d.h. $T=150\text{K}$) des zu messenden Temperaturintervalls justiert, um die Abweichungen in der \vec{Q} -Position möglichst klein zu halten.

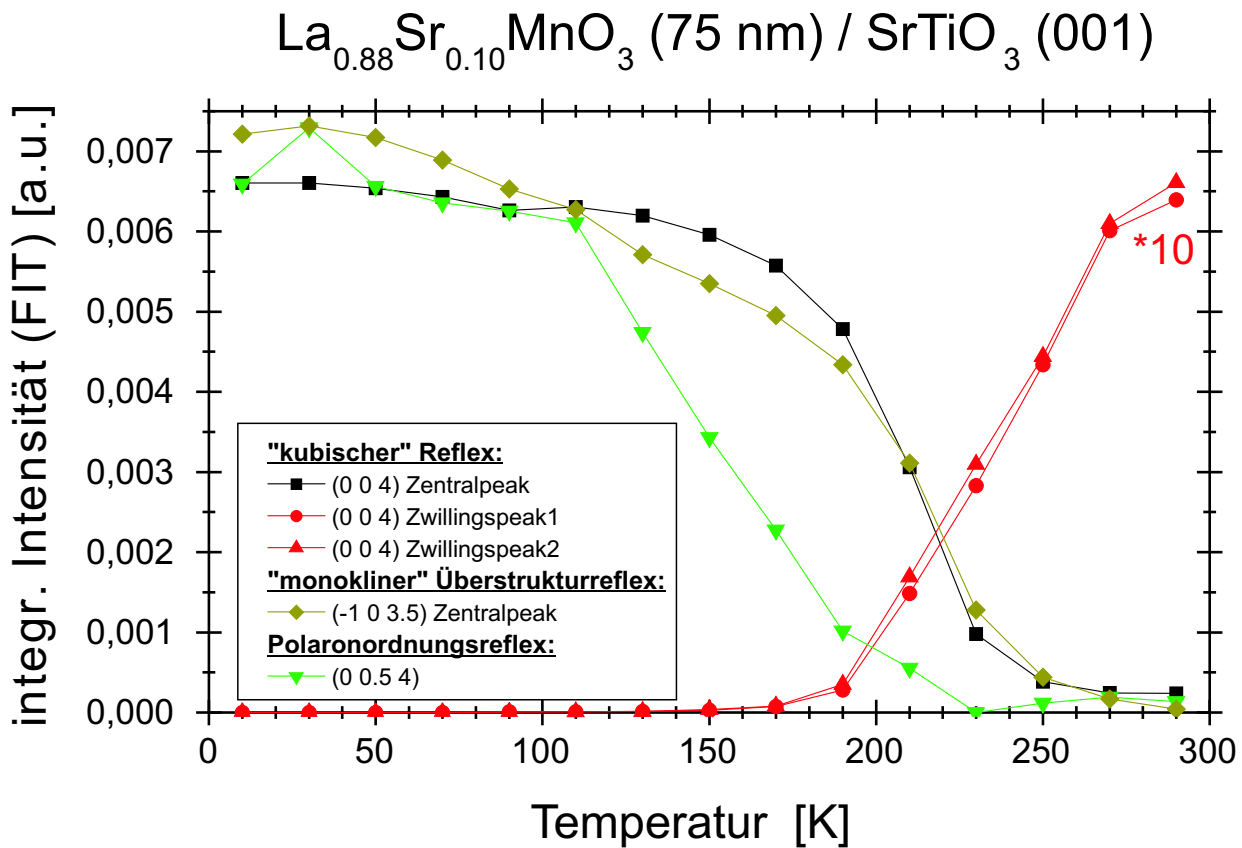


Abbildung 7.62: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten der Peaks der (0,0,4)-, (-1,0,3.5)- und (0,0.5,4)-Bragg-Reflexe des 75nm Films LSM_F4.

eine quantitative Evaluation ist nicht möglich.

Beim (-2,1,4)-Reflex findet man bei tiefen Temperaturen ($T \leq 210\text{K}$) noch Zentral- und Satellitenpeaks (1. Ordnung in H- und 1. + 2. Ordnung in K-Richtung), während diese bei höheren Temperaturen verschwinden. Stattdessen findet man an der Position des Zentralpeaks (fast) nur noch den reziproken Gitterstab des SrTiO_3 -Substratpeaks. Während in K-Richtung bei hohen Temperaturen — aufgrund der \vec{Q} -Verschiebung des Stützpunktes — keine weiteren Maxima beobachtet werden konnten, fand man entlang des H-Scans zwei ungleich hohe (Zwillings-)Peaks, welche asymmetrisch zum reziproken Gitterstab des Substrates liegen (bei $H = -2.054\text{r.l.u.}$ und $H = -1.964\text{r.l.u.}$).

Anzunehmen ist, dass die Asymmetrie der Zwillingspeak-Positionen entlang der H-Richtung lediglich eine Folge dessen ist, dass man nur die Flanken anstatt der Maxima von zwei Zwillingspeaks gemessen hatte (Effekt bei einer anisotropen Auflösungsfunktion). Dies liegt daran, weil die Peakmaxima der Satelliten- und Zwillingspeaks in der triklinen Hochtemperaturphase für diesen Reflex bei anderen L-Werten als in der monoklinen Phase (siehe Kapitel 7.3.3) liegen, so dass der verwendete Ausgangspunkt für die H-, K- und L-Scans bei hohen Temperaturen (trikline Phase) eine sehr ungünstige Wahl war.⁴⁷

⁴⁷Da $|H| = 2\text{r.l.u.}$ gewählt wurde, war bezüglich des Startpunktes die Differenz in L zu groß, um die Satelliten- bzw. Zwillingspeaks im K-Scan beobachten zu können. Dagegen wurde wegen $|K| = 1\text{r.l.u.}$ entlang

7.3.3 Struktur bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur nimmt der 75nm Films (LSM_F4) eine triklin Symmetrie an und ähnelt der Filmstruktur des 25nm Films (LSM_F6) in der Hochtemperaturphase. Es kann ebenfalls das Modell der periodischen Domänenanordnung angewandt werden. Mittelwert L_0 und Standardabweichung ΔL sind die gleichen Werte wie in der monoklinen Phase.

Aufgrund der triklinen Struktur $F\bar{1}$ beobachtet beim 75nm Film nur die *kubischen* Bragg-Reflexe mit nur ganzzahligen Indizes (vom Typ (Ganz,Ganz,Ganz)) und die Überstruktureflexe mit nur halbzahligen Indizes (vom Typ (Halb,Halb,Halb)). Entsprechend dem Zwillings-Modell (in Kapitel 5.1.3 und in Kapitel 5.3.3) findet man die Satelliten- und Zwillingspeaks der Reflexe, vom reziproken Gitterstab (des Substrates) aus gesehen, in der H-L- oder in der K-L-Ebene. Dabei befinden sich die Peaks pro Ebene nur bei maximal zwei verschiedenen L-Werten. Die Intensität ist bei den *kubischen* Reflexen spiegelsymmetrisch (in der H-L- bzw. K-L-Ebene) zum reziproken Gitterstab verteilt (siehe Abbildung 7.63), während bei den Überstruktureflexen (Halb,Halb,Halb) eine symmetrische Positionsverteilung, aber asymmetrische Intensitätsverteilung beobachtet wird.

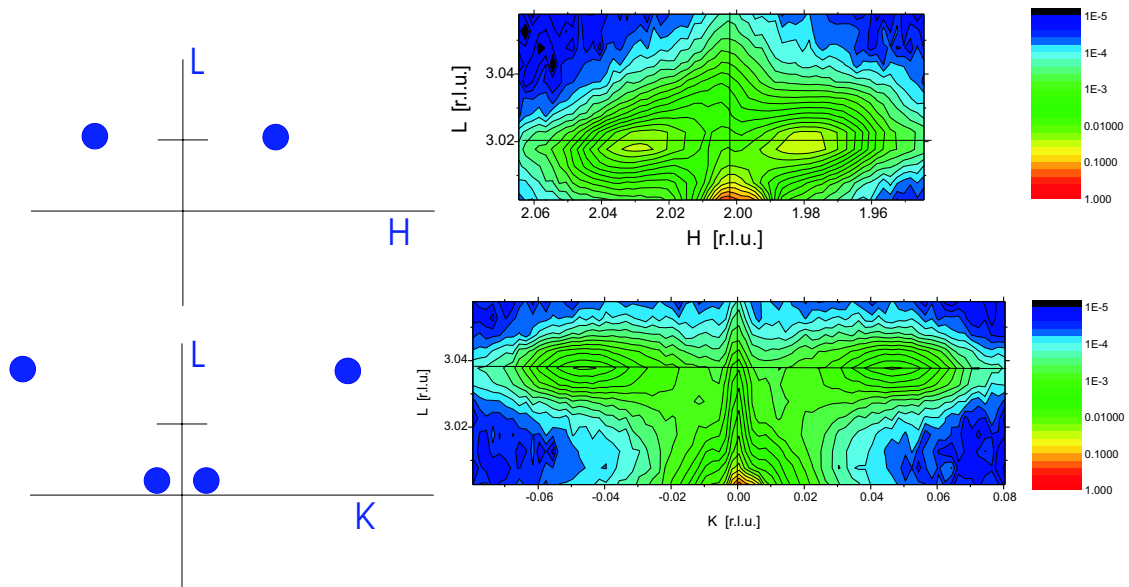


Abbildung 7.63: Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene des *kubischen* (2,0,3)-Film-Bragg-Reflexes des 75nm dicken Mangantitfilms (LSM_F4).

Die Frage, ob der 75nm Film bei Raumtemperatur (im Mittel) pseudomorph zum Substrat steht, kann anhand des (2,0,3)-Bragg-Reflexes, welcher der einzige gemessene, *kubische* Reflex mit einer nicht-verschwindenden in-plane-Komponenten war, nicht eindeutig beantwortet werden. In der H-L-Mappe von Abbildung 7.63(oben) beobachtet man eine Diskrepanz in der in-plane (H-)Position von ca. $\Delta H \approx 0.004$ r.l.u. bezüglich des Substratpeaks ($H=2.000$ r.l.u.) und der mittleren Position zwischen den beiden Zwillingspeaks des Films (Kreuzungspunkt der beiden schwarzen Linien). Allerdings scheint in Abbildung 7.63 genau des H-Scans Zwillingspeaks der triklinen Struktur, wenn auch asymmetrisch verschoben, gefunden.

an diesem H-Wert ($H=1.996$ r.l.u.) der reziproke Gitterstab zu verlaufen, jedoch keiner an der in-plane-Position des $SrTiO_3$ -Substrats ($H=2.000$ r.l.u.). Es ist daher davon auszugehen, dass die Stützvektoren für die HKL-Matrix schlecht gewählt waren, so dass scheinbar die reziproken Gitterstäbe leicht verkippt sind.⁴⁸

Die Überstruktureffekte des Films vom Typ (Halb, Halb, Halb) haben ebenfalls in der H-L- und in der K-L-Ebene bei jeweils zwei verschiedenen L-Werten Satelliten- bzw. Zwillingspeaks. Anhand der H-L- und K-L-Mappen der *kubischen* und der Überstruktureffekte des Films lassen sich die \vec{Q} -Positionen der Zwillingspeaks (vom (H', K', L') -Überstrukturefflex) zu den folgenden Werten in Tabelle 7.4 bestimmen.⁴⁹

H-L-Ebene	Zwillings-individuum 1	Zwillings-individuum 2	Zwillings-individuum 3	Zwillings-individuum 4
H [r.l.u.]	$H'+K'\cdot 0.010+L'\cdot 0.009$	$H'-K'\cdot 0.010-L'\cdot 0.009$	$H'-K'\cdot 0.010+L'\cdot 0.009$	$H'+K'\cdot 0.010-L'\cdot 0.009$
K [r.l.u.]	K'	K'	K'	K'
L [r.l.u.]	$L'\cdot 1.007+K'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007+K'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007-K'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007-K'\cdot 0.008$

K-L-Ebene	Zwillings-individuum 5	Zwillings-individuum 6	Zwillings-individuum 7	Zwillings-individuum 8
H [r.l.u.]	H'	H'	H'	H'
K [r.l.u.]	$K'+H'\cdot 0.010+L'\cdot 0.009$	$K'-H'\cdot 0.010-L'\cdot 0.009$	$K'-H'\cdot 0.010+L'\cdot 0.009$	$K'+H'\cdot 0.010-L'\cdot 0.009$
L [r.l.u.]	$L'\cdot 1.007+H'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007+H'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007-H'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007-H'\cdot 0.008$

Tabelle 7.4: (H,K,L)-Position der Zwillingspeaks vom 75nm Manganit-Film *LSM_F4* (pseudo-kubische Koordinaten) in der H-L-Ebene und in der K-L-Ebene für den Bragg-Reflex (H', K', L') bei Raumtemperatur (H', K', L' halb- oder ganzzahlig)

Die Verteilung der Zwillingspeakpositionen entspricht der Skizze aus Abbildung 5.13. Neben den bereits in Kapitel 7.1 bestimmten Modellparametern erhält man für die triklin Hochtemperaturstruktur des 75nm Films (*LSM_F4*) zusätzlich die Werte $slope_y=0.008$ und $sepL=0.009$.

In Analogie zum Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung und den Messresultaten des 25nm Film *LSM_F6* findet man auch bei den Überstruktureffekten des 75nm Films *LSM_F4* vorwiegend Satellitenpeaks, falls sich die zugehörigen Zwillingspeaks in geringem Abstand zum Zentralpeak befinden ($|H - H'|$ bzw. $|K - K'|$ klein), während man

⁴⁸Ein weiteres Indiz für die schlecht gewählte Gittermatrix sind die geringfügig verschiedenen L-Werte der beiden Zwillingspeaks, und die H-Position ($H\approx 2.004$ r.l.u.) des reziproken Gitterstabes beim Wert $L=3.058$ r.l.u. (siehe vertikale, schwarze Linie in der H-L-Mappe (Abbildung 7.63)).

⁴⁹Im Gegensatz zu den *kubischen* Bragg-Reflexen findet man in der Nähe der Film- Überstruktureffekte keinen Substratpeak. Daher konnte die nachträgliche Korrektur \vec{Q} -Positionen der Filmpeaks nicht anhand des Substrat-Reflexes vorgenommen werden. Es wurde stattdessen - anhand der Informationen der *kubischen* Film-Bragg-Reflexe - die L-Komponenten und, unter Annahme des im Mittel pseudomorphen Filmwachstums, die H- und K-Komponenten der Filmpeaks nachträglich korrigiert. So wurde z.B. die \vec{Q} -Position des Zentralpeaks vom $(1.5, -0.5, 3.5)$ -Überstrukturefflex auf die Werte $H=1.500$ r.l.u. und $K=-0.500$ r.l.u. translatiert. Der L-Wert wurde mit Hilfe der Peakpositionen der $(0,0,3)$ - und $(2,0,3)$ -Film-Reflexe bestimmt.

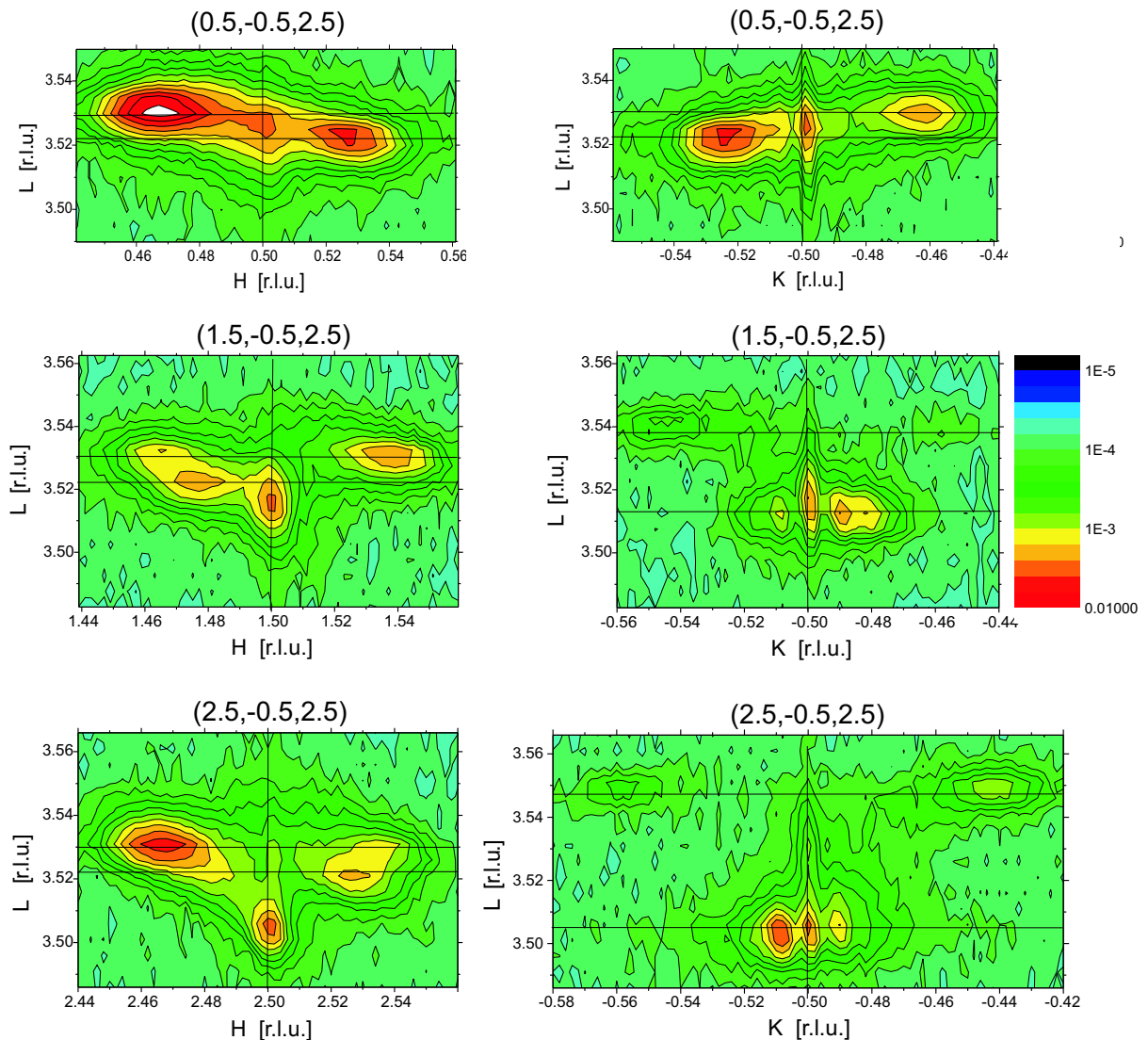


Abbildung 7.64: Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene der Überstrukturefflexe (0,5,-0,5,3,5), (1,5,-0,5,3,5) und (2,5,-0,5,3,5) (von oben nach unten) des 75nm dicken Manganitfilms (LSM_F4).

vorwiegend Zwillingsspeaks beobachtet, falls die Abstände groß sind (siehe Abbildungen 7.64 und 7.65).

Die asymmetrische Intensitätsverteilung der Überstrukturefflexe kann — im Gegensatz zum 25nm Film LSM_F6 — aufgrund der H-L- und K-L-Mappen des 75nm Films LSM_F4 detaillierter studiert werden:

Die Intensitätsstärke der Zwillingsspeaks hängt vom Strukturfaktor der triklinen Einheitszelle ab.⁵⁰ Im Gegensatz zu den *kubischen* Reflexen ändern sich bei den Überstrukturefflexen die Absolutwerte der Struktur faktoren deutlich, falls der Negativ-Wert von einem pseudokubischen Index gewählt wird (z.B. Vergleich von $F(H',K',L')$ und $F(-H',K',L')$). Daher kann man bei der Beschreibung der Intensitätsverteilung der Überstrukturefflexe den Struktur-

⁵⁰Beim Vorhandensein von ausschließlich nur Satellitenpeaks bestimmen die (nicht sichtbaren) Zwillingsspeaks ebenfalls die Intensität der Satellitenpeaks, da — wie weiter vorne beschrieben — die Intensitätsverteilung der Zwillingsspeaks wie eine Einhüllende zum Intensitätsprofil der Satellitenpeaks fungiert.

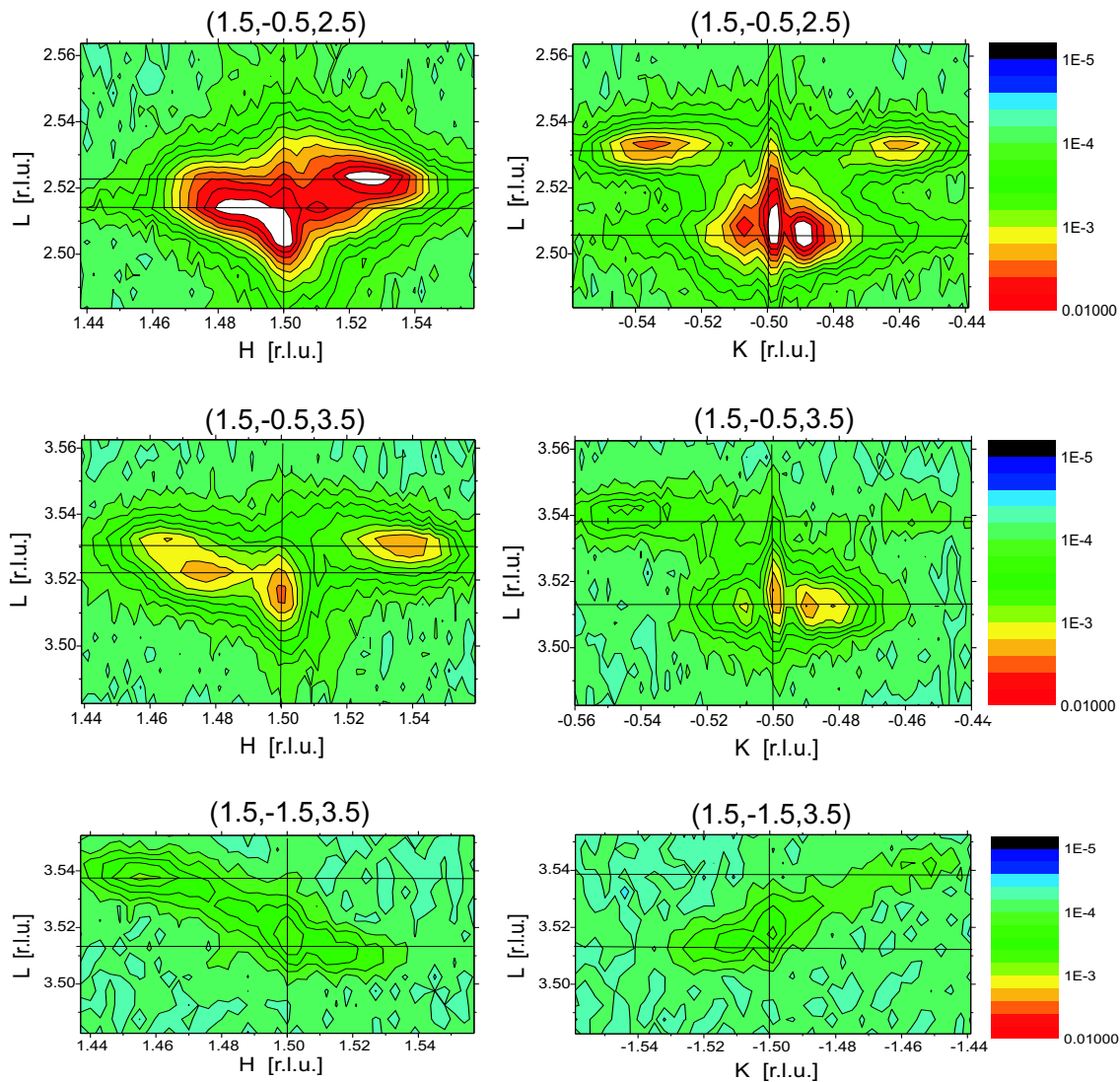


Abbildung 7.65: Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene der Überstrukturereflexe (1.5,-0.5,2.5), (1.5,-0.5,3.5) und (1.5,-1.5,3.5) (von oben nach unten) des 75nm dicken Manganitfilms (LSM_F4).

faktor im Modell nicht vernachlässigen, während dies bei den *kubischen* Reflexe möglich war.

Bezeichnet man die vier Zwillingspeaks in der H-L-Ebene (und analog für K-L-Ebene) entsprechend ihrer Positionen in den Abbildungen 7.64 und 7.65 mit (H groß, L groß), (H klein, L groß), (H groß, L klein) und (H klein, L klein), so kann man für die Stärke der Zwillings- (bzw. Satelliten-)peaks folgendes Muster erkennen:

1. Nur die Zwillingspeaks auf den entgegengesetzt liegenden \vec{Q} -Positionen in der H-L- (bzw. K-L-)Mappe sind intensiv, d.h., entweder die beiden Peaks an den Positionen (H groß, L groß) und (H klein, L klein), oder die beiden Peaks an den Positionen (H groß, L klein) und (H klein, L groß) haben eine hohe Intensität. Andere Kombinationen von Zwillingspeaks mit großer Intensität werden jedoch nicht beobachtet. Entsprechendes gilt auch für die K-L-Ebene.

2. Die in pseudo-kubischer H- oder K-Richtung benachbarten Überstrukturereflexe haben

ihre intensiven Zwillingspeaks an den Positionen, an denen der ursprünglich betrachtete Überstruktureflex seine schwachen Zwillingspeaks besitzt. So findet man in der H-L-Mappe des (1.5,-0.5,3.5)-Überstruktureflexes ⁵¹ starke Zwillingspeaks an den Positionen (H groß, L groß) und (H klein, L klein), dagegen sind bei den benachbarten Überstruktureflexen (2.5,-0.5,3.5) und (1.5,-1.5,3.5) die Zwillingspeaks an den anderen beiden Positionen ((H groß, L klein), (H klein, L groß)) intensiv.

3. Die in L-Richtung benachbarten Überstruktureflexe haben ihre intensive Zwillingspeaks an den gleichen Positionen wie die Ausgangs-Überstruktureflexe. So findet man in der H-L-Ebene sowohl des (1.5,-0.5,3.5)- als auch des (1.5,-0.5,2.5)- Überstruktureflexes die Zwillingspeaks mit hoher Intensität an den Positionen (H groß, L groß) und (H klein, L klein).

Geht man davon aus, dass die an den fünf Überstruktureflexen beobachteten Muster auch für die restlichen Überstruktureflexe des Films gültig sind, so findet man entlang der pseudo-kubischen L-Richtung (Oberflächennormalenrichtung) eine andere Symmetrie als entlang der pseudo-kubischen H- und K-Richtungen.

Bei den Überstruktureflexen (1.5,-1.5,3.5) und (0.5,-0.5,3.5) beobachtet man nur die Hälfte der zu erwarteten Zwillings- (bzw. Satelliten-)peaks. Dies steht in ziemlich guter Übereinstimmung mit den der Auswahlregel gemäß erwarteten Überstruktureflexen bei der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Symmetrie: Falls zwei pseudo-kubische Indizes des Überstruktureflexes dem Betrag nach gleich sind, beobachtet man nur die Hälfte der Domänen (siehe Reflex $(\pm 1.5, \pm 1.5, 0.5)$ in Abbildung 3.12). Wären alle drei pseudo-kubischen Indizes des Überstruktureflexes dem Betrag nach gleich, so sind die Reflexe aller Domänen aufgrund der Auswahlregeln verboten.

Die leichte Verzerrung von rhomboedrischer zu trikliner Symmetrie aufgrund der Pseudomorphizität-Bedingung führt (gemäß den Auswahlregeln), dass eigentlich alle Zwillingsindividuen nicht-verschwindende Intensitäten beim (1.5,-1.5,3.5)- und beim (0.5,-0.5,3.5)-Überstruktureflex haben sollten. Daher hätte man prinzipiell die fehlenden Zwillings- (bzw. Satelliten-)peaks beobachten sollen.

Das Fehlen dieser Zwillingspeaks gibt aber einen guten Hinweis dafür, dass die Verzerrung zur triklinen Symmetrie klein sein muss, so dass in guter Näherung auch die Peakintensitäten der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Struktur diskutiert werden kann.⁵²

⁵¹Es gilt entsprechendes für die K-L-Mappe.

⁵²Die Messungen des LSM_F4 - Films wurden bei T=150K und temperaturabhängig an der X22A-Beamline am NSLS (April 2002), bei Raumtemperatur an der W1-Beamline im HASYLAB (September 2002) durchgeführt.

7.4 Struktur des 360nm Films

Die Struktur des 360nm Film hat im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen $T=10\text{K}$ und $T=300\text{K}$ eine monokline Symmetrie, welche der orthorhombischen $Pbnm$ -Struktur ähnelt. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen wurde im untersuchten Temperaturintervall kein struktureller Phasenübergang beobachtet.

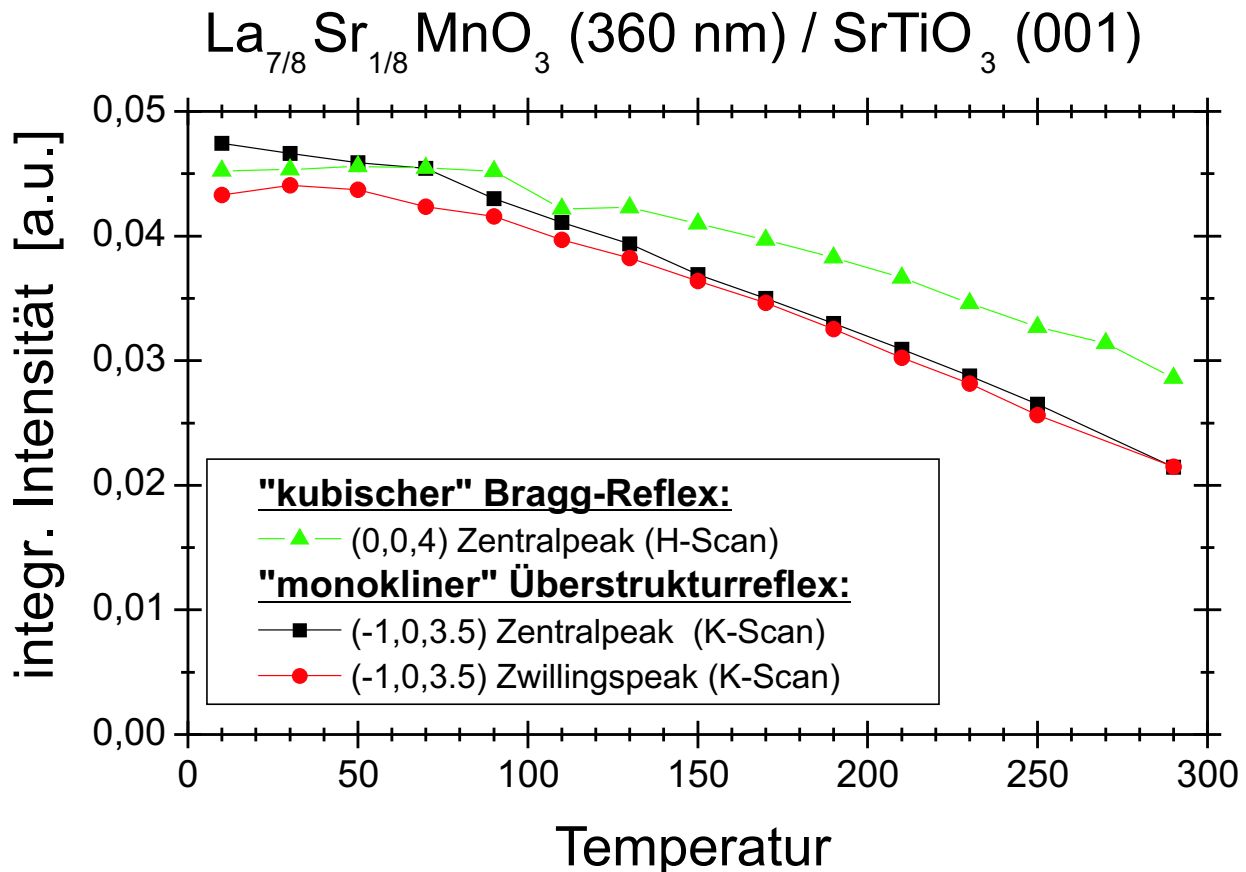


Abbildung 7.66: Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des $(0,0,4)$ -Bragg-Reflexes sowie die Zwillingspeaks des $(-1,0,3.5)$ -Überstrukturreflexes des 360nm Films

Abbildung 7.66 zeigt den Temperaturverlauf der integrierten Intensität des *kubischen* $(0,0,4)$ -Bragg-Reflexes und des *monoklinen* $(-1,0,3.5)$ -Überstrukturreflexes des 360nm Films (C4.LSM1). Es wird bei beiden Reflexen eine Abnahme der integrierten Intensität mit zunehmender Temperatur beobachtet. Allerdings entspricht der Kurvenverlauf keiner Phasentransformation, sondern eher einer Abnahme ähnlich dem Debye-Waller-Faktor.

Bei einer Temperatur von $T=150\text{K}$ wurde die \vec{Q} -Abhängigkeit von Reflexen (und ihrer Zwillingspeaks) mit in-plane Komponenten untersucht.⁵³ Abbildung 7.67 zeigt einen schematischen Überblick über die gemessenen Reflexe und die Positionen der gefundenen Peaks. Prinzipiell könnten bei monokliner $P2_1/m$ - (bzw. bei orthorhombischer $Pbnm$ -) Symmetrie,

⁵³Über die Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung wurde in Kapitel 7.1 berichtet.

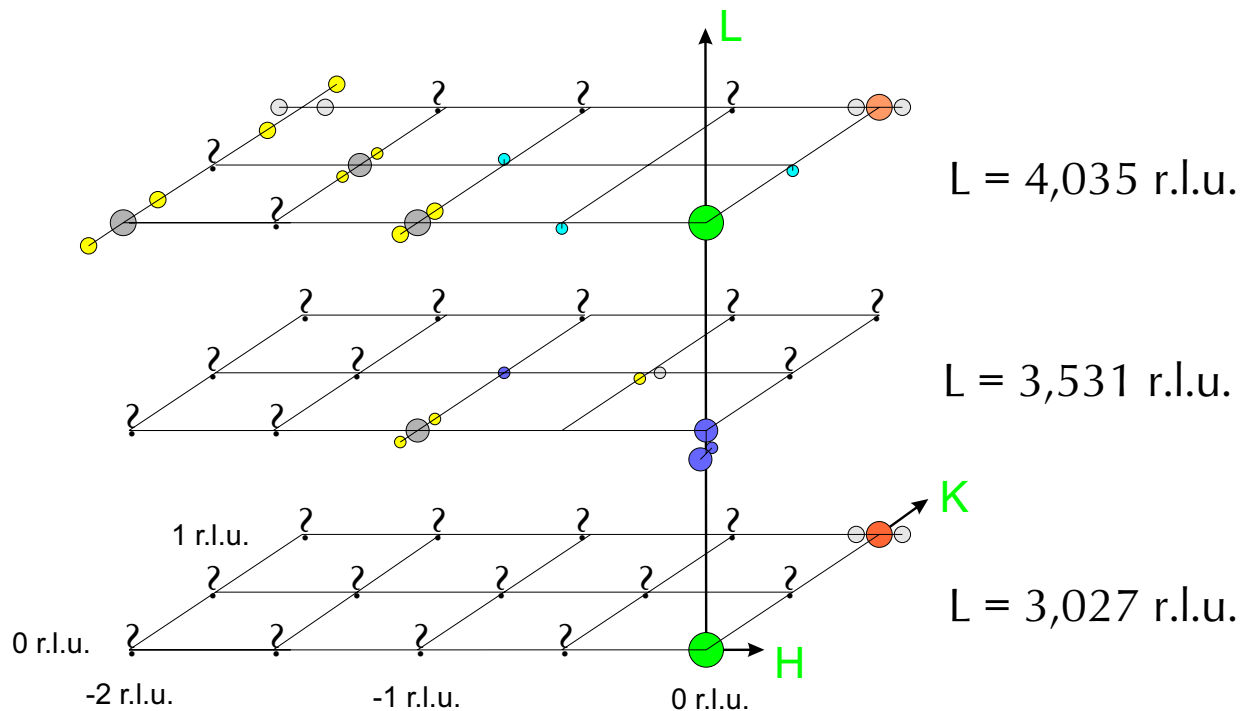


Abbildung 7.67: Schematische Darstellung der gemessenen Peaks des 360nm Films C4_LSM1 bei einer Temperatur von $T=150\text{K}$. An Positionen ohne Symbol wurden kein Peak gefunden, die mit Fragezeichen gekennzeichneten Positionen wurden nicht untersucht.

unter Berücksichtigung aller 6 möglichen Orientierung der Zwillingsindividuenpaare⁵⁴, an fast jeder Position mit halb- oder ganzzahligen pseudo-kubischen Miller-Indizes Peaks gefunden werden. Reflexpositionen, welche mit einem Fragezeichen (?) markiert sind, wurden nicht untersucht. An Positionen ohne Symbol wurde kein Peak entdeckt.

Die *kubischen* Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung, $(0,0,3)$ und $(0,0,4)$, besitzen nur einen Peak, welcher auf dem reziproken Gitterstab des entsprechenden Substrat-Reflexes liegt.⁵⁵ Ihre Intensitätsverteilung (in H- und K-Richtung) ist vom Miller-Index L' unabhängig. Entsprechendes gilt bei Vorhandensein von nicht-verschwindenden in-plane Komponenten H' oder K' : Die Reflexe $(-1,0,3)$ und $(-1,0,4)$ haben die identischen Intensitätsprofile entlang der K-Richtung: einen Zentralpeak auf dem reziproken Gitterstab des Substrat-Reflexes sowie zwei gleich hohe Peaks an dessen Seite in K-Richtung (Zwillingspeaks), welche im Abstand $\Delta K=0.008\text{r.l.u.}$ zum Zentralpeak liegen (siehe Abbildung 7.68).

Im Gegensatz zu den dünneren Filmen mit monokliner Symmetrie (wie z.B. der 75nm Film in der Tieftemperaturphase) findet man bei den Film-Bragg-Reflexen des 360nm Films — sofern mit die in-plane Miller-Indizes ungleich Null sind — zwar Zwillingspeaks, aber kei-

⁵⁴Jedoch beobachtet wurde im 360nm Film C4_LSM1 nur zwei von ihnen, welche Majoritätsdomänen sind.

⁵⁵Die Andeutungen von Zwillingspeaks an den Flanken in K-Richtung des Zentralpeaks, welche bei Raumtemperatur beobachtet wurden (siehe Abbildung 7.14), werden hier in erster Näherung ignoriert.

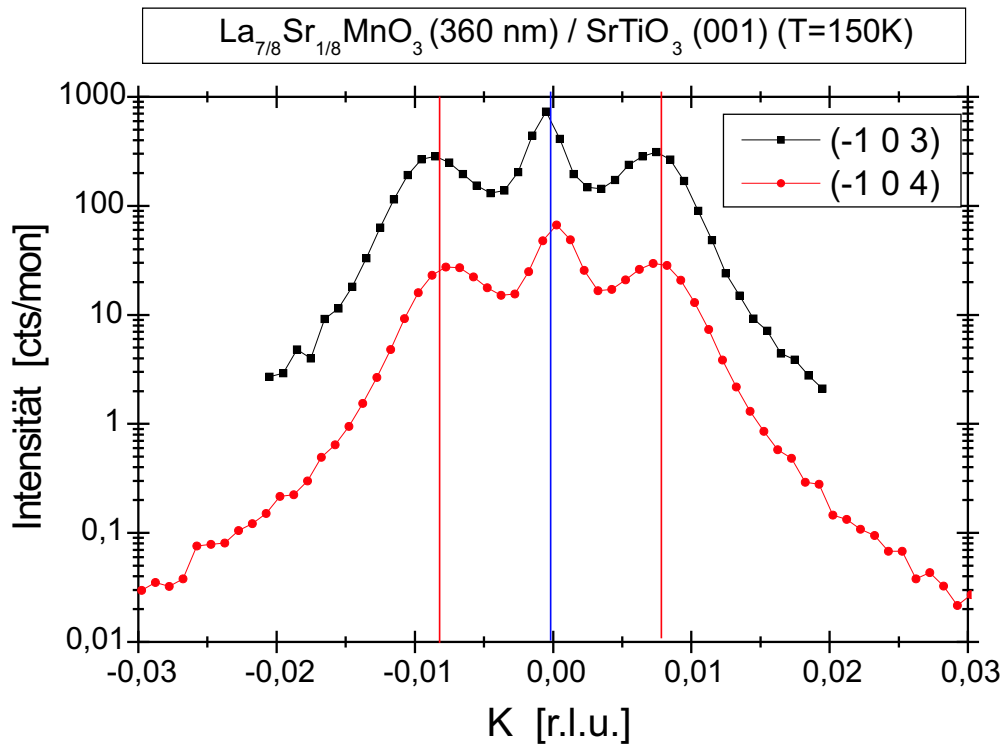


Abbildung 7.68: K-Scan um den Zentralpeak der Bragg-Reflexe (-1,0,3) und (-1,0,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.

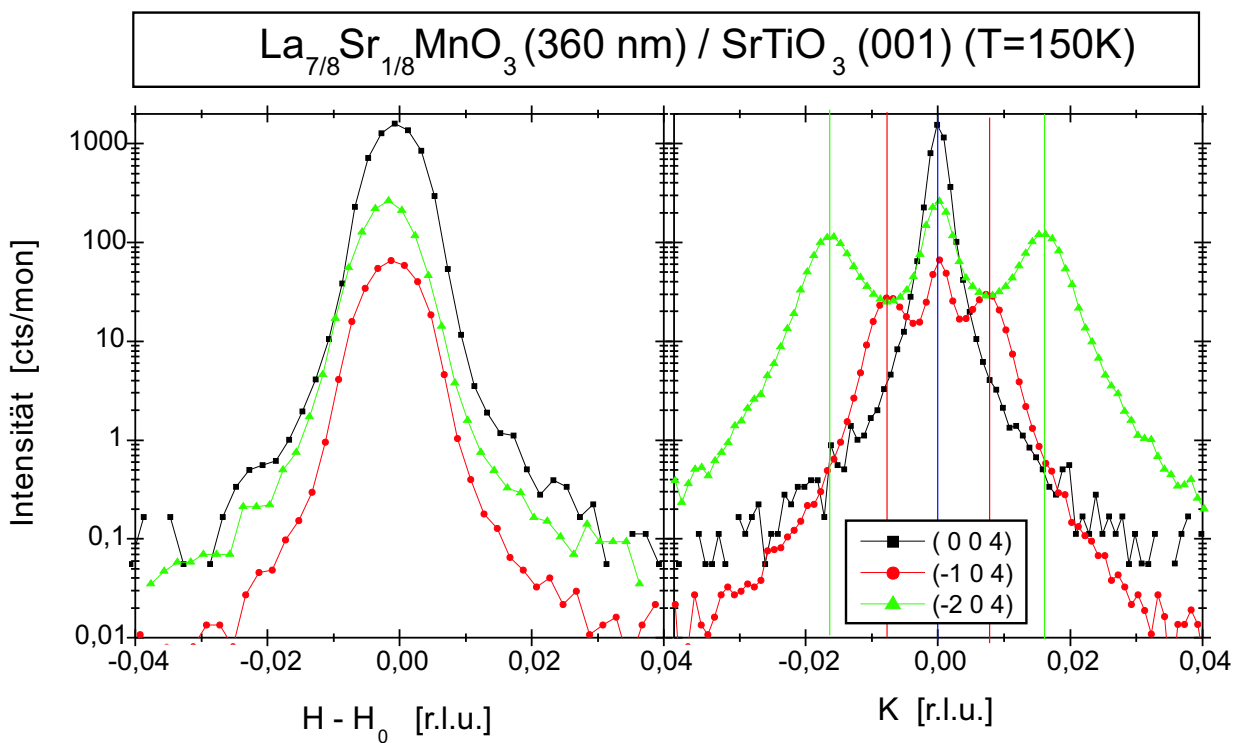


Abbildung 7.69: H- und K-Scans um den Zentralpeak der Bragg-Reflexe (0,0,4), (-1,0,4) und (-2,0,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.

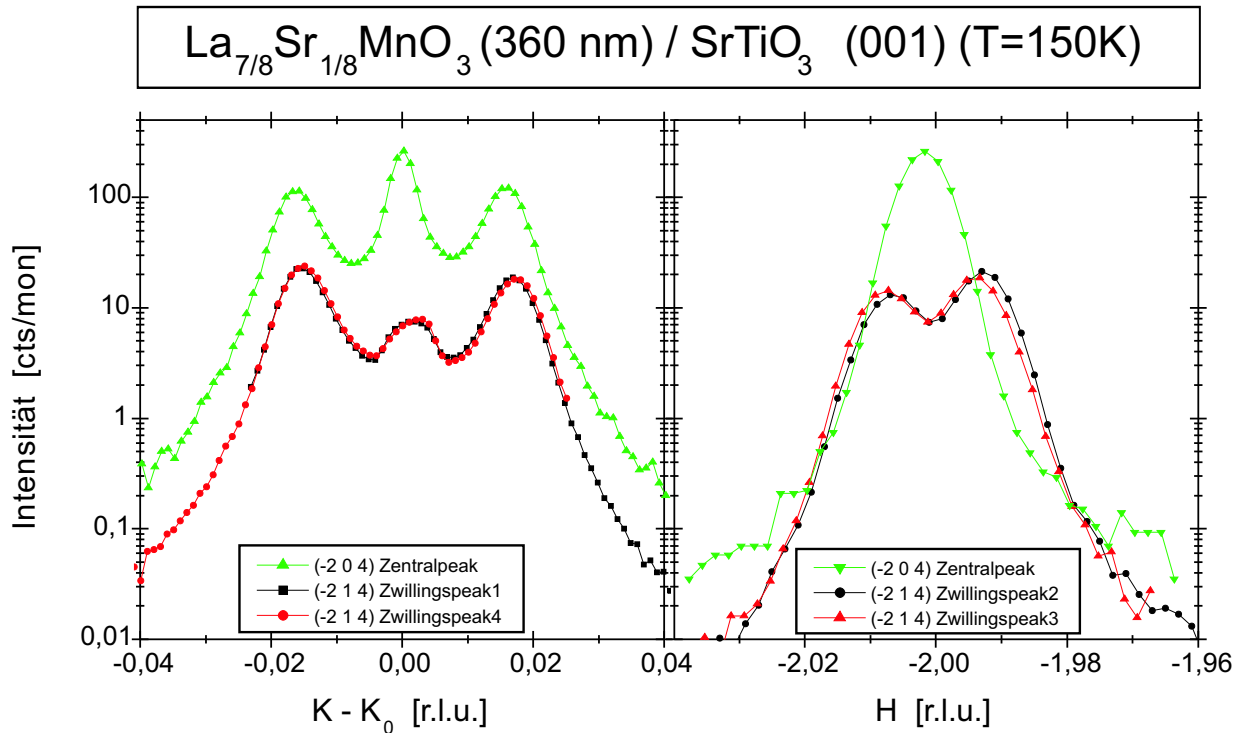


Abbildung 7.70: H- und K-Scans um den (gedachten) Zentralpeak der Bragg-Reflexe $(-2,0,4)$ und $(-2,1,4)$ des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von $T=150\text{K}$.

ne Satellitenpeaks. In Abbildung 7.69 kann man die Entwicklung der Intensitätsprofile bei den Reflexen $(0,0,4)$, $(-1,0,4)$ und $(-2,0,4)$ verfolgen. Während der $(0,0,4)$ -Reflex nur **einen** Zentralpeak hat, beobachtet man beim $(-1,0,4)$ -Reflex und beim $(-2,0,4)$ -Reflex eine Aufspaltung der Peaks in K-Richtung, wobei der Abstand des Zwillingspeaks vom Zentralpeak linear mit dem $|H'|$ -Wert zunimmt ($(-1,0,4)$: $\Delta K=0.008\text{r.l.u.}$; $(-2,0,4)$: $\Delta K=0.016\text{r.l.u.}$), welches einem Zwillingswinkel von $\Phi_y = 0.45^\circ$ entspricht. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen bleibt bei einem beliebigen kubischen $(H',0,L')$ -Bragg-Reflex des 360nm Films das Intensitätsverhältnis der Zwillingspeaks zum Zentralpeak bei Änderung des Miller-Indizes H' oder L' konstant.

