

## 7.3 Struktur des 75nm Films

### 7.3.1 Struktur bei T=150K

Vom 75nm Film LSM\_F4 wurden bei einer Temperatur T=150K einige Reflexe untersucht, um die Struktur der Tieftemperaturphase herauszufinden. Die Temperatur wurde so gewählt, dass sie unterhalb dem Bereich des strukturellen Phasenüberganges des Filmes, aber oberhalb des strukturellen Phasenüberganges des Substrates ( $T' \approx 105\text{K}$ ) liegt.

Die Abbildung 7.50 zeigt ein Skizze zu den untersuchten Reflexe und den gefundenen Peaks bei T=150K. Diejenigen Reflexe, welche nicht untersucht wurden, sind mit einem Fragezeichen notiert. Zu beachten ist, dass an den Reflex-Positionen  $(0,0,3.5)$ ,  $(-0.5,0,3.5)$ ,  $(0,0.5,3.5)$ ,  $(-1,0.5,3.5)$ ,  $(-0.5,0.5,4)$  und  $(-1.5,0.5,4)$  keine Peaks gefunden wurden. Grund kann sein, dass sie entweder zu schwach sind, um detektiert zu werden, oder dass sie wegen der Auswahlregeln der Raumgruppe verboten sind.

Bei Temperaturen unterhalb des strukturellen Phasenübergangs haben die Film-Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung keine Satelliten- oder Zwillingspeaks (siehe  $(0,0,4)$ -Reflex in

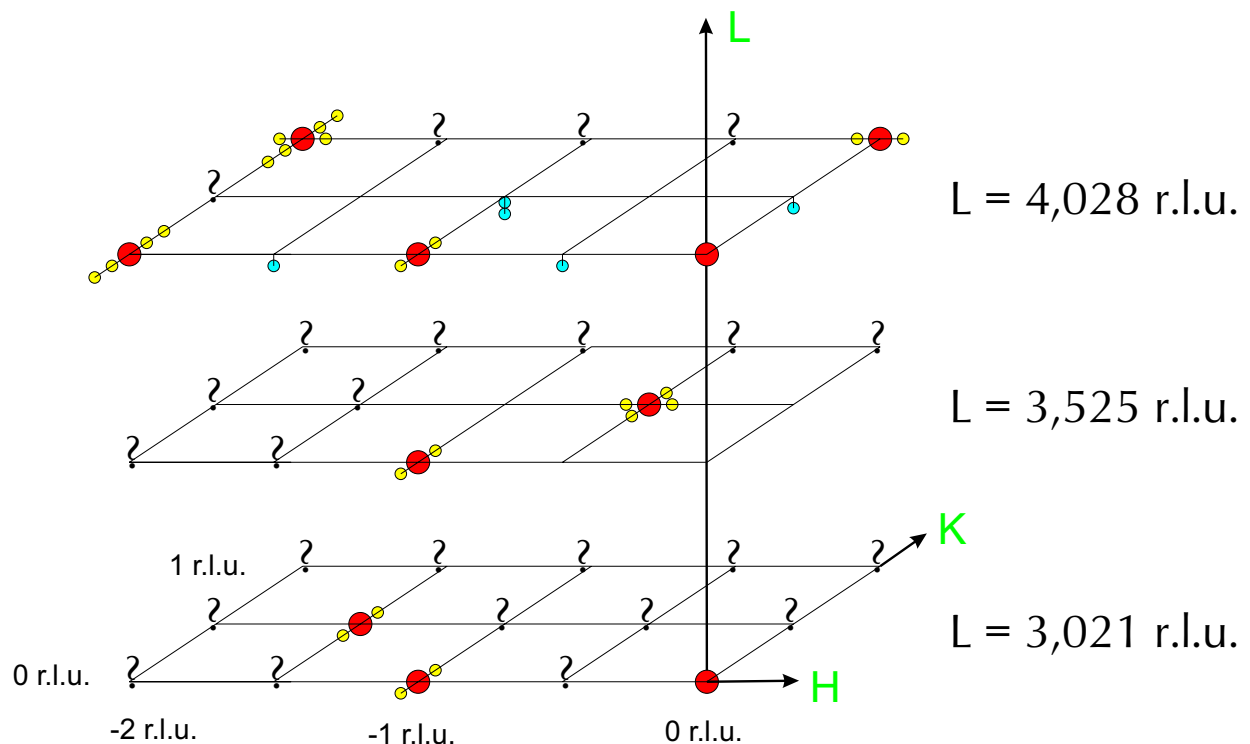


Abbildung 7.50: Skizze der Positionen der gefundenen Peakmaxima des 75nm dicken Films (LSM\_F4) bei T=150K. Die Film-Reflexe, welche auf der Skizze nicht untersucht wurden, sind mit einem Fragezeichen (?) gekennzeichnet. Die L-Werte der Filmebenen sind in der Skizze angegeben. Gefundene Peaks mit anderen L-Positionen (blaue Kreise) wurden entsprechend mit vertikalen Verbindungslinien zu den Filmebenen eingezeichnet.

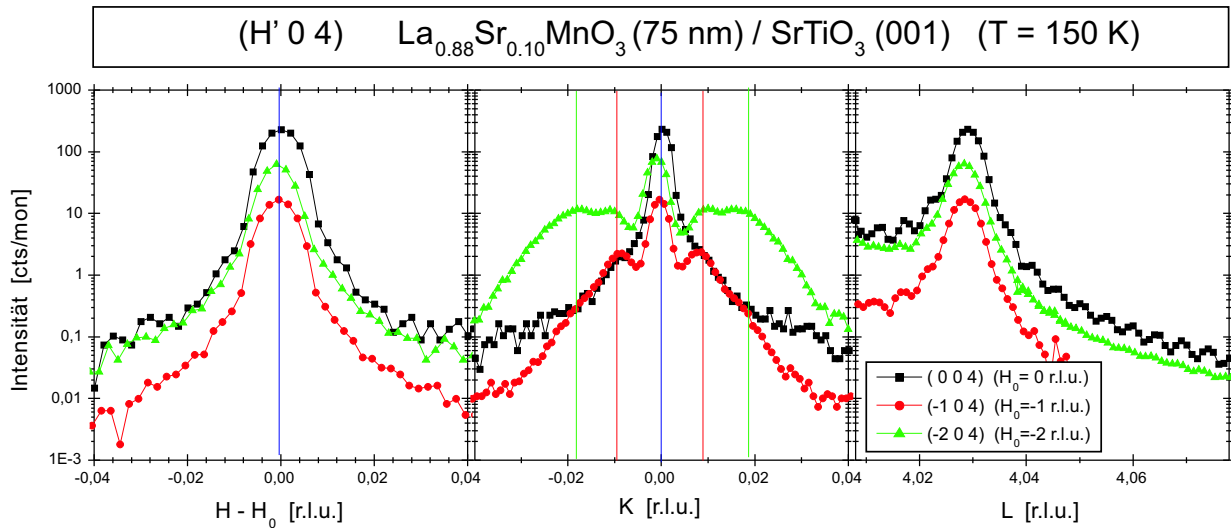


Abbildung 7.51: H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (0,0,4), (-1,0,4) und (-2,0,4)-Reflexe des 75nm Films LSM\_F4, gemessen bei einer Temperatur von  $T=150\text{K}$ . Die Positionen der zu beobachtenden Zentral- bzw. Satellitenpeaks sind in den H- und K-Scans durch vertikale Linien gekennzeichnet. Zur Darstellung der H-Scans wurden die H-Positionen um einen  $H_0$ -Offset von 0r.l.u., -1r.l.u. bzw. -2r.l.u. subtrahiert.

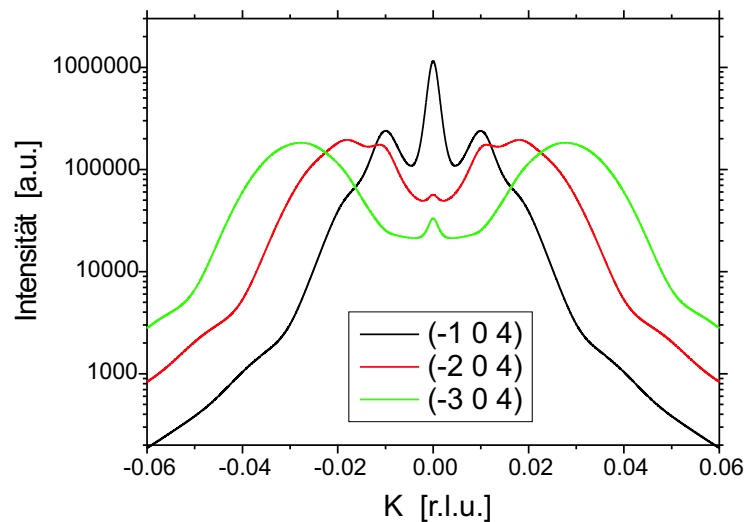


Abbildung 7.52: Berechnete Intensitätsverteilung (K-Richtung) für die Bragg-Reflexe  $(H',0,4)$  ( $H'=-1,-2,-3$ ) des 75nm Films in der monoklinen Phase entsprechend dem Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung. Die im Modell verwendeten Parameter sind  $L_0=40.00\text{EZ}$ ,  $\Delta L=14.07\text{EZ}$  und  $\text{slope}_y=0.0100$ .

Abbildung 7.51). Bei Reflexen mit einer nicht verschwindenden in-plane ( $|H'|$ -) Komponente (d.h. (-1,0,4) und (-2,0,4)) beobachtet man hingegen in der dazu orthogonalen in-plane (K-) Richtung Satellitenpeaks, deren Intensität und deren Anzahl an zu beobachtenden Ordnungen mit dem Betrag der in-plane Komponente zunehmen. In der in-plane Longitudinalrichtung (d.h. z.B. in H-Richtung des (-1,0,4)-Reflexes) findet man dagegen keine Satellitenpeaks.

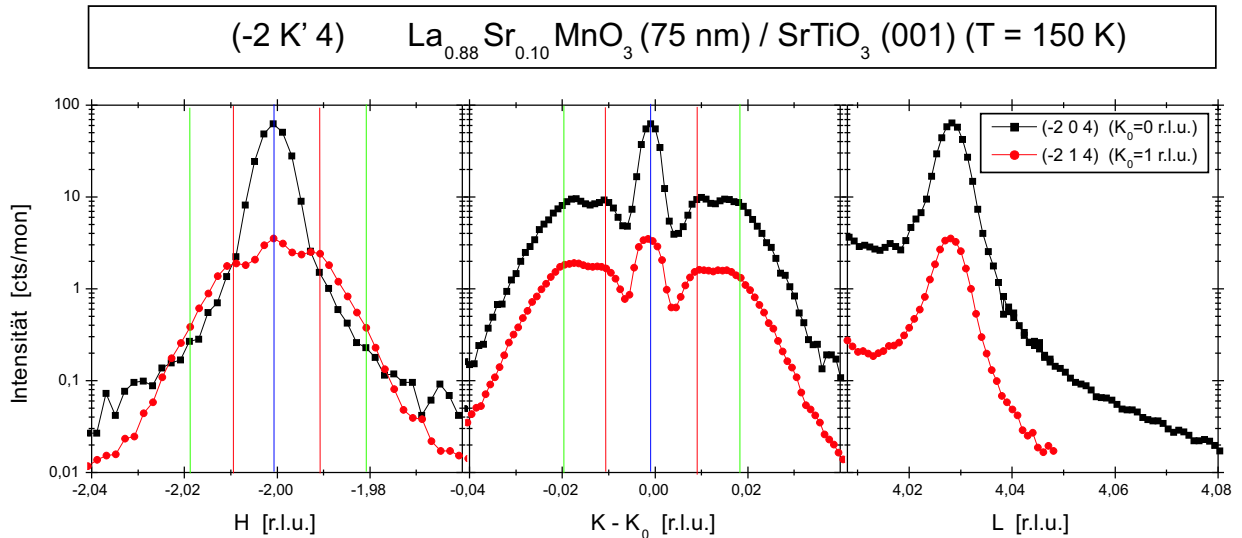


Abbildung 7.53: H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (-2,0,4) und (-2,1,4)-Reflexe des 75nm Films LSM\_F4, gemessen bei einer Temperatur von  $T=150\text{K}$ . Die Positionen der zu beobachtenden Zentral- bzw. Satellitenpeaks sind in den H- und K-Scans durch vertikale Linien gekennzeichnet. Zur Darstellung der K-Scans wurden die K-Positionen um einen  $K_0$ -Offset von 0r.l.u. bzw. 1r.l.u. subtrahiert.

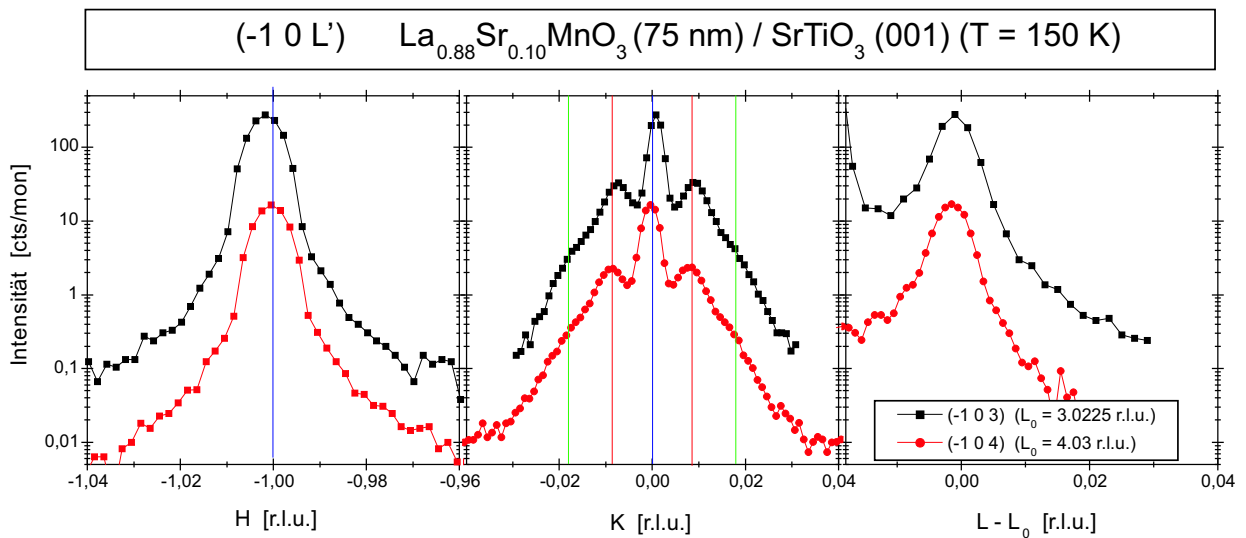


Abbildung 7.54: H-, K- und L-Scans der zentralen Filmpeaks der (-1,0,3) und (-1,0,4)-Reflexe des 75nm Films LSM\_F4, gemessen bei einer Temperatur von  $T=150\text{K}$ . Die Positionen der zu beobachtenden Zentral- bzw. Satellitenpeaks sind in den H- und K-Scans durch vertikale Linien gekennzeichnet. Zur Darstellung der L-Scans wurden die L-Positionen um einen  $L_0$ -Offset von 3.0225r.l.u. bzw. 4.030r.l.u. subtrahiert.

Sind beide in-plane Miller-Indizes,  $H'$  und  $K'$ , der Film-Bragg-Reflexe ungleich Null, so findet man Satellitenpeaks, sowohl in den H- als auch den K-Scans (siehe Abbildung 7.53). Vom Index  $L'$  zeigt die Filmstruktur bei  $T=150\text{K}$  dagegen keine Abhängigkeit: In Abbildung 7.54 beobachtet man für die Reflexe (-1,0,3) und (-1,0,4) eine identische Intensitätsverteilung.

Die Filmstruktur des 75nm Films (LSM\_F4) bei  $T=150\text{K}$  ähnelt der monoklinen Struktur des 25nm Films (LSM\_F6), welche ebenfalls zu niedrigen Temperaturen ( $T=110\text{K}$ ) ge-

funden wurde. Sie kann ebenfalls mit der kohärenten, (nahezu) periodischen Anordnung von Zwillingsdomänen modelliert werden, wobei in beiden Fällen aufgrund der fehlenden Abhängigkeit vom L'-Index der Intensitätsverteilungen der (H',K',L')-Bragg-Reflexe und aufgrund der Pseudomorphizität des Films seine Gittersymmetrie monoklin sein muss. Der Abstand zwischen den Satellitenpeaks und ihre Halbwertsbreiten ändern sich bei beiden Filmen beim strukturellen Phasenübergang nicht (LSM\_F4:  $\Delta q=0.009$  r.l.u.), so dass die bei Raumtemperatur bestimmte Zwillingsdomänenverteilung und ihre Parameter  $L_0$  und  $\Delta L$  auch bei  $T=150$ K den gleichen Wert haben. Lediglich der Zwillingswinkel ändert sich beim Übergang in der Tieftemperaturphase. Beim 75nm Film ist für die monokline Struktur der Zwillingswinkel  $\Phi_y=0.55^\circ$  ( $slope_y=0.0100$ ) gefunden worden ( $slope_z=0$ ,  $sepL=0$ ).

Besonders hervorzuheben ist das Vorhandensein von Zentralpeak und Satellitenpeaks beim (-2,1,4)-Reflex des 75nm Filmes (in Abbildung 7.53), welche aufgrund der periodischen Anordnung der Zwillingsdomänen entstehen und welche beim dickeren, ebenfalls monoklinen 360nm Film (C4\_LSM1) nicht beobachtet wurden. Beim 360nm Film C4\_LSM1 fand man stattdessen beim (-2,1,4)-Reflex von dieser gedachten Stelle in positiver wie negativer H- und K-Richtung ausschließlich Zwillingspeaks jedoch keine Satelliten-/Zentralpeaks, weil die Zwillingsdomänen im Großteil des 360nm Films mit den benachbarten Filmlagen keine verspannte Struktur bilden, so dass sie sich nicht periodisch anordnen müssen.

### Überstruktureffekte des 75nm Films

Bei  $T=150$ K wurden im 75nm Film (LSM\_F4) Überstruktureffekte vom Typ (Halb, Halb, Halb) wie z.B. der (-0.5,0.5,3.5)-Reflex gefunden, welche ebenfalls Satellitenpeaks in H- und K-Richtung besitzen (siehe Abbildung 7.55). Diese Reflexe kommen allerdings sowohl in der monoklinen als auch in der triklinen Phase vor.

