

Kapitel 7

Experimentelle Resultate

In diesem Kapitel werden für die untersuchten Filme die strukturellen Messergebnisse anhand der Röntgenstreuendaten diskutiert. Der erste Abschnitt beschreibt dazu für alle Filme die Intensitätsverteilungen der Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung sowie einfachere Strukturdaten — soweit vorhanden — wie Gitterfehlorientierung, Filmdicke oder Mosaizität, welche alle bei Raumtemperatur gemessen wurden. Es stellte sich aufgrund der beobachteten Intensitätsverteilungen heraus, dass die Filme unabhängig von der verwendeten Zusammensetzung, aber abhängig von ihrer Dicke grob in drei verschiedene Filmtypen eingeteilt werden können. Für jeden Typ wurde dazu exemplarisch eine Probe bei verschiedenen Temperaturen detaillierter in seiner Struktur untersucht. Die Strukturen dieser drei Filme (LSM_F6: 25nm, LSM_F4: 75nm, C4_LSM1: 360nm) werden in den darauffolgenden Abschnitten diskutiert.

7.1 Überblick der Filmstrukturen

Die untersuchten Lanthan-Strontium-Manganitfilme, welche eine Dicke zwischen 10nm und 360nm besitzen, wurden alle auf einem kubischen SrTiO_3 -Einkristall mit einer (001)-Oberflächenorientierung aufgewachsen. Die Gitterfehlorientierung der meisten Substrat-Proben war kleiner als $< 0.1^\circ$.¹ Daher konnte man bei jeder der Proben auf dem spekulären, reziproken Gitterstab alle $(0,0,L')$ -Reflexe des Substrates und des Films beobachten.²

Die Indizierung der Bragg-Reflexe der Filme wird im Folgenden in pseudo-kubischen Koordinaten angegeben und entspricht dem Index des in der Nähe befindlichen Substrat-Bragg-Reflexes. Die exakte Position der Peaks wird in reziproken Gittereinheiten (r.l.u.) angegeben, wobei als Referenz die kubische Gitterkonstante des SrTiO_3 -Substrates ($a=3.905\text{\AA}$)

¹Einige Proben hatten allerdings eine Gitterfehlorientierung bis zu 0.35° .

²Zur besseren Unterscheidung werden ab Kapitel 7 die Miller-Indizes mit H' , K' und L' und die (pseudo-kubischen) Koordinaten im reziproken Raum mit H , K und L bezeichnet. Außerdem werden die Miller-Indizes (it Ausnahme der Oberflächenorientierung) durch Kommas voneinander getrennt, weil aufgrund der pseudo-kubischen Schreibweise hauch halbzahlige Indizes möglich sind.

bei $T=300\text{K}$) verwendet wurde, so dass (bei Raumtemperatur) $1\text{r.l.u.}=1.609\text{\AA}^{-1}$ entspricht.

Man findet auf dem spekulären reziproken Gitterstab die Filmpeaks bei einem um ca. 1% (allerdings beim Film LSM_F3 nur 0.4%) größeren L-Wert als die entsprechenden Substrat-Reflexe. Die pseudo-kubische Gitterkonstante in Richtung zur Oberflächennormale hat daher einen Wert von ungefähr 3.865\AA (LSM_F3: 3.89\AA). In den in-plane-Richtungen scheinen die pseudo-kubischen Gitterkonstanten aller Filme mit denjenigen des Substrats übereinzustimmen. Es wurden bei allen Messungen bis auf eine Ausnahme (siehe Kapitel 7.3) keine Abweichung der mittleren in-plane Position des Films zum Substrat gefunden.

Laue-Oszillationen wurden bei allen Proben gefunden, deren Filmdicke kleiner als 150nm ist. Kiessig-Oszillationen fand man dagegen nur bei Proben unterhalb von 100nm Filmdicke.³ Bis zur Grenze der beobachteten Kiessig-Oszillationen bei 86nm Filmdicke wurde eine gute Übereinstimmung der kohärenten Dicke (Laue-Oszillationen) mit der Filmdicke gefunden, d.h. die Ausdehnung von Kristallitdomänen verläuft von der Oberfläche bis zur Grenzfläche.

Die Halbwertsbreite des Film-Mosaiks (beim $(0,0,2)$ -Reflex: Zentralpeak) variiert bei den meisten Proben zwischen 0.03° und 0.05° . Allerdings beobachtet man bei einer sehr guten experimentellen Auflösung, dass viele der Proben keine homogen verteilte Mosaizität, sondern mehrere Peakmaxima aufweisen. Dies ist eine Folge der verwendeten SrTiO_3 -Substratkristalle, welche ebenfalls nicht monokristallin sind, sondern aus mehreren, großen Kristalliten mit leicht zueinander verkippten Netzebenen bestehen. Diese Inhomogenität des Substrats spiegelt sich bei den Filmen wieder. Um die störenden Mosaikpeaks zu vermeiden (und auch um möglichst viel integrierte Intensität zu erlangen) wurde die experimentelle Auflösung so gewählt, dass sie ungefähr der Breite der Mosaikverteilung (der Filme) entspricht.⁴

Bei einem gleichen L-Wert wie der zentrale Filmpeak, welcher auf dem spekulären, reziproken Gitterstab liegt, findet man von dort aus in der H- ($[1, 0, 0]$ -) oder in der K- ($[0, 1, 0]$ -)Richtung weitere Peak-Maxima, welche sich symmetrisch um den zentralen Filmpeak anordnen (siehe Abbildung 7.19). Bei den dünneren Filmen entspricht die beobachtete Peakverteilung genau derjenigen der in Abbildung 5.14(a) dargestellten Satellitenpeaks für zwei orthogonal zueinander orientierte Domänen von 1-dimensional periodisch modulierten

³Allerdings waren die Laue-Oszillationen bei Filmen dicker als 100nm sehr schwach.

⁴Gleichfalls beobachtet man bei den dünneren Filmen eine deutliche Mosaikverbreiterung ihrer Bragg-Reflexe, falls die Proben unterhalb von ca. $T=105\text{K}$ gekühlt werden. Bei dieser Temperatur erfolgt ein Phasenübergang des SrTiO_3 -Substrat in eine tetragonale Struktur. Die alleinigen beobachteten Auswirkungen des Substrat-Phasenübergangs auf die Filme war eine Mosaik-Verbreiterung der Bragg-Reflexe, welche vollständig reversibel wieder abnahmen, wenn man die Temperatur wieder erhöhte. Detailliertere Strukturuntersuchungen in den Film-Tiefemperaturphasen wurde daher wegen der Peak-Verbreiterungen bei Temperaturen oberhalb des Substrat-Phasenüberganges vorgenommen.

Film (Name)	nomin. Dicke	Filmdicke (Reflektivität)	kohärente Dicke (Laue-Oszill.)	c-Gitterkonstante (pseudo-kubisch)	Gitterfehlorientierung	Miscutrichtung ($^{\circ}$ zu $[1, 0, 0]$)
LSM_F3	240 nm	—	—	$3.890 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.0274^{\circ} \pm 0.0028^{\circ}$	$68.7^{\circ} \pm 6.3^{\circ}$
LSM_F4	75 nm	$88.8 \text{ nm} \pm 4.0 \text{ nm}$	$85.8 \text{ nm} \pm 7.0 \text{ nm}$	$3.875 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.0180^{\circ} \pm 0.0029^{\circ}$	$41.6^{\circ} \pm 9.1^{\circ}$
LSM_F5	50 nm	$56.4 \text{ nm} \pm 5.6 \text{ nm}$	$51.5 \text{ nm} \pm 4.6 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.0907^{\circ} \pm 0.0005^{\circ}$	$-62.9^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$
LSM_F6	25 nm	$25.9 \text{ nm} \pm 1.7 \text{ nm}$	$26.1 \text{ nm} \pm 1.9 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.1497^{\circ} \pm 0.0065^{\circ}$	$31.8^{\circ} \pm 2.6^{\circ}$
LSM_F7	10 nm	$11.5 \text{ nm} \pm 1.2 \text{ nm}$	$11.5 \text{ nm} \pm 0.7 \text{ nm}$	$3.875 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.051^{\circ} \pm 0.001^{\circ}$	$-16.9^{\circ} \pm 1.4^{\circ}$
LSM_F18	195 nm	—	—	$3.870 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
LSM_F19	26 nm	***	$23.4 \text{ nm} \pm 1.6 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
C4_LSM1	360 nm	—	—	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.1687^{\circ} \pm 0.0073^{\circ}$	$59.8^{\circ} \pm 2.6^{\circ}$
C4_LSM2	150 nm	***	$128.2 \text{ nm} \pm 19.4 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
C4_LSM3	100 nm	***	$97.6 \text{ nm} \pm 13.4 \text{ nm}$	$3.880 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
C4_LSM4	100 nm	—	$109.5 \text{ nm} \pm 17.3 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	$0.3464^{\circ} \pm 0.0050^{\circ}$	$26.9^{\circ} \pm 0.8^{\circ}$
C4_LSM5	50 nm	***	$48.8 \text{ nm} \pm 5.0 \text{ nm}$	$3.860 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***
C4_LSM6	10 nm	***	$16.4 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$	$3.865 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$	***	***

Tabelle 7.1: Überblick über Filmdicke, kohärente Dicke und Gitterfehlorientierung der gemessenen Manganit-Filme. Die mit — gekennzeichneten Tabellenelemente konnten wegen der großen Filmdicke nicht bestimmt werden. Die mit *** gekennzeichneten Elemente wurden nicht gemessen.

Strukturen, während bei den dickeren Filmen vor allem Zwillingspeaks auftreten. Die Intensität ist bei allen Filmen in den Domänen in H- und K- Richtung ungefähr gleich hoch und gleich verteilt, so dass es im Folgenden genügt, nur die Domäne in K-Richtung zu betrachten.

Zwei Grenzfälle der quasi-periodischen Zwillingsdomänenanordnung

Für die Intensitätsverteilung der Filme sind einige Gemeinsamkeiten augenfällig und können mit Hilfe des in Kapitel 5.3.3 eingeführten Modells erklärt werden. Dazu wurde in Abbildung 7.1 schematisch die zu erwartenden Intensitätsverteilungen der K-Scans von $(0,0,L')$ -Reflexen für zwei Grenzfälle von quasi-periodischen Zwillingsdomänenanordnungen (trikliner Strukturen) dargestellt:

In dem einem Fall sind die Satellitenpeaks weit voneinander separiert und ist der Zwillingswinkel ($slope_z$) klein, in dem anderen Grenzfall hat man einen großen Zwillingswinkel ($slope_z$) und dicht beieinander liegende Satellitenpeaks.⁵

Abbildung 7.1 skizziert die Positionen des Zentralpeaks und der Satellitenpeaks durch vertikale Linien. Zusätzlich werden noch Ellipsen verwendet, deren Breite in horizontaler (H-) Richtung die Peakbreite in dieser (H-)Richtung, und deren Höhe (! nicht die Fläche!) die integrierte Intensität dieser Satellitenpeaks skizzieren soll. Die \vec{Q} -Positionen der Zwillingsindividuen werden durch die beiden vom Γ -Punkt ($(0,0,0)$ -Reflex) ausgehenden, schräg verlaufenden Linien dargestellt. Die reziproken Gittereinheiten [r.l.u.] in der Achsenbeschriftung beziehen sich wie bei den anderen Betrachtungen auf das kubische Gitter des SrTiO_3 -Substrates.

Die Halbwertsbreite der Zentralpeaks wird in den numerischen Berechnungen durch

⁵Der Parameter $slope_z$ wurde in Kapitel 5.3.3 folgendermaßen eingeführt: $slope_z = \tan \Phi_z$, wobei Φ_z der Winkel zwischen den auf die (kubische) x-z-Ebene projizierten Film- und Substrat-Zellachse ist.

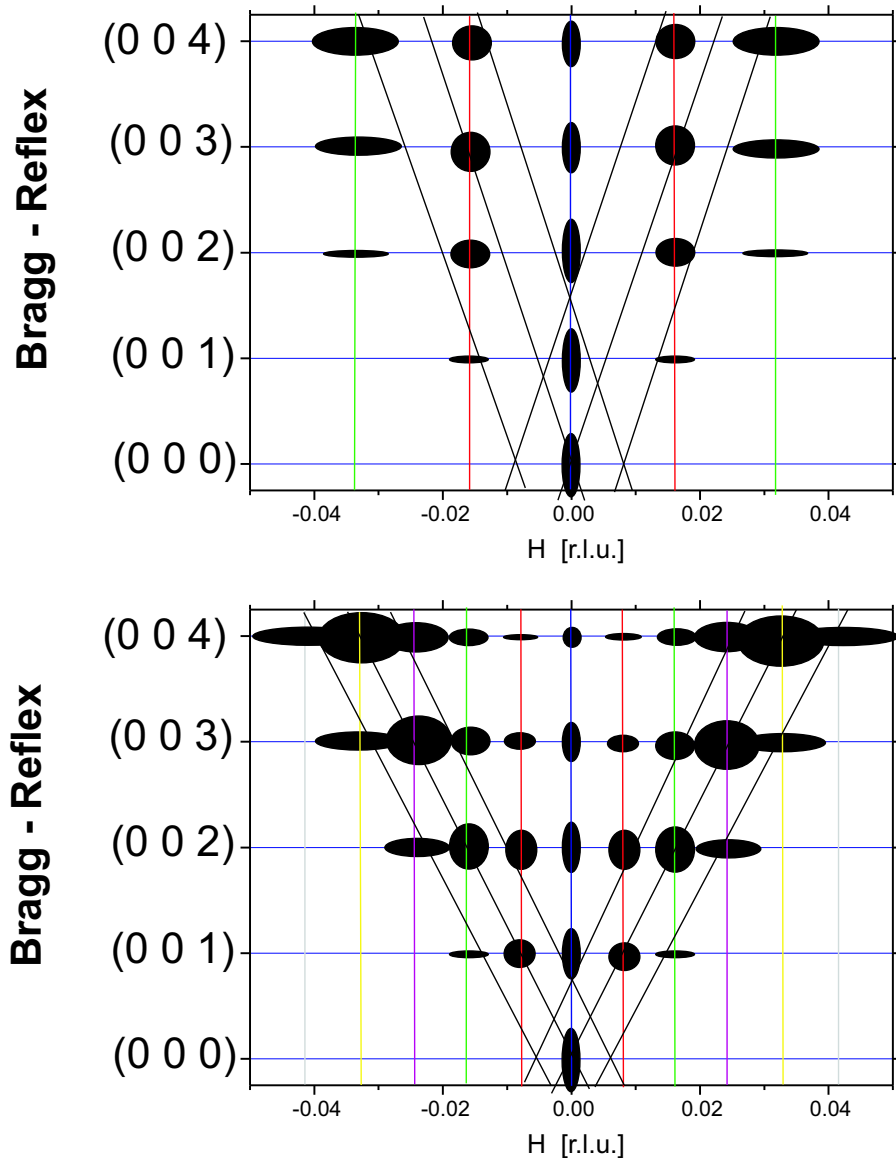


Abbildung 7.1: Schematische Skizzen der Intensitätsverteilung der möglichen Satelliten- bzw. Zwillingspeaks für zwei unterschiedliche Grenzfälle. Skizze oben: bei kleinem Zwillingswinkel weit voneinander separierte Satellitenpeaks, Skizze unten: bei großem Zwillingswinkel dicht beieinander liegende Satellitenpeaks.

die Fouriertransformierte der angenommenen Kristallitgröße N_{\max} bestimmt. Die Größen: Filmmosaizität und geometrische Auflösungsfunktion des verwendeten Setups bestimmen im Experiment vor allem die Verbreiterungen des Zentralpeaks. Diese Beiträge werden im Modell durch eine Faltungsfunktion (Gauss-Kurve) berücksichtigt, wobei in Näherung für alle Reflexe die gleiche Halbwertsbreite für die Faltungsfunktion angenommen wurde. Die Breite der Satellitenpeaks wird hauptsächlich vom Grad der Periodizität der Zwillingsdomänen festgelegt und hat wegen der geringeren Korrelationslänge einen größeren Wert als die Halbwertsbreite des Zentralpeaks. Die apparative Auflösungsfunktion und die Mosaizität haben im Vergleich hier deutlich kleinere Werte und bestimmen daher nicht die Peakbreite der Satellitenpeaks. Man beobachtet, dass die Halbwertsbreite der Satellitenpeaks sich näh-

rungsweise quadratisch mit dem Betragswert der Ordnung der Satelliten vergrößert, so dass bei großen Ordnungen (oft schon ab der 2. Ordnung) die Satellitenpeaks daher zu stark verbreitert sind, um von ihren Nachbarn separiert werden zu können. Man erkennt stattdessen die darunter liegenden Zwillingspeaks.

Entsprechend den simulierten Intensitäten findet man auch bei den Experimenten nur bei denjenigen Zentral-/Satellitenpeaks eine hohe integrierte Intensität, welche in der Nähe eines (zu erwartenden) Zwillingspeaks liegen. Die integrierte Intensität von weiter entfernten Zentral-/Satellitenpeaks nimmt mit deren Abstand zum nächsten Zwillingspeak ab.

Das obere Bild von Abbildung 7.1 beschreibt periodische Zwillingsdomänenanordnungen für den Fall, bei dem in den Streubildern vorwiegend Satellitenpeaks beobachtet werden: Hier sind die Satellitenpeaks weit voneinander separiert und kaum verbreitert, und der Zwillingswinkel Φ_z ($slope_z$) hat einen relativ kleinen Wert. Das bedeutet: Hier treten viele, streng periodische Zwillingsdomänenpaare auf, deren Domänenlängen wenige Einheitszellen umfassen und deren Netzebenen nur leicht zu den kubischen Ebenen verkippt sind. Die Satellitenpeaks erkennt man deutlich vor allem bei eher kleinen K' - (im triklinen bzw. rhomboedrischen Fall bei kleinen $|K' \pm L'|$ -) Werten.⁶ Aufgrund der geringen Größe der mittleren Domänenlänge und des Zwillingswinkels weicht die Filmstruktur nur geringfügig von der zugrunde liegenden, als starr angenommenen kubischen Substrat-Struktur ab.⁷

Die Zwillingspeaks (siehe unteres Bild von Abbildung 7.1) können vor allem gut beobachtet werden, falls die Satellitenpeaks dicht beieinander liegen und eine starke Verbreiterung aufweisen, sowie der Zwillingswinkel und der $|K'|$ - (im triklinen Fall der $|K' \pm L'|$ -) Wert der Miller-Indizes groß sind. Dies entspricht einer nicht sonderlich periodischen Zwillingsdomänenanordnung mit stark zur kubischen Referenz verkippten Netzebenen.

Wegen der geringen Separation der Satellitenpeaks voneinander könnte man auf im Mittel große Zwillingsdomänen schließen. Jedoch wurde bei der Entwicklung des Zwillingsmodells in Kapitel 5.3.3 gezeigt, dass mit zunehmender Standardabweichung der Domänenlänge ΔL — trotz des konstanten Mittelwerts L_0 — der Abstand zwischen den Satellitenpeaks (sep) abnimmt. Dass die mittlere Domänenlänge mit der Formel $L_0 = 1/(2 \cdot sep)$ berechnet werden kann, gilt nur im Grenzfall bei verschwindender Standardabweichung ΔL . Mit

⁶Jedoch sind bei einem zu kleinem $|K'|$ - (bzw. $|K' \pm L'|$ -)Wert oder bei einem zu kleinem Verkippfungswinkel der Netzebenen ($slope_z$) die Satelliten kaum zu erkennen, da ihre Intensität sehr schwach wird.

⁷Im Modell der periodisch-modulierten Zwillingsdomänenanordnung wird statistisch die Abweichung der Filmeinheitszelle von der kubischen Referenz beschrieben. Allerdings wird bei den Berechnungen nur von einem Satz von Parametern ausgegangen, der überall im Film gültig ist. Ortsabhängigkeiten (insbesondere in Richtung Oberflächennormale) sind nicht berücksichtigt. Die simulierten Satellitenpeaks beschreiben daher eine mittlere Periodizität der kohärenten Domänenanordnung und die Zwillingspeaks die mittlere Netzebenenorientierung der Zwillingsindividuen.

zunehmender Standardabweichung ΔL wird bei konstanter Separation der Satellitenpeaks die mittlere Domänenlänge L_0 größer.

Die Zwillingspeaks in den berechneten Intensitätsverteilungen ändern im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen ihre (integrierte) Intensitäten und ihre (in-plane) Halbwertsbreite nicht, wenn man sie zu Bragg-Reflexen mit größeren Miller-Indizes hin verfolgt (d.h. bei den $(0,0,L')$ -Reflexen zu größeren L' -Werten). Im Experiment jedoch beobachtet man eine starke Zunahme der Halbwertsbreite der Zwillingspeaks, wenn sich die Indizes der Bragg-Reflexe vergrößern, bis die Form der Zwillingspeaks bei großen \tilde{Q} -Werten einem breiten, flachen Plateau (Mesa-Form) ähnelt. Dies ist Folge des mit zunehmendem Abstand zur Substrat-Grenzfläche größer werdenden Zwillingswinkels. So findet man bei Bragg-Reflexe mit hohen Indizes anhand der in-plane Intensitätsverteilung ein Abbild der Zwillingswinkelverteilung. Die beobachteten, relativ flachen Plateaus der Zwillingspeaks weisen in manchen Filmen (z.B. 25nm $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$) auf eine näherungsweise lineare Zunahme des Zwillingswinkels Φ_z hin.

Die beiden in Abbildung 7.1 skizzierten Intensitätsverteilungen treten nur bei bestimmten Filmdicken auf: So beobachtet man das obere Beispiel (von Abbildung 7.1) nur bei den dünnen Manganitfilmen mit Dicken unter 50nm, während das untere Bild (von Abbildung 7.1) den Filmen mit Dicken zwischen 50nm und 150nm entspricht.

Im Folgenden werden für alle Filme die in K-Richtung gemessenen Transversalscans der $(0,0,L')$ -Reflexe analysiert und im Fall von starken Satelliten- bzw. Zwillingspeaks die Intensitätsverteilung anhand einer groben Abschätzung mit dem Modell für periodische Zwillingsdomänenanordnungen aus Kapitel 5.3.3 verglichen und daraus die Modellparameter ermittelt. Die Anpassung der numerisch berechneten Intensitätsverteilungen an das Experiment folgte „per Auge“, weil die Rechenzeit eines einzelnen Scans oft mehrere Stunden dauerte, so dass eine numerische Fitroutine aus zeitlichen Gründen nicht durchführbar war.

7.1.1 Dünne Filme ($D < 50\text{nm}$)

Bei den dünneren Filmen ($D < 50\text{nm}$) beobachtet man entlang der H- und K-Scans der $(0,0,L')$ -Film-Bragg-Reflexe meist schwache Satellitenpeaks 1. Ordnung, welche in einem vergleichsweise großen Abstand ($\text{sep} = 0.016\text{r.l.u.} - 0.020\text{r.l.u.}$) vom Zentralpeak separiert sind. Falls der Messuntergrund klein genug ist oder die Satellitenpeaks groß genug sind, beobachtet man in ungefähr doppeltem Abstand ($\text{sep} = 0.032\text{r.l.u.} - 0.040\text{r.l.u.}$) die Satellitenpeaks 2. Ordnung.

Beim Vergleich der numerisch berechneten Intensitäten (aus Kapitel 5.3.3) mit den experimentellen Messkurven kann man die Positionen und zum Teil auch die Intensitäten der Satellitenpeaks gut reproduzieren. Jedoch konnte eine Übereinstimmung des Intensitätspro-

films nur bei denjenigen Filmen beobachtet werden, deren Satelliten eine deutlich größere Intensität als der Untergrund haben.⁸ Als Ursache für die geringe Intensität der Satellitenpeaks ist der geringe Verkippungswinkel $slope_z$ und die geringe Filmdicke D anzusehen. Filme mit einer geringen Dicke D weisen einerseits nur wenige Streubeiträge auf, besitzen andererseits Peaks, welche senkrecht zur Oberfläche (L-Richtung) proportional zu $1/D$ verbreitert sind, was zu einer weiteren Intensitätsabnahme führt. Bei kleinen Zwillingswinkeln (und kleinen \vec{Q} -Werten) findet man den Großteil der gestreuten Intensität im Zentralpeak, aber nur einen geringen Beitrag in den Satelliten. Da bei vielen der dünnen Filme das Intensitätsprofil nicht gemessen werden konnte, wurden die zu ermittelnden Modellparameter $slope_z$, L_0 und ΔL nur mit großen Unsicherheiten bestimmt.

In der Intensität des Zentralpeaks konnte dagegen keine Übereinstimmung beim Vergleich zwischen Modellberechnung und experimenteller Messung gefunden werden. Grund für die mangelhafte Übereinstimmung ist, dass zusätzlich zu den vom Modell berücksichtigten Termen weitere Beiträge wie die vom Substrat und von anderen Domänen zu dessen Intensität hinzukommen. Neben den Zwillingsdomänen des Films, welche in K-Richtung periodisch angeordnet sind, tragen zum Zentralpeak auch die Zwillingsdomänen mit einer periodischen Anordnung in H-Richtung bei. Des Weiteren addieren sich (insbesondere bei kleinen L' -Werte) noch die Beiträge des reziproken Gitterstabs des naheliegenden Substrat-Bragg-Reflexes sowie Streubeiträge der Interferenz-Funktion zwischen Film und Substrat hinzu.

Anders als beim Zentralpeak genügt es bei den Satelliten- und Zwillingspeaks, nur die Intensitätsverteilung aus der periodischen Domänenanordnung (in K-Richtung) des Films zu betrachten, weil das Substrat selber keine Satelliten- und Zwillingspeaks ausbildet, so dass kein reziproker Gitterstab des Substrats die \vec{Q} -Position dieser Peaks kreuzt.⁹

Der zentrale Filmpeak des 10nm dünnen Films (LSM_F7) liegt bei einem um 0.8% größeren L-Wert als der Substratpeak. In Abbildung 7.2 sind die Transversalscans (K-Scans) bei der L-Position der Film-Bragg-Pefflexe gezeigt. Zu sehen sind nur die erste (aber nicht die zweite) Ordnung Satellitenpeaks im Abstand von 0.020r.l.u. vom Zentralpeak. Sie heben sich nur wenig vom (diffusen) Untergrund ab. Aufgrund der geringen Filmdicke konnte erst beim (0,0,5)-Reflex der spekuläre Film-Bragg-Reflex vom Substratpeak getrennt werden. Der Zentralpeak des (0,0,2)-Film-Reflexes liegt dagegen noch in der Flanke des Substrat-Reflexes, so dass dessen Intensität im Transversalscan um mehrere Größenordnung überhöht ist.

⁸Der Untergrund wird abgesehen von messtechnischen Beiträgen wie elektronisches Rauschen des Vor- und Hauptverstärkers hauptsächlich von der thermisch-diffusen Streuung des Substrats und der Luftstreuung verursacht.

⁹Es wurde bei den numerischen Intensitätsberechnungen auf eine Faltung mit einer Auflösungsfunktion verzichtet, da die Höhe des Zentralpeaks auch nach der Faltung nicht korrekt wäre, während die Intensitäten und Breiten der Satelliten- und Zwillingspeaks durch die Faltung kaum verändert würden.

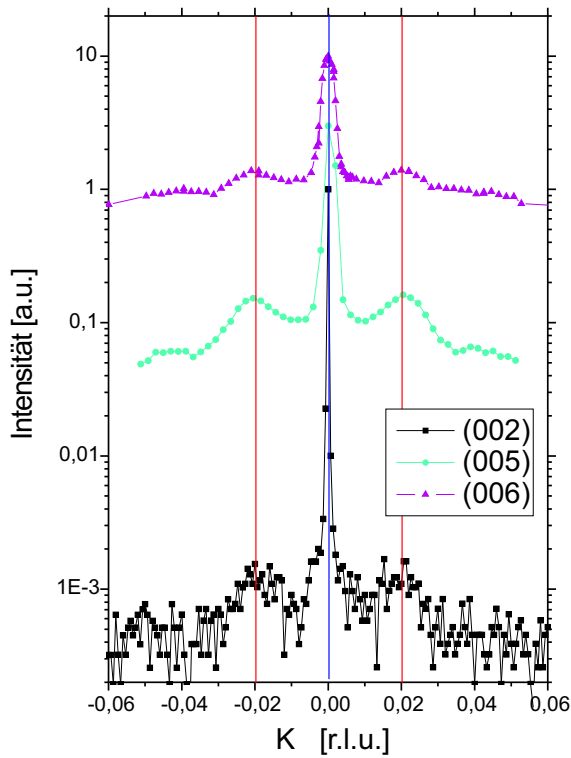


Abbildung 7.2: Bild der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=2,5,6$) des 10nm Films LSM.F7 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(10\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Da bei allen Scans kein Satellitenpeak 2. Ordnung beobachtet wurde, konnte keine Modellanpassung bei diesem Film vorgenommen werden.

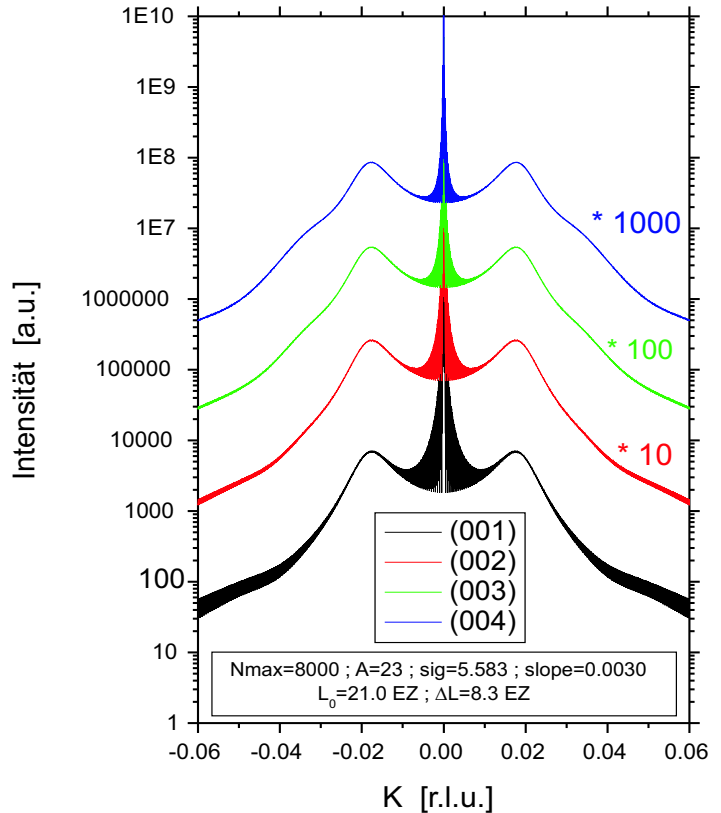
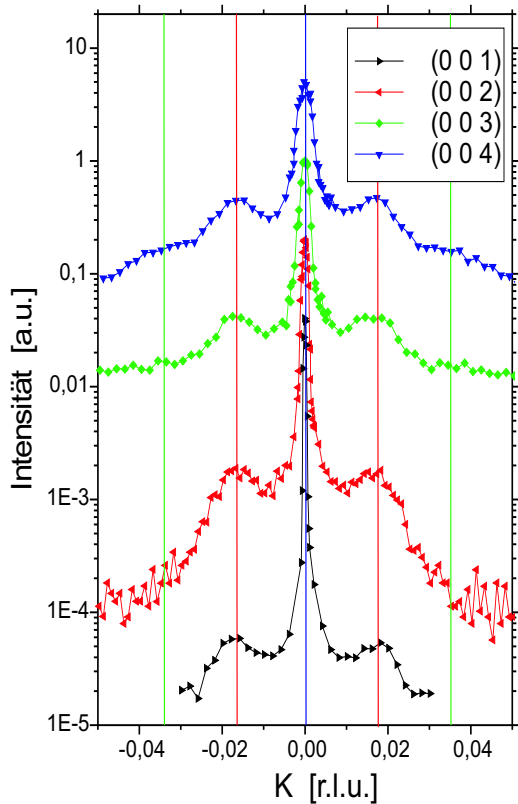


Abbildung 7.3: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 10nm Films C4.LSM6 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(10\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

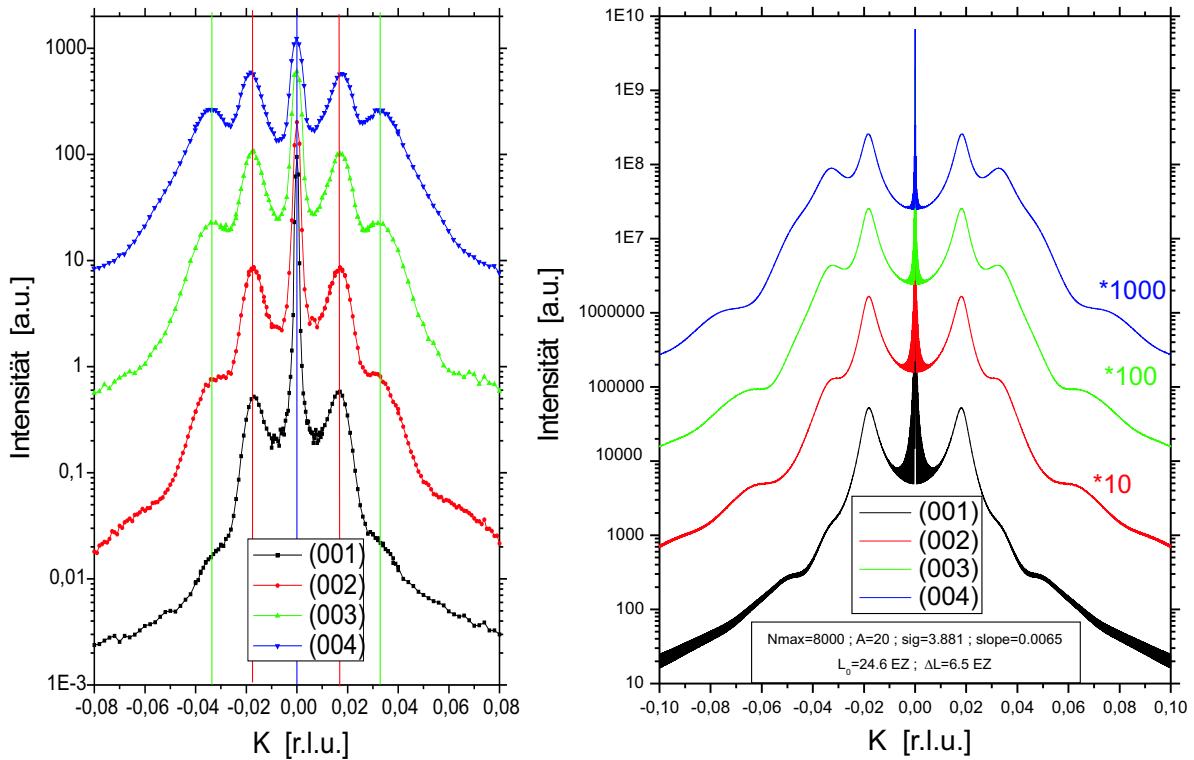


Abbildung 7.4: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1, \dots, 4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

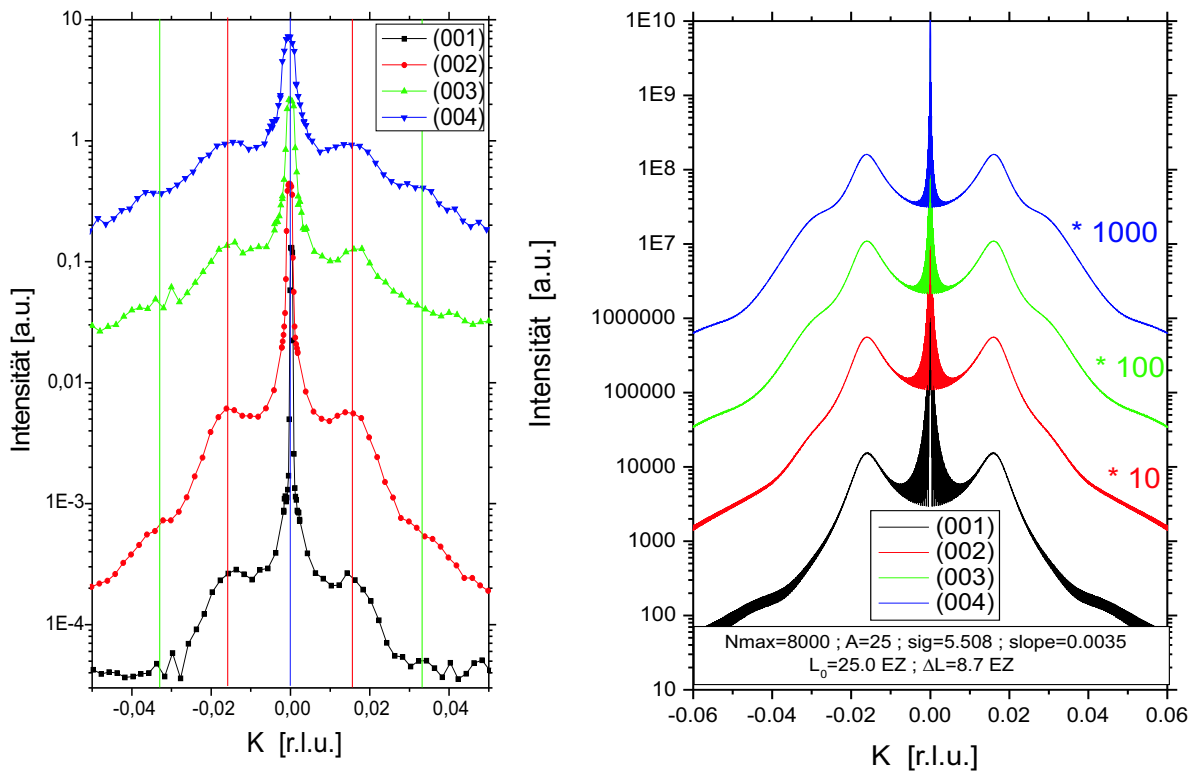


Abbildung 7.5: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1, \dots, 4$) des 26nm Films LSM_F19 ($\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(26\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

Im Gegensatz zum LSM_F7 - Film sind die Intensitäten von geringfügig dickeren Filmen C4_LSM6, LSM_F6 und LSM_F19 deutlich stärker als der Untergrund. Allerdings ist die relative Intensitätszunahme der Satellitenpeaks keine alleinige Funktion der Filmdicke D , sondern es gibt bei den Proben statistische Schwankungen, welche durch geringfügige Variationen beim Wachstumsprozess oder in der Dotierung begründet sein können.¹⁰ Die deutliche Zunahme der Satellitenpeak-Intensität der etwas dickeren Filme wird durch die Ergebnisse der Diffraktionskontrast-TEM-Messungen bestätigt [23]. Periodische Zwillingstrukturen findet man erst ab einem Abstand von ca. 10nm zur Substratgrenzfläche.¹¹

7.1.2 Filme der Dicke ($50\text{nm} \leq D \leq 150\text{nm}$)

Während man bei den spekulären Bragg-Reflexen von Filmen, welche dünner als 50nm sind, ausschließlich Zentral- und Satellitenpeak beobachtet, findet man bei Filmdicken zwischen 50nm und 150nm zusätzlich auch Zwillingpeaks. Deren Position wird durch die im Vergleich zum Substrat leicht verkippten (001)- Gitterebenen bestimmt. Die Zwillingpeaks sind insbesondere bei den dickeren Filmen und bei großen L' -Werten zu beobachten. In Abhängigkeit von der Filmdicke D findet man eine Zunahme des mittleren Zwillingwinkels $slope_z$, bis er bei einer (nominellen) Filmdicke von 75nm einen Maximalwert von $slope_z=0.0090$ ($\Phi_z=0.5^\circ$) erreicht, welcher auch von dickeren Filmen nicht überschritten wird.