Sind bei einem Bragg-Reflex des 360nm Films beide in-plane Komponenten H' und K' ungleich Null, so spaltet sich der Reflex in zwei Paare von Zwillingspeaks in pseudo-kubischer H- bzw. K- Richtung auf. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen findet man bei diesen Bragg-Reflexen keinen Zentralpeak. Dies kann man in Abbildung 7.70 anhand der H- und K-Scans des $(-2,1,4)$ -Reflexes erkennen:

Die H- und K-Scans wurden ausgehend von den vier Zwillingspeaks gemessen. Es wurden in der Abbildung 7.70 nur diejenigen H- und K-Scans eingezeichnet, welche auf die Position des gedachten Zentralpeaks (bei $H_0=-2.000\text{r.l.u.}$ und $K_0=1.000\text{r.l.u.}$) treffen. Das beobachtete Maximum des K-Scans vom $(-2,1,4)$ -Reflex an der Position des Zentralpeaks ($K - K_0=0.000\text{r.l.u.}$) ist in Wirklichkeit ein Sattelpunkt, denn entlang des H-Scans beobachtet man an dieser Position ein lokales Minimum zwischen den beiden Zwillingspeaks.

Die Peakverteilung des 360nm Films entspricht dem in Abbildung 5.6 bzw. in Abbildung 5.7 vorgestellten Modell der Verzwillingung von monoklinen Filmeinheitenzellen auf einem kubischen Substrat. Der bei den Film-Reflexen ($H',0,L'$) gefundene Zentralpeak existiert nur, weil sich die Bragg-Reflexe von zwei Zwillingsdomänentypen an dieser Position befinden. Ist der Miller-Index $K' \neq 0$ (wie beim $(-2,1,4)$ -Reflex), so spalten sich die Bragg-Reflexe dieser beiden Zwillingsdomänentypen in H-Richtung auf. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen ($D < 150\text{nm}$) gibt es beim 360nm Film keine Zentral- und Satellitenpeaks aufgrund einer periodischen Domänenanordnung. Das bedeutet, dass entweder die einzelnen Zwillingsdomänen bei diesem Film nicht kohärent angeordnet sind, so dass das Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung seine Gültigkeit verliert, oder dass dieser Film ein Grenzfall des Modells darstellt, bei der die mittlere Zwillingsdomänenlänge ungefähr so groß ist wie ihre Standardabweichung, so dass — entsprechend den Ergebnissen des Modells — bei allen Reflexen nur Zwillingspeaks zu beobachten sind.

Die vier verschiedenen Zwillingsindividuen kommen näherungsweise gleich häufig vor. Dies ist daran zu erkennen, dass bei den ($H',0,L'$)-Reflexen der Zentralpeak (an dessen Position sich die Bragg-Reflexe von zwei Zwillingsindividuen befinden) doppelt so hoch ist wie die beiden Zwillingspeaks, bzw. dass die in H- bzw K-Richtung aufgespaltene Zwillingspeaks jeweils gleich große Intensität haben.

Überstruktureffekte

Da bei dieser Probe keine Abweichung vom pseudomorphen Filmwachstum festgestellt wurde, muss die Filmeinheit zelle — wie bereits in Kapitel 5.1.2 eingeführt — eine monokline Symmetrie haben. Die gefundenen Überstruktureffekte, $(-1,0,3.5)$ und $(-1.5,0.5,4)$, (siehe Abbildung 7.71) können nur von der monoklinen $P2_1/m$ -Raumgruppe, nicht aber von den Raumgruppen $I2/m$ oder $I2/a$ stammen, wenn man von unverzerrten Sauerstoff-Oktaedern ausgeht.

Des Weiteren wurden wie beim 75nm Film LSM_F4 (bzw. beim 250nm Film LSM_F3 oder beim 195nm Film LSM_F18) bei tiefen Temperaturen zusätzliche Überstruktureffekte vom Typ (Halb,Ganz,Ganz) oder (Ganz,Half,Ganz) gefunden, welche für die vier ermittelten Zwillingsdomänentypen bei einer $P2_1/m$ -Struktur keine erlaubten Reflexe haben sollten. Diese Überstruktureffekte unterscheiden sich — in Analogie zu entsprechenden Überstruktureffekten des 75nm Films — von den übrigen Reflexen in folgenden Punkten (siehe Abbildung 7.73):

Einerseits bestehen diese Überstruktureffekte nur aus einem Peakmaximum und sind **nicht** - wie bei den anderen, strukturellen Reflexe - in mehrere Zwillingspeaks aufgespalten. Stattdessen sind sie entlang der Richtung des halbzahligen Miller-Index stark verbreitert (z.B. im K-Scan beim $(0,0.5,4)$ -Reflex).

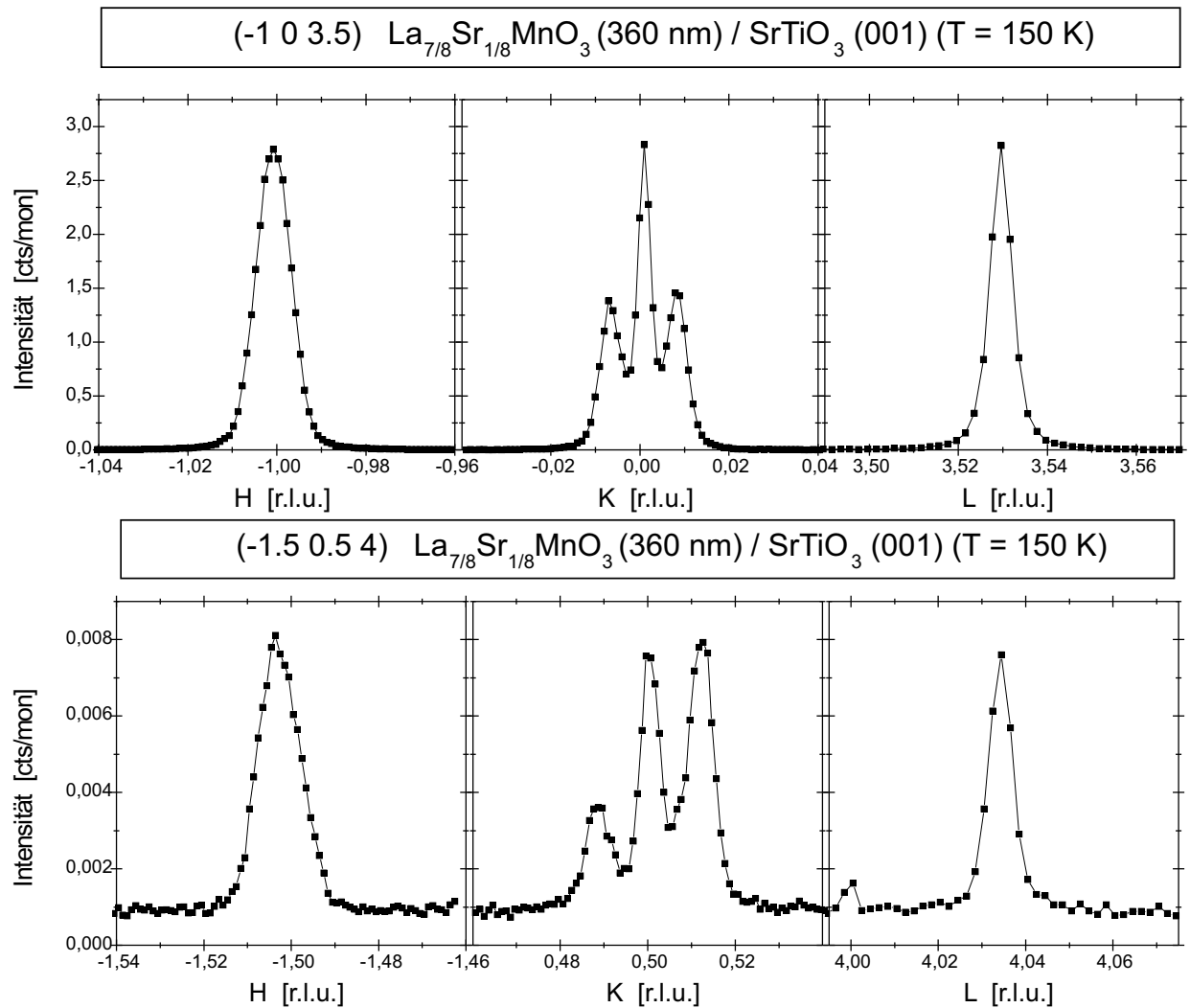


Abbildung 7.71: H-, K- und L-Scans um den Zentralpeak der *monoklinen* Überstrukturreflexe (-1,0,3,5) und (-1,5,0,5,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.

Andererseits liegen ihre \vec{Q} -Positionen nicht exakt auf den Gitter-Positionen der vier bekannten Zwillingsindividuen. So beobachtet man bei den *kubischen* Bragg-Reflexen und bei den anderen Überstrukturreflexen mit dem Miller-Index $L'=4$ (d.h. (H',K',4)-Reflexe), welche von einem der vier Zwillingsdomänentypen stammen, immer einen L-Wert von $L=4.035$ r.l.u., jedoch ist der L-Wert des (0,0,5,4)- bzw. des (-0,5,0,4)-Überstrukturreflexes bei $L=4.028$ r.l.u., der L-Wert des (-1,0,5,4)-Reflexes bei $L=4.038$ r.l.u. .

Zusätzlich beobachtet man diesen Typ von Überstrukturreflexen nur bei Temperaturen unterhalb von T=210K (siehe Abbildung 7.72).

Da diese Eigenschaften denjenigen der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe vom 75nm Film LSM_F4 entsprechen, sind jene Überstrukturreflexe des 360nm Films (d.h. Typ (Halb,Ganz, Ganz) bzw. (Ganz,Halb,Ganz)) ebenfalls Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe. Im Unterschied zu den dünneren Filmen liegen die in-plane Koordinaten in Richtung des halbzahligen Miller-Indexes (H' oder K') wirklich bei halbzahligen H- oder K-Werten (in [r.l.u.]), und die Posi-

tionsabweichung in L-Richtung ist im Vergleich zu den anderen Zwillingsindividuen (beim 360nm) Film sehr gering.

Zu der gleichen Klasse von Überstrukturefflexen muss man wahrscheinlich auch den Reflex $(-1,0.5,3.5)$ zählen (siehe Abbildung 7.73, unteres Bild). Er sollte ebenfalls für die vier bekannten Zwillingsindividuen mit der $P2_1/m$ -Struktur verboten sein, hat nur ein Peakmaximum und ist in einer Richtung - hier allerdings entlang der pseudo-kubischen H-Richtung, bei welchem der Index ganzzahlig ist - stark verbreitert. Die L-Position dieses Reflexes weicht mit $L=3.528$ r.l.u. allerdings nur geringfügig von dem für die anderen Zwillingsdomänen erwarteten Wert von $L=3.531$ r.l.u. ab. Eine temperaturabhängige Untersuchung dieses Reflexes wurde leider nicht durchgeführt - nur für $T=150$ K ist seine Intensitätsverteilung bekannt.

Zu erwähnen ist schließlich, dass sich die Oberfläche des 360nm Films (C4_LSM1) nach mehreren Tagen Messzeit am ESRF (ID20) an den Stellen, wo der einfallende Synchrotron-Strahl bei Raumluft-Umgebung auf die die Probe traf, leicht bräunlich verfärbt hatte. Ob die Verfärbung aufgrund eines Belages auf dem Manganitfilm oder aufgrund einer chemische Änderung der obersten Manganit-Filmlagen stammt, konnte nicht bestimmt werden. Jedoch ist es augenscheinlich, dass die Verfärbung wegen den durch die Synchrotron-Strahlung angeregte bzw. ionisierte Luftmoleküle entstanden ist. Denn bei den nachfolgenden Experimenten am Synchrotron, bei welchen nicht mehr in Raumluft- sondern in Vakuum- oder

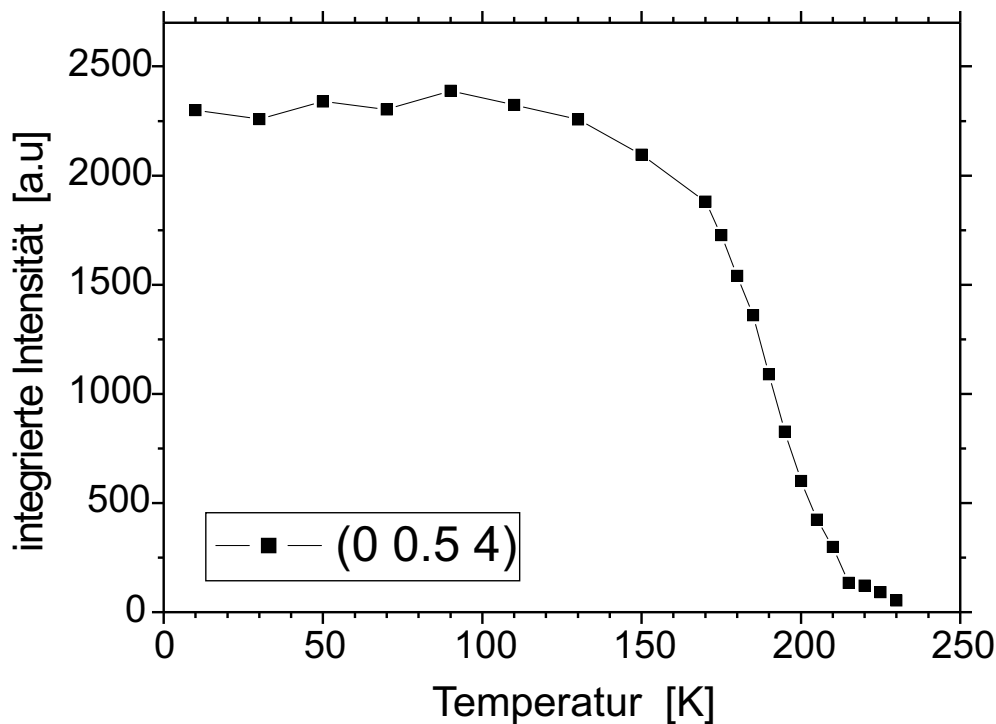


Abbildung 7.72: Temperaturabhängige integrierte Intensität des $(0,0.5,4)$ -Überstrukturefflexes (Orbital-Polaron-Ordnungsreflex) des 360nm Films C4_LSM1.

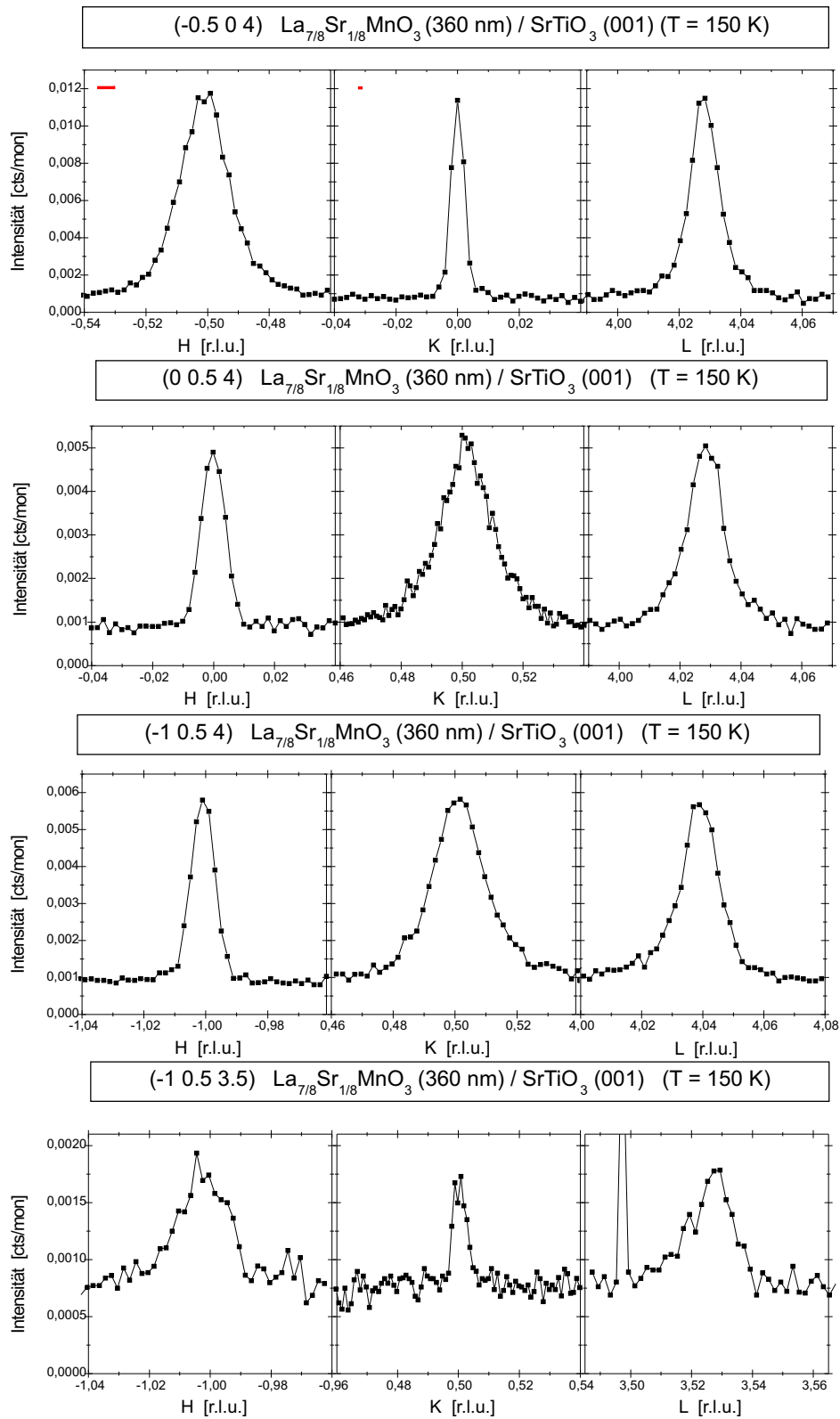


Abbildung 7.73: H-, K- und L-Scans der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe $(-0.5, 0, 4)$, $(0, 0.5, 4)$, $(-1, 0.5, 4)$ und $(-1, 0.5, 3.5)$ des 360 nm Films C4.LSM1, gemessen bei einer Temperatur von $T=150 \text{ K}$. Mit roten Linien im H- und K-Scan des $(-0.5, 0, 4)$ -Reflexes ist die instrumentale Auflösung, gemessen am $(-1, 0, 4)$ -Substrat-Reflex, eingezeichnet.

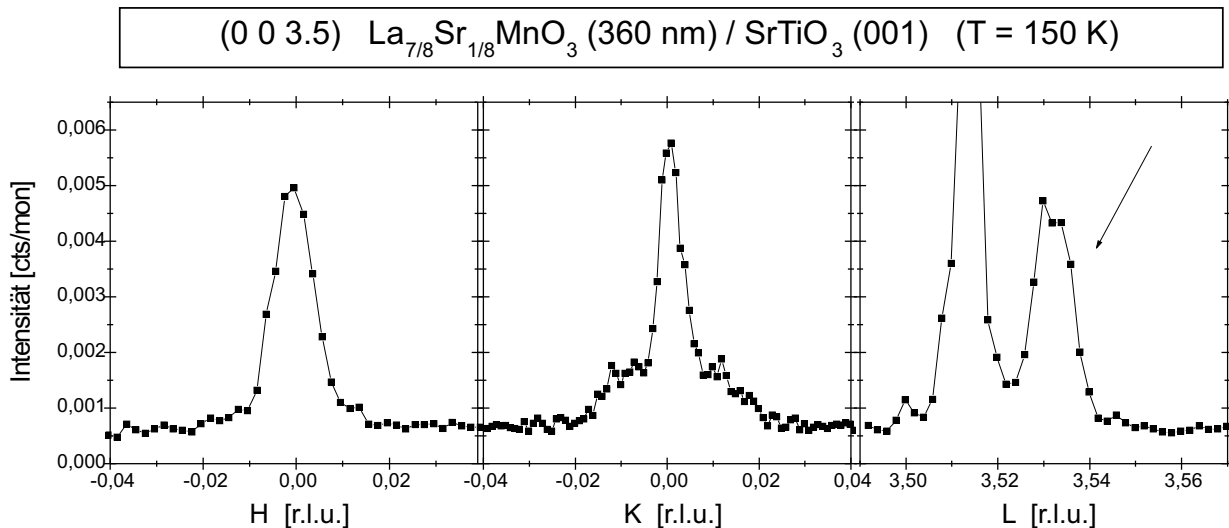


Abbildung 7.74: H-, K- und L-Scans des Überstrukturreflexes (0,0,3.5) des 360nm Films bei einer Temperatur von $T=150\text{K}$.

He-Schutzgas-Umgebung gemessen wurden, fand man bei keinem der Proben irgendwelche Verfärbungen der Oberfläche.⁵⁶

Trotz der Farbänderung an der Oberfläche wurde bei dieser Probe keine strukturellen Unterschiede bei Messungen neben oder auf diesen Verfärbungen festgestellt. Desweiteren hat dies Probe die selben, qualitativen strukturellen Eigenschaften wie die anderen Manganit ähnlicher Dicke (z.B. LSM_F18 (195nm)).

Jedoch könnten die — neben den beschriebenen Reflexen — ebenfalls gefundenen drei Peakmaxima in der Nähe des (0,0,3.5)-Reflexes eine Folge einer Strahlenschädigung sein. Der (0,0,3.5)-Reflex sollte bei keiner der denkbaren Zwillingindividuen (auch nicht bei den Minoritätsdomänen) des Manganitfilms (egal ob monokliner $P2_1/m$ - oder trikliner $F1$ -Symmetrie) oder beim Substrat erlaubt sein. Im Gegensatz zum (0,0.5,4)-Überstrukturreflex wurde für alle drei Maximas im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 10K und 300K eine nahezu temperaturunabhängige Peakintensität gefunden. Da aber der in Abbildung 7.74 gezeigte Peak sich exakt auf der erwarteten Position des Film-Reflexes befindet, und bezüglich seiner Halbwertsbreiten bzw. seiner Intensitätsverteilung mit Seitenpeaks im K-Scan den Reflexen dünner Filme ähnlich ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Peak von einer Minoritätsdomäne des Films mit einer triklinen (P1)-Struktur stammt, welche sich in der Nähe der Grenzfläche liegt. Weitere Peaks, die man einer Strahlenschädigung zuschreiben könnte, wurden nicht gefunden.⁵⁷

⁵⁶Sie wurden allerdings bei Synchrotron-Experimenten kurzzeitig zur Probenjustage der Atmosphärenumgebung ausgesetzt.

⁵⁷Die Messungen des C4.LSM1-Films wurden an der X22A-Beamline am NSLS (April 2002) durchgeführt.

7.5 Temperaturabhängige Strukturen von weiteren dünnen Filmen

Neben den drei ausgiebig untersuchten Filmen (LSM_F4, LSM_F6 und C4_LSM1), deren Ergebnisse in den vorigen Abschnitten beschrieben worden sind, wurde bei zwei weiteren, ungefähr 10nm dünnen Manganitfilmen temperaturabhängige Strukturuntersuchungen durchgeführt. Mit Hilfe ihrer Ergebnisse und den Resultaten der anderen temperaturabhängig untersuchten Proben soll (in Kapitel 8) bestimmt werden, wie die Struktur des Manganitfilms mit der Leitfähigkeit und der Magnetisierung korreliert ist. Man beschränkte sich bei den Untersuchungen dieser zwei Proben darauf, einen spekulären Film-Bragg-Reflex (0,0,L') temperaturabhängig in transversaler Richtung (H- bzw. K-Scan) zu messen und den Temperaturbereich des strukturellen Phasenüberganges zu bestimmen.

7.5.1 Struktur des 10nm Films C4_LSM6

Beim nominell 10nm dicken, Sr-unterdotierten $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ -Film (C4_LSM6) wurde der (0,0,4)-Film-Bragg-Reflex temperaturabhängig untersucht. Da der Film in Wirklichkeit eine Dicke von ungefähr 16nm hatte, konnte der Zentralpeak des (0,0,4)-Film-Reflexes (im Gegensatz zum Film LSM_F7) deutlich vom Substratpeak getrennt werden. Die Satellitenpeaks sind bei Raumtemperatur bis zur 2. Ordnung zu erkennen.

Anhand der Änderungen in der Intensitätsverteilung kann man abschätzen, dass der strukturelle Phasenübergang (triklin-monokliner) im Bereich zwischen $100K < T < 200K$ stattfindet.⁵⁸ Im Übergang von der triklinen Hochtemperaturphase zur monoklinen Tieftemperaturphase nimmt der Zentralpeak ungefähr um den Faktor 3 zu, während der Satellitenpeak 1. Ordnung um den ungefähr gleichen Faktor abnimmt. Die Satellitenpeaks 2. Ordnung verschwinden bei tiefen Temperaturen unterhalb des Untergrundlevels.⁵⁹

7.5.2 Struktur des 10nm Films LSM_F7

Beim nominell 10nm dicken, Sr-unterdotierten $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ -Film (LSM_F7) wurde der (0,0,5)-Film-Bragg-Reflex temperaturabhängig untersucht. Es ist der kleinste, spekuläre Bragg-Reflex in diesem Film, bei dem die Maxima von Film und Substrat eindeutig voneinander getrennt werden konnten. Wegen der geringen Filmdicke und des kleinen Zwillingswinkels konnte im Transversal-Scan neben dem Zentralpeak nur der Satellitenpeak 1. Ordnung beobachtet werden, welcher sich nur geringfügig über dem Untergrund-Niveau befindet. Wegen des Rechteck-Profiles (aufgrund der offenen Blenden) des Zentralpeaks wurde zur Bestim-

⁵⁸Aufgrund eines Ausfalls des Heizelements im Kryostaten (Displex) während der temperaturabhängigen Messung fehlen einige Temperaturpunkte, so dass die Grenzen des strukturellen Phasenüberganges nur grob geschätzt werden konnte.

⁵⁹Die Messungen des C4_LSM6-Films wurden an der X22A-Beamline am NSLS (November 1999) durchgeführt.

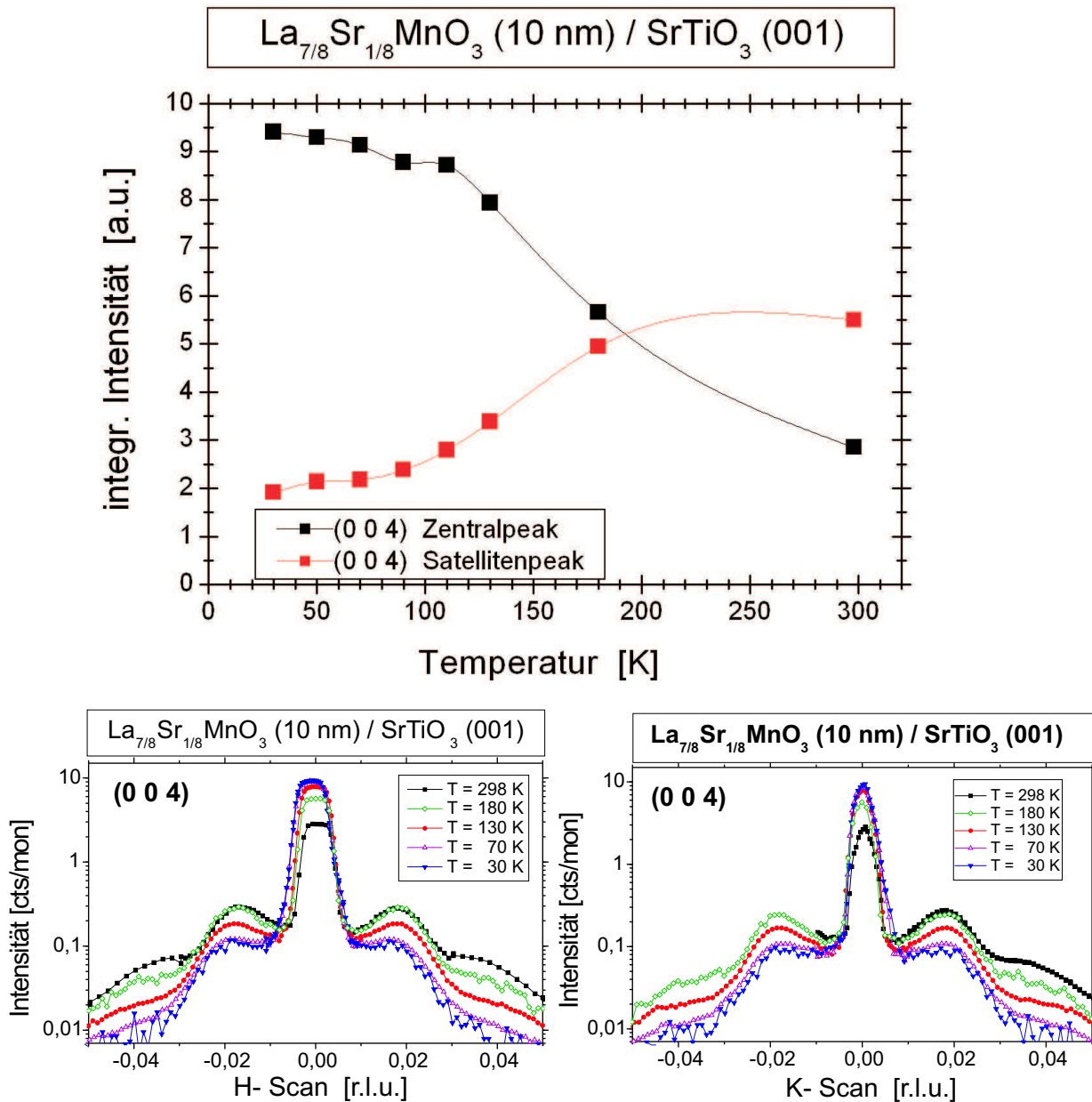


Abbildung 7.75: Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität vom Zentralpeak und Satellitenpeaks 1. Ordnung, sowie die der H- bzw. K-Scans um den Zentralpeak des (0,0,4)-Bragg-Reflexes des 10nm Films C4.LSM6.

mung der integrierten Intensität statt eines Fits eine direkte Integration des Peakbereichs (bei Abzug des Untergrunds) vorgenommen. Die integrierte Intensität des Satellitenpeaks wurde „per Auge“ bestimmt, da die automatisierten Fit-Routinen hauptsächlich versucht hatten, nur die Intensität des um eine Größenordnung stärkeren Zentralpeaks anzupassen, aber den Satellitenpeak weitestgehend zu ignorieren. Daher haben die bestimmten, integrierten Intensitäten der Satellitenpeaks eine relativ große Fehlertoleranz von ungefähr $\pm 10\%$.

Es wird beobachtet, dass die integrierte Intensität des Zentralpeaks mit abnehmender

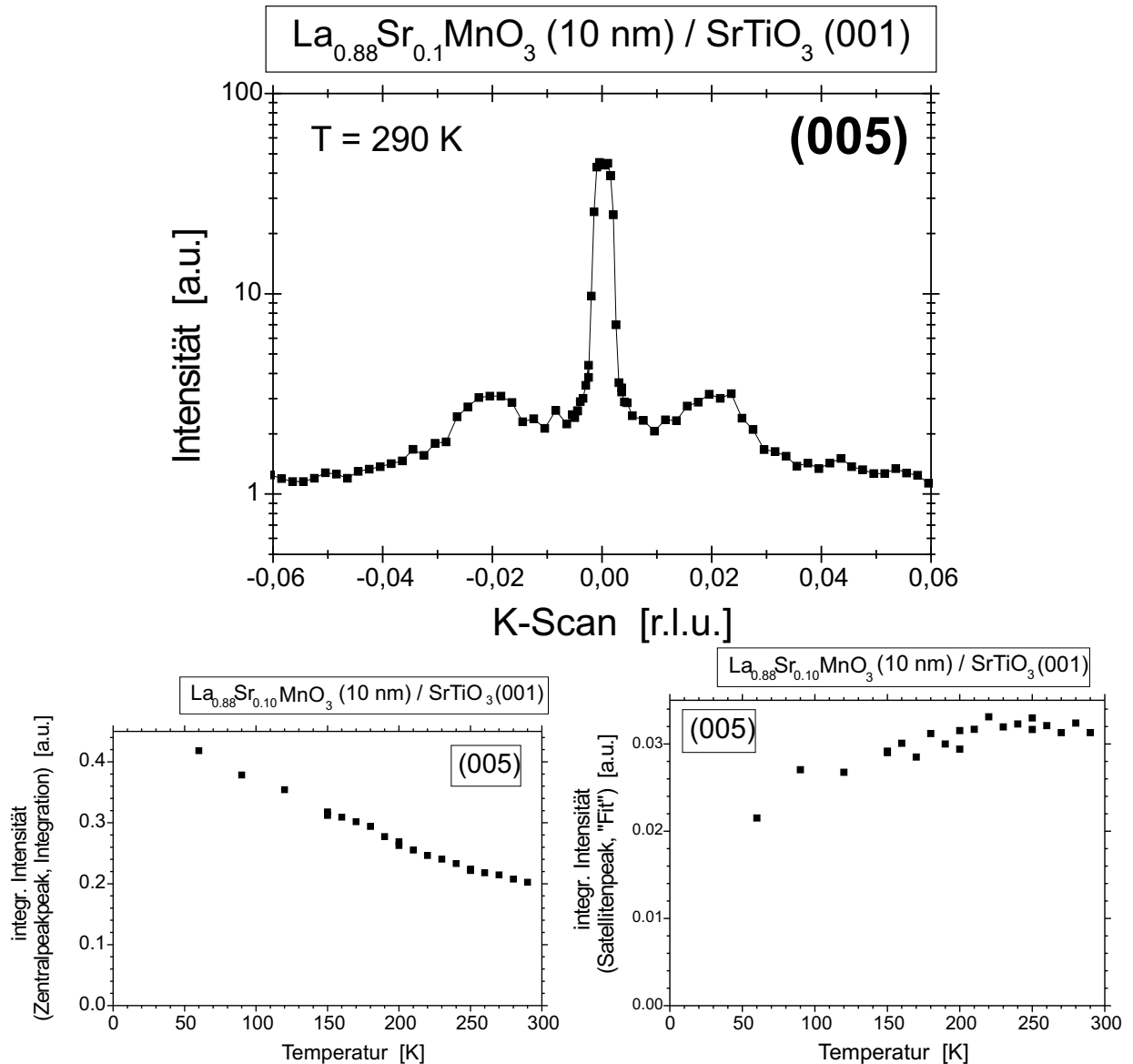


Abbildung 7.76: Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des Zentralpeaks und des Satellitenpeaks 1. Ordnung des (0,0,5)-Bragg-Reflexes des 10nm Films LSM_F7

Temperatur im gemessenen Intervall zwischen $60\text{K} < T < 290\text{K}$ stetig zunimmt und dass klare Temperaturgrenzen eines strukturellen Phasenübergangs nicht zu erkennen sind. Dagegen bleibt die integrierte Intensität des Satellitenpeaks oberhalb von $T > 150\text{K}$ nahezu konstant, und erst bei kleineren Temperaturen beobachtet man eine leichte Intensitätsabnahme um maximal 30%. Die Intensitätsabnahme des Satellitenpeaks wurde wahrscheinlich nicht allein durch Änderungen der Filmstruktur verursacht, sondern ist auch eine Folge des strukturellen Phasenübergangs des Substrats von einer kubischen in eine tetragonale Phase (bei $T = 105\text{K}$):

In der tetragonalen Phase spaltet sich der SrTiO_3 -Substratpeak in zwei Maxima auf, wobei der Abstand der beiden Peaks mit abnehmender Temperatur größer wird (siehe Kapitel 4.2.1). Die Zentralpeaks der Bragg-Reflexe der dünneren Filme ($D \leq 26\text{nm}$) verbreitern sich entsprechend der Aufspaltung des Substratpeaks, während bei den Satelliten- und Zwi-

lingspeaks nur eine geringfügige Verbreiterung der Peaks festgestellt wird. Allerdings haben die Satelliten- und Zwillingspeaks eine größere Halbwertsbreite als der Abstand zwischen den beiden Substratpeak-Maxima. Wegen der Peakverbreiterung überlappen die Flanken der Zentralpeaks mit den Satellitenpeaks, so dass die geringfügige Intensitätsabnahme beim Fit des Satellitenpeaks - insbesondere bei $T=60\text{K}$ - aufgrund von Ungenauigkeiten beim Abzug des großen Untergrunds (Intensität des Zentralpeaks) entstanden sein könnte.

Die Intensitätszunahme des Zentralpeaks mit abnehmender Temperatur ist sehr groß, so dass anzunehmen ist, dass es nicht allein vom Debye-Waller-Faktor sondern auch von einem strukturellen Phasenübergang stammt, welcher im gesamten, gemessenen Temperaturbereich stattfindet. Allerdings wurde nicht anhand von Überstruktureflexen überprüft, ob tatsächlich die triklone und die monokline im untersuchten Temperaturbereich koexistieren.⁶⁰

Gemäß den Diffraktion-Kontrast-TEM-Bildern hat dieser Film bei Raumtemperatur eine triklone Struktur, welche aber aufgrund von Gitterverspannungen mit dem Substrat nur geringfügig von der tetragonalen Struktur abweicht. Im Vergleich mit den temperaturabhängigen Messungen der Filme LSM_F4 (75nm), LSM_F6 (25nm) und C4_LSM6 (10nm) ist eine Tendenz zu erkennen, dass mit dünner werdender Filmdicke beim Phasenübergang zwischen trikloner und monokliner Struktur die Intensitätsänderungen des Zentral- und der Satellitenpeaks abnehmen, sowie der Temperaturbereich des strukturellen Phasenübergangs zu tieferen Temperaturen verschiebt. Wenn man diese Systematik weiter fortgesetzt denkt, wäre im Grenzfall sehr dünner Filme keine Intensitätsänderungen der Zentral- und Satellitenpeaks (beim hypothetischen Phasenübergang) zu erwarten und die (hypothetische) „Phasenübergangstemperatur“ wäre zu $T=0\text{K}$ verschoben. Das bedeutet, dass aufgrund der Gitterverspannungen des Films mit dem Substrat in der Nähe zur Substratgrenzfläche kein struktureller Phasenübergang stattfindet, sondern dass die Filmlagen nahe des Substrats auch bei tiefen Temperaturen eine triklone Symmetrie haben. Dieser Erwartung würde zwar die nahezu temperaturunabhängige Satellitenpeak-Intensität des LSM_F7-Films entsprechen, aber nicht das Verhalten des Zentralpeaks, dessen Intensität mit abnehmender Temperatur stark zunimmt.⁶¹

⁶⁰Nicht geklärt wurde, ob die größere Intensitätszunahme bei $T=90\text{K}$ und $T=60\text{K}$ eine Folge des Substrat-Phasenübergangs sein könnte. Die Intensität des Zentralpeaks vom (0,0,5)-Bragg-Reflex diesen Filmes hat aufgrund seiner geringen Filmdicke einen nicht vernachlässigbaren Intensitätsbeitrag, welcher vom reziproken Gitterstabes des Substrates stammt. Da die Integration nur entlang des K-Scans durchgeführt wurde, wurde beinhaltet die integrierte Intensität auch diese Beiträge. Es ist möglich, dass die strukturellen Änderung des Substrates (unterhalb von 105K) - via reziproken Gitterstab - zu einer zusätzlichen Intensitätszunahme des zentralen Filmpeak geführt hat.

⁶¹Die Messungen des LSM_F7-Films wurden an der ID20-Beamline am ESRF (November 2000) durchgeführt.

7.6 Überblick über die Strukturergebnisse der detaillierter untersuchten Filme

Abschließend sind für die drei detaillierter untersuchten Proben LSM_F6 (25nm), LSM_F4 (75nm) und C4_LSM1 (360nm) im Überblick die ermittelten Parameter tabelliert und Gitterkonstanten für ein typisches Zwillingindividuum bei den untersuchten Temperaturen bestimmt. Da bei den Messungen immer mit der Referenz des $SrTiO_3$ -Substrates gemessen, und alle Ergebnisse in reziproke Gittereinheiten angegeben wurde, sind mit Hilfe den Daten der Gitterkonstanten für $SrTiO_3$ bei verschiedenen Temperaturen aus Tabelle 4.1 die Werte für die Manganfilme bestimmt worden.

Zusammensetzung	nominelle Filmdicke	gem. Temperatur	$slope_z$	$slope_y$	$sepL$	L_0 in [EZ]	ΔL in [EZ]	c in [Å]
$La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$	360 nm	150 K	—	0.008	—	—	—	3.860
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	25 nm	300 K	0.0065	0.009	0.007	24.6	6.52	3.865
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	25 nm	110 K	—	0.0065	—	24.6	6.52	3.860
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	75 nm	300 K	0.009	0.010	0.008	40.0	14.1	3.875
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	75 nm	150 K	—	0.010	—	40.0	14.1	3.870

Tabelle 7.5: Überblick über die ermittelten Parameter der drei näher untersuchten Filme C4_LSM1 (360nm), LSM_F6 (25nm) und LSM_F4 (75nm). Der pseudo-kubische Gitterkonstante c (gerundet in Schritten $\pm 0.005\text{Å}$) wurde aus dem relativen Abstand zwischen Film- (Zentralpeak) und Substrat-Bragg-Reflex ermittelt. Für die Substratgitterkonstante wurde entsprechend Tabelle 4.1 bei tiefen Temperaturen einen Wert von 3.899Å (T=150K) bzw 3.898Å (T=110K) angenommen.

Zusammensetzung normin. Schichtdicke	$La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ 360 nm	$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ 25 nm	$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ 75 nm
bei Raumtemperatur:	—	300 K	300 K
\vec{a}_{pc} in [Å]	—	(3.905,0,0)	(3.905,0,0)
\vec{b}_{pc} in [Å]	—	(-0.035,3.905,-0.039)	(-0.039,3.905,-0.035)
\vec{c}_{pc} in [Å]	—	(0.027,0,3.865)	(0.031,0,3.875)
V_{pc} in [Å ³]	—	58.94	59.09
$\frac{V_{Film}}{V_{Bulk}} - 1$	—	+0.33%	+0.58%
bei tiefen Temperaturen:	150 K	110 K	150 K
\vec{a}_{pc} in [Å]	(3.900,0,0)	(3.900,0,0)	(3.900,0,0)
\vec{b}_{pc} in [Å]	(-0.031,3.900,0)	(-0.025,3.900,0)	(-0.039,3.900,0)
\vec{c}_{pc} in [Å]	(0,0,3.860)	(0,0,3.860)	(0,0,3.870)
V_{pc} in [Å ³]	58.71	58.71	58.86
$\frac{V_{Film}}{V_{Bulk}} - 1$	-0.73%	—	—

Tabelle 7.6: Überblick über die experimentell ermittelten Gittervektoren von der pseudo-kubischen Einheitszelle einer Zwillingdomäne von den drei detaillierter untersuchten Proben C4_LSM1 (360nm, $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$), LSM_F6 (25nm, $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$) und LSM_F6 (75nm, $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$) bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen, sowie im Vergleich deren Struktur zu entsprechenden Volumenkristallen.

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 Proben temperatur 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 - Volumen- kristalle

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.

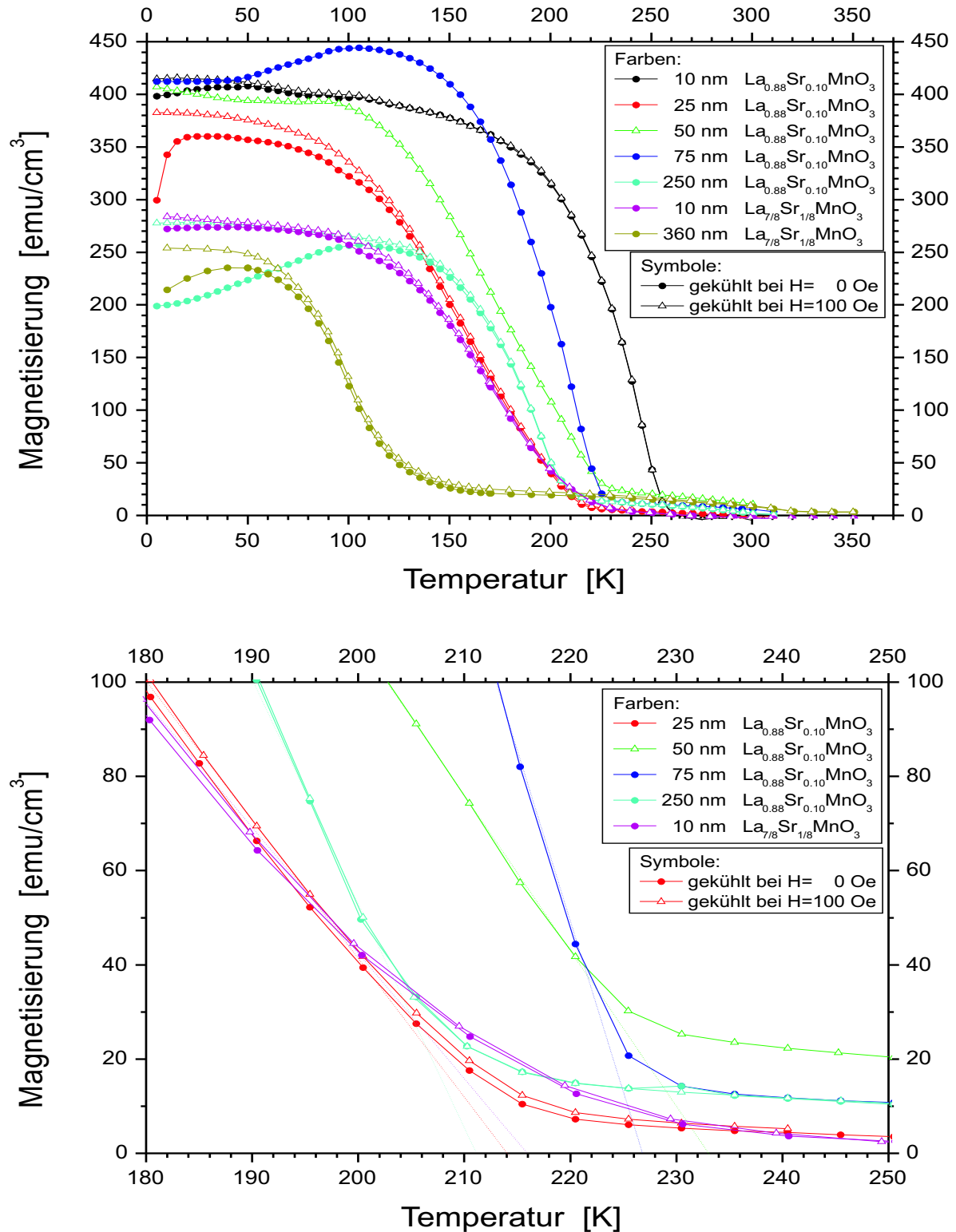


Abbildung 8.1: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm, 25nm, 50nm, 75nm und 250nm bzw. der $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm und 360nm. Das untere Bild ist eine Detailansicht vom oberen 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.

