

Abstract

Metal oxides find widespread use across various fields such as microelectronics, energy conversion and storage, or catalysis owing to their versatile range of physicochemical properties. Many devices derive their functionality from chemical reactions occurring at surfaces. The functional material explored in this Thesis is lanthanum–strontium manganite ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, LSMO). It is a perovskite oxide used as a cathode material in solid oxide fuel cells (SOFCs), which convert chemical energy to electrical energy offering an environmentally friendly means of power generation with low emissions of pollutants. To gain deeper insights into the reaction mechanisms, it is important to understand the structure of the surface at the atomic scale. The so-called surface-science approach is pursued: The work is conducted on single-crystalline samples in ultra-high vacuum (UHV). These well-defined experimental conditions allow for investigations at the atomic scale. In cases where single crystals are not easily available in the required size or purity, single-crystalline thin films are a viable alternative, such as in the case of LSMO.

The first part of this Thesis deals with the fabrication of (001)-oriented LSMO thin films grown on Nb-doped strontium titanate (SrTiO_3) by pulsed laser deposition (PLD). To this end, the role of the oxygen pressure during growth was systematically varied. The pressure range leading to high-quality LSMO films is dependent on the surface reconstruction of the SrTiO_3 substrates. In this context, the $\text{SrTiO}_3(001)-(6 \times 2)$ and $c(4 \times 2)$ reconstructions were investigated. Optimized PLD growth parameters leading to atomically flat LSMO films are reported.

In the second part of this Thesis, the surface structures of the LSMO thin films at the atomic scale are presented. They were studied using a multi-method surface-science approach, combining chemical analysis through x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low-energy ion scattering (LEIS) spectroscopy with atomically resolved real-space imaging by scanning tunneling microscopy (STM) and non-contact atomic force microscopy (nc-AFM) as well as structural analysis through low-energy electron diffraction (LEED).

The LSMO films were prepared with two main surface terminations (MnO_x , and AO_x), distinct in their LEED patterns. Their composition was determined with LEIS. An Mn-rich surface (MnO_x) was present after growth, and an A-

site-rich surface (AO_x , $A = \text{La, Sr}$) was obtained from the Mn-rich surface by Ar^+ sputtering and oxygen annealing. The Mn-rich phase was restored by depositing controlled amounts of Mn from an MnO target onto the A-site-rich phase. This method allows for reversible switching between the two distinct surfaces. In STM, this AO_x surface has a (1×1) ordering. Another A-site-rich surface was obtained through long-time O_2 annealing of the MnO_x surface. This phase has a $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ periodicity. In STM, the AO_x surfaces exhibit half-unit-cell-high steps with respect to the MnO_x surface.

Emphasis is put on the surface structure of the MnO_x surface that was obtained after growth or Mn deposition. It is an incommensurately modulated structure (IMS) in two dimensions. As is characteristic for aperiodic structures, the IMS phase possesses no translational symmetry, yet it has sharp diffraction spots in reciprocal space. Here, it is shown that the modulation appears in two distinct forms, depending on the STM scanning conditions: Either as a modulation of the occupancy of the atomic sites or as a displacive modulation. The occupation modulation shows strong resemblance to the $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})\text{R}26.6^\circ$ reconstruction that was also observed on the reduced MnO_x surface.

Overall, the results obtained in this work present a new level of atomistic detail of the LSMO(001) surface. They show that the surface reconstructions of LSMO can be complex, even yielding fascinating, aperiodic surface structures such as the IMS phase.

Kurzfassung

Metalloxide werden aufgrund ihrer vielseitigen physikalischen und chemischen Eigenschaften in so unterschiedlichen Bereichen wie Mikroelektronik, Katalyse oder Energieumwandlung und -speicherung eingesetzt. Da das Funktionsprinzip vieler Anwendungen auf chemischen Reaktionen beruht, die auf der Oberfläche des eingesetzten Materials stattfinden, ist es von großem Interesse, diese Oberflächen zu untersuchen. Für ein fundamentales Verständnis der Reaktionsmechanismen muss die Struktur der Oberfläche auf atomarer Ebene bekannt sein. Das Material, das in dieser Dissertation untersucht wurde, ist Lanthan-Strontium-Manganit ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, LSMO). Es handelt sich um ein Perowskitoxid, das unter anderem als Kathodenmaterial in Oxidfeststoffbrennstoffzellen (*solid oxide fuel cells*, SOFCs) verwendet wird. SOFCs wandeln chemische Energie in elektrische Energie um und bieten dadurch eine umweltfreundliche Möglichkeit der Stromerzeugung mit niedrigen Schadstoffemissionen.

