# 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

Eı	nglisł	h sumr	nary	vii
1	Ein	leitung	r S	1
<b>2</b>	$\mathbf{C}\mathbf{M}$	<b>R - M</b>	aterialien	7
	2.1	Krista	llstruktur und elektronische Eigenschaften	8
		2.1.1	Kristallfeldaufspaltung	9
		2.1.2	Jahn-Teller-Verzerrung	11
		2.1.3	Orbitalordnung	12
	2.2	Leitfä	higkeit	16
		2.2.1	Mott-Hubbard-Isolator	16
		2.2.2	Ladungstransfer-Isolator	18
	2.3	Magne	etismus	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	Orbita	al-Polaron-Ordnung	30
	2.5	Phase	ndiagramm von $La_{1-x}Sr_xMnO_3$	33
3	Okt	aedris	che Verkippung von Perowskiten	43
	3.1	Auswi	rkung der oktaedrischen Verkippung	44
	3.2	Einflu	ss des A-Kations auf die Oktaederverkippung	49
	3.3	Raum	gruppen von Sr-dotierten Lanthan-Manganiten	52
		3.3.1	Orthorhombische Pnma- (bzw. Pbnm-) Struktur	52
		3.3.2	Rhomboedrische R $\overline{3}$ c-Struktur	59
		3.3.3	Monokline $P2_1/m$ -Struktur	65
		3.3.4	Trikline $F\bar{1}$ -Struktur	69

4	Düı	nne Ma	anganitfilme	73
	4.1	Wachs	stumstypen von dünnen Filmen	73
	4.2	Wachs	stum der Manganitfilme	75
		4.2.1	Struktur des Strontium-Titanats	75
		4.2.2	Gitterfehlanpassung und Kompensation der Manganitfilme	76
	4.3	Bisher	rige Veröffentlichungen zu strukturellen und elektronischen Eigenschaften	80
<b>5</b>	Mo	duliert	e und verzwillingte Strukturen	89
	5.1	Verzw	illingte 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	Modu	lierte 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	Statis	tisch verteilte Zwillingsdomänengröße	132
		5.3.1	Matrix-Methode	132
		5.3.2	Zwillingsmodell für Volumenkristalle: konstante Wahrscheinlichkeit $\lambda$ des Domänenwechsels	134
		5.3.3	Zwillingsmodell für dünne Filme:	
			Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit $\lambda$ vom	
			Referenzgitter	139
		5.3.4	Vergleich mit der eindimensionalen Domänen-Matrix-Methode	159
6	Exp	oerime	ntelle Details	163
	6.1	Probe	nherstellung	163
	6.2	Röntg	enstreumessungen	166
		6.2.1	Röntgenquellen am Max-Planck-Institut in Stuttgart $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	166
		6.2.2	Synchrotron-Quellen	168
		6.2.3	Experimente am Synchrotron	169
		6.2.4	Korrekturfaktoren	173
	6.3	Messu	ng der magnetischen Momente mit dem SQUID-Magnetometer	175

\_\_\_\_\_

<b>7</b>	Exp	oerime	ntelle Resultate	177
	7.1	Überb	olick der Filmstrukturen	. 177
		7.1.1	Dünne Filme $(\mathbf{D} < \mathbf{50nm})$	. 182
		7.1.2	Filme der Dicke $(50nm \le D \le 150nm)$	. 186
		7.1.3	Dicke Filme $(\mathbf{D} > \mathbf{150nm})$	. 191
		7.1.4	Übersicht der Modellparameter	. 193
		7.1.5	Schema der typischen La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> -Filmstruktur bei Raumtempe-	
			ratur	. 201
	7.2	Strukt	tur des 25nm Films	. 203
		7.2.1	Struktur bei Raumtemperatur	. 203
		7.2.2	Struktur des 25nm Films bei T=110K	. 238
		7.2.3	Temperaturabhängige Strukturmessungen	. 242
	7.3	Strukt	tur des 75nm Films $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	. 250
		7.3.1	Struktur bei $T=150K$	. 250
		7.3.2	Temperaturabhängige Strukturmessungen	. 258
		7.3.3	Struktur bei Raumtemperatur	. 264
	7.4	Strukt	tur des $360$ nm Films	. 269
	7.5	Temp	eraturabhängige 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	Überb	lick über die Strukturergebnisse der detaillierter untersuchten Filme	. 282
8	Kor	relatio	onen zwischen Struktur, Magnetisierung und Leitfähigeit	283
	8.1	Überg	angstemperaturen der Manganit - Volumenkristalle	. 283
	8.2	Ergeb	nisse für die Film-Magnetisierung	. 286
	8.3	Ergeb	nisse für die Film-Leitfähigkeit	. 291
	8.4	Korre	lationen zwischen Magnetisierung und Struktur	294
9	$\mathbf{Zus}$	amme	nfassung	301
	9.1	Strukt	turelle 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	Korre	lation von strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Manga-	