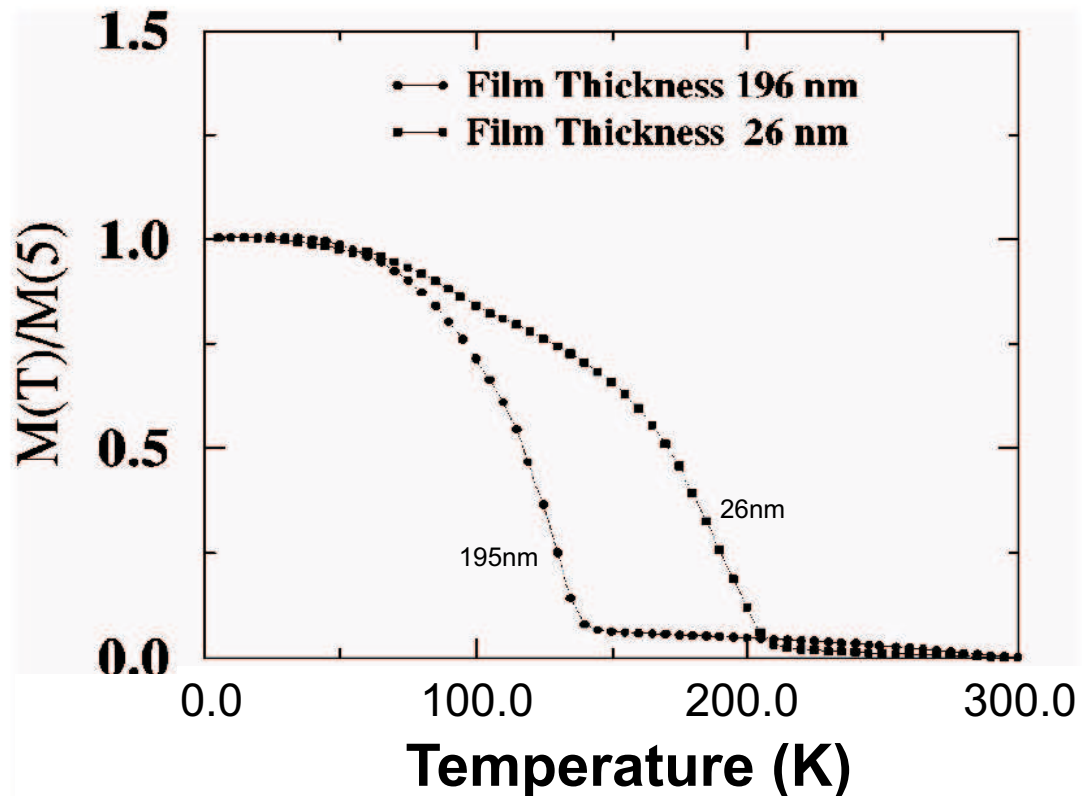


Abbildung 8.2: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit der Dicke 26nm und 195nm. Die Magnetisierungskurven wurden bei einem extern angelegten Magnetfeld von 1000e gemessen (*field cooling*) [10].

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.

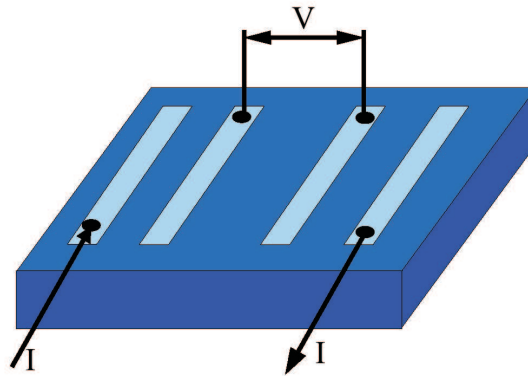


Abbildung 8.3: Skizze zum Messaufbau des elektrischen Widerstandes der Manganit-Filme. [64]

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 ($T_{C,1}$).

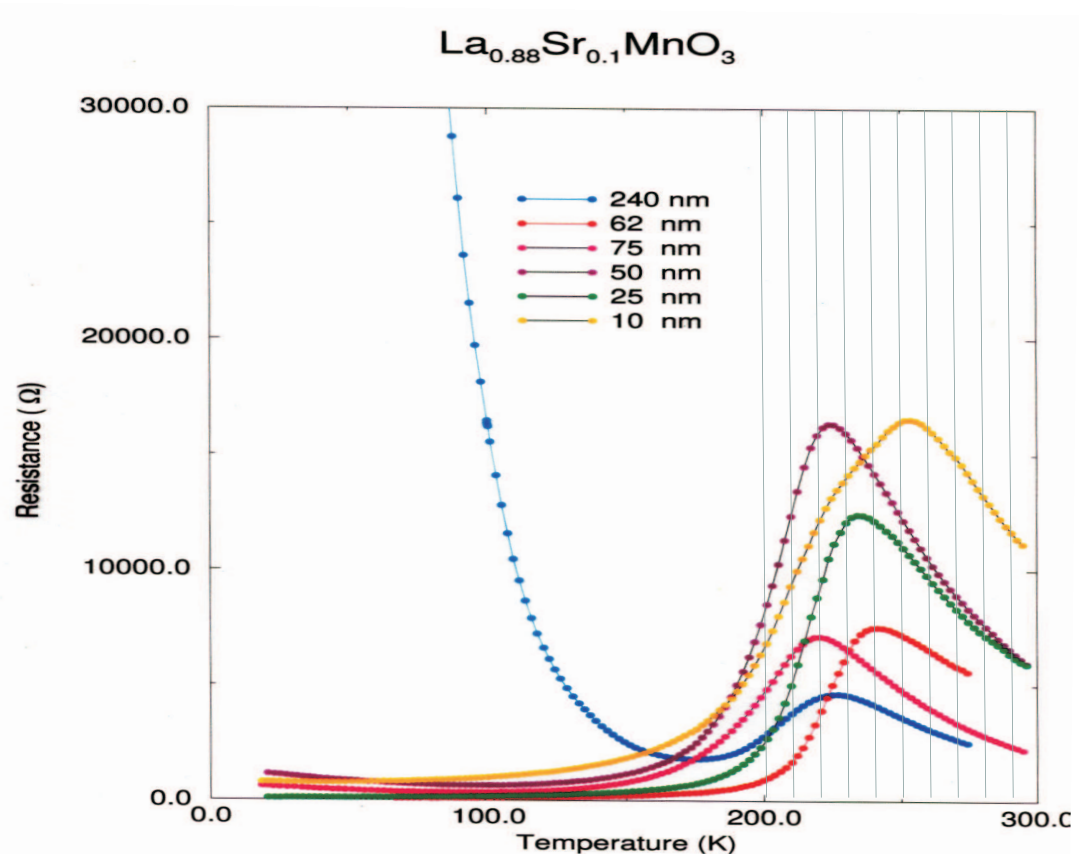


Abbildung 8.4: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm, 25nm, 50nm, 62nm, 75nm und 250nm. [19]

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.

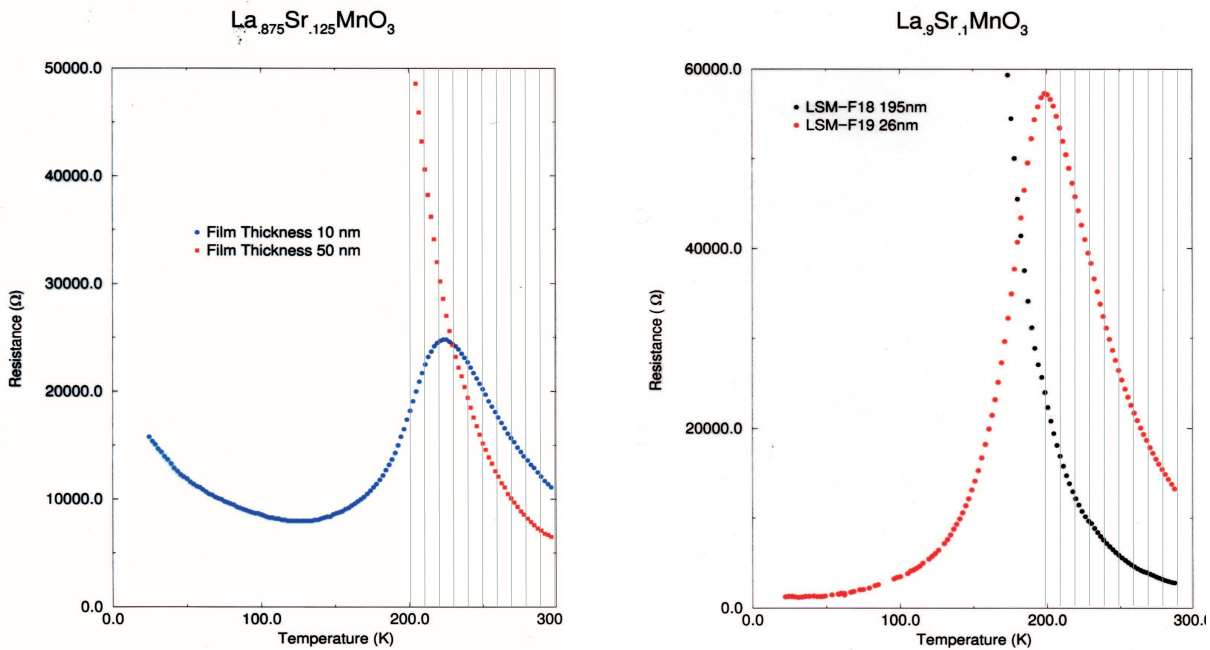


Abbildung 8.5: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm und 50nm (linkes Bild), bzw. der $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 26nm und 195nm (rechtes Bild). [19]

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.

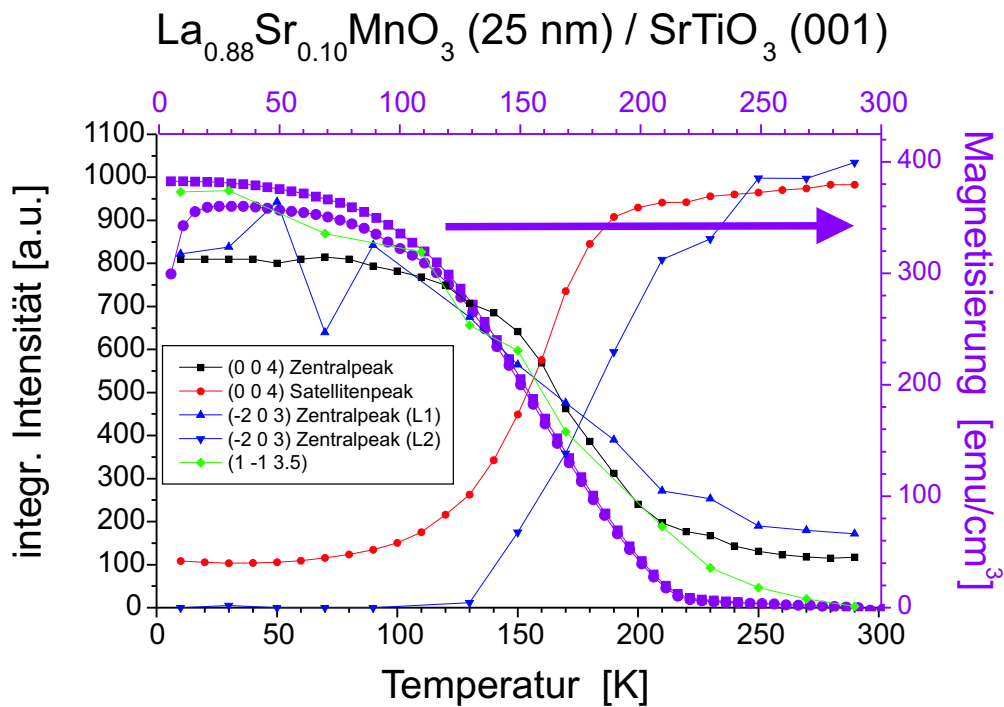


Abbildung 8.6: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität von Zentral- und Satellitenpeak 1. Ordnung des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes, von den beiden Zentralpeaks des (-2,0,3)-Film-Bragg-Reflexes und von dem Zentralpeak des monoklinen (-1,1,3.5)-Überstrukturefflexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der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

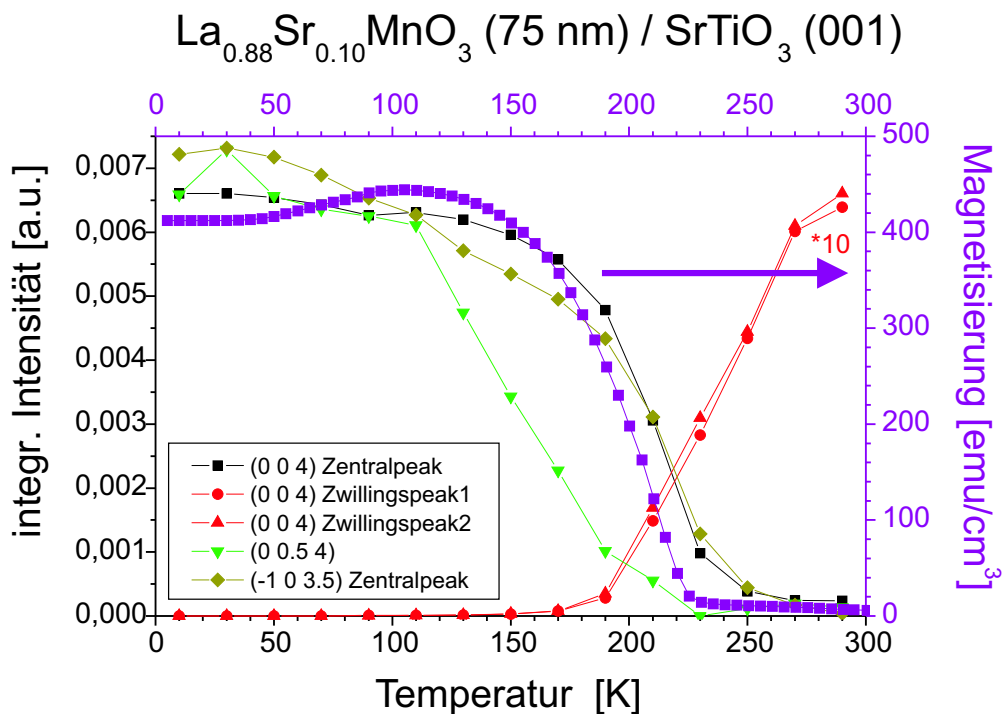


Abbildung 8.7: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität vom Zentral- und Satellitenpeak 1. Ordnung des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes, des Zentralpeaks des monoklinen (-1,0,3.5)-Überstrukturefflexes und des (0,0,5,4)-Orbital-Polaron-Ordnungsreflexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung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

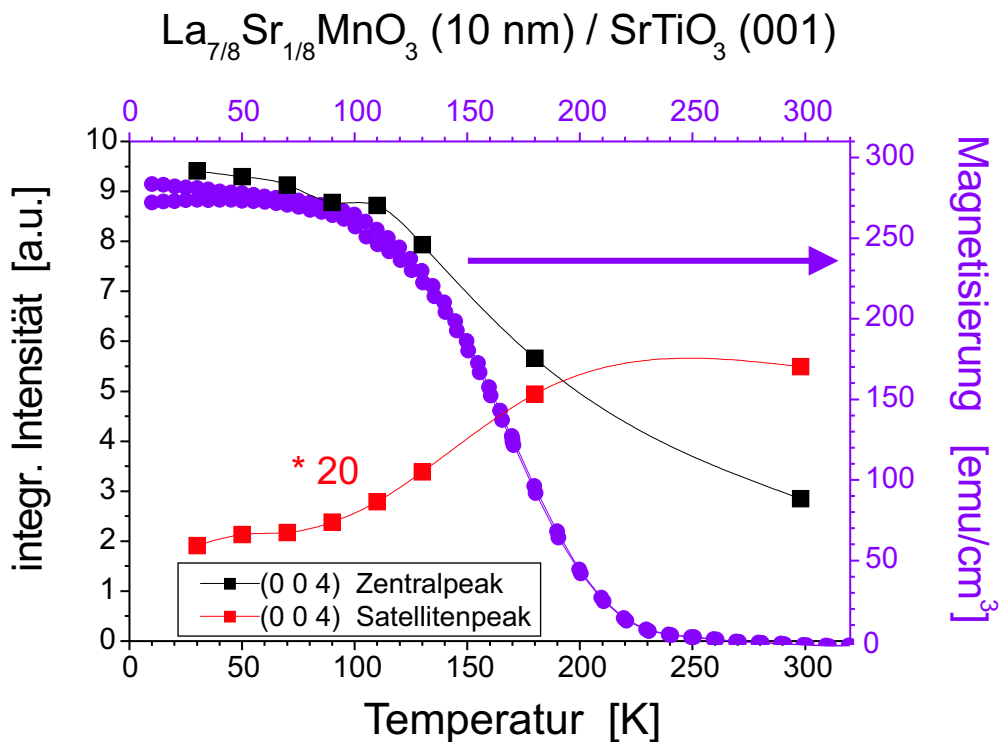


Abbildung 8.8: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität von Zentral- und Satellitenpeak des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (field-cooled und zero-field-cooled) des 10nm $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Films C4_LSM6.

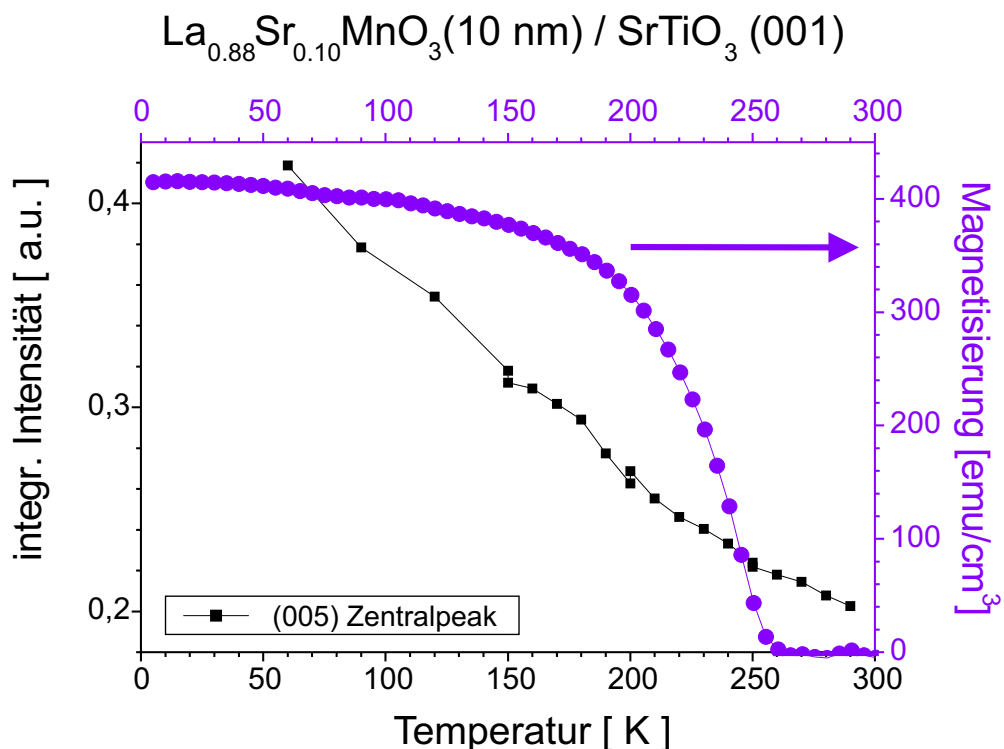


Abbildung 8.9: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität vom Zentralpeak des (0,0,5)-Film-Bragg-Reflexes, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung (field-cooled) des 10nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.90}\text{MnO}_3$ -Films LSM_F7.

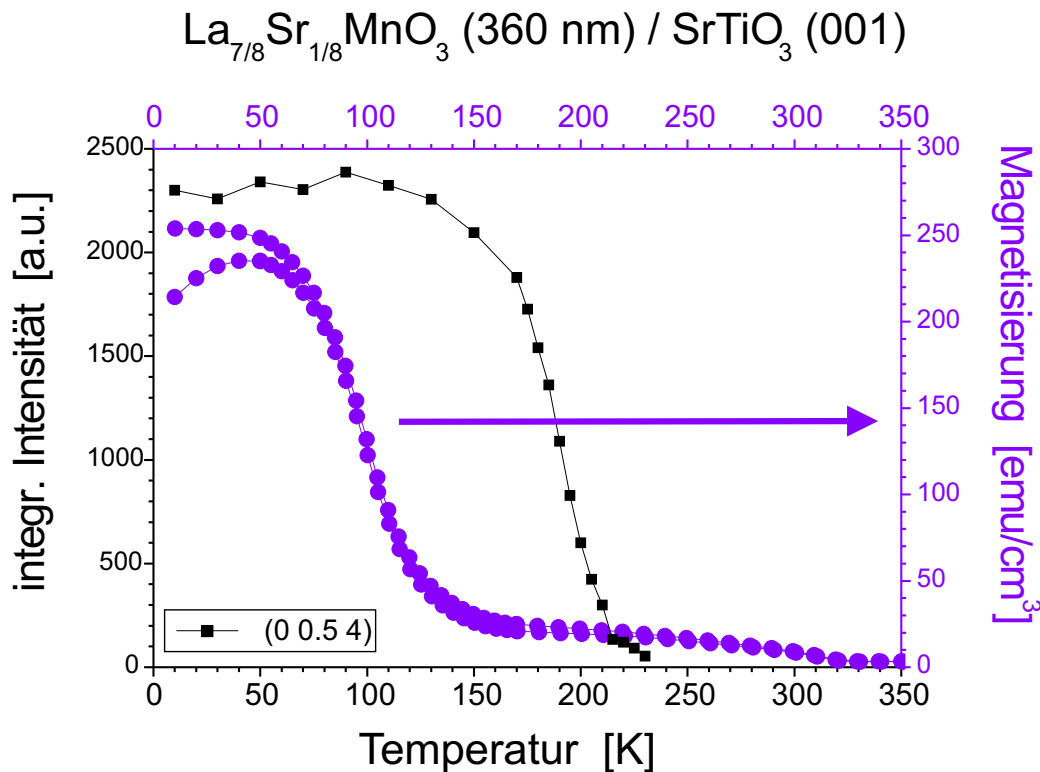


Abbildung 8.10: Temperaturabhängigkeit der Streuintensität vom (0,0.5,4)-Orbital-Polaron-Ordnungsreflex, sowie die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung des 360nm $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Films C4_LSM1.

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 Überstrukturreflexe 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 Überstrukturreflexe vom Typ (Ganz, Halb, Ganz) und

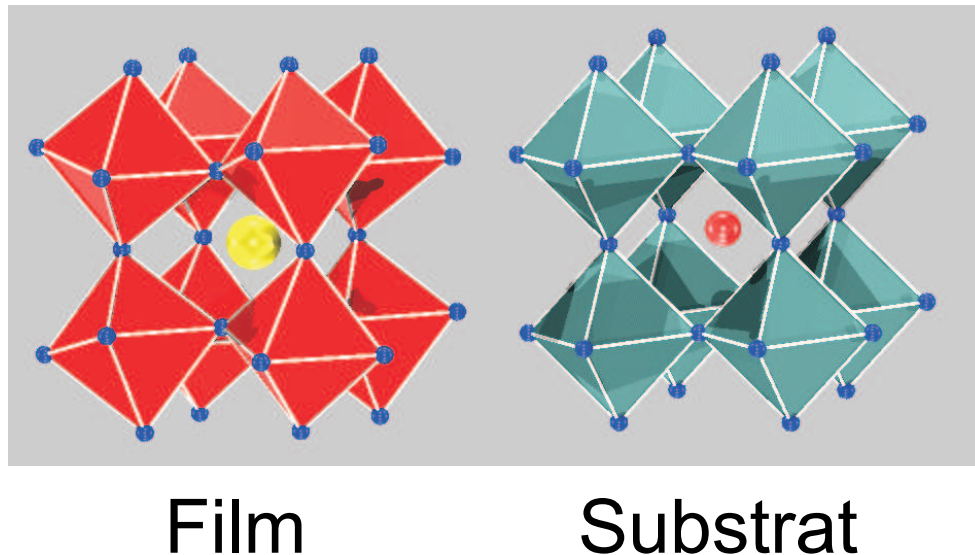


Abbildung 8.11: Vergleich zwischen der Manganit-Filmstruktur und der Struktur des SrTiO_3 -Substrates (bei Raumtemperatur).

(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 Volumenkrystals 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 Zwillingssebene 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 Filmdicke 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 Gitterfehlorientierung des Substrats bzw. Gitterfehlانpassung zum Substrat variiert bzw. andere Substrate verwendet. Eine Variation der Gitterfehlانpassung 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 Gitterfehlانpassung nicht eindeutig von den Änderungen der intrinsischen Eigenschaften der Zusammensetzung getrennt werden kann. Besser wäre die Variation der Gitterfehlانpassung durch eine Änderung des Substrates, jedoch hat man nur geringe Auswahl zur Verfügung bei welcher die Manganitfilme epitaktisch wachsen.

Anhang A

Begriffsdefinitionen

Im Folgenden werden einige in dieser Arbeit verwendeten Begriffe genauer definiert. Sie können manchmal eine andere Bedeutung als beim üblichen, physikalischen Gebrauch haben.

zur Intensitätsverteilung

Die mit Röntgenstreuung beobachteten Intensitäten werden begrifflich unterteilt aufgrund ihres *Ursprungs im Probenmaterial*. Es wird unterschieden zwischen **Bragg-Reflex des Substrats**, **Bragg-Reflex des (Manganit-)Filmes** und Intensitäten des **reziproken Gitterstabes** des Substrats und des Films. Insbesondere ist beim zweiten die gesamte Intensitätsverteilung gemeint, die aufgrund der Streuung am Film verursacht wird. Bei Letzterem wird die Intensität des reziproken Gitterstabes häufig dem Substrat zugeordnet, weil es meistens den größten Anteil dazu liefert, aber genauso kommen weitere Beiträge durch Streuung am Film, sowie Interferenzen zwischen Film und Substrat hinzu.

Des Weiteren werden die Intensitätsverteilungen begrifflich unterschieden aufgrund der *Symmetrie* von Film bzw. Substrat. Es werden dabei die Begriffe verwendet, wie **kubischer Bragg-Reflex**, **Überstruktureflex** oder **orthorhombischer bzw. monokliner Überstruktureflex**. Unter *kubische Bragg-Reflexe* werden Intensitätsverteilungen verstanden, welche ebenfalls vorhanden wären, hätte der Film (das Substrat) eine kubische $Pm\bar{3}m$ -Symmetrie. In pseudo-kubischer Notation sind das alle Reflexe (H', K', L') mit ganzzahligen Indizes ($H', K', L' \in \mathbb{Z}$). Alle weiteren Intensitätsverteilungen, welche aufgrund der niedrigeren Symmetrie des Films (Substrates) zusätzlich gefunden werden, sind als *Überstruktureflex* bezeichnet. In pseudo-kubischer Notation haben sie mindestens **einen** halbzahligen Index H', K' oder L' . Da in der gesamten Arbeit nur zwischen den Raumgruppen $Pbnm$ (orthorhombisch), $P2_1/m$ (monoklin), $R\bar{3}c$ (rhomboedrisch) und $F\bar{1}$ (triklin) unterschieden wird, werden Überstruktureflexe, welche ausschließlich bei orthorhombischer bzw. monokliner Symmetrie, nicht aber bei rhomboedrischer bzw. trikliner Symmetrie gefunden werden, als *orthorhombischer bzw. monokliner Überstruktureflex* bezeichnet. Zusätzlich gibt

es weitere Intensitätsmaxima, welcher obigen Strukturen nicht zugeordnet werden können. Es handelt sich meistens um **Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe**, welche aufgrund von geringfügigen Gitterverzerrungen von geordneten Orbital-Polaronen im Film entstehen.

Die Intensitätsverteilung der Bragg-Reflexe des Films (außer den Orbital-Polaron-Ordnungsreflexen) hat mehrere Maxima, welche aufgrund dessen *strukturellen Eigenschaften* entstehen. Es werden dabei die Begriffe **Zentralpeak**, **Satellitenpeak (n-ter Ordnung)** (bzw. **Modulationspeak**), **Zwillingspeak** bzw. **Bragg-Reflex der Zwillingsdomäne (-individuum)** verwendet. Die beiden letzten Begriffe beschreiben exakt dasselbe: es sind Bragg-Reflexe aufgrund des Gitters von individuellen (nicht-kohärent zueinander betrachteten) Domänen der Zwillingsindividuen. Aufgrund der lateral geringen (und manchmal auch stark variierenden) Domänengröße sind die Zwillingspeaks relativ breit. Wegen der zum kubischen Substrat verkippten Netzebenen stehen sie in einem festen Winkel zu entsprechenden Substrat-Reflexen. Der Zentralpeak und die Satellitenpeaks sind Maxima, welche aufgrund periodischer Strukturmodulationen mit großen Periodenlängen entstehen — in diesem Fall wegen einer periodischen Anordnung von Zwillingsdomänen. Die Abstände im reziproken Raum zwischen benachbarten Zentral-/Satellitenpeaks sind — im Unterschied zu den Zwillingspeaks — bei allen Bragg-Reflexe des Films gleich groß und stellen ein periodisches Überstrukturgitter dar. Als Zentralpeak (Satellitenpeak 0. Ordnung) wird dasjenige Intensitätsmaximum bezeichnet, welches auf dem reziproken Gitterstab des Substrates liegt. Weil an dieser Position von verschiedenen Domänen Intensitätsbeiträge kommen können, findet man manchmal ein Maximum, obwohl ansonsten keine Anzeichen für ein Überstrukturgitter zu finden sind. Die restlichen Maxima werden entsprechend ihres Abstandes zum Zentralpeak als Satellitenpeaks n-ter Ordnung bezeichnet. Ihre Halbwertsbreite nimmt aufgrund der kurzreichweitigen Ordnung der Modulation näherungsweise quadratisch mit n zu.

zur Orientierung von Richtungen und Ebenen

Zur Bezeichnung von Richtungen im Real- und im reziproken Raum — letzteres entspricht Ebenen im Realraum — werden die Begriffe **out-of-plane** und **in-plane** verwendet. Richtungen im Realraum parallel zur Oberfläche (= Substratgrenzfläche) werden als *in-plane Richtung*, senkrecht zu ihr als *out-of-plane Richtung* bezeichnet. Entsprechendes gilt für den reziproken Raum: Richtungen im reziproken Raum (bzw. Bragg-Reflexe) werden als *in-plane* bezeichnet, wenn sie senkrecht zur Oberflächennormalen liegen. Verläuft die Richtung im reziproken Raum (bzw. Bragg-Reflex) in Richtung der Oberflächennormalen, so spricht man von *out-of-plane* Richtung (bzw. Reflex). Haben Bragg-Reflexe sowohl nicht-verschwindende in-plane als auch out-of-plane Komponenten, so werden sie als **gemischte Reflexe** bezeichnet.

zum Wachstum

Zum Wachstum der Manganit-Filme werden verschiedene Begriffe zu ihrer Struktur bezüglich der Substrat-Referenz verwendet: Unter dem Begriff **epitaktisch** wird ein bezüglich der Substratreferenz definiertes orientiertes Wachstum verstanden, ohne dass man im Detail die Filmstruktur kennt. Dagegen versteht man unter **pseudomorphes** Wachstum, dass die in-plane Gitterkonstanten vom Film und Substrat identisch sind.

zur Leitfähigkeit

Bei der Diskussion zur *Leitfähigkeitsmessung* werden die Begriffe **metallische Leitfähigkeit** und **isolierende Leitfähigkeit** (bzw. **Metall, Isolator**) oder **Metall-Isolator-Übergang**) verwendet. Damit ist das Temperaturverhalten des spezifischen Widerstandes der Manganiten, nicht die Größe des Widerstandes oder gar Bindungsverhältnisse, gemeint, welche entweder, entsprechend den Metallen, einen negativen Differentialkoeffizienten $d\rho/dT < 0$ (in der paramagnetischen, antiferromagnetischen oder orbital-polaron-geordneten Phase) oder, entsprechend Isolatoren oder Halbleitern, einen positiven Koeffizienten $d\rho/dT > 0$ (in der ferromagnetischen Phase) haben können.

zum Festkörper

In Unterscheidung eines Festkörpers entsprechend ihrer *Größe* zwischen nahezu 2D-Materialien und 3D-Materialien werden in dieser Arbeit die Begriffe **Film** und **Volumenkristall** genannt. Letzteres entspricht dem englischen Begriff **bulk**.

Entsprechend ihrer *kristallinen Beschaffenheit* werden die Begriffe **Einkristall** und **Polykristall** bzw. **Pulver** verwendet. Die Begriffe werden fast ausschließlich für 3D-Materialien benutzt.

Entsprechend ihrer *Funktion* als Referenz-Matrix werden die $SrTiO_3$ -Kristalle als **Substrate** bezeichnet, auf welchen die Manganit-Filme gewachsen werden.

zu den Zwillingen

Zur Beschreibung der verschiedenartigen Domänen wird der Begriff Zwillings verwendet (siehe Kapitel 5.1). Zur Unterscheidung der verschiedenen Bedeutungen für Zwillings werden folgende Begriffe eingeführt: **Zwillingsindividuum**, **Zwillingsindividuenpaar(e)** und **Domäne eines Zwillingsindividuen(paars)**.

Unter ersterem werden alle Domänen mit gleicher Einheitszelle und gleicher Einheitszellenorientierung verstanden, während unter *Zwillingsindividuenpaar* gemeint ist, zwei Zwillingsindividuen, welche eine gemeinsame, niederindizierte Ebene (Zwillingssebene) und zwei linear unabhängige, gemeinsame Achsen in der Zwillingssebene. Unter *verschiedene Zwillingsindividuenpaare* sind Zwillingsindividuenpaare, welche aus dem ersten mittels Symmetrieoperationen (Spiegelung/Drehung) an der höhersymmetrischen Referenz (Substrat)

entstehen. Die resultierenden Einheitszellen unterscheiden sich von den ausgehenden und haben in der Regel keine gemeinsame, niederindizierte Ebene, sowie zwei linear unabhängige Achsen in der Ebene (d.h. Zwillingsebene), sondern können nur eine gemeinsame Achse haben.

Während mit *Zwillingsindividuum* oder *-individuenpaar* alle äquivalenten Domänen gemeint sind, wird für eine spezielle Domäne der Begriff *Domäne eines Zwillingsindividuums* (oder *eines Zwillingsindividuenpaars*) verwendet.

Zwillingsindividuen können aneinander *kohärent* anschließen, falls sie eine gemeinsame Zwillingsebene (+ zwei gemeinsame Achsen in der Ebene) haben.

Anhang B

Abkürzungen

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
a.u.	arbitrary units
CMR	collosal magnetoresistance
CTR	crystal truncation rod
ED	electron diffraction
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility (<i>Grenoble, Frankreich</i>)
EZ	Einheitszelle(n)
FC	field cooled
HASYLAB	Hamburger Synchrotronlabor (<i>DESY, Hamburg</i>)
HERDA	high-resolution elastic recoil detection analysis
JT	Jahn-Teller
LCAO	linear combination of atomic orbitals
MBE	molecular beam epitaxy
MIT	metal-insulator transition
NMR	nuclear magnetic resonance
NSLS	National Synchrotron Light Source (<i>Brookhaven, USA</i>)
MR	magnetoresistance
OR	orthorhombicity
PID	proportional-integral-differential (<i>Modus zur Temperaturregelung</i>)
pc	pseudo-cubic
PLD	pulsed laser deposition
r.l.u.	reciprocal lattice units (<i>reziproke Gittereinheiten</i>)
SQUID	superconducting quantum interference device
TEM	transmission electron microscopy
ZFC	zero field cooled

Anhang C

Baumpfaddiagramme

Zur Herleitung der Korrelationsfunktion für Verzwilligung von orthorhombischen/monoklinen Systemen, welche man in Volumenkristallen vorfindet, werden zwei Arten von Domänen angenommen, welche den beiden Zwillingsindividuen entsprechen: Die (pseudo-kubischen) Einheitszellen¹ sind zum kubischen Referenzsystem verzerrt, so dass die pseudo-kubische x-Achse auch eine Komponente in der y-Richtung hat. Die beiden Zwillingsindividuen unterscheiden sich nur im Vorzeichen der y-Komponente ihrer pseudo-kubischen x-Achse von der Einheitszelle. Sie werden im nachfolgenden Text entsprechend als aufsteigender (\uparrow) und absteigender (\downarrow) Domärentyp bezeichnet.

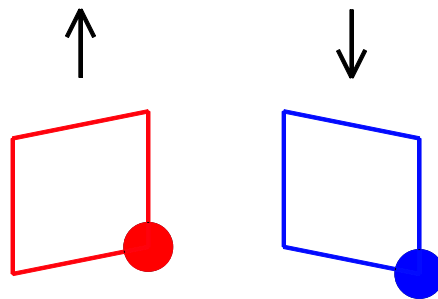


Abbildung C.1: Die pseudo-kubische Einheitszellen der beiden Zwillingsindividuen.

Da die y-Komponenten der pseudo-kubischen x-Achse beider Domärentypen dem Betrag nach gleich groß sind, werden diskrete *Auslenkungspositionen* n eingeführt. Wenn man der linearen Kette (x-Richtung) aus pseudo-kubischen Einheitszellen entlang folgt, so gilt, dass die nachfolgende Zelle $m + 1$, je nach Domärentyp, einen um eine Auslenkungsposition höheren oder niedrigeren Wert als die Ausgangszelle m hat.

¹Von den pseudo-kubischen Einheitszellen wird jeweils nur eine pseudo-kubische Achse betrachtet, da die beiden anderen Achsen parallel zu den kubischen Koordinaten verlaufen und somit für die nachfolgenden Überlegungen uninteressant sind.

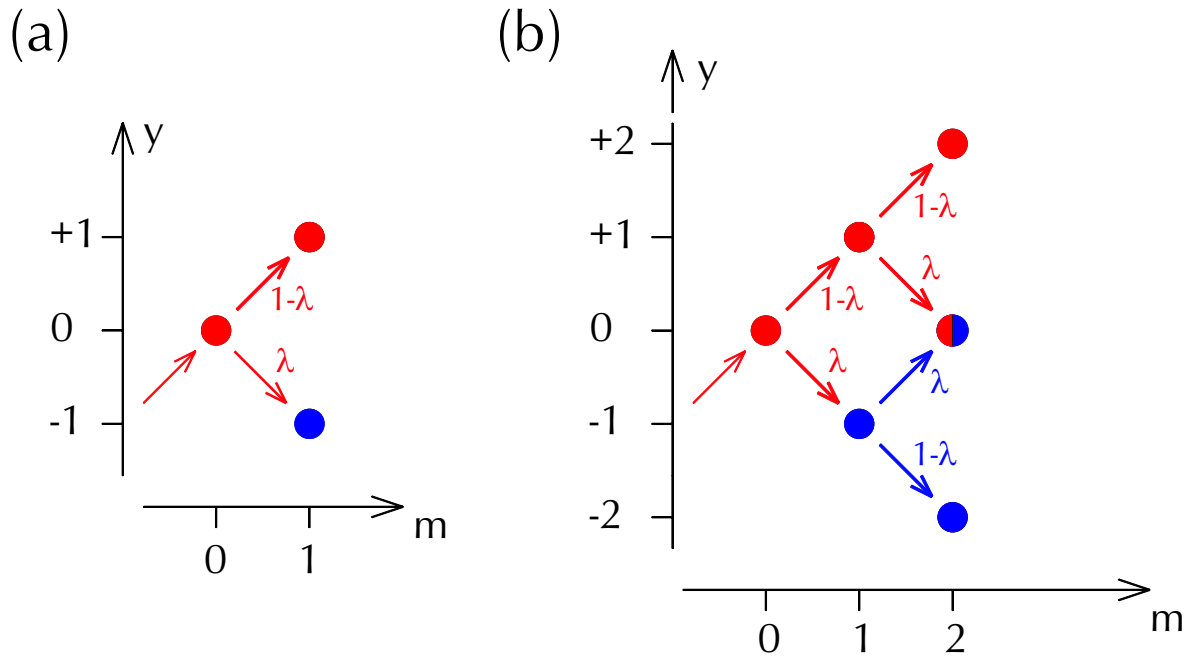


Abbildung C.2: Baumpfaddiagramme zur Bestimmung der Auslenkungskorrelationen des (a) nächsten und (b) übernächsten Nachbarn bei ursprünglich aufsteigender Domäne

Im Modell des Kapitels 5.3.2 wird angenommen, dass die nachfolgende Einheitszelle mit einer konstanten Wahrscheinlichkeit λ dem anderen Domäentyp angehört. Ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit kann in diesem Fall als Ausgangspunkt für alle kommenden Überlegungen die Auslenkungsposition $n = 0$ und der Ort $m = 0$ angenommen werden. Vor der Ausgangszelle wird ein aufsteigender Domäentyp angenommen.² Das Baumpfaddiagramm gibt dann an, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich im Abstand von m Zellen eine Einheitszelle um n Auslenkungspositionen höher oder tiefer befindet. Im Fall des nächsten Nachbarn ($m=1$) ist die Lösung offensichtlich: Bei obigen Ausgangsbedingungen ist mit einer Wahrscheinlichkeit $1 - \lambda$ die nächste Zelle um eine Auslenkungsposition höher und mit einer Wahrscheinlichkeit λ um eine Auslenkungsposition tiefer (siehe Abbildung C.2a). Um die möglichen Änderungen der Auslenkungspositionen der übernächsten Nachbarzelle zu bestimmen, muss man im Baumpfaddiagramm die weiteren Verzweigungen der Endpositionen des Baumpfaddiagramms für den nächsten Nachbarn betrachten (siehe Abbildung (C.2b)). Ausgehend von der Auslenkungsposition $+1$ für $m = 1$ kann mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 - \lambda$ die Auslenkungsposition $+2$ erreicht werden, so dass von der Ausgangsposition aus gesehen die Wahrscheinlichkeit $(1 - \lambda)^2$ ist. Analog kann man die Wahrscheinlichkeit für die Auslenkungsposition -2 errechnen. Zu beachten ist dabei, dass der Domäentyp sich hier bereits zur Domäne \downarrow geändert hat, so dass die Domäne von $m = 1$ zu $m = 2$ beibehalten wird. Daraus folgt eine Wahrscheinlichkeit (von der Ausgangsposition aus gesehen) von $\lambda(1 - \lambda)$. Die Auslenkungsposition 0 kann auf zwei Wegen erreicht werden: Der eine Weg ist der, dass der Domäentyp sich zweimal ändert, und der andere der, dass die aufsteigen-

²Für den absteigenden Domäentyp bekommt man um die n -Achse gespiegelte Resultate.

Wert Eins) ungleich Null.³ In der zweiten Spalte sind die Werte von Zeile $q=1$ bis Zeile $q=m$ immer eins. In der dritten Spalte kann man die Werte ab Zeile $q=1$ in der Formel $m - q$ zusammenfassen. Des Weiteren haben ab der 2. Spalte ($o = 1$) $m-o+1$ Zeilen Vorfaktoren ungleich Null.

Eine Systematik zur Bestimmung des Vorfaktors findet man, wenn man die gleichen Zeilen- und Spaltenpositionen bei unterschiedlichem Abstand m betrachtet.

$$\begin{array}{r|cccccccc\cdots}
 q \backslash o & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & \cdots \\
 0 & \cdot & & & & & & & & & \\
 1 & & \square & \cdot & & & & & & & \\
 2 & & \cdot & \cdot & \square & \cdot & & & & & \\
 3 & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \square & \cdot & & & \\
 4 & & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \square & \cdot & \\
 \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots
 \end{array} \tag{C.6}$$

Schreibt man aus jeder Tabelle die Werte horizontal nebeneinander, deren Position durch ein Kästchen in Abbildung (C.6) skizziert sind, so kann man anhand der entstandenen Tabelle (siehe Tabelle C, unten) deren Werte durch Binome allgemein schreiben.

u=1 m	q=1 o=1	q=2 o=3	q=3 o=5	q=4 o=7	q=5 o=9
1	1				
2	1				
3	1	1			
4	1	2			
5	1	3	1		
6	1	4	3		
7	1	5	6	1	
8	1	6	10	4	
9	1	7	15	10	1

In diesem Fall erhält man die Formel:

$$\binom{m - q}{m - q - (q - 1)} \tag{C.7}$$

Dabei ist der Binom nur definiert, wenn beide Zahlen nicht negativ und die untere Zahl nicht größer als die obere Zahl ist. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so steht stattdessen der Wert Null.

³Die Spalten werden im folgenden mit der Variablen o belegt und starten in der ersten Spalte mit dem Wert $o = 0$. Die Zeilen werden mit der Variablen $q = \frac{m-n}{2}$ beschrieben und starten ebenfalls in der ersten Zeile mit dem Wert $q = 0$. Die Tabellen, die aus den Baumpfaddiagrammen entstanden sind, werden entsprechend dem Abstand des betrachteten Einheitszellenpaar mit der Variablen m beschrieben.

Das oben genannte Beispiel wurde mit dem Index $u=1$ beziffert. In entsprechender Weise kann man weitere Reihen zu Tabellen zusammenfassen. In Tabelle (C.8) werden die Positionen für andere Reihen gezeigt, die mit anderen Indizes u beziffert werden.

$$\begin{array}{r}
 q \backslash o \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad \dots \\
 0 \quad 0 \\
 1 \quad 1 \quad 0 \\
 2 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\
 3 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\
 4 \quad 7 \quad 6 \quad 5 \quad 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\
 \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \ddots
 \end{array} \tag{C.8}$$

Für weitere Indizes u sehen die Tabellen folgendermaßen aus:

u=0 m	q=0 o=0	q=1 o=2	q=2 o=4	q=3 o=6	q=4 o=8
1	1				
2	1	1			
3	1	2			
4	1	3	1		
5	1	4	3		
6	1	5	6	1	
7	1	6	10	4	
8	1	7	15	10	1
9	1	8	21	20	5

u=2 m	q=2 o=2	q=3 o=4	q=4 o=6	q=5 o=8
1				
2				
3	1			
4	2			
5	3	2		
6	4	6		
7	5	12	3	
8	6	20	12	
9	7	30	30	4

u=3 m	q=2 o=1	q=3 o=3	q=4 o=5	q=5 o=7
1				
2	1			
3	1			
4	1	2		
5	1	4		
6	1	6	3	
7	1	8	9	
8	1	10	18	4
9	1	12	30	16

u=4 m	q=3 o=2	q=4 o=4	q=5 o=6
1			
2			
3			
4	1		
5	2		
6	3	3	
7	4	9	
8	5	18	6
9	6	30	24

u=5 m	q=3 o=1	q=4 o=3	q=5 o=5	q=6 o=7
1				
2				
3	1			
4	1			
5	1	3		
6	1	6		
7	1	9	6	
8	1	12	18	
9	1	15	36	10

u=6 m	q=4 o=2	q=5 o=4	q=6 o=6
1			
2			
3			
4			
5	1		
6	2		
7	3	4	
8	4	12	
9	5	24	10

u=7 m	q=4 o=1	q=5 o=3	q=6 o=5
1			
2			
3			
4	1		
5	1		
6	1	4	
7	1	8	
8	1	12	10
9	1	16	30

Diese Tabellen können, ähnlich wie für $u = 1$, zu einem Binom zusammengefasst werden, jedoch ist für $u > 1$ ein zusätzlicher Faktor nötig, der ebenfalls als Binom geschrieben werden kann. In der Tabelle (C.9) sind die Formeln für die Vorfaktoren für verschiedene u - Werte dargestellt:

$$\begin{array}{l}
 u = 0 \quad \binom{m-q}{m-q-q} \binom{q}{0} \\
 u = 1 \quad \binom{m-q}{m-q-(q-1)} \binom{q-1}{0} \\
 u = 2 \quad \binom{m-q}{m-q-(q-1)} \binom{q-1}{1} \\
 u = 3 \quad \binom{m-q}{m-q-(q-2)} \binom{q-1}{1} \\
 u = 4 \quad \binom{m-q}{m-q-(q-2)} \binom{q-1}{2} \\
 u = 5 \quad \binom{m-q}{m-q-(q-3)} \binom{q-1}{2} \\
 u = 6 \quad \binom{m-q}{m-q-(q-3)} \binom{q-1}{3} \\
 u = 7 \quad \binom{m-q}{m-q-(q-4)} \binom{q-1}{3}
 \end{array} \tag{C.9}$$

Man kann (abgesehen von $q = o = 0$) daraus für allgemeine u -Werte den Vorfaktor bestimmen.⁴

$$\binom{m-q}{m-q-(q-[(u+1)/2])} \binom{q-1}{[u/2]} \quad (\text{C.10})$$

Nun ist aber u keine unabhängige Variable, sondern wurde nur als Hilfsmittel eingesetzt, um die Vorfaktoren in Formeln zusammenfassen zu können. Aus den Kopfzeilen der oben gezeigten Tabellen für die diversen u -Werte lässt sich der Zusammenhang zwischen u und den Spalten- und Zeilenindizes zu $u = 2q - o$ angeben.

Damit erhält man die in Gleichung 5.76 verwendete Formel für die Vorfaktoren:

$$\binom{m-q}{m-q-[o/2]} \binom{q-1}{q-[(o+1)/2]} \quad (\text{C.11})$$

Die ganze Herleitung wurde für den Fall berechnet, falls anfänglich eine aufsteigende Domäne vorhanden war. Mit gleicher Wahrscheinlichkeit ist auch anfangs eine absteigende Domäne möglich. Die Formeln und Argumente sind für diesen Fall ebenso wie für $m < 0$ identisch, so dass sich die Korrelationsfunktion folgendermaßen errechnet:

$$\begin{aligned} \langle F_0 F_m \rangle &= (1-\lambda)^{|m|} \cos \left(2\pi Q_y \text{slope} |m| \right) \\ &+ \sum_{q=0}^{|m|} \frac{1}{2} \left(e^{i2\pi Q_y \text{slope} (|m|-2q)} + e^{-i2\pi Q_y \text{slope} (|m|-2q)} \right) \cdot \\ &\left(\sum_{o=0}^{|m|} \binom{|m|-q}{|m|-q-[o/2]} \binom{q-1}{q-[o+1/2]} (1-\lambda)^{|m|-o} \lambda^o \right) \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Dabei wird nur über die Terme summiert, bei denen beide Binomialkoeffizienten definiert sind, ansonsten ist der Wert Null einzutragen.