In dieser Dissertation wurde die Methodik der Oberflächenwissenschaften eingesetzt, wobei einkristalline Proben im Ultrahochvakuum (UHV) untersucht werden. Durch diese wohldefinierten experimentellen Bedingungen ist es möglich, Oberflächen auf atomarer Ebene zu untersuchen. Für manche Materialien sind Einkristalle nicht in der erforderlichen Größe oder Reinheit verfügbar. In solchen Fällen, wie es auch für LSMO zutrifft, stellen einkristalline Dünnschichtfilme eine gute Alternative dar.

Der erste Teil dieser Dissertation befasst sich mit der Herstellung von (001)-orientierten LSMO-Dünnschichtfilmen, die auf Niob-dotiertem Strontiumtitanat (SrTiO_3) aufgewachsen wurden. Dabei wurde Laserstrahlverdampfen (*pulsed laser deposition*, PLD) angewandt. Der Sauerstoffdruck während des Aufwachsens wurde systematisch variiert. Die Oberflächenrekonstruktion der SrTiO_3 Substrate beeinflusst, in welchem Druckbereich qualitativ hochwertige LSMO-Filme aufwachsen. Aus diesem Grund wurden auch die (6×2) - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen von $\text{SrTiO}_3(001)$ näher untersucht. Die PLD Parameter, bei denen optimale LSMO Filme hergestellt wurden, werden in diesem Teil der Arbeit hergeleitet.

Im zweiten Teil dieser Dissertation wurden die Oberflächenstrukturen der LSMO-Filme auf atomarer Ebene untersucht. Hierfür wurde ein multimethodischer Ansatz

gewählt. Chemische Analysen wurden mithilfe von niederenergetischer Ionenstreuungsspektroskopie (*low-energy ion scattering*, LEIS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) durchgeführt. Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) sowie Rasterkraftmikroskopie im nicht-Kontakt-Modus (*non-contact atomic force microscopy*, nc-AFM) lieferten atomar aufgelöste Abbildungen der Oberfläche im Realraum. Durch niederenergetische Elektronenbeugung (*low-energy electron diffraction*, LEED) wurde die Struktur analysiert.

Es gibt zwei Hauptterminierungen der Oberflächen der LSMO-Filme (MnO_x und AO_x), die durch ihre jeweiligen LEED-Beugungsmuster identifiziert werden können. Deren Zusammensetzung wurde durch LEIS bestimmt. Direkt nach dem Aufwachsen wurden Mn-reiche (MnO_x) Oberflächen beobachtet. Eine Oberfläche, die reich an La und Sr (AO_x , $A = \text{Sr}, \text{La}$) ist, wurde erhalten, indem die Mn-reiche Oberfläche durch Sputtern mit Ar^+ Ionen, gefolgt von Ausheizen in Sauerstoffatmosphäre behandelt wurde. Durch Abscheiden von Mn von einem geeigneten PLD-Target auf die AO_x Oberfläche konnte dann die MnO_x Oberfläche wieder hergestellt werden. Dieser Prozess erlaubt es, reversibel zwischen den beiden Oberflächen hin- und herzuwechseln. STM Messungen zeigten, dass diese AO_x Oberfläche eine (1×1) Anordnung aufweist. Durch langes Ausheizen der MnO_x Oberfläche kann eine weitere AO_x Oberfläche erzeugt werden, die in STM Messungen eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ Periodizität aufweist. Die Stufenkanten zwischen Terrassen mit AO_x und MnO_x Terminierungen weisen in STM Messungen die erwartete Höhe einer halben Perowskit-Einheitszelle auf.

Die Mn-reiche Oberfläche, die die LSMO-Filme nach dem Aufwachsen oder nach der Mn-Abscheidung aufweisen, ist eine in zwei Dimensionen inkommensurabel modulierte Struktur (IMS). Die IMS-Phase besitzt—charakteristisch für aperiodische Strukturen—keine Translationssymmetrie, führt jedoch zu scharfen Beugungsreflexen im reziproken Raum. Abhängig von den STM-Messbedingungen wurde die Modulation in zwei verschiedenen Formen beobachtet: Entweder eine Modulation der Besetzung der Gitterplätze oder eine Modulation in der Position der Atome. Des Weiteren wurde auf der reduzierten MnO_x Oberfläche eine $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})\text{R}26.6^\circ$ -Rekonstruktion beobachtet. Sie zeigt starke Ähnlichkeit mit der Modulation der Besetzung der Gitterplätze auf.

Insgesamt setzen die Ergebnisse dieser Arbeit einen neuen Maßstab für atomare Details der LSMO(001)-Oberfläche. Es wurde gezeigt, dass die Rekonstruktionen der LSMO Oberfläche komplex und faszinierend sein können, insbesondere die aperiodische IMS-Phase.