		nitfilm	ne	314

		9.2.1	Magnetisierung	. 314			
		9.2.2	Leitfähigkeit	. 314			
		9.2.3	${\rm Korrelationen} \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	. 315			
	9.3	Ausbli	ck	. 317			
$\mathbf{A}$	Beg	riffsdef	initionen	321			
в	Abk	ürzung	gen	325			
С	Bau	mpfad	diagramme	327			
D	Rau	mgrup	pen von Perowskitstrukturen	333			
	D.1	Atomp	ositionen im Raumgitter	. 334			
$\mathbf{E}$	Übe	rstruk	turreflexe des 25nm Films $LSM\_F6$ bei Raumtemperatur	383			
F	Filmübersicht 393						
Ał	Abbildungsverzeichnis 395						
Ta	Tabellenverzeichnis 407						
Lit	iteraturverzeichnis 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 resisitivity 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  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$  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 'collosal' 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] described that localizing effects of the electron-lattice-interaction play a crucial role for the Curie temperature  $T_c$  and for the collosal 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<sub>g</sub>-levels, resulting in localized e<sub>g</sub>-electrons. The strained-induced localization of e<sub>g</sub>-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  $SrTiO_3(001)$  substrates (i.e.,  $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3/SrTiO_3(001)$ ). The authors observed a metallic tranport behaviour  $(d\rho/dT>0)$  at low temperature, if the manganite film has thickness less than D $\leq$ 50nm. 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  $SrTiO_3(001)$  substrate, featuring the compositions  $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3$ ,  $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$  or  $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$  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  $SrTiO_3(001)$  substrate using pulsed laser deposition. During the deposition the substrate was heated to  $760^{\circ}C$  while the oxygen pressure was kept at  $p_{O_2}=0.4mbar$ . 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 stochiometry 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 1Å and  $10^2$ nm), 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<sub> $\alpha_1$ </sub>, 'Siemens-Anlage') and at a standard sealed x-ray tube (Cu-K<sub> $\alpha_1$ </sub>, '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 cryostate.

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 substracting the diamagnetic signal of the SrTiO<sub>3</sub> substrate from the total magnetic moment. The latter was obtained by an extra reference measurement of the pure SrTiO<sub>3</sub> substrate.

# Results

In this thesis a systematic x-ray study of the strain relaxation behaviour of the LSMO films on  $SrTiO_3(001)$  (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<sub>0.88</sub>Sr<sub>0.10</sub>MnO<sub>3</sub>) to +0.95% (La<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.10</sub>MnO<sub>3</sub>) and +0.23% (La<sub>7/8</sub>Sr<sub>1/8</sub>MnO<sub>3</sub>) [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°  $\leq \beta \leq$  90° with respect to the cubic [100]-/[010]-direction. Although bulk LSMO has a lower symmetry<sup>1</sup> 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 (P2<sub>1</sub>/m symmetry) for the thicker films (D>190nm) [15].

Manganite films can be grown epitaxially on perovskite substrates even for large lattice misfits. A principial 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 microtwinned 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 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 ( $a_{STO}=3.905$ Å).