Q_y ist die y -Komponente des Streuvektors in reziproken Gittereinheiten und slope ist der Tangens des Winkels zwischen der pseudo-kubischen x -Achse der Einheitszelle und der x -Achse des kubischen Koordinatensystems (Zwillingswinkel Φ).

⁴Nur in diesem Kapitel bedeuten die eckige Klammern $[]$ (in den Formeln), dass die nächst-niedrige ganze Zahl ihres Arguments zu verwenden ist.

Anhang D

Raumgruppen von Perowskitstrukturen

In diesem Abschnitt sind nach Glazer alle Raumgruppen von Perowskitstrukturen aufgeführt, welche alleine ohne Verzerrung aber mit Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder möglich sind. Die Werte sind aus der Veröffentlichung von Woodward [55] entnommen. Neben den von Glazer [15, 54] eingeführten Symbolen des Verkippungstyps sind auch Raumgruppe, Gitterzentrierung, Größe der Einheitszelle sowie Zellparameter aufgeführt. Die Einheitszellgröße wurde hier so gewählt, dass die Länge der Zelle in Richtung der pseudo-kubischen Achsen der Oktaeder durch die periodische Wiederkehr eines bestimmten, verkippten Oktaeders definiert ist. Jedoch entspricht dies nicht immer der kleinst-möglichen Einheitszelle für diese Raumgruppe.

Nummer des Verkippungstyps	Symbol	Raumgruppe	Gitterzentrierung	Einheitszellengröße	relative pseudo-kubische Subzellparameter
3-fache Verkippung					
(1)	$a^+b^+c^+$	Immm (Nr. 71)	I	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} \neq b_{pc} \neq c_{pc}$
(2)	$a^+b^+b^+$	Immm (Nr. 71)	I	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} \neq b_{pc} = c_{pc}$
(3)	$a^+a^+a^+$	Im $\bar{3}$ (Nr. 204)	I	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} = b_{pc} = c_{pc}$
(4)	$a^+b^+c^-$	Pmnm (Nr. 59-2)	P	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} \neq b_{pc} \neq c_{pc}$
(5)	$a^+a^+c^-$	P $4_2/nmc$ (Nr. 137-2)	P	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} = b_{pc} \neq c_{pc}$
(6)	$a^+b^+b^-$	Pmnm (Nr. 59-2)	P	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} \neq b_{pc} = c_{pc}$
(7)	$a^+a^+a^-$	P $4_2/nmc$ (Nr. 137-2)	P	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} = b_{pc} = c_{pc}$
(8)	$a^+b^-c^-$	P $2_1/m$ (Nr. 11-1)	A	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} \neq b_{pc} \neq c_{pc}, \alpha \neq 90$
(9)	$a^+a^-c^-$	P $2_1/m$ (Nr. 11-1)	A	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} = b_{pc} \neq c_{pc}, \alpha \neq 90$
(10)	$a^+b^-b^-$	Pbnm (Nr. 62)	A	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc} (*)$	$a_{pc} \neq b_{pc} = c_{pc}, \alpha \neq 90$
(11)	$a^+a^-a^-$	Pbnm (Nr. 62)	A	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc} (*)$	$a_{pc} = b_{pc} = c_{pc}, \alpha \neq 90$
(12)	$a^-b^-c^-$	F $\bar{1}$ (Nr. 2)	F	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} \neq b_{pc} \neq c_{pc}, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$
(13)	$a^-b^-b^-$	I $2/a$ (Nr. 15)	F	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc} (*)$	$a_{pc} \neq b_{pc} = c_{pc}, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$
(14)	$a^-a^-a^-$	R $\bar{3}c$ (Nr. 167)	F	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} = b_{pc} = c_{pc}, \alpha = \beta = \gamma \neq 90$
2-fache Verkippung					
(15)	$a^0b^+c^+$	Immm (Nr. 71)	I	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} < b_{pc} \neq c_{pc}$
(16)	$a^0b^+b^+$	I $4/mmm$ (Nr. 139)	I	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} < b_{pc} = c_{pc}$
(17)	$a^0b^+c^-$	Pmnm (Nr. 59-2)	B	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} < b_{pc} \neq c_{pc}$
(18)	$a^0b^+b^-$	Pmnm (Nr. 59-2)	B	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} < b_{pc} = c_{pc}$
(19)	$a^0b^-c^-$	I $2/m$ (Nr. 12-3)	F	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} < b_{pc} \neq c_{pc}, \alpha \neq 90$
(20)	$a^0b^-b^-$	Imma (Nr. 74)	F	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc} (*)$	$a_{pc} < b_{pc} = c_{pc}, \alpha \neq 90$
1-fache Verkippung					
(21)	$a^0a^0c^+$	P $4/mbm$ (Nr. 127)	C	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times c_{pc}$	$a_{pc} = b_{pc} < c_{pc}$
(22)	$a^0a^0c^-$	I $4/mcm$ (Nr. 140)	I	$2a_{pc} \times 2b_{pc} \times 2c_{pc}$	$a_{pc} = b_{pc} < c_{pc}$
keine Verkippung					
(23)	$a^0a^0a^0$	Pm $\bar{3}m$ (Nr. 221)	P	$a_{pc} \times b_{pc} \times c_{pc}$	$a_{pc} = b_{pc} = c_{pc}$

(*) Die Raumgruppensymbole entsprechen den Achsen, die nach einer Koordinatentransformation von $\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}$ aus den in „Einheitszellengröße“ angegebene Achsen entstehen.

D.1 Atompositionen im Raumgitter

In einer ausführlicheren Übersicht werden für die in der vorigen Tabelle aufgeführten Raumgruppen die expliziten Atompositionen der Perowskitstruktur, sowie deren Auswirkungen auf die Röntgenstreu-Reflexe skizziert.

Im Detail werden für jede dieser Raumgruppen deren im *International Tables* [94] verwendeten Nummer, ihre Symmetrie, sowie die Kantenlänge und Winkel der Einheitszelle angegeben. Im Falle eines 90° - Winkels wird die Winkelangabe weggelassen, kann aber durch die Symmetrie erschlossen werden.

Die Koordinaten für die Atompositionen sind in Bruchteilen der Einheitszell-Dimension in Richtung der vorgegebenen Achsen gegeben. Zusätzlich werden noch Strukturfaktor und Auswahlregeln der Raumgruppen in den obig angegebenen Koordinaten gezeigt.

Schließlich werden die erlaubten Bragg-Reflexe im pseudo-kubischen Koordinatensystem skizziert, aufgeschlüsselt nach Mangan-, Lanthan/Strontium- und Sauerstoff-Beiträgen. Bei einigen der Raumgruppen werden zusätzlich die erlaubten Bragg-Reflexe aller möglichen Domänen skizziert, welche man durch Drehung um die drei pseudo-kubischen Achsen erhält.

$Pm\bar{3}m$ (Nr. 221) - kubisch

$$a = b = c = a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z	x	y	z
Mn	(1a)	$m\bar{3}m$	0	0	0						
La/Sr	(1b)	$m\bar{3}m$	1/2	1/2	1/2						
O	(3d)	$4/m\bar{3}2/m$	1/2	0	0	0	1/2	0	0	0	1/2

$$\begin{aligned}
 F = & f(Mn) \\
 & + f(La/Sr) e^{i\pi(H+K+L)} \\
 & + f(O) \left(e^{i\pi H} + e^{i\pi K} + e^{i\pi L} \right)
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: keine

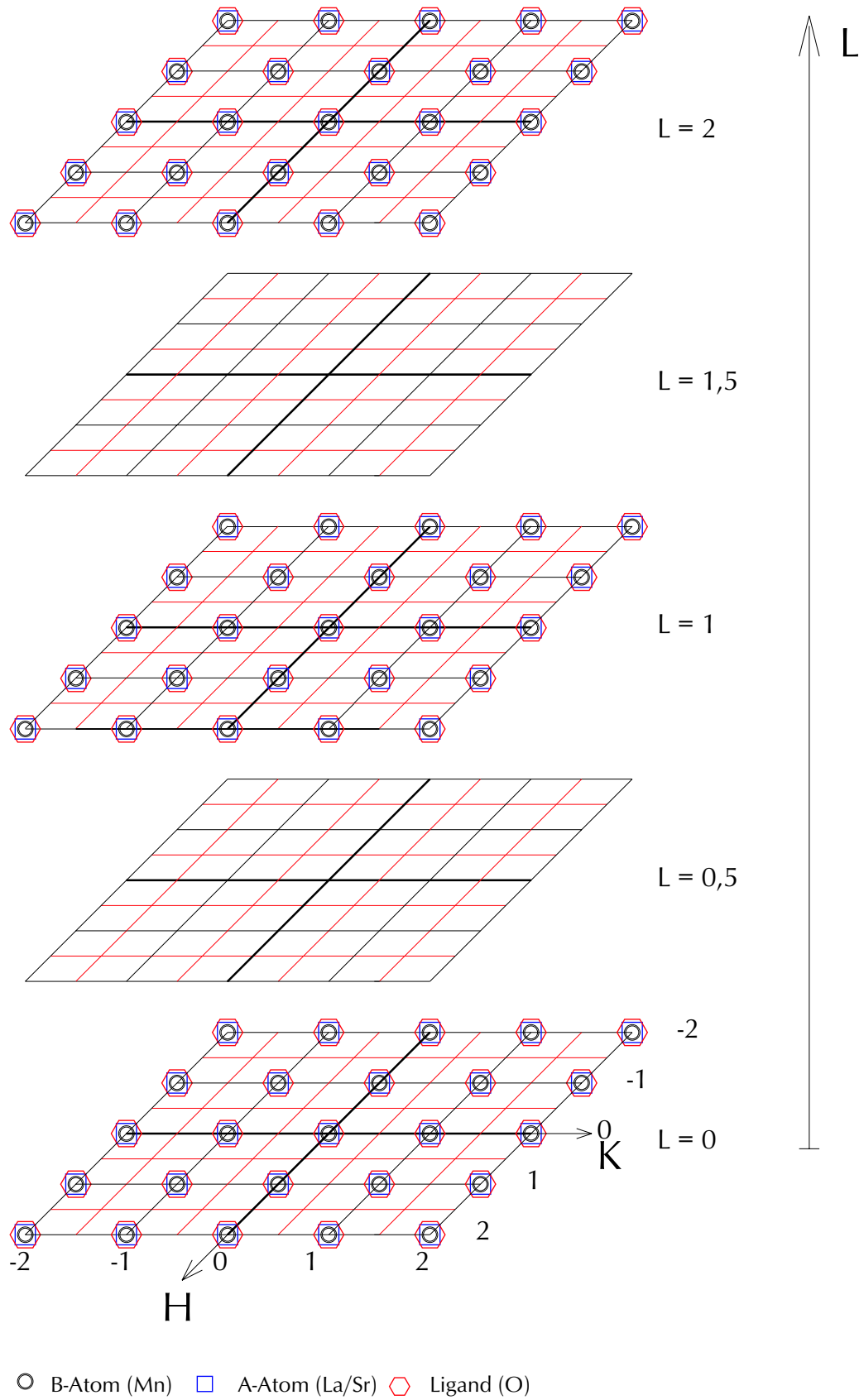


Abbildung D.1: Bragg-Reflexe der $Pm\bar{3}m$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)

$Im\bar{3}$ (Nr. 204) - kubisch

$$a = b = c = 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(8c)	. $\bar{3}$.	1/4	1/4	1/4	3/4	3/4	1/4
			3/4	1/4	3/4	1/4	3/4	3/4
			3/4	3/4	3/4	1/4	1/4	3/4
			1/4	3/4	1/4	3/4	1/4	1/4
La/Sr	(2a)	m $\bar{3}$.	0	0	0	1/2	1/2	1/2
			1/2	0	0	0	1/2	0
	(6b)	mmm . .	0	0	1/2	0	1/2	1/2
			1/2	0	1/2	1/2	1/2	0
O	(24g)	m . .	0	1/4+y	1/4+z	0	3/4-y	1/4+z
			0	1/4+y	3/4-z	0	3/4-y	3/4-z
			1/4+z	0	1/4+y	1/4+z	0	3/4-y
			3/4-z	0	1/4+y	3/4-z	0	3/4-y
			1/4+y	1/4+z	0	3/4-y	1/4+z	0
			1/4+y	3/4-z	0	3/4-y	3/4-z	0
			1/2	3/4+y	3/4+z	1/2	1/4-y	3/4+z
			1/2	3/4+y	1/4-z	1/2	1/4-y	1/4-z
			3/4+z	1/2	3/4+y	3/4+z	1/2	1/4-y
			1/4-z	1/2	3/4+y	1/4-z	1/2	1/4-y
			3/4+y	3/4+z	1/2	1/4-y	3/4+z	1/2
			3/4+y	1/4-z	1/2	1/4-y	1/4-z	1/2

$$\begin{aligned}
 F = & \left(1 + e^{i\pi(H+K+L)}\right) * \\
 & \left[\begin{aligned}
 & f(Mn) \quad e^{i\frac{\pi}{2}(H+K+L)} \left(1 + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(K+L)} + e^{i\pi(H+L)}\right) \\
 & + f(La/Sr) \quad \left(1 + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(K+L)} + e^{i\pi(H+L)}\right) \\
 & + 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}(K+L) + 2\pi(yK+zL) \right\} \right. \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(K-L) + 2\pi(yK-zL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+L) + 2\pi(zH+yL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(-H+L) + 2\pi(-zH+yL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+K) + 2\pi(yH+zK) \right\} \\
 & \quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H-K) + 2\pi(yH-zK) \right\} \right) \left. \right]
 \end{aligned}
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL $H+K+L=2n$

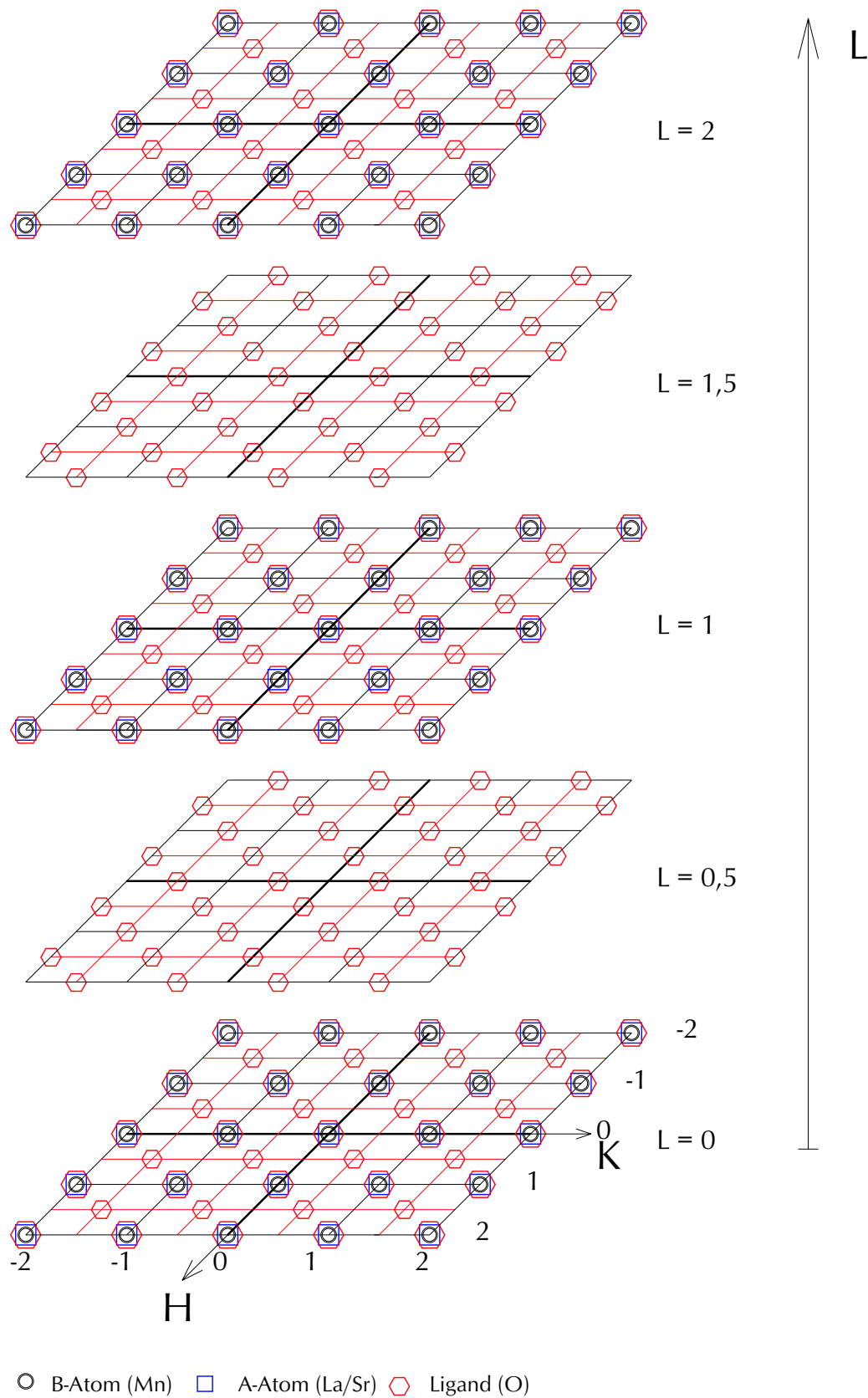


Abbildung D.2: Bragg-Reflexe der $Im\bar{3}$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)

$R\bar{3}c$ (Nr. 167-1) - rhomboedrisch

hexagonale Koordinaten

$$a = b \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad c \simeq 2\sqrt{3} a_{pc} \quad \gamma = 120^\circ$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(6b)	$\bar{3}$.	0	0	0	0	0	1/2
			2/3	1/3	1/3	2/3	1/3	5/6
			1/3	2/3	2/3	1/3	2/3	1/6
La/Sr	(6a)	3 2	0	0	1/4	0	0	3/4
			2/3	1/3	7/12	2/3	1/3	1/12
			1/3	2/3	11/12	1/3	2/3	5/12
O	(18e)	. 2	1/2+x	0	1/4	0	1/2+x	1/4
			1/2-x	1/2-x	1/4	1/2-x	0	3/4
			0	1/2-x	3/4	1/2+x	1/2+x	3/4
			1/6+x	1/3	7/12	2/3	5/6+x	7/12
			1/6-x	5/6-x	7/12	1/6-x	1/3	1/12
			2/3	5/6-x	1/12	1/6+x	5/6+x	1/12
			5/6+x	2/3	11/12	1/3	1/6+x	11/12
			5/6-x	1/6-x	11/12	5/6-x	2/3	5/12
			2/3	1/6-x	5/12	5/6+x	1/6+x	5/12

$$F = \left(1 + e^{i\frac{2\pi}{3}(2H+K+L)} + e^{i\frac{2\pi}{3}(H+2K+2L)} \right) * \left[\begin{array}{l} 2 f(Mn) \quad e^{i\frac{\pi}{2}L} \cos \frac{\pi}{2}L \\ + 2 f(La/Sr) \quad e^{i\pi L} \cos \frac{\pi}{2}L \\ + 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + \pi H + 2\pi x H \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + \pi K + 2\pi x K \right\} \right. \\ \quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + \pi(H+K) - 2\pi x(H+K) \right\} \right) \end{array} \right]$$

Auswahlregeln: HKL -H+K+L=3n
HHL -2H+L=3n, L=2n
H0L -H+L=3n, L=2n
0KL K+L=3n, L=2n

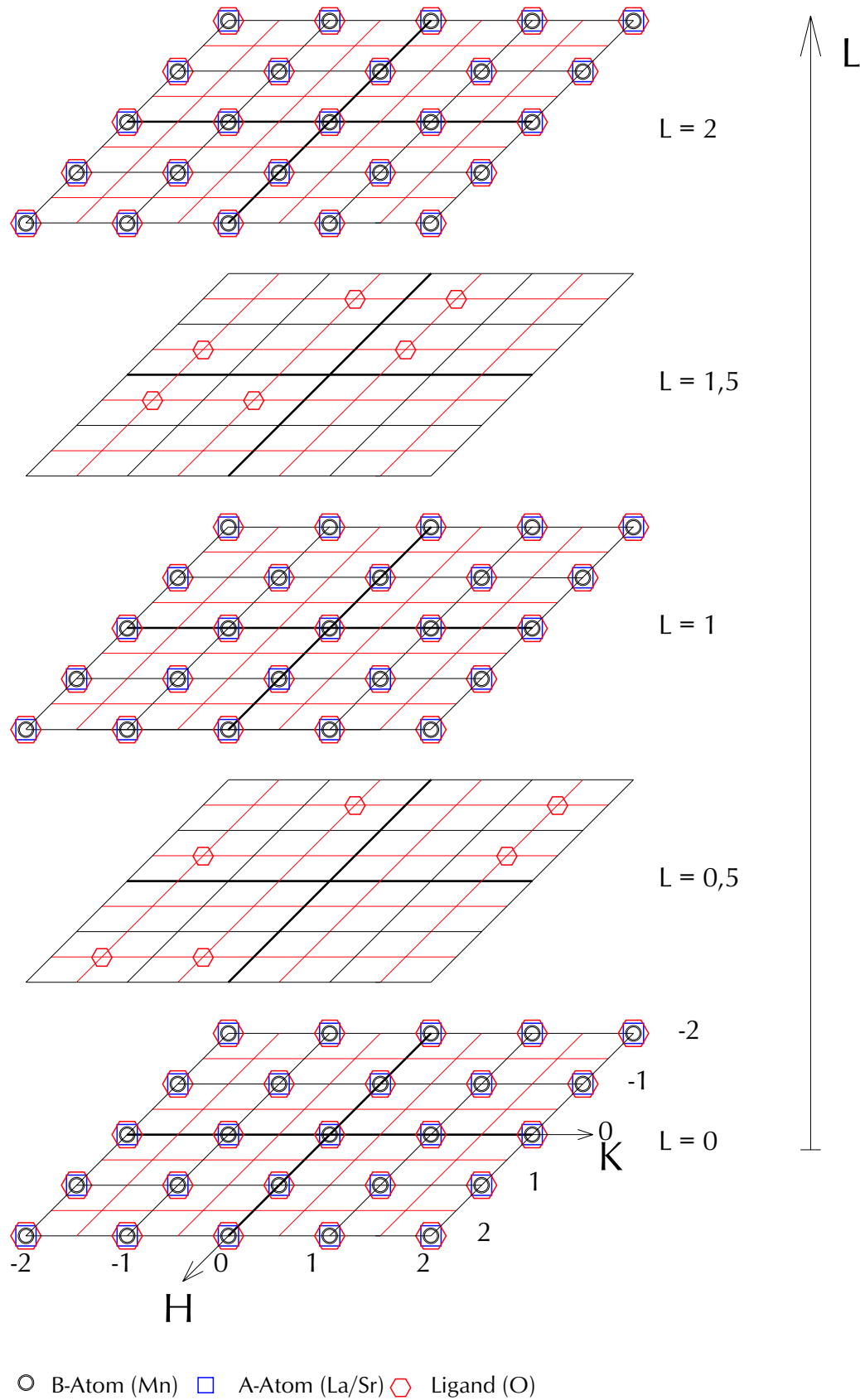
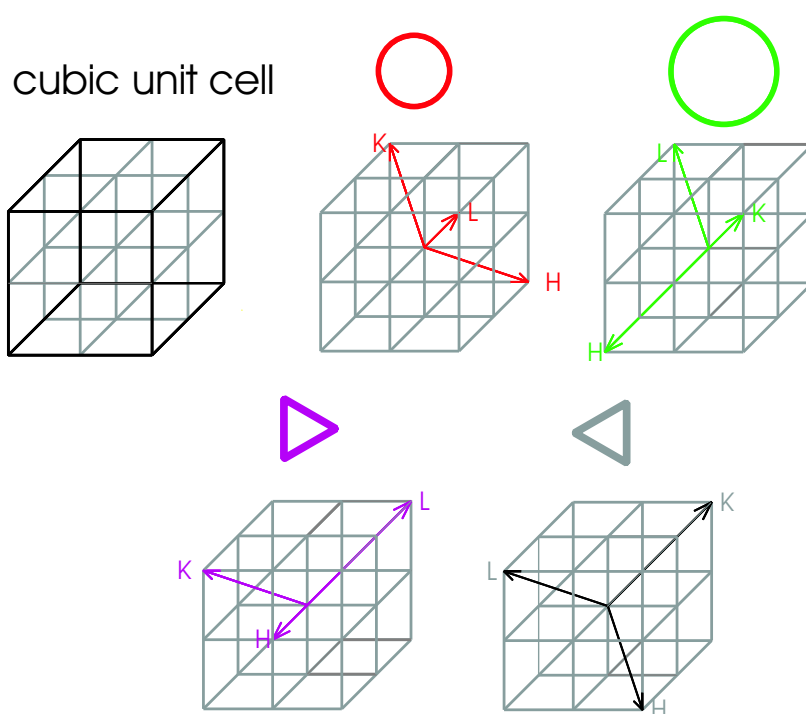
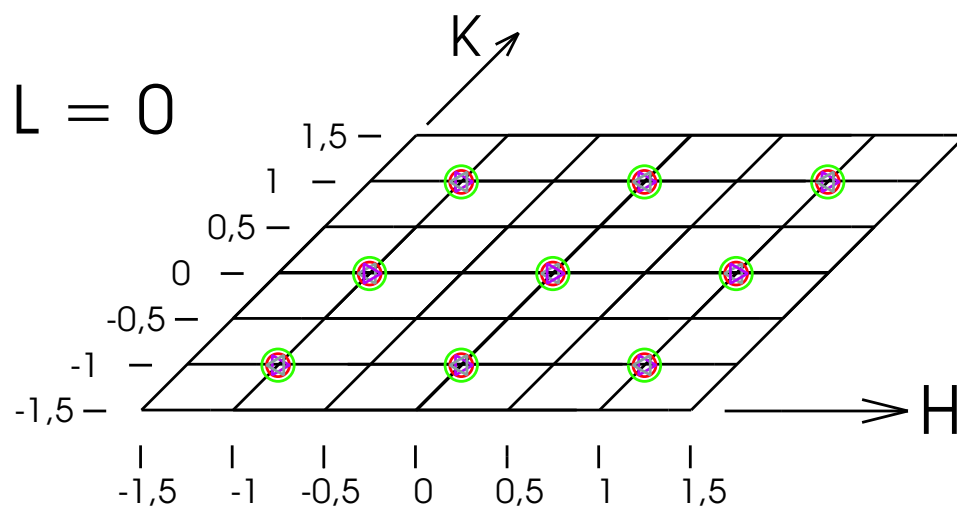
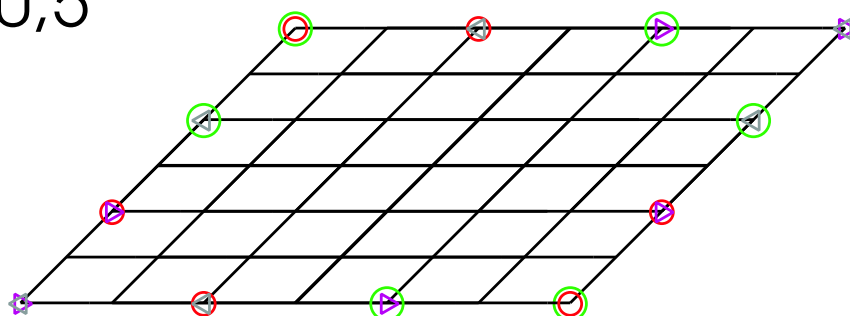


Abbildung D.3: Bragg-Reflexe der $R\bar{3}c$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)



$$L = 0,5$$



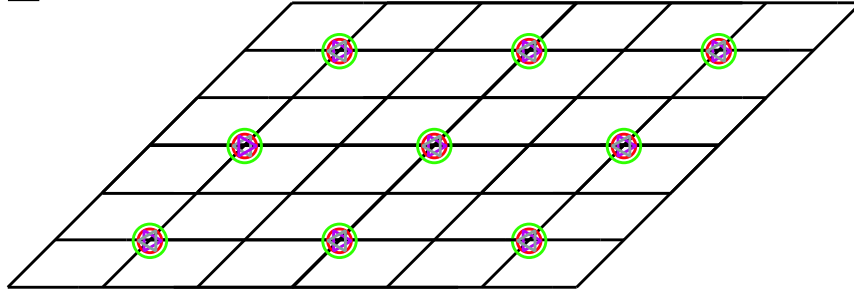
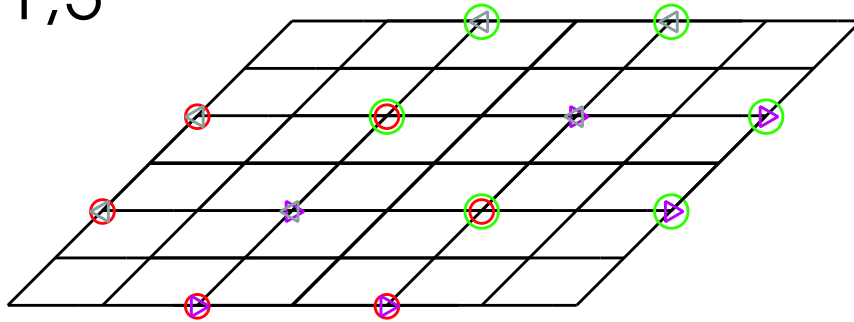
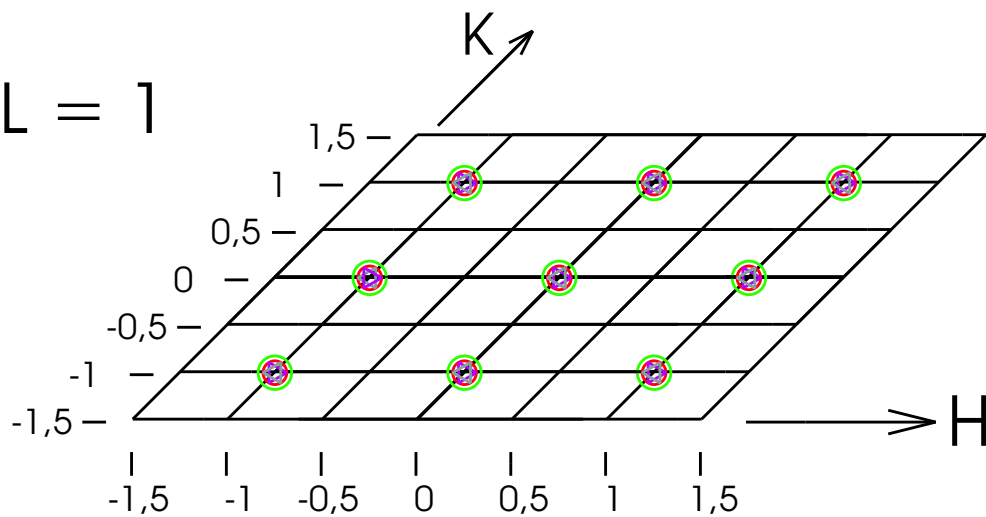
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


Abbildung D.4: Bragg-Reflexe der $R\bar{3}c$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen. Die Zellachsen (reziproker Raum) stammen von der rhomboedrischen Darstellung der $R\bar{3}c$ -Raumgruppe

I4/mcm (Nr. 140) - tetragonal

$$a \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad b \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(4c)	4/m . .	0	0	0	0	0	1/2
			1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	0
La/Sr	(4b)	$\bar{4} 2 m$	0	1/2	1/4	1/2	0	1/4
			1/2	0	3/4	0	1/2	3/4
O	(4a)	4 2 2	0	0	1/4	0	0	3/4
			1/2	1/2	3/4	1/2	1/2	1/4
	(8h)	m . 2m	1/4+x	3/4+x	0	3/4-x	1/4-x	0
			1/4-x	1/4+x	0	3/4+x	3/4-x	0
			3/4+x	1/4+x	1/2	1/4-x	3/4-x	1/2
			3/4-x	3/4+x	1/2	1/4+x	1/4-x	1/2

$$\begin{aligned}
 F &= \left(1 + e^{i\pi(H+K+L)} \right) * \\
 &\left[\begin{aligned}
 &f(Mn) \quad \left(1 + e^{i\pi L} \right) \\
 &+ f(La/Sr) \quad e^{i\pi \frac{L}{2}} \left(e^{i\pi H} + e^{i\pi K} \right) \\
 &+ 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2} L \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} (H - K) + 2\pi x (H + K) \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} (H + K) + 2\pi x (-H + K) \right\} \right) \left. \right]
 \end{aligned}
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL H+K+L=2n
H0L H,L=2n
0KL K,L=2n

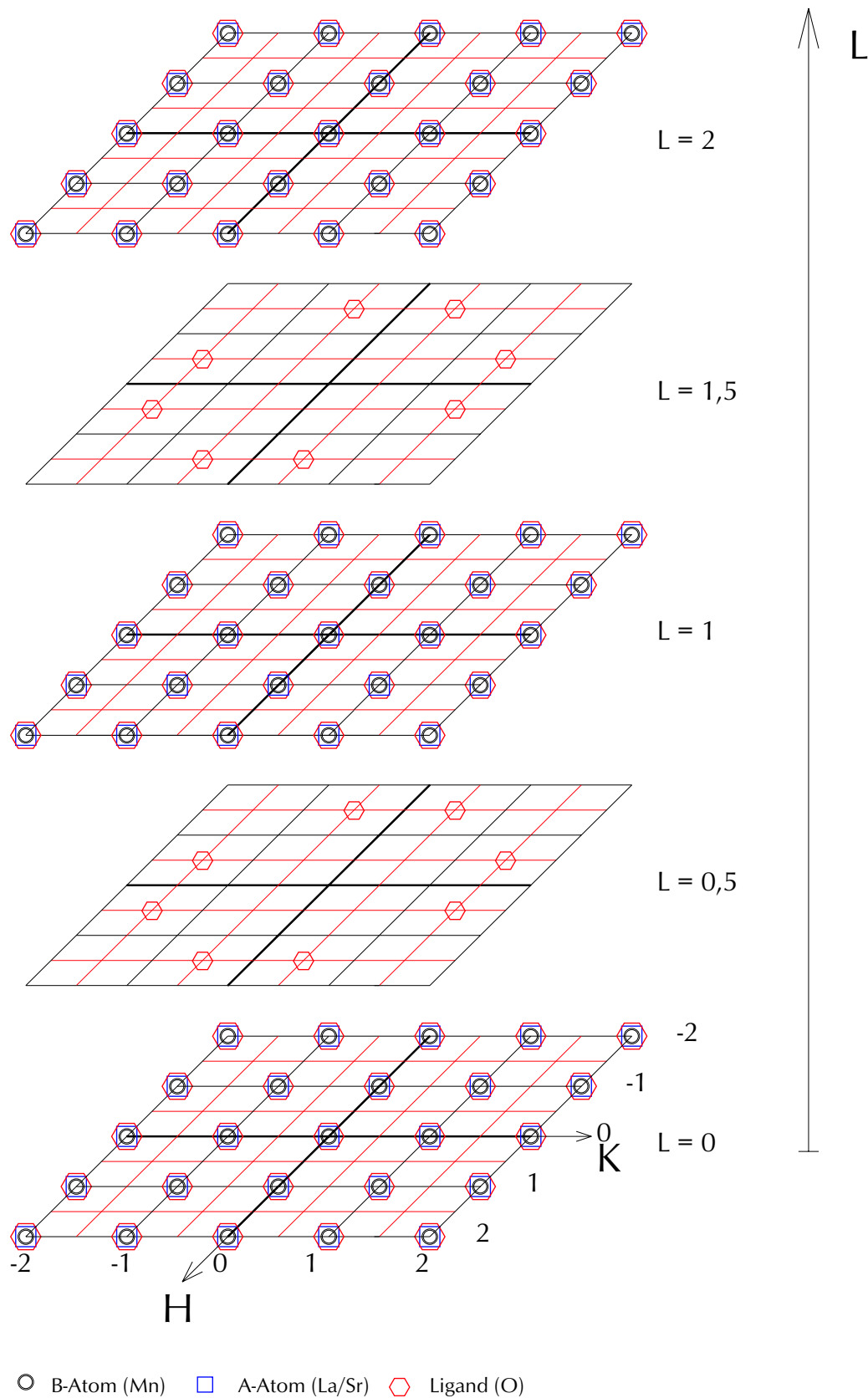
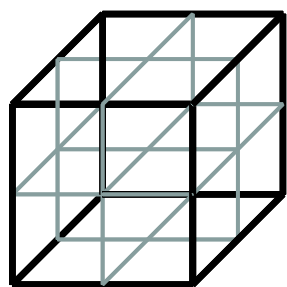
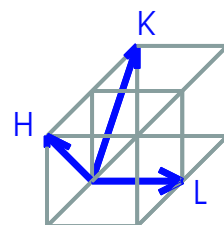
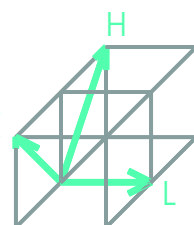
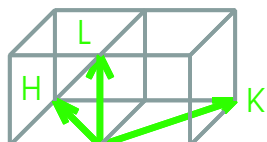
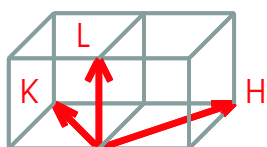
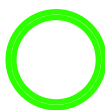
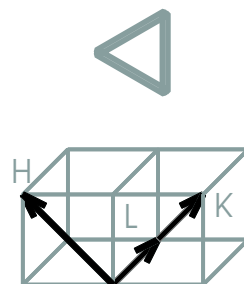
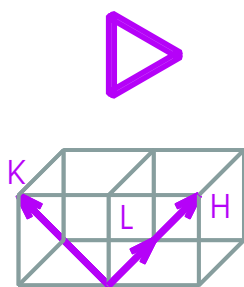
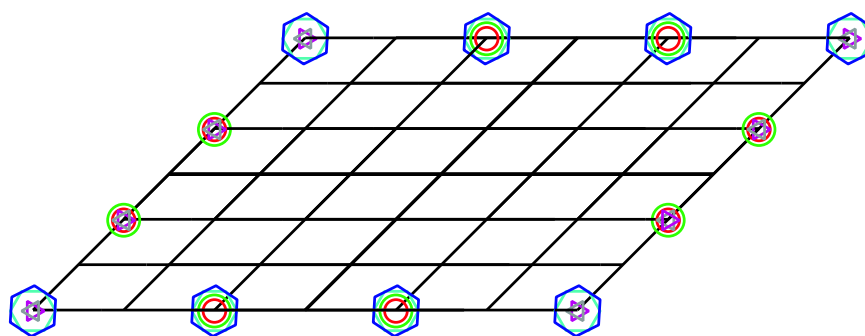
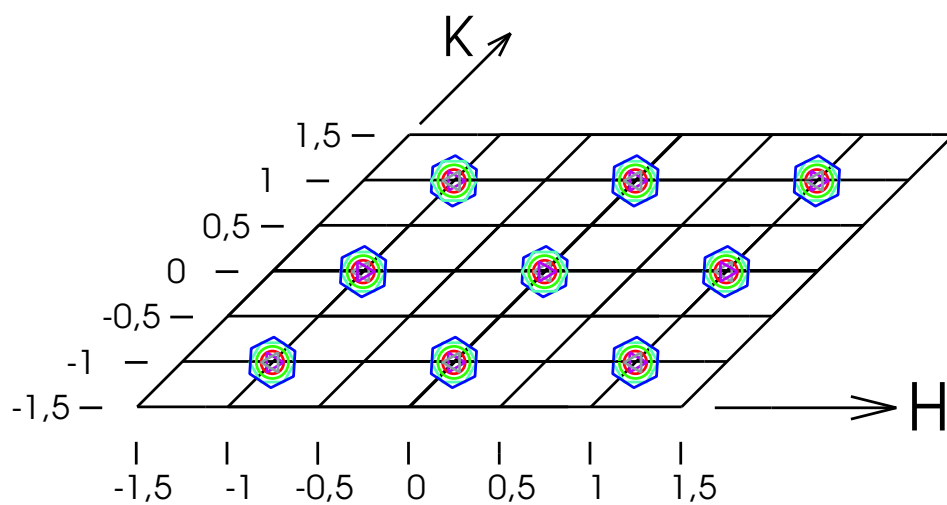


Abbildung D.5: Bragg-Reflexe der $I4/mcm$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)



cubic unit cell


 $L = 0,5$

 $L = 0$


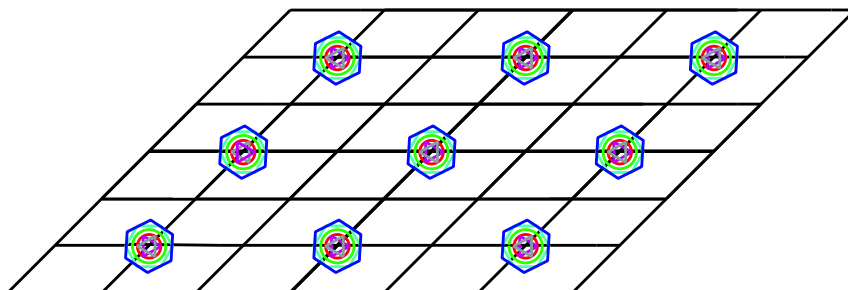
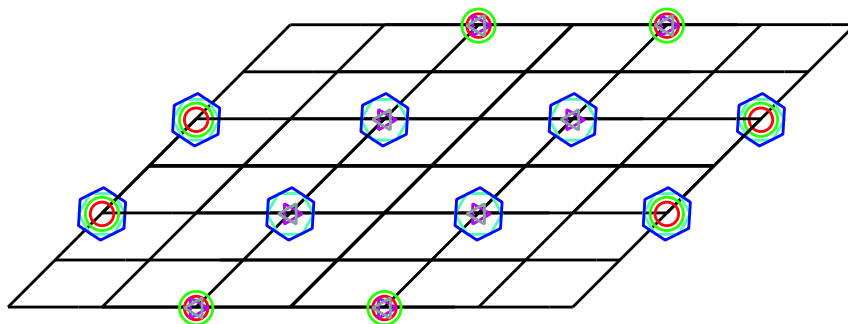
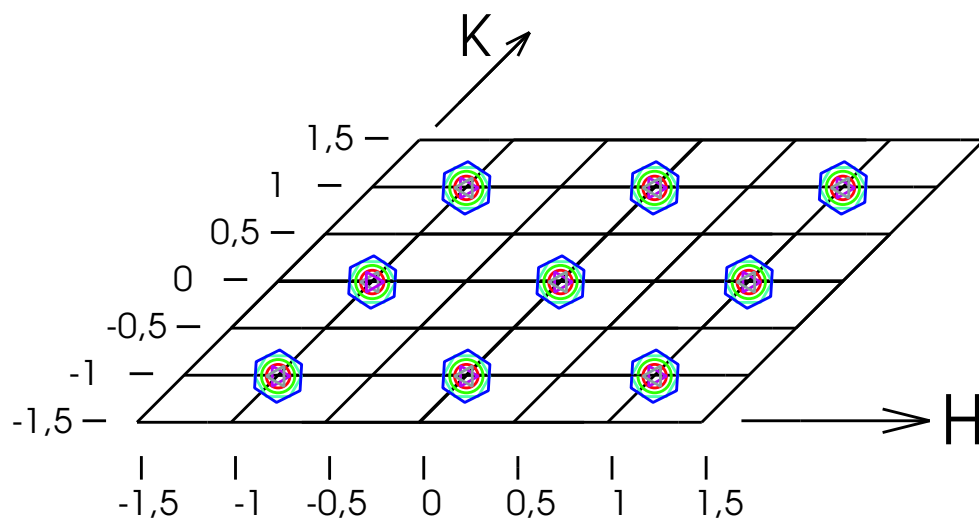
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


Abbildung D.6: Bragg-Reflexe der $I4/mcm$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen

$I4/mmm$ (Nr. 139) - tetragonal

$$a \simeq 2 a_{pc} \quad b \simeq 2 a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(8f)	. . 2/m	1/4	1/4	1/4	3/4	3/4	1/4
			3/4	1/4	1/4	1/4	3/4	1/4
			3/4	3/4	3/4	1/4	1/4	3/4
			1/4	3/4	3/4	3/4	1/4	3/4
La/Sr	(2a)	4/m m m	0	0	0	1/2	1/2	1/2
	(2b)	4/m m m	0	0	1/2	1/2	1/2	0
	(4c)	m m m .	1/2	0	0	0	1/2	0
			0	1/2	1/2	1/2	0	1/2
O	(8h)	m . 2m	1/4+x	1/4+x	0	3/4-x	3/4-x	0
			1/4+x	3/4-x	0	3/4-x	1/4+x	0
			3/4+x	3/4+x	1/2	1/4-x	1/4-x	1/2
			3/4+x	1/4-x	1/2	1/4-x	3/4+x	1/2
	(16n)	. m .	0	1/4+y	1/4+z	0	3/4-y	1/4+z
			3/4-y	0	1/4+z	1/4+y	0	1/4+z
			0	1/4+y	3/4-z	0	3/4-y	3/4-z
			3/4-y	0	3/4-z	1/4+y	0	3/4-z
			1/2	3/4+y	3/4+z	1/2	1/4-y	3/4+z
			1/4-y	1/2	3/4+z	3/4+y	1/2	3/4+z
			1/2	3/4+y	1/4-z	1/2	1/4-y	1/4-z
			1/4-y	1/2	1/4-z	3/4+y	1/2	1/4-z

$$\begin{aligned}
 F &= \left(1 + e^{i\pi(H+K+L)} \right) * \\
 &\left[\begin{aligned}
 &f(Mn) \quad e^{i\frac{\pi}{2}(H+K+L)} \left(1 + e^{i\pi H} \right) \left(1 + e^{i\pi K} \right) \\
 &+ f(La/Sr) \quad \left(1 + e^{i\pi H} \right) \left(1 + e^{i\pi K} \right) \\
 &+ 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+K) + 2\pi x(H+K) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H-K) + 2\pi x(H-K) \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(K+L) + 2\pi(yK+zL) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+L) + 2\pi(yH+zL) \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(K-L) + 2\pi(yK-zL) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H-L) + 2\pi(yH-zL) \right\} \right) \left. \right]
 \end{aligned}
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL $H+K+L=2n$