Die Satellitenpeaks dieser Filme sind vor allem bei $(0,0,L')$ -Bragg-Reflexen mit kleinen L' -Werten gut zu erkennen, aber man findet sie auch bei den anderen Reflexen, bei welchen die Zwillingpeaks dominant sind. Mit zunehmender Filmdicke nimmt der Abstand sep der Satellitenpeaks zum Zentralpeak ab, was entweder durch eine größere mittlere Periodenlängen der sich kohärent anschließenden Zwillingdomänen und/oder durch eine im Verhältnis zur mittleren Domänenlänge größeren Varianz der Domänengrößen erklärt werden kann. Bei der Modellanpassung ergaben die ermittelten Parameter, dass sowohl die mittlere Domänenlänge L_0 als auch deren Standardabweichung (in Relation zum Mittelwert) $\Delta L/L_0$ mit zunehmender Dicke größer werden.

¹⁰Eine Funktion der Satellitenintensität von der Mn^{4+} - oder Sr^{2+} -Konzentration war allerdings nicht zu erkennen: Der 10nm-Film LSM_F7 zeigt nur schwache Satellitenpeaks, während schon der 25nm dicke Film (LSM_F6) gleicher Dotierung sehr starke Satellitenpeaks besitzt. Der ebenso dicke Film LSM_F19 (26nm) hat dagegen Satellitenpeaks, deren Intensität nur wenig stärker als die des LSM_F7-Films und vergleichbar mit dem 10nm Film C4_LSM6 sind.

¹¹Vom Film LSM_F7 wurde der (0,0,2)-Reflex an der X22A-Beamline (April 1999) und die (0,0,5)- und (0,0,6)-Reflexe an der X22C-Beamline (Oktober 2000) gemessen. Die Reflexe der Filme C4_LSM6 und LSM_F19 wurden an der institutseigenen Röntgenanlage (*Siemensanlage*) (März 2000) und die Reflexe des LSM_F6-Films an der X22A-Beamline (November 2001) gemessen.

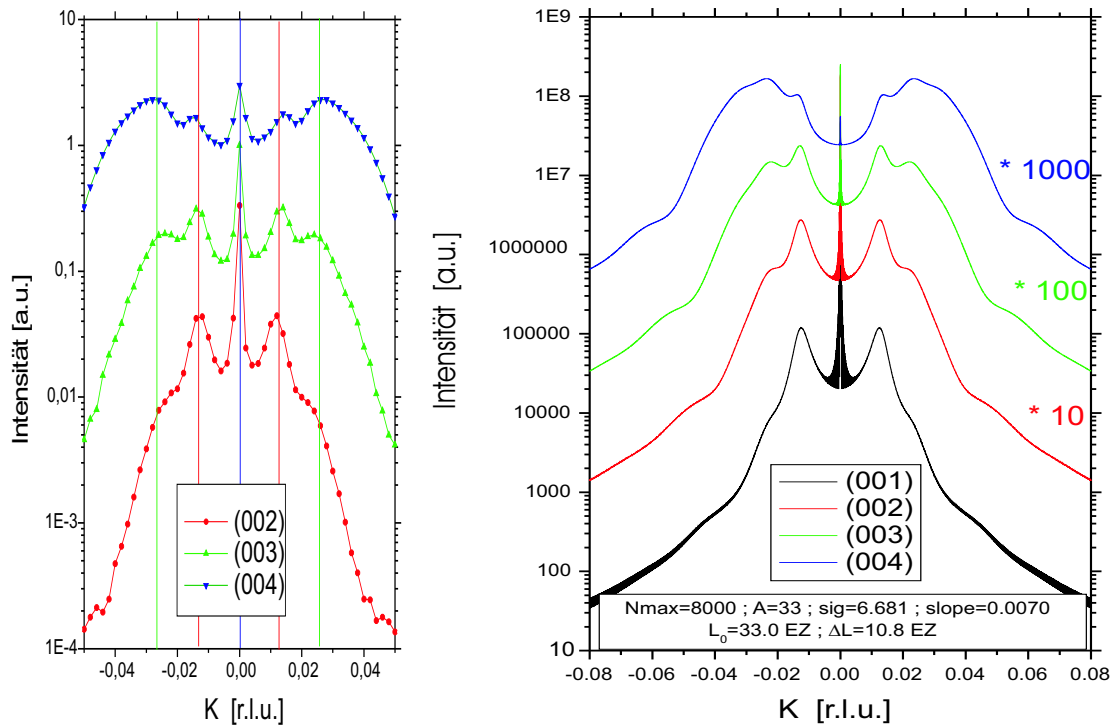


Abbildung 7.6: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 50nm Films LSM.F5 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(50\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

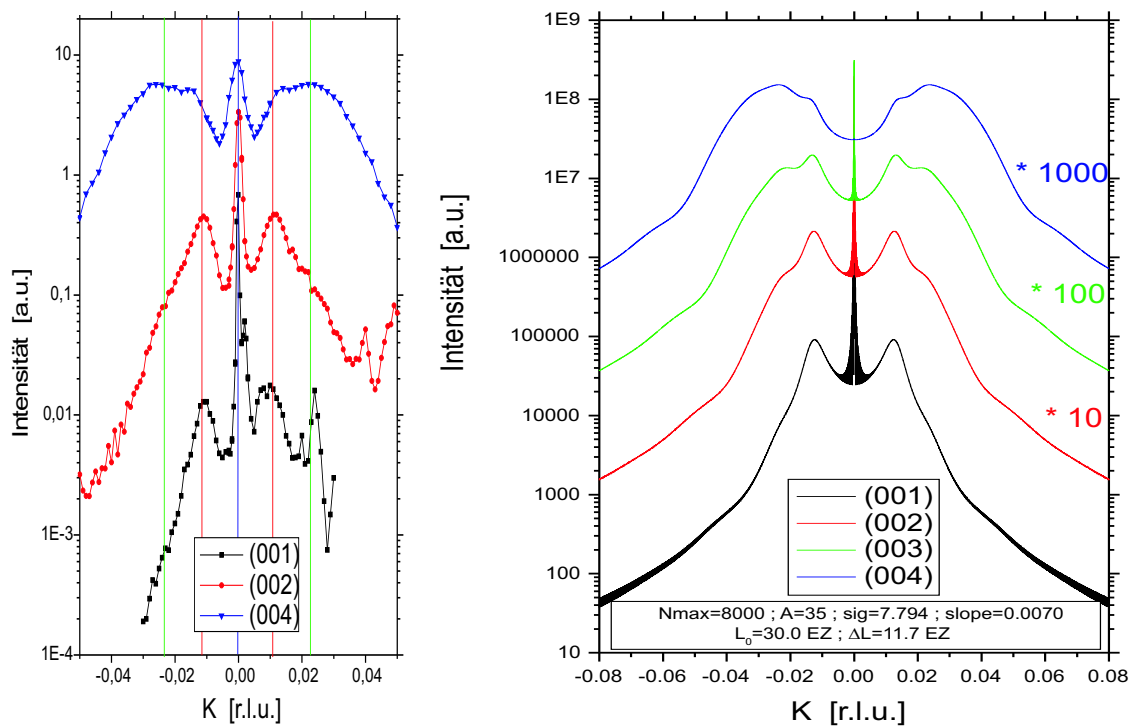


Abbildung 7.7: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,2,4$) des 50nm Films C4.LSM5 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(50\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

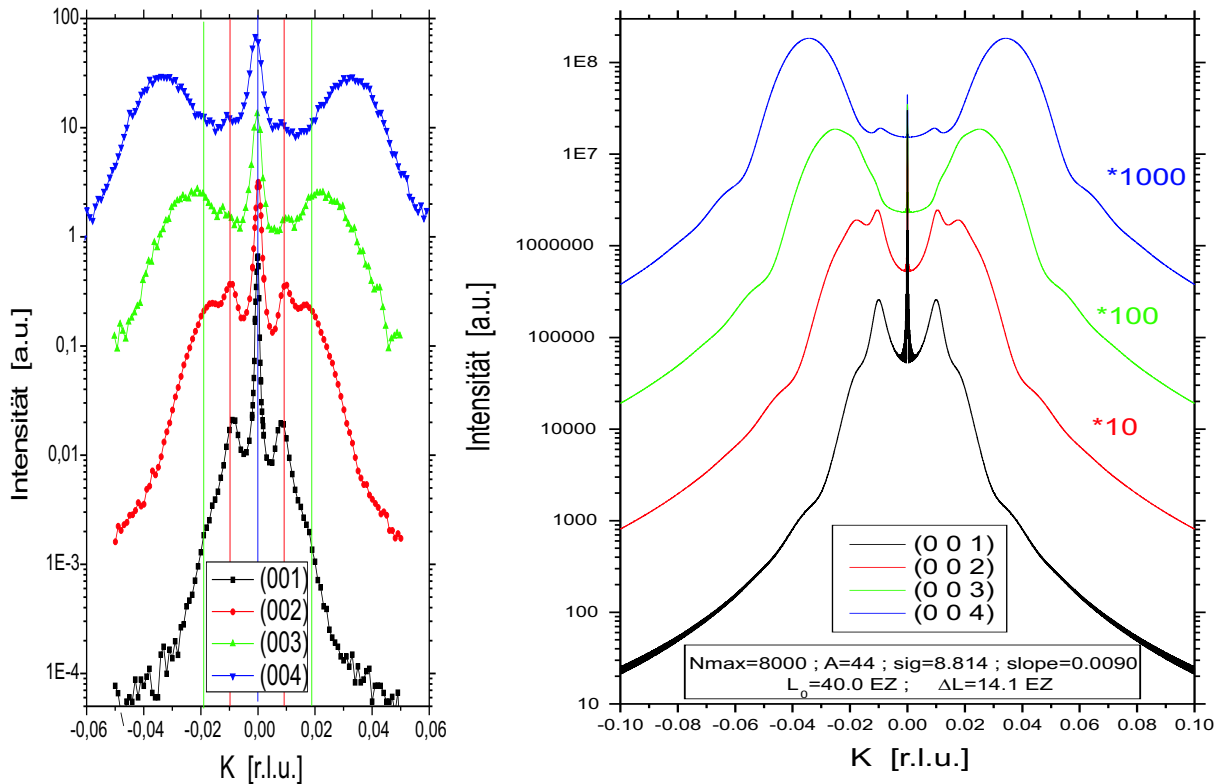


Abbildung 7.8: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 75nm Films LSM_F4 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(75\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

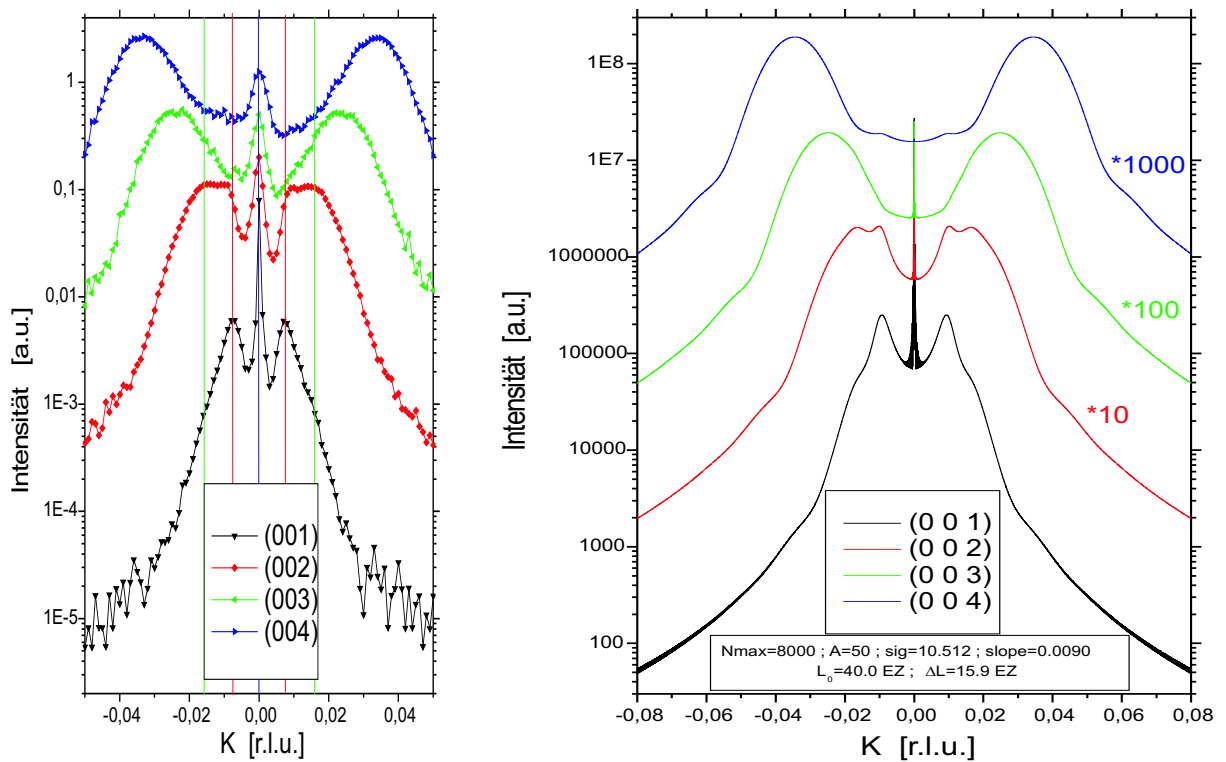


Abbildung 7.9: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 100nm Films C4_LSM4 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(100\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

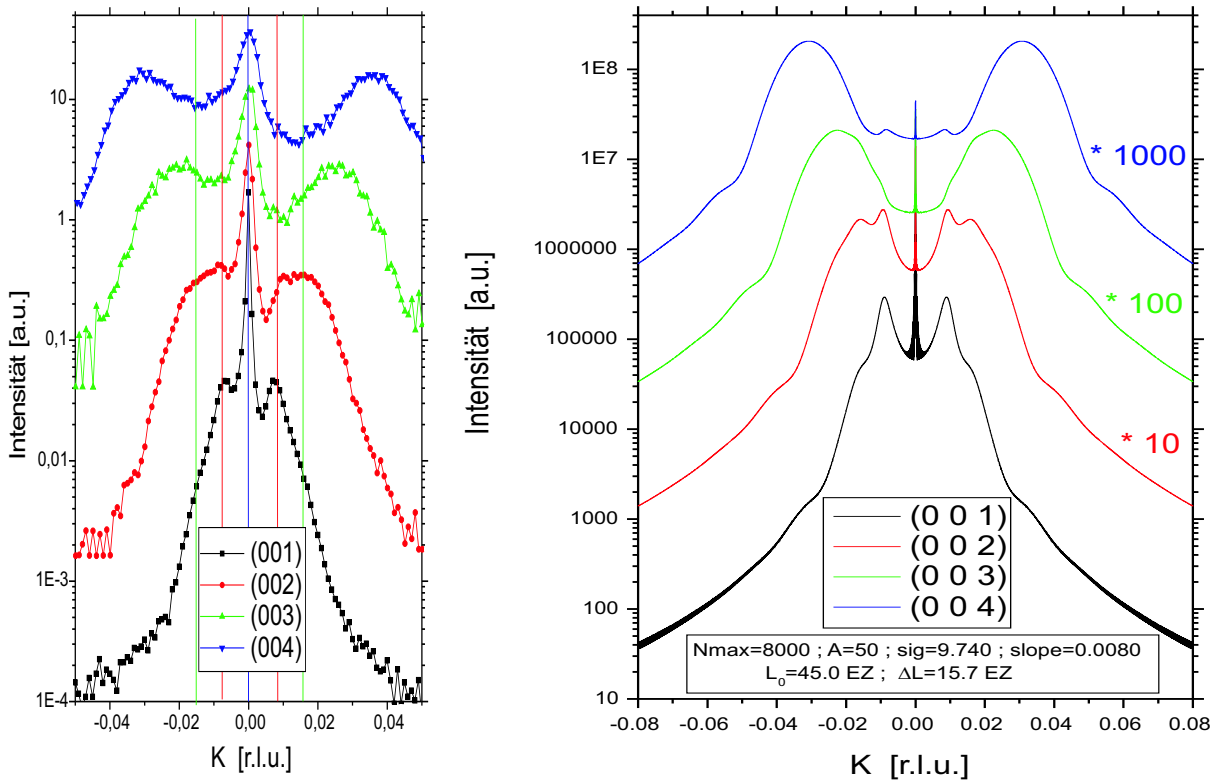


Abbildung 7.10: Vergleich zwischen den modellierten und gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 100nm Films C4LSM3 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(100\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

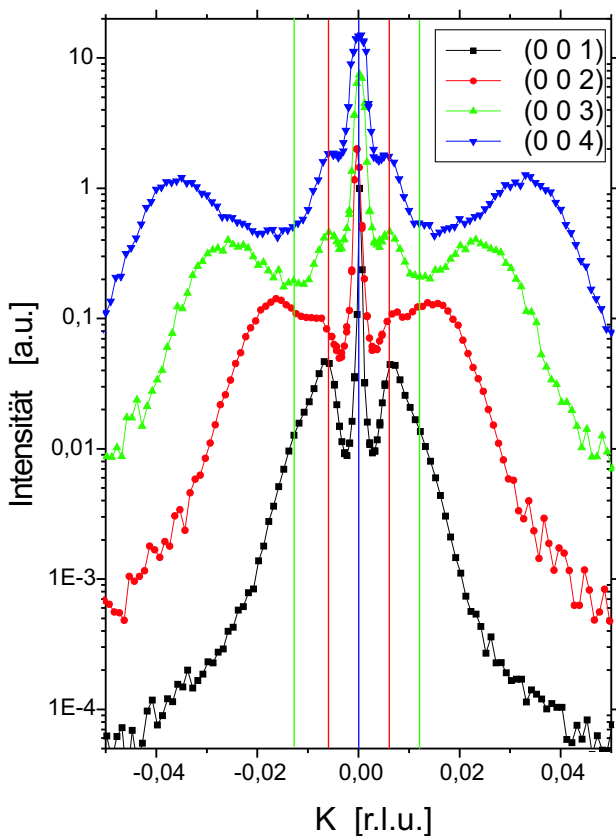


Abbildung 7.11: Abbildung der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 150nm Films C4LSM2 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(150\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Bei diesem Film beobachtet man sowohl starke Zwillingspeaks als auch starke Satellitenpeaks dicht am Zentralpeak. Solch eine Intensitätsverteilung kann man mit Hilfe des Modells nur dann anpassen, wenn man von zwei voneinander unabhängigen Domärentypen mit jeweils unterschiedlichen Parametersätzen ausgeht (Der Zwillingswinkel slope_z ist bei einem Parametersatz groß, beim anderen klein.). Es wurde hier auf eine Modellanpassung verzichtet, weil vier Transversalscans nicht ausreichen, um eindeutig die beiden Parametersätze zu bestimmen.

Die numerisch berechneten Intensitätsverteilungen der Filme mit einer Dicke zwischen $50\text{nm} < D < 150\text{nm}$ stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Kurven überein, da hier die gemessenen Intensitäten der Satelliten- und Zwillingspeaks deutlich größer als der Untergrund sind. Geringfügige Abweichung an den Flanken der Zwillingspeaks sind darauf zurückzuführen, dass bei den Berechnungen nur ein konstanter, für den gesamten Film gültiger Zwillingswinkel slope_z angenommen wurde, was nicht ganz der Realität entspricht. Bereits bei der Erklärung des Modells, warum sich eine periodische Anordnung von Zwillingsdomänen einstellt, wurde ein sich mit dem Abstand zur Substrat-Grenzfläche ändernder Zwillingswinkel benötigt.

Einige im Modell nicht auffindbare Peaks bei Film C4_LSM5 und die asymmetrische Intensitätsverteilung in Film C4_LSM3 können wahrscheinlich mit vom Substrat ausgehenden Streaks (Monochromator- oder „Analysator“-Streaks) erklärt werden, welche z.B. ebenfalls in Abbildung 7.35 gefunden wurden, könnten aber auch eine Folge des Miscuts sein. Die Intensitätsverteilung des Films C4_LSM2 weist sowohl starke Zwillingspeaks auf, als auch starke, im geringen Abstand zum Zentralpeak sich befindende Satellitenpeaks, wozu man zur Modellanpassung zwei Parametersätze der periodische Zwillingsdomänenanordnung benötigt hätte. Wegen eventueller Ambivalenzen wurde auf einen Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung mit dem Modell verzichtet.

Den dünnen und den mitteldicken Filmen ist trotz der etwas unterschiedlichen Filmzusammensetzung gemeinsam, dass überhaupt Satelliten- und Zwillingspeaks bei Bragg-Reflexen in spekulärer Richtung zu beobachten sind. Dies ist nur möglich, wenn die Filmstruktur entweder rhomboedrisch oder triklin (oder monoklin¹²) ist. Einige Filme (siehe auch Kapitel 7.2 und 7.3) wurden exemplarisch ausgewählt, um die Gittersymmetrie anhand weiterer Reflexe zu bestimmen. Bei Raumtemperatur fand man nur Reflexe mit pseudo-kubisch ganzzahligen (z.B. (1,2,3)) oder rein halbzahligen (z.B. (1.5,2.5,3.5)) Indizes.

Entsprechende Reflexe treten auch bei der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Raumgruppe auf, welche man bei Raumtemperatur bei den $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Volumenkristallen ab einer Sr-Konzentration von $x=0.17$ findet. Bei allen Filmen ist allerdings die pseudo-kubische c-Gitterkonstante (in Richtung Oberflächennormalen) deutlich kleiner als die pseudo-kubischen in-plane Gitterkonstanten, so dass das Bravais-Gitter nicht mehr rhomboedrisch sein kann, sondern zu einer niedersymmetrischen Struktur (monoklin, triklin) verzerrt wurde.

In Kapitel 3.3 und im Anhang D wurden die möglichen Raumgruppen von Perowskiten mit verkippten, aber nicht verzerrten Sauerstoff-Oktaedern und die bei den Raumgruppen zu beobachtenden Bragg-Reflexe beschrieben. Als eine mögliche Raumgruppe, welche ähnli-

¹²Im Gegensatz zu anderen Kapiteln, wie Kapitel 7.1.3, 3.3.3, 5.1.2 oder 7.2.2, muss in diesem Fall in der in-plane Ebene ein 90° -Winkel liegen.

che Bragg-Reflexe wie die rhomboedrische $R\bar{3}c$ -Struktur aufweist, findet man bei monokliner Symmetrie die $I2/m$ - und $I2/a$ -Struktur, sowie bei trikliner Symmetrie die $F\bar{1}$ -Struktur. Es stellt sich anhand der Zwillingspeak-Positionen heraus, dass alle diese Filme bei Raumtemperatur die triklone Struktur haben.¹³

7.1.3 Dicke Filme ($D > 150\text{nm}$)

Bei den dicken Filmen ($D > 150\text{nm}$) findet man für die Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung ($(0,0,L')$ -Reflexe) neben den Zentralpeaks - abgesehen von evtl. sehr schwachen Zwillingspeaks - keine weiteren Peaks. Haben die Bragg-Reflexe in-plane Komponenten, so sind intensive Zwillingspeaks zu beobachten (siehe Kapitel 7.4).

Satellitenpeaks wurden in den dicken Filmen nicht gefunden. Allerdings waren sie gemäß den Modellrechnungen nicht zu erwarten gewesen, weil mit zunehmender Filmdicke die Zwillingsdomänen sehr groß werden und zusätzlich nicht sonderlich periodisch angeordnet sind. Die Struktur der gemessenen Filme ist der orthorhombischen $Pbnm$ -Raumgruppe ähnlich¹⁴, da neben den „kubischen“ Reflexen (Ganz,Ganz,Ganz) und den Überstrukturreflexen vom Typ (Halb,Halb,Halb) zusätzlich die „orthorhombischen“ (Ganz,Ganz,Halb) (z.B. $(-1,0,3.5)$) und (Halb,Halb,Ganz) (z.B. $(-1.5,0.5,3)$) gefunden wurden. Alle gefundenen Reflexe sind dabei in verschiedene Zwillingspeaks aufgespalten. Aufgrund des pseudomorphen Wachstums auf das Substrat sind die Struktur der Filme in eine monokline Symmetrie verzerrt. Es wird angenommen, dass die Filmstrukturen die Raumgruppe $P2_1/m$ haben (siehe Anhang D). Diese Raumgruppe hat — bis auf ein paar durch Auswahlregeln verbotene Positionen — die gleichen Reflexe wie die orthorhombische $Pbnm$ -Symmetrie.

Bei den meisten (Majoritäts-)Domänen der dicken Filme liegt die lange, monokline c -Achse in Richtung der Oberflächennormale und die monoklinen a - und b -Achsen parallel zur Substrat-Film-Grenzfläche. Jedoch weisen die im logarithmischen Maßstab beobachteten Zwillingspeaks darauf hin, dass es auch zu einem geringen Anteil Domänen gibt, bei denen die lange (c -) Achse parallel zu einer kubischen in-plane $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Substratachse verläuft, während sich die orthorhombischen a - und b - Achsen in der Ebene befinden, die von der Oberflächennormalen und kubischen in-plane $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Substratachse aufgespannt werden. Der Zwillingswinkel der Minoritätsdomänen ist mit $\text{slope}_z \approx 0.0090$ ($\Phi_z = 0.5^\circ$) genauso groß

¹³Die Reflexe des Films LSM_F5 wurden an der X22A-Beamline (April 1999), die Reflexe der Filme C4_LSM5, LSM_F4, C4_LSM4, C4_LSM3 und C4_LSM2 wurden an der institutseigenen Röntgenanlage (*Siemensanlage*) (Februar 2000 bzw März 2000) gemessen.

Die K-Scans des Films C4_LSM5 haben bei den Reflexen $(0,0,1)$ bzw. $(0,0,2)$ an der Stelle $K=0.02\text{r.l.u.}$ bzw. $K=0.04\text{r.l.u.}$ nicht erwartete Peaks. Sie stammen von Streaks des SrTiO_3 -Substrats, dessen Mosaik bei diesem Film sehr schlecht ist.

¹⁴Detailliert wurde allerdings nur der Film C4_LSM1 gemessen.

wie die maximalen Zwillingswinkel der dickeren, triklinen Filme.¹⁵

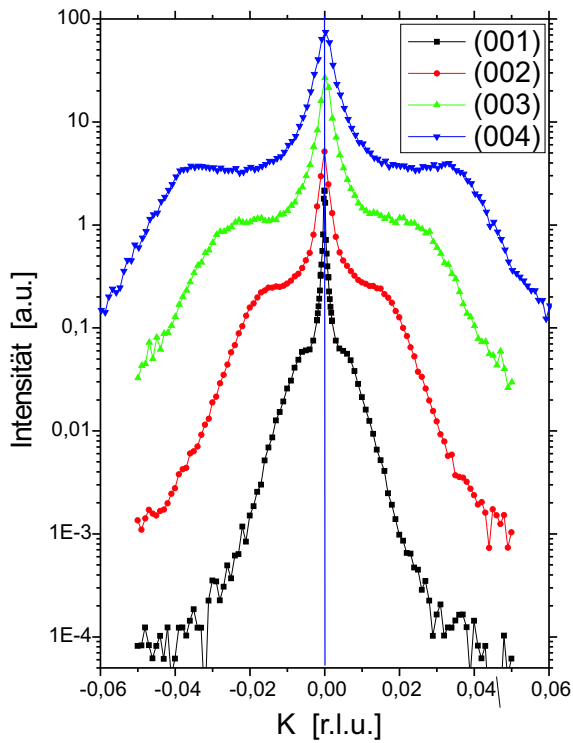


Abbildung 7.12: Abbildung der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 195nm Films LSM_F18 ($\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(195\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

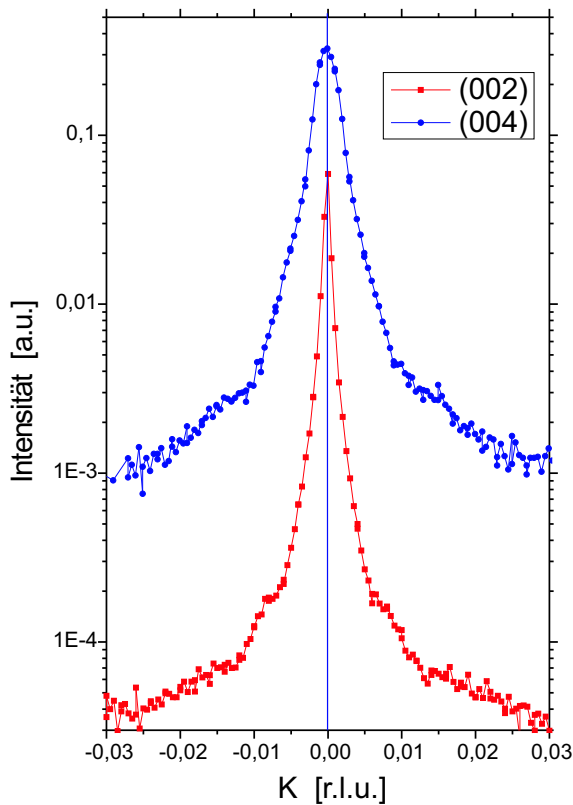


Abbildung 7.13: Abbildung der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=2,4$) des 240nm Films LSM_F3 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(240\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

¹⁵Die Reflexe der Filme LSM_F18 und C4_LSM1 wurden an der institutseigenen Röntgenanlage (*Siemens-anlage*) (Februar 2000) gemessen, die Reflexe des Films LSM_F3 an der X22A-Beamline (April 1999).

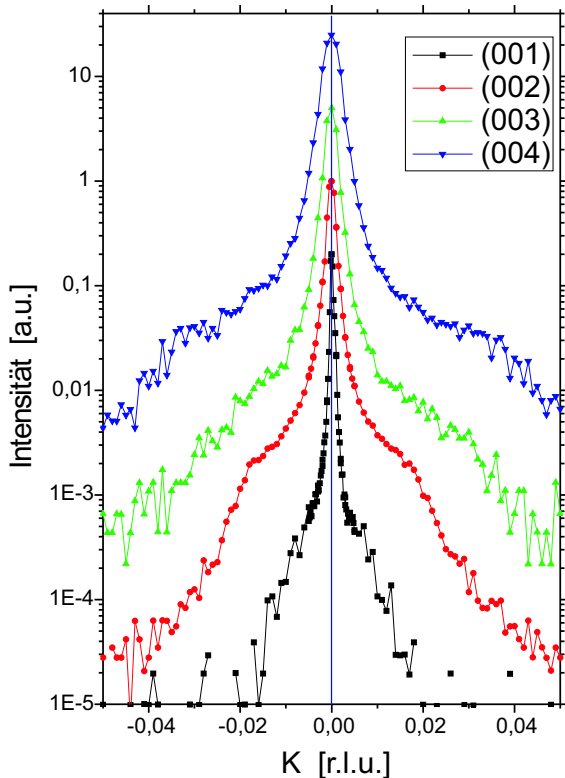


Abbildung 7.14: Abbildung der gemessenen Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 360nm Films C4.LSM1 ($\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{MnO}_3(360\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$).

7.1.4 Übersicht der Modellparameter

Beim Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Filme lässt sich Folgendes beobachten:

(1) Eine Änderung der Sr-Dotierung hat keinen sonderlich großen Einfluss auf das Intensitätsprofil der Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung. Allerdings ist die Variation der Sr-Dotierung bei diesen Filmen sehr gering, und es ist zu erwarten, dass sich bei einer deutlich unterschiedlichen Film-Zusammensetzung (z.B. $x=0.20$ statt $x=0.10$) zugleich die Volumenkristall-Symmetrie und damit auch die Gitterkonstanten und die Intensitätsprofile der Filme ändern werden.

(2) Entscheidender für die Intensitätsverteilung ist die Dicke der Filme: Zu beobachten ist, dass der maximale Verkippungswinkel der pseudo-kubischen Zellachse $slope_z$ (Zwillingswinkel), welcher bei den dicken Filmen ($D > 75\text{nm}$) mit ungefähr $\Phi_z \approx 0.50^\circ$ ($slope_z \approx 0.0090$) den Maximalwert erreicht. Dünnere Filme haben einen geringeren (mittleren) Zwillingswinkel. Allerdings konnte bei den Filmen mit geringer Dicke ($D < 20\text{nm}$) kein mittlerer Zwillingswinkel angegeben werden, weil man bei ihnen keine Satellitenpeaks 2. oder höherer Ordnung bzw. keine Zwillingspeaks messen konnte. So bleibt nur eine grobe Abschätzung, dass der Zwillingswinkel bei diesen Filmen geringer als $\Phi_z < 0.20^\circ$ ($slope_z \approx 0.0035$) ist.

Entlang der spekulären Richtung kann die Verzwilligung der Bragg-Reflexe nur beobachtet werden, wenn die Gittersymmetrie wie bei den dünneren Filmen ($D < 200\text{nm}$) triklin

Film (Name)	nomin. Dicke	L_0 in [EZ]	ΔL in [EZ]	A	sig	slope _z
LSM_F3	240 nm	—	—	—	—	—
LSM_F4	75 nm	40.0	14.07	44	8.814	0.0090
LSM_F5	50 nm	33.0	10.85	33	6.681	0.0070
LSM_F6	25 nm	24.6	6.52	20	3.88	0.0065
LSM_F7	10 nm	—	—	—	—	< 0.0030
LSM_F18	195 nm	—	—	—	—	0.0085 *
LSM_F19	26 nm	25.0	8.68	25	5.508	0.0035
C4_LSM1	360 nm	—	—	—	—	0.0080 *
C4_LSM2	150 nm	—	—	—	—	0.0085 **
C4_LSM3	100 nm	45.0	15.66	50	9.739	0.0080
C4_LSM4	100 nm	40.0	15.88	50	10.512	0.0090
C4_LSM5	50 nm	30.0	11.747	35	7.794	0.0070
C4_LSM6	10 nm	21.0	8.26	23	5.583	0.0030

Tabelle 7.2: Übersicht über die verwendeten Modellparameter zur Anpassung der numerischen Berechnungen an die gemessenen spekulären Reflexe. Die Zwillingswinkel $slope_z$ der mit (*) gekennzeichneten, dickeren Filme stammen von den Minoritätsdomänen, bei denen die lange, monokline Zellachse parallel zur Grenzfläche liegt. Beim mit 150nm Film C4_LSM2 (**) wurde nur der größere der beiden Zwillingswinkel angegeben.

(rhomboedrisch) ist, oder wenn sie monoklin (orthorhombisch) ist und sich die lange Zellachse in der in-plane Richtung orientiert. Bei den drei dicken, monoklinen Filmen (C4_LSM1, LSM_F3 und LSM_F18) wurde bei Raumtemperatur im Wesentlichen (Majoritätsdomänen) nur ein Zentralpeak auf dem reziproken Gitterstab beobachtet (Zwillingswinkel $slope_z=0$). Eine Aufspaltung in verschiedene Zwillingspeaks konnte nur beobachtet werden, wenn die Bragg-Reflexe von Null verschiedene in-plane Komponenten haben.

Bei den spekulären Bragg-Reflexen der dicken Filme weisen die gefundenen Intensitätsplateaus an den \vec{Q} -Positionen der Zwillingspeaks darauf hin, dass es in den dicken Filmen auch monokline Minoritätsdomänen mit parallel zur Grenzfläche verlaufenden, langen c-Achsen gibt.

Übersicht der verwendeten Modellparameter

Beim Vergleich der Modellparameter für die verschiedenen Filme beobachtet man, dass der Mittelwert und auch die Standardabweichung der Zwillingsdomänenlänge mit größer werdender Filmdicke zunehmen, wobei der Zuwachs der Standardabweichung größer ist als der des Mittelwerts. Während bei dünnen Filmen ($D \leq 25\text{nm}$) die Länge einer Zwillingsdomäne im Mittel etwa 25 pseudo-kubische Einheitszellen (EZ) lang ist, nimmt ihre mittlere Länge beim 100nm Film auf 45EZ zu, wohingegen sich beim selben Vergleich die Standardab-

weichung von $6.5EZ$ auf $15.7EZ$ vergrößert. Für die noch dickeren Filme kann leider die mittlere Domänenlänge nicht mehr bestimmt werden, weil im Intensitätsprofil keine Satellitenpeaks zu beobachten sind.