### 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  $c_{LSMO}\approx 3.87$ Å. 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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Bulk LSMO with Sr doping  $\delta$ =0.10 and  $\delta$ =0.125 has at RT orthorhombic (Pbnm), the polycrystalline La-deficient LSMO rhombohedral (R3c) symmetry.

in the K-direction, if the film has a triclinic symmetry (D<150nm). 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:<sup>2</sup>

The thin film scenario (D<50nm) is dominated by satellite peaks which emerge with a constant in-plane momentum transfer  $\Delta H$  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>50nm) 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  $\Phi_z$  (slope<sub>z</sub>=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<150nm). 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),

 $<sup>^{2}</sup>$ The 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  $\Delta H$ ) 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 pseudocubic 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
```

$\vec{a}_{pc}^{*} =$	$\left(\begin{array}{c} \frac{1}{a_{pc}} \end{array}\right),$	0,	0)	$\vec{a}_{pc} =$	$a_{pc} \ ( \ 1 \ ,$	$-\mathrm{slope}_y + \mathrm{slope}_z \cdot \mathrm{sepL} \ ,$	-slope <sub>z</sub> )
$\vec{b}_{pc}^{*} =$	$\left(\begin{array}{c} \underline{slope_y} \\ \overline{a_{pc}} \end{array}\right),$	$\frac{1}{a_{pc}}$ ,	$\frac{sepL}{a_{pc}}$ )	$\vec{b}_{pc} =$	$a_{pc} \left( \begin{array}{c} 0 \end{array} \right),$	1,	0)
$\vec{c}_{pc}^* =$	$\left(\begin{array}{c} slope_z \\ c_{pc} \end{array}\right)$	0,	$\frac{1}{c_{pc}}$ )	$\vec{c}_{pc} =$	$c_{pc} \left( \begin{array}{c} 0 \end{array} \right),$	-sepL,	1)

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>190nm) 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

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

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  $\Delta H$ ) 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  $\Delta L$ . 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.<sup>3</sup>

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

 $<sup>^{3}</sup>$ The 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.<sup>4</sup>

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

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

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

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

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+jif 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):

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

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>The 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,...,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-neighboured 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-neighboured 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-neighboured unit cell).<sup>5</sup> The elements of the submatrices read as (using the Kronecker  $\delta$ -function):

The probability prob(m,j) can be calculated with (j>0)

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

or with  $(j \leq 0)$ 

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

The relevant parameters describing the film structure versus film thickness are the average twin angles  $slope_y$ ,  $slope_z$  (and sepL), the average size  $L_0$  of the evolving domains and its standard deviation  $\Delta L$ . 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  $\sigma$  and obtained from the momenta of the domain length distribution L

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

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

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>The variables m, n in the brackets of the expression  $\mathbf{M}_{1\uparrow\uparrow}(\mathbf{m},\mathbf{n})$  are the row index and the column index. The first row on the top (first column on the left) of the submatrix is donated 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  $L_0$ ,  $\Delta L$ ,  $slope_z$  show a rather interesting systematic dependence upon the film thickness D: The mean twin domain length  $L_0$  increases linearly from 20*u.c.* for very thin films to 45u.c. for 110nm thick films, while the standard deviation  $\Delta L$  remains always about 1/3 of  $L_0$ . The mean twin angle  $slope_z$  ( $\Phi_z$ ) 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  $0.6^{\circ}$  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  $(D \ge 195 \text{nm})$  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 indizes 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 scall) 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 ( $10K \le T \le 300K$ ). If the temperature is lowered, the 360nm film remains monoclinic, while the other two films change their symmetry from the triclinic (FI at high temperatures, related to  $R\bar{3}c$ ) to monoclinic (P2<sub>1</sub>/m at low temperatures, related to *Pbnm*). This triclinic-monoclinic phase transition affects in turn strongly the octahedral MnO<sub>6</sub> 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=10K 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=10K.