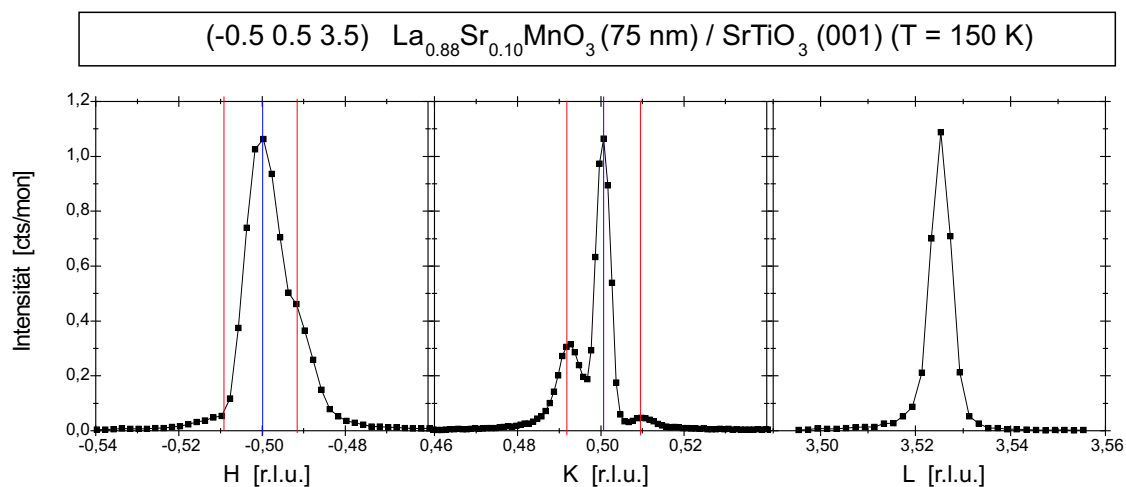


Abbildung 7.55: H-, K- und L-Scans um den zentralen Filmpeak des Überstruktureffektes (-0.5,0.5,3.5) des 75nm Films LSM\_F4, gemessen bei einer Temperatur von  $T=150$ K.

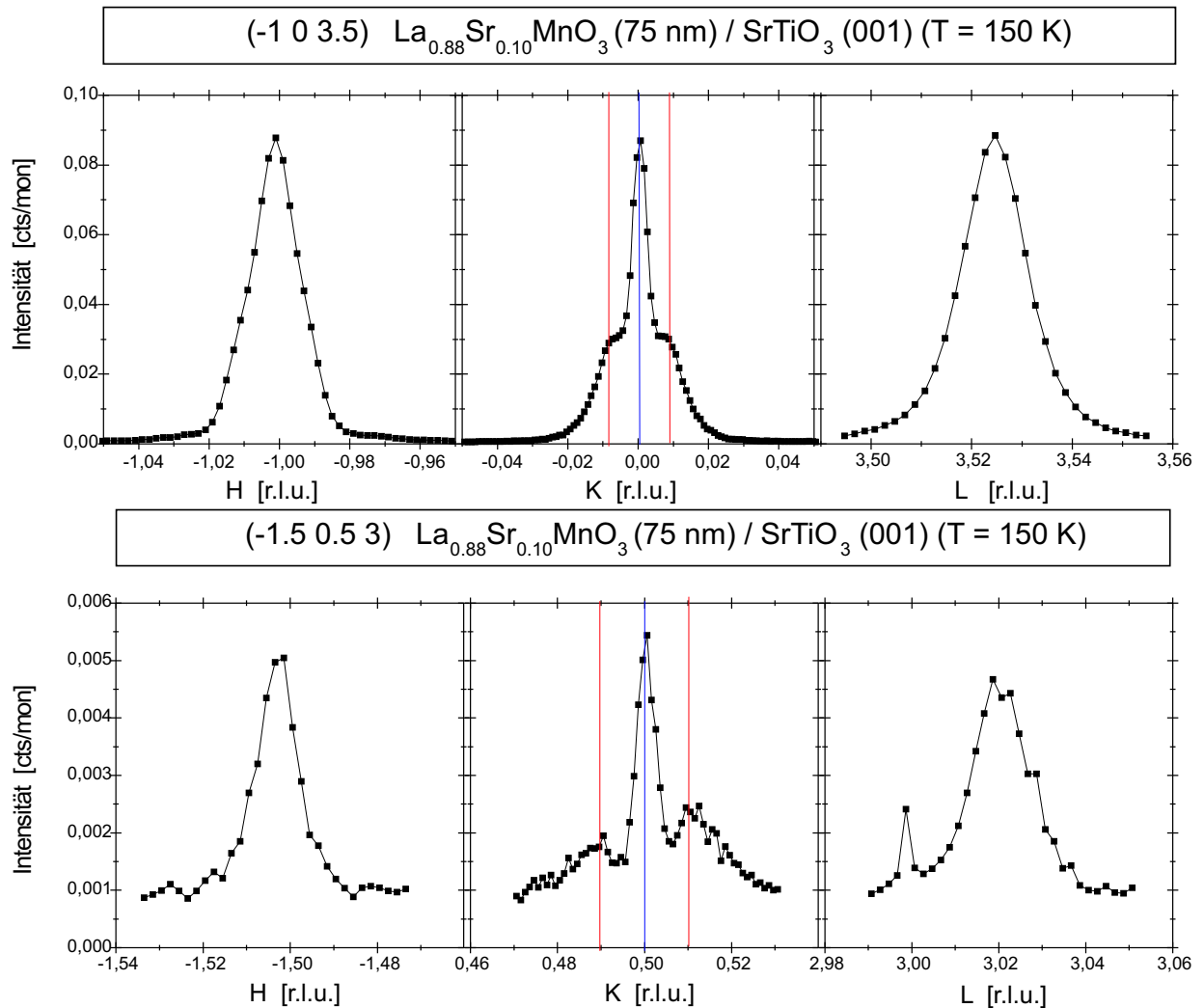


Abbildung 7.56: H-, K- und L-Scans um die zentralen Filmpeaks der monoklinen Überstrukturreflexe  $(-1,0,3.5)$  und  $(-1.5,0.5,3)$  des 75nm Films LSM.F4, gemessen bei einer Temperatur von  $T=150$ K.

Des Weiteren wurden verschiedene Überstrukturreflexe vom Typ (Halb, Halb, Ganz) und (Ganz, Ganz, Halb), wie  $(-1.5, 0.5, 3)$  und  $(-1, 0, 3.5)$ , beobachtet, welche in der Pbnm-ähnlichen monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  zu erwarten sind, jedoch nicht bei trikliner  $F\bar{1}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 7.56). Nicht entdeckt wurden jedoch die Reflexe  $(-0.5, 0.5, 4)$  und  $(-1.5, 0.5, 4)$ , wobei ersterer wegen der Auswahlregeln bei orthorhombischer Pbnm-Symmetrie verboten wäre. Ist aber die monokline  $P2_1/m$ -Symmetrie gültig, müssten beide Reflexe prinzipiell beobachtbar sein. Es ist jedoch anzunehmen, dass die beiden Überstrukturreflexe eine zu schwache Intensität aufweisen, um beobachtet werden zu können.

Auch beim gemessenen  $(-1.5, 0.5, 3)$ -Reflex gibt es Diskrepanzen zu den theoretischen Erwartungen. Neben den gefundenen Satelliten in K-Richtung wurden — wegen des K'-Indexes ungleich Null — auch Satelliten in K-Richtung erwartet. Die Gründe, dass die H-Satelliten nicht gefunden wurden, sind einerseits auf die geringe Intensität und andererseits auf die schlechte Auflösung in H-Richtung zurückzuführen, so dass sie durch die Präsenz des stärkeren Zentralpeaks an dessen Flanken nicht zu beobachten sind.

### Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe

Zusätzlich wurden weitere, sehr schwache Peaks an Positionen wie  $(0,0.5,4)$ ,  $(-1,0.5,4)$ ,  $(-0.5,0,4)$  oder  $(-1.5,0,4)$  gefunden (siehe Abbildung 7.57), an welchen man keine Reflexe erwarten würde, wenn man davon ausginge, dass der Film aus mehreren Zwillingsindividuen mit monokliner  $P2_1/m$ -Filmstruktur besteht, bei welchen die monokline, lange Achse von der Einheitszelle immer in Richtung Oberflächennormale orientiert ist.

Die gefundenen Überstrukturereflexe unterscheiden sich von den anderen Überstrukturereflexen des Films, weil ihre  $\vec{Q}$ -Positionen nicht in der Systematik der anderen Reflexe passen. So haben drei dieser Peaks ein Maximum beim L-Wert von ungefähr  $L \approx 4.016$  r.l.u. anstatt von  $L = 4.028$  r.l.u.. Beim  $(-1,0.5,4)$ -Reflex findet man entlang der L-Richtung Maximas bei  $L = 4.007$  r.l.u. und bei  $L = 4.025$  r.l.u..<sup>41</sup> In der K-Richtung befinden sich die Maxima der Reflexe  $(0,0.5,4)$  und  $(-1,0.5,4)$  bei  $K \approx 0.49$  r.l.u. anstatt bei  $K = 0.50$  r.l.u., bzw. in H-Richtung findet man für die Reflexen  $(-0.5,0,4)$  und  $(-1.5,0,4)$  H-Werte von  $H \approx -0.495$  r.l.u. bzw.  $H \approx -1.495$  r.l.u. anstelle von  $H = -0.5$  r.l.u. bzw.  $H = -1.5$  r.l.u..<sup>42</sup> Die Überstrukturereflexe sind nicht aufgespalten in Zentral-, Satelliten- oder Zwillingspeaks. Außerdem beobachtet man bei diesen Peaks eine deutlich vergrößerte Halbwertsbreite entlang derjenigen Richtung, bei welchem ihr pseudo-kubischer Miller-Index halbzahlig sind, während entlang der anderen beiden Richtungen die Peaks im Vergleich zu den Zentralpeaks anderer Film-Reflexe unmerklich verbreitert sind.<sup>43</sup>

Diese Überstrukturereflexe könnten bei einer monoklinen  $P2_1/m$ -Symmetrie erlaubt sein, wenn man annimmt, dass die lange Achse parallel zu einer in-plane  $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Richtung verläuft. So kann der  $(0,0.5,4)$ -Reflex in entsprechenden monoklinen Koordinaten mit  $(\pm 4, \pm 4, 1)_m$  indiziert werden, wenn die lange monokline Achse entlang der  $[0, 1, 0]$ -Richtung gewählt wird. Allerdings würde man erwarten, dass man die Peaks insbesondere wegen ihres unterschiedlichen L-Wertes auch bei anderen Reflexpositionen beobachtbar sein müssten, wenn man davon absieht, dass sie eine zu schwache Intensität haben könnten, um unter den Flanken der Substrat- und anderen Filmpeaks sichtbar hervorzutreten.

Zur Beschreibung der Herkunft dieser Peaks gibt es zwei Hypothesen, wobei in beiden Fällen einige Punkte für und wider dieser Annahmen sprechen:

<sup>41</sup>Es wurde bei diesem Reflex nur auf das Maximum mit dem Wert  $L = 4.025$  r.l.u. zentriert.

<sup>42</sup>Die Position dieser Peaks könnte etwas zu den angegebenen Werten verschoben sein, da aufgrund fehlender Messzeit (pro Messpunkt wurde 5 Sekunden lang gemessen) bei diesen schwachen Reflexen auf eine vorherige Zentrierung verzichtet wurde, und stattdessen nur mit Hilfe der in Abbildung 7.57 gezeigten H-, K- und L-Scans zentriert wurde. Jedoch weicht das Maximum dieser Peaks mit Sicherheit von dem Schema der anderen Peaks ab, weil diese Position als Startpunkt der Scans gewählt wurde.

<sup>43</sup>In Abbildung 7.57 wurde zum Vergleich die ungefähre, instrumentale Auflösung (rote Linien) bei diesen Reflexen gezeigt, welche anhand der Halbwertsbreite des  $(-1,0,4)$ -Substrat-Reflexes bei gleicher Probenorientierung wie bei den Messungen dieser Überstrukturereflexe bestimmt wurde.

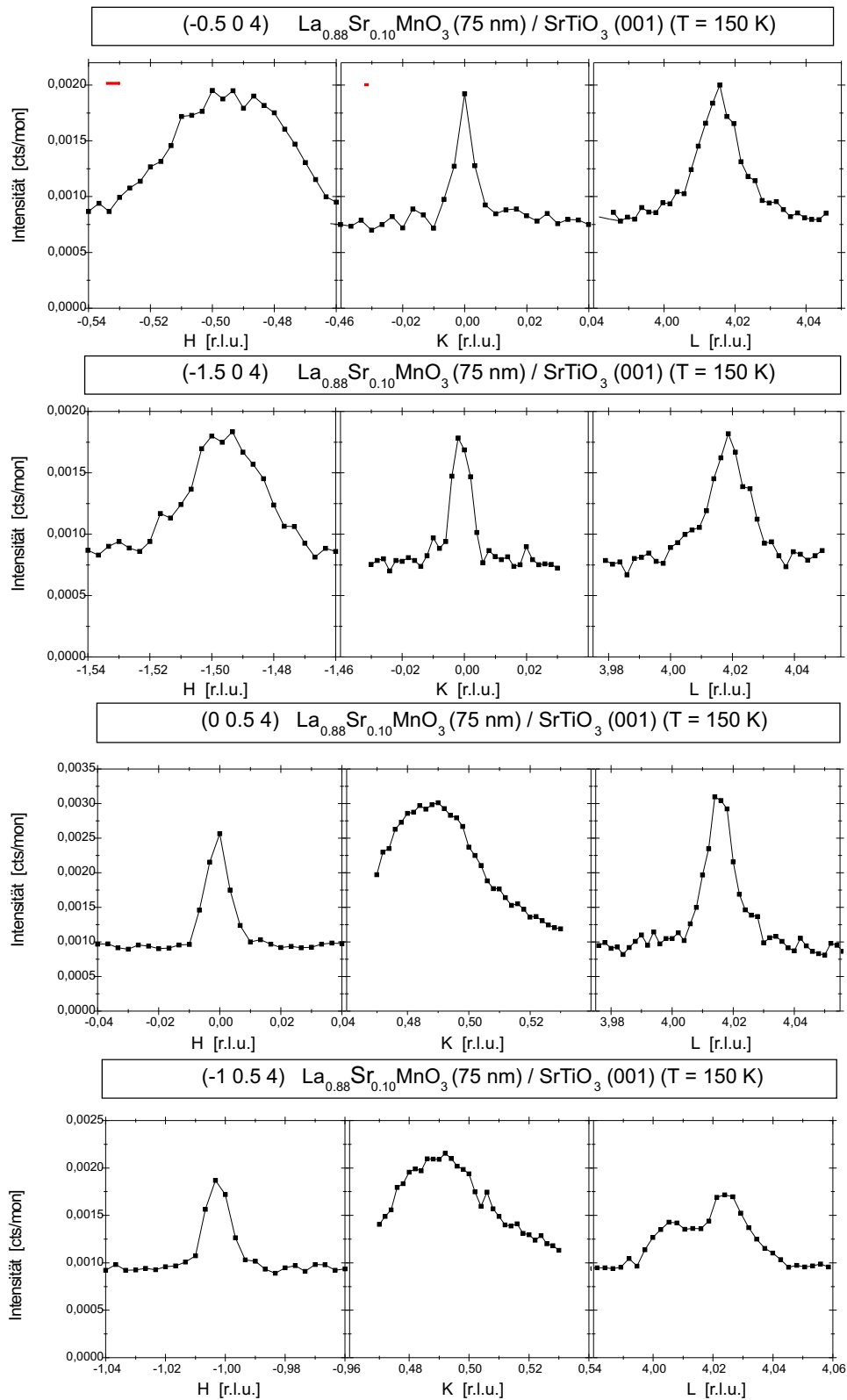


Abbildung 7.57: H-, K- und L-Scans der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe  $(-0.5,0,4)$ ,  $(0,0.5,4)$ ,  $(-1,0.5,4)$  und  $(-1,0.5,4)$  des 75nm Films LSM\_F4, gemessen bei einer Temperatur von  $T=150\text{K}$ . Mit roten Linien im H- und K-Scan des  $(-0.5,0,4)$ -Reflexes ist die instrumentale Auflösung, gemessen am  $(-1,0,4)$ -Substrat-Reflex, eingezeichnet.

In der **ersten Hypothese** wird angenommen - wie oben erwähnt - dass die Reflexe von weiteren, monoklinen Zwillingindividuen (Minoritätsdomänen) stammen, bei denen die lange monokline Achse in eine der in-plane  $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Richtungen orientiert ist.

In diesem Fall könnte eine kohärente, periodische Anordnung von Zwillingdomänen nur entlang der anderen in-plane  $\langle 1, 0, 0 \rangle$ -Richtung verlaufen, während entlang der out-of-plane Richtung  $[0, 0, 1]$  aufgrund der kleinen Dimension des Films eine periodische Anordnung nicht möglich ist. Allerdings könnten sich die Reflexe von letzterer Domänenorientierung entlang der L-Richtung zu Zwillingpeaks aufspalten, falls der ganzzahlige in-plane Index des Überstrukturreflexes einen Wert ungleich Null annimmt. Dabei würden deren Domänen nicht kohärent miteinander verbunden sein.

Da bei diesen Reflexen keine Satelliten- und keine Zwillingpeaks in in-plane Richtung beobachtet wurden, ist ersterer Fall unwahrscheinlich. Da man beim man aber beim  $(-1, 0.5, 4)$ -Reflex in L-Richtung eine Aufspaltung in zwei Maxima findet, ist der zweite Fall nicht ausgeschlossen.

Für die Hypothese, dass die Überstrukturreflexe von weitere Zwillingindividuen stammen, sprechen die gefundenen  $\vec{Q}$ -Position dieser Reflexe. Sie passen nicht in die Systematik der restlichen Reflexe, d.h. die  $\vec{Q}$ -Positionen — insbesondere die Abweichung des L-Wertes — können nicht mit Reflexen mit ganz- oder halbzahligen, pseudo-kubischen Miller-Indizes erreicht werden, wenn man die Einheitszellen der vier bekannten Zwillingindividuen zugrunde legt.

Die große Halbwertsbreite der Reflexe in der in-plane Richtung mit halbzahligen Index deutet bei dieser Hypothese darauf hin, dass die Kohärenzlänge in Richtung der langen c-Achse aufgrund einer großen Gitterfehlانpassung zum Substrat sehr klein sein würde.

Gegen die Hypothese weiterer, monoklinen Zwillingindividuen steht vor allem die Tatsache, dass die gefunden Überstrukturreflexe nur unterhalb 200K zu beobachten sind (siehe Kapitel 7.3.2), aber oberhalb von 200K nicht existieren. Es gibt keine Erklärung dafür, dass Minoritäts-Zwillingdomänen bei höheren Temperaturen verschwinden müssen.

Des Weiteren müsste die Struktur triklin und nicht monoklin sein, wenn man anhand der vier beobachtet Peakpositionen versuchen wollte, die zugrundelegende Einheitszelle zu rekonstruieren. Nimmt man an, dass die beiden Zwillingindividuenpaare mit der langen Achse in  $[1, 0, 0]$ - bzw.  $[0, 1, 0]$ -Orientierung die gleiche Struktur haben, so erhält man folgende Achsen der reziproken, pseudo-kubischen Einheitszelle (in [r.l.u.]):

$$\begin{aligned}\vec{a} &= [1, 0, -0.004] \\ \vec{b} &= [0, 1, \pm 0.009] \\ \vec{c} &= [\pm 0.003, 0, 1.004]\end{aligned}$$

Die Achsen der aus den Reflexen ermittelten pseudo-kubischen Einheitszelle sind alle ungleich lang und stehen auch nicht orthogonal zueinander, so dass nur eine triklone Symmetrie in Frage kommt. Die triklone Raumgruppe  $F\bar{1}$  hätte nur Reflexe an den Überstrukturpositionen (Halb, Halb, Halb), so blieben nur die triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  oder  $P1$  übrig, bei



welchen die Domänen verzerrte Sauerstoff-Oktaeder und/oder verschobene Mn-Kationen hätten.