Zu beobachten ist, dass alle Filme, bei welchen Mittelwert L_0 und Standardabweichung ΔL bestimmt werden konnte, ungefähr einen ähnlichen Quotienten $\frac{\Delta L}{L_0} \approx 1/3$ hatten. Bei Quotienten mit einem deutlich größeren Wert findet man in den Modellen von Kapitel 5.3.3 bei keinem der Bragg-Reflexe Satellitenpeaks, so dass ΔL und L_0 nicht bestimmbar sind. Bei Quotienten mit einem kleineren Wert (kleinerer Standardabweichung) wären theoretisch diese Parameter aus dem Modell einfach zu bestimmen, jedoch haben bei den gemessenen Filme die Kandidaten gleichzeitig einen kleinen Zwillingwinkel sowie eine geringe Dicke. Als Folge ist die Intensität der Satellitenpeaks 2. Ordnung schwächer als der Untergrund.

Einschränkungen und Verbesserungen des Modells

Betont werden muss, dass die numerische Berechnung der Domänenverteilung nur eine erste Approximation der Filmstruktur ist. Eine naive Interpretation aus den Modellparametern wäre, dass die unterste Filmeinheit zelle, wie beim 75nm dicken Film, im Mittel um $\Delta z \approx 20\%EZ$ in die oberste Substrateinheit zelle eindringen bzw. sich von der Grenzfläche entfernen würde ($\Delta z = \pm 0.5A \cdot slope_z \approx 0.20EZ$). Diese Aussage ist physikalisch unsinnig, weil in diesem Fall die Ion-Ion-Wechselwirkung divergieren würde. Die maximal möglichen Bindungslängenänderungen sind deutlich kleiner. Die bei den Berechnungen verwendete Hypothese, dass sich die berechneten Zwillingdomänen überall im Film gleich verhalten, wurde nur wegen der langen Rechenzeit für die Intensitätsprofile angenommen, sie ist allerdings nur dann richtig, wenn der Film nur eine Einheitszellenlage dick wäre.

Realistischer werden die Bindungslängenänderungen beschrieben, wenn man, anstatt von einer starren, überall gleich-verhaltende Filmstruktur auszugehen, die Wechselwirkungen mit den benachbarten Filmeinheit zellen (d.h. zumindest die nächsten Nachbarzellen in der gleichen und in den beiden benachbarten Lagen), sowie die Randbedingung, die starren, kubischen Substrateinheit zellen, auf denen der Film pseudomorph gewachsen ist, zu berücksichtigen. Deswegen müssen *weitere Punkte* betrachtet werden, mit welchen man das Modells der periodischen Zwillingdomänenanordnung begründen (bzw. beschreiben) kann:

(1) Ohne die Randbedingungen (z.B. zusätzliche Wechselwirkungen (Verzerrungen) aufgrund des Substrateinflusses) wäre der energetisch niedrigste Zustand für die Manganite die (relaxierte) Volumenkristallstruktur. Deswegen hat der Film das „Bestreben“, diese Struktur zu erreichen. Da die Volumenkristallstruktur der Manganite — im Vergleich zu einer kubischen Referenz — verkippte, pseudo-kubischen Zellachsen hat, führt eine partielle Relaxation aus der verspannten, kubischen bzw. tetragonalen Filmstrukturen ebenfalls zu leicht

verkippten, pseudo-kubischen Achsen.

(2) Die strukturelle Relaxation erfolgt graduell mit Abstand zur Substratgrenzfläche, so dass die pseudo-kubischen Einheitszellen (insbesondere die in-plane pseudo-kubischen Achsen) von unterschiedlichen Filmlagen (unterschiedlichem Abstand zur Grenzfläche) verschiedene Form (insbesondere verschiedene Zwillingswinkel) haben. Wenn die (in-plane-)Achsen von Einheitszellen verschiedener Lagen leicht unterschiedliche Orientierungen (oder Längen) haben, haben die Zwillingsdomänen in Richtung dieser Zellachsen aufgrund der Verzerrungsenergie nur eine limitierte Größe. Da die in z -Richtung benachbarten Einheitszellen mit zunehmender Domänengrößen in ihrer Position immer weiter voneinander abweichen, nimmt die Verzerrungsenergie pro Einheitszelle (meistens ab einer kritischen Länge) mit zunehmender Domänengröße zu.

Durch Bildung des anderen Zwillingsindividuum kann der Positionsabstand zwischen den in z -Richtung benachbarten Einheitszellen (und damit die Verzerrungsenergie pro Einheitszelle) wieder verringert werden. Daher haben die Größe der Zwillingsdomänen und die Änderung des Zwillingswinkel pro pseudo-kubische (mit Abstand zur Grenzfläche) ein Limit.

(3) Die kovalenten Bindungen innerhalb und zwischen den Einheitszellen versuchen, möglichst nicht ihre Bindungswinkel und -längen zu ändern. Daher werden Domänengrenzen vermieden, solange der zusätzliche Energieaufwand zur Bildung einer Domänengrenze größer ist als die Verzerrungsenergie aus Punkt (2). Daher sind Strukturen mit kleinen Zwillingsdomänen und vielen Domänengrenzen ebenso energetisch ungünstig, stattdessen werden eher gleich (große) Zwillingsdomänen mit nahezu periodischer Domänenanordnung energetisch bevorzugt.

Bei den numerischen Modellberechnungen wurden die drei Hypothesen stark vereinfacht, indem nur eine Filmlage berechnet und ihre Abweichung zum starren, kubischen Substratgitter berücksichtigt wurde. Weitere Filmlagen sollen sich äquivalent zur ersten Lage verhalten. Diese Vereinfachung ignoriert, dass die Relaxation nicht abrupt, sondern nur graduell mit dem Abstand zur Substratgrenzfläche erfolgt.¹⁶

Die genaue Abhängigkeit des Zwillingswinkels $slope_z$ vom Abstand zur Grenzfläche ist nicht bekannt, jedoch kann in zweiter Näherung aus den Modellparametern abgeschätzt werden, inwieweit eine Filmeinheit zelle bezüglich der darunterliegenden Lage abweicht. Bei den Film-Bragg-Reflexen in spekulärer Richtung erhält man von der Abweichung die

¹⁶Dass trotz der Vereinfachungen (d.h. konstanter Zwillingswinkel $slope_z$) die berechneten Intensitätsverteilungen den gemessenen sehr ähneln, liegt daran, dass die \tilde{Q} -Position der Satellitenpeaks und ihre Halbwertsbreite nicht vom Zwillingswinkel abhängen und dass die maximalen Zwillingswinkel sehr klein sind ($slope_z < 0.01$). Eine detailliertere Analyse der Messungen zeigt auch Verbreiterungen der Zwillingspeaks aufgrund des nicht-konstanten Zwillingswinkels (z.B. siehe die Intensitätsverteilung bei $L=3.051$ r.l.u. im $(-3,0,3)$ -Bragg-Reflex vom 25nm Film in den Abbildungen 7.22 und 7.26).

Komponente Δz senkrecht zur Oberfläche. Für die Abschätzung können zwei verschiedene Annahmen getroffen werden:

(1) Man nimmt an, dass der Zwillingswinkel $slope_z$ linear mit dem Abstand zur Grenzfläche zunimmt und dass die sonstigen Parameterwerte unabhängig vom Abstand zur Grenzfläche sind. Diese Abschätzung führt automatisch dazu, dass der Zwillingswinkel an der Oberfläche doppelt so groß wie der gemessene Mittelwert ist. Diese Annahme widerspricht der Beobachtung, dass es einen maximalen Zwillingswinkel von $slope_z \approx 0.0090$ bei den dicken Filmen gibt. Im Extremfall erhält man mit diesem Modell — wie beim 75nm Film — einen maximalen Zwillingswinkel an der Oberfläche, welcher doppelt so groß wie die größten gemessenen Winkel ist. Dieses Modell hat aber den Vorteil, dass keine weiteren Voraussetzungen wie z.B. eine Zwillingswinkelverteilung, welche sich für alle Filme äquivalent verhält, benötigt werden.

(2) Bei der zweiten Annahme geht man davon aus, dass das Profil des Zwillingswinkels $slope_z$ (in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche) bei allen Filmen äquivalent ist, so dass man alle Filme zur Bestimmung des Zwillingswinkel-Profiles verwendet kann.¹⁷ Diese Abschätzung berücksichtigt, dass sich der Zwillingswinkel dem Maximalwert asymptotisch annähert, allerdings muss hier von einer bestimmten Kurvenform ausgegangen werden. Desweiteren werden- wie im vorigen Fall - zur Bestimmung von Δz innerhalb des Filmes konstante Parameterwerte L_0 und ΔL angenommen.

Erste Abschätzung: Lineare Zunahme von $slope_z$

Als Kurvenverlauf für den Zwillingswinkel $slope_z$ wird eine mit Abstand z zur Substratgrenzfläche größer werdende Ursprungsgerade (mit einer zu bestimmenden Konstanten K) angenommen,

$$slope_z(z) = K \cdot z \quad (7.1)$$

wobei $z = 0$ die Grenzflächenebene ist. Man muss zusätzlich noch die Annahme treffen, dass der „per Auge“ gefittete Zwillingswinkel $slope_z$ -Wert dem über alle Filmlagen linear gemittelten Zwillingswinkel äquivalent ist. Im Folgenden wird der gefittete $slope_z$ -Wert als $\langle slope_z \rangle$ bezeichnet. Man erhält für den Zwillingswinkel $slope_z(z)$

$$slope_z(z) = 2 \langle slope_z \rangle \cdot \frac{z}{D} \quad (7.2)$$

wobei die Filmdicke D verwendet wurde.

Gemäß dieser Abschätzung hat der an der Filmoberfläche befindliche maximale Zwillingswinkel $slope_z$ immer genau den doppelten Wert des im Mittel gemessenen Zwillingswinkels

¹⁷Eine Abhängigkeit des (maximalen) Zwillingswinkels von der La- bzw. Sr-Dotierung der Filme wäre eigentlich zu erwarten. Da aber fast keine Unterschiede gemessen wurden und nur wenige Filme zur Anpassung vorhanden sind, werden die Proben mit La-Unterdotierung und die 12.5%-Sr-dotierten Proben zur Anpassung des $slope_z(z)$ -Profils verwendet.

Name der Probe	gemessene Filmdicke [Å]	Δz [Å]	$\frac{\Delta z}{c_{pc}}$ [%]
LSM_F4	85.8	0.0064	0.16
LSM_F5	51.5	0.0068	0.18
LSM_F6	26.1	0.0093	0.24
LSM_F19	23.4	0.0056	0.15
C4_LSM3	97.6	0.0056	0.14
C4_LSM4	109.5	0.0050	0.13
C4_LSM5	48.8	0.00645	0.17
C4_LSM6	16.4	0.0058	0.15

Tabelle 7.3: Abschätzung der mittleren Abweichung der Dicke (d.h. in c_{pc} -Richtung) der Filmeinheit zelle Δz an den Domänengrenzen einer in-plane periodisch angeordneten Zwillingdomänenstruktur, wenn von einem mit dem Abstand zur Substrat-Grenzfläche linear zunehmenden Zwillingwinkel ausgegangen wird.

$\langle slope_z \rangle$. Dieses Resultat widerspricht den Ergebnissen aus Messungen der dicken Filme, bei welchen man einen maximalen Zwillingwinkel $slope_z \approx 0.0090$ beobachtet.

Für eine grobe Abschätzung von $\Delta z(z)$ ist die Annahme einer linearen Zunahme von $slope_z$ jedoch gut geeignet. Sie ist in diesem Fall unabhängig vom Grenzflächenabstand. Geht man bei der Domänenlänge von dessen Mittelwert L_0 aus, so findet man die maximale Abweichung $\Delta z(z)$ an der Grenze zwischen den Zwillingdomänen mit folgendem Wert;

$$\begin{aligned} \Delta z(z) &= (slope_z(z) - slope_z(z - c_{pc})) \cdot \frac{L_0}{2} \\ &= \frac{\langle slope_z \rangle \cdot c_{pc} \cdot L_0}{D} \end{aligned}$$

Je nach Probe erhält man Werte für Δz , welche zwischen 0.0050Å und 0.0093Å liegen (siehe Tabelle 7.3). In Relation zur Dicke der pseudo-kubischen Filmeinheit zelle entspricht dies Abweichungen zwischen 0.13% und 0.24% der Länge der Filmeinheit zelle in Normalenrichtung. Die Verzerrungen des Films an den Domänengrenzen sind zwar nicht klein — und unter Berücksichtigung der statistischen Schwankungen der Zwillingdomänenlänge kann diese Abweichung auch größer sein — aber es sind Abweichungen, welche durch eine Längenänderung einer kovalenten Bindung bewerkstelligt werden kann. Des Weiteren kann der Film auch durch Verkipfung seiner Sauerstoff-Oktaeder die Größe seiner Einheitszelle ändern.

Erstaunlicherweise hängt der Wert von Δz nicht von der Filmdicke ab. Zwar suggeriert der bei den dicken Filmen beobachtete maximale Zwillingwinkel, dass die in der Abschätzung angenommene lineare Zunahme des Zwillingwinkels zu etwas zu großen Werten führen würde. Jedoch wird dies durch die zunehmende Filmdicke und die zunehmende mittlere Zwillingdomänenlänge kompensiert.

Der Film LSM_F6, bei welchem man am einfachsten Satellitenpeaks beobachten kann - d.h., man findet eine hohe Intensität der Satellitenpeaks und einen großen Abstand zwischen ihnen - hat den höchsten Wert für Δz . Dies erklärt sich vor allem dadurch, dass der mittlere Zwillingswinkel mit $\langle slope_z \rangle = 0.0065$ für diesen dünnen Film einen im Vergleich dazu großen Wert annimmt.

Zweite Abschätzung: Asymptotische Näherung von $slope_z$ zum Maximalwert

In der zweiten Abschätzung für $slope_z$ wird berücksichtigt, dass es einen maximal möglichen Zwillingswinkel $slope_z = 0.0095$ (bei dicke Filme) gibt. Als Kurvenverlauf für den Zwillingswinkel $slope_z$ wird für dessen Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche z eine Exponentialfunktion angenommen und soll für alle Filme äquivalent verlaufen.

$$slope_z(z) = S_{max} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \right) \quad (7.3)$$

Dabei ist $z = 0$ die Grenzflächenebene zwischen Film und Substrat. Des Weiteren soll — wie in der obigen Abschätzung — gelten, dass der Wert des angepassten Zwillingswinkels $slope_z$ aus der Tabelle 7.2 dem über alle Filmlagen linear gemittelten Zwillingswinkel $\langle slope_z \rangle$ äquivalent ist. In diesem Fall können die Parameter des exponentiellen $slope_z(z)$ -Profils aus den angepassten Werten, jetzt als $\langle slope_z \rangle$ bezeichnet, bestimmt werden.

$$\langle slope_z \rangle = S_{max} \cdot \left(1 - \frac{z_0}{D} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{D}{z_0}\right) \right) \right) \quad (7.4)$$

Der Wert D in dieser Formel ist die Filmdicke. Als Fitwerte erhält man $S_{max} \approx 0.0095$ und $z_0 \approx 131 \text{ \AA}$ (siehe Abbildung 7.15). Vergleicht man in z -Richtung benachbarte Filmeinheiten (d.h. von benachbarten Filmlagen) und geht man von einem streng-periodischen Array aus Zwillingsdomänen aus ($\Delta L = 0$), so variiert der Abstand der Zellzentren (in z -Richtung) um den Mittelwert c_{pc} . Die maximale Abweichung Δz (in z -Richtung) vom Mittelwert c_{pc} findet man an den Domänengrenzen, für welche folgende Gleichung gilt:

$$\begin{aligned} \Delta z(z) &= (slope_z(z) - slope_z(z - c_{pc})) \cdot \frac{L_0}{2} \\ &= \frac{L_0 \cdot S_{max}}{2} \left(\exp\left(-\frac{z - c_{pc}}{z_0}\right) - \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \right) \end{aligned}$$

Dabei ist c_{pc} die mittlere, pseudo-kubische Gitterkonstante in Normalenrichtung. Geht man von einer Gitterkonstante von $c_{pc} = 3.87 \text{ \AA}$ und einer mittleren Domänenlänge von $L_0 = 40 \text{ EZ}$ (des 75nm Films LSM_F4) aus, so erhielte man an der Grenzfläche ($z = 0 \text{ \AA}$) einen maximalen Wert von $\Delta z = 0.022 \text{ \AA}$, dagegen wäre beim 10nm Film C4_LSM6 mit einer mittleren Domänenlänge von $L_0 = 21 \text{ EZ}$ und einer Gitterkonstanten von $c_{pc} = 3.865 \text{ \AA}$ dieser Wert nur $\Delta z = 0.011 \text{ \AA}$. Dies entspricht einer relativen Längenänderung $\Delta z / c_{pc}$ von 0.57% bzw. 0.28%.

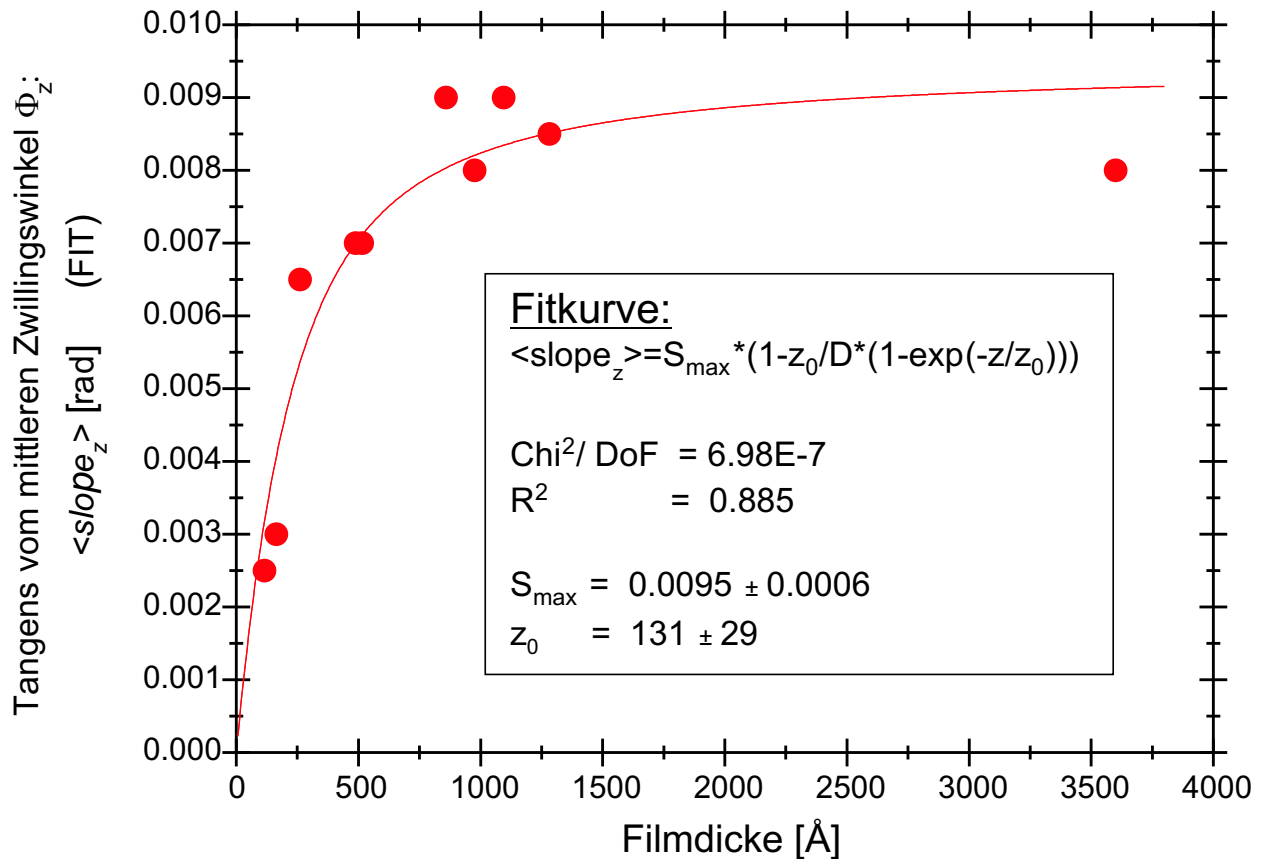


Abbildung 7.15: Abschätzung des Profils des Zwillingswinkel $slope_z$ senkrecht zur Grenzfläche anhand der mittleren Zwillingswinkel von Proben verschiedener Filmstärke

Diese Ergebnisse sind ebenfalls nur ungefähre Schätzwerte, da in dem zweiten Modell eine völlige Äquivalenz aller Filme vorausgesetzt wurde, welche aber nicht bestimmt wurde und alleine wegen der deutlich unterschiedlicher mittleren Domänenlängen L_0 nicht erreicht werden kann.

Zwar ergeben beide Abschätzungen zwar deutlich voneinander unterschiedliche Werte für Δz , aber in beiden Fällen sind diese klein, wenn sie mit der Länge der Einheitszelle verglichen werden. Bei nicht-verschwindender Standardabweichung ΔL können zwar wesentlich größere Werte für $\Delta z(0)$ auftreten. Trotz allem werden sie nicht so groß, dass sie physikalisch unsinnig sind. Damit ist gemeint, dass entsprechend den Ergebnissen beider Abschätzungen selbst die maximal denkbare Größenänderung der Einheitszelle durch eine geringe Längenänderung der kovalenten Mn-O-Bindung und/oder durch eine leichte Verkipfung der Sauerstoff-Oktaeder bewerkstelligt werden kann.

7.1.5 Schema der typischen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Filmstruktur bei Raumtemperatur

Anhand der in Abhängigkeit der Filmdicke beobachteten Intensitätsverteilungen der Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung und der am Anfang des Kapitels beschriebenen Grenzfälle der beobachteten Verteilungen, sowie mit Hilfe der aus der Transmissionselektronen-Mikroskopie gewonnenen Informationen lässt auf folgende Filmstruktur bei Raumtemperatur schlussfolgern:¹⁸

Abgesehen von den dicken Filmen ($D > 150\text{nm}$), welche stattdessen eine monokline Struktur haben, bestehen die Filmstrukturen aller Proben im Wesentlichen aus periodischen Anordnungen von Zwillingsdomänen mit trikliner Symmetrie der Einheitszellen. Die Filme unterscheiden sich nur in den Parametern Zwillingswinkel und Domänenlängenverteilung (Mittelwert, Standardabweichung). Die untersuchten Manganit-Filme haben in Abhängigkeit vom Grenzflächenabstand typischerweise folgende Struktur:

Das SrTiO_3 -Substrat bleibt (laut TEM-Aufnahmen und Röntgendiffraktion) in seiner kubischen Struktur bis zu seiner Grenzfläche unverzerrt. Die Verspannungen durch die Gitterfehlانpassung des Films wirken sich nicht auf die Substrat-Struktur aus.

Es ist dagegen nicht geklärt, ob die ersten Lagen des Films mit der noch genau gleichen in-plane Gitterkonstanten wie das Substrat verspannt wachsen oder ob die Gitterfehlانpassung bereits in der ersten Filmlage zu der periodischen Zwillingsdomänenanordnung führt mit einem kleinen — aber mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche immer größer werdenden — Zwillingswinkel slope_z . Bei den TEM-Diffraktions-Kontrastbildern des 10nm Films wurden zwar keine Zwillingsdomänenanordnungen gefunden, bei den Röntgenstreuungsmessungen des gleichen Films wurden jedoch schwache Satellitenpeaks beobachtet. Es könnte sein, dass aufgrund des kleinen Zwillingswinkel slope_z die Zwillingspeaks im TEM-Diffraktions-Kontrastbild nicht hinreichend voneinander separiert werden konnten. Möglich ist aber auch, dass nur ein geringer Bereich des Films (in der Nähe der Oberfläche) verzwillingt ist.

Da mit zunehmender Filmdicke der Proben die Satellitenpeaks bzw. Zwillingspeaks immer deutlicher zu erkennen sind, wobei bei letzteren der mittlere Zwillingswinkel Φ_z mit zunehmender Filmdicke stetig größer wird, muss auch der Zwillingswinkel $\Phi_z(z)$ der Film-domänen mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche zunehmen. Allerdings findet man

¹⁸Es wird angenommen, dass sich bei den dickeren Filmen die Atomlagen in der Nähe der Grenzfläche so verhalten wie die dünneren Filme. Diese Annahme ist nicht ganz korrekt, da bei den dünnen Filmen die Lage an der Oberfläche relaxieren kann, während eine entsprechende Lage im dicken Film wegen der darüberliegenden Lage eine andere Probenumgebung hat. Jedoch ändert in erster Näherung diese Vereinfachung das Ergebnis qualitativ nicht wesentlich.

einen maximalen (mittleren) Zwillingswinkel $\Phi_z \approx 0.5^\circ$ ($slope_z \approx 0.0095$), welcher auch von den dickeren Filmen ($D > 75\text{nm}$) nicht überschritten wird.

Die relativ strenge Periodizität der Zwillingsstruktur in den dünneren Filme, d.h. der tieferen Lagen, wird mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche aufgeweicht. Der mit zunehmender Dicke größer werdende Mittelwert und die ebenfalls größer werdende Standardabweichung der Zwillingsdomänenlänge folgen aus den abnehmenden Gitterverspannungen bei Filmlagen fern der Grenzfläche, da dort der Film bereits eine ähnliche Struktur wie der Volumenkristall mit entsprechender Zusammensetzung erreicht hat.

Da man bei den noch dickeren Filmen ($D > 200\text{nm}$) in spekulärer Richtung (im Wesentlichen) aufgrund ihrer monoklinen Symmetrie nur den Zentralpeak beobachtet, können anhand dieser Reflexe keine Rückschlüsse auf die Verzwillung in Abhängigkeit vom Grenzflächenabstand gezogen werden.

7.2 Struktur des 25nm Films

7.2.1 Struktur bei Raumtemperatur

Out-of-plane Reflexe

Entlang des spekulären, reziproken Gitterstabes liegen die Bragg-Reflexe des 25nm Manganit-Films (LSM_F6) bei Raumtemperatur bei einem 1% größeren L-Wert als die des $SrTiO_3$ -Substrates. Ihre L-Positionen wurden in Abbildung 7.16 durch eine rote, vertikale Linie gekennzeichnet. Das entspricht einer pseudo-kubischen Gitterkonstante des Films von 3.865\AA in Richtung der Oberflächennormalen.¹⁹

Während die Peakbreite der Substrat-Reflexe in L-Richtung hauptsächlich durch die Auflösungsverbreiterung aufgrund der $1.5\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ ($1\text{mm} \times 1\text{mm}$) offenen Detektor- und $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ ($1\text{mm} \times 0.7\text{mm}$) offenen Eingangsblenden bestimmt wurden²⁰, ist die geringe Filmdicke die Hauptursache der Verbreiterung der Filmpeaks in L-Richtung.²¹ Die kohärente Filmdicke D kann, abgesehen von der Verbreiterung der Peakmaxima, auch aus dem Abstand der Minima der Laue-Oszillationen bestimmt werden, wobei man bei Letzterem im Gegensatz zur Peakverbreiterung den Vorteil hat, die Ergebnisse nicht mit der Auflösungsfunktion entfalten zu müssen. Aus den Laue-Oszillationen bestimmt man für den Film LSM_F6 eine Dicke von $26.1 \pm 1.9\text{nm}$.

Benachbart zu den Peaks, die auf dem spekulären, reziproken Gitterstab des $SrTiO_3$ -Substrates liegen und welche auch Zentralpeaks genannt werden, beobachtet man bei gleichem L-Wert zu beiden Seiten in $[1, 0, 0]$ - und $[0, 1, 0]$ -Richtung weitere Intensitätsmaxima.

¹⁹Das (bei Raumtemperatur) kubische Gitter des Strontium-Titanat-Substrats wurde als Grundlage für die reziproken Gittereinheiten (r.l.u.) verwendet. Daher sind deren (H,K,L)-Werte immer ganzzahlig. Die Gitterkonstante des kubischen $SrTiO_3$ -Substrates beträgt $c_{STO} = 3.905\text{\AA}$, daher entspricht eine reziproke Gittereinheit dem Wert $1\text{r.l.u.} = \frac{2\pi}{c_{STO}} = 1.609\text{\AA}^{-1}$. Das kubische Referenzsystem wurde auch unterhalb des Phasenüberganges für die Reflex-Indizierung beibehalten. Bei Abweichung der Miller-Indizes aufgrund einer etwas fehlerhaften Orientierungsmatrix wurden die (H,K,L)-Werte verschoben, so dass der in der Nähe liegende Substrat-Reflex auf ganzzahligen Indizes liegt. Weitere Korrekturfehler können wegen der Nähe der gemessenen (H,K,L)-Werte zum Stützpunkt (Substrat-Reflex) vernachlässigt werden.

²⁰Die Öffnung der Blenden sind in *horizontal* x *vertikal* angegeben. Die ersten Werte beziehen sich auf das Experiment vom November 2001, die Werte in den Klammern auf das Experiment vom April 2002, welche beide an der X22A-Beamline des NSLS vorgenommen wurden und (fast) alle Messdaten des 25nm Films bei Raumtemperatur beinhalten, die nicht unter streifendem Einfall gemessen wurden.

²¹Die Öffnungen der Eingangsblenden wurden so gewählt, dass möglichst der gesamte einfallende Strahl zur Messung verwendet wird, während die Einstellung der Detektorblenden anhand des Zentralpeaks des (0,0,3)-Film-Bragg-Reflexes mit dem Ziel optimiert wurde, möglichst die gesamte Streuintensität des (0,0,3)-Zentralpeaks einzufangen, ohne dabei den gemessenen Peak zu verbreitern. Jedoch führen die Blendeneinstellungen doch zu einer gewissen Verbreiterung der zentralen Filmpeaks in χ -Richtung (H-Scan). Dies ist insbesondere im Vergleich der H- und K-Scans (d.h. *chi*- und *theta*-Scan) der (0,0,L')-Reflexe klar zu erkennen (siehe Abbildungen 7.17 und 7.18).

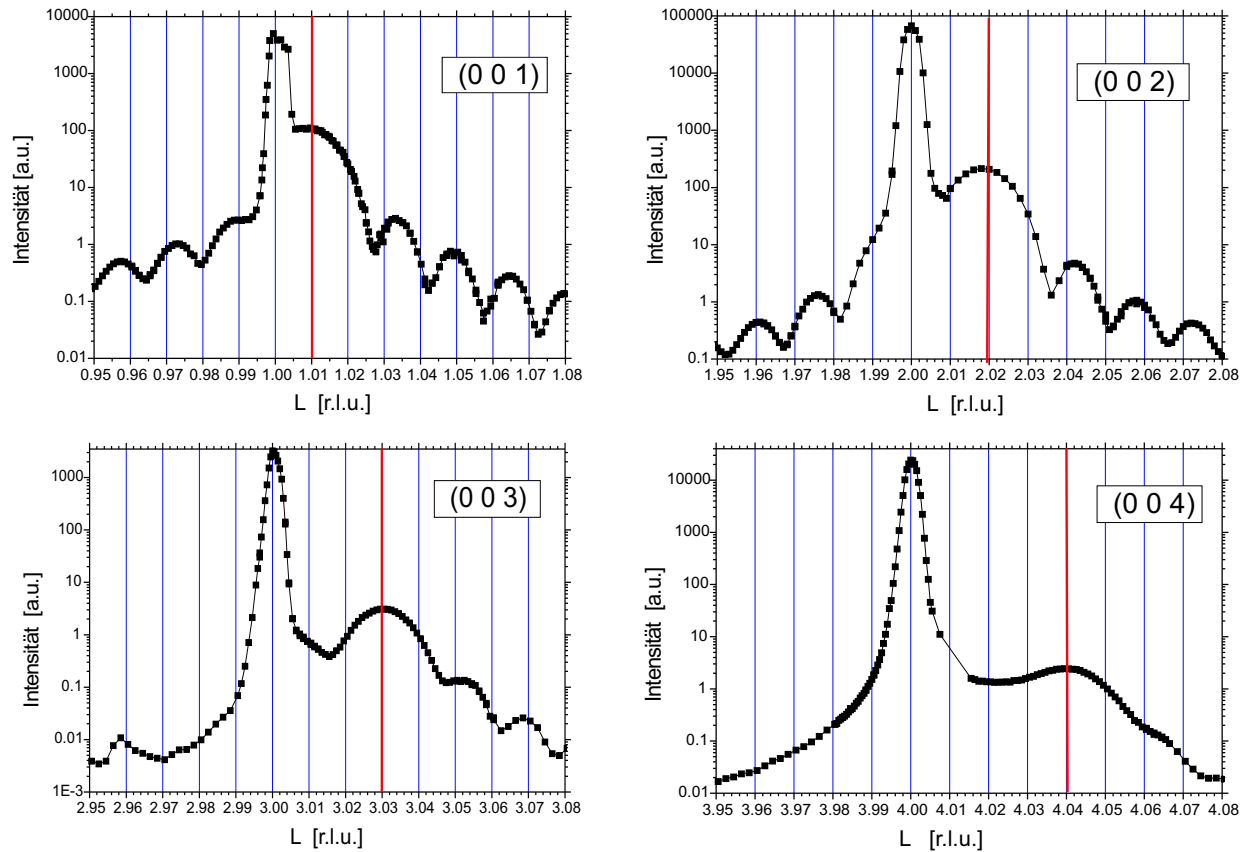


Abbildung 7.16: Streuintensitätsmessungen entlang des spekulären, reziproken Gitterstabes ($H = K = 0.000 r.l.u.$) in der Nähe der $(0,0,L')$ -Bragg-Reflexe ($L'=1,\dots,4$) des 25 nm-Filmes (Zentralpeak) und des Substrats. Die starken Peaks bei ganzzahligen L -Werten sind die Substrat-Reflexe und die breiteren Maxima beim L -Wert $L=1.010, 2.020, 3.030$ bzw. 4.040 (in $r.l.u.$). stammen vom Manganit-Film.

Wegen deren konstantem, von L' unabhängigem Abstand zum Zentralpeak von $\Delta H, \Delta K = 0.017 r.l.u.$ (rote Linie) bzw. von deren doppeltem Wert (grüne Linie) werden sie entsprechend Kapitel 5.3.3 als Satellitenpeaks 1. bzw. 2. Ordnung bezeichnet. Die Peaks stammen von einer (im Vergleich zur Gitterkonstanten) langwelligen, periodischen Strukturmodulation (Elektronendichtemodulation).

Die Dimensionalität der Strukturmodulation kann man anhand der zweidimensionalen Mappe in der H - K -Ebene auf Höhe des $(0,0,4)$ -Film-Reflexes ($L=4.040 r.l.u.$) in Abbildung 7.19 erkennen. Ausgehend vom Zentralpeak ($H=K=0 r.l.u.$) findet man nur Satellitenpeaks entlang der $[1, 0, 0]$ - oder $[0, 1, 0]$ -Richtung, jedoch keine in den Diagonalrichtungen. Dies schließt eine zwei- oder dreidimensionale Strukturmodulation aus.²² Man muss daher von mindestens zwei Domänen mit einer eindimensionalen Strukturmodulation ausgehen, bei denen der Modulationswellenvektor entlang der $[1, 0, 0]$ - bzw. $[0, 1, 0]$ -Richtung verläuft und deren Modulationsamplitudenvektor eine Komponente in Richtung der Oberflächennorma-

²²Es wurden ebenso keine Evidenzen für Satellitenpeaks mit anderen L -Werten in der Nähe der $(0,0,L')$ -Reflexe gefunden.

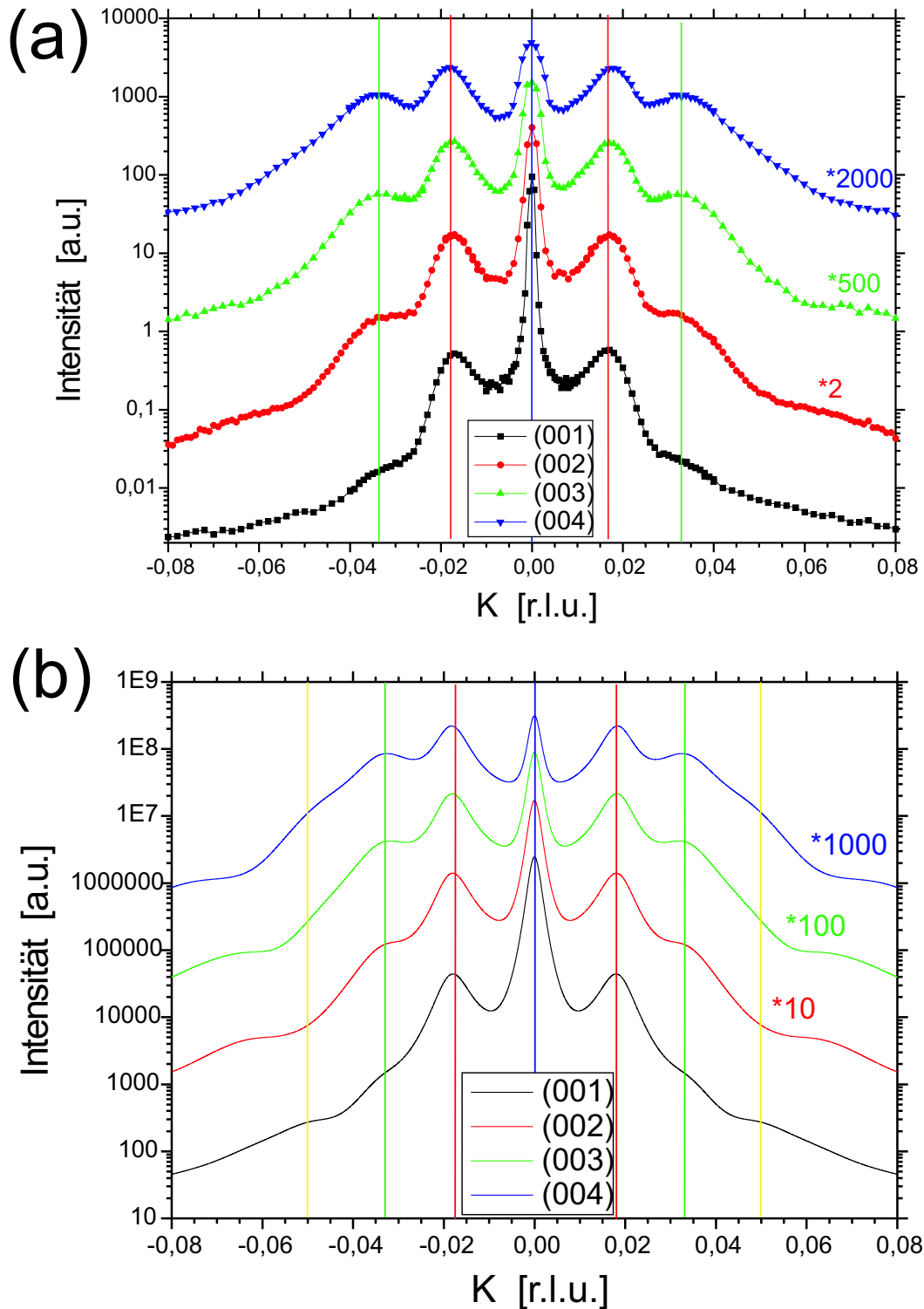


Abbildung 7.17: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) modellierten Transversalscans (K-Scans) an den $(0,0,L')$ -Bragg-Positionen ($L'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=0.000\text{r.l.u.}$ (für alle Reflexe) und $L=1.010, 2.020, 3.030$ bzw. 4.040 (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(0,0,1)$, ..., $(0,0,4)$ gemessen. Die verwendeten Parameter für das Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung sind in Tabelle 7.2 angegeben.