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<210K. There exist also a broad 'temperature transition region' between 120K<T<210K, 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, or-dinary 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**  $(D \le 75nm)$ ) 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].<sup>6</sup>

The thick films (D $\geq$ 195nm) also has a para-/ferromagnetic transition (195nm (LSM\_F3):  $T_{C,1}=210K$ , 360nm (C4\_LSM1):  $T_{C,1}=130K$ ) 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=300K for the thick films (D $\geq$ 195nm), 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 tranport 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.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>The films, larger than 10nm, have a  $2^{nd}$  Curie-temperature around 300K-320K where the magnetic moment is only 1% (D>195nm: 10%) of the value at T=10K. 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  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ -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, Temperatur 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 solcher biaxialer Verzerrung nannte Millis bei Manganit-Volumenkristallen den Jahn-Teller-Effekt und bei epitaktisch gewachsenen Manganit-Filmen die Verspannung zum Substrat aufgrund der Gitterfehlanpassung 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 Verkippung 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 Gitterfehlanpassung 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  $La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_3/SrTiO_3(001)$ - bzw.  $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3/SrTiO_3(001)$ - Filmen<sup>1</sup> nur bei

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Diese Proben stammen aus dem selben Stück wie die in dieser Arbeit gemessenen Filme und sind

dünnen Filmen ( $\leq 75$ nm) einen Metall-Isolator-Übergang bei der Curie-Temperatur, während bei dicken Filmen (> 200nm) 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 Domänentypen 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.<sup>2</sup> Dies hat zur Folge, dass bei Röntgenstreumessungen 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  $SrTiO_3(001)$ -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<sub>3</sub>-Perowskite und ihre Auswirkungen auf die erlaubten und verbotenen Bragg-Reflexe diskutiert. Insbesondere werden die Raumgruppen Pbnm und R $\bar{3}$ c, welche bei La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>-Volumenkristallen vorkommen, sowie Raumgruppen mit ähnlichen Bragg-Reflexen detaillierter betrachtet.<sup>3</sup>

identisch in ihren Eigenschaften.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Bei XRD-Messungen unter streifendem Ein- bzw. Ausfall beträgt die effektive Eindringtiefe nur wenige Nanometer.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Im 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 Rāc-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-Ergebnisssen 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 Filmeinheitszelle entlang einer kubischen in-plane-Achse des SrTiO<sub>3</sub>-Substrats verläuft.<sup>4</sup>

Im zweiten Abschnitt wird die Auswirkung der periodischen Domänenanordnung, welche man auf TEM Diffraktions-Kontrastbildern beobachten konnte, auf die Intensitätsverteilung bei Röntgenstreumessungen 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 pseudokubischer 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 Röntgenstreumessungen 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

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Diese 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 Strukturanordnung (dünne Filme), (b) die verzwillingte Struktur (Filme mittlerer Dicke) und (c) weder Periodizitäten noch Verzwillingung (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  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  - 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  $\rho_{MR}(H)$  ist definiert als der Quotient aus der Anderung des spezifischen Widerstandes bei Anlegen eines externen Magnetfeldes H über den spezifischen



Abbildung 2.1: Temperaturabhängiger Widerstand der La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>-Kristalle bei verschiedenen Magnetfeldern: (a) x = 0.15 und (b) x = 0.175. Die offenen Kreise repräsentieren die Amplitude des negativen Magnetowiderstandes ( $\rho_{MR}(H)$ ) bei einem extern angelegtem Magnetfeld von H = 15 T. [13]

Widerstand im Nullfeld: <sup>1</sup>

$$\rho_{MR}(H) = \frac{\rho(H \neq 0) - \rho(H = 0)}{\rho(H = 0)}$$
(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  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  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  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  - 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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Bei 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-Erdoder 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<sub>3</sub> sind die Sauerstoff-Ionen zweifach negativ ( $O^{2-}$ ) geladen, das Lanthan und das Mangan sind beide dreiwertig positiv ionisiert (La<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>). 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<sup>4</sup>. 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  $d_{3z^3-r^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  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 entartes  $t_{2g}$ -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.<sup>2</sup>

### 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  ${}^{5}E_{g}$  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 symmetrieerniedrigende, 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-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Dabei 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 Energielevels des  $d_{3z^2-r^2}$ - (schwarz) bzw. des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals (rot) in Abhängikeit von einer uniaxialen Deformation  $\delta$ .  $E_{JT}$  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  $\delta$  von dem unverzerrten Oktaeder ist, sowie einem Term, der die Änderung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem eg-Orbital und den Elektronen der benachbarten Sauerstoff-Ionen wiedergibt und welcher bei kleinen Verzerrungen in erster Näherung linear proportional zur Deformation  $\delta$ ist.<sup>3</sup> Die Energieniveaus des d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>- bzw. des d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-Orbitals liegen in Abhängigkeit von der Deformation  $\delta$  bei:

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

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-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Die Deformation  $\delta$  wird in reduzierten Koordinaten angegeben (Amplitude der vibronischen Moden). Positive  $\delta$ -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 La $MnO_3$  in der orthorhombischen a-b-Ebene (Pbnm-Struktur) mit den energetisch bevorzugt besetzten eg-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.<sup>4</sup>

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 bevozugt besetzten e<sub>g</sub>-Orbital 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

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Man 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  $\frac{1}{2} \left(-d_{3z^2-r^2} + 3 d_{x^2-y^2}\right)$  erhalten.