Die **zweite Hypothese** besagt, dass diese gefundenen Überstruktureffekte — ähnlich wie im Volumenkristall — aufgrund von einer Orbital-Polaron-Ordnung entstanden sind:

Für diese Hypothese der Orbital-Polaron-Ordnung spricht vor allem, dass die Überstruktureffekte ausschließlich bei tiefen Temperaturen unter 200K beobachtet wurden. Des Weiteren würde man wegen der eher kurzreichweitigen Orbital-Polaron-Ordnung auch größere Verbreiterungen dieser Überstruktureffekte erwarten.

Man findet — wegen der Verdopplung der Einheitszelle — Analogien zur Orbital-Polaron-geordneten Gitters des  $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ -Volumenkristalls, bei welchem entlang der Richtung der Ladungstreifen die verdoppelte Richtung der triklinen Einheitszelle beobachtet wurde. Sie wurde — entsprechend einer Peierls-Instabilität — als Ursache des Metall-Isolator-Übergangs beim Orbital-Polaron-geordneten Volumenkristall angesehen. Aufgrund der Verdopplung der Filmeinheitszelle wird angenommen, dass es Bereiche gibt, die ebenfalls isolierend sind, aber wegen der starken Verbreiterung des Reflexes in dieser Richtung nur sehr lokal begrenzt sind.

Des Weiteren beobachtet man bei dem Film tatsächlich ein geringfügiges, isolierendes Transportverhalten ( $d\rho/dT < 0$ ) bei tiefen Temperaturen. Dies könnte aufgrund von eher kleinen, embryonalen Bereichen mit Orbital-Polaron-Ordnung stammen, welches aber ansonsten keinen großen Einfluss auf den Großteil des Filmes hat.

Gegen die Orbital-Polaron-Ordnung sprechen die  $\vec{Q}$ -Positionen der gefundenen Überstruktureffekte. Man würde bei den Reflexen eine Position erwarten, welche in der Systematik der anderen Reflexe passt. Während wenigstens die in-plane Komponenten wenigstens noch in den Flanken der Überstruktureffekte sich befindet, hat man in der L-Richtung zu große Abweichungen, so dass davon auszugehen ist, dass die Orbital-Polaron-Ordnungseffekte nicht von den hauptsächlich vorkommenden Zwillingsindividuen stammt.

Da beide Hypothesen überzeugende Argumente haben, wird als Konsequenz angenommen, dass die gefundenen Überstruktureffekte von geordneten Orbital-Polaronen stammen, welche aber in selten vorkommenden Domänen liegen müssen. Die starke Verbreiterung entlang der Richtung des halbzahligen Indizes kann aufgrund einer kurzreichweitigen Orbital-Polaron-Ordnung herrühren. Genauso gut können die Domänen selber entlang dieser Richtung sehr klein sein. Zum Beispiel könnten es dünne Domänen, welche zwischen den zwei Domänenanordnung von um  $90^\circ$  zueinander gedrehten Zwillingsindividuenpaare liegen.

### 7.3.2 Temperaturabhängige Strukturmessungen

Bei der Untersuchung der Filmstruktur in Abhängigkeit von der Proben temperatur wurden folgende Reflexe gewählt: die *kubischen* Bragg-Reflexe (0,0,4) und (-2,1,4), der monokline

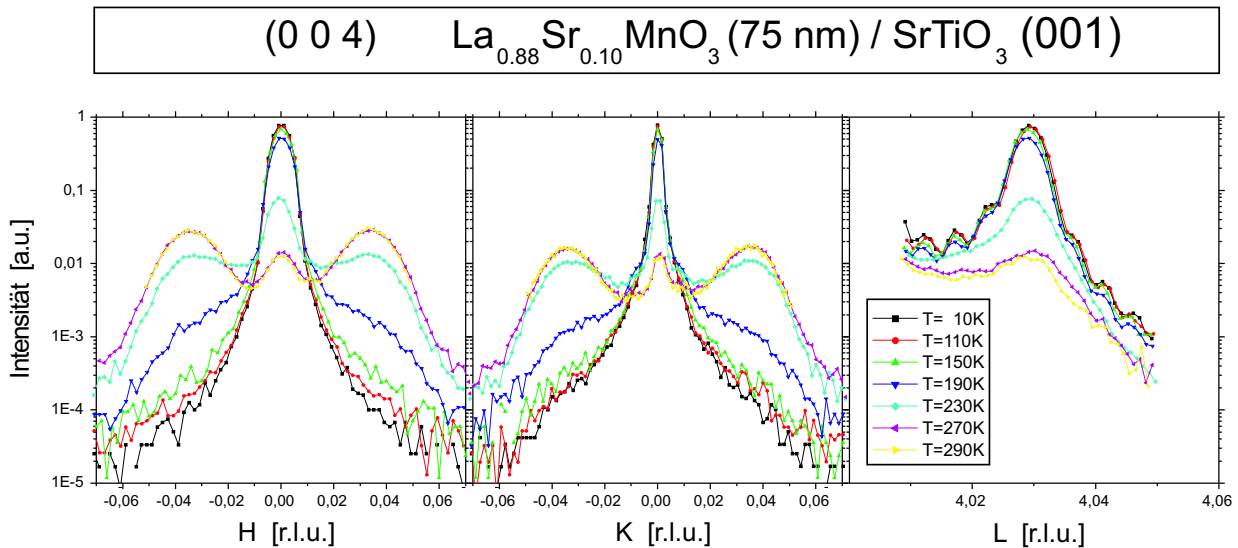


Abbildung 7.58: H-, K- und L-Scans des zentralen Filmpeaks des (0,0,4)-Reflexes des 75nm Films LSM\_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K.

Überstrukturefflex  $(-1,0,3.5)$  und der Orbital-Polaron-Ordnungsreflex  $(0,0.5,4)$ .

Beim *kubischen*  $(0,0,4)$ -Bragg-Reflex war die Bildung von Zwillingsspeaks beim strukturellen Phasenübergang in Abhängigkeit von der Temperatur von Interesse. Sie wurden bei den Messungen zuvor bei Raumtemperatur gefunden, fehlten aber bei  $T=150\text{K}$ . Beim Bragg-Reflex  $(-2,1,4)$  sollte der Einfluss der in-plane Komponenten untersucht werden. Man erwartete ähnliche  $\vec{Q}$ -Abhängigkeiten wie beim 25nm-Film. Daher wurden für die in-plane Miller-Indizes  $|H'|$  und  $|K'|$  die Werte 1 und 2 gewählt, so dass bereits an einem Peak die Abhängigkeit der in-plane Komponenten bestimmt werden konnte.<sup>44</sup> Der monokline  $(-1,0,3.5)$ -Überstrukturefflex gehört zu einer Gruppe von Reflexen, welche bei monokliner  $P2_1/m$ -Symmetrie (ähnlich der  $Pbnm$ -Struktur) gefunden werden, aber nicht bei trikliner  $F\bar{1}$ -Symmetrie (ähnlich der  $R\bar{3}c$ -Struktur) vorkommen. Von Interesse war hauptsächlich die Intensitätsabnahme im Temperaturbereich des strukturellen Phasenübergangs. Der  $(0,0.5,4)$ -Reflex wurde als Vertreter für die Orbital-Polaron-Ordnung gewählt. Von Interesse war dabei ebenfalls der Temperaturbereich der Intensitätsabnahme bzw. die Temperatur seines Verschwindens.

Der strukturelle Phasenübergang des 75nm Manganitfilms LSM\_F4 findet im Temperaturintervall zwischen 170K und 270K statt (siehe Abbildung 7.62):

Beim spekulären  $(0,0,4)$ -Bragg-Reflex verschiebt sich während des strukturellen Phasenübergangs der Schwerpunkt der Intensitätsverteilung vom Zentralpeak bei tiefen Temperaturen zu den Zwillingsspeaks bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs, welche sich im Abstand von  $\Delta H=0.035\text{r.l.u.}$  bzw.  $\Delta K=0.035\text{r.l.u.}$  vom Zentralpeak befin-

<sup>44</sup>Wegen des Verschwindens des Zentralpeaks des  $(-2,1,4)$ -Reflexes bei höheren Temperaturen funktionierte die automatisierte Zentrieroutine der Peaks nicht korrekt. Aus zeitlichen Gründen konnte leider keine Wiederholung dieser Messserie durchgeführt werden.

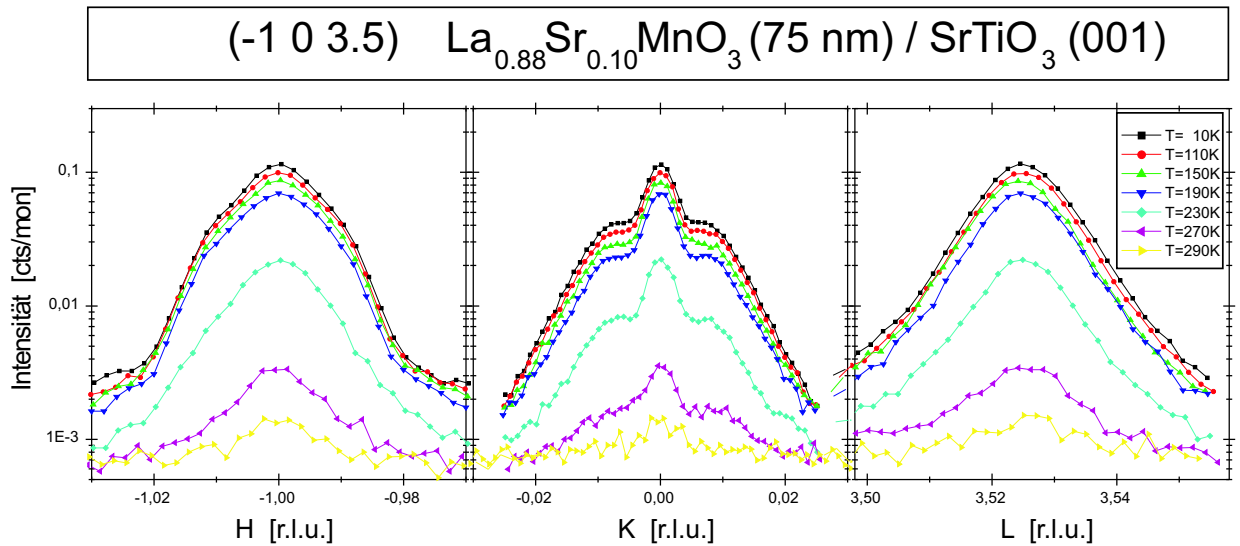


Abbildung 7.59: H-, K- und L-Scans des Zentralpeaks des (-1,0,3.5)-Reflexes des 75nm Films LSM\_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K.

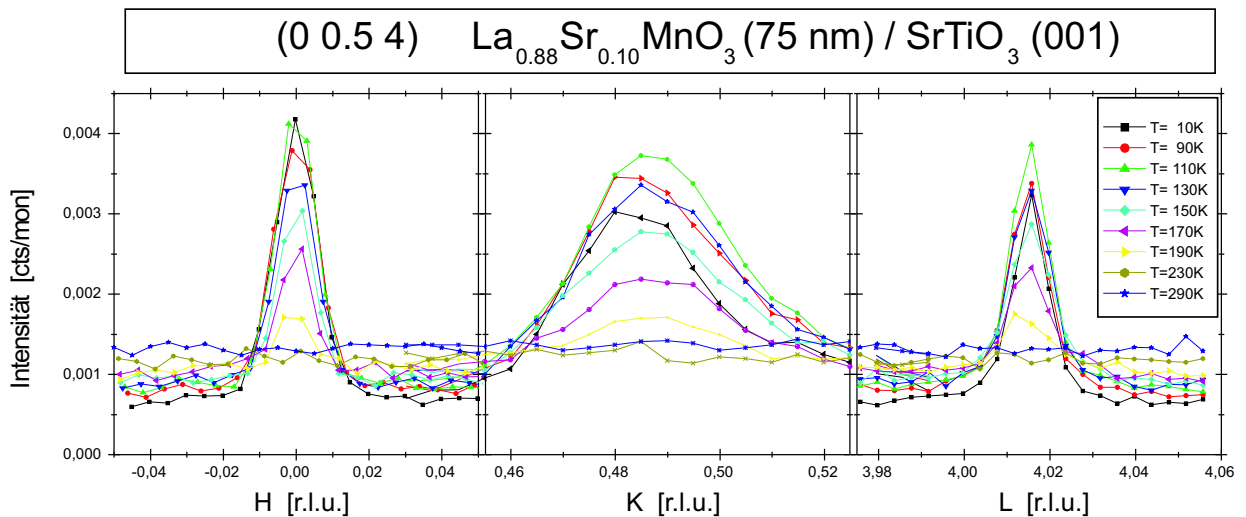


Abbildung 7.60: H-, K- und L-Scans des (0,0.5,4)-Reflexes des 75nm Films LSM\_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K. Aufgrund der geringen Intensität und der geringen vorhandenen Messzeit wurden K- und L-Scans zum Zentrieren des Peaks verwendet, so dass ihre Profile nur durch die Flanken des Peaks gehen.

den (siehe Abbildung 7.58). Man erkennt anhand der H- und K-Scans, dass während des Phasenüberganges mit steigender Temperatur die Zwillingsspeaks auf Kosten des Zentralpeaks an Intensität zunehmen, wobei die Positionen der Zwillingsspeaks sich von Beginn an im Abstand  $\Delta H = \Delta K = 0.035$  r.l.u. zum Zentralpeak befinden. Dass sich während des Phasenüberganges die Positionen der Zwillingsspeaks nicht verschieben, deren Intensitäten aber trotzdem ändern, deuten auf einen Koexistenzbereich beider struktureller Phasen im strukturellen Phasenübergangsbereich hin. Entsprechendes wurde ebenfalls beim strukturellen Phasenübergang des 25nm Films (LSM\_F6) im Temperaturintervall zwischen 100K und 200K beobachtet.

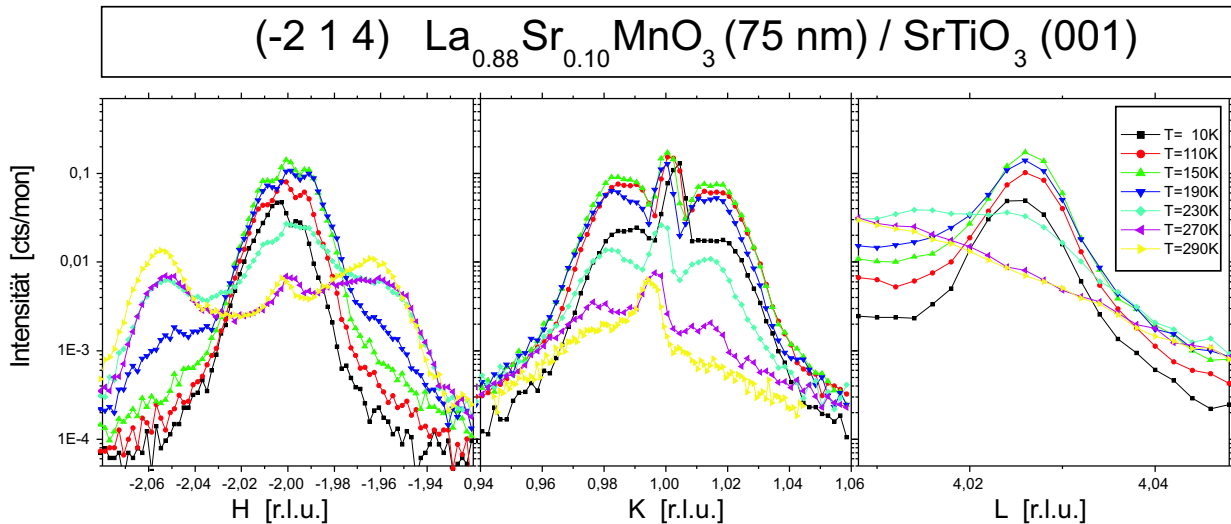


Abbildung 7.61: H-, K- und L-Scans in der Nähe des zentralen Filmpeaks des (-2,1,4)-Reflexes des 75nm Films LSM\_F4 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10K und 290K. Bei diesen Scans wurde nur bei der Temperatur  $T=150\text{K}$  zentriert und die resultierenden (H,K,L)-Positionen für die anderen Temperaturen beibehalten.

Durch die Verschiebung des Intensitätsschwerpunktes vom Zentralpeak zu den Zwillingspeaks nehmen mit der Intensitätsverringering des Zentralpeaks auch die Stärke der Laue-Oszillationen auf dem spekulären, reziproken Gitterstab ab (siehe L-Scan in Abbildung 7.58). Zu tiefen Temperaturen (monokline Struktur) beobachtet man daher entlang des L-Scans (reziproker Gitterstab) vor allem die Intensitätsbeiträge des Substrats.

Der monokline Überstrukturreflex (-1,0,3.5), welcher bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs nicht zu finden ist, hat eine Intensitätsverteilung ähnlich den *kubischen* Bragg-Reflexen, welche in Zentralpeak und Satellitenpeaks (1. Ordnung) aufgespalten ist. Man findet bei ihm bereits unterhalb des eigentlichen Phasenübergangsbereich eine Intensitätsabnahme von ca. 30% (bei Vergleich zwischen  $T=10\text{K}$  und  $T=170\text{K}$ ). Diese Intensitätsabnahme könnte aufgrund von Gitterschwingungen in der monoklinen Phase verursacht sein (Debye-Waller-Faktor). Im Phasenübergangsbereich ( $170\text{K} \leq T \leq 270\text{K}$ ) nimmt die Intensität dann sehr schnell auf den Wert Null ab (siehe Abbildung 7.62). Das Intensitätsprofil, insbesondere die Peakintensitäten von Zentral- und Satellitenpeak, bleiben dabei im gesamten Temperaturbereich zueinander im gleichen Verhältnis (siehe Abbildung 7.59). Analoges Temperaturverhalten wurde auch beim 25nm Film gefunden (LSM\_F6) (*monokliner* Überstrukturreflex (-1,1,3.5)).

Den Orbital-Polaron-Ordnungsreflex (0,0.5,4) findet man ebenfalls nur bei tiefen Temperaturen. Aufgrund der extrem geringen Intensität dieses Reflexes musste pro Messpunkt eine Zeitdauer von mindestens 5 Sekunden (anstatt 1 Sekunde) gezählt werden, um eine ausreichende Statistik zu erhalten. Wegen der geringen, zur Verfügung stehenden Messzeit am Synchrotron wurden daher in diesem Fall keine Peakzentrierung vor dem Aufnehmen

der H-, K- und L-Scans durchgeführt, sondern diese Scans selber zur Zentrierung des Peaks (in der Reihenfolge K-Scan, L-Scans, H-Scan) verwendet. Der H-Scan in Abbildung 7.60 ist somit der einzige Scan, welcher über dem Peakmaximum des (0,0.5,4)-Reflexes verläuft.<sup>45</sup> Der Temperaturbereich, in welchem dieser Reflex verschwindet, wurde mit  $110\text{K} < T < 210\text{K}$  zu niedrigeren Temperaturen als die strukturelle Phasentransformation ( $170\text{K} < T < 270\text{K}$ , repräsentiert durch die Reflexe (0,0,4) und (-1,0,3.5)) gefunden. Unterhalb von  $T=110\text{K}$  bleibt die Intensität näherungsweise konstant. Änderungen von der Halbwertsbreite oder von der Peakposition im Übergangsbereich wurden keine gefunden.