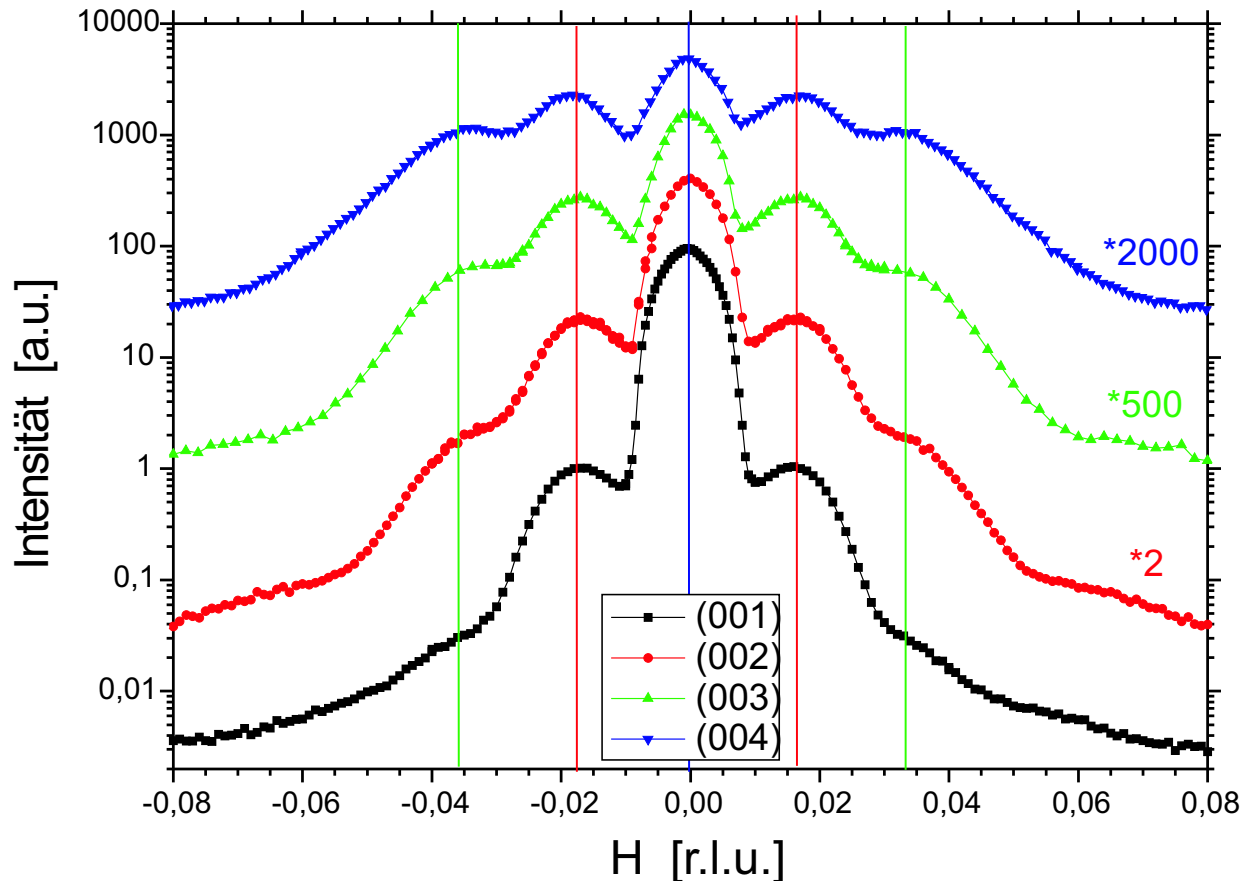


Abbildung 7.18: Transversalscans (H-Scans) an den $(0,0,L_0)$ -Bragg-Reflexen ($L'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die H-Scans wurden an den Positionen $K=0.000$ r.l.u. (für alle Reflexe) und $L=1.010, 2.020, 3.030$ bzw. 4.040 (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(0,0,1), \dots, (0,0,4)$ gemessen.

len (z-Richtung) hat.

Vier spekuläre Bragg-Reflexe sind zu wenig Information, um Ursache und Aussehen der Strukturmodulation klären zu können. Wegen des experimentellen Setups und der verwendeten Wellenlängen war es nicht möglich, weitere Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung zu messen. Deshalb wurde durch Studium von Film-Reflexen mit in-plane-Komponenten und durch Vergleiche mit out-of-plane Reflexen von Filmen anderer Dicke die mittlere Filmstruktur ermittelt (siehe Kapitel 7.1).

Da zumindest die Filme LSM_F3 bis LSM_F7 die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Substrat SrTiO_3 mit der Orientierung $(0,0,1)$ haben, sowie unter gleichen Bedingungen gewachsen wurden, und sich allein in ihrer Filmdicke voneinander unterscheiden, kann man davon ausgehen, dass der prinzipielle Strukturaufbau dieser Filme — zumindest bei Filmen ähnlicher Dicke — einander entsprechen. Während beim 10nm-Film nur Modulation-Peaks erster Ordnung beobachtet wurden, findet man beim 50nm- und insbesondere beim 75nm-

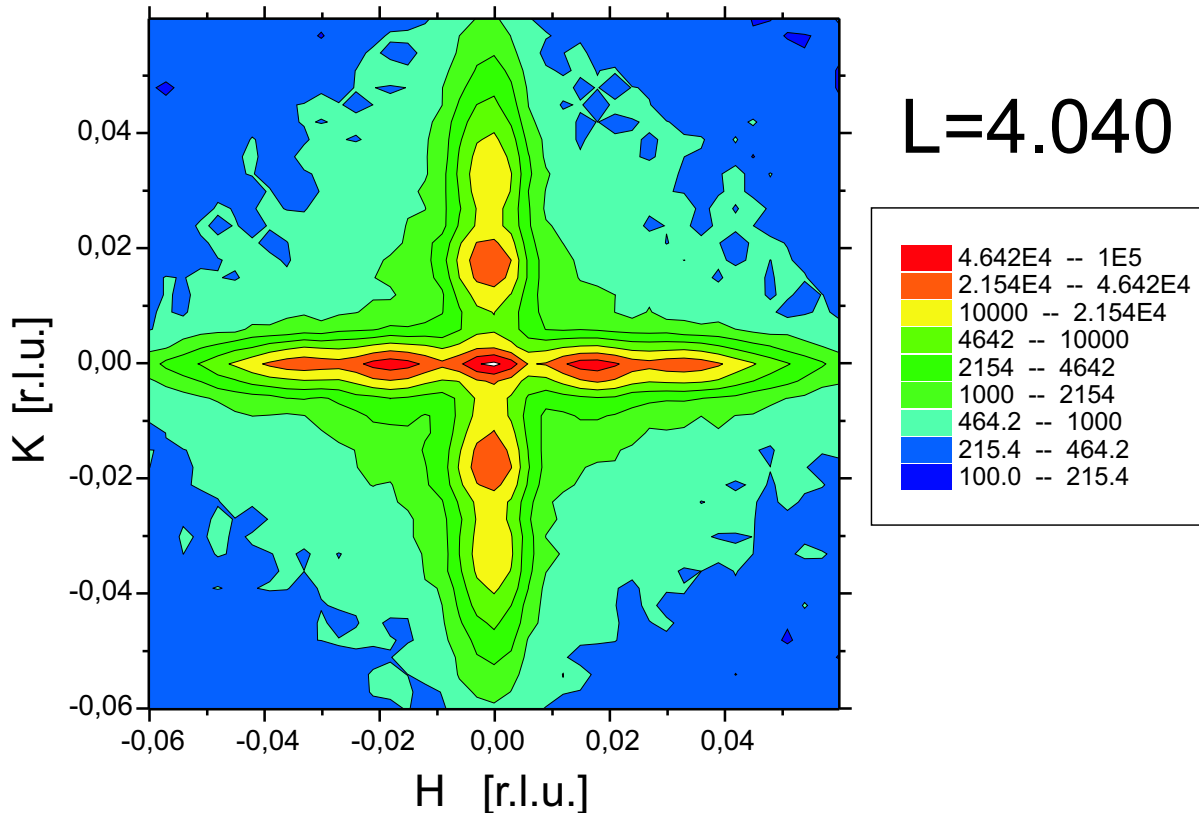


Abbildung 7.19: Intensitätsverteilung in der H-K-Ebene des (0,0,4)-Film-Bragg-Reflexes ($L=4.040$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6.

Film Anzeichen der Zwillingspeaks, so dass man beim 25nm-Film neben den Satellitenpeaks auch Zwillingspeaks erwarten kann. Diese Vermutung wird durch die Reflexe mit in-plane Komponenten bestätigt (siehe folgende Abschnitte).

Entsprechend dem im Vorgriff zu diesen Beobachtungen bereits im Kapitel 5.3.3 vorgestellten Modell findet man bei diesem Film eine fast-periodische Anordnung von Zwillingsdomänen. Diese führt bei den out-of-plane Reflexen mit kleinen L' -Werten hauptsächlich zu Satellitenpeaks zu den Zentralpeaks und bei größeren L -Werten aufgrund der zur kubischen Referenz verkippten Gitterebenen der Zwillings-Domänen zu Zwillingspeaks (Seitenpeaks). Bei einer Anpassung der Parameter des Modells zu den Messdaten erhält man (siehe Kapitel 7.1) in der out-of-plane Richtung für den 25nm Film LSM_F6 die Parameter $L_0 = 24.6EZ$, $\Delta L = 6.52EZ$, $slope_z = 0.0065$ ($A=20$, $sig=3.88$, $\Phi_z = 0.37^\circ$).

Beim Vergleich der Streuintensitätsprofile (siehe Abbildung 7.17) findet man gute Übereinstimmung zwischen den Messdaten und dem Modell insbesondere in der Nähe der Satellitenpeaks 1. und 2. Ordnung. Abweichungen sind insbesondere beim Zentralpeak und an den Flanken der Satellitenpeaks 2. Ordnung bzw. der Zwillingspeaks festzustellen. Für die Abweichungen gibt es mehrere Gründe:

Einerseits führt die Art und Weise der numerischen Berechnung der Intensitätsprofile zu starken Laue-Oszillationen in der Nähe des Zentralpeaks (in K-Richtung), denn die Ränder des bei der Berechnung betrachteten Systems wurden scharf gewählt (festes und endliches $Nmax$). Andererseits muss man beim gemessenen Zentralpeak berücksichtigen, dass zwei Domäentypen mit Modulationswellenvektoren in $[1, 0, 0]$ - und $[0, 1, 0]$ -Richtung zu der Streuintensität beitragen. Zusätzlich gibt es Beiträge durch den reziproken Gitterstab des Substrates, sowie durch kohärente Interferenzen des Substrates mit dem Film.

Die Differenzen zwischen den simulierten und gemessenen Intensitäten an den Flanken der Satellitenpeaks 2. Ordnung bzw. der Zwillingspeaks rühren daher, dass bei der Berechnung von einem homogenen Film ausgegangen wird, bei dem für alle seine Bereiche ein Parametersatz genügt. Jedoch sind lange Zwillingsdomänen mit großen Zwillingswinkeln Φ direkt an der Substrat-Grenzfläche unwahrscheinlich, da dies an der Grenzfläche zu großen Verspannungen führen würde aufgrund sich stark ändernder Bindungslängen. TEM- und Diffraktion-Kontrastbild-Mikroskopie-Messungen von Lebedev et al. [23] konnten auch zeigen, dass die Filme direkt an der Grenzfläche nahezu eine kubische Struktur ähnlich der des Substrats aufweisen und dass die periodische Zwillingsdomänenanordnung nur bei den dickeren Filmen (50nm, 100nm) und erst bei den Abständen zur Grenzfläche zu beobachten ist, welche größer als 10nm sind. Auch bei der Erklärung des Modells von periodischen Zwillingsdomänenanordnungen wurde von strukturellen Verspannungen mit den darunterliegenden Lagen ausgegangen. Verbesserte Modelle zur Berechnung der Intensitätsverteilungen, welche eine Abhängigkeit der Modellparameter vom Abstand zur Grenzfläche berücksichtigen, konnten aufgrund der dazu nötigen, erheblich längeren Rechenzeiten nicht realisiert werden.

Des Weiteren erklärt das Zwillingsmodell auch qualitativ die Abnahme des Kontrastes der Laue-Oszillationen mit zunehmenden Miller Indizes L' in der Nähe der spekulären $(0,0,L')$ -Reflexe (siehe Abbildung 7.16): Da der Großteil der Intensität der $(0,0,L')$ -Reflexe in der Nähe der Zwillingspositionen liegt, nimmt die Intensität an der Position des Zentralpeaks mit zunehmenden L' -Werten ab und mit ihm linear proportional die Intensität der Laue-Oszillation auf dem spekulären reziproken Gitterstab. Weil jedoch der Untergrund vom reziproken Gitterstab des Substrates kaum abnimmt, verschwindet der Kontrast der Laue-Oszillationen.

In-plane Reflexe

Während die Satellitenpeaks der $(0,0,L')$ -Reflexe wegen der Beziehung $I_{Sat. 1.Ord} \propto |\vec{Q} \cdot \vec{u}|^2$ Informationen über die Positionsabweichung \vec{u} (Modulationsamplitude) senkrecht zur Oberflächennormalen liefern, erhält man Auskunft über die anderen Komponenten von \vec{u} , falls der (H',K',L') -Reflex in-plane-Komponenten (d.h. $H',K' \neq 0$) besitzt. Insbesondere aus den

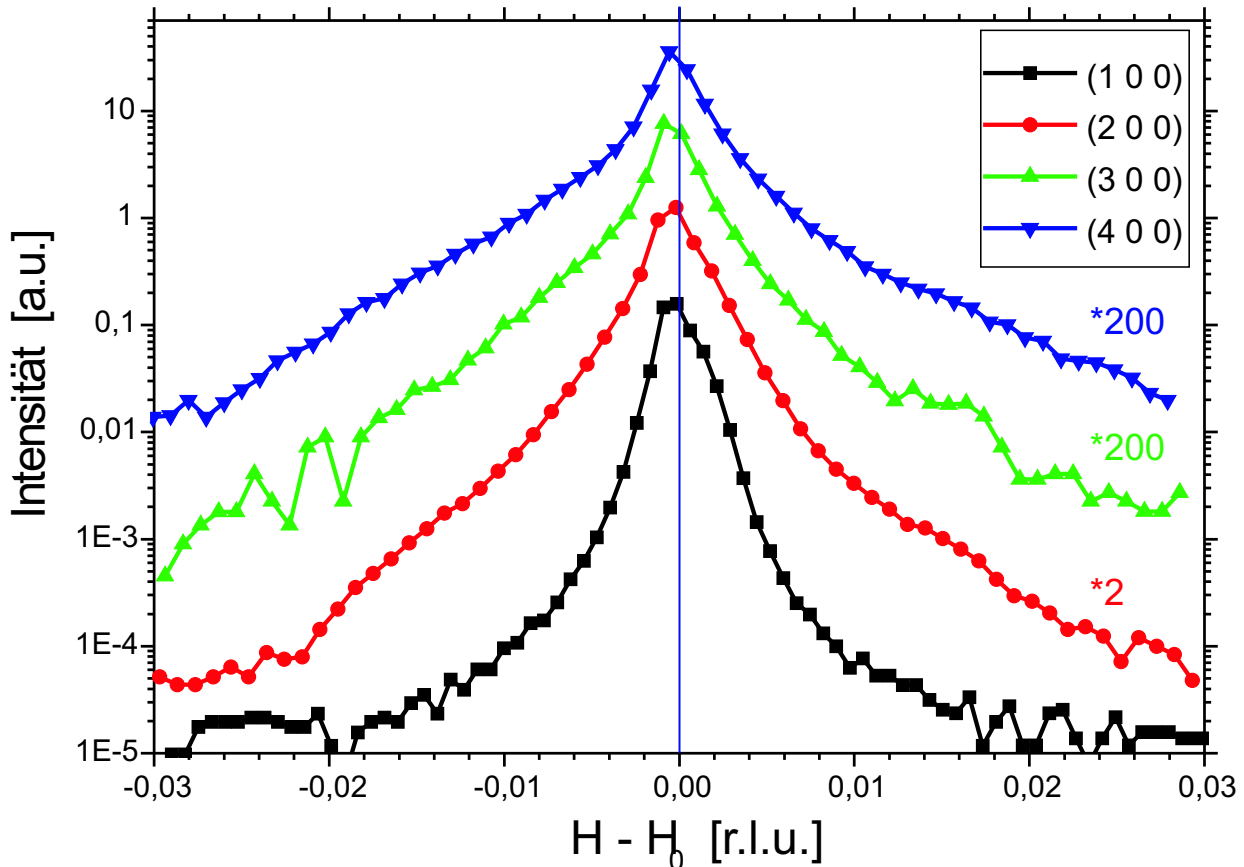


Abbildung 7.20: Longitudinalscans (H-Scans) an den $(H',0,0)$ -Bragg-Positionen ($H'=1,\dots,4$) des 25 nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die H-Scans wurden an der Position $K=0.000$ r.l.u. (für alle Reflexe) und um die Werte $H=1.000$, 2.000 , 3.000 bzw. 4.000 (in [r.l.u.]) entsprechend den Reflexen $(1,0,0)$, ..., $(4,0,0)$ gemessen.

Reflexen $(H',0,0)$ bzw. $(0,K',0)$ kann man - wegen der fehlenden Beiträge der anderen beiden Komponenten von \vec{Q} - mit Hilfe von H- und K-Scans am einfachsten die Werte der zum Modulationswellenvektor longitudinalen und in-plane transversalen Komponenten von \vec{u} bestimmen.

Aus den zum \vec{Q} -Vektor der $(H',0,0)$ -Reflexe senkrechten in-plane Messungen (K-Scans) kann die transversale in-plane Komponente von \vec{u} bestimmt werden. Bei der Anpassung der Messdaten mit dem Zwillingsmodell (siehe Abbildung 7.21) kann man nur den Parameter slope_y neu gewinnen. Die Parameter L_0 und ΔL (bzw. A und σ) müssen wegen Gleichung (5.96) in beiden Fällen die gleichen Werte annehmen und wurden bereits in den Messungen der Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung bestimmt. Für die Projektion des Zwillingswinkels in in-plane Richtung findet man bei Raumtemperatur den Parameter $\text{slope}_y = 0.0090$ ($\Phi_y = 0.52^\circ$).

Mit Hilfe der H-Scans (siehe Abbildung 7.20) an diesen Reflexen könnte man die Longitudinal-Komponenten bestimmen. Jedoch findet man bei den Messungen keine Evidenzen

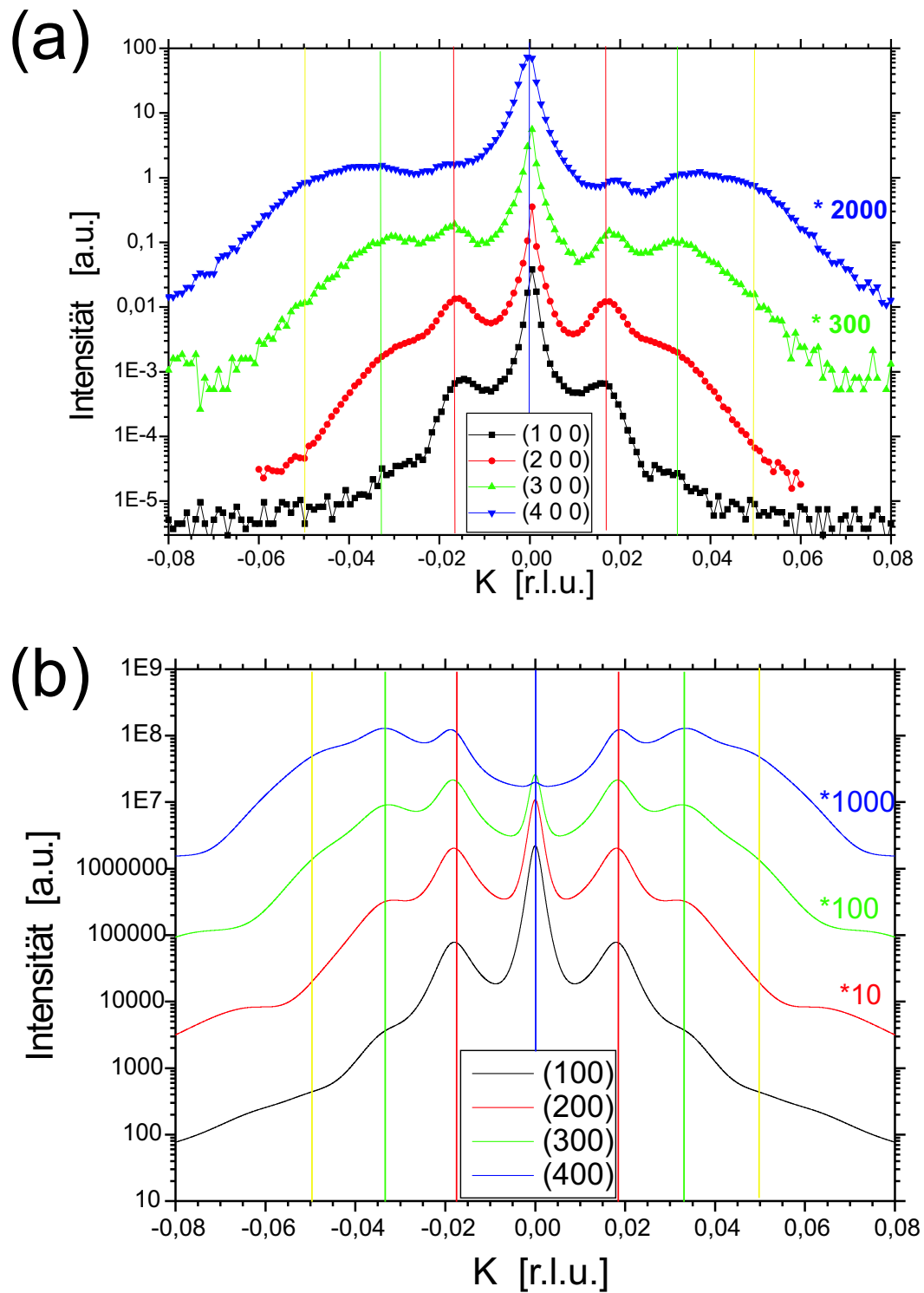


Abbildung 7.21: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den in-plane Bragg-Reflexen $(H',0,0)$ ($H'=1,\dots,4$) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=1.000, 2.000, 3.000$ bzw. 4.000 (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(1,0,0), \dots, (4,0,0)$ gemessen. Zur Anpassung der berechneten Kurven an die experimentell bestimmten Kurven wurden (wie bei den übrigen Scans des 25nm Films bei Raumtemperatur) entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parameter ($L_0, \Delta L$), der Parameter $\text{slope}_y=0.0090$ verwendet.

für einen Satellitenpeak. Das bestätigt die Annahme für das in Kapitel 5.3.3 eingeführte Modell, dass die Modulationsamplitude nur transversale Beiträge aufweist.

Für eine quantitative Auswertung der Messergebnisse der in-plane-Reflexe muss man bedenken, dass auf der \vec{Q} -Position des zentralen Filmpeaks zusätzlich auch Beiträge von den Zwillingsdomänen mit anderer Orientierung und von dem Substrat-Reflex hinzukommen, so dass ein Fit des Modells auf die Intensitätsverteilung wegen des Substrat-Reflexes und der Domänen für die Position des Zentralpeaks noch weniger möglich ist als bei den out-of-plane Reflexen $(0,0,L')$. Weitere Probleme für einen Fit der in-plane-Reflexe hätte der bei kleinen Ein- und Ausfallswinkeln stark variierende Transmissionsfaktor machen können. Da aber sowohl innerhalb des gemessenen Scans Ein- und Ausfallswinkel konstant blieben, als auch die im Modell zu erwartenden Satellitenpeak-Positionen wegen der sehr geringen Gitterfehlorientierung alle den gleichen Ein- und Ausfallswinkel haben, kann beim Fit der Einfluss der Transmissionsfunktion vernachlässigt werden, denn sie skaliert bei allen Peaks mit dem gleichen Faktor. Aus Gründen der geringen Intensität bei Messungen unter streifenden Einfall wurden die Ein- und Ausgangsblenden weit geöffnet. Wegen der großen, horizontalen Strahldivergenz der Wiggler-Beamline W1, sowie der notwendigen zusätzlichen Berücksichtigung des Transmissionsfaktors bei kleinen Ein- und Ausfallswinkeln konnten die Peakpositionen der in-plane-Reflexe $(H',0,0)$ bzw. $(0,K',0)$ senkrecht zur Oberfläche (d.h. in L-Richtung) bei diesen Experimenten nicht bestimmt werden, da bei den Scans über einen großen L-Bereich integriert wurde. Entsprechend dem Zwillingsmodell für triklone Gitter in Kapitel 5.1.3 würde man für unterschiedliche Zwillingsdomänenpaar-Typen der Filme unterschiedliche L-Werte erwarten. Diese Information aber kann man bei Betrachtung von mehreren „gemischten“ Reflexen (H',K',L') mit in-plane und out-of-plane Komponenten gewonnen werden.

Gemischte Reflexe (H',K',L')

Um die Achsenlängen und Winkel der reziproken Einheitszelle einer Film-domäne und ihre Orientierung zum Substratgitter zu bestimmen, benötigt man Reflexe, welche Komponenten in in-plane und out-of-plane Richtung haben. Bei den Messungen hatte es sich herausgestellt, dass es notwendig war, zweidimensionale Mappen in der H-L- bzw. K-L-Ebene zu messen, da man ansonsten häufig anstatt Intensitätsmaxima nur scharfe Grate einer Intensitätsverteilung zentriert hatte.

Als beste Vorgehensweise beim Messen der gemischten Reflexe (H',K',L') (H' oder K' , $L' \in \mathbb{Z} \neq 0$) stellte sich Folgendes heraus: Zuerst wurde nach dem entsprechenden Substrat-Reflex gesucht und auf diesen zentriert. Von diesem wurde ein L-Scan entlang dessen reziprokem Gitterstabs durchgeführt. Da der Film im Mittel epitaktisch und pseudomorph auf dem Substrat wächst, findet man auf dem reziproken Gitterstab des Substrats auch den

zentralen Filmpeak. Dieser wurde ebenfalls zentriert und von dort aus wurden die H-L- und K-L-Mappen gemessen.²³ Mappen in der H-K-Ebene waren nicht notwendig, da alle gefundenen Reflexe entweder die gleichen H-Werte oder die gleichen K-Werte wie der Zentralpeak hatten.

Die Abbildungen 7.22, 7.23 und 7.24 zeigen die K-L-Ebenen von verschiedenen $(H',0,L')$ -Reflexen an der H-Position der zentralen Filmpeaks.²⁴ Die schwarzen Bereiche in der Nähe des Substrat-Peaks wurden zum Schutz des verwendeten Detektors ausgespart, da man während des verwendeten Makros zusätzliche Absorber nicht automatisch ein- oder ausfahren konnte. Die erste der drei Abbildungen soll die Abhängigkeit der Reflexe in der K-L-Ebene mit verändertem H' , und die beiden anderen Abbildungen in Abhängigkeit eines sich ändernden L' -Wertes zeigen. Die gezeichneten schwarzen, horizontalen Linien in den 2D-Mappen sollen darstellen, bei welchen L-Werten (aufgrund all dieser Bilder) die Zwillingdomänenpaare zu erwarten sind. Oft ist es aufgrund eines einzelnen Mesh-Scans nicht ersichtlich, dass bei dem gezeichneten L-Wert ein Zwillingdomänenpaar sein soll (weil z.B. der L-Wert zu dicht am Substrat liegt oder weil keine Satelliten- oder Zwillingpeaks zu sehen sind), aber im Überblick von allen neun K-L-Mesh-Scans und den K-Linienscans der spekulären Reflexe wird der Zusammenhang ersichtlich. Zur Verdeutlichung sind neben den 2D-Mappen in einer Skizze die \vec{Q} -Positionen der Zwillingpeaks als blaue Kreise skizziert.²⁵ Zur Orientierung sind in der Skizze zusätzlich eine vertikale Achse (L -Achse), die den Verlauf des reziproken Gitterstabes von Substrat und Film-Zentralpeak darstellt, sowie eine lange (K -Achse) und eine kurze horizontale Achse eingezeichnet, welche die L-Positionen des Substrat-Reflexes bzw. die des $(0,0,L')$ -Film-Reflexes beschreiben sollen.

Der L-Position der Satellitenpeaks vom $(0,0,3)$ -Bragg-Reflex liegt bei $L=3.030r.l.u.$. Bei den anderen $(H',0,3)$ -Bragg-Reflexen spalten sich die L-Positionen der Satelliten- bzw. Zwillingpeaks in zwei verschiedenen Werten auf, deren Separation linear mit H' zunimmt (siehe Abbildung 7.22), wobei die Peaks mit größerem L-Wert $((-1,0,3): L=3.037r.l.u., (-2,0,3): L=3.044r.l.u., (-3,0,3): L=3.051r.l.u.)$ leichter zu sehen sind, da die zu beobachtenden Satellitenpeaks/Zwillingpeaks weiter vom Zentralpeak entfernt sind als bei den Peaks mit kleinerem L-Wert $((-1,0,3): L=3.023r.l.u., (-2,0,3): L=3.016r.l.u., (-3,0,3): L=3.009r.l.u.)$. Bei kleinem L-Wert sind die Satelliten häufig nur schwach über den Flanken des Substrat-Reflexes zu erkennen (siehe $(-3,0,3): L=3.009r.l.u.)$ bzw., wie beim $(-2,0,3)$ -Reflex ($L=3.016r.l.u.$), keine Satellitenreflexe zu sehen. Man findet aber die Positionen anhand des Intensitätsmaxi-

²³Zentrierungen mit Linienscans von der Zentralpeak-Position aus hatten anders als bei den Scans der rein out-of-plane Reflexe nicht automatisch zu den Positionen aller Satelliten- und Zwillingpeaks geführt.

²⁴Die (H,K,L) -Werte der Scans wurden nach den Messungen so kalibriert, dass der nächst-liegende Substrat-Peak auf ganzzahligen (H,K,L) liegt.

²⁵In den Abbildungen sollen die schwarzen Linien in den Mesh-Scans auf gleicher Höhe wie die blauen Kreise in der Skizze liegen.

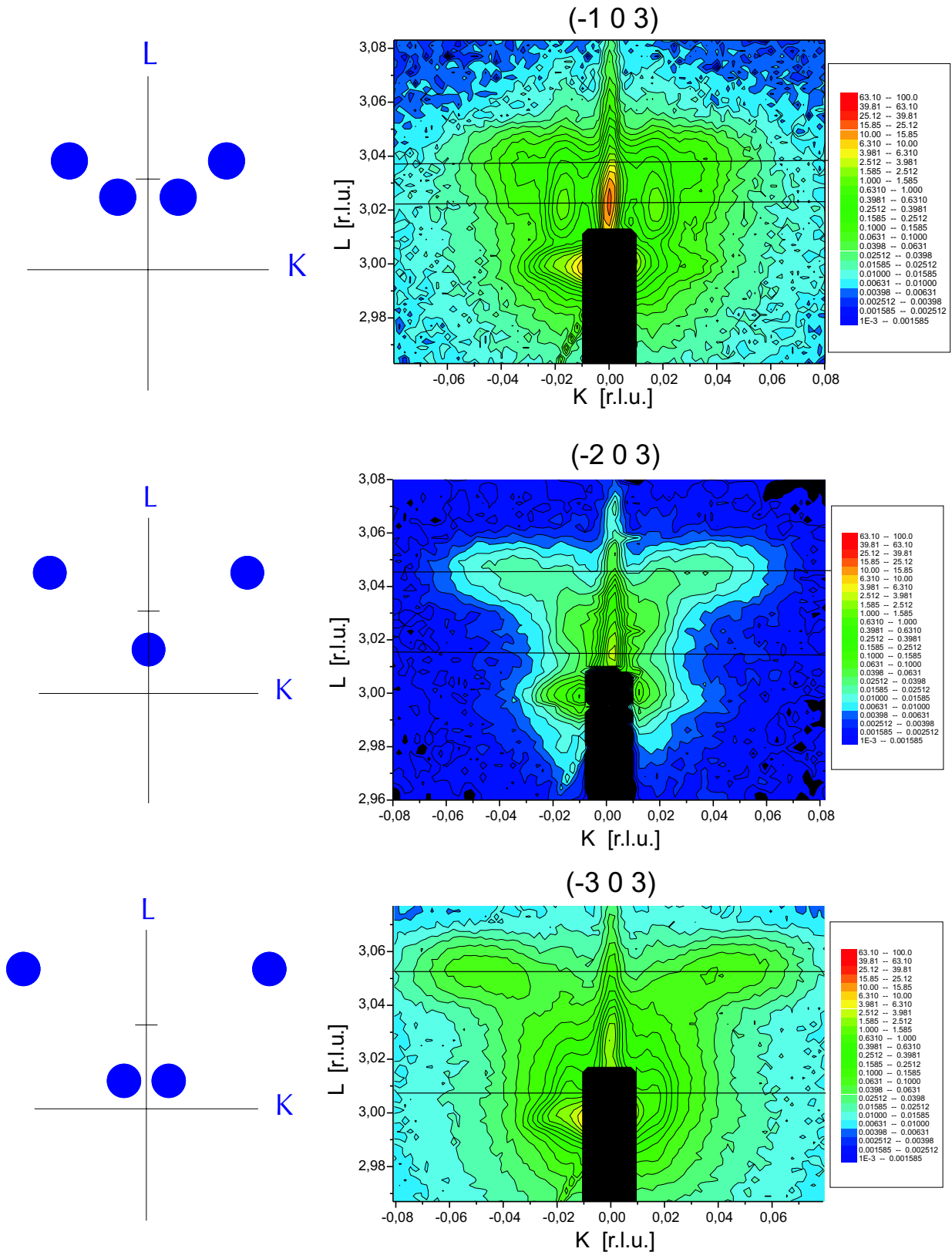


Abbildung 7.22: Intensitätsverteilung in der K - L -Ebene der $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ und $(-3,0,3)$ -Film-Bragg-Reflexe ($H=0.000$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6

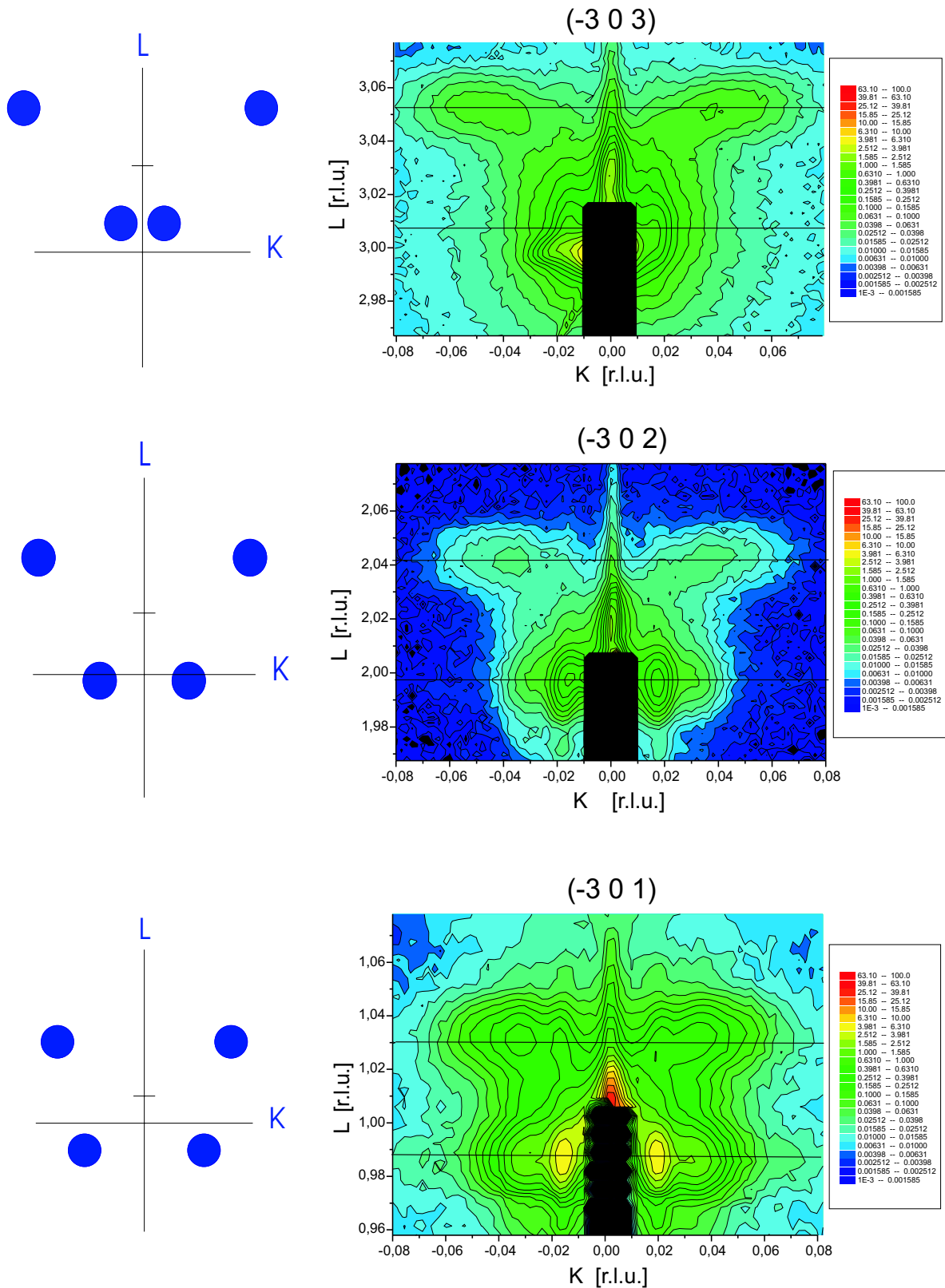


Abbildung 7.23: Intensitätsverteilung in der K - L -Ebene der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Film-Bragg-Reflexe ($H=0.000$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6