Orbitalordnung findet man an manchen Bragg-Reflexen, falls resonant an der Mn K-Kante gemessen wird. Ursache dafür ist die anomale Dispersionskorrektur  $\Delta f = f' + i f''^{5}$  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 4*p*-Zustands kann bei resonanter Röntgenstreuung an der Mn K-Kante die Orbitalordnung bestimmt werden, obgleich eigentlich die betreffenden Elektronenniveau die Mn 3*d*-Orbitale sind. Jedoch sind der Ursprung der Aufspaltung und die exakte Verknüpfung zwischen Orbitalordnung und Mn 4*p*-Aufspaltung umstritten. Es existieren zwei konkurierende 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

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Die anomale Dispersionkorrektur  $\Delta f$  (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  $\Delta f$  bei, bei welchen die Energiedifferenz ungefähr den Wert der Photonenenergie entspricht. Des Weiteren haben die Matrix-Elemente (und damit die Beiträge zu  $\Delta f$ ) nur dann keinen 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 Zwischenzustände 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 Dispersionkorrektur  $\Delta f$  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  $\Delta f$  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  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -Volumenkristallen hat man beim undotierten  $LaMnO_3$  sowie bei schwach Sr-dotierten Proben gefunden.

Beim undotierten LaMnO<sub>3</sub> beobachtet man resonante Signale vor allem bei Temperaturen unterhalb des strukturellen Phasenübergangs 1. Ordnung von  $T_{JT}\approx740$ K, man findet sie aber auch oberhalb von  $T_c$  (740K<T<1000K), 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<sub>g</sub>-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<sup>-</sup>-e<sup>-</sup>-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.<sup>6</sup>

### 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

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Bei 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]

$$\mathcal{H}_H = \mathcal{H}_t + \mathcal{H}_U \tag{2.3}$$

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

$$\mathcal{H}_t = -t \sum_{\langle ij \rangle} d^{\dagger}_{i\sigma} d_{j\sigma'} \tag{2.4}$$

$$= -\sum_{\langle ij\rangle} d^{\dagger}_{i\sigma} d_{j\sigma'} \left( \int d\vec{r} \,\phi^*_{i\sigma}(\vec{r}) \frac{1}{2m} \Delta \phi_{j\sigma'}(\vec{r}) \right)$$
(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.<sup>8</sup>

$$\mathcal{H}_U = U \sum_i n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \tag{2.6}$$

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

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Das 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.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Der 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:

$$\mathcal{H}_{dp} = \mathcal{H}_{dp t} + \mathcal{H}_{dp U} + \mathcal{H}_{dp V} \tag{2.8}$$

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-



bitalbänder mitberücksichtigt.<sup>9</sup> Der dritte Term  $\mathcal{H}_{dp V}$  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<sub>dd</sub> 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 hybrisierten 2p-3d-Typ im Ladungstransfer-Modell. Ansonsten zeigen beide Modelle bei niederenergetischen Anregungen — zumindest in der

$$\mathcal{H}_{dp t} = -\sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{pd} \left( d^{\dagger}_{i\sigma} p_{j\sigma} + p^{\dagger}_{j\sigma} d_{i\sigma} \right) + \epsilon_d \sum_i n_{di} + \epsilon_p \sum_j n_{pj}$$

$$\mathcal{H}_{dp U} = U_{dd} \sum_i n_{di\uparrow} n_{di\downarrow} + U_{pp} \sum_i n_{pi\uparrow} n_{pi\downarrow}$$

$$\mathcal{H}_{dp V} = V_{pd} \sum_{\langle ij \rangle} n_{pi} n_{dj}$$

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Die einzelnen Terme des Hamilton-Operators des d-p Modells sehen folgendermaßen aus:

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  $t_{pd}/\Delta$  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.<sup>10</sup> 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<sub>g</sub>-Orbitale vom Übergangsmetallionen bestimmt wird (siehe Kapitel 2.3.2).