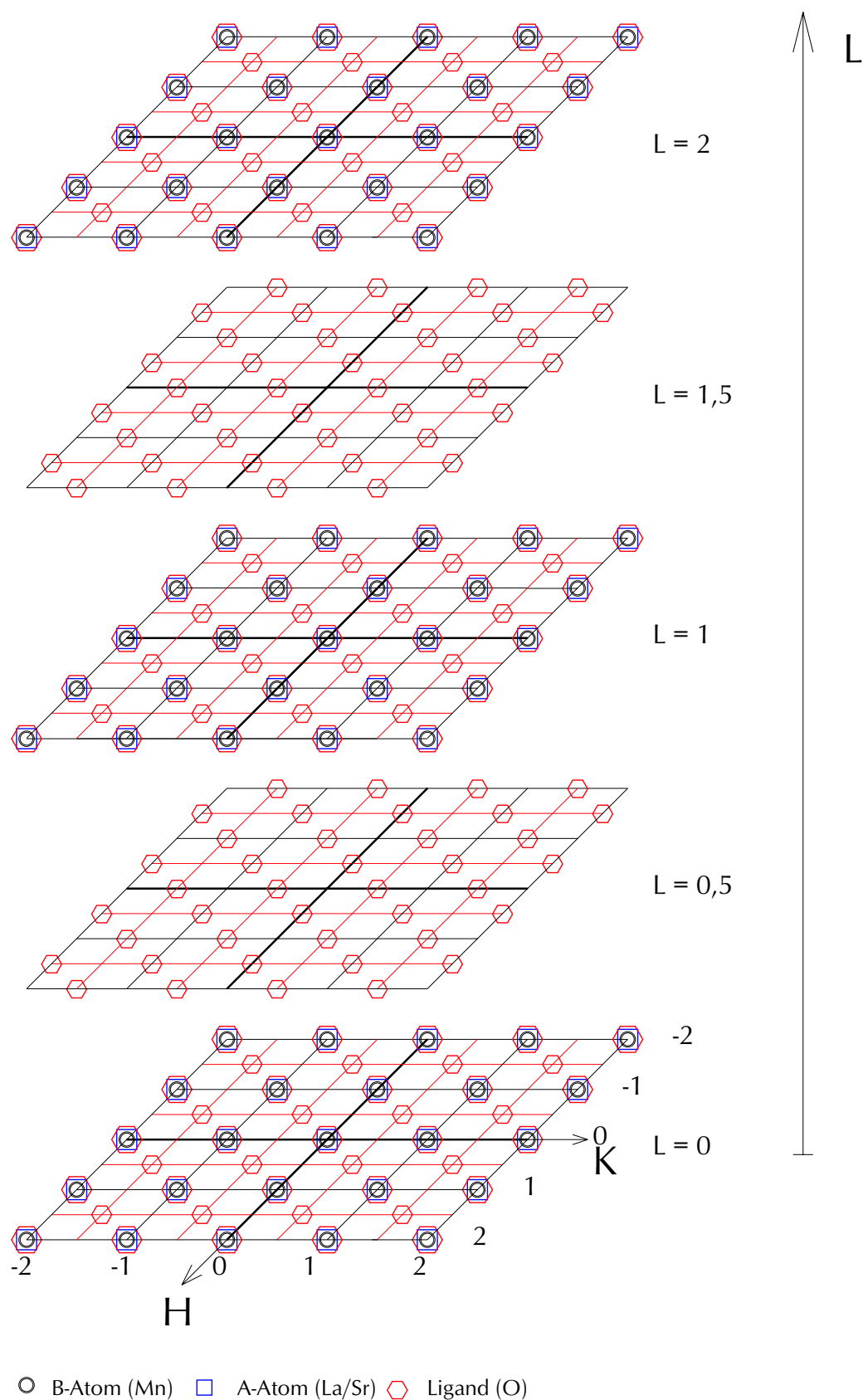


Abbildung D.7: Bragg-Reflexe der $I4/mmm$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)

$P4_2/nmc$ (Nr. 137-2) - tetragonal

$$a \simeq 2 a_{pc} \quad b \simeq 2 a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(8e)	$\bar{1}$	0	0	0	1/2	1/2	0
			1/2	0	1/2	0	1/2	1/2
			0	1/2	0	1/2	0	0
			1/2	1/2	1/2	0	0	1/2
La/Sr	(2a)	$\bar{4} m 2$	3/4	1/4	3/4	1/4	3/4	1/4
	(2b)	$\bar{4} m 2$	3/4	1/4	1/4	1/4	3/4	3/4
	(4d)	$2m m .$	1/4	1/4	1/4+z	1/4	1/4	3/4+z
			3/4	3/4	3/4-z	3/4	3/4	1/4-z
O	(8g)	$. m .$	1/4	a	b	1/4	1/2-a	b
			3/4	1/2+a	-b	3/4	-a	-b
			1/2-a	1/4	1/2+b	a	1/4	1/2+b
			1/2+a	3/4	1/2-b	-a	3/4	1/2-b
	(8g)	$. m .$	1/4	1/2+c	1/2+d	1/4	-c	1/2+d
			3/4	c	1/2-d	3/4	1/2-c	1/2-d
			-c	1/4	d	1/2+c	1/4	d
			c	3/4	-d	1/2-c	3/4	-d
	(8f)	$. . 2$	1/2+f	1/2-f	1/4	-f	f	1/4
			f	1/2+f	3/4	1/2-f	-f	3/4
			1/2-f	1/2+f	3/4	f	-f	3/4
			-f	1/2-f	1/4	1/2+f	f	1/4

$$\begin{aligned}
 F = & f(Mn) \left(1 + e^{i\pi H}\right) \left(1 + e^{i\pi K}\right) \left(1 + e^{i\pi L}\right) \\
 & + 2 f(La/Sr) \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H - K + L) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(-H + K + L) \right\} \right. \\
 & \quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H + K + L) + 2\pi zL \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H + K - L) + 2\pi zL \right\} \right) \\
 & + 2 f(O) \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}H + 2\pi(aK + bL) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}H + \pi K + 2\pi(-aK + bL) \right\} \right. \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}K + \pi(H + L) + 2\pi(-aH + bL) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}K + \pi L + 2\pi(aH + bL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}H + \pi(K + L) + 2\pi(cK + dL) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}H + \pi L + 2\pi(-cK + dL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}K + 2\pi(-cH + dL) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}K + \pi H + 2\pi(cH + dL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + \pi(H + K) + 2\pi f(H - K) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + 2\pi f(-H + K) \right\} \\
 & \quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + \pi K - 2\pi f(H + K) \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + \pi H + 2\pi f(H + K) \right\} \right)
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HK0 H+K=2n
HHL L=2n

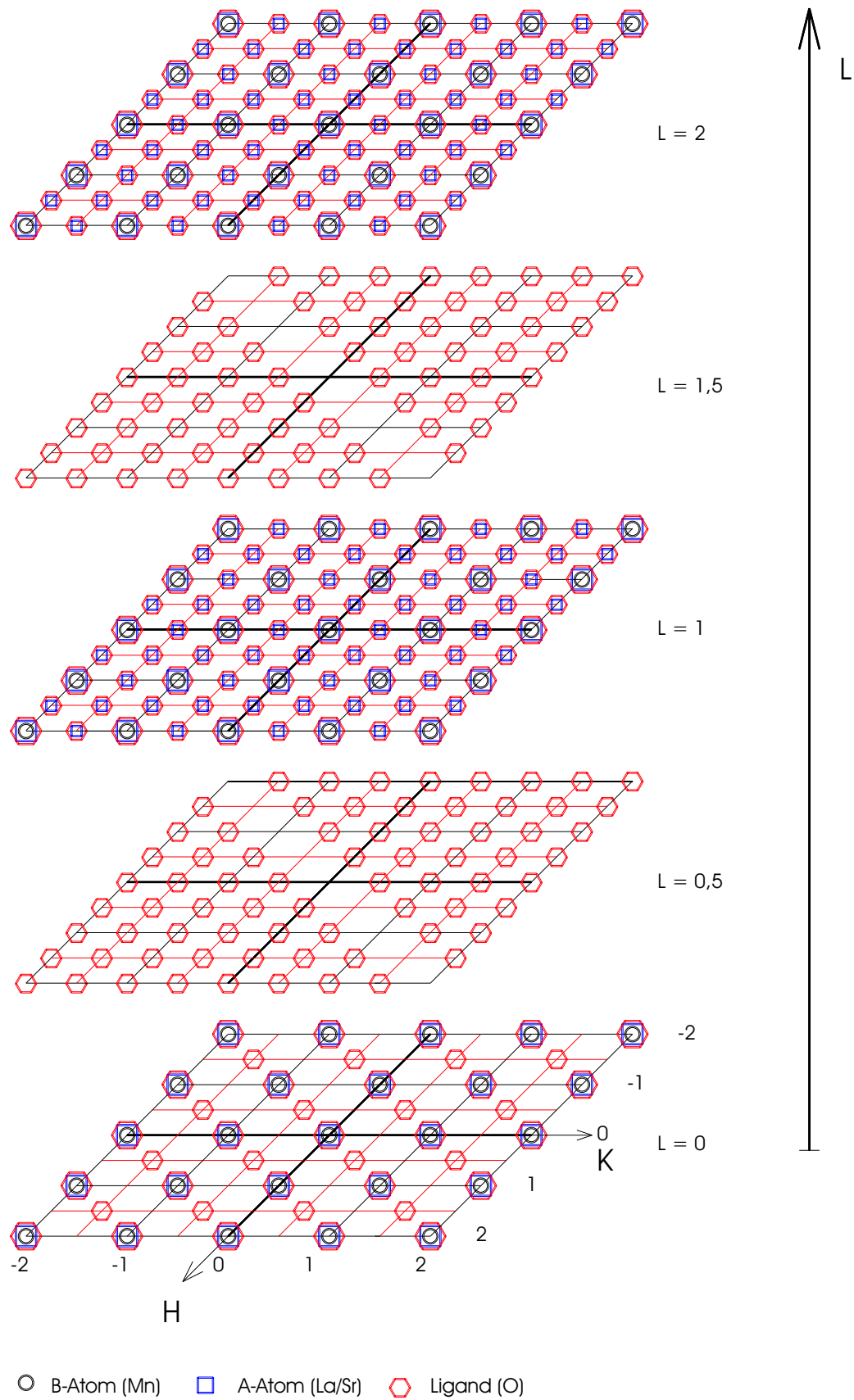


Abbildung D.8: Bragg-Reflexe der $P4_2/nmc$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)

$P4/mbm$ (Nr. 127) - tetragonal

$$a \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad b \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad c \simeq a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(2a)	4/m . .	0	0	0	1/2	1/2	0
La/Sr	(2c)	m .m m	0	1/2	1/2	1/2	0	1/2
O	(2b)	4/m . .	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2
	(4g)	m . 2m	1/4+x	3/4+x	0	3/4-x	1/4-x	0
			1/4-x	1/4+x	0	3/4+x	3/4-x	0

$$\begin{aligned}
 F = & f(Mn) \quad \left(1 + e^{i\pi(H+K)} \right) \\
 & + f(La/Sr) \quad e^{i\pi(H+L)} \left(1 + e^{i\pi(H+K)} \right) \\
 & + f(O) \quad \left(e^{i\pi L} \left(1 + e^{i\pi(H+K)} \right) + 2 \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H - K) + 2\pi x(H + K) \right\} \right. \\
 & \quad \left. + 2 \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H + K) + 2\pi x(-H + K) \right\} \right)
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: 0KL K=2n

H0L H=2n

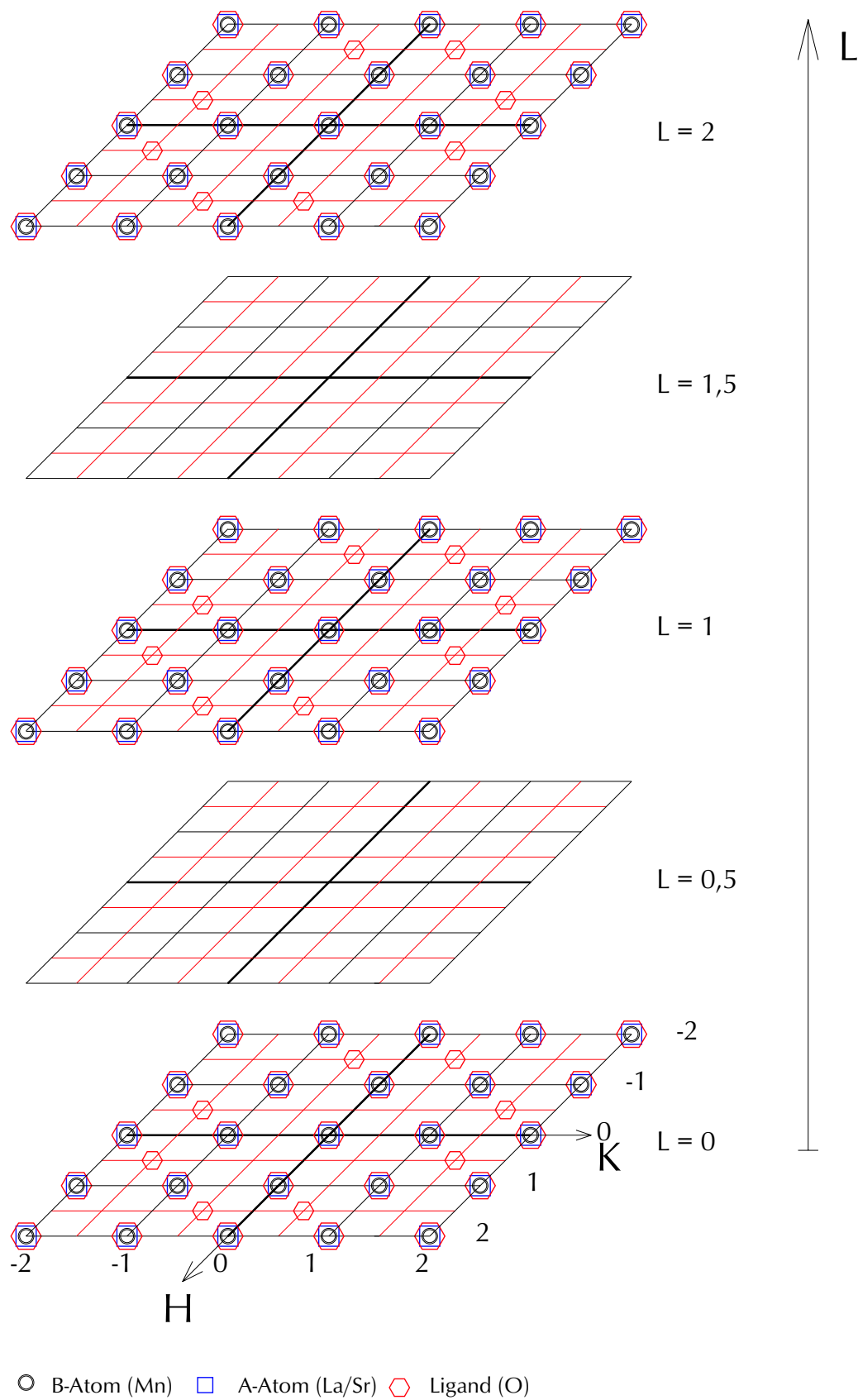


Abbildung D.9: Bragg-Reflexe der $P4/mbm$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)

Imcm (Nr. 74) - orthorhombisch

$$a \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad b \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(4c)	. 2/m .	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	3/4
			3/4	3/4	3/4	3/4	3/4	1/4
La/Sr	(4e)	m m 2	1/4	3/4+z	0	3/4	1/4-z	0
			3/4	1/4+z	1/2	1/4	3/4-z	1/2
O	(4e)	m m 2	1/4	1/4+a	0	3/4	3/4-a	0
			3/4	3/4+a	1/2	1/4	1/4-a	1/2
	(8f)	2 . .	0	0	1/4+b	1/2	0	3/4-b
			0	0	3/4-b	1/2	0	1/4+b
			1/2	1/2	3/4+b	0	1/2	1/4-b
			1/2	1/2	1/4-b	0	1/2	3/4+b

$$\begin{aligned}
 F = & \left(1 + e^{i\pi(H+K+L)} \right) * \\
 & \left[\begin{aligned}
 & f(Mn) \quad e^{i\frac{\pi}{2}(H+K+L)} \left(1 + e^{i\pi L} \right) \\
 & + 2 f(La/Sr) \quad \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H-K) + 2\pi z K \right\} \\
 & + 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+K) + 2\pi a K \right\} + \left(1 + e^{i\pi H} \right) \cos \left\{ \frac{\pi}{2} L + 2\pi b L \right\} \right)
 \end{aligned} \right]
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL $H+K+L=2n$
HOL $H,L=2n$

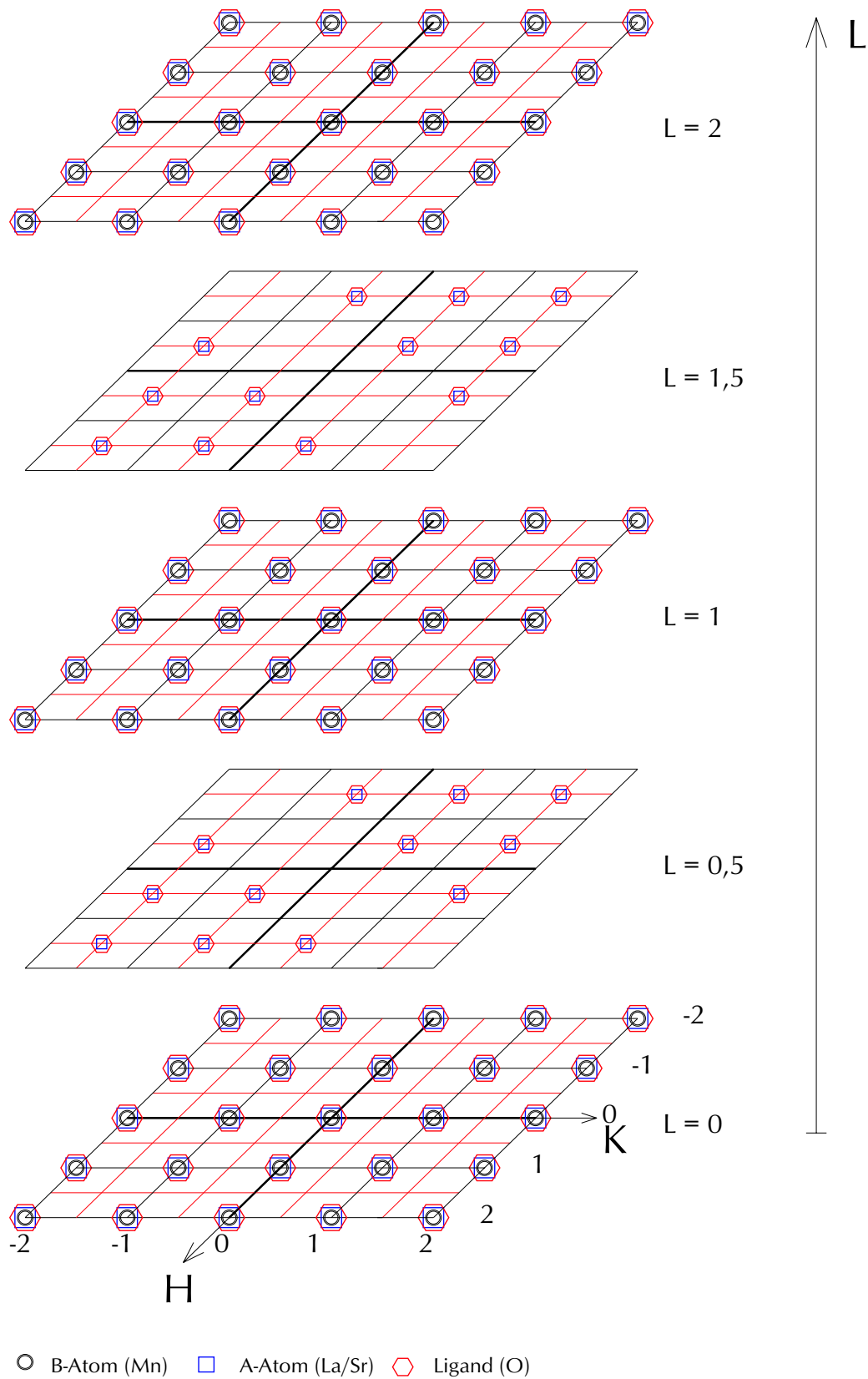


Abbildung D.10: Bragg-Reflexe der $Im\bar{c}m$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)

Immm (Nr. 71) - orthorhombisch

$$a \simeq 2 a_{pc} \quad b \simeq 2 a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(2a)	m m m	1/4	1/4	1/4	3/4	3/4	3/4
Mn	(2b)	m m m	3/4	3/4	1/4	1/4	1/4	3/4
Mn	(2c)	m m m	3/4	1/4	3/4	1/4	3/4	1/4
Mn	(2d)	m m m	1/4	3/4	3/4	3/4	1/4	1/4
La/Sr	(8k)	$\bar{1}$	0	0	0	0	1/2	1/2
			1/2	1/2	0	1/2	0	1/2
			1/2	1/2	1/2	1/2	0	0
			0	0	1/2	0	1/2	0
O	(8l)	m . .	0	1/4+y	1/4+z	0	3/4-y	3/4-z
			0	3/4-y	1/4+z	0	1/4+y	3/4-z
			1/2	3/4+y	3/4+z	1/2	1/4-y	1/4-z
			1/2	1/4-y	3/4+z	1/2	3/4+y	1/4-z
	(8m)	. m .	1/4+a	0	1/4+b	3/4-a	0	3/4-b
			3/4-a	0	1/4+b	1/4+a	0	3/4-b
			3/4+a	1/2	3/4+b	1/4-a	1/2	1/4-b
			1/4-a	1/2	3/4+b	3/4+a	1/2	1/4-b
	(8n)	. . m	1/4+f	1/4+g	0	3/4-f	3/4-g	0
			3/4-f	1/4+g	0	1/4+f	3/4-g	0
			3/4+f	3/4+g	1/2	1/4-f	1/4-g	1/2
			1/4-f	3/4+g	1/2	3/4+f	1/4-g	1/2

$$\begin{aligned}
 F &= \left(1 + e^{i\pi(H+K+L)}\right) * \\
 &\left[\begin{aligned}
 & f(Mn) \quad e^{i\frac{\pi}{2}(H+K+L)} \left(1 + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(H+L)} + e^{i\pi(K+L)}\right) \\
 & + f(La/Sr) \quad \left(1 + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(H+L)} + e^{i\pi(K+L)}\right) \\
 & + 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}(K+L) + 2\pi(yK + zL) \right\} \right. \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(K-L) + 2\pi(yK - zL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+L) + 2\pi(aH + bL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H-L) + 2\pi(aH - bL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+K) + 2\pi(fH + gK) \right\} \\
 & \quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H-K) + 2\pi(fH - gK) \right\} \right) \left. \right]
 \end{aligned}
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL $H+K+L=2n$

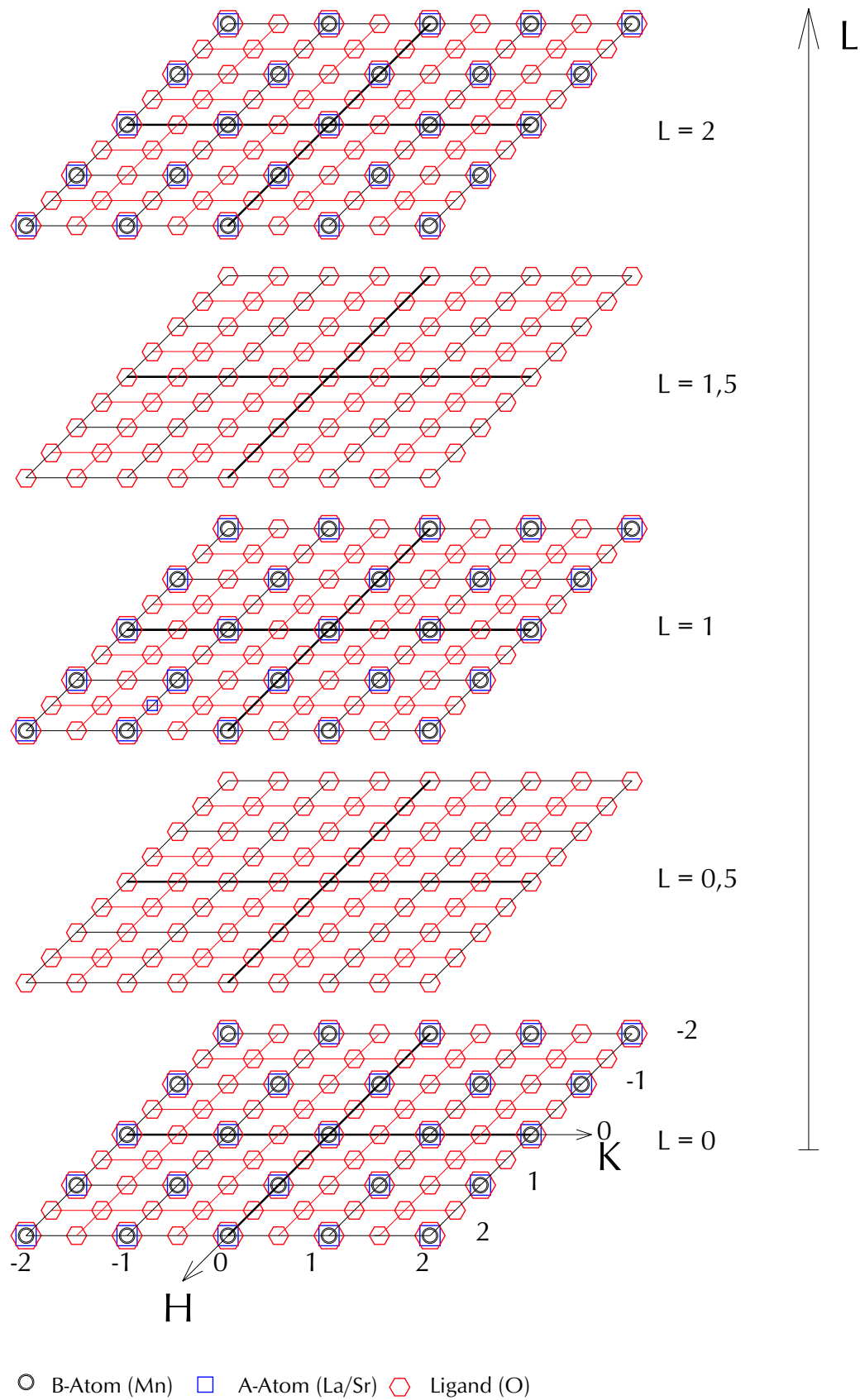


Abbildung D.11: Bragg-Reflexe der Immm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)

Cmcm (Nr. 63) - orthorhombisch

$$a \simeq 2 a_{pc} \quad b \simeq 2 a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(8d)	$\bar{1}$	1/4	1/4	0	3/4	3/4	1/2
			3/4	1/4	1/2	1/4	3/4	0
			3/4	3/4	0	1/4	1/4	1/2
			1/4	3/4	1/2	3/4	1/4	0
La/Sr	(4c)	m 2m	0	y	1/4	0	-y	3/4
			1/2	1/2+y	1/4	1/2	1/2-y	3/4
	(4c)	m 2m	0	1/2+z	1/4	0	1/2-z	3/4
			1/2	z	1/4	1/2	-z	3/4
O	(8e)	2 . .	1/4+a	0	0	3/4-a	0	1/2
			3/4-a	0	0	1/4+a	0	1/2
			3/4+a	1/2	0	1/4-a	1/2	1/2
			1/4-a	1/2	0	3/4+a	1/2	1/2
	(8f)	m . .	0	1/4+b	c	0	3/4-b	1/2+c
			0	1/4+b	1/2-c	0	3/4-b	-c
			1/2	3/4+b	c	1/2	1/4-b	1/2+c
			1/2	3/4+b	1/2-c	1/2	1/4-b	-c
	(8g)	. . m	1/4+d	1/4+e	1/4	3/4-d	3/4-e	3/4
			3/4-d	1/4+e	1/4	1/4+d	3/4-e	3/4
			3/4+d	3/4+e	1/4	1/4-d	1/4-e	3/4
			1/4-d	3/4+e	1/4	3/4+d	1/4-e	3/4

$$\begin{aligned}
 F = & \left(1 + e^{i\pi(H+K)} \right) * \\
 & \left[f(Mn) \quad e^{i\frac{\pi}{2}(H+K)} \left(1 + e^{i\pi K} \right) \left(1 + e^{i\pi(H+L)} \right) \right. \\
 & + 2 f(La/Sr) \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + 2\pi yK \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + \pi K + 2\pi zK \right\} \right) \\
 & + 2 f(O) \quad \left((1 + e^{i\pi L}) \cos \left\{ \frac{\pi}{2}H + 2\pi aH \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}K + 2\pi(bK + cL) \right\} \right. \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}K + \pi L + 2\pi(bK - cL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H + K + L) + 2\pi(dH + eK) \right\} \\
 & \quad \left. \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(-H + K + L) + 2\pi(-dH + eK) \right\} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL H+K=2n

H0L H,L=2n

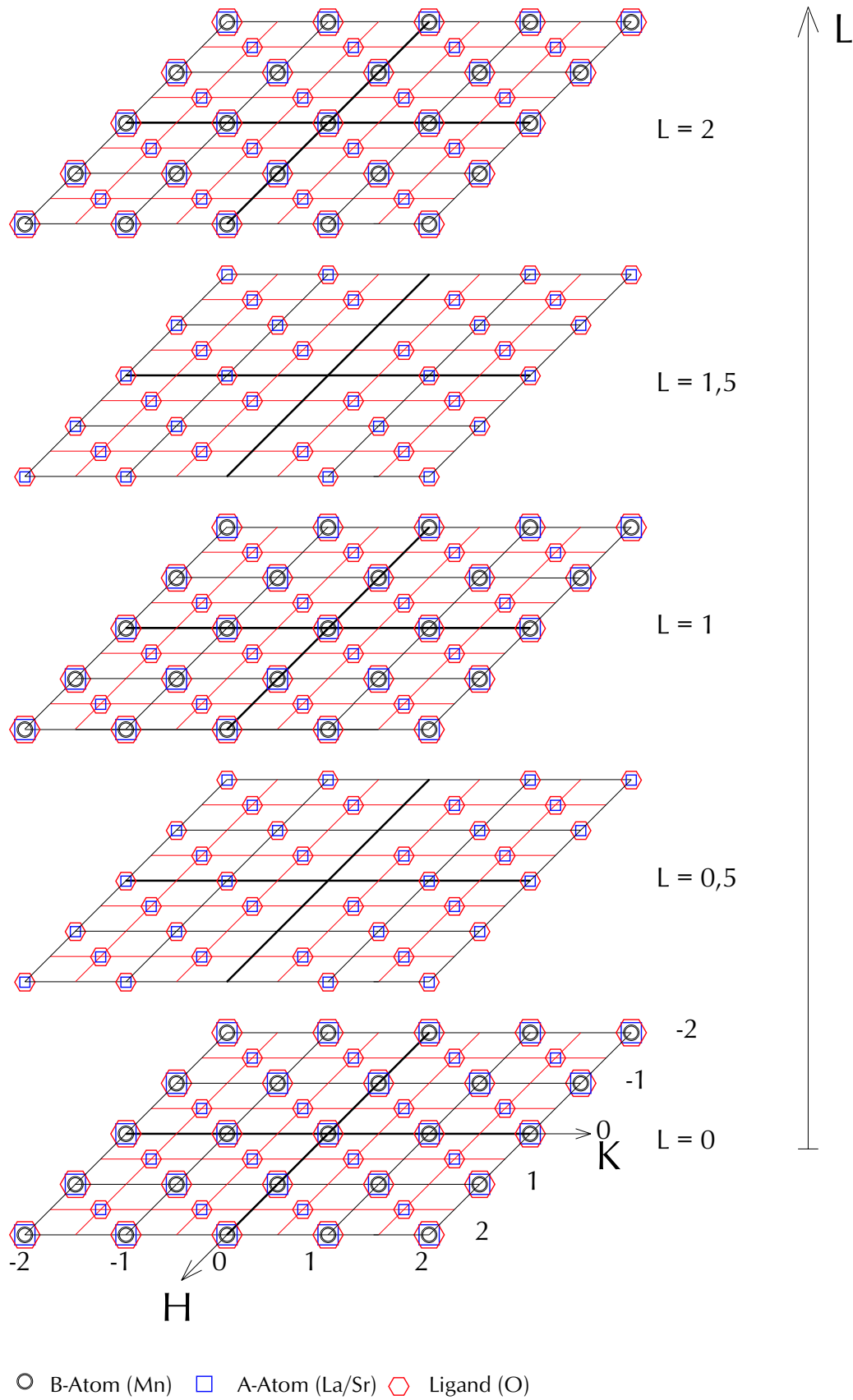
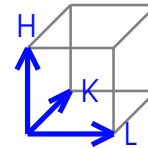
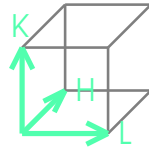
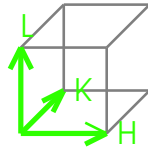
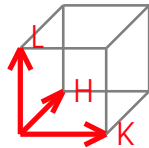
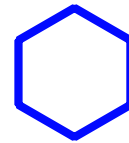
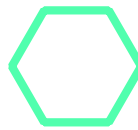
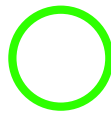
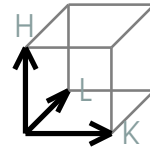
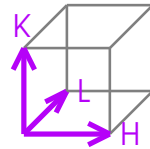
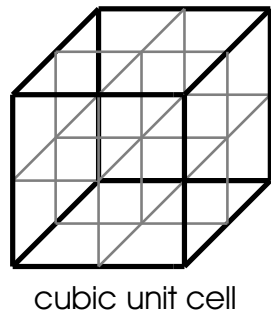
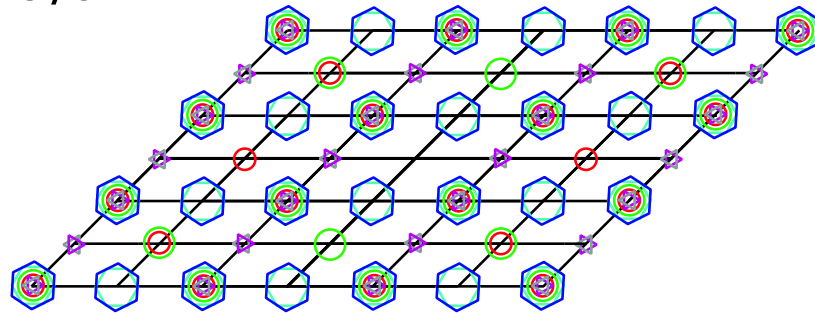


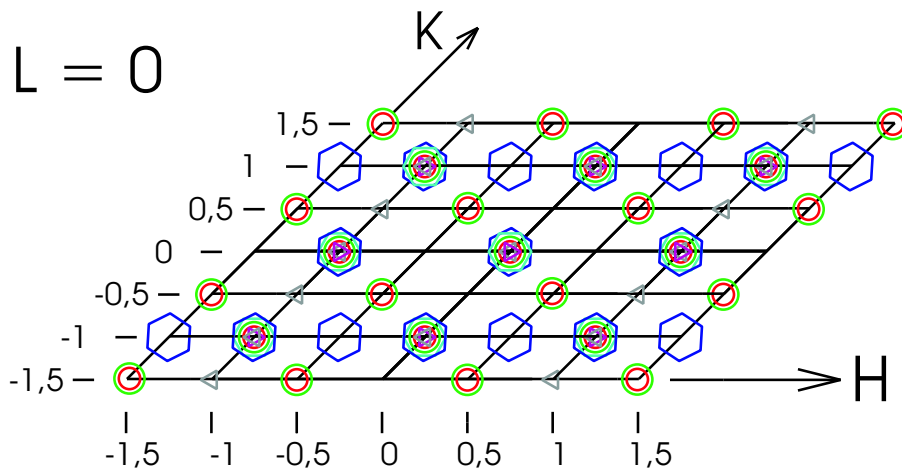
Abbildung D.12: Bragg-Reflexe der $Cmcm$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)



$L = 0,5$



$L = 0$



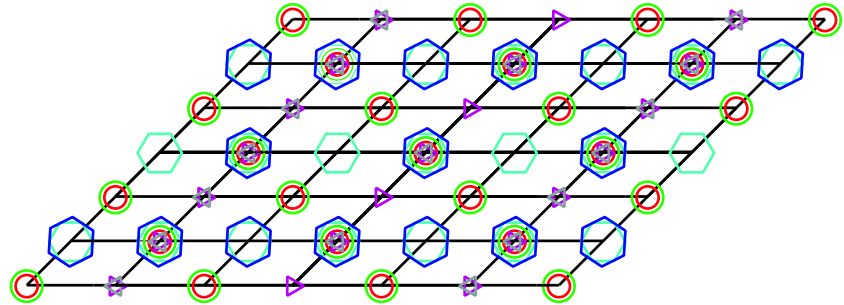
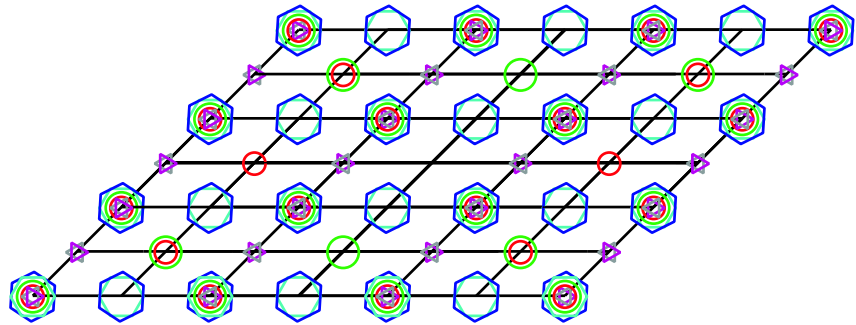
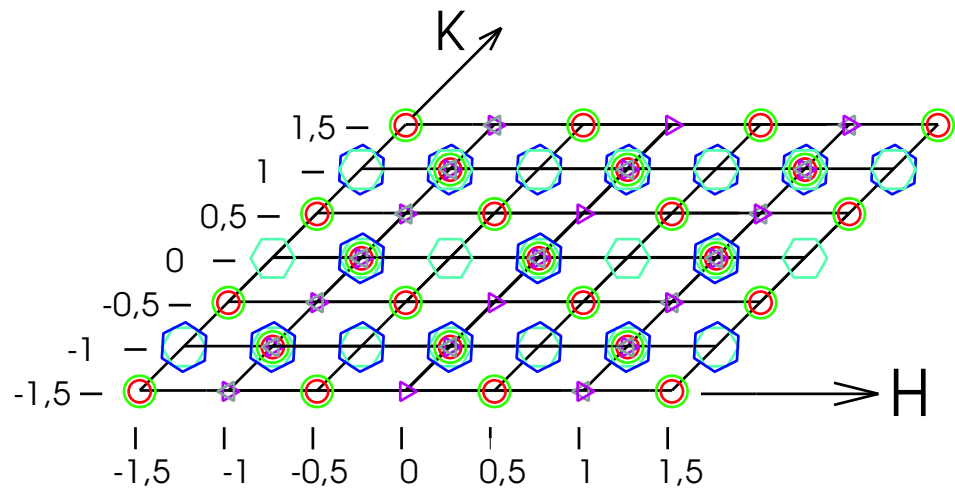
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


Abbildung D.13: Bragg-Reflexe der Cmc₂m-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen

Pbnm (Nr. 62) - orthorhombisch

$$a \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad b \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(4b)	$\bar{1}$	1/2	0	0	0	1/2	0
			1/2	0	1/2	0	1/2	1/2
La/Sr	(4c)	. m .	z	x	1/4	1/2+z	1/2-x	3/4
			-z	-x	3/4	1/2-z	1/2+x	1/4
O	(4c)	. m .	1/2+a	b	1/4	a	1/2-b	3/4
			1/2-a	-b	3/4	-a	1/2+b	1/4
	(8d)	1	1/4+f	1/4+g	h	3/4+f	1/4-g	-h
			3/4-f	3/4-g	1/2+h	1/4-f	3/4+g	1/2-h
			3/4-f	3/4-g	-h	1/4-f	3/4+g	h
			1/4+f	1/4+g	1/2-h	3/4+f	1/4-g	1/2+h

$$\begin{aligned}
 F = & f(Mn) \left(1 + e^{i\pi L} \right) \left(e^{i\pi H} + e^{i\pi K} \right) \\
 & + 2 f(La/Sr) \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2} L + 2\pi(zH + xK) \right\} \right. \\
 & \quad \left. + \cos \left\{ \pi(H + K) + \frac{\pi}{2} L + 2\pi(-zH + xK) \right\} \right) \\
 & + 2 f(O) \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2} L + \pi H + 2\pi(aH + bK) \right\} \right. \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} L + \pi K + 2\pi(-aH + bK) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} (H + K) + 2\pi(fH + gK + hL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} (3H + K) + 2\pi(fH - gK - hL) \right\} \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} (H + K) + \pi L + 2\pi(fH + gK - hL) \right\} \\
 & \quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} (3H + K) + \pi L + 2\pi(fH - gK + hL) \right\} \right)
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: H0L H+L=2n
 0KL K=2n

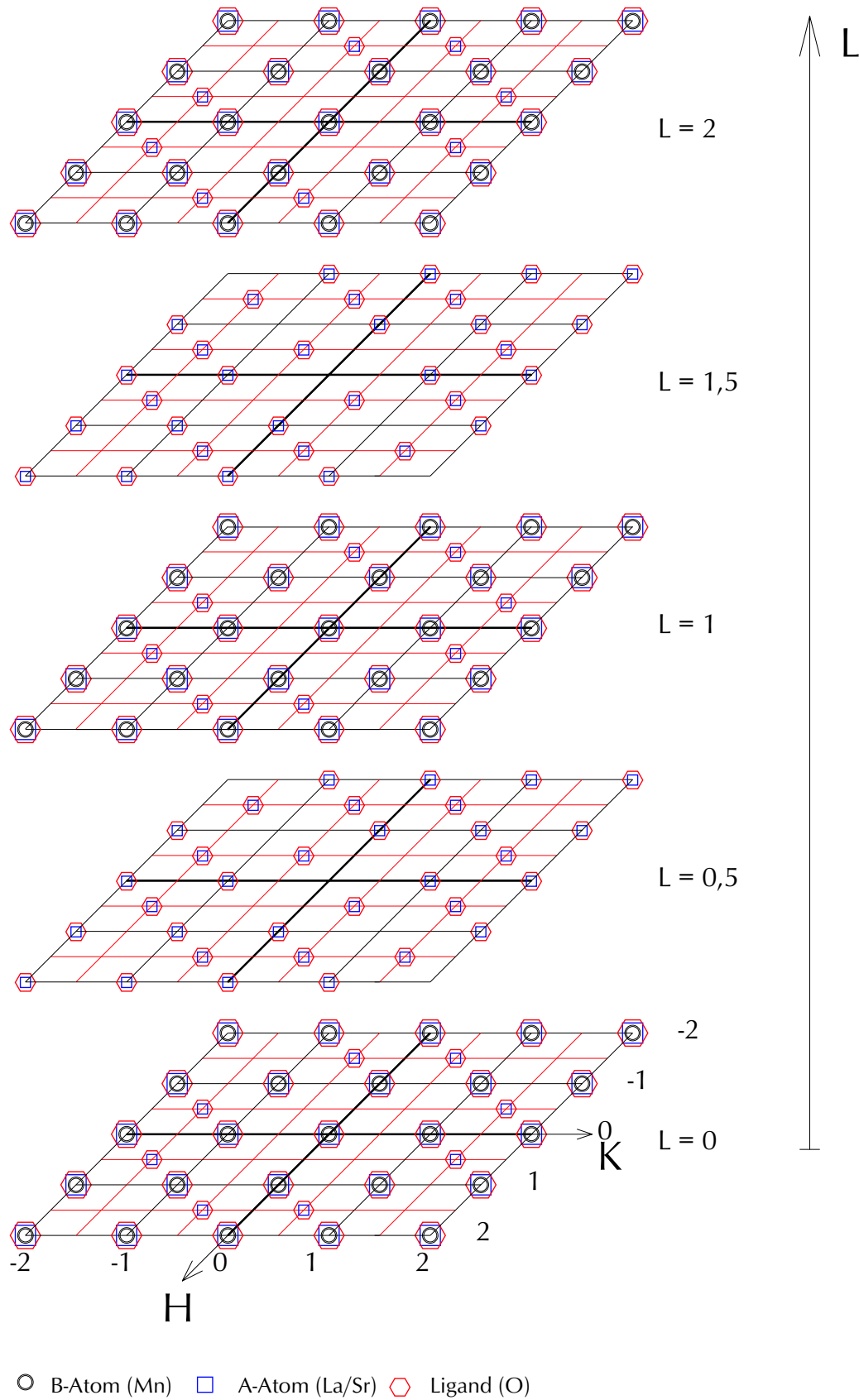
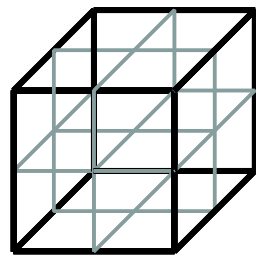
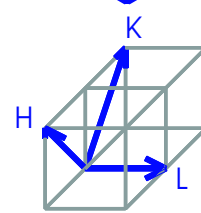
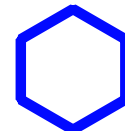
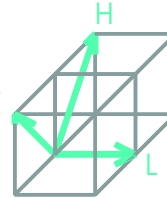
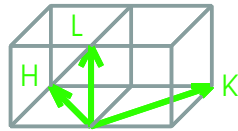
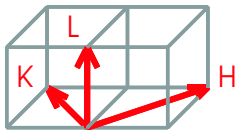
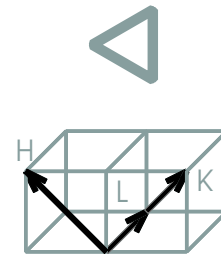
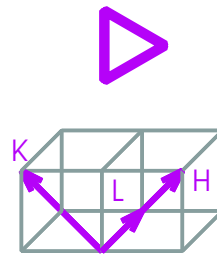


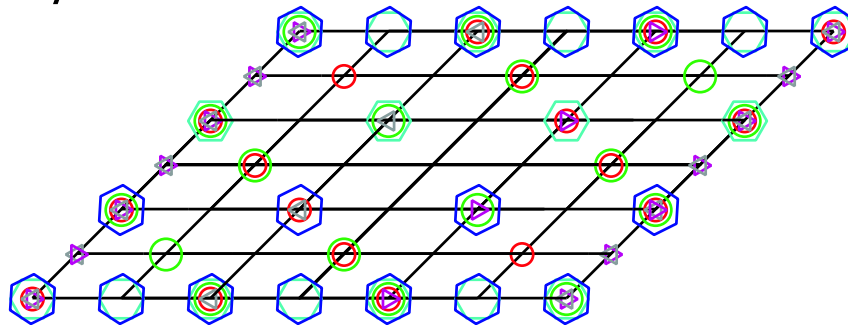
Abbildung D.14: Bragg-Reflexe der Pbnm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)



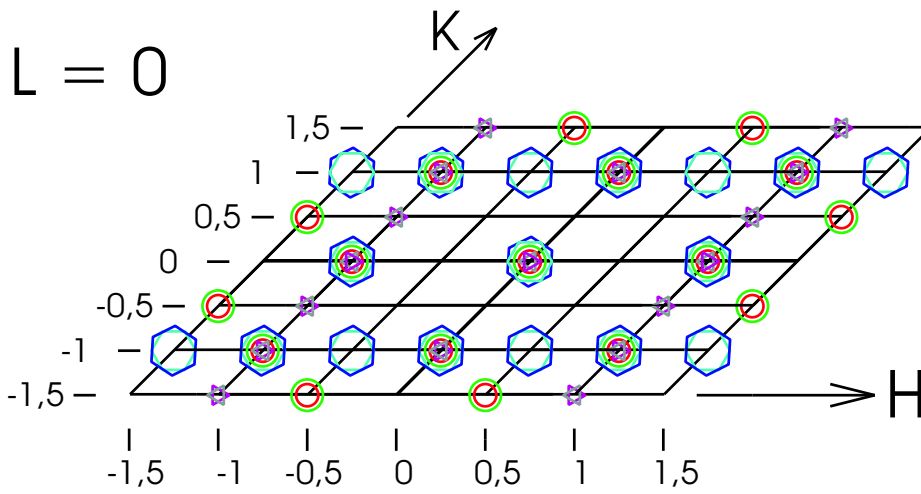
cubic unit cell



$L = 0,5$



$L = 0$



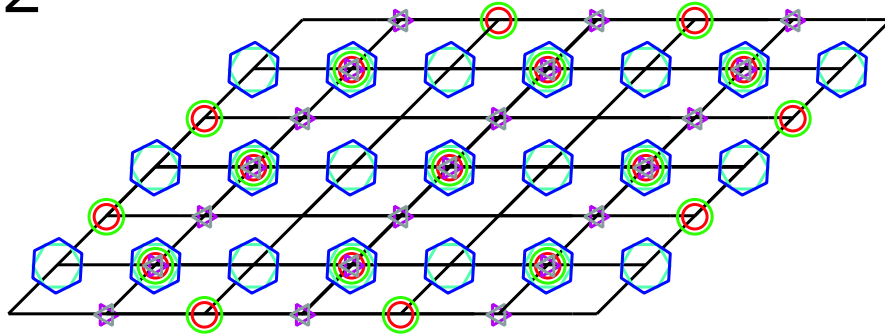
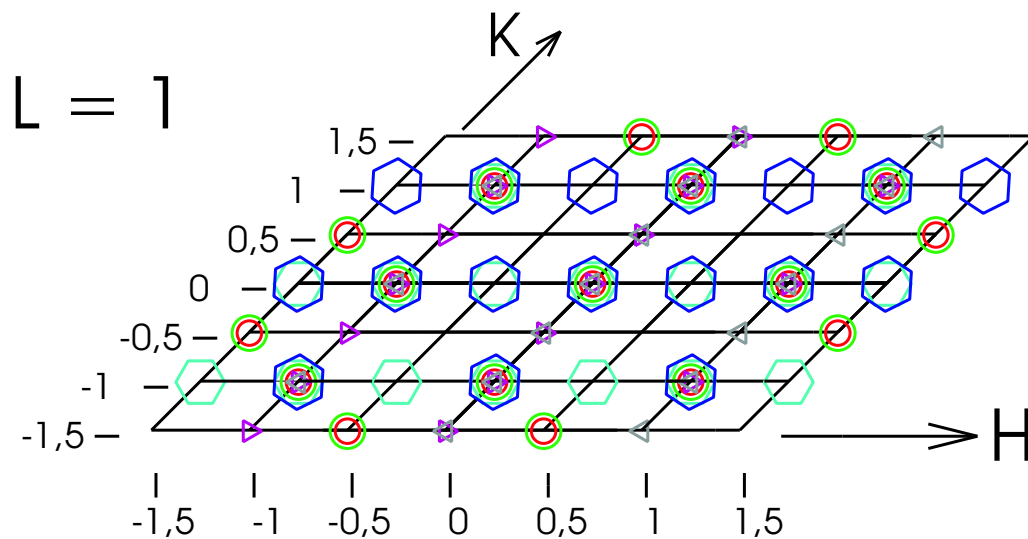
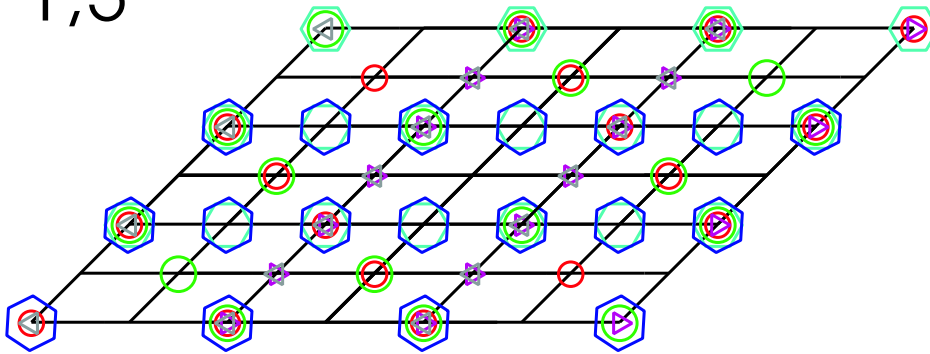
$L = 2$