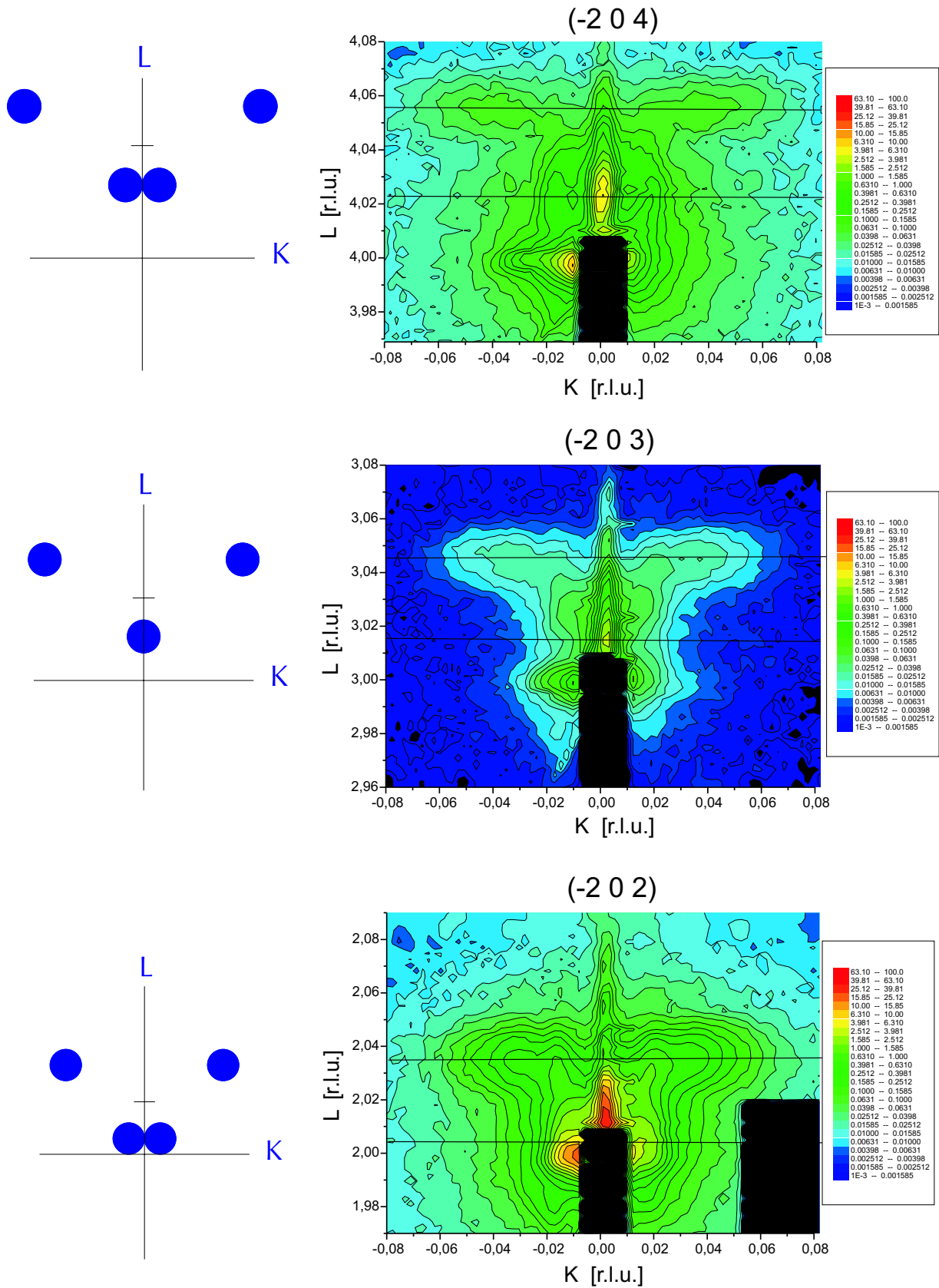


Abbildung 7.24: Intensitätsverteilung in der K - L -Ebene der $(-2,0,4)$, $(-2,0,3)$ und $(-2,0,2)$ -Film-Bragg-Reflexe ($H=0.000$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6

mums des Zentralpeaks. Die Intensitätsverteilung in der Nähe des Substrats ($L=3.000r.l.u.$) stammt von der Mosaik-Verteilung des Substrats. Die vom Substrat ausgehende, diagonal zu kleinerem K und L verlaufende, linienförmige Intensitätsverteilung ist wahrscheinlich der „Analysatorstreak“ [92] aufgrund der relativ offenen Detektorblenden.

Die L' -Abhängigkeit der Satelliten- bzw. Zwillingsspeaks in K -Richtung ist in den Abbildungen 7.24 und 7.23 zu sehen: Der Abstand in L der beiden Zwillingssdomänenpaare bleibt bei variierenden L' -Werten konstant, doch verschieben sie sich mit kleinerem L' -Wert näher zum Substrat hin, so dass ein Domänenpaar kleinere L -Werte haben kann als das Substrat (wie z.B. beim $(-1,0,3)$ -Reflex). Generell kann man für die Domänen in der K - L -Ebene in Abhängigkeit ihrer pseudo-kubischen Miller-Indizes (H',K',L') eine Formel für ihre L -Position angeben: $L = 1.010 \cdot L' \pm 0.007 \cdot H'$. Für die Domänen in der H - L -Ebene gilt die analoge Formel, nur dass man H' mit K' vertauscht. Die fehlende H' -Abhängigkeit von den Zwillingssdomänen in den H - L -Ebenen kann man anhand der Abbildungen 7.31, 7.32 und 7.36 erkennen.

Wie man im Vergleich der beiden Abbildungen 7.29 und ?? beobachten kann, ähneln sich die beiden Intensitätsverteilungen in K -Richtung (bei großem L - und bei kleinem L -Wert) um so mehr, je kleiner der Absolutwert des Miller-Indizes L' ist. Diese Relation lässt sich anhand der Gleichung 5.96 einfach feststellen:

Die Korrelationsfunktion berechnet sich durch Aufsummieren der Korrelationswahrscheinlichkeiten $prob(m, j)$ multipliziert mit dem Phasenfaktor $e^{i2\pi(H' slope_y \pm L' slope_z)j}$, wobei der Absolutwert von $H' slope_y \pm L' slope_z$ dem Abstand des Zwillingsspeaks (in $[r.l.u.]$) vom Zentralpeak (in K -Richtung) entspricht, falls H' und L' die pseudo-kubischen Miller-Indizes sind. Da für die bedingte Wahrscheinlichkeit die Symmetrie-Beziehung $\lambda_{n,\uparrow} = \lambda_{-n,\downarrow}$ gilt, spielt das Vorzeichen des Exponenten im Phasenfaktor keine Rolle. Die Wahl des Vorzeichens für „ \pm “ hängt davon ab, ob damit die Intensitätsverteilung von (H',K',L') bei großem L -Wert bzw. bei kleinem L -Wert, je nach Wahl des Zwillingindividuenpaares, beschrieben werden soll. Der Unterschied zwischen den beiden Phasenfaktoren (d.h. für großem bzw. kleinem L -Wert) und damit der Intensitätsverteilung in K -Richtung ist um so geringer, je kleiner $|L'|$ ist.

Die Tatsache, dass sich bei allen Bragg-Reflexen (H',K',L') ($L'>0$) die Zwillingsspeak-Position des Domänenpaares mit dem größeren L -Wert weiter vom Zentralpeak entfernt liegt als dasjenige mit kleinerem L -Wert²⁶, liegt an der Form der pseudo-kubischen Einheitszelle: Es gibt einen Eckpunkt der pseudo-kubischen Einheitszelle, an dem **alle** Winkel zwischen den Zellachsen größer als 90° sind. Hätten die pseudo-kubischen Einheitszellen stattdessen

²⁶Eine schematische Übersicht der Zwillingsspeak-Position findet man in Abbildung 5.11, allerdings beziehen sich in jener Abbildung die Einheiten $[r.l.u.]$ nicht auf das kubische Substrat sondern auf das pseudo-kubische Gitter des Films.

einen Eckpunkt mit Zellwinkeln, welche alle kleiner als 90° wären, so lägen die Zwillingspeaks des Domänenpaares mit größerem L-Wert näher am Zentralpeak als die mit kleinerem L-Wert.

Die Abbildungen 7.25-7.30 zeigen einen Vergleich der gemessenen mit dem aus dem Modell berechneten Intensitätsverteilungen. Die Positionen der Satellitenreflexe der 1., 2. oder 3. Ordnung sind bei den gemessenen Scans durch vertikale Balken in roter, grüner oder gelber Farbe gezeichnet. Die Position des Zentralpeaks ist mit einer blauen vertikalen Linie gekennzeichnet.

Dass die (fast-)periodische Strukturmodulation keine zum Modulationswellenvektor longitudinale Amplituden-Komponente hat, wie bei den Messungen unter streifendem Einfall beobachtet. Dies hat zur Folge, dass die Intensitätsverteilung der Satelliten- bzw. Zwillingspeaks entlang der H-Scans der $(H',0,3)$ -Reflexe sich mit H' nicht ändert. Abbildung 7.31 und 7.32 zeigen völlig identische Intensitätsprofile.²⁷ Zur Vollständigkeit werden auch die H-Scans der $(-3,0,L')$ -Reflexe gezeigt (Abbildung 7.33 und 7.34), welche genau das gleiche Profil (bis auf den Zentralpeak) wie die H-Scans der $(0,0,L')$ -Reflexe besitzen (siehe Abbildung 7.18).

Um auszuschließen, dass obige Beobachtungen nur aufgrund hoher Symmetrierichtungen gemacht wurden, sind noch eine Reihe von Reflexen mit ganzzahligen, pseudo-kubischen Indizes ungleich Null (siehe Abbildungen 7.35 und 7.36), sowie zugehöriger reziproker Gitterstab (siehe Abbildung 7.40) betrachtet worden. Auch hier beobachtet man den transversalen Charakter der Modulationsamplitude: Das Aussehen der Zwillings-/Satellitenpeaks der $(H',3,3)$ -Reflexe in der H-L-Ebene ändert sich nicht mit verändertem H' -Wert, und die $(H',3,3)$ -Reflexe in der K-L-Ebene entsprechen den $(H',0,3)$ -Reflexen in der K-L-Ebene. Das heißt, soweit beobachtet, stimmen die Film-Reflexe mit ganzzahligen pseudo-kubischen Indizes im Wesentlichen mit dem Modell überein. Die (von der Substratposition ausgehenden) starken Linien, welche hauptsächlich in den K-L-Mappen zu sehen sind, sind Monochromator- und „Analysatorstreaks“ aufgrund der während der Messung offenen Blenden.²⁸

Reziproke Gitterstäbe

Der Zentralpeak scheint in jedem der Transversalscans vorhanden zu sein, obgleich er in den numerisch berechneten Intensitätsprofilen bei Film-Bragg-Reflexen mit größerem $|H' \pm L'|$

²⁷Der Zentralpeak kann andere Intensitäten haben, da verschiedene Domänen des Films mit Modulationswellenvektoren in H- und K-Richtung, sowie der reziproke Gitterstab des Substrats und Interferenzen des Substrats mit dem Film Beiträge zu dessen Intensität liefern.

²⁸Während die Messungen der $(H',3,3)$ -Reflexe im November 2001 mit offeneren Blenden und (effektiv) ohne Streublende durchgeführt wurden, sind alle anderen bisher vorgestellten Daten (außer den spekulären Reflexen) dieses Films im April 2002 mit geschlosseneren Blenden gemessen. Dies erklärt, warum die Streaks bei diesen Mappen wesentlich stärker sind als bei den vorhergehenden.

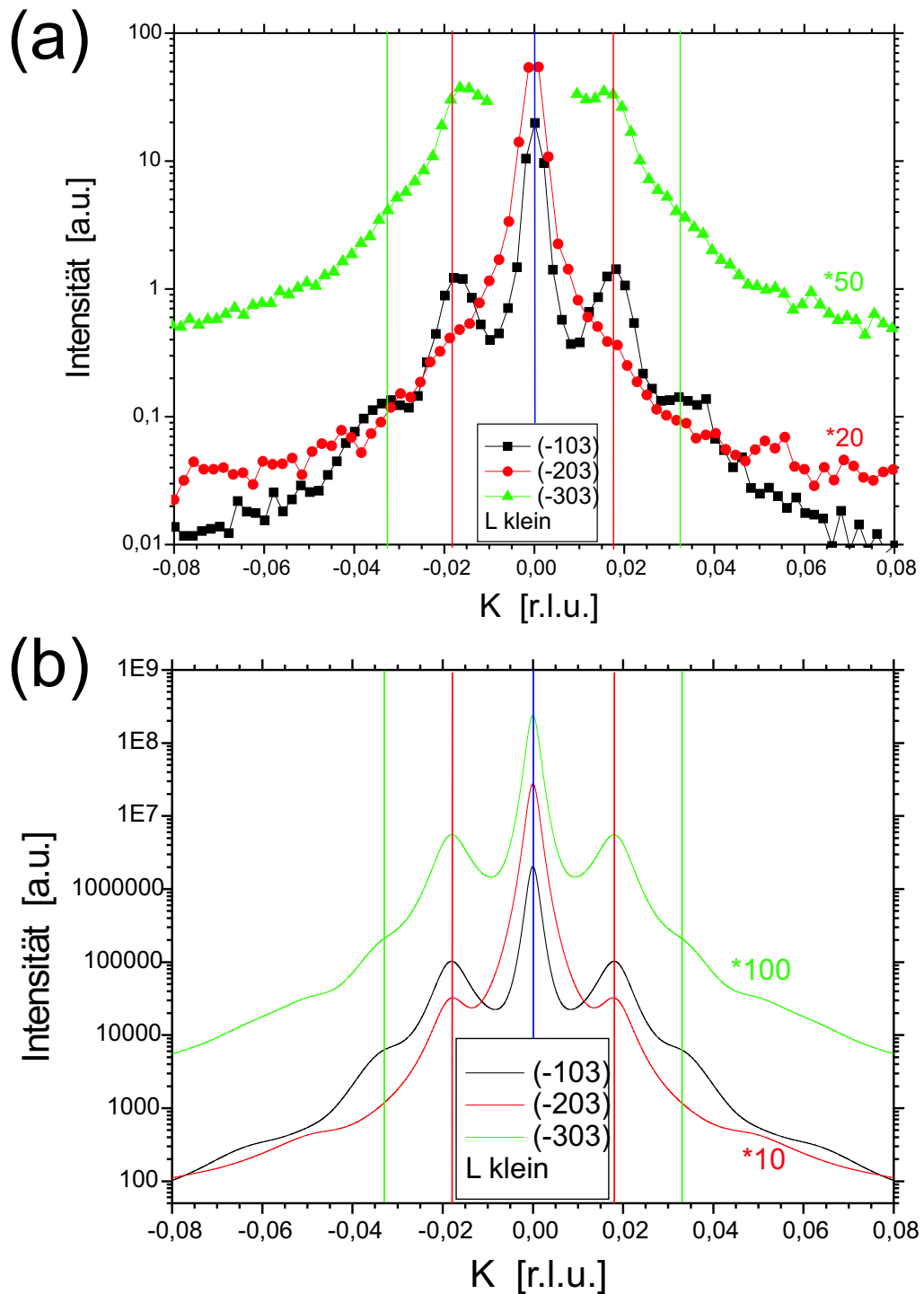


Abbildung 7.25: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(H',0,3)$ ($H'=-1,\dots,-3$) (mit den kleineren L -Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $L=3.023$ und $H=-1.000$, $L=3.015$ und $H=-2.000$, bzw. $L=3.009$ und $H=-3.000$ (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ bzw. $(-3,0,3)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.22 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

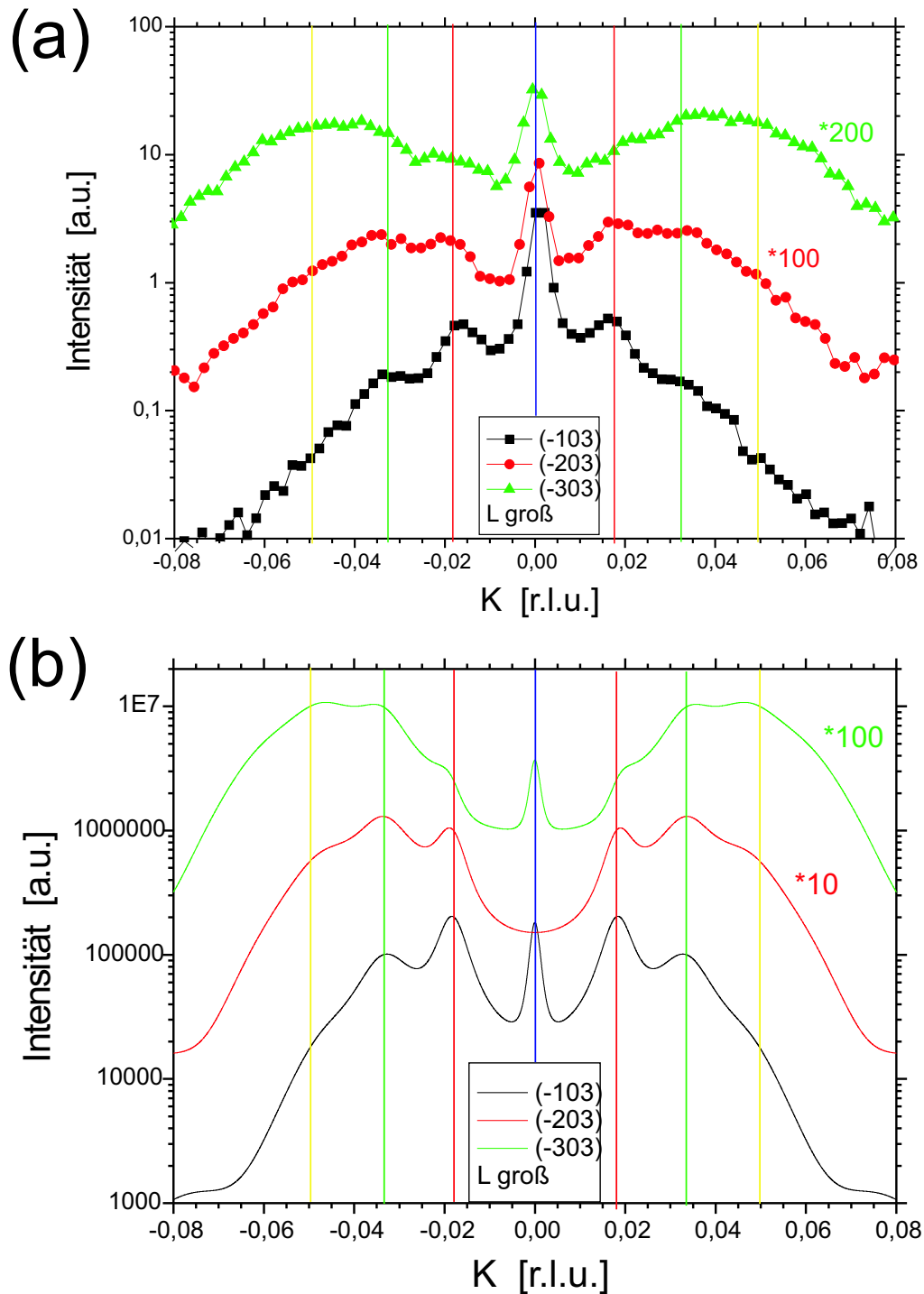


Abbildung 7.26: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(H',0,3)$ ($H'=-1,\dots,-3$) (mit den größeren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $L=3.037$ und $H=-1.000$, $L=3.045$ und $H=-2.000$, bzw. $L=3.051$ und $H=-3.000$ (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ bzw. $(-3,0,3)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.22 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern (L_0 , ΔL , slope_z), der Parameter $\text{slope}_y=0.0090$ verwendet.

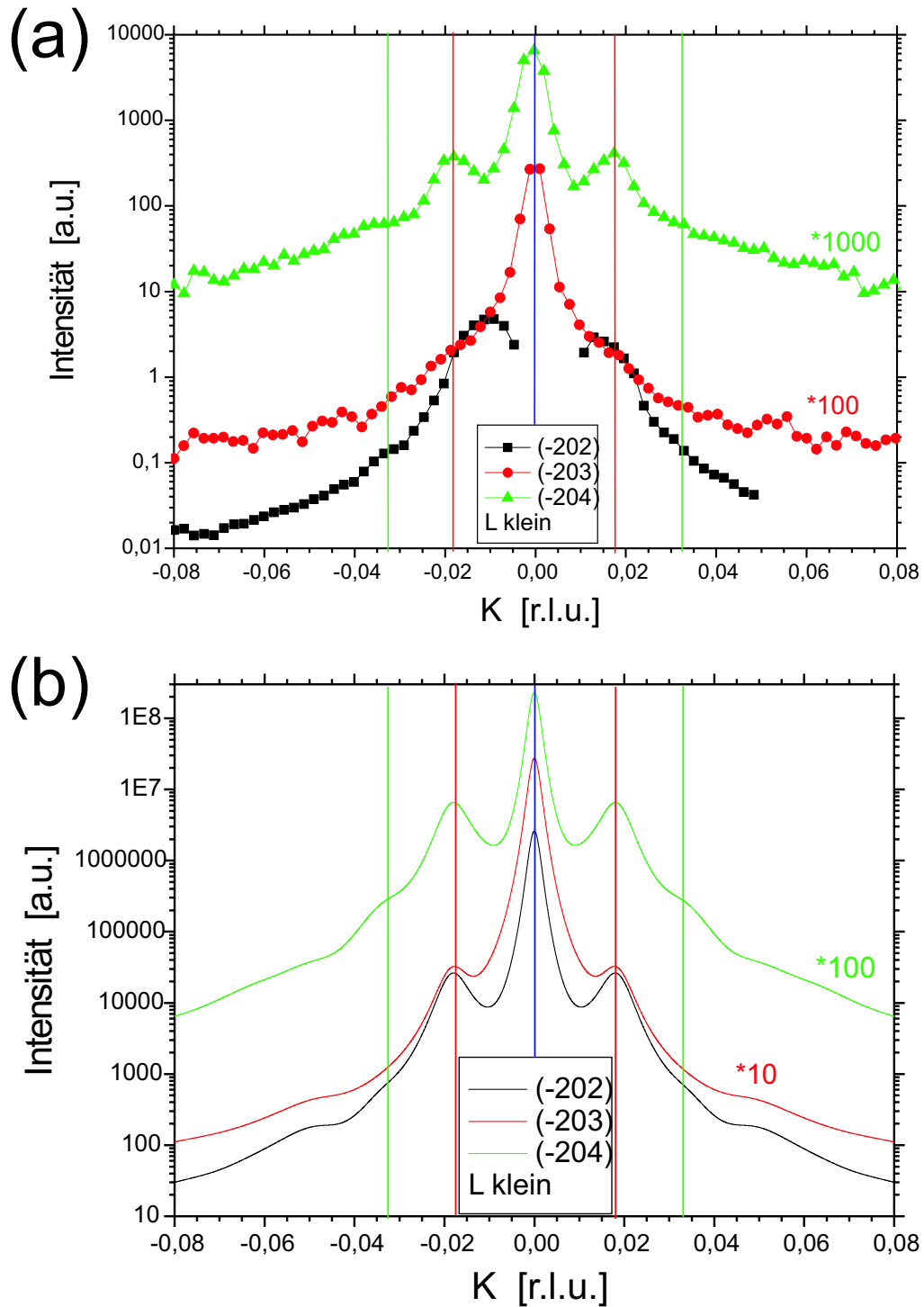


Abbildung 7.27: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(-2,0,L')$ ($L'=2,\dots,4$) (mit den kleineren L-Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=-2.000$ r.l.u. und $L=2.005, 3.015$ bzw. 4.023 (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(-2,0,2)$, $(-2,0,3)$ bzw. $(-2,0,4)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.24 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

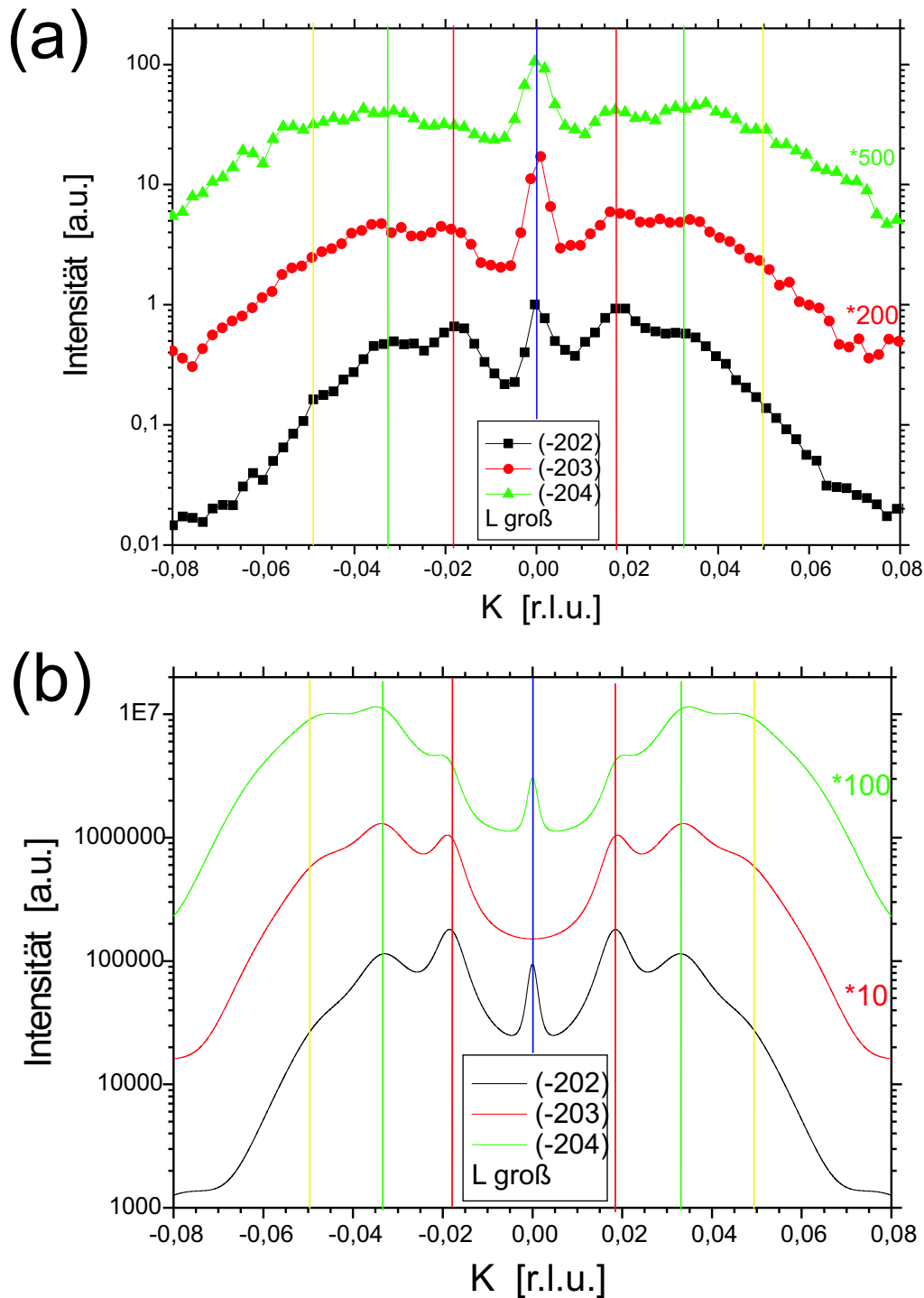


Abbildung 7.28: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(-2,0,L')$ ($L'=2,\dots,4$) (mit den größeren L -Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=-2.000$ r.l.u. und $L=2.035, 3.045$ bzw. 4.054 (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(-2,0,2)$, $(-2,0,3)$ bzw. $(-2,0,4)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.24 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

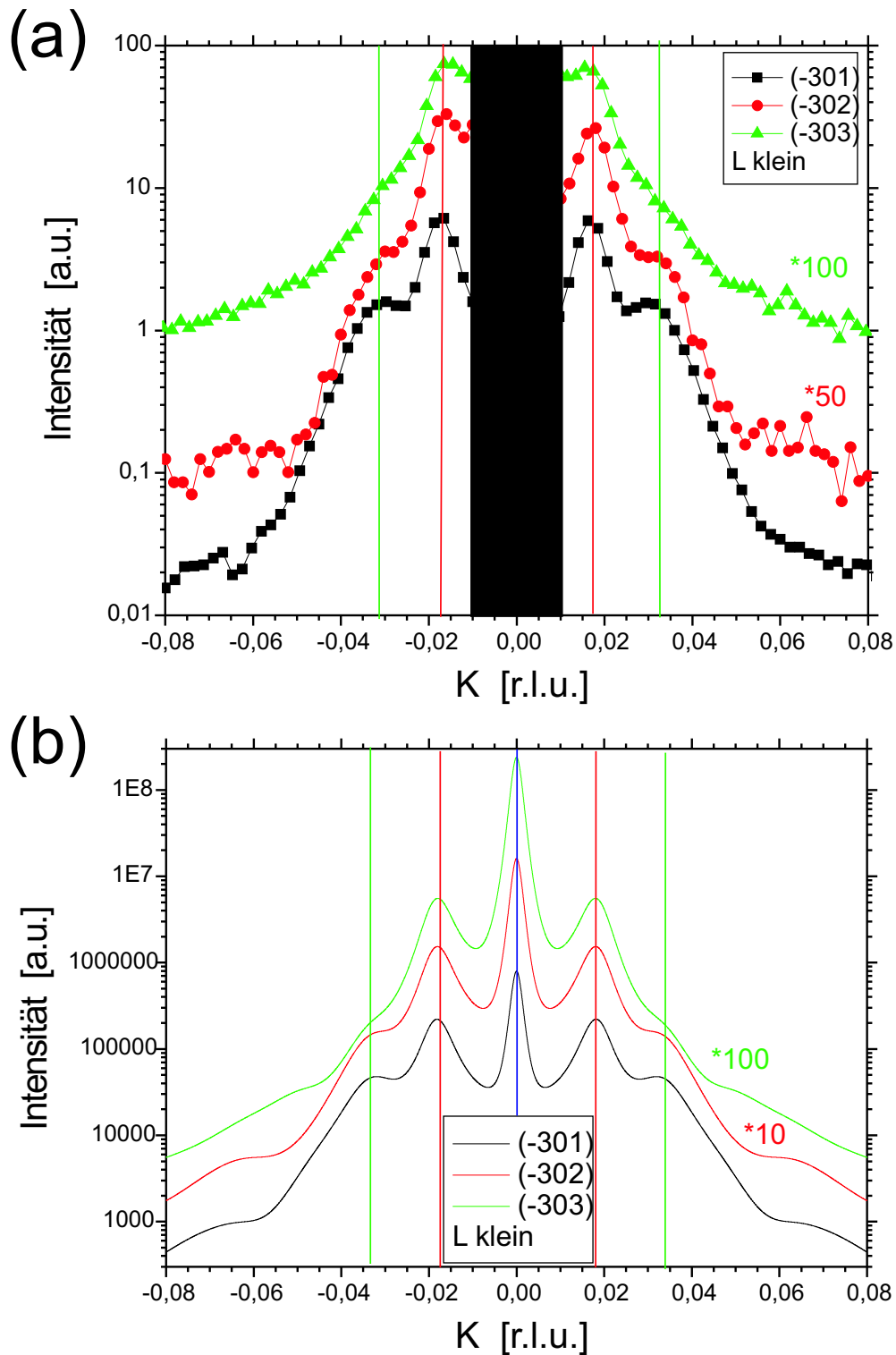


Abbildung 7.29: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(-3,0,L')$ ($L'=1,\dots,3$) (mit den kleineren L -Werten) des 25nm Films LSM_F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=-3.000$ und $L=0.989$, 1.996 bzw. 3.009 (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(-3,0,1)$, $(-3,0,2)$ bzw. $(-3,0,3)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.23 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern (L_0 , ΔL , slope_z), der Parameter $\text{slope}_y=0.0090$ verwendet.