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

und im d-p - Modell zu:

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

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Der Kopplungsparameter J des Heisenbergmodells errechnet sich durch Störungsrechnung im Mott-Hubbard-Modell zu [30]:

# 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:

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

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

Dabei bezeichnet der Ausdruck  $\langle ij \rangle$  die Summation über nur die nächsten Nachbarn, und der Kopplungsparameter J<sub>ij</sub> 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 Übergangsintegral 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  $-\frac{2 t^2}{U}$  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.<sup>11</sup> 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 Hundschen-Kopplung sind die Spins der  $t_{2g}$ -Elektronen des Mn<sup>3+</sup> 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 Hundschen 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<sub>3</sub> 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

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Die 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 eg-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  $e_q$ -Elektron (links in Abb. 2.12).

Dagegen ist die Bindung des  $2p_z$ -Sauerstoff-Orbitals mit dem Mangan, dessen  $e_g$ -Orbital in Verbindungslinie 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  $Mn^{2+} - Mn^{4+}$  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  $\frac{J_{\rm H}}{U}$ , 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<sub>H</sub> 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.

### LaMnO<sub>3</sub>

Das La $MnO_3$  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 ( $|J_H| \to \infty$ ) 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.

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

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  $\Theta$  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<sub>eff</sub> 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 Dotierungsionen, die effektive Hoppingwahrscheinlichkeit [43]. Berücksichtigt man alle diese Beiträge, treten enorme Unterschied 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 das äußeren Magnetfeldes, und entsprechend verschiebt sich nährungsweise 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 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1- $\frac{x}{2}$ </sub>Nb<sub> $\frac{x}{2}$ </sub>O<sub>3</sub>-Pulverproben, welche bei tiefen Temperaturen wie beim La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 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 <sup>3+</sup>- ionisiert sind. Daher müsse anstelle des Doppelaustausch-Modells das Superaustausch-Modell verwendet werden, bei welchem man je nach Besetzung der e<sub>g</sub>-Orbitale eine antiferromagnetische oder ferromagnetische Kopplung erhalten kann.

Beobachtungen bei Neutronenexperimenten scheinen zwar die These von der granularen, 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 <sup>55</sup>Mn-Isotopen keine Verkippungen 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 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 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.<sup>12</sup> Daher können die Ergebnisse von den La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1- $\frac{x}{2}$ </sub>Nb $\frac{x}{2}$ O<sub>3</sub>- 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.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Die La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1- $\frac{x}{2}$ </sub>Nb $\frac{x}{2}$ O<sub>3</sub>-Proben waren für alle Dotierungen x und alle Temperaturen ein Isolator, während La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 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 mitzuberücksichtigen, 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: <sup>13</sup>

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

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<sub>g</sub>-Niveaus aufgehoben wird.<sup>14</sup> Zwei mögliche Quellen von biaxialen Verzerrungen seien (bei Volumenkristallen) die Jahn-Teller-Verzerrung und bei epitaktischen Filmen die Strukturverzerrungen aufgrund von Gitterfehlanpassung 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.