Der Temperatur-Übergangsbereich dieses Reflexes bedarf weiteren Untersuchungen. Unsicherheiten bezüglich Höhe und Position des Peakmaximums und auch der Temperatur seines Verschwindens bestehen, weil die Peakzentrierung nicht vor den eigentlichen Scans durchgeführt wurde und weil die Temperaturmessung aus technischen Gründen (fehlende Messunterstützung) mit einem Makro durchgeführt werden musste.<sup>46</sup>

Wegen der zu dem Zeitpunkt der Messung noch unbekanntem Struktur des 75nm Filmes (und auch des 25nm Filmes) bei Raumtemperatur wurde beim Reflex (-2,1,4) versucht, den Zentralpeak des Filmes zu finden, und von dort aus mit H-, K-, und L-Scans die Satelliten- und Zwillingspeaks temperaturabhängig zu messen. Die Intensitätsverteilung bei  $T=150\text{K}$  wurde zuvor schon gefunden. Wie oben erwähnt wurden die temperaturabhängigen Messungen per Makro durchgeführt. Eine Zentrierung mit dem Makro misslang, weil bei Raumtemperatur bei dieser Reflex keinen Zentralpeak (Peakmaximum) hatte (siehe Abbildung 7.61), so dass stattdessen als Notlösung immer der (H,K,L)-Wert (-2.000,1.000,4.026) (in r.l.u.), welcher bei  $T=150\text{K}$  die Position des gemessenen Zentralpeaks darstellt, als festen Ausgangspunkt für die H-, K- und L-Scans verwendet wurde. Wegen der thermischen Längenausdehnung des Kupferstabs im Displex bewirkt die feste Winkelvorgabe des Ausgangspunktes, dass sich in Wirklichkeit der Referenzpunkt im  $\vec{Q}$ -Raum bei ändernder Temperatur bewegt.

Diese Positionsverschiebungen sind relativ klein, so dass die H-, K-, L-Scans in dem gemessenen Temperaturbereich zwar nicht mehr genau durch das Maximum des Referenzpeaks verlaufen, aber immerhin noch durch dessen Flanke. Man kann daher in den Messungen qualitativ die Veränderung der Intensitätsverteilung mit der Temperatur beobachten kann, aber

<sup>45</sup>Da bei diesem Reflex nicht mehrere Zentrier-Iterationen durchgeführt wurden, ist nicht auszuschließen, dass man sich beim letzten Scan immer noch auf der Flanke des Peaks befindet.

<sup>46</sup>Wegen der thermischen Längenausdehnung des Kupferstabs im Displex verschiebt sich nämlich die Probe bei Temperaturänderungen aus dem Drehzentrum des Diffraktometers, so dass die tatsächlichen Streuwinkel (bei relativ offenen Blenden) und damit auch die echten (H,K,L)-Werte nicht mehr mit den nominellen Winkeln und (H,K,L)-Werten übereinstimmen. Die Verschiebung der Probenposition hätte vermieden werden können, wenn für jeden Temperaturpunkt nachjustiert worden wäre. Leider gab es für diese Justage keine geeignete Motorsteuerung, um sie automatisieren zu können, sondern hätte per Hand nachjustiert werden müssen. Als Notlösung für dieses Problem wurde deshalb für diese Messungen die Probenposition in der Mitte (d.h.  $T=150\text{K}$ ) des zu messenden Temperaturintervalls justiert, um die Abweichungen in der  $\vec{Q}$ -Position möglichst klein zu halten.

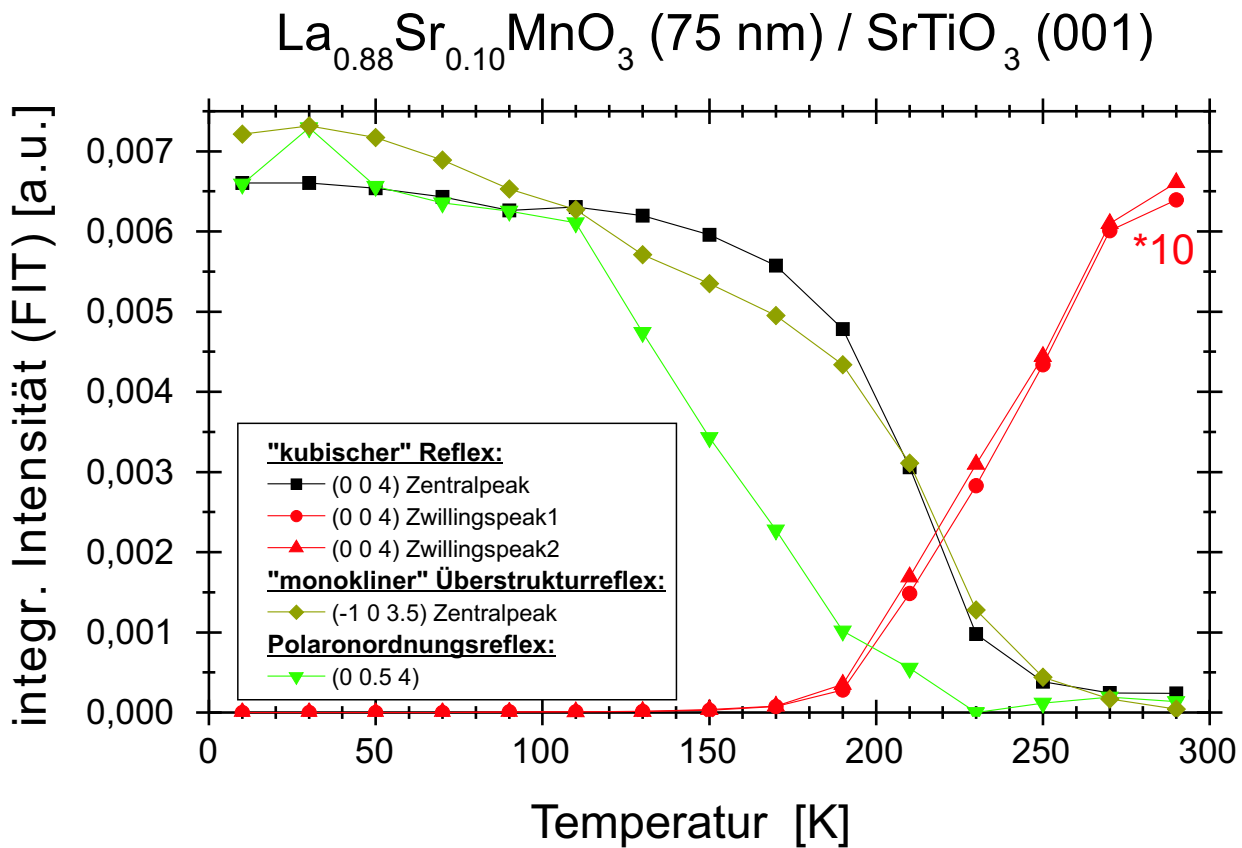


Abbildung 7.62: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensitäten der Peaks der (0,0,4)-, (-1,0,3.5)- und (0,0.5,4)-Bragg-Reflexe des 75nm Films LSM\_F4.

eine quantitative Evaluation ist nicht möglich.

Beim (-2,1,4)-Reflex findet man bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 210\text{K}$ ) noch Zentral- und Satellitenpeaks (1. Ordnung in H- und 1. + 2. Ordnung in K-Richtung), während diese bei höheren Temperaturen verschwinden. Stattdessen findet man an der Position des Zentralpeaks (fast) nur noch den reziproken Gitterstab des  $\text{SrTiO}_3$ -Substratpeaks. Während in K-Richtung bei hohen Temperaturen — aufgrund der  $\vec{Q}$ -Verschiebung des Stützpunktes — keine weiteren Maxima beobachtet werden konnten, fand man entlang des H-Scans zwei ungleich hohe (Zwillings-)Peaks, welche asymmetrisch zum reziproken Gitterstab des Substrates liegen (bei  $H = -2.054\text{r.l.u.}$  und  $H = -1.964\text{r.l.u.}$ ).

Anzunehmen ist, dass die Asymmetrie der Zwillingspeak-Positionen entlang der H-Richtung lediglich eine Folge dessen ist, dass man nur die Flanken anstatt der Maxima von zwei Zwillingspeaks gemessen hatte (Effekt bei einer anisotropen Auflösungsfunktion). Dies liegt daran, weil die Peakmaxima der Satelliten- und Zwillingspeaks in der triklinen Hochtemperaturphase für diesen Reflex bei anderen L-Werten als in der monoklinen Phase (siehe Kapitel 7.3.3) liegen, so dass der verwendete Ausgangspunkt für die H-, K- und L-Scans bei hohen Temperaturen (trikline Phase) eine sehr ungünstige Wahl war.<sup>47</sup>

<sup>47</sup>Da  $|H| = 2\text{r.l.u.}$  gewählt wurde, war bezüglich des Startpunktes die Differenz in L zu groß, um die Satelliten- bzw. Zwillingspeaks im K-Scan beobachten zu können. Dagegen wurde wegen  $|K| = 1\text{r.l.u.}$  entlang

### 7.3.3 Struktur bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur nimmt der 75nm Films (LSM\_F4) eine triklin Symmetrie an und ähnelt der Filmstruktur des 25nm Films (LSM\_F6) in der Hochtemperaturphase. Es kann ebenfalls das Modell der periodischen Domänenanordnung angewandt werden. Mittelwert  $L_0$  und Standardabweichung  $\Delta L$  sind die gleichen Werte wie in der monoklinen Phase.

Aufgrund der triklinen Struktur  $F\bar{1}$  beobachtet beim 75nm Film nur die *kubischen* Bragg-Reflexe mit nur ganzzahligen Indizes (vom Typ (Ganz,Ganz,Ganz)) und die Überstruktureflexe mit nur halbzahligen Indizes (vom Typ (Halb,Halb,Halb)). Entsprechend dem Zwillings-Modell (in Kapitel 5.1.3 und in Kapitel 5.3.3) findet man die Satelliten- und Zwillingspeaks der Reflexe, vom reziproken Gitterstab (des Substrates) aus gesehen, in der H-L- oder in der K-L-Ebene. Dabei befinden sich die Peaks pro Ebene nur bei maximal zwei verschiedenen L-Werten. Die Intensität ist bei den *kubischen* Reflexen spiegelsymmetrisch (in der H-L- bzw. K-L-Ebene) zum reziproken Gitterstab verteilt (siehe Abbildung 7.63), während bei den Überstruktureflexen (Halb,Halb,Halb) eine symmetrische Positionsverteilung, aber asymmetrische Intensitätsverteilung beobachtet wird.

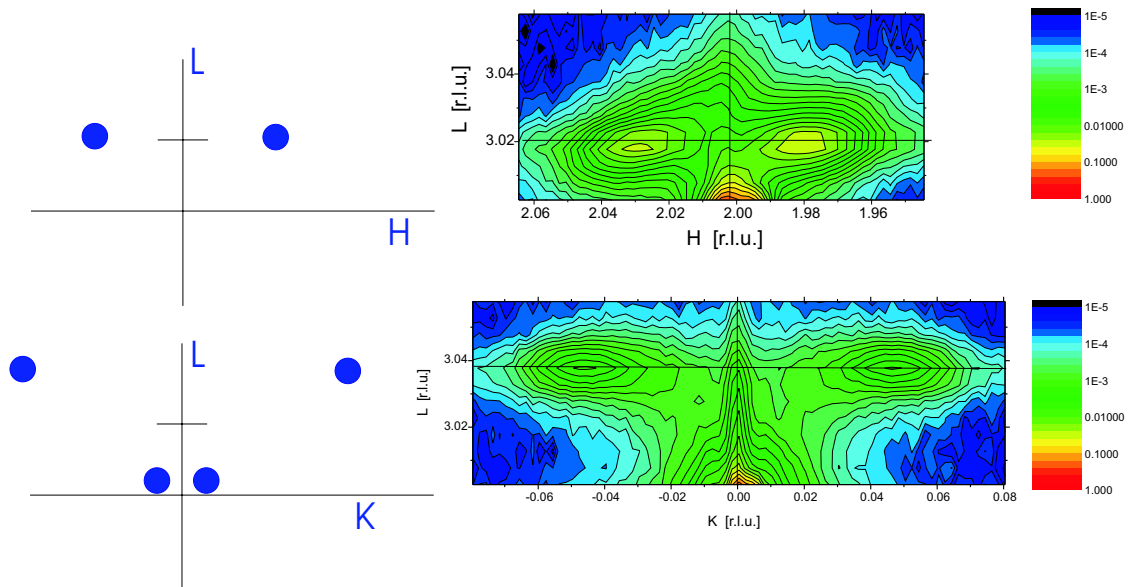


Abbildung 7.63: Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene des *kubischen* (2,0,3)-Film-Bragg-Reflexes des 75nm dicken Mangantitfilms (LSM\_F4).

Die Frage, ob der 75nm Film bei Raumtemperatur (im Mittel) pseudomorph zum Substrat steht, kann anhand des (2,0,3)-Bragg-Reflexes, welcher der einzige gemessene, *kubische* Reflex mit einer nicht-verschwindenden in-plane-Komponenten war, nicht eindeutig beantwortet werden. In der H-L-Mappe von Abbildung 7.63(oben) beobachtet man eine Diskrepanz in der in-plane (H-)Position von ca.  $\Delta H \approx 0.004$  r.l.u. bezüglich des Substratpeaks ( $H=2.000$  r.l.u.) und der mittleren Position zwischen den beiden Zwillingspeaks des Films (Kreuzungspunkt der beiden schwarzen Linien). Allerdings scheint in Abbildung 7.63 genau des H-Scans Zwillingspeaks der triklinen Struktur, wenn auch asymmetrisch verschoben, gefunden.

an diesem H-Wert ( $H=1.996$ r.l.u.) der reziproke Gitterstab zu verlaufen, jedoch keiner an der in-plane-Position des  $SrTiO_3$ -Substrats ( $H=2.000$ r.l.u.). Es ist daher davon auszugehen, dass die Stützvektoren für die HKL-Matrix schlecht gewählt waren, so dass scheinbar die reziproken Gitterstäbe leicht verkippt sind.<sup>48</sup>

Die Überstruktureffekte des Films vom Typ (Halb, Halb, Halb) haben ebenfalls in der H-L- und in der K-L-Ebene bei jeweils zwei verschiedenen L-Werten Satelliten- bzw. Zwillingspeaks. Anhand der H-L- und K-L-Mappen der *kubischen* und der Überstruktureffekte des Films lassen sich die  $\vec{Q}$ -Positionen der Zwillingspeaks (vom  $(H', K', L')$ -Überstruktureffekt) zu den folgenden Werten in Tabelle 7.4 bestimmen.<sup>49</sup>

H-L-Ebene	Zwillings-individuum 1	Zwillings-individuum 2	Zwillings-individuum 3	Zwillings-individuum 4
H [r.l.u.]	$H'+K'\cdot 0.010+L'\cdot 0.009$	$H'-K'\cdot 0.010-L'\cdot 0.009$	$H'-K'\cdot 0.010+L'\cdot 0.009$	$H'+K'\cdot 0.010-L'\cdot 0.009$
K [r.l.u.]	$K'$	$K'$	$K'$	$K'$
L [r.l.u.]	$L'\cdot 1.007+K'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007+K'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007-K'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007-K'\cdot 0.008$

K-L-Ebene	Zwillings-individuum 5	Zwillings-individuum 6	Zwillings-individuum 7	Zwillings-individuum 8
H [r.l.u.]	$H'$	$H'$	$H'$	$H'$
K [r.l.u.]	$K'+H'\cdot 0.010+L'\cdot 0.009$	$K'-H'\cdot 0.010-L'\cdot 0.009$	$K'-H'\cdot 0.010+L'\cdot 0.009$	$K'+H'\cdot 0.010-L'\cdot 0.009$
L [r.l.u.]	$L'\cdot 1.007+H'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007+H'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007-H'\cdot 0.008$	$L'\cdot 1.007-H'\cdot 0.008$

Tabelle 7.4: (H,K,L)-Position der Zwillingspeaks vom 75nm Manganit-Film *LSM\_F4* (pseudo-kubische Koordinaten) in der H-L-Ebene und in der K-L-Ebene für den Bragg-Reflex  $(H', K', L')$  bei Raumtemperatur ( $H', K', L'$  halb- oder ganzzahlig)

Die Verteilung der Zwillingspeakpositionen entspricht der Skizze aus Abbildung 5.13. Neben den bereits in Kapitel 7.1 bestimmten Modellparametern erhält man für die triklin Hochtemperaturstruktur des 75nm Films (*LSM\_F4*) zusätzlich die Werte  $slope_y=0.008$  und  $sepL=0.009$ .

In Analogie zum Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung und den Messresultaten des 25nm Film *LSM\_F6* findet man auch bei den Überstruktureffekten des 75nm Films *LSM\_F4* vorwiegend Satellitenpeaks, falls sich die zugehörigen Zwillingspeaks in geringem Abstand zum Zentralpeak befinden ( $|H - H'|$  bzw.  $|K - K'|$  klein), während man

<sup>48</sup>Ein weiteres Indiz für die schlecht gewählte Gittermatrix sind die geringfügig verschiedenen L-Werte der beiden Zwillingspeaks, und die H-Position ( $H\approx 2.004$ r.l.u.) des reziproken Gitterstabes beim Wert  $L=3.058$ r.l.u. (siehe vertikale, schwarze Linie in der H-L-Mappe (Abbildung 7.63)).

<sup>49</sup>Im Gegensatz zu den *kubischen* Bragg-Reflexen findet man in der Nähe der Film- Überstruktureffekte keinen Substratpeak. Daher konnte die nachträgliche Korrektur  $\vec{Q}$ -Positionen der Filmpeaks nicht anhand des Substrat-Reflexes vorgenommen werden. Es wurde stattdessen - anhand der Informationen der *kubischen* Film-Bragg-Reflexe - die L-Komponenten und, unter Annahme des im Mittel pseudomorphen Filmwachstums, die H- und K-Komponenten der Filmpeaks nachträglich korrigiert. So wurde z.B. die  $\vec{Q}$ -Position des Zentralpeaks vom  $(1.5, -0.5, 3.5)$ -Überstruktureffekt auf die Werte  $H=1.500$ r.l.u. und  $K=-0.500$ r.l.u. translatiert. Der L-Wert wurde mit Hilfe der Peakpositionen der  $(0,0,3)$ - und  $(2,0,3)$ -Film-Reflexe bestimmt.