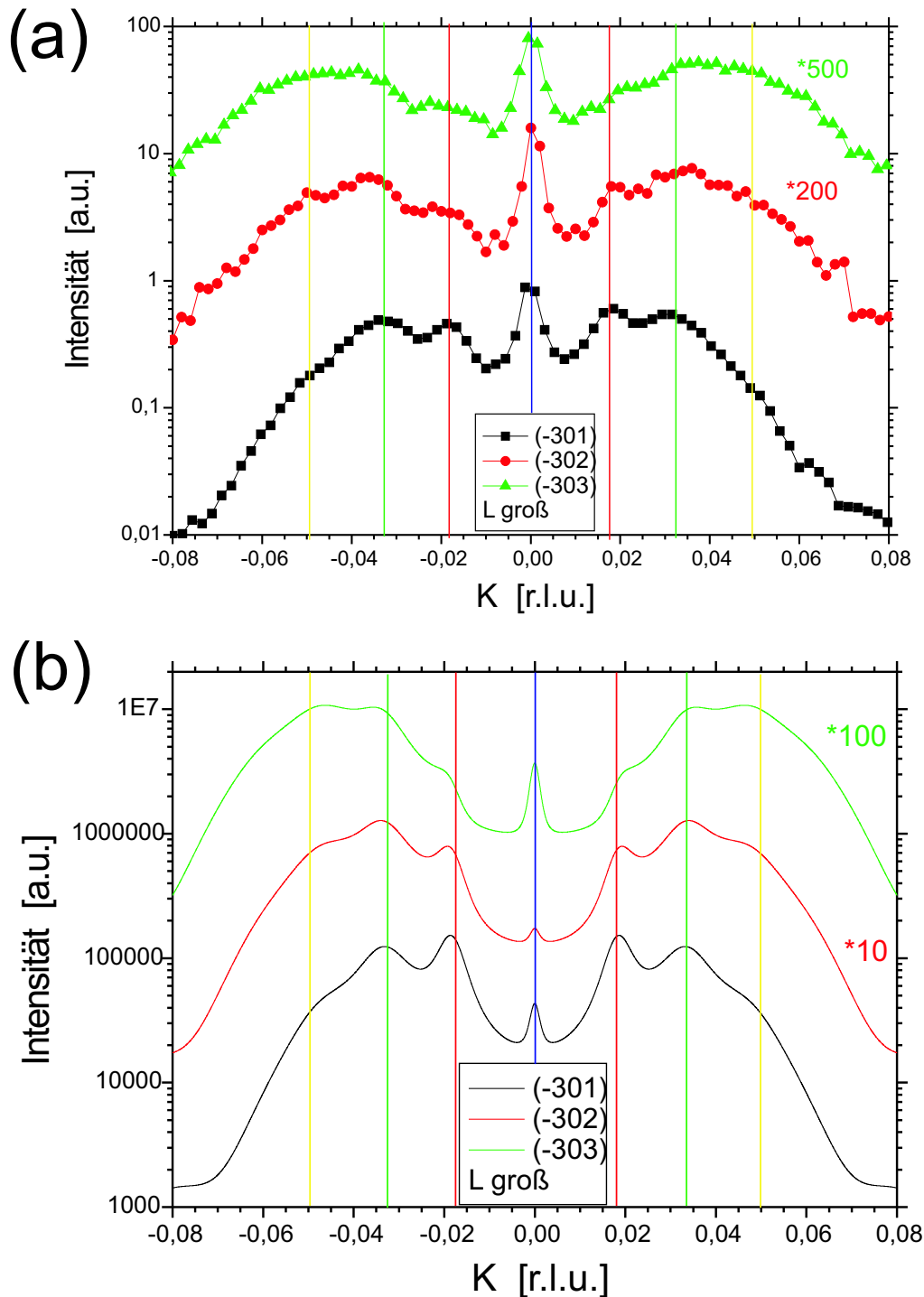


Abbildung 7.30: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (K-Scans) an den Bragg-Reflexen $(-3,0,L')$ ($L'=1,\dots,3$) (mit den größeren L -Werten) des 25nm Films LSM.F6 ($\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3(25\text{nm})/\text{SrTiO}_3(001)$). Die K-Scans wurden an den Positionen $H=-3.000$ und $L=1.030, 2.042$ bzw. 3.051 (in *r.l.u.*) entsprechend den Reflexen $(-3,0,1)$, $(-3,0,2)$ bzw. $(-3,0,3)$ gemessen, deren Verlauf in Abbildung 7.23 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet wird. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsdomänenanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L, slope_z$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

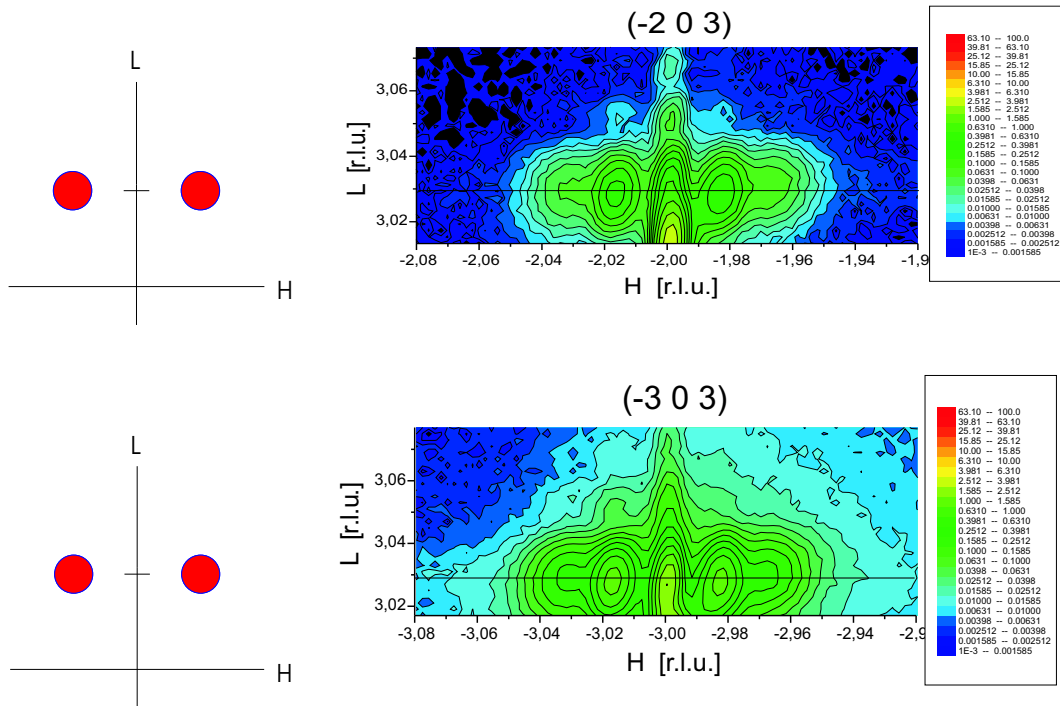


Abbildung 7.31: Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene des $(-2,0,3)$ und des $(-3,0,3)$ -Film-Bragg-Reflexe ($K=0.000$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6

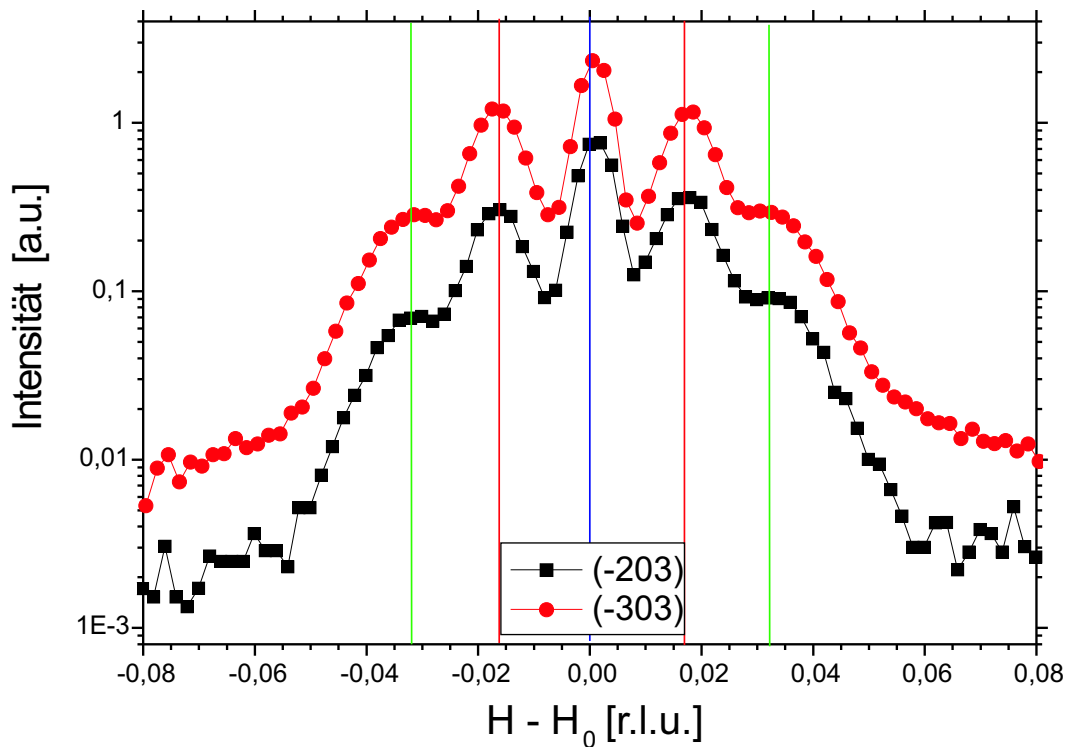


Abbildung 7.32: Transversalscans (H-Scans) an den \bar{Q} -Positionen des $(H',0,3)$ -Film-Bragg-Reflexes ($H'=-2, -3$) ($K=0.000$ r.l.u., $L=3.029$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6, deren Verlauf in Abbildung 7.31 als horizontale, schwarze Linien skizziert sind.

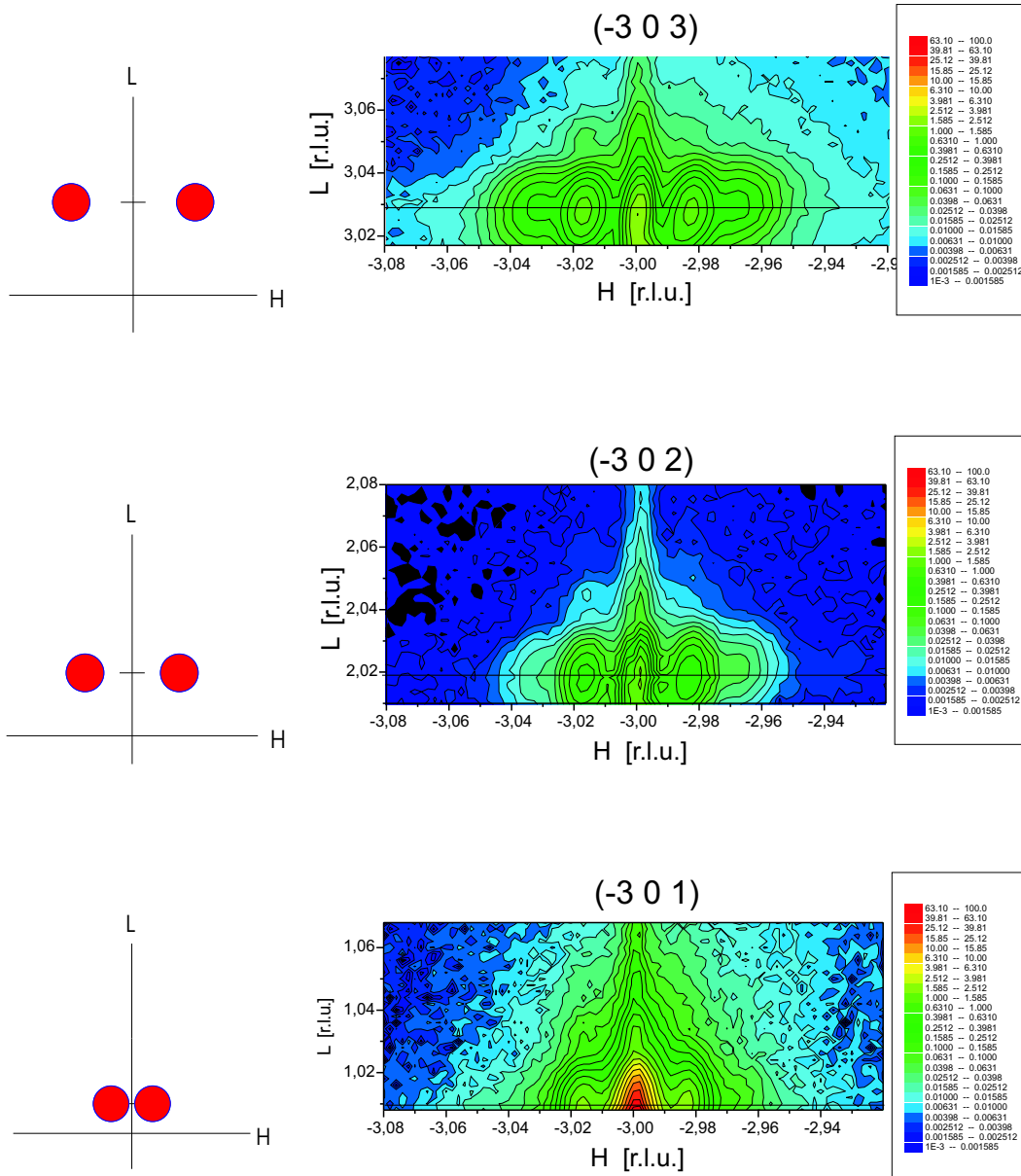


Abbildung 7.33: Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Film-Bragg-Reflexe ($K=0.000$ r.l.u.) des 25nm Films LSM_F6

nicht vorkommt. Durch die Messung entlang des reziproken Gitterstabes des Substrats, auf dem die Zentralpeaks aller Domänen sitzen, kann man die tatsächliche Größe des Zentralpeaks abschätzen.

In den Abbildungen 7.37, 7.38 und 7.39 sind die reziproken Gitterstäbe bei der Variation der Miller-Indizes H' bzw. L' gezeichnet. Die L-Positionen der verschiedenen Filmdomänen sind mit roten, vertikalen Linien skizziert. Die L-Position des Substrats liegt immer auf einem ganzzahligen Wert.

Anhand der roten Linien beobachtet man in Abbildung 7.37, dass sich zwei Domänen-

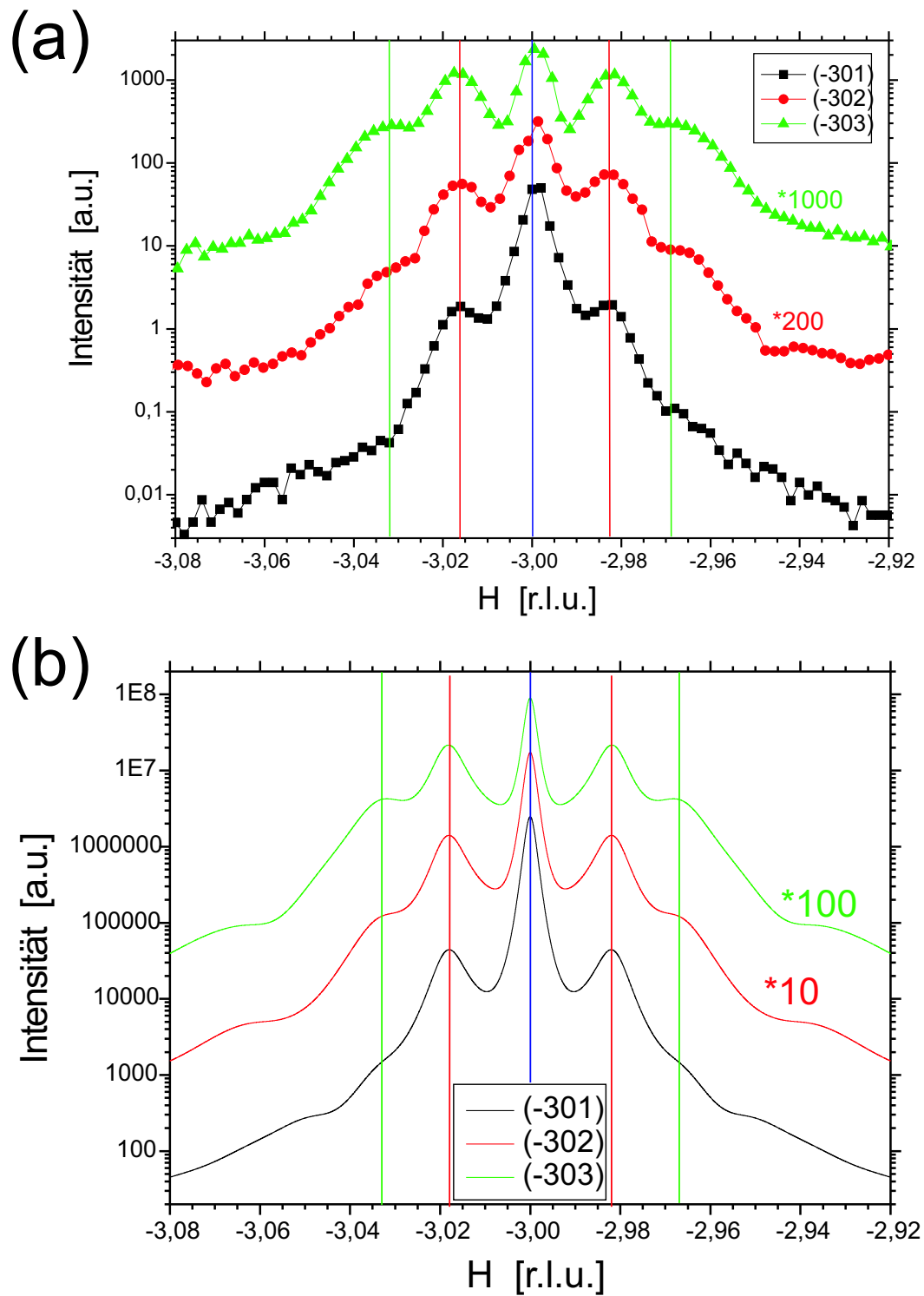


Abbildung 7.34: Vergleich zwischen den (a) gemessenen und (b) berechneten Transversalscans (H-Scans) des $(-3,0,L')$ -Film-Bragg-Reflexes ($L'=1,2,3$) des 25nm Films LSM_F6. Die H-Scans wurden an den Positionen $K=-3.00$ r.l.u. (für alle Reflexe) und $L=1.010, 2.018$ bzw. 3.029 (in r.l.u.) entsprechend den Reflexen $(-3,0,1), \dots, (-3,0,3)$ gemessen. Der Verlauf der Scans wird in Abbildung 7.33 durch horizontale, schwarze Linien gekennzeichnet. Für die berechneten Kurven wurden entsprechend des Modells der periodischen Zwillingsanordnung, neben den in Tabelle 7.2 aufgeführten Parametern ($L_0, \Delta L$), der Parameter $slope_y=0.0090$ verwendet.

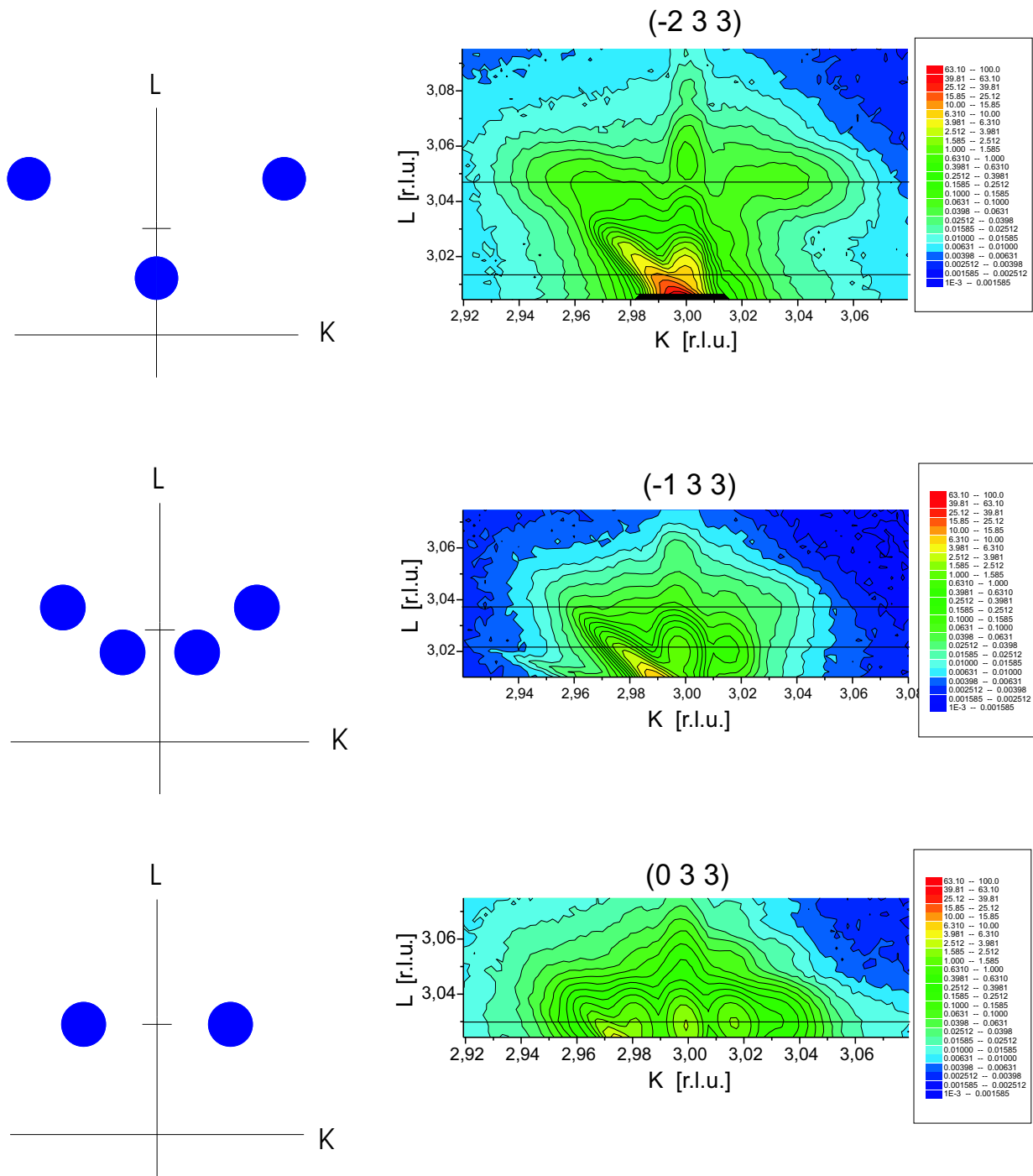


Abbildung 7.35: Intensitätsverteilung in der K - L -Ebene der $(-2,3,3)$, $(-1,3,3)$ und $(0,3,3)$ -Film-Bragg-Reflexes des 25nm Films LSM_F6.

paare mit größer werdendem Betragswert vom Index $|H'|$ immer weiter vom Mittelwert $L=3.030$ r.l.u. entfernen, das eine Paar zu größeren L -Werten, das andere Paar zu kleineren L -Werten. Dabei ist der Zentralpeak der Domänen zu kleinerem L deutlich als Peak zu erkennen, während man die Domäne zu größerem L -Wert anhand der Messung des reziproken Gitterstabes nicht finden würde. Dies entspricht den Ergebnissen aus den numerischen Berechnungen, wo man keinen zentralen Peak erwartet hatte, sobald der Absolutwert von

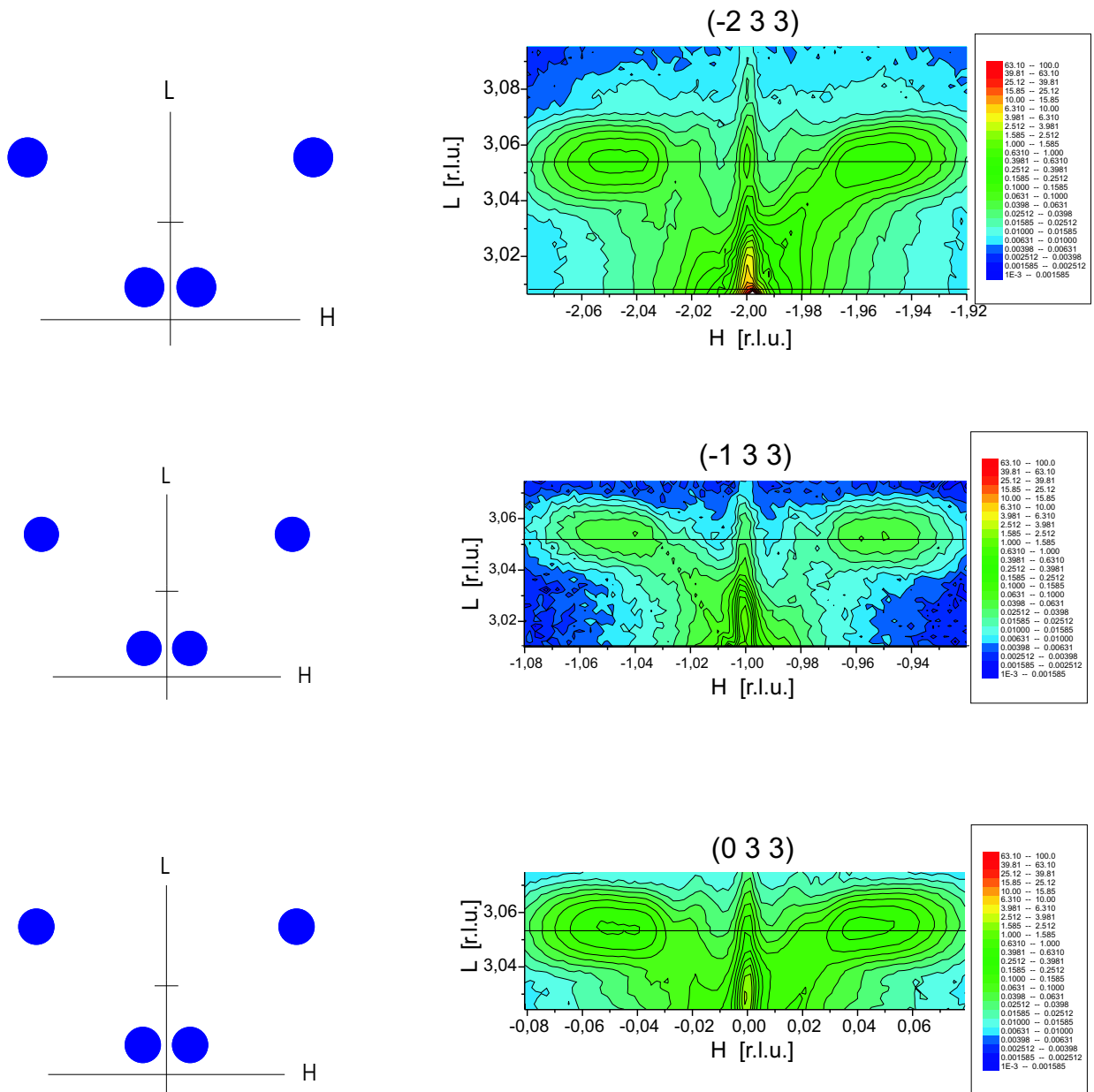


Abbildung 7.36: Intensitätsverteilung in der H-L-Ebene der (-2,3,3), (-1,3,3) und (0,3,3)-Film-Bragg-Reflexes des 25nm Films LSM_F6.

$H'slope_y \pm L'slope_z$ im Phasenfaktor der Korrelationsfunktion groß ist, während der Zentralpeak bei kleinem Absolutwert vorhanden ist. Die rote Linie bei $L=3.030$ r.l.u. entspricht zwei Domänenpaaren (in der H-L-Ebene), welche für Miller-Index $K'=0$ im reziproken Raum in L-Richtung noch nicht aufgespalten sind. Der Zentralpeak ist für diese beiden Domänenpaare noch zu erkennen, obwohl der Beitrag dazu klein ist.

Innerhalb der Bilder von Abbildungen 7.38 bzw. 7.39 ändert sich die L-Aufspaltung zwischen den Domänen nicht, jedoch verschieben sich die L-Positionen der Domänenpaare relativ zum Substrat, da für die L-Position der Filme gilt: $L = 1.010 \cdot L' + Rest$, wobei unter L' die nominelle pseudo-kubische Indizierung (Miller-Index) des Films zu verstehen

ist und mit *Rest* die Abhängigkeit der L-Position von den „in-plane“-Miller-Indizes gemeint ist, welche schon im vorigen Unterkapitel, „Gemischte Reflexe (H',K',L')“, gezeigt wurde.

Wie in der Abbildung 7.37 beobachtet man auch in den Abbildungen 7.38 und 7.39, dass der Zentralpeak des Domänenpaares mit großem L-Wert im Vergleich zu denen der anderen drei Domänenpaare kaum zu sehen ist. Allerdings verschwinden hier bei kleinen L-Werten einige Zentralpeaks unter die Flanken des deutlich stärkeren Substrat-Reflexes. Bei kleinen L' und großen K' (bzw. H'-Werten) kann es aufgrund der von den in-plane-Miller-Index abhängigen L-Aufspaltung der Domänenpaare dazu führen, dass eine (oder zwei) der vier Domänenpaare Peaks bei kleineren L-Werten hat (haben) als das Substrat mit gleicher Indizierung.

Genauere Aussagen über Filme und Grenzflächen anhand der reziproken Gitterstäbe und deren Laue-Oszillationen zu ermitteln, ist relativ schwierig und benötigt detailliertere Messungen und Analysemethoden als im Rahmen der Arbeit durchgeführt wurde.²⁹ Tendenziell beobachtet man aber in der Nähe der Bragg-Reflexe eine Asymmetrie bezüglich der Stärke der Laue-Oszillationen bzw. der gemittelten Intensität des reziproken Gitterstabes, welches von einem Gradienten der Gitterkonstanten an der Grenzfläche verursacht sein könnte. Die Höhe der Laue-Oszillationen des reziproken Gitterstab hängt stark mit dem gewählten, benachbarten Bragg-Reflex (H',K',L') ab, denn die unterschiedlichen Beiträge der verschiedenen Domänenpaare tragen entsprechend der Stärke der zentralen Filmpeaks zu der Höhe der Laue-Oszillationen bei. Allerdings können sich ihre Beiträge entsprechend ihrer relativen L-Position zueinander konstruktiv oder destruktiv addieren, so dass bei manchen reziproken Gitterstäben keine und bei manchen hohe Oszillationen zu beobachten sind.

Am einfachsten kann man Aussagen über die Laue-Oszillationen entlang des spekulären reziproken Gitterstabes treffen: Alle Domänenpaare des Films sitzen an der gleichen L-Position, so dass sie sich konstruktiv überlagern. Dort beobachtet man eine Abnahme der Stärke der Laue-Oszillationen, wenn L' der (0,0,L')-Bragg-Reflexe größer wird. Dies kann man mit Hilfe des eingeführten Modells einfach erklären: Die Hauptintensität der Reflexe sitzt in der Nähe der \vec{Q} -Position der Zwillingsspeaks. Diese entfernen sich mit größer werdendem L' immer weiter vom Zentralpeak, so dass dieser immer schwächer wird. Entsprechend der Stärke des Zentralpeaks erhält man mehr oder weniger intensive Laue-Oszillationen, welche durch Rauigkeit des Films an der Oberfläche und an der Grenzfläche zum Substrat abgeschwächt werden, wenn sie sich vom Bragg-Reflex entfernen. Daher sind die Laue-Oszillationen beim (0,0,1)-Reflex sehr stark, während sie beim (0,0,4)-Reflex kaum zu beobachten sind.

Bei der Stärke der Laue-Oszillationen von Bragg-Reflexen mit in-plane Komponenten

²⁹Ein Beispiel, bei welchem extensiv reziproke Gitterstäbe zur Strukturbestimmung verwendet wurde, findet man bei der Doktorarbeit von C.Ern. [93]

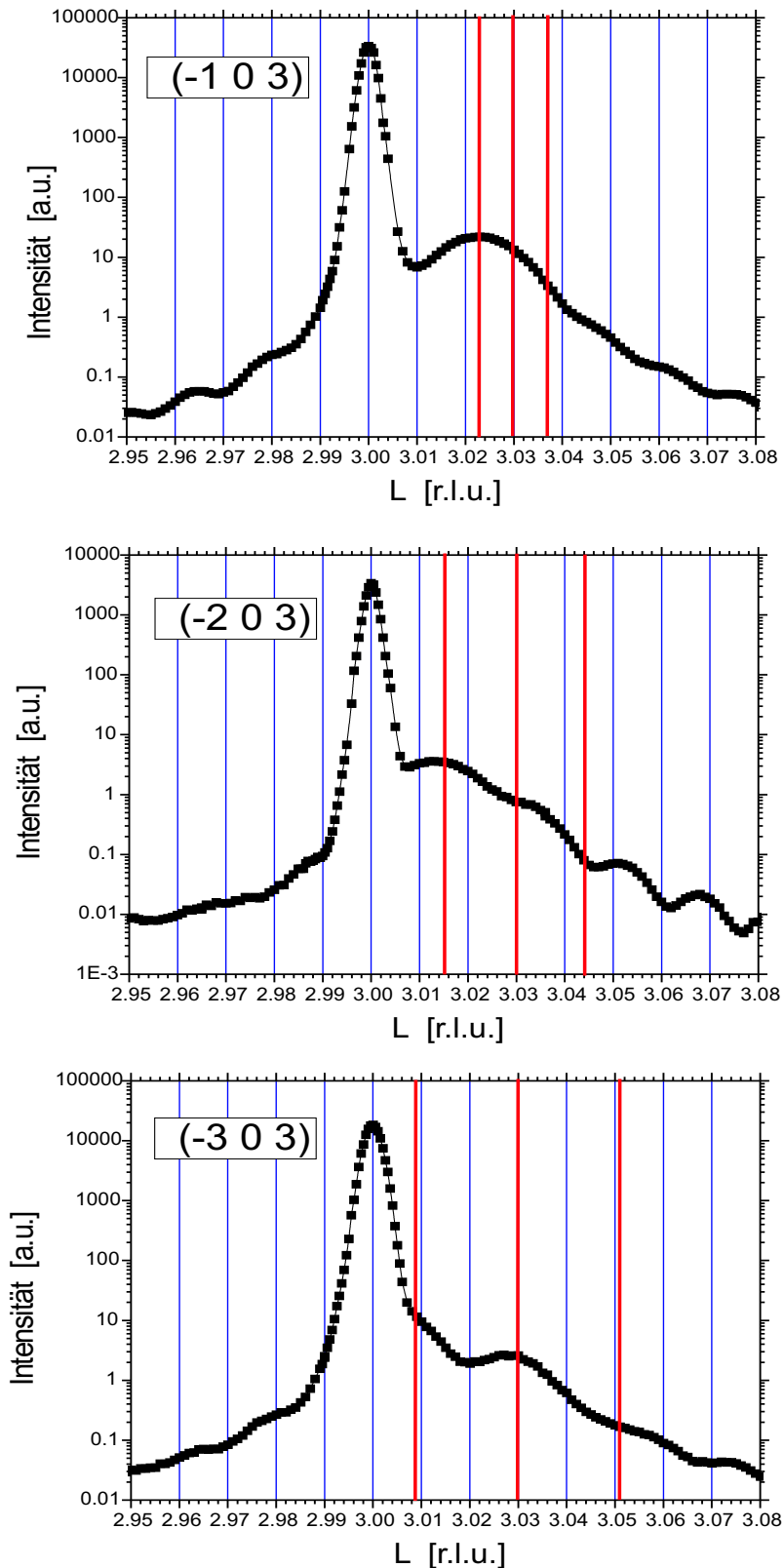


Abbildung 7.37: Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-1,0,3)$, $(-2,0,3)$ und $(-3,0,3)$ -Reflexe des 25nm Films LSM.F6. Die L -Positionen der Bragg-Reflexe der verschiedenen Zwillingsdomänen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

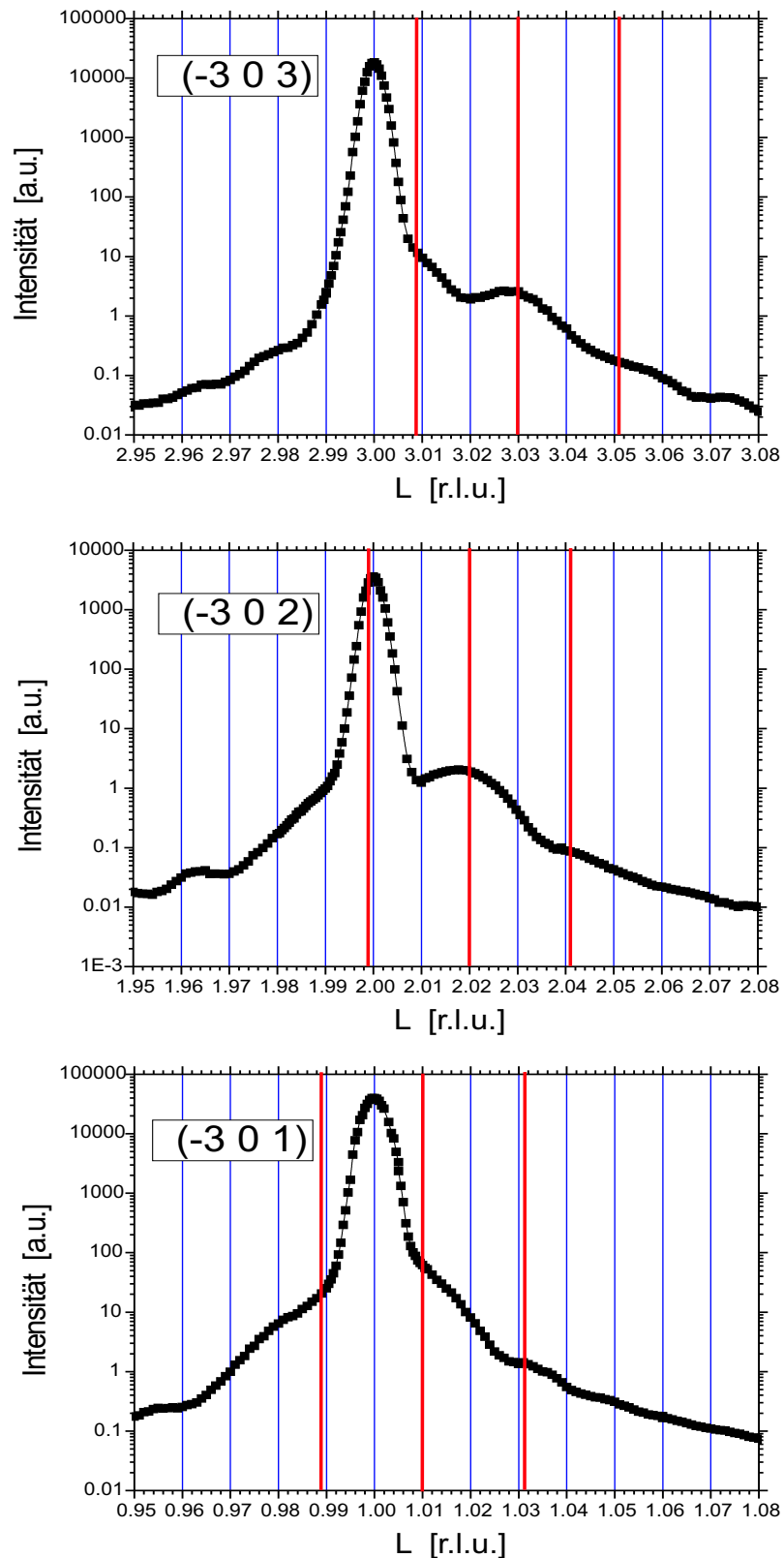


Abbildung 7.38: Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-3,0,3)$, $(-3,0,2)$ und $(-3,0,1)$ -Reflexe des 25nm Films LSM.F6. Die L-Positionen der Bragg-Reflexe der verschiedenen Zwillingsdomänen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