 $L = 1,5$


Abbildung D.15: Bragg-Reflexe der Pbnm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen

Pmmn (Nr. 59-2) - orthorhombisch

$$a \simeq 2 a_{pc} \quad b \simeq 2 a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc}$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(4c)	$\bar{1}$	0	0	0	1/2	1/2	0
			0	1/2	0	1/2	0	0
	(4d)	$\bar{1}$	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2
			0	1/2	1/2	1/2	0	1/2
La/Sr	(2a)	m m 2	1/4	1/4	1/4+w	3/4	3/4	3/4-w
	(2a)	m m 2	1/4	1/4	3/4+x	3/4	3/4	1/4-x
	(2b)	m m 2	1/4	3/4	1/4+y	3/4	1/4	3/4-y
	(2b)	m m 2	1/4	3/4	3/4+z	3/4	1/4	1/4-z
O	(4e)	m . .	1/4	a	b	1/4	1/2-a	b
			3/4	1/2+a	-b	3/4	-a	-b
	(4e)	m . .	1/4	c	1/2+d	1/4	1/2-c	1/2+d
			3/4	1/2+c	1/2-d	3/4	-c	1/2-d
	(4f)	. m .	e	1/4	f	1/2-e	1/4	f
			-e	3/4	-f	1/2+e	3/4	-f
	(4f)	. m .	g	1/4	1/2+h	1/2-g	1/4	1/2+h
			-g	3/4	1/2-h	1/2+g	3/4	1/2-h
	(8g)	1	k	l	1/4+m	1/2-k	1/2-l	1/4+m
			-k	1/2+l	3/4-m	1/2+k	-l	3/4-m
			-k	-l	3/4-m	1/2+k	1/2+l	3/4-m
			k	1/2-l	1/4+m	1/2-k	l	1/4+m

$$\begin{aligned}
 F = & f(Mn) \quad \left(1 + e^{i\pi L}\right) \left(1 + e^{i\pi K}\right) \left(1 + e^{i\pi H}\right) \\
 & + 2 f(La/Sr) \quad \left(\cos \left\{\frac{\pi}{2}(H + K + L) + 2\pi wL\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}(H + K - L) + 2\pi xL\right\}\right. \\
 & \quad \left.+ \cos \left\{\frac{\pi}{2}(H - K + L) + 2\pi yL\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}(H - K - L) + 2\pi zL\right\}\right) \\
 & + 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{\frac{\pi}{2}H + 2\pi(aK + bL)\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}H + \pi K + 2\pi(-aK + bL)\right\}\right. \\
 & \quad \left.+ \cos \left\{\frac{\pi}{2}H + \pi L + 2\pi(cK + dL)\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}H + \pi(K + L) + 2\pi(-cK + dL)\right\}\right) \\
 & \quad \left.+ \cos \left\{\frac{\pi}{2}K + 2\pi(eH + fL)\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}K + \pi H + 2\pi(-eH + fL)\right\}\right) \\
 & \quad \left.+ \cos \left\{\frac{\pi}{2}K + \pi L + 2\pi(gH + hL)\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}K + \pi(H + L) + 2\pi(-gH + hL)\right\}\right) \\
 & \quad \left.+ \cos \left\{\frac{\pi}{2}L + 2\pi(kH + lK + mL)\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}L + \pi(H + K) + 2\pi(-kH - lK + mL)\right\}\right) \\
 & \quad \left.+ \cos \left\{\frac{\pi}{2}L + \pi K + 2\pi(kH - lK + mL)\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}L + \pi H + 2\pi(-kH + lK + mL)\right\}\right)
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HK0 H+K=2n

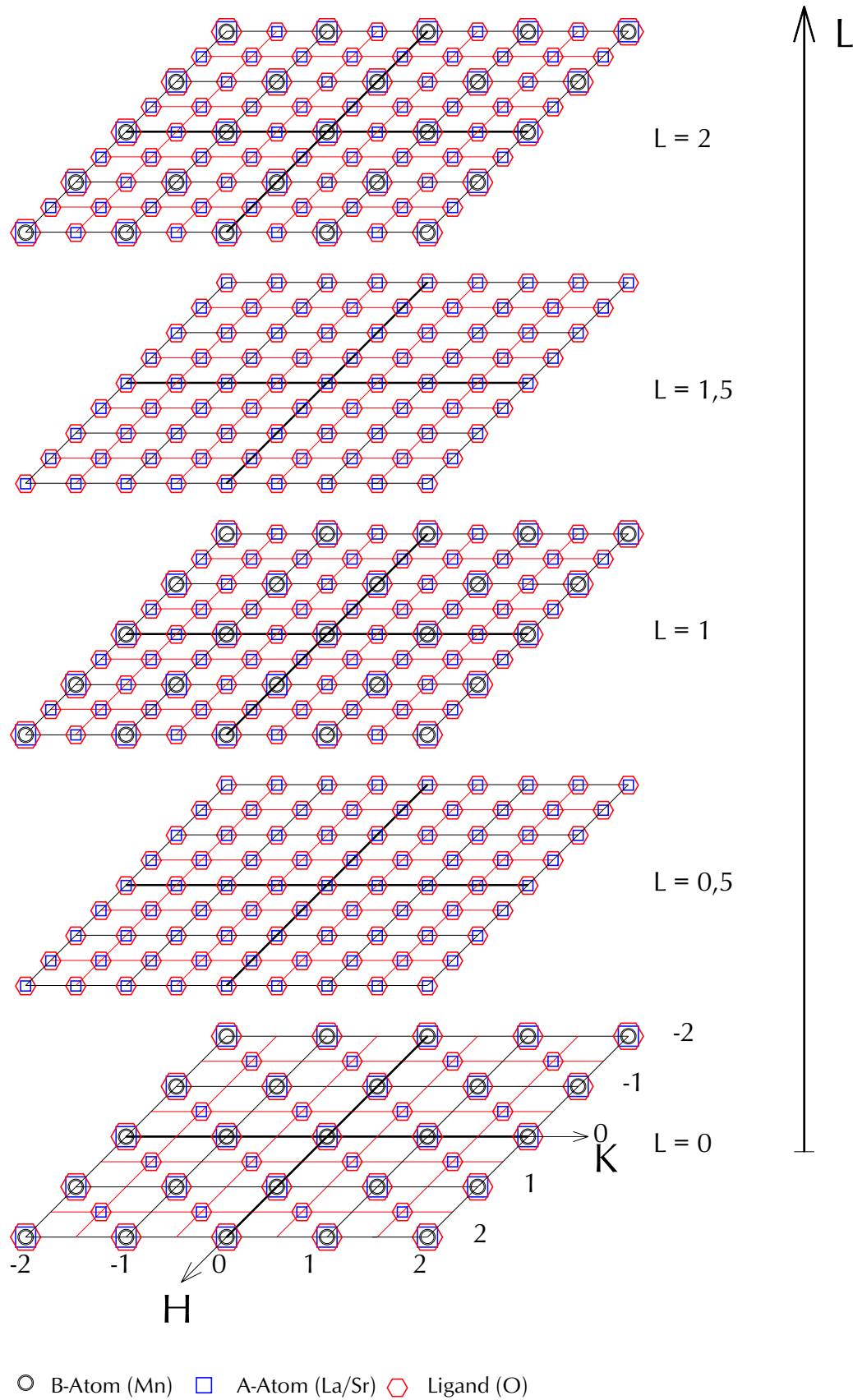


Abbildung D.16: Bragg-Reflexe der Pmmn-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)

*I*2/c (Nr. 15-3) - monoklin

$$a \simeq 2 a_{pc} \quad b \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad c \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad \alpha \neq 90^\circ$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(4b)	$\bar{1}$	0	0	1/2	1/2	0	1/2
			1/2	1/2	0	0	1/2	0
La/Sr	(4e)	2	1/4	y	0	3/4	-y	0
			3/4	1/2+y	1/2	1/4	1/2-y	1/2
O	(4e)	2	1/4	1/2+z	0	3/4	1/2-z	0
			3/4	z	1/2	1/4	-z	1/2
	(8f)	1	a	1/4+b	1/4+c	1/2-a	1/4+b	3/4-c
			-a	3/4-b	3/4-c	1/2+a	3/4-b	1/4+c
			1/2+a	3/4+b	3/4+c	-a	3/4+b	1/4-c
			1/2-a	1/4-b	1/4-c	a	1/4-b	3/4+c

$$\begin{aligned}
 F = & \left(1 + e^{i\pi(H+K+L)} \right) * \\
 & \left[\begin{aligned}
 & f(Mn) \quad e^{i\pi L} \left(1 + e^{i\pi H} \right) \\
 & + 2 f(La/Sr) \quad \cos \left\{ \frac{\pi}{2} H + 2\pi y K \right\} \\
 & + 2 f(O) \left\{ \cos \left\{ \frac{\pi}{2} H + \pi K + 2\pi z K \right\} + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} (K + L) + 2\pi (aH + bK + cL) \right\} \right. \\
 & \quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2} (K - L) + \pi H + 2\pi (-aH + bK - cL) \right\} \right]
 \end{aligned}
 \right]
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL $H+K+L=2n$

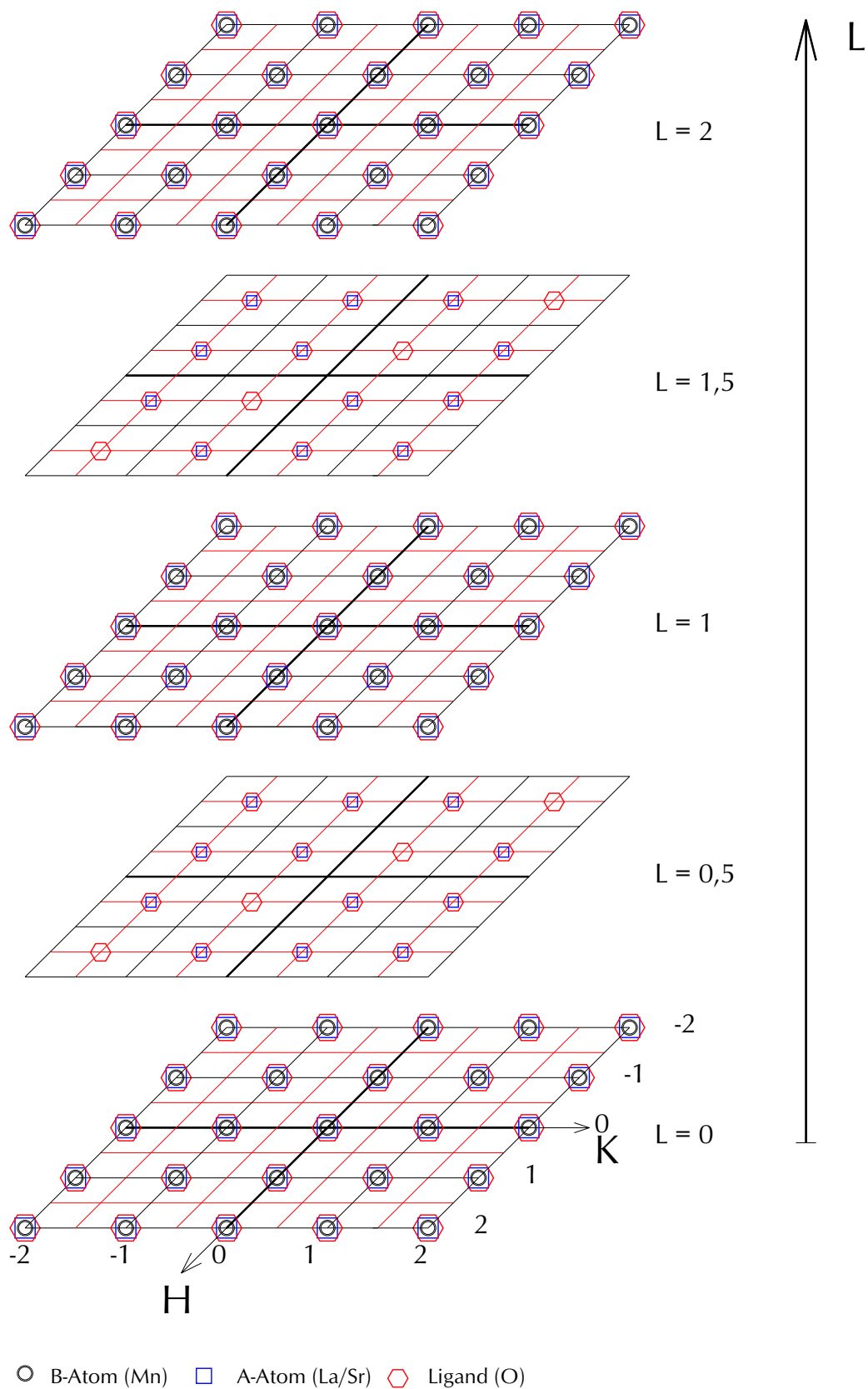
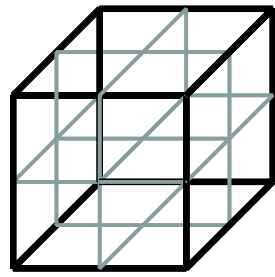
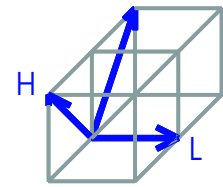
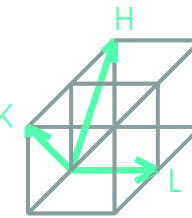
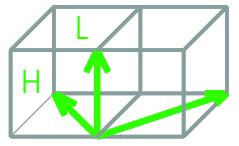
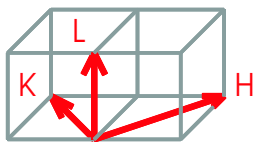
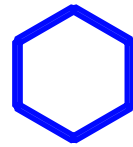
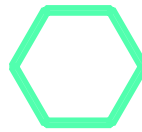
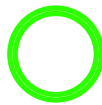
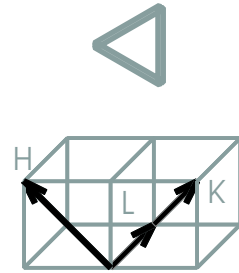
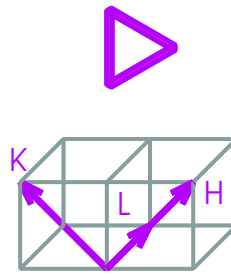


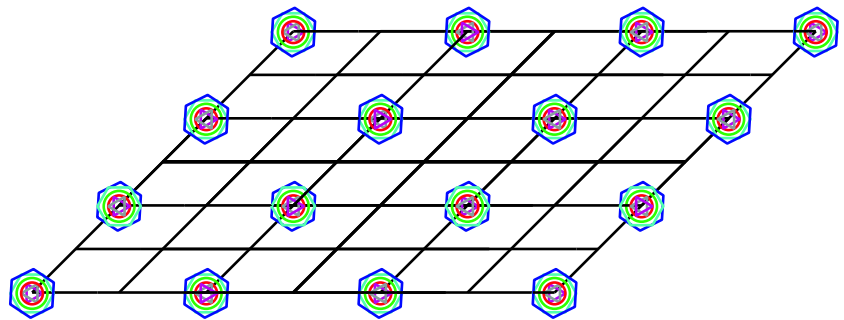
Abbildung D.17: Bragg-Reflexe der $I2/a$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)



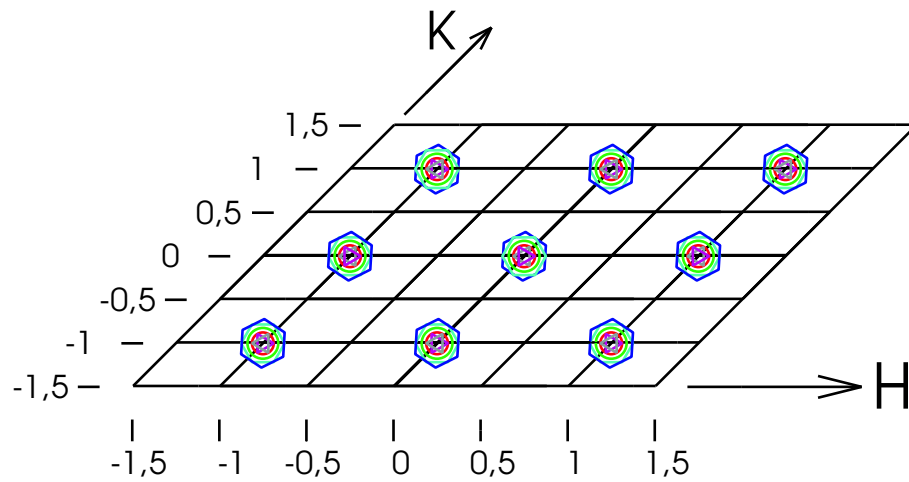
cubic unit cell



$L = 0,5$



$L = 0$



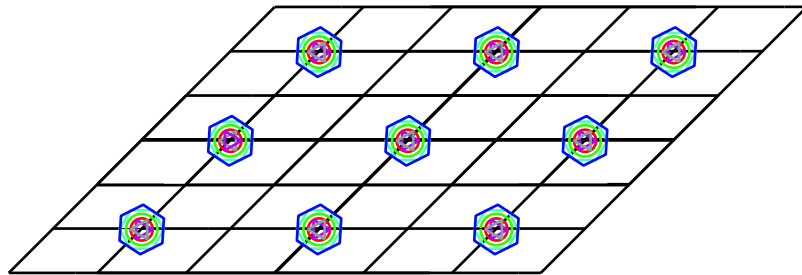
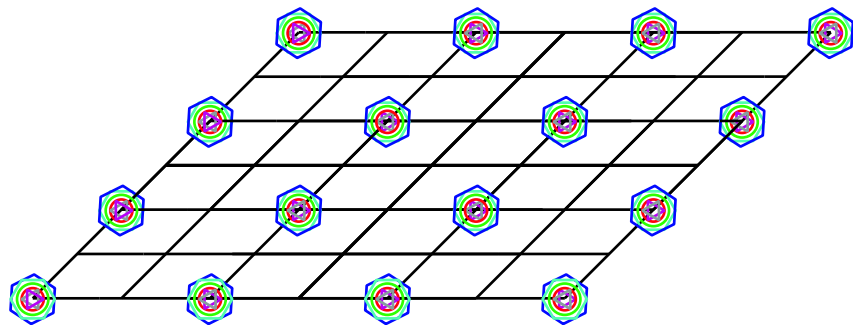
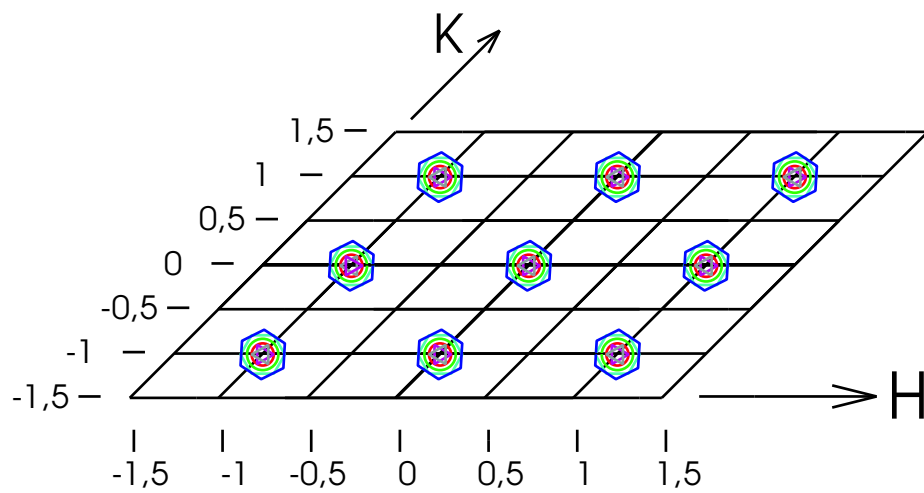
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


Abbildung D.18: Bragg-Reflexe der $I2/a$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen

$I2/m$ (Nr. 12-3) - monoklin

$$a \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad b \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc} \quad \gamma \neq 90^\circ$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(4e)	$\bar{1}$	1/4	1/4	1/4	3/4	3/4	1/4
			3/4	3/4	3/4	1/4	1/4	3/4
La/Sr	(4i)	m	3/4+z	1/4+x	0	1/4-z	3/4-x	0
			1/4+z	3/4+x	1/2	3/4-z	1/4-x	1/2
O	(4i)	m	1/4+a	1/4+b	0	3/4-a	3/4-b	0
			3/4+a	3/4+b	1/2	1/4-a	1/4-b	1/2
	(4g)	2	0	0	1/4+c	0	0	3/4-c
			1/2	1/2	3/4+c	1/2	1/2	1/4-c
	(4h)	2	0	1/2	1/4+d	0	1/2	3/4-d
			1/2	0	3/4+d	1/2	0	1/4-d

$$\begin{aligned}
 F = & \left(1 + e^{i\pi(H+K+L)} \right) * \\
 & \left[\begin{aligned}
 & f(Mn) \quad e^{i\frac{\pi}{2}(H+K+L)} \left(1 + e^{i\pi(H+K)} \right) \\
 & + 2 f(La/Sr) \quad \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(-H+K) + 2\pi(zH+xK) \right\} \\
 & + 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+K) + 2\pi(aH+bK) \right\} \right. \\
 & \quad \quad \quad \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + 2\pi cL \right\} \right. \\
 & \quad \quad \quad \left. \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + \pi K + 2\pi dL \right\} \right) \right]
 \end{aligned}
 \right.
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL $H+K+L=2n$

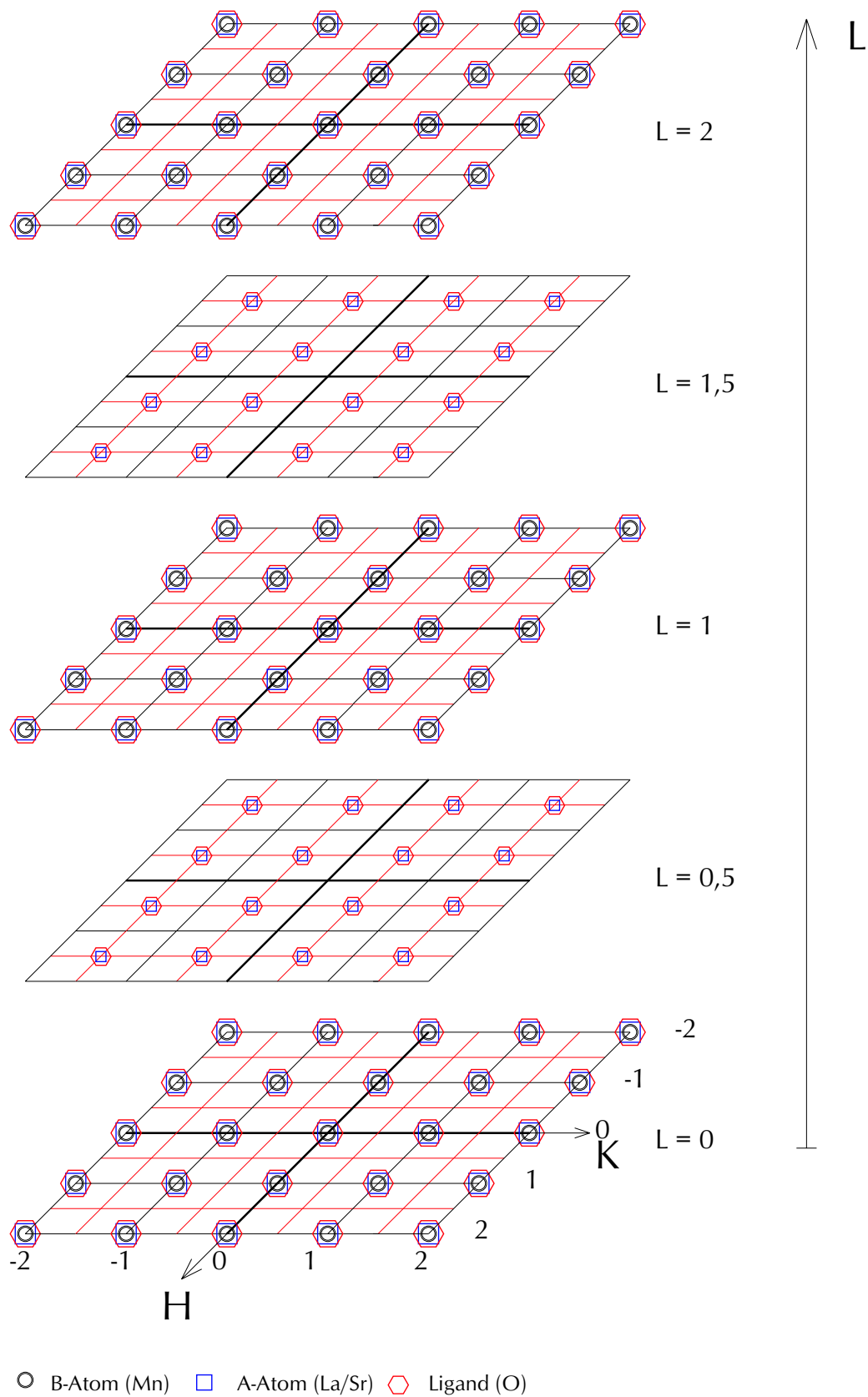
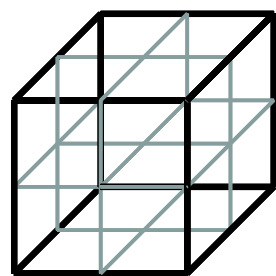
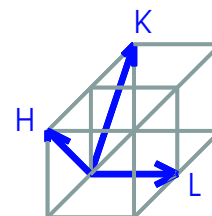
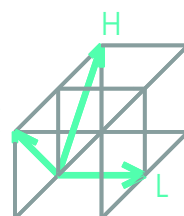
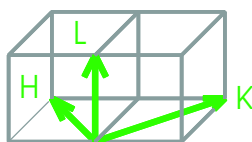
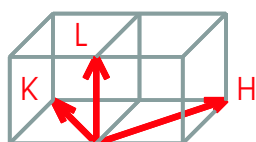
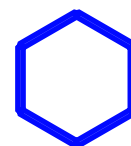
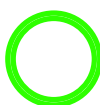
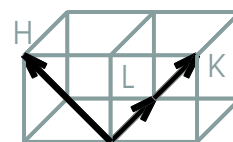
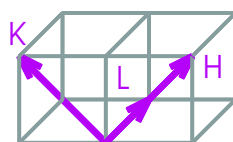
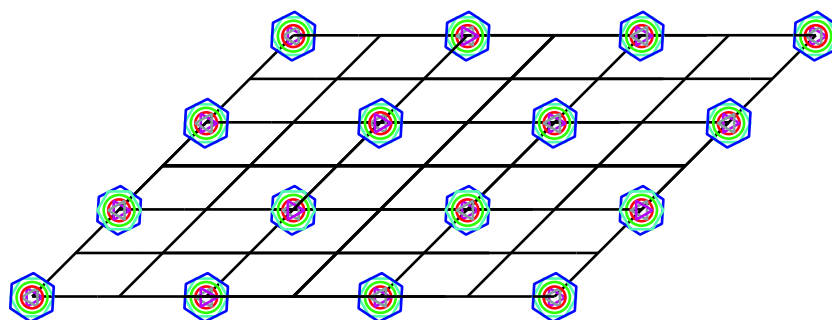
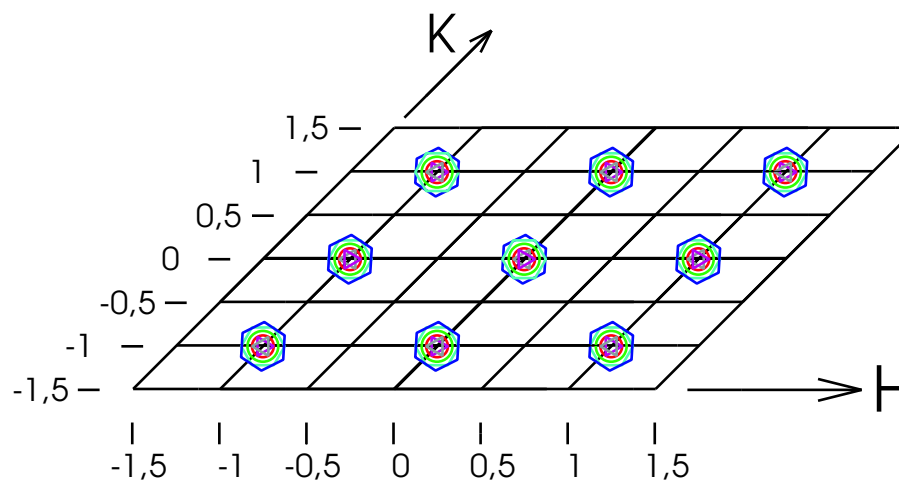


Abbildung D.19: Bragg-Reflexe der $I2/m$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)



cubic unit cell


 $L = 0,5$

 $L = 0$


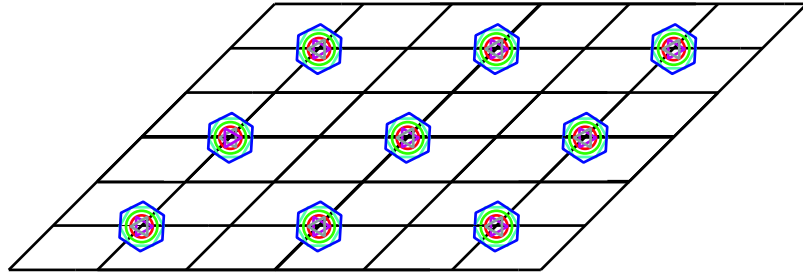
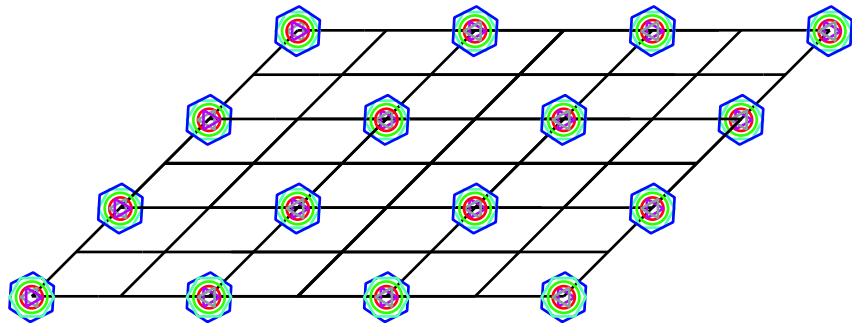
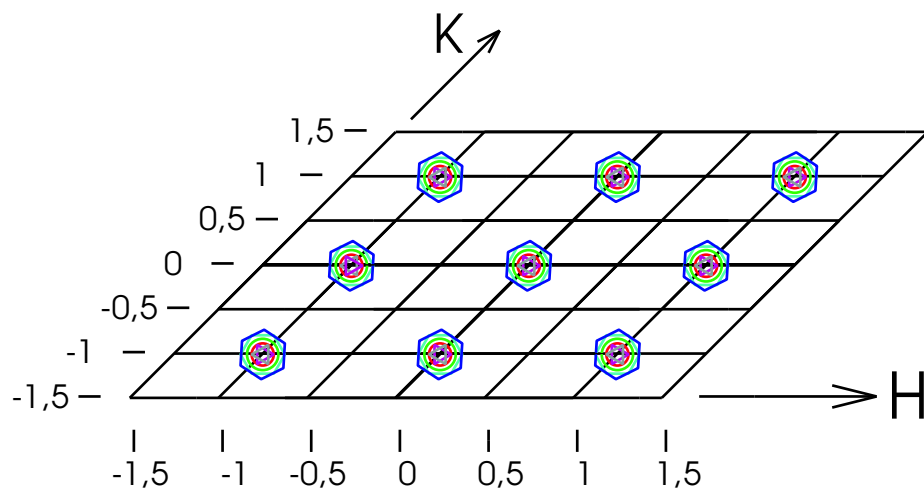
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


Abbildung D.20: Bragg-Reflexe der $I2/m$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen

$P2_1/m$ (Nr. 11-1) - monoklin

$$a \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad b \simeq \sqrt{2} a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc} \quad \gamma \neq 90^\circ$$

			x	y	z	x	y	z
Mn	(2b)	$\bar{1}$	0	1/2	0	0	1/2	1/2
	(2c)	$\bar{1}$	1/2	0	0	1/2	0	1/2
La/Sr	(2e)	m	z	x	1/4	-z	-x	3/4
	(2e)	m	1/2+a	1/2+b	1/4	1/2-a	1/2-b	3/4
O	(2e)	m	c	1/2+d	1/4	-c	1/2-d	3/4
	(2e)	m	1/2+e	f	1/4	1/2-e	-f	3/4
	(4f)	1	1/4+g	1/4+h	i	3/4-g	3/4-h	1/2+i
			3/4-g	3/4-h	-i	1/4+g	1/4+h	1/2-i
	(4f)	1	3/4+j	1/4+k	l	1/4-j	3/4-k	1/2+l
			1/4-j	3/4-k	-l	3/4+j	1/4+k	1/2-l

$$\begin{aligned}
 F = & f(Mn) \quad \left(1 + e^{i\pi L}\right) \left(e^{i\pi H} + e^{i\pi K}\right) \\
 & + 2 f(La/Sr) \quad \left(\cos \left\{\frac{\pi}{2}L + 2\pi(zH + xK)\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}L + \pi(H + K) + 2\pi(aH + bK)\right\}\right) \\
 & + 2 f(O) \quad \left(\cos \left\{\frac{\pi}{2}L + \pi K + 2\pi(cH + dK)\right\} + \cos \left\{\frac{\pi}{2}L + \pi H + 2\pi(eH + fK)\right\}\right. \\
 & \quad + \cos \left\{\frac{\pi}{2}(H + K) + 2\pi(gH + hK + iL)\right\} \\
 & \quad + \cos \left\{\frac{\pi}{2}(H + K) + \pi L + 2\pi(gH + hK - iL)\right\} \\
 & \quad + \cos \left\{\frac{\pi}{2}(-H + K) + 2\pi(jH + kK + lL)\right\} \\
 & \quad \left. + \cos \left\{\frac{\pi}{2}(-H + K) + \pi L + 2\pi(jH + kK - lL)\right\}\right)
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: 00L L=2n

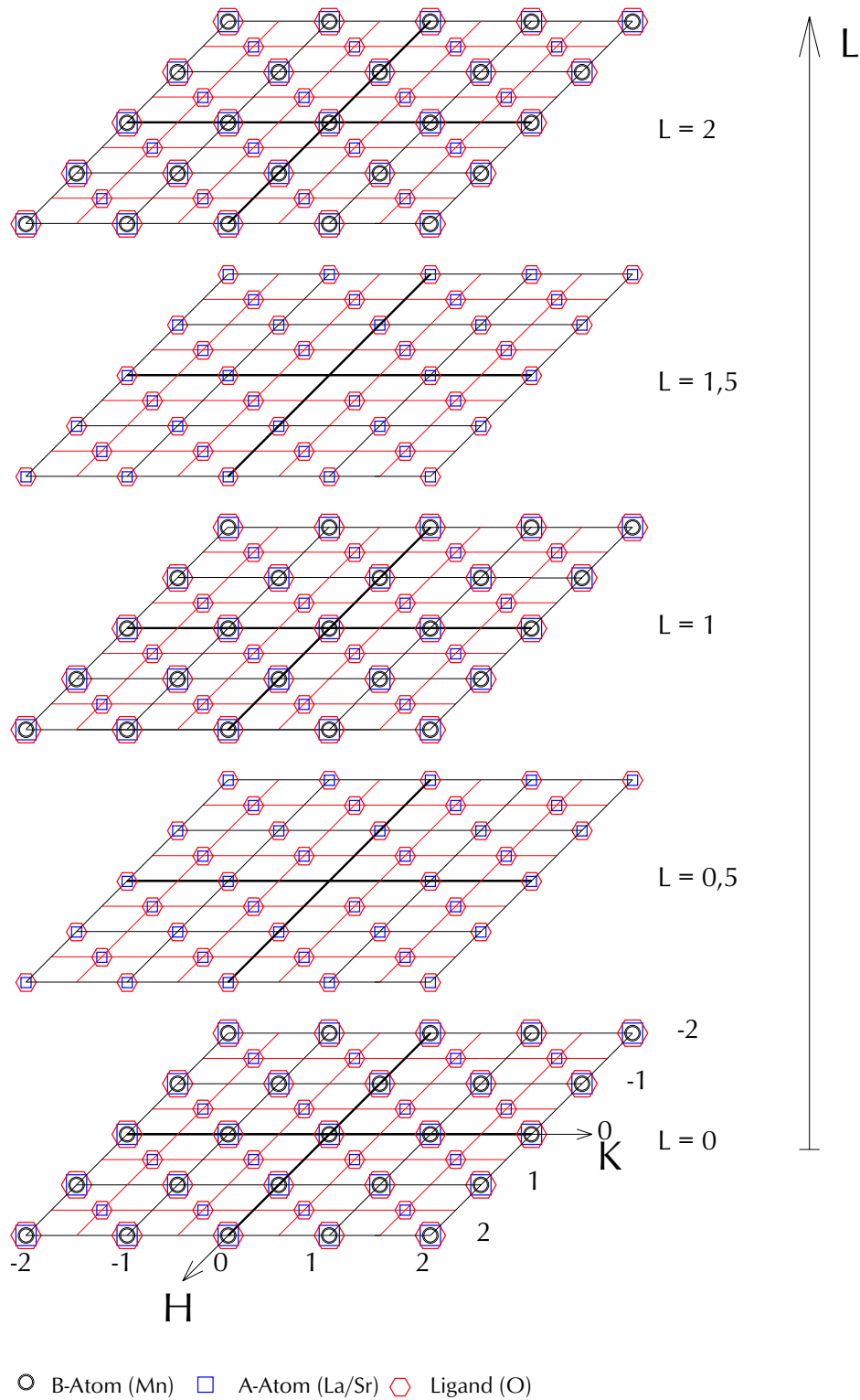
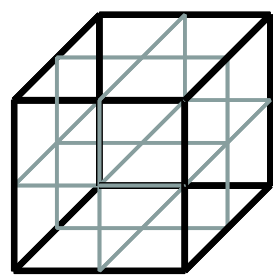
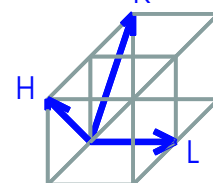
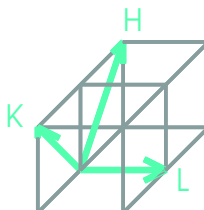
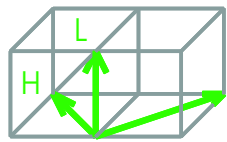
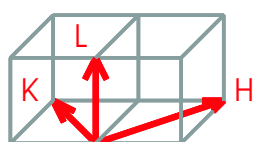
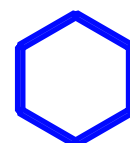
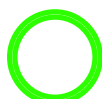
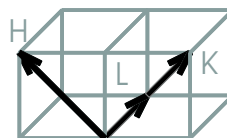
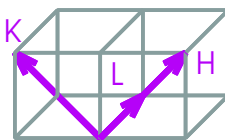
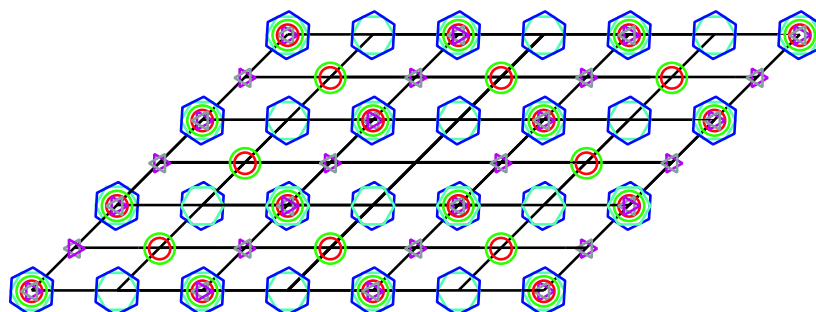
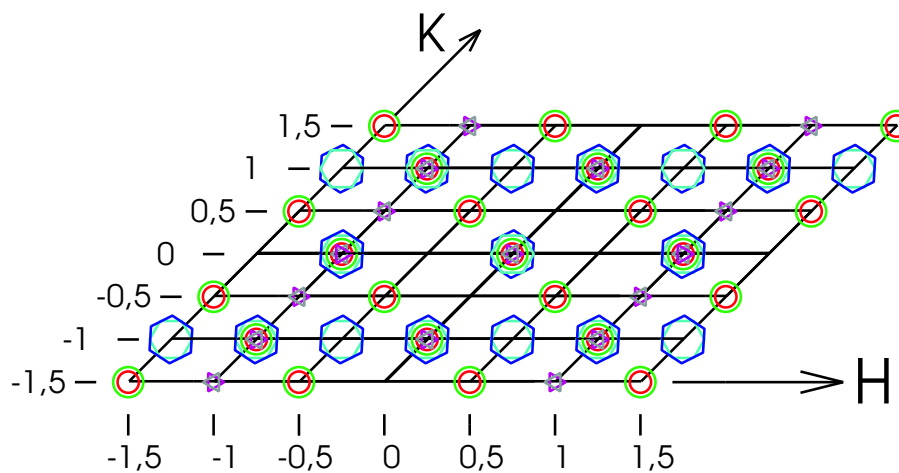


Abbildung D.21: Bragg-Reflexe der $P2_1/m$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)



cubic unit cell


 $L = 0,5$

 $L = 0$


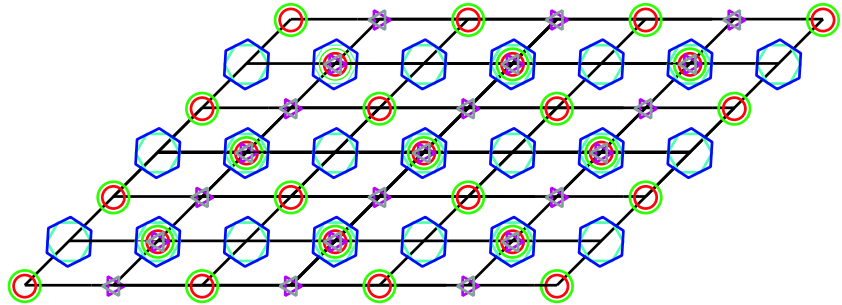
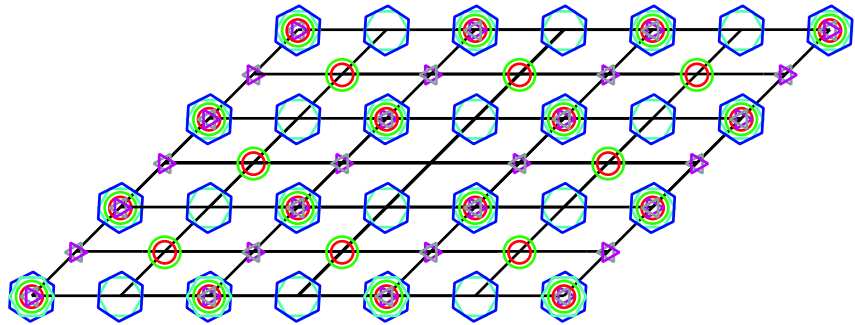
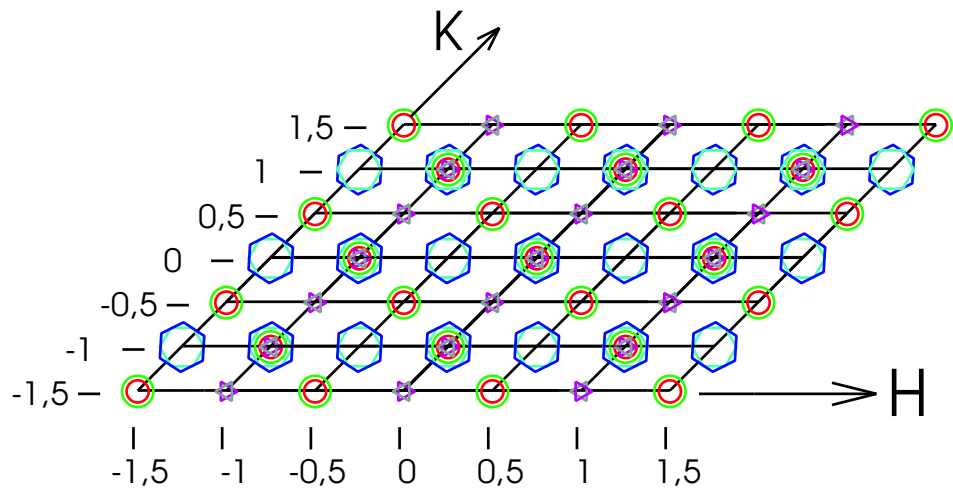
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


Abbildung D.22: Bragg-Reflexe der $P2_1/m$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen

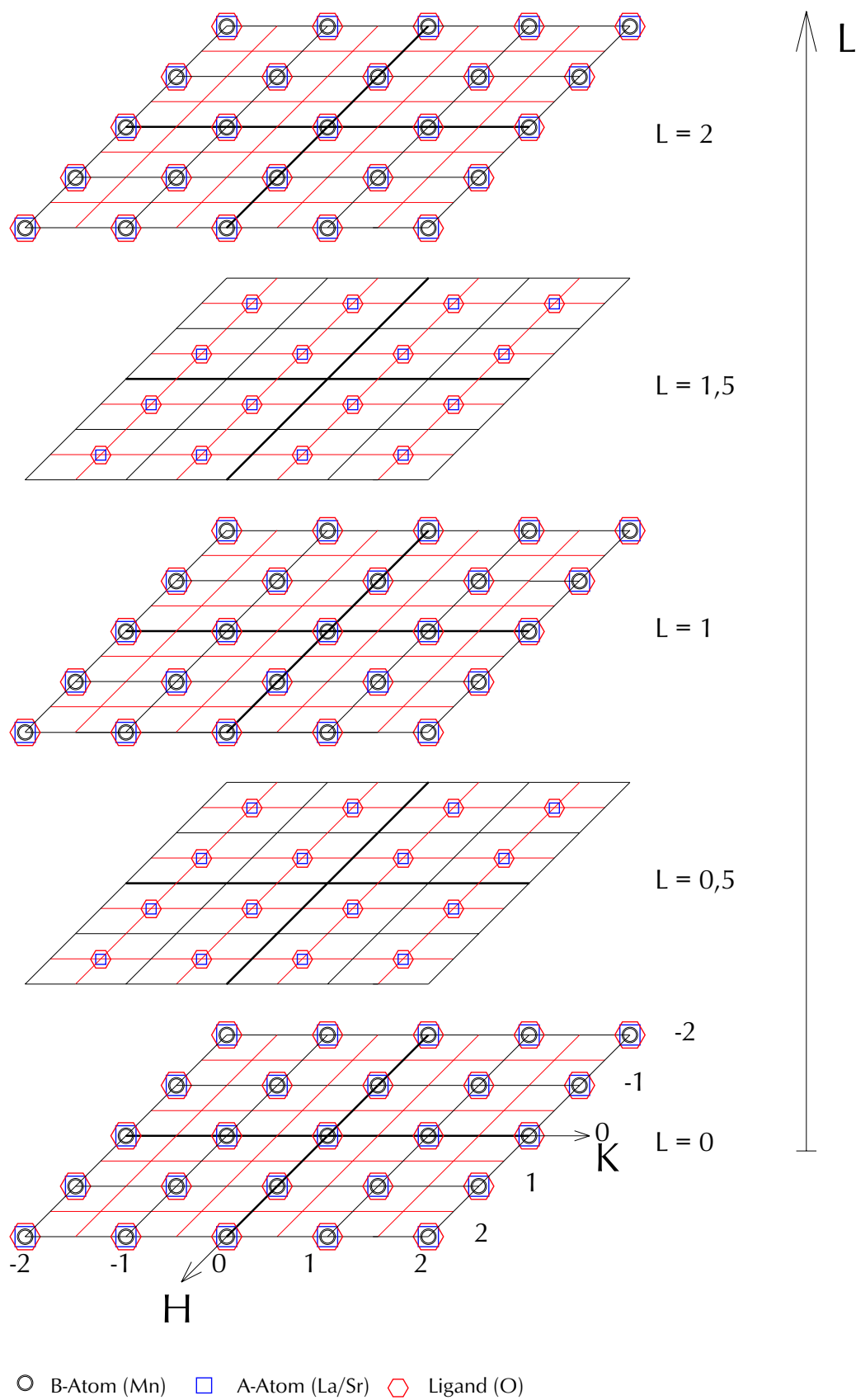
$F\bar{1}$ (Nr. 2) - triklin

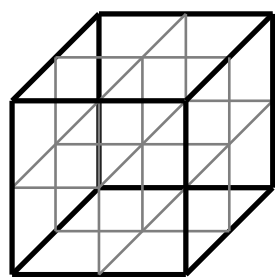
$$a \simeq 2 a_{pc} \quad b \simeq 2 a_{pc} \quad c \simeq 2 a_{pc} \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Mn	(4a)	$F\bar{1}$	0	0	0	1/2	1/2	0	
			0	1/2	1/2	1/2	0	1/2	
	(4b)	$F\bar{1}$	0	0	1/2	1/2	1/2	1/2	
			0	1/2	0	1/2	0	0	
La/Sr	(8i)	F1	1/4+x	1/4+y	1/4+z	3/4-x	3/4-y	3/4-z	
			3/4+x	3/4+y	1/4+z	1/4-x	1/4-y	3/4-z	
			1/4+x	3/4+y	3/4+z	3/4-x	1/4-y	1/4-z	
			3/4+x	1/4+y	3/4+z	1/4-x	3/4-y	1/4-z	
O	(8i)	F1	1/4+a	b	c	3/4-a	-b	-c	
			3/4+a	1/2+b	c	1/4-a	1/2-b	-c	
			1/4+a	1/2+b	1/2+c	3/4-a	1/2-b	1/2-c	
			3/4+a	b	1/2+c	1/4-a	-b	1/2-c	
	O	(8i)	F1	d	1/4+e	f	-d	3/4-e	-f
				1/2+d	3/4+e	f	1/2-d	1/4-e	-f
				d	3/4+e	1/2+f	-d	1/4-e	1/2-f
				1/2+d	1/4+e	1/2+f	1/2-d	3/4-e	1/2-f
O	(8i)	F1	g	h	1/4+i	-g	-h	3/4-i	
			1/2+g	1/2+h	1/4+i	1/2-g	1/2-h	3/4-i	
			g	1/2+h	3/4+i	-g	1/2-h	1/4-i	
			1/2+g	h	3/4+i	1/2-g	-h	1/4-i	

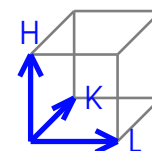
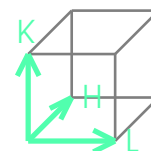
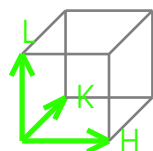
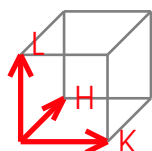
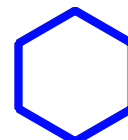
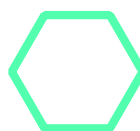
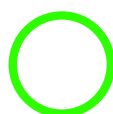
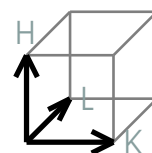
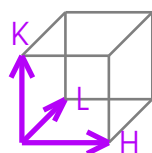
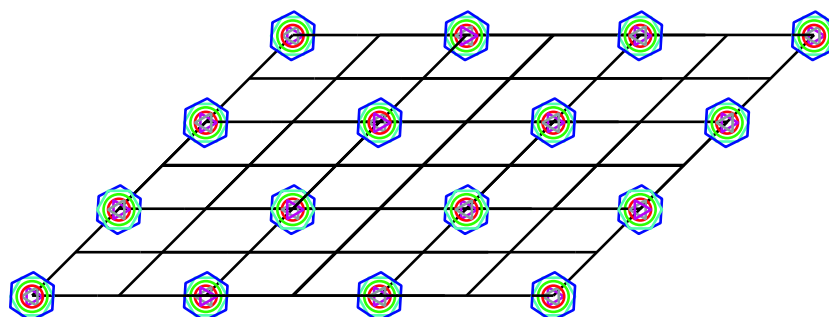
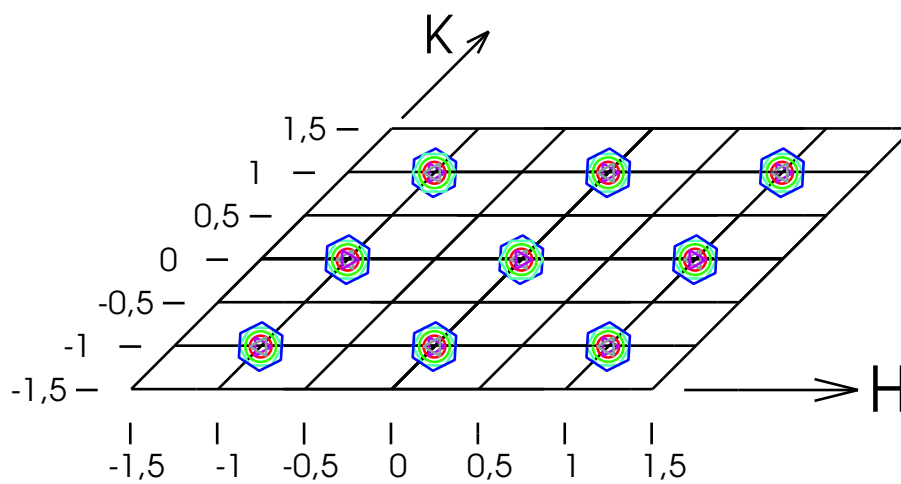
$$\begin{aligned}
 F = & \left(1 + e^{i\pi(H+K)} + e^{i\pi(H+L)} + e^{i\pi(K+L)} \right) * \\
 & \left[f(Mn) \left(1 + e^{i\pi L} \right) \right. \\
 & + 2 f(La/Sr) \cos \left\{ \frac{\pi}{2}(H+K+L) + 2\pi(xH+yK+zL) \right\} \\
 & + 2 f(O) \left(\cos \left\{ \frac{\pi}{2}H + 2\pi(aH+bK+cL) \right\} \right. \\
 & \quad + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}K + 2\pi(dH+eK+fL) \right\} \\
 & \quad \left. \left. + \cos \left\{ \frac{\pi}{2}L + 2\pi(gH+hK+iL) \right\} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Auswahlregeln: HKL H,K,L=2n oder H,K,L=2n+1





cubic unit cell


 $L = 0,5$

 $L = 0$


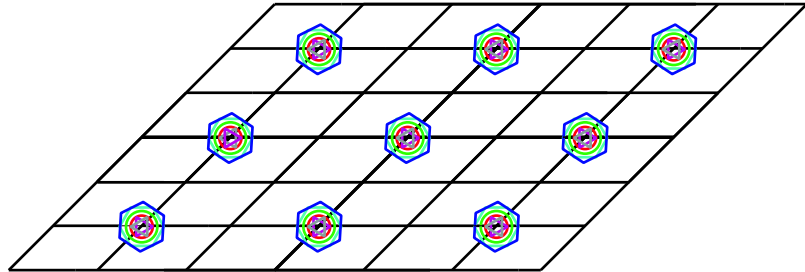
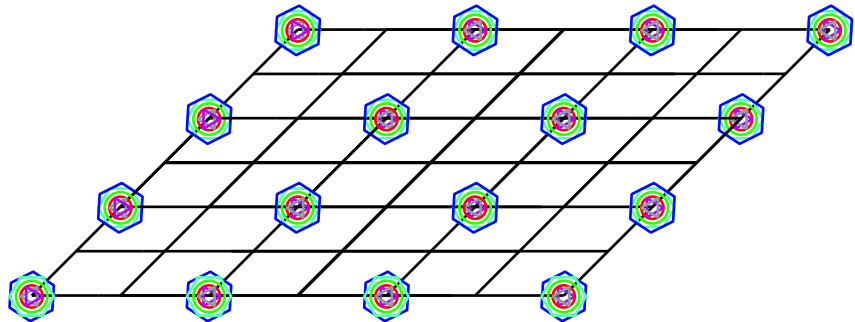
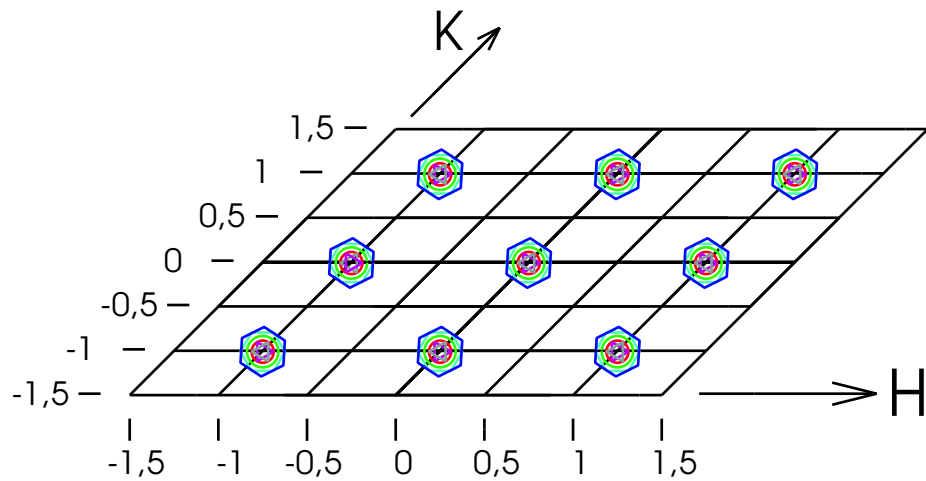
$L = 2$

 $L = 1,5$

 $L = 1$


Abbildung D.24: Bragg-Reflexe der $F\bar{1}$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen

Anhang E

Überstruktureflexe des 25nm Films *LSM_F6* bei Raumtemperatur

Die folgenden Abbildungen zeigen die Positionen der bei Raumtemperatur gemessenen Peakmaxima der Überstruktureflexe (vom Typ (Halb, Halb, Halb)) des Films *LSM_F6* (25nm). Abbildung E.1 zeigt die untersuchten Überstruktureflexe, die folgenden Abbildungen beschreiben die Positionen der gefundenen Peaks bei den entsprechenden Überstruktureflexen. Die Abbildungen zeigen die Projektionen der gefundenen Peaks auf der H-K-, H-L- und der K-L-Ebene des benannten Überstruktureflexes. Die Positionen wurden während der Messung mittels Zentrierung der Peaks bestimmt (d.h., es ist kein Fit). Daher können durch dieses Verfahren die Positionen schwacher Peaks nicht ganz korrekt bestimmt sein bzw. einige Maxima übersehen worden sein, falls sie in Flanken von stärkeren Peaks gefallen sind. Desweiteren können auch Peaks übersehen worden sein, falls sie im reziproken Raum zu weit von den anderen Maxima liegen.

Die (H,K,L)-Werte sind die unverarbeiteten Original-Daten von der Messung (X22A, November 2001), und beziehen sich auf einem angenommenen, tetragonalen Einheitszelle des Films ($a=b=3.905\text{\AA}$, $c=3.865\text{\AA}$). Aufgrund der nicht ganz präzise bestimmten Drehwinkel für die beiden Stützvektoren bzw. aufgrund der etwas von der Annahme abweichenden Struktur ist die Matrix zum Auffinden weiterer Bragg-Reflexe nicht vollständig korrekt, so dass die angegebenen reziproken Gitterpositionen von den tatsächlichen Werten leicht abweichen. Dieser Fehler wurde bei *diesen* Daten nicht nachträglich korrigiert. Jedoch kann man grob die tatsächliche Position abschätzen:

In Analogie zu den „kubischen“ Bragg-Reflexen liegt der zentrale Filmpeak bei genau halbzahligen H- und K-Werten. Für die L-Werte der K- (H-) Satellitenpeaks gilt auch für die Überstruktureflexe die Formel $L = L' \cdot 1.01 \pm H' \cdot 0.007$ bzw. $L = L' \cdot 1.01 \pm K' \cdot 0.007$. Allerdings fand man bei manchen Reflexen nicht alle 4 Möglichkeiten, so dass bei einigen Überstruktureflexen über die tatsächlichen L-Werte geraten werden muss.

Zusätzlich zu den Zentral- und Satellitenpeaks des Films findet man noch weitere, zum Teil intensive Peaks, deren Ursprung nicht geklärt werden konnte, welche aber eventuell durch ein intensives Studium aller gezeigten Peakpositions-Mappen gelöst werden könnte.

Nach dem Überblick der gemessenen Überstruktureffekte in Abbildung E.1 werden die Positionen der gefundenen Peaks von den Überstruktureffekte (H', K', L') in der Ebene $L'=2.5$ dargestellt (Abbildung E.2 und E.3). Danach werden die Peakmaxima von Überstruktureffekte bei Variation von L' (mit $K'=1.5$ und $H'=-1.5$ bzw. $H'=-0.5$) (siehe Abbildung E.4), sowie diejenigen bei einer Variation von H' (mit $K'=1.5$ und $L'=2.5$) (siehe Abbildung E.5) bzw. diejenigen bei einer Variation von K' (mit $H'=-1.5$ und $L'=2.5$) (siehe Abbildung E.6) gezeigt. Abschließend wurde ein Satz „äquivalenter“ Reflexe verglichen, d.h. Reflexe mit gleichem $|\vec{Q}|$ -Vektor, welche sich durch Drehen um die L-Achse oder durch Spiegeln entlang ($H=0$)- oder ($K=0$)-Ebene ineinander überführen lassen. Gewählt wurde als Ausgangsreflex $(H', K', L')=(-0.5, 1.5, 2.5)$.

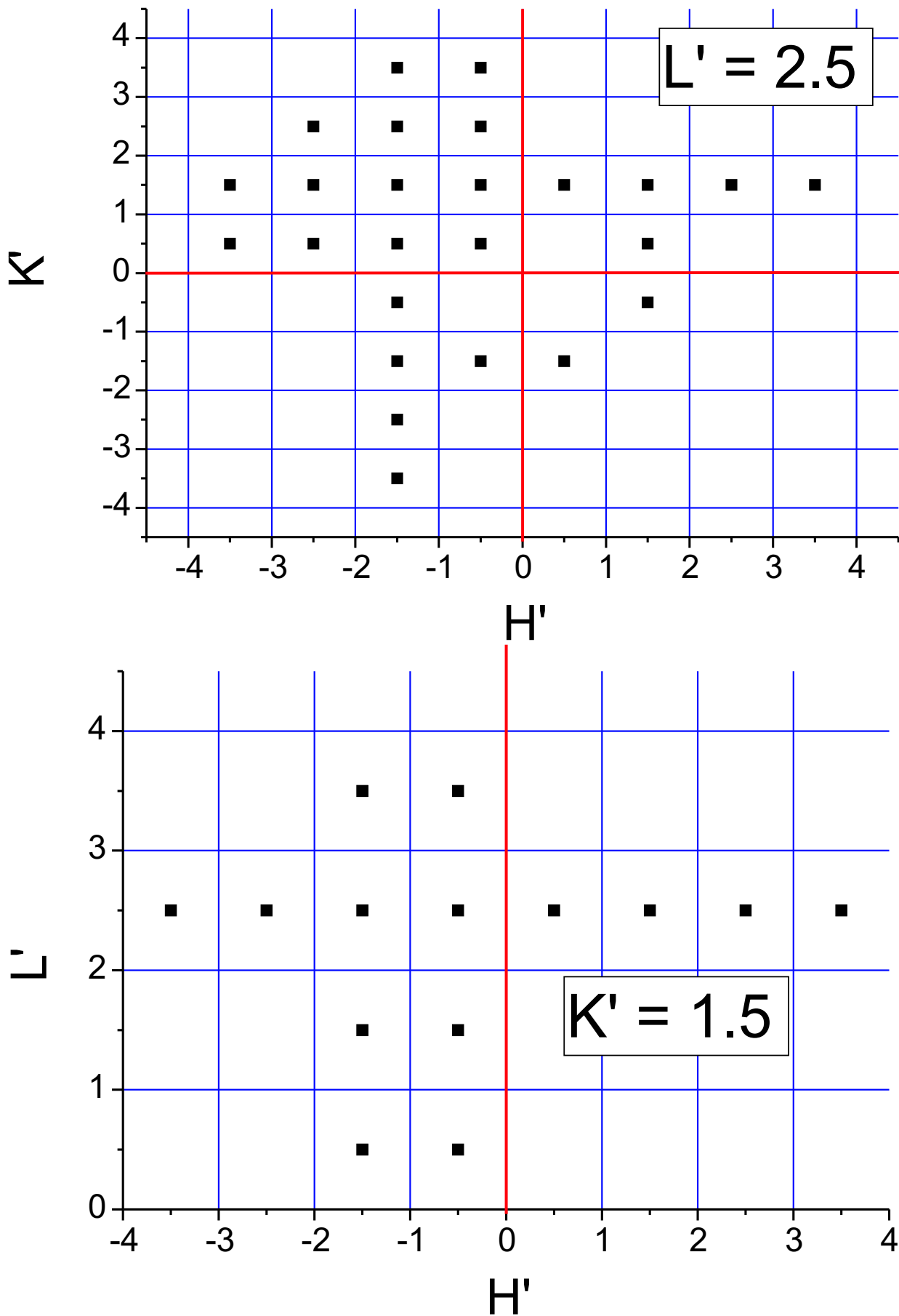
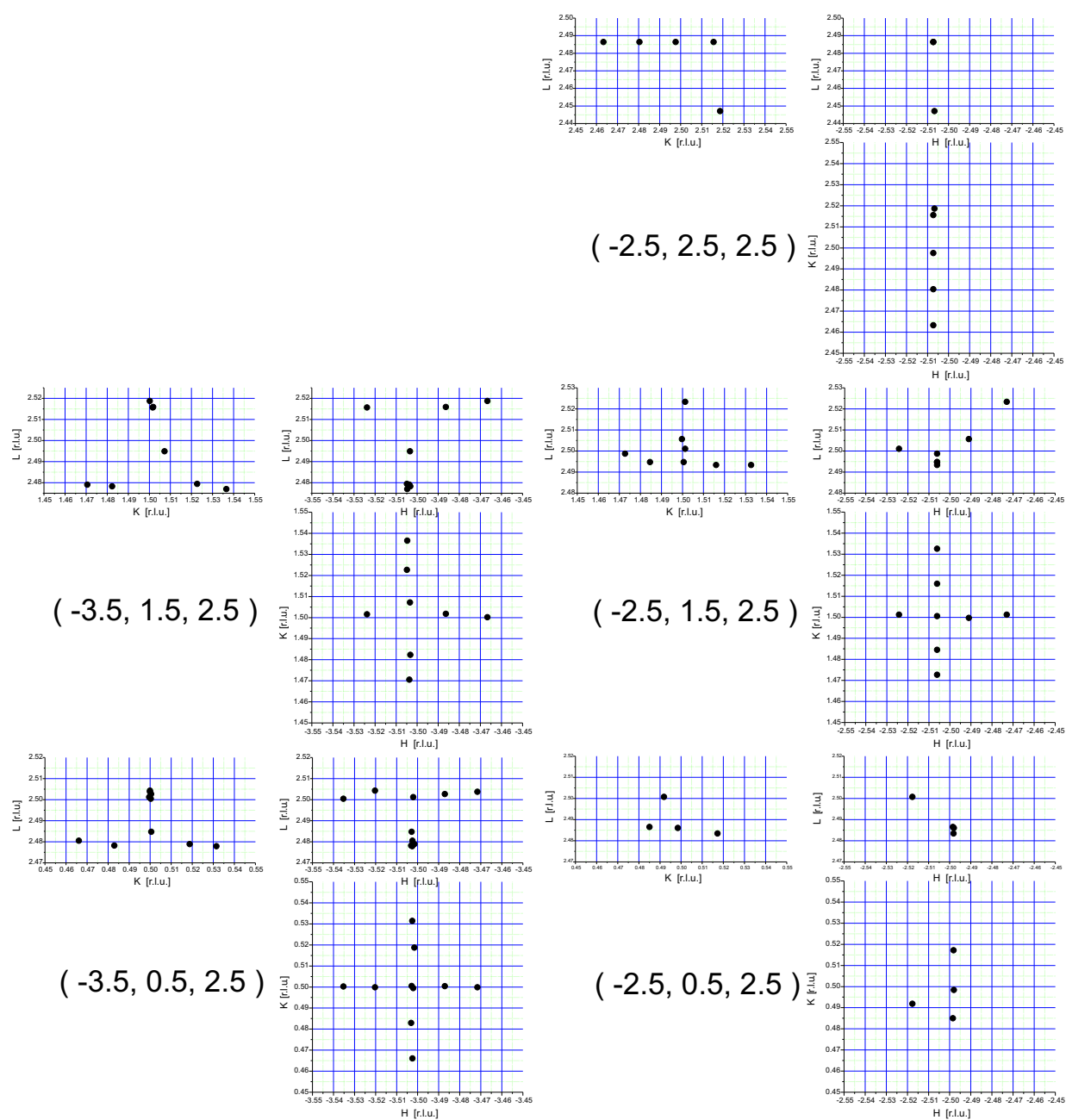
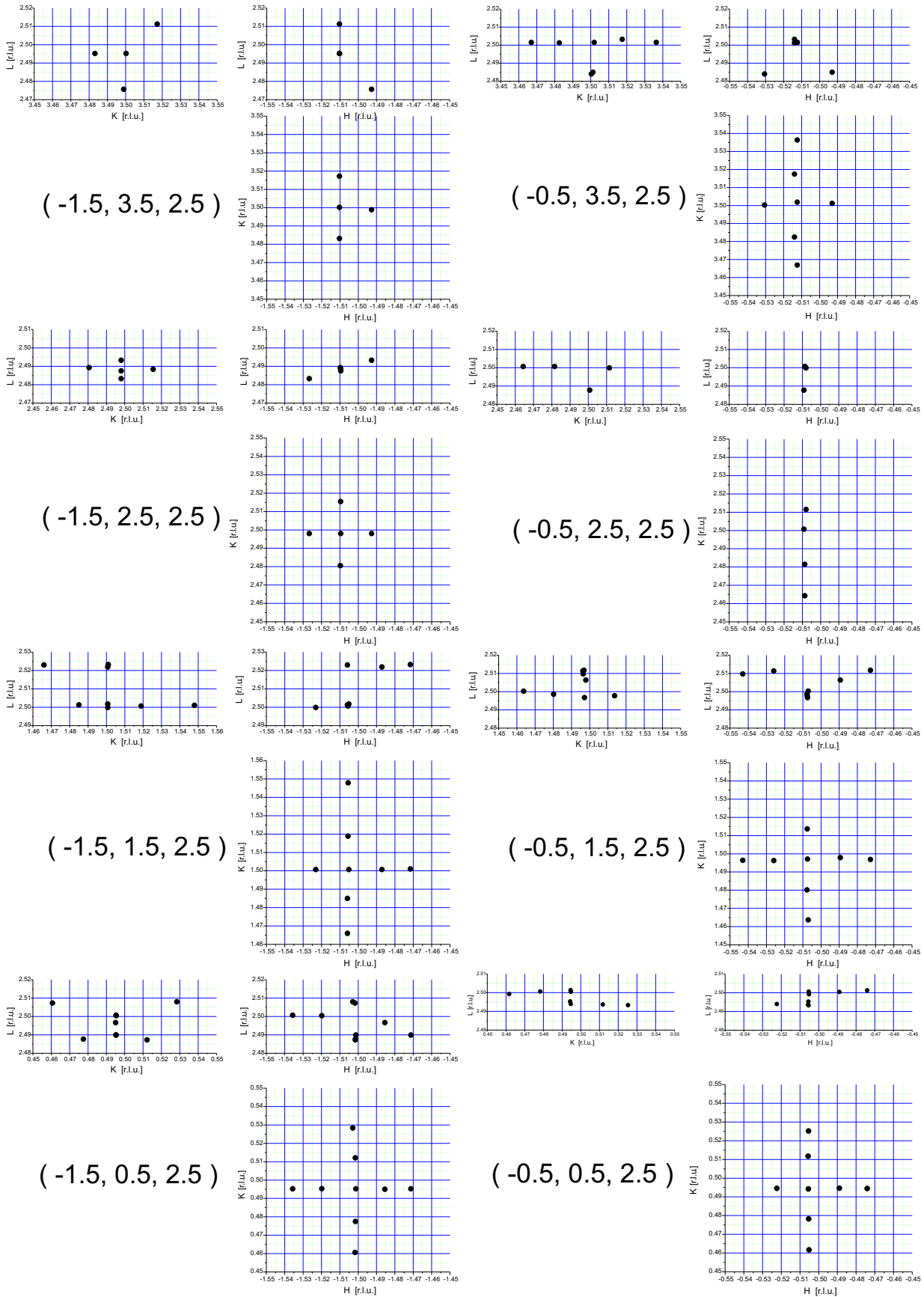


Abbildung E.1: Überblick über die gemessenen Überstruktureffekte des 25nm Films LSM_F6

Abbildung E.2: Gefundene Peaks der Überstruktureffekte eines Quadranten von der Ebene $L'=2.5$ (Teil 1)

Abbildung E.3: Gefundene Peaks der Überstruktureffekte eines Quadranten von der Ebene $L'=2.5$ (Teil 2)

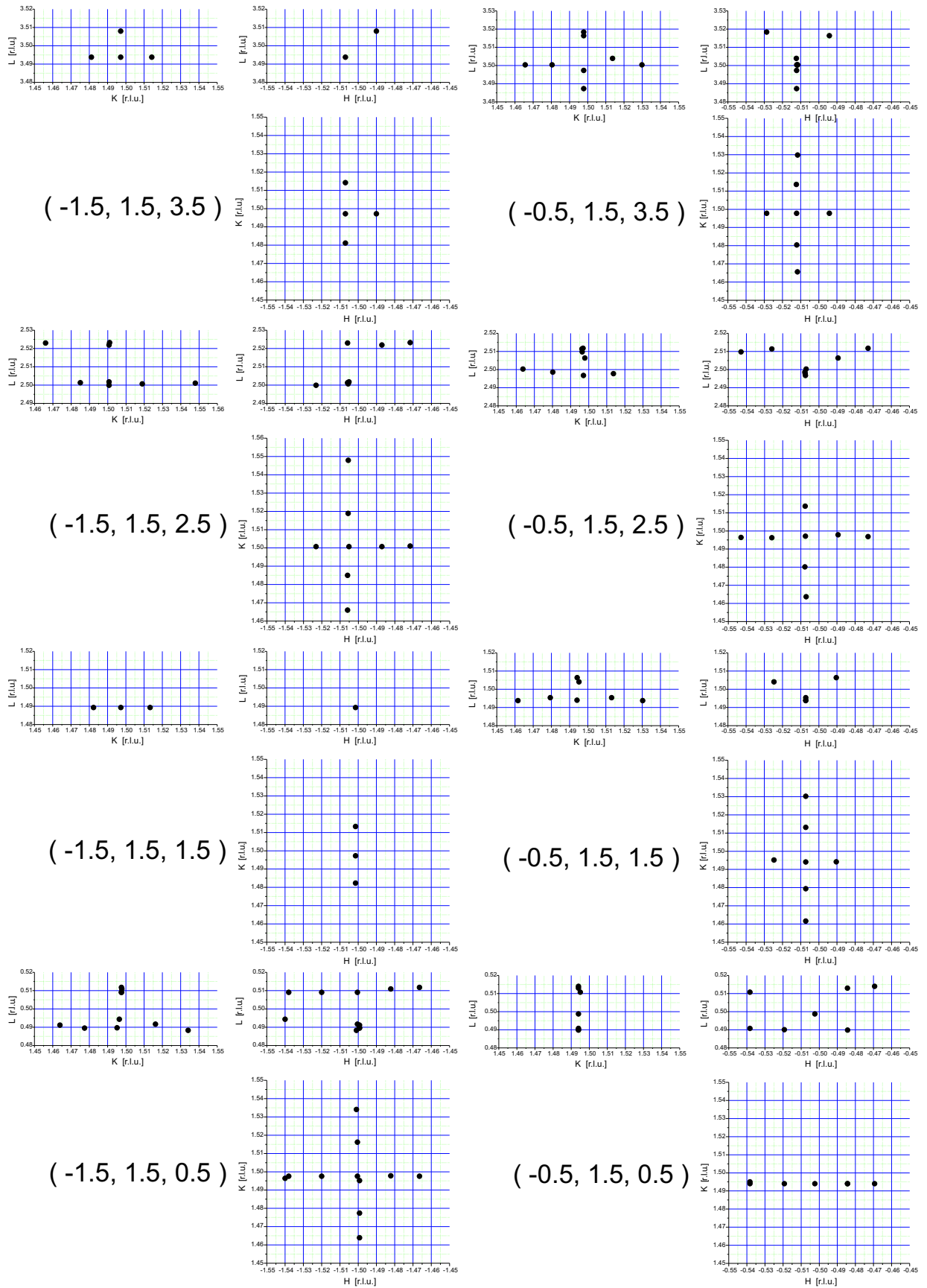


Abbildung E.4: Gefundene Peaks der Überstruktureffekte mit verschiedenen L' -, aber gleichen H' - und K' -Werten.

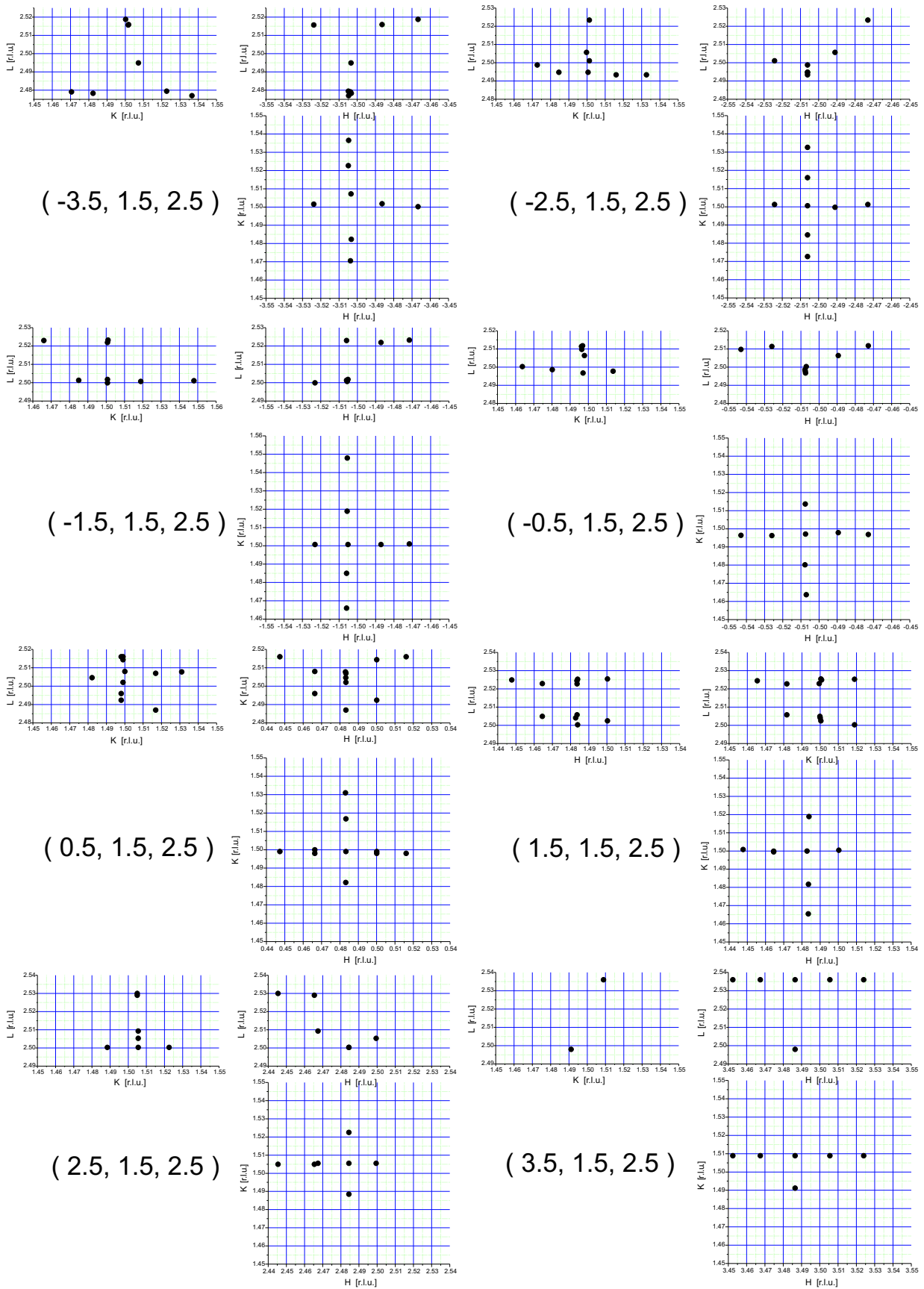


Abbildung E.5: Gefundene Peaks der Überstrukturreflexe mit verschiedenen H' -, aber gleichen K' - und L' -Werten.

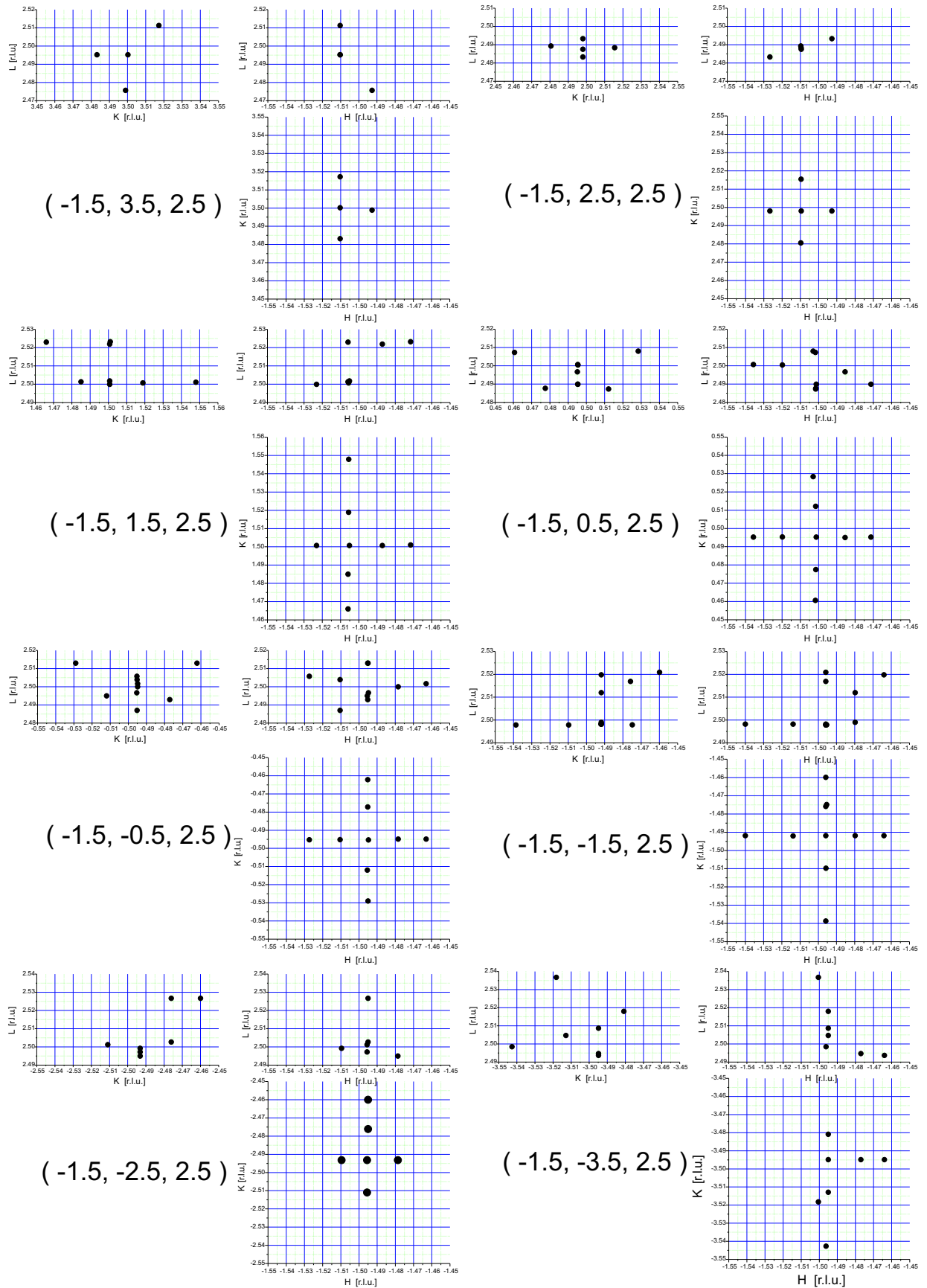


Abbildung E.6: Gefundene Peaks der Überstruktureffekte mit verschiedenen K' -, aber gleichen H' - und L' -Werten.

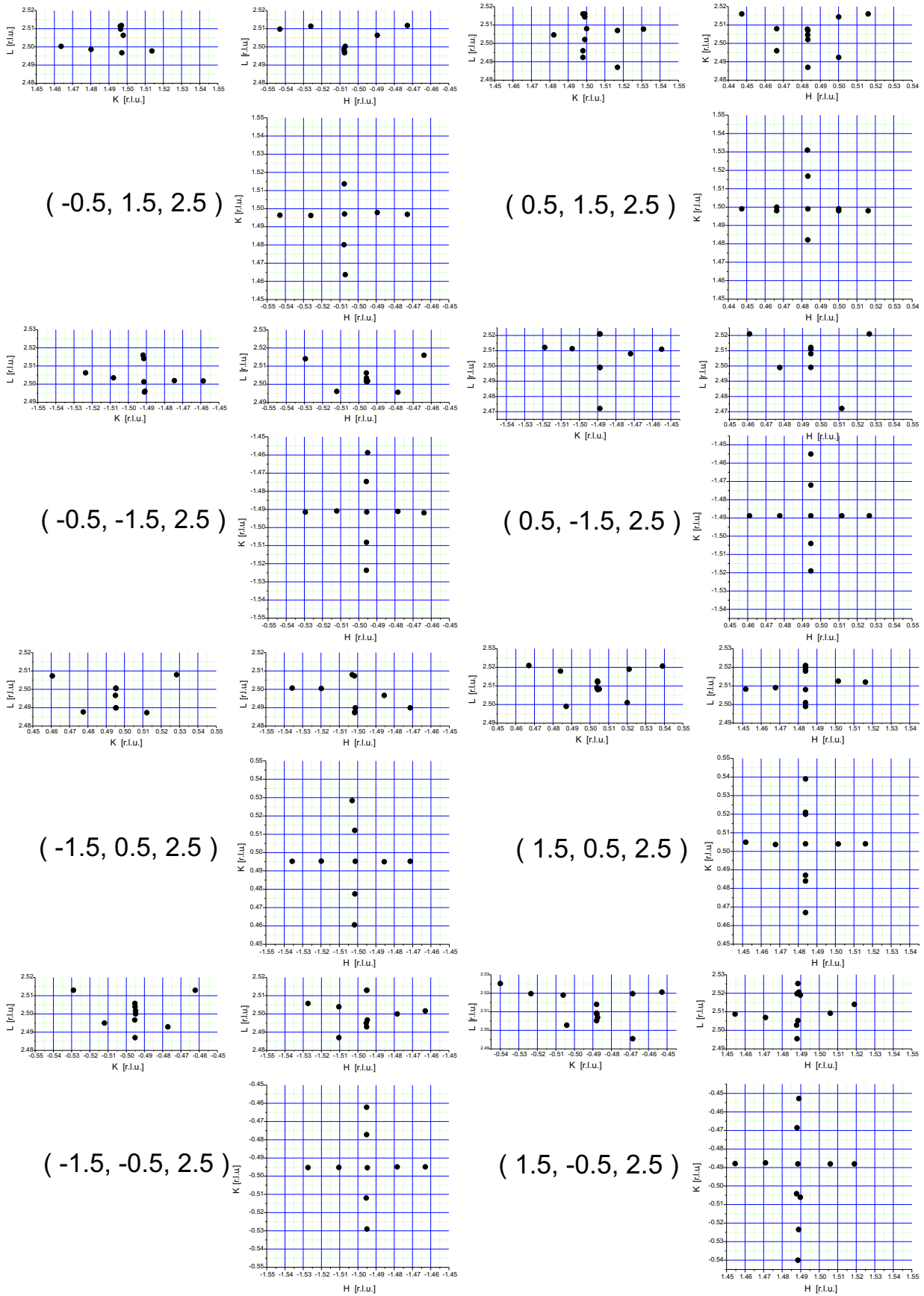


Abbildung E.7: Gefundene Peaks von einer Reihe „äquivalenter“ Überstrukturreflexe.

Anhang F

Filmübersicht

Eine Zusammenstellung aller untersuchten Proben wird in Tabelle F.1 gegeben, da in den verschiedenen Veröffentlichungen unterschiedliche, zum Teile falsche Bezeichnungen für die gleichen Proben zu finden sind. Für alle Proben sind in Tabelle F.1 die in der jeweiligen Veröffentlichung bzw. Arbeit angegebenen Namen, Zusammensetzungen und Dicken aufgelistet, sofern entsprechende Proben verwendet wurden.