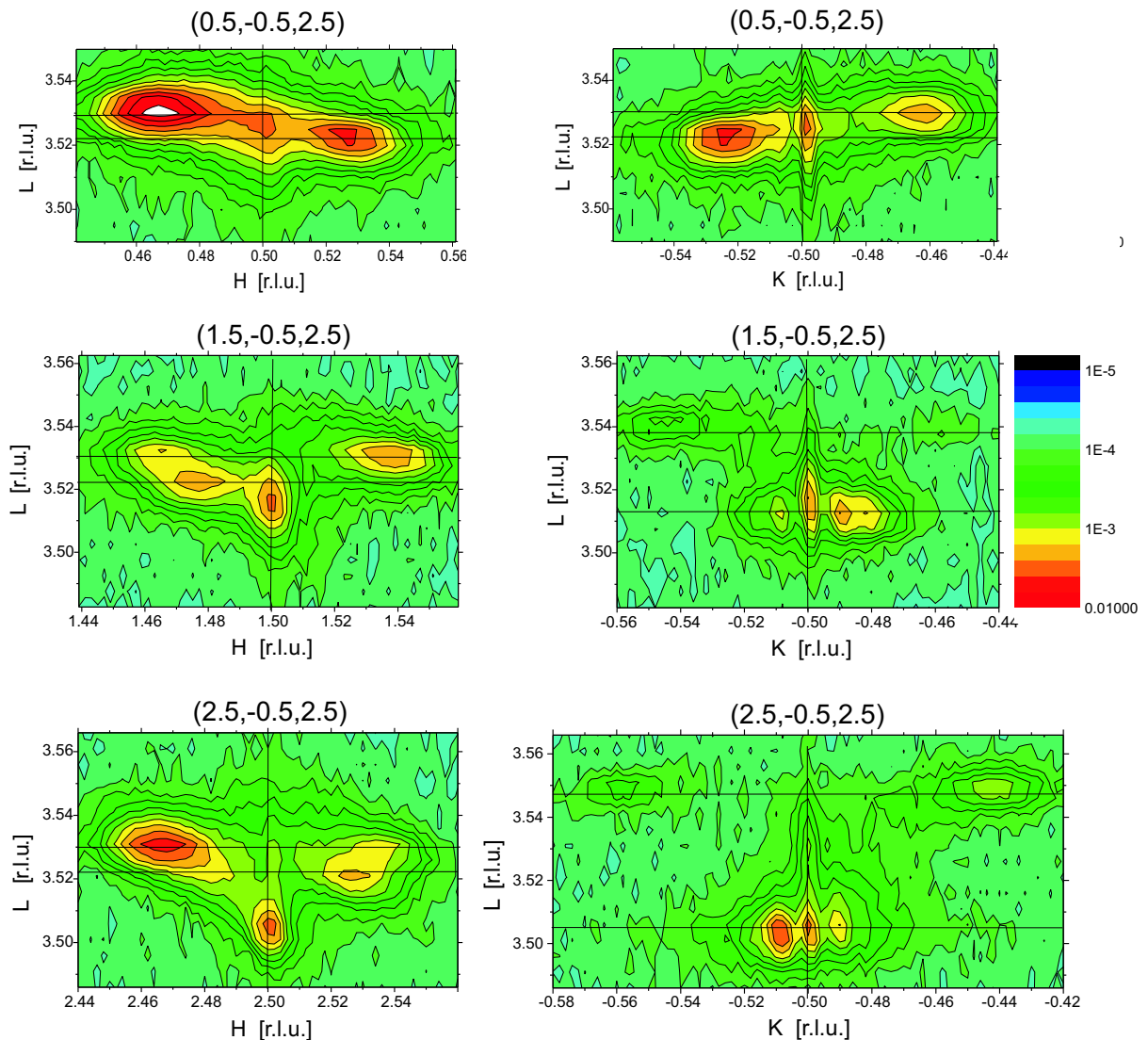


Abbildung 7.64: Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene der Überstrukturefflexe (0,5,-0,5,3,5), (1,5,-0,5,3,5) und (2,5,-0,5,3,5) (von oben nach unten) des 75nm dicken Manganitfilms (LSM\_F4).

vorwiegend Zwillingsspeaks beobachtet, falls die Abstände groß sind (siehe Abbildungen 7.64 und 7.65).

Die asymmetrische Intensitätsverteilung der Überstrukturefflexe kann — im Gegensatz zum 25nm Film LSM\_F6 — aufgrund der H-L- und K-L-Mappen des 75nm Films LSM\_F4 detaillierter studiert werden:

Die Intensitätsstärke der Zwillingsspeaks hängt vom Strukturfaktor der triklinen Einheitszelle ab.<sup>50</sup> Im Gegensatz zu den *kubischen* Reflexen ändern sich bei den Überstrukturefflexen die Absolutwerte der Struktur faktoren deutlich, falls der Negativ-Wert von einem pseudokubischen Index gewählt wird (z.B. Vergleich von  $F(H',K',L')$  und  $F(-H',K',L')$ ). Daher kann man bei der Beschreibung der Intensitätsverteilung der Überstrukturefflexe den Struktur-

<sup>50</sup>Beim Vorhandensein von ausschließlich nur Satellitenpeaks bestimmen die (nicht sichtbaren) Zwillingsspeaks ebenfalls die Intensität der Satellitenpeaks, da — wie weiter vorne beschrieben — die Intensitätsverteilung der Zwillingsspeaks wie eine Einhüllende zum Intensitätsprofil der Satellitenpeaks fungiert.

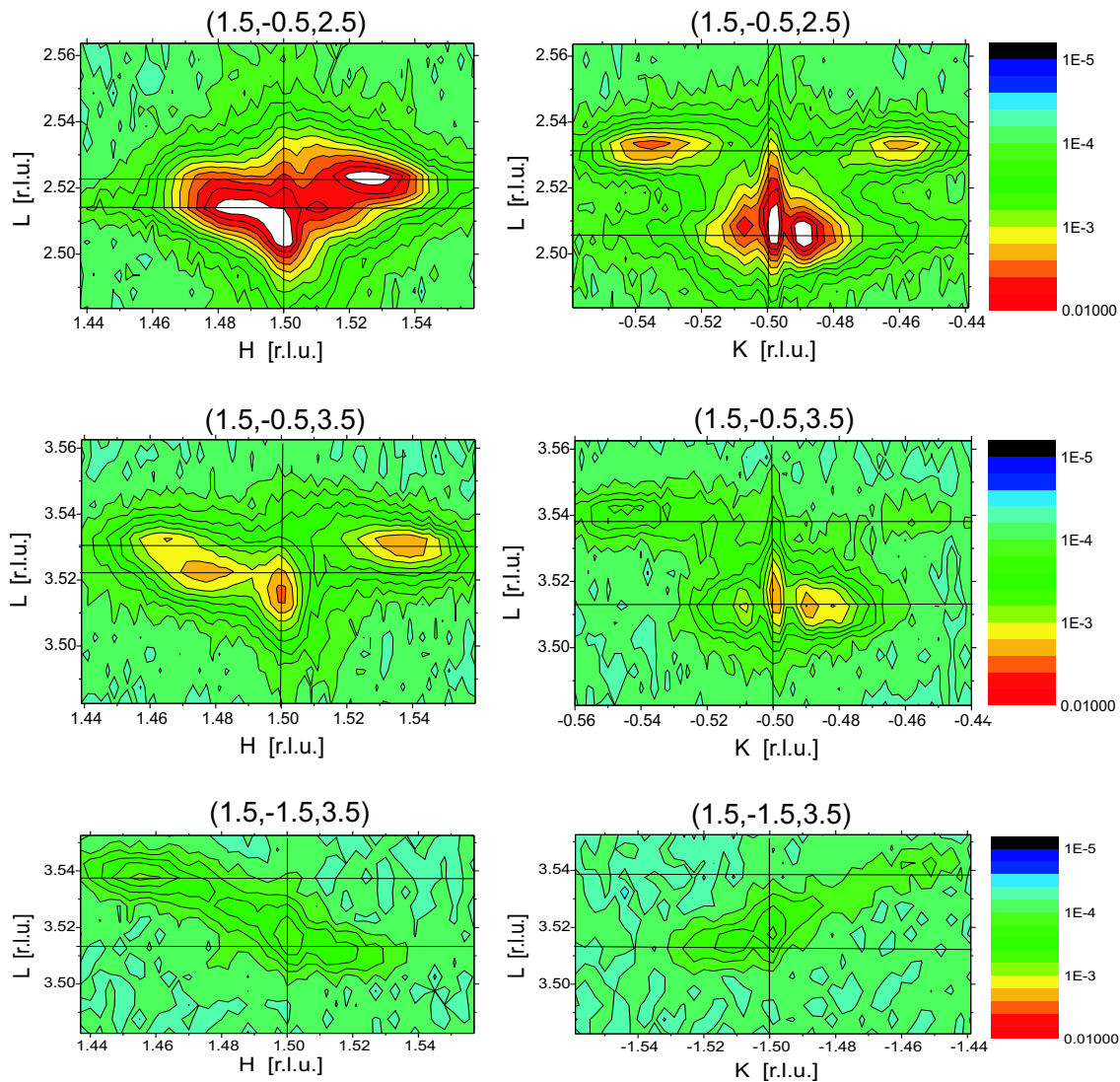


Abbildung 7.65: Intensitätsverteilung in der H-L- bzw. K-L-Ebene der Überstrukturereflexe (1.5,-0.5,2.5), (1.5,-0.5,3.5) und (1.5,-1.5,3.5) (von oben nach unten) des 75nm dicken Manganitfilms (LSM\_F4).

faktor im Modell nicht vernachlässigen, während dies bei den *kubischen* Reflexe möglich war.

Bezeichnet man die vier Zwillingspeaks in der H-L-Ebene (und analog für K-L-Ebene) entsprechend ihrer Positionen in den Abbildungen 7.64 und 7.65 mit (H groß, L groß), (H klein, L groß), (H groß, L klein) und (H klein, L klein), so kann man für die Stärke der Zwillings- (bzw. Satelliten-)peaks folgendes Muster erkennen:

1. Nur die Zwillingspeaks auf den entgegengesetzt liegenden  $\vec{Q}$ -Positionen in der H-L- (bzw. K-L-)Mappe sind intensiv, d.h., entweder die beiden Peaks an den Positionen (H groß, L groß) und (H klein, L klein), oder die beiden Peaks an den Positionen (H groß, L klein) und (H klein, L groß) haben eine hohe Intensität. Andere Kombinationen von Zwillingspeaks mit großer Intensität werden jedoch nicht beobachtet. Entsprechendes gilt auch für die K-L-Ebene.

2. Die in pseudo-kubischer H- oder K-Richtung benachbarten Überstrukturereflexe haben

ihre intensiven Zwillingspeaks an den Positionen, an denen der ursprünglich betrachtete Überstruktureflex seine schwachen Zwillingspeaks besitzt. So findet man in der H-L-Mappe des (1.5,-0.5,3.5)-Überstruktureflexes <sup>51</sup> starke Zwillingspeaks an den Positionen (H groß, L groß) und (H klein, L klein), dagegen sind bei den benachbarten Überstruktureflexen (2.5,-0.5,3.5) und (1.5,-1.5,3.5) die Zwillingspeaks an den anderen beiden Positionen ((H groß, L klein), (H klein, L groß)) intensiv.

3. Die in L-Richtung benachbarten Überstruktureflexe haben ihre intensive Zwillingspeaks an den gleichen Positionen wie die Ausgangs-Überstruktureflexe. So findet man in der H-L-Ebene sowohl des (1.5,-0.5,3.5)- als auch des (1.5,-0.5,2.5)- Überstruktureflexes die Zwillingspeaks mit hoher Intensität an den Positionen (H groß, L groß) und (H klein, L klein).

Geht man davon aus, dass die an den fünf Überstruktureflexen beobachteten Muster auch für die restlichen Überstruktureflexe des Films gültig sind, so findet man entlang der pseudo-kubischen L-Richtung (Oberflächennormalenrichtung) eine andere Symmetrie als entlang der pseudo-kubischen H- und K-Richtungen.

Bei den Überstruktureflexen (1.5,-1.5,3.5) und (0.5,-0.5,3.5) beobachtet man nur die Hälfte der zu erwarteten Zwillings- (bzw. Satelliten-)peaks. Dies steht in ziemlich guter Übereinstimmung mit den der Auswahlregel gemäß erwarteten Überstruktureflexen bei der rhomboedrischen  $R\bar{3}c$ -Symmetrie: Falls zwei pseudo-kubische Indizes des Überstruktureflexes dem Betrag nach gleich sind, beobachtet man nur die Hälfte der Domänen (siehe Reflex  $(\pm 1.5, \pm 1.5, 0.5)$  in Abbildung 3.12). Wären alle drei pseudo-kubischen Indizes des Überstruktureflexes dem Betrag nach gleich, so sind die Reflexe aller Domänen aufgrund der Auswahlregeln verboten.

Die leichte Verzerrung von rhomboedrischer zu trikliner Symmetrie aufgrund der Pseudomorphizität-Bedingung führt (gemäß den Auswahlregeln), dass eigentlich alle Zwillingsindividuen nicht-verschwindende Intensitäten beim (1.5,-1.5,3.5)- und beim (0.5,-0.5,3.5)-Überstruktureflex haben sollten. Daher hätte man prinzipiell die fehlenden Zwillings- (bzw. Satelliten-)peaks beobachten sollen.

Das Fehlen dieser Zwillingspeaks gibt aber einen guten Hinweis dafür, dass die Verzerrung zur triklinen Symmetrie klein sein muss, so dass in guter Näherung auch die Peakintensitäten der rhomboedrischen  $R\bar{3}c$ -Struktur diskutiert werden kann.<sup>52</sup>

<sup>51</sup>Es gilt entsprechendes für die K-L-Mappe.

<sup>52</sup>Die Messungen des LSM\_F4 - Films wurden bei T=150K und temperaturabhängig an der X22A-Beamline am NSLS (April 2002), bei Raumtemperatur an der W1-Beamline im HASYLAB (September 2002) durchgeführt.

## 7.4 Struktur des 360nm Films

Die Struktur des 360nm Film hat im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen  $T=10\text{K}$  und  $T=300\text{K}$  eine monokline Symmetrie, welche der orthorhombischen  $Pbnm$ -Struktur ähnelt. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen wurde im untersuchten Temperaturintervall kein struktureller Phasenübergang beobachtet.

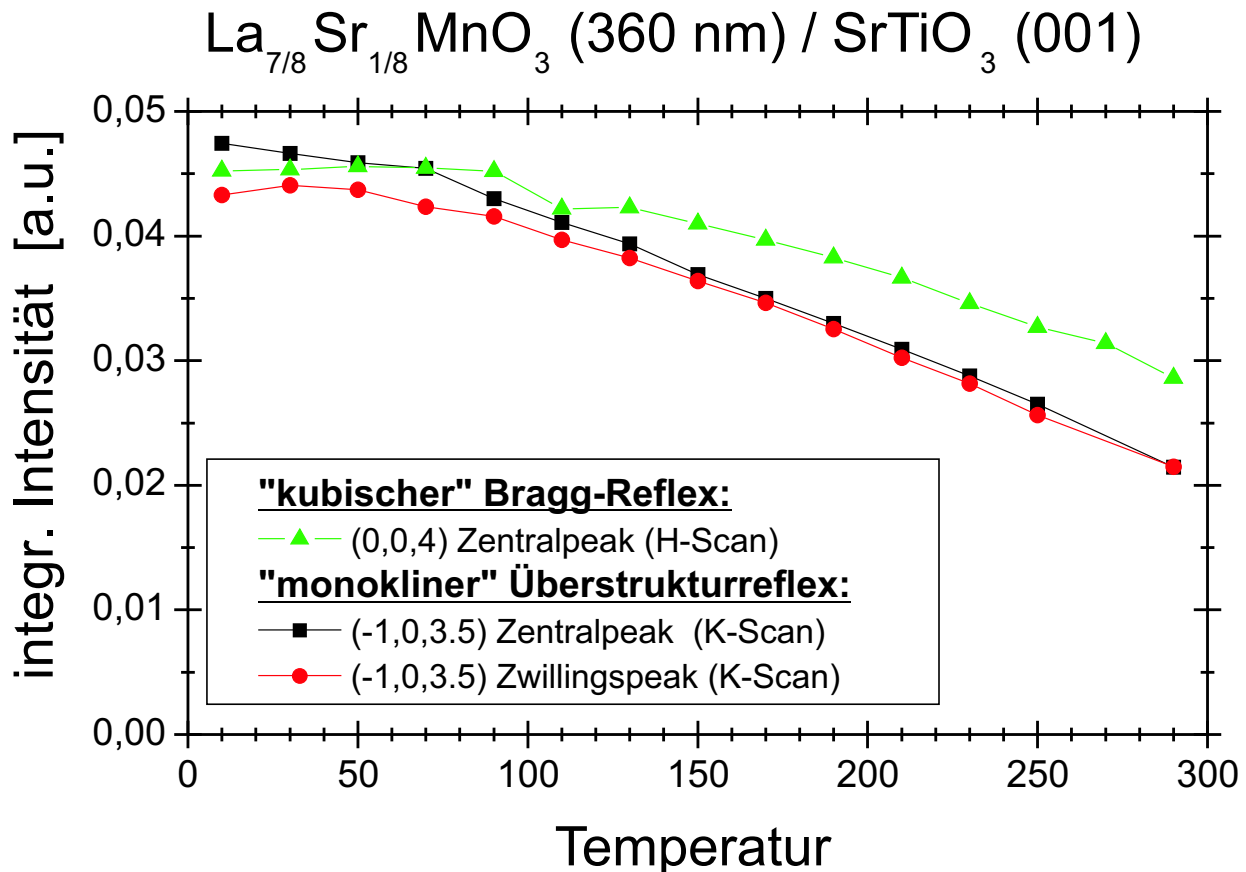


Abbildung 7.66: Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des  $(0,0,4)$ -Bragg-Reflexes sowie die Zwillingspeaks des  $(-1,0,3.5)$ -Überstrukturreflexes des 360nm Films

Abbildung 7.66 zeigt den Temperaturverlauf der integrierten Intensität des *kubischen*  $(0,0,4)$ -Bragg-Reflexes und des *monoklinen*  $(-1,0,3.5)$ -Überstrukturreflexes des 360nm Films (C4.LSM1). Es wird bei beiden Reflexen eine Abnahme der integrierten Intensität mit zunehmender Temperatur beobachtet. Allerdings entspricht der Kurvenverlauf keiner Phasentransformation, sondern eher einer Abnahme ähnlich dem Debye-Waller-Faktor.

Bei einer Temperatur von  $T=150\text{K}$  wurde die  $\vec{Q}$ -Abhängigkeit von Reflexen (und ihrer Zwillingspeaks) mit in-plane Komponenten untersucht.<sup>53</sup> Abbildung 7.67 zeigt einen schematischen Überblick über die gemessenen Reflexe und die Positionen der gefundenen Peaks. Prinzipiell könnten bei monokliner  $P2_1/m$ - (bzw. bei orthorhombischer  $Pbnm$ -) Symmetrie,

<sup>53</sup>Über die Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung wurde in Kapitel 7.1 berichtet.

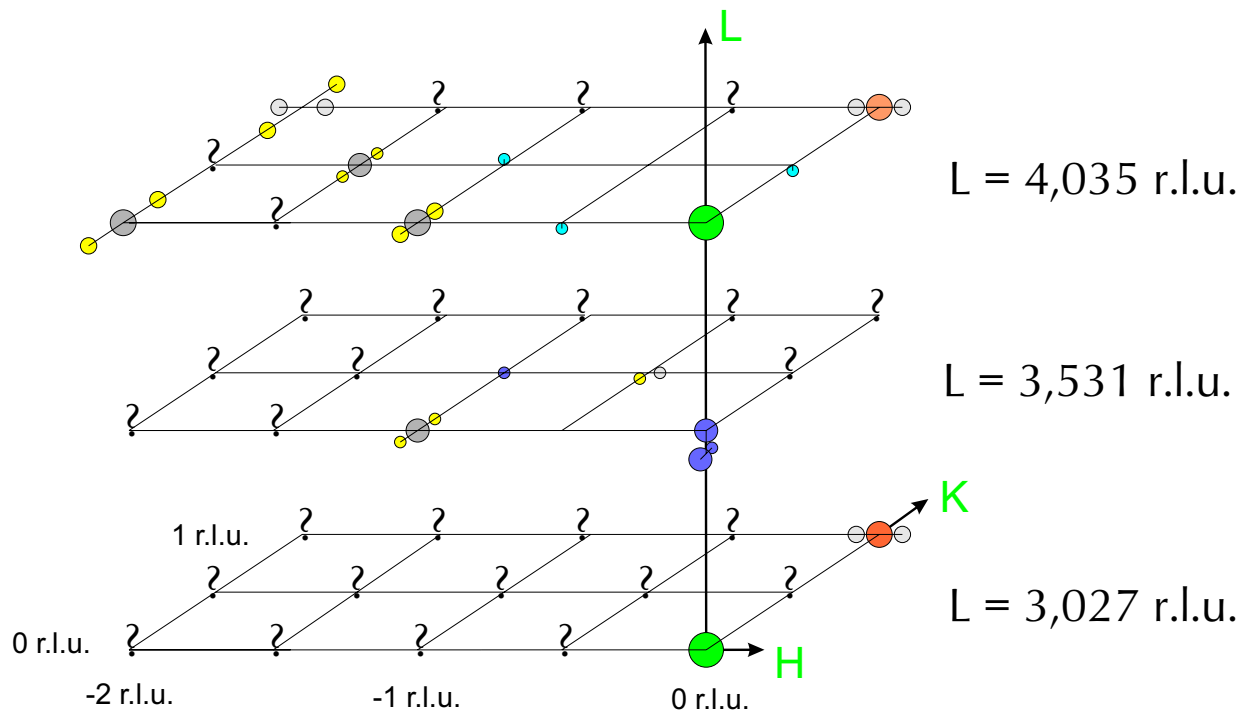


Abbildung 7.67: Schematische Darstellung der gemessenen Peaks des 360nm Films C4\_LSM1 bei einer Temperatur von  $T=150\text{K}$ . An Positionen ohne Symbol wurden kein Peak gefunden, die mit Fragezeichen gekennzeichneten Positionen wurden nicht untersucht.

unter Berücksichtigung aller 6 möglichen Orientierung der Zwillingsindividuenpaare<sup>54</sup>, an fast jeder Position mit halb- oder ganzzahligen pseudo-kubischen Miller-Indizes Peaks gefunden werden. Reflexpositionen, welche mit einem Fragezeichen (?) markiert sind, wurden nicht untersucht. An Positionen ohne Symbol wurde kein Peak entdeckt.

Die *kubischen* Bragg-Reflexe in spekulärer Richtung,  $(0,0,3)$  und  $(0,0,4)$ , besitzen nur einen Peak, welcher auf dem reziproken Gitterstab des entsprechenden Substrat-Reflexes liegt.<sup>55</sup> Ihre Intensitätsverteilung (in H- und K-Richtung) ist vom Miller-Index  $L'$  unabhängig. Entsprechendes gilt bei Vorhandensein von nicht-verschwindenden in-plane Komponenten  $H'$  oder  $K'$ : Die Reflexe  $(-1,0,3)$  und  $(-1,0,4)$  haben die identischen Intensitätsprofile entlang der K-Richtung: einen Zentralpeak auf dem reziproken Gitterstab des Substrat-Reflexes sowie zwei gleich hohe Peaks an dessen Seite in K-Richtung (Zwillingspeaks), welche im Abstand  $\Delta K=0.008\text{r.l.u.}$  zum Zentralpeak liegen (siehe Abbildung 7.68).

Im Gegensatz zu den dünneren Filmen mit monokliner Symmetrie (wie z.B. der 75nm Film in der Tieftemperaturphase) findet man bei den Film-Bragg-Reflexen des 360nm Films — sofern mit die in-plane Miller-Indizes ungleich Null sind — zwar Zwillingspeaks, aber kei-

<sup>54</sup>Jedoch beobachtet wurde im 360nm Film C4\_LSM1 nur zwei von ihnen, welche Majoritätsdomänen sind.

<sup>55</sup>Die Andeutungen von Zwillingspeaks an den Flanken in K-Richtung des Zentralpeaks, welche bei Raumtemperatur beobachtet wurden (siehe Abbildung 7.14), werden hier in erster Näherung ignoriert.

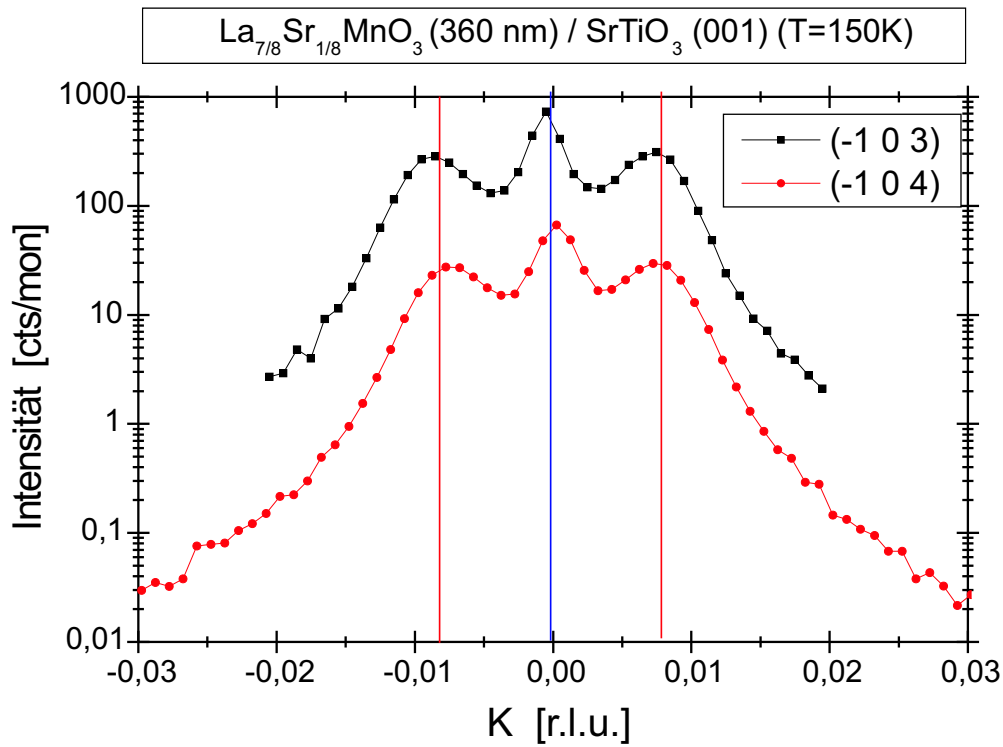


Abbildung 7.68: K-Scan um den Zentralpeak der Bragg-Reflexe (-1,0,3) und (-1,0,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.

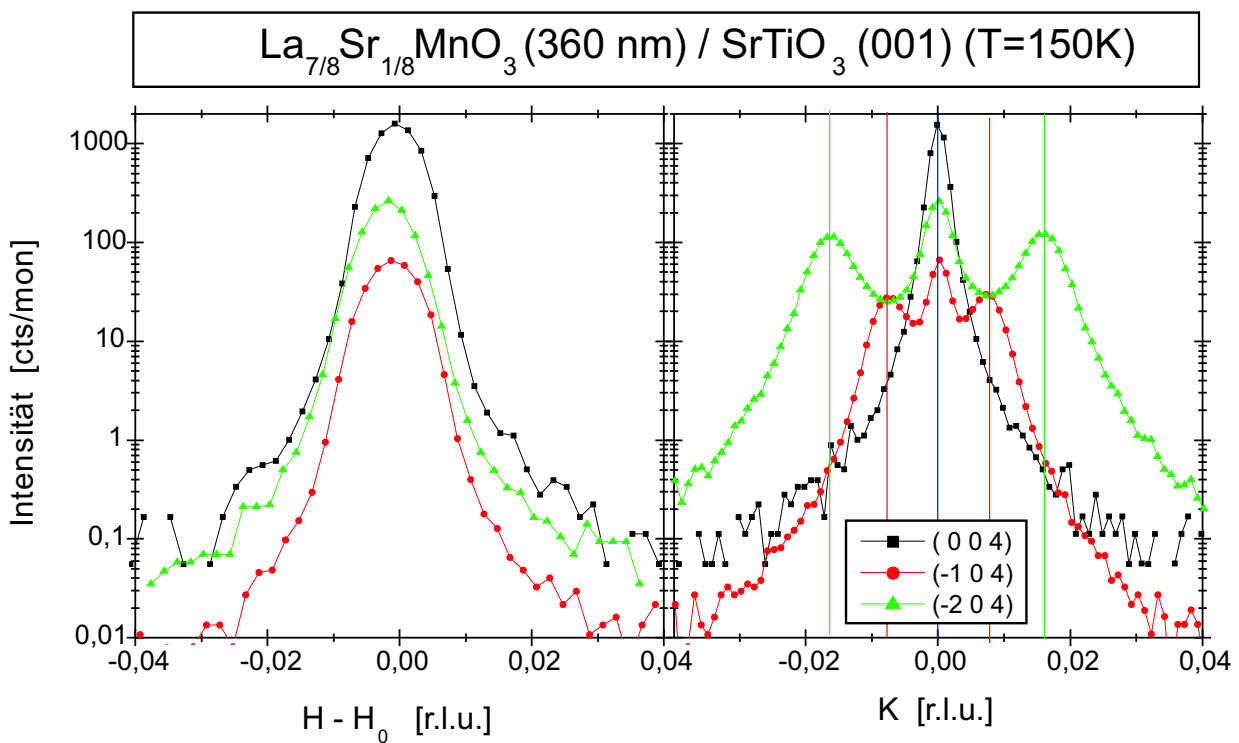


Abbildung 7.69: H- und K-Scans um den Zentralpeak der Bragg-Reflexe (0,0,4), (-1,0,4) und (-2,0,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.

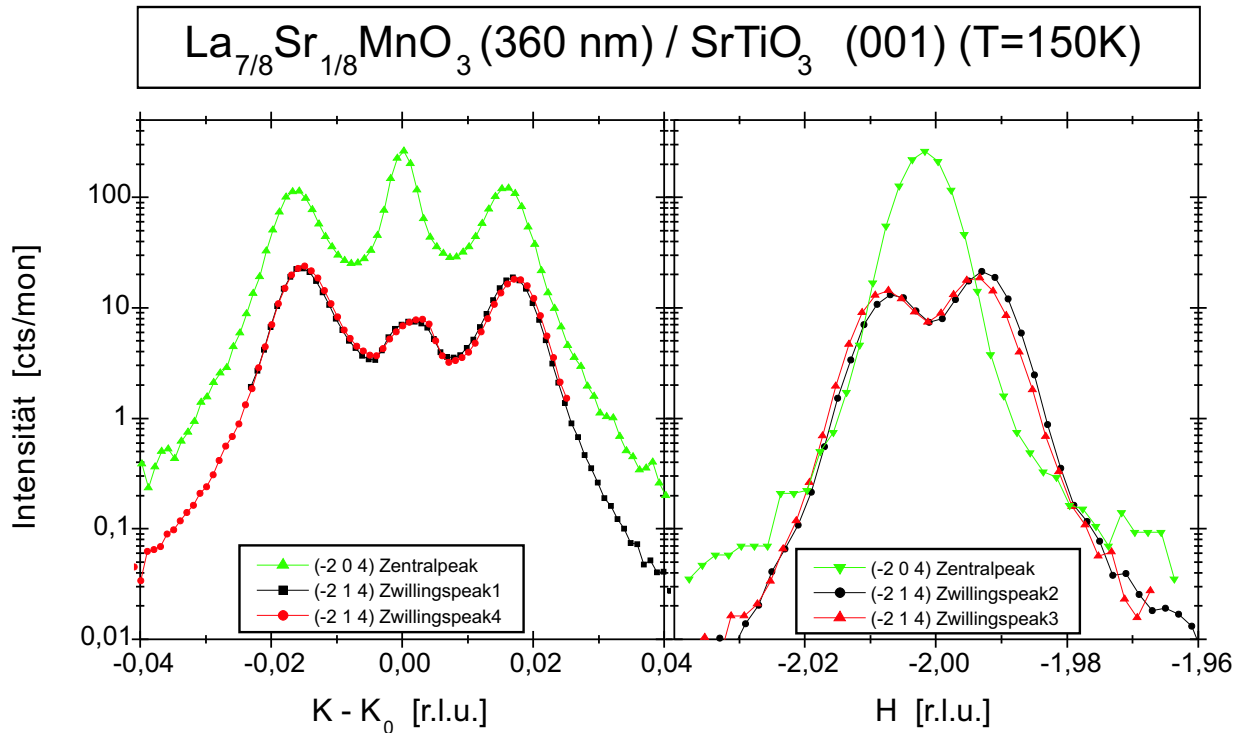


Abbildung 7.70: H- und K-Scans um den (gedachten) Zentralpeak der Bragg-Reflexe  $(-2,0,4)$  und  $(-2,1,4)$  des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von  $T=150\text{K}$ .

ne Satellitenpeaks. In Abbildung 7.69 kann man die Entwicklung der Intensitätsprofile bei den Reflexen  $(0,0,4)$ ,  $(-1,0,4)$  und  $(-2,0,4)$  verfolgen. Während der  $(0,0,4)$ -Reflex nur **einen** Zentralpeak hat, beobachtet man beim  $(-1,0,4)$ -Reflex und beim  $(-2,0,4)$ -Reflex eine Aufspaltung der Peaks in K-Richtung, wobei der Abstand des Zwillingspeaks vom Zentralpeak linear mit dem  $|H'|$ -Wert zunimmt ( $(-1,0,4)$ :  $\Delta K=0.008\text{r.l.u.}$ ;  $(-2,0,4)$ :  $\Delta K=0.016\text{r.l.u.}$ ), welches einem Zwillingswinkel von  $\Phi_y = 0.45^\circ$  entspricht. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen bleibt bei einem beliebigen kubischen  $(H',0,L')$ -Bragg-Reflex des 360nm Films das Intensitätsverhältnis der Zwillingspeaks zum Zentralpeak bei Änderung des Miller-Indizes  $H'$  oder  $L'$  konstant.

Sind bei einem Bragg-Reflex des 360nm Films beide in-plane Komponenten  $H'$  und  $K'$  ungleich Null, so spaltet sich der Reflex in zwei Paare von Zwillingspeaks in pseudo-kubischer H- bzw. K- Richtung auf. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen findet man bei diesen Bragg-Reflexen keinen Zentralpeak. Dies kann man in Abbildung 7.70 anhand der H- und K-Scans des  $(-2,1,4)$ -Reflexes erkennen:

Die H- und K-Scans wurden ausgehend von den vier Zwillingspeaks gemessen. Es wurden in der Abbildung 7.70 nur diejenigen H- und K-Scans eingezeichnet, welche auf die Position des gedachten Zentralpeaks (bei  $H_0=-2.000\text{r.l.u.}$  und  $K_0=1.000\text{r.l.u.}$ ) treffen. Das beobachtete Maximum des K-Scans vom  $(-2,1,4)$ -Reflex an der Position des Zentralpeaks ( $K - K_0=0.000\text{r.l.u.}$ ) ist in Wirklichkeit ein Sattelpunkt, denn entlang des H-Scans beobachtet man an dieser Position ein lokales Minimum zwischen den beiden Zwillingspeaks.

Die Peakverteilung des 360nm Films entspricht dem in Abbildung 5.6 bzw. in Abbildung 5.7 vorgestellten Modell der Verzwillingung von monoklinen Filmeinheitenzellen auf einem kubischen Substrat. Der bei den Film-Reflexen ( $H',0,L'$ ) gefundene Zentralpeak existiert nur, weil sich die Bragg-Reflexe von zwei Zwillingsdomänentypen an dieser Position befinden. Ist der Miller-Index  $K' \neq 0$  (wie beim  $(-2,1,4)$ -Reflex), so spalten sich die Bragg-Reflexe dieser beiden Zwillingsdomänentypen in H-Richtung auf. Im Gegensatz zu den dünneren Filmen ( $D < 150\text{nm}$ ) gibt es beim 360nm Film keine Zentral- und Satellitenpeaks aufgrund einer periodischen Domänenanordnung. Das bedeutet, dass entweder die einzelnen Zwillingsdomänen bei diesem Film nicht kohärent angeordnet sind, so dass das Modell der periodischen Zwillingsdomänenanordnung seine Gültigkeit verliert, oder dass dieser Film ein Grenzfall des Modells darstellt, bei der die mittlere Zwillingsdomänenlänge ungefähr so groß ist wie ihre Standardabweichung, so dass — entsprechend den Ergebnissen des Modells — bei allen Reflexen nur Zwillingspeaks zu beobachten sind.

Die vier verschiedenen Zwillingsindividuen kommen näherungsweise gleich häufig vor. Dies ist daran zu erkennen, dass bei den ( $H',0,L'$ )-Reflexen der Zentralpeak (an dessen Position sich die Bragg-Reflexe von zwei Zwillingsindividuen befinden) doppelt so hoch ist wie die beiden Zwillingspeaks, bzw. dass die in H- bzw K-Richtung aufgespaltene Zwillingspeaks jeweils gleich große Intensität haben.

### Überstruktureffekte

Da bei dieser Probe keine Abweichung vom pseudomorphen Filmwachstum festgestellt wurde, muss die Filmeinheit zelle — wie bereits in Kapitel 5.1.2 eingeführt — eine monokline Symmetrie haben. Die gefundenen Überstruktureffekte,  $(-1,0,3.5)$  und  $(-1.5,0.5,4)$ , (siehe Abbildung 7.71) können nur von der monoklinen  $P2_1/m$ -Raumgruppe, nicht aber von den Raumgruppen  $I2/m$  oder  $I2/a$  stammen, wenn man von unverzerrten Sauerstoff-Oktaedern ausgeht.

Des Weiteren wurden wie beim 75nm Film LSM\_F4 (bzw. beim 250nm Film LSM\_F3 oder beim 195nm Film LSM\_F18) bei tiefen Temperaturen zusätzliche Überstruktureffekte vom Typ (Halb,Ganz,Ganz) oder (Ganz,Halb,Ganz) gefunden, welche für die vier ermittelten Zwillingsdomänentypen bei einer  $P2_1/m$ -Struktur keine erlaubten Reflexe haben sollten. Diese Überstruktureffekte unterscheiden sich — in Analogie zu entsprechenden Überstruktureffekten des 75nm Films — von den übrigen Reflexen in folgenden Punkten (siehe Abbildung 7.73):

Einerseits bestehen diese Überstruktureffekte nur aus einem Peakmaximum und sind **nicht** - wie bei den anderen, strukturellen Reflexe - in mehrere Zwillingspeaks aufgespalten. Stattdessen sind sie entlang der Richtung des halbzahligen Miller-Index stark verbreitert (z.B. im K-Scan beim  $(0,0.5,4)$ -Reflex).