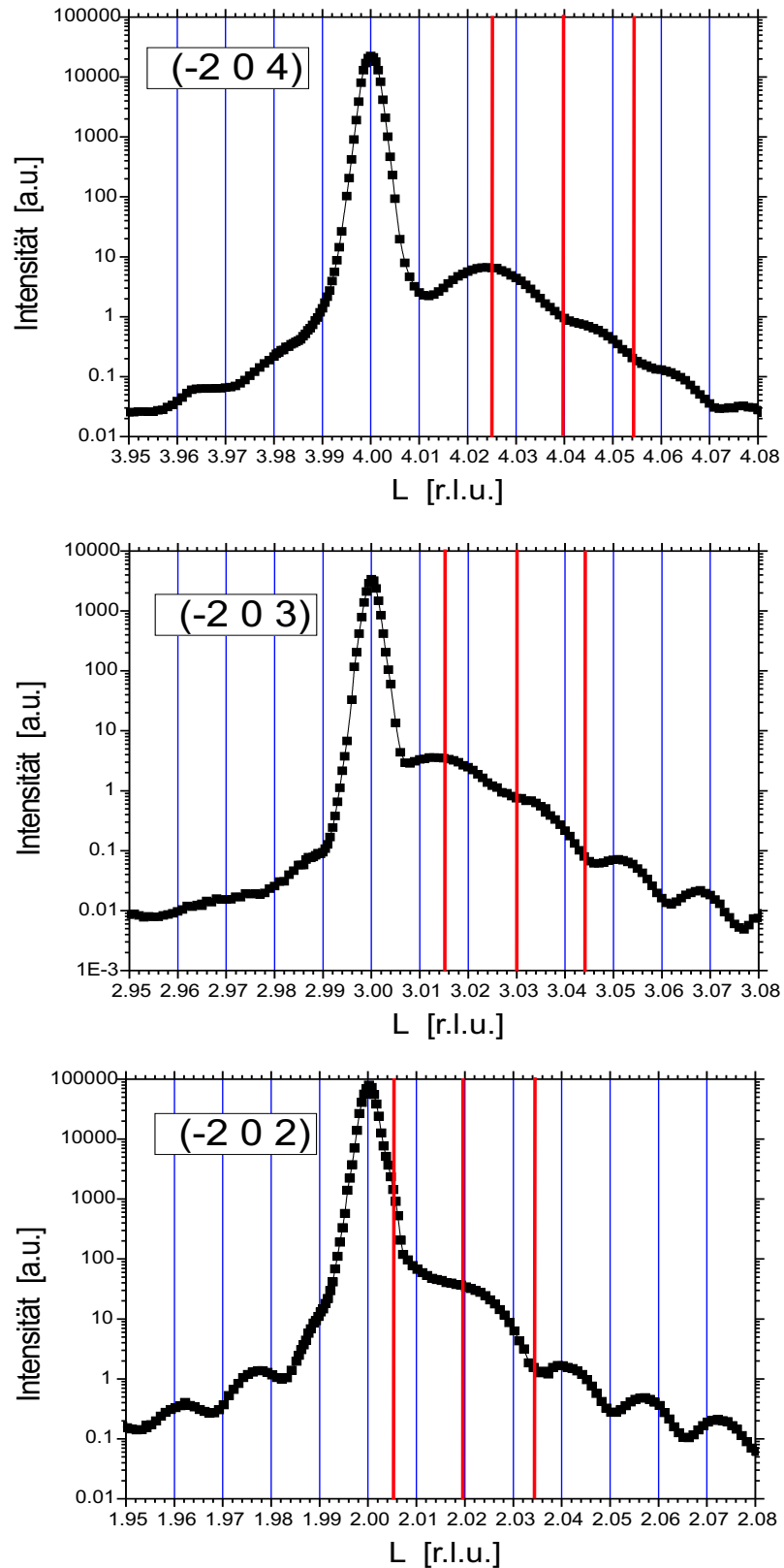


Abbildung 7.39: Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-2,0,4)$, $(-2,0,3)$ und $(-2,0,2)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6. Die L-Positionen der Bragg-Reflexe der verschiedenen Zwillingsdomänen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

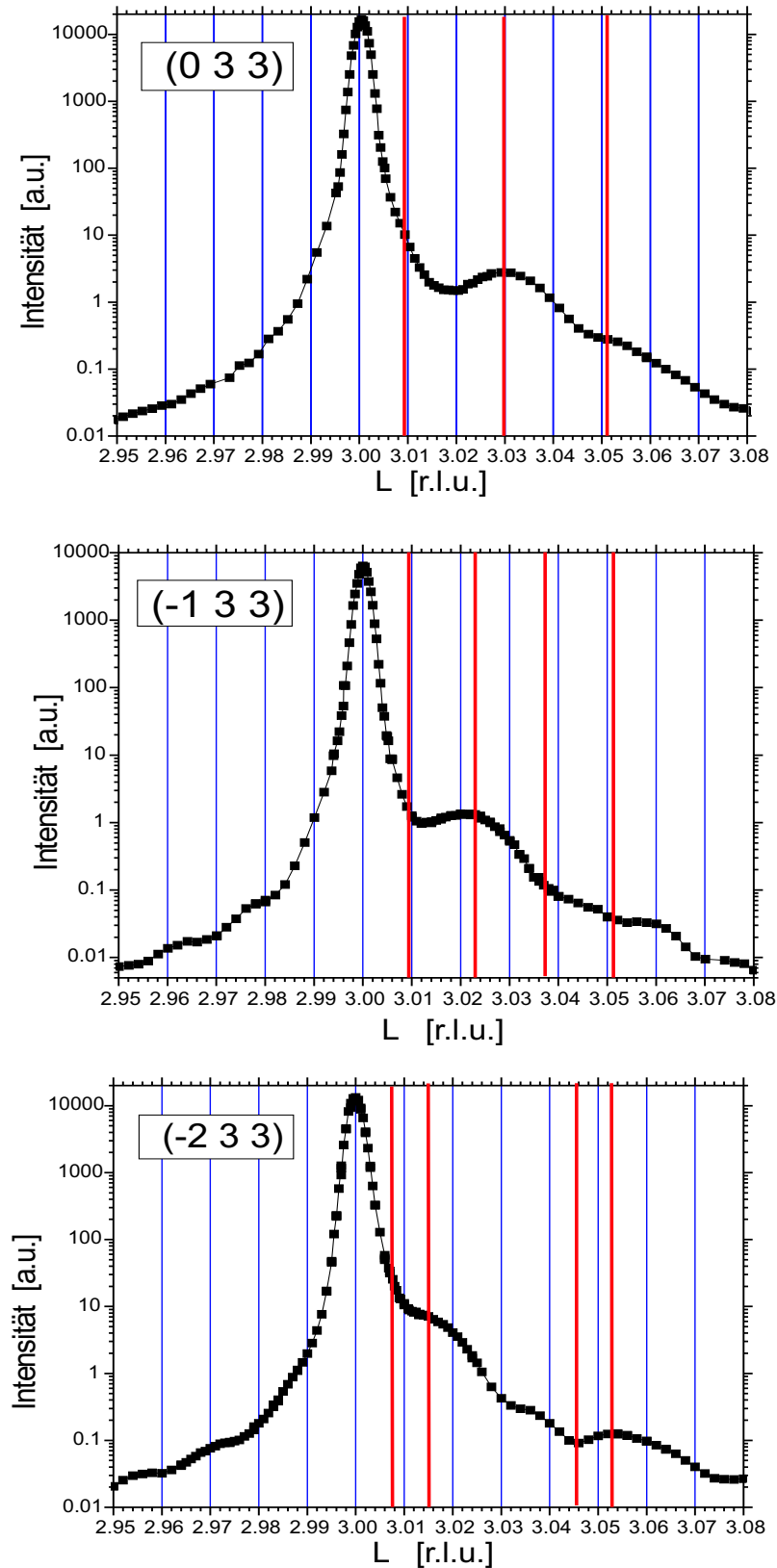


Abbildung 7.40: Intensitätsverteilung entlang des reziproken Gitterstabes des Zentralpeaks der $(-2,3,3)$, $(-1,3,3)$ und $(0,3,3)$ -Reflexe des 25nm Films LSM_F6. Die L-Positionen der Bragg-Reflexe der verschiedenen Zwillingsdomänen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

hängt es im Wesentlichen davon ab, ob sich die Beiträge der verschiedenen Domänenpaare konstruktiv überlagern oder nicht. So führt die L-Separation von $\Delta L = 0.014 r.l.u.$ der Reflexe $(-2,0,L')$ in Abbildung 7.39 zu einer konstruktiven Aufaddierung der einzelnen Domänenpaare zur Laue-Oszillation, weil dieser Abstand mit einer Dicke von ungefähr 260\AA ungefähr der kohärenten Dicke des Films entspricht. Die anderen Reflexe $(-1,0,L')$, $(-3,0,L')$ dagegen führen zu einer für die Laue-Oszillation eher destruktiven Aufaddierung der Domänenpaare, wobei, wie oben erwähnt, die Domäne mit dem größten L-Wert am wenigsten dazu beiträgt.

Relative Häufigkeit der Domänen

Bei den verschiedenen Experimenten hatte man das Problem, für die Probe jeweils die gleiche in-plane Orientierung zu finden, da sie nur gering von der quadratischen Form abweicht. Man konnte nicht sicher wissen, ob eine Spiegelsymmetrie oder eine Drehsymmetrie vorhanden ist oder nicht. Daher wurden äquivalente Film-Reflexe $(-3,0,2)$, $(3,0,2)$, $(0,3,2)$ und $(0,-3,2)$ untersucht.³⁰

Die H-L-Mappen der Bragg-Reflexe $(-3,0,2)$ und $(3,0,2)$, sowie die K-L-Mappen der Bragg-Reflexe $(0,-3,2)$ und $(0,3,2)$ liefern ein äquivalentes Ergebnis der Satellitenpeaks zu dem des $(0,0,2)$ -Reflexes. Auch hier liegen zwei Domänenpaare an derselben L-Position, so dass man mit diesen keine Filmorientierung durchführen kann. Interessanter sind die K-L-Mappen der $(-3,0,2)$ und $(3,0,2)$ -Reflexe, sowie die H-L-Mappen der $(0,3,2)$ - und $(0,-3,2)$ -Reflexe, da hier die Domänenpaare auf unterschiedlichem L-Wert liegen. In Abbildung 7.41 findet man in allen vier Bildern beim großen L-Wert $L = 2.041 r.l.u.$ jeweils ein Domänenpaar, wobei die Intensität bei den Reflexen $(0,3,2)$ und $(-3,0,2)$ relativ stark jedoch bei den anderen beiden Reflexen relativ schwach ist. An der Position des kleinen L-Wertes $L = 1.999 r.l.u.$ kann man nur bei den $(0,-3,2)$ und $(3,0,2)$ -Reflexen eindeutig Satellitenpeaks erkennen. Bei den anderen Reflexen ist die Intensität zu schwach, um in den Substratläufern noch Satellitenpeaks erkennen zu können.³¹ Unser Modell wird bestätigt: Das Domänenpaar mit hoher Intensität, welches beim $(0,3,2)$ -Reflex bei großem L-Wert lag, ist beim $(0,-3,2)$ -Reflex bei kleinem L-Wert anzutreffen. Entsprechendes gilt für die anderen

³⁰Die LSM_F6-Probe wurde bei verschiedenen Messzeiten untersucht. Aufgrund der nahezu quadratischen Probenform konnten die in-plane Richtungen $[1, 0, 0]$ und $[0, 1, 0]$ nicht unterschieden werden, so dass bei den Messzeiten unterschiedliche Orientierungsmatrizen gewählt wurden. Die H- bzw. K-Werte in Abbildung 7.41 sowie ab Abbildung 7.43 entsprechen den $-K$ - bzw. H -Werte bei den Abbildungen 7.16-7.40 und 7.42 sowie bei den Achsen im Anhang E. Daher zeigt der H-L-Meshscan vom $(0,-3,2)$ -Reflexes in Abbildung 7.41 den identischen Bereich des reziproken Raums wie der K-L-Meshscan des $(-3,0,2)$ -Reflexes von Abbildung 7.23. *Ab Kapitel „Relative Häufigkeit der Domänen“ werden die „neuen“ Indizes von den Bildern im Haupttext übernommen.*

³¹Aufgrund eines Programmierfehlers während der Messung fehlt ein Teil der H-L-Mappe von $(-3,0,2)$. Im Vergleich der verschiedenen Mappen wäre zu erwarten, dass man bei dieser Mappe keine Satellitenpeaks auf Höhe der L-Position des Substrat-Reflexes beobachten wird. Diese Vermutung wurde mit einer Kontrollmessung an der Siemens-Anlage bestätigt.

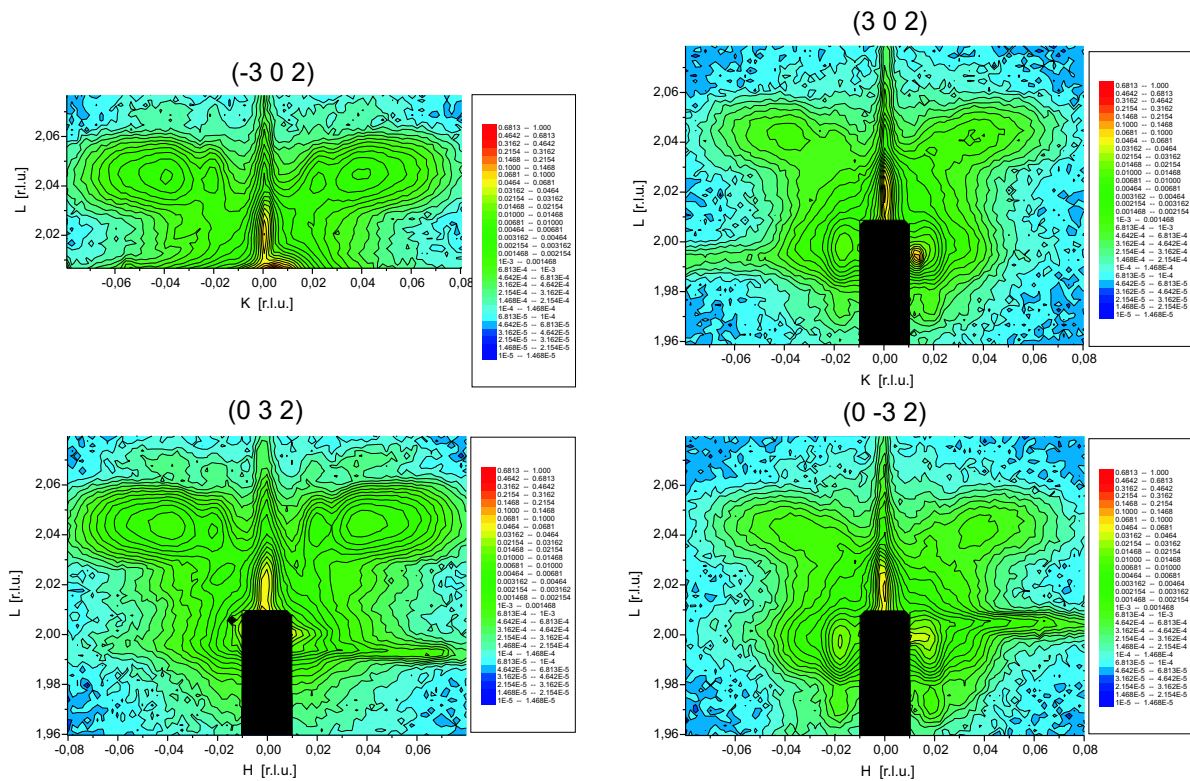


Abbildung 7.41: Intensitätsverteilung in der K-L-Ebene der $(-3,0,2)$ und $(3,0,2)$ -Film-Bragg-Reflexe bzw. in der H-L-Ebene der $(0,3,2)$ und $(0,-3,2)$ -Film-Bragg-Reflexe des 25 nm Films LSM_F6 bei Raumtemperatur.

drei Domänenpaare.

Die vier Domänenpaare kommen mit unterschiedlicher Häufigkeit vor. In Abbildung 7.41 findet man für die Domänenpaare zu großem L-Wert eine relative Häufigkeit von ca. 33% $(-3,0,2)$, 11% $(3,0,2)$, 49% $(0,3,2)$ und 7% $(0,-3,2)$. Es ist anzunehmen, dass die stark unterschiedliche Häufung der Domänenpaare nicht statistisch zufällig aufgetreten ist, sondern eine Folge der Gitterfehlorientierung des Substrats ist.

Korrekturen zum numerisch berechneten Modell

Die bisher beschriebenen vier Zwillingdomänenpaartypen beschreiben die bei Raumtemperatur im Film hauptsächlich vorkommende Strukturen. Mit dem Modell der nahezu periodischen Domänenanordnung für die vier Zwillingdomänenpaartypen lassen sich die meisten Beobachtungen in der Intensitätsverteilung erklären. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass bei den numerischen Simulationen des Modells aus Gründen der Rechenzeit nur eine lineare Kette (eine Filmlage) mit einem fest gewählten Zwillingwinkel gerechnet wurde, entsprechend des Modells der Zwillingwinkel aber von der Substratgrenzfläche ausgehend mit zunehmenden Abstand größer werden sollte.

Die groben Strukturen der Intensitätsverteilung konnten trotz dieser Vereinfachung wi-

dergegeben werden, insbesondere weil die Positionen und Halbwertsbreiten des Zentralpeaks und der Satellitenpeaks für alle gewählten Zwillingswinkel gleich sind. Allerdings findet man bei detaillierterem Betrachten der Intensitätsverteilungen Abweichungen von den berechneten Kurven:

Die Bragg-Reflexe wie $(-2,0,4)$ oder $(-3,0,3)$, welche fern vom Γ -Punkt liegen, haben Zwillingspeaks mit großem Abstand zum reziproken Gittervektor. Die Breite dieser Peaks konnte für keine der Modellparameter simuliert werden. Jedoch würde man diese Verbreiterung erhalten, wenn man eine Verteilung der Zwillingswinkel berücksichtigen würde. Aus gleichen Gründen sind die Flanken der gemessenen Intensitätsverteilungen der meisten Bragg-Reflexe deutlich breiter als die numerisch berechneten.

Minoritätsdomänen

Zusätzlich findet man in den zweidimensionalen Mappen Anhaltspunkte von weiteren, selten vorkommende Strukturen im 25nm Film. Am deutlichsten ist bei der K-L-Mappe des $(-2,0,3)$ -Reflexes zu beobachten, dass beim L-Wert von ca. $L = 3.030r.lu.$ Satellitenpeaks 1. Ordnung auftreten (siehe Abbildung 7.22). An dieser L-Position in der K-L-Ebene sollten bei der triklinen Struktur keine Satellitenpeaks auftreten. Desweiteren kann man die eindeutigen Maxima auch nicht als Ausläufer von Peaks anderer Domänenpaare oder des Substrats interpretieren.

Die L-Position von $L=3.030r.lu.$, welche identisch derjenigen des $(0,0,3)$ -Film-Bragg-Reflexes entspricht, legt den Schluss nahe, dass diese Maxima von monoklin Minoritätsdomänen stammen müssen, welche eigentlich zu tiefen Temperaturen beobachtet werden, aber gemäß der Messung noch bei Raumtemperatur zu finden sind. Bei anderen Bragg-Reflexen hätten sie theoretisch ebenfalls beobachtet werden sollen, jedoch sind an jenen Stellen die Beiträge von den anderen Majoritätsdomänen zu groß, um diese ausfindig zu machen.

Überstrukturefflexe

Während die Profile der kubischen Film-Bragg-Reflexe gut mit den Berechnungen des Modells der periodischen Verzwilligung übereinstimmen, gibt es deutliche Differenzen in der Intensitätsverteilung bei den sogenannten Überstrukturefflexen, wovon beim 25nm Film und bei Raumtemperatur nur diejenigen vom Typ (Halb, Halb, Halb) (z.B. $(-0.5, 0.5, 2.5)$) auftreten. Zwar findet man auch bei den Überstrukturefflexen (H', K', L') Satelliten- und Zwillingspeaks an entsprechenden Positionen wie bei den kubischen Reflexen: d.h. gleiche Separation der Satellitenpeaks und entsprechende Winkel der Zwillingspeaks zum reziproken Gitterstab in der gleichen pseudo-kubischen H-L- bzw. K-L-Ebene wie der Zentralpeak und eine Aufspaltung der L-Position der Peaks gemäß der Formel $L = L' \cdot 1.01 \pm K' \cdot 0.007$

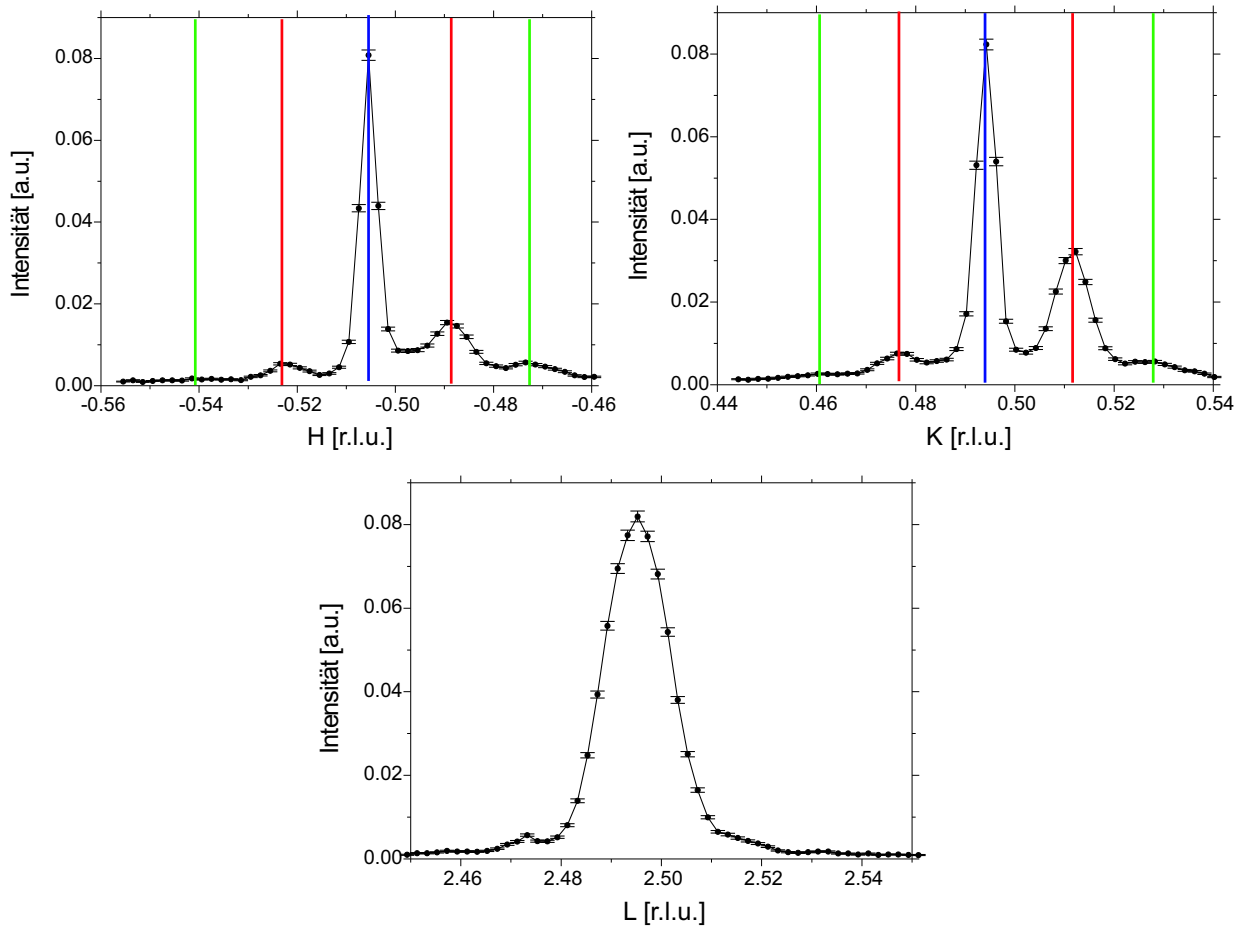


Abbildung 7.42: Intensitätsverteilung in H-, K- und L- Richtung des Zentralpeaks (blau) des $(-0.5, 0.5, 2.5)$ -Überstrukturreflexes des 25nm Films LSM_F6 bei Raumtemperatur. Die (H, K, L) -Positionen wurden nicht nachträglich korrigiert, weil bei den Überstrukturreflexen eine Substrat-Referenz in der Nähe fehlt. Entsprechend der Systematik bei den kubischen Reflexen sollte der Zentralpeak in dieser Abbildung an der (H, K, L) -Position (in r.l.u.): $(-0.50, 0.50, 2.525 \pm 0.002)$ liegen. Die Unsicherheit des L-Wertes liegt an der zu erwartenden L-Aufspaltung der Peakmaxima, welche aber nicht aufgelöst werden konnte.

($L = L' \cdot 1.01 \pm H' \cdot 0.007$), aber deren sehr geringe Intensität — sie liegt nur 1-2 Größenordnungen über dem Untergrund aus elektronischem Rauschen und thermisch diffuser Streuung — ist sehr asymmetrisch um den Zentralpeak verteilt. Grund ist, dass es bei den Überstrukturreflexen sehr wichtig ist, den bisher vernachlässigten Strukturfaktor der Einheitszelle mitzubedenken, welcher im Gegensatz zu den kubischen Bragg-Reflexen in der Regel sehr stark variiert, wenn $|F(H, K, L)|$ mit $|F(-H, K, L)|$ oder $|F(H, -K, L)|$ verglichen wird (Strukturfaktor der zwei zueinander kohärenten Zwillingsindividuen).

Da während der Experimente die Systematik der Peakpositionen noch nicht erkannt wurde, und bei den Messungen eine Zentrierung aller Maxima angestrebt wurde, aber aus Zeitgründen keine H-L- und K-L-Mappen gemessen wurden, sind weiter entfernte und einige schwächere Peaks, welche an Flanken von stärkeren Maxima liegen, übersehen worden bzw. einige Stellen als Maxima identifiziert worden, welche in Wirklichkeit scharfe Inten-

sitätsgrate darstellten. Eine Mappe über die Positionen dieser gefundenen und zentrierten Peaks der (Halb, Halb, Halb) Reflexe findet man in Anhang E.³²

Entsprechende Systematiken zur Intensitätsverteilung dieser Art von Überstruktureffexe bei trikliner Struktur findet man beim 75nm Film, deren Peaks in H-L- und K-L-Mappen gemessen wurden (siehe Kapitel 7.3.3).

Die Raumgruppe konnte weder anhand dieser Überstruktureffexe noch anhand jener des 75nm Films bestimmt werden, weil aufgrund der geringen Peakintensitäten nicht unterschieden werden konnte, ob die Reflexe verboten oder nur zu schwach waren, um aus dem Untergrund hervortreten zu können. Die Annahme, dass die triklone Symmetrie der $F\bar{1}$ -Struktur entspricht, erfolgte nur anhand der Informationen über die Peakpositionen und der Annahmen, dass die Sauerstoff-Oktaeder sich nicht verzerren, und der Beobachtung, dass die Filmstruktur im Mittel pseudomorph auf dem Substrat wächst.

7.2.2 Struktur des 25nm Films bei T=110K

Die Symmetrie des 25nm Films LSM_F6 ist bei tiefen Temperaturen — aufgrund der Pseudomorphizitätsbedingung — monoklin, wobei die bei diesen Temperaturen gefundenen Überstruktureffexe sehr denjenigen der orthorhombischen Pbnm-Struktur ähneln. Anhand der von Glazer vorgestellten Raumgruppen für Perowskite mit unverzerrten Sauerstoff-Oktaedern wird angenommen, dass die monokline Filmstruktur die Raumgruppe $P2_1/m$ ist.

Für die Strukturuntersuchung in der Niedertemperaturphase wurde bei einer Temperatur von T=110K gemessen, um unterhalb des Temperaturbereichs des strukturellen Phasenüberganges aber gleichzeitig auch oberhalb des strukturellen Phasenübergangs (kubisch-tetragonal) des SrTiO₃-Substrates zu sein. Messungen unterhalb des Substrat-Phasenübergangs hatten bei den dünnen Manganitfilmen zu starken in-plane-Verbreiterungen der zentralen Filmpeaks geführt, wenn sich die Gitterkonstanten des tetragonalen Substrats zu stark voneinander unterschieden.

Bei den kubischen Bragg-Reflexen des Films mit einer nicht-verschwindenden in-plane Komponente, wie z.B. die (H',0,3)-Bragg-Reflexe (H'=1,2,3), beobachtet man in der dazu orthogonalen in-plane Richtung (K-Scans), Satellitenpeaks, welche mit $\Delta q = 0.017r.l.u.$ im gleichen Abstand wie die bei Raumtemperatur gefundenen Satellitenpeaks voneinander getrennt sind. Anhand der nahezu identischen Verbreiterungen der Satellitenpeaks konnte

³²Des Weiteren wurden vereinzelt sehr intensive Intensitätsmaxima mit geringer Halbwertsbreite an Positionen gefunden, die nicht zu der oben dargestellten Systematik passen. Aufgrund der geringen Größe der Probe von 4.5mm x 4.5mm und den relativ offenen Streublenden wird angenommen, dass dies durch Streuung der Probenränder oder -kanten verursacht wurde.

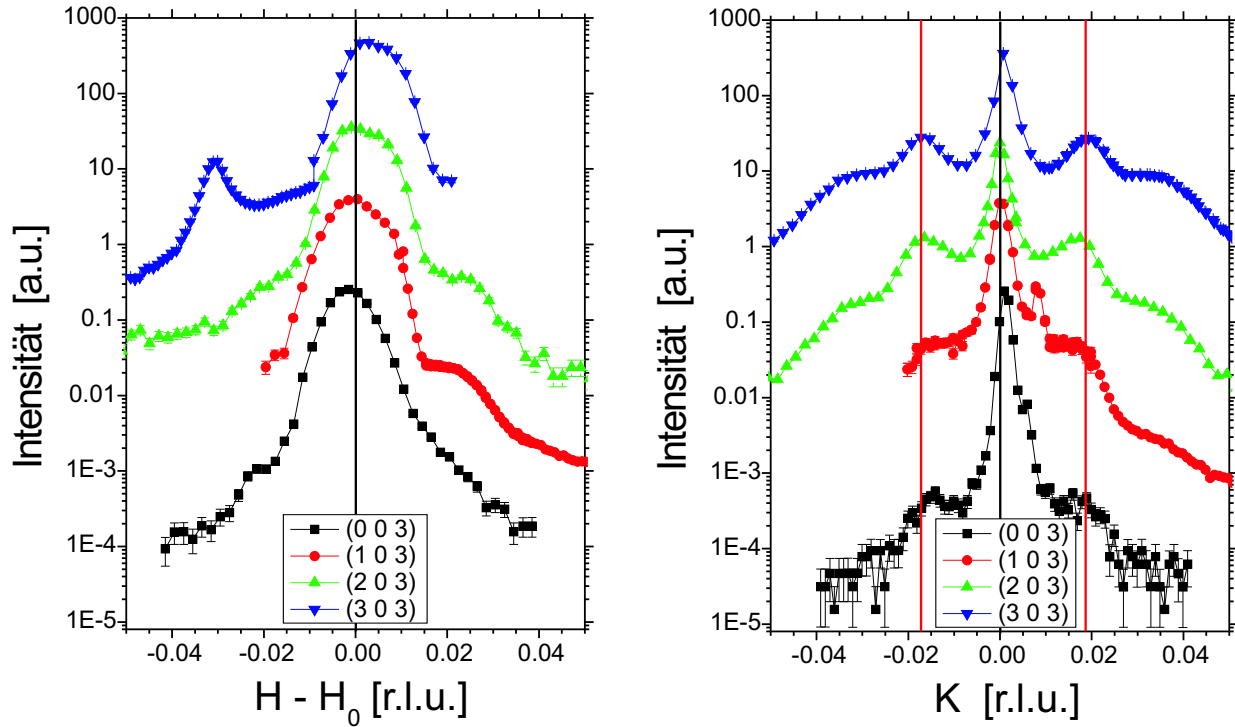


Abbildung 7.43: H- und K- Scans um den Zentralpeak der (0,0,3)-, (1,0,3)-, (2,0,3)- und (3,0,3)-Reflexe des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase bei $T=110\text{K}$.

darauf geschlossen werden, dass sich die Periodizität, d.h. die Domänenlängenverteilung mit Mittelwert L_0 und Standardabweichung ΔL beim strukturellen Phasenübergang des Films nicht ändert. Ein Vergleich zwischen gemessener Intensitätsverteilung und numerisch simuliertem Profil der nahezu periodischen Zwillingsdomänenanordnung für die K-Scans der $(H',0,3)$ -Bragg-Reflexe findet man in den Abbildungen 7.43(rechts) und 7.52.

Die Parameter, welche die Form der pseudo-kubischen Einheitszelle definieren, die Zwillingswinkel $slope_y$, $slope_z$ und $sepL$ ändern sich dagegen. Entsprechend der monoklinen Symmetrie sind $slope_z=0$ und $sepL=0$. Für den Zwillingswinkel $slope_y$ findet man den Wert $slope_y=0.0065$ ($\Phi_y=0.35^\circ$).

Entsprechende Intensitätsverteilungen in H-Richtung mit gleichen Parametern wurden gefunden, wenn der K' -Miller-Index der *kubischen* Bragg-Reflexe $(1,K',3)$ (mit $K'=0,-1,-2$) variiert wird (siehe Abbildung 7.45).

Entgegen den Erwartungen für eine Verzwilligung der monoklinen Struktur mit der langen Achse in Normalenrichtung wurden bei den spekulären Bragg-Reflexen $(0,0,L')$ vom Zentralpeak ausgehend in H- und K-Richtung noch schwache Satellitenpeaks 1. Ordnung gefunden. Gleichfalls fand man entsprechend schwache, vom Zwillingsmodell nicht vorhergesagte Satellitenpeaks bei den H-Scans um den Zentralpeak der $(H',0,3)$ -Film-Reflexe (siehe Abbildung 7.43(a)). Die Intensität dieser Satellitenpeaks verringerte sich auch nicht bei weiterem Temperaturrückgang. Es ist daher davon auszugehen, dass zwar der Großteil des

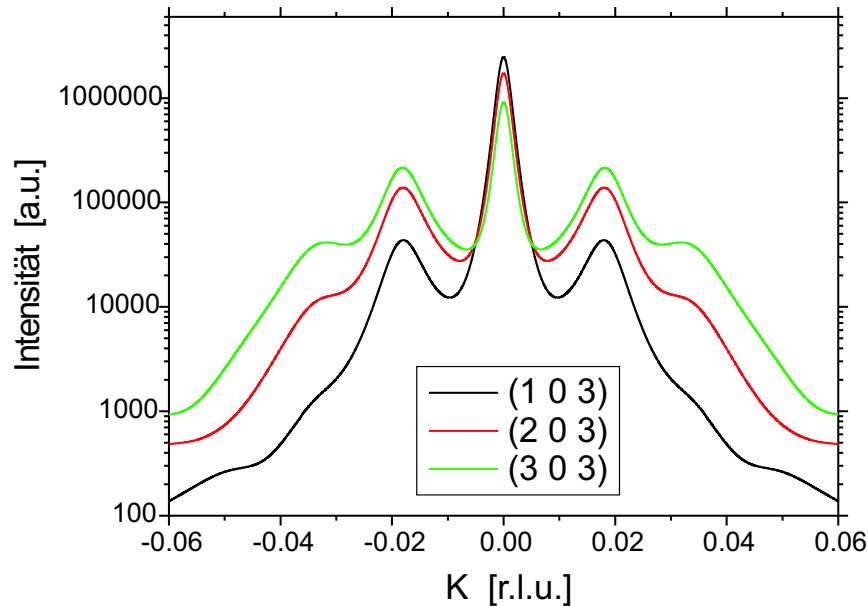


Abbildung 7.44: Berechnete Intensitätsverteilung (K-Richtung) für die Bragg-Reflexe $(H',0,3)$ ($H'=1,2,3$) des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase entsprechend dem Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung. Die im Modell verwendeten Parameter sind $L_0 = 24.6\text{EZ}$, $\Delta L = 6.51\text{EZ}$ und $\text{slope}_y = 0.0065$.

Filmes den strukturellen Phasenübergang von trikliner zu monokliner Struktur vollführt, es aber Bereiche im Film gibt, welche auch bei tiefen Temperaturen eine triklinen Symmetrie haben. Anzunehmen ist, dass diese Bereiche in der Nähe der Grenzflächen liegen, denn man beobachtet bei den dünneren Filmen eine noch geringere Abnahme der Satellitenpeaks im Vergleich zum Zentralpeak, falls man bei tiefen Temperaturen misst (siehe Kapitel 7.5.1 und 7.5.2), während bei den dickeren Filmen überhaupt keine Satellitenpeaks bei den $(0,0,L')$ -Reflexen beobachtet werden (siehe Kapitel 7.3.2 und 7.4).³³

Weitere Peakmaxima in der Nähe des Zentralpeaks wurden bei den K-Scans der $(0,0,3)$, $(1,0,3)$, $(1,-1,3)$ und $(1,-2,3)$ -Reflexe und ein bei dem H-Scan des $(3,0,3)$ -Reflex (bei $H - H' \approx -0.032\text{r.l.u.}$) gefunden, welche ebenfalls nicht bei den berechneten Intensitätsverteilungen vorkommen. Es wird vermutet, dass diese Maxima „Analysator-“ oder Monochromator-Streaks sind, welche vom Substrat-Bragg-Reflex ausgehen, und welche in diesem Fall so intensiv sind, da die Eingangs- und Detektorblenden bei diesen Messungen mit $2\text{mm} \times 1\text{mm}$ bzw. $2\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ ³⁴ relativ weit offen gewählt wurden, um die gemessenen Messsignale (bei optimaler Auflösung) zu maximieren.³⁵

³³Wahrscheinlich sind bei tiefen Temperaturen die Bereiche mit trikliner Struktur (in der Nähe der Grenzfläche) unabhängig von der Filmdicke ungefähr gleich groß. Dadurch sind entsprechend der relativen Anteile von trikliner und monokliner Struktur die Satellitenpeaks (der triklinen Phase) bei den dünnen Filmen sehr deutlich, dagegen bei den dicken Filmen kaum zu erkennen.

³⁴Blendenöffnung: horizontal x vertikal

³⁵Die Messungen des 25nm Films bei $T=110\text{K}$ wurden an der Beamline W1 am HASYLAB durchgeführt.