Filmname	Zusammensetzung	nominelle Dicke [nm]	Dicke (XRD) [nm]	Razavi et al. Zusammensetzung	Dicke [nm]	Lebedev et al. Zusammensetzung	Dicke [nm]	Vigliante et al. Zusammensetzung	Dicke [nm]	Wang et al. Zusammensetzung	Dicke [nm]
L5M.F18	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	330	?	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	195	-	-	-	-	-	-
L5M.F19	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	40	23	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	26	-	-	-	-	-	-
L5M.F3	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	250	?	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	240	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	220	-	-	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	250
L5M.F4	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	75	87	-	-	-	-	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	75	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	75
L5M.F5	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	50	54	-	-	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	50	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	50	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	50
L5M.F6	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	25	26	-	-	-	-	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	25	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	25
L5M.F7	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	10	12	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	10	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	9	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	10	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	10
C4.L5M1	La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	360	?	-	-	-	-	-	-	-	-
C4.L5M2	La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	150	128	-	-	-	-	-	-	-	-
C4.L5M3	La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	100	98	-	-	-	-	-	-	-	-
C4.L5M4	La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	100	110	-	-	-	-	-	-	-	-
C4.L5M5	La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	50	49	-	-	-	-	-	-	-	-
C4.L5M6	La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃	10	16	-	-	-	-	-	-	-	-
?		?	-	La _{0.88} Str _{0.10} MnO ₃	62	-	-	-	-	-	-
?		?	-	-	-	La _{0.90} Str _{0.10} MnO ₃	100	-	-	-	-

Tabelle F.1: Überblick über die bei den Veröffentlichungen unterschiedlich angegebenen Zusammensetzungen und Dicken der untersuchten Manganitfilme.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Temperaturabhängiger Widerstand der $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Kristalle bei verschiedenen Magnetfeldern	7
2.2	Kubische Einheitszelle eines Aristotyp-Perowskiten	8
2.3	Form und Ausrichtung der 3d-Orbitale	10
2.4	Aufspaltung der 3d-Orbitale im Falle kubischer, tetragonaler und orthorhombischer Symmetrie des Kristallfeldes	11
2.5	Abhängigkeit der Energielevels der e_g -Orbitale von einer uniaxialen Deformation	12
2.6	Schematische Darstellung der kooperativen, tetragonalen Jahn-Teller-Verzerrung von LaMnO_3 mit den energetisch bevorzugt besetzten e_g -Orbitalen (Orbitalordnung)	13
2.7	Metall-Isolator-Phasendiagramm basierend auf dem Hubbard-Modell in Abhängigkeit von der Energie-Bandbreite U/t und der Bandfüllung n	16
2.8	Schematische Darstellung der Energieniveaus des Mott-Hubbard-Isolators	18
2.9	Schematische Darstellung der Energieniveaus des Ladungstransfer-Isolators	19
2.10	Energieschema für das Hubbard-Modell.	22
2.11	Antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Mn^{3+} -Ionen mit besetzten, überlappenden Orbitalen (Superaustausch)	23
2.12	Ferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Mn^{3+} -Ionen durch Superaustausch, wobei von den sich überlappenden e_g -Orbitalen nur eines mit einem Elektron besetzt ist.	24
2.13	Superaustausch im Fall von ursprünglich zweifach-entarteten e_g -Orbitalen	25
2.14	Schematische Darstellung des Doppelaustausches	27
2.15	Modell der Orbital-Polaron-Ordnung vom $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Einkristall in der ferromagnetisch-isolierende Phase	30
2.16	Skizze zur orbitalen Polarisation des e_g -Elektrons vom Mn^{3+} -Ion in der Nähe eines Mn^{4+} -Ions in Abhängigkeit vom Parameter α	31
2.17	Strukturelles und elektronisches Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	34
2.18	Strukturelles Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	35
2.19	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen	36

2.20	Korrelationen zwischen den Temperaturabhängigkeiten des Widerstandes und des magnetischen Momentes von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen	37
2.21	Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von relative Längenausdehnung der makroskopische Probe dL/L , der Magnetisierung und dem elektrischen Widerstand des $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Einkristalls	38
2.22	Temperaturabhängigkeit der orthorhombischen Gitterkonstanten (Pbnm) vom $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Einkristall	39
2.23	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von La-unterdotierten Pulverproben ($\text{La}_{0.90-x}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$)	40
2.24	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von La-unterdotierten Pulverproben ($\text{La}_{0.90-x}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$)	41
3.1	Skizze zur Erklärung des verringerten Abstands zwischen den Sauerstoff-Oktaedern bei Verkipfung derselben	44
3.2	Dreidimensionalen Darstellung eines Perowskiten ABO_3 mit verkippten Sauerstoff-Oktaedern	44
3.3	Schematisches Diagramm der Verkipfungen der Sauerstoff-Oktaeder	45
3.4	Positionen der dem A-Kation umgebenden Anionen bei einem Perowskiten mit (a) Pnma-, (b) $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -, (c) Imma- und (d) $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ -Symmertrie	50
3.5	Dreidimensionale Darstellung der Pbnm-Struktur	52
3.6	Schematisches Diagramm der Verkipfungen der Sauerstoff-Oktaeder bei Pnma-Symmetrie.	53
3.7	Realraum-Skizze der orthorhombischen Einheitszelle im der Pbnm-Raumgruppe im Gitter des pseudo-kubischen Referenzsystem	54
3.8	Bragg-Reflexe der 6 möglichen Domänen im Volumenkristall mit Pbnm-Symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten)	57
3.9	Dreidimensionale Darstellung der $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -Struktur	59
3.10	Schematisches Diagramm der Verkipfungen der Sauerstoff-Oktaeder bei $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -Symmetrie.	59
3.11	Realraum-Skizze von der rhomboedrischen und der hexagonalen Einheitszelle der $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -Raumgruppe im Gitter des pseudo-kubischen Referenzsystems	60
3.12	Bragg-Reflexe der 4 möglichen Domänen im Volumenkristall mit $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -Symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten)	63
3.13	Dreidimensionale Darstellung der $\text{P}2_1/\text{m}$ -Struktur	65
3.14	Bragg-Reflexe der 6 möglichen Domänen des Volumenkristalls mit $\text{P}2_1/\text{m}$ -Symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten)	67
3.15	Dreidimensionale Darstellung der $\text{F}\bar{1}$ -Struktur	69
3.16	Bragg-Reflexe der 6 möglichen Domänen des Volumenkristalls mit $\text{F}\bar{1}$ -Symmetrie (in pseudo-kubischen Koordinaten) eines Volumenkristalls	71
4.1	Die Struktur des SrTiO_3 in (a) kubischer und in (b) tetragonaler Phase	75

4.2	Die Gitterparameteränderung von $SrTiO_3$	76
4.3	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für zwei $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3/SrTiO_3(001)$ - Filme mit Dicken von 26nm bzw. 195nm . .	81
4.4	Temperaturabhängigkeit der normierten Magnetisierung für zwei $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3/SrTiO_3(001)$ - Filme mit Dicken von 26nm bzw. 195nm . .	81
4.5	Mehrfachstrahl-Diffraktionskontrast-TEM Bilder entlang einer kubischen Zone des $SrTiO_3$ von $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ -Filmen verschiedener Dicke auf einem $SrTiO_3(001)$ - Substrat.	83
4.6	Mehrfachstrahl-Diffraktionskontrast-TEM Bilder von Filmoberfläche der Proben $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3 / SrTiO_3$ mit der Dicke (a) 50nm und (b) 100nm. . . .	84
4.7	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3/SrTiO_3(001)$ -Filme mit nominellen Dicken von 10nm, 25nm, 50nm, 75nm und 250nm . . .	85
4.8	Symbolisches Realraum-Modell für die Filmstruktur, welche die Überstruktur-Zelle des dünnen Films darstellt.	86
4.9	(a) Longitudinal-Scan nahe des (0,0,4)-Substrat Bragg-Reflexes, sowie Transversal-Scans an (b) den Film Bragg-Reflexen (0,0,2), (0,0,3), (0,0,4) bei Raumtemperatur und (c) am (0,0,4) Film Bragg-Reflex bei $T=10K$ und $T=300K$ des 250\AA $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3/SrTiO_3(001)$ - Films.	87
4.10	Transversaler-Scan des angeblich 330nm, aber in Wirklichkeit 195nm dicken $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3/SrTiO_3(001)$ Films an den (0,0,1) (0,0,2) (0,0,3) (0,0,4)-Bragg- Reflexen.	88
5.1	Die Verzwillingungstypen nach Friedel: (a) meroedrische Verzwillingung, (b) retikuläre meroedrische Verzwillingung, (c) pseudo-meroedrische Verzwillingung, (d) retikuläre pseudo-meroedrische Verzwillingung	92
5.2	Die Elemente einer mechanischen Verzwillingung	94
5.3	Einheitszellen von orthorhombischen Permutationszwillingen.	96
5.4	Orthorhombische und die dazugehörigen pseudo-kubischen Einheitszellen von zueinander gespiegelten Permutationszwillingsindividuen	97
5.5	Mappe der Streureflexe sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von zwei orthorhombischen Permutationszwillingen, deren Zwillingsenebene von den kubischen x- und z-Achsen aufgespannt wird.	99
5.6	HKL-Mappe der Streureflexe mit $K'=0$ sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von vier orthorhombischen Zwillingen, deren gemeinsame Ebene von den kubischen x- und z- bzw. y- und z-Achsen aufgespannt wird.	101
5.7	HKL-Mappe der Streureflexe mit $K'=1$ sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von vier orthorhombischen Zwillingen, deren gemeinsame Ebene von den kubischen x- und z- bzw. y- und z-Achsen aufgespannt wird.	101
5.8	Skizze zur Berechnung des Zwillingswinkels Φ aus den Achsen a, b bei monokliner (orthorhombischer) Symmetrie.	103

5.9	Bestimmung des Zwillingswinkels Φ in Abhängigkeit vom Achsenverhältnis $a_{STO}/(\sqrt{2}a)$ bzw. von der Orthorhombizität O	106
5.10	Mappe der Streureflexe sowie die dazugehörige pseudo-kubischen Einheitszellen im Realraum von zwei rhomboedrischen Permutationszwillingsdomänen, deren gemeinsame Zwillingsebene in der y-z-Ebene liegt.	108
5.11	Mappe der Streureflexe sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von vier rhomboedrischen Permutationszwillingen, deren gemeinsame Ebene von den kubischen y- und z-Achsen aufgespannt wird.	109
5.12	HKL-Mappe der Streureflexe mit $K'=0$ sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von acht rhomboedrischen Permutationszwillingen, deren gemeinsame Ebene von den kubischen y- und z- bzw. x- und z-Achsen aufgespannt wird.	110
5.13	HKL-Mappe der Streureflexe mit $K'=3$ sowie die pseudo-kubischen Einheitszellen von acht rhomboedrischen Permutationszwillingen, deren gemeinsame Ebene von den kubischen y- und z- bzw. x- und z-Achsen aufgespannt wird.	110
5.14	Schematische Darstellung der Satellitenpeaks im reziproken Raum bei (a) mehreren Domänen einer eindimensionalen Modulation und (b) einer Domäne einer zweidimensionalen Modulation.	118
5.15	Überlappvolumen eines parallelepiped-förmigen Kristalliten.	120
5.16	Schematische Darstellung einer sinusförmig modulierten Struktur (lineare Kette).	121
5.17	Schematische Darstellung einer periodischen Struktur von zwei zueinander gespiegelten Zwillingsdomänen.	124
5.18	Abhängigkeit der Streuintensität von der Systemgröße N_{max} der streng periodischen Struktur von zwei zueinander gespiegelten Zwillingsdomänen	127
5.19	Skizze einer linearen Atomkette	128
5.20	Korrelationsfunktion sowie ihre Fourier-Transformation einer linearen, verzerrten Kette ohne langreichweitige Periodizität	130
5.21	Domänengrößenverteilung für verschiedene konstante Wahrscheinlichkeiten des Domänenwechsels λ	134
5.22	Logarithmische Darstellung der mittleren Domänengröße L_0 und deren Standardabweichung ΔL in Abhängigkeit der (konstanten) Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels λ	135
5.23	Simulierte Intensitätsprofile um die $(0,K',L')$ -Reflexen ($K'=0,\dots,4$) bei gewählten Parametern $N_{max}=400$, $slope=0.005$ und mit λ von (a) 0.01 , (b) 0.1	137
5.24	Simulierte Intensitätsprofile um die $(0,K',L')$ -Reflexen ($K'=0,\dots,4$) bei gewählten Parametern $N=400$, $slope=0.02$ und mit λ von (a) 0.01 , (b) 0.1	138
5.25	Schematische Darstellung einer linearen Kette von pseudo-kubischen Einheitszellen des Films auf einem kubischen Substrat (Blick auf die Filmoberfläche)	140
5.26	Anschauliche Darstellung der Berechnungsmethode der Korrelationsfunktion	141

5.27	Mittlere Verteilung einer Auslenkungsposition für die aufsteigende und für die absteigende Domäne	143
5.28	Mappe, die den Zusammenhang zwischen den Parametern A , σ und den Parametern L_0 , ΔL darstellt.	146
5.29	Wahrscheinlichkeit des Domänenwechsels der aufsteigenden Domäne \uparrow in Abhängigkeit von der Auslenkungsposition n	147
5.30	Mittlere Verteilung der Auslenkungsposition bei einer mittleren Domänenlänge $L_0 = 25 \text{ EZ}$ und verschiedenen Werten ΔL	148
5.31	Domänengrößenverteilung bei einer mittleren Domänenlänge $L_0 = 25 \text{ EZ}$ und verschiedenen Werten ΔL	149
5.32	Zweidimensionale Darstellung der Wahrscheinlichkeitsverteilung, dass eine Domäne bei der Höhenposition N_1 beginnt und bei Höhenposition N_2 endet.	150
5.33	Streuintensität der $(0,1,L')$ - und $(0,2,L')$ -Reflexe, aufgetragen über die H-Komponente des Streuvektors	151
5.34	Streuintensität der $(0,3,L')$ - und $(0,4,L')$ -Reflexe, aufgetragen über die H-Komponente des Streuvektors	152
5.35	Abhängigkeit des Abstandes des 1. Satellitenpeaks zum Zentralpeak Δq (des $(0,1,L')$ -Reflexes) von der mittleren Domänenlänge L_0 und ihrer Standardabweichung ΔL	153
5.36	Intensitätsverteilung des Zentralpeaks, aufgetragen über die K-Komponente für verschiedene Standardabweichungen ΔL	154
5.37	Streuintensität der $(0,1,L')$, $(0,2,L')$, $(0,3,L')$ und $(0,4,L')$ - Reflexe, aufgetragen über die H-Komponente des Streuvektors.	156
5.38	Vergleich der Intensitätsprofile bei verschiedenen Verkippungswinkeln <i>slope</i> .	157
5.39	Vergleich der Intensitätsprofile bei verschiedenen Systemgrößen N_{\max} für den Reflex.	158
6.1	(a) Schematischer Aufbau und (b) Fotoaufnahme der Wachstumskammer der Technologie-Abteilung des MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, zur Herstellung der Manganit-Filme.	164
6.2	Schematischer Aufbau der X22A-Beamline am NSLS (Aufsicht)	168
6.3	Schematischer Aufbau der W1-Beamline am HASYLAB (Seitenansicht) . . .	169
6.4	Fotoaufnahme des experimentellen Aufbaus an der W1-Beamline am HASYLAB	170
6.5	Schematische Darstellung des 6-Kreis-Diffraktometers	172
6.6	Darstellung der Streugeometrie bei einer Messung unter streifendem Einfall .	172
6.7	Darstellung der Streuebene bei einer 4-Kreis-Geometrie	173
6.8	Schematischer Aufriss der Messanordnung des SQUID-Magnetometers QD-MPMS-7	175

7.1	Schematische Skizzen der Intensitätsverteilung der möglichen Satelliten- bzw. Zwillingspeaks für zwei Grenzfälle.	180
7.2	Bild der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=2,5,6) des 10nm Films LSM_F7 (La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃ (10nm)/SrTiO ₃ (001)).	184
7.3	Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 10nm Films C4_LSM6 (La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃ (10nm)/SrTiO ₃ (001)).	184
7.4	Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 25nm Films LSM_F6 (La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃ (25nm)/SrTiO ₃ (001)).	185
7.5	Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 26nm Films LSM_F19 (La _{0.90} Sr _{0.10} MnO ₃ (26nm)/SrTiO ₃ (001)).	185
7.6	Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 50nm Films LSM_F5 (La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃ (50nm)/SrTiO ₃ (001)).	187
7.7	Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,2,4) des 50nm Films C4_LSM5 (La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃ (50nm)/SrTiO ₃ (001)).	187
7.8	Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 75nm Films LSM_F4 (La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃ (75nm)/SrTiO ₃ (001)).	188
7.9	Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 100nm Films C4_LSM4 (La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃ (100nm)/SrTiO ₃ (001))	188
7.10	Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 100nm Films C4_LSM3 (La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃ (100nm)/SrTiO ₃ (001))	189
7.11	Bild der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 150nm Films C4_LSM2 (La _{7/8} Sr _{1/8} MnO ₃ (150nm)/SrTiO ₃ (001))	189
7.12	Bild der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=1,...,4) des 195nm Films LSM_F18 (La _{0.90} Sr _{0.10} MnO ₃ (195nm)/SrTiO ₃ (001))	192
7.13	Bild der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den (0,0,L')-Bragg-Positionen (L'=2,4) des 240nm Films LSM_F3 (La _{0.88} Sr _{0.10} MnO ₃ (240nm)/SrTiO ₃ (001))	192

7.14	Bild der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 360nm Films C4.LSM1 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(360\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$)	193
7.15	Abschätzung des Profils des Zwillingwinkel $slope_z$ senkrecht zur Grenzfläche	200
7.16	Scans entlang des spekulären, reziproken Gitterstabes in der Nähe der $(0,0,L')$ -Bragg-Reflexe ($L'=1,\dots,4$) vom 25nm-Filmes (Zentralpeak) und des Substrates.	204
7.17	Vergleich zwischen den gemessenen und modellierten Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	205
7.18	Transversalscans (H-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Reflexen ($L_0=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	206
7.19	Intensitätsverteilung in der H-K-Ebene des $(0,0,4)$ -Film-Bragg-Reflexes des 25nm Films LSM_F6 ($L=4.040\text{r.l.u.}$)	207
7.20	Longitudinalscans (H-Scans) an den $(H',0,0)$ -Bragg-Positionen ($H'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	209
7.21	Gemessene und berechnete Transversalscans (K-Scans) an den $(H',0,0)$ -Bragg-Positionen ($H'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	210
7.22	Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ und $(-3,0,3)$ -Film-Bragg-Reflexe des 25nm Films LSM_F6	213
7.23	Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Film-Bragg-Reflexe des 25nm Films LSM_F6	214
7.24	Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-2,0,4)$, $(-2,0,3)$ und $(-2,0,2)$ -Film-Bragg-Reflexe des 25nm Films LSM_F6	215
7.25	Gemessene und berechnete Transversalscans (K-Scans) an den $(H',0,3)$ -Bragg-Positionen ($H'=-1,\dots,-3$) (mit den kleineren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	218
7.26	Gemessene und berechnete Transversalscans (K-Scans) an den $(H',0,3)$ -Bragg-Positionen ($H'=-1,\dots,-3$) (mit den größeren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	219
7.27	Gemessene und berechnete Transversalscans (K-Scans) an den $(-2,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=2,\dots,4$) (mit den kleineren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	220
7.28	Gemessene und berechnete Transversalscans (K-Scans) an den $(-2,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=2,\dots,4$) (mit den größeren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	221
7.29	Gemessene und berechnete Transversalscans (K-Scans) an den $(-3,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,3$) (mit den kleineren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	222

7.30	Gemessene und berechnete Transversalscans (K-Scans) an den $(-3,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,3$) (mit den größeren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).	223
7.31	Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene des $(-2,0,3)$ und des $(-3,0,3)$ -Film-Bragg-Reflexe ($K=0.000\text{r.l.u.}$) des 25nm Films LSM_F6	224
7.32	Transversalscans (H-Scans) an den \vec{Q} -Positionen des $(H',0,3)$ -Film-Bragg-Reflexes ($H'=-2,-3$) des 25nm Films LSM_F6	224
7.33	Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Film-Bragg-Reflexe ($K=0.000\text{r.l.u.}$) des 25nm Films LSM_F6	225
7.34	Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Transversalscans (H-Scans) des $(-3,0,L')$ -Film-Bragg-Reflexes ($L'=1,2,3$) des 25nm Films LSM_F6	226
7.35	Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-2,3,3)$, $(-1,3,3)$ und $(0,3,3)$ -Film-Bragg-Reflexes des 25nm Films LSM_F6.	227
7.36	Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene der $(-2,3,3)$, $(-1,3,3)$ und $(0,3,3)$ -Film-Bragg-Reflexes des 25nm Films LSM_F6.	228
7.37	Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ und $(-3,0,3)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6.	230
7.38	Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6.	231
7.39	Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-2,0,4)$, $(-2,0,3)$ und $(-2,0,2)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6.	232
7.40	Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-2,3,3)$, $(-1,3,3)$ und $(0,3,3)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6	233
7.41	Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-3,0,2)$ und $(3,0,2)$ -Film-Bragg-Reflexe bzw. in der H-L-Ebene der $(0,3,2)$ und $(0,-3,2)$ -Film-Bragg-Reflexe des 25 nm Films LSM_F6 bei Raumtemperatur.	235
7.42	Intensitätsverteilung in H-, K- und L- Richtung des Zentralpeaks (blau) des $(-0.5,0.5, 2.5)$ -Überstrukturreflexes des 25nm Films LSM_F6 bei Raumtemperatur.	237
7.43	H- und K- Scans um den Zentralpeak der $(0,0,3)$ -, $(1,0,3)$ -, $(2,0,3)$ - und $(3,0,3)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase ($T=110\text{K}$)	239
7.44	Berechnete Intensitätsverteilung (K-Richtung) für die Bragg-Reflexe $(H',0,3)$ ($H'=1,2,3$) des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase entsprechend dem Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung	240
7.45	H- und K- Scans um den Zentralpeak der $(1,0,3)$ -, $(1,-1,3)$ - und $(1,-2,3)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase bei $T=110\text{K}$	241
7.46	Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des Zentralpeaks und des Satellitenpeaks 1. Ordnung vom $(0,0,4)$ -Bragg-Reflex des 25nm Films LSM_F6	243

7.47	Skizze der Zwillingspeak-Positionen und Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität der Zentralpeaks des (2,0,3)-Bragg-Reflexes bei $L=3.010r.l.u.$ und $L=3.024r.l.u.$ des 25nm Films LSM_F6.	244
7.48	Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten (aus dem K-Scan) der K-Satellitenpeaks 0., 1. und 2. Ordnung vom (2,0,3)-Bragg-Reflex des 25nm Films LSM_F6.	245
7.49	Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität (aus dem H-Scan) des (1,-1,3.5)-Reflexes des 25nm Films LSM_F6.	248
7.50	Skizze der Positionen der gefundenen Peakmaxima des 75nm dicken Films (LSM_F4) bei $T=150K$	250
7.51	H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (0,0,4), (-1,0,4) und (-2,0,4)-Reflexe des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150K$	251
7.52	Berechnete Intensitätsverteilung (K-Richtung) für die Bragg-Reflexe ($H',0,4$) ($H'=-1,-2,-3$) des 75nm Films in der monoklinen Phase entsprechend dem Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung. Die im Modell verwendeten Parameter sind $L_0=40.00EZ$, $\Delta L=14.07EZ$ und $slope_y=0.0100$	251
7.53	H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (-2,0,4) und (-2,1,4)-Reflexe des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150K$	252
7.54	H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (-1,0,3) und (-1,0,4)-Reflexe des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150K$	252
7.55	H-, K- und L-Scans um den zentralen Filmpeak des Überstrukturreflexes (-0.5,0.5,3.5) des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150K$	253
7.56	H-, K- und L-Scans um die zentralen Filmpeaks der monoklinen Überstrukturreflexe (-1,0,3.5) und (-1.5,0.5,3) des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150K$	254
7.57	H-, K- und L-Scans der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe (-0.5,0,4), (0,0.5,4), (-1,0.5,4) und (-1,0.5,4) des 75nm Films LSM_F4, gemessen bei einer Temperatur von $T=150K$	256
7.58	H-, K- und L-Scans des zentralen Filmpeaks des (0,0,4)-Reflexes des 75nm Films LSM_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K.	259
7.59	H-, K- und L-Scans des Zentralpeaks des (-1,0,3.5)-Reflexes des 75nm Films LSM_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K.	260
7.60	H-, K- und L-Scans des (0,0.5,4)-Reflexes des 75nm Films LSM_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K.	260
7.61	H-, K- und L-Scans in der Nähe des zentralen Filmpeaks des (-2,1,4)-Reflexes des 75nm Films LSM_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K.	261

7.62	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten der Peaks der (0,0,4)-, (-1,0,3.5)- und (0,0.5,4)-Bragg-Reflexe des 75nm Films LSM_F4.	263
7.63	Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene des <i>kubischen</i> (2,0,3)-Film-Bragg-Reflexes des 75nm dicken Manganitfilms (LSM_F4).	264
7.64	Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene der Überstrukturefflexe (0.5,-0.5,3.5), (1.5,-0.5,3.5) und (2.5,-0.5,3.5) (von oben nach unten) des 75nm dicken Manganitfilms (LSM_F4).	266
7.65	Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene der Überstrukturefflexe (1.5,-0.5,2.5), (1.5,-0.5,3.5) und (1.5,-1.5,3.5) (von oben nach unten) des 75nm dicken Manganitfilms (LSM_F4).	267
7.66	Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des (0,0,4)-Bragg-Reflexes sowie die Zwillingspeaks des (-1,0,3.5)-Überstrukturefflexes des 360nm Films	269
7.67	Schematische Darstellung der gemessenen Peaks des 360nm Films C4_LSM1 bei einer Temperatur von T=150K	270
7.68	K-Scan um den Zentralpeak der Bragg-Reflexe (-1,0,3) und (-1,0,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.	271
7.69	H- und K-Scans um den Zentralpeak der Bragg-Reflexe (0,0,4), (-1,0,4) und (-2,0,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.	271
7.70	H- und K-Scans um den (gedachten) Zentralpeak der Bragg-Reflexe (-2,0,4) und (-2,1,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.	272
7.71	H-, K- und L-Scans um den Zentralpeak der <i>monoklinen</i> Überstrukturefflexe (-1,0,3.5) und (-1,5,0.5,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.	274
7.72	Temperaturabhängige integrierte Intensität des (0,0.5,4)-Überstrukturefflexes (Orbital-Polaron-Ordnungsreflex) des 360nm Films C4_LSM1.	275
7.73	H-, K- und L-Scans der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe (-0.5,0,4), (0,0.5,4), (-1,0.5,4) und (-1,0.5,3.5) des 360nm Films C4_LSM1, gemessen bei einer Temperatur von T=150K	276
7.74	H-, K- und L-Scans des Überstrukturefflexes (0,0,3.5) des 360nm Films bei einer Temperatur von T=150K.	277
7.75	Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität vom Zentralpeak und Satellitenpeaks 1. Ordnung, sowie die der H- bzw. K-Scans um den Zentralpeak des (0,0,4)-Bragg-Reflexes des 10nm Films C4_LSM6.	279
7.76	Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des Zentralpeaks und des Satellitenpeaks 1. Ordnung des (0,0,5)-Bragg-Reflexes des 10nm Films LSM_F7	280
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	288

8.2	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung der $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit der Dicke 26nm und 195nm.	290
8.3	Skizze zum Messaufbau des elektrischen Widerstandes der Manganit-Filme . .	291
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	292
8.5	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 10nm und 50nm bzw. der $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$ -Filme mit den Dicken 26nm und 195nm.	293
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 der Magnetisierung des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$)	295
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 der Magnetisierung des 75nm Films LSM_F4 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$)	295
8.8	Temperaturabhängigkeit der Streuintensität von Zentral- und Satellitenpeak des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes und der Magnetisierung des 10nm Films C4.LSM6 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$)	296
8.9	Temperaturabhängigkeit der Streuintensität vom Zentralpeak des (0,0,5)-Film-Bragg-Reflexes und der Magnetisierung des 10nm Films LSM_F7 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.90}\text{MnO}_3$)	296
8.10	Temperaturabhängigkeit der Streuintensität vom (0,0.5,4)-Orbital-Polaron-Ordnungsreflex und der Magnetisierung des 360nm Films C4.LSM1 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3$)	297
8.11	Vergleich zwischen der Manganit-Filmstruktur und der Struktur des SrTiO_3 -Substrates (bei Raumtemperatur).	298
C.1	Die pseudo-kubische Einheitszellen der beiden Zwillingsindividuen.	327
C.2	Baumpfaddiagramme zur Bestimmung der Auslenkungskorrelationen des nächsten und übernächsten Nachbarn bei ursprünglich aufsteigender Domäne	328
D.1	Bragg-Reflexe der $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) .	335
D.2	Bragg-Reflexe der $\text{Im}\bar{3}$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) . . .	337
D.3	Bragg-Reflexe der $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) . . .	339
D.4	Bragg-Reflexe der $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen. Die Zellachsen (reziproker Raum) stammen von der rhomboedrischen Darstellung der $\text{R}\bar{3}\text{c}$ -Raumgruppe	341
D.5	Bragg-Reflexe der I4/mcm -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)	343

D.6	Bragg-Reflexe der I4/mcm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen	345
D.7	Bragg-Reflexe der I4/mmm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)	347
D.8	Bragg-Reflexe der P4 ₂ /nmc-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)	349
D.9	Bragg-Reflexe der P4/mbm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten)	351
D.10	Bragg-Reflexe der Imcm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) . .	353
D.11	Bragg-Reflexe der Immm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) .	355
D.12	Bragg-Reflexe der Cmcm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) .	357
D.13	Bragg-Reflexe der Cmcm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen	359
D.14	Bragg-Reflexe der Pbnm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) . .	361
D.15	Bragg-Reflexe der Pbnm-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen	363
D.16	Bragg-Reflexe der Pmmn-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) .	365
D.17	Bragg-Reflexe der I2/a-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) . .	367
D.18	Bragg-Reflexe der I2/a-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen	369
D.19	Bragg-Reflexe der I2/m-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) . .	371
D.20	Bragg-Reflexe der I2/m-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen	373
D.21	Bragg-Reflexe der P2 ₁ /m-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) .	375
D.22	Bragg-Reflexe der P2 ₁ /m-Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen	377
D.23	Bragg-Reflexe der F $\bar{1}$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) . . .	379
D.24	Bragg-Reflexe der F $\bar{1}$ -Raumgruppe (in pseudo-kubischen Koordinaten) von allen denkbaren Domänen	381
E.1	Überblick über die gemessenen Überstruktureflexe des 25nm Films LSM_F6	385
E.2	Gefundene Peaks der Überstruktureflexe eines Quadranten von der Ebene L'=2.5 (Teil 1) des 25nm Films LSM_F6	386
E.3	Gefundene Peaks der Überstruktureflexe eines Quadranten von der Ebene L'=2.5 (Teil 2) des 25nm Films LSM_F6	387
E.4	Gefundene Peaks der Überstruktureflexe mit verschiedenen L'-, aber gleichen H'- und K'-Werten des 25nm Films LSM_F6	388
E.5	Gefundene Peaks der Überstruktureflexe mit verschiedenen H'-, aber glei- chen K'- und L'-Werten des 25nm Films LSM_F6	389
E.6	Gefundene Peaks der Überstruktureflexe mit verschiedenen K'-, aber glei- chen H'- und L'-Werten des 25nm Films LSM_F6	390
E.7	Gefundene Peaks von einer Reihe „äquivalenter“ Überstruktureflexe des 25nm Films LSM_F6	391

Tabellenverzeichnis

1	Lattice vectors in real space and in reciprocal space of the triclinic (pseudo-cubic) unit cell	xii
2	Lattice vectors in real space and in reciprocal space of the monoclinic (pseudo-cubic) unit cell	xiii
2.1	Phasenübergangstemperaturen (Curie-Temperaturen) der La-unterdotierten $La_{0.90-x}Sr_{0.10}MnO_3$ -Pulverproben	40
3.1	Mögliche Domänen der orthorhombischen Pbnm-Struktur in einer kubischen Umgebung	55
3.2	Verbotene (pseudo-kubische) Bragg-Reflexe der Pbnm-Raumgruppe	55
3.3	Koordinatentransformationen für die Einheitsvektoren und die Koordinaten im Realraum und im reziproken Raum zwischen pseudo-kubischer, rhomboedrischer und hexagonaler Darstellung	61
3.4	Mögliche Domänen der monoklinen $P2_1/m$ -Struktur in einer kubischen Umgebung	68
3.5	Mögliche Domänen der triklinen $F\bar{1}$ -Struktur in einer kubischen Umgebung	72
4.1	Überlegungen zur Gitterfehlpassung des Manganits auf $SrTiO_3(001)$	77
5.1	Übersicht über die möglichen Domänen von Permutationszwillingen bei tetragonaler orthorhombischer bzw. monokliner Symmetrie	103
5.2	Gittervektoren des Realraums und reziproken Raums der monoklinen Einheitszelle bei pseudomorphem Filmwachstum	105
5.3	Übersicht über die möglichen Domänen von Permutationszwillingen bei rhomboedrischer bzw. trikliner Struktur	112
5.4	Gittervektoren des Realraums und reziproken Raums der triklinen Einheitszelle bei pseudomorphem Filmwachstum	115
6.1	Liste der in dieser Arbeit verwendeten Proben	165
7.1	Überblick über Filmdicke, kohärente Dicke, Mosaik und Gitterfehlorientierung der gemessenen Manganit-Filme.	179

7.2	Übersicht über die verwendeten Modellparameter zur Anpassung der numerischen Berechnungen an die gemessenen spekulären Reflexe.	194
7.3	Abschätzung der mittleren Abweichung der Dicke (d.h. in c_{pc} -Richtung) der Filmeinheit zelle Δz an den Domänengrenzen einer in-plane periodisch angeordneten Zwillingdomänenstruktur, wenn von einem mit dem Abstand zur Substrat-Grenzfläche linear zunehmenden Zwillingwinkel ausgegangen wird.	198
7.4	(H,K,L)-Position der Zwillingsspeaks vom 75nm Manganit-Film <i>LSM_F4</i> (pseudo-kubische Koordinaten) in der H-L-Ebene und in der K-L-Ebene für den Bragg-Reflex (H',K',L') bei Raumtemperatur	265
7.5	Überblick über die ermittelten Parameter der drei näher untersuchten Filme C4_LSM1 (360nm), LSM_F6 (25nm) und LSM_F4 (75nm)	282
7.6	Vergleich der Strukturen zwischen Film und entsprechendem Volumen-kristall	282
8.1	Elektronische und strukturelle Phasenübergangstemperaturen der Manganit-Volumenkristalle mit gleicher Zusammensetzung wie die untersuchten Filme	284
8.2	Überblick über die in der Magnetisierungskurve gefundenen Curie-Temperaturen sowie die maximale Magnetisierung von allen untersuchten Manganitfilmen und den zugehörigen Volumenkristalle gleicher Zusammensetzung	286
8.3	Übersicht der gemessenen elektronischen und strukturellen Phasenübergangstemperaturen der Manganit-Filme	299
F.1	Überblick über die bei den Veröffentlichungen unterschiedlich angegebenen Zusammensetzungen und Dicken der untersuchten Manganitfilme.	394

Literaturverzeichnis

- [1] C. W. Searle and S. T. Wang, *Canadian Journal of Physics* **47**, 2023 (1969).
- [2] C. Zener, *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, *Physical Review* **82**, 403–405 (1951).
- [3] K. Kubo and O. Ohata, *A Quantum-Theory of Double-Exchange. I*, *J. Phys. Soc. Jpn* **33**, 21–32 (1972).
- [4] P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Considerations on Double Exchange*, *Physical Review* **100**, 675–681 (1955).
- [5] P.-G. de Gennes, *Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals*, *Physical Review* **118**, 141–154 (1960).
- [6] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *Giant Magnetotransport Phenomena in Filling-Controlled Kondo Lattice System: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , *Journal of the Physical Society of Japan* **63**, 3931–3935 (1994).
- [7] A. Asamitsu, Y. Moritomo, Y. Tomioka, T. Arima, and Y. Tokura, *A structural phase transition induced by an external magnetic field*, *Nature* **373**,(2) 407–409 (1995).
- [8] A. J. Millis, P. B. Littlewood, and B. I. Shraiman, *Double exchange alone does not explain the resistivity of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , *Physical Review Letters* **74**,(25) 5144–5147 (1995).
- [9] A. J. Millis, T. Darling, and A. Migliori, *Quantifying strain dependence in „colossal“magnetoresistance manganites*, *Journal of Applied Physics* **83**,(3) 1588–1591 (1998).
- [10] F. S. Razavi, G. Gross, H.-U. Habermeier, O. I. Lebedev, S. Amelinckx, G. van Tendeloo, and A. Vigliante, *Epitaxial strain induced metal insulator transition in $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ and $La_{0.88}Sr_{0.1}MnO_3$ thin films*, *Applied Physics Letters* **76**,(2) 155–157 (2000).
- [11] J. Geck, P. Wochner, D. Bruns, B. Büchner, U. Gebhardt, S. Kiele, P. Reutler, and A. Revcolevschi, *Rearrangement of the orbital-ordered state at the metal-insulator transition of $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$* , *Physical Review B* **69**,(10) 104413 (2004).

- [12] P. Kameli, H. Salamati, G.V. Sudhakar Rao, and F.S. Razavi, *The effect of La deficiency on structure and magnetic properties of $\text{La}_{0.9-x}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials **283**, 305–309 (2004).
- [13] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* , Physical Review B **51**,(20) 14103–14109 (1995).
- [14] A. Heidemann and H. Wettengel, *Die Messung der Gitterparameteränderung von SrTiO_3* , Zeitschrift für Physik **258**, 429–438 (1973).
- [15] A. M. Glazer, *Simple ways of determining perovskite structures*, Acta Crystallographica A **31**, 756–762 (1975).
- [16] M. Dechamps, A. M. de Leon Guevara, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Twinned microstructure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ solid solutions*, Philosophical Magazine A **80**,(1) 119–127 (2000).
- [17] S. Pflanz and W. Moritz, *The Domain Matrix Method: a New Calculation Scheme for Diffraction Profiles*, Acta Crystallographica A **48**, 716 (1992).
- [18] J. Geck, P. Wochner, S. Kiele, R. Klingeler, P. Reutler, A. Revcolevschi, and B. Büchner, *Orbital Polaron Lattice Formation in Lightly Doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* , Physical Review Letters **95**, 236401 (2005).
- [19] *Leitfähigkeitsmessungen von F. Razavi*, persönliche Mitteilung durch H.-U. Habermeier (2003).
- [20] Z.-H. Wang, H. Kronmüller, O. I. Lebedev, G. M. Gross, F. S. Razavi, H.-U. Habermeier, and B. G. Shen, *Phase transition and magnetic anisotropy of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ thin films*, Physical Review B **65**,(5) 054411 (2002).
- [21] A. Abrikosov, *Fundamentals of the theory of metals*, North-Holland, Amsterdam (1988).
- [22] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Possible High-TC Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter **64**, 189–193 (1986).
- [23] O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, F. Razavi, and H.-U. Habermeier, *Periodic microtwinning as a possible mechanism for the accommodation of the epitaxial film-substrate mismatch in the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ system*, Philosophical Magazine A **81**,(4) 797–824 (2001).
- [24] A. Vigliante, U. Gebhardt, A. Rühm, P. Wochner, F. S. Razavi, and H.-U. Habermeier, *Coupling between lattice distortions and magnetism in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ thin films*, Europhysics Letter **54**,(5) 619–625 (2001).

-
- [25] Y. Tokura, *Orbital Physics in Transition-Metal Oxides*, Science **288**, 462–467 (2000).
- [26] K. I. Kugel and D. I. Khomskii, *The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds*, Sov. Phys. Usp. **25**,(4) 231–254 (1982).
- [27] J. Geck, *Spins, Charges and Orbitals in Perovskite Manganites: Resonant and Hard X-Ray Scattering Studies*, PhD thesis RWTH Aachen (2004).
- [28] M. Benfatto, Y. Joli, and R. Natoli, *Critical Reexamination of the Experimental Evidence of Orbital Ordering in LaMnO_3 and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$* , Physical Review Letters **83**, 636–639 (1999).
- [29] Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, and Y. Endoh, *Resonant x-ray scattering from orbital ordering in LaMnO_3* , Physical Review Letters **81**,(3) 582–585 (1998).
- [30] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Metal-insulator transitions*, Reviews of Modern Physics **70**,(4) 1039–1263 (1998).
- [31] N. F. Mott, *Metal-insulator Transitions*, Taylor and Francis London/Philadelphia (1990).
- [32] P. W. Anderson, *New Approach to the Theory of Superexchange Interactions*, Physical Review **115**, 2–13 (1959).
- [33] J. Hubbard, *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*, Proc. R. Soc. London Ser. A **276**, 238–257 (1963).
- [34] J. Kanamori, *Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals*, Progress in Theoretical Physics **30**, 275–289 (1963).
- [35] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allan, *Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds*, Physical Review Letters **55**, 418–421 (1985).
- [36] V. J. Emery, *Theory of high- T_c superconductivity in oxides*, Physical Review Letters **58**, 2794–2797 (1987).
- [37] C. M. Varma, S. Schmitt-Rink, and E. Abrahams, *Charge transfer excitations and superconductivity in „ionic“ metals*, Solid State Communication **62**, 681–685 (1987).
- [38] H. A. Kramers, *L'interactions Entre les Atomes Magnetogenes dans un Cristal Paramagnetique*, Physica (Amsterdam) **1**, 182–192 (1934).
- [39] P. W. Anderson, Solid State Physics **14**, 99 (1963).
- [40] J. J. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$* , Physical Review **100**, 564–573 (1955).

- [41] A. J. Millis, *Colossal magnetoresistive oxides (Y. Tokura): 2. Theory of CMR Manganites*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (2000).
- [42] E. Müller-Hartmann and E. Dagotto, *Electronic Hamiltonian for transition-metal oxide compounds*, Physical Review B **54**, R6819–R6822 (1996).
- [43] L. Sheng, D. Y. Xing, D. N. Sheng, and C. S. Ting, *Theory of Colossal MagnetoResistance in $R_{1-x}A_xMnO_3$* , Physical Review Letters **79**, 1710–1713 (1997).
- [44] I. O. Troyanchuk, D. A. Efimov, D. D. Khalyavin, N. V. Pushkarev, and R. Shimchak, *Magnetic ordering and magnetoresistive effect in $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Me_y)O_3$ perovskites ($Me = Nb, Mg$)*, Physics of the Solid State **42**,(1) 84–88 (2000).
- [45] I. O. Troyanchuk, O. S. Mantyskaya, A. N. Chobot, and H. Szymaczak, *Transition from antiferromagnetic to ferromagnetic state of systems $LaMnO_{3+\lambda}$ and $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-\frac{x}{2}}Nb_{\frac{x}{2}})O_3$* , Journal of Experimental and Theoretical Physics **95**,(2) 300–307 (2002).
- [46] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kobuta, and H. Yoshizawa, *Ferromagnetism-induced reentrant structural transition and phase diagram of the lightly doped insulator $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x \leq 0.17$)*, Physical Review B **53**,(22) R14709–R14712 (1996).
- [47] G. Allodi, R. de Renzi, F. Licci, and M. W. Pieper, *Electronic phase separation in lanthanum manganites: Evidence from ^{55}Mn NMR*, Physical Review B **56**, 6036–6046 (1997).
- [48] Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach Science Publisher: Advances in Condensed Matter Science (2000).
- [49] H. Moudden, *private Mitteilung (1999)*.
- [50] L. Pinsard, J. Rodriguez-Carvajal, and A. Revcolevschi, *Structural phase diagram of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for low Sr doping*, Journal of Alloys and Compounds **262–263**, 152–156 (1997).
- [51] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, and A. Revcolevschi, *Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric $LaMnO_3$* , Physical Review B **57**, R3189–R3192 (1998).
- [52] D. E. Cox, T. Iglesias, E. Moshopoulou, K. Hirota, K. Takahashi, and Y. Endoh, *Vertical boundary at $x = 0.11$ in the structural phase diagram of the $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ system ($0.08 \leq x \leq 0.125$)*, Physical Review B **64**,(2) 024431 (2001).
- [53] A. Asamitsu, Y. Moritomo, R. Kumai, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Magnetostructural phase transitions in $La_{1-x}Sr_xMn_3$ with controlled carrier density*, Physical Review B **54**, 1716–1723 (1996).

-
- [54] A. M. Glazer, *The classification of tilted octahedra perovskites*, Acta crystallographica B **28**, 3384–3392 (1972).
- [55] P. M. Woodward, *Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations*, Acta Crystallographica B **53**, 32–43 (1997).
- [56] P. M. Woodward, *Octahedral tilting in perovskites. II. Structure stabilizing forces*, Acta Crystallographica B **53**, 44–66 (1997).
- [57] V. M. Goldschmidt, Naturwissenschaften **14**, 477–485 (1926).
- [58] C. A. Randall, A. S. Bhalla, T. R. ShROUT, and L. E. Cross, Journal of Material Research **5**, 829–834 (1990).
- [59] R. D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of the Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Crystallographica A **32**, 751–756 (1976).
- [60] A. P. Ramirez, *Colossal magnetoresistance*, Journal of Physics: Condensed Matter **9**, 8171–8199 (1997).
- [61] T. Hahn, *International Tables for Crystallography: Volume A Space-Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers (1995).
- [62] A. Okazaki and M. Kawaminami, *Lattice constant of strontium titanate at low temperatures*, Material Research Bulletin **8**, 545–550 (1973).
- [63] H.-B. Neumann, *Untersuchung des Phasenüberganges von kubischer zu tetragonaler Raumsymmetrie in SrTiO₃ mit Hilfe hochenergetischer Synchrotronstrahlung*, PhD thesis DESY, HASYLAB Hamburg (1994).
- [64] G. Carbone, *Structural and magnetic studies of strained thin films of La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃*, PhD thesis, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart (2004).
- [65] S. Pflanz, *Ein- und zweidimensionale Fehlordnung an Oberflächen: Analyse von O/Cu(110), Mn/Ni(100), H/W(100), Ag(110) und Pt(110)-(1x2)/(1x3)/CO(1x1) aus Reflexprofilen*, PhD thesis Ludwig-Maximilians-Universität München (1994).
- [66] *Brockhaus Physik*, VEB F. A. Brockhaus Verlag Leipzig (1989).
- [67] G. Friedel, *Lecons de Cristallographie*, Paris: Berger-Levrault (1926).
- [68] R. W. Cahn, *Twinned crystals*, Advances in Physics **3**,(12) 363–445 (1954).
- [69] R. W. Cahn, Acta Metallurgica **1**, 176 (1953).
- [70] M. Dechamps, D. Favrot-Colson, and A. Rosova, *Twins and domain structure of YBa-CuO*, Key Engineering Materials **101–102**, 217–236 (1995).

- [71] R. P. Scaringe and R. Comes, *Physical Methods of Chemistry*, Sec. Edition, ed. Bryant, W. Rossiter and J. F. Hamilton, Vol.V: Determination of structural features of crystalline and amorphous solids, Wiley (1990).
- [72] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ox Bow Press, Woodbridge Connecticut (1947).
- [73] M. Korekawa, *Theorie der Satellitenreflexe*, Habilitationsschrift, Ludwig-Maximilians-Universität München (1967).
- [74] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*, Dover Publications, Inc., New York (1994).
- [75] H. Jagodzinski, *Acta Crystallographica* **2**, 201 (1949).
- [76] H. Jagodzinski, *Acta Crystallographica* **2**, 208 (1949).
- [77] H. Jagodzinski, *Acta Crystallographica* **2**, 298 (1949).
- [78] S. Fähler and H.-U. Krebs, *Calculations and experiment of material removal and kinetic energy during pulsed laser ablation*, *Applied Surface Science* **96–98**, 61–65 (1996).
- [79] S. Fähler, S. Kahl, M. Weisheit, K. Sturm, and H.-U. Krebs, *The interface of laser deposited Cu/Ag multilayers: evidence of the 'subsurface growth method' during pulsed laser deposition*, *Applied Surface Science* **154–155**, 419–423 (2000).
- [80] *Pulsed Laser Deposition*, www.deas.harvard.edu/matsci/research/mjarsch1.htm (1998).
- [81] *Metal-Physics - Pulsed Laser Deposition*, www.ifw-dresden.de/imw/22/pld22.htm (2002).
- [82] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, Wiley, New York (2001).
- [83] *Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie*, 23. IFF-Ferienkurs (1992).
- [84] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, D. Vaughan, G. Williams, and H. Winick, *X-ray data booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory, CA (2001).
- [85] M. Tinkham and R. E. Krieger, *Introduction to Superconductivity*, Pubnet (1980).
- [86] W. R. Busing and H. A. Levy, *Angle calculation for 3- and 4- circle x-ray and neutron diffractometers*, *Acta Crystallographica* **22**, 457–464 (1967).

-
- [87] M. Lohmeier and E. Vlieg, *Angle calculations for a six-circle surface X-ray diffractometer*, Journal of Applied Crystallography **26**, 706–716 (1993).
- [88] H.-U. Habermeier, *Persönliche Mitteilung*, (2003).
- [89] Certified Scientific Software, *SPEC X-ray Diffraction Software: USER MANUAL and TUTORIALS* volume version 2.7, PO Box 390640, Cambridge, Massachusetts 02139, USA (1999).
- [90] *Model MPMS - Magnetic Property Measurement System: Reference Manual*, Quantum Design Inc., San Diego, CA (1990).
- [91] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design Inc., San Diego, CA (1994).
- [92] K. Al Usta, H. Dosch, and J. Peisl, *Observation of neutron truncation rod scattering*, Zeitschrift für Physik B **79**, 409–414 (1990).
- [93] C. Ern, *Wachstum, Struktur und ordnungsverhalten dünner CuAu-Legierungsfilme - Eine röntgenographische Untersuchung*, PhD thesis , Max-Planck-Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart (2001).
- [94] T. Hahn, *International tables for crystallography: Vol A Space-group symmetry*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Boston, London (1995).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den zahlreichen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben! Sie alle einzeln aufzulisten würde den Rahmen sprengen, ich danke aber insbesondere

- Herrn Prof. Dr. Helmut Dosch für die Möglichkeit, diese interessante und vielseitige Aufgabenstellung in seiner Abteilung in einem internationalen Umfeld und unter exzellenten Bedingungen zu bearbeiten.
- Herrn Prof. Dr. Bernhard Keimer für die freundliche Übernahme des Mitberichts.
- meinen beiden Betreuern Herrn Dr. Peter Wochner und Frau Dr. Assunta Vigliante für die Einführung in die Welt der Röntgenstreuung, die Unterstützung und Ratschläge bei den Experimenten sowie den zahllosen Erklärungen über Manganite.
- Herrn Dr. Jochen Geck, Herrn Dr. Nikolai Kasper, Frau Dr. Gerardina Carbone, Herrn Dipl.-Phys. Konstantinos Hatzikyriakidis und Herrn Dr. Markus Hücker für die tatkräftige Hilfe bei den Experimenten am Synchrotron.
- Herrn Dipl.-Phys. Uwe Grüner für die Hilfe bei den SQUID-Messungen.
- Herrn Dr. H.-U. Habermeier und Herrn Prof. Dr. F. Razavi für das Bereitstellen der Proben sowie der Bilder zu den Leitfähigkeitsmessungen.
- Herrn Dr. Oleg Lebedev und Herrn Dr. Zi-Hong Wang für das Bereitstellen der TEM-Bildern und den Magnetisierungskurven.
- Herrn Dr. Alejandro Diaz-Ortiz für das Korrekturlesen meiner englischen Zusammenfassung.
- für die Unterstützung an den Messplätzen der verschiedenen Synchrotron-Strahlungsquellen insbesondere Herrn Dr. John Hill (NSLS, X22A und X22C) sowie Herrn Dr. Oliver Seeck (HASYLAB, W1).
- den Mitarbeitern und Kollegen aus der Arbeitsgruppe Dosch für die freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre und freundschaftliche Aktivitäten außerhalb des Arbeitsalltags.
- meinen Eltern Heinrich und Elisabeth Gebhardt für das Korrekturlesen des Manuskripts und für die Unterstützung in allen Phasen des Studiums und der Promotion.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Ulrich Manfred Gebhardt
Geburtsdatum	12. Oktober 1971
Geburtsort	in Heilbronn am Neckar

Schulische Ausbildung

1978–1982	Grundschule Oedheim
1982–1988	Mörrike-Progymnasium in Neuenstadt am Kocher
1988–1991	Albert-Schweitzer-Gymnasium in Neckarsulm
Juni 1991	Abitur

Studium

1991–1994	Studium der Physik an der Universität Stuttgart
1994–1995	Studium der Physik am Georgia Institute of Technology in Atlanta, U.S.A.
September 1995	Master of Science in Physics
1995–1998	Studium der Physik an der Universität Stuttgart
7/1997-7/1998	Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, bei Prof. Dr. H.-D. Carstanjen zum Thema <i>Ionenzreuung mit Monolagen-Tiefenauflösung</i>
Juli 1998	Diplom in Physik
seit 4/1999	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Abteilung Prof. Dr. H. Dosch