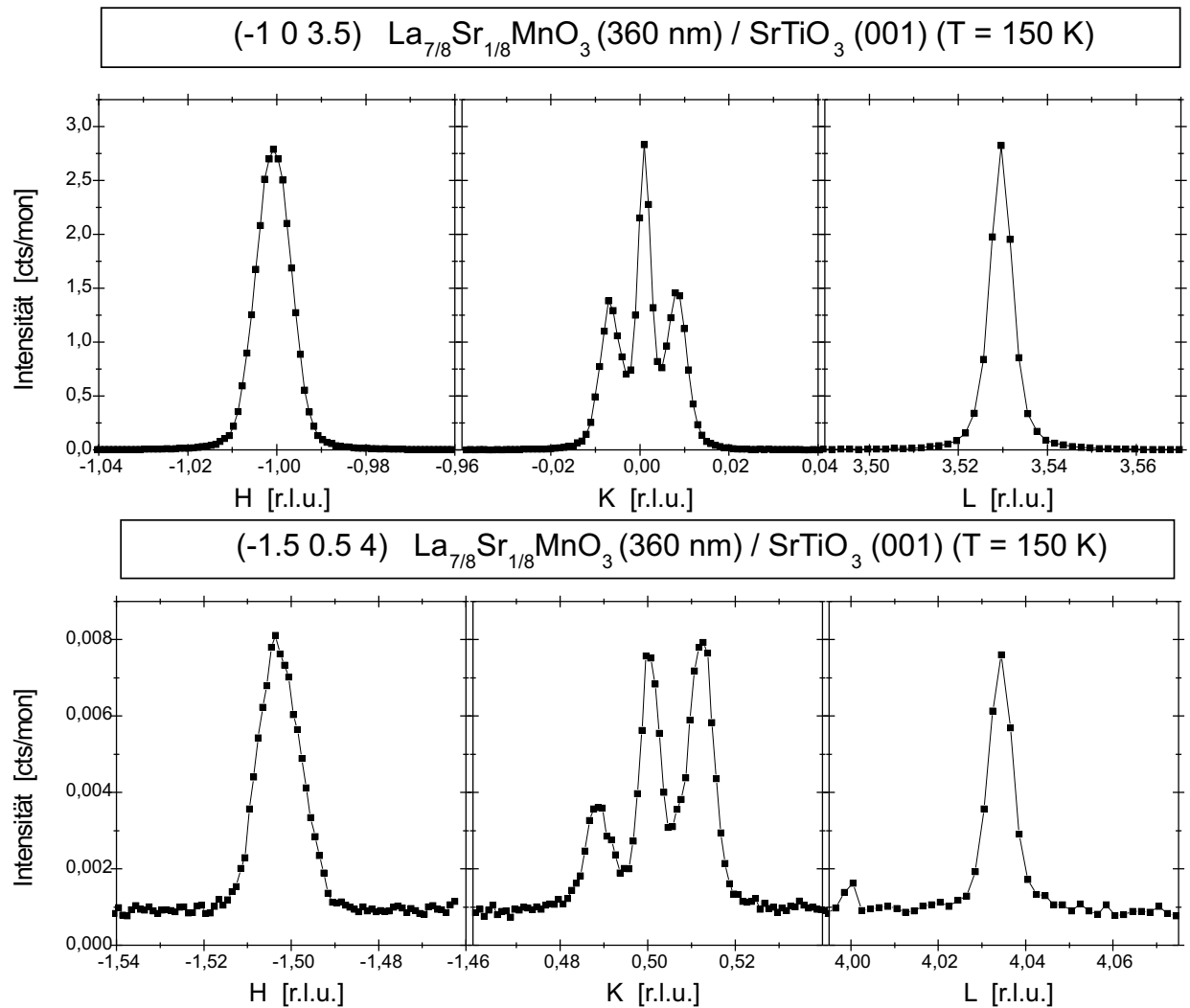


Abbildung 7.71: H-, K- und L-Scans um den Zentralpeak der *monoklinen* Überstrukturreflexe (-1,0,3.5) und (-1,5,0.5,4) des 360nm Films, gemessen bei einer Temperatur von T=150K.

Andererseits liegen ihre  $\vec{Q}$ -Positionen nicht exakt auf den Gitter-Positionen der vier bekannten Zwillingsindividuen. So beobachtet man bei den *kubischen* Bragg-Reflexen und bei den anderen Überstrukturreflexen mit dem Miller-Index  $L'=4$  (d.h. (H',K',4)-Reflexe), welche von einem der vier Zwillingsdomänentypen stammen, immer einen L-Wert von  $L=4.035$  r.l.u., jedoch ist der L-Wert des (0,0.5,4)- bzw. des (-0.5,0,4)-Überstrukturreflexes bei  $L=4.028$  r.l.u., der L-Wert des (-1,0.5,4)-Reflexes bei  $L=4.038$  r.l.u. .

Zusätzlich beobachtet man diesen Typ von Überstrukturreflexen nur bei Temperaturen unterhalb von T=210K (siehe Abbildung 7.72).

Da diese Eigenschaften denjenigen der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe vom 75nm Film LSM\_F4 entsprechen, sind jene Überstrukturreflexe des 360nm Films (d.h. Typ (Halb,Ganz, Ganz) bzw. (Ganz,Halb,Ganz)) ebenfalls Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe. Im Unterschied zu den dünneren Filmen liegen die in-plane Koordinaten in Richtung des halbzahligen Miller-Indexes (H' oder K') wirklich bei halbzahligen H- oder K-Werten (in [r.l.u.]), und die Posi-

tionsabweichung in L-Richtung ist im Vergleich zu den anderen Zwillingsindividuen (beim 360nm) Film sehr gering.

Zu der gleichen Klasse von Überstrukturefflexen muss man wahrscheinlich auch den Reflex  $(-1,0.5,3.5)$  zählen (siehe Abbildung 7.73, unteres Bild). Er sollte ebenfalls für die vier bekannten Zwillingsindividuen mit der  $P2_1/m$ -Struktur verboten sein, hat nur ein Peakmaximum und ist in einer Richtung - hier allerdings entlang der pseudo-kubischen H-Richtung, bei welchem der Index ganzzahlig ist - stark verbreitert. Die L-Position dieses Reflexes weicht mit  $L=3.528$ r.l.u. allerdings nur geringfügig von dem für die anderen Zwillingsdomänen erwarteten Wert von  $L=3.531$ r.l.u. ab. Eine temperaturabhängige Untersuchung dieses Reflexes wurde leider nicht durchgeführt - nur für  $T=150$ K ist seine Intensitätsverteilung bekannt.

Zu erwähnen ist schließlich, dass sich die Oberfläche des 360nm Films (C4.LSM1) nach mehreren Tagen Messzeit am ESRF (ID20) an den Stellen, wo der einfallende Synchrotron-Strahl bei Raumluft-Umgebung auf die die Probe traf, leicht bräunlich verfärbt hatte. Ob die Verfärbung aufgrund eines Belages auf dem Manganitfilm oder aufgrund einer chemische Änderung der obersten Manganit-Filmlagen stammt, konnte nicht bestimmt werden. Jedoch ist es augenscheinlich, dass die Verfärbung wegen den durch die Synchrotron-Strahlung angeregte bzw. ionisierte Luftmoleküle entstanden ist. Denn bei den nachfolgenden Experimenten am Synchrotron, bei welchen nicht mehr in Raumluft- sondern in Vakuum- oder

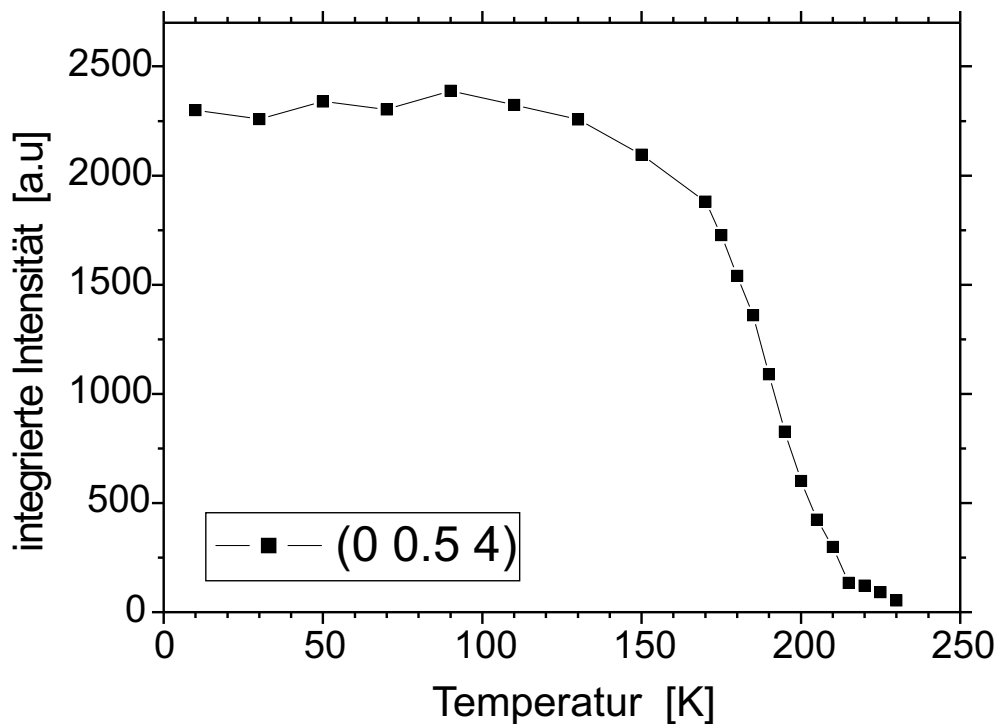


Abbildung 7.72: Temperaturabhängige integrierte Intensität des  $(0,0.5,4)$ -Überstrukturefflexes (Orbital-Polaron-Ordnungsreflex) des 360nm Films C4.LSM1.

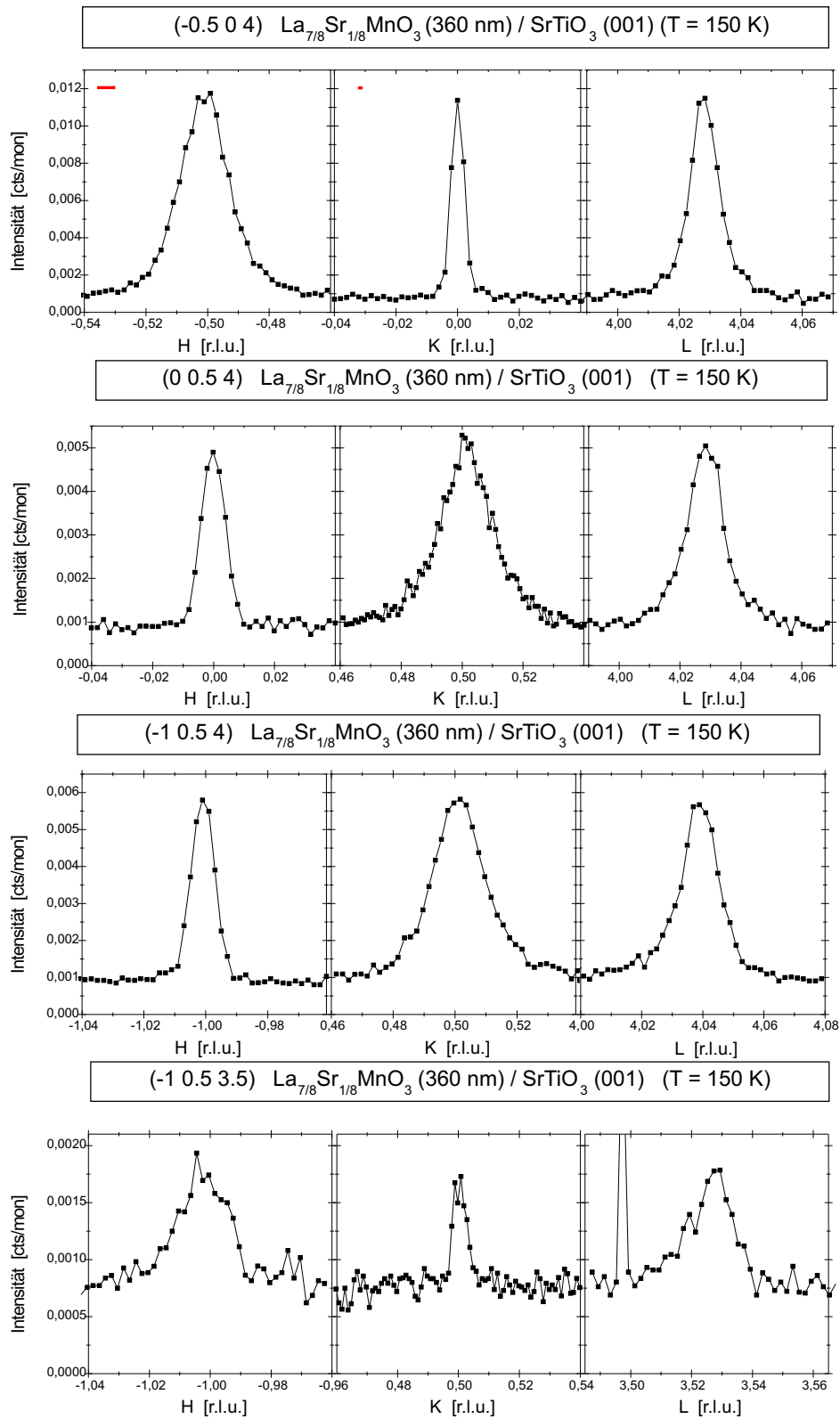


Abbildung 7.73: H-, K- und L-Scans der Orbital-Polaron-Ordnungsreflexe  $(-0.5, 0, 4)$ ,  $(0, 0.5, 4)$ ,  $(-1, 0.5, 4)$  und  $(-1, 0.5, 3.5)$  des 360nm Films C4.LSM1, gemessen bei einer Temperatur von  $T=150\text{ K}$ . Mit roten Linien im H- und K-Scan des  $(-0.5, 0, 4)$ -Reflexes ist die instrumentale Auflösung, gemessen am  $(-1, 0, 4)$ -Substrat-Reflex, eingezeichnet.

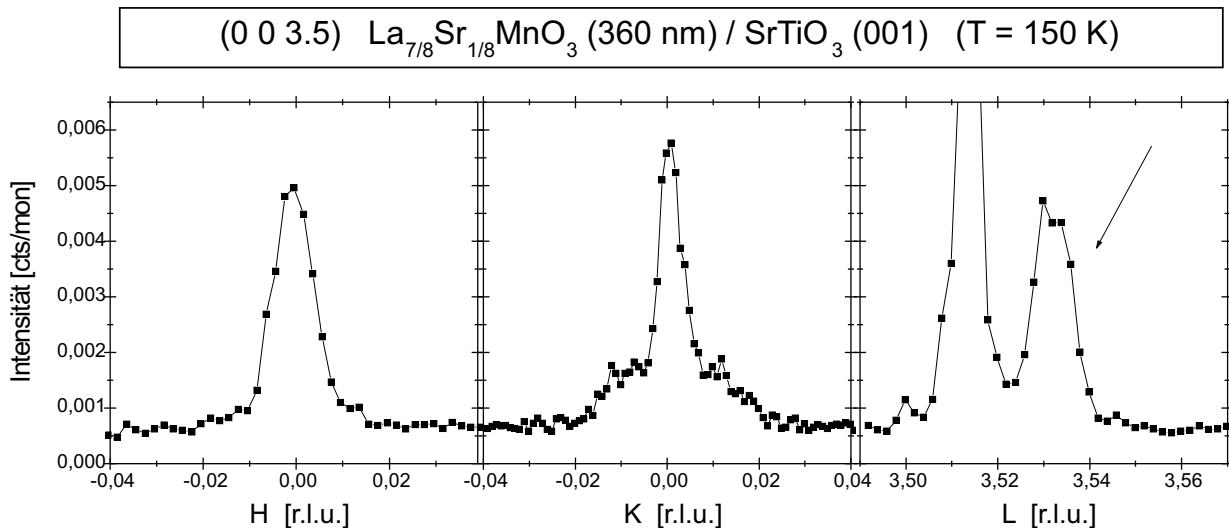


Abbildung 7.74: H-, K- und L-Scans des Überstrukturreflexes (0,0,3.5) des 360nm Films bei einer Temperatur von  $T=150\text{K}$ .

He-Schutzgas-Umgebung gemessen wurden, fand man bei keinem der Proben irgendwelche Verfärbungen der Oberfläche.<sup>56</sup>

Trotz der Farbänderung an der Oberfläche wurde bei dieser Probe keine strukturellen Unterschiede bei Messungen neben oder auf diesen Verfärbungen festgestellt. Desweiteren hat dies Probe die selben, qualitativen strukturellen Eigenschaften wie die anderen Manganit ähnlicher Dicke (z.B. LSM\_F18 (195nm)).

Jedoch könnten die — neben den beschriebenen Reflexen — ebenfalls gefundenen drei Peakmaxima in der Nähe des (0,0,3.5)-Reflexes eine Folge einer Strahlenschädigung sein. Der (0,0,3.5)-Reflex sollte bei keiner der denkbaren Zwillingindividuen (auch nicht bei den Minoritätsdomänen) des Manganitfilms (egal ob monokliner  $P2_1/m$ - oder trikliner  $F1$ -Symmetrie) oder beim Substrat erlaubt sein. Im Gegensatz zum (0,0.5,4)-Überstrukturreflex wurde für alle drei Maximas im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen 10K und 300K eine nahezu temperaturunabhängige Peakintensität gefunden. Da aber der in Abbildung 7.74 gezeigte Peak sich exakt auf der erwarteten Position des Film-Reflexes befindet, und bezüglich seiner Halbwertsbreiten bzw. seiner Intensitätsverteilung mit Seitenpeaks im K-Scan den Reflexen dünner Filme ähnlich ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Peak von einer Minoritätsdomäne des Films mit einer triklinen (P1)-Struktur stammt, welche sich in der Nähe der Grenzfläche liegt. Weitere Peaks, die man einer Strahlenschädigung zuschreiben könnte, wurden nicht gefunden.<sup>57</sup>

<sup>56</sup>Sie wurden allerdings bei Synchrotron-Experimenten kurzzeitig zur Probenjustage der Atmosphärenumgebung ausgesetzt.

<sup>57</sup>Die Messungen des C4.LSM1-Films wurden an der X22A-Beamline am NSLS (April 2002) durchgeführt.

## 7.5 Temperaturabhängige Strukturen von weiteren dünnen Filmen

Neben den drei ausgiebig untersuchten Filmen (LSM\_F4, LSM\_F6 und C4\_LSM1), deren Ergebnisse in den vorigen Abschnitten beschrieben worden sind, wurde bei zwei weiteren, ungefähr 10nm dünnen Manganitfilmen temperaturabhängige Strukturuntersuchungen durchgeführt. Mit Hilfe ihrer Ergebnisse und den Resultaten der anderen temperaturabhängig untersuchten Proben soll (in Kapitel 8) bestimmt werden, wie die Struktur des Manganitfilms mit der Leitfähigkeit und der Magnetisierung korreliert ist. Man beschränkte sich bei den Untersuchungen dieser zwei Proben darauf, einen spekulären Film-Bragg-Reflex (0,0,L') temperaturabhängig in transversaler Richtung (H- bzw. K-Scan) zu messen und den Temperaturbereich des strukturellen Phasenüberganges zu bestimmen.

### 7.5.1 Struktur des 10nm Films C4\_LSM6

Beim nominell 10nm dicken, Sr-unterdotierten  $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ -Film (C4\_LSM6) wurde der (0,0,4)-Film-Bragg-Reflex temperaturabhängig untersucht. Da der Film in Wirklichkeit eine Dicke von ungefähr 16nm hatte, konnte der Zentralpeak des (0,0,4)-Film-Reflexes (im Gegensatz zum Film LSM\_F7) deutlich vom Substratpeak getrennt werden. Die Satellitenpeaks sind bei Raumtemperatur bis zur 2. Ordnung zu erkennen.

Anhand der Änderungen in der Intensitätsverteilung kann man abschätzen, dass der strukturelle Phasenübergang (triklin-monokliner) im Bereich zwischen  $100K < T < 200K$  stattfindet.<sup>58</sup> Im Übergang von der triklinen Hochtemperaturphase zur monoklinen Tieftemperaturphase nimmt der Zentralpeak ungefähr um den Faktor 3 zu, während der Satellitenpeak 1. Ordnung um den ungefähr gleichen Faktor abnimmt. Die Satellitenpeaks 2. Ordnung verschwinden bei tiefen Temperaturen unterhalb des Untergrundlevels.<sup>59</sup>

### 7.5.2 Struktur des 10nm Films LSM\_F7

Beim nominell 10nm dicken, Sr-unterdotierten  $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ -Film (LSM\_F7) wurde der (0,0,5)-Film-Bragg-Reflex temperaturabhängig untersucht. Es ist der kleinste, spekuläre Bragg-Reflex in diesem Film, bei dem die Maxima von Film und Substrat eindeutig voneinander getrennt werden konnten. Wegen der geringen Filmdicke und des kleinen Zwillingswinkels konnte im Transversal-Scan neben dem Zentralpeak nur der Satellitenpeak 1. Ordnung beobachtet werden, welcher sich nur geringfügig über dem Untergrund-Niveau befindet. Wegen des Rechteck-Profiles (aufgrund der offenen Blenden) des Zentralpeaks wurde zur Bestim-

<sup>58</sup>Aufgrund eines Ausfalls des Heizelements im Kryostaten (Displex) während der temperaturabhängigen Messung fehlen einige Temperaturpunkte, so dass die Grenzen des strukturellen Phasenüberganges nur grob geschätzt werden konnte.

<sup>59</sup>Die Messungen des C4\_LSM6-Films wurden an der X22A-Beamline am NSLS (November 1999) durchgeführt.

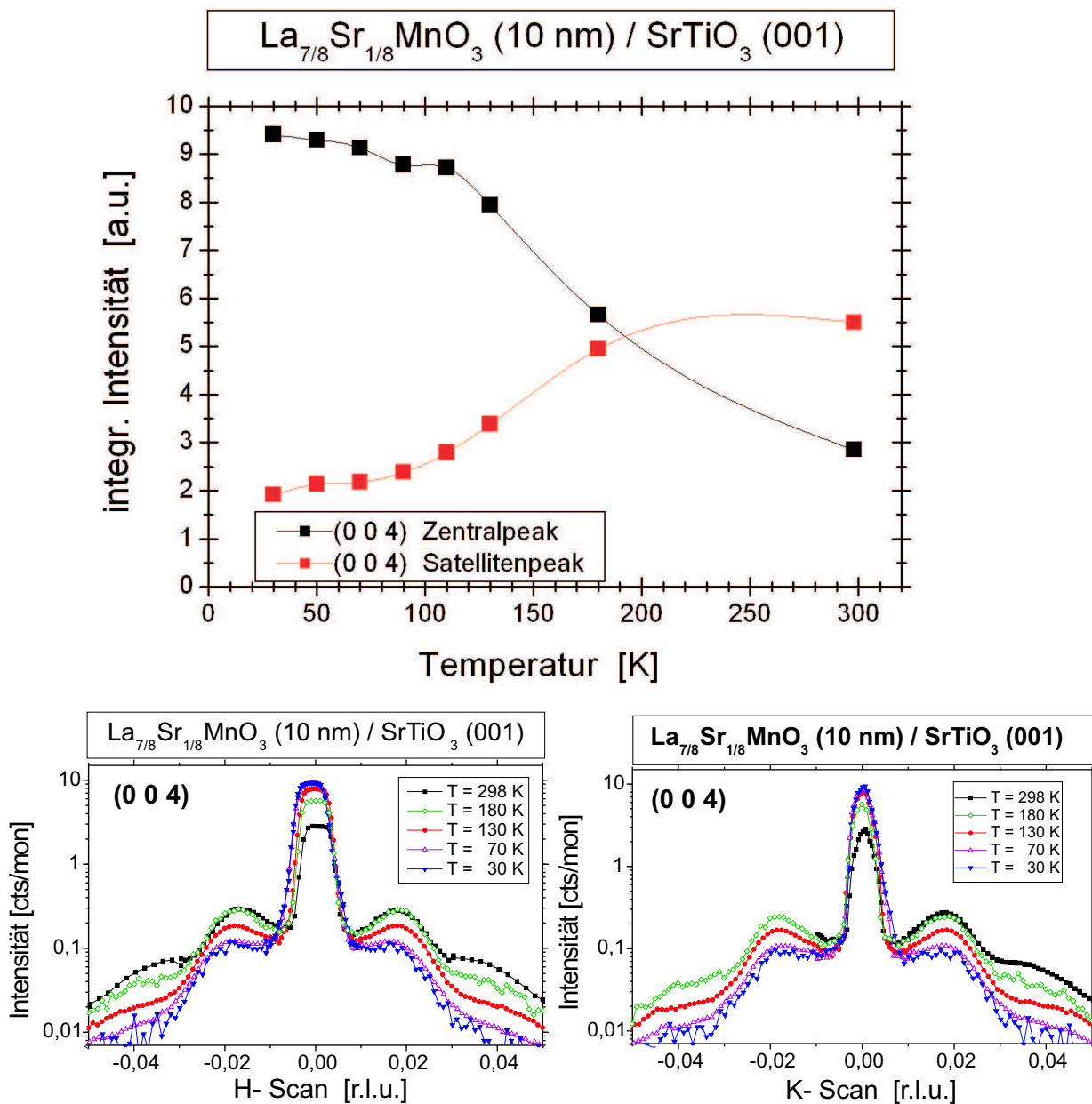


Abbildung 7.75: Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität vom Zentralpeak und Satellitenpeaks 1. Ordnung, sowie die der H- bzw. K-Scans um den Zentralpeak des (0,0,4)-Bragg-Reflexes des 10nm Films C4.LSM6.

mung der integrierten Intensität statt eines Fits eine direkte Integration des Peakbereichs (bei Abzug des Untergrunds) vorgenommen. Die integrierte Intensität des Satellitenpeaks wurde „per Auge“ bestimmt, da die automatisierten Fit-Routinen hauptsächlich versucht hatten, nur die Intensität des um eine Größenordnung stärkeren Zentralpeaks anzupassen, aber den Satellitenpeak weitestgehend zu ignorieren. Daher haben die bestimmten, integrierten Intensitäten der Satellitenpeaks eine relativ große Fehlertoleranz von ungefähr  $\pm 10\%$ .

Es wird beobachtet, dass die integrierte Intensität des Zentralpeaks mit abnehmender

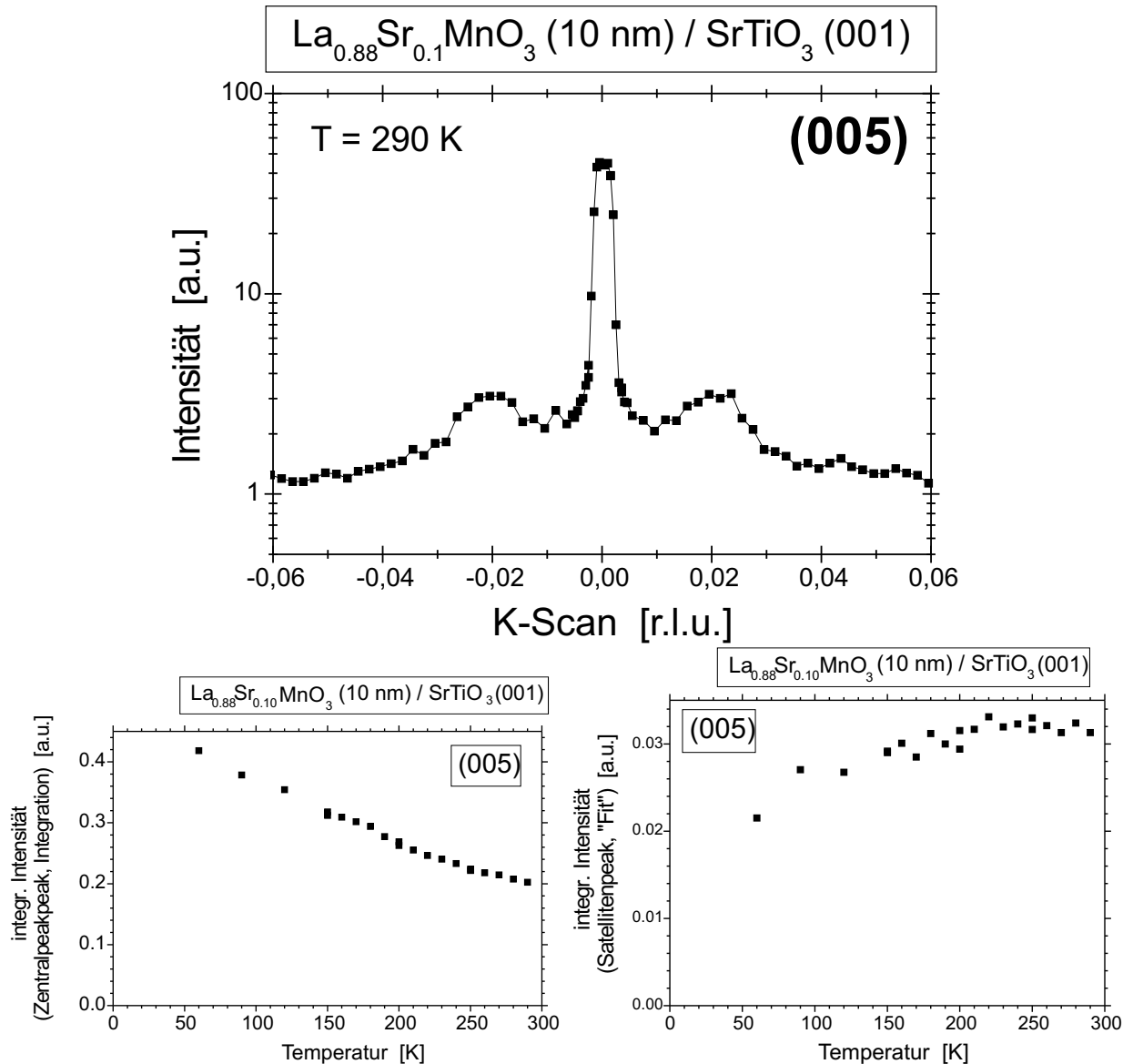


Abbildung 7.76: Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des Zentralpeaks und des Satellitenpeaks 1. Ordnung des (0,0,5)-Bragg-Reflexes des 10nm Films LSM\_F7

Temperatur im gemessenen Intervall zwischen  $60\text{K} < T < 290\text{K}$  stetig zunimmt und dass klare Temperaturgrenzen eines strukturellen Phasenübergangs nicht zu erkennen sind. Dagegen bleibt die integrierte Intensität des Satellitenpeaks oberhalb von  $T > 150\text{K}$  nahezu konstant, und erst bei kleineren Temperaturen beobachtet man eine leichte Intensitätsabnahme um maximal 30%. Die Intensitätsabnahme des Satellitenpeaks wurde wahrscheinlich nicht allein durch Änderungen der Filmstruktur verursacht, sondern ist auch eine Folge des strukturellen Phasenübergangs des Substrats von einer kubischen in eine tetragonale Phase (bei  $T = 105\text{K}$ ):

In der tetragonalen Phase spaltet sich der  $SrTiO_3$ -Substratpeak in zwei Maxima auf, wobei der Abstand der beiden Peaks mit abnehmender Temperatur größer wird (siehe Kapitel 4.2.1). Die Zentralpeaks der Bragg-Reflexe der dünneren Filme ( $D \leq 26\text{nm}$ ) verbreitern sich entsprechend der Aufspaltung des Substratpeaks, während bei den Satelliten- und Zwi-

lingspeaks nur eine geringfügige Verbreiterung der Peaks festgestellt wird. Allerdings haben die Satelliten- und Zwillingspeaks eine größere Halbwertsbreite als der Abstand zwischen den beiden Substratpeak-Maxima. Wegen der Peakverbreiterung überlappen die Flanken der Zentralpeaks mit den Satellitenpeaks, so dass die geringfügige Intensitätsabnahme beim Fit des Satellitenpeaks - insbesondere bei  $T=60\text{K}$  - aufgrund von Ungenauigkeiten beim Abzug des großen Untergrunds (Intensität des Zentralpeaks) entstanden sein könnte.

Die Intensitätszunahme des Zentralpeaks mit abnehmender Temperatur ist sehr groß, so dass anzunehmen ist, dass es nicht allein vom Debye-Waller-Faktor sondern auch von einem strukturellen Phasenübergang stammt, welcher im gesamten, gemessenen Temperaturbereich stattfindet. Allerdings wurde nicht anhand von Überstruktureflexen überprüft, ob tatsächlich die triklone und die monokline im untersuchten Temperaturbereich koexistieren.<sup>60</sup>

Gemäß den Diffraktion-Kontrast-TEM-Bildern hat dieser Film bei Raumtemperatur eine triklone Struktur, welche aber aufgrund von Gitterverspannungen mit dem Substrat nur geringfügig von der tetragonalen Struktur abweicht. Im Vergleich mit den temperaturabhängigen Messungen der Filme LSM\_F4 (75nm), LSM\_F6 (25nm) und C4\_LSM6 (10nm) ist eine Tendenz zu erkennen, dass mit dünner werdender Filmdicke beim Phasenübergang zwischen trikloner und monokliner Struktur die Intensitätsänderungen des Zentral- und der Satellitenpeaks abnehmen, sowie der Temperaturbereich des strukturellen Phasenübergangs zu tieferen Temperaturen verschiebt. Wenn man diese Systematik weiter fortgesetzt denkt, wäre im Grenzfall sehr dünner Filme keine Intensitätsänderungen der Zentral- und Satellitenpeaks (beim hypothetischen Phasenübergang) zu erwarten und die (hypothetische) „Phasenübergangstemperatur“ wäre zu  $T=0\text{K}$  verschoben. Das bedeutet, dass aufgrund der Gitterverspannungen des Films mit dem Substrat in der Nähe zur Substratgrenzfläche kein struktureller Phasenübergang stattfindet, sondern dass die Filmlagen nahe des Substrats auch bei tiefen Temperaturen eine triklone Symmetrie haben. Dieser Erwartung würde zwar die nahezu temperaturunabhängige Satellitenpeak-Intensität des LSM\_F7-Films entsprechen, aber nicht das Verhalten des Zentralpeaks, dessen Intensität mit abnehmender Temperatur stark zunimmt.<sup>61</sup>

---

<sup>60</sup>Nicht geklärt wurde, ob die größere Intensitätszunahme bei  $T=90\text{K}$  und  $T=60\text{K}$  eine Folge des Substrat-Phasenübergangs sein könnte. Die Intensität des Zentralpeaks vom (0,0,5)-Bragg-Reflex diesen Filmes hat aufgrund seiner geringen Filmdicke einen nicht vernachlässigbaren Intensitätsbeitrag, welcher vom reziproken Gitterstabes des Substrates stammt. Da die Integration nur entlang des K-Scans durchgeführt wurde, wurde beinhaltet die integrierte Intensität auch diese Beiträge. Es ist möglich, dass die strukturellen Änderung des Substrates (unterhalb von 105K) - via reziproken Gitterstab - zu einer zusätzlichen Intensitätszunahme des zentralen Filmpeak geführt hat.

<sup>61</sup>Die Messungen des LSM\_F7-Films wurden an der ID20-Beamline am ESRF (November 2000) durchgeführt.



## 7.6 Überblick über die Strukturergebnisse der detaillierter untersuchten Filme

Abschließend sind für die drei detaillierter untersuchten Proben LSM\_F6 (25nm), LSM\_F4 (75nm) und C4\_LSM1 (360nm) im Überblick die ermittelten Parameter tabelliert und Gitterkonstanten für ein typisches Zwillingindividuum bei den untersuchten Temperaturen bestimmt. Da bei den Messungen immer mit der Referenz des  $SrTiO_3$ -Substrates gemessen, und alle Ergebnisse in reziproke Gittereinheiten angegeben wurde, sind mit Hilfe den Daten der Gitterkonstanten für  $SrTiO_3$  bei verschiedenen Temperaturen aus Tabelle 4.1 die Werte für die Manganfilme bestimmt worden.

Zusammensetzung	nominelle Filmdicke	gem. Temperatur	$slope_z$	$slope_y$	$sepL$	$L_0$ in [EZ]	$\Delta L$ in [EZ]	$c$ in [Å]
$La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$	360 nm	150 K	—	0.008	—	—	—	3.860
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	25 nm	300 K	0.0065	0.009	0.007	24.6	6.52	3.865
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	25 nm	110 K	—	0.0065	—	24.6	6.52	3.860
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	75 nm	300 K	0.009	0.010	0.008	40.0	14.1	3.875
$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$	75 nm	150 K	—	0.010	—	40.0	14.1	3.870

Tabelle 7.5: Überblick über die ermittelten Parameter der drei näher untersuchten Filme C4\_LSM1 (360nm), LSM\_F6 (25nm) und LSM\_F4 (75nm). Der pseudo-kubische Gitterkonstante  $c$  (gerundet in Schritten  $\pm 0.005\text{Å}$ ) wurde aus dem relativen Abstand zwischen Film- (Zentralpeak) und Substrat-Bragg-Reflex ermittelt. Für die Substratgitterkonstante wurde entsprechend Tabelle 4.1 bei tiefen Temperaturen einen Wert von  $3.899\text{Å}$  (T=150K) bzw  $3.898\text{Å}$  (T=110K) angenommen.

Zusammensetzung normin. Schichtdicke	$La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ 360 nm	$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ 25 nm	$La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ 75 nm
bei Raumtemperatur:	—	300 K	300 K
$\vec{a}_{pc}$ in [Å]	—	(3.905,0,0)	(3.905,0,0)
$\vec{b}_{pc}$ in [Å]	—	(-0.035,3.905,-0.039)	(-0.039,3.905,-0.035)
$\vec{c}_{pc}$ in [Å]	—	(0.027,0,3.865)	(0.031,0,3.875)
$V_{pc}$ in [Å <sup>3</sup> ]	—	58.94	59.09
$\frac{V_{Film}}{V_{Bulk}} - 1$	—	+0.33%	+0.58%
bei tiefen Temperaturen:	150 K	110 K	150 K
$\vec{a}_{pc}$ in [Å]	(3.900,0,0)	(3.900,0,0)	(3.900,0,0)
$\vec{b}_{pc}$ in [Å]	(-0.031,3.900,0)	(-0.025,3.900,0)	(-0.039,3.900,0)
$\vec{c}_{pc}$ in [Å]	(0,0,3.860)	(0,0,3.860)	(0,0,3.870)
$V_{pc}$ in [Å <sup>3</sup> ]	58.71	58.71	58.86
$\frac{V_{Film}}{V_{Bulk}} - 1$	-0.73%	—	—

Tabelle 7.6: Überblick über die experimentell ermittelten Gittervektoren von der pseudo-kubischen Einheitszelle einer Zwillingdomäne von den drei detaillierter untersuchten Proben C4\_LSM1 (360nm,  $La_{7/8}Sr_{1/8}MnO_3$ ), LSM\_F6 (25nm,  $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ ) und LSM\_F6 (75nm,  $La_{0.88}Sr_{0.10}MnO_3$ ) bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen, sowie im Vergleich deren Struktur zu entsprechenden Volumenkristallen.