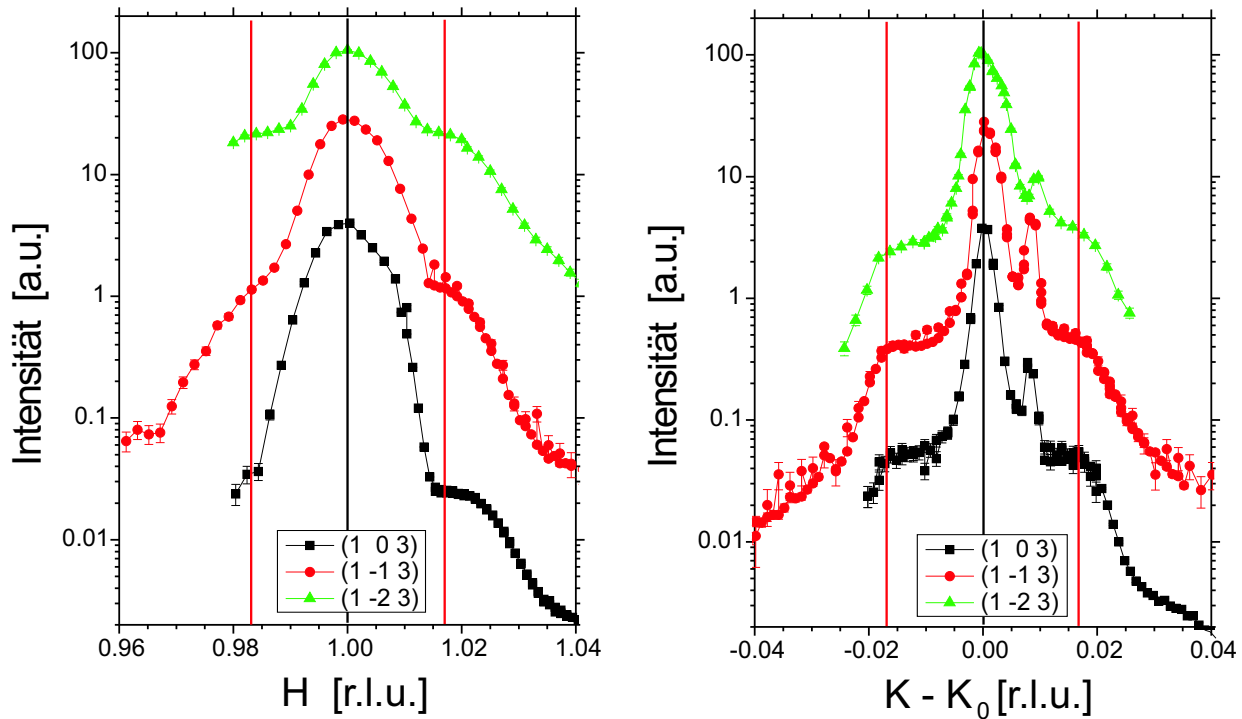


Abbildung 7.45: H- und K- Scans um den Zentralpeak der (1,0,3)-, (1,-1,3)- und (1,-2,3)- Reflexe des 25nm Films LSM_F6 in der monoklinen Phase bei $T=110\text{K}$.

Abgesehen von den *kubischen* Bragg-Reflexen wurden in der monoklinen Phase auch Überstruktureffekte der Typen (Halb, Halb, Halb), (Halb, Halb, Ganz) und (Ganz, Ganz, Halb) gefunden, deren Intensitätsverteilungen gleichfalls in Satelliten- bzw. Zwillingspeaks aufgespalten sind. Allerdings war die gemessene Intensität der Überstruktureffekte sehr gering, so dass die Auswahlregeln der postulierten, monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ nicht überprüft werden konnte.

Im Gegensatz zu den beobachteten, *kubischen* Bragg-Reflexen ist die Intensität der Überstruktureffekte (wie bei Raumtemperatur) asymmetrisch um die Zentralpeaks verteilt. Die Asymmetrie des Intensitätsprofils ist eine Folge des Strukturfaktors der Einheitszelle. Beiträge zu den Überstruktureffekten liefern nur (geringfügig) die Lanthan/Strontium-Kationen und die Sauerstoff-Anionen durch ihre Abweichung von der Position des kubischen Aristotyp-Perowskiten aufgrund der Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder und der resultierenden Auslenkung des A-Kations. Diese sind im Vergleich zu den Beiträgen zu *kubischen* Bragg-Reflexen, wo alle Ionen zum Strukturfaktor beitragen, sehr gering.

Weitere Informationen zu diesen Überstruktureffekten findet man bei den temperaturabhängigen Röntgenstreuungsmessungen im folgenden Kapitel (Kapitel 7.2.3).

7.2.3 Temperaturabhängige Strukturmessungen

Im Temperaturbereich zwischen $100\text{K} < T < 200\text{K}$ findet beim 25nm Film (LSM_F6) ein struktureller Phasenübergang statt. Die bei Raumtemperatur triklinen Struktur (ähnlich der rhomboedrischen $R\bar{3}c$ -Symmetrie) wechselt zu einer monoklinen Struktur (ähnlich der orthorhombischen $Pbnm$ -Symmetrie). Den strukturellen Phasenübergang beobachtet man insbesondere anhand der Film-Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung ($(0,0,L')$ -Reflexe), bei welchen mit sinkender Temperatur die Intensität der Satellitenpeaks nahezu verschwindet, während gleichzeitig die Intensität des zentralen Peaks deutlich ansteigt. Die \vec{Q} -Position der Peakmaxima der spekulären Film-Bragg-Reflexe ändert sich beim Phasenübergang dagegen nicht.

Abbildung 7.46 zeigt (in logarithmischer Skala) das Intensitätsprofil in K-Richtung des $(0,0,4)$ -Film-Bragg-Reflexe bei $T=290\text{K}$ und bei $T=10\text{K}$, sowie die in K-Richtung integrierten Intensitäten des zentralen Filmpeaks und eines Satellitenpeaks 1. Ordnung. Man kann erkennen, dass der Zentralpeak mit dem Abkühlen auf unter $T=100\text{K}$ um den Faktor 8 größer wird, während der Satellitenpeak 1. Ordnung gleichzeitig um den Faktor 10 kleiner wird. Der Satellitenpeak 2. Ordnung, dessen integrierte Intensität bei Raumtemperatur halb so groß wie die des Satellitenpeaks 1. Ordnung ist, verschwindet bei tiefen Temperaturen im Untergrund.

Bei der zu erwartenden monoklinen Struktur (ähnlich der orthorhombischen) mit einer Verzwilligung in der Grenzflächenebene würde man entsprechend den Modellen der Kapitel 5.1.2 und 5.3.3 annehmen, dass überhaupt keine Satellitenpeaks bei den $(0,0,L')$ -Reflexen zu sehen wären. Der immer noch zu beobachtende Satellitenpeak deutet darauf hin, dass der Phasenübergang von der triklinen zur monoklinen Struktur nicht vollständig in der ganzen Probe stattfindet, sondern dass es Bereiche gibt, die auch bei $T=10\text{K}$ noch triklin bleiben. Aufgrund der Ergebnisse der Diffraktion-Kontrast-TEM-Aufnahmen und der filmdickenabhängigen Strukturuntersuchung bei Raumtemperatur ist anzunehmen, dass sich diese Bereiche hauptsächlich in der Nähe der Substrat-Film-Grenzfläche befinden. Zum Nachweis müssten allerdings bei $T=10\text{K}$ tiefensensitive Strukturuntersuchungen durchgeführt werden (siehe auch Kapitel 7.2.2).

Bei einem *kubischen* Film-Bragg-Reflex mit nicht-verschwindenden in-plane Komponenten - wie z.B. dem $(2,0,3)$ -Reflex - beobachtet man beim Phasenübergang eine Änderung der L-Position der Peakmaxima.³⁶ In Abbildung 7.47(a) ist die erwartete Aufspaltung der

³⁶Die im Text des Kapitels 7.2.3 beschriebenen und in den Abbildungen 7.47 und 7.48 gezeigten L-Positionen haben **um einen Offset von $\Delta L = 0.006r.l.u.$ zu kleinen Wert**. Diese Diskrepanz stammt von der verwendeten, etwas ungenauen Orientierungsmatrix während der Messungen und wurde — im Gegensatz zu den vorigen Abbildungen — nicht nachträglich korrigiert. Daher entsprechen die in diesem Unterkapitel beschriebenen L-Werte: $L=3.010r.l.u.$, $L=3.024r.l.u.$ und $L=3.038r.l.u.$ in Wirklichkeit den Werten (aus den vorigen Abschnitten des Kapitels 7): $L=3.016r.l.u.$, $L=3.030r.l.u.$ und $L=3.044r.l.u.$.

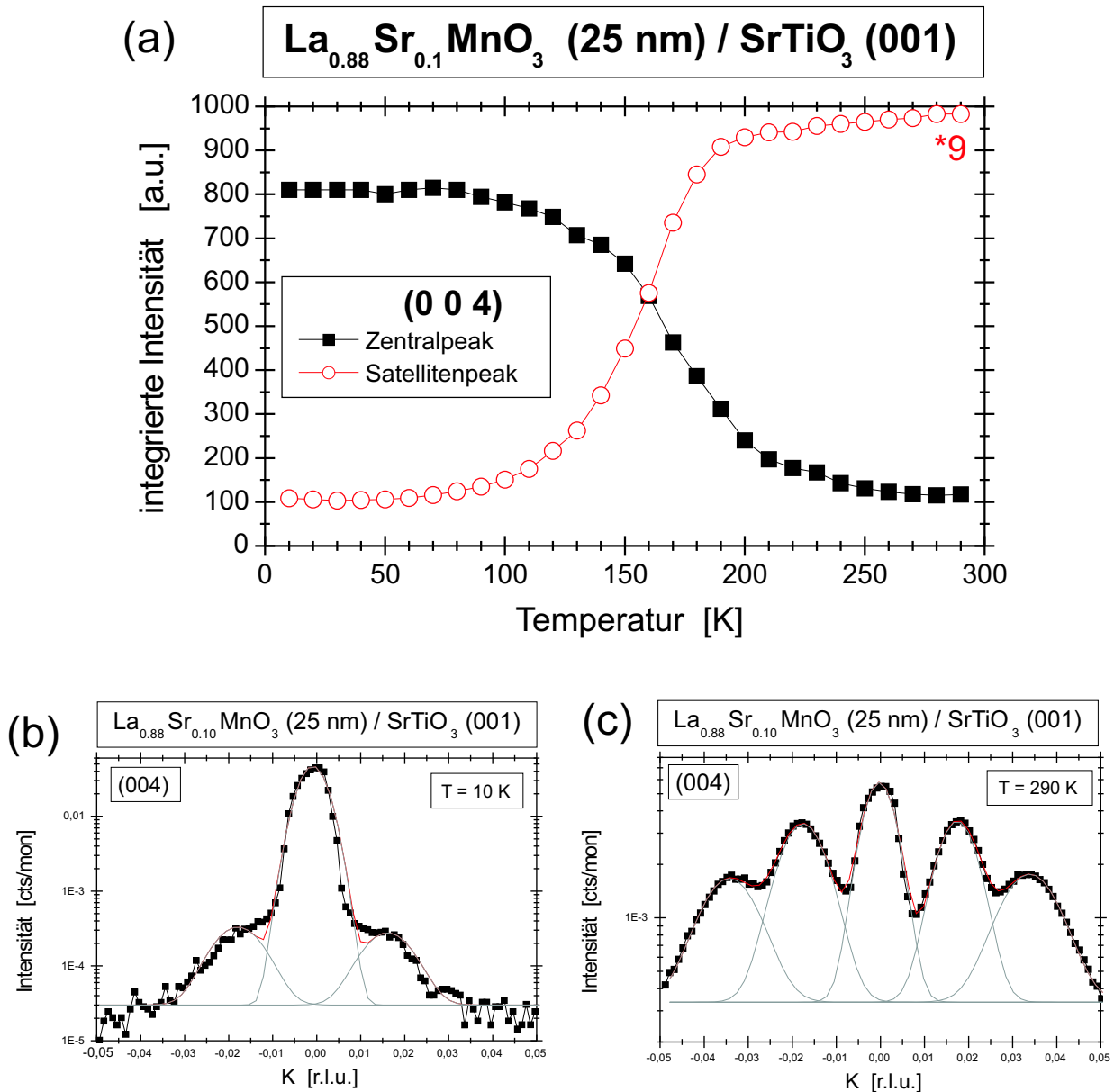


Abbildung 7.46: (a) Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des Zentralpeaks und Satellitenpeaks 1. Ordnung vom (0,0,4)-Bragg-Reflex des 25nm Films LSM_F6. Der Fit zur Bestimmung der integrierten Intensität wurde über dem K-Scan vorgenommen. Intensitätsprofile des K-Scans der (0,0,4)-Bragg-Reflexe bei Temperaturen von (b) $T=10\text{K}$ und (c) $T=290\text{K}$ sind in den beiden darunter liegenden Abbildungen zu sehen.

entsprechenden Zwillingspeaks in der monoklinen und in der triklinen Phase skizziert. Zur Untersuchung der erwarteten L-Aufspaltung wurden die zentralen Filmpeaks dieses Reflexes temperaturabhängig untersucht (siehe Abbildung 7.47). Dazu wurde, ausgehend von der bekannten Peak-Position des stärksten Zentralpeaks bei Raumtemperatur, zuerst in H- und K-Richtung zentriert und entlang des reziproken Gitterstabes (L-Richtung) gemessen. Man beobachtet, dass der bei Raumtemperatur vorhandene Peak bei $L=3.010\text{r.l.u.}$ mit dem Abkühlen verschwindet und der Peak bei $L=3.024\text{r.l.u.}$ dafür deutlich anwächst. Der dritte, bei Raumtemperatur zu erwartende Zentralpeak des Films bei $L=3.038\text{r.l.u.}$ wird dagegen

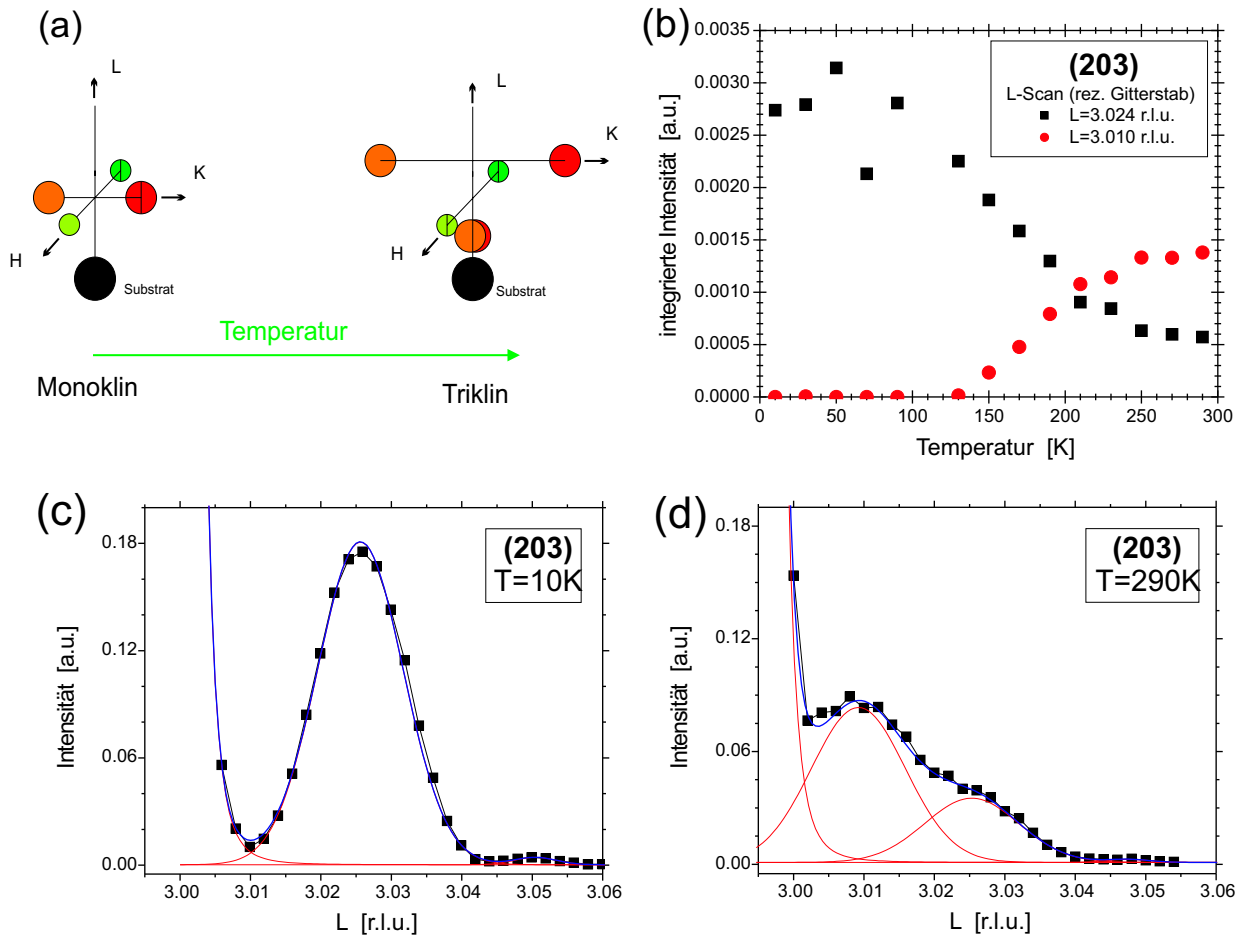


Abbildung 7.47: (a) Skizze der Zwillingspeak-Positionen des (2,0,3)-Bragg-Reflexes in der monoklinen und triklinen Phase, und (b) Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität der Zentralpeaks des (2,0,3)-Bragg-Reflexes bei $L=3.010$ r.l.u. und $L=3.024$ r.l.u. des 25nm Films LSM_F6. Der Fit zur Bestimmung der integrierten Intensität wurde über dem L-Scan vorgenommen, welcher für die Temperaturen (c) $T=10$ K und (d) $T=290$ K in den beiden darunterliegenden Abbildungen zu sehen ist.

nicht beobachtet, weil sich die Intensitätsschwerpunkte von diesen Zwillingsdomänenpaaren bei weiter entfernten $|K|$ -Werten befinden, so dass diese zum Zentralpeak keine nennenswerte Intensität liefern.

Zu betonen ist, dass sich anhand der Fits herausstellte, dass sich der Peak bei $L=3.010$ r.l.u. während des strukturellen Phasenübergangs nicht näher zur Position des $L=3.024$ r.l.u.-Peaks verschiebt. Das bedeutet, dass einzelne Bereiche des Films abrupt von der triklinen zur monoklinen Struktur wechseln müssen, d.h. dass lokal in einzelnen Bereich die Zwillingswinkel der monoklinen Struktur zu den Zwillingswinkel der triklinen Struktur wechseln. Bei einer allmählichen Verschiebung des Zentralpeaks würde die triklone Struktur in die monoklinen Struktur übergehen, indem sich langsam die Winkel der Zellachsen zueinander ändern, d.h., dass sich beim Phasenübergang langsam die Zwillingswinkeln ändern würden.

Eine temperaturabhängige Studie der Satelliten- bzw. Zwillingspeaks des gleichen Bragg-

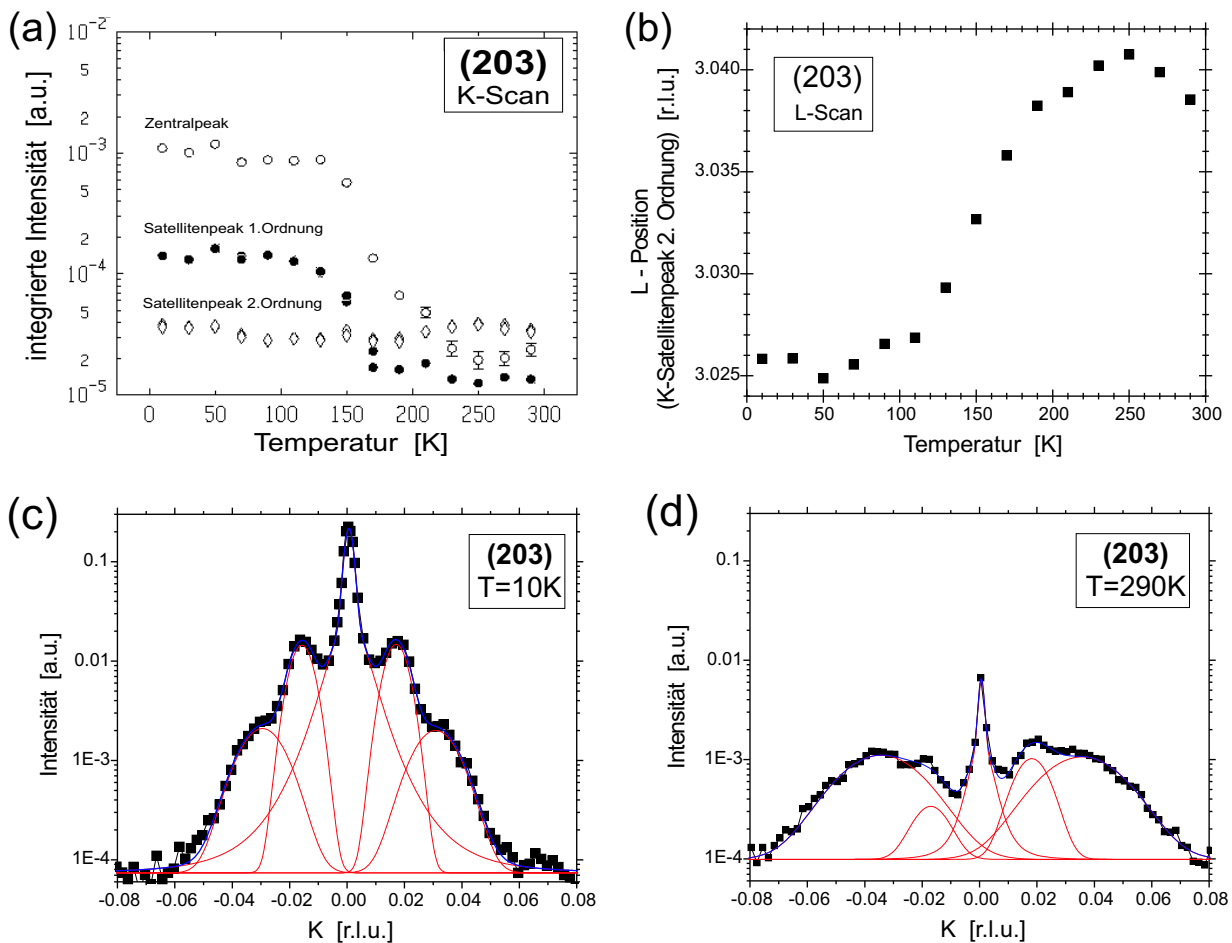


Abbildung 7.48: Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten (aus dem K-Scan) der K-Satellitenpeaks 0., 1. und 2. Ordnung vom (2,0,3)-Bragg-Reflex des 25nm Films LSM_F6. Dabei wurde nur der Satellitenpeak 2. Ordnung zentriert und von dessen Maxima aus ein K-Scan gemessen. In einem weiteren Bild wird die L-Position des Satellitenpeaks 2. Ordnung in Abhängigkeit der Temperatur, sowie die zum Fit verwendeten K-Scans bei $T=10\text{K}$ und $T=290\text{K}$ gezeigt.

Reflexes wurde ebenfalls vorgenommen. Dazu wurden diejenigen Zwillingsdomänenpaare untersucht, von denen man bei Raumtemperatur — ausgehend vom Zentralpeak — in K-Richtung bei großem L-Wert ($L=3.038\text{r.l.u.}$) Peakmaxima beobachten kann. Um eventuelle Überschneidungen mit den anderen Zwillingsdomänenpaare zu vermeiden, deren Satellitenpeaks bei Raumtemperatur in K-Richtung bei $L=3.010\text{r.l.u.}$ liegen, wurde als Ausgangspunkt zur Zentrierung des Peaks (in H- und L-Richtung) ein großer $|K|$ -Wert ($K\approx 0.040\text{r.l.u.}$) gewählt. Diese \vec{Q} -Position liegt zwischen den Satellitenpeaks 2. und 3. Ordnung, bei welchen man für die andere Zwillingsdomänentypen (bei $L=3.010\text{r.l.u.}$) nur eine geringe Peakintensität erwartet wird, so dass man bei der Zentrierung des Peaks in der L-Richtung nur ein Maximum (bei Raumtemperatur bei $L=3.038\text{r.l.u.}$) vorfindet. Die L-Position dieser Zwillings- bzw. Satellitenpeaks wurde zusätzlich zur Intensitätsverteilung in K-Richtung temperaturabhängig gemessen.

Beim Abkühlen zu tieferen Temperaturen, musste der Ausgangspunkt für die Peak-Zentrierung mehrmals zu kleineren $|K|$ -Werten verschoben werden, da sich die Intensitätsschwerpunkte mit dem strukturellen Phasenübergang näher zum reziproken Gitterstab des Substrates verschieben, so dass die Intensität am ursprünglichen Ausgangspunkt kaum über den Untergrundslevel herausragte. Obwohl bei verschiedenen K -Werten an den Flanken der Satellitenpeaks zentriert wurde, sollten die K -Scans den Ergebnissen entsprechen, hätte man immer am gleichen Ort (z.B. Satellitenpeak) zentriert, da sowohl bei trikliner Struktur als auch bei monokliner Struktur die gesamte Intensitätsverteilung eines Zwillingsdomänenpaares bei einem konstanten H - und L -Wert (oder einem konstanten K - und L -Wert) liegt.

Man beobachtet, dass sich der L -Position von 3.038r.l.u. bei trikliner Struktur langsam zum L -Wert $L=3.024$ r.l.u. bei monoklinen Struktur verschiebt. Dabei wurde zwar bei den zur Zentrierung der Satellitenpeaks verwendeten L -Scans immer nur ein Peakmaximum dafür aber eine signifikante Verbreiterung des Maximas im Temperaturbereich des Phasenübergangs beobachtet. Aufgrund der Peakbreiten in L -Richtung wurde zwar ein gewisser Überlapp zwischen den Filmpeaks beider Position gerechnet, jedoch — ähnlich der Abbildung 7.47(d) — wurde bei den L -Scans der Satellitenpeaks eher mit einem Doppelpack (bei $L=3.024$ r.l.u. und bei $L=3.038$ r.l.u.) gerechnet. Stattdessen fand man eine Zunahme der Halbwertsbreite in L -Richtung von $\Delta L=0.016$ r.l.u. oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs auf maximal $\Delta L=0.0225$ r.l.u. während des Phasenübergangs. Diese Tatsache steht aber nicht im Gegensatz zu den temperaturabhängigen Beobachtungen des Zentralpeaks vom (2,0,3)-Reflex (und auch zu den temperaturabhängigen Beobachtungen des monoklinen Überstrukturefflexes (-1,1,3.5)), bei welchen die Fits ergaben, dass sich die L -Positionen der Peakmaxima abrupt von $L=3.010$ r.l.u. zu $L=3.024$ r.l.u. verschieben.³⁷

In Abbildung 7.48(c) und (d) ist die Intensitätsverteilung entlang des K -Scans des (2,0,3)-Reflexes bei einem $L=3.024$ r.l.u für $T=10$ K (monokline Struktur) und bei $L=3.038$ r.l.u. für $T=290$ K (trikline Struktur) dargestellt. Man beobachtet, dass sich der Intensitätsschwerpunkt (Zwillingspeak-Positionen) bei tiefen Temperaturen in der Nähe des Zentralpeaks befindet, während er bei hohen Temperaturen weiter entfernt, in der Nähe der Satellitenpeaks 2. Ordnung liegt. Entsprechend den Beobachtungen bei $T=110$ K (siehe Kapitel 7.2.2) bleiben beim Satellitenpeak 1. Ordnung der Abstand zum Zentralpeak und seine Halbwertsbreite im gemessenen Temperaturbereich konstant. Dies wurde auch bei einer mit der Temperatur konstant bleibenden Domänenlängenverteilung (L_0 , ΔL) erwartet. Die Verbreiterung des Zentralpeaks bei $T=10$ K ist dagegen ausschließlich eine Folge des Phasenübergangs des SrTiO_3 -Substrates in die tetragonale Struktur.

³⁷Aufgrund der deutlichen Verbreiterung der Halbwertsbreite in L -Richtung während des strukturellen Phasenübergangs steht die kontinuierliche Verschiebung der L -Position der Zwillingspeaks nicht im Widerspruch zu der Annahme, dass sich die Struktur lokal abrupt in die andere Raumgruppe ändert, welche durch die oben erwähnten, anderen Beobachtungen belegt werden.

Die größere Verbreiterung des Satellitenpeaks 2. Ordnung bei $T=290\text{K}$ (als bei $T=10\text{K}$) resultiert aus einem zu stark vereinfachten Fit. In der triklinen Phase wurden die nicht auflösenden Beiträge der Satellitenpeaks 2. Ordnung und 3. Ordnung, welche in diesem Fall nicht zu vernachlässigen sind, unter einen Peak gefittet, während in der monoklinen Phase nur nennenswerte Beiträge vom Satellitenpeak 2. Ordnung zu sehen sind.³⁸ Dementsprechend ist die Aussagekraft für die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten des K-Scans vom (2,0,3)-Reflex sehr gering. Zu sehen ist in erster Linie der Temperaturbereich Phasenübergangs zwischen $T=110\text{K}$ und $T=210\text{K}$.

Die starke Intensitätszunahme des Zentralpeaks und des Satellitenpeaks 1. Ordnung bei Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs rührt weniger von einer veränderten Intensitätsverteilung (Zwillingswinkel), sondern von der Tatsache, dass in der monoklinen Phase zusätzlich das Zwillingsdomänenpaar dazu beiträgt, welches in der triklinen Phase in der K-L-Ebene bei $L=3.010r.l.u.$ liegt.³⁹ Zur Intensität des Zentralpeaks tragen in der monoklinen Phase zusätzlich die beiden Zwillingsdomänenpaartypen bei, deren Intensität in der H-L-Ebene verteilt ist (siehe Skizze in Abbildung 7.47). Die Intensität des Zentralpeaks erhöht sich damit beim Übergang von der triklinen Hochtemperaturphase in die monokline Tieftemperaturphase ungefähr um den Faktor 4 aufgrund der Zunahme an möglichen Streuzentren ($1 \rightarrow 4$ Zwillingsdomänenpaartypen). Im Falle der Satelliten- bzw. der Zwillingspeaks ändert sie sich um den Faktor 2.

Überstruktureflexe des 25nm Films

Des Weiteren wurden der (1.5,0.5,2.5)-Überstruktureflex und der (1,-1,3.5)-Überstruktureflex temperaturabhängig gemessen.

Der (1.5,0.5,2.5)-Überstruktureflex hat, wie die *kubischen* Bragg-Reflexe, Zentral- und Satellitenpeaks, jedoch wegen der kleinen H' -, K' - und L' -Werten findet man keine Zwillingspeaks. Aus Zeitgründen konnte während der Synchrotron-Strahlzeit nicht alle Satelliten- und Zentralpeaks der Reflexe zentriert und temperaturabhängig beobachtet werden. Dies stellte sich bei der Auswertung im nachhinein als wichtig heraus, denn der (1.5,0.5,2.5)-Überstruktureflex, welcher in beiden Phasen zu finden ist, spaltet beim Übergang von der monoklinen zur triklinen Struktur - ähnlich wie beim (-2,0,3)-Bragg-Reflex - seinen Zentralpeak und seine Satellitenpeaks (1. und 2. Ordnung) in vier bzw. zwei Maxima bei verschiedenen L-Werten auf, welche den Reflexen der vier verschiedenen Zwillingsdomänenpaartypen in der triklinen Phase entsprechen. Die Information der Peakmaxima aller Zwillingsdomänenpaartypen

³⁸Entsprechend der Ergebnisse aus dem Modell für periodische Zwillingsdomänenanordnungen beobachtet man bei nicht mehr auflösbaren Satellitenpeaks nur noch den darunterliegenden Zwillingspeak. So kann man sagen, dass bei tiefen Temperaturen der Satellitenpeak 2. Ordnung und bei hohen Temperaturen der Zwillingspeak angefittet wurde.

³⁹Für den Zwillingsdomänenpaartyp in der K-L-Ebene mit $L=3.010r.l.u.$ (trikline Phase) wird nach den Vorhersagen des Modells hauptsächlich ein starker Zentralpeak, aber (fast) keine Satellitenpeaks erwartet.

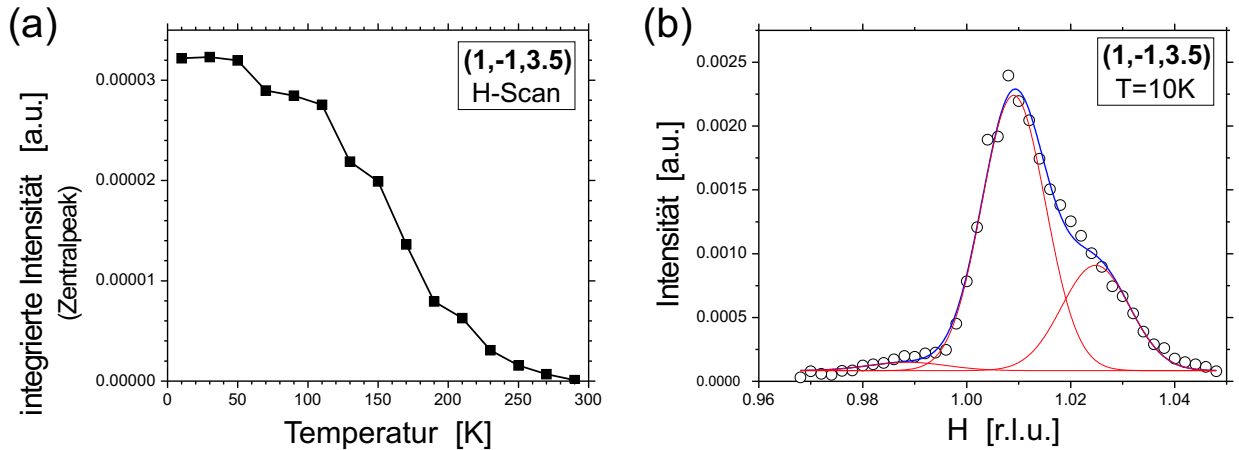


Abbildung 7.49: (a) Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität (Zentralpeak) des $(1,-1,3.5)$ -Reflexes des 25nm Films LSM_F6 und (b) der zum Fit verwendete H-Scan bei $T=10\text{K}$.

wäre aber wichtig, wenn man zusätzliche Information (innere Struktur der Einheitszelle) zu den Gitterkonstanten und Periodizität der Einheitszelle gewinnen möchte.⁴⁰

Im Gegensatz zum $(1.5,0.5,2.5)$ -Überstrukturefflex findet man den $(1,-1,3.5)$ -Überstrukturefflex nur in der monoklinen Phase. Auch dieser Reflex hat neben einem Zentralpeak Satellitenpeaks in H- und K-Richtung, wobei vor allem die Satelliten entlang der H-Richtung eine vergleichsweise hohe Intensität besitzen. Die Intensitätsverteilung ist — wie bei den anderen Überstrukturefflexen des Films — asymmetrisch um den Zentralpeak verteilt (siehe Abbildung 7.49). Das Intensitätsprofil ändert sich — im Gegensatz zum $(1.5,0.5,2.5)$ -Überstrukturefflex — bei Temperaturänderungen nicht, so dass ein gefittetes Profil des H-Scans eines Temperaturwerts als Intensitätsprofil bei der Kurven-Anpassung der H-Scans für die restlichen Temperaturen verwendet werden konnte. (Die im linken Bild von Abbildung 7.49 angegebene integrierte Intensität ist Summe aus den integrierten Intensitäten von Zentral- und Satellitenpeaks 1. Ordnung in H-Richtung.) Man bei dem $(1,-1,3.5)$ -Überstrukturefflex ab $T=100\text{K}$ mit zunehmenden Temperatur eine starke Intensitätsabnahme.

Beim Vergleich der integrierten Intensität des $(1,-1,3.5)$ -Reflexes mit denen des Zentralpeaks des $(0,0,4)$ -Reflexes bzw. des Zentralpeaks des $(2,0,3)$ -Reflexes ($L=3.030\text{r.l.u.}$) beobachtet man ähnliche Temperaturverläufe — abgesehen von der Tatsache, dass bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs die Intensität des $(1,-1,3.5)$ -Reflexes statt auf einen endlichen Wert gegen Null geht. Analog zu den beiden anderen Temperaturkurven unterstützt die stetige Intensitätsabnahme des $(1,-1,3.5)$ -Reflexes im gesamten Temperaturbereich des strukturellen Phasenübergangs ($100\text{K} < T < 200\text{K}$) und das Verschwinden des Peaks erst bei $T \approx 200\text{K}$ die Hypothese, dass im Temperaturintervall des Phasenübergangs einzelne

⁴⁰Die einzige neue Information zu diesem Überstrukturefflex war die Beobachtung einer Änderung der Asymmetrie in der Intensitätsverteilung beim strukturellen Phasenübergang. Jedoch wird dies bei einer Änderung der Raumgruppe auch erwartet.

Bereiche des Films abrupt von monokliner zu trikliner Struktur wechseln (und umgekehrt). Das heißt: Die beobachteten Intensitätsverteilungen im Phasenübergangsbereich stammen von zwei verschiedenen, gleichzeitig auftretenden strukturellen Phasen (triklin und monoklin). Es wird angenommen, dass aufgrund des inhomogen verteilten Verspannungsprofils des Films die strukturellen Übergangstemperaturen vom Abstand zur Substratgrenzfläche abhängen. Da bei den Röntgenstreuungsmessungen über die gesamte Probe gemittelt wird, beobachtet man einen über ein breites Temperaturintervall verteilten strukturellen Phasenübergang.

Die alternative Überlegung zum strukturellen Phasenübergang wäre, dass die sich beim Übergang von monokliner zu trikliner Phase die pseudo-kubischen a-b-Ebenen **allmählich** (d.h. kontinuierlich) bezüglich der entsprechenden Substratebenen verkippen. Jedoch diese Annahme führt beim Vergleich der Temperaturabhängigkeit vom Satellitenpeak des (0,0,4)-Reflexes mit dem (1,-1,3.5)-Überstruktureflexes zu Widersprüchen. Würden mit steigender Temperatur die a-b-Ebenen des Films im Übergangstemperaturbereich stetig zunehmend verkippen, so müsste der monokline Überstruktureflex (1,-1,3.5) bereits bei der unteren Phasenübergangsgrenze verschwunden sein, während die Satellitenpeaks des (0,0,4)-Reflexes erst ab dieser Temperatur Werte ungleich Null annehmen können. Denn die Satellitenpeaks sind nur vorhanden, wenn die a-b-Filmebene leicht zur Substrat-Referenz verkippt ist ($slope_z \neq 0$). Da aber beide Intensitäten im Temperaturbereich des Phasenübergangs von Null verschieden sind, kann die alternative Überlegung nicht korrekt sein.