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

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Jedoch haben Experimente gezeigt, dass auch isotrope Verzerrungen, etwa durch Anlegen äußeren Drucks oder Substitution des Sauerstoff mit Isotop <sup>18</sup>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 Röntgenstreumessungen 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-isolierenden Phase erklärt werden konnte. Bei der verwendeten Röntgenstrahlenergie konnten neben der auftretenden strukturelle Verzerrungen auch die möglichen Ladungs- oder Orbitalordnungen gemessen wer-



Abbildung 2.15: Modell der Orbital-Polaron-Ordnung vom  $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ -Einkristall in der ferromagnetisch-isolierenden Phase nach Geck. Die dicken Linien indizieren die  $2a_{pc} \cdot 4b_{pc} \cdot 4c_{pc}$ -Superzelle. [27]

 $\alpha = 0$  $\alpha = 0.5$  $\alpha = 1$ 1.00 Orbital Polarization 0.75 0.50 0.25 0.00 2 3 4 5 6  $\alpha = 1.5$  $\alpha = \Delta \ / \ J$ 

Abbildung 2.16: Skizze zur orbitalen Polarisation des  $e_g$ -Elektrons vom  $Mn^{3+}$ -Ion in der Nähe eines  $Mn^{4+}$ -Ions in Abhängigkeit von  $\alpha$ , welche in Abbildung 2.15 verwendet wird. Mit zunehmendem  $\alpha$  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 rechtsunten zeigt die orbitale Polarisation als Funktion von  $\alpha$ . [27]

den (siehe Kapitel 2.1.3) unter Ausnutzung der tensoriellen Charakteristiken der anomalen Dispersionskorrektur  $\Delta f$  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<sup>4+</sup>-Kationen — eine leicht triklin verzerrte Struktur angenommen, jedoch in Realität findet man anstelle der Mn<sup>4+</sup>-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  $\Delta$  beschrieben wurde.

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

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

Die Wechselwirkung J etabliert eine nahezu vollständige Antiferro-Orbitalordnung (ähnlich LaMnO<sub>3</sub>), wohingegen  $\Delta$  diese Antiferro-Orbitalordnung modifiziert.  $\Delta$  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 Ladungsstreifen (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 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Das ladungsdotierte  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  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  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  - 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=400K, wobei darauf die Grenzen der strukturellen und elektronischen Phasen skizziert sind. Die strukturellen Phasen bis zu Temperaturen von T=1200K (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<sub>3</sub> ist bei allen Temperaturen ein Mott-Isolator. Oberhalb von T > 1000K 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 740K < T < 1000K 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  $T_{JT}$ =740K 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.<sup>15</sup> Die große Differenz der orthorhombischen Gitterkonstanten wird aufgrund einer langreichweitigen, statischen, kooperativen 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  $T_N \approx 130$ K. Die Kopp-

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

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup>Die Orthorhombizität OR mit Hilfe der orthorhombischen Gitterkonstanten  $a = |\vec{r_A}|$  und  $b = |\vec{r_B}|$  definiert:



Abbildung 2.17: Phasendiagramm von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  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<sub>g</sub> Elektronenspins ist Folge der Superaustausch-Wechselwirkung von den Mn e<sub>g</sub>-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 $\approx$ 1010K bei x=0 [51] zu T $\approx$ 100 K bei x=0.2) nahezu linear mit der Sr-Dotierung ab. Ebenso beobachtet man eine nahezu lineare Sr-Dotierungsabhängigkeit der Übergangstemperatur T<sub>CO</sub> zwischen der O - Phase und der Jahn-Teller-verzerrten O' - Phase (von T $\approx$ 750K bei x=0 zu T $\approx$ 100K bei x=0.175). Bei Dotierungen x > 0.2 beobachtet man bei allen Temperaturen nur noch die rhomboedrische Phase (R).<sup>16</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>Cox et al. [52] haben bei Pulvermessungen von La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 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<sub>CO</sub>  $\approx 130K$ ) triklin, und bei Temperaturen oberhalb bis zur Jahn-Teller-Phasenübergangstemperatur T<sub>JT</sub> monoklin.



Abbildung 2.18: Strukturelles Phasendiagramm von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  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 Ionisationsgrad 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-Tellerverzerrten Strukturen und begünstigen die Bildung einer rhomboedrischen R $\bar{3}c$ -Struktur.

Die strukturellen Phasentransformationen des  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -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.  $T_N \approx 130$ 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 <sup>55</sup>Mn-Isotopen widerlegt. Er konnte in seinen



Abbildung 2.19: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -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 Spinverkippungen 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 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 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<sub>c</sub>  $\approx 150$ K zu finden ist, liegt sie bei Sr-Dotierungen x = 1/3 mit T<sub>c</sub>  $\approx 370$ K über der Raumtemperatur (siehe Abbildung 2.17). Bei der Sr-Dotierung von  $x \approx 0.17$  und der Temperatur  $T \approx 270K$ 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  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (x < 0.1), deren Mangan-Spins sich bei tiefen



Abbildung 2.20: Korrelationen zwischen den Temperaturabhängigkeiten des Widerstandes und des magnetischen Momentes von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ -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.<sup>17</sup> 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 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> an der Curie-Temperatur. Das isolierende Temperaturverhalten in der paramagnetischen Phase wird in der ferromagnetischen Phase metallisch (siehe Abbildung 2.20).<sup>18</sup>

Während erwartungsgemäß die Leitfähigkeit mit zunehmender Dotierung besser wird und bei tiefen Temperaturen (T < 200K) 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:  $\rho_{\rm MR} = -0.95$  bei x = 0.15 und T = 240K).

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>Man spricht bei positivem Vorzeichen der Ableitung des spezifischen Widerstandes nach der Temperatur von einem Metall und bei negativem Vorzeichen von einem Isolator.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>Bei größeren Sr-Dotierungen ( $x \ge 0.25$ ) ist allerdings der Transport vom La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 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  $100 \text{K} < \text{T}_{\text{CO}} < 190 \text{K}$  (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-polarongeordnete 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<sub>CO</sub> 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  $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ -Einkristall [27]

der Orbital-Polaron-Ordnung parallel verlaufenden strukturellen Transformation von einer monoklinen oberhalb des Orbital-Polaron-Ordnungübergangs zu einer triklinen Struktur im orbital-polarongeordneten 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  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . Kameli et al. [12] untersuchten jedoch, welchen Einfluss La-Leerstellen auf die Struktur, Leitfähigkeit und magnetisches Moment nehmen. Dazu wurden gesinterte  $La_{0.90-x}Sr_{0.10}MnO_3$ -Pulverproben mit La-Leerstellenkonzentrationen im Bereich  $0.01 \le x \le 0.05$  untersucht. Wegen des dominanten Einflusses des Mn-Ionisationsgrades auf die elektronischen Eigenschaften, wurden bei den unterdotierten  $La_{0.90-x}Sr_{0.10}MnO_3$ -Proben ähnliche Magnetisierungs- und Widerstandskurven wie bei den  $La_{0.90-3x}Sr_{0.10+3x}MnO_3$ -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  $La_{0.89}Sr_{0.10}MnO_3$  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 Volumenkristallen 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,...,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 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-	Erster	Zweiter	Sättigungs-
setzung	Übergang	Übergang	temperatur
	[K]	[K]	[K]
$La_{0.89}Sr_{0.1}MnO_3$	180	108	60
$La_{0.88}Sr_{0.1}MnO_{3}$	286	216	136
$La_{0.87}Sr_{0.1}MnO_{3}$	289	248	198
$La_{0.86}Sr_{0.1}MnO_3$	294	251	200
$La_{0.85}Sr_{0.1}MnO_{3}$	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.<sup>19</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>Des 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 Launterdotierten  $La_{0.90-x}Sr_{0.10}MnO_3$ -Pulverproben (x=0.01,